



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN NUEVO COMPUESTO ACEPTOR  
DE ELECTRONES: TRIS(2',3',5'-*p*-NITROFENILETINIL) *N*-METIL, *N*-2-  
HIDROXIETILBENZAMIDA”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ERIKA ADRIANA CASTILLO GÁLVEZ



TUTOR: DR. TAKESHI OGAWA MURATA

AÑO: 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	M. en C. Jorge Cárdenas Pérez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Gustavo Alberto García de la Mora	Facultad de Química, UNAM
Secretario	Dr. Jaime Escalante García	Centro de Investigaciones Químicas, UAEM
Primer suplente	Dra. María del Pilar Carreón Castro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM
Segundo suplente	Dr. Emilio Bucio Carrillo	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio L-E-105, Edificio E  
Departamento de Síntesis de Polímeros  
Instituto de Investigaciones en Materiales  
Universidad Nacional Autónoma de México.

---

Dr. Takeshi Ogawa Murata

---

Q. Erika Adriana Castillo Gálvez

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser mi casa de estudios y por darme la oportunidad de ser parte de una gran institución.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, por el apoyo otorgado para la realización de este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de Maestría, al proyecto IN104605.

Al Dr. Takeshi Ogawa Murata y a la Dra. Miriam F. Beristain Manterola, por brindarme sus conocimientos y experiencia.

Al Jurado, por su apoyo en la revisión de este trabajo y por las contribuciones al mismo.

A Gerardo Cedillo y a la Q. Alejandrina Acosta Huerta, por la realización de los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Al Dr. Roberto Salcedo Pintos por su colaboración y asistencia del programa Gaussian 98.

A mis compañeros del laboratorio L-E-105, por su apoyo y amistad

A mi familia incluyendo a Juan Carlos, por ser mis cimientos y por darme el ejemplo para salir siempre adelante, MUCHAS GRACIAS.

*Con cariño para: Ines y Jorge...*

---

	<b>Índice</b>
	Pág.
1. Introducción	8
2. Antecedentes	
2.1 Materiales conductores orgánicos. Desarrollo histórico	10
2.2 Polímeros conjugados	13
2.2.1 Aplicaciones	15
2.3 Compuestos de transferencia de carga (CTCs)	16
2.3.1 Aplicaciones	19
2.4 Aceptores de electrones	20
2.4.1 Derivados del TCNQ	22
2.4.2 Derivados del DCNQI	25
2.4.3 Derivados del Metal(dmit) <sub>2</sub>	26
2.4.4 Derivados del fullereno	27
2.4.5 Aplicaciones	
2.4.5.1 Fotoconductividad	28
2.4.5.2 Celdas solares	33
2.4.5.3 Sistemas fotorrefractivos	35
2.4.5.4 Rectificadores moleculares	37
2.4.5.5 Diodos emisores de luz (OLED)	39
2.5 Síntesis de compuestos acetilénicos conjugados	40
2.5.1 Reacción de Sonogashira	41
3. Objetivos	46
4. Esquema de síntesis	47
5. Procedimiento experimental	
5.1 Equipos	48
5.2 Reactivos	48

---

Índice

	Pág.
5.3 Obtención de los productos	
5.3.1 Síntesis del cloruro de 2,3,5-triiodobenzoilo	49
5.3.2 Síntesis de la <i>N</i> -(2-hidroxietil)-2,3,5-triiodo- <i>N</i> -metilbenzamida	50
5.3.3 Síntesis de la <i>N</i> -(2-hidroxietil)- <i>N</i> -metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida	51
5.3.4 Síntesis de la tris (2',3',5'- <i>p</i> -nitrofeniletinil)- <i>N</i> -metil, <i>N</i> -2-hidroxietilbenzamida	52
6. Resultados y discusión de resultados	
6.1 Cloruro de 2,3,5-triiodobenzoilo	54
6.2 <i>N</i> -(2-hidroxietil)-2,3,5-triiodo- <i>N</i> -metilbenzamida	55
6.2.1 Caracterización por espectroscopia de IR	55
6.2.2 Caracterización por RMN- <sup>1</sup> H	57
6.2.3 Caracterización por RMN- <sup>13</sup> C	58
6.3 <i>N</i> -(2-hidroxietil)- <i>N</i> -metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida	59
6.3.1 Caracterización por espectroscopia de IR	60
6.3.2 Caracterización por RMN- <sup>1</sup> H	60
6.3.3 Caracterización por RMN- <sup>13</sup> C	62
6.4 Tris (2',3',5'- <i>p</i> -nitrofeniletinil)- <i>N</i> -metil, <i>N</i> -2-hidroxietilbenzamida	64
6.4.1 Caracterización por espectroscopia de IR	65
6.4.2 Caracterización por RMN- <sup>1</sup> H	65
6.4.3 Caracterización por RMN- <sup>13</sup> C	66
6.5 Cálculo del índice de electrofilicidad	68
7. Conclusiones	71
8. Referencias	72
9. Anexo	74

---

CTC	Complejo de transferencia de carga
DCNQIs	<i>N,N'</i> -Dicianoquinona diiminas
DMF	<i>N,N'</i> -Dimetil formamida
FET	Transistor de efecto de campo
HMTSF	Hexametil tetraseleno fulvaleno
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
ITO	Óxido de indio y estaño
LB	Langmuir-Blodgett
LEDs	Diodos emisores de luz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía
M(dmit) <sub>2</sub>	Complejos metálicos del ligando 1,2-ditioleño
OLED	Diodo emisor de luz orgánico
PVK	Poli( <i>N</i> -vinilcarbazol)
TACQ	11,11,12,12-Tetraciano-9,10-antraquinodimetano
TCNQ	Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano
TCNDQ	13,13,14,14-Tetracianodifenoquinodimetano
TCNQF <sub>4</sub>	Tetrafluoro(tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano)
THF	Tetrahidrofurano
TMSA	Trimetilsililacetileno
TNF	2,4,7-Trinitrofluorenona
TTF	Tetratiafulvaleno



## 1. Introducción.

---

En 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan J. Heeger, junto con un talentoso grupo de estudiantes, descubrieron a los polímeros conductores, así como la habilidad para dopar (es decir, agregar impurezas a un material con el objetivo de obtener propiedades de conducción eléctrica específicas) a estos materiales<sup>(1)</sup>. A partir de este momento se crea un gran número de nuevas oportunidades, debido a que los polímeros conductores abren el camino hacia el estudio de las macromoléculas con enlace de tipo  $\pi$ .

Los polímeros conductores ofrecen ser una nueva generación de polímeros: son materiales que exhiben propiedades tanto eléctricas como ópticas de metales o semiconductores que presentan propiedades mecánicas atractivas de fácil procesamiento, además de que son materiales flexibles y transparentes<sup>(2)</sup>.

En los polímeros conjugados hay una deslocalización de electrones a lo largo de la cadena debido a enlaces  $\pi$ , esta deslocalización provee una movilidad de carga muy alta a lo largo de la cadena del polímero. La conductividad eléctrica resulta de la existencia de portadores de carga y de la habilidad de estos portadores de moverse a lo largo de la cadena del polímero, el ejemplo clásico es el poliacetileno, que al ser dopado tiene un carácter conductor.

Los polímeros conjugados tienen grupos que presentan propiedades como aceptores y son indispensables en muchas aplicaciones, tales como: celdas solares, sistemas de transferencia de carga, optoelectrónica, diodos emisores de luz, etc. (figura 1). El tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ), 2,4,7-trinitrofluorenona (TNF) y el fullereno; son los compuestos aceptores de electrones más empleados hasta la fecha, estos compuestos son mezclados generalmente en sistemas poliméricos pero muchas veces la miscibilidad no es satisfactoria, presentan poca solubilidad, no son fáciles de modificar, su síntesis implica alto costo, etc.

Con base en esto nuestro grupo de laboratorio, específicamente en este trabajo, nos hemos enfocado en diseñar y explorar las posibilidades de obtener un nuevo compuesto aceptor de electrones, para obtener polímeros con grupos altamente aceptores de electrones.

Se decidió realizar a partir del ácido 2,3,5-triiodobenzoico la síntesis del tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxi-etilbenzamida, que es una molécula con estructura diferente a las utilizadas comúnmente, ya que la mayoría de los aceptores son derivados del TCNQ. Cabe destacar que las propiedades de dicho compuesto se estudiarán posteriormente, para comprobar su capacidad como aceptor de electrones, por lo que en este trabajo solo nos enfocamos al desarrollo de la síntesis del mismo.

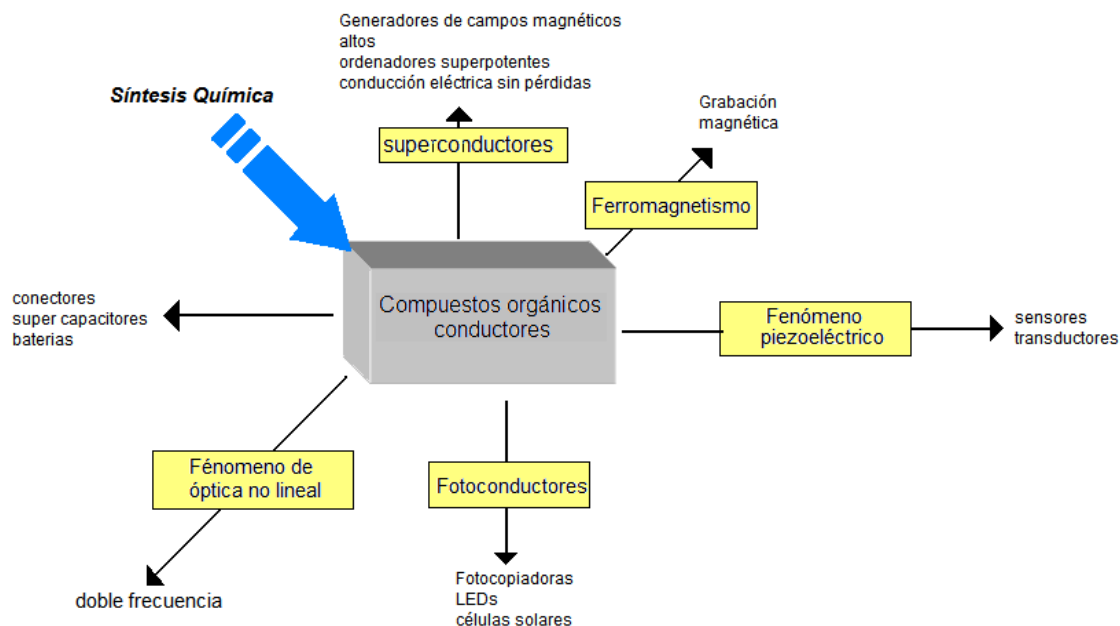


Figura 1. Aplicaciones tecnológicas de compuestos orgánicos conductores<sup>(1)</sup>.

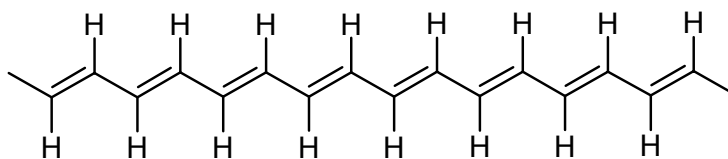
### 2.1 Materiales conductores orgánicos.

#### Desarrollo histórico<sup>(3,4)</sup>.

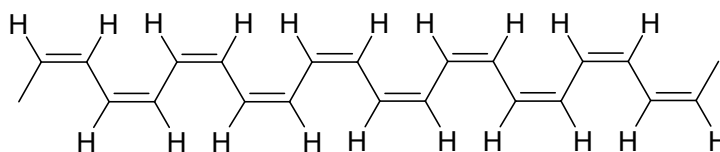
Aunque la química orgánica como una ciencia se remonta al siglo XVIII, la ciencia de los polímeros se desarrolló hasta el siglo XX, cuando Hermann Staudinger introdujo el concepto de macromoléculas en 1920. Staudinger recibió el Premio Nóbel de Química en 1953 por sus descubrimientos en el campo de la química macromolecular.

El desarrollo de los polímeros sintéticos tiene su inicio en el trabajo de Wallace Carothers quien inventó el Nylon en 1935, demostrando el gran potencial industrial de estos polímeros. Actualmente los polímeros sintéticos son utilizados en grandes cantidades y para diferentes aplicaciones.

Posteriormente en 1950 la síntesis de los polímeros fue dominada por Kart Ziegler y Giulio Natta, quienes sintetizaron el poliacetileno y fueron galardonados con el Premio Nóbel de Química en 1963, surgiendo el interés en los polímeros con una extensa deslocalización de electrones tipo  $\pi$ , e incrementando el estudio del poliacetileno  $(CH)_x$ , (figura 2).



*Trans*



*Cis*

Figura 2. Estructura del trans y cis-poliacetileno.

Más adelante, en 1974 Shirakawa preparaba el poliacetileno utilizando un catalizador de polimerización tipo Ziegler-Natta y un error fortuito dio lugar a la obtención de una película de poliacetileno, policristalina, flexible y de un brillo metálico en lugar del típico polvo negro. Sin embargo fue hasta 1977 cuando se observó que la conductividad de estas láminas de poliacetileno aumentaba de  $10^{-9}$  (S/cm) a 500 (S/cm) a temperatura ambiente al exponer las láminas a un aceptor de electrones muy fuerte, tal como son los vapores de yodo. Hasta entonces se observaba que la baja conductividad presente en el poliacetileno a temperatura ambiente (el poliacetileno en estado puro es aislante) podía incrementarse por medio de su exposición a aceptores de electrones.

Posteriormente Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa y Alan J. Heeger descubrieron los polímeros conductores, por lo que recibieron el Premio Nóbel de Química en el año 2000. Es así como comienza el interés y el desarrollo hacia los polímeros conductores, enfocándose principalmente en el poliacetileno.

Con el estudio del poliacetileno dopado se contribuyó en gran medida a la comprensión del proceso de conducción, se observó que a mayor dopaje, mayor era la conducción. El dopaje consiste en agregar aditivos que pueden ser aceptores de electrones como los halógenos, o bien donadores de electrones como los metales alcalinos, la conductividad varía con la concentración de éstos.

Actualmente con el desarrollo de los polímeros conductores se han agregado nuevos materiales a las tablas de conductividad, en la zona de los conductores y semiconductores, que hasta entonces era ocupada únicamente por los metales.

En la figura 3 se observan conductividades de diferentes materiales, la conductividad ( $\sigma$ ) se expresa en unidades de Siemens por centímetro (S/cm). Si clasificamos a los materiales de acuerdo con su conductividad, podemos considerarlos como aislantes cuando poseen una conductividad  $\sigma < 10^{-8}$  (S/cm), semiconductores cuando  $10^{-7} \leq \sigma \leq 10^{-1}$  (S/cm) y buenos conductores cuando  $\sigma > 10^2$  (S/cm). Algunos polímeros  $\pi$  conjugados en el estado dopado muestran conductividades cercanas a las de los metales.

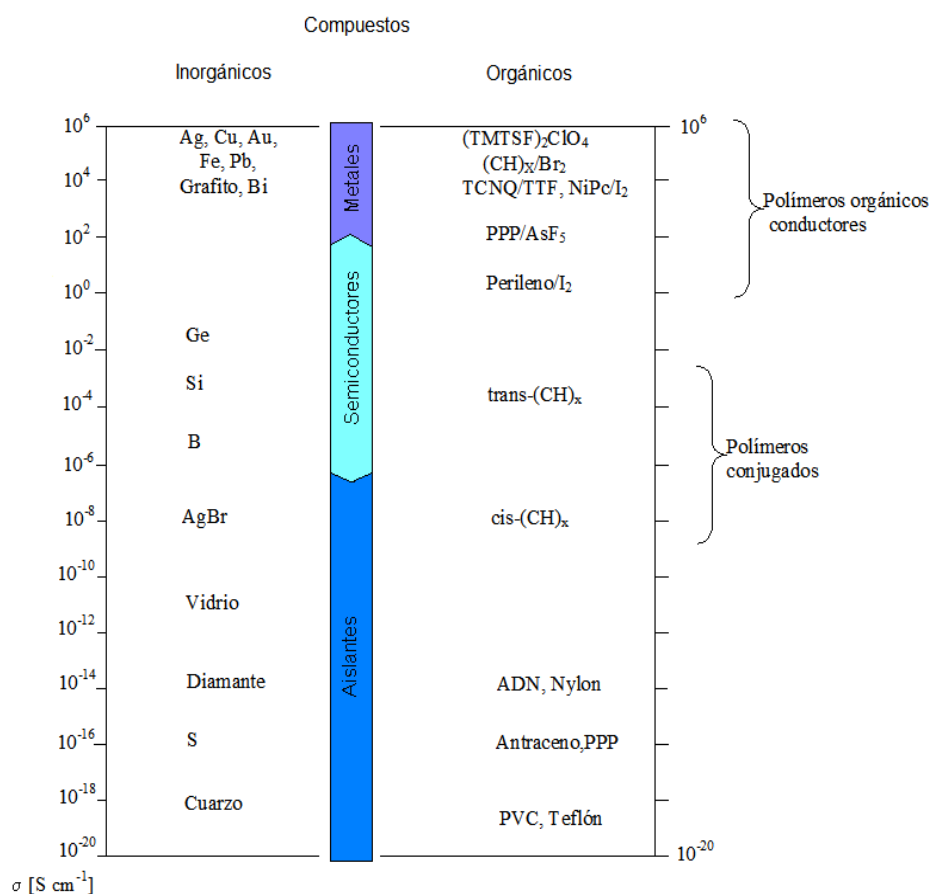


Figura 3. Diagrama de conductividad de algunos materiales<sup>(4)</sup>.

Es así como los polímeros conductores son la generación mas reciente de los polímeros y han abierto el camino hacia el progreso en el estudio de la química y física de las macromoléculas con enlace de tipo  $\pi$ .

A continuación se describen dos tipos importantes de materiales conductores orgánicos, los polímeros conjugados y los compuestos de transferencia de carga.

## 2.2 Polímeros Conjugados<sup>(5)</sup>.

Los polímeros con enlace espacial extendido, es decir formados por repetición de unidades con electrones de tipo  $\pi$  conjugados, donde los átomos de carbono a lo largo de la cadena están unidos entre sí por enlaces simples y dobles alternados, han sido llamados “polímeros conjugados” y han llamado la atención desde mediados de 1970.

Es conveniente iniciar con la descripción de la estructura del poliacetileno, ya que es el polímero conjugado más simple y por lo que puede ser considerado como el prototipo de otros sistemas conjugados.

El poliacetileno  $(-\text{CH}=\text{CH}-)_x$  puede existir en dos formas isoméricas comúnmente llamados *cis* y *trans*-poliacetileno, en donde la cadena carbonada consiste de enlaces alternados sencillos y dobles o triples. El enlace C-C en el poliacetileno no es equivalente, ya que por ejemplo los enlaces están alternados unos ligeramente más largos que otros. La no equivalencia tiene un efecto importante en las propiedades electrónicas del poliacetileno ya que se abre una brecha entre el HOMO, correspondiente al nivel de la banda- $\pi$  (banda de valencia) totalmente ocupada, y el LUMO, correspondiente al nivel de la banda- $\pi^*$  (banda conductora) vacía.

Con el trabajo de Heeger, MacDiarmid y Shirakawa se mostró que el poliacetileno, puede ser un material conductor al ser dopado con vapores de yodo o bromo. Este importante descubrimiento inició un extensivo desarrollo de varios aspectos de las propiedades físicas y químicas de los polímeros conjugados, en su estado no dopado y en su estado dopado.

Otro suceso importante, fue cuando Schön y colaboradores<sup>(6)</sup>, demostraron que al usar el poli(3-hexiltiofeno) en un transistor de efecto de campo (FET) se da superconducción a 2.35 K, este es el primer caso de superconductividad en un polímero orgánico aunque no el primer ejemplo de un polímero superconductor ya que un polímero inorgánico explosivo, el polisulfinitruro : (SN)<sub>x</sub>- fue descubierto mas de dos décadas antes.

En los años siguientes se sintetizaron y caracterizaron varios tipos de polienos y polímeros aromáticos conjugados, algunos ejemplos de estos compuestos son, el politiofeno, poliparafenileno, polipirrol, etc. (figura 4).

El sistema  $\pi$  conjugado en los polímeros descritos, están formados por el traslape de los orbitales  $p_z$  del carbono, sin embargo existe otra familia de polímeros conjugados, en donde los orbitales  $p_z$  del nitrógeno contribuyen también a la conjugación, por ejemplo la polianilina y los derivados de poli azometino. En la polianilina, se asocia con la presencia de diferentes centros básicos (aminas e iminas) en las cadenas conjugadas.

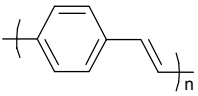
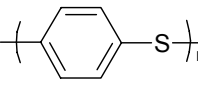
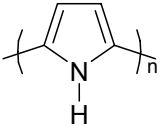

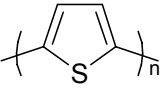
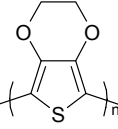
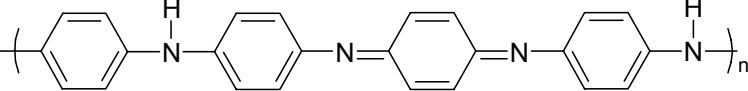
Poliparafenilen vinileno (PPV)		Poliparafenilen sulfuro (PPS)	
Polipirrol (Ppy)		Poliparafenileno (PPP)	
Politiofeno (PT)		Polietilen dioxitofeno (PEDOT)	
 <p>Polianilina (PANI)</p>			

Figura 4. Estructuras de algunos polímeros conjugados<sup>(3)</sup>.

En algunos casos, la carga puede transferirse a través de los apilamientos de sustituyentes aromáticos que dependen de la cadena principal, como en el caso del polivinilcarbazol (PVK , figura 5).

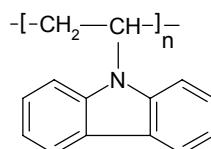


Figura 5. Estructura del PVK.

### 2.2.1 Aplicaciones.

Debido a la estabilidad y modificación de las propiedades de polímeros como aquellos derivados de acetileno, pirrol, tiofeno, anilina, etc., han sido considerados como materiales que pueden remplazar a los compuestos metálicos o semiconductores en la industria eléctrica y electrónica, así también para ser utilizados como materiales en optoelectrónica.

La aplicación mas obvia de polímeros conjugados es su uso como conductores que combinan la alta conductividad eléctrica con excelentes propiedades mecánicas. Son semiconductores con una brecha de banda dependiente de la deslocalización en un sistema  $\pi$ -conjugado extendido (que es necesario para favorecer la conductividad a lo largo de la cadena polimérica) y de la naturaleza de los sustituyentes unidos a la cadena principal.

Otra de las áreas mas estudiadas de los polímeros conjugados es la fabricación de Diodos Emisores de luz<sup>(7,8)</sup> (LEDs). El primer Diodo Emisor de Luz Orgánico (OLED) fue fabricado con cristales de antraceno en 1965, pero fue hasta 1987 cuando se tomó interés con la fabricación de hidroxiquinolina de aluminio (Alq3), que emitía una luz de color verde. La electroluminiscencia de polímeros conjugados y mas precisamente del poli (*p*-fenilenvinileno), fue descrito por Burroughes y colaboradores<sup>(9)</sup> en 1990.



Los cables moleculares también se fabrican con polímeros conjugados, un cable molecular está definido como un elemento de una dimensión que permite el transporte de carga eléctrica<sup>(10)</sup>. El ejemplo más simple es el polieno (figura 6), que consiste de una secuencia de enlaces simples y dobles de manera alternada, dando lugar a un sistema  $\pi$  a lo largo de toda la molécula. Otros ejemplos de cables moleculares son los polibencenos, politiofenos, polipirroles, polifenilenovinilo, polifenilenoetileno.

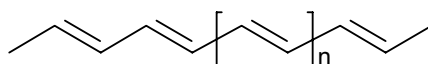


Figura 6. Estructura del polieno.

Los polímeros conjugados también tienen otras aplicaciones tales como la fabricación de películas conductoras, fibras, capas antiestáticas, electrodos transparentes, sensores, etc.

### 2.3 Compuestos de transferencia de carga (CTCs).

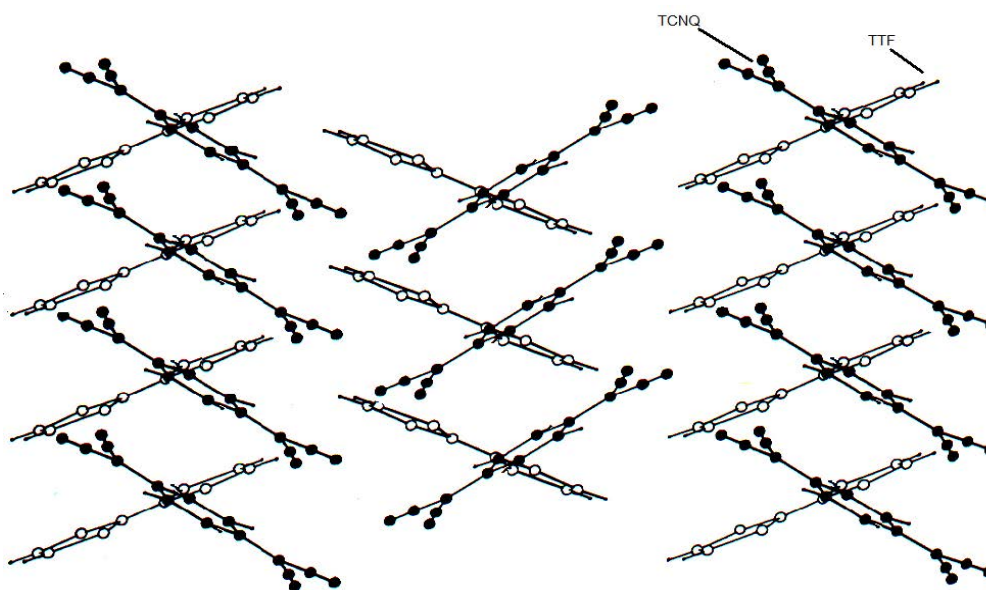
Otro tipo de compuestos conductores orgánicos son los llamados complejos de transferencia de carga, en este tipo se incluyen a los compuestos en los que se produce transferencia parcial de una molécula donadora a una aceptora. Los complejos de transferencia de carga se forman por la atracción electrostática derivada del recubrimiento de los orbitales  $\pi$  entre una molécula donadora de electrones y otra aceptora.

El primer compuesto de transferencia de carga sintetizado fue el formado en 1973 por el aceptor electrónico tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y por el donador de electrones tetratíafulvaleno (TTF), obteniendo un complejo  $\pi$ -molecular donador-aceptor TTF-TCNQ con una conductividad semejante a la de los metales<sup>(11)</sup>.

El descubrimiento de una conductividad tan elevada en este complejo cristalino determinó la búsqueda de nuevos complejos orgánicos de transferencia de carga, que pudieran igualar e incluso mejorar la conductividad eléctrica de este complejo (TTF-TCNQ).

El sólido TTF-TCNQ consiste de capas apiladas en forma ordenada, que están formadas de moléculas planas de TTF y de TCNQ<sup>(12)</sup> (figura 7). Al disminuir la temperatura la conductividad eléctrica crece a valores de aproximadamente  $10^5$  (S/cm). Para la formación de un conductor molecular orgánico se requiere de la existencia de moléculas cargadas y la posibilidad de deslocalización de dichas cargas entre las entidades moleculares.

a)



b)

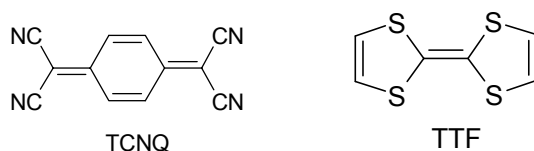


Figura 7.a) Proyección de la estructura cristalina del complejo TTF-TCNQ a lo largo del eje  $x^{(13)}$ . b) Estructura química del TCNQ y TTF.

## Compuestos de transferencia de carga (CTCs).

En la figura 7 podemos ver como las moléculas donadoras yceptoras se acomodan en apilamientos separados en el complejo TTF-TCNQ, situándose las moléculas de TCNQ en primer plano (bolitas negras), mientras que las moléculas de TTF se encuentran en segundo plano. Entre los apilamientos se produce una transferencia de carga fraccionaria, dando lugar a sistemas de valencia mixta en los que coexisten moléculas cargadas y moléculas neutras.

La mayoría de los CTCs son moléculas conjugadas planas, donadoras o receptoras de electrones  $\pi$  (figura 8).

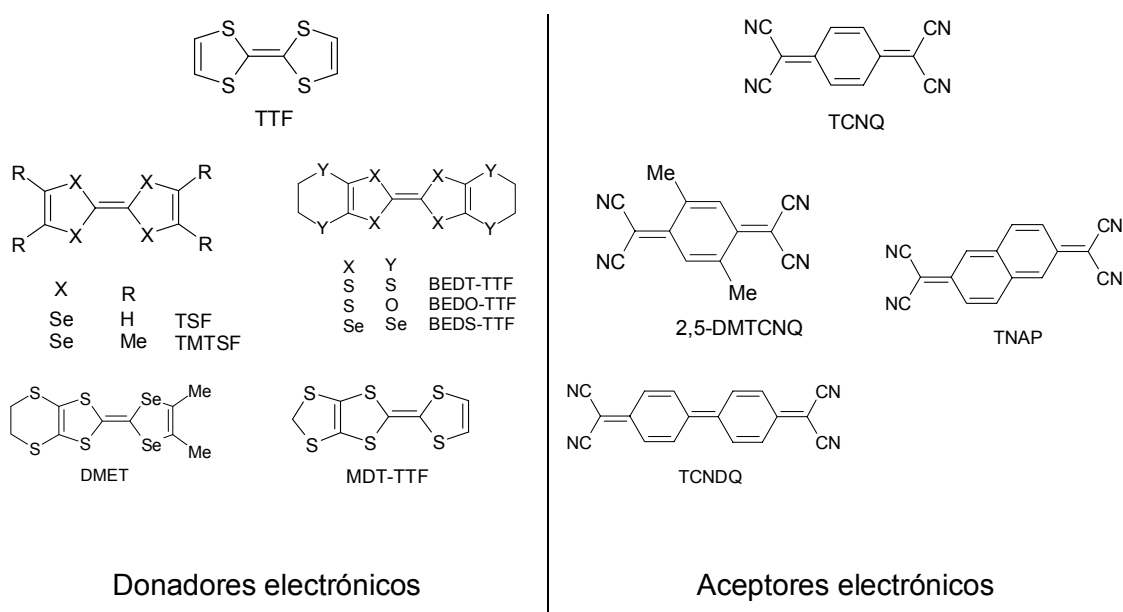


Figura 8. Donadores y aceptores derivados del TTF y TCNQ.

Algunos de los requisitos para la formación de CTCs, dependen de la estructura cristalina y otros dependen de la estructura molecular y electrónica de las especies receptoras y/o donadoras de electrones. Por ejemplo, se necesita que, las moléculas donadoras yceptoras se ordenen en apilamientos segregados, en los que los orbitales HOMO de las moléculas donadoras interactúen por una parte, y los orbitales LUMO de las moléculas receptoras lo hagan por otra, dando lugar a la formación de las bandas electrónicas que permitan la deslocalización de los electrones y en consecuencia, a conductividades elevadas.

La capacidad de inducir en las moléculas un tipo de apilamiento apropiado es muy limitada, por lo que el diseño de nuevos complejos de transferencia de carga conductores queda restringido, fundamentalmente, al control que podamos ejercer sobre las propiedades de moléculas individuales, como son la planaridad, el potencial de ionización/afinidad electrónica o la extensión de la conjugación.

### 2.3.1 Aplicaciones.

En los últimos años se ha generado un creciente interés en materiales de este tipo, debido a que exhiben propiedades eléctricas diversas y pueden además ser utilizados en diodos, transistores, celdas solares e interruptores electrónicos, entre otros.

Los CTCs son fuertes candidatos a ser utilizados en baterías recargables, que han tenido un gran impacto en las aplicaciones tecnológicas (computadoras, dispositivos de comunicación), capacitores, dispositivos electro-ópticos, semiconductores, diodos luminosos, celdas fotovoltaicas, sensores, materiales electrocrómicos. Otro tipo de aplicaciones son los de óptica no lineal (NLO), para almacenamiento de datos con alta densidad, así como en la holografía.

A partir del descubrimiento del [TTF][TCNQ] se han preparado y estudiado un gran número de CTCs para diferentes aplicaciones. El primer superconductor basado en un complejo de este tipo se obtuvo en 1980 usando sales de tetrametiltetraselenofulvaleno (TMTSF, figura 9).

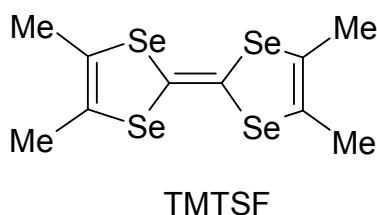


Figura 9. Estructura del tetrametiltetraselenofulvaleno<sup>(13)</sup>.

Recientemente el grupo de Haddon<sup>(14)</sup> ha descubierto una nueva clase de superconductores basados en CTCs, los fulleruros,  $A_xC_{60}$  (A= K, Rb, Cs). El valor más elevado de  $T_c$  (temperatura crítica) encontrado en estos compuestos ha sido de 33 K, en la molécula de  $RbCs_2C_{60}$ .

Como ya se mencionó, el apilamiento que presenta el complejo TCNQ-TTF, confiere al material un carácter unidimensional. Este carácter se extiende a la mayoría de los CTCs, siendo la causa fundamental de sus propiedades conductoras.

## **2.4 Aceptores de electrones.**<sup>(15,16)</sup>

El complejo formado entre el TCNQ y el TTF, fue preparado por Cowan<sup>(11)</sup>, que describió a la sal formada por este complejo como el primer metal orgánico verdadero, ya que su conductividad se aproxima a la del cobre a temperatura ambiente. El TCNQ y el TTF han abierto el campo hacia la síntesis de conductores moleculares orgánicos.

Un gran número de diferentes complejos han sido preparados en la búsqueda de propiedades eléctricas. La síntesis de estos compuestos llamados “metales orgánicos” ó “metales sintéticos” se ha enfocado en la modificación del fragmento donador y en mucho menor grado se han preparado nuevos compuestos aceptores como precursores de materiales conductores.

Se han empleado varios métodos para modificar la estructura del aceptor, tal como la del TCNQ y diciano-*p*-quinona diimina (DCNQI), por medio de:

a) sustitución del anillo con grupos electronegativos que estabilizan la carga negativa,

b) la introducción de heteroátomos o anillos heterocíclicos en el esqueleto del TCNQ, para incrementar las interacciones entre y dentro de los apilamientos, que incrementen la dimensionalidad de la conductividad en los CTCs,

c) La extensión del sistema  $\pi$ -conjugado central, que conduce a una disminución de la repulsión de Coulomb intramolecular en las especies cargadas.

Otros autores han revisado en detalle los requerimientos necesarios para la obtención de un arreglo molecular adecuado en un compuesto orgánico conductor de acuerdo a su naturaleza molecular, en particular se han enfocado en derivados de moléculas tales como TCNQ, 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ), DCNQI, otros policiano derivados, y algunos casos interesantes como la modificación de fullerenos (figura 10).

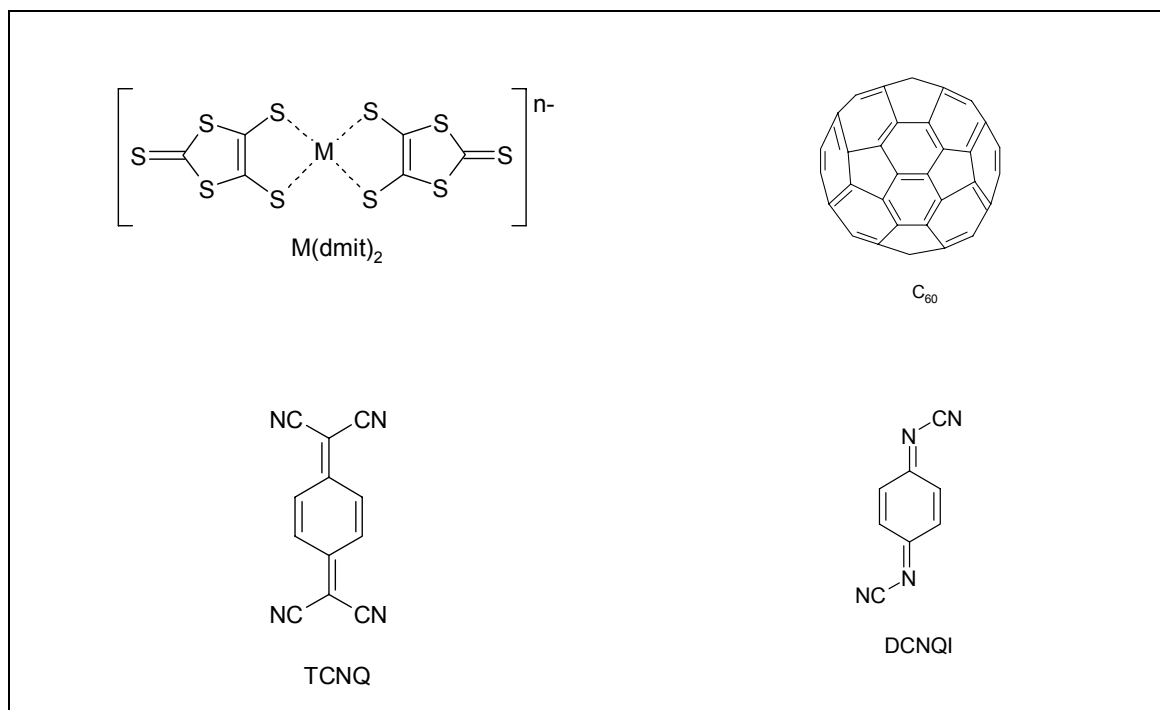


Figura 10. Algunos aceptores de electrones más comunes.

El TCAQ, ha llamado la atención, ya que utilizado en polímeros conjugados, ha mostrado que es un aceptor de electrones muy eficiente (figura 11).

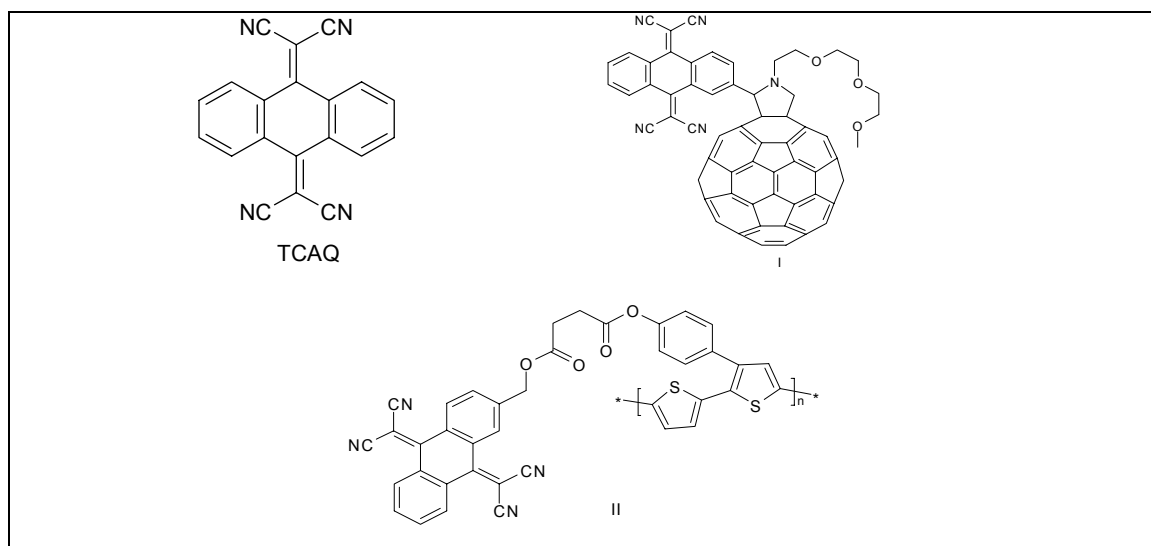


Figura 11. Ejemplos de estructuras que contienen TCAQ: molécula(I) y polímero(II), materiales utilizados en dispositivos fotovoltaicos.

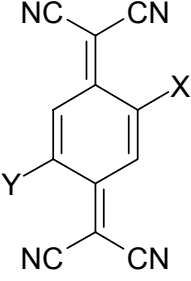
A continuación se describen a los aceptores de electrones mas comunes.

#### 2.4.1 Derivados del TCNQ.

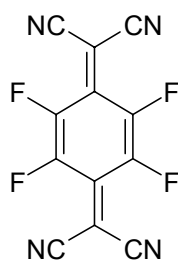
La molécula de TCNQ y sus derivados, son los aceptores de electrones mas utilizados en la actualidad, por lo cual el desarrollo de este tipo de aceptores ha crecido enormemente.

En el estudio de este tipo de moléculas una importante contribución es la de Wheland R. y Martín E. quienes han caracterizado gran cantidad de estos derivados <sup>(17)</sup>(tabla 1).

Tabla 1. Algunos aceptores de electrones sintetizados.

X	Y		X	Y
OMe	H		Cl	Me
OMe	OMe		Br	Me
OMe	OEt		I	Me
OMe	O <sup>i</sup> Pr		Cl	Cl
OMe	O <sup>i</sup> Bu		Br	Br
OMe	O <sup>i</sup> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		I	I
OEt	SMe		Me	Me
Cl	H		Et	Et
Br	H		<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr

La sustitución en el esqueleto del TCNQ conduce a complejos con malas conductividades. Por ejemplo, si se comparan las conductividades de las sales de TCNQ y tetrafluoro-TCNQ (figura 12), se observa que el complejo formado por el hexametiltetraselenafulvaleno (HMTSF) y el TCNQ (HMTSF-TCNQ) tiene una  $\sigma = 1500$  ( $\text{Scm}^{-1}$ ), mientras que HMTSF-TCNQF<sub>4</sub> presenta una conductividad que es al menos nueve órdenes de magnitud menor  $\sigma = 10^{-6}$  ( $\text{Scm}^{-1}$ ).

Figura 12. Estructura de TCNQF<sub>4</sub>

La justificación se encuentra en el grado de transferencia de carga, ya que para el complejo HMTSF-TCNQ la transferencia de carga es parcial (0.79 electrones por molécula), mientras que en el complejo HMTSF-TCNQF<sub>4</sub> la transferencia de carga es completa, resultando una especie totalmente iónica o aislante.



Se han sintetizado también, derivados del TCNQ con anillos de ciclobuteno fusionados (figura 13) para influir en los espacios entre y dentro de los apilamientos de la estructura del complejo.

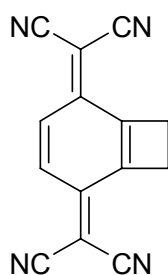


Figura 13. TCNQ fusionado con ciclobuteno.

Otros derivados del TCNQ son los de sistema  $\pi$  extendido. En la figura 14 podemos observar algunos de estos derivados, como son el 11,11,12,12-tetracianonafto-2,6-quinodimetano (TNAP), el 13,13,14,14-tetracianodifenoquinodimetano (TCNDQ) y el 29,29,30,30-tetracianobiantraquinodimetano (TBAQ) el cual tiene un tamaño mayor al TCNQ.

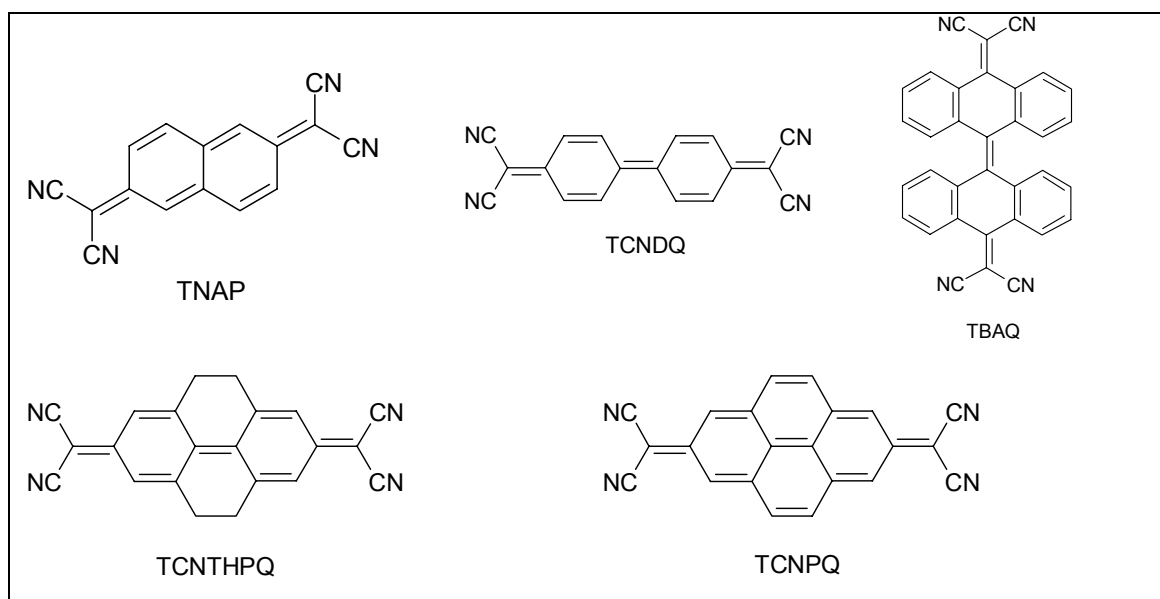


Figura 14. Algunos de los derivados representativos del TCNQ con el sistema  $\pi$  extendido.

### 2.4.2 Aceptores derivados del DCNQI<sup>(18)</sup>.

Hünig y colaboradores llevaron a cabo el estudio de un nuevo tipo de moléculas aceptadoras, las *N,N'*-dicianoquinonadiiminas (DCNQIs).

Estas moléculas se sintetizan a partir de 1,4-benzoquinonas, naftoquinonas, 9,10-antraquinonas y bis(trimetil-silil)carbodiimida (BTC) en presencia de tetracloruro de titanio.

El grupo =N-CN es flexible por lo que se mantiene la planaridad de los derivados del DCNQI, incluso en la tetrasustitución (figura 15).

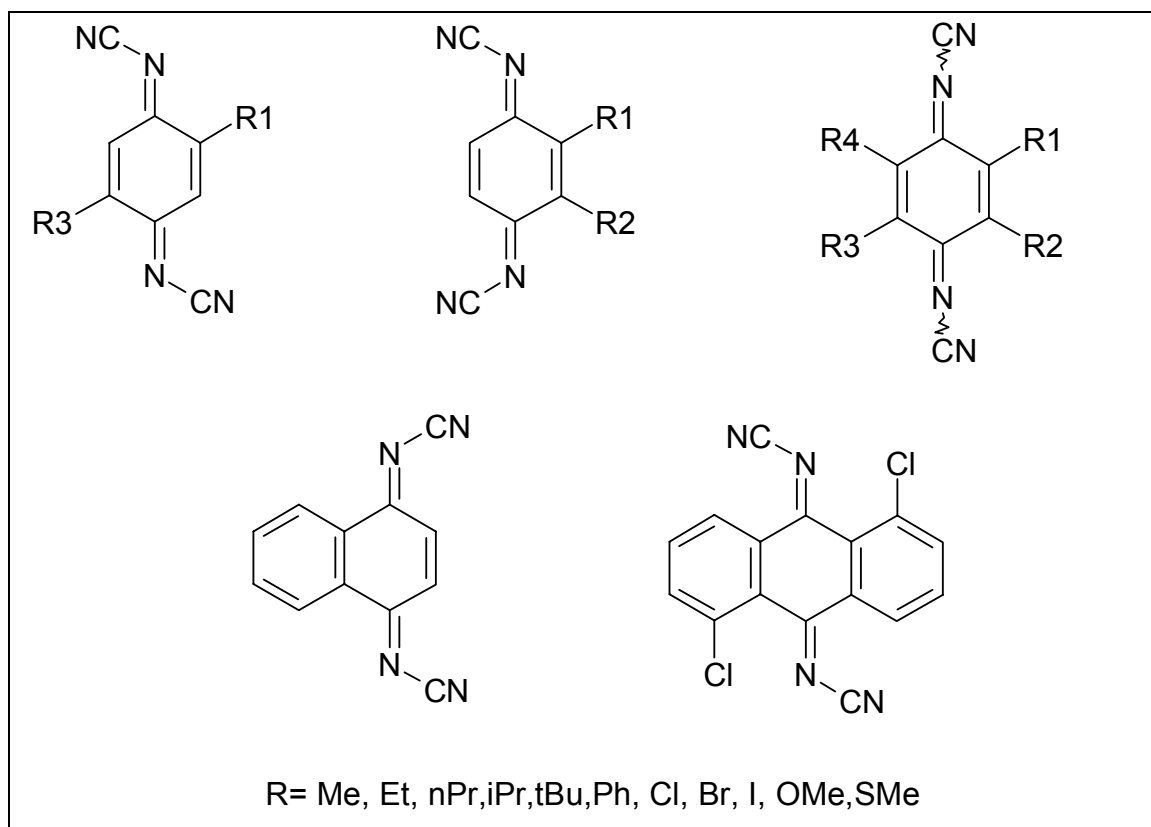


Figura 15. Ejemplos típicos de DCNQIs.

### 2.4.3 Aceptores derivados del Metal(dmit)<sub>2</sub><sup>(19)</sup>.

Otro tipo de moléculas aceptoras de electrones, estructuralmente diferentes a las mencionadas anteriormente, son aquellas que contienen átomos de azufre en la periferia, por ejemplo el complejo [M(dmit)<sub>2</sub>] donde dmit<sup>2-</sup> = 2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato, con átomos de azufre que incrementan las interacciones intra e inter moleculares.

Los átomos de azufre debido a su gran tamaño son muy polarizables, ayudando a la deslocalización de los electrones dentro y entre los apilamientos, aumentando la anchura de banda y por lo tanto la conductividad.

Este tipo de aceptores son complejos metálicos del ligando 1,2-ditioleno y presentan las siguientes características:

- Los sistemas M(dmit)<sub>2</sub> son prácticamente planos;
- Dichos sistemas poseen 10 átomos de azufre en posiciones periféricas que pueden conducir a interacciones entre y dentro del apilamiento;
- Las propiedades redox se pueden variar con la utilización de diversos átomos metálicos.

Cabe destacar que tales compuestos derivados de complejos de metales de transición, junto con los mas recientes derivados del fullereno, son los únicos materiales en donde una molécula orgánica aceptora (dmit y C<sub>60</sub>) es responsable de la superconductividad.

#### 2.4.4 Derivados del fullereno.

Como ya es sabido, el fullereno<sup>(20)</sup> es una de las formas alotrópicas del Carbono, formada por 60 unidades de carbono, de forma esférica, con enlaces de tipo  $sp^2$  (figura 16).

El  $C_{60}$  es una molécula con un destacado carácter de aceptor de electrones, que ha sido utilizado para la preparación de un gran número de diferentes sistemas electroattractores. Sin embargo, también se sabe que muchos de los derivados del  $C_{60}$  presentan propiedades muy pobres como aceptores de electrones en comparación al  $C_{60}$ , como una consecuencia de la saturación del doble enlace en la estructura del  $C_{60}$  que eleva la energía del LUMO.

Por tal motivo se han diseñado diferentes estrategias a seguir para incrementar el carácter de aceptor electrónico en los derivados del fullereno, p.ej. involucrando la presencia de átomos electronegativos unidos directamente al centro (core) del  $C_{60}$ , grupos electrón aceptores, la presencia de heteroátomos como parte de la estructura del fullereno (fluorofulerenos), etc<sup>(21)</sup>.

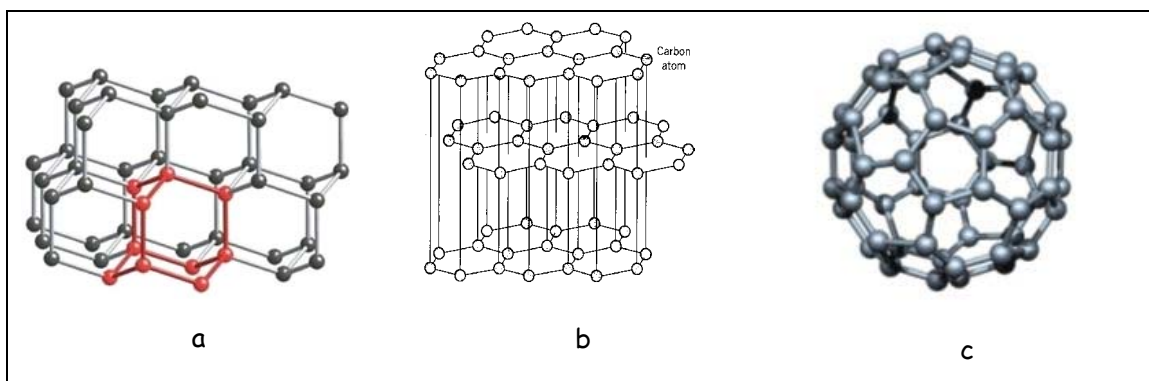


Figura 16. Formas alotrópicas del carbono: diamante (a), grafito (b), fullereno (c).

## **2.4.5 Aplicaciones.**

### *2.4.5.1 Fotoconductividad<sup>(22)</sup>.*

Una parte interesante en el desarrollo de los polímeros fue el descubrimiento de la fotoconductividad en el poli(N-vinilcarbazol) (PVK) por H. Hoegl en 1957. El estableció que el PVK dopado con aceptores de electrones, mostraba altos niveles de fotoconductividad para ser utilizados en aplicaciones prácticas como electrofotografía, dando como resultado que la compañía IBM introdujera la fotocopiadora en 1970.

Los principios básicos de fotoconductividad son:

- Absorción de luz y formación de excitones. Durante la absorción de luz, los grupos activos son excitados formando pares de electrón-huecos (también llamados excitones). Los excitones son capturados y llevados a los sitios de donador/aceptor, dando como resultado que los grupos funcionales sean polarizados para causar la separación de la carga.
- Inyección de portadores. Ocurre solo si un fotogenerador externo se usa junto con un transportador de carga. Los portadores se generan en la absorción de luz del material y son inyectados al polímero. La inyección de carga es también dependiente del campo eléctrico, como la fotogeneración y el transporte de carga.
- Transporte de carga. Los portadores de la carga fotogenerados o inyectados se mueven con el polímero bajo la influencia del campo eléctrico. El transporte puede ser considerado como un proceso de saltos activado térmicamente (hopping), en donde los huecos saltan de un sitio a otro en la dirección general del campo eléctrico (figura17).

Los huecos se mueven con el material, mientras los electrones solo brincan hacia especies vecinas.

- Recombinación. Las fuerzas Coulómbicas eventualmente causan la combinación de los electrones libres y los huecos para unirse en sitios del circuito. Este proceso compite con la generación de los portadores de carga.

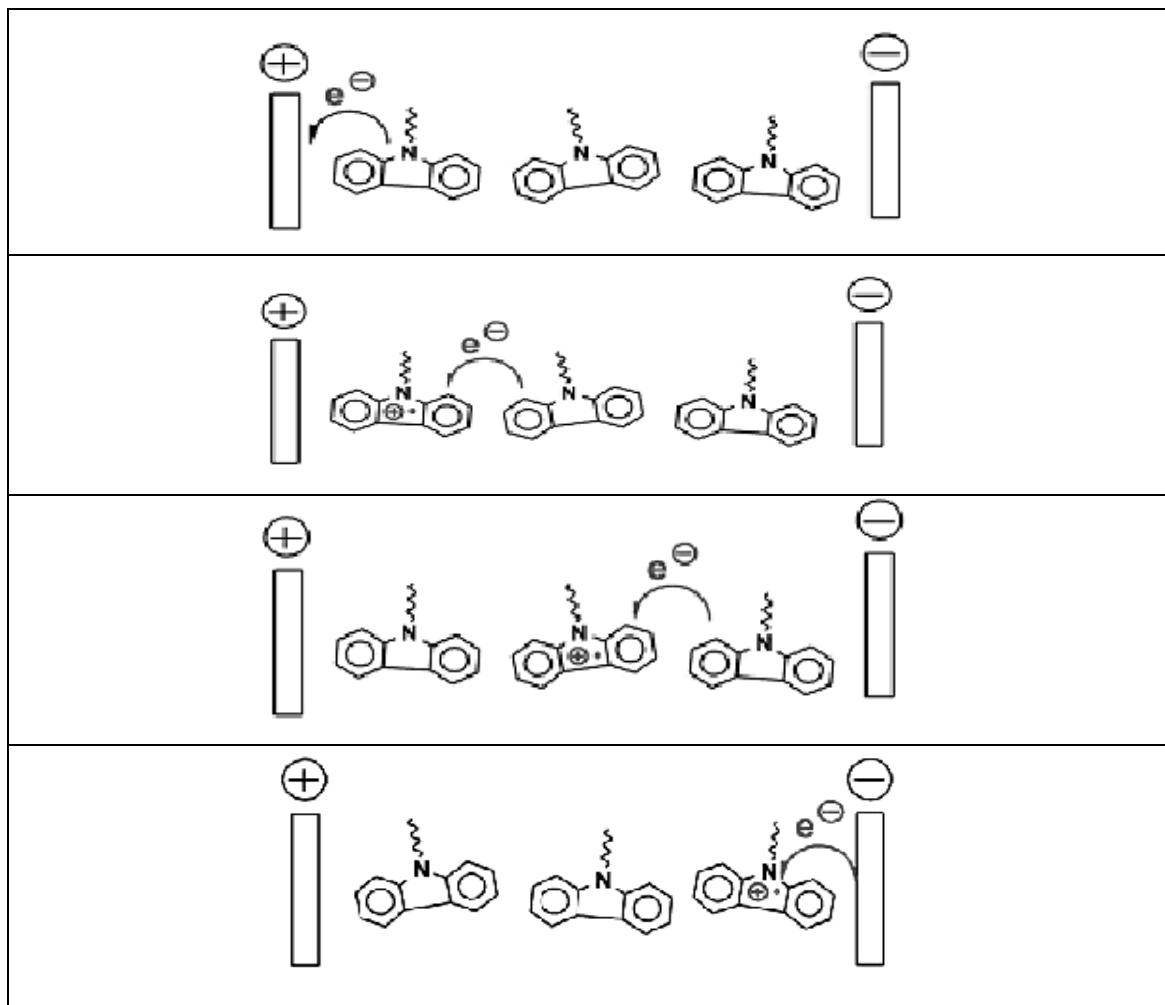


Figura 17. Principio del transporte de electrones.

Las principales aplicaciones de la fotoconducción, son por ejemplo en la electrofotografía. Los siguientes materiales electrográficos han sido fabricados usando estos materiales: a) tambores y cinturones para fotocopiadoras e impresoras laser; b) platos de impresión electrofotográfica; c) micropelículas electrofotográficas.

El proceso de electrofotografía involucra cinco pasos, que a continuación se mencionan (también se muestra en la figura 18):

1. Carga. La superficie del tambor fotoconductor es cargado uniformemente por una descarga corona.
2. Exposición. El fotoconductor es descargado por luz reflejada hacia la imagen. La información es transferida en una imagen electrostática en la superficie del fotoconductor. La absorción de la imagen expuesta por el fotorreceptor crea pares de electrón-huecos. Bajo la influencia del campo corona-inducido, los pares son separados y desplazados a la superficie libre del substrato del electrodo. Como resultado, la superficie cargada es disipada en las regiones expuestas creando un patrón de carga electrostática.
3. Revelado. La superficie giratoria del tambor fotoconductor pasa muy cerca de un recipiente que contiene un material de polvo de color (tóner). El polvo de color se compone de partículas muy pequeñas mezcladas con polvo de material magnético recubierto con polímero. Las partículas de polímero pigmentado y cargado electrostáticamente, son atraídas hasta un pincel cerca del tambor. Las partículas de polímero son cargadas eléctricamente con signo opuesto al de la carga del tambor. Estas partículas son atraídas electrostáticamente a la región que permanece cargada en el tambor quedando pegadas en estas zonas.

4. Transferencia. Las partículas de polímero cargadas son transferidas de la superficie del tambor a la hoja de papel, por atracción electrostática entre las partículas de polvo y la placa al otro lado del papel con un potencial eléctrico muy alto.
5. Fusión. En el último paso la imagen es fijada permanentemente por la fusión de las partículas del tóner hacia el papel entre dos rollos calientes. El tambor fotoconductor es limpiado de cualquier residuo del tóner dejándolo listo para la siguiente copia.

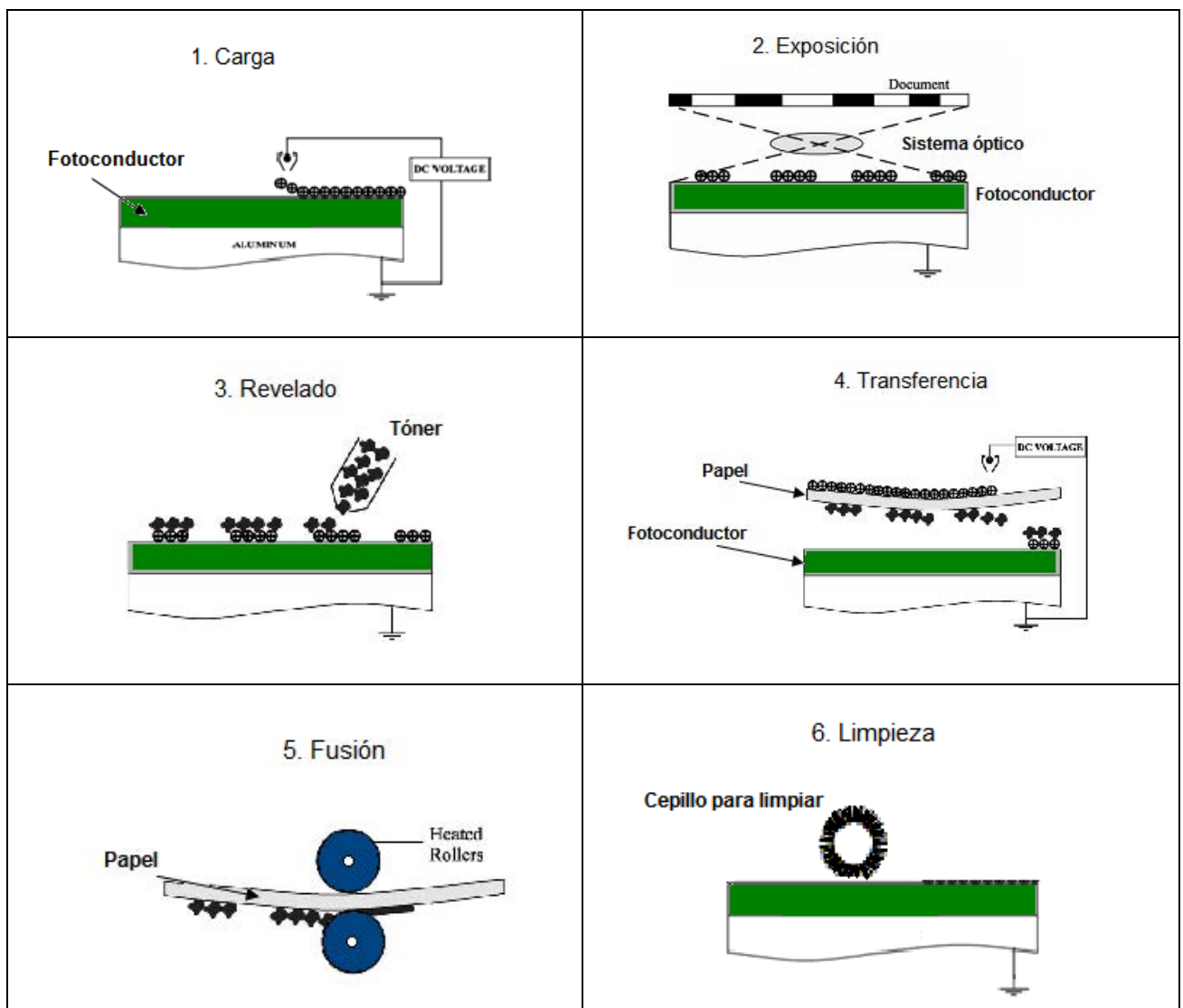
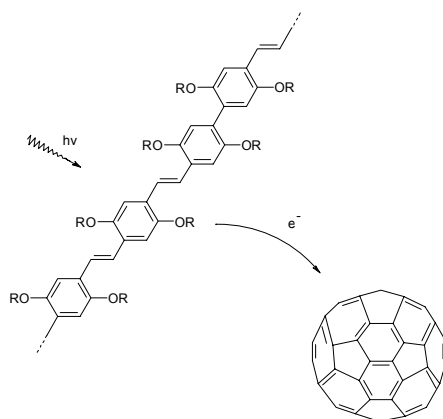


Figura 18. Principios de electrofotografía.



*Transferencia de electrones foto-inducida en C<sub>60</sub>.*

Otro de los aspectos importantes es la fotoconducción que se da entre polímeros conductores (donadores D), C<sub>60</sub> y sus derivados (aceptores A), abriendo importantes oportunidades hacia el desarrollo de los polímeros conductores. La descripción esquemática<sup>(3)</sup> del proceso de transferencia de electrones foto-inducida se muestra en la figura 19. El C<sub>60</sub> es un excelente aceptador de electrones, por esto forma sales de transferencia de carga con una gran variedad de donadores fuertes.



*Figura 19. Ilustración de la transferencia de electrones foto-inducida, de un polímero semiconductor al C<sub>60</sub>.*

En la figura 20, se muestra un diagrama de niveles de energía del proceso de transferencia de la foto-inducción del electrón (o hueco), y que también puede ser descrita en términos de los siguientes pasos<sup>(3)</sup>:

Paso 1:  $D + A \rightarrow {}^{1,3}D^* + A$  (excitación en D);

Paso 2:  ${}^{1,3}D^* + A \rightarrow {}^{1,3}(D-A)^*$  (excitación deslocalizada en el complejo D-A);

Paso 3:  ${}^{1,3}(D-A)^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{\delta+}-A^{\delta-})^*$  (transferencia de carga iniciada);

Paso 4:  ${}^{1,3}(D^{\delta+}-A^{\delta-})^* \rightarrow {}^{1,3}(D^{\bullet+}-A^{\bullet-})$  (formación del par ion radical);

Paso 5:  ${}^{1,3}(D^{\bullet+}-A^{\bullet-}) \rightarrow D^{\bullet+} + A^{\bullet-}$  (separación de la carga).

Donde (D) es el donador y (A) el aceptador.

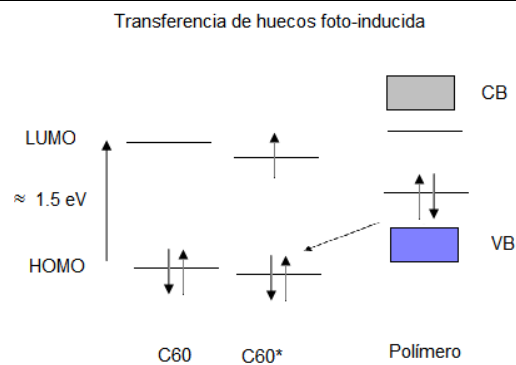
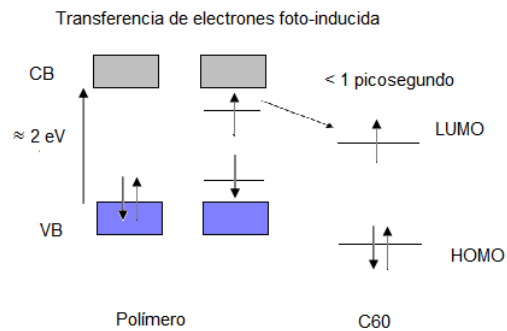
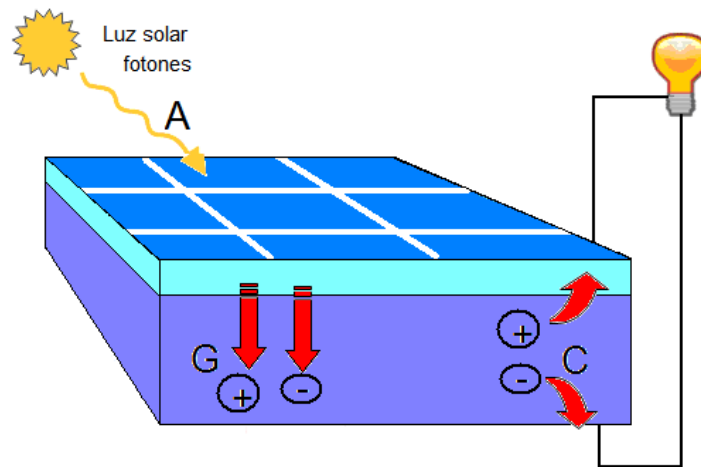


Figura 20. Diagrama de energía de bandas para transferencia de electrones foto-inducida y transferencia de huecos foto-inducida, entre polímero y C<sub>60</sub><sup>(3)</sup>.

#### 2.4.5.2 Celdas solares<sup>(23)</sup>.

Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía solar en electricidad, ya sea por el efecto fotovoltaico o indirectamente, mediante la previa conversión de energía solar a calor o energía química. La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o de potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo que se pueda producir trabajo útil (figura 21).



*Figura 21. Representación de una celda solar, absorción de fotones(A), generación de portadores de carga(G), Colección de portadores(C).*

Una alternativa interesante a las celdas solares inorgánicas, está dada por los polímeros semiconductores, que combinan las propiedades de optoelectrónica con las propiedades mecánicas del material (p.ej. materiales plásticos).

Al igual que otros materiales un polímero es capaz de absorber una parte de la luz que recibe, esa absorción causa un movimiento electrónico dentro del polímero, de tal manera que los electrones se mueven en una dirección y provocan una separación de carga. La zona hacia la que se desplazan los electrones se carga negativamente y la zona de la que han salido estos electrones queda cargada positivamente.

El movimiento de los electrones genera una corriente eléctrica, es decir la luz excita a los electrones de un nivel inferior a un nivel superior, quedando un aceptor cargado negativamente, mientras que el dador queda cargado positivamente. Al conectar los dos extremos se constituye una corriente eléctrica.

Aplicaciones.

---

Las celdas solares orgánicas poseen una eficiencia de conversión del 5%, y aunque se tiene un alto potencial de mejora aún no se ha conseguido llegar al rendimiento de las celdas de Silicio (inorgánicas).

A continuación se mencionan los pasos de la conversión de la luz solar en energía eléctrica en una celda solar orgánica.

- a) Absorción de fotones. La absorción de fotones conduce a la creación de pares de electrón-hueco (excitones) mejor que las cargas libres;
- b) Generación de portadores, difusión de excitones;
- c) Separación de carga. Se sabe que la separación de carga ocurre en la interface del semiconductor y del metal, en impurezas (p.ej. oxígeno) o entre materiales con suficiente diferencia en Afinidades Electrónicas (EA) y Potencial de Ionización (IP). En el último caso un material puede actuar como aceptor de electrones, mientras que otro como donador de electrones;
- d) Transporte de carga;
- e) Recolección de carga. Los excitones y el transporte de carga requieren usualmente de saltos de molécula a molécula.

Las posibles aplicaciones de las celdas solares son por ejemplo para plásticos inteligentes (teléfonos, tarjetas, etc.), fotodetectores, escaneo de imágenes, etc.

#### *2.4.5.3 Sistemas fotorrefractivos<sup>(22)</sup>.*

Los materiales fotorrefractivos son una gran promesa en el desarrollo de aplicaciones ópticas, como en la holografía, en amplificación de imágenes, etc.

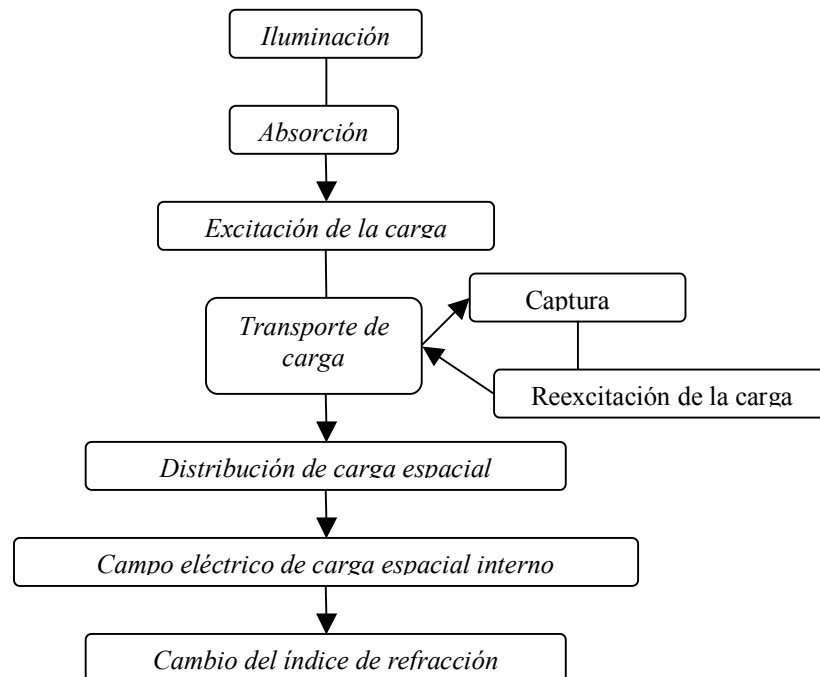
El efecto fotorrefractivo se manifiesta como una variación del índice de refracción de un material electro-óptico inducida por una distribución no uniforme de intensidad luminosa. El primer proceso físico necesario es la generación de cargas móviles en respuesta a la iluminación del sistema.

Aplicaciones.

---

En los polímeros, la generación de carga fotoinducida la proporciona una molécula conocida como fotosensibilizador, que absorbe la luz y se reduce inyectando un hueco en el material.

El segundo elemento es el transporte de las cargas generadas. Esto tiene lugar gracias a una red de moléculas oxidables que se encuentran cerca espacialmente, de tal manera que puedan dar lugar al transporte de la carga mediante saltos de electrones desde un portador a otro. El tercer elemento es la presencia de trampas que capturen las cargas móviles. Todo esto genera una distribución del campo de carga que debe transformarse en una variación del índice de refracción (Esquema 1). Para proporcionar este efecto no lineal a materiales orgánicos se adicionan altas concentraciones de cromóforos.



Esquema 1. Variación del índice de refracción a través del efecto refractivo.

Los materiales orgánicos fotorrefractivos exhiben diferentes ventajas, tales como bajo costo, fácil preparación, mayor cantidad de impurezas en los niveles de dopado, constante dieléctrica baja, flexibilidad, etc.

El desarrollo en sistemas fotorrefractivos orgánicos se ha enfocado en la optimización de la generación de carga, en el transporte de la carga y en las características electro-ópticas de los polímeros dopados.

#### 2.4.5.4 Rectificadores moleculares<sup>(22)</sup>.

Un rectificador es un aparato que permite el flujo de electrones únicamente en una dirección. Los rectificadores convencionales se construyen con semiconductores de tipo *p* (pobre en electrones) y de tipo *n* (rico en electrones) en contacto. El rectificador causa un aumento de la capa de aislamiento en la zona de contacto. Cuando la unión tipo *n* y tipo *p* se forma, los electrones fluyen del dador al aceptor hasta que la carga se neutraliza dentro de la zona de contacto y, a partir de entonces, el flujo de corriente queda imposibilitado. Si se aplica un potencial externo al rectificador, dependiendo de la polaridad de dicho potencial, se producirá el cese o la restauración de la corriente. Si se aplica una corriente alterna habrá flujo de corriente sólo cuando el ciclo de alternancia sea de la polaridad adecuada.

En el ámbito molecular, se requieren las mismas características que en los componentes supramoleculares y, por lo tanto, un rectificador está formado por un dador de electrones y un aceptor de electrones separados por una zona aislante (figura 22).

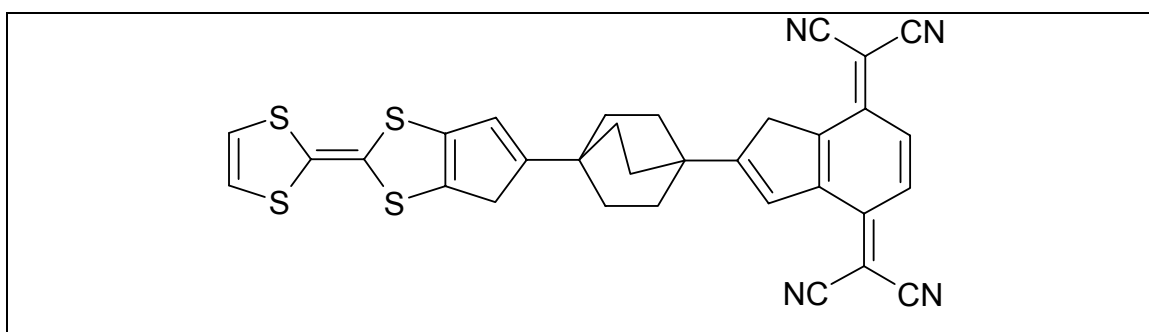


Figura 22. La molécula consta de tres partes, una parte aceptadora (izquierda), un grupo que actúa como separador (centro) y una parte donadora (derecha).

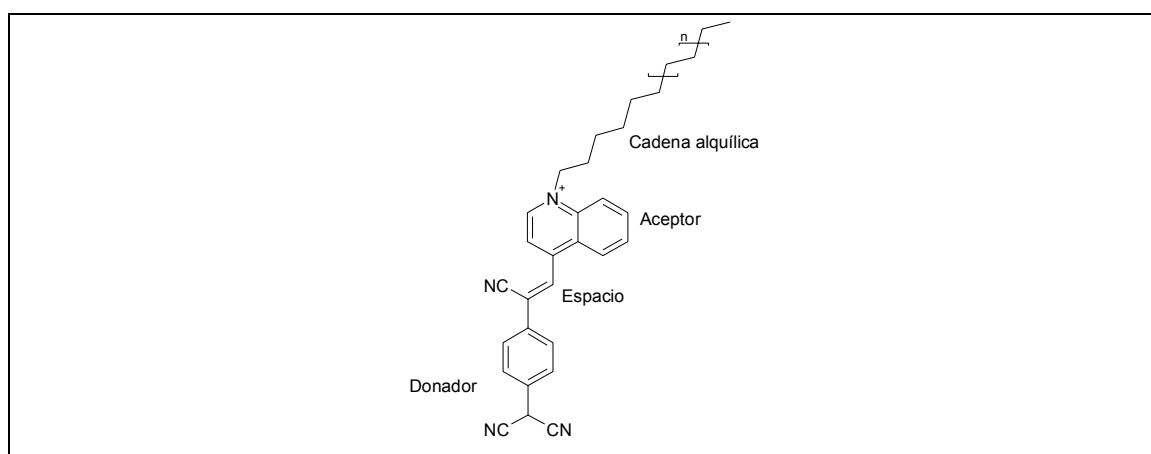
Aplicaciones.

---

El funcionamiento sugerido, se basa en la diferencia de energías existente entre los orbitales frontera de los dos sistemas  $\pi$ , del aceptor y donador.

Los electrones van desde el cátodo hasta el aceptor y luego desde el donador al ánodo, esto es factible a pequeños voltajes, al contrario que el transporte en la otra dirección.

El espacio entre el donador y el aceptor se encarga de mantener la diferencia de energías de los orbitales frontera de los dos sistemas, y a su vez permite un cierto grado de transporte electrónico, el cual tiene una dirección preferente dentro del dispositivo. La molécula mostrada anteriormente, tiene una dirección de función determinada, por lo que la orientación que tome con respecto a los dos electrodos es esencial. Este problema se puede evitar con la formación de monocapas moleculares, en las que las moléculas están alineadas en la misma dirección. Las capas construidas por el método de Langmuir-Blodgett resultan tener una orientación perfecta, por lo que se han depositado con esta técnica capas de moléculas consistentes de un grupo aceptor-espacio-donador, sobre una superficie metálica, que posteriormente son cubiertas con un electrodo metálico.



*Figura 23. Molécula usada por primera vez depositada en una superficie metálica por el método LB.*

Aplicaciones.

#### 2.4.5.5 Diodos Emisores de Luz Orgánicos (OLEDs)<sup>(8)</sup>.

Un diodo emisor de luz orgánico (OLED) está formado por una película de un polímero electroluminiscente y dos electrodos. Uno de los electrodos debe ser transparente para transmitir la luz creada durante el efecto de electroluminiscencia, este es usualmente un ánodo (electrodo de inyección de cargas positivas, huecos) como el óxido de indio y estaño (ITO). El cátodo (electrodo de inyección de cargas negativas, electrones) debe ser metálico y/o un polímero conductor (figura 24). Una de las aplicaciones de los OLEDs es para la fabricación de pantallas en dispositivos electrónicos.

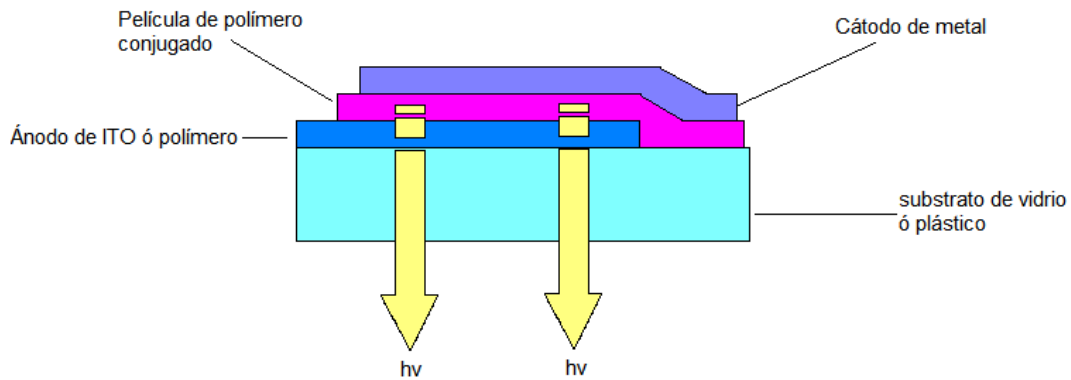


Figura 24. Diagrama de un Diodo Emisor de Luz (OLED).

Síntesis de compuestos acetilénicos conjugados

---

### 2.5 Síntesis de compuestos acetilénicos conjugados<sup>(24,25)</sup>.

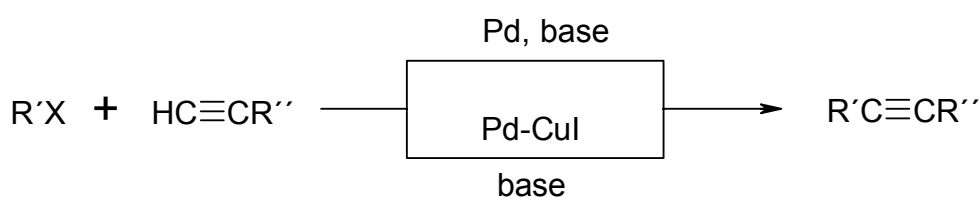


El enlace triple de los alquinos es relativamente corto debido al traslape de los tres pares de electrones compartidos y al fuerte carácter *s* de los orbitales híbridos *sp*. Dichos orbitales tienen aproximadamente la mitad del carácter *s*, acercando más a los átomos de carbono del enlace sigma. Los alquinos son muy solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. La propiedad más distintiva de los acetilenos terminales es su acidez inusual comparados con otros hidrocarburos, muchas de las propiedades de un alquino terminal dependen de la presencia del hidrógeno. Esta acidez, facilita la formación de iones acetiluro cuyo uso es una característica importante de la química de ellos.

El acoplamiento catalizado por Pd en la reacción de acetilenos terminales con haluros *sp*<sup>2</sup>-C provee un método muy usado para la síntesis de compuestos acetilénicos conjugados, que son una clase importante de moléculas debido a su aplicación en diversas áreas, tales como productos naturales y farmacéuticos, o utilizados como la base de moléculas orgánicas en nanomateriales.

El grupo de Cassar y Heck en 1975, describieron de manera independiente este tipo de reacciones. Heck y sus colaboradores usaron un complejo de Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub> como catalizador, trietilamina o piperidina como una base y un disolvente. Estas condiciones son la base de la reacción de Mizoroki-Heck, llamada arilación o alquenilación de alquenos, catalizada por paladio. Por otro lado, Cassar describió el uso de un catalizador de paladio coordinado por PPh<sub>3</sub> en combinación con metóxido de sodio como base y DMF como disolvente; ambos métodos generalmente requieren de temperaturas arriba de 100°C.

Posteriormente en el mismo año Sonogashira y Higahara describieron que la adición de una cantidad catalítica de CuI acelera en gran medida la reacción, realizando la alquilación a temperatura ambiente; alternativamente ellos llamaron a la reacción simplemente como acoplamiento de Sonogashira (Esquema 2).

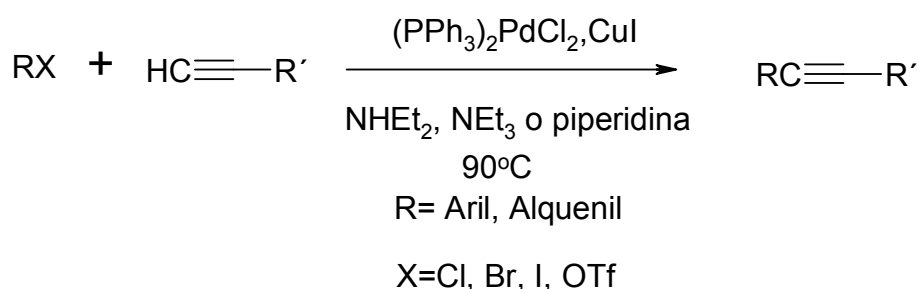


*Esquema 2. Acoplamiento catalizado por Pd en reacciones de haluros  $sp^2$ -C con acetilenos terminales.*

### 2.5.1 Reacción de Sonogashira<sup>(26)</sup>.

La reacción de Sonogashira es un método muy usado para la introducción del grupo funcional acetileno en anillos aromáticos y sistemas olefínicos. Esta reacción ofrece además una herramienta poderosa para la preparación de oligómeros y polímeros conjugados; el protocolo es fácil y es un método reproducible para la síntesis de acetilenos conjugados, catalizado por Pd-Cu por el acoplamiento de haluros vinílicos, yoduros, bromuros o triflatos de arilo con acetilenos terminales.

La reacción se lleva a cabo generalmente en un disolvente orgánico tal como benceno, THF o DMF, con un catalizador de un complejo de paladio junto con un co-catalizador de cobre, el CuI y en presencia de una base que generalmente es una amina (Esquema 3).



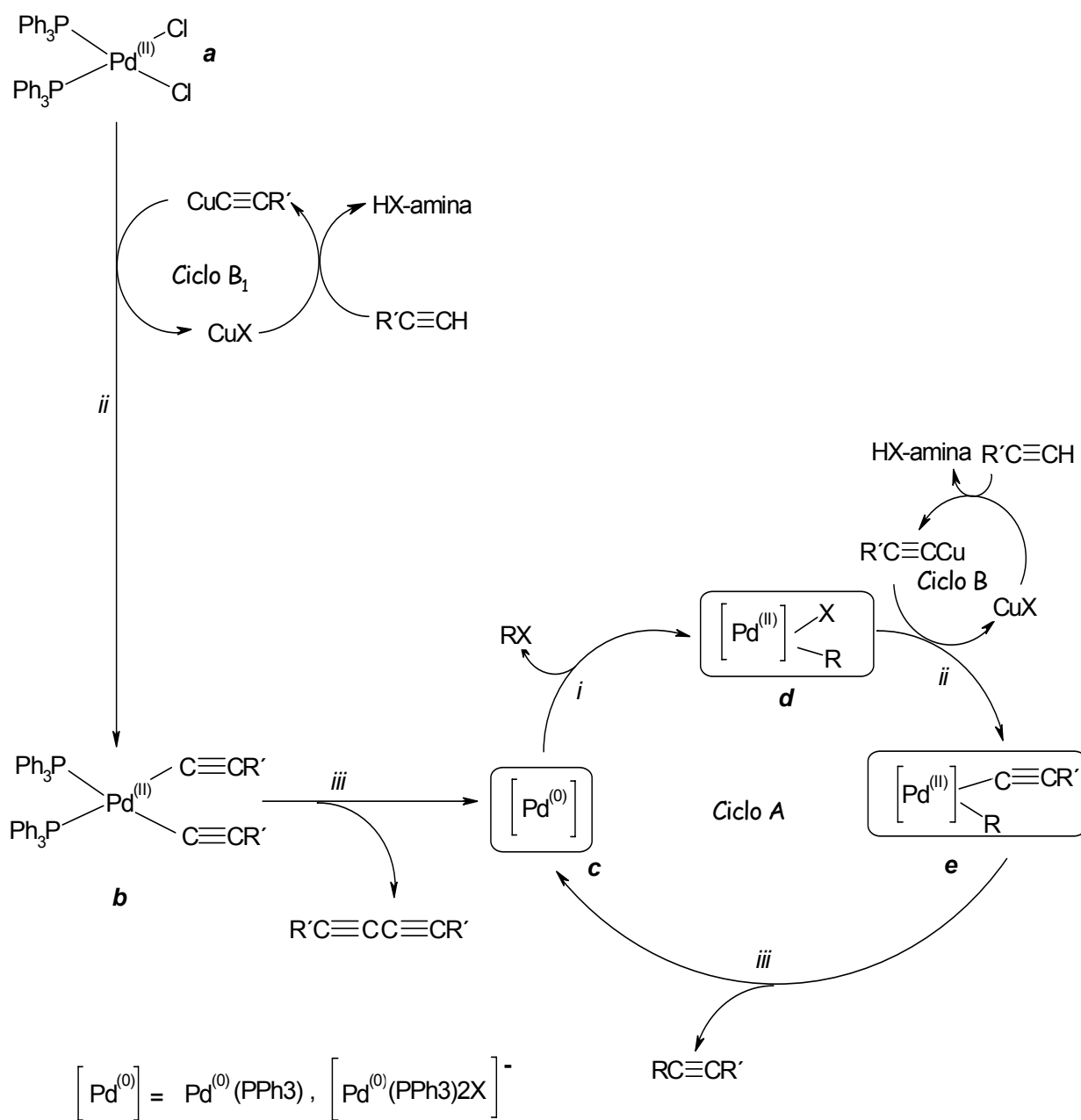
Esquema 3. Condiciones estándar en la Reacción de Sonogashira.

Esta reacción sigue un proceso normal de adición oxidativa- eliminación reducción, para las reacciones de formación de enlaces C-C catalizadas por Pd-Cu, el mecanismo exacto aún no es bien conocido; en particular, la estructura de la especie activa catalítica y el papel del catalizador de CuI es aun desconocido.

Como se muestra en el Esquema 4, la reacción debe proceder de manera que involucre especies  $\text{Pd}^0$  (**c**), neutras  $\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2$ , o especies aniónicas  $[\text{Pd}^0(\text{PPh}_3)_2\text{X}]^-$ ; que se generan de la pre-catálisis del Pd(II) (**a**) para dar un intermediario (**d**), por la adición oxidativa del haluro  $sp^2$ -C. La reacción subsecuente con un acetileno terminal, posiblemente por vía de una especie de acetiluro de cobre (*ciclo B*), terminando en un derivado de alquínipaladio (II) (**e**) que procede a dar el producto acoplado requerido y para regenerar la especie activa de Pd (**c**). Esta no es una evidencia de la aceleración del paso de la eliminación reductiva por Cu(I) (paso *iii*, de **e** a **c**), también se espera alguna desestabilización del *cis*-alquénilacetiluro (**e**), vía una coordinación de Cu(I) con el ligando acetiluro.

El  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  se usa comúnmente con aminas, para activar catalíticamente a un complejo insaturado coordinado (**c**) que se forma por eliminación reductiva del complejo Pd-acetiluro (**b**), generado de  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  (**a**) y un acetileno terminal.

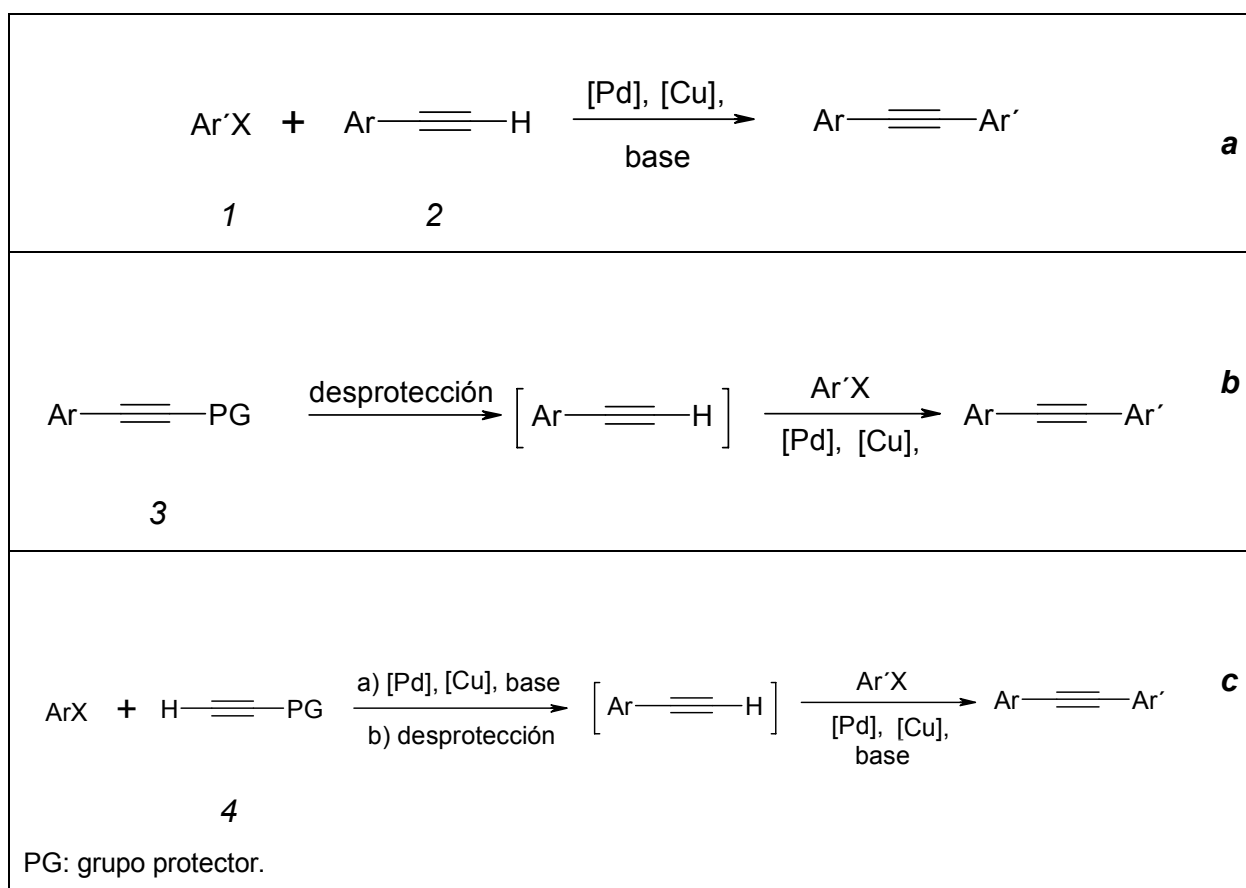
## Síntesis de compuestos acetilénicos conjugados



Esquema 4. Mecanismo de reacción del acoplamiento catalizado por Pd-Cu de haluros  $sp^2$ -C con acetilenos terminales<sup>(25)</sup>.

La introducción del grupo funcional acetileno entre anillos aromáticos, son la base para la formación de sistemas conjugados rígidos, que tienen interesantes propiedades electrónicas, ópticas, etc. El acoplamiento de Sonogashira puede ser utilizado en la síntesis de una gran variedad de compuestos, incluyendo heterociclos, productos naturales y farmacéuticos. También se han preparado oligómeros y polímeros por medio de esta reacción.

La construcción de diaril acetilenos se puede realizar de tres formas diferentes: de manera convencional **(a)**, de manera secuencial **(b)** y de tipo dominó **(c)**<sup>(27)</sup> (Esquema 5).



*Esquema 5. Síntesis de diarilalquinos por medio de la reacción de Sonogashira: convencional (a); secuencial (b) y dominó (c).*

La manera convencional es el acoplamiento de un haluro de arilo (1) y un aril acetileno (2);

Cuando la síntesis comienza con el aril acetileno en la forma protegida (3), generalmente con trimetilsililacetileno (TMSA), se realiza una desprotección, seguida de un acoplamiento paralelo, se le llama acoplamiento secuencial.

Una tercera posibilidad es el acoplamiento del haluro de arilo con un acetileno protegido (4), seguido de la desprotección del grupo acetileno y la reacción subsecuente con un haluro de arilo en el mismo punto, en donde este proceso se denomina acoplamiento tipo dominó.

El paso clave en el acoplamiento de tipo secuencial y de tipo dominó, es el grupo protector del acetileno. El grupo protector más frecuentemente usado es el TMSA, para remover al grupo protector usualmente se requiere la presencia de una base y se realiza a temperatura ambiente. Una ruta alternativa para la preparación de la misma clase de compuestos es mediante el uso de 2-metil-3-butin-2-ol, como fuente del grupo acetileno.

### 3. Objetivos.

---

Los compuestos orgánicos conjugados, presentan propiedades como aceptores de electrones, que son utilizados para un gran tipo de aplicaciones. Por lo cual es interesante sintetizar compuestos con grupos aceptores de electrones; es por esto que en el presente trabajo se fijaron los siguientes objetivos.

#### OBJETIVO GENERAL.

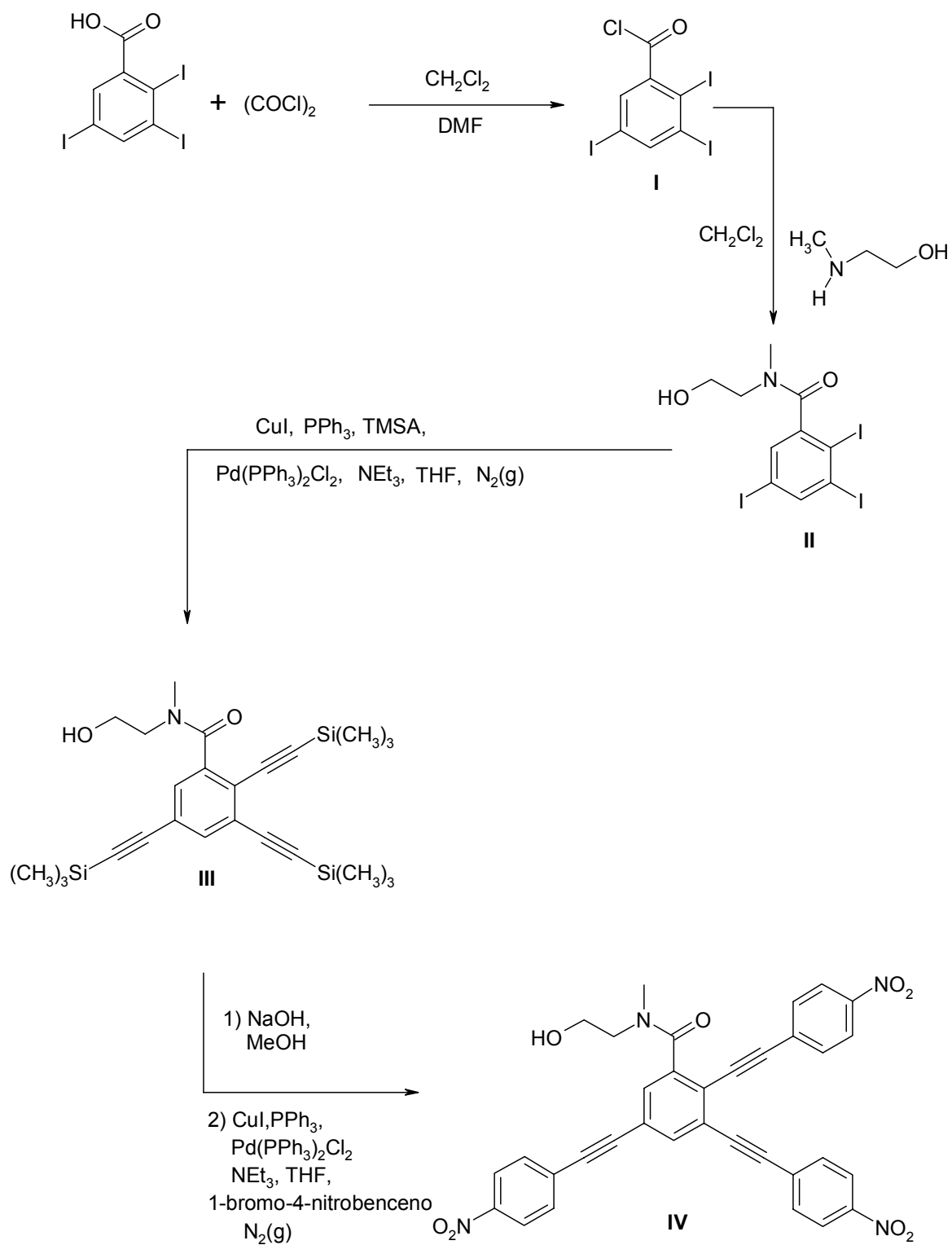
- Obtener un nuevo compuesto aceptor de electrones: tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietilbenzamida, a partir del ácido 2,3,5-triodobenzoico.

#### OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Encontrar la ruta de síntesis adecuada para la obtención de un compuesto que contenga grupos aceptores de electrones, específicamente el grupo *p*-nitrofeniletinil.
- Sintetizar el intermediario acetilénico protegido por medio de una reacción de Sonogashira.
- Obtener un compuesto aceptor de electrones, el cual tenga buena solubilidad en los disolventes orgánicos clásicos, para que posteriormente pueda incorporarse a una cadena polimérica conjugada.

#### 4. Esquema de síntesis.

Ruta de síntesis para la obtención de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxiethylbenzamida, a partir del ácido 2,3,5-triodobenzoico.





## 5. Procedimiento experimental.

---

### 5.1 EQUIPOS.

Los espectros de infrarrojo se realizaron en un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier (FT-IR) Paragon 500 de Perkin-Elmer, con accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR) con cristal de ZnSe, o un espectrofotómetro de IR con transformada de Fourier Nicolet en pastilla de bromuro de potasio, las unidades están expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ .

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón (RMN- $^1\text{H}$ ) y de carbono 13 (RMN- $^{13}\text{C}$ ) se realizaron en un espectrómetro Varian Unity Inova, con una frecuencia de 300 MHz para protón y 75 MHz para carbono 13; o en un espectrómetro Bruker Avance con una frecuencia de 400 MHz para la observación del protón y 100 MHz para carbono 13. Se usó tetrametilsilano (TMS) como referencia interna ( $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ). Los disolventes que se emplearon fueron  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$  y acetona deuterada. Las unidades de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están expresadas en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hertz.

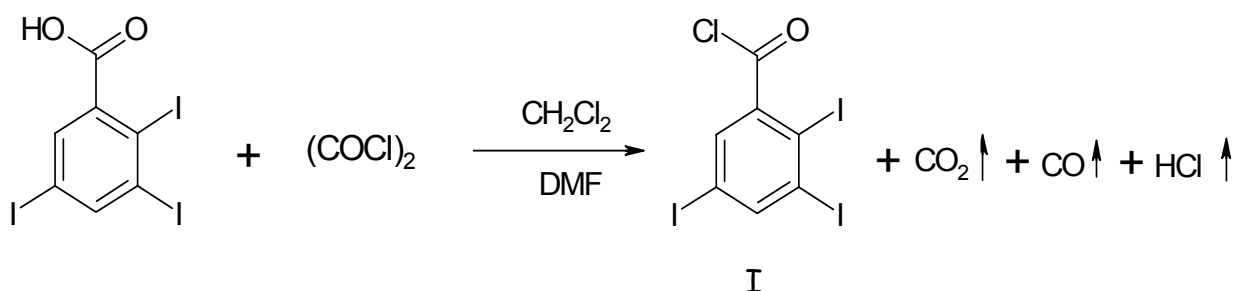
Los puntos de fusión de los intermediarios y productos se determinaron con un equipo de Fisher-Johns; la pureza de los compuestos obtenidos así como el seguimiento del avance de las reacciones se determinó por cromatografía en capa fina (c.c.f.).

### 5.2 REACTIVOS.

Todos los reactivos utilizados se adquirieron comercialmente, de Aldrich y GFS Chemicals; se utilizaron disolventes de grado analítico; El tolueno, cloroformo, hexano, acetato de etilo, diclorometano, son de J.T.Baker. El THF es de Aldrich. El diclorometano fue secado con cloruro de calcio anhidro durante veinticuatro horas y posteriormente destilado.

### 5.3 Obtención de los productos.

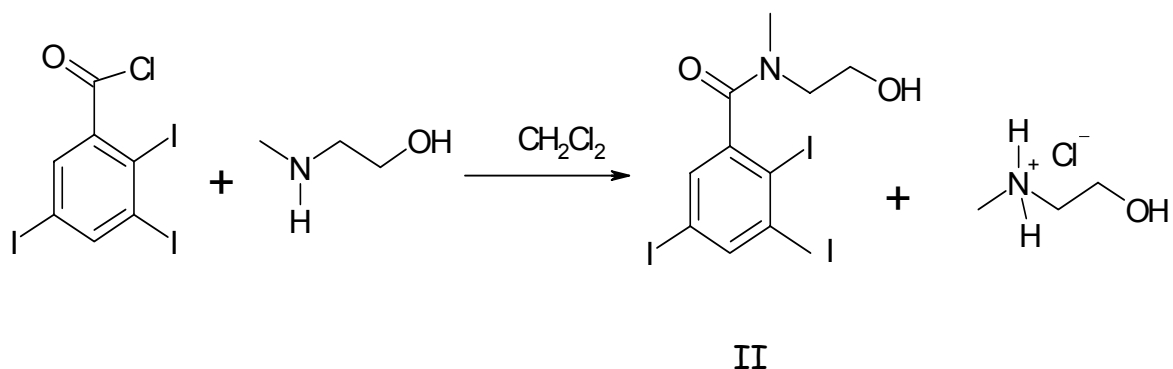
#### 5.3.1. Síntesis del cloruro de 2,3,5- triiodobenzoilo



En un matraz bola de 250 ml se colocan 10 g (0.02 mol) del ácido-2,3,5 triiodobenzoico con 100 ml de diclorometano anhidro y 2.1 ml (0.024 mol) de cloruro de oxalilo, con unas gotas de dimetilformamida como catalizador.

Al sistema se le adapta una trampa de sílica para evitar la entrada de humedad al sistema. La reacción se realiza a temperatura ambiente y con agitación constante por 4 hrs, hasta que se observa que la mezcla se torna transparente. Para eliminar el disolvente (diclorometano) se realiza una destilación simple, sumergiendo al matraz de la mezcla de reacción en un baño de silicón a 40 °C, el exceso de cloruro de oxalilo se elimina por destilación al alto vacío. Finalmente se obtiene un sólido amarillo cristalino, rendimiento: 98%.

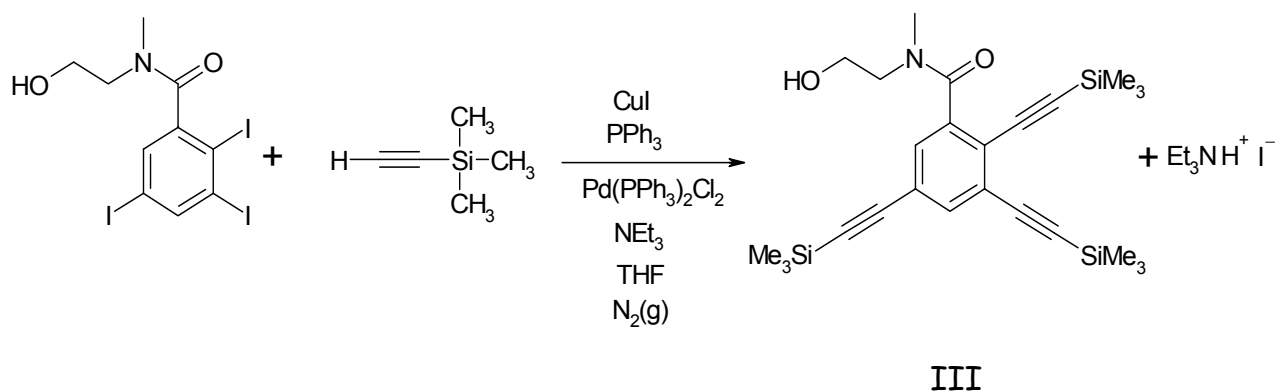
**1.3.2. Síntesis de la N-(2-hidroxiethyl)-2,3,5-triiodo-N-metilbenzamida**



En un matraz bola de 250 ml se agregan 3.1 ml (0.038 mol) de 2-(metilamino) etanol con 20 ml de diclorometano anhidro como disolvente y se pone en agitación. Lentamente se adiciona gota a gota 10 g (0.019 mol) de cloruro de 2,3,5-triiodobenzoilo, que previamente fueron disueltos en 50 ml de diclorometano anhidro, la reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente por 24 hrs, después de las cuales se observa la formación de un precipitado blanco. La reacción se monitorea por cromatografía en capa fina.

El precipitado formado se filtra y se lava con agua hasta pH neutro, se seca en un desecador conectado a una bomba de alto vacío, se purifica por tratamiento con carbón activado y posteriormente se recrystaliza con tolueno. Se obtienen cristales de color blanco, con un p.f. de 149-151 °C, rendimiento:88.7%

**5.3.3. Síntesis de la *N*-(2-hidroxi-etil)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida.**

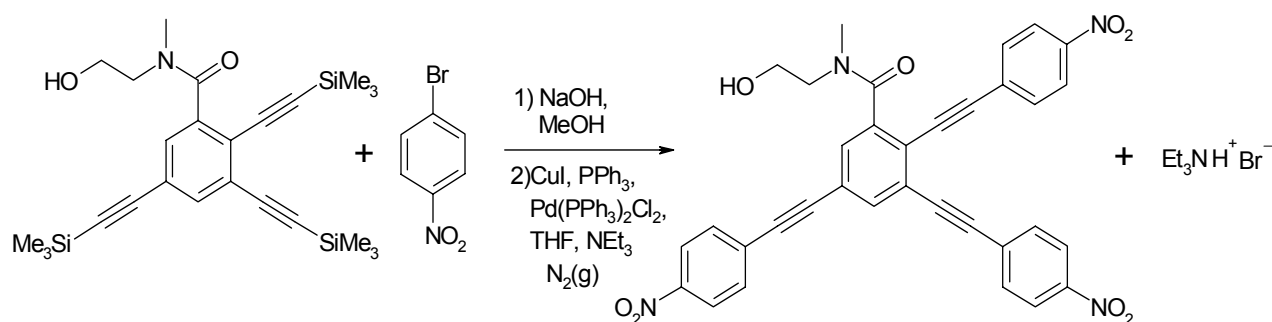


Se pesan 10 g (0.018 mol) de la *N*-(2-hidroxi-etil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida en un matraz bola de 250 ml con 50 ml de THF y 50 ml de trietilamina, se pone en agitación y calentamiento hasta disolución total de la benzamida, se deja enfriar a temperatura ambiente, manteniendo el sistema en atmósfera de  $N_2(g)$  por 15 min. Posteriormente se adicionan los catalizadores: 0.102 g ( $5.387 \times 10^{-4}$  mol) de ioduro de cobre (I), 0.141 g ( $5.387 \times 10^{-4}$  mol) de trifenilfosfina, 0.378 g ( $5.387 \times 10^{-4}$  mol) de diclorobis(trifenilfosfina) paladio (II); por último se adicionan 12.69 ml (0.09 mol) de trimetilsililacetileno, inmediatamente se observa la formación de un precipitado (yoduro de trietilamonio) y la reacción se torna de color amarillo.

La reacción se mantiene bajo atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente durante 24 hrs el seguimiento de la reacción se hizo por cromatografía en capa fina. El precipitado obtenido se filtra por gravedad y el líquido madre se concentra para posteriormente extraerlo por triplicado con 40 ml de cloroformo. Finalmente se concentra nuevamente la solución y se obtiene un sólido amarillo.

Para purificar a la *N*-(2-hidroxietyl)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida se realizó una cromatografía en columna; se coloca el compuesto (III) en la columna empacada con alúmina, las fracciones se colectan en tubos de ensayo. La columna se comienza a eluir con hexano, sin embargo no se observa la presencia de producto, por lo que a partir de la fracción 4 se comienza a eluir con un gradiente de una mezcla de hexano/acetato de etilo, se observa que el compuesto (III) comienza a salir ya limpio a partir de la fracción 10-17. Las fracciones que contienen el compuesto (III) se secan con sulfato de sodio y se concentran, se obtiene un líquido viscoso amarillo, rendimiento:80%

**5.3.4. Síntesis de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietylbenzamida.**



IV

5 g (0.01 mol) del acetileno protegido se disuelven en 30 ml de MeOH, se agrega gota a gota durante 30 min. en un baño de hielo y con agitación, una solución de NaOH al 5 %, la desprotección se monitorea por cromatografía en capa fina, después de una hora se retira el baño de hielo manteniendo la agitación.

Posteriormente se agregan 30 ml de THF y 30 ml de trietilamina, el sistema se purga durante 15 min bajo atmósfera de nitrógeno. Entonces se agregan los catalizadores: 0.06 g ( $3.2 \times 10^{-4}$  mol) de yoduro de cobre, 0.08 g ( $3.2 \times 10^{-4}$  mol) de trifenil fosfina y 0.2 g ( $3.2 \times 10^{-4}$  mol) de diclorobis(trifenilfosfina) de paladio (II); por último se agregan 6.47 g (0.032 mol) de 1-bromo-4-nitrobenceno.

La reacción se realizó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno por 48 hrs., observando la formación de un precipitado en una solución color naranja. La reacción fue monitoreada por cromatografía en capa fina.

El precipitado formado se filtró por gravedad y las aguas madres se concentran con ayuda de un rotavapor rotatorio, obteniendo un líquido viscoso, el cual se precipita en agua acidificada al 5% de HCl. El sólido se filtra y se lava con agua hasta llegar a pH neutro, el sólido se secó en un desecador conectado a una bomba de alto vacío y se purificó por recristalización con una mezcla de hexano-acetato de etilo 1:1, obteniendo un sólido naranja con un p.f. de 90-93 °C, rendimiento: 42%.

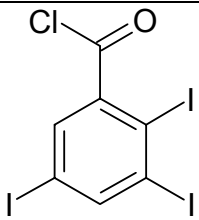
Cada intermediario mostrado en la ruta de síntesis de la página 45 se caracterizó por FT-IR, RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C y a continuación se discuten estos resultados.

### 6.1 Cloruro de 2,3,5- triodobenzoílo.

Se obtuvo por medio de una reacción de cloración del ácido 2,3,5-triiodobenzoico con cloruro de oxalilo, a temperatura ambiente. Conforme avanza la reacción, esta se va tornando transparente, ya que el producto es soluble en el disolvente utilizado, diclorometano.

Tiene olor picoso, irritante, se debe de mantener en condiciones anhidras ya que es muy reactivo a la humedad del ambiente. El compuesto (I) es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, como cloroformo, acetona, metanol, diclorometano, etc. El cloruro de 2,3,5-triiodobenzoílo se utilizó inmediatamente para la siguiente reacción, por lo que no se aisló para su caracterización debido a la reactividad del mismo.

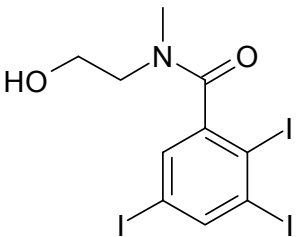
Tabla 1. Rendimiento y propiedades físicas del Cloruro de 2,3,5- triodobenzoilo

 <p style="text-align: center;">I</p>	P.M (g/mol)	Rendimiento	Apariencia física
	518.256	98%	Sólido cristalino amarillo

## 6.2 *N*-(2-hidroxietil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida.

El compuesto (II) se obtuvo por medio de una reacción del cloruro de 2,3,5- triiodobenzoilo y el 2-(metilamino)etanol, a temperatura ambiente. El progreso de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. El compuesto (II) obtenido es soluble en DMF, DMSO, y poco soluble en cloroformo y acetona. Se caracterizó por espectroscopia de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Tabla 2. Rendimiento y propiedades físicas de la *N*-(2-hidroxietil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida.

 II	P.M (g/mol)	Punto de fusión	Rendimiento	Apariencia física
	556.905	149-151 <sup>0</sup> C	88.7%	Cristales de color crema

### 6.2.1 Caracterización por FT-IR.

En la tabla 3 se describen las señales características del espectro de IR obtenido.

Tabla 3. Bandas de absorción características de la *N*-(2-hidroxietil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida.

Grupo funcional	Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración
-OH	3395	estiramiento
-CH <sub>2</sub>	2928	elongación asimétrica
-N-C=O	1618	St= tensión
-CH <sub>3</sub> ,	1480	flexión
-C-H (aromático)	3050	St
-C-C- (aromático)	1515	St

\*ver anexo pág.75



En la figura 25 se puede observar claramente que la banda característica del grupo carbonilo en  $1701\text{ cm}^{-1}$  del ácido 2,3,4-triodobenzoico ya no está presente en el espectro de IR de la *N*-(2-hidroxi-etil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida.

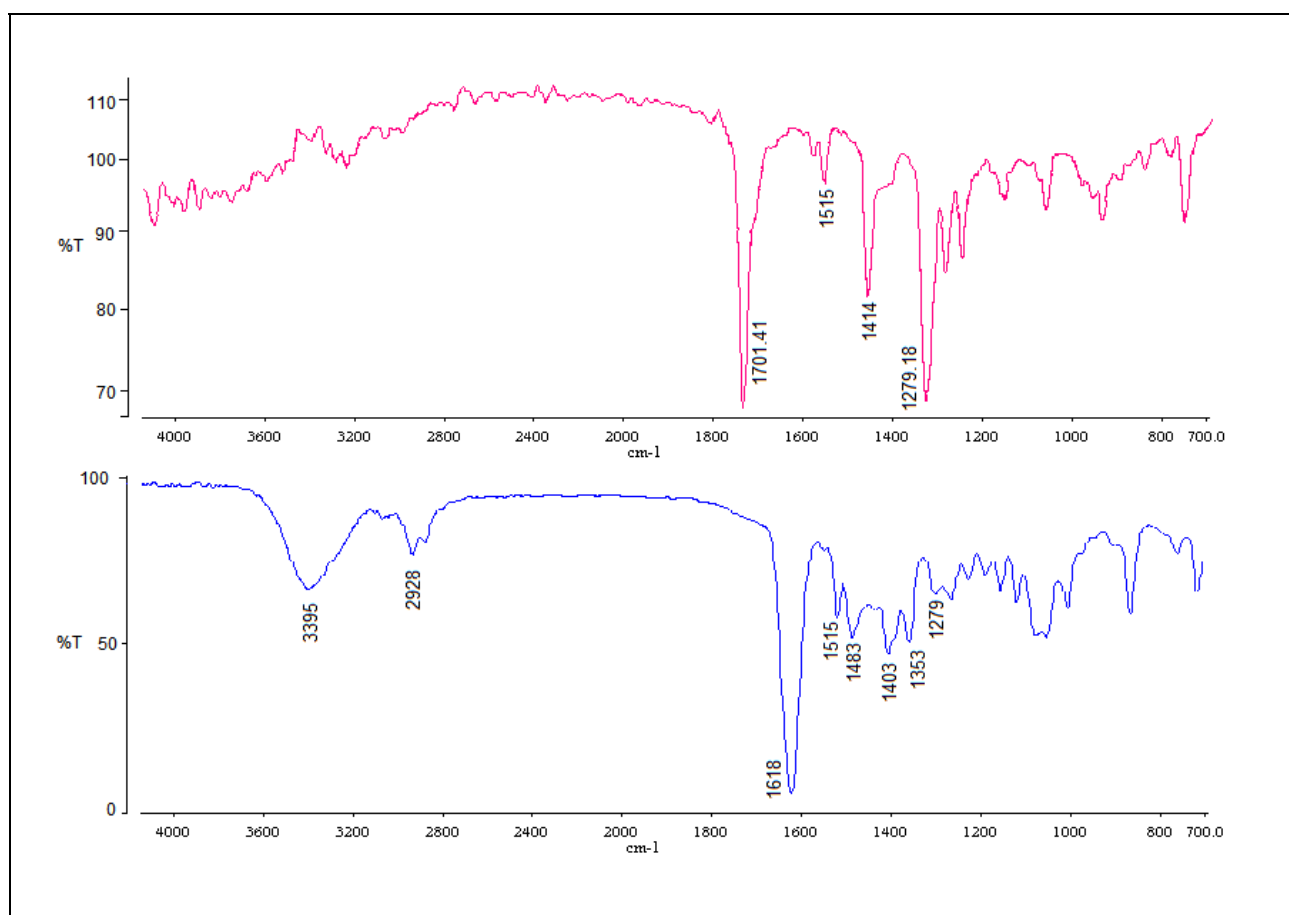


Figura 25. Comparación del espectro de IR del ácido-2,3,5- triodo benzoico (superior) con el espectro de IR de la *N*-(2-hidroxi-etil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida (inferior).

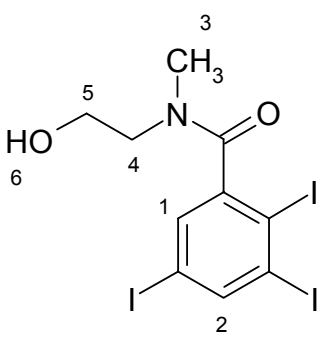
### 6.2.2 Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H.

En el espectro de RMN-<sup>1</sup>H se observan señales simples para el grupo metilo (3) en 2.94 ppm y para el grupo –OH (6) en 3.14 ppm.

Las señales para el anillo aromático son dos dobletes debido a que es un sistema AB, con un desplazamiento químico de 8.19 ppm para el protón (1) que se encuentra en posición *orto* al grupo carbonilo, mientras que para el protón (2) que se encuentra en posición *para* al carbonilo, el desplazamiento químico es en 7.46 ppm.

Se observa una señal para uno de los grupos metileno en un desplazamiento químico de 3.94 ppm esta señal es un triplete, mientras que el protón (4) muestra una señal de un multiplete muy probablemente por que, además de acoplarse con en metileno vecino, también se acopla con los protones del grupo metileno ubicados en posición β a este.

Tabla 4. Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H.

	No. H	δ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
	1	1	8.19	doblete
2	1	7.46	doblete	$J_{meta}=1.96$
3	3	2.94	singulete	
4	2	3.77, 3.66	multiplete	
5	2	3.94	triplete	
6	1	3.14	singulete	

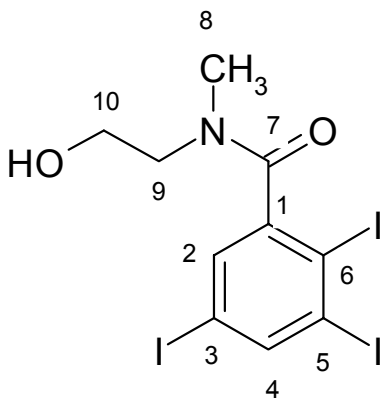
\*ver anexo pág.78

### 6.2.3 Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C.

La señal para el grupo metilo (8) unido al nitrógeno se observa en 37.98 ppm. En el espectro se pueden observar las señales de los carbonos de los metilenos en un desplazamiento químico de 50.60 ppm para el que está unido al nitrógeno y 60.82 ppm para el que está unido al oxígeno.

Como es de esperar, la señal del carbono (7) del grupo carbonilo se encuentra a campo bajo en un desplazamiento químico de 170.38 ppm. Las señales para los carbonos *ipso* del anillo aromático se encuentran en un desplazamiento químico de: 146.07 ppm para el carbono (1) en posición  $\alpha$  al carbonilo, 111.78, 105.89 y 94.60 ppm para los carbonos (5), (6) y (3) respectivamente, los cuales están unidos a una molécula de yodo. Finalmente se observa una señal en un desplazamiento químico de 146.97 ppm para el carbono (4) que se encuentra en posición *para* al grupo carbonilo y 134.41 ppm para el que se encuentra en posición *orto* con respecto al carbonilo.

Tabla 5. Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C.

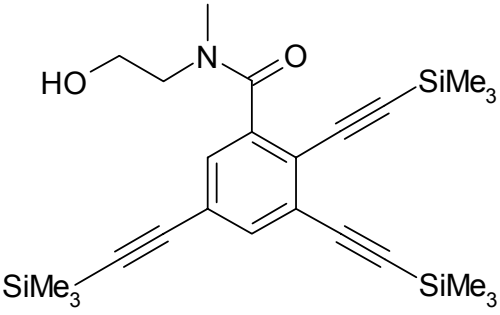
	No. C	CHn	$\delta$ (ppm)
	1	C	146.07
2	CH	134.41	
3	C	94.60	
4	CH	146.97	
5	C	111.78	
6	C	105.89	
7	C	170.38	
8	CH <sub>3</sub>	37.98	
9	CH <sub>2</sub>	50.60	
10	CH <sub>2</sub>	60.82	

\*ver anexo pág.81

### 6.3 *N*-(2-hidroxietil)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida, obtención del acetileno protegido.

El compuesto (III) se obtuvo por medio de la introducción del grupo acetileno a través de una reacción de Sonogashira, con trimetilsililacetileno, el curso de la reacción se siguió por medio de cromatografía en capa fina. El compuesto (III) se purificó por cromatografía en columna. Se caracterizó por espectroscopia de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , observando en los espectros las señales esperadas para este. Es soluble en cloroformo, metanol, acetona, diclorometano.

Tabla 6. Rendimiento y algunas propiedades físicas de la *N*-(2-hidroxietil)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida.

 <p style="text-align: center;">III</p>	P.M (g/mol)	Rendimiento (%)	Apariencia física
	467.823	80	Líquido viscoso amarillo

### 6.3.1 Caracterización por FT-IR.

En la tabla 7 se muestran las señales características del espectro de IR del compuesto III.

Tabla 7. Bandas de absorción características de la N-(2-hidroxietil)-N-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida

Grupo funcional	Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración
-OH	3396	estiramiento
-CH <sub>2</sub>	2954	elongación asimétrica
-N-C=O	1624	St
-CH <sub>3</sub>	1484	flexión
-C-H (aromático)	3075	St
-C-C- (aromático)	1510	St
-C≡C-	2154	St
-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	840	flexión
Si-CH <sub>3</sub>	1248	deformación

\*ver anexo pág.76

### 6.3.2 Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H.

En el espectro se observan además de las señales anteriores (compuesto II), una señal muy intensa en un desplazamiento químico de 0.23 y 0.27 ppm, esta señal es debida a los grupos metilo (7) unidos al silicio, se encuentran a un campo muy alto debido a que el silicio es menos electronegativo que el carbono, por lo que los protones están fuertemente protegidos y como consecuencia de esta protección, estos protones absorben a una intensidad de campo mayor que el resto de los protones presentes en la molécula.

Los hidrógenos del anillo aromático se encuentran a un desplazamiento químico de 7.2 ppm para el protón que se encuentra en posición *para* al grupo carbonilo y 7.5 ppm para el protón que se encuentra en *orto* al grupo carbonilo.

Si comparamos este espectro con el del compuesto (II) observamos que estas señales se desplazaron hacia un campo más alto que los protones del anillo del intermediario (II), por la cercanía de los grupos acetileno ( $C\equiv C$ ). Para los grupos metilenos se observan dos señales de tripletes en un desplazamiento químico de 3.65 y 3.85 ppm. Y finalmente se observan singuletes para las señales del grupo metilo y para el grupo  $-OH$ .

Tabla 8. Caracterización por RMN- $^1H$ .

No. H	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento
1	7.5	doblete	$J_{meta} = 2.1$
2	7.2	doblete	$J_{meta} = 2.1$
3	2.87	singulete	
4	3.65	triplete	
5	3.86	triplete	
6	3.11	singulete	
7	0.23, 0.27	singulete	

\*ver anexo pág.79

6.3.3 Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C.

Además de las señales descritas anteriormente (espectro del compuesto II), se observan las señales correspondientes a los carbonos de los grupos  $-C\equiv C-$ , en un desplazamiento químico de 97.43, 98.78 y 99.37 ppm, para los carbonos (14, 15 y 16) unidos al silicio, mientras que para los carbonos (11, 12 y 13) del grupo  $-C\equiv C-$  unidos al anillo, las señales se observan a un campo mas bajo que los anteriores (unidos al silicio), en un desplazamiento químico de 105.07, 102.01 y 100.41 ppm.

Tabla 9. Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C.

No.C	CHn	δ (ppm)
1	C	143.78
2	CH	128.68
3	C	123.71
4	CH	135.15
5	C	131.04
6	C	130.85
7	C	170.42
8	CH <sub>3</sub>	37.66
9	CH <sub>2</sub>	50.01
10	CH <sub>2</sub>	59.97
11	C	105.07
12	C	102.01
13	C	100.41
14	C	99.37
15	C	98.78
16	C	97.43
17	CH <sub>3</sub>	-0.512

\*ver anexo pág.82

Las señales correspondientes a los carbonos *ipso* del anillo aromático (3, 5 y 6) unidos al grupo acetileno se observan a un campo mas alto, en un desplazamiento químico de 123.71, 129.52 y 128.68 ppm, que el carbono *ipso* del anillo aromático (1) el cual se encuentra en posición  $\alpha$  al grupo carbonilo se observa en un desplazamiento químico de 143.78 ppm.

Finalmente la señal de los grupos metilo unidos al silicio se observa en un desplazamiento químico de -0.52 ppm, esta señal es muy intensa y es la que se encuentra a un campo mas alto con respecto a las demás señales de este espectro, debido a que el silicio es menos electronegativo que el carbono, lo que ocasiona una mayor protección.

Con el espectro DEPT (ver anexo p. 83) sabemos cuantos hidrógenos están unidos a cada carbono, por lo que podemos confirmar las señales descritas anteriormente.

En este espectro en la primera línea observamos las señales correspondientes a los  $-\text{CH}_3$  unidos al silicio a un campo alto, mientras que para el  $-\text{CH}_3$  unido al nitrógeno de la amida la señal se observa mas desplazada a campo bajo con respecto a los metilenos del silicio.

En la misma línea se observan las señales de los carbonos de  $-\text{CH}_2$  pero con intensidades negativas (hacia abajo) correspondientes a los carbonos 9 y 10.

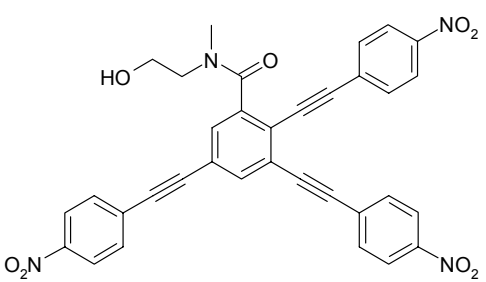
Finalmente en la segunda línea de este espectro se observan las señales de los carbonos de  $-\text{CH}$  correspondientes al anillo aromático en un desplazamiento químico aproximado de 136.0 y 128 ppm.



#### 6.4 Tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietylbenzamida.

Se obtuvo por medio de una reacción de Sonogashira, entre un acetileno protegido y el *p*-bromonitrobenceno. La reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina, el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna. El compuesto se caracterizó por medio de espectroscopia de IR, RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C. El compuesto es soluble en DMF, THF, DMSO.

Tabla 10. Rendimiento y algunas propiedades físicas de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietylbenzamida.

 <p style="text-align: center;">IV</p>	P.M (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Rendimiento (%)	Apariencia física
	614.561	90-93	42	Sólido color naranja

#### 6.4.1 Caracterización por FT-IR.

En la tabla 11 se muestran las bandas características del compuesto IV.

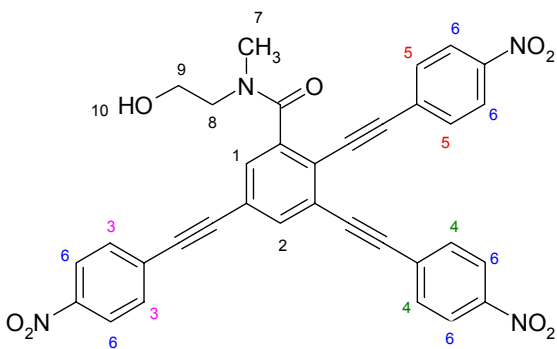
Tabla 11. Bandas de absorción características de la tris (2',3',5'-p-nitrofeniletinil) N-metil, N-2-hidroxietilbenzamida.

Grupo funcional	Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de vibración
-OH	3338	estiramiento
CH <sub>2</sub>	2955,2923	elongación asimétrica
-N-C=O	1628	St
-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub>	1483	flexión
-C-H (aromático)	3053	St
-C-C- (aromático)	1515	St
-C≡C-	2204, 2150	St
-NO <sub>2</sub>	1591	elongación

\*ver anexo pág.77

#### 6.4.2 Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H.

No es un espectro simple, pues se tienen una gran variedad de señales, debido a los hidrógenos de los anillos aromáticos presentes en el compuesto, se tiene un espectro de un sistema AA'BB' simétrico. Para los anillos aromáticos, se observan señales con un desplazamiento químico de 8.3 ppm, para los protones (6) cercanos al grupo nitro (NO<sub>2</sub>), estos protones se encuentran en un ambiente desprotegido, por lo que están a un campo mas bajo que los protones (3, 4 y 5) del anillo aromático cercanos al grupo acetileno (-C≡C-).

Tabla 12. Caracterización por RMN-<sup>1</sup>H.


No. H	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	Constante de acoplamiento (Hz)
1	7.8	doblete	$J_{meta}=1.6$
2	7.61	doblete	$J_{meta}=1.6$
3	7.89	doblete	$J_{orto}=8.8$
4	7.69	doblete	$J_{orto}=7.2$
5	7.56	doblete	$J_{orto}=8.0$
6	8.3	doblete	$J_{orto}=8.8$
7	3.17	singulete	
8	3.64	cuadruplete	
9	3.93	triplete	
10	3.47	singulete	

\*ver anexo pág.80

#### 6.4.3 Caracterización por RMN-<sup>13</sup>C.

En el espectro de RMN-<sup>13</sup>C, se observa que las señales de los carbonos ipso del anillo aromático enlazados al grupo NO<sub>2</sub>, aparecen en el mismo desplazamiento en 146.45 ppm, están unidos a un grupo electroattractor por lo que se encuentran muy desprotegidos. Las señales para los carbonos del anillo que se encuentran en posición *orto* al grupo -NO<sub>2</sub> se encuentran a un campo mas alto que los carbonos que están en posición *orto* al grupo acetileno del mismo anillo aromático. Como en los espectros anteriores, se observa la señal del grupo carbonilo como el carbono más desprotegido de todos en 171.50 ppm.

Tabla 13. Caracterización de RMN-<sup>13</sup>C.

No.C	CHn	δ (ppm)
1	C	142.12
2	CH	129.59
3	C	123.97
4	CH	136.76
5	C	124.71
6	C	125.0
7	C	93.16
8	C	91.33
9	C	89.43
10	C	87.75
11	C	86.55
12	C	84.40
13	C	132.66
14	CH	133.65
15	CH	124.71
16	C	146.45
17	C	171.50
18	CH <sub>3</sub>	37.58
19	CH <sub>2</sub>	51.42
20	CH <sub>2</sub>	61.87

\*ver anexo pág.83

### 6.5 Cálculo del índice de electrofilicidad.

*Gaussian 98* es un programa computacional de cálculo con el cual se pueden determinar diferentes propiedades electrónicas, por medio de cálculos químico cuánticos, este programa es un método semiempírico (solo consideran los electrones de valencia). Con el programa *Gaussian 98* se determinó la estructura molecular de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietilbenzamida.

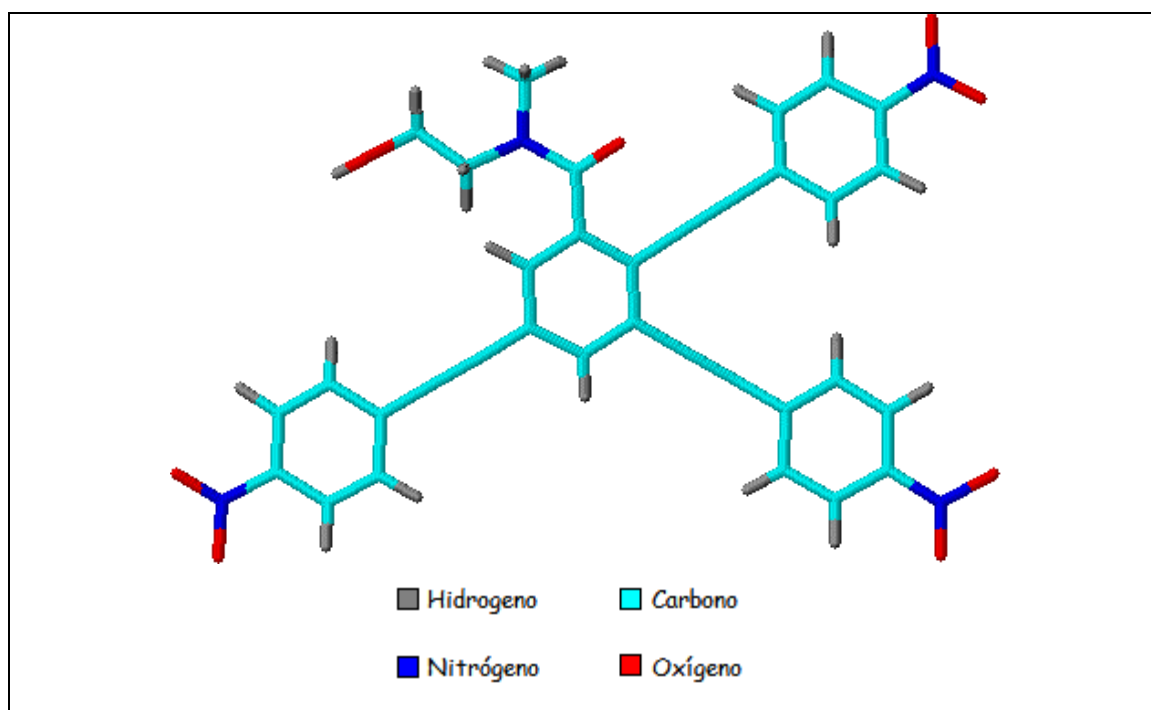
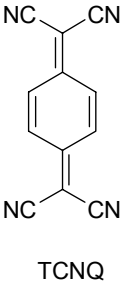
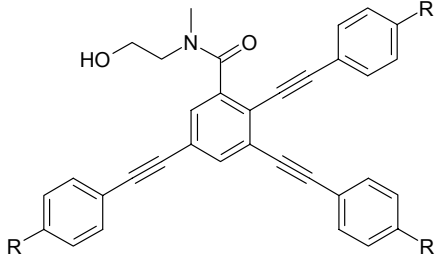


Figura 26. Estructura molecular de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietilbenzamida.

Primero se dibuja la molécula (inexacta en su geometría), a esta etapa se le puede considerar de diseño molecular. Posteriormente se determina la geometría de la molécula y se realiza el cálculo químico-cuántico (el tiempo de cálculo depende del tamaño de la molécula), entonces la imagen inicial se reformula a la estructura correcta.

Con los valores geométricos optimizados se calculan diferentes propiedades electrónicas, para nuestro caso el índice de electrofilicidad ( $\omega$ ), este valor es comparado con el del TCNQ, observando que la  $\omega$  de la tris (2',3',5'-p-nitrofeniletinil) N-metil, N-2-hidroxietilbenzamida (IV) es casi la mitad del valor de  $\omega$  del TCNQ.

El cálculo también se hizo para la molécula con el grupo sustituyente metoxi (OMe), pero el valor de  $\omega$  es muy pequeño, como se observa a continuación.

Compuesto	Electrofilicidad
 <p>TCNQ</p>	$\omega = 7.682$
	<p>R= -NO<sub>2</sub> (IV)</p> <p><math>\omega = 4.139</math></p>
	<p>R= -OMe</p> <p><math>\omega = 0.3</math></p>

La electrofilicidad nos indica que tan buen aceptor de electrones es la molécula, a mayor electrofilia mayor capacidad de aceptar electrones, lo cual significa que el compuesto IV que se sintetizó es menos aceptor de electrones que el TCNQ, pero cuando se tiene al grupo metoxi el valor disminuye aún mas. El compuesto IV teóricamente es menos aceptor que el TCNQ, sin embargo puede ser posteriormente incorporado a un polímero y medir las propiedades como aceptor de electrones.

Como sabemos el estudio del TCNQ se ha enfocado en mayor medida para el desarrollo de moléculas orgánicas conductoras con bajo peso molecular, p.ej. la formación de complejos de sales (TCNQ-TTF) que presentan una estructura muy ordenada; y aunque el fullereno (otro aceptor muy conocido), se ha incorporado a polímeros, se presentan algunas desventajas, debido a que muchas veces los polímeros formados son insolubles.

Una de las ventajas observadas en el compuesto IV es que presenta buena solubilidad con los disolventes orgánicos comunes (es soluble en acetona, cloroformo, metanol) por lo que se espera que pueda ser fácilmente incorporado a un polímero, además de que se parte de una materia prima mas accesible.

Lo que falta por hacer es continuar con el estudio de este compuesto para poder obtener mejores rendimientos, por ejemplo cambiando las condiciones de la reacción de Sonogashira, ya que cuando el acetileno terminal se desprotege se producen otras reacciones, como la polimerización del mismo.

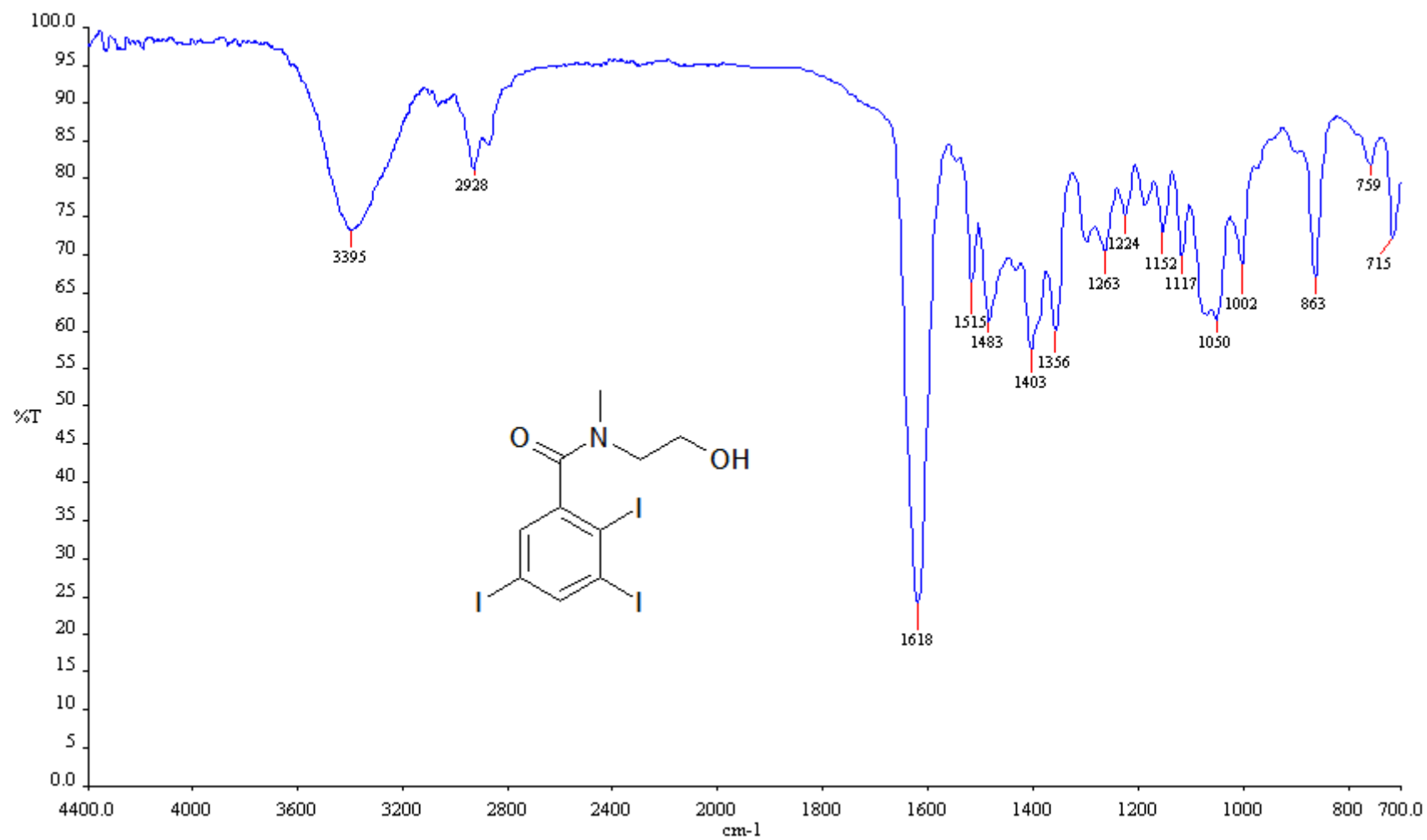
1. Se logró la obtención de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietilbenzamida a partir del ácido 2,3,5-triiodo benzoico, a través de la ruta sintética propuesta. Se caracterizó por medio de FT-IR, RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . El compuesto final obtenido, es soluble en disolventes como acetona, diclorometano, dimetilformamida, metanol, por lo que se espera que pueda ser adicionado a un polímero.
2. Se caracterizó y purificó la *N*-(2-hidroxietil)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida, por medio de una reacción de Sonogashira, este compuesto es el precursor del producto final.
3. Se calculó el índice de electrofilia de la tris (2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil) *N*-metil, *N*-2-hidroxietilbenzamida, por medio del programa *Gaussian 98* y se comparó con la electrofilicidad del TCNQ, el aceptador de electrones mas conocido y utilizado en materiales orgánicos conductores.
4. Aun falta por realizar los estudios del compuesto IV como aceptor de electrones, así como la polimerización la cual se realizará posteriormente, en este trabajo solo se logró la síntesis del mismo.



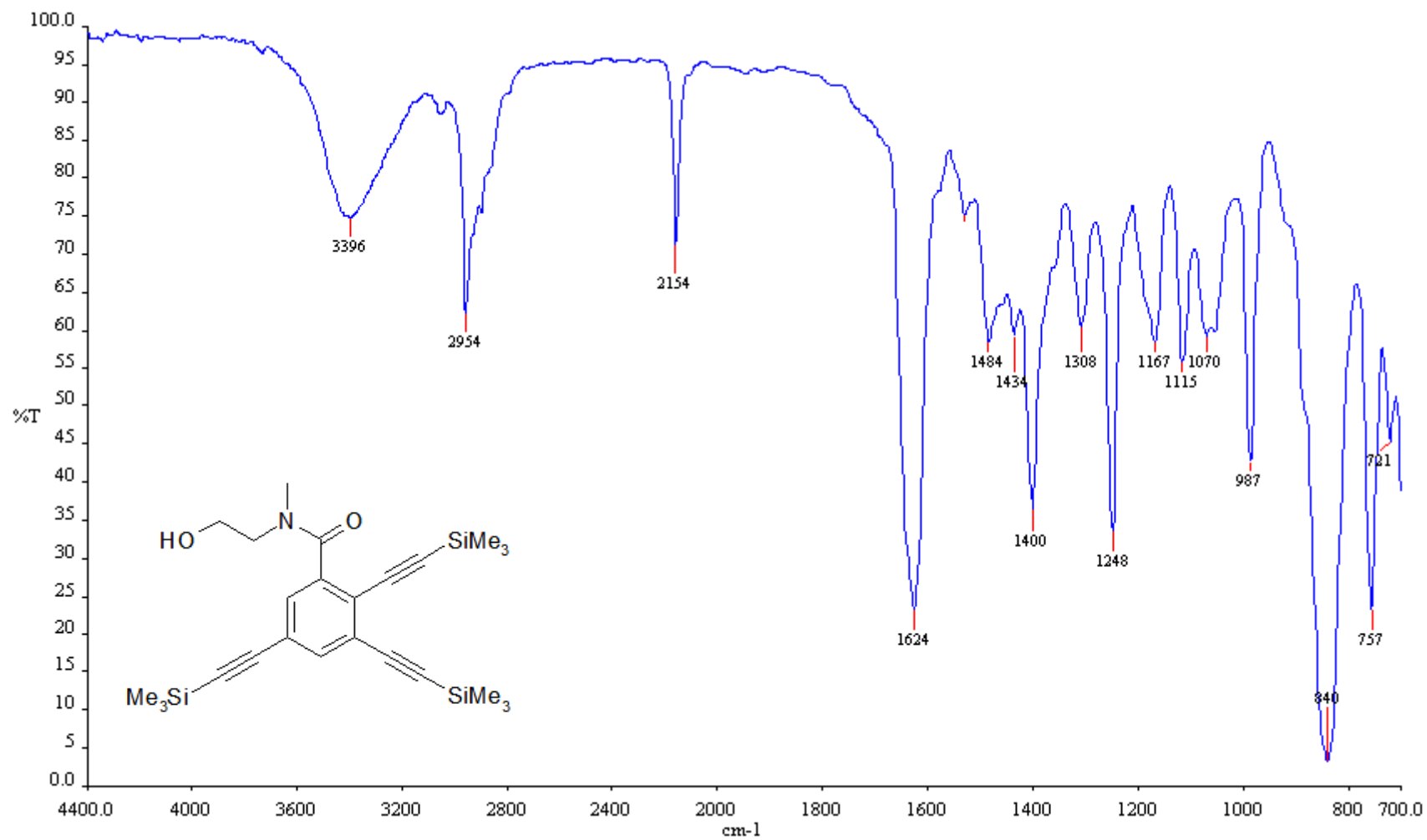
1. Kumar D., Sharma R.C., *Eur. Polym. J.*, **1998**, 34, p. 1058.
2. Heeger A., Diaz-García M., *Solid State & Materials Science*, **1998**, 3, p. 16
3. Heeger A., J., *Synthetic Metals*, **2002**, 125, p. 23.
4. MacDiarmid A. G., *Synthetic Metals*, **2002**, 125, p. 12.
5. Pron A., Rannou P., *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, p. 137.
6. Schön J.H., Dodabalapur A., Bao Z., Kloc Ch., Schenker O., Batlogg B., *Nature*, **2001**, 410, p. 189.
7. Braun D., *Materials Today*, **2002**, 1369, p. 32.
8. Sariciftci S. N., *Materials Today*, **2004**, 1369, p. 36.
9. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R., Marks R.N., Friend R.H., Burns P.L., Colmes A.B., *Nature*, **1990**; 347; p. 539.
10. William B. D., Walter A. S., Mark A. R., Michael R. W., *Nature*, **1998**, 396, p. 60.
11. Fernandez O., *Rev. Ibe. de Pol.* **2003**, 4, p.1.
12. Ferraris J., Cowan D.O., Walatka V., Jr., Perlstein J.H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, p. 948.
13. Sánchez Vergara, Ruíz Farfán, Ortiz A., Rivera M., Toledano Alvarez., *Rev. Mex. de Fís.*, **2005**, 51, p. 535.
14. Cowan D.O., Wlygul F.M., *Chem. & Eng. N.*, **1986**, 64, p. 28.
15. Hebard A.F., Rosseinsky M. J., Haddon R.C., Murphy D.W., Glarum S.H., Palstra T.T.M., Ramírez A.P., Kortan A.R., *Nature*, **1991**, 350, p. 600.
16. Gómez R., Segura J. L., Martín N., *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, p. 6445.
17. Martín N., Segura J. L., Seoane C., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, p. 1661.
18. Wheland R.C., Martín E.L., *J. Org. Chem.*, **1975**, 40, p.3101.
19. Hünig S., *Pure & Appl. Chem.*, **1990**, 62, p. 395.
20. Bousseau M., Valade L., Legros J.P., Cassoux P., Garbaskas M., Interrante L.V., *J. Am Chem Soc.*, **1986**, 108, p. 1908.
21. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E., *Letters to Nature*, **1985**, 318, p. 162.

22. Illescas B. M., Martín N., *C.R. Chimie.*, **2006**, 9, p. 1038.
23. Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Pielichowski J., Pielichowki K., *Progr. in Polym. Sci.*, **2003**, 28, p. 1297.
24. Nunzi M. J., *C.R. Physique*, **2002**, 3, p. 523.
25. Shirakawa E., Kitabata T., Otsuka H., Tsuchimoto T., *Tetrahedron*, **2005**, 61, p. 9878.
26. Sonogashira K., Tohda Y.O, Hagihara N., *Tetrahedron Letters*, **1975**, 56, p. 4467.
27. Sonogashira K., *J. Organomet. Chem.*, **2002**, 653, p. 46.
28. Nagy A., Novák Z., Kotschy A., *J. Organomet Chem.*, **2005**, 690, p. 4453.

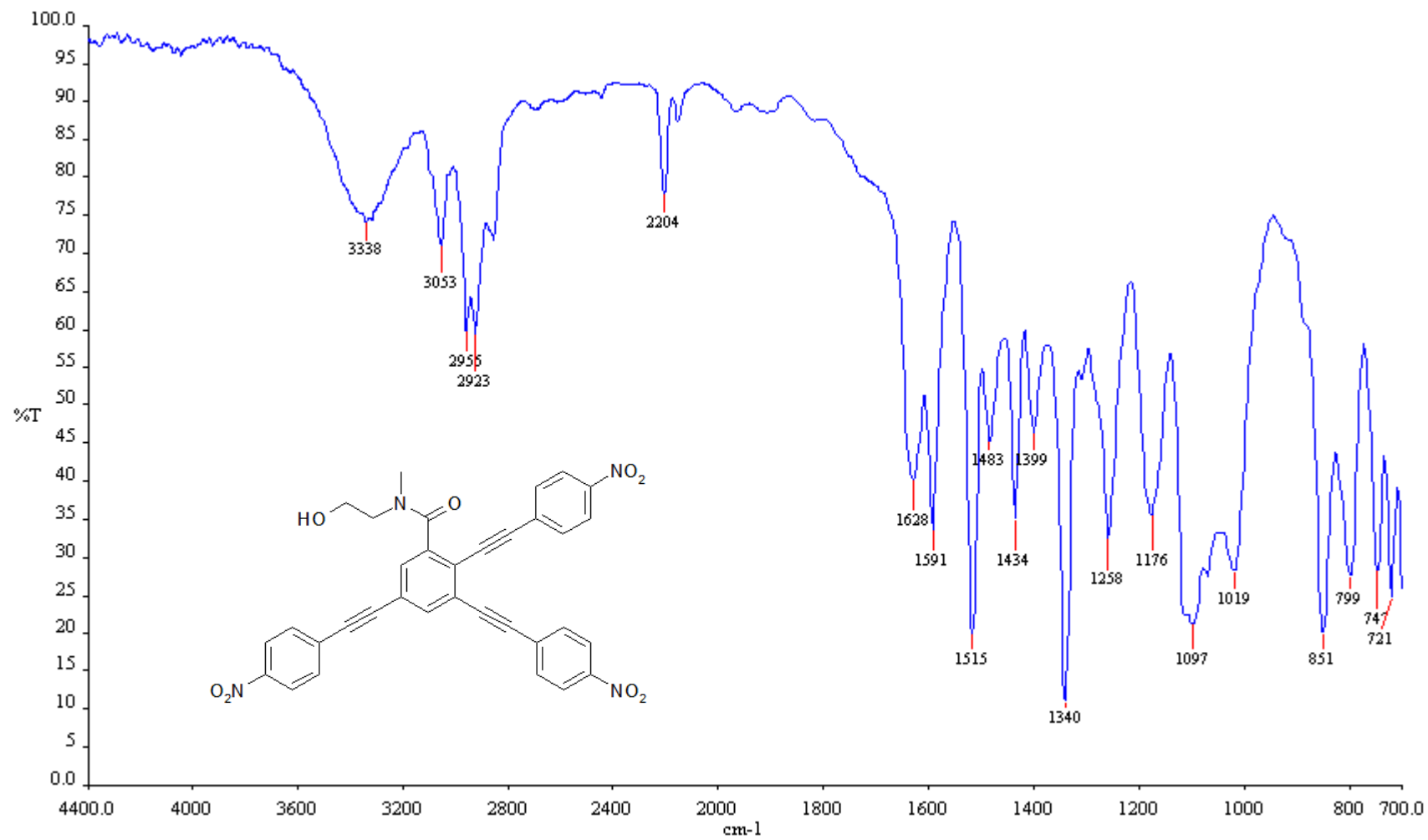
ANEXO



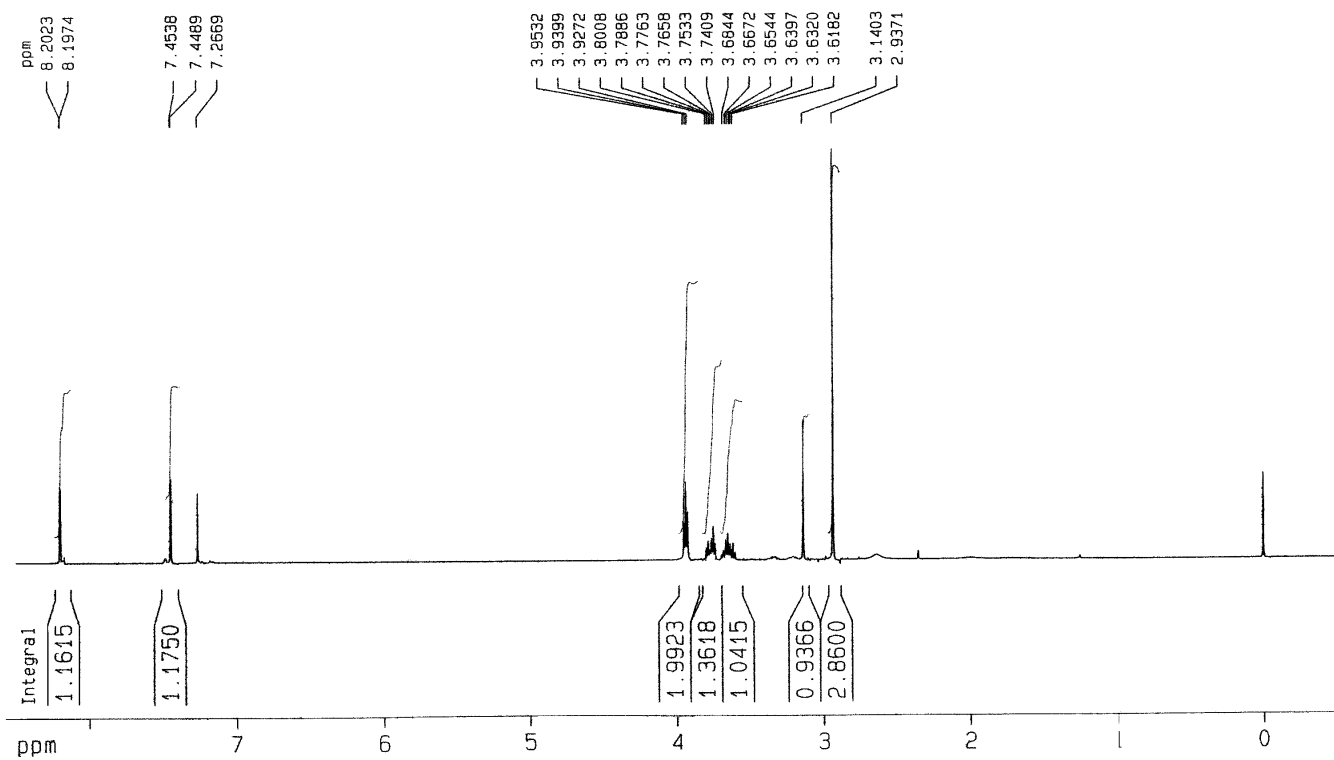
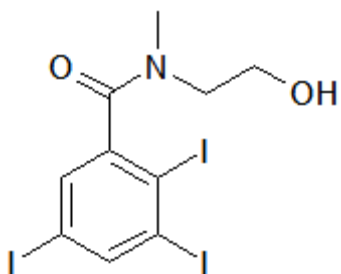
Espectro de IR de la *N*-(2-hidroxietyl)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida en acetona.



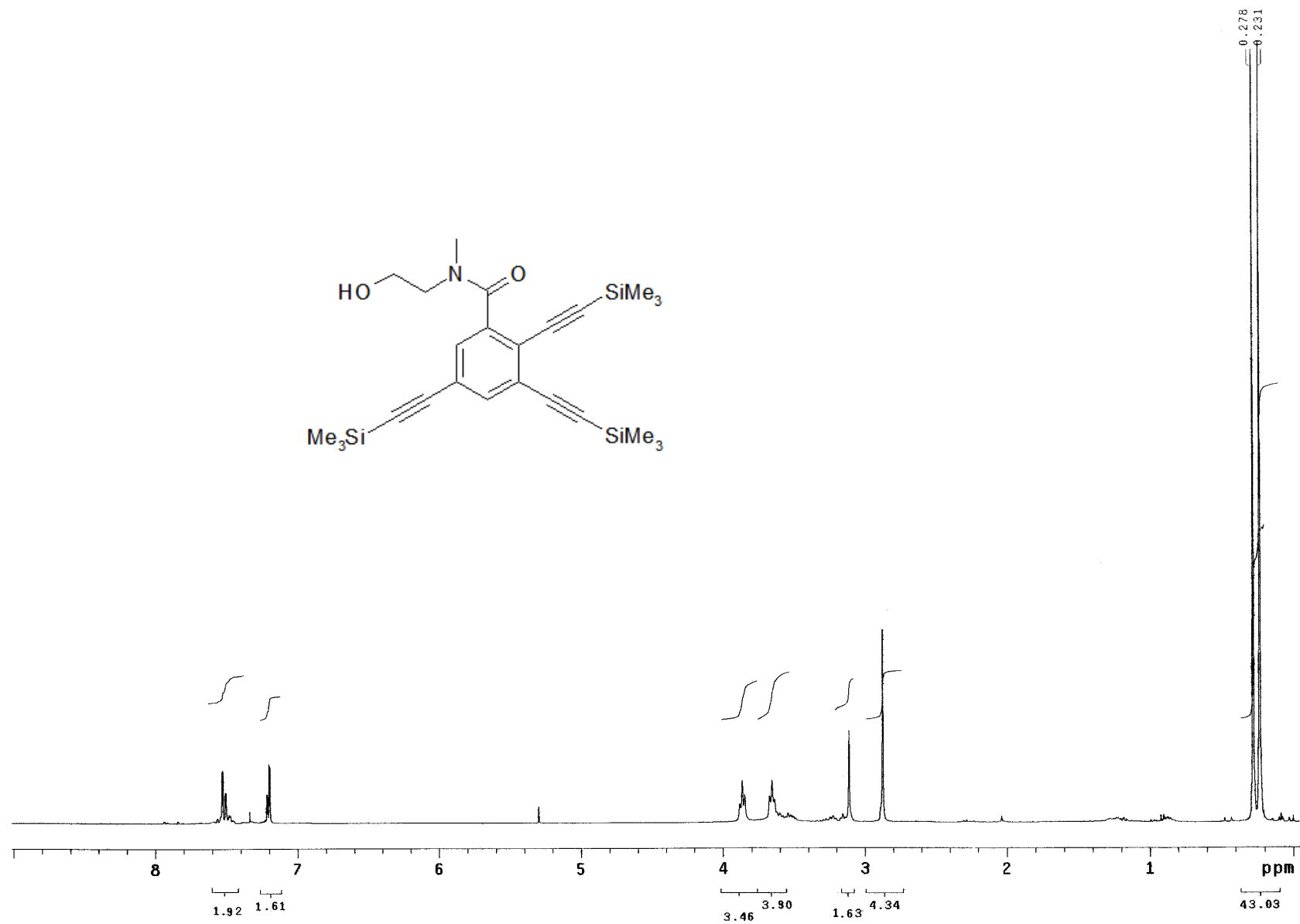
Espectro de IR de la *N*-(2-hidroxietyl)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsiletinil)benzamida, en acetona.



Espectro de IR de la tris(2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil)-*N*-metil,*N*-2-hidroxietylbenzamida, en acetona.

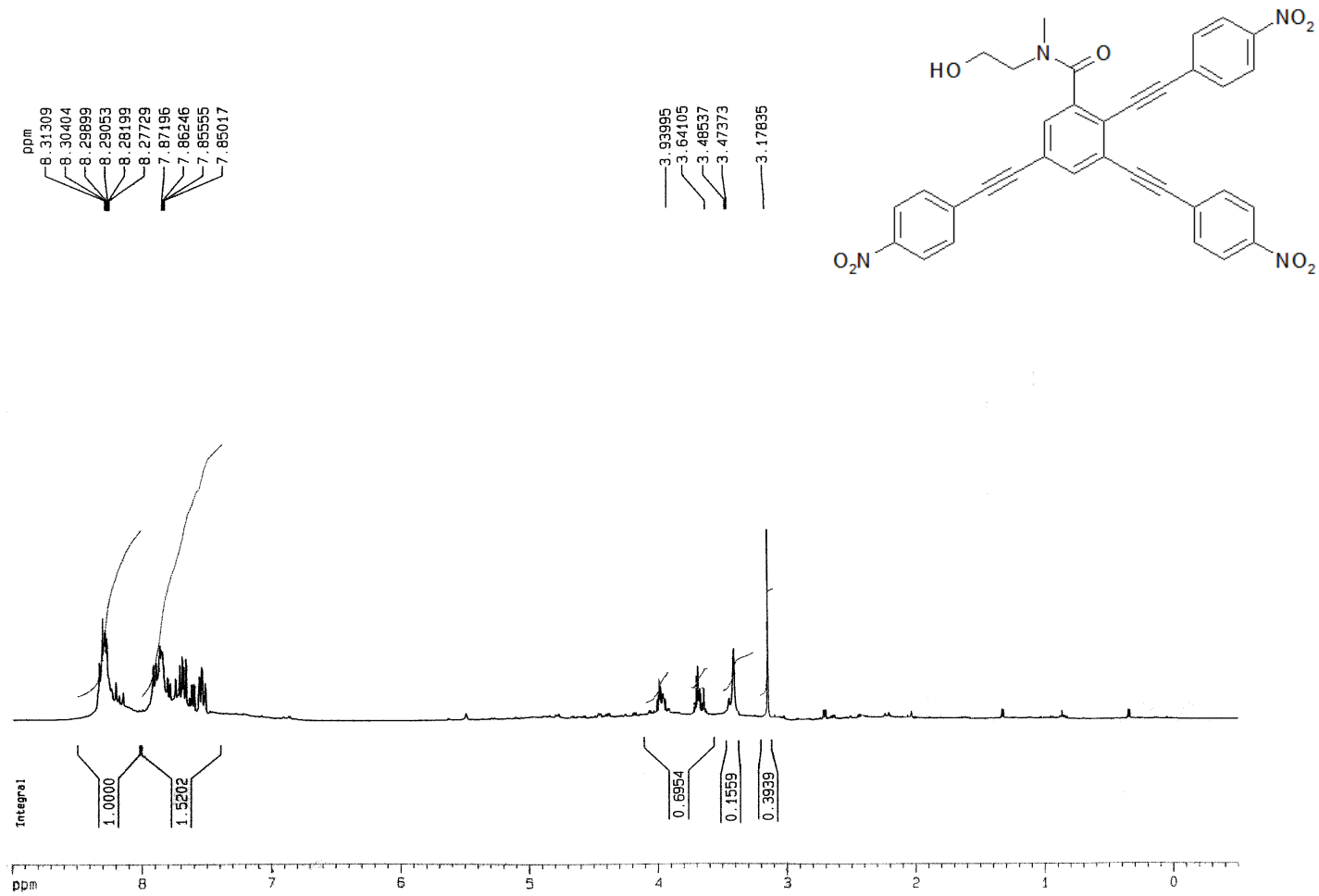


Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la *N*-(2-hidroxi-etil)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida en cloroformo deuterado, 400 MHz.

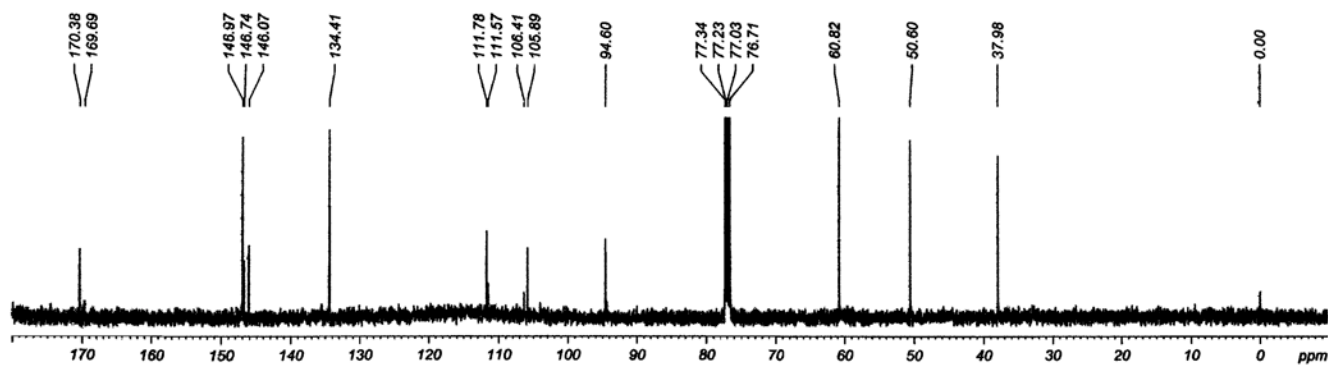
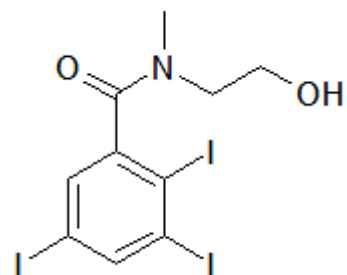


Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la *N*-(2-hidroxietyl)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida, en dimetilsulfóxido deuterado, 300 MHz.

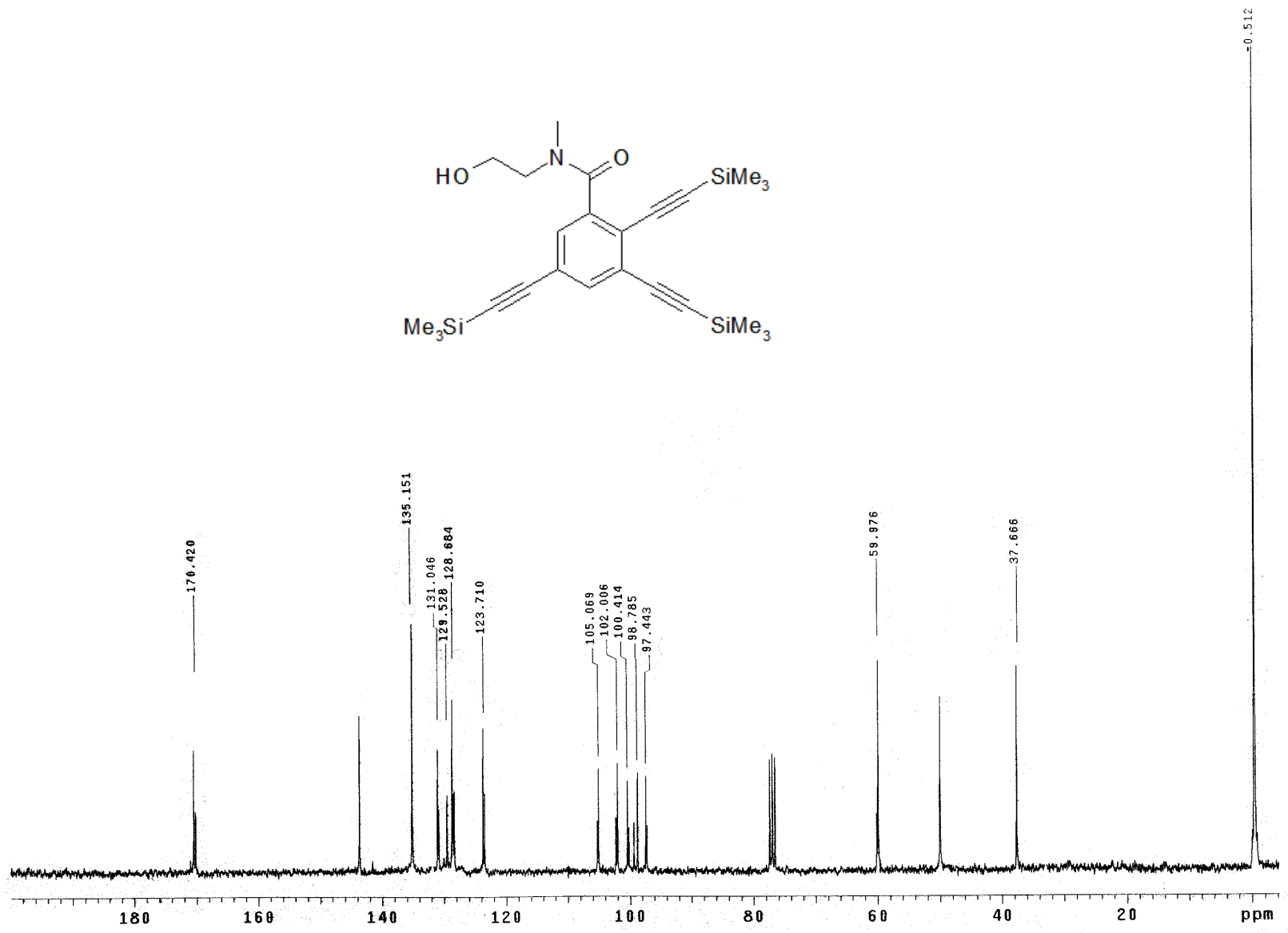
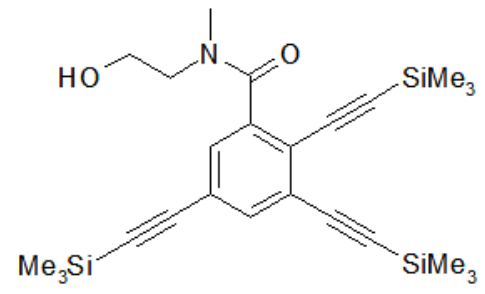




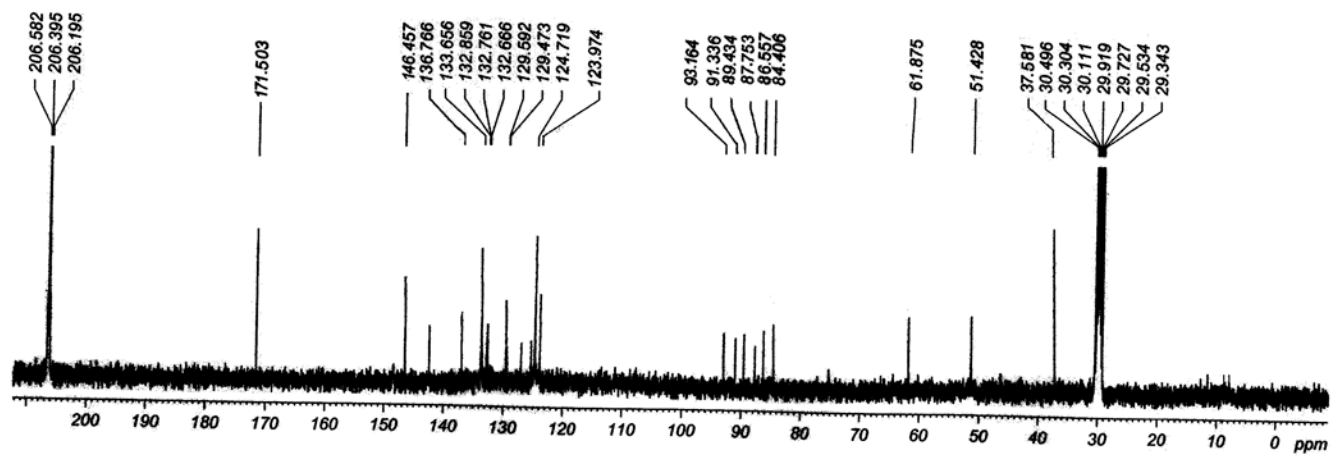
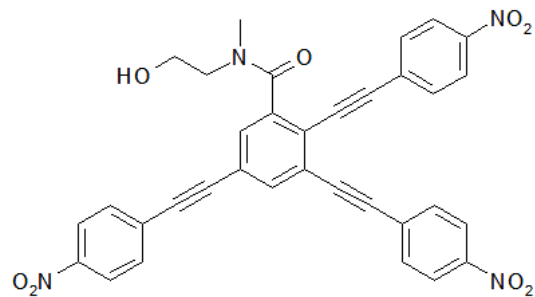
Espectro de RMN-<sup>1</sup>H de la tris(2',3',5'-*p*-nitrofeniletinil)-*N*-metil,*N*-2-hidroxietylbenzamida, en acetona deuterada, 400 MHz.



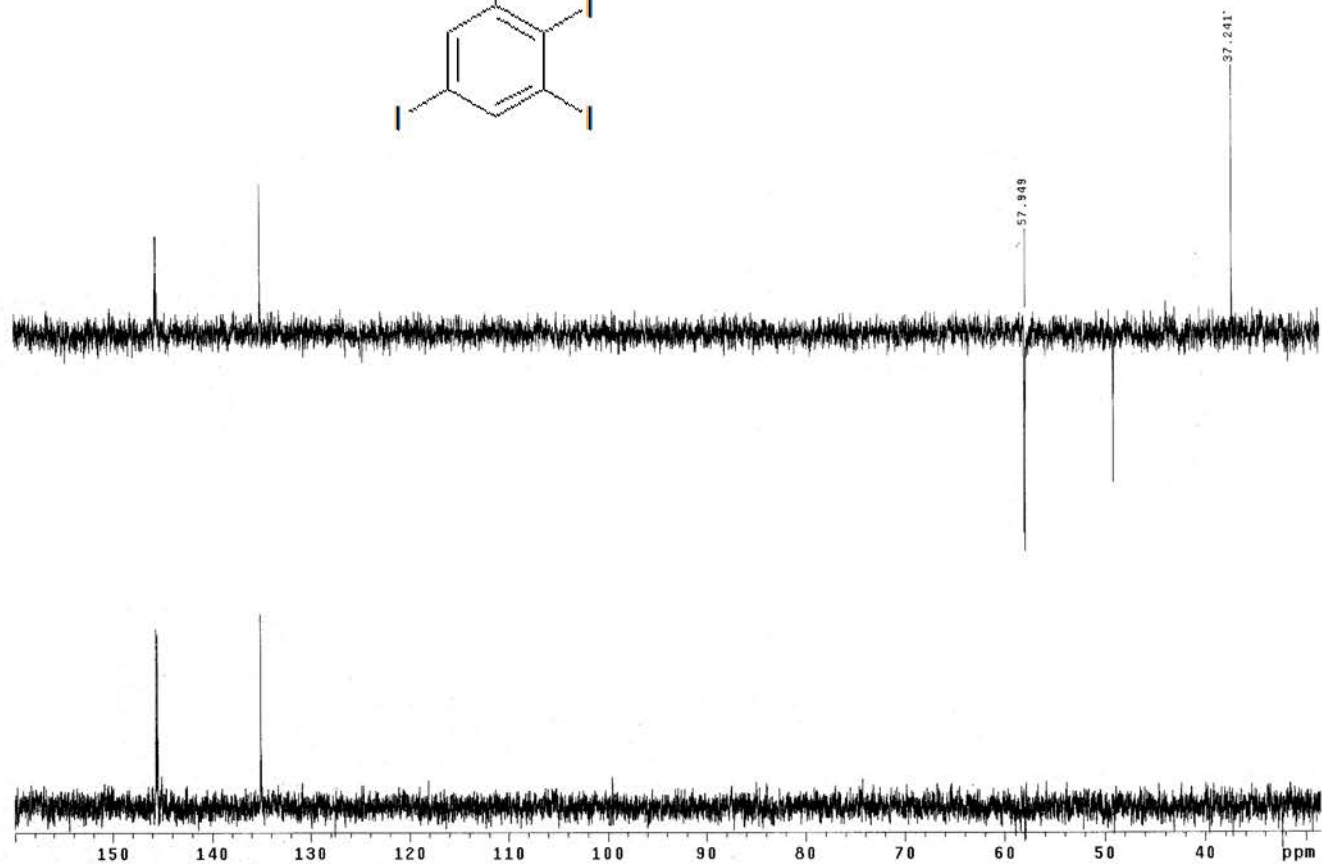
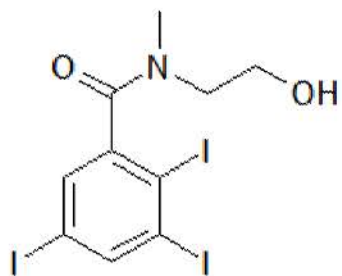
Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la *N*-(2-hidroxietyl)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida en cloroformo deuterado, 75 MHz.



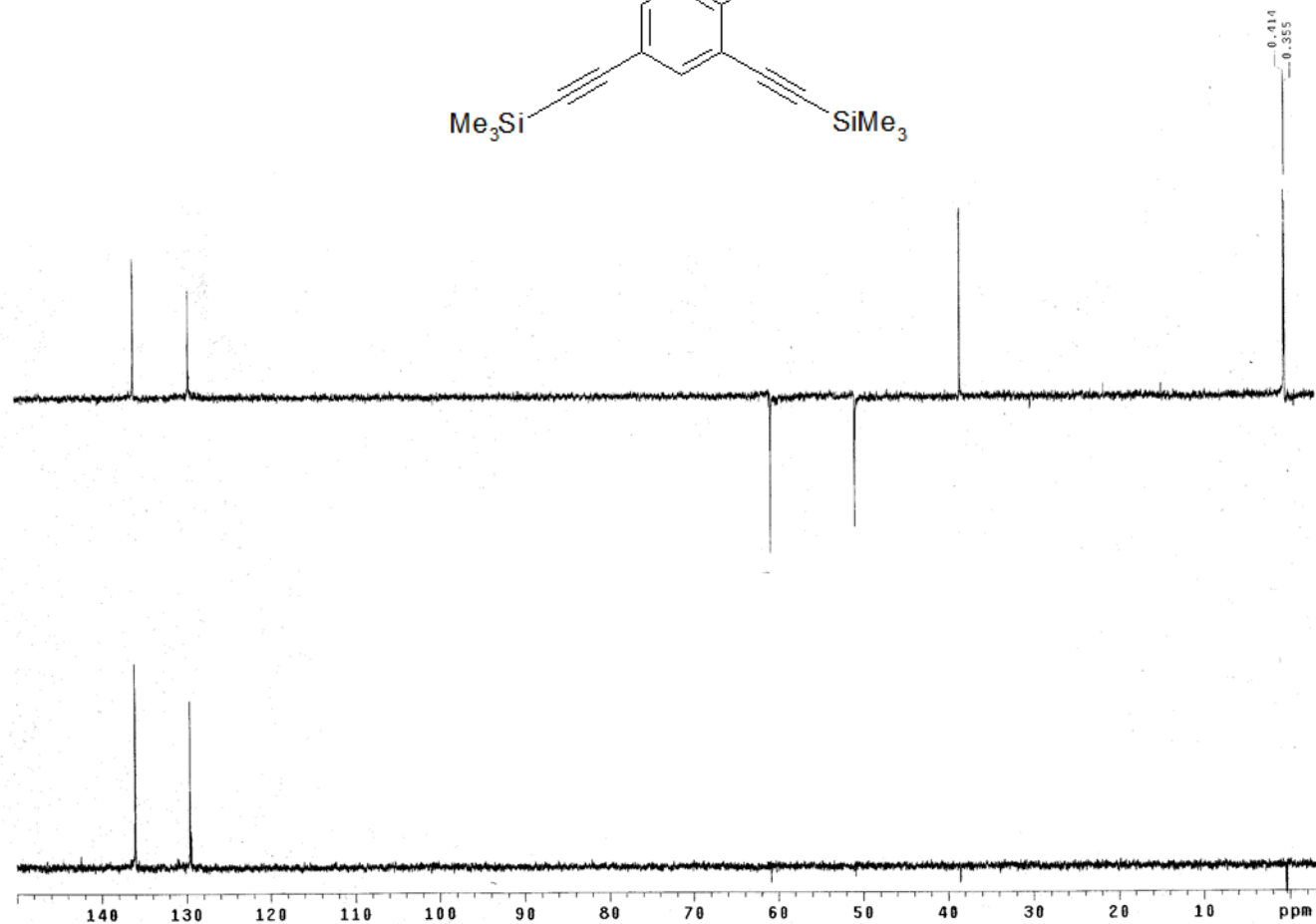
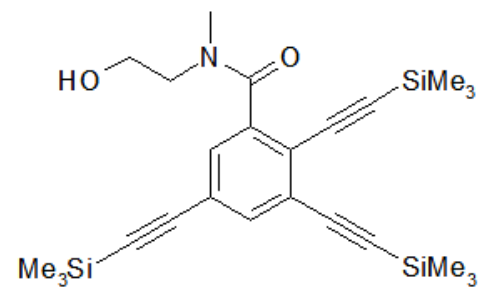
Espectro de RMN-<sup>13</sup>C de la *N*-(2-hidroxietyl)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsililetinil)benzamida, en dimetilsulfóxido deuterado, 75 MHz.



Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  de la tris(2',3',5'-*p*-nitrofenil-etinil)-*N*-metil,*N*-2-hidroxi-etilbenzamida, en acetona deuterada, 75 MHz.



Espectro de RMN-<sup>13</sup>C, secuencia de pulsos:DEPT, de la *N*-(2-hidroxietyl)-2,3,5-triiodo-*N*-metilbenzamida en dimetilsulfoxido deuterado,300 MHz.



Espectro de RMN-<sup>13</sup>C, secuencia de pulsos: DEPT, de la *N*-(2-hidroxietyl)-*N*-metil-tris(2,3,5-trimetilsiletinil)benzamida, en dimetilsulfóxido deuterado, 75 MHz.