



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA.

TESIS

Síntesis de nuevos azopirroles y su estudio UV-Visible.

PARA OBTENER EL GRADO DE

QUÍMICO

PRESENTA

SALVADOR CORTÉS MENDOZA



MÉXICO D.F.

2015.



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:** José Manuel Méndez Stivalet.
- VOCAL:** Héctor García Ortega.
- SECRETARIO:** José Guadalupe López Cortés.
- 1er. SUPLENTE:** Luis Demetrio Miranda Gutiérrez.
- 2do. SUPLENTE:** José Norberto Farfán García.

Este trabajo se realizó en el Instituto de Química, en el departamento de Química Inorgánica, laboratorio 4, en conjunto con el departamento de Química de radiaciones y radioquímica del Instituto de Ciencias nucleares de la UNAM, bajo la asesoría del Dr. José Guadalupe López Cortés y la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro.

ASESOR DEL TEMA

Dr. José Guadalupe López Cortés.

SUPERVISOR TÉCNICO.

M. en C. Frank Fritz Klaus Hochberger Roa.

SUSTENTANTE.

Salvador Cortés Mendoza.

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

A LA FACULTAD DE QUÍMICA

AL INSTITUTO DE QUIMICA

Al Dr. José Guadalupe López Cortés, a la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro por la ayuda y orientación para la realización de esta tesis, por su apoyo y amistad que me permitieron aprender más de lo estudiado en el proyecto.

A Frank por su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiar mis ideas ha sido un aporte invaluable.

A Byron López por su ayuda en la obtención de los espectros UV-Vis.

A los proyectos DGAPA-PAPIIT IN205014 y CONACYT 153310 por el apoyo otorgado para esta tesis.

Al personal responsable de los laboratorios de análisis del IQ, EM, Espectroscopia y polarimetría, Ing. Q. Luis Velasco Ibarra, Dr. Francisco Javier Pérez Flores, Q. F. B. Ma. Del Rocío Patiño Maya.

Al H. Jurado por revisar esta tesis y por las aportaciones realizadas.

A los compañeros y amigos del laboratorio IN4.

Frank, Paco, Chucho, Norma, Isabel, Omar, Maria, Octavio, Beto, Ricardo, Toño, Dra. Elvia, Dr. Chucho

A mis amigos

Abiud, Beatriz, Araxy, Rodrigo, Rodolfo, Nayeli, Luis Rafael, Alberto, Alex, Laura, Gerardo, Erika, Daniel

Dedicatoria

A mis padres, gracias por haber fomentado en mí el deseo de superación y el anhelo de triunfo en la vida. Mil palabras no bastarían para agradecerles su apoyo, su comprensión y sus consejos en los momentos difíciles. No puedo dejar pasar esta oportunidad sin decirles que les amo y que gracias a ustedes estoy donde estoy. A mi Madre, la Mujer que me apoyó todo estos años, por su infinito amor, cariño, comprensión y apoyo. Por ayudarme a que este momento llegara.

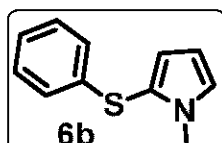
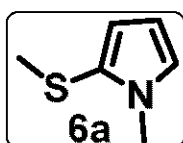
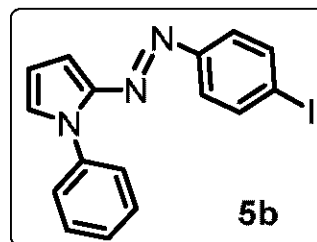
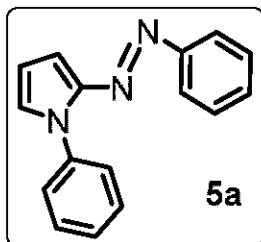
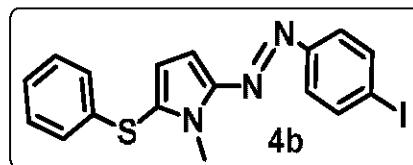
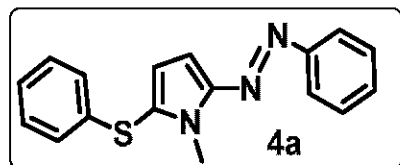
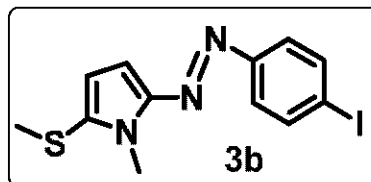
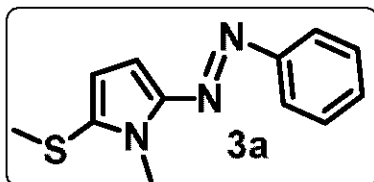
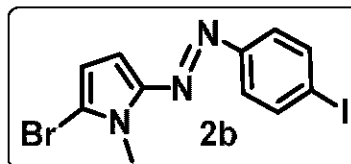
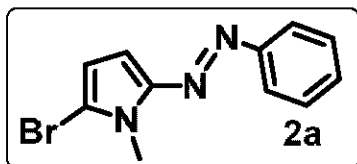
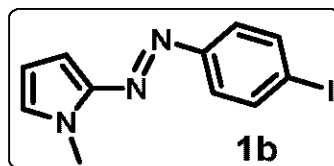
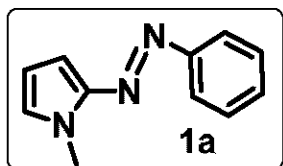
Al Dr. José Guadalupe López Cortés, por permitirme ser parte de su grupo de investigación, por su ayuda y amistad.

A todos espero no defraudarlos y contar siempre con su valioso apoyo, sincero e incondicional. Lo que les debo es INMENSURABLE.

“Con todas las fuerzas en contra, perseverar. Jamás doblegarse. Mostrarse fuerte atrae el auxilio de los dioses.”

Johann Wolfgang Von Goethe

Índice de compuestos.



Abreviaturas utilizadas.

pKa Es la constante de disociación de un ácido: $H \rightleftharpoons H^+ + A^-$

LiTMP Tetrametilpiperiduro de litio.

Boc *tert*-Butoxicarbonil-

SEMCI Cloruro de 2-(trimetilsilil)-etoximetilo

LDA Diisopropilamiduro de litio

AIBN 2,2'-Azobis (2-metilpropionitrilo)

DMAP 4-(*N, N'*-dimetilamino) piridina

Contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.	3
2.1. Generalidades acerca del pirrol.	3
2.2. Reacciones con agentes electrofílicos.	7
2.2.1. Protonación.	7
2.2.2. Nitración.	7
2.2.3. Sulfonación.	8
2.2.4. Halogenación.	8
2.2.5. Acilación.	9
2.3. Reacciones con bases.	9
2.5. C-metalación y reacciones de pirroles C-metalados.	10
2.5. Síntesis de pirroles.	11
2.5.1. A partir de compuestos 1,4-dicarbonílicos y amoniaco o aminas primarias.	11
2.5.2. A partir de compuestos α -aminocarbonílicos y cetonas activadas.	11
2.6. Grupo funcional Azo.	12
2.6.1. Síntesis de azo compuestos.	15
2.7. Naturaleza de la radiación y el espectro electromagnético.	16
2.8. Espectroscopia Ultravioleta.	18
2.9. Leyes de absorción y la medición de la intensidad de la absorción.	20
2.10. Fotocromismo.	22
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS.	24
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	25
CAPÍTULO 5. PROCEDIMIENTO.	26
CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	34
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.	54

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

Los azobencenos son compuestos ampliamente conocidos y han sido estudiados durante varios años; al principio su uso fue exclusivamente como colorantes, el azobenceno es amarillo, pero dependiendo de los sustituyentes presentes en él puede adoptar tonalidades que van del naranja al púrpura. Sin embargo, a lo largo de las últimas décadas, las propiedades ópticas del azobenceno han sido ampliamente investigadas,¹ este reciente interés surge de su capacidad para transformar reversiblemente las moléculas entre dos estados mediante fotoexcitación (fotocromismo). Gracias a la fotoisomerización inducida que experimentan las unidades de azobenceno, diversas características de este cromóforo pueden verse modificadas de forma reversible cuando es irradiado con luz, tales como la absorción óptica, el momento dipolar, el índice de refracción o la forma geométrica.² Materiales basados en este tipo de estructuras, con propiedades químicas o físicas que pueden ser ópticamente moduladas han atraído el interés industrial y académico ya que pueden incorporarse en sistemas opto-electrónicos como los nuevos sistemas de grabación, circuitos flexibles, OLED's, polímeros, máquinas moleculares, semiconductores, biosensores, etc.³ En estas diversas tecnologías, los materiales orgánicos π -conjugados han demostrado ser una opción viable debido a sus características como la alta densidad electrónica, que puede ser deslocalizada fácilmente si se aplica un campo electromagnético, además tienen otras ventajas como su bajo costo, fácil fabricación e integración en dispositivos. Otra de las ventajas de trabajar con materiales orgánicos es que permiten un ajuste fino de las estructuras químicas y sus propiedades ópticas.

Sin embargo, han pasado más de 100 años del descubrimiento del fotocromismo y la investigación sigue centrada en un número relativamente pequeño de compuestos⁴. Recientemente sistemas basados en heterociclos orgánicos de cinco miembros han demostrado tener mejores respuestas que los sistemas basados en benceno.⁵ También es sabido que el grupo azo es un cromóforo ampliamente usado en esta área; la capacidad de isomerización, la marcada absorción en el espectro de UV-Vis, y su fácil incorporación en distintas matrices lo hace uno de los grupos cromóforos más estudiados. A pesar del gran interés en cromóforos heterocíclicos, aún sigue siendo escasa la información acerca de su relación estructura-actividad.

¹ Rivera, E; García, T.; Dircio, J. *Bol. Soc. Quím. Méx.* **2008**, 2(1), 24-34.

² Tesis doctoral: Materiales poliméricos con azobenceno para la grabación holográfica de volumen utilizando pulsos de luz. Cristina Berges Serrano. Universidad de Zaragoza. España. **2013**.

³ Bossi, M.; Polyakova, S.; Hell, S. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 7462-7465.

⁴ Tamai, N; Miyasaka, H. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1875-1890.

⁵ Yan, L.; Brian, O. P.; Dolphin, D. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 5237-5243.

Esta tesis presenta la síntesis de varios azopirroles no reportados, así como su caracterización mediante las técnicas espectroscópicas y espectrométricas convencionales RMN-¹H, RMN-¹³C, IR y EM.

Como se mencionó previamente, estas moléculas tienen potencial en diversas áreas de la ciencia, analizar la cantidad de luz que absorben y a que longitud de onda lo hacen es de suma importancia, ya que esto determina la posible aplicabilidad. Es por esto que se realizó un estudio del espectro UV-visible, con el fin de analizar a los sustituyentes por su efecto sobre la absorción. Con esto se logra la descripción del comportamiento UV-Vis de las moléculas obtenidas, de esta manera se puede establecer una relación estructura-actividad óptica que no ha sido descrita para algunas de las moléculas sintetizadas.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.

2.1. Generalidades acerca del pirrol.

El pirrol (Figura 1), es un heterociclo aromático de cinco miembros, tiene la fórmula C_4H_5N . Está presente en la naturaleza por ejemplo, en las porfirinas, el grupo hemo, clorofilas y porfirinógenos y extractos marinos (Figura 2)⁶.

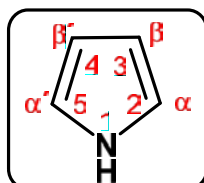


Figura 1. Sistemas de numeración más común en el pirrol.

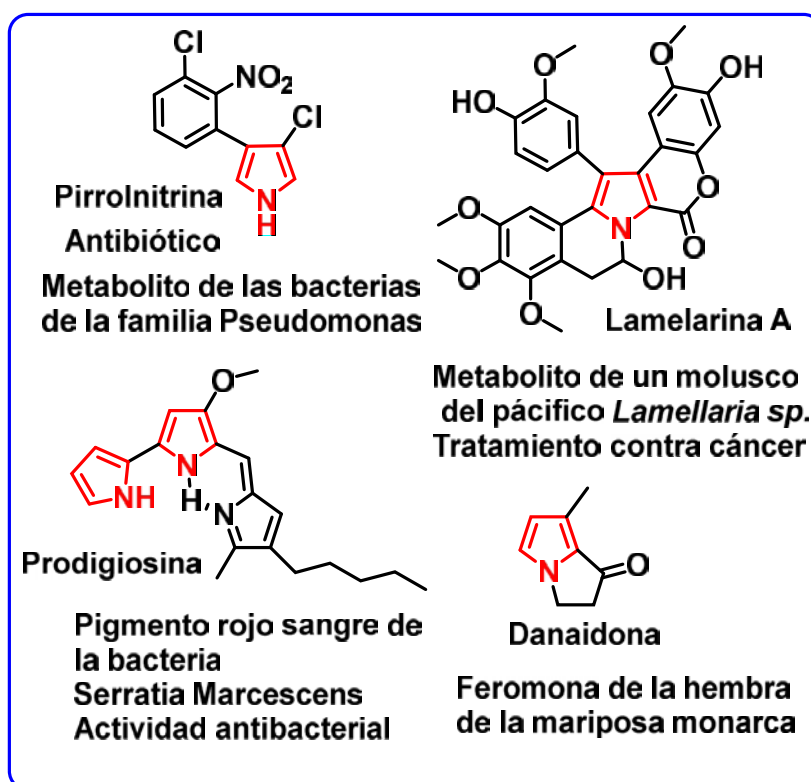


Figura 2. Ejemplos de compuestos naturales que contienen el pirrol en su estructura.

⁶ Williamson, N. T.; Simonsen, H. T.; Ahmed, R. A.; Goldet, G.; Slater, H.; Woodley, L.; Leeper F. J.; Salmond, G. P. *Mol. Microbiol.* **2005**, 56, 971-989.

Un cierto número de fármacos son derivados del pirrol⁷:

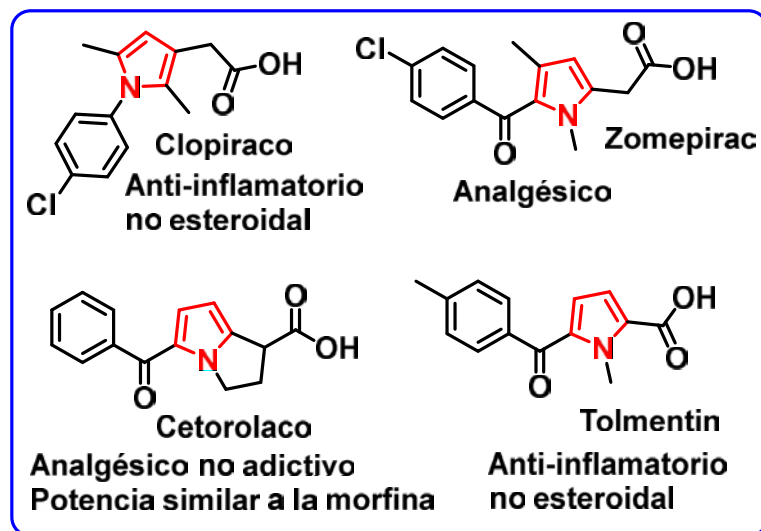


Figura 3. Algunos fármacos derivados de pirrol.

El pirrol y los *N*-alquil-pirroles sencillos, son líquidos incoloros, con un olor relativamente débil, similar al de la anilina y así como la anilina, se oscurecen por auto oxidación. El pirrol está disponible comercialmente, y es manufacturado por la interacción en fase gaseosa de furano y amoniaco catalizada por alumina.⁸

El pirrol fue descubierto en 1834 y finalmente aislado en 1857 por T. Anderson a través de la destilación en seco de material óseo. La primera síntesis fue alcanzada en 1860 por H. Schwanert. Después de la elucidación de la estructura por A. von Bayer en la década de 1870, los químicos se interesaron rápidamente en los pirroles y sus propiedades aromáticas.⁹

Cada átomo del anillo, sea carbono o nitrógeno, está unido a otros tres por medio de un enlace σ , para cuya formación el átomo utiliza tres orbitales sp^2 , que se encuentran en un plano y formando entre sí ángulos de aproximadamente 120° . Luego de contribuir con un electrón para cada enlace σ , le queda a cada carbono del anillo un electrón, mientras que al nitrógeno le sobran dos; estos electrones ocupan orbitales p que, al solaparse entre sí, generan nubes π : una encima y otra debajo del plano del anillo, que contienen un total de seis electrones (Figura 4).¹⁰ Al igual que el furano y el tiofeno, pertenece a los heterociclos π -excesivos debido a que la densidad electrónica en cada átomo del anillo es mayor a uno.

⁷ Teixeira, C.; Barbault, F.; Rebehmed, J.; Liu, K.; Xie, L.; Lu, H.; Jiang, H.; Fan, B.; Maurel, F. *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 3039-3948.

⁸ Joule, J. A.; Mills, K. *Heterocyclic Chemistry* 5th Edition. **2010** Wiley & Sons. Ch. 16.

⁹ Schmuck, C.; Rupprecht, D. *Synthesis*. **2007**, *20*, 3095-3110.

¹⁰ Morrison, R. T.; Boyd, R. N. *Química orgánica*, 5ª Edición. **1998**. Pearson Educación. Pp. 1187.

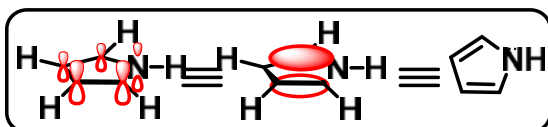
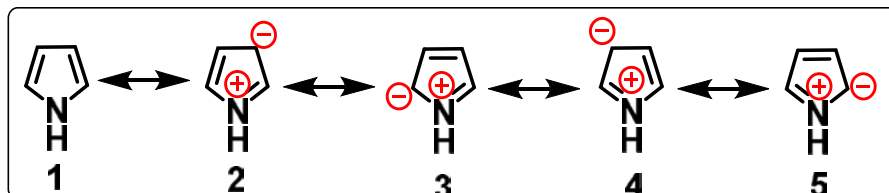


Figura 4. Orbitales moleculares del pirrol

La presencia del nitrógeno en el anillo hace que el pirrol tenga formas mesoméricas (Esquema 1) que no contribuyen de manera equitativa al híbrido, el orden de importancia es: 1 > 3=5 > 2=4.



Esquema 1. Estructuras mesoméricas del pirrol

La resonancia conduce, al establecimiento de una carga parcial negativa en los carbonos y una carga parcial positiva en el nitrógeno. El efecto inductivo del nitrógeno es, usualmente, hacia el hetero-átomo y lejos del carbono, así que la distribución electrónica en el pirrol es un balance entre los dos efectos opuestos, de los cuales el efecto mesomérico es probablemente más significativo y esto resulta en un momento dipolar dirigido lejos del nitrógeno. Las longitudes de enlace del pirrol (Figura 5) están de acuerdo con esta exposición, esto es la longitud de enlace C3-C4 es mayor que la de los enlaces C2-C3 y C4-C5, pero apreciablemente más corta que en un enlace normal entre átomos de carbono con hibridación $sp^{2[8]}$.

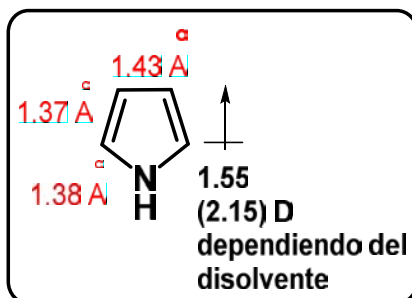
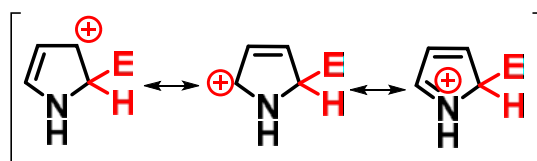
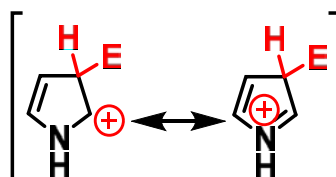


Figura 5. Longitudes de enlace y momento dipolar del pirrol

La química del pirrol está dominada por la disposición de someterse a sustitución electrofílica aromática, preferentemente en posición α y en menor medida en posición β . Los cationes intermedios formados por el ataque en posición α y β son estabilizados por resonancia. La deslocalización involucra la donación de la densidad electrónica del hetero-átomo, siendo mayor en el intermediario del ataque en α , como se ilustra por el número de formas resonantes de baja energía (Esquema 2).



Intermediarios para el ataque en α por E^+



Intermediarios para el ataque en β por E^+

Esquema 2. Intermediarios del pirrol en sustitución electrofílica aromática.

Los sustituyentes a distancia en anillos de cinco miembros tienen efectos comparables a los que tienen en un anillo bencénico (Figura 6). Por ejemplo, grupos alquilo, dirigen *orto* y *para*, y grupos nitro dirigen *meta* aunque, estrictamente hablando los términos *orto/meta/para* no pueden ser aplicados a un anillo de cinco miembros.

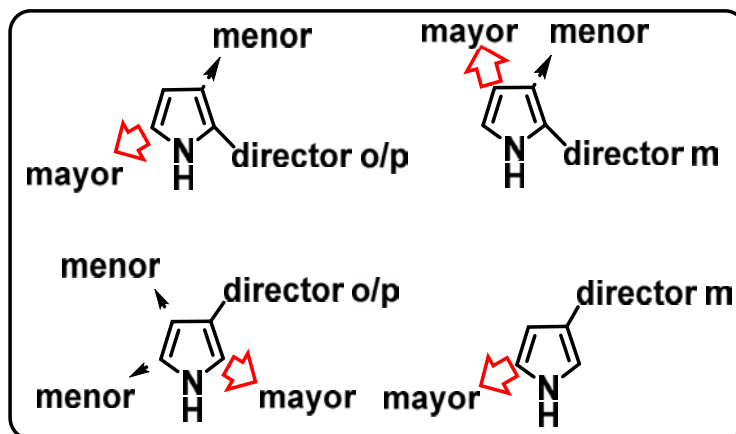


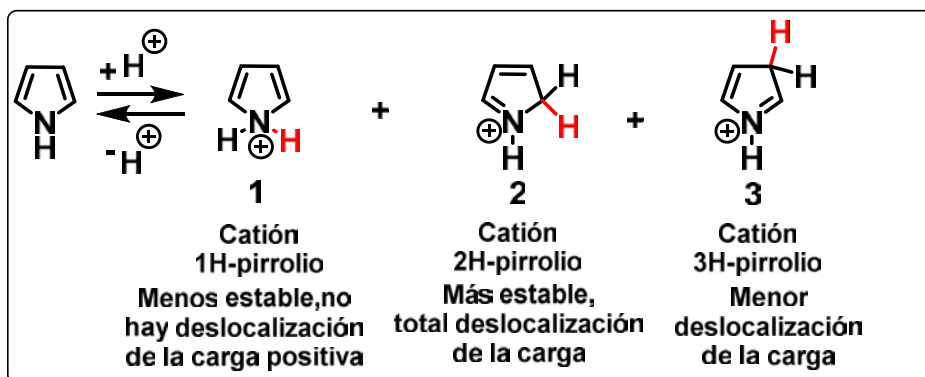
Figura 6. Efecto de los sustituyentes en la regioselectividad de la sustitución electrofílica.

En el pirrol hay tres posiciones para la sustitución, la posición *N*-, α - y β -. La diferencia más importante en estas posiciones es la proximidad al átomo de nitrógeno. Dependiendo de las condiciones de reacción, la sustitución es posible en cada una de estas posiciones. La regioselectividad de la sustitución puede, en principio, ser controlada por las condiciones de reacción para hacer uso de las propiedades electrónicas específicas del pirrol. Si la reactividad intrínseca no provee la regioselectividad deseada, el uso de grupos protectores para bloquear ciertas posiciones puede ser un método a elegir⁹.

2.2. Reacciones con agentes electrofílicos.

2.2.1. Protonación.

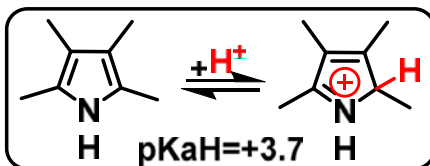
El grupo NH da al pirrol la funcionalidad de una base y también de un ácido. La basicidad del pirrol es muy débil ($pK_a = -3.8$, para el ácido conjugado) comparada con la de anillos alifáticos cíclicos (p. ej. Pirrolidina, $pK_a = +11.3$, para el ácido conjugado). Esta gran diferencia es debida a la incorporación del par no enlazante del nitrógeno en el sistema electrónico 6π del pirrol. En principio, la adición reversible de un protón (Esquema 3) puede ocurrir en todas las posiciones, pero conduce a cationes de diferentes estabilidades termodinámicas:



Esquema 3. Estabilización por resonancia del ion pirrolio.

Como consecuencia de la diferente estabilización mesomérica de la carga positiva en los cationes 1-3, el pirrol está C-protonado, 80% en C-2 y 20% en C-3. Los cationes iminio 2/3 son electrofílicos muy reactivos hacia el sistema π -excesivo del pirrol y son los responsables de la rápida polimerización en medio ácido.

Sin embargo la basicidad aumenta muy rápido con el incremento de sustituyentes alquilo, así el 2,3,4,5-tetrametilpirrol, con un pK_a del ácido conjugado de +3.7 (esquema 4), está casi totalmente protonado en el átomo de carbono en un solución ácida concentrada⁸.

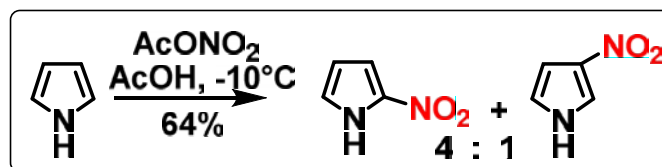


Esquema 4. Aumento en la basicidad de pirrol.

2.2.2. Nitración

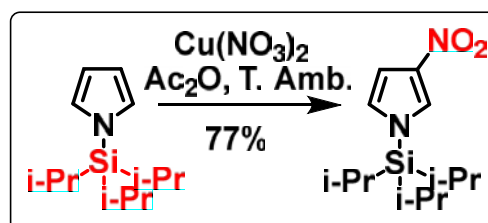
Las mezclas nitrantes adecuadas para compuestos bencénicos, provocan la completa descomposición del pirrol, pero la reacción ocurre suavemente con nitrato de acetilo (o acetato de nitronio) a baja temperatura, produciendo principalmente 2-nitropirrol. Este agente nitrante se forma mezclando ácido nítrico fumante con

anhídrido acético. La nitración del pirrol con este agente, muestra que el C-2 es 1.3×10^5 y C-3 es 3×10^4 veces más reactivo que el benceno.¹¹



Esquema 5. Nitración de pirrol.

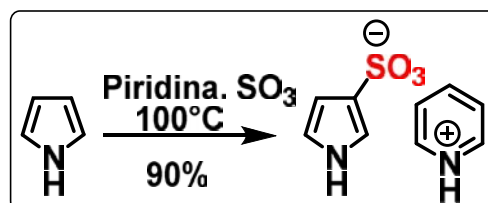
La *N*-sustitución de pirroles incrementa la proporción de β -nitración, por ejemplo, si se coloca un sustituyente muy voluminoso, como el tri-isopropilsililo, se bloquea completamente la α sustitución¹².



Esquema 6. β -nitración de pirrol por efecto estérico.

2.2.3. Sulfonación.

Para la sulfonación, debe ser usado un reactivo suave de baja acidez: *N*-sulfonato de piridinio de azufre convierte al pirrol en el sulfonato en posición 3, al principio se creía que el producto era el isómero 2, pero se demostró que era el isómero 3.¹³



Esquema 7. Sulfonación de pirrol.

2.2.4. Halogenación.

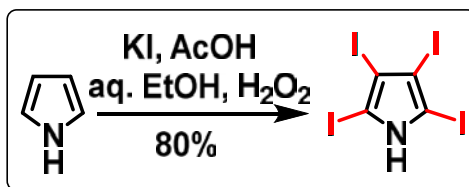
El pirrol reacciona con halógenos tan fácilmente que a menos que se usen condiciones controladas, los tetrahalopirroles son los únicos productos aislados (Esquema 8)¹⁴.

¹¹ Cooksey, A. R.; Morgan, K. J.; Morrey, D. P. *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 26, 5101-5111.

¹² Terentyev, A. P.; Yanovski, L. A.; Yashunkiy, V. G. *J. Gen. Chem. USSR* (traducción de US), **1950**, 20, 539-544.

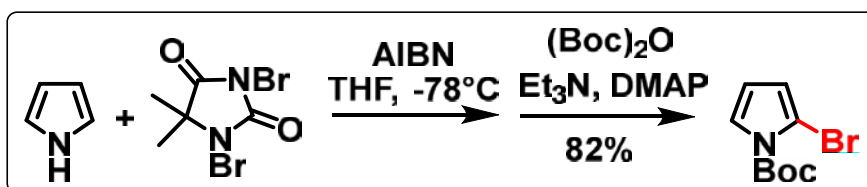
¹³ Mizuno, A.; Kan, Y.; Fukami, H.; Kamei, T.; Mizayaki, K.; Matzuki, S.; Oyama, Y. *Tetrahedron*, **2006**, 62, 1699-1707.

¹⁴ Treibs, A.; Kolm, H. G.; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1958**, 614, 176-198.



Esquema 8. Halogenación de pirrol.

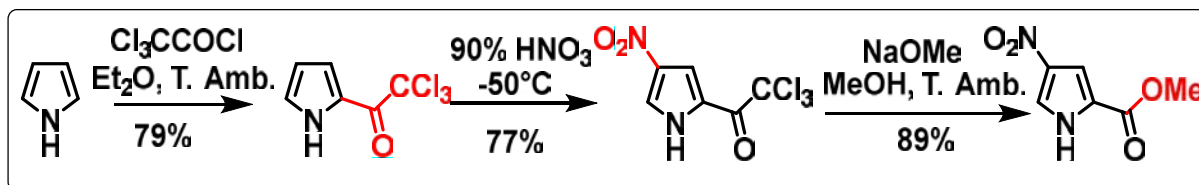
Aunque los compuestos inestables, 2-bromo, y 2-cloro (usando SO_2Cl_2) pueden ser preparados por la halogenación directa con N-halo-succinimidas; el 2-bromopirrol puede ser preparado usando, 1,3-dibromo-4,4-dimetilhidantoina y puede ser estabilizado por su conversión en su *N*-*t*-butoxicarbonil derivado¹⁵.



Esquema 9. Síntesis de α -halopirroles.

2.2.5. Acilación.

La acilación directa del pirrol con anhídrido acético a 200°C conduce al 2-acetilpirrol como producto principal, junto con algo de 3-acetilpirrol, pero no *N*-acetilpirrol. El anhídrido trifluoroacético y el cloruro de tricloroacetilo reaccionan con el pirrol eficientemente, incluso a temperatura ambiente para dar los productos 2-sustituidos¹⁶.



Esquema 10. Ejemplo de acilación de pirrol y el uso del grupo acetilo como director *meta*.

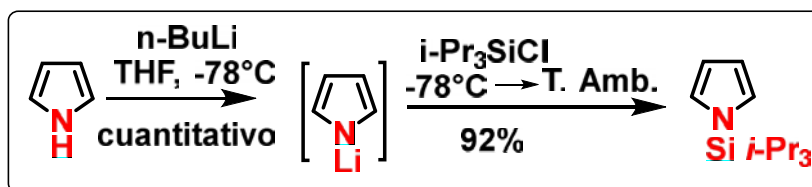
2.3. Reacciones con bases.

El Pirrol es mucho más ácido ($\text{pK}_a=17.5$) que una amina saturada comparable, por ejemplo pirrolidina ($\text{pK}_a\sim 44$), o anilina ($\text{pK}_a=30.7$). Cualquier base fuerte efectuará la conversión completa de pirrol en el correspondiente anión pirrilo. El anión pirrilo es un nucleófilo y por lo tanto proporciona los medios necesarios para la introducción de diferentes sustituyentes en el nitrógeno del pirrol¹⁷.

¹⁵ Chen, W.; Cava, M. P. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 6025-6026.

¹⁶ Anderson, A. G.; Exner, M. M. *J. Org. Chem.* **1972**, 42, 3952-3955.

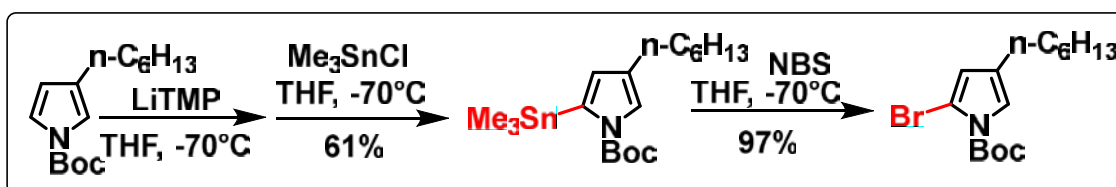
¹⁷ Grehn, L.; Ragnarson, U.; A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 296-301.



Esquema 11. Ejemplo de pirrol *N*-metalado para introducir un grupo funcional en el nitrógeno.

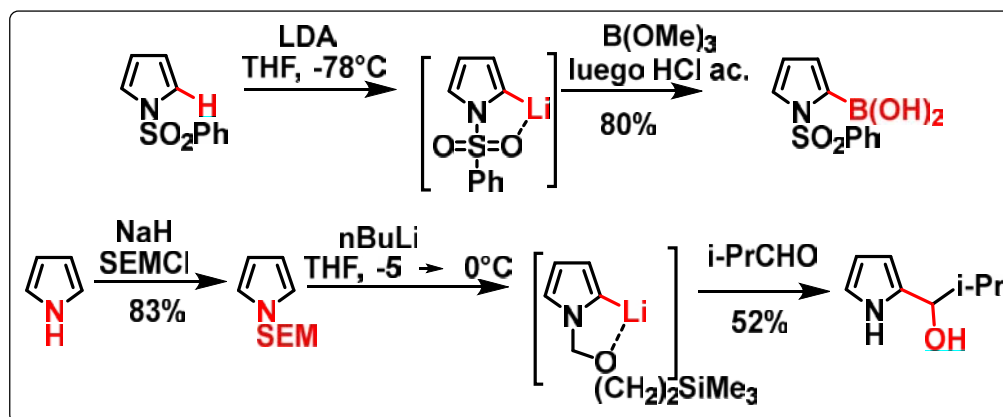
2.5. C-metalación y reacciones de pirroles C-metalados.

La C-litiación de pirroles requiere la presencia de un sustituyente en posición *N*, un grupo alquilo o si se requiere un grupo removible como el fenilsulfonilo, carboxilato, etc. La metalación procede en la posición α . Por ejemplo, la litiación de 1-*tert*butoxicarbonil-3-*n*-hexilpirrol ocurre en el C-5, evitando el impedimento estérico y electrónico en la desprotonación alternativa en C-2¹⁸.



Esquema 12. Ejemplo de síntesis de pirrol C-metalado y su uso para introducir un grupo funcional en un carbono.

Las reacciones de las especies producidas por la α -litiación de pirroles *N*-sustituidos son ampliamente usadas para la introducción de grupos, con electrófilos o por acoplamiento basado en la química del paladio. Algunos ejemplos donde hay grupos bloqueando la posición *N* y han sido usados en síntesis de pirroles α -sustituidos, vía litiación se muestran en el Esquema 13¹⁹.



Esquema 13. Algunos ejemplos de síntesis de pirroles α -sustituidos, vía litiación.

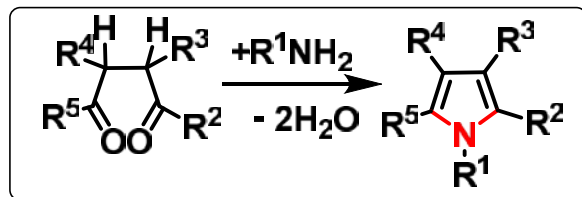
¹⁸ Groenedaal, L.; M. E. Van Loo; M. E. Vekemans; Meijer, E. W. *Synth. Commun.* **1995**, 25, 1589-1600.

¹⁹ Edwards, M. P.; Doherty, A. M.; Ley, S. V.; Organ, H. M; *Tetrahedron.* **1986**, 42, 3723-3729.

2.5. Síntesis de pirroles.

2.5.1. A partir de compuestos 1,4-dicarbonílicos y amoniaco o aminas primarias.

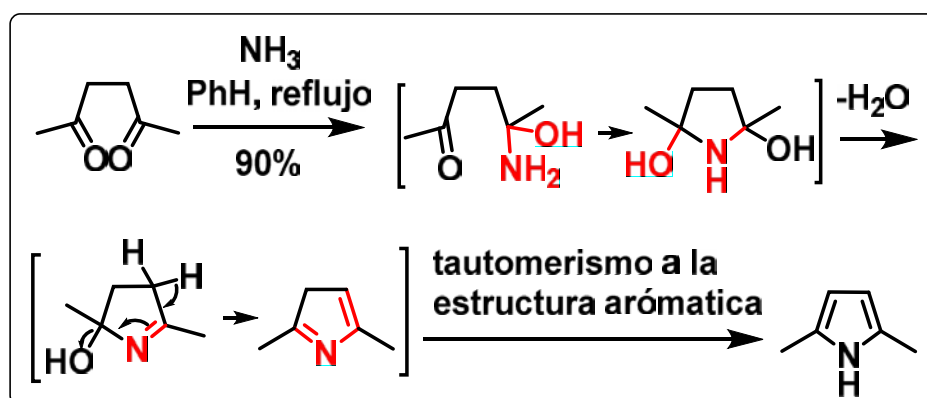
Compuestos 1,4 dicarbonílicos reaccionan con amoniaco o aminas primarias para generar pirroles²⁰.



Esquema 14. Esquema general de síntesis de pirroles a partir de aminas primarias y compuestos 1, 4-dicarbonílicos.

2.5.1.1. Síntesis de Paal-Knorr.

Las adiciones nucleofílicas sucesivas del nitrógeno de la amina a cada uno de los dos átomos de carbono de los carbonilos y la pérdida de dos moléculas de agua representan el curso neto de la síntesis²¹.



Esquema 15. Ejemplo de la síntesis de Paal-Knorr.

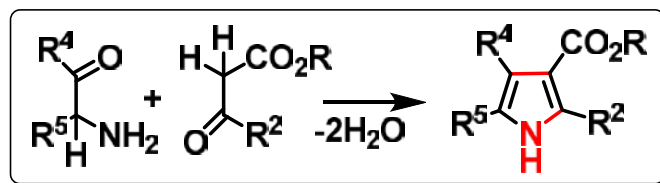
2.5.2. A partir de compuestos α -aminocarbonílicos y cetonas activadas.

α -Amino-cetonas reaccionan con compuestos carbonílicos que tienen un grupo metileno- α , además preferiblemente activados, por ejemplo con un éster, como en el Esquema 16²².

²⁰ Bishop, W. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 2261-2262.

²¹ Knorr, L.; *Chem. Ber.* **1884**, 17, 1635-1642

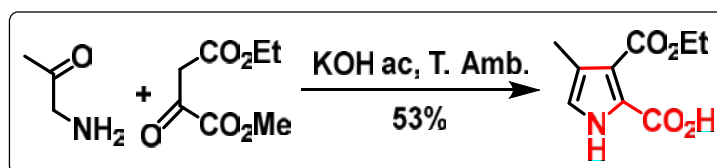
²² Patterson, J. M. *Synthesis*. **1976**, 281-348.



Esquema 16. Esquema general de síntesis de pirroles a partir de compuestos α -aminocarbonílicos y cetonas.

2.5.2.1. Síntesis de Knorr.

Este enfoque general para pirroles utiliza dos componentes: uno, el componente α -aminocarbonílico, suministra el nitrógeno y C-2 y C-3, y el segundo componente suministra los carbonos restantes y debe poseer un grupo metileno α al carbonilo²⁰. La síntesis de Knorr trabaja bien sólo si el grupo metileno del segundo componente es lo suficientemente ácido para permitir la condensación.



Esquema 17. Ejemplo de la síntesis de Knorr.

2.6. Grupo funcional Azo.

Los compuestos que contienen un enlace $-N=N-$ (grupo funcional azo), se denominan azoderivados, compuestos azoicos o azocompuestos. Si hay anillos aromáticos unidos a cada nitrógeno, el compuesto absorbe radiación electromagnética en la zona del visible, por lo que presenta color, dependiendo de los sustituyentes y del tipo de anillos aromáticos unidos al grupo azo, el color del compuesto varia, así como su intensidad, debido a esto y a su fácil síntesis, han sido extensamente usados como colorantes en industrias como la textil, de fibras, de cuero, de pintura, cosmética y de imprenta por más de un siglo.²³

²³ Herbst, W.; Henger, K. *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*. 2nd Edition. VCH Weinheim. Alemania **1997**. Ch. 1.

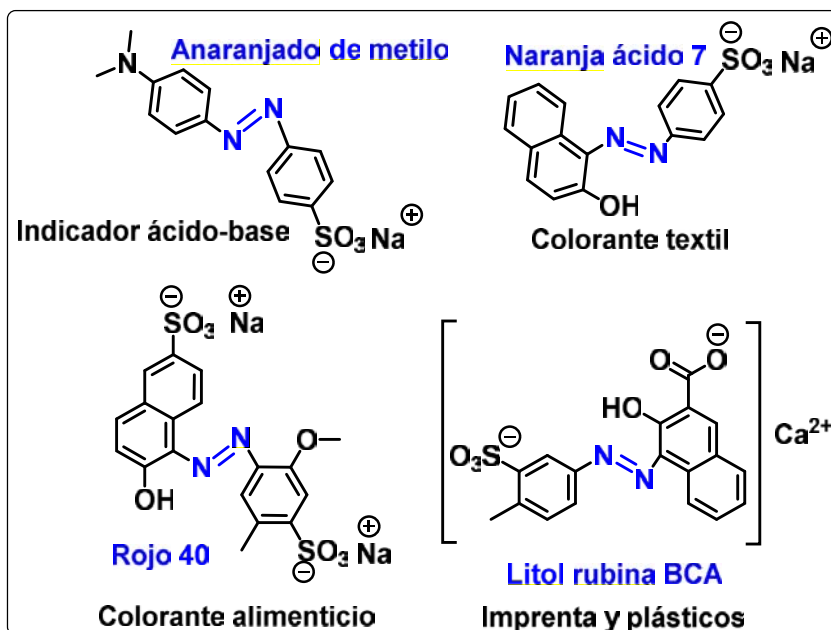
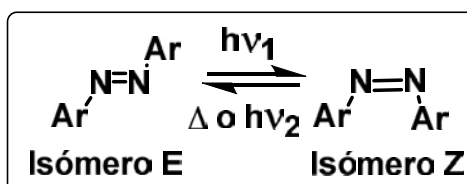


Figura 7. Ejemplos de azocompuestos.

Quizá la más importante y más interesante característica del grupo azo, es su isomerización fácilmente inducida y reversible a lo largo del enlace azo, entre los isómeros *E* y *Z*, los cuales pueden ser interconvertidos mediante luz o calor.²⁴



Esquema 18. Isomería del grupo azo.

El mecanismo de la interconversión permanece poco claro y parece que no hay un mecanismo general, sino que hay una competencia entre dos mecanismos: rotacional (a lo largo del eje del doble enlace N=N), y uno inversional (a través de un estado de transición en el que uno de los átomos de nitrógeno tiene una hibridación *sp*), dependiendo de la estructura molecular en particular y del ambiente local.

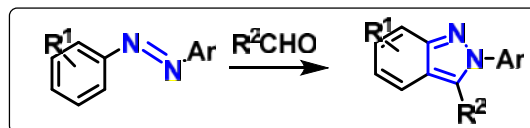
Debido a esta característica especial el grupo funcional azo, representa una alternativa promisoriosa en diferentes áreas como: modulación electro-óptica, procesamiento de información,²⁵ polímeros, máquinas moleculares, quimiosensores. Por otro lado, la química de azocompuestos se ha actualizado y han encontrado usos como grupo *orto*-director en algunas reacciones,²⁶ también se

²⁴ Coelho, P. J.; Carvalho, L. M.; Fonseca, C. A. M.; Raposo, M. M. M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3711-3714.

²⁵ Torres-Zuñiga, V.; Morales-Saavedra, O. G.; Rivera, E.; Flores-Flores, J. O.; Bañuelos, J. G.; Ortega Martínez, R. *J. Mod. Opt.* **2010**, *57*:1, 65-73.

²⁶ Jia, X.; Han, J. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 4180-4185.

sabe que pueden ser ligandos quelato para ciertos metales,²⁷ y se han usado como bloque constructor de indazoles.²⁸



Esquema 19. Ejemplo del uso actual de azobencenos.

Así mismo se ha estudiado la actividad biológica de algunos azocompuestos, aprovechando la isomería del grupo azo, la irradiación con luz incrementa la actividad antibacterial.²⁹

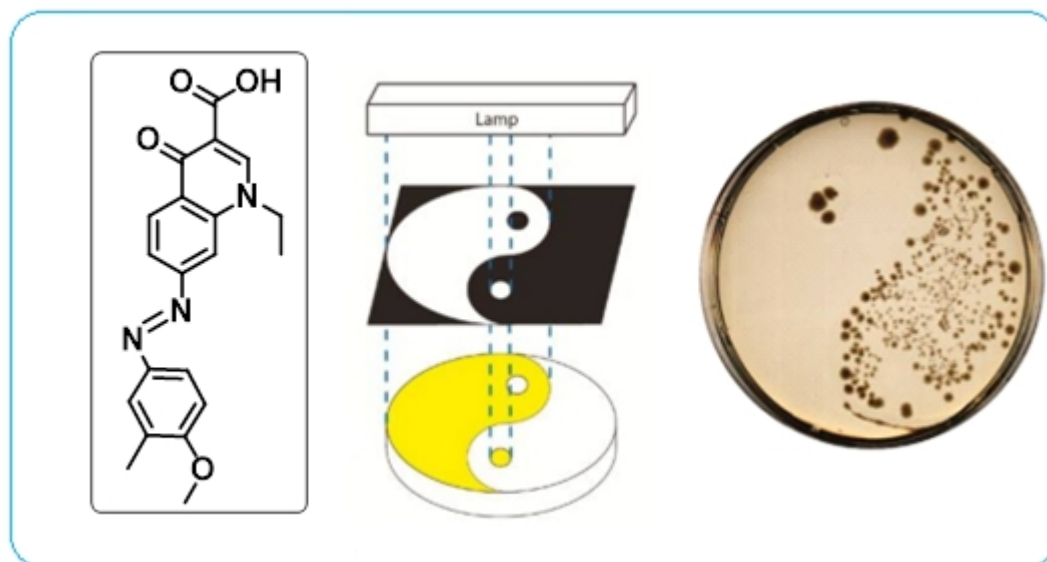


Figura 8. Fotocontrol de la actividad biológica. La irradiación del azocompuesto en un agar, resulta en la activación local de la actividad antibiótica, previniendo el crecimiento bacterial (*E. coli*).

La foto-isomerización de colorantes azo aromáticos es un fenómeno extensamente estudiado. Generalmente los dos isómeros exhiben diferentes espectros de absorción por lo que son distinguibles. El isómero *E*, es termodinámicamente el más estable, es altamente colorido debido a la extensa conjugación permitida del sistema π , mientras el isómero *Z* es incoloro o poco colorido.

Debido a que hay pocos informes respecto a las propiedades fotocromáticas de azo colorantes heterocíclicos,³⁰ hay un renovado interés en estos compuestos y es sus materiales, ya que se conoce, que tienen pronunciadas absorciones

²⁷ Zollinger, H. *Azo and Diazo Chemistry*. Interscience Publishers. New York. **1961**. Ch. 14.

²⁸ Hummel, J. R.; Ellman, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 490-498.

²⁹ Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2178-2191.

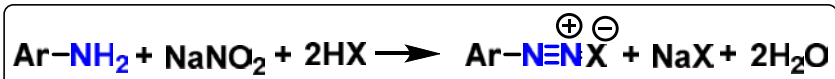
³⁰ Otsuki, J.; Suwa, K.; Narutaki, K.; Sinha, C.; Yoshikawa, I.; Araki, K. *J. Phys. Chem. A.* **2005**, *109*, 8064-8069.

batocrómicas comparadas con el benceno; por lo que tienen el potencial de ser usados como acarreadores ópticos de datos, semiconductores de láseres etc.⁵

2.6.1. Síntesis de azo compuestos.

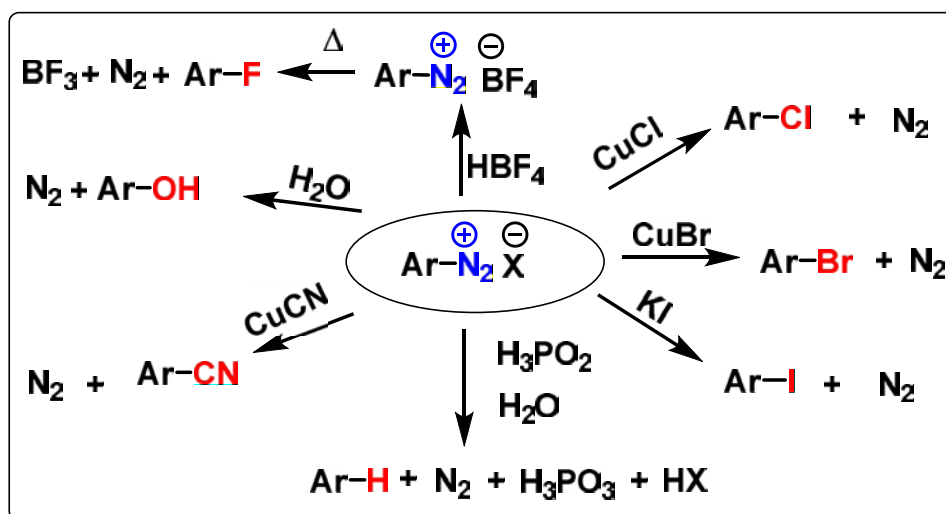
2.6.1.1. A partir de sales de diazonio.

Cuando se trata una amina primaria disuelta o suspendida en un ácido mineral acuoso con nitrito de sodio, se genera una sal de diazonio. Estas se descomponen lentamente aun a temperaturas de baño de hielo, por lo que una vez preparadas se emplean de inmediato.



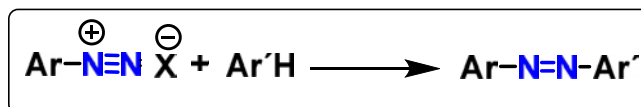
Esquema 20. Reacción de diazotización de una amina primaria.

Las sales de diazonio dan un gran número de reacciones que pueden agruparse en dos clases: reemplazo, en la que se pierde nitrógeno como N₂ (Esquema 21), y copulación o acoplamiento diazoico, en la que el nitrógeno queda en el producto final (Esquema 22).



Esquema 21. Reemplazo de una sal de diazonio por otros grupos funcionales.

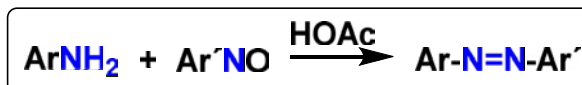
En condiciones apropiadas, las sales de diazonio pueden reaccionar con compuestos aromáticos para producir azocompuestos.



Esquema 22. Copulación de una sal de diazonio con un anillo aromático.

En general, el anillo aromático ($\text{Ar}'\text{H}$) que sufre el ataque del ion diazonio debe contener un grupo de fuerte tendencia a donar densidad electrónica.

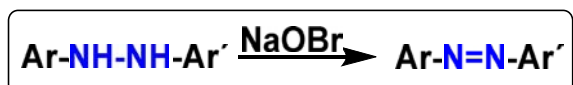
2.6.1.2. Reacción de Mills.



Esquema 23. Esquema general de la reacción de Mills.

Compuestos nitrosoaromáticos se combinan con aminas primarias en ácido acético glacial para producir azocompuestos simétricos o asimétricos³¹.

2.6.1.3. Oxidación, o 1/N, 2/N-Dihidro-eliminación.



Esquema 24. Oxidación de diarilhidrazinas.

N, N'-Diarilhidrazinas son oxidadas a azo compuestos por varios agentes oxidantes como NaOBr, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ³², FeCl_3 ³³, MnO_2 (este agente conduce a cis-azobencenos), CuCl_2 , NaOH.

2.7. Naturaleza de la radiación y el espectro electromagnético.

La luz o radiación electromagnética es una forma de energía que es transmitida a través del espacio a una velocidad constante de 3×10^8 m/s. Esta energía viaja en forma de ondas, que consisten en un campo eléctrico y uno magnético perpendiculares entre si y perpendicular a la dirección a la que viajan (Figura 9).

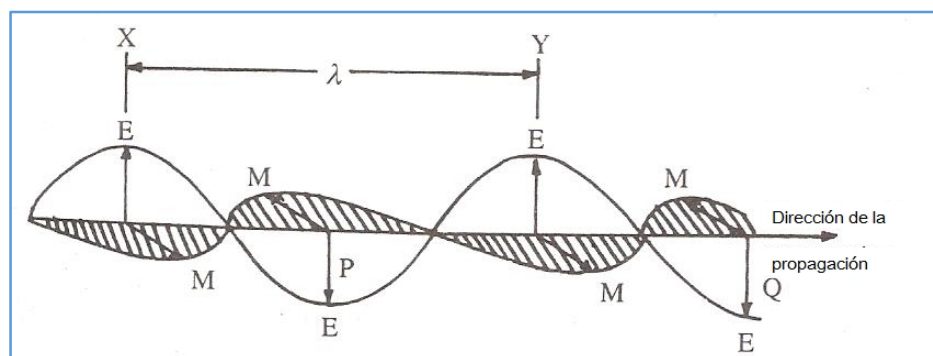


Figura 9. Haz de radiación electromagnética, que muestra el campo eléctrico (E) y el magnético (M).

La distancia entre las crestas X y Y (o los valles P y Q), es la longitud de onda, λ . El número de unidades de longitudes de onda que pasan a través de un punto dado por segundo se llama frecuencia, ν . Estas dos unidades están relacionadas por la ecuación:

³¹ Boyer J. H. *The chemistry of the nitro and nitroso groups*. Pt. 1. Wiley. NY. 1969. Pp. 278-283.

³² Dimroth, K.; Tüncher W. *Synthesis*. 1977, 5, 339-340

³³ Wang, C. L.; Wang, X. X.; Wang, X. Y.; Xlao, J. P.; Wang, Y. L. *Synth. Commun.* 1999, 29, 3435-3438.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{Ecuación 1.}$$

Donde c es la velocidad de la onda.

La teoría cuántica describe a la radiación electromagnética como un flujo de paquetes de energía, llamados fotones, los cuales viajan en la dirección de propagación del haz con la velocidad de la luz. Durante la emisión o absorción de la luz por especies químicas, los cambios en la energía toman lugar solo discretamente, siempre como múltiplos enteros de los fotones. La energía E , de un fotón es proporcional a la frecuencia de radiación:

$$E = h\nu \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde h , es la constante de Planck ($6.625 \times 10^{-34} \text{Js}$). El espectro electromagnético, con propósitos espectroscópicos, se considera que consiste en la región de energía radiante en un intervalo de longitud de onda de 10 metros a 1×10^{-12} centímetros. Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética, puede sufrir varios tipos de excitación. Esta excitación puede ser electrónica, rotacional, puede conducir a un cambio en el espín nuclear, o una deformación en los enlaces. Entonces el modo de excitación requiere de una cantidad específica de energía, las diferentes absorciones aparecen en diferentes regiones del espectro electromagnético.

Tabla 1. Espectro electromagnético dividido según su interacción con la materia.

Tipo de radiación	Longitud de onda	Tipo de espectro molecular
Radiofrecuencia	>100mm	RMN (orientación de espín)
Microondas	1 a 100mm	Rotacional
IR lejano	50 μm a 1mm	Vibracional o rotacional
IR medio	2.5 a 50 μm	Vibracional
IR cercano	780nm a 2.5 μm	Vibracional (sobretonos)
Visible	380 a 780nm	Electrónica (orbitales de valencia)
UV cercano	200 a 380nm	
UV lejano	10 a 200nm	
Rayos X	10pm a 10nm	Electrónica (orbitales internos)

Rayos γ	10^{-10}cm	Mossbauer (transiciones nucleares)
Rayos c3smicos	10^{-12}cm	

2.8. Espectroscopia Ultravioleta.

La espectroscopia se trata de las transiciones inducidas en especies qu3micas por su interacci3n con los fotones de la radiaci3n electromagn3tica.

La espectroscopia de absorpci3n ultravioleta trata con la medici3n de energ3a absorbida cuando un electr3n es promovido a un nivel de energ3a mayor. El espectro de ultravioleta es una gr3fica simple de la longitud de onda absorbida contra la intensidad de la absorpci3n (absorbancia o transmitancia).

Una mol3cula contiene niveles de energ3a electr3nicos, vibracionales y rotacionales. Cada nivel electr3nico, en una mol3cula, est3 asociado a un n3mero de niveles vibracionales con menos separaci3n en energ3a y cada nivel vibracional a su vez est3 asociado a un grupo de niveles de energ3a con incluso menos separaci3n (Figura 10).

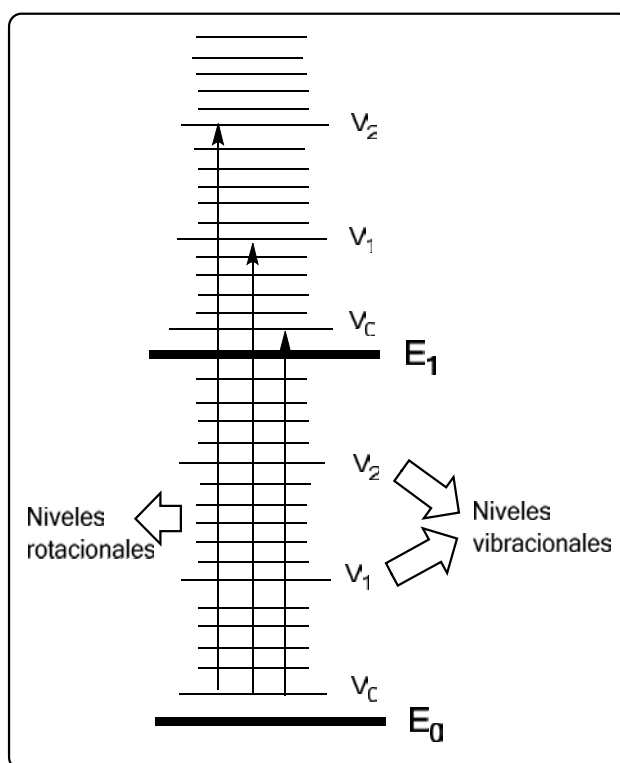


Figura 10. Niveles de energ3a en una mol3cula.

El espectro de ultravioleta de una mol3cula es el resultado de las transiciones entre los niveles electr3nicos acompa3adas por los cambios de los niveles vibracionales y rotacionales.

El espectro de ultravioleta.

Se divide en tres zonas:

i) Lejano (10-200nm)

Se estudian principalmente sistemas en vacío (por lo que se conoce también como ultravioleta vacío).

ii) Cercano (200-380nm)

La excitación de los electrones p y d, orbitales π y particularmente sistema π conjugados, ocurren cerca de los 200nm y dan origen a un espectro fácilmente accesible e informativo.

iii) Región del visible (380 a 780nm)

Este intervalo es accesible con la mayoría de los instrumentos, de 200 a 800nm es a menudo referida como ultravioleta, aunque incluye a la región del visible (380 a 780nm). Cuando hay suficientes dobles enlaces en conjugación, la absorción estará en la región del visible y el compuesto será colorido.

Energía de los niveles electrónicos.

La absorción de la radiación ultravioleta por una molécula orgánica conduce a la excitación electrónica en varios niveles en la molécula. Las transiciones generalmente ocurren entre un orbital de enlace o un par-solitario y un orbital desocupado o de anti enlace. La diferencia de energía entre los diferentes niveles, en la mayoría de las moléculas orgánicas, varía entre 30 y 150 kcal/mol.

Los orbitales σ , son los orbitales ocupados de más baja energía. Los orbitales π están más arriba en energía y los orbitales que contienen pares electrónicos no compartidos están incluso más arriba en energía que los orbitales π . Los orbitales de anti enlace (σ^* y π^*) son los orbitales de más alta energía.

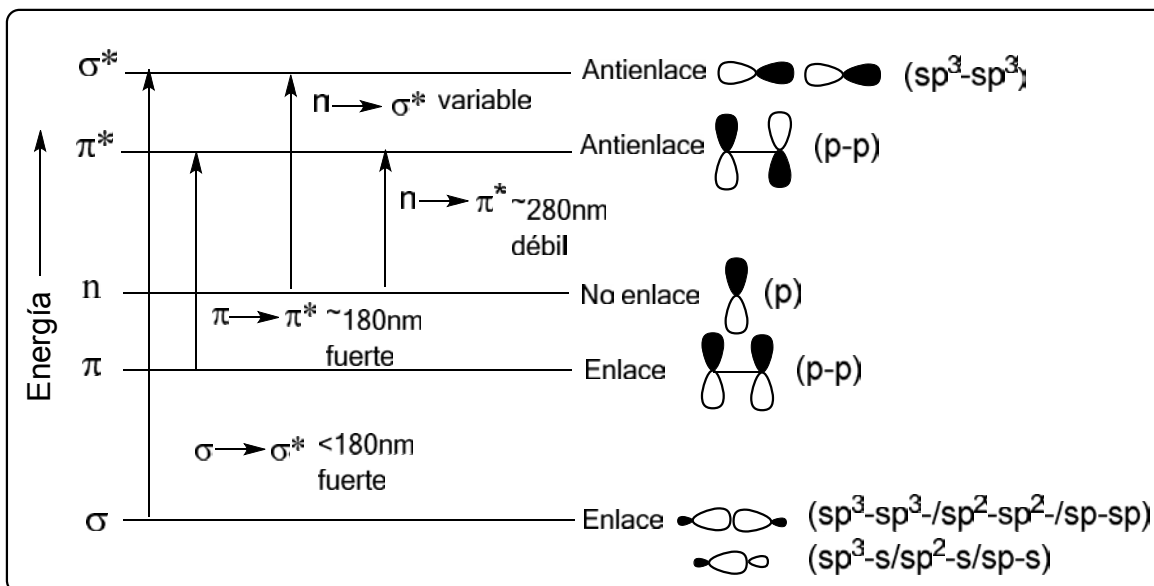


Figura 11. Transiciones electrónicas.

Hay dos tipos de transiciones electrónicas: 1) de orbitales de enlace a orbitales de antienlace, 2) de orbitales atómicos de no enlace a orbitales de anti enlace. Este trabajo se enfoca en el primer tipo; dentro del cual hay dos posibles transiciones: σ a σ^* y de π a π^* . De nuevo el énfasis es sobre las transiciones π a π^* . Este tipo de transiciones ocurre en compuestos que contienen enlaces dobles o triples convencionales, anillos aromáticos y grupos carbonilo y azo. La absorptividad molar es muy alta ($\epsilon_{\text{max}} > 10\,000$) porque los orbitales π y π^* están situados en el mismo plano y consecuentemente la probabilidad de salto de un electrón de un orbital π a un orbital π^* es muy alta (Figura 12).

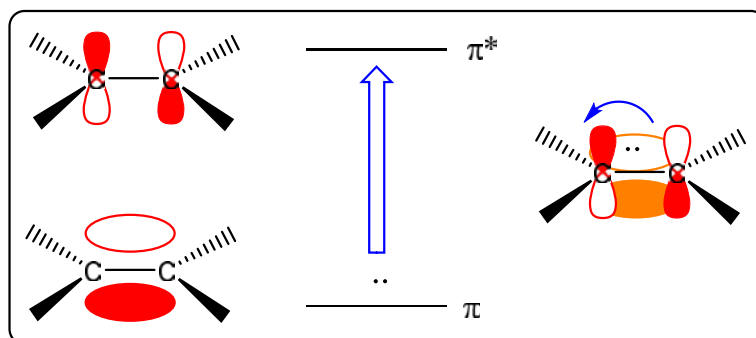


Figura 12. Transición electrónica π a π^* .

2.9. Leyes de absorción y la medición de la intensidad de la absorción.

Ley de Beer.

Afirma que la fracción de luz incidente absorbida es proporcional al número de moléculas absorbentes en el paso óptico y se incrementa al aumentar la concentración o el espesor de la muestra.

Ley de Lambert.

Afirma que la fracción de luz monocromática absorbida por un medio homogéneo es independiente de la intensidad de luz incidente y cada capa sucesiva absorbe una fracción igual de la luz incidente.

De estas leyes, se puede formular una expresión empírica conocida como la ley de Lambert-Beer:

$$\text{Log}_{10} (I_0 / I) = \epsilon c l = A \quad \text{Ecuación 3.}$$

Donde: I_0 = intensidad de la luz incidente

I = intensidad de la luz emergente

ϵ = absortividad molar ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

c =concentración (M)

l = paso óptico (cm)

A = absorbancia

Límites

La ley de Lambert-Beer es rigurosamente obedecida proveyendo a una especie simple, una absorción observada. Sin embargo, la ley no puede ser obedecida cuando:

- i) Diferentes formas de la molécula absorbente están en equilibrio (tautomería)
- ii) Solute y solvente están asociados en complejos
- iii) Hay un equilibrio térmico entre el estado electrónico fundamental y un estado excitado bajo
- iv) Los compuestos son cargados por irradiación (compuestos fluorescentes)

La intensidad de la absorción es directamente proporcional a la probabilidad de la transición. Una transición con mucha probabilidad tendrá un valor de $\epsilon > 10000$ y una con baja probabilidad el valor de $\epsilon < 1000$.

Algunos términos importantes en espectroscopia ultravioleta son³⁴:

Cromóforos. Las sustancias coloridas deben su color a la presencia de uno o más grupos insaturados responsables de la absorción electrónica. Estos grupos son llamados cromóforos. Ejemplos típicos son $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, etc.

³⁴ Molan, J. Organic Spectroscopy. Principles and Applications. 5th Edition. 2000. Narose Publishing House.

Auxócromos. Un auxócromo es un grupo auxiliar el cual interactúa con el cromóforo, intensificando el color y desplazando el máximo de absorción a una longitud de onda mayor.

Desplazamiento batocrómico (desplazamiento hacia el rojo). Es el desplazamiento del máximo de absorción a una longitud de onda mayor.

Desplazamiento hipsocrómico (desplazamiento hacia el azul). Es el desplazamiento del máximo de absorción a una longitud de onda menor.

Efecto hipercrómico. Este efecto conduce a un incremento en la intensidad de absorción.

Efecto hipocrómico. Es un decremento en la intensidad de absorción.

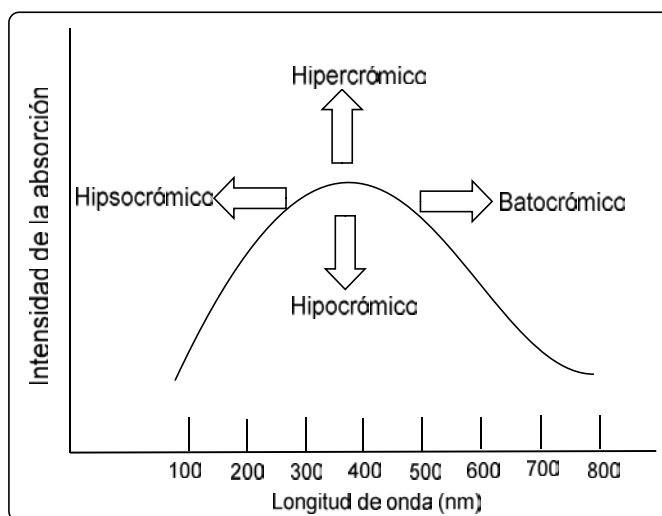
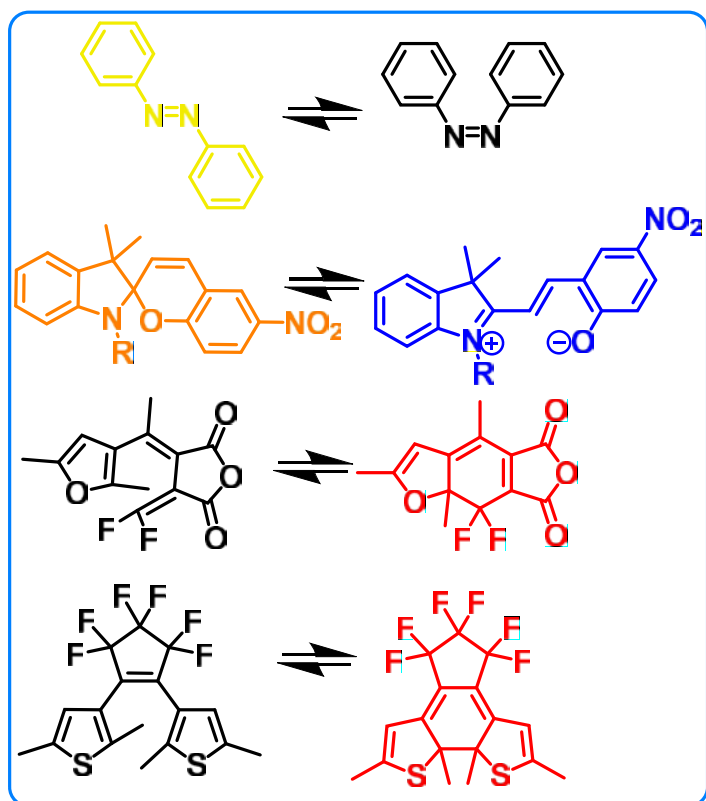


Figura 13. Efectos en la posición y la intensidad de una banda de absorción.

2.10. Fotocromismo.

El fotocromismo está definido como una transformación reversible de una especie química entre dos isómeros que tienen diferentes espectros de absorción. Esta transformación es inducida en una o ambas direcciones por radiación electromagnética³⁵.

³⁵ Irie, M.; Fukaminato, T.; Matsuda K.; Kobatake S. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12174-12277.



Esquema 25. Ejemplos típicos de fotocromismo.

Esta propiedad es usada en diversas áreas de la ciencia, para construir materiales de óptica no lineal (ONL),²⁵ en un concepto moderno como lo es la fotofarmacología,²⁹ en específico azo heterociclos se han encontrado útiles en almacenamiento de datos y como semiconductores en láseres⁵.

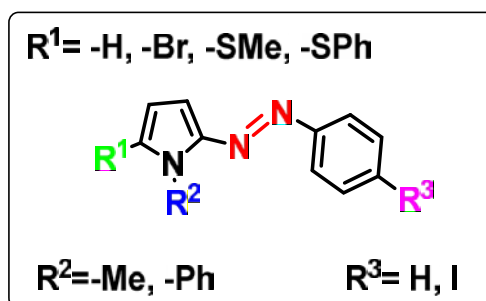
Se han probado diferentes arreglos que contienen azufre en su estructura, como parte en sistemas π conjugados, algunas son complejas, difíciles de sintetizar y aun así se han obtenido características interesantes con este tipo de compuestos³⁶; por esto en este trabajo se optó por evaluar el efecto de dos sulfuros –SMe y -SPh en las propiedades ópticas de diversos azocompuestos.

Con base a lo anterior, la hipótesis de este trabajo es que la introducción de sustituyentes sulfuro en la estructura de los correspondientes azocompuestos influirán directamente en el sistema “push-pull” haciendo que las propiedades ópticas cambien respecto a los azocompuestos sin sustituir, logrando así observar una tendencia y poder controlar de una manera eficiente las propiedades ópticas de estas moléculas y en un futuro las características necesarias de los materiales derivados de estas.

³⁶ Torre, G.; Sánchez, L; Martín, N. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. Segunda temporada, **2002**. 5-17

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS.

- Sintetizar heteroaril azo-compuestos, a partir de una amina aromática y un anillo de pirrol en medio ácido.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas y espectrométricas convencionales (EM, IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y UV-Vis).
- Evaluar el comportamiento UV-Vis de los azocompuestos con sustituyentes MeS- y PhS- en posición 5 en el anillo de pirrol y evaluar el efecto que estos tienen en la actividad óptica comparando los espectros UV-Vis con los de las moléculas análogas sin sustituir.
- Evaluar los efectos de la sustitución por un fenilo en la posición 1 del pirrol y compararlos con los efectos de las moléculas análogas sustituidas por un metilo en la misma posición.



CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los reactivos utilizados fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Chemical Company y se utilizaron sin ningún tratamiento previo. Los disolventes se adquirieron de proveedores comerciales y se utilizaron sin ningún tratamiento posterior. Para la técnica de cromatografía en capa fina se utilizaron cromatofolios de sílice como fase estacionaria y como fase móvil mezclas hexano-acetato de etilo y hexano-diclorometano en proporciones variables, empleando luz ultravioleta y vapores de yodo como reveladores.

La purificación de los productos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70-230) y como fase móvil se utilizaron mezclas hexano-acetato de etilo y hexano-diclorometano en proporciones variables.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se realizó en un equipo BRUCKER ADVANCED III de 300MHz. El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (CDCl_3), los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) respecto al tetrametilsilano (TMS) usado como referencia interna. La espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo con un espectrofotómetro BRUCKER Tensor 27, utilizando una pastilla de KBr.

La espectrometría de masas se realizó en un Espectrómetro de masas JEOL, The AccuTOF JMS-T100LC.

La obtención de los espectros UV-vis se realizó en un espectrofotómetro Varian Cary 1 Bio UV-vis, modelo 84524, usando diferentes concentraciones de los productos en cloroformo grado espectrofotométrico y una celda de cuarzo de 1cm de paso óptico.

La determinación de los puntos de fusión se llevó a cabo en un aparato Mel-Temp II, y están sin corregir.

CAPÍTULO 5. PROCEDIMIENTO.

Procedimiento general para la síntesis de azocompuestos.

En un matraz bola se prepara una disolución acuosa ácida (0.1 M HCl), en donde se disuelve el pirrol y la amina (de ser necesario, se agrega metanol para solubilizar lo más posible la amina y el pirrol) correspondientes en proporción 1:1, esta disolución se coloca en un baño de hielo, por otra parte se prepara una disolución de nitrito de sodio (NaNO₂) 1.2 equivalentes, en un mínimo de agua, esta segunda disolución se agrega a la primera lentamente y con agitación vigorosa. Terminada la adición, se deja en el baño de hielo por 20 minutos, se retira el baño y se reposa por 10 minutos a temperatura ambiente, la disolución se lleva a pH de 10 con disolución de hidróxido de sodio al 10% m/v. La disolución resultante se extrae con diclorometano, se seca con sulfato de sodio anhidro, y se purifica mediante cromatografía en columna, usando sílice como fase estacionaria y mezclas de hexano-acetato de etilo o hexano-diclorometano como fase móvil.

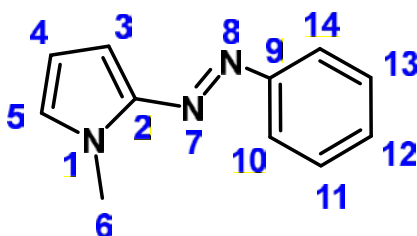
Hay que señalar que después de añadir el nitrito de sodio a la solución que contiene la amina y el pirrol, el matraz debe cubrirse de la luz, ya que los productos son fotosensibles, así mismo la columna y los matraces utilizados para su purificación deben cubrirse de la luz, para evitar la descomposición de los productos.

Procedimiento utilizado para la obtención de los pirroles derivados de azufre (6a y 6b).

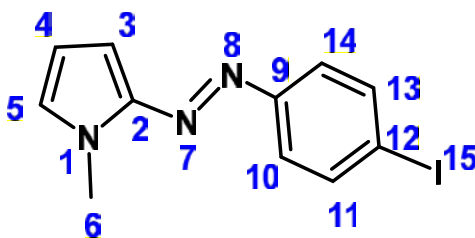
En un matraz bola se colocan 3mL de THF y se agrega 0.5mL de *N*-metilpirrol, en atmósfera de nitrógeno y con agitación constante, se coloca en un baño de acetona y se agrega hielo seco hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente -70°C, se agrega lentamente *n*-BuLi (1.2 eq.), después de 10 minutos se retira el baño y se deja reposar por una hora. Pasado el tiempo se coloca el matraz en un baño de hielo, y se agregan 3 equivalentes del electrófilo (Me-S-S-Me o Ph-S-S-Ph). Se deja agitando durante 24 horas más a temperatura ambiente, la solución resultante se extrae con diclorometano, se seca con sulfato de sodio anhidro y en caso de ser necesario se purifica mediante una columna de sílice.

Síntesis de los azocompuestos 2a y 2b.

En un matraz de bola se coloca el compuesto 1a o 1b, y se disuelve en THF, en condiciones anhidras usando atmósfera de nitrógeno, el matraz se pone en un baño de hielo seco-acetona, a una temperatura de -70°C ; en otro matraz se disuelve NBS en THF y también se coloca en atmósfera de nitrógeno. La disolución que contiene NBS se trasfiere por canula a la primera lentamente, una vez terminada la adición se deja subir la temperatura hasta 0°C , se retira el baño y se deja a temperatura ambiente por 10 minutos. La disolución resultante se extrae con diclorometano, se seca con sulfato de sodio anhidro, y se purifica mediante una columna de sílice.

2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

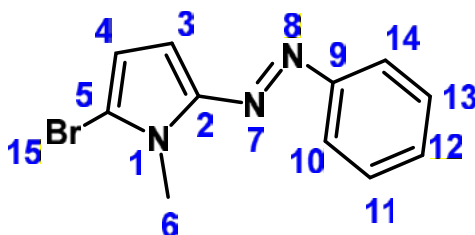
Sólido naranja. Rendimiento (78.9%). **P. f.** 40-41 °C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1349 (N=N), 1207 (azo *trans*). **RMN** ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.91 (s, 3H, *H*-6), 6.27 (d, 1H, *H*-3), 6.71 (m, 1H, *H*-4), 6.88 (d, 1H, *H*-5), 7.24-7.40 (m, 1H, *H*-12), 7.40-7.57 (m, 2H, *H*-10, 14), 7.71 (m, 2H, *H*-11, 13). **RMN** ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 33.5 (C-6), 100.0 (C-4), 110.2 (C-3), 122.1 (C-10, 14), 126.9 (C-5), 129.0 (C-11, 13), 129.4 (C-12), 146.5 (C-2), 153.5 (C-9). **EM** (DART, m/z): 186.07 (M+1) **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 387nm, (25242 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-(4'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol

Sólido rojo cobrizo. Rendimiento (42.07%). **P. f.** 98-99°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1344 (N=N), 1200 (azo aromático *trans*), 508 (st C-I). **RMN** ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.98 (s, 3H, *H*-6), 6.33 (d, 1H, *H*-3), 6.76 (d, 1H, *H*-5), 6.99 (t, 1H, *H*-4), 7.48-7.64 (m, 2H, *H*-10, 14), 7.72-7.89 (m, 2H, *H*-11, 13). **RMN** ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 30.5 (C-6), 95.1 (C-12), 100.6 (C-4), 110.6 (C-3), 123.7 (C-10, 14), 127.5 (C-5), 138.1 (C-11, 13), 146.4 (C-2), 153.0 (C-9). **EM** (DART, m/z): 311.95 (M+1) **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 357nm, (22913 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

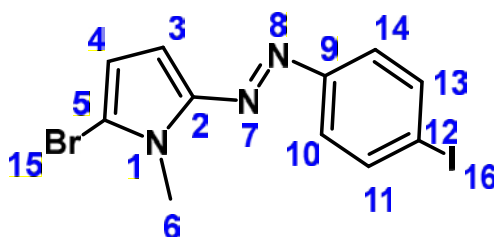
*Nota: la numeración fue usada por su utilidad y no debe confundirse con la nomenclatura.

2-bromo, 5-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol



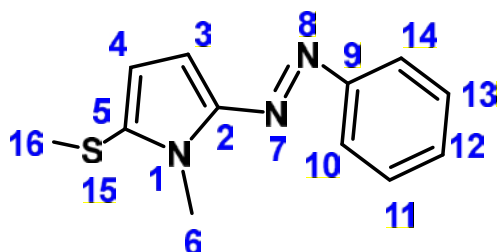
Sólido naranja claro. Rendimiento (73.1%). **P. f.** 60-61°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1340 (N=N), (aromático *trans*). **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , ppm): 3.93 (s, 3H, H-6), 6.35 (d, 1H, H-3), 6.70 (d, 1H, H-4), 7.26-7.41 (m, 1H, H-12), 7.41-7.57 (m, 2H, H-10,14), 7.67-7.94 (m, 2H, H-11,13). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 33.5 (C-6), 100.0 (C-4), 110.3 (C-5), 122.1 (C-3), 126.9 (C-10,14), 129.0 (C-11,13), 129.4 (C-12), 146.5 (C-2), 153.6 (C-9). **EM** (DART, m/z): 263.98 (M+1), 265.98 (M+3). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 395nm, (32495 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-bromo, 5-(4'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



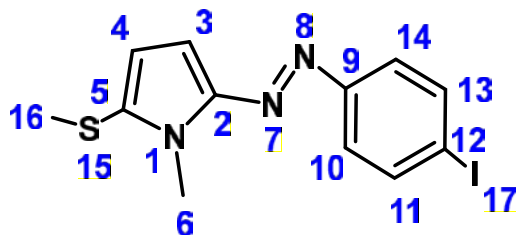
Sólido naranja opaco. Rendimiento (25%). **P. f.** 87-88°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1326 (N=N), 1205 (aromático *trans*), 508 (C-X). **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.95 (s, 3H, H-6), 6.39 (d, 1H, H-4), 6.75 (d, 1H, H-3), 7.55 (d, 2H, H-10,13), 7.81 (d, 2H, H-11,13). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 32.0 (C-6), 95.5 (C-12), 101.0 (C-4), 110.6 (C-5), 113.3 (C-3), 123.8 (C-11,13), 138.2 (C-10,14), 146.9 (C-2), 152.7 (C-9). **EM** (DART, m/z): 389.87 (M+1), 391 (M+3). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 405nm, (26850 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-metiltio- 5-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol



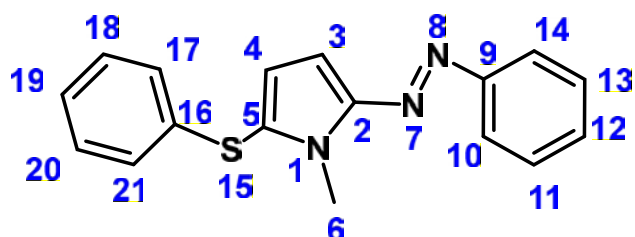
Cristales rojo oscuro. Rendimiento (52.88%). **P. f.** 32-33°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1321 (N=N), 1201 (azo aromático *trans*). **RMN** ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2.45 (s, 3H, H-16), 4.01 (s, 3H, H-6), 6.43 (d, 1H, H-3), 6.78 (dd, 1H, H-4), 7.35-7.44 (m, 1H, H-12), 7.44-7.42 (m, 2H, H-11, 13), 7.77-7.93 (m, 2H, H-10, 14). **RMN** ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 19.2 (C-16), 30.5 (C-6), 100.0 (C-4), 114.7 (C-3), 122.1 (C-10,14), 129 (C-11,13), 129.4 (C-12), 131.4 (C-5), 147.9 (C-2), 153.6 (C-9). **EM** (DART, m/z): 232.06 (M+1). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 402nm, ($22159 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-metiltio- 5-(4'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



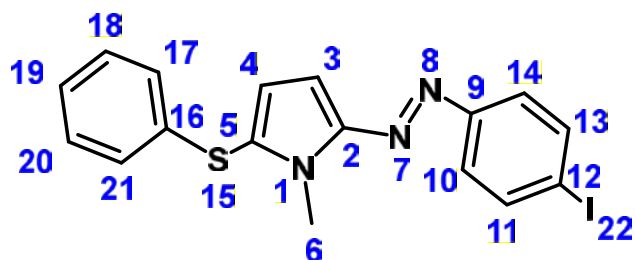
Sólido rojo-naranja. Rendimiento (32.88%). **P. f.** 62-63°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1321 (N=N), 1201 (aromático *trans*). **RMN** ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2.35 (s, 3H, H-16), 3.86 (s, 3H, H-6), 6.30 (d, 1H, H-2), 6.68 (d, 1H, H-3), 7.38-7.51 (m, 2H, H-10,14), 7.69 (d, 2H, H-11,13). **RMN** ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 18.8 (C-16), 30.5 (C-6), 95.1 (C-12), 100.8 (C-3), 114.5 (C-2), 123.7 (C-10,4), 132.6 (C-4), 138.1 (C-11,13), 147.7 (C-1), 153 (C-9). **EM** (DART, m/z): 357.93 (M+1). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 416nm, ($20305 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-feniltio- 5-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol



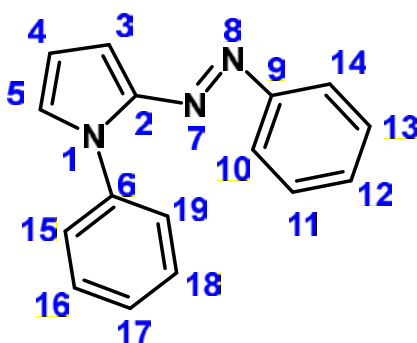
Sólido naranja opaco. Rendimiento (46.72%). **P. f.** 82-84°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1344 (N=N). **RMN** ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.95 (s, 3H, H-6), 6.72 (d, 1H, H-3), 6.83 (d, 1H, H-4), 7.16 (m, 2H, H-17,21), 7.21 (m, 1H, H-19), 7.30 (m, 2H, H-18,20), 7.43 (m, 1H, H-12), 7.50 (m, 2H, H-10,14), 7.89 (d, 2H, H-11,13). **RMN** ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 30.5 (C-6), 99.5 (C-4), 120.2 (C-3), 122.3 (C-10,14), 124.0 (C-5), 126.0 (C-9), 126.4 (C-17,21), 129.1 (C-11-13), 129.3 (C-18,20), 130.0 (C-12), 137.3 (C-16), 148.9 (C-2), 153.4(C-9). **EM** (DART, m/z): 294 (M+1). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 398nm, (22464 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-feniltio- 5-(4'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



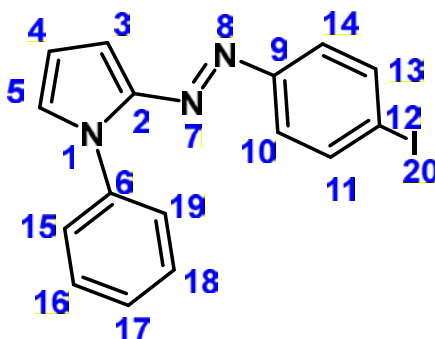
Sólido amarillo-naranja. Rendimiento (12.1%). **P. f.** **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1339 (N=N), (aromático *trans*). **RMN** ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.92 (s, 3H, H-6), 6.70 (d, 1H, H-2), 6.83 (d, 1H, H-3), 7.07-7.15 (m, 2H, H-17,21), 7.20 (m, 1H, H-19), 7.24-7.31 (m, 2H, H-18,20), 7.58 (d, 2H, H-10,14), 7.83 (d, 2H, H-11,13). **RMN** ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 30.6 (C-6), 96.1 (C-4), 100.1 (C-3), 120.3 (C-10,14), 123.9 (C-5), 125.0 (C-19), 126.0 (C-17,21), 126.6 (C-1,13), 129.3 (C-18,20), 136.9 (C-12), 138.2 (C-16), 148.7 (C-2), 152.8 (C-9). **EM** (DART, m/z): 419.94 (M+1). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 409nm, (30273 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-(fenil-azo)-N-fenil pirrol



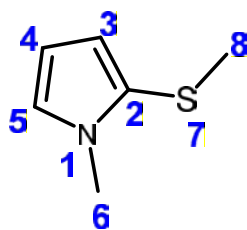
Aceite rojo. Rendimiento (61.94%). **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1344 (N=N) (aromático *trans*)
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.45 (d, 1H, H-3), 6.89 (d, 1H, H-4), 7.17-7.25 (m, 1H, H-5), 7.31-7.41 (m, 4H, H-15,16,18,19), 7.43-7.57 (m, 4H, H-11,12,13,17), 7.69 (d, 2H, H-10,14). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 99.7 (C-4), 111.2 (C-3), 122.5 (C-10,14), 126.3 (C-15,19), 126.4 (C-5), 127.3 (C-17), 128.9 (C-16, 18), 129.1 (C-11,13), 129.8 (C-12), 138.8 (C-6), 146.8 (C-2), 153.6 (C-9). **EM** (DART, m/z): 248 (M+1). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 387nm, (20088 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-(4'-iodofenil-azo)-N-fenil pirrol



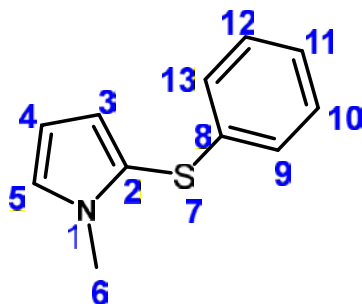
Sólido amarillo-naranja. Rendimiento (19.15%). **P. f.** 60-61°C. **IR** ν (KBr, cm^{-1}): 1343 (N=N), (aromático *trans*). **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.46 (d, 1H, H-4), 6.90 (dd, 1H, H-3), 7.22-7.26 (m, 1H, H-5), 7.34-7.34 (m, 3H, H- 15,17,19), 7.48 (m, 4H, H-10, 11, 13, 14), 7.66-7.80 (m, 2H, H-16,18). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 95.5 (C-12), 100.1 (C-4), 111.4 (C-3), 124 (C-10,14), 126.2 (C-15,19), 126.9 (C-17), 127.4 (C-5), 128.8 (C-116,18), 138.1 (C-11,13), 138.6 (C-6),146.6(C-2), 152.9 (C-9). **EM** (DART, m/z): 373.97 (M+1). **UV-Vis** (CHCl_3 , λ_{max} , ϵ): 409nm, (13604 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

2-metiltio-*N*-metil pirrol.



Líquido amarillo. Rendimiento (61.94%). **IR** (KBr, cm⁻¹): 2956 (C-H alifático), **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.26 (s, 3H, H-8), 3.70 (s, 3H, H-6), 6.11 (t, 1H, H-3), 6.34 (d, 1H, H-4), 6.75 (d, 1H, H-5). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 21.3 (C-8), 33.9 (C-6), 108.0 (C-4), 115.9 (C-3), 123.2 (C-2), 124.6 (C-5). **EM** (DART, m/z): 128.03 (M+1).

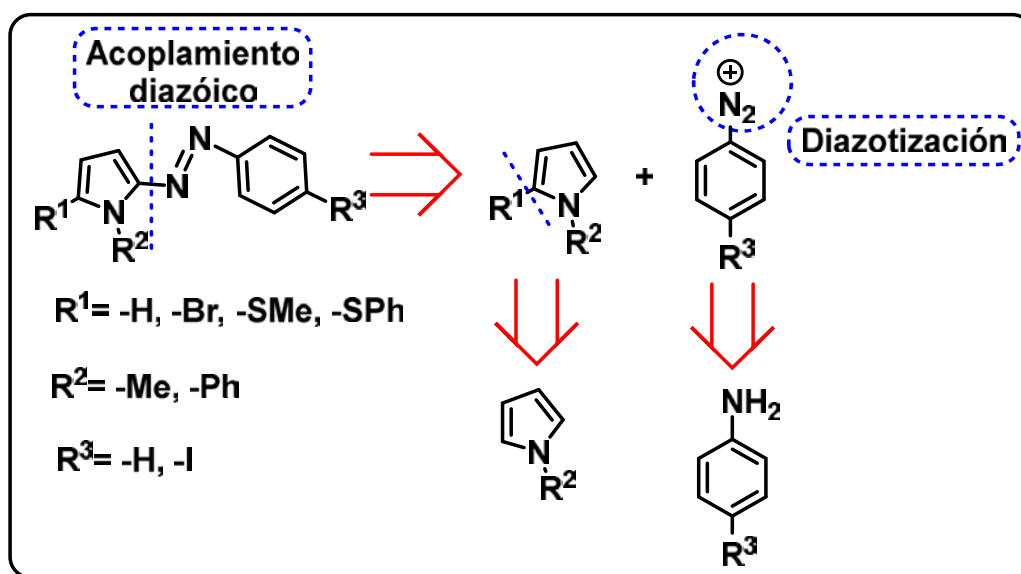
2-feniltio-*N*-metil pirrol.



Líquido café claro. Rendimiento (69.78%). **IR** (KBr, cm⁻¹): 3103 (C-H aromático) **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.56 (s, 3H, H-6), 6.23 (m, 1H, H-3), 6.57 (d, 1H, H-4), 6.85 (m, 1H, H-5), 6.95 (d, 2H, H-9-13), 7.03-7.13 (m, 1H, H-11), 7.16-7.26 (m, 2H, H-10,12). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 30.5 (C-6), 99.5 (C-4), 120.2 (C-3), 124.0 (C-2), 124.5 (C-5), 125.9 (C-11), 126.4 (C-11, 13), 129.3 (C-10, 12), 137.3 (C-8). **EM** (DART, m/z): 190.03 (M+1).

CAPÍTULO 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Para cumplir con los objetivos planteados se diseñó una estrategia que permite la síntesis de las moléculas a obtener (Esquema 26), que consiste en prepararlas a partir de un pirrol sustituido y una sal de diazonio mediante un acoplamiento diazónico o copulación, a su vez los pirroles sustituidos se obtienen de una metalación dirigida a la posición 2 del *N*-metilpirrol seguida de la adición de un electrófilo apropiado, por otra parte la sal de diazonio requerida se obtiene a partir de una anilina y nitrito de sodio. Como se sabe las sales de diazonio son inestables por lo que no pueden ser aisladas, de manera que se usaron *in situ*.



Esquema 26. Análisis retrosintético de los productos.

Como se mencionó anteriormente, las sales de diazonio se prepararon en el medio de reacción a partir de la anilina o la *p*-iodoanilina; por lo que se sintetizaron primero los pirroles requeridos (Figura 14).

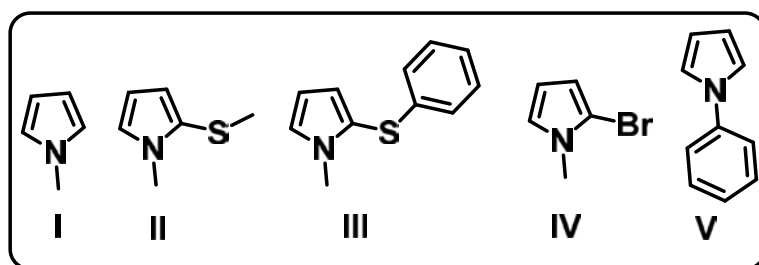
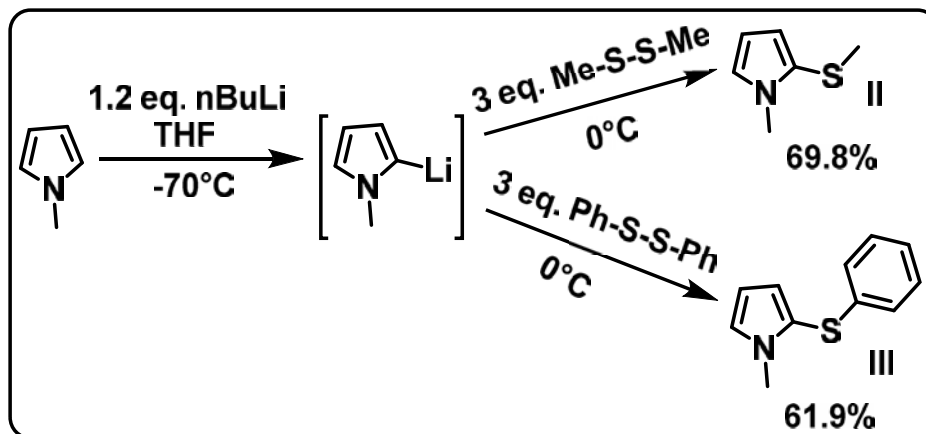


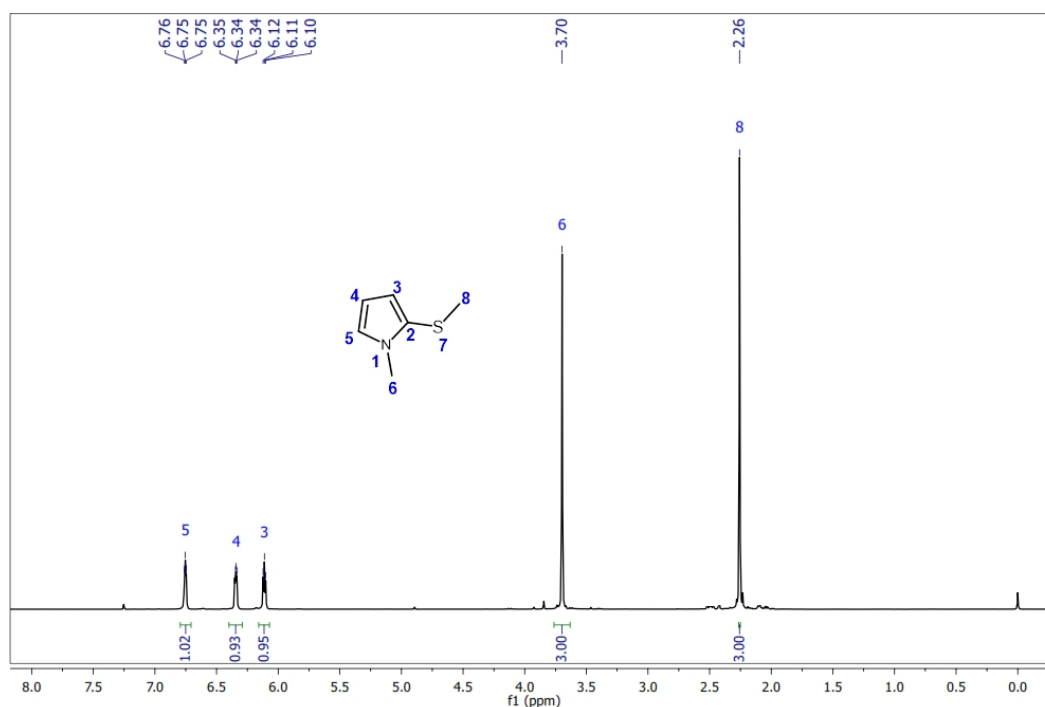
Figura 14. Pirroles utilizados.

El pirrol I y el V, están disponibles comercialmente por lo que no se realizó su síntesis, así que se procedió con la preparación de los pirroles II, III y IV.

Partiendo del *N*-metilpirrol se obtienen los pirroles II y III (Esquema 27),³⁷ al añadir *n*BuLi, el pirrol reacciona selectivamente en el átomo de carbono en posición α , posteriormente se agrega el respectivo electrófilo obteniendo en rendimientos moderados los pirroles α -sustituídos.



Una vez obtenidos estos compuestos se identificaron mediante las técnicas apropiadas, como ejemplo se muestra la RMN-¹H del pirrol II:

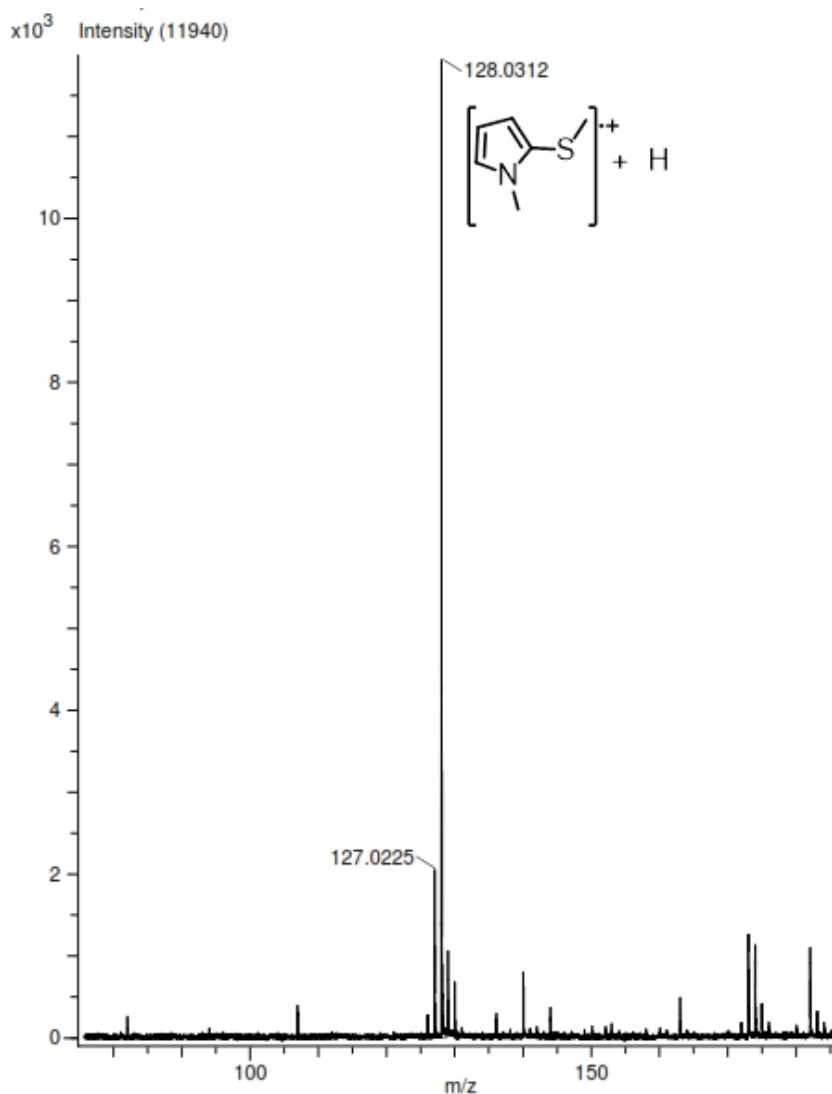


En el espectro 1 se pueden observar dos señales simples que integran para 3 protones cada una, el nitrógeno es más electronegativo que el azufre

³⁷ Corona-Sánchez, R.; Toscano, R. A.; Ortega-Alfaro, M. C.; Sandoval-Chávez, C.; López-Cortés, J. G. *Dalton Trans.* **2013**, 11992-12004.

por lo que la señal a campo más bajo (3.7ppm) pertenece al grupo metilo unido al átomo de nitrógeno del pirrol, mientras que la otra señal (2.26ppm) pertenece al grupo metilo unido a azufre. Las señales restantes pertenecen a los protones en el anillo de pirrol, por lo que aparecen en la zona de hidrógenos aromáticos, los diferentes desplazamientos químicos son consecuencia de la sustitución del pirrol.

También se caracterizó la molécula mediante su espectro de masas:

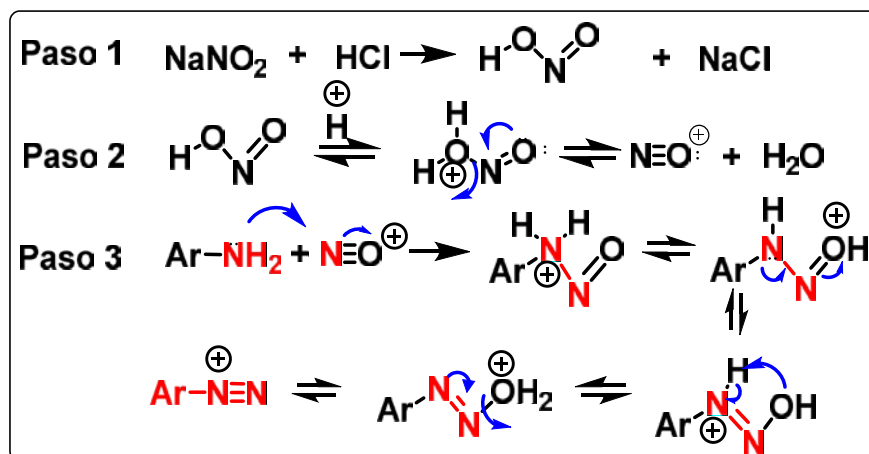


Espectro 2. Espectro de masas del pirrol II.

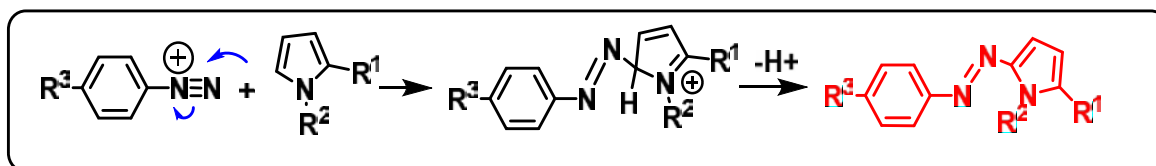
Se observa que el pico base tiene una relación m/z de 128, que corresponde al fragmento $[M^++1]$, este tipo de ion es debido a la técnica de ionización utilizada.

Debido a la importancia sintética que puede tener la incorporación de un halógeno en el pirrol, se decidió preparar el pirrol IV, para lo cual se intentó un procedimiento de síntesis similar, sin embargo no fue posible aislar el producto debido a su gran inestabilidad.

Por lo que para la síntesis de los productos con el fragmento de pirrol IV, se utilizó una estrategia diferente. Partiendo de la amina aromática correspondiente, se obtienen las sales de diazonio (Esquema 28), que se hacen reaccionar con el pirrol correspondiente que está presente en solución formando los azocompuestos (Esquema 29), los rendimientos obtenidos están reportados en la Tabla 2.

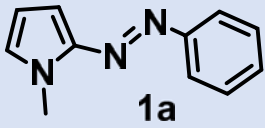
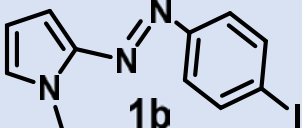
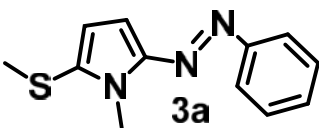
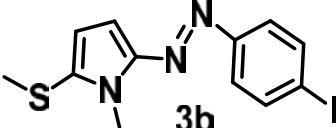
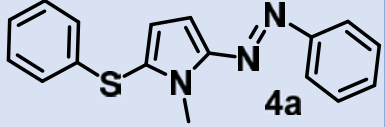
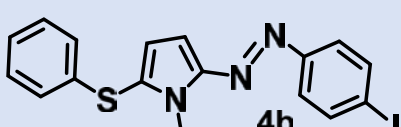
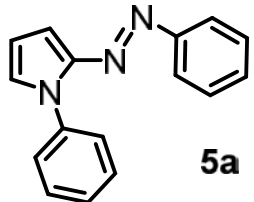
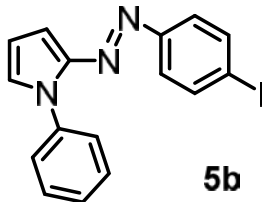


Esquema 28. Mecanismo de reacción de la síntesis de la sal de diazonio.



Esquema 29. Síntesis de los azocompuestos.

Tabla 2. Rendimiento de los productos.

Molécula	%	Molécula	%
 1a	78.9%	 1b	42.1%
 3a	52%	 3b	32.5%
 4a	46.7%	 4b	12.1%
 5a	61.4%	 5b	19.1%

Se puede observar en la Tabla 2 que la presencia del átomo de iodo en la anilina, afecta de manera negativa en el rendimiento. Esto es consecuencia de que el átomo de iodo atrae densidad electrónica (Figura 15), lo que desestabiliza la sal de diazonio formada, haciendo menos efectiva la SEA, con lo que el rendimiento disminuye.

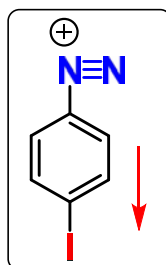
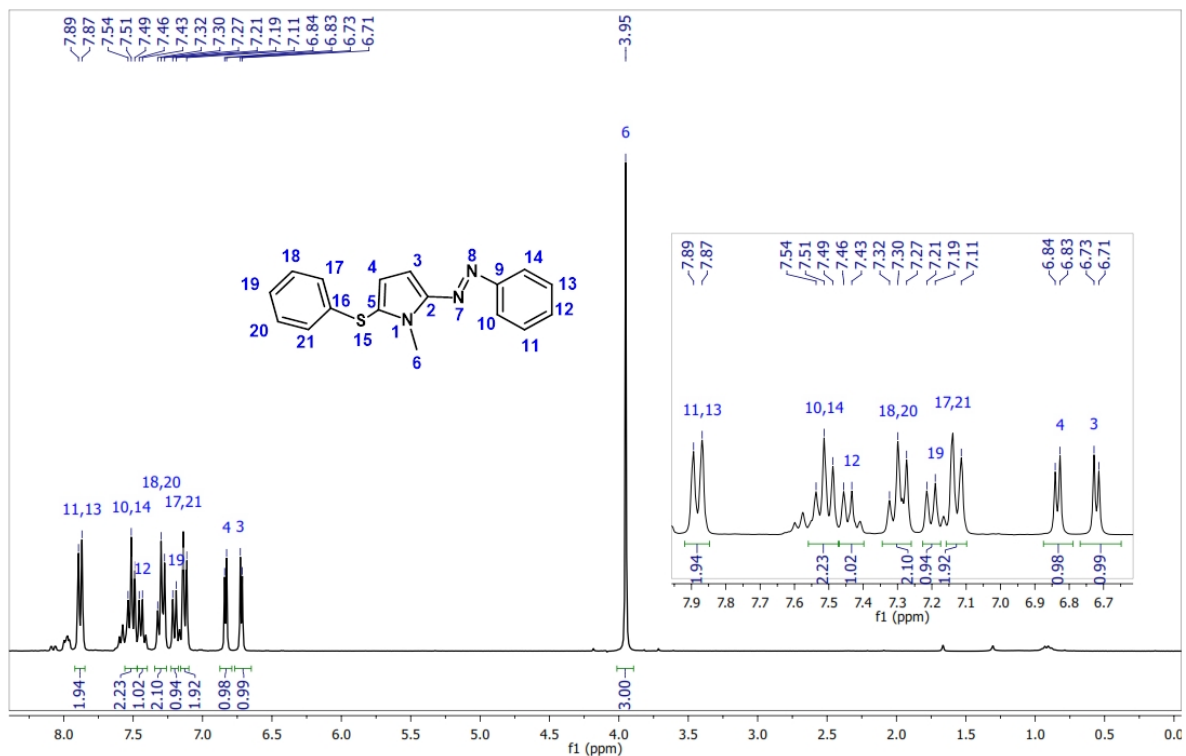


Figura 15. El átomo de iodo atrae densidad electrónica a la sal de diazonio formada.

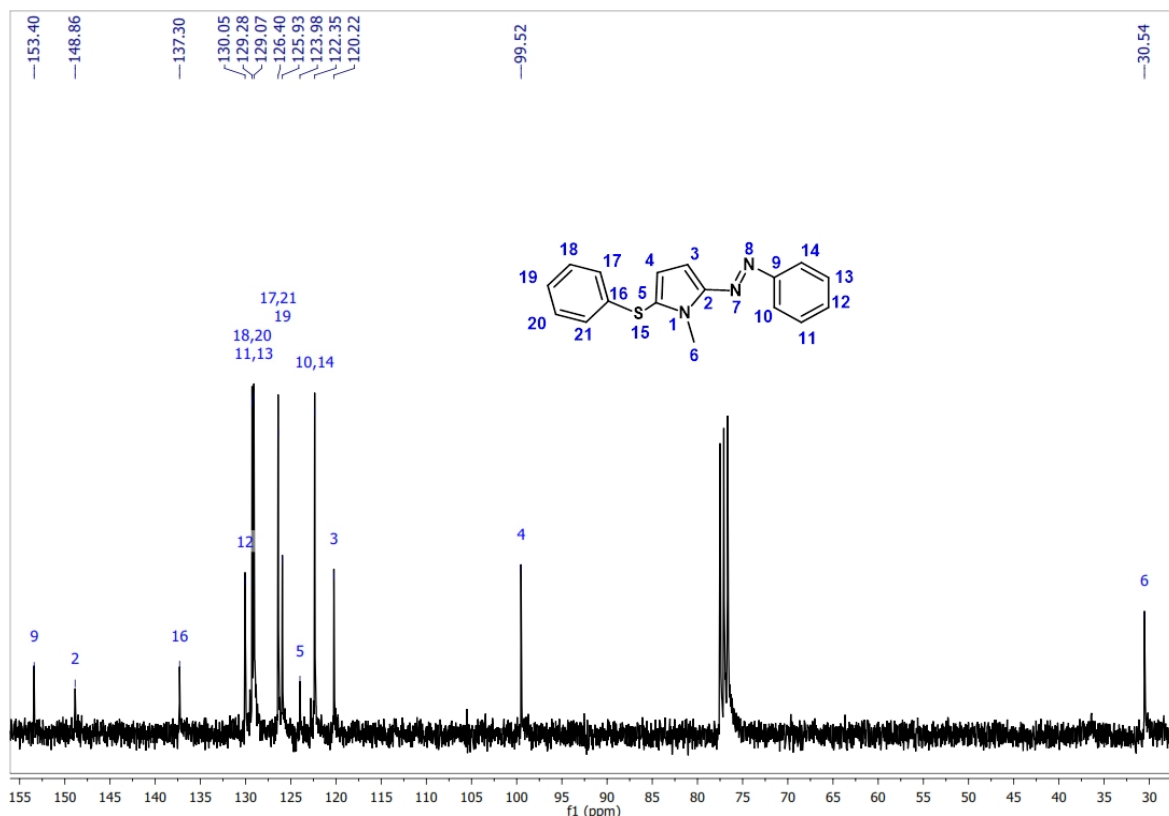
La Tabla 2 también muestra el efecto que tienen los sustituyentes en el pirrol, los sustituyentes con azufre disminuyen el rendimiento, en particular el $-SPh$, el azufre en medio ácido puede protonarse, lo que desactivaría el anillo de pirrol haciendo el ataque hacia el electrófilo menos efectivo. Al cambiar el sustituyente en posición *N*, de $-Me$ a $-Ph$, también disminuye el rendimiento, puede ser que el efecto estérico no permita el acoplamiento diazoico de manera efectiva.

Los productos se identificaron mediante las técnicas espectroscópicas apropiadas, a manera de ejemplo se presentan algunos espectros del azocompuesto **4a**:



Espectro 3. RMN-¹H del azocompuesto **4a**.

Como se observa en el Espectro 3, la señal sencilla en 3.95ppm pertenece a los tres protones del grupo metilo, las señales dobles en 6.83ppm y 6.72ppm pertenecen a los protones β del pirrol, las señales que integran para un hidrógeno en 7.21ppm y 7.43ppm pertenecen a los protones en posición 4 de los anillos de benceno, de las señales que integran para dos protones, las que están a campo más bajo pertenecen al anillo bencénico unido al grupo azo, mientras las de campo alto son del benceno unido a azufre.

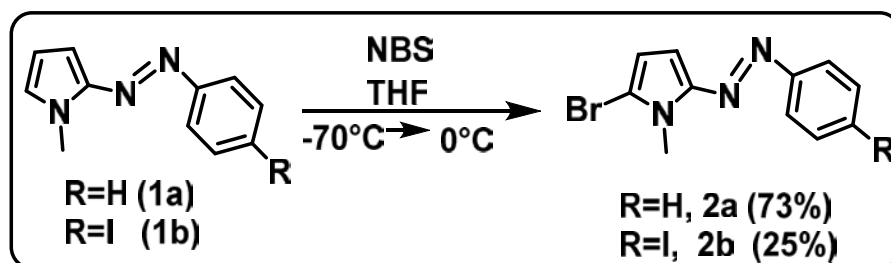


Espectro 4. RMN-¹³C del azocompuesto **4a**.

También fue realizada la RMN-¹³C del azocompuesto **4a** (Espectro 4), en la que se observa una señal en 30.5ppm que corresponde al carbono del metilo, también es fácil observar los carbonos cuaternarios porque son las señales más pequeñas, las señales más grandes pertenecen a aquellos carbonos que son equivalentes como el C-20 y el C-18 que tienen un desplazamiento muy similar a los C-11 y C-13, las señales restantes son de mediana intensidad y pertenecen a los carbonos 19, 4, 3 y 12.

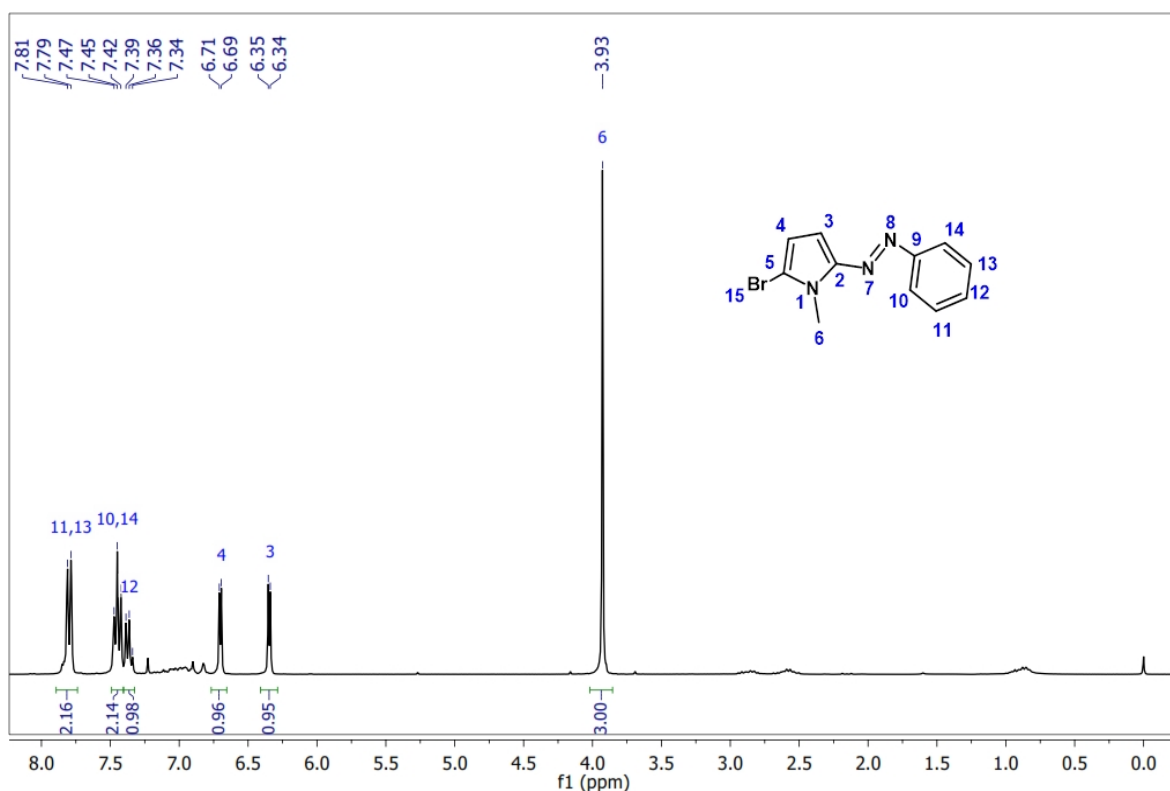
El espectro de masas muestra el pico base a una relación m/z de 294, que corresponde a la masa del producto más uno.

Antes del análisis del espectro UV-Vis, resta la síntesis de los azocompuestos con el fragmento del pirrol IV, como se mencionó previamente el 2-bromo *N*-metilpirrol es inestable, y no pudo ser aislado, por lo que la estrategia usada hasta ahora tuvo que ser modificada para la síntesis de estos azocompuestos. Se probó la síntesis mediante SEA empleando como electrófilo NBS, utilizando como materia prima los azocompuestos **1a** y **1b**:



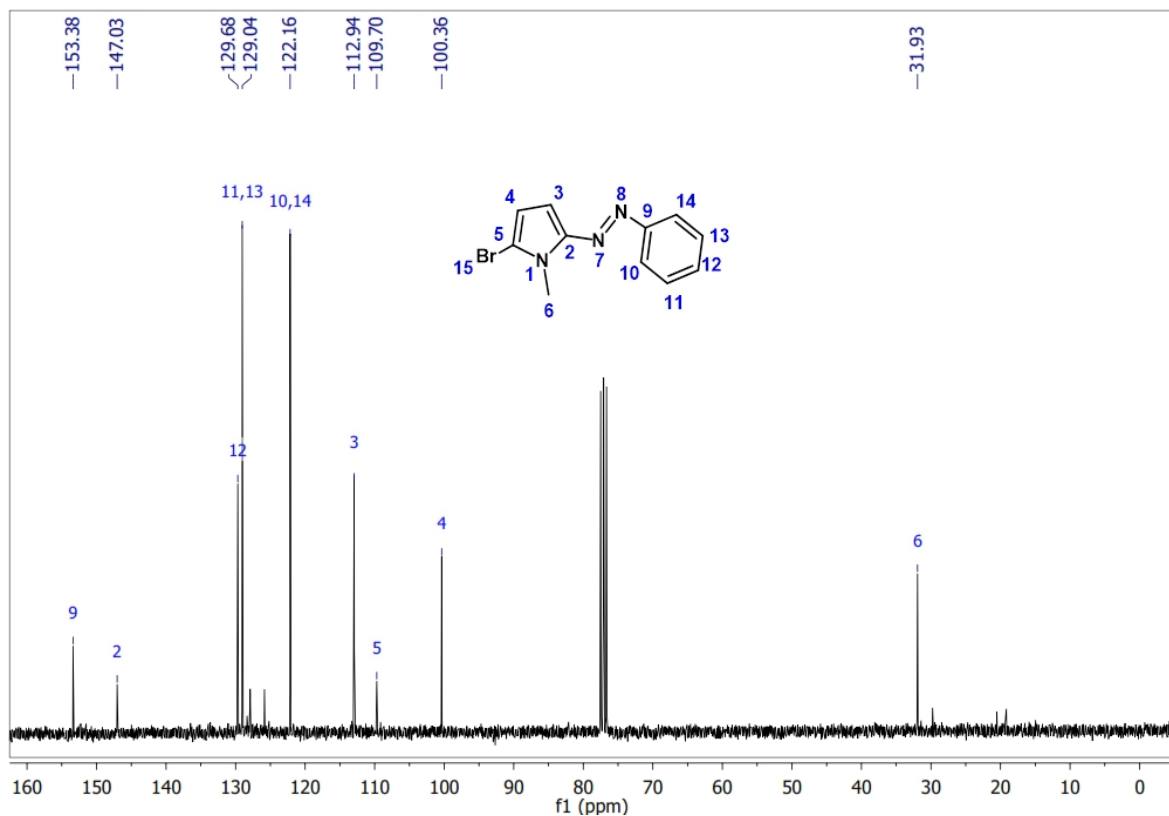
Esquema 30. Síntesis de los pirroles 2a y 2b.

Estos compuestos fueron identificados mediante RMN-¹H, como ejemplo se muestra el espectro del compuesto 2a:



Espectro 5. RMN-¹H del azocompuesto 2a.

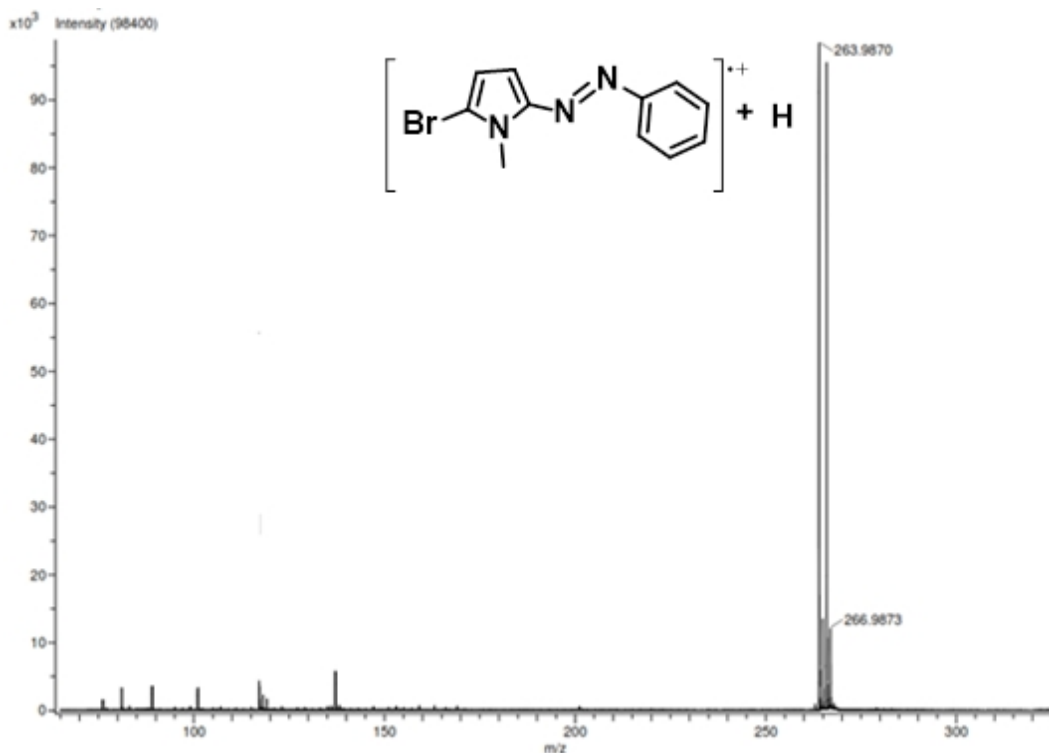
Como se observa en el espectro 5 la señal sencilla en 3.93ppm, confirma la presencia del grupo metilo, también se observan dos señales dobles en 6.34ppm y 6.7ppm que corresponden con los protones del pirrol disustituido, también se observan las señales que corresponden al anillo bencénico monosustituido, dos señales múltiples que integran para dos hidrógenos y una que integra para un protón.



Espectro 6. RMN-¹³C del azocompuesto **2a**.

En el espectro de RMN-¹³C de la molécula **2a**, se observa el carbono del grupo metilo en 31.9ppm, las señales más pequeñas pertenecen a los carbonos cuaternarios, se observan también dos señales de alta intensidad que corresponden a los carbonos del benceno y tres señales de intensidad media, dos corresponden al pirrol y la otra al benceno.

Se obtuvo también el espectro de masas del azocompuesto **2a** (Espectro 7), se puede observar el patrón isotópico del bromo la señal en 263m/z que corresponde al fragmento [M⁺+1], esta contiene al isótopo ⁷⁹Br, mientras que la señal en 265m/z pertenece a la molécula más un protón, pero contiene el isótopo ⁸¹Br.

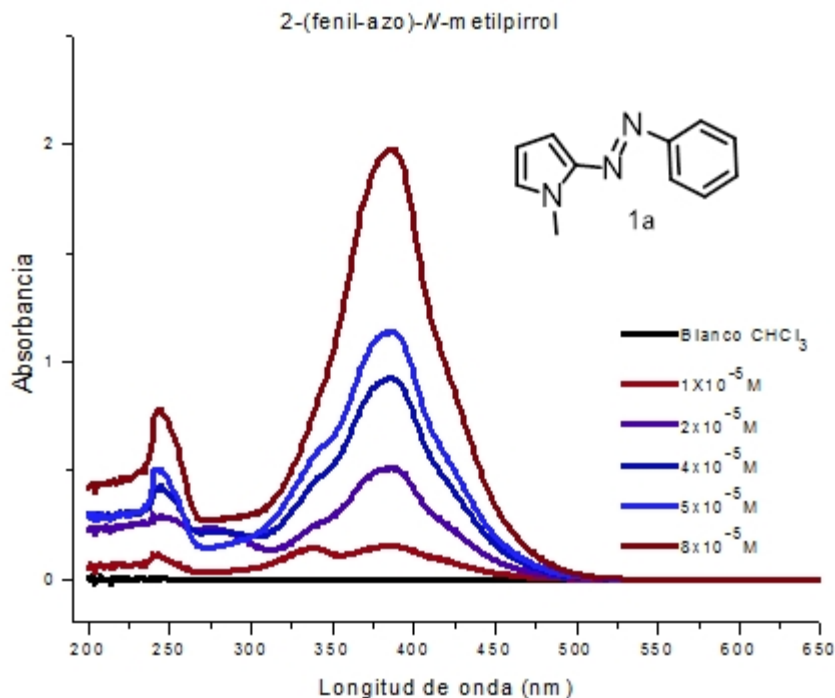


Espectro 7. Espectro de masas del azocompuesto 2a.

Como se mencionó en los antecedentes los azo colorantes con componentes heterocíclicos han sido ampliamente investigados ya que producen colores fuertes y brillantes y son compatibles con diversas matrices en las pueden ser incorporados. Los sistemas que incorporan un cromóforo azo tienen un gran potencial ya que pueden ser usados como interruptores moleculares para controlar diversas propiedades químicas y físicas. Es por esto que la innovación en el diseño y obtención de nuevos azo colorantes constituye un campo creciente de investigación; de igual importancia es conocer el comportamiento óptico de estos compuestos, saber qué cantidad de luz absorben y en qué lugar del espectro electromagnético lo hacen ayuda a diseñar mejores moléculas con propiedades electro-ópticas.

A continuación se discutirán los efectos de los sustituyentes sobre estos dos parámetros espectroscópicos: la longitud de onda de máxima absorción ($\lambda_{\text{máx}}$) y el coeficiente de extinción molar (ϵ).

Para comenzar se prepararon diferentes disoluciones del compuesto 1a, en cloroformo, grado espectrofotométrico y se realizó un barrido en la zona que se conoce como UV-Vis (200nm-800nm) lo que da origen al espectro 8:



Se puede observar que hay dos máximos de absorción, el más importante en 387nm, y otro más pequeño en 240nm. El primero corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo azo, mientras el segundo a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del pirrol. Por lo tanto la longitud de onda de máxima absorción del grupo azo en el compuesto 1a, es $\lambda_{\text{máx}}=387\text{nm}$.

Para calcular el coeficiente de extinción molar ϵ , cuando se ha determinado $\lambda_{\text{máx}}$, se utiliza la ley de Lambert-Beer (ecuación 3), en esta forma: $A = \epsilon c l$, si se gráfica la absorbancia a $\lambda_{\text{máx}}$, en función de la concentración se obtiene un línea recta ($y=mx+b$) en la que la pendiente corresponde directamente al coeficiente de extinción molar, (paso óptico $l=1\text{cm}$). A modo de ejemplo se tabula la absorbancia a 387nm y la concentración conocida para las diferentes disoluciones del compuesto 1a:

Tabla 3. Datos de absorbancia y concentración del compuesto 1a.

Abs.	Conc (10^{-5}M)
0.15306669	1
0.51041216	2
0.92363471	4
1.14158821	5
1.97776425	8
2.00789666	10

Si se grafican los datos se obtiene la siguiente gráfica:

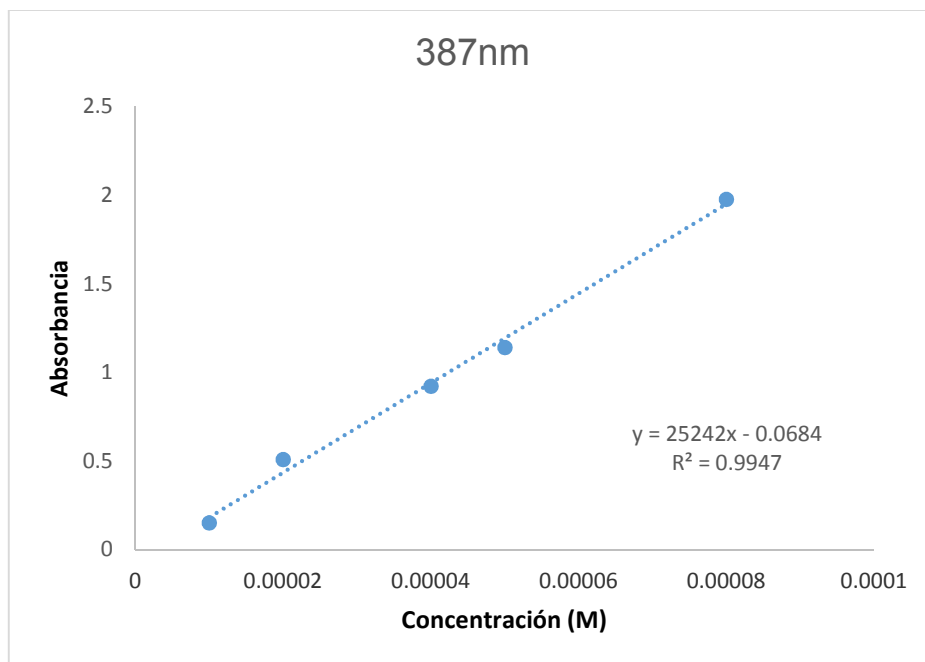
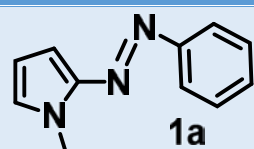
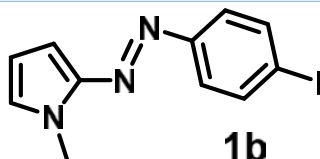
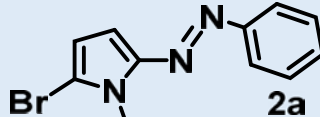
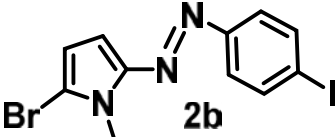
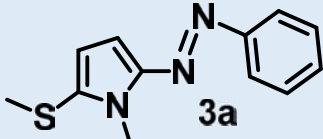
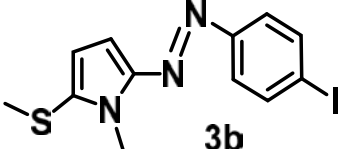
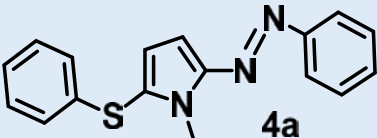
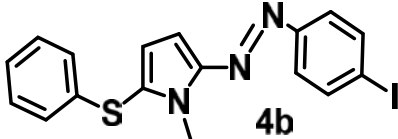
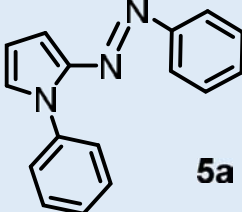
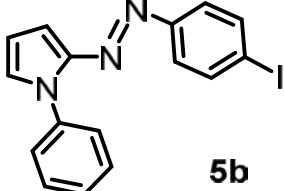


Figura 16. Gráfica de Abs. vs. Conc. del compuesto 1a.

Mediante una regresión lineal por cuadrados mínimos se obtuvieron la ecuación de la recta y el coeficiente de correlación. La pendiente de la recta es el coeficiente de extinción molar ϵ , que en este caso es igual a $25,242\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Si se sigue este algoritmo para los demás compuestos se obtiene la siguiente tabla.

Tabla 4. Parámetros espectroscópicos de los productos de la transición $\pi \rightarrow \pi^$.*

Producto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
 1a	387	25242
 1b	357	22913
 2a	395	32495

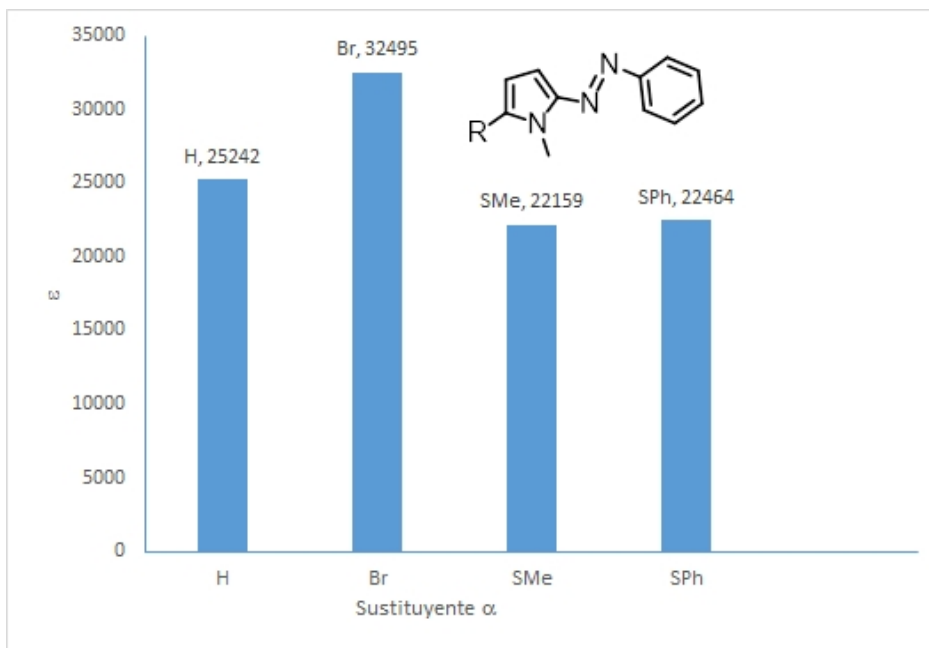
	405	26850
	402	22159
	416	20305
	398	22464
	409	30273
	387	20088
	398	13604

Si se observa la Tabla 4 y tomando como referencia el compuesto **1a**, se puede ver que el átomo de iodo en el anillo de benceno (compuesto **2a**) produce un efecto hipocrómico en la absorción, el iodo probablemente atrae densidad electrónica del anillo bencénico, lo que hace menos probable la transición electrónica del grupo azo, por lo que el coeficiente de absorptividad molar disminuye su magnitud.

De nuevo si se toma como referencia el compuesto **1a**, hay un efecto hipercrómico al añadir un átomo de bromo en posición cinco del pirrol (compuesto **3a**), esta vez el halógeno atrae densidad electrónica de todo el sistema haciendo

que la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo azo más probable, incrementando así el valor de ϵ .

Una vez más, si se comparan los valores de ϵ , para los compuestos **1a**, **3a**, y **4a**, se puede observar que los sustituyentes $-\text{SMe}$ y $-\text{SPh}$ disminuyen de manera similar la magnitud del valor de ϵ , el azufre es ligeramente más electronegativo que el carbono por lo que atrae densidad electrónica, pero no con la misma intensidad que el bromo. La comparación de los sustituyentes α en el pirrol se ilustra en la gráfica 1.



Gráfica 1. Comparación de los valores de ϵ para los sustituyentes α del pirrol.

Ahora al observar los valores de ϵ de los compuestos **1a** y **5a**, se puede ver, que el sustituyente $N\text{-Ph}$, disminuye el valor de ϵ , en comparación con el sustituyente $N\text{-Me}$, aunque el sustituyente fenilo es un donador de densidad electrónica, su posición no permite que sea un donador eficiente.

Ahora si se toma como referencia el compuesto **1b**, y se compara el valor de ϵ con el del compuesto **2b**, se observa un aumento en la magnitud del coeficiente de extinción molar, esto puede ser debido a la diferencia de electronegatividades de los halógenos, el bromo es más electronegativo que el yodo, por lo que atrae densidad electrónica con más intensidad, de modo que el yodo dona densidad electrónica provocando un efecto “push-pull” que incrementa la probabilidad de la transición electrónica.

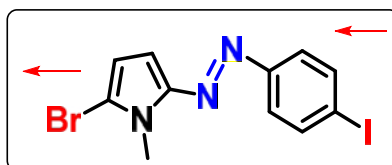


Figura 17. Efecto de los sustituyentes en la densidad electrónica en la molécula 2b.

Al comparar los valores de ϵ de los compuestos **1b** y **3b**, se puede observar que el sustituyente $-SMe$ disminuye el valor de ϵ , pero al cambiar el sustituyente $-SMe$ por $-SPh$, el valor de ϵ se incrementa drásticamente, la razón podría ser que el sustituyente $-SPh$ es un donador de densidad electrónica más fuerte que $-SMe$, esto se combina con la electronegatividad del átomo de iodo presente (Figura 18), lo que convierte a la molécula **3b** en un sistema tipo “push-pull”.

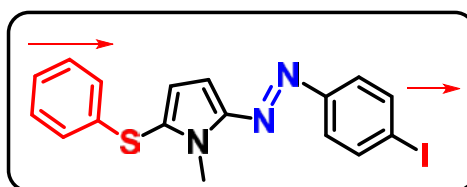
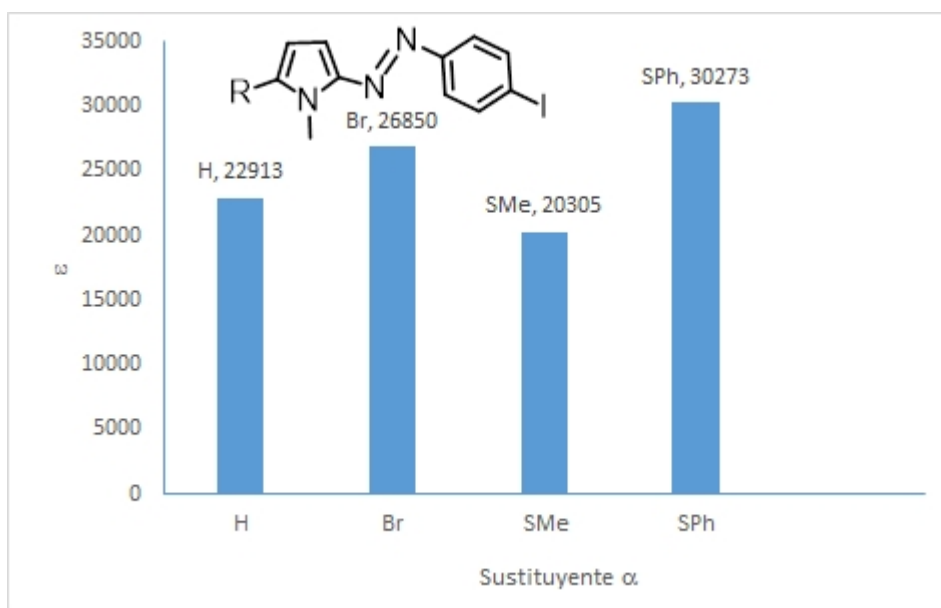


Figura 18. Efecto de los sustituyentes en la molécula 3b.

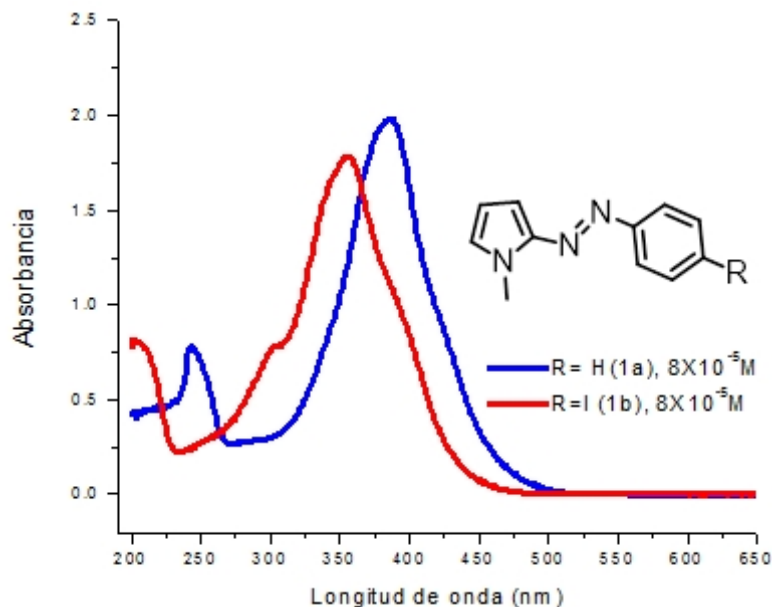
La comparación de los sustituyentes en α , de las moléculas con iodo está en la gráfica 2.



Gráfica 2. Comparación de los valores de ϵ para los sustituyentes α del pirrol, en las moléculas con iodo.

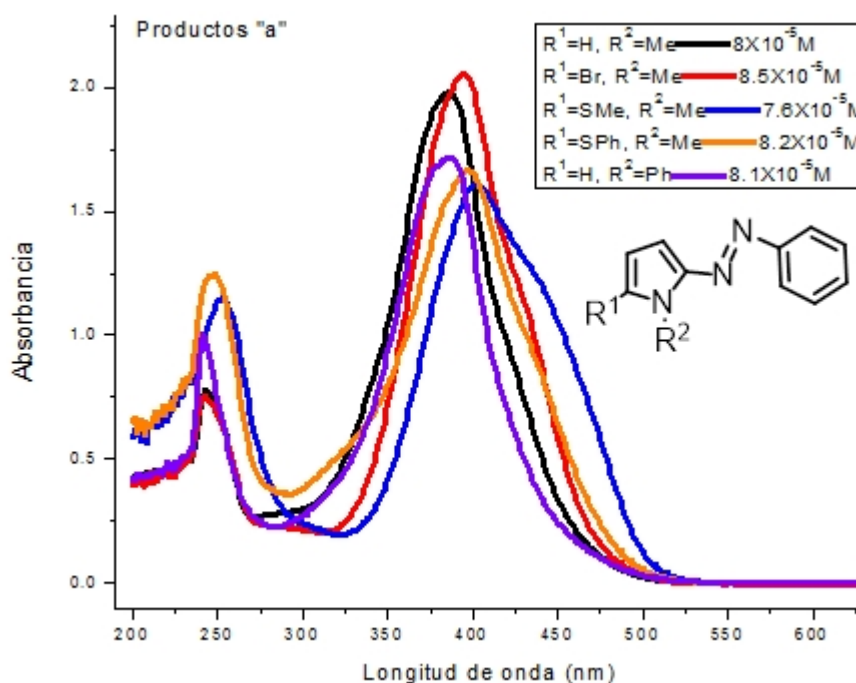
Al comparar los sustituyentes en posición N , compuestos **1b** y **5b**, se presenta una situación similar a las moléculas análogas sin iodo (**1a** y **5a**), la geometría no permite que el fenilo done eficientemente la densidad electrónica, por lo que el valor de ϵ disminuye.

También se analizará el efecto que tienen los sustituyentes en la longitud de onda de máxima absorción, λ_{\max} . Al tomar como referencia el compuesto **1a**, y comparar el valor de λ_{\max} con el del compuesto **2a**, el yodo produce un efecto hipsocrómico (Espectro 9).



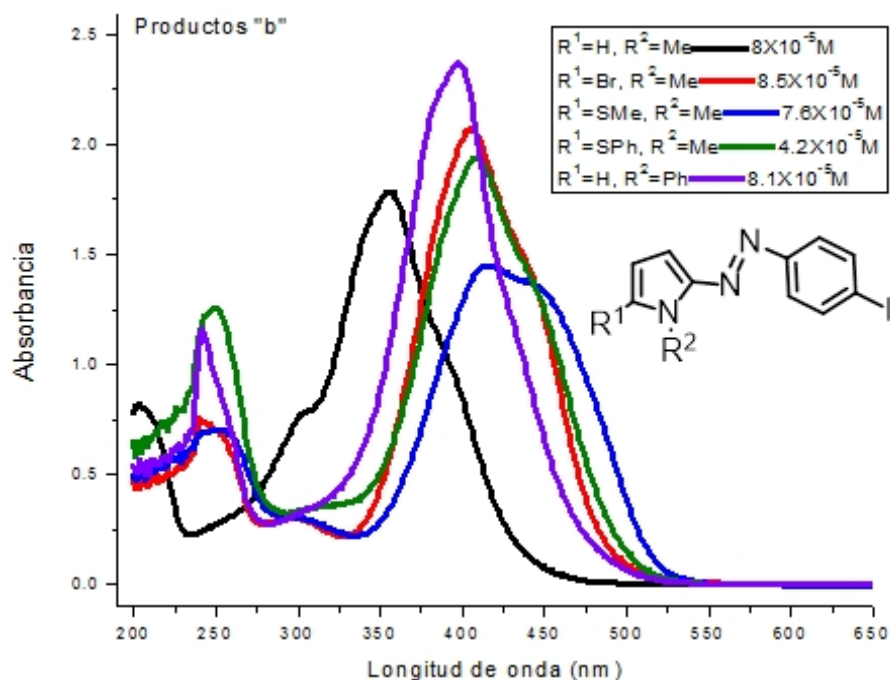
Espectro 9. Comparación del efecto sobre λ_{\max} del yodo en los compuestos 1a y 1b.

Comparando el valor de λ_{\max} de los sustituyentes en posición α del pirrol se puede observar que todos producen un efecto batocrómico (Espectro 10), exceptuando al *N*-Ph, que no modifica considerablemente el valor de λ_{\max} .



Espectro 10. Comparación de λ_{\max} de los sustituyentes α y *N* del pirrol.

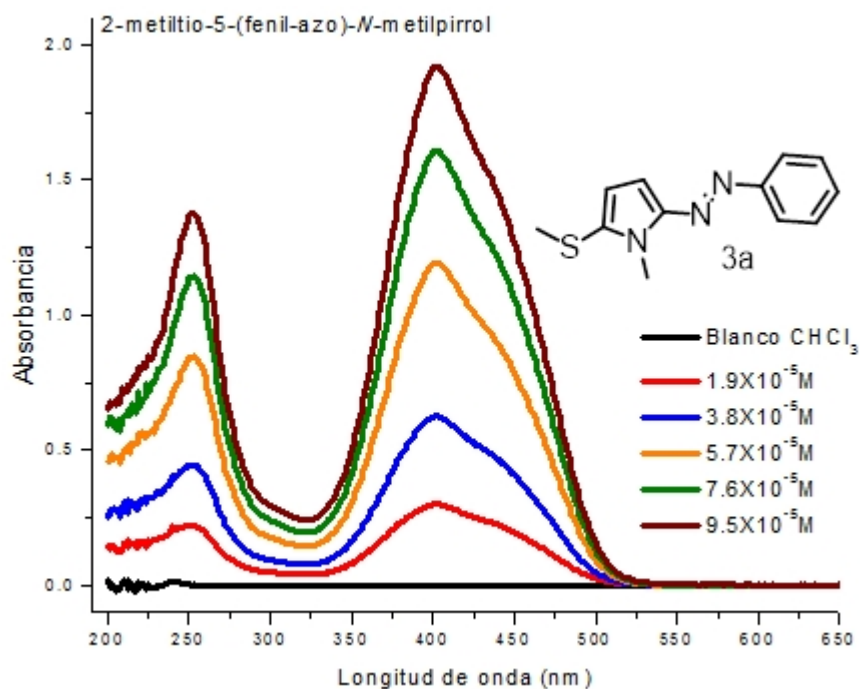
Ahora al comparar el valor de $\lambda_{\text{máx}}$ en las moléculas con un átomo de yodo en el anillo bencénico, tomando como referencia el compuesto **1b**, los tres sustituyentes α , -Br, -SMe y -SPh tienen un efecto batocrómico, al igual que el sustituyente N-Ph (Espectro 11).



Espectro 11. Comparación de $\lambda_{\text{máx}}$ de los productos con yodo.

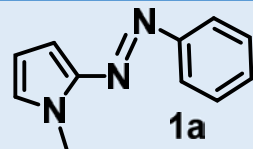
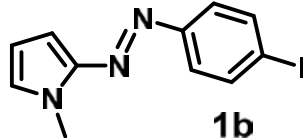
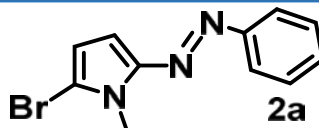
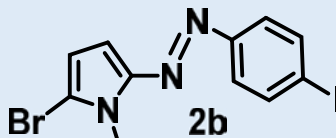
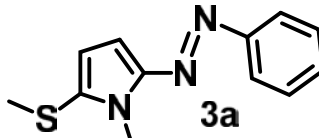
En ambos casos (Espectros 10 y 11) el efecto mayor se observa en los productos, en donde el pirrol contiene el sustituyente α : -SMe.

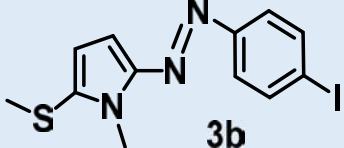
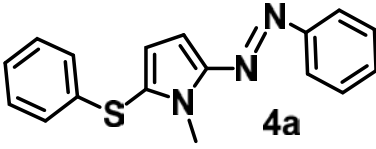
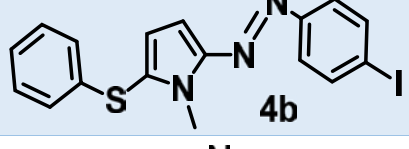
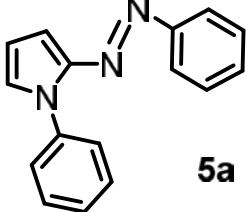
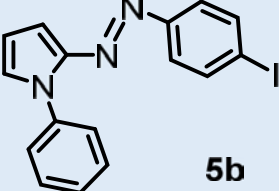
Si se comparan los espectros 8 y 12, se observan dos cosas: que la posición de la banda más intensa se desplazó a mayores longitudes de onda como se mencionó anteriormente, y que la intensidad de la banda más pequeña incrementó su tamaño, debido a esta observación, se procedió a calcular ϵ y a determinar $\lambda_{\text{máx}}$ para medir el efecto de los diferentes sustituyentes sobre la transición $n \rightarrow \pi^*$ del anillo de pirrol; normalmente esta banda está por debajo de 230nm, y se debe a la absorción del “dieno” del anillo heterocíclico²⁰.



Espectro 12. Espectro UV-vis del compuesto 3a.

Tabla 5. Parámetros espectroscópicos de los productos de la transición $n \rightarrow \pi^$.*

Producto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
 1a	240	7 986
 1b	205	9 999
Producto	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
 2a	240	10 474
 2b	240	9 931
 3a	253	15 919

 3b	252	9 867
 4a	248	16 315
 4b	250	19 556
 5a	242	11 912
 5b	242	12 850

Al observar la Tabla 5, si se compara el valor de ϵ del compuesto **1a** y **1b**, el yodo produce un efecto hipercrómico en la absorción de la transición $n \rightarrow \pi^*$ en la molécula, lo mismo que para los sustituyentes α y N , el efecto mayor se obtiene con los sustituyentes que contienen azufre, lo que es de esperarse ya que esta transición está asociada a electrones no compartidos, el átomo de azufre contiene dos pares de electrones no compartidos por lo que es lógico que su presencia incremente el valor de ϵ en esta transición.

Comparando los valores de los compuestos **2b** y **3b**, respecto al compuesto **1b**, se produce un ligero efecto hipocrómico, mientras que para los compuestos **4b** y **5b** se produce un efecto hipercrómico, en especial para el compuesto **4b**, el sustituyente α $-SPh$ del pirrol y el yodo en el benceno tienen un efecto similar al que tienen en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Los sustituyentes usados, afectan tanto la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del grupo azo, así como la transición $n \rightarrow \pi^*$ del pirrol.

En este trabajo se sintetizaron nuevos azo colorantes heterocíclicos a partir de pirroles sustituidos y anilinas, se realizó el estudio UV-Vis con el fin de obtener información acerca de los patrones de comportamiento de los sustituyentes, se definió que el sustituyente $-Br$ en posición α del pirrol, incrementa el valor de ϵ ,

también se observó que al tener un átomo de yodo en posición 4 del anillo bencénico, en conjunto con el sustituyente -SPh, se obtiene un efecto "push-pull" que también incrementa el valor del coeficiente de extinción molar, del mismo modo se observó el efecto de los sustituyentes en la longitud de absorción máxima de los cuales el que mayor efecto batocrómico produce es el -SPh en posición α del pirrol; en conjunto, la información obtenida mediante el estudio UV-Vis de las moléculas obtenidas ayuda a entender su comportamiento cuando interactúan con la radiación electromagnética, con esta información se puede valorar la posibilidad de incorporación de estas moléculas en películas o suspensiones poliméricas, o en otro tipo de matrices, actuando como interruptor molecular, como sensor sensible a la luz, etc. Las aplicaciones son numerosas, pero al disponer de información como la que esta tesis presenta, se puede tener un mejor juicio al elegir las estructuras posibles así como el uso en que se tenga interés.

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES.

- ❖ Se lograron sintetizar nuevos heteroaril-azo compuestos con un sulfuro en su estructura, mediante la reacción de una sal de diazonio derivada de una amina aromática y un anillo de pirrol en medio ácido. Se bromación de un pirrol funcionalizado a partir de un azocompuesto, el cual tiene cierto valor sintético, ya que el bromo puede ser reemplazado por grupos funcionales.
- ❖ Se introdujeron nuevos motivos estructurales en este tipo de moléculas, dando lugar a azocompuestos no reportados.
- ❖ También se logró la caracterización de los productos obtenidos mediante las espectroscopias RMN-¹H, RNM-¹³C, IR, EM y UV-Vis.
- ❖ Se caracterizaron los productos mediante su espectro UV-vis, se calculó el respectivo valor de ϵ y se determinó su $\lambda_{\text{máx}}$ y se correlacionó la estructura con las características ópticas que presentan estos compuestos. Con esta información, se tiene la posibilidad de modular las características ópticas de este tipo de moléculas, y extrapolarlas a las características necesarias en la síntesis de materiales moleculares.