UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

# DISEÑO DE AZO-PIRROLES COMO PRECURSORES DE MATERIALES MOLECULARES

TESIS

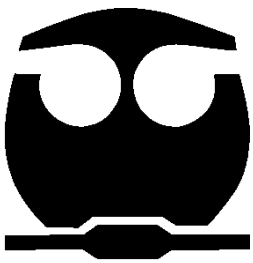
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

QUIMICO

PRESENTA

FRANK FRITZ KLAUS HOCHBERGER ROA

MEXICO, D.F. 11 DE JUNIO AÑO 2010



Universidad Nacional Autónoma de México
UNAM
Biblioteca Central
Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**
**Tesis Digitales**
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO:

| | |
|---|---|
| Presidente | José Manuel Méndez Stivalet |
| Vocal | Blas Flores Pérez |
| Secretario | José Guadalupe López Cortes |
| 1er suplente | Arturo Navarro Ocaña |
| 2do suplente | Cristina del Carmen Jiménez Curiel |

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

Asesor del tema:
Dr. José Guadalupe López Cortes

---

Supervisor técnico:
Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro

---

Sustentante:
Frank Fritz Klaus Hochberger Roa

---

GRACIAS TOTALES

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

Al Dr. José Guadalupe López Cortes, a la Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro, al Dr. Cecilio Álvarez Toledano y al M. en C. Cesar Sandoval Chávez por la asesoría brindada en este trabajo, por estar siempre dispuestos a aclarar alguna duda y por sus sugerencias, y sobre todo por su amistad.

A los proyectos CONACYT 82982 y DGAPA PAPIIT IN223108, por el apoyo otorgado a esta tesis

Al Consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT). Por la beca otorgada para la realización de esta tesis (No. de registro 82982)

A los técnicos de IR, EM, y rayos X.
Luis Velasco, Javier Pérez, Ma. de las Nieves Zavala, Roció Patiño, Rubén Alfredo Toscano.

A mis compañeros y amigos del laboratorio
Ricardo, Beto, Alex P., Alex T., Toño, Luis, Manuel, Azucena, Nadia, Jenny, Maribel, y Jesús.

Al H. Jurado por su valiosa colaboración a esta tesis

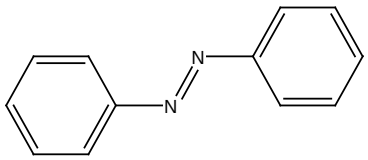
A mis amigos
Aura, Alin, Nelly, Andrea, Gezer, Carlos, Javier, Polo, Moisés, Hugo, Oscar, Alma, Gabriela, Francisco, Erika, Salomón, Fabián, Gerardo, Gustavo, Isaac, Patricia, Carolina.

A mi familia

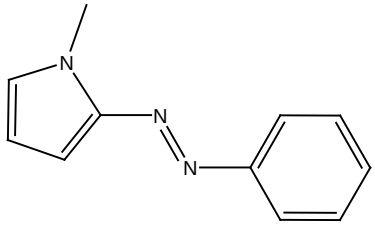
Para mi abuelo

Fritz Hochberger

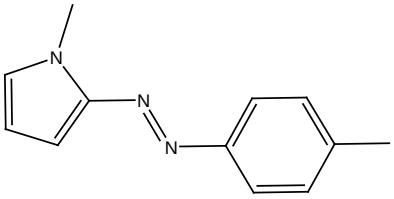
INDICE DE COMPUESTOS



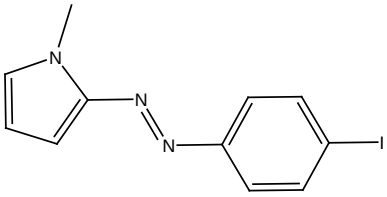
**1a**



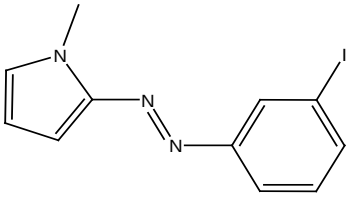
**2a**



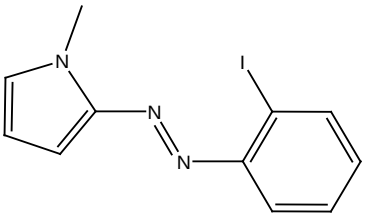
2b



3a



**3b**



**3c**

INDICE TEMATICO

CAPITULO I


Pág.

1. INTRODUCCION 9


CAPITULO II


2. ANTECEDENTES 10

2.1 Aminas 10

Basicidad de las aminas 11

Aminas heterocíclicas 11

2.2 Pirroles 12

Estructura molecular 12

Propiedades físicas y químicas 13

Aromaticidad 13

Importancia 14

Reactividad 14

Efectos de sustituyentes 15

Acoplamiento Diazo 16

2.3 Azocompuestos 17

Azocolorantes 17

Azocolorantes heterocíclicos 17

Fotoisomerización 18

2.4 Propiedades de la luz 19

Conceptos básicos de color 19

Absorción de luz 20

Espectrofotometría 21

Ley de Lambert-Beer 21
Cuando se incumple la ley de Lambert-Beer 22
Transiciones electrónicas 22

CAPITULO III

3. OBJETIVOS 24

CAPITULO IV

4.-METODOLOGIA EXPERIMENTAL 25
4.1 Reactivos utilizados 25
4.2 Instrumentación utilizada 25
4.3 Procedimiento general para la síntesis de azocompuestos 26

CAPITULO V

5.-RESULTADOS Y DISCUSIÓN 27
5.1 Análisis espectroscópico 27
5.2 Espectros de absorción UV-Visible 45

CAPITULO VI

6.-CONCLUSIONES 55

## 1.-INTRODUCCION

El grupo *azo* es un grupo funcional del tipo R-N=N-R', en donde R y R' son grupos alquilo o arilo y los átomos de nitrógeno están unidos por un enlace doble. Cuando el grupo *azo* está conjugado con dos anillos aromáticos, el compuesto que lo contiene absorbe radiación electromagnética en el espectro visible, por lo que presenta coloración. Debido a esta característica, esta clase de compuestos han sido ampliamente usados como colorantes, sin embargo, los azocompuestos se han empleado también en diversas áreas de la ciencia; ya sea como precursores de materiales ópticos, como indicadores ácido-base o como ligantes en Química Organometálica, principalmente formando parte de metalociclos.[1]

Si bien es cierto que se conoce un amplia gama de compuestos azoicos con diferentes sustituyentes, la investigación acerca de azocompuestos con grupos heterociclos ha sido poco explorada, debido a que muchos compuestos heterociclos pueden oxidarse en presencia de derivados del ácido nitroso, es por esto que es necesario desarrollar metodologías apropiadas para llevar a cabo la reacción de acoplamiento diazoico.

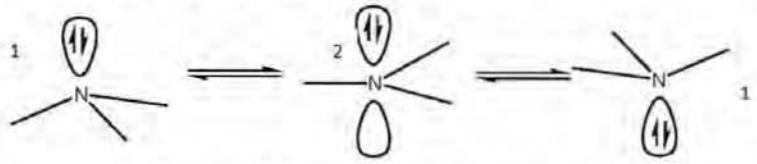
Esta tesis presenta la síntesis, caracterización y espectros de absorción de tres nuevos azocompuestos derivados del pirrol, además se comparan sus propiedades con tres azocompuestos ya conocidos (el azobenceno, el 2-fenil-azo-*N*-metilpirrol y el 2-(4'-metilfenilazo)-*N*-metilpirrol), estudiando así los efectos que tiene un sustituyente como el átomo de iodo en las propiedades de la molécula.

[1] Kleiman, J. P.; Dubeck, M.; *J. Amer. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1544.

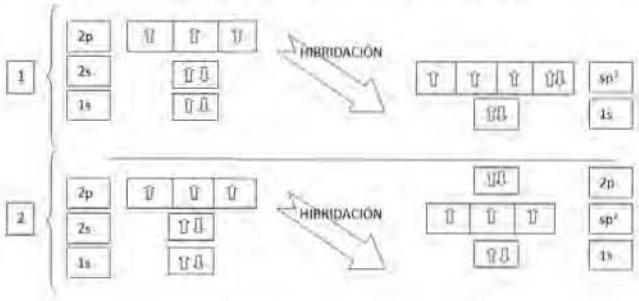
## 2. ANTECEDENTES

Las aminas son derivados orgánicos del amoniaco, $NH_3$, que al igual que el amoniaco, contienen un átomo de nitrógeno con un par solitario de electrones, motivo por el cual las aminas son básicas y nucleofílicas. Los enlaces de las aminas son similares a los enlaces en el amoniaco. El átomo de nitrógeno tiene hibridación $sp^3$, los tres sustituyentes ocupan tres vértices de un tetraedro y el par de electrones sin compartir ocupa el cuarto vértice.

A diferencia de los compuestos quirales con base en el carbono, es imposible resolver la mayor parte de las aminas quirales debido a que las dos formas enantioméricas se interconvierten con rapidez por una inversión piramidal. La inversión piramidal ocurre por una re-hibridación momentánea del átomo de nitrógeno a una geometría planar $sp^2$, seguida por una re-hibridación del intermediario planar a una geometría $sp^3$ tetraédrica.[2]




Esquema 1: Inversión piramidal en aminas




[2] McMurry, J.; *Química Orgánica*, 5ª edición, Thomson International, México, **2001**, páginas 976-985

Figura 1: cambios de hibridación en el átomo de Nitrógeno debido a una inversión piramidal

El par de electrones sin compartir del átomo de nitrógeno, domina la química de las aminas. Debido a este par de electrones, las aminas son básicas y nucleofílicas. En la práctica los valores de $K_b$ no se utilizan con frecuencia, en lugar de ello, la forma más conveniente de medir la basicidad de una amina ($RNH_2$) es buscar la acidez del ion amonio correspondiente ($RNH_3^+$). Así tenemos que:

| | |
|---|---|
| Base más débil | $pK_a$ menor para el ion amonio |
| Base más fuerte | $pK_a$ mayor para el ion amonio |

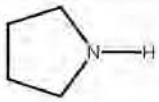
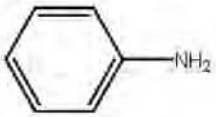
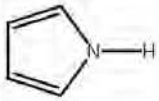
| Nombre | Estructura | $pK_a$ del ion amonio |
|---|---|---|
| Amoniaco | $NH_3$ | 9.26 |
| Pirrolidina |  | 11.27 |
| Anilina |  | 4.63 |
| Pirrol |  | 0.4 |

**Tabla 1: Basicidad de aminas**

Por otra parte, las aminas heterocíclicas, son compuestos químicos en los cuales el átomo de nitrógeno forma parte de un anillo, también son comunes y cada

sistema de anillo heterocíclico tiene un nombre propio. El átomo de nitrógeno heterocíclico siempre se considera para efectos de numeración como la posición 1 en monocíclos.

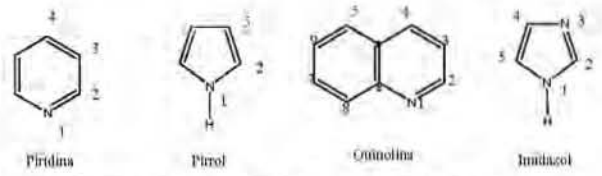



Figura 2: Ejemplos de aminas heterocíclicas

El término pirrol proviene de la observación de Runge en 1834[3] de que el alquitrán del carbón quemado contenía una substancia que le daba cierto tono rojizo. Ese compuesto fue aislado del aceite de hueso y purificado por conversión en su sal de potasio por Anderson en 1857[4]. La International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) numeró al sistema de la siguiente forma:

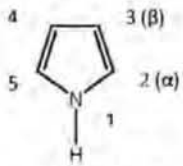



Figura 3: Numeración del pirrol adoptada por la IUPAC

El pirrol es un anillo de cinco miembros con un átomo de hidrógeno, los átomos de carbono muestran en su estructura un hibridación $sp^2$, cada uno de estos átomos tiene un electrón en el orbital $p_z$, mientras que el heteroátomo tiene dos electrones en el orbital $p$, estos orbitales $p$ se traslapan para formar una nube $\pi$ arriba y abajo del anillo (Figura 4).

[3] Runge, R. *Ann. Physik.*, **1834**, *31*, 67.
[4] Anderson T., *Liebig Ann. Chem.*, **1858**, *105*, 349.

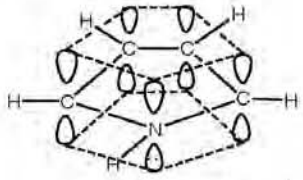



Figura 4: Orbitales moleculares del pirrol

El pirrol es un líquido sin color, $P_{eb}$ = 129.8 °C a 760 torr, $P_f$ = 23.4 °C, densidad 0.970 g $ml^{-1}$ a 20 °C. Se torna gradualmente en café en presencia de aire y es ligeramente higroscópico, tomando aproximadamente 3% de su peso en agua a temperatura ambiente. Las propiedades químicas y físicas del pirrol están de acuerdo con lo esperado para un sistema aromático en el cual el par de electrones libres del nitrógeno está deslocalizado en el anillo.

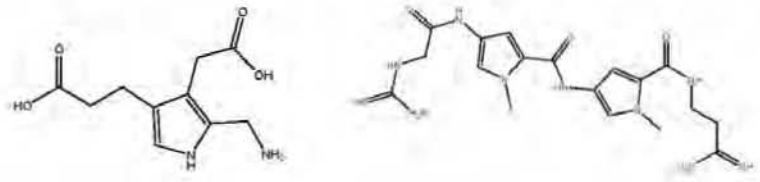
La energía de resonancia del pirrol se ha estimado por diferentes autores a partir de datos termodinámicos y también usando datos de equilibrio,[5] por ejemplo, la comparación del cambio de energía libre resultante de la protonación en posición 2 y 3 en el anillo pirrólico con aquellas correspondientes a la protonación de dihidropiridinas y dihidropirroles. El promedio de los valores obtenidos son de alrededor 100 kJ/mol. Esto es menor al valor del benceno (130-140 kJ/mol) y está de acuerdo con el punto de vista aceptado que el pirrol es menos aromático que el benceno.

Una evidencia química para la aromaticidad la proporciona la alta predominancia de la sustitución electrofílica en contra de las reacciones de adición y la tendencia del anillo para sobrevivir a reacciones en las cuales las cadenas laterales son degradadas. La baja basicidad comparada con aminas secundarias típicas,

[5] Jones, R.A. in C.W. Bird, Cheeseman Eds., Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 4, Part 3, Pergamon, Oxford, **1984**, p. 201.

también es una evidencia de la deslocalización del par no compartido de electrones del nitrógeno.

Este anillo heterociclo, está ampliamente distribuido en la naturaleza,[6] es una subunidad de la clorofila, vitamina $B_{12}$, y un pigmento de la bilis. El Porfobilinogeno (1) es un importante producto natural monopirrólico, puesto que es un precursor biosintético de porfirinas[7]. El anillo pirrólico está presente en un buen numero de antibióticos naturales, incluyendo a la cada vez mas importante netropsina (2).[8] Polímeros basados en el sistema del anillo del pirrol muestran propiedades promisorias como materiales semiconductores y conductores.



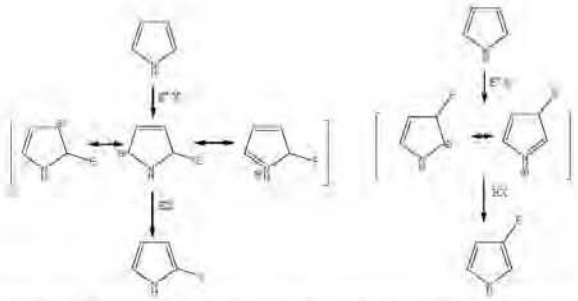
(1) (2)

Figura 5: Compuestos importantes a base de pirrol

El pirrol es muy reactivo frente a agentes electrofilicos, aproximadamente 1000 veces más reactivo que el benceno, esto se debe a que es más rico en electrones. La distribución de carga en el anillo del pirrol es asimétrica, por lo que los átomos de carbono cercanos al nitrógeno tienen una mayor carga negativa en comparación con el benceno, lo que lo hace más susceptible al ataque electrofílico en posición 2.[9]

---

[6] Thirumalairajan, S.; Pearce, B. M.; Thompson, A.; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1797.
[7] Bogorat, L.; Granick, S.; *Proc. Nat. Acad. Sci.* USA, **1953**, *39*, 1176.
[8] Khalaf I. A.; Ebrahimadabi H. A., *Org. Biol. Chem.* **2004**, *2*, *3119-3127*.
[9] Jones R. A.; Bean, G. P. *The chemistry of pyrroles*, Academic press, New York, **1977**, 36-74.

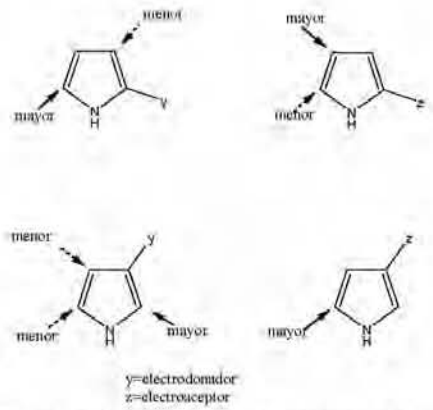


Esquema 2: Sustitución electrofílica más favorecida en posición 2

El pirrol reacciona muy rápidamente con una amplia gama de electrófilos, e incluso con reactivos débiles como iodo molecular y sales de aril diazonio, dando el producto de sustitución en posición 2.[10] Muchas de estas reacciones de substitución electrofílica pueden llevarse a cabo sin la necesidad de un ácido de Brönsted o Lewis como catalizador.

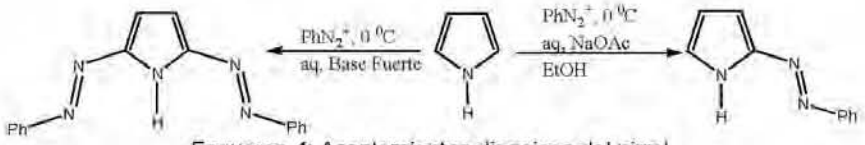
La reacción de electrófilos con pirroles puede ser afectada por efectos estéricos, inductivos o mesoméricos. Los sustituyentes fuertemente aceptores de electrones tienen un marcado efecto desactivante en la reactividad del anillo pirrólico, como el acido carboxílico del pirrol, sustituyentes electro-aceptores pueden cambiar también la orientación de la sustitución en el anillo pirrólico (Esquema 3).

[10] Miller, Foil A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, *64*, 1543.




Esquema 3: Principales ataques electrofílicos que sufre un anillo pirrólico

La alta reactividad de los pirroles en la sustitución electrofílica aromática se ilustra por su reacción con sales de bencen diazonio. El pirrol da un derivado monoazo al reaccionar como una especie neutra a pH=8, pero a ≥pH 10 se forma el anión pirrilo y la reacción es $10^8$ veces más rápida. En condiciones fuertemente alcalinas se forman derivados 2,5-*bis*(diazofenil)pirrol.[11]




Esquema 4: Acoplamientos diazoicos del pirrol

[11] Butler, A.; Pogorzelec, P.; Shepherd, P.; *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1977**, *11*, 1452.

Azocompuestos

La química de los diazo y azo compuestos posee un sorprendente número de facetas y una mirada al desarrollo histórico de esta área nos muestra el progreso que se ha realizado tanto en compuestos aromáticos, como alifáticos. El descubrimiento del azobenceno (Mitscherlich, 1834) y azoxibenceno (Zinin, 1841) tuvo lugar en el comienzo de la química orgánica. Inmediatamente después del comienzo del periodo clásico de esta materia, Griess comenzó su trabajo en diazocompuestos (1858) y sus contribuciones formaron los fundamentos de la química de los azocompuestos, este tema fue abordado de manera intensa en laboratorios científicos y tecnológicos y no se limitó a su uso industrial.[12]

Cuando el grupo *azo* está conjugado a otros dobles enlaces, el compuesto que lo contiene absorbe radiación electromagnética en el espectro visible, por lo que presenta coloración intensa. Por esto son empleados como colorantes en la industria textil, papelera, alimentaria, etc. Por ejemplo, el *p*-dimetilaminoazobenceno se empleó como colorante en la margarina.

La presencia de otros grupos funcionales en el compuesto puede provocar que éste absorba a distintas longitudes de onda (por tanto se obtienen distintos compuestos con colores diferentes). También pueden provocar que el compuesto absorba la luz con mayor o menor intensidad. Asimismo, algunos grupos (por ejemplo grupos sulfónicos) sirven para que el compuesto sea soluble en el medio en el que se va a aplicar.

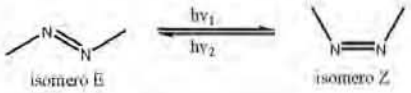
Los Azocolorantes con componentes heterocíclicos han sido extensamente investigados por producir brillo y fuertes sombras de color en un amplio rango de colores. Estos resultados han propiciado el desarrollo de estos compuestos a

[12] Zollinger H., *Azo and diazo chemistry*. Interscience publishers, Ltd., London, **1961**, cap. 1.

escala industrial, reemplazando a los convencionales azocolorantes de benceno[13].

Entre los azocolorantes conocidos, los azocolorantes heterocíclicos de cinco miembros, como el azotiazol, azotiofeno, azopirrol y azofurano son muy importantes puesto que tienen pronunciadas absorciones batocrómicas comparadas con los colorantes de azobenceno, además son más amigables para el ambiente. Los azocolorantes que absorben en el infrarrojo cercano, basados en heterociclos de cinco miembros han sido usados efectivamente en tres métodos principalmente: (1) introduciendo grupos donadores o aceptores de densidad electrónica al anillo aromático unido al grupo para incrementar la polarización molecular donador-aceptor; (2) expandir el anillo aromático ligado al grupo azo de benceno a naftaleno y de tiazol a benzotiazol; (3) extender la conjugación del enlace N=N de *mono*-azo a *bis*-azo colorantes para aumentar los efectos moleculares de la resonancia $\pi$.

Se ha encontrado que los azocompuestos heterocíclicos son útiles como transportadores de datos ópticos, medios de almacenaje por transferencia de calor y láseres semiconductores.[14] Una de las propiedades más interesantes de estos cromóforos es la facilidad y reversibilidad con que sufren isomerización alrededor del enlace azo, de este modo, los isómeros *E* y *Z*, pueden ser interconvertidos fotoquímica o térmicamente.[15]




Esquema 5: Interconversión sobre el enlace azo

El mecanismo de la interconversion *E-Z* permanece poco claro, pero al parecer no hay un mecanismo general, sino una competición entre el mecanismo rotacional

[13] Towns, A.D.; *Dyes Pigm.* **1999**, *42*, 3.
[14] Li, Y.; Patrick, B. O.; Dolphin, D. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5237.
[15] Coelho, P. J.; Carvalho, L. M. *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 3711.

(alrededor del doble enlace N=N) y el inversional (a través de un estado de transición donde uno de los átomos del nitrógeno toma una hibridación *sp*).

La visión del color está basada en una variedad de procesos físicos, químicos, fisiológicos y psicológicos. La parte del espectro electromagnético visible para el hombre es el rango de longitudes de onda entre 400 y 700 nanómetros. La luz puede ser absorbida completamente, en parte o nada por gases, líquidos y sólidos. Esa parte que no es absorbida puede ser reflejada en la superficie de líquidos o sólidos o transmitida a través de gases. La luz que es emitida por una fuente luminiscente, después de reflejada o transmitida alcanza la retina en el ojo humano. De esta forma, la luz con longitudes de onda entre 400 y 700 nanómetros inicia una reacción fotoquímica, y subsecuentemente una serie de reacciones independientes de la luz que toman lugar en el pigmento visual. El proceso que resulta de la transferencia de información entre el ojo y el cerebro produce la percepción visual.

Si los rayos electromagnéticos, alcanzan un sólido el cual refleja toda la luz visible, con completa reflectancia, aparece al ojo humano como blanco. Por otro lado, si el sólido absorbe toda la luz, lo reconocemos como negro. Si absorbe una fracción constante de luz en el rango completo de entre 400 y 700 nanómetros, aparece como gris. Blanco, gris y negro, son llamados colores acromáticos. En contraste con los colores acromáticos, los sólidos que contienen colores cromáticos muestran una o más bandas de absorción. Si una banda de absorción se localiza a longitudes cortas en el espectro visible (400-430 nanometros), esa parte de la luz entrante será absorbida. El resto del espectro será reflejado y el sólido aparecerá como amarillo al ojo. Análogamente, bandas de absorción a 430-480 nm, 480-550 nm, 550-600 nm, y 600-700 nm dan sólidos los cuales aparecen como naranja, rojo, violeta y azul, respectivamente. Sólidos que parecen verdes se caracterizan por tener dos máximos de absorción a 400-450 nm y 580-700 nm.

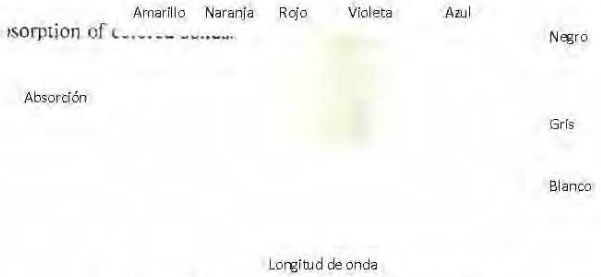



Figura 6: Relación color-longitud de onda

La aplicabilidad industrial de los compuestos coloridos depende no solo de la posición de las bandas de absorción con respecto a la longitud de onda, sino también de la intensidad de las bandas como función de la concentración de colorante. La intensidad de la absorción puede ser expresada por la ley de Lambert-Beer.

Los cambios en la posición e intensidad de las bandas son descritas cualitativamente como se indica en la figura 7. Desplazamientos del máximo de absorción a longitudes de onda más largas y cortas, son llamados desplazamiento batocrómico e hipsocrómico, respectivamente. Un incremento y un decremento en la magnitud del coeficiente de extinción (absorción) son llamados cambios hipercrómicos e hipocrómicos, respectivamente.

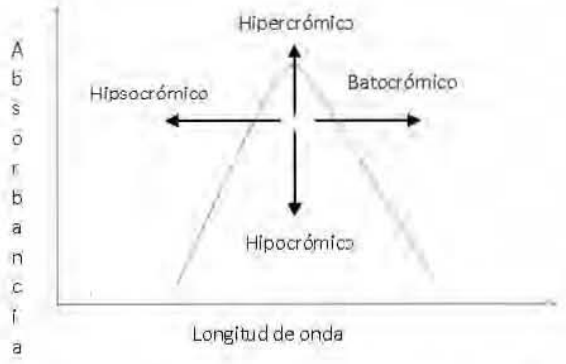



**Figura 7: Efectos longitud de onda-absorbancia**

La absorbancia es importante porque es directamente proporcional a la concentración de la especie que absorbe la luz en la muestra:

$$A = \varepsilon * b * c$$ .....Ecuación 1

Esta ecuación es el fundamento de la espectrofotometría, se llama ley de Lambert-Beer. La concentración de la muestra c, normalmente está dada en unidades de molaridad (mol/L ó M). El paso óptico, b, normalmente se expresa en centímetros. La cantidad $\varepsilon$ se llama absortividad molar y tiene unidades de $M^{-1}cm^{-1}$. La absortividad molar es la característica de una sustancia que nos dice cuanta luz absorbe a una longitud de onda determinada.

La ley de Beer afirma que la absorbancia es proporcional a la concentración de la especie absorbente. Esta ley se aplica a la radiación monocromática (En la ley de Beer monocromático significa que el ancho de banda de la luz debe ser mucho más pequeño que el ancho de la banda de absorción del espectro del cromóforo) y es válida para disoluciones diluidas (0.01M≥) de la mayoría de las sustancias.[16]

[16] Wentworth, W. E.; *J. Chem. Educ.* **1966**, 43,262.

En disoluciones concentradas, las moléculas de soluto interaccionan entre sí debido a su proximidad. Cuando las moléculas del soluto se acercan unas a otras, sus propiedades (entre las que se encuentra la absortividad molar) cambian. A concentraciones muy altas, los solutos se convierten prácticamente en disolventes. Las propiedades de una molécula no son exactamente las mismas en diferentes disolventes.[17]

Para determinar un compuesto por espectrofotometría debe absorber luz. Dado que la mayoría de los compuestos absorben radiación ultravioleta, la absorbancia en el ultravioleta, de ordinario, es de poca utilidad, y en análisis se utiliza normalmente el espectro visible. Sin embargo, si no hay especies interferentes, puede utilizarse la absorbancia ultravioleta.

Al irradiar una molécula con luz visible o ultravioleta puede originarse una transición electrónica durante la cual la molécula absorbe un cuanto de energía y se excita un electrón desde el orbital que ocupa en el estado fundamental a otro orbital de energía más elevada. Es esencial que la frecuencia de la radiación corresponda a la diferencia de energía entre los dos orbitales implicados.

Las moléculas de un compuesto existen en varios estados vibracionales que sólo difieren entre sí en pequeñas cantidades de energía, cuando un grupo de moléculas sufre la misma transición electrónica experimentan simultáneamente cambios en los estados rotacional y vibracional de cada molécula que no son idénticos. La suma de todas las absorciones origina una banda de absorción y no una línea de absorción.[18]

La excitación de un electrón de un par no compartido a un orbital $\sigma^*$ se denomina transición $n \rightarrow \sigma^*$. Si un átomo con un par electrónico sin compartir está unido, o forma parte de un centro de instauración de la molécula, todavía es posible una

[17] Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*, 2 ed. español, España, Reverté S.A., **2001**, Cap 19.
[18] Allinger, Cava, De-Jongh, Johnson, Stevens, Lebel; Química orgánica, 2 ed., España, Reverté S.A., **1984**, (Edición original Worth Publishers Inc. New York), **1971**, 817-840.

transición de menor energía, que consiste en la excitación de un electrón n a un orbital $\pi^*$. Otras transiciones importantes se designan análogamente como $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$.

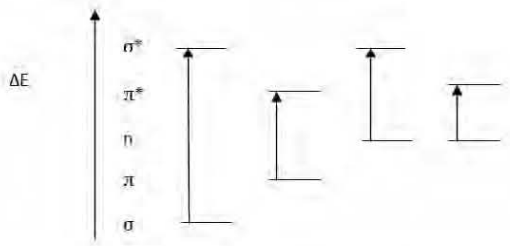
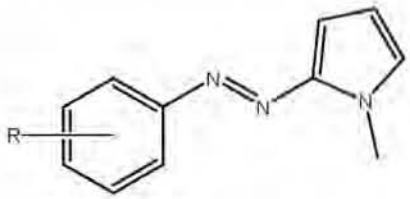



Figura 8: Representación de las principales transiciones electrónicas.

## 3 Objetivos

- Llevar a cabo la síntesis de diversos azocompuestos no simétricos derivados de pirrol que en un futuro puedan funcionar como bloques de construcción para materiales moleculares.




- Evaluar la influencia del átomo iodo en diferentes posiciones de la molécula.

- Caracterizar todos los compuestos obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas convencionales (EM, IR, RMN $^{1}H$ y $^{13}C$).

- Evaluar las propiedades como colorantes de los compuestos obtenidos mediante sus espectros de absorción

## 4. Metodología Experimental

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

La purificación de los productos obtenidos se realizó por medio de cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70 – 230) y como fase móvil se utilizaron mezclas Hexano/acetato en proporciones variables.

La técnica de espectroscopia por resonancia magnética nuclear se realizó en un equipo JEOL ECLIPSE de 300 MHz. El disolvente empleado fue $CDCl_3$, los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) respecto al tetrametilsilano (TMS) usado como referencia interna. La espectrofotometría de infrarrojo se llevó a cabo con un equipo marca Perkin-Elmer 283B utilizando una pastilla de KBr.

Para obtener los espectros de absorción UV-Vis se realizaron diferentes disoluciones de los compuestos en $CHCl_3$ grado espectrofotómetrico, se usó una celda de 1 centímetro de cuarzo, y el equipo utilizado fue Varian Cary 1 Bio UV-Vis, modelo 84524.

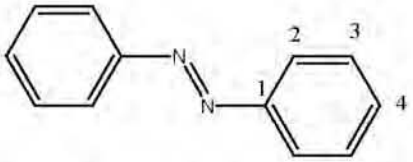
Para la determinación de los puntos de fusión se empleó un aparato Mel-Temp II, tomado a una altura de 2235 metros sobre el nivel del mar.

Procedimiento general para la síntesis de azocompuestos

A una disolución de 0.5 ml. de *N*-metil pirrol en medio acuoso, se agregó un equivalente de cada una de las aminas aromáticas utilizadas (anilina, *para*-toluidina, *orto*-iodoanilina, *meta*-iodoanilina y *para*-iodoanilina) y se enfrió a 0 $^{0}$C, a esta disolución se le agregó lentamente y bajo agitación constante una disolución de 1.2 equivalentes de nitrito de sodio ($NaNO_2$) con la finalidad de formar *in situ* la sal de diazonio y llevar a cabo la sustitución electrofílica aromática. Al terminar la adición, se retiró el baño y se dejó 5 minutos a temperatura ambiente, se llevó la mezcla a un pH de 10, entonces se calentó la disolución por 10 minutos a 50 $^{0}$C.

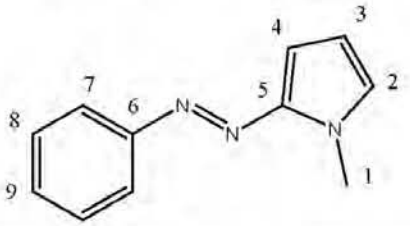
La disolución resultante se extrajo en $CH_2Cl_2$ y se secó con sulfato de sodio anhidro. La mezcla se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice, utilizando como fase móvil mezclas de hexano-acetato de etilo.

## azobenceno[19]




**Solido amarillo** (7.4 %). $P_f$ 65-68 $^0$C $P_f^{20}$ 68°C. **IR** (KBr, $cm^{-1}$): 1352 (N=N), 1206 aromático *trans*. **RMN $^1$H** (90 MHz, $CDCl_3$, ppm) 7.45 (2H 4-H) 7.49 (4H 3-H) 7.92 (4H 2-H) **RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, ppm)** δ 122.8 (2-C), 129.0 (3-C), 130.9 (4-C), 152.7 (1-C).

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



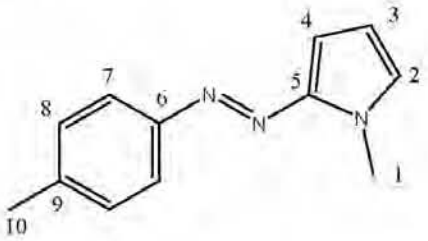

**Sólido amarillo** (67.69 %). **P.f.** 40 – 41 $^0$C **IR** (KBr, $cm^{-1}$): 1352 (N=N), 1206 (aromático *trans*) **RMN $^1$H** (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 3.94 (s, 3H, 1-H), 6.28 (m, 1H, 4-H), 6.71 (m, 1H, 3-H), 6.91 (m, 1H, 2-H), 7.34 (m,1H, 9-H), 7.42 y 7.81 (t, t, 4H, 7-H y 8-H) **RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, ppm)** δ 33.4 (1-C), 100.0 (3-C), 110.4 (2-C), 122.2 (7-C), 126.9 (4-C), 129.1 (8-C), 129.4 (9-C), 146.6 (5-C), 153.7 (6-C).

---

[19] http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (9 Junio 2010)

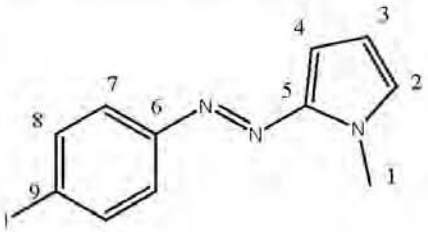
[20] http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?lang=en&N4=36689|FLUKA&N5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY&F=SPEC (10 junio 2010)

## 2 -(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol



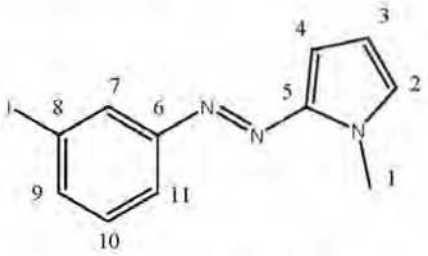

**Sólido amarillo** (43.55%). **P.f.** 53 $^{0}$C. **IR** (KBr, cm$^{-1}$): 1353 (N=N),1210 (aromático *trans*) **RMN $^{1}$H** (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 2.41 (s, 3H, 10-H), 3.95 (s, 3H, 1-H), 6.29 (m,1H, 4-H), 6.69 (m, 1H, 3-H), 6.91 (m, 1H, 2-H), 7.27 y 7.74 (sist AA'BB', 4H, 7-H y 8-H) **RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, ppm)** δ 21.5 (10-C) 33.4 (1-C), 99.5 (3-C), 110.1 (2-C), 122.0 (7-C), 126.5 (4-C), 129.7 (8-C), 139.7 (9-C), 146.5 (5-C), 151.7 (6-C).

## 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



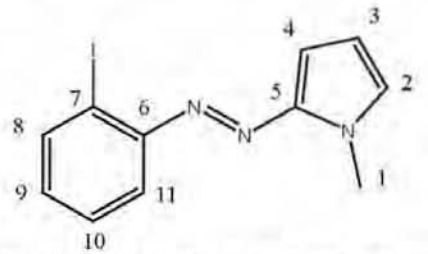

**Sólido amarillo** (59.77 %). **P.f.** 84 $^{0}$C **IR** (KBr, cm$^{-1}$) 1350 (N=N), 1201 (aromático *trans*) **RMN $^{1}$H** (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 3.93 (s, 3H, 1-H), 6.29 (m, 1H, 4-H), 6.72 (m, 1H, 3-H), 6.95 (m, 1H, 2-H), 7.53 y 7.78 (sist AA'BB', 4H, 7-H y 8-H ) **RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, ppm)** δ 33.5 (1-C), 94.1 (9-C), 100.7 (3-C), 110.6 (2-C), 123.7 (7-C), 127.6 (4-C), 138.2 (8-C), 146.5 (5-C), 153.1 (6-C).

## 2-(3'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



**Solido amarillo** (36.63 %). P.f. 58-59 $^{0}$C IR (KBr, cm$^{-1}$) 1350 (N=N) **RMN $^{1}$H** (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 3.94 (s, 3H, 1-H), 6.29 (m, 1H, 4-H), 6.95 (m, 1H, 3-H), 7.14 (m,1H, 2-H), 7.20 (m,1H, 10-H), 7.66 (m, 1H, 7-H), 7.77 (m, 1H, 9-H), 8.11 (m, 1H, 11-H) **RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, ppm)** δ 33.5 (1-C), 94.6 (8-C), 100.9 (3-C), 110.5 (2-C), 122.7 (11-C), 127.7 (4-C), 129.6 (10-C), 130.5 (7-C), 137.7 (9-C), 146.3 (5-C), 154.5 (6-C).

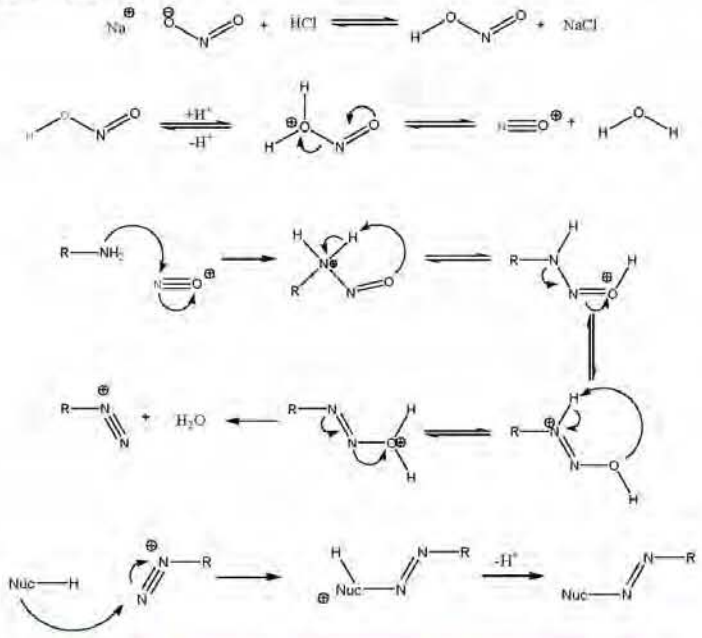
## 2-(2'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



**Aceite amarillo** (14.75 %). P.f. Líquido a temperatura ambiente IR (KBr, cm$^{-1}$) 1439 (-N=N-), 1204 (aromáticos *trans*) **RMN $^{1}$H** (300 MHz, $CDCl_3$, ppm) 3.95 (s, 3H, 1-H), 6.29 (m, 1H, 4-H), 6.86 (m, 1H, 3-H), 6.90 (m, 1H, 2-H), 6.91 (m, 1H, 9-H),7.56 (m, 1H, 10-H), 7.93 (m, 1H, 11-H), 7.96 (m, 1H, 8-H) **RMN $^{13}$C ($CDCl_3$, ppm)** δ 34.9 (1-C), 101.3 (7-C), 110.6 (2-C), 116.9 (3-C), 128.4 (4-C), 128.8 (10,11-C), 130.5 (9-C), 139.7 (8-C), 146.1 (5-C), 152.5 (6-C).

Aunque la síntesis y el mecanismo de formación de una gran variedad de azocompuestos, ya ha sido establecido, no existen muchos estudios acerca de la síntesis de estas moléculas cuando en su estructura tienen un anillo pirrólico. En nuestro grupo de trabajo, estamos interesados en la búsqueda de materiales que tengan propiedades de óptica no lineal,[21] nosotros pensamos que una fuente de esta clase de compuestos pueden ser los azopirroles, dado que otros compuestos azoicos tienden a fotoisomerizarse, por lo que pueden ser útiles en la generación de nuevos materiales.[22] Es por lo anterior que en esta tesis se aborda la síntesis de nuevos azopirroles y el estudio de algunas de sus propiedades ópticas.

Mecanismo de reacción:

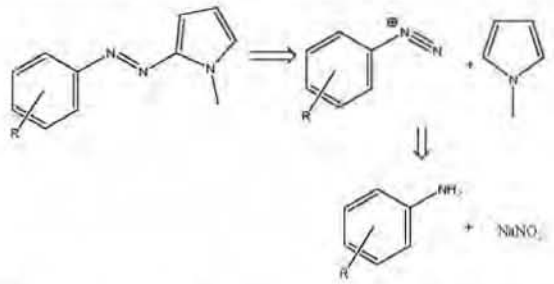


Esquema 6: Mecanismo de formación de compuestos azoicos

Inicialmente comenzamos nuestra investigación siguiendo la ruta sintética más común para la formación de azocompuestos, que es la diazotización en medio

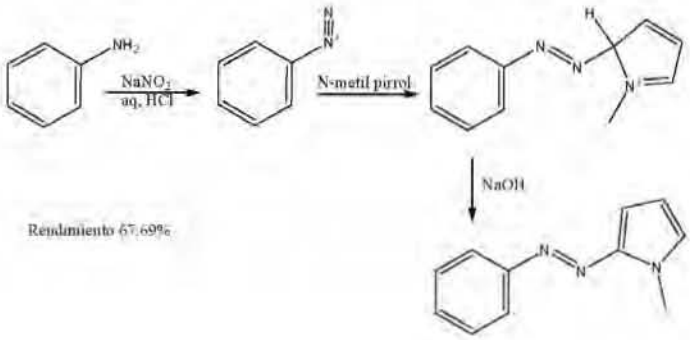
[21] Schilling, M. L.; Katz, H.G.; Cox, D.I.; *J. Org.Chem.*, **1988**, *53*, 5538.
[22] Mativetsky, J.; Pace, G.; Elbing, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192.

acuoso, seguida de una reacción de acoplamiento diazoico por medio de una sustitución electrofílica aromática (Esquema 7).



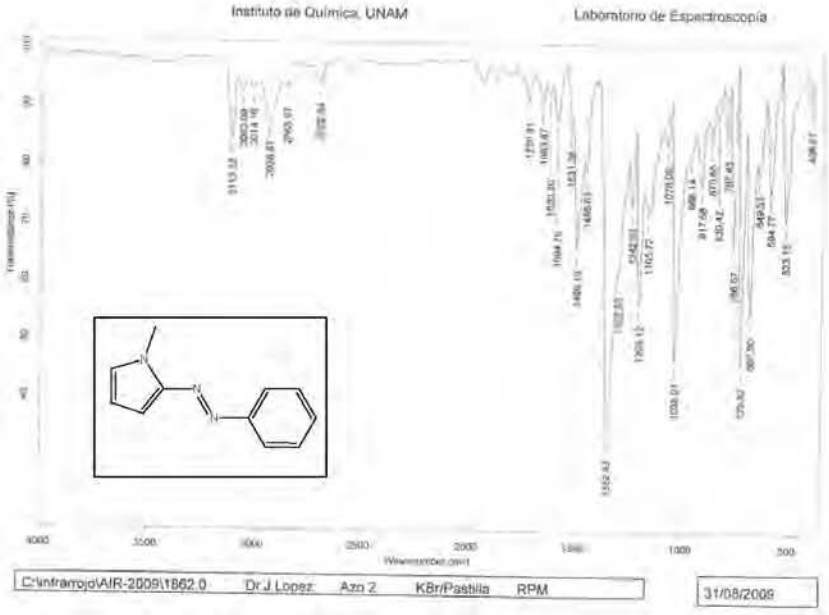

Esquema 7: Planteamiento retrosintético para la síntesis de los compuestos presentados

De esta forma se llevó a cabo la síntesis del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol, con el propósito de estandarizar las condiciones de la reacción, primeramente se siguió parcialmente la ruta antes mencionada, sin embargo fue necesario realizar algunos cambios para optimizar el proceso y obtener rendimientos más altos tales como observar si la cantidad de ácido clorhídrico era determinante, o bien, si el utilizar otro disolvente como metanol podría ser una opción adecuada. La síntesis del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol se llevó a cabo de acuerdo a la metodología descrita previamente haciendo reaccionar la sal de diazonio de la anilina con el *N*-metilpirrol mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática (esquema 8).



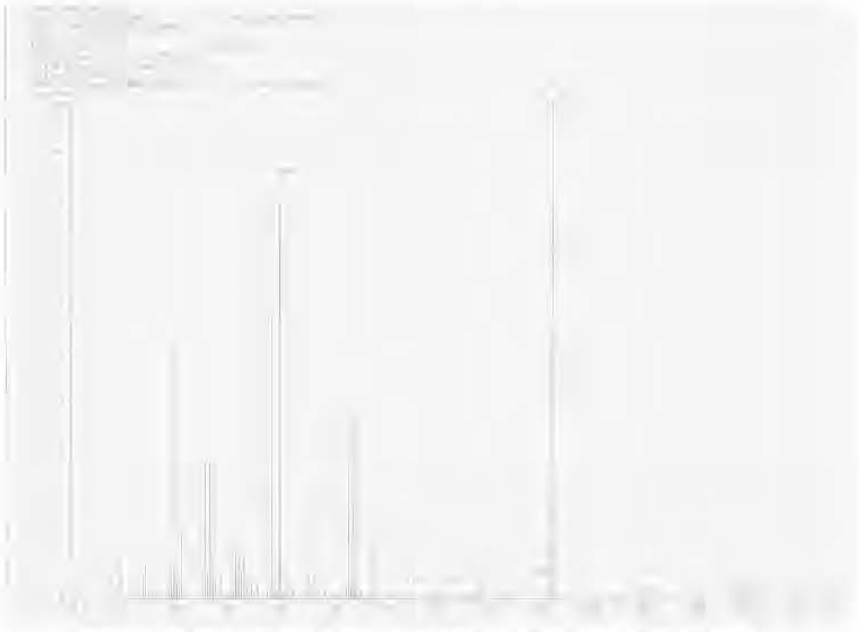
Esquema 8: Planteamiento sintético para la formación del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

Las adecuaciones que se realizaron a la técnica general de obtención de azocompuestos funcionaron de manera positiva, logrando, en el caso del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol que el rendimiento aumentara del 53.4% a 67.69%. El compuesto fue purificado mediante una columna de sílice, una vez purificado fue caracterizado mediante técnicas espectroscópicas (IR, RMN $^{1}H$ y $^{13}C$). El espectro de IR (en pastilla de KBr) del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol (1), destaca la presencia de una banda a 1352 $cm^{-1}$, la cual es asignada a la vibración del enlace N=N, también es importante la banda a 1206 $cm^{-1}$, la cual nos indica la conformación *trans* de la molécula.




Espectro 1: Espectro de IR del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

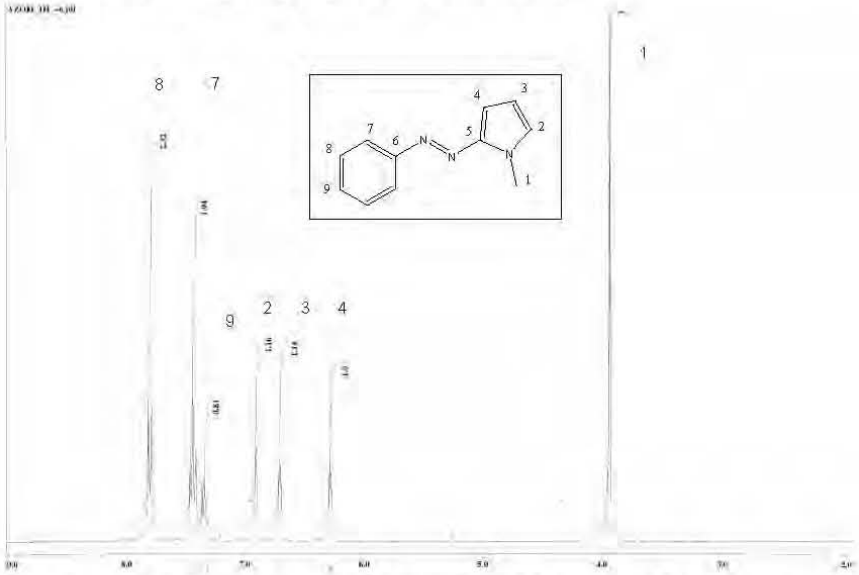
En lo que respecta a la espectroscopia de masas, es posible observar un pico en 185 m/z, que corresponde al ion molecular esperado y que también es nuestro pico base, además se observa un patrón de fragmentación en donde hay un pico a 156 m/z que indica la pérdida de nitrógeno ($N_2$), asimismo, se observa un fragmento a 80 m/z mostrando la presencia del pirrol.



Espectro 2: Espectro de masas ($IE^+$) del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

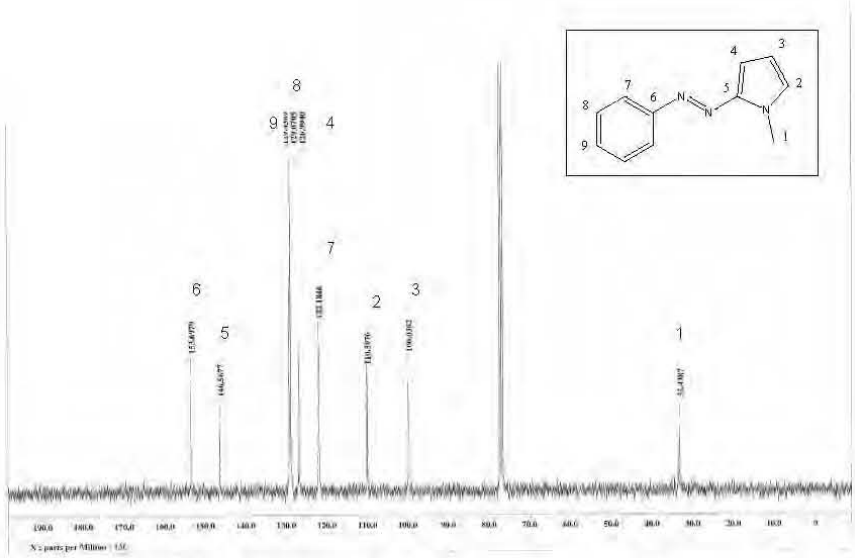
El espectro 3 muestra la RMN $^1H$ para el 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol en el cual vemos a 3.94 ppm una señal que integra para tres protones, la cual es asignada a los protones de metilo enlazados al nitrógeno del pirrol, a campos un poco más bajos tenemos los tres protones que presenta la molécula de pirrol, ubicados en 6.28 ppm, el protón unido al carbono 4 y que presenta una multiplicidad de 2, en 6.91 ppm se observa el protón del carbono 2 con multiplicidad de 2, y a 6.71 ppm,

el protón enlazado al carbono 3 como una señal múltiple; cada una de estas señales integran para un protón. Finalmente tenemos las señales del anillo bencénico, en 7.34 ppm que integra para un protón y se asigna al H en posición *para* al grupo *azo*, las de 7.42 y 7.81 ppm, las cuales se asignaron a los protones en posición *orto* y *meta* al grupo *azo*, respectivamente.




Espectro 3: Espectro de RMN $^{1}H$ ($CDCl_3$) del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

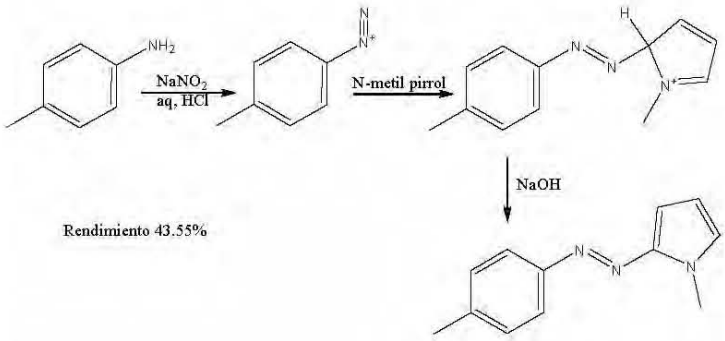
En lo que respecta al espectro de RMN $^{13}C$ para el mismo compuesto, a campo alto, a 33.4 ppm tenemos al grupo metilo base nitrógeno del pirrol, a 100.0 ppm se encuentra el carbono 3, en 110.4 ppm, el carbono 2 del pirrol, en 122.2 ppm los carbonos *orto* al grupo azo del anillo bencénico, en 127.0 ppm el carbono 4 del pirrol, así mismo podemos observar en 129.0 y 129.4 ppm, las señales de los carbonos de las posiciones *meta* y *para* con respecto al grupo *azo*, finalmente en 146.6 y 153.7 ppm se observan los carbonos cuaternarios C5 y C6, respectivamente.




Espectro 4: Espectro de RMN $^{13}C$ para el 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

Una vez que se logró de forma positiva la síntesis del 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol y con el propósito de observar la influencia de un grupo ligeramente donador, en la formación de la sal de diazonio, se utilizó la *para*-toluidina, la reacción procedió de forma eficiente y el 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol se obtuvo con un rendimiento de 43.55% (Esquema 9). Aunque este compuesto, se encuentra descrito en la literatura,[23] no se informa su caracterización espectroscópica, por lo cual uno de los objetivos de este trabajo fue llevar a cabo su caracterización completa mediante técnicas espectroscópicas (estos datos se resumen en la parte experimental) y adicionalmente se logró confirmar su estructura mediante difracción de Rayos X de monocristal (Figura 9).

[23] J. Sepulveda Arques, M. E. González Resende, M E. Zaballos García, *Anales de Química*, **1991**, *88*, 246-248.




Esquema 9: Planteamiento sintético para la formación del 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metilpirrol

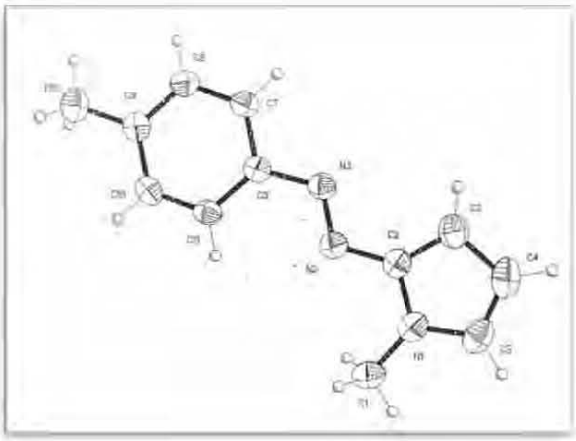


Figura 9: Proyección tipo ORTEP para el 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol

Uno de los factores más obvios que afectan la distancia entre dos átomos es la multiplicidad del enlace; los enlaces simples son más largos que los dobles enlaces, y éstos a su vez más largos que triples enlaces, los valores calculados

para algunos enlaces son: C-C 1.54 Å, C=C 1.34 Å, N-N 1.45 Å., N=N 1.25 Å., N≡N 1.10 Å.[24]

Como se observa en el diagrama ORTEP (Figura 9), el doble enlace N=N se encuentran en su conformación *trans*, que es la más estable. Los valores para las distancias en los dobles enlaces C=C y N=N son muy cercanos a los valores que se dan teóricamente.

Asimismo, se puede observar que la distancia de enlace de C(6)-N(3) es de 1.419 Å, mientras que la distancia N(2)-C(2) es de 1.380 Å, lo cual confirma el mayor carácter electrodonador del anillo pirrol con respecto al anillo bencénico.

Tabla 2: Distancias de enlaces para el 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol

| Distancias de enlace (Å) | | | |
|---|---|---|---|
| N(1)-C(5) | 1.350 | C(4)-C(5) | 1.365 |
| N(1)-C(2) | 1.375 | C(6)-C(7) | 1.382 |
| N(1)-C(1) | 1.456 | C(6)-C(11) | 1.395 |
| N(2)-N(3) | 1.269 | C(7)-C(8) | 1.383 |
| N(2)-C(2) | 1.380 | C(8)-C(9) | 1.383 |
| N(3)-C(6) | 1.419 | C(9)-C(10) | 1.389 |
| C(2)-C(3) | 1.383 | C(9)-C(12) | 1.506 |
| C(3)-C(4) | 1.393 | C(10)-C(11) | 1.376 |

Tabla 3: Ángulos de enlace en el 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol

| Ángulos de enlace (°) | | | |
|---|---|---|---|
| C(5)-N(1)-C(2) | 108.17 | C(7)-C(6)-C(11) | 118.83 |
| C(5)-N(1)-C(1) | 125.88 | C(7)-C(6)-N(3) | 116.60 |
| C(2)-N(1)-C(1) | 125.85 | C(11)-C(6)-N(3) | 124.57 |
| N(3)-N(2)-C(2) | 114.17 | C(6)-C(7)-C(8) | 120.81 |
| N(2)-N(3)-C(6) | 113.88 | C(7)-C(8)-C(9) | 120.92 |
| N(1)-C(2)-N(2) | 117.40 | C(8)-C(9)-C(10) | 117.84 |
| N(1)-C(2)-C(3) | 108.28 | C(8)-C(9)-C(12) | 121.39 |
| N(2)-C(2)-C(3) | 134.31 | C(10)-C(9)-C(12) | 120.78 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 106.56 | C(11)-C(10)-C(9) | 121.92 |
| C(5)-C(4)-C(3) | 107.88 | C(10)-C(11)-C(6) | 119.67 |
| N(1)-C(5)-C(4) | 109.11 | | |

[24] Huheey, J. E.; Inorganic Chemistry; 3 ed.; Harper & Row publishers, Inc; **1983**; U.S.A.; pag. 237

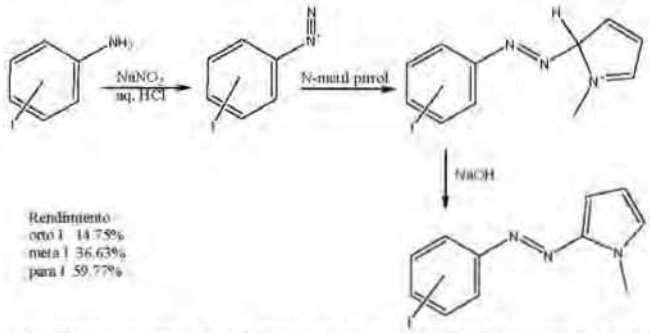
Tabla 4: Datos cristalográficos del 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol

| Fórmula | $C_{12}H_{13}N_3$ |
|---|---|
| Peso molecular (g $mol^{-1}$) | 199.25 |
| Tamaño del cristal | 0.364 * 0.296 * 0.264 mm |
| Color | amarillo |
| Sistema cristalino | Monoclínico |
| Grupo espacial | P $2_1/c$ |
| Dimensiones de celda unitaria | |
| a (Å) | 9.549 |
| b (Å) | 10.253 |
| c (Å) | 11.667 |
| α (°) | 90 |
| β (°) | 107.334 |
| γ (°) | 90 |
| V | 1090.3 $Å^3$ |
| Z | 4 |
| $D_{calculada}$ | 1.214 $Mg/m^3$ |
| No. de reflexiones colectadas | 11575 |
| No. reflexiones independientes | 1992 ($R_{int}$=0.0322) |
| Método de corrección adsorción | Semi-empírico |
| Máximos y mínimos de transmisión | 0.9863 y 0.9733 |
| Datos/parámetro | 1992/138 |
| Índice R final (I>2σ(1)) | R1=0.0471, wR2=0.1211 |
| Índice R (todos los datos) | R1=0.0399, wR2=0.1309 |

Es importante recalcar que la síntesis de ambos compuestos ya había sido informada previamente por Arques,[23] sin embargo la caracterización de los compuestos no fue completa, por lo cual una contribución de esta tesis es la confirmación estructural de uno de los *azo*-compuestos por difracción de rayos X. Y estos azo-derivados fueron sintetizados a fin de tener una referencia conocida e interpretar la espectroscopia de ultravioleta de sus análogos iodados, con el propósito de estudiar cómo afecta el átomo de iodo a las propiedades electrónicas de la molécula.

Como ya se mencionó previamente, nosotros estamos interesados en la síntesis de compuestos con propiedades ópticas importantes, los cuales puedan ser utilizados posteriormente como bloques constructores en la síntesis de compuestos más complejos. Un método general usado frecuentemente en la

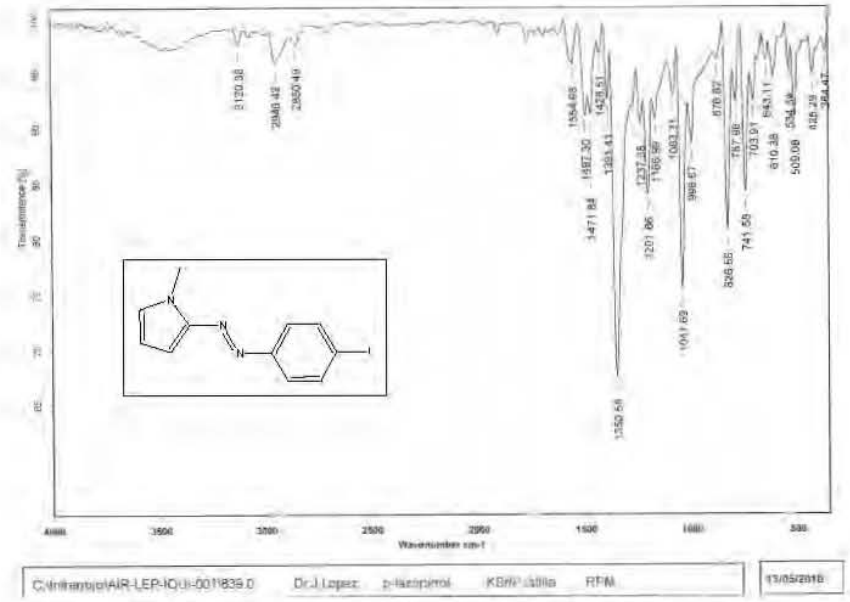
síntesis de dendrímeros,[25] es el uso de reacciones de acoplamiento carbono-carbono,[26] los cuales requieren de compuestos aromáticos que posean un halogenuro de arilo apropiado, generalmente yoduro, es por lo anterior, que se decidió abordar la síntesis de tres diferentes Iodo-fenil azo pirroles, utilizando la iodoanilina correspondiente, para generar la sal de diazonio apropiada y el *N*-metilpirrol como anillo aromático (Esquema 11).




Esquema 11: Planteamiento sintético para la formación de la serie de 2-(Iodofenil-azo)-*N*-metil pirroles **3a-c**

Iniciamos con la obtención del azocompuesto que tuviera un menor impedimento estérico, en este caso del 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metilpirrol (**3a**), el cual se sintetizó por el procedimiento descrito en la parte experimental, con un rendimiento del 59.77%. Este compuesto se caracterizó usando diferentes técnicas espectroscópicas. El espectro de IR (KBr) del 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol, muestra la presencia de una banda que sobresale del resto a 1350 $cm^{-1}$ como consecuencia de la vibración del enlace N=N y a 1201 $cm^{-1}$ se puede ver la señal característica del azocompuesto con geometría *trans*.

[25] Zhong, Y. L.; Loh K. P.; Midya, A.; Chen, Z.; *Chem. Mater.*; **2008**, 20,3137.
[26] Schröter, S.; Stock, C.; Bach, T.; *Tetrahedron*; **2005**, 61, 2245.

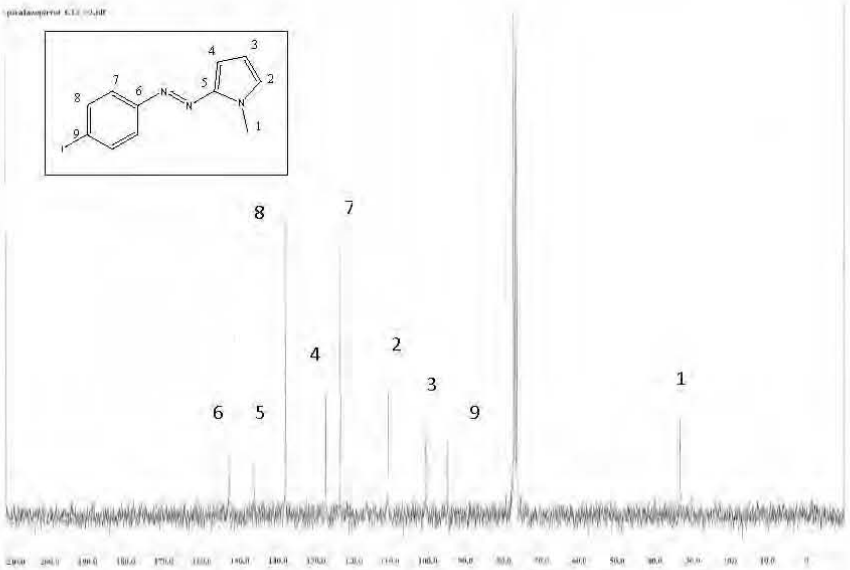



Espectro 8: Espectro IR del 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol

Las señales del espectro de RMN $^{1}H$ para **3a** se asignaron de la manera siguiente: los protones del metilo unido al nitrógeno del pirrol aparecen en 3.93 ppm, a campos más bajos tenemos las señales de los tres protones del pirrol, cada uno de las cuales integra para 1H, éstos aparecen en 6.29, 6.72 y 6.95 ppm y corresponden a los hidrógenos H4, H3 y H2, respectivamente. Cabe mencionar que no se aprecian las multiplicidades de estas señales y que la asignación se realiza gracias a que los desplazamientos son muy semejantes a su análogo sin lodo. Las señales de los protones en el anillo bencénico aparecen aun a campos más bajos, ubicándose en 7.5 y 7.8 ppm las señales de los protones bencénicos en posición *orto* y *meta* al grupo *azo* respectivamente, cada una de ellas con una integración de dos protones. Los protones *orto* al átomo de lodo se ven desplazadas a menores partes por millón, esto es debido a que estos hidrógenos están más desprotegidos en comparación a los ubicados en posición *meta*.

Espectro 9: Espectro de RMN $^{1}H$ ($CDCl_3$) del 2-(4'-Iodofenil-azo)-N-metil pirrol

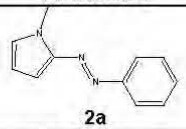
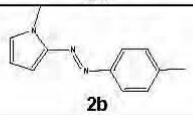
En el espectro de RMN $^{13}C$ se observa el número de señales esperadas para este compuesto, a 33.5 ppm aparece la señal del grupo metilo unido al nitrógeno del pirrol, en 94.1 ppm aparece el carbono *ipso* al átomo de Iodo, en 100.7 ppm se observa la señal del carbono 3, en 110.6 ppm está la señal que corresponde al carbono 2, en 123.8 ppm esta la señal correspondiente a los carbonos *meta* al Iodo y en 138.8 ppm, la correspondiente a los que se encuentran *orto* al Iodo, en 127.6 ppm aparece la señal del carbono 4, y a campos más bajos están las señales de los carbonos *ipso* al grupo azo, en 146.5 ppm el carbono 5 y finalmente en 153.1 ppm se observa el carbono 6.

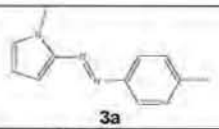
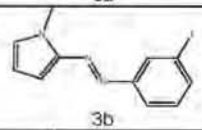
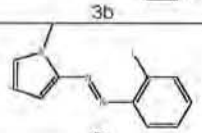



Espectro 10: Espectro de RMN $^{13}C$ ($CDCl_3$) del 2-(4'-Iodofenil-azo)-N-metil pirrol

Una vez obtenido el compuesto 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol, se realizó la síntesis de los otros azopirroles con sustituyente iodofenilo, todos los compuestos fueron sólidos amarillo-naranja y se obtuvieron en rendimientos aceptables (ver tabla 5). Las diferencias en los rendimientos obtenidos para estas reacciones, se pueden explicar debido al efecto de la posición del sustituyente.

Tabla 5: Rendimientos obtenidos

| Estructura | Rendimiento | Apariencia | P. f. |
|---|---|---|---|
|  **2a** | 67.69% | Solido amarillo | 40-41 $^0$C |
|  **2b** | 43.55% | Solido amarillo | 53 $^0$C |

| | | | |
|---|---|---|---|
|  3a | 59.77% | Solido amarillo | 83-84 $^0$C |
|  3b | 36.63% | Solido amarillo | 58-59 $^0$C |
|  3c | 14.75% | Aceite amarillo-negro | Líquido |

Al analizar con detalle los resultados obtenidos se pueden deducir las siguientes conclusiones:

1.- El iodo es un átomo electronegativo, el cual por efecto inductivo provoca que la sal de diazonio formada sea menos estable en comparación con la del anillo aromático sin sustituyente, así se entiende que el rendimiento obtenido sea más bajo para **3a** en comparación con el obtenido para el 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol (2a).

2.-Cuando el átomo de iodo se encuentra en la posición *orto* con respecto a la sal de diazonio, además de los efectos inductivos y de resonancia, el efecto estérico juega un papel importante, provocando con ello que el rendimiento de la reacción de diazotización disminuya drásticamente.

Una vez obtenidos los compuestos y habiéndolos caracterizado, estudiamos sus espectros de absorción UV-Vis, además se observó la viabilidad de utilizar estos compuestos como colorantes a nivel industrial, calculando para ello el coeficiente de extinción molar. De acuerdo a la literatura, los colorantes técnicos tiene valores en el rango de $10^4$ - $10^5$ $mol^{-1}cm^{-1}$. Colorantes con coeficientes de extinción molar particularmente altos son eficientes en términos de coloración obtenida por mol de colorante y debido a esto son económicos.

Para calcular el coeficiente de absortividad molar ($\varepsilon$) para estos compuestos se utilizo la ley de Lambert-Beer

$$A = \varepsilon * b * c$$

Si conocemos la longitud de onda a la cual hay una absorción máxima, la concentración de las disoluciones y la longitud del paso óptico, realizando una gráfica de absorbancia en función de la concentración, la pendiente será el coeficiente de absortividad molar.

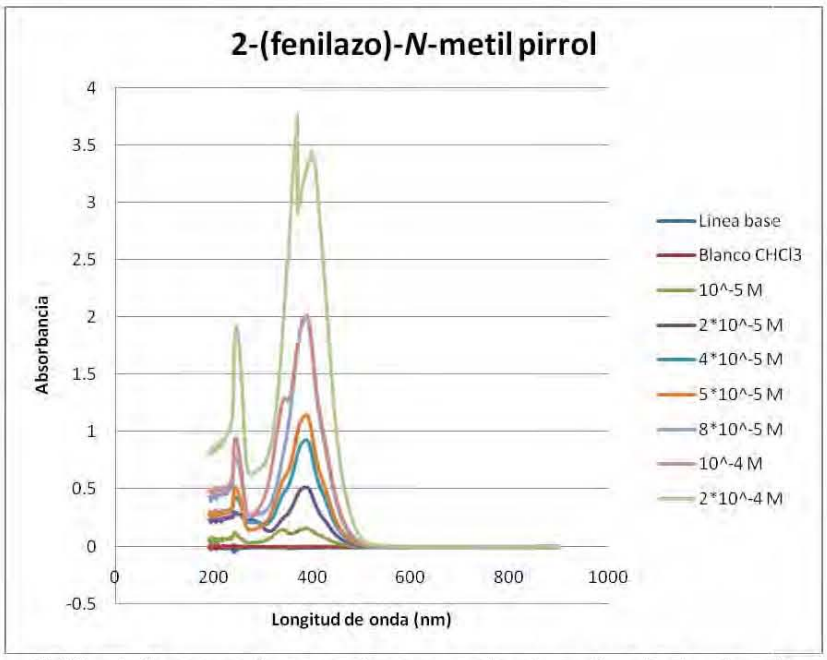
$$A_1 = \varepsilon * b * c_1 \text{ --- } A_2 = \varepsilon * b * c_2$$

Así, podemos tener la ecuación de una recta

y= mx+b; en donde:

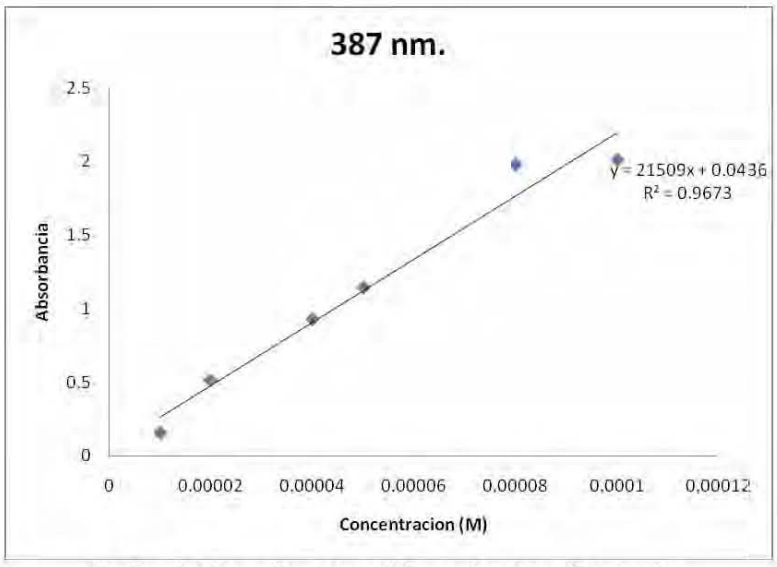
y = A, x = c y m= $\varepsilon$*b

En nuestro caso inicialmente trabajamos con el compuesto 2-fenil-azo-*N*-metilpirrol, se prepararon disoluciones en concentraciones molares usando como disolvente $CHCl_3$ de $10^{-5}$, $2*10^{-5}$, $4*10^{-5}$, $5*10^{-5}$, $8*10^{-5}$, $10^{-4}$, y $2*10^{-4}$, obteniendo los espectros de absorción que se observan en la grafica 1.




Gráfica 1: Concentraciones usadas para realizar la grafica de absorbancia

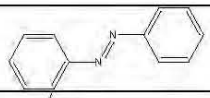
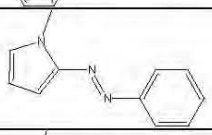
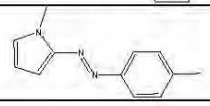
Con estos resultados y utilizando la ley de Lamber-Beer, se trazó una gráfica para buscar la relación entre la concentración y la absorbancia (gráfica 2). Con estos puntos se realizó una correlación lineal mediante mínimos cuadrados, determinando la pendiente, la cual, corresponde al coeficiente de absortividad molar para el compuesto determinado. De este modo el valor para el azocompuesto 2-fenil-azo-*N*-metilpirrol (2a) fue de 21509 $M^{-1} cm^{-1}$.



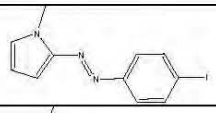
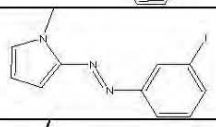
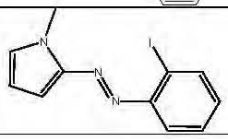

Grafica 2: Obtención del coeficiente de absortividad molar

Se realizó el mismo procedimiento con todos los azo-compuestos obtenidos y los valores se encuentran en la tabla 6.

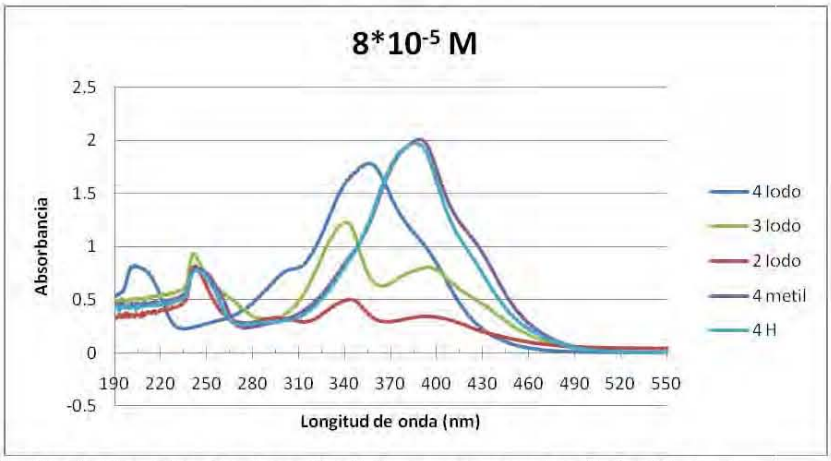
Tabla 6: Longitudes de absorción máxima y coeficientes de absortividad molar

| Estructura | Longitud de onda de máxima absorción (en $CHCl_3$) | Coeficiente de extinción molar |
|---|---|---|
|  | 393 nanómetros (319 nm en benceno[27]) | 22387 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ en benceno |
|  | 387 nanómetros | 21509 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ |
|  | 389 nanómetros | 21685 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ |

[27]Zimmerman, G.; Chow, L.; Paik, U.; *J. Chem. Phys.*; **1958**, *80*, 3528-3531.

| | | |
|---|---|---|
|  | 357 nanómetros | 19911 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ |
|  | 395 y 342 nanómetros | 11743 y 13474 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ respectivamente |
|  | 392 nanómetros | 6332.2 $M^{-1}$ $cm^{-1}$ |

Una vez obtenidos los datos, se realizó una comparación con los diferentes azo-compuestos sintetizados, para ello se trazaron los espectros de absorción de estos compuestos a la misma concentración, con la finalidad de observar las diferencias que se presentan en los diferentes compuestos debidas al efecto del sustituyente (Grafica 3).

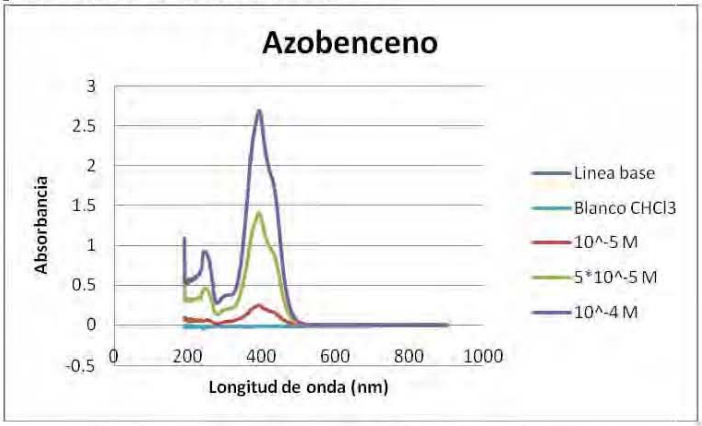



Grafica 3: Espectros de absorción de los azocompuestos **2a-b** y **3a-c** a una misma concentración

A continuación se muestran los espectros de absorción UV-Visible (en $CHCl_3$) para los compuestos de referencia, empleando las mismas condiciones que en los casos anteriores.

a) Azobenceno

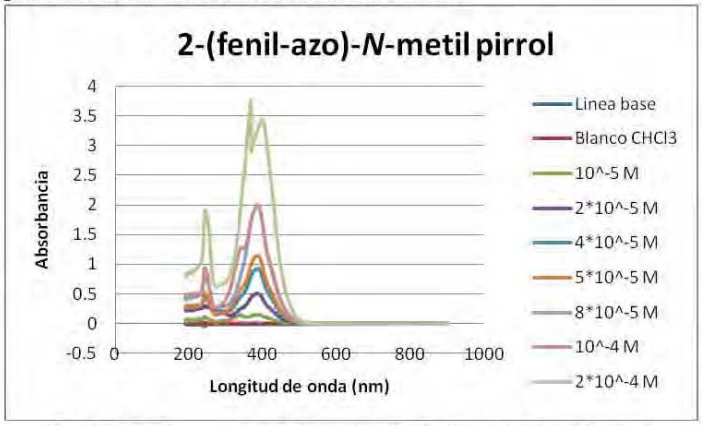
Longitud máxima de absorción: 393 nm



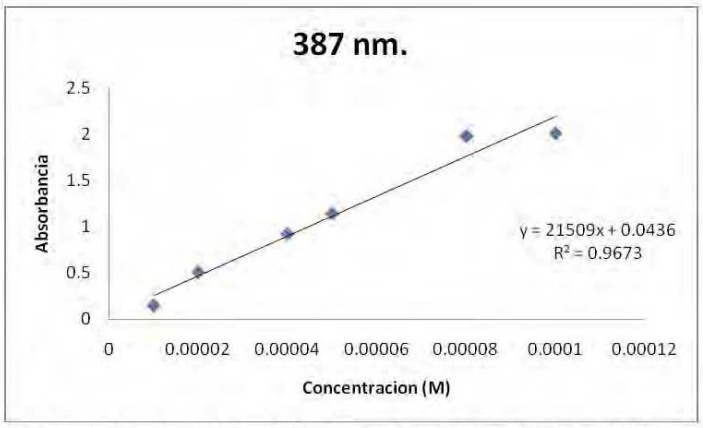

Grafica 4: Espectro de absorción para azobenceno

b) 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol (1)

Longitud de onda de máxima absorción: 387 nm

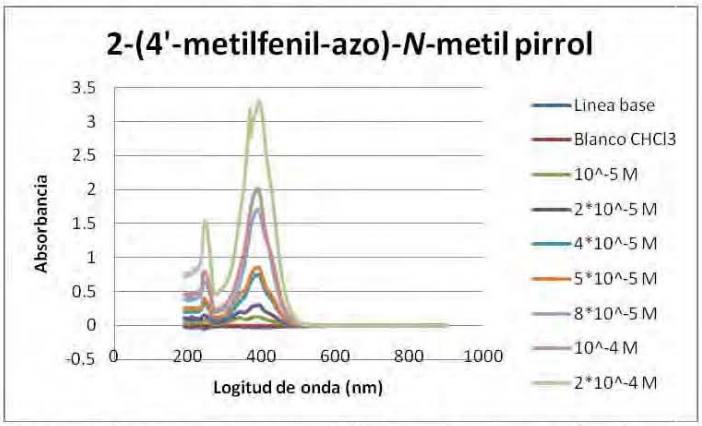



Grafica 5: Espectro de absorción 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol

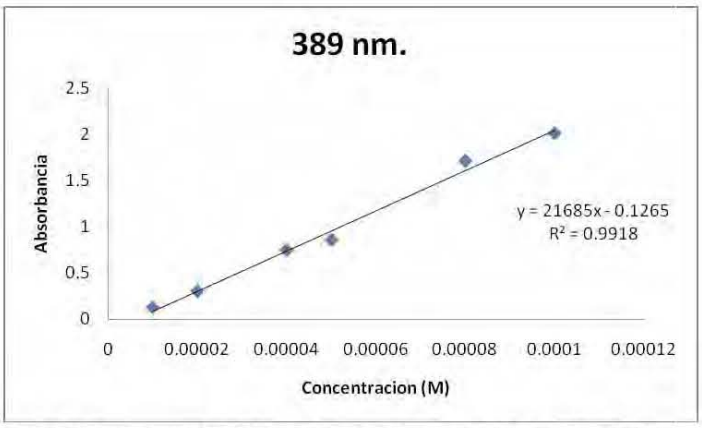



Gráfica 6: Determinación del Coeficiente de absorción molar para 2-(fenil-azo)-*N*-metil pirrol (2a)

c) 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol (2b)
Longitud máxima de absorción:389 nm

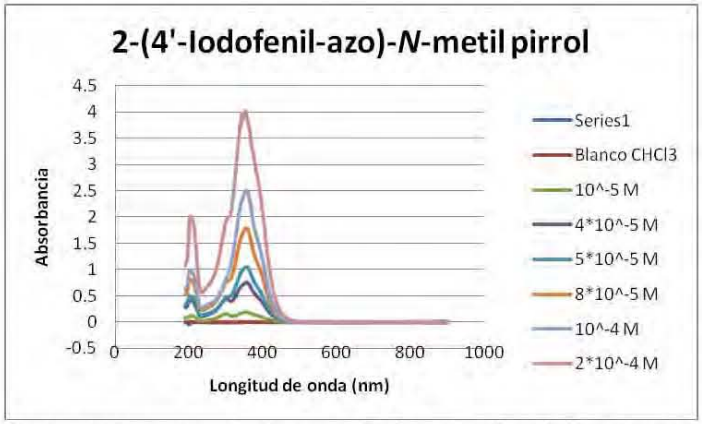



Grafica 7: Espectros de absorción 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol

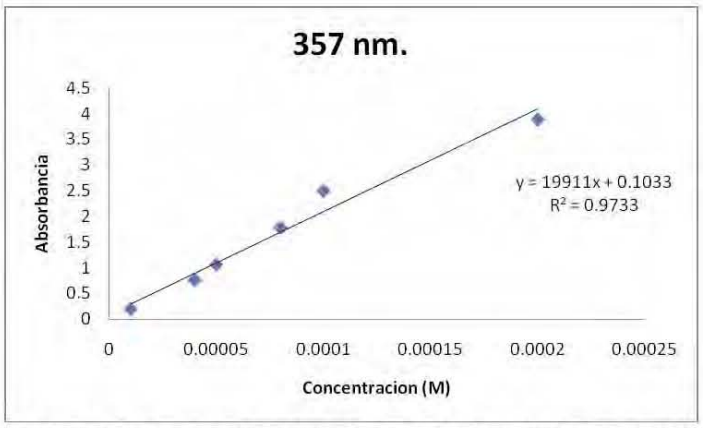



Grafica 8: Determinación del Coeficiente de absortividad molar 2-(4'-metilfenil-azo)-*N*-metil pirrol (2b)

d) 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (3a)
Longitud máxima de absorción: 357 nm



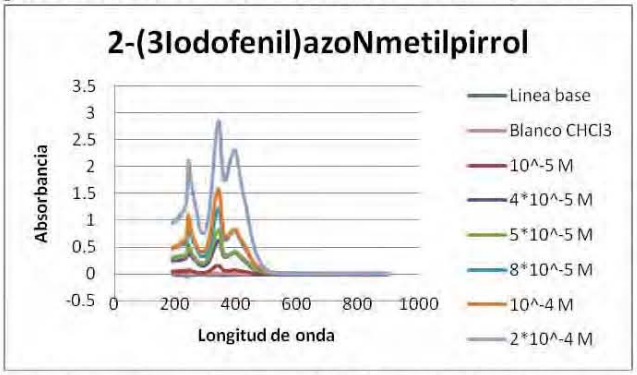

Grafica 9: Espectros de absorción 2-(4'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



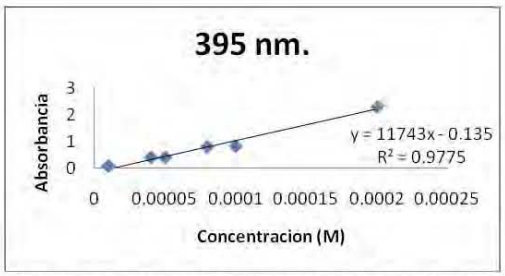

Grafica 10: Determinación del Coeficiente de absortividad molar 2-(4'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (3a)

e) 2-(3'-Iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (3b)

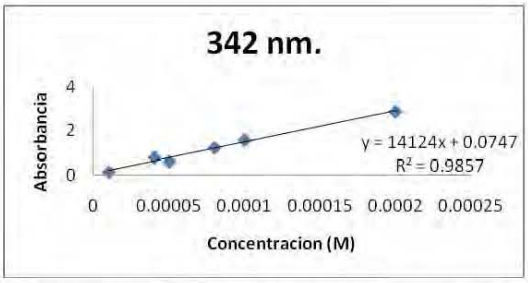
Longitudes de onda de máxima absorción: 1.-395 nm, 2.-340 nm




Gráfica 11: Espectros de absorción 2-(3'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol



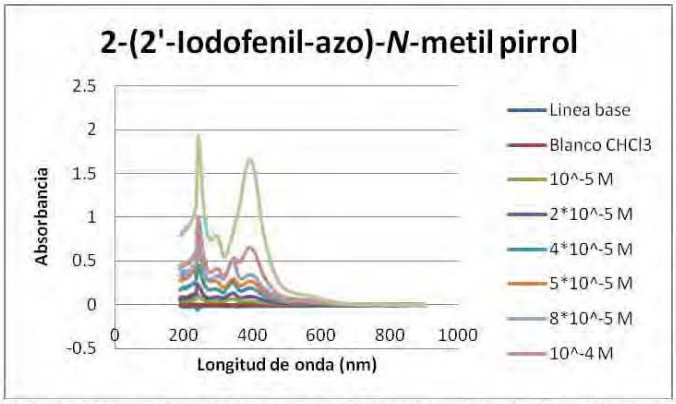

Grafica 12: Determinación del Coeficiente de absortividad molar 2-(3'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (3b)



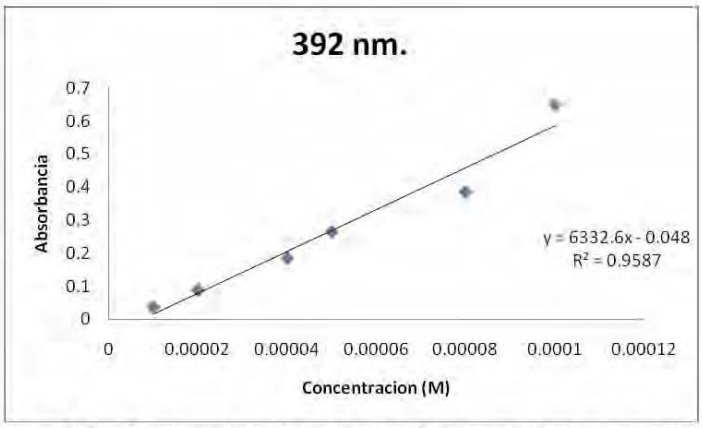

Grafica 13: Determinación del Coeficiente de absortividad molar 2-(3'-iodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (3b)

f) 2-(2'-iodofenil-azo)-N-metil pirrol

Longitud de onda de máxima absorción: 392 nm

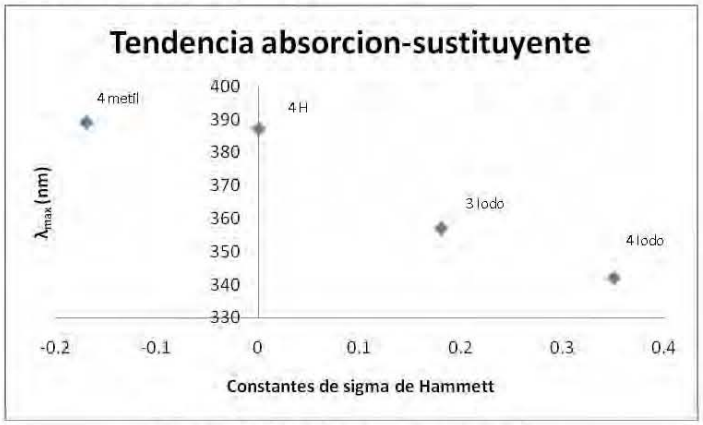



Grafica 14: Espectro de absorción 2-(2'-Iodofenil-azo)-N-metil pirrol




Grafica 15: Determinación del Coeficiente de absortividad molar 2-(2'-iodofenil-azo)-N-metil pirrol (3c)

Al realizar estos espectros de absorción y calcular sus respectivos coeficientes de absortividad molar se observa cierta tendencia, por lo que se hizo la siguiente gráfica; en donde se relaciona la longitud de máxima absorción para cada compuesto en función de la sigma de Hammett:




Grafica 16: Relación sustituyentes – $\lambda_{max}$

Se puede ver que una propiedad macroscópica como es el color (longitud máxima de absorción) guarda una marcada relación con un parámetro teórico como lo es la constante de Hammett[28] (que tan activado esta un anillo).

Con estos resultados podemos decir que un grupo desactivante como el Iodo produce en general una disminución del coeficiente de absortividad molar; lo cual nos indica una disminución en la probabilidad de las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$del grupo cromóforo, las cuales no se pueden diferenciar.[29]

-La molécula con el impedimento estérico más alto (3c) tiene un bajo coeficiente de absortividad molar, por lo que es menos probable su transición $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ y también presenta un fuerte efecto batocrómico respecto a su análogo **2a**.

-El azocompuesto con el sustituyente iodo en posición *meta* presenta dos bandas máximas de absorción, por lo sería posible diferenciar las bandas debidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ $n \rightarrow \pi^*$ del grupo azo.

-En la molécula con el sustituyente iodo en posición *para* sólo se observa una banda de absorción en 357 nm, debida la suma de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$principalmente. Con un coeficiente de absortividad molar de 19911 $M^{-1}$ $cm^{-1}$, muy parecido a su análogo **2a**; esto nos indica una probabilidad muy similar a llevar a cabo esta transición, pero también un fuerte efecto hipsocrómico, que indica que la energía para llevar a cabo esta transición es más alta.

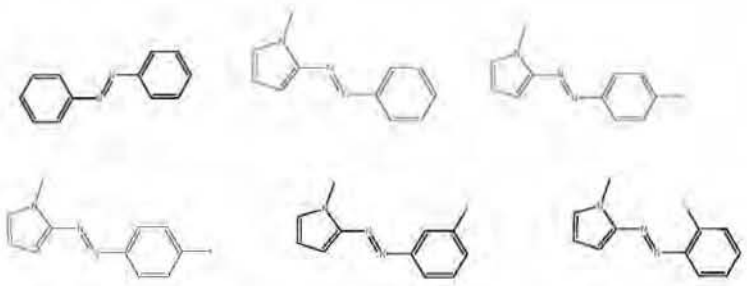
[28] Mosher, M.; Ansell, Jay; Journal of chemical education,1975, 195, 52.
[29] Rau H. en Rabek J.K. editor. *Photochemistry and photophysics*, Vol 2. Boca Raton, FL: CRC Press, **1990**, p. 119.

## CONCLUSIONES

- Se logró la síntesis de diversos azocompuestos, a través de una modificación a la metodología común para la obtención de este tipo de compuestos, con mejores rendimientos y condiciones de reacción fácilmente manejables.

- Durante este proceso se logró la síntesis de dos azo-compuestos ya conocidos el 2-fenilazo-*N*-metilpirrol (2a), y 2-(4'-metilfenil)azo-*N*-metilpirrol (2b) en rendimientos menores a los reportados, pero con condiciones más suaves y usando como disolvente, agua.

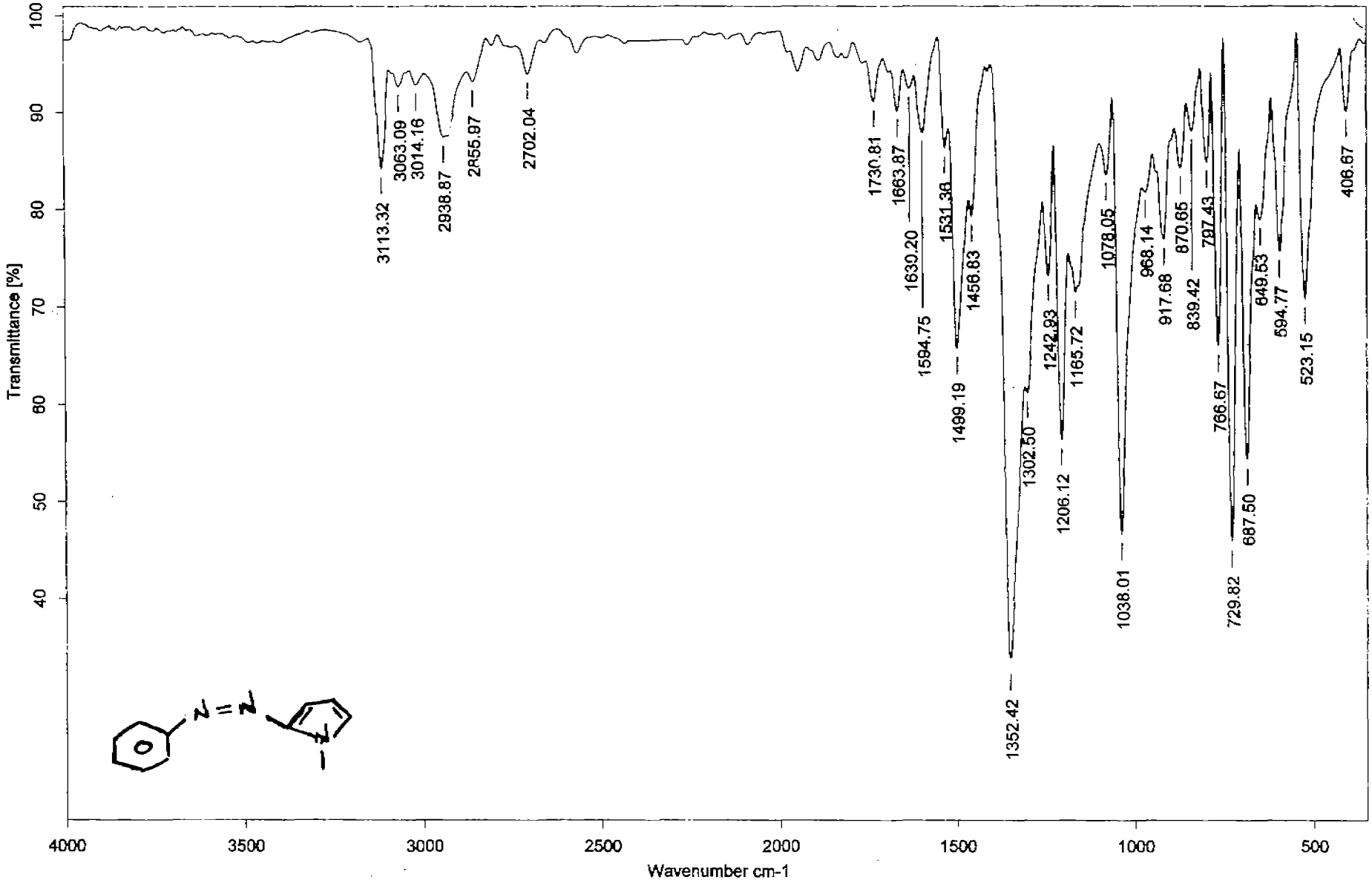
- También se realizó la síntesis de tres nuevos azo-compuestos, el 2-(4'-iodofenil)azo-*N*-metilpirrol (3a), 2-(3'-iodofenil)azo-*N*-metilpirrol (3b) y el 2-(2'-iodofenil)azo-*N*-metilpirrol (3c) en buenos rendimientos.



- Se realizó la caracterización completa de todos los compuestos sintetizados en este trabajo, lográndose confirmar mediante difracción de Rayos-X de monocristal la estructura del compuesto **2b**.
- Se llevó a cabo la caracterización espectrofotométrica de los compuestos **2a, 2b, 3a, 3b** y **3c**, determinándose en todos los casos los coeficientes de absortividad molar en Cloroformo.

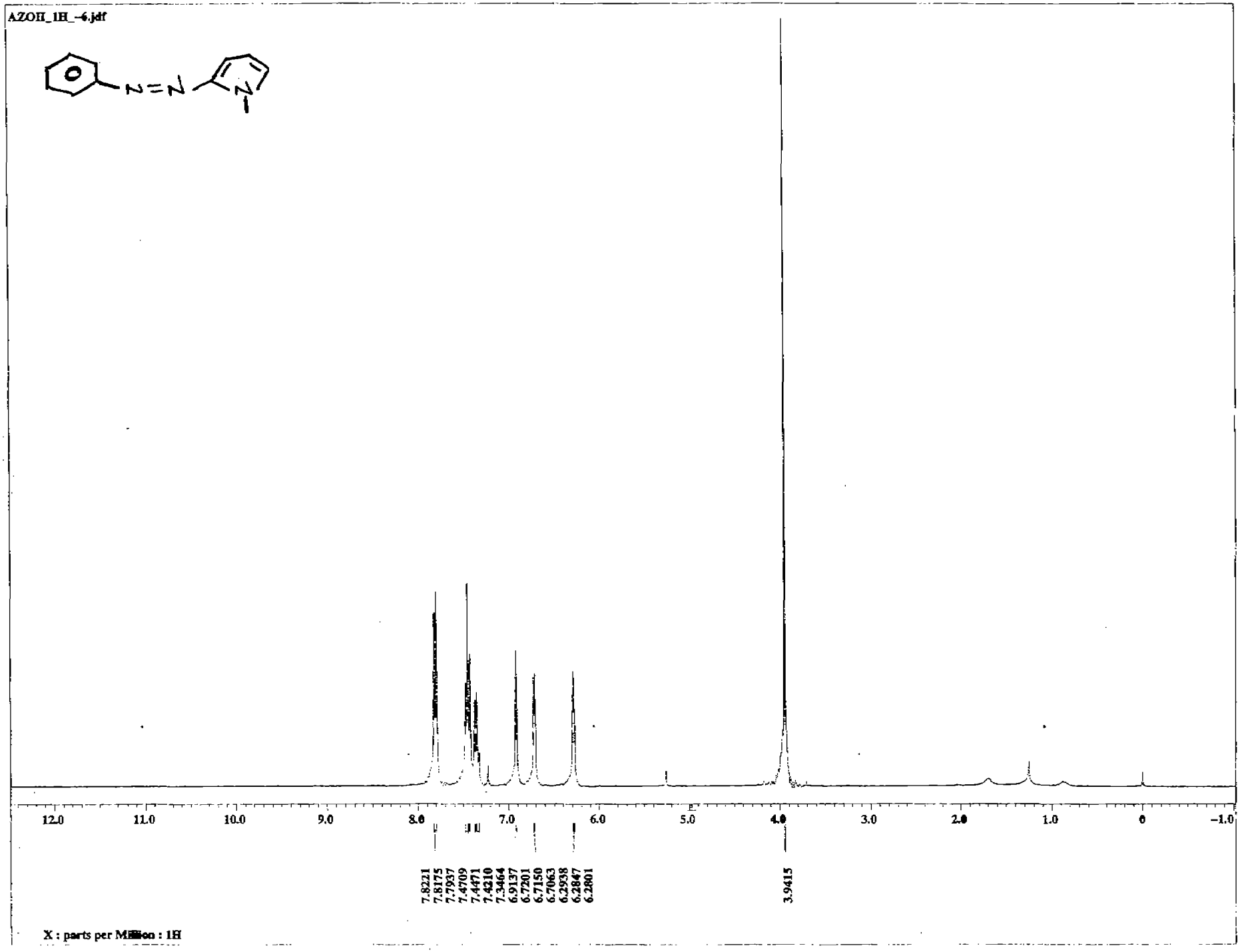
Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

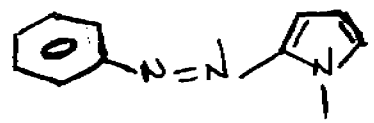


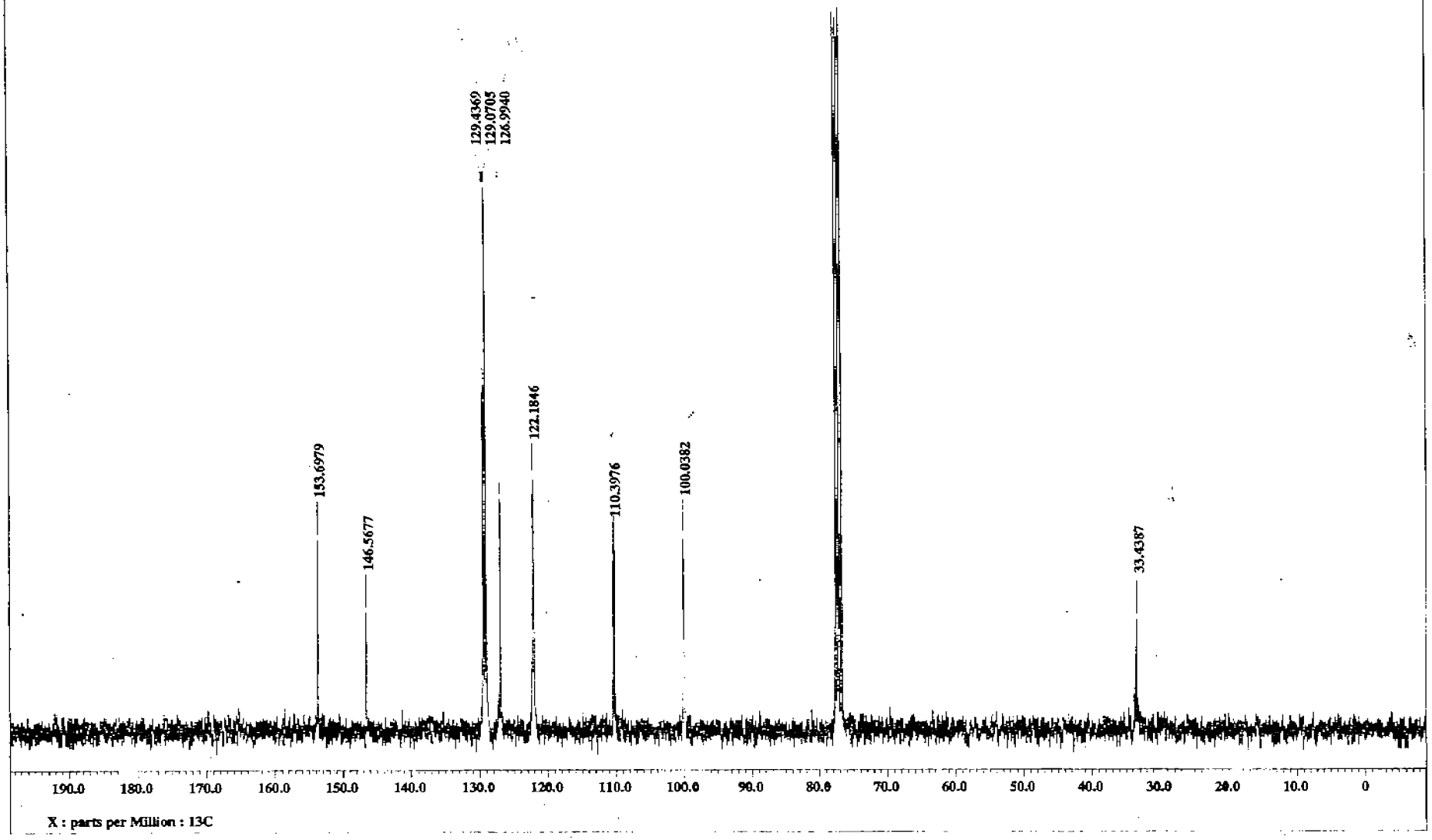

C:\infrarrojo\AIR-2009\1862.0 Dr.J.Lopez Azo 2 KBr/Pastilla RPM

31/08/2009

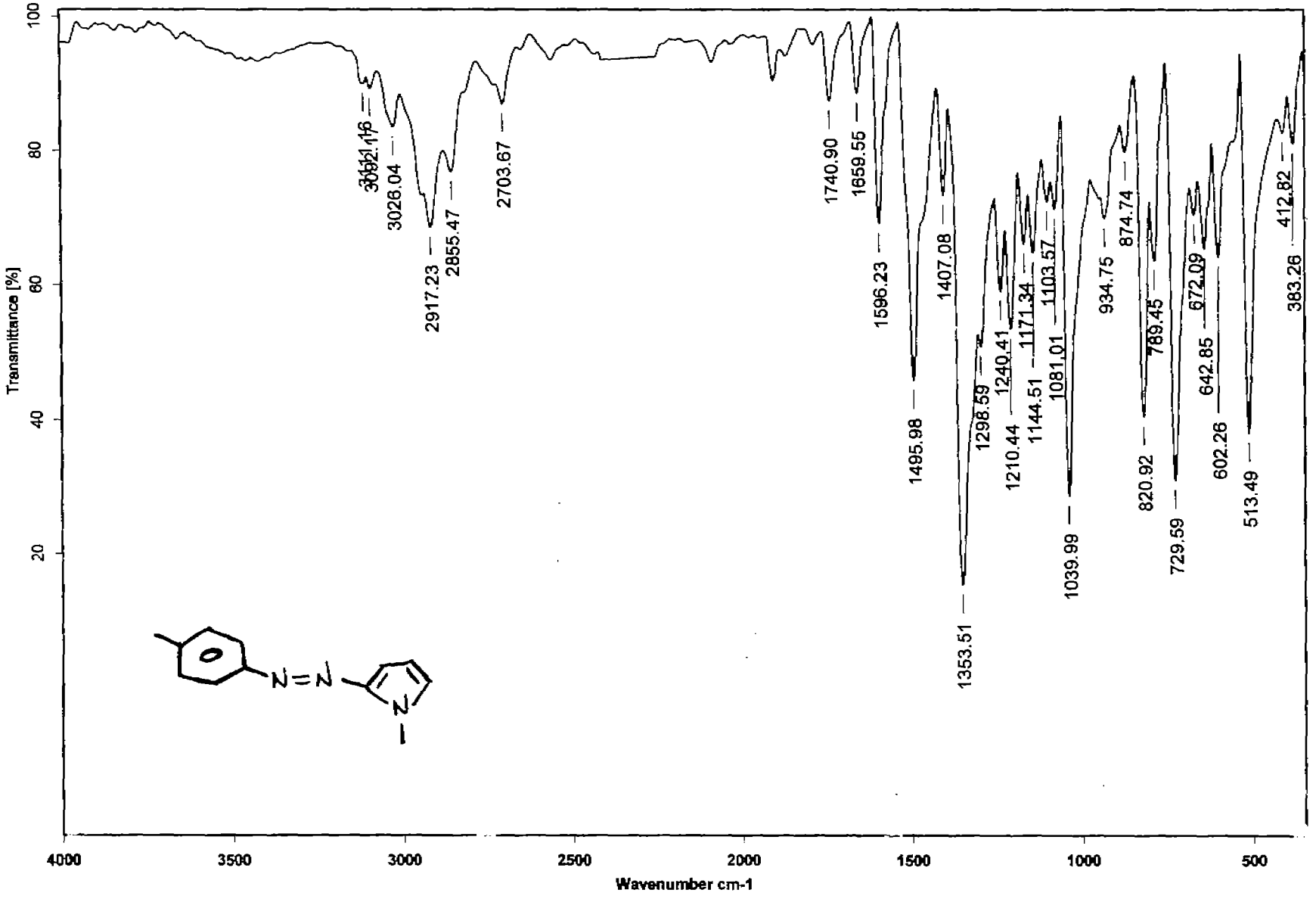

AZOH_1H_-6.jdf
12.0
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
-1.0
7.8221
7.8175
7.7937
7.4709
7.4471
7.4210
7.3464
6.9137
6.7201
6.7150
6.7063
6.2938
6.2847
6.2801
3.9415
X : parts per Million : 1H

AZOII_C13_-3.jdf





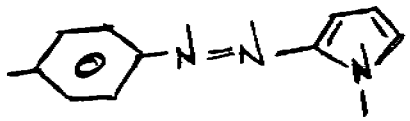
**Instituto de Química, UNAM** Laboratorio de Espectroscopía

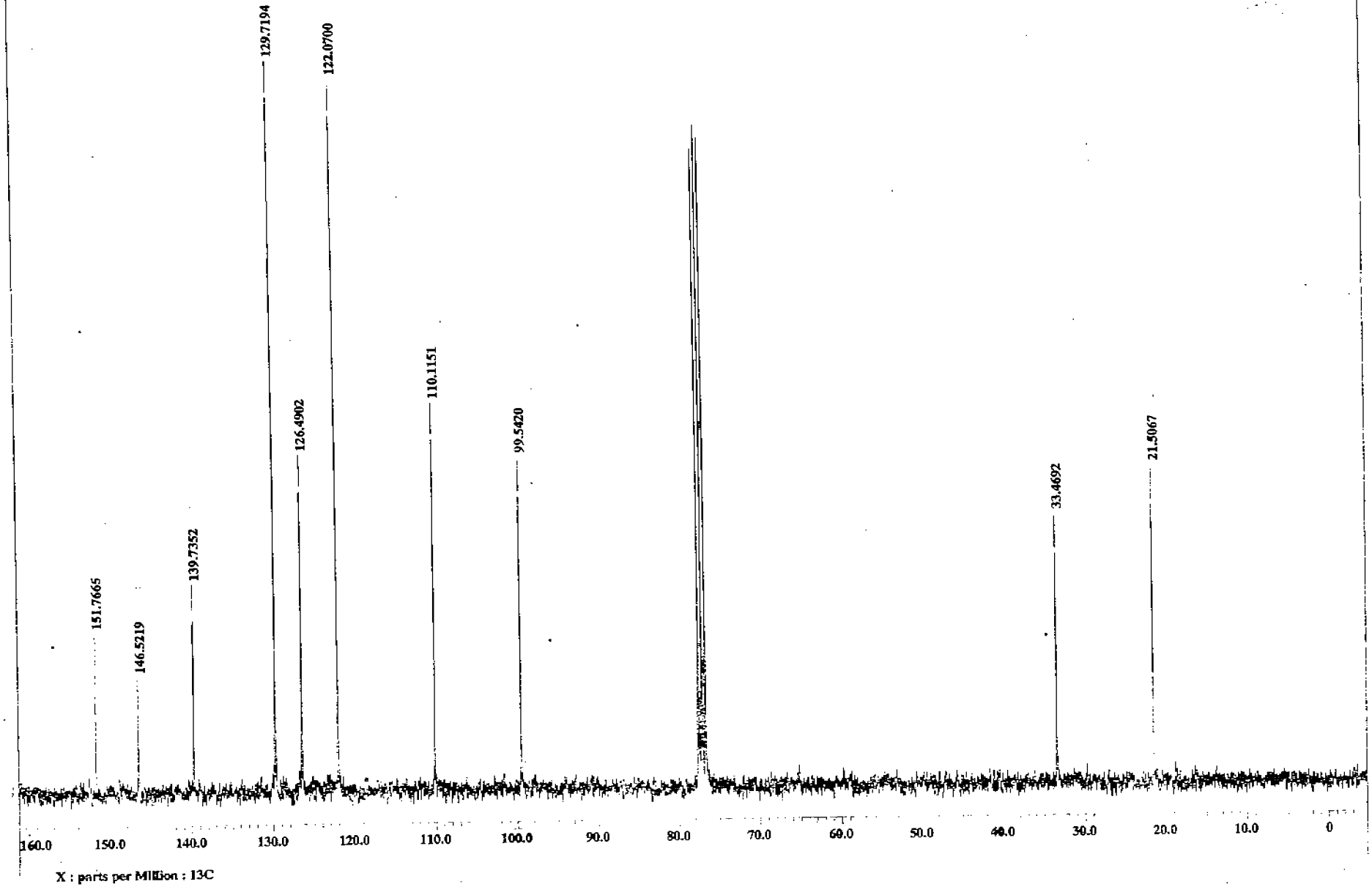


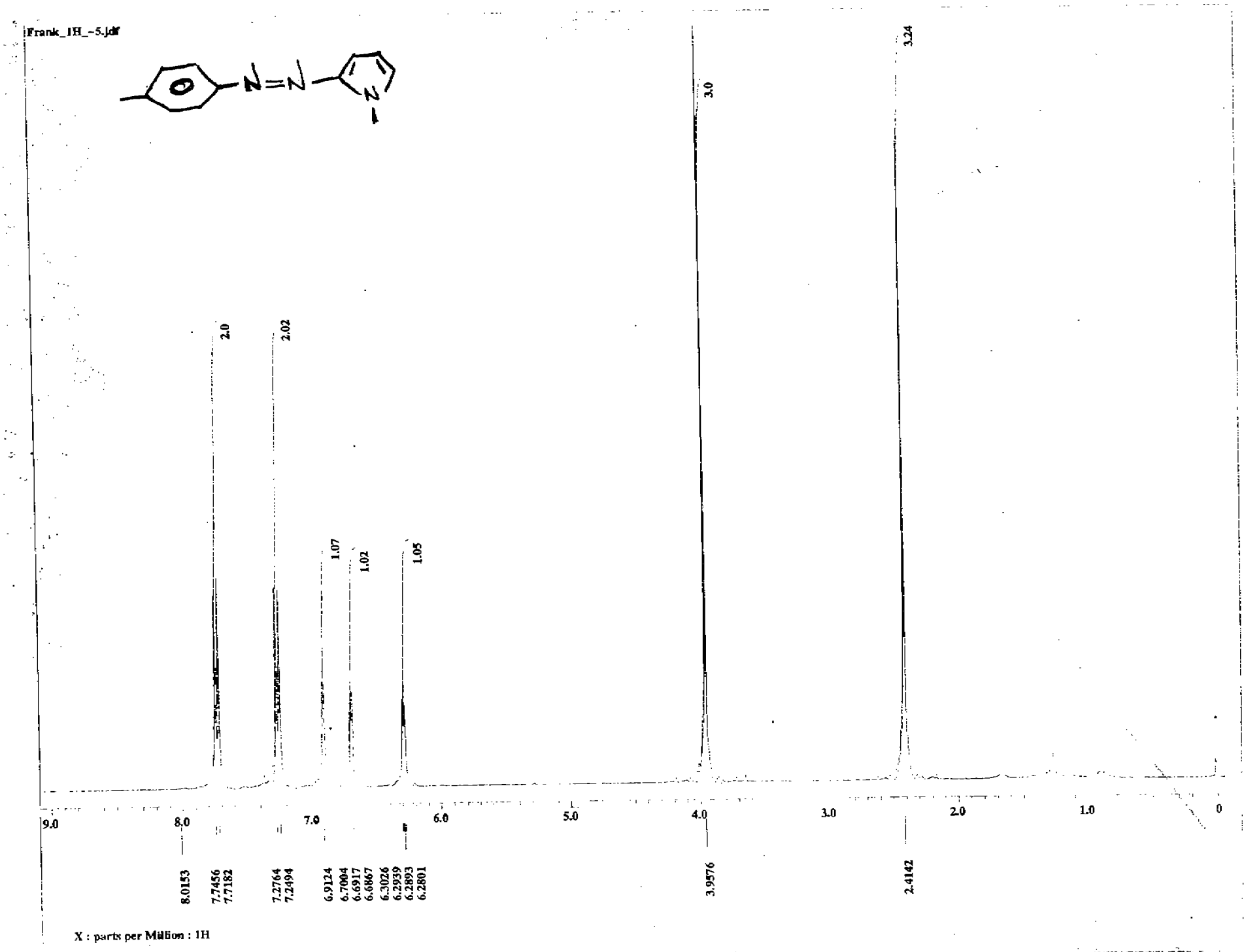

C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-001\840.0 Dr.J.Lopez p-metilazopirrol KBr/Pastilla RPM

13/05/2010

Frank_C13_-3.jdf

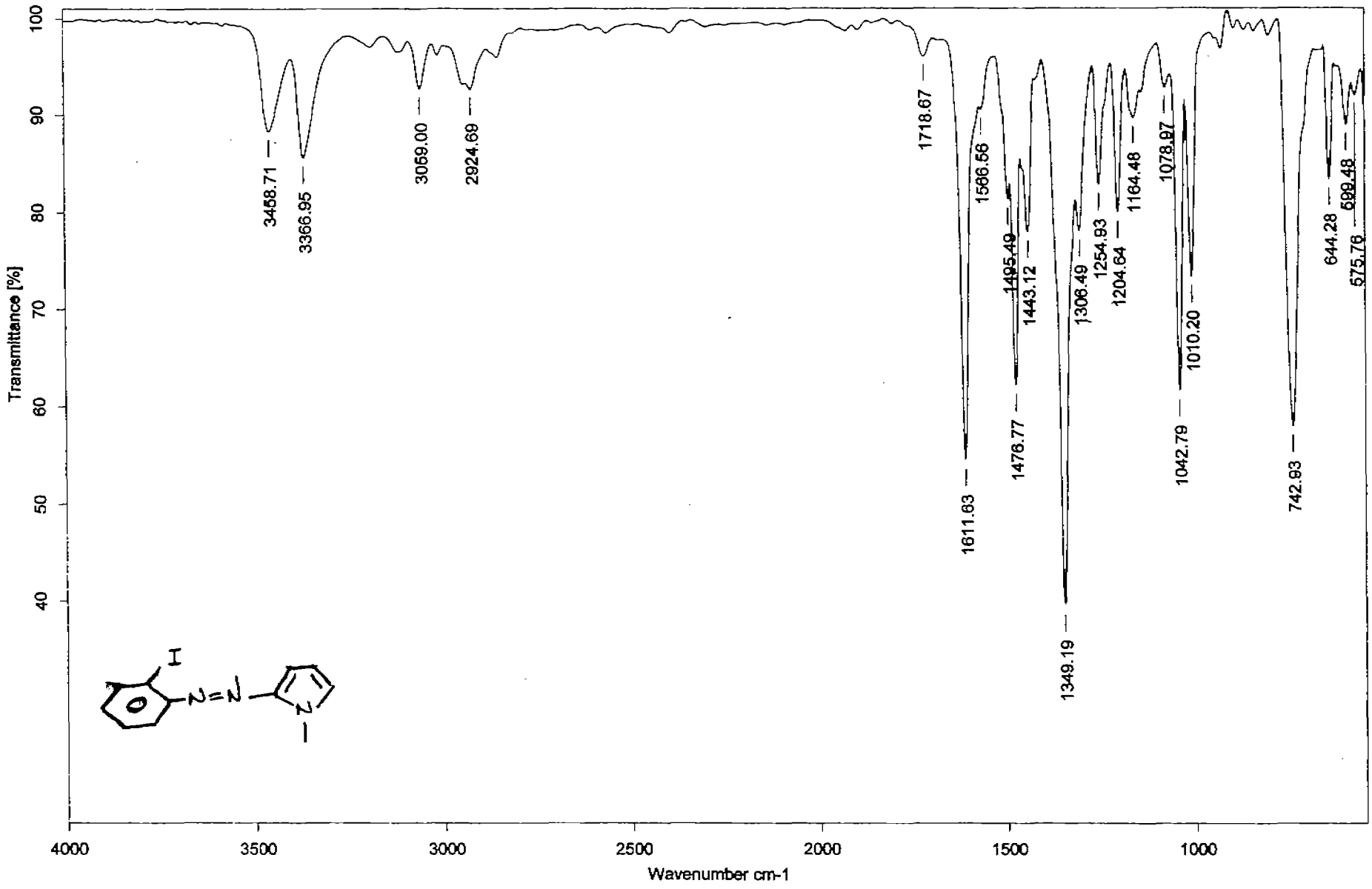





Frank_1H_-5.jdf
2.0
2.02
1.07
1.02
1.05
3.0
3.24
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
8.0153
7.7456
7.7182
7.2764
7.2494
6.9124
6.7004
6.6917
6.6867
6.3026
6.2939
6.2893
6.2801
3.9576
2.4142
X : parts per Million : 1H

Instituto de Química, UNAM

Laboratorio de Espectroscopía

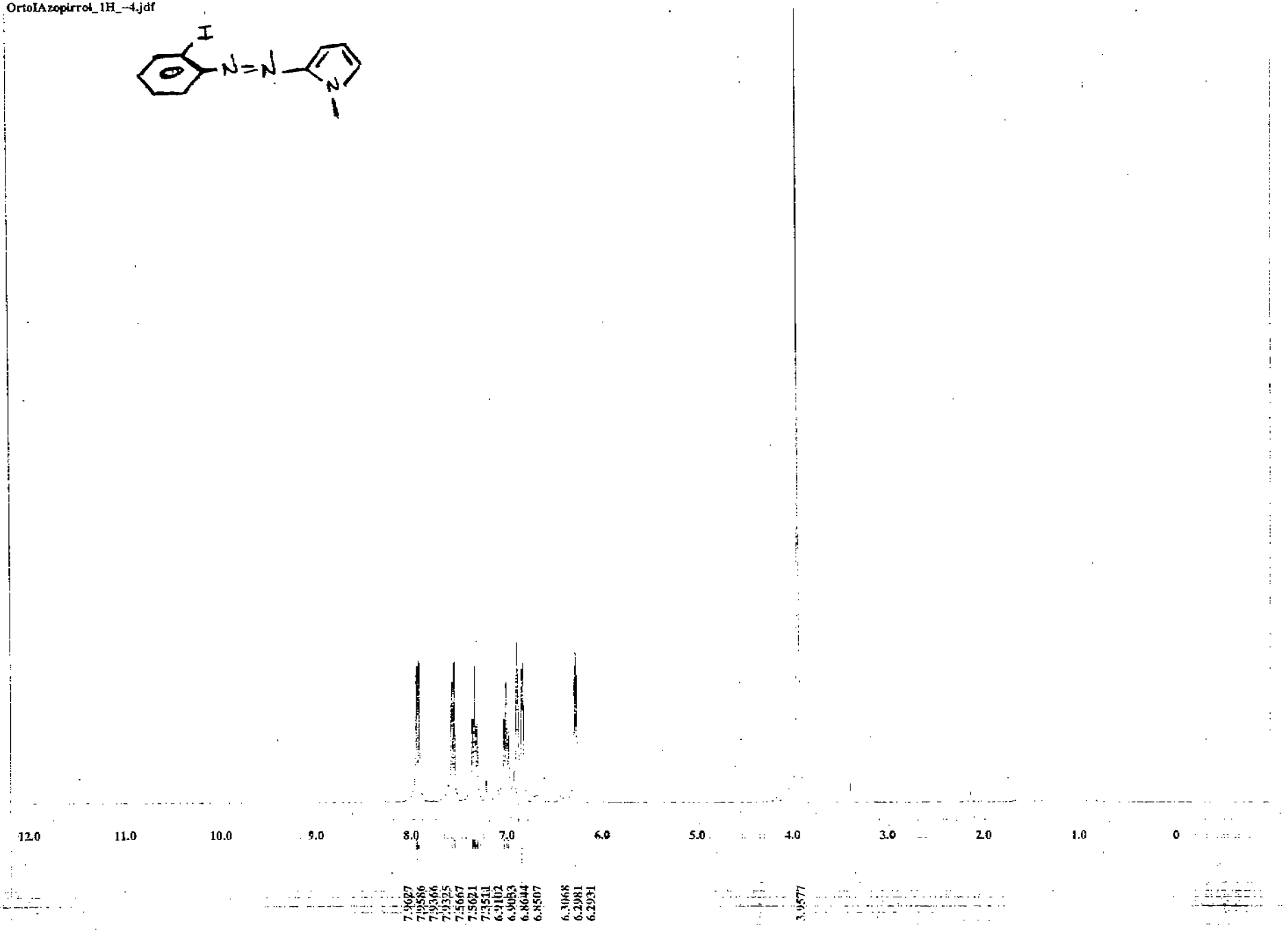



C:\infrarrojo\AIR-2010\290.0 Dr.J.Lopez AZO4 Pelicula RPM

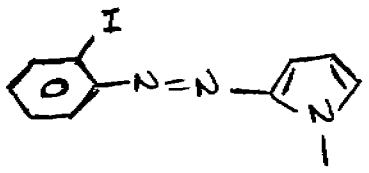
12/02/2010

OrtoIAzopirrol_1H_-4.jdf





OrtoLAzopirrol_C13_-3.jdf



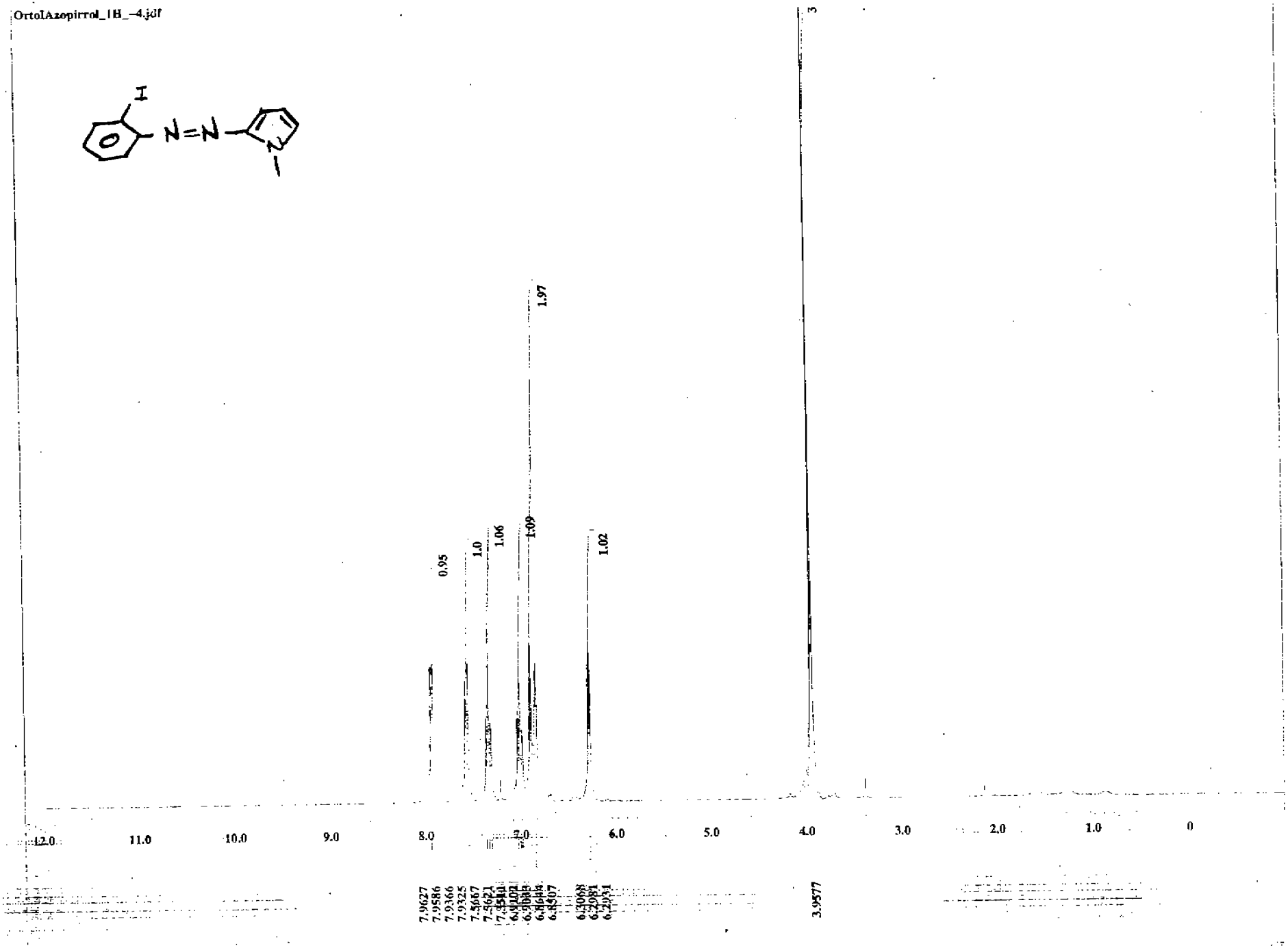

200.0 190.0 180.0 170.0 160.0 150.0 140.0 130.0 120.0 110.0 100.0 90.0 80.0 70.0 60.0 50.0 40.0 30.0 20.0 10.0 0 -10.0

152.5146
146.1478
139.7658
130.5286
128.3338
128.4139
116.9858
110.6493
101.2825
34.8968

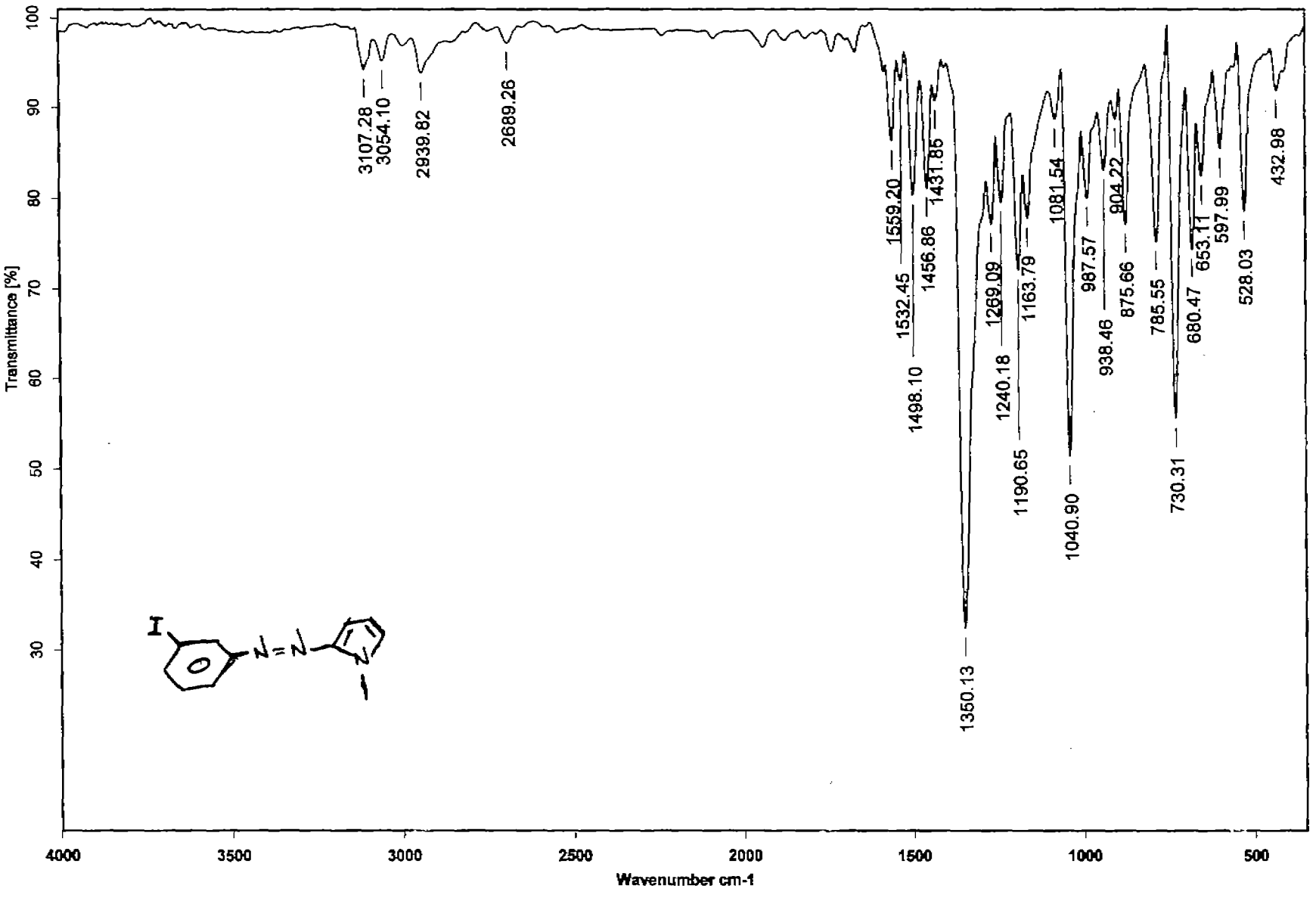
X : parts per Million : 13C

OrtolAzopirrol_1H_-4.jdf





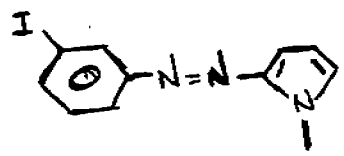
**Instituto de Química, UNAM** Laboratorio de Espectroscopía




C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-001\838.0 Dr.J.Lopez m-Iazopirrol KBr/Pastilla RPM

13/05/2010

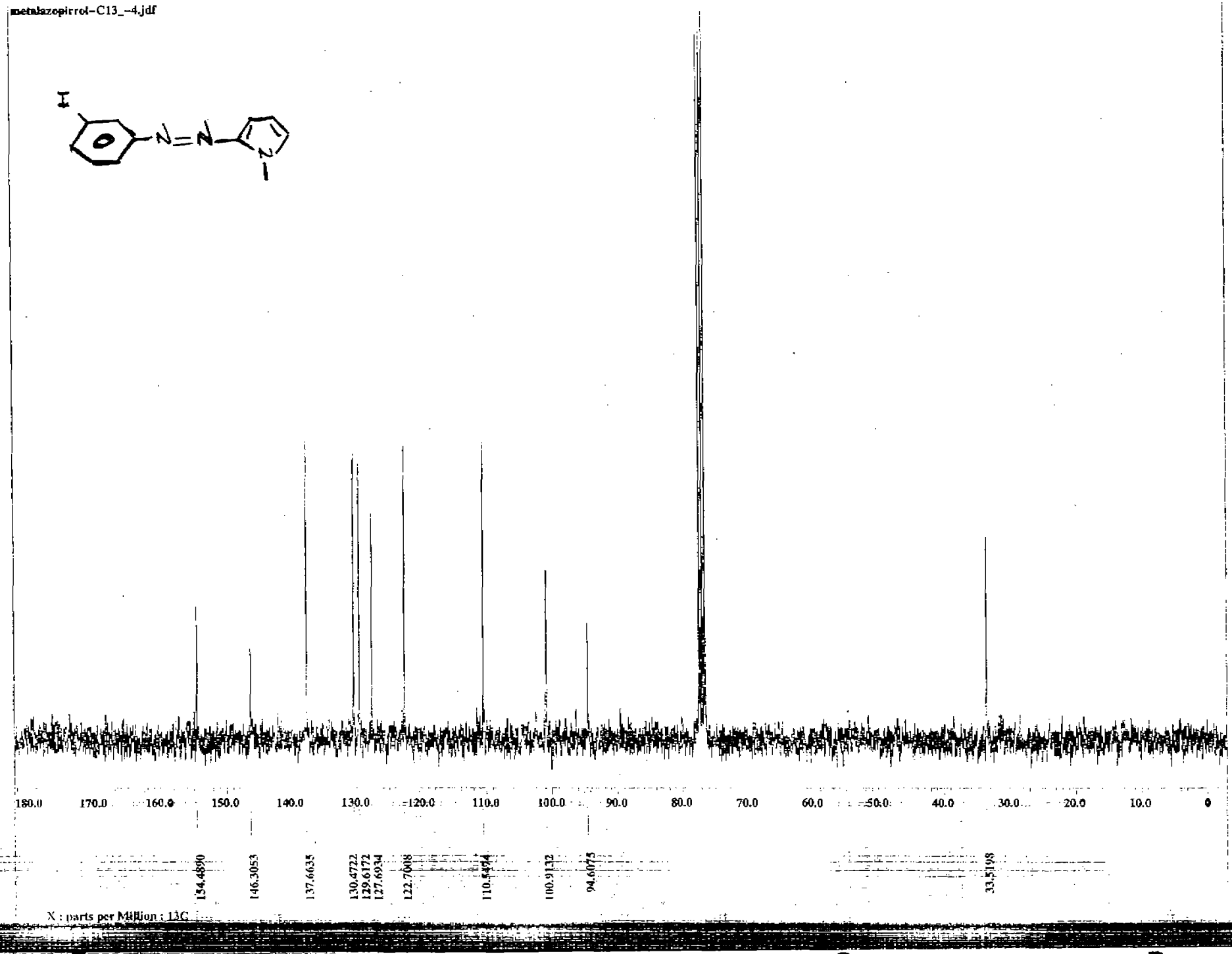
metaIazopirrol-1H_-5.jdf



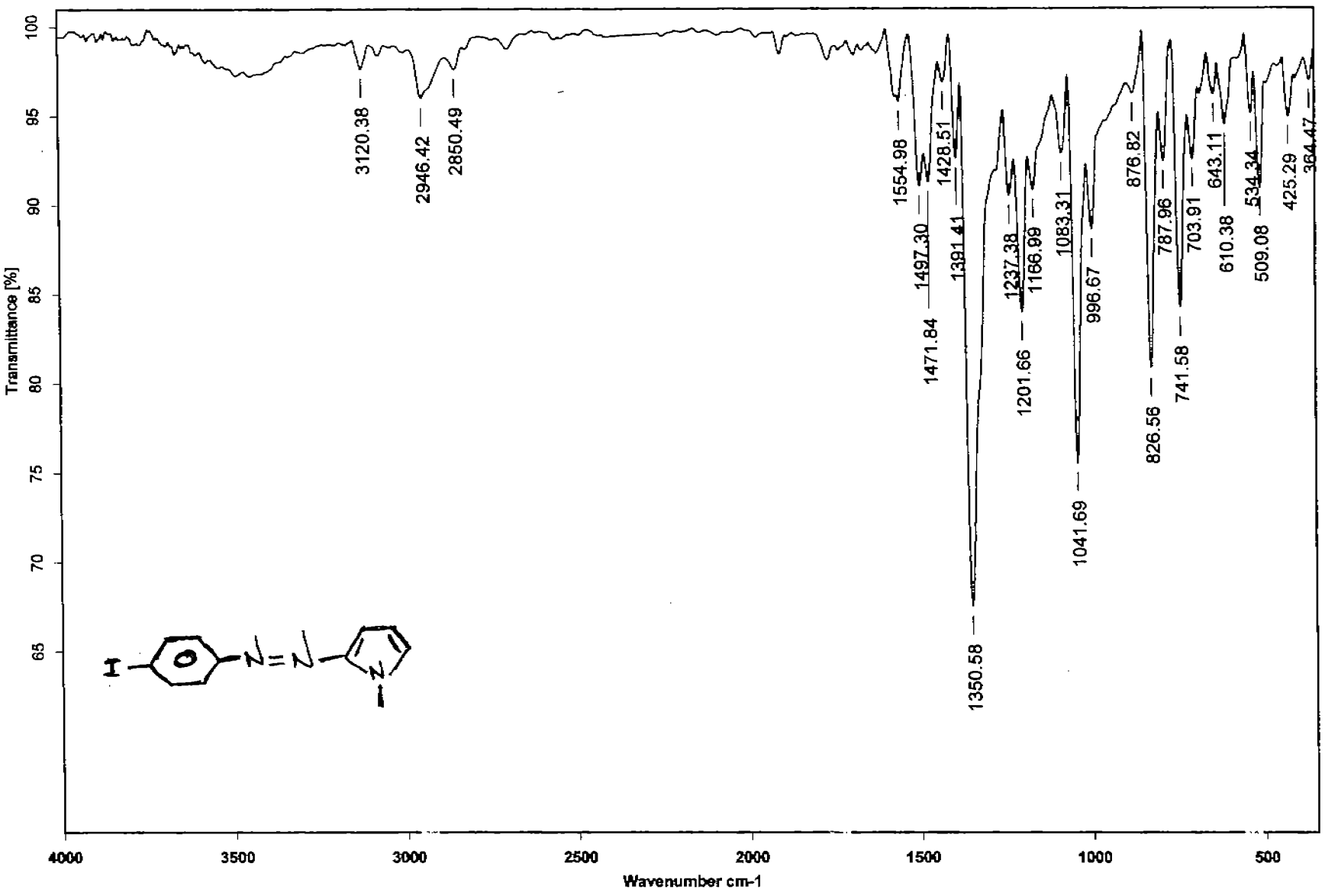

10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0

8.1133 7.7727 7.7471 7.6665 7.6443 7.4471 7.3018 7.2787 7.1496 7.1112 6.9514 6.7188 6.7106 6.7055 6.2930 6.2852 5.2835 3.9480

X : parts per Million : 1H


metalazopirrol-C13_-4.jdf
I
N
N
N
I
180.0
170.0
160.0
150.0
140.0
130.0
120.0
110.0
100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0
154.4890
146.3053
137.6635
130.4722
129.6172
127.6934
122.7008
110.8494
100.9132
94.6075
33.5198
X : parts per Million : 13C

**Instituto de Química, UNAM** Laboratorio de Espectroscopía

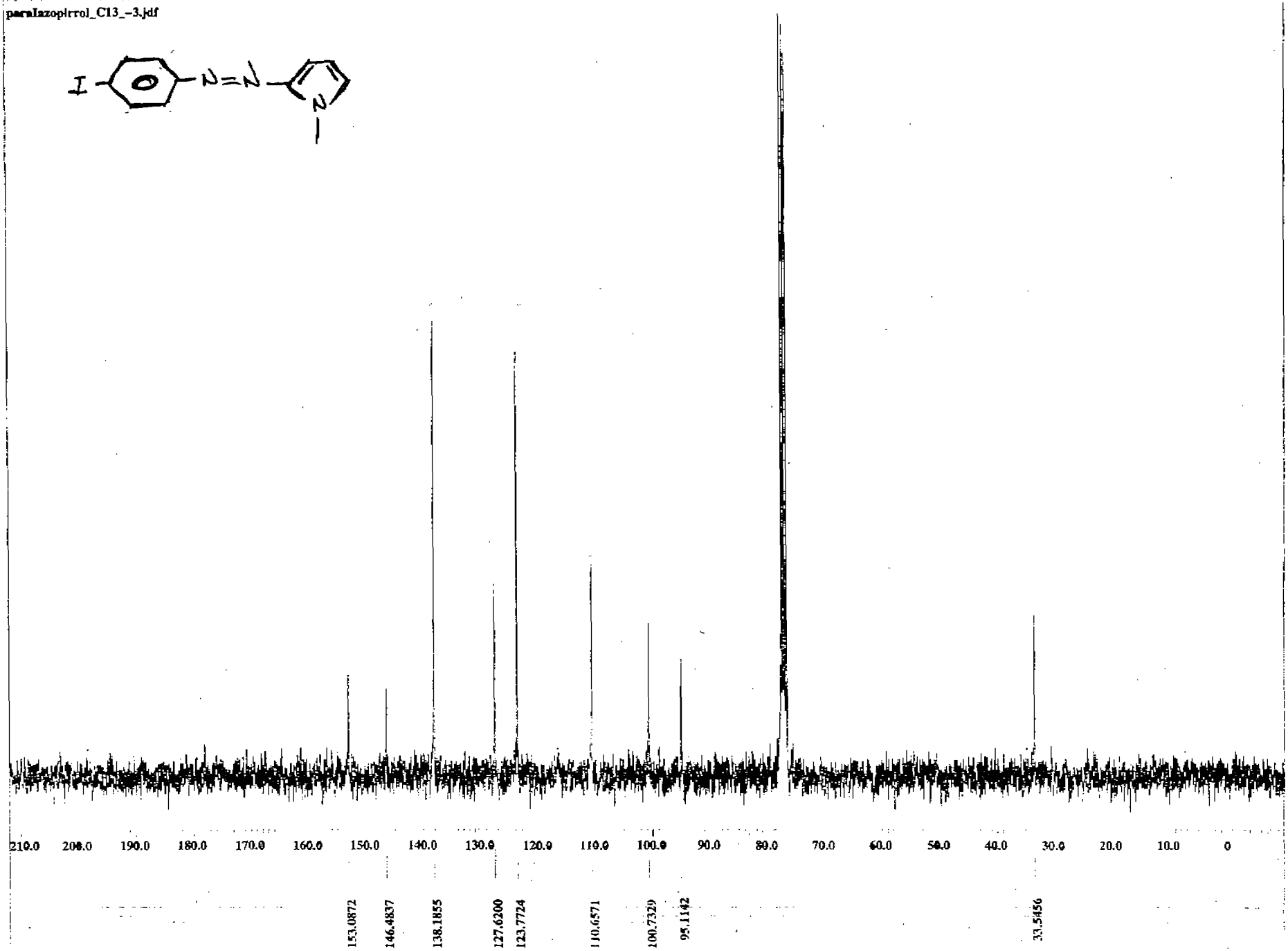



C:\Infrarrojo\AIR-LEP-IQUI-001\839.0 Dr.J.Lopez p-lazopirrol KBr/Pastilla RPM

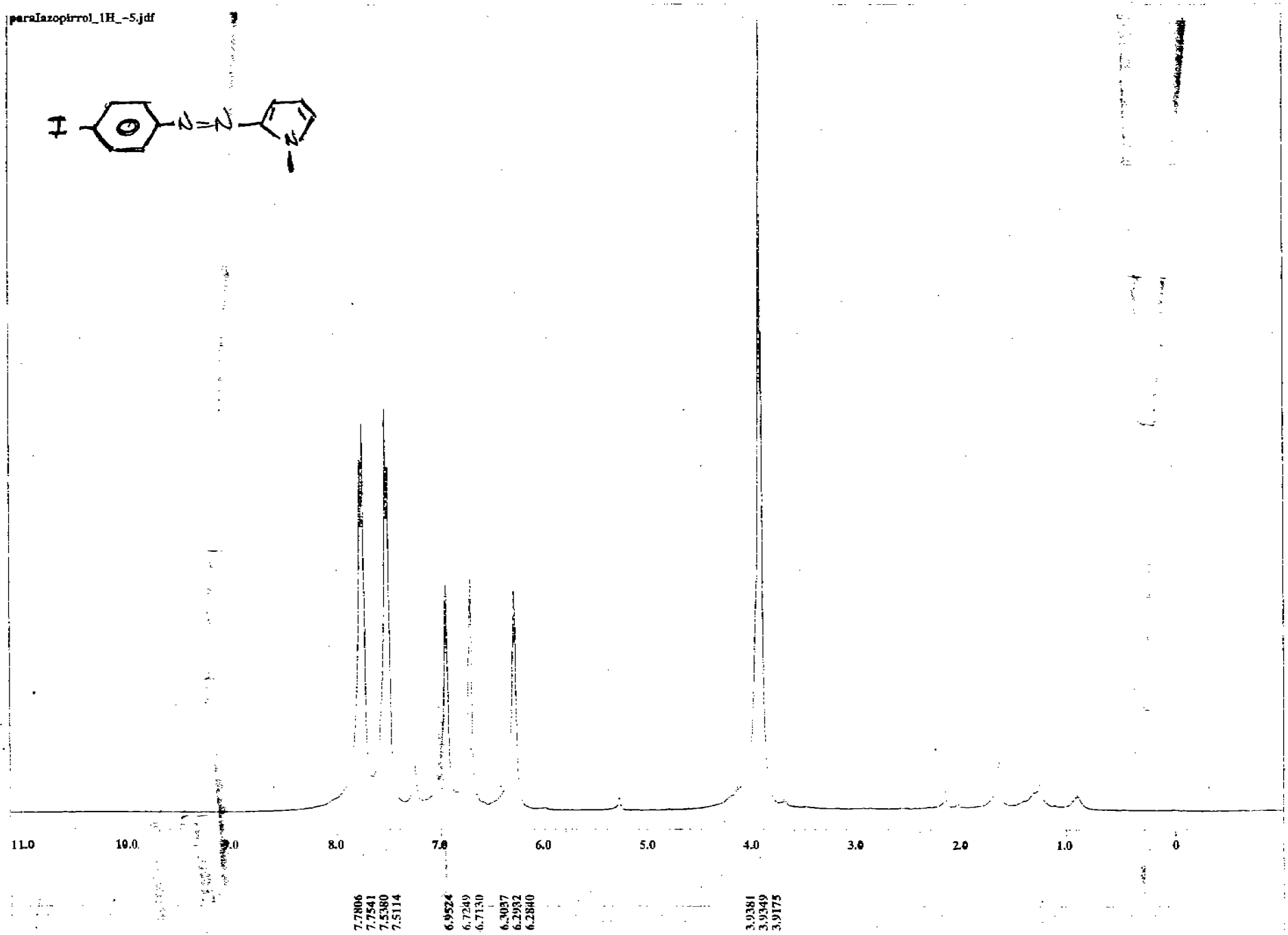
13/05/2010

paraIazopirrol_C13_-3.jdf






X : parts per Million : 13C


paralazopirrol_1H_-5.jdf
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
4.0
3.0
2.0
1.0
0
7.7806
7.7541
7.5380
7.5114
6.9524
6.7249
6.7130
6.3037
6.2932
6.2840
3.9381
3.9349
3.9175
X : parts per Million : 1H