



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLIPIRROLES  
OBTENIDOS A PARTIR DE 4-FENILPIRROLES SUSTITUIDOS; USO DE  
GLUCOSAMINA COMO INDUCTOR QUIRAL”**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q.F.B. JORGE ALBERTO JUÁREZ LAGUNAS**



TUTOR: DR. MANUEL SALMÓN SALAZAR AÑO:2008



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.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio 1-6 del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Manuel Salmón Salazar con apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), del Sistema Nacional de Investigadores (SNI) y de DGAPA-IN500597 consistente en becas y de manera parcial con recursos de los proyectos DGAPA-IN500597, DGAPA-IN215598 y CONACyT 25267-A

Este trabajo se presentó en el:

**“XLII Congreso Mexicano de Química”**  
con el título **SÍNTESIS DE PIRROLES QUIRALES DERIVADOS DE LA GLUCOSAMINA**  
(Guadalajara, Jal., 22-26 de septiembre de 2007)

## AGRADECIMIENTOS

Gracias a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto de Química por la formación que me ha dado en todos estos años de estancia en sus instalaciones.

Al Dr. Manuel Salmón, por la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por la dedicación que puso al asesorar este trabajo de tesis, por el apoyo en todos los aspectos y por ser un gran amigo.

Al Dr. Bernardo Frontana Uribe por haber convivido con ellos durante mi estancia en su Laboratorio, además de haber participado en las discusiones periódicas del grupo en donde saciábamos nuestra sed conocimiento.

Al H. Jurado, por sus valiosas sugerencias durante la revisión del presente trabajo y por el tiempo dedicado al mismo.

Al Dr. Ignacio González por paciencia y dedicación para las correcciones del presente trabajo.

A toda mi familia por el apoyo recibido durante la realización de esta tesis.

Al M. en C. Carlos Damián por su comentarios atinados a esta tesis.

Al Dr. Ulises Páramo por la ayuda prestada en el trabajo experimental.

A los técnicos de Resonancia Magnética Nuclear, Espectroscopia de Masas y al Departamento de Espectroscopia de Infrarrojo (Isabel Chávez, Rocío Patiño, Javier Pérez, Luis Velazco, Elizabeth Huerta, Ma. de los Ángeles Peña, Héctor Ríos y M. Nieves Zavala).

Al Departamento de Computo del Instituto de Química de la UNAM.

---

---

**ÍNDICE GENERAL**

	<b>PÁG.</b>
<b>ÍNDICE DE SIGLAS</b>	<b>iii</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>I. ANTECEDENTES</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Electroodos Modificados</b>	<b>4</b>
<b>I.2 Polímeros Conductores</b>	<b>5</b>
<b>I.3 El Pirrol</b>	<b>8</b>
<b>I.4 Síntesis de Pirroles</b>	<b>9</b>
<b>I.5 Películas de Polipirrol</b>	<b>10</b>
<b>I.6 Propiedades de los Polipirroles</b>	<b>11</b>
<b>I.7 Conductividad de los Polipirroles</b>	<b>12</b>
<b>I.8 Mecanismo de Electropolimerización del Pirrol</b>	<b>13</b>
<b>I.9 Técnicas de Electropolimerización del Pirrol</b>	<b>16</b>
<b>I.10 Efecto de las Condiciones Experimentales sobre el Polipirrol</b>	<b>19</b>
<b>I.11 Efecto de la Concentración del Pirrol</b>	<b>22</b>
<b>I.12 Efecto el Sustituyente sobre el Pirrol</b>	<b>23</b>
<b>1.13 Ventajas del Polipirrol</b>	<b>24</b>
<b>1.14 Electroodos Quirales</b>	<b>24</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>28</b>
<b>HIPÓTESIS GENERAL</b>	<b>28</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>29</b>
<b>II. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
<b>II.1 Reactivos, Material y Equipo</b>	<b>30</b>
<b>II.2 Disolventes</b>	<b>30</b>
<b>II.3 Material</b>	<b>30</b>
<b>II.4 Equipo</b>	<b>31</b>
<b>II.5 Técnicas Electroquímicas</b>	<b>31</b>

---

---

<b>II.6 Protocolo de síntesis y características espectroscópicas de los compuestos sintetizados</b>	<b>32</b>
---	-----------

## **DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

<b>III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MONÓMEROS DE PIRROL</b>	<b>45</b>
III.1 Síntesis y Caracterización Espectroscópica de los Monómeros	45
III.2 Caracterización Electroquímica de los Monómeros	48
III.3 Estudio Electroquímico de los Monómeros	49
III.4 Efecto del Sustituyente	63
III.5 Electropolimerizaciones de los Monómeros de Pirrol en Electrodo de Platino y Carbón Vítreo	64
III.6 Efecto del Electrolito	77
III.7 Efecto del Agua durante la Polimerización	79
III.8 Estudios de Carga Descarga de los Polímeros Obtenidos en Electrodo de Platino y Carbón Vítreo	81
<b>IV. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MONÓMEROS DE PIRROL-GLUCOSAMINA</b>	<b>87</b>
IV.1 Síntesis y Caracterización Espectroscópica de los Monómeros	87
IV.2 Exploración para encontrar condiciones Electroquímicas de Operación	89
IV.3 Búsqueda de nuevas rutas Sintéticas, vía Química Orgánica	91
IV.4 Caracterización Espectroscópica de los Monómeros Glucosilados	96
IV.5 Caracterización Electroquímica de los Monómeros	98
IV.6 Electropolimerizaciones de los Monómeros de Pirrol en Electrodo de Platino y Carbón Vítreo	103
<b>V. CONCLUSIONES</b>	<b>107</b>

---

---

<b>VI. REFERENCIAS</b>	<b>109</b>
<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>114</b>
<b>SUGERENCIAS</b>	<b>115</b>
<b>APÉNDICE</b>	



**Abreviaturas**

A	Área
Å	Angstrom ( $10^{-10}$ metros)
ac	Especie en disolución acuosa
ACN	Acetonitrilo
C	Coulombios
C	Concentración
°C	Grados Celsius
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado
CE	Contraelectrodo
cm	Centímetro
D	Coefficiente de difusión
d	Doblete
dd	Doble de doble
DMSO	Dimetilsulfóxido
E	Potencial
e <sup>-</sup>	Electrón
E(CE) <sub>n</sub>	Mecanismo electroquímico-(químico-electroquímico) <sup>n</sup> veces,
SCE	Electrodo de calomel saturado
E <sub>f</sub>	Potencial final
EI	Electrodo indicador
E <sub>i</sub>	Potencial inicial
MS	Espectrometría de masas
E <sub>ox</sub>	Potencial de oxidación
E <sub>pa</sub>	Potencial de pico anódico
E <sub>pc</sub>	Potencial de pico catódico
ER	Electrodo de referencia
E <sub>λ</sub>	Potencial de inversión de barrido
E <sub>1/2</sub>	Potencial de media onda
F	Faraday
FAB <sup>+</sup>	Bombardero con átomos rápido (fast atom bombardment)
g	Gramo
Hz	Hertzios
I	Corriente (eléctrica)
IE <sup>+</sup>	Impacto electrónico
I <sub>p</sub>	Corriente de pico
I <sub>pa</sub>	Corriente de pico anódico
I <sub>pc</sub>	Corriente de pico catódico
J	Constante de acoplamiento magnético
K <sub>M</sub>	Constante de Michaelis
k	Constante de velocidad de reacción
M	Molar
m	Señal múltiple
μA	microampere
MHz	Megahertz

---

mL	Mililitro
mM	Milimolar
mmol	Milimoles
mV	Milivoltio
$m/z$	Relación masa carga
ppm	Partes por millón
POC	Polímero orgánico conductor
PPy	Polipirrol
$Q_i$	Carga inicial
$Q_f$	Carga final
$Q_{ox}$	Carga de oxidación
$Q_{red}$	Carga de reducción
RMN <sup>1</sup> H	Resonancia magnética nuclear de protones
RMN <sup>13</sup> C	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
s	Especie depositada sobre la superficie del electrodo
s	(1) Señal simple, (2) Segundo
T	Temperatura
t	Señal triple
$t$	Tiempo
TBAP	Perclorato de tetrabutilamonio
TBAPF <sub>6</sub>	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TMS	Tetrametilsilano
V	Voltios
v	Velocidad de barrido de potencial
VC	Voltamperometría cíclica
$\Delta E_p$	Diferencia de potencial de picos anódico y catódico
$\delta$	Desplazamiento químico
$\mu A$	Microamperios
$\mu C$	Microcoulombios
$\Omega$	Ohms

---

## INTRODUCCIÓN

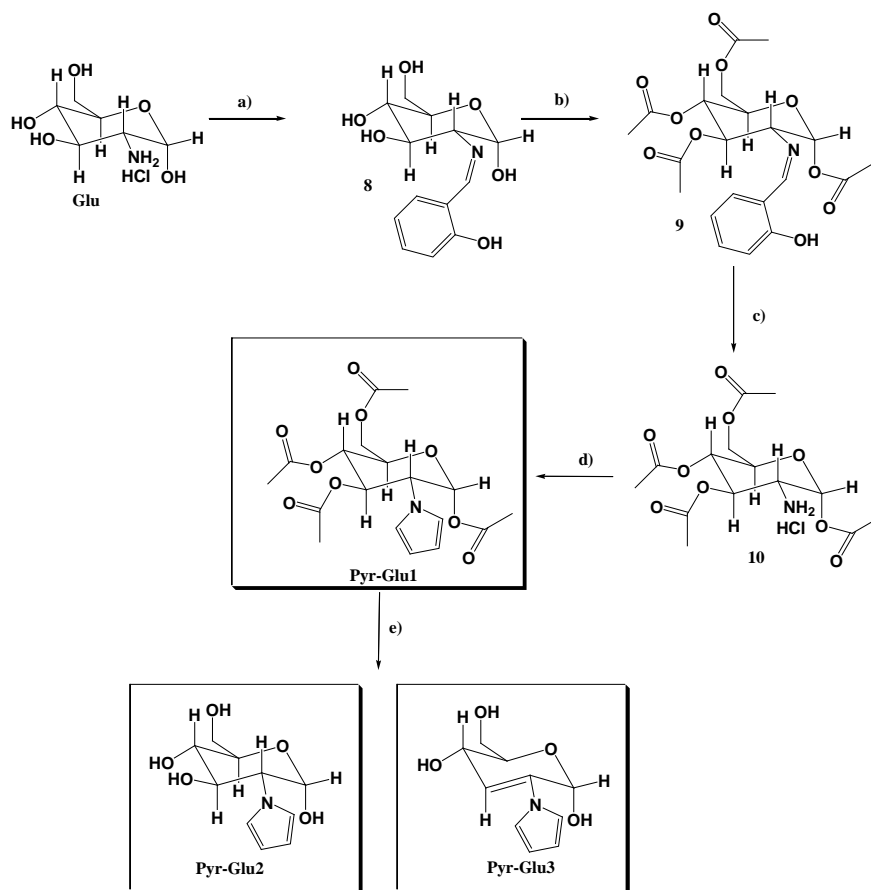
Los enantiómeros sintetizados por sistemas vivos conducen a la formación de fármacos, nutrientes y agentes saborizantes enantioselectivamente. De esta manera, la síntesis asimétrica es uno de los campos más relevante en química orgánica, su importancia no es sólo académica o científica, sino que el factor económico es de gran interés, en el campo farmacéutico y alimenticio. Desafortunadamente, la síntesis asimétrica presenta alta dificultad, ya que se emplean diversos reactivos organometálicos que generan contaminación y pérdidas económicas altas, a la industria química, Por estas razones, es importante considerar rutas alternativas y ecológicamente amigables; entre estas opciones la electrosíntesis es una opción viable.

A lo largo del tiempo la electrosíntesis orgánica ha sido poco empleada en la industria, ya que los costos involucrados en la separación del electrolito del medio de reacción y la energía utilizada en los procesos son excesivos. Sin embargo, la producción de productos quirales por esta vía, podría hacer económicamente rentables estos procesos.

La electrosíntesis asimétrica se realiza a través de reacciones redox en donde se pueden obtener enantiómeros puros a partir de una molécula proquiral. Hasta ahora, sólo hay 5 métodos reportados que generan inducción asimétrica por medio de reacciones electroquímicas:<sup>2</sup>

- Empleando cosolventes quirales.
- Utilizando sales quirales conductoras.
- Cuando se usan reacciones electroquímicas indirectas.
- Colocando trazas de compuestos quirales activos sobre la superficie del electrodo.
- Uso de electrodos modificados con un polímero conductor quiral.

El desarrollo de electrodos que inducen quiralidad es una opción, en diversas rutas sintéticas para electrobiomimetizar procesos enzimáticos, particularmente en la obtención de enantiómeros puros a partir de precursores no quirales.<sup>1</sup> Dentro de los pioneros en esta área se encuentra Salmón y cols.,<sup>2</sup> quienes electrosintetizaron electrodos modificados con pirroles quirales. En trabajos previos, estos autores obtuvieron derivados del pirrol unidos directamente en el nitrógeno de la glucosamina (Fig. 1). Una vez realizado el estudio electroquímico de los compuestos **Pyr-Glu1**, **Pyr-Glu2** y **Pyr-Glu3**, se concluyó que había gran impedimento estérico debido a que el pirrol no se lograba situar en un plano, impidiendo que se pudieran dar las uniones en posiciones 2 y 5 del pirrol y no se llevaba a cabo la electropolimerización.<sup>3</sup> En este trabajo se propuso alargar la cadena para formar derivados de pirrol que no sufrieran de dicho factor estérico.



**Figura 1** a)  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Salicilaldehído b) Piridina, anhídrido acético c) Acetona, HCl d) 1,2-dicloroetano,  $\text{H}_2\text{O}$ , 2-5-dimetoxitetrahidrofurano e) Dowex, MeOH

El alargamiento de la cadena unida a la glucosamina facilitará la electropolimerización de los pirroles quirales, ya que se evitará el impedimento estérico que se tiene cuando el pirrol se encuentra unido directamente al nitrógeno de la glucosamina

En el presente trabajo, se presenta la síntesis de pirroles que tienen un anillo bencénico disustituido; en posición 1 se encuentra el pirrol, mientras que en posición 4 se cuenta con diversos sustituyentes (cetona, aldehído, imino, metileno y azo). Esos compuestos son caracterizados electroquímicamente, con el fin de llevar a cabo su electropolimerización.

Una vez caracterizados dichos compuestos, se sintetizan y evalúan electroquímicamente, dos derivados quirales de glucosamina-pirrol y se discuten sobre las características y diferencias observadas con respecto a los pirroles no quirales.

## I. ANTECEDENTES

La electrosíntesis asimétrica se realiza a través de reacciones redox en donde se pueden obtener enantiómeros puros a partir de una molécula proquiral. Hasta ahora sólo hay 5 métodos reportados que generan inducción asimétrica por medio de reacciones electroquímicas:<sup>2</sup>

- Empleando cosolventes quirales.
- Utilizando sales quirales conductoras.
- Cuando se usan reacciones electroquímicas indirectas.
- Colocando trazas de compuestos quirales activos sobre la superficie del electrodo.
- Uso de electrodos modificados con un polímero conductor quiral.

Uno de los objetivos en este trabajo es obtener un electrodo recubierto con polipirroles quirales derivados de la glucosamina, ya que se aprovecharán los 5 centros quirales del azúcar que pueden influir en la electrosíntesis asimétrica de diversos compuestos.

En el presente trabajo de tesis se sintetizarán y evaluarán derivados de pirrol como polímeros conductores en electrodos de platino y carbón vítreo, por lo que es necesario hacer notar los aspectos más importantes a tomar en cuenta en este escrito de investigación. A continuación se menciona la parte teórica y lo que se ha llevado a cabo respecto al tema de investigación

### I.1 Electrodos Modificados.

En general, se han llevado a cabo diferentes modificaciones de electrodos de manera deliberada y controlada, creando materiales conductores con propiedades novedosas y formando la base de nuevas aplicaciones electroquímicas. El sustrato o material de un electrodo a modificar puede ser

platino, oro, grafito, carbón vítreo, óxido de estaño e indio, entre otros; y es esta interfase la que proporciona propiedades de interés al electrodo modificado. Existen diferentes formas de modificar un electrodo por ejemplo recubriéndolo con polímero o funcionalizado un depósito electrostáticamente (Fig. 2).<sup>4</sup> De esta manera, la modificación de superficies se lleva a cabo mediante reacciones de interacción electrostática o covalente sustrato-especie molecular, construyendo como consecuencia los autoensambles. En este contexto, se pueden emplear polímeros conductores o no conductores de cadena corta o de cadena larga, ramificados o lineales; entre estos últimos se encuentran los polipirroles.

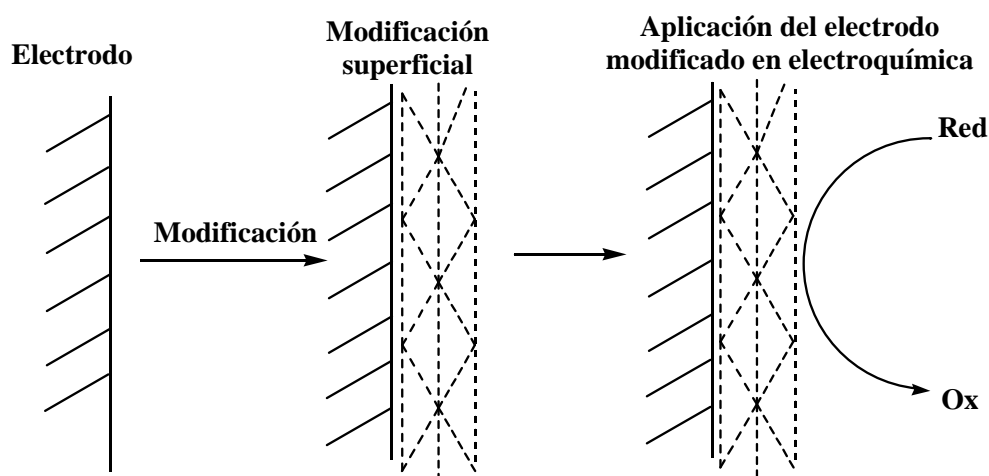
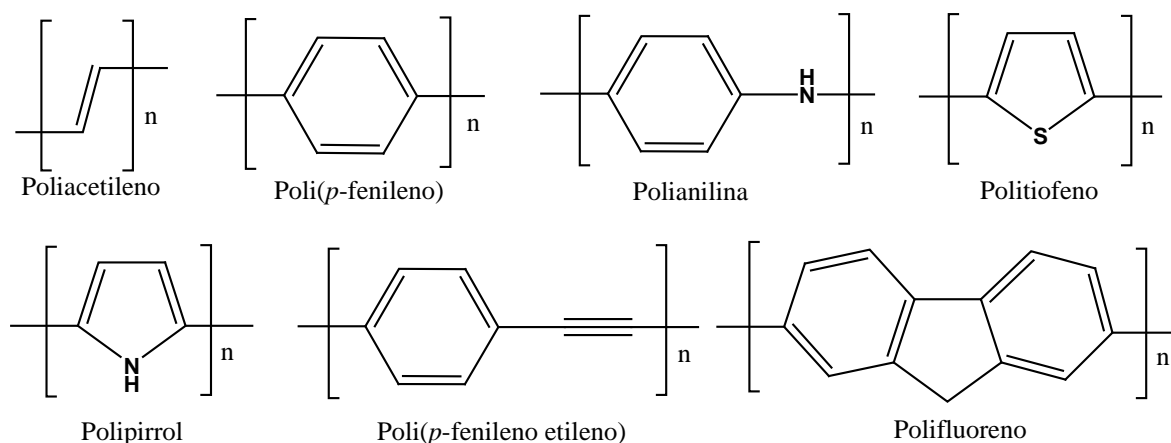


Figura 2. Modificación del electrodo.

## I.2 Polímeros Conductores

Hace tan sólo unos treinta años, los polímeros orgánicos se clasificaban como materiales aislantes, no conductores. Sin embargo, a partir de las investigaciones llevadas a cabo por Shirakawa, Heeger y Mac Diarmid desde 1977, demostraron que ciertos polímeros también pueden ser sintetizados en su forma conductora. Estos científicos ganaron el premio Nóbel de Química en el año 2000, por ser los primeros en descubrir las propiedades altamente conductoras del poliacetileno. Estos estudios dieron lugar al descubrimiento de otros monómeros que pueden generar polímeros orgánicos conductores (POC) que son capaces de

conducir la electricidad a través de ellos. En estos materiales, la conductividad es una propiedad intrínseca del material. Los polímeros orgánicos conductores pueden ser moléculas con grupos redox, o los más comunes, moléculas que presentan una distribución de dobles enlaces C=C alternados a lo largo de la cadena: poliacetileno, polipirrol, politiofeno, polianilina, etc (Fig. 3).<sup>5</sup>



**Figura 3.** Estructuras de los polímeros orgánicos conductores más conocidos.

Los Polímeros Orgánicos Conductores intrínsecos no eran procesables ni estables, pero gracias al descubrimiento de su conductividad, las investigaciones en este campo se han incrementado notablemente en los últimos años. Hoy en día los POC son procesables como polvos, dispersiones, películas o fibras en una gran variedad de disolventes.<sup>5</sup>

Tal y como ocurre con los semiconductores, los polímeros pueden ser dopados, pero a diferencia de los semiconductores, que requieren la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos o moléculas que modifican sus propiedades físicas, un POC se dopa por una reacción redox en la matriz del polímero. Al dopar el poliacetileno con vapor de yodo, Shirakawa y sus colaboradores,<sup>5</sup> lograron aumentar la conductividad del poliacetileno en mil millones de veces. Desde entonces, se ha podido emplear el dopaje en diversos polímeros, como las polianilinas, el polipirrol y el politiofeno, logrando así mismo,



un aumento considerable de la conductividad. Este dopado puede ser químico o electroquímico, y en ambos casos se obtiene un impresionante aumento de la conductividad.<sup>5</sup>

Además de la variación en la conductividad, el cambio de estado del POC, debido al dopado, puede tener varios efectos. Por ejemplo, cambios en propiedades como el color del polímero; el volumen y la porosidad, están relacionadas con el estado de oxidación del polímero. Cuando se controla electroquímicamente un POC, el polímero neutro, el polímero totalmente oxidado, o cualquier estado intermedio, puede alcanzarse aplicando el potencial eléctrico adecuado.

Debido a sus importantes y novedosas propiedades, los POC han estado en el centro del interés científico de grupos de investigación multidisciplinarios durante la última década. Múltiples centros de investigación académicos e industriales, se encuentran hoy en día, estudiando este tipo de materiales debido a su prometedor futuro tecnológico.

Los polímeros orgánicos conductores intrínsecos pueden ser sintetizados principalmente por vía química o electroquímica. Por vía química, una solución del monómero es oxidada con una molécula reactiva, cuyo potencial corresponde al potencial de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor. Por el método electroquímico, se genera una película de polímero, al aplicar una corriente eléctrica sobre un sustrato metálico, en una celda electroquímica que contiene el monómero, el disolvente y la molécula dopante (ión del electrolito soporte); la polimerización ocurre por oxidación electroquímica del monómero en la superficie del electrodo. La vía electroquímica permite controlar rigurosamente los parámetros de síntesis (corriente eléctrica, concentraciones, electrodos, temperatura, etc.), por lo que es posible obtener polímeros con propiedades altamente reproducibles, además de presentar la ventaja de obtener un material en forma de película de espesor controlable.<sup>5</sup>

### I.3 El pirrol

El pirrol es un compuesto heterocíclico aromático de cinco miembros formado por cuatro átomos de carbono y uno de nitrógeno. El nitrógeno presenta una hibridación  $sp^2$ , pero al contrario de lo que ocurre en la piridina, el par electrónico libre del nitrógeno ocupa un orbital  $p$ , el cual participa en el traslapamiento con los orbitales  $p$  de los átomos de carbono adyacentes formando un anillo continuo de densidad electrónica, confiriéndole la aromaticidad. Los dos electrones del nitrógeno y los cuatro electrones  $\pi$  de los enlaces dobles C-C completan el sexteto electrónico (Fig. 4) necesario para cumplir la regla de Huckel ( $4n + 2 = n^0$  de  $e^- \pi$ ;  $n = 0, 1, 2\dots$ ).<sup>6</sup>

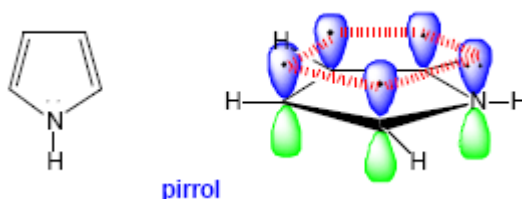


Figura 4

El pirrol ( $pK_a = 13.6$ ) es una base mucho más débil que la piridina ( $pK_b = 8.8$ ). Para enlazar a un protón, se emplea uno de los pares electrónicos del sexteto aromático. Cuando se protona el pirrol, el átomo de nitrógeno se rehibridiza de  $sp^2$  a  $sp^3$  y se interrumpe el anillo continuo de densidad electrónica. El pirrol pierde su aromaticidad al protonarse y, por lo tanto, la estabilidad asociada a los compuestos aromáticos, explicando la baja constante de equilibrio del proceso (Fig. 5).<sup>6</sup>

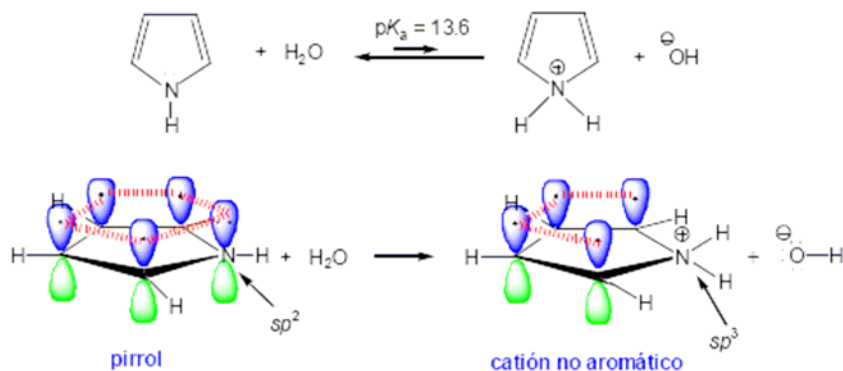


Figura 5

#### I.4 Síntesis de pirroles

Síntesis de Paal Knorr. Consiste en hacer reaccionar un compuesto 1, 4 dicarbonílico enlazable y amoniaco o una amina primaria, en presencia de un catalizador, por ejemplo ácido acético (Fig. 6).<sup>7</sup>

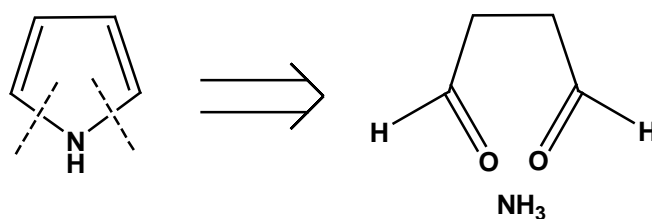


Figura 6. Síntesis de Paal Knorr.

Síntesis de Knorr. Esta síntesis se lleva a cabo en medio alcalino acuoso o alcohólico, empleando un compuesto  $\alpha$ -aminocarbonílico y un sistema 1, 3-dicarbonílico a reflujo (Fig. 7).<sup>7</sup>

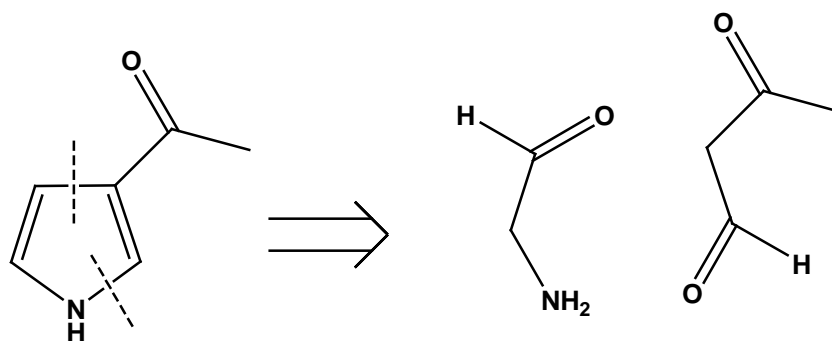


Figura 7. Síntesis de Knorr.

Síntesis de Hantzsch. Por este método se obtienen pirroles sustituidos en posiciones 2 y 5, se emplea un  $\alpha$ -halocarbonilo, un compuesto 1, 3 dicarbonílico y amoníaco o una amina primaria (Fig. 8).<sup>7</sup>

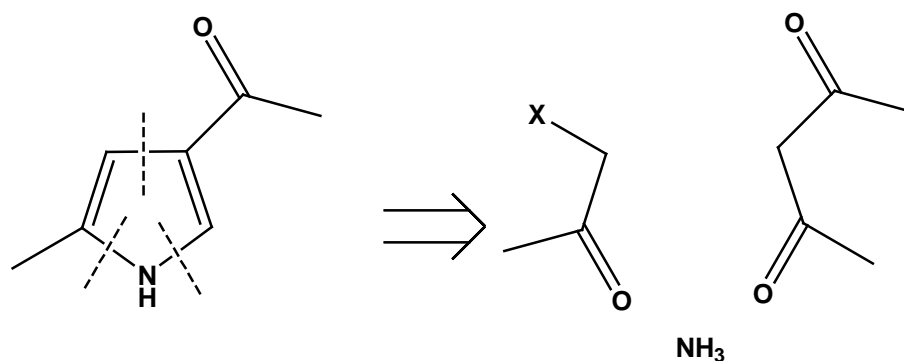


Figura 8. Síntesis de Hantzsch.

Oxidación del pirrol. El pirrol y el furano tienden a oxidarse más fácilmente en presencia de oxígeno que el tiofeno (Fig. 9).<sup>7</sup>

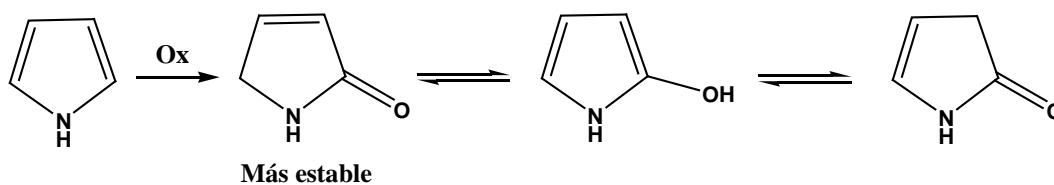


Figura 9. Oxidación del Pirrol.

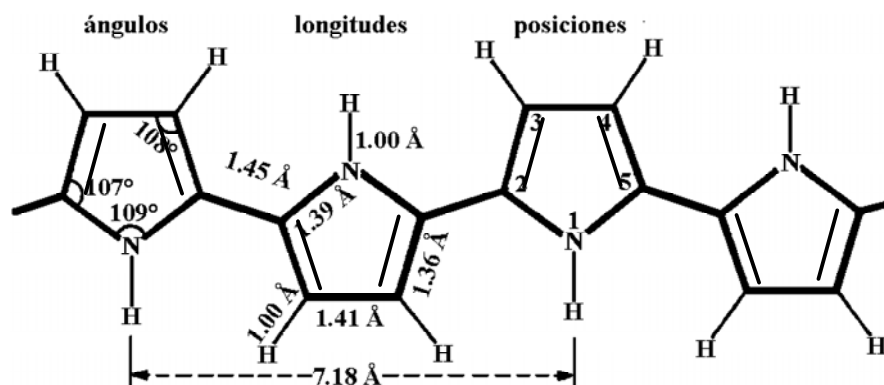
## I.5 Películas de polipirrol

La preparación electroquímica del polipirrol data de los primeros trabajos de Dall'Olio y col. que en los 60s obtuvieron el "pirrol negro" como un precipitado insoluble sobre un electrodo de platino, realizando una oxidación electroquímica de pirrol en solución acuosa de ácido sulfúrico. El análisis elemental demostró que el pirrol negro, consistía de 76 % de polipirrol y el resto de iones sulfato, concluyendo que el polímero era catiónico.<sup>8</sup> El polipirrol ha llegado a ser de gran utilidad para el recubrimiento de superficies electrónicas ya que no genera pasivación del electrodo, además puede tener centros activos, en especial para formar complejos de metales de transición.<sup>9</sup>

Las películas de polipirrol son polímeros obtenidos por electrooxidación, bajo potenciales moderadamente positivo, en medio orgánico (1.0 – 1.3 V vs. SCE). Su preparación en disolventes orgánicos se reportó por vez primera en 1979, describiéndose como una película estable con buena conductividad eléctrica; a éstos se les denominó metales orgánicos.<sup>10, 11</sup>

## I.6 Propiedades de los polipirroles

El polipirrol consiste en unidades de pirrol que conservan su carácter aromático, acoplados en posiciones 2 y 5. Esto se concluyó al observar que los pirroles 2,5-disustituidos no polimerizan y los pirroles 2-sustituidos producen dímeros en lugar de películas poliméricas.<sup>8</sup> El mejor modelo muestra que la orientación de las unidades de pirrol están alternadas (Fig. 10).<sup>12</sup>



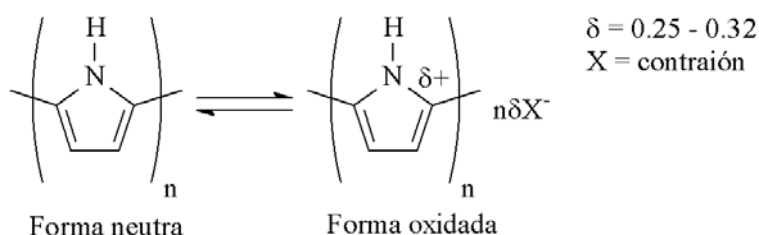
**Figura 10.** Estructura propuesta del polipirrol neutro basado en las dimensiones determinadas experimentalmente del anillo central de un trímero de pirrol. (Tomada y modificada de Street, 1986).<sup>12</sup>

El peso molecular de las cadenas de polipirrol, aún no se ha podido determinar directamente, debido a su insolubilidad; sin embargo, se ha asociado a grandes longitudes de cadena. Empleando la técnica radioquímica, se determinó que el peso molecular promedio varía entre 100 y 1000 unidades de pirrol, dependiendo de las condiciones de polimerización.<sup>12</sup>

Los polipirroles y en general los oligómeros de pirrol (dímeros, trímeros, etc.), tienen potenciales de oxidación mucho menores al que presenta el monómero<sup>13</sup> (Tabla 1) y pueden transitar del estado neutro no conductor al estado oxidado conductor (Fig. 11). La reacción de oxidación es químicamente reversible y puede llevarse a cabo repetidas veces antes de perder su electroactividad.<sup>8</sup>

**Tabla 1.** Potencial de oxidación de oligómeros y polímero de pirrol.<sup>13</sup>

Especie	$E_{ox}$ (V) vs. ECS
Pirrol	1.20
Bipirrol	0.55
Terpirrol	0.26
Polipirrol	-0.20



**Figura 11.** Oxidación reversible de polipirrol. (Tomada de Deronzier, 1996).<sup>9</sup>

El grado de oxidación del polipirrol generalmente es de 0.25 a 0.32 por unidad de pirrol, lo que significa que hay un anión por cada 3 ó 4 unidades. Sin embargo, tanto el potencial, como el grado de oxidación dependen de los sustituyentes sobre las unidades de pirrol; además, el anión suele influir en la estructura,<sup>14</sup> electroactividad, conductividad<sup>15</sup> y en las propiedades mecánicas de la película.<sup>8</sup>

## I.7 Conductividad de los polipirroles

Los polipirroles presentan conductividad eléctrica, mediante el desplazamiento a través de su estructura de polarones o cationes radicales, ya que tienen carga y espín. Estos polarones desaparecen, en altos grados de oxidación, debido a que se forman bipolarones o dicationes. Es decir, conforme el grado de oxidación aumenta, la concentración de polarones aumenta hasta un

límite, después del cual se forman bipolarones y; si el grado de oxidación continua aumentando, se forman interacciones que impiden su movilidad y la conductividad decrece. La longitud de los bipolarones se ha calculado de cuatro unidades de pirrol, en estados intermedios de oxidación.<sup>12, 16</sup> Es importante señalar que de acuerdo a los cálculos, el espacio energético entre las bandas de bipolarones no llega a ser cero, aún en los más altos grados de oxidación, por tanto, no llega a ser un metal.<sup>16</sup>

Otra forma de conductividad en los polipirroles, es la iónica y, depende de la porosidad y permeabilidad del polímero a los disolventes y iones. Así, la cantidad de poros es crucial en la formación de canales que permitan movilidad de iones e intercambio de los mismos, al transitar entre los estados oxidado y reducido del polipirrol.<sup>17</sup> Dicha capacidad se ha empleado para fabricar los llamados músculos artificiales que responden mecánicamente a cambios de potencial por intercambio de aniones.<sup>18</sup>

Las condiciones de electropolimerización, la naturaleza del electrolito, el disolvente y los sustituyentes del monómero, pueden alterar la porosidad y la conductividad iónica y que se manifiesta, así mismo, en la morfología superficial.

## **I.8 Mecanismo de electropolimerización del pirrol**

Aunque se han estudiado con detalle las propiedades experimentales, físicas, químicas, electrónicas, electroquímicas y morfológicas del polipirrol, se han llevado a cabo relativamente pocos estudios, sobre el mecanismo de electropolimerización.

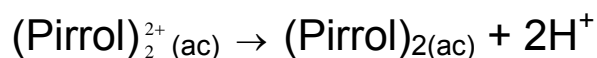
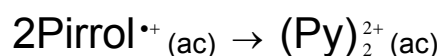
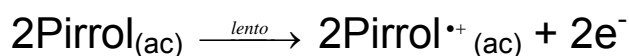
El mecanismo de polimerización más aceptado es de tipo  $E(CE)_n$ , y fue Wegner el primero en proponer el proceso de formación y crecimiento.<sup>19</sup> El primer paso es la oxidación electroquímica del monómero cerca del electrodo, seguida de

un proceso de oligomerización; tomando en cuenta que la solubilidad de los oligómeros disminuye con el incremento del grado de polimerización, ocurre su precipitación sobre el electrodo y por ende genera la nucleación y crecimiento de la fase polimérica sobre el electrodo.<sup>20</sup>

En los siguientes puntos se consideran los pasos que involucran la formación de películas de polipirrol sobre la superficie del electrodo. Los subíndices (ac) y (s) denotan especies en disolución acuosa y depositadas sobre la superficie del electrodo, respectivamente.

- **Reacciones de monómeros de pirrol en disolución**

El proceso de oligomerización ocurre a través del acoplamiento en disolución de los cationes radicales producidos durante la oxidación anódica del monómero sobre la superficie electrónica; resultando en un aducto dicatiónico, donde dos protones se liberan para formar especies neutras.<sup>21</sup>

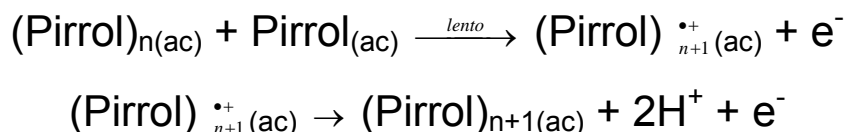


- **Reacción de oligómeros de pirrol en disolución**

Considerando que el dímero presenta mayor conjugación que el monómero, éste tiene un valor del potencial redox menor, por lo que al formarse, se oxida al correspondiente dímero radical catión. Una vez que se ha llevado a cabo la oxidación del bipirrol, se une con otro bipirrol y se da la pérdida de 2 protones, formándose el tetrámero. El crecimiento permanente de las cadenas de polipirrol ocurre por su oxidación subsecuente, mediante el mismo mecanismo para formar

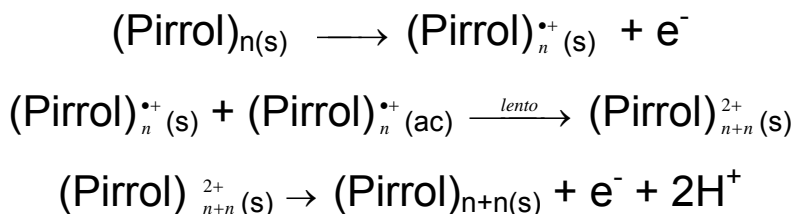


cationes radicales de oligómeros, seguidos por un acoplamiento y la pérdida de dos protones.<sup>20</sup>



- **Reacción de polimerización sobre el electrodo**

El crecimiento de las especies oligoméricas, vía electro-oxidación, lleva eventualmente a la formación de cadenas de polipirrol que sobrepasan el límite de solubilidad. Esto origina una sobresaturación en la interfase electrodo-disolución, que es la fuerza motriz para la nucleación de polipirrol sobre la superficie del electrodo. Posteriormente, el crecimiento de la película continúa de manera similar a los pasos descritos para el crecimiento de los oligómeros en solución.



- **Crecimiento de las películas de polipirrol**

El crecimiento del polipirrol toma lugar a través de reacciones electroquímicas en la interfase polipirrol-disolución; por lo que, el paso determinante de la velocidad de crecimiento de la película, es la oxidación del pirrol (u oligómeros) y su incorporación al final de las cadenas de polipirrol. Este paso lento involucra la formación de un radical catión, una rápida desprotonación y una oxidación; por lo tanto, la velocidad de crecimiento de las películas de

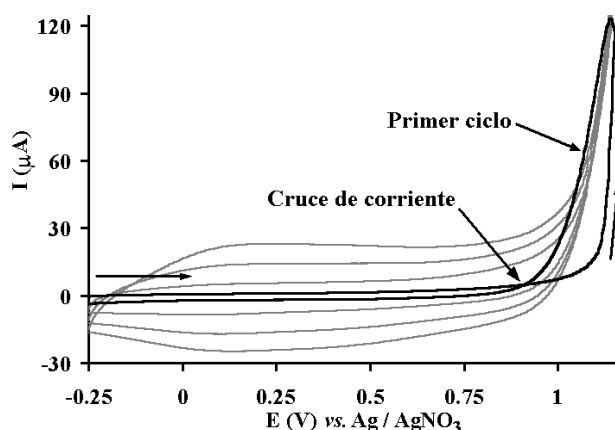
polipirrol está limitada por la resistencia de la película, la cual es cada vez mayor.<sup>21</sup>

En resumen, mientras las especies intermediarias solubles participan en las etapas iniciales de formación del polipirrol, el crecimiento de la película ocurre solamente a través de reacciones electroquímicas que involucran el depósito de polipirrol y el monómero en solución.<sup>22</sup>

### **I.9 Técnicas de electropolimerización de pirrol**

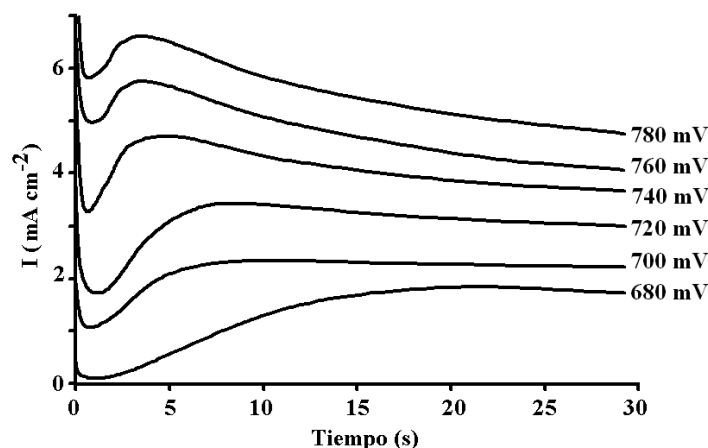
Para la electropolimerización del pirrol pueden utilizarse técnicas potencioestáticas, potenciodinámicas o galvanostáticas.

- Potenciodinámicamente, se realiza un barrido de potencial hasta un valor donde se lleva a cabo la oxidación del monómero y se regresa a un valor inicial de potencial: el voltamperograma cíclico que se obtiene, presenta un cruce de la corriente de deposición durante el barrido inverso; esto, corresponde a un proceso electrocatalítico,<sup>22</sup> que acompaña al crecimiento de los núcleos (Fig. 12). En esta técnica, el grosor y la calidad de las películas de polipirrol se controla variando la velocidad de barrido ( $\nu$ ), el potencial de inversión de barrido ( $E_{\lambda 1}$ ) y el número de ciclos de crecimiento ( $n$ ).<sup>23</sup>



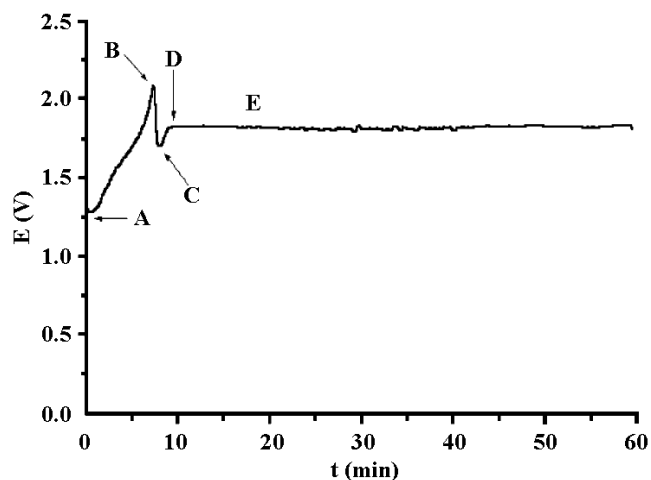
**Figura 12.** Perfil de corriente vs. potencial para la polimerización potenciodinámica de pirroles. Ciclos: 1, 5, 10 y 15. Disolución: Py 1 mM, TBAP 0,1 M en MeCN. EI: Pt, CE: Pt, ER: Ag/AgNO<sub>3</sub> 0,01 M.<sup>23</sup>

- Potencioestáticamente, se lleva al electrodo desde un potencial donde no hay oxidación del monómero, hasta un valor donde esta reacción ocurre mediante un escalón de potencial de duración determinada: el cronoamperograma que se obtiene (Fig. 13) muestra un decaimiento inicial, debido a la carga de la doble capa y a la oxidación de los monómeros, siguiendo una porción de ascenso. Generalmente el fenómeno asociado al incremento de corriente ha generado una gran controversia en la literatura, mientras que la mayoría de los autores lo asocia al proceso de nucleación y crecimiento de la película, precisamente D. Fermin y Scharifker mostraron que los procesos  $E_1(CE_2)_n$  en donde  $E_2 < E_1$ , son los responsables de este crecimiento. La corriente decae de nuevo debido a los procesos que limitan su velocidad de crecimiento como la difusión del monómero hacia el electrodo. Estas etapas de crecimiento varían con el tiempo dependiendo del potencial aplicado y de la concentración del monómero, estas dos variables controlan la velocidad de oxidación del pirrol.<sup>21</sup> En este método el grosor y la calidad de las películas de polipirrol se controlan variando el potencial del pulso de oxidación y el tiempo de crecimiento.<sup>23</sup>



**Figura 13.** Perfil de corriente vs. tiempo para la polimerización potenciostática de pirroles a diferentes potenciales. Disolución: 29 mM pirrol, 1 M  $\text{KNO}_3$  en agua. El: Au, CE: Pt, ER: SCE. (Tomada de Scharifker, 1991).<sup>21</sup>

- Galvanostáticamente, se lleva al electrodo desde un valor de corriente nula, hasta un valor de corriente donde el potencial asociado provoca la reacción de oxidación del monómero: en la curva cronopotenciométrica se observa inicialmente (Fig. 14), la oxidación del pirrol, como un incremento del potencial (zona A-B), formación de los sitios de nucleación (zona B-C) y crecimiento del polipirrol (zona C-D-E), que se estabiliza en una meseta que corresponde al potencial de oxidación del pirrol bajo condiciones potenciodinámicas.<sup>24</sup> Este perfil no siempre se observa pues depende del impedimento estérico que posee el monómero. Por ejemplo, el pirrol se oxida rápidamente y las fases de nucleación y crecimiento se alcanzan inmediatamente, en cambio, en los pirroles N-sustituídos estas fases pueden tomar varios minutos.<sup>25</sup> En este método, el grosor y la calidad de la película del polipirrol, se controla variando la densidad de corriente ( $0.1 - 15 \text{ mA cm}^{-2}$ ) y el tiempo de crecimiento.<sup>23</sup>



**Figura 14.** Perfil de potencial vs. tiempo para la polimerización galvanostática de pirroles. Densidad de corriente  $1 \text{ mA} / 2.54 \text{ cm}^2$ . Disolución: N-(2-hidroxietil)pirrol  $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{LiClO}_4$   $0.1 \text{ M}$  en MeCN. EI: Acero inoxidable, CE: Acero inoxidable, ER: Ag/AgCl. (Tomada de Chen-Yang, 2004).<sup>26</sup>

Se ha propuesto que el crecimiento potencioestático controla mejor los primeros pasos de electropolimerización, ya que se obtienen superficies más lisas en películas delgadas, mientras que las películas más gruesas, se obtienen de manera potenciodinámica y galvanostática.<sup>27</sup>

### I.10 Efecto de las condiciones experimentales sobre el polipirrol

En la electropolimerización del pirrol, pueden emplearse diversos electrolitos de naturaleza orgánica o inorgánica, en medios acuosos u orgánicos; diversos electrodos y numerosos pirroles sustituidos con una variedad de sustituyentes. Las disoluciones de pirrol tienen una concentración milimolar y los electrolitos deben de ser de naturaleza no nucleofílica.<sup>9</sup>

- **Efecto del disolvente**

Considerando que la reacción de electropolimerización procede vía radicales cationes, ésta será sensible a la nucleofilicidad del ambiente en la región cercana a la superficie del electrodo. Por esto, muchos de los estudios se han

llevado a cabo en disolventes apróticos, ya sea débilmente o no nucleofílicos, como el acetonitrilo (MeCN). Sin embargo, ciertos disolventes nucleofílicos como: la dimetilformamida (DMF), el dimetilsulfóxido (DMSO), la hexametilfosforamida (HMPA) y disolventes hidroxílicos, se pueden usar para preparar buenas películas disminuyendo su nucleofilicidad con ácidos protónicos o de Lewis (Tabla 2).<sup>8</sup>

**Tabla 2.** Efecto del disolvente sobre la calidad de las películas de polipirrol.<sup>8</sup>

Disolvente / electrolito (0.1 M)	Calidad de la película	Conductividad ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
MeCN / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	50
MeCN / ácido <i>p</i> -toluensulfónico	Buena	50
MeCN / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ + 1.0 M piridina	No hay película	—
Diclorometano / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	50
Butanona / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	40
Carbonato de propileno / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	Buena	50
DMF / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No hay película	—
DMF / ácido <i>p</i> -toluensulfónico	Buena	20
DMSO / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No hay película	—
HMPA / $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No hay película	—
Etanol / $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$	No uniforme, escamosa	0.2
Etanol / ácido <i>p</i> -toluensulfónico	Buena	3
Etanol / ácido sulfúrico	Buena	3
Etanol / ácido fosfórico	No hay película	—
Etanol / ácido clorhídrico	Delgada, muy bajo rendimiento	—

\*Generadas sobre platino de una disolución 0.01 M de pirrol

- **Efecto del electrolito**

Las principales consideraciones sobre el electrolito son la solubilidad, el grado de disociación y la nucleofilicidad. Por esta razón, son usadas ampliamente las sales de tetraalquilamonio, ya que son solubles en disolventes apróticos y son altamente disociables.

No se producen buenas películas cuando el anión es un halogenuro, debido a que son altamente nucleofílicos y fácilmente oxidables. Los aniones altamente nucleofílicos, como hidróxido, alcóxido, cianuro, acetato y benzoato, tampoco producen películas de buena calidad, mientras que los pobremente nucleofílicos, sí lo permiten (Tabla 3).<sup>8</sup>

**Tabla 3.** Películas de polipirrol con diferentes aniones.<sup>8</sup>

Anión	Nivel de oxidación	Conductividad ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )
Tetrafluoroborato	0.25 – 0.32	30 – 100
Hexafluoroarseniato	0.25 – 0.32	30 – 100
Hexafluorofosfato	0.25 – 0.32	30 – 100
Perclorato	0.30	60 – 200
Sulfato ácido	0.30	0.3
Fluorosulfonato	—	0.01
Trifluorometilsulfonato	0.31	0.3 – 1
<i>p</i> -Bromobencensulfonato	0.33	50
<i>p</i> -Toluensulfonato	0.32	20 – 100
Trifluoroacetato	0.25	12

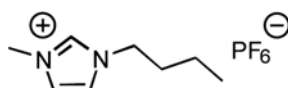
\*Se utilizó la sal de tetraalquilamonio.

La polimerización electroquímica tradicional de pirrol se lleva a cabo en un sistema disolvente-electrolito; sin embargo, recientemente se han publicado crecimientos de polipirroles en líquidos iónicos,<sup>a</sup> donde se ha demostrado que se obtienen películas más delgadas, por la alta viscosidad del medio, pero significativamente más electroactivas y más ordenadas. Dicho comportamiento también se atribuye a que en los líquidos iónicos, el polipirrol se expone a una concentración mayor de iones (cationes y aniones del líquido iónico), que permiten un mayor grado de dopaje en las películas y generan un incremento significativo en la actividad electroquímica.<sup>28</sup>

Una particularidad del dopaje es la entrada y salida de aniones de la matriz polimérica, así como la influencia que ejercen en la características conductoras de la película<sup>29</sup> Por otro lado, el tamaño del ión está directamente relacionado con la estabilidad de la película, ya que se ha reportado que la cercanía de los entre los

<sup>a</sup> Líquidos iónicos. Presentan algunas ventajas sobre los disolventes convencionales: presión de vapor despreciable, capacidad de solvatación de compuestos orgánicos e inorgánicos, amplio intervalo de temperatura en estado líquido, estabilidad térmica, estabilidad eléctrica, ventana de electroactividad típica de 4 V y se pueden reciclar sin modificar sus propiedades.

Uno de los líquidos iónicos utilizados por Pringle y cols. es el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.<sup>28</sup> Baja nucleofilicidad



iones del polímero y del electrolito, estabilizan la película formada y disminuyen los potenciales de oxidación hacia valores mas negativos.<sup>30</sup>

En la tabla 4 se muestra el radio iónico de los electrolitos (solvatados en agua) a emplear en el presente trabajo de tesis ( $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{TBAClO}_4$  y  $\text{TBAPF}_6$ ), con ello, se evaluará la influencia de dos aniones y dos cationes en la electropolimerización de los polipirroles.

**Tabla 4.** Radios iónicos de los electrolitos empleados

Ión	Radio iónico (Å)
$\text{Li}^+$	0.68 (agua) <sup>42</sup>
$\text{TBA}^+$	4.37 (agua) <sup>42</sup>
$\text{ClO}_4^-$	2.36 (agua) <sup>42</sup>
$\text{PF}_6^-$	4.5 (agua) <sup>43</sup>

### I.11 Efecto de la concentración de pirrol

El efecto de la concentración de pirrol va relacionado con el disolvente utilizado. Un ejemplo ampliamente conocido es el caso de los microelectrodos, en los cuales, el crecimiento de los polipirroles no ocurre en agua a menos que las concentraciones de pirrol excedan el 0.1 M; mientras que el crecimiento del polipirrol, se alcanza en concentraciones arriba de 10 mM en acetonitrilo. Esto se debe a uno o más de los siguientes factores:<sup>31</sup>

- La relación coeficiente de difusión/velocidad de migración de las especies oligoméricas.
- La solubilidad de las especies oligoméricas, que permite a las especies transportarse lejos de la superficie del electrodo, antes de que la precipitación ocurra.
- La naturaleza nucleofílica del disolvente, que interfiere en el proceso de polimerización, reaccionando con los intermediarios radicales formados en solución.



## I.12 Efecto del sustituyente sobre el polipirrol

Las propiedades de las películas se pueden modificar polimerizando derivados del pirrol con sustituyentes sobre el nitrógeno<sup>32</sup> y sobre la posición 3, siendo más sensibles a la primera posición (Tabla 5).<sup>8</sup>

Hay gran diferencia entre el polipirrol y el poli-N-metilpirrol, ya que la introducción del grupo metilo, disminuye la conductividad y desplaza el potencial de oxidación de la película, a potenciales más positivos que el polipirrol, y las películas son menos conductoras. Cuando se emplean grupos sustituyentes como *t*-butilo o ciclohexilo, no hay formación de películas, por existir un gran efecto estérico; y su efecto, es importante en el paso de acoplamiento del proceso de polimerización y el grado de coplanaridad, entre los anillos aromáticos de la cadena. También se han preparado poli-N-arilpirroles, pero en general son más difíciles de obtener, debido a los efectos estéricos y electrónicos del grupo arilo.<sup>8</sup>

**Tabla 5.** Algunos datos de pirroles sustituidos y sus respectivas películas de polipirrol.<sup>8, 32</sup>

Grupo alquilo	Monómero		Polímero		
	$E_{pa}$ (mV) vs. ECS	$E_{pa}$ (mV) vs. ECS	Grado de oxidación	Densidad (g / cm <sup>3</sup> )	Conductividad ( $\Omega^{-1}$ cm <sup>-1</sup> )
—	1200	-200	0.25 – 0.30	1.48	30 – 100
N-metilo	1120	450	0.23 – 0.29	1.46	0.001
3-metilo	—	-240	0.25	1.36	4
3,4-dimetilo	—	-100	—	—	10
N-etilo	1220	450	0.20	1.36	0.002
N- <i>n</i> -propilo	1260	500	0.20	1.28	0.001
N- <i>n</i> -butilo	1220	640	0.11	1.24	0.0001
N- <i>i</i> -butilo	1240	600	0.08	1.25	0.00002
N-fenilo	1800	650	0.15	1.42	0.001

\* El anión es el tetrafluoroborato

El potencial de oxidación de las películas es sensible a la presencia de los sustituyentes en la cadena polimérica. Éste es el factor más importante cuando se considera el uso de estas películas para aplicaciones reales, considerando que la presencia de algunos sustituyentes, sobre el nitrógeno de la unidad de pirrol, desplaza el potencial de oxidación a potenciales más positivos, alrededor de 0.6 V, valor suficiente para que las películas sean estables en aire;<sup>8</sup> sin embargo, la

conductividad disminuye considerablemente con respecto a la película formada con pirrol sin ninguna sustitución.

### **I.13 Ventajas del polipirrol**

Los polipirroles N-sustituídos son buenos candidatos para la preparación de películas con centros metálicos, aunque esta sustitución genera disminución en la velocidad de polimerización y provoca una marcada caída en la conductividad, comparativamente a la matriz de polipirrol.<sup>9</sup>

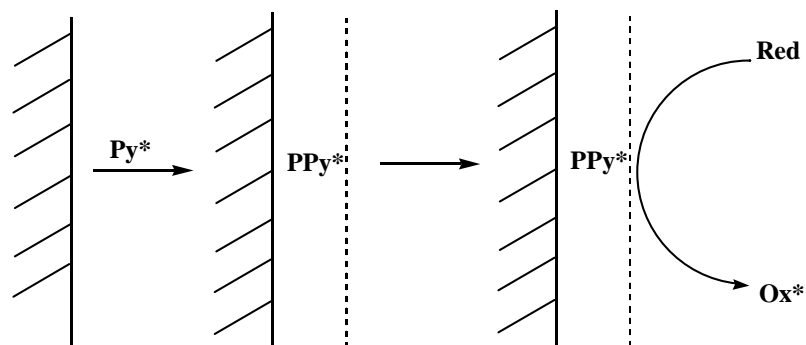
Los sistemas de polipirrol son muy atractivos en varios aspectos; son estables química y térmicamente, se tienen diversas opciones para modificar las propiedades eléctricas y físicas, recurriendo a derivados (sustituídos en las posiciones 1, 3 y 4), aniones particulares o copolímeros para alcanzar las propiedades deseadas en la matriz polimérica.

### **I.14 Electrodo Quirales**

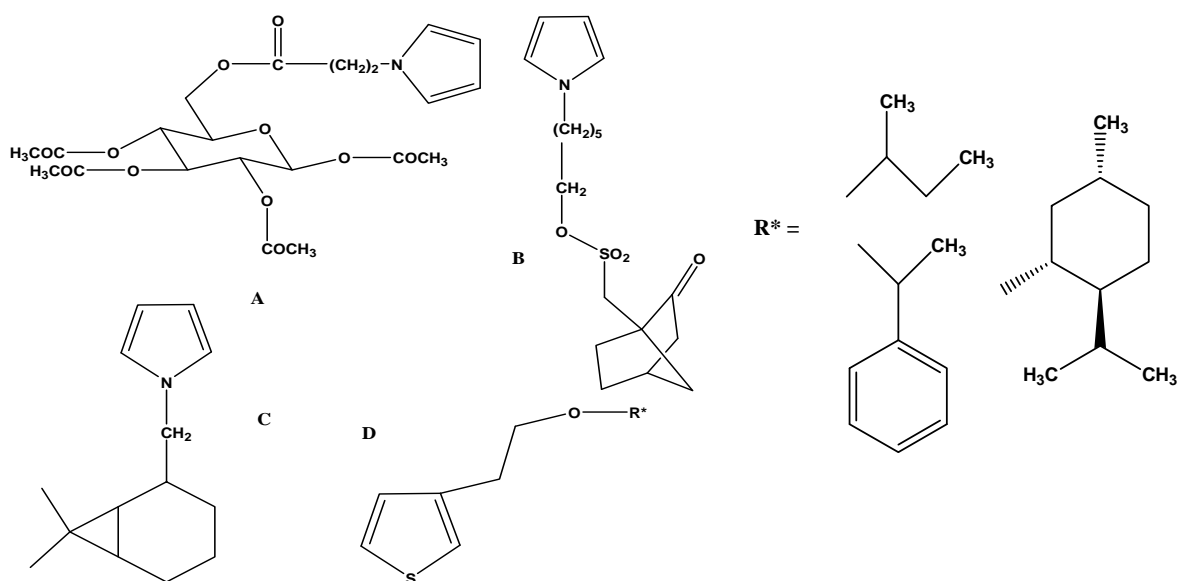
El desarrollo de electrodos que inducen quiralidad es una opción, en diversas rutas sintéticas para electrobiomimetizar procesos enzimáticos, particularmente en la obtención de enantiómeros puros a partir de precursores no quirales.<sup>1</sup> Dentro de los pioneros en esta área se encuentra Salmón y cols.,<sup>2</sup> quienes electrosintetizaron electrodos modificados con pirroles quirales, algunos de ellos se muestran en la figura 16.

Dentro de los primeros compuestos obtenidos por el grupo se encuentran los hidroxilados del pirrol, a partir de ellos se generaron compuestos que contienen la unidad quiral, ácido (+) camfor-10-sulfónico, el cual fue caracterizado y polimerizado electroquímicamente, demostrando buenas propiedades; sin embargo, su aplicación en la electrosíntesis asimétrica no fue evaluada.<sup>33</sup>

A pesar de los esfuerzos realizados, hasta ahora no se ha logrado obtener un electrocatalizador que posea las condiciones óptimas de estabilidad para ser utilizado industrialmente, por lo que el campo de estudio en esta área aun es muy amplio.



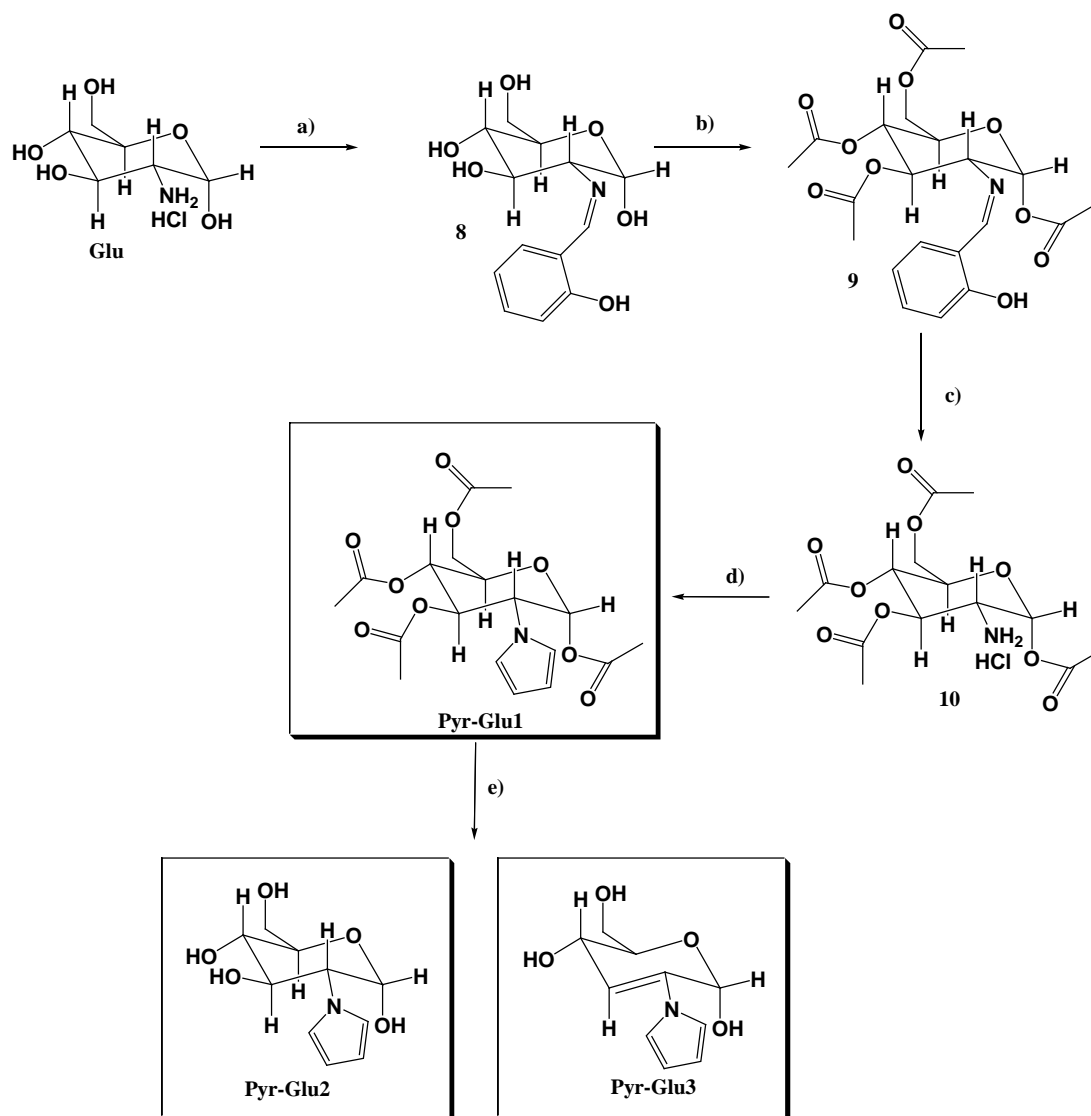
**Figura 15.** Modificación del electrodo con un polímero que induce quiralidad.



**Figura 16.** Compuestos electropolimerizados que han generado electrodos que inducen quiralidad.

Uno de los propósitos de este proyecto fue construir electrodos de carbón vítreo y platino quirales. En trabajos previos se obtuvieron derivados del pirrol unidos directamente en el nitrógeno de la glucosamina (Fig. 17). Una vez realizado el estudio electroquímico de los compuestos **Pyr-Glu1**, **Pyr-Glu2** y **Pyr-**

**Glu3**, se concluyó que había gran impedimento estérico debido a que el pirrol no se lograba situar en un plano, impidiendo que se pudieran dar las uniones en posiciones 2 y 5 del pirrol y no se llevaba a cabo la electropolimerización.<sup>3</sup> En este trabajo se propuso alargar la cadena para formar derivados de pirrol que no sufrieran de dicho factor estérico.



**Figura 17.** a)  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Salicilaldehído b) Piridina, anhídrido acético c) Acetona, HCl  
d) 1,2-dicloroetano,  $\text{H}_2\text{O}$ , 2-5-dimetoxitetrahidrofurano e) Dowex, MeOH

La particularidad de sintetizar moléculas con estas características es aprovechar los 5 centros quirales del azúcar que pueden influir en la

electrosíntesis asimétrica de diversos compuestos.

La glucosamina es un amino-azúcar que actúa como precursor bioquímico en la glicosilación de proteínas y lípidos, se emplea para el tratamiento de la artritis y se encuentra principalmente en el exoesqueleto de los crustáceos, artrópodos y en los hongos.<sup>3</sup> Comercialmente se obtiene por hidrólisis de exoesqueletos de crustáceos.

Como se mencionó anteriormente, las propiedades biológicas de la glucosamina son ampliamente conocidas; sin embargo, su aplicación no se ha extendido a otras áreas de estudio.

En el presente trabajo se muestra la síntesis de pirroles que tienen un anillo bencénico disustituido; en posición 1 se encuentra el pirrol, mientras que en posición 4 se cuenta con diversos sustituyentes (cetona, aldehído, imino, metileno y azo), los cuales serán evaluados electroquímicamente y se llevará a cabo su electropolimerización. Se establecerán las mejores condiciones de polimerización, ya que ninguno de ellos ha sido caracterizado en los electrolitos propuestos y se discutirá la influencia negativa o positiva de cada uno de los sustituyentes en la generación de un polímero conductor.

Una vez caracterizados dichos compuestos se sintetizarán y evaluarán electroquímicamente dos derivados quirales de glucosamina-pirrol, finalmente, se discutirá sobre las características y diferencias observadas con respecto a los pirroles no quirales

## **JUSTIFICACIÓN.**

A través del tiempo se han construido electrodos modificados con pirroles quirales; sin embargo, hasta ahora no se ha obtenido un electrodo que presente las propiedades necesarias para fungir como un catalizador estable química y electroquímicamente, es por eso que en este trabajo se emplea un azúcar simple como la glucosamina, el cual de manera natural presenta 5 centros quirales que pueden inducir electrosíntesis asimétrica una vez que el electrodo se encuentre modificado.

Dentro de este contexto, uno de los inconvenientes en los procesos electroquímicos es la saturación o pasivación de las superficies. Este trabajo de tesis muestra los resultados de transferencia electrónica, al electrosintetizar, y caracterizar electrodos modificados con polipirroles sustituidos, los que, por su estructura y la presencia de regiones hidrofóbicas, permiten la concentración, organización y distribución superficial de compuestos electro-activos; además, se generan nuevos polímeros con capacidades conductoras que puedan ser empleados en diversos campos de estudio.

## **HIPÓTESIS**

El alargamiento de la cadena unida a la glucosamina facilitará la electropolimerización de los pirroles quirales, ya que se evitará el impedimento estérico que se tiene cuando el pirrol se encuentra unido directamente al nitrógeno de la glucosamina.

## OBJETIVOS.

### General

Sintetizar y caracterizar electrodos quirales sobre superficies de platino y carbón vítreo mediante voltamperometría cíclica, a partir de monómeros pirrólicos derivados de glucosamina.

### Particulares

1. Sintetizar y caracterizar nuevos derivados del pirrol que contengan la unidad pirrol-fenilo en posición *para*.
2. Hacer estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica de los pirroles obtenidos, así como establecer la influencia que tienen los electrolitos en la electropolimerización.
3. Establecer la influencia de los sustituyentes en posición *para* en el proceso de electropolimerización.
4. Obtener pirroles ópticamente activos, derivados de la glucosamina, electro-sintetizar sus monómeros.
5. Generar electrodos quirales derivados de la glucosamina, analizar su estabilidad, propiedades conductoras y llevar a cabo su aplicación.

## II PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 Reactivos, material y equipo

#### Reactivos

Los reactivos empleados fueron adquiridos de la compañía Aldrich, a éstos no se le realizó ningún tratamiento previo, salvo que se indique en el protocolo de síntesis.

#### II.2 Disolventes

Los disolventes utilizados tanto para las reacciones químicas, como para separaciones de los productos obtenidos, se adquirieron de la compañía Aldrich, y sólo fueron purificados por destilación fraccionada los de grado técnico. A continuación se indican los disolventes con su respectiva especificación.

Disulfuro de carbono grado HPLC

Benceno grado HPLC

Acetona grado técnico

Acetonitrilo HPLC (Aldrich)

Etanol grado técnico

Agua destilada

Piridina destilada

Acetato de etilo grado técnico

*n*-Hexano grado técnico, se purificó por destilación fraccionada.

#### II.3 Material

El desarrollo de las reacciones fue monitoreado por cromatografía en capa fina (**ccf**), utilizando placas de aluminio cubiertas con gel de sílice 60 F254 con revelador, Merck Co.. Como reveladores se utilizó, una lámpara de luz ultravioleta Mineralight Lampe, Multiband UV-254/366nm y una solución de sulfato cérico al 1% en una solución de ácido sulfúrico al 10 % y calentamiento. Como fase estacionaria para la cromatografía en columna se empleó alúmina.



#### II.4 Equipo

Los espectros de resonancia magnética protónica (**RMN <sup>1</sup>H**) y de carbono trece (**RMN<sup>13</sup>C**) se obtuvieron en un espectrómetro Varian Unity a 300 MHz y 75 MHz, respectivamente. Mediante la espectrometría de masas de Impacto Electrónico (**EMIE**) se determinó el peso molecular de los compuestos obtenidos, empleando un espectrómetro JEOL JMS AX 505 HA.

Con un espectrofotómetro Tensor 27 Bruker se adquirieron los espectros de absorción infrarroja por la técnica de pastilla (KBr). Para la determinación de los espectros de ultravioleta se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV 160U. Se utilizó un polarímetro Perkin Elmer 343 para la determinación de la rotación óptica.

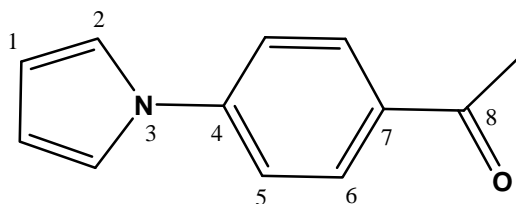
#### II.5 Técnicas electroquímicas

Los experimentos de voltamperometría cíclica (VC) se llevaron a cabo en un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30 acoplado a una computadora mediante una interfase GPIB, la cual emplea el software de adquisición de datos GPES versión 4.9. Se empleó un sistema de tres electrodos que comprende un electrodo de trabajo (superficie de carbón vítreo o platino), un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de Ag/AgNO<sub>3</sub> 0.01 M en acetonitrilo anhidro (Aldrich) para los experimentos en acetonitrilo. El electrodo de platino empleado tiene una área de 0.03141 cm<sup>2</sup> mientras que el de carbón vítreo es de 0.07068 cm<sup>2</sup>. Antes de cada experimento, los electrodos de carbón vítreo y de platino, se pulieron con alúmina (0.5 μ), se sonicaron durante 10 minutos y se lavaron con acetona, y entre cada barrido sólo se limpiaron con papel y acetona. En los experimentos en acetonitrilo se utilizaron disoluciones de TBAP (Perclorato de tetrabutilamonio), LiClO<sub>4</sub> (Perclorato de Litio) y TBAPF<sub>6</sub> (Hexafluorofosfato de Tetrabutilamonio) 0.1 M. Además, antes de iniciar los experimentos las disoluciones se desoxigenaron por burbujeo de nitrógeno durante 10 minutos, y se trabajó bajo atmósfera de nitrógeno durante la determinación experimental.

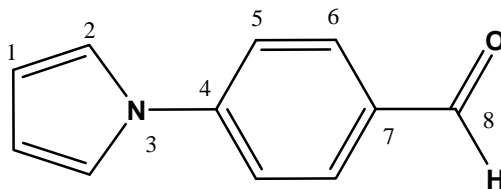
## **II.6 Protocolo de síntesis y características espectroscópicas de los compuestos sintetizados.**

### **Método general para la reacción de formación de pirroles mediante la síntesis de Paal-Knorr.**

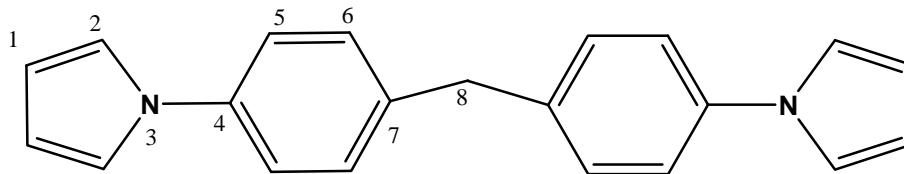
El amino compuesto (1g) se disolvió en 10mL de benceno, se añade 2,5-dimetoxi-tetrahidrofurano en cantidades equimolares y se adicionó el catalizador (ácido acético), 0.5 mL, se agitó la mezcla y se calentó a reflujo en todas las reacciones. El seguimiento de la reacción se realizó por cromatografía en capa fina (**ccf**), utilizando mezclas de disolvente Hexano-acetato de etilo 80:20 como eluyente, hasta lograr la máxima conversión (90-95%). El tiempo de reacción fue variable (1-2 hrs.). Al término de la reacción, ésta se neutralizó con  $\text{NaHCO}_3$  para eliminar el catalizador y la mezcla de reacción se extrajo con acetato de etilo (3 x 20mL). A la mezcla de reacción se le eliminó el disolvente a presión reducida, los productos se soportaron en celita y posteriormente los distintos componentes se separaron por cromatografía en una columna de 2.5 cm de diámetro y 20 cm de altura, empleando alúmina como fase estacionaria y una mezcla con diferentes proporciones de hexano/acetato de etilo, dependiendo de cada reacción. Se recristalizan con acetona/hexano y se obtienen cristales de color blanco con rendimientos del 85-95%. Los productos fueron caracterizados por resonancia magnética de hidrógeno (**RMN  $^1\text{H}$** ), resonancia magnética de carbono trece (**RMN  $^{13}\text{C}$** ), espectrometría de masas de impacto electrónico (**EMIE**), espectrofotometría de absorción infrarroja (**IR**) y espectrofotometría ultravioleta (**UV**). Utilizando el método de Paal Knorr, se sintetizaron los derivados del pirrol que a continuación se describen.

**4'-Pirrol-1-il-acetofenona (1, Pyr-Cet).**

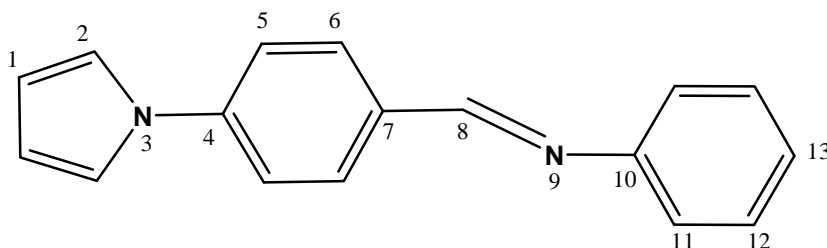
IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3140, 3065, 3006, 2921, 1679, 1602, 1522, 1470, 1425, 1329, 1272, 1196, 733, 587.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 8.0 (2H, d,  $J=4.5$ , H-6), 7.4 (2H, d,  $J=4.5$ , H-5), 7.1 (2H, t,  $J=2.1$ , H-2), 6.3 (2H, t,  $J=2.1$ , H-1), 2.5 (3H, s, H-9).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 196.6, 143.9, 133.9, 130.1, 119.2, 118.9, 111.5, 26.4. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 185 (93)  $\text{M}^+$ , 170 (100)  $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ , 142 (62)  $[\text{M}-\text{COCH}_3]^+$ , 141 (22), 115 (42), 114 (6), 89 (10), 63 (6), 43 (15). Punto de fusión: 122-124  $^\circ\text{C}$ <sup>34</sup>

**p-Pirrol-1-il-benzaldehído (2, Pyr-Ald).**

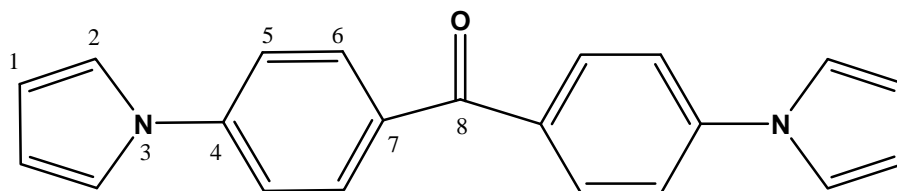
IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3132, 3105, 2805, 2734, 1690, 1603, 1520, 1334, 1173, 1065, 829, 731.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 9.9 (1H, s, H-8), 7.9 (2H, d,  $J=4.3$ , H-6), 7.5 (2H, d,  $J=4.3$ , H-5), 7.1 (2H, t,  $J=2.2$ , H-2), 6.4 (2H, t,  $J=2.2$ , H-1).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 190.7, 145.9, 133.4, 131.5, 119.7, 119.0, 111.92. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 171 (100)  $\text{M}^+$ , 142 (35)  $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ , 115 (35)  $[\text{M}-\text{CHO}-\text{C}_4\text{H}_4]^+$ , 114 (3), 85 (7), 77 (6), 51 (9), 39 (5), 28 (10), 18 (7). Punto de fusión: 84-85  $^\circ\text{C}$ <sup>35, 36</sup>

**4,4'-Dipirrol-1-il-difenilmetano(3, Pyr-Pyr).**

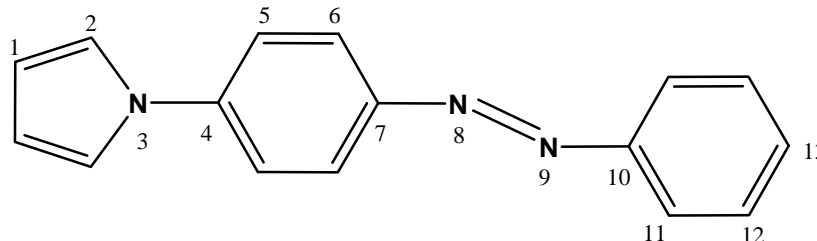
IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3130, 3060, 3037, 2914, 2839, 1517, 1481, 1326, 1069, 811, 723, 524.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 7.29 (2H, t,  $J=4.3$ , H-5), 7.23 (2H, t,  $J=4.3$ , H-6), 7.0 (2H, t,  $J=2.2$ , H-2), 6.3 (2H, t,  $J=2.2$ , H-1), 3.98 (2H, s, H-8).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 139.1, 138.2, 129.9, 120.7, 119.3, 110.3, 40.6. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 300 (3)  $\text{M}^+$ , 298 (100), 232 (3)  $[\text{M-pirrol}]^+$ , 165 (5), 156 (27)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-pirrol}]^+$ , 148 (14), 129 (6), 18 (33), 17 (10). Punto de fusión: 173-175 °C

**N-[[4-(1H-pirrol-1-il)fenil]metilen]benzenamina (4, Pyr-Imi).**

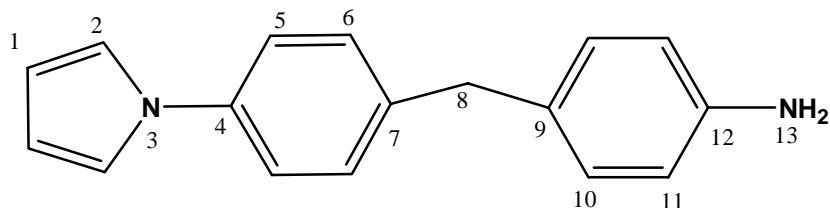
IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3138, 3029, 2879, 2858, 1610, 1581, 1521, 1331, 1174, 1070, 915, 826, 719.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 8.44 (1H, s, H-8), 7.9 (2H, d,  $J=4.3$ , H-6), 7.5 (2H, d,  $J=4.3$ , H-5), 7.4 (2H, m, H-11), 7.2 (2H, m, H-12), 7.2 (1H, m, H-13), 7.1 (2H, t,  $J=2.2$ , H-2), 6.3 (2H, t,  $J=2.2$ , H-1).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 159.0, 151.8, 142.8, 133.3, 130.3, 129.2, 126.0, 120.9, 119.9, 119.1, 111.2. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 246 (100)  $\text{M}^+$ , 245 (75), 226 (8), 179 (3)  $[\text{M-pirrol}]^+$ , 168 (9)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5]^+$ , 152 (2), 142 (5)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-CHN}]^+$ , 123 (5), 77 (26)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-CHN-pirrol}]^+$ , 51 (9). Punto de fusión: 143-145 °C

**4,4'-Dipirrol-1-il-benzofenona (5, Pyr-Cetpyr).**

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3136, 1640, 1602, 1520, 1333, 1156, 830, 720, 472.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 7.9 (4H, d,  $J=4.2$ , H-6), 7.5 (4H, d,  $J=4.2$ , H-5), 7.2 (4H, t,  $J=2.2$ , H-2), 6.4 (4H, t,  $J=2.1$ , H-1).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 193.4, 142.9, 133.6, 131.2, 127.7, 118.6, 118.4, 110.9, 39.7, 39.5, 39.2. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 312 (100)  $\text{M}^+$ , 312 (4)  $[\text{M-pirrol}]^+$ , 246 (11), 212 (4), 211 (1), 170 (71)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-pirrol}]^+$ , 142 (22), 115 (19), 28 (5). Punto de fusión: mayor a 270 °C

**1-[4-(Fenilazo)fenil]-1H-pirrol (6, Pyr-Azo).**

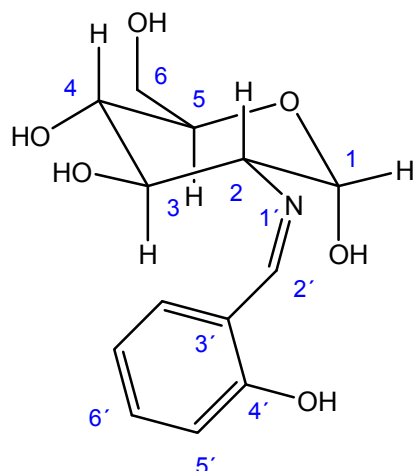
IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3142, 3059, 2922, 2852, 1600, 1514, 1443, 1330, 916, 837, 717, 688, 550.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 8.0 (2H, d,  $J=4.5$ , H-11), 7.9 (2H, d,  $J=4.5$ , H-6), 7.5 (5H, m, H-5, H-12, H-13), 7.1 (2H, t,  $J=2.2$ , H-2), 6.3 (2H, t,  $J=2.2$ , H-1).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 152.7, 150.1, 142.5, 130.9, 129.1, 124.4, 122.8, 120.3, 119.2, 111.2. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 247 (2)  $\text{M}^+$ , 245 (92), 169 (12)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5]^+$ , 141 (100)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-N}_2]^+$ , 140 (19), 114 (15), 76 (35)  $[\text{M-C}_6\text{H}_5\text{-N}_2\text{-pirrol}]^+$ , 51 (8), 39 (4), 18 (4). Punto de fusión: 165-167 °C<sup>37</sup>

**4-Amino-4'-(pirrol-1-il)difenilmetano (7, Pyr-Ami).**

IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3454, 3364, 3100, 1615, 1516, 1321, 1272, 814, 725, 509.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 7.2 (4H, d,  $J=4.2$ , H-5, H-6), 7.0 (2H, t,  $J=2.2$ , H-2), 6.9 (2H, d,  $J=4.2$ , H-10), 6.6 (2H, d,  $J=4.2$ , H-1), 6.3 (2H, t,  $J=2.1$ , H-1), 3.8 (2H, s, H-8), 3.4 (2H, s, H-13).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 144.5, 139.3, 138.7, 130.7, 129.7, 129.6, 120.5, 119.3, 115.3, 110.0, 40.3. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 248 (100)  $\text{M}^{++}$ , 247 (42), 232 (6)  $[\text{M}-\text{NH}_2]^+$ , 182 (17)  $[\text{M}-\text{pirrol}]^+$ , 156 (17), 106 (19)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{pirrol}]^+$ , 77 (4). Punto de fusión: 103-105  $^\circ\text{C}$ .

**II.7 Síntesis y características espectroscópicas de los derivados de glucosamina sintetizados.****2-Desoxi-2-[[2-(hidroxifenil)metileno]amino]-D-glucopiranososa (mezcla de isómeros E/Z) (8).**

En un matraz se pesaron 6.3 mL (60 mmol) de salicilaldehído, 10g (46.4 mmol) de clorhidrato de D-(+)-glucosamina (**glu**) y 6.3g (75 mmol) de bicarbonato de sodio, se añadieron 75 mL de agua destilada y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Transcurrido el tiempo, se filtra el sólido a presión reducida, se lava con agua fría hasta pH neutro y se seca. El rendimiento de la reacción es del 90% (12.1 g). Se recrystalizó con MeOH dando un polvo amarillo p.f.183-186 $^\circ\text{C}$ .<sup>38</sup>

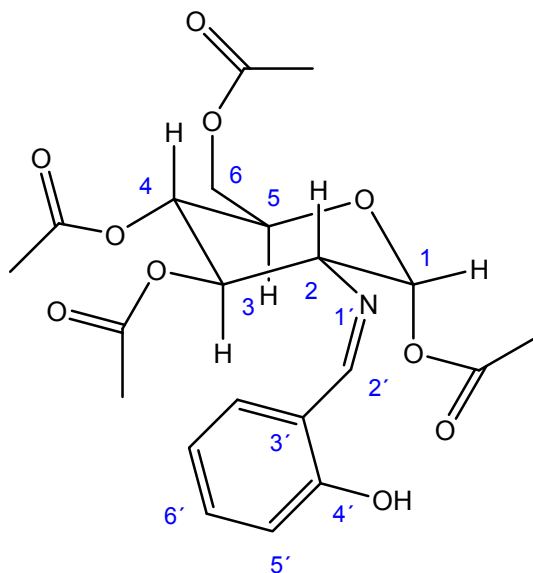


IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3393, 2937, 2885, 1632, 1493, 1408, 1279, 1154, 1097, 1012, 898, 767, 596.  $^1\text{H}$  RMN (500 MHz) DMSO- $\text{D}_6$ ,  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 14.05 (s, 1H, menor isómero), 13.34 (s, 1H, mayor isómero), 8.47 (s, 1H, menor isómero), 8.39 (s, 1H, mayor isómero), 7.5-7.28 (m, 2H), 6.92-6.8 (m, 2H), 6.75 (1H, d,  $J=6.5$ , mayor isómero), 6.55 (1H, d,  $J=4$ , menor isómero), 5.08 (1H, d,  $J=5.5$ ), 4.99 (1H, d,  $J=5.5$ ), 4.96 (1H, d,  $J=5.5$ ), 4.94 (1H, d,  $J=5.5$ ), 4.7 (1H, dd,  $J=7.5, 7$ ), 4.56 (1H, t,  $J=6$ ), 3.75-3.63 (2H, m), 3.55-3.40 (2H, m), 3.30-3.13 (2H, m), 2.85 (1H, dd, 7.5, 7).  $^{13}\text{C}$  RMN DMSO- $\text{D}_6$  (125 MHz)  $\delta$  ppm: 166.7, 160.5, 132.3, 132.2, 131.6, 118.8, 118.5, 117.8, 116.9, 116.3, 95.2, 92.0, 76.8, 76.4, 74.6, 72.3, 70.9, 70.6, 70.1, 61.1. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 283 (47)  $\text{M}^+$ , 164 (100), 163 (48)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-\text{CHN}]^+$ , 134 (57), 121 (52), 107 (66)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_5]^+$ , 91 (12), 77 (23). EMAR FAB $^+$ :  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NO}_6$  calculado 284.1134, observado 284.1129  $\text{M}^+$  +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular

### **2-Desoxi-2-[(2-hidroxifenil)metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranosida (9).**

Se colocan 9.3g (32.8 mmol) de **8** en un matraz seco, se añaden 50mL de Piridina recién destilada y finalmente se agregan 30mL (300 mmol) de anhídrido acético lentamente y con agitación. La reacción es moderadamente exotérmica. La mezcla de reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 24 horas con agitación magnética, transcurrido el tiempo se añaden 100 mL de agua fría y se agita

durante 30 minutos. Se forma un precipitado de color blanco, que se filtra y se lava con ácido cítrico (0.6M) hasta que desaparezca el olor a piridina, Rendimiento 88% (13.1g), Se recristaliza con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  obteniéndose cristales blancos. p.f. 135-136°C.<sup>38</sup>

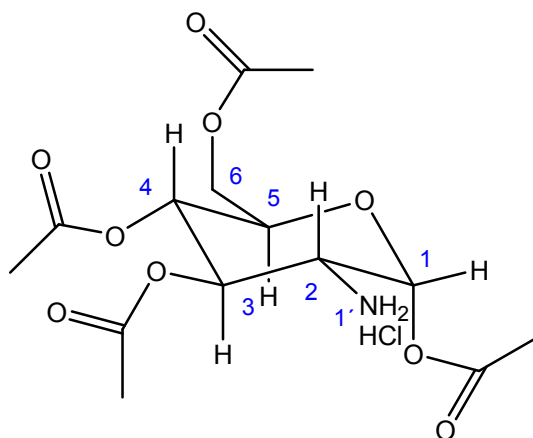


IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3466, 2935, 1749, 1628, 1367, 1276, 1214, 1035, 899, 759.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300 MHz)  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 12.00 (1H, intercambio con  $\text{D}_2\text{O}$ , HO-Ph), 8.34 (1H, s, N=CH), 7.36 (1H, td,  $J=8.5, 1.5$ , H-4'), 7.28 (1H, dd,  $J=7.5, 1.5$ , H-6'), 6.96 (1H, d,  $J=8.5$ , H-3'), 6.91 (1H, td,  $J=7.5, 0.6$ , H-5'), 5.91 (1H, d,  $J=8.4$ , H-1), 5.45 (1H, t,  $J=9.6$ , H-3), 5.18 (1H, t,  $J=9.6$ , H-4), 4.39 (1H, dd,  $J=12, 4.1$ , H-6), 4.16 (1H, d,  $J=12, 1.6$ , H-6), 3.98 (1H, m, H-5), 3.51 (1H, dd,  $J=6.1, 6$ , H-2), 2.1 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.04 (6H, s, 2- $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.92 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75 MHz)  $\delta$  ppm: 169.6, 169.2, 168.9, 168.3, 161.09, 133.4, 131.9, 118.9, 118.3, 117.48, 92.9, 73.3, 73.1, 68.2, 61.9, 20.55, 20.53, 20.3, 20.29. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 451 (83)  $\text{M}^+$ , 392 (5)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{12}]^+$ , 332 (14)  $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-\text{CHN}]^+$ , 183(100), 176 (18), 107 (22)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4-\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_5]^+$ , 43 (64). EMAR FAB $^+$ :  $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_{10}$  calculado 452.1557  $\text{M}^+$ , observado 452.1564  $\text{M}^+$  +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular.



**Clorhidrato de 2-amino-2-desoxi-1, 3, 4, 6-tetra-O-acetil-D-glucopiranosa (10).**

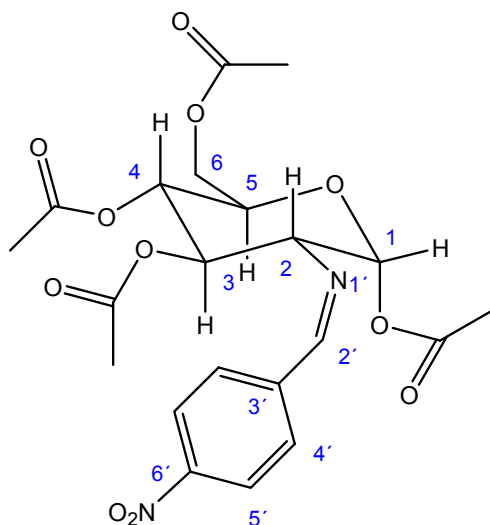
Se disuelven 10g (22.1 mmol) de **9** en acetona (100 mL) y se calienta, se le adicionan 2 mL de HCl 0.5 N y el producto se precipita. La mezcla se refluja durante 30 minutos, se enfría y se filtra, el filtrado se lava con acetona fría hasta eliminar acidez. Se recristaliza con EtOAc/MeOH obteniéndose cristales blancos. Rendimiento 85% (7.3 g), p.f. 225-230°C.<sup>38</sup>



IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3300-2500 banda ancha, 2002, 1761, 1594, 1513, 1433, 1365, 1201, 1038, 898, 666, 639, 600.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CD}_3\text{OD}$  (300 MHz)  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 5.88 (1H, d,  $J=8.7$ , H-1), 5.37 (1H, dd,  $J=10.5, 9.3$ , H-3), 5.08 (1H, dd,  $J=10.2, 9.3$ , H-4), 4.82 (3H, s,  $\text{NH}_3^+$ ), 4.3 (1H, dd,  $J=12.6, 4.5$ , H-6), 4.11 (1H, dd,  $J=12.6, 2.7$ , H-6), 4.03 (1H, m, H-5), 3.62 (1H, dd,  $J=10.5, 9$ , H-2), 2.19 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.09 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.029 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.022 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CD}_3\text{OD}$  (75 MHz)  $\delta$  ppm: 172.1, 171.9, 171.1, 170.0, 91.6, 74.0, 72.1, 69.3, 62.6, 54.4, 20.7, 20.6, 20.45 (2C). EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): (no se observa)  $\text{M}^+$ ,  $^+\text{-HCl}$  348 (9), 305 (3), 287 (24), 245 (21), 227 (13), 185 (31), 114 (83), 101 (38), 96 (32), 72 (63), 59 (53), 43 (100). HRMS FAB $^+$ :  $\text{M}^+\text{-HCl}$   $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{NO}_9$  calculado 348.1295, observado 348.1293  $\text{M}^+$  +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular.

**2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil]metileno]amino]-1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (11).**

En un matraz se coloca 1g (2.62 mmol) de **10**, 0.137g de bicarbonato de sodio, 0.1g de bromuro de tetrabutilamonio y 0.393g de p-nitrobenzaldehído, se añaden 5 mL de agua y 5 mL de diclorometano, la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas, se extrae el producto formado con diclorometano (3x15mL), se seca con sulfato de sodio, se concentra y se purifica por cromatografía en columna de sílice eluyendo con diferentes mezclas de Hexano/Acetato de etilo. Se recristalizó con acetona/hexano obteniéndose cristales color amarillo. Rendimiento 68% (945 mg) p.f. 169-171°C.

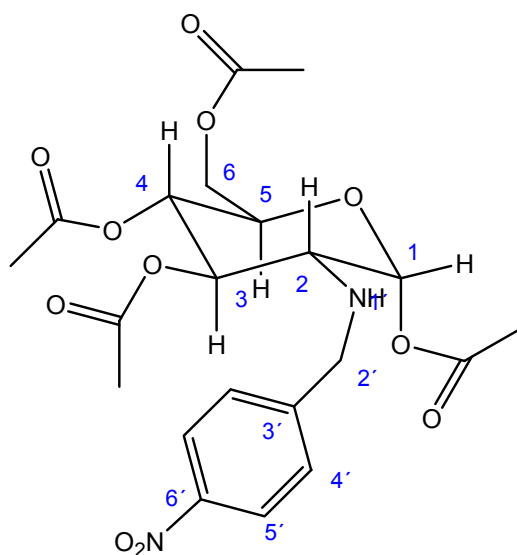


$[\alpha]_D$ : +98 (MeOH  $c=0.4$ ). IR (KBr)  $V\text{ cm}^{-1}$ : 3105, 3080, 3027, 2972, 2938, 1758, 1647, 1601, 1526, 1424.5, 1370, 1351, 1221, 1035.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 8.36 (1h, s, H-2'), 8.26 (2H, d,  $J=4.3$ , H-5'), 7.91 (2H, d,  $J=4.3$ , H-4'), 6.0 (1H, d,  $J=9$ , H-1), 5.49 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9.3, H-3), 5.18 (1H, dd,  $J=10.2$ , 9.3, H-4), 4.4 (1H, dd,  $J=12.0$ , 4.2, H-6), 4.15 (1H, dd,  $J=12.0$ , 2.1, H-6), 4.04 (1H, m, H-5), 3.59 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9, H-2), 2.12 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.06 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.05 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 1.91 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ).  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 170.4, 169.7, 169.2, 168.4, 162.7, 149.4, 140.3, 129.1, 123.9, 92.7, 72.8, 72.73, 67.7, 61.6, 20.5, 20.3. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 481 (1)  $\text{M}^+$ , 421 (42)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{12}]^+$ , 420 (22), 319 (25), 290 (24), 247 (37), 230 (29), 205 (73), 139 (9)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4-$

$C_6H_7NO_5^+$ , 43 (100). EMAR FAB<sup>+</sup>:  $C_{21}H_{24}N_2O_{11}$  calculado 481.1458 M<sup>+</sup>, observado 481.1444 M<sup>+</sup> +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular.

**2-Desoxi-2-[[[4-nitrofenil]metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos**  
**(12).**

Se colocan 1g (2.079 mmol) de **11** en un matraz y se disuelven en 5mL de acetonitrilo, posteriormente se añaden 0.310g de cianoborohidruro de sodio, se ajusta pH entre 5-7 con ácido acético glacial y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. El producto se extrae  $CH_2Cl_2$  (3x15mL), se concentra a presión reducida, se obtiene un aceite viscoso de color amarillo. Rendimiento 98% (984mg).

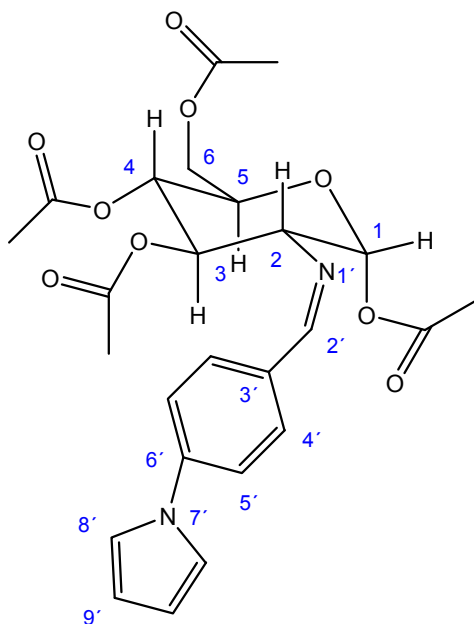


$[\alpha]_D: +90$  (MeOH  $c=0.4$ ). IR (KBr)  $V\text{ cm}^{-1}$ : 3356, 3020, 2940, 2877, 1751, 1522, 1347, 1222, 1040, 748.  $^1H$  RMN  $CDCl_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=Hz$ : 8.2 (2H, d,  $J=4.5$ , H-5'), 7.4 (2H, d,  $J=4.5$ , H-4'), 5.6 (1H, d,  $J=9$ , H-1), 5.1 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9.3, H-3), 5.08 (1H, dd,  $J=10.2$ , 9.3, H-4), 4.3 (1H, dd,  $J=12.0$ , 4.2, H-6), 4.11 (1H, dd,  $J=12.0$ , 2.1, H-6), 3.98 (2H, d, H-2'), 3.8 (1H, m, H-5), 2.92 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9, H-2), 2.1 (3H, s,  $CH_3CO$ ), 2.07 (3H, s,  $CH_3CO$ ), 2.05 (3H, s,  $CH_3CO$ ), 2.03 (3H, s,  $CH_3CO$ ), 2.01 (1H, s, H-1').  $^{13}C$  RMN  $CDCl_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 170.74, 170.5, 169.5, 168.9, 147.7, 147.1, 128.4, 123.6, 94.8, 73.8, 72.5, 68.1, 61.6, 60.6, 51.2, 21.02,

20.7, 20.6. EMIE (70eV) m/z (% ar): 483 (2) M<sup>+</sup>, 422 (25), 380 (8), 260 (8), 231 (30), 194 (98), 149 (25), 136 (24) [M-C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 106 (13), 77(13), 43 (100). EMAR FAB<sup>+</sup>: C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub> calculado 483.1615 M<sup>+</sup>, observado 483.1610 M<sup>+</sup> +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular.

**2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil]metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (13, Pyr-Imiglu).**

En un matraz se coloca 1g (2.62mmol) de **10** y se adicionan 0.137g de bicarbonato de sodio, 0.1g de bromuro de tetrabutilamonio y 0.393g de *p*-pirrol-1-il-benzaldehído, se añaden 5 mL de agua y 5 mL de diclorometano, la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 24 horas, transcurrido el tiempo se hacen extracciones con diclorometano (3x15mL), se seca con sulfato de sodio, se concentra y se purifica por cromatografía en columna. Rendimiento 60%. Se recrystaliza con acetona/hexano obteniéndose un sólido color blanco. p.f. 191-192°C.

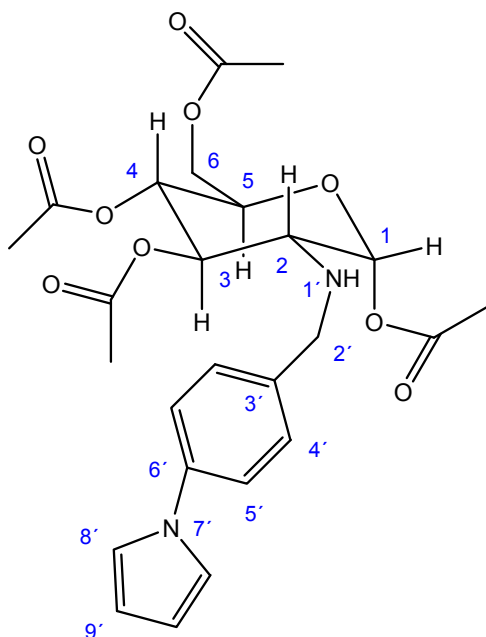


[ $\alpha$ ]<sub>D</sub>: +26 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> c=0.4). UV (MeOH) nm: 300, 219.5, 205. IR (KBr) V cm<sup>-1</sup>: 2922, 2876, 1746, 1215, 1075, 1038. <sup>1</sup>H RMN CDCl<sub>3</sub> (300MHz),  $\delta$  ppm *J*=Hz: 8.4 (1H, s, H-2'), 7.78 (2H, d, *J*=4.3, H-4'), 7.42 (2H, d, *J*=4.3, H-5') 7.13 (2H, t, *J*=2.1, H-8'),

6.37 (2H, t,  $J=2.1$ , H-9'), 5.95 (1H, d,  $J=9$ , H-1), 5.46 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9.3, H-3), 5.16 (1H, dd,  $J=10.2$ , 9.3, H-4), 4.37 (1H, dd,  $J=12.0$ , 4.2, H-6), 4.17 (1H, dd,  $J=12.0$ , 2.1, H-6), 4.15 (1H, m, H-5), 3.51 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9, H-2), 2.1 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO), 2.04 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO), 2.03 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO), 1.89 (3H, s, CH<sub>3</sub>CO). <sup>13</sup>C RMN CDCl<sub>3</sub> (75MHz)  $\delta$  ppm: 170.4, 169.7, 169.3, 168.5, 163.8, 143.2, 132.6, 131.4, 129, 123.9, 120, 119.7, 119, 111.2, 93.2, 73.3, 73.1, 73, 68.4, 62, 20.6, 20.5, 20.3. EMIE (70eV) m/z (% ar): 500 (20) M<sup>+</sup>, 440 (62) [M-C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>]<sup>+</sup>, 267 (48), 225 (52), 212 (23), 156 (70) [M-C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>, 43 (100), 18 (41). EMAR FAB<sup>+</sup>: C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub> calculado 501.1873 M<sup>+</sup>, observado 501.1867 M<sup>+</sup>. +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular.

**2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil]metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (14, Pyr-Amiglu).**

Se colocan 1g (2. mmol) de **13** en un matraz y se disuelven en 5 mL de acetonitrilo, posteriormente se añaden 0.320g de cianoborohidruro de sodio, se ajusta el pH entre 5-7 con ácido acético glacial y se agita durante 3 horas a temperatura ambiente. El producto se extrae CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x15mL), se concentra a presión reducida. Se obtienen 953 mg de un aceite viscoso de color amarillo. Rendimiento 95%.



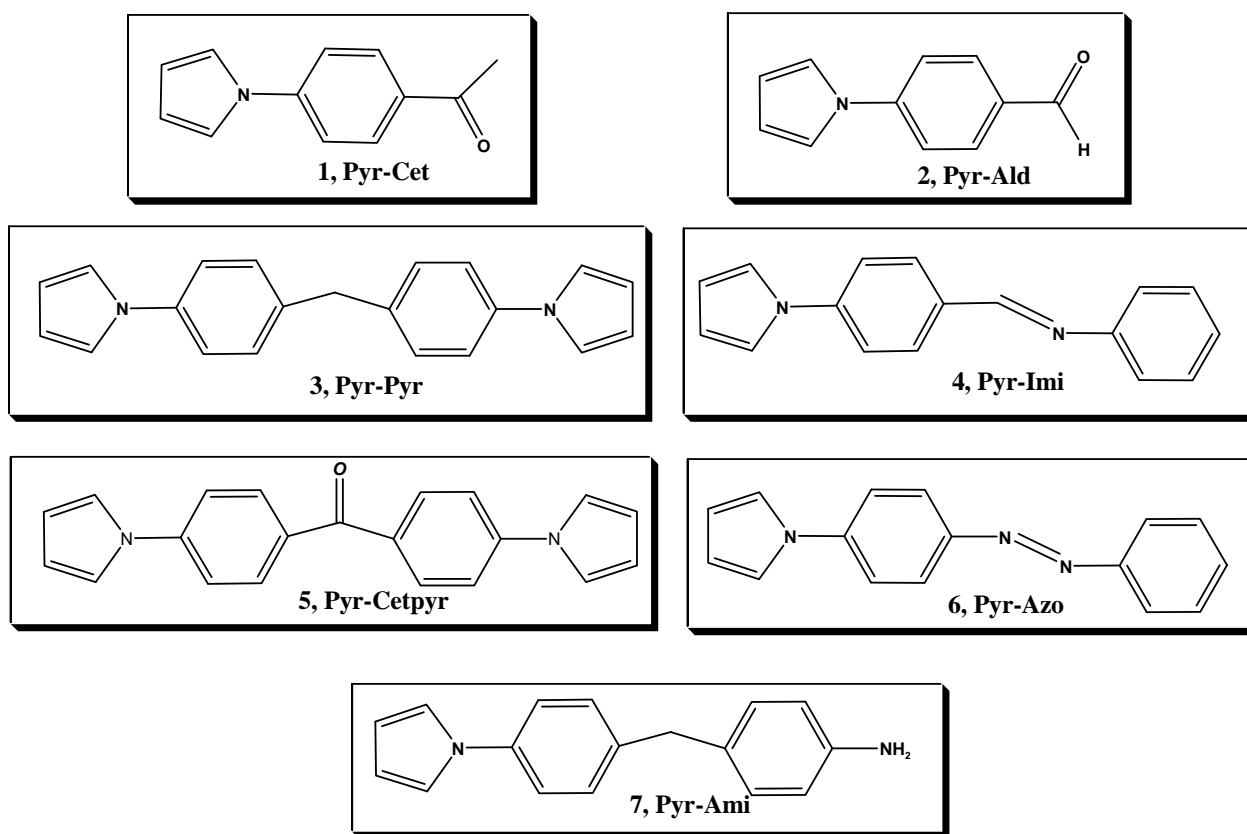
$[\alpha]_D$ : +21 (MeOH  $c=0.4$ ). UV (MeOH) nm: 257, 206. IR (KBr)  $\nu$   $\text{cm}^{-1}$ : 3358, 3141, 2925, 1705, 1522, 1369, 1328, 1224, 1114, 1070, 1044.  $^1\text{H}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (300MHz),  $\delta$  ppm  $J=\text{Hz}$ : 7.32 (2H, d,  $J=4.3$ , H-4'), 7.26 (2H, d,  $J=4.3$ , H-5') 7.13 (2H, t,  $J=2.1$ , H-8'), 6.34 (2H, t,  $J=2.1$ , H-9'), 6.6 (1H, d,  $J=9$ , H-1), 5.1 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9.3, H-3), 5.0 (1H, dd,  $J=10.2$ , 9.3, H-4), 4.3 (1H, dd,  $J=12.0$ , 4.2, H-6), 4.09 (1H, dd,  $J=12.0$ , 2.1, H-6), 3.89 (1H, m, H-5), 3.83 (2H, d, H-2'), 2.95 (1H, dd,  $J=11.1$ , 9, H-2), 2.1 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.07 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.03 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.02 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 2.0 (1H, s, H-1').  $^{13}\text{C}$  RMN  $\text{CDCl}_3$  (75MHz)  $\delta$  ppm: 170.8, 170.6, 169.6, 169.0, 139.9, 137.3, 129.2, 120.5, 119.2, 110.4, 94.9, 73.9, 72.59, 68.3, 61.8, 60.3, 51.5, 21, 20.6. EMIE (70eV)  $m/z$  (% ar): 502 (1)  $\text{M}^{++}$ , 214 (14), 171 (11)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4-\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5]^+$ , 156 (100)  $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4-\text{C}_6\text{H}_8\text{NO}_5]^+$ , 43 (20). EMAR FAB<sup>+</sup>:  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_9$  calculado 503.2030  $\text{M}^{++}$ , observado 503.2034  $\text{M}^{++}$  +/- 10 ppb, concuerda para la fórmula molecular.

### III. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MONÓMEROS DE PIRROL

#### III.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los monómeros

La síntesis de los pirroles se llevó a cabo vía la reacción de Paal Knorr, obteniéndose rendimientos del 85 al 95%. Esta síntesis resultó altamente efectiva, ya que los productos fueron obtenidos con buenos rendimientos, partiendo del 2,5-dimetoxitetrahydrofurano, que en medio ácido, sufre la apertura del anillo de tetrahydrofurano, formando por un lado un compuesto 1,4 dicarbonílico y por otro lado metanol. En todos los casos, se obtuvieron cristales que tienden a tomar un color amarillento en presencia de luz y aire, debido a que el pirrol tiende a oxidarse ligeramente bajo estas condiciones; por lo tanto, los monómeros fueron colocados bajo atmósfera de nitrógeno y en refrigeración (4°C) para evitar dicho problema.

Cabe mencionar que se obtuvieron 4 derivados del pirrol aún no descritos en la literatura (**Pyr-Pyr**, **Pyr-Imi**, **Pyr-Cetpyr** y **Pyr-Ami**), a pesar de presentar una estructura relativamente sencilla y de obtenerse por un método ampliamente conocido, dichos compuestos son novedosos y hasta ahora no se ha descrito su aplicación en área electroquímica (Fig. 18).

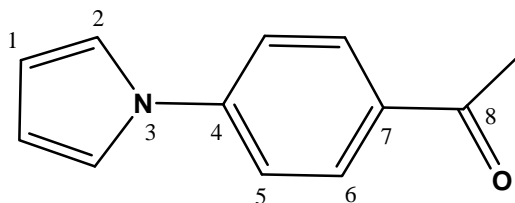


**Figura 18.** Pirroles obtenidos en este trabajo y que se analizaron electroquímicamente.

Para corroborar la estructura de los pirroles sintetizados, se llevó a cabo la caracterización por resonancia magnética nuclear de hidrógeno, resonancia magnética nuclear de carbono 13 e infrarrojo, a continuación se presenta de manera detallada, el análisis espectroscópico para el 4'-Pirrol-1-il-acetofenona, el análisis es similar para los otros pirroles considerados en este estudio, y los datos correspondientes se encuentran en el apéndice.

Debido a que las estructuras de los compuestos utilizadas en este estudio contienen la unidad pirro-fenilo, solamente se analizará espectroscópicamente el siguiente pirrol sustituido para identificar las señales principales.



**4'-Pirrol-1-il-acetofenona.**

En el espectro de resonancia magnética nuclear (ver apéndice, espectro 41) obtenido de Pyr-cet, se observa una señal simple en 2.59 ppm que integra para 3 protones y que corresponde a los protones del metilo; por otro lado, en 6.38 y 7.15 ppm ( $J=2.1$ ), se observan dos tripletes que integran para dos hidrógenos cada uno y que corresponden a los protones del pirrol H-1 y H-2, respectivamente; mientras que en 7.99 y 7.45 ppm ( $J=4.5$ ), se observa el sistema  $A_2B_2$  de los protones H-5 y H-6, pertenecientes al anillo bencénico, dicho sistema (pirrol-fenilo) se presenta en todos los derivados de pirrol sintetizados. En este caso, los hidrógenos H-6 se desplazan a campo bajo por la presencia del grupo electroatractor (cetona), caso contrario a lo que ocurre cuando el grupo es electrodonador.

El espectro de resonancia magnética de carbono 13 (ver apéndice, espectro 42 ) presenta las señales correspondientes a 8 carbonos. Se observa una señal en 196 ppm, característica del grupo carbonilo, en este caso de la cetona; por otro lado, se observa el carbono del metilo en 26 ppm. Las señales correspondientes a los carbonos aromáticos se observan en 111.5 (C-1), 118.8 (C-5), 119.1 (C-2), 130.0 (C-6), 133.8 (C-7) y 143.8 (C-4) ppm.

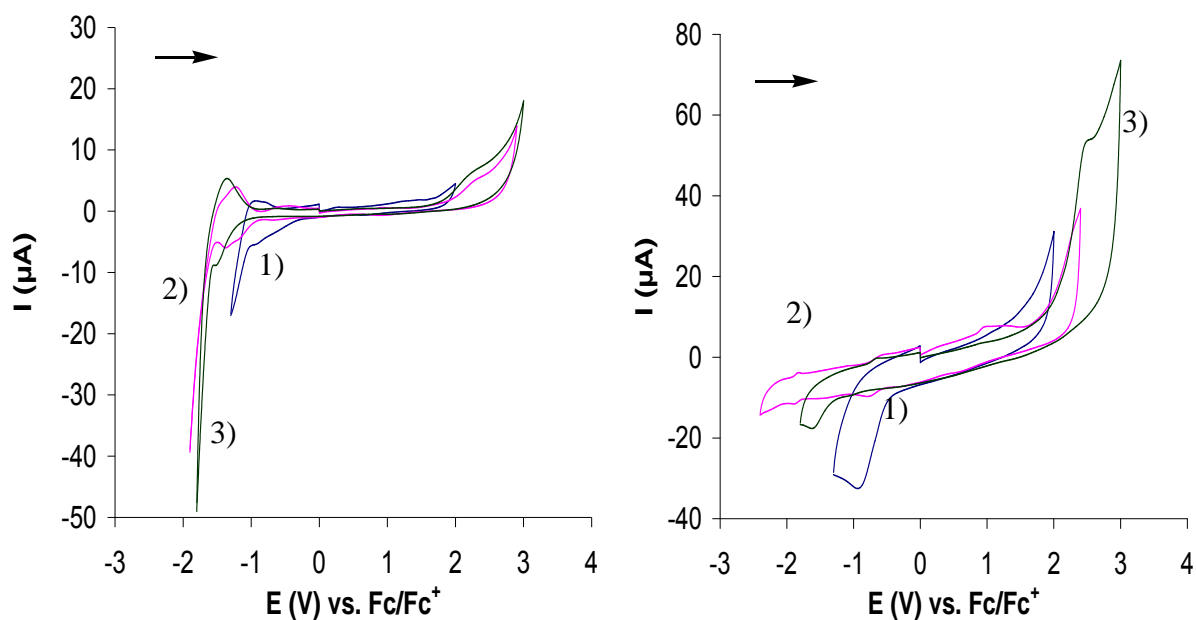
En el espectro de infrarrojo (ver apéndice, espectro 44), se observan los estiramientos asimétricos del metilo en  $2921\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las torsiones asimétricas y simétricas se muestran en  $1470$  y  $1361\text{ cm}^{-1}$  respectivamente; por otro lado, se observa la señal característica de estiramiento del grupo carbonilo en  $1679\text{ cm}^{-1}$ , mientras que, las bandas de los sistemas aromáticos se observan en  $3140$ ,  $3109$  y  $3065\text{ cm}^{-1}$ .

### III.2 Caracterización electroquímica de los monómeros

Los derivados de pirrol sintetizados (Fig. 18) se estudiaron mediante voltamperometría cíclica, en electrodos de platino y carbón vítreo; considerando diferentes ventanas de electroactividad, para establecer las mejores condiciones de electropolimerización de cada monómero; además de estudiar la influencia del tamaño de los iones del electrolito, en la formación del polipirrol. Los barridos de potencial se inician en un potencial de corriente nula.

Para este estudio se prepararon soluciones de concentración 0.01 M del monómero en disoluciones electrolíticas. Las disoluciones empleadas son acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>, acetonitrilo/0.1 M TBAP y acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. Los electrodos de trabajo fueron platino ( $A=0.03141\text{ cm}^2$ ) y carbón vítreo ( $A=0.07068\text{ cm}^2$ ). Se emplea platino como contraelectrodo (CE) y Ag/Ag<sup>+</sup> como electrodo de referencia (ER). Los datos están expresados empleando el sistema ferroceno-ferrocianuro (Fc/Fc<sup>+</sup>) como referencia. Este potencial se obtiene al añadir, al final de cada experimento, 5 mM ferroceno; se realiza la voltamperometría cíclica, obteniendo la señal reversible del ferroceno y finalmente se determinan los potenciales de pico de oxidación y reducción para obtener el potencial estándar del sistema con la semisuma de dichos potenciales.

En la figura 19 se muestra la ventana de electroactividad de cada uno de los electrolitos empleados en este trabajo. Se observa que el LiClO<sub>4</sub> (-1.5 a 2.0 V), presenta una ventana menor comparada con el TBAP (-2.0 a 3.0 V) y el TBAPF<sub>6</sub> (-2 a 3.0 V), esto indica el amplio intervalo de estabilidad que presentan las sales cuaternarias de amonio cuando son utilizadas como sales conductoras en electroquímica, además permite observar señales mejor definidas en un amplio intervalo de potencial. Por otro lado, la ventana de electroactividad del perclorato de litio se ve modificada probablemente por la presencia de agua, la cual afecta de manera notable las propiedades del electrolito.



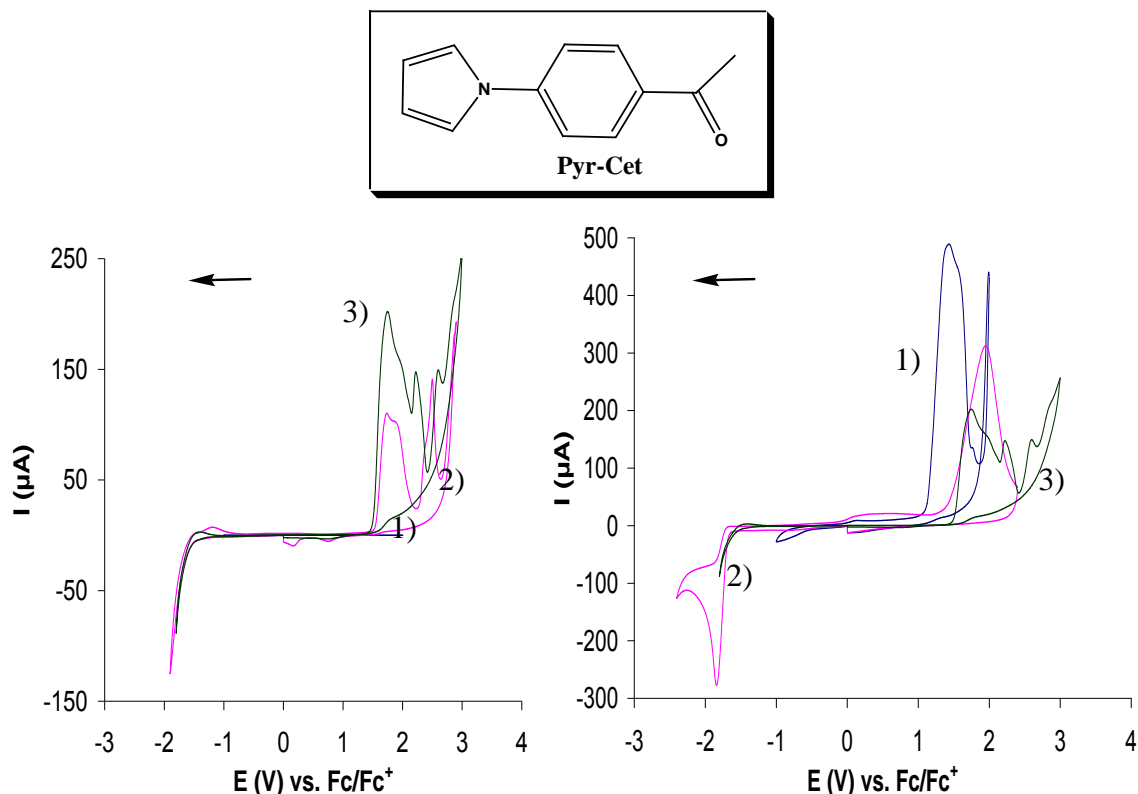
**Figura 19.** Ventana de electroactividad de los electrolitos en acetonitrilo. CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1)  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ , 2)  $0.1 \text{ M TBAP}$ , 3)  $0.1 \text{ M TBAPF}_6$ .

Para explorar el comportamiento de los sistemas, se hicieron una serie de estudios por voltamperometría cíclica de los monómeros de pirrol. Se realizó un estudio de  $E_\lambda$  y se determinaron las señales de oxidación y reducción. Se observó el comportamiento electroquímico, tanto en oxidación como en reducción, para cada una de las funciones químicas que conforman los monómeros. En aquellos monómeros que en las condiciones encontradas en la voltamperometría cíclica presentaron señal reversible, se obtuvo el potencial redox.

### III.3 Estudio Electroquímico de los Monómeros

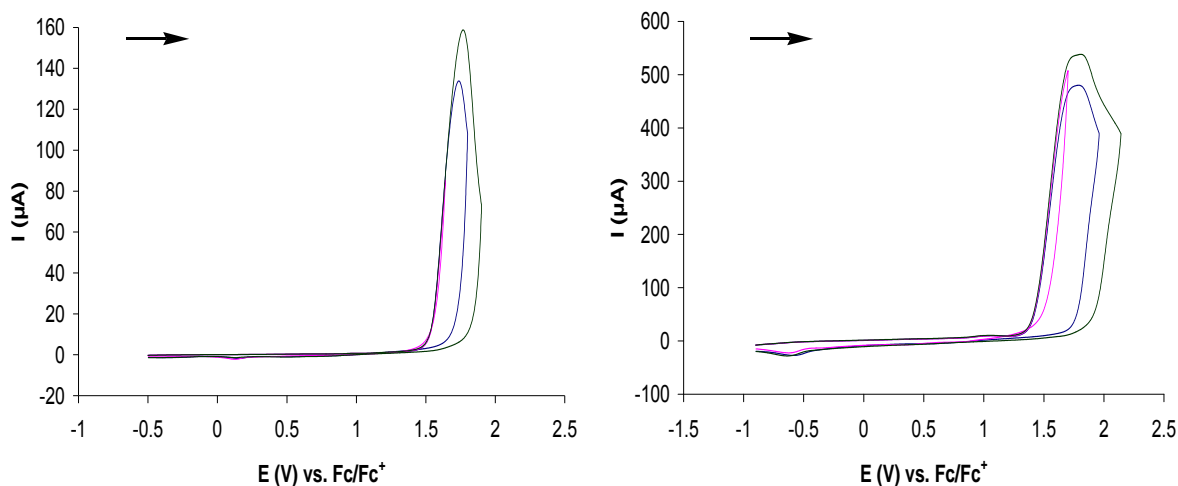
En la figura 20 se observa el análisis electroquímico del pirrol obtenido de la *p*-aminoacetofenona (**Pyr-Cet**). En los tres electrolitos utilizados se observa la señal de oxidación y sobreoxidación del pirrol entre  $1.4\text{-}1.8 \text{ V}$  y  $2.0\text{-}2.5 \text{ V}$ , respectivamente. Se observa un ligero desplazamiento de las señales a valores menos positivos, cuando se usa  $\text{LiClO}_4$  (Figura 18 izq. y der.) ; por otro lado, cuando se utiliza electrodo de carbón vítreo en TBAP (Figura 18 izq.), se logra observar la señal irreversible de reducción de

la cetona a pinacol y alcohol en un potencial de  $-1.9\text{ V}$ .<sup>34</sup> El comportamiento electroquímico de este compuesto fue descrito por Salmón y cols.,<sup>34</sup> empleando como medio acetonitrilo/ $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  donde se obtiene que el potencial de oxidación del monómero es de  $1.52\text{ V}$  con respecto al electrodo de calomel saturado con  $\text{KCl}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ .

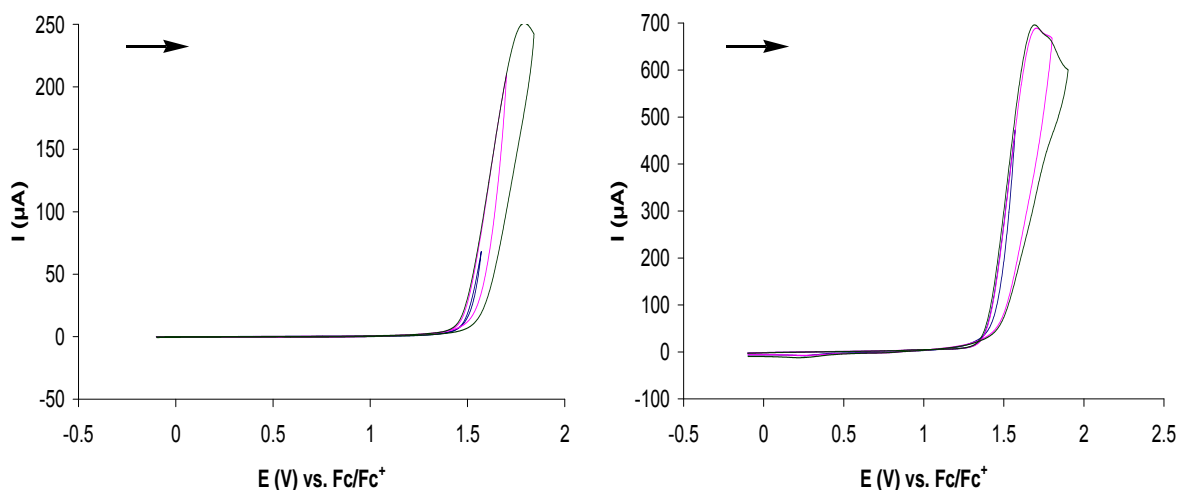


**Figura 20.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cet**  $10\text{ mM}$  en acetonitrilo. CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100\text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) El: Platino. Der.) El: Carbón vítreo. 1)  $0.1\text{ M LiClO}_4$ , 2)  $0.1\text{ M TBAP}$ , 3)  $0.1\text{ M TBAPF}_6$ .

Las figuras **21** (izq. y der.) y **22** (izq. y der.) muestran el análisis de  $E_\lambda$  de **Pyr-Cet**, en TBAP y  $\text{TBAPF}_6$ , respectivamente, el barrido se inicia en dirección positiva y se observan los diferentes potenciales en donde ocurre la oxidación del anillo pirrólico de **Pyr-Cet**, si se sobrepasan estos potenciales, se llega a sobreoxidación. Por otro lado, al no tener señal de reducción, se demuestra que la señal de oxidación corresponde a formación del radical catión del anillo de pirrol. En base a estos estudios se eligieron los potenciales de electropolimerización de los monómeros que se presentan mas adelante.



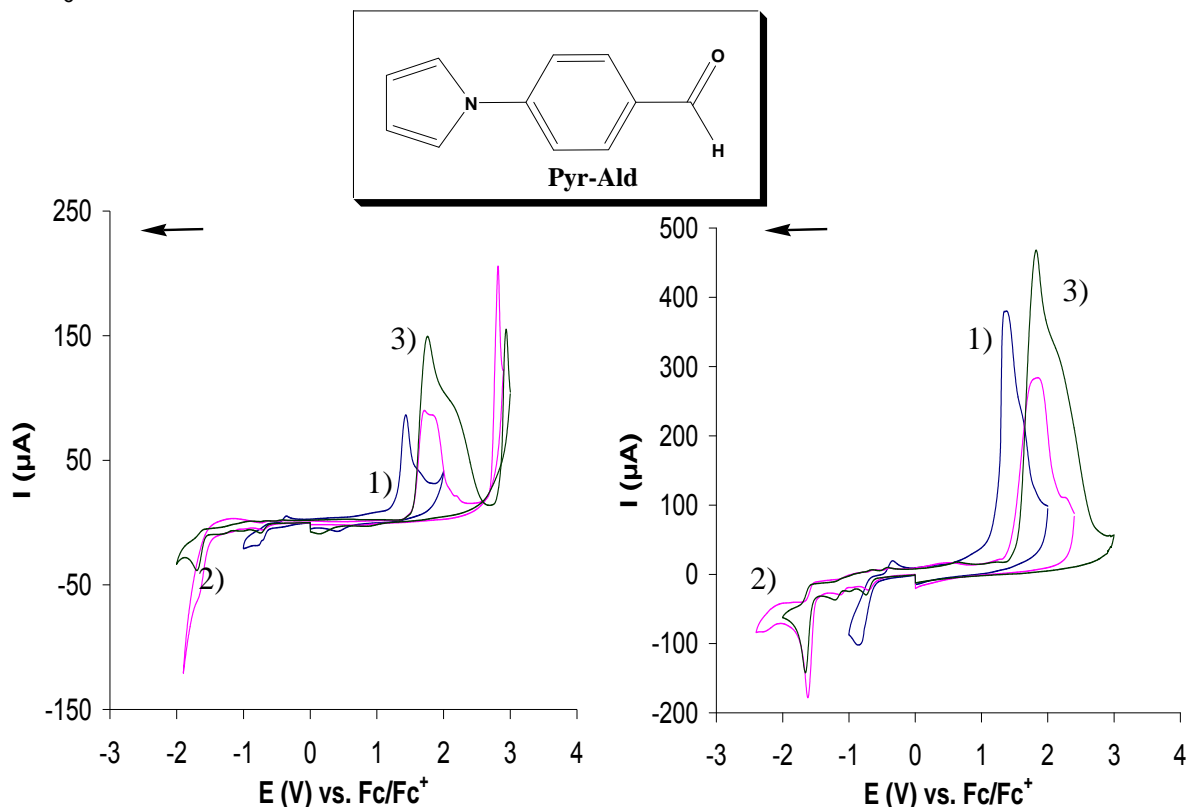
**Figura 21.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cet** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.



**Figura 22.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cet** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

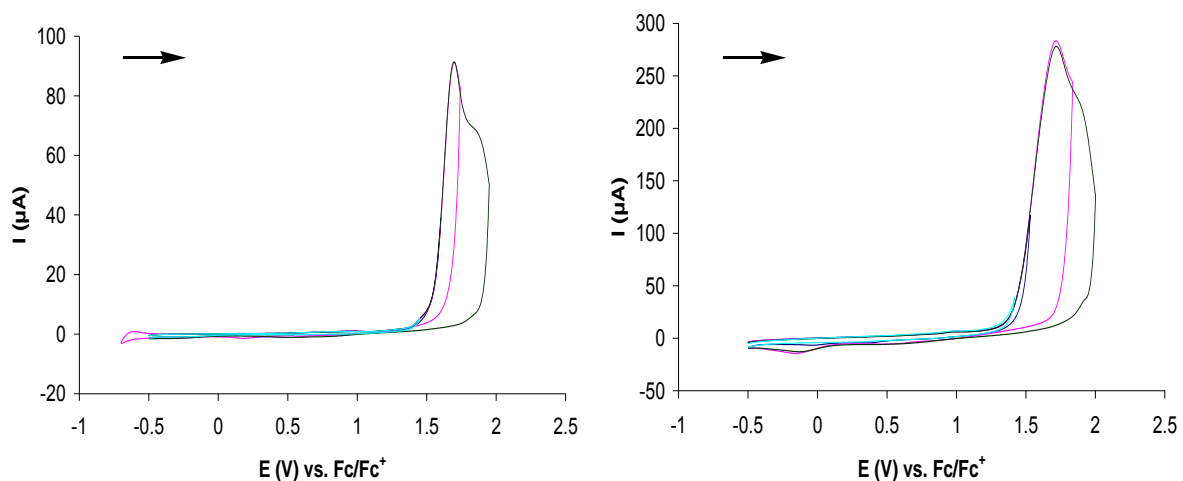
El voltamperograma obtenido de **Pyr-Ald** (Figura 23 izq. y der.) muestra la señal de oxidación del pirrol en un potencial de 1.4-1.8 V, dependiendo del electrolito empleado. En la parte de reducción se observa la señal del aldehído a alcohol y pinacol, mayoritariamente formación de pinacol en un potencial de -1.7 V (Figura 23 izq.),<sup>38</sup> mostrando un comportamiento similar al observado en el caso anterior, esta

señal se observa mejor definida en electrodo de carbón vítreo, debido a que este electrodo tiene mayor área de contacto que el de platino, por otro lado, no se observa en  $\text{LiClO}_4$  ya que su ventana de electroactividad es más pequeña que la del TBAP y del  $\text{TBAPF}_6$ .

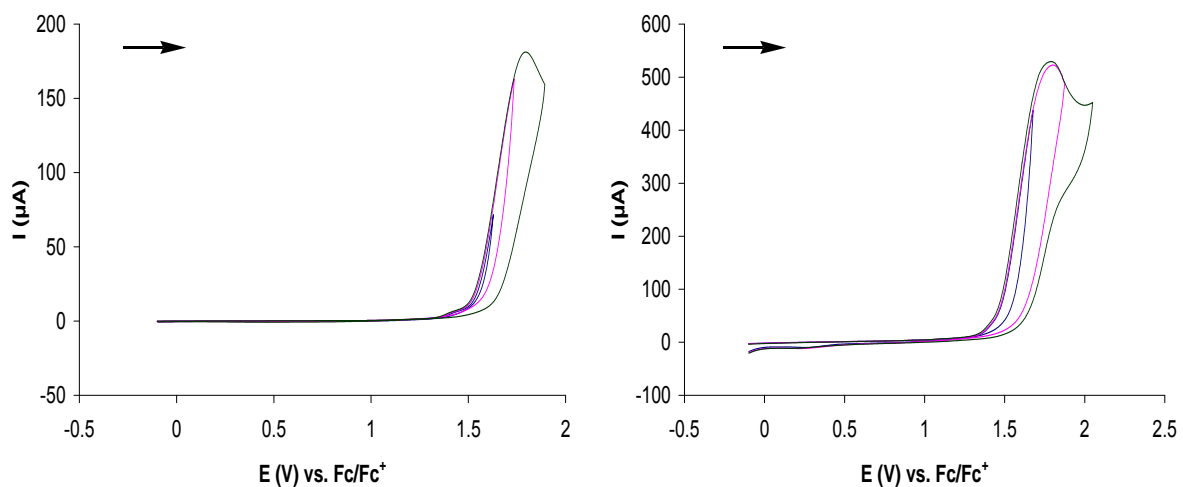


**Figura 23.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ald** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1)  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ , 2)  $0.1 \text{ M TBAP}$ , 3)  $0.1 \text{ M TBAPF}_6$ .

En las figuras **24** (izq. y der.) y **25** (izq. y der.) se muestra el barrido positivo realizado a diferentes potenciales muestra la oxidación del pirrol sin encontrar señales en la parte negativa del voltamperograma, evidenciando que no existen reacciones simultaneas a la oxidación del pirrol, este estudio se realizo con el objetivo de caracterizar cada una de las señales y evitar generar especies no deseadas en el medio de estudio.

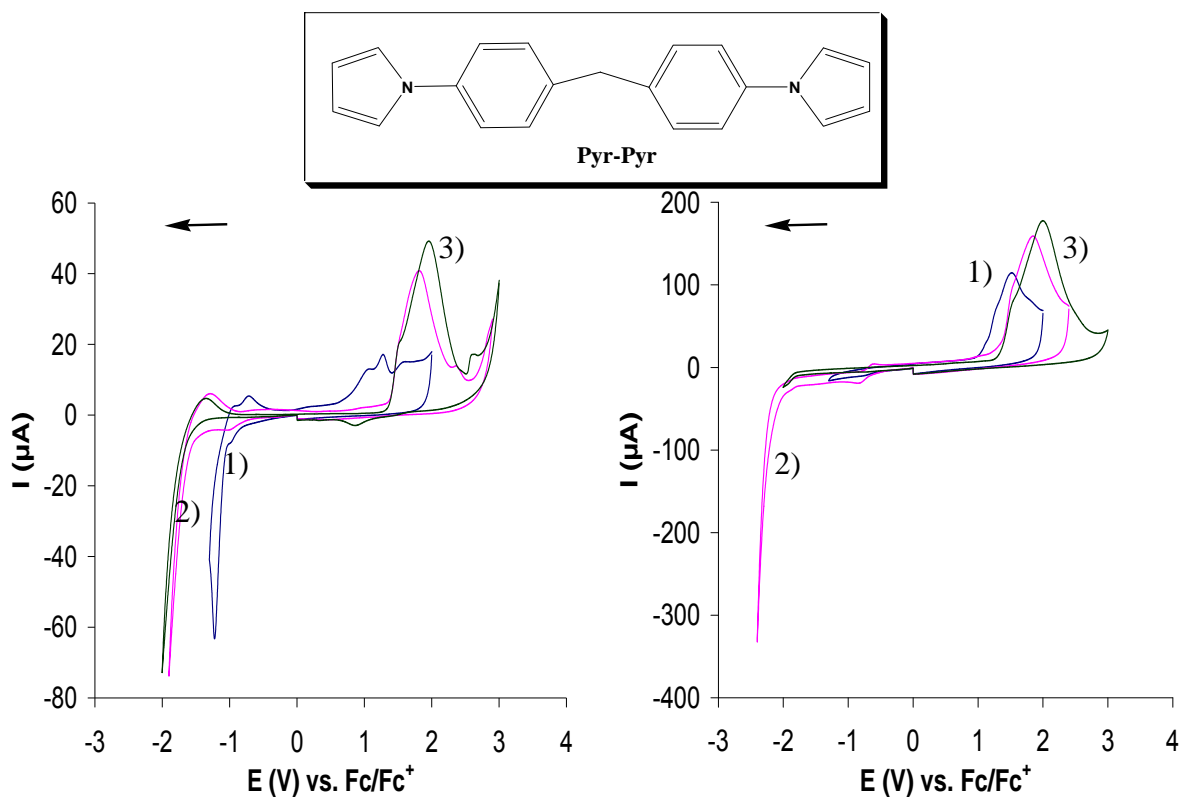


**Figura 24.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ald** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

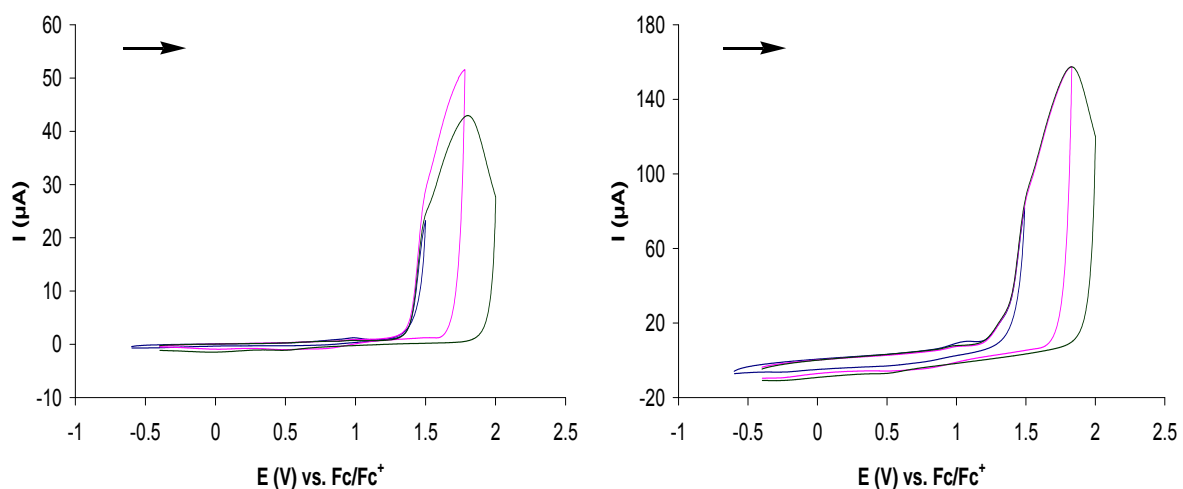


**Figura 25.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ald** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

En la voltamperometría cíclica de **Pyr-Pyr** (Fig. 26 izq. y der.), se observa que en ambos electrodos las señales de oxidación del pirrol entre 1.4-1.7 V, la señal de sobreoxidación no se observa claramente; sin embargo, se da a partir de 1.6 V. En este caso, el electrodo de carbón vítreo no registra señales en la parte catódica (Fig. 26 der.), ya que en esta molécula no hay grupos que sean susceptibles a una reacción de reducción.

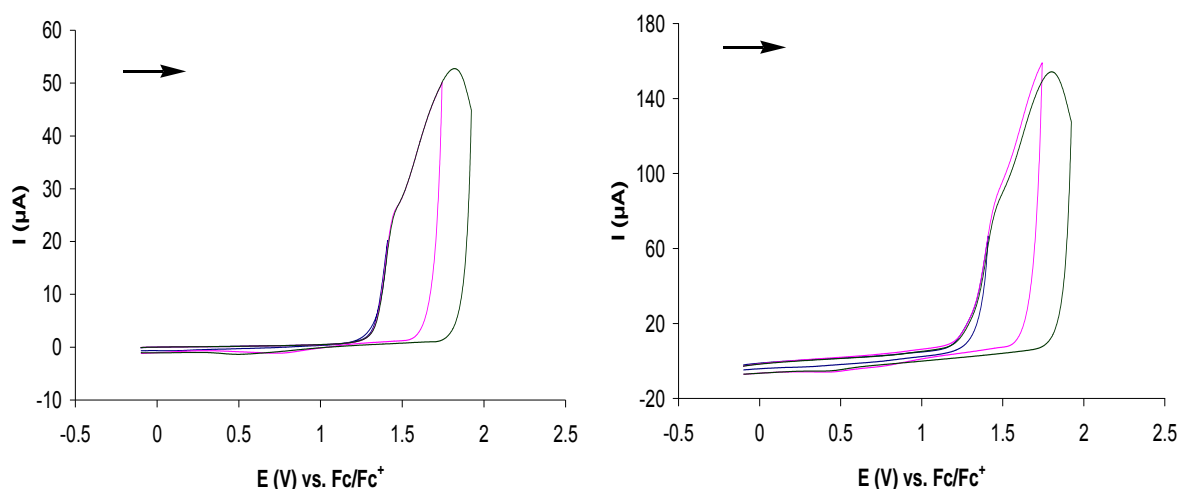


**Figura 26.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1) 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 2) 0.1 M TBAP, 3) 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.



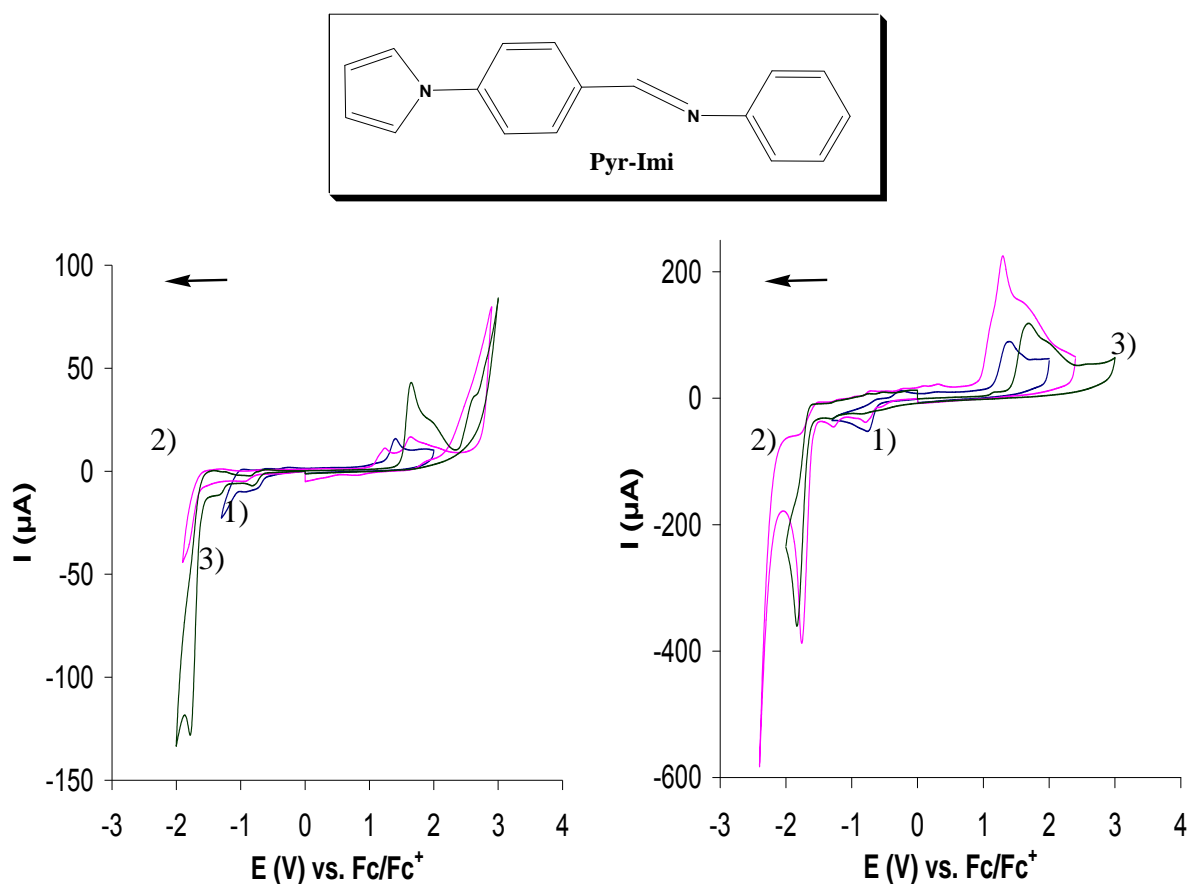
**Figura 27.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.



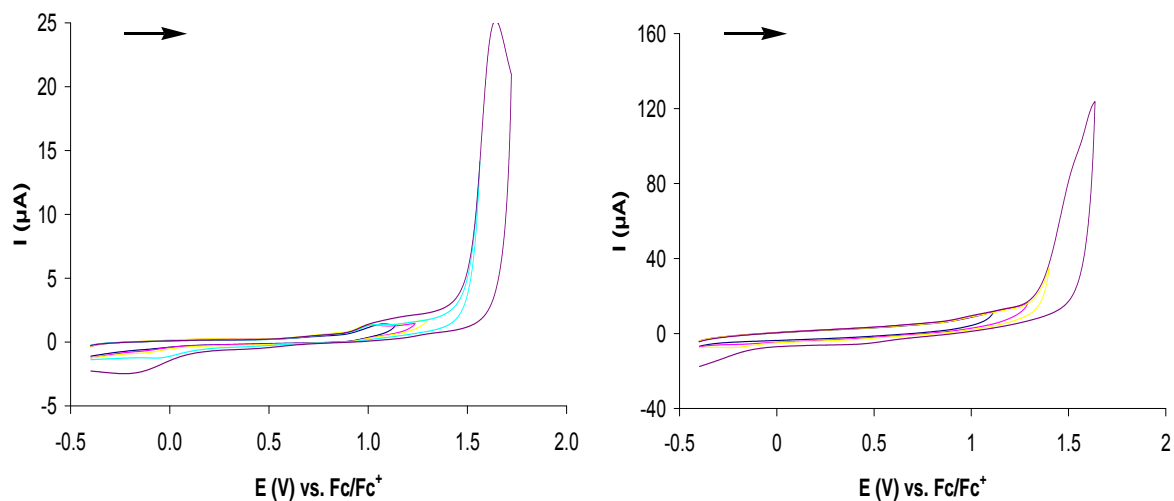


**Figura 28.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) El: Platino. Der.) El: Carbón vítreo.

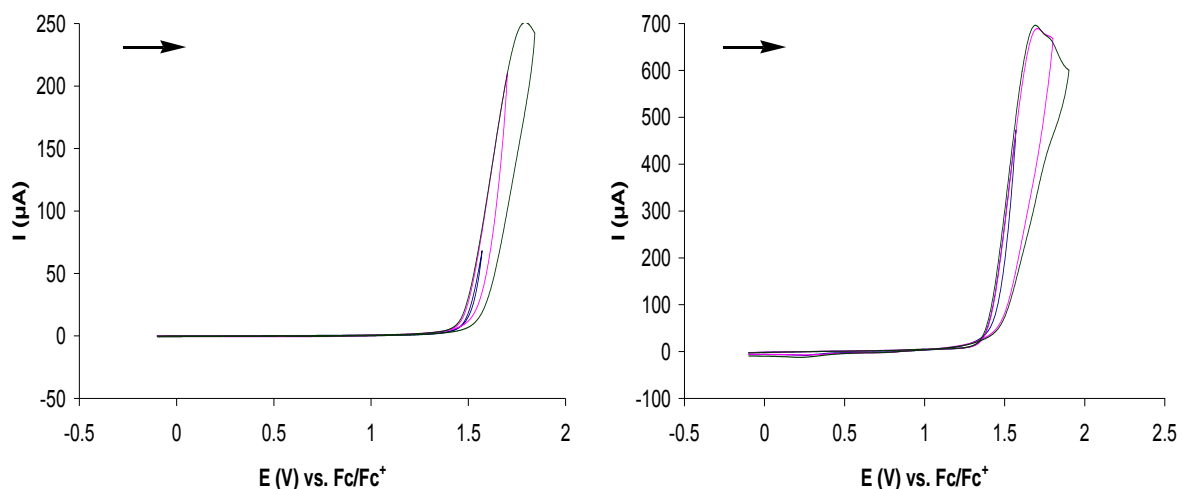
La voltamperometría cíclica de **Pyr-lmi** (Fig. 29 izq. y der.) muestra las señales de oxidación y sobreoxidación del pirrol en 1.4-1.6 V y 1.9-2.0 V, respectivamente. En este compuesto se observa la señal irreversible de reducción del grupo imino a -1.8 V<sup>39</sup> en el electrodo de carbón vítreo (Fig. 29 der.). En las figuras **30** (izq. y der.) y **31** (izq. y der.) se muestra el barrido en dirección positiva.



**Figura 29.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imi** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1) 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 2) 0.1 M TBAP, 3) 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.

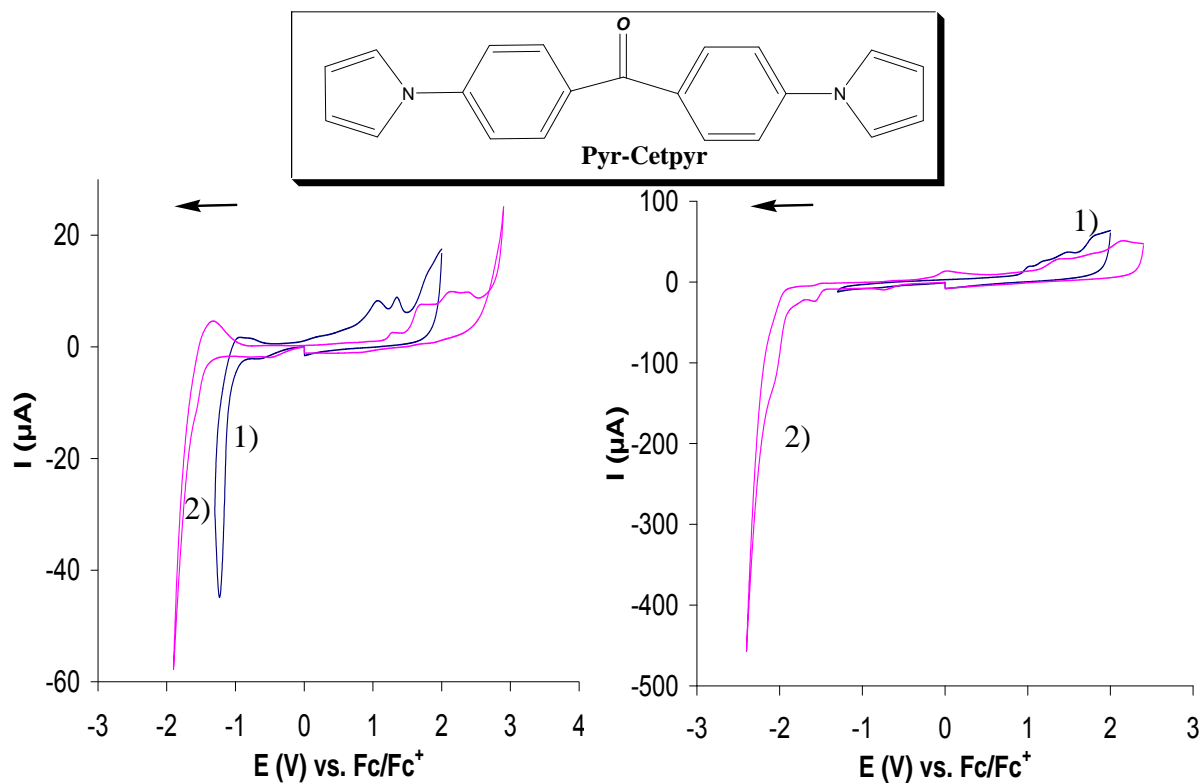


**Figura 30.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imi** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

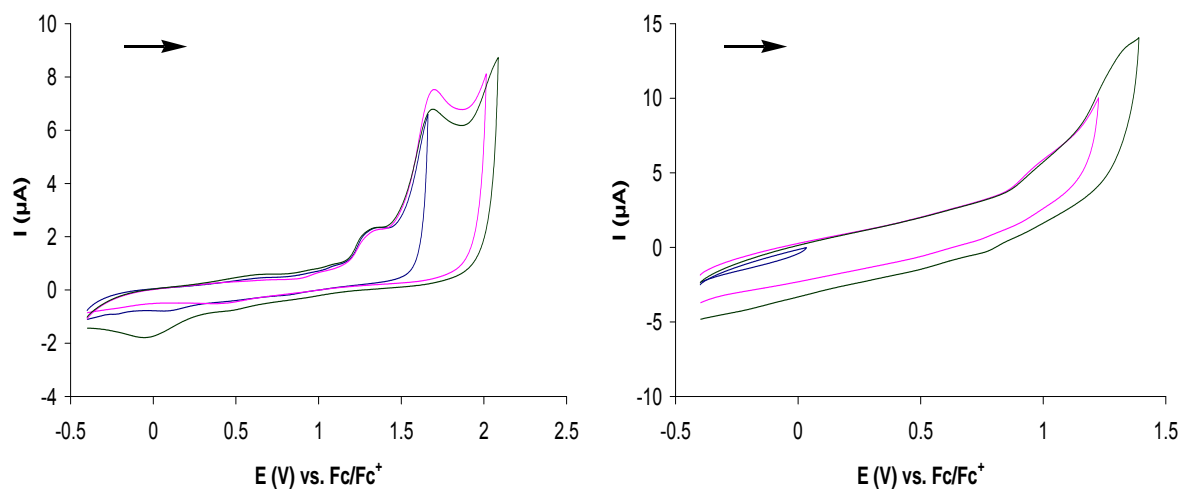


**Figura 31.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-lmi** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) El: Platino. Der.) El: Carbón vítreo.

En el caso de los voltamperogramas obtenidos de **Pyr-Cetpyr** (Fig. 32 izq. y der), se observan ligeramente los picos de oxidación y reducción; sin embargo, se encuentran muy poco definidos debido a que este compuesto tiene muy poca solubilidad en acetonitrilo, así como en diferentes disolventes que se pueden emplear en un estudio electroquímico (diclorometano, dimetilsulfóxido, acetona), por lo que no se pudo lograr un estudio claro de este compuesto; la corriente generada es mínima por lo que es difícil distinguir las señales del compuesto de las del electrolito soporte, sobretodo cuando se emplea el electrodo de carbón vítreo (Fig. 32 der.) que presenta mayor área de contacto, además no se logra observar la señal de reducción del grupo carbonilo.

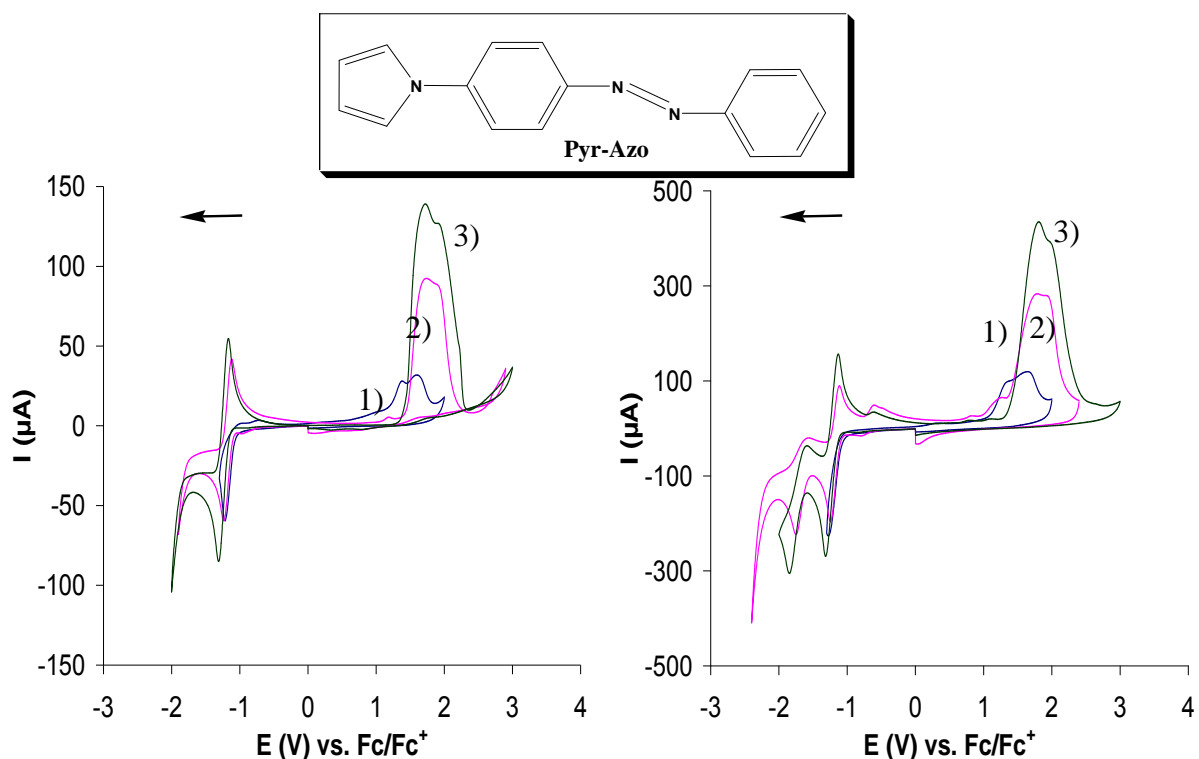


**Figura 32.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cetpyr** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1) 0.1 M  $\text{LiClO}_4$ , 2) 0.1 M TBAP.

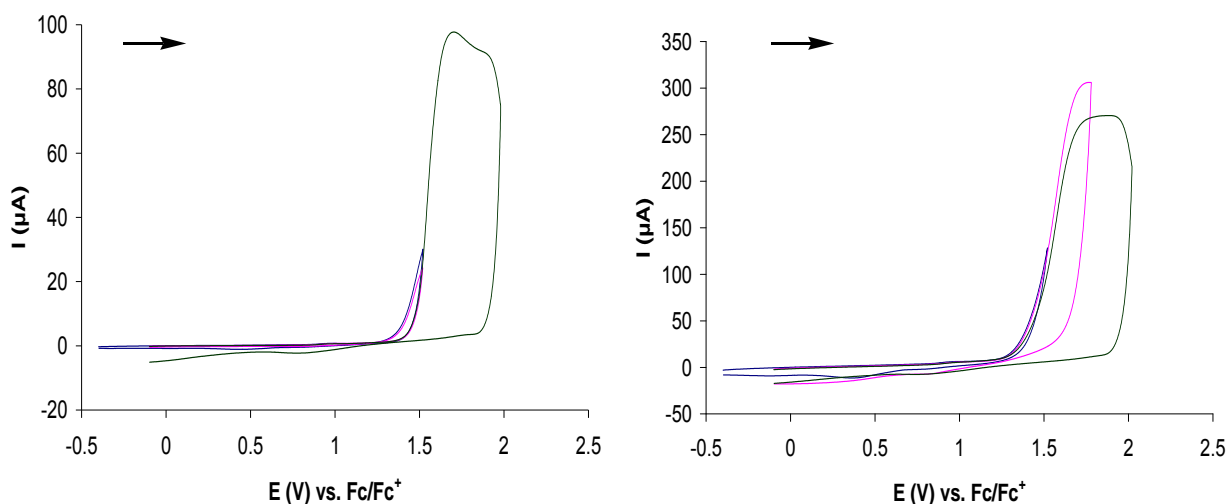


**Figura 33.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cetpyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

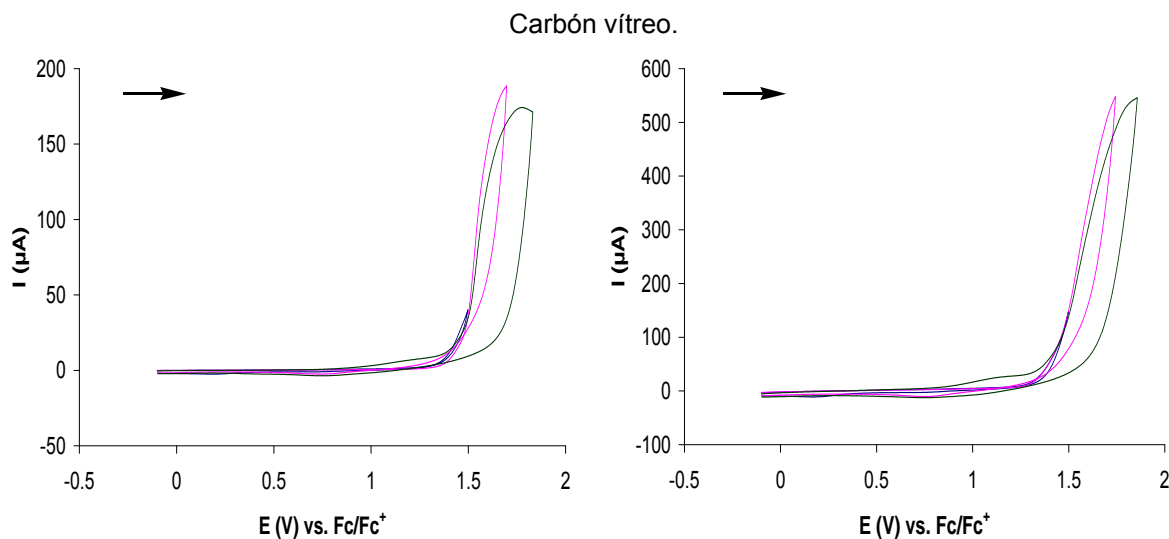
El barrido de **Pyr-Azo** (Fig. 34 izq. y der.) muestra un pico en 1.4 -1.7 V que corresponde a la oxidación del pirrol a radical catión; por otro lado, en la parte de reducción se muestran la señal reversible que proviene de la formación del radical anión en un potencial de  $-1.2$  V (Fig. 23 izq. y der.),<sup>40</sup> este último compuesto presenta la formación del dianión del hidrazobenceno que se protona fácilmente y se descompone en arilhidrazina.<sup>40</sup> Este compuesto se estudió por Audebert y cols.,<sup>37</sup> usando como medio acetonitrilo/TEAP 0.1 M, sin embargo, dichos autores no describen las señales de reducción del sistema azo.



**Figura 34.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Azo** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1) 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 2) 0.1 M TBAP, 3) 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.



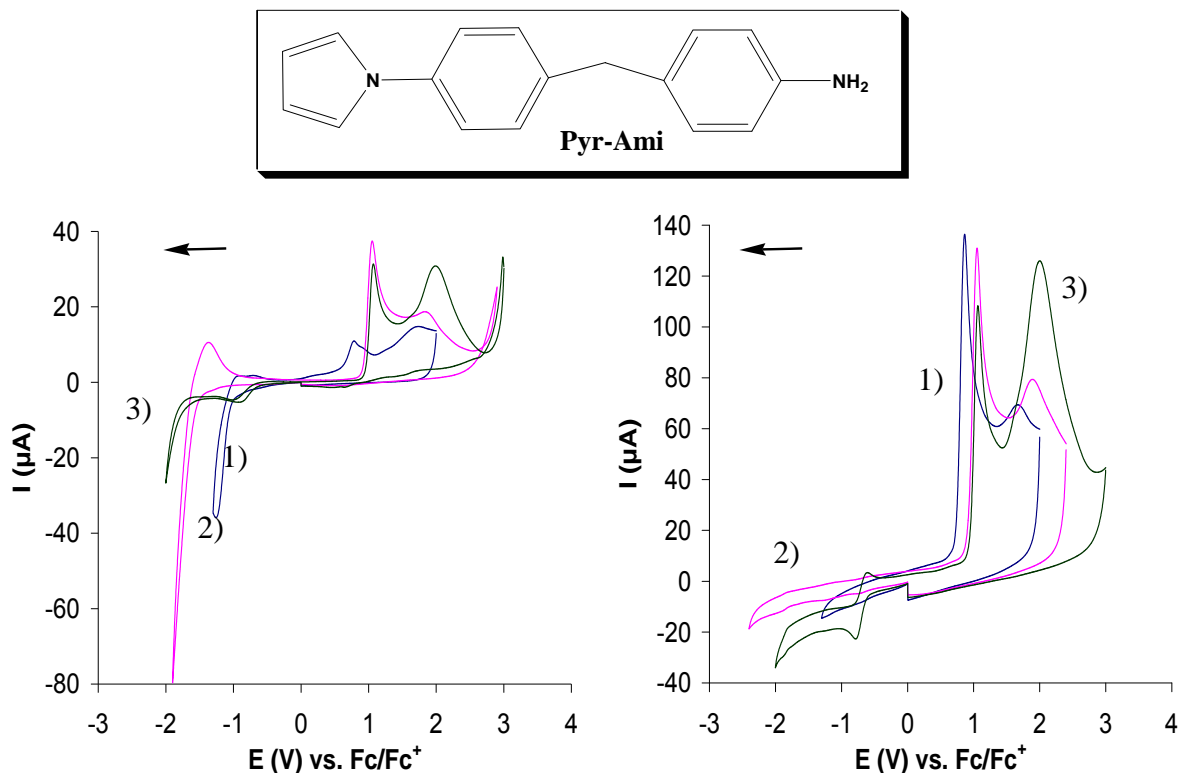
**Figura 35.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Azo** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI:



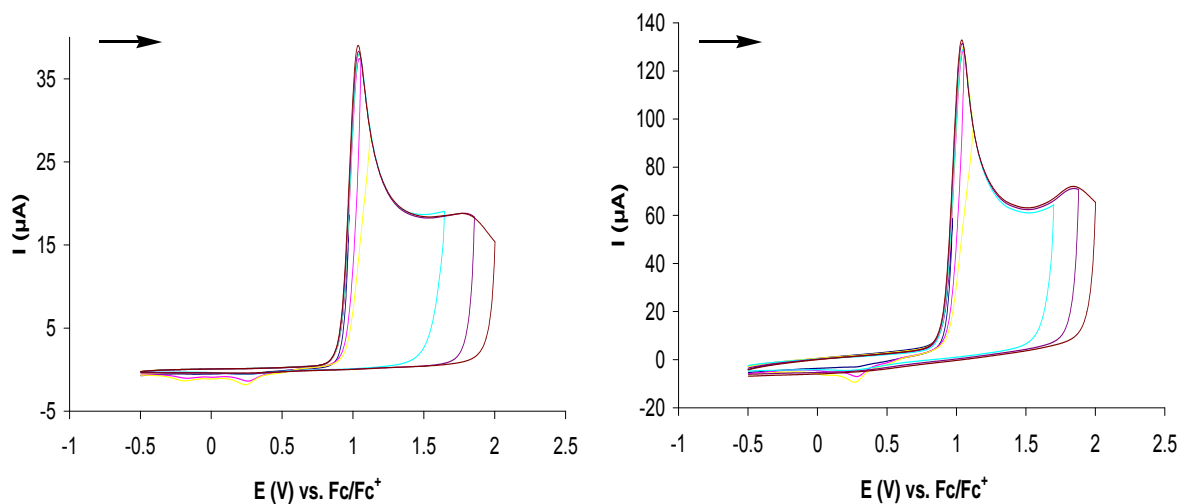
**Figura 36.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Azo** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

Para el caso del compuesto **Pyr-Ami** (Fig. 37 izq. y der.), se observa una primera señal de oxidación (a) en 0.9-1.0 V, que corresponde a la oxidación del grupo amino, de la cual se podrían obtener tres productos; sin embargo, por estar impedida la posición *para*, solamente se puede obtener la formación de un azocompuesto,<sup>41</sup> la segunda señal en 1.8-2.2 V corresponde a la sobreoxidación del pirrol. Es difícil saber a qué corresponde el potencial debido a que el electrodo se modifica por la oxidación de la

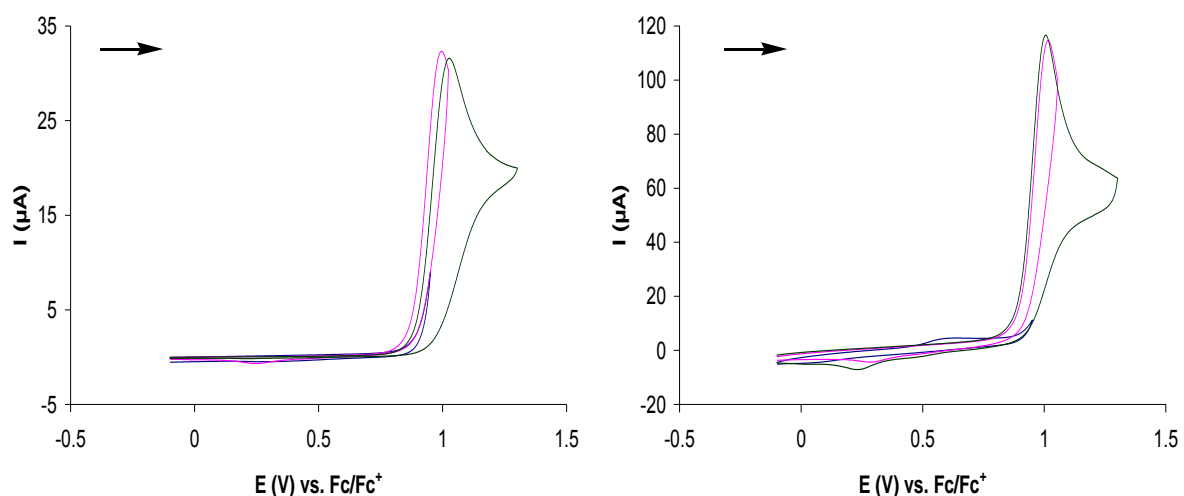
amina primaria, ya que en los electrodos se observo un sólido fino depositado sobre electrodo.



**Figura 37.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ami** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo. 1) 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 2) 0.1 M TBAP, 3) 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.



**Figura 38.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ami** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.



**Figura 39.** Voltamperograma cíclico de Pyr-Ami 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

En la tabla 6, 7 y 8 se resume el comportamiento electroquímico de los compuestos analizados, mostrando sus potenciales de oxidación y de reducción. El estudio se realizó tomando como referencia el potencial estándar del ferroceno. Con los datos obtenidos se determinó el potencial para llevar a cabo las electropolimerizaciones, ya que es el potencial al cual los estudios preliminares muestran mayor crecimiento y estabilidad de las películas formadas.

**Tabla 6.** Resumen de los potenciales de pico (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) de los monómeros de pirrol en acetonitrilo/0.1M LiClO<sub>4</sub>.

Compuesto	Electrodo	Epa <sub>1</sub> Py- E (oxidación)	Epa <sub>2</sub> Py- E (oxidación)	Ea de polimerización
Pyr-Cet	Pt	1.12	1.20	-----
	Cv	1.05	1.22	-----
Pyr-Ald	Pt	1.17	1.36	-----
	Cv	1.06	1.34	-----
Pyr-Pyr	Pt	1.04	1.21	-----
	Cv	1.14	1.46	-----
Pyr-lmi	Pt	1.07	-----	-----
	Cv	1.07	-----	-----
Pyr-Cet-pyr	Pt	0.94	1.05	-----
	Cv	0.88	1.19	-----
Pyr-Azo	Pt	1.07	1.23	-----
	Cv	1.12	1.27	-----
Pyr-Ami	Pt	0.49	-----	-----
	Cv	0.50	-----	-----



**Tabla 7.** Resumen de los potenciales de pico (vs.  $Fc/Fc^+$ ) de los monómeros de pirrol en acetonitrilo/0.1M TBAP.

Compuesto	Electrodo	$E_{pa1Py}$ - E (oxidación)	$E_{pa2Py}$ - E (oxidación)	$E_{pc}$ - E (reducción)	$E_a$ de polimerización
Pyr-Cet	Pt	1.31	1.99	-----	-----
	Cv	1.47		-----	-----
Pyr-Ald	Pt	1.20	1.36	-----	-----
	Cv	1.24	1.38	-2.18	-----
Pyr-Pyr	Pt	1.15	1.84	-----	0.95
	Cv	1.17	-----	-----	0.94
Pyr-lmi	Pt	1.09	-----	-----	-----
	Cv	1.07	-----	-2.30	-----
Pyr-Cet-pyr	Pt	0.74	0.85	-----	-----
	Cv	0.69	1.08	-----	-----
Pyr-Azo	Pt	1.09	1.26	-1.80	0.96
	Cv	1.12	1.28	-1.79	0.97
Pyr-Ami	Pt	0.54	-----	-----	-----
	Cv	0.54	-----	-----	-----

**Tabla 8.** Resumen de los potenciales de pico (vs.  $Fc/Fc^+$ ) de los monómeros de pirrol en acetonitrilo/0.1M TBAPF<sub>6</sub>.

Compuesto	Electrodo	$E_{pa1Py}$ - E (oxidación)	$E_{pa2Py}$ - E (oxidación)	$E_{pc}$ - E (reducción)	$E_a$ de polimerización
Pyr-Cet	Pt	1.34	1.75	-----	1.09
	Cv	1.33	1.76	-2.31	-----
Pyr-Ald	Pt	1.35	1.68	-----	1.11
	Cv	1.33	1.60	-2.12	1.15
Pyr-Pyr	Pt	0.99	1.25	-----	0.89
	Cv	0.99	1.28	-----	1.0
Pyr-lmi	Pt	1.16	2.09	-2.29	-----
	Cv	1.13	2.10	-2.32	-----
Pyr-Cet-pyr	Pt	0.76	-----	-----	-----
	Cv	0.74	-----	-----	-----
Pyr-Azo	Pt	1.22	1.49	-1.77	1.03
	Cv	1.27	1.56	-1.77	1.04
Pyr-Ami	Pt	0.53	-----	-----	-----
	Cv	0.52	-----	-----	-----

En los resultados mostrados en las tablas se puede observar que el potencial de oxidación aumenta cuando el electrolito tiene un catión de mayor tamaño y cuando el sustituyente presente en la posición *para* del fenilo es un grupo electroattractor, es decir, se necesita más energía para poder llevar a cabo la oxidación del pirrol.

### III.4 Efecto del Sustituyente

En los resultados se observa que el potencial de oxidación es más alto cuando se tienen grupos electroattractores y; mientras más alto es el carácter inductivo positivo

(sigma de Hammet positiva), el potencial de oxidación del monómero es más positivo. Termodinámicamente hablando, esto indica que se necesita más energía para llevar a cabo la oxidación de los pirroles cuando hay influencia electroattractora de los sustituyentes, y ocurre lo contrario cuando hay influencia electrodonadora de los mismos.<sup>34</sup>

**Tabla 9.** Electrolito: TBAPF<sub>6</sub> en electrodo de Platino

Compuesto	Grupo funcional	$\sigma^+$	$\Delta(E^{\circ}pa_1Py - E^{\circ}Fc/Fc^+) (V)$ (oxidación)	Tipo de sustituyente
Pyr-Cet	Cetona	0.87	1.34	Electroattractor
Pyr-Ald	Aldehído	1.13	1.35	Electroattractor
Pyr-Pyr	Metileno	-0.31	0.99	Electrodonador
Pyr-Imi	Imina	1.0	1.16	Electroattractor
Pyr-Cet-pyr	Cetona	0.87	-----	Electroattractor
Pyr-Azo	Azo	-----	1.22	Electrodonador
Pyr-Ami	Metileno	-0.31	0.53	Electrodonador

Además, el efecto de los grupos electroattractores desestabiliza el radical catión que se forma en el anillo pirrólico durante la oxidación; por lo que el radical se estabiliza fuertemente en el anillo bencénico, favoreciendo reacciones laterales y disminuyendo la eficiencia y propiedades conductoras de un POC.

### III.5 Electropolimerizaciones de los monómeros de pirrol en electrodos de platino y carbón vítreo

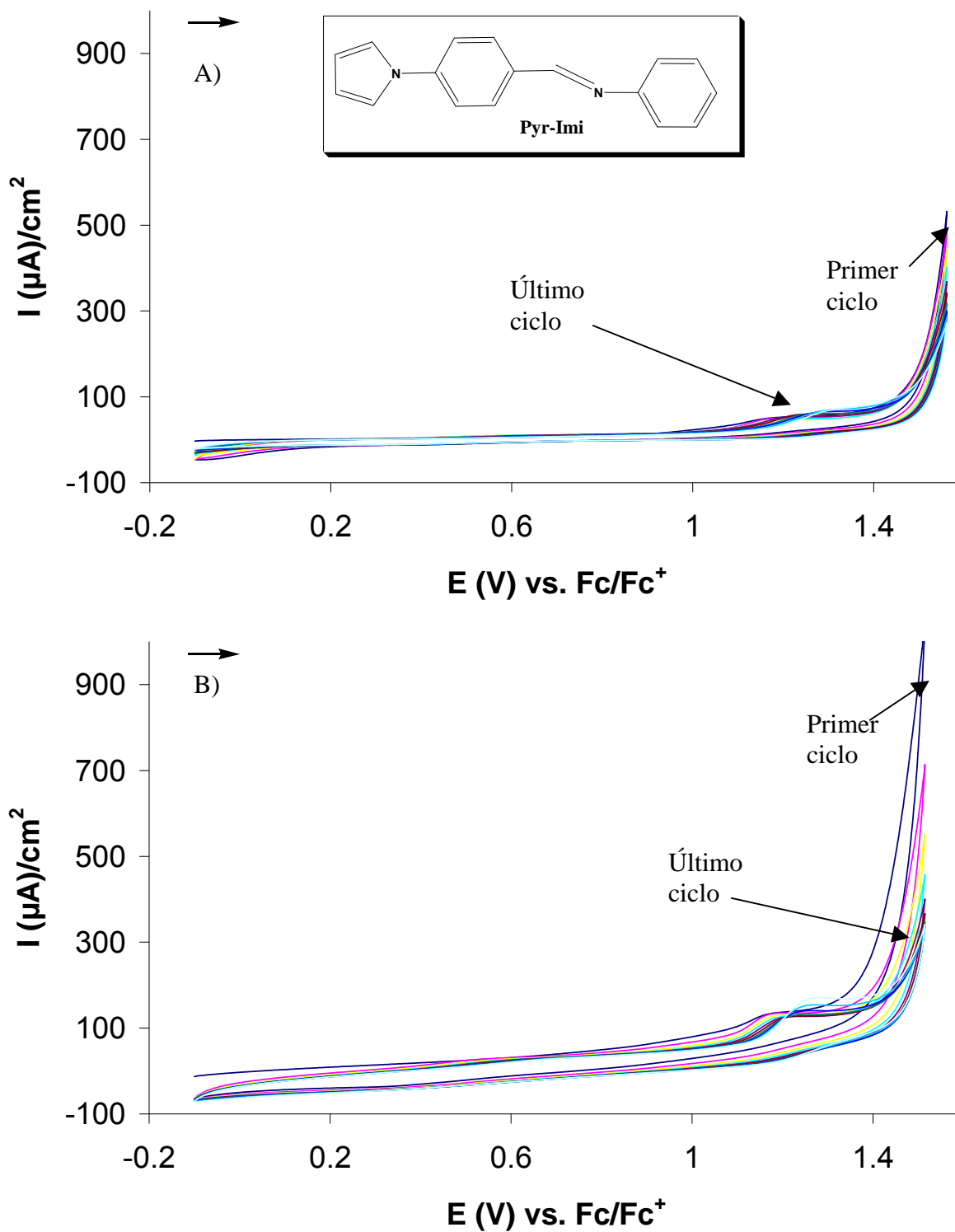
El crecimiento de películas de polipirrol se llevó a cabo por voltamperometría cíclica durante ciclos sucesivos utilizando las condiciones de los estudios de  $E_{\lambda}$  realizadas previamente, ya que conociendo los potenciales de oxidación y sobreoxidación se llevaron a cabo estudios preliminares para determinar el potencial en donde se tuvo mayor crecimiento y estabilidad de la película formada. Las concentraciones de cada uno de los monómeros fue de 10 mM. Se cambiaron cationes y aniones del electrolito que se incorporan a la matriz polimérica durante el proceso de polimerización, para observar el efecto del tamaño de los mismos.

**Tabla 10.** Radios iónicos (en agua) de los electrolitos empleados

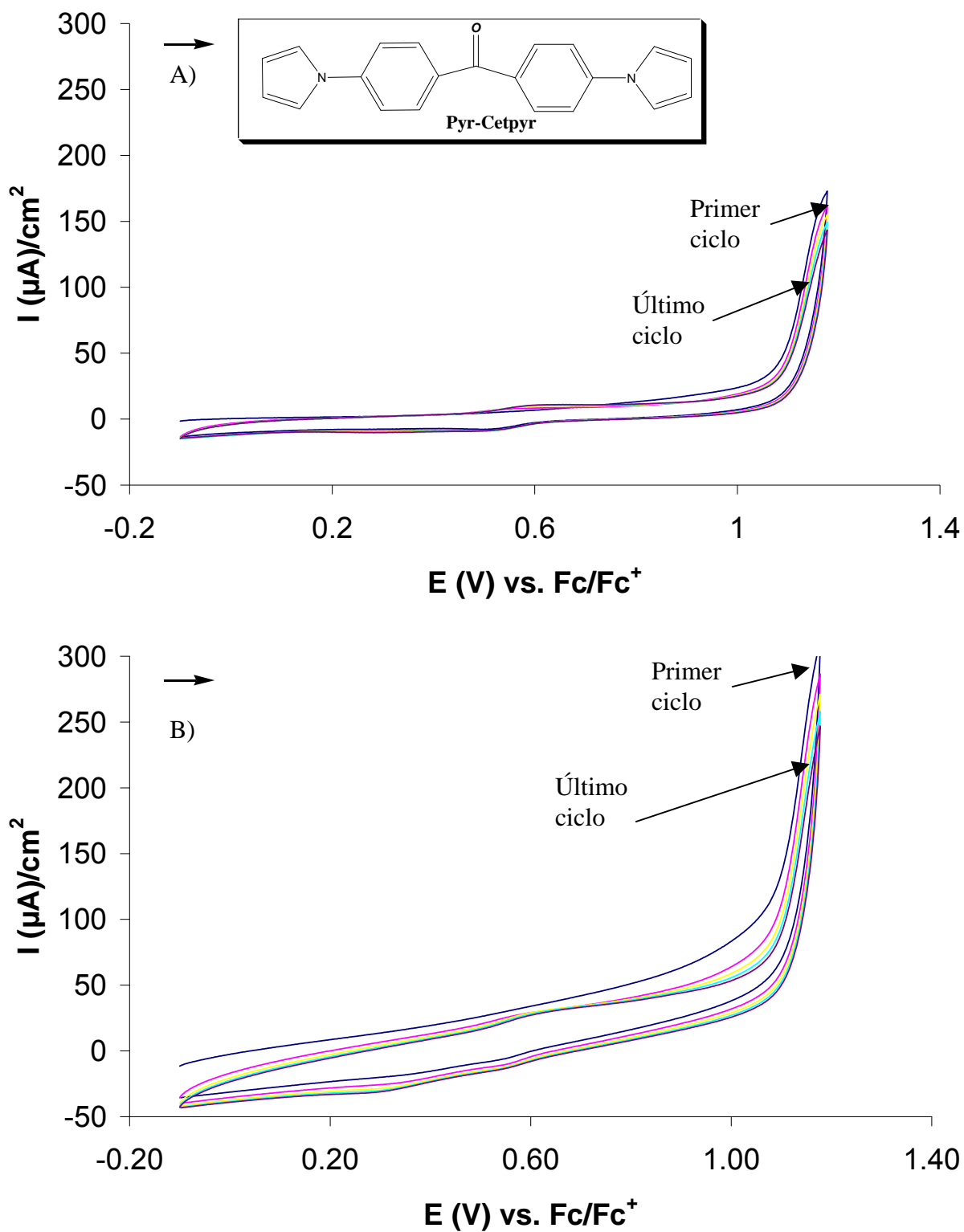
Ión	Radio iónico (Å)
Li <sup>+</sup>	0.68 (agua) <sup>42</sup>
TBA <sup>+</sup>	4.37 (agua) <sup>42</sup>
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.36 (agua) <sup>42</sup>
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	4.5 (agua) <sup>43</sup>

Las electropolimerizaciones se intentaron en los 3 medios descritos anteriormente; sin embargo, se encontró que las mejores condiciones se ven favorecidas únicamente en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. Por ello, los resultados que se mencionan a continuación sólo incluyen los obtenidos en este medio.

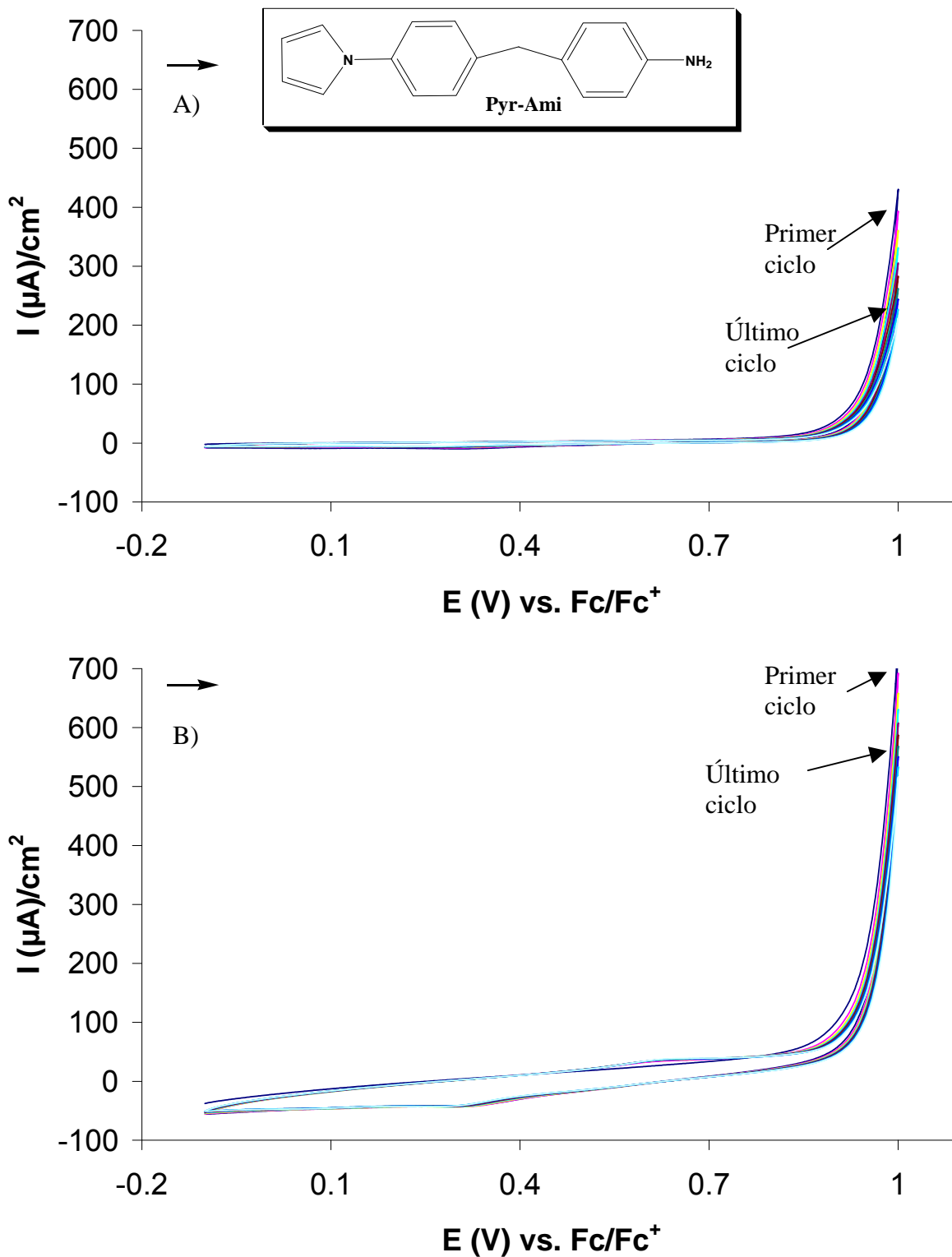
En este estudio, no todos los resultados fueron favorables, por ello, en primer lugar se analizan y discuten los datos obtenidos de los productos que no generaron un polímero orgánico conductor.



**Figura 40.** Electropolimerización de Pyr-Imi 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.1-1.51 V. B) EI: Carbón vítreo -0.1-1.51 V.



**Figura 41.** Electropolimerización de Pyr-Cetpyr 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino -0.1-1.17 V. B) EI: Carbón vítreo-0.1-1.17 V.



**Figura 42.** Electropolimerización de **Pyr-Ami** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.1-1.0 V. B) EI: Carbón vítreo -0.1-1.17 V.

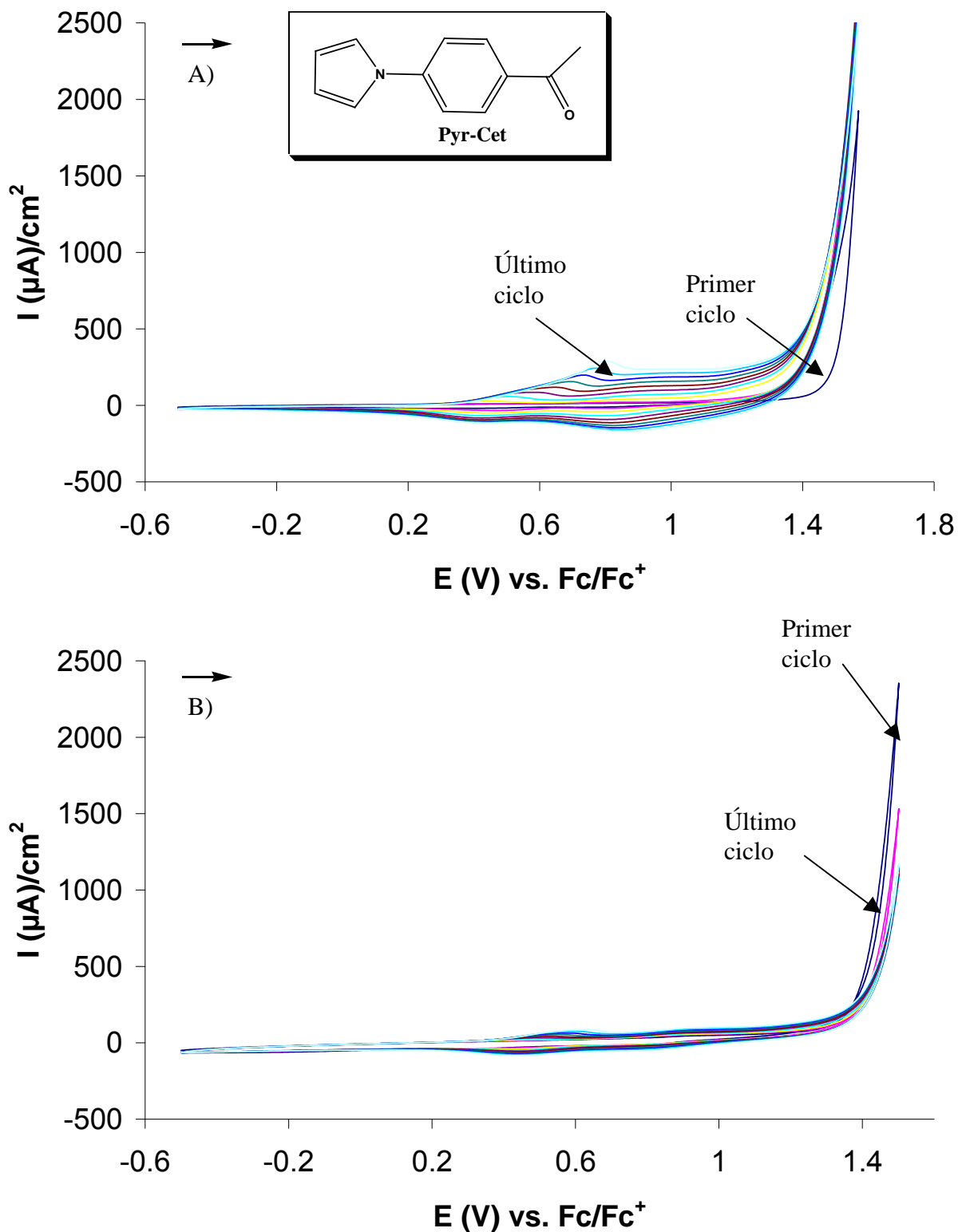
En el caso del compuesto **Pyr-Imi** (Fig. 40 A y B) no se observa la formación de polímero, a pesar de contener un grupo electroattractor menos fuerte que la cetona y el aldehído. Los electrodos se pasivan lentamente, físicamente se observa que los electrodos se modifican; sin embargo, el depósito que los recubre no es un polímero conductor, debido a que se pierde la corriente con cada ciclo de potencial en ambos electrodos.

Por otro lado, el compuesto **Pyr-Cetpyr** (Fig. 41 A y B) es sumamente insoluble en acetonitrilo, se intentaron diversas pruebas de solubilidad en diferentes disolventes cuyos potenciales de oxidación no interfirieran con la polimerización del pirrol, además, que permitieran el paso de la corriente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Acetona y DMSO); sin embargo, sólo se logró poca solubilidad y la voltamperometría cíclica muestra una corriente muy baja. Se concluye que debido a la baja concentración en solución la polimerización de este compuesto no se ve favorecida.

Los resultados obtenidos para el compuesto **Pyr-Ami**, mostraron que el potencial de oxidación es anormalmente bajo (1.0 V) comparado con el de los otros compuestos pirrólicos. Después de algunos ciclos, los electrodos se pasivan, por lo que se investigó en la literatura el potencial de oxidación del grupo anilina, el cual se oxida en un potencial más bajo (0.5-0.7 V), comparado con el pirrol. Por ello, esta oxidación interfiere con la polimerización, generando un depósito en el electrodo, que no es polímero conductor (Fig. 42 A y B).

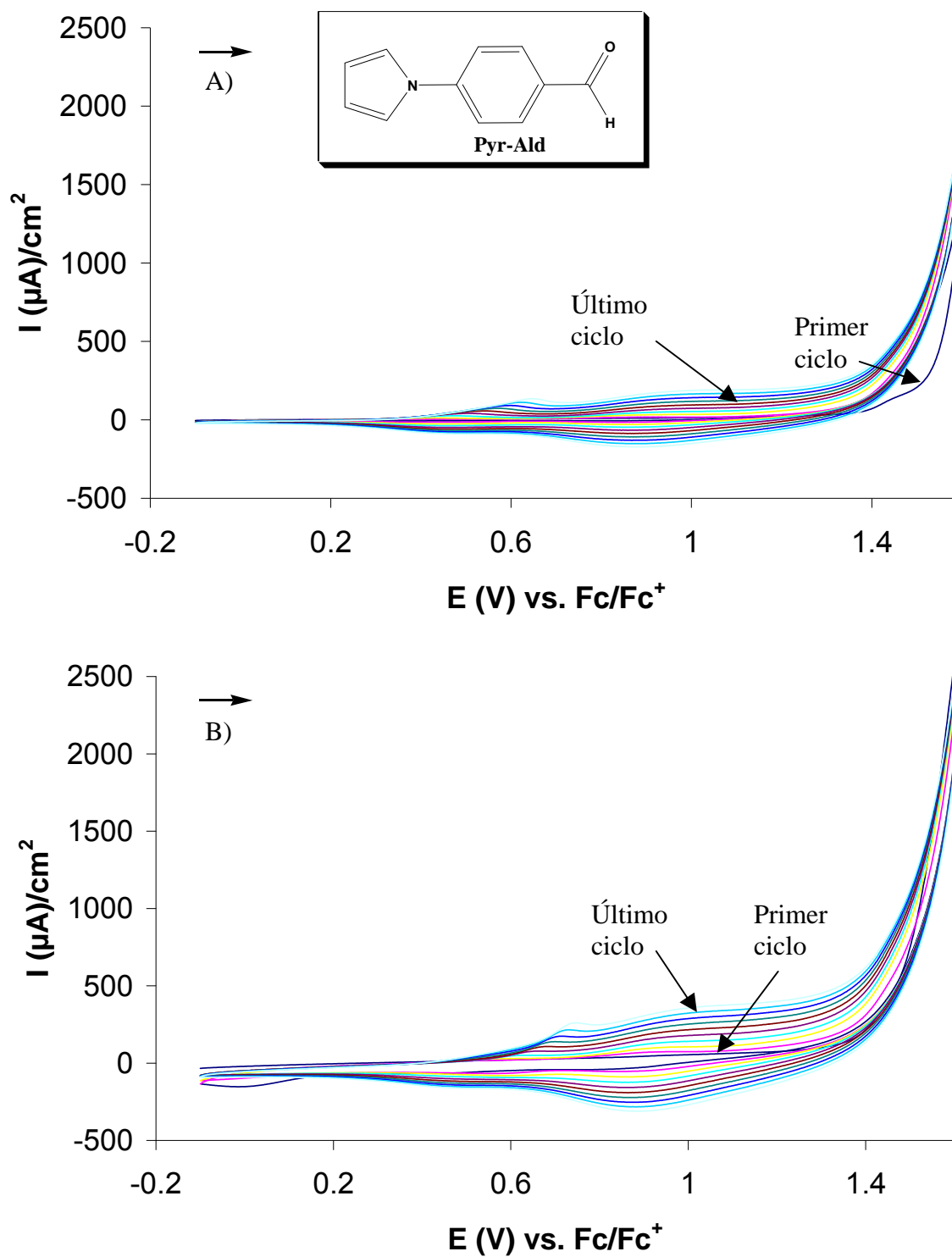
En general se observa mayor corriente en el electrodo de carbón vítreo en un mismo potencial de oxidación.

En esta segunda parte se presentan los resultados obtenidos de los monómeros de pirrol que lograron generar un POC.

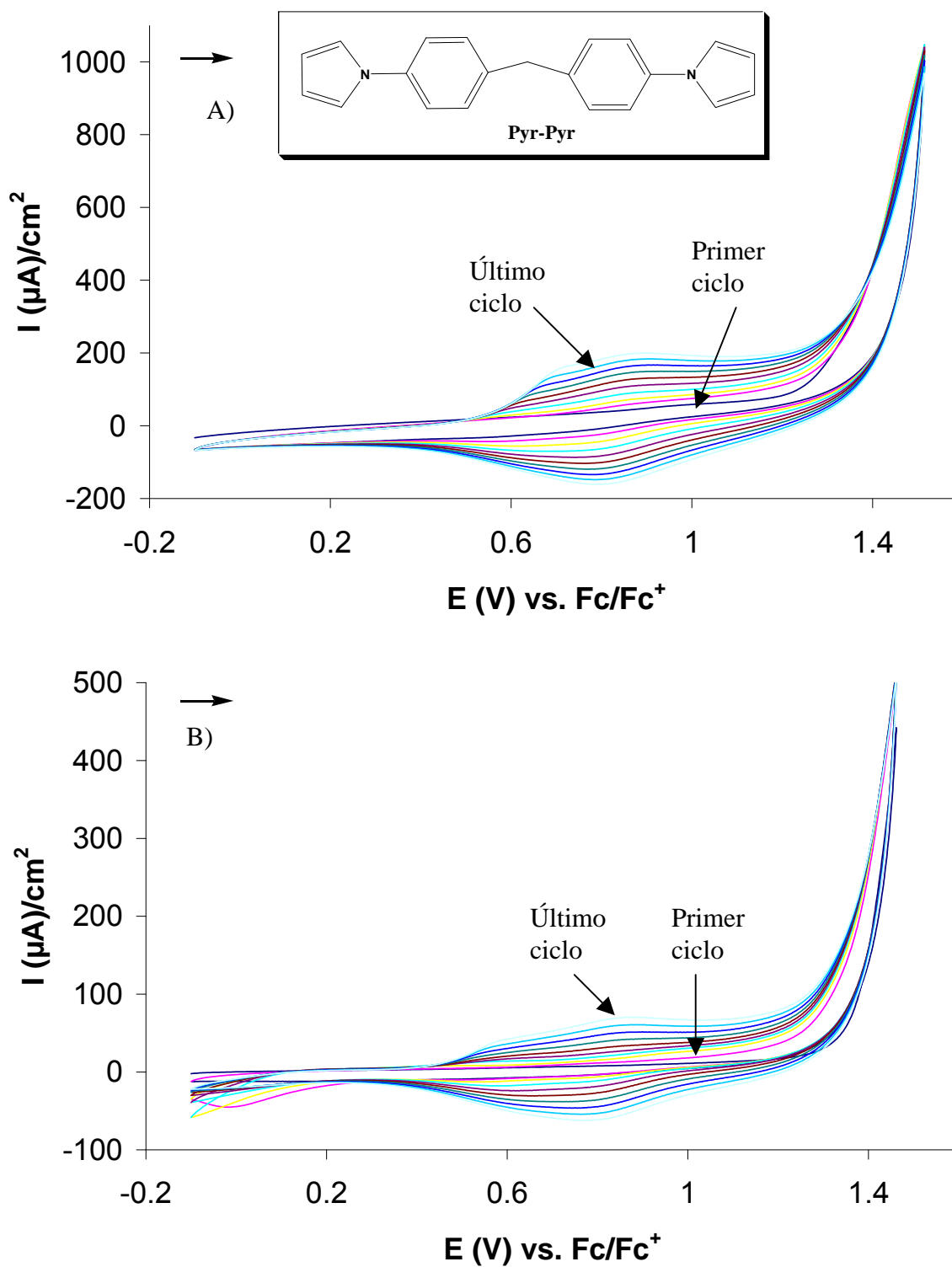


**Figura 43.** Electropolimerización de Pyr-Cet 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.5-1.5 V. B) EI: Carbón vítreo -0.5-1.5 V.

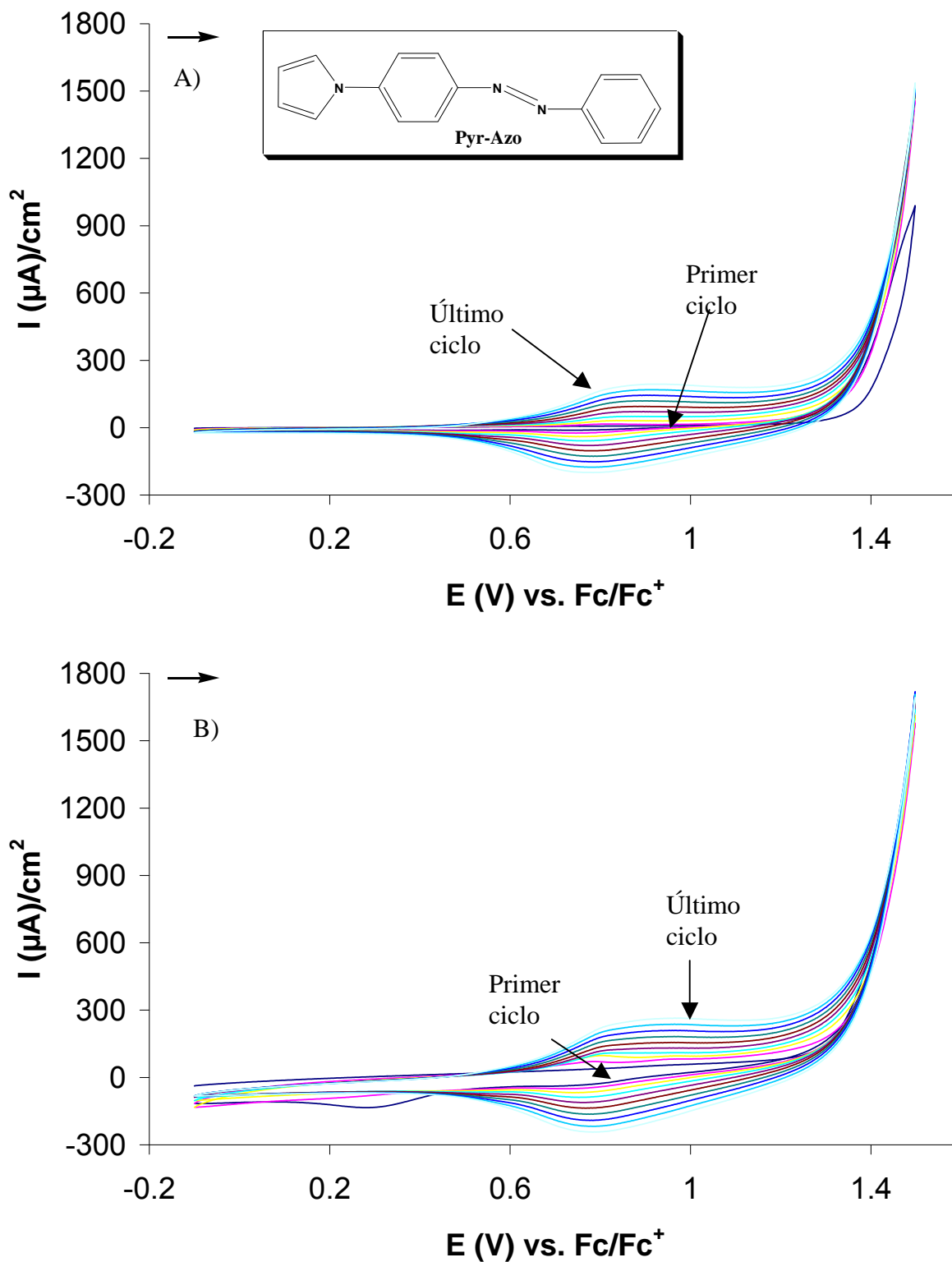




**Figura 44.** Electropolimerización de Pyr-Ald 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) El: Platino -0.1-1.61 V. B) El: Carbón vítreo -0.1-1.61 V.



**Figura 45.** Electropolimerización de Pyr-Pyr 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.1-1.46 V. B) EI: Carbón vítreo -0.1-1.51 V.



**Figura 46.** Electropolimerización de Pyr-Azo 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.1-1.49 V. B) EI: Carbón vítreo -0.1-1.49 V.

Una característica peculiar en los monómeros que electropolimerizan, es la formación de bandas simétricas conforme aumenta el número de ciclos, esto se debe al sistema reversible redox que se muestra en las voltamperometrías cíclicas.

En la figura **43A** se muestra la electropolimerización de **Pyr-Cet**, ésta sólo se presenta en presencia del anión y el catión de mayor tamaño, debido a que el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio tiene un radio iónico más grande que el perclorato de litio y que el perclorato de tetrabutilamonio, similares condiciones se obtuvieron por Salmón y cols, cuando emplearon fluoroborato de tetrabutilamonio.<sup>34</sup> El crecimiento del polímero se observa cuando la corriente aumenta en la zona de 0.3 a 1.2 V, al realizar ciclos sucesivos, además se observa la señal reversible con bandas simétricas. El electrodo de platino empleado tiene una área de 0.03141 cm<sup>2</sup> mientras que el de carbón vítreo es de 0.07068 cm<sup>2</sup>, sin embargo en el electrodo de carbón vítreo no se obtuvo formación de polímero, dicha característica no se conoce ampliamente y se atribuye a propiedades no conocidas del compuesto **Pyr-Cet**. Un efecto importante en la polimerización de **Pyr-Cet**, es el efecto del grupo sustituyente, en este caso se tiene un grupo electroattractor que desestabiliza al radical catión del anillo pirrólico, dicho factor provoca que la polimerización sea poco favorecida. Cuando el polímero está cargado es de color verde claro, mientras que en estado descargado es morado.

En la figura **44** se muestra la electropolimerización de **Pyr-Ald** en ambos electrodos. Para poder comparar las cargas, el estudio se realizó en función del área del electrodo (densidad de carga), evidenciando que en el caso de **Pyr-Ald** se genera mayor corriente en el electrodo de carbón vítreo (Fig. 44A) comparado con el de platino (Fig. 44B). Conforme aumenta la corriente con los ciclos sucesivos, aparece una segunda señal de oxidación en 0.7 V en ambos electrodos (Fig. 44 A y B), estas señales aún no han sido atribuidas a alguna especie, existen estudios en donde suceden casos similares; sin embargo, aún no se ha determinado el mecanismo involucrado debido a su dificultad. El color del polímero en estado cargado es amarillo claro y cuando se descarga es anaranjado.

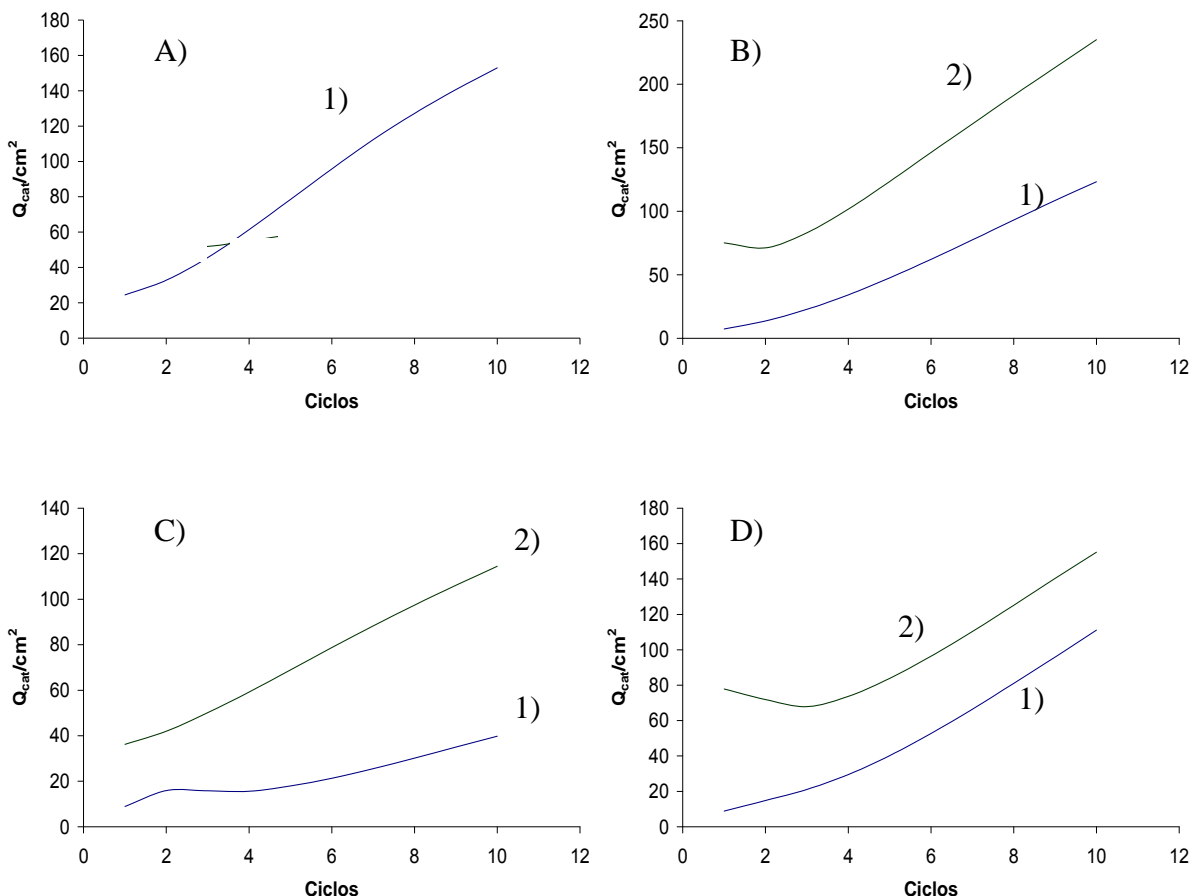
El voltamperograma obtenido de **Pyr-Pyr** (Fig. 45 A y B) muestra que la electropolimerización de este compuesto se lleva a cabo en los dos electrodos. Cabe mencionar que es la primera vez que se electropolimeriza este compuesto; sin embargo, hay evidencia de otros dipirroles que han sido electropolimerizados con valores de oxidación y características muy similares,<sup>44</sup> ya que el potencial de oxidación del monómero y el de polimerización presentan un valor mas bajo que en el caso de los monopirroles. Claramente se muestra que conforme avanza el número de ciclos, tanto el potencial de oxidación como el de reducción se recorren hacia valores negativos, lo cual concuerda con lo mencionado en los antecedentes, ya que se lleva a cabo mas fácil la oxidación del polímero en comparación con el potencial de oxidación del monómero. Cuando se carga el polímero es de color morado claro, mientras que descargado es morado oscuro.

El compuesto **Pyr-Azo**, ya había sido electropolimerizado por Audebert y cols., en otro medio.<sup>37</sup> Comparando con los resultados obtenidos por ellos se tienen valores de oxidación muy similares. A pesar de tener un grupo electroattractor débil, la polimerización en ambos electrodos se lleva a cabo de manera satisfactoria (Fig. 46 A y B). Se muestra que la corriente es más alta en el electrodo de carbón vítreo. El polímero es de color anaranjado cuando está cargado y morado en estado descargado.

En todos los casos donde hubo formación de polímero se observó en el primer ciclo, el cruce correspondiente a la fase de nucleación, por otro lado, se muestra que después de los primeros ciclos, la carga acumulada aumento linealmente, esto indica que el polímero de pirrol está creciendo después de un periodo de nucleación<sup>45</sup> y además está generando una película con características conductoras.

Con respecto al análisis de cargas, en el caso de **Pyr-Cet** (Fig. 47A), solo se muestra el crecimiento en el electrodo de platino, ya que en carbón vítreo no se obtuvo crecimiento de polímero. La carga obtenida resulta de alto interés (140  $\mu\text{C}$ ), ya que es comparable con la obtenida en el electrodo de carbón vítreo cuando se evaluaron los monómeros **Pyr-Ald**, **Pyr-Pyr** y **Pyr-Azo**, (Fig. 47B C y D, respectivamente). Es

importante notar que el monómero que propicio este polímero (Pyr-Cet) tiene un grupo electroattractor que en general no favorece la polimerización; sin embargo, mostró el crecimiento más rápido de todos los polímeros obtenidos en el electrodo de platino.



**Figura 47.** Estudio de cargas catódicas en función del área del electrodo en concentración 10mM del monómero en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.

- A) **Pyr-Cet** 1) El: Platino ( $m= 15$ ,  $R^2= 0.99$ ), 2) El: Carbón vítreo ( $m= 3.34$ ,  $R^2= 0.8953$ ).  
 B) **Pyr-Ald** 1) El: Platino ( $m= 13$ ,  $R^2= 0.989$ ), 2) El: Carbón vítreo ( $m= 19.3$ ,  $R^2= 0.895$ ).  
 C) **Pyr-Pyr** 1) El: Platino ( $m= 3.1$ ,  $R^2= 0.933$ ), 2) El: Carbón vítreo ( $m= 9$ ,  $R^2= 0.998$ ).  
 D) **Pyr-Azo** 1) El: Platino ( $m= 11.5$ ,  $R^2= 0.97$ ), 2) El: Carbón vítreo ( $m= 9.6$ ,  $R^2= 0.875$ ).

En la figura **47B C y D**, en general se observa una cinética de crecimiento de los polímeros en los dos diferentes electrodos. La formación del polímero es más rápida en el electrodo de carbón vítreo, este crecimiento provoca una cantidad de carga mas alta en este electrodo. Se observa que el polímero que creció más rápidamente y que

genero la mayor carga (220  $\mu\text{C}$ ), fue el derivado del monómero **Pyr-Ald**, esto, en el electrodo de carbón vítreo.

### III.6 Efecto del Electrolito

El estudio efectuado con diferentes electrolitos se realizó con el fin de observar los cambios de potencial y las condiciones que favorecen la formación de un polímero conductor sobre el electrodo.

Analizando los resultados, se encontró que el perclorato de litio es un electrolito que presenta una ventana electroquímica muy pequeña comparado con el  $\text{TBAPF}_6$  y el TBAP. Por otro lado, se tiene que con  $\text{LiClO}_4$  no se favorece la polimerización de los compuestos, ya que ninguno de los pirroles estudiados polimerizó bajo este medio, se atribuye a una mala purificación del electrolito.

En el caso del perclorato de tetrabutilamonio (TBAP), se observó que la polimerización se favoreció en algunos casos. En los experimentos donde se utiliza el hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{TBAPF}_6$ ), se tuvieron las condiciones más aceptables para la generación de un POC, ya que el uso de este electrolito favorece el recubrimiento de los electrodos por los polímeros de **Pyr-Cet**, **Pyr-Ald**, **Pyr-Pyr** y **Pyr-Azo**.

Analizando los resultados obtenidos en el análisis electroquímico analítico de los monómeros, se determinó que los pirroles que formaron un polímero conductor lo hicieron en presencia del catión y anión más voluminosos. Este efecto está relacionado con la incorporación de los aniones cuando se lleva a cabo la oxidación anódica durante la polimerización (Tabla 11).

**Tabla 11.** Efecto del electrolito

Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Cet	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Cet	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Cet	TBAP	No	Pt	-----	-----
Pyr-Cet	TBAP	No	Cv	-----	-----
Pyr-Cet	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Pt	15.0	0.99
Pyr-Cet	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Cv	3.3	0.8953

Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Ald	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Ald	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Ald	TBAP	No	Pt	-----	-----
Pyr-Ald	TBAP	No	Cv	-----	-----
Pyr-Ald	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Pt	13.3	0.989
Pyr-Ald	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Cv	19.3	0.895

Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Pyr	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Pyr	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Pyr	TBAP	Si	Pt	3.5	0.862
Pyr-Pyr	TBAP	Si	Cv	3.2	0.761
Pyr-Pyr	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Pt	3.1	0.933
Pyr-Pyr	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Cv	9.0	0.998

Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Imi	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Imi	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Imi	TBAP	No	Pt	-----	-----
Pyr-Imi	TBAP	No	Cv	-----	-----
Pyr-Imi	TBAPF <sub>6</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Imi	TBAPF <sub>6</sub>	No	Cv	-----	-----

Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Cetpyr	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Cetpyr	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Cetpyr	TBAP	No	Pt	-----	-----
Pyr-Cetpyr	TBAP	No	Cv	-----	-----
Pyr-Cetpyr	TBAPF <sub>6</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Cetpyr	TBAPF <sub>6</sub>	No	Cv	-----	-----

Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Azo	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Azo	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Azo	TBAP	Si	Pt	6.9	0.958
Pyr-Azo	TBAP	Si	Cv	6.0	0.736
Pyr-Azo	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Pt	11.5	0.97
Pyr-Azo	TBAPF <sub>6</sub>	Si	Cv	9.5	0.874



Compuesto	Electrolito	Polímero	Electrodo	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos	$R^2$
Pyr-Ami	LiClO <sub>4</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Ami	LiClO <sub>4</sub>	No	Cv	-----	-----
Pyr-Ami	TBAP	No	Pt	-----	-----
Pyr-Ami	TBAP	No	Cv	-----	-----
Pyr-Ami	TBAPF <sub>6</sub>	No	Pt	-----	-----
Pyr-Ami	TBAPF <sub>6</sub>	No	Cv	-----	-----

### III.7 Efecto del Agua durante la Polimerización

Este estudio se realizó en medio anhidro y posteriormente se añadió agua (1%) y se trabajó nuevamente con ambos electrodos. Heinze y cols.<sup>46</sup> reportaron que el efecto del agua favorece la polimerización de pirrol no sustituido cuando se agrega en concentraciones del 1%, ya que el agua es una base de Lewis y la polimerización necesita algunas veces de un compuesto que ayude en la abstracción de los protones del carbono 2 durante la electropolimerización.

Sin embargo, en nuestro caso no se logró observar tal efecto, ya que no hubo repuesta alguna cuando ésta fue añadida a las soluciones que tenían monómero que no polimerizaba, y en el caso de los compuestos que formaban un POC con grupos electroattractores, se observó que se inhibía la formación del polímero, mientras que en el caso de los grupos electrodonadores, no se encontró diferencia apreciable.

En el caso de nuestros compuestos, el primer paso es la formación del radical catión, el cual en presencia agua puede reaccionar rápidamente con ésta, inhibiendo la polimerización; por otro lado, la solubilidad y los grupos sustituyentes de los monómeros pueden estar involucrados en estos resultados negativos.

**Tabla 12.** Efecto del agua sobre los compuestos electropolimerizados en acetonitrilo.

Compuesto	Electrolito	Polímero / CH <sub>3</sub> CN sin agua	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos sin agua	Polímero / CH <sub>3</sub> CN con agua	Pendiente (m) $Q_{cat}/cm^2$ vs Ciclos con agua	Electrodo
Pyr-Cet	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Pt
Pyr-Cet	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Cv
Pyr-Cet	TBAP	No	-----	No	-----	Pt
Pyr-Cet	TBAP	No	-----	No	-----	Cv
Pyr-Cet	TBAPF <sub>6</sub>	Si	15.091	No	-----	Pt
Pyr-Cet	TBAPF <sub>6</sub>	Si	3.348	No	-----	Cv

Compuesto	Electrolito	Polímero / CH <sub>3</sub> CN sin agua	Pendiente (m) Q <sub>cat</sub> /cm <sup>2</sup> vs Ciclos sin agua	Polímero / CH <sub>3</sub> CN con agua	Pendiente (m) Q <sub>cat</sub> /cm <sup>2</sup> vs Ciclos con agua	Electrodo
Pyr-Ald	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Pt
Pyr-Ald	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Cv
Pyr-Ald	TBAP	No	-----	No	-----	Pt
Pyr-Ald	TBAP	No	-----	No	-----	Cv
Pyr-Ald	TBAPF <sub>6</sub>	Si	13.358	No	-----	Pt
Pyr-Ald	TBAPF <sub>6</sub>	Si	19.384	No	-----	Cv

Compuesto	Electrolito	Polímero / CH <sub>3</sub> CN sin agua	Pendiente (m) Q <sub>cat</sub> /cm <sup>2</sup> vs Ciclos sin agua	Polímero / CH <sub>3</sub> CN con agua	Pendiente (m) Q <sub>cat</sub> /cm <sup>2</sup> vs Ciclos con agua	Electrodo
Pyr-Pyr	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Pt
Pyr-Pyr	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Cv
Pyr-Pyr	TBAP	Si	3.51	No	-----	Pt
Pyr-Pyr	TBAP	Si	3.21	No	-----	Cv
Pyr-Pyr	TBAPF <sub>6</sub>	Si	3.13	Si	3.30	Pt
Pyr-Pyr	TBAPF <sub>6</sub>	Si	9.01	Si	4.32	Cv

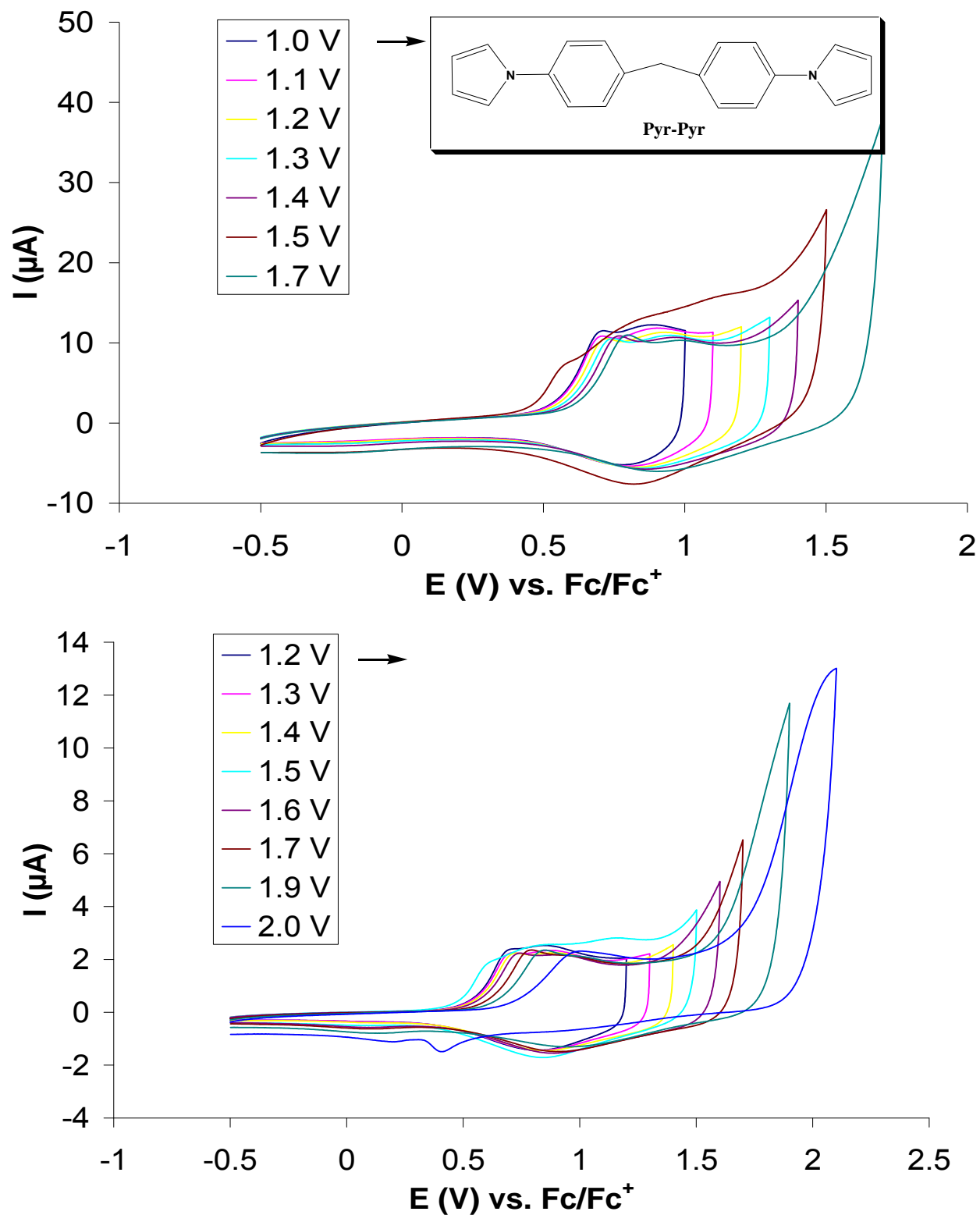
Compuesto	Electrolito	Polímero / CH <sub>3</sub> CN sin agua	Pendiente (m) Q <sub>cat</sub> /cm <sup>2</sup> vs Ciclos sin agua	Polímero / CH <sub>3</sub> CN con agua	Pendiente (m) Q <sub>cat</sub> /cm <sup>2</sup> vs Ciclos con agua	Electrodo
Pyr-Azo	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Pt
Pyr-Azo	LiClO <sub>4</sub>	No	-----	No	-----	Cv
Pyr-Azo	TBAP	Si	6.98	No	-----	Pt
Pyr-Azo	TBAP	Si	6.0	No	-----	Cv
Pyr-Azo	TBAPF <sub>6</sub>	Si	11.57	Si	6.6	Pt
Pyr-Azo	TBAPF <sub>6</sub>	Si	9.59	Si	8.21	Cv

### III.8 Estudios de Carga Descarga de los Polímeros Obtenidos en Electrodo de Platino y Carbón Vítreo

Con los monómeros donde se observó la electropolimerización (**Pyr-Cet**, **Pyr-Ald**, **Pyr-Pyr** y **Pyr-Azo**), se empleó la voltamperometría cíclica para el estudio de estabilidad de las películas conductoras electrogeneradas.

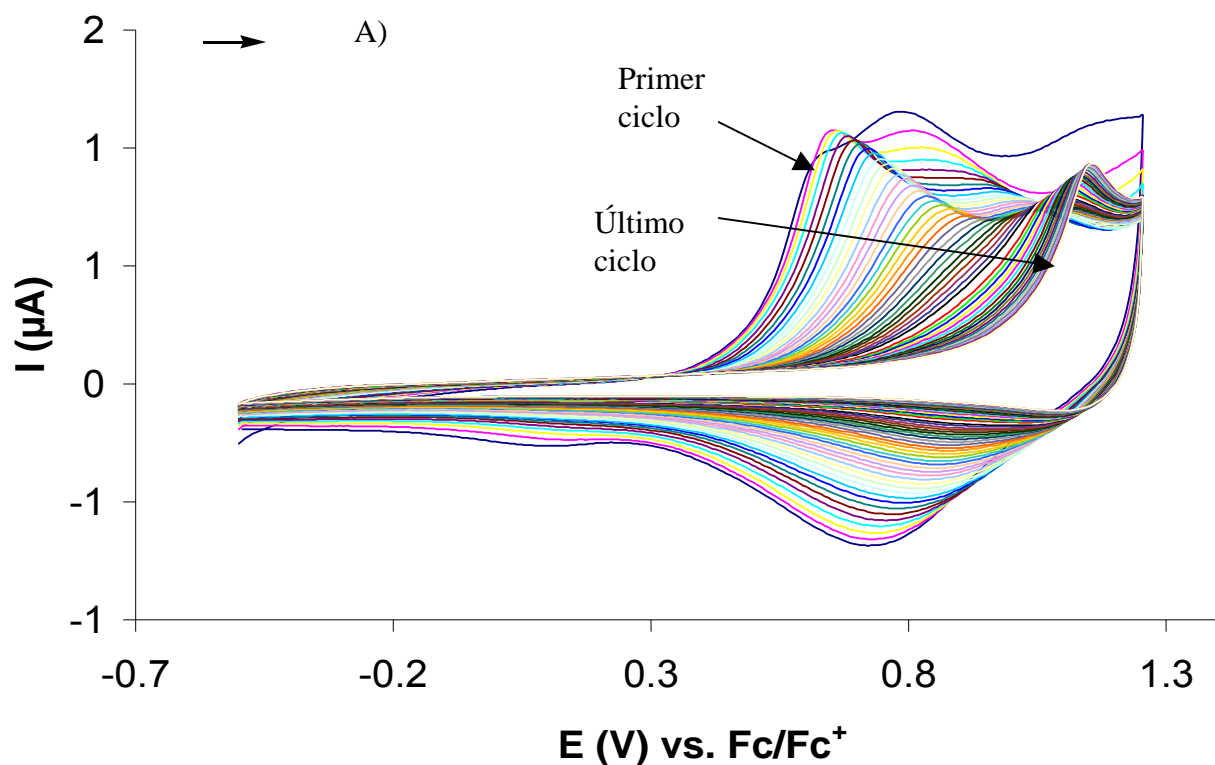
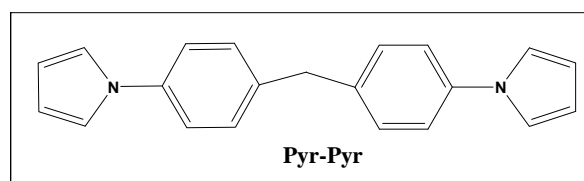
Las electropolimerizaciones se llevaron a cabo en el medio donde se obtuvieron los mejores resultados después de realizar el estudio electroquímico en los tres diferentes medios (acetonitrilo/TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M). Después de generar los polímeros por voltamperometría cíclica (20 ciclos), éstos se analizaron en una celda con solución electrolítica libre de monómero, mediante voltamperometría cíclica para verificar el comportamiento electroquímico de la película. Se observó el tipo de señal, la carga eléctrica asociada al proceso de carga descarga.

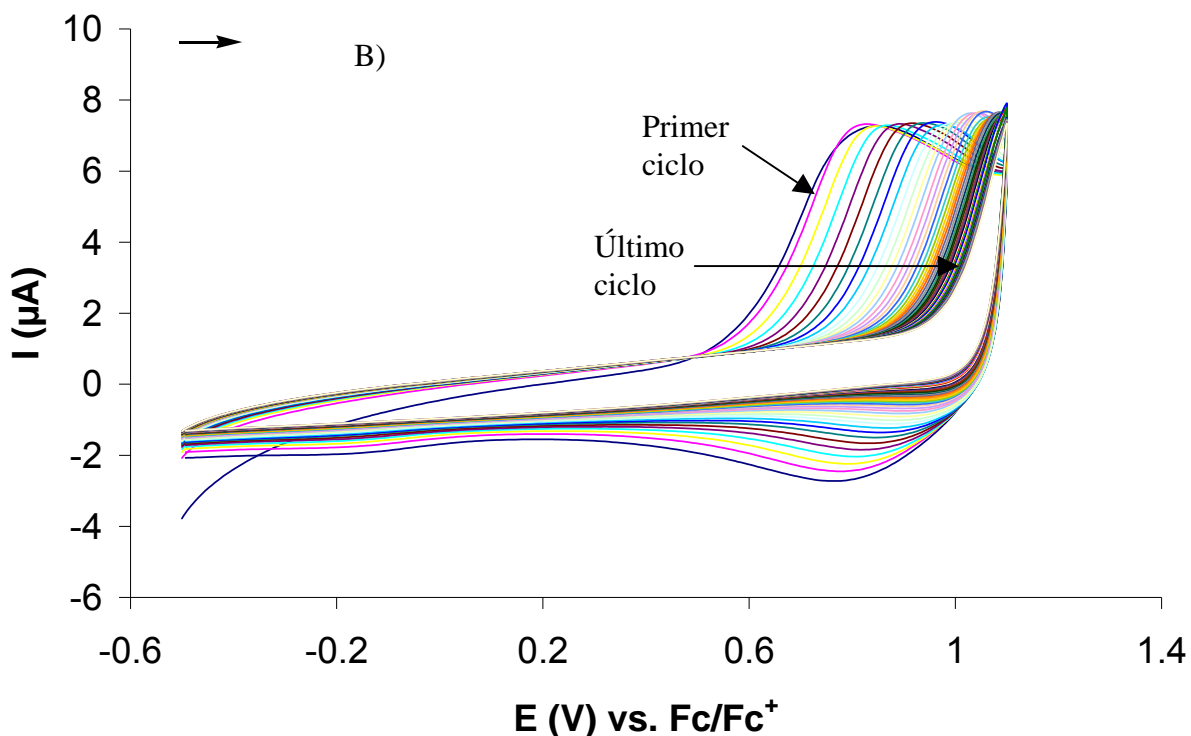
El electrodo recubierto con el polipirrol **Pyr-Pyr** mostró mediante un estudio de  $E_{\lambda}$  (Fig. 48), un intervalo útil hasta 1.4 V en oxidación y a valores mayores se observa sobreoxidación de la película.



**Figura 48.** Estudio de  $E_{\lambda}$  del polímero de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 50 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inició en dirección positiva. (Izq.) EI: Platino. (Der.) EI: Carbón vítreo.

El estudio de estabilidad se llevó a cabo en una película previamente preparada de polipirrol **Pyr-Pyr**, realizando 50 ciclos de carga/descarga, en potenciales donde no se observa sobreoxidación. Este estudio muestra que la corriente decae conforme aumenta el número de ciclos y el potencial de oxidación del polipirrol va aumentando, por lo que la estabilidad del polipirrol no es buena, ya que se pierde la electroactividad del POC que se encuentra sobre el electrodo (Fig. 49).

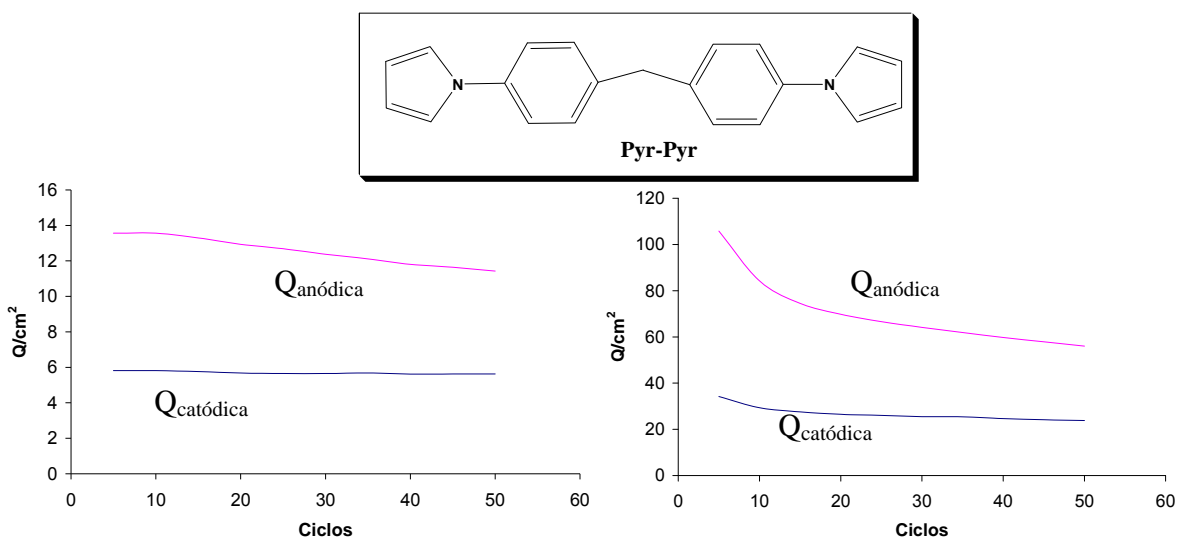




**Figura 49.** Estudio de estabilidad del polímero de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 25 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-50. A) El: Platino. B) El: Carbón vítreo.

Los resultados del estudio de cargas que se muestra a continuación, se realizaron en función del área para poder llevar a cabo un comparación cuantitativa entre electrodos y cargas catódicas y anódicas generadas por cada uno de los polímeros de **Pyr-Cet**, **Pyr-Ald**, **Pyr-Pyr** y **Pyr-Azo**.

El estudio de cargas muestra que ésta decae linealmente conforme aumenta el número de ciclos, corroborando lo sucedido en el estudio anterior, por otro lado se observa que esta disminución de carga y corriente puede ser propiciado por cambios en las propiedades del polímero o desprendimiento de las películas, provocado por el potencial de oxidación, así como por las propiedades inestables de la película obtenida (Fig. 50 izq. y der.).



**Figura 50.** Gráfica de carga acumulada vs. ciclos de polimerización realizados de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

El comportamiento observado por **Pyr-Pyr**, fue el mismo que en **Pyr-Cet**, **Pyr-Ald** y **Pyr-Azo**, los cuatro polipirroles presentan una baja estabilidad y la carga disminuye linealmente, propiciando pérdida de electroatractividad en las películas conductoras estudiadas. En la tabla 13 se observan los valores de oxidación y reducción de los polipirroles obtenidos así como su estudio de carga anódica y catódica donde se demuestra nuevamente la baja estabilidad de los mismos.

Cabe mencionar, que tanto la carga catódica inicial y final como la carga anódica inicial y final de los 4 polímeros de estudio, fue mayor en el electrodo de carbón vítreo que en electrodo de platino, aunque no se conocen bien los factores que originaron este resultado.

**Tabla 13.** Medio: CH<sub>3</sub>CN anhidro/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>

Comp.	E° sobre-ox. vs Fc/Fc	E° 50 ciclos(V) vs Fc/Fc <sup>+</sup>	E° ox. pol. vs Fc/Fc <sup>+</sup>	E° red. pol. vs Fc/Fc <sup>+</sup>	Q <sub>a</sub> i (μC)	Q <sub>a</sub> r (μC)	Q <sub>c</sub> i (μC)	Q <sub>c</sub> r (μC)	Q <sub>c</sub> i /Q <sub>a</sub> i	Q <sub>c</sub> r /Q <sub>a</sub> r	Electrodo
Pyr-Cet	1.9	1.5	0.93	0.83	18	16	9.7	10.4	0.53	0.65	Pt
Pyr-Cet	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	Cv
Pyr-Ald	2.0	1.6	0.98	0.86	13.5	11.4	5.8	5.6	0.42	0.49	Pt
Pyr-Ald	2.0	1.6	0.97	0.83	105	55	34.2	23.8	0.32	0.43	Cv
Pyr-Pyr	1.8	1.1	0.83	0.73	23	16	17	11	0.73	0.68	Pt
Pyr-Pyr	1.8	1.1	0.86	0.75	34	29	41	24	1.2	0.82	Cv
Pyr-Azo	1.8	1.35	0.89	0.78	70	47	57	37	0.81	0.78	Pt
Pyr-Azo	1.8	1.35	0.88	0.75	77	57	66	42	0.85	0.73	Cv

Los estudios de cargas realizados a través del tiempo reportan que un polímero conductor es estable si la relación carga catódica/carga anódica se aproxima a un valor de 1, dicho valor se refiere a que toda la carga que entra también es liberada (sistema reversible). En la tabla 13 se observa que dicha relación es menos favorable en los polímeros con grupos electroattractores, tales como **Pyr-Cet** (platino = 0.53) y **Pyr-Ald** (platino = 0.42 y carbón vítreo = 0.32), este factor nuevamente es propiciado por la desestabilización del radical catión que generan los sustituyentes con características electroatrayentes.

En el caso de **Pyr-Pyr** (platino = 0.73 y carbón vítreo = 1.2) y **Pyr Azo** (platino = 0.81 y carbón vítreo = 0.85), la relación carga catódica/carga anódica muestra valores cercanos a 1, demostrando con ello, que los polímeros con grupos electrodonadores presentan propiedades más estables y por lo tanto, mejores propiedades conductoras.

Los potenciales de oxidación del polímero son menores para **Pyr-Pyr** (platino = 0.83 V y carbón vítreo = 0.86 V) y **Pyr Azo** (platino = 0.89 V y carbón vítreo = 0.88 V), que para **Pyr-Cet** (platino = 0.93 V) y **Pyr-Ald** (platino = 0.98 V y carbón vítreo = 0.97 V). esto demuestra que los sustituyentes electroatrayentes continúan influyendo en la estabilidad, aún cuando ya se ha llevado a cabo la electropolimerización.

El comportamiento de lo mencionado anteriormente se manifiesta en ambos electrodos y en todos los polímeros estudiados.

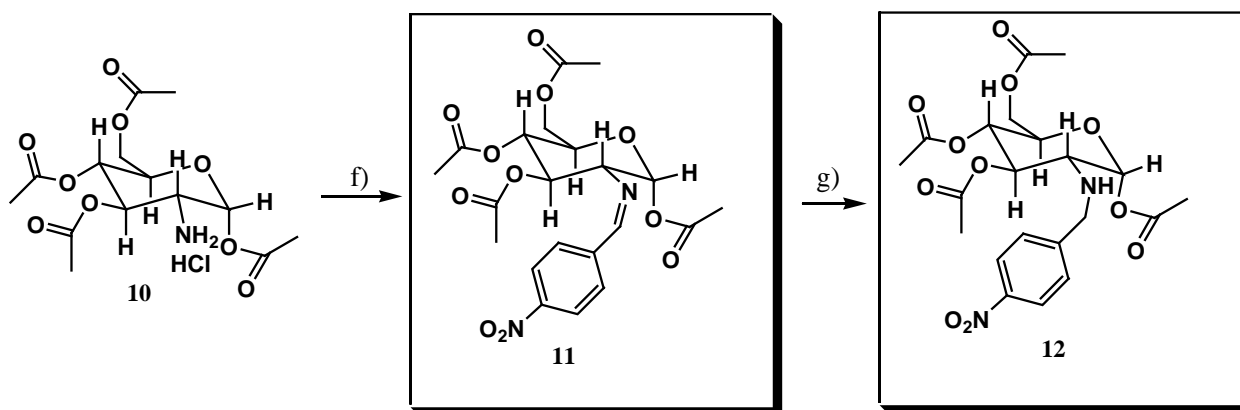


## IV. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS MONÓMEROS DE PIRROL-GLUCOSAMINA

### IV.1 Síntesis y caracterización espectroscópica de los monómeros

Una vez concluido el estudio de los pirroles no quirales, se procedió a sintetizar derivados pirrólicos de glucosamina. Los motivos que se tuvieron para realizar esta síntesis fueron; la obtención de nuevos derivados de glucosamina con actividad quiral, así como generar electrodos modificados con compuestos quirales, que puedan ser aplicados al campo de la electrosíntesis asimétrica.

El esquema de síntesis usado en la obtención de los derivados se muestra en la figura 51, donde se parte del clorhidrato de glucosamina acetilada (**10**), la cual se coloca en un medio bifásico ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ ), *p*-nitobenzaldehído,  $\text{NaHCO}_3$  y TBAP (agente de transferencia de fase) bajo agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 24 horas para formar el compuesto **11**, el cual es reducido en presencia de cianoborohidruro de sodio bajo atmósfera de nitrógeno y empleando acetonitrilo anhidro como disolvente, formando el compuesto **12** después de 3 horas de reacción.



**Figura 51.** Síntesis de nitrocompuestos derivados de glucosamina. f)  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *p*-nitrobenzaldehído g)  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ,  $\text{N}_2$

El paso siguiente consistió en realizar la reducción del grupo nitro de **11** y **12** para obtener la anilina correspondiente y finalmente la formación del pirrol por medio de

la reacción de Paal Knorr (Fig.52). Existen diversas técnicas de hidrogenación y reducción de grupos nitro.<sup>47</sup>

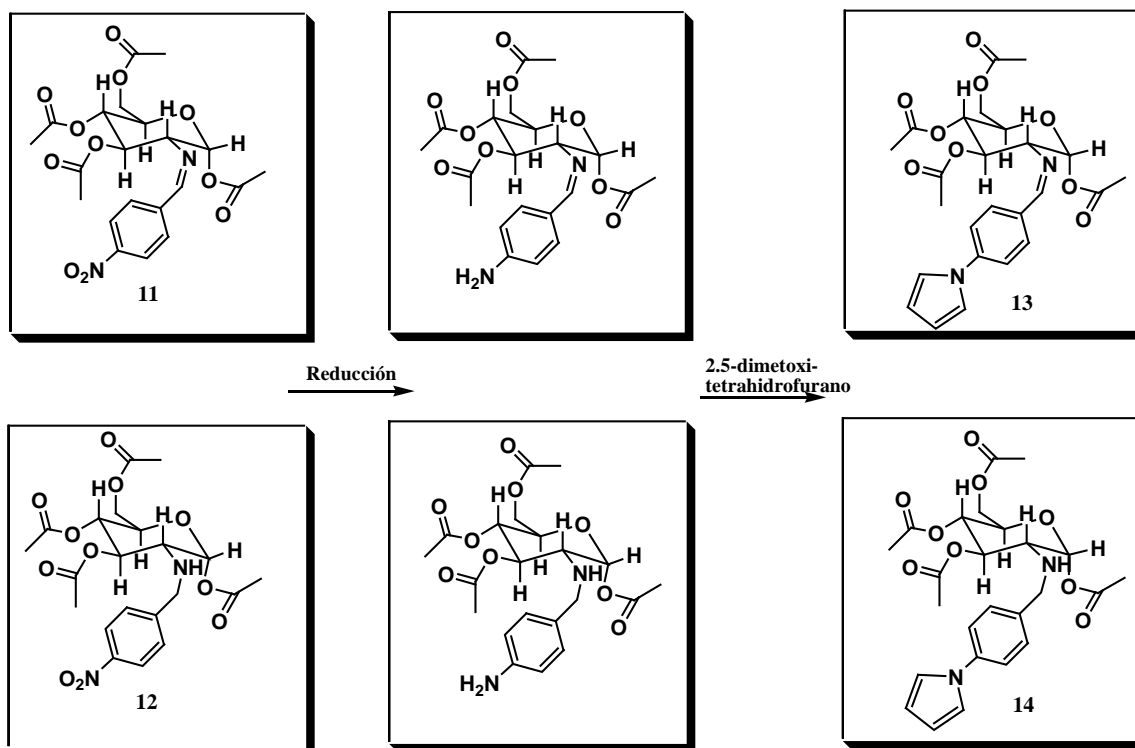


Figura 52. Ruta sintética propuesta sin obtener los resultados esperados.

A continuación se mencionaran y discutirán las técnicas efectuadas para la reducción del grupo nitro de los compuestos 11 y 12 (Fig. 53).

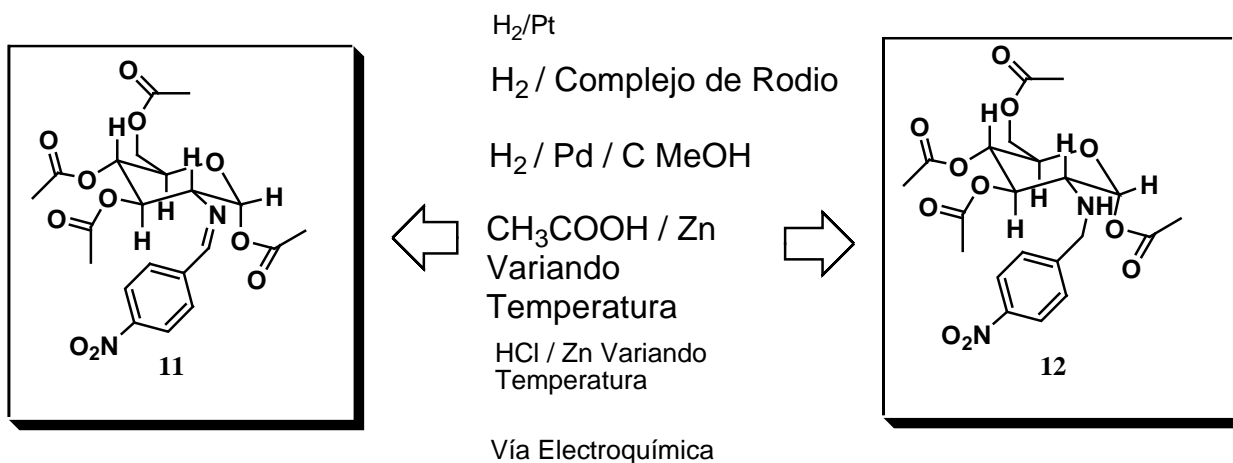


Figura 53

El primer intento de obtención del grupo amino, se llevó a cabo mediante una

hidrogenación con  $H_2/Pt$ , dicho método resultó poco eficiente ya que en placa de sílice se observó la formación de al menos 5 productos por lo que este método fue descartado.

En un segundo intento se realizó la hidrogenación empleando un complejo de rodio/ $H_2$  y variando condiciones de presión (20, 55 y 80 bar); sin embargo, no se logró obtener el producto deseado, sino que se obtuvo glucosamina acetilada y *p*-aminobenzaldehído, este último tiende a polimerizarse lentamente en presencia de luz y oxígeno.

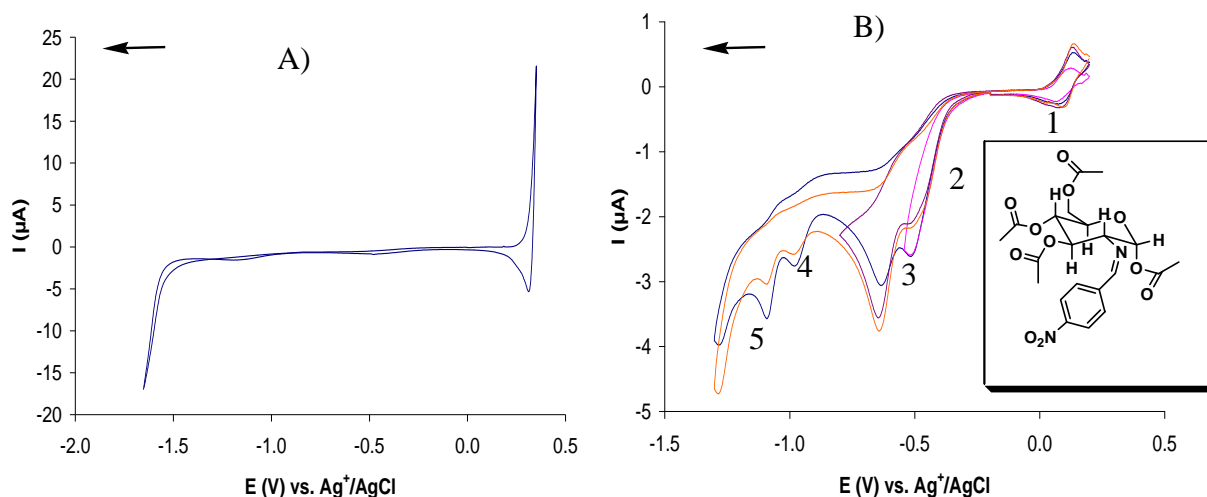
La tercera reacción realizada se llevó a cabo con  $H_2/Pd/C$ ; sin embargo, se obtuvieron más de 6 productos al monitorear la reacción durante la primera hora de reacción.

Se realizaron intentos de reducción por métodos convencionales, es decir, Sn o Fe en ácido acético o HCl variando temperatura, cantidad de ácido y tiempo; sin embargo no se logró obtener el derivado deseado por estas rutas.

## **IV.2 Exploración para encontrar condiciones electroquímicas de operación**

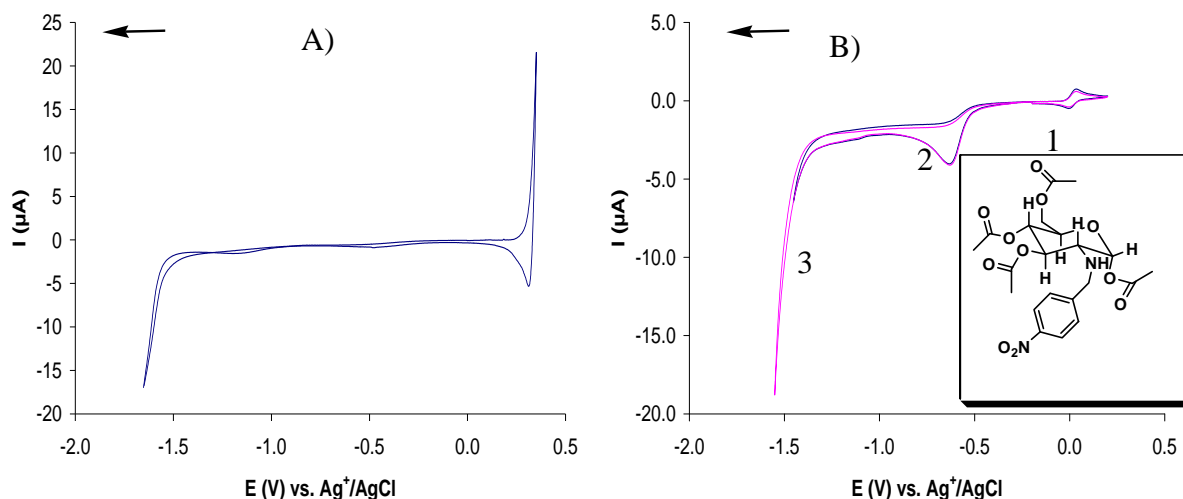
En un intento por tener condiciones de reacción más suaves, que permita explorar la posibilidad de reducir electroquímicamente el grupo nitro, se llevó a cabo un estudio electroquímico del compuesto **11**, en solución acuosa (0.5 M de buffer de acetatos), ya que es necesario tener especies químicas que posean fuentes de protones para llevar a cabo la reducción y presenta amplia ventana electroquímica de trabajo (Fig. 54). El voltamperograma mostró (Fig. 54B), la señal de reducción no reversible del nitro a hidroxilamina (2) y cuando se invierte la dirección del barrido se observa el sistema reversible hidroxilamina-nitroso (1).<sup>48</sup> Conforme transcurre el tiempo sin aplicar corriente, la señal de la hidroxilamina (2) se reduce mientras que en la señal se muestra un aumento de corriente y aparecen nuevas señales (4 y 5), esto da evidencia de que el compuesto sufre alguna reacción; sin embargo no se determinó,

algunos autores proponen las iminas se hidrolizan en un medio acuoso ligeramente ácido (0.5 M buffer de acetatos).<sup>49</sup>



**Figura 54.** ER: 0.1 M  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ , EI:Hg, CE:Pt, Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. A) Voltamperograma del medio (0.5 M Buffer de acetatos pH=4.8). B) Voltamperograma del medio cuando se añade el compuesto 11 (10 mM).

En el caso del compuesto **12** (Fig. 55B), , la señal no reversible nitro-hidroxilamina (2), y cuando se invierte la dirección del barrido se observa el sistema reversible hidroxilamina-nitroso (1); sin embargo no se observa la señal hidroxilamina-amina, sino que se observa el aumento de la corriente (3), que indica la dificultad de reducción. Esto probablemente debido a que la molécula tiene un grupo electrodonador (carbono bencílico) que ejerce una influencia negativa sobre la reducción de la hidroxilamina a diferencia de lo observado en el compuesto **11**. Dicho comportamiento aún no está descrito en la literatura.



**Figura 55.** ER: 0.1 M  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ , EI:Hg, CE:Pt, Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. A) Voltamperograma del medio (0.5M Buffer de acetatos  $\text{pH}=4.8$ ). B) Voltamperograma del medio cuando se añade el compuesto 12 (10 mM).

Cuando se investigó mas a fondo la química de los azúcares, se encontró que los grupos imino derivados de glucosamina son extremadamente susceptibles a la hidrólisis, es decir bajo condiciones muy suaves de reacción, éstos pueden ser hidrolizados y se vuelve de nuevo a las materias primas que los generaron, es decir al aldehído y la amina libre; por otro lado, el compuesto **12** que tiene un carbono bencílico muy reactivo, que sufre reacciones de hidrógenolisis y puede formar fácilmente un carbocatión, por lo tanto se cambio la ruta sintética para obtener los compuestos de interés.

### IV.3 Búsqueda de nuevas rutas sintéticas, vía química orgánica

Un nuevo análisis retrosintético, del producto deseado demostró que se necesitaba obtener *p*-pirrol-1-il-benzaldehído (Fig. 56); sin embargo, la síntesis presentaba un problema, ya que durante la obtención de dicho compuesto, se pasa por un intermediario que polimeriza (*p*-aminobenzaldehído), al tener cabeza nucleofílica, cola electrofílica y su reacción de polimerización se ve favorecida bajo diversas condiciones de trabajo.

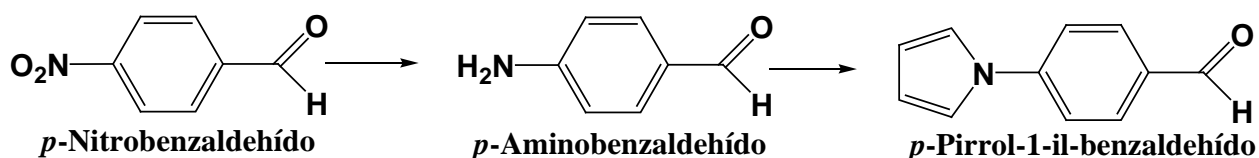
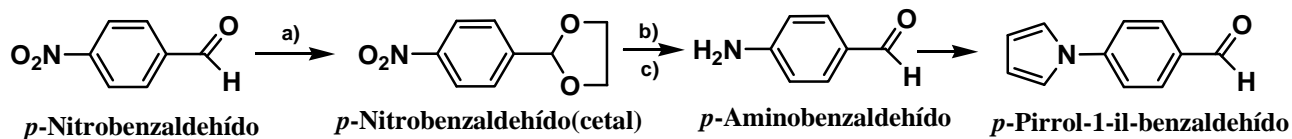


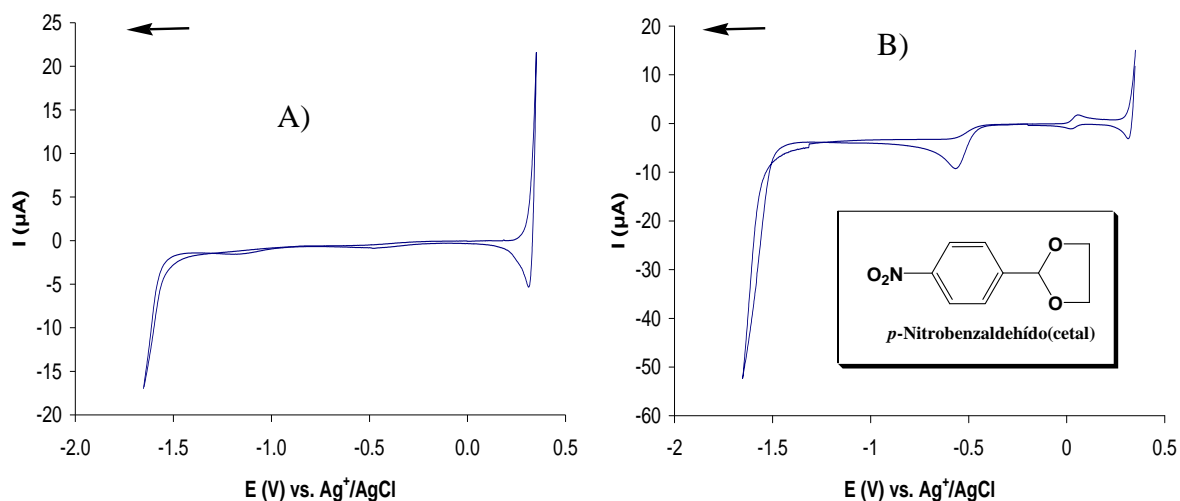
Figura 56

La ruta elegida incluyó la protección del aldehído (etilenglicol/ac. *p*-toluensulfónico/benceno/Dean-Stark), generando el cetal **14**, posteriormente se realizó la reducción del grupo nitro empleando diversos métodos (Sn/ác. acético, Fe/ác. acético,  $\text{H}_2/\text{Pd/C}$ ) seguidos de la desprotección y formación del pirrol. Estas dos reacciones se realizaron en un solo paso, aprovechando las condiciones ácidas que facilitan la generación del aldehído y por otro lado, la formación del pirrol (Fig. 57). Una vez realizada la purificación, se obtuvo el pirrol deseado; sin embargo, los rendimientos obtenidos fueron extremadamente bajos (5-8%), la mayor parte del compuesto sufrió reacción de polimerización.



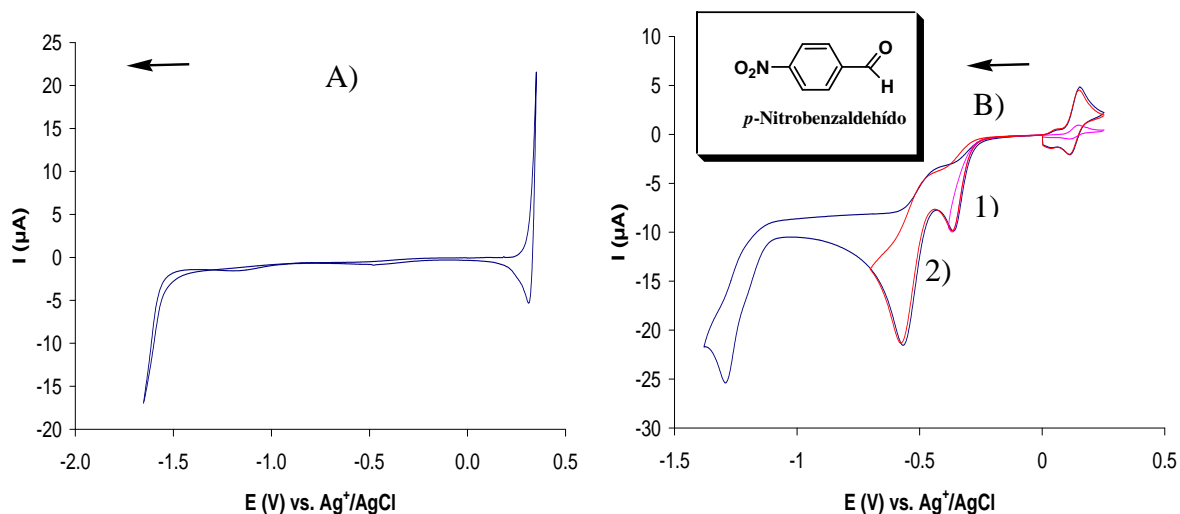
**Figura 57.** Síntesis del *p*-pirrol-1-il-benzaldehído con bajos rendimientos. a) Etilenglicol/ac. *p*-toluensulfónico/benceno/Dean-Stark/reflujo. b) Sn/ác. acético ó Fe/ác. acético. c) 2,5-dimetoxitetrahidrofurano/reflujo.

Se intentó nuevamente reducir por vía electroquímica el cetal del *p*-nitrobenzaldehído; sin embargo, los voltamperogramas mostraron que es un compuesto muy difícil de reducir al estado de amina, ya que tiene un carbono bencílico que dona electrones al sistema haciendo el paso de hidroxilamina a amina más demandante energéticamente (Fig. 58).



**Figura 58.** ER: 0.1 M  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ , EI:Hg, CE:Pt, Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$  El barrido se inicio en dirección negativa. A) Voltamperograma del medio (0.5 M Buffer de acetatos). B) Voltamperograma del medio cuando se añade el compuesto 14 (10 mM).

Por otro lado se intentó reducir de manera selectiva el grupo nitro del *p*-nitrobenzaldehído por medio de electrosíntesis, y así reducir únicamente el grupo nitro a amino, dejando libre el grupo aldehído, a continuación se muestran los voltamperogramas obtenidos (Fig. 59).



**Figura 59.** ER: 0.1 M  $\text{Ag}^+/\text{AgCl}$ , EI:Hg, CE:Pt, Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. A) Voltamperograma del medio (0.5M Buffer de acetatos). B) Voltamperograma del medio cuando se añade el *p*-nitrobenzaldehído (10 mM).

Analizando los voltamperogramas obtenidos, se concluyó que la reacción que estaba ocurriendo no permitió la obtención del compuesto de interés, sino que se obtiene otro intermediario, el cual se desconoce.

Investigando otras alternativas de llegar al pirrol deseado, se encontró que existe un reactivo que reduce grupos nitro selectivamente ( $\text{SnCl}_2$ ) empleando etanol como disolvente, dicho compuesto fue empleado en la reacción obteniendo el *p*-aminobenzaldehído con un rendimiento del 90%, posteriormente se hizo reaccionar con el 2,5-dimetoxitetrahydrofurano (Fig. 60) y finalmente después de todos los intentos realizados se llegó al aldehído necesario para llevar a cabo la condensación con el clorhidrato de glucosamina.

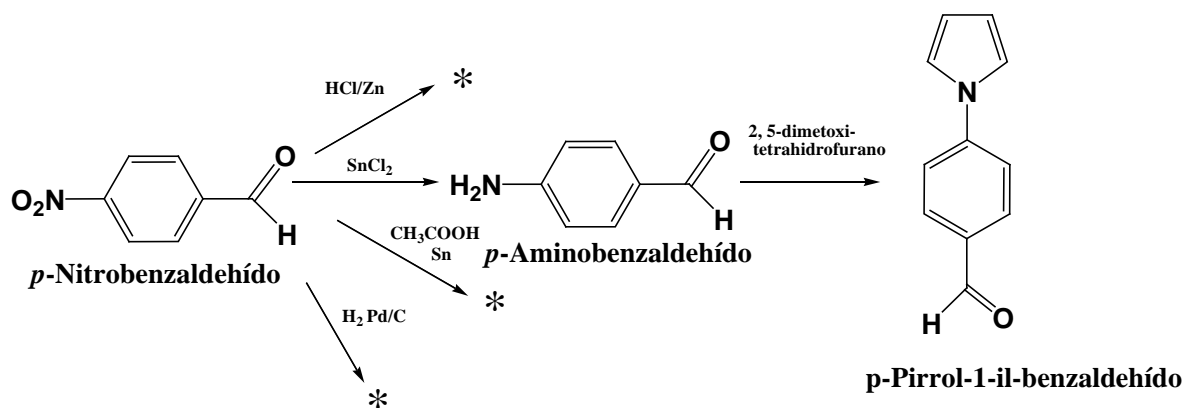
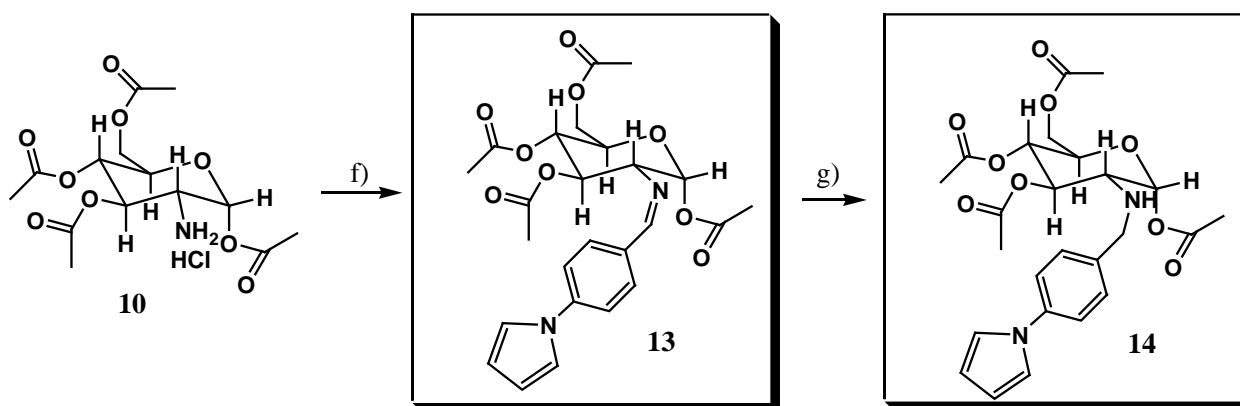


Figura 60. Síntesis del 4-pirrol-1-il-benzaldehído

La formación de los derivados de glucosamina **13** y **14** se realizó con la técnica bifásica mencionada anteriormente en donde se obtuvo un rendimiento del 60%, dicho procedimiento es novedoso y se usan condiciones muy suaves de reacción, lo que permite alta selectividad, evita formación de subproductos y epimerizaciones (Fig. 61).





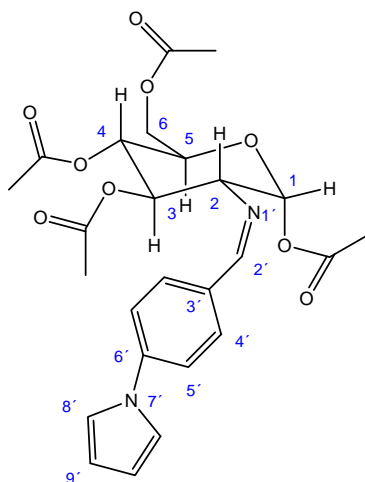
**Figura 61.** Ruta sintética empleada en la obtención de los pirroles derivados de la glucosamina. f)  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , p-pirrolbenzaldehído g)  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ,  $\text{N}_2$

El rendimiento es bueno considerando que hay gran impedimento estérico por parte del azúcar, se intentaron métodos alternativos para la formación de iminas con el fin de aumentar el rendimiento,<sup>49, 50, 51</sup> sin embargo, no se logró obtener el compuesto que se necesitaba, ya que la reacciones descritas en la literatura no se llevaban acabo.

Para corroborar la estructura de los azúcares propuestos, se llevó a cabo la caracterización por resonancia magnética nuclear de hidrógeno, resonancia magnética nuclear de carbono 13 e infrarrojo, a continuación se muestra el análisis espectroscópico de los pirroles derivados de glucosamina.

#### IV.4 Caracterización espectroscópica de los monómeros glucosilados.

a) 2-Desoxi-2-[[[(4-pirrol-1-ilfenil)metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (13, Pyr-Imiglu).



En el espectro de resonancia magnética nuclear (ver apéndice, espectro 1) con respecto al azúcar se observan 4 señales simples en 1.89-2.10 ppm que integran para 12 protones y que corresponden a los protones de los metilos; por otro lado, en 3.51 ppm se observa un doble de dobles que corresponde a H-2. En 4.15 ppm, se muestra una señal múltiple que pertenece a H-5; mientras que, en 4.17 y 4.37 ppm, se observan dos señales y cada una integra para un protón de H-6. Las señales que se observan en 5.16 y 5.46 ppm integran para un protón y corresponden a H-4 y H-3 respectivamente, en 5.95 ppm se observa un doble de dobles perteneciente a H-1.

En lo que refiere al sistema aromático del pirrol y el benceno se observa en 5.37 y 7.13 ppm ( $J=2.1$ ) dos tripletes que corresponden a los protones H-9' y H-8' del pirrol, cada uno integra para 2 hidrógenos; por otro lado, se muestra el sistema  $A_2B_2$  del anillo bencénico en 7.8 y 7.42 ppm ( $J=4.3$ ) y cada señal integra para dos protones que corresponden a H-5' y H-4' respectivamente, finalmente se observa una señal simple que integra para un protón correspondiente a H-2' en 8.4 ppm.

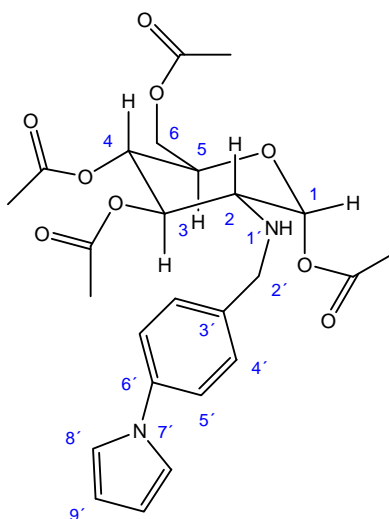
El espectro de resonancia magnética de carbono 13 (ver apéndice, espectro 2) presenta las señales correspondientes a 19 carbonos. La primer señal se observa en

20 ppm y corresponde a los carbonos del metilo, por otro lado, las señales correspondientes a los carbonos del azúcar se encuentran en 62.0 (C-2), 68.3 (C-5), 73.3 (C-3), 76.5 (C-6) 77.0 (C-4) y 93.7 (C-1) ppm. El sistema aromático (pirrol-fenilo) muestra las señales en 111.9 (C-9'), 119.0 (C-5'), 120.0 (C-8'), 129.9 (C-4'), 123.6 (C-3') y 143.1 (C-6') ppm, por otro lado la señal del carbono 2' aparece en 163.7 ppm, finalmente, la señal de los carbonilos se observa en 169.3 ppm.

En el espectro de infrarrojo (ver apéndice, espectro 4), se observan los estiramientos asimétricos del metilo en  $2922\text{ cm}^{-1}$ , mientras que las torsiones asimétricas y simétricas se muestran en  $1431$  y  $1371\text{ cm}^{-1}$  respectivamente, por otro lado, se observan las señales características de estiramientos de los grupos carbonilo en  $1746\text{ cm}^{-1}$ , las bandas de los sistemas aromáticos se observan en  $2991$  y  $2954\text{ cm}^{-1}$ .

Una vez que se realizó la reducción con cianoborohidruro de sodio en acetonitrilo, la estructura b (**14, Pyr-Amiglu**) se analizó por resonancia magnética nuclear de hidrógeno, resonancia magnética nuclear de carbono 13 e infrarrojo.

b) 2-Desoxi-2-[[[4-pirrol-1-ilfenil]metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (**14, Pyr-Amiglu**).



El espectro de resonancia magnética nuclear (ver apéndice, espectro 5) muestra

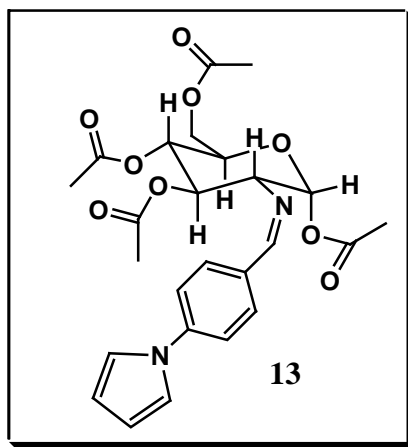
sólo dos diferencias con respecto al compuesto anterior (imino-azúcar), se observa una señal que integra para 13 protones en 2.10 ppm y corresponde a los 12 protones de los metilos y al protón de la amina secundaria proveniente de la reducción del grupo imino. La segunda diferencia se observa en 3.85 ppm, donde se muestra una señal que integra para 2 protones que provienen de los hidrógenos H-2'.

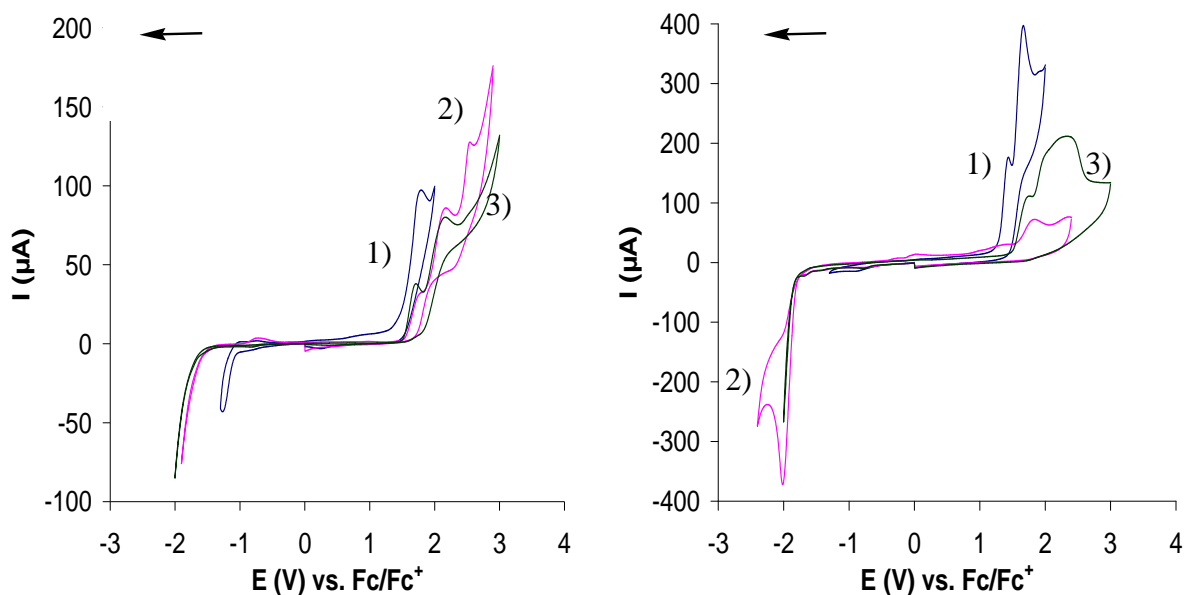
En el espectro de resonancia magnética de carbono 13 (ver apéndice, espectro 6) desaparece la señal C=N que anteriormente aparecía en 163.7 ppm, por otro lado, en el dept se observa la presencia de dos metilenos en 51.5 y 61.7 ppm, correspondientes a C-2' y C-6 respectivamente, demostrando que la reducción fue llevada a cabo con éxito.

El espectro de infrarrojo muestra la señal de una amina secundaria en  $3358\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la señal de los carbonilos se logra observar en  $1750\text{ cm}^{-1}$ .

#### IV.5 Caracterización electroquímica de los monómeros

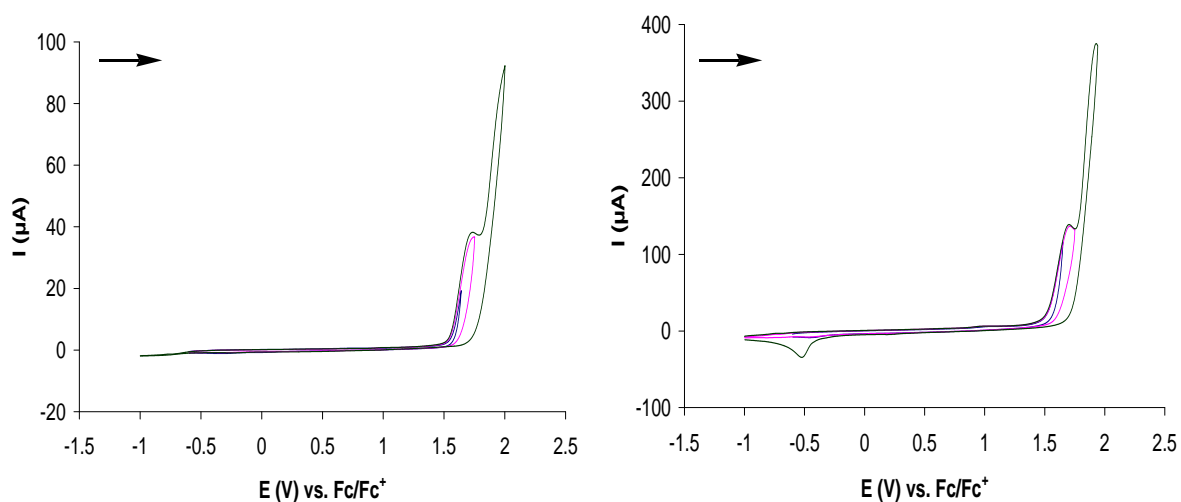
El voltamperograma del iminoazúcar Pyr-Imiglu que se observa en la figura 62, muestra una señal de oxidación en 1.5-1.6 V que corresponde a la oxidación del pirrol; sin embargo, se observa una segunda señal en 1.6-2 V que corresponde a la oxidación del grupo imino que fácilmente puede ser hidrolizado.<sup>50</sup> En la zona de reducción (-1.3 a -1.8 V) se observa la señal irreversible de reducción del grupo imino.



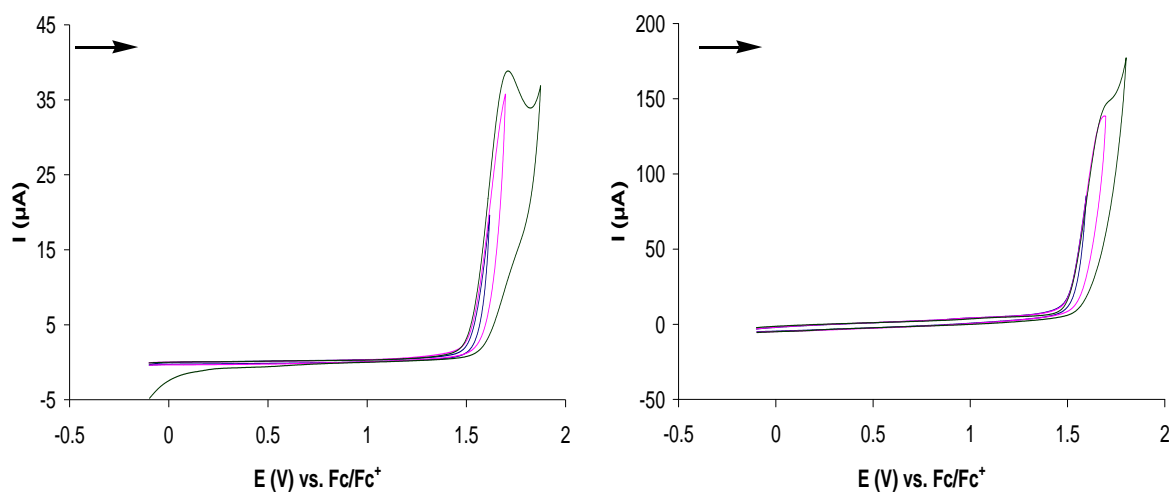


**Figura 62.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imiglu** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER:  $Fc/Fc^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) El: Platino. Der.) El: Carbón vítreo. 1)  $0.1 \text{ M LiClO}_4$ , 2)  $0.1 \text{ M TBAP}$ , 3)  $0.1 \text{ M TBAPF}_6$ .

La voltamperometría cíclica de las figuras **63** (Izq. y Der.) y **64** (Izq. y Der.), muestran el barrido en dirección positiva, en ambos electrodos se observan claramente dos señales de oxidación a potenciales muy cercanos (Fig. 63, Izq. y Der., 1.6 y 1.9 V).

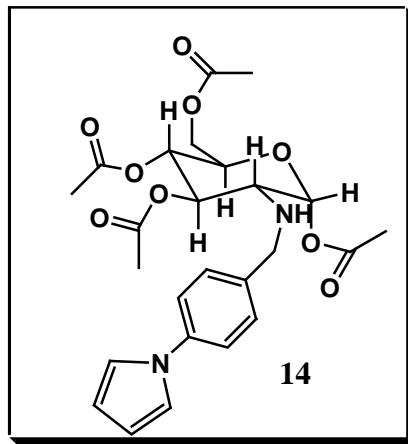


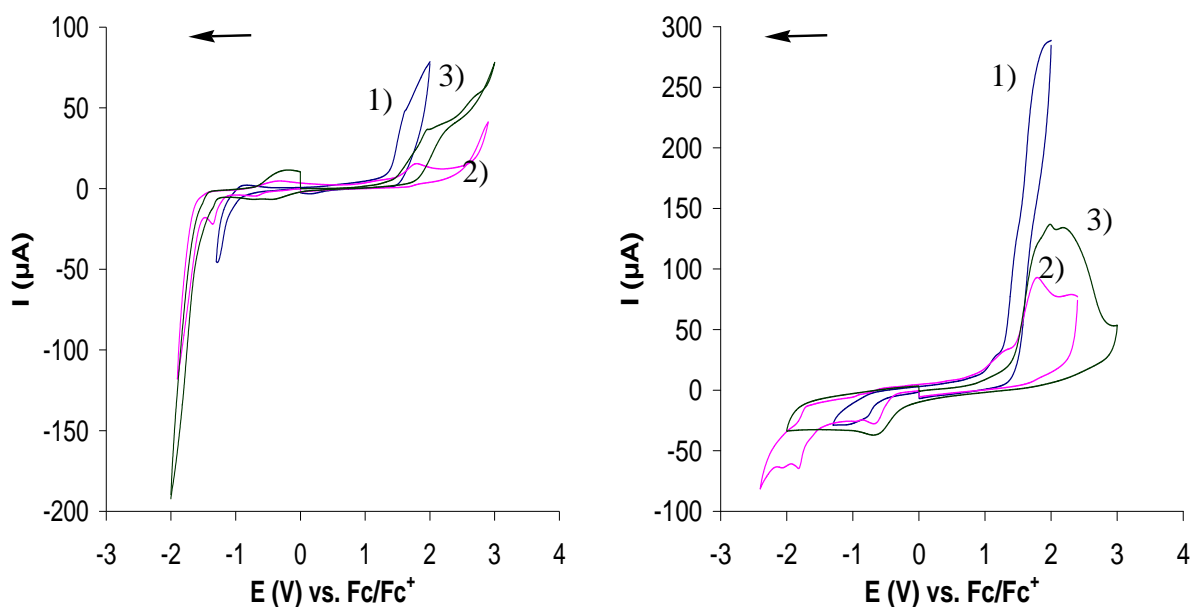
**Figura 63.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imiglu** 10 mM en acetonitrilo/ $0.1 \text{ M TBAP}$ . CE: Pt, ER:  $Fc/Fc^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) El: Platino. Der.) El: Carbón vítreo.



**Figura 64.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imiglu** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

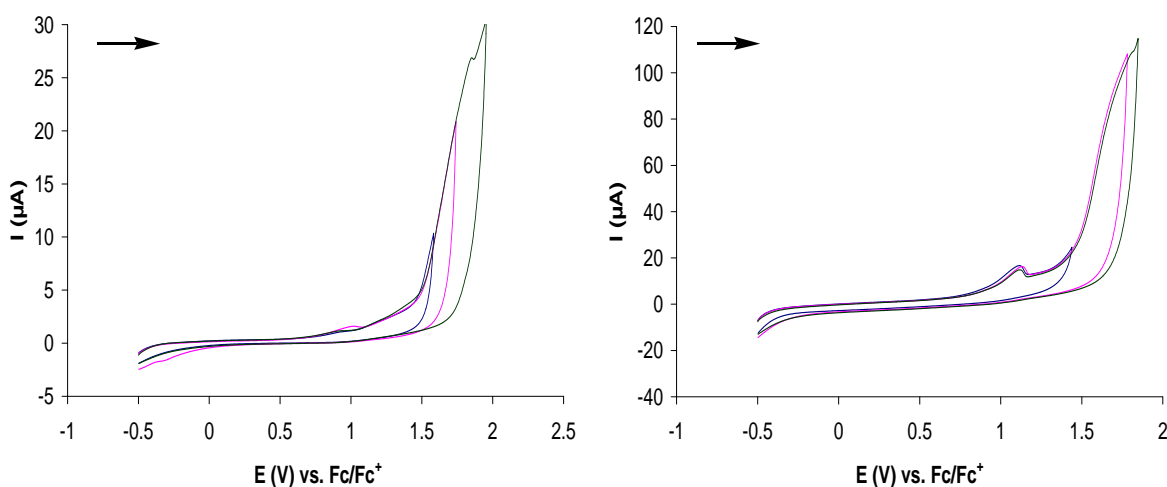
Para el caso del aminoazúcar **Pyr-Amiglu** (Fig. 65), se tiene un pico de oxidación del pirrol en 1.7-2.0 V, la corriente que genera este compuesto es extremadamente baja, por lo que las señales no se observan bien definidas.



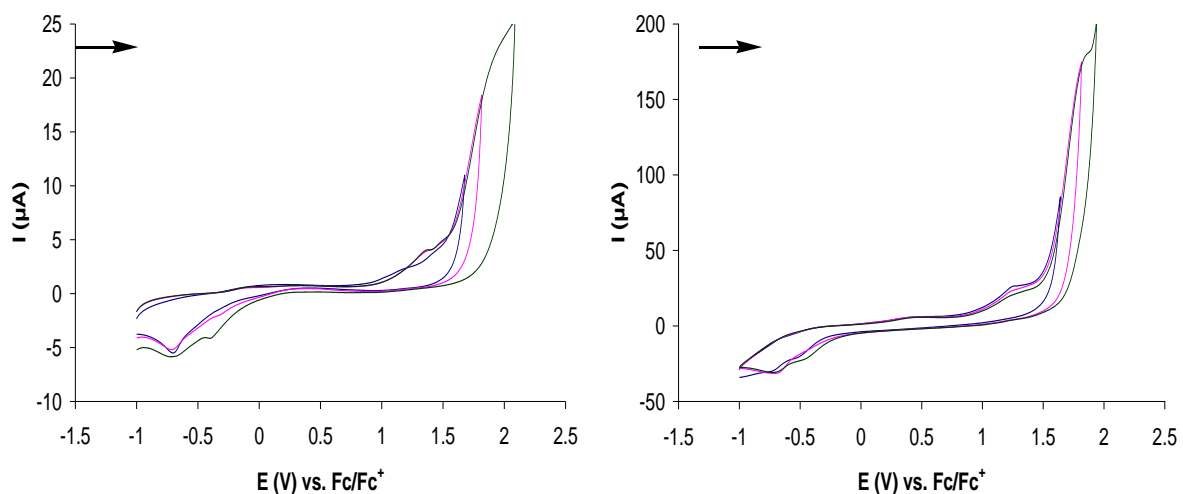


**Figura 65.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Amiglu** 10 mM en acetonitrilo. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección negativa. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.  
1) 0.1 M LiClO<sub>4</sub>, 2) 0.1 M TBAP, 3) 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.

En el caso de **Pyr-Amiglu**, la voltamperometría cíclica de las figuras **66** (Der.) y **67** (Der.), muestran el barrido en dirección positiva, en el electrodo de carbón vítreo se observan dos señales de oxidación en 1.15 y 1.85 V



**Figura 66.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Amiglu** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAP. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.



**Figura 67.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Amiglu** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) EI: Platino. Der.) EI: Carbón vítreo.

En la tabla 14, 15 y 16 se resume el comportamiento electroquímico de los compuestos analizados, mostrando sus potenciales de oxidación y de reducción. El estudio se realizó tomando como referencia el potencial estándar del ferroceno.

**Tabla 14.** Resumen de los potenciales de pico (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) de los monómeros de pirrol en acetonitrilo/0.1M LiClO<sub>4</sub>.

Compuesto	Electrodo	Epa <sub>1</sub> Py- E (oxidación)	Epa <sub>2</sub> Py- E (oxidación)	Ea de polimerización
Pyr-Imiglu	Pt	1.20	1.41	-----
	Cv	1.16	1.38	-----
Pyr-Amiglu	Pt	1.11	-----	-----
	Cv	1.10	-----	-----

**Tabla 15.** Resumen de los potenciales de pico (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) de los monómeros de pirrol en acetonitrilo/TBAP 0.1M.

Compuesto	Electrodo	Epa <sub>1</sub> Py- E (oxidación)	Epa <sub>2</sub> Py- E (oxidación)	Epc- E (reducción)	Ea de polimerización
Pyr-Imiglu	Pt	1.39	2.01	-----	-----
	Cv	1.32	-----	-----	-----
Pyr-Amiglu	Pt	1.26	-----	-----	-----
	Cv	1.18	-----	-----	-----

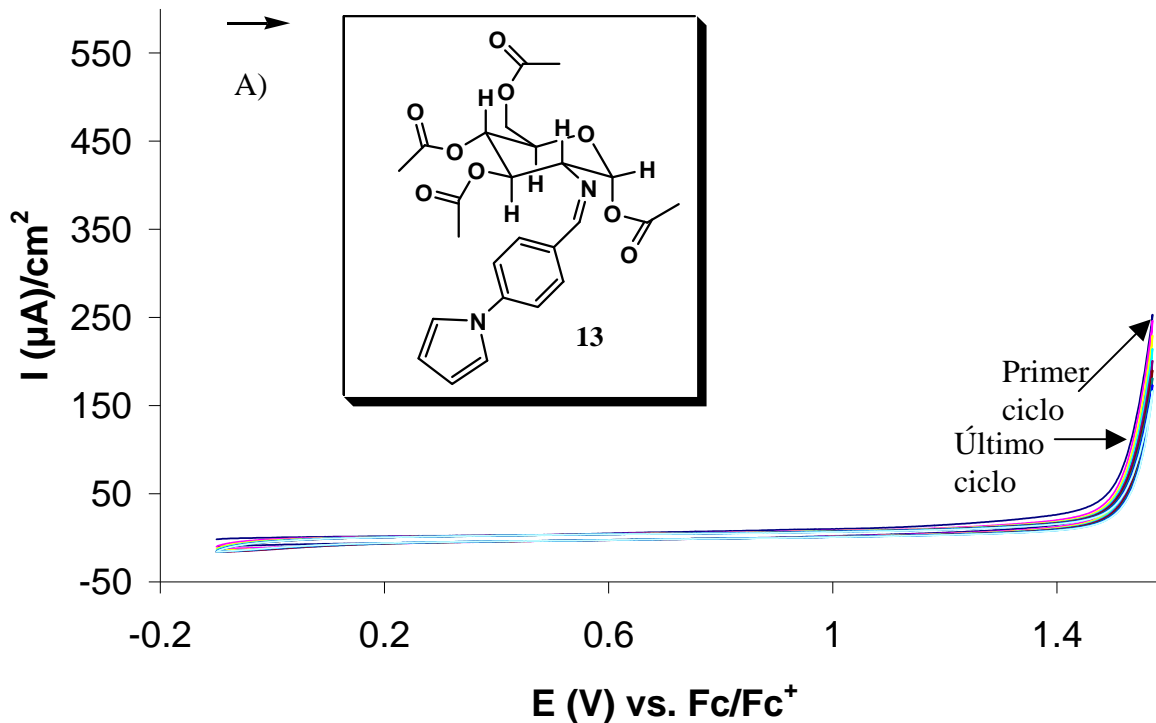


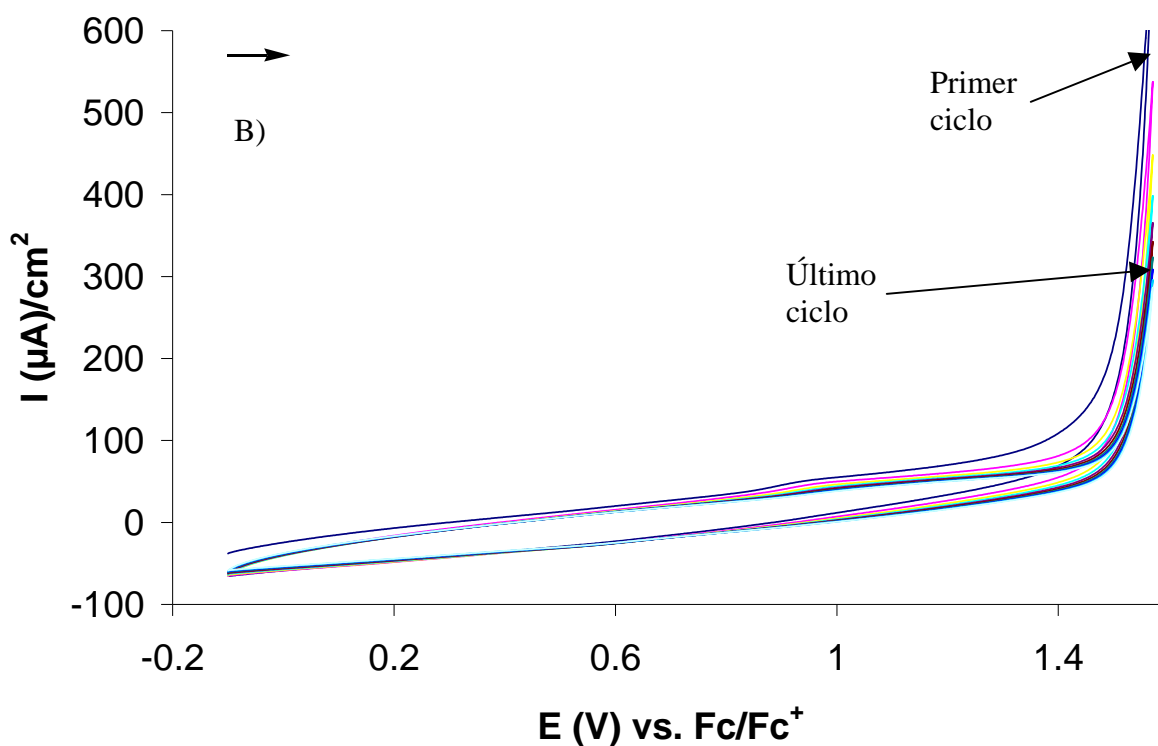
**Tabla 16.** Resumen de los potenciales de pico (vs. Fc/Fc<sup>+</sup>) de los monómeros de pirrol en acetonitrilo/0.1M TBAPF<sub>6</sub>.

Compuesto	Electrodo	Epa <sub>1</sub> Py- E (oxidación)	Epa <sub>2</sub> Py- E (oxidación)	Epc- E (reducción)	Ea de polimerización
Pyr-Imiglu	Pt	1.19	1.66	-----	-----
	Cv	1.22	1.80	-2.51	-----
Pyr-Amiglu	Pt	1.20	-----	-----	-----
	Cv	1.13	-----	-----	-----

#### IV.6 Electropolimerizaciones de los monómeros de pirrol en electrodos de platino y carbón vítreo.

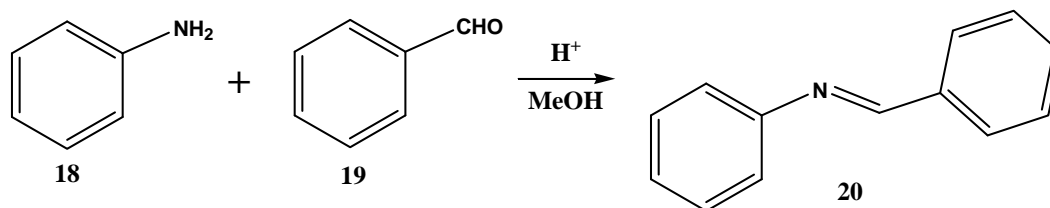
Como se muestra en la figura 68, no se observa la polimerización de Pyr-Imiglu en ninguno de los medios analizados, este compuesto presentaba una atractiva propuesta para la generación de un electrodo que indujera quiralidad, debido a que presenta una glucosamina que tiene 5 centros quirales.





**Figura 68.** Electropolimerización de **Pyr-Imiglu** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.1-1.57 V. B) EI: Carbón vítreo-0.1-1.57 V.

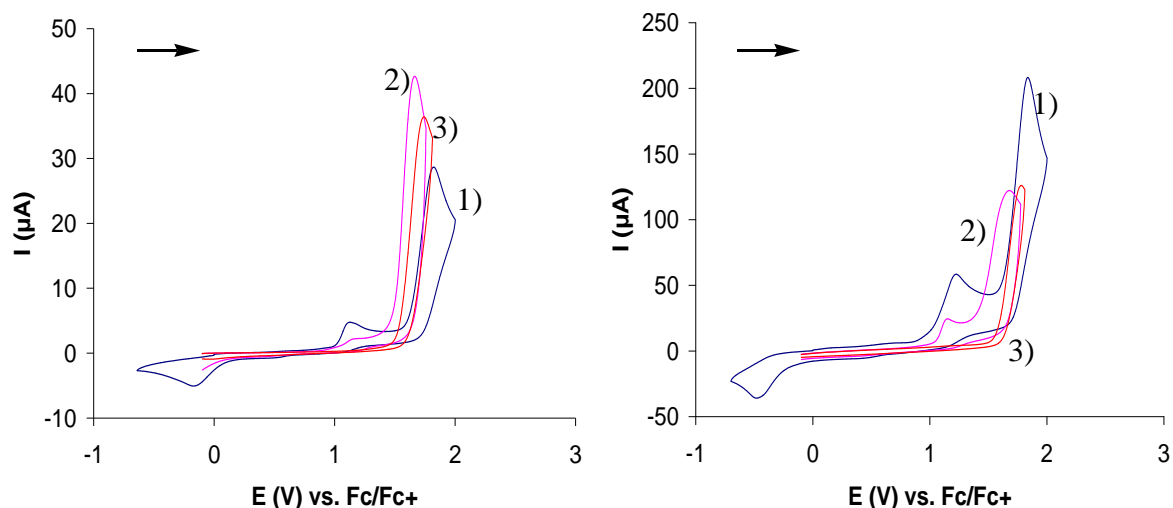
En vista de los resultados obtenidos de los compuestos con grupo funcional imino (**Pyr-Imi** y **Pyr-Imiglu**) y para verificar si este grupo funcional interfiere, se sintetizó el compuesto **20 (Imi)**, debido a que presenta el mismo grupo funcional de estudio pero no cuenta con el anillo pirrólico (Fig. 69).



**Figura 69.** Síntesis de N-benzilidenanilina

Se realizó la voltamperometría cíclica de **Imi** y se comparó el potencial obtenido con el de los monómeros **Pyr-Imi** y **Pyr-Imiglu**. Se observa en la figura **70** (Izq. y Der.) que el potencial de oxidación del grupo imino está muy cerca del obtenido en el caso

del pirrol, muy probablemente al oxidar el pirrol se lleva a cabo la oxidación del imino y se provocan otras reacciones que no favorecen el proceso de polimerización.

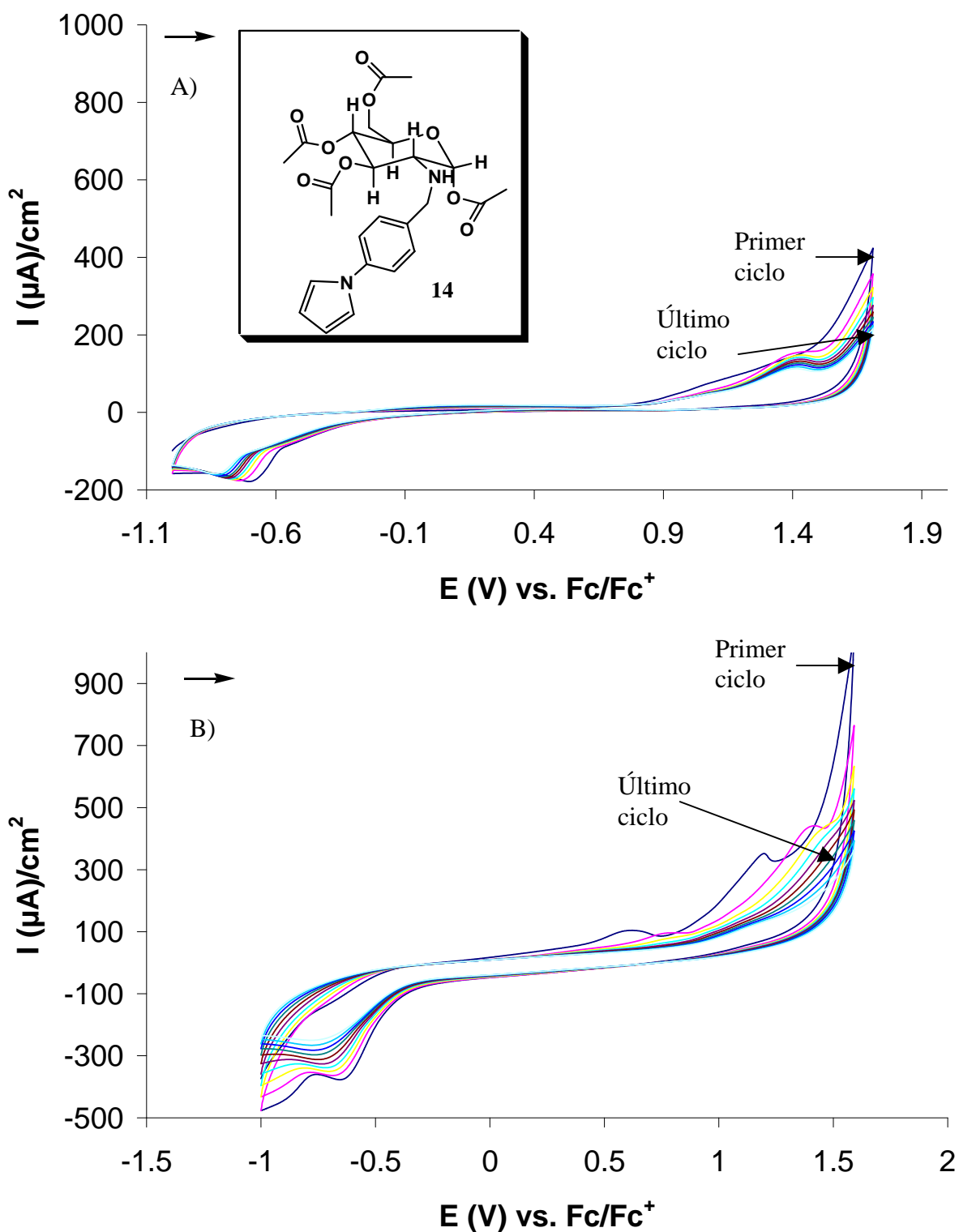


**Figura 70.** Voltamperograma de los compuestos con grupo funcional imino en concentración 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Izq.) El: Platino. Der.) El: Carbón vítreo. 1) **Imi**, 2) **Pyr-Imi**, 3) **Pyr-Imiglu**.

En la figura **71A y B** se muestra que la electropolimerización de **Pyr-Amiglu** no se da por una situación similar a la de **Pyr-Ami** (pirrol con amina primaria, capítulo anterior), debido al bajo potencial de oxidación del la amina secundaria que se encuentra unida al carbono bencílico. Este compuesto fue propuesto para la obtención de un electrodo quiral, sin embargo, esto no se pudo obtener.

La corriente decrece conforme aumenta el número de ciclos, inidicando la pasivación del electrodo, ya que sobre este se deposita un material que no tiene propiedades conductoras.

Por otro lado, en ambos electrodos se muestran las dos señales de oxidación, en 1.4 V (Fig. 71A y B) se encuentra la oxidación de la amina secundaria, mientras que en 1.7 V (Fig. 71A y B) se tiene la oxidación del pirrol.



**Figura 71.** Electropolimerización de Pyr-Amiglu 10 mM en acetonitrilo/0.1 M TBAPF<sub>6</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. Ciclos 1-10. A) EI: Platino -0.1-1.7 V. B) EI: Carbón vítreo -0.1-1.6 V.

---

## V. CONCLUSIONES

- Se obtuvieron 6 derivados de pirrol no descritos en la literatura, 4,4'-Dipirrol-1-il-difenilmetano (**3, Pyr-Pyr**), N-[[4-(1H-pirrol-1-il)fenil]metilen]benzenamina (**4, Pyr-Imi**), 4,4'-Dipirrol-1-il-benzofenona (**5, Pyr-Cetpyr**), 4-Amino-4'-(pirrol-1-il)difenilmetano (**7, Pyr-Ami**), 2-Desoxi-2-[[4-(pirrol-1-ilfenil)metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (**13, Pyr-Imiglu**), 2-Desoxi-2-[[4-(pirrol-1-ilfenil)metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (**14, Pyr-Amiglu**).
- Se sintetizaron 3 nuevos de derivados de glucosamina: 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (**13, Pyr-Imiglu**), 2-Desoxi-2-[[4-(pirrol-1-ilfenil)metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (**14, Pyr-Amiglu**), 2-Desoxi-2-[[4-(nitrofenil)metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa (**12**).
- Se llevo a cabo el estudio electroquímico de 9 derivados del pirrol, de los cuales solo 2 han sido descritos en la literatura (**Pyr-Cet** y **Pyr-Azo**).
- Los resultados obtenidos corroboran lo publicado por Salmón y cols.<sup>61</sup>, ya que hablan del efecto electroattractor y el efecto  $\sigma^+$  que ejercen los sustituyentes que se encuentran en posición *para*, respecto al grupo fenilo, debido a que su influencia disminuye de manera notable su electropolimerización. En nuestro caso dichos compuestos formaron polímeros con un carácter menos conductor y menos favorecido (**Pyr-Cet** y **Pyr-Ald**) comparado con los compuestos que tiene un grupo electrodonador (**Pyr-Pyr** y **Pyr-Azo**).

- Se realizó la electropolimerización de 4 derivados pirrólicos y se establecieron las mejores condiciones de electropolimerización de los mismos (acetonitrilo anhidro/TBAPF<sub>6</sub>).
- Se observó que la electropolimerización de los derivados de pirrol, se ve influenciada por el electrolito utilizado en función del tamaño del anión y del catión, en este trabajo, la formación de los POC se vió favorecida en presencia de iones voluminosos.
- Se demostró que cuando la oxidación de algún grupo funcional ocurre antes de la oxidación del pirrol, no se favorece la polimerización.
- La oxidación de las aminas e iminas interfieren en la polimerización de los pirroles.
- El estudio de estabilidad mostró que los POC obtenidos no presentan buenas propiedades de estabilidad, ya que en todos los casos la corriente bajó y el potencial de oxidación aumentó, indicando la dificultad para llevar a cabo el proceso carga-descarga.

---

**VI. REFERENCIAS**

1. Schwientek M., Pleus S. and Heinz Hamann C.. "Enantioselective electrodes: stereoselective electroreduction of 4-methylbenzophenone and acetophenone" *J. Electroanal. Chem.*, **461**, 94 (1999).
2. Salmón, M. and Aguilar, M., "Chiral electrodes and synthesis" *Current Topics in Electrochemistry*, **3**, 53 (1994).
3. Bernardo A. Frontana-Uribe,\* Martha V. Escárcega-Bobadilla, Jorge Juárez-Lagunas, Rubén A. Toscano, Manuel Salmón "Synthesis of new chiral D-Glucosamine-Pyrrole derivatives" (en revisión).  
Lavery S, Sandy JD, Celeste C, Vachon P, Marier JF, Plaas AH. "Synovial fluid levels and serum pharmacokinetics in a large animal model following treatment with oral glucosamine at clinically relevant doses," *Arthritis Rheum*, **52**, 181 (2005).
4. Díaz, L.G., Santiago, P., Rodríguez G. y Noguez, C., "Nanoestructuras", *Soc. Mex. de Cristalografía*, A.C. (2004)
5. Ravve, A., "Principles of polymer chemistry", second edition, Kluwer Academic (2000).
6. Paquette, A.L., "Principles of Modern heterocycles Chemistry", W. A: Benjamin INC. (1968).
7. Joule, J.A., Mills, K., "Heterocyclic chemistry", fourth edition, Blackwell Science, London (2000).
8. Diaz, A. F., Bargon, J.. "Electrochemical synthesis of conducting polymers" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., pp. 81-115 (1986).
9. Deronzier, A., Moutet, J.-C.. "Polypyrrole films containing metal complexes: syntheses and applications" *Coord. Chem. Reviews*, **147**, 339 (1996).
10. Diaz, A. F., Kanazawa, K. K.. "Electrochemical polymerization of pyrrole" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 635 (1979).
11. Kanazawa, K. K., Diaz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A., Rabolt, J. F., Street, G. B.. "Organic Metals: polypyrrole, a stable

- synthetic metallic polymer" *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 854 (1979).
12. Street, G. B.. "Polypyrrole. From powders to plastics" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., pp. 265-291 (1986).
  13. Diaz, A.F., Crowley, J., Bargon, J., Gardini, G. P., Torrance, J. B.. "Electrooxidation of aromatic oligomers and conducting polymers" *J. Electroanal. Chem.*, **121**, 355 (1981).
  14. Qu, L., Shi, G., Yuan, J., Han, G., Chen, F.. "Preparation of polypyrrole microstructures by direct electrochemical oxidation of pyrrole in an aqueous solution of camphorsulfonic acid" *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 149 (2004).
  15. Kiani, M. S., Mitchell, G. R.. "The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential" *Synth. Met.*, **48**, 203 (1992).
  16. Chance, R. R., Boudreaux, D. S., Brédas, J.-L., Silbey, R.. "Solitons, polarons, and bipolarons in conjugated polymers" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., pp. 825-857 (1986).
  17. Burgmayer, P., Murray, R. W.. "Ionic conductivity of polypyrrole" *Handbook of conducting polymers*, NY, Marcel Dekker Inc., pp. 507-523 (1986).
  18. Otero, T. F., Boyano, I., Cortés, M.T., Vázquez, G.. "Nucleation, non-stoichiometry and sensing muscles from conducting polymers" *Electrochim. Acta*, **49**, 3719 (2004).
  19. Wegner, G.. "Polymers with metal-like conductivity—A review of their synthesis, structure and properties" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 361 (1981).
  20. Fermín, D. J., Scharifker, B. R.. "Products in solution during electrodeposition of polypyrrole" *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 273 (1993).
  21. Schrafiker, B. R., García-Pastoriza, E., Marino, W. "The growth of polypyrrole film on electrodes" *J. Electroanal. Chem.*, **300**, 85 (1998).
  22. Fermín, D.J., Scharifker, B. R.. "The role of intermediates in solution in the initial stages of electrodeposition of polypyrrole" *J. Electroanal. Chem.*, **365**, 35 (1994).
  23. Chen, J., Too, Ch. O., Wallace, G. G., Swiegers, G. F., Skelton, B. W.,



- White, A. H.. "Redox-active conducting polymers incorporating ferrocenes. Preparation, characterization and bio-sensing properties of ferrocenylpropyl and -butyl polypyrroles" *Electrochim. Acta*, **47**, 4227 (2002).
24. Bazzaoui, M., Martins, L., Bazzaoui, E. A., Martins, J. I.. "New single-step electrosynthesis process of homogeneous and strongly adherent polypyrrole films on iron electrodes in aqueous medium" *Electrochim. Acta*, **47**, 2953 (2002).
25. Heinze, J., rasche, A., Pagels, M. and Geschke, B. "On the origin of the so-called nucleation loop during electropolymerization of conducting polymers" *J. Phys. Chem. B*, **111**, 989 (2007).
26. Chen-Yang, Y. W., Li, J. L., Wu, T. L., Wang, W. S., Hon, T. F.. "Electropolymerization and electrochemical properties of (N-hydroxyalkyl)pyrrole/pyrrole copolymers" *Electrochim. Acta*, **49**, 2031 (2004).
27. Hernández-Pérez, T., Morales, M., Batina, N., Salmón, M.. "Effect of the electrosynthesis method on the surface morphology of the polypyrrole films" *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C369 (2001).
28. Pringle, J. M., Efthimiadis, J., Howlwlett, P. C., Efthimiadis, J., MacFarlane, D. R., Chaplin, A. A., Hall, S. B., Officer, D. L., Wallace, G. G., Forsyth, M.. "Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids" *Polymer*, **45**, 1447 (2004).
29. Wood G. and Iroh J. "Effect of electrolytes and process parameters on the electropolymerization of pyrrole onto carbon fibers" *J. Applied Polymer Science*, **61**, 519 (1996).
30. Lagrost, C., Preda, L., Volanschi, E. and Hapiot, P., "Heterogeneous electron-transfer kinetics of nitro compounds in room-temperature ionic liquids" *J. Electroanal. Chem.*, **585**, 1 (2005).
31. John, R., Wallace, G. G.. "The use of microelectrodes to probe the electropolymerization mechanism of heterocyclic conducting polymers" *J. Electroanal. Chem.*, **306**, 157 (1991).
32. Diaz, A., Castillo, J., Kanazawa, K. K., Logan, J. A., Salmón, M., Farjardo,

- 
- O. "Conducting poly-N-alkylpyrrole polymers films" *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 233 (1982).
33. Salmón, M., Bidán, G., "Chiral polypyrroles from optically active pyrrole monomers", *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1897 (1985).
34. Salmón, M., Carbajal, E., Juárez J., Díaz, A., Rock, M. "Substituent Effect on *p*-Substitued *n*-phenylpyrrole monomers and their polyheterocyclic conductors" *J. Electrochem. Soc.* **131**, 1802 (1984).
35. Bellamy, F. and Ou, K, "Selective Reduction of Aromatic Nitro compounds with Stannous Chloride in Non-Acidic and Non-Aqueous Medium" *Tet. Lett.* **25**, 839 (1984).
36. Magdolen, P., Merciarová, M. and Toma, S. "Ultrasound Effect on the Synthesis of 4-alkyl-(aryl)aminobenzaldehydes" *Tetrahedron.* **57**, 4781 (2001).
37. Audebert P., Sadki S., Miomandre F., Hapiot P., Chane-Ching K., "New Conjugated Polymerizable Pyrrole and 2,5-dithienylpyrrole Azobenzene Dyes: Synthesis and Spectroelectrochemical Properties" *New. J. Chem.* **27**, 798 (2003).
38. Cunha, A., Pereyra, O. R., Souza, C., Ferreira, V., "Use of Protecting Groups in Carbohydrate Chemistry" *Journal of Chemical Education*, **76**, 79 (1999).
39. Saied, T., Benkhoud, M. L., and Boujlel K., "Electrochemical behaviour of hydrazonates in protic and aprotic medium", *Synthetic Comm.*, **32**, 225 (2002).
40. Nygard, B. *Ark. Kemi.*, **26**, 167 (1996).
41. Hand, R. L., Nelson, R. F., "Anodic oxidation pathways of N-alkylanilines" *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 850 (1974). Hand, R. L., Nelson, R. F., "The Anodic Decomposition Pathways of *Ortho*- and *Meta*-substituted Anilines" *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1059 (1978).
42. Conways, B.E., "Ionic hydration in chemistry and biophysics", Elsevier Scientific Publishing Company, New York, (1981).
43. Morrow, T. I. and Maginn, E. J., "Molecular dynamics study of the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate" *J. Phys. Chem. B*, **106**,
-

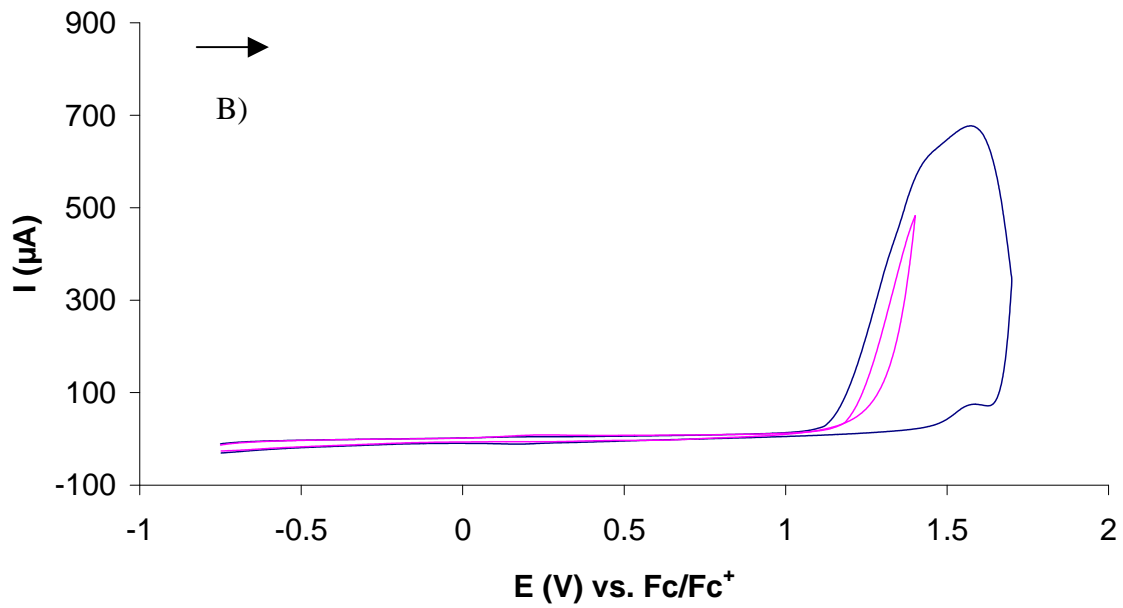
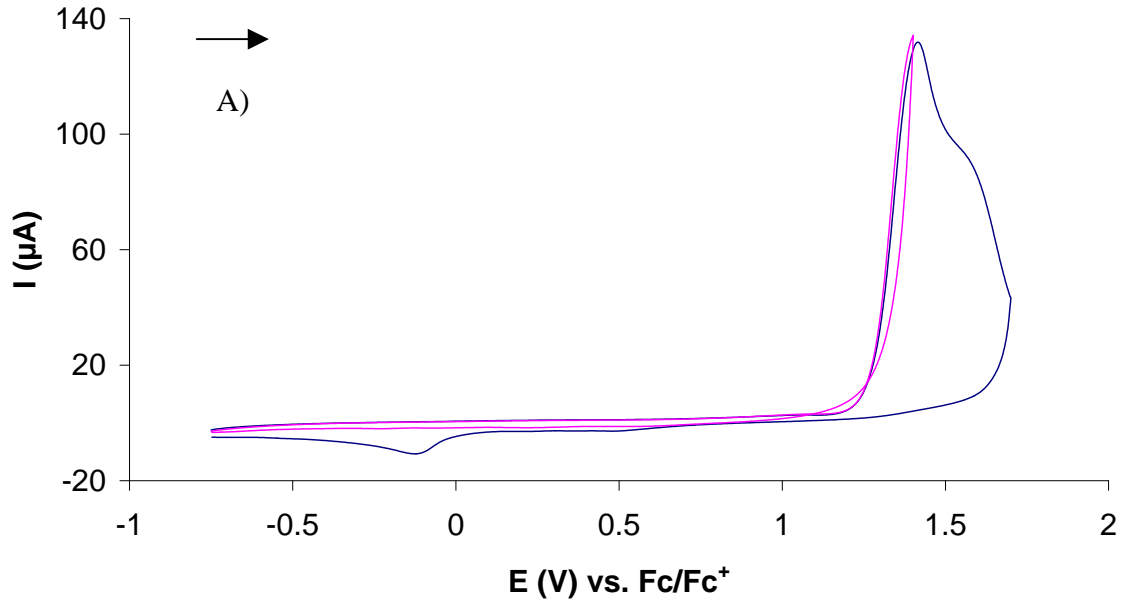
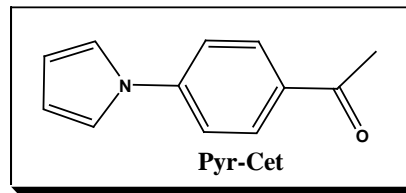
- 12807 (2002).
44. Just, P. E., Chane-Ching, K.I., Lacroix, J. C. and Lacaze, P.C., "Electrochemical oxidation of dipyrrolyl derivatives: application to the formation of reticulated polymers with conjugated spacers". *Electrochimica Acta* **46**, 3279 (2001).
45. Ming Zhou and Jürgen Heinze, "Electropolymerization of pyrrole and electrochemical study of polypyrrole: 1. Evidence for structural diversity of polypyrrole", *Electrochimica Acta*, **44**, 1733 (1999).
46. Zhout, M. and Heinze, J. "Electropolymerization of Pyrrole and Electrochemical Study of Polypyrrole. 3. Nature of "Water Effect" in Acetonitrile", *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8451 (1999).
47. Nitro groups reduction, "Organic Synthesis Vol. I, II, III. Fieser-Williamson 7<sup>th</sup> edition "Organic Experiments", 589.
48. Pandurangappa, M., Ramakrishnappa, T., "Voltammetric characterization of 2-Methoxy-4-nitrophenyl derivatized carbon powder" *Electroanalysis*, **18**, 2290 – 2296 (2006).
49. Silvester, D. S., Wain, A. J., Aldous, L. , Hardacre, C. and Compton, R. "Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid [C4dmim][N(Tf)2]" *Journal of Electroanal. Chem.*, **596**, 131 (2006).
50. Andrieux, C. P., Savéant, J. M., "Dimerization, disproportionation and e.c.e. mechanisms in the reduction of imines in acetonitrile and dimethylformamide" *J. Electroanal. Chem.*, **33**, 453 (1971).

# Perspectivas

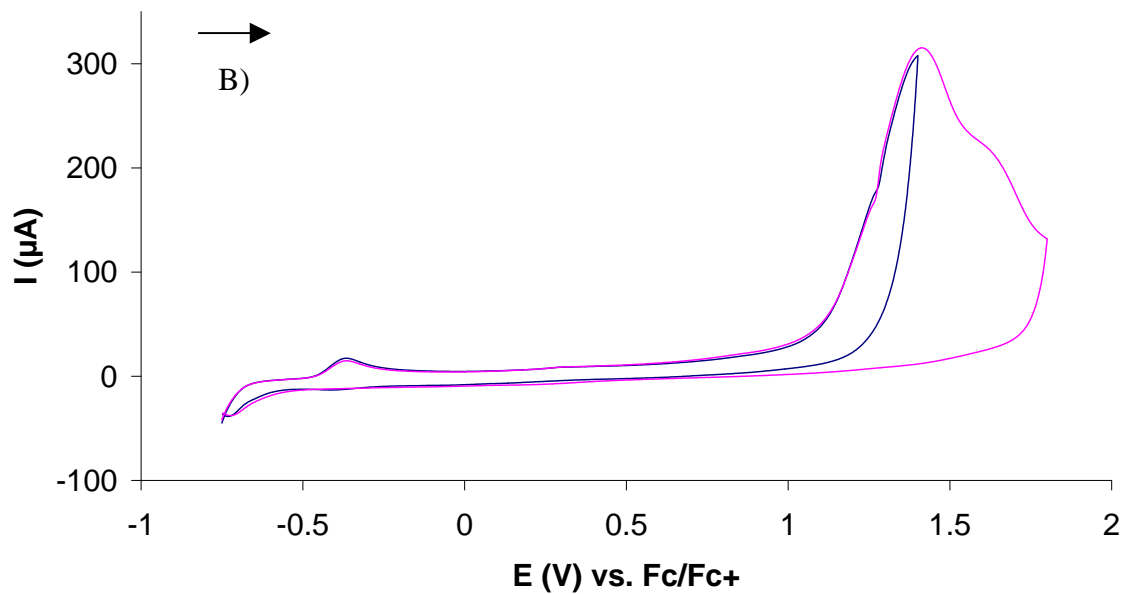
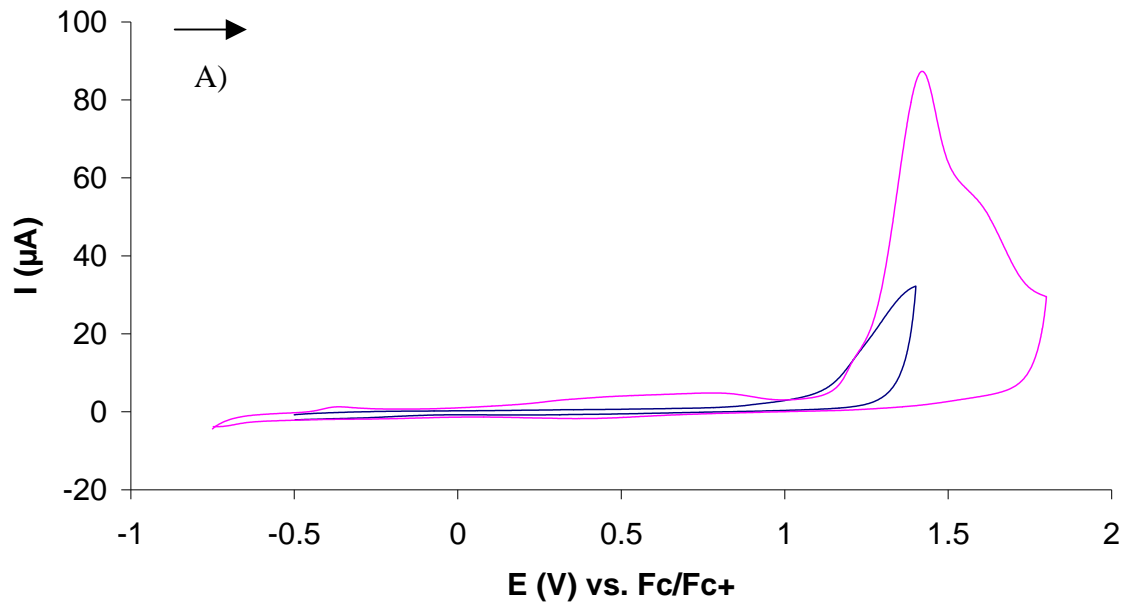
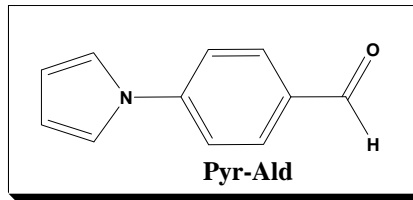
- Evaluar a concentraciones más altas y a diferentes velocidades de barrido los monómeros de pirrol no polimerizados.
- Evaluar como se afectan las propiedades mecánicas de las películas formadas, al polimerizar con diferentes proporciones del monómero de pirrol en electrodos de platino y carbón vítreo.
- Evaluar como se afectan las propiedades mecánicas de las películas formadas, al variar el método de electropolimerización (galvanostático, potencioestático o por voltamperometría cíclica) en electrodos de platino y carbón vítreo.
- Evaluar como se afectan las propiedades electroquímicas de las películas formadas, al variar el método de electropolimerización (galvanostático, potencioestático o por voltamperometría cíclica) en microelectrodo de carbón vítreo.
- Caracterizar la morfología superficial de la película de polipirrol mediante técnicas de microscopia de fuerza atómica (AFM) y/o microscopia de efecto túnel (STM).
- Conocer los límites de estabilidad y uso del sistema electrocatalítico.
- Electropolimerizar copolímeros de los azúcares quirales con pirrol.
- Generar electrodos quirales derivados de glucosamina empleando sistemas con tiofenos.

# Sugerencias

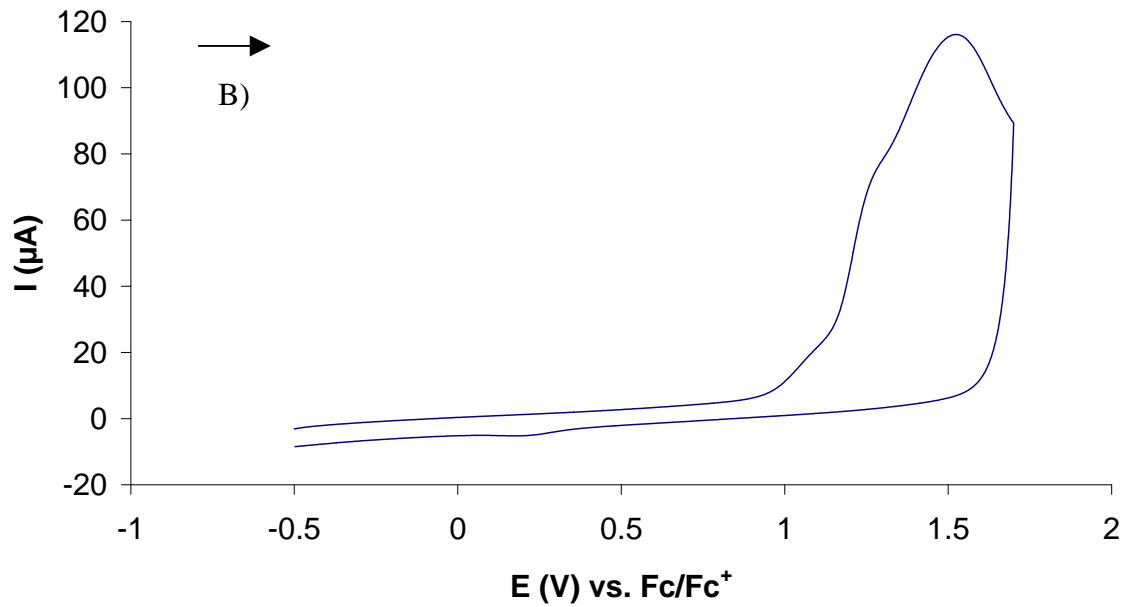
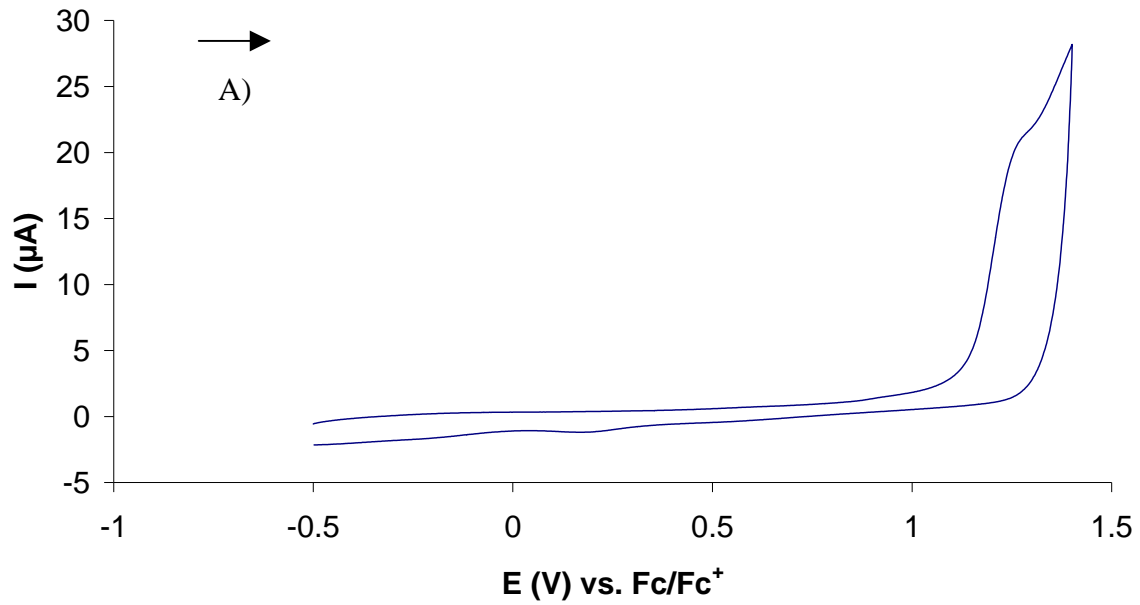
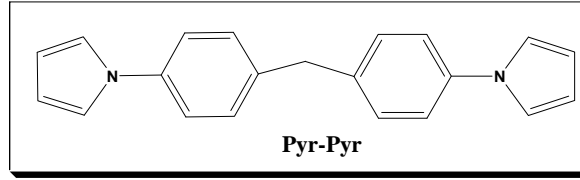
- Proteger los grupos amino primario y secundario con radicales alquilo o acetilo para evitar que los potenciales de oxidación de las aminas interfieran con la electropolimerización.
- Evaluar a concentraciones más altas las electropolimerizaciones de los compuestos con grupo funcional imino.
- Para el caso de los compuestos insolubles como **Pyr-Cetpyr**, llevar a cabo su reducción con cianoborohidruro de sodio para mejorar su solubilidad y obtener el derivado del alcohol bencílico.



**Figura 70.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cet** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M  $\text{LiClO}_4$ . CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inició en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.

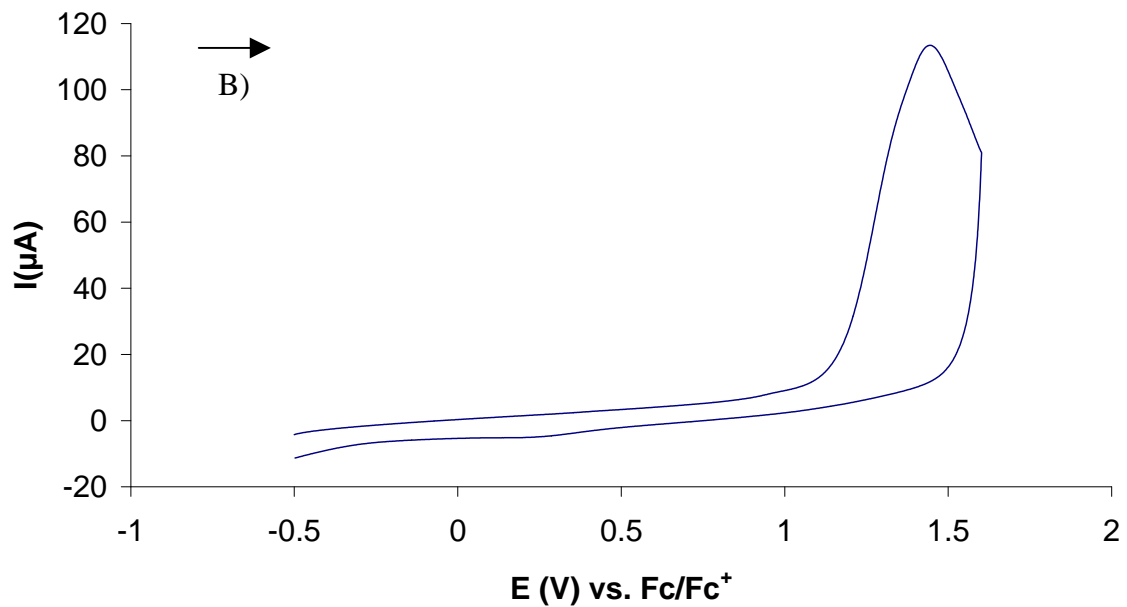
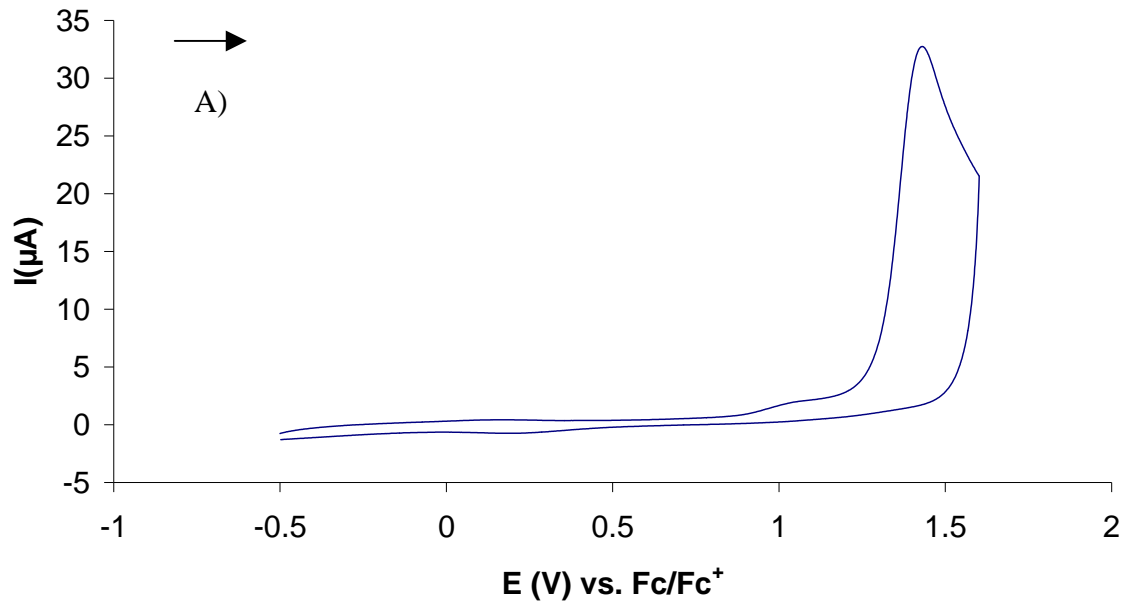
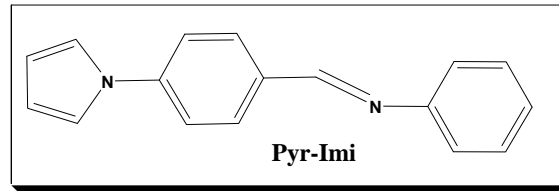


**Figura 71.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ald** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.

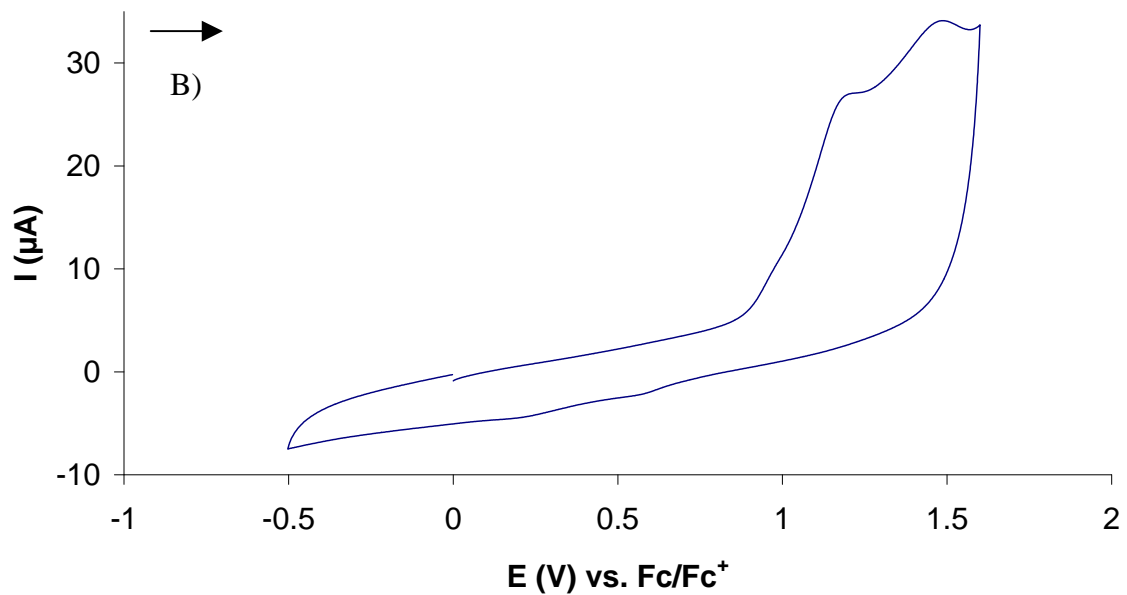
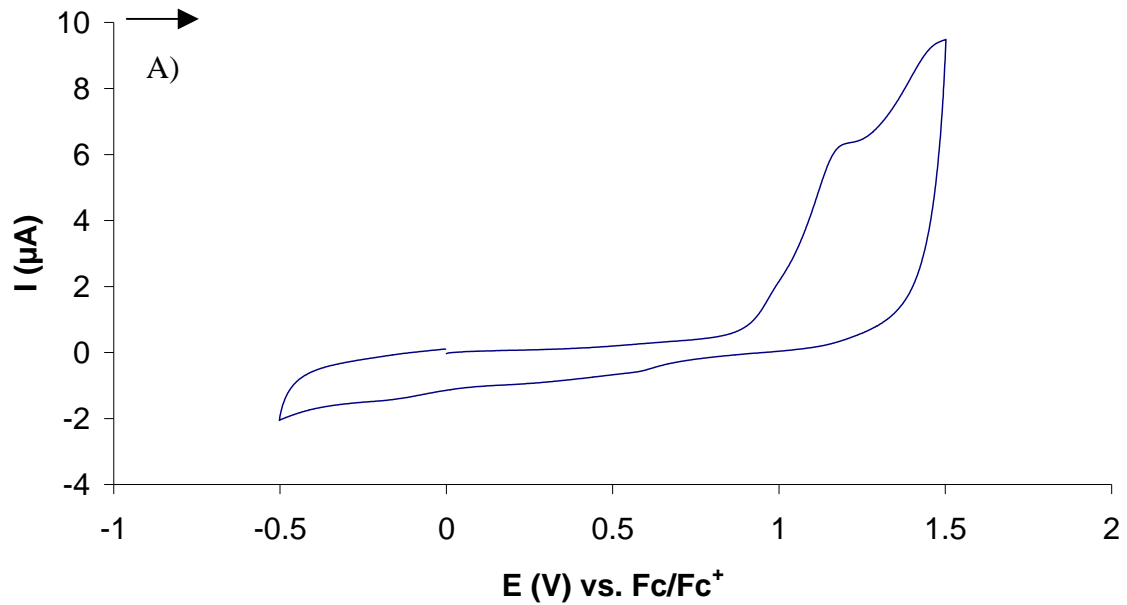
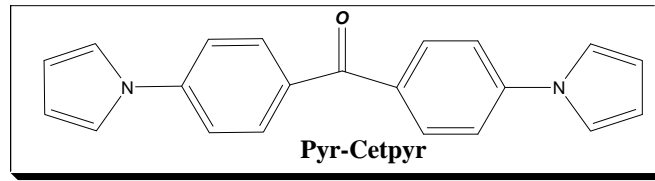


**Figura 72.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Pyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.

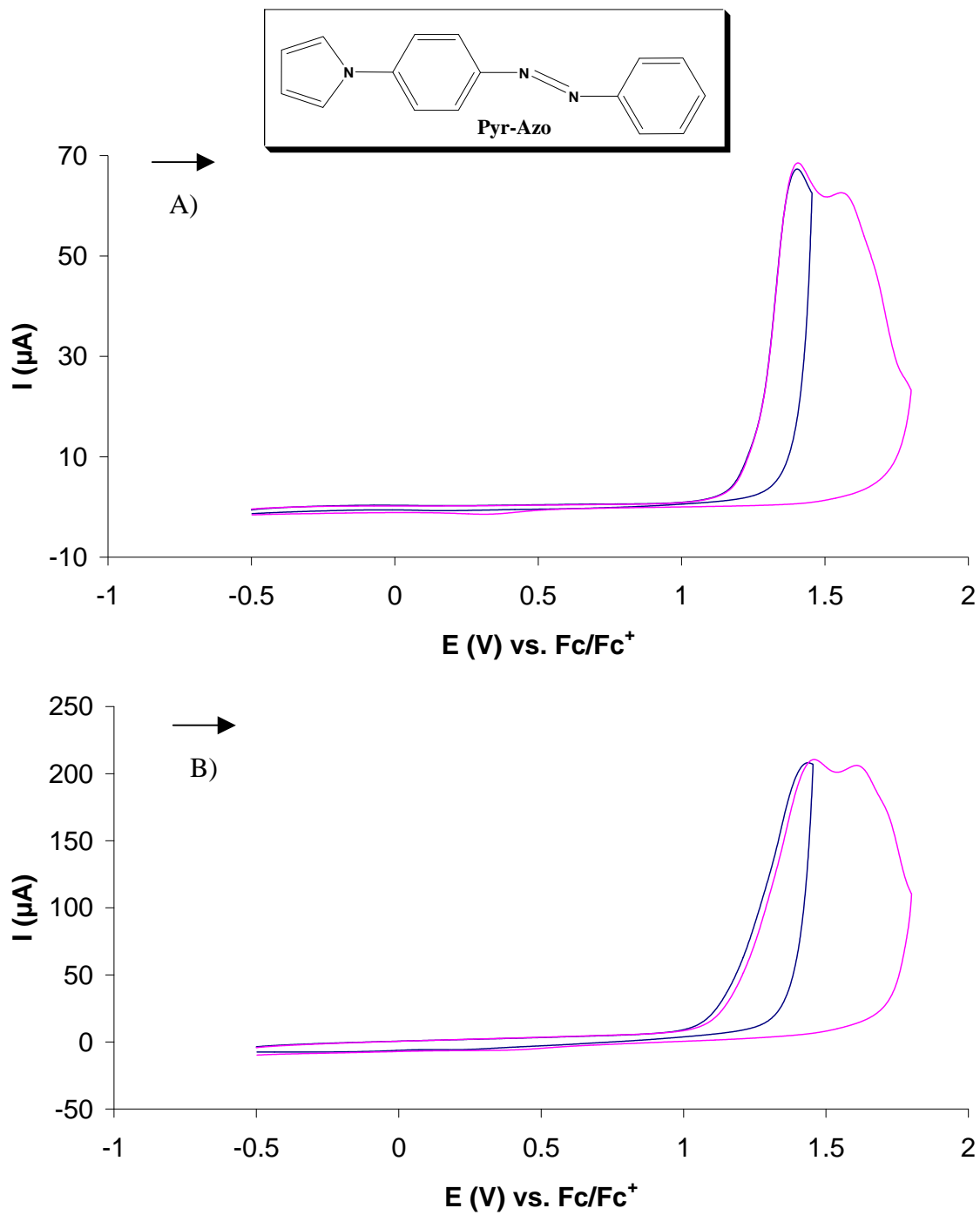




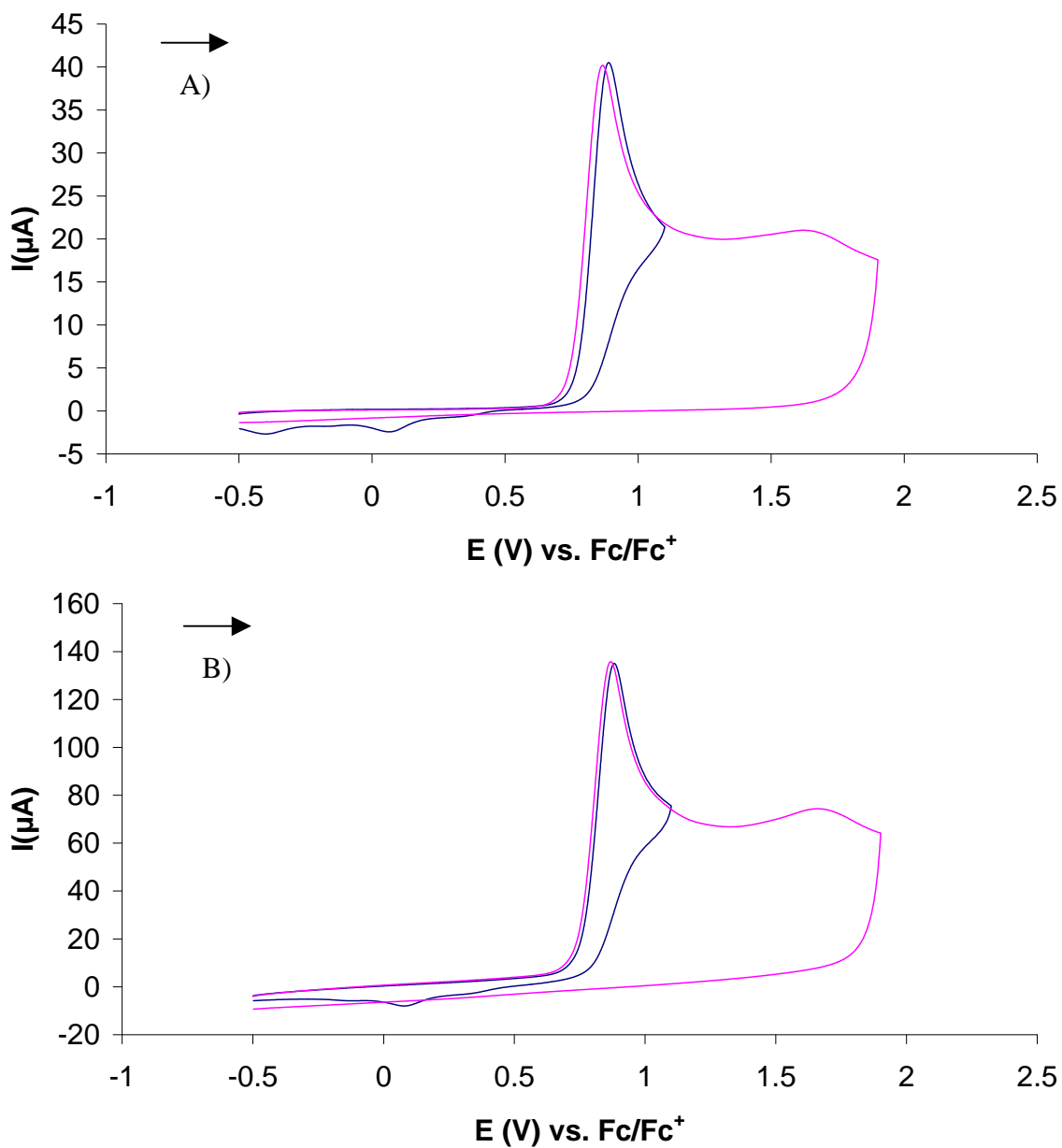
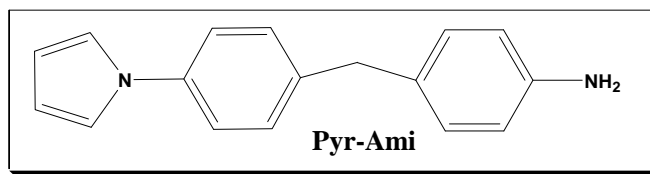
**Figura 73..** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imi** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.



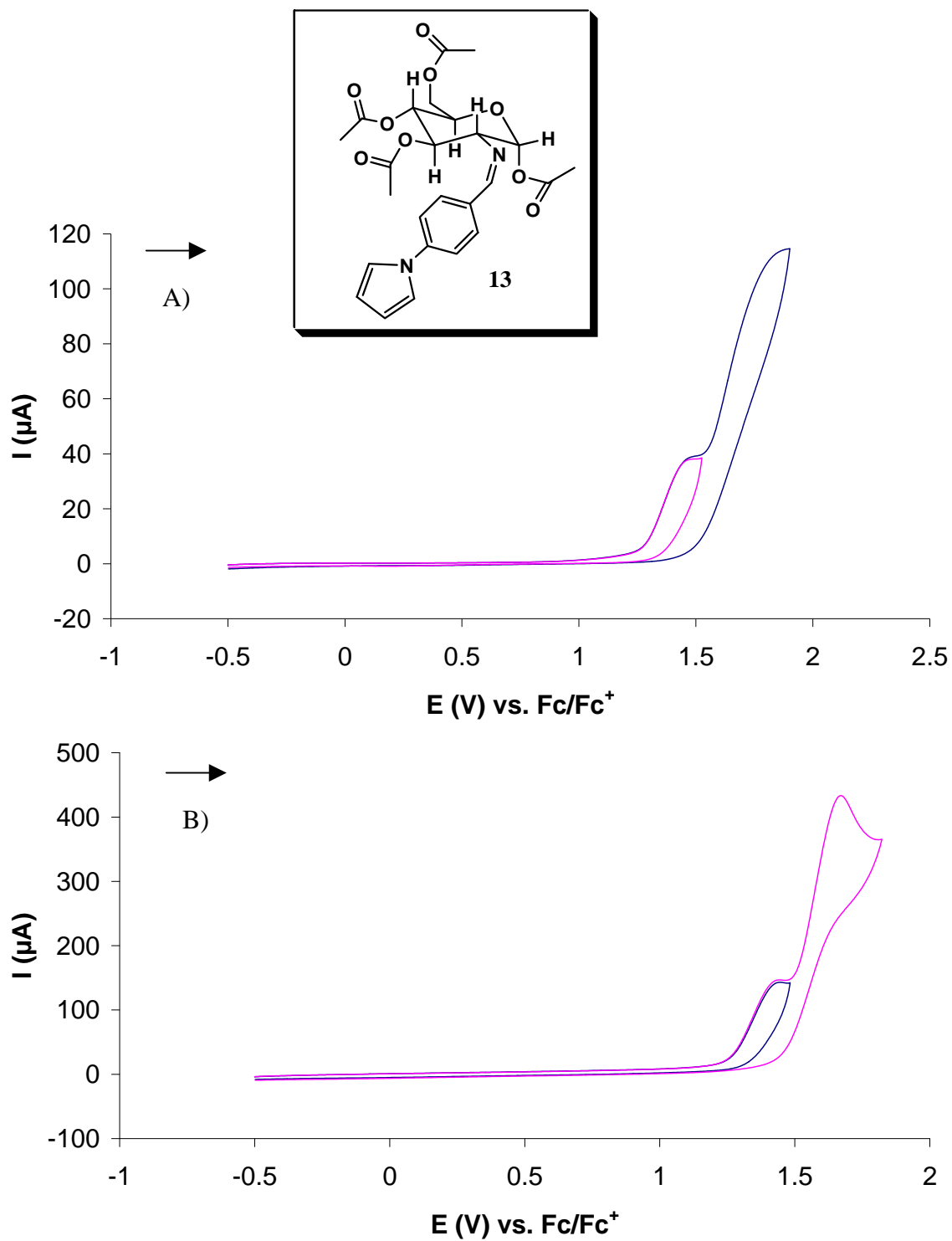
**Figura 74..** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Cetpyr** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.



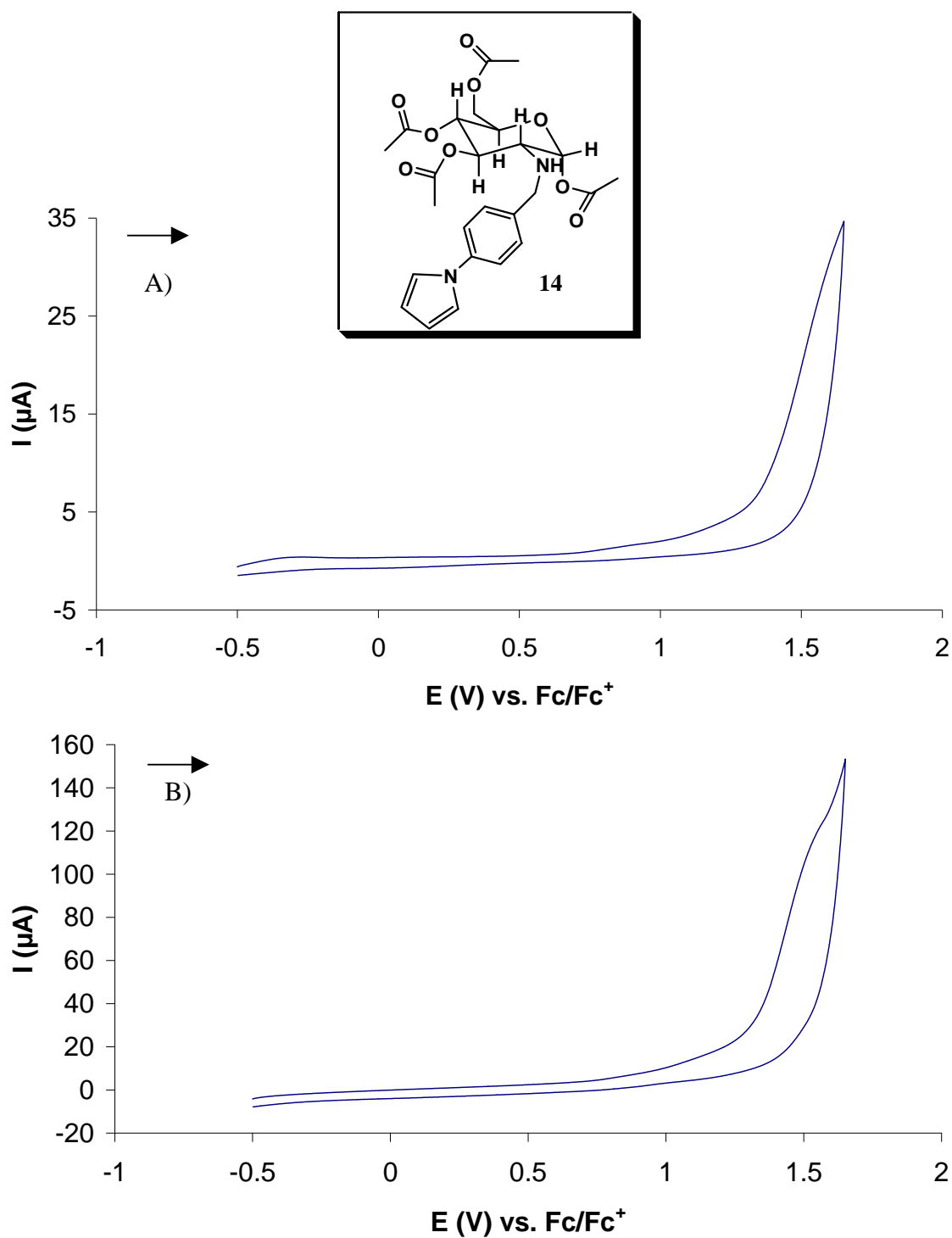
**Figura 75.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Azo** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M  $\text{LiClO}_4$ . CE: Pt, ER:  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ . Velocidad de barrido:  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.



**Figura 77.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Ami** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.

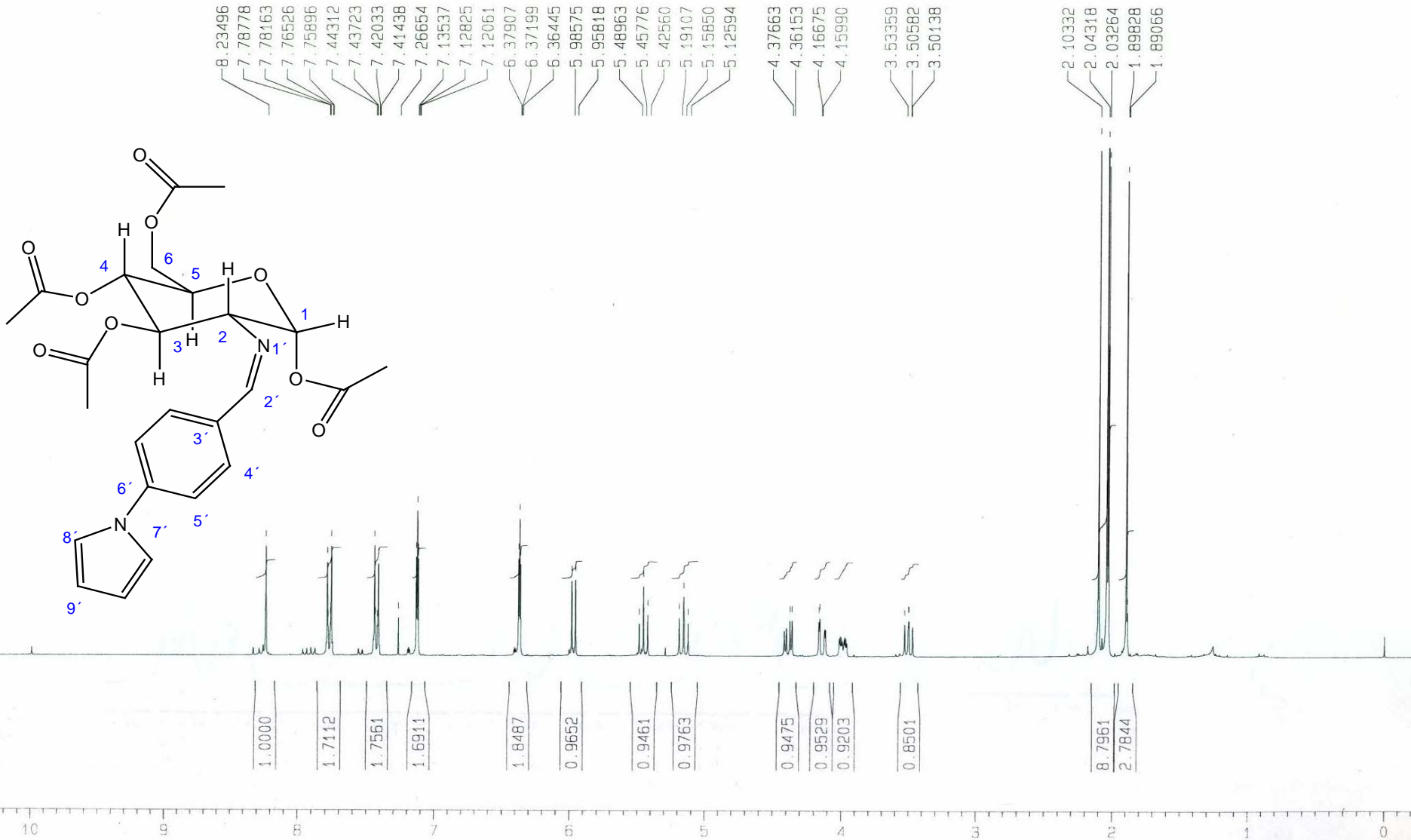


**Figura 76.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Imiglu** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M LiClO<sub>4</sub>. CE: Pt, ER: Fc/Fc<sup>+</sup>. Velocidad de barrido: 100 mV s<sup>-1</sup>. El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.



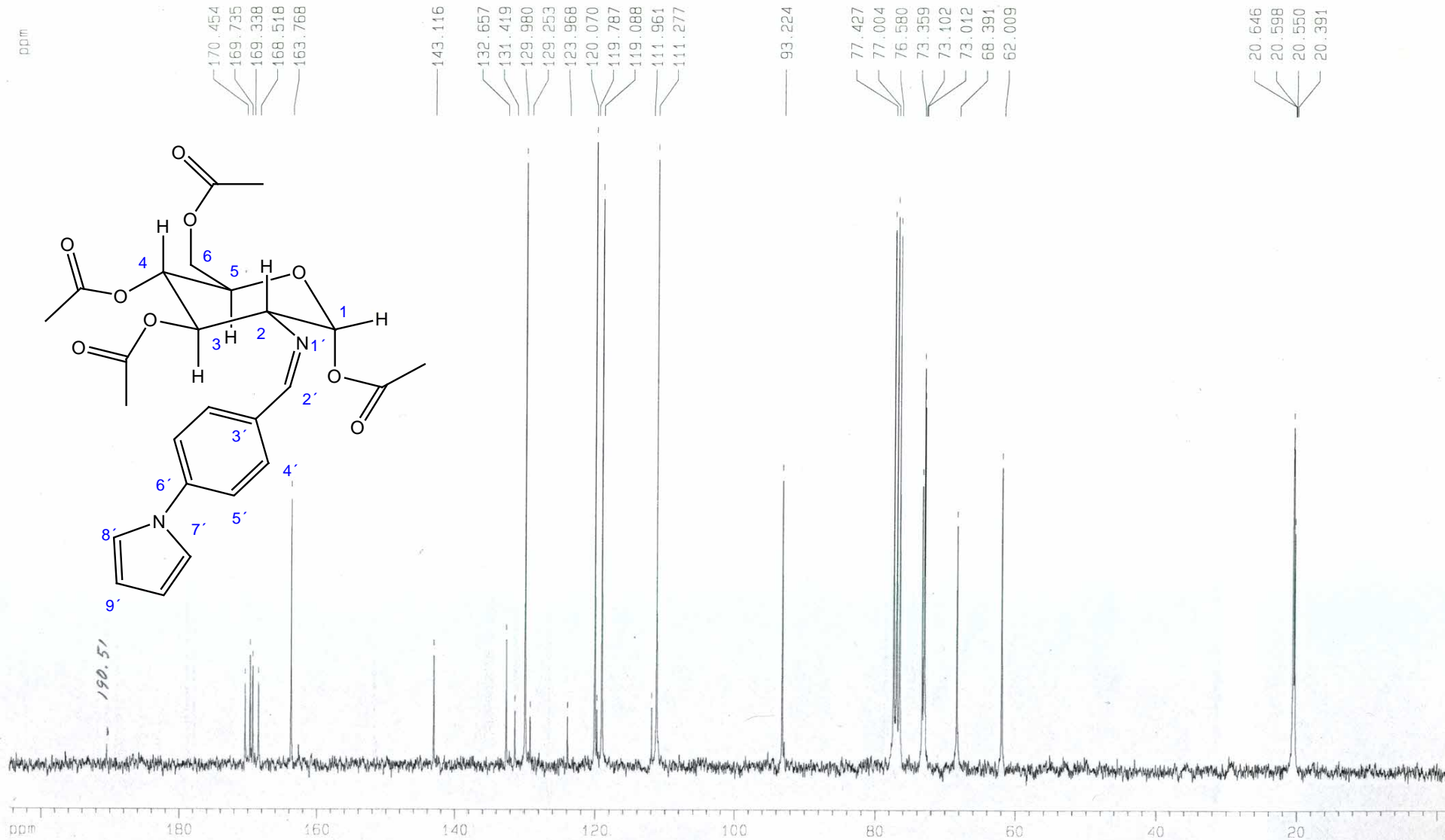
**Figura 78.** Voltamperograma cíclico de **Pyr-Amiglu** 10 mM en acetonitrilo/0.1 M  $LiClO_4$ . CE: Pt, ER:  $Fc/Fc^+$ . Velocidad de barrido:  $100\text{ mV s}^{-1}$ . El barrido se inicio en dirección positiva. A) EI: Platino. B) EI: Carbón vítreo.

Instituto de Quimica UNAM NZ  
Dr. Manuel Salmon/Jorge J.  
Clave: J-Pim-01-176  
CDCl3  
Bruker-Avance 300MHz-F  
No. registro: 1628  
1H  
6-V-07



ESPECTRO 1 (RMN <sup>1</sup>H) 2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil)metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos

Instituto de Quimica UNAM NZ  
Dr. Manuel Salmon/Jorge J.  
Clave: J-Pim-01-176  
CDC13  
Bruker-Avance 300MHz-F  
13C  
No. Orden: 1628  
11-VI-07



ESPECTRO 2 (RMN <sup>13</sup>C) 2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil]metilen]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa



Date : 19-Jun-107 13:20

Sample: 1248 M214 J-Pim-01-176 JeolFX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.85 min Scan# : (16,25)

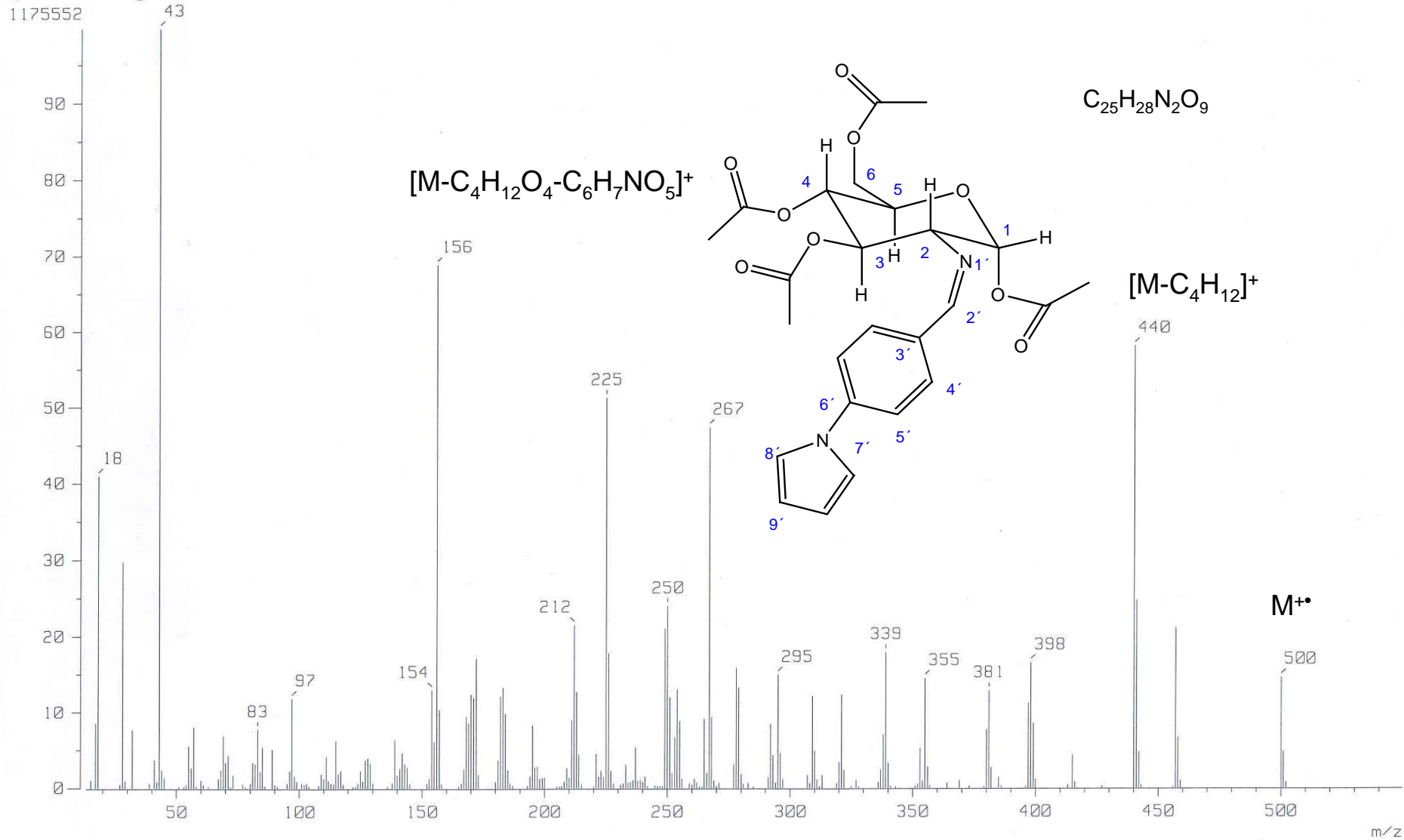
Temp : 192.4 deg.C

BP : m/z 43.0000

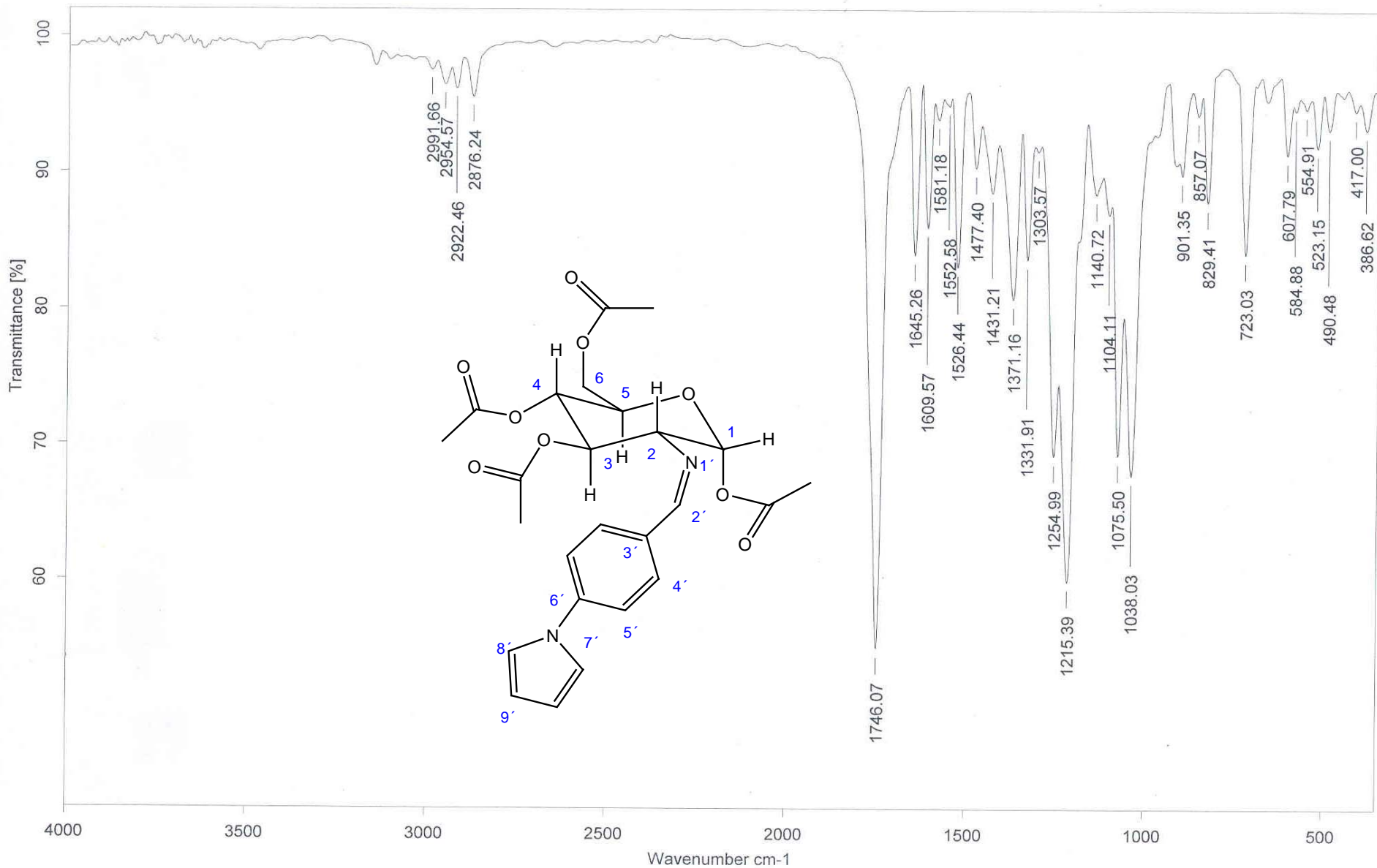
Int. : 112.43

Output m/z range : 13.0564 to 549.5549

Cut Level : 0.00 %



ESPECTRO 3 (EM) 2-Desoxy-2-[[4-pirrol-1-ilfenil]metilen]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos



C:\infrarrojo\AIR-2007\12645.0

Dr.M.Salmon J-Pim-01-176

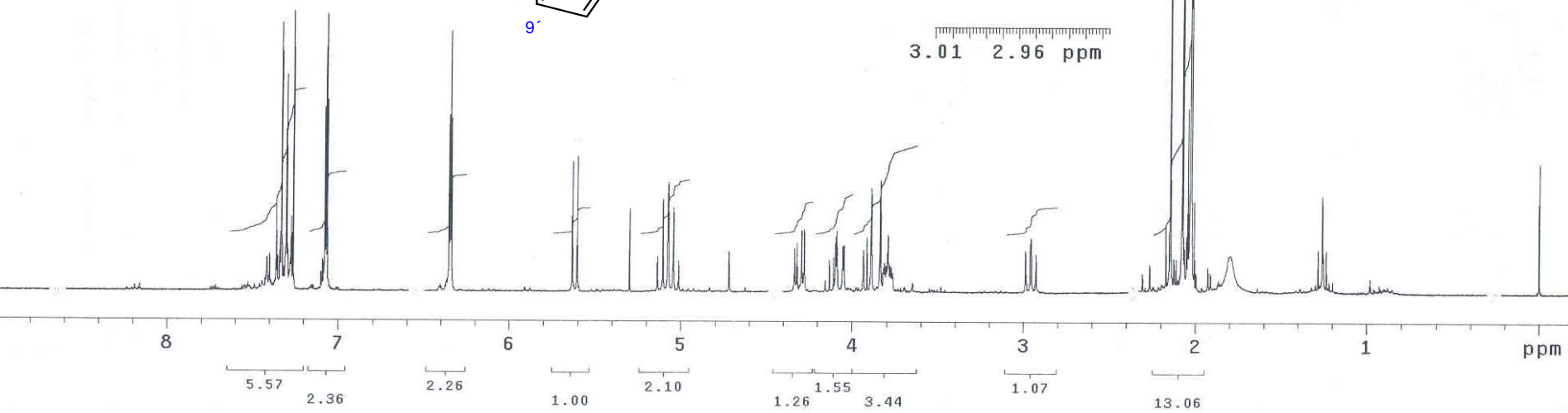
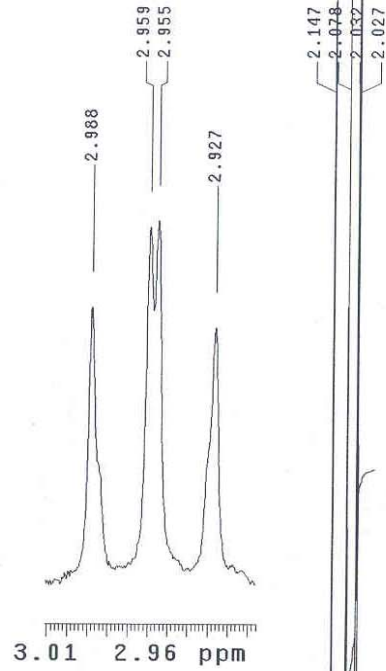
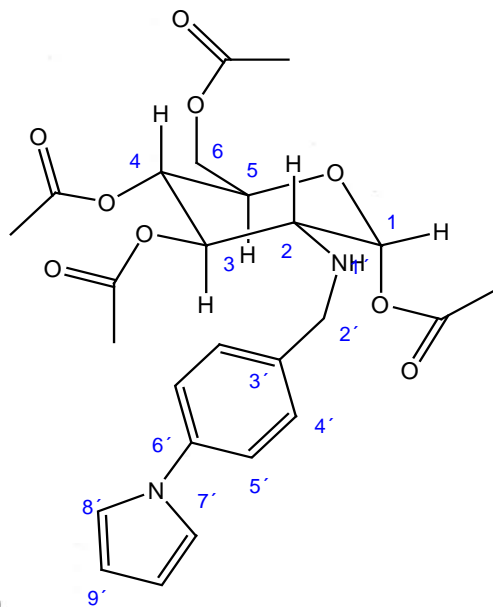
KBr/Pastilla RPM

18/06/2007

ESPECTRO 4 (IR) 2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil]metilen]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

Instituto de Química, UNAM (H. Ríos)  
Dr-M-Salmon/J-Juarez  
Clave: JPam-01-177  
No.Registro: 1779  
Experiment-Hidrogeno  
Disolvente-CDCl3  
VarianUnity-300Mhz(C)  
Junio-20-2007

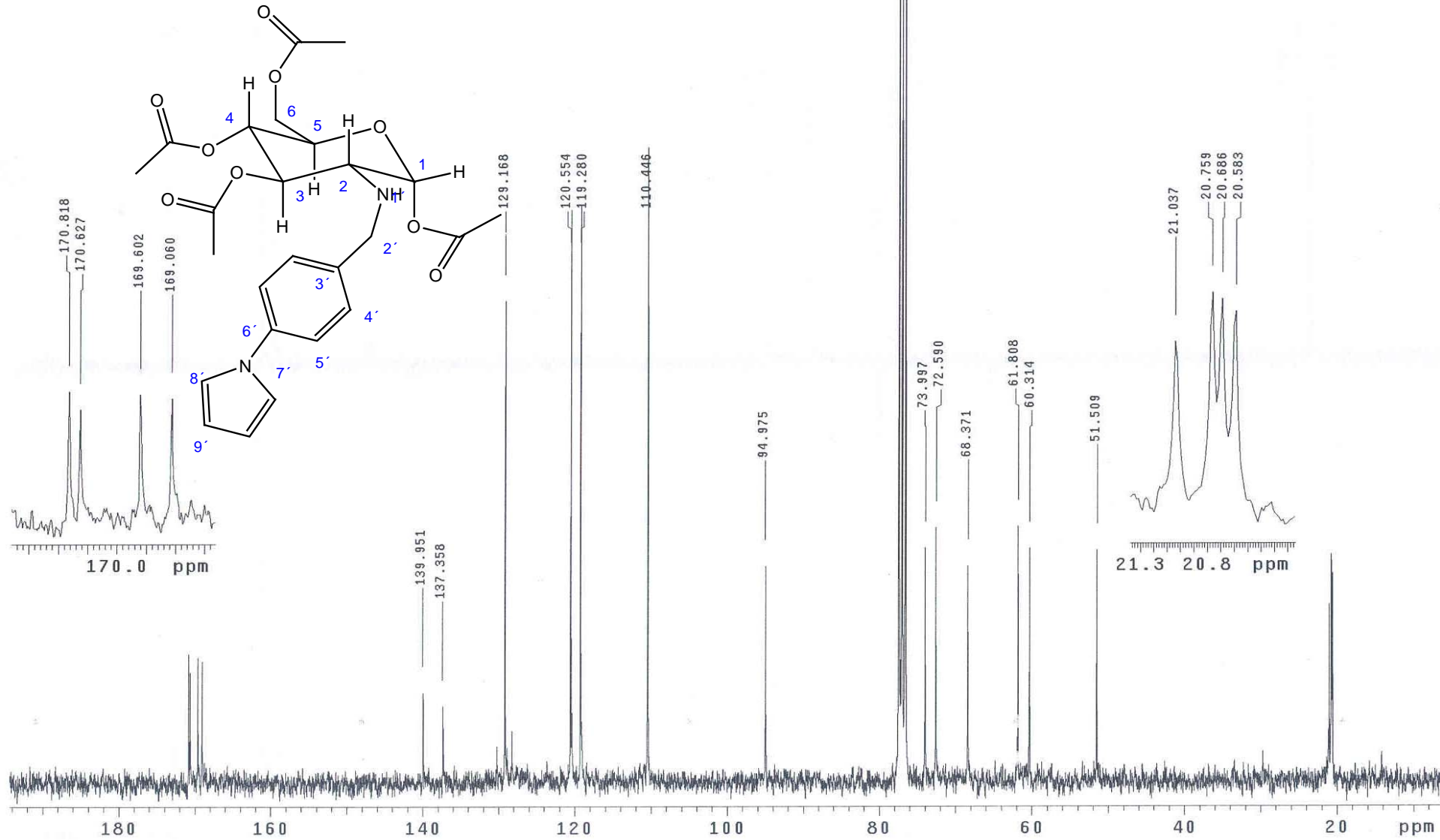
Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 5 (RMN <sup>1</sup>H) 2-Desoxi-2-[(4-pirrol-1-ilfenil)metil]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

Instituto de Quimica. UNAM (H. Rios)  
Dr-M-Sa.mon/J-Juarez  
Clave: JPam-01-177  
No-Registro: 1779  
Experimento: C13  
Disolvente: CDCl3  
VarianUnity-75.4MHz(C)  
Junio-20-2007

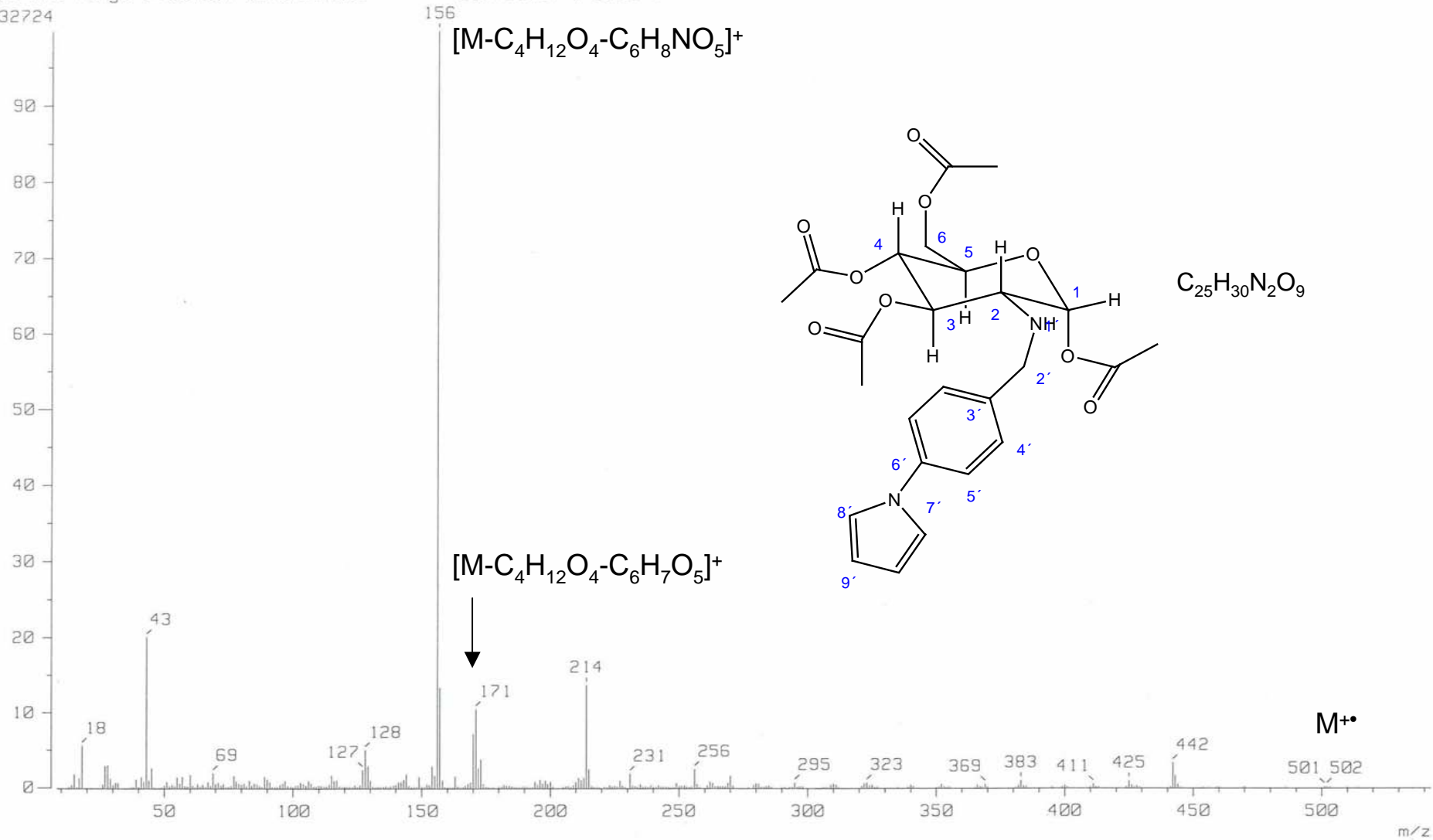
Pulse Sequence: s2pu1



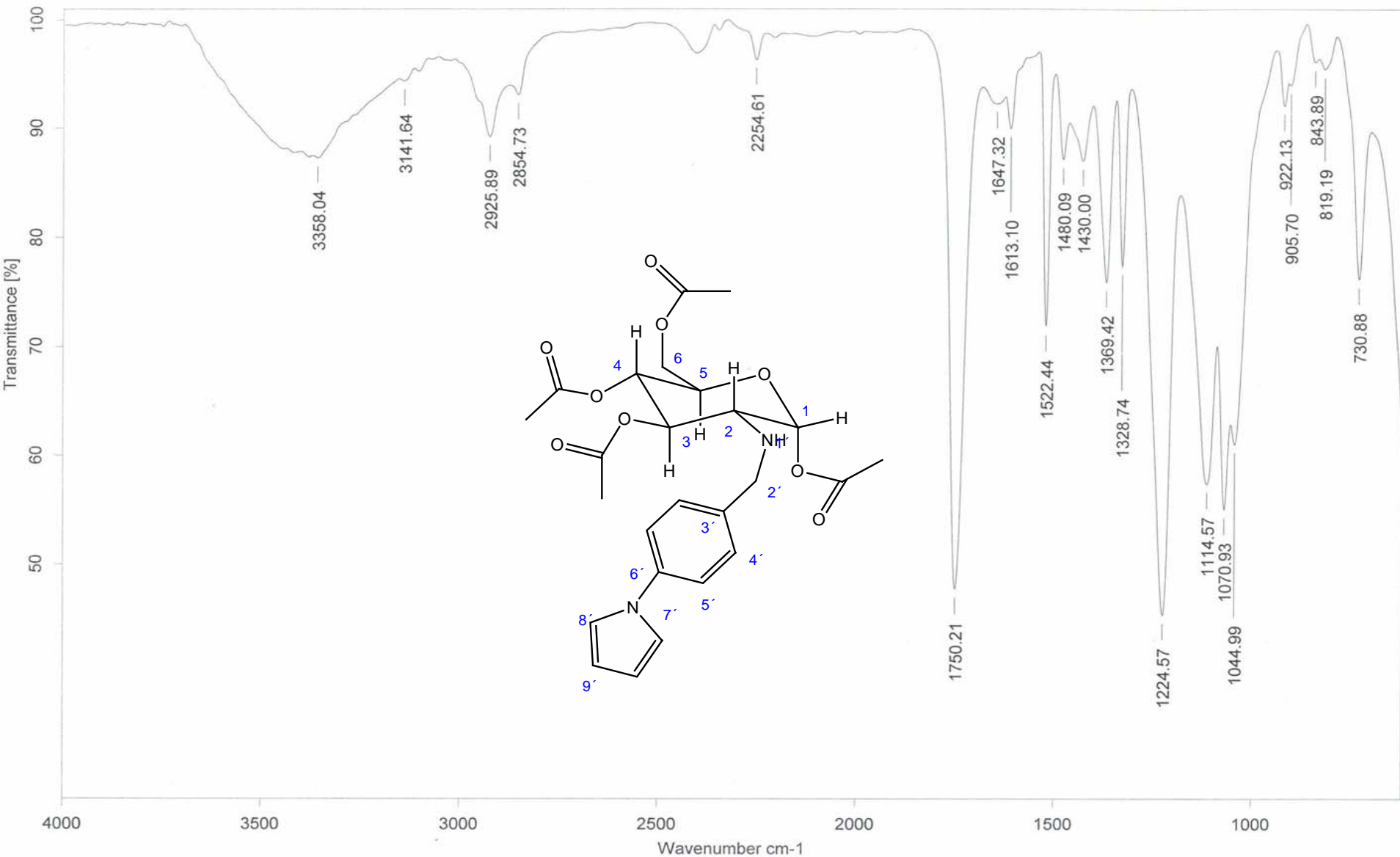
ESPECTRO 6 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 2-Desoxi-2-[(4-pirrol-1-ilfenil)metil]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

[ Mass Spectrum ]  
Data : Dr-Salmon-Manuel-051 Date : 21-Jun-107 13:51  
Sample: 1277 M214 JPam-01-177 JeolAX505HA  
Note : Javier-Perez  
Inlet : Direct Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
RT : 1.07 min Scan# : (7,44) Temp : 79.7 deg.C  
BP : m/z 156.0000 Int. : 768.28  
Output m/z range : 8.3086 to 542.4332  
8032724



ESPECTRO 7 (EM) 2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil]metil]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

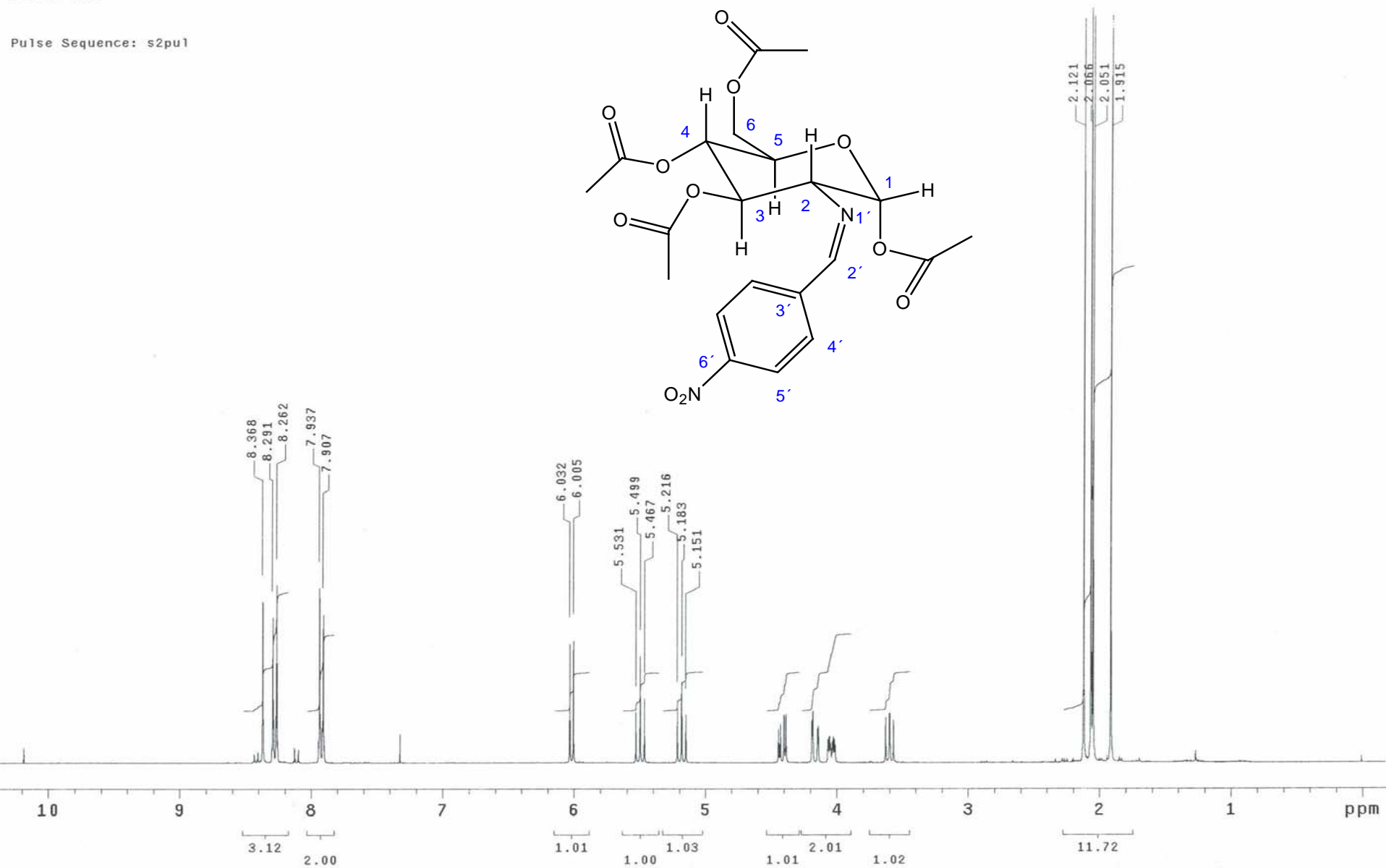


C:\infrarrojo\AIR-2007\12675.0 Dr.M.Salmon JPam-01-177 Pelicula RPM

21/06/2007

ESPECTRO 8 (IR) 2-Desoxi-2-[[4-pirrol-1-ilfenil)metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos

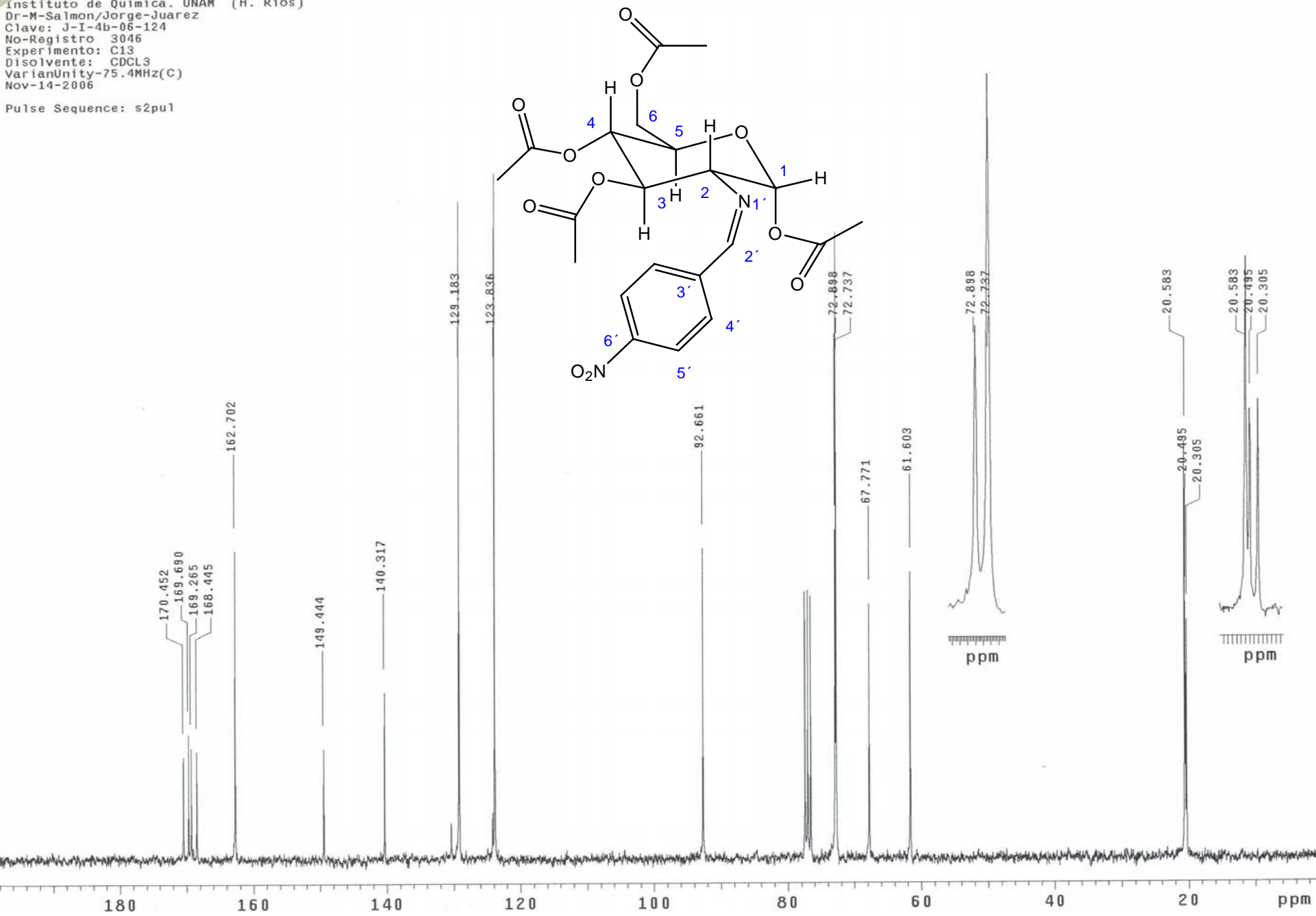
Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 9 (RMN <sup>1</sup>H) 2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil)metilen]amino]-1,3,4,6-tetraacetato-D- glucopiranososa

Instituto de Química. UNAM (H. Rios)  
Dr-M-Salmon/Jorge-Juarez  
Clave: J-I-4b-06-124  
No-Registro 3046  
Experimento: C13  
Disolvente: CDCL3  
VarianUnity-75.4MHz(C)  
Nov-14-2006

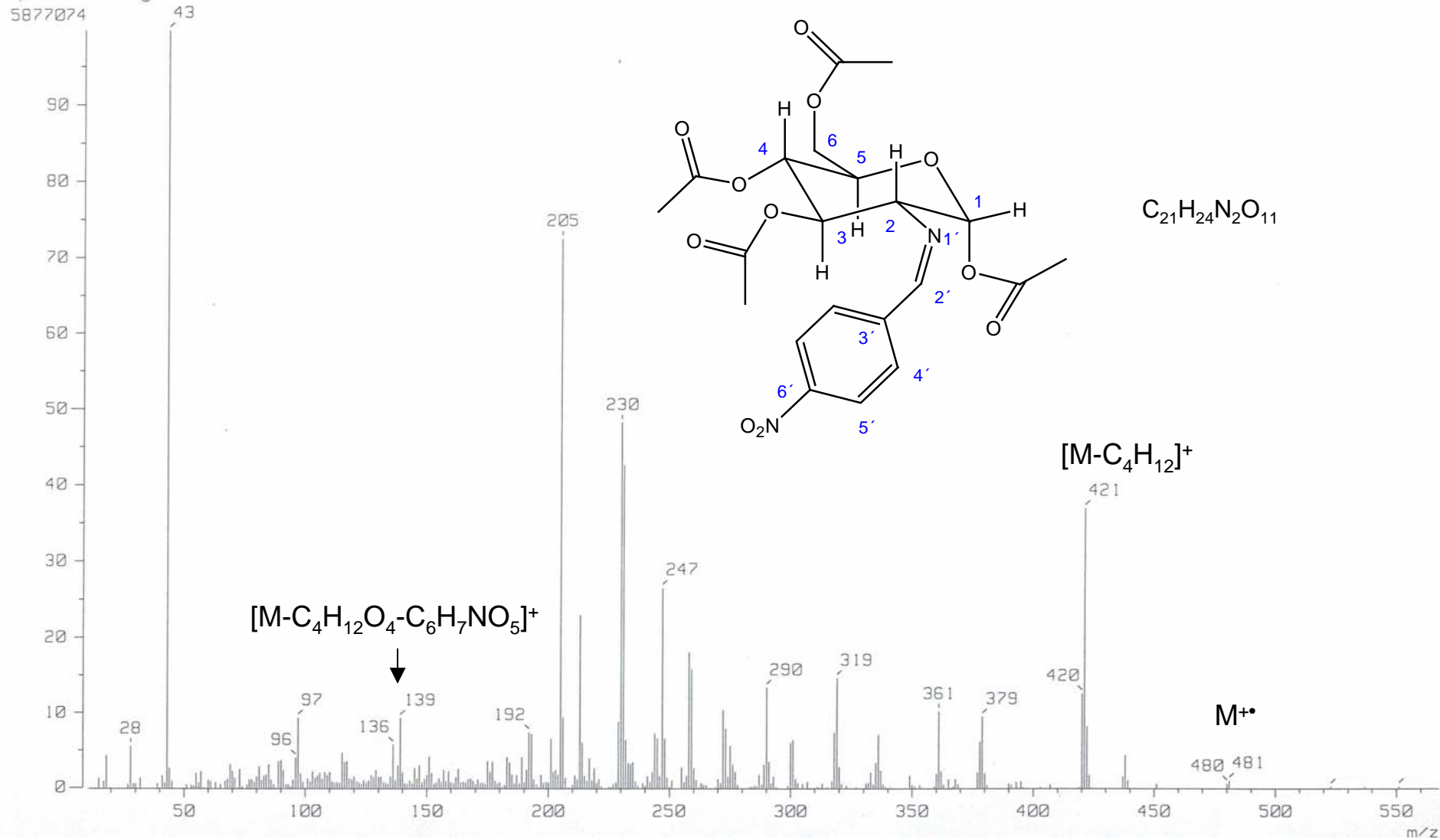
Pulse Sequence: s2pu1



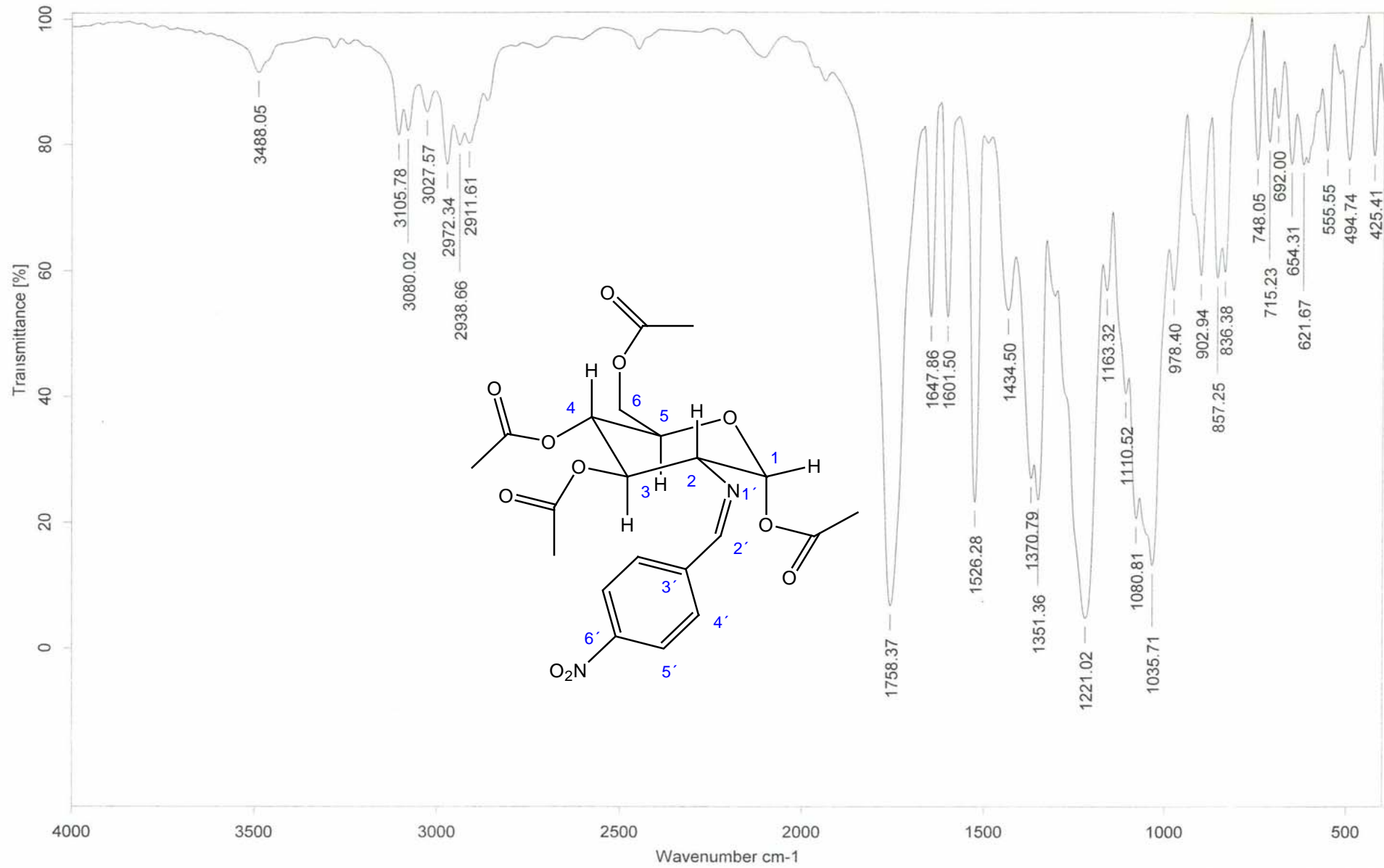
ESPECTRO 10 (RMN <sup>13</sup>C) 2-Desoxi-2-[(4-nitrofenil)metilen]amino]-1,3,4,6-tetraacetato-D- glucopiranosia



[ Mass Spectrum ]  
 Data : Dr-Salmon-Manuel-018 Date : 14-Nov-106 12:12  
 Sample: 1561 M204 JI-4b-06-124 JeolJAX505HA  
 Note : Javier-Perez  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
 RT : 2.01 min Scan# : (31,62) Temp : 281.9 deg.C  
 BP : m/z 43.0000 Int. : 562.11  
 Output m/z range : 10.6825 to 567.3591 Cut Level : 0.00 %



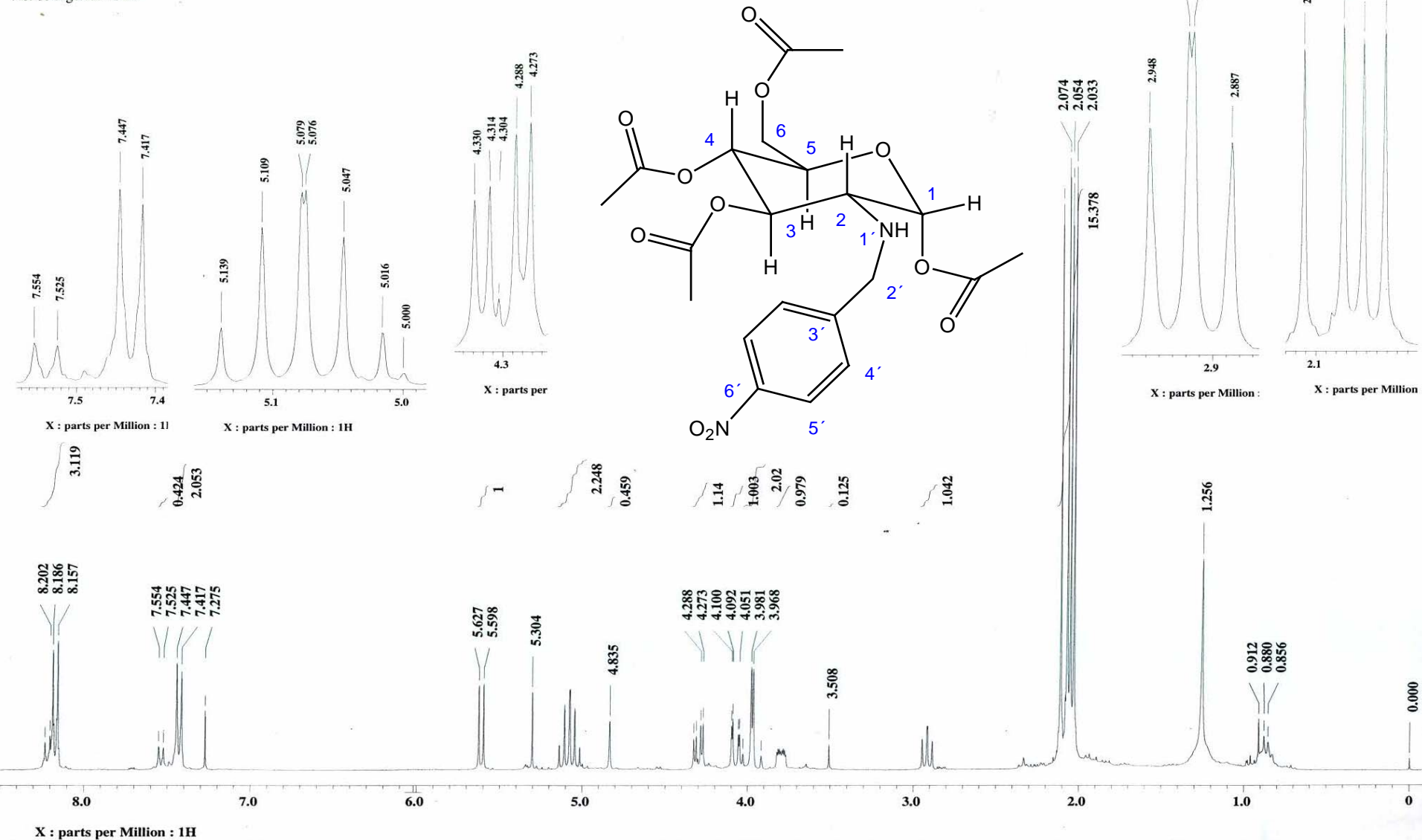
ESPECTRO 11 (EM) 2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil]metilen]amino]-1,3,4,6-tetraacetato-D- glucopiranos



C:\infrarrojo\AIR-2007\11712.0 Dr.M.Salmon JI-4-06-124 KBr/Pastilla RPM

06/02/2007

ESPECTRO 12 (IR) 2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil]metilen]amino]-1,3,4,6-tetraacetato-D- glucopiranososa



ESPECTRO 13 (RMN <sup>1</sup>H) 2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil]metil]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos

Dr. M. Salmon / Jorge J.

Clave: J-Red-168

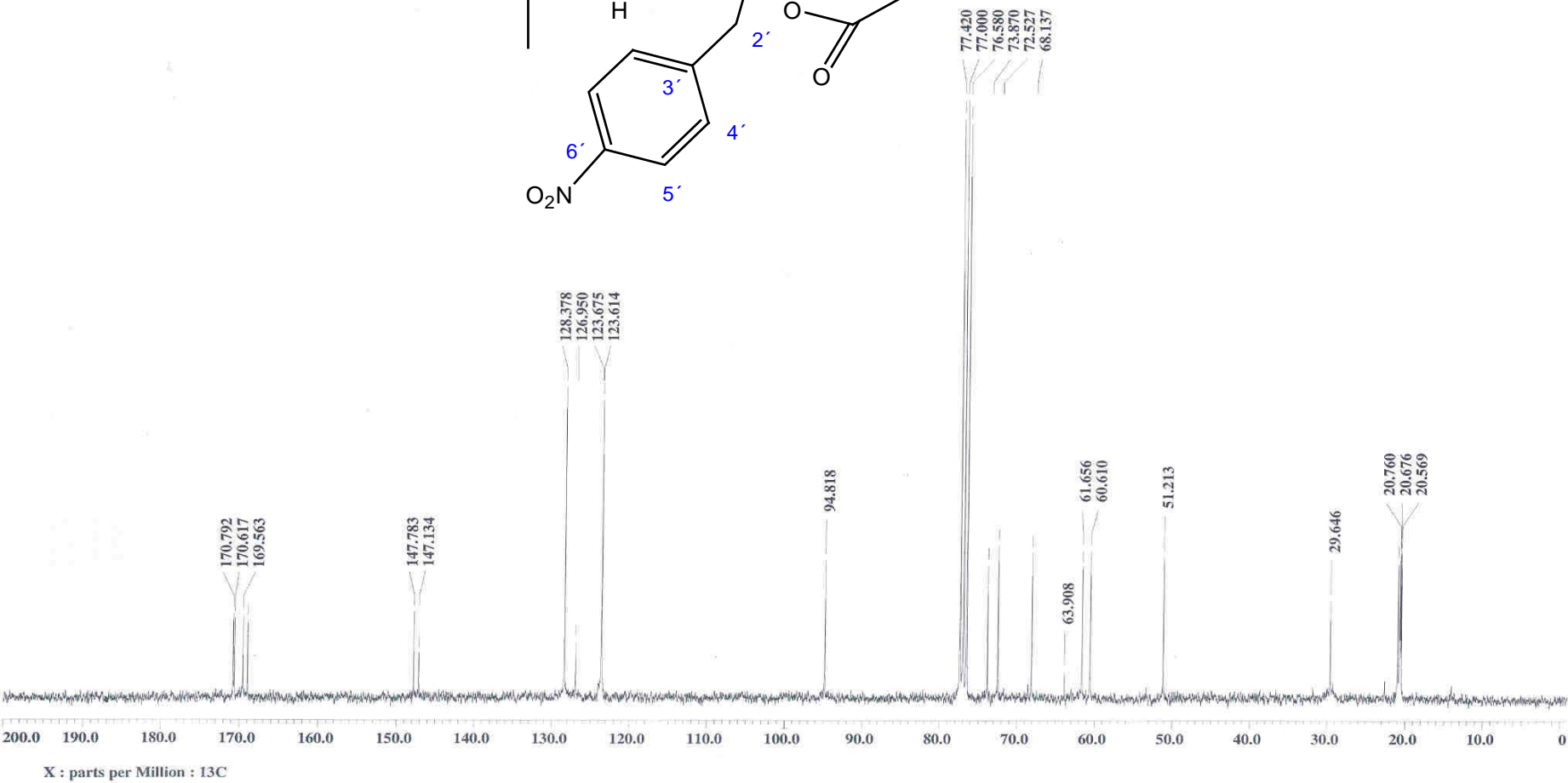
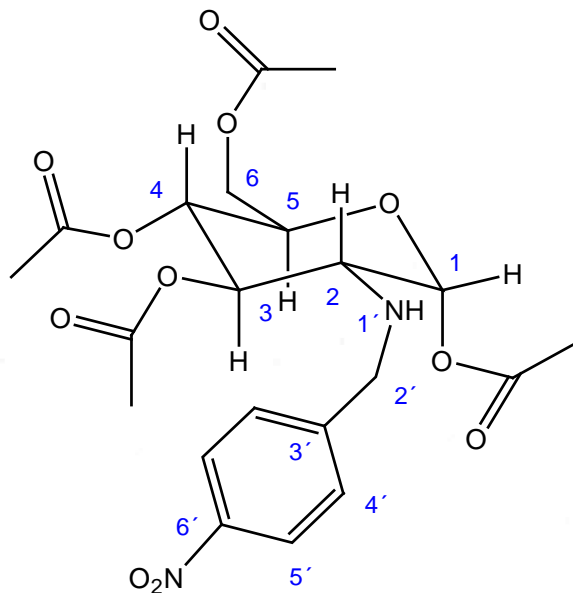
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>

Carbono-13

Eclipse 300 MHz jeol (E)

5-VII-07

No. de registro: 1935



ESPECTRO 14 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 2-Desoxi-2-[(4-nitrofenil)metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

Data : Dr-Salmon-Manuel-061 Date : 19-Apr-07 15:44

Sample: 867 M211 J-Red-168 JeolAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.45 min

Scan# : (9,14)

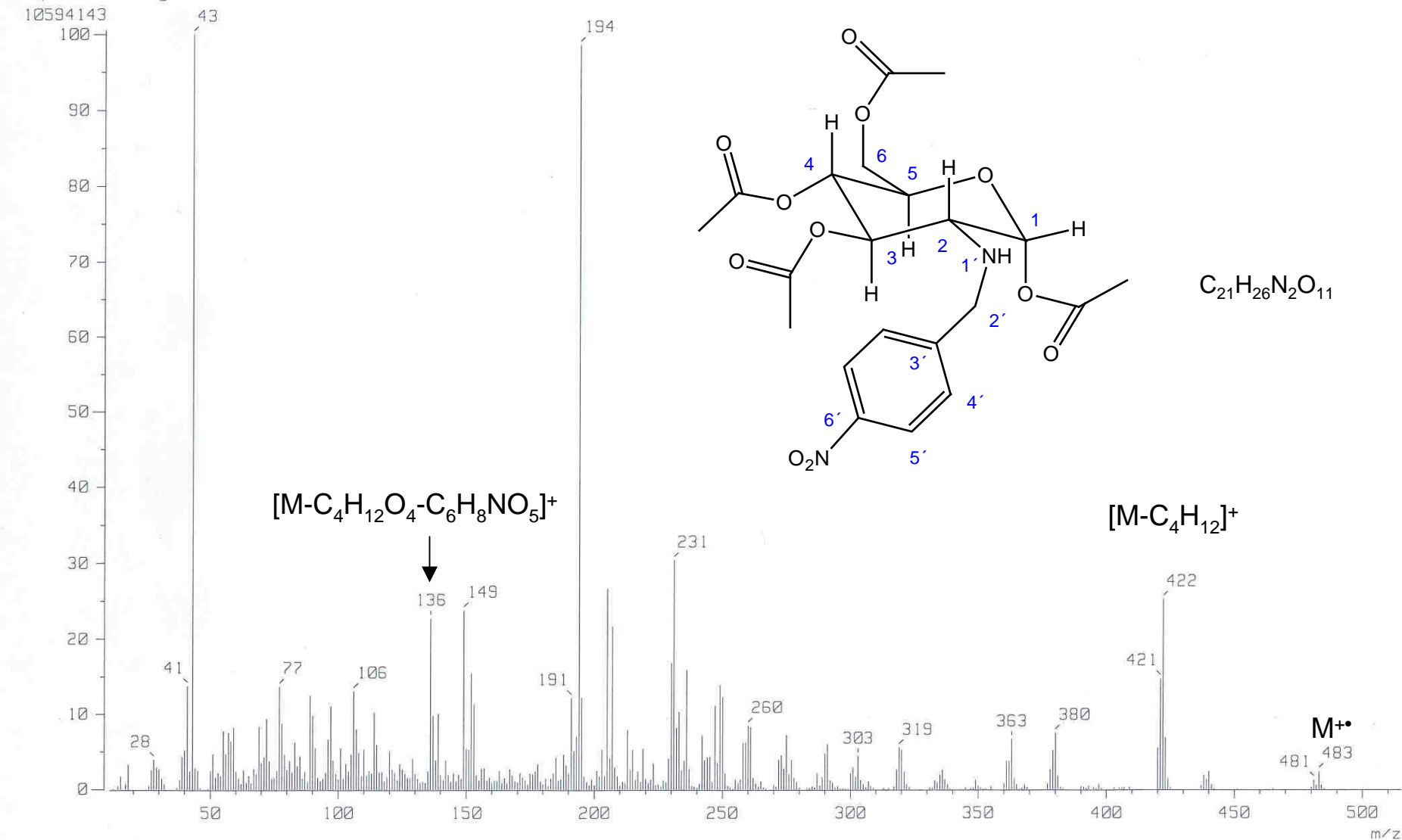
Temp : 263.0 deg.C

BP : m/z 43.0000

Int. : 1004.53

Output m/z range : 10.6825 to 515.1335

Cut Level : 0.00 %



ESPECTRO 15 (EM) 2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil]metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa



C:\infrarrojo\AIR-2007\12197.0

Dr. M.Salmon

J-Red-168

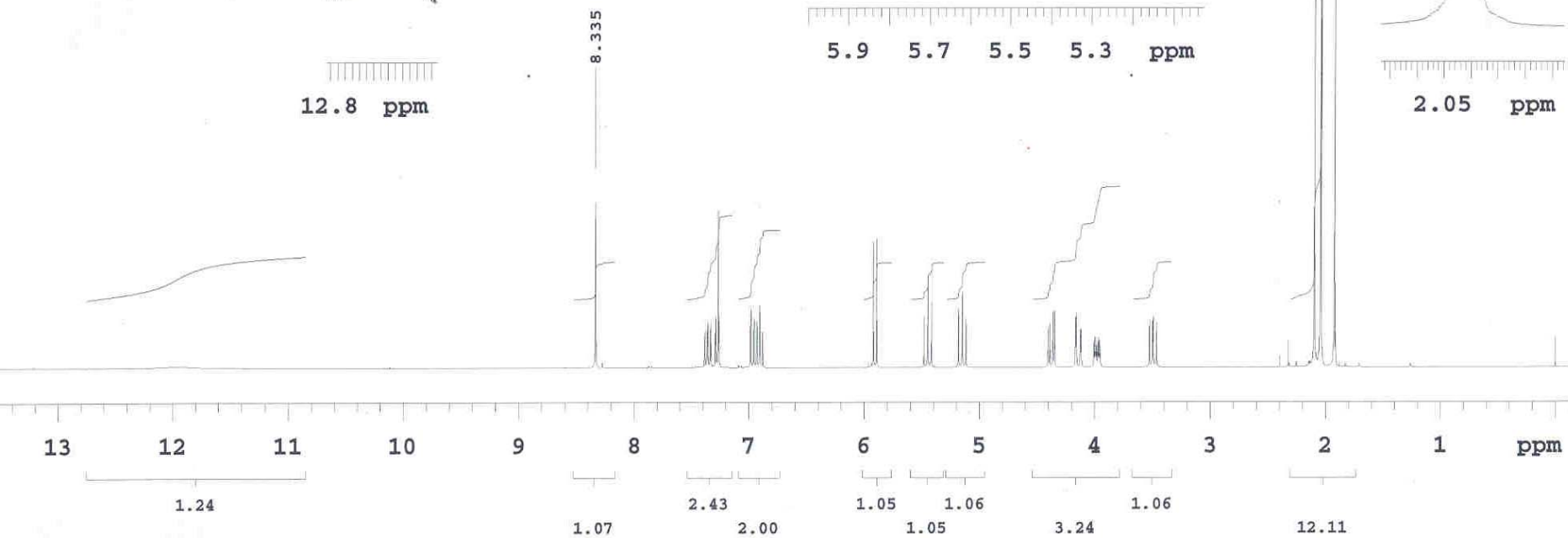
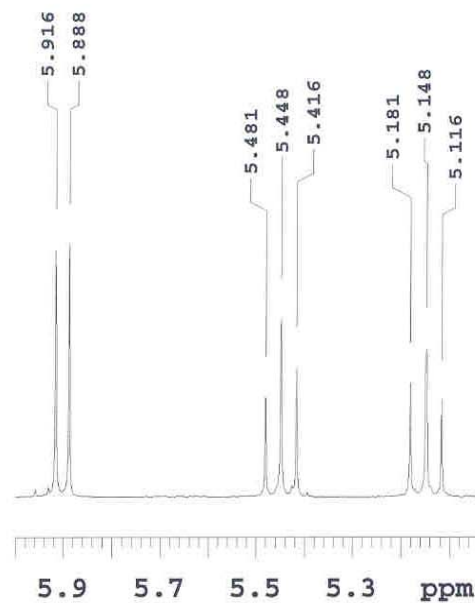
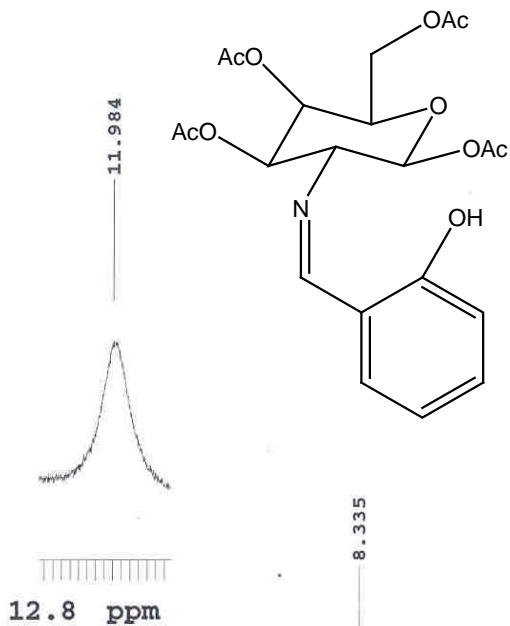
Película

RPM

19/04/2007

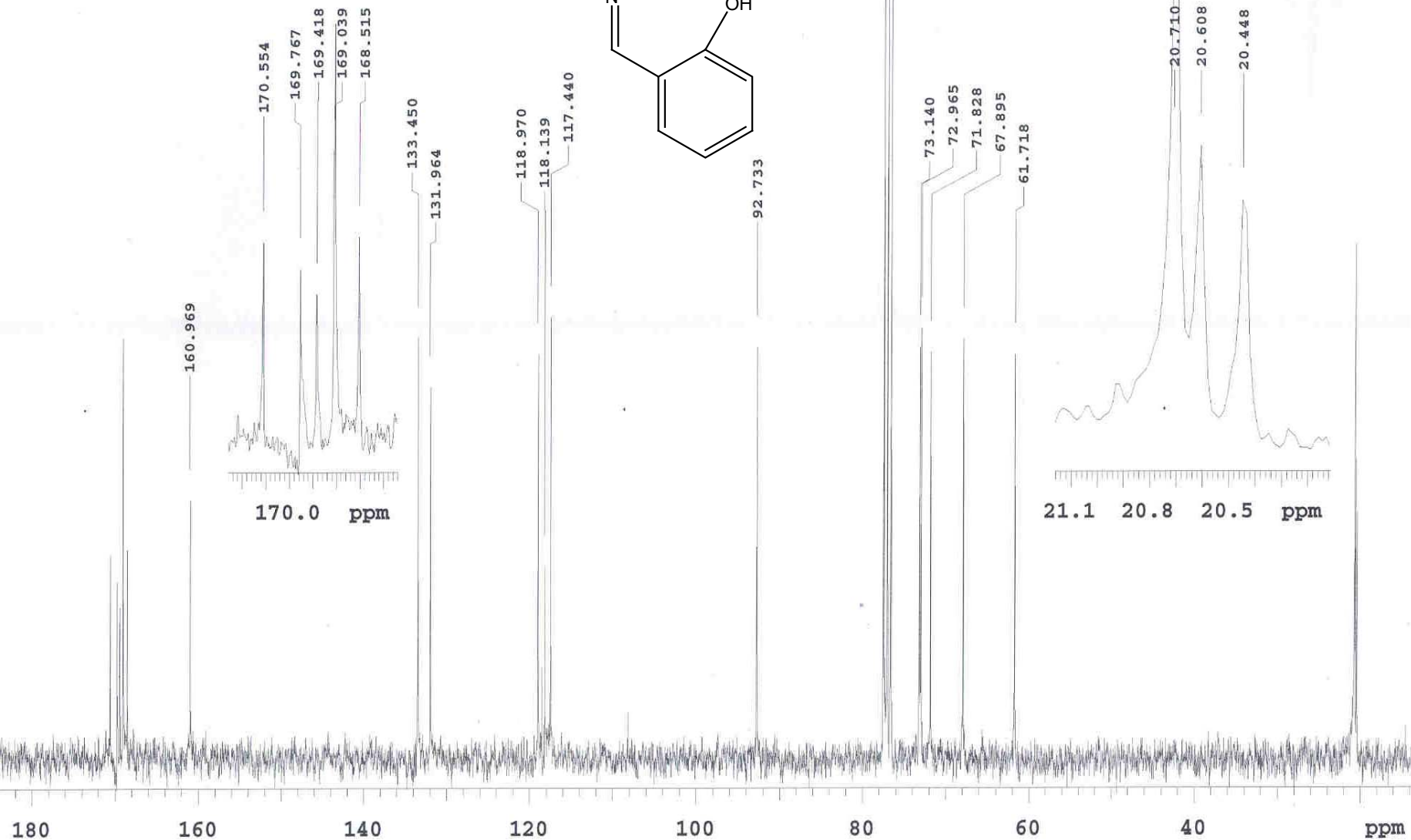
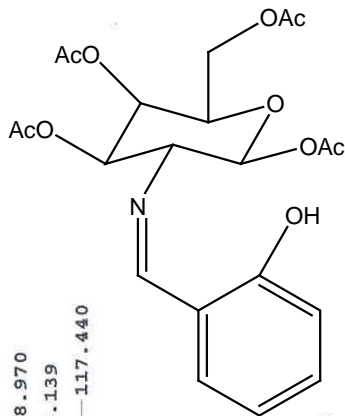
ESPECTRO 16 (IR) 2-Desoxi-2-[[4-nitrofenil]metil]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos

Instituto de Quimica. UNAM (H.Rios)  
Dr-M-Salmon/Jorge-Juearez  
Clave: JSM-06-3-132  
No-registro 2208  
Experimento: H  
Disolvente: CDCL3  
Varian Unity-300-MHz (D)  
Agosto-30-2006



ESPECTRO 17 (RMN <sup>1</sup>H) 2-Desoxi-2-[[[2-hidroxifenil]metileno]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

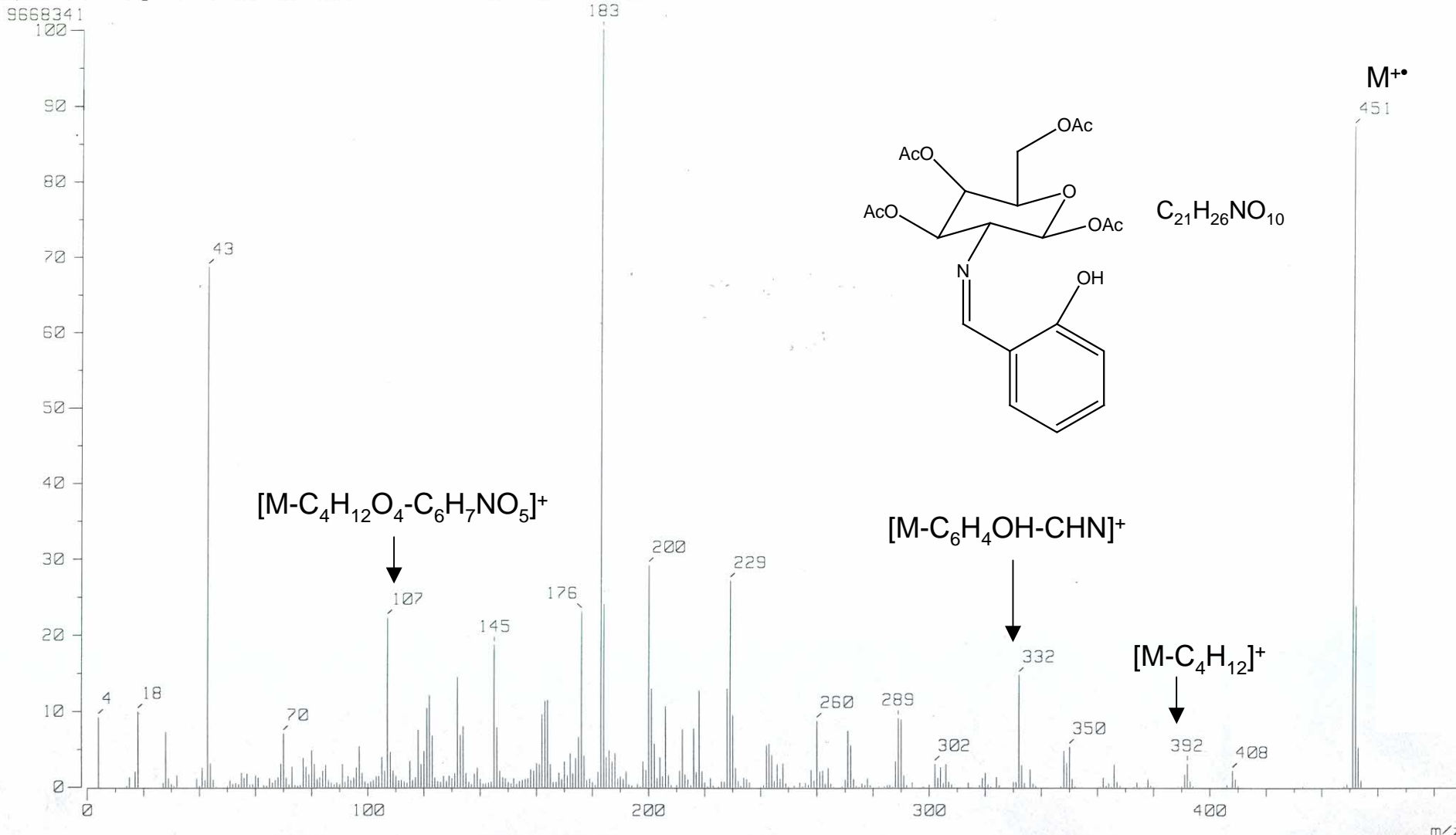
Instituto de Química. UNAM (H. Ríos)  
Dr-M-Salmon/Jorge-Juarez  
Clave: JSM-06-3-132  
No-registro 2208  
Experimento: C13  
Solvent: CDCL3  
Varian-Unity-75.4-MHz (D)  
Agosto-30-2006



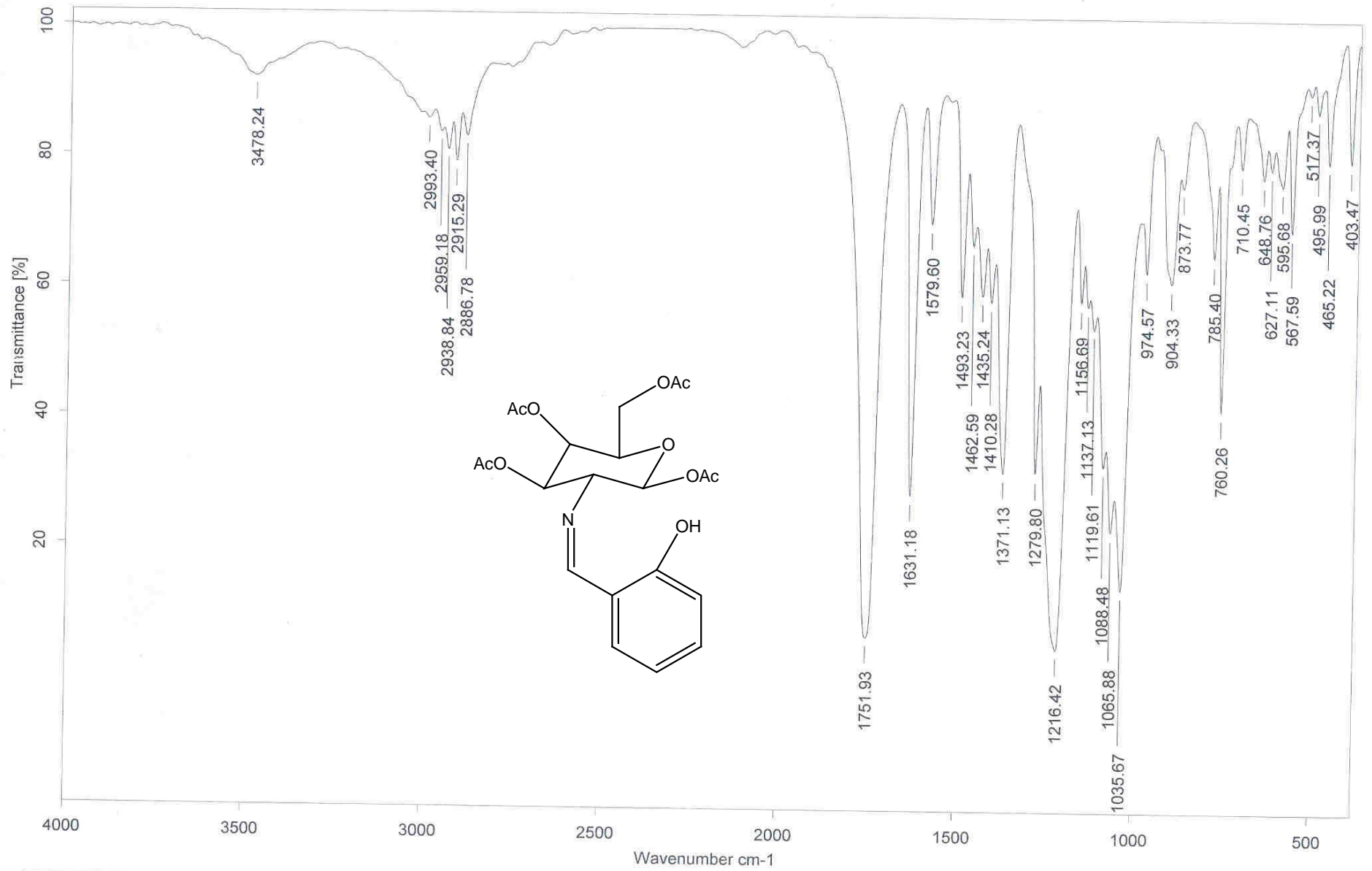
ESPECTRO 18 (RMN <sup>13</sup>C) 2-Desoxi-2-[[2-(2-hidroxifenil)metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranos



[Mass Spectrum]  
 Data : Dr-Salmon-Manuel-221 Date : 22-Sep-10 23:25  
 Sample: M200 1039 JMS-26-3-132 JeolAX505HA  
 Note : Javier-Perez  
 Inlet : Direct Ion Mode : EI+  
 Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]  
 RT : 0.45 min Scan# : (9,14) Temp : 104.7 deg.C  
 BP : m/z 183.0000 Int. : 922.05  
 Output m/z range : 0.0000 to 490.2077  
 Cut Level : 0.00 %



ESPECTRO 19 (EM) 2-Desoxi-2-[[[(2-hidroxifenil)metilen]amino]-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa



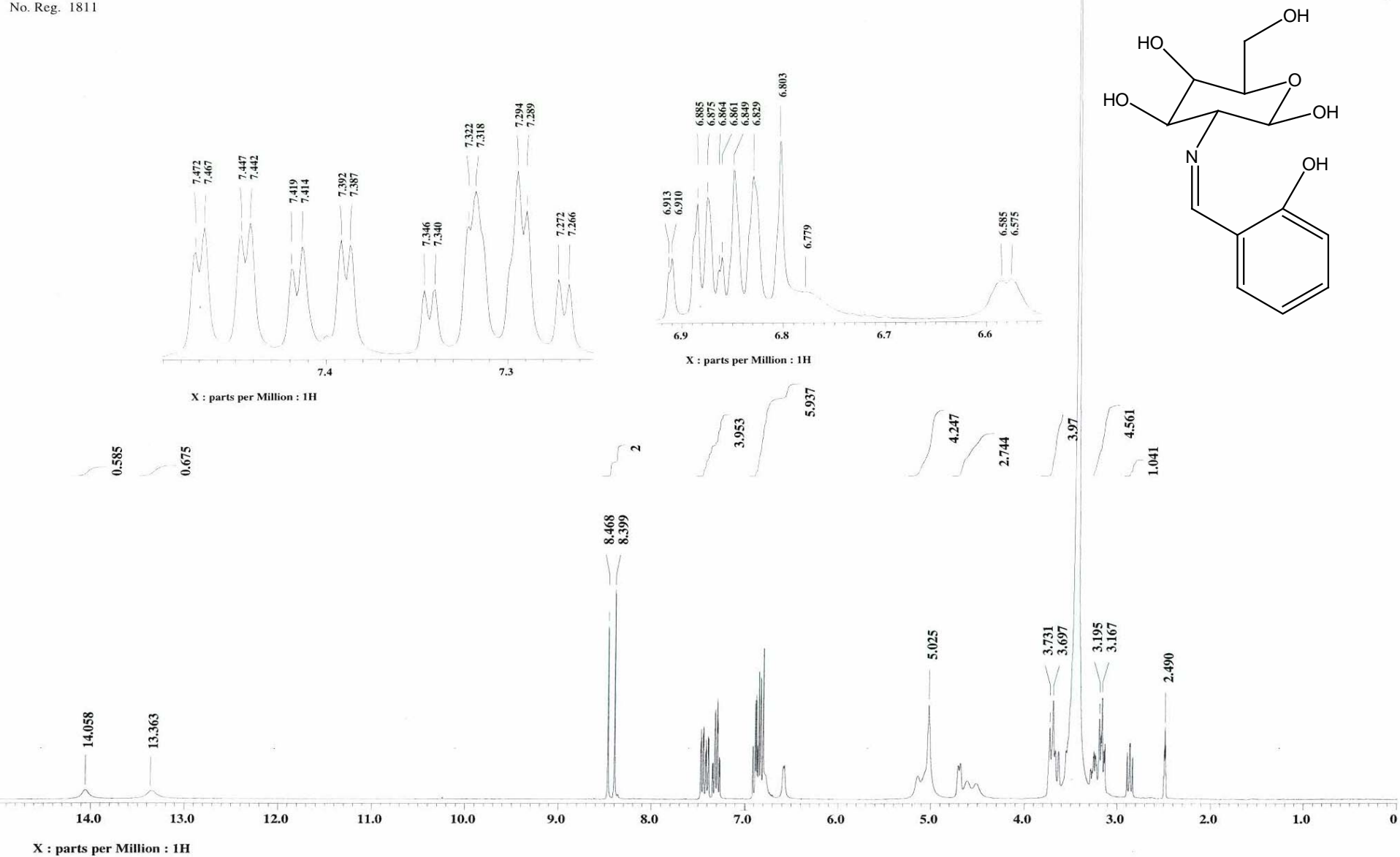
C:\infrarrojo\AIR-2006\10535.0

Dr. Salmon JSM-06-3-132

Pastilla-KBr EGR

28/08/2006

ESPECTRO 20 (IR) 2-Desoxi-2-[(2-hidroxifenil)metilen]amino-, 1,3,4,6-tetraacetato-D-glucopiranososa

ESPECTRO 21 (RMN <sup>1</sup>H) 2-Desoxi-2-[[2-hidroxifenil]metilen]amino]-D-glucopiranos

Dr. M. Salmon / Jorge Juarez

Clave: JAc-2-06-123

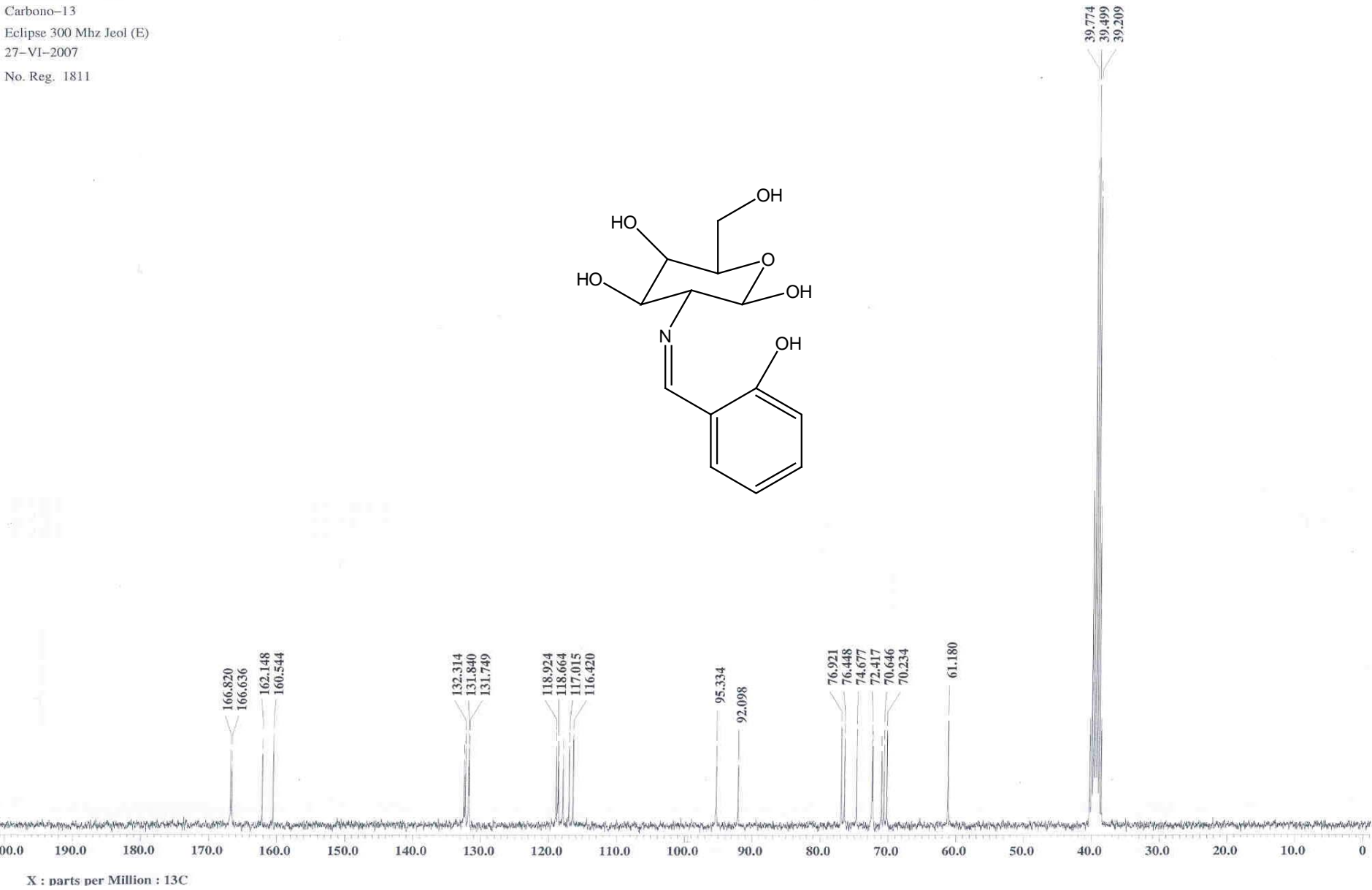
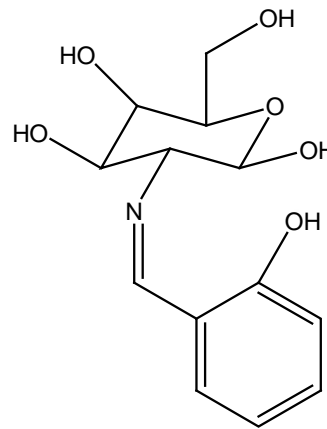
Disolvente: DMSO-d6

Carbono-13

Eclipse 300 Mhz Jeol (E)

27-VI-2007

No. Reg. 1811

ESPECTRO 22 (RMN <sup>13</sup>C) 2-Desoxi-2-[[2-hidroxifenil]metilen]amino]-D-glucopiranos

Data : Dr-Salmon-Manuel-081 Date : 26-Jun-107 12:37

Sample: 1302 M214 JBS-1-06-123 JeolJAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

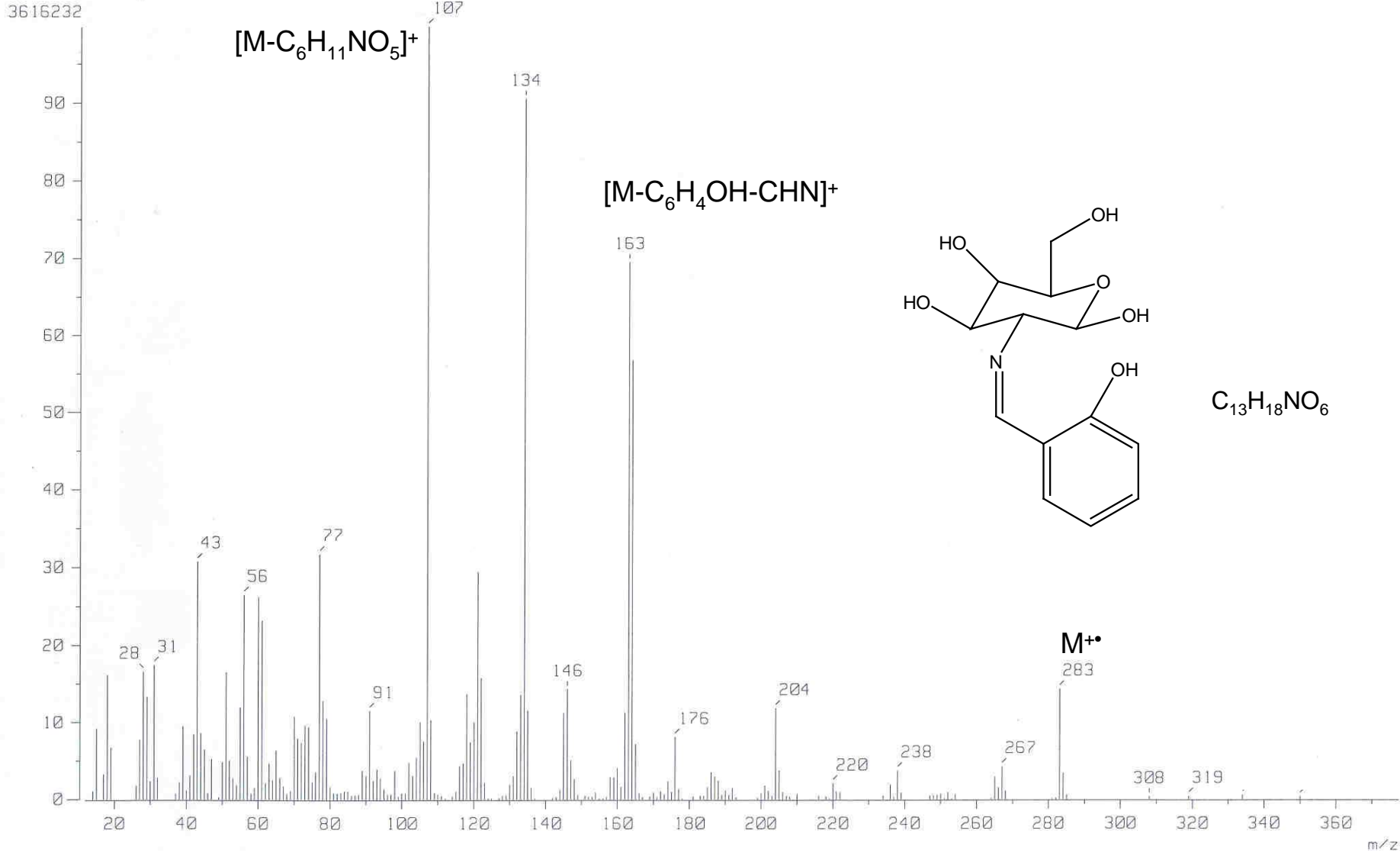
RT : 0.76 min Scan# : (17,20)

Temp : 204.1 deg.C

BP : m/z 107.0000 Int. : 345.87

Output m/z range : 11.8694 to 377.4481

Cut Level : 0.00 %



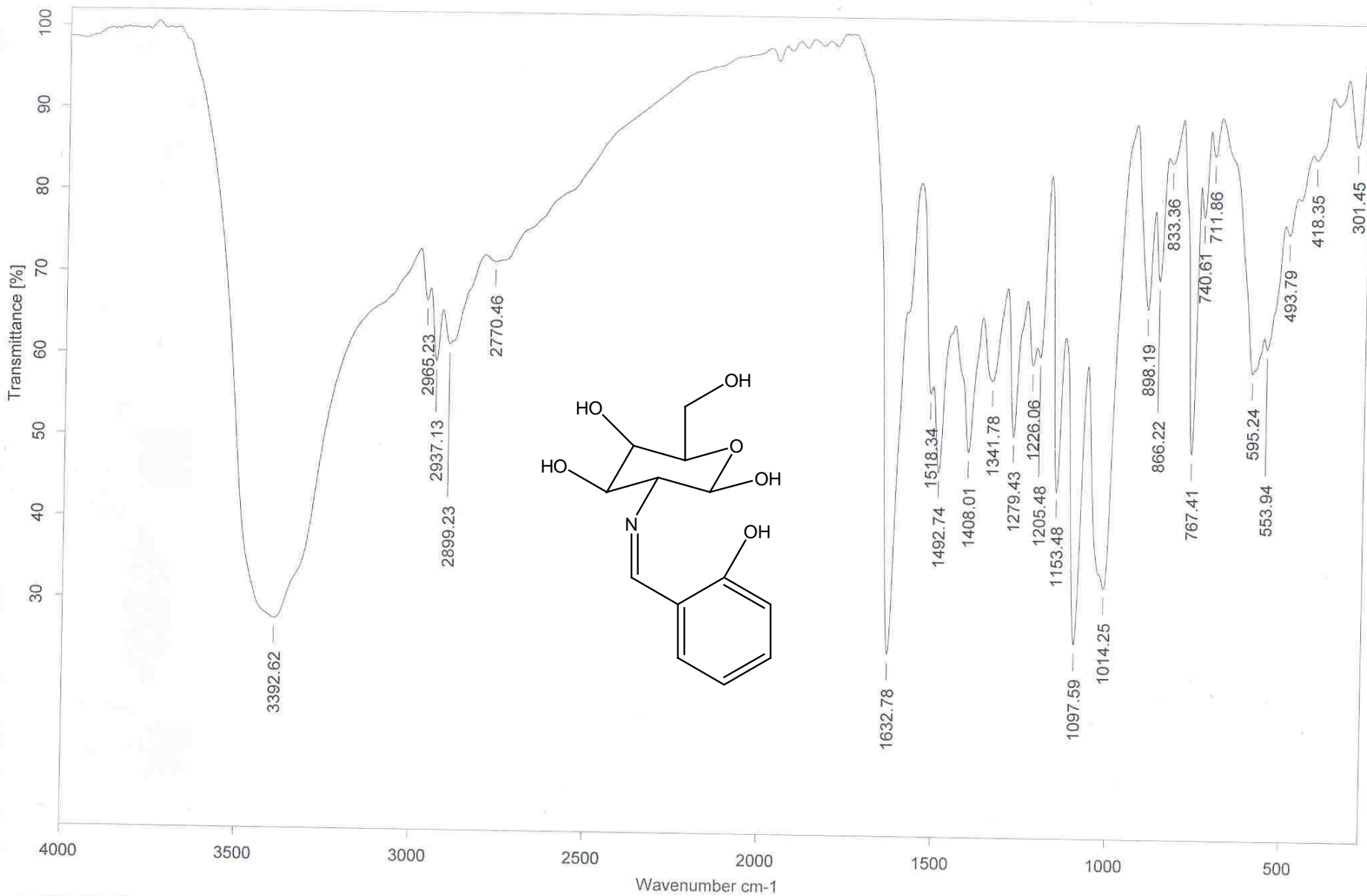
[M-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>5</sub>]<sup>+</sup>

[M-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH-CHN]<sup>+</sup>

M<sup>+</sup>

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>NO<sub>6</sub>

ESPECTRO 23 (EM) 2-Desoxi-2-[[[(2-hidroxiifenil)metilen]amino]-D-glucopiranos



C:\infrarrojo\AIR-2007\12711.1

Dr.M.Salmon JAc-2-06-123

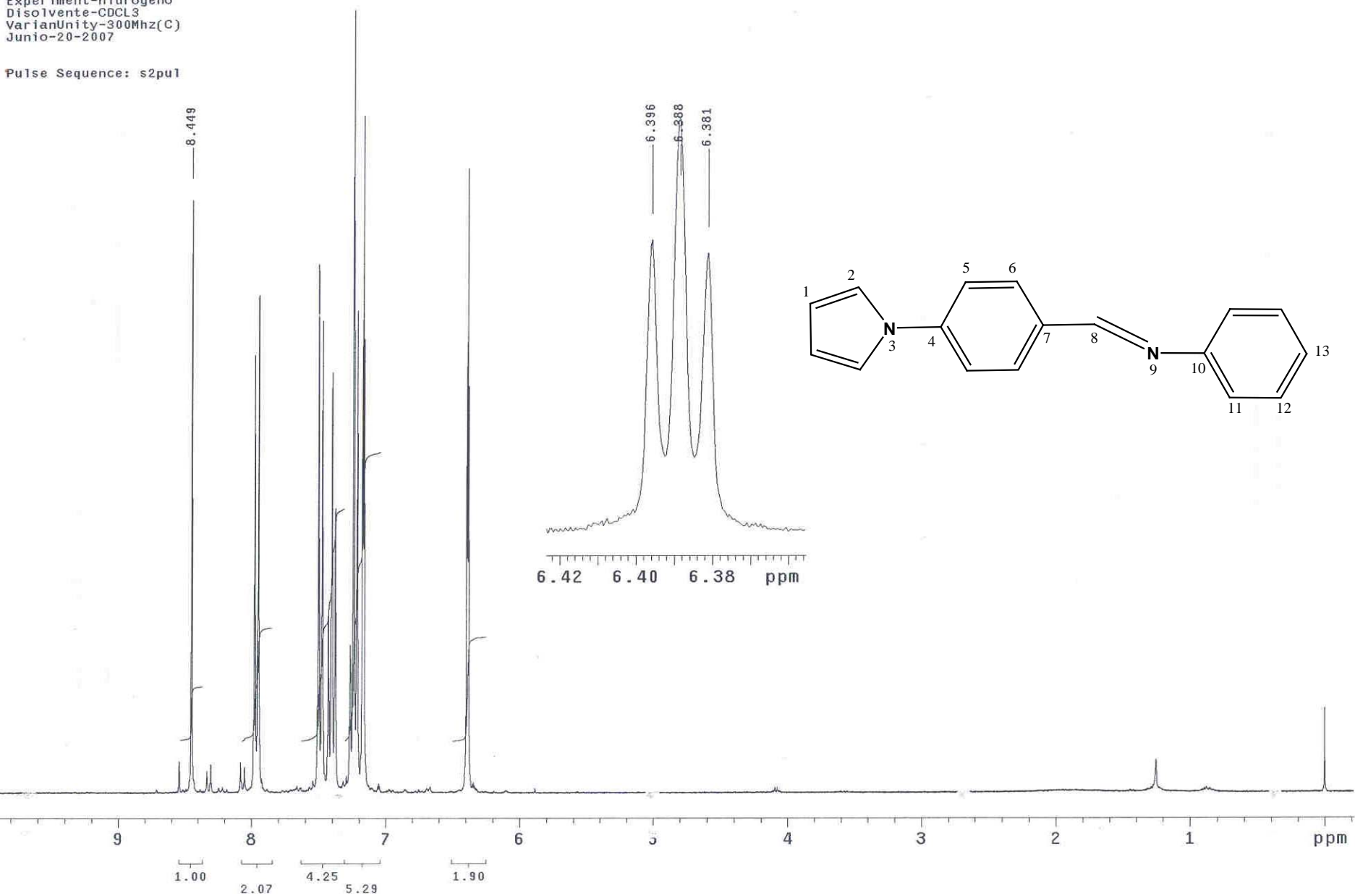
KBr/Pastilla RPM

26/06/2007

ESPECTRO 24 (IR) 2-Desoxi-2-[[2-(2-hidroxifenil)metilen]amino]-D-glucopiranososa

Instituto de Quimica. UNAM (H. Rios)  
Dr-M-Salmon/J-Juarez  
Clave: JPima-01-178  
No.Registro: 1778  
Experiment-Hidrogeno  
Disolvente-CDCL3  
VarianUnity-300Mhz(C)  
Junio-20-2007

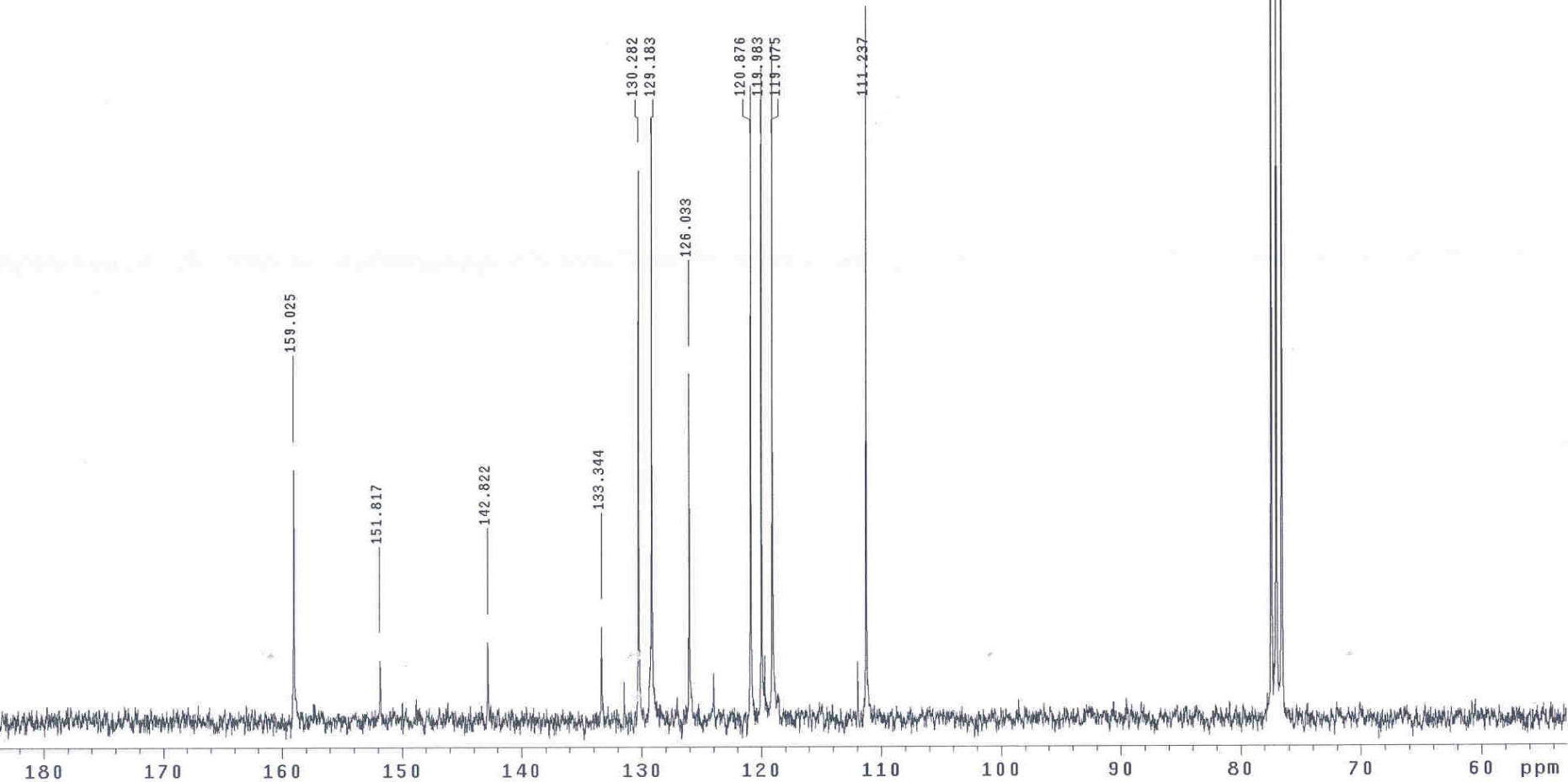
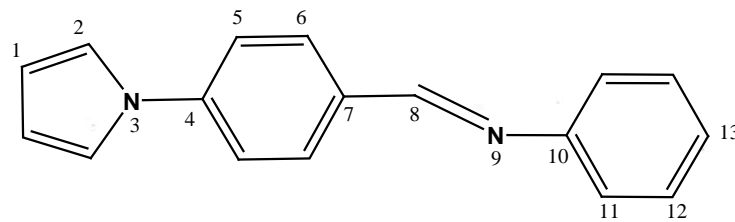
Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 25 (RMN <sup>1</sup>H) N-[[4-(1H-pirrol-1-il)fenil]metilen]-benzenamina

Instituto de Química. UNAM (H. Ríos)  
Dr-M-Salmon/J-Juarez  
Clave: JPima-01-178  
No-Registro: 1778  
Experimento: C13  
Disolvente: CDCl3  
VarianUnity-75.4MHz(C)  
Junio-20-2007

Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 26 (RMN <sup>13</sup>C) N-[[4-(1H-pirrol-1-il)fenil]metilen]-benzenamina



Data : Dr-Salmon-Manuel-049 Date : 21-Jun-107 13:29

Sample: 1275 M214 JPima-01-178 JeolAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.27 min Scan# : (5,9)

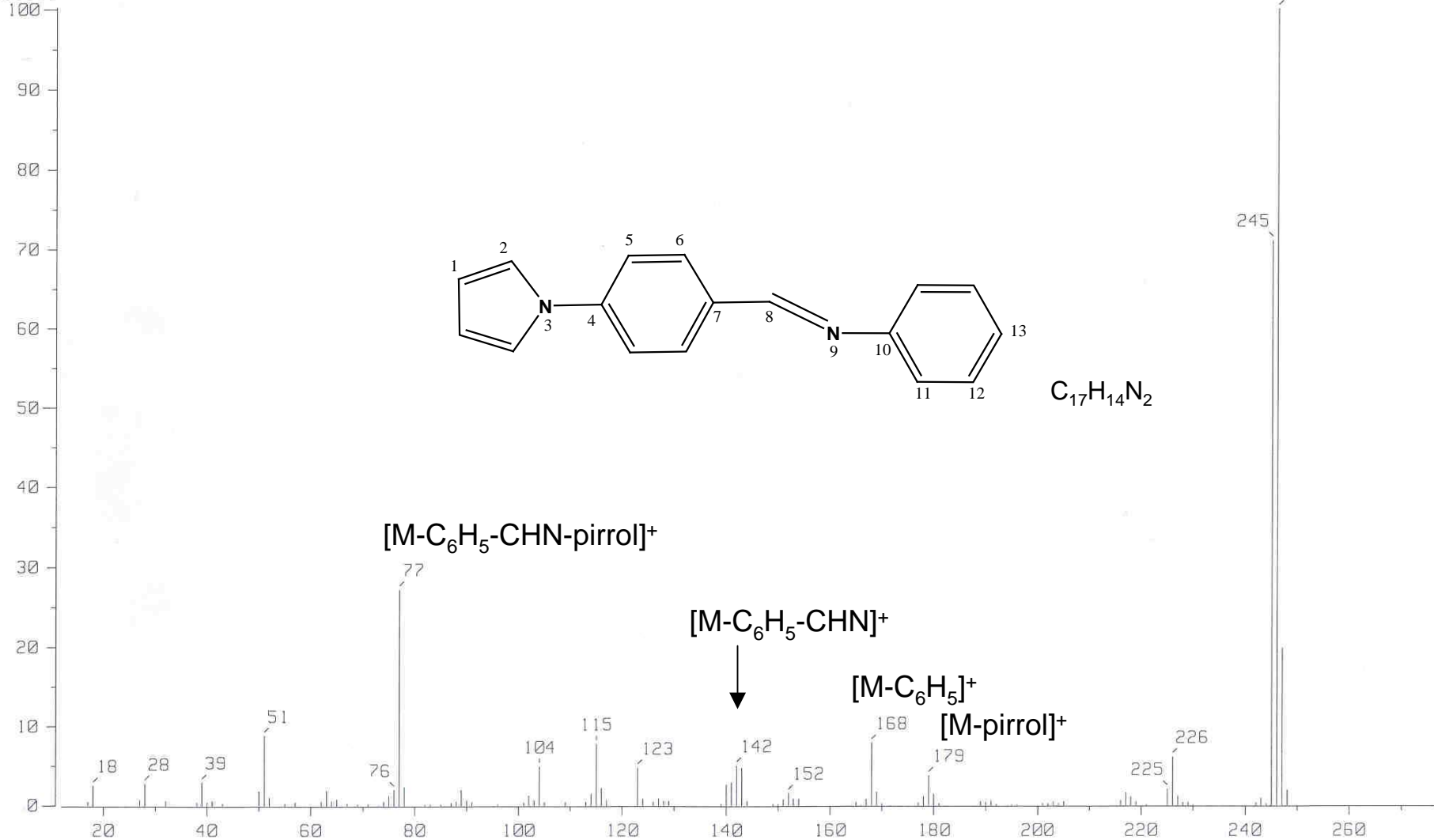
Temp : 79.5 deg.C

BP : m/z 246.0000 Int. : 652.18

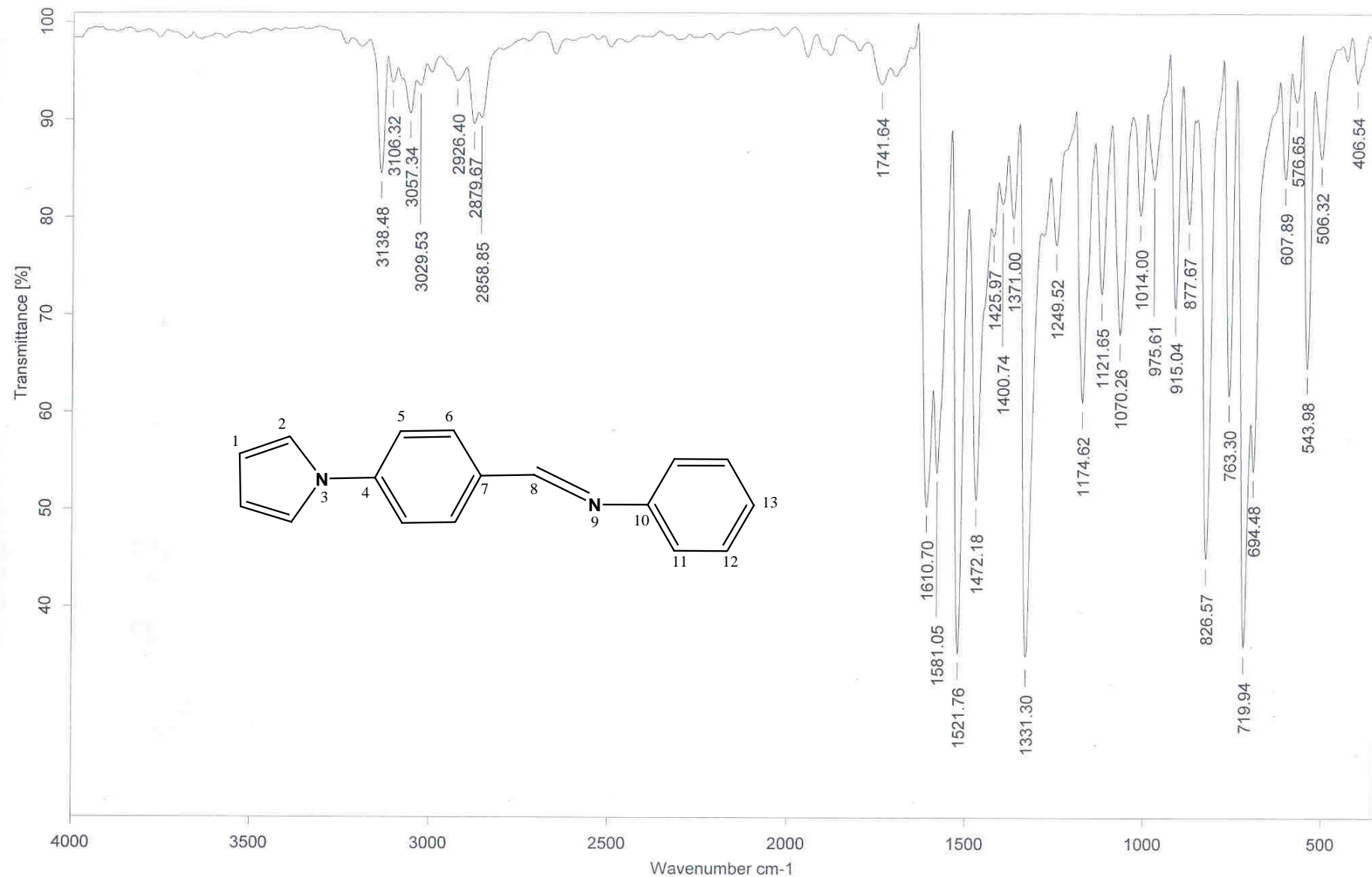
Cut Level : 0.00 %

Output m/z range : 11.8694 to 276.5579

6858396



ESPECTRO 27 (EM) N-[[4-(1H-pirrol-1-il)fenil]metilen]-benzenamina



C:\infrarrojo\AIR-2007\12674.0

Dr.M.Salmon JPima-01-178

KBr/Pastilla

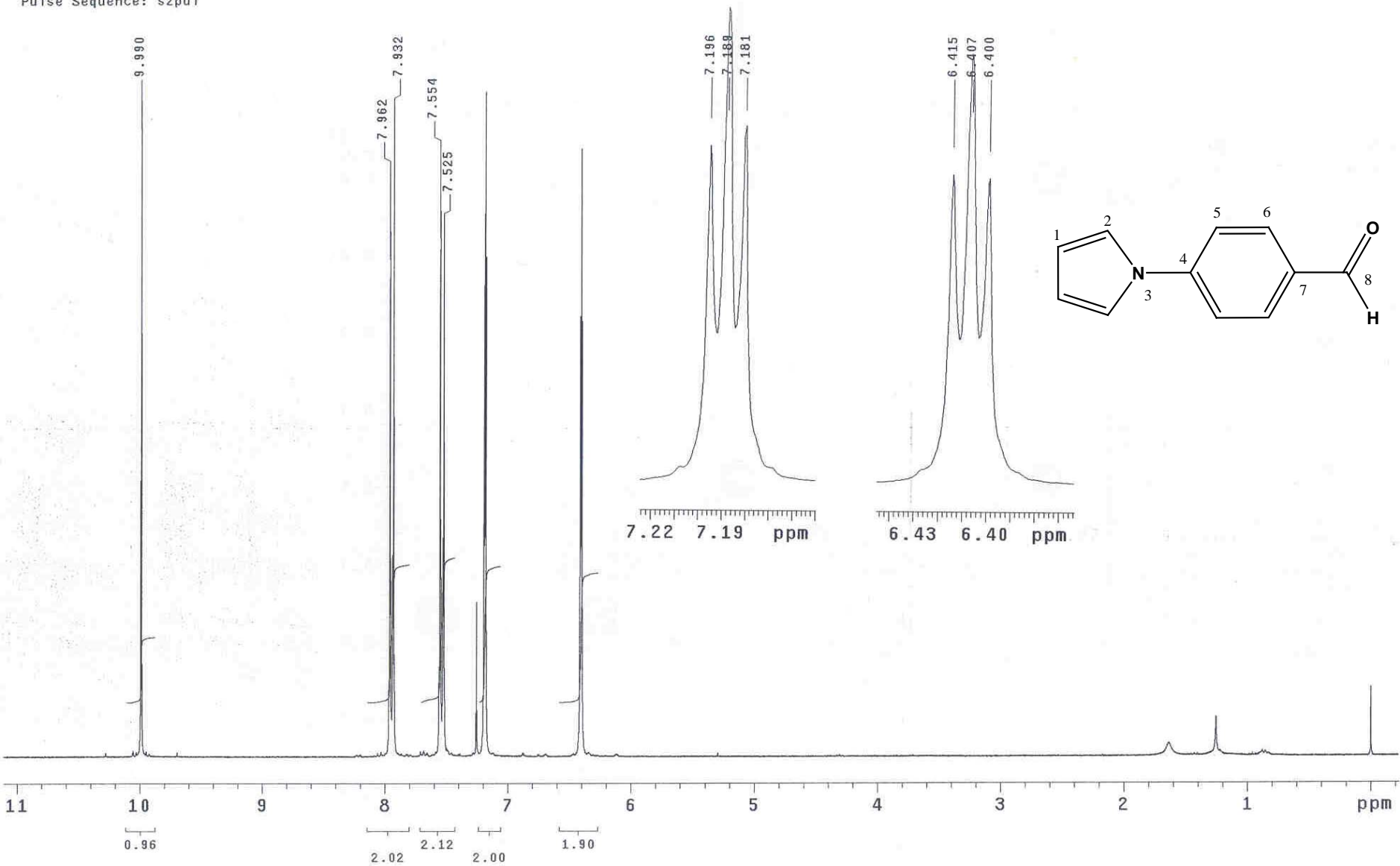
RPM

21/06/2007

ESPECTRO 28 (IR) N-[[4-(1H-pirrol-1-il)fenil]metilen]-benzenamina

Instituto de Química. UNAM (H. Rios)  
Dr-M-Salmon/J-Juarez  
Clave: JPyrA-01-175  
No.Registro 1554  
Experimento: Proton  
Disolvente: CDCL3  
VarianUnity-300Mhz(C)  
junio-1-2007

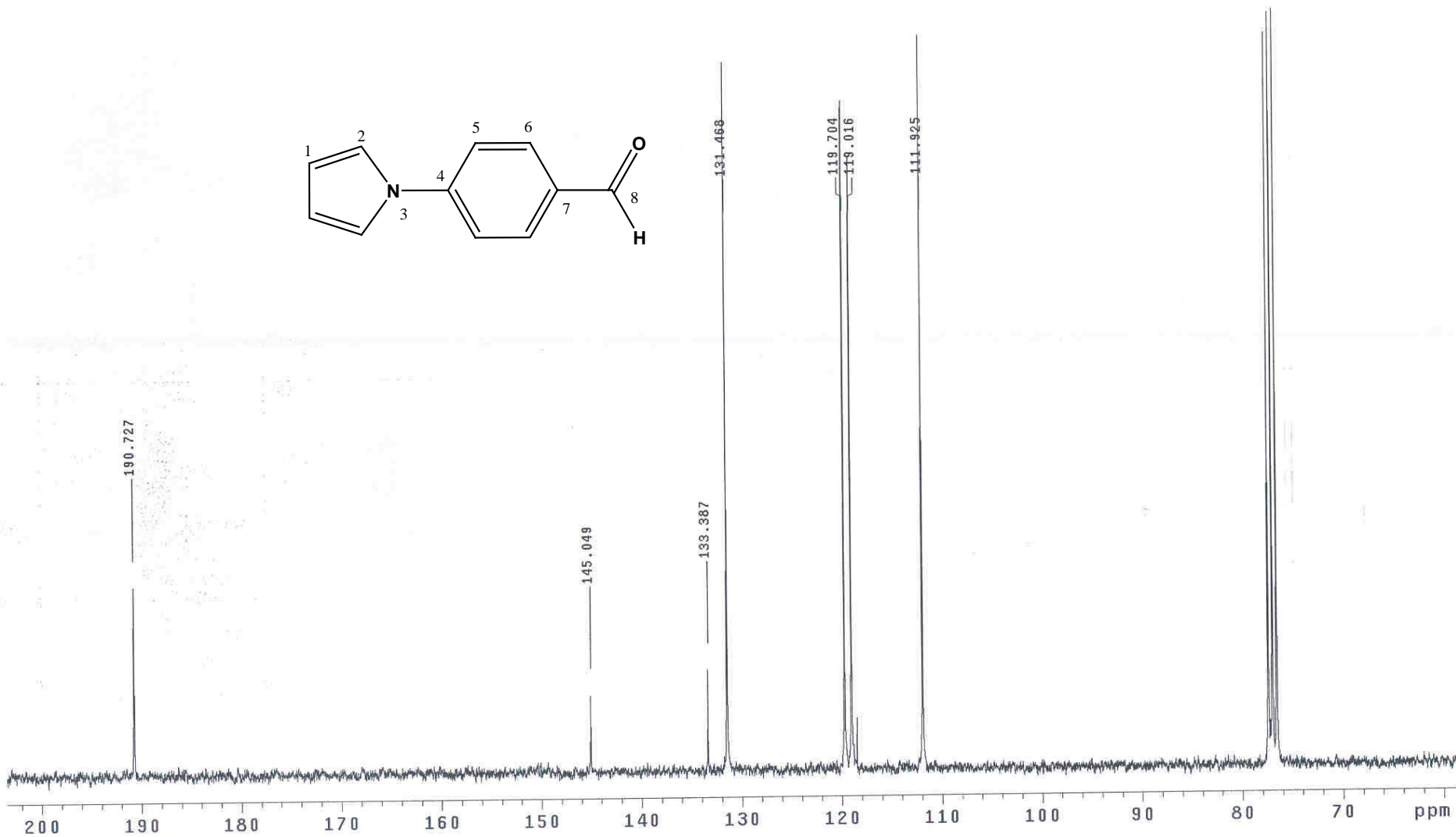
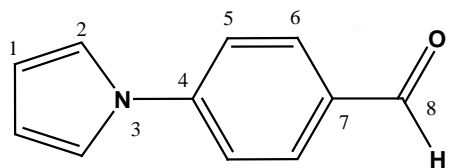
Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 29 (RMN <sup>1</sup>H) *p*-Pirrol-1-il-benzaldehído

Instituto de Química. UNAM (H. Ríos)  
Dr-M-Salmon/J-Juarez  
Clave: JPyra-01-175  
No-Registro: 1554  
Experimento: C13  
Disolvente: CDCl3  
VarianUnity-75.4MHz(C)  
Mayo-1-2007

Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 30 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) *p*-Pirrol-1-il-benzaldehído

Data : Dr-Salmon-Manuel-082 Date : 05-Jun-107 12:17

Sample: 1173 M213 J PyrA-01-175 JeolAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.45 min

Scan# : (9,14)

Temp : 296.4 deg.C

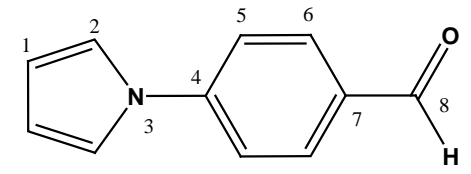
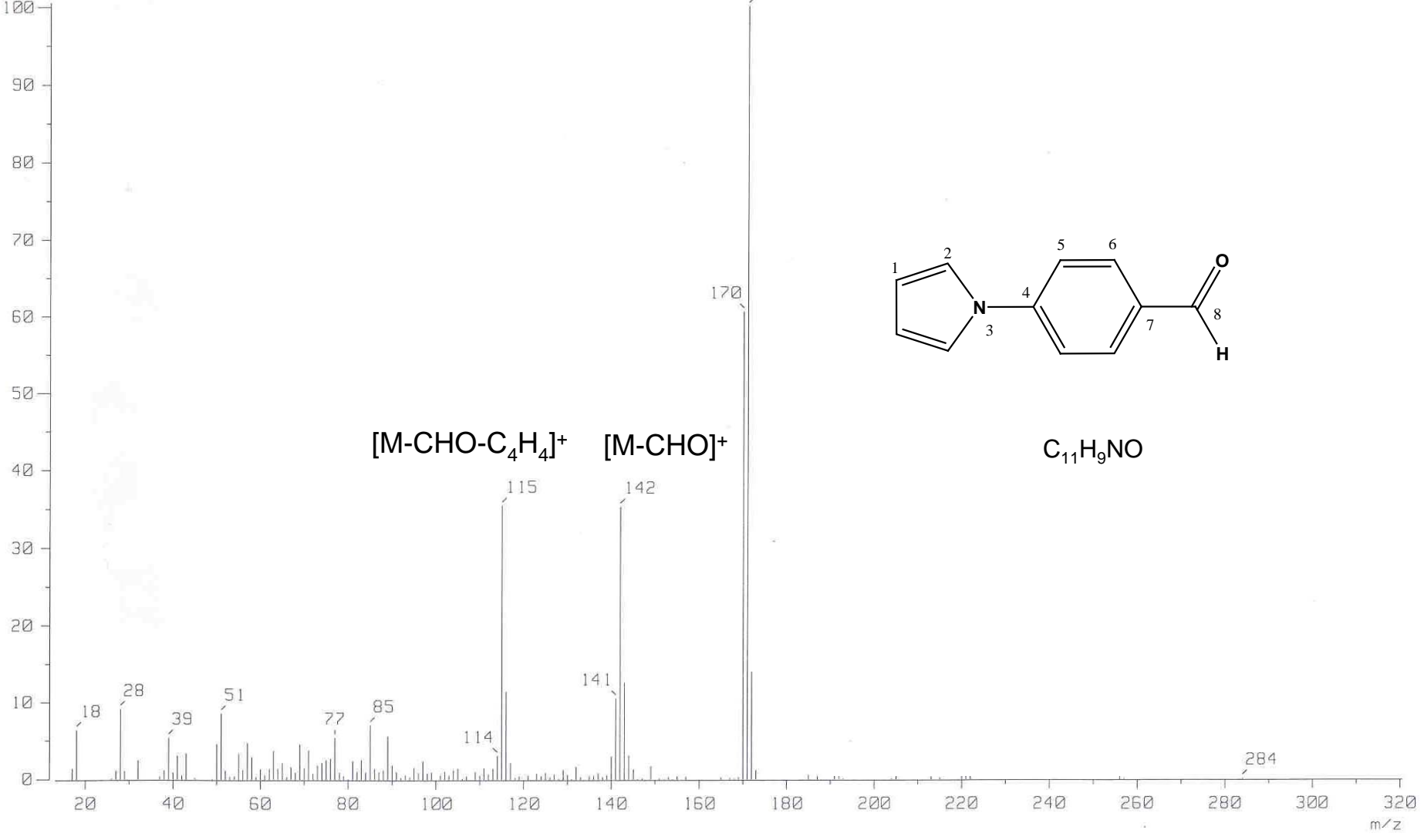
BP : m/z 171.0000

Int. : 482.96

Cut Level : 0.00 %

Output m/z range : 13.0564 to 320.4748

5093484

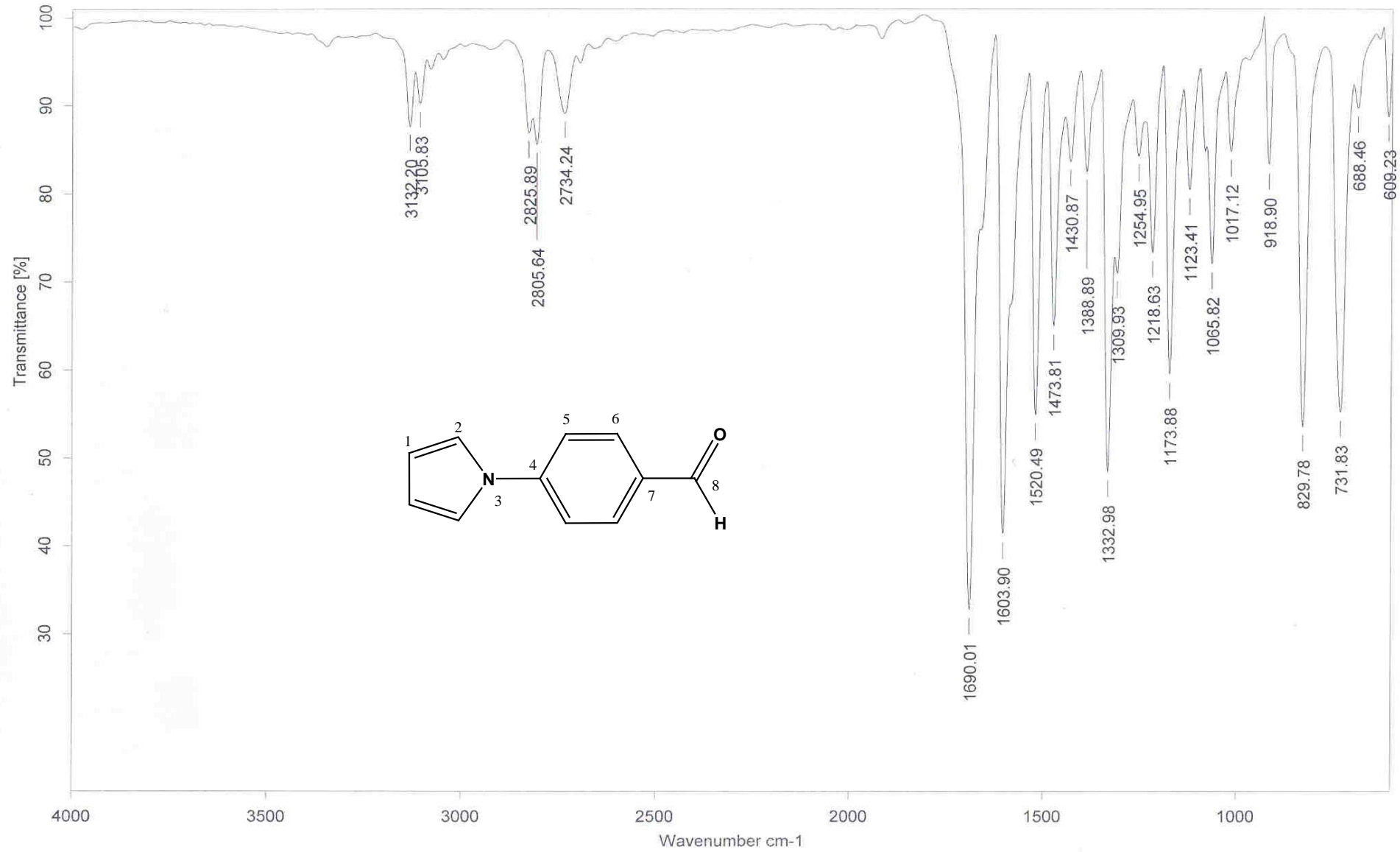


[M-CHO-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>]<sup>+</sup>

[M-CHO]<sup>+</sup>

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO

ESPECTRO 31 (EM) p-Pirrol-1-il-benzaldehído



C:\infrarrojo\AIR-2007\12489.0

Dr.M.Salmon JPyra-01-175

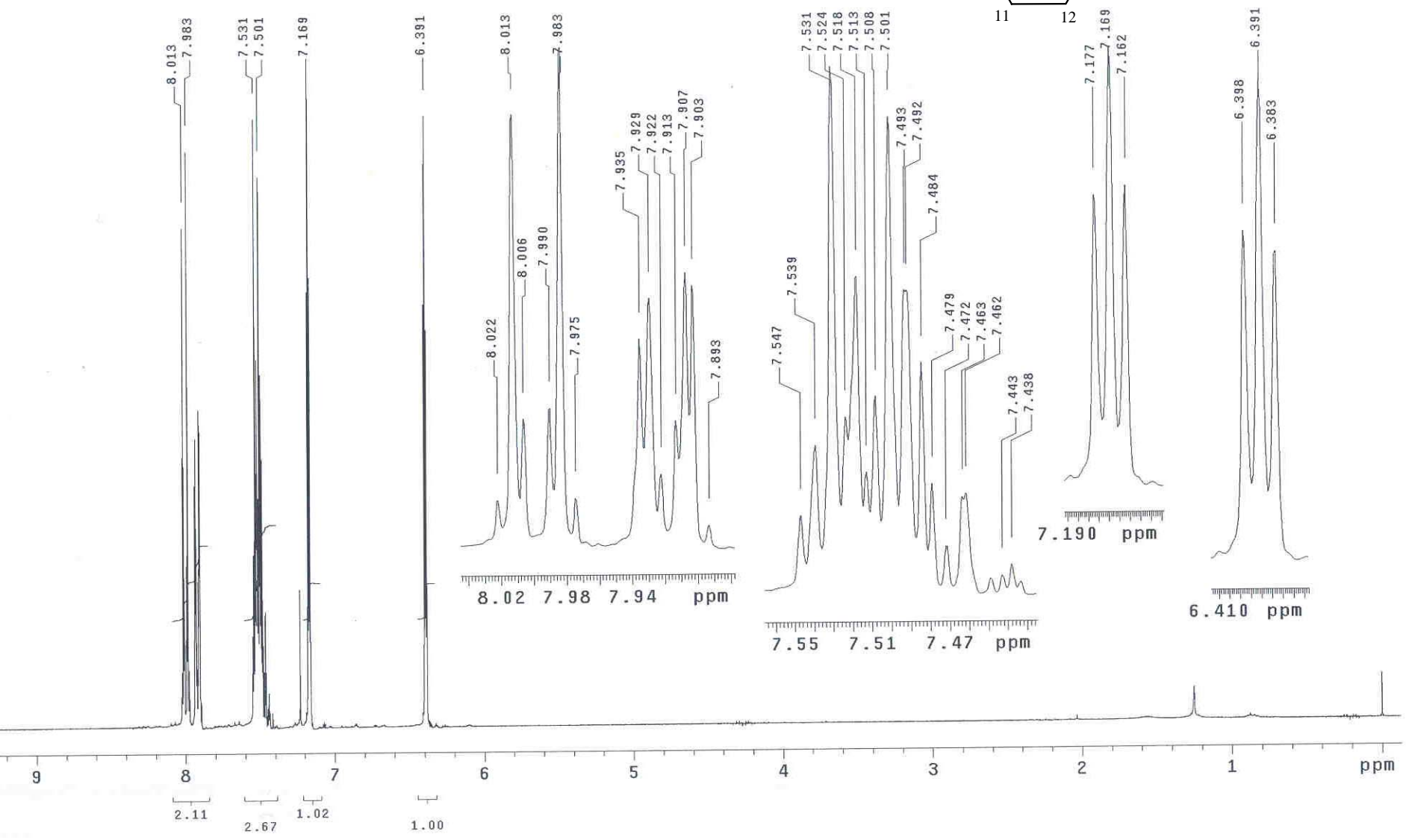
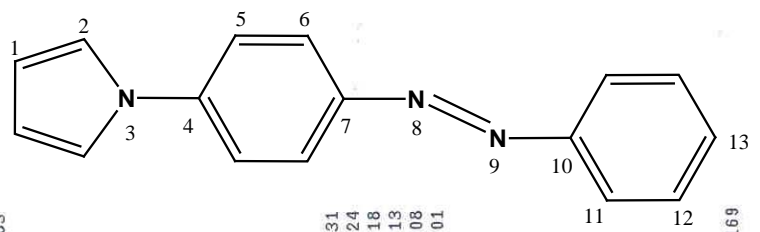
Pelicula RPM

31/05/2007

ESPECTRO 32 (IR) p-Pirrol-1-il-benzaldehído

Instituto de Química UNAM NZ  
Dr. Manuel Salmon/Jorge J.  
Clave: JIP-03-06-134  
CDC13  
Varian-Unity 300MHz-C  
1H  
No. registro: 2733  
12-X-06

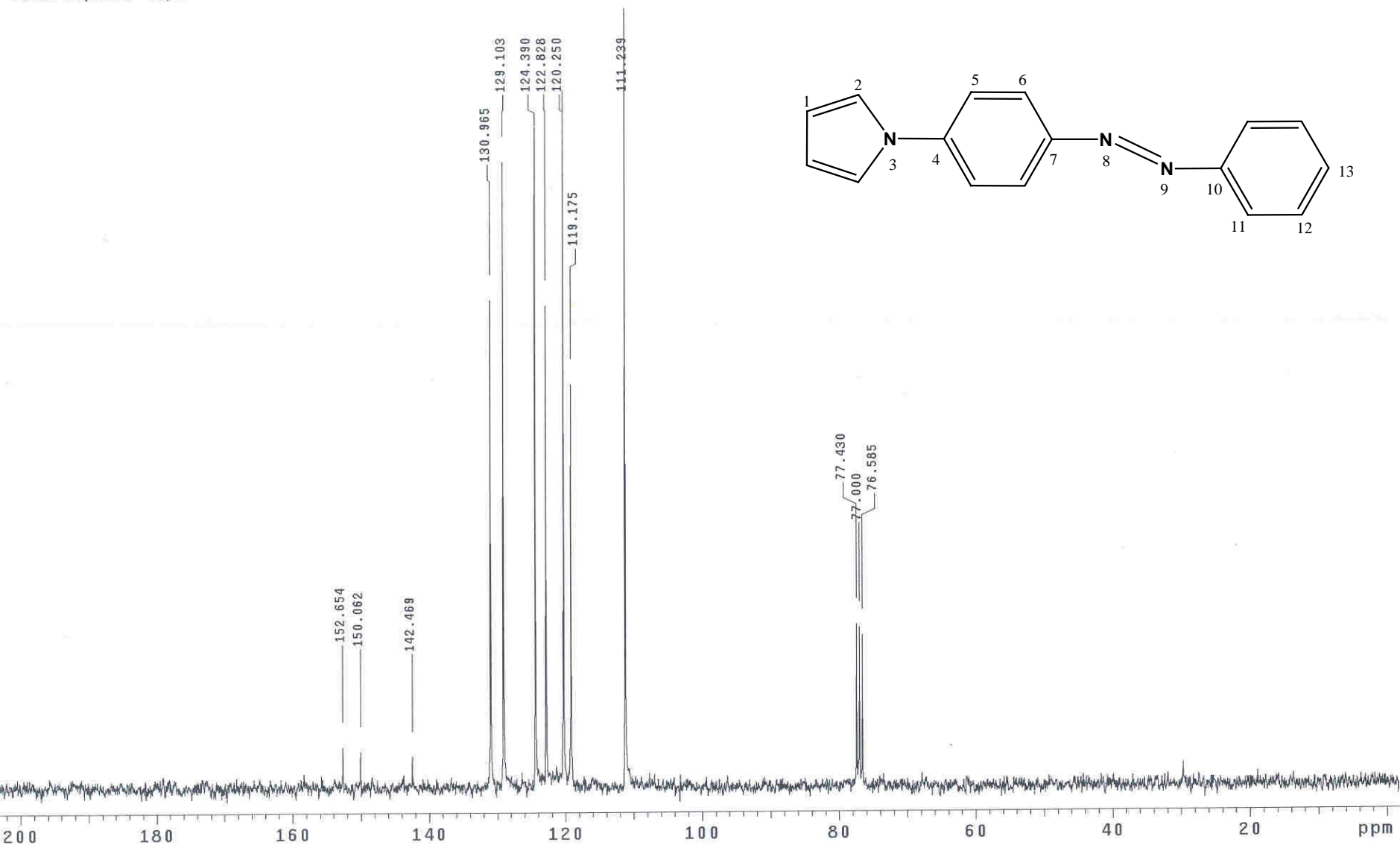
Pulse Sequence: s2pul



ESPECTRO 33 (RMN <sup>1</sup>H) 1-[4-(Fenilazo)fenil]-1H-pirrol

Instituto de Química UNAM N2  
Dr. Manuel Salmon/Jorge J.  
Clave: J1P-03-06-134  
CDC13  
Varian-Unity 300MHz-C  
13C  
No. registro: 2733  
12-X-06

Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 34 (RMN <sup>13</sup>C) 1-[4-(Fenilazo)fenil]-1H-pirrol



Mass Spectrum

Data : Dr-Salmon-Manuel-296 Date : 17-Oct-126 11:41

Sample : 1361 M202 JLP-23-26-134 Jeol AX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.32 min Scan# : (5,11)

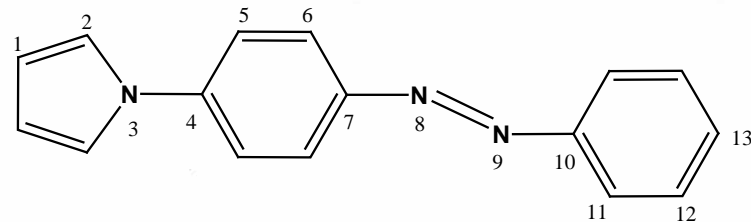
Temp : 205.1 deg.C

BP : m/z 141.0000 Int. : 1078.99

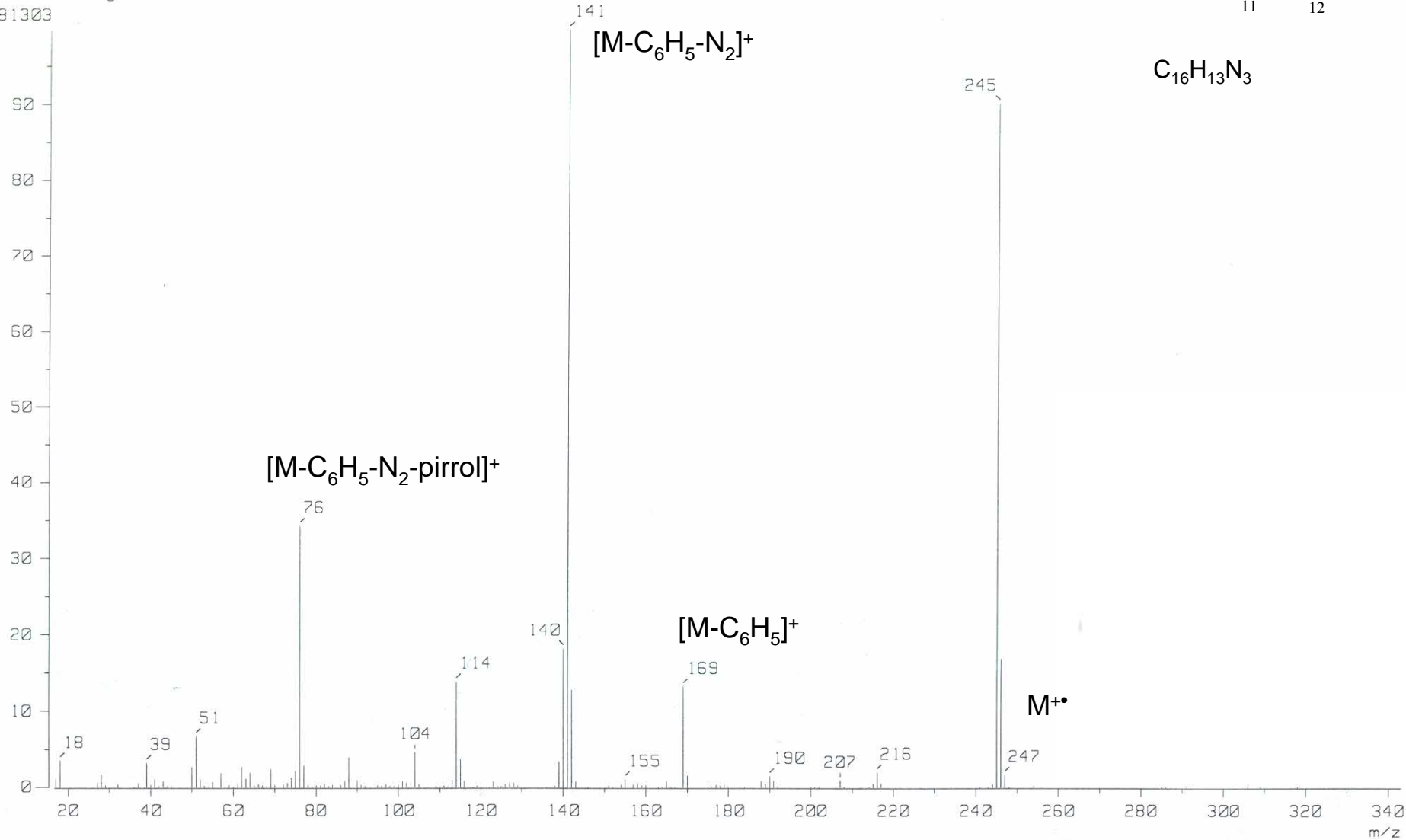
Output m/z range : 16.6172 to 343.0267

Cut Level : 0.00 %

11281303



$C_{16}H_{13}N_3$



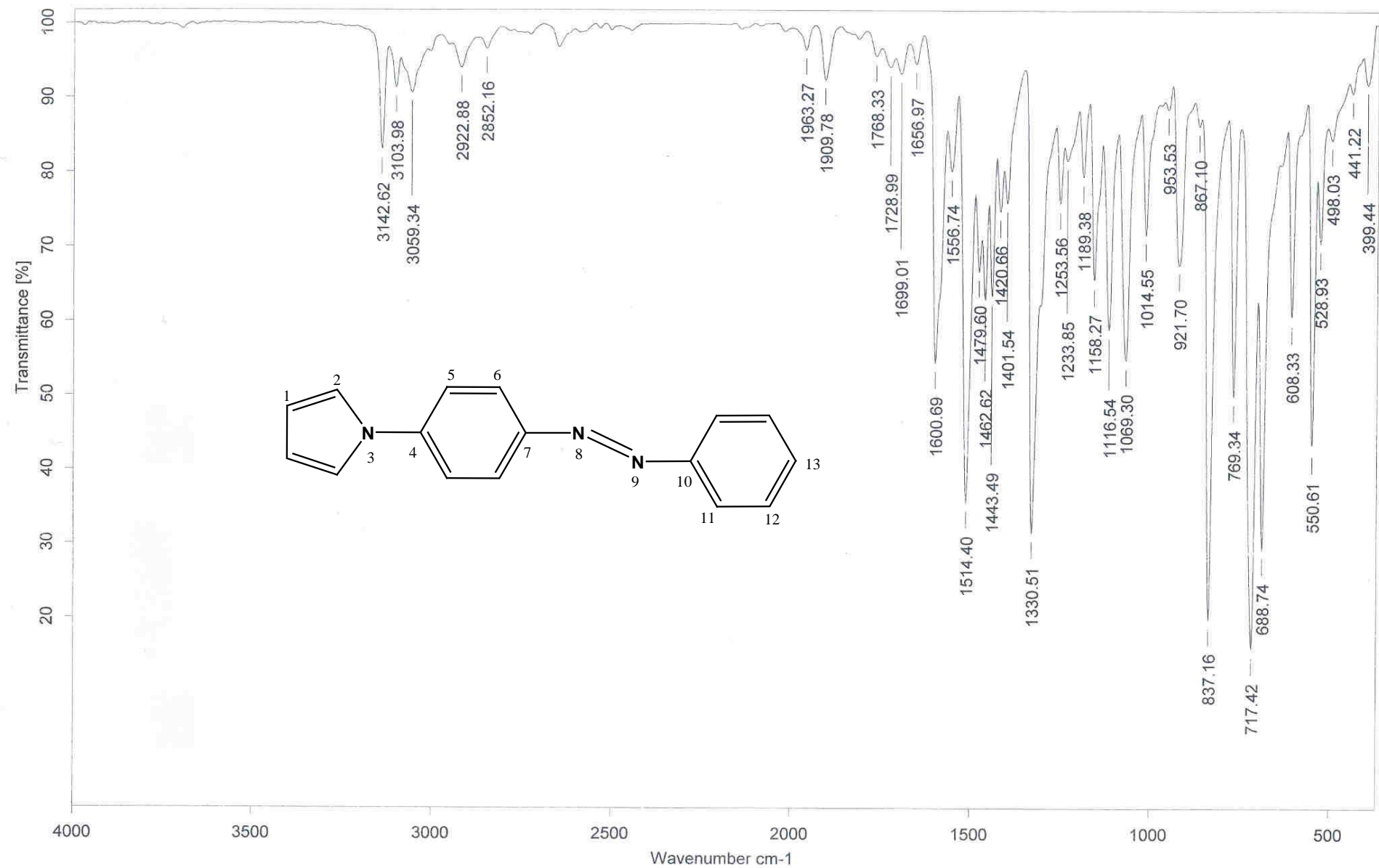
$[M-C_6H_5-N_2-pyrrol]^+$

$[M-C_6H_5-N_2]^+$

$[M-C_6H_5]^+$

$M^+$

ESPECTRO 35 (EM) 1-[4-(Fenilazo)fenil]-1H-pirrol



C:\infrarrojo\AIR-2006\10877.0

Dr. Salmón JIP-03-06-134

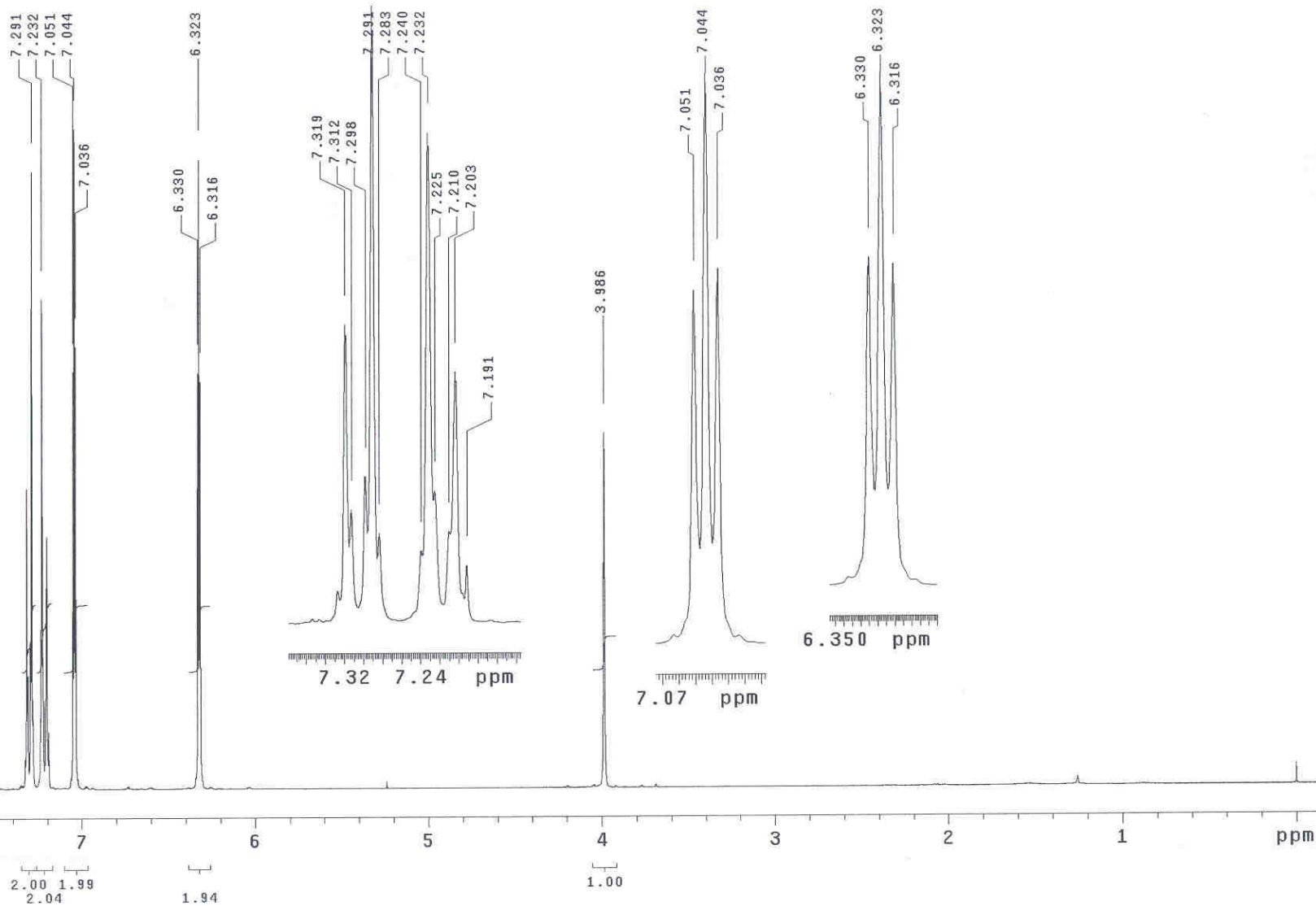
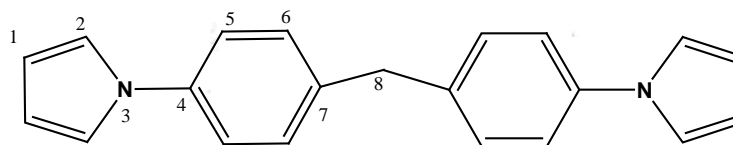
Pastilla-KBr EGR

13/10/2006

ESPECTRO 36 (IR) 1-[4-(Fenilazo)fenil]-1H-pirrol

Instituto de Química UNAM N2  
Dr. Manuel Salmon/Jorge J.  
Clave: J2P-01-06-134  
CDC13  
Varian-Unity 300MHz-C  
1H  
No. registro: 2665  
10-X-06

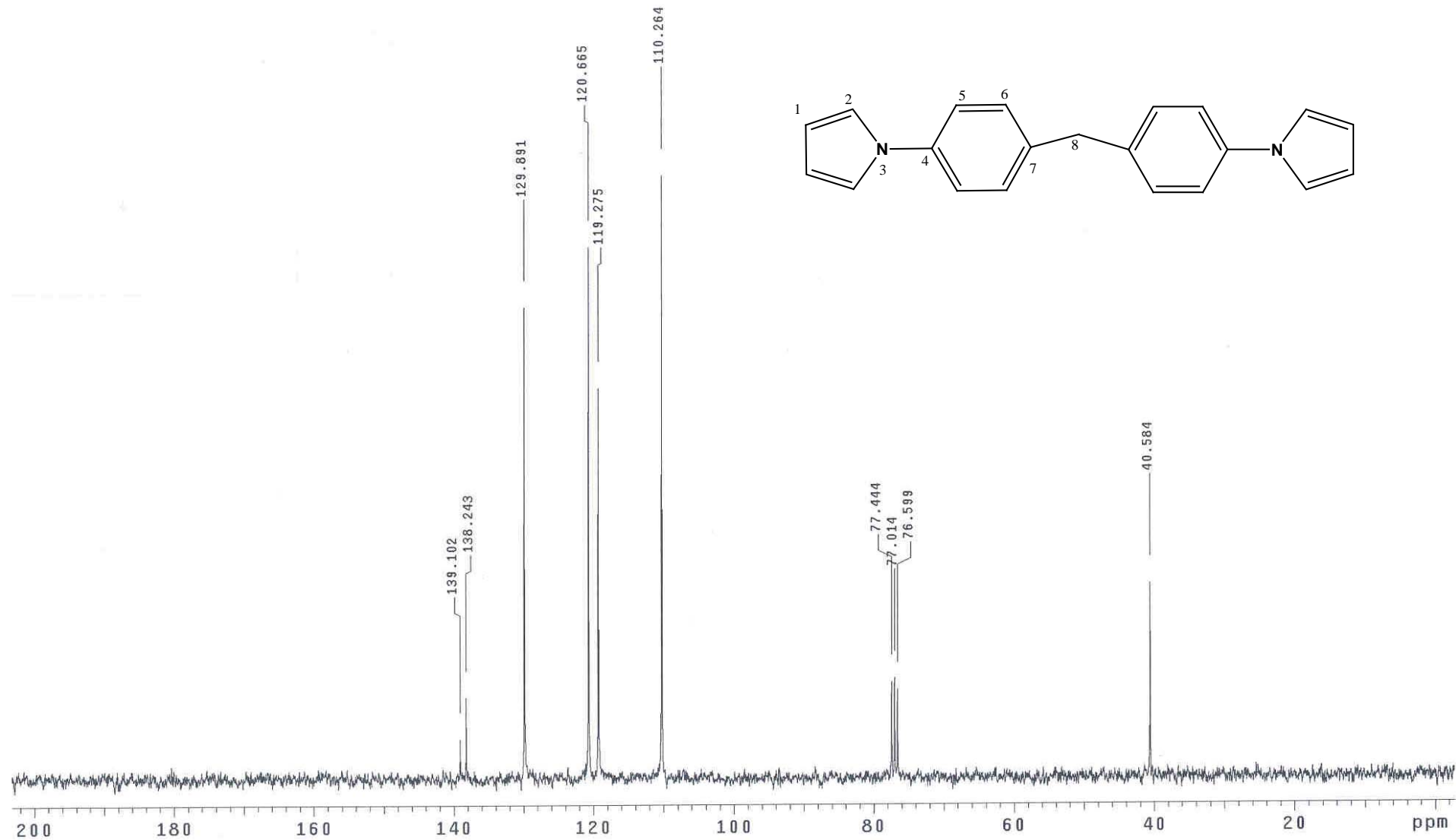
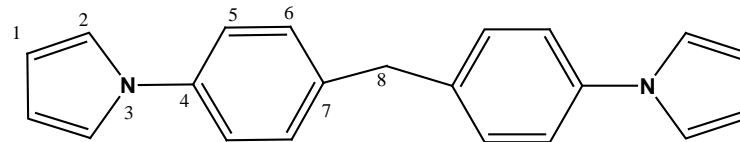
Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 37 (RMN <sup>1</sup>H) 4,4'-Dipirrol-1-il-difenilmetano

Instituto de Química UNAM N2  
Dr. Manuel Salmon/Jorge J.  
Clave: J2P-01-06-134  
CDC13  
Varian-Unity 300MHz-C  
13C  
No. registro: 2665  
10-X-06

Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 38 (RMN <sup>13</sup>C) 4,4'-Dipirrol-1-il-difenilmetano

[ Mass Spectrum ]

Data : Dr-Salmon-Manuel-217

Date : 19-Oct-126 16:37

Sample: 1387 M203 JLP-21-26-134 JeolPX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.45 min Scan# : (8,14)

Temp : 88.6 deg.C

BP : m/z 298.0220 Int. : 288.66

Output m/z range : 7.1217 to 352.1484

Cut Level : 0.22 %

3035558

100

90

80

70

60

50

40

30

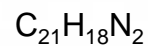
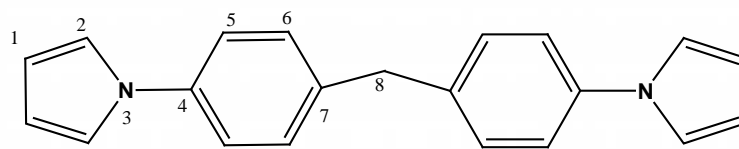
20

10

0

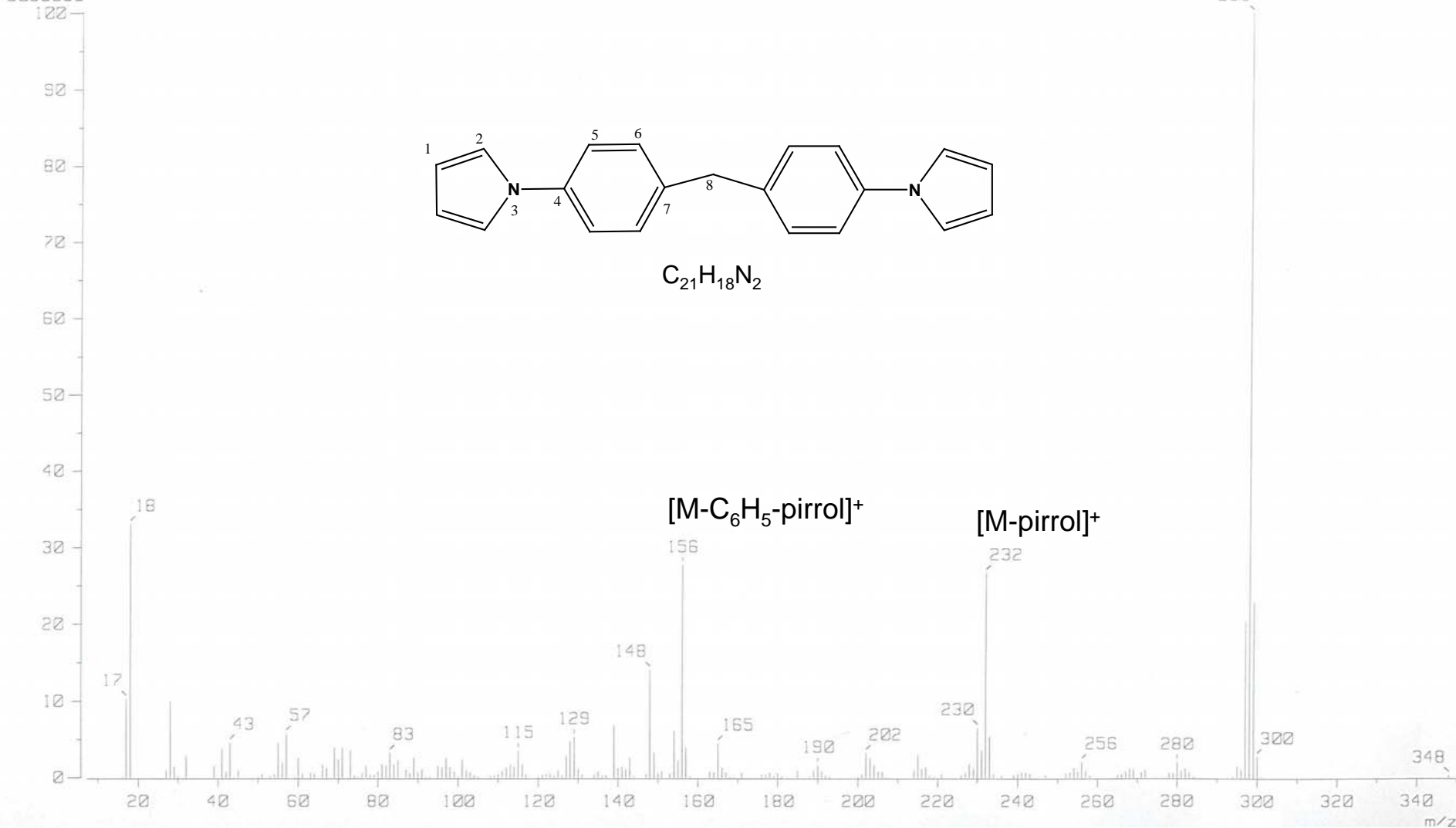
M<sup>+</sup>

298

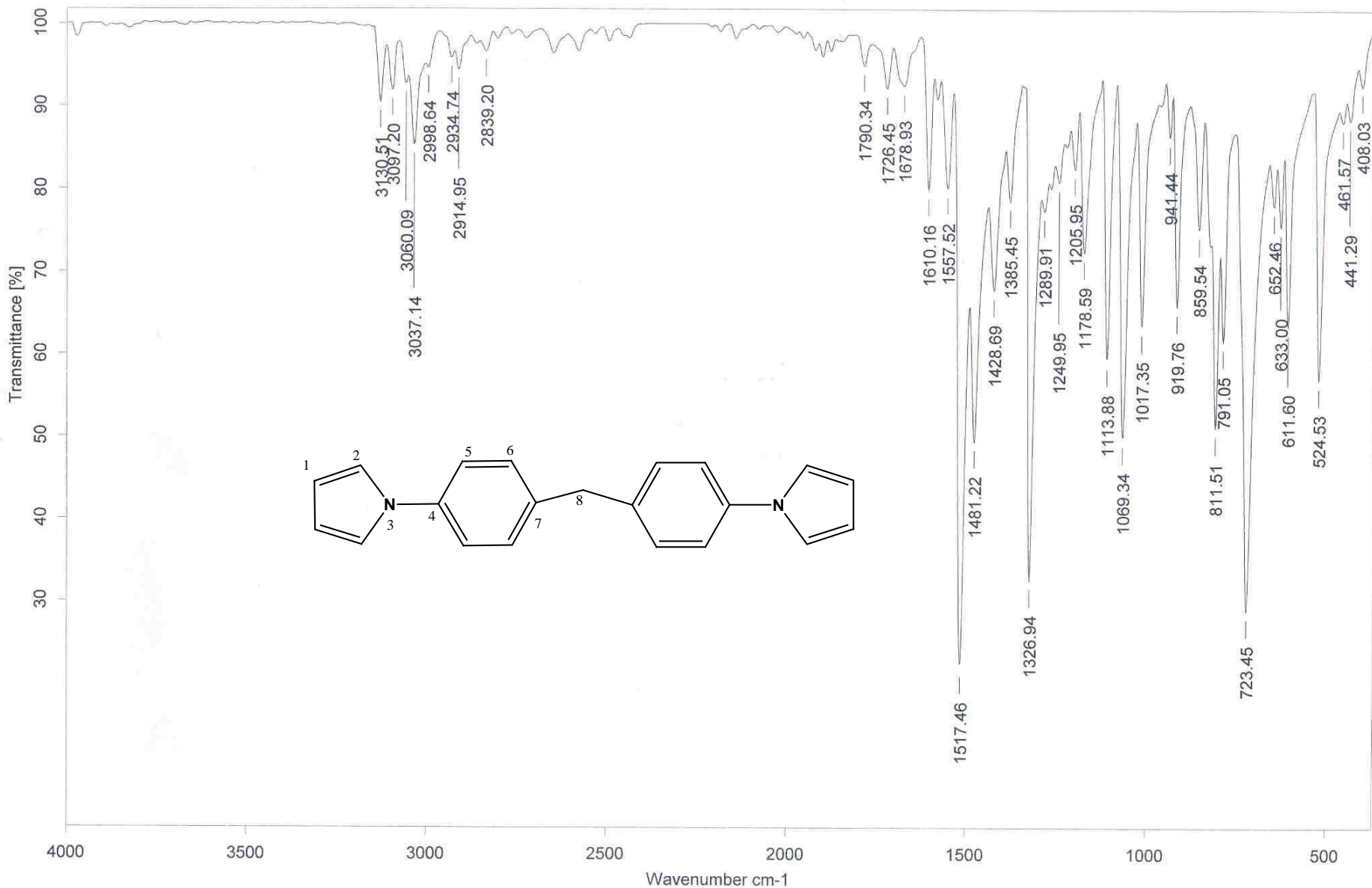


[M-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-pyrrol]<sup>+</sup>

[M-pyrrol]<sup>+</sup>



ESPECTRO 39 (EM) 4,4'-Dipyrrol-1-il-difenilmetano



C:\infrarrojo\AIR-2006\10867.0

Dr. Salmón

J2P-01-06-134

Pastilla-KBr

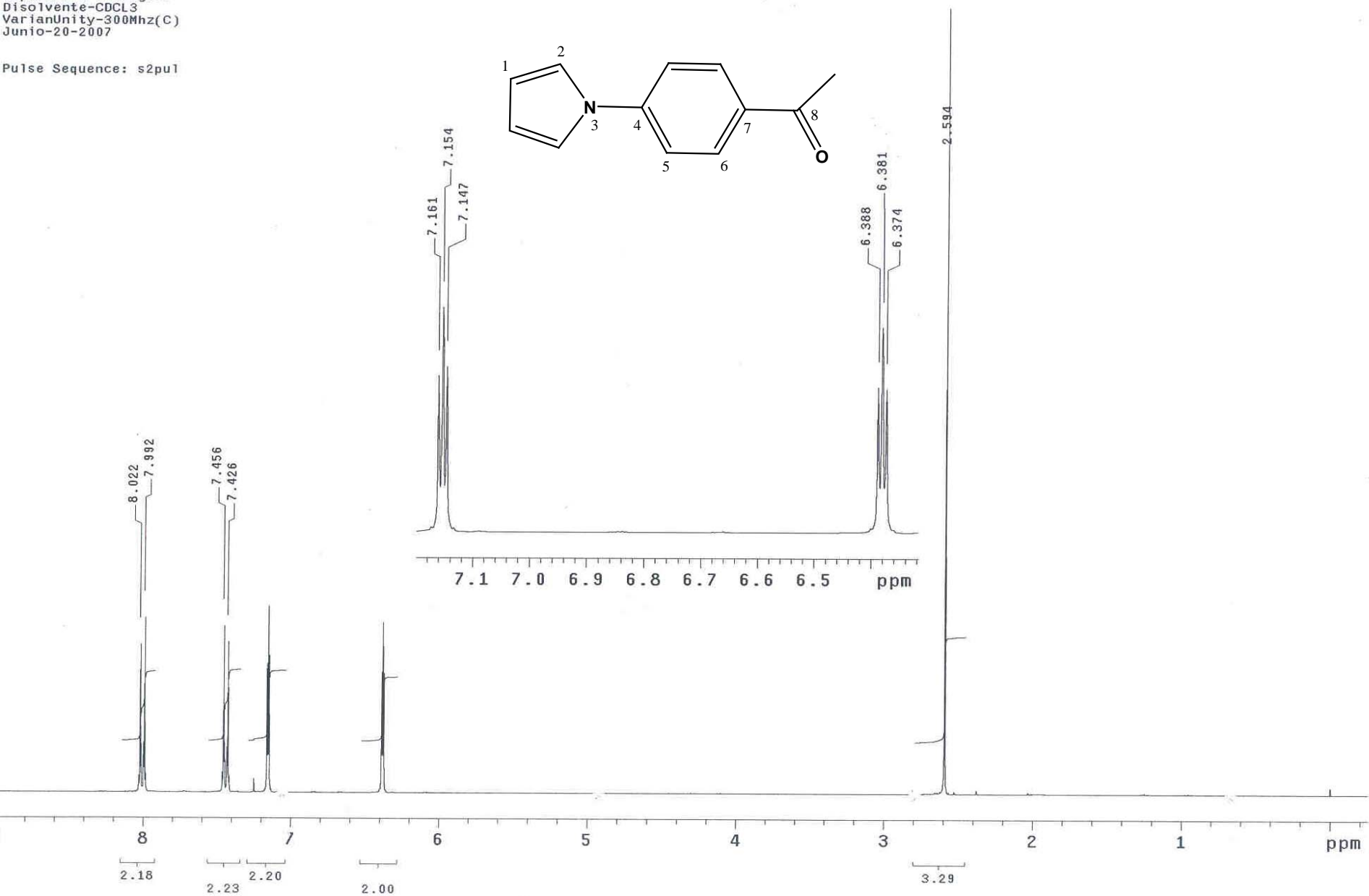
EGR

13/10/2006

ESPECTRO 40 (IR) 4,4'-Dipirrol-1-il-difenilmetano

Instituto de Química. UNAM (H. Rios)  
Dr. W-Salmon/J-Juarez  
Clave: JOA-1-06-134  
No.Registro: 1780  
Experiment-Hidrogeno  
Disolvente-CDCl3  
VarianUnity-300Mhz(C)  
Junio-20-2007

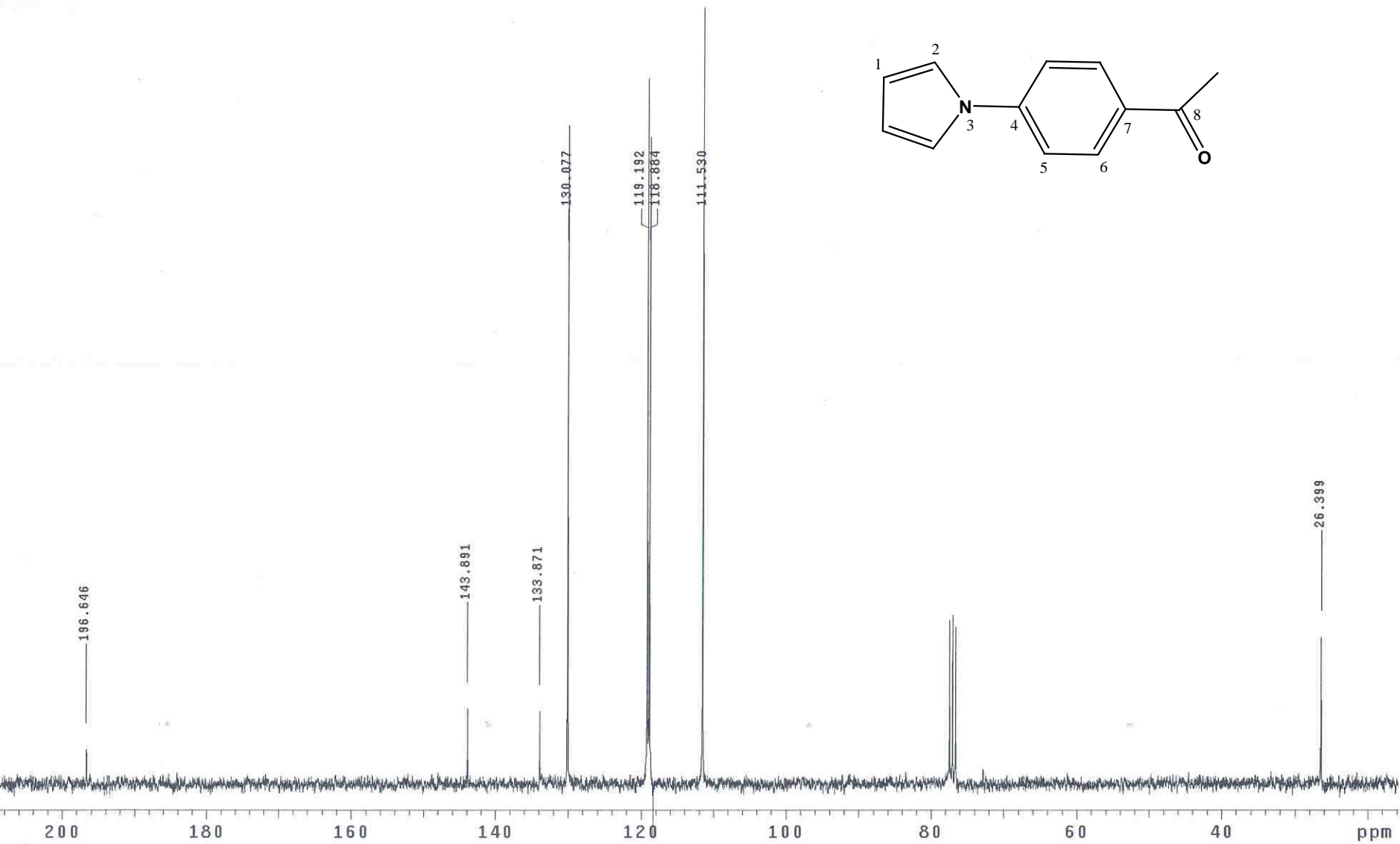
Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 41 (RMN <sup>1</sup>H) 4'-Pirrol-1-il-acetofenona

Instituto de Química. UNAM (H. Ríos)  
Dr-M-Salmon/J-Juarez  
Clave: JOA-1-06-134  
No-Registro: 1780  
Experimento: C13  
Disolvente: CDCL3  
VarianUnity-75.4MHz(C)  
Junio-20-2007

Pulse Sequence: s2pu1



ESPECTRO 42 (RMN <sup>13</sup>C) 4'-Pirrol-1-il-acetofenona



Data : Dr-Salmon-Manuel-050 Date : 21-Jun-107 13:47

Sample: 1276 M214 JOA-1-06-134 JeolAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.23 min Scan# : (5,8)

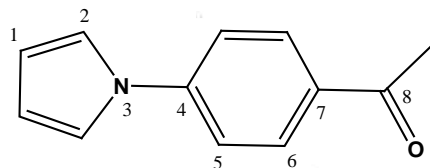
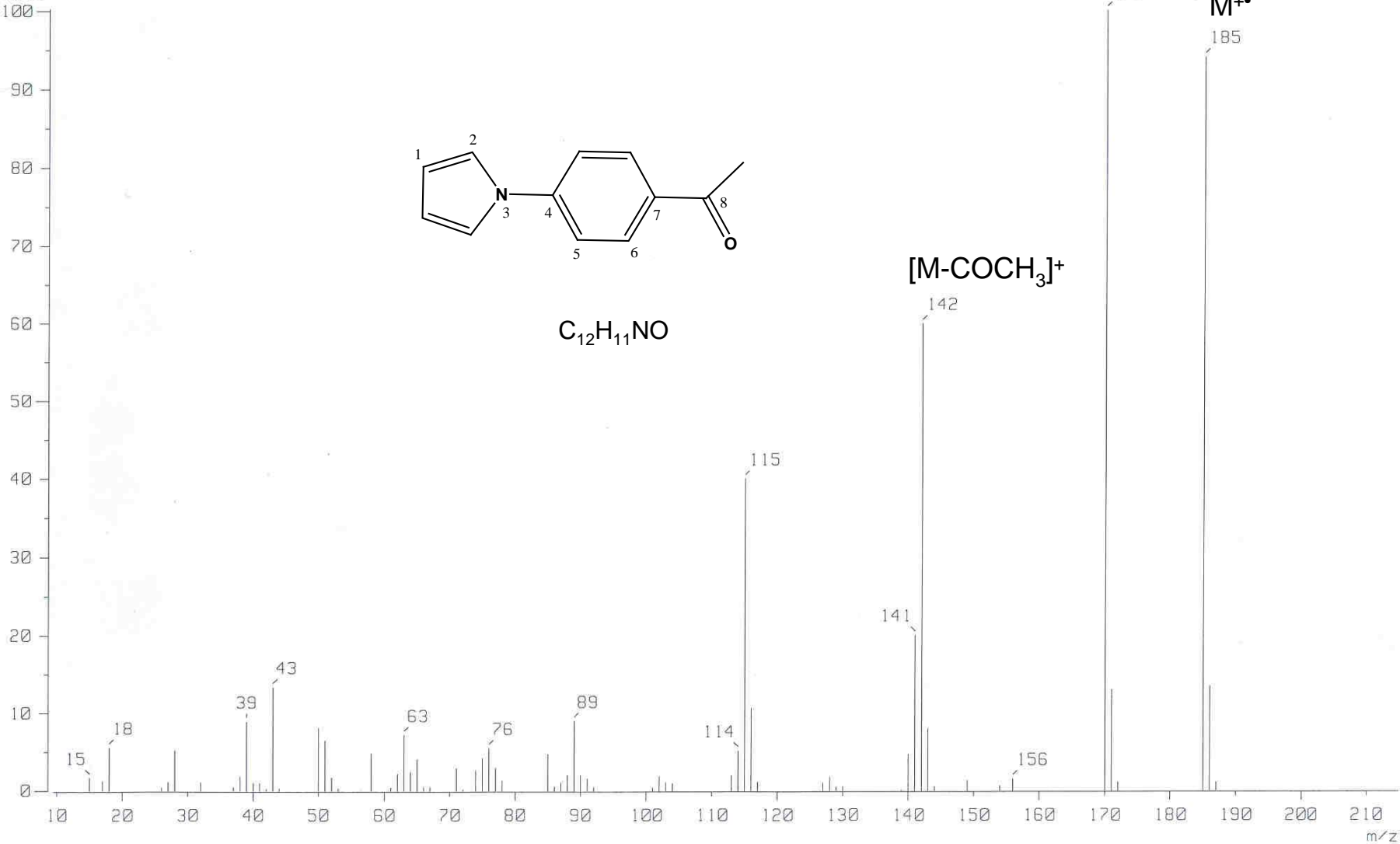
Temp : 281.5 deg.C

BP : m/z 170.0000 Int. : 449.76

Output m/z range : 9.4955 to 214.8368

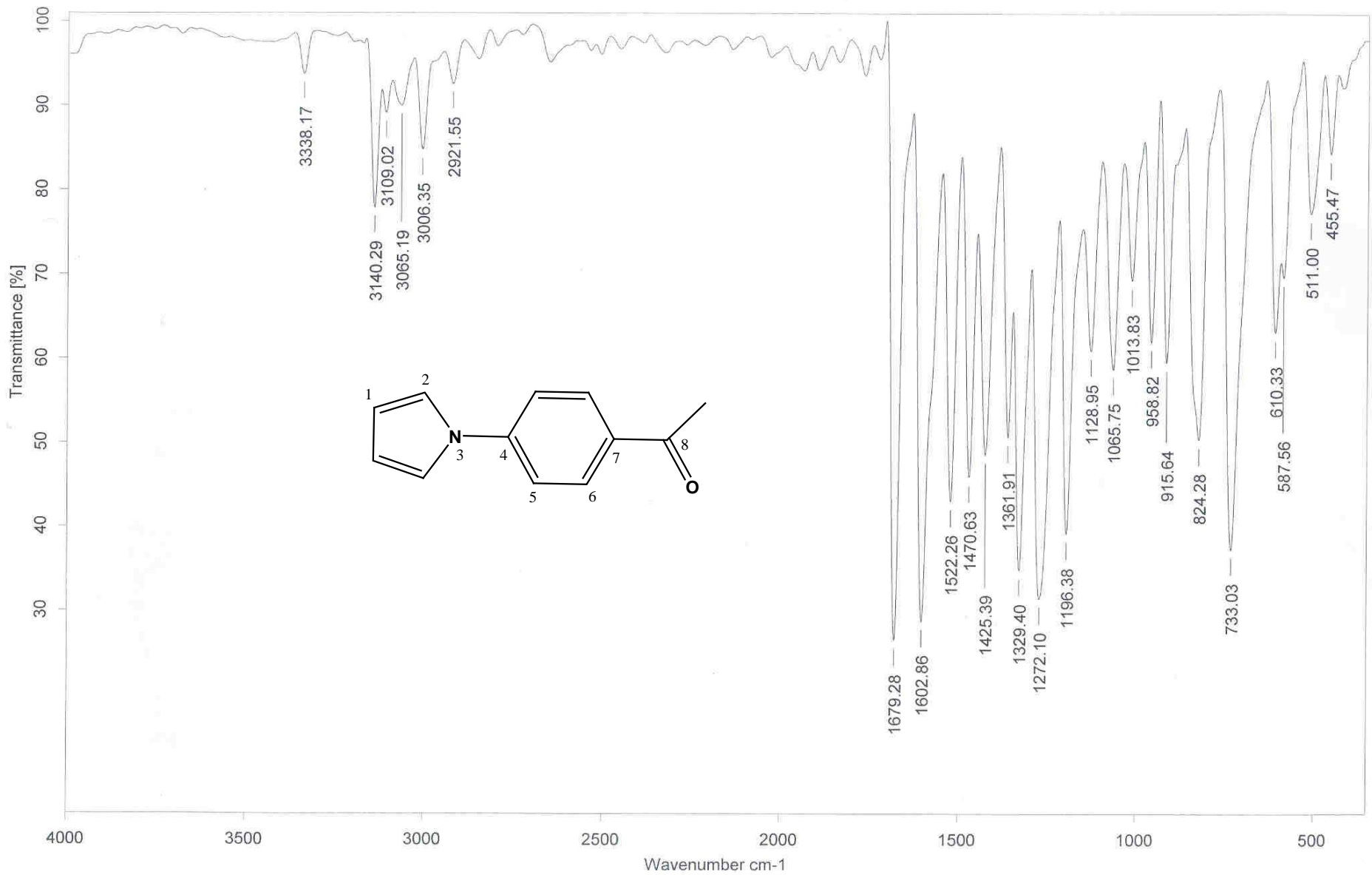
Cut Level : 0.00 %

4729727



$C_{12}H_{11}NO$

ESPECTRO 43 (EM) 4'-Pirrol-1-il-acetofenona



C:\infrarrojo\AIR-2007\12676.0

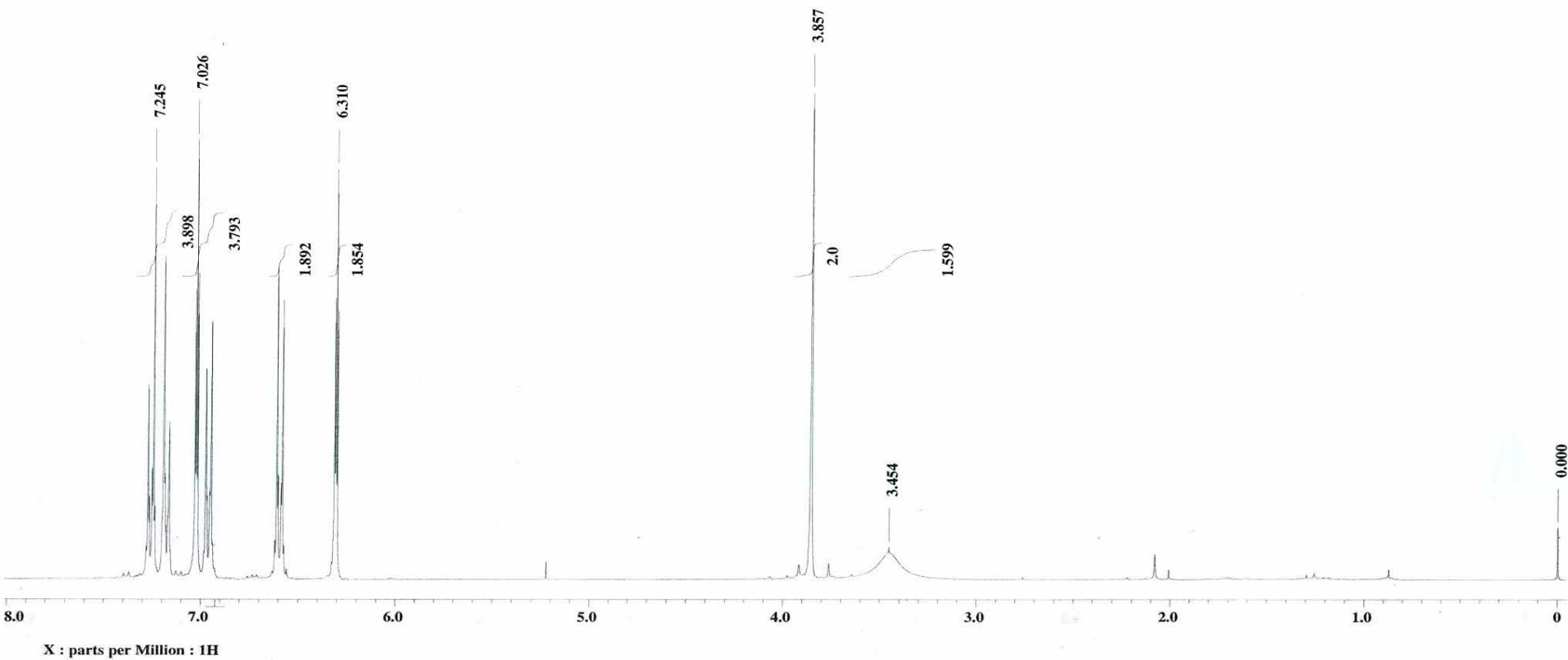
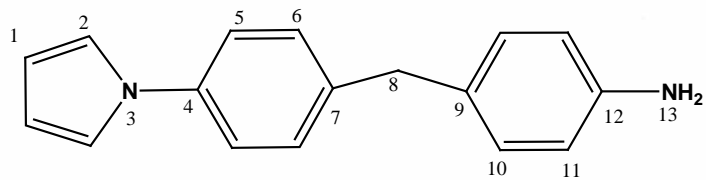
Dr.M.Salmon JOA-1-06-134

KBr/Pastilla RPM

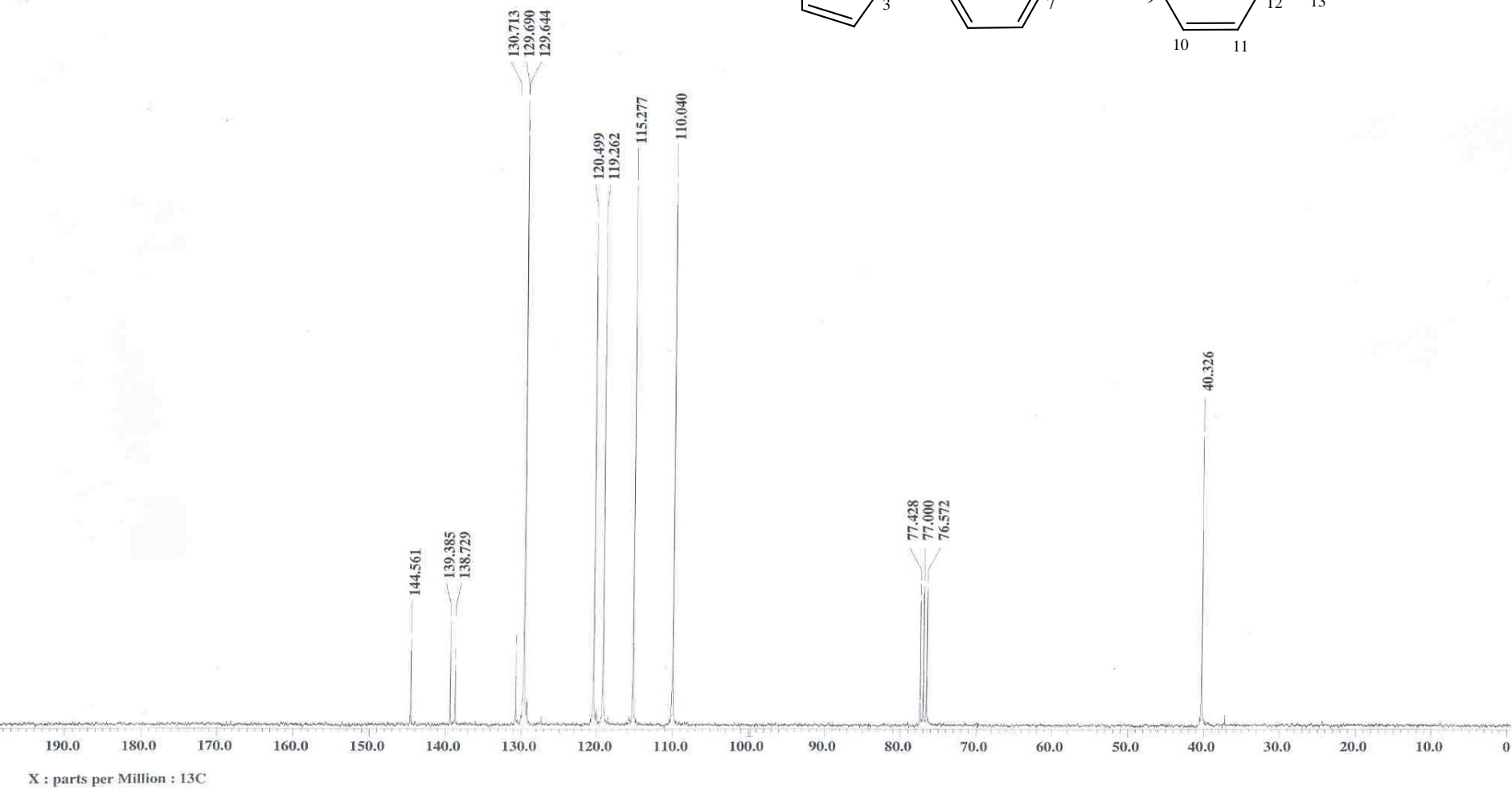
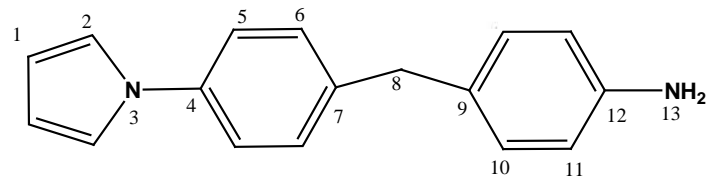
21/06/2007

ESPECTRO 44 (IR) 4'-Pirrol-1-il-acetofenona

UNAM, INSTITUTO DE QUIMICA, apg  
Dr. M. Salmon / Jorge Juarez  
Clave: JMP-01-06-134  
Disolvente: CDCl<sub>3</sub>  
Hidrogeno-1  
Eclipse 300 Mhz Jeol (E)  
27-VI-2007  
No. Reg. 1822



ESPECTRO 45 (RMN <sup>1</sup>H) 4-Amino-4'-(pirrol-1-il)difenilmetano

ESPECTRO 46 (RMN  $^{13}\text{C}$ ) 4-Amino-4'-(pirrol-1-il)difenilmetano

Data : Dr-Salmon-Manuel-075 Date : 04-Sep-107 16:37

Sample: 1716 M217 JMp-01-06-134 JeolAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.81 min

Scan# : (17,22)

Temp : 215.8 deg.C

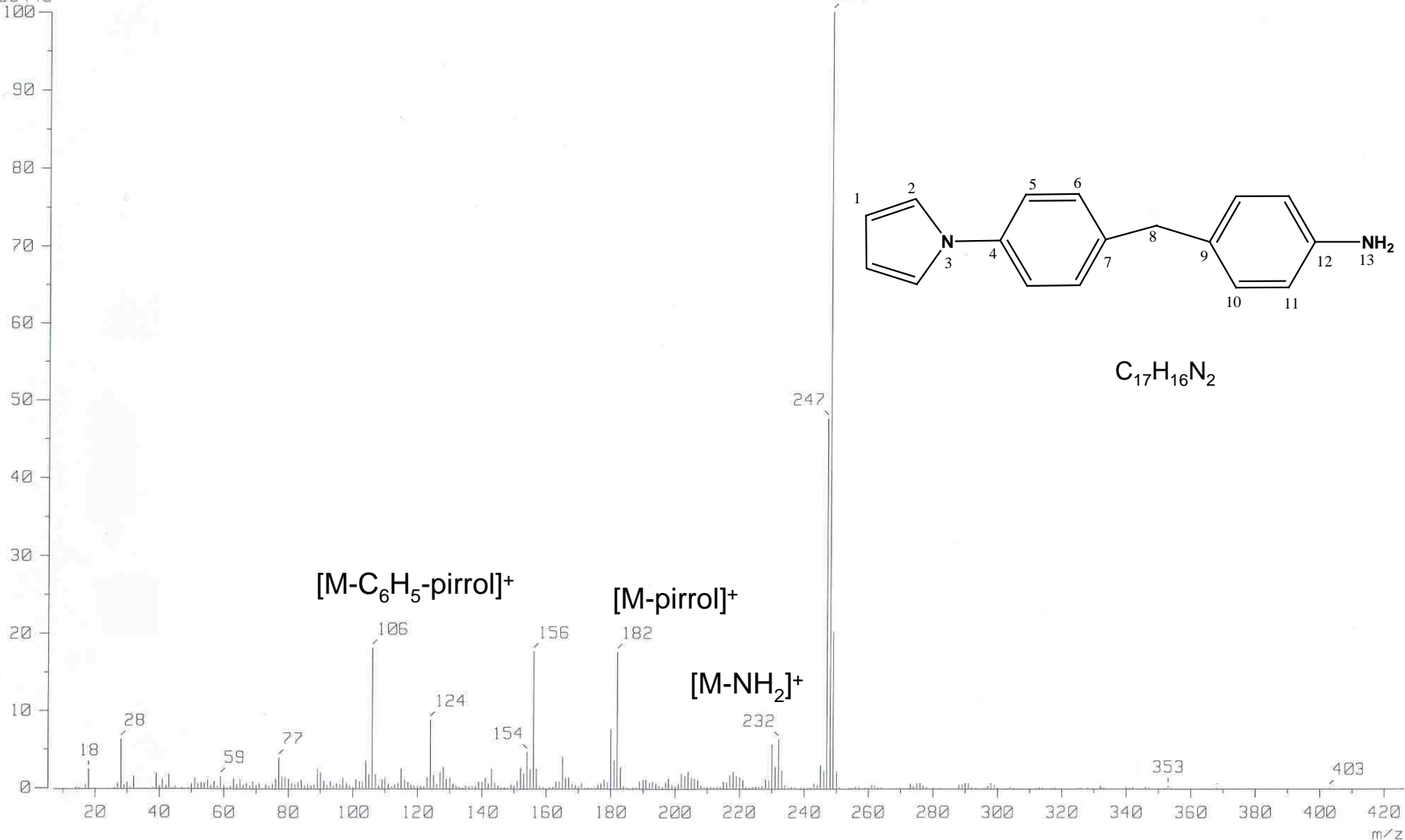
BP : m/z 248.0000

Int. : 1322.12

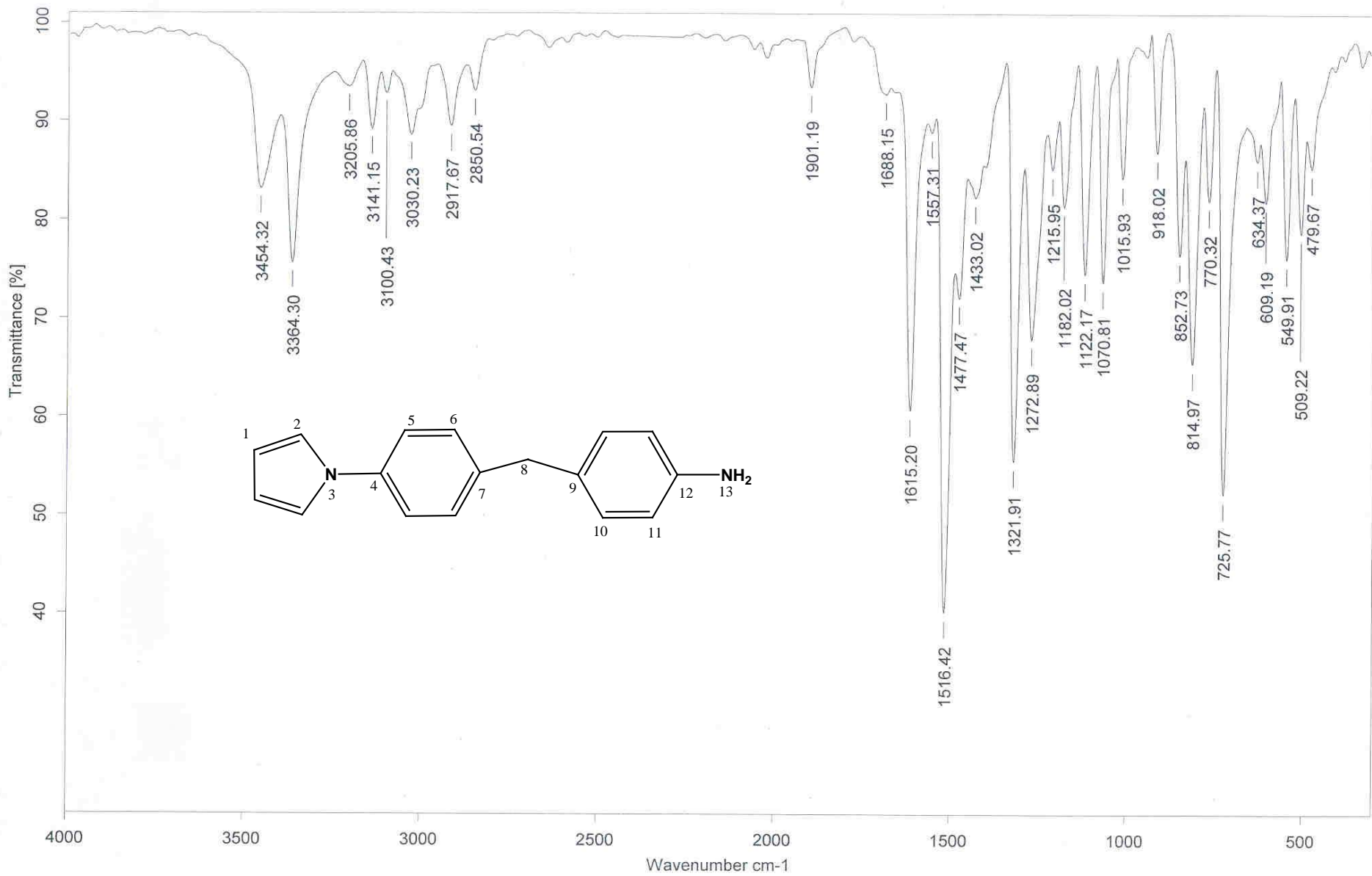
Output m/z range : 7.1217 to 426.1128

Cut Level : 0.00 %

13863445



ESPECTRO 47 (EM) 4-Amino-4'-(pirrol-1-il)difenilmetano



C:\infrarrojo\AIR-2007\12823.0

Dr.M.Salmon

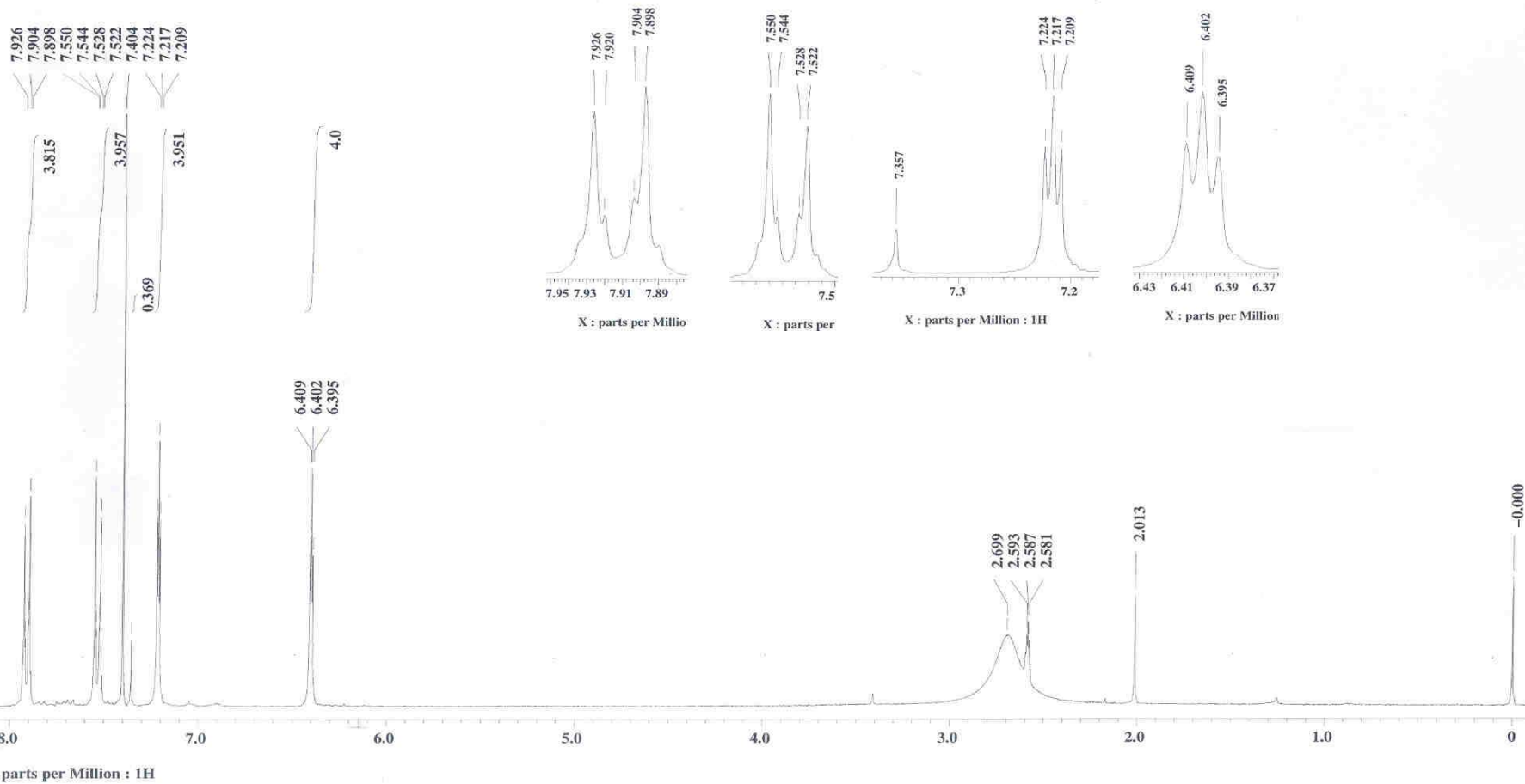
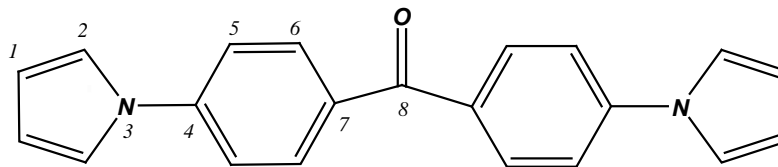
JMp-01-06-134

KBr/Pastilla

RPM

05/07/2007

ESPECTRO 48 (IR) 4-Amino-4'-(pirrol-1-il)difenilmetano



ESPECTRO 49 (RMN <sup>1</sup>H) 4,4'-Dipirrol-1-il-benzofenona

Dr. M. Salmon / Jorge J.

Clave: J2PCO-01-06-135

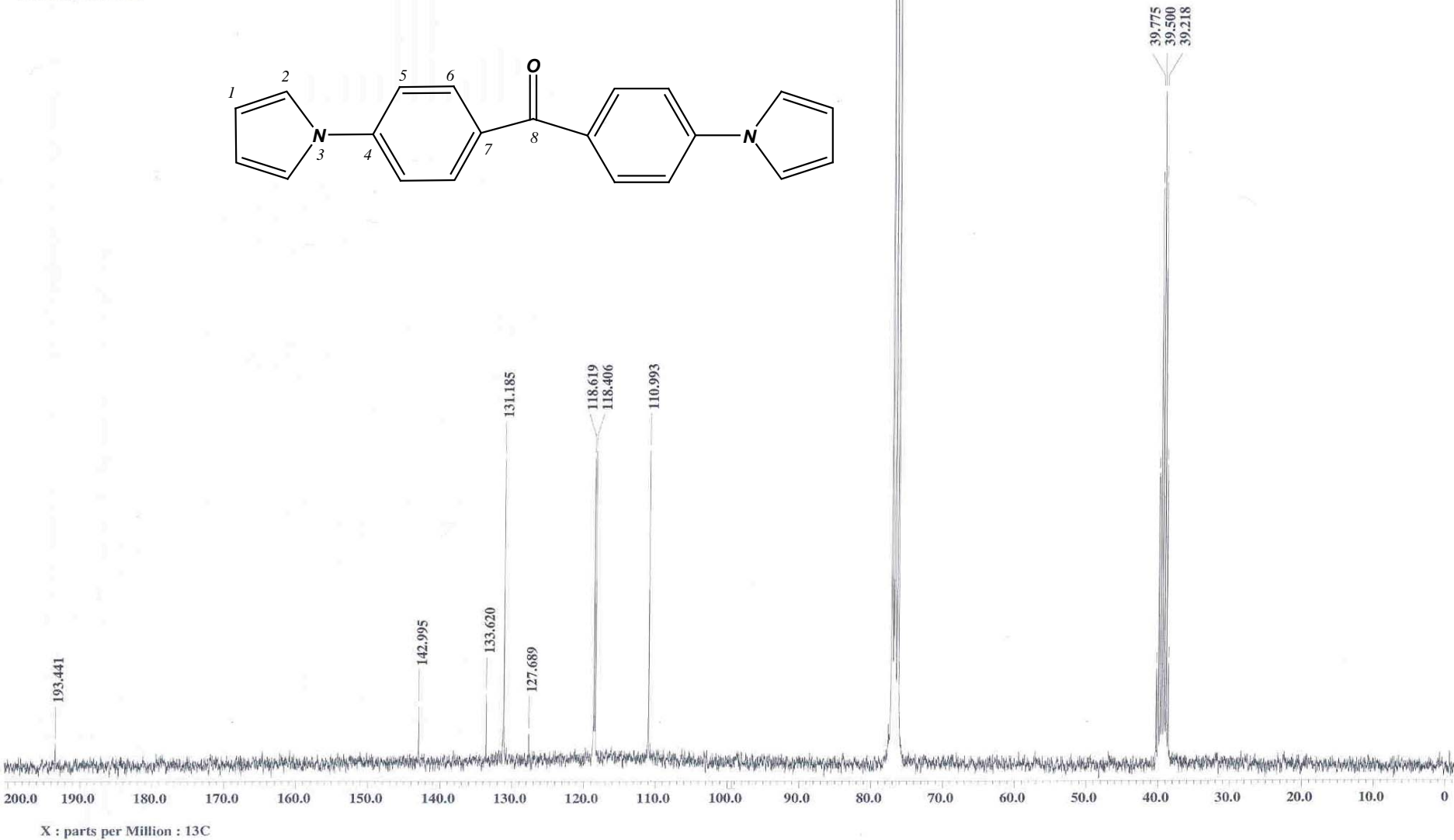
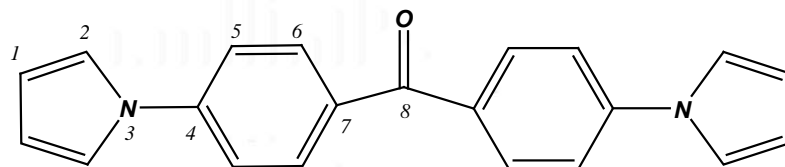
Disolvente: CDCl<sub>3</sub> + DMSO-d<sub>6</sub>

Carbono-13

eclipse 300 MHZ Jeol (E)

5-VII-07

No. de registro: 1937



ESPECTRO 50 (RMN <sup>13</sup>C) 4,4'-Dipirrol-1-il-benzofenona



Data : Dr-Salmon-Manuel-033 Date : 06-Jul-107 12:35

Sample: 1367 M215 J2PCO-01-06-135 JeolAX505HA

Note : Javier-Perez

Inlet : Direct

Ion Mode : EI+

Spectrum Type : Normal Ion [MF-Linear]

RT : 0.72 min Scan# : (15,24)

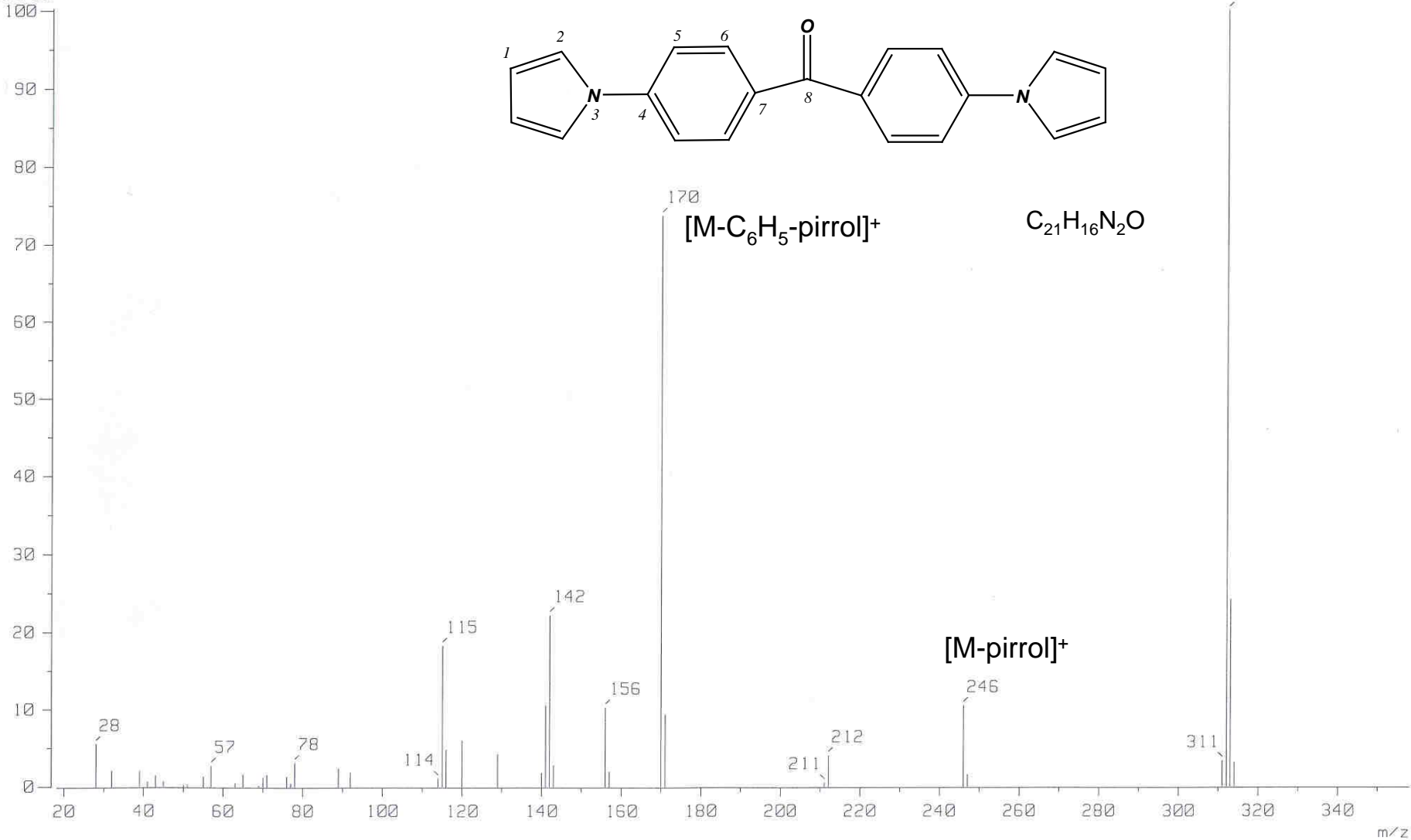
Temp : 233.9 deg.C

BP : m/z 312.0000 Int. : 113.23

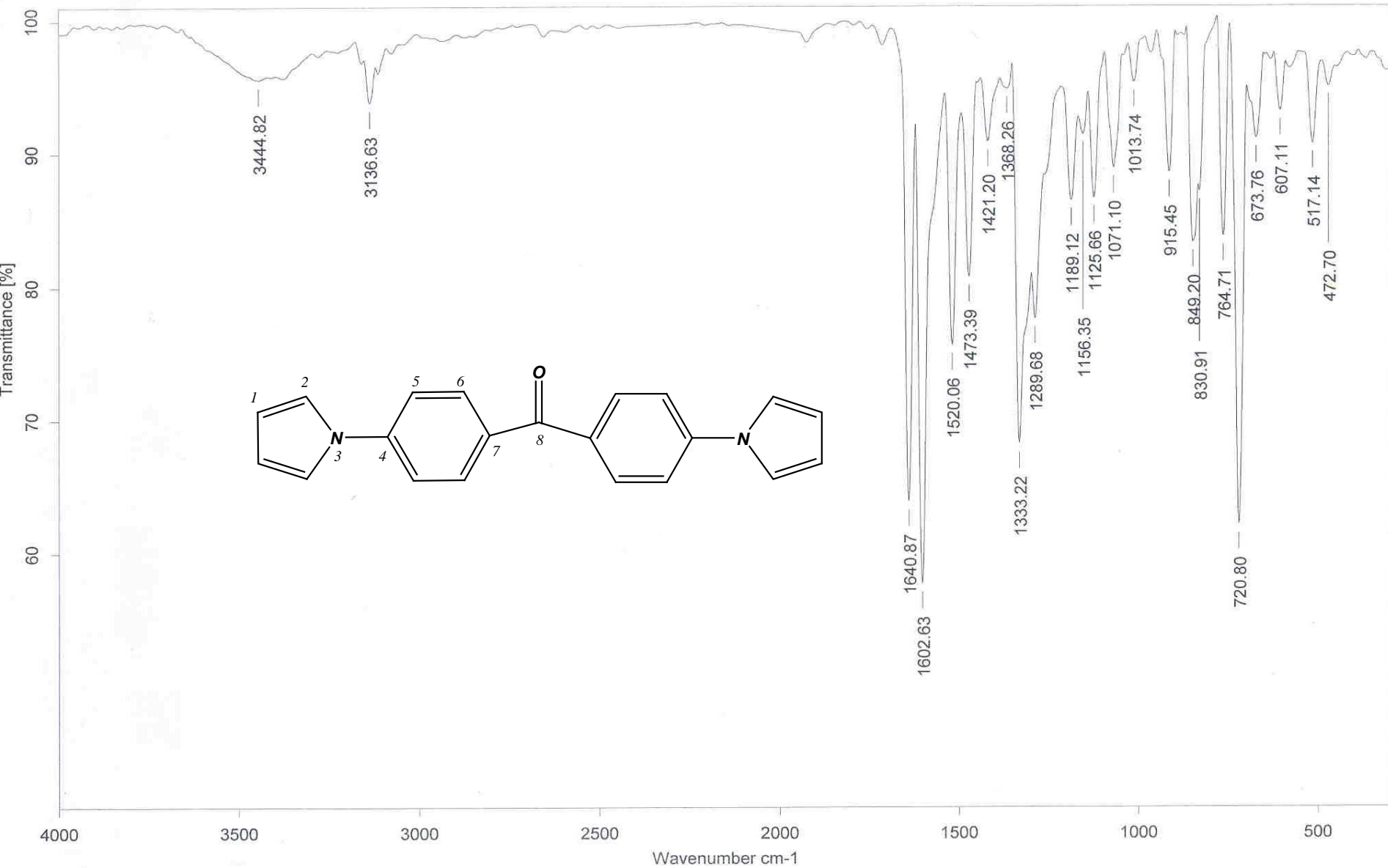
Output m/z range : 18.2047 to 358.1157

Cut Level : 0.00 %

1190785



ESPECTRO 51 (EM) 4,4'-Dipirrol-1-il-benzofenona



C:\infrarrojo\AIR-2007\12822.0

Dr.M.Salmon

J2PCO-01-06-135

KBr/Pastilla

RPM

05/07/2007

ESPECTRO 52 (IR) 4,4'-Dipirrol-1-il-benzofenona