



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

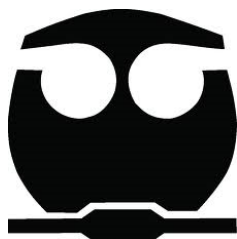
**“Síntesis de derivados pirrol ferroceno, por el
método de sales de diazonio”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

ROXANA CAROLINA DELGADO CRUZ

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2020





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: SALCEDO PINTOS ROBERTO RENE

VOCAL: SANCHEZ MENDOZA ANA ADELA

SECRETARIO: CRISOSTOMO LUCAS CARMELA

1er. SUPLENTE: ESCARCEGA BOBADILLA MARTHA VERONICA

2do. SUPLENTE: PADILLA GOMEZ ZURISADAI

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACION EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA

Dr. ROBERTO RENE SALCEDO
PINTOS

SUPERVISORA TECNICA

Dr. LIOUDMILA FOMINA

SUSTENTANTE
ROXANA CAROLINA DELGADO
CRUZ

Agradecimiento

Al Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM, por el apoyo otorgado durante la realización de esta tesis.

Al Dr. Roberto René Salcedo Pintos.

A la Dra. Lioudmila Fomina.

Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde

Al Q. Ángel Canseco Martínez.

A la Ing. Eriseth Reyes Morales.

A Virginia Gómez.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin.

INDICE

.....	1
Lista de siglas y símbolos.....	6
Lista de esquemas.....	8
Resumen.....	10
Hipótesis.....	14
Objetivo general.....	15
Objetivos particulares.....	15
Capítulo 1. Antecedentes.....	16
1.1 Síntesis para la formación de anillos pirrólicos.....	16
1.1.1 Diacetileno.....	16
1.1.2 Síntesis de diacetileno.....	16
1.2 Síntesis de anillo de pirrol.....	19
1.3 Reducción de nitro compuestos.....	21
1.4 Síntesis de sales de diazonio.....	24
1.5 Ferroceno.....	26
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	31
2.1 Reactivos y disolventes.....	31
1.2 Caracterización de los materiales sintetizados.....	31
2.2.1 Espectroscopía IR.....	31
1.2.2 Espectroscopía de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.....	31
1.2.3 Análisis térmico.....	32
2.2.4 Optimización geométrica.....	32
2.2.5 Espectroscopía de EPR.....	32
2.3 Síntesis.....	33
2.3.1 Síntesis de 1,4-difenilbuta-1,3-diino.....	33
2.3.2 Síntesis de formación de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol.....	34
2.3.3 Síntesis de reducción de 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol.....	35
2.3.4 Síntesis de los derivados de ferroceno.....	36
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	38
3.1 Obtención de pirrol trisustituido.....	38
3.2 Síntesis y caracterización del 1,4-difenil-1,3-butadiino.....	38
3.3 Síntesis y caracterización de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol.....	43

3.4 Síntesis y caracterización 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol	47
3.5 Síntesis y caracterización de los derivados de ferroceno	53
3.6 Optimización geométrica.....	67
Conclusiones	69
Anexos	70
BIBLIOGRAFÍA.....	72

Lista de siglas y símbolos

OLED	Siglas en inglés de <i>Organic Light-Emitting Diode</i> (diodo orgánico de emisión de luz)
eV	Electrón volt
Au (I)	Oro (I)
DMF	N,N-dimetilformamida
°C	Grados centígrados
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
Ppm	Partes por millón
DSC	Siglas en inglés de <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetría diferencial de barrido)
TGA	Siglas en inglés de <i>Thermogravimetric analysis</i> (análisis termogravimétrico)
T _f	Temperatura de fusión
T _{desc}	Temperatura de descomposición
TMEDA	N, N, N', N' -Tetrametiletildiamina
DMA	N, N-dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
Tg	Abreviación de <i>glass transition temperature</i> (temperatura de transición vítrea)
THF	Tetrahidrofurano
FT-IR	Siglas en inglés de <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier)
IR	Infrarrojo
ATR	Siglas en inglés de <i>Attenuated Total Reflectance</i> (reflectancia total atenuada)
Mg	Miligramo
TMS	Tetrametilsilano
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
C ₂ D ₆ SO	Dimetilsulfóxido deuterado
CD ₃ COD ₃	Acetona deuterada
mL	Mililitro

G	Gramo
Mmol	Milimol
HOMO	Siglas en inglés Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Siglas en inglés Lowest Unoccupied Molecular Orbital

Lista de esquemas

Esquema 1. Diinos terminales e intermedios.....	16
Esquema 2. Reacción de Glaser.....	17
Esquema 3. Reacción de Cadiot-Chodkiewicz.....	17
Esquema 4. Reacción de Eglinton y Galbraith.....	18
Esquema 5. Reacción de Glaser-Hay.....	18
Esquema 6. Reacción de Mori, Hiyama.....	19
Esquema 7. Reacción de diinos con amina primaria.....	20
Esquema 8. Reacción de Reisch y Schulte.....	20
Esquema 9. Reacción de Paal y Knorr.....	21
Esquema 10. Reacción de reducción de Béchamp.....	21
Esquema 11. Reacción de reducción Sn/NH ₄ Br.....	22
Esquema 12. Esquema de reducción de Iqbal.....	22
Esquema 13. Reacción de reducción de Iqbal, con modificación de presión y temperatura.....	23
Esquema 14. Reacción de reducción de Alper y Amaratunga.....	23
Esquema 15. Reacción de reducción de Manas.....	23
Esquema 16. Reacción de reducción de nitro compuestos por medio de Fe(acac) ₃	24
Esquema 17. Reacción de sal de diazonio con NaNO ₂	25
Esquema 18. Reacción de sal de diazonio con nitrito de alquilo.....	25
Esquema 19. Reacción de sal de diazonio con nitrito de isopentilo.....	26
Esquema 20. Disustitución asimétrica de ligantes en ferroceno.....	27
Esquema 21. Representación estructural de dos clases de derivados de ferroceno, (I) 1,2-ferroceno diclorocromona, (II) ferroceno bicalutamida, (III) 2,4-ferroceno selenoamida, (IV) 2,3-glicosil ferroceno (peracetilado), (V) 2,2-citosina derivado del ferroceno, (VI).....	28
Esquema 22. Síntesis de 3-nitrofenilferroceno ³⁵	29
Esquema 23. Funcionalización de un electrodo de oro y carbono vítreo ³⁹	29

Esquema 24. Síntesis de 4-ferrocenebenzoico ⁴⁰	30
Esquema 25. Síntesis de condensacion ⁴¹	30
Esquema 26. Reacción de Glaser-Hay.....	38
Esquema 27. Reacción de Reisch-Schulte.	44
Esquema 28. Reacción de Bechamp, reducción de 1-(4-nitro-fenil)-2,5- difeneil-1- pirrol (II) a 1-(4- amnio-fenil)-2,5- difenil-1-pirrol (III).	48
Esquema 29. Reacción de sales de diazonio para la obtención de los derivados de ferroceno.	54
Esquema 31. Termograma de TGA, del 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (III), donde se muestra que el compuesto se descompone a partir de 205.57 °C.	70
Esquema 32. Termograma de TGA, del compuesto VI, donde se observa que el compuesto se descompone desde 88.64 °C.....	70
Esquema 33. Termograma de TGA, del compuesto V, donde se observa que el compuesto se descompone desde 41 °C.....	71

Resumen

En el presente trabajo se sintetizaron nuevas especies de pirroles trisustituidos, donde en la ruta de síntesis se incluye la participación de anilina, donde se genera la sal de diazonio para lograr las nuevas sustituciones

Para la obtención de los pirroles trisustituidos se preparó el precursor 1,4-difenil-1,3-butadieno mediante la reacción de Glaser-Hay que consiste en un acoplamiento oxidativo de alquinos terminales. Posteriormente se sintetizó el compuesto (1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol) empleando la reacción de Reisch-Schulte que implica la adición de la amina aromática sustituida (4-nitroanilina) al 1,4-difenil-1,3-butadieno. Finalmente, el grupo $-\text{NO}_2$ en el compuesto obtenido (1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol) fue reducido hasta el derivado que incluye $-\text{NH}_2$. A partir del compuesto (1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol) se realizó la reacción de formación de sales de diazonio para obtener los compuestos funcionalizados con ferroceno.

Los compuestos sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de resonancia magnética nuclear y análisis térmico. Además, el producto **V** fue caracterizado por resonancia paramagnética electrónica y análisis térmico.

También se llevaron a cabo cálculos teóricos para las optimizaciones de la geometría, tanto del pirrol mono sustituido, el reducido y los dos compuestos que incluyen al ferroceno. Con esta información se tuvo acceso a los valores de energía de HOMO y LUMO de todas las moléculas, de tal manera que se determinaron las brechas energéticas (E_g) de los compuestos, **tabla 1**.

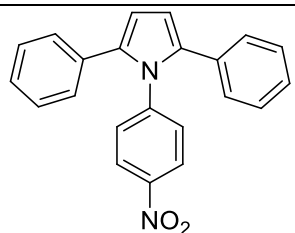
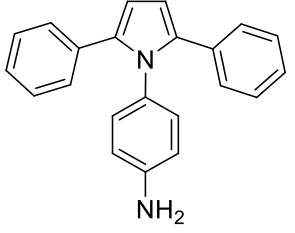
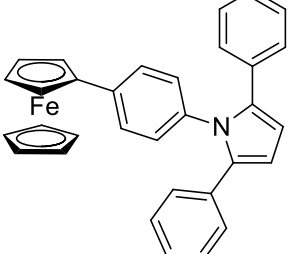
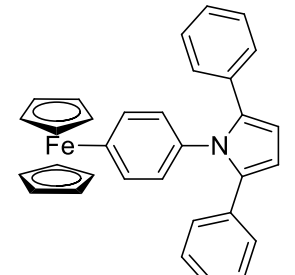
Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Brecha energética, Eg (eV)
 (II)	-5.496	-2.612	2.884
 (III)	-5.034	-0.571	4.463
 (IV)	-4.488	-1.632	2.856
 (V)	-7.3984	-6.216	1.197

Tabla 1. Valores de brecha energética de los compuestos sintetizados.

Con los datos obtenidos de las brechas energéticas (Eg) de los nuevos compuestos **IV**, **V** se puede afirmar que son semiconductores, ya que se encuentran el intervalo de estos, el cual es de 1-3.7 eV.

Introducción

El interés de los semiconductores orgánicos se remonta a 1946¹ con el estudio del sistema altamente conjugado que presenta las porfirinas. Este tipo de compuestos tiene la característica que puede funcionar como un administrador de electrones de una banda en que se encuentran (banda de conducción) a otra en que no los hay (banda de valencia), de este modo se puede modular el flujo electrónico y adaptar a una tarea específica. Los primeros materiales de este tipo fueron los semiconductores inorgánicos (como el arseniuro de galio), pero en últimas fechas se han desarrollado semiconductores orgánicos que poseen ciertas ventajas, de este modo en las últimas décadas ha crecido el interés en los materiales orgánicos semiconductores, ya que se han convertido en el objeto de estudio de diversos grupos de investigación, tanto académicos como de la industria; interesados en desarrollar nuevos materiales².

Los semiconductores orgánicos juegan un papel importante en tecnologías de la electrónica y fotónica, son materiales que presentan propiedades eléctricas similares a los semiconductores inorgánicos en combinación con las propiedades inherentes de los plásticos (bajo costo, fácil procesamiento, flexibilidad y versatilidad para su síntesis química^{3,4}). De esta manera, los compuestos orgánicos, que anteriormente habían sido considerados como materiales aislantes, han llamado la atención dado a que se ha demostrado que no son sólo capaces de conducir la electricidad dentro de ciertos límites, sino que además en algunos casos también pueden comportarse como superconductores⁵ bajo ciertas condiciones.

Una gran ventaja de los semiconductores orgánicos es la posibilidad de ajustar el valor de la brecha energética (E_g) por modificación química¹. De esta forma es posible tener control sobre las propiedades electrónicas de ciertos materiales. Las moléculas con una brecha energética (HOMO/LUMO) baja son de particular importancia por su facilidad para donar (HOMO) o aceptar (LUMO) un electrón,

que es el proceso básico en todos los dispositivos electrónicos orgánicos. Existen dos vías para reducir el valor de brecha energética en una molécula:

- (i) Extendiendo la conjugación π en la molécula⁶.
- (ii) Por construcción de interacciones donador-aceptor⁷.

En el presente trabajo se muestra la síntesis de dos derivados de ferroceno que presentan propiedades de semiconductores orgánicos al unirse a una molécula de pirrol, el proceso que se eligió para la preparación de estos compuestos fue el de sales de diazonio, ambas especies son nuevas y además ambas presentan en mayor o menor medida el efecto semiconductor.

Justificación

En nuestro grupo de trabajo se han obtenido compuestos con unidades de pirrol en su estructura, empleando diinos, por la reacción que implica la adición de aminas aromáticas sustituidas con diferentes grupos, entre cuales está el grupo -NO₂. Reduciendo este grupo se puede obtener el compuesto precursor para poder formar sales de diazonio e introducir el sustituyente deseado y de este modo diseñar y sintetizar nuevos materiales con características deseadas con potenciales aplicaciones tecnológicas.

Usando la reacción de sales de diazonio se pueden obtener nuevos compuestos con sustituyentes atractores que permiten ajustar los niveles HOMO –LUMO y de eso modo diseñar materiales semiconductores orgánicos, que pueden tener aplicaciones en áreas tecnológicas como la optoelectrónica.

Hipótesis

Empleando la reacción de sales de diazonio que implica la formación de un enlace triple (R-N₂⁺), a partir de compuestos que contengan grupos amino (R-NH₂), utilizando las técnicas adecuadas de caracterización se podrán obtener nuevos compuestos con características deseadas con potenciales aplicaciones tecnológicas.

Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nuevas especies de pirroles trisustituidos a partir de una ruta de síntesis, desde la formación del pirrol hasta llegar a la reacción de sales de diazonio.

Objetivos particulares

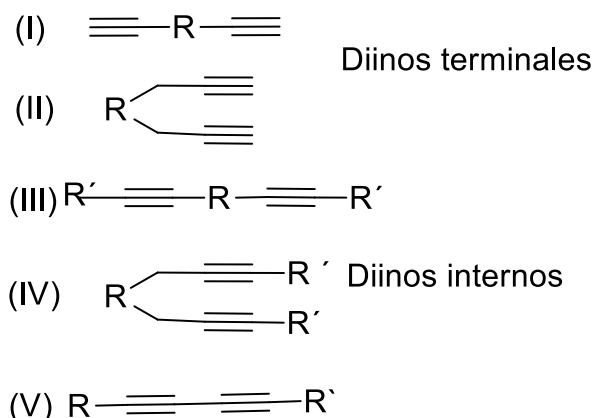
- Sintetizar y caracterizar el compuesto el 1,4-difenilbuta-1,3 diino mediante la reacción de Glaser-Hay.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto 1-(4- nitro-fenil)-2,5 difenil-1-pirrol mediante la reacción de Reisch-Schulte.
- Sintetizar y caracterizar el compuesto 1-(4- amino-fenil)-2,5 difenil-1-pirrol mediante la reacción de Bechamp.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos funcionalizados con ferroceno mediante la reacción de sales de diazonio.
- Obtener los valores teóricos de brecha energética (Eg) de los compuestos sintetizados.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Síntesis para la formación de anillos pirrólicos

1.1.1 Diacetileno

Los acetilenos con dos triples enlaces en una molécula son llamados diinos y pueden ser monómeros o encontrarse como unidades que forman parte de un polímero⁸. El grupo diino de forma interna o terminal, se muestra en el **esquema 1**.



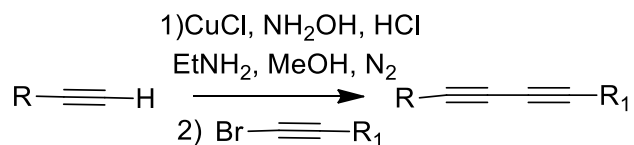
Esquema 1. Diinos terminales e intermedios.

En este trabajo de investigación, nos enfocaremos en el diacetileno conformado por un 1,3-butadiino en su estructura (V), por la capacidad para obtener heterociclos y polímeros.

1.1.2 Síntesis de diacetileno

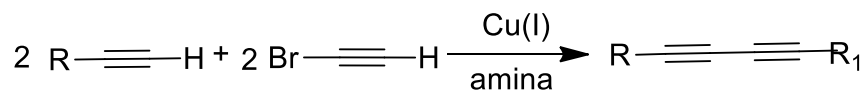
Los diacetilenos terminales se forman por medio de acoplamiento oxidativo, bajo condiciones experimentales flexibles para generar compuestos de tipo dimérico⁹, oligomérico¹⁰.

La reacción de Glaser⁹ y métodos relacionados, normalmente generan resultados insatisfactorios para acoplamientos no simétricos debido a que es predominante la formación de los productos simétricos, **esquema 2**.



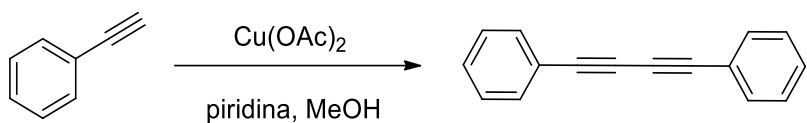
Esquema 2. Reacción de Glaser

Una técnica alternativa fue desarrollada por Chodkiewicz y Cadiot¹¹ la cual consiste en la condensación de alquinos terminales con 1-bromo acetilenos en la presencia de una sal de cobre (I) y una amina para generar al correspondiente diacetileno, **esquema 3**.



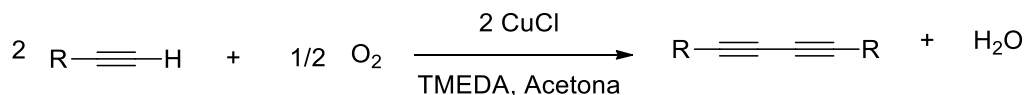
Esquema 3. Reacción de Cadiot-Chodkiewicz.

Posteriormente Eglinton y Galbraith¹² encontraron que el acetato de cobre (II) en una mezcla metanol-piridina es un reactivo efectivo para el acoplamiento oxidativo de acetilenos, **esquema 4**.



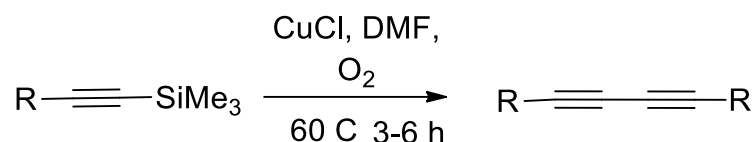
Esquema 4. Reacción de Eglinton y Galbraith.

La modificación de Hay al método de Glaser representa el método más importante para el acoplamiento oxidativo, ya que genera oligo y polidiacetilenos lineales¹⁰, **esquema 5**. En este procedimiento, el alquino y cantidades catalíticas de cobre (I) (generalmente CuCl), son disueltas en presencia de oxígeno. Comúnmente, el acoplamiento es llevado a cabo en un disolvente apropiado tal como acetona o o-diclorobenceno usando cantidades catalíticas de un ligante complejante bidentado como la TMEDA, la cual es completamente soluble en disolventes orgánicos.



Esquema 5. Reacción de Glaser-Hay.

Mori, Hiyama y sus colaboradores¹⁴ acoplaron directamente un trimetilsililacetileno sin una previa remoción del grupo protector (-SiMe₃), lo cual permite la dimerización de acetilenos, esta técnica es eficiente ya que permite acoplar acetilenos los cuales descomponen después de ser desprotegidos, **esquema 6**.



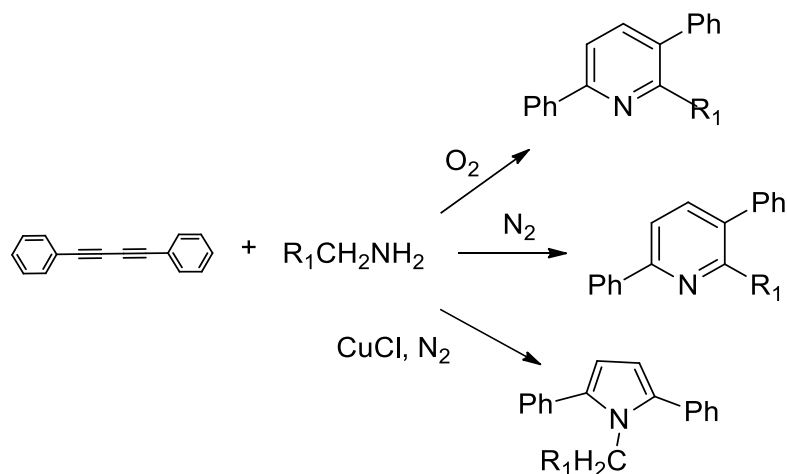
Esquema 6. Reacción de Mori, Hiyama.

Las reacciones de acoplamiento oxidativo de acetilenos terminales han sido ampliamente estudiadas variando diversos factores como cantidad de sal de cobre (I), agente oxidante, pH, tiempo, temperatura, disolvente, carácter del alquino¹⁵.

1.2 Síntesis de anillo de pirrol

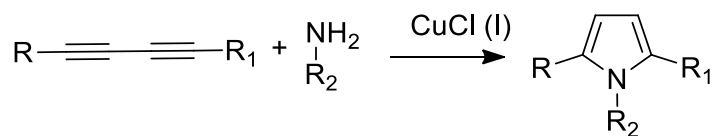
Los heterociclos son de gran importancia en química orgánica, así como en química bio-orgánica. Aunque se conocen métodos tradicionales para la obtención de heterociclos como las reacciones de condensación, las reacciones de ciclo adiciones de alquinos han tenido un gran desarrollo, por lo que en los últimos años se han realizado modificaciones a los métodos que involucran diinos y, de esta manera, se han encontrado nuevas rutas de reacción para la generación de heterociclos. Además los diinos podrán ser atacados por nucleófilos como aminas, alcoholes y sulfuros. Por ejemplo, los diinos reaccionan con agua, aminas primarias, hidroxiaminas o sulfuro de hidrógeno para formar heterociclos de cinco miembros como furanos, pirazoles, pirroles, dando estructuras precursoras, las cuales se utilizan como bloques de construcción en la síntesis orgánica y la ciencia de materiales¹⁶.

Dependiendo de las condiciones de reacción, se pueden obtener diferentes productos a partir de esta síntesis, **esquema 7**, particularmente aquellos que contienen unidades de pirrol¹⁷.



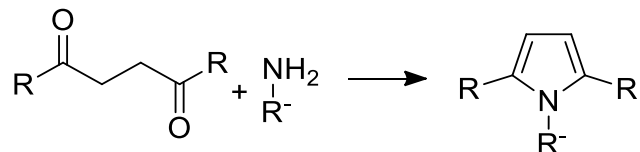
Esquema 7. Reacción de diinos con amina primaria.

Reisch y Schulte reportaron que al hacer reaccionar un butadiino sustituido con aminas primarias aromáticas, alifáticas o amoniaco en presencia de cloruro de cobre, **esquema 8**, a temperaturas de 140 a 160 °C en un reactor cerrado (autoclave) se obtiene el respectivo pirrol 2,5-disustituido¹⁸.



Esquema 8. Reacción de Reisch y Schulte.

Para formación de pirroles también se usa la reacción de Paal¹⁹ y Knorr²⁰, el cual consiste en la condensación entre 1,4-di-acetonas y una amina primaria, **esquema 9**.



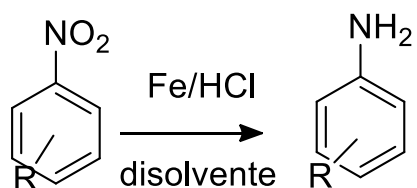
Esquema 9. Reacción de Paal y Knorr.

Estas son algunas de las reacciones con las que se forman anillos de pirrol.

1.3 Reducción de nitro compuestos

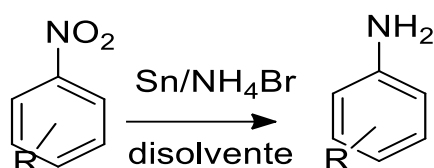
La reducción de nitro compuestos aromáticos en su correspondiente amina es de gran importancia en la química de síntesis de compuestos orgánicos. Las aminas aromáticas son intermediarios importantes para diferentes compuestos como los son, productos farmacéuticos, colorantes y en síntesis de materiales²¹. Hasta la fecha se han informado una gran variedad de métodos. Para reducir un nitro compuesto se utilizan condiciones de hidrogenación, transferencia de electrones donde se emplean metales²¹, electroquímica y transferencia de hidruros²².

Béchamp en 1854 describió²³, la primera reducción de grupos nitro a las aminas correspondiente usando hierro (Fe)²². Algunos metales que se utilizan comúnmente son zinc (Zn), aluminio (Al), estaño (Sn), con la adición de ácido de Brönsted, las reacciones asistidas por metal se realizan a través de una transferencia electrónica del metal al sustrato²⁴, **esquema 10**.



Esquema 10. Reacción de reducción de Béchamp.

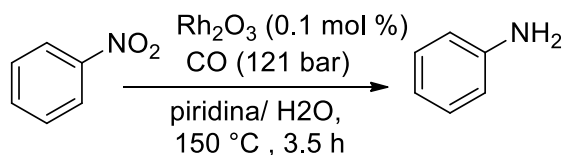
Para la reducción de nitroareno también se ha utilizado Sn, pero a diferencia de la reacción de reducción de Béchamp, en esta se utiliza un ácido de Lewis, **esquema 11**. Esta reacción es altamente selectiva para compuestos pequeños con R= -H, -OH, -NH₂, -Cl, -CH₃, -OCH₃, -COOH y se realiza en un medio neutro²⁴.



Esquema 11. Reacción de reducción Sn/NH₄Br.

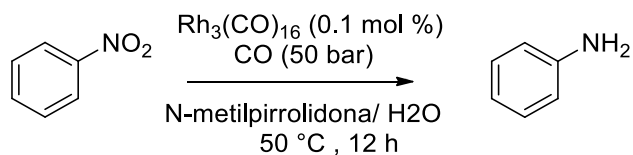
Otros metales utilizados para la reducción de nitro compuestos son paladio (Pd), platino (Pt), iridio (Ir), rodio (Rh) y níquel (Ni), como catalizadores con una base orgánica.

La reacción de reducción de nitrobenzenos a anilina con CO/H₂O fue reportada por primera vez por Iqbal en 1971 donde se utilizó Rh con una base orgánica²⁵, **esquema 12**.



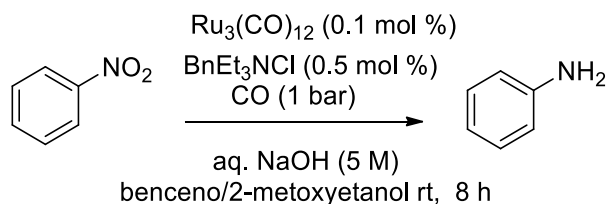
Esquema 12. Esquema de reducción de Iqbal.

En el **esquema 13** se presenta la reducción de Iqbal utilizando diferentes condiciones, por ejemplo, la presión y el tiempo de reacción.



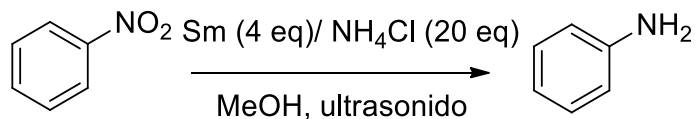
Esquema 13. Reacción de reducción de Iqbal, con modificación de presión y temperatura.

En 1980, Alper y Amaratunga²⁶ describieron un sistema capaz de operar en condiciones suaves (presión y temperatura) en comparación con las condiciones que describe Iqbal, donde Alper utilizó $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, **esquema 14**.



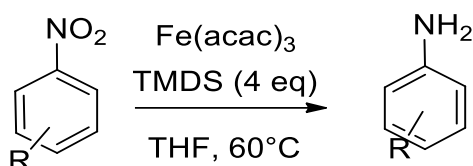
Esquema 14. Reacción de reducción de Alper y Amaratunga.

Manas en 2000²⁷, desarrollo una reducción con un agente reductor altamente efectivo al combinarlo con samario (Sm), cloruro de amonio bajo sonicación, **esquema 15**.



Esquema 15. Reacción de reducción de Manas.

Estos metales, Sm, Pd, Pt, Ir, Rh, son caros, por esto se ocupan en menor porcentaje. En 2010 se estudió²² la reducción de nitro compuestos usando acetilacetonato férrico ($\text{Fe}(\text{acac})_3$) y cuatro equivalentes de tetrametildisilano (TMDS) en tetrahidrofurano (THF) a 60°C , **esquema 16**.



Esquema 16. Reacción de reducción de nitro compuestos por medio de $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

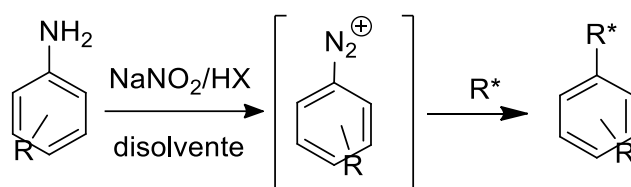
Las reacciones más utilizadas para la reducción de nitro compuestos son las que utilizan al Fe como catalizador.

1.4 Síntesis de sales de diazonio

Las sales de aril diazonio fueron descubiertas como una nueva clase de productos químicos en 1858 por el químico alemán Johann Peter Griess²⁸. En los últimos 150 años, estas sales orgánicas han formado parte de la síntesis orgánica y en la actualidad aún atraen gran atención por sus propiedades especiales y reactividades. El proceso de formación de compuestos de diazonio se denominó en la literatura "diazotación", "diazoniación" o "diazotización"²⁹.

En general, los compuestos de diazonio se pueden representar mediante la fórmula iónica $\text{R} - \text{N}_2^+$. Las sales de alquil diazonio exhiben una baja estabilidad, lo que plantea severas limitaciones en su aislamiento y aplicación a la síntesis orgánica²⁹. En contraste, la deslocalización electrónica del anillo aromático hace que las sales de aril diazonio sean más estables³⁰.

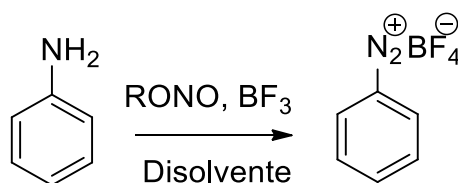
El método más importante de preparación de sales de diazonio es el tratamiento de aminas aromáticas con ácido nitroso. El ácido nitroso se genera in situ a partir de nitrito de sodio (NaNO_2) o un nitrito orgánico y un ácido mineral HX en medios acuosos o no acuosos²⁹, **esquema 17**.



Esquema 17. Reacción de sal de diazonio con NaNO_2 .

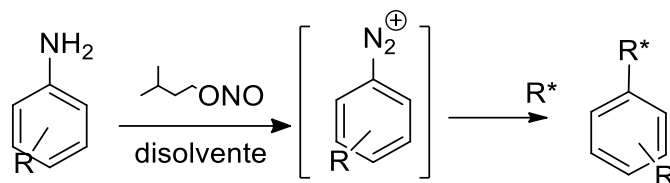
Sin embargo, la estabilidad de las sales de diazonio está fuertemente asociada con la naturaleza de los grupos R y X, donde R puede ser un grupo alquil o aril³¹, **esquema 17**. En especial cuando R es un grupo arilo los intermediarios (radicales arilos) son importantes y han encontrado amplias aplicaciones³¹, y donde X es el anión que estabiliza el catión (R-N_2^+), por encima de los $0\text{ }^\circ\text{C}$ ³².

Se han realizado algunas modificaciones a la formación de sales de diazonio por ejemplo el utilizar nitrito de alquilo sustituyendo al NaNO_2 , esta diazotación se realiza con un disolvente anhidro, generalmente es cloruro de metileno²⁹, **esquema 18**.



Esquema 18. Reacción de sal de diazonio con nitrito de alquilo.

Un ejemplo de la reacción de nitrito de alquilo, es utilizar el nitrito de isopentilo, para compuestos pequeños con R: -H, -OH, -NH₂, -Cl, -CH₃, -OCH₃, -COOH y se realiza en un medio neutro, **esquema 19**. Esta reacción se realiza desde temperatura ambiente hasta 66°C³³.



Esquema 19. Reacción de sal de diazonio con nitrito de isopentilo.

Estos métodos han sido utilizados ampliamente para la funcionalización de nanotubos de carbono de paredes simples (con sus siglas en inglés CTNs) (Dyke y Tour 2003; Bahr, 2001; Bayazit 2010), semiconductores (Si, GaAs, etc) y metales.

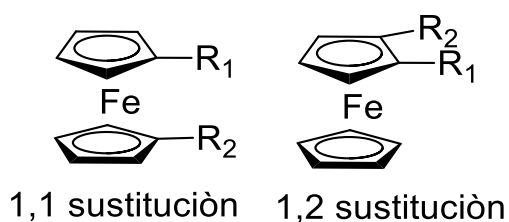
1.5 Ferroceno

El ferroceno, es el compuesto sandwich formado por un centro metálico (hierro) y dos ligantes (ciclopentadienos). Su descubrimiento y su caracterización estructural a principios de la década 1950, permitieron el rápido acenso de la química organometálica. La estabilidad del enlace organometálico, lo convierte en un excelente bloque de construcción en la química orgánica.

Existen más de 3000 publicaciones en los primeros 20 años después de su descubrimiento, los cuales han informado primero su uso en la catálisis, más

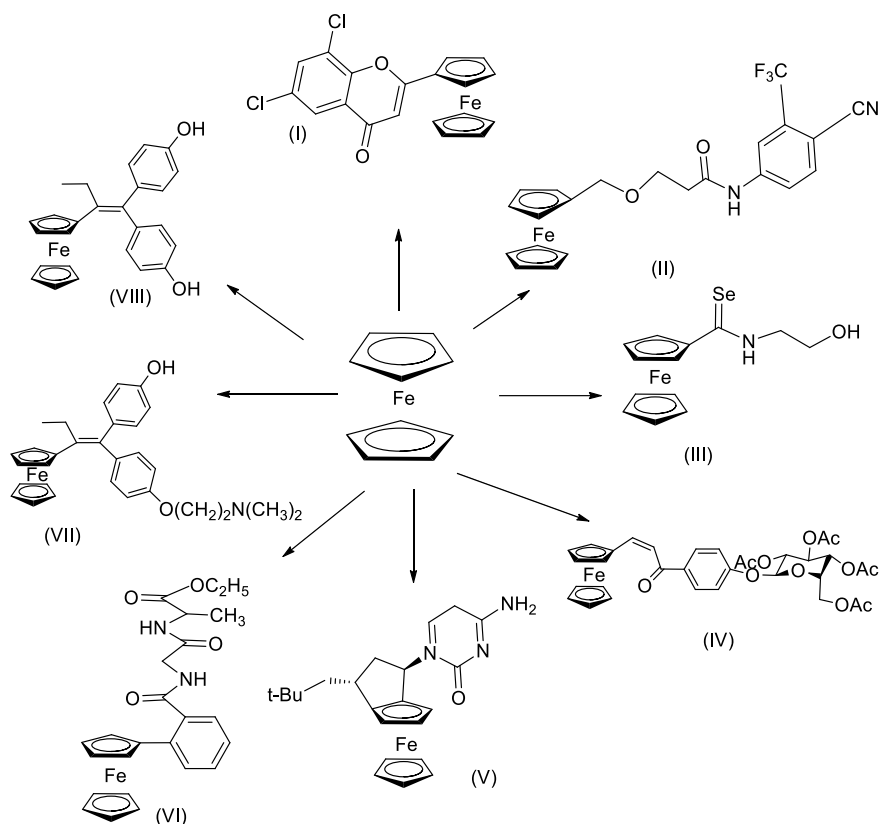
adelante su aplicación en electrónica, química médica y en la ciencia de los materiales^{34,35}.

El ferroceno es un catalizador que se utiliza ampliamente en electroquímica por su propiedad de oxidación/ reducción totalmente reversible y su estabilidad en medio acuoso, lo cual funciona como mediador de transferencia de electrones³⁶. Existen dos tipos de ligandos de ferrocenilo asimétrico disustituido que se utilizan en catálisis³⁷, **esquema 20**.



Esquema 20. Disustitución asimétrica de ligantes en ferroceno.

Los derivados funcionalizados del ferroceno, desde derivados monosustituidos simples, que imitan a los fármacos hasta entidades bioquímicas, los cuales son sustituidos con nuevos ligandos o con otros metales proporciona complejos heterobiometálicos, los cuales, con sus diferentes geometrías, estado de oxidación y propiedades electrónicas, brindan variedades en sus aplicaciones quimioterapéuticas³⁴. Algunas de las moléculas que se sintetizan, contienen los compuestos análogos de medicamentos ferroceno. Algunos ejemplos de compuestos con las actividades más altas dentro de los ferrocenos bio-conjugados con oligoelementos presentan en el **esquema 21**.

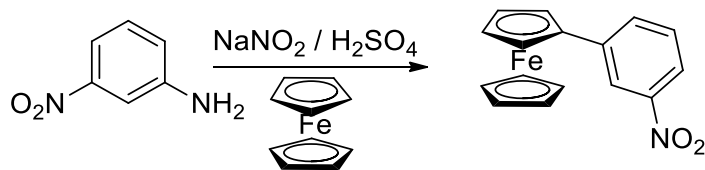


Esquema 21. Representación estructural de dos clases de derivados de ferroceno, (I) 1,2-ferroceno diclorocromona, (II) ferroceno bicalutamida, (III) 2,4-ferroceno selenoamida, (IV) 2,3-glicosil ferroceno (peracetilado), (V) 2,2-citosina derivado del ferroceno, (VI).

Por otro lado, el ferroceno es utilizado en ciencia de materiales, como sensores, celdas solares, imanes. La utilidad del ferroceno y sus derivados es debido a su comportamiento redox con respecto al entorno químico y físico donde se encuentre, por eso son usados para sensores y celdas. El ferrocenil neutro es diamagnético, mientras que su forma catiónica tiene un momento magnético, el cual es utilizado como fuente magnética³⁸.

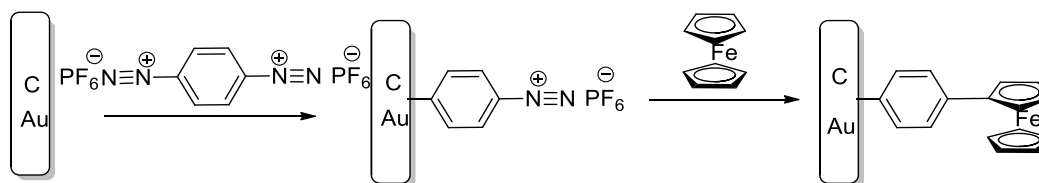
Una de las formas más comunes de obtener derivados de ferroceno es a partir del método de sales de diazonio, que se explicó con anterioridad.

En el **esquema 22** se representa un ejemplo del uso médico del ferroceno, con la síntesis de 3-nitrofenilferroceno (3-NPF), el cual es antibacteriano.



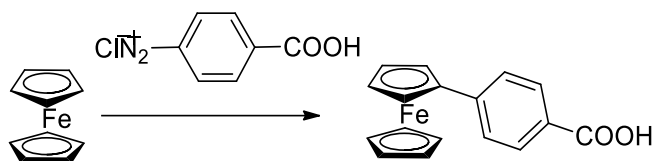
Esquema 22. Síntesis de 3-nitrofenilferroceno³⁵.

Por otro lado, en el **esquema 23**, se representa la reacción de deposición de una monocapa de hexafluorofosfato de bencendiazonio en un electrodo de oro y carbono vítreo, con la posterior funcionalización con ferroceno, lo cual es utilizado en la ciencia de materiales.



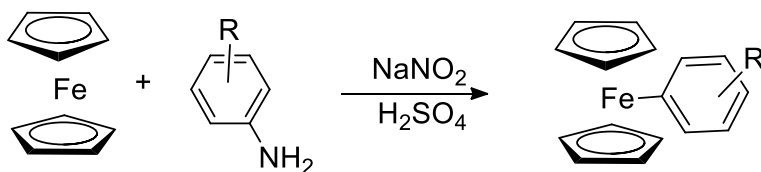
Esquema 23. Funcionalización de un electrodo de oro y carbono vítreo³⁹.

La síntesis que se representa en el **esquema 24**, es de gran importancia para los materiales ópticos y semiconductores que son de gran interés por su alta estabilidad térmica y su variabilidad estructural.



Esquema 24. Síntesis de 4-ferrocenebenzoico⁴⁰.

En el **esquema 25**, se presenta la reacción donde la adición se realiza en el centro metálico y no al ciclopentadieno.



Esquema 25. Síntesis de condensación⁴¹.

La funcionalización de ferroceno, a partir del método de sales de diazonio, se utiliza tanto en monómeros como en polímeros⁷³.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1 Reactivos y disolventes

Los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos de Sigma Aldrich.

1.2 Caracterización de los materiales sintetizados

2.2.1 Espectroscopía IR

Los espectros de infrarrojo (IR) se realizaron en un espectrómetro FT-IR marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700, capaz de trabajar a una resolución de hasta 0.16 cm^{-1} . Dispone de una fuente de IR medio con un intervalo de trabajo entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Cuenta con un accesorio ATR modelo Smart Orbit. Se emplearon aproximadamente 30 mg de muestra y los datos fueron procesados con el programa OMNIC versión 7.4.0.127.

1.2.2 Espectroscopía de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se obtuvieron mediante los espectrómetros Avance 300 Mz y Avance III HD 400 MHz, ambos de la marca Bruker, empleando TMS como referencia interna. Para realizar el análisis por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se preparó una disolución empleando entre 10 y 20 mg de muestra en aproximadamente 0.65 mL de disolvente deuterado (CDCl_3 , o $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$). Los espectros fueron procesados con el programa MestReNova versión 8.1.1-11591.

1.2.3 Análisis térmico

Los análisis de TGA se realizaron en Q5000IR de TA Instruments, en atmósfera de nitrógeno con un flujo de 10 mL min⁻¹ y a velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹, desde temperatura ambiente hasta 350 °C, utilizando 11-20 mg de muestra. Los análisis de DSC se realizaron en un Q2000 de TA Instruments en una atmósfera de N₂ con un flujo de 50 mL min⁻¹ y una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde temperatura ambiente hasta 350 °C, utilizando 10-20 mg de muestra. Los termogramas fueron analizados con el programa Universal Analysis 2000 versión 4.5 A.

2.2.4 Optimización geométrica

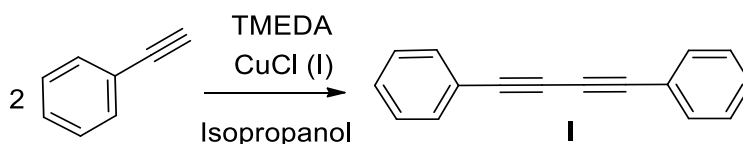
Las optimizaciones de geometría se obtuvieron por el método de DFT empleando la paquetería del programa GAUSSIAN09 con el funcional b3p86 y la función base 6-31G.

2.2.5 Espectroscopía de EPR

La espectroscopía paramagnética electrónica (con sus siglas en inglés EPR) se llevó a cabo en JEOL ESR Spectrometer JES-TE300 con 100 kHz de modulación de campo.

2.3 Síntesis

2.3.1 Síntesis de 1,4-difenilbuta-1,3-diino



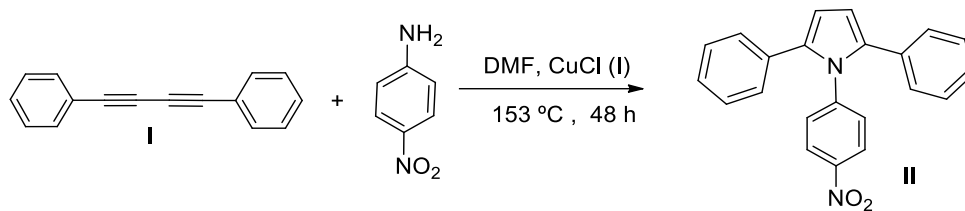
En un matraz de dos bocas se agregaron 2.043 g (20 mmol) de fenilacetileno, 0.396 g (4 mmol) de cloruro de cobre (I), 0.1 mL de TMEDA y 10 ml de isopropanol, con agitación. La mezcla reacción se tuvo en agitación durante 3 h. en atmósfera de oxígeno a temperatura ambiente, siendo monitoreada por cromatografía de capa fina. A la mezcla resultante se le agregó agua acidificada y el producto fue separado por filtración y secado al vacío, obteniéndose un sólido amarillo el cual fue recristalizado en hexano obteniendo cristales blancos con un punto de fusión de 86.5 °C con un rendimiento del 95%.

IR: $\nu(\text{C-H})$: $\nu(\text{C-H})$: 3049 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2146 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1592 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$: 1438 cm^{-1} y 1484 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.71 ppm (s, H-1, H-5), 7.52 ppm (m, H-2, H-4, H-3).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 73.99 ppm (s, C-1), 81.61 ppm (s, C-2), 121.81 ppm (s, C-3), 128.48 ppm (s, C-5), 129.25 ppm (s, C-6), 132.53 ppm (s, C-4).

2.3.2 Síntesis de formación de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol



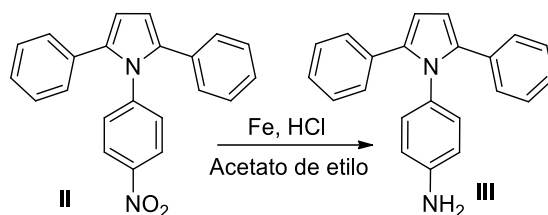
En un matraz de dos bocas se agregaron 1.818 g (9,8 mmol) de 1,4-difenilbuta-1,3-diino, 0.196 g (1,98 mmol) de cloruro de cobre (I) (20% en moles) y 1.366 g (9,9 mmol) 4-nitroanilina en 15 ml DMF con agitación. La mezcla se mantuvo en agitación durante 48 h en reflujo en atmósfera de N₂, a 153 ° C en un baño de aceite y se dejó enfriar a temperatura ambiente. La mezcla se pasó luego a través de un filtro y el sólido retenido se purificó, usando acetona fría. Obteniendo un sólido amarillo con un punto de descomposición de 253-255 ° C con un rendimiento del 50 %.

IR: $\nu(\text{C-H})$: 3063 cm⁻¹, $\nu(-\text{NO}_2)$: 1521 cm⁻¹, 1496 cm⁻¹, $\nu(\text{C-H})$: 1677 cm⁻¹, 1595 cm⁻¹, $\nu(-\text{NO}_2)$: 857 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃): δ 6.65 ppm (s, H-1), 7.27 ppm (m), 8.23 ppm (s, H-8).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃): δ 111.26 ppm (s, C-1), 132.52 ppm (s, C-2), 135.72 ppm (s, C-3), 128.26 ppm (s, C-4), 128.97 ppm (s, C-5), 129.31 ppm (s, C-6), 144.50 ppm (s, C-7), 126.95 ppm (s, C-8), 124.10 ppm (s, C-9) y 146.07 ppm (s, C-10).

2.3.3 Síntesis de reducción de 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol



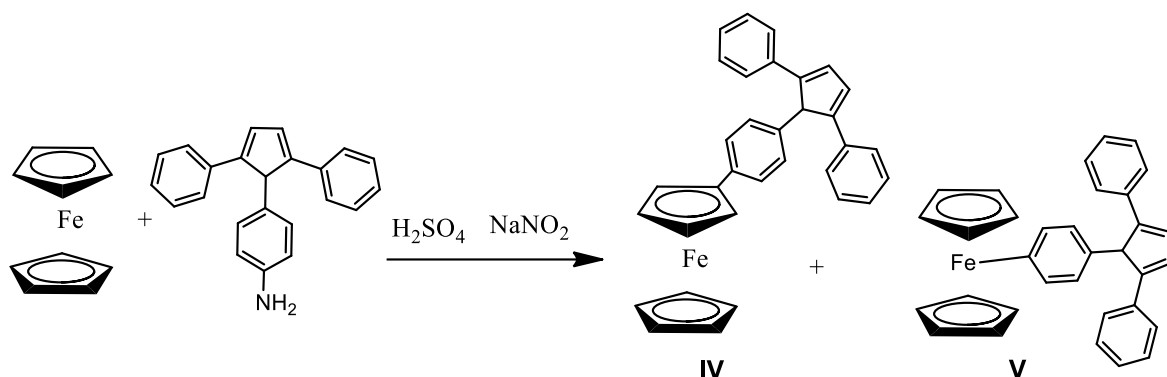
En un matraz bola de tres bocas se colocaron 0.1999 g (0.588 mmol) de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol, con 15 ml de acetato de etilo, se mantuvo en agitación por 10 min. a 60 °C. Después se adicionaron 0.229 g (4.11 mmol) Fe (metálico) con 1 ml HCl concentrado. La mezcla se mantuvo en agitación durante 3.5 h en reflujo en atmósfera de N₂, a 78 ° C La mezcla se pasó luego a través de un filtro y el sólido retenido se lavó con agua destilada, el producto se disolvió en acetona. La disolución del producto se concentró en el rotovapor. Se obtuvo un producto de color café caramelo, con un punto de fusión 240.42 ° C y un rendimiento de 70.0 %.

IR: $\nu(\text{N-H})$: 3413 cm⁻¹ y 3331 cm⁻¹, la $\nu(\text{C-H})$: 3061 cm⁻¹, $\nu(\text{N-H})$: 1623 cm⁻¹ y 1597 cm⁻¹, $\nu(\text{-C-H})$: 1513 y 1482 cm⁻¹.

¹H-RMN (400 MHz, CD₃COCD₃): δ 6.42 ppm (s, H-1), 6.74 ppm (s, H-4), 7.16 ppm (m, H-2, H-3, H-5), 5.58 ppm y 6.60 ppm (d, H-6) 4.22 ppm (s, H-7)

¹³C-RMN (100 MHz, C₂D₆OS): δ 110.13 ppm (s, C-1), 128.7 ppm (s, C-2), 130.28 ppm (s, C-3), 128.50 ppm (s, C-4), 128.60 ppm (s, C-5) 128.78 ppm (s, C-6), 133.40 ppm (s, C-7), 127.31 (s, C-8), 126.71 ppm (s, C-9), 136.11 ppm (C-10).

2.3.4 Síntesis de los derivados de ferroceno



En un matraz bola (1) se colocaron 0.093 g (0.3 mmol) de 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol, con 10 ml de H_2SO_4 concentrado, se mantuvo en agitación por 20 min. En otro matraz bola (2) se colocaron 0.0596 g (0.32 mmol) ferroceno con 10 ml de éter y se mantuvo en agitación por 10 min. Una disolución de 0.2759 g NaNO_2 (4 mmol) con 5 ml de H_2O , se mantuvo en agitación por 10 min. Se adicionó gota a gota la disolución del matraz bola (1) y la disolución de NaNO_2 , al matraz bola (2), la mezcla de reacción se mantuvo por 3 h en agitación a temperatura ambiente. La mezcla se lavó con agua destilada.

Posteriormente la mezcla de reacción se lavó con cloroformo, se obtuvo otro sólido y la disolución. La parte disuelta en cloroformo se pasó al rotovapor, obteniendo un compuesto **IV** color café-oscuro, con un rendimiento de 41.97 %. El compuesto **V** sólido presenta color café-claro, con un rendimiento 23.67 %.

IR compuesto **IV**: $\nu(\text{C-H})$: 3050 y 2917 cm^{-1} , $\nu(\text{-C=C})$: 1677, la $\nu(\text{Fe-cp})$: 593 cm^{-1} , $\nu(\text{-C-H})$ 1596 y 1494 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.93 ppm (s, H-1), 0.90 ppm (s, H-7), 1.28 ppm (s, H-8, H-9, H-10), 7.56 ppm (m, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6).

^{13}C -RMN (100 MHz, CDCl_3): δ 110.23 ppm (s, C-1), 88.25 ppm (s, C-11), 57.21 ppm (s, C-12), 29.71 ppm (s, C-13, C-14), 128.94 ppm (m, C-4, C-5, C-6, C-8), 136.90 ppm (s, C-7), 133.92 ppm (s, C-10), 128.94 (s, C-2, C-3).

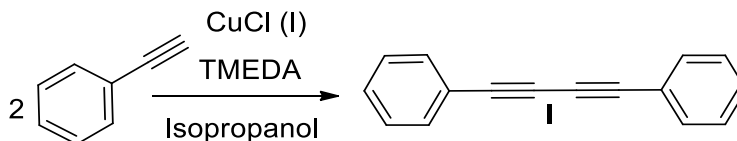
IR compuesto **V**: $\nu(\text{C-H})$: 3060 cm^{-1} , $\nu(\text{C=C})$: 1514 cm^{-1} , $\nu(\text{C-C})$ 1483 y 1598 cm^{-1} , $\nu(\text{-C-H})$ 1040 cm^{-1} , $\nu(\text{Fe-Cp})$ 588 cm^{-1} , (Fe-C) 401 cm^{-1}

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Obtención de pirrol trisustituido

3.2 Síntesis y caracterización del 1,4-difenil-1,3-butadiino

La síntesis del 1,4-difenil-1,3-butadiino se llevó a cabo a partir de la reacción de Glaser con la modificación de Hay, la cual consiste en un acoplamiento oxidativo de alquinos terminales. En el método de síntesis reportado^{9,10}, se emplea cloruro de cobre (I) como catalizador, la TMEDA como ligante bidentado, que funciona como un complejante e isopropanol como disolvente, **esquema 26**.



Esquema 26. Reacción de Glaser-Hay.

El mecanismo de reacción para la obtención de diacetilenos mediante la reacción de Glaser en la modificación de Hay ha sido reportado⁴² y éste ha sido adaptado al 1,4-difenil-1,3-butadiino, **figura 1**.

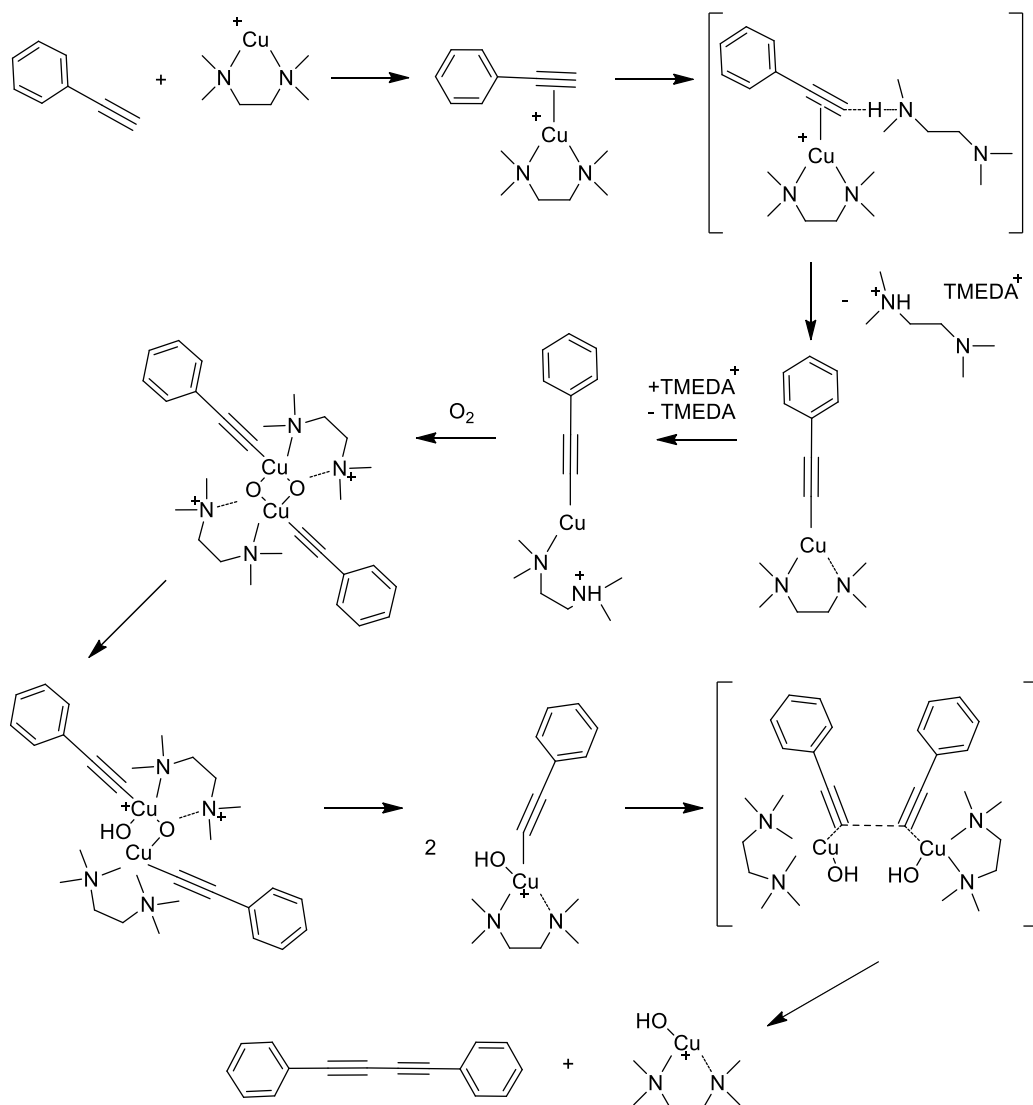


Figura 1. Mecanismo de reacción de Glaser-Hay.

El compuesto **I** obtenido fue caracterizado por métodos espectroscópicos como IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. El espectro de IR, del compuesto **I** presenta bandas de absorción características $\nu(\text{C-H})$: 3049 cm^{-1} , $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2146 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1592 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$: 1438 cm^{-1} y 1484 cm^{-1} . Es importante mencionar que no se observa la banda del alquino terminal correspondiente al fenilacetileno $\nu(\equiv\text{C-H})$: 3290 cm^{-1} , con lo cual podemos afirmar que se obtiene el producto puro, **figura 2**.

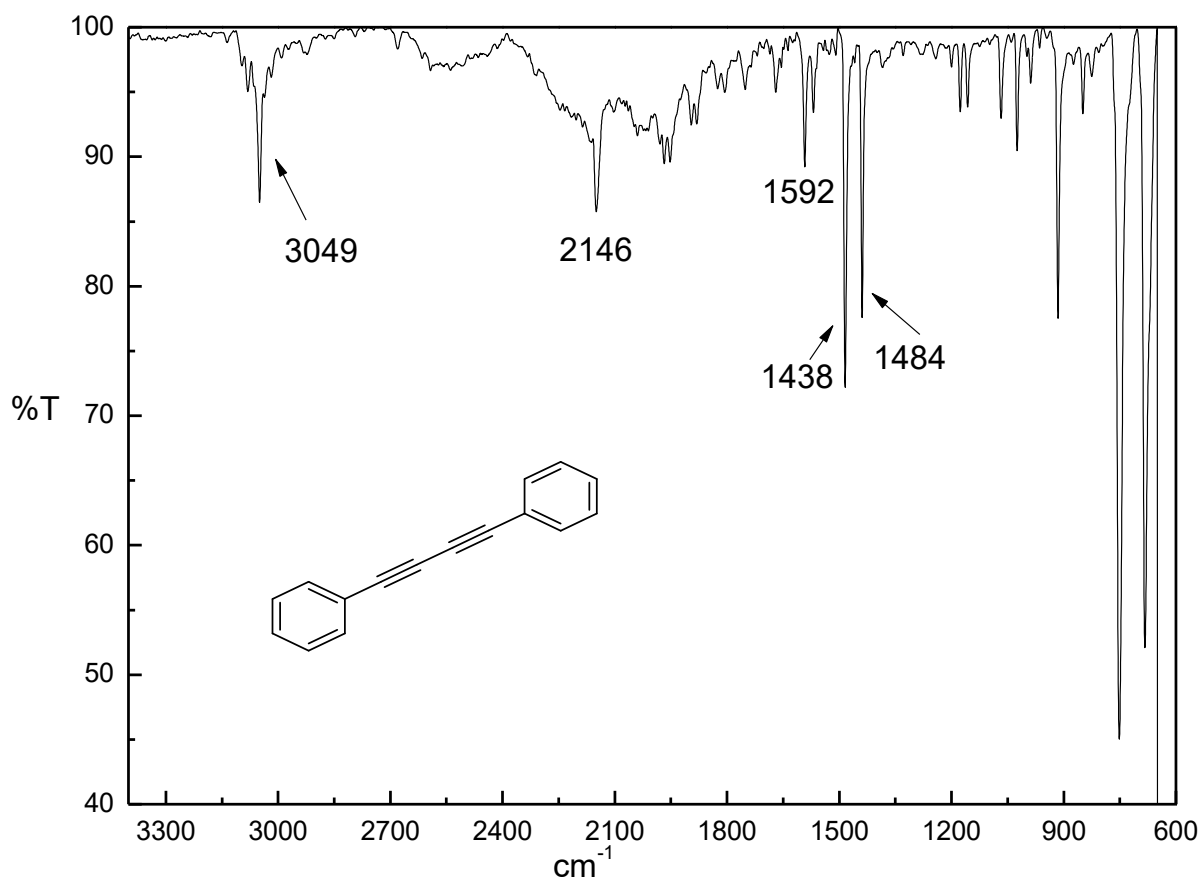


Figura 2. Espectro de IR del compuesto 1,4-difenil-1,3-butadiino (I).

En la **figura 3** se muestra el espectro de ^1H -RMN de compuesto **I**, donde se observan las señales correspondientes a los protones aromáticos, el doblete doblete centrado en 7.71 ppm que integra para tres átomos de hidrógeno correspondientes a H-1 (H-5), y el septuplete doblete centrado en 7.52 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno correspondientes a H-2 (H-4) y H-3. Cabe mencionar que no se presenta el singulete correspondiente al protón del alquino terminal del fenilacetileno (3.06 ppm⁴³).

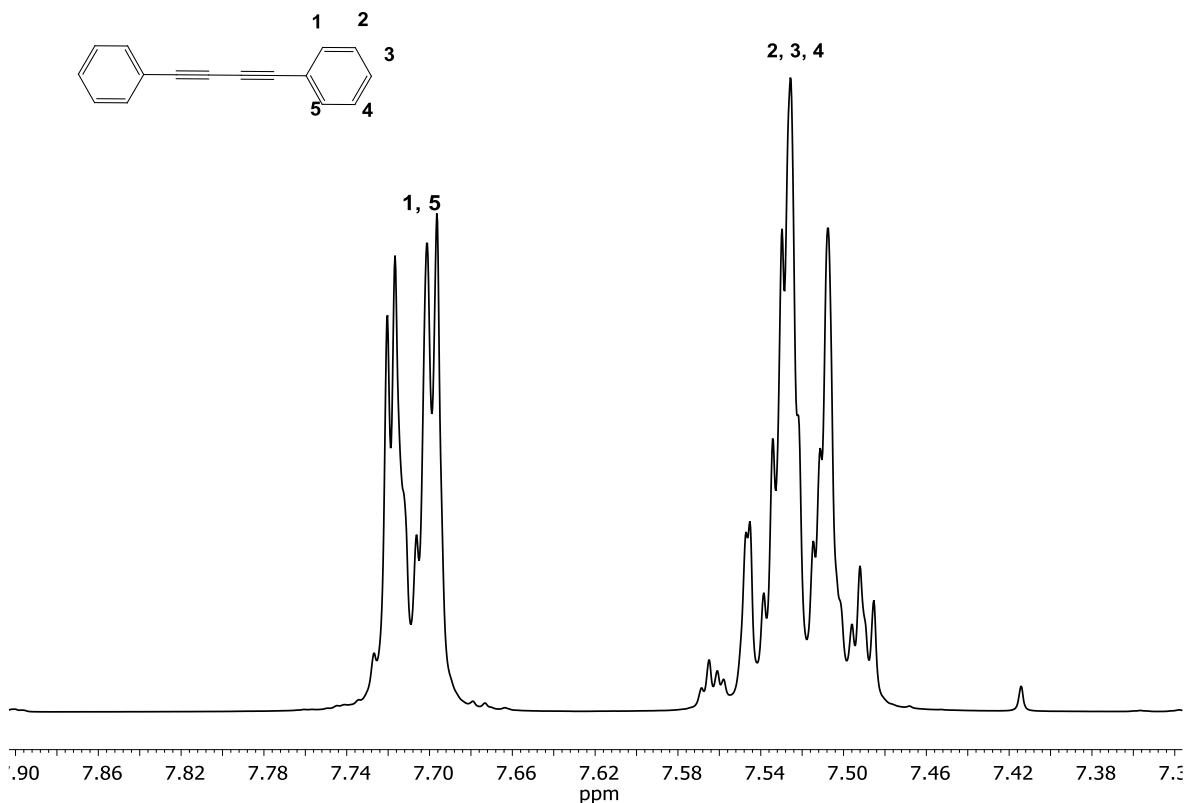


Figura 3. ^1H -RMN de 1,4-difenil-1,3-butadiino (**I**) en CDCl_3 .

En la **figura 4**, se muestra el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **I**, donde se observan las señales correspondientes a los átomos de carbono acetilénicos, con desplazamientos químicos de 73.99 ppm (C-1), 81.61 ppm (C-2), así como las señales de los átomos de carbono aromáticos con desplazamientos químicos de 121.81 ppm (C-3), 128.48 ppm (C-5), 129.25 ppm (C-6) y 132.53 ppm (C-4). Al ser simétrica la molécula las singuletes de C-1, C-2, C-3 y C-6 integran para dos átomos de carbono, y los singuletes de C4 y C5 integran para cuatro átomos de carbono, respectivamente.

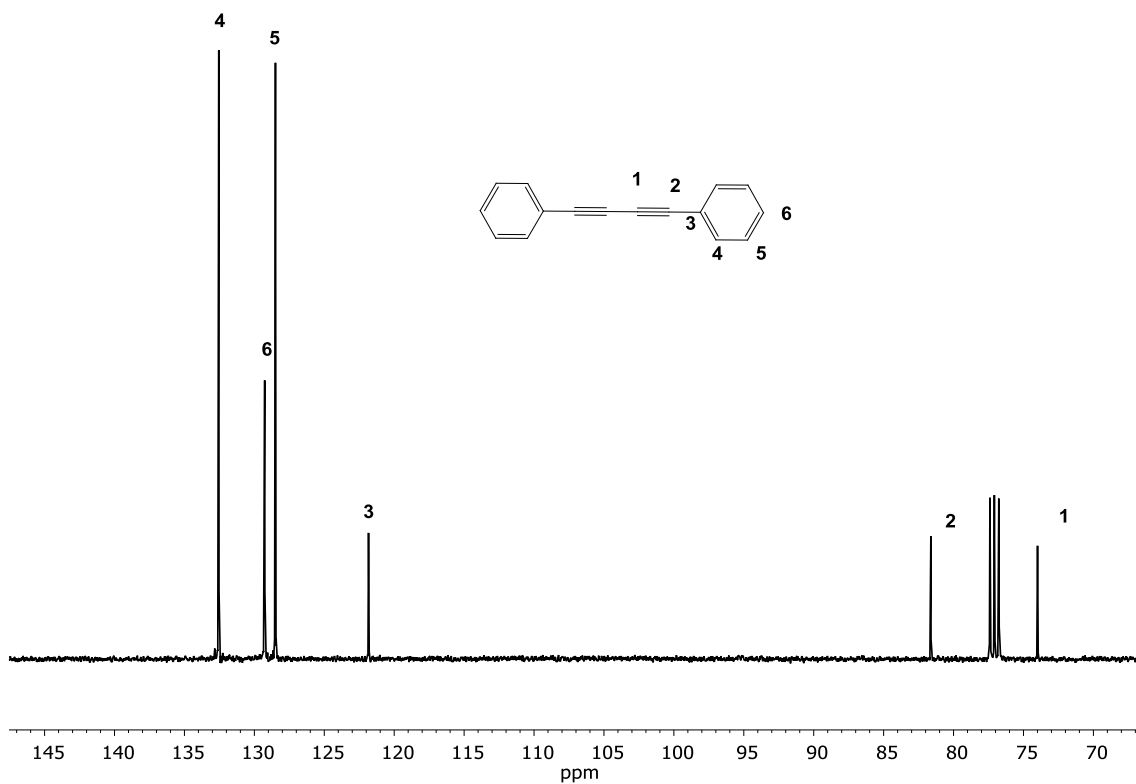


Figura 4. ^{13}C -RMN de 1,4-difenil-1,3-butadiino (**I**) en CDCl_3 .

La temperatura de fusión del compuesto **I** es de $86.5\text{ }^\circ\text{C}$, como se puede observar con la presencia del pico endotérmico en el termograma de DSC, **figura 5**.

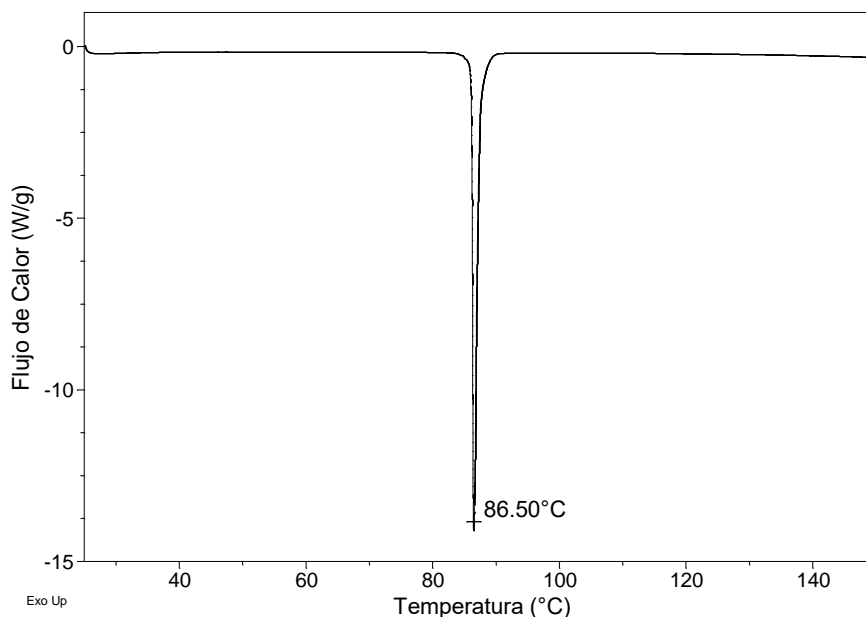
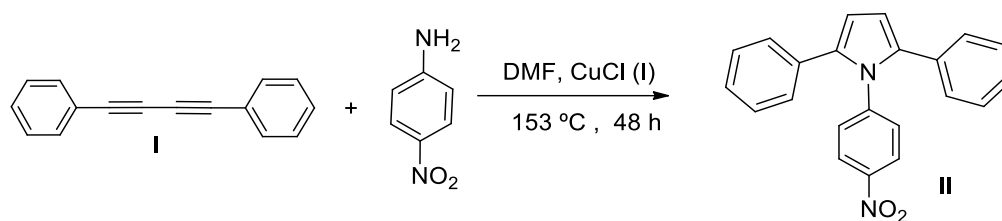


Figura 5. Termograma de DSC del 1,4-difenil-1,3-butadiino (**I**).

La temperatura de fusión del compuesto **I**, es congruente con la reportada⁴⁴. Por lo tanto, la síntesis y caracterización del compuesto **I** se llevó a cabo satisfactoriamente.

3.3 Síntesis y caracterización de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol

El pirrol trisustituido fue sintetizado usando la reacción reportada por Reisch y Schulte¹⁸. En el método de síntesis⁴⁴, se emplean cloruro de cobre (I) como catalizador en una relación del 20% en mol con respecto al compuesto **I** y DMF como disolvente en atmósfera de N₂. En este trabajo, se utilizó una amina aromática sustituida con un grupo electroattractor (-NO₂), como se muestra en el **esquema 27**.



Esquema 27. Reacción de Reisch-Schulte.

En el mecanismo de reacción para la obtención de pirroles por medio de la reacción de Reisch-Schulte, el cobre permite la adición de aminas al triple enlace, dando lugar a intermediarios carbénicos y la formación del heterociclo. Este mecanismo de reacción ha sido adaptado de la literatura⁴⁴ y se muestra en la **figura 6**.

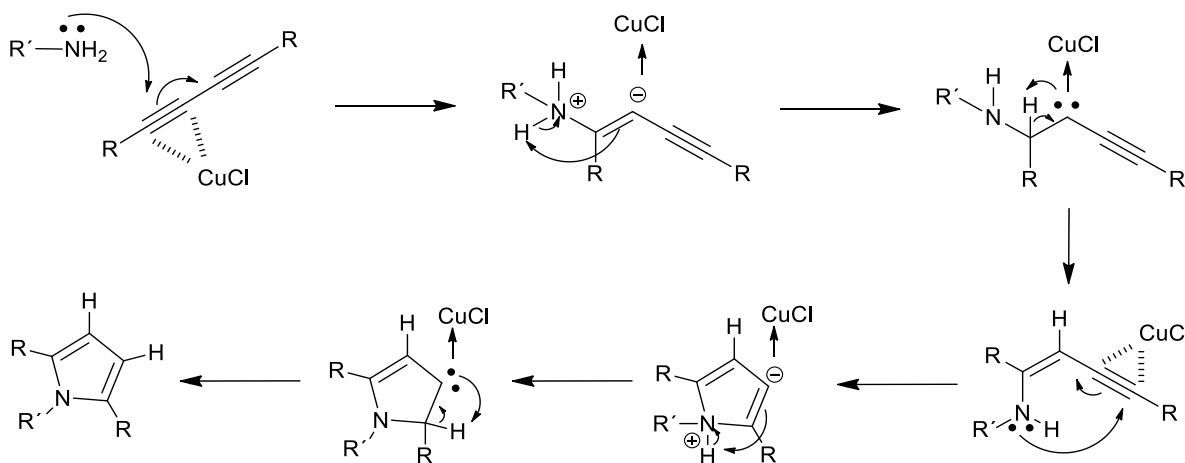


Figura 6. Mecanismo de reacción para la obtención de pirroles a partir de diacetilenos y aminas en presencia de CuCl (I) como catalizador.

El compuesto **II** fue caracterizado por métodos espectroscópicos como IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. El espectro de IR del compuesto **II** presenta bandas de absorción características, $\nu(\text{C-H})$: 3063 cm^{-1} , $\nu(-\text{NO}_2)$: 1521 cm^{-1} , 1496 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$: 1677 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} , $\nu(-\text{NO}_2)$: 857 cm^{-1} .

Es importante mencionar que no se observa la banda del alquino, correspondiente al acetileno intermedio, $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$: 2143 cm^{-1} , con lo cual podemos afirmar que se obtiene el producto puro, como se muestra en la **figura 7**.

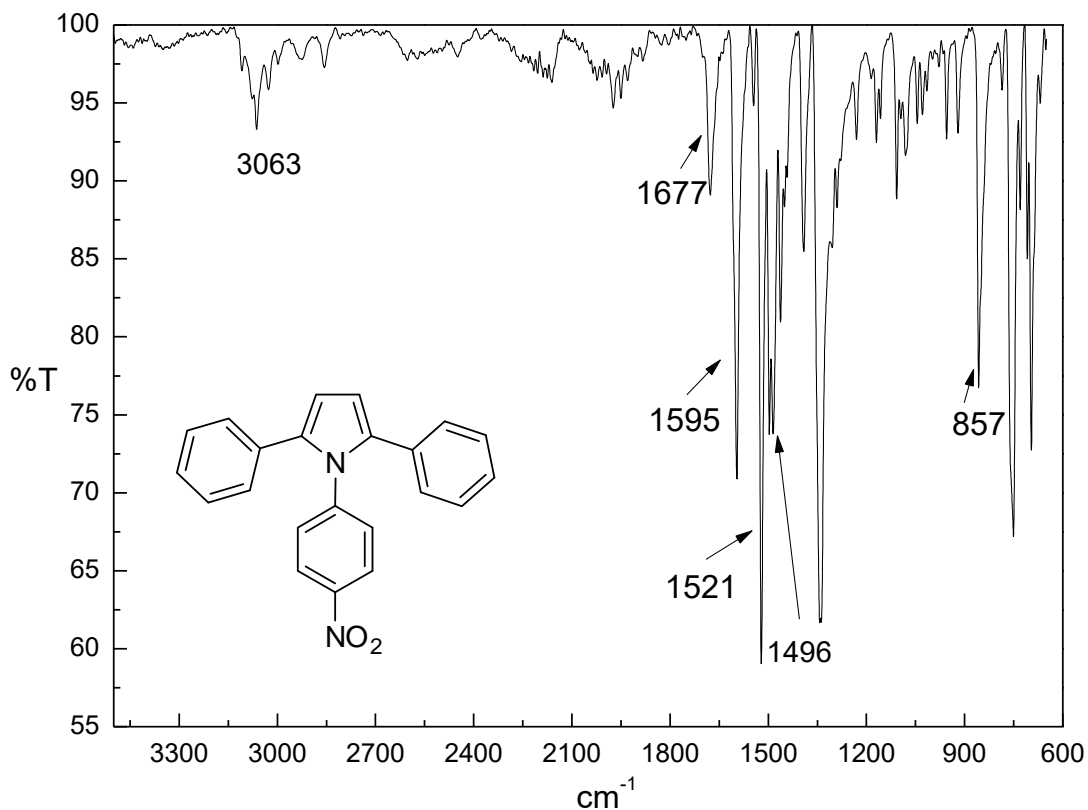


Figura 7. Espectro de IR del compuesto 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (**II**).

En la **figura 8**, se muestra el espectro de ^1H -RMN del compuesto **II**, donde se observa el singulete en 6.65 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno H-1 (el anillo de pirrol), el multiplete centrado en 7.27 ppm que corresponde a los átomos de hidrógeno aromáticos y el singulete en 8.23 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno correspondientes a H-8.

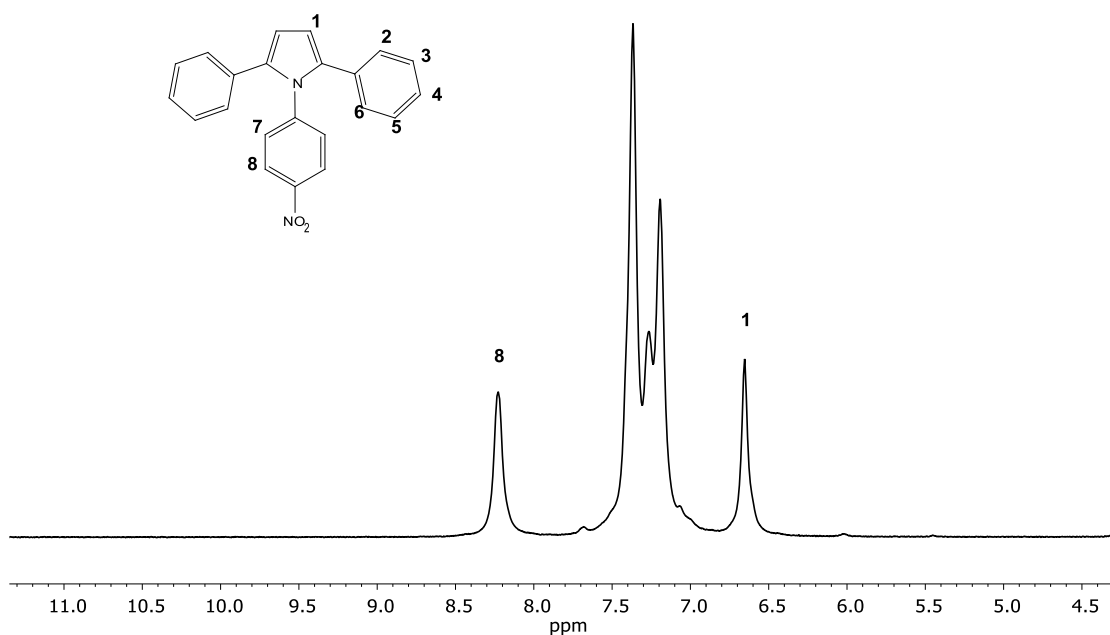


Figura 8. ^1H -RMN de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (**II**) en CDCl_3 .

En la **figura 9**, se muestra el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **II**, donde se observan las señales correspondientes a los átomos de carbono del pirrol, con desplazamientos químicos de 111.26 ppm (C-1), así como las señales de los átomos de carbono aromáticos con desplazamiento química 132.52 ppm (C-2), 135.72 ppm (C-3), 128.26 ppm (C-4), 128.97 ppm (C-5), 129.31 C-6, 144.50 ppm (C-7), 126.95 ppm (C-8), 124.10 ppm (C-9) y 146.07 ppm (C-10). Al ser simétrica la molécula el singulete de C-7 y C-10 integra para un carbono, los singuletes de C-1, C-2, C-3, C-6, C-8 y C-9 integran para dos átomos de carbono, y los singuletes de C4 y C5 integran para cuatro átomos de carbono, respectivamente.

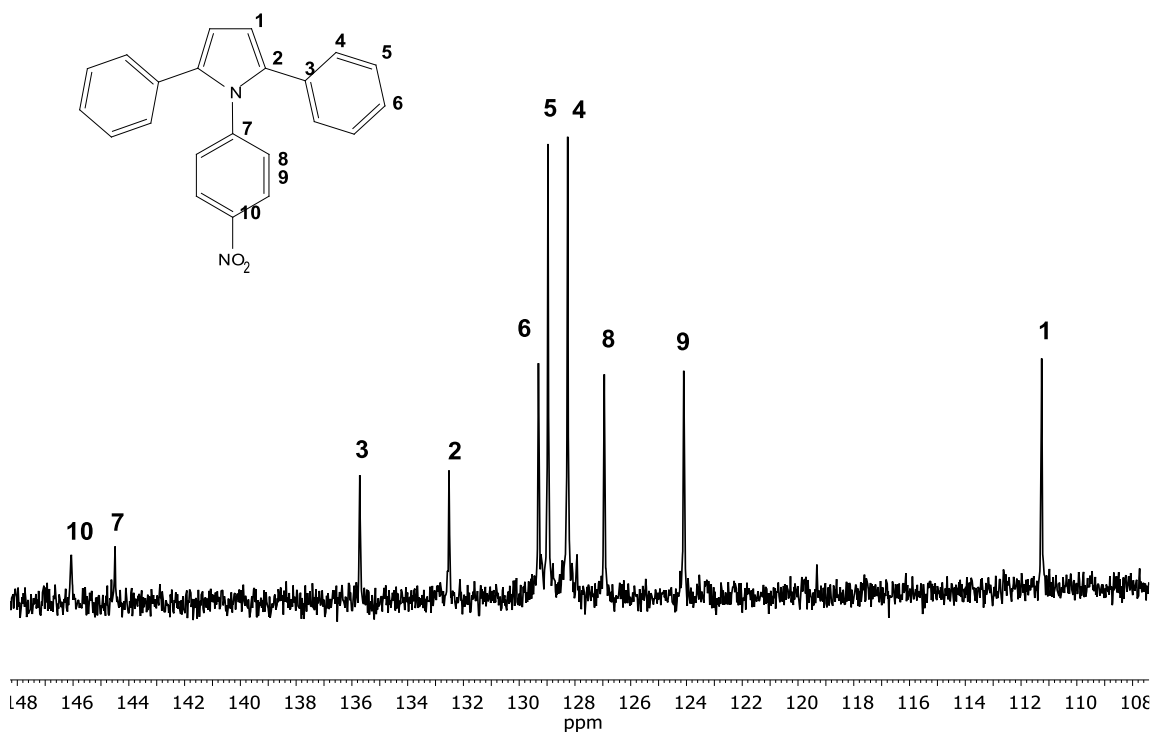


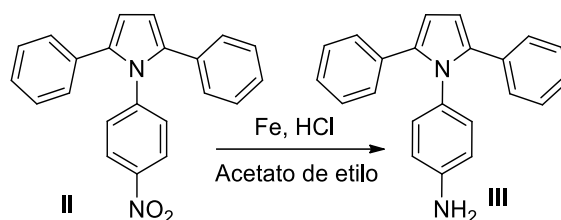
Figura 9. ^{13}C -RMN de 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (II) en CDCl_3 .

La temperatura de descomposición del compuesto II es 253-255 °C, y es congruente con la reportada⁴⁴. Por lo tanto, la síntesis y caracterización del compuesto II se llevó a cabo satisfactoriamente.

3.4 Síntesis y caracterización 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol

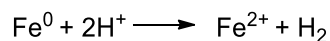
La síntesis del 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (III) se llevó a cabo a partir de la reacción de Bechamp²³, la cual consiste en la reducción de grupos nitro a las aminas correspondientes. En el método de síntesis reportado²³, se emplea hierro como catalizador, con la adición de un ácido de Brønsted. Esta reacción ha sido modificada para favorecer la solubilidad del 1-(4-nitro-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol y

con esto aumentar el rendimiento de la reacción como se muestra en el **esquema 28**.



Esquema 28. Reacción de Bechamp, reducción de 1-(4-nitro-fenil)-2,5- difenil-1-pirrol (II) a 1-(4- amnio-fenil)-2,5- difenil-1-pirrol (III).

Para la obtención de aminas en la reacción de Bechamp, el hierro realiza la transferencia electrónica de este al sustrato²⁴, como se muestra en la siguiente reacción:



dando lugar a la formación de la amina. La concentración de ácido que se utilice es importante, para la transferencia electrónica de la reacción, formando los compuestos **2** y **3.1**, se necesitan 6 equivalentes de ácido. Un exceso de ácido favorece al paso determinante de la reacción formando el grupo -NH₂⁴⁵, **figura 10**.

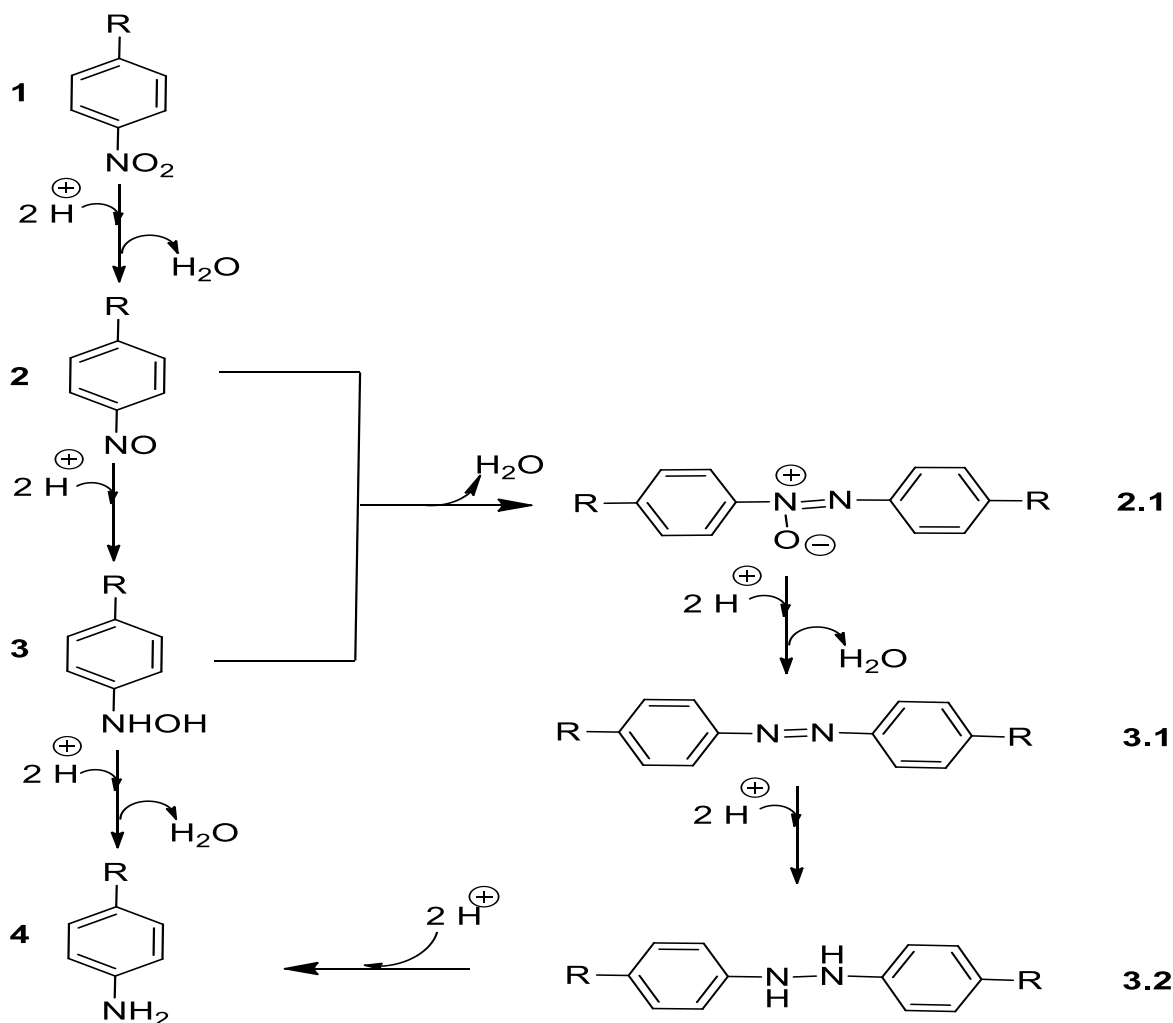


Figura 10. Mecanismo de reacción para la obtención de 1-(4- amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (**III**)

El compuesto **III** fue caracterizado por métodos espectroscópicos como IR, 1H -RMN y ^{13}C -RMN. El espectro de IR, del compuesto **III** presenta bandas de absorción características, $\nu(N-H)$: 3413 cm^{-1} y 3331 cm^{-1} , la $\nu(C-H)$: 3061 cm^{-1} , $\nu(N-H)$: 1623 cm^{-1} y 1597 cm^{-1} , $\nu(C-H)$: 1513 y 1482 cm^{-1} . Es importante mencionar que no se observa la banda del nitro, $\nu(-NO_2)$: 1521 cm^{-1} , con lo cual podemos afirmar que se obtiene el producto puro, **figura 11**.

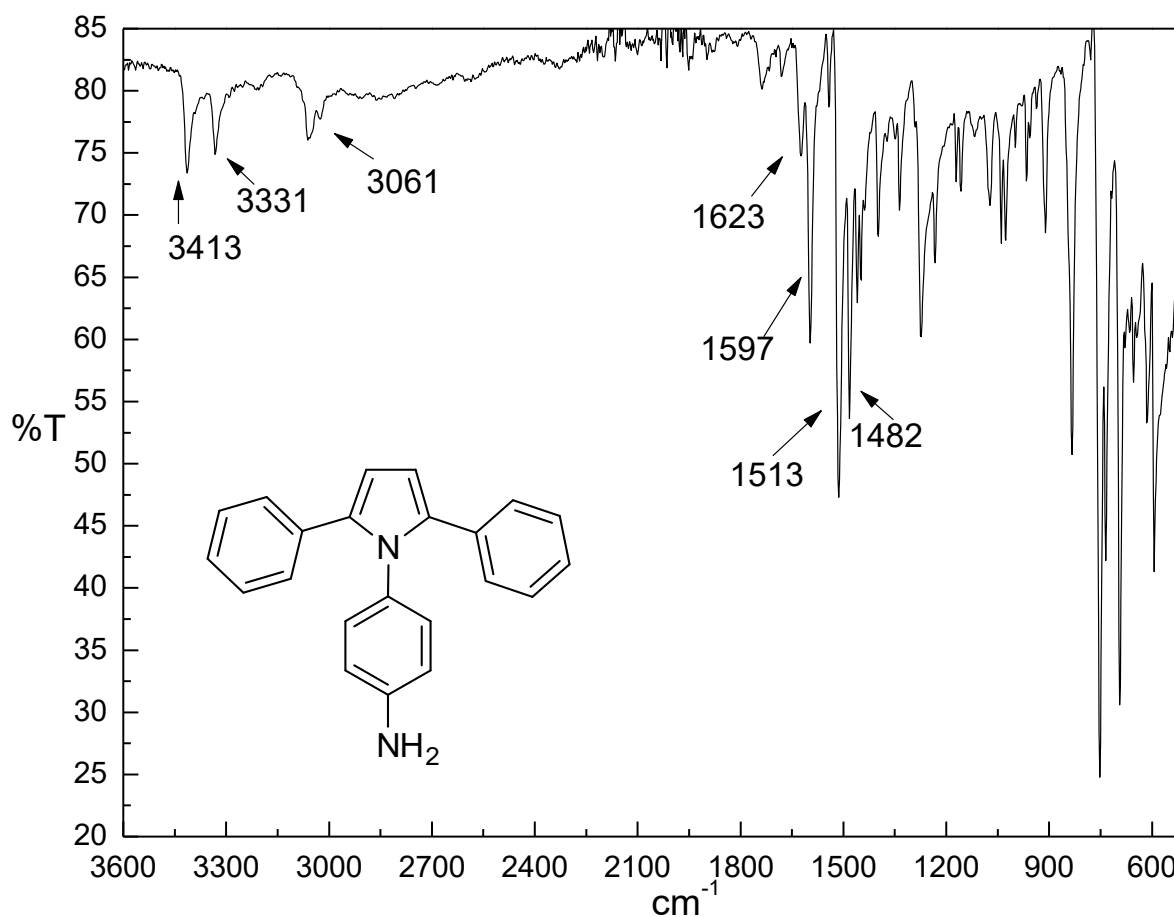


Figura 11. Espectro de IR del compuesto 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (III).

En la **figura 12**, se muestra el espectro de ^1H -RMN de compuesto III, donde se observan las señales correspondientes a los protones del anillo del pirrol, H-1, el cual es un singulete en 6.42 ppm, que integra para dos protones, y un doblete en 6.74 ppm y 6.78 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno, H-4. Se observa un multiplete centrado en 7.16 ppm que integra para 10 protones (H-2, H-3 y H-5). Se tiene un doblete en 5.58 ppm y 6.60 ppm que integra para dos protones, H-6. Y se observan los protones de la amina en 4.22 ppm.

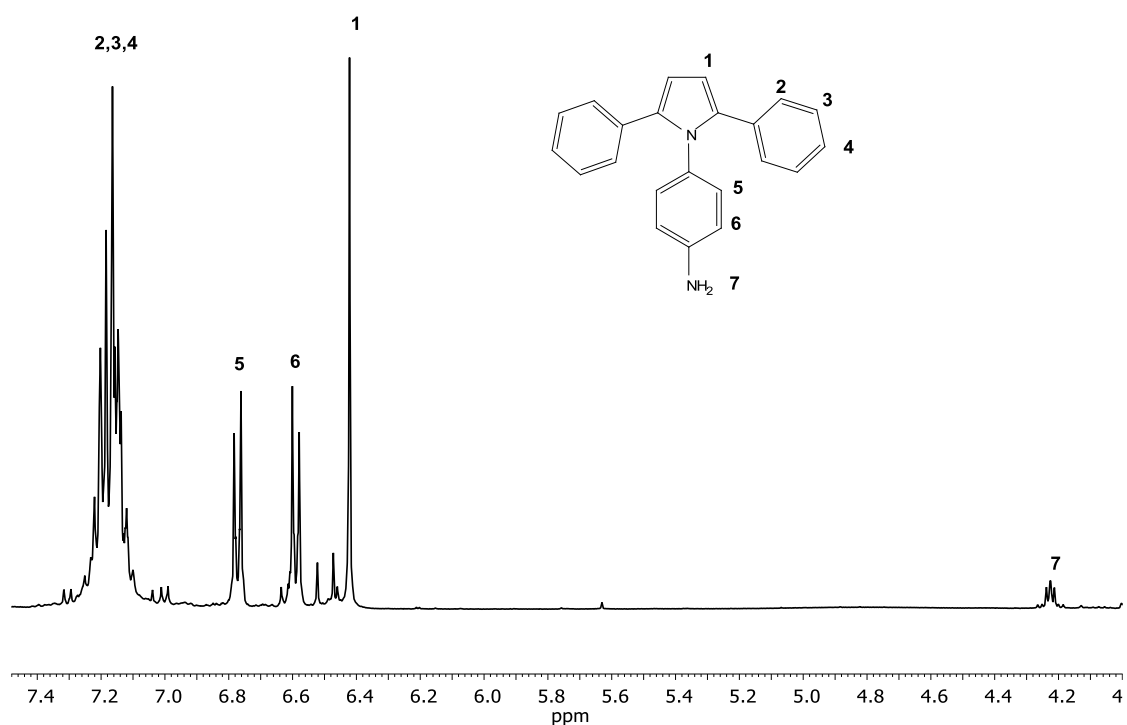


Figura 12. ¹H-RMN de 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (III) en CD₃COCD₃.

En la **figura 13**, se muestra el espectro de ¹³C-RMN del compuesto III, donde se observan las señales correspondientes de los átomos de carbono del pirrol, con desplazamientos químicos de 110.13 ppm (C-1), así como las señales de los átomos de carbono aromáticos con desplazamientos químicos 128.7 ppm (C-2), 130.28 ppm (C-3), 128.50 ppm (C-4), 128.60 ppm y 128.78 ppm (C-5 y C-6), 133.40 ppm (C-7), 127.31 (C-8), 126.71 ppm (C-9) y 136.11 ppm (C-10).

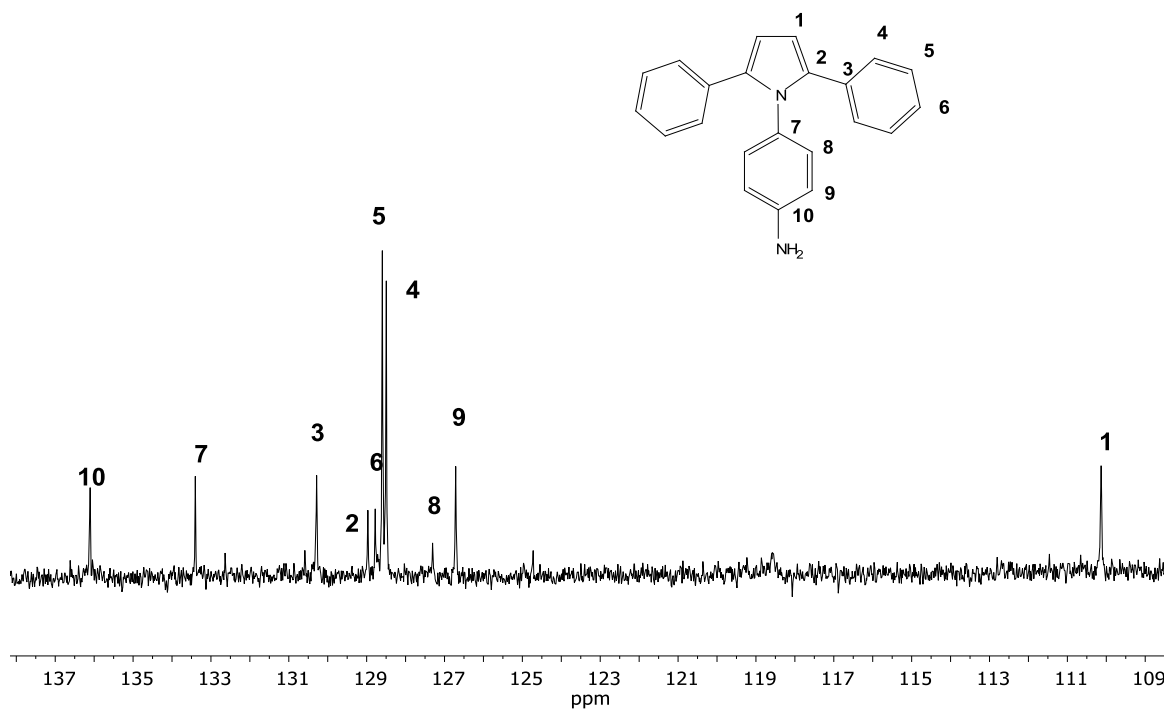


Figura 13. ^{13}C -RMN de 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (III) en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

La temperatura de fusión del compuesto III, es de 240.42 °C, como se puede observar con la presencia del pico endotérmico en el termograma de DSC, figura14.

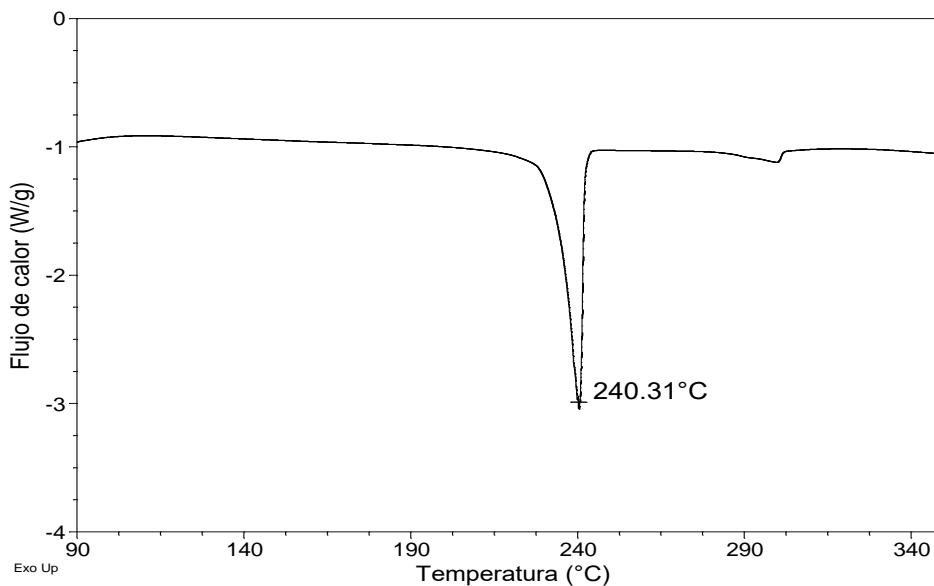
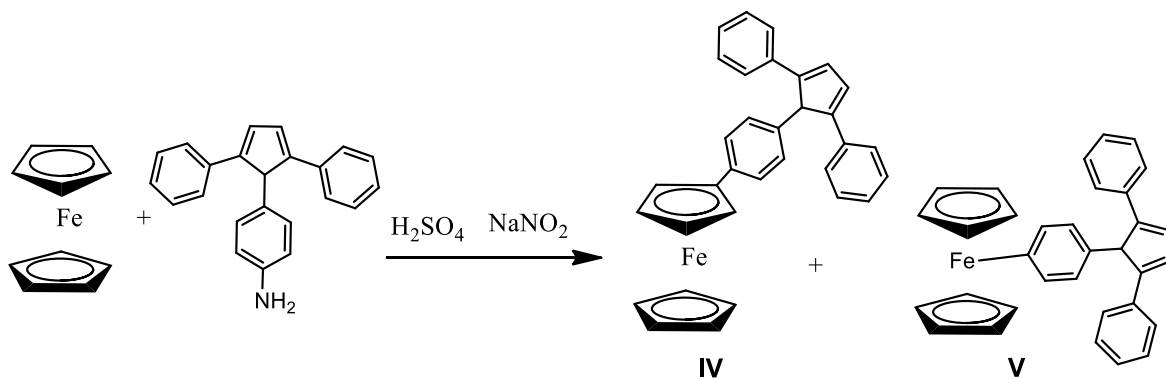


Figura 14. Termograma de DSC del 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (**III**), donde se muestra el punto de fusión 240.31 ° C.

Al no observar otro pico endotérmico en el termograma, se puede afirmar que el compuesto **III** se encuentra puro.

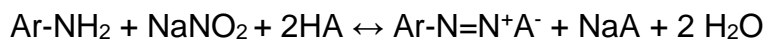
3.5 Síntesis y caracterización de los derivados de ferroceno

La síntesis del 1-(4-ferrocil-fenil)-2,5- difenil-1-pirrol se llevó a cabo a partir de la reacción de sales de diazonio, que consiste en la formación del catión $R-N_2^+$, y la siguiente liberación de N_2 . En el método de síntesis reportado³², ha sido modificado utilizando H_2SO_4 en sustitución del HCl , para favorecer la solubilidad del 1-(4-amino)-2,5- difenil-1-pirrol, **esquema 29**.



Esquema 29. Reacción de sales de diazonio para la obtención de los derivados de ferroceno.

La reacción general para la obtención de las sales de diazonio, donde se utiliza NaNO_2 con un ácido fuerte (H_2SO_4), se muestra a continuación:



Donde HA es un ácido fuerte (H_2SO_4), A^- es HSO_4^- .

En la **figura 15**, se muestra el mecanismo de reacción para la formación de la sal de diazonio, como la adición de un ciclopentadieno del ferroceno al pirrol disustituido.

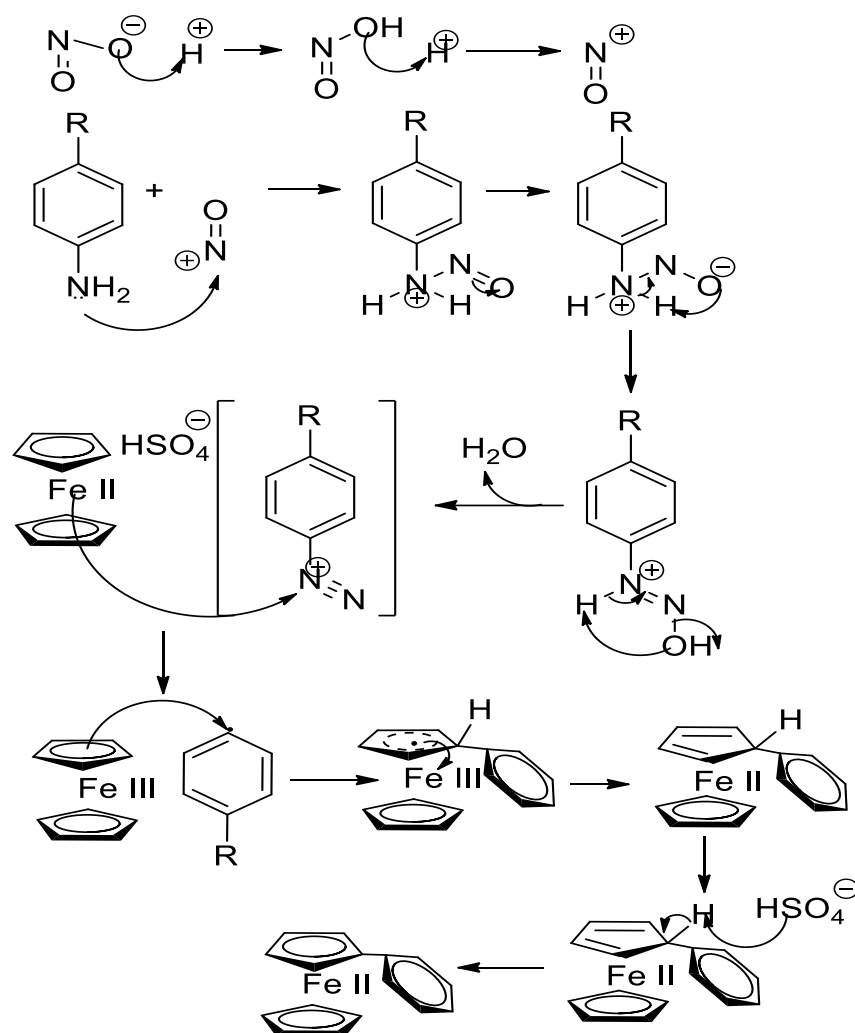


Figura 15. Mecanismo de reacción de la formación de 1-(4-ferrocil-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (IV).

La mezcla de reacción obtenida se lavó con agua destilada, al sólido obtenido se le agregó cloroformo. Se obtuvo otro sólido el cual no se disolvió en cloroformo. Y la parte que se disolvió se concentró en el rotavapor.

El compuesto IV, el cual se disuelve en cloroformo, en la **figura 16** se muestra el espectro de IR, donde se presentan las bandas de absorción características $\nu(\text{C-H})$: 3050 y 2917 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1677, la $\nu(\text{Fe-cp})$: 593 cm^{-1} , $\nu(\text{C-H})$ 1596 y 1494 cm^{-1} . Es importante mencionar que no se observan las bandas de la amina, $\nu(-$

NH₂): 3417 cm⁻¹, 3333 cm⁻¹, 1624 cm⁻¹, con lo cual podemos afirmar que se obtiene el producto puro.

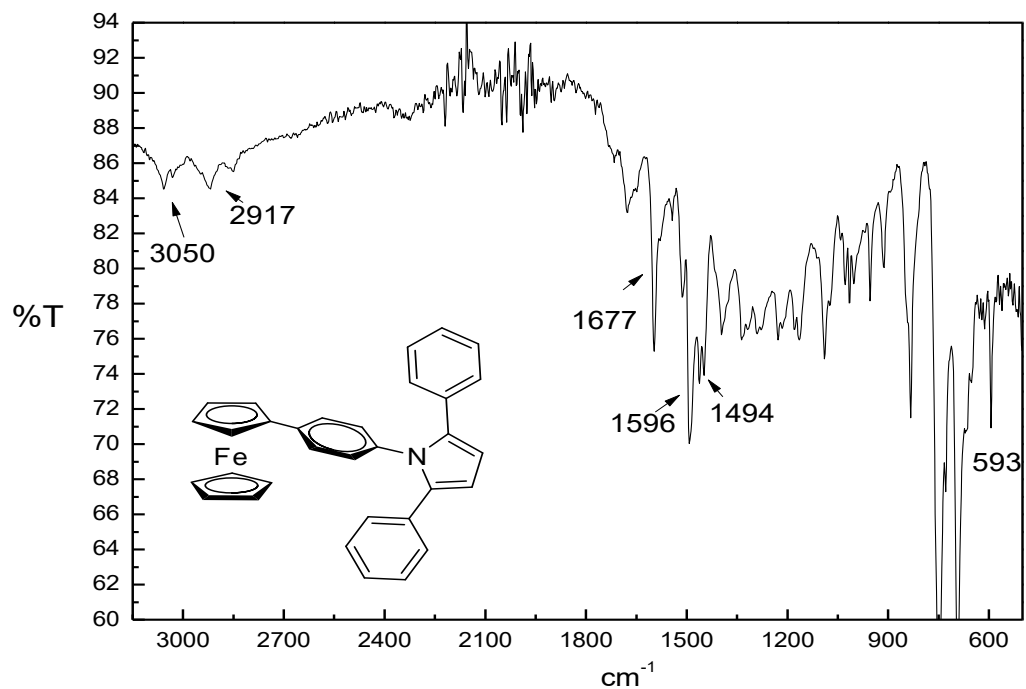


Figura 16. Espectro de IR del compuesto 1-(4-ferrocil-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (**IV**).

Se calculó el espectro de IR teórico del compuesto **IV**, para poder realizar la comparación con el experimental, **figura 16.1**.

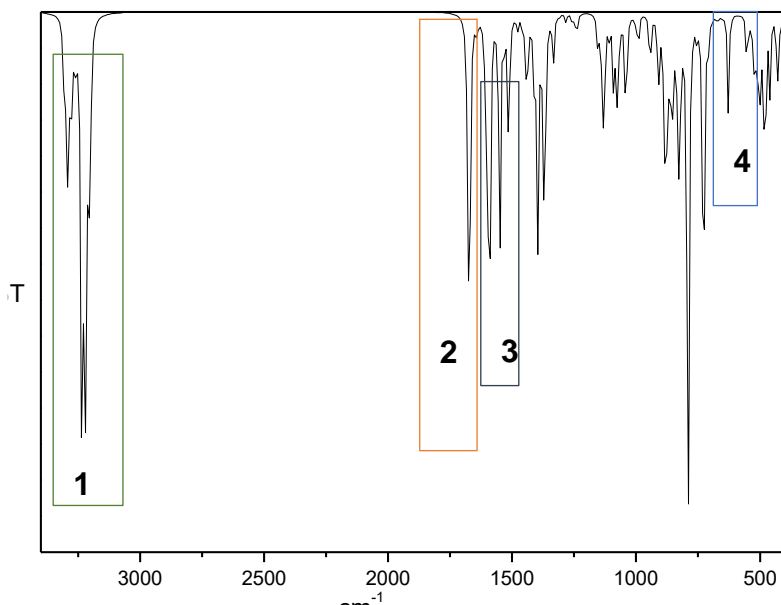


Figura 16.1 Espectro de IR teórico del compuesto **IV**.

Al comparar las señales características del compuesto **IV**, en el espectro experimental se observa las señales $\nu(\text{C-H})$: 3050 y 2917 cm^{-1} y en el teórico están $\nu(\text{C-H})$: 3292 y 3220 cm^{-1} (**1**), $\nu(\text{-C=C-})$: 1677 cm^{-1} y en el teórico está $\nu(\text{-C=C-})$: 1676 cm^{-1} (**2**), $\nu(\text{-C-H-})$: 1596 y 1494 cm^{-1} y en el teórico está $\nu(\text{-C-H-})$: 1596 cm^{-1} y 1588 cm^{-1} (**3**), $\nu(\text{Fe-cp})$: 593 cm^{-1} y en el teórico está $\nu(\text{Fe-cp})$: 628 cm^{-1} (**4**), a pesar de que las intensidades no son idénticas ya que el espectro teórico de IR se calcula con una molécula aislada y sin interacción, al presentar las señales características se puede afirmar que es el mismo compuesto.

En la **figura 17**, se muestra el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de compuesto **IV**. En el se observan las señales correspondientes a los átomos de protones del pirrol, con desplazamientos químicos de 6.93 ppm (H-1), 0.90 ppm (H-7) y en 1.28 ppm H-8 (H-9, H-10) que corresponden a los protones de los ciclopentadienos del ferroceno. Los átomos de protones aromáticos que se encuentran en un multiplete centrado en 7.56 ppm (H-2, H-3, H-4, H-5, H-6). El singulete del H-7 integra para dos protones, y singulete de H-8 integra para 7 protones (H-8, H-9 y el ciclopentadieno H-10).

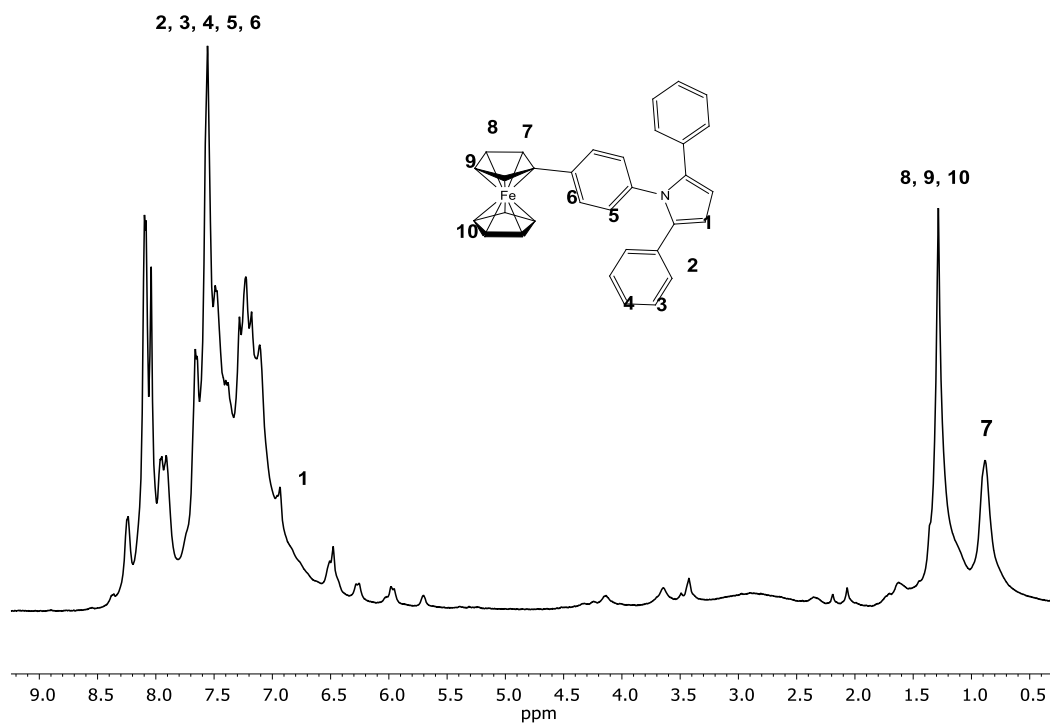


Figura 17. ^1H -RMN de compuesto 1-(4-ferrocil-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol **IV** en CDCl_3 .

En la **figura 18**, se muestra el espectro de ^{13}C -RMN de compuesto **IV**, donde se observan las señales de correspondientes a los carbonos del pirrol en 110.23 ppm (C-1), las señales de los carbonos de los ciclopentadienos del ferroceno en 88.25 ppm (C-11), 57.21 ppm (C-12) y en 29.71 ppm C-13 (C-14). Así como las señales de los átomos de protones aromáticos que se encuentran en un multiplete centrados en 128.94 ppm (C-4, C-5, C-6, C-8), en 136.90 ppm C-7, 133.92 ppm C-10, 128.94 C-2 (C-3).

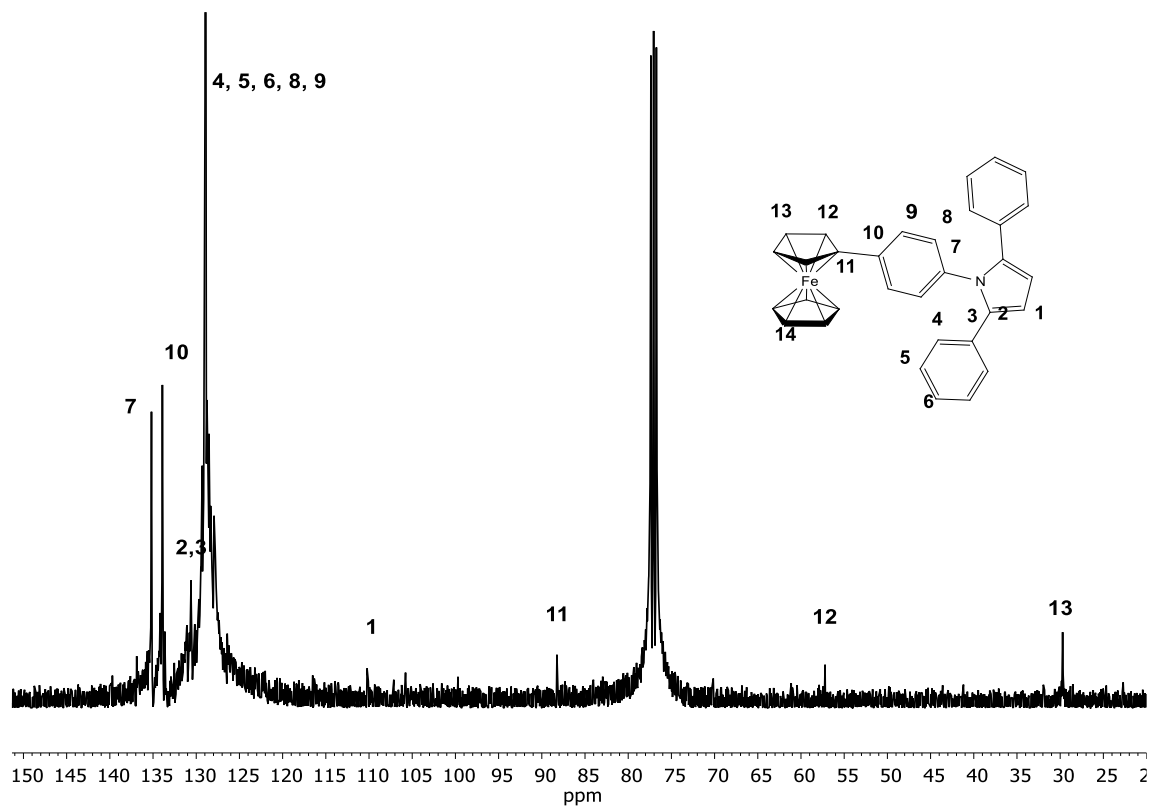


Figura 18. ^{13}C -RMN de compuesto 1-(4-ferrocil-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol **IV** en CDCl_3 .

La temperatura de fusión del compuesto **IV**, es de 193.41 °C, como se puede observar con la presencia del pico endotérmico en el termograma de DSC, después de la temperatura de fusión, el compuesto comienza a descomponerse, **figura 19**.

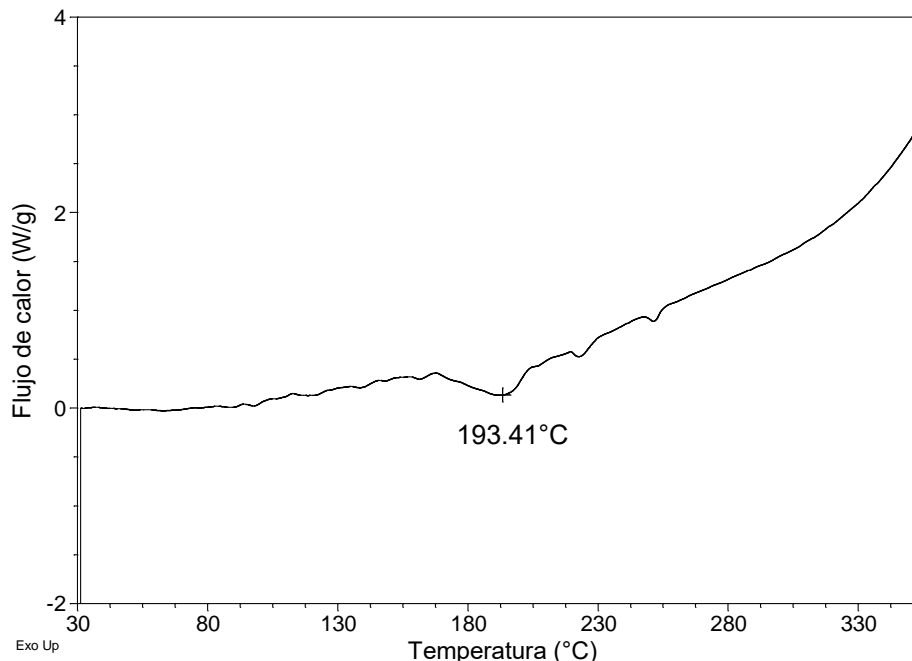


Figura 19. Termograma de DSC del compuesto **IV**, donde se muestra el punto de fusión 193.41 ° C.

En la **figura 20** se muestra el espectro de IR del compuesto **V** (el sólido que no se disolvió en cloroformo). Presenta las bandas características de absorción en $\nu(\text{C-H})$: 3060 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1514 cm^{-1} , $\nu(\text{C-C})$ 1483 y 1598 cm^{-1} , $\nu(\text{-C-H})$ 1040 cm^{-1} , $\nu(\text{Fe-Cp})$ 588 cm^{-1} , la banda correspondiente al enlace Fe-C, el carbono del benceno que se encuentra enlazado al pirrol está en ν 401 cm^{-1} . Es importante mencionar que no se observa la banda de la amina, $\nu(\text{-NH}_2)$: 3417 cm^{-1} 3333 cm^{-1} , 1624 cm^{-1} , con lo cual podemos afirmar que se obtiene el producto puro.

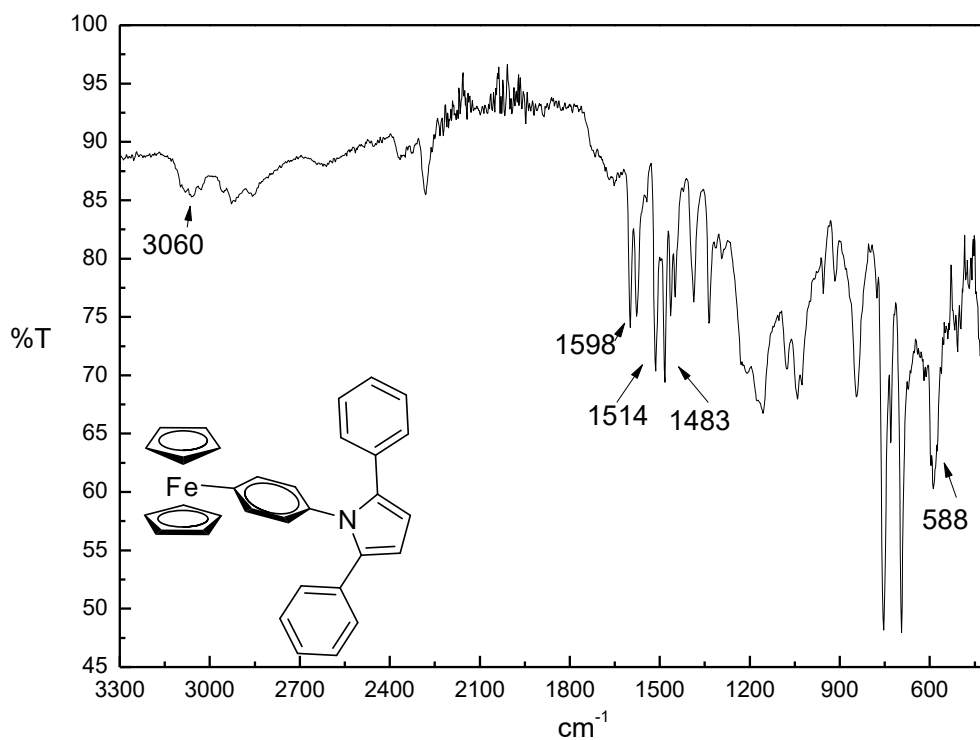


Figura 20. Espectro de IR del compuesto V.

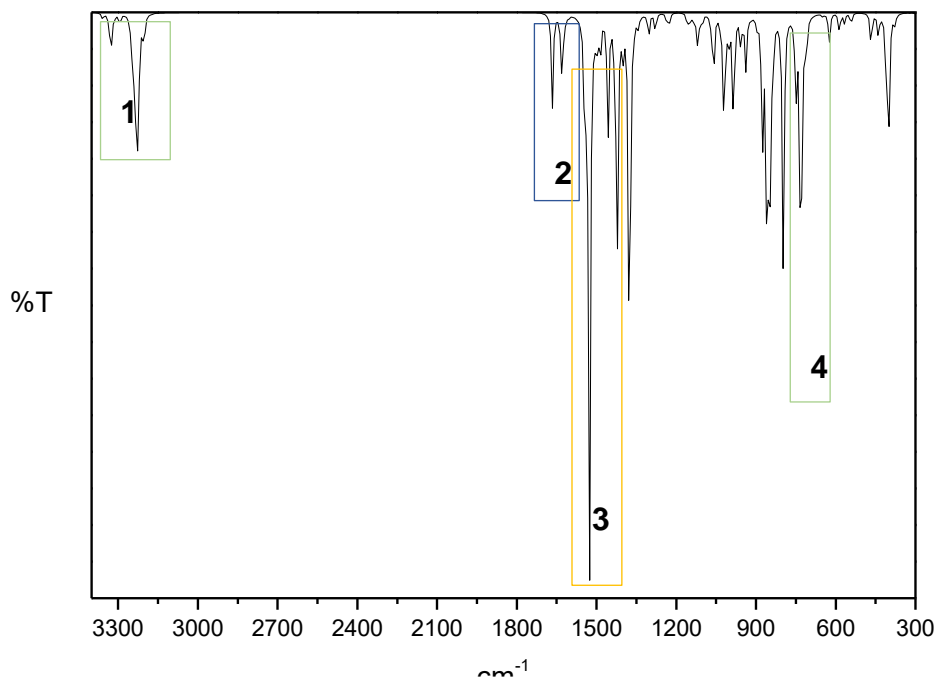


Figura 20.1 Espectro de IR teórico del compuesto V.

Se calculó el espectro teórico de IR del compuesto **V**, donde se compararon las señales características características con en el espectro experimental se observan las señales $\nu(\text{C-H})$: 3060 cm^{-1} y en el teórico están $\nu(\text{C-H})$: 3227 cm^{-1} (1), $\nu(\text{-C=C})$: 1514 en $\nu(\text{-C=C})$: 1666 cm^{-1} (2), $\nu(\text{-C-H})$ 1483 y 1598 cm^{-1} en $\nu(\text{-C-H})$: 1526 cm^{-1} y 1456 cm^{-1} (3), $\nu(\text{Fe-cp})$: 588 cm^{-1} en $\nu(\text{Fe-cp})$: 735 cm^{-1} (4), a pesar de que las intensidades no son idénticas ya que el espectro teórico de IR se calcula con una molécula aislada y sin interacción, al presentar las señales características se puede afirmar que es el mismo compuesto.

Se le realizó una ampliación para observar con mayor detalle la banda de enlace Fe-C, que se encuentra en 401 cm^{-1} . **Figura 20.2.**

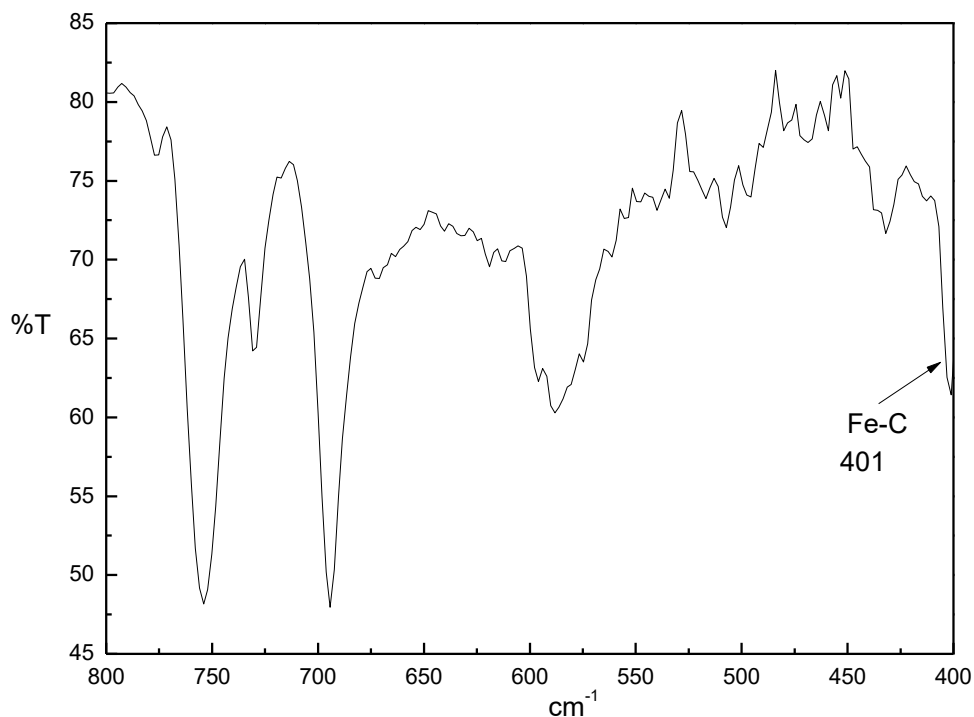


Figura 20.2. Espectro de IR del compuesto **V**, ampliación de la zona donde se encuentra la banda del enlace Fe-C.

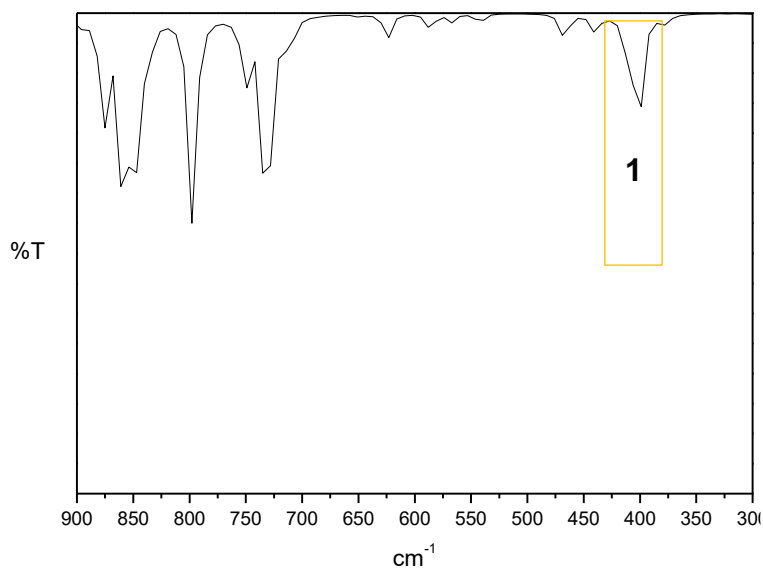


Figura 20.3. Espectro de IR del compuesto **V**, ampliación de la zona donde se encuentra la banda del enlace Fe-C.

En la **figura 20.3** se presenta la ampliación del espectro teórico de IR del compuesto **V** donde se observa la banda en ν 399 cm^{-1} (**1**), la cual representa el enlace Fe-C.

El espectro de ^1H -RMN que se obtuvo del compuesto **V** se muestra en la siguiente **figura 21**.

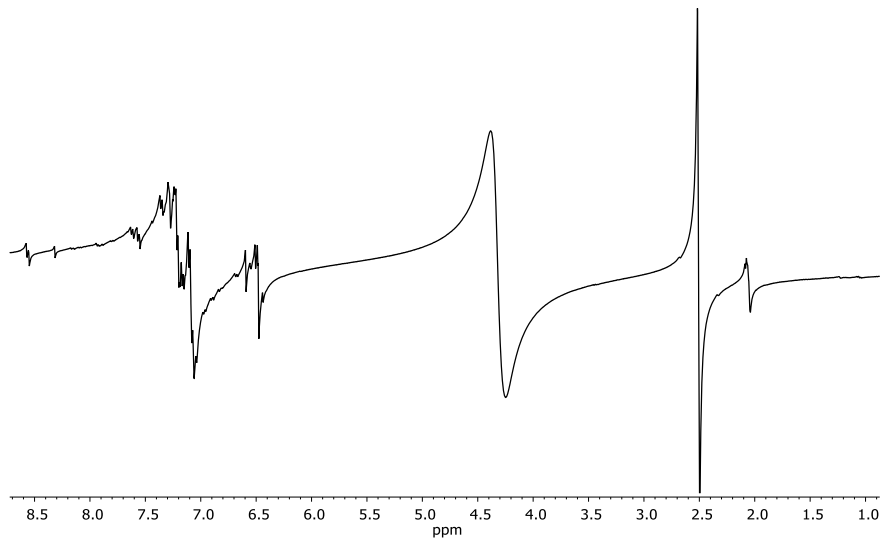


Figura 21. Espectro de ^1H -RMN del compuesto **V** en DMSO-d^6 .

Tomando en cuenta el espectro de ^1H -RMN del compuesto **V**, se realizó un espectro de EPR, la cual es una técnica que proporciona un medio de detección y cuantificación del comportamiento paramagnético, es decir, la presencia de electrones no apareados.⁴⁶ **Figura 22.**

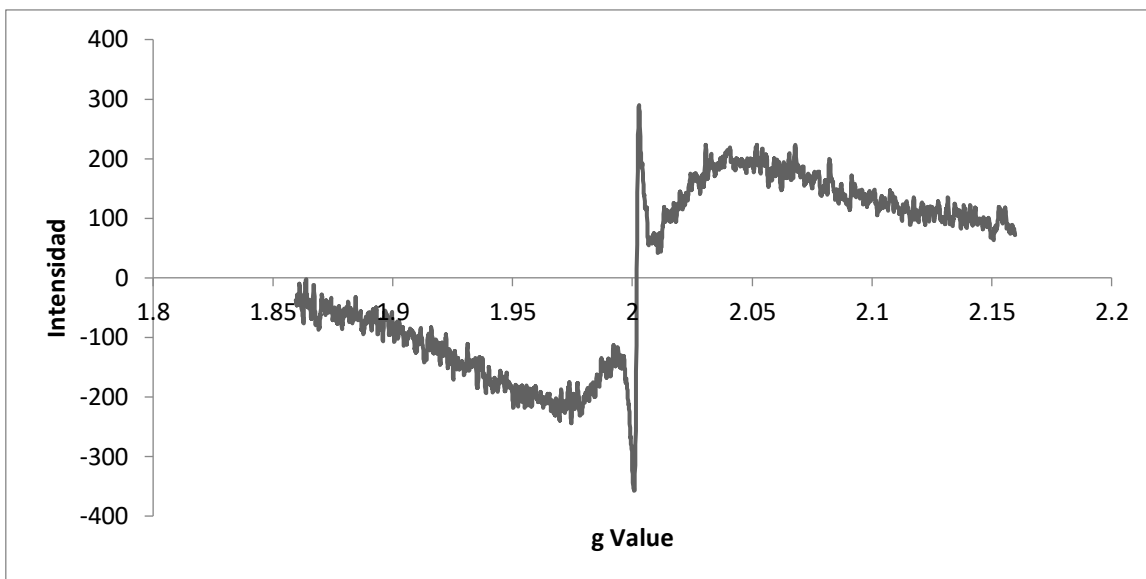


Figura 22. Grafica de EPR del comportamiento **V**, con un valor de 2.00 gValue.

Los resultados de DSC del compuesto **V** se presentan en la **figura 23**, donde se muestra un pico exotérmico, esto nos dice que el compuesto está liberando energía, lo cual hace referencia a dos posibilidades, la primera es que sea la temperatura de cristalización del compuesto, y la segunda es el rompiendo del enlace sigma que formó con el Fe-C.

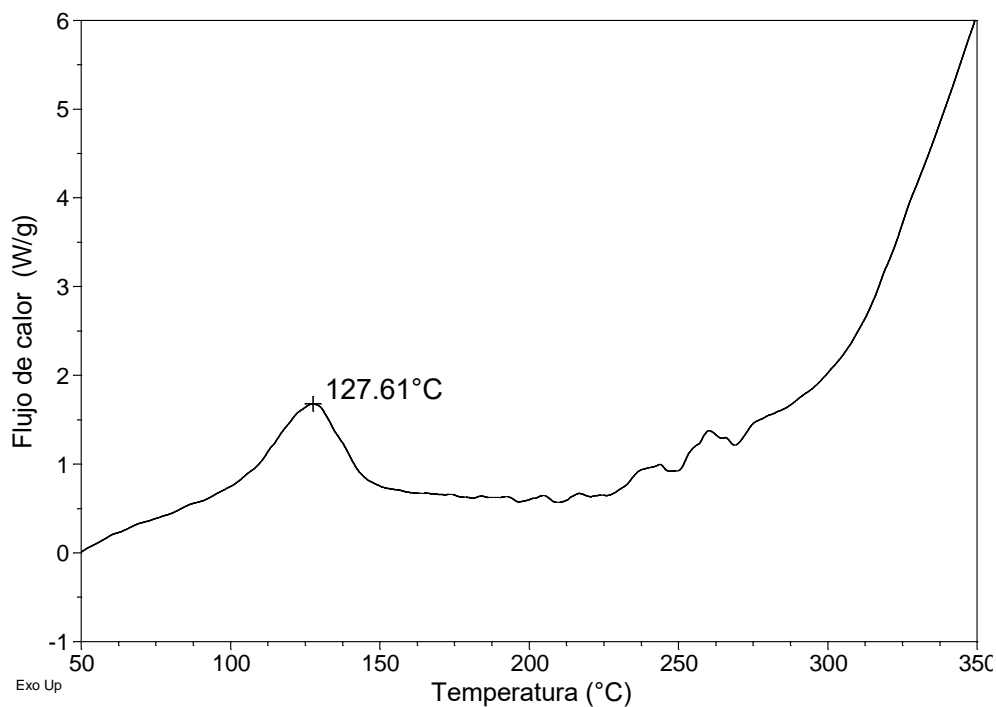


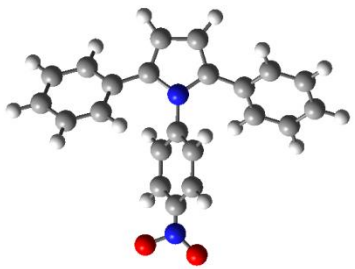
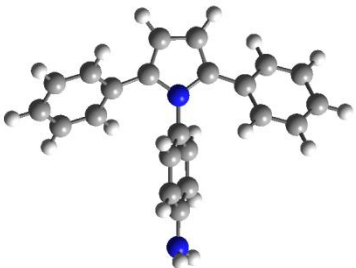
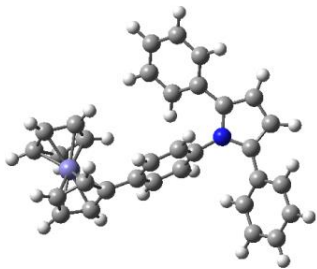
Figura 23. Termograma de DSC, del compuesto **V**.

Se propone que a 127.62 ° C, se rompe el enlace sigma Fe-C, ya que el compuesto no cuenta con un punto de fusión y este descompone después de esa temperatura.

El producto **V** presenta el enlace carbono-hierro, el cual no es muy común, al contar con este tipo de enlace el compuesto presenta un comportamiento paramagnético, que consiste en tener un electrón desapareado. Las moléculas orgánicas paramagnéticas cuentan un centro paramagnético donde está favorecido para los metales de transición o radicales libres. En este caso particular el Fe cambia su estado de oxidación de 2+ a 3+. Donde Fe³⁺ es el estado de oxidación que se detecta en EPR, el compuesto **V** presenta el Fe³⁺.

3.6 Optimización geométrica

Se realizó la optimización geométrica de las moléculas sintetizadas. Con esta información se tuvo acceso a los valores de energía de HOMO y LUMO de todas las moléculas, de tal manera que se determinaron las brechas energéticas (E_g) de los compuestos, **tabla 2**.

Compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	BRECHA ENERGETICA (E_g) (eV)
	-5.496	-2.612	2.884
	-5.034	-0.571	4.463 eV
	-4.488	-1.620	2.856

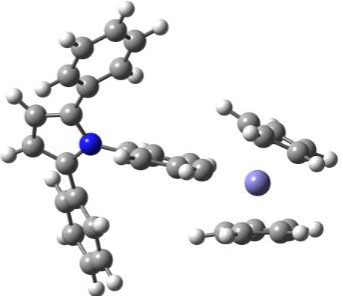
	-7.3984	-6.216	1.197
---	---------	--------	-------

Tabla 2. Valores de energía de HOMO, LUMO y brecha energética de los compuestos sintetizados.

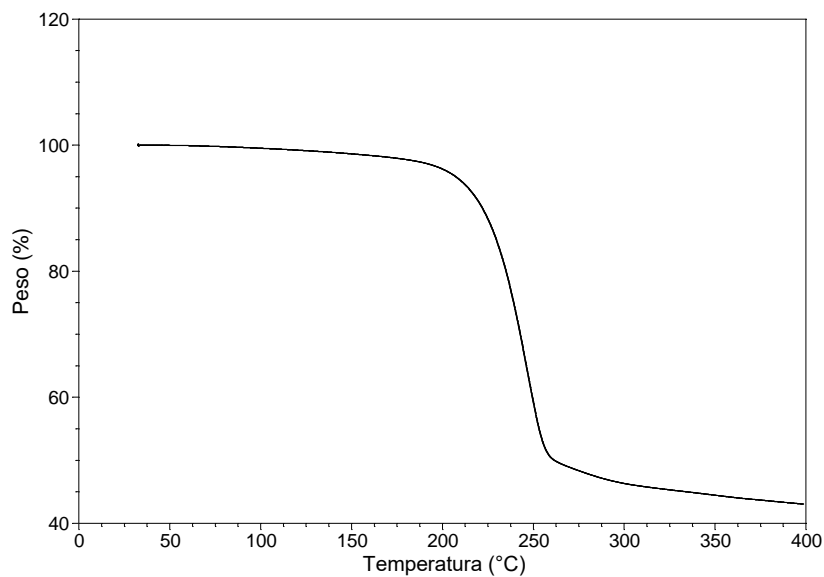
Los valores de brecha energética que se obtuvieron de los compuestos **IV** y **V** indican que estos compuestos son semiconductores. El compuesto **II** también es un semiconductor que en este trabajo se utiliza como precursor. El compuesto **III** se utilizó como bloque de construcción para la obtención de las sales de diazonio.

Conclusiones

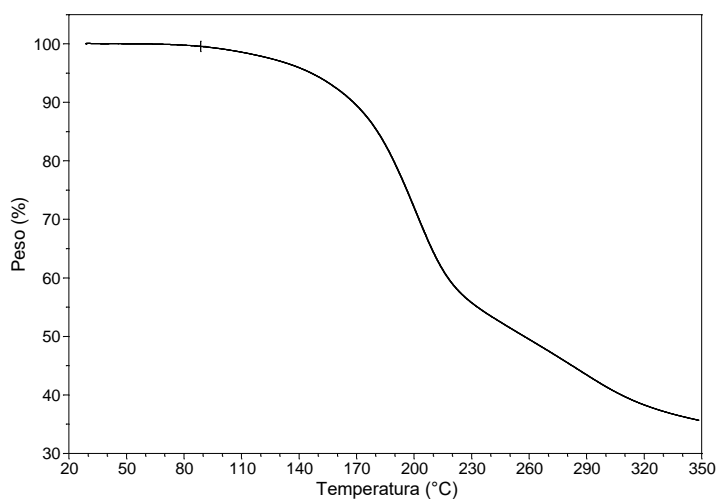
- El compuesto 1-(4- nitro-fenil)-2,5 difenil-1-pirrol se sintetizó, mediante las reacciones de Glasser-Hay y de Reisch-Schulte. Y se caracterizó por espectroscopía de IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN.
- El compuesto 1-(4- amino-fenil)-2,5 difenil-1-pirrol se sintetizó mediante la reacción de Bechamp. Se caracterizó por espectroscopía de IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DSC y TGA.
- Los compuestos derivados de ferroceno **IV** y **V** fueron obtenidos mediante la reacción de sales de diazonio, y fueron caracterizados por métodos de espectroscopía de IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, DSC y TGA. El compuesto **V** también fue caracterizado por EPR con un valor de 2.00 g Value.
- A partir de la optimización geométrica de los compuestos sintetizados (**IV**, **V**) y los valores de brecha energética (Eg), los productos, **IV** Eg 2.856 eV, **V** Eg 1.197 eV, se encuentran en el intervalo, para ser considerados compuestos semiconductores.

La obtención de compuesto 1-(4- amino-fenil)-2,5 difenil-1-pirrol, se utiliza como bloque de construcción, para la reacción de sal de diazonio. Los nuevos compuestos derivados de ferroceno presentan una propiedad de gran interés (brecha electrónica) para la ciencia de materiales. La formación del enlace sigma de carbono con el centro metálico (C-Fe) abre la puerta para el estudio de las propiedades pragmáticas que este compuesto presenta y su aplicación. Así mismos en la futura aplicación de la síntesis para utilizar diferentes compuestos sandwich.

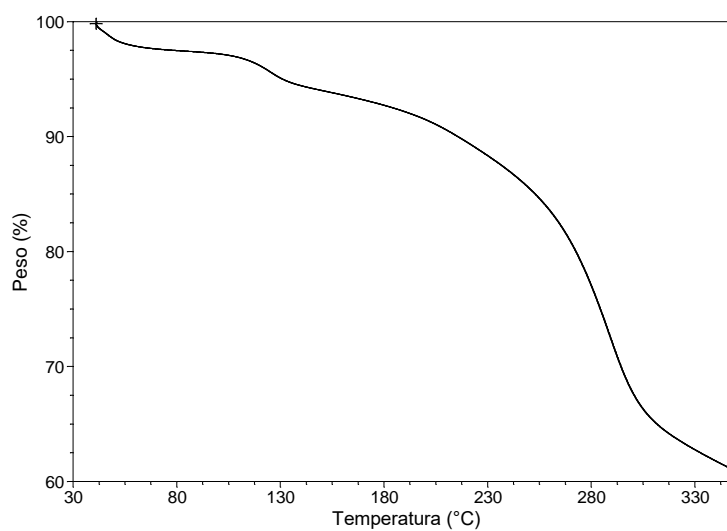
Anexos



Esquema 30. Termograma de TGA, del 1-(4-amino-fenil)-2,5-difenil-1-pirrol (III), donde se muestra que el compuesto se descompone a partir de 205.57 °C.



Esquema 31. Termograma de TGA, del compuesto VI, donde se observa que el compuesto se descompone desde 88.64 °C.



Esquema 32. Termograma de TGA, del compuesto V, donde se observa que el compuesto se descompone desde 41 °C.

BIBLIOGRAFÍA

1. J.G. Erdman, A.H. Corwin, *Jam.*, 1946, *Chem. Soc.* **68**, 1885.
2. Zhang, C., Chen, P. & Hu, W. 2016 Organic Light-Emitting Transistors: Materials, Device Configurations, and Operations. *Small* **12**, 1252–1294.
3. L. Fomina, G. Zaragoza, M. Bizarro, J. Godínez, I. P. Zaragoza, R. Salcedo. 2010 *Mat. Chem. Phys.*, **124**, 257-263.
4. M. Bendikov, D.F. Perepichka, F. Wudl., 2004, *Chem. Rev.*, **104**, 4891-4945
ED. Marshall, Murakami M., 1993, In: Brillson LJ (ed) *Contacts to semiconductors: fundamentals and technology*. Noyes publications, New Jersey.
5. M.E. Sánchez, M.A. Ruíz, A. Ortiz, M. Rivera, C. Alvarez., 2005, *Rev. Mex. Fís.*, **51**(5), 535-541
6. Roncali, J. Introduction. 2009 *Spec. Care Dent.* **29**, 225–225.
7. Bendikov, M., Wudl, F. & Perepichka, D. F. *Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics*. 2004 *Chem. Rev.* **104**, 4891–4946.
8. J. Liu, Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. 2009, *Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions*. *Chem. Rev.* **109**, 5799–5867.
9. Glaser. *Ber. Dtsh. 1868, Chem. Ges.*, **2**, 422
10. A.S. Hay, 1962 *J. Org. Chem.*, **27**, 3320
11. W. Chodkiewicz, D. Cadiot, C.R. 1955, *Hebd Seances Acad, Sci*, **241**, 1055
12. J. S. Dileep Kumar, ManKit M. Ho and Tatsushi Toyokuni, 2001, Simple and chemoselective reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines
13. G. Eglinton, Galbraith, A. R. 182. *Macrocyclic acetylenic compounds. Part I. Cyclotetradeca-1 :3-diyne and related compounds*. *J. Chem. Soc.* 889
14. K. Inegashira, Y. Nishihata, K. Hirabayashi A, Mori, T. *Hiyama Chem. Comm.* 1997
15. P. Siemsen, R.C Livigston, F. Diederich, *Angew, Chem, Int. Ed*, 200, **39**, 2632
16. W. Shi, Lei A. 2014, 1,3-Diyne chemistry: synthesis and derivations. *Tetrahedron Lett.* **55**, 2763–2772
17. A.J.Chalk, 1972. *Tetrahedron Lett* 33:3487, Chalk AJ 1974 *Tetrahedron* 30:1387
18. J. Reisch, K.B. Schulte, 196. *Angew. Chem.* **73**, 241
19. Paal. C., 1884, ueber die derivate des acetophenonacetessigesters und des acetonylacetessigester. **17**, 2756-2767
20. L.Knorr, 1884, synthesis von furfuranderivaten aus dem diacetbernsteinsaureeste. **17**, 2863-2870
21. J.S. Dileep Kumar, ManKit M. Ho and Tatsushi Toyokuni, 2001. Simple and chemoselective reduction of aromatic nitro compounds to aromatic amines: reduction with hydriodic acid revisited, *Tetrahedron Letters* **42**, 5601–5603
22. L. Pehlivan, Estelle Métay, Stéphane Laval, Wissam Dayoub, Patrice Demonchaux, Gérard Mignani, Marc Lemaire, 2010. Iron-catalyzed selective reduction of nitro compounds to amines, *Tetrahedron Letters* **51**, 1939–1941
23. Béchamp, 1854, *A. J. Ann. Chim. Phys.* **42**, 186

24. P.A. Pasha and V. P. Jayashankara, 2004, Sn/NH₄Br assisted selective reduction of nitroarenes into anilines under neutral conditions, **43B**, 2464-2466
25. A. F. M. Iqbal, 1971. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 3385 –3388
26. H. Alper, S.Amaratunga, 1980, *Tetrahedron Lett.* **21**, 2603 – 2604
27. Manas K. Basu, Frederick F. Becker and Bimal K. Banik, 2000, Ultrasound-promoted highly efficient reduction of aromatic nitro compounds to the aromatic amines by samarium/ammonium chloride, *Tetrahedron Letters* **41**, 5603-5606
28. W.Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R.Human, 1990, *Nature*, **347**, 354
29. M. P. Doyle and W. J. Bryker, 1979.*J. Org. Chem.*, **44**, 1572–1574; (b) G. Schiemann and W. Winkelmüller, 1943. *Org. Synth.*, **2**, 299–302; (c) E. A. Krasnokutskaya, N. I. Semenischeva, V. D. Filimonov and P. Knochel, 2007, *Synthesis*, 81–84; (d) V. D. Filimonov, M. Trusova, P. Postnikov, E. A. Krasnokutskaya, Y. M. Lee, H. Y. Hwang, H. Kim and K.-W. Chi, 2008.*Org. Lett.*, **10**, 3961.
30. H. Bonin, Eric Fouquet, François-Xavier Felpin, 2011, Aryl Diazonium versus Iodonium Salts: Preparation, Applications and Mechanisms for the Suzuki–Miyaura Cross-Coupling Reaction, *Adv. Synth. Catal.* **353**, 3063 – 3084.
31. M. Fanyang, Guangbin Dong, Yan Zhanga, Jianbo Wang, 2013, Recent applications of arene diazonium salts in organic synthesis, *Org. Biomol. Chem.*, **11**, 1582–1593
32. D.Koziakov, Guojiao Wub, Axel Jacobi von Wangelin, 2018, Aromatic substitutions of arenediazonium salts via metal catalysis, single electron transfer, and weak base mediation, **16**, 4942-4953
33. W. Guan-Wu, Bo Zhu, 2009, A facile access to [60] fullerene-fused lactanes: unexpected reaction pathway of benzenediazonium-2-carboxylates controlled, *Chem. Commun.*, 1769-1771
34. S. Susana, Braga, Artur M. S. Silva, 2013, A New Age for Iron: Antitumoral Ferrocenes, *Organometallics*, **32** (20), 5626–5639
35. S Benabdesselam, H Izza, T Lanez and E KGuechi, 2018, Synthesis, antioxidant and antibacterial activities of 3- nitrophenyl ferrocene, *Materials Science and Engineering* **323**, 012007
36. D. Mosconi, Matías Blanco, Teresa Gatti, Laura Calvillo, Michal Otyepka, Aristides Bakandritsos, Enzo Menna, Stefano Agnoli, Gaetano Granozzi, 2019, Arene CeH insertion catalyzed by ferrocene covalently heterogenized on graphene acid, *Carbon* **143**, 318-328.
37. C. Robert. J. Atkinson, Vernon C. Gibson* and Nicholas J. Long, 2004, The syntheses and catalytic applications of unsymmetrical ferrocene ligands, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 313–328

38. H. Akutsu, Ryuichiro Hashimoto, Jun-ichi Yamada, Shin'ichi Nakatsuji, Scott S. Turner, and Yasuhiro Nakazawa, 2018, Structure and Properties of a BEDT-TTF-Based Organic Conductor with a Ferrocene-Based Magnetic Anion Octamethylferrocenedisulfonate, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3249–3252
39. N. Marshall, Jason Locklin, 2011, Reductive Electrografting of Benzene (p-Bisdiazonium Hexafluorophosphate): A Simple and Effective Protocol for Creating Diazonium-Functionalized Thin Films Nicholas Marshall and Jason Locklin, *Langmuir*, **27**, 13367-13373.
40. Z. Ke-Qing, Ping Hu, Hong-Bo Xu, 2001, 4-Ferrocenylbenzoic Acid, *Molecule*, **6**, M246
41. C. Chun-Peng, Yun-Pu Wang, Rong-Min Wang, Hong-Xia Ren and Cheng-Jun Hao, 2004, Condensation polymers of dicyclopentadienyl iron with aromatic diazoium salts and magnetism, *Polym. Adv. Technol.*; **15**, 55–60
42. L. Fomina, Vazquez, B., Tkatchouk, E. & Fomine, S., 2002, The Glaser reaction mechanism. A DFT study. *Tetrahedron* **58**, 6741–6747.
43. Pouchert, C. & Behnke, J. *Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra.* (Aldrich Chemical Co., 1993)
44. G. Huerta, Fomina, L. 2006, On the mechanism of CuCl mediated amine addition to diacetylenes. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **761**, 107–112
45. A. Agrawal, Paul G. Traatnyek 1996, reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal, **30**, 153-160
46. C. Christopher, Rowlands, Damien M Murphy, 1999, *Chemical Applications of EPR*, Cardiff University, UK.
47. A.A. Chudinov, R.S. Dovnya, E. A Krasnokutskaya, V.D. Ogorodnikov, I.L. Fillimonava (2016), a new transformation of animopyridines upon dizotiation in acetonitrile with the formation of N-pyridinylacetamides, **65**(9) 2312-2314
48. Meyere, S. Kozhuskow, T. Tsuman. R., Boese, I.T *Scch.* 1995. *Chem. Eur. J.*
49. A. Roglans, Anna Pla-Quintana, and Marcial Moreno-Mañas, 2016. Diazonium Salts as Substrates in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, *Chem. Rev.* **106**, 4622–4643
50. L. Athelstan, J. Beckwith, Richard A. Jackson and Robert W. Longmore, 1992. The Intermediacy of Free Aryl Radicals in the Reaction of o-Alkenyloxybenzenediazonium Salts with Ferrocene, *Aust. J. Chem.*, **45**, 857-863
51. C. Ziegler, D. Fichou, 1999. *Handbook of Oligo- and Polythiophenes* (Ed. D. Fichou), Wiley-VCH, Weinheim, 183 – 282.
52. D. Chena, Yanmei Zhoua, Haifeng Zhou, Sensheng Liua Qixing Liua Kaili, Zhanga Yasuhiro Uozumi, 2018, Metal-free Reduction of Nitro Aromatics to Amines with B₂OH₄/H₂O, *New York — Synlett*, **29**, 1765–1768
53. J. Roncali, 1997. *Chem. Rev.* **97**, 173.
54. M. Prato, *J. Mater. 1997. Chem.*, **7**(7), 1097–1109
55. M. Bendikov, D.F. Perepichka, F. Wudl., 2004, *Chem. Rev.*, **104**, 4891-4945.
56. Lu. Nianduan, Ling li, Di Geng, Ming Liu, 2018, a review for polaron dependent charge transport in organic semiconductor, **61**, 223-234

57. O. Monroy, Lioudmila Fomina, María Elena Sánchez-Vegara, Ruben Gaviño, Alonso Acosta, Jose Ramon Alvarez Bada, Roberto Salcedo, 2018, synthesis, characterization and semiconducting behavior of N,2,5-trisubstituted pyrroles, **1171**, 45-53
58. T. J Kealy, P.L.Pauson, 1951. A new type of organo-iron compound, vol.168, 1039-1040
59. S. Patrizio, Enrica Fabris, Camillo Sartorio, Davide Fenaroli, Viviana Figá, Maria Pia Casaletto, Sebastiano Cataldo, Bruno Pignataro, Enzo Menna, 2014, An insight into the functionalisation of carbon nanotubes by diazonium chemistry: Towards a controlled decoration, carbon **74**, 73-82
60. C. Chai, Yun-Pu Wang*, Rong-Min Wang, Hong-Xia Ren and Cheng-Jun Hao, 2004. Condensation polymers of dicyclopentadienyl iron with aromatic diazonium salts and magnetism, Polym. Adv. Technol. **15**, 55–60