



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONÓMEROS Y POLÍMEROS
CON UNIDADES DE PIRROL A PARTIR DE MODIFICACIÓN DE
DIACETILENOS CON AMINAS AROMÁTICAS**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GERARDO ZARAGOZA GALÁN



TUTOR: Dra. Lioudmila Fomina AÑO: 2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

La presente tesis se desarrolló en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM), de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), bajo la dirección de la Dra. Lioudmila Fomina, mediante una beca otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT).

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado.

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme brindado una formación sólida.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por todas las facilidades otorgadas para la realización de la presente tesis.

A la Dra. Lioudmila Fomina por brindarme su apoyo y asesoría en la realización del presente trabajo.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por la determinación de Espectros de Resonancia Magnética Nuclear y por la determinación de pesos moleculares (GPC).

Al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez por la determinación de los Análisis Térmicos.

Al jurado evaluador por ayudarme a concluir satisfactoriamente la tesis.

A mis colegas del laboratorio 3 de Inorgánica del IQ, especialmente al Dr. David Morales Morales por brindarme sus consejos y apoyo.

A mi compañero y amigo Jorge Godínez Sánchez por su apoyo en el laboratorio, así como por las fructíferas discusiones.

A mis amigos de la FQ por su solidaridad.

A Tita por su apoyo constante e incondicional, por el amor y por todo.

A mis padres. A ellos siempre.

A mis padres.

A Marianita.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	I
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	III
RESUMEN	1
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	3
1.0 Introducción	4
1.1 Objetivos	5
1.2 Referencias	7
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	8
2.1 Materiales conductores orgánicos	9
□ 2.1.1 Semiconductores tipo <i>p</i> y tipo <i>n</i>	16
□ 2.1.2 Control de la longitud de banda prohibida (<i>Band Gap</i> ; <i>E_g</i>) en semiconductores orgánicos	19
2.2 Diacetilenos	20
○ 2.2.1 Síntesis de diacetilenos	22
○ 2.2.2 Adición de aminas a diacetilenos	24
○ 2.2.3 Polímeros que contienen diacetilenos	26
○ 2.3 Referencias	29
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
3.1 Cálculos de energías de orbitales HOMO y LUMO de 1-(4- <i>R</i> -fenil)-2,5-difenil-1 <i>H</i> -pirrol [<i>R</i> = - <i>OMe</i> , - <i>H</i> , - <i>SO₃H</i> , - <i>CN</i> , - <i>NO₂</i>]	33
○ 3.1.1 Energía de orbitales HOMO y LUMO	35
3.2 Síntesis y caracterización de 1-(4- <i>R</i> -fenil)-2,5-difenil-1 <i>H</i> -pirrol [<i>R</i> = - <i>NO₂</i> , - <i>CN</i>]	39
○ 3.2.1 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol	41
○ 3.2.2 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol	47
○ 3.2.3 Adición de ácido sulfanílico a 1,4-difenilbuta-1,3-diino	54
3.3 Adición de 4-nitroanilina y 4-aminobenzonitrilo a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano)	56

○ 3.3.1 Síntesis del precursor polimérico (8)	56
○ 3.3.2 Adición de 4-nitroanilina a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)	60
○ 3.3.3 Adición de 4-aminobenzonitrilo a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)	65
3.4 Propiedades eléctricas	69
○ 3.4.1 Conductividad eléctrica	69
○ 3.4.2 Referencias	72
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	74
○ 4.0 Instrumentación	75
○ 4.1 Detalles computacionales	76
○ 4.2 Reactivos y disolventes	76
○ 4.3 Síntesis de compuestos	77
○ 4.4 Propiedades eléctricas	84
○ 4.5 Referencias	86
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	87

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

σ_x	Parámetro de Hammett
°C	Grados Celsius
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
ppm	Partes por millón
DMF	N,N-Dimetil formamida
h	Horas
mmol	Milimol
mg	Miligramo
TMEDA	Tetrametiletilendiamina
NEt ₃	Trietilamina
Å	Angstroms
CuCl	Cloruro de Cobre
d	doblete
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HOMO	“Highest Occupied Molecular Orbital”
LUMO	“Lowest Unoccupied Molecular Orbital”
IR	Infrarrojo
m	multiplete
UV	Ultravioleta

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron los compuestos 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol y 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (del que no existen reportes previos en la literatura) a través de la reacción de *Reisch-Schulte*.

Se evaluó la modificación química de un polímero con unidades diacetilénicas en su cadena principal [poli (2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano))] vía la adición de aminas aromáticas sobre unidades de diino (Reacción de *Reisch-Schulte*), por este método se obtuvieron dos nuevos polímeros que contienen unidades de pirrol en su cadena principal. Estos compuestos fueron caracterizados por técnicas espectroscópicas (UV-Vis, IR, RMN ^1H y ^{13}C), distribución de pesos moleculares (GPC) y propiedades térmicas (DSC).

Las conductividades de los compuestos obtenidos fueron determinadas en película delgada. En base a los resultados obtenidos, los compuestos 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol y 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol podrían ser utilizados en el diseño de nuevos polímeros semiconductores.

Adicionalmente, se estudiaron los efectos electrónicos sobre los niveles de energía HOMO-LUMO en compuestos derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [$R = -\text{OMe}, -\text{H}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{CN}, -\text{NO}_2$]. Los valores obtenidos de estos cálculos se correlacionaron con el parámetro de Hammett para establecer una tendencia. Para ello se efectuaron cálculos de funcionales de la densidad (DFT) al nivel de teoría BPW91/6-31-G**.

Por medio de este estudio se determinó que es posible diseñar nuevos materiales semiconductores mediante la adición de grupos electroattractores sobre compuestos que contienen unidades de pirrol.

Capítulo 1
Introducción
Y
Objetivos

1.0 Introducción

En años recientes se ha despertado un enorme interés en los materiales electrónicos orgánicos^[1], que son compuestos que combinan las cualidades de conducción o semiconducción de algunos metales con las inherentes propiedades de procesabilidad y versatilidad de los compuestos orgánicos. Esta clase de materiales incluye sólidos moleculares, monómeros, oligómeros y polímeros con aplicaciones en dispositivos electrónicos (diodos electroluminiscentes, dispositivos fotovoltaicos, sensores, transistores, etc.)^[2].

Como sugiere su nombre, la aplicación de los materiales electrónicos orgánicos esta basada en el comportamiento de los electrones en dicho medio. Para los materiales electrónicos orgánicos, el comportamiento de un electrón, incluyendo transferencia y transporte de electrones, procesos de dopado *n* o *p*, y otros, depende esencialmente de las energías de los orbitales HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) y de la interacción entre orbitales. Las moléculas con bajas diferencias de energía HOMO-LUMO (***Eg***, *band gap* electrónico; longitud de banda prohibida) son de particular importancia por su habilidad para donar (del HOMO) o aceptar (en el LUMO) un electrón, que es el principio básico en todos los dispositivos electrónicos orgánicos^[3]. El valor del *band gap* (en semiconductores orgánicos) y la formación de la banda de conducción (en metales orgánicos) están directamente conectados con la posición de los niveles HOMO-LUMO en las moléculas individuales así como en las interacciones intermoleculares en los sólidos^[2a]. Finalmente, el diseño de

moléculas con valores de *band gap* ajustables es objeto de estudio de diversos grupos de investigación^[3, 4].

Existen dos estrategias básicas para reducir el *band gap* en materiales semiconductores orgánicos: i) Extendiendo la conjugación π en la molécula y ii) por los efectos electrónicos de los sustituyentes en la molécula. La primera estrategia ha sido ampliamente empleada en la síntesis de oligómeros y polímeros semiconductores^[3]. La segunda ha sido escasamente estudiada^[5]. Para moléculas pequeñas, un *band gap* pequeño es una característica rara, sin embargo ha sido obtenido con ayuda de la primera estrategia^[3].

Por otro lado, el desarrollo de compuestos modelo con tendencia a la reducción del *band gap* electrónico es un caso de estudio importante en el campo de los materiales electrónicos orgánicos. Se ha demostrado que monómeros con bajos valores de *band gap* producen polímeros con buenas propiedades de semiconducción eléctrica. Por esto, las tendencias observadas en los monómeros se reflejan en las propiedades de los polímeros^[6].

1.1 Objetivos

1.1.1 General

- Sintetizar y caracterizar compuestos derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol como posibles semiconductores orgánicos y potenciales bloques de construcción de nuevos polímeros semiconductores.

1.1.2 Particulares

- Efectuar el estudio teórico de los niveles de energía HOMO y LUMO de la familia de compuestos 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -*OMe*, -*H*, -*SO*₃*H*, -*CN*, -*NO*₂].
- Sintetizar y caracterizar los derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol que presenten bajos valores de *band gap* electrónico mediante la adición de las correspondientes aminas sobre 1,4-difenilbuta-1,3-diino.
- Estudiar la adición de las correspondientes aminas sobre poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano).
- Determinar la conductividad eléctrica de los compuestos obtenidos.
- Examinar las relaciones estructura-actividad eléctrica de los compuestos obtenidos.

1.2 Referencias

- [1] Hiroo Inokuchi, *Organic Electronics*, **2006**, 7, 62.
- [2] a) C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A.da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank and K.R.Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4436; b) A.P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4556; c) J.G.C. Veinot and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 632; d) L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga and E.W. Meijer, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 226.
- [3] M. Bendikov, D.F. Perepichka and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891.
- [4] a)A.R. Murphy and J.M.J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1066; b) J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173.
- [5] U. Salzner, *Synthetic metals*, **1999**, 101, 482.
- [6] a) U. Salzner and T. Kiziltepe, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 764; b) S. S. Zade and Michael Bendikov, *Organic Letters*, **2006**, 8, 5243; c) U. Salzner, J. B. Lagowski, P.G. Pickup and R.A. Poirier, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 7419.

Capítulo 2
Antecedentes

2.0 Antecedentes

2.1 Materiales conductores orgánicos

Los dispositivos fabricados a partir de semiconductores inorgánicos (transistores, diodos rectificadores, etc.) han sido un instrumento importante en el desarrollo tecnológico de nuestra sociedad. Recientemente, los semiconductores orgánicos han tenido un gran impacto en las tecnologías electrónicas y fotónicas^[1-4]. Entre los semiconductores orgánicos se encuentran polímeros, oligómeros π -conjugados y sólidos moleculares. La ventaja de los dispositivos electrónicos basados en compuestos orgánicos es combinar las propiedades electrónicas de un semiconductor con las propiedades de procesamiento, bajo costo, flexibilidad y versatilidad de síntesis de los compuestos orgánicos^[5]. El interés en los semiconductores orgánicos se despertó tras la publicación de Inokuchi *et al* en 1950^[6], donde se reportó el primer material orgánico eléctricamente conductor. Este compuesto, *violantrona*, presentaba conductividades discretas (10^{-12} - 10^{-13} A para un voltaje aplicado de 1V). Desde entonces ha sucedido un gran crecimiento en el campo de los materiales semiconductores orgánicos.

La investigación en polímeros conjugados conductores inició de manera formal tras los descubrimientos de 1976 por parte de Shirikawa, Heeger y MacDiarmid. Ellos demostraron que el *trans*-poliacetileno, tras un tratamiento químico redox, puede presentar conductividades tan altas como algunos metales^[7]. El descubrimiento de este material y del mecanismo por el cual es posible aumentar la conductividad de un polímero en varios ordenes de magnitud,

por Shirikawa, Heeger y MacDiarmid, fue galardonado con el premio Nóbel de Química en el año 2000. A mitad de los ochentas, diferentes grupos de investigación estudiaron las propiedades semiconductoras y de óptica no lineal de oligómeros y polímeros π -conjugados^[5]. De esta forma, la ciencia de estos materiales tuvo un desarrollo considerable en los últimos años.

Los sólidos moleculares semiconductores también han tenido un desarrollo considerable en los últimos años. Existen dos sustancias de particular importancia en este campo. Una de ellas es la *tetraciano-p-quinóndimetano* (TCNQ, figura 2.1.1), descubierta por los químicos de Du Pont en 1961; y la otra es el *tetratiofulvaleno* (TTF, figura 2.1.1) reportada por Wudl *et al*^[8]. Un complejo preparado por la mezcla de estos dos compuestos contribuyó al descubrimiento de la conductividad metálica en materiales orgánicos. TTF-TCNQ es el prototipo de un compuesto de transferencia de carga (CT) donde los orbitales HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) y LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) de los donadores y aceptores, respectivamente, contribuyen a la conducción. Desde un punto de vista químico, el proceso de transferencia de carga puede ser expresado como una reacción de transferencia de electrones (ET) (Figura 2.1.1). Las reacciones de transferencia de electrones (ET), que también son reacciones redox, se encuentran entre las reacciones químicas más comunes. La energía libre que dirige esta reacción es la diferencia en los potenciales de reducción entre el donador y el aceptor.

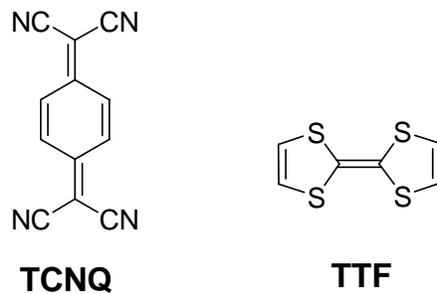


Figura 2.1.1 Estructuras de TCNQ y TTF



Figura 2.1.2 Reacción de transferencia de electrones

El descubrimiento de los superconductores orgánicos hecho por Jérôme *et al.* en Francia en 1980 fue resultado de la gran evolución del sistema binario TTF-TCNQ bajo una alta presión^[9]. Desde entonces han sido desarrollados unos 150 superconductores orgánicos, la mayoría de ellos derivados del BEDT-TTF^[10] (Figura 2.1.3).

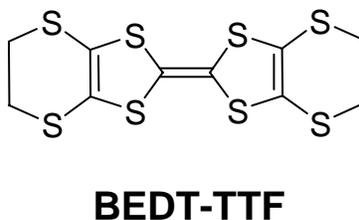


Figura 2.1.3 BEDT-TTF

La figura 2.1.4 es un gráfico donde se muestra el desempeño de algunos semiconductores orgánicos. Entre ellos, destacan por su versatilidad los sólidos moleculares.

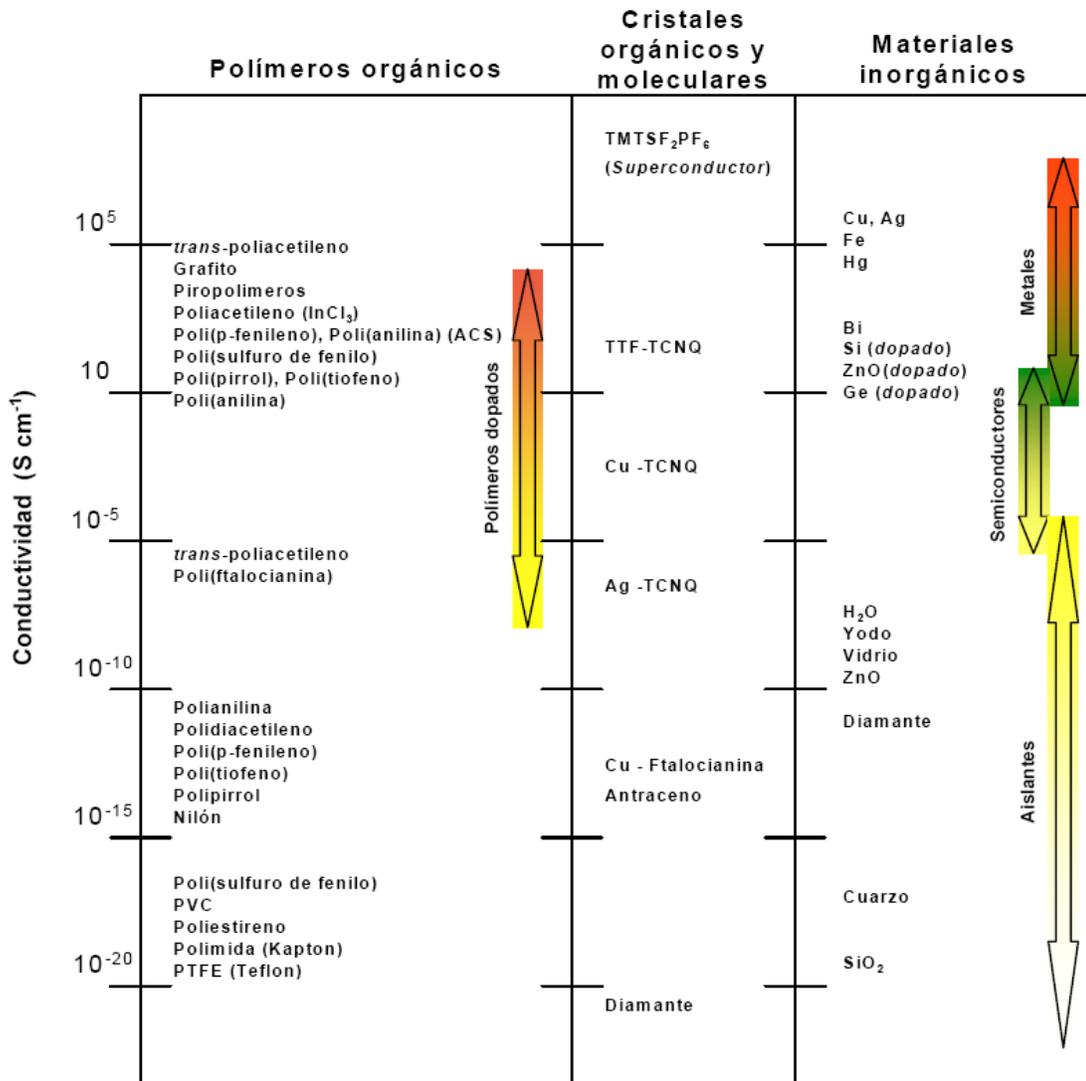


Figura 2.1.4 Conductividades para distintos materiales

Un precedente en el campo de los materiales electrónicos orgánicos es el reporte de 1987 por Tang y VanSlyke de Kodak del primer dispositivo electroluminiscente basado en un material molecular π -conjugado, tris(8-hidroxi-quinolina)aluminio (Alq_3)^[11]. Poco tiempo después, Friend y su grupo de la universidad de Cambridge descubrieron electroluminiscencia en un polímero conjugado, poli(*para*-fenilenvinileno) (PPV), permitiendo la fabricación de diodos electroluminiscentes orgánicos (OLEDs)^[12].

Típicamente, un OLED es construido por deposición sucesivas de los siguientes materiales sobre un sustrato transparente: un electrodo transparente, usualmente óxido de indio estaño (ITO); una o varias capas orgánicas, que en el caso de materiales moleculares son generalmente depositadas por sublimación al vacío o en el caso de polímeros son depositadas por *spin coating* o *ink-jet printing*; y en el extremo un electrodo metálico (Figura 2.1.5). Se requieren cuatro pasos para generar luz de un OLED tras aplicar una diferencia de potencial en el dispositivo. i) Inyección de carga: los electrones (vacantes) son inyectados desde el nivel de Fermi del electrodo metálico (ITO) al orbital LUMO (HOMO) del material orgánico presente en la interface metal-orgánica. ii) Transporte de carga: los electrones y vacantes fluyen en dirección contraria a través de las capas orgánicas, bajo la influencia de la diferencia de potencial aplicada. iii) Recombinación de carga: los electrones y las vacantes se aproximan y forman excitones triplete y singulete; durante sus tiempos de vida media, los excitones pueden transferirse a lo largo de las moléculas vía procesos de transferencia de energía. iv) Decaimiento de la excitación: Cuando los excitones decaen

radiativamente, la luz generada puede escapar del dispositivo a través del lado transparente^[5] (Figura 2.1.6).

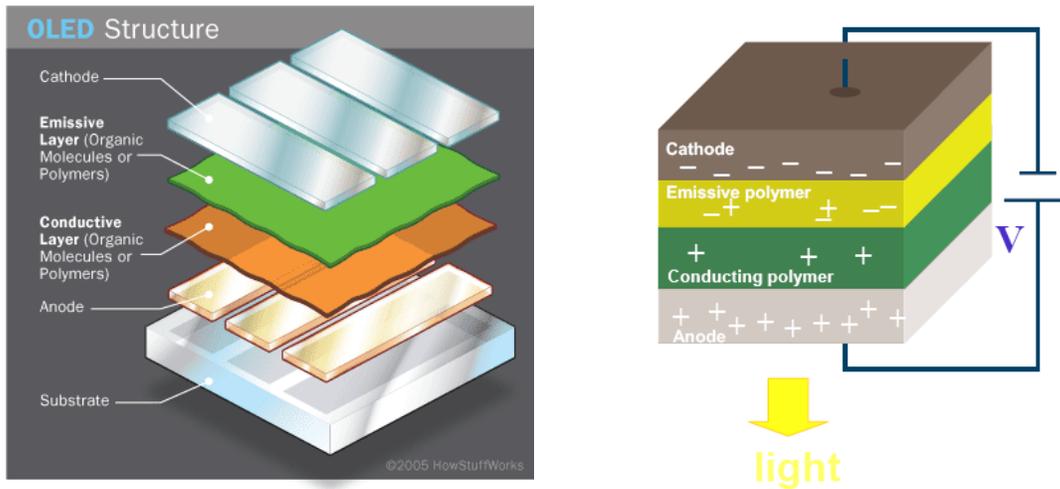


Figura 2.1.5 Estructura típica de un OLED

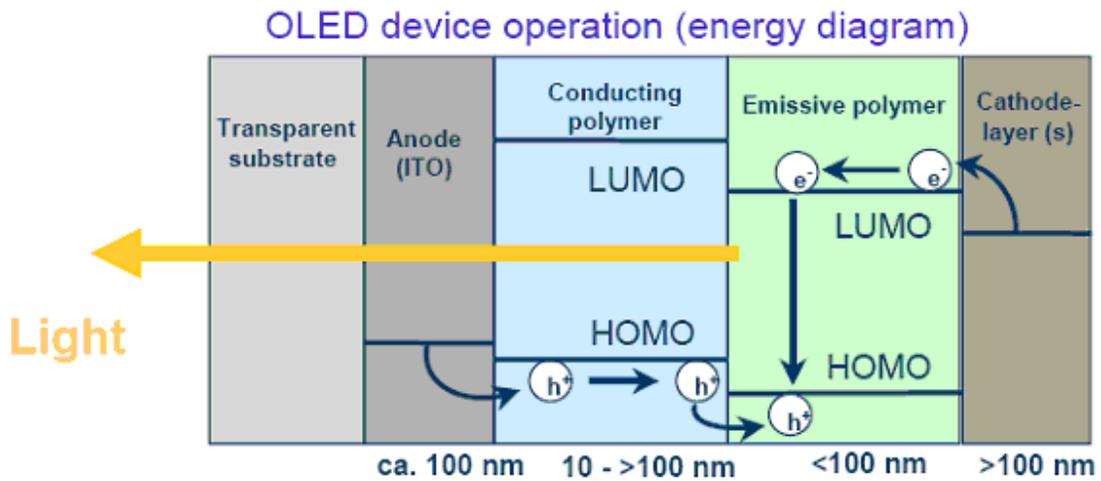


Figura 2.1.6 Diagrama de energía de un OLED

Los OLEDs recientemente han ingresado al mercado de los materiales electrónicos como elementos en dispositivos de baja resolución. Ejemplos de ellos se encuentran en su empleo por Pioneer, en sistemas de autoestereo, Kodak, en pantallas de cámaras digitales, etc^[5]. Los materiales electrónicos orgánicos también son prometedores candidatos para la fabricación de transistores, fotodiodos y celdas solares, y sensores (bio)químicos^[13]. Los dispositivos fotovoltaicos poseen una arquitectura similar a la de los OLEDs; las capas orgánicas activas se fabrican con dos componentes y se insertan entre dos electrodos. Sin embargo, el modo de operación es contrario al de los OLEDs^[5], como se ilustra en la figura 2.1.7.

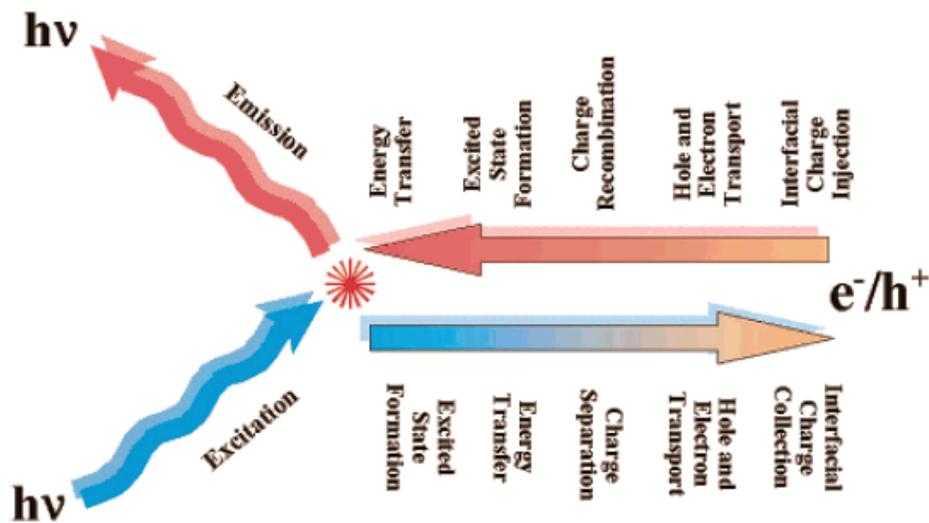


Figura 2.1.7 Ilustración de los procesos que intervienen en la operación de OLEDs (arriba) y celdas solares (abajo) (*Esquema obtenido de la ref. [5] pag. 4973*)

La breve descripción de estos dispositivos (opto)electrónicos orgánicos demuestra la importancia del desarrollo de los materiales orgánicos semiconductores.

2.1.1 Semiconductores *tipo p* y *tipo n*

Todos los semiconductores orgánicos se encuentran integrados por moléculas que son altamente conjugadas y son ricas en electrones π . La principal razón es que los orbitales π son energéticamente accesibles para el transporte eléctrico. Los semiconductores orgánicos se clasifican comúnmente como de *tipo p* (conduce vacantes) o de *tipo n* (conduce electrones) dependiendo del transporte de carga que sea más eficiente en el material. En teoría, todos los semiconductores orgánicos deberían de ser capaces de conducir vacantes y electrones, pero las diferencias en las energías de reorganización interna o la clase de electrodos con que tengan contacto en la interfase metal-orgánica del dispositivo electrónico, favorecen un tipo de transporte de carga. De hecho, existen mucho menos ejemplos de semiconductores *tipo n* que *tipo p*. Una de las razones es la inestabilidad inherente de los aniones orgánicos en presencia de aire y agua (se oxidan fácilmente con el O_2 y el H_2O del ambiente).

Los semiconductores orgánicos *tipo p* suelen tener niveles HOMO entre -4.9 y -5.5 eV, que dan resultado a contactos ohmicos con metales como oro (5.1 eV; energía necesaria para introducir un electrón en la banda de conducción del electrodo) y platino (5.6 eV)^[14]. El potencial de ionización asociado con los

electrones del nivel HOMO en materiales *tipo p* debe ser cercano a 5eV, esto posibilita la inyección de cargas positivas (vacantes) desde los electrodos metálicos. Una vez que la carga es colocada en la molécula conjugada, rápidamente deslocaliza sobre el sistema de orbitales π . Esto permite una conducción muy rápida a lo largo de la molécula, pero lo más importante es que la deslocalización facilita el transporte de carga entre las moléculas (transferencia de carga intermolecular), debido a la sobreposición con estados electrónicos de una molécula adyacente.

Los materiales *tipo n* tienen niveles LUMO entre -3 y -4 eV. En este caso es la afinidad electrónica, no el potencial de ionización, el que debe ser alto, por lo menos lo suficiente para permitir la inyección de electrones en el orbital LUMO de las moléculas semiconductoras. Desde un punto de vista práctico la afinidad electrónica debe ser al menos de 3.0 eV, pero no mayor de 4.0 eV. La razón para el límite superior, que es difícil de alcanzar de cualquier forma, es que si la molécula es demasiado electrofílica su estabilidad en condiciones ambientes se ve comprometida. Por ejemplo, películas de moléculas electrofílicas pueden reaccionar con la humedad del ambiente^[14].

Como se mencionó anteriormente, se han desarrollado una cantidad mucho menor de semiconductores *tipo n* que del *tipo p*. Es por ello que el diseño de este tipo de materiales resulta de gran relevancia, pues la industria electrónica demanda materiales estables y eficientes del *tipo n* para su aplicación en OLEDs, celdas solares y transistores de capa fina^[1,2,14]. Una de las estrategias para obtener nuevos materiales de *tipo n* es la adición de grupos fuertemente

electroattractores (ciano, perfluoroalquil, etc.) a estructuras conocidas de *tipo p* (naftaleno, perileno, etc.)^[14]. La figura 2.1.8 muestra algunos semiconductores de *tipo n* y *tipo p* que han sido estudiados^[14].

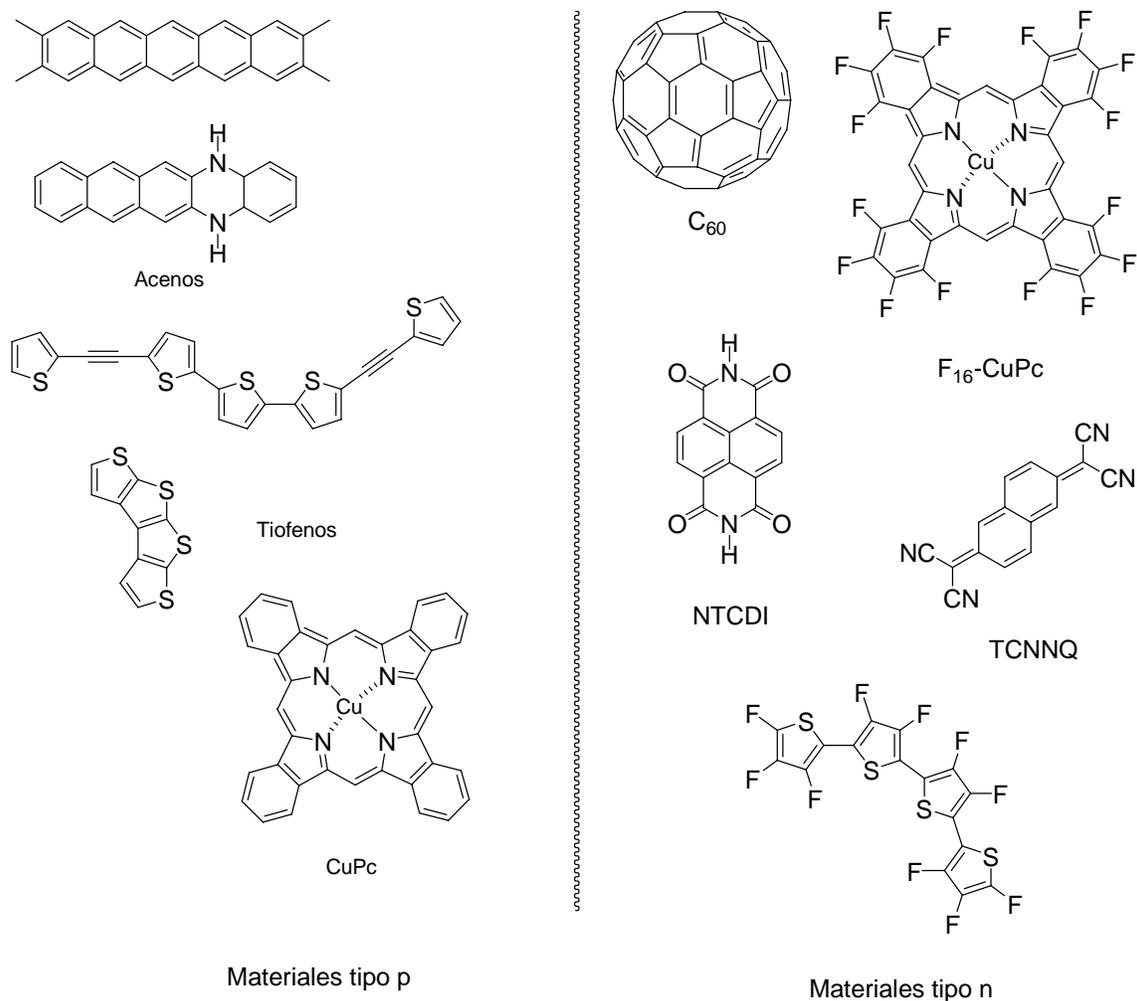


Figura 2.1.8 Estructura de algunos semiconductores *tipo p* y *tipo n*

2.1.2 Control del Band Gap (E_g) en semiconductores orgánicos

Para materiales electrónicos orgánicos el comportamiento de un electrón, incluyendo transferencia y transporte de electrones, dopado n o p , entre otros, depende esencialmente de los niveles de energía HOMO (*highest occupied molecular orbital*) y LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) y de la interacción entre orbitales. Mediante el diseño de moléculas con energía HOMO y LUMO ajustables, es posible tener control sobre las propiedades electrónicas del material y de su desempeño en dispositivos optoelectrónicos (OLED's, celdas solares, transistores de capa fina, sensores, etc.)^[16]. Una de las grandes ventajas de los semiconductores orgánicos es la posibilidad de ajustar el valor del *band gap* (E_g ; diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO) por modificación química^[15]. De esta forma es posible tener control sobre las propiedades electrónicas de los materiales. Las moléculas con bajas diferencias de energía HOMO-LUMO (*band gap* electrónico, E_g) son de particular importancia por su facilidad para donar (HOMO) o aceptar (LUMO) un electrón, que es el proceso básico en todos los dispositivos electrónicos orgánicos. Existen dos vías para reducir el valor del *band gap*:

- i) Extendiendo la conjugación π en la molécula
- ii) Agregando sustituyentes electroattractores al sistema

Ambas estrategias son empleadas para reducir el valor de E_g . La primera constantemente utilizada en la síntesis de polímeros conductores^[15] y la segunda en el diseño de de semiconductores *tipo n* ^[14, 16]. El valor del *band gap* (en

semiconductores orgánicos) y la formación de la banda de conducción (en metales orgánicos) están directamente relacionados con la posición de los niveles HOMO/LUMO en las moléculas individuales, pero también están muy influenciadas por las interacciones intermoleculares en el sólido. Para que el transporte de carga intermolecular sea rápido, la sobreposición entre las funciones de onda entre moléculas adyacentes debe ser tan grande como sea posible. Esto es naturalmente dependiente del tipo de enlace entre las moléculas, la simetría molecular y el empaquetamiento en el sólido^[1].

2.2 Diacetilenos

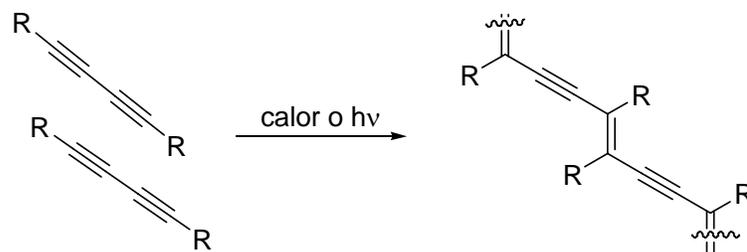
La utilización de cualquier reactivo en síntesis orgánica depende de su accesibilidad, de su disponibilidad o de la existencia de métodos adecuados para su síntesis. En este sentido el diacetileno es un reactivo barato de interés industrial porque existen grandes recursos de este material, por lo que el potencial de su aplicación práctica es obvio^[17]. La disponibilidad del diacetileno es alta pues es producido a partir de la pirólisis de hidrocarburos^[18].

La presencia de dos átomos de hidrógeno reactivos en la molécula de diacetileno lo vuelve un adecuado bloque de construcción para la producción de moléculas orgánicas más complejas que contienen sistemas de enlaces triples conjugados. El diacetileno es un reactivo valioso porque permite preparar compuestos insaturados como eninos, butadienos, acetilenos y poliinos^[17]. También es altamente reactivo frente a aminas, alcoholes, tioles, compuestos carbonílicos, etc. Los productos de estas reacciones pueden ser usados en la

síntesis de algunos compuestos aromáticos y heterocíclicos (como monómeros, pigmentos y fármacos), así como en la producción de herbicidas, intermediarios para la industria electrónica, inhibidores de corrosión, etc^[18]. Por esto, el diacetileno y sus derivados heterofuncionales son excelentes bloques de construcción en la síntesis de compuestos heterocíclicos complejos.

El diacetileno sufre fácilmente reacciones de adición nucleofílica con aminas, alcoholes y tioles. En reacciones con nucleófilos el diacetileno se comporta como un alquino activado con un grupo aceptor, es decir, en estos casos la adición ocurre en el átomo de carbono terminal del enlace acetilénico y eventualmente resulta en la formación de *1-heteroalquil-1-en-3-inos*^[18].

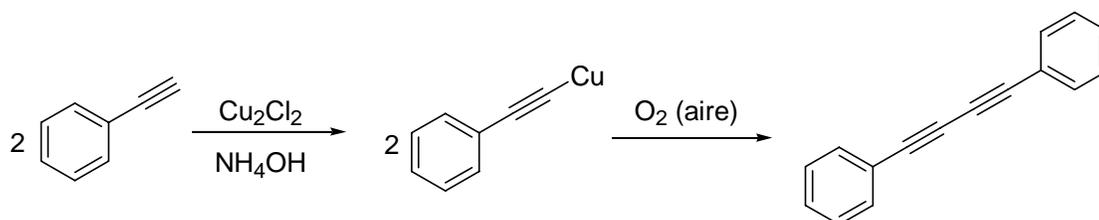
El alto grado de insaturación asociado con compuestos que contienen múltiples grupos acetilénicos los vuelve atractivos intermediarios para la síntesis de nuevos polímeros conjugados y novedosos alótopos de carbono (grafidino)^[25]. Los diacetilenos son de particular importancia en este contexto, y la polimerización topoquímica de diacetilenos es única en su habilidad para formar cristales de polímeros orgánicos con enlaces conjugados. Este tipo de polimerizaciones generalmente ocurre como se muestra en el esquema 2.2.1 y al parecer se propaga vía especies biradicales^[26]. La polimerización de diacetilenos también es de interés como indicadores termocrómicos y los resultantes polidiacetilénos suelen exhibir propiedades de óptica no lineal^[25].



Esquema 2.2.1 Polimerización topoquímica de diacetilenos

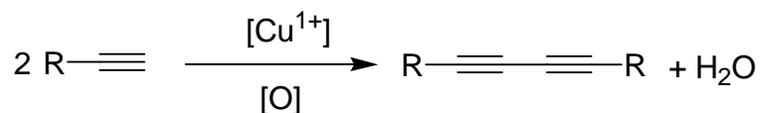
2.2.1 Síntesis de diacetilenos

La primera síntesis de un derivado de diacetileno fue llevada a cabo en 1869 por Glaser, quien obtuvo difenildiacetileno por la oxidación atmosférica de fenilacetiluro de cobre en una solución alcohólica de amoníaco (Esquema 2.2.1.1)^[17].



Esquema 2.2.1.1 Reacción de Glaser

Desde entonces la condensación oxidativa de acetilenos monosustituídos (Reacción de Glaser) ha sido ampliamente utilizada para la preparación de varios diacetilenos disustituídos (Esquema 2.2.1.2).



Esquema 2.2.1.2 Homoacoplamiento de Glaser

El agente oxidante puede ser oxígeno, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, yodo, etc^[17].

Posteriormente Eglinton y Galbraith^[19] encontraron que el acetato de cobre (II) en una mezcla metanol-piridina es un reactivo efectivo para el acoplamiento oxidativo de acetilenos.

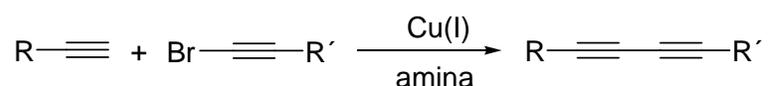
La modificación de Hay representa el método más importante para el acoplamiento oxidativo, ya que genera oligo y poliacetilenos lineales (Esquema 2.2.1.3)^[20,21]. En este procedimiento el alquino y cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) son disueltas en presencia de oxígeno. Comúnmente, el acoplamiento es llevado a cabo en presencia de un agente complejante como tetrametil-etilén-diamina (TMEDA).



Esquema 2.2.1.3 Reacción de acoplamiento propuesta por Hay

La reacción de Glaser y métodos relacionados son adecuados para la síntesis de diacetilenos simétricos (homoacoplamiento). Sin embargo, para la

síntesis de diacetilenos asimétricos (heteroacoplamiento) es más adecuada la reacción de Cadiot-Chodkiewicz^[21]. Esta reacción también es llevada a cabo en presencia de cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) y consiste en el acoplamiento de α -acetilenos y 1-Bromo-1-alquinos (Esquema 2.2.1.4).



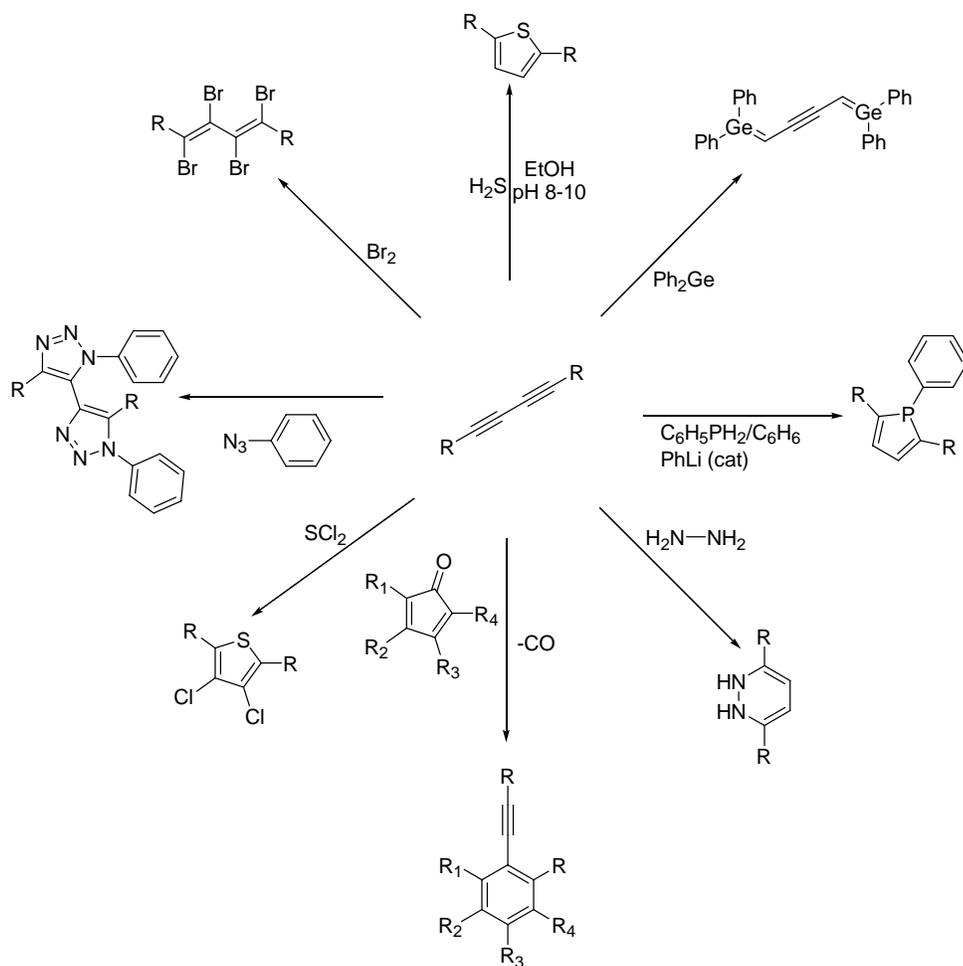
Esquema 2.2.1.4 Reacción de Cadiot-Chodkiewicz

2.2.2 Adición de aminas a diacetilenos

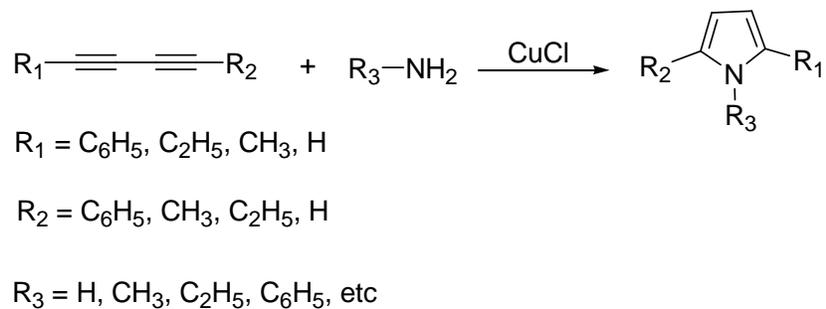
Las reacciones de adición en compuestos acetilénicos pueden ocurrir de manera nucleofílica o electrofílica dependiendo de las características químicas del triple enlace. Los enlaces desactivados reaccionan preferentemente con agentes nucleofílicos, especialmente cuando el triple enlace está conjugado a otros triples enlaces. Las adiciones electrofílicas ocurren preferentemente con ayuda de un agente catalítico^[17,18, 22, 23]. En el esquema 2.2.2.1 se muestran algunas reacciones de adición a diacetileno.

De particular interés para este trabajo es la adición de aminas a diacetileno. Reisch y Schulte reportaron que al reaccionar un butadieno sustituido frente a aminas primarias aromáticas, alifáticas o amoníaco, en presencia de cloruro de cobre (Esquema 2.2.2.2), a temperaturas de 140 a 160°C en un reactor cerrado

(autoclave) se obtiene el respectivo pirrol 2,5-disustituido^[24]. La reacción puede ser llevada a cabo en solución de alcohol, dioxano, DMF o en ausencia de disolvente.

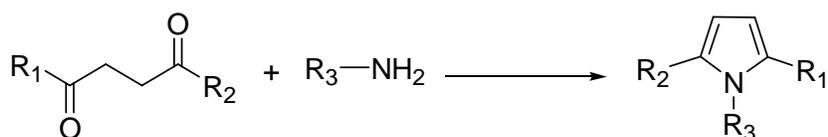


Esquema 2.2.2.1 Algunas reacciones de adición a diacetilenos



Esquema 2.2.2.2 Reacción de *Reisch-Schulte* para la formación de pirroles

La reacción de *Reisch-Schulte* representa una alternativa sintética para los métodos tradicionales de obtención de heterociclos de pirrol (por ejemplo la reacción de Paal y Knorr), en los que usualmente se parte de compuestos dicarbonílicos y aminas primarias (esquema 2.2.2.3).



Esquema 2.2.2.3 Reacción de Paal-Knorr para la síntesis de pirroles

2.2.3 Polímeros que contienen acetilenos

Los polímeros altamente conjugados han mostrado tener importantes aplicaciones en óptica y electrónica^[5]. Entre estos materiales se encuentran algunos polímeros que contienen acetileno (Figura 2.2.3.1).

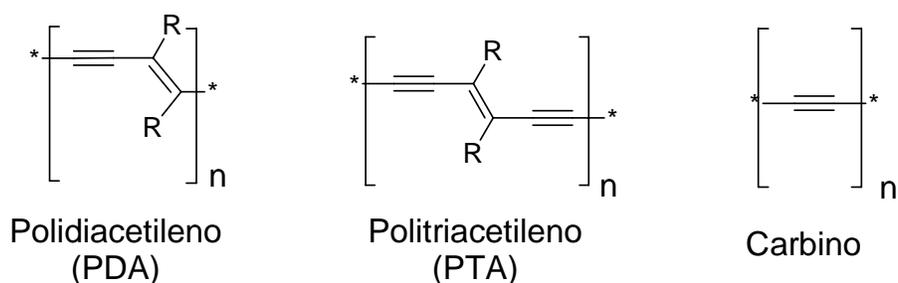
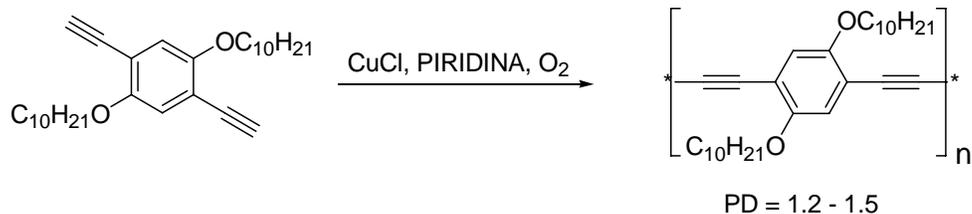


Figura 2.2.3.1 Ejemplos de polímeros que contienen acetilenos

Los polímeros diacetilénicos PDA pueden ser obtenidos polimerizando compuestos diacetilénicos bajo la influencia de calor o radiación^[25,26]. La polimerización de monómeros acetilénicos es usualmente llevada a cabo a través de sistemas catalíticos de complejos de metales de transición. Catalizadores a base de molibdeno, niobio, tántalo y níquel han sido empleados con este objetivo^[27]. Otra estrategia de síntesis ampliamente utilizada es el acoplamiento C-C de sustratos bifuncionales a través de la reacción de Sonogashira^[28]. Sin embargo, estos métodos tienen la desventaja de ser extremadamente sensibles al aire y a la humedad del ambiente, por lo que deben ser manejados bajo atmósfera inerte. Una alternativa para la síntesis de polímeros que contienen acetilenos es el acoplamiento oxidativo por el método de Hay^[29]. Mediante esta reacción se pueden obtener polímeros que contienen diinos conjugados con bajos índices de polidispersidad^[30]. En el esquema 2.2.3.1 se muestra un ejemplo de esta síntesis reportada por Shi et al^[30].



Esquema 2.2.3.1 Síntesis de polímero vía acoplamiento oxidativo por el método de Hay

Los polímeros que contienen diacetilenos han sido extensamente investigados por sus posibles aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y óptica no lineal^[31].

Los polímeros que contienen diinos en la cadena principal presentan la propiedad de entrecruzarse térmicamente o por efecto de la radiación. Se han efectuado algunos estudios sobre sistemas de este tipo para ser empleados como fibras con alta estabilidad térmica y resistencia mecánica^[32]. Además es posible variar las propiedades del polímero por modificación química, ya que las unidades diacetilénicas presentes en la estructura macromolecular son sumamente reactivas frente a algunos nucleófilos^[33]. La modificación selectiva de las unidades de diacetileno en el polímero por reacción con aminas es una ruta sintética importante para la obtención de nuevos polímeros, particularmente aquéllos que contienen unidades de pirrol^[33]. Esta ruta es una opción para la síntesis de nuevos polímeros que contienen unidades de pirrol y diacetilenos en la cadena principal.

2.3 Referencias

- [1] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A.da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank and K.R.Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4436.
- [2] A.P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel and S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 4556.
- [3] J.G.C. Veinot and T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 632.
- [4] L. Groenendaal, M. J. Bruining, E. H. J. Hendrickx, A. Persoons, J. A. J. M. Vekemans, E. E. Havinga and E.W. Meijer, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 226.
- [5] J.L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu and J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4971.
- [6] H. Akamatu and H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.*, **1950**, 18, 810.
- [7] C.K. Chiang, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirikawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.
- [8] F. Wudl, G.M.Smith, E.J. Hunfnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1453.
- [9] D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribau, K. Beckgaard, *J. Phys. Lett.*, **1980**, 41, L95.
- [10] H. Inokuchi, *Organic Electronics*, **2006**, 7, 62.
- [11] C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913.
- [12] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature*, **1990**, 347, 539.
- [13] a) G. Horowitz, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 365; b) D.T. McQuade, A.E. Pullen and T.M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12389.
- [14] A.R. Murphy and J.M.J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1066.
- [15] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 173.

- [16] M. Bendikov, D.F. Perepichka and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4891.
- [17] M.F. Shotakovskii and A.V. Bogdanova, *The Chemistry of Diacetylenes*, John Wiley and Sons, (**1974**).
- [18] I.A. Maretina and B.A. Trofimov, *Russian Chemical Reviews*, **2000**, *69*, 591.
- [19] G. Eglinton and A.R. Galbraith, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 889.
- [20] A.S. Hay, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 3320.
- [21] L. Brandsma, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes: Methods and Techniques*, Elsevier Academic Press (**2004**).
- [22] A.N. Volkov and K.A. Volkova, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2004**, *40*, 1679.
- [23] T.F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes: Addition, Cyclization and Polymerization Reactions*, Reinhold Book Corp., USA (**1969**).
- [24] a) K.E. Schulte, J. Reisch and H. Walker, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 98. b) K.E. Schulte and J. Reisch, *Angew. Chem.*, **1961**, *73*, 241.
- [25] Q. Zhou, J. Carroll and T. Swager, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 1294.
- [26] R.R. Chance, G.N. Patel, E.A. Turi and Y.P. Khanna, *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 1307.
- [27] X. Zhan, S. Xu, M. Yang and Z. Lei, *Catalysis Letters*, **2002**, *80*, 59.
- [28] C. Weder and M.S. Wrighton, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5157.
- [29] A.S. Hay, *J. Org. Chem.*, **1962**, *27*, 3320.
- [30] C. Shi, K. Yang and Y. Cao, *Synthetic Metals*, **2005**, *154*, 121.
- [31] a) S. Fomine and T. Ogawa, *Polym J.*, **1994**, *26*, 95; b) S. Fomine, A. Maciel and T. Ogawa, *Polym. J.*, **1994**, *26*, 1270.
- [32] S. Dirlikov, Z. Chen and D. Wang, *Polymer*, **1993**, *34*, 705.

[33] G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh and M.G. Zolotukhin, *Polymer Bulletin*, **2006**, 57, 433.

Capítulo 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Cálculo de energías de orbitales HOMO y LUMO de 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -OMe, -H, -SO₃H, -CN, -NO₂]

La aplicación de los materiales electrónicos esta basada en el comportamiento de los electrones en dicho medio. Para materiales electrónicos orgánicos (moleculares) el comportamiento de un electrón, incluyendo transferencia y transporte de electrones, dopado *n* o *p*, entre otros, depende esencialmente de los niveles de energía HOMO (*highest occupied molecular orbital*) y LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) y de la interacción entre orbitales. Mediante el diseño de moléculas con energía HOMO y LUMO ajustables, es posible tener control sobre las propiedades electrónicas del material y de su desempeño en dispositivos optoelectrónicos (OLED's, celdas solares, transistores de capa fina, sensores, etc.)^[1]. Las moléculas con bajas diferencias de energía HOMO-LUMO (*band gap* electrónico, E_g) son de particular interés por su habilidad para donar (desde el HOMO) o aceptar (desde el LUMO) un electrón, que es el proceso básico en todos los dispositivos electrónicos orgánicos. El valor del *band gap* en semiconductores orgánicos está directamente relacionado con la posición de los niveles HOMO-LUMO en la molécula individual y en las interacciones intermoleculares en el sólido.

Una de las principales características de las moléculas que son candidatos para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos es un *band gap* estrecho entre los niveles HOMO-LUMO, permitiendo excitaciones electrónicas de baja energía e indicando un comportamiento semiconductor. La mayor eficiencia en los dispositivos comerciales ha sido cuando el *band gap* se encuentra en la región

visible del espectro de emisión de luz (1.59 - 3.18 eV)^[2], aunque el comportamiento semiconductor se sitúa en un rango más amplio (1-4 eV)^[3].

Existen dos posibilidades para reducir el *band gap* en una molécula: (i) extendiendo la conjugación *pi* (π -conjugation) en la molécula^[4] y (ii) por construcción de interacciones D-A (donador-aceptor)^[1]. En moléculas pequeñas, a diferencia de los polímeros *pi* conjugados, un *band gap* estrecho es una característica rara, sin embargo, ha sido conseguido empleando la primera estrategia^[1,4].

En este trabajo se evaluaron los efectos electrónicos sobre los niveles de energía HOMO-LUMO en compuestos derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -OMe, -H, -SO₃H, -CN, -NO₂] (Figura 3.1.0.1). Para ello se efectuaron cálculos de funcionales de la densidad (DFT) al nivel de teoría BPW91/6-31-G**, que ha mostrado ser adecuado para este tipo de sistemas^[2]. La versión usada es la incluida en el programa Gaussian 03^[5].

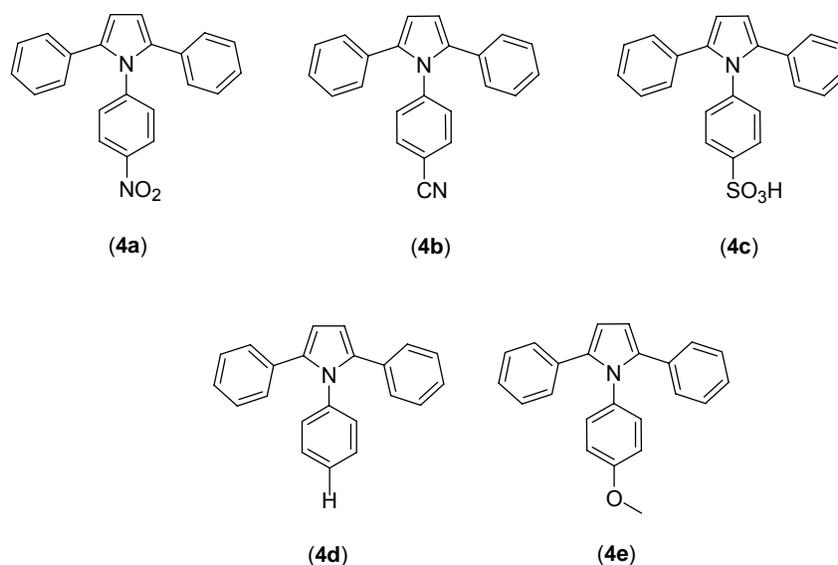


Figura 3.1.0.1 Moléculas estudiadas en el presente trabajo

3.1.1 Energía de orbitales HOMO y LUMO

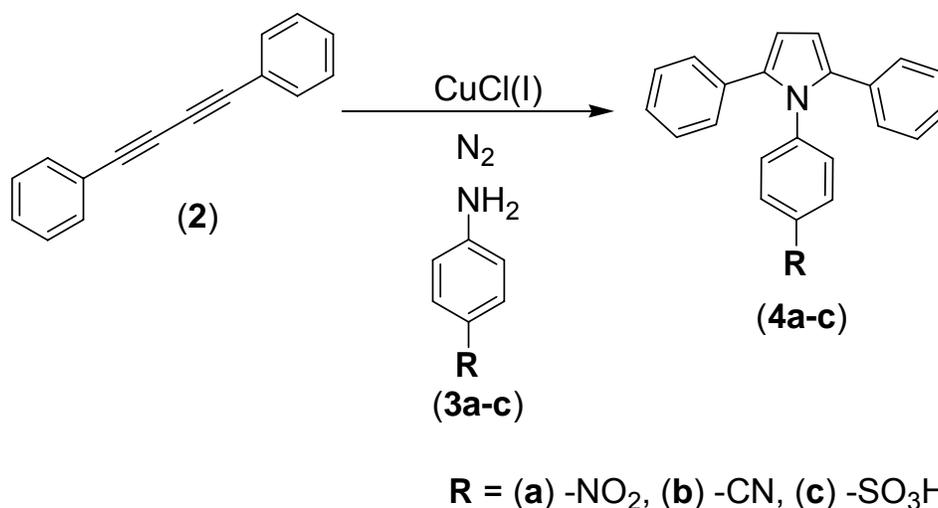
La constante de Hammett (σ) representa el efecto que diferentes sustituyentes tienen sobre el carácter electrónico de un sistema aromático dado. Un valor positivo de σ indica un grupo electroattractor y un valor negativo implica un grupo electrodonador^[6a]. Las correlaciones de Hammett pueden proveer de importante información mecanística del sistema estudiado y predecir constantes de equilibrio desconocidas^[6].

Los valores calculados de energía HOMO, LUMO y E_g para las moléculas bajo estudio se muestran en la tabla 3.1.1.1. Para ello se correlacionan con los valores del parámetro de Hammett (σ_p)^[6].

Tabla 3.1.1.1 E_g de las moléculas en estudio

Compuesto	σ_p	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)
(4a)	0.81 (-NO ₂)	-5.578	-2.558	3.020
(4b)	0.70 (-CN)	-5.535	-1.728	3.807
(4c)	0.50 (-SO ₃ H)	-5.527	-1.600	3.927
(4d)	0.0 (-H)	-5.197	-0.7450	4.452
(4e)	-0.28 (-OMe)	-5.170	-0.7040	4.466

Los resultados muestran que sólo las moléculas con grupos electroattractores ($\sigma_p > 0$) poseen un *band gap* menor de 4 eV (potencialmente comportamiento semiconductor^[3]). Por lo mostrado en la tabla 3.1.1.1, sólo la molécula (**4a**) es un candidato adecuado para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos^[2]. En muchos casos los dispositivos optoelectrónicos no se construyen con sustancias puras, regularmente se realiza un dopado para modificar el *band gap* y darles aplicaciones específicas^[1]. En este sentido, los compuestos (**4a**)-(**4c**) son interesantes de estudiar. Como consecuencia de los valores calculados de E_g , se decidió llevar a cabo la síntesis de los compuestos (**4a**)-(**4c**) y medir sus conductividades para confrontar estos valores con los resultados arrojados con los cálculos teóricos. Para la síntesis se decidió emplear la reacción de *Reisch-Schulte*^[7] que consiste en la adición de las correspondientes aminas aromáticas (**3a**)-(**3c**) a 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**) (esquema 3.1.1.1).



Esquema 3.1.1.1 Estrategia de síntesis de los compuestos (**4a**)-(**4c**)

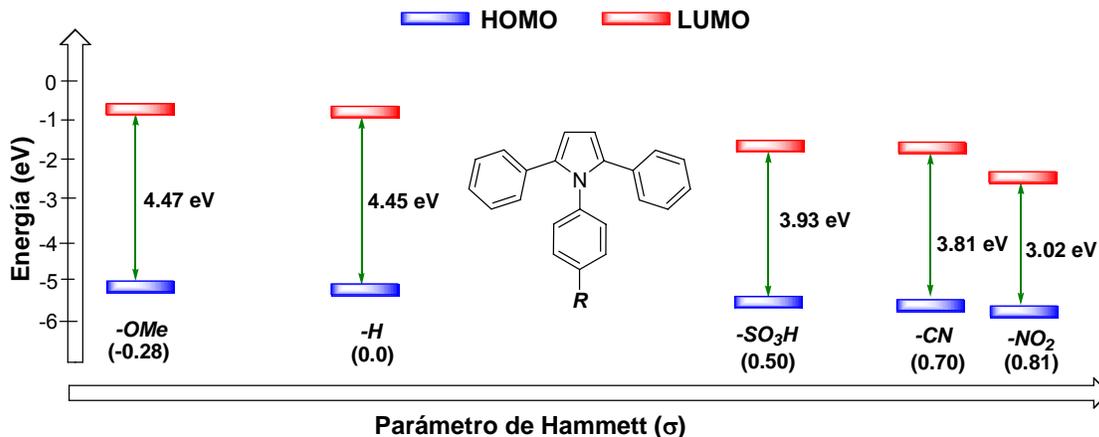


Figura 3.1.1.1 Diagrama de energías para los orbitales HOMO (abajo) y LUMO (arriba) de los compuestos (4a)-(4e)

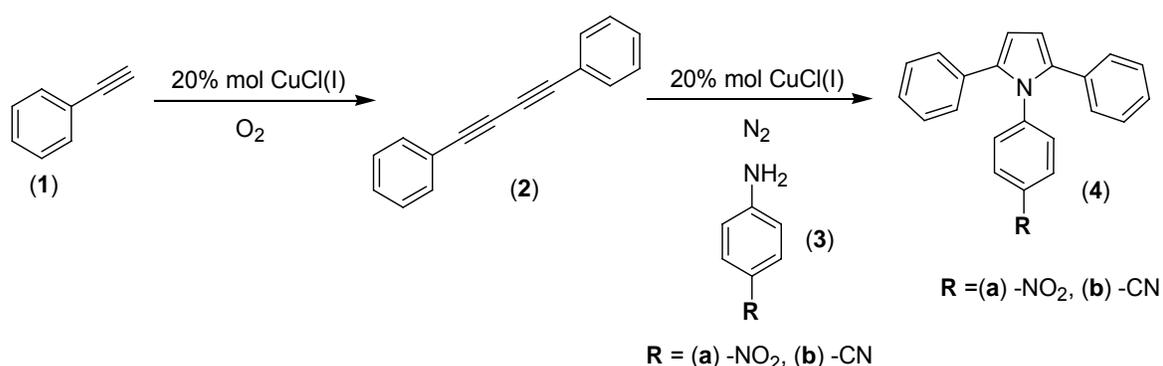
La figura 3.1.1.1 muestra que el efecto de los grupos electroattractores es estabilizar los orbitales LUMO. La energía de los orbitales HOMO es similar en todos los casos, con una pequeña tendencia a la estabilización por efecto del sustituyente. Los sustituyentes π aceptores disminuyen la densidad electrónica en el sistema, causando una reducción en los niveles de energía HOMO y LUMO. Es notable el hecho que los grupos electroattractores influyen más fuertemente al nivel LUMO y permiten la reducción del *band gap* conforme se incrementa el valor de σ_p . Por el contrario, los grupos electrodonadores tienen el efecto inverso en los niveles de energía HOMO y LUMO porque incrementan la densidad electrónica en el sistema. La mayor estabilización del nivel LUMO y el menor valor de E_g se encuentran en el compuesto (4a), que además es el único cuyo *band gap* cae dentro de la región visible del espectro electromagnético.

Las propiedades de los polímeros conductores dependen directamente de las tendencias observadas para los monómeros. *Salzner et al.* demostraron que el “*band gap*” final de algunos polímeros conductores depende de qué tan pequeño es el “*band gap*” de los monómeros y de qué tan rápido decrece el valor de E_g conforme se incrementa la longitud de la cadena^[10]. Adicionalmente, ellos reportan que monómeros con alto valor de E_g dan polímeros con valores altos de E_g . Por esto, las tendencias observadas en los monómeros se reflejan directamente en las de los polímeros.

En la literatura se encuentran otros ejemplos de estabilización del nivel LUMO por la adición de grupos altamente atractores sobre sistemas con una alta conjugación^[1,2,8]. Este tipo de sistemas pueden ser usados en el diseño de materiales orgánicos semiconductores del tipo *n* (conductores/aceptores de electrones) de enorme interés en el diseño de dispositivos electrónicos (OLEDs, celdas solares y transistores de capa fina)^[8]. Es por ello que la síntesis del compuesto (**4a**) es de particular interés en este trabajo porque es el mejor candidato para presentar comportamiento semiconductor y potenciales aplicaciones en dispositivos electrónicos. Además la energía del nivel LUMO del compuesto (**4a**), -2.56 eV, es cercano al valor recomendado para materiales del tipo *n* (-3 a -4 eV)^[9].

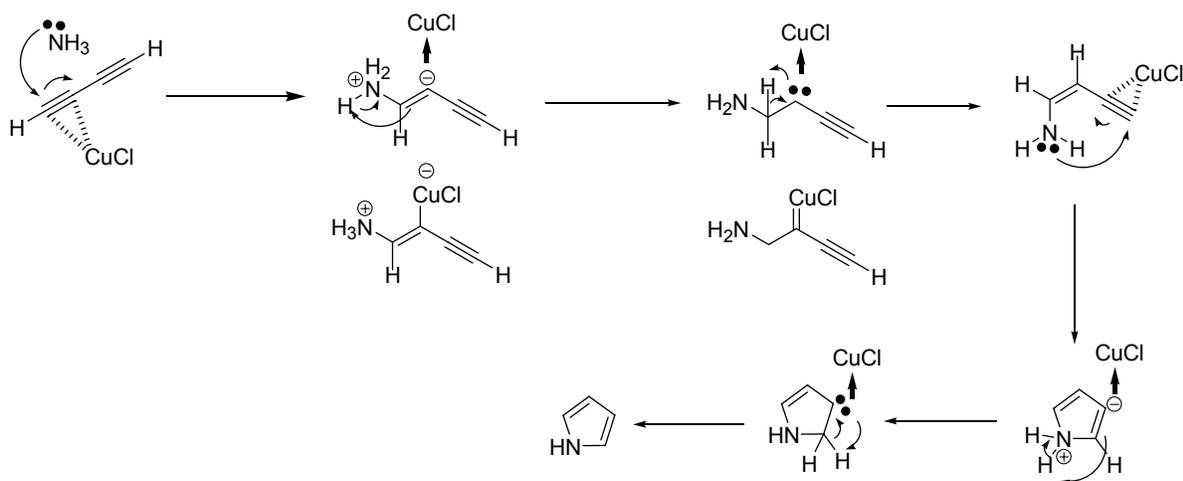
3.2 Síntesis y caracterización de 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -NO₂, -CN]

Se sintetizaron y caracterizaron los compuestos 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -NO₂, -CN] (**4a**, **4b**), a partir de la adición de las correspondientes aminas aromáticas (**3a**, **3b**) a 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**) (esquema 3.2.0.1), mediante un método modificado al reportado en la literatura^[11,7]. También fue evaluada la adición de ácido sulfanílico a 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**), no obstante esta reacción no produjo el derivado heterocíclico como se discutirá posteriormente con más detalle. La materia prima, 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**), fue sintetizada vía la reacción de *Glaser* en la modificación de *Hay*^[11,12], que consiste en el acoplamiento oxidativo de alquinos terminales, en presencia de cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) y un ligante complejante bidentado como la tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) (esquema 3.2.0.1).



Esquema 3.2.0.1 Reacción general para la obtención de pirroles 2,5 - disustituidos

La adición de aminas a diacetilenos se favorece por la presencia de sales de cobre (I)^[13]. En un reporte reciente^[14] se propone un mecanismo de reacción para la adición de aminas a diacetilenos, en el cual el cobre facilita la adición de las aminas a la triple ligadura y con la posterior intervención de intermediarios carbénicos se da lugar a la formación del heterociclo (Esquema 3.2.0.2).

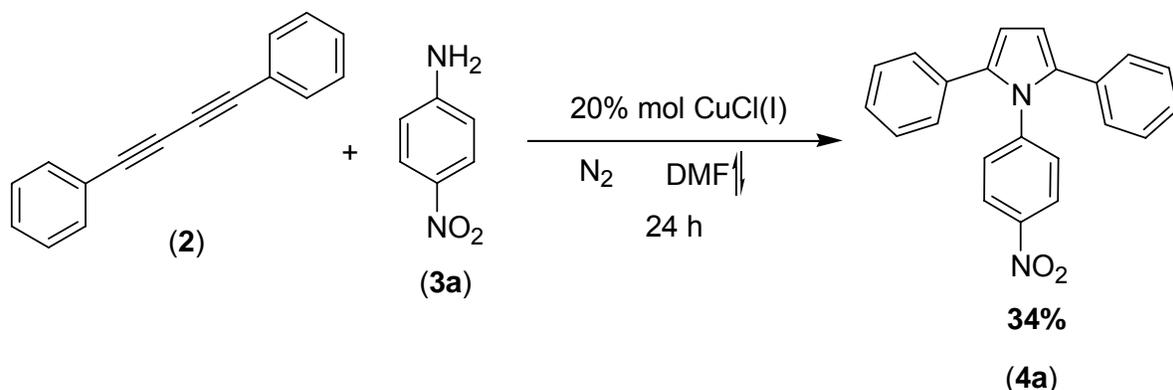


Esquema 3.2.0.2 Mecanismo de reacción propuesto por Fomina *et al.*^[14] para la adición de aminas a diacetilenos

La reacción de ciclación para formar heterociclos de pirrol genera mejores resultados al emplear aminas aromáticas y aminas activadas^[11]. Aunque se conoce que la adición nucleofílica a alquinos es catalizada por diferentes complejos de metales de transición como Pt, Ti, W, Ni, Co, Ta y Pd, se escogió el cloruro de cobre (I) como catalizador, debido a que es fácil de manejar, es barato, produce reacciones limpias y altamente regioselectivas^[11,15,16].

3.2.1 1-(4-Nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (4a)

Para la síntesis de 1-(4-Nitrofenil)-2,5-difenilpirrol se modificó el método reportado en la literatura^[11,7], buscándose las mejores condiciones de reacción para obtener el heterociclo de pirrol. Para ello se elevó la temperatura hasta condiciones de reflujo de DMF (153 °C) por 24 horas (esquema 3.2.1.1). Durante el estudio de esta reacción se encontró que la síntesis del 1-(4-Nitrofenil)-2,5-difenilpirrol era muy sensible a las condiciones de pureza del CuCl(I), por lo que previo a su uso el CuCl(I) fue purificado de acuerdo al método descrito en el procedimiento experimental. El rendimiento de la reacción de formación del pirrol es relativamente bajo (34%) ya que la 4-nitroanilina es una amina muy poco básica. Sin embargo, el pirrol derivado de la 4-nitroanilina posee una alta estabilidad térmica (descomposición 253°C).



Esquema 3.2.1.1 Síntesis del compuesto (4a)

3.2.1.1 Espectroscopía UV-Vis

Se determinaron los valores de λ_{\max} por espectroscopia UV-Vis de los compuestos sintetizados para verificar qué tan cercanos eran a los calculados por DFT. Las propiedades ópticas de 1-(4-Nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) fueron estudiadas en solución de cloroformo por espectroscopía de absorción lineal en la región espectral de UV-Vis. Como se muestra en la figura 3.2.1.1.1, una solución saturada del compuesto (**4a**) en cloroformo (1 g/L) exhibe una banda de absorción ancha desde la región UV hasta cerca de 500nm, que indica un alto grado de conjugación para este sistema molecular. También fue preparada una solución insaturada del compuesto (**4a**) en cloroformo (0.23 g/L) de forma que la ley de Lambert-Beer aplicara en esta solución parcialmente transparente. En la figura 3.2.1.1.2 se muestra el espectro de absorción de una solución insaturada del compuesto (**4a**), en él puede observarse que la especie presenta una banda de absorción ancha en la región UV desde $\lambda_{\max} = 297\text{nm}$ (4.17eV) hasta arriba de $\lambda = 400\text{nm}$, lo que le da su particular coloración. Se observa que el valor de λ_{\max} obtenido por espectroscopia UV-Vis (4.17eV) es mayor al calculado por métodos de DFT (3.02eV). Esto probablemente a que el valor obtenido por espectroscopia UV-Vis no corresponde a la transición HOMO-LUMO (calculada por métodos DFT), sino a una transición de mayor energía (por citar un ejemplo, de HOMO a LUMO+1).

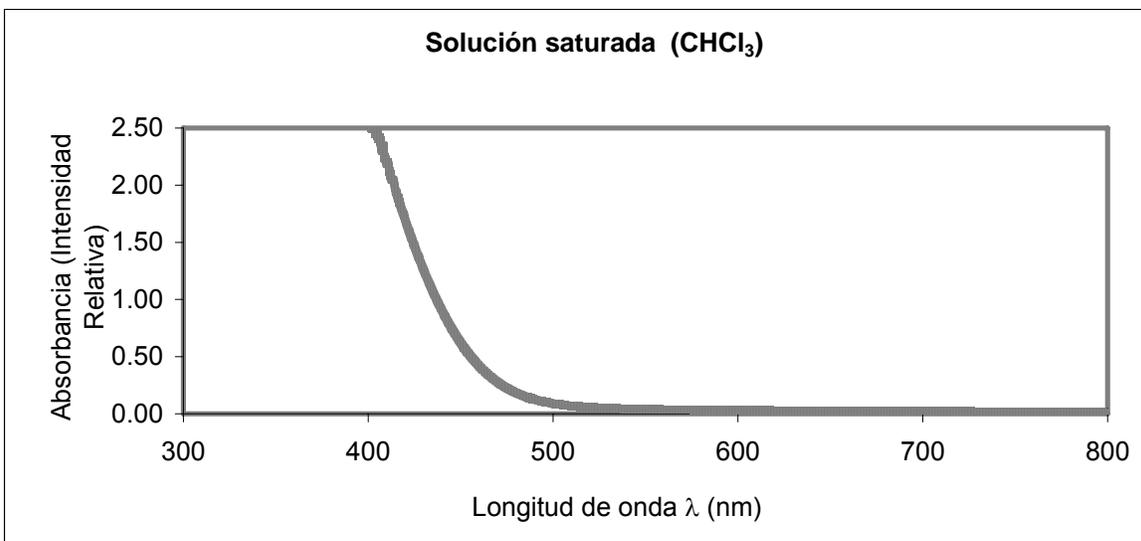


Figura 3.2.1.1.1 Espectro de absorción de una solución saturada del compuesto (4a)

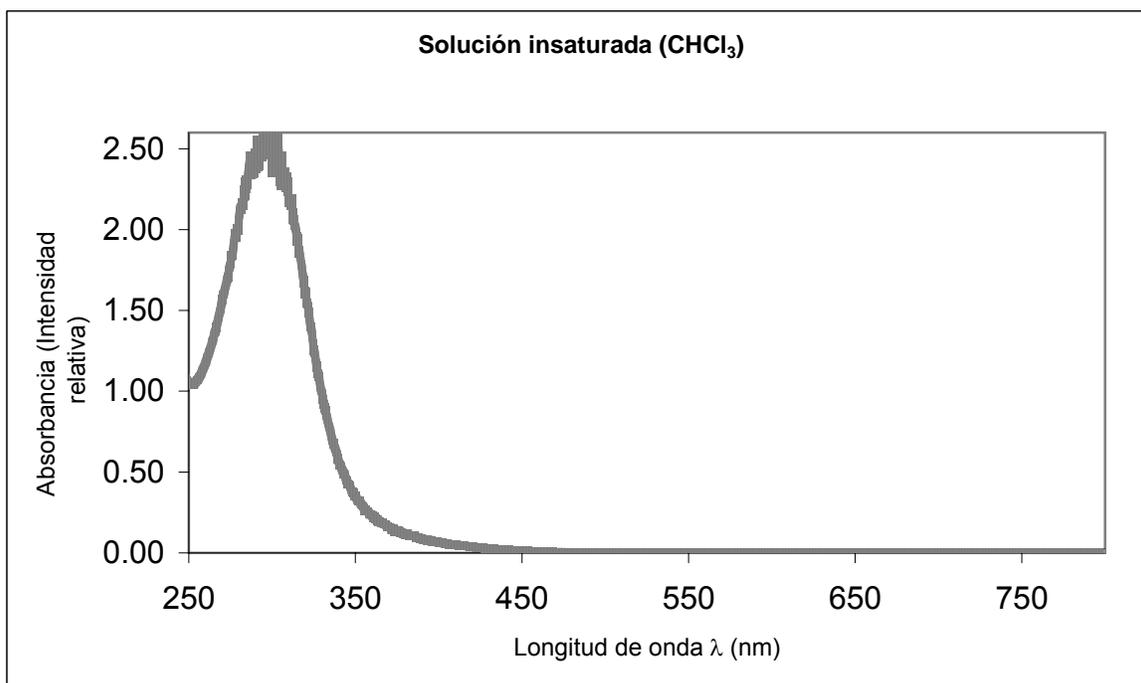


Figura 3.2.1.1.2 Espectro de absorción de una solución insaturada del compuesto (4a)

3.2.1.2 Resonancia magnética nuclear de ^1H

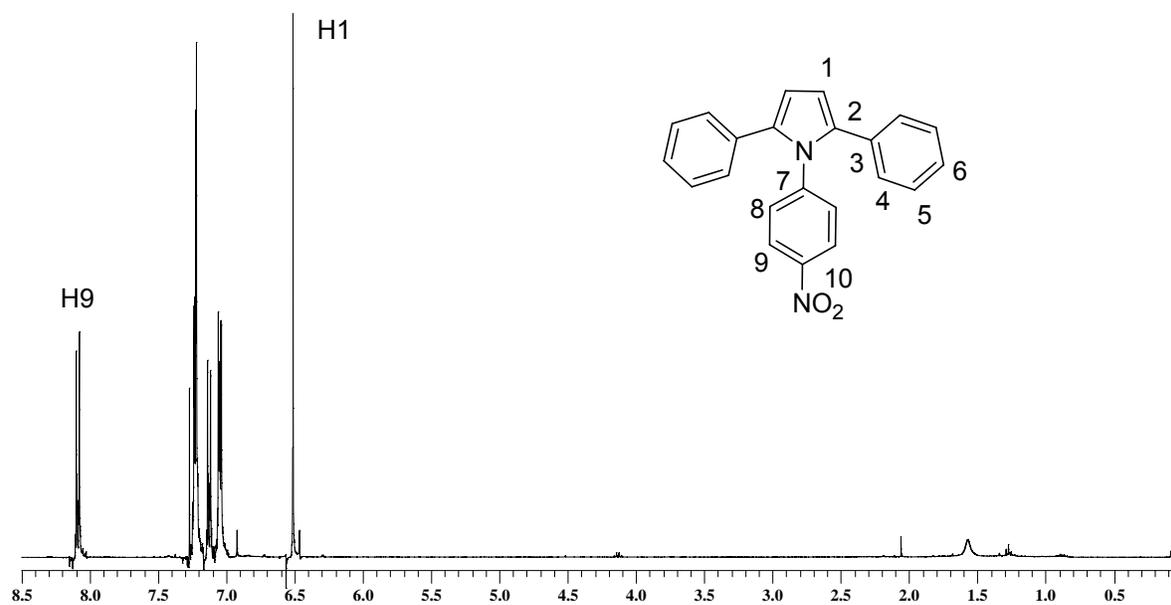


Figura 3.2.1.2.1 RMN ^1H en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz; del compuesto **(4a)**

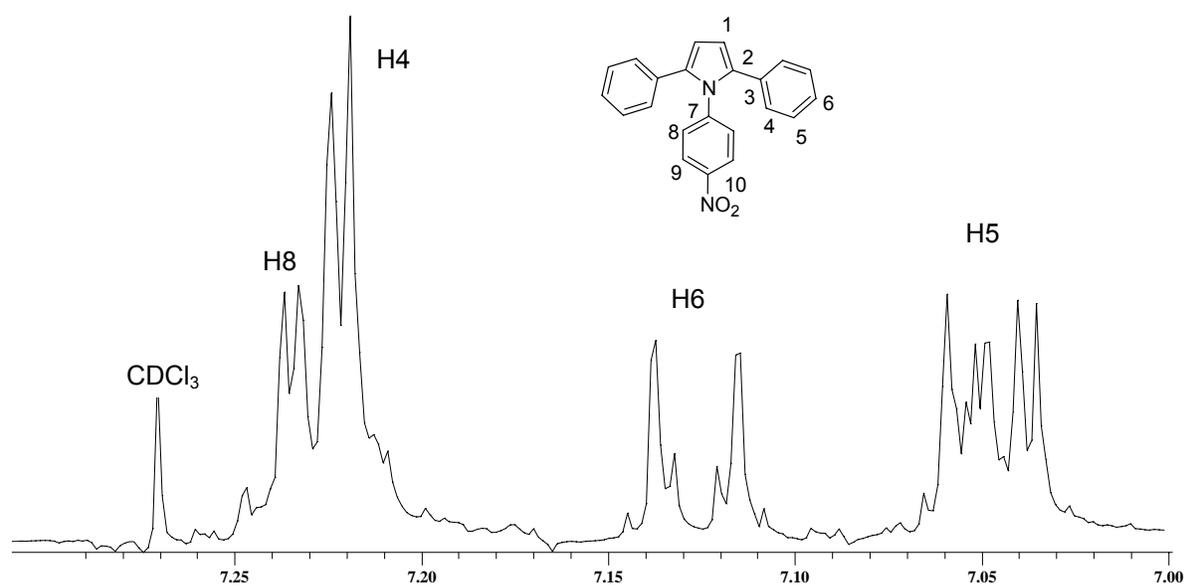


Figura 3.2.1.2.2 Ampliación del espectro de RMN ^1H del compuesto **(4a)** en la región aromática

La figura 3.2.1.2.1 presenta el espectro de RMN ^1H , en donde se observan las señales características del compuesto (**4a**). Se puede verificar la formación del pirrol por la presencia del singulete con un desplazamiento de 6.5 ppm correspondiente al protón (H1). También se identifica fácilmente el protón 9 (H9) como un doblete centrado en 8.08 ppm y que integra para un hidrógeno, que corresponde al protón más desplazado hacia campo bajo y el más desprotegido por el efecto inductivo del grupo nitro.

La figura 3.2.1.2.2 es una ampliación del espectro anterior en la región de los aromáticos. En él es posible identificar un doblete centrado en 7.24 ppm y que integra para un átomo de hidrógeno, que corresponde a H8. También se observa un doblete centrado en 7.21 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno que corresponden a H4. El doblete tripleteado centrado en 7.13 ppm que integra para un átomo de hidrógeno corresponde a H6. Finalmente, se observa un multiplete centrado en 7.05 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno que corresponden a H5.

3.2.1.3 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

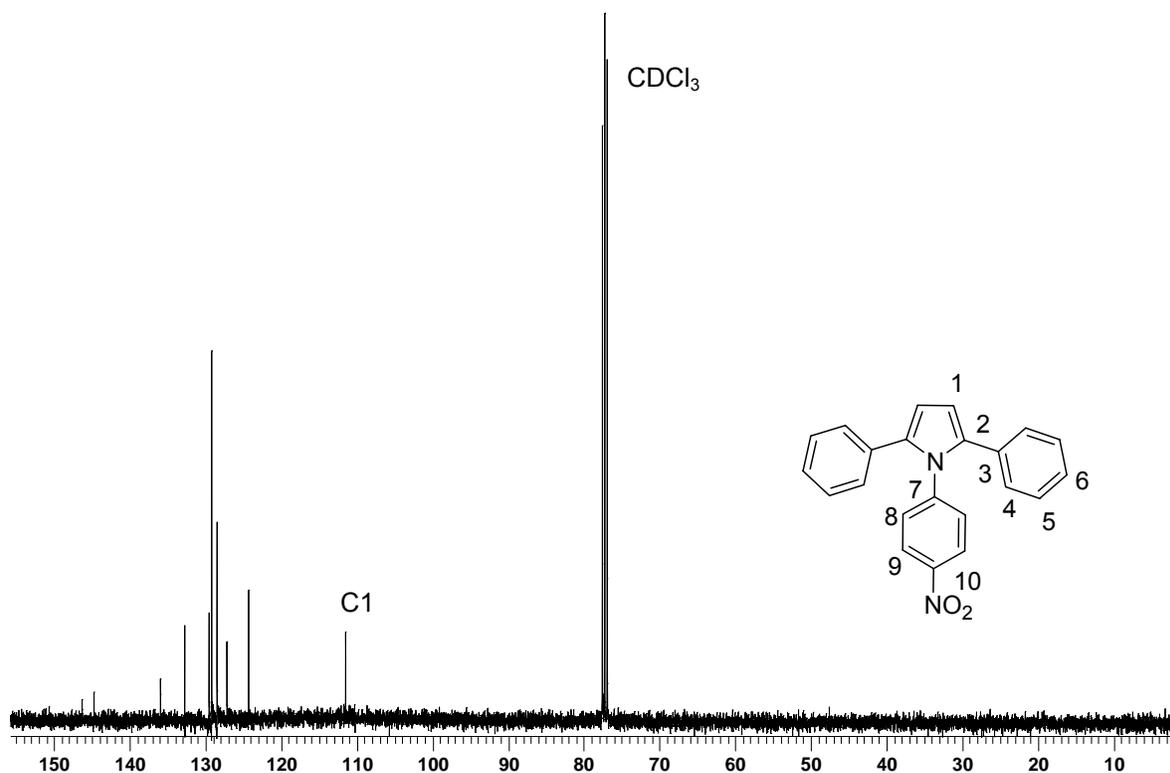


Figura 3.2.1.3.1 RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto (**4a**)

En la figura 3.2.1.3.1 se observa claramente la señal del C1 a 111.5 ppm, característica para el carbono del anillo de pirrol. El resto de las señales aparecen en la región de los aromáticos, de donde destacan (figura 3.2.1.3.2) las señales en 129.2 y 128.5 ppm correspondientes a los átomos de carbono C4 y C5. También es posible distinguir los carbonos cuaternarios C7 y C10 a 144.7 y 146.3 ppm.

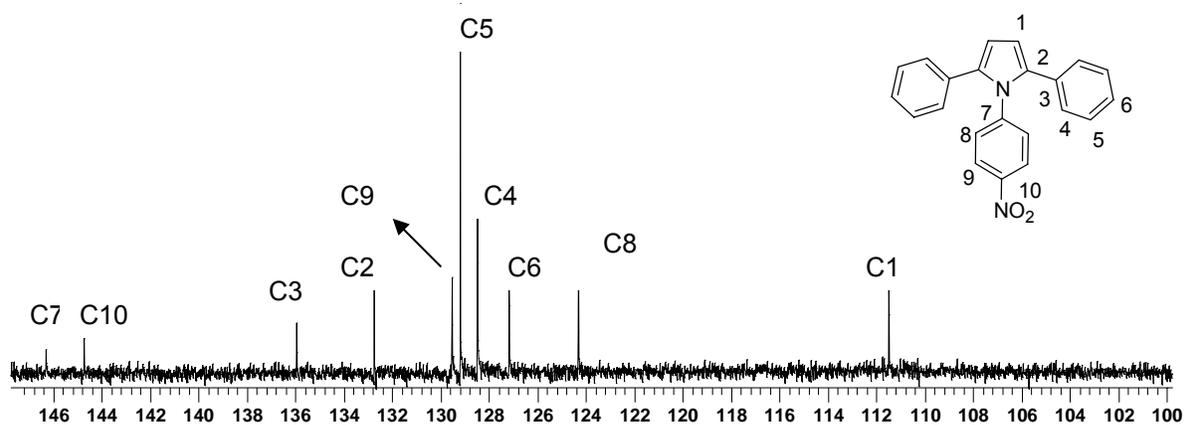
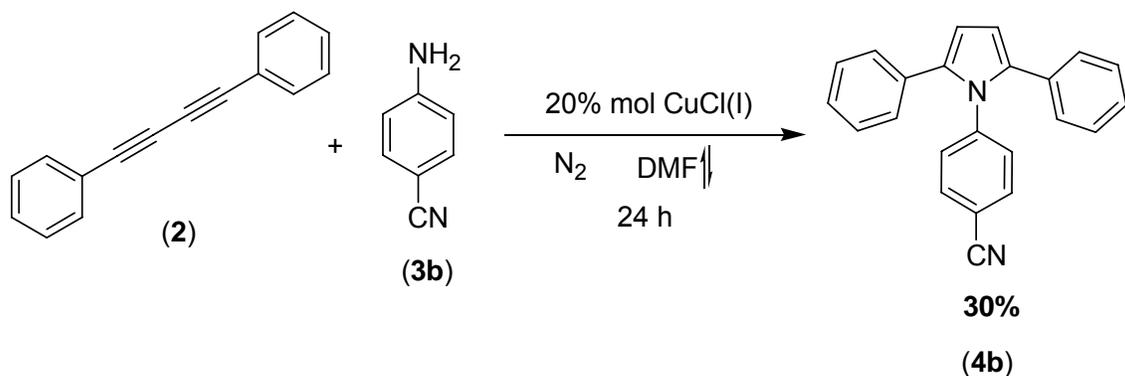


Figura 3.2.1.3.2 Ampliación del espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ del compuesto (**4a**) en la región aromática

3.2.2 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**)

El compuesto 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**) se obtiene vía la adición del 4-amino-benzonitrilo (**3b**) sobre la triple ligadura del 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**), este paso es de suma importancia en la síntesis de pirroles empleando este método; por lo que la basicidad de la amina determina el rendimiento en la formación del pirrol. Al igual que su homólogo (**4a**), el compuesto 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**) es obtenido con un bajo rendimiento (30%), pues como mencionamos, al ser una amina poco básica por la presencia del grupo *ciano* en la posición *para* efectúa el ataque nucleofílico sobre la triple ligadura de manera deficiente. En el esquema 3.2.2.1 se muestra la reacción de formación de 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**) (del que no existen reportes previos en la literatura), que requiere altas temperaturas (153 °C) para su formación.



Esquema 3.2.2.1 Síntesis del compuesto (4b)

3.2.2.1 Espectroscopia UV-Vis

Como se mencionó en la sección 3.2.1.1., se determinaron los valores de λ_{max} por espectroscopia UV-Vis de los compuestos sintetizados para verificar qué tan cercanos eran a los calculados por DFT. Las propiedades ópticas de 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (4b) fueron estudiadas en solución de cloroformo por espectroscopía de absorción lineal en la región espectral de UV-Vis. Como se muestra en la figura 3.2.2.1.1, una solución saturada del compuesto (4b) en cloroformo (1 g/L) presenta una banda de absorción en la región UV hasta cerca de $\lambda = 380 \text{ nm}$.

También fue preparada una solución insaturada del compuesto (4b) en cloroformo (0.23 g/L) de forma que la ley de Lambert-Beer aplicara en esta solución parcialmente transparente. La figura 3.2.2.1.2 muestra el espectro para esta solución, donde se presenta una banda de absorción en la región del UV entre $\lambda = 250 \text{ y } 350 \text{ nm}$; exhibiendo una absorción máxima a $\lambda_{\text{max}} = 278 \text{ nm}$ (4.46

eV). Se observa que el valor de λ_{max} obtenido por espectroscopia UV-Vis (4.46eV) es mayor al calculado por métodos de DFT (3.807eV). Esto probablemente a que el valor obtenido por espectroscopia UV-Vis no corresponde a la transición HOMO-LUMO (calculada por métodos DFT), sino a una transición de mayor energía (por citar un ejemplo, de HOMO a LUMO+1).

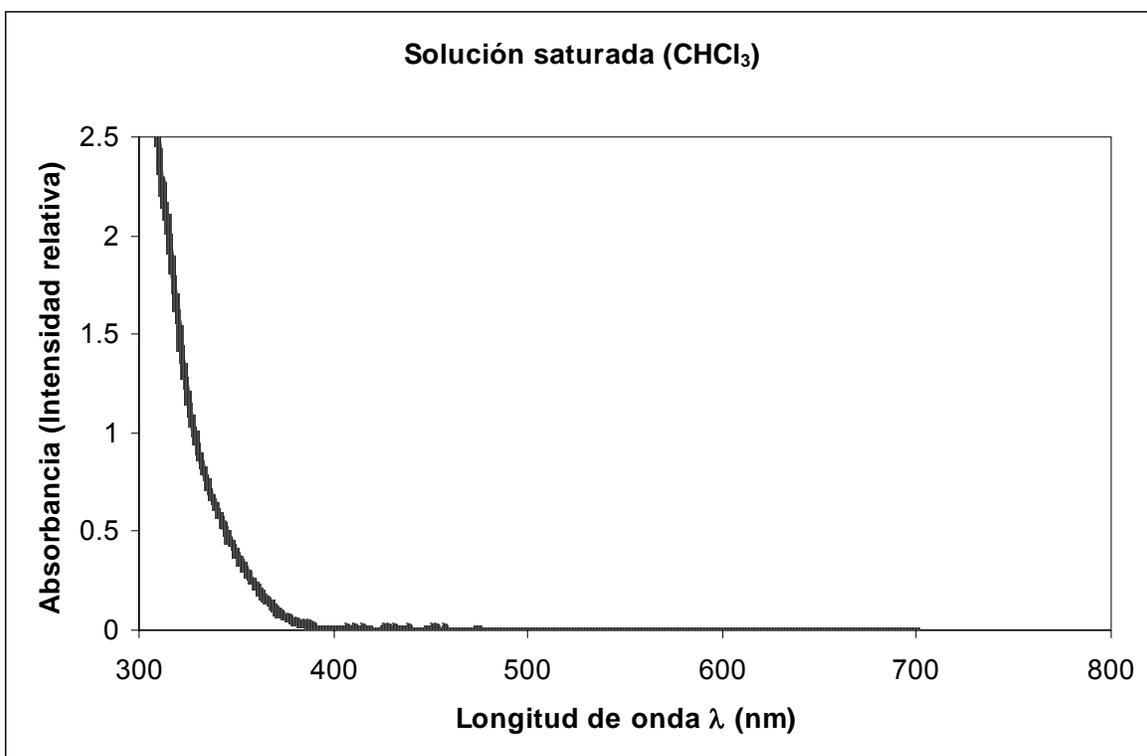


Figura 3.2.2.1.1 Espectro de absorción de una solución saturada del compuesto (4b)

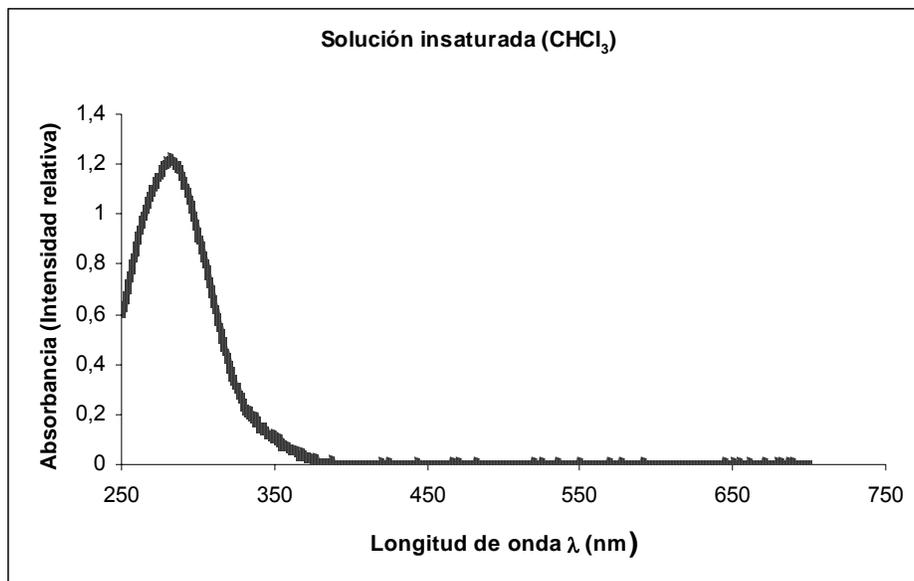


Figura 3.2.2.1.2 Espectro de absorción de una solución insaturada del compuesto (4b)

4.2.2 Espectroscopia infrarrojo

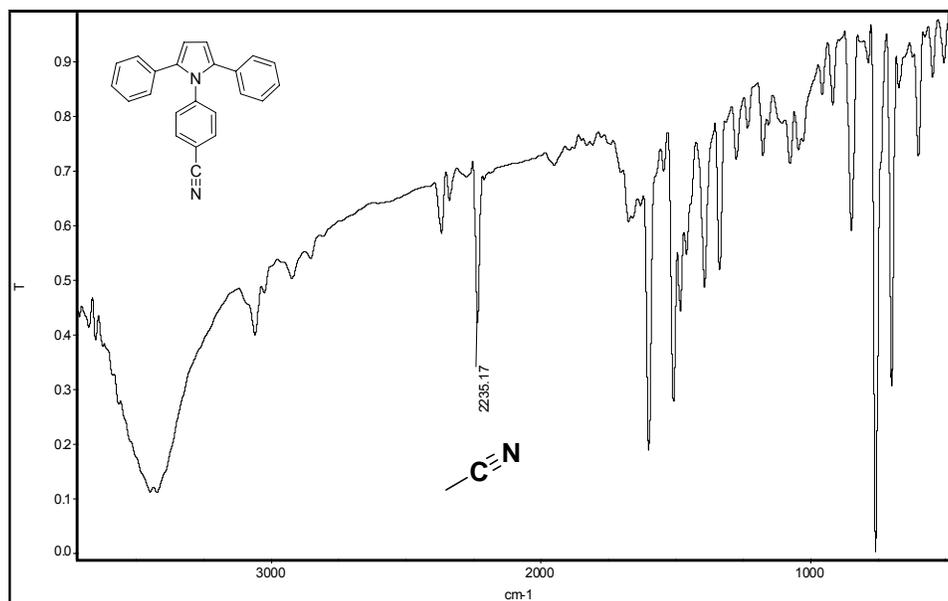


Figura 3.2.2.2.1 Espectro infrarrojo del compuesto (4b) obtenido por la técnica de pastilla en KBr

En la figura 3.2.2.2.1 se presenta el espectro de infrarrojo para el compuesto (4b). Es importante llamar la atención en la señal de 2235 cm^{-1} ya que esta corresponde a la vibración $\text{C}_{\text{sp}}\text{-N}$ característica del grupo nitrilo.

4.2.3 Resonancia magnética nuclear de ^1H

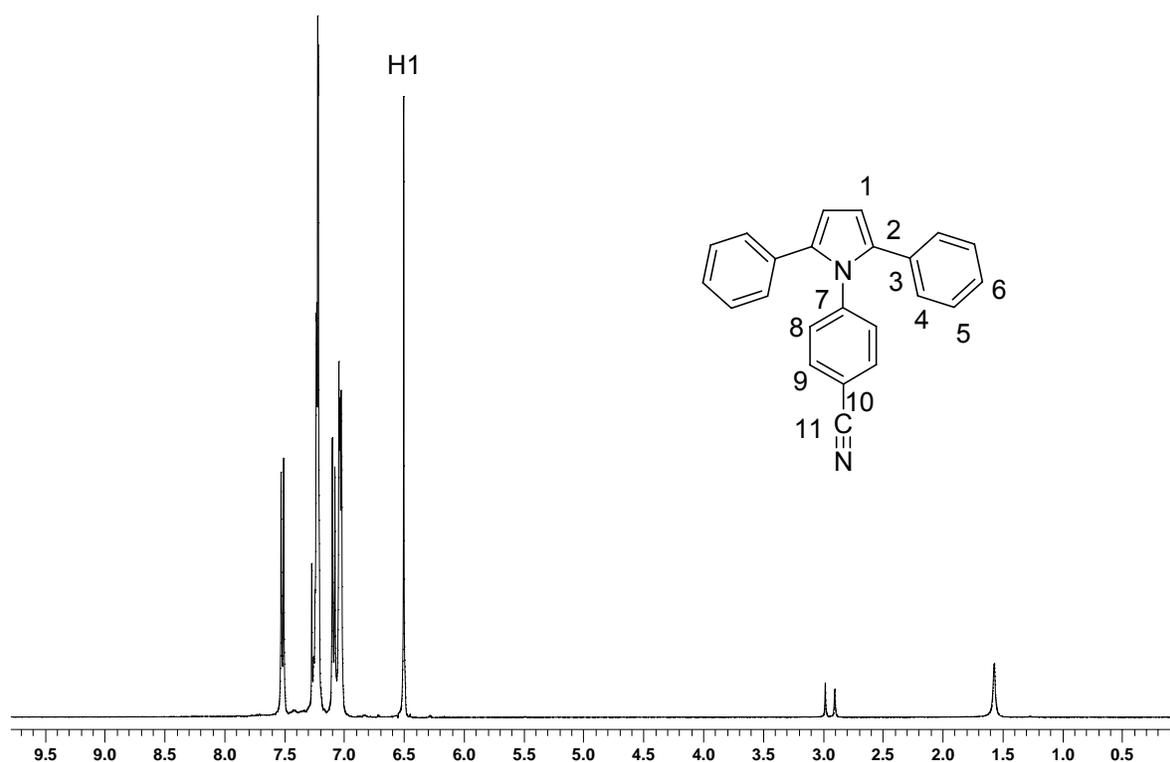


Figura 3.2.2.3.1 RMN ^1H en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz ; del compuesto (4b)

En la figura 3.2.2.3.1 se presenta el espectro de RMN ^1H del compuesto (4b). Se puede verificar la formación del pirrol por la presencia del singulete con un desplazamiento de 6.5 ppm correspondiente al protón del carbono 1 (H1).

La figura 3.2.2.3.2 es una ampliación del espectro anterior en la región de los aromáticos. El protón H9 se identifica como un doblete centrado en 7.52 ppm e

integra para un átomo de hidrógeno, que corresponde al protón más desplazado hacia campo bajo y el más desprotegido por el efecto inductivo del grupo *ciano*. También es posible identificar un doblete centrado en 7.26 ppm y que integra para un átomo de hidrógeno, que corresponde a H8. También se observa un doblete centrado en 7.21 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno que corresponden a H4. El doblete centrado en 7.09 ppm que integra para un átomo de hidrógeno corresponde a H6. Finalmente, se observa un multiplete centrado en 7.03 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno que corresponden a H5.

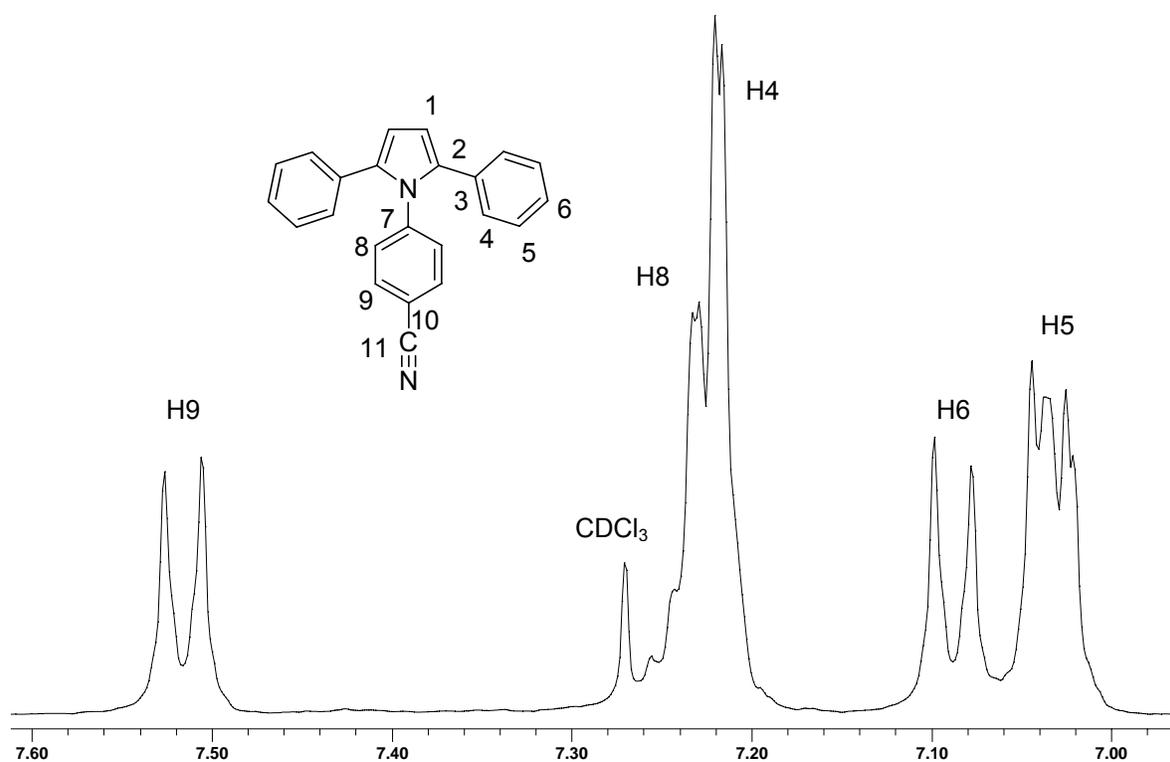


Figura 3.2.2.3.2 Ampliación del espectro de RMN ^1H del compuesto (**4b**) en la región aromática

3.2.2.4 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

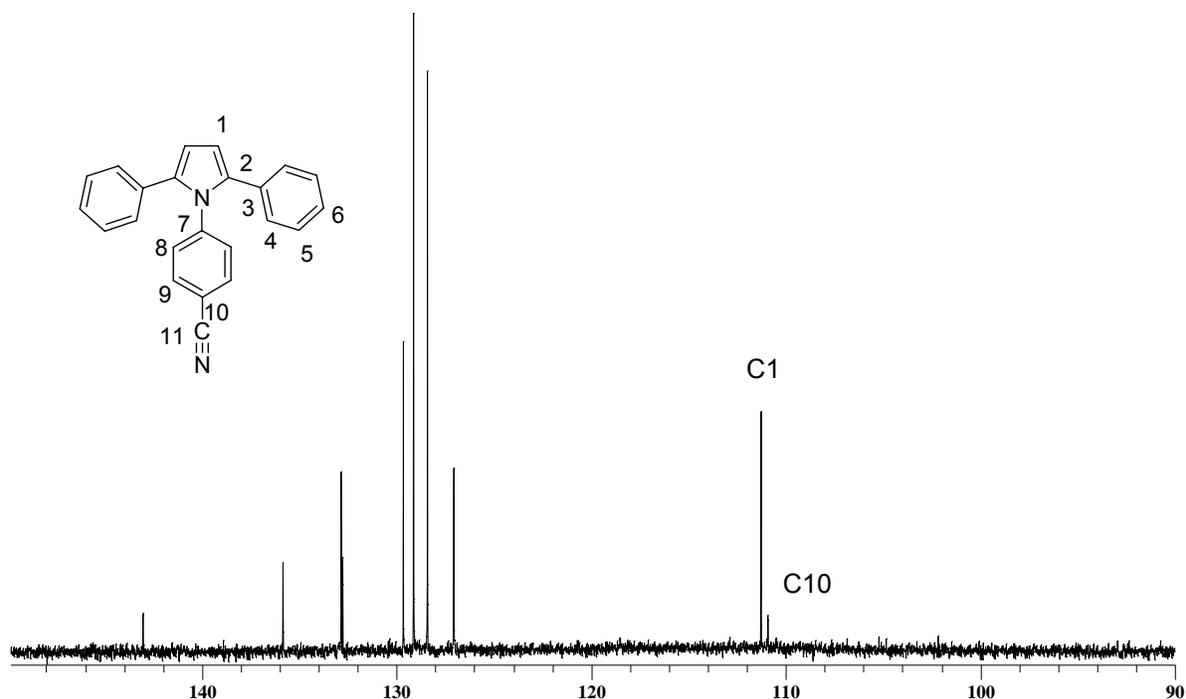


Figura 3.2.2.4.1 RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto **(4b)**

La figura 3.2.2.4.1 presenta el espectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ del compuesto **(4b)**, donde destacan las señales para los átomos C1 y C10. Se observa que en 111.07 ppm aparece la señal característica para los átomos de carbono pirrólicos (C1). Muy cercana a esta señal también aparece la del carbono C10 (110.71 ppm) que en comparación con aquella que se observa en el compuesto **(4a)**, la del compuesto derivado del 4-aminobenzonitrilo se desplaza hacia campo alto, pues sufre el efecto protector que le brinda la resonancia con el anillo aromático y el grupo nitrilo. La figura 3.2.2.4.2 es una ampliación del espectro anterior, donde se verifica que el resto de las señales aparecen en la región de los aromáticos.

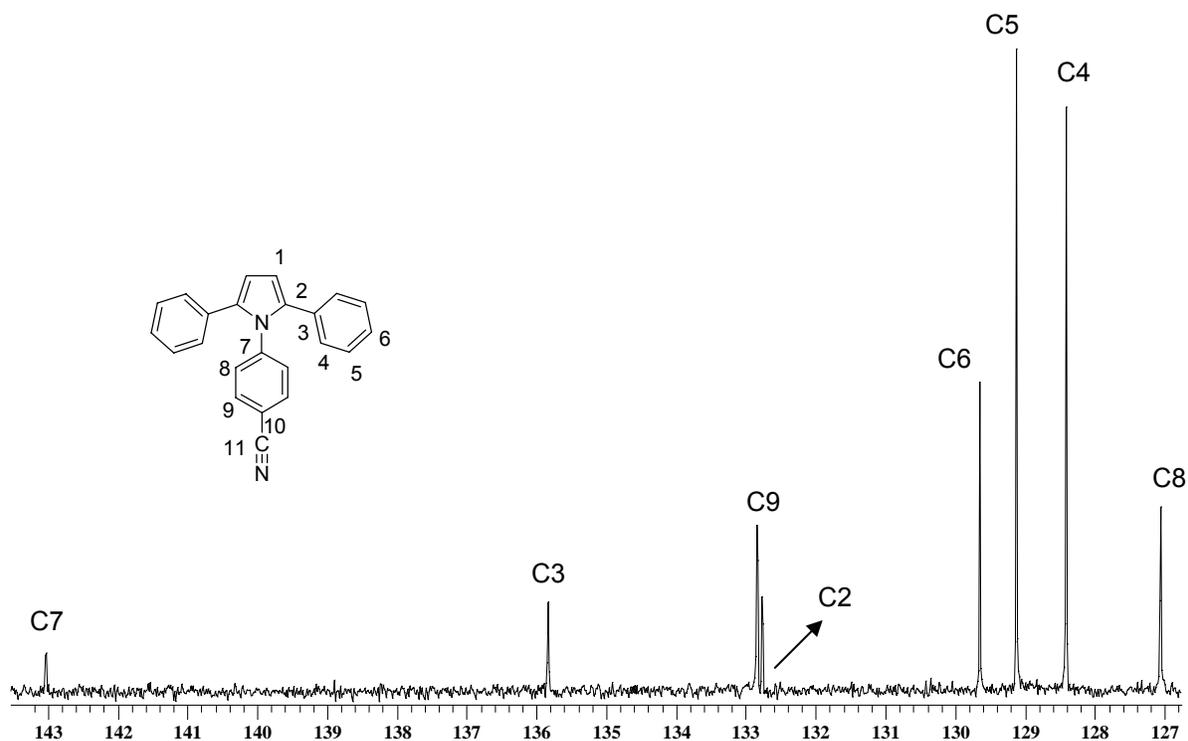


Figura 3.2.2.4.2 Ampliación del espectro de RMN $^{13}\text{C} \{^1\text{H}\}$ del compuesto (**4a**) en la región aromática

3.2.3 Adición de ácido sulfanílico a 1,4-difenilbuta-1,3-diino

Adicionalmente, fue evaluada la adición de ácido sulfanílico (**3c**) a 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**) empleando el mismo método que para la síntesis de los compuestos (**4a**) y (**4b**). Sin embargo, los estudios espectroscópicos demuestran que la reacción no procede con este sustrato, a pesar que la reacción se mantuvo en condiciones de reflujo por 48 horas. En este caso no solo afecta la poca basicidad de la amina, sino el hecho que el ácido sulfanílico (**3c**) se encuentra como zwitterión (figura 3.2.3.1) y por tanto no es un nucleófilo adecuado para llevar a cabo la reacción de formación del pirrol. Por ello se probó agregar a la reacción

K_2CO_3 para regenerar la amina y lograr la adición de ésta sobre el diacetileno (esquema 3.2.3.1), no obstante, la reacción tampoco procedió aunque se mantuvo a 153 °C por hasta 72 horas.

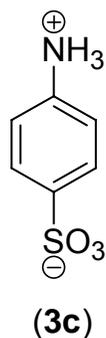
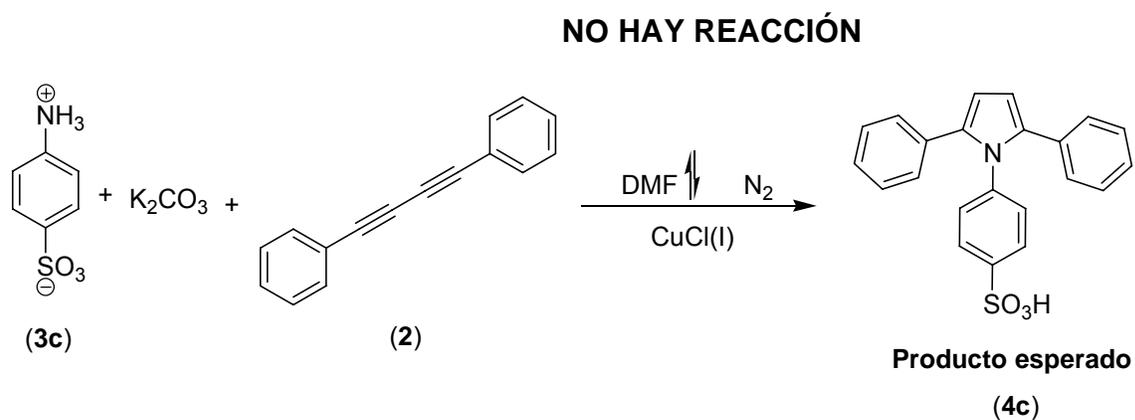


Figura 3.2.3.1 Ácido sulfanílico en forma de zwitterión



Esquema 3.2.3.1 La reacción con ácido sulfanílico no procede

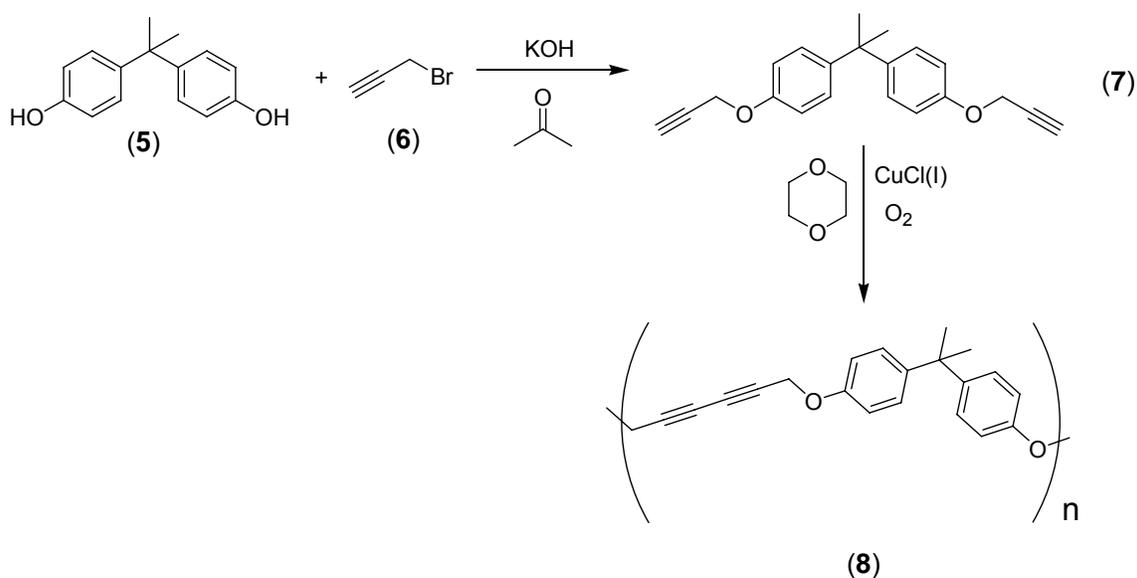
3.3 Adición de 4-nitroanilina y 4-aminobenzonitrilo a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano)

Se evaluó la adición de 4-nitroanilina (**3a**) y 4-aminobenzonitrilo (**3b**) a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (**8**) vía reacción de *Glaser* en la modificación de *Hay*^[11,12]. A través de este método se incorporaron unidades de pirrol a la cadena principal del polímero (**8**). Al igual que en los compuestos (**4a**) y (**4b**), la adición de aminas (**3a**) y (**3b**) a las unidades de diacetileno del polímero (**8**) resulta poco efectiva debido a la escasa disposición de los pares electrónicos de las aminas, de tal manera que la eficiencia de adición a la cadena principal del polímero fue de cerca del 10% en ambos casos (determinado por la integración de las señales de RMN).

3.3.1 Síntesis del precursor polimérico (**8**)

El poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (**8**) fue obtenido según el esquema (3.3.1.1). El primer paso consiste en la formación del monómero (**7**) mediante una reacción entre el bisfenol A (**5**) y bromuro de propargilo (**6**) en condiciones alcalinas de acuerdo al método descrito en la literatura^[17]. Para esta reacción se probaron varias bases (NEt₃, K₂CO₃, KOH), de las cuales fue el KOH la que mejores rendimientos del compuesto (**7**) presentó. Posteriormente ocurre el acoplamiento oxidativo del monómero (**7**) a través de la reacción de *Glaser* en la modificación de *Hay* para formar el poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (**8**). Esta reacción ha sido descrita previamente en la literatura^[11,18] utilizando o-

diclorobenceno como disolvente, no obstante empleamos dioxano para efectuar el acoplamiento oxidativo porque el producto obtenido con este disolvente es más fácil de procesar.



Esquema 3.3.1.1 Síntesis de poli (2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)

Como el bisfenol A (5) no presenta una configuración plana, el polímero obtenido es un sólido amorfo soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Los acetilenos conjugados del polímero requieren muy poca energía para entrecruzarse térmicamente o por efecto de la radiación solar^[18]. El polímero (8) es un sólido blanco que adquiere una tonalidad amarillenta al entrecruzarse por radiación solar, además de ser completamente insoluble. El entrecruzamiento también depende de la cantidad de cloruro de cobre (I) utilizado en la polimerización, que aunque no parece promoverse en solución si se favorece posteriormente en estado sólido^[18]. Pequeñas impurezas de cloruro de cobre

retenidas en el polímero en estado sólido favorecen este entrecruzamiento. Verificamos que el polímero obtenido en *o*-diclorobenceno se entrecruzó a temperatura ambiente tras un par de días de exposición al medio. Por eso se cambió el disolvente por dioxano, lo que facilitó retirar la mayor cantidad de CuCl(I) del polímero al lavarlo con etanol y evitar que el polímero entrecruzara tan fácilmente. Sin embargo, se decidió no almacenar mucho tiempo el polímero (**8**) y prepararlo justo antes de evaluar la reacción de adición de aminas sobre el mismo.

El análisis por GPC del polímero (**8**) muestra un peso molecular promedio (Mn) de 8287 Da y un índice de polidispersidad de 12.27.

El análisis de DSC del polímero (**8**) presenta una Tg de 80 °C y una exoterma amplia característica para este tipo de compuestos^[11,18] a una temperatura 115 °C, la cual indica el entrecruzamiento térmico de los diacetilenos presentes en la molécula.

3.3.1.1 Resonancia magnética nuclear de ¹H

La resonancia de hidrógeno del polímero (**8**) muestra las señales características^[11] para este compuesto (Figura 3.3.1.1.1). Se observan fácilmente un singulete en 1.63 ppm correspondiente a los protones alifáticos H9, un singulete en 4.7 ppm de los protones base de oxígeno H3 y los dobletes centrados en 6.83 y 7.14 que pertenecen a los protones aromáticos H5 y H6.

3.3.1.2 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

En la figura 3.3.1.2.1 se muestra el espectro de resonancia de carbono del polímero (8), de donde se pueden identificar las señales de los carbonos diacetilénicos C1 y C2 en 70.9 y 74.8 respectivamente.

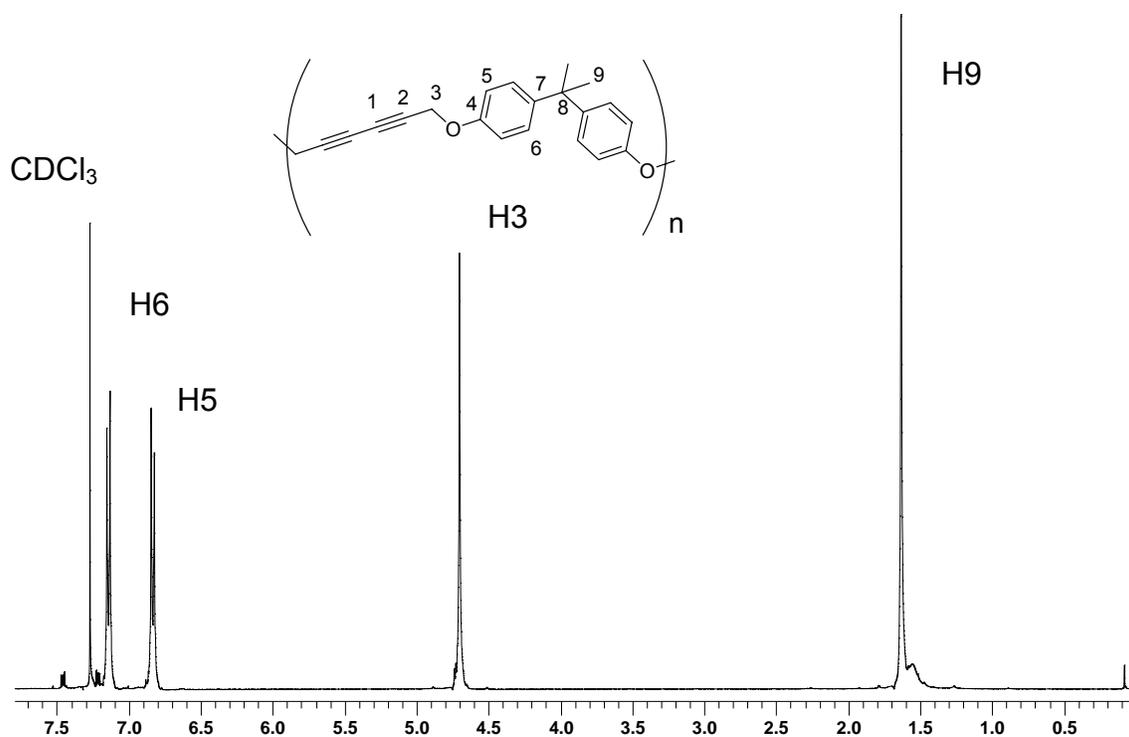


Figura 3.3.1.1.1 RMN ^1H en CDCl_3 , a 25 °C, 400 MHz; del compuesto (8)

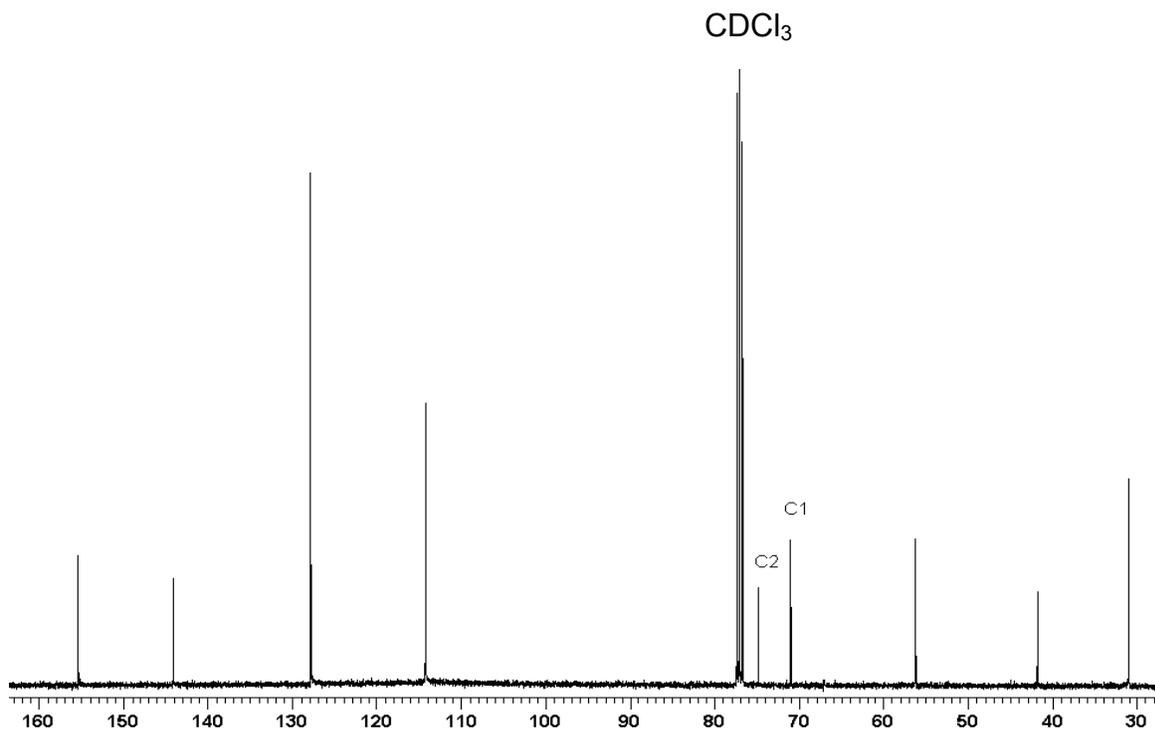


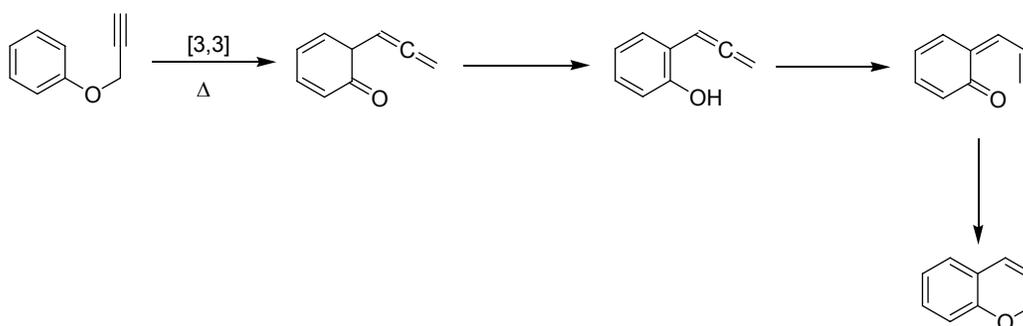
Figura 3.3.1.2.1 RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto (8)

3.3.2 Adición de 4-nitroanilina a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)

Los diacetilenos reaccionan con amoníaco, aminas primarias y secundarias, alifáticas o aromáticas, para adicionar una o dos moléculas de la amina al enlace triple^[19]. También es posible formar heterociclos de pirrol a partir de compuestos diacetilénicos y aminas^[11,7]. La peculiar reactividad de los diinos permite que polímeros que contienen diacetilenos en su cadena principal puedan ser modificados químicamente mediante la adición de nucleófilos como las aminas. La

reactividad de poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (**8**) frente a aminas aromáticas *para*-sustituidas con grupos donadores en la posición 4 ya ha sido explorada previamente^[11]. En el presente trabajo se evalúa la adición de aminas aromáticas con sustituyentes fuertemente atractores (4-nitroanilina y 4-aminobenzonitrilo). En este apartado se tratará particularmente de la adición de 4-nitroanilina.

Debido a la tendencia del poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (**8**) a entrecruzar térmicamente^[18], además de la capacidad de los éteres arilpropargílicos a sufrir reacciones de transposición sigmatrópicas [3, 3] para formar 2H-cromenos^[20] (esquema 3.3.2.1), se debe llevar a cabo la modificación química a temperaturas relativamente suaves en comparación de las empleadas para formar los compuestos (**4a**) y (**4b**).



Esquema 3.3.2.1 Transposición sigmatrópica de éteres propargílicos

La adición de 4-nitroanilina (**3a**) al polímero (**8**) (esquema 3.3.2.2) se efectuó en dioxano en un baño de aceite a 110 °C por 48 horas. Los primeros experimentos demostraron que a temperaturas menores (70 °C, 90 °C y 100 °C) la modificación química no procedió, en tanto a temperaturas mayores (hasta 150 °C) el polímero (**8**) se descompuso, produciendo compuestos no identificados. El porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos fue del 10%, debido a que la 4-nitroanilina es muy poco básica y las condiciones de reacción tan suaves no permiten que el porcentaje de conversión sea mayor en un tiempo relativamente corto. Cuando se incrementa el tiempo de reacción a 5 días se consigue alcanzar un porcentaje de conversión del 20%, pero la solubilidad del producto en disolventes orgánicos (cloroformo, tetrahidrofurano, etc.) es menor que en el caso anterior, probablemente debido a un mayor entrecruzamiento de los grupos diacetilénicos del polímero.

El análisis por GPC del polímero (**9a**) muestra un peso molecular promedio (Mn) de 4083 Da y un índice de polidispersidad de 5.79.

El análisis de DSC del polímero (**9a**) presenta una Tg de 70 °C y una exoterma amplia característica para este tipo de compuestos^[11,18] a una temperatura 88 °C, la cual indica el entrecruzamiento térmico de los diacetilenos presentes en la molécula.

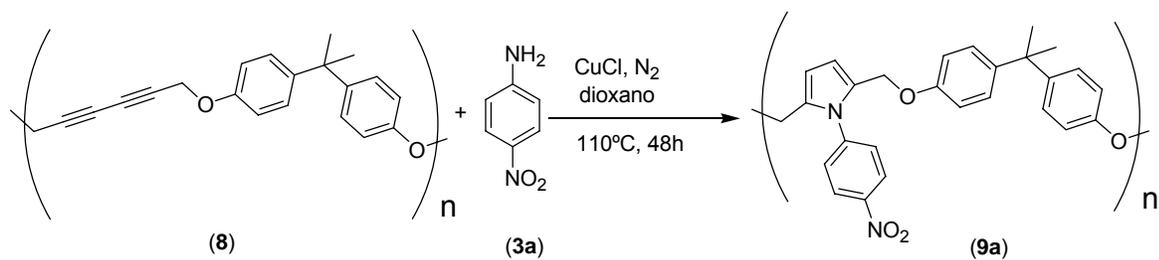


Figura 3.3.2.2 Adición de 4-nitroanilina (3a) al polímero (8)

3.3.2.1 Resonancia magnética nuclear de ¹H

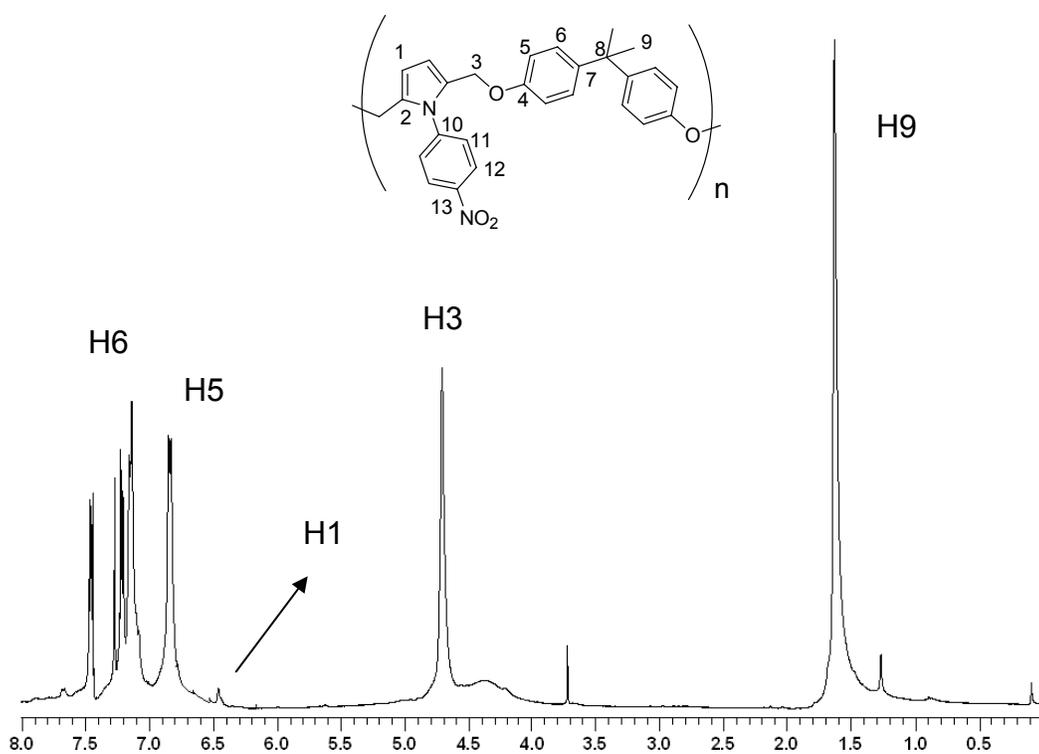


Figura 3.3.2.1.1 RMN ¹H en CDCl₃, a 25 °C, 400 MHz; del compuesto (9a)

En la figura 3.3.2.1.1 se presenta el espectro de RMN de ^1H para el compuesto (**9a**). Pese a que la señal del protón del pirrol (H1) es pequeña, es posible identificarla como un singulete en 6.46 ppm. Sobresalen en la región aromática las señales de los protones H5 y H6 centradas en 6.83 ppm y 7.14 ppm, respectivamente. Por la poca intensidad de las señales de los protones H11 y H12 no es posible localizarlas en el espectro pues se encuentran inmersas en las señales de mayor magnitud.

3.3.2.2 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

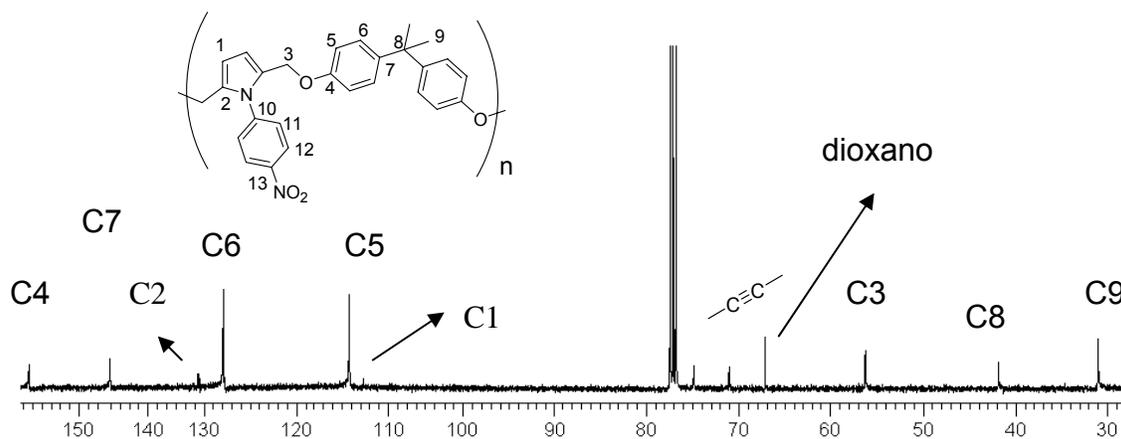


Figura 3.3.2.2.1. RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto (**9a**)

Como puede verse en el espectro 3.3.2.2.1, la modificación del polímero (**8**) fue parcial, como se verifica por la presencia de las señales en 71 ppm y 75 ppm correspondientes a los carbonos acetilénicos del polímero precursor. La formación del anillo del pirrol se comprueba por la señal en 113 ppm correspondiente al carbono C1.

3.3.3 Adición de 4-aminobenzonitrilo a poli(2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)

La adición de 4-aminobenzonitrilo (**3b**) al polímero (**8**) (esquema 3.3.3.1) se efectuó en dioxano en un baño de aceite a 110 °C por 48 horas. El porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos fue del 11% (calculado por la integración de señales en RMN). Nuevamente se observó que al incrementar el tiempo de reacción se consiguió alcanzar un porcentaje de conversión mayor al 10%. Sin embargo, el polímero obtenido era mucho menos soluble en disolventes orgánicos.

El análisis por GPC del polímero (**9b**) muestra un peso molecular promedio (M_n) de 2629 Da y un índice de polidispersidad de 4.36.

El análisis de DSC del polímero (**9b**) presenta una T_g de 66 °C y una exoterma amplia característica para este tipo de compuestos ^[11,18] a una temperatura 90 °C, la cual indica el entrecruzamiento térmico de los diacetilenos presentes en la molécula.

Los polímeros (**9a**) y (**9b**) muestran una reducción en el peso molecular promedio (M_n) respecto a (**8**), esto se debe probablemente a que las condiciones de reacción para la modificación química generan un rompimiento en las cadenas del precursor polimérico (**8**). La reducción en los pesos moleculares de los productos (**9a**) y (**9b**) provocan un cambio en su comportamiento térmico respecto al polímero (**8**). Ambos polímeros, (**9a**) y (**9b**), presentan un comportamiento térmico similar; mostrando una T_g alrededor de 70 °C y una exoterma correspondiente al entrecruzamiento térmico de los diacetilenos cerca de 90 °C.

Se observa que la inclusión de las unidades de pirrol en las cadenas del polímero (8) reduce la temperatura a la que ocurre la Tg y el entrecruzamiento térmico.

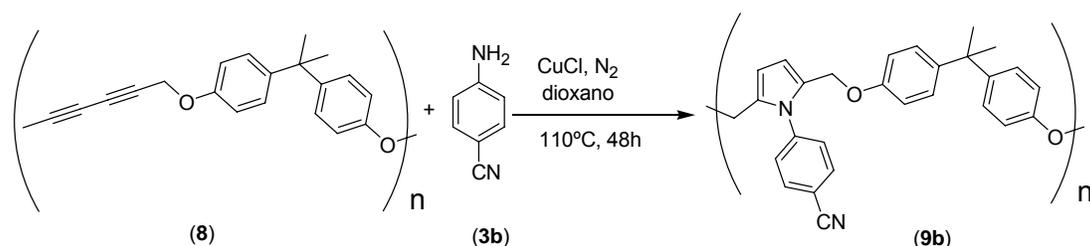


Figura 3.3.3.1 Adición de 4-aminobenzonitrilo (3b) al polímero (8)

3.3.3.1 Resonancia magnética nuclear de ¹H

En la figura 3.3.3.1.1 se presenta el espectro de RMN de ¹H para el compuesto (9b). Se observan señales anchas que son características de sistemas poliméricos. Es posible identificar el protón pirrólico H1 como un singlete pequeño en 6.43 ppm. En la región aromática se identifican las señales de los protones H5 y H6 centradas en 6.83 ppm y 7.13 ppm, respectivamente. Adicionalmente, identificamos al protón H12 como un singlete pequeño centrado en 7.61 ppm.

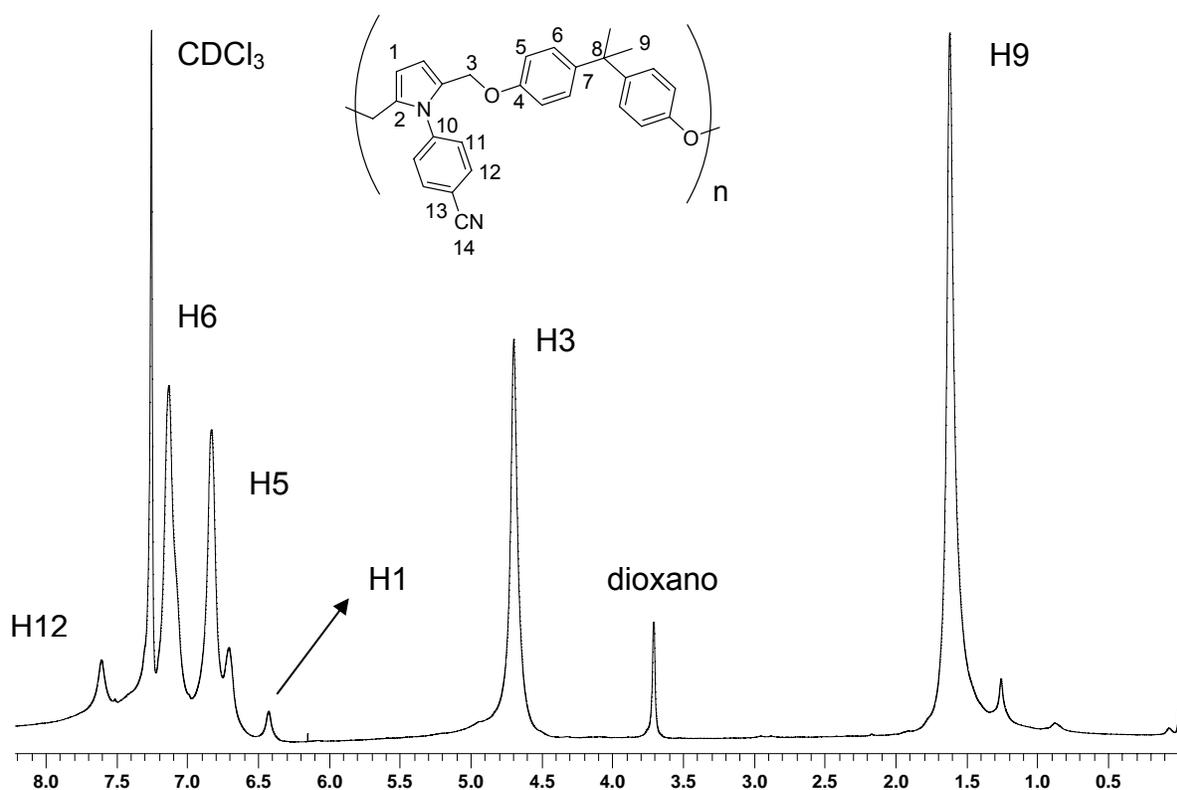


Figura 3.3.3.1.1 RMN ^1H en CDCl_3 , a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 400 MHz; del compuesto (**9b**)

3.3.3.2 Resonancia magnética nuclear de ^{13}C $\{^1\text{H}\}$

Como puede verse en el espectro 3.3.3.2.1, la modificación del polímero (**8**) fue parcial, como se verifica por la presencia de las señales en 71 ppm y 75 ppm correspondientes a los carbonos acetilénicos del polímero precursor. La formación del anillo del pirrol se comprueba por la señal en 112 ppm correspondiente al carbono C1.

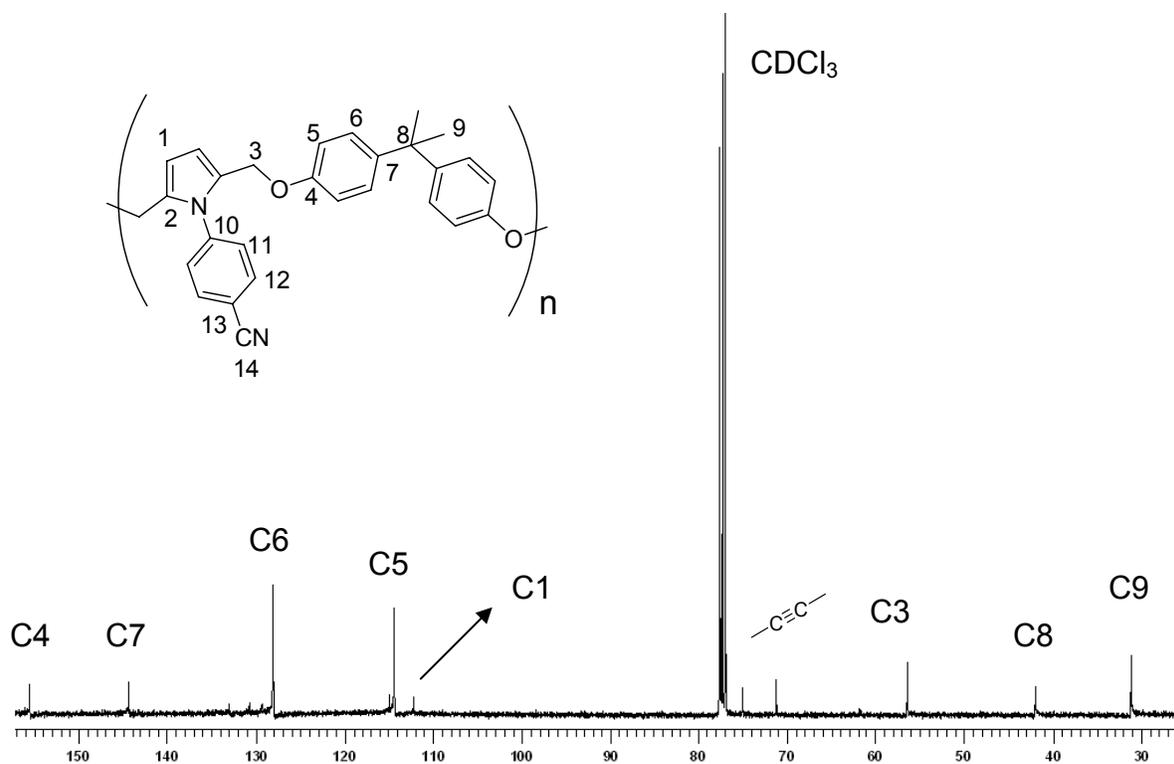


Figura 3.3.3.2.1 RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 , a 25 °C, 100 MHz; del compuesto (9b)

3.4 Propiedades eléctricas

El término semiconductores orgánicos ha sido utilizado para describir sólidos orgánicos que contienen una significativa cantidad de enlaces carbono-carbono pero que muestran alguna capacidad para soportar conducción electrónica. Usualmente se considera a los semiconductores orgánicos como materiales que exhiben conductividades electrónicas entre la de los metales (10^4 - 10^6 S/cm) y los aislantes (10^{-22} - 10^{-10} S/cm), esto es en el rango de 10^{-9} - 10^3 S/cm [21].

En esta sección se evalúan las propiedades de conducción eléctrica de los compuestos **(4a)**, **(4b)** y **(9a)**. Cabe aclarar que no se efectuaron las medidas de conductividad del compuesto **(9b)** ya que éste descomponía en el proceso de formación de las películas.

3.4.1 Conductividad eléctrica

En la tabla 3.4.1.1 se muestran los valores de conductividad obtenidos para los compuestos **(4a)**, **(4b)** y **(9a)**.

Tabla 3.4.1.1 Valores de conductividad a temperatura ambiente de los compuestos estudiados

Compuesto	Conductividad (S/cm) a 25 °C
(4a)	$\sigma_{25} = 3.01 \times 10^{-11}$ S/cm
(4b)	$\sigma_{25} = 1.34 \times 10^{-12}$ S/cm
(9a)	$\sigma_{25} = 3.00 \times 10^{-14}$ S/cm

Como puede notarse de estos resultados todos los compuestos estudiados tienen un carácter aislante. Sin embargo, al evaluarse la conductividad como función de la temperatura (Figuras 3.4.1.1., 3.4.1.2. y 3.4.1.3.) puede observarse que ocurre un incremento de la conductividad al elevarse la temperatura, que es el comportamiento clásico de los semiconductores orgánicos^[21,22]. Por lo que puede esperarse que a temperaturas altas estos compuestos (particularmente el compuesto **(4a)**) presenten algún valor cercano al de los semiconductores orgánicos (10^{-9} - 10^3 S/cm).

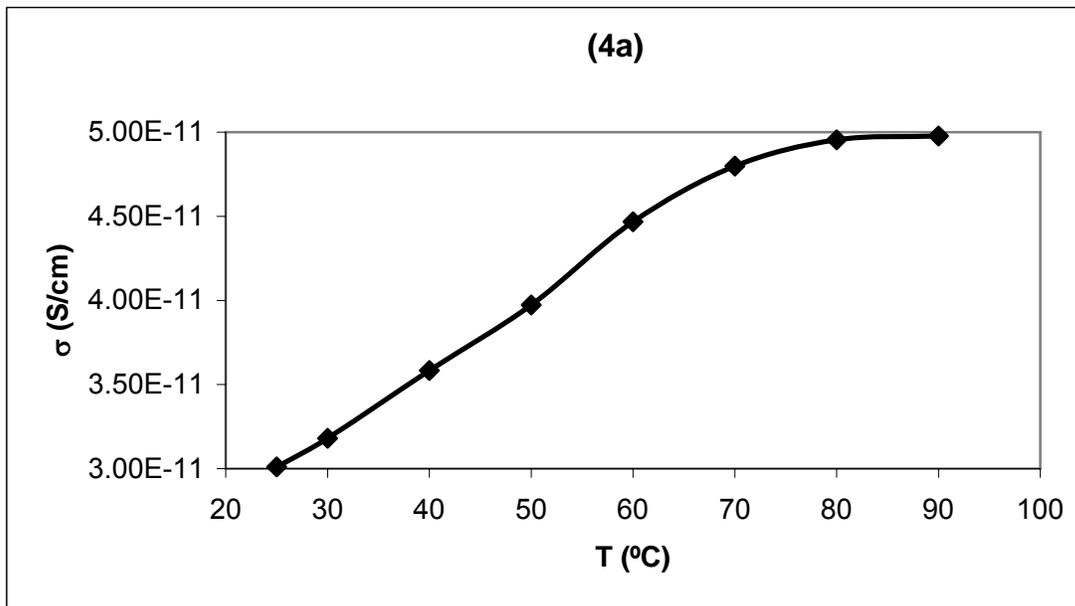


Figura 3.4.1.1. Relación entre σ (S/cm) y T (°C) del compuesto (4a)

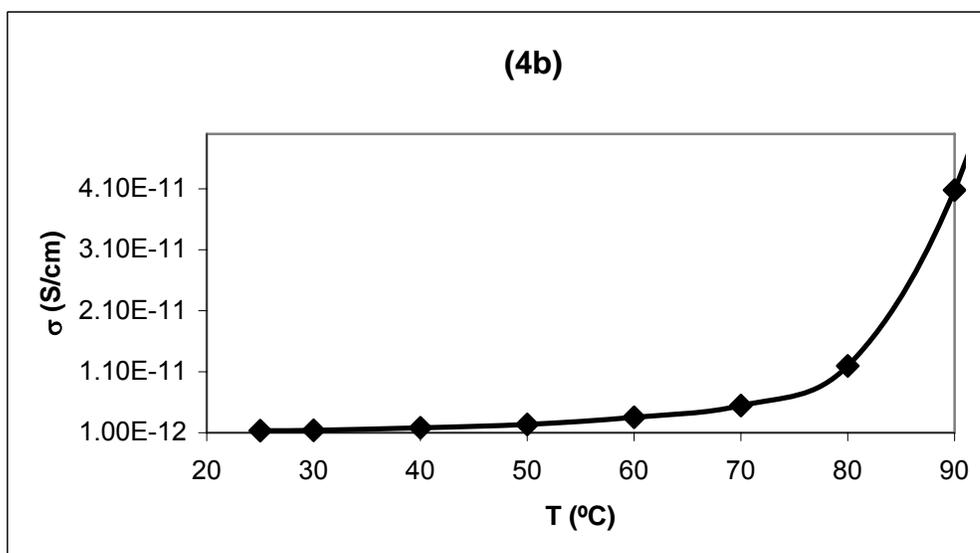


Figura 3.4.1.2. Relación entre σ (S/cm) y T (°C) del compuesto (4b)

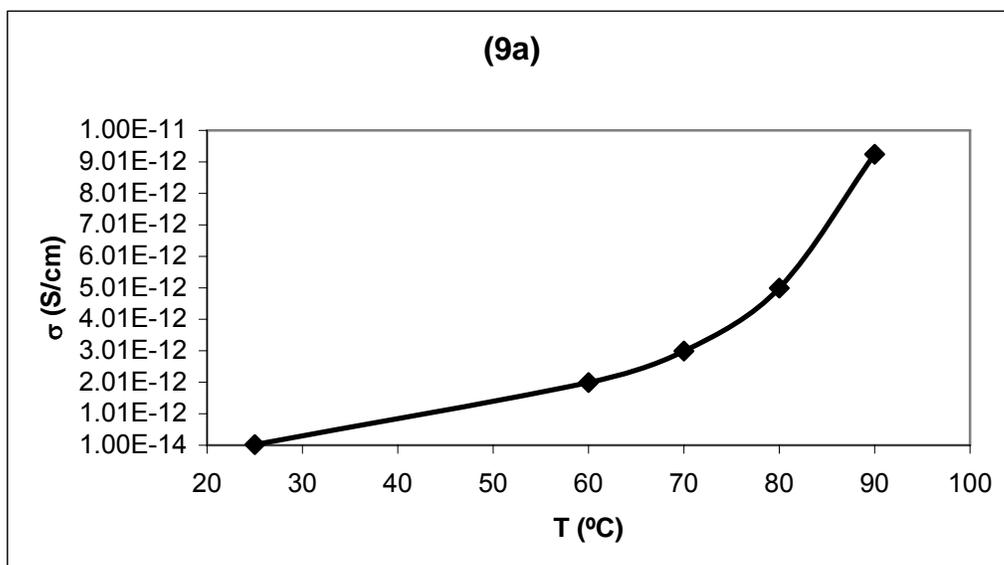


Figura 4.3.1.3. Relación entre σ (S/cm) y T (°C) del compuesto (9a)

Una estrategia comúnmente utilizada para incrementar la conductividad de materiales semiconductores orgánicos es el dopaje con agentes oxidantes. Kaya *et al* reportan que el dopaje con yodo de oligómeros derivados del ácido benzoico incrementan su conductividad de 10^{-11} S/cm hasta 10^{-4} S/cm [23]. Este mismo método podría ser utilizado para incrementar la conductividad de los compuestos estudiados en este trabajo.

3.4.2 Referencias

- [1] M. Bendikov, D.F. Perepichka and F. Wudl, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4891.
- [2] R. Salcedo, *J. Mol. Model.*, **2007**, *13*, 1027.
- [3] W.R. Salaneck, R.H. Friend and J.L Brédas, *Physics Reports*, **1999**, *319*, 231.
- [4] J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 173.
- [5]] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseira GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA Jr, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millarn JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morohuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslovski J, Ortiz JV, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Natayakkara A, Gonzalez C, Challcombe M, Gill PMW, Johnsons BG, Chen W, Wong MW, Andres JL, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA (2003) Gaussian 03 Revision B.04. Gaussian, Pittsburg, PA.
- [6] a) C. Hansch, A. Leo and R.W. Taft, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, 165; b) S. Parra, J. Olivero, L. Pacheco and C. Pulgarin, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2003**, *43*, 293.
- [7] a) J. Reisch and K.E. Schulte, *Angew. Chem.*, **1961**, *7*, 241. b) K. E. Schulte, J. Reisch and H. Walker, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 98.
- [8] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A.da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank and K.R.Mann, *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4436.
- [9] A.R. Murphy and J.M.J. Fréchet, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1066.

- [10] U. Salzner and T.Kiziltepe, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 764.
- [11] G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh and M.G. Zolotukhin, *Polymer Bulletin*, **2006**, 57, 433.
- [12] A.S. Hay, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 3320.
- [13] R. Taube, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Hermann Eds., VCH Weinheim, **1996**, Vol. 1.
- [14] G. Huerta and L. Fomina, *J. Mol. Structure: THEOCHEM*, **2006**, 761, 107.
- [15] N. Krause, *Modern Organocopper Chemistry*, Wiley-VCH, **2002**.
- [16] B. Ramanathan, A.J. Keith, D. Armstrong and A.L. Odom, *Organic Letters*, **2004**, 6, 2957.
- [17] C.P. McArdle, M.C. Jennings, J.J. Vittal and R.J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, No. 16, 3572.
- [18] S. Dirlikov, Z. Chen and D. Wang, *Polymer*, **1993**, 34, 705.
- [19] M.F. Shotakovskiy and A.V. Bogdanova, *The Chemistry Of Diacetylenes*, John Wiley and Sons. (**1974**). pp 103-109.
- [20] M.F. Grenier-Loustalot and C. Sanglar, *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 1125.
- [21] F. Yakuphanoglu and E. Erol, *Physica B*, **2004**, 352, 378.
- [22] A.M. Summan, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 3057.
- [23] Ismet Kaya and Ali Bilici, *Synthetic Metals*, **2006**, 156, 736.

Capítulo 4
Desarrollo Experimental

4.0 Instrumentación

Para el análisis de RMN se empleó un espectrómetro *Brucker Avance* a 400 MHz para ^1H , 100 MHz para $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y utilizando en todos los casos CDCl_3 como disolvente.

Para el análisis de espectroscopía de infrarrojo se utilizó un equipo *Nicolet 510p* empleando la técnica de pastilla de KBr y de película sobre una celda de Selenuro de Zinc en un intervalo de 4000 a 200 cm^{-1} .

Los análisis termogravimétricos (TGA) se efectuaron en aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} en un *TGA 2950 Instrument*.

Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevaron a cabo en aire con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} en un *DSC 2910 Instrument*.

La determinación de puntos de fusión se efectuó en un aparato *Fisher-Johns* y estos valores se reportan sin corrección.

Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un cromatógrafo *Varian 9012*, que consiste de una bomba *Varian 9002*, columnas *TSK-gel 64008H8*, un detector de índice de refracción *Varian RI-4* y un integrador *Varian 4400* provisto con un software *GPC-plus*. Se utilizó cloroformo como eluyente a 25 °C y una velocidad de flujo de 1.0 mL min^{-1} . Se emplearon estándares de poliestireno para la calibración.

4.1 Detalles computacionales

Los cálculos se desarrollaron empleando el programa Gaussian03^[8]. Todos los cálculos de funcionales de la densidad (DFT) fueron efectuados con optimizaciones de geometría completas sin restricciones por simetría. Correcciones del gradiente de Becke para el intercambio, y correcciones de Perdew-Wang para la correlación, fueron empleadas para la optimización y evaluación total de la energía. El correspondiente funcional es BPW91, que ha mostrado ser adecuado para modelar este tipo de sistemas^[7]. Todos los cálculos fueron llevados a cabo usando el sistema de bases 6-31-G**.

4.2 Reactivos y Disolventes

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos de *Aldrich & Chem Co* y en el caso de necesitar un mayor grado de pureza fueron secados y destilados previamente a su uso, de acuerdo a los métodos descritos en la literatura^[1].

El CuCl (I) fue purificado previamente a su utilización según el procedimiento siguiente:

1 gramo de cloruro de cobre (I) fue agregado a 10 mL de ácido acético, la suspensión se mantuvo agitando hasta que se observó la presencia de un precipitado blanco, posteriormente se filtró al vacío y se lavó con etanol frío. El CuCl (I) fue secado y guardado en un frasco ámbar.

4.3 Síntesis de compuestos

4.3.1 Síntesis de 1,4-difenilbuta-1,3-diino (2)

En un matraz provisto con agitación magnética se adicionó fenilacetileno (5 mL, 45.5 mmol), tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) (0.3 mL, 1.8 mmol) y CuCl (I) (0.9 g, 9.1 mmol, 20% mol) en isopropanol (10 mL), la reacción se mantuvo bajo burbujeo constante de oxígeno (2 burbujas por segundo) por un lapso de 3 horas a temperatura ambiente. El compuesto resultante se separó de la solución por filtración, con lo que se obtuvo un sólido ligeramente amarillo. El producto fue recristalizado de hexano, obteniéndose 4.230 g (92 % de rendimiento en base a fenilacetileno) de un sólido blanco cristalino con un punto de fusión de 88-90 °C (lit.,^[2] 87-88 °C).

IR (pastilla): $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, elongación) 3046.5 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{sp}}$, elongación) 2143.6 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, cambio angular) 1948.9, 1878.9, 1804.9 y 1746.6 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$, elongación) 1590.9, 1481.9 y 1439.1 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, cambio angular fuera del plano) 754.2 y 684.1 cm^{-1} .

4.3.2 Síntesis de 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenilpirrol [*R* = -NO₂, -CM]

Este procedimiento fue adaptado de la literatura^[2,3].

4.3.2.1 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (4a)

En un matraz de dos bocas provisto con agitación magnética se adicionó 1,4-difenilbuta-1,3-diino (2 g, 9.9 mmol) disuelto en DMF (15 mL), a esta solución se agregaron CuCl (I) (0.196 g, 1.98 mmol, 20% mol) y 4-nitroanilina (1.36 g, 9.8 mmol). La mezcla se mantuvo bajo atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 153 °C en un baño de aceite durante 24 horas. El producto empezó a precipitar como un sólido rojo. Al término de la reacción se dejó enfriar el matraz y la mezcla fue filtrada al vacío. El precipitado fue purificado por columna cromatográfica en gel de sílice, empleando la mezcla hexano-acetato de etilo (90 % - 10 %) como eluyente. Se obtuvieron 1.12 g (3.3 mmol, 34 % en base a 4-nitroanilina) de un sólido amarillo amorfo correspondiente a 1-(4-Nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (4a). Punto de descomposición 253-255 °C (lit.,^[2]253-255 °C, ^[3b] 253 °C, ^[4] 252-254 °C).

IR (pastilla): $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H, elongación})$ 3062 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H, cambio angular})$ 1696 y 1929 cm^{-1} , $\nu(\text{N-O; -NO}_2, \text{elongación})$ 1520.9 y 1341.9 cm^{-1} . Espectroscopía UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) = 297 \text{ nm}$. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 6.51 (s, 2H), δ (ppm) 7.04 – 7.07 (m, 4H), δ (ppm) 7.13 (d, 2H), 7.21 - 7.25 (m, 6H), δ (ppm) 8.09 (d,

2H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 111.48, 124.30, 127.16, 128.48, 129.18, 129.53, 132.74, 135.94, 144.72, 146.30.

4.3.2.2 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (4b)

En un matraz de dos bocas provisto con agitación magnética se adicionó 1,4-difenilbuta-1,3-diino (1g, 4.94 mmol) disuelto en DMF (10 mL), a esta solución se agregaron CuCl (I) (0.098g, 0.988 mmol, 20% mol) y 4-aminobenzonitrilo (0.584g, 4.94 mmol). La mezcla se mantuvo bajo atmósfera inerte de nitrógeno a una temperatura de 153 °C en un baño de aceite durante 24 horas. El producto empezó a precipitar como un sólido blanco. Al término de la reacción se dejó enfriar el matraz y la mezcla fue filtrada al vacío y lavada con acetona. Se obtuvieron 0.462 g (1.44 mmol, 30 % en base a 4-aminobenzonitrilo) de un sólido blanco amorfo correspondiente a 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**). Punto de descomposición: 214-216 °C.

IR (pastilla): $\nu(\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$, elongación) 3058 cm^{-1} , $\nu(\text{C-N}$; $-\text{CN}$, elongación) 2235.4 cm^{-1} . Espectroscopía UV-Vis: $\lambda_{\text{max}}(\text{nm}) = 278\text{nm}$. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.50 (s, 2H), δ (ppm) 7.02 – 7.04 (m, 4H), δ (ppm) 7.10 (d, 2H), 7.22 - 7.26 (m, 6H), δ (ppm) 7.52 (d, 2H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 110.71, 111.07, 126.86, 128.21, 128.93, 129.45, 132.57, 132.64, 135.63, 142.83.

4.3.3 Síntesis de 2,2-bis (4-(2-propiniloxi)) fenil propano (7)

En un matraz con agitación magnética se adicionaron bisfenol A (10g, 43.8 mmol) disuelto en acetona (200 mL), bromuro de propargilo (15.6 g, 131.4 mmol) y KOH (7.6g, 135.4 mmol). La mezcla fue calentada a reflujo por 16 h. La solución fue enfriada a temperatura ambiente y filtrada al vacío para dar un sólido amarillo. El solvente fue removido bajo presión reducida, y el resultante sólido blanco secado al vacío. Fueron obtenidos 10.7g (80% de rendimiento en base a Bisfenol A) de un sólido blanco correspondiente a 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)) fenil propano (7). Punto de fusión: 78-80°C.

IR (pastilla): $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, elongación) 3257 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}$, elongación) 3031 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{sp}}$, elongación) 2116.3 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, cambio angular) 1898.4 , 1773.8 y 1649.3 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-C}_{\text{sp}^2}$, elongación) 1602.6 , 1509.2 y 1446.9 cm^{-1} . RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.66 (s, 6H), δ (ppm) 2.53 (t, 2H), δ (ppm) 4.68 (d, 4H), δ (ppm) 6.89 (d, 4H), δ (ppm) 7.17 (d, 4H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 31.2, 41.9, 55.9, 75.5, 79.0, 114.4, 127.9, 144.1, 155.6.

4.3.4 Síntesis de poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)

Este procedimiento fue adaptado de la literatura^[2,6]. En un matraz con agitación magnética se adicionó 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)) fenil propano (1g, 3.28 mmol) disuelto dioxano (10 mL), posteriormente se adicionaron gotas de tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) y finalmente se agregó CuCl(I) (0.03g, 0.3 mmol), la mezcla se mantuvo bajo burbujeo constante de oxígeno, a una temperatura de constante de 70°C, hasta que la solución se tornó viscosa, lo cual ocurrió en un periodo de tres horas. Al término se agregaron 20 mL de etanol, de donde precipitó un sólido verde-azul, y el producto formado fue lavado en repetidas ocasiones con etanol frío hasta que perdió su coloración verdosa.

El análisis de GPC (usando una curva de calibración de poliestireno) muestra un peso molecular promedio (M_n) de 8287 Da y un índice de polidispersidad de 12.27.

El polímero obtenido presentó una T_g de 80 °C y una exoterma correspondiente al entrecruzamiento térmico de los diacetilenos a 115 °C.

IR (película): $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, elongación) 2957 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, elongación) 2918 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$, elongación) 2848 cm^{-1} , $\nu(\text{C}_{\text{sp}}\text{-C}_{\text{sp}}$, elongación) 2159 cm^{-1} . Espectroscopía UV-Vis: $\lambda = 242 \text{ nm}$, 278nm, 284nm (λ_{max}). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1.64 (s, 6H), 4.71 (s, 4H), δ (ppm) 6.84 (d, 4H), δ (ppm) 7.15 (d, 4H). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 31.01, 41.81, 56.23, 71.00, 74.82, 114.2, 127.9, 144.1, 155.3.

4.3.5 Adición de 4-nitroanilina a poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)

A una solución de poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8) (0.995g, 3.29 mmol) en dioxano (10 mL), se agregaron CuCl(I) (0.0326g, 0.329 mmol, 10% mol) y 4-nitroanilina (0.4544g, 3.29 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 110 °C por 48 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Al término se agregaron 50 mL de etanol, de donde precipitó un sólido café, y el producto formado fue lavado en repetidas ocasiones con etanol frío. Se obtuvo un sólido café en un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 10%.

El análisis de GPC (usando una curva de calibración de poliestireno) muestra un peso molecular promedio (M_n) de 4083 Da y un índice de polidispersidad de 5.79.

El polímero obtenido presentó una T_g de 70 °C y una exoterma correspondiente al entrecruzamiento térmico de los diacetilenos a 88 °C.

IR (película): $\nu(C_{sp}-C_{sp}, \text{ elongación})$ 2150 cm^{-1} . Espectroscopía UV-Vis: $\lambda =$ 236 nm, 244 nm, 278 nm y 284 nm (λ_{max}). RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 1.63 (s, 6H), 4.70 (s, 2H), 6.46 (s, 0.2H), 6.83 - 7.14 (m, 8H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 31.01, 41.81, 56.23, 71.00, 74.82, 112.96, 114.21, 127.85, 130.55, 144.10, 155.32.

4.3.6 Adición de 4-aminobenzonitrilo a poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8)

A una solución de poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (8) (0.995g, 3.29 mmol) en dioxano (10 mL) se agregaron CuCl(I) (0.0326g, 0.329 mmol, 10% mol) y 4-aminobenzonitrilo (0.3887g, 3.29 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 110 °C por 48 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Al término se agregaron 50 mL de etanol, de donde precipitó un sólido café, y el producto formado fue lavado en repetidas ocasiones con etanol frío. Se obtuvo un sólido café en un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 10%. El análisis de GPC (usando una curva de calibración de poliestireno) muestra un peso molecular promedio (M_n) de 2629 Da y un índice de polidispersidad de 4.36.

El polímero obtenido presentó una T_g de 66 °C y una exoterma correspondiente al entrecruzamiento térmico de los diacetenos a 90 °C.

IR (película): $\nu(C_{sp}-N, \text{ elongación})$ 2229.19 cm^{-1} . Espectroscopía UV-Vis: $\lambda =$ 234 nm, 242 nm, 278 nm y 284 nm (λ_{max}). RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 1.61 (s, 6H), 4.69 (s, 2H), 6.43 (s, 0.2H), 6.71 - 7.61 (m, 8H). RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 31.19, 41.94, 41.99, 56.41, 67.28, 71.17, 74.98, 114.38, 114.93, 128.03, 144.28, 155.48.

4.4 Propiedades eléctricas

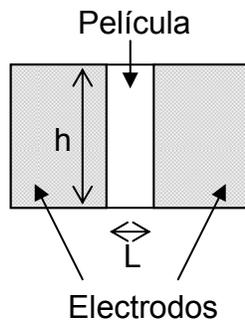
Las películas delgadas fueron depositadas sobre un sustrato de vidrio por sublimación al vacío. El espesor de las películas fue medido con un perfilómetro.

Para medir las características corriente-voltaje de las películas delgadas se utilizó una fuente de voltaje DC (Keithley K-230) y un picoamperímetro (Keithley K-485). Ambos equipos están controlados automáticamente mediante una computadora con un software desarrollado en LabView® para Windows. La medición consiste en aplicar una rampa de voltaje y medir la corriente que pasa por el dispositivo. Este procedimiento se realizó para diferentes temperaturas, desde 25°C hasta 100°C en pasos de 10°C.

Se grafican los datos obtenidos para obtener una curva de corriente (I) contra voltaje (V). Sin embargo, para obtener valores representativos del material debe convertirse a densidad de corriente (J) contra campo eléctrico (E), de acuerdo con las siguientes expresiones:

$$E = \frac{V}{L} \qquad J = \frac{I}{A}$$

Donde L es la separación entre electrodos y A es el área de la película ($A = hL$; donde h es la altura de la película), como se muestra en la figura:



Con la gráfica de J vs. E se obtiene la conductividad σ , como la pendiente de la recta, ya que:

$$J = \sigma E$$

Finalmente, se grafica σ vs. T , donde cada σ corresponde a cada temperatura.

4.5 Referencias

- [1] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *Purification of laboratory chemicals*, Third edition, Pergamon press, England, **1988**, pp. 68, 290.
- [2] G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh and M.G. Zolotukhin, *Polymer Bulletin*, **2006**, *57*, 433.
- [3] a) J. Reisch and K.E. Schulte, *Angew. Chem.*, **1961**, *7*, 241. b) K. E. Schulte, J. Reisch and H. Walker, *Chem. Ber.*, **1965**, *98*, 98.
- [4] Xiao-Guang Duan and C.W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1997**, 3189.
- [5] C.P. McArdle, M.C. Jennings, J.J. Vittal and R.J. Puddephatt, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 3572.
- [6] S. Dirlikov, Z. Chen and D. Wang, *Polymer*, **1993**, *34*, 705.
- [7] Salcedo, R., *J. Mol. Model*, **2007**, *13*, 1027.
- [8] Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseira GE, Robb MA, Cheeseman JR, Zakrzewski VG, Montgomery JA Jr, Stratmann RE, Burant JC, Dapprich S, Millam JM, Daniels AD, Kudin KN, Strain MC, Farkas O, Tomasi J, Barone V, Cossi M, Cammi R, Mennucci B, Pomelli C, Adamo C, Clifford S, Ochterski J, Petersson GA, Ayala PY, Cui Q, Morokuma K, Malick DK, Rabuck AD, Raghavachari K, Foresman JB, Cioslowski J, Ortiz JV, Stefanov BB, Liu G, Liashenko A, Piskorz P, Komaromi I, Gomperts R, Martin RL, Fox DJ, Keith T, Al-Laham MA, Peng CY, Natayakkara A, Gonzalez C, Challcombe M, Gill PMW, Johnsons BG, Chen W, Wong MW, Andres JL, Head-Gordon M, Replogle ES, Pople JA (2003) Gaussian 03 Revision B.04. Gaussian, Pittsburg, PA.

Capítulo 5
Conclusiones

5.0 Conclusiones

- En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron exitosamente los compuestos 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) y 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**) (del que no existen reportes previos en la literatura) mediante la reacción de *Reisch-Schulte*. Esta estrategia de síntesis representa un método adecuado para la obtención de pirroles a partir de materias primas accesibles. También se evaluó la adición de ácido sulfanílico (**3c**) sobre 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**), sin embargo, no se observó la formación del correspondiente derivado pirrólico (**4c**) debido a que el ácido sulfanílico se encuentra en su forma zwitterión.
- Se llevó a cabo la modificación química del poli(2,2-bis(4-(2-propiniloxi)) fenil propano) (**8**) a través de la adición de 4-nitroanilina (**3a**) y 4-aminobenzonitrilo (**3b**) (Reacción de *Reisch-Schulte*), obteniéndose dos nuevos polímeros (**9a** y **9b**; respectivamente) que contienen unidades de pirrol en su cadena principal. El porcentaje de modificación de ambos polímeros fue de cerca del 10% debido a la poca basicidad de las aminas (**3a**) y (**3b**). La inserción de las unidades de pirrol en la cadena principal de (**8**) reduce la T_g (temperatura de transición vítrea) y la temperatura a la que inicia la polimerización térmica de los grupos diacetilénicos.

- Las pruebas de conductividad como función de la temperatura demuestran que los compuestos estudiados 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**), 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**) y el polímero (**9a**) presentan comportamiento semiconductor, ya que un incremento en la temperatura se refleja en incremento de la conductividad de los compuestos.
- Los resultados anteriores son congruentes con los cálculos teóricos realizados para estudiar los efectos de la sustitución sobre la reducción del *band gap* electrónico en la familia de compuestos 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -OMe, -H, -SO₃H, -CN, -NO₂]. Se encontró que los sustituyentes π aceptores disminuyen la densidad electrónica del sistema por la atracción de electrones de la nube π , provocando la reducción de los niveles de energía HOMO y LUMO. Por el contrario, los sustituyentes electrodonadores tienen un efecto inverso sobre las energías de los niveles HOMO y LUMO porque incrementan la densidad electrónica sobre el sistema. En general, se observa que la presencia de grupos electroattractores sobre la molécula estabiliza primordialmente los niveles de energía LUMO que son los que finalmente repercuten sobre el valor final del “*band gap*” electrónico. Sólo las moléculas con grupos electroattractores poseen valores de “*band gap*” electrónico menores a 4 eV, que es la condición necesaria para presentar un posible comportamiento semiconductor (1-4 eV).

- Tras evaluar los espectros de absorción de los compuestos 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) y 1-(4-ciano)-2,5-difenilpirrol (**4b**) se verificó que presentan la tendencia predicha por los cálculos teóricos (λ_{max} para **4a** de 297nm (4.17eV) y λ_{max} para **4b** de 278nm (4.46eV)) en cuanto a la reducción del *band gap* electrónico.
- Las propiedades de los compuestos (**4a**) y (**4b**) tales como alto momento dipolar, alta conjugación, bajo “*band gap*” electrónico y alta estabilidad térmica los convierte en excelentes bloques de construcción de nuevos polímeros conjugados que potencialmente podrían ser utilizados como polímeros semiconductores con aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos.