



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAestrÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS HIPERRAMIFICADOS CON ANILLOS DE PIRROL OBTENIDOS A PARTIR DE DIACETILENOS”

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

Ingeniería Química - Materiales: Polímeros

P R E S E N T A:

M.I. JORGE GODÍNEZ SÁNCHEZ

TUTOR: Dra. Lioudmila Fomina



México D.F. 2011





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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Herrera Najera Rafael

Secretario: Dr. Gimeno Seco Miquel

Vocal: Dr. Vázquez Torres Humberto

1er. Suplente: Dr. Rivera Garcia Ernesto

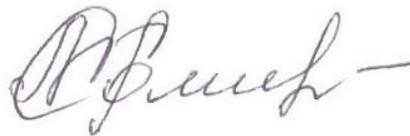
2do. Suplente: Dr. Morales Saavedra Omar Guillermo

LUGAR DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

Laboratorio L-E-009, Departamento de Polímeros
Edificio "E", P.B., Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dra. Lioudmila Fomina



FIRMA

Agradecimientos

Al apoyo económico otorgado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y el aporte económico otorgado por “Apoyos Integrales para la Formación de Doctores en Ciencias” del CONACyT.

A la Universidad Nacional Autónoma de México.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por todas las facilidades otorgadas para realizar la tesis: recursos materiales, económicos y humanos.

A la Dra. Lioudmila Fomina por brindarme su apoyo y asesoría durante todos estos años durante el desarrollo del presente trabajo.

Al comité tutorial: el Dr. Roberto Salcedo Pintos y la Dra. María del Pilar Carreón Castro.

Al Ing. Gerardo Cedillo Valverde por la determinación de Espectros de Resonancia Magnética Nuclear.

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

Al Dr. José Alberto Olivares Lecona por los estudios de morfología y propiedades eléctricas.

A Patricia, Gloria de la Coordinación del Programa de Doctorado en Ingeniería Química por el apoyo, el tiempo y la dedicación.

A Beatriz López del departamento de becas.

Al jurado evaluador por sus comentarios y aportaciones al presente trabajo

Dr. Rafael Herrera Najera

Dr. Miquel Gimeno Seco

Dr. Humberto Vázquez Torres

Dr. Ernesto Rivera García

Dr. Omar Guillermo Morales Saavedra.

Al M. en C. Gerardo Zaragoza Galán por sus comentarios y su amistad.

Dedicatorias

A mis padres, por darme la vida y apoyarme en todo momento.

A mis hermanas Rossi y Araceli, por todo lo que pasamos y pasaremos juntos.

A mi cuñado y mis sobrinos Oscar, Yael y Diego, por formar parte de mi vida

A mis Abuelos †, por su cariño.

A toda mi gran familia, por que siempre están cuando los necesito.

A la honorable comunidad de la ficha: Enrique, Julio, Rene, Amadeo, Gato....

Al Profesor Uresti y la Maestra Minerva, por su amistad.

A los profesores de la ENP # 3: Alejandro, Benito, Carolina, Catalino, Roberto, Laura, Mónica y Nayeli....

A Fátima Lino, que le dio otro sentido a mi vida, por todos esos buenos y malos momentos que hemos pasado juntos, por escucharme y entenderme, por ser mi amiga, mi compañera y mi gran amor.

A mi reencuentro con Dios.

ÍNDICE

Índice	III
Productos del trabajo de investigación.....	VIII
Lista de abreviaturas.....	X
Lista de figuras.....	XII
Lista de tablas.....	XIX

CAPITULO I

Introducción	1
1.1 Resumen.....	2
1.2 Abstract.....	4
1.3 Introducción.....	6
1.4 Justificación.....	7
1.5 Hipótesis.....	8
1.6 Objetivos.....	9
1.6.1 Objetivo general.....	9
1.6.2 Objetivos particulares.....	9

CAPITULO II

Antecedentes	11
2.1 Materiales a base de diacetilenos.....	12
2.1.2 Clasificación de los materiales que contienen acetilenos en su estructura.....	12
2.2 Algunas reacciones de acetilenos.....	14
2.2.1 Reacciones de acoplamiento.....	14
2.2.2 Ciclización de diacetilenos.....	17
2.2.2.1 Reacciones de diacetilenos con algunos compuestos de	

Azufre.....	17
2.2.2.2 Reacciones de diacetilenos con algunos compuestos de selenio, telurio, fósforo y arsénico.....	19
2.2.2.3 Reacciones de diaminas con diacetilenos.....	21
2.2.2.4 Reacciones de diacetilenos con aminas sustituidas.....	21
2.2.2.5 Formación de ciclos a partir de diacetilenos por medio de cicloadición 1,3-dipolar.....	22
2.3 Reacciones de acetilenos con aminas y síntesis de anillos de pirrol.....	23
2.3.1 Síntesis de pirroles.....	24
2.3.2 Reacciones de diacetilenos con amonio y aminas, que implican la formación de pirroles.....	25
2.4 Reacciones de polimerización de diacetilenos.....	27
2.4.1 Polimerización topoquímica de diacetilenos.....	28
2.4.2 Reacciones de polimerización de diacetilenos en las que se forman alquenos.....	28
2.4.3 Reacciones de polimerización en las que se conserva el triple enlace.....	30
2.4.4 Ciclopolimerización de acetilenos.....	30
2.5 Polímeros ramificados.....	32
2.5.1 Dendrímeros.....	33
2.5.2 Polímeros hiperramificados.....	34
2.5.2.1 Síntesis de polímeros hiperramificados a partir de monómeros tipo AB_x	35
2.5.2.2 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos.....	36
2.5.2.2.1 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos a partir de la polimerización del tipo $A_2 + B_3$	37
2.5.2.2.2 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos a partir de monómeros del tipo AB_2	38
2.5.2.2.3 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos a partir de monómeros del tipo A_2 y A_3	39
2.6 Materiales orgánicos semiconductores.....	40

2.6.1 Sólidos moleculares semiconductores.....	41
2.6.2 Polímeros conductores.....	42

CAPITULO III

Resultados y discusión.....	44
3.1 Síntesis de los monómeros.....	45
3.1.1 Reacción de protección de aminas con el grupo <i>tert</i> -butoxicarbonilo (Boc).....	47
3.1.1.1 Espectroscopía infrarroja.....	51
3.1.1.2 Resonancia magnética nuclear de ¹ H y ¹³ C.....	54
3.1.2 Reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser modificada por Hay.....	57
3.1.2.1 Espectroscopía infrarroja.....	59
3.1.2.2 Resonancia magnética nuclear de ¹ H y ¹³ C.....	62
3.1.3 Reacción de desprotección de aminas.....	65
3.1.3.1 Espectroscopía infrarroja.....	67
3.1.3.2 Resonancia magnética nuclear de ¹ H y ¹³ C.....	70
3.1.4 Polimerización térmica de los diaminodifenildiacetilenos.....	73
3.2 Síntesis de los compuestos hiperramificados.....	76
3.2.1 Síntesis de los compuestos de fenilpirrol hiperramificados por medio de la reacción de poliadición de los monómeros del tipo AB ₂	78
3.2.2 Reacciones de poliadición llevadas a cabo para la obtención de los compuestos hiperramificados.....	80
3.2.3 Espectroscopía infrarroja.....	83
3.2.4 Resonancia magnética nuclear de ¹³ C CP MAS.....	85
3.2.5 Propiedades térmicas de los compuestos hiperramificados.....	87
3.3 Estudio preliminar de la morfología de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c).....	88
3.3.1 Observaciones en el microscopio de polarización.....	89
3.4 Estudio preliminar de las propiedades eléctricas por espectroscopía de impedancia de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c).....	93

3.4.1. Estudios por espectroscopia de impedancia.....	96
3.4.1.1 Preparación de la muestra.....	96
3.4.1.2 Comportamiento de la conductividad con la temperatura.....	99
CAPITULO IV	
Desarrollo experimental.....	106
4.1 Reactivos y disolventes.....	107
4.1.1 Purificación del cloruro de cobre (I).....	107
4.2 Equipo.....	107
4.2.1 Espectroscopía infrarroja.....	107
4.2.2 Resonancia magnética nuclear.....	108
4.2.3 Análisis térmico.....	108
4.2.4 Estudio preliminar de morfología de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c).....	108
4.2.5 Estudio preliminar de las propiedades eléctricas de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c)	109
4.3 Síntesis de (N-Boc-amino)fenilacetileno en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (1a, 1b y 1c).....	109
4.3.1 2-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1a).....	110
4.3.2 3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1b).....	111
4.3.3 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1c).....	111
4.4 Síntesis de di(N-Boc-amino)difenildiacetileno en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (2a, 2b y 2c).....	112
4.4.1 2,2'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2a).....	113
4.4.2 3,3'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2b).....	113
4.4.3 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2c).....	114
4.5 Síntesis de diaminodifenildiacetileno en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (3a, 3b y 3c).....	115
4.5.1 2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a).....	116
4.5.2 3,3'-diaminodifenildiacetileno (3b).....	116

4.5.3 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c).....	117
4.6 Síntesis de compuestos hiperramificados en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (4a , 4b y 4c).....	117
4.6.1 <i>Orto</i> -fenilpirrol hiperramificado (4a).....	119
4.6.2 <i>Meta</i> -fenilpirrol hiperramificado (4b).....	119
4.6.3 <i>Para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c).....	120

CAPÍTULO V

Conclusiones y perspectivas	121
5.1 Conclusiones.....	122
5.2 Perspectivas.....	124

CAPÍTULO VI

Bibliografía y Anexos	126
6.1 Bibliografía.....	127
6.2 Espectros de infrarojo.....	135
6.3 Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{13}C CPMAS.....	144
6.4 Termogramas de DSC.....	155
6.5 Termogramas de TGA.....	156
6.6 Artículos.....	158

Productos del trabajo de investigación

Publicaciones generadas de este trabajo

J. Godínez Sánchez, L. Fomina and L. Rumsh

“Novel hyperbranched molecules containing pyrrole units from diacetylene compounds”

Polymer Bulletin, **2010**, 64, 761–770

Lioudmila Fomina, Gerardo Zaragoza Galán, Monserrat, Bizarro, Jorge Godínez Sánchez, Irineo P., and Roberto Salcedo

“Semiconductor behavior of 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, viewed from an experimental and theoretical perspective”

Materials Chemistry and Physics, **2010**, 124, 257-263

Congresos en donde se presentó parte de este trabajo

Jorge Godínez Sánchez, Lioudmila Fomina.

” Reaction of diacetylenic groups with amines. Monomer study”.

XVI International Materials Research Congress 2007. “Symposium 09: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization”.

Cancún, Q. Roo, México, 28 October- 1st November, **2007**.

Jorge Godínez Sánchez, Lioudmila Fomina.

“Synthesis, characterization and thermal polymerization of diaminodiphenyldiacetylenes”

XVII International Materials Research Congress 2008. “Symposium 09: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization”

Cancún, Q. Roo, México, 17-21, August, **2008**.

Jorge Godínez Sánchez , Lioudmila Fomina.

“Synthesis, characterization and copolymerization of 1-phenyl-2,5-di(4-aminophenyl)-pyrrole”

XVIII International Materials Research Congress 2009. “Simposium 06: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization”
Cancún, Q. Roo, México, 16-20, August, **2009**.

Jorge Godínez Sánchez , Lioudmila Fomina.

“Novel compounds containing pyrrole ring from derivative of para diaminodiphenyldiacetylene”

XVIII International Materials Research Congress 2009. “Simposium 06: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization”
Cancún, Q. Roo, México, 16-20, August, **2009**.

Jorge Godínez Sánchez , Lioudmila Fomina.

XIX International Materials Research Congress 2010. “Simposium 06: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization”

“Novel hyperbranched molecules containing pyrrole units from diaminodiphenyldiacetylenes”

Cancún, Q. Roo, México, 15-19, August, **2010**.

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Nombre
BEDT-TTF	Bis(etilenditio)tetratiofulvaleno
BOC	<i>Tert</i> -butoxicarbonilo
(BOC) ₂ O	Di- <i>tert</i> -butildicarbonato
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
Cu(OAc) ₂	Acetato de cobre (II)
CuCl	Cloruro de cobre(I)
DA	Diacetilenos
DMA	Dimetilanilina
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
DMSO-d ₆	Dimetil sulfóxido deuterado
Et	Etil
Et ₃ N	Trietilamina
EtOH	Etanol
EtONa	Etóxido de sodio
HC=C(NH ₂) ₂	Guadinina
H ₂ Se	Hidruro de selenio
IR	Infrarrojo
ITO	Oxido de indio estaño
KOH	Hidróxido de potasio
Me	Metil
NaTeH	Hidrotelurio de sodio
Na ₂ Te	Telúrio de sódio
NH ₂ NH ₂	Hidracina

Abreviatura	Nombre
$N_2H_4.H_2O$	Hidrato de hidrazina
NH_2OH	Hidroxilamina
NH_4OH	Hidróxido de amonio
PET	Polietilentereftalato
PDA	Polidiacetilénos
Ph	Grupo fenilo
RMN 1H	Resonancia magnética nuclear de hidrogeno
RMN ^{13}C	Resonancia magnética nuclear de carbono
RMN ^{13}C CP-MAS	Resonancia magnética nuclear de carbono en estado sólido (CP-MAS = Cross Polarization-Magic Angle Spinning)
TCNQ	Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano
THF	Tetrahidrofurano
$TiCl_4$	Tetracloruro de titanio
TMEDA	N, N, 'N, 'N-tetrametiletilendiamina
TTF	Tetratiafulvaleno
S_2Na	Sulfuro de sódio

Lista de figuras

Sección	Nombre	Página
2.1.2.a.	Tipos de acetilenos según el número de triples enlaces presentes en la molécula.	12
2.1.2.b.	Poliacetilenos.	13
2.1.2.c.	Clasificación de compuestos que contienen acetilenos.	14
2.2.1.a	Reacción de Glaser.	15
2.2.1.b.	Reacción de Eglinton y Galbraith.	15
2.2.1.c.	Reacción de Glaser-Hay.	15
2.2.1.d.	Reacción de Cadiot-Chodkiewicz.	16
2.2.1.e.	Reacción de acoplamiento oxidativo.	16
2.2.2.1.a.	Algunas reacciones de acetilenos que involucran la formación de anillos de tiofeno.	17
2.2.2.1.b.	Reacciones de ciclización de hexa-2,4-diin-1-al.	18
2.2.2.1.c.	Obtención de compuestos que contienen anillos de ditiafulveno a partir de deca-2,4,6,8-tetraino.	18
2.2.2.1.d.	Síntesis de 3,4-dicloro-2,5-difeniltiofenos a partir de diarildiacetilenos.	18
2.2.2.2.a.	Algunas reacciones para la obtención de telurofenos a partir de diacetilenos.	19
2.2.2.2.b.	Heterociclos que contienen telurio partir de diacetilenos e hidrotelurio.	20
2.2.2.2.c.	Síntesis de fosfoles a partir de diacetilenos y fenilfosfina.	20
2.2.2.2.d.	Síntesis de arsoles a partir de diacetilenos y fenilarsina.	20
2.2.2.3.	Reacciones de diaminas con diacetilenos.	21
2.2.2.4.	Reacciones de diacetilenos con aminas sustituidas.	21
2.2.2.4.a.	Reacción de diacetilenos con hidroxilaminas.	21
2.2.2.4.b.	Reacción de diacetilenos con guadinina y dicianodiamidas.	22

Sección	Nombre	Página
2.2.2.5.a.	Obtención de pirazoles a partir de diacetilenos.	22
2.2.2.5.b.	Síntesis de 1-fenil-3-carboetoxi-5-(1-alquinil)pirazol.	22
2.2.2.5.c.	Obtención de anillos de triazol a partir de diacetilenos.	23
2.3.1.a.	Síntesis del pirrol a partir del furano.	24
2.3.1.b.	Síntesis de pirroles por Paal-Knorr.	24
2.3.1.c.	Síntesis de pirroles, mediante el método de Boger.	24
2.3.1.d.	Síntesis de pirroles a partir de arilcetiminas.	25
2.3.1.e.	Obtención de pirroles a partir de la reacción de cicloisomerización de alquinil aminas.	25
2.3.1.f.	Reacción de formación de pirroles vinílicos.	25
2.3.2.a.	Reacción de formación de pirroles por el método de Reisch y Schulte.	26
2.3.2.b.	Síntesis de compuestos y modificación de polímeros realizado por Fomina y colaboradores.	26
2.3.2.c.	Importancia del uso de catalizadores en la formación del anillo de pirrol.	27
2.3.2.d.	Reacción de hidroaminación-ciclación empleando un catalizador de titanio.	27
2.4.1.	Reacción de topopolimerización.	28
2.4.2.	Poliarilenos y polienos a partir de diacetilenos terminales.	29
2.4.3.	Reacciones de polimerización en donde se conserva el triple enlace.	30
2.4.4.a.	Ciclopolymerización de diinos.	31
2.4.4.b.	Ciclopolymerización $A_2 + B_2$.	32
2.5.	Representación esquemática de las diferentes arquitecturas poliméricas.	33
2.5.1.	Métodos para la obtención de dendrímeros.	34

Sección	Nombre	Página
2.5.2.1.	Polímero hiperramificado con sus diferentes segmentos a partir de monómeros del tipo AB ₂ .	36
2.5.2.2.1.	Polímeros hiperramificados con base en acetilenos, a partir de la polimerización del tipo A ₂ + B ₃ .	37
2.5.2.2.2.a.	Polímeros hiperramificados por medio de la polícicloadición de ciclopentadienonidinos.	38
2.5.2.2.2.b.	Polímeros hiperramificados por medio de la polimerización click de azidodinos.	38
2.5.2.2.3.a.	Polímeros hiperramificados a partir de la ciclotrimerización de acetilenos de monómeros del tipo A ₂ .	39
2.5.2.2.3.b.	Polímeros hiperramificados que contienen diacetilenos utilizando la reacción de Glaser-Hay, obtenidos a partir de monómeros del tipo A ₃ .	39
2.6.	Conductividades eléctricas en S/cm de distintos materiales.	40
2.6.1.a.	Estructuras de tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ) y de tetratrafalvaleno (TTF).	42
2.6.1.b.	Bis(etilenditio)tetratrafalvaleno (BEDT-TTF).	42
2.6.2.	Algunos ejemplos de polímeros semiconductores.	43
3.1.a.	Monómero del tipo AB ₂ con grupos terminales amino y un grupo diacetileno central.	45
3.1.b.	Reacción de acoplamiento oxidativo de aminofenilacetilenos.	46
3.1.c.	Esquema general de la síntesis de los monómeros del tipo AB ₂ (3a , 3b y 3c).	47
3.1.1.a.	Mecanismo de reacción de protección de aminas con di- <i>tert</i> -butildicarbonato adaptado al 4-aminofenilacetileno.	48

Sección	Nombre	Página
3.1.1.b.	Experimentos llevados a cabo con diferentes disolventes para la síntesis de los (N-Boc-amino)fenilacetilenos en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> .	49
3.1.1.c.	Síntesis de los (N-Boc-amino)fenilacetilenos en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (1a , 1b y 1c).	49
3.1.1.1.	Espectros de IR de 3-aminofenilacetileno y 3-(N-Boc)aminofenilacetileno (1b).	52
3.1.1.2.a.	Espectro de RMN de ^1H de 4-(N-Boc)aminofenilacetileno (1c).	54
3.1.1.2.b.	Espectro de RMN de ^{13}C de 4-(N-Boc)aminofenilacetileno (1c).	55
3.1.2.a.	Síntesis de los di (N-Boc-amino)difenildiacetilenos en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (2a , 2b y 2c).	57
3.1.2.b.	Mecanismo de reacción de Glaser-Hay propuesto por L. Fomina y colaboradores, adaptado al compuesto 1c .	59
3.1.2.1.	Espectros de IR de 3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1b) y 3,3'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2b).	61
3.1.2.2.a.	Espectro de RMN de ^1H de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2c).	62
3.1.2.2.b.	Espectro de RMN de ^{13}C de 4,4'-di(N-Boc-diamino)difenildiacetileno (2c).	63
3.1.3.a.	Mecanismo de reacción de desprotección de aminas.	65
3.1.3.b.	Síntesis de los diaminodifenildiacetilenos en posiciones <i>orto</i> , <i>meta</i> y <i>para</i> (3a , 3b y 3c).	66
3.1.3.1.	Monitoreo de la reacción de desprotección por espectroscopía IR de 2,2'-di(N-Boc-diamino)difenildiacetileno (2a).	68

Sección	Nombre	Página
3.1.3.2.a.	Espectro de RMN de ^1H de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c).	70
3.1.3.2.b.	Espectro de RMN de ^{13}C de 4,4'-di(N-Boc-diamino)difenildiacetileno (3c).	71
3.1.4.a.	Polimerización térmica de diaminodifenildiacetilenos	73
3.1.4.b.	Termograma de 2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a).	74
3.1.4.c.	Espectro de IR del compuesto 2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a) entrecruzado.	76
3.2	Mecanismo de reacción de formación de pirroles propuesto por G. Huerta y L. Fomina en 2006, este mecanismo fue adaptado al monómero 3c .	77
3.2.1.a.	Monómero del tipo AB_2 (4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c)).	78
3.2.1.b.	Reacción de poliadición para la obtención del compuesto <i>meta</i> -fenilpirrol hiperramificado (4b).	79
3.2.2.a.	Síntesis de compuestos hiperramificados (4a , 4b y 4c).	80
3.2.2.b.	RMN ^1H de <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c).	82
3.2.3.	Espectro de IR del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c).	83
3.2.4.	Espectro de RMN ^{13}C CP MAS de <i>meta</i> -fenilpirrol hiperramificado (4b).	86
3.2.5.	Termograma de TGA del compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c).	88
3.3.1.a.	Fotomicrografía de la muestra del compuesto (4a).	89
3.3.1.b.	Fotomicrografía de la muestra del compuesto (4b).	90
3.3.1.c.	Fotomicrografías de la muestra del compuesto (4c).	90
3.3.1.d.	Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4a observada por polarizadores cruzados.	91

Sección	Nombre	Página
3.3.1.e.	Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4b observada por polarizadores cruzados.	92
3.3.1.f.	Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4c observada por polarizadores cruzados.	92
3.4.a.	a) Configuración de la celda de medición de la muestra con espesor L y área de contacto con los electrodos A. b) Circuito equivalente para la muestra.	94
3.4.1.1.a.	Fotografía que ilustra las celdas empleadas para determinar las propiedades eléctricas de las muestras de los compuestos 4a y 4b .	97
3.4.1.1.b.	Fotografía que ilustra la celda fabricada para determinar la impedancia de la muestra del compuesto 4c .	97
3.4.1.2.a.	Dependencia de la conductividad con la temperatura para la muestra del compuesto <i>orto</i> -fenilpirrol hiperramificado (4a).	99
1.4.1.2.b.	Ajuste de la conductividad para el compuesto <i>orto</i> -fenilpirrol hiperramificado (4a) con el inverso de la temperatura.	100
3.4.1.2.c.	Dependencia de la conductividad con la temperatura para la muestra del compuesto <i>meta</i> -fenilpirrol hiperramificado (4b).	101
3.4.1.2.d.	Ajuste de la conductividad para el compuesto <i>meta</i> -fenilpirrol hiperramificado (4b) con el inverso de la temperatura. Sólo se ajusta la región entre 100 °C y 78 °C.	102
3.4.1.2.e.	Comportamiento de la conductividad con la temperatura para el compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c).	103
3.4.1.2.f.	Ajuste de la conductividad para el compuesto <i>para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c) con el inverso de la temperatura. Para los datos indicados por la línea roja.	104

Sección	Nombre	Página
4.3.	Síntesis de (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a , 1b y 1c).	109
4.4.	Síntesis de di(N-Boc-amino)difenildiacetilenos (2a , 2b y 2c).	112
4.5.	Síntesis de diaminodifenildiacetilenos (3a , 3b y 3c).	115
4.6.	Síntesis de compuestos hiperramificados (4a , 4b y 4c) a partir de diaminodifenildiacetilenos (3a , 3b y 3c).	118

Lista de tablas

Sección	Nombre	Página
3.1.1.1.	Señales características de IR en aminofenilacetilenos y (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a , 1b y 1c)	53
3.1.1.2.	RMN de ^1H y ^{13}C de (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a , 1b y 1c)	56
3.1.2.1.	Señales características de IR en (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a , 1b y 1c) y di(N-Boc-amino)difenildiacetilenos (2a , 2b y 2c)	60
3.1.2.2.	RMN de ^1H y ^{13}C de di(N-Boc-diamino)difenildiacetilenos (2a , 2b y 2c)	64
3.1.3.1.	Señales características de IR en di(N-Boc amino)difenildiacetilenos (2a , 2b y 2c) y diaminodifenildiacetilenos (3a , 3b y 3c)	69
3.1.3.2.	RMN de ^1H y ^{13}C de diaminodifenildiacetilenos (3a , 3b y 3c)	72
3.1.4.	Temperaturas de fusión y de polimerización de diaminodifenildiacetilenos (3a , 3b y 3c)	75
3.2.3.	Señales características de IR en compuestos hiperramificados (4a , 4b y 4c) y diaminodifenildiacetilenos (3a , 3b y 3c)	85
3.2.4.	RMN de ^{13}C CP MAS de los compuestos hiperramificados (4a , 4b y 4c)	87
3.4.1.1.	Relaciones geométricas de las muestras 4a , 4b y 4c	98
3.4.1.2.	Energía de activación para los compuestos hiperramificados 4a , 4b y 4c	105

CAPITULO I

Introducción

1.1 Resumen

En las últimas décadas se han realizado una gran diversidad de investigaciones tendientes al estudio de la síntesis y caracterización de materiales orgánicos con una alta conjugación, debido a que estos presentan propiedades de semiconducción y/o de óptica no lineal, útiles en el campo de la optoelectrónica, para desarrollos como sensores electroquímicos, biosensores, baterías, diodos orgánicos de emisión de luz (“organic light emission diodes”, OLEDs), ventanas inteligentes, pantallas planas, etc.^[1, 2, 3]

El objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar los nuevos compuestos hiperramificados con alta conjugación, que presentan en su estructura anillos de pirrol, diacetilenos y anillos aromáticos. Estos compuestos se obtuvieron a partir de la reacción de poliadición de monómeros del tipo AB₂ (diaminodifenildiacetilenos).

Los monómeros de diaminodifenildiacetileno se sintetizaron a partir de aminofenilacetilenos en posiciones *orto*, *meta* y *para*, por medio de tres pasos de reacción. Primero se llevó a cabo la reacción de protección del grupo amino, después mediante una reacción de acoplamiento oxidativo se formó el grupo diacetileno y por último se realizó la reacción de desprotección del grupo amino. Los monómeros obtenidos del tipo AB₂ poseen un grupo diacetileno en la parte central y grupos amino en los extremos.

Posteriormente, se llevó a cabo la reacción de poliadición de los monómeros del tipo AB₂ bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte. En ésta los diacetilenos de los monómeros reaccionan con los grupos terminales amino en la presencia de cloruro de cobre bajo atmósfera de nitrógeno. De esta manera se obtienen unidades de pirrol y se forman estructuras hiperramificadas.

Los nuevos compuestos (precursores monoméricos, monómeros y compuestos hiperramificados) fueron caracterizados mediante diferentes técnicas como espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H y de ^{13}C , espectroscopía de infrarrojo y análisis térmico.

El análisis por microscopía de polarización confirmó que los compuestos obtenidos presentan anisotropía que se manifiesta en su birrefringencia.

Los estudios preliminares de las propiedades eléctricas de los compuestos hiperramificados obtenidos muestran clara evidencia de que estos compuestos tienen comportamiento semiconductor.

1.2 Abstract

In the last decades have been made several researches about the synthesis and characterization of more organic materials bearing highly conjugated structures. These materials exhibit semiconduction and non-linear optics properties, so these materials are used to elaborate electrochemical devices, organic light emitting diodes (OLEDs), rechargeable batteries, smart windows, among others^[1].

The goal of this work was to synthesize and characterize new hyperbranched molecules with high conjugation degree bearing pyrrole, diacetylenics and aromatic rings in their structure. These materials were obtained by a polymerization reaction of AB₂ type monomers.

Diaminodiphenyldiacetylene monomers were synthesized from *ortho*-, *meta*- and *para*- aminophenylacetylene by three step synthetic sequence. First, protective reaction of amino group was carried out, then diacetylenic group was formed by oxidative coupling reaction followed by de-protective reaction to obtain free amino groups. The AB₂ type monomers obtained have a central diacetylenic group and terminal amino groups.

Then polymerization reaction from AB₂ type monomers was carried out under Reisch-Schulte reaction conditions, in which diacetylenic groups of the monomers reacted under nitrogen with terminal amino groups in the presence of copper (I) chloride atmosphere to obtain pyrrole units and finally, hyperbranched structures were formed.

The new compounds (monomeric precursors, monomers and hyperbranched compounds) were characterized by ¹³C, ¹H NMR, IR and thermal analysis.

Polarization microscopy analysis confirmed that the obtained compounds exhibit optical anisotropy.

The preliminary impedance spectroscopy study of electrical properties of obtained hyperbranched compounds show clear evidence of semiconductor behavior of these compounds.

1.3 Introducción

Los polímeros dendríticos pueden ser propiamente clasificados en 3 grupos^[4]. El primer grupo está integrado por los dendrímeros, los cuales se preparan en varios pasos de síntesis, sus propiedades son de fácil control, pero se obtienen en cantidades limitadas y después de sucesivas purificaciones^[5].

El segundo grupo está integrado por los polímeros dendroinjertados, los cuales se pueden considerar como un grupo intermedio entre los dendrímeros y los polímeros hiperramificados^[6].

El tercer grupo es el de los polímeros hiperramificados que tienen ramificaciones imperfectas, muestran polidispersidad, y sus propiedades no son fácilmente reproducibles, pero se pueden obtener por polimerización directa de monómeros del tipo AB_x , en un solo paso de reacción. Son estructuras altamente ramificadas, con arquitectura dendrítica tridimensional, forma globular, ausencia de cadenas entrelazadas y un gran número de grupos funcionales terminales^[7,8].

Las especiales características de estas macromoléculas las proveen de alta solubilidad, reactividad, adhesión a varias superficies, baja viscosidad de fundido, reconocimiento químico; estas características son mejores para algunas aplicaciones que las de sus análogos lineales^[8].

El interés de este trabajo radica en el desarrollo de nuevos materiales con nuevas estructuras químicas para posibles aplicaciones en las áreas de electrónica, fotónica y óptica no lineal usando reacciones entre diacetilenos con aminas para producir unidades de pirrol, formando estructuras hiperramificadas altamente conjugadas.

Previamente el grupo de investigación de la Dra. L. Fomina reportó la síntesis de polímeros lineales que contienen diacetilenos y su modificación por medio de la

reacción entre fragmentos de diacetileno de polímeros con aminas aromáticas en presencia de cloruro de cobre (I) para obtener las correspondientes unidades de pirrol en la cadena principal del polímero^[9,10,11].

Esta ruta abre un gran número de oportunidades para la síntesis de polímeros que contienen 2 importantes fragmentos en la misma estructura. Por una parte está el grupo diacetileno con aplicaciones en optoelectrónica, por otro lado está el grupo pirrol, que es un importante heterociclo ampliamente utilizado en la ciencia de materiales^[12, 13] y además presente en moléculas con actividad biológica^[14].

1.4 Justificación

Los materiales que contienen en su cadena unidades insaturadas con electrones ligados mediante enlaces π , con una longitud de conjugación extensa y asimetría, poseen propiedades ópticas no lineales y de semiconducción^[15,16,17,18].

Hasta ahora no se ha desarrollado una aplicación tecnológica importante en los materiales que contienen diacetilenos debido a que estos materiales son fotosensibles y no fácilmente procesables, por lo que la modificación de grupos de diacetileno a anillos de pirrol puede ser una alternativa para este tipo de materiales^[9,19].

Por otro lado, se sabe que los polímeros hiperramificados poseen alta solubilidad y mayor viscosidad de fundido en comparación con sus análogos lineales, además de una buena estabilidad térmica, bajos pesos moleculares y sus propiedades químicas dependen en buena medida de sus grupos funcionales terminales.

Las estructuras aromáticas como anillo de benceno y planas como el anillo de pirrol proporcionan a los materiales estabilidad térmica, cristalinidad y rigidez; tales propiedades se pueden presentar en los materiales cuya síntesis se propone en

este trabajo y podrían poseer alta resistencia térmica y buenas propiedades mecánicas.

Se han obtenido moléculas con anillos de pirrol a partir de dietinilbencenos sustituidos y se han modificado polímeros que contienen diacetilenos por medio de la reacción de Reisch-Schulte^[9,10,20]. El uso de esta reacción en la polimerización de monómeros del tipo AB₂, los cuales contienen grupos terminales amino y un grupo diacetileno central, va a permitir obtener nuevos compuestos hiperramificados altamente conjugados con unidades de pirrol en su estructura.

La caracterización fisicoquímica de los materiales hiperramificados obtenidos permitirá sentar las bases para su procesamiento y definir con exactitud sus futuras aplicaciones.

1.5 Hipótesis

Se sabe que la reacción de Reisch-Schulte se utiliza para formar anillos de pirrol a partir de la reacción entre diacetilenos y aminas primarias.

Al sintetizar un compuesto que contenga en su estructura el grupo diacetileno y grupos terminales amino (monómero del tipo AB₂) y al hacerlo reaccionar por medio de la reacción de poliadición, bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte, se formará un compuesto hiperramificado con anillos de pirrol en su estructura y grupos terminales amino.

Debido a la rigidez de los anillos de pirrol y del benceno, presentes en la estructura de los compuestos hiperramificados obtenidos, éstos presentarán alta estabilidad térmica.

La extensa cantidad de grupos amino, presentes al final de las ramas de los compuestos hiperramificados, hará que estos compuestos sean solubles en disolventes orgánicos.

El estudio de la síntesis y propiedades de los compuestos obtenidos permitirá definir sus futuras aplicaciones; que, de acuerdo a la naturaleza (alta conjugación) de estos compuestos, serían en el área de la optoelectrónica.

1.6 Objetivos

Para corroborar la hipótesis se plantearon los siguientes objetivos:

1.6.1 Objetivo General

Llevar a cabo la síntesis de compuestos hiperramificados con anillos de pirrol, anillos aromáticos y diacetilenos presentes en su estructura a partir de diaminodifenildiacetilenos en posiciones *orto*, *meta* y *para*, por medio de la reacción de poliadición de monómeros del tipo AB_2 bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte; así como el estudio de las propiedades tanto físicas como químicas de estos nuevos materiales. Para esto se plantearon los siguientes objetivos particulares.

1.6.2 Objetivos Particulares

Sintetizar y caracterizar compuestos con grupos terminales amino y diacetileno en el centro a partir de aminofenilacetilenos en las posiciones *orto*, *meta* y *para* (monómeros del tipo AB_2). La síntesis se llevará a cabo por medio de tres pasos de reacción:

-
-
- a) Reacción de protección del grupo amino con el grupo *tert*-butil carbonilo (Boc).
 - b) Reacción de acoplamiento oxidativo para obtener el diacetileno con los grupos terminales amino protegidos con el grupo Boc.
 - c) Reacción de desprotección del grupo amino.

Sintetizar los compuestos hiperramificados con anillos de pirrol y grupos terminales amino por medio de la reacción de poliadición de monómeros del tipo AB₂ bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte y caracterizar los productos obtenidos.

CAPITULO II

Antecedentes

2.1 Materiales a base de diacetilenos

En 1958, Natta^[21] llevó a cabo la reacción de polimerización del acetileno; como resultado obtuvo un polvo negro, el cual fue totalmente intratable. En 1976, Shirikawa y colaboradores^[22] reportaron que las películas de poliacetileno con trazas metálicas (dopado) exhibían alta conductividad. Esto despertó un gran interés sobre este tipo de materiales, inclusive se llevaron a cabo estudios teóricos sobre la conductividad en poliacetilenos^[23]. Finalmente, en el año 2000 a Shirakawa, Heeger y MacDiarmid les fué otorgado el premio Nobel de química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores^[24]. Estos trabajos con materiales a base de acetilenos dieron origen a una familia de los acetilenos, con aplicaciones principalmente en el campo de la optoelectrónica.

2.1.2 Clasificación de los materiales que contienen acetilenos en su estructura^[25]

Los materiales que contienen acetilenos pueden clasificarse de diferentes formas. Por el número de triples enlaces que contienen los acetilenos se pueden clasificar como monoinos, diinos o triinos. Los diinos también se llaman diacetilenos y son moléculas con dos triples enlaces. Estos triples enlaces pueden estar como grupos terminales o como grupos internos (figura 2.1.2.a.), mientras que los poliinos tienen más de tres triples enlaces y generalmente se forman de la polimerización de los monómeros que contienen acetilenos.

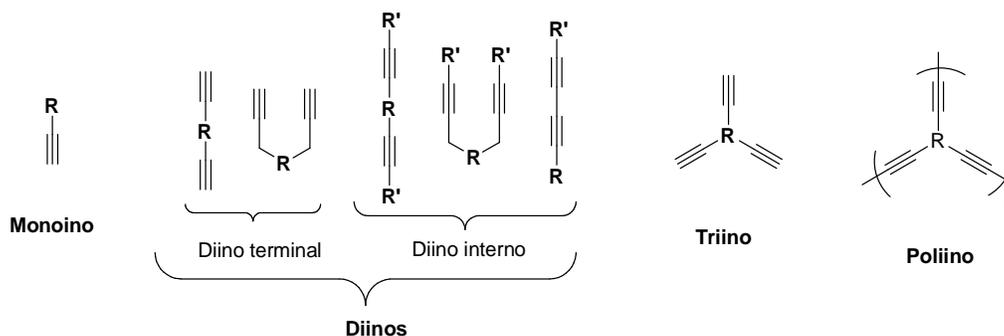


Figura 2.1.2.a. Tipos de acetilenos según el número de triples enlaces presentes en la molécula.

Los monómeros que contienen acetilenos al polimerizar dan lugar a diferentes tipos de arquitecturas (lineal, ramificada, entrecruzada) y originan polienos cuando se conserva el triple enlace, polienos cuando el triple enlace desaparece (en lugar de este se forman dobles enlaces) y polímeros con estructuras aromáticas o cíclicas en el que los diacetilenos forman estructuras cíclicas.

Los polímeros generados a base de diacetilenos son comúnmente llamados poliacetilenos (PA), polidiacetilénos (PDA), politriacetilenos (PTA), etc., también se forman alótropos de carbono unidimensionales como el carbino; además existen reportados algunos isómeros, entre otros están los isopoliacetilenos, isopolidiacetilenos e isopolitriacetilenos (figura 2.1.2.b.).

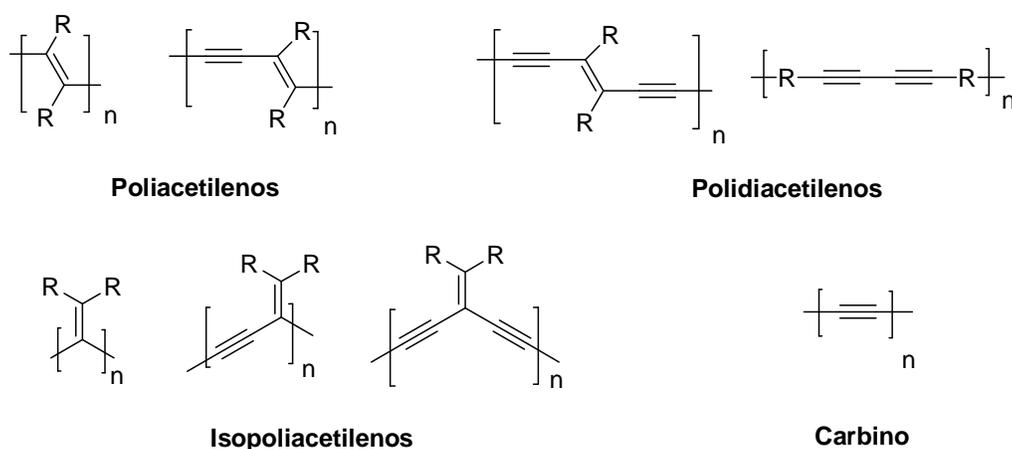


Figura 2.1.2.b. Poliacetilenos.

Estos materiales tienen diversas aplicaciones en el campo de la optoelectrónica, aunque también tienen aplicaciones biológicas. En la figura 2.1.2.c. se muestra la clasificación que se le da a este tipo de materiales.

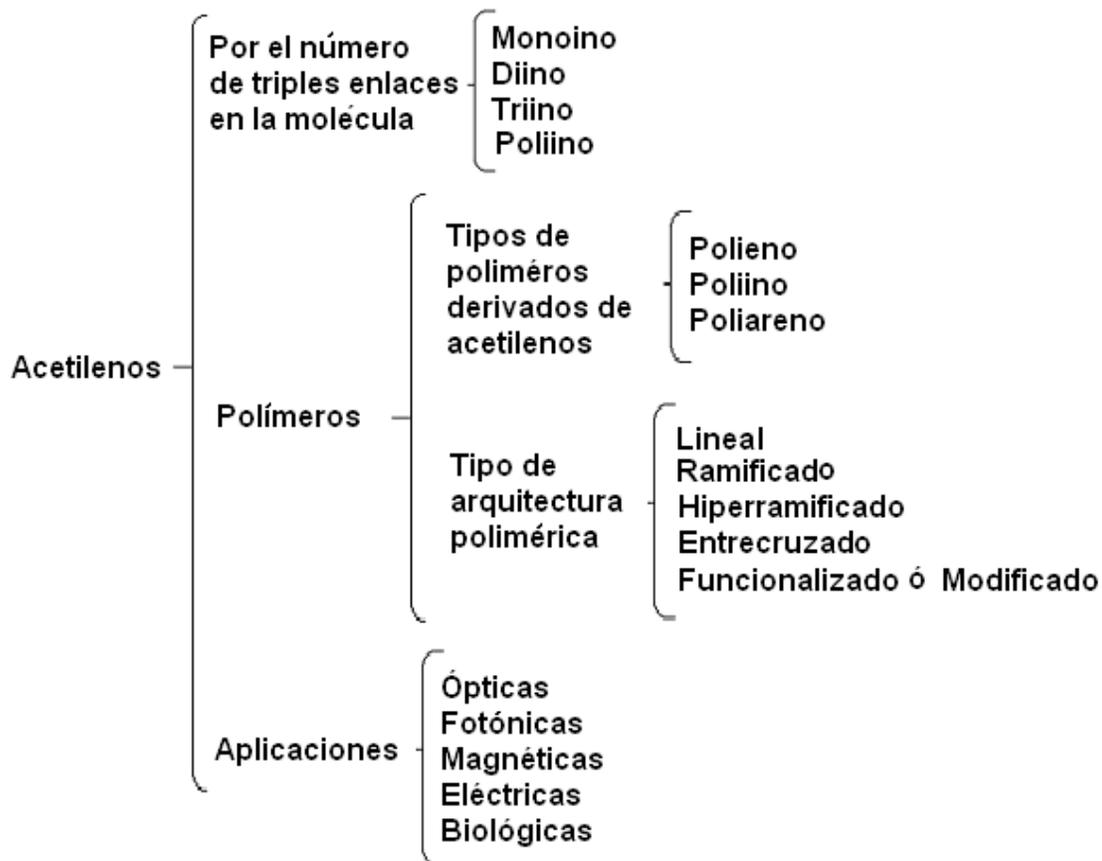


Figura 2.1.2.c. Clasificación de compuestos que contienen acetilenos.

2.2 Algunas reacciones de acetilenos

Las reacciones de los acetilenos son muy diversas, entre otras están las de adición, iónica, ciclotrimerización, cicloadición, radicalaría, etc. En este caso se hará mención únicamente de las reacciones que ocurren en los diacetilenos y de las reacciones de polimerización que involucran acetilenos.

2.2.1 Reacciones de acoplamiento

En 1869, Glaser, al hacer reaccionar fenilacetileno con una solución de cloruro cuproso amoniacal en presencia de aire, obtuvo difenildiacetileno por medio de la reacción de acoplamiento oxidativo (figura 2.2.1.a.)^[26].

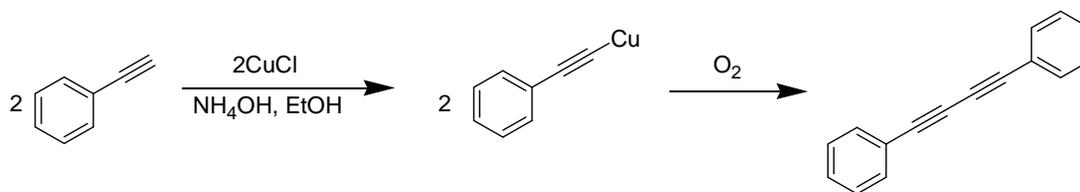


Figura 2.2.1.a. Reacción de Glaser.

Después, en 1959, Eglinton y Galbraith reportaron que al utilizar el acetato de cobre (II) y una mezcla metanol-piridina también se lleva a cabo el acoplamiento oxidativo de acetilenos (figura 2.2.1.b.)^[27].

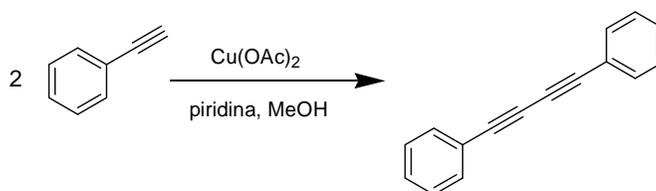


Figura 2.2.1.b. Reacción de Eglinton y Galbraith.

En 1962, Hay presentó una modificación al método de Glaser (conocido como acoplamiento oxidativo Glaser-Hay)^[28]; en este método, el alquino, cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) y N, N, 'N, 'N-tetrametiletildiamina (TMEDA, agente complejante) se mezclan y disuelven en *o*-diclorobenceno o acetona, generando el diacetileno (figura 2.2.1.c.); esta modificación permitió generar oligo y polidiacetilénos lineales.



Figura 2.2.1.c. Reacción de Glaser-Hay.

Los métodos antes mencionados generan diacetilenos simétricos (homoacoplamiento). Por otro lado, si se quiere obtener diacetilenos asimétricos (heteroacoplamiento) se utiliza el método de Cadiot-Chodkiewicz^[29]. Esta reacción consiste en el acoplamiento de 1-bromo acetilenos y alquinos terminales en presencia de cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) y una amina para generar el diacetileno asimétrico (figura 2.2.1.d.).

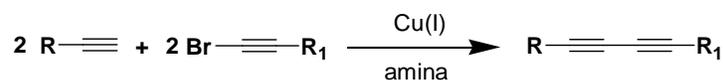


Figura 2.2.1.d. Reacción de Cadiot-Chodkiewicz.

Las reacciones de acoplamiento oxidativo de acetilenos forman polímeros, oligómeros y compuestos que contienen diacetilenos, también son utilizadas para la construcción de macrociclos^[30,31,32] ya sea de forma directa (intramolecular) o por pasos (intermolecular) (figura 2.2.1.e.).

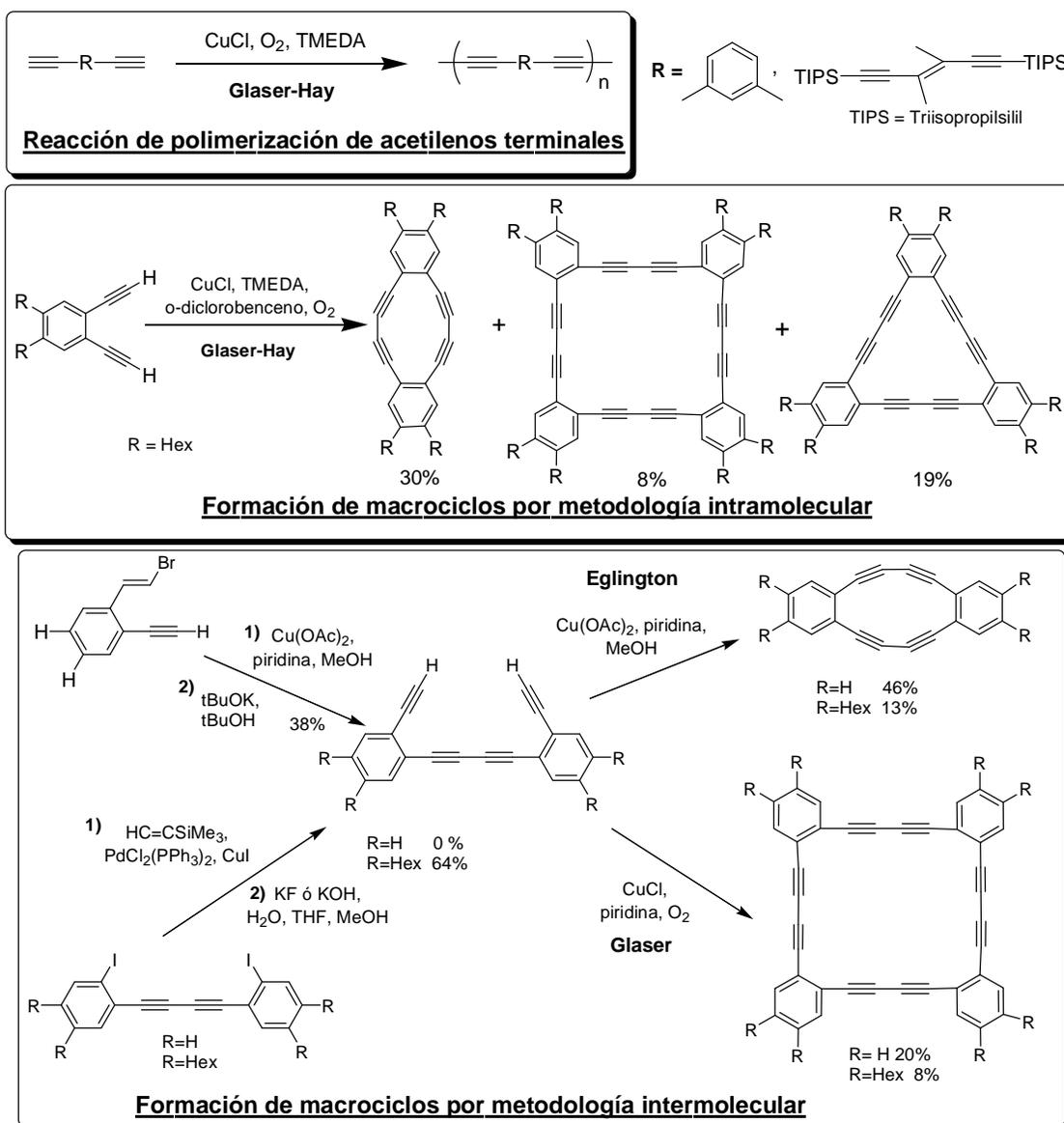


Figura 2.2.1.e. Reacción de acoplamiento oxidativo.

2.2.2 Ciclización de diacetilenos

Los compuestos que contienen diacetilenos involucran reacciones tendientes a la formación de heterociclos^[33]. En las últimas décadas se han realizado varios estudios entorno a los reactivos nucleofílicos que ciclizan a los acetilenos y sistemas de reacción para la obtención de estos ciclos a partir de diacetilenos. Esto ha dado origen a nuevos métodos de síntesis de heterociclos fundamentales como pirroles, tiofenos, selenofenos, telurofenos, pirazoles, izoxazoles, piridinas, pirimidinas entre otros.

2.2.2.1 Reacciones de diacetilenos con algunos compuestos de azufre

En los sistemas formados por diinos y tetrainos al reaccionar con sulfuro de hidrógeno en un medio alcalino a un intervalo de temperatura 20-80 °C se obtienen sistemas con ciclos de tiofeno, otro sistema reportado para la obtención de anillos de tiofeno es utilizando sulfuro de sodio en metanol (figura 2.2.2.1.a.)^[34].

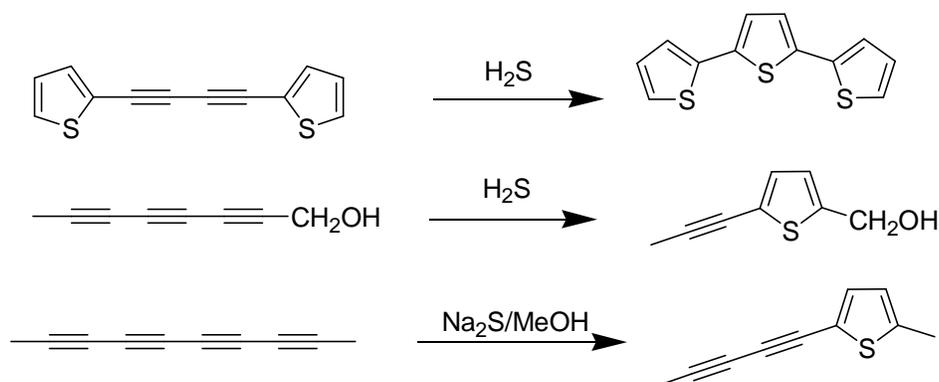


Figura 2.2.2.1.a. Algunas reacciones de acetilenos que involucran la formación de anillos de tiofeno.

La reacción de hexa-2,4-diin-1-al con mercaptoacetaldehído, conduce a la formación del compuesto con anillo de tiofeno, mientras que con disulfuro de sodio en metanol produce el compuesto con anillos de ditiafulveno (figura 2.2.2.1.b.)^[34,35].

2.2.2.2 Reacciones de diacetilenos con algunos compuestos de selenio, telurio, fósforo y arsénico

La reacción de telurio de sodio con diacetilenos origina telurofenos. En esta reacción, el diacetileno, una solución de Na_2Te_2 y amonio líquido se mezclan y se enfrían a 0°C . La reacción termina cuando la mezcla de reacción alcanza la temperatura ambiente (figura 2.2.2.2.a. inciso a)^[37]. En otro método se utiliza telurio de sodio en etanol a 30°C con 1,4-di(trimetilsilil)buta-1,3-diino^[38], estos reaccionan por 3 h. y el resultado es telurofeno con un 84% de rendimiento (figura 2.2.2.2.a. inciso b).

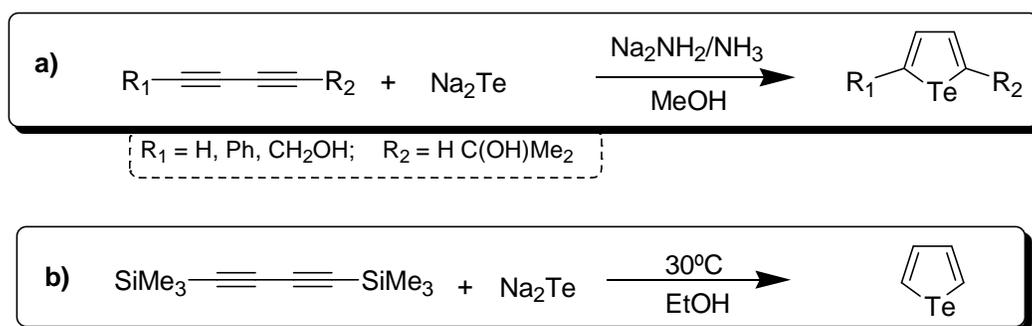


Figura 2.2.2.2.a. Algunas reacciones para la obtención de telurofenos a partir de diacetilenos.

Si se utiliza hidrotelurio de sodio (NaTeH) con dioles de diacetilenos se forma el correspondiente telurofeno, y si se utilizan diacetilenos de la forma $\text{RC}\equiv\text{C—X—C}\equiv\text{CR}$ con hidrotelurio de sodio ($\text{X} = \text{S} : -70^\circ\text{C}, \text{Li}, \text{NH}_3, 0.6 \text{ h}$; $\text{X} = \text{SO}_2 : 40^\circ\text{C}, \text{DMF/MeOH}$; $\text{X} = \text{P(O)R}_2 : 20^\circ\text{C}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, 12 \text{ h}$) se obtienen heterociclos que contienen telurio con rendimientos de 80-90 % (figura 2.2.2.2.b.)^[39].

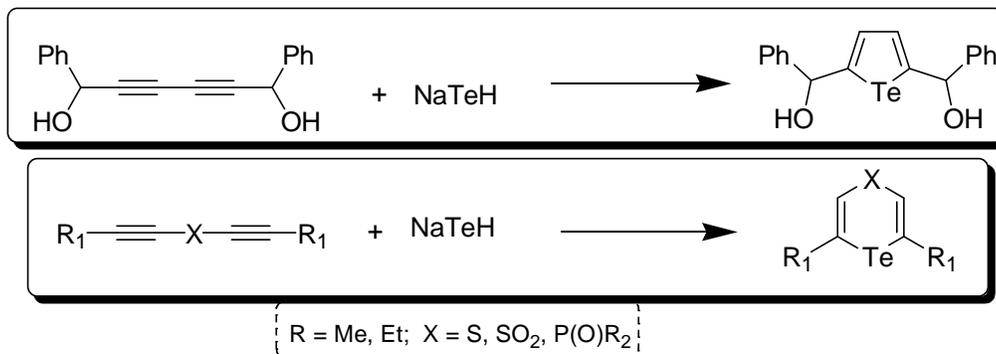


Figura 2.2.2.2.b. Heterociclos que contienen telurio a partir de diacetilenos e hidrotelurio.

Se han reportado síntesis de fosfoles con rendimientos del 90% a partir de la reacción de diacetilenos y fenilfosfina en piridina, benceno y butillitio a temperatura ambiente (figura 2.2.2.2.c.)^[40].

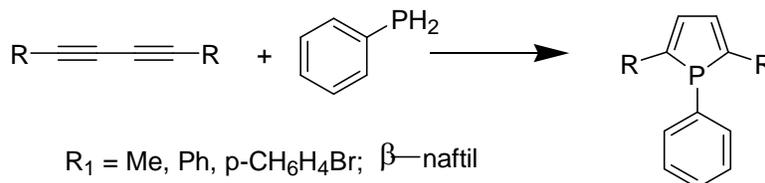


Figura 2.2.2.2.c. Síntesis de fosfoles a partir de diacetilenos y fenilfosfina.

La reacción de fenilarsina con diacetilenos simétricos disustituidos en benceno en presencia de n-butillitio forma arsoles con rendimientos de 33-83% (figura.2.2.2.2.d.)^[41].

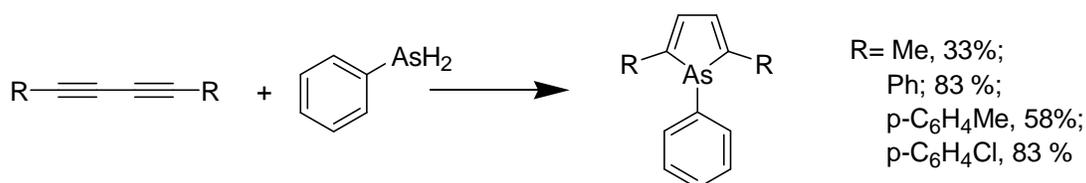


Figura 2.2.2.2.d. Síntesis de arsoles a partir de diacetilenos y fenilarsina.

2.2.2.3 Reacciones de diaminas con diacetilenos

En 1967, Matsuyan reportó la obtención de 3(5)-metilpirazoles a partir de la reacción de la reacción de diacetilenos con hidracinas^[42,43,44,45]. La figura 2.2.2.3. muestra algunos ejemplos de pirazoles obtenidos a partir de diacetilenos.

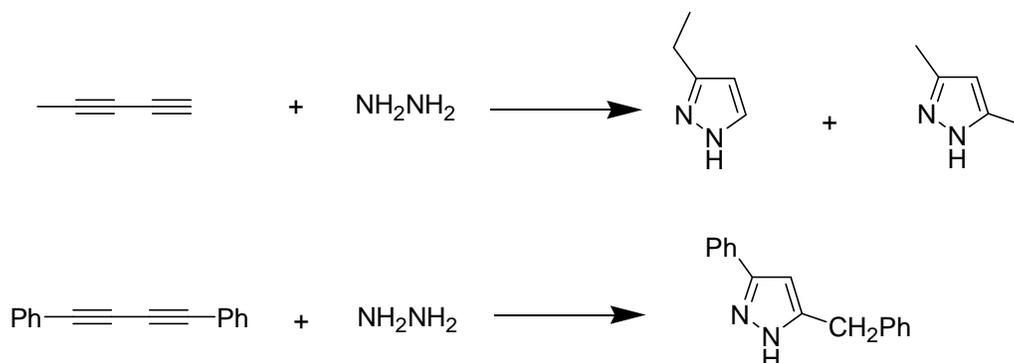


Figura 2.2.2.3. Obtención de anillos de pirazol a partir de diacetilenos.

2.2.2.4 Reacciones de diacetilenos con aminas sustituidas

La reacción de hidroxilamina con difenilbuta-1,3-diino da como resultado la formación de compuestos con anillos isoxazol^[46] (figura 2.2.2.4.a.).

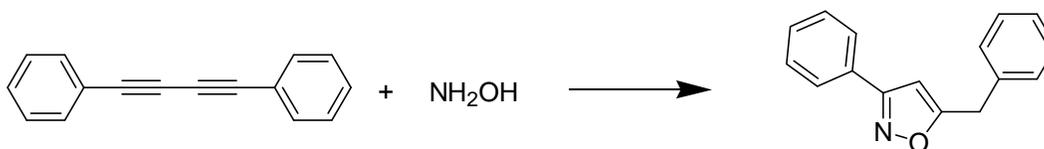


Figura 2.2.2.4.a. Reacción de diacetilenos con hidroxilaminas.

La reacción de diacetilenos o sus homólogos monosustituídos con guanidina en la presencia de cantidades equimolares de etilato de sodio (80 °C, EtOH, 14 h) conduce a la formación de 2-amino-4-alkilpirimidinas (figura 2.2.2.4.b. inciso a)^[47,48], mientras que las reacciones de ciclización del diacetileno y etiladiacetileno con dicianodiamidas dan como resultado la formación de 2-cianoamino-4-alkilpirimidinas (80 °C, EtONa, EtOH, 14 h, rendimiento 39% figura 2.2.2.4.b. inciso b)^[48].

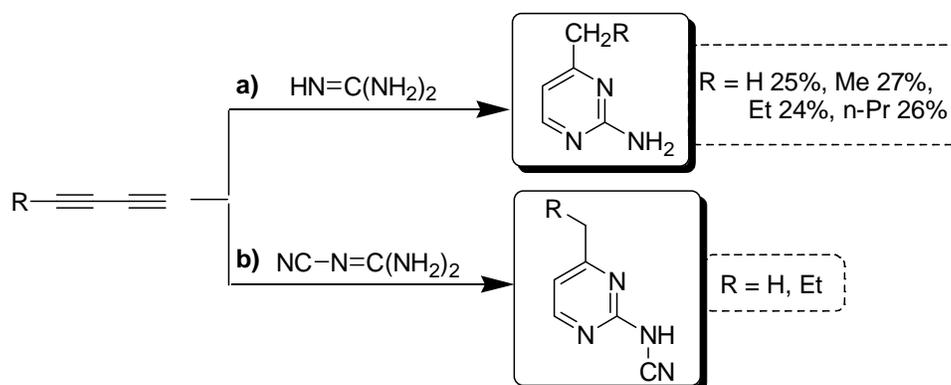


Figura 2.2.2.4.b. Reacción de diacetilenos con guanidina y dicianodiamidas.

2.2.2.5 Formación de ciclos a partir de diacetilenos por medio de cicloadición 1,3-dipolar

Los diinos conjugados dan lugar a cicloadición [2+3] en los enlaces no sustituidos de los acetilenos^[33]; a continuación se mostrarán algunos ejemplos.

El diacetileno monosustituido al reaccionar con diazometano en una solución de éter a 0°C forma el monoadducto de 5-alquinilpirazol (figura 2.2.2.5.a.)^[49].

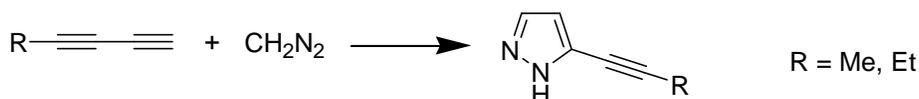


Figura 2.2.2.5.a. Obtención de pirazoles a partir de diacetilenos.

Algunos homólogos de diacetilenos reaccionan con carboetoxi-N-fenilnitrilimina (89°C, benceno, 4h), para formar 1-fenil-3-carboetoxi-5-(1-alquinil)pirazol, con rendimientos de 70-80 % (figura 2.2.2.5.b.)^[50].

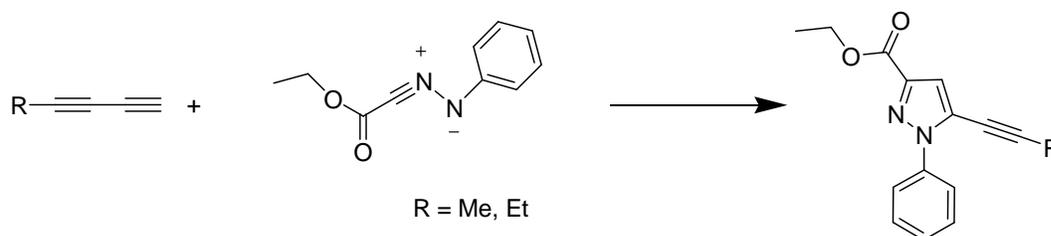


Figura 2.2.2.5.b. Síntesis de 1-fenil-3-carboetoxi-5-(1-alquinil)pirazol.

Se ha reportado la obtención de anillos de triazol a partir de diacetilenos organometálicos que, al reaccionar con azidas en THF a temperaturas que van de 15 a 20°C, dan como resultado compuestos que contienen anillos de triazol (figura 2.2.2.6.c. inciso a)^[51]. Por otro lado, a partir de diacetilenos monosustituidos se obtienen anillos de triazol (figura 2.2.2.5.c. inciso b.)^[52,53].

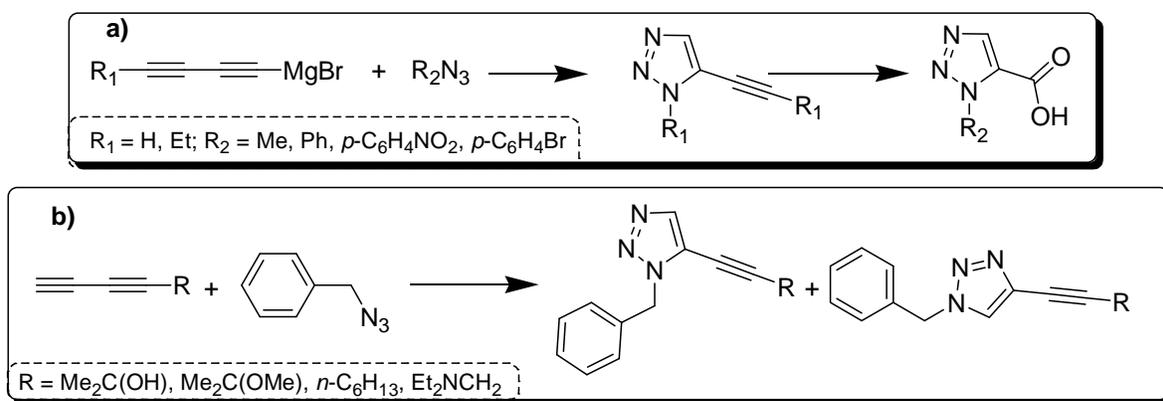


Figura 2.2.2.5.c. Obtención de anillos de triazol a partir de diacetilenos.

2.3 Reacciones de acetilenos con aminas y síntesis de anillos de pirrol

Existen diferentes reportes sobre la tendencia a la formación de ciclos en reacciones de aminas con acetilenos; uno de estos ciclos formados es el anillo de pirrol, que es un heterociclo aromático de 5 miembros.

Los materiales que contienen anillos de pirrol tienen aplicaciones en el área de la optoelectrónica^[54], se encuentran presentes en moléculas biológicas y existen reportes de sus aplicaciones biomédicas^[55].

A continuación se hablará de las diferentes reacciones que se encuentran en la literatura para la formación de anillos de pirrol.

2.3.1 Síntesis de pirroles

El pirrol se obtiene comercialmente en forma directa del alquitrán de hulla o tratando el furano con amoníaco sobre un catalizador de alumina a 400°C (figura 2.3.1.a.)^[56].

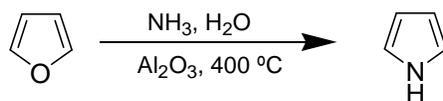


Figura 2.3.1.a. Síntesis del pirrol a partir del furano.

Uno de los métodos empleados para la síntesis de pirroles 2,5-substituidos es por medio de la síntesis de Paal y Knorr^[57]; en la cual se obtiene el pirrol a partir de la reacción de 1,4 -dicetonas con aminas primarias bajo condiciones ácidas (figura 2.3.1.b.).

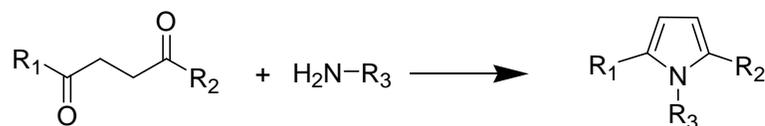


Figura 2.3.1.b. Síntesis de pirroles de Paal-Knorr.

Otro método fue desarrollado por Boger^[58] en donde un alquino reacciona con tetrazina, lo cual da origen a una diazina; después, por acción del calor, la diazina se convierte en pirrol (figura 2.3.1.c.).

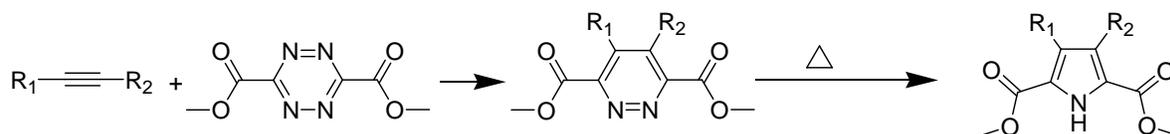


Figura 2.3.1.c. Síntesis de pirroles, mediante el método de Boger.

Periasamy y colaboradores^[59] reportaron la síntesis de pirroles a partir de arilcetimas utilizando tetracloruro de titanio (figura 2.3.1.d.).

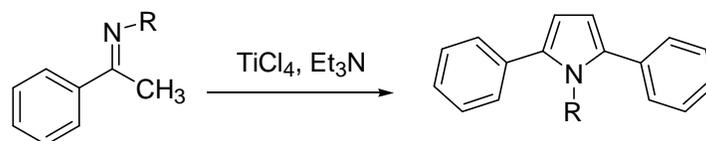


Figura 2.3.1.d. Síntesis de pirroles a partir de arilcetimidinas.

Gevorgyan y colaboradores^[60] reportaron la reacción de obtención de pirrol a partir de la cicloisomerización de N-butil-alquinil amina en presencia de CuI (30 % mol) en Et₃N /DMA (1:7) a 110 °C con un 50% de rendimiento (figura 2.3.1.e.).

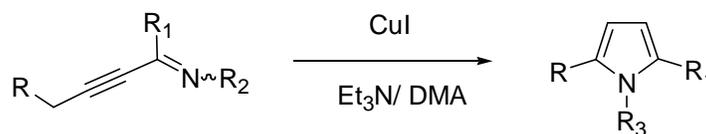


Figura 2.3.1.e. Obtención de pirroles a partir de la reacción de cicloisomerización de alquinil aminas.

Pirroles vinílicos se obtienen a partir de la ciclización de quetoximas con acetilenos en DMSO con una base fuerte a temperaturas de 70 a 120 °C (figura 2.3.1.f.).

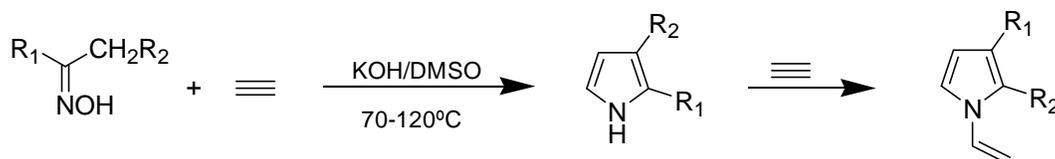


Figura 2.3.1.f. Reacción de formación de pirroles vinílicos.

2.3.2 Reacciones de diacetilenos con amonio y aminas que implican la formación de pirroles

Reisch y Schulte^[20] reportaron la obtención de pirroles utilizando una autoclave a 150 °C, en la cual se hicieron reaccionar diacetilenos sustituidos con amoníaco,

de CuCl se forma el 1-benzil-2,5-difenilpirrol con un 87% de rendimiento, por lo que el empleo del CuCl es de suma importancia para la formación del anillo de pirrol (figura 2.3.2.c.)^[61].

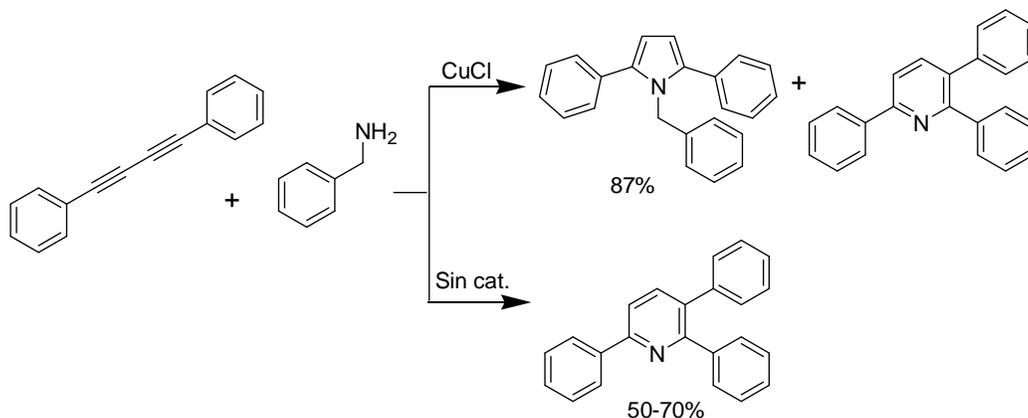


Figura 2.3.2.c. Importancia del uso de catalizadores en la formación del anillo de pirrol.

Odom^[62] reportó la reacción de hidroaminación-ciclización de diacetilenos con aminas primarias, utilizando un catalizador de titanio para la obtención de anillos de pirrol (figura 2.3.2.d.).

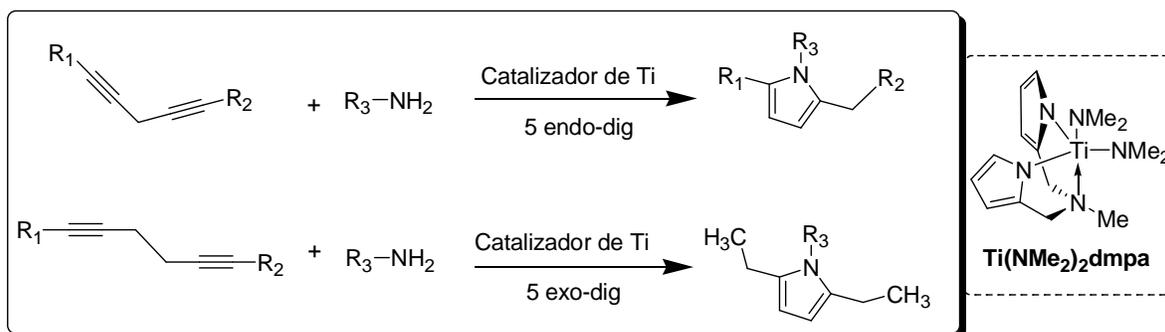


Figura 2.3.2.d. Reacción de hidroaminación-ciclación empleando un catalizador de titanio.

2.4 Reacciones de polimerización de diacetilenos

Existen diferentes reportes acerca de la obtención de polímeros a partir de monómeros que contienen diacetilenos; en esta sección se habla de los polímeros

lineales a base de diacetilenos, y en la sección 2.5 se menciona la parte correspondiente a polímeros hiperramificados a base de acetilenos.

2.4.1 Polimerización topoquímica de diacetilenos

Wegner descubrió un sistema de polimerización en estado sólido de 1,4-diacetilenos^[63]. En este tipo de polimerización los diacetilenos tienden a entrecruzarse por luz UV o por la acción del calor formando redes cristalinas de cadenas conjugadas de doble-simple-triple-simples enlaces. Este tipo de polimerización que ocurre entre diacetilenos se llama topopolimerización (figura 2.4.1., inciso a). Si bien las primeras polimerizaciones reportadas muestran materiales de difícil procesamiento, se ha avanzado mucho en este aspecto^[64] (figura 2.4.1., inciso b).

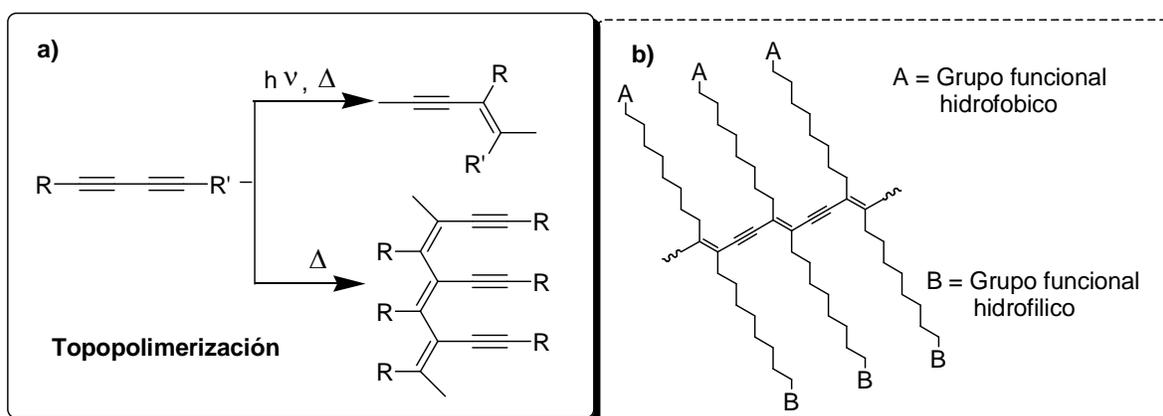


Figura 2.4.1. Reacción de topopolimerización.

2.4.2 Reacciones de polimerización de diacetilenos en las que se forman alquenos

Se han reportado diferentes tipos de reacciones en las que se han utilizado diacetilenos con diferentes tipos de catalizadores. Los ejemplos característicos de este tipo de polimerización son: polihidrosilación de diinos con disilanos^[65],

hidroboración^[66] y polihidrosilación de diinos con ditioles^[67], entre otros. En la figura 2.4.2. se muestran algunos ejemplos de las reacciones antes mencionadas.

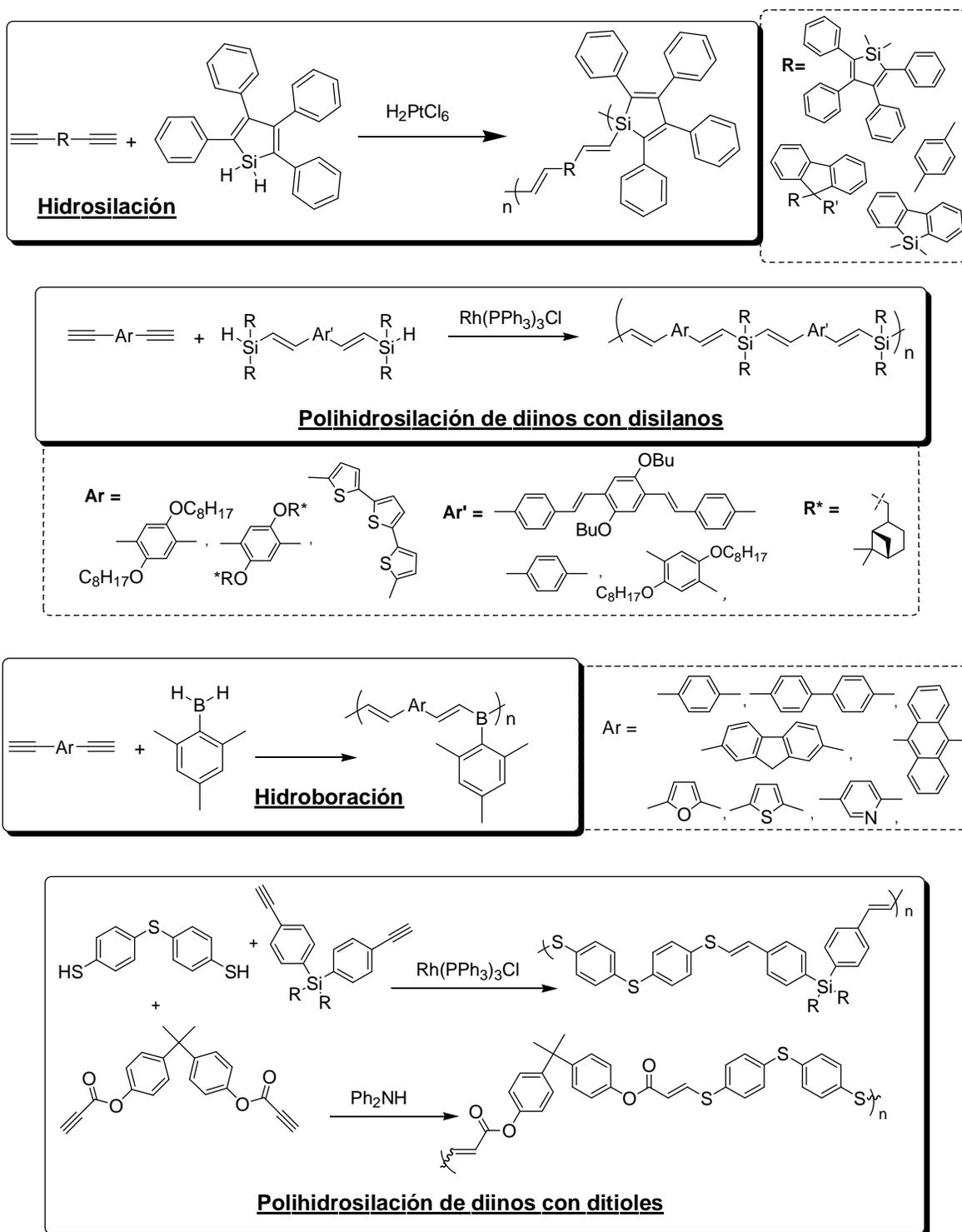


Figura 2.4.2. Poliarilenos y polienos a partir de diacetilenos terminales.

2.4.3 Reacciones de polimerización en las que se conserva el triple enlace

Se han reportado reacciones de diinos en las cuales por medio de una reacción de metátesis se conserva el triple enlace (figura 2.4.3. inciso a)^[68]. Otra forma de conservar los triples enlaces es utilizando la reacción de Sonogashira, la cual se lleva a cabo por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo entre diacetilenos terminales y dialogenuros de arilo (figura 2.4.3. inciso b)^[69].

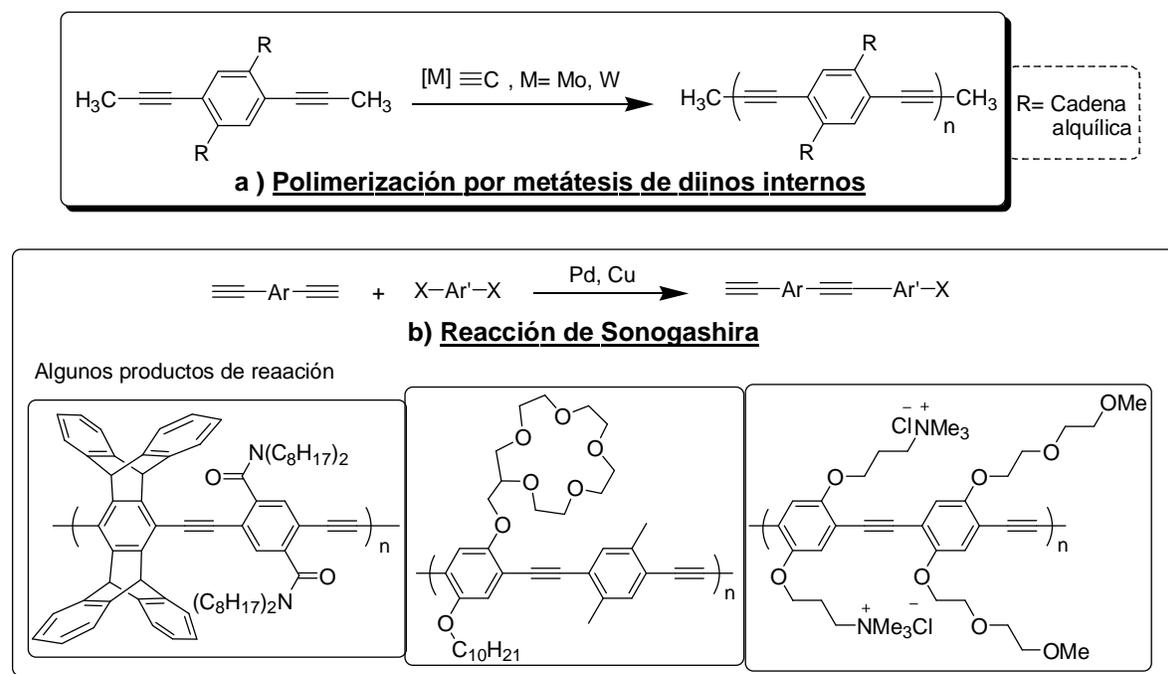


Figura 2.4.3. Reacciones de polimerización en donde se conserva el triple enlace.

2.4.4 Ciclopolymerización de acetilenos

Una forma de sintetizar polímeros a partir de diacetilenos es a través de la ciclopolymerización.

Una de estas formas es la llevada a cabo por reacciones de metátesis, en las que se generan ciclos a partir de diinos derivados de 1,6-heptadiinos (homopolimerización), de esta manera se obtienen poliarilenos (figura 2.4.4.a.)^[70,71].

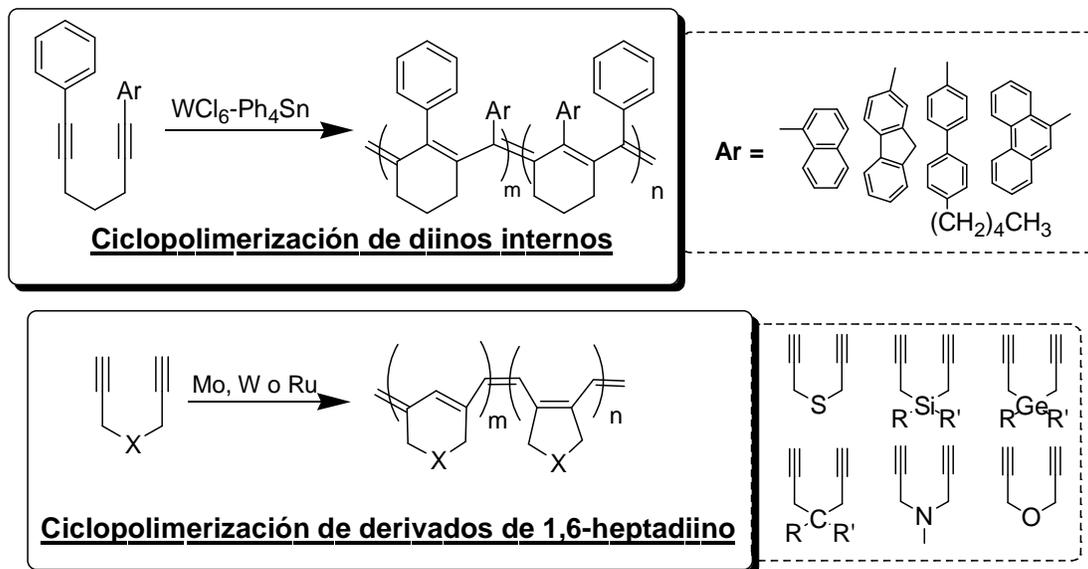


Figura 2.4.4.a. Ciclopolimerización de diinos.

Otra forma de ciclopolimerización se lleva a cabo entre 2 tipos de monómeros A_2 y B_2 ; es una copolimerización que utiliza la reacción de cicloadición de Diels-Alder.

Siguiendo este método, Oligaruso, Ried y Mullen^[71] utilizaron monómeros con diacetilenos terminales y monómeros que contienen ciclopentadienonas y obtuvieron dímeros, tetrámeros y oligómeros; posteriormente Stille y colaboradores^[72] obtuvieron polímeros lineales.

En la figura 2.4.4.b. inciso a. se muestra la reacción de ciclopolimerización en la que la cetona reacciona con un alquino terminal, dando origen a un anillo de benceno. Los grupos terminales siguen reaccionando y, de esta manera, se forman oligómeros y polímeros.

Los diacetilenos terminales, al reaccionar con diazidas en presencia de cobre (I), forman polímeros que contienen en su estructura 1,4-triazoles disustituidos; este tipo de reacción es también conocida como polimerización “click”, realizado por Sharpless y colaboradores^[73]. Posteriormente Tang y colaboradores^[74,75,76] utilizaron calor y catalizadores organometálicos y obtuvieron también polímeros de este tipo (figura 2.4.4.b. inciso b.).

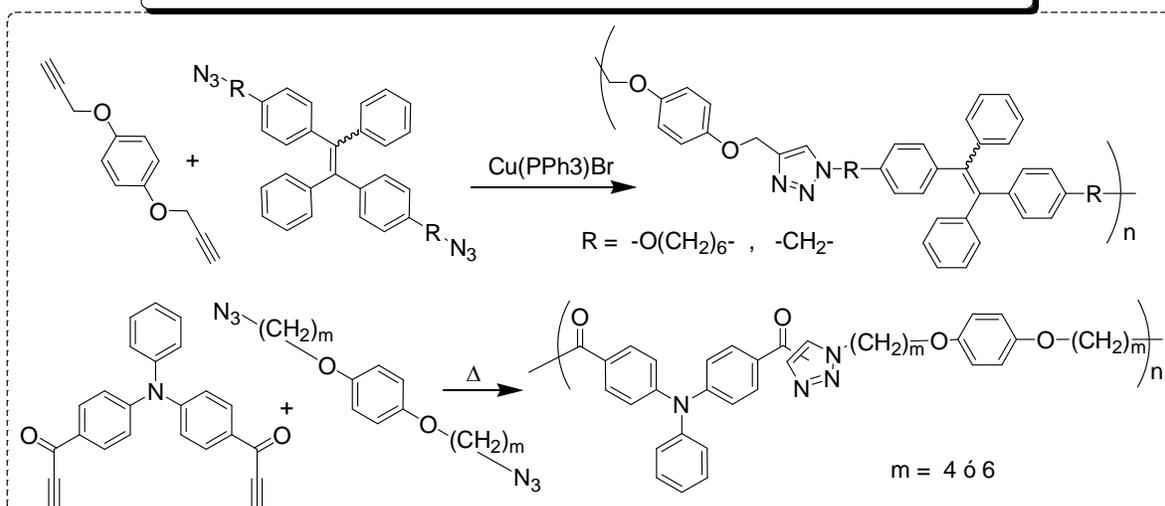
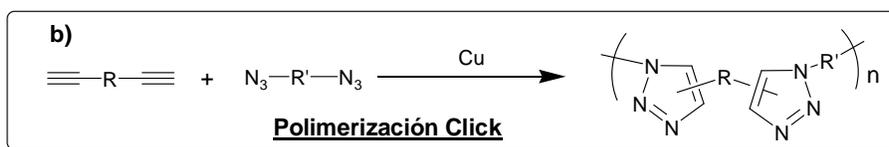
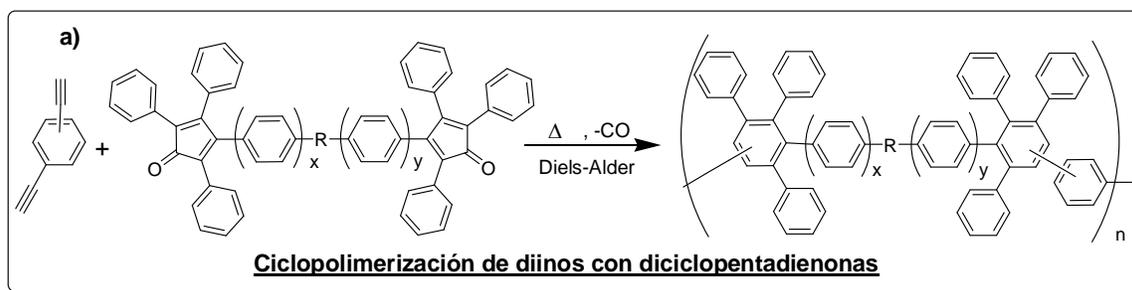


Figura 2.4.4.b. Ciclopolymerización A₂ + B₂.

2.5 Polímeros ramificados

En las últimas décadas, ha surgido en la química de polímeros una forma de macromoléculas llamadas dendríticas; estos tipos de polímeros pertenecen a la rama de los polímeros ramificados (una clasificación que se les da según la arquitectura que posee la macromolécula).

Los polímeros ramificados podrían dividirse en: dendrones y dendrímeros, híbridos dendríticos lineales, polímeros dendroinjertados o polímeros dendronizados, polímeros hiperramificados, polímeros de estrella o multi-brazos,

polímeros hiperinjertados, etc [4,6,77]. En la figura 2.5 se muestran algunas de las arquitecturas que forman algunos polímeros.

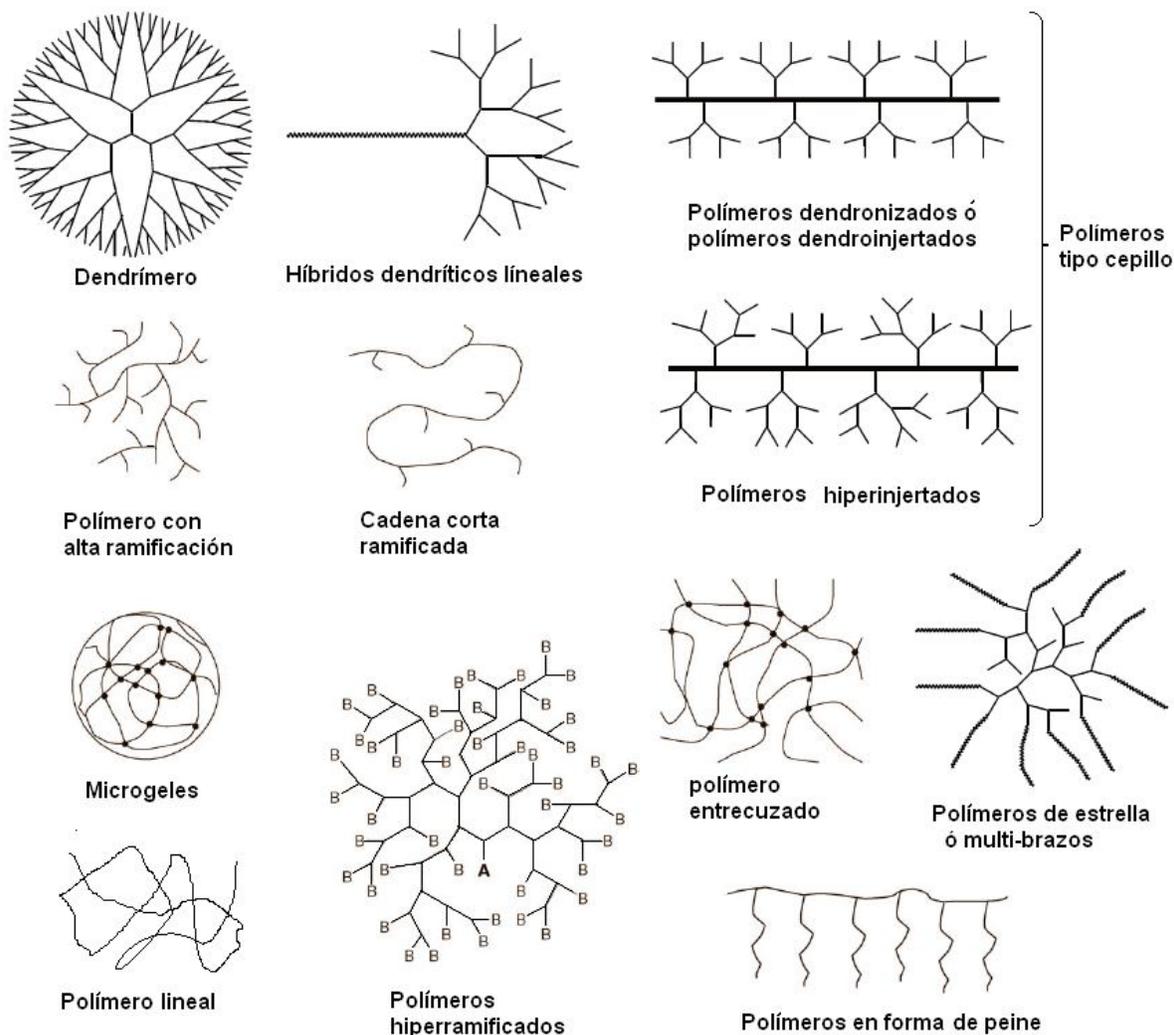


Figura 2.5. Representación esquemática de las diferentes arquitecturas poliméricas.

2.5.1 Dendrimeros

El término dendrímtero es derivado de las palabras griegas dendrón (árbol) y meros (partes). Los dendrimeros poseen una alta uniformidad tridimensional, son polímeros monodispersos con forma de árbol, estructura globular y un gran número de grupos funcionales al final de sus ramas.

Los dendrímeros se fabrican por etapas sucesivas por medio de dos métodos el divergente o el convergente^[78].

En el método divergente se parte de un punto focal, alrededor del cual, crecen varias generaciones, hasta llegar al tamaño deseado. En el método convergente primero se construyen las ramas o dendrones, y una vez alcanzado el tamaño deseado se unen en un centro funcionalizado originando el dendrímero deseado.

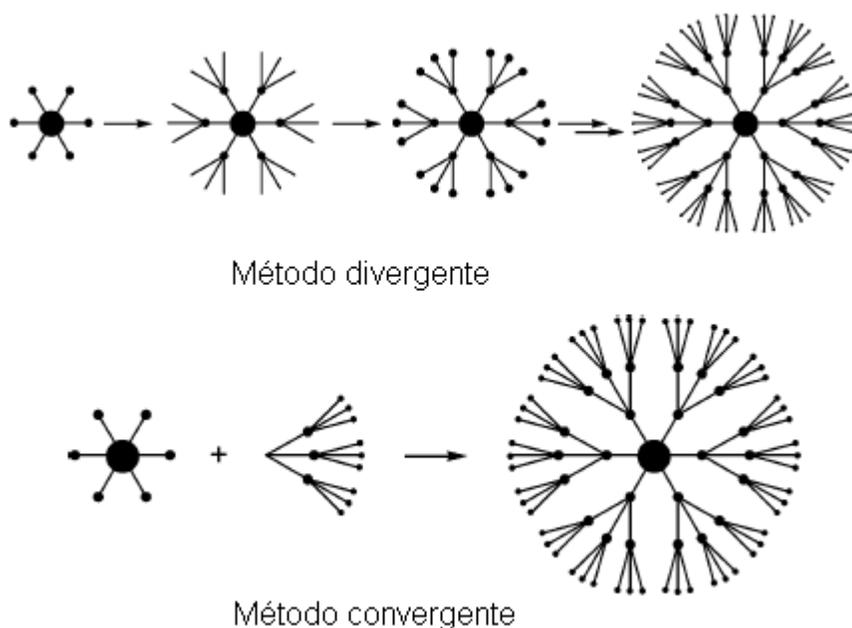


Figura 2.5.1. Métodos para la obtención de dendrímeros.

En ambas metodologías de obtención de dendrímeros, en cada etapa de reacción es necesario purificar el producto, lo que eleva los costos de fabricación y complica su producción industrial^[20].

2.5.2 Polímeros hiperramificados

Los polímeros hiperramificados representan otra clase de polímeros globulares. Son macromoléculas con alta ramificación y un gran número de grupos funcionales, los cuales pueden ser modificados o utilizados de acuerdo a las diferentes necesidades.

Los polímeros hiperramificados, a diferencia de los dendrímeros, exhiben polidispersidad e irregularidad en términos de ramificación y estructura, así que para muchas aplicaciones que no requieren perfección estructural, los polímeros hiperramificados pueden sustituir a los dendrímeros. Si se comparan con sus análogos lineales, los polímeros hiperramificados poseen una alta solubilidad y baja viscosidad de fundido, buena estabilidad térmica, bajos pesos moleculares y sus propiedades dependen en buena medida de sus grupos funcionales terminales^[77].

Las técnicas sintéticas que se utilizan para la obtención de polímeros hiperramificados pueden ser divididos en 2 categorías.

En la primera categoría se encuentran los polímeros hiperramificados que se obtienen a partir de un solo monómero; entre este tipo de polimerizaciones están la poliadición de monómeros AB_n , policondensación de monómeros AB_n , polimerización por apertura de anillo y policiclomerización.

En la otra categoría están los polímeros hiperramificados que se obtienen a partir de dos o más monómeros mediante reacciones del tipo: $A_2 + B_3$, $A_2 + BB'_2$, $A_2 + B_2 + BB'_2$, etc.

2.5.2.1 Síntesis de polímeros hiperramificados a partir de monómeros AB_x

El principal problema en la síntesis de los polímeros hiperramificados se encuentra en la obtención del monómero, debido a que a veces son necesarios varios pasos para su obtención; pero una vez que se ha sintetizado el monómero, la polimerización se puede llevar a cabo en un solo paso de reacción.

El procedimiento más común para la síntesis de polímeros hiperramificados se lleva a cabo por la reacción de polimerización de monómeros del tipo AB_x , como los reportados por Stockmayer^[79], Flory^[80], Kim y Webster^[81]; siempre y cuando

$x \geq 2$ y el grupo A reacciona sólo con el grupo B de otra molécula, así pues la unión de A con B resulta en la polimerización de monómeros AB_x que da origen a polímeros con alta ramificación.

En la figura 2.5.2.1. se puede apreciar la arquitectura de un polímero hiperramificado con sus diferentes partes. El punto focal, que es el punto a partir del cual empieza a formarse el polímero. Los diferentes tipos de ramas o unidades que forman al polímero hiperramificado son: la unidad lineal, la unidad dendrítica, y la unidad terminal. Como se puede apreciar en la figura 2.5.2.1., son estructuras asimétricas, globulares y con los grupos funcionales terminales del tipo B al final de cada rama.

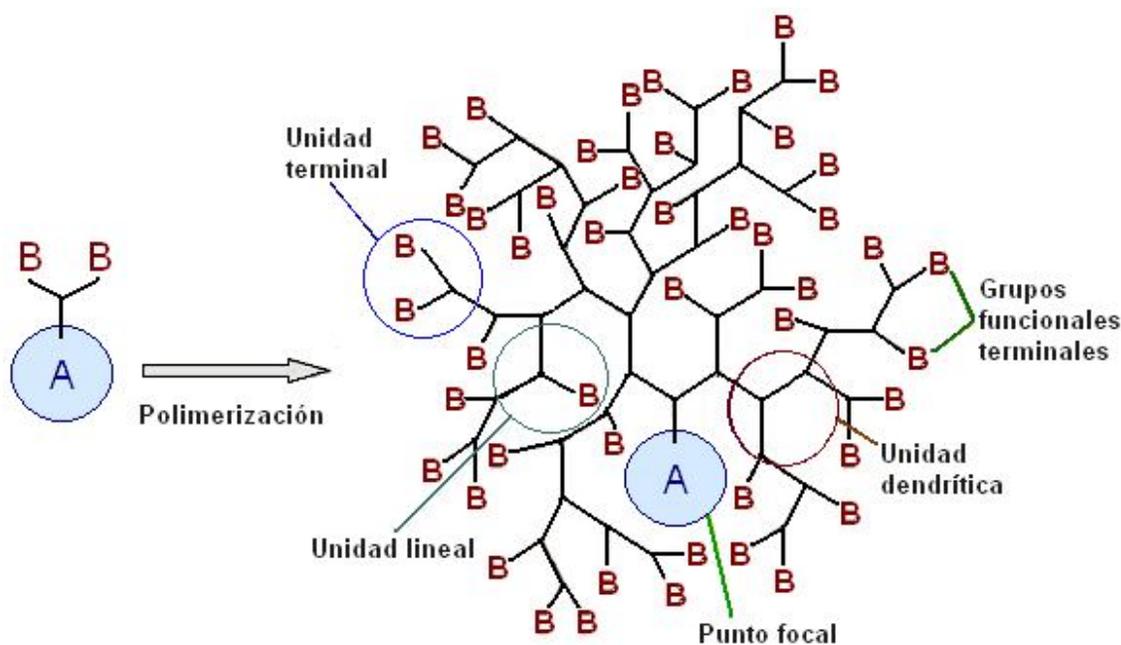


Figura 2.5.2.1. Polímero hiperramificado con sus diferentes segmentos a partir de monómeros del tipo AB_2 .

2.5.2.2 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos

Existen reportados en la literatura diferentes tipos de polímeros hiperramificados generados a partir de acetilenos; por lo extenso y detallado de cada una de estas

polimerizaciones sólo se hará breve mención de los diferentes tipos de polímeros hiperramificados que se han obtenido a partir de diacetilenos^[25].

2.5.2.2.1 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos a partir de la polimerización del tipo $A_2 + B_3$

Se han reportado polímeros hiperramificados obtenidos con monómeros del tipo A_2 y B_3 (polimerización A_2+B_3). Ejemplos de este tipo de polimerización se muestran en la figura 2.5.2.2.1., en donde, por medio de la reacción de Sonogashira, se obtienen polímeros hiperramificados con acetilenos presentes en su estructura^[82]; otro ejemplo es la polihidrosilación de alquino-silano, en la que se pierde el triple enlace, y, de esta manera se forman polímeros hiperramificados con dobles enlaces en su estructura^[83].

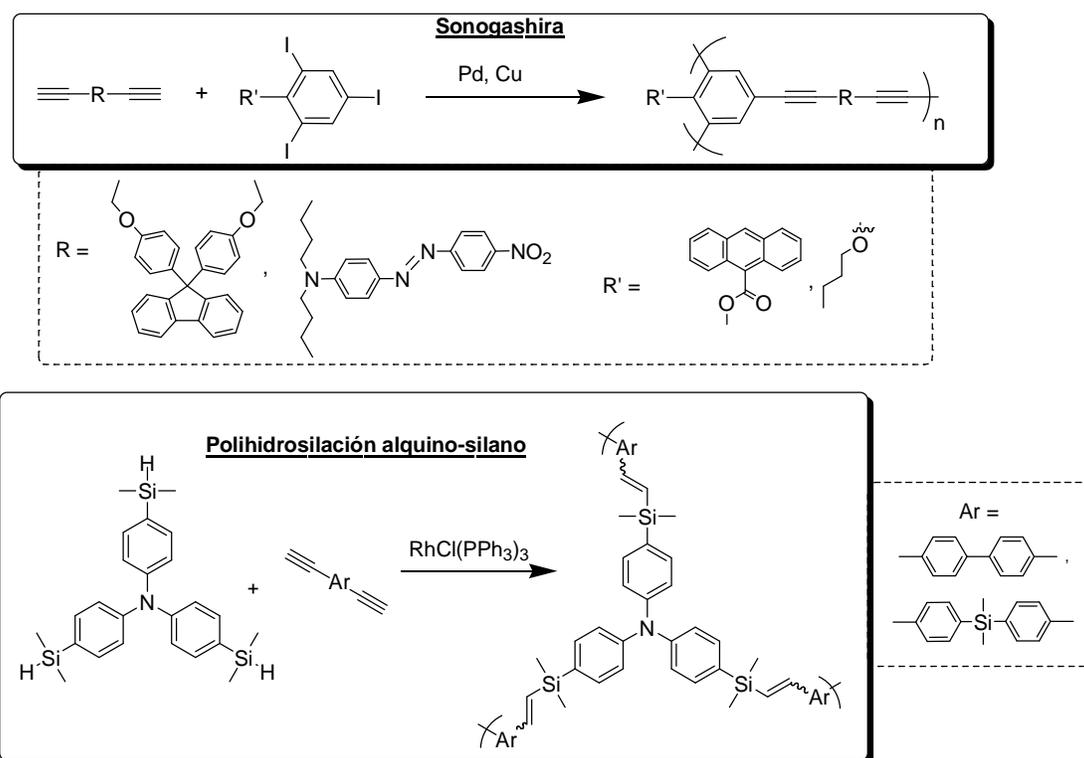


Figura 2.5.2.2.1. Polímeros hiperramificados con base en acetilenos, a partir de la polimerización del tipo $A_2 + B_3$.

2.5.2.2.2 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos a partir de monómeros del tipo AB₂

Un ejemplo de este tipo de polimerización es la obtención de polímeros hiperramificados obtenidos por medio de la ciclopoliadición de ciclopentadienonadiinos. En esta polimerización el alquino reacciona con la cetona y forma anillos de benceno. De esta forma se obtienen polímeros hiperramificados con anillos de benceno y grupos terminales alquino sustituidos (figura 2.5.2.2.2.a.)^[84].

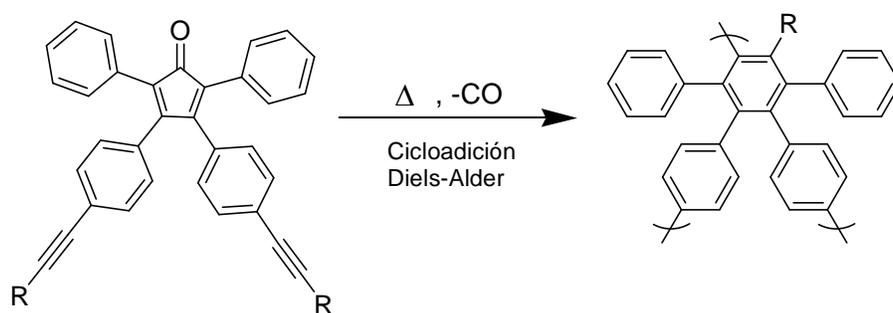


Figura 2.5.2.2.2.a. Polímeros hiperramificados por medio de la polícicloadición de ciclopentadienonidiinos.

Otro reporte de este tipo de polimerización es la polimerización click de azidadiinos en la que la azida ciclotrimeriza con el acetileno para formar el polímero hiperramificado con anillos de triazol y grupos acetilenos terminales (figura 2.5.2.2.2.b.)^[85].

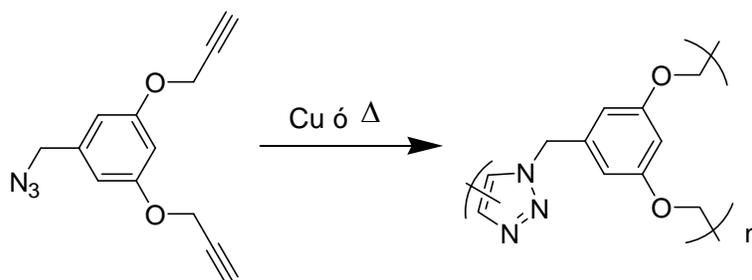


Figura 2.5.2.2.2.b. Polímeros hiperramificados por medio de la polimerización click de azidodiinos.

2.5.2.2.3 Polímeros hiperramificados con base en acetilenos a partir de monómeros del tipo A_2 y A_3

A partir de monómeros del tipo A_2 se obtienen polímeros hiperramificados por medio de ciclotrimerización de acetilenos; en esta reacción tres acetilenos terminales en presencia de catalizadores de Ta, Nb, Co ó sin catalizadores pero con alta temperatura, forman anillos aromáticos, dando origen a polímeros hiperramificados con anillos de benceno y grupos terminales alquino (figura 2.5.2.2.3.a.)^[86].

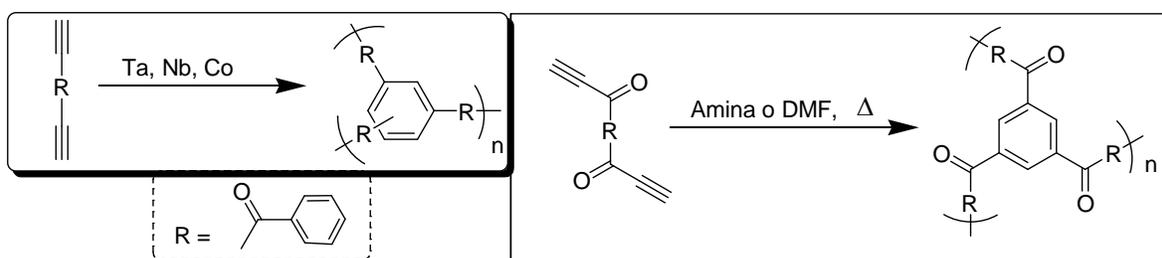


Figura 2.5.2.2.3.a. Polímeros hiperramificados a partir de la ciclotrimerización de acetilenos de monómeros del tipo A_2 .

Por acoplamiento oxidativo de Glaser-Hay se han obtenido polímeros hiperramificados que contienen diacetilenos en su estructura y grupos terminales de acetileno. En estas polimerizaciones se utilizan monómeros a base de triinos (monómero del tipo A_3). En la figura 2.5.2.2.3.b. se muestran los diferentes tipos de polímeros hiperramificados obtenidos de esta manera^[87].

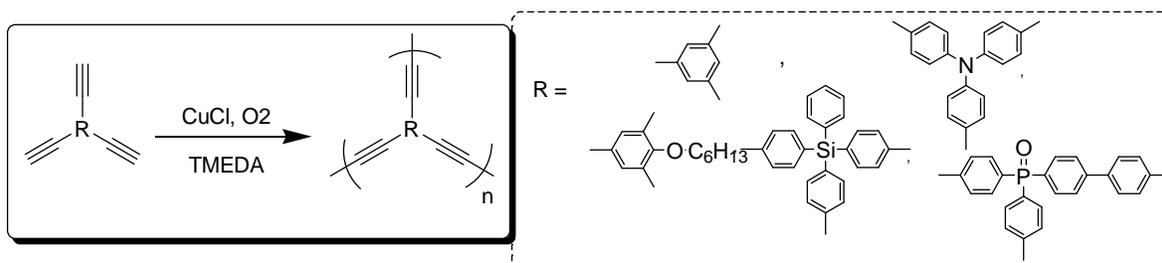


Figura 2.5.2.2.3.b. Polímeros hiperramificados que contienen diacetilenos utilizando la reacción de Glaser-Hay, obtenidos a partir de monómeros del tipo A_3 .

2.6 Materiales orgánicos semiconductores

El término semiconductores orgánicos ha sido utilizado para describir sólidos orgánicos que bajo la forma de un cristal o un polímero muestran propiedades similares a las de los semiconductores inorgánicos, estos materiales se utilizan para la fabricación de dispositivos como transistores, diodos rectificadores, etc. [88].

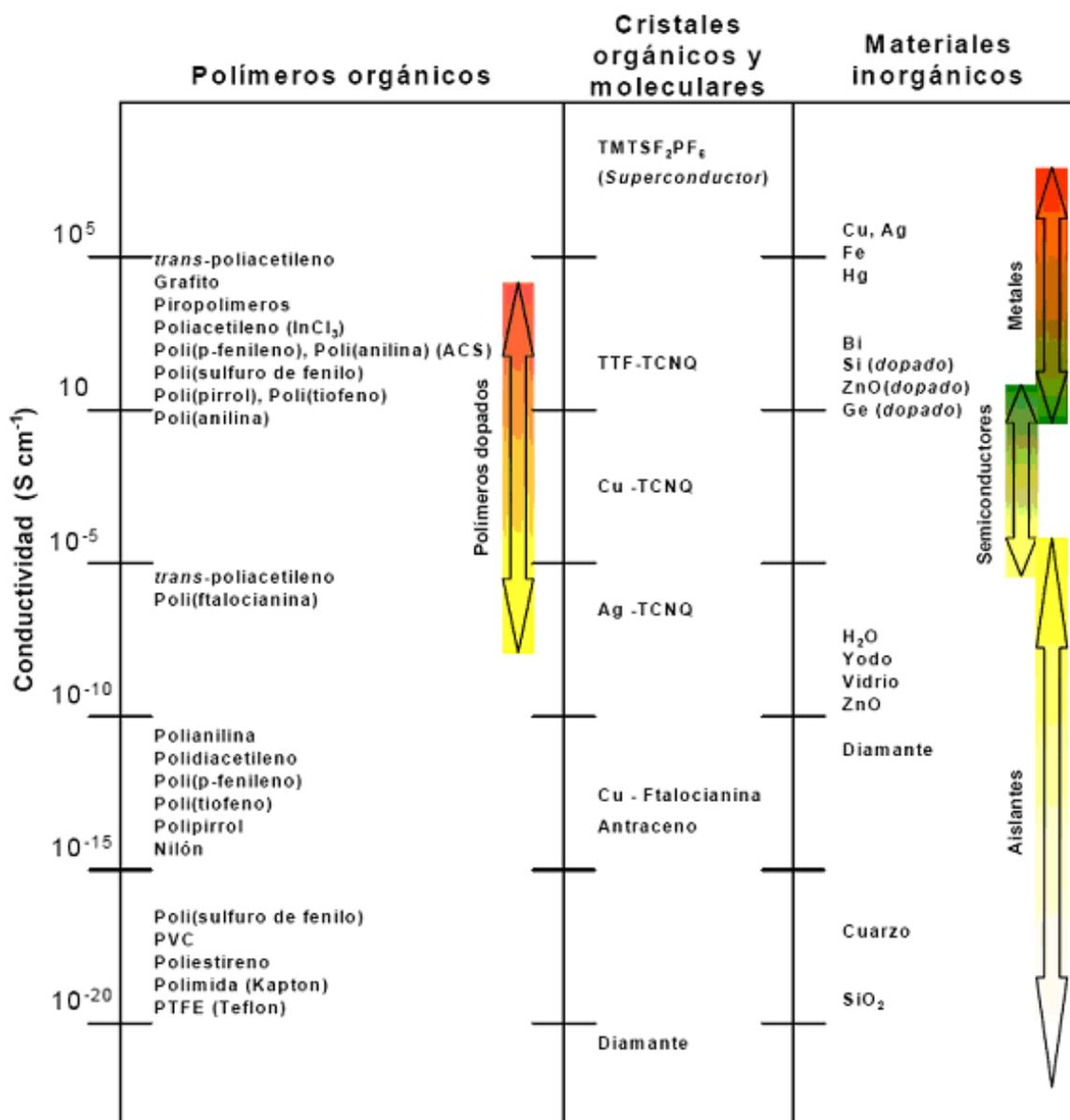


Figura 2.6. Conductividades eléctricas en S/cm de distintos materiales.

Los materiales semiconductores presentan conductividades eléctricas que se encuentran entre las conductividades de los metales (10^4 - 10^6 S/cm) y las conductividades de los aislantes (10^{-22} - 10^{-10} S/cm); esto es, en el rango de 10^{-9} - 10^3 S/cm (figura 2.6.).

La ventaja que presentan los dispositivos electrónicos basados en compuestos orgánicos radica en que estos materiales combinan las propiedades eléctricas de un semiconductor con las propiedades de procesamiento, bajo costo y flexibilidad características de los compuestos orgánicos^[88].

Además, la gran variedad de métodos de síntesis de los compuestos orgánicos conduce a una diversidad de estructuras químicas y métodos de obtención de los compuestos orgánicos semiconductores, que son menos difíciles y de menor costo en comparación con los métodos de elaboración de materiales semiconductores inorgánicos.

Sin embargo, los materiales orgánicos presentan ciertas limitaciones como su tiempo de vida útil, ya que es relativamente bajo en comparación con los materiales inorgánicos.

Entre los semiconductores orgánicos se encuentran polímeros, oligómeros π -conjugados y sólidos moleculares.

2.6.1 Sólidos moleculares semiconductores

Dentro de los materiales semiconductores no poliméricos existen dos sustancias de particular importancia. Uno de estos es el tetraciano-p-quinodimetano (TCNQ, figura 2.6.1.a. inciso a)^[89,90] que fue preparada por los químicos de Du Pont en 1961; y la otra es el tetratrafalvaleno (TTF, figura 2.6.1.a. inciso b) reportada por Wudl y colaboradores^[91].

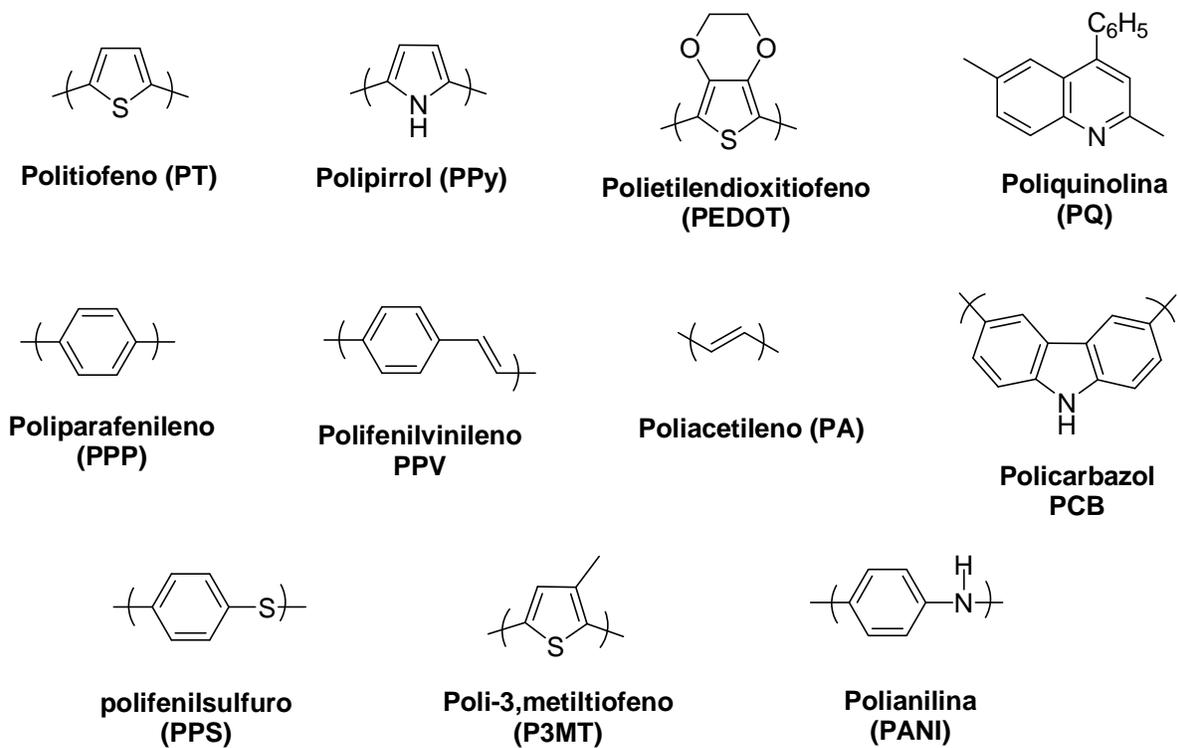


Figura 2.6.2. Algunos ejemplos de polímeros semiconductores.

CAPITULO III

Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de los monómeros

Como ya se mencionó previamente, el objetivo de este trabajo es sintetizar y caracterizar una serie de nuevos compuestos hiperramificados con anillos de pirrol, anillos de benceno y diacetilenos presentes en su estructura a partir de la reacción de poliadición de diaminodifenildiácetilenos (compuestos **3a**, **3b** y **3c**).

Los diaminodifenildiácetilenos son monómeros del tipo AB₂. En figura 3.1.a. se puede apreciar la estructura de estos compuestos; así que primero se procedió a la obtención de dichos monómeros.

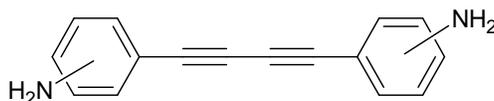


Figura 3.1.a. Monómero del tipo AB₂ con grupos terminales amino y un grupo diacetileno central.

Por medio de la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser-Hay^[28] se podría obtener el compuesto mostrado en la figura 3.1.a. de manera directa, en un solo paso de reacción, a partir de aminofenilacetilenos, los cuales están comercialmente disponibles vía Sigma Aldrich.

Sin embargo, para llevar a cabo dicha reacción, se requiere de una atmósfera rica en oxígeno y, como ya se sabe, las aminas primarias reaccionan con el oxígeno y, por lo tanto, con el aire^[93]; por lo cual, al llevarse a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo (reacción de Glaser-Hay, sección 3.1.2) para la obtención del grupo central diacetileno, se oxidaría el grupo terminal amino (figura 3.1.b); si esto pasa no se puede llevar a cabo el siguiente paso de reacción (reacción de Reisch-Schulte sección 3.2.1), el cual requiere de aminas primarias para formar el anillo de pirrol^[20].

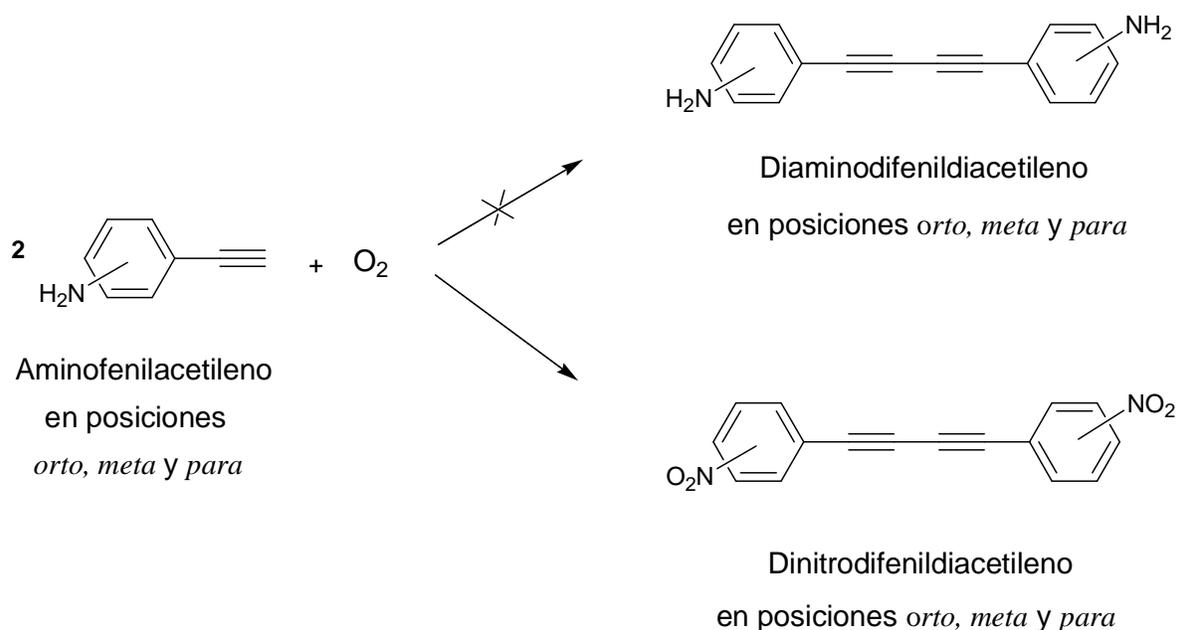


Figura 3.1.b. Reacción de acoplamiento oxidativo de aminofenilacetilenos.

Con base en lo anterior, se decidió primero proteger el grupo amino, después llevar a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo (obtener el diacetileno sin oxidar el grupo amino) y, por último, desproteger el grupo amino, evitando de esta manera la posibilidad de obtener varios subproductos de reacción.

El esquema general de la síntesis de los monómeros empleados en esta tesis se muestra en la figura 3.1.c.

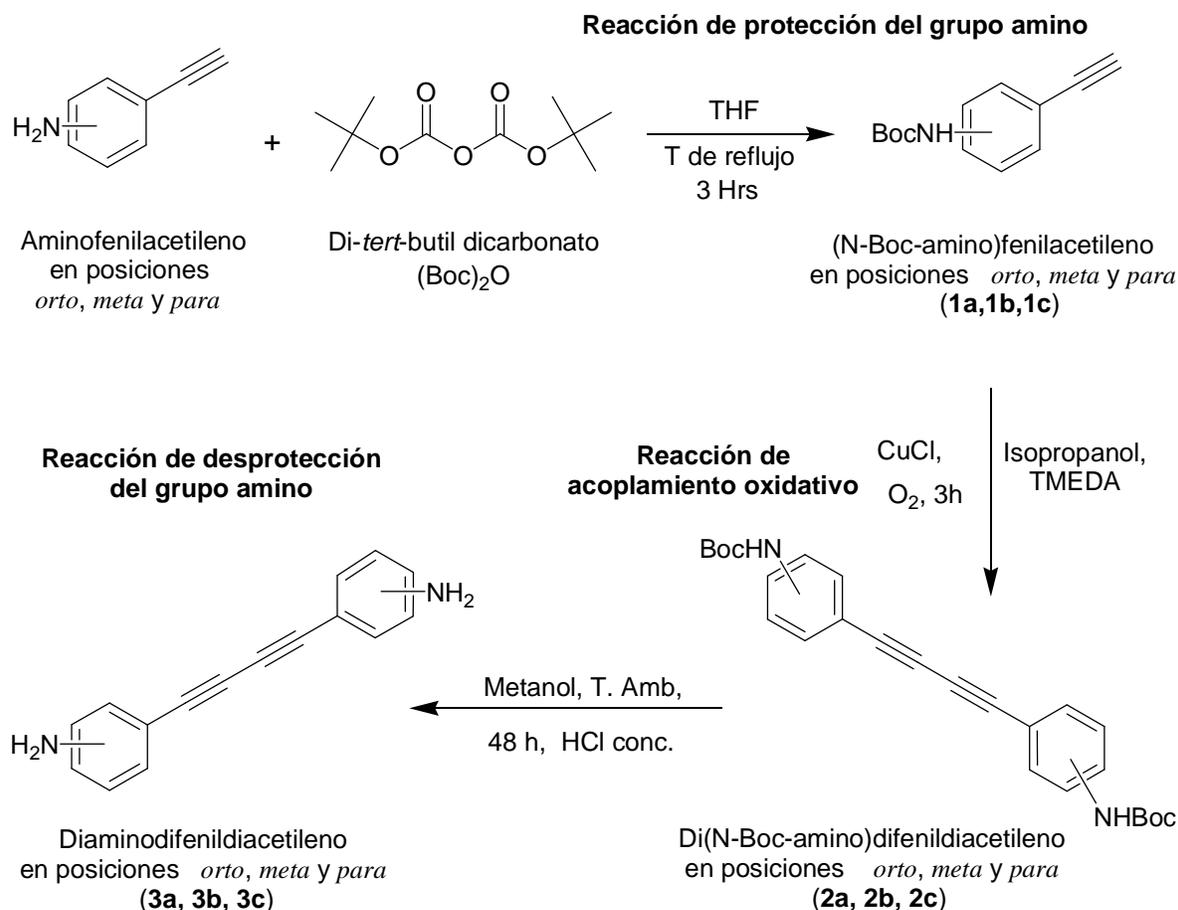


Figura 3.1.c. Esquema general de la síntesis de los monómeros del tipo AB₂ (3a, 3b y 3c).

3.1.1 Reacción de protección de aminas con el grupo *tert*-butoxicarbonilo (Boc)

Las aminas primarias suelen protegerse en forma de uretanos ($\text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}'$), ya que, después de llevarse a cabo la reacción deseada (en este caso la reacción de acoplamiento oxidativo para formar el grupo diacetileno), la amina puede ser desprotegida en condiciones suaves y quimioselectivas^[94,95].

La formación de aminas y aminoácidos protegidos con el grupo *tert*-butoxicarbonilo (Boc) es llevada a cabo en condiciones anhidras o acuosas, por la

reacción de una base y el anhídrido de Boc. Para esta reacción de protección de aminas, también se pueden utilizar ésteres activos y otros derivados de Boc como el amino carbonato de *tert*-butilo (Boc-OH₂) y cloruro de *tert*-butoxicarbonilo (ClBoc).

Existen varios reportes de diferentes tipos de compuestos que contienen anilina en su estructura, en los que se ha llevado a cabo la reacción de protección del grupo amino empleando (Boc)₂O en disolventes como agua^[96], acetonitrilo, trietilamina y THF^[97-104]; variando la temperatura y el tiempo de reacción, en algunos casos también se han utilizado catalizadores^[105,106].

En este caso, por disponibilidad y economía se decidió emplear el (Boc)₂O; el mecanismo de reacción se muestra en la figura 3.1.1.a.^[107].

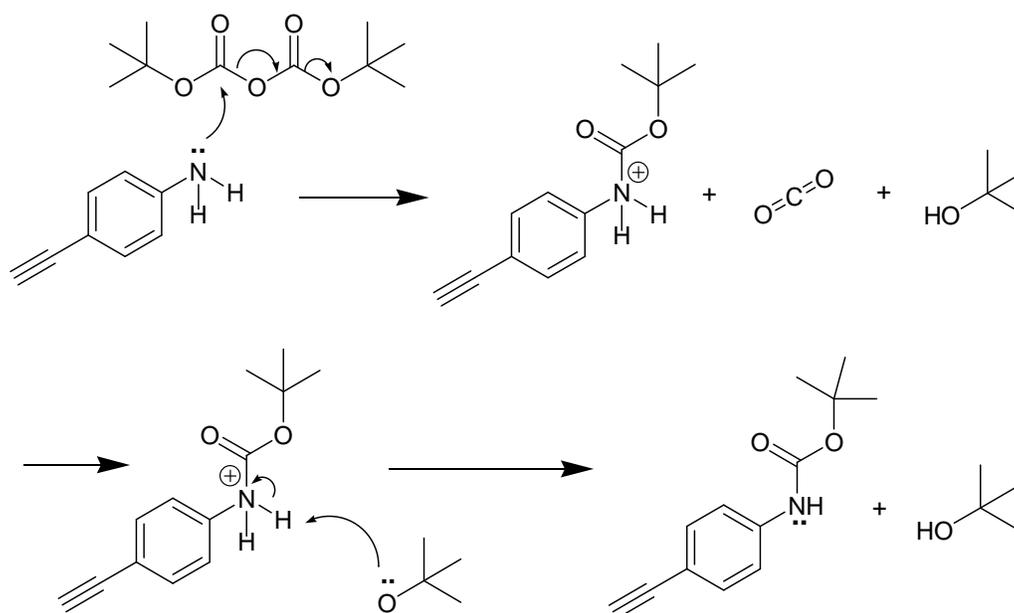


Figura 3.1.1.a. Mecanismo de reacción de protección de aminas con *di-tert*-butildicarbonato adaptado al 4-aminofenilacetileno.

Como primer paso se llevó a cabo la reacción de 2-aminofenilacetileno, 3-aminofenilacetileno y 4-aminofenilacetileno con *di-tert*-butil-dicarbonato ((Boc)₂O); se probaron disolventes como agua, acetonitrilo y trietilamina, variando

la temperatura y el tiempo de reacción; sin embargo, no se consiguió proteger el grupo amino bajo estas condiciones de reacción (figura 3.1.1.b).

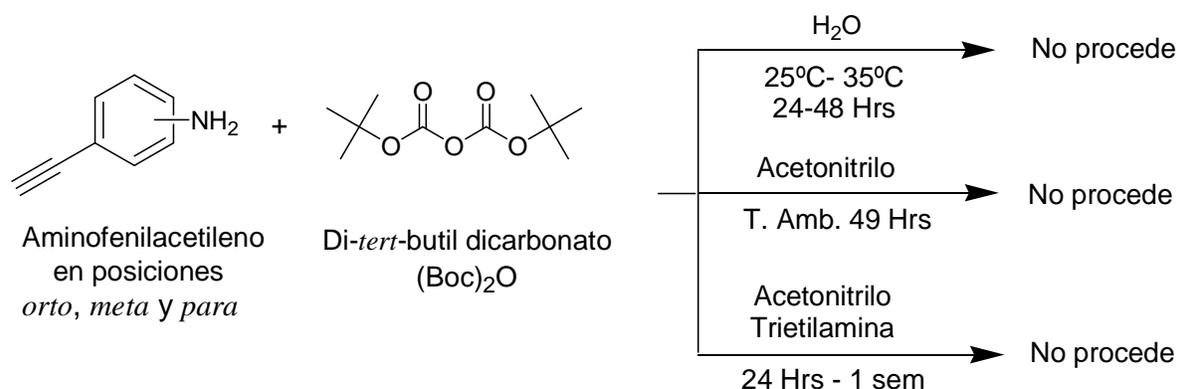


Figura 3.1.1.b. Experimentos llevados a cabo con diferentes disolventes para la síntesis de los (N-Boc-amino)fenilacetilenos en posiciones *orto*, *meta* y *para*.

Por lo que se decidió llevar a cabo la reacción bajo otras condiciones (más drásticas). Se siguió un método reportado en la literatura^[104] en el cual ya se habían protegido etinilanilinas en posición *orto*; la reacción se muestra en la figura 3.1.1.c.

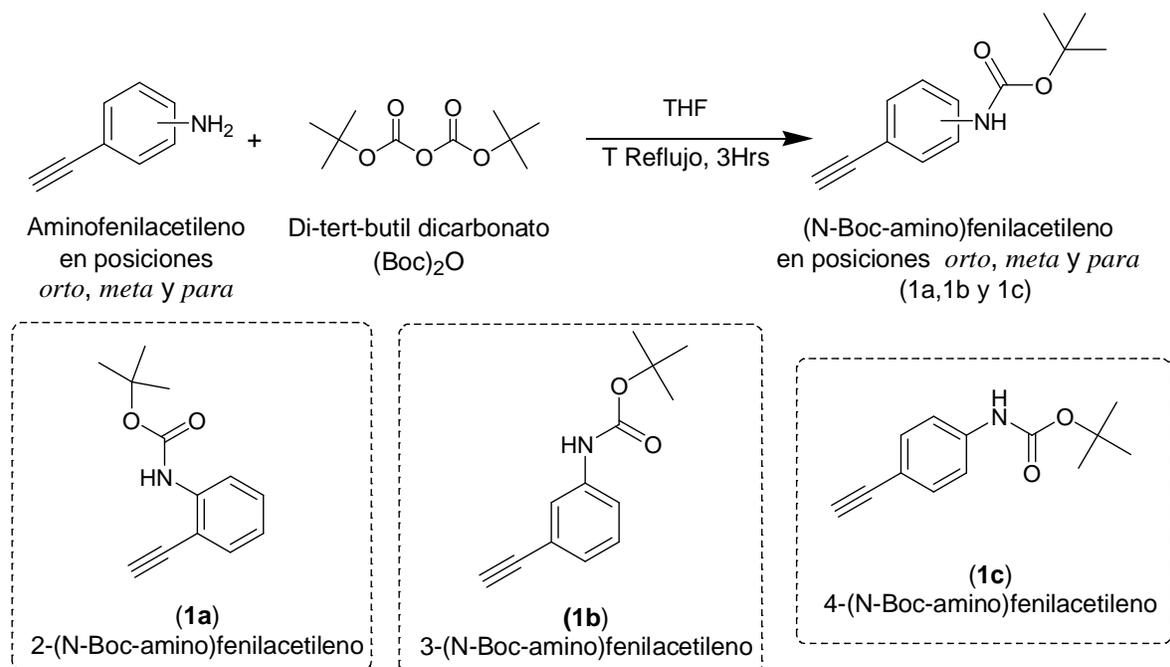


Figura 3.1.1.c. Síntesis de los (N-Boc-amino)fenilacetilenos en posiciones *orto*, *meta* y *para* (1a, 1b y 1c).

El método consiste en la reacción del fenilacetileno con el $(\text{Boc})_2\text{O}$ a temperatura de reflujo ($68\text{ }^\circ\text{C}$); durante la reacción se puede observar el desprendimiento de burbujas de CO_2 y se observan cambios en la coloración de amarillo claro a café claro.

La reacción se monitoreó por cromatografía en placa fina; se tomaron muestras en intervalos de tiempo de alrededor de 15 a 30 minutos. La reacción se detiene después de tres horas, en ese momento el desprendimiento de burbujas es casi nulo, lo cual es indicativo de la casi total eliminación del $(\text{Boc})_2\text{O}$. En la placa cromatográfica sigue apareciendo la mancha correspondiente a la materia prima, pero éste no desaparece aunque se deje por más tiempo la reacción y el $(\text{Boc})_2\text{O}$ se encuentre en exceso.

Después de obtener el producto de reacción y secarlo en el rotavapor para eliminar el disolvente, se procedió a la purificación del producto mediante el empleo de una columna cromatográfica de sílica gel.

De esta manera se separó el aminofenilacetileno del aminofenilacetileno protegido; sin embargo, el $(\text{Boc})_2\text{O}$ que no reaccionó no se pudo eliminar por completo (no se distingue en las placas cromatográficas, solo se puede observar la presencia de éste en los espectros de IR y RMN).

Si el producto de la reacción (aminofenilacetileno protegido con el grupo Boc) ya sin aminoetilbenceno se somete una purificación más, se pierde demasiado producto (un 50% aproximadamente), por lo que se decidió llevar a cabo el siguiente paso de reacción y eliminar el $(\text{Boc})_2\text{O}$ en la purificación del producto obtenido en la reacción de acoplamiento oxidativo, donde el $(\text{Boc})_2\text{O}$ se elimina sin ninguna dificultad y no interviene en la reacción.

3.1.1.1 Espectroscopía infrarroja

Los aminofenilacetilenos presentan 3 señales juntas, en la región comprendida entre 3200 y 3600 cm^{-1} ; dos de estas señales corresponden al grupo amino y la otra al grupo terminal acetileno. En el caso del reactivo 3-etinilanilina (este reactivo se utiliza para obtener el compuesto 3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (compuesto **1b**)), las señales correspondientes al grupo amino se encuentran en 3357 y 3439 cm^{-1} , y la del grupo terminal acetileno se localiza en 3287 cm^{-1} (figura 3.1.1.1.).

Cuando se lleva a cabo la reacción de protección del grupo amino del compuesto 3-etinilanilina, la doble señal correspondiente al grupo amino (3439, 3357 cm^{-1}) se transforma en una sola (3382 cm^{-1}); esto es indicativo de que la amina ha perdido un protón y en su lugar se encuentra el grupo Boc; es decir que se llevó a cabo la reacción de protección con éxito. En la figura 3.1.1.1. se muestran los espectros de IR de los compuestos 3-etinilanilina y 3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (**1b**).

Cabe mencionar que si la reacción continuara por más tiempo o bajo otras condiciones de reacción (mayor temperatura) el protón del uretano sería desplazado por el grupo Boc. Esto no sucede en las reacciones realizadas, ya que en todos los productos obtenidos siempre aparece la señal correspondiente al uretano.

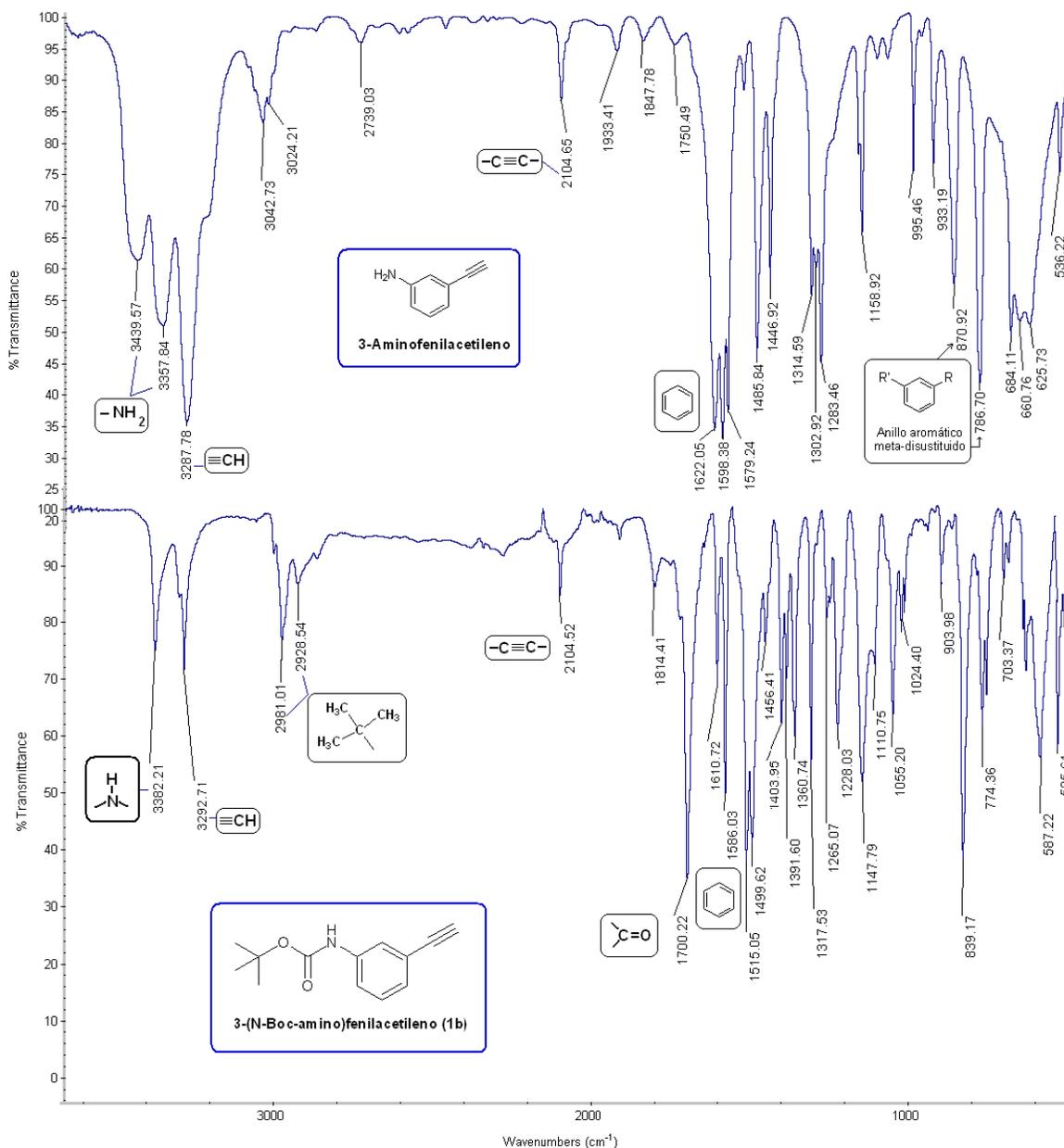


Figura 3.1.1.1. Espectros de IR de 3-aminofenilacetileno y 3-(N-Boc)aminofenilacetileno (1b).

En los espectros de los materiales obtenidos también aparecen las señales correspondientes a la inserción del grupo Boc, como es de esperarse. Estas señales son: la señal del grupo carbonilo (alargamiento en 1700-1740cm⁻¹), del grupo *tert*-butilo (alargamiento en forma de hombro 3000-3050 cm⁻¹) y las señales correspondientes al anillo de benceno (1400-1600 cm⁻¹).

Los espectros de infrarrojo de los compuestos de aminofenilacetileno (**1a**, **1b** y **1c**) se encuentran en el anexo, sección 6.2.

En la tabla 3.1.1.1. se muestran las señales características de cada uno de los compuestos obtenidos. En negritas se encuentra la señal del uretano, también se puede ver cómo desaparecen las señales correspondientes al grupo amino y aparecen las señales correspondientes al grupo Boc (*tert*-butilo y carbonilo).

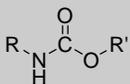
Compuesto	-NH ₂ Amina cm ⁻¹	 Uretano cm ⁻¹	 Carbonilo cm ⁻¹	 Acetileno cm ⁻¹	 Acetileno cm ⁻¹	-CH ₃ <i>Tert</i> -butilo cm ⁻¹	 Anillo de benceno cm ⁻¹
2-aminofenilacetileno	3470 3370	-----	-----	2095	3282	-----	1613 1490
3-aminofenilacetileno	3439 3357	-----	-----	2104	3291	-----	1622 1485
4-aminofenilacetileno	3486 3388	-----	-----	2104	3280	-----	1614 1509
2-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1a)	-----	3404	1731	2099	3287	2987 2925	1583 1516
3-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1b)	-----	3382	1700	2104	3292	2981 2928	1586 1515
4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (1c)	-----	3400	1699	2104	3280	2972 2929	1583 1509

Tabla 3.1.1.1. Señales características de IR en aminofenilacetilenos y (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a, 1b y 1c).

3.1.1.2 Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C

En el espectro de RMN ^1H de 4-(N-Boc)aminofenilacetileno (**1c**) (figura 3.1.1.3.a.) se puede apreciar un singulete a 1.53 ppm, el cual corresponde al grupo *tert*-butilo del grupo Boc. Como ya se mencionó con anterioridad, en este paso de reacción se manejó un exceso de $(\text{Boc})_2\text{O}$ y las muestras **1a**, **1b** y **1c** contienen residuos de $(\text{Boc})_2\text{O}$ por lo que el singulete correspondiente a los metilos del *tert*-butilo que, en principio debería de integrar para 9 hidrógenos, integra para 21 H (producto **1c**); este exceso de $(\text{Boc})_2\text{O}$ también se ve reflejado en los espectros de RMN de los productos **1a** y **1b** (tabla 3.1.1.2.).

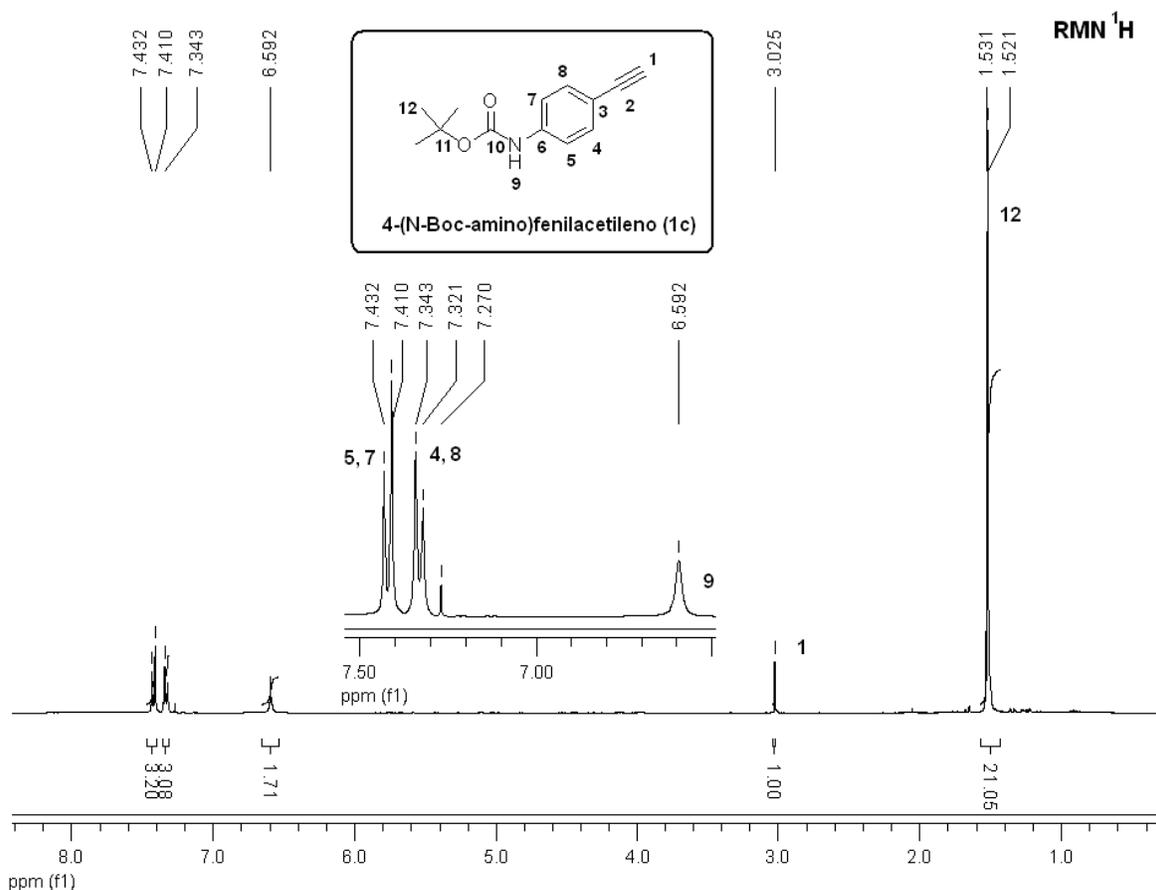


Figura 3.1.1.2.a. Espectro de RMN de ^1H de 4-(N-Boc)aminofenilacetileno (1c**).**

Por otro lado, en el espectro de RMN ^1H del compuesto **1c** (figura 3.1.1.2.a.) también pueden apreciarse con claridad 2 dobletes correspondientes al anillo de

benceno (7.41, 7.34 ppm), el singulete de la amina (6.59 ppm) y el singulete del grupo del acetileno terminal (3.02 ppm).

En la figura 3.1.1.2.b. se muestra el espectro de RMN de ^{13}C . En este se pueden apreciar las señales características del grupo Boc (152.59 ppm (C=O), 76.9 ppm ($>\text{C}<$) y 28.52 ppm ($-\text{CH}_3$)) y las señales del fenilacetileno (anillo de benceno (139.12, 133.19, 118.18, 116.5 ppm) y el acetileno (81.17, 83.78 ppm)). La señal correspondiente al carbonilo unido al nitrógeno (152 ppm) es diferente a la del carbonilo del grupo $(\text{Boc})_2\text{O}$ (140 ppm), esto indica que la reacción de protección se ha llevado a cabo con éxito.

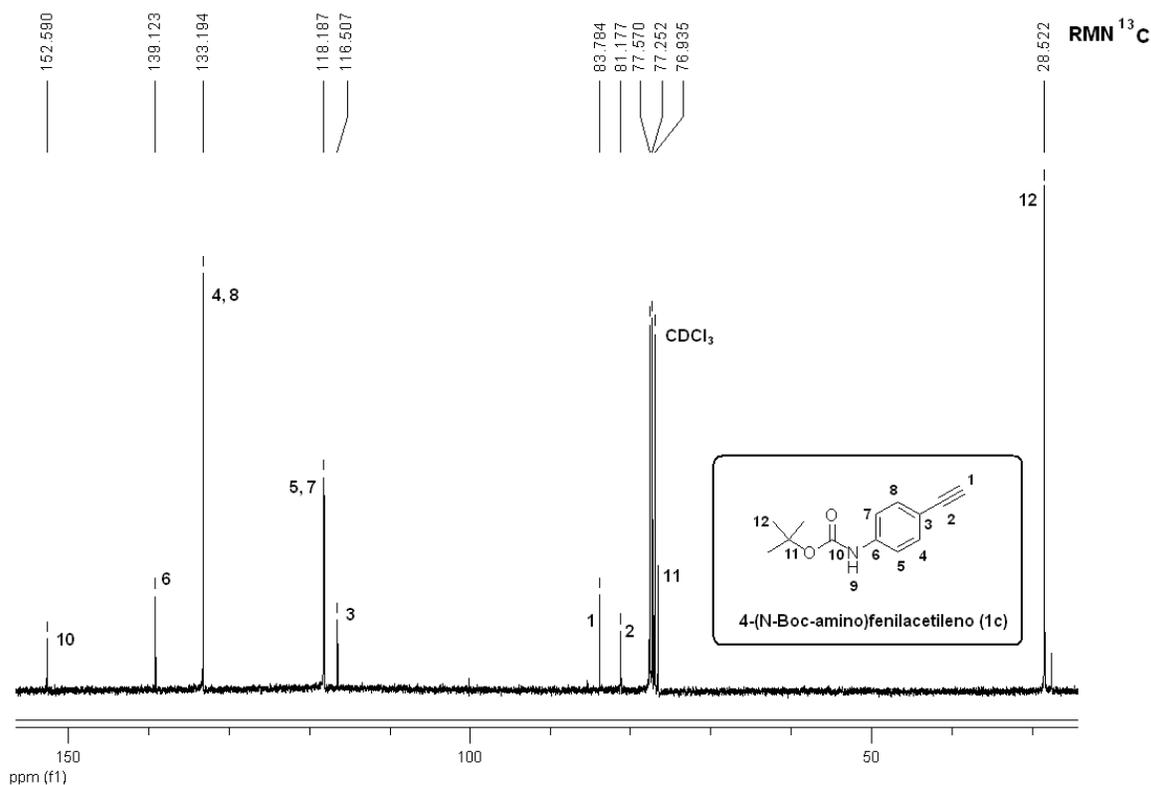


Figura 3.1.1.2.b. Espectro de RMN de ^{13}C 4-(N-Boc)aminofenilacetileno (1c).

Los resultados obtenidos de las resonancias de ^1H y ^{13}C de los productos **1a**, **1b** y **1c** se encuentran en la tabla 3.1.1.2.; los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de cada uno de estos productos se muestran en el apéndice sección 6.3.

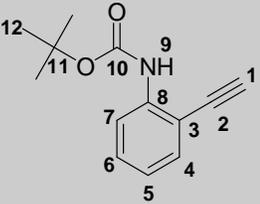
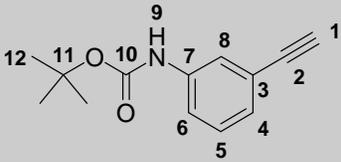
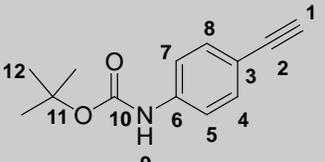
	 1a		 1b		 1c	
	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)
1	3.546 Singulete	79.135	3.044 Singulete	78.61	3.025 Singulete	83.784
2	-----	84.355	-----	83.77	-----	81.177
3	-----	109.836	-----	125.43	-----	116.507
4	6.954	132.094	7.19, 7.171 Doblete	127.43	7.343, 7.321 Doblete	133.194
5	7.298	117.468	7.13, 7.127 7.111, Triplete	129.69	7.432, 7.41 Doblete	118.187
6	7.397	129.961	7.353, 7.334 Doblete	118.38	-----	139.123
7	8.168	121.945	-----	138.6	5	5
8	-----	140.191	7.588 Singulete	122.86	4	4
9	No aparece	-----	7.01 Singulete	-----	6.592 Singulete	-----
10	-----	152.19 (146.683 (Boc) ₂ O)	-----	152.86	-----	152.59
11	-----	80.66 (84.66 (Boc) ₂ O)	-----	80.64 (83.27 (Boc) ₂ O)	-----	76.9
12	1.501 Integra para 51	28.151 (27.247 (Boc) ₂ O)	1.487 Integra para 10.66	28.8 (26.6 (Boc) ₂ O)	1.521 Integra para 21.05	28.522

Tabla 3.1.1.2. RMN de ¹H y ¹³C de (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a, 1b y 1c).

3.1.2 Reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser modificada por Hay

Para la obtención del grupo diacetileno se llevó a cabo la reacción de Glaser-Hay. Esta reacción se utiliza para la síntesis de *bis* acetilenos simétricos o cíclicos por medio de una reacción de acoplamiento oxidativo de alquinos terminales.

En este caso se realizó la reacción de acoplamiento oxidativo de los N-Boc-aminofenilacetilenos (**1a**, **1b** y **1c**) para la obtención de los productos di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2a**, **2b** y **2c**).

En la figura 3.1.2.a. se muestra la reacción y los productos obtenidos.

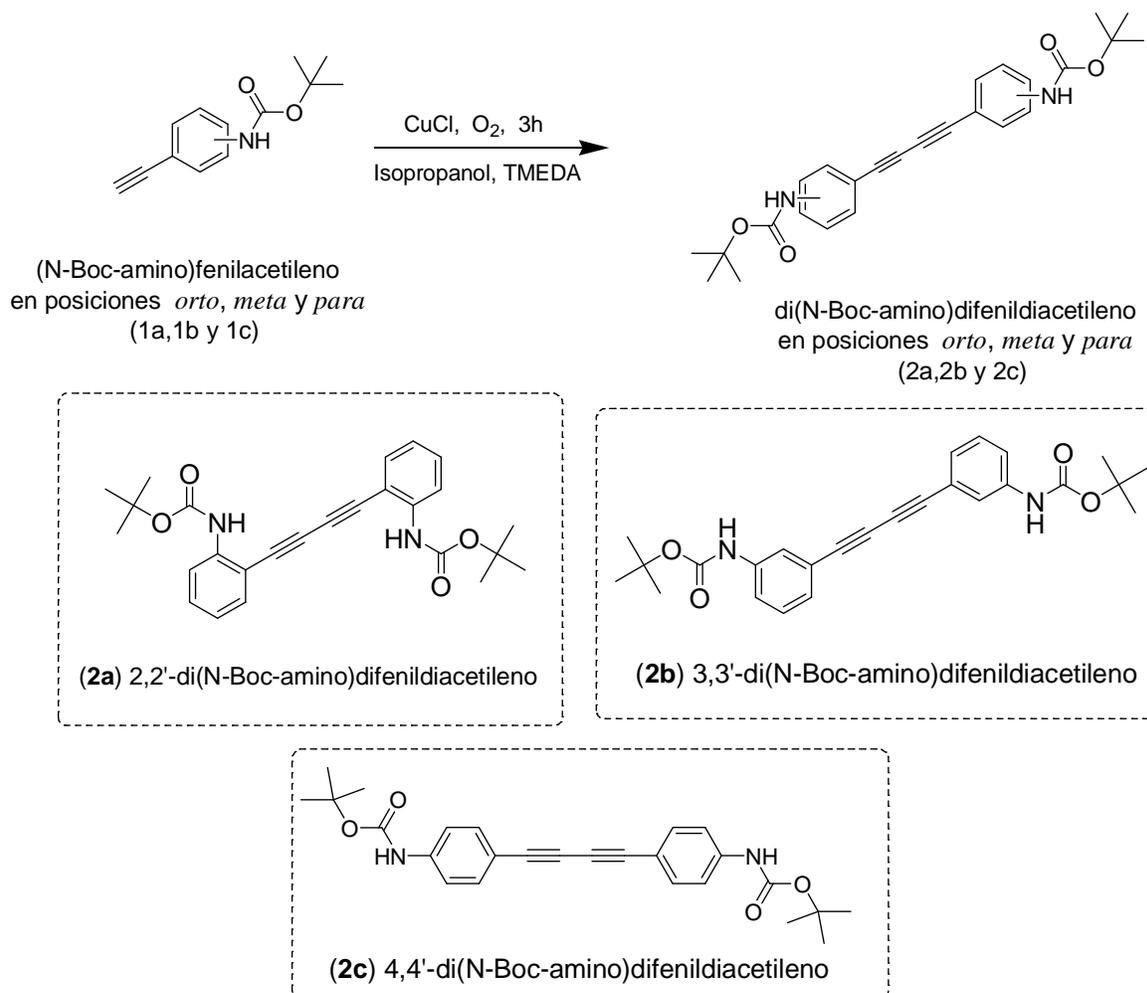


Figura 3.1.2.a. Síntesis de los di (N-Boc-amino)difenildiacetilenos en posiciones *orto*, *meta* y *para* (2a, 2b y 2c).

Para la síntesis de di(N-Boc-amino)difenildiacetileno en posiciones *orto*, *meta* y *para* (**2a**, **2b** y **2c**) se emplearon cantidades catalíticas de cloruro de cobre (I), isopropanol, atmósfera de oxígeno y el ligante complejante bidentado tetrametil-etilén-diamina (TMEDA).

La TMEDA hace posible que el cloruro de cobre (I) sea soluble en el disolvente orgánico; la reacción fue realizada a temperatura ambiente^[9,10].

Durante las tres horas que duró la reacción, se observó que la mezcla de reacción pasó de translúcida amarilla a opaca y se veía poco a poco la formación de un precipitado sólido verde, el cual se tornó amarillo al purificarse.

La reacción se monitoreó por cromatografía en placa fina y por espectroscopia de infrarrojo. Se obtuvieron rendimientos por arriba del 90 %.

En la figura 3.1.2.b. se muestra el mecanismo de reacción de Glaser-Hay propuesto por Lioudmila Fomina y colaboradores^[108]. Este mecanismo de reacción se adaptó al compuesto 4-(N-Boc-amino) fenilacetileno (**1c**) para originar el compuesto 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2c**).

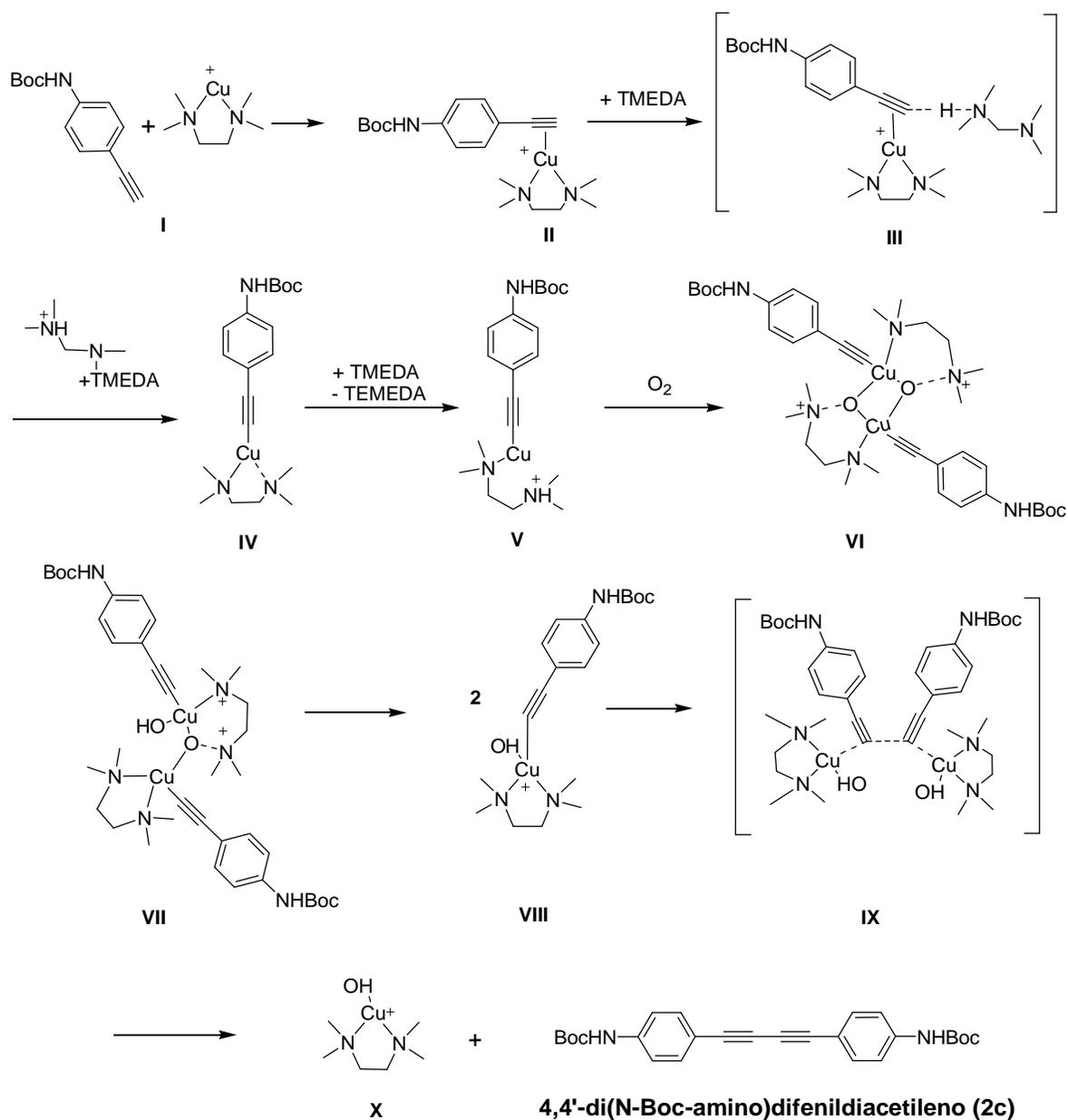


Figura 3.1.2.b. Mecanismo de reacción de Glaser-Hay propuesto por L. Fomina y colaboradores, adaptado al compuesto 1c.

3.1.2.1 Espectroscopía infrarroja

Al llevarse a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo, la señal correspondiente al acetileno terminal desaparece ($\equiv\text{C-H}$ 3287 cm^{-1} (**1a**), 3292 cm^{-1} (**1b**) y 3280 cm^{-1} (**1c**)) y sólo queda la señal que corresponde al NH del grupo uretano (3160-

3470 cm^{-1}). Además aparece un pequeño pico en la región comprendida entre 2200-2220 cm^{-1} ; este pico, junto con otro que se encontraba en esta región (2104 cm^{-1}), forman una doble señal, la cual es característica del grupo diacetileno.

Las señales características de los compuestos (N-Boc-amino)fenilacetilenos (**1a**, **1b** y **1c**) y los di(N-Boc-amino)difenildiacetilenos (**2a**, **2b** y **2c**) se encuentran en la tabla 3.1.2.1.; los espectros de infrarrojo de cada uno de los compuestos se muestran en el anexo, sección 6.2.

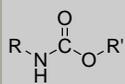
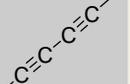
Compuesto	 Uretano cm^{-1}	 Carbonilo cm^{-1}	 Acetileno cm^{-1}	 Acetileno cm^{-1}	 Diacetileno cm^{-1}	 Tert-butilo cm^{-1}	 Anillo de benceno cm^{-1}
2-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1a)	3404	1731	2095	3282	Ausente	2987 2925	1583 1516
3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1b)	3382	1700	2104	3291	Ausente	2981 2928	1586 1515
4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1c)	3400	1699	2104	3280	Ausente	2972 2929	1583 1509
2,2'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2a)	3408	1734	Se Desplaza	Desaparece	2205 2131	2976 2933	1583 1524 1450
3,3'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2b)	3340	1699	Se Desplaza	Desaparece	2215 2143	2981 2933	1589 1538 1420
4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2c)	3373	1696	Se Desplaza	Desaparece	2213 2147	2980 2933	1579 1513 1400

Tabla 3.1.2.1. Señales características de IR en (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a, 1b y 1c) y di(N-Boc-amino)difenildiacetilenos (2a, 2b y 2c).

En la figura 3.1.2.1. se puede observar a detalle cuáles son los picos que aparecen y desaparecen en los espectros de IR de 3-(N-Boc-amino) fenilacetileno (**1b**) y 3,3'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (**2b**). Además de las señales que aparecen o se modifican debido a la reacción, están las señales correspondientes al grupo Boc (carbonilo C=O 1690-1740 cm^{-1} , *tert*-butilo) y a los anillos de benceno (1600-1500 cm^{-1}).

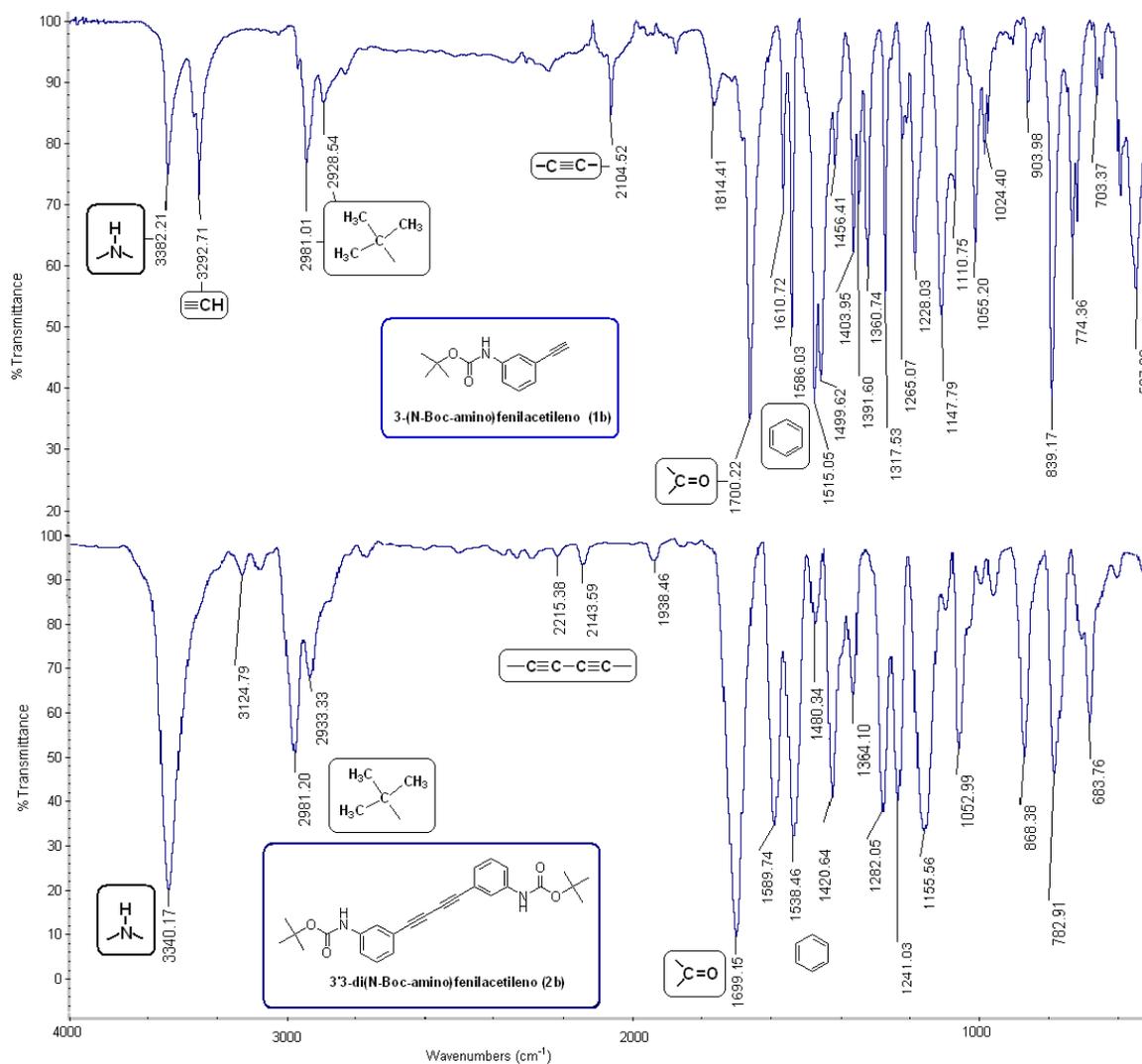


Figura 3.1.2.1. Espectros de IR de 3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1b**) y 3,3'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (**2b**).**

3.1.2.2 Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C

En el espectro de RMN ^1H de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2c**) (figura 3.1.2.2.a.) desaparece el singulete correspondiente al acetileno terminal (antes se encontraba en 3.025 ppm, figura 3.1.1.2.a.); esto indica que la reacción de acoplamiento se llevó a cabo con éxito. El exceso de Boc que aparecía en los espectros de RMN de los compuestos anteriores tampoco aparece.

También se aprecian dos dobletes juntos en 7.49 y 7.47 ppm, que corresponden al anillo de benceno; además se ve la señal de NH en 5.78 ppm, y en 1.47 ppm la señal integra para 9 hidrógenos la cual corresponde al grupo *tert*-butilo del grupo Boc.

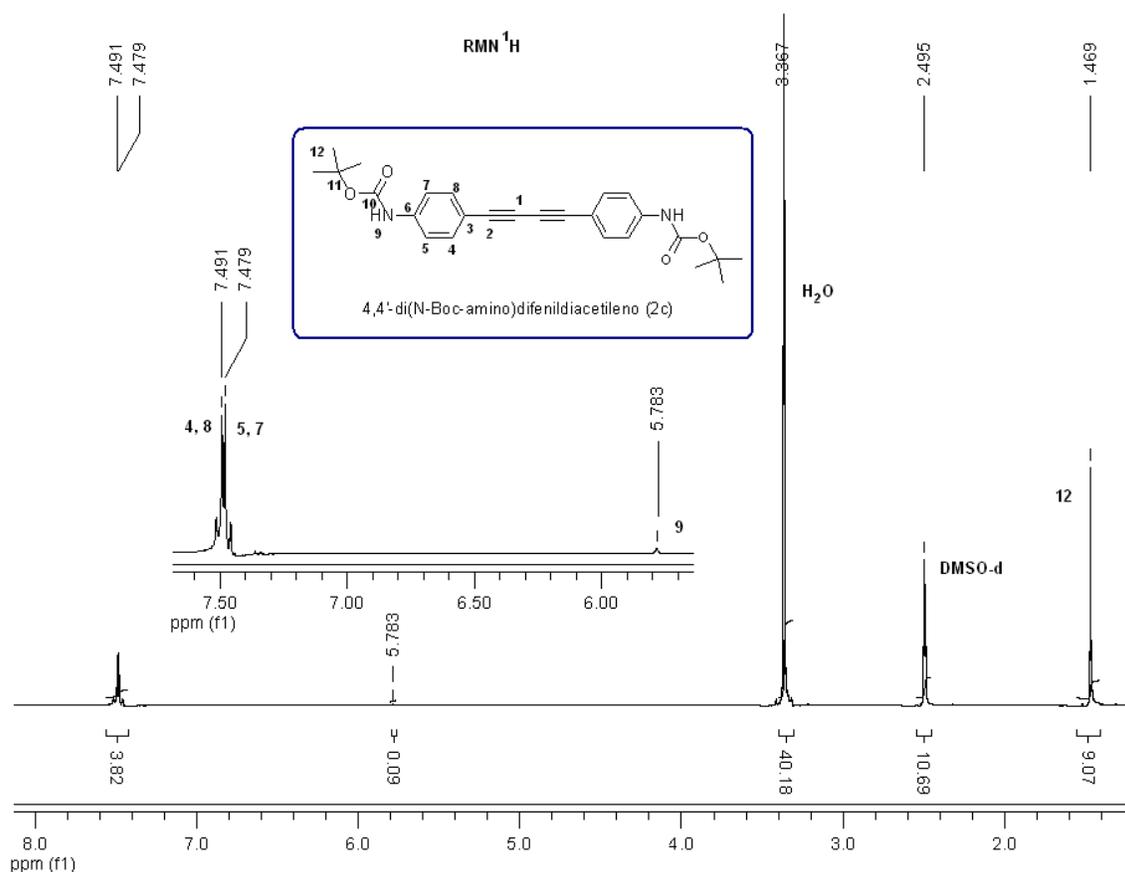


Figura 3.1.2.2.a. Espectro de RMN de ^1H de 4,4'-di(N-Boc-amino)difenyldiacetileno (2c**).**

En el espectro de RMN de ^{13}C , que se muestra en la figura 3.1.2.2.b., se aprecian las señales del compuesto **2c**. Se observan las señales características del grupo Boc (152.94 ppm, C=O), 80.13 ppm (>C<) y 28.52 ppm ($-\text{CH}_3$). Las señales del anillo de benceno (141.48, 133.61, 118.31, 113.93 ppm) y las señales características del diacetileno, que aparecen en 82.39 ppm y en 73.36 ppm.

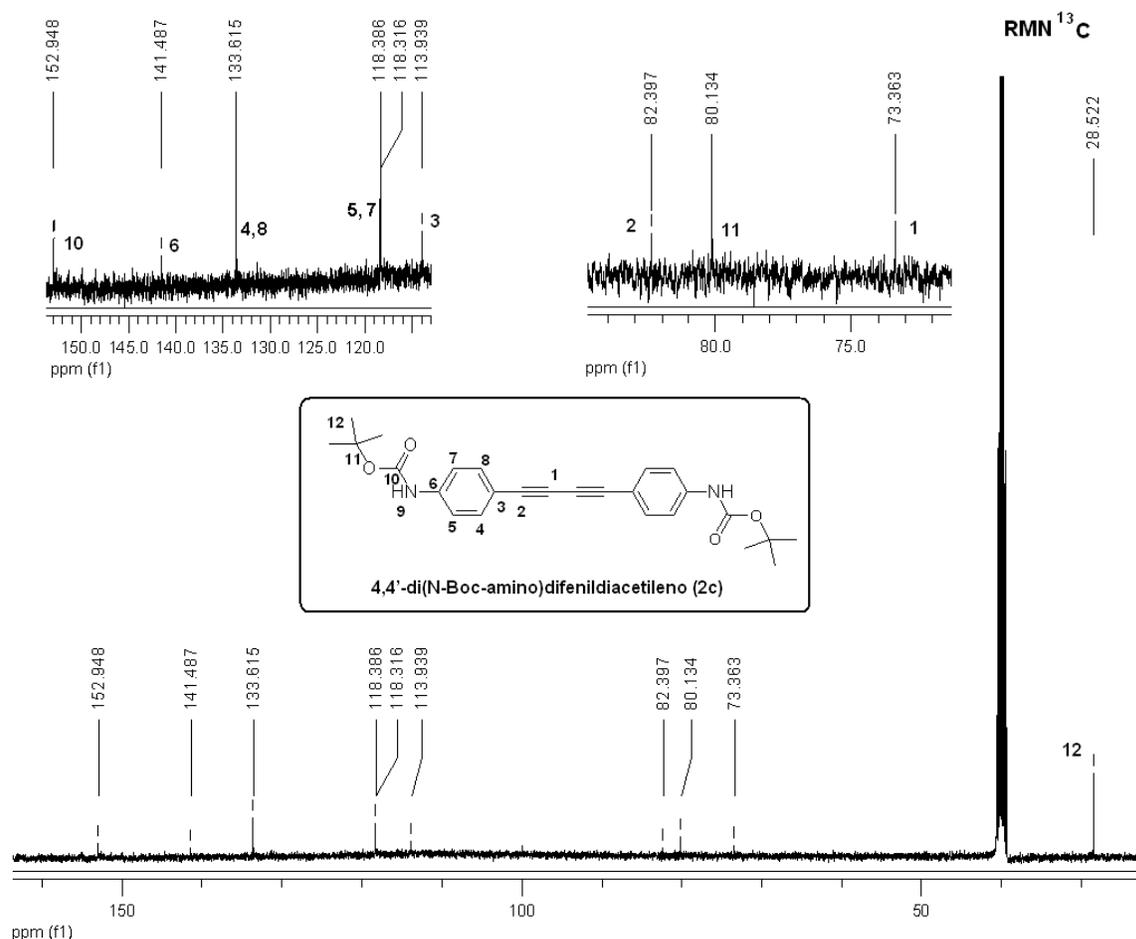


Figura 3.1.2.2.b. Espectro de RMN de ^{13}C de 4,4'-di(N-Boc-diamino)difenyldiacetileno (2c**).**

En la tabla 3.1.2.2. se muestran los resultados obtenidos de las resonancias de ^1H y ^{13}C de los productos **2a**, **2b** y **2c**.; los espectros de RMN de H^1 y de C^{13} de cada uno de los compuestos se encuentran en el anexo, sección 6.3.

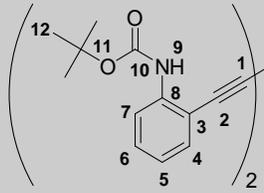
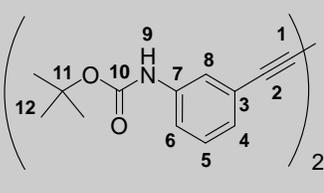
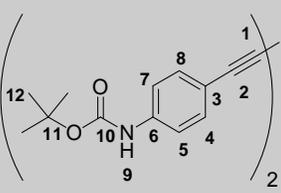
	 2a		 2b		 2c	
	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)
1	Desaparece	78.9	Desaparece	73.9	Desaparece	73.7
2	-----	79.7	-----	81.3	-----	82.4
3	-----	110.0	-----	122.1.	-----	114.0
4	7.51, 7.49 Doblete Intg. p/1.06 H	133.2	7.2, 7.18 Doblete Intg.p/1.01 H	127.2	7.49	133.6
5	7.02, 7.00, 6.98 Triplete Intg.p/1.17 H	118.1	7.33, 7.31 7.29 Triplete	129.1	7.47	118.4
6	7.39, 7.37, 7.36, triplete, Intg. p/1.14 H	130.9	7.54, 7.52 Doblete	119.4	-----	141.5
7	8.17, 8.19 Intg.p/0.98 H	122.4	-----	138.5	Señal 5	Señal 5
8	-----	141.1	7.68 Singulete	122.4	Señal 4	Señal 4
9	7.19 Singulete Intg.p/1H	-----	No aparece 9.56 Intg.p/0.97	-----	5.78 Singulete	-----
10	-----	152.3	-----	152.5	-----	152.94
11	-----	81.7	-----	80.9	-----	80.1
12	1.56 Intg.p/10H	28.31	1.47 Intg.p/12.18	28.3	1.46 Intg.p/ 9.32	28.5

Tabla 3.1.2.2. RMN de ¹H y ¹³C de di(N-Boc-diamino)difenildiacetilenos (2a, 2b y 2c).

3.1.3 Reacción de desprotección de aminas

Una vez que se ha llevado a cabo la reacción de acoplamiento oxidativo para la obtención del diacetileno se procede a remover el grupo Boc.

El método más utilizado para la desprotección de aminas se realiza en condiciones suaves de acidez y temperatura. Al adicionar ácido clorhídrico a la amina protegida, se genera un ácido carbámico que es inestable y se descarboxila in situ dando lugar a la amina libre^[94].

La figura 3.1.3.a. muestra el mecanismo de reacción de desprotección de aminas^[109,110].

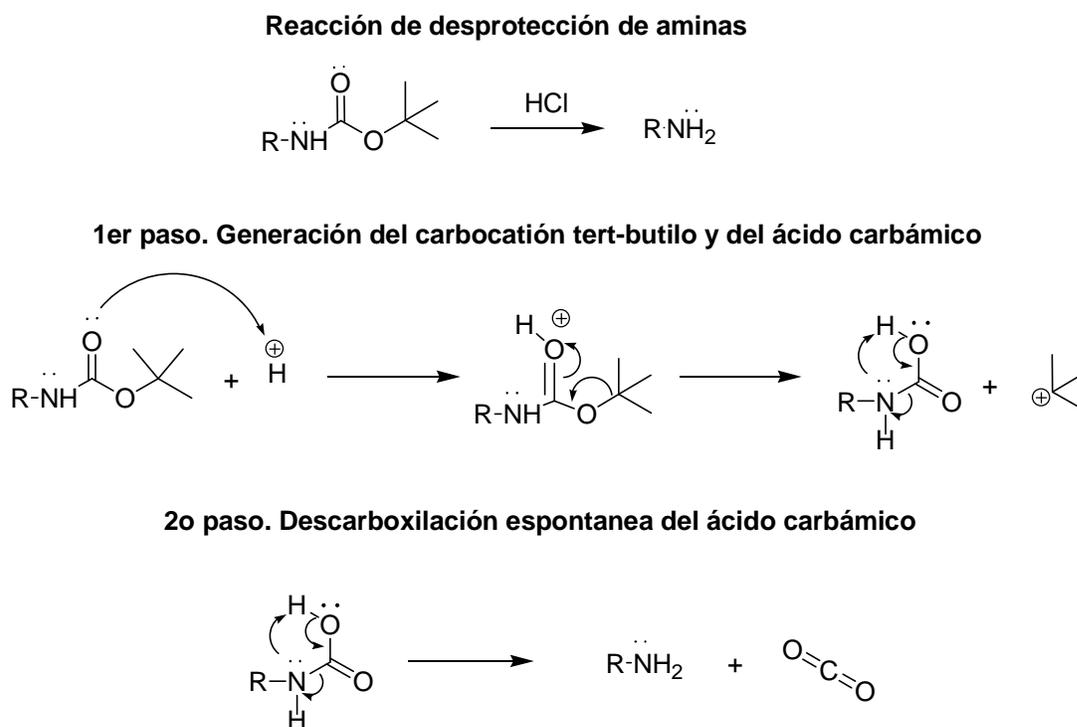


Figura 3.1.3.a. Mecanismo de reacción de desprotección de aminas.

La reacción de desprotección de los compuestos **2a**, **2b** y **2c** para generar los productos **3a**, **3b** y **3c** se llevó a cabo disolviendo el compuesto protegido correspondiente en metanol, con ácido clorhídrico y se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente (figura 3.1.3.b.).

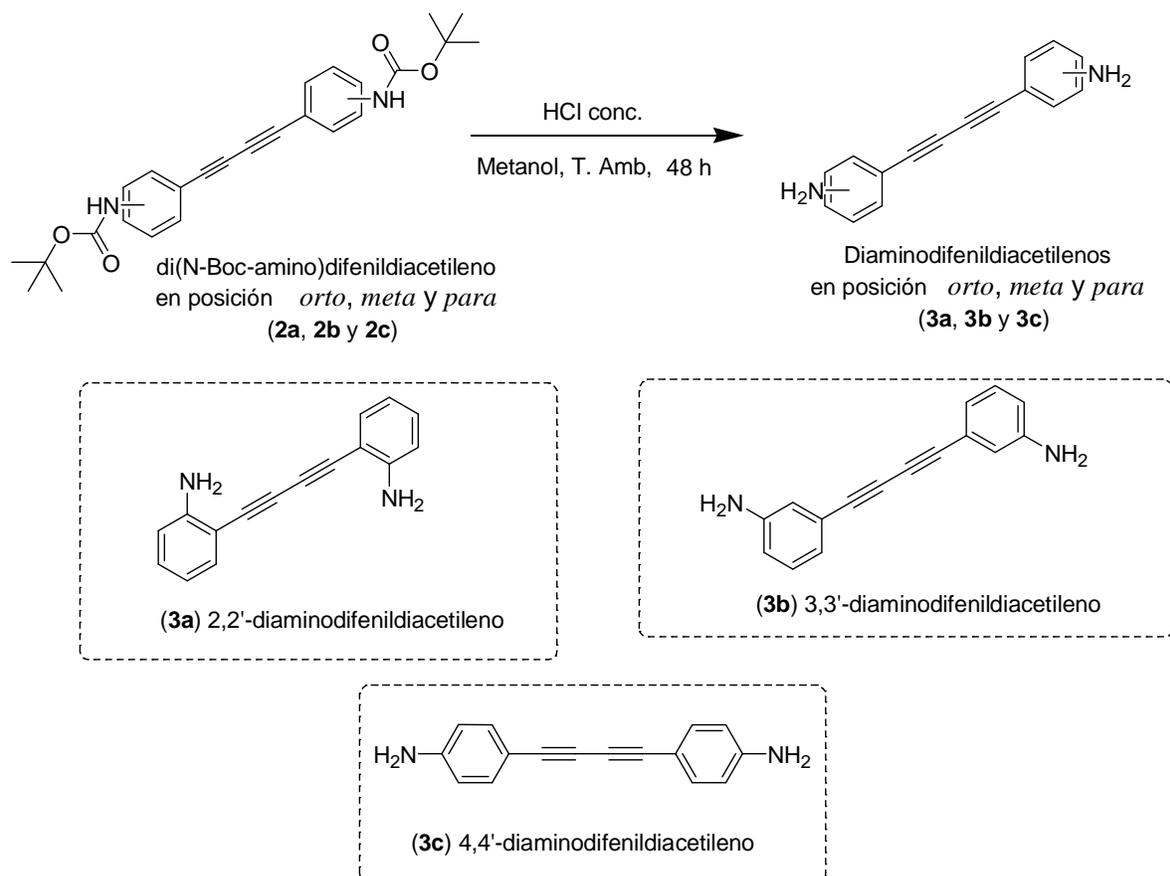


Figura 3.1.3.b. Síntesis de los diaminodifenildiacetileno en posiciones *orto*, *meta* y *para* (3a, 3b y 3c).

En primera instancia se ve el desprendimiento moderado de burbujas, lo cual es indicativo del desprendimiento de CO₂.

Esta reacción se monitoreó por IR (figura 3.1.3.1.), y se observó la desaparición del grupo carbonilo (1690-1740 cm⁻¹) del grupo Boc.

La eliminación del grupo Boc sucede aproximadamente en 48 h; si bien aún aparece la señal tenue del grupo carbonilo, esta señal no cambia aún después de una semana de reacción.

Si la reacción continúa por más de 48 horas (por ejemplo, después de una semana de reacción) sólo se pueden apreciar trazas del compuesto deseado después de purificar el producto, ya que el diacetileno tiende a descomponerse en medio ácido y, en su lugar, se forma un haluro de vinilo; por esta razón los rendimientos en este paso de reacción son relativamente bajos.

Después de las 48 h de reacción, el producto se lava con acetona y se seca. Es necesario llevar a cabo el siguiente paso de reacción de inmediato ó poner el producto en un disolvente (puede ser DMF ó dioxano, pues el siguiente paso de reacción se lleva a cabo en uno de estos disolventes).

Los diacetilenos tienden a entrecruzarse en estado sólido (polimerización topoquímica, sección 2.4.1.), incluso si se mantienen en refrigeración, y, cuando esto sucede, las muestras son insolubles en disolventes orgánicos.

3.1.3.1 Espectroscopia infrarroja

En la figura 3.1.3.1. se muestra el seguimiento que se le dio a la reacción de desprotección del compuesto 2,2'-di(N-Boc-diamino)difenildiacetileno (2a); se observa la desaparición del grupo carbonilo ($C=O$, 1734 cm^{-1}), lo cual indica que el grupo Boc no se encuentra presente en la molécula. Al mismo tiempo se ve la formación de una señal ancha (se ve ancha debido a que se encuentra en metanol) en la región donde se encuentra el grupo uretano ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$) que es en realidad una doble señal y corresponde al grupo amino.

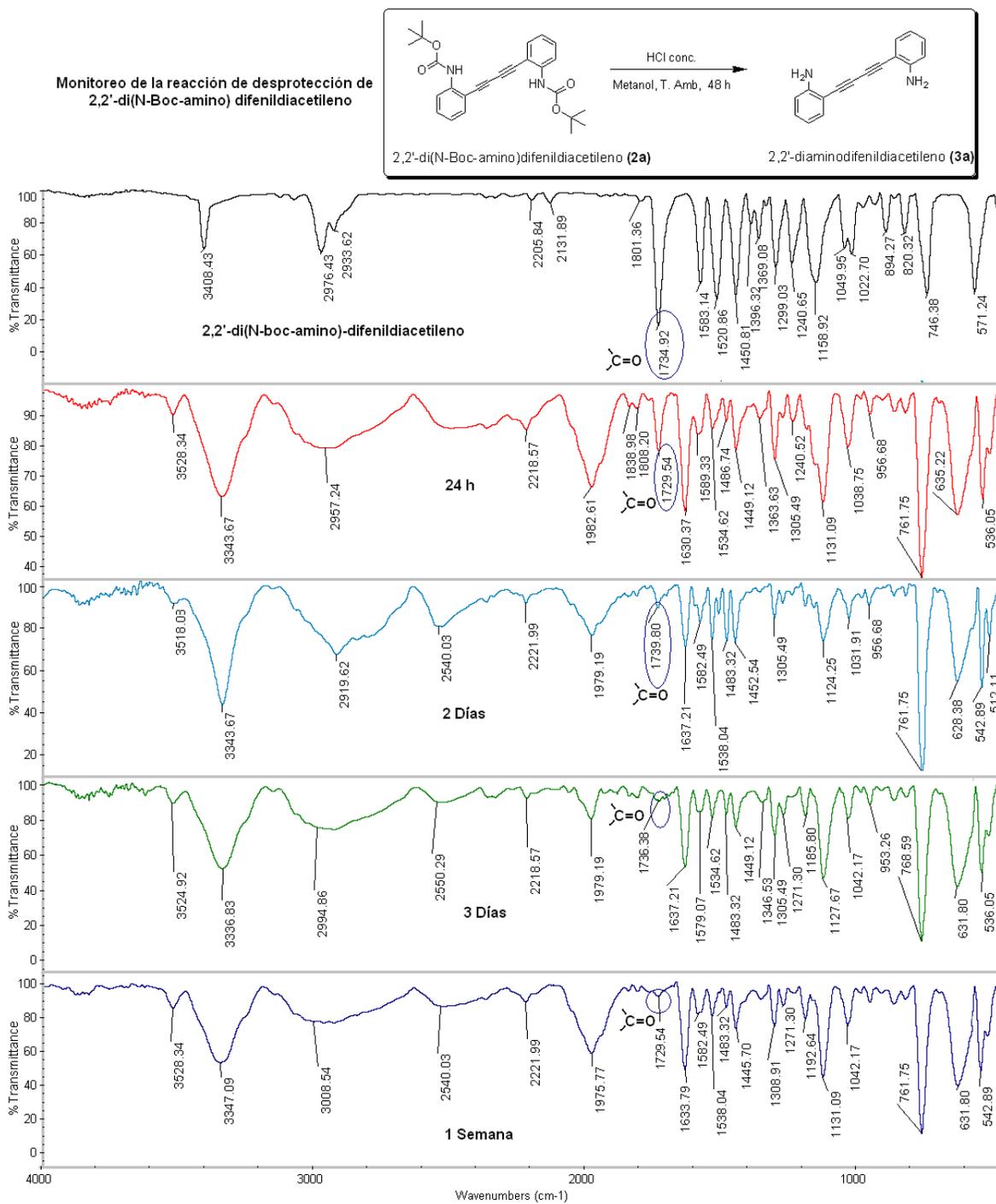


Figura 3.1.3.1. Monitoreo de la reacción de desprotección por espectroscopía de IR de 2,2'-di(N-Boc-diamino)difenildiacetileno (2a).

Las señales correspondientes al grupo amino, al diacetileno y anillo de benceno de los espectros de IR de los compuestos **3a**, **3b** y **3c** se muestran en la tabla 3.1.3.1. y los espectros de cada uno de los compuestos se encuentran en el anexo, sección 6.2.

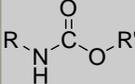
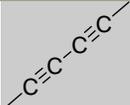
Compuesto	 Uretano cm ⁻¹	 Carbonilo cm ⁻¹	 Amina cm ⁻¹	 Diacetileno cm ⁻¹	 <i>Tert</i> -butilo cm ⁻¹	 Anillo de benceno cm ⁻¹
2,2'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2a)	3408	1734	Ausente	2205 2131	2976 2933	1583 1524 1450
3,3'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2b)	3338	1701	Ausente	2213 2143	2981 2933	1582 1543 1424
4,4'-di(N-Boc-amino) difenildiacetileno (2c)	3373	1696	Ausente	2213 2147	2980 2933	1579 1513 1400
2,2'-diamino difenildiacetileno (3a)	Desa- parece	Desa- parece	3524 3347	2218 1979	Desa- parece	1637 1586 1538
3,3'-diamino difenildiacetileno (3b)	Desa- parece	Desa- parece	3442 3329	2158 1982	Desa- parece	1482 1594 1619
4,4'-diamino difenildiacetileno (3c)	Desa- parece	Desa- parece	3447 3424	2209 2136	Desa- parece	1552 1501 1610

Tabla 3.1.3.1. Señales características de IR en di(N-Boc-amino)difenildiacetilenos (2a, 2b y 2c) y diaminodifenildiacetilenos (3a, 3b y 3c).

3.1.3.2 Resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C

En el espectro de RMN ^1H de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3c**), mostrado en la figura 3.1.3.2.a., se aprecia con claridad la ausencia del singulete correspondiente al *tert*-butilo del grupo Boc (se encontraba en 1.47 ppm). Esto, junto con el singulete ancho que está en 4.98 ppm del grupo amino, muestran que el compuesto se encuentra desprotegido.

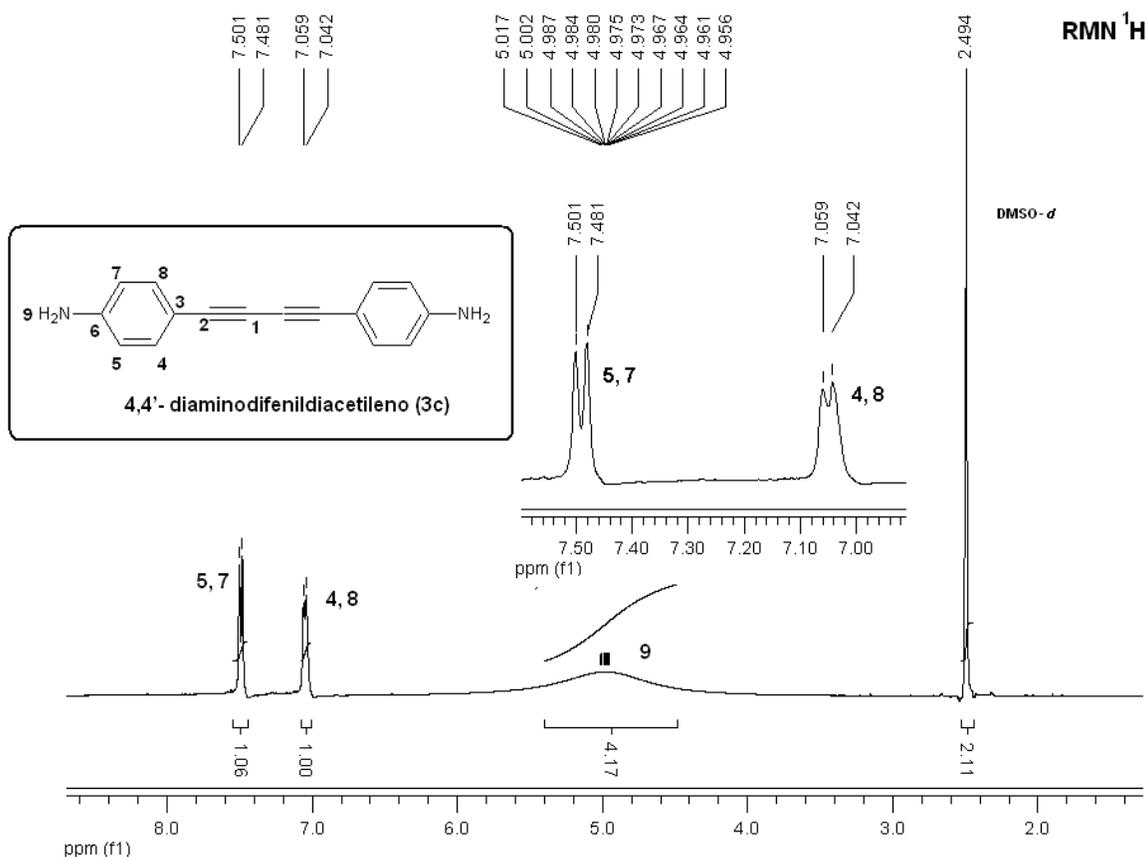


Figura 3.1.3.2.a. Espectro de RMN de ^1H de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3c**).

En el espectro de RMN de ^{13}C del compuesto **3c** en la figura 3.1.2.3.b. se puede apreciar claramente una doble señal en 73.56 y 81.93 ppm del diacetileno, así como las señales correspondientes al anillo de benceno en 115.57, 133.76, 120.71, 138.84 ppm.

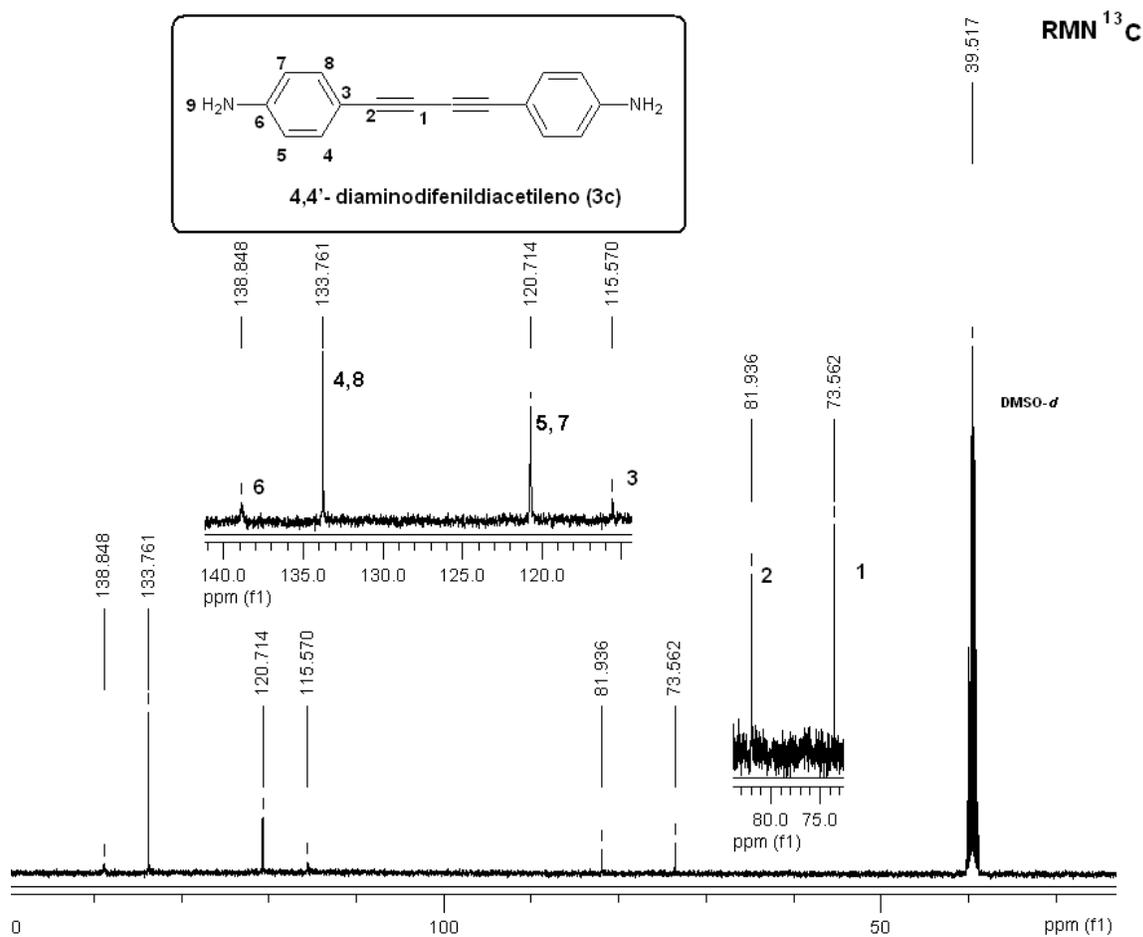


Figura 3.1.3.2.b. Espectro de RMN de ^{13}C de 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c).

Los espectros de RMN de H^1 y de C^{13} de los monómeros del tipo AB_2 (**3a**, **3b** y **3c**) se encuentran en el anexo, sección 6.3. y en la tabla 3.1.3.2. se muestran las señales obtenidas por medio de estos espectros.

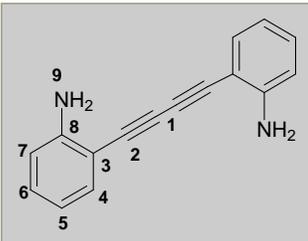
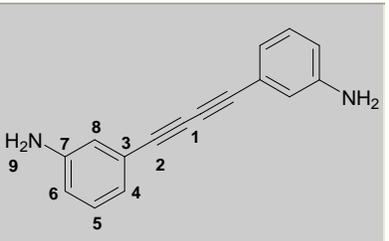
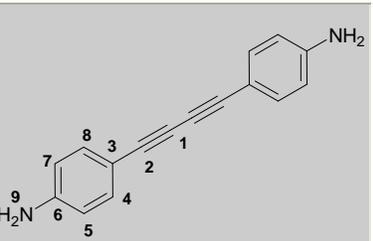
						
	1H (ppm)	^{13}C (ppm)	1H (ppm)	^{13}C (ppm)	1H (ppm)	^{13}C (ppm)
1	-----	74.27	-----	73.9	-----	73.56
2	-----	81.78	-----	81.3	-----	81.93
3	-----	121.67	-----	123.6	-----	115.57.0
4	7.41, 7.39 Doblete Intg.p/1.06 H	130.77	7.4, 7.3 Doblete.	129.9	7.5, 7.48 Intg.p/1.06 H	133.76
5	6.85 Triplete Intg.p/1.17 H	124.96	7.16, 7.14, 7.12 Triplete	130.4	7.05 7.048	120.71
6	7.29, 7.27, 7.25, triplete Intg.p/1.14 H	129.75	6.79, 6.77 Doblete	121.3	-----	138.84
7	7.07, 7.06 Intg.p/0.98 H	123.56	-----	135.7	5	5
8	-----	136.86	7.26 singulete	125	4	4
9	5.73	-----	3.67 singulete	-----	4.98 Intg.p/4.17 Singulete	----- -

Tabla 3.1.3.2. RMN de 1H y ^{13}C de diaminodifenildiacetilenos (3a, 3b y 3c).

3.1.4 Polimerización térmica de los diaminodifenildiacetilenos

Una vez obtenidos los monómeros (**3a**, **3b** y **3c**) se realizó un estudio térmico por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), con el fin de obtener información acerca de la polimerización térmica que afecta a los diacetilenos.

En este caso, los dos triples enlaces de los diaminodifenildiacetilenos reaccionan entre sí; de esta manera se forman redes entrecruzadas (figura 3.1.4.a.).

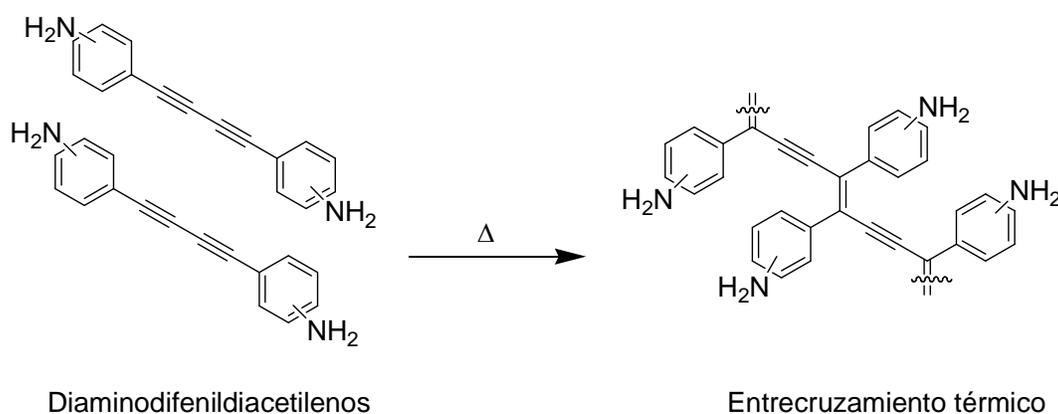


Figura 3.1.4.a. Polimerización térmica de diaminodifenildiacetilenos.

En este caso, es necesario saber a qué temperatura ocurre la polimerización térmica de los diacetilenos, ya que, si esta reacción ocurre antes de que se alcance la temperatura de reacción de Reisch-Schulte posiblemente no se pueda realizar la reacción de formación de pirrol, o se vería favorecida la reacción de polimerización térmica sobre la reacción de formación de pirrol.

Los resultados obtenidos por medio del estudio térmico muestran 2 transiciones térmicas (figura 3.1.4.b.). La primera es una endoterma que corresponde al punto de fusión del compuesto, mientras que la segunda es una exoterma debida a la polimerización térmica de los diacetilenos.

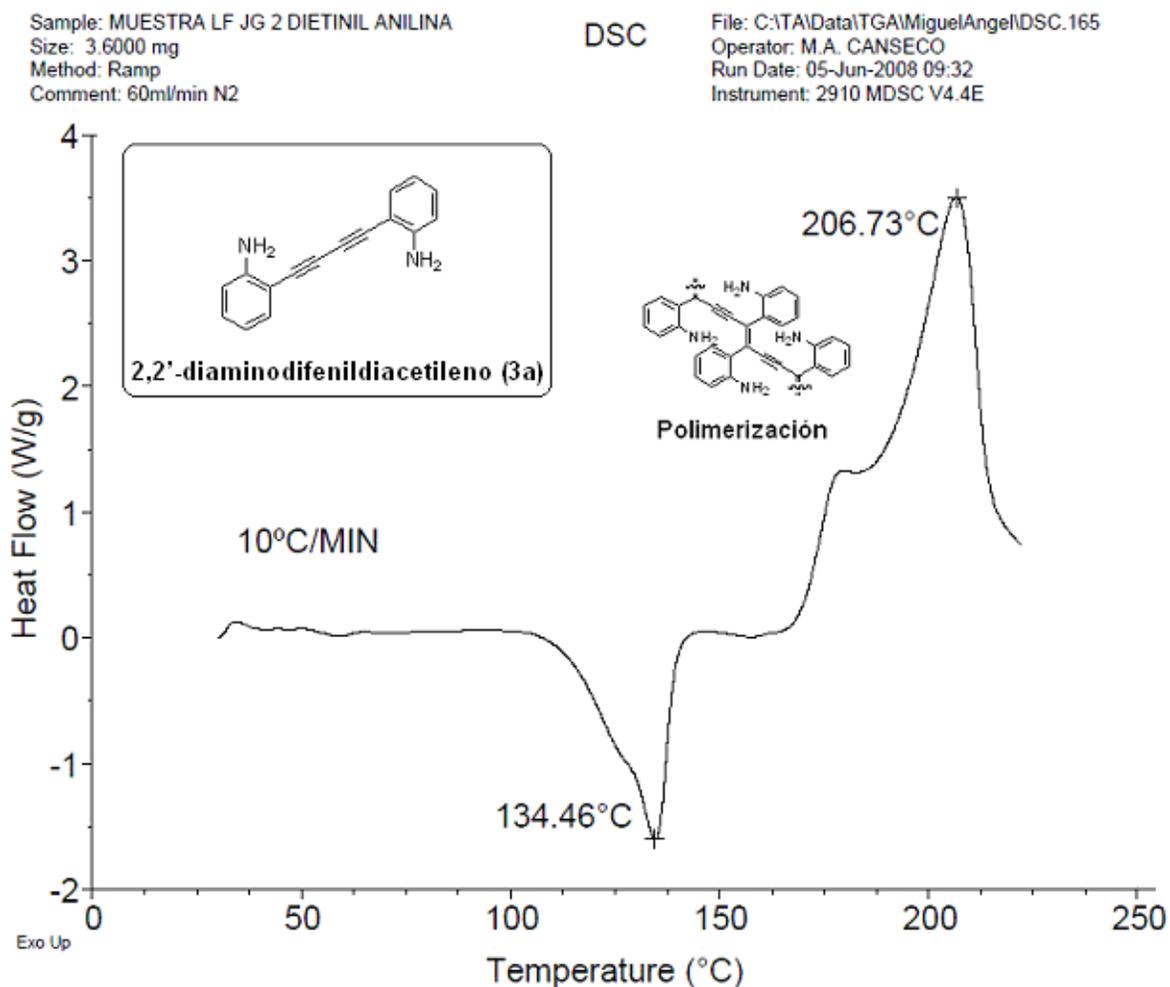


Figura 3.1.4.b. Termograma de 2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a).

En los tres casos (tabla 3.1.4.) la reacción de polimerización ocurre a temperaturas por arriba de 200 °C, por lo que se puede afirmar que, a estas condiciones de temperatura, el polímero se entrecruza por medio de la reacción de polimerización térmica.

Las temperaturas de reacción en las que se lleva a cabo la reacción de formación de pirrol por la reacción de Reisch-Schulte es de 75 °C -110 °C; por lo tanto, es posible llevar a cabo la reacción de formación de pirrol, siempre y cuando no se alcancen temperaturas cercanas a los 200 °C.

En la tabla 3.1.4., se encuentran las temperaturas de fusión (T_f) y temperaturas de polimerización (T_p) de los compuestos **3a**, **3b** y **3c**, los termogramas de estos compuestos se encuentran en el apéndice, sección 6.4. En el caso de los compuestos **3b** y **3c**, las temperaturas de fusión reportadas en la tabla 3.1.4. fueron tomadas por medio de un aparato Fisher Johns.

Compuesto	T_f °C	T_p °C
3a	142	217
3b	189	282
3c	199	243

Tabla 3.1.4. Temperaturas de fusión y de polimerización de diaminodifenildiacetilenos (3a, 3b y 3c).

En la figura 3.1.4.c. se puede apreciar el espectro de infrarrojo del compuesto 2,2'-diaminodifenildiacetileno (**3a**), después de haberse sometido al calentamiento en el DSC.

En este caso, se pueden apreciar las señales correspondientes al grupo amino (3439 y 3332 cm^{-1}), grupo alquino 2192 cm^{-1} y anillo de benceno (1688 , 1618 y 1444 cm^{-1}).

Los espectros de IR de las otras muestras que se sometieron al análisis térmico se encuentran en el anexo, sección 6.2.

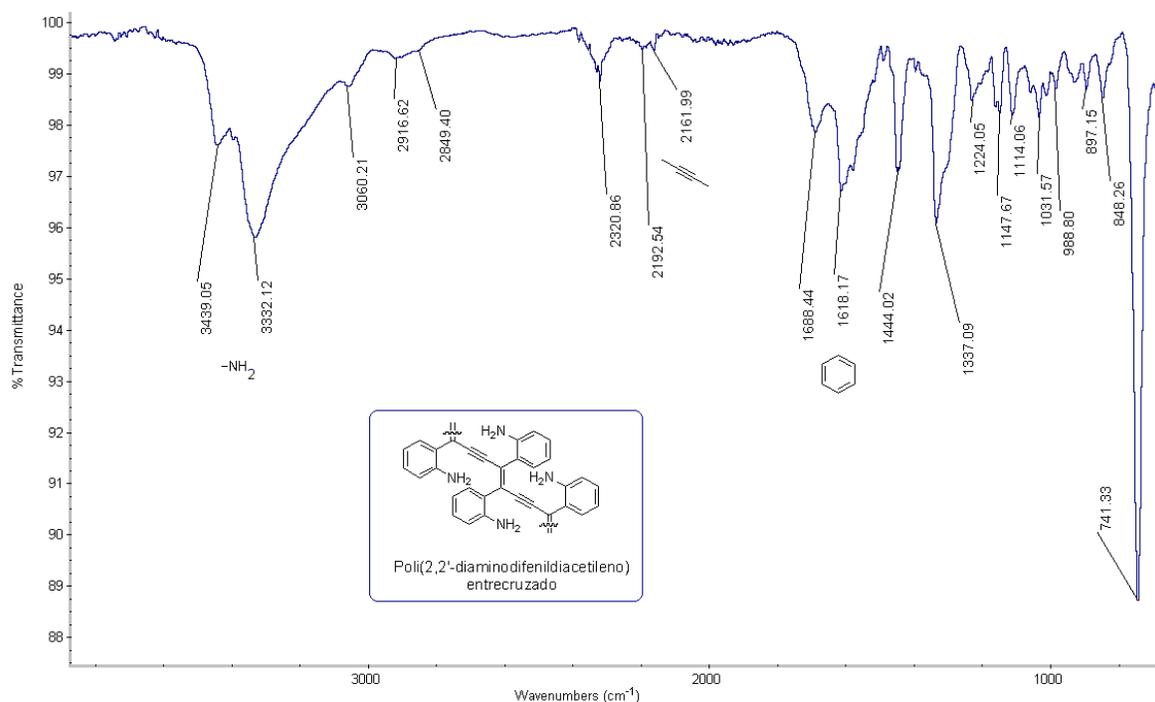


Figura 3.1.4.c. Espectro de IR del compuesto 2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a) entrecruzado.

3.2 Síntesis de los compuestos hiperramificados

El siguiente paso de reacción consistió en la obtención de compuestos hiperramificados *orto*-fenilpirrol hiperramificado (**4a**), *meta*-fenilpirrol hiperramificado (**4b**) y *para*-fenilpirrol hiperramificado (**4c**), por medio de la reacción de poliadición de los monómeros del tipo AB₂ (diaminodifenildiacetilenos, productos **3a**, **3b** y **3c**), utilizando las condiciones de reacción de Reisch-Schulte.

En la reacción de Reisch-Schulte se utilizan sales de cobre en cantidades catalíticas, si bien la adición nucleofílica en alquinos es catalizada por metales de transición como Pt, Ti, W, Ni, Co, Ta y Pd, en este caso el CuCl (I) es fácil de manejar, relativamente barato y es regioselectivo.

En el 2006, G. Huerta y L. Fomina^[108] propusieron un mecanismo de reacción para la adición de aminas a diacetilenos, en el que el cobre interviene en la

reacción para facilitar la adición de las aminas a la triple ligadura, y con la posterior intervención de intermediarios carbénicos se da lugar a la formación del anillo de pirrol. La figura 3.2. muestra el mecanismo de reacción de formación de pirroles adaptado al monómero **3c**.

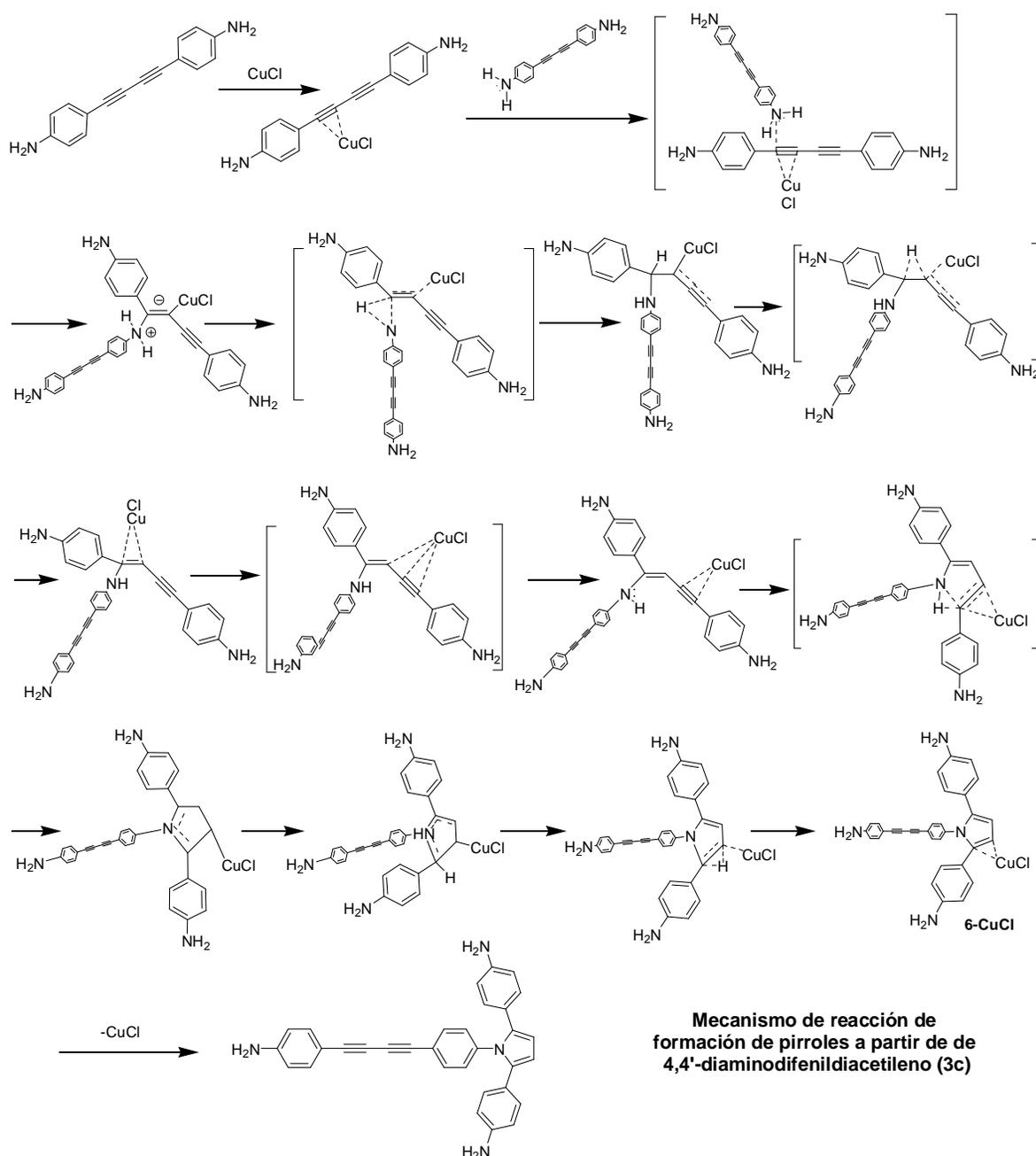
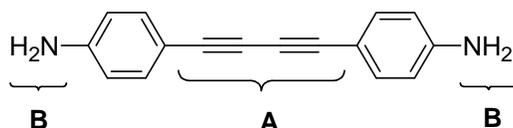


Figura 3.2. Mecanismo de reacción de formación de pirroles propuesto por G. Huerta y L. Fomina en 2006, este mecanismo fue adaptado al monómero 3c.

3.2.1 Síntesis de los compuestos de fenilpirrol hiperramificados por medio de la reacción de poliadicción de los monómeros del tipo AB₂

Los monómeros de diaminodifenildiacetilenos poseen un grupo diacetileno central (A), y en los extremos grupos aminos (B) (figura 3.2.1.a.). La reacción de poliadicción se llevó a cabo bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte^[10].



3.2.1.a. Monómero del tipo AB₂ (4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c)).

En la reacción de poliadicción el grupo amino (B) de una molécula AB₂ reacciona con el grupo diacetileno (A) de otra molécula AB₂, de esta reacción se forma un tercer grupo (C) que en este caso es el anillo de pirrol.

En la figura 3.2.1.b. se muestra el crecimiento de compuesto hiperramificado (4b) a partir del monómero 3,3'-diaminodifenildiacetileno (**3b**), por poliadicción mediante el método de formación de pirroles de Reisch-Schulte^[9-11,20]. La reacción de poliadicción termina cuando se agota el monómero, o cuando por impedimento estérico de las moléculas ya no es posible la adición de monómeros.

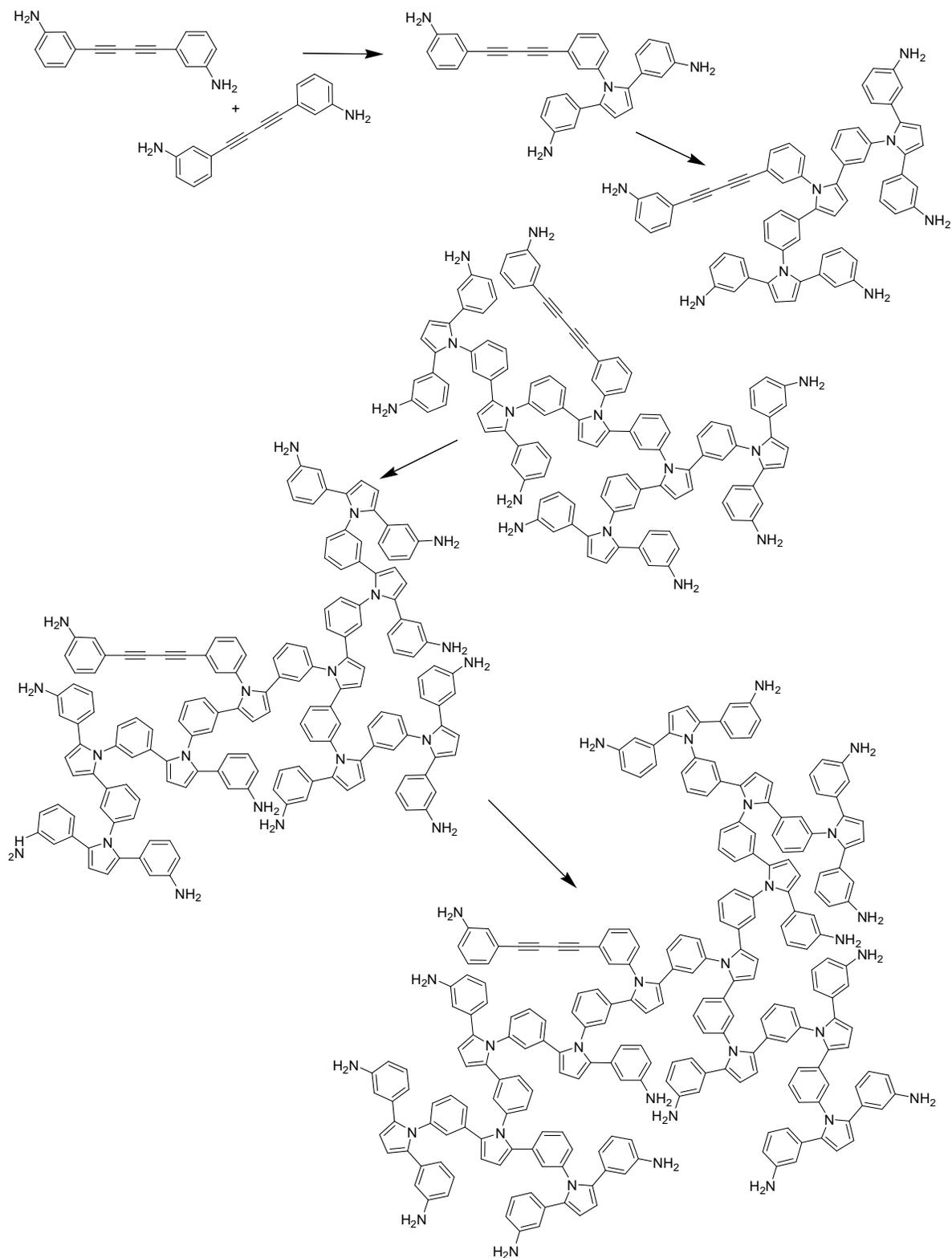


Figura 3.2.1.b. Reacción de poliadición para la obtención del compuesto meta-fenilpirrol hiperramificado (4b).

3.2.2 Reacciones de poliadición llevadas a cabo para la obtención de los compuestos hiperramificados

Una vez obtenidos los monómeros tipo AB₂, se procede a realizar la reacción de poliadición de los compuestos 2,2'-diaminodifenildiacetileno (**3a**), 3,3'-diaminodifenildiacetileno (**3b**) y 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3c**), utilizando la reacción de formación de anillos de pirrol de Reich- Schulte.

Tomando en cuenta lo reportado por L. Fomina y colaboradores^[9-11], se utilizaron 2 disolventes (dioxano y DMF) en los cuales se realizaron las reacciones de formación de pirrol. Por esta razón se utilizaron 2 métodos de síntesis. En la figura 3.2.2.a. se muestran las reacciones llevadas a cabo.

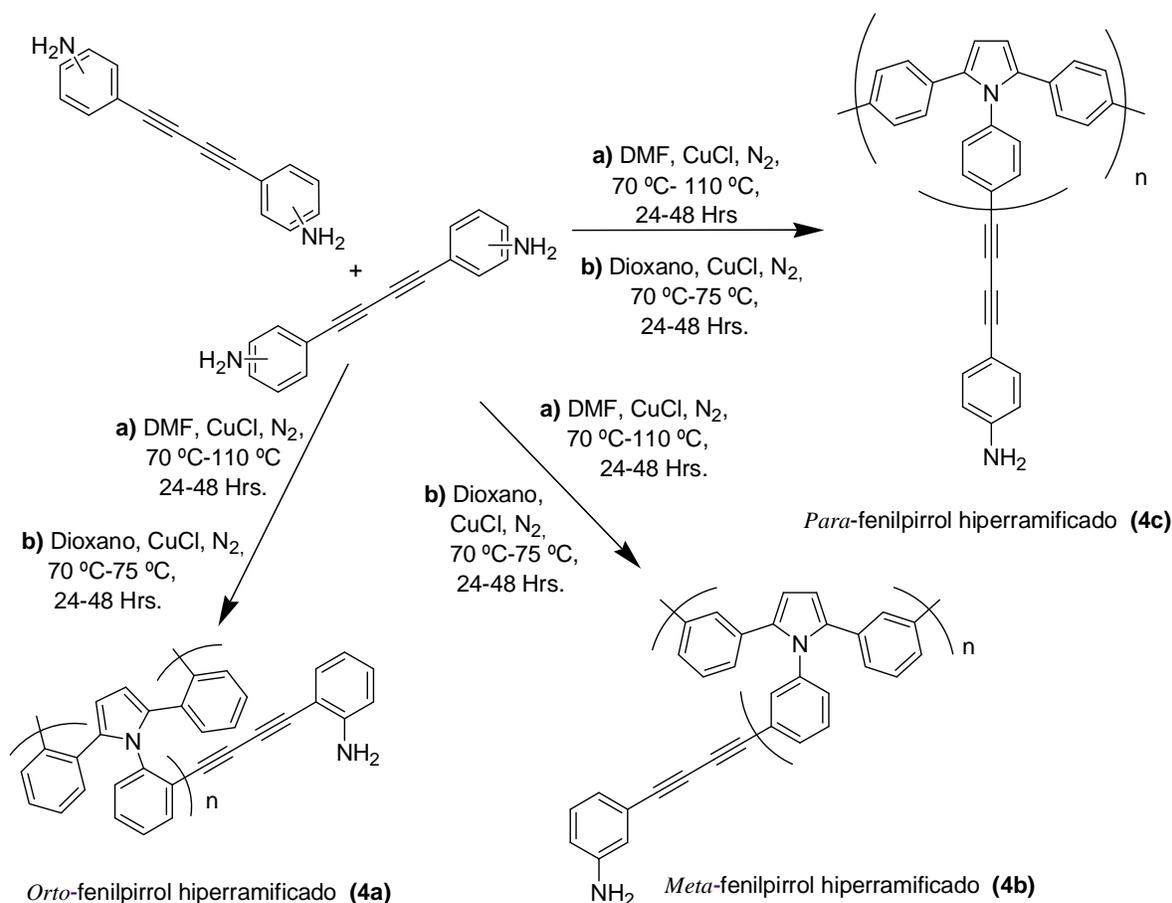


Figura 3.2.2.a. Síntesis de compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c).

En el método **a** se utiliza DMF como disolvente con cloruro de cobre, en atmósfera de nitrógeno a temperaturas que van desde 70 °C hasta los 110 °C. En el método **b** se utiliza dioxano como disolvente con cloruro de cobre (I), en atmósfera de nitrógeno a temperaturas que van desde 70 °C hasta 75 °C.

Al utilizar DMF se alcanzan mayores rendimientos que en dioxano (a la misma temperatura 70 °C). Los monómeros utilizados (**3a**, **3b** y **3c**) se disuelven parcialmente en dioxano, incluso al aumentar la temperatura se pueden apreciar pequeñas partículas insolubles, mientras que en DMF estos monómeros son solubles, inclusive a temperatura ambiente; por lo que en dioxano, con la cantidad de disolvente utilizada, no alcanza los rendimientos que alcanza en DMF.

Se alcanzan mayores rendimientos con los monómeros, donde los grupos amino se encuentran en posición *para* (**3c**), en comparación con los monómeros en donde los grupos amino se encuentran en posición *meta* (**3b**) y en mucho menor grado con los monómeros con grupos amino en la posición *orto* (**3a**).

La posición *para* en la que se encuentra el grupo amino hace posible que la interacción entre éste y el diacetileno se realice más fácilmente que en las posiciones *meta* u *orto*, las cuales se encuentran más impedidas para la formación del anillo de pirrol.

Los compuestos obtenidos (**4a**, **4b** y **4c**) son insolubles en disolventes orgánicos. Los compuestos con alta conjugación presentan esta propiedad; sin embargo, los polímeros hiperramificados, al tener sus grupos funcionales en la periferia, pueden proveer de solubilidad a las moléculas. No obstante, en este caso, la insolubilidad debida a la alta conjugación que presenta la molécula predomina sobre la solubilidad que puedan proporcionar los grupos amino de la periferia.

Cabe mencionar que se trataron de obtener compuestos solubles variando las condiciones de reacción, tomando fracciones de producto a diferentes tiempos de

3.2.3 Espectroscopía infrarroja

Las señales correspondientes a los monómeros (**3a**, **3b** y **3c**) y los compuestos hiperramificados (**4a**, **4b** y **4c**) son parecidos, ya que el grupo amino, los anillos de benceno, incluso el grupo diacetileno, siguen presentes en los compuestos hiperramificados.

En la figura 3.2.3. se muestran los espectros de IR del compuesto 4,4'-diaminodifenildiactileno (**3c**) (espectro tomado durante la reacción de desprotección) y del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (**4c**).

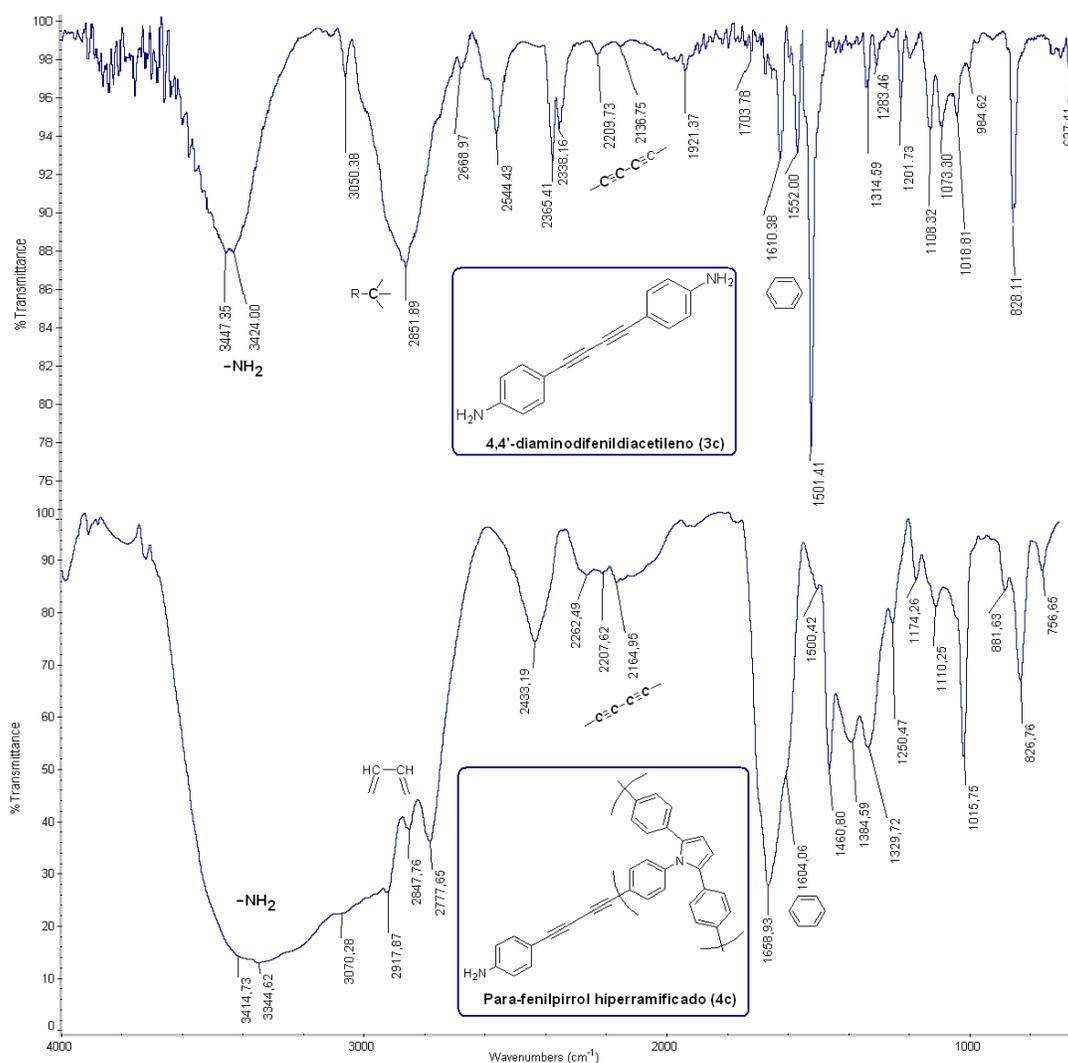


Figura 3.2.3. Espectro de IR del compuesto *para*-fenilpirrol hiperramificado (**4c**).

La señal del diacetileno ($2100-2200\text{ cm}^{-1}$) no desaparece porque la molécula que es el centro de crecimiento del compuesto ramificado contiene un grupo de diacetileno. En este caso las ramificaciones que se forman alrededor del grupo diacetileno impiden que llegue un grupo amino y que reaccione con el diacetileno; por lo tanto, en todo momento el diacetileno existe en estos compuestos.

El anillo de 5 miembros del pirrol contiene dobles enlaces y sus señales deben de aparecer en la región de $1550-1700\text{ cm}^{-1}$. Las señales del anillo de pirrol y del anillo de benceno se traslapan, por lo que solo se reportan las señales correspondientes al anillo de benceno ($1658, 1604, 1460\text{ cm}^{-1}$); además, en la zona comprendida entre $3000-3300\text{ cm}^{-1}$, aparece la señal característica del doble enlace. Estas señales se juntan con las del grupo amino ($3414, 3344\text{ cm}^{-1}$) y forman una sola señal muy ancha.

En la tabla 3.2.3. se comparan las señales obtenidos por espectroscopia IR de los monómeros (**3a**, **3b** y **3c**) y las estructuras hiperramificadas (**4a**, **4b** y **4c**). Los espectros de infrarrojo de cada uno de los compuestos se encuentran en el anexo, sección 6.2.

Compuesto	 Amina cm ⁻¹	 Diacetileno cm ⁻¹	 Anillo de benceno cm ⁻¹
2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a)	3524, 3347	1979, 2218	1637, 1586, 1538
3,3'-diaminodifenildiacetileno (3b)	3442, 3329	1982, 2158	1619, 1594, 1482
4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c)	3447, 3424	2209, 2136	1610, 1552, 1501
Orto-fenilpirrol hiperramificado (4a)	3394, 3305	2198, 2112	1617, 1572, 1494
Meta-fenilpirrol hiperramificado (4b)	3343, 3504	1986, 2226	1562, 1511, 1494
Para-fenilpirrol hiperramificado (4c)	3374	2150, 2112	1647, 1463

Tabla 3.2.3. Señales características de IR en compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c) y diaminodifenildiacetilenos (3a, 3b y 3c).

3.2.4 Resonancia magnética nuclear de ¹³C CP MAS

Debido a la insolubilidad que presentaron los compuestos obtenidos, no fue posible caracterizarlos por RMN ¹H y de ¹³C, por lo que se utilizó resonancia magnética nuclear de ¹³C en estado sólido (RMN ¹³C CP MAS; CP MAS: Cross Polarization-Magic Angle Spinning).

En el espectro de RMN de ¹³C CP MAS del producto *meta*-fenilpirrol hiperramificado (**4b**) en la figura 3.2.4., se puede observar la señal característica del carbono del anillo de pirrol (109.8 ppm), la cual se encuentra junto con la señal correspondiente a los anillos de benceno (136.1, 131.9, 127.0 ppm), también se puede observar la señal del diacetileno (85.9, 80.1 ppm) y el carbono unido a la amina (156.0 ppm).

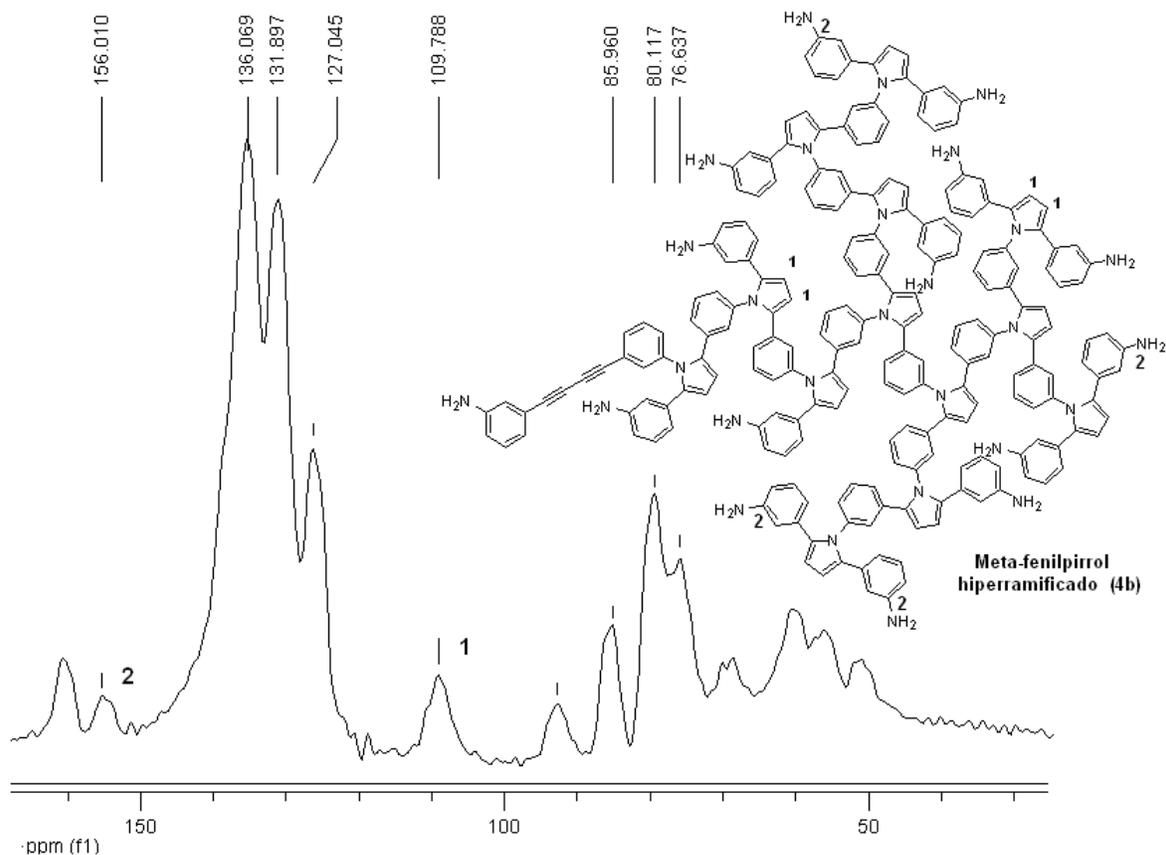


Figura 3.2.4. Espectro de RMN ^{13}C CP MAS de meta-fenilpirrol hiperramificado (4b).

La tabla 3.2.4. muestra las señales de RMN de ^{13}C CP MAS de los 3 compuestos hiperramificados obtenidos (4a, 4b y 4c); los espectros de las resonancias de cada uno de estos se puede consultar en el anexo, sección 6.3.

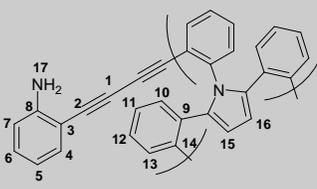
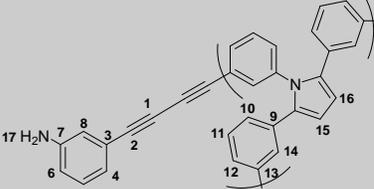
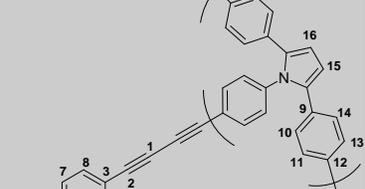
	 Orto-fenilpirrol hiperramificado (4a)	 Meta-fenilpirrol hiperramificado (4b)	 Para-fenilpirrol hiperramificado (4c)
	¹³ C CP MAS (ppm)	¹³ C CP MAS (ppm)	¹³ C CP MAS (ppm)
1,2	83.5, 79.5	85.9, 80.1	74.1, 71.1
15,16	111.5	109.8	105.1
6 ó -NH₂	172	156.0	148.9
	136.9, 129.6, 122.9, 120.7, 99.8	136.1, 131.9, 127.0	129.4, 120.5, 114.4, 118.5

Tabla 3.2.4. RMN de ¹³C CP MAS de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c).

3.2.5 Propiedades térmicas de los compuestos hiperramificados

Los compuestos hiperramificados obtenidos (**4a**, **4b** y **4c**) presentan alta estabilidad térmica.

En la figura 3.2.5. se muestra el termograma de TGA del compuesto **4c**. A 150 °C la muestra presenta una pérdida del 5% de masa.

A los 300 °C la muestra lleva 15% de pérdida de peso y no presenta una descomposición súbita, sino que la tasa de pérdida de peso con respecto al incremento de temperatura es constante.

Sample: MUESTRA POLIM HIPER PARA
Size: 1.0520 mg
Comment: ATM DE N2 100ml/min

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.767
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Feb-2008 10:03
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

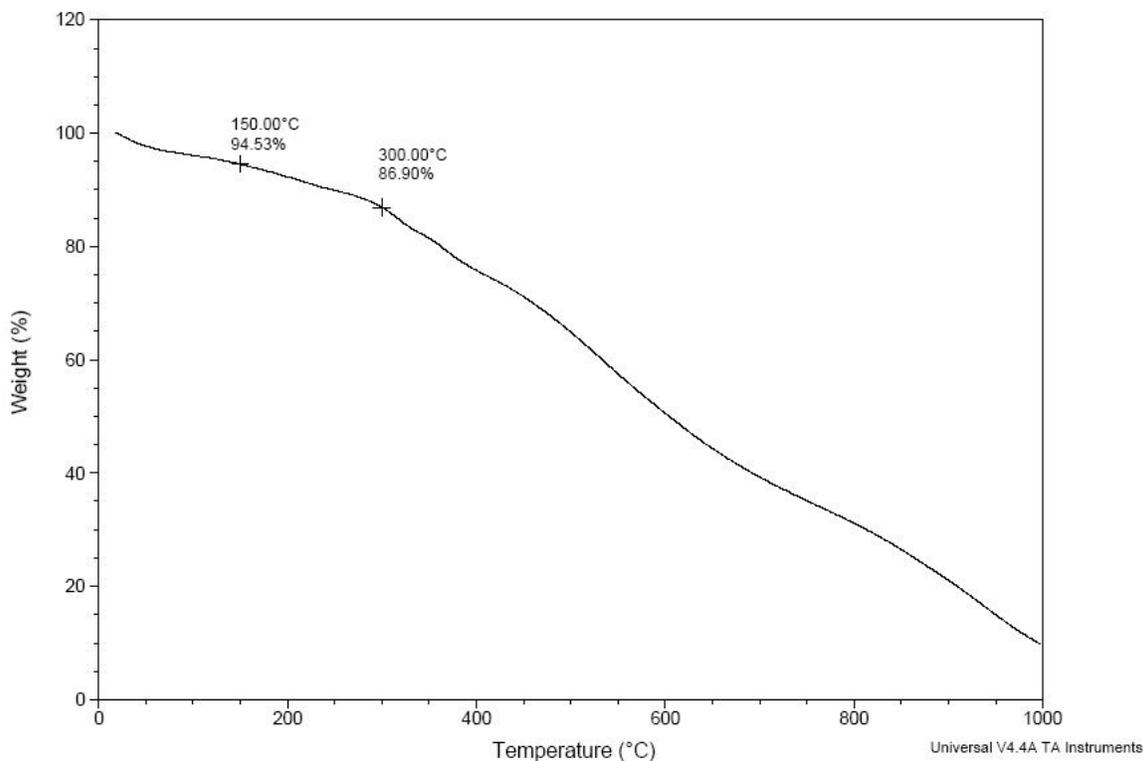


Figura 3.2.5. Termograma de TGA del compuesto para-fenilpirrol hiperramificado (4c).

Los termogramas de cada uno de los compuestos hiperramificados (**4a**, **4b** y **4c**) se pueden consultar en el anexo, sección 6.5.

3.3 Estudio preliminar de la morfología de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c)

Se realizaron estudios tendientes a obtener información sobre la morfología de los compuestos hiperramificados obtenidos mediante el uso de microscopia de polarización.

3.3.1 Observaciones en el microscopio de polarización

Se obtuvieron fotomicrografías de los compuestos hiperramificados (**4a**, **4b** y **4c**), para observar su morfología. En las figuras 3.3.1.a., 3.3.1.b. y 3.3.1.c. se muestran respectivamente las fotomicrografías correspondientes a los compuestos hiperramificados en posiciones *orto* (**4a**), *meta* (**4b**) y *para* (**4c**).

En la fotomicrografía del compuesto **4a** (figura 3.3.1.a. inciso a) se observan formas alargadas de 30 micras de largo por unas 5 micras de ancho, aunque también existen partículas de forma irregular.

Por otro lado, en la figura 3.3.1.a. inciso **b** se observan objetos planos alargados.

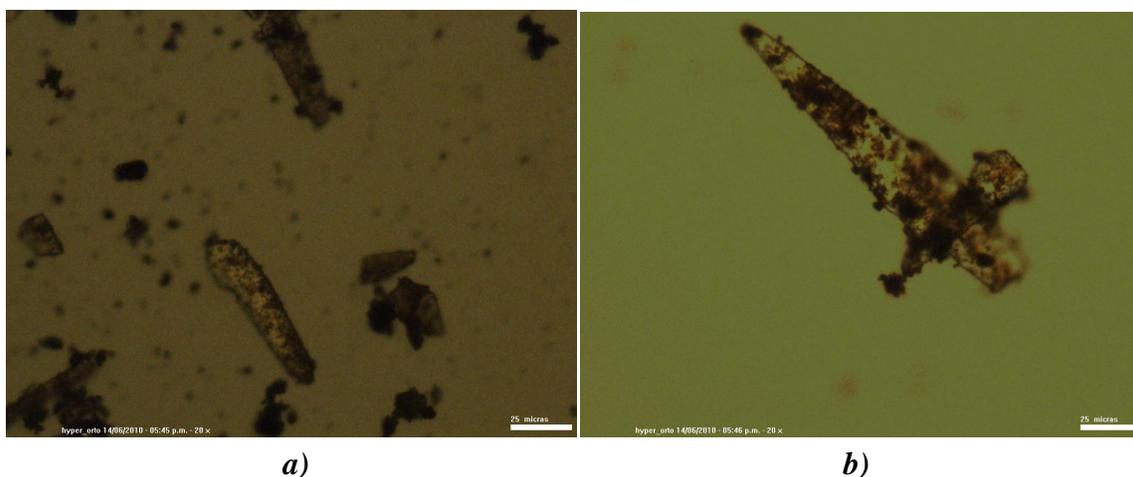


Figura 3.3.1.a. Fotomicrografías de la muestra del compuesto 4a.

El compuesto **4b** (*meta*-fenilpirrol hiperramificado) que se ilustra en la figura 3.3.1.b., está compuesto de partículas de forma irregular que presentan una alta birrefringencia manifiesta en la aparición de diversos colores.

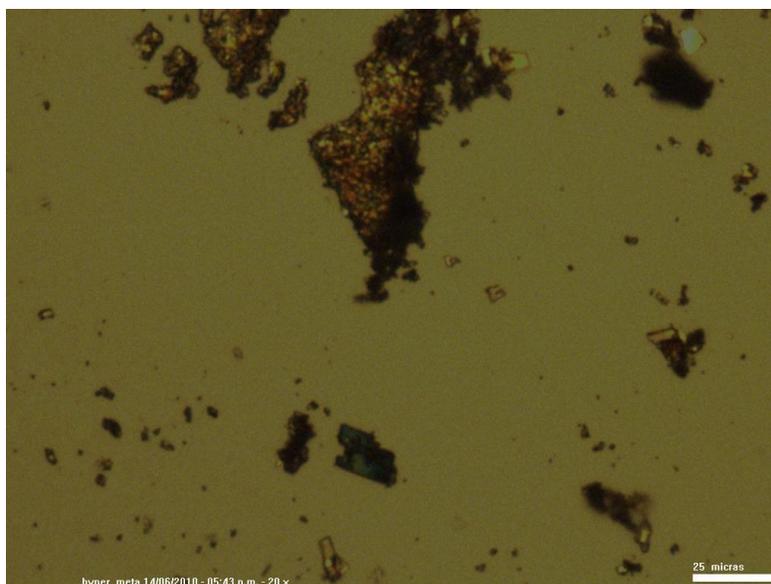
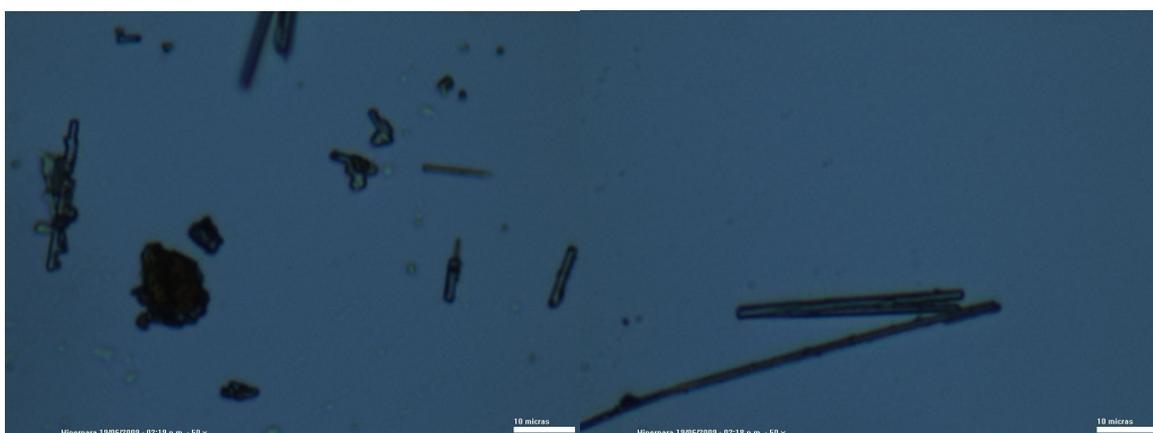


Figura 3.3.1.b. Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4b.

En la figura 3.3.1.c. se muestran dos fotomicrografías del compuesto **4c**. Estas revelan que existen partículas de forma irregular (figura 3.3.1.c. inciso **a**) así como estructuras en forma de cilindros con tamaños entre 10 y 30 micras de largo (figura 3.3.1.c. inciso **b**).



a)

b)

Figura 3.3.1.c. Fotomicrografías de la muestra del compuesto 4c.

En general las observaciones con el microscopio óptico revelan que se generan partículas con morfologías diferentes, las cuales adoptan formas planas y

alargadas (figura 3.3.1.a. incisos **a** y **b**), irregulares (figuras: 3.3.1.a. inciso **a**, figura 3.3.1.b. y 3.3.1.c. inciso **a**) y cilíndricas (3.3.1.c. inciso **b**).

En la observación de las muestras analizadas con polarizadores cruzados (figuras 3.3.1.d., 3.3.1.e. y 3.3.1.f.), se puede apreciar que en todas las muestras la luz se depolariza y se presentan colores que dependen de la polarización de incidencia. Esto es característico de una estructura que presenta un ordenamiento y que se manifiesta en una anisotropía óptica (birrefringencia), lo que sugiere que las muestras pueden tener una estructura cristalina.



Figura 3.3.1.d. Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4a observada con polarizadores cruzados.

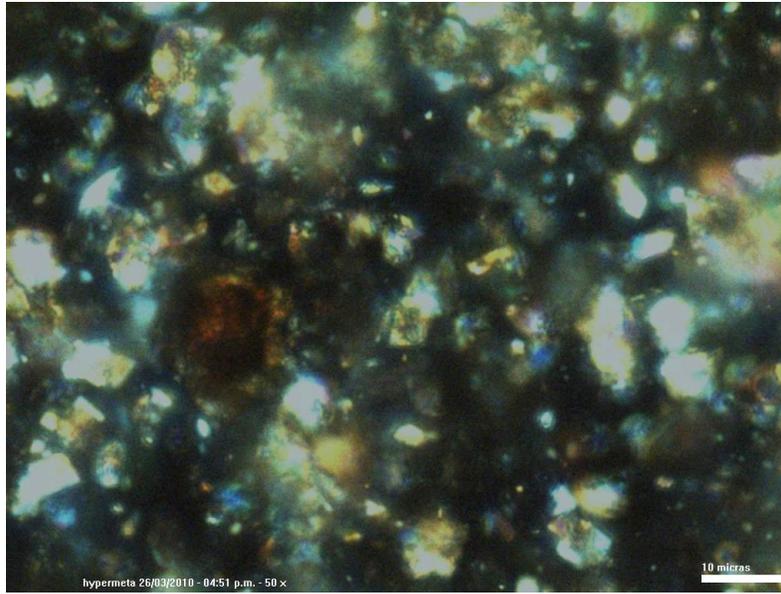


Figura 3.3.1.e. Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4b observada con polarizadores cruzados.

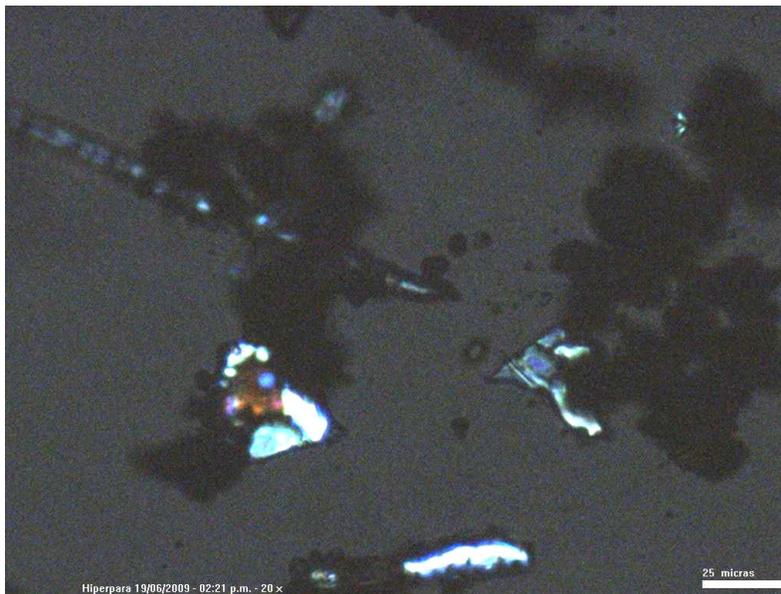


Figura 3.3.1.f. Fotomicrografía de la muestra del compuesto 4c observada con polarizadores cruzados.

Será conveniente estudiar con mayor detalle los posibles cambios de la morfología al calentar las muestras, o bien la dependencia de las propiedades

anisotrópicas con la temperatura, y un estudio de rayos-X para obtener la información sobre la posible cristalinidad de los compuestos obtenidos.

3.4 Estudio preliminar de las propiedades eléctricas por espectroscopía de impedancia de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c)

Es de esperar que las estructuras hiperramificadas y altamente conjugadas presenten propiedades electrónicas interesantes; por ejemplo, que se origine un material con un comportamiento de semiconductor. Cabe mencionar que un semiconductor es aquel material con una conductividad eléctrica intermedia en magnitud entre el de un conductor y un aislante. Su conductividad se encuentra en el intervalo de 10^3 a 10^{-10} Siemens cm^{-1} [111].

Para analizar si los compuestos hiperramificados (**4a**, **4b** y **4c**) presentan propiedades semiconductoras se determinó la impedancia de dichos materiales por medio de un medidor tipo LCR (QuadTech, Modelo 1910) a una frecuencia de 1 kHz.

En corriente alterna, la ley de Ohm relaciona el voltaje aplicado V , con la corriente I (ecuación 3.4.a.)^[112]; Z se define como la impedancia del material medida en Ohms. Z , por lo general, es un número complejo que relaciona la resistencia del medio (oposición al flujo de carga) y la capacitancia (asociada a la polarizabilidad de la materia).

$$V=Z*I$$

(3.4.a.)

Si se considera el arreglo experimental de la figura 3.4.a. que consiste de un par de electrodos conectados a una muestra de espesor L y área de contacto con los electrodos A ; se tiene el equivalente de un circuito básico con una resistencia R , de la muestra en paralelo con un capacitor, con capacitancia C .

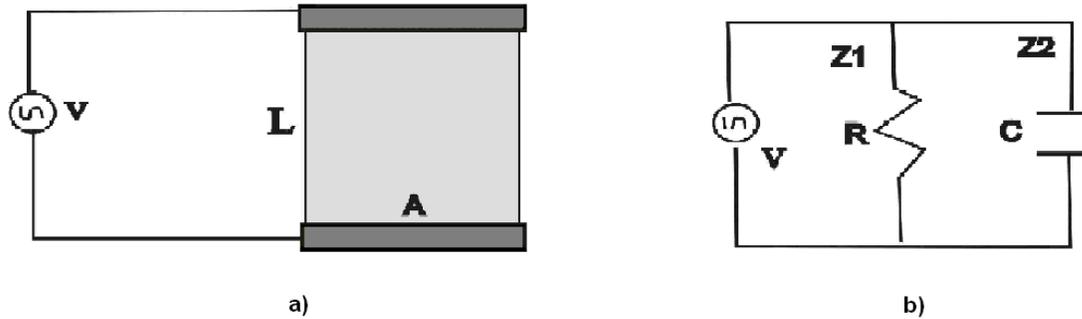


Figura 3.4.a. a) Configuración de la celda de medición de la muestra con espesor L y área de contacto con los electrodos A . b) Circuito equivalente para la muestra.

Las impedancias, $Z1$ y $Z2$ están asociadas a la resistencia R y al capacitor C , respectivamente, estas se encuentran en paralelo con la fuente de voltaje. Como es bien conocido^[112], la impedancia equivalente del sistema se obtiene sumando las impedancias en paralelo tal y como se muestra en (3.4.b.).

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z1} + \frac{1}{Z2}} \quad (3.4.b.)$$

La impedancia de una resistencia es $Z1=R$, mientras que la impedancia de un elemento capacitivo es $Z2 = \frac{1}{j\omega C}$ con $j = \sqrt{-1}$, $\omega=2\pi\nu$, ν es la frecuencia del voltaje aplicado y C es la capacitancia del sistema.

Como se mencionó, Z es un número complejo que se puede expresar en términos de su magnitud y su fase, en donde:

$$Z = |Z|e^{j\theta} \quad (3.4.c.)$$

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{1+(\omega CR)^2}} \quad (3.4.d.)$$

$$\text{Tan}\theta = -\omega CR \quad (3.4.e.)$$

Despejando R de (3.4.d.) y usando (3.4.e.) se tiene:

$$R = |Z| \sqrt{1 + \tan^2 \theta} \quad (3.4.f.)$$

$$C = -\frac{\tan \theta}{\omega R} \quad (3.4.g.)$$

Adicionalmente, la resistencia R depende de la geometría de la muestra de acuerdo a la relación:

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.4.h.)$$

en donde ρ representa la resistividad del medio medido en Ohms cm, A es el área en contacto con el electrodo y L es el espesor de la muestra.

La conductividad σ (3.4.i.) simplemente es el inverso de la resistividad y tiene unidades de Siemens cm^{-1} :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.4.i.)$$

Las relaciones (3.4.f.), (3.4.h.) y (3.4.i.) son las que se emplearán para determinar la conductividad característica de los polímeros hiperramificados, a través de la medición de la impedancia, Z , de la muestra.

Ahora bien, se sabe que las propiedades de conducción eléctrica de un semiconductor pueden modificarse con la temperatura^[111]; de tal forma que, al incrementarse la temperatura, la conductividad aumenta.

Una forma simple de expresar la conductividad de la muestra en términos de la energía de activación E_a es:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right) \quad (3.4.j.)$$

en donde σ_0 es la conductividad intrínseca del material, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura en Kelvin.

3.4.1. Estudios por espectroscopia de impedancia

De acuerdo con la explicación mencionada en la sección anterior, se determinó la impedancia de los compuestos hiperramificados en posiciones *orto* (**4a**), *meta* (**4b**) y *para* (**4c**) como función de la temperatura. Para tal propósito, la temperatura de las muestras se controló por medio de una platina de calentamiento (Instec, HS400).

3.4.1.1 Preparación de la muestra

En virtud de que las muestras no se disuelven en disolventes orgánicos y no forman una película homogénea, se fabricaron dos tipos de celdas.

El primer tipo de celda se construyó fabricando pastillas de los compuestos hiperramificados empleando “pastilladora” típica para preparar las muestras para espectros de infrarrojo. Posteriormente, esta pastilla se colocó entre dos vidrios conductores (recubiertos de óxido de Indio y Estaño, ITO) que presionan a la pastilla y que sirven como electrodos para la medición de la impedancia. Los vidrios fueron pegados en sus orillas con pegamento epóxico.

Con este primer tipo de celda se determinó la impedancia de los compuestos **4a** y **4b**. Sin embargo, la celda asociada al compuesto **4c** presentó un corto circuito en una de sus orillas, por lo que no fue posible estudiarla con este tipo de celda.

En la figura 3.4.1.1.a. se muestra una fotografía de las celdas construidas por esta técnica.



Figura 3.4.1.1.a. Fotografía que ilustra las celdas empleadas para determinar las propiedades eléctricas de las muestras de los compuestos 4a y 4b.

La superficie que ocupan las pastillas de los compuestos **4a** y **4b** son respectivamente 0.480 cm^2 y 0.455 cm^2 . Estas superficies ocupan aproximadamente un 10% del área total de los electrodos.

El espesor de las muestras se determinó empleando un micrómetro antes de formar la celda. Para el compuesto **4a** se tiene un espesor de 230 micras, mientras que para el compuesto **4b**, el espesor fue de 250 micras.

Para el caso del compuesto **4c**, la medición se realizó en una celda modificada como se ilustra en la figura 3.4.1.1.b.



Figura 3.4.1.1.b. Fotografía que ilustra la celda fabricada para determinar la impedancia de la muestra del compuesto 4c.

Este nuevo tipo de celda se diseñó con el fin de recuperar el material bajo estudio para otros experimentos. Esta celda se construyó depositando el polvo de la muestra en un tubo PET (polietilentereftalato) y posteriormente se insertaron dos electrodos de acero adentro de este tubo.

Los electrodos se fabricaron de tal forma que su diámetro coincidiera con el diámetro interno de tubo de PET. Los electrodos tienen, además, la función de empastillar a la muestra cuando se ejerce una presión entre ambos. De esta manera, se logró obtener una forma adecuada de recuperar la muestra y de asegurar que el contacto eléctrico con el material fuera óptimo.

Adicionalmente, el tubo de PET se inserta en un tubo de cobre con el fin de que la muestra se caliente uniformemente cuando se realizan los estudios con temperatura. Los electrodos tienen un diámetro de 3.19 mm y un área de 8 mm², mientras que el espesor, de 1.43 mm, de la muestra **4c** se determinó con un Vernier.

En la Tabla 3.4.1.1. se muestra la información del área de la muestra en contacto con los electrodos, **A**, el espesor de la muestra **L** y la razón **A/L**, empleada para encontrar la resistividad del material.

Muestra	A cm²	L cm	A/L cm
<i>orto</i>-fenilpirrol hiperramificado (4a)	0.480	0.0230	20.87
<i>meta</i>-fenilpirrol hiperramificado (4b)	0.455	0.0250	18.2
<i>para</i>-fenilpirrol hiperramificado (4c)	0.08	0.143	0.56

Tabla 3.4.1.1. Relaciones geométricas de las muestras 4a, 4b y 4c.

3.4.1.2 Comportamiento de la conductividad con la temperatura

Para cada muestra se realizó un experimento simple para determinar si las muestras presentan el comportamiento de semiconductor descrito anteriormente. En efecto, se determinó la impedancia en magnitud y fase a 1 KHz como función de la temperatura.

Posteriormente, en el análisis se determina la resistencia, **R**, del medio mediante de la relación (3.4.f.) y, consecuentemente, la conductividad, usando los valores de la tabla 3.4.1.1. y las relaciones (3.4.h.) y (3.4.i.).

En las siguientes gráficas se muestran los valores de la conductividad como función de la temperatura.

Para la muestra del compuesto **4a** (posición *orto*), la conductividad cambia de 1×10^{-12} Siemens cm^{-1} a 35°C a 6×10^{-10} Siemens cm^{-1} a 95°C . Esto representa un cambio de 600 veces en un intervalo de 60°C (figura 2.4.1.2.a.).

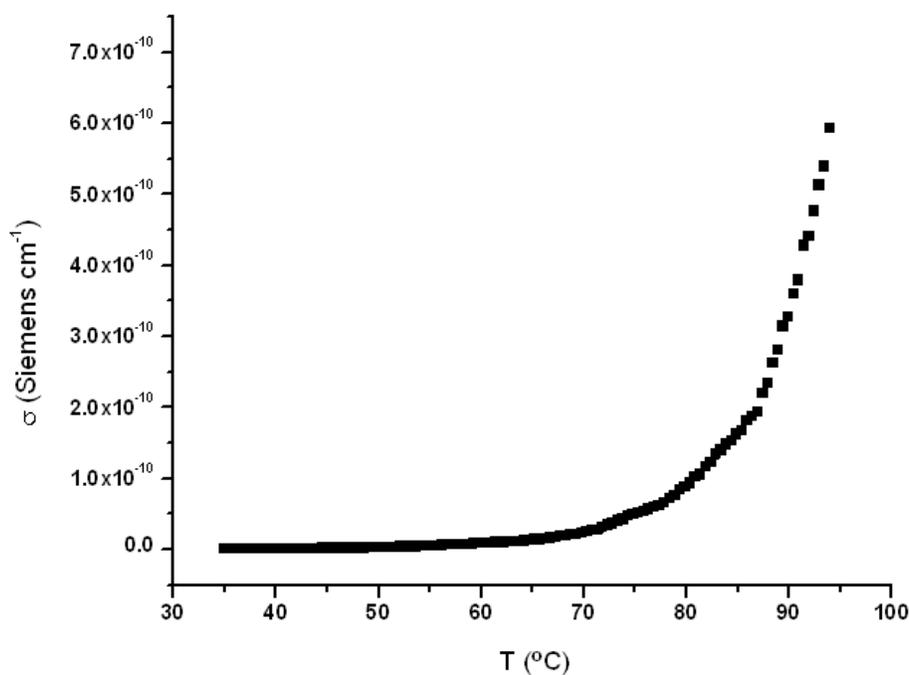


Figura 3.4.1.2.a. Dependencia de la conductividad con la temperatura para la muestra del compuesto orto-fenilpirrol hiperramificado (4a).

Con el propósito de determinar la energía de activación de la muestra, se grafica el logaritmo natural de la conductividad con respecto al inverso de la temperatura en Kelvin, que, de acuerdo a la relación (3.4.1.2.), es una línea recta (figura 3.4.1.2.b.). De la pendiente de esta recta se obtiene la energía de activación del sistema:

$$\text{Ln}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{2k} \frac{1}{T} \quad (3.4.1.2.)$$

Para la muestra del compuesto hiperramificado **4a**, se obtuvo $E_a = 2.38$ eV.

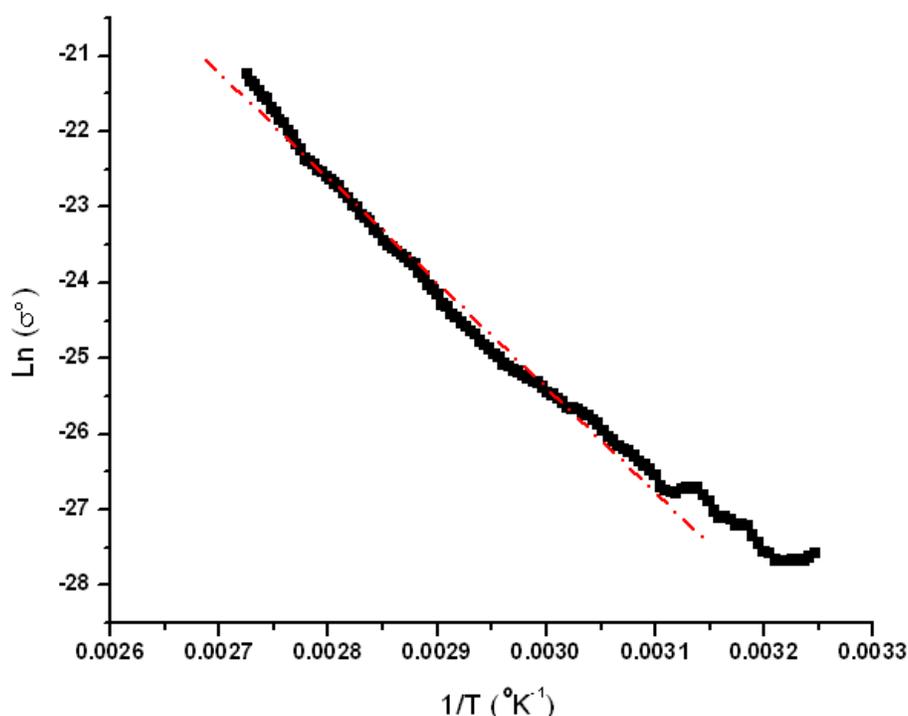


Figura 4.4.1.2.b. Ajuste de la conductividad para el compuesto orto-fenilpirrol hiperramificado (4a) con el inverso de la temperatura.

En la figura 3.4.1.2.c., se presenta el comportamiento de la muestra del compuesto hiperramificado **4b** (posición *meta*), en donde se observa que la

conductividad crece de 4×10^{-12} Siemens cm^{-1} a 45°C a 1×10^{-10} Siemens cm^{-1} en 100°C . Esto es un cambio de 25 veces en un intervalo de 55°C .

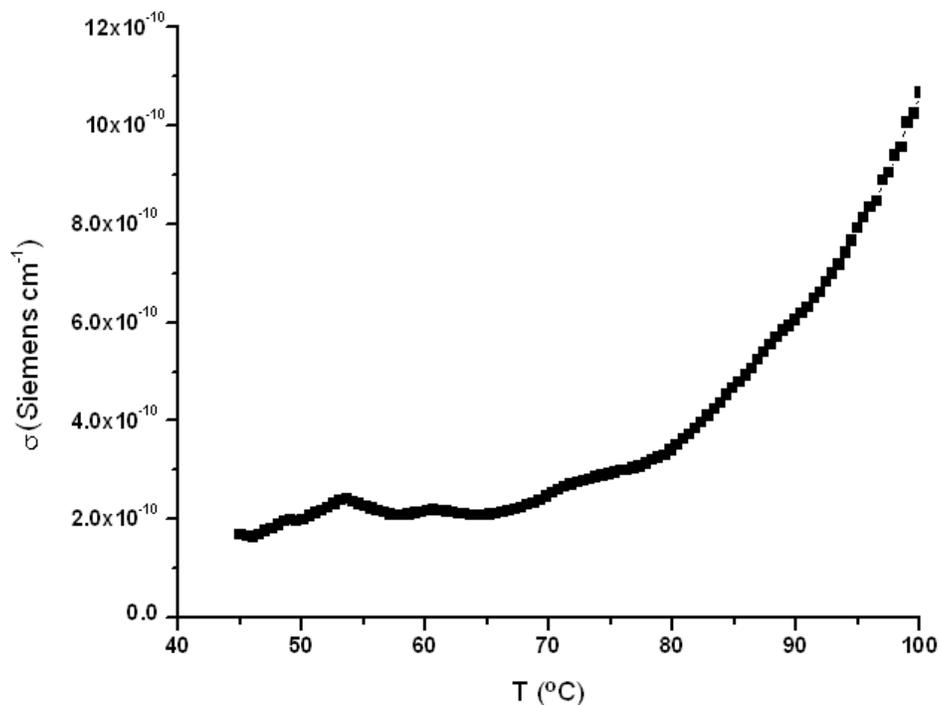


Figura 3.4.1.2.c. Dependencia de la conductividad con la temperatura para la muestra del compuesto meta-fenilpirrol hiperramificado (4b).

La energía de activación del sistema se obtiene del análisis de la figura 3.4.1.2.d., en donde sólo se ajusta la región lineal comprendida entre los 100°C y 78°C . Para esta región la energía de activación resultante es $E_a = 1.24$ eV.

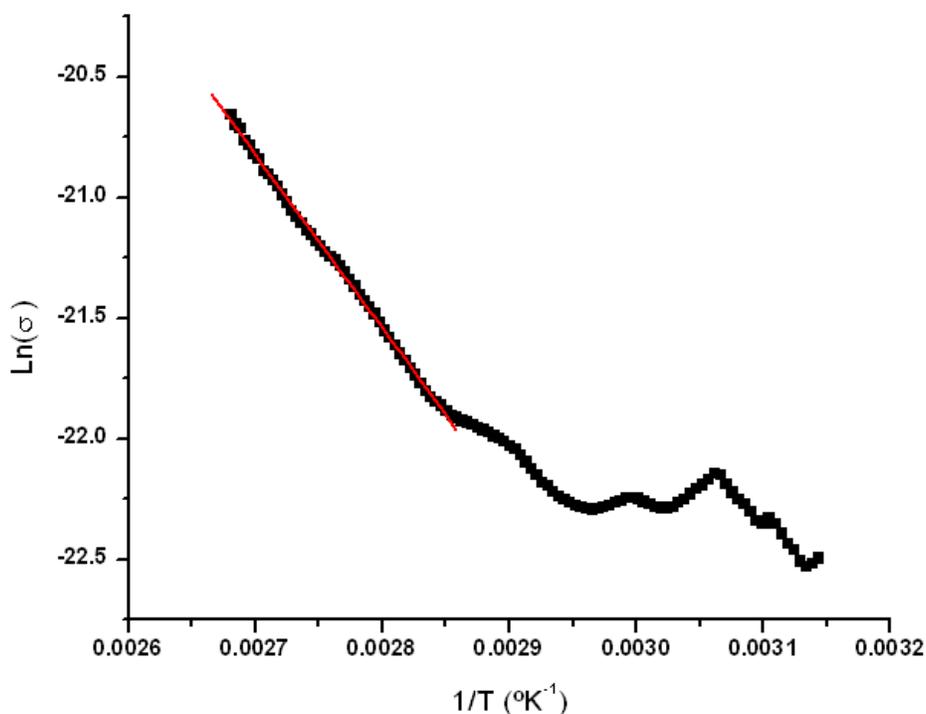


Figura 3.4.1.2.d. Ajuste de la conductividad para el compuesto meta-fenilpirrol hiperramificado (4b) con el recíproco de la temperatura. Sólo se ajusta la región entre 100 °C y 78 °C.

El comportamiento de la conductividad en el compuesto **4c** (posición *para*) se ilustra en la figura 3.4.1.2.e. El material es muy interesante, ya que los valores de la conductividad son 5 órdenes de magnitud más grandes que los valores de los compuestos **4a** y **4b**.

La conductividad del compuesto **4c** cambia desde 2.2×10^{-4} Siemens cm^{-1} , medida a una temperatura de 8 °C, hasta 3.95×10^{-4} Siemens cm^{-1} , medida a 34° C; es decir, se incrementa por un factor cercano a 2 en un intervalo de 26 °C (figura 3.4.1.2.e.). Posteriormente, a temperaturas superiores a 35 °C, la conductividad disminuye, siguiendo una relación lineal, indicada por la línea roja, que es característica de un comportamiento óhmico.

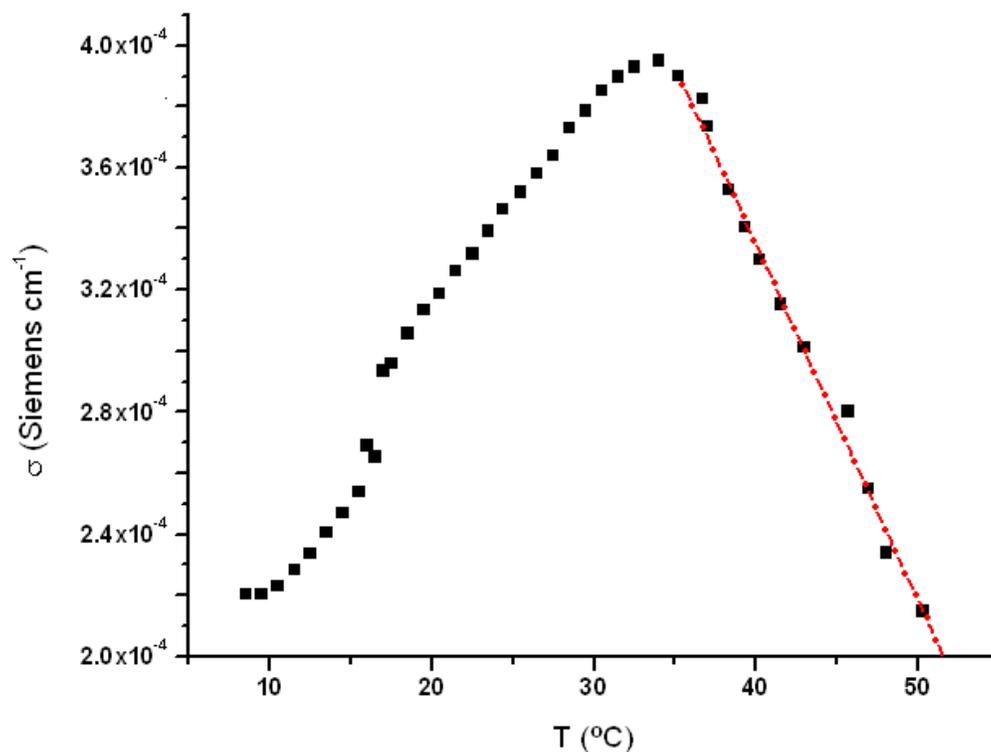


Figura 3.4.1.2.e. Comportamiento de la conductividad con la temperatura para el compuesto para-fenilpirrol hiperramificado (4c).

Para obtener la energía de activación E_a , se hizo un análisis con los datos ajustados por la línea roja indicada en la figura 3.4.1.2.f., que corresponden a las temperaturas entre 17 $^{\circ}\text{C}$ y 32 $^{\circ}\text{C}$. La energía de activación resultante es $E_a = 0.3$ eV.

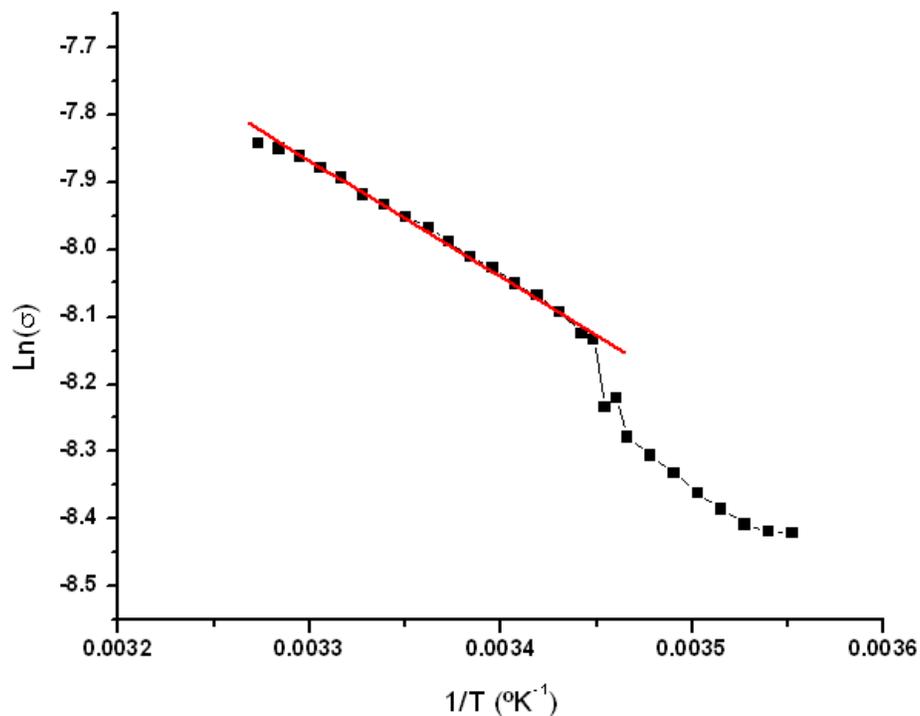


Figura 3.4.1.2.f. Ajuste de la conductividad para el compuesto para-fenilpirrol hiperramificado (4c) con el inverso de la temperatura. Para los datos indicados por la línea roja.

Se analizó el comportamiento de conductividad con la temperatura de las muestras de los compuestos **4a**, **4b** y **4c**. Los resultados muestran que los 3 compuestos son semiconductores, en el intervalo de temperatura descrito en la tabla 3.4.1.2.

Muestra	Intervalo de Temperatura (°C)	Energía de Activación (eV)
<i>Orto</i> -fenilpirrol hiperramificado (4a)	45-100	2.38
<i>Meta</i> -fenilpirrol hiperramificado (4b)	78-100	1.24
<i>Para</i> -fenilpirrol hiperramificado (4c)	8-34	0.3

Tabla 3.4.1.2. Energía de activación para los compuestos hiperramificados 4a, 4b y 4c.

Es interesante notar que la conductividad asociada al compuesto **4c** (posición *para*) es 5 ordenes de magnitud mayor que la de los otros compuestos. Es necesario hacer estudios más profundos para comprobar si el compuesto **4c** tiene realmente un comportamiento de conductor.

CAPITULO IV

Parte Experimental

Los materiales y el equipo utilizado para la síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos se describen a continuación.

4.1 Reactivos y disolventes

Los reactivos empleados fueron adquiridos a Aldrich Chemical Company y se utilizaron tal y como fueron recibidos. El constante uso del cloruro de cobre requiere de su frecuente purificación; el método utilizado para purificación del cloruro de cobre se describe a continuación.

4.1.1 Purificación del cloruro de cobre (I)

En un matraz provisto de agitación se colocó 1g de CuCl y después se adicionó 10 ml de ácido acético; la suspensión resultante se mantuvo en agitación por 2 horas; tiempo en el cual se observó el cambio de color verde a blanco. Después, el CuCl se lavó con metanol, se filtró y se secó al vacío. El cloruro de cobre se guardó en un frasco ámbar sellado.

4.2 Equipo

El equipo utilizado se describe a continuación.

4.2.1 Espectroscopía infrarroja

Para el análisis de estructura por infrarrojo se usó un espectrómetro de infrarrojo de transformada de Fourier Nicolet 6700, con un intervalo de longitudes de onda de 400 a 4000 cm^{-1} ; el análisis se llevó a cabo en pastillas de KBr y películas; los espectros de infrarrojo de las muestras obtenidas se muestran en el capítulo VI sección 6.2.

4.2.2 Resonancia magnética nuclear

Los espectros de ^1H , ^{13}C y ^{13}C CP-MAS (100 MHz, 5000 Hz) de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se determinaron en un espectrómetro marca Bruker Avance de 400 MHz, usando TMS como estándar interno.

Para llevar a cabo el análisis por RMN de ^1H y ^{13}C se preparó una disolución de 10 mg de muestra en 5 ml del disolvente deuterado correspondiente (CDCl_3 o DMSO-d_6). Para el análisis de las muestras en estado sólido (^{13}C CPMAS) fueron necesarios 50 mg para cada análisis. Los espectros de cada una de las muestras se encuentran en el capítulo VI sección 6.3.

4.2.3 Análisis térmico

El análisis térmico se llevó a cabo para obtener el punto de fusión, temperatura de descomposición y temperatura de polimerización (dependiendo de la muestra).

Los análisis termogravimétricos (TGA) se efectuaron a panel abierto con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ en un Mettler DTG 760 Instrument y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo en aire con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ a panel abierto con intervalos de temperatura de 20 a $250\text{ }^\circ\text{C}$ en un Mettler DSC 20 system. Los puntos de fusión que se reportan fueron obtenidos en un aparato Fischer-Johns y no están corregidos.

4.2.4 Estudio preliminar de morfología de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c)

El estudio preliminar de morfología de los compuestos hiperramificados (**4a**, **4b** y **4c**) se realizó con un microscopio óptico de polarización Olympus BX50.

4.2.5 Estudio preliminar de las propiedades eléctricas de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4 c)

El estudio preliminar de las propiedades eléctricas de los compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c) se realizó usando medidor LCR de la compañía QuadTech (Mod. 1910 CE) con un rango en frecuencia que va desde los 20 Hz hasta 1 GHz y una platina de calentamiento Instec Modelo HS400.

La adquisición y el procesamiento de las señales se hicieron con un LabView y un modulo de GPIB conectado a una computadora.

4.3 Síntesis de (N-Boc-amino)fenilacetileno en posiciones *orto*, *meta* y *para* (1a, 1b y 1c)^[103]

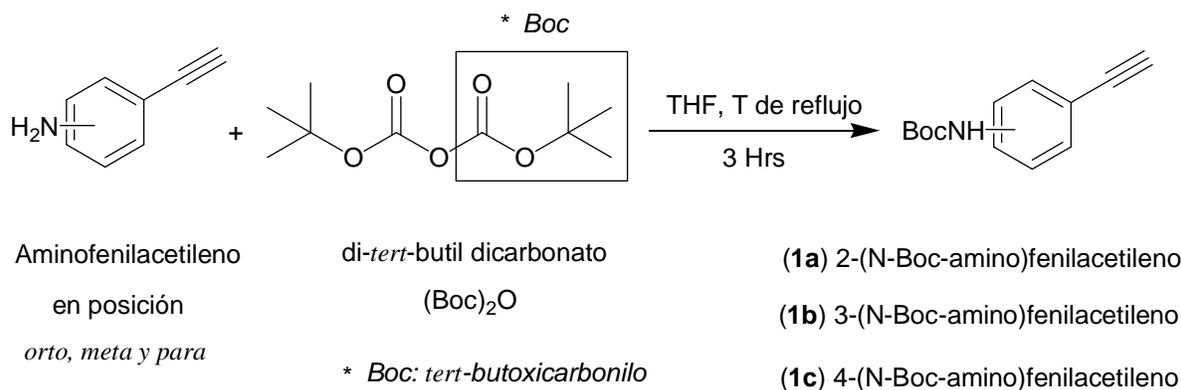


Figura 4.3. Síntesis de (N-Boc-amino)fenilacetilenos (1a, 1b y 1c)

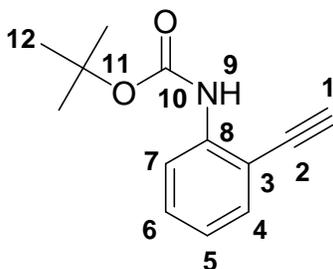
En un matraz de bola se colocaron (Boc)₂O (27.56 g, 126.28 mmol), aminofenilacetileno (4.85 g, 41.39 mmol) y 42 ml tetrahidofurano (THF); el matraz se mantuvo a temperatura de reflujo con agitación durante 3 hrs. Se observaron cambios en la coloración (de amarillo claro a café claro); la reacción se monitoreó por cromatografía en placa fina, y se observó la formación de un punto

correspondiente al producto formado; a la mezcla de reacción resultante se le eliminó el disolvente en un rotavapor.

La purificación del producto de reacción se llevó a cabo en una columna cromatográfica de sílica gel, utilizando una mezcla de disolventes de hexano-acetato de etilo en proporciones 10:1 hasta 5:1.

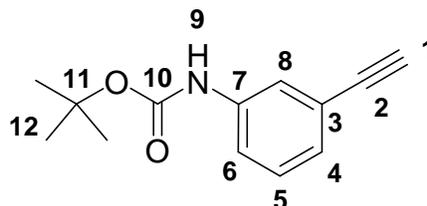
Los productos obtenidos (**1a**, **1b** y **1c**) se caracterizaron por punto de fusión, IR, RMN de ^1H y de ^{13}C . Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.3.1 2-(*N*-Boc-amino)fenilacetileno (**1a**)



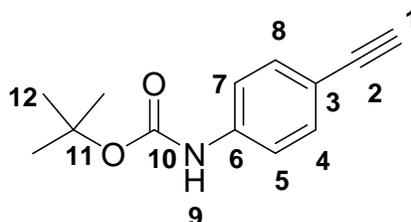
Punto de fusión: 47-48 °C; apariencia: sólido amarillo; rendimiento: 80.2%; IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3404 (NH), 3287 ($\equiv\text{C-H}$), 2987, 2925 ($-\text{CH}_3$), 2104 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1731 (C=O), 1583, 1516 (anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 6.95 (1H, d, H-4), 7.29 (1H, dt, H-5), 7.39 (1H, dd, H-6), 8.17 (1H, d, H-7), 3.55 (1H, s, H-1), 1.50 (9H, s, H-12). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 79.1 ($\equiv\text{CH}$, C-1), 84.4 ($-\text{C}\equiv$, C-2), 109.8 (C anillo de benceno, C-3), 132.1 (C anillo de benceno, C-4), 117.5 (C anillo de benceno, C-5), 130.0 (C anillo de benceno, C-6), 122.0 (C anillo de benceno, C-7), 140.2 (C anillo de benceno, C-8), 152.2 (C=O, C-10), 80.7 (C, C-11), 28.2 ($-\text{CH}_3$, C-12).

4.3.2 3-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1b)



Punto de fusión: 64-66 °C; apariencia: solido amarillo; rendimiento: 79.0%. IR (pastilla KBr, cm^{-1}): 3382 (NH), 3292 ($\equiv\text{C-H}$), 2981, 2928 ($-\text{CH}_3$), 2104 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1700($\text{C}=\text{O}$), 1586, 1515 (anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.55 (1H, s, H-7), 7.01 (NH, s, H-9), 7.17 (H, d, H-6), 7.35 (H, d, H-4), 3.04 (1H, s, H-1), 7.13 (1H, t, H-5) 1.49 (9H, s, H-12). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 78.6 ($\equiv\text{CH}$, C-1), 83.7 ($-\text{C}\equiv$, C-2), 125.8 (anillo de benceno, C-3), 127.4 (C anillo de benceno, C-4), 129.7 (C anillo de benceno, C-5), 120.1 (anillo de benceno, C-6), 122.7 (C anillo de benceno, C-7), 138.5 (C anillo de benceno, C-8), 152.8 ($\text{C}=\text{O}$, C-10), 80.6 (C, C-11), 28.8 ($-\text{CH}_3$, C-12).

4.3.3 4-(N-Boc-amino)fenilacetileno (1c)



Punto de fusión: 70-72 °C; apariencia: sólido amarillo oscuro; rendimiento: 96.0%. (pastilla KBr, cm^{-1}): 3400 (NH), 3280 ($\equiv\text{CH}$), 2972, 2929 ($-\text{CH}_3$), 2104 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1699 ($\text{C}=\text{O}$), 1583, 1509 (anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 7.34 (H, dd, H-4), 7.43 (H, dd, H-5), 6.59 (NH, s, H-9), 3.03 (H, s, H-1), 1.52 (9H, s, H-12). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 83.7 ($\equiv\text{C-H}$, C-1), 81.2 ($-\text{C}\equiv$, C-2), 116.5 (C anillo de benceno, C-3), 133.2 (C anillo de benceno,

C-4), 118.2 (C anillo de benceno, C-5), 152.6 (C=O, C-10), 81.2 (C, C-11), 28.5 (-CH₃, C-12).

4.4 Síntesis de di(N-Boc-amino)difenildiacetileno en posiciones *orto*, *meta* y *para* (**2a**, **2b** y **2c**)^[9,10]

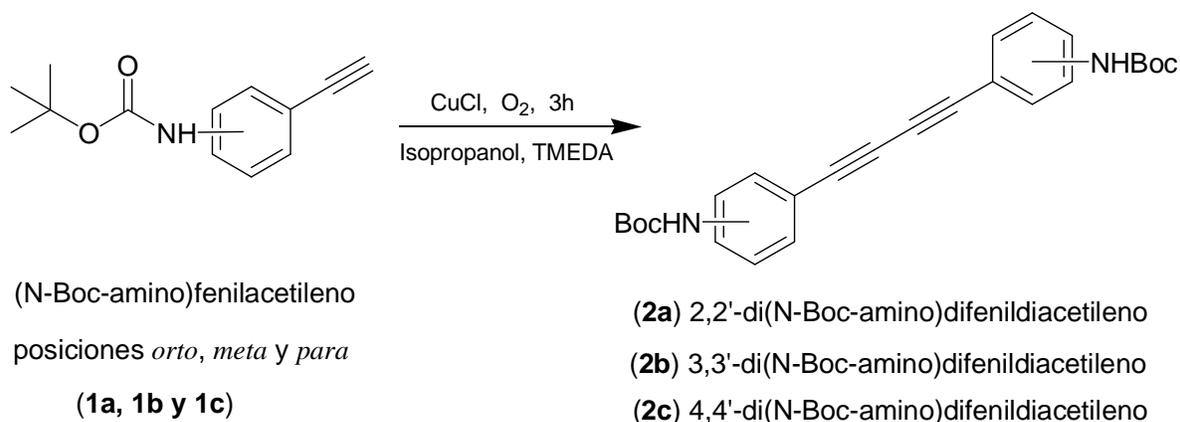


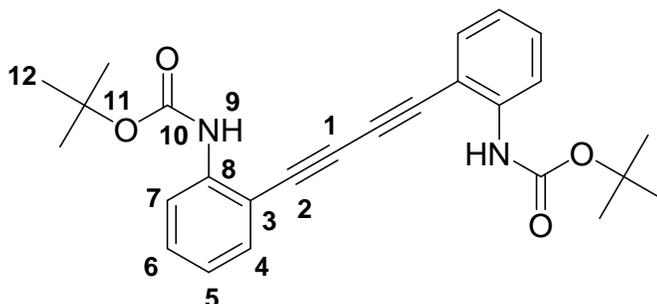
Figura 4.4. Síntesis de di(N-Boc-amino)difenildiacetilenos (**2a**, **2b** y **2c**)

En un matraz de bola de 2 bocas se disolvieron 2.00 g (9.2 mmol) de (N-Boc-amino)fenilacetileno en 20 ml isopropanol, después se adicionó 0.025g (0.252 mmol) de cloruro de cobre (I) y 0.3 ml de TMEDA. La mezcla se mantuvo en agitación bajo atmósfera de oxígeno por 3 horas; la reacción se monitoreó por IR hasta observar la desaparición del acetileno terminal (3287, 3287, 3280 cm⁻¹ *orto*, *meta* y *para* respectivamente); se observó la formación de un precipitado.

Al producto de reacción se le agregó agua acidificada (10 ml de ácido clorhídrico por 100 ml de agua), éste posteriormente fue filtrado, secado al vacío y, por último, se recristalizó de hexano.

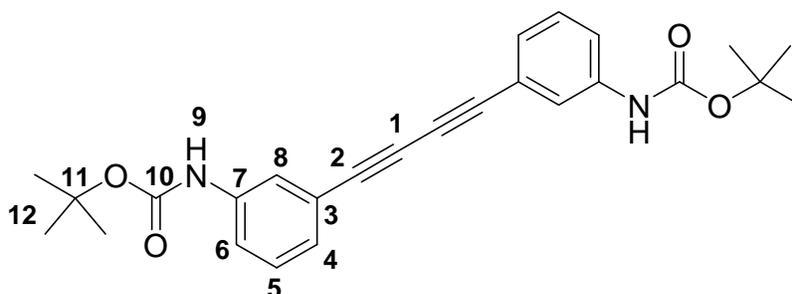
Los productos obtenidos (**2a**, **2b** y **2c**) se caracterizaron por punto de fusión, IR, RMN de ¹H y de ¹³C. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.4.1 2,2'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2a)



Punto de fusión: 118-120 °C; apariencia: sólido amarillo; rendimiento: 91.6%. IR(pastilla KBr, cm^{-1}): 3408 (NH), 2976, 2933 ($-\text{CH}_3$), 2205, 2131, ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1734 (C=O), 1524, 1583 (anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 8.19 (H, d, H-7), 7.51 (H, dd, H-4), 7.37 (H, t, H-6), 7.01 (H, t, H-5), 7.19 (NH, s, H-9), 1.57 (9H, s, H-12). RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 78.9 ($-\text{C}\equiv\text{C}-$, C-1), 79.7 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 110.0 (C anillo de benceno, C-3), 133.2 (C anillo de benceno, C-4), 118.1 (C anillo de benceno, C-5), 130.9 (C anillo de benceno, C-6), 122.4 (C anillo de benceno, C-7), 141.1 (C anillo de benceno, C-8), 152.3 (C=O, C-10), 81.7 (C, C-11), 28.31 ($-\text{CH}_3$, C-12).

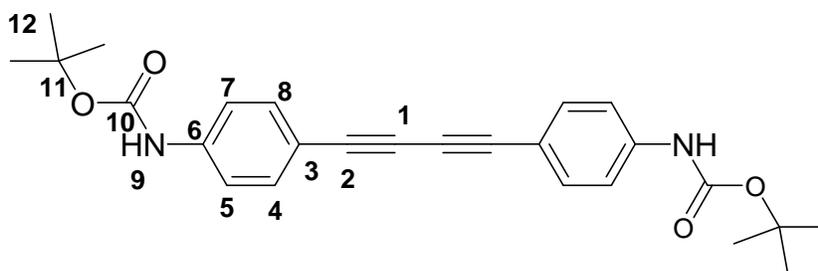
4.4.2 3,3'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2b)



Punto de fusión: 230-234 °C; apariencia: sólido amarillo; rendimiento: 90.0 %, IR(pastilla KBr, cm^{-1}): 3340(NH), 2981, 2933 ($-\text{CH}_3$), 2213, 2143 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1699 (C=O), 1420, 1538, 1589 (anillo de benceno). RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-$

d₆): δ (ppm) 7.68 (1H, s, H-8), 7.55 (H, d, H-6), 7.2 (H, d, H-4), 7.31 (H, t, H-5), 1.47 (9H, s, H-12). RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 73.9 (-C \equiv , C-1), 81.3 (\equiv C-, C-2), 122.1 (C anillo de benceno, C-3), 127.2 (C anillo de benceno, C-4), 129.1 (C anillo de benceno, C-5), 119.4 (C anillo de benceno, C-6), 138.5 (C anillo de benceno, C-7), 122.4 (C anillo de benceno, C-8), 152.5 (C=O, C-10), 80.9 (C, C-11), 28.3 (-CH₃, C-10).

4.4.3 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (2c)



Punto de fusión: 229-232 °C, apariencia: sólido amarillo, rendimiento: 92.5%. IR(pastilla KBr, cm⁻¹): 3373 (NH), 2980, 2929 (-CH₃), 2147, 2213(-C \equiv C-C \equiv C-), 1696 (C=O), 1579, 1513 (anillo de benceno). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 7.49 (1H, dd, H-4), 7.48 (1H, dd, H-5), 1.47 (9H, s, H-12), 5.78 (NH, s, H-9). RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 73.7 (-C \equiv , C-1), 82.4 (\equiv C-, C-2), 114.0 (C anillo de benceno, C-3), 118.4 (C anillo de benceno, C-4), 141.5 (C anillo de benceno, C-5), 133.6 (C anillo de benceno, C-6), 153.0 (C=O, C-10), 80.1 (C, C-11), 28.5 (-CH₃, C-12).

4.5 Síntesis de diaminodifenildiácetileno en posiciones *orto*, *meta* y *para* (**3a**, **3b** y **3c**)^[113]

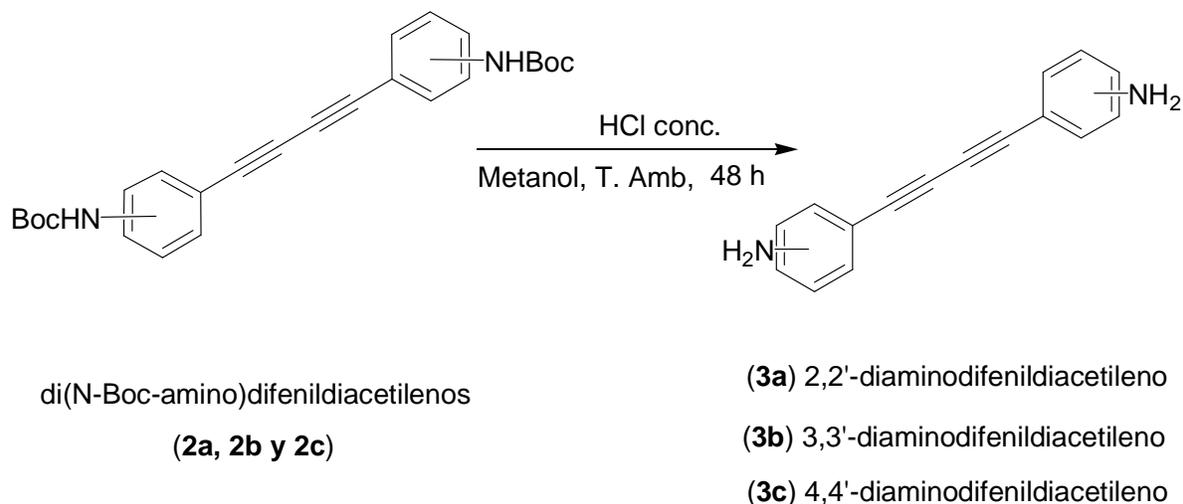


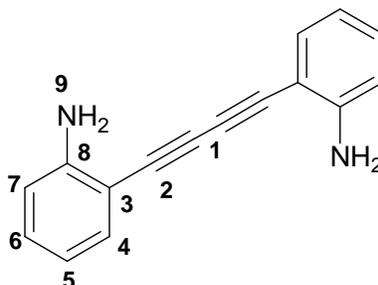
Figura 4.5. Síntesis de diaminodifenildiácetilenos (**3a**, **3b** y **3c**)

En un matraz de bola se disolvieron 1.25 g (9.2 mmol) de di(N-Boc-amino)difenildiácetileno en 110 ml de metanol, posteriormente se agregó 125 ml de ácido clorhídrico, la mezcla de reacción se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente durante 48 hrs, la reacción se monitoreó por IR, hasta observar la desaparición del grupo carbonilo (1734, 1699, 1696 *orto*, *meta* y *para*, respectivamente).

El sobrenadante se separó y se colocó en 100 ml de acetona y se dejó agitando toda la noche; el precipitado formado se filtró se lavó varias veces con acetona, después se filtró y se secó al vacío.

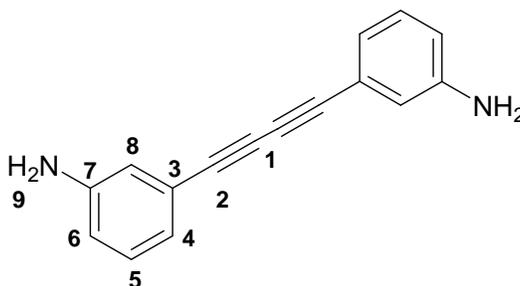
Los productos obtenidos (**3a**, **3b** y **3c**) se caracterizaron por punto de fusión, IR, RMN de ¹H y de ¹³C. Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

4.5.1 2,2'-diaminodifenildiacetileno (3a)



Punto de fusión: 146 °C; apariencia: sólido café claro; rendimiento: 64.2%. IR(película cm^{-1}): 3347, 3524 ($-\text{NH}_2$), 2218, 1979 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1637, 1586, 1538 (anillo de benceno), RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 5.74 (NH_2 , s, H-9), 7.07 (H, d, H-7), 6.86 (H, t, H-5), 7.28 (H, t, H-6), 7.39 (H, d, H-4). RMN de ^{13}C (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 74.3 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 81.8 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 121.7 (C anillo de benceno, C-3), 130.8 (C anillo de benceno, C-4), 125.0 (C anillo de benceno, C-5), 129.6 (C anillo de benceno, C-6), 123.6 (C anillo de benceno, C-7), 136.9 (C- NH_2 , C-8).

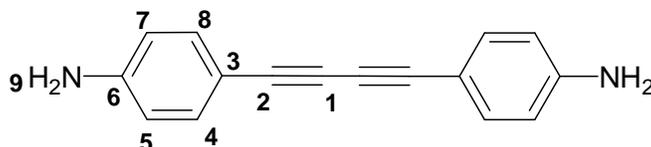
4.5.2 3,3'-diaminodifenildiacetileno (3b)



Punto de fusión: 188-190°C; apariencia: sólido café claro; rendimiento: 67.1%. IR (película. cm^{-1}): 3329, 3442 ($-\text{NH}_2$), 2158, 1982 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1619, 1594, 1482 (anillo de benceno), RMN de ^1H (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 3.67 (NH_2 , s, H-9), 7.26 (1H, s, H-8), 6.79 (1H, (anillo de benceno). d, H-6), 7.15 (1H, t, H-5), 7.4 (1H, d, H-4). ^{13}C RMN (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ (ppm) 73.9 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 81.3 ($\equiv\text{C}-$, C-2),

123.6 (C anillo de benceno, C-3), 129.9 (C anillo de benceno, C-4), 130.4 (C anillo de benceno, C-5), 121.3 (C anillo de benceno, C-6), 135.7 (C-NH₂, C-7), 125.0 (C anillo de benceno, C-8).

4.5.3 4,4'-diaminodifenildiacetileno (3c)



Punto de fusión: 198-200 °C; apariencia: sólido amarillo; rendimiento: 68.2 %. IR(película, cm⁻¹): 3447, 3424 (-NH₂), 2209, 2136 (-C≡C-C≡C-), 1610, 1552, 1501 (anillo de benceno). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 4.97 (NH₂,s,H-7), 7,05 (H,d,H-4), 7.48 (H,d,H-5). RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 73.6 (-C≡, C-1), 81.9 (≡C-, C-2), 115.6 (C anillo de benceno, C-3), 120.7 (C anillo de benceno, C-4), 133.8 (C anillo de benceno, C-5), 138.8 (C-NH₂, C-6).

4.6 Síntesis de compuestos hiperramificados en posiciones *orto*, *meta* y *para* (4a, 4b y 4c)^[9,10]

Método **A**. En un matraz de bola de dos bocas, provisto de agitación se preparó una solución de diaminodifenildiacetileno (0.1 g, 0.43 mmol), cloruro de cobre (I) (0.05 g, 0.5 mmol) y 10 ml de DMF, el matraz se cubrió con papel aluminio para evitar el contacto con la luz y su polimerización fotoquímica.

La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 110 °C y con un tiempo de reacción de 24 a 48 horas; la reacción se monitoreó por IR observando la disminución en la intensidad de la doble señal correspondiente al diacetileno (2222, 1982 ; 2047, 2270 y 2209, 2129 cm⁻¹, posiciones *orto*, *meta* y *para* respectivamente).

Al terminar la reacción, la mezcla resultante se enfrió y se diluyó con agua acidificada; después se filtró y se secó al vacío.

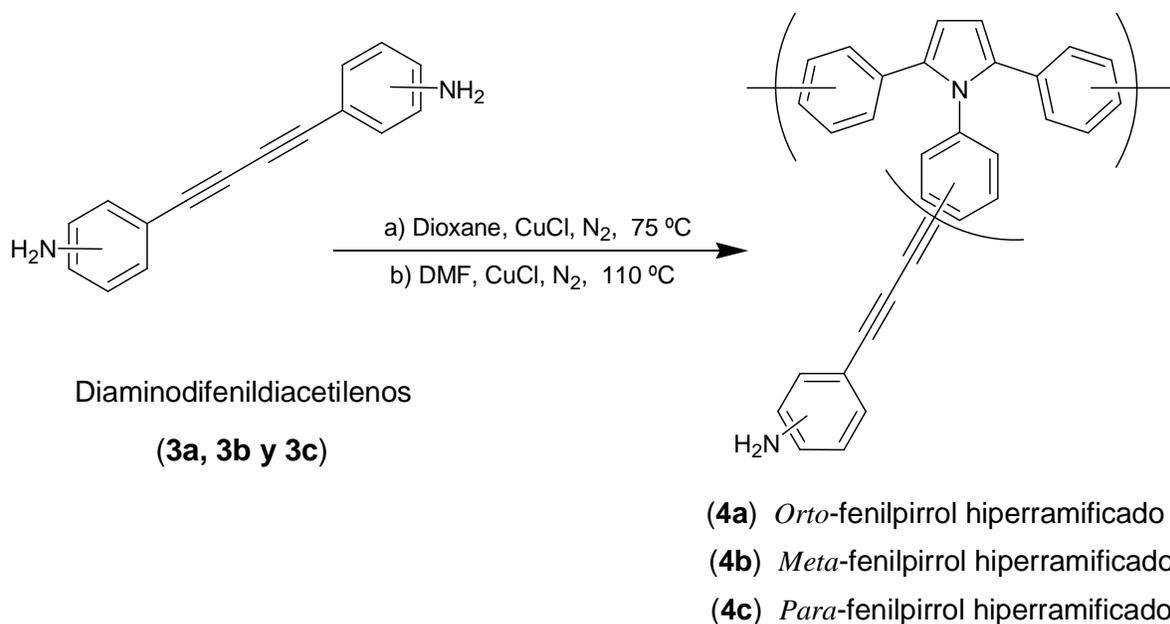


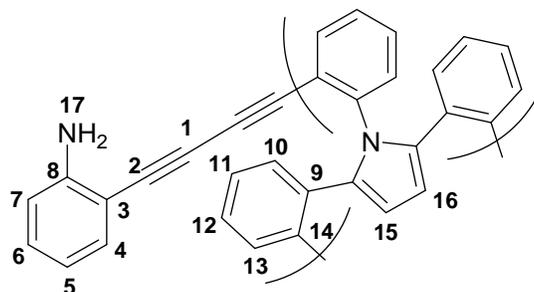
Figura 4.6 Síntesis de compuestos hiperramificados (4a, 4b y 4c) a partir de diaminodifenildiacetilenos (3a, 3b y 3c)

Método B. En un matraz de bola de dos bocas, provisto de agitación se preparó una solución de diaminodifenildiacetileno (0.5 g, 2.15 mmol), cloruro de cobre (I) (0.05 g, 0.5 mmol) y 10 ml de dioxano; el matraz se cubrió con papel aluminio para evitar el contacto con la luz y su polimerización fotoquímica.

La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de 70 °C y con un tiempo de reacción de 24 horas; la reacción se monitoreo por IR observando la disminución en la intensidad de la doble señal correspondiente al diacetileno (2222, 1982 ; 2047, 2270 y 2209, 2129 cm⁻¹, posiciones *orto*, *meta* y *para* respectivamente).

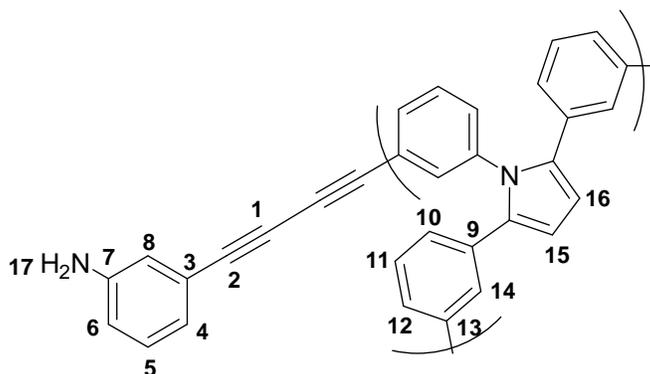
Al terminar la reacción la mezcla resultante se enfrió y se diluyó con agua acidificada; después se filtró y se secó al vacío.

4.6.1 Orto-fenilpirrol hiperramificado (4a)



Método **A**: 30.0% de rendimiento; método **B**: 20.0% de rendimiento; apariencia: sólido verde oscuro, insoluble en disolventes orgánicos. La descomposición inicia en 189 °C y, a 600 °C, el compuesto tiene un 45.5% de pérdida de peso. IR (pastilla KBr cm^{-1}): 3394, 3305 ($-\text{NH}_2$), 2198, 2112 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1617, 1572, 1494 (anillo de benceno). RMN de ^{13}C CPMAS (100 MHz, 5000 Hz): δ (ppm) 111.5 (pirrol, C-15, C-16), 83.5, 79.5 (diacetileno, C-1,C-2), 136.9, 129.6, 122.9, 120.7, 99.8 (anillo de benceno).

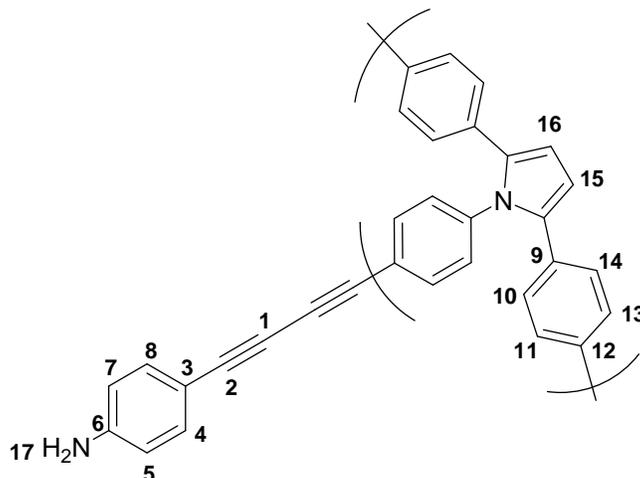
4.6.2 Meta-fenilpirrol hiperramificado (4b)



Método **A**: 91.0% de rendimiento; método **B**: 70.0% de rendimiento; apariencia: sólido negro, insoluble en disolventes orgánicos. La descomposición del compuesto obtenido inicia en 199 °C y, a 500 °C; el compuesto tiene un 36% de pérdida de peso. IR (pastilla KBr cm^{-1}): 3504, 3343 ($-\text{NH}_2$), 2266, 1986 ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$), 1562, 1511, 1476 (anillo de benceno). ^{13}C CPMAS RMN (100 MHz, 5000 Hz): δ

(ppm) 109.8 (pirrol, C-15, C-16), 156.0(C–NH₂), 85.9, 80.1 (diacetileno, C-1,C-2), 136.1, 131.9, 127.0 (anillo de benceno).

4.6.3 *Para*-fenilpirrol hiperramificado (4c)



Método **A**: 94.0% de rendimiento; método **B**: 73.0% de rendimiento; apariencia: sólido negro, insoluble en disolventes orgánicos (una pequeña parte fue soluble en DMF y corresponde a ¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆)). La descomposición inicia en 165 °C y, a 600 °C, el compuesto tiene un 45 % de pérdida de peso. IR (pastilla KBr cm⁻¹): 3374 (-NH₂), 2150, 2112 (-C≡C-C≡C-), 1647,1463 (anillo de benceno). RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) 6.59 (H-pirrol, H-15, H-16), 5.66 (NH₂,H-17), 7.46 (anillo de benceno, H-4,H-8), 8.30 (anillo de benceno, H-10, H-14), 7.60 (anillo de benceno, H-11, H-13), 7.25 (anillo de benceno, H-5, H-7). RMN ¹³C CPMAS (100 MHz, 5000 Hz): δ (ppm) 105.1 (pirrol, C-15, C-16), 148.9 (C–NH₂) 74.1, 71.1 (diacetileno), 129.4, 120.5, 114.4, 118.5 (anillo de benceno).

CAPITULO V

Conclusiones y Perspectivas

5.1 Conclusiones

La síntesis de los precursores de los monómeros (**3a**, **3b** y **3c**) 2,2'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2a**), 3,3'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2b**) y 4,4'-di(N-Boc-amino)difenildiacetileno (**2c**), no se han reportado en la literatura; por lo tanto, son nuevos productos sintetizados y caracterizados en este trabajo.

Se sintetizaron y caracterizaron los monómeros 2,2'-diaminodifenildiacetileno (**3a**), 3,3'-diaminodifenildiacetileno (**3b**) y 4,4'-diaminodifenildiacetileno (**3c**). El estudio térmico de estos compuestos permitió determinar la temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de polimerización de entrecruzamiento térmico de estos compuestos.

Se sintetizaron y caracterizaron nuevos compuestos hiperramificados *orto*-fenilpirrol hiperramificado (**4a**), *meta*-fenilpirrol hiperramificado (**4b**) y *para*-fenilpirrol hiperramificado (**4c**), por medio de la reacción de poliadición de los monómeros del tipo AB₂ bajo las condiciones de reacción de Reisch-Schulte; por lo tanto se comprueba la hipótesis planteada sobre la posibilidad de obtener estructuras hiperramificadas a partir de monómeros del tipo AB₂ que contienen un grupo diacetileno central y grupos amino terminales.

Los compuestos hiperramificados obtenidos **4a**, **4b** y **4c** presentan alta estabilidad térmica, colores oscuros y son insolubles en disolventes orgánicos; estas son características de los materiales que presentan alta conjugación; por lo que se puede afirmar que los compuestos hiperramificados obtenidos son materiales altamente conjugados.

El disolvente empleado en la síntesis es importante para este tipo de reacciones, ya que se obtuvieron mejores rendimientos en DMF que en dioxano.

Se alcanzan mayores rendimientos con los monómeros, donde los grupos amino se encuentran en posición *para* (**4c**), en comparación con los monómeros donde los grupos amino se encuentran en posición *meta* (**4b**) y, en mucho menor grado, con los monómeros que contienen grupos amino en la posición *orto* (**4a**). Esto se debe a que, en la posición *para*, el grupo amino está menos impedido estéricamente para reaccionar con el diacetileno central que en la posición *meta* o en la posición *orto*.

Los polímeros hiperramificados son solubles debido a la interacción que existe entre los grupos terminales y su medio (disolvente), en este caso la insolubilidad proporcionada por la alta conjugación de los compuestos obtenidos prevalece sobre la solubilidad (en disolventes orgánicos) que le puedan proporcionar los grupos terminales amino.

El análisis por microscopía de polarización confirmó que los compuestos obtenidos **4a**, **4b** y **4c** presentan anisotropía que se manifiesta en su birrefringencia. Es posible que las estructuras de los compuestos obtenidos **4a**, **4b** y **4c** presenten un orden estructural. En particular se observó que la muestra correspondiente al compuesto hiperramificado (**4c**) presenta estructuras tubulares (cilindros) que llegan a medir 30 μm de longitud.

Los estudios preliminares de las propiedades eléctricas de los compuestos hiperramificados obtenidos **4a**, **4b** y **4c** por medio de espectroscopia de impedancia muestran clara evidencia de que estos tienen comportamiento de semiconductores en el rango 45-100 °C para el compuesto **4a** de 78-100 °C para el compuesto **4b**, y 8-34 °C para el compuesto **4c**, con energías de activación de 2.38 eV, 1.24 eV y 0.3 eV para los compuestos **4a**, **4b** y **4c**, respectivamente.

La conductividad asociada al compuesto **4c** (posición *para*) es 5 órdenes de magnitud mayor que la de los otros compuestos; por lo que es necesario hacer

estudios más profundos para comprobar si el compuesto **4c** en realidad tiene un comportamiento de conductor.

5.2 Perspectivas

La información proporcionada por el estudio térmico, síntesis y caracterización de los monómeros **3a**, **3b** y **3c**, puede servir para obtener películas de diacetileno entrecruzadas por medio de la polimerización térmica que presentan este tipo de compuestos.

Los precursores monoméricos **2a**, **2b** y **2c** poseen diacetilenos en su estructura, por lo que también podrían presentar la polimerización térmica. El futuro estudio térmico de estos compuestos proporcionará información sobre la posible polimerización de estos compuestos. Esta información se puede utilizar para obtener películas, entrecruzando este tipo de materiales.

En lo referente a la síntesis de compuestos hiperramificados, se podría trabajar en la optimización de las condiciones de la reacción y encontrar el tamaño de la molécula en el cual el producto pierde su solubilidad. También se podría proveer de solubilidad a los compuestos hiperramificados mediante la modificación de los grupos terminales amino, introduciendo cadenas alifáticas extensas.

Se podrían realizar pruebas a los compuestos obtenidos **4a**, **4b** y **4c** para determinar sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas.

Se puede hacer la caracterización estructural por rayos-X para determinar la cristalinidad de los productos obtenidos **4a**, **4b** y **4c**.

También sería muy interesante hacer un estudio sobre la dependencia de la estructura de los compuestos obtenidos **4a**, **4b** y **4c** con la temperatura, observando por microscopía de polarización los cambios en la birrefringencia.

Entre otras perspectivas está la determinación del “band gap” de transición de la región semiconductor de los compuestos obtenidos **4a**, **4b** y **4c**, por espectroscopia de impedancia con mayor resolución.

Sería interesante determinar las propiedades semiconductoras al dopar los compuestos obtenidos **4a**, **4b** y **4c**.

También sería importante estudiar los fenómenos ópticos no lineales de los productos **4a**, **4b** y **4c**.

El estudio teórico de los compuestos hiperramificados obtenidos **4a**, **4b** y **4c** ayudaría al entendimiento de la relación estructura-propiedades en estos compuestos y permitiría diseñar nuevos materiales con mejores propiedades de semiconducción.

CAPITULO VI

Bibliografía y Anexos

6.1 Bibliografía

1. - P. M. Beaujuge, J. R. Reynolds, *Chemical Reviews*, **2010**, 110, 268.
2. - Ramanavicius, A. Ramanavicienè, A. Malinauskas, *Electrochimica Acta*, **2006**, 51, 6025.
3. - M. Jaiswal, R. Menon, *Polymer International*, **2006**, 55, 1371.
4. - M. Seiler, *Fluid Phase Equilibria*, **2006**, 241, 155.
5. - D. A. Tomalia, J. M. J. Frèchet, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2002**, 40, 2719.
6. - S.T. Teertstra, M. Gauthier, *Progress in Polymer Science*, **2004**, 29, 277.
7. - C.R. Yates, W. Hayes, *European Polymer Journal*, **2004**, 40 1257.
8. - C. Gao, D. Yan, *Progress in Polymer Science*, **2004**, 29, 183.
9. - G. Huerta-Angeles, *Modificación de polímeros que contienen diacetilenos*, Tesis de doctorado, UNAM, **2006**.
10. - G. Huerta-Angeles, L. Fomina, L. Rumsh, M. G. Zolotukhin, *Polymers Bulletin*, **2006**, 57, 433.
11. - G. Zaragoza-Galán, *Síntesis y caracterización de monómeros y polímeros con unidades de pirrol a partir de modificación de diacetilenos con aminas aromáticas*, Tesis de maestría, UNAM, **2008**.
12. - J. M. Nadeau, T. M. Swager, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7141.
13. - A. S. Sarac, S. Sezgin, M. Ates, C. M. Turhan, *Surface & Coatings Technology*, **2008**, 202, 3997.
14. - R. A. Jones, G. P. Bean, *The chemistry of pyrroles*, Academic Press, 1st. Ed., New York, **1977**.
15. - O. Ostroverkhova, W. E. Moerner, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 3267.
16. - J. Gierschner, J. Cornil, H. J. Egelhaaf, *Advanced Materials*, **2007**, 19, 173.
17. - J. I. Yamada, H. Akutsu, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 5057.
18. - H. Inokuchi, *Organic Electronics*, **2006**, 7, 62.
19. - T. Ogawa, *Progress in Polymer Science*, **1995**, 20, 943.

20. - a) J. Reisch, K. E. Schulte, *Angewandte Chemie*, **1961**, 73, 241. b) J. Reisch, K. E. Schulte, H. Walker, *Chemische Berichte*, **1966**, 98, 98. c) J. Reisch, K. E. Schulte, H. Walker, *Archiv der Pharmazie*, **1966**, 299, 1.
21. - G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini; *Atti della Accademia Nazionale dei Lincei Rendiconti. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*; **1958**, 25, 3.
22. - a) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid; C. K. Chiang; A. J. Heeger, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, **1977**, 578. b) H. Shirakawa, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2575. c) A. G. MacDiarmid, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2581.
23. - a) W. A. Little, *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Symposium*, **1967**, 17, 3. b) R. H. Wiley, A. M. Sapse, J.Y. Lee; *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*; **1970**, 4, 203.
24. - A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, Shirakawa, *Macromolecules*, **2002**, 35, 1137.
25. - J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 5799.
26. - M. F. Shostakovskii, A. V. Bogdanova, *The Chemistry of Diacetylenes*, John Wiley and Sons, New York, **1974**.
27. - G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Journal of the Chemical Society*, **1959**, 889.
28. - A. S. Hay, *Journal of Organic Chemistry*, **1962**, 27, 3320.
29. - W. Chodkiewicz, P. Cadot, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci.* ,**1955**, 241, 1055.
30. - J. A. Marsden, G. J. Palmer, M. M. Haley, *European Journal of Organic Chemistry*, **2003**, 13, 2355.
31. - V. Maraval, R. Chauvin, *Chemical Reviews*, **2006**, 106, 5317.
32. - E. L. Spitler, C. A. Johnson II, M. M. Haley, *Chemical Reviews*, **2006**, 106, 5344.
33. - I. A. Maretina, B. A. Trofimov, *Advances in Heterocyclic Chemistry*, **2002**, 82, 157.
-
-

34. - U. Niedballa, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, V/2a, **1977**, 947.
 35. - K. E. Schulte, H. Walker, L. Rolf, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 8, 4819.
 36. - F. Bohlmann, E. Bresinsky, *Chemische Berichte*, **1967**, 100, 107.
 37. - I. D. Sadekov, A. A. Maksimenko, V. I. Minkin; *The Chemistry of Telluroorganic Compounds, in: RGU Rostov*, **1983**, 82.
 38. - W. Lohner, K. Praefcke, *Chemische Berichte*, **1978**, 111, 3745.
 39. - A. Ulman, J. Manassen, F. Frolow, D. Rabinovich, *Tetrahedron Letters*, **1978**.19, 1885.
 40. - G. Markl, R. Potthast, *Angewandte Chemie*, **1967**, 79, 58.
 41. - G. Markl, H. Hauptmann, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 9, 3257.
 42. - S. G. Matsoyan, E. G. Darbinyan, Y. B. Mitardzhyan, *Armyanskii Khimicheskii Zhurnal*, **1968**, 21, 998.
 43. - E. G. Darbinyan, Y. B. Mitardzhyan, S. G. Matsoyan, *Armyanskii Khimicheskii Zhurnal*, **1970**, 23, 640.
 44. - E. G. Darbinyan, Y. B. Mitardzhyan, G. A. Eliazyan, S. G. Matsoyan, *Armyanskii Khimicheskii Zhurnal*, **1971**, 24, 743.
 45. - Yu. B. Mitardzhyan, Dissertation, Erevan University, **1973**.
 46. - W. W. Paudler, A. G. Zeiler, *Journal of Organic Chemistry*, **1969**, 34, 999.
 47. - M. A. Kirillova, I. A. Maretina, A. A. Petrov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1970**, 6, 1347.
 48. - M. A. Kirillova, I. A. Maretina, A. A. Petrov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1971**, 7, 14.
 49. - L. B. Sokolov, Y. I. Porphir'eva, A. A. Petrov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1965**, 1, 610.
 50. - L. B. Sokolov, L. K. Vagina, V. N. Chistokletov, A. A. Petrov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1966**, 2, 615.
 51. - G. S. Akimova, V. N. Chistokletov, A. A. Petrov, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1967**, 3, 2241.
 52. - L. G. Tichonova, E. S. Serebryakova, A. G. Proijdakov, I. E. Sokolov, L. V. Sokolyanskaya, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1981**, 17, 741.
-
-

53. - L. G. Tichonova, E. S. Serebryakova, L. V. Sokolyanskaya, *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, **1982**, 18, 1619.
54. - A. C. Grimsdale, K. L. Chan, R. E. Martin, P. G. Jokisz, A. B. Holmes, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 897.
55. - J. M. Goddard, J. H. Hotchkiss, *Progress in Polymer Science*, **2007**, 32, 698.
56. - John McMurry, *Química Orgánica*, Thomson Editores, 5ta. Ed., México D.F., **2000**.
57. - a) C. Paal, *Chemische Berichte*, **1885**, 18, 2251. b) L. Knorr, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **1886**, 236, 290.
58. - D. L. Boger, C. W. Obice, M. A. Labroli, C. A. Sehon, Q. Jin, *Journal of the American Chemical Society*, **1999**, 121, 54.
59. - M. Periasamy, G. Srinivas, P. Bharathi, *Journal of Organic Chemistry*, **1999**, 64, 4204.
60. - A. L. Kel'in, A. W. Sromek, V. Gevorgyan, *Journal of the American Chemical Society*, **2001**, 123, 2074.
61. - A. J. Chalk, *Tetrahedron Letters*, **1972**, 13, 3487.
62. - a) A. L. Odom, J. W. Ciszewski, S. A. Harris, *Inorganic Chemistry*, **2001**, 40, 1987. b) B. Ramanathan, A. J. Keith, D. Armstrong, A. L. Odom, *Organic Letters*, **2004**, 6, 17, 2957.
63. - a) G. Wegner, *Zeitschrift für Naturforschung. Teil B*, **1969**, 24, 824. b) G. Wegner, *Makromolekulare Chemie* **1972**, 154, 35. c) B. Tiede, G. Lieser, G. Wegner, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, **1979**, 17, 1631.
64. - S. Dei, T. Shimogaki, A. Matsumoto, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6055.
65. - a) T. Y. Luh, Y. J. Cheng, *Chemical Communications*, **2006**, 4669. b) R. M. Chen; K. M. Chien, K. T. Wong, B. Y. Jin, T. Y. Luh, J. H. Hsu, W. S. Fann, *Journal of the American Chemical Society*, **1997**, 119, 11321.
66. - N. Matsumi, Y. Chujo, *Polymer Journal*, **2007**, 40, 77.
67. - C. K.W. Jim, A. Qin, J.W. Y. Lam, F. Mahtab, Y. Yu, B. Z. Tang, *Advanced Functional Materials*, **2010**, 20, 1319.
-
-

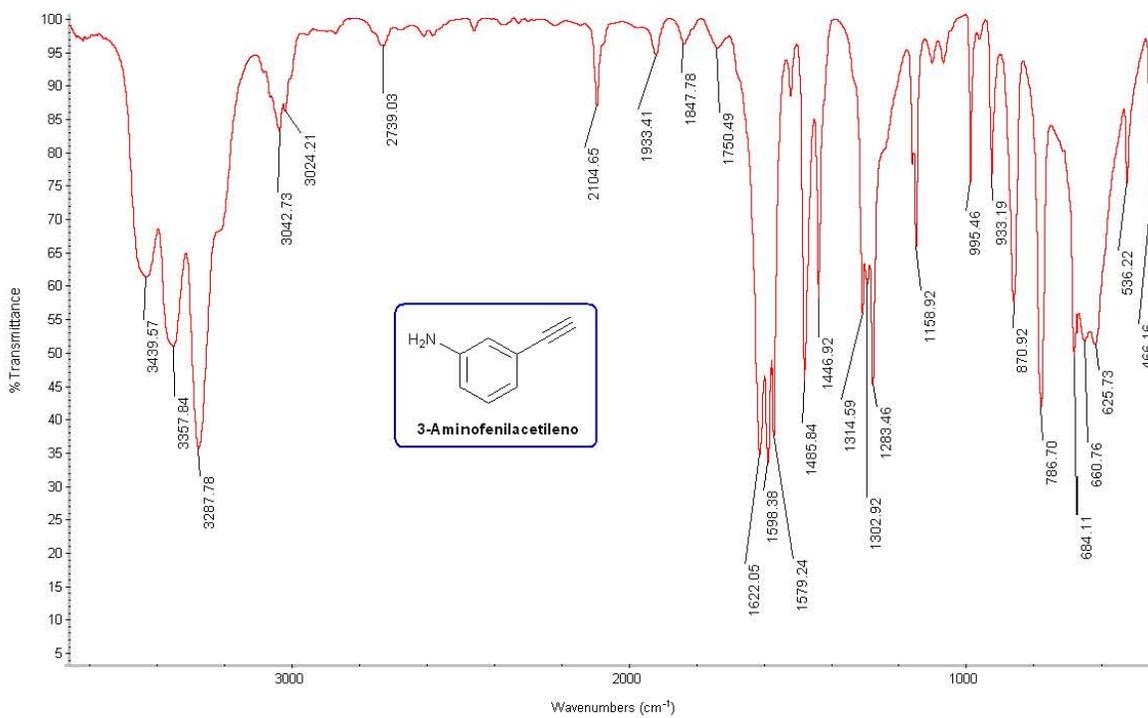
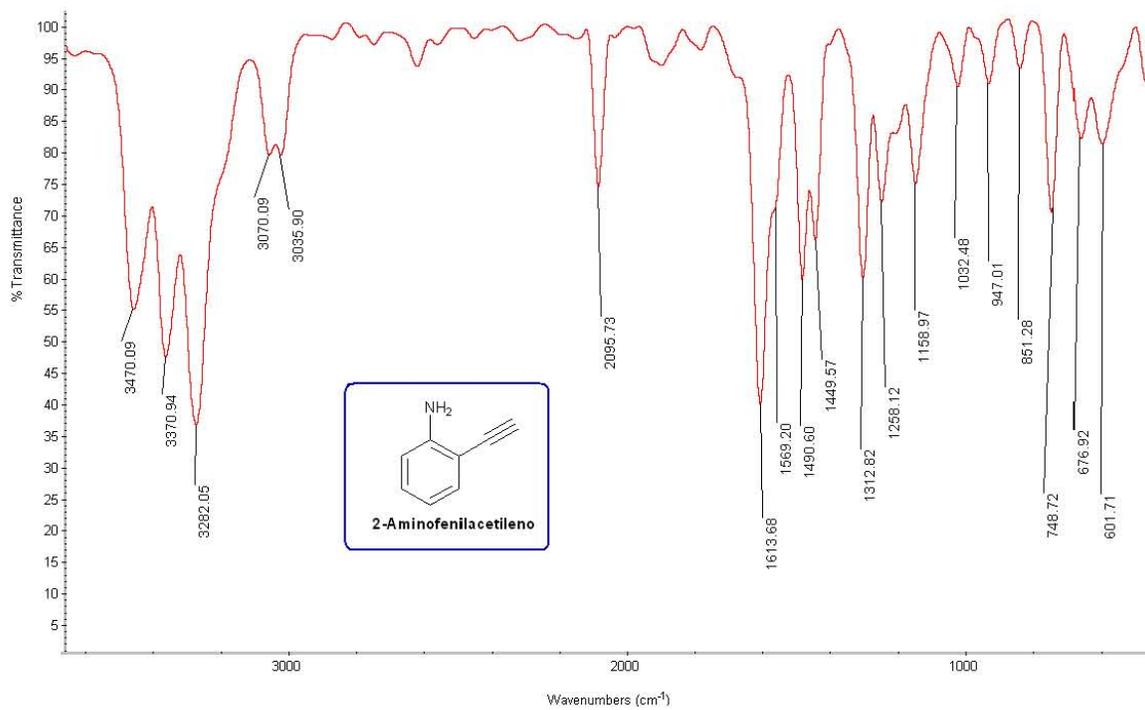
68. - U. H. F. Bunz, *Accounts of Chemical Research*, **2001**, 34, 998.
69. - a) J. S. Yang, T. M. Swager, *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, 120, 11864. b) J. Kim, D. T. McQuade, S. K. McHugh, T. M. Swager, *Angewandte Chemie International Edition*, **2000**, 39, 3868. c) S. Kumaraswamy, T. Bergstedt, X. B. Shi; F. Rininsland, S. Kushon, W. S. Xia; K. Ley, D. Achyuthan, D. McBranch, D. Whitten, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **2004**, 101, 7511. d) C. Tan, M. R. Pinto, M. E. Kose, I. Ghiviriga, K. S. Schanze, *Advanced Materials*, **2004**, 16, 1208. e) H. Jiang, X. Zhao, K. S. Schanze, *Langmuir*, **2006**, 22, 5541.
70. - C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. P. Dong, H. Tong, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2005**, 38, 660.
71. - a) M. A. Ogliaruso, E. I. Becker, *Journal of Organic Chemistry*, **1965**, 30, 3354. b) W. Ried, D. Freitag, *Angewandte Chemie International Edition*, **1968**, 7, 835. c) A. J. Berresheim, M. Müller, K. Müllen, *Chemical Reviews*, **1999**, 99, 1747.
72. - a) G. K. Noren, J. K. Stille, *Macromolecular Reviews*, **1971**, 5, 385., b) H. Mukamal, F. W. Harris, J. K. Stille, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **1967**, 5, 2721.
73. - a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, 40, 2004. b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition*, **2002**, 41, 2596. c) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *Journal of Organic Chemistry*, **2002**, 67, 3057.
74. - A. Qin, J. W. Y. Lam, L. Tang, C. K. W. Jim, H. Zhao, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2009**, 42, 1421.
75. - a) A. Qin, C. K. W. Jim, W. Lu, J. W. Y. Lam, M. Häussler, Y. Dong, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, G. K. L. Wong, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2007**, 40, 2308.
76. - A. Qin, L. Tang, J. W. Y. Lam, C. K. W. Jim, Y. Yu, H. Zhao, J. Z. Sun, B. Z. Tang, *Advanced Functional Materials*, **2009**, 19, 1891.
-
-

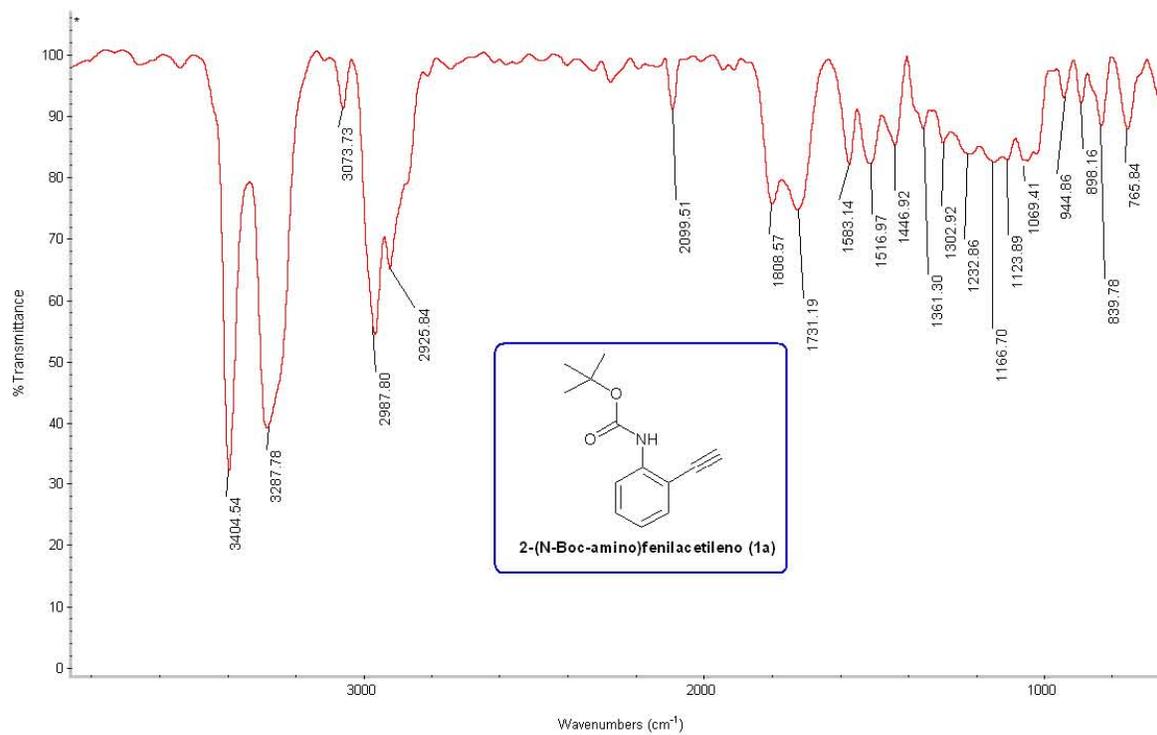
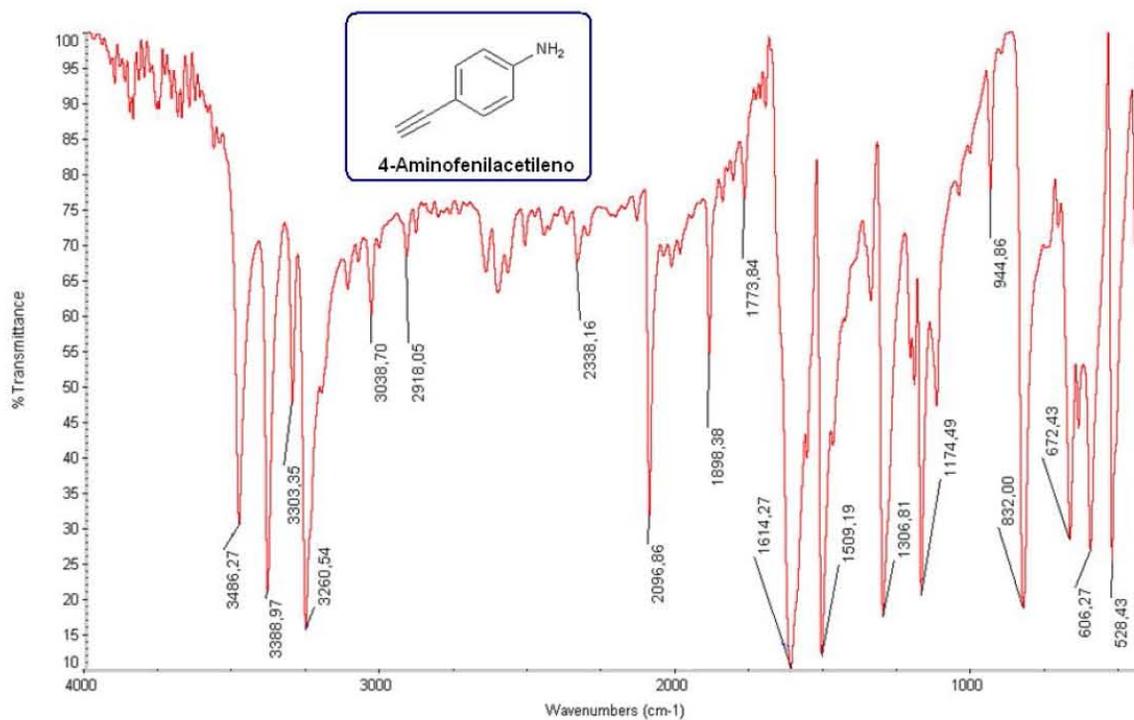
77. - B. I. Voit, *C. R. Chimie*, **2003**, 6, 821.
78. - S. M. Grayson, J. M. J. Fréchet, *Chemical Reviews*, **2001**, 101, 3819.
79. - a) W.H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, **1943**, 11, 45. b) W.H. Stockmayer, *Journal of Chemical Physics*, **1944**, 12, 125.
80. - P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1st ed., New York, **1953**.
81. - Y.H. Kim, O.W. Webster, *Journal of the American Chemical Society*, **1990**, 112, 4592.
82. - a) Y. Q. Dong, Li, Z.; J. W. Y. Lam, Y. P. Dong, X. D. Feng, B. Z. Tang, *Chinese Journal of Polymer Science*, **2005**, 23, 665. b) Z. Li, A. J. Qin, J. W. Y. Lam, Y. P. Dong, Y. Q. Dong, C. Ye, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2006**, 39, 1436.
83. - a) M. Tabata, H. Takamura, K. Yokota, Y. Nozaki, T. Hoshina, H. Minakawa, K. Kodaira, *Macromolecules* **1994**, 27, 6234. b) M. Tabata, Y. Tanaka, Y. Sadahiro, T. Sone, K. Yokota, I. Miura, *Macromolecules*, **1997**, 30, 5200.
84. - F. Morgenroth, K. Müllen, *Tetrahedron*, **1997**, 53, 15349.
85. - A. J. Scheel, H. Komber, B. I. Voit, *Macromolecular Rapid Communications*, **2004**, 25, 1175.
86. - a) H. Dong, R. Zheng, J. W. Y. Lam, M. Häussler, A. Qin, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2005**, 38, 6382. b) A. Qin, J. W. Y. Lam, H. Dong, W. Lu, C. K. W. Jim, Y. Dong, M. Häussler, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, G. K. L. Wong, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4879. c) C. K. W. Jim, A. Qin, J. W. Y. Lam, M. Hässler, J. Liu, M. M. F. Yuen, J. K. Kim, K. M. Ng, B. Z. Tang, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4099.
87. - M. Häussler, R. Zheng, J. W. Y. Lam, H. Tong, H. Dong, B. Z. Tang, *The Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, 108, 10645.
88. - J. L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chemical Reviews*, **2004**, 104, 4971.
89. - T. Kondow, K. Siraatori, H. Inokuchi, *Journal of Physical Society of Japan*, **1967**, 23, 98.
-
-

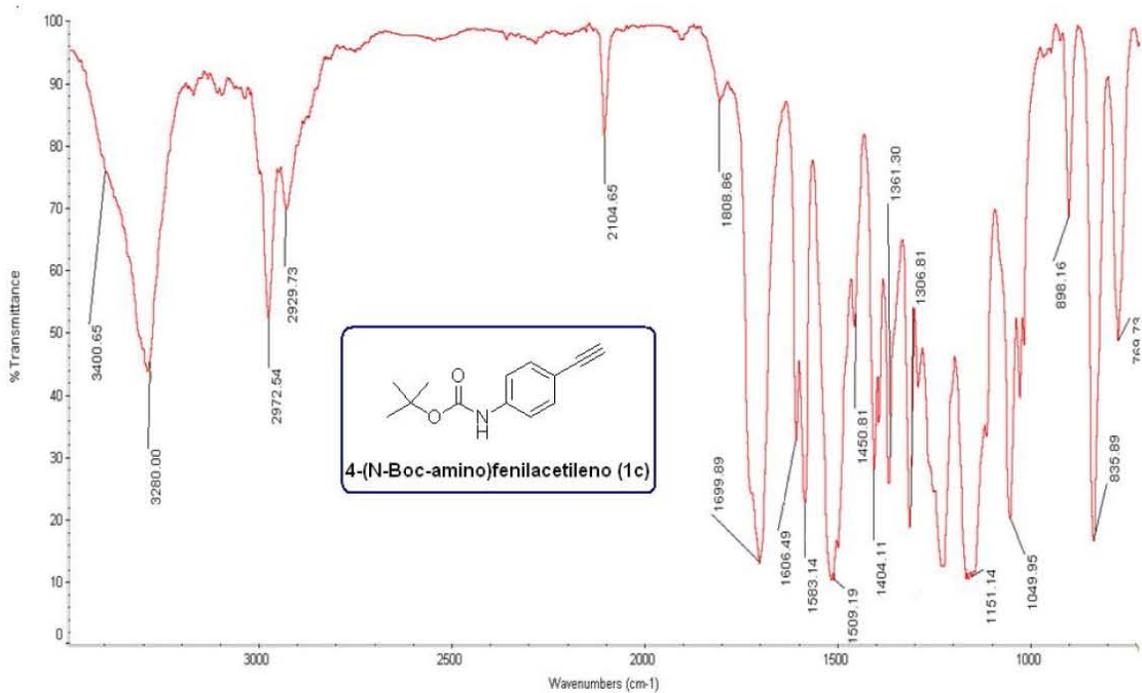
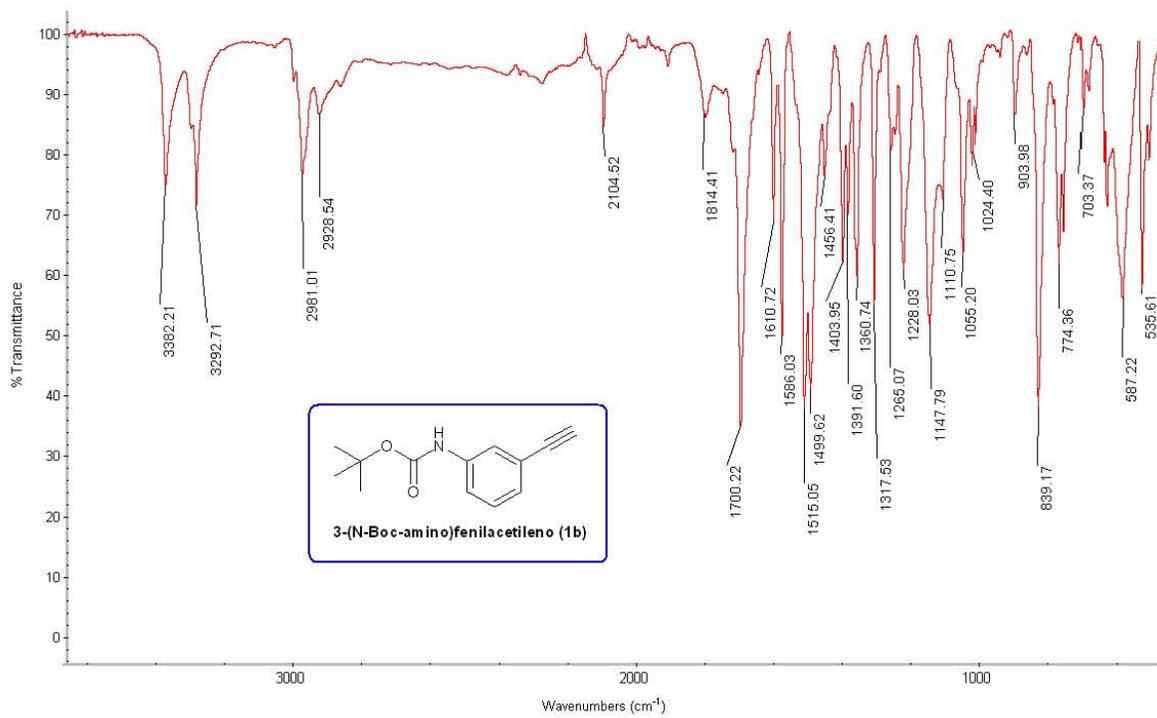
90. - D. S. Acker, W. R. Hertler, *Journal of the American Chemical Society*, **1962**, 84, 3370.
91. - F. Wudl, G. M. Smith, E. J. Hunfnagel, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications*, **1970**, 21, 1453.
92. - A. O. Patil, A. J. Heeger, F. Wudl, *Chemical Reviews*, **1988**, 88, 183.
93. - E. P. Yúfera, *Química orgánica básica y aplicada: de la molécula a la industria*, Reverte, 1a. Ed., España, **1994**.
94. - T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, Ed. John Wiley & Sons, 3rd. Ed, New York USA, **1999**.
95. - A. Isidro-Llobet, M. Álvarez, F. Albericio, *Chemical Reviews*, **2009**, 109, 2455.
96. - S. V. Chankeshwara, A. K. Chakraborti, *Organic Letters*, **2006**, 8, 15, 3259.
97. - R. Peters, P. Waldmeier, A. Joncour, *Organic Process Research & Development*, **2005**, 9, 508.
98. - J. M. Chong, L. S. Hegedus, *Organometallics*, **2004**, 23, 1010.
99. - D. H. Wang, X. S. Hao, D. F. Wu, J. Q. Yu, *Organic Letters*, **2006**, 8, 15, 3387.
100. - S. Darnbrough, M. Mervic, S. M. Condon, C. J. Burns, *Synthetic Communications*, **2001**, 31, 3273.
101. - D. P. Arya, P. M. Warner, D. J. Jebaratnam, *Tetrahedron Letters*, **1993**, 34, 49, 7823.
102. - J. M. Muchowski, M. C. Venuti, *Journal of Organic Chemistry*, **1980**, 45, 4798.
103. - Y. Basel, A. Hassner, *Journal of Organic Chemistry*, **2000**, 65, 6368.
104. - M. Ishizaki, M. Zyo, Y. Kasama, Y. Niimi, O. Hoshino, N. Nishitami, H. Hara, *Heterocycles*, **2003**, 60, 10, 2259.
105. - R. Varala, S. Nuvula, S. R. Adapa, *Journal of Organic Chemistry*, **2006**, 71, 8283.
106. - A. K. Chakraborti, S. V. Chankeshawara, *Organic & Biomolecular Chemistry*, **2006**, 4, 2769.
-
-

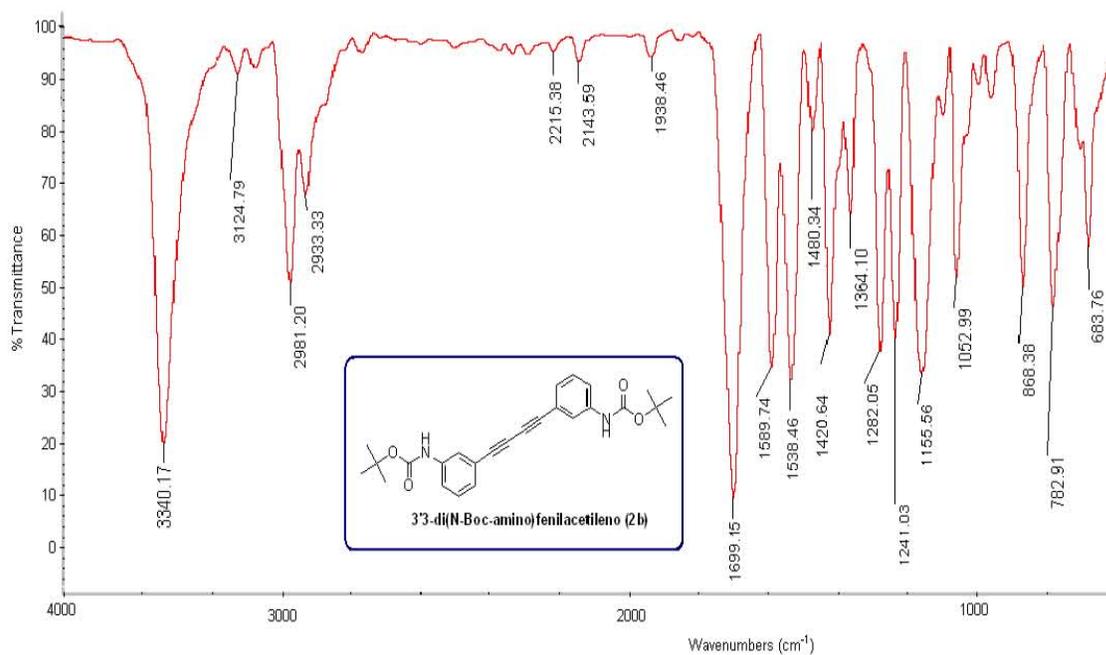
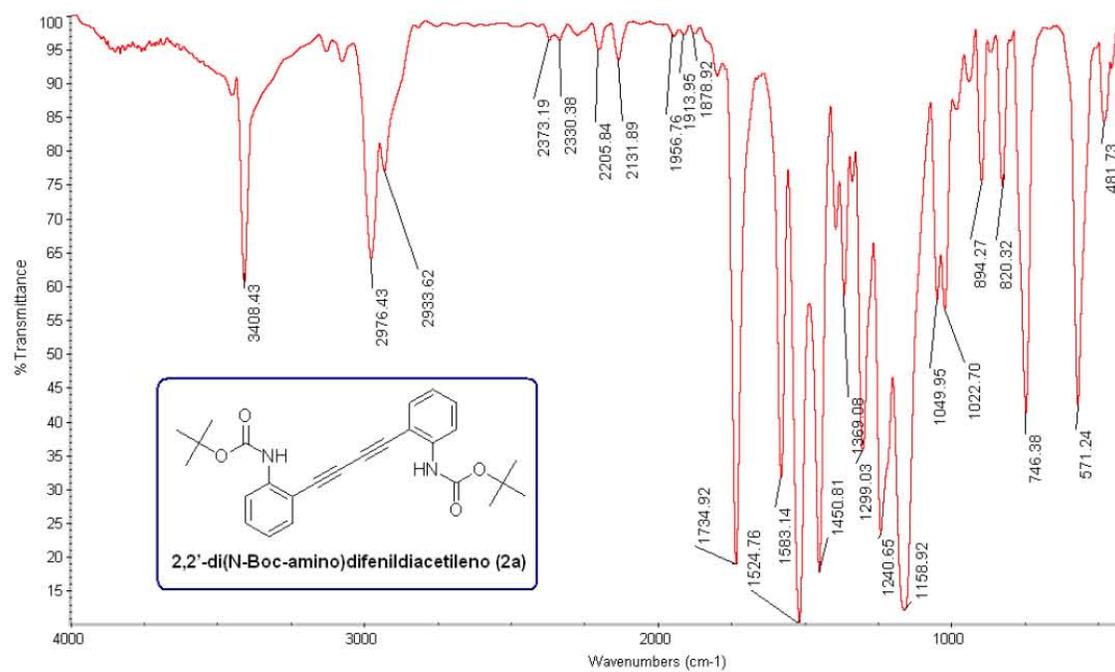
107. - P. Wender, R. Bruckner, M. Harmata, W. Zettlmeier, *Organic Mechanisms: Reactions, Stereochemistry and Synthesis*, Springer, 1st. Ed., USA, **2007**.
108. - L. Fomina, B. Vazquez, E. Tkatchouk, S. Fomine, *Tetrahedron*, **2002**, 58, 6741.
109. - L. G. Wade, JR. *Química Orgánica*, Pearson Educación, 5a. Ed., Madrid España, **2004**.
110. - T. N. Soorrell, *Organic Chemistry*, University Science Books, 1st. Ed., USA, **1999**.
111. - C. Kittel, *Introduction to Solid State Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., 8th Ed., New York USA, **2005**.
112. - Eugenij Barsoukov, Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment and applications*, John Wiley & Sons Inc., 2nd Ed., USA, **2005**.
113. - H. Rauter, R. Di Domenico, E. Menta, A. Oliva, Y. Qu, N. Farrell, *Inorganic Chemistry*, **1997**, 36, 3919.

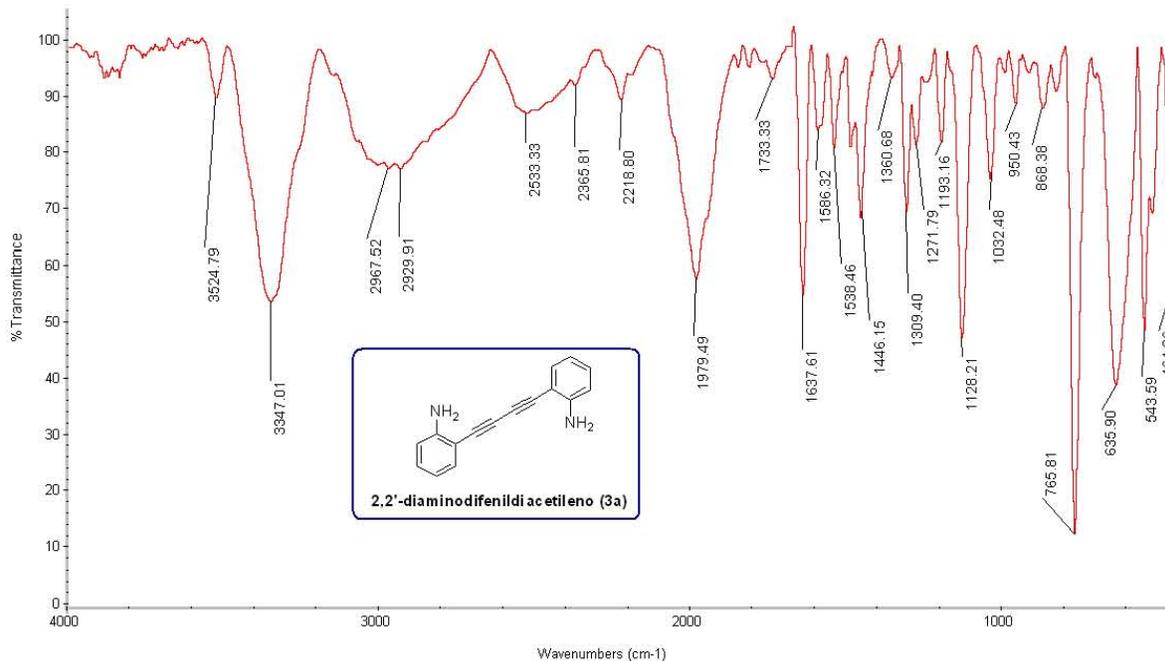
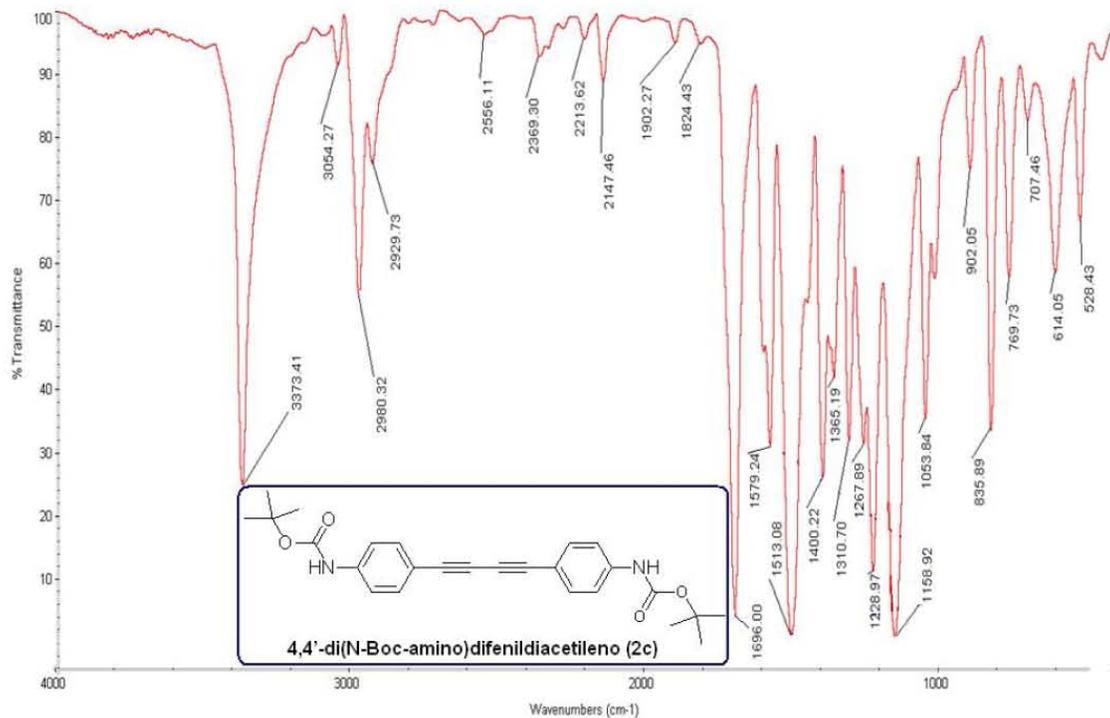
6.2 Espectros de infrarrojo

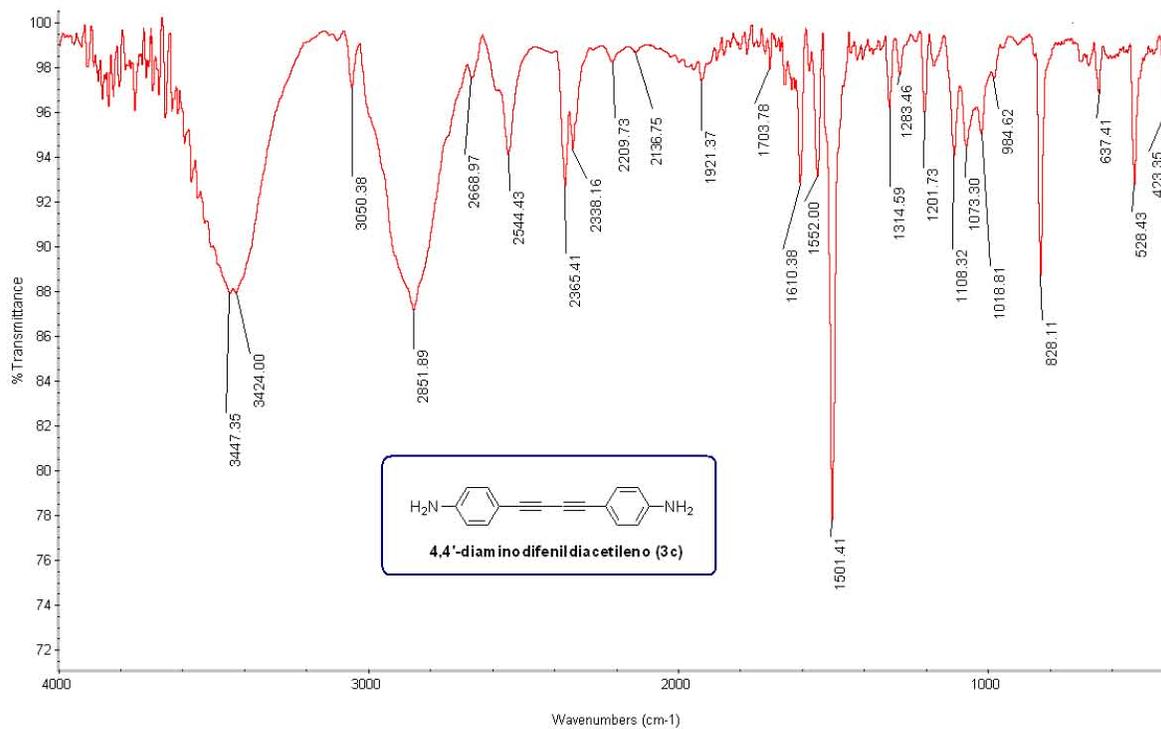
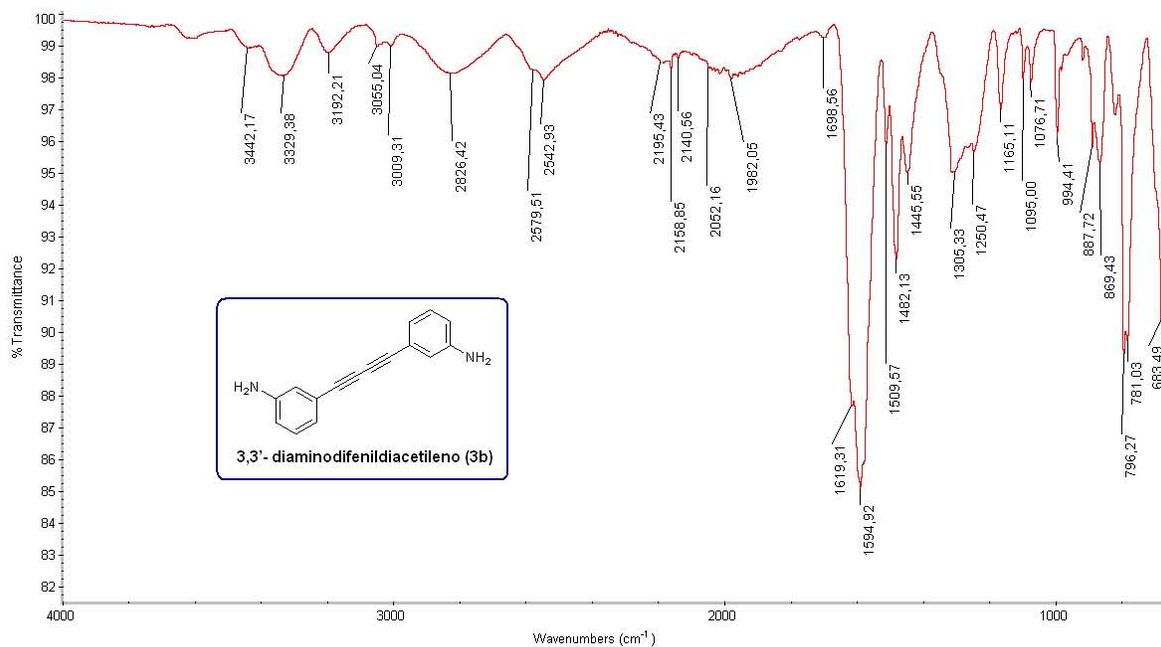


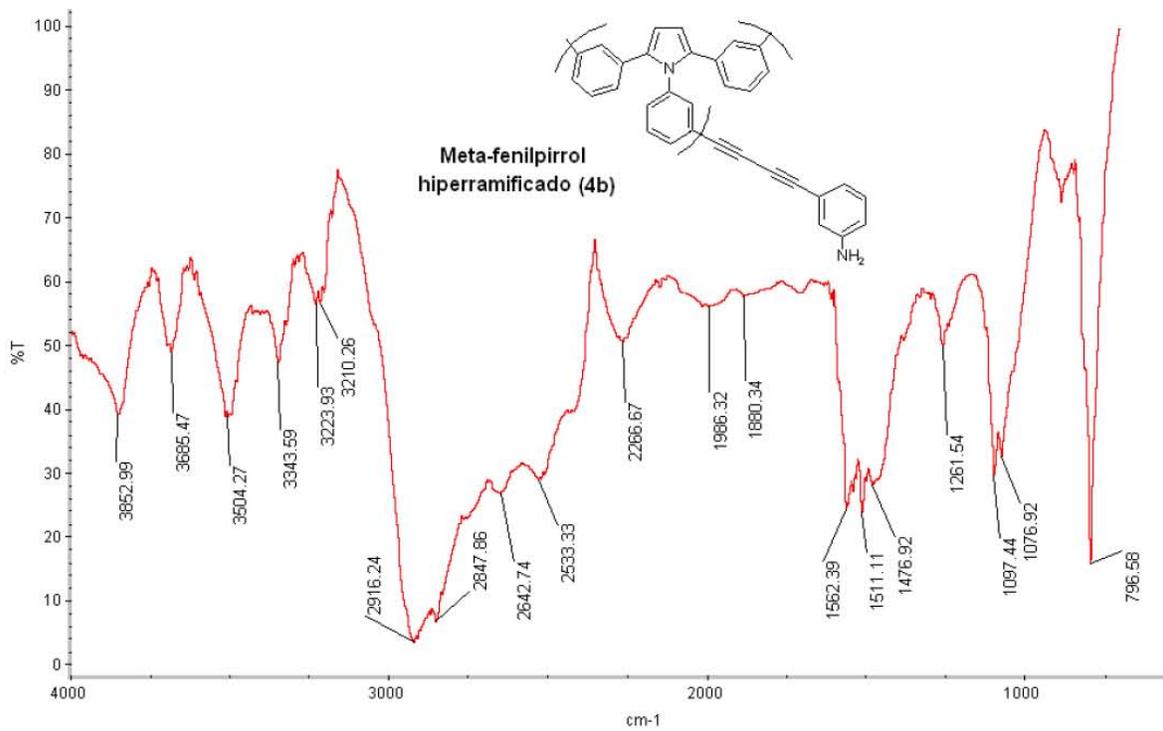
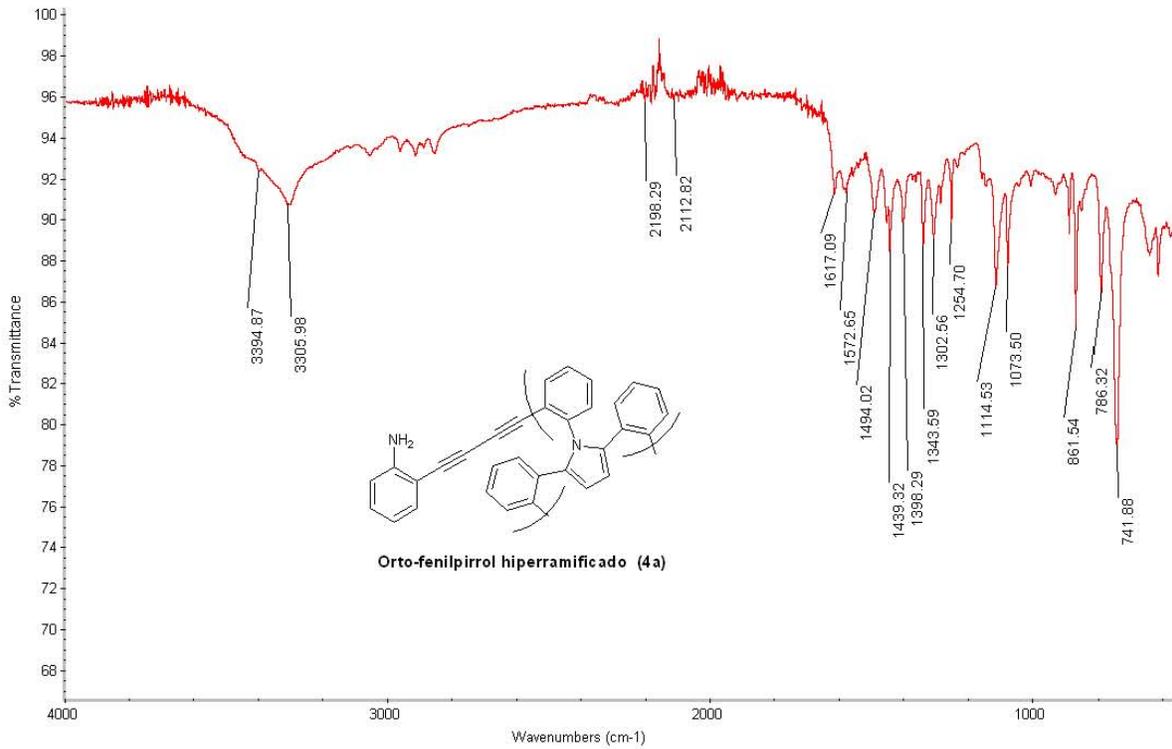


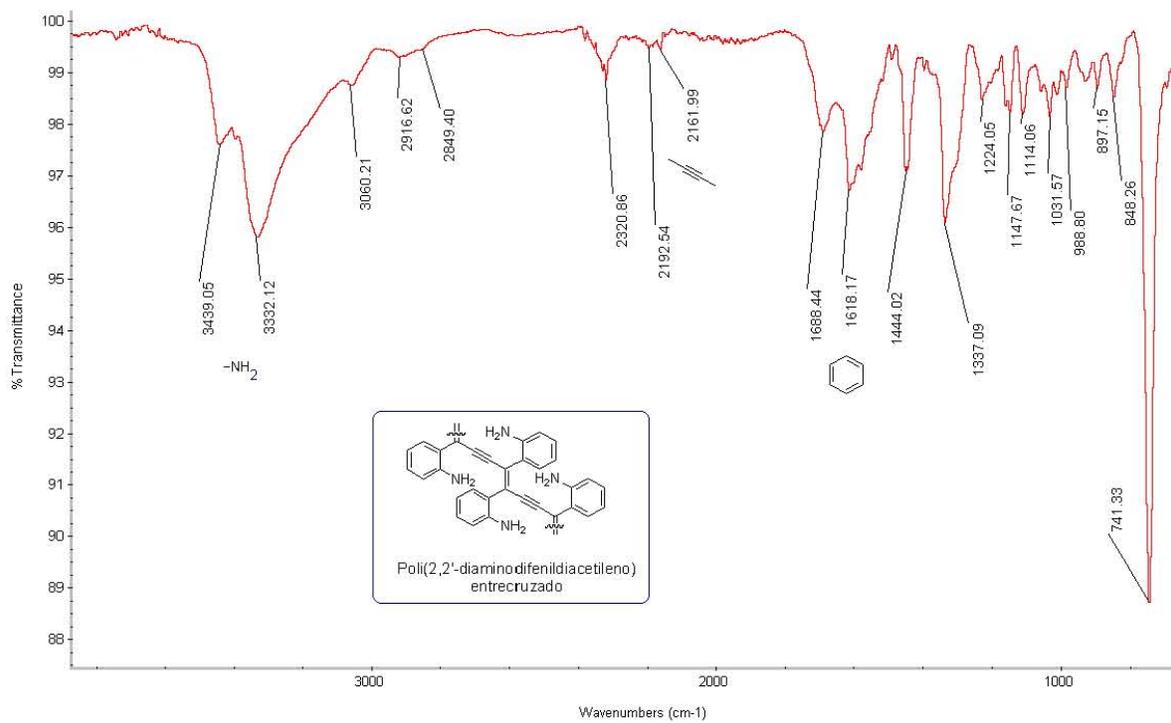
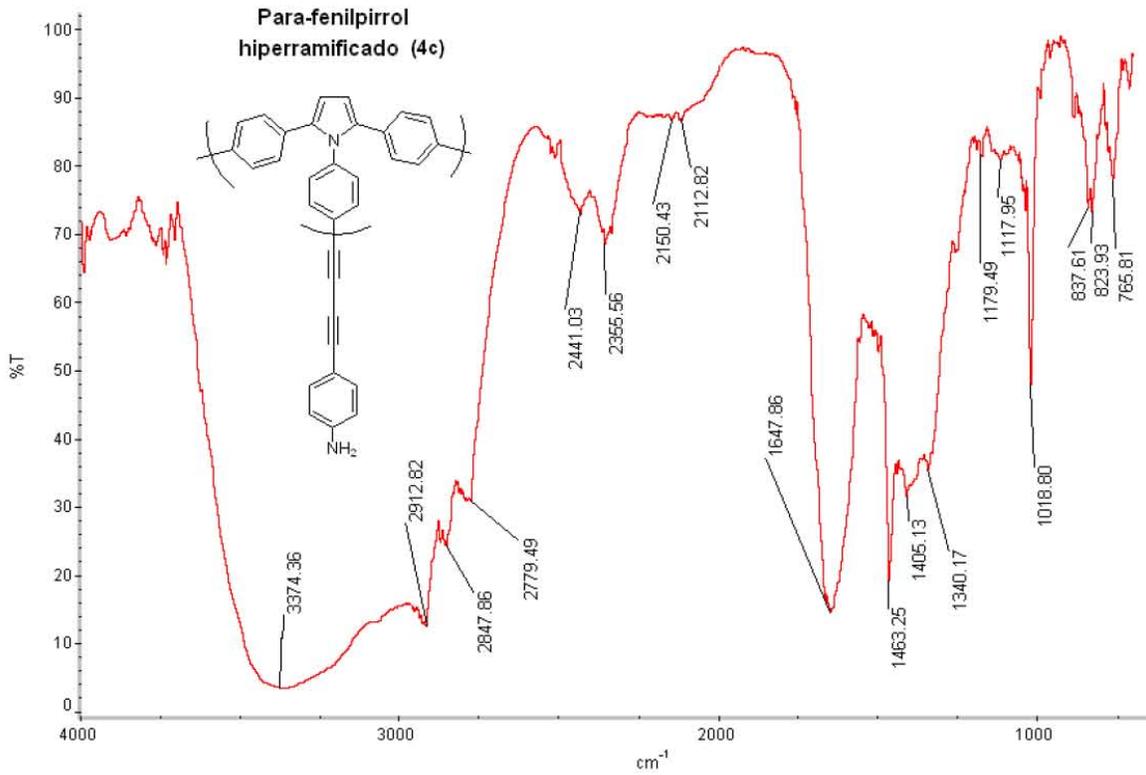


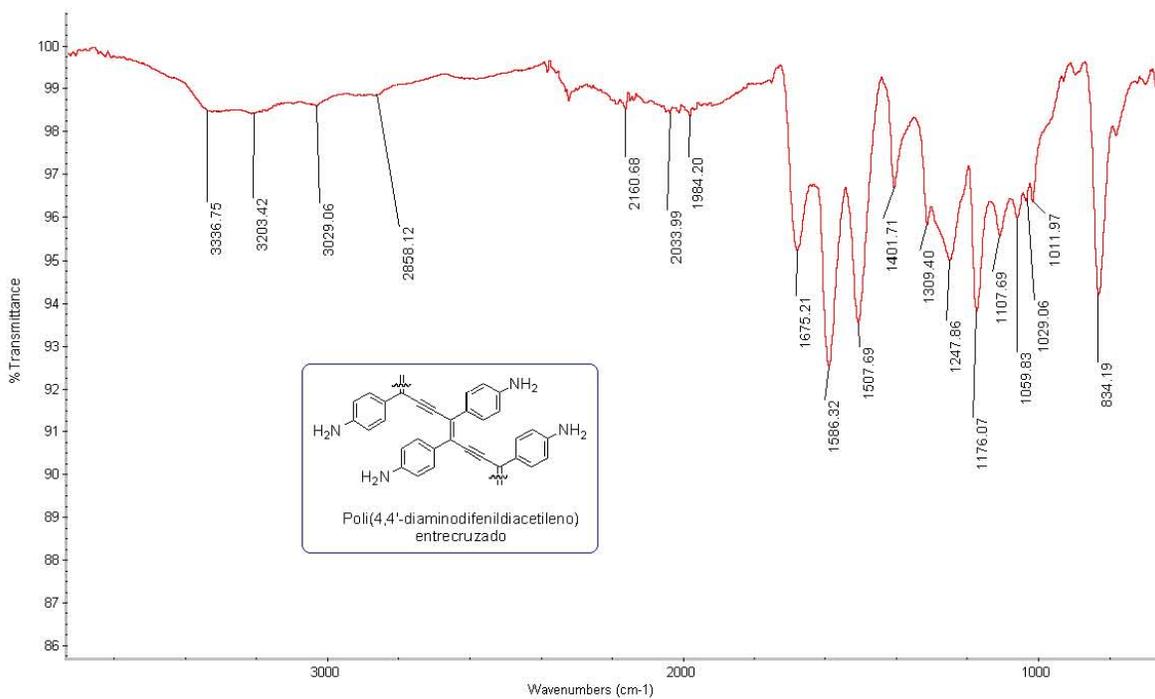
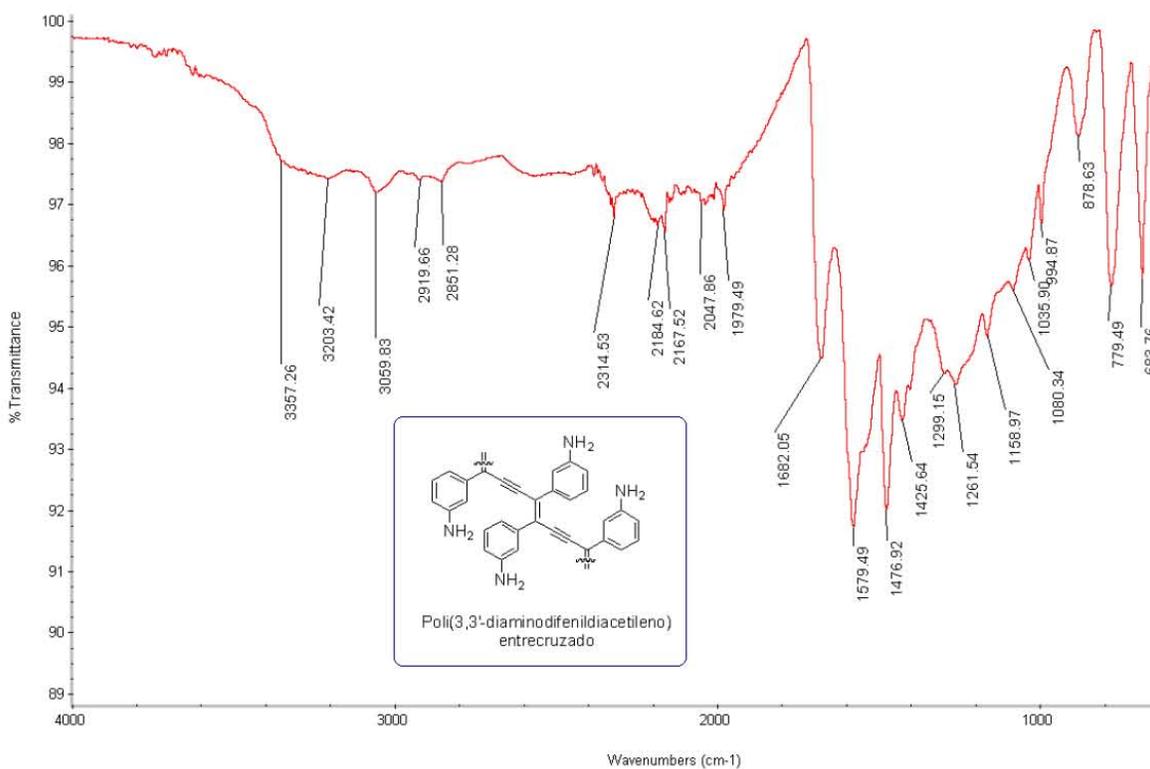


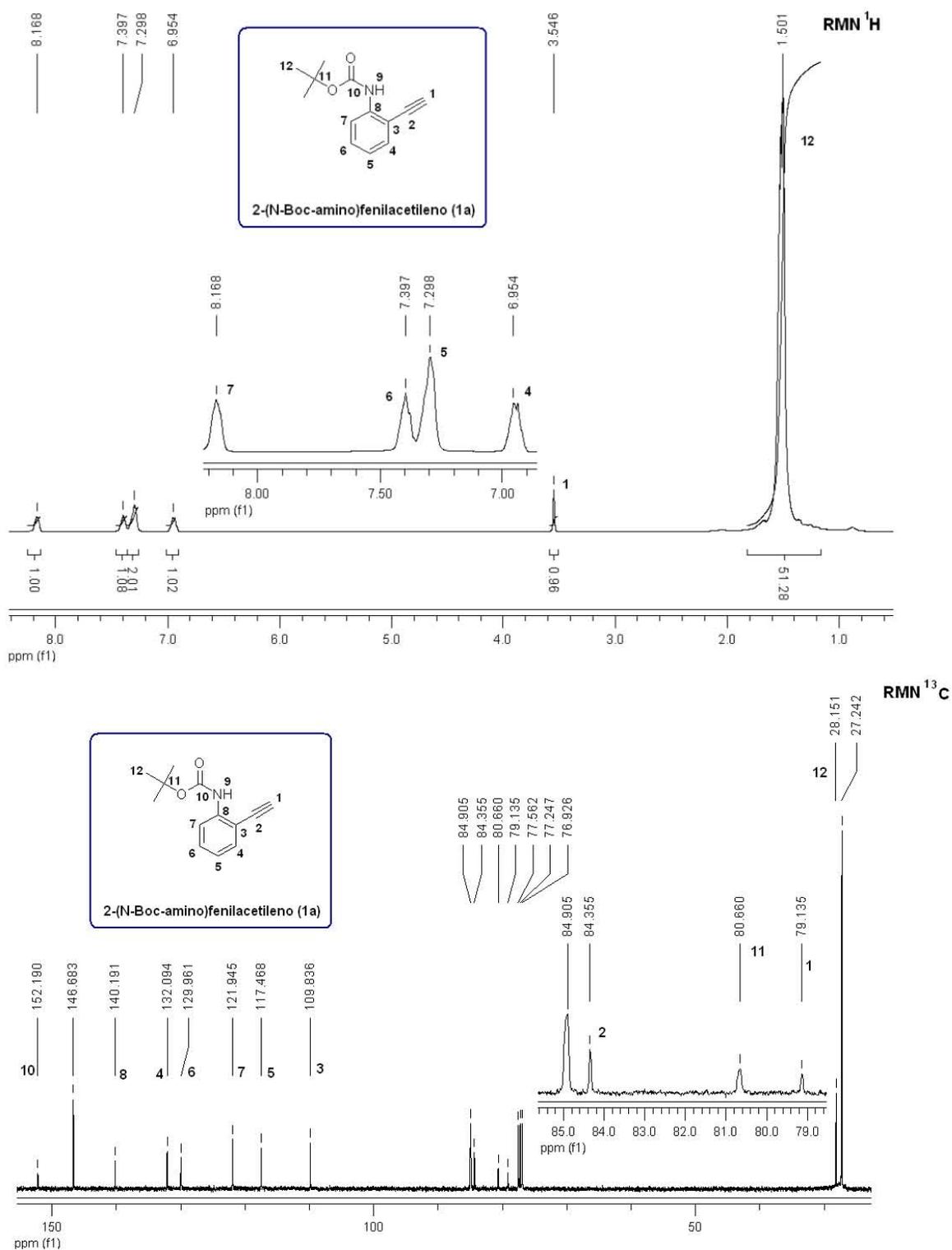


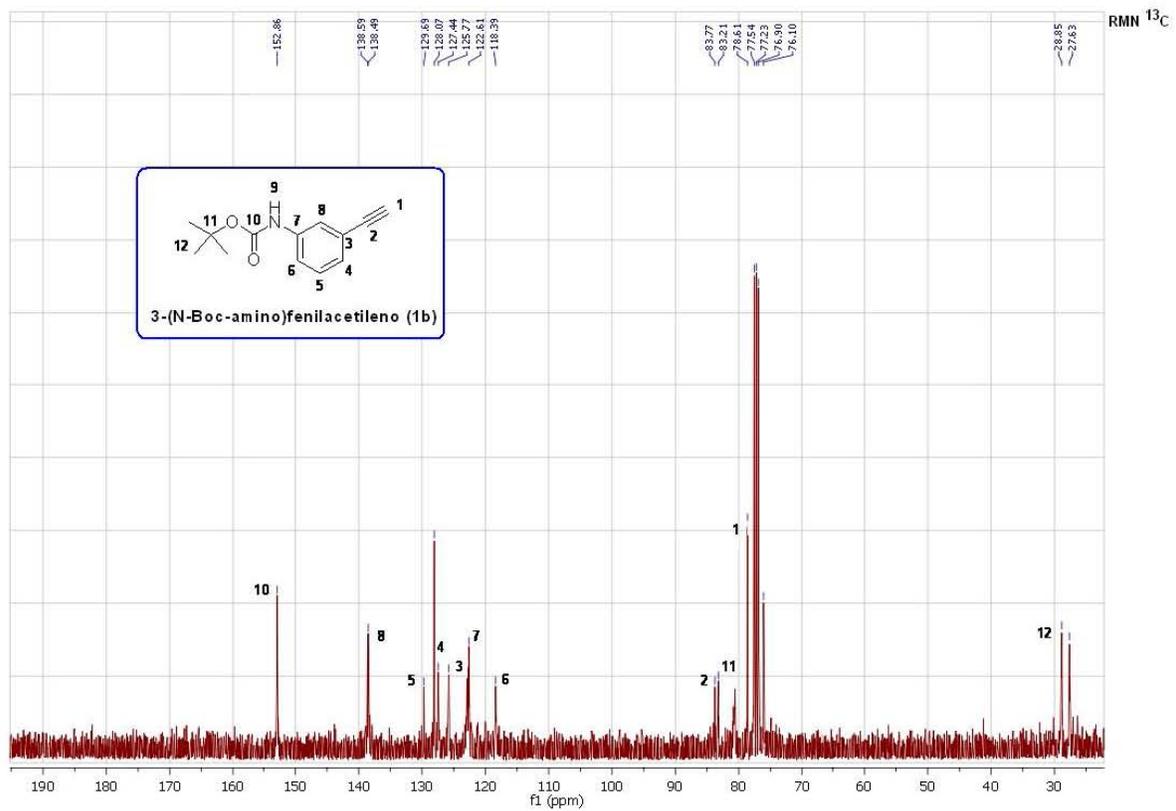
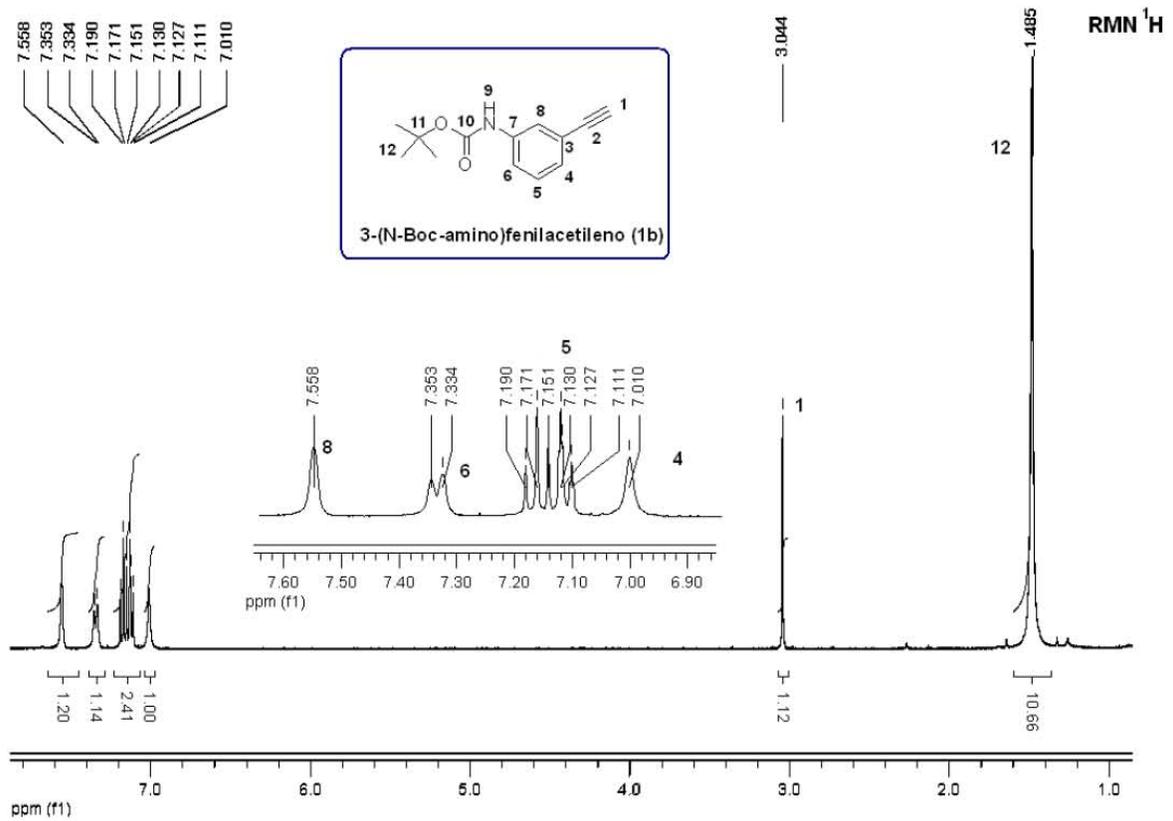


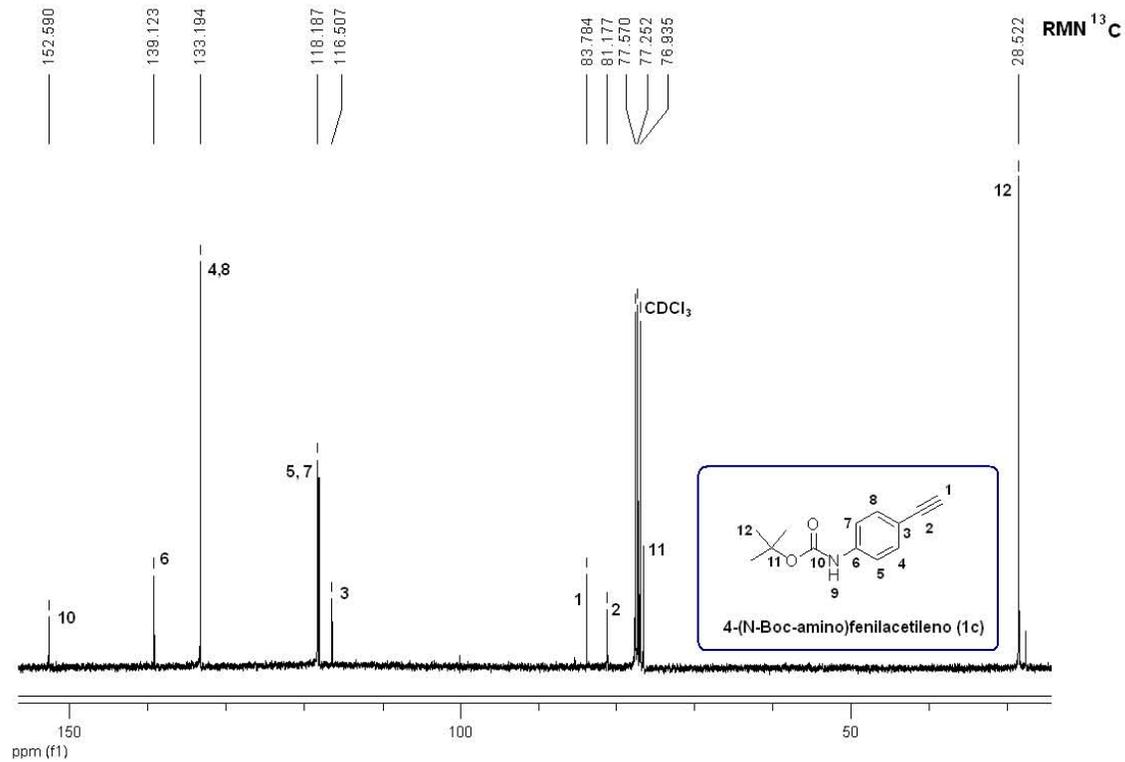
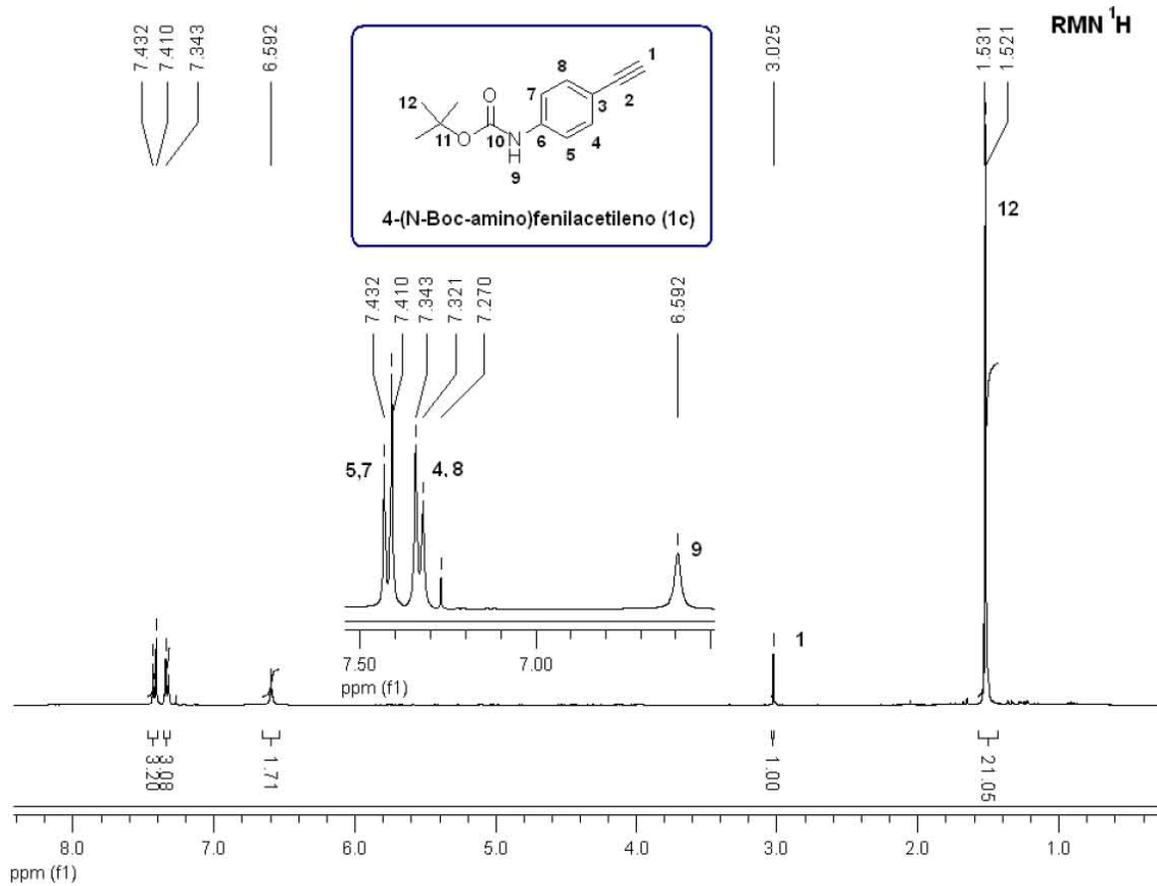


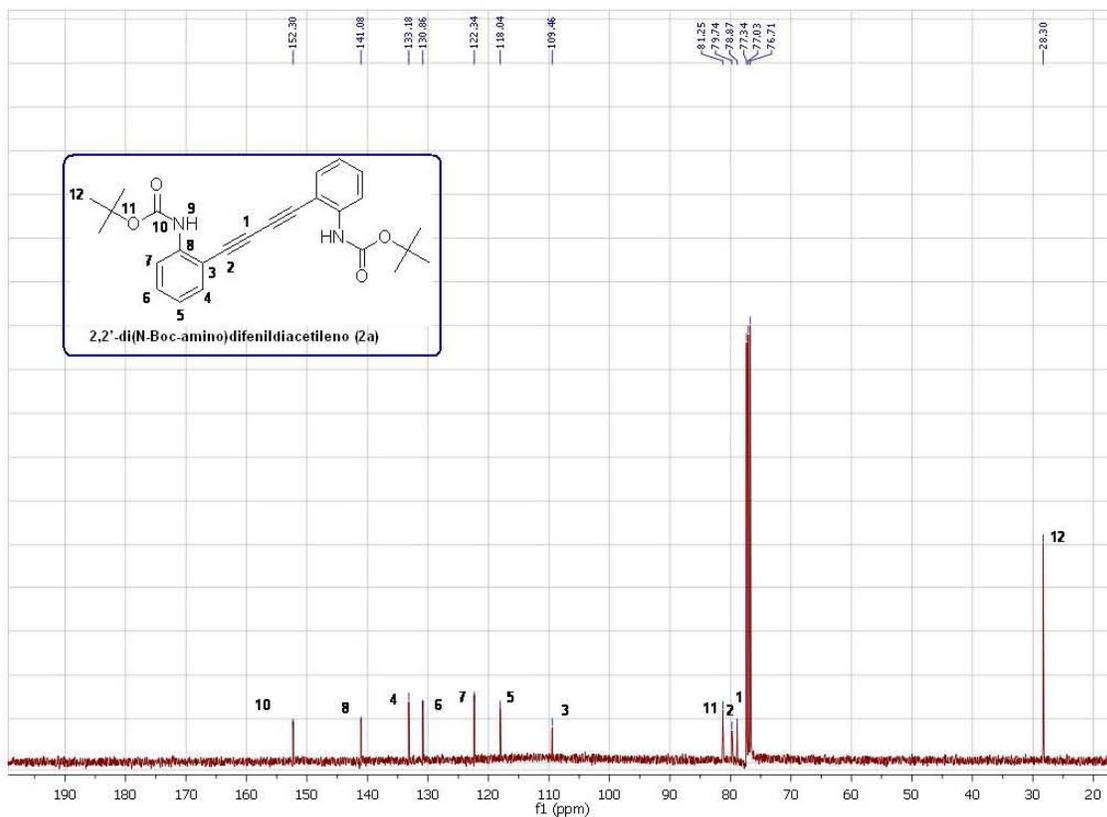
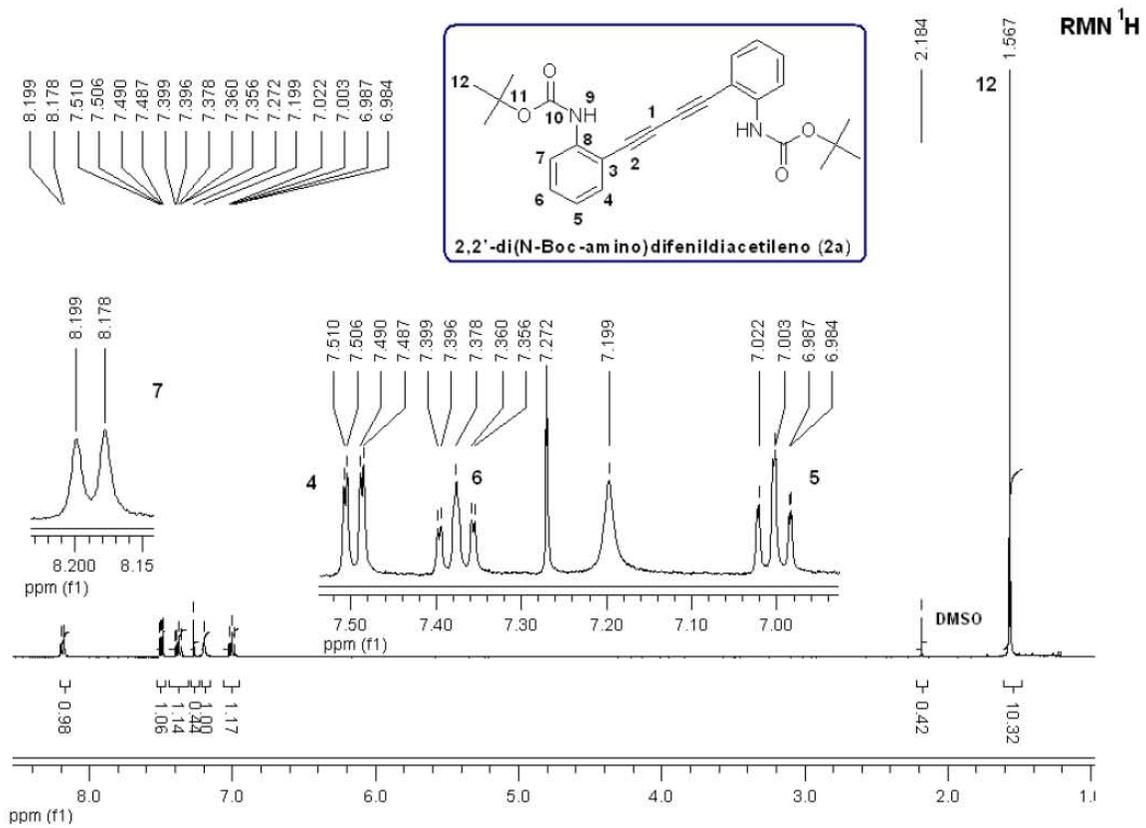


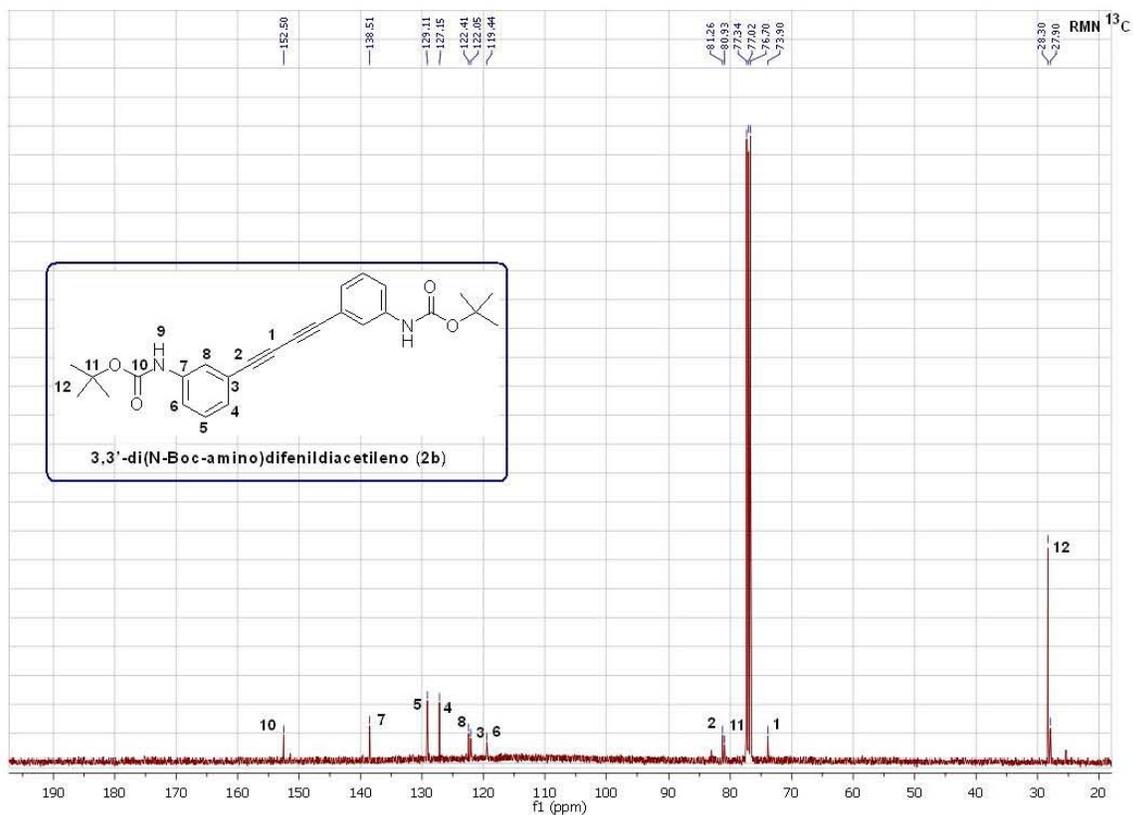
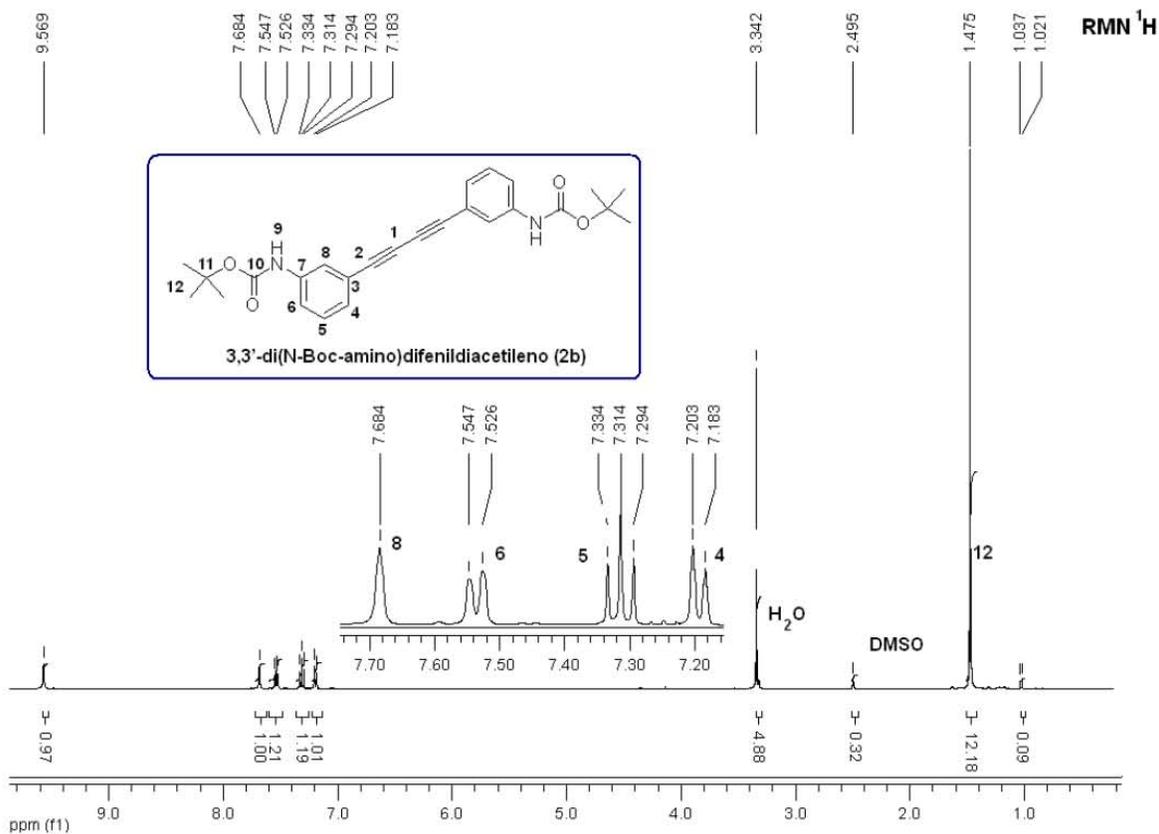


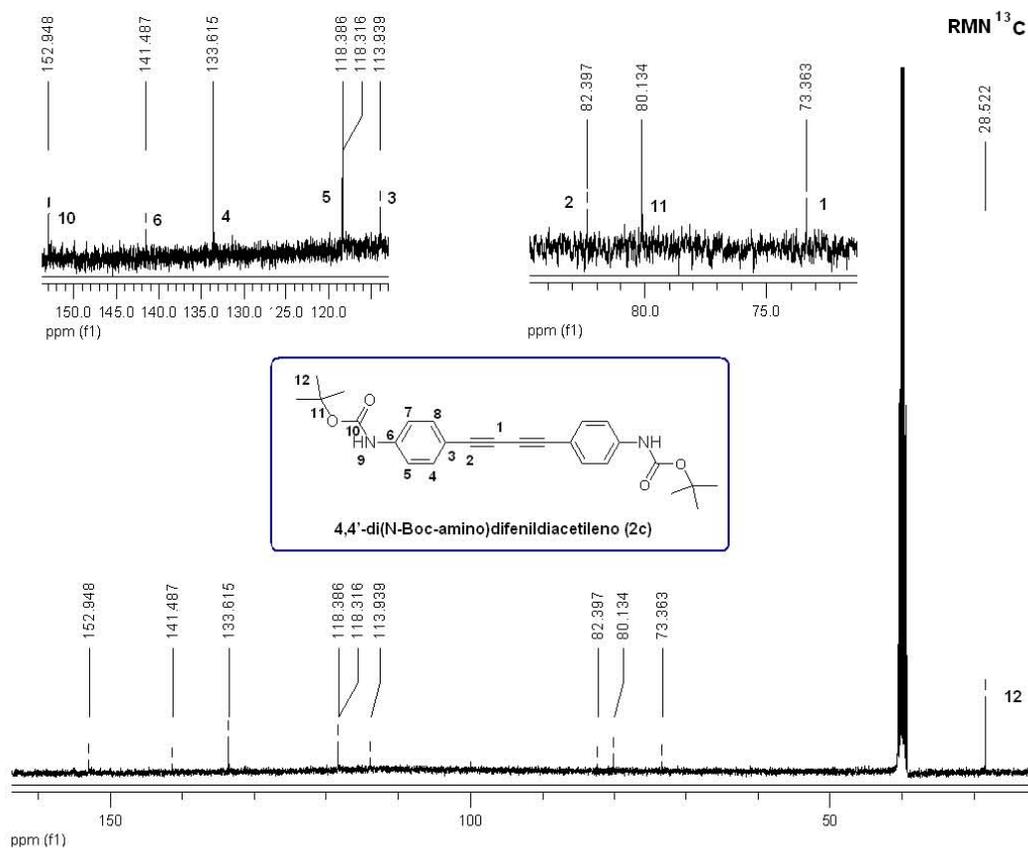
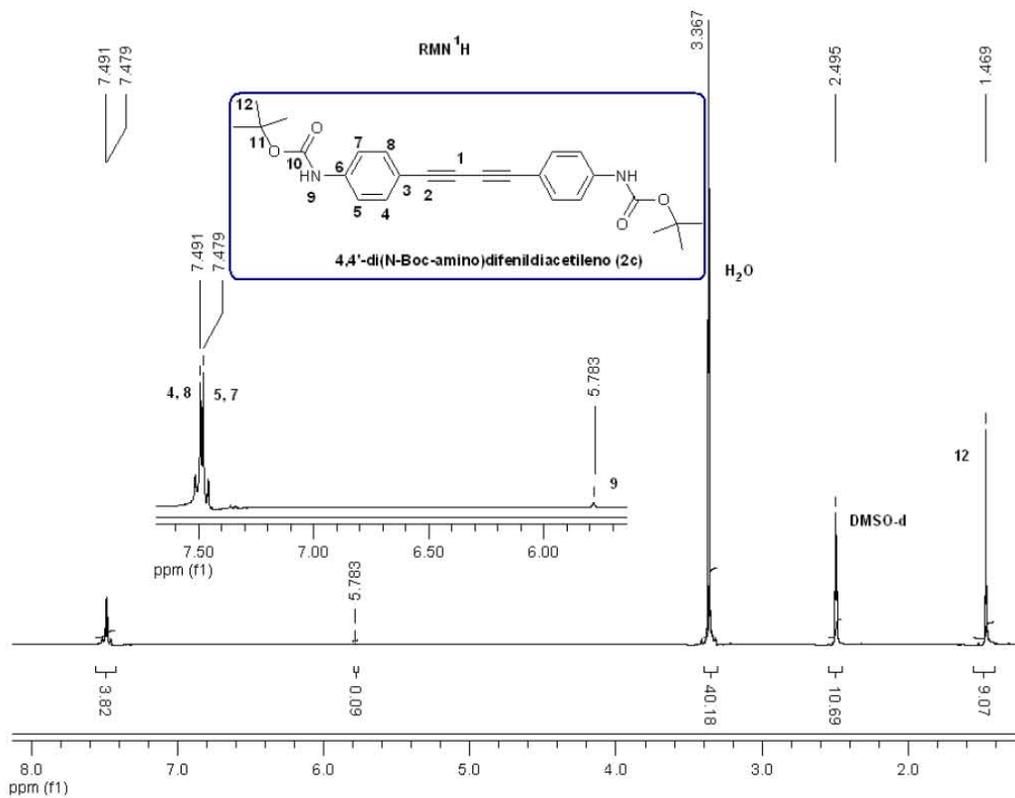
6.3 Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C y ^{13}C CPMAS

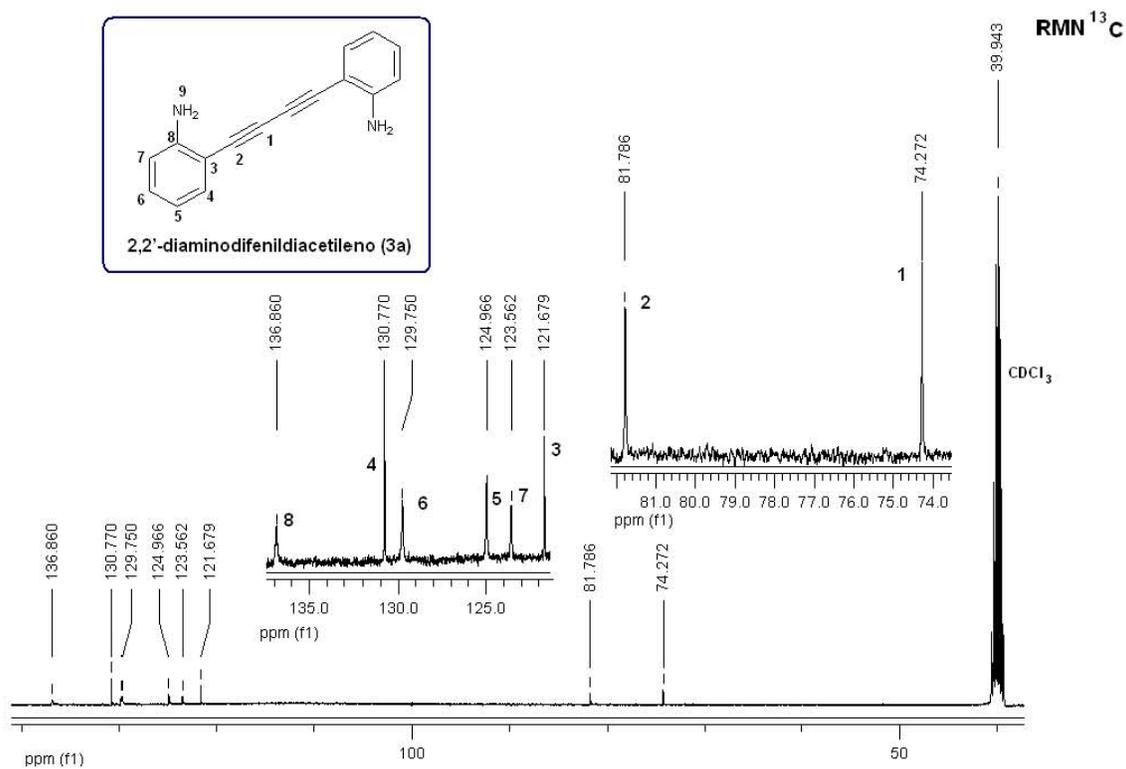
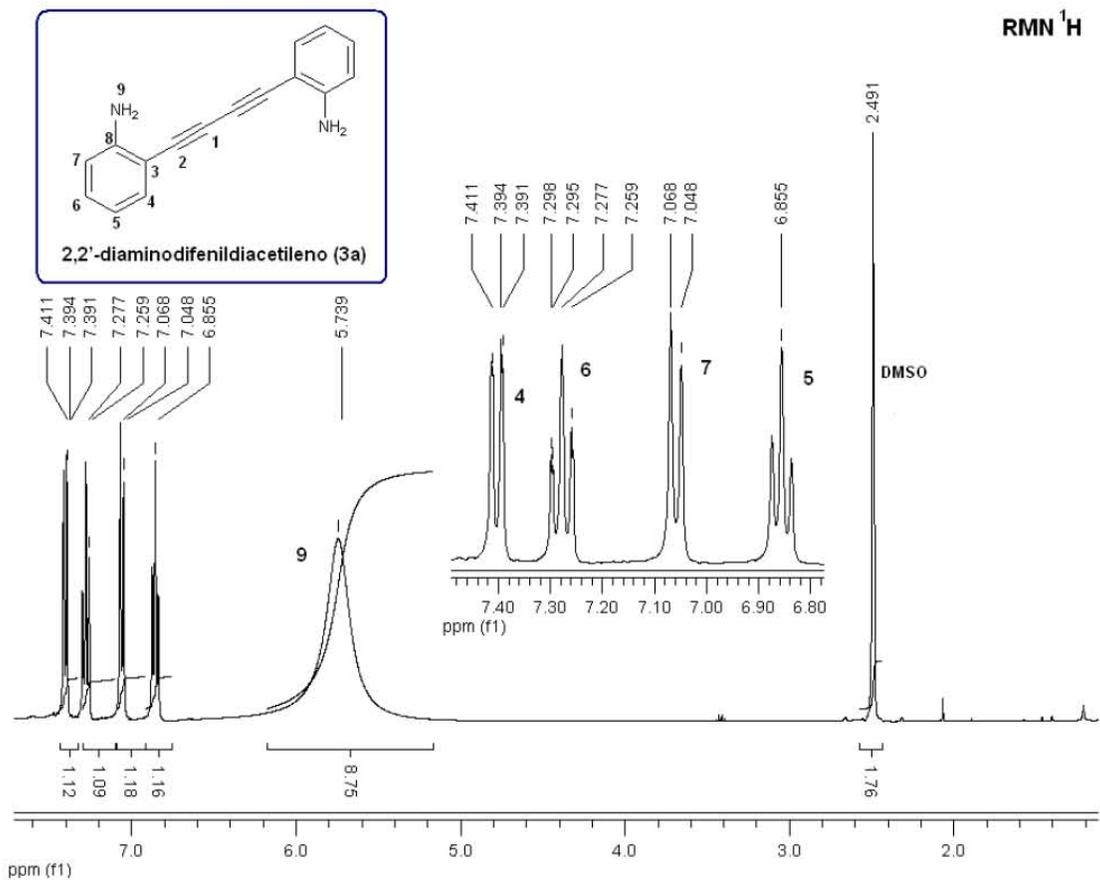


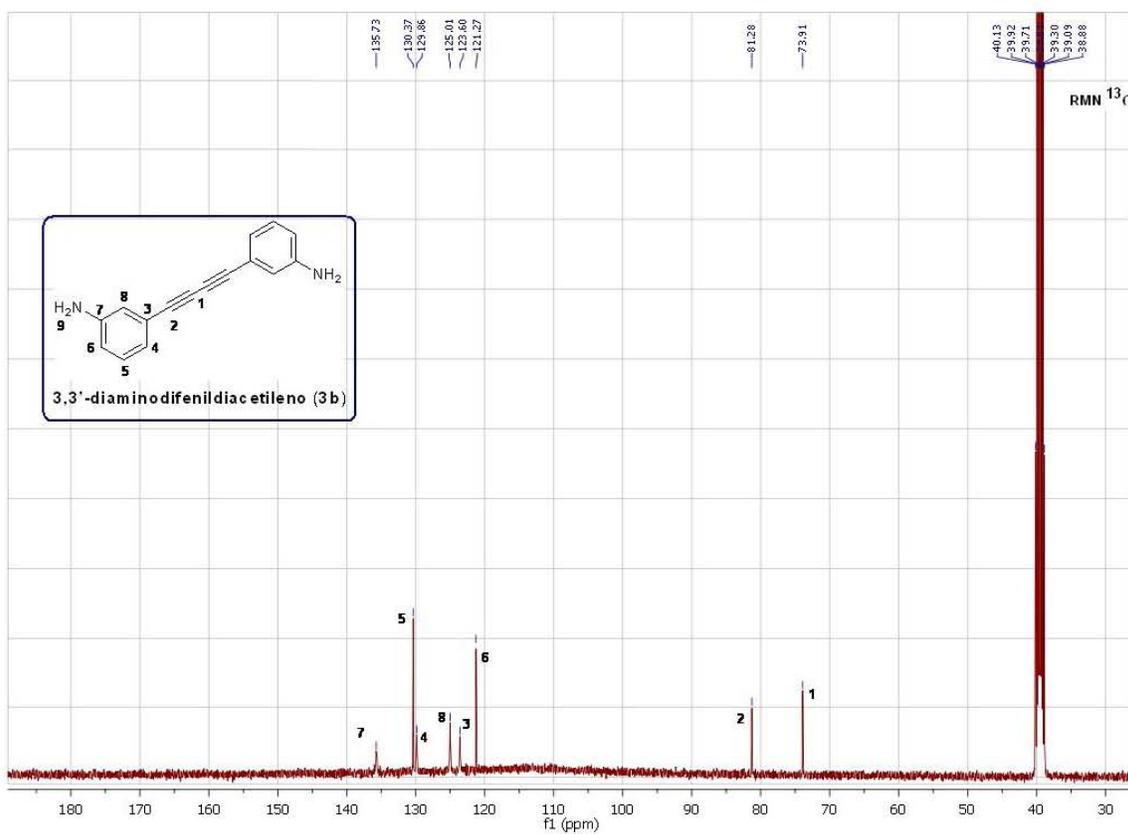
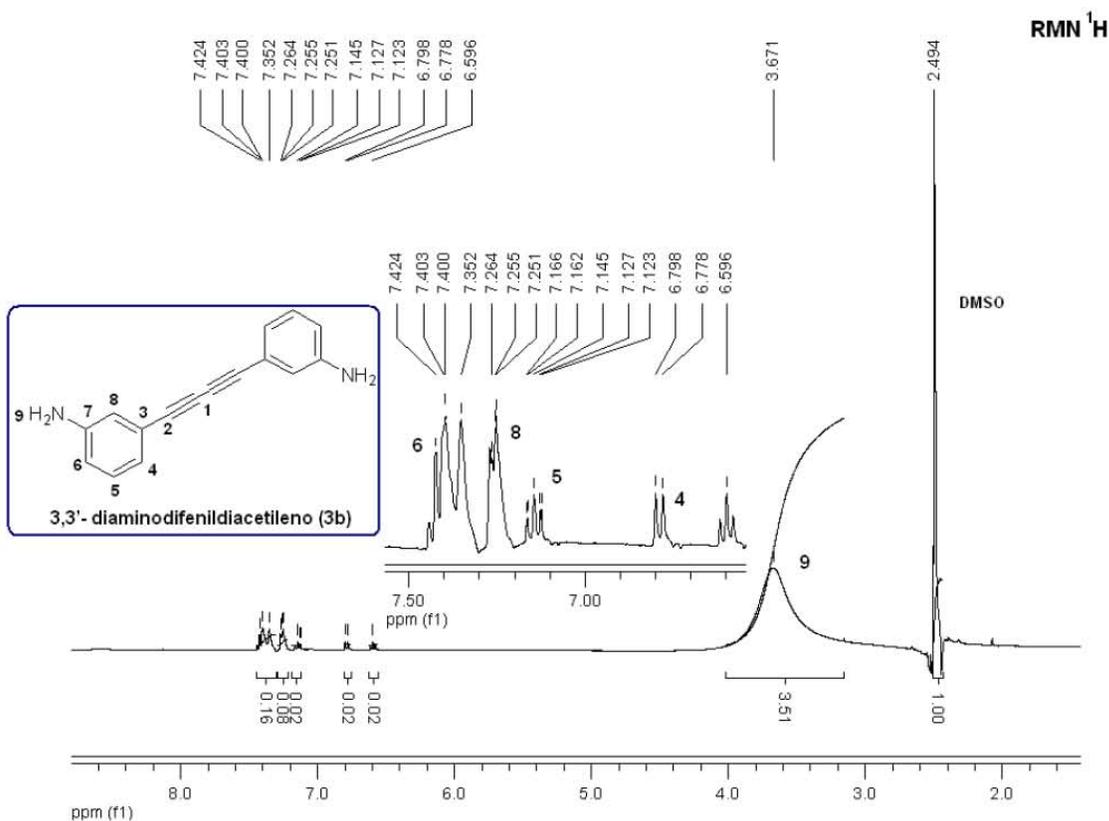


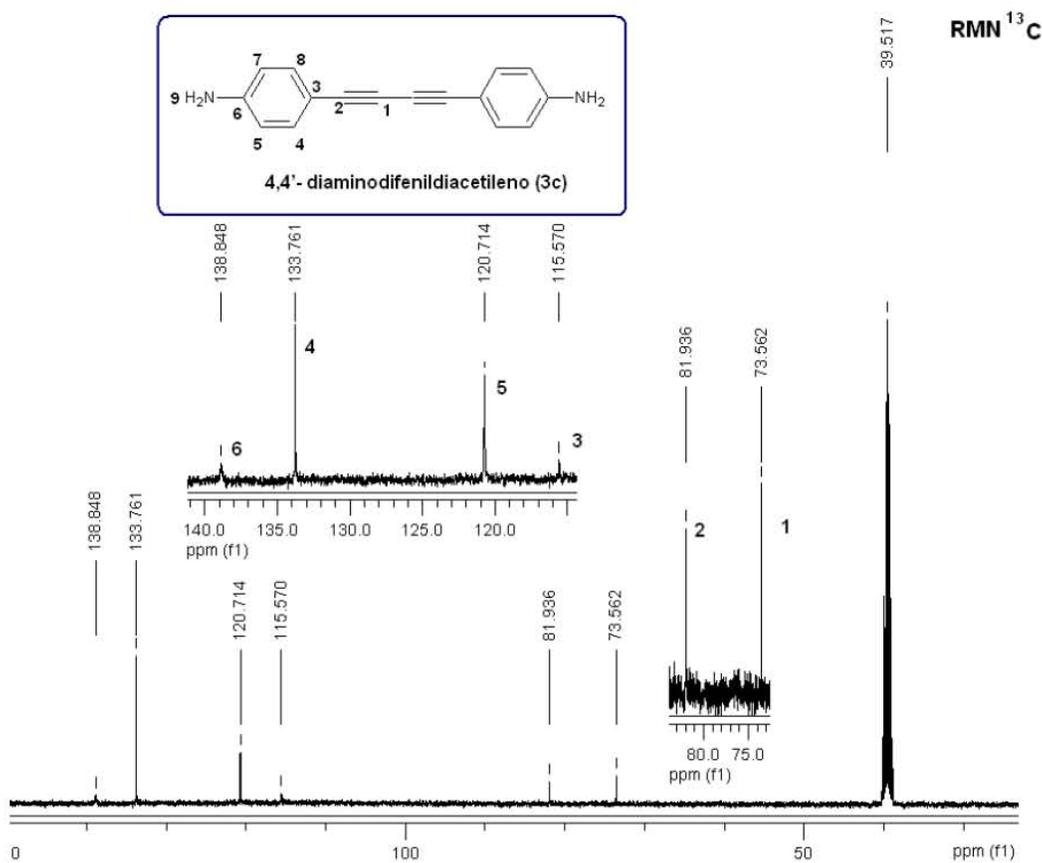
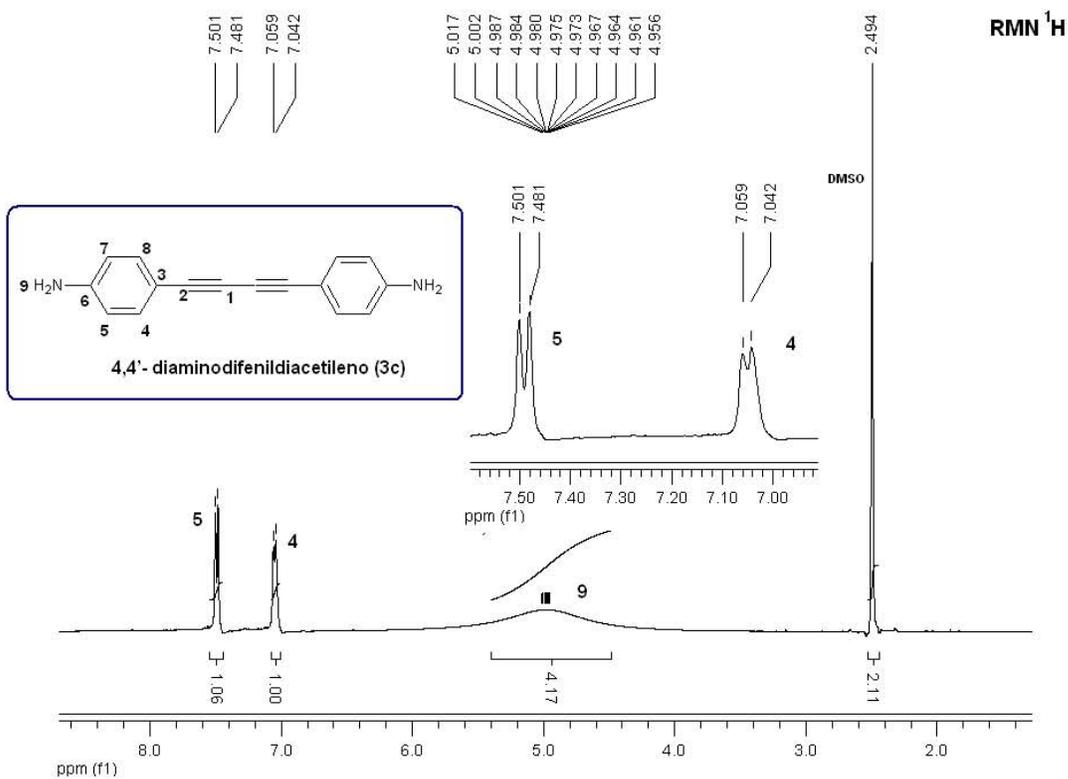


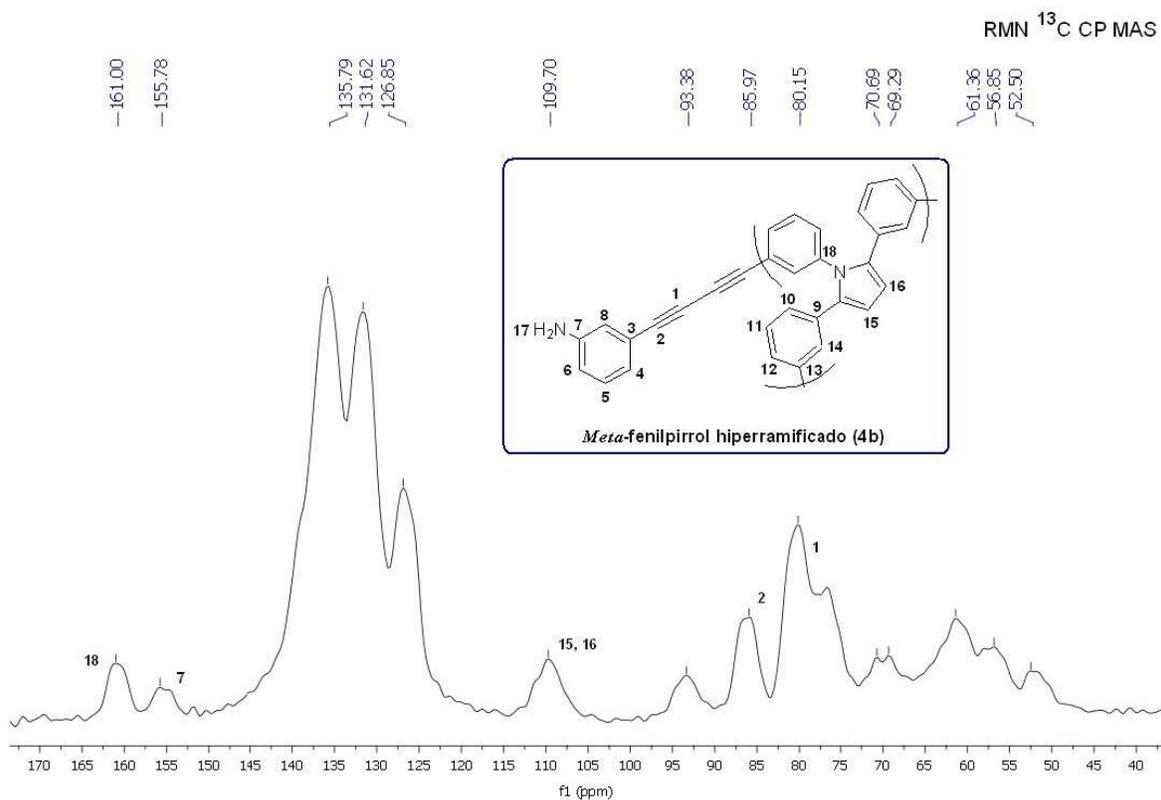
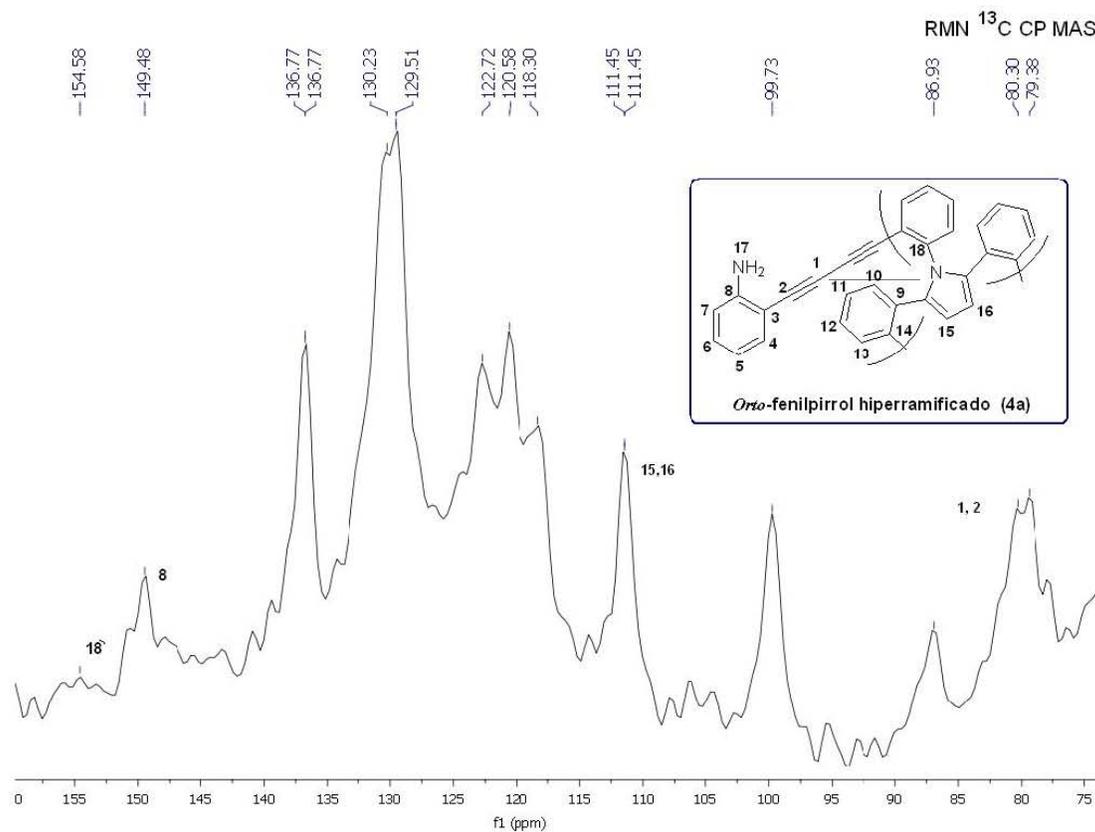










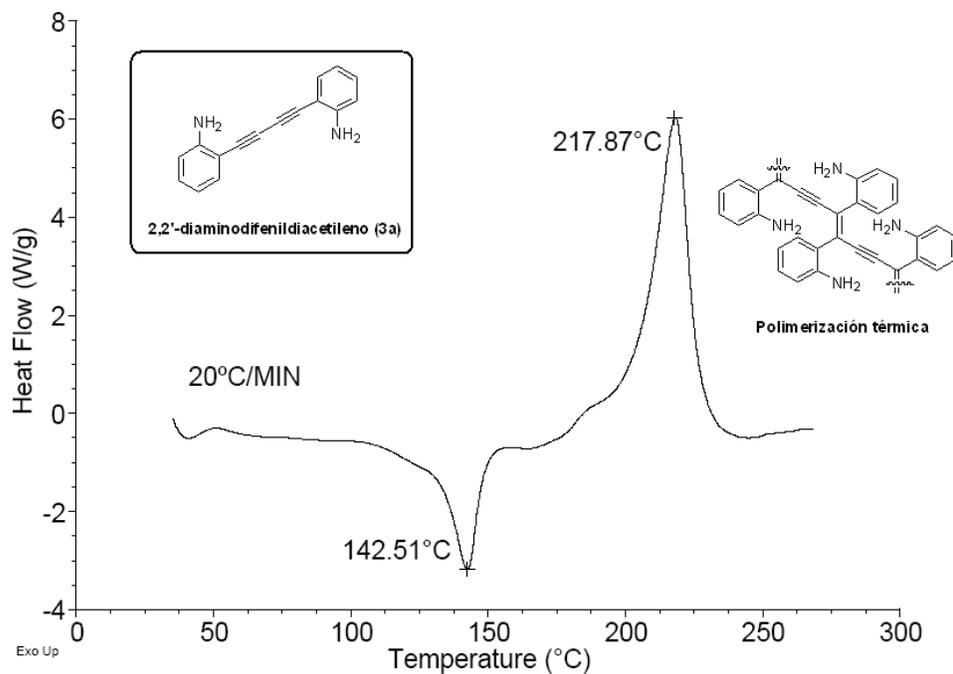


6.4 Termogramas de DSC

Sample: MUESTRA LF JG 2 DIETINIL ANILINA
Size: 3.3000 mg
Method: Ramp
Comment: 60ml/min N2

DSC

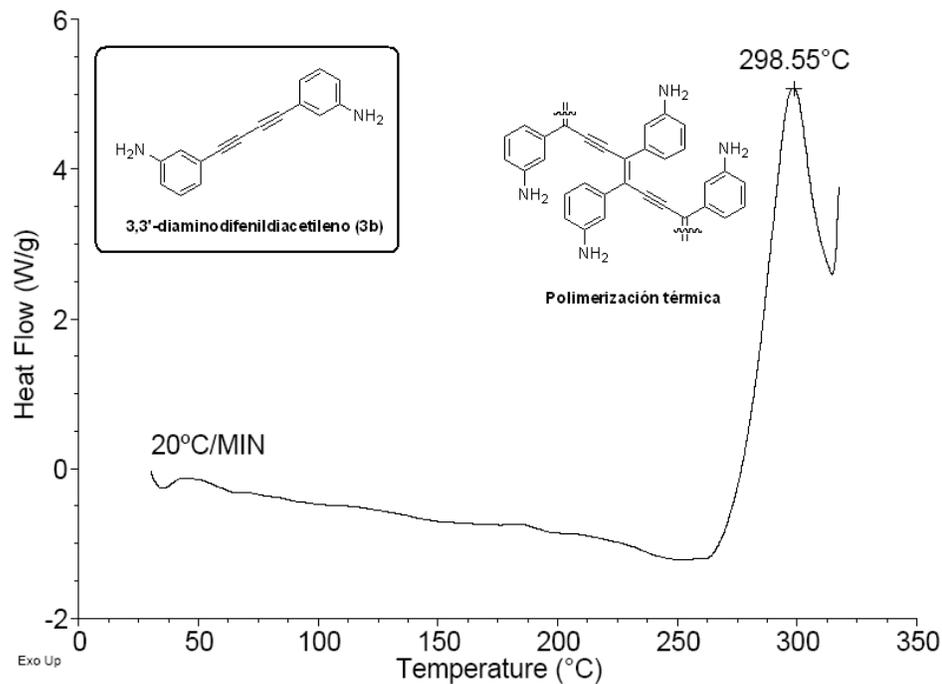
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\DSC.168
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 05-Jun-2008 16:46
Instrument: 2910 MDSC V4.4E



Sample: MUESTRA LF JG 3-DIAFENIL DIAM
Size: 3.7000 mg
Method: Ramp
Comment: 60ml/min N2

DSC

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\DSC.157
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 04-Jun-2008 11:20
Instrument: 2910 MDSC V4.4E

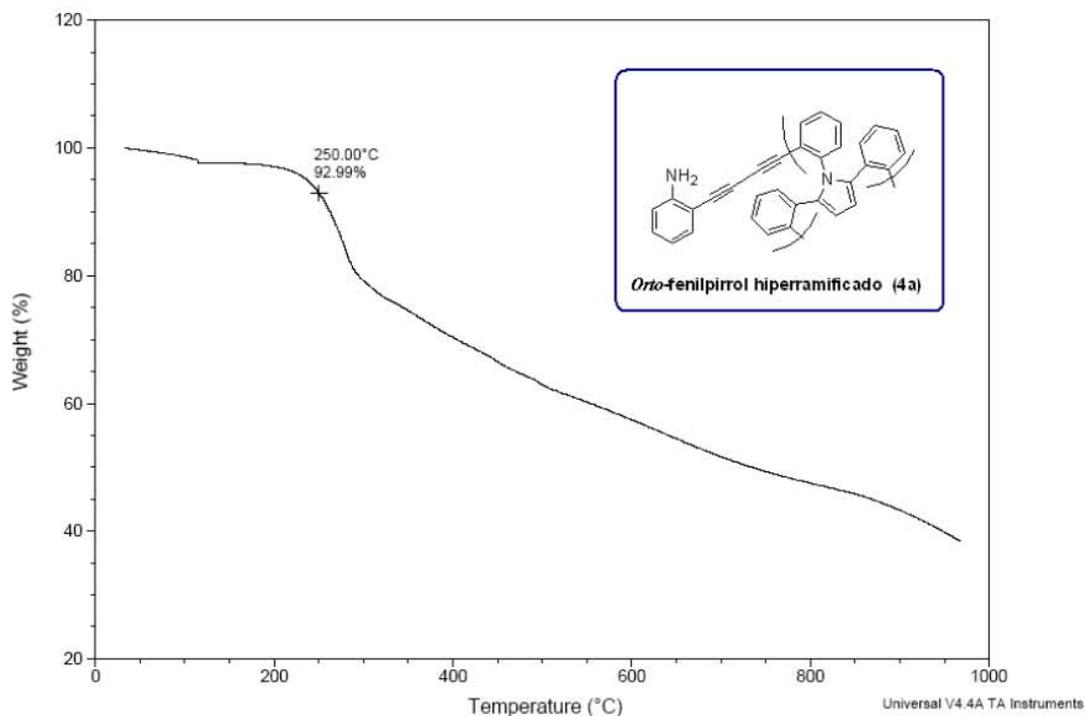


6.5 Termogramas de TGA

Sample: MUESTRA LF POLIM HIPER ORTO
 Size: 2.1350 mg
 Method: Ramp
 Comment: ATM DE N2 100ml/min

TGA

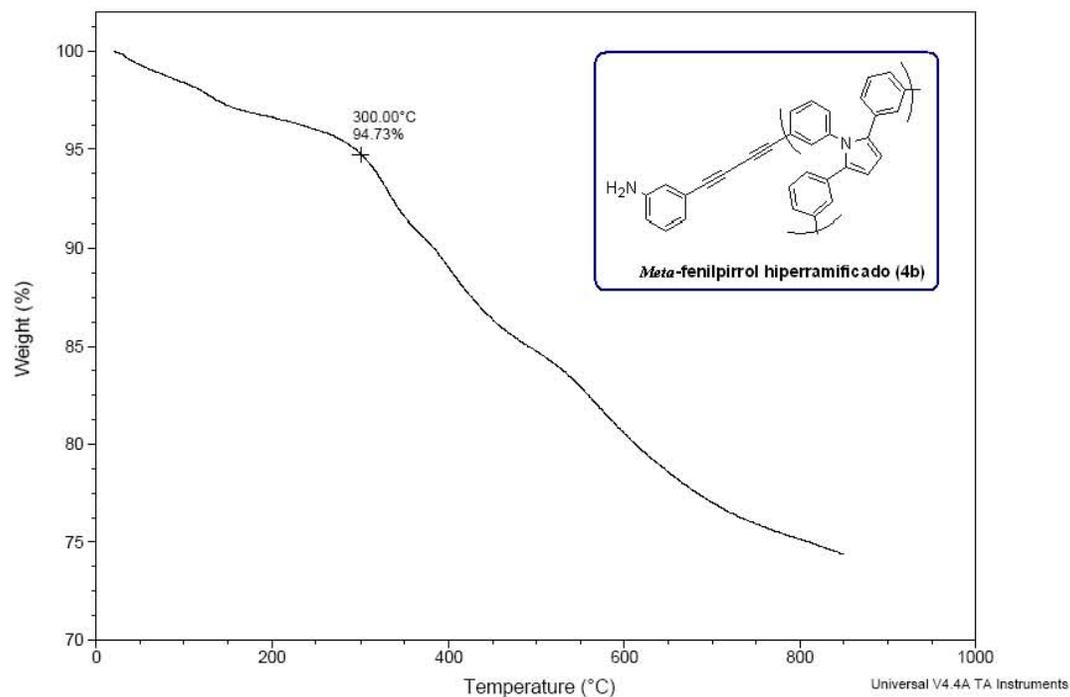
File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.780
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 07-Mar-2008 17:14
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A



Sample: MUESTRA LF POLIM HIPERMETA
 Size: 3.7260 mg
 Method: Ramp
 Comment: ATM DE N2 100ml/min

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.760
 Operator: M.A. CANSECO
 Run Date: 13-Feb-2008 16:10
 Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

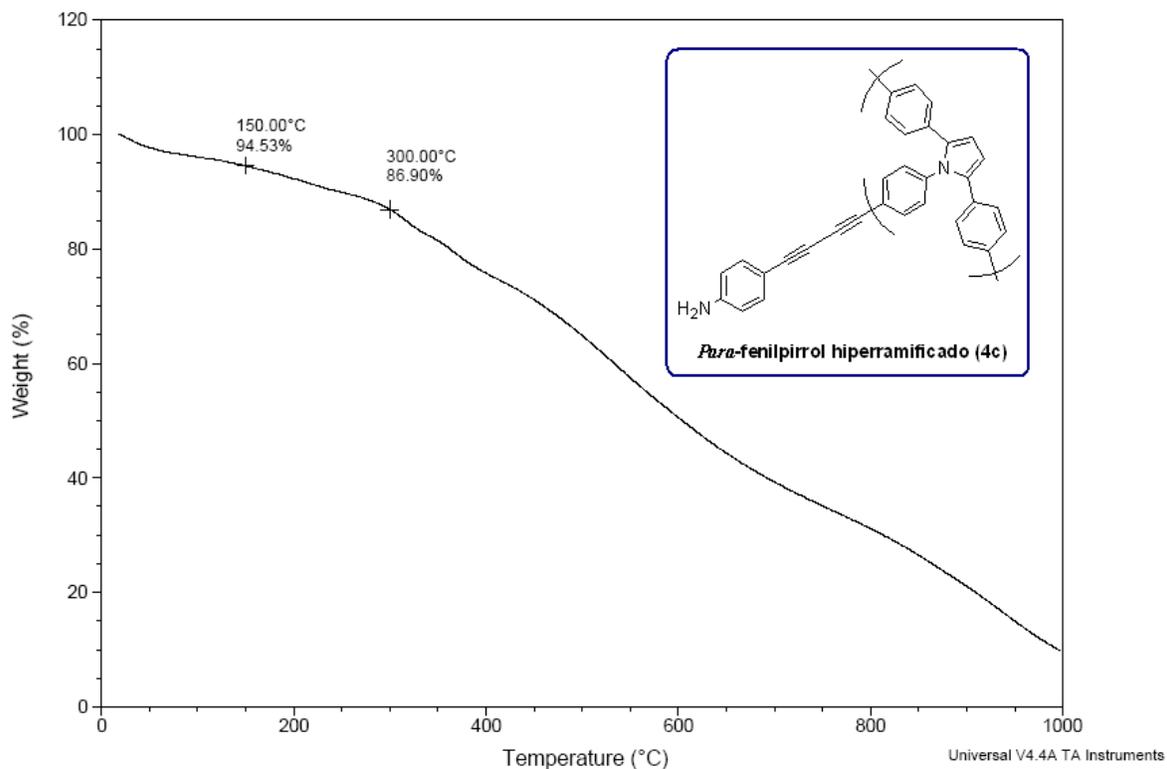


Sample: MUESTRA POLIM HIPER PARA
Size: 1.0520 mg

TGA

File: C:\TA\Data\TGA\MiguelAngel\SecTGA.767
Operator: M.A. CANSECO
Run Date: 16-Feb-2008 10:03
Instrument: 2950 TGA HR V5.4A

Comment: ATM DE N2 100ml/min



6.6 Artículos

Polym. Bull. (2010) 64:761–770
DOI 10.1007/s00289-009-0168-2

ORIGINAL PAPER

Novel hyperbranched molecules containing pyrrole units from diacetylene compounds

J. Godínez Sánchez · L. Fomina · L. Rumsh

Received: 10 June 2009 / Revised: 11 August 2009 / Accepted: 21 September 2009 /
Published online: 11 October 2009
© Springer-Verlag 2009

Abstract Novel hyperbranched molecules containing pyrrole units were obtained from *ortho*-, *meta*-, and *para*-diaminodiphenyldiacetylenes, as AB₂ type monomers by one-step polymerization. Diacetylenic fragments reacted with terminal amino groups in the presence of copper chloride to give pyrrole units. Diaminodiphenyldiacetylene monomers have been synthesized from ethynylanilines in three steps. The novel monomers and hyperbranched molecules were characterized by NMR, IR and thermal analysis.

Keywords Synthesis · Diacetylene · Pyrrole · AB₂ type monomers · One-step polymerization · Hyperbranched molecules · Copper chloride

Introduction

The hyperbranched macromolecules are highly branched structures with three-dimensional dendritic architecture, globular shape, absence of chain entanglements and large number of functional terminal groups. These special characteristics of hyperbranched macromolecules improve solubility, compatibility, reactivity, adhesion to various surfaces, self assembly, chemical recognition, electrochemical, luminescence, optoelectronics, and non-linear optical properties compared with their linear analogs [1, 2].

J. Godínez Sánchez · L. Fomina (✉)

Departamento de Polímeros, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, C.U. Apartado Postal 70-360, 04510 Delegación Coyoacán, México, DF, México
e-mail: lioud@servidor.unam.mx

L. Rumsh

M. M. Shemyakin and Yu. A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ul. Miklukho-Maklaya, 16/10, 117997 GSP Moscow V-347, Russia

Hyperbranched macromolecules can be conveniently divided in two major groups. The first is the perfect dendritic macromolecules prepared by stepwise synthetic approaches [3–6]. Their properties are easy to control, but they are obtained only in limited quantities and after much effort. The second is the hyperbranched polymers obtained by the direct polymerization of AB_n monomers [7–10].

Hyperbranched polymers generally have less perfect branching, show polydispersity, and their properties are not so easily tailored; however, they are readily available by simply one-step polymerization.

The authors are interested in the development of polymers with new chemical structures for electronics, photonics, and nonlinear optics using reaction between diacetylenes with amines to yield the pyrrole units. Previously, our research group reported synthesis of linear polymers containing diacetylenes and their modification by reaction between fragments of polymers with aromatic amines in the presence of copper chloride to yield the corresponding pyrrole units in the main chain of polymer [11].

This route opens up a number of opportunities for the synthesis of polymers containing two important fragments in the same structure, diacetylene responsible for possible applications in optoelectronics and nonlinear optics [12–20], and pyrrole, an important heterocycle widely used in material science [21–27].

The goal of this work is to synthesize novel hyperbranched compounds by one-step polymerization using the reaction between diacetylenic fragments and terminal amino groups of AB₂ type monomers in the presence of copper chloride to yield pyrrole fragments in the hyperbranched structure.

Experimental part

Materials and instruments

Reagents were provided by Aldrich Chemical Company and were used as-received. FT-IR spectra were taken using a Nicolet 6700 spectrophotometer. NMR ¹H and ¹³C spectra were recorded using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer. The chemical shifts are reported in ppm on the scale relative to TMS. Melting points are uncorrected. Thermogravimetric analyses (TGAs) were carried out in air at a heating rate of 20 °C min⁻¹ on a Mettler DTG 760 instrument, and differential scanning calorimetry (DSC) was carried out at 20 °C min⁻¹ on a Mettler DSC 20 system.

Synthesis of the monomer compounds

(1) (*N*-Boc-amino)phenylacetylene [28]. To a solution of di-*tert*-butyl dicarbonate (BOC₂O) (27.56 g, 126.28 mmol) in 42 mL THF was added aminophenylacetylene (4.85 g, 41.39 mmol). Solution was stirred and refluxed for 3 h. The solvent was removed in vacuum, and the product was purified by column chromatography using hexane–ethyl acetate 10:1–5:1 as eluent.

(**1a**) 2-(*N*-Boc-amino)phenylacetylene. mp: 47–48 °C, yellow solid, yield 80.2%; IR (film, cm^{-1}): 3404, 3287, 1734, 1613, 1583; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 8.17 (1H, d, H-7), 7.39 (1H, dd, H-6), 7.29 (1H, dt, H-5), 6.95 (NH, dt, H-9), 3.55 (1H, s, H-1), and 1.50 (9H, s, H-12). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 79.1 ($\equiv\text{CH}$, C-1), 84.4 ($-\text{C}\equiv$, C-2), 109.8 (C aromatic, C-3), 132.1 (C aromatic, C-4), 117.5 (C aromatic, C-5), 130.0 (C aromatic, C-6), 122.0 (C aromatic, C-7), 140.2 (C aromatic, C-8), 152.2 (C=O, C-10), 80.7 (C, C-11), 28.2 ($-\text{CH}_3$, C-12).

(**1b**) 3-(*N*-Boc-amino)phenylacetylene. mp: 64–66 °C, yellow transparent solid, yield 79%. IR (film, cm^{-1}): 3367, 3287, 2104, 1723, 1583, and 1475. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.55 (1H, s, H-7), 7.01 (NH, s, H-9), 7.17 (H, d, H-6), 7.35 (H, d, H-4), 3.04 (1H, s, H-1), 7.13 (1H, t, H-5), and 1.49 (9H, s, H-12). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 78.6 ($\equiv\text{CH}$, C-1), 83.7 ($-\text{C}\equiv$, C-2), 125.8 (C aromatic, C-3), 127.4 (C aromatic, C-4), 129.7 (C aromatic, C-5), 120.1 (C aromatic, C-6), 122.7 (C aromatic, C-7), 138.5 (C aromatic, C-8), 152.8 (C=O, C-10), 80.6 (C, C-11), 28.8 ($-\text{CH}_3$, C-12).

(**1c**) 4-(*N*-Boc-amino)phenylacetylene. mp: 70–72 °C, dark yellow solid, yield 96%. IR (film, cm^{-1}): 3400, 3280, 2104, 1699, 1606, 1509. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.34 (H, dd, H-4), 7.43 (H, dd, H-5), 6.59 (NH, s, H-9), 3.03 (H, s, H-1), 1.52 (9H, s, H-12). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 83.7 ($\equiv\text{CH}$, C-1), 81.2 ($-\text{C}\equiv$, C-2), 116.5 (C aromatic, C-3), 133.2 (C aromatic, C-4), 118.2 (C aromatic, C-5), 152.6 (C=O, C-10), 81.2 (C, C-11), 28.5 ($-\text{CH}_3$, C-12).

(**2**) di(*N*-Boc-amino)diphenyldiacetylene [**11**]. To a solution of compound **1** (2.00 g, 9.2 mmol) in 20 mL isopropanol was added (0.025 g, 0.252 mmol) of copper chloride and 0.3 mL of *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA), the mixture was stirred under oxygen atmosphere for 3 h, and the resulting solution was added to acidified water. The product was separated by filtration, dried in vacuum, and purified by recrystallization from hexane.

(**2a**) 2,2'-di(*N*-Boc-amino)diphenyldiacetylene. mp: 118–120 °C, yellow solid, yield 91.6%. IR (film, cm^{-1}): 3408, 2131, 2205, 1734, 1524, 1583. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 8.19 (H, d, H-7), 7.51 (H, dd, H-4), 7.37 (H, t, H-6), 7.01 (H, t, H-5), 7.19 (NH, s, H-9), 1.57 (9H, s, H-12). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ 78.9 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 79.7 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 110.0 (C aromatic, C-3), 133.2 (C aromatic, C-4), 118.1 (C aromatic, C-5), 130.9 (C aromatic, C-6), 122.4 (C aromatic, C-7), 141.1 (C aromatic, C-8), 152.3 (C=O, C-10), 81.7 (C, C-11), 28.3 ($-\text{CH}_3$, C-12).

(**2b**) 3,3'-di(*N*-Boc-amino)diphenyldiacetylene. mp: 230–234 °C, yellow solid, yield 90.02%. IR (film cm^{-1}): 3338, 2143, 2213, 1701, 1543, 1582. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7.68 (1H, s, H-8), 7.55 (H, d, H-6), 7.20 (H, d, H-4), 7.31 (H, t, H-5), 1.47 (9H, s, H-12). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ 73.9 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 81.3 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 122.1 (C aromatic, C-3), 127.2 (C aromatic, C-4), 129.1 (C aromatic, C-5), 119.4 (C aromatic, C-6), 138.5 (C aromatic, C-7), 122.4 (C aromatic, C-8), 152.5 (C=O, C-10), 80.9 (C, C-11), 28.3 ($-\text{CH}_3$, C-10).

(**2c**) 4,4'-di(*N*-Boc-amino)diphenyldiacetylene. mp: 229–232 °C, yellow solid, yield 92.48%. IR (film cm^{-1}): 3373, 2147, 2213, 1696, 1579, 1513. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7.49 (1H, dd, H-4), 7.48 (1H, dd, H-5), 1.47 (9H, s, H-12), 5.78 (NH, s, H-9). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ 73.7 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 82.4

($\equiv\text{C}-$, C-2), 114.0 (C aromatic, C-3), 118.4 (C aromatic, C-4), 141.5 (C aromatic, C-5), 133.6 (C aromatic, C-6), 153.0 (C=O, C-10), 80.1 (C, C-11), 28.5 ($-\text{CH}_3$, C-12).

(**3**) diaminodiphenyldiacetylene [29]. To a suspension of (1.25 g, 2.89 mmol) of compound **2** in 110 mL of MeOH was added 125 mL of concentrated HCl, and the mixture was stirred for 42 h at room temperature. The supernate was pipetted off, and the solid was stirred in 100 mL of acetone overnight, after which it was filtered off, washed four times with 15 mL of acetone, and pumped dry.

(**3a**) 2,2'-diaminodiphenyldiacetylene. mp: 146 °C, light brown solid, yield 64.24%. IR(film cm^{-1}): 3514, 3340, 1982, 2222, 1627, 1583, 1538. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 5.74 (NH_2 , s, H-9), 7.07 (H, d, H-7), 6.86 (H, t, H-5), 7.28 (H, t, H-6), 7.39 (H, d, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 74.3 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 81.8 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 121.7 (C aromatic, C-3), 130.8 (C aromatic, C-4), 125.0 (C aromatic, C-5), 129.6 (C aromatic, C-6), 123.6 (C aromatic, C-7), 136.9 (C- NH_2 , C-8).

(**3b**) 3,3'-diaminodiphenyldiacetylene. mp: 188–190 °C, light brown solid, yield 67.12%. IR(film cm^{-1}): 3439, 3357, 2047, 2270, 1627, 1552, 1514. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 3.67 (NH_2 , s, H-9), 7.26 (1H, s, H-8), 6.79 (1H, d, H-6), 7.15 (1H, t, H-5), 7.4 (1H, d, H-4). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 73.9 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 81.3 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 123.6 (C aromatic, C-3), 129.9 (C aromatic, C-4), 130.4 (C aromatic, C-5), 121.3 (C aromatic, C-6), 135.7 (C- NH_2 , C-9), 125.0 (C aromatic, C-8).

(**3c**) 4,4'-diaminodiphenyldiacetylene. mp: 198–200 °C, yellow solid, yield 68.2%. IR(film cm^{-1}): 3447, 3424, 2209, 2129, 1610, 1552, 1501. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ 4.97 (NH_2 , s, H-7), 7.05 (H, d, H-4), 7.48 (H, d, H-5). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ 73.6 ($-\text{C}\equiv$, C-1), 81.9 ($\equiv\text{C}-$, C-2), 115.6 (C aromatic, C-3), 120.7 (C aromatic, C-4), 133.8 (C aromatic, C-5), 138.8 (C- NH_2 , C-6).

Synthesis of hyperbranched compounds

(**4**). Method A. A mixture of compound **3** (0.1 g, 0.43 mmol), and copper (I) chloride (0.05 g, 0.5 mmol) in 10 mL dimethylformamide was refluxed under nitrogen for 24–48 h at 110 °C in an oil bath and allowed to cool to room temperature. The mixture was diluted with excess of acidified water. The precipitate was collected by filtration and dried in vacuum. Method B. A mixture of compound **3** (0.5 g, 2.15 mmol), and copper (I) chloride (0.05 g, 0.5 mmol) in dioxane (10 mL) was refluxed under nitrogen for 24 h at 70 °C in an oil bath and allowed to cool to room temperature. The solution was diluted with excess of acidified water. The precipitate was collected by filtration and dried in vacuum.

(**4a**) hyperbranched *ortho*-phenylpyrrole. Method A: 30% yield, Method B: 20% yield, dark green solid, insoluble in organic solvents, TGA onset decomposition begins at 189 °C, at 600 °C 45.5% weight loss, ^{13}C CPMAS NMR (100 MHz, 5000 Hz): δ 111.5 (pyrrole, C-15, C-16), 83.5, 79.5 (diacetylenic, C-1, C-2), 136.9, 129.6, 122.9, 120.7, 99.8 (aromatic).

(**4b**) hyperbranched *meta*-phenylpyrrole. Method A: 91% yield, Method B: 70% yield, black solid, insoluble in organics solvents, TGA onset decomposition begins at 199 °C, at 500 °C 36% weight loss. IR(pellet cm^{-1}): 3442, 3329, 1559, 1558,

1517. ^{13}C CPMAS NMR (100 MHz, 5000 Hz): δ 109.8 (pyrrole, C-15, C-16), 156.0 (C–NH₂), 85.9, 80.1 (diacetylenic, C-1, C-2), 136.1, 131.9, 127.0 (aromatic).

(4c) hyperbranched *para*-phenylpyrrole. Method A: 94% yield, Method B: 73% yield, black solid, insoluble in organic solvents (a little part was soluble in DMF to correspond to ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), TGA onset decomposition begins at 165 °C, at 600 °C 45% weight loss. IR (film cm^{-1}): 3442, 2201, 2116, 1685, 1620. ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 6.59 (H-pyrrole, H-15, H-16), 5.66 (NH₂, H-17), 7.46 (aromatic, H-4, H-8), 8.30 (aromatic, H-10, H-14), 7.60 (aromatic, H-11, H-13), 7.25 (aromatic, H-5, H-7). ^{13}C CPMAS NMR (100 MHz, 5000 Hz): δ 105.1 (pyrrole, C-15, C-16), 148.9 (C–NH₂) 74.1, 71.1 (diacetylenic), 129.4, 120.5, 114.4, 118.5 (aromatic).

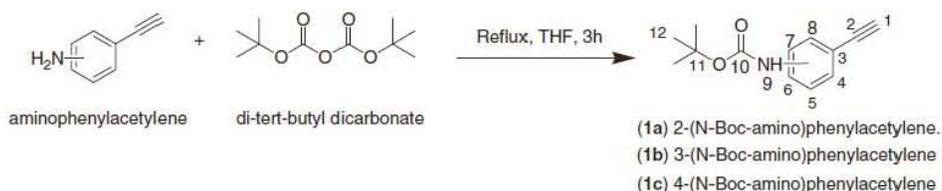
Results and discussion

Monomer synthesis

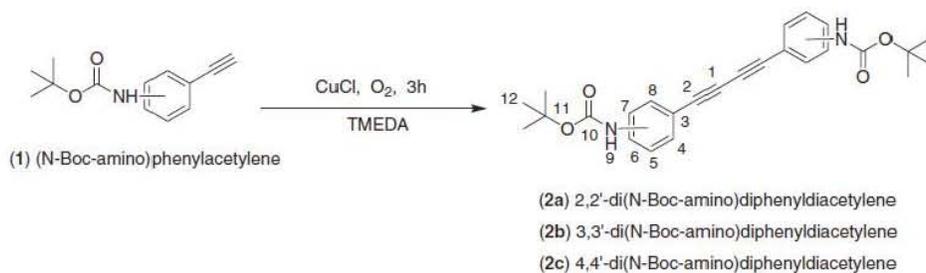
The synthetic route to the monomers **3a**, **3b**, and **3c** are shown in Schemes 1–3. These monomers were prepared from *ortho*-, *meta*-, and *para*-aminophenylacetylenes, in three steps.

Terminal amino groups have been converted into *N*-Boc-amino groups by treating aminophenylacetylene with di-*tert*-butyl dicarbonate (BOC₂O) in THF (Scheme 1) to preserve the amino groups for the subsequent reaction of oxidative coupling (Scheme 2).

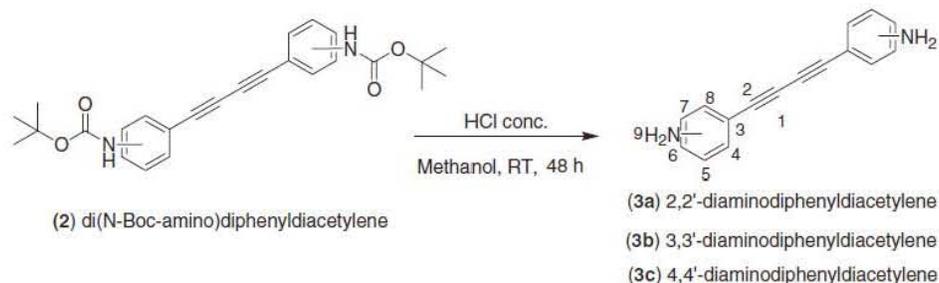
The compound **1a**, **1b**, and **1c** were characterized by FT-IR. In all the cases, the signal corresponding to amino group (3450, 3357 cm^{-1} 3-aminophenylacetylene)



Scheme 1 Synthesis of (*N*-Boc-amino)phenylacetylene (1)



Scheme 2 Synthesis of di(*N*-Boc-amino)diphenyldiacetylene (2)



Scheme 3 Synthesis of diaminodiphenyldiacetylenes (3)

changed to amide group (3353 cm^{-1}) showing a singlet: the result of the reaction between Boc group and amino group. $^1\text{H-NMR}$ spectra showed signals at 7.34, 7.43, (aromatic), 6.59 (amide), 3.03 (acetylenic), 1.52 (BOC), and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra at 83.8, 81.2 (acetylenic), 116.5, 133.2, 118.2 (C aromatic, C-5), 152.6, 81.2, 28.5 (BOC).

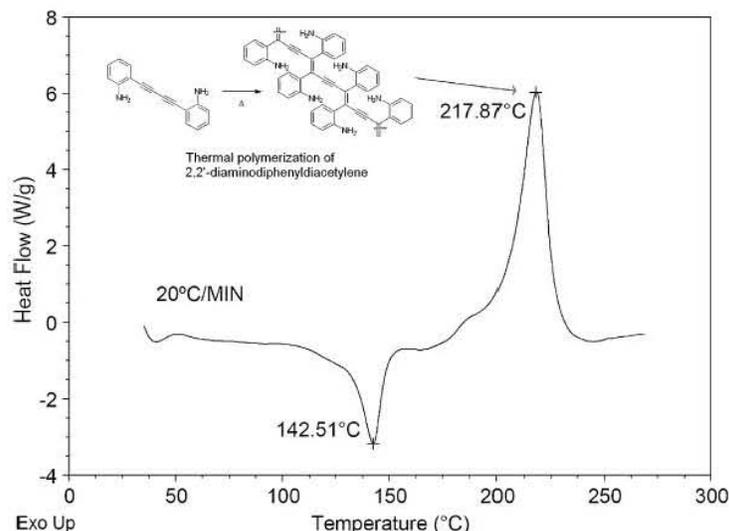
Diyne compounds **2a**, **2b**, and **2c** were obtained by a modified procedure of Hay's oxidative coupling using copper (I) chloride as a catalyst [11] (Scheme 2). The obtained diacetylenes were characterized by FT-IR analysis confirmed that characteristic absorptions of terminal acetylene bond at 3285 cm^{-1} disappeared after oxidative coupling reaction and double characteristic signal at 2200, 2100 cm^{-1} corresponding to diacetylenic group appeared. In $^1\text{H NMR}$, the signal corresponding to $\equiv\text{CH}$ (i.e., 79.14 ppm in compound **1b**) disappeared, and $^{13}\text{C NMR}$, showed two characteristic signals (i.e., 73.9, 81.3 ppm in compound **2b**) corresponding to $-\text{C}\equiv\text{C}-$.

The protective groups were removed by treating compounds **2a**, **2b**, and **2c** by concentrated HCl giving the resulting monomers **3a**, **3b**, and **3c** [29] (Scheme 3) containing diacetylenic and terminate amino groups in 64–68% yield.

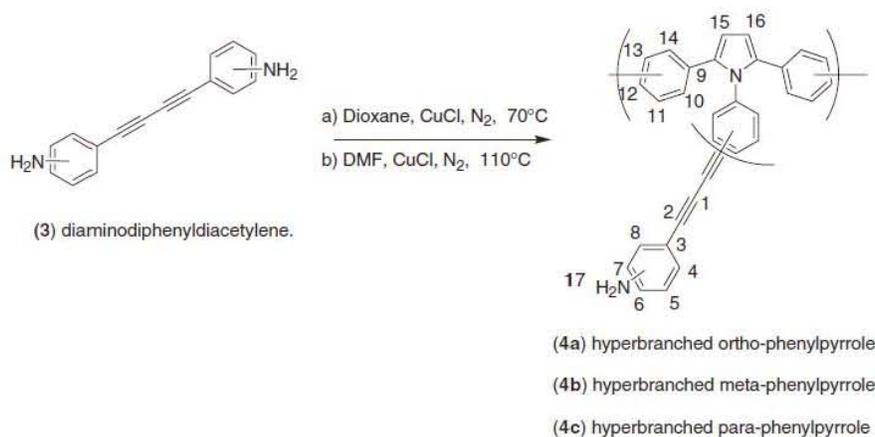
The deprotection reaction was monitored by FT-IR until signal $\text{C}=\text{O}$ (1700 cm^{-1}) disappeared, and the amino group signal appeared (3450 , 3350 cm^{-1}), showing that BOC group was removed. The $^1\text{H NMR}$ (1.47 ppm (9H, CH_3)) and $^{13}\text{C NMR}$ (152.9 (C=O), 80.1 (C), 28.5 (CH_3)) signals corresponding to BOC group disappeared too (signals corresponding to compound **2b**). For obtained monomers (**3a**, **3b**, and **3c**)—thermal analysis by DSC was carried out—melting points of 142, 189, and $199\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, were found. According to DSC data, monomers **3a**, **3b**, and **3c** showed exotherms at 217, 282, and $243\text{ }^\circ\text{C}$, respectively, characteristic of thermal diacetylenic polymerization (Scheme 4, DSC Thermogram of compound **3a**).

Polymerization

Ortho-, *meta*-, and *para*-diaminodiphenyldiacetylene (**3a**, **3b**, and **3c**) as AB_2 type monomers were polymerized by two methods [11]. Method A—in DMF under nitrogen at $110\text{ }^\circ\text{C}$, and method B—in dioxane under nitrogen at $70\text{ }^\circ\text{C}$ using copper (I) chloride as catalyst in both cases (Scheme 5). Diacetylenic fragments and



Scheme 4 DSC Thermogram of compound 2,2'-diaminodiphenyldiacetylene (3a)

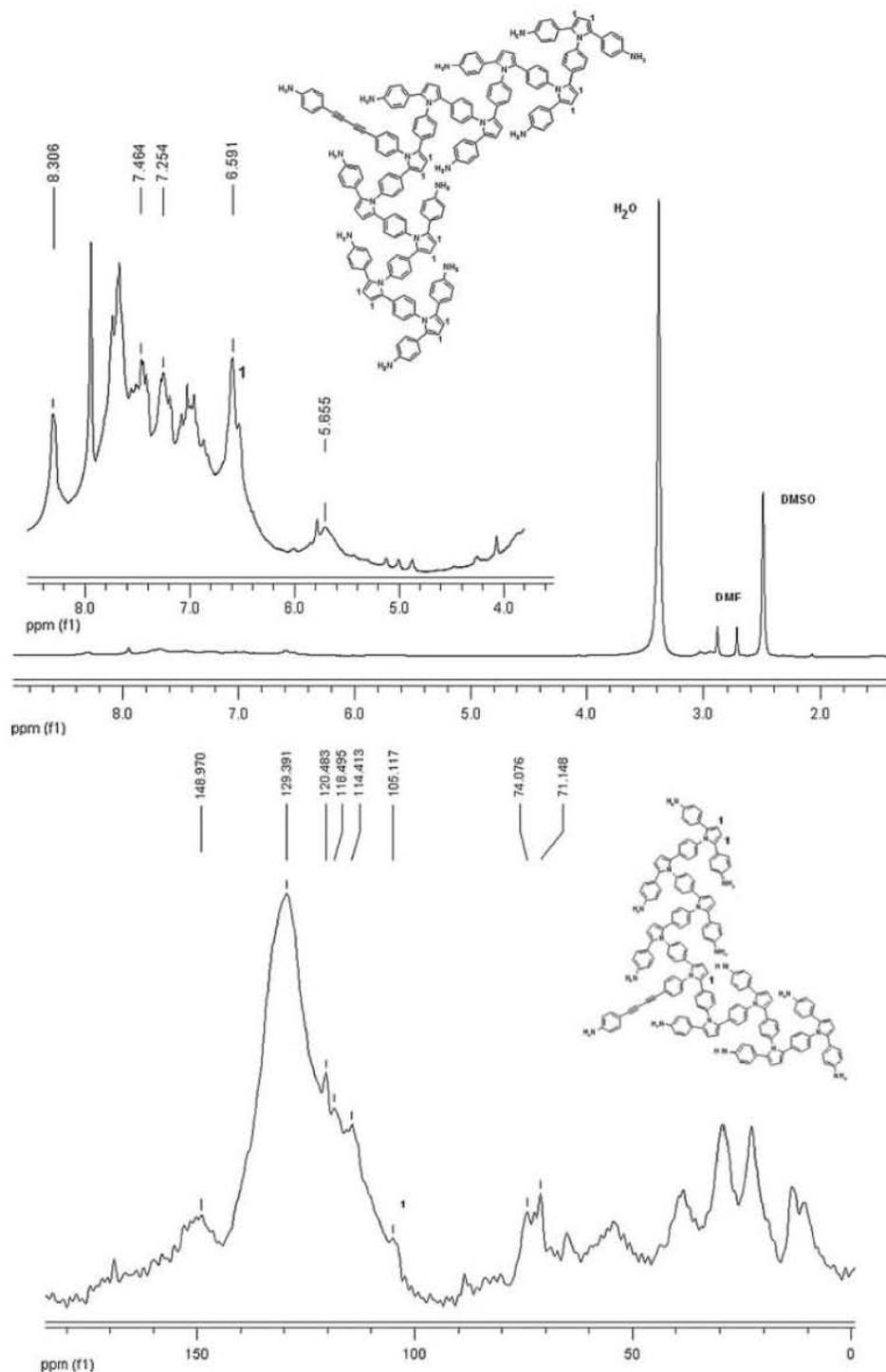


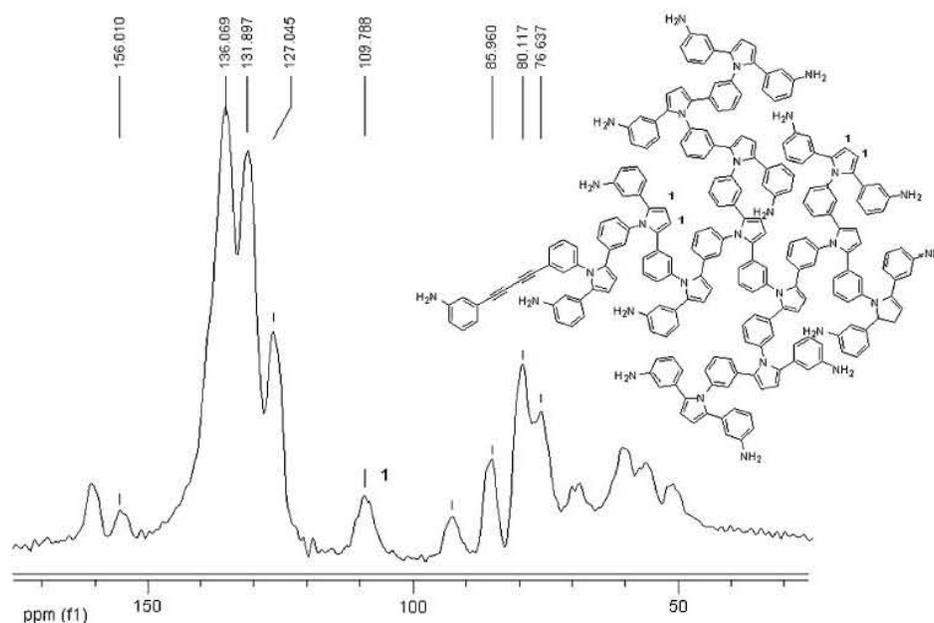
Scheme 5 Synthesis of hyperbranched molecules from diaminodiphenyldiacetylene (4)

terminal amino groups reacted to yield pyrrole units. These reactions are carried out by one-step polymerization.

Hyperbranched products **4a**, **4b**, and **4c** were poorly soluble in organics solvents. Products obtained were characterized by FT-IR, which showed 1685, 1620 aromatic, 3442 amine, and 2201, 2116 cm⁻¹ diacetylenic groups signals.

The ¹³C CPMAS NMR spectrum of compounds **4a**, **4b**, and **4c** showed signals at 111.5, 109.8, and 105.1 ppm corresponding to pyrrole units (Schemes 6 and 7), respectively. Compound **4c** was partially soluble in DMF, in the ¹H-NMR spectrum can be appreciated the signal 6.59 ppm corresponding to pyrrole ring (Scheme 6) proving the chemical structure of formed hyperbranched structures. The TGA onset decomposition of the compound **4a** begins at 189 °C, and at 600 °C **4a** loses 45.5%

Scheme 6 $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C CPMAS NMR}$ spectra of hyperbranched para-phenylpyrrole (4c)



Scheme 7 ^{13}C CPMAS NMR spectrum of hyperbranched meta-phenylpyrrole (**4b**)

of weight, that of the **4b** begins at 199 °C, and at 500 °C **4b** loses 36% of weight, and that of the **4c** begins at 165 °C and at 600 °C **4c** loses 45% of weight. Therefore, these products possess high thermal resistance.

Conclusions

Novel hyperbranched structures containing pyrrole units were obtained from *ortho*-, *meta*-, and *para*-diaminodiphenyldiacetylenes as AB_2 type monomers by one-step polymerization. Diacetylenic fragments and terminal amino groups reacted in the presence of copper chloride to yield the pyrrole units. These compounds have high thermal resistance, and show low solubility in organic solvents.

Acknowledgments Thanks are due to G. Cedillo for his assistance with Nuclear Magnetic Resonance determination, and also to M. A. Canseco for thermal and IR analyses. J. Godínez Sánchez is grateful for the fellowship from CONACyT and IIM-UNAM.

References

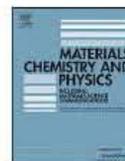
1. Seiler M (2006) Hyperbranched polymers: phase behavior and new applications in the field of chemical engineering. *Fluid Phase Equilib* 241:155–174
2. Gao C, Yan D (2004) Hyperbranched polymers: from synthesis to applications. *Prog Polym Sci* 29:183–275
3. Newkome GR, Moorefield CN, Vögtle F (2001) Dendrimers and dendrons: concepts, syntheses, applications. Wiley-VCH, Weinheim
4. Fréchet JMJ, Tomalia DA (2001) Dendrimers and other dendritic polymers. Wiley, West Sussex

5. Hawker CJ, Fréchet MJM (1992) Unusual macromolecular architectures: the convergent growth approach to dendritic polyesters and novel block copolymers. *J Am Chem Soc* 114:8405–8413
6. Hawker CJ, Fréchet MJM (1990) Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J Am Chem Soc* 112:7638–7647
7. Kim Y, Webster OW (1992) Hyperbranched polyphenylenes. *Macromolecules* 25:5561–5572
8. Kim Y, Webster OW (1988) Hyperbranched polyphenylenes. *Polym Prepr* 29:310–311
9. Voit BI (2003) Hyperbranched polymers: a chance and a challenge. *CR Chimie* 6:821–832
10. Yates CR, Hayes W (2004) Synthesis and applications of hyperbranched polymers. *Eur Polym J* 40:1257–1281
11. Huerta G, Fomina L, Rumsh L, Zolotukhin MG (2006) New polymers with *N*-phenyl pyrrole fragments obtained by chemical modifications of diacetylene containing-polymers. *Polym Bull* 57:433–443
12. Harwell MS (1997) Handbook of organic conductive molecules and polymers. Wiley, New York
13. Fomine S, Ogawa T (1994) Diacetylene-containing polymers III. Poly(*m,m'*-butadiynylene-succindianilide) and poly(*m,m'*-butadiynylene sebacodanilide): novel materials for preparation of transparent polydiacetylene containing films. *Polym J* 26:93–97
14. Fomine S, Maciel A, Ogawa T (1994) Diacetylene-containing polymers VI. Effect of electron beam on mechanical properties of poly(octa-3,5-diynylene sebacate) and poly(hexa-2,4-diynylene sebacate). *Polym J* 26:1270–1276
15. Fomine S, Sánchez C, Gaviño R, Ogawa T (1996) Diacetylene-containing polymers IX. Halogenation of some diacetylene-containing polyesters. *Polym J* 28:249–255
16. Fomine S, Adem S, Ogawa T, Rao D (1995) Third order nonlinear optical susceptibility of films of polydiacetylene-containing polyamides and polyesters. *Polym Bull* 34:169–173
17. Ogawa T (1995) Diacetylenes in polymeric systems. *Prog Polym Sci* 20:943–985
18. Müllen K, Wegner G (1998) Electronic materials: the oligomers approach. Wiley-VCM, Weinheim
19. Sukwattanasinitt M, Lee D-Ch, Kim M, Wang X, Li L, Yang K, Kumar J, Tripathy SK, Sandman DJ (1999) New processable, functionalizable polydiacetylenes. *Macromolecules* 32:7361–7369
20. Hui D, Kim J-S, Kim Y-T, An I, Paley MS (2003) Monitoring photodeposition of polymer films from diacetylene monomer solutions using in situ real-time spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films* 437:127–134
21. Diaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP (1979) Electrochemical polymerization of pyrrole. *J Chem Soc Chem Comm* 635–636
22. Ruggeri G, Bianchi M, Puncioni G, Ciardelli F (1997) Molecular control of electric conductivity and structural properties of polymers of pyrrole derivatives. *Pure Appl Chem* 69:143–147
23. Sezai A, Sezgin S, Ates M, Turhan CM (2008) Electrochemical impedance spectroscopy and morphological analyses of pyrrole, phenylpyrrole and methoxyphenylpyrrole on carbon fiber microelectrodes. *Surf Coat Technol* 202:3997–4005
24. Mangeney C, Lacroix J Ch, Chang Ching KI, Aeiyaeh S, Jouini M, Adenier A, Lacaze PC (2000) Macroscopic modulation of the pi-electron density of pendant groups grafted on conducting polymers. *Synth Met* 108:237–243
25. Mangeney C, Just PE, Lacroix JC, Chang Ching KI, Jouini M, Aeiyaeh S, Lacaze PC (1999) Modulating the electronic properties of pendant groups through the redox switching reaction of a conjugated polymer. *Synth Met* 102:1315–1316
26. Wu J, Pawliszyn J (2001) Preparation and applications of polypyrrole films in solid-phase microextraction. *J Chromatogr A* 909:37–52
27. Schweke D, Brauer B, Gerber RB, Haas Y (2007) The vibrational spectra of *N*-phenylpyrrole in the gas phase, in argon matrices, and in single crystals. *Chem Phys* 333:168–178
28. Ishizaki M, Zyo M, Kasama Y, Niimi Y, Hoshino O, Nishitani K, Hara H (2003) Investigation of the intermolecular Pauson–Khand reaction of various 1-alkynes with cyclic exo-methylene compounds. *Heterocycles* 60:2259–2271
29. Rauter H, Di Domenico R, Menta E, Oliva A, Qu Y, Farrell N (1997) Selective platinumation of biologically relevant polyamines. Linear coordinating spermidine and spermine as amplifying linkers in dinuclear platinum complexes. *Inorg Chem* 36:3919–3927



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Chemistry and Physics

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matchemphys

Semiconductor behavior of 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, viewed from an experimental and theoretical perspective

Lioudmila Fomina, Gerardo Zaragoza Galán, Monserrat Bizarro, Jorge Godínez Sánchez, Irineo P. Zaragoza, Roberto Salcedo*

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Coyoacán 04510, México DF, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 May 2009

Received in revised form 8 June 2010

Accepted 13 June 2010

Keywords:

Semiconductor polymers

Thin films

Computer modeling and simulation

ABSTRACT

Theoretical calculations were performed on 2,5-aromatic substituted pyrroles which have a nitro-benzene or a cyano-benzene link to the nitrogen atom of the pyrrole fragment. The molecules manifested interesting semiconductor behavior that was confirmed when thin films were prepared and their corresponding electrical characterization was undertaken. The reason for this behavior is discussed, with reference to the electron-withdrawing feature of the substituents in the benzene chain.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thin film transistors, made of inorganic semiconductor materials have dominated the electronics industry, since the first transistor was invented by J. Bardeen, W. Shockley, and W. Brattain in 1947. Recently, organic materials have started to play an important role in electronic and photonic technologies. Organic semiconductors are very useful because they have electrical properties similar to those of inorganic semiconductors, but manifest the same properties as plastic (low cost, easily processed, flexibility and versatility of chemical synthesis). Interest in organic semiconductors began, following reports describing the electrical conductivity of the organic compound violanthrone in 1950, by Akamatu and Inokuchi [1]. Two decades later Shirakawa published information concerning the conducting conjugated polymer, polyacetylene [2]. Since this discovery, many research groups have investigated π -conjugated oligomers and polymers, mainly in relation to their nonlinear and semiconducting properties. In 1987 Tang and Van Slyke at Kodak reported the first electroluminescent device, based on a π -conjugated material, tris(8-hydroxyquinoline)aluminium [3] and in 1990, Friend's group discovered electroluminescence in a conjugated polymer, poly(paraphenylenevinylene) [4]. Until now, π -conjugated oligomers and polymers have attracted considerable interest because of their potential applications in optoelectronic devices [5]. Many applications have been discovered, relating to

the areas of light-emitting diodes [6], field effect transistors [7] and photovoltaic cells [8]. One of the most widely investigated π -conjugated polymers is polypyrrole, due to its optical properties and electrical conductivity [9]. Chemical functionalisation of π -conjugated polymers by introducing substituents increases their potential for being processed and causes dramatic changes in structure and electronic properties [10]. Investigations concerning the substitution effects of polypyrrole oligomers, using quantum mechanical calculations have provided an understanding of the conducting and optical properties of these materials [11]. A narrow gap between HOMO and LUMO, indicating semiconductor behavior [12] is the outstanding feature of molecules which represent apt targets regarding possible applications in the conducting area [12]. Most systems being researched comprise semiconductors with band gaps ranging from 2 to 4 eV [13]. Extensive research [5,12,14], using both experimental and theoretical approaches has been carried out in an attempt to endow a low HOMO/LUMO gap to organic materials. One strategy employed in order to decrease the band gap in organic molecular materials consists of substitution with electron-withdrawing groups [15]. Recently, it has been reported that molecules of N-substituted pyrroles with electron-withdrawing substituents decreased both HOMO and LUMO energies, when compared to their unsubstituted analogues [16]. Although previous works have analyzed the electronic properties of N-substituted pyrroles, nobody had studied the case of nitro and cyano 2,5-disubstituted pyrroles (Fig. 1). In this work, these two different molecules were synthesized, electrically characterized and theoretically studied to explain the origin of their semiconducting behavior. The theoretical calculations were compared to the experimental results of the synthesized systems that

* Corresponding author. Tel.: +52 55 56224600; fax: +52 55 56161201.
E-mail address: salcedo@servidor.unam.mx (R. Salcedo).

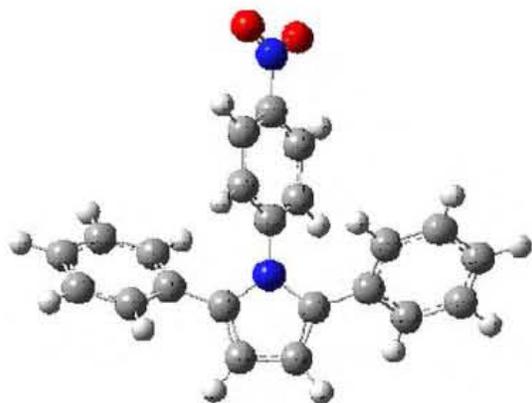


Fig. 1. Nitro-compound derived from disubstituted pyrrole; the CN-derivative is similar, but has a CN group, instead of NO₂.

were obtained using a modification of the Schulte–Reisch reaction, as previously described [17,18].

2. Methods

2.1. Materials and Instruments

Reagents were provided by Aldrich Chemical Company and used as purchased. FT-IR spectra were taken, using Nicolet 510p spectrophotometer. NMR ¹H and ¹³C spectra were recorded using a Bruker Avance 400 MHz spectrometer. The chemical shifts are reported in ppm, scaled relative to TMS. Melting points are uncorrected. Thermogravimetric analyses (TGA) were carried out in air at a heating rate of 10 °C min⁻¹ on a TGA 2950 Instrument and Differential Scanning Calorimetry (DSC) was carried out on a DSC 2910 instrument. Gel Permeation Chromatographic Analysis was carried out on a Varian 9012, columns (TSK-gel 64008H8), detector (Varian RI-4) and integrator (Varian 4400), software GPC-plus. THF and DMF were employed as eluents at 25 °C and flux speed of 1.0 mL min⁻¹ after calibration with polystyrene standards.

2.2. Synthesis of 2,5-disubstituted pyrroles

These compounds were produced, according to a modified version of a previously described procedure [18]. Typically, the procedure progressed as follows (see Fig. 2). A mixture of 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (2.2 g, 9.9 mmol), copper chloride (I) (0.196 g, 1.98 mmol, 20 mol%) and the corresponding amine (9.9 mmol), in DMF (10 mL) was refluxed under nitrogen for 24 h, at 153 °C in an oil-bath and allowed to cool to room temperature. The mixture was then passed through a filter and the solid retained was purified, using column chromatography, with hexane–ethyl acetate (9:1) as eluent.

(2a) 1-(*p*-cyano-phenyl)-2,5-triphenylpyrrole. Yield: 30%, white solid, m.p.: 214–216 °C. IR (pellet, cm⁻¹): 2235. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 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 ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 110.71, 111.07, 126.86, 128.21, 128.93, 129.45, 132.57, 132.64, 135.63, 142.83.

(2b) 1-(*p*-nitro-phenyl)-2,5-triphenylpyrrole [18]. Yield: 34%, yellow solid, m.p.: 253–255 °C. 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 ¹³C (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 111.48, 124.30, 127.16, 128.48, 129.18, 129.53, 132.74, 135.94, 144.72, 146.30.

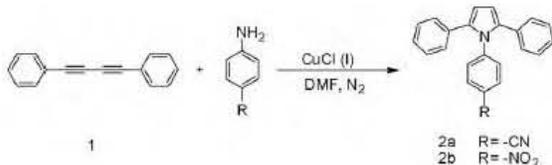


Fig. 2. Chemical reaction of 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne with electron-withdrawing amines, used to obtain the pyrrole derivatives.

2.3. Polymer reactions with amines: general procedure

The preparation of polymer 3 has been reported previously [18,19]. The same technique was followed in the present case.

To a stirred solution of 3 (0.995 g, 3.29 mmol) in dioxane (10 mL) under nitrogen was added copper (I) chloride (0.0326 g, 0.329 mmol) and the corresponding amine (3.29 mmol). After 48 h stirring at a temperature of 110 °C, the solution was diluted with 50 mL of ethanol. The precipitate was collected by filtration and dried in vacuum.

(4a) Yield: 10%, brown solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.63 (s, 6H, -Me), 4.72 (2H, -OCH₂), 6.45 (s, 1H, H-pyrrole), 6.85, 7.15 (m, 8H), 6.73, 7.63 (m, 4H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 30.97, 41.85, 56.44, 71.01, 74.96, 111.73, 114.44, 127.79, 132.66, 144.18, 155.45. GPC: Mw of 79,500 and polydispersity of 1.8. T_g of 73.13 °C.

(4b) Yield: 10%, brown solid. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 1.61 (s, 6H, -Me), 4.69 (2H, -OCH₂), 6.43 (s, 1H, H-pyrrole), 6.71–7.61 (m, 8H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 31.19, 41.94, 41.99, 56.41, 67.28, 71.17, 74.98, 114.38, 114.93, 128.03, 144.28, 155.48. GPC: Mw of 95,400 and polydispersity of 1.8. T_g of 76.75 °C.

2.4. Deposition and electrical characterization of NO₂- and CN-derivatives thin films

NO₂- and CN-derivative solids were used to produce thin films of these materials, by means of vacuum evaporation. The films were deposited on Pyrex glass substrates that had been ultrasonically cleaned, using trichloroethylene, acetone and methanol. Chromium electrodes were evaporated onto the substrates, prior to the NO₂- or CN-compounds deposition, in order to make electrical measurements. The resulting NO₂-monomer films were uniform, yellow in color, with thicknesses of approximately 400 nm, measured with a Sloan Dektac IIA profilometer, and the CN-monomer films were almost white in color and around 480 nm thick. The NO₂-polymer films were 320 nm thick and had a light amber color. Moreover, films of a NO₂-oligomer (with Mw of 2629 and polydispersity of 4.3) were also obtained, but were only 180 nm thick and had a light brown color. The deposition conditions were not sufficient to obtain good quality CN-polymer films, because the deposition temperature was close to the decomposition temperature of the polymer. CN-monomer and NO₂-monomer, oligomer and polymer films were characterized electrically, by the two probe test current–voltage measurements, using a Keithley K-230 DC voltage source and a Keithley K-485 picoammeter. Both instruments were automatically controlled using a personal computer. Temperature dependent measurements were made by applying a voltage ramp to the electrodes and measuring the surface current, at room temperature up until 100 °C, with stepped increases of 10 °C.

2.5. Theoretical calculations

All density functional (DFT) calculations were carried out, using full geometry optimizations, without symmetry constraints. Becke's gradient corrections [20] for the exchange and Perdew–Wang's for the correlation [21a] were used for optimization and total energy evaluation. Thus, BPW91 represents the corresponding functional which has given an excellent performance for this kind of system [21b,c]. All calculations were carried out using the G-31-G** basis set. The version used was that included in the Gaussian03 code [22]. The bond lengths for the optimized structures were employed for the HOMA (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) method [23] used for studying the aromaticity.

3. Results and discussion

It has been reported that the reaction of diacetylene with amines depends strongly on the reaction conditions [24]. Model reactions to find conditions for selective formation of 2,5-disubstituted pyrrole units were carried out. The 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne (1) obtained through a modification of Hay's oxidative coupling using copper (I) chloride as a catalyst [25] was reacted with different aromatic amines with electron-withdrawing group in the *p*-position (Fig. 2). The products (**2a**, **2b** [18]) were obtained with the yield 30 and 34%, respectively, and characterized by NMR and IR spectroscopy. The ¹H spectrum of the monomers **2a** and **2b** showed a singlet at 6.5 and 6.51 ppm, respectively, that provides clear evidence for the formation of 2,5-disubstituted pyrroles. The structure of the polymeric compounds was established on the basis of monomer spectra.

There are examples in the literature reporting modification of diacetylene-containing polymers with amines and hydrogen sulfide producing polymers containing pyrrole and thiophene units, respectively [26,27]. However, the authors gave no solid proofs of the chemical structure. The drastic reaction conditions reported in

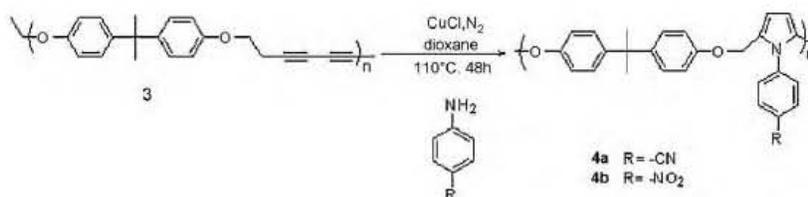


Fig. 3. Reactions of polymer 3 with electron-withdrawing amines.

those papers cannot be applied in all cases, because the diacetylenic group may suffer cross-linking before the chemical modification. The preparation of polymer 3 has been reported previously [19], but its structural characterization was very limited. Therefore, the polymer 3 thus obtained was characterized by NMR, IR, GPC and thermal analysis before chemical modification by amines [18]. Polymer 3 was reacted with aromatic amines with electron-withdrawing group (Fig. 3). The modification reaction was monitored by the disappearance of the band at 2152 cm^{-1} from the IR spectrum of the reaction. The singlets at 6.45 ppm for **4a** as well as 6.43 ppm for **4b** in the ^1H NMR spectrum, shown in Fig. 4a and b, provide clear evidence for the formation of 2,5-disubstituted pyrroles. New polymers **4a** and **4b** are soluble in chlorinated solvents and show T_g of around 75°C . GPC analysis showed a Mw of 79,500 and polydispersity of 1.8 for polymer **4a** and Mw of 95,400 and polydispersity of 1.8 for polymer **4b**. The structures of polymer **4a** and polymer **4b**, obtained by chemical modification of lineal polymers containing diacetylenes by reaction between fragments of polymers

with aromatic amines, are slightly different from the structures of monomers **2a** and **2b**, respectively, because we have tried to use for polymer modification the polymer (in this case polymer 3) fully soluble and stable at the conditions of this reaction. Previously, our research group reported synthesis of lineal polymers containing diacetylenes and their modification by reaction between fragments of polymers with aromatic amines in presence of copper chloride to yield the corresponding pyrrole units in the main chain of polymer, where it was shown that studied monomers are good models for this type of polymers [18].

The most important factor, which must be taken into account in order to explain the electronic behavior of this kind of molecules (nitro-derivative and cyano-derivative), refers to the electron-withdrawing nature of the substituents linked to the six-member aromatic ring. The final effect is the narrowing of the gap between the frontier orbitals, but the secondary effects related to these features are fundamental (i.e., the nature and form of the pair HOMO–LUMO) when addressing this phenomenon.

In a previous work the electronic characteristics of 1-phenyl ^1H -pyrrole were analyzed, using theoretical as well as electrochemical methods [16]. An interesting aspect of this study refers to the proposition that the electron-withdrawing character of the substituent linked to the aromatic six-member ring is fundamental for obtaining the desired HOMO–LUMO in order to create reactive monomers. We found similar behavior in the case of the molecules being investigated. However, the interest of the other authors was directed towards the intrinsic characteristics of the monomers and whether they were suitable for the electropolymerization process. In our case, the electron withdrawing is used to explain the semiconductor behavior manifested by the monomers of the species in question, because only the substitution of these groups (NO_2 and CN) yields semiconductor monomers.

The nitro-benzene fragment as well as the entire nitrile group manifests a well-known capacity for withdrawing electron density. In the case of molecule **2b** this effect is so strong that even the pyrrole fragment is involved, generating a real electronic current and a dipole molecule, as shown in Fig. 5. This dipole manifests a negative electronic charge around the NO_2 -fragment and a delocalized positive region around the pyrrole fragment. This effect precludes the electronic current, as indicated by the high polarizability volume α , also evident in the result from the theoretical calculation ($\alpha = 119.21 \text{ \AA}^3$) shown in Table 2.

The dipole arrangement is fundamental for explaining the different electrical response of the monomer and polymer species, relating to the same compound. This is the case of the nitro-derivative, that for the monomer manifests semiconductor behavior but for the polymer this property is less strong. The explanation for this behavior derives from the nature of the bonding in the polymer. These polymers have the bond to the chain on the lateral substituents of the pyrrole fragment; however, the dipole direction is parallel to the N– NO_2 axis, which is perpendicular to the chain of the polymer. This phenomenon hinders the coupling of the dipole species. As a result, the yielded polymers manifest a smaller conductivity that decreases as the polymer chain becomes

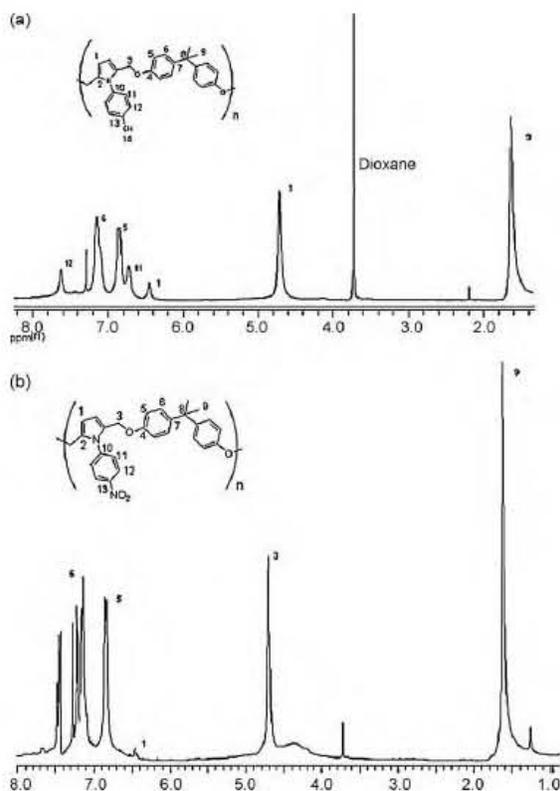


Fig. 4. ^1H NMR spectra at 25°C and 400 MHz of compounds a) **4a** and b) **4b**.

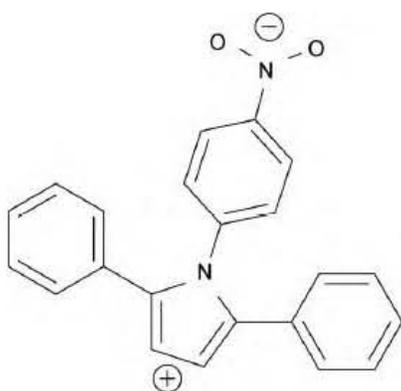


Fig. 5. Scheme of the dipole generated by electronic density on nitro-derivative.

larger. This was confirmed by the electrical measurements of the NO_2 -monomer, a NO_2 -oligomer and the NO_2 -polymer, shown in Figs. 6 and 7. On the other hand, the monomers have no limitations in terms of their determined orientation. Thus they are able to place themselves in a symmetrical arrangement, in such a way that the dipole molecules remain oriented, so that the bulk manifests semiconductor behavior.

The CN-monomer behaves different; it seems to show semiconductor properties, but the magnitude of the electronic current is very small. However, the shape of the plots in Figs. 6b and 7 shows the typical shape of a semiconductor material but with very little numerical values of the conductivity. The corresponding polymer

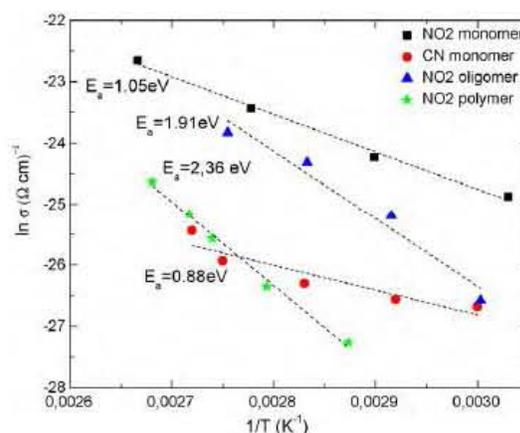


Fig. 7. Conductivity as a function of the temperature of (■) NO_2 -monomer, (●) CN-monomer, (▲) NO_2 -oligomer and (★) NO_2 -polymer thin films.

was not evaluated because it was not possible to obtain a thin film suitable for the conductivity test.

The semiconductor behavior of NO_2 - and CN-derivative films was measured as a function of temperature. In both cases, conductivity increased with rising temperature. Fig. 6 shows the current density versus electric field curves for the two monomers (Fig. 6a and b), the NO_2 -oligomer (Fig. 6c) and the NO_2 -polymer (Fig. 6d). Conductivity was calculated from these curves calculating the slope of each line.

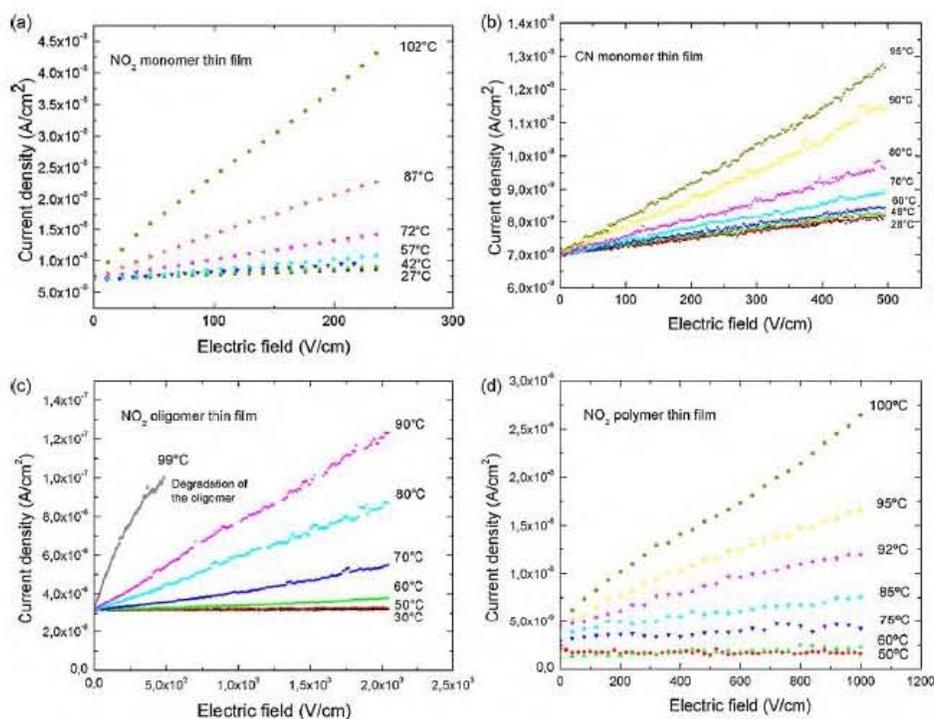


Fig. 6. Change of current density versus applied electric field with temperature of a) NO_2 -monomer, b) CN-monomer, c) NO_2 -oligomer and d) NO_2 -polymer.

Table 1
Activation energy of the different compounds.

Compound	E_a (eV)	R^2
NO ₂ -monomer	1.05	0.989
CN-monomer	0.88	0.832
NO ₂ -oligomer	1.91	0.946
NO ₂ -polymer	2.36	0.991

In Fig. 7, the natural logarithm of the conductivity of the samples is presented as a function of the inverse of temperature. Using these graphs, it was possible to deduce the activation energy (E_a) of the monomers of NO₂- and CN-derivative and the NO₂-polymer films (whose values are shown in Table 1), considering that the conductivity is given by the next equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{2kT}\right) \quad (1)$$

where k is Boltzmann's constant and T is the temperature in Kelvin. This relationship gives the activation energy expressed as:

$$E_a = -2kT \ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) \quad (2)$$

The slopes were obtained by a linear fitting of $\ln(\sigma/\sigma_0)$ data at temperatures higher than 50 °C, which is the temperature where the change in conductivity was observed.

The NO₂-derivative presented a semiconductor behavior with raising temperature for the monomer, the oligomer and the polymer. Unfortunately, the oligomer and the polymer films degraded at temperatures of 99 and 102 °C, respectively.

A comparison of the conductivities manifested by the two monomers shows that the NO₂-derivative represents a better semiconductor than the CN-monomer. However, the activation energy obtained for the NO₂-derivative (1.05 eV) is greater than that for the CN-monomer (0.88 eV). These results may be related to the conduction mechanisms inherent in these compounds and to their electronic structure. The conduction mechanisms of these materials are commonly complicated because more than two conduction processes are present. These materials probably present localized states within the band gap [28], giving apparently a smaller gap (that is, that the electrons can easily pass to the localized states within the gap and then jump a lower barrier to reach the conduction band). The localized states in CN- may be either deeper in the gap or greater in number than for NO₂-. For this reason, the energy that is required to excite a charge carrier in order to reach a conduction state may be greater in the case of NO₂-derivative than it is for the CN-monomer. This also implies that the charge carrier concentration must be greater in the case of the NO₂-monomer, resulting in greater electron conductivity. This premise can be proved by taking a certain intrinsic function, which refers to the electrical nature of each molecule; this chosen function is the polarizability volume α . The induced electric field and the polarizability volume are related by the definition expressed in Eq. (3):

$$\mu = \alpha E \quad (3)$$

where μ is the dipole moment, which strongly depends on the spatial coordinates. To study the inductive effect and compare it between molecules, it is precise to obtain the polarizability volume, which is coordinate independent.

Conductivity also is related to the induced electric field by Ohm's Law, as expressed in Eq. (4), where J is the current density, σ is the conductivity and E is the applied electric field.

$$J = \sigma E \quad (4)$$

Table 2
Calculated frontier orbital energy of the compounds being studied and the energy gap between each pair (energy values in eV).

Compound	HOMO	LUMO	Gap	α (Å ³)
NO ₂ -derivative	5.578	2.558	3.02	119.21
CN-derivative	5.535	1.728	3.807	80.1
COO ⁻	5.363	1.621	3.741	88.7
H	5.197	0.745	4.451	14.88
OH	5.09	0.707	4.383	20.98
O-Me	5.17	0.701	4.469	19.39

Therefore a proportional relationship exists between the induced electric field and the polarizability volume, expressed as:

$$\alpha = \frac{\mu \sigma}{J} \quad (5)$$

The calculated polarizability volume of the NO₂-molecule is 119 Å³ whereas the polarizability volume for the CN-compound is only 80 Å³. Therefore, the greater the polarizability, the greater the conductivity of each species and then increased conductivity is to be expected in the case of the NO₂-derivative, which is confirmed by the experimental results shown in Figs. 6 and 7, where is evident the higher conductivity for the NO₂-compound. These results were also confirmed by the theoretical calculations with several substituents, shown in Table 2.

The frontier orbitals, calculated using the BPW91 method in the case of the NO₂-derivative are presented in Fig. 8. The corresponding eigenvalues are presented in Table 2. The HOMO–LUMO gap variation in the case of the CN-compound is 3.807 eV, whereas in the case of the NO₂-compound is only of 3.02 eV. Besides, several calculations were carried out in the same fashion in order to get the HOMO–LUMO gap values for analogue molecules in which the substituents are not electron withdrawing or even –H, the results are also shown in Table 2. Clearly all of them are larger than those values obtained in our molecules under study addressing our proposition. A narrow gap between the HOMO and the LUMO is one of the most important characteristics that a molecule should have to be applied in semiconductor devices, and it is also expected that this gap falls within the visible light spectrum (1.59–3.18 eV), as it already is in the most efficient commercial devices [12]. The NO₂-compound manifests this behavior in terms of its HOMO–LUMO gap. In contrast, as the gap of the CN-compound was over 3.8 eV –a higher energy than the visible light– a lower conductivity was expected, in agreement with the results shown in the graph of Fig. 7, which shows that the conductivity of the CN-monomer is one order of magnitude smaller than the conductivity of the NO₂-monomer. Furthermore the shape of the frontier orbitals reveals the dipole nature of the molecule, as the LUMO is localized completely in the region of the NO₂-substituent and manifests a negative electronic density, whereas the HOMO is localized exclusively in the region of the pyrrole fragment and its substituents. This arrangement is ideal for an electronic transfer from head to tail, in the bulk of a monomer sample.

Besides its semiconductor capacity, the nitro-derivative presents the photoluminescence phenomenon as it was illuminated using a He–Cd laser source, with a wavelength of 325 nm. The emission spectrum presents a broad band, centered at 558 nm, giving an orange-red emission, as illustrated in Fig. 9. This revelation confirms the applicability of this material in specific semiconductor devices, such as the organic light-emitting diodes, OLEDs. In contrast, the CN-monomer film did not show photoluminescence, as it was expected due to the large bandgap presented.

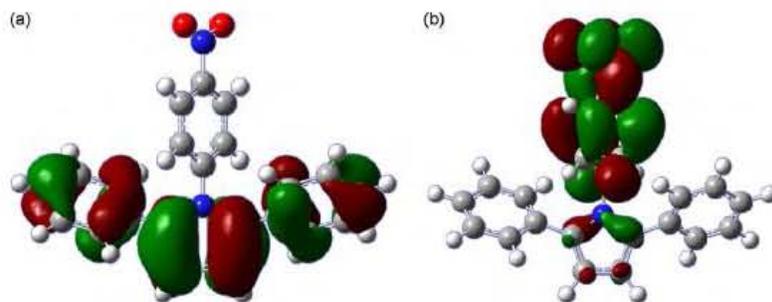


Fig. 8. a) HOMO of nitro-derivative and b) LUMO of nitro-derivative. Calculated at BPW91/6-31-G**/BPW91/6-31-G** level of theory.

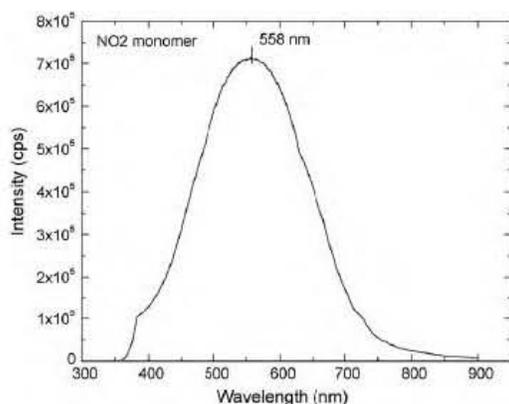


Fig. 9. Emission spectrum of NO₂-derivative monomer thin film.

4. Conclusions

The monomers and polymers containing 2,5-aromatic substituted pyrroles with electron-withdrawing substituents were successfully synthesized, fully characterized by NMR, IR, GPC and thermal analysis and spectroscopically and theoretically analyzed. Thin films of the obtained NO₂- and CN-derivatives were deposited and electrically characterized. The presence of the electron-withdrawing groups induced a change in the conduction properties of the studied systems, which is more evident for the nitro-derivative. The nitro-derivative presents a higher conductivity and a smaller bandgap than the cyano-derivative. However, the activation energy of NO₂-derivative exceeds slightly that of the CN-derivative, therefore it was stated that the lack of available electrons hinders the conduction of the latter. In addition, the NO₂-monomer presented a strong photoluminescence band, while no signal was observed for CN-monomer. In the analysis of π -conjugated polymers, the presence of electron-withdrawing groups favors the charge separation that is necessary to improve the conductivity of this kind of materials. The present study exhibits that promising monomers that can be used to produce good semiconductor materials are those who have strong electron-withdrawing groups, and by changing those groups it is possible to tune the energy bandgap for semiconductor devices applications.

Acknowledgements

The authors wish to express their gratitude to Caroline Sarah Karlslake, Ms. Teresa Vázquez, Ms. Oralia Jiménez and Mr. Victor

Gómez for technical help. Thanks are also due to Gerardo Cedillo for the assistance in NMR- and GPC-analysis, to Miguel Angel Canseco for thermal analysis and to Salvador Lopez Morales for GPC-analysis. This research was supported by projects PUNTA-UNAM and Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT-57432.

References

- [1] H.H. Akamatu, H. Inokuchi, *J. Chem. Phys.* 18 (1959) 810.
- [2] H. Shirakawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578 (1977).
- [3] C.W. Tang, S.A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987) 913.
- [4] J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, R.H. Friend, P.L. Burn, A.B. Holmes, *Nature* 347 (1990) 539.
- [5] J.L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4971.
- [6] (a) P.K. Ho, J.S. Kim, J.H. Burroughes, H. Becker, S.F.Y. Li, T.M. Brown, F. Cacialli, R.H. Friend, *Nature* 404 (2000) 481; (b) G. Barbarella, M. Melucci, G. Sotgiu, *Adv. Mater.* 17 (2005) 1581.
- [7] C.R. Newman, C.D. Frisbie, D.A. da Silva Filho, J.L. Brédas, P.C. Ewbank, K.R. Mann, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4436.
- [8] (a) C.J. Brabec, N.C. Sariciftci, J.C. Hummelen, *Adv. Funct. Mater.* 11 (2001) 15; (b) H. Hoppe, N.C. Sariciftci, *J. Mater. Res.* 19 (2004) 1924.
- [9] (a) A. Facchetti, L. Beverina, M.E. van der Boom, E.G. Dutta, G.A. Pagani, T.J.J. Marks, *Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 2142; (b) P.R. Varanasi, A.K.Y. Jen, J. Chandrasekhar, I.N.N. Namboothiri, A. Rathna, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12443; (c) I.D.L. Albert, T.J. Marks, M.A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 6575; (d) E.M. Breitung, C.F. Shu, R.J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1154; (e) M.M.M. Raposo, A.M.R.C. Sousa, A.M.C. Fonseca, G. Kirsch, *Tetrahedron* 61 (2005) 11991; (f) Y. Sakon, T. Ohnuma, M. Hashimoto, S. Saito, T. Tsutsui, C. Adachi, *Chem. Abstr.* 117 (1991) 16862.
- [10] (a) R.M. Souto Maior, K. Hinkelman, H. Eckert, F. Wudl, *Macromolecules* 23 (1990) 1268; (b) C. Arbizzani, G. Barbarella, A. Bongini, M. Mastragostino, M. Zambianchi, *Synth. Met.* 52 (1992) 329; (c) A.F. Diaz, J. Castillo, K.K. Kanazawa, J.A. Logan, *J. Electroanal. Chem.* 133 (1982) 233; (d) A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.* 129 (1981) 115; (e) J. Ruhe, T. Ezquerra, G. Wegner, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* 10 (1989) 103; (f) K. Kaeriyama, S. Tanaka, M.A. Sato, K. Hamada, *Synth. Met.* 28 (1989) 611; (g) D. Delabouglise, J. Roncali, M. Lemaire, F.J. Garnier, *Chem. Soc. Chem. Commun.* 10 (1989) 475.
- [11] (a) J.L. Brédas, G.B. Street, B. Thémans, J.M. André, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 1323; (b) C. Gatti, G. Frigerio, T. Benincori, E. Brenna, F. Sannicolò, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1490.
- [12] M. Bendikov, D.F. Perepichka, F. Wudl, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4891.
- [13] (a) J. Roncali, *Chem. Rev.* 97 (1997) 173; (b) W.R. Salbeck, R.H. Friend, J.L. Brédas, *Phys. Rep.* 319 (1999) 231.
- [14] (a) U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, R.A. Poirier, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 7419; (b) S.S. Zade, M. Bendikov, *Org. Lett.* 8 (2006) 5243; (c) R. Salcedo, *J. Mol. Model.* 13 (2007) :027.
- [15] (a) U. Salzner, *Synth. Met.* 101 (1999) 482; (b) U. Salzner, T. Kiziltepe, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 764.
- [16] N.S. Tuzun, F. Bayata, A.S. Sarac, *J. Mol. Struct. Theochem.* 857 (2008) 95.
- [17] (a) J. Reisch, K.E. Schulte, *Angew. Chem.* 7 (1961) 241; (b) K.E. Schulte, J. Reisch, H. Walker, *Chem. Ber.* 98 (1965) 98.
- [18] G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh, M.G. Zoitukhin, *Polym. Bull.* 57 (2006) 433.
- [19] S. Dirlikov, Z. Chen, D. Wang, *Polymer* 34 (1993) 705.
- [20] A.D. Becke, *Phys. Rev.* 38 (1988) 3098.

- [21] (a) J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244;
(b) C.J. Wu, L.H. Yang, L.E. Fried, J. Quenneville, T.J. Martinez, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 235101;
(c) Ch.W. Bauschlicher, J.W. Lawson, A. Ricca, Y. Xue, M.A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* 388 (2004) 427.
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseira, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski Jr., J.A. Montgomery, R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, L.R. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, *Gaussian98*, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- [23] (a) T.M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 33 (1993) 70;
(b) J. Kruszewski, T.M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* 1972 (1972) 3839;
(c) T.M. Krygowski, R. Anulewicz, Kruszewski, J. *Acta Cryst. B* 39 (1983) 732;
(d) T.M. Krygowski, M.K. Cyranski, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1385.
- [24] (a) A.J. Chalk, *Tetrahedron Lett.* 33 (1972) 3487;
(b) A.J. Chalk, *Tetrahedron* 30 (1974) 1387.
- [25] A.S. Hay, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3320.
- [26] D.R. Rutherford, J.K. Stille, *Macromolecules* 21 (1988) 3530.
- [27] W. Bracke, *J. Pol. Sci. A* 10 (1972) 75.
- [28] J.P. McKelvey, *Solid State Physics*, Krieger Publishing Company, 1993.