



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS CON UNIDADES DE  
PIRROL Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ELÉCTRICAS

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
CHRISTOPHER YUSEF LEÓN VALDIVIESO

TUTOR PRINCIPAL:  
LIOUDMILA FOMINA, INST. DE INV. EN MATERIALES

MÉXICO, D.F. SEPTIEMBRE DE 2013



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Roquero Tejeda Pedro  
Secretario: Dr. Gimeno Seco Miquel  
Vocal: Dra. Carreón Castro María del Pilar  
1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Salcedo Pintos Roberto René  
2<sup>d o</sup>. Suplente: Dra. Fomina Lioudmila

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Facultad de Química, UNAM. Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

**TUTOR DE TESIS:**

LIOUDMILA FOMINA



-----  
**FIRMA**

(Segunda hoja)

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante la realización de la maestría. Número de becario: 245495.

A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) por la educación de calidad que me fue brindada.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) por las facilidades otorgadas para la realización de mi trabajo de Tesis.

A la Dra. Lioudmila Fomina por brindarme su asesoría, apoyo y paciencia todo este tiempo.

Al Dr. Roberto R. Salcedo Pintos por su gran ayuda y consejos.

Al I. Q. Gerardo Cedillo Valverde, al Q. Miguel Ángel Canseco Martínez, a la M. en C. Virginia Gómez Vidales y al Dr. José Alejandro Baeza Reyes, a todos ellos por su gran apoyo técnico y académico durante la realización de esta Tesis.

Al jurado evaluador por sus valiosas opiniones acerca del presente trabajo.

A mis amigos de la Facultad de Química por dejarme compartir con ellos esta grata experiencia.

A mis padres y hermanos por ser la piedra angular de mi formación. A ellos siempre.

## ÍNDICE

---

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
<b>1.- Introducción y Objetivos.</b>	<b>3</b>
1.1.- Introducción.	3
1.2.- Objetivos.	4
1.2.1.- Objetivo General.	4
1.2.2.- Objetivos Particulares.	4
<b>2.- Antecedentes.</b>	<b>6</b>
2.1.- Materiales conductores orgánicos.	6
2.1.1.- Semiconductores y control del Band Gap ( $E_g$ ).	8
2.1.2.- Tipos de materiales conductores orgánicos.	10
2.2.- Complejos de transferencia de carga (CTC).	13
2.2.1.- Requisitos para la formación de CTC.	14
2.2.1.- Síntesis de CTC.	15
2.3.- Diacetilenos y pirroles.	20
2.3.1.- Síntesis de diacetilenos simétricos.	20
2.3.2.- Reacciones de adición en diacetilenos.	22
2.3.3.- Síntesis de pirroles 2,5-disustituidos a partir de diacetilenos.	23
2.4.- Electroquímica.	25
2.4.1.- El proceso electroquímico.	25
2.4.2.- Métodos electroanalíticos.	28
<b>3.- Resultados y discusión.</b>	<b>36</b>
3.1.- Cálculos y resultados teóricos.	36
3.1.1.- Cálculo de energía de orbitales HOMO, LUMO.	36
3.1.2.- Resultados de energías de orbitales HOMO, LUMO.	36
3.2.- Resultados experimentales.	39
3.2.1.- Síntesis de 1,4-difenilbuta-1,3-diino.	39

3.2.2.- Síntesis y caracterización del compuesto 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (4a).	41
3.2.2.1.- Espectroscopía de Infrarrojo.	41
3.2.2.2.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $^1\text{H}$ RMN).	42
3.2.2.3.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN).	43
3.2.3.- Síntesis y caracterización del 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol (4b).	45
3.2.3.1- Espectroscopía de Infrarrojo.	45
3.2.3.2.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $^1\text{H}$ RMN).	46
3.2.3.3.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN) en estado sólido.	47
3.2.4. Electrosíntesis y caracterización del CTC 4a –TTF (5).	49
3.2.4.1.- Caracterización por VC de los compuestos precursores.	40
3.2.4.2.- Electrosíntesis del CTC 4a-5 por electrólisis a potencial constante.	52
3.2.4.3.- Espectroscopía de Infrarrojo.	55
3.2.4.4.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $^1\text{H}$ RMN).	57
3.2.4.5.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN)	59
3.2.4.6.- Espectrometría de masas.	60
3.2.4.7.- Resonancia Paramagnética de Electrón (EPR).	61
3.2.4.8.- Espectroscopía de UV-Visible.	66
3.2.5.- Propiedades eléctricas de los compuestos sintetizados.	67
<b>4.- Desarrollo experimental.</b>	71
4.1.- Detalles Instrumentales	71
4.2.- Reactivos y Disolventes	71
4.3.- Síntesis y caracterización de compuestos.	71
<b>5.- Conclusiones.</b>	80

## RESUMEN

En las últimas décadas ha crecido el interés en los materiales orgánicos conductores, ya que se han convertido en el objeto de estudio de diversos grupos de investigación interesados en desarrollar nuevos materiales. Los complejos de transferencia de carga (CTC) representan un tipo importante de materiales conductores orgánicos, ya que exhiben valores altos de conductividad, así como versatilidad en su diseño.

En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de compuestos orgánicos que contienen pirroles 2,5-disustituidos. Estos compuestos fueron el 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol y el 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol, de los cuales ya existe el reporte previo de su síntesis por nuestro grupo de trabajo.

También se realizó la síntesis y caracterización del CTC formado por el 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol y el tetratiofulvaleno (TTF) (del que no existe reporte en la literatura) por síntesis electroquímica. Los resultados de la caracterización del CTC sintetizado, muestran que los compuestos que lo forman comparten un electrón proveniente del TTF y que se deslocaliza en la estructura del 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol.

Asimismo, se llevó a cabo el cálculo de la diferencia de los niveles de energía HOMO-LUMO (*band gap*) de los compuestos 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol, 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol y del CTC 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol – TTF, encontrándose que los tres compuestos sintetizados presentan *band gaps* que los colocan dentro de la clasificación de materiales con potencial comportamiento semiconductor, lo cual se infiere del análisis de sus propiedades eléctricas.

A pesar de que las propiedades eléctricas del CTC sintetizado en la presente Tesis no pudieron ser evaluadas, se obtuvo una buena aproximación teórica de su *band gap* comparado con el *band gap* obtenido experimentalmente mediante espectroscopía UV-Visible, y cuyo valor también puede considerarse propio de materiales con comportamiento semiconductor.

## ABSTRACT

In the last decades the interest in organic conductors has grown, so they have become the object of study of many research groups that are interested in developing new materials with important conducting properties. The charge transfer complexes (CTC) represent an important kind of organic conductors, because they exhibit high conductivity values, as well as versatility for their design.

In this work, the synthesis and characterization of organic compounds containing 2,5-disubstituted pyrroles was carried out. These compounds were the 1-(4-nitrophenyl)-2,5-diphenylpyrrole and 1-(4-carboxyphenyl)-2,5-diphenylpyrrole. There are previous reports of their synthesis by our group.

We also conducted the synthesis and characterization of CTC formed by 1-(4-nitrophenyl)-2,5-diphenylpyrrole and tetrathiofulvalene (TTF) (which has no previous reports in literature) by electrochemical method. The results of the characterization of the CTC synthesized show that the compounds involved share an electron from the TTF that migrates to the structure of 1-(4-nitrophenyl)-2,5-diphenylpyrrole.

It was also carried out the calculation of the difference in HOMO-LUMO energy levels (band gap) of compounds 1-(4-nitrophenyl)-2,5-diphenylpyrrole, 1-(4-carboxyphenyl)-2,5-diphenylpyrrole and CTC 1-(4-nitrophenyl)-2,5-diphenylpyrrole–TTF. We found the three compounds to exhibit *band gaps* that place them within the classification of materials with potential semiconducting behavior, and this can be demonstrated by analyzing their electrical properties.

Although the electrical properties of CTC synthesized in this Thesis could not be evaluated, we obtained a good approximation of the theoretical *band gap* compared with the *band gap* obtained experimentally by UV-Visible spectroscopy, which value may be considered among materials with semiconducting behavior.

## 1.- Introducción y objetivos.

### 1.1.- Introducción.

Hasta hace relativamente poco tiempo, el estudio de las propiedades tales como la conductividad eléctrica se limitaba a compuestos de naturaleza metálica o inorgánica. Sin embargo, durante las últimas décadas se ha desarrollado un enorme interés en la síntesis y caracterización de compuestos orgánicos moleculares y poliméricos que presentan propiedades eléctricas conductoras, además de propiedades óptico-magnéticas <sup>[1]</sup>.

La conductividad eléctrica está ligada con el valor de la diferencia HOMO-LUMO (*band gap* o banda prohibida) del material en cuestión; entre más bajo sea el valor del *band gap*, más elevado será el valor de la conductividad eléctrica. El valor del *band gap* (en semiconductores orgánicos) y la formación de la banda de conducción (en metales orgánicos) están directamente conectados con la posición de los niveles HOMO-LUMO en las moléculas individuales así como en las interacciones intermoleculares en los sólidos <sup>[2]</sup>.

Actualmente es posible el diseño de materiales conductores orgánicos con niveles HOMO-LUMO ajustables con el fin de obtener valores de conductividad deseados para su potencial aplicación <sup>[2,3]</sup>.

Los CTC, que son el mayor tipo de compuestos conductores orgánicos, son materiales atractivos debido a sus propiedades electrónicas y estructuras únicas. Han sido ampliamente usados en celdas fotovoltaicas, transistores y otros aparatos que usan películas delgadas de material semiconductor <sup>[4]</sup>.

La síntesis de nuevos CTC puede realizarse mediante síntesis química convencional o mediante electrosíntesis. A pesar de que la primera técnica ha sido ampliamente usada, la electrosíntesis presenta ciertas ventajas que pueden ser definitorias al realizar la elección del método:

- La cinética depende del potencial aplicado
- Se puede conocer el grado de transformación de una molécula (en cuanto a su estado de oxidación), por el consumo de carga
- Hay menos productos secundarios
- Se pueden generar especies electroactivas
- Proceso que ocurre en una superficie, por tanto, se puede tener electroselectividad.

El desarrollo de compuestos modelo con tendencia a la reducción del *band gap* electrónico es un caso de estudio importante en el campo de los materiales electrónicos orgánicos. Un ejemplo de lo anterior es el diseño y síntesis de nuevos materiales semiconductores mediante la inclusión de grupos electroattractores sobre compuestos que contienen unidades de pirrol. Dicho trabajo fue realizado por nuestro grupo de investigación de manera exitosa [2]. El siguiente paso propuesto es diseñar y sintetizar nuevos complejos de transferencia de carga usando los compuestos obtenidos anteriormente.

## **1.2.- Objetivos.**

### **1.2.1.- General.**

Sintetizar y caracterizar compuestos derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol como posibles semiconductores orgánicos y potenciales bloques de construcción de nuevos CTC con el TTF.

### **1.2.2.- Particulares.**

- ❖ Efectuar el estudio teórico de los niveles de energía HOMO y LUMO de la familia de compuestos 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [ $R = -NO_2, -COOH$ ], así como del CTC 1-(4-*nitro*fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol – TTF.
- ❖ Sintetizar los derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [ $R = -NO_2, -COOH$ ] mediante la adición de las correspondientes aminas sobre 1,4-difenilbuta-1,3-diino.
- ❖ Sintetizar el CTC 1-(4-*nitro*fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol – TTF mediante electrosíntesis por cronoamperometría.
- ❖ Caracterizar los compuestos 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [ $R = -NO_2, -COOH$ ] y el CTC 1-(4-*nitro*fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol – TTF.
- ❖ Estudiar las propiedades eléctricas de los compuestos sintetizados.

Referencias:

- [1] J. L. Segura. **1994**. *Síntesis y estudio electroquímico de complejos de transferencia de carga inter e intramoleculares*. Memoria para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, España.
- [2] G. Zaragoza. **2008**. *Síntesis y caracterización de monómeros y polímeros con unidades de pirrol a partir de modificación de diacetilenos con aminas aromáticas*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas. UNAM, México.
- [3] L. Fomina, G. Zaragoza, M. Bizarro, J. Godínez, I. P. Zaragoza, R. Salcedo. *Mat. Chem. Phys.*, 124, **2010**, 257-263.
- [4] L. Ren, X. Xian, K. Yan, L. Fu, Y. Liu, S. Chen, Z. Liu. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20, 1209-1223.
- [5] A. Cázares, M.E. Sánchez, J. Chávez, B. Frontana. *Rev. Ing. Mec.*, **2003**, 3, 15-20.
- [6] G. Guirado. **2001**. *Aproximación electroquímica a la reacción de sustitución nucleofílica aromática*. Memoria para obtener grado de Doctor en Química. Universidad Autónoma de Barcelona, España.

## 2.- Antecedentes.

### 2.1.- Materiales conductores orgánicos.

Recientemente, los materiales semiconductores orgánicos han empezado a jugar un papel importante en tecnologías de la electrónica y fotónica, ya que son materiales que presentan propiedades eléctricas similares a las de los semiconductores inorgánicos en combinación con las propiedades inherentes de los plásticos (bajo costo, fácil procesabilidad, flexibilidad y versatilidad para su síntesis química) <sup>[1,2]</sup>. De esta manera, los compuestos orgánicos, que anteriormente habían sido considerados como materiales aislantes, han llamado la atención dado a que se ha demostrado que no son sólo capaces de conducir la electricidad como los metales, sino también de ser superconductores <sup>[3]</sup>.

Los primeros indicios de conductividad ( $\sigma$ ) en materiales orgánicos fueron descubiertos en el bromuro de perileno ( $\sigma = 10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en 1954 <sup>[4]</sup>. Posteriormente los investigadores Shirikawa, Heeger y MacDiarmid, en 1975, llevaron a cabo una colaboración que les permitió llegar al descubrimiento de una película de poliacetileno oxidado con vapores de cloro, yodo o bromo que presenta una conductividad  $10^9$  veces mayor de lo que era originalmente. En 1962 se dan a conocer las primeras sales conductoras del tetracianoquinodimetano (TCNQ), para posteriormente dar paso al primer CTC (un tipo de compuesto que será presentado a detalle más adelante) entre el TCNQ y el TTF en 1973. En 1980 se realiza la síntesis del primer superconductor orgánico; la sal de tetramiltetraselenofulvaleno (TMTSF)X, a 0.9K y 12Kbar para  $X=\text{PF}_6^-$  y a 1.4K y presión ambiente para  $X=\text{ClO}_4^-$  <sup>[3,5a]</sup>.

En la actualidad se conocen más de 120 superconductores orgánicos moleculares, y en la última década se han conseguido materiales con superconductividad por encima de la temperatura crítica de 12K y presión ambiental <sup>[6]</sup>.

Dentro de las aplicaciones de los semiconductores orgánicos se encuentran los diodos emisores de luz (LED's), los transistores y las celdas fotovoltaicas, así como dispositivos electroluminiscentes <sup>[1]</sup>; mientras que los superconductores orgánicos tienen aplicaciones como los imanes súperpotentes o los ordenadores ultra rápidos <sup>[5a]</sup>.

De manera paralela a la conductividad eléctrica, también se ha dirigido la atención a las nuevas propiedades magnéticas que puedan presentar los materiales orgánicos, y su posible uso en grabaciones magnéticas, así como en la magneto-óptica <sup>[5a]</sup>.

La conductividad eléctrica de los materiales orgánicos depende del tipo al que pertenezcan. La figura 2.1.1 es un gráfico donde se muestra el desempeño conductor de diversos materiales orgánicos, así como de materiales inorgánicos con el propósito de poder compararlos [5b].

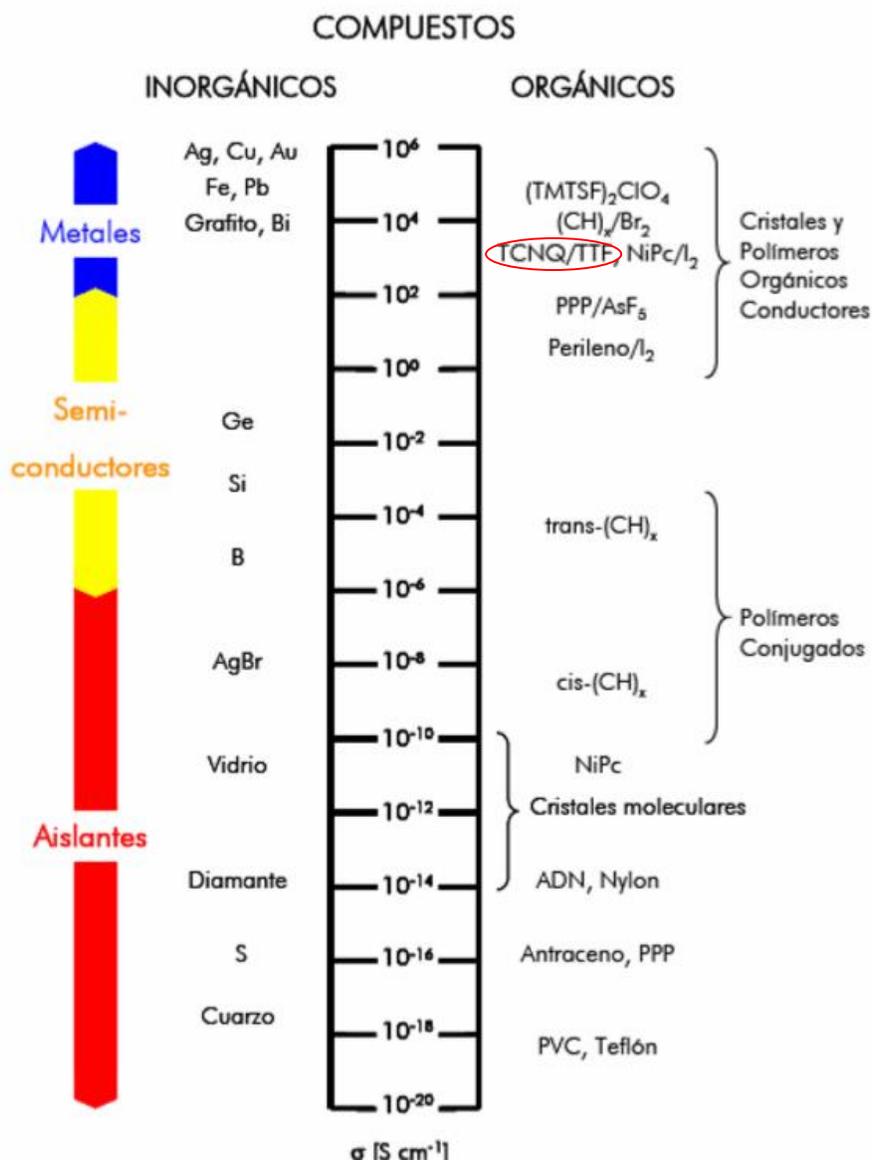


Figura 2.1.1.- Conductividad de diferentes materiales orgánicos e inorgánicos.

### 2.1.1.- Semiconductores y control del Band Gap ( $E_g$ ).

Todos los conductores y semiconductores orgánicos se encuentran integrados por moléculas que son altamente conjugadas y son ricas en electrones  $\pi$ . La principal razón es que los orbitales  $\pi$  son energéticamente accesibles para el transporte eléctrico. Los semiconductores orgánicos se clasifican comúnmente como de *tipo p* (conduce vacantes) o de *tipo n* (conduce electrones) dependiendo del transporte de carga que sea más eficiente en el material. Existen mucho menos ejemplos de semiconductores *tipo n* que *tipo p*. Una de las razones es la inestabilidad inherente de los aniones orgánicos en presencia de aire y agua (se oxidan fácilmente con el  $O_2$  y el  $H_2O$  del ambiente) [2].

Para materiales electrónicos orgánicos el comportamiento de un electrón, incluyendo transferencia y transporte de electrones, dopado *n* o *p*, entre otros, depende esencialmente de los niveles de energía HOMO (*highest occupied molecular orbital*) y LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) y de la interacción entre orbitales. Mediante el diseño de moléculas con energía HOMO y LUMO ajustables, es posible tener control sobre las propiedades electrónicas del material y de su desempeño en dispositivos optoelectrónicos (OLED's, celdas solares, transistores de capa fina, sensores, etc.) [1,2]. Una de las grandes ventajas de los semiconductores orgánicos es la posibilidad de ajustar el valor del *band gap* ( $E_g$ ) por modificación química [7]. De esta forma es posible tener control sobre las propiedades electrónicas de los materiales. Las moléculas con bajas diferencias de energía HOMO-LUMO son de particular importancia por su facilidad para donar (HOMO) o aceptar (LUMO) un electrón, que es el proceso básico en todos los dispositivos electrónicos orgánicos. Existen dos vías para reducir el valor del *band gap*:

- i) Extendiendo la conjugación  $\pi$  en la molécula
- ii) Agregando sustituyentes electroattractores al sistema

La primera estrategia ha sido ampliamente empleada en la síntesis de oligómeros y polímeros semiconductores y la segunda en el diseño de semiconductores *tipo n* [2,7]. Para moléculas pequeñas, un  $E_g$  pequeño es una característica rara, sin embargo ha sido obtenido con ayuda de la primera estrategia. También existen varios ejemplos de moléculas con  $E_g$  ajustable por medio de la segunda estrategia, como es ejemplificado por derivados del complejo de transferencia de carga TTF-A (donde A es un aceptor de electrones) [8].

El valor de  $E_g$  también está muy influenciado por las interacciones intermoleculares en el sólido. Para que el transporte de carga intermolecular sea rápido, la superposición entre las funciones de onda entre moléculas adyacentes debe ser tan grande como sea posible. Esto es naturalmente dependiente del tipo de enlace entre las moléculas, la simetría molecular y el empaquetamiento en el sólido [2,7,9].

Desde un punto de vista químico, el proceso de transferencia de carga puede ser expresado como una reacción de transferencia de electrones (Figura 2.1.1.1). Las reacciones de transferencia de electrones, que también son reacciones redox, se encuentran entre las reacciones químicas más comunes. La variación de energía libre que dirige esta reacción es la diferencia en los potenciales de reducción entre el donador y el aceptor.

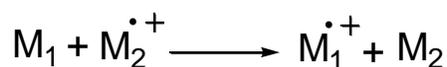


Figura 2.1.1.1.- Reacción de transferencia de electrones.

Como se mencionó anteriormente, se ha desarrollado una cantidad mucho menor de semiconductores *tipo n* que del *tipo p*. Es por ello que el diseño de este tipo de materiales resulta de gran relevancia, pues la industria electrónica demanda materiales estables y eficientes del *tipo n* para su aplicación en OLEDs, celdas solares y transistores de capa fina [7,9], ya que dichos dispositivos optoelectrónicos funcionan con una combinación de materiales *tipo n* y *tipo p*, como se muestra en la figura 2.1.1.2. Una de las estrategias para obtener nuevos materiales de *tipo n* es la adición de grupos fuertemente electroattractores (nitro, ciano, perfluoroalquil, etc.) a estructuras conocidas de *tipo p* (naftaleno, perileno, etc.) [9].

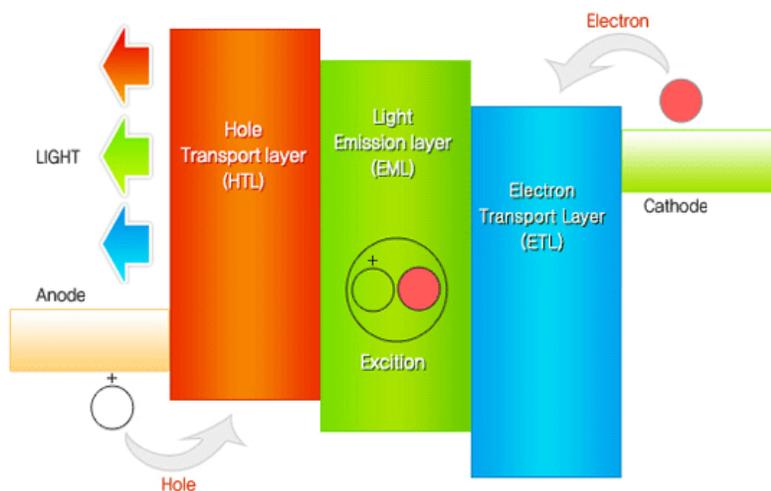


Figura 2.1.1.2.- Funcionamiento de un dispositivo optoelectrónico.

### 2.1.2.- Tipos de materiales conductores orgánicos.

Es posible agrupar los materiales conductores orgánicos dentro de 3 grandes grupos de acuerdo a su estructura, los cuales son: polímeros, metalmacrociclos poliméricos, y los cristales moleculares [5a,10].

*Polímeros conductores.*- A principios de los años 1970 en el laboratorio del Dr. Shirikawa se investigaba la síntesis química del poliacetileno (PA) utilizando los catalizadores Ziegler-Natta. Sin embargo, no fue sino hasta finales de esa misma década, cuando fue tratado dicho poliacetileno en láminas con halógenos, pudiéndose observar un aumento en la conductividad ( $\sigma$ ) de dicho material en más de mil millones ( $\sigma \approx 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) con respecto al material original. A partir de este descubrimiento se desarrolló de manera espectacular, en los años sucesivos, el campo de los polímeros conductores, y se buscaron otros polímeros conjugados de mayor estabilidad que el PA. De esta manera fueron sintetizados el polipirrol, la polianilina y politiofeno [11]. Actualmente, haciendo uso de la versatilidad de síntesis de los polímeros, se desarrollan nuevas estructuras altamente conjugadas que puedan presentar propiedades eléctricas importantes [1].

La característica estructural más importante de los polímeros conductores es su sistema  $\pi$  extendido a lo largo de un gran número de unidades monoméricas. Este rasgo característico origina materiales de baja dimensionalidad con una conductividad fuertemente anisotrópica, siendo la dirección de máxima conductividad coincidente con la dirección de la cadena [5a,11].

*Metalmacrociclos poliméricos.*- Son complejos metálicos que contienen un sistema macrocíclico ordenado en una estructura apilada que presenta propiedades conductoras. Son muy escasos los complejos metalmacrocíclicos que se organizan de forma espontánea originando estructuras apiladas con carácter semiconductor, por lo que es usada la técnica de “dopado” para conseguir dicha organización.

Con el fin de poder conseguir un control sobre la distancia interplanar de las unidades moleculares paralelas y obtener un solapamiento óptimo de los orbitales responsables de la conductividad, se han desarrollado los polímeros metalmacrocíclicos denominados “brocheta”, los cuales contienen un ligando bidentado unido al metal del metalmacrociclo, permitiendo la formación de especies poliméricas en las que la distancia

entre macrociclos viene fijada por el mismo ligando, como se muestra en la figura 2.1.2.1 [5a].

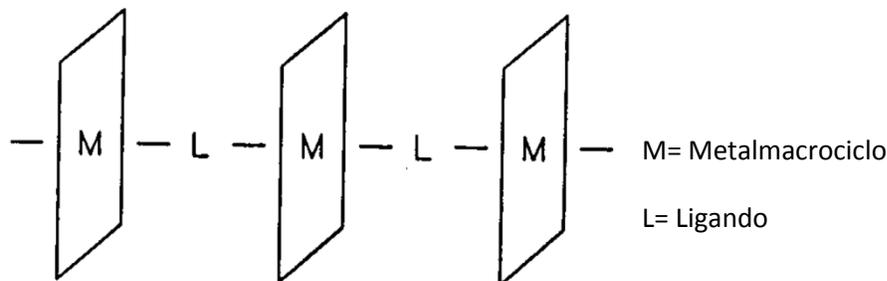


Figura 2.1.2.1.- Metalmacrocielo tipo "brocheta".

A pesar de las grandes dificultades presentadas en la síntesis de estructuras macrocíclicas, como rotaxanos y catenanos, se han obtenido buenos resultados en la conductividad de los complejos cuando se les incorpora metales como el  $Zn^{2+}$  y el  $Cu^{1+/2+}$  [12].

*Cristales moleculares.*- Los cristales moleculares conductores son sales orgánicas que presentan el fenómeno de transferencia de carga (transición electrónica hacia un estado electrónico excitado) [10].

Existen dos tipos importantes de cristales moleculares: las sales derivadas del fullereno, y los CTC [5a,5b].

- 1) Sales derivadas del fullereno: En el campo de los materiales moleculares conjugados, no puede dejar de mencionarse al buckminsterfullereno ( $C_{60}$ ) (Figura 2.1.2.2), descubierto en 1985 por Kroto y colaboradores [2,5a]. Muy pronto, después del descubrimiento de esta fascinante estructura molecular, el fullereno y sus sales de transferencia de carga demostraron ser materiales electrónicos prometedores. Han sido descubiertas conductividad metálica y superconductividad en varios complejos aniónicos de fullereno. Las propiedades fotofísicas del buckminsterfullereno, incluyendo la alta absorción en la región visible del espectro electromagnético, así como la habilidad para llevar a cabo la separación de carga fotoinducida, colocan al fullereno y a sus derivados dentro de los más importantes materiales orgánicos con aplicaciones fotovoltaicas y, particularmente, en celdas solares plásticas [2].

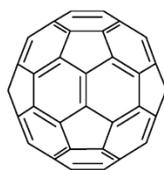


Figura 2.1.2.2.- Buckminsterfullereno. (C60)

Dado que estos materiales son fácilmente asequibles e incluso comercialmente disponibles, la exploración de sus enormes posibilidades queda limitada únicamente por la imaginación de los investigadores <sup>[5a]</sup>.

- 2) Los CTC: son el resultado de la asociación de dos moléculas individualmente sintetizadas y posteriormente condensadas en una sola fase, en donde las propiedades finales del nuevo material dependen de las propiedades de cada unidad molecular <sup>[5a,13]</sup>.

A partir del descubrimiento del CTC formado por TTF-TCNQ en 1973 (Figura 2.1.2.3), el cual es considerado como el primer metal orgánico verdadero <sup>[13]</sup>, comenzó el auge de investigación en el campo de los conductores orgánicos y superconductores, de tal manera que se han estudiado diversos sistemas que igualen o mejoren el comportamiento conductor del CTC TTF-TCNQ ( $\sigma = 10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) <sup>[14]</sup>.

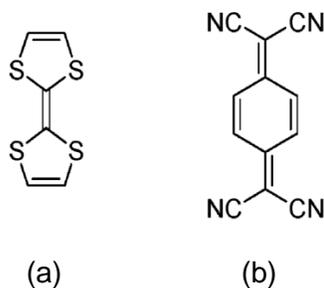


Figura 2.1.2.3.- Estructuras de las moléculas TTF (a) y TCNQ (b).

Una descripción más detallada de este tipo de materiales se verá en la siguiente sección.

## 2.2.- Complejos de transferencia de carga (CTC).

Los CTC son compuestos orgánicos que están formados por un apilamiento de moléculas planas dispuestas unas sobre otras y poseen un carácter unidimensional muy pronunciado <sup>[13]</sup>. Se caracterizan por tener una estructura medular, en la cual, las moléculas conjugadas simétricas son arregladas en columnas lineales. La figura 2.2.1 muestra el arreglo del apilamiento de las moléculas de TTF y TCNQ que forman el correspondiente CTC.

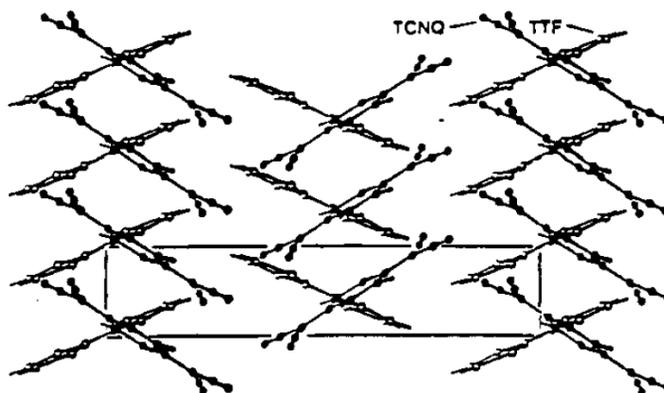


Figura 2.2.1.- Estructura del CTC TTF-TCNQ.

En un CTC, las interacciones que prevalecen están en el eje paralelo de dicha médula, mientras que las interacciones que se encuentran en dirección perpendicular a ésta pueden ser descartadas. Por lo tanto, los CTC exhiben una alta anisotropía de propiedades físicas, especialmente cuando se trata de conductividad eléctrica <sup>[5a,10,13]</sup>. Como resultado de esta anisotropía se pueden llegar a encontrar relaciones de conductividades en las tres direcciones principales de hasta 500:5:1 <sup>[5a, 5b]</sup>.

Estos materiales tienen la ventaja de poder modular sus propiedades físicas en las organizaciones supramoleculares mediante la modificación de su arquitectura de forma controlada; como en todo material molecular, el control de las propiedades se encuentra soportado en la posibilidad de diseño de las moléculas a voluntad, especialmente, de los donadores orgánicos <sup>[6]</sup>.

### 2.2.1.- Requisitos para la formación de CTC.

El conocimiento de las características del complejo TTF-TCNQ ha permitido determinar cuáles son los requisitos para que un grupo de moléculas desorganizadas adopten una disposición eléctricamente conductora. Tales requisitos son los siguientes:

1) Las moléculas han de estar espacialmente próximas y con entornos cristalográficos y electrónicos similares. Esta situación se consigue cuando *moléculas planas y conjugadas cristalizan en apilamientos segregados de donadores (D) y aceptores (A)* (Figura 2.2.1.1). Lamentablemente, el apilamiento mezclado que contiene de forma alternativa moléculas donadoras yceptoras en cada apilamiento es, en general, el modelo termodinámicamente favorecido [5a,14,15].

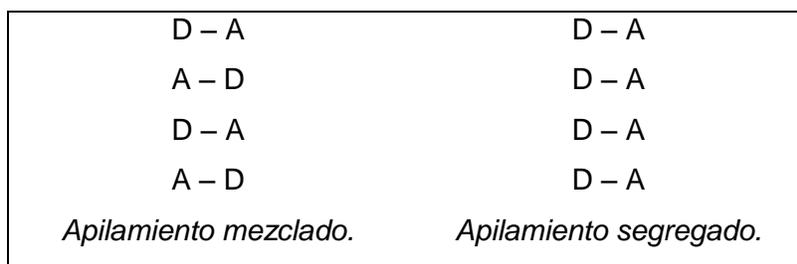


Figura 2.2.1.1.- Tipos de apilamiento en un CTC.

2) El segundo requisito para alcanzar el estado metálico es que las *moléculas se encuentren en un estado de oxidación fraccionado*. Parte de esta exigencia es análoga a la norma clásica de que en un metal, la banda ocupada más alta tiene que estar sólo parcialmente llena, lo que corresponde en los CTC a una transferencia electrónica donador-aceptor parcial. En estas bandas parcialmente llenas es posible la movilidad electrónica ya que hay estados energéticos vacíos próximos al nivel de Fermi (estado electrónico ocupado más alto) dentro de la propia banda de conducción. En los CTC estos estados provienen de los orbitales HOMO de las moléculas donadoras y los LUMO de lasceptoras [5a,14].

3) Además del grado fraccional de transferencia de carga, ésta tiene que estar deslocalizada a lo largo del apilamiento. Cuanto más próximas se encuentren las moléculas en el apilamiento, mayor será el solapamiento de los orbitales entre ellos y, en consecuencia, mayor será la deslocalización de la carga. Por tanto, el tercer requisito para la formación de CTC conductores es que *las moléculas se encuentren en el apilamiento con una distancia interplanar apropiada para que se produzca la deslocalización de la carga* [5a,7].

La capacidad de inducir en las moléculas un tipo de apilamiento apropiado es muy limitada, por lo que el diseño de nuevos complejos de transferencia de carga conductores queda limitado a propiedades de las moléculas individuales, como lo son la planaridad, la afinidad electrónica y la extensión de la conjugación.

### **2.2.2.- Síntesis de CTC.**

Desde la síntesis del primer CTC formado por el TTF, el cual es un excelente donador de electrones, y por el potente aceptor TCNQ, se ha desarrollado ampliamente la investigación para sintetizar nuevos CTC a partir de derivados de estas mismas moléculas [2,14].

Los derivados del TCNQ han sido estudiados para su posible uso en la formación de nuevas sales de transferencia con aplicaciones importantes. Sin embargo, no se han obtenido buenos resultados por los métodos empleados: incorporación de sustituyentes en el esqueleto del TCNQ y la extensión del sistema  $\pi$  conjugado.

Usando la primera estrategia se obtienen derivados sustituidos que presentan un amplio espectro de afinidades electrónicas, lo cual conduce a complejos con peores conductividades que el propio TCNQ; cuando se usa la segunda estrategia, las moléculas no resultan ser totalmente planas y se encuentran bastante deformadas. Esta distorsión molecular ejerce probablemente una mayor influencia que los efectos electrónicos de extensión del sistema  $\pi$ , afectando la formación de los correspondientes CTC. Se puede decir entonces que, en conjunto, los resultados de la extensión del sistema  $\pi$  en derivados del TCNQ no han conducido a mejoras significativas en las conductividades de sus complejos con moléculas donadoras [5a].

Debido a lo anterior, se tiene un amplio campo de investigación para la búsqueda de nuevas moléculas aceptoras que formen nuevas sales de transferencia con importante actividad conductora.

Por otro lado, han sido sintetizados nuevos CTC que usan a derivados del TTF (e incluso al mismo TTF) como donadores de electrones, dando muy buenos resultados en la formación de dichos complejos así como en sus propiedades conductoras, como se verá a continuación.

El TTF es una molécula donadora de dos electrones (reversible) a la cual se le ha encontrado un campo amplio de aplicaciones en materiales y química molecular debido a sus propiedades redox únicas [2,16]. El interés por esta molécula va más allá del campo de la química de materiales, dado que es considerado como un importante bloque constructor en química supramolecular, ingeniería de cristales, y en sistemas capaces de operar como máquinas moleculares, así como también sus derivados han servido para fabricar metales orgánicos moleculares, sensores químicos y hasta switches moleculares [17, 18, 19, 20].

Las buenas propiedades del TTF como donador se deben en parte a la energía de aromatización que resulta de pasar de su estado neutral de anillos de ditiol a la forma en anillos aromáticos de ditiolio en sus estados de oxidación (Figura 2.2.2.1). Los potenciales redox electroquímicos del TTF ( $E^{\circ}_{1ox}=0.34$  V,  $E^{\circ}_{2ox}=0.78$  V vs Ag/AgCl en Acetonitrilo) son sensibles a los sustituyentes en los anillos ditiol [2].

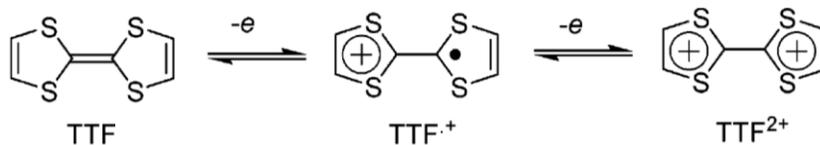


Figura 2.2.2.1.- Transformación redox del TTF.

Se ha investigado al TTF en la síntesis de nuevos CTC intermoleculares usando a las moléculas cloranil ( $C_6Cl_4O_2$ ) y fluoranil ( $C_6F_4O_2$ ) como aceptores electrónicos, así como su interacción con ciertos solventes [14,21]; también se han desarrollado derivados del TTF con sustituyentes altamente polarizables [22] (Figura 2.2.2.2) y que incluso pueden presentar valores bajos de bandgap (0.3 eV) así como comportamiento redox anfotérico [17].

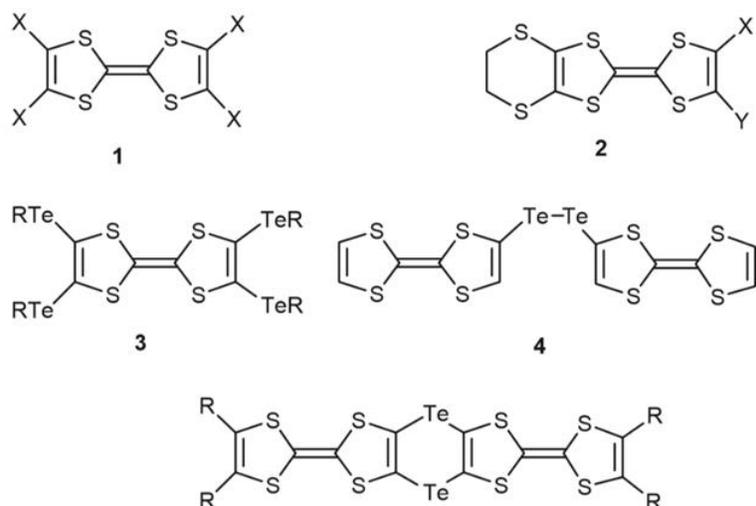


Figura 2.2.2.2.- TTF sustituido y derivados del TTF (Para el compuesto 1: X= Cl, Br, I; para el compuesto 2: X=I, Y=H y X=Y=Cl; para el compuesto 3: R=Feñil; para el compuesto 5: R=Feñil).

También se ha reportado la síntesis orgánica de nuevas sales de transferencia con radicales catiónicos a partir del bis etilendio-tetratiofulvaleno (BEDT-TTF), el cual es un derivado del TTF, y ácidos di y policarboxílicos; teniendo como ventaja que los aniones derivados de este tipo de ácidos (ácidos oxálico, maleico, fumárico) exhiben una variedad de formas y simetrías que mejoran el empaquetamiento de los cristales de dicha sal (Figura 2.2.2.3) así como sus propiedades eléctricas, y que pueden presentar propiedades ópticas no lineales <sup>[16,23]</sup>.

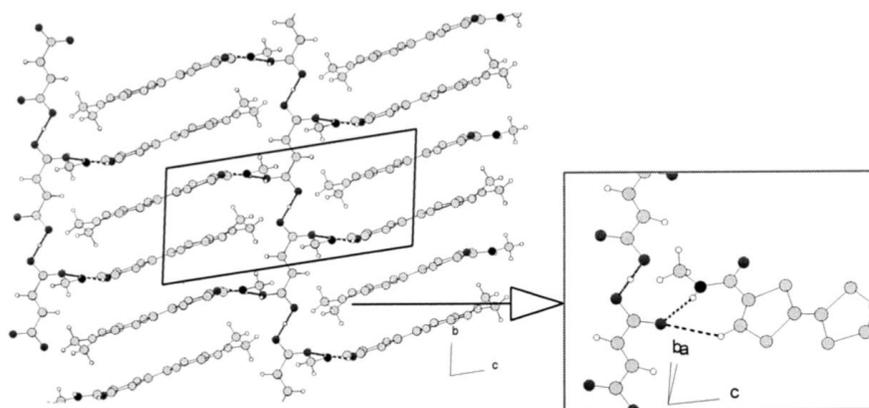


Figura 2.2.2.3.- Empaquetamiento y formación de puentes de hidrógeno en el CTC formado entre el BEDT-TTF y el ácido fumárico como ión fumarato ( $C_4HO_4$ ).

De manera reciente, se han sintetizado diversos CTC intramoleculares formados por tres partes: Donador-Aceptor-Donador y Aceptor-Donador-Aceptor, usando como molécula donadora al TTF (Figura 2.2.2.4). Este tipo de estructuras moleculares tienen aplicaciones potenciales en sistemas fotosintéticos artificiales, materiales con propiedades ópticas no lineales, artefactos electrónicos moleculares y fotovoltaicos [24].

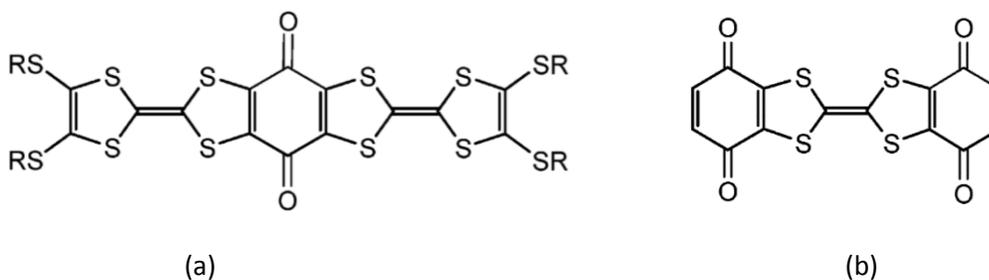


Figura 2.2.2.4.- Triadas D-A-D (a) y A-D-A (b).

Los ejemplos hasta ahora mencionados pertenecen al método de síntesis que está basado en la reacción de transferencia de carga de manera espontánea, donde moléculas orgánicas conjugadas neutras, ya sea en vapor o en solución, reaccionan con otras moléculas que forman su contraparte (donadoras-aceptoras o aceptoras-donadoras) para llevar a cabo el proceso de transferencia de carga, conocido como electrólisis espontánea; sin embargo, también existe un segundo tipo de síntesis, el cual se trata de estimulaciones externas para activar a las moléculas orgánicas conjugadas para que pasen al estado iónico y posteriormente sean combinadas con contraiones formados en la misma solución, tal como sucede con la electrosíntesis convencional, la electrocristalización y la fotocristalización [25].

Como ejemplo del segundo tipo de síntesis, puede mencionarse la formación de nuevos CTC entre los compuestos ftalocianina de plomo (II) ( $C_{32}H_{16}N_8Pb$ ) y la 1,8-dihidroxiantraquinona ( $C_{14}H_8O_4$ ) que se llevó a cabo en el módulo electroquímico del microscopio de fuerza atómica [3]; así como también el complejo formado por el donador orgánico 2,6-diamino-antraquinona ( $C_{14}H_{10}N_2O_2$ ) y el aceptor inorgánico ferrato (III) pentacianonitrosilo de tetrafenilfosfina ( $(PPh_4)_2 [Fe(CN)_5NO]$ ), en donde se caracterizaron los materiales precursores por medio de Voltamperometría Cíclica (VC) antes de llevar a cabo la electrosíntesis del CTC, y posteriormente fue caracterizado dicho complejo por métodos espectroscópicos [6].

Realizar la caracterización electroquímica de los materiales precursores mediante VC es de suma importancia, ya que se obtienen los potenciales de óxido-reducción de dichos materiales, de manera que se pueden identificar los potenciales en los que las moléculas neutras pasan a su estado iónico para posteriormente llevar a cabo el fenómeno de transferencia de carga.

Recientemente, fue realizada la síntesis de diversos CTC mediante vía electroquímica probando diferentes sistemas que incluían al TTF y derivados de éste, el BEDT-TTF y tetrametil-tetraseleno-fulvaleno (TMTSF), como moléculas donadoras, mientras que moléculas como el TCNQ y el PF<sub>6</sub> actuaban como la parte aceptora del complejo. Se obtuvieron cristales con diversas morfologías y conductividades que van del orden de 10<sup>-4</sup> a 10<sup>-1</sup> S·cm<sup>-1</sup> [25].

## 2.3.- Diacetilenos y pirroles.

Nuestro grupo de investigación ha realizado la síntesis de diacetilenos simétricos y su posterior reacción con aminas para formar pirroles 2,5-disustituidos, por lo que el presente trabajo se enfocará en reseñar tales reacciones que ya fueron reportadas anteriormente.

### 2.3.1.- Síntesis de diacetilenos simétricos.

Los diacetilenos son hidrocarburos que contienen triples ligaduras conjugadas, y son considerados como bloques de construcción adecuados para la producción de moléculas orgánicas más complejas, ya que su reactividad permite preparar compuestos insaturados como eninos, butadienos, acetilenos y poliinos <sup>[26]</sup>. También es altamente reactivo frente a aminas, alcoholes, tioles, compuestos carbonílicos, etc. Los productos de estas reacciones pueden ser usados en la síntesis de algunos compuestos aromáticos y heterocíclicos (como monómeros, pigmentos y fármacos), así como en la producción de herbicidas, intermediarios para la industria electrónica, inhibidores de corrosión, etc. Por esto, el diacetileno y sus derivados heterofuncionales son excelentes bloques de construcción en la síntesis de compuestos heterocíclicos complejos <sup>[27]</sup>.

Una de las propiedades más útiles de los acetilenos es su habilidad de acoplamiento bajo condiciones experimentales simples para generar compuestos de tipo dimérico y hasta polimérico.

El homoacoplamiento fue la primera síntesis de un derivado de diacetileno que se llevó a cabo en 1869 por Glaser, quien obtuvo difenildiacetileno por la oxidación atmosférica de fenilacetiluro de cobre en una solución alcohólica de amoníaco (Figura 2.3.1.1) <sup>[26]</sup>.

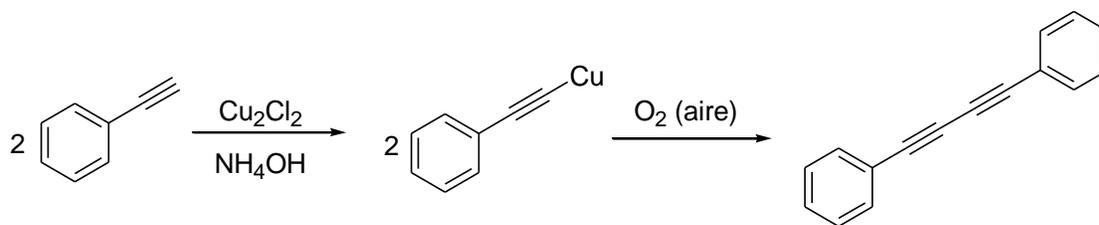


Figura 2.3.1.1.- Reacción de Glaser.

Desde entonces la condensación oxidativa de acetilenos monosustituídos (Reacción de Glaser) ha sido ampliamente utilizada para la preparación de varios diacetilenos disustituídos (Figura 2.3.1.2).

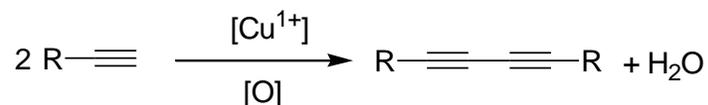


Figura 2.3.1.2.- Homoacoplamiento de Glaser.

El agente oxidante puede ser oxígeno, peróxido de hidrógeno, permanganato de potasio, yodo, etc <sup>[26]</sup>.

La modificación de Hay representa el método más importante para el acoplamiento oxidativo, ya que genera oligo y poliacetilenos lineales (Figura 2.3.1.3). En este procedimiento el alquino y cantidades catalíticas de una sal de cobre (I) son disueltas en presencia de oxígeno. Comúnmente, el acoplamiento es llevado a cabo en presencia de un agente complejante como tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) <sup>[9]</sup>.



Figura 2.3.1.3.- Reacción de acoplamiento propuesta por Hay.

La reacción de Glaser y métodos relacionados son adecuados para la síntesis de diacetilenos simétricos (homoacoplamiento) <sup>[9]</sup>.

De manera reciente, ha sido posible la síntesis de diacetilenos disustituídos usando la reacción de Glaser con la modificación de Hay, obteniendo rendimientos del 92% <sup>[1,9]</sup>.

### 2.3.2.- Reacciones de adición en diacetilenos.

Las reacciones de adición en compuestos acetilénicos pueden ocurrir de manera nucleofílica o electrofílica dependiendo de las características químicas del triple enlace. Los enlaces desactivados reaccionan preferentemente con agentes nucleofílicos (aminas, alcoholes y tioles) especialmente cuando el triple enlace está conjugado a otros triples enlaces. En estos casos el diacetileno se comporta como un alquino activado con un grupo aceptor, es decir, la adición ocurre en el átomo de carbono terminal del enlace acetilénico [9,27].

Las adiciones electrofílicas ocurren preferentemente con ayuda de un agente catalítico [26, 28, 29, 30]. En la figura 2.3.2.1 se muestran algunas reacciones de adición a diacetileno.

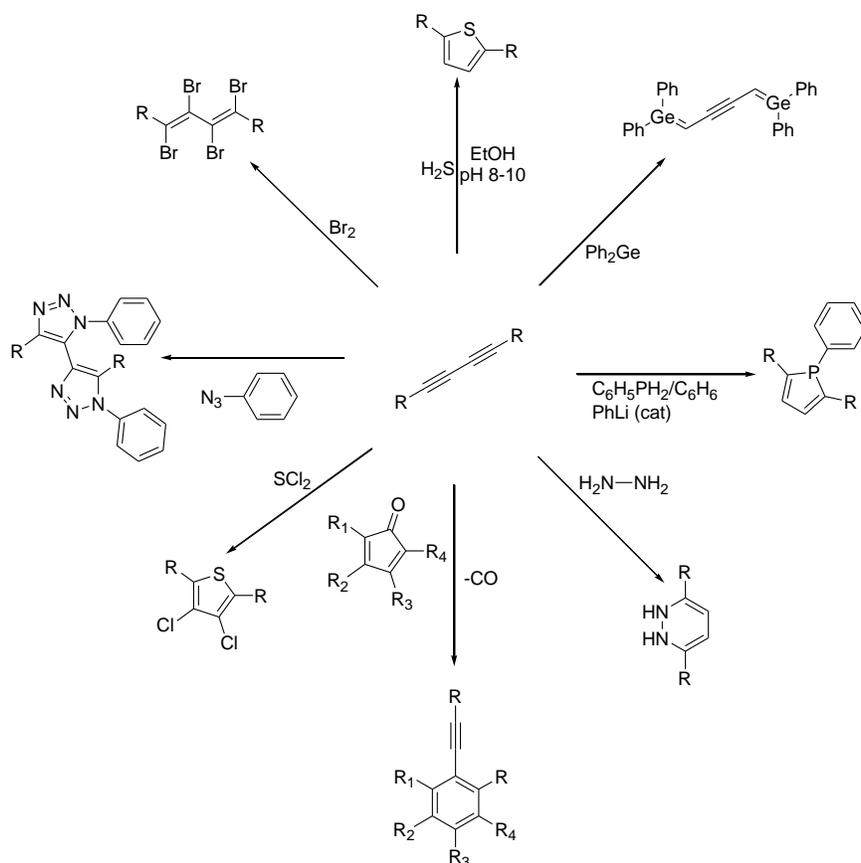


Figura 2.3.2.1.- Algunas reacciones de adición a diacetilenos.

### 2.3.3.- Síntesis de pirroles 2,5-disustituidos a partir de diacetilenos.

Los pirroles son compuestos heterocíclicos de cinco miembros (cuatro carbonos y un nitrógeno) ampliamente usados en ciencia de materiales, además de que se encuentran en moléculas biológicamente importantes y en muchos productos naturales [27].

En cuanto a su síntesis se pueden encontrar varios métodos en la literatura, y particularmente para los pirroles 2,5-disustituidos, uno de los métodos más ampliamente usado es el de *Paal y Knorr* (Figura 2.3.3.1), en el cual se condensan 1,4-dicetonas (compuesto dicarbonílico) con aminas primarias bajo condiciones ácidas [9].

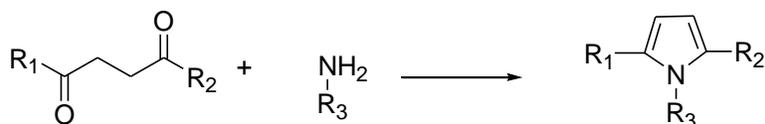


Figura 2.3.3.1.- Síntesis de pirroles por el método Paal-Knorr.

Una alternativa sintética a la reacción de *Paal y Knorr* lo constituye la reacción de *Reisch y Schulte*, quienes reportaron que al reaccionar un butadieno sustituido frente a aminas primarias aromáticas, alifáticas o amoníaco, en presencia de cloruro de cobre (Figura 2.3.3.2), a temperaturas de 140 a 160°C en un autoclave se obtiene el respectivo pirrol 2,5-disustituido [31]. La reacción puede ser llevada a cabo en solución de alcohol, dioxano, DMF o en ausencia de disolvente.

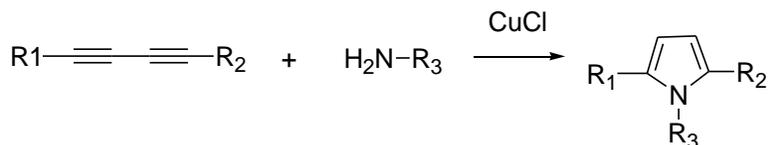


Figura 2.3.3.2.- Reacción de síntesis de Reisch-Schulte para pirroles 2,5-disustituidos.

El mecanismo general de la reacción de adición de aminas a diacetilenos para formar el correspondiente derivado pirrólico es presentado en la figura 2.3.3.3. Dicho mecanismo corresponde a la reacción modelo del ejemplo más sencillo, el cual es la reacción entre la molécula de amoníaco y diacetileno. Este modelo es el más simple posible y además mantiene todas las características de los sistemas reales [27].

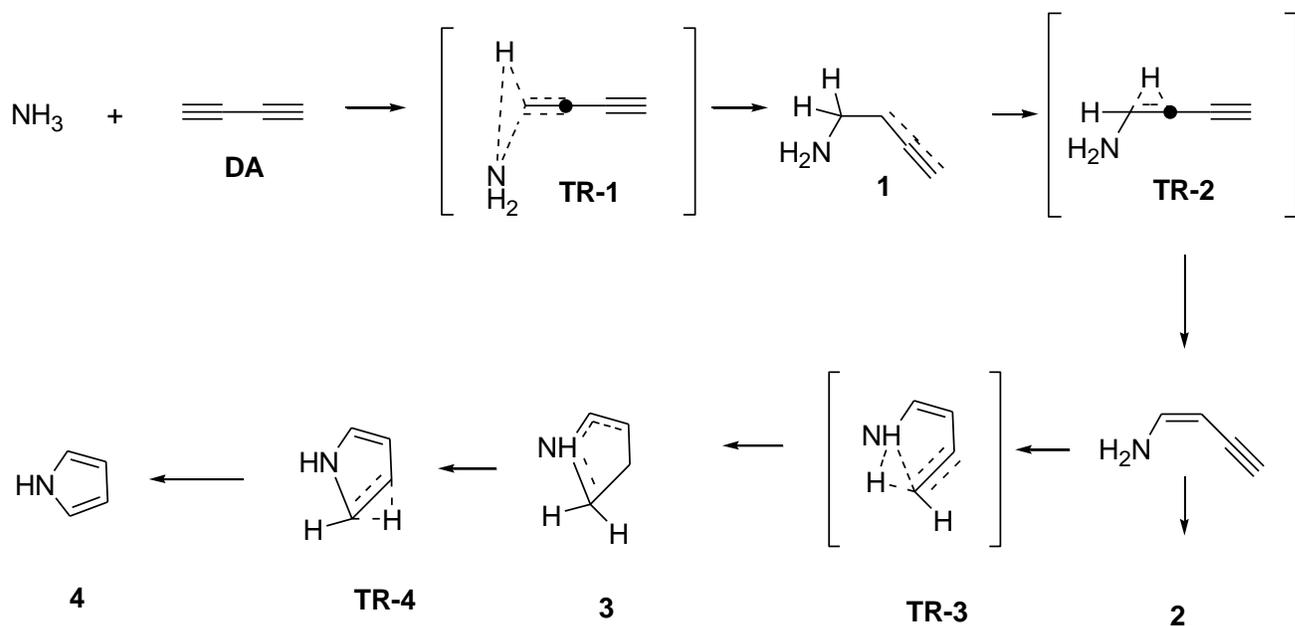


Figura 2.3.3.3.- Mecanismo de reacción de la adición de amoniaco a diacetileno.

El primer paso es la adición nucleofílica de la molécula de amoniaco a la molécula de diacetileno para formar al intermediario **1**, mediante el estado de transición **TR-1**. Este paso consiste en la formación simultánea de un enlace C-N y la transferencia de hidrógeno para generar el intermediario **1**, para que posteriormente ocurra otra transferencia de hidrógeno y se forme el intermediario **2**, el cual es más estable. De manera similar, la formación del intermediario **3** es seguida de la transferencia de hidrógeno para dar finalmente la molécula de pirrol.

## 2.4.- Electroquímica.

Desde la invención de la pila eléctrica en 1799 por Volta, el progreso en la electroquímica ha sido remarcable, ya que ha jugado un papel importante en el desarrollo de nuevas áreas, haciendo contribuciones esenciales a la solución de problemas relacionados con la energía y medio ambiente <sup>[32]</sup>. En los últimos 30 años, el uso de la electroquímica como una herramienta en la síntesis de materiales se ha incrementado marcadamente <sup>[6]</sup>.

Todos los procesos electroquímicos implican fenómenos de transferencia de electrones, y son por lo tanto reacciones redox, en las cuales se ganan electrones (reducción) o se pierden (oxidación). Este fenómeno puede ocurrir homogéneamente (las especies reactivas están en la misma fase), o de manera heterogénea (en la interfase solución-electrodo) <sup>[32,33]</sup>. Este último tipo de proceso es el de interés para el presente trabajo de tesis.

### 2.4.1.- El proceso electroquímico.

De manera general, la figura 2.4.1.1 presenta el esquema de una celda electrolítica, que es donde se lleva a cabo la reacción electroquímica (Figura 2.4.1.2) mediante la imposición de voltaje controlado. Dicha celda consta de un ánodo (E2), en donde una especie cede electrones, y un cátodo (E1), en donde otra especie recibe dichos electrones.

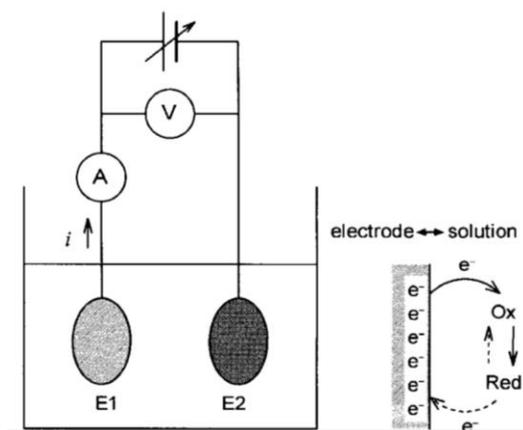


Figura 2.4.1.1.- Celda electrolítica (izquierda) y reacción de transferencia de electrón en el electrodo (derecha). E1 es el cátodo (la especie se reduce); E2 es el ánodo (la especie se oxida); A= corriente; V= Medidor de Voltaje.



Figura 2.4.1.2.- Reacción de óxido-reducción llevada a cabo en una celda electrolítica.

Este tipo de celdas se utilizan en la electrosíntesis de diversos compuestos, en el análisis de parámetros fisicoquímicos o bien, en la dilucidación de mecanismos de reacción [33].

A pesar de que la configuración de la celda electrolítica mostrada anteriormente es funcional, ésta presenta una seria deficiencia, ya que es imposible para el electrodo de referencia mantener un potencial constante al mismo tiempo que pasa corriente para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Es por esto que en la práctica, se utiliza el sistema de tres electrodos (Figura 2.4.1.3), el cual sirve para controlar y monitorear una reacción electroquímica. Estos electrodos son los siguientes:

- Electrodo de referencia.- Es un electrodo no polarizable que se caracteriza por tener un valor de potencial constante y conocido, y por tanto, permite conocer a qué potencial ocurre el proceso de oxidación o reducción estudiado.
- Electrodo auxiliar.- Este electrodo pasa toda la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo.
- Electrodo de trabajo.- Es el electrodo donde ocurre la reacción de interés. Sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente.

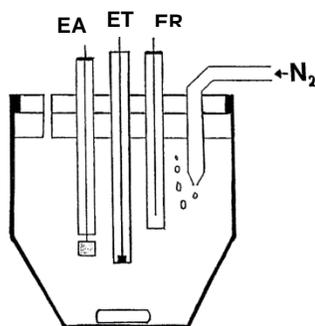


Figura 2.4.1.3.- Sistema de 3 electrodos. EA: electrodo auxiliar; ET: electrodo de trabajo; ER: electrodo de referencia.

Los procesos de reacción que suceden en el electrodo de trabajo, son el conjunto de eventos que ocurren antes, durante y después de imponer una perturbación del tipo eléctrico. En la figura 2.4.1.4 se presentan los procesos de reacciones que ocurren en el electrodo al imponer un potencial [33].

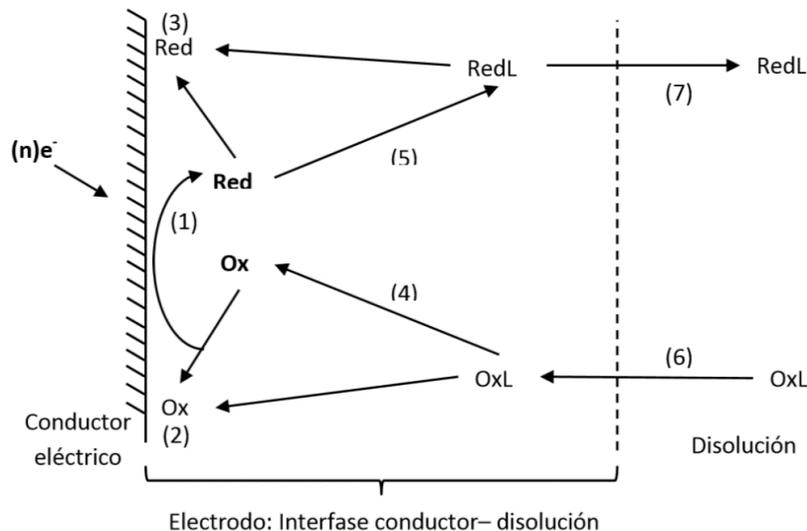


Figura 2.4.1.4.- Procesos de reacción que ocurren al electrodo al imponer una diferencia de potencial.

La descripción de los procesos antes mostrados es la siguiente:

- 1) Reacción electroquímica, en el ejemplo, la electrorreducción de Ox.
- 2) Adsorción del oxidante libre o en forma de OxL, antes de reducirse.
- 3) Adsorción del reductor libre o en forma de RedL, después de producirse por reducción de Ox.
- 4) Disociación del complejo formado por el oxidante y la partícula L en disolución, antes de que se reduzca.
- 5) Formación del complejo RedL (puede ser cualquier otra partícula además de L) una vez producido el reductor al electrodo.
- 6) Transporte del oxidante coordinado (OxL) del seno de la disolución a la interfase electrodo – disolución.
- 7) Transporte del reductor coordinado (RedL) de la interfase electrodo – disolución al seno de la disolución.

De todos los procesos de reacción, el principal es la reacción electroquímica y la magnitud de su respuesta dependerá de los demás eventos que la acompañen <sup>[33]</sup>.

Los eventos mostrados se llevan a cabo simultáneamente, sin embargo, no ocurren necesariamente en el orden propuesto y pueden o no presentarse. La aparición de los procesos anteriores (y por ende, el tipo de información que se obtendrá) depende del control de las variables clásicas de una reacción electroquímica: la magnitud y el tipo de la perturbación, el régimen de difusión, la concentración de las especies electroactivas y el tiempo de imposición de la perturbación <sup>[33]</sup>.

Una poderosa herramienta para analizar fenómenos electroquímicos es la química electroanalítica, la cual puede definirse como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase conductor – disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa, con el objetivo de resolver un problema de tipo químico. Una gran variedad de técnicas electroquímicas han sido desarrolladas en el campo de la química electroanalítica <sup>[34,35]</sup>.

#### **2.4.2.- Métodos electroanalíticos.**

Se ha propuesto una amplia variedad de métodos analíticos (Figura 2.4.2.1). Estos métodos se dividen en métodos interfaciales y métodos en el seno de la disolución, siendo los primeros los que tienen mayor aplicación. Los métodos interfaciales se basan en fenómenos que tienen lugar en la interfase entre las superficies de los electrodos y la delgada capa de disolución justamente adyacente a estas superficies. Por el contrario, los métodos en el seno de la disolución se basan en fenómenos que ocurren en el seno de la disolución: haciendo todos los esfuerzos para impedir los efectos interfaciales <sup>[34]</sup>.

Los métodos interfaciales se pueden dividir en dos grandes categorías, estáticos y dinámicos, en función de cómo operan las celdas electroquímicas. Los métodos interfaciales estáticos, que implican medidas potenciométricas son de particular importancia debido a su rapidez y selectividad <sup>[34]</sup>. Por su parte, los métodos interfaciales dinámicos, en los que las corrientes de las celdas electroquímicas juegan un papel clave, son de diversos tipos, como se muestra en la figura 2.4.2.2.

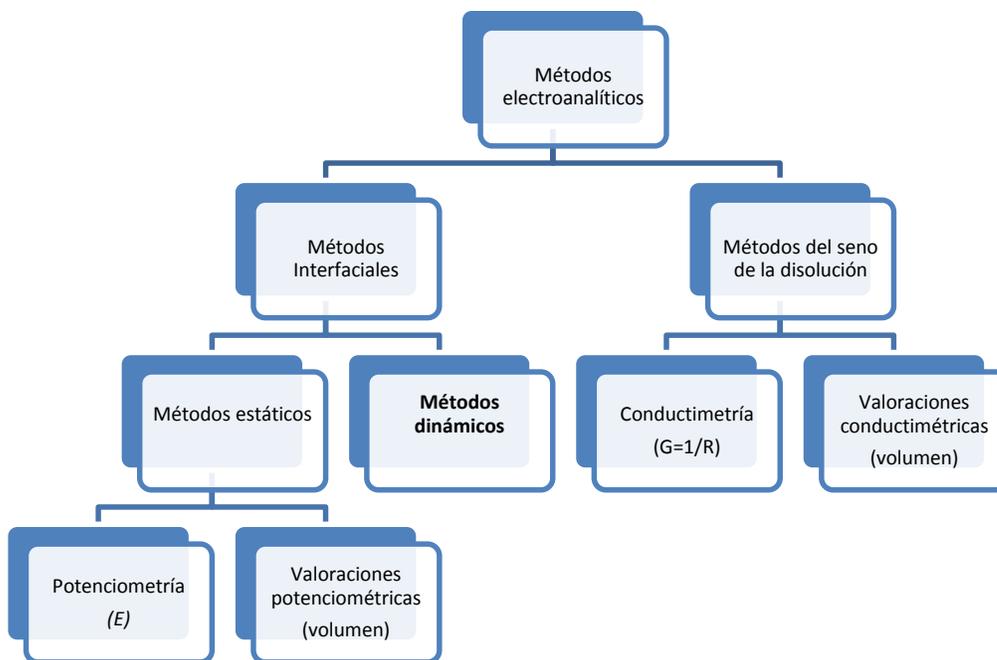


Figura 2.4.2.1.- Métodos electroanalíticos comunes. El parámetro medido aparece entre paréntesis.  
 (I= Intensidad de la corriente, E= Potencial, R= Resistencia, G= Conductancia)

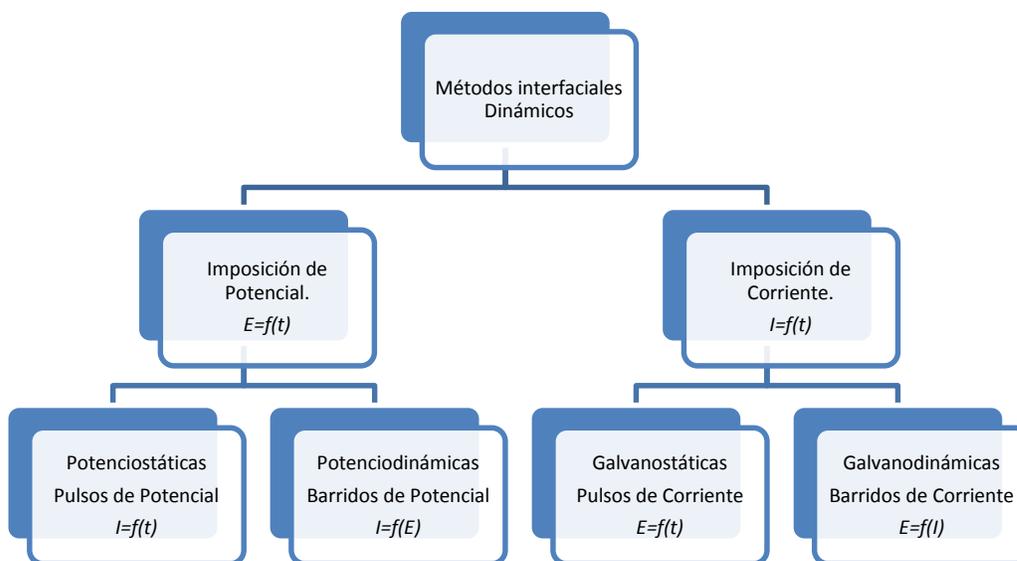


Figura 2.4.2.2.- Clasificación de los métodos electroanalíticos interfaciales dinámicos de acuerdo al tipo de perturbación aplicada. I= Intensidad de la corriente; E= Potencial.

Los métodos mostrados en la figura 2.4.2.2 se clasifican de acuerdo a la perturbación que le sea aplicada. El tipo de respuesta que se manifieste corresponderá al tipo de perturbación que se imponga y de ella dependerá el tipo de información que se obtendrá para caracterizar a las moléculas, las reacciones en el electrodo, la cantidad de analito y la forma en que acontece dicha transformación. Si se impone una diferencia de potencial se obtendrá una corriente de electrólisis; en cambio, si se impone una corriente constante la respuesta se manifestará por medio de un cambio de potencial en la interfase conductor – disolución [33,34]. Dependiendo del tipo de perturbación, las técnicas electroquímicas pueden dividirse, entonces, de la siguiente manera:

*Por imposición de un pulso constante de potencial (cronoamperometría):* La base de todas las técnicas a potencial controlado es la medición de la corriente como respuesta a determinado potencial. La cronoamperometría (CA) involucra el establecer el potencial del electrodo de trabajo. En el experimento se impone una diferencia de potencial (Figura 2.4.2.3 (a)) mediante un potencióstato y se registra la corriente obtenida en función del tiempo (Figura 2.4.2.3 (b)), manteniendo condiciones en estado estacionario (sin agitar). El transporte de masa en estas condiciones está regido por difusión y la curva  $I - t$  refleja la disminución de la concentración del analito en las cercanías del electrodo [32,33].

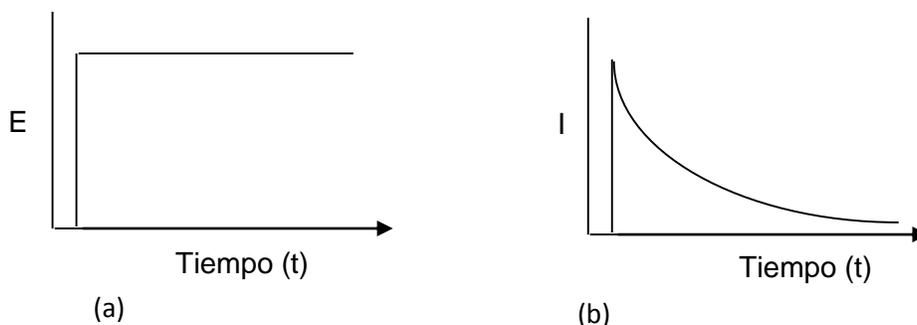


Figura 2.4.2.3.- (a) Diagrama de perturbación típico en cronoamperometría; (b) Patrón de respuesta obtenido.

*Por imposición de una corriente constante (cronopotenciometría):* En la cronopotenciometría se fija el valor de la corriente (Figura 2.4.2.4 (a)) y se obtiene como respuesta un cambio en la diferencia de potencial, el cual cambia hacia valores de potencial característicos del par redox (Figura 2.4.2.4 (b)). La concentración de la especie varía conforme ocurre la transferencia de electrones (reacción electroquímica) necesaria para mantener la intensidad de corriente constante hasta que la especie se acaba en las

cercanías del electrodo, es entonces cuando el potencial cambia hacia valores en que otra especie pueda aportar los electrones para seguir manteniendo la corriente constante [32,33].

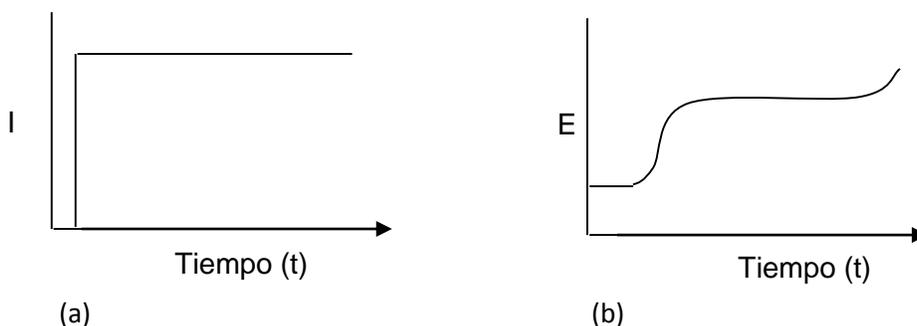


Figura 2.4.2.4.- (a) Diagrama de perturbación típico de cronopotenciometría; (b) Patrón de respuesta obtenido.

*Técnicas que involucran la variación lineal de potencial con el tiempo ( $dE/dt$ ):* Este tipo de técnicas utilizan un barrido de potencial que presenta velocidad constante (también se puede realizar un barrido de corriente). Una de las técnicas más difundidas por la información que puede aportar sobre los mecanismos de reacción de especies electroactivas es la voltamperometría cíclica (VC), la cual es una de las técnicas que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies, de las reacciones químicas en que participan (mecanismos de reacción, reacciones químicas acopladas) y en la determinación de parámetros termodinámicos. Como se muestra en la figura 2.4.2.5, la señal es de tipo triangular, es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar) [33].

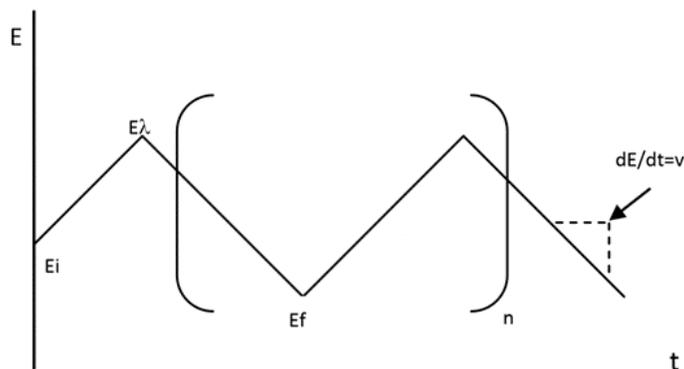


Figura 2.4.2.5.- Programa de perturbación para voltamperometría cíclica a  $n$  ciclos.

El ciclo suele darse varias veces, y los potenciales en los que acontece el cambio de la dirección de barrido reciben el nombre de potenciales de inversión ( $E\lambda$ ). Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión de uno o varios analitos. La respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico y se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado, en una curva del tiempo  $E = f(i)$ . En la figura 2.4.2.6 se muestra un ejemplo de voltamperograma donde se señalan las magnitudes físicas de este patrón de respuesta, en este caso, de un par redox reversible [33].

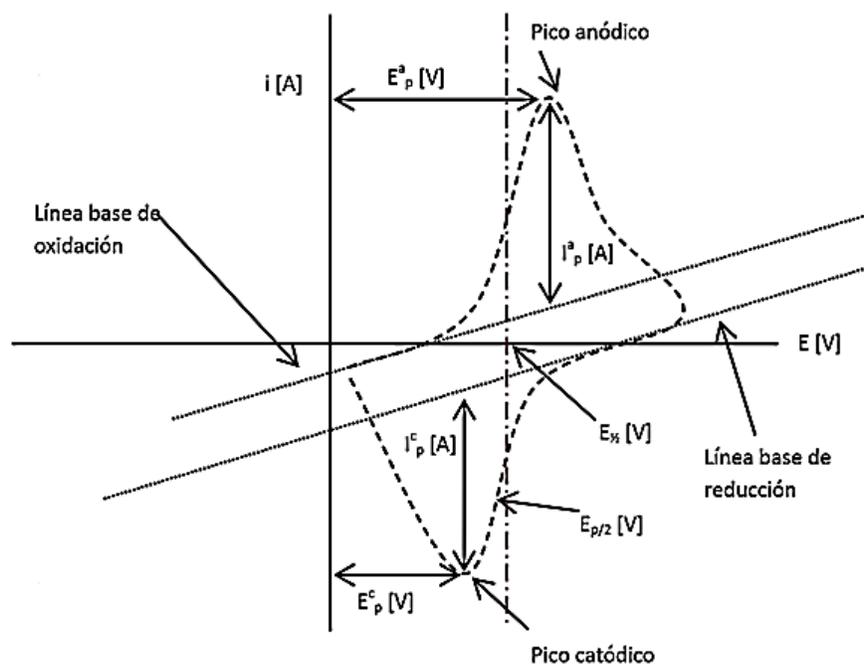


Figura 2.4.2.6.- Voltamperograma cíclico.  $E_p^c$  = potencial de pico catódico,  $E_p^a$  = potencial de pico anódico,  $i_p^c$  = intensidad de corriente de pico catódico,  $i_p^a$  = intensidad de corriente de pico anódico.

Referencias:

- [1] L. Fomina, G. Zaragoza, M. Bizarro, J. Godínez, I. P. Zaragoza, R. Salcedo. *Mat. Chem. Phys.*, **2010**, 124, 257-263.
- [2] M. Bendikov, F. Wudl. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891-4945.
- [3] M. E. Sánchez, M.A. Ruíz, A. Ortiz, M. Rivera, C. Alvarez. *Rev. Mex. Fís.*, **2005**, 51(5), 535-541.
- [4] H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga. *Nature*, **1954**, V. 173, 168.
- [5] a) J. L. Segura. **1994**. *Síntesis y estudio electroquímico de complejos de transferencia de carga inter e intramoleculares*. Memoria para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, España. b) M. Cano. **2008**. *Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras*. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Córdoba, España.
- [6] M. E. Sánchez, O. Prado, I. Campos. *Científica*, **2005**, 9, 4, 173-177.
- [7] C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu. *Chem. Rev.*, **2010**, 1-60.
- [8] D. F. Perepichka, M. R. Bryce, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao. *Organic Letters*, **2001**, 3, 10, 1431-1434.
- [9] G. Zaragoza. **2008**. *Síntesis y caracterización de monómeros y polímeros con unidades de pirrol a partir de modificación de diacetilenos con aminas aromáticas*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [10] S. Uji, T. Mori, T. Takahashi. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2009**, 10, 1.
- [11] C. Arribas. **1991**. *Investigación de nuevos materiales conductores: polipirrol crecido en polímeros sulfonados*. Memoria para obtener grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, España.
- [12] S. S. Zhu, T. M. Swager. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119 (51), 12568–12577.
- [13] A. Cázares, M.E. Sánchez, J. Chávez, B. Frontana. *Rev. Ing. Mec.*, **2003**, 3, 15-20.
- [14] J. J. Mayerle, J. B. Torrance, J. I. Crowley. *Acta Cryst.*, **1979**, B35, 2988-2995.

- [15] E. Tafra, M Balestic, B. Korin-Hamzic, A. Hamzic, C. S. Jacobsen. *J. Phys.: Condes. Matter.*, **2012**, 24, 1-6.
- [16] J. A. Hansen, J. Becher, J. O. Jeppesen, E. Levillain, M. B. Nielsen, B. M. Petersen, J. C. Petersen, Y. Sahin. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 179-184.
- [17] J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 1372.
- [18] C. A. Christensen, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, J. Becher. *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 511-522.
- [19] C. Loosli, C. Jia, S. Liu, M. Haas, M. Dias, E. Levillain, A. Neels, G. Labat, A. Hauser, S. Decurtins. *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 4988-4992.
- [20] K. Nielsen, W. Cho, J. Lyskawa, E. Levillain, V. Lynch, J. Sessler, J. Jeppesen. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2444-2451.
- [21] D. L. Lichtenberger, R. L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki, F. Wudl. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 772, 3302-3307.
- [22] Y. Yamashit, M. Tomura. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8(9), 1933-1934.
- [23] Y. Lakhdara, M. Giffard, N. Mercier, A. Riou, P. Molinié, M. Fourmigué, P. Auban-Senzier, B. Atail, *J. Phys.*, **2004**, 114, 529-532.
- [24] F. Dumur, N. Gautier, N. Gallego-Planas, Y. Sahin, E. Levillain, N. Mercier, P. Hudhomme. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 2164-2177.
- [25] L. Ren, X. Xian, K. Yan, L. Fu, Y. Liu, S. Chen, Z. Liu. *Adv. Funct. Mater.*, **2010**, 20 1209-1223.
- [26] M.F. Shostakovskii, A.V. Bogdanova, *The Chemistry of Diacetylenes*, John Wiley and Sons, **1974**, Estados Unidos.
- [27] G. Huerta. **2006**. *Modificación de Polímeros que contienen diacetilenos*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [28] I.A. Maretina, B.A. Trofimov, *Russian Chemical Reviews*, **2000**, 69, 591.
- [29] A.N. Volkov, K.A. Volkova, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **2004**, 40, 1679.

- [30] T.F. Rutledge, *Acetylenes and Allenes: Addition, Cyclization and Polymerization Reactions*, Reinhold Book Corp., **1969**, Estados Unidos.
- [31] a) K.E. Schulte, J. Reisch, H. Walker, *Chem. Ber.*, **1965**, 98, 98. b) K.E. Schulte, J. Reisch, *Angew. Chem.*, **1961**, 73, 241.
- [32] K. Izutsu. *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley, **2002**, Japón.
- [33] A. Baeza, A. de J. García. **2011**. *Principios de electroquímica analítica (colección de documentos de apoyo)*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [34] D. Skoog, F. James, T. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. Mc. Graw Hill. 5ta. Ed., **2001**, España.
- [35] A. J. Bard, L. R. Faulkener, *Electrochemical Methods Fundamentals and applications*. Wiley, **1980**, Estados Unidos.

### 3.- Resultados y Discusión.

#### 3.1.- Cálculos y resultados teóricos.

##### 3.1.1.- Cálculo de energía de orbitales HOMO, LUMO.

Con el objetivo de diseñar nuevos compuestos orgánicos conductores con valores bajos de *band gap*, en este trabajo fueron evaluados los niveles HOMO-LUMO de los derivados del 1-(4-*R*-fenil)-2,5-difenil-1*H*-pirrol [*R* = -NO<sub>2</sub>, -COOH], de los cuales ya hay reportes en la literatura, y cuyos cálculos de funcionales de la densidad (DFT) fueron realizados al nivel de teoría BPW91/6-31-G\*\*, el cual mostró ser adecuado para este tipo de sistemas <sup>[1]</sup>; así como también CTC formado entre el 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol y el TTF. Esta última evaluación se realizó usando el método de cálculo ULC-BPW91 y la base 6-31 G (D,P). Las estructuras de las moléculas evaluadas son mostradas en la figura 3.1.1.1.

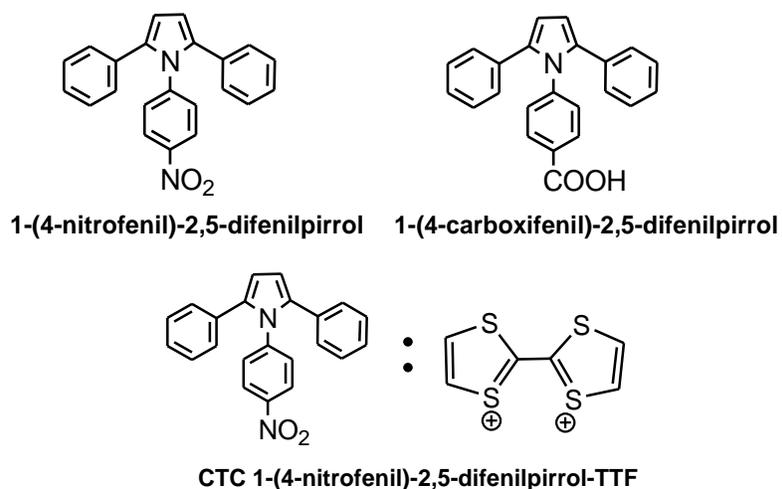


Figura 3.1.1.1.- Moléculas estudiadas en el presente trabajo.

##### 3.1.2.- Resultados de energías de orbitales HOMO, LUMO.

En la tabla 1 se presentan los resultados de las energías de los orbitales calculados por el programa *Gaussian 03* para los derivados del pirrol 2,5-disustituidos y por *Gaussian 08* para el CTC propuesto.

Tabla 1.- Energías de orbitales calculados por *Gaussian*.

Compuesto	HOMO (Ev)	LUMO (Ev)	E <sub>g</sub> (Ev)
1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol.	5.578	2.558	3.02
1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol.	5.363	1.621	3.741
CTC 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol – TTF.	9.93	5.33	4.6

El resultado del cálculo de los niveles HOMO-LUMO revela que los derivados pirrólicos presentan un *band gap* menor a 4 eV, lo cual los convierte en candidatos apropiados para ser compuestos semiconductores, ya que el comportamiento semiconductor se ubica en un intervalo de 1-4 eV, esto es, en la región visible del espectro de emisión de luz <sup>[1]</sup>. La diferencia en los valores del *band gap* entre las estructuras con anillos de pirrol, está relacionada entonces con el grupo electroattractor que contengan. De esta manera, los grupos electroattractores disminuyen la densidad electrónica en el sistema, ocasionando una reducción en los niveles de energía HOMO-LUMO. Puede observarse que el grupo nitro es por ende, un grupo más electroattractor que el grupo COOH, esto por el mayor efecto inductivo del nitrógeno en comparación con el carbono.

A pesar de que el CTC propuesto posee un valor de *band gap* más alto (4.6 eV), sigue siendo de interés su estudio, ya que en muchos casos las aplicaciones de los semiconductores en electrónica se deben a que el mismo semiconductor ha pasado por un proceso de dopado para modificar, en el cual se agregan ciertos agentes que modifican la cantidad de electrones en los orbitales HOMO o LUMO con la finalidad de reducir su *band gap* <sup>[2]</sup>. Es por esto que estudiar complejos de transferencia, como el propuesto en la presente tesis, tiene un especial significado debido a las potenciales aplicaciones prácticas que puedan presentar.

Es importante mencionar que el cálculo de los niveles energéticos muestra también que el LUMO del CTC se encuentra específicamente en la estructura del pirrol 2,5-disustituido (en dirección hacia la molécula de TTF), tal como se esperaba para el caso de esta molécula aceptora, mientras que el HOMO se encuentra sobre toda la estructura pirrólica, lo cual puede dar una idea del grado de traslape de ambos orbitales (Figura 3.1.2.1).

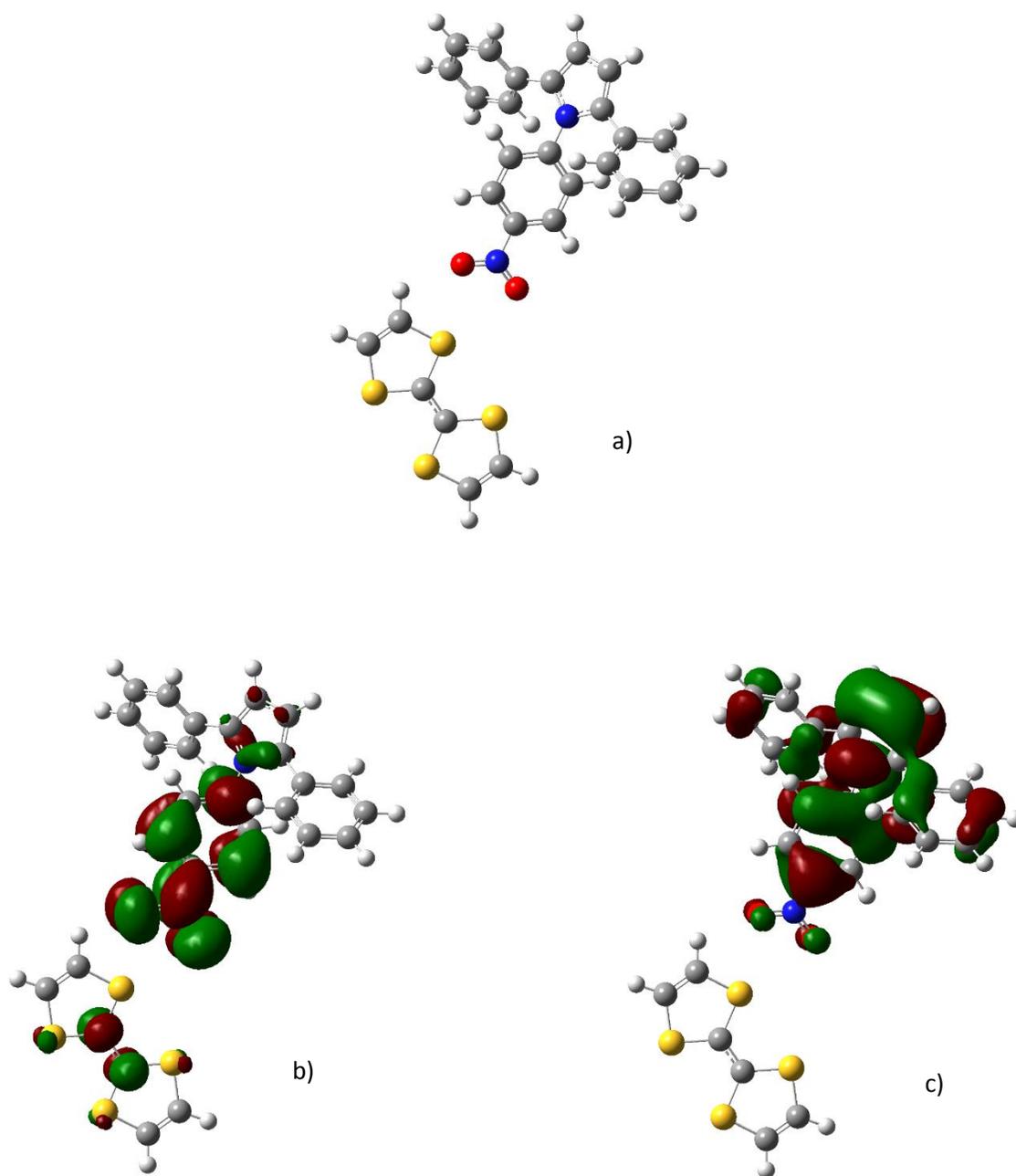


Figura 3.1.2.1.- a) Estructura del CTC propuesto, b) Nivel energético LUMO, c) Nivel energético HOMO.

## 3.2.- Resultados experimentales.

### 3.2.1.- Síntesis de 1,4-difenilbuta-1,3-diino.

El diacetileno 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**) fue sintetizado vía la reacción de Glaser en la modificación de Hay, que consiste en el acoplamiento oxidativo de alquinos terminales, en presencia de cantidades catalíticas de una sal de cobre (I), y un ligante complejante bidentado como la tetrametil-etilén-diamina (TMEDA) [3]. En este caso el alquino terminal se trata del fenilacetileno (**1**), y la sal de cobre (I) es el cloruro de cobre (CuCl) (Figura 3.2.1.1).

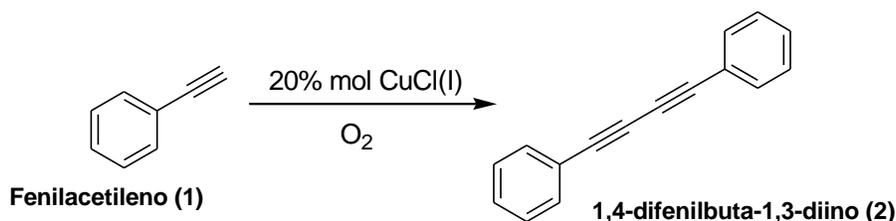


Figura 3.2.1.1.- Reacción de síntesis del compuesto **2**.

La reacción fue seguida por Espectroscopía de Infrarrojo (IR), observando la desaparición de las bandas características del compuesto **1**, el cual es un alquino terminal y que se muestran en la figura 3.2.1.2:  $\nu$  (C<sub>sp</sub>-H, elongación) 3286.6;  $\nu$  (C<sub>sp</sub>-H, cambio angular) 609.2;  $\nu$  (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>-H, elongación) 2107.3.

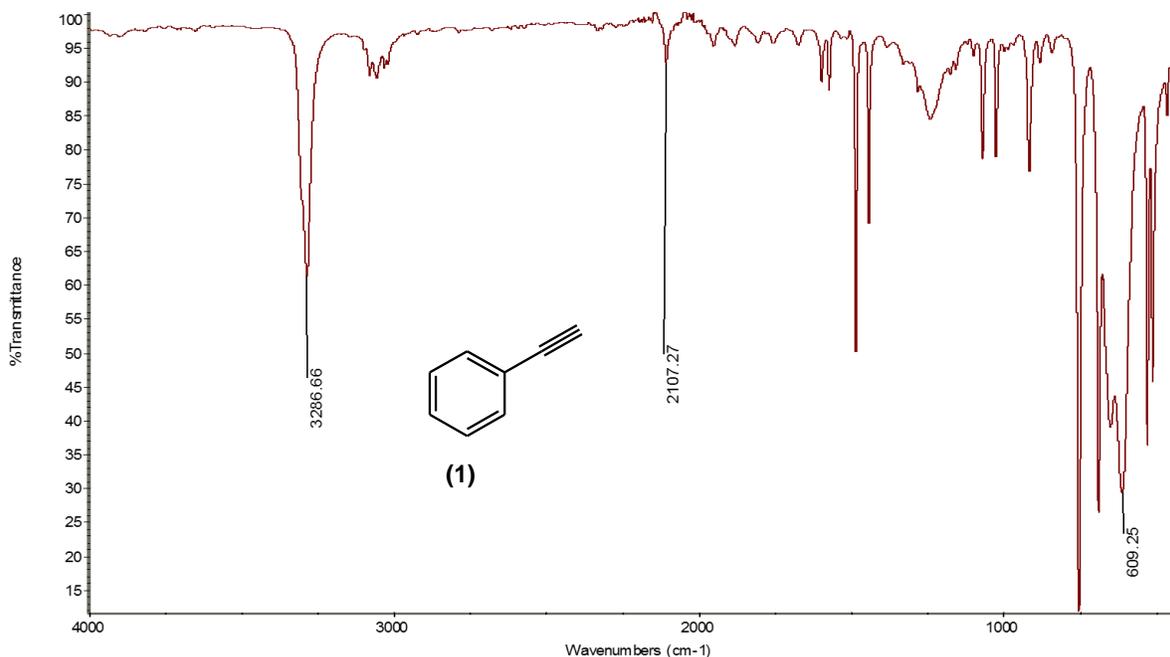


Figura 3.2.1.2.- Espectro de Infrarrojo del compuesto **1**.

Las bandas antes mencionadas desaparecieron una vez formado el compuesto **2**, como lo indica la figura 3.2.1.3, donde se muestran las bandas propias del diacetileno sintetizado:  $\nu$  ( $C_{sp^2}-H$ , elongación)  $3045.71\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp}-C_{sp}$ , elongación)  $2146.47\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ , elongación)  $1589.8$ ,  $1568.39$ ,  $1482.75$  y  $1436.87\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp^2}-H$ , cambio angular fuera del plano)  $742.57$  y  $678.36\text{ cm}^{-1}$ . El compuesto **2** fue obtenido con un rendimiento del 90%.

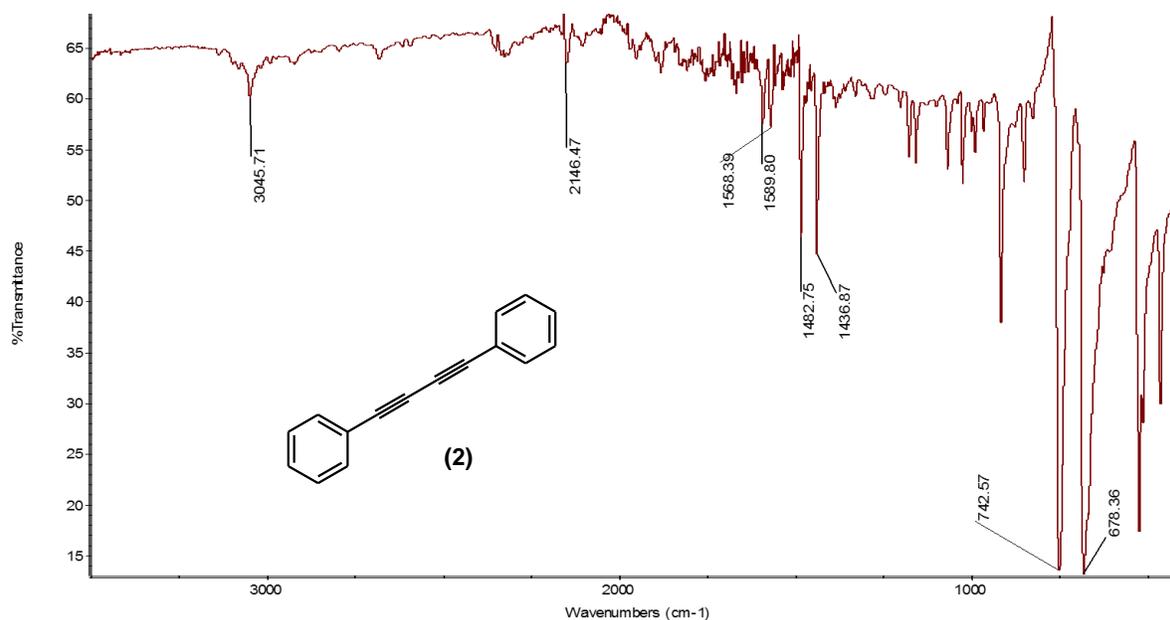


Figura 3.2.1.3.- Espectro de Infrarrojo del compuesto **2**.

### 3.2.2.- Síntesis y caracterización del compuesto 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (4a).

El compuesto 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) se obtiene mediante la adición de la 4-nitroanilina (**3a**) sobre la triple ligadura del compuesto **2**, usando la reacción de Reisch-Shulte. Se usaron las condiciones de reacción encontradas en la literatura (153°C en reflujo de DMF durante 48 horas) [3]. La adición de la amina al diacetileno es de suma importancia en la síntesis de pirroles empleando este método; por lo que la basicidad de la amina determina el rendimiento en la formación del pirrol (Figura 3.2.2.1).

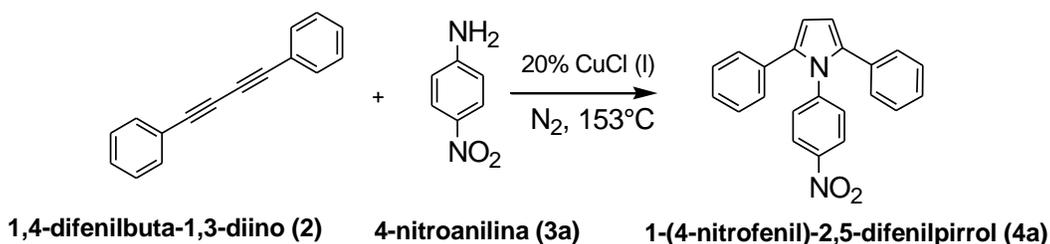


Figura 3.2.2.1.- Reacción de síntesis del compuesto **4a**.

De acuerdo a reportes anteriores en la formación del compuesto **4a**, se demostró que la formación de éste es muy sensible a la pureza del CuCl(I) [1,3], por lo que previo a su uso el CuCl(I) fue purificado de acuerdo al método descrito en el desarrollo experimental de la Tesis.

Se obtuvo el compuesto **4a** con un rendimiento del 34%. Presenta una temperatura de descomposición de 250°C. El hecho de poseer un grupo nitro en la posición *para*, impide que la amina ataque eficientemente la triple ligadura del diacetileno, ya que se encuentra restringida su nucleofilicidad.

#### 3.2.2.1.- Espectroscopía de Infrarrojo.

En la figura 3.2.2.1.1 se observa el espectro de infrarrojo del compuesto **4a**, donde se pueden encontrar las siguientes bandas:  $\nu$  (C<sub>sp2</sub>-H, elongación) 3061 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (N-O; -NO<sub>2</sub>, elongación) 1515.40 y 1333.88 cm<sup>-1</sup>. También se observa que la banda característica de los alquinos  $\nu$  (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>, elongación) 2146.47 cm<sup>-1</sup> desaparece, lo cual demuestra que se formó el anillo de pirrol.

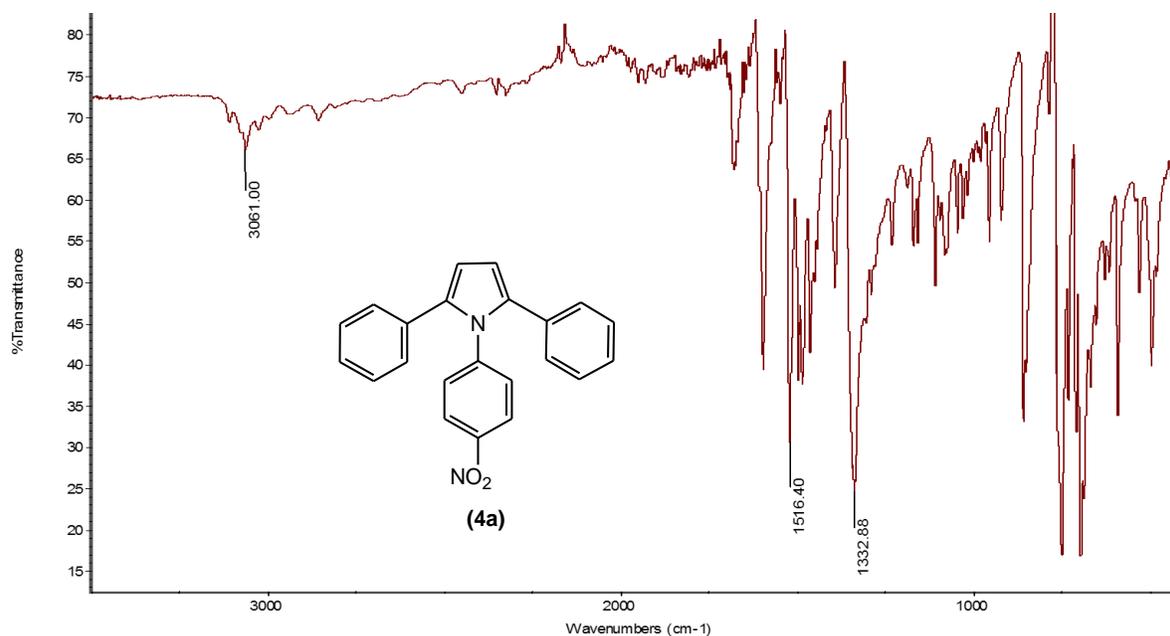


Figura 3.2.2.1.1.- Espectro de Infrarrojo del compuesto **4a**.

### 3.2.2.2.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $^1\text{H}$ RMN).

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN de la molécula **4a** es presentado en la figura 3.2.2.2.1:

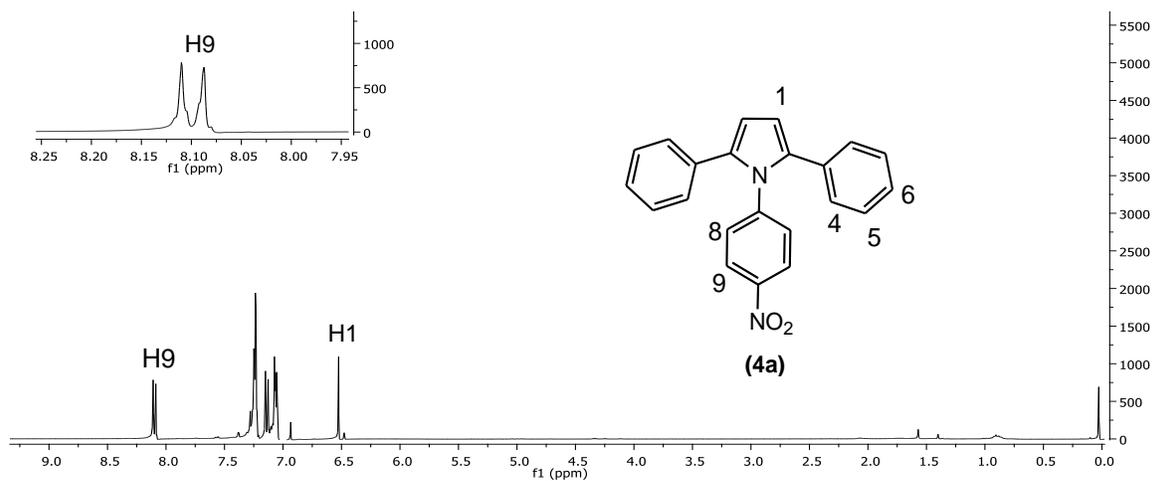


Figura 3.2.2.2.1.- Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **4a**.

De acuerdo a la figura 3.2.2.2.1, en la cual se puede apreciar la molécula **4a** con los carbonos no equivalentes numerados, es posible encontrar el singulete correspondiente al H1 (6.51 ppm), el cual es característico y necesario para corroborar la formación del anillo de pirrol entre la amina y el diacetileno. Esta señal integra para un átomo de hidrógeno. Así

como el doblete a 8.1 ppm (integra para un átomo de hidrógeno), debido al H9 y a su hidrógeno vecino no equivalente. También se observan bandas entre 1.0 y 1.5 ppm que, después de analizarse a detalle, se determinó que se trata de residuos del solvente (mezcla de hexanos) que fue utilizado para la purificación del producto de reacción. La sección de aromáticos fue ampliada y se muestra a detalle en la figura 3.2.2.2.

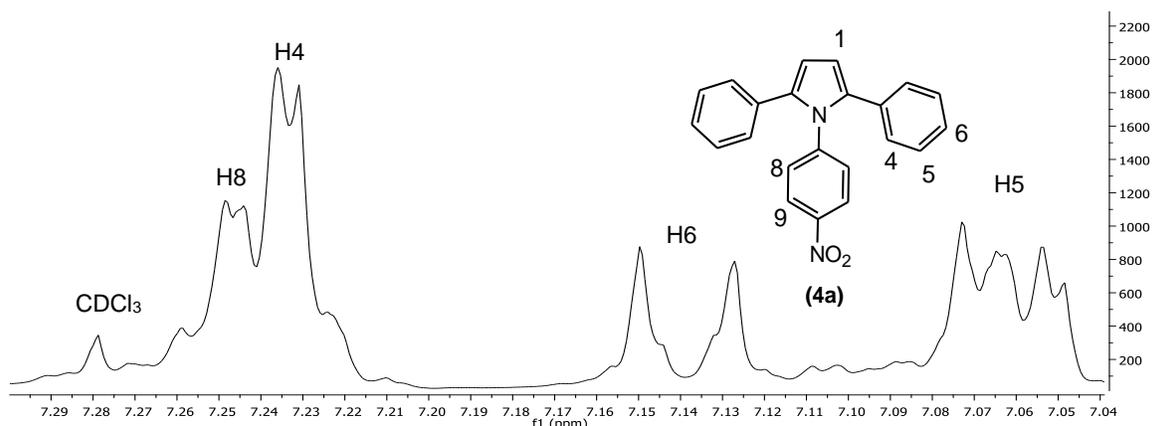


Figura 3.2.2.2.- Expansión del espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **4a**.

En la figura 3.2.2.2 se encuentran bien identificados las señales de los dobletes correspondientes al H8 y al H4 (7.25 y 7.23 ppm), las cuales integran para 1 y 2 átomos de hidrógeno respectivamente. También se encuentra un doblete en 7.14 ppm, debido al H6 y que integra para 1 átomo de hidrógeno. Por último un multiplete en 7.06 ppm muestra la presencia del H5, e integra para 2 átomos de hidrógeno.

### 3.2.2.3.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN).

El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4a** se presenta en la figura 3.2.2.3.1:

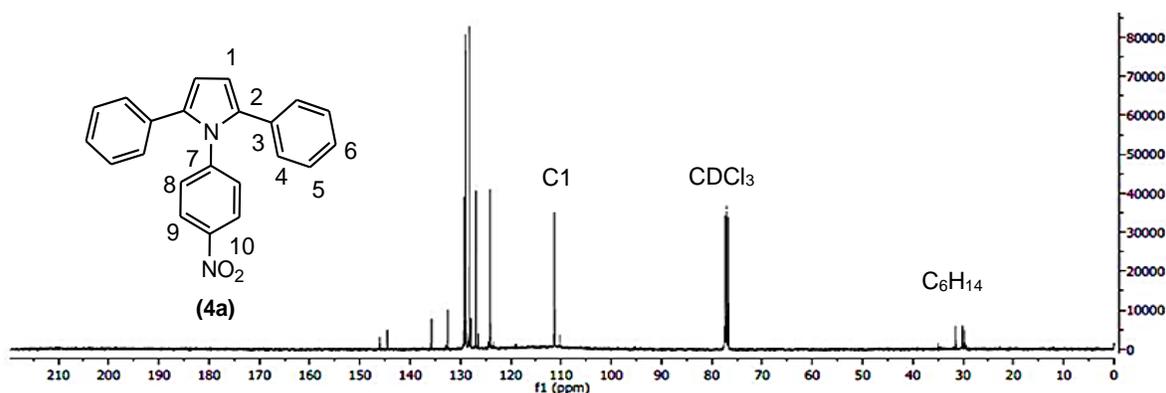


Figura 3.2.2.3.1.- Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4a**.

En la figura 3.2.2.3.1 puede apreciarse la señal del C1 en 111.16 ppm, el cual es característico de la formación del anillo de pirrol. De igual forma las señales del cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) en 76.79 ppm y solvente residual en 30 ppm. En la figura 3.2.2.3.2 se muestra una expansión del espectro de <sup>13</sup>C RMN de carbono en la zona de los aromáticos.

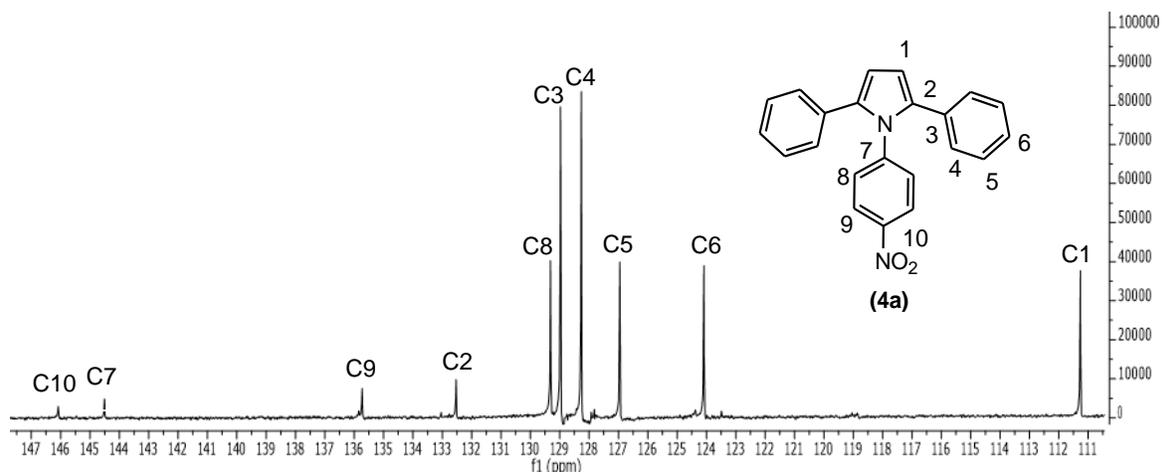


Figura 3.2.2.3.2.- Expansión del espectro de <sup>13</sup>C RMN del compuesto **4a**.

En la figura 3.2.2.3.2 se pueden identificar las señales de los carbonos que conforman la molécula **4a**. Aparecen las señales del C8, C6 y C9 (124.20, 126.74 y 129.29 ppm respectivamente), así como señales más intensas de C4 (128.24 ppm) y C5 (129.09 ppm).

Los carbonos cuaternarios C7 y C10 se presentan a campos más bajos en el espectro, debido a que se encuentran más desapantallados por la presencia de grupos electroattractores cercanos.

### 3.2.3.- Síntesis y caracterización del 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol (4b).

El compuesto 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol (**4b**) se obtuvo mediante la adición de la 4-carboxianilina (**3b**) sobre la triple ligadura del 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**2**) (previamente sintetizado), haciendo uso de la reacción de Reisch-Shulte (Figura 3.2.3.1) como el compuesto análogo **4a**, pero con condiciones diferentes las cuales son indicadas en el desarrollo experimental de esta tesis.

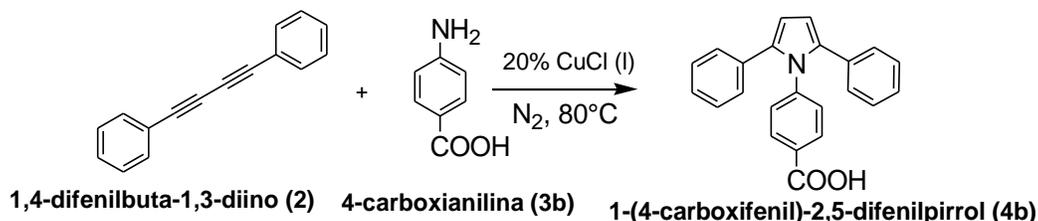


Figura 3.2.3.1.- Reacción de síntesis del compuesto **4b**.

Se obtiene el compuesto **4b** con un rendimiento del 70%. Como ya se había mencionado antes, la basicidad de la amina juega un papel importante en la síntesis. En este caso, la amina aromática usada tiene un sustituyente carboxílico (COOH) en la posición *para*, el cual es menos electroattractor que el grupo nitro (NO<sub>2</sub>) en la misma posición, y permite que el ataque nucleofílico se realice de manera más eficiente con respecto a su homólogo nitro.

#### 3.2.3.1- Espectroscopía de Infrarrojo.

En la figura 3.2.3.1.1 se pueden ubicar las siguientes bandas en el infrarrojo:  $\nu$  (C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-H, elongación) 3059 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=O Arílico, elongación) 1671.72,  $\nu$  (O-H, elongación) 2837.47. Es notable la desaparición de la banda característica de los alquinos  $\nu$  (C<sub>sp</sub>-C<sub>sp</sub>, elongación) 2146.47 cm<sup>-1</sup>, tal como sucedió con la formación de la molécula **4a**.

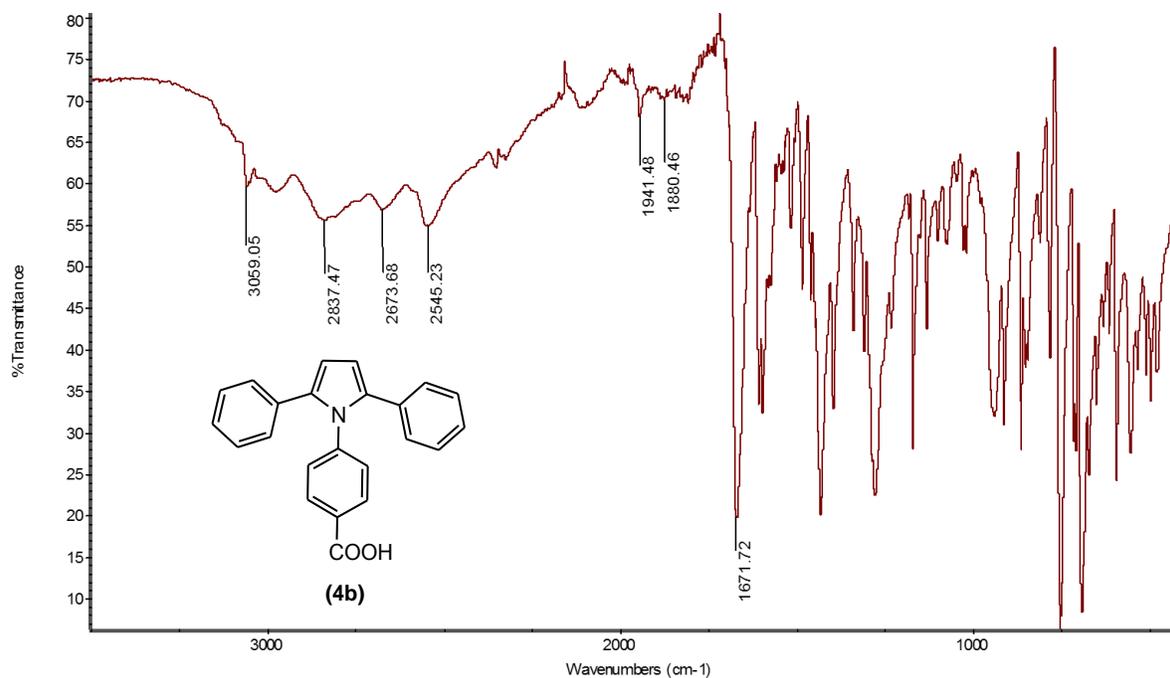


Figura 3.2.3.1.1- Espectro de Infrarrojo del compuesto **4b**.

### 3.2.3.2.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $^1\text{H}$ RMN).

En la figura 3.2.3.2.1 puede observarse la presencia de un singulete en 6.43 ppm, que corresponde al H1 de la molécula **4b**, lo cual es característico de los pirroles 2,5-disustituidos.

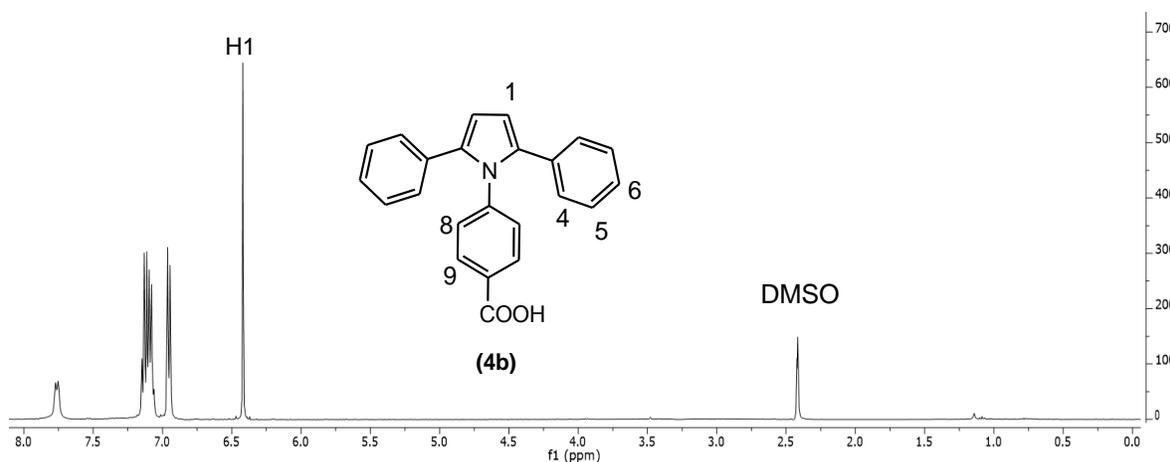


Figura 3.2.3.2.1.- Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **4b**.

En la figura 3.2.3.2.2 se muestra una expansión del espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **4b**, en donde se logra apreciar un doblete en 7.76 ppm, que corresponde al H9

e integra para un átomo de hidrógeno. El desplazamiento del H5 puede ubicarse en el doblete centrado en 6.95, y que integra para dos átomos de hidrógeno. El doblete centrado en 7.08 ppm integra para dos átomos de hidrógeno y se debe al H4. Por último, el doblete centrado en 7.12 corresponde al H8 e integra para un átomo de hidrógeno.

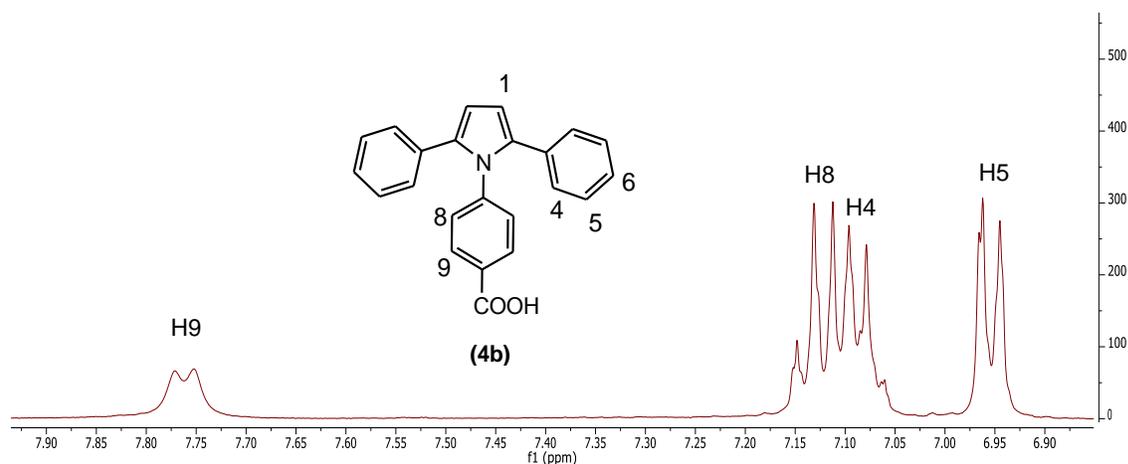


Figura 3.2.3.2.2.- Expansión del espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **4b**.

### 3.2.3.3.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN) en estado sólido.

En la figura 3.2.3.3.1 se puede apreciar el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4b**, en el que son fácilmente reconocibles las señales en 110 ppm y 173 ppm, las cuales corresponden a las señales del C1 y del C11, respectivamente.

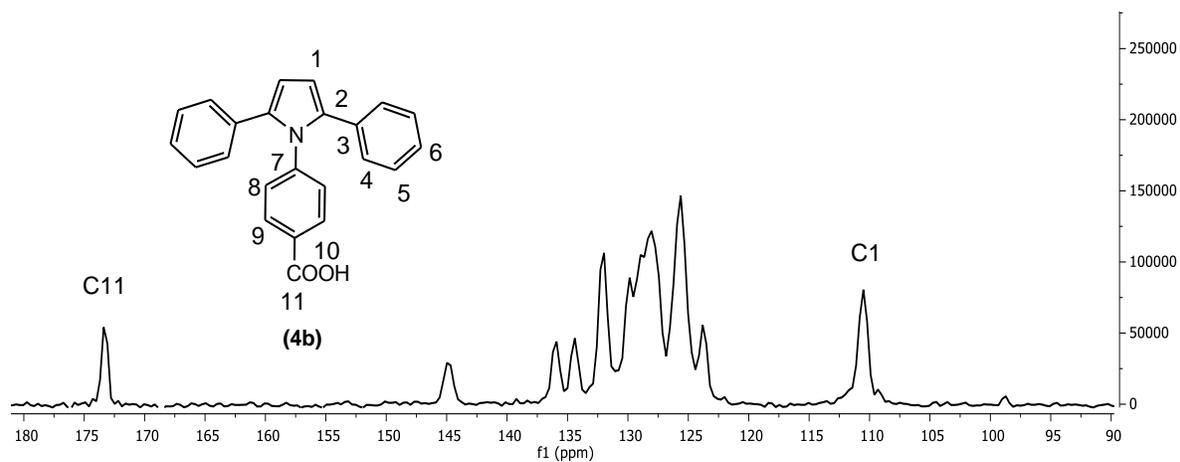


Figura 3.2.3.3.1.- Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4b**.

El C11 se encuentra a campos más bajos debido a que tiene unidos dos átomos de oxígeno, los cuales lo desprotegen por ser altamente electronegativos. La expansión del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4b** se muestra en la figura 3.2.3.3.2. En dicha ampliación puede apreciarse que el desplazamiento del C10 (123.62 ppm) es diferente con respecto a su homólogo del compuesto **4a**, debido a que no se encuentra directamente unido a un grupo electroattractor como lo es el grupo nitro, y por lo tanto no se encuentra desprotegido como pasa en la molécula **4a**. Es por esto que el C10 en este caso aparece a campos más altos en el espectro. Finalmente, en la figura 3.2.3.3.2 también pueden ubicarse las señales de los carbonos restantes.

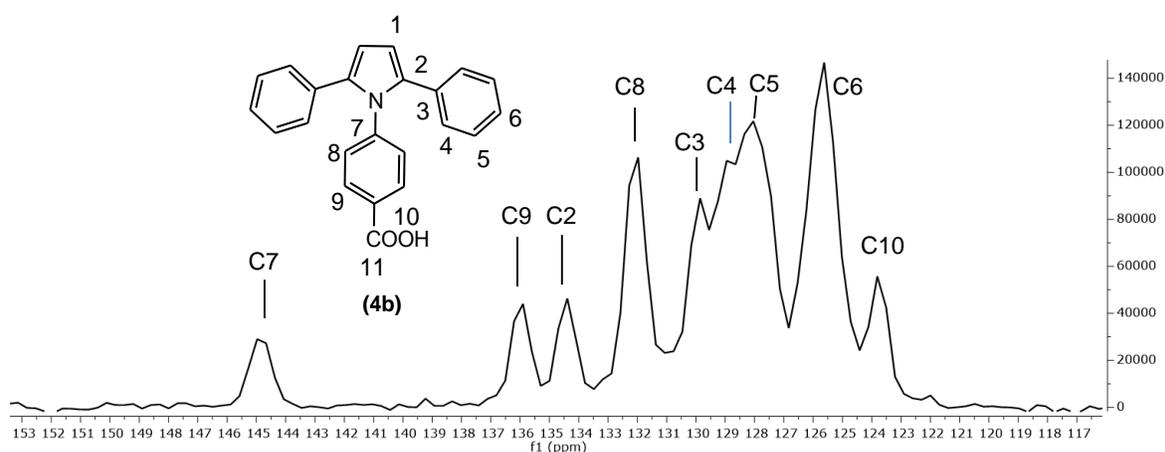


Figura 3.2.3.3.2.- Expansión del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4b**.

### 3.2.4. Electrosíntesis y caracterización del CTC 4a –TTF (5).

El objetivo de la formación del CTC es la transferencia de los electrones desde el TTF (5) hacia la molécula electroattractora 4a. La reacción que se propuso llevar a cabo es la siguiente:

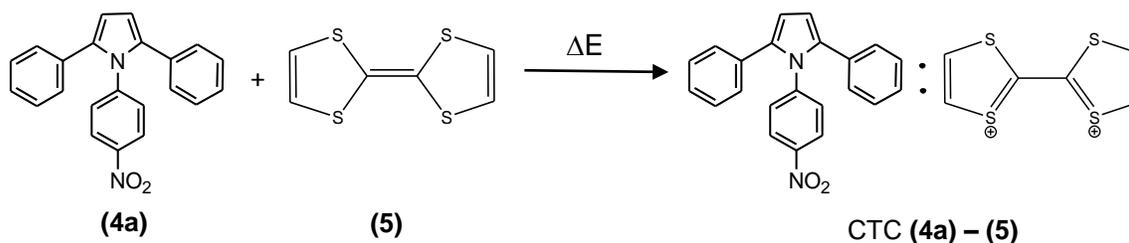


Figura 3.2.4.1.- Reacción propuesta de formación del CTC 4a-5.

Tal como se muestra en la figura 3.2.4.1, el objetivo de la reacción entre los compuestos 4a y 5 mediante la imposición de un potencial controlado, es que el compuesto 5 alcance sus dos potenciales de oxidación y comparta los dos electrones correspondientes con la molécula 4a. El compuesto 5 es una molécula capaz de formar radicales estables [4], lo que le da ventaja sobre otros compuestos para la obtención de sistemas conductores estables [5]. Por su parte, el compuesto 4a alcanza potenciales de reducción adecuados para que su estructura acepte y deslocalice la carga compartida por el TTF, como se verá más adelante.

La síntesis del CTC formado entre 4a y 5 se realizó, en un primer escenario, caracterizando los compuestos precursores de dicho complejo por separado por medio de VC, de manera que pudiesen identificarse los potenciales a los cuales la molécula donadora 5 presente sus estados de oxidación y la molécula aceptora de electrones 4a, la reducción correspondiente; posteriormente se hizo la mezcla de ambos compuestos para llevar a cabo la electrosíntesis del complejo en cuestión mediante CA. Los estados inicial y final de la CA fueron caracterizados mediante VC, y el producto resultante fue caracterizado por diversos métodos espectroscópicos.

### 3.2.4.1.- Caracterización por VC de los compuestos precursores.

Para llevar a cabo la síntesis del complejo de transferencia de carga, fue necesario caracterizar previamente los compuestos precursores, a partir de VC, usando un sistema de tres electrodos en una atmósfera inerte de  $N_2$  (desarrollo experimental). La técnica consistió en hacer un barrido de potencial (en este caso se escogió de -1000 mV a 1800 mV vs. Ag/AgCl), en cada una de las muestras de los compuestos precursores (disueltos en acetonitrilo anhidro), de manera que se registraran los procesos de óxido-reducción mediante cambios en la intensidad de la corriente en el sistema. Los voltamperogramas resultantes se presentan en la figura 3.2.4.1.1 (A,B).

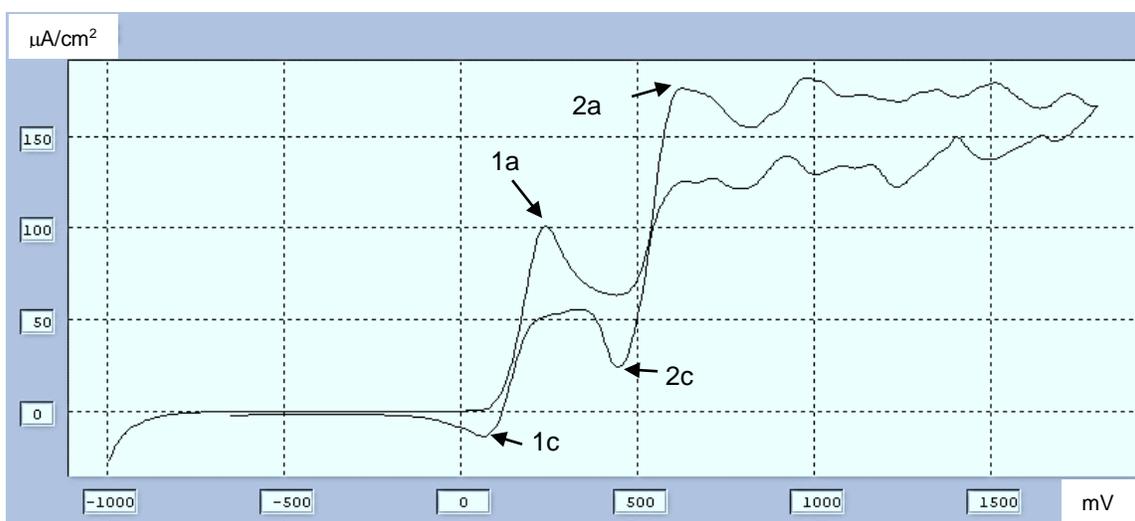


Figura 3.2.4.1.1 (A).- Voltamperograma del compuesto 5.

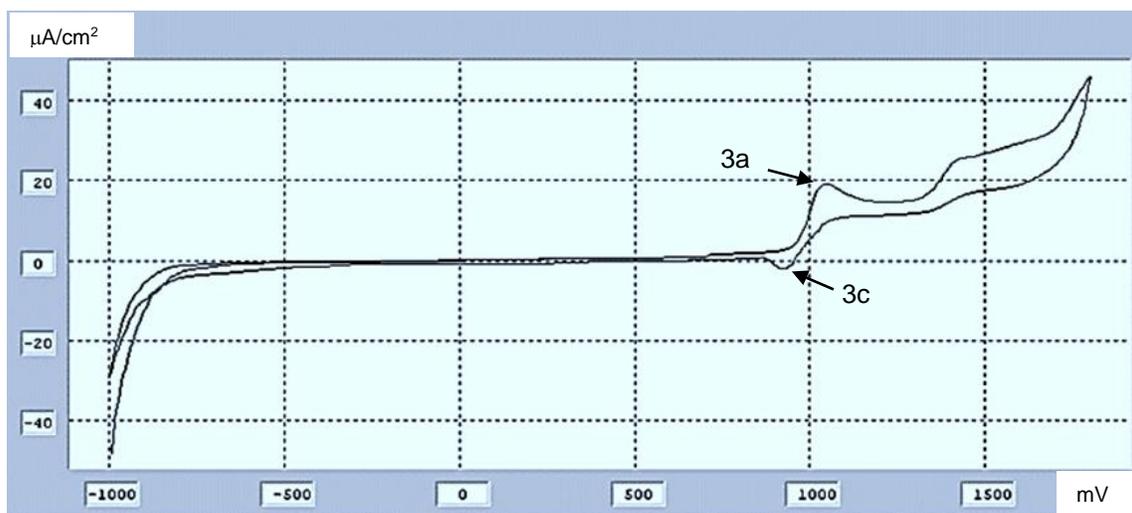


Figura 3.2.4.1.1 (B).- Voltamperograma del compuesto 4a.

En la figura 3.2.4.1.1(A) se observa la capacidad del compuesto **5** para donar los dos electrones que tiene disponibles, identificándose los dos potenciales de picos anódicos (1a y 2a) a 0.24 y 0.625 V (que corresponden a los estados del compuesto **5**: TTF<sup>+</sup> y TTF<sup>2+</sup>), así como también se pueden identificar dos potenciales de picos catódicos (1c y 2c) en 0.445 y 0.07 V para la misma molécula, lo cual indica que también puede comportarse como un aceptor electrónico. Por otro lado, el compuesto **4a** (Fig. 3.2.4.1 (B)) presenta un potencial de pico anódico (3a) en 1.045 V, y un potencial de pico catódico (3c) que se muestra en 0.95 V, lo cual significa que también podría comportarse ya sea como donador o como aceptor electrónico.

Los resultados de la figura 3.2.4.1.1 A y B, sugieren la hipótesis de que al realizarse la electrosíntesis, solamente existiría la transferencia de un electrón desde el compuesto **5** hacia el compuesto **4a**, tal como se muestra en la figura 3.2.4.1.2, ya que el compuesto **4a** sólo puede presentar un proceso de reducción.

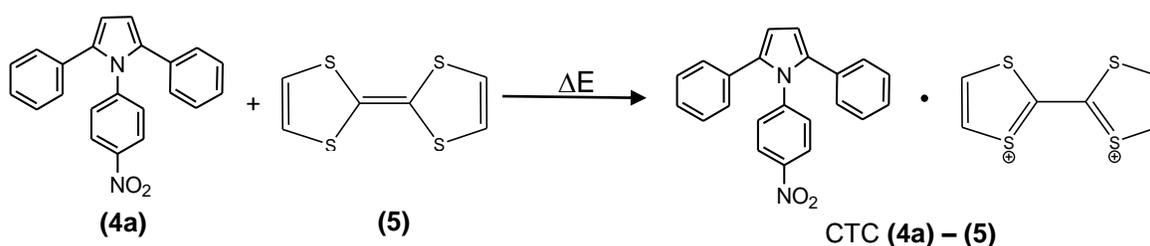


Figura 3.2.4.1.2.- Reacción propuesta de formación del CTC **4a-5** a partir de las VC.

Sin embargo, para que la molécula **4a** pueda actuar como aceptor electrónico y reciba un electrón, tendrían que haberse alcanzado los dos potenciales de oxidación de la molécula **5**, por lo tanto es de esperarse que esta última molécula se desprenda de sus dos electrones: uno tendría que estar deslocalizado en toda la estructura del compuesto **4a**, y el otro probablemente se involucre con otra especie en el medio, como el electrolito de soporte usado.

De acuerdo a Saito y Ferraris <sup>[6,7]</sup>, los materiales moleculares que tienen la posibilidad de ser sintetizados y además presentar un comportamiento metálico, son aquellos formados por donadores y aceptores donde se cumple que  $-0.02V < \Delta E_{\text{redox}} < 0.34V$ . Basados en la regla antes mencionada, y tomando en cuenta los resultados obtenidos de las VC de los compuestos precursores, la probabilidad de formación del CTC

entre los compuestos donador y aceptor, que se presentan en esta Tesis, no es suficiente para asegurar el éxito en la formación del complejo, ya que:

$$\Delta E_{redox} = |E_A| - |E_D| = 0.95V - 0.24V = 0.71V$$

A pesar de que la regla anterior es una buena aproximación, ésta es solamente válida para materiales derivados del TTF-TCNQ (análogos), por lo cual el compuesto aceptor de electrones sintetizado en la presente Tesis queda fuera de esta clasificación.

### 3.2.4.2.- Electrosíntesis del CTC 4a-5 por electrólisis a potencial constante.

Una vez identificados los potenciales de óxido-reducción de los compuestos **4a** y **5**, se procedió a realizar la electrosíntesis del CTC **4a-5** mediante electrólisis a potencial constante (técnicamente, el método usado fue la cronoamperometría [CA], sin embargo, en esta Tesis fue usado dicho método con fines sintéticos y no analíticos). Se hizo la mezcla de los compuestos mencionados usando acetonitrilo anhidro como medio aprótico. Antes de proceder a la electrosíntesis del complejo de transferencia de carga, se hizo un barrido por VC de la mezcla preparada previamente, usando el mismo intervalo de potencial (referencia: Ag(AgCl) usado en la caracterización electroquímica de los compuestos precursores, y el cual se presenta en la figura 3.2.4.2.1.

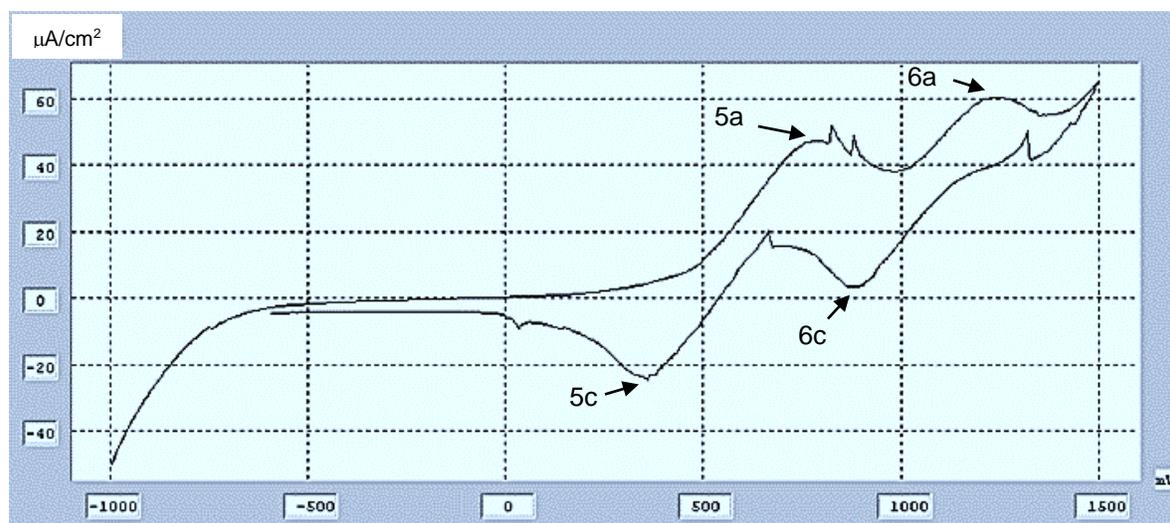


Figura 3.2.4.2.1.- Voltamperograma de la mezcla **4a-5** antes de la electrosíntesis.

Es interesante el análisis voltamperométrico de la mezcla, ya que el comportamiento de una muestra que contiene dos analitos puede considerarse particular, por lo que el voltamperograma resultante no es necesariamente la suma de los voltamperogramas individuales de cada analito <sup>[8]</sup>. Lo anterior es demostrado en el voltamperograma de la figura 3.2.4.2.1, en donde se puede observar que existen dos picos anódicos (5a, 6a) que ocurren a potenciales de 0.75 V y 1.25 V con sus respectivos potenciales de picos catódicos (5c, 6c) en 0.42 V y 0.81 V. Así, podría hablarse de un desplazamiento notorio de estos potenciales con respecto a los potenciales redox de los compuestos precursores **4a** y **5** (Figura 3.2.4.1.1 A y B). Sin embargo, no puede asumirse que dicho desplazamiento se deba a reacciones químicas acopladas, ya que en el voltamperograma de la figura 3.2.4.2.1 se presentan los pares redox completos. Puede decirse entonces, que dicho desplazamiento se debe a interacciones más débiles entre las moléculas, como atracciones dipolo dipolo o interacciones Van der Waals. No se hizo un barrido a un voltaje mayor de 1500 mV debido a la posible oxidación del acetonitrilo, la cual ya se encuentra reportada <sup>[9]</sup>.

Como información adicional, al realizar la mezcla física de los compuestos **4a** y **5** en acetonitrilo, no se logró apreciar un cambio de coloración espontáneo del sistema (cambio de color a rojo), el cual es una característica de los CTC que presentan bajo *band gap* <sup>[2]</sup>, y que es debido al salto electrónico desde el HOMO del donador hacia el LUMO del aceptor. De esta manera, se tuvieron evidencias suficientes para comprobar que no hubo transferencia de carga por reacción espontánea, por lo cual fue necesario imponer una perturbación en el sistema para que se llevase a cabo el fenómeno.

Una vez establecidos los potenciales redox de los compuestos **4a** y **5**, se llevó a cabo la electrólisis a un potencial fijo de 1000 mV (referencia: Ag/AgCl), de tal manera que se alcanzaran las 2 oxidaciones del compuesto **5**, así como la reducción del compuesto **4a**. El tiempo usado para hacer esta técnica fue de 4 horas y media, y fue determinado por el valor de la corriente que pasaba en el sistema, ya que está directamente relacionado con la cantidad de sustrato susceptible de ser electrolizado. Así, la intensidad de la corriente fue disminuyendo a través del tiempo, hasta llegar a valores bajos que indicaban el consumo del sustrato (compuestos **4a** y **5**) que ya había pasado por el proceso de oxidación o reducción, según fuera el caso. La corriente inicial fue de 1.9 mA, y la corriente al final de la electrólisis fue de 0.5745 mA (Figura 3.2.4.2.2).



Figura 3.2.4.2.2.- Cronoamperograma de la electrosíntesis del CTC **4a-5**.

Fue notable el hecho de que el sistema cambiara de color naranja a color rojo durante la electrólisis a potencial constante, tal como se esperaba que sucediera debido al salto electrónico entre orbitales. Al término de dicha electrólisis, se realizó un barrido por VC, de manera que pudiesen visualizarse los cambios en los procesos redox, y pudieran compararse con el estado inicial (antes de la electrólisis). El voltamperograma resultante se observa en la figura 3.2.4.2.3.

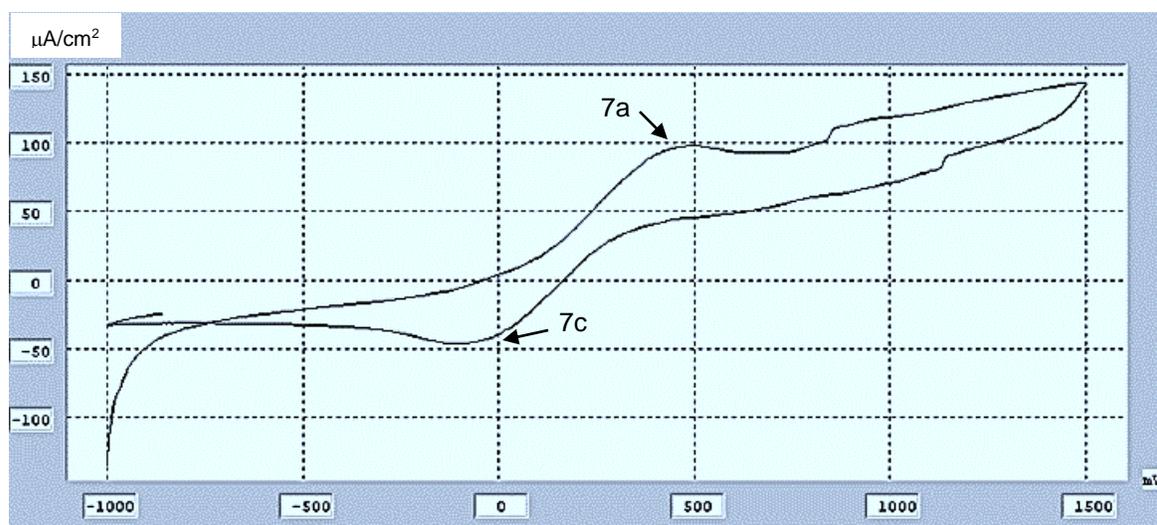


Figura 3.2.4.2.3.- Voltamperograma del producto de la electrosíntesis.

El voltamperograma de la figura 3.2.4.2.3 indica que hubo un importante cambio electrónico en la mezcla, ya que solamente se puede observar un proceso redox bien definido (pico anódico [7a]: 480 mV, pico catódico [7c]: -50 mV ), a diferencia de la figura 3.2.4.2.1 donde se presentan los dos procesos redox antes discutidos. El potencial en el cual se presenta el proceso redox de la figura 3.2.4.2.3 puede notarse desplazado con respecto a los potenciales de la figura 3.2.4.2.1, lo cual podría explicarse por la formación del complejo de transferencia de carga.

El hecho de que sólo se presente un proceso electrónico en vez de dos, hace suponer que se llevó a cabo la transferencia de un solo electrón entre las especies **4a** y **5** involucradas, y que está siendo compartido por estas mismas, formando de esta manera un radical libre, como se había propuesto en la figura 3.2.4.1.2.

Fue necesaria la caracterización espectroscópica del producto resultante para obtener más información acerca de la estructura del complejo sintetizado.

### **3.2.4.3.- Espectroscopía de Infrarrojo.**

En el espectro de Infrarrojo (figura 3.2.4.3.1) se pueden apreciar algunas bandas que son importantes analizar:  $\nu$  (Csp<sub>3</sub>-H, elongación) 2950, 2980,  $\nu$  (Csp<sub>3</sub>-H, cambio angular dentro del plano) 1370,  $\nu$  (C-CH<sub>2</sub> o CH<sub>3</sub>, cambio angular dentro del plano) 1450,  $\nu$  (lón perclorato) 600, 1100 cm<sup>-1</sup>.

Dichas bandas reflejan la presencia del electrolito de soporte usado en la electrosíntesis del complejo, el perclorato de tetrabutilamonio (TBAP). La figura 3.2.4.3.2 muestra el espectro de Infrarrojo del TBAP solo <sup>[10]</sup>, y pueden ubicarse también las bandas antes mencionadas.

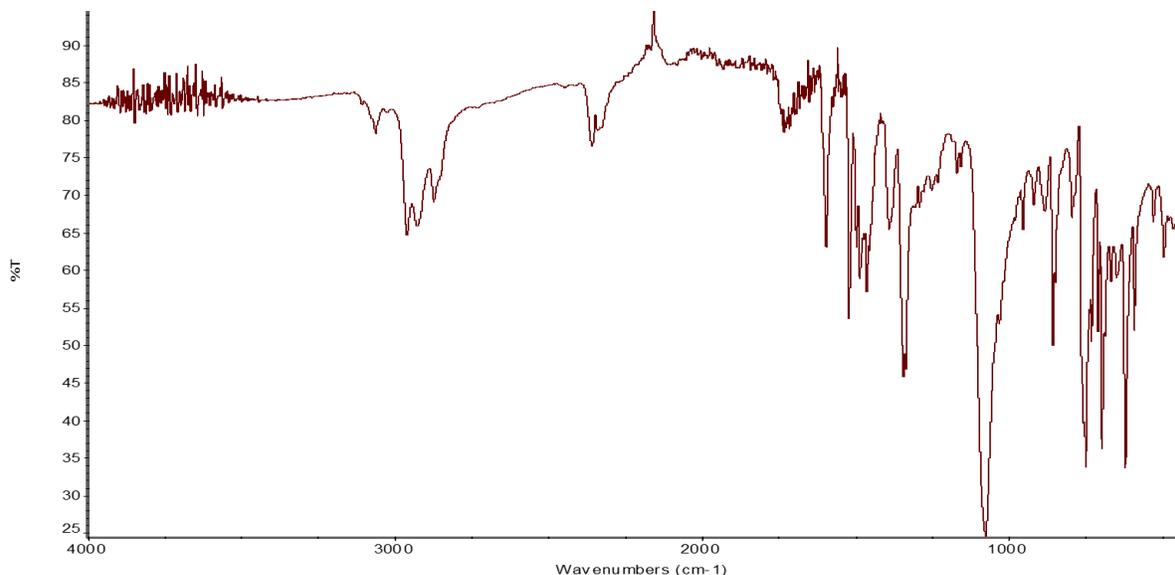


Figura 3.2.4.3.1- Espectro de Infrarrojo del CTC (4a)-5.

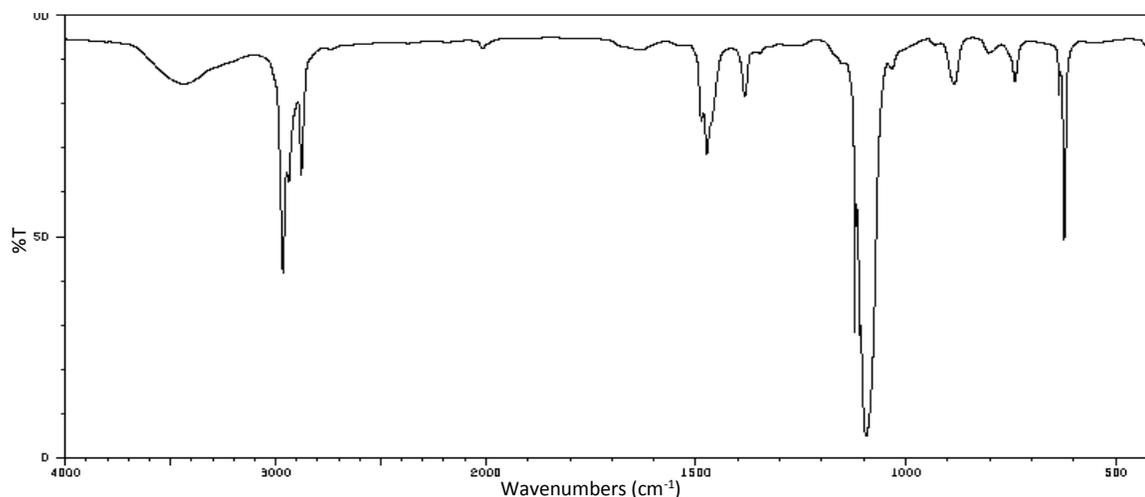


Figura 3.2.4.3.2.- Espectro de Infrarrojo del TBAP.

Debido a la importante presencia del TBAP, algunas bandas pertenecientes a los compuestos **4a** y **5** se suponen solapadas en el espectro de la figura 3.2.4.3.1, como son:  $\nu$  (C=S, elongación)  $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  (NO<sub>2</sub>, elongación)  $1333.88\text{ cm}^{-1}$ . Esto nos indica que en el producto resultante se tiene una cantidad apreciable del electrolito de soporte usado en la electrosíntesis, y que no pudo ser removido (por los medios disponibles) en la purificación del CTC formado debido a que se trata de una sal altamente polar y, por ende, muy soluble.

### 3.2.4.4.- Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno ( $^1\text{H}$ RMN).

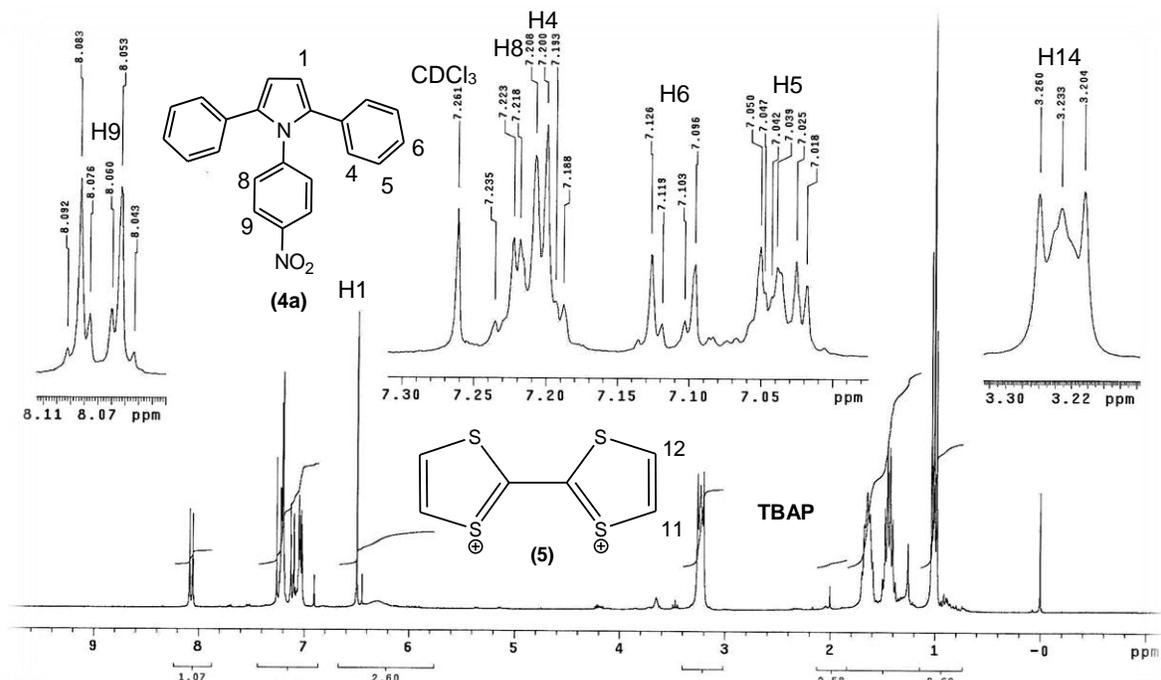


Figura 3.2.4.4.1.- Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del CTC **4a-5**.

En el espectro de la figura 3.2.4.4.1 se pueden localizar los hidrógenos del compuesto **4a** en la zona de aromáticos, desde 6.5 ppm hasta 8.092 ppm, de manera análoga como aparecen en el espectro de la figura 3.2.2.2.1 (compuesto **4a**).

El compuesto **4a** se identifica en la figura 3.2.4.4.1 con las siguientes señales: el singulete correspondiente al H1 (6.50 ppm) y que integra para un átomo de hidrógeno, el doblete del H9 (8.068 ppm) que integra también para un átomo de hidrógeno, los dobletes del H4 y del H8 (7.20 y 7.22 ppm respectivamente), el doblete tripleteado en 7.14 ppm debido al H6 que integra para 1 hidrógeno, y por último el multiplete centrado en 7.04 ppm que integra para dos hidrógenos e indica la presencia del H5.

Puede observarse también que los hidrógenos del  $\text{TTF}^{2+}$  (**5<sup>2+</sup>**) no aparecen en la figura 3.2.2.2.1, lo cual puede deberse a que el momento magnético del dicatión sea más grande que los momentos nucleares, por lo que los movimientos del retículo paramagnético producen campos fluctuantes muy intensos que harán que los tiempos de relajación tipo 2 sean muy pequeños <sup>[10]</sup> y por lo tanto no se genere ninguna señal en el espectro que represente a los hidrógenos de la molécula **5<sup>2+</sup>**. Lo mismo puede suceder con la  $^{13}\text{C}$  RMN. Las señales del hidrógeno del TTF normalmente aparece en 6.3 ppm; las del  $\text{TTF}^{2+}$  (H11 y

H12) aparecerían desplazadas hacia el campo bajo, ya que se convierte en una molécula aromática.

Por otro lado, también es posible encontrar los desplazamientos correspondientes a los hidrógenos del TBAP, ya que el triplete ubicado en 1 ppm corresponde al H17 (integra para 3 átomos de hidrógeno), el sextuplete en 1.45 ppm es debido al H16 (integra para 2 átomos de hidrógeno), el H15 se caracteriza por el quintuplete en 1.65 ppm (integra para 2 átomos de hidrógeno), y por el último el triplete en 3.23 ppm (integra para 2 átomos de hidrógeno) corresponde al H14, el cual es el más desprotegido de la molécula en cuestión. En la figura 3.2.4.4.2 (expansión de la figura 3.2.4.4.1) pueden ubicarse la señales mencionadas anteriormente.

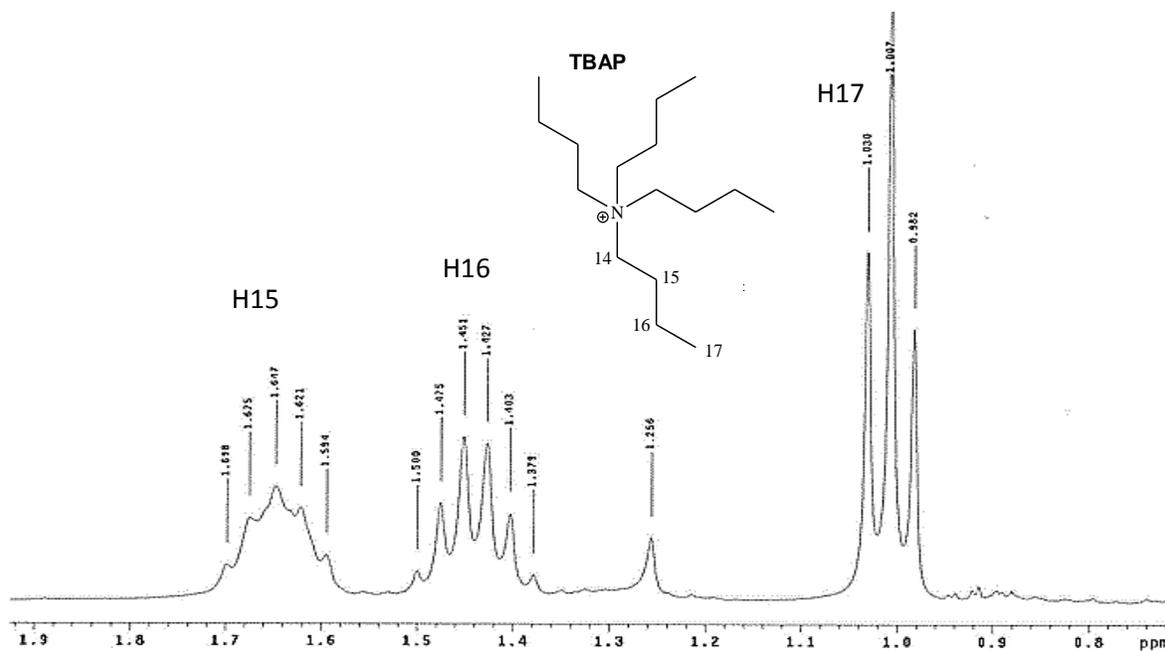


Figura 3.2.4.4.2.- Expansión del espectro de <sup>1</sup>H RMN de la figura 3.2.6.4.1.

### 3.2.4.5.- Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$ RMN).

La figura 3.2.4.5.1 muestra el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del complejo formado.

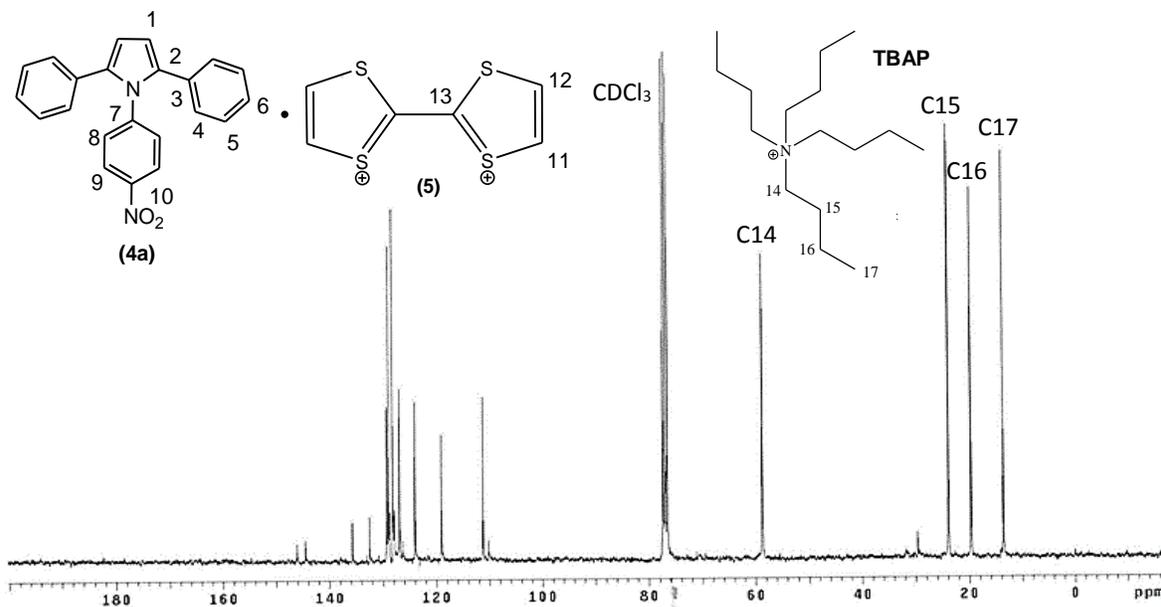


Figura 3.2.4.5.1.- Espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del CTC **4a-5**.

Se hallan los desplazamientos del TBAP a 13.57 ppm (C17), 19.66 ppm (C16), 23.90 ppm (C15) y 58.78 ppm (C14). Analizando más a detalle el espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del CTC sintetizado, es posible encontrar los desplazamientos de los carbonos del compuesto **4a**, los cuales son similares a los encontrados en la figura 3.2.3.3.2 (expansión del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del compuesto **4a**), y se muestran en la figura 3.2.4.5.2. Entre éstas destacan las señales intensas de los carbonos C4 y C5; se hallan también los carbonos cuaternarios C7 y C10, los cuales se presentan a campo más bajo en el espectro, debido al apantallamiento que ejerce la densidad electrónica vecinal sobre estos carbonos. Las señales a 119 ppm y 110 ppm corresponden a las señales del TTF que no reaccionó (C11,C12). De manera similar a la  $^1\text{H}$  RMN, las señales de los carbonos del TTF $^{++}$  (C11-C13) deberían aparecer a campo más bajo debido a la aromaticidad que presenta la estructura de la molécula.

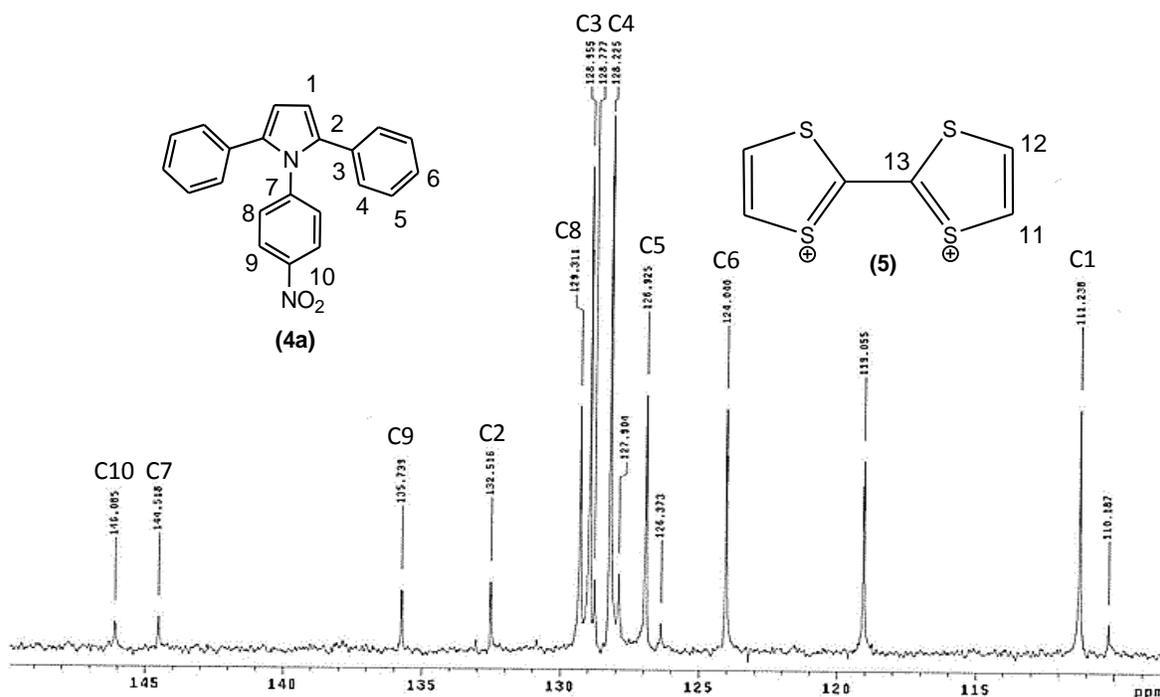


Figura 3.2.4.5.2.- Expansión del espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN del CTC **4a-5**.

### 3.2.4.6.- Espectrometría de masas (EM).

La EM es una técnica de análisis basada en la separación de especies cargadas de acuerdo a sus razones masa/carga formadas a partir de la ionización de una muestra. En el caso del CTC formado, sería predecible encontrar los picos de las masas moleculares en cuestión. Estos son: compuesto **4a** = 340 g; compuesto **5** = 204 g. El resultado de la EM realizada se presenta en la figura 3.2.4.6.1, y puede observarse que el pico base no corresponde a ninguna de las especies que forman el CTC. El pico base se encuentra en 242 m/z, lo cual es indicativo de la gran presencia de la sal del electrolito de soporte usado en la síntesis electroquímica del complejo. Su peso molecular es 342 g, sin embargo el ión tetrabutilamonio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}^+$ ) pesa 242 g/mol, lo cual corresponde al catión detectado en 242 m/z.

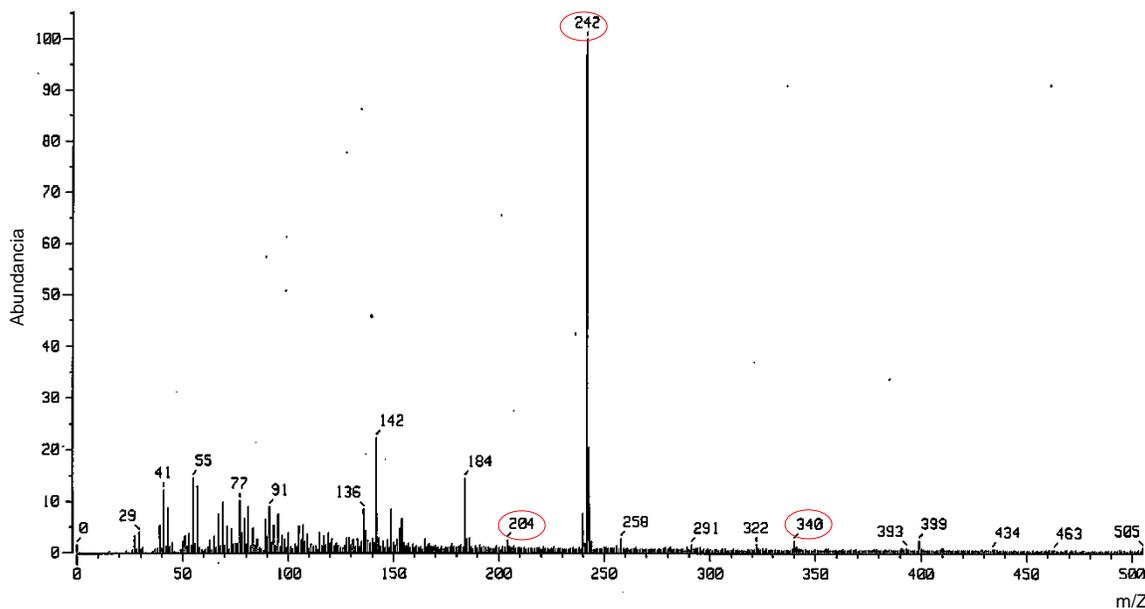


Figura 3.2.4.6.1.- Espectro de Masas del CTC **4a-5**.

A pesar de que el pico base corresponde al ión tetrabutylamonio, se observa la presencia de las especies 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) en 340 m/z, y TTF (**5**) en 204 m/z, lo cual muestra evidencia de la presencia de éstas en el producto analizado.

### 3.2.4.7.- Resonancia Paramagnética de Electrón (EPR).

La EPR es una técnica espectroscópica que permite detectar especies paramagnéticas, tales como metales de transición o radicales libres. Los principios físicos de esta técnica son análogos a los de RMN, solo que en vez de excitar espines nucleares, se excitan los espines de electrones desapareados.

En esta técnica, se inducen las transiciones de estado de espín electrónico mediante la aplicación de un campo magnético (para orientar dichos espines en dirección del campo) y posteriormente se suministra radiación electromagnética en la frecuencia de microondas para promover la transición de estado de espín electrónico <sup>[11]</sup>. La energía absorbida para llevar a cabo la transición de estado de espín es detectada y se relaciona directamente con la concentración de especies paramagnéticas (radicales libres en este caso) de la muestra en cuestión.

Como resultado se obtiene el espectro de EPR de la muestra del CTC **4a-5**, el cual se puede apreciar en la figura 3.2.4.7.1.

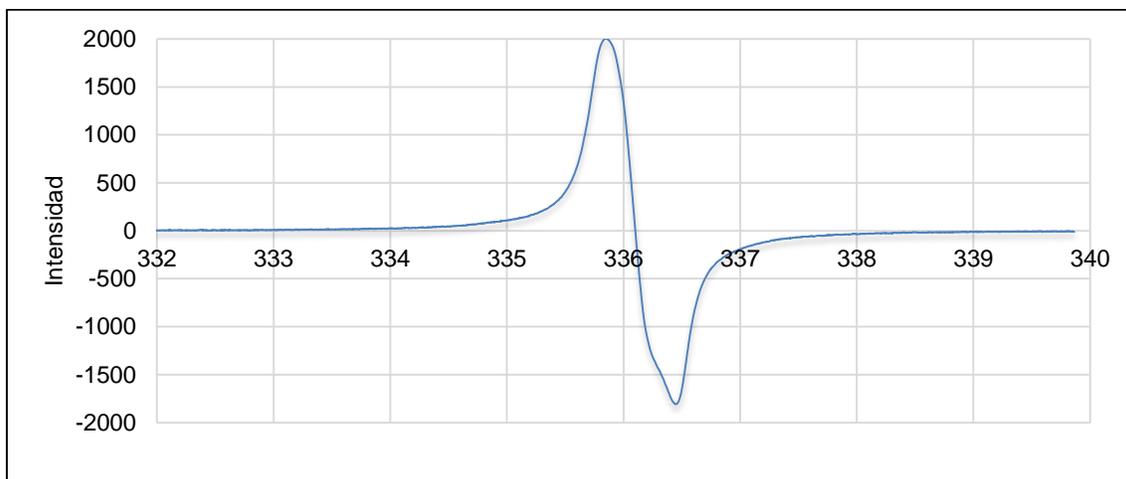


Figura 3.2.4.7.1- Espectro de EPR del CTC **4a-5**.

En el espectro de EPR puede observarse la señal característica de la primera derivada del espectro de absorción, el cual indica la presencia de una especie radical libre, y se obtuvo manteniéndose constante la frecuencia de la radiación electromagnética (9.440410 GHz), mientras el campo fue variado de acuerdo a la figura 3.2.4.7.1, encontrándose un factor  $g$  del radical de 2.00686. Dicha técnica fue realizada en estado sólido.

Como parte de la misma técnica de EPR, es posible identificar la interacción de los electrones desapareados con los átomos vecinos equivalentes cuyos núcleos posean espín nuclear no nulo. A esto se le llama *estructura hiperfina*, y se muestra en la figura 3.2.4.7.2.

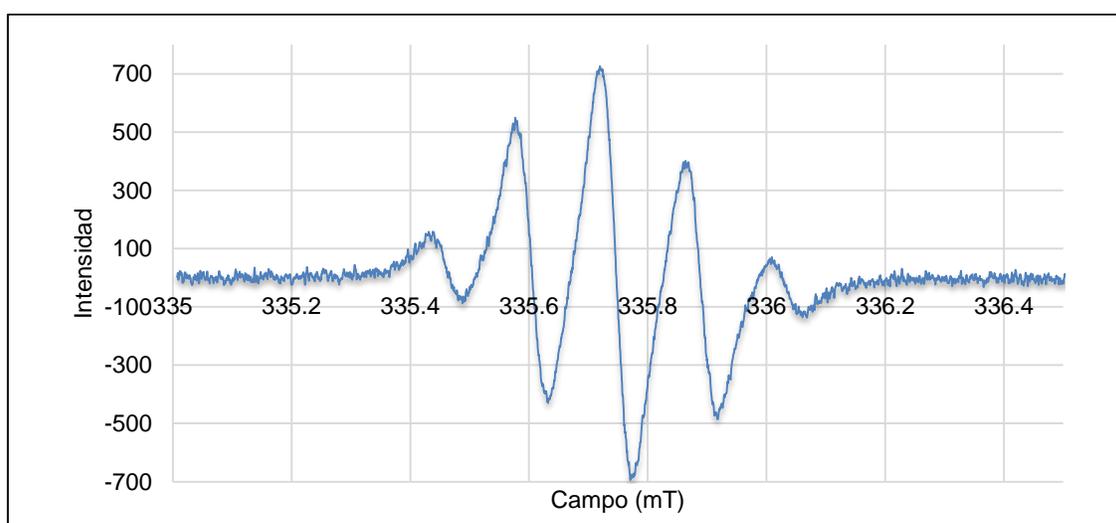


Figura 3.2.4.7.2.- Estructura hiperfina del CTC **4a-5**.

Para obtener la estructura hiperfina fue necesario diluir la muestra en DMSO, de tal manera que el ambiente molecular permitiera el desdoblamiento de las señal hallada en la figura 3.2.4.7.1, obteniéndose un factor del radical  $g = 2.00882$  y una constante de acoplamiento = 0.145 mT.

Como puede observarse en la figura 3.2.4.7.2, en el espectro aparecen 5 señales o picos, los cuales dan una idea de la interacción del electrón con los núcleos con espín nuclear no nulo. Las señales en EPR en un ambiente nuclear particular, es desdoblado en  $\eta$  líneas debido al acoplamiento del electrón desapareado con los núcleos vecinos con espín nuclear no nulo  $n$ , los cuales poseen espín electrónico  $l$ , relacionándose de la siguiente manera:

$$\eta = 2nl + 1$$

En el compuesto **4a** es posible encontrar un entorno atómico que dé lugar al desdoblamiento de la señal de EPR en cinco líneas (Figura 3.2.4.7.3).

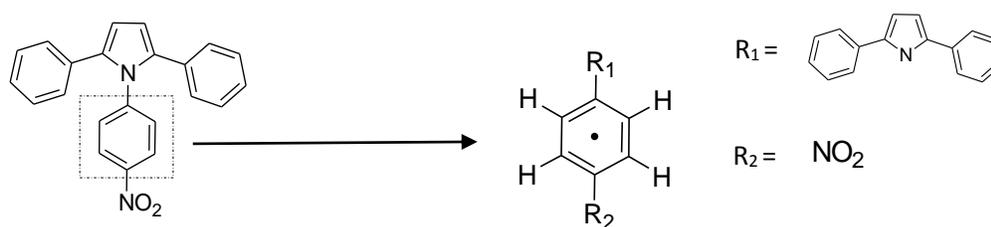


Figura 3.2.4.7.3.- Localización del electrón desapareado de acuerdo a EPR.

En la figura 3.2.4.7.3 se muestra la posible localización del electrón desapareado en la molécula **4a**. Se ha decidido ubicarlo en el anillo bencénico unido al grupo nitro, ya que como se puede observar, este anillo presenta cuatro hidrógenos con equivalente entorno atómico (debido a que la molécula es simétrica), los cuales podrían interactuar con el electrón desapareado, ya que dichos átomos de hidrógeno poseen espín nuclear no nulo (+1/2) de manera que cumplen con la relación anteriormente presentada:

$$\eta = 2nl + 1 \therefore \eta = 2(4)\left(\frac{1}{2}\right) + 1$$

$$\eta = 5$$

Dicho resultado concuerda con la simulación teórica del nivel energético LUMO (Figura 3.1.2.1 (b)) que muestra la ubicación del orbital LUMO en el compuesto **4a**.

También se llevó a cabo la simulación del espectro de EPR del CTC **4a-5**. Fueron dos las simulaciones efectuadas: la simulación teórica, la cual se realizó calculando las constantes de acoplamiento hiperfino mediante el programa *Gaussian 08* del CTC **4a-5** como radical libre, para posteriormente introducir dichas constantes en el equipo de EPR y se arrojará el espectro resultante; la segunda simulación fue la simulación experimental, en la que se tomaron datos del análisis experimental como la frecuencia del espectro electromagnético, el valor del campo y la constante de acoplamiento hiperfino, de manera que el equipo de EPR pudiese simular el espectro correspondiente sin hacer uso de parámetros como el número de átomos equivalentes, el espín, o el factor del radical *g*. Los resultados del análisis experimental, así como de las dos simulaciones que se llevaron a cabo, son presentadas en la tabla 2.

Tabla 2.- Comparación de parámetros del análisis experimental de EPR y simulaciones Teórica y Experimental.

PARÁMETROS MEDIDOS/SIMULADOS	Experimental	Simulación Teórica	Simulación Experimental
Número de átomos equivalentes	4	4	4
Espín	0.5	0.5	0.5
Factor <i>g</i>	2.00882	2.0088	2.0088
Constante de acoplamiento (mT)	0.145	0.150	0.142
Ancho de Pico (mT)	0.089	0.09	0.09
Señal central (mT)	335.747	335.75	335.748

Puede observarse en la tabla 2 que existe concordancia entre los valores calculados experimentalmente con los valores calculados en las dos simulaciones. Los espectros de las simulaciones teórica y experimental se muestran en las figuras 3.2.4.7.4 y 3.2.4.7.5, traslapados con el espectro experimental de la muestra.

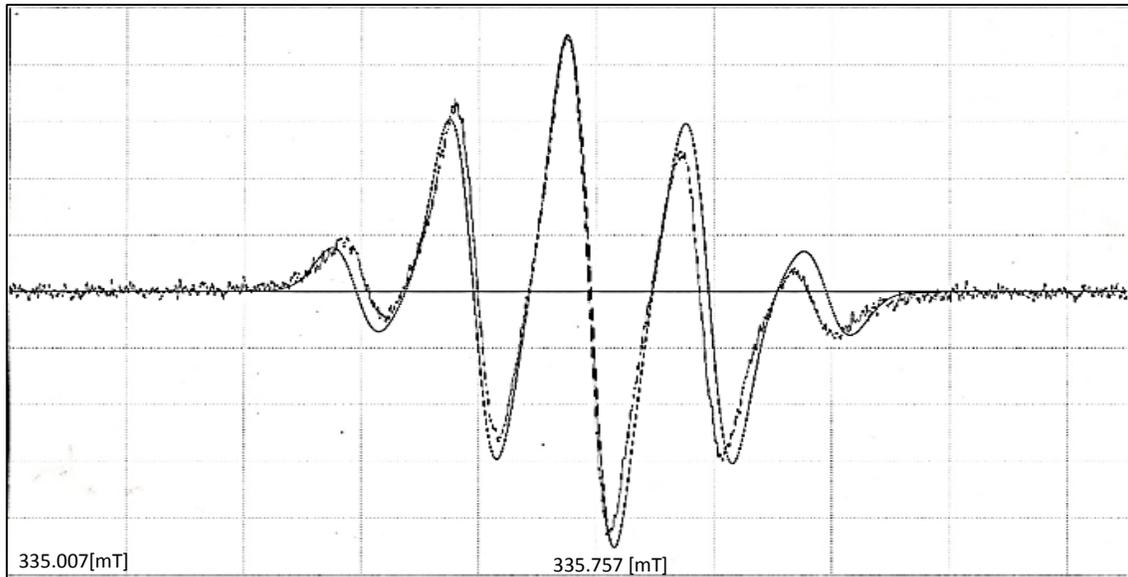


Figura 3.2.4.7.4.- Espectro de la simulación Teórica del CTC **4a-5**.

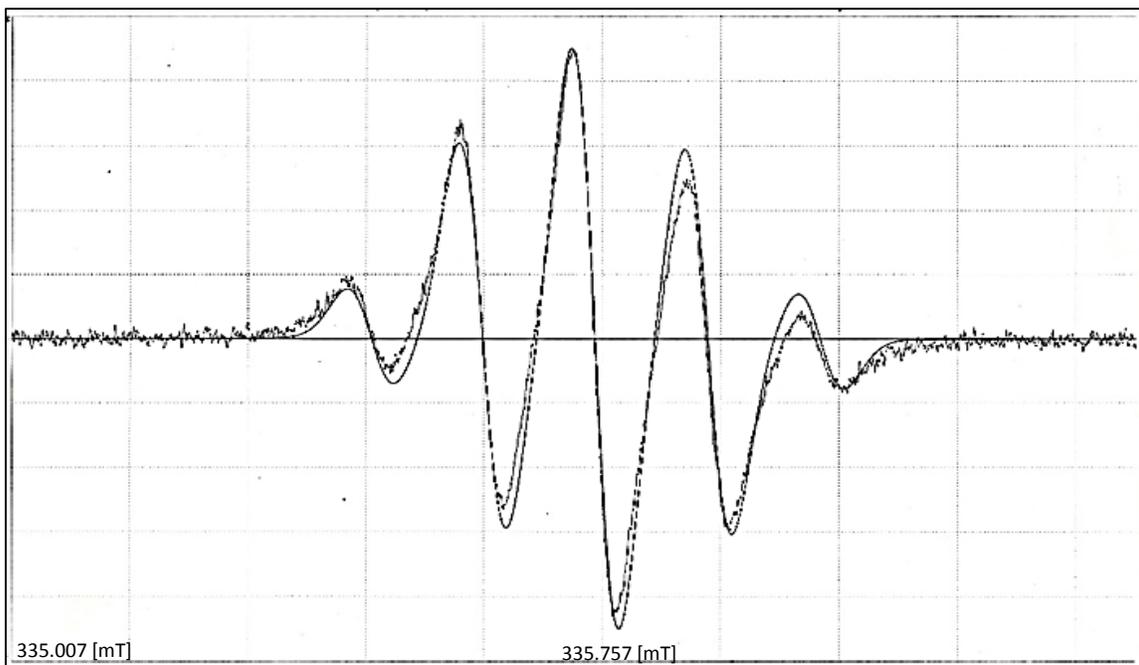
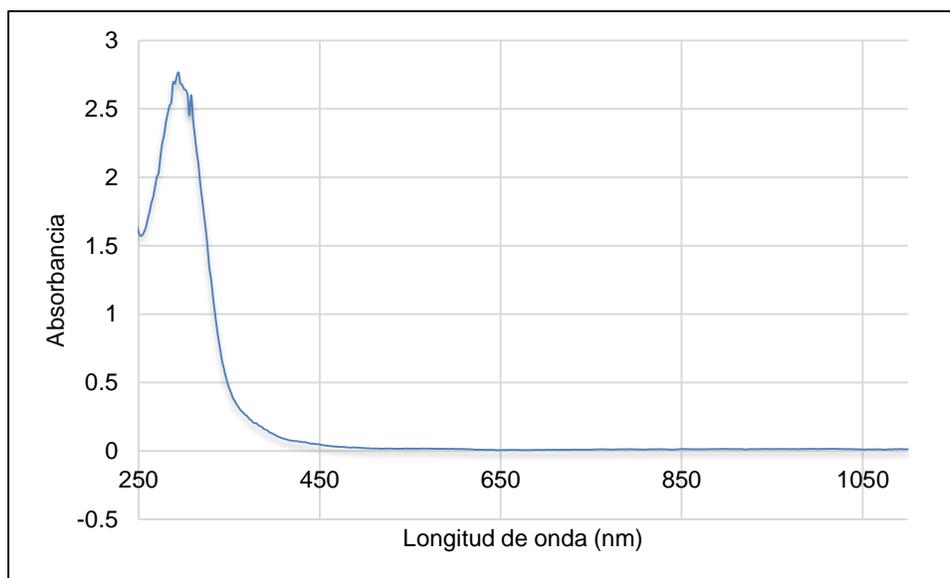


Figura 3.2.4.7.5.- Espectro de la simulación Experimental del CTC **4a-5**.

De las figuras 3.2.4.7.4 y 3.2.4.7.5 se puede deducir que las simulaciones realizadas son capaces de reproducir con bastante precisión el espectro de estructura hiperfina de EPR de 5 señales correspondiente al CTC **4a-5** sintetizado en este trabajo de Tesis.

### 3.2.4.8.- Espectroscopía UV-Visible.

Fue medido el valor de la longitud máxima ( $\lambda_{\max}$ ) mediante espectroscopía de UV-Visible, para poder calcular el valor de *band gap* a partir de ésta, de tal manera que pudiera ser comparado con el resultado calculado teóricamente. Fue preparada una solución insaturada del CTC 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol – TTF (0.015g/L) en cloroformo, la cual muestra una banda de absorción que se extiende desde  $\lambda_{\max} = 294$  nm hasta por encima de  $\lambda = 450$  nm (Figura 3.2.4.8.1), lo que puede atribuirse a la coloración del complejo debido a la transferencia de un electrón entre las especies.



3.2.4.8.1- Espectro de UV-Visible del CTC **4a-5**.

El resultado de la  $\lambda_{\max}$  obtenido por espectroscopía UV-Vis puede ser convertido a electrón voltios (eV) mediante la siguiente expresión:

$$\lambda = \frac{hc}{E} \therefore E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde  $h$ = constante de Planck (eVs);  $v$ = velocidad de la luz (nm/s);  $E$ = Energía (eV).  
Obteniéndose de esta manera:

$$E = \frac{(4.135667 \times 10^{-15} \text{ eVs})(3 \times 10^{17} \text{ nm/s})}{294 \text{ nm}} = 4.21 \text{ eV}$$

Dicho valor es una muy buena aproximación al valor calculado teóricamente por métodos de DFT, el cual es **4.6 eV**.

### 3.2.5.- Propiedades eléctricas de los compuestos sintetizados.

La conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de los compuestos **4a**, **4b** y del CTC **4a-5** fue medida, por el método de las 4 puntas, mostrándose los resultados en la tabla 3:

Tabla 3.- Conductividades de los compuestos sintetizados.

Compuesto	Conductividad $\sigma$ (S/cm)
1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol ( <b>4a</b> )	$3.5 \times 10^{-7}$
1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol ( <b>4b</b> )	$3.94 \times 10^{-7}$
1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol – TTF (CTC <b>4a-5</b> )	$1.07 \times 10^{-9}$

Fue evaluado por el mismo método (4 puntas) el efecto de la temperatura (T) sobre la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) de los compuestos **4a** y **4b**. Dichos resultados se presentan en las figuras 3.2.5.1 y 3.2.5.2. No fue posible medir  $\sigma$  como función de T del CTC **4a-5**, debido a que la pastilla comenzó a ablandarse cuando se alcanzó una temperatura de 70 °C y por lo tanto el resultado de la medición no podía ser confiable. Esto puede deberse a que la medición de conductividad del CTC **4a-5** se realizó mucho tiempo después de su síntesis, ya que los componentes de dicho complejo (**4a**, Temp. fusión= 250°C; **5**, Temp. fusión= 117°C) e incluso el TBAP (Temp. fusión= 213°C), funden a temperaturas mayores.

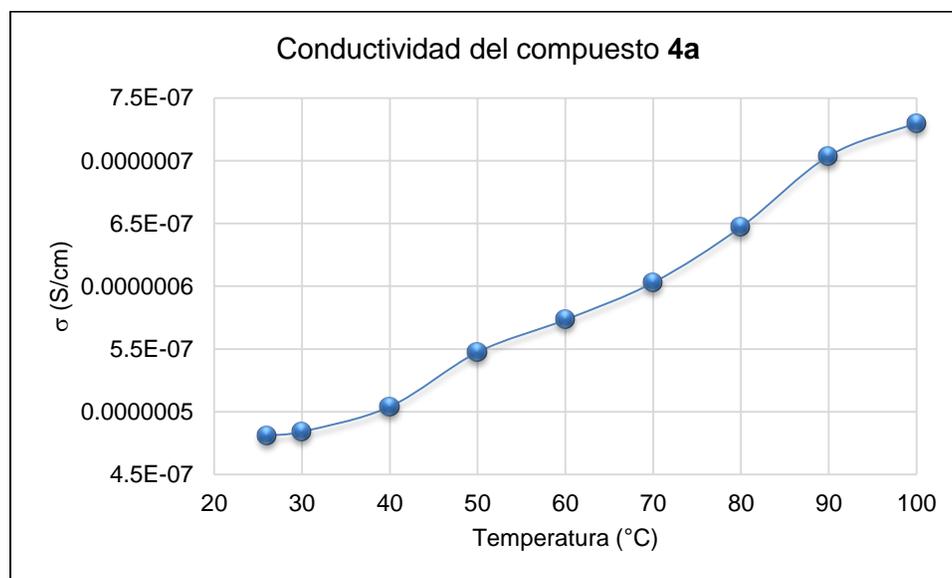


Figura 3.2.5.1.- Gráfica que relaciona  $\sigma$  (S/cm) con la temperatura (°C) del compuesto **4a**.

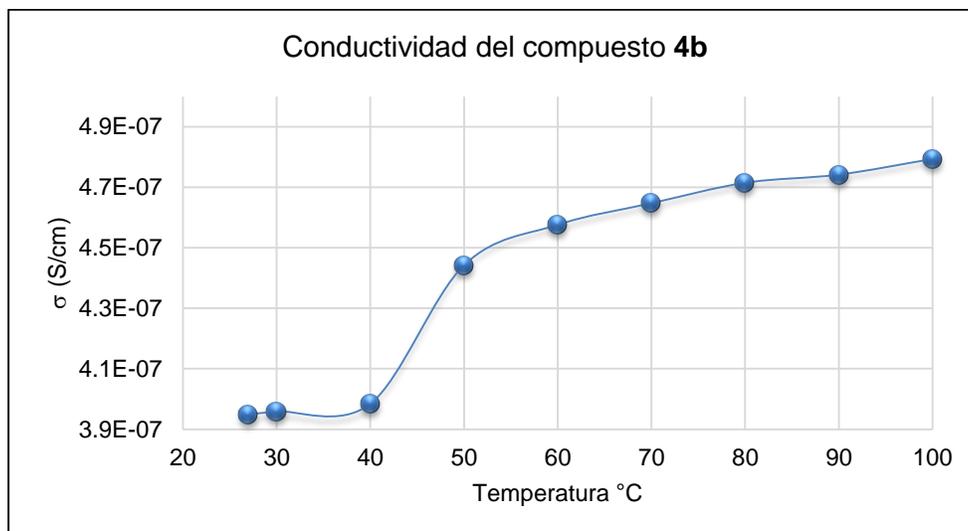


Figura 3.2.5.2.- Gráfica que relaciona  $\sigma$  (S/cm) con la temperatura (°C) del compuesto **4b**.

En ambas gráficas la dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura es evidente, elevándose el valor de  $\sigma$  cuando el valor de T también aumenta. De esta manera fue comprobado que los materiales aquí descritos presentan el comportamiento típico de los semiconductores orgánicos.

También fue calculado el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) graficando el logaritmo natural de la conductividad ( $\ln \sigma$ ) como función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ). Las pendientes obtenidas mediante el ajuste lineal de los datos, dieron como resultado los valores de  $E_a$ , como se logra apreciar en la figura 3.2.5.3.

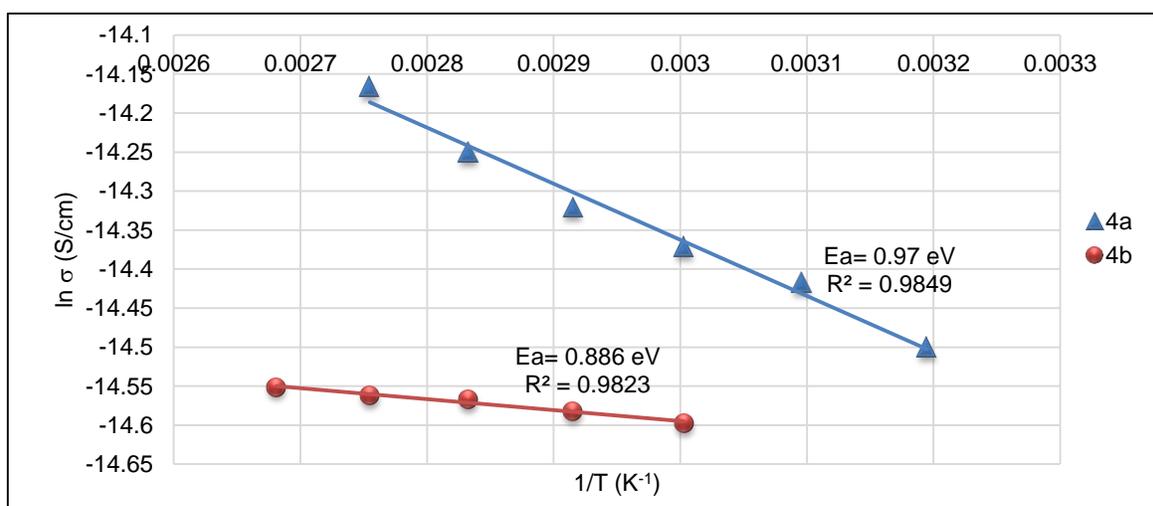


Figura 3.2.5.3.- Conductividad como función de la temperatura y respectivas energías de activación ( $E_a$ ) de los compuestos **4a** y **4b**.

De las figuras 3.2.5.1 y 3.2.5.2 se observa que el compuesto **4a** presenta un mejor comportamiento semiconductor que el compuesto **4b**. Sin embargo, en la figura 3.2.5.3 puede verse que la energía de activación del compuesto **4a** (0.97 eV) es mayor que la del compuesto **4b** (0.886 eV). Dichos resultados pueden estar relacionados con sus estructuras, así como con los mecanismos de conducción inherentes en dichos compuestos. Estos materiales probablemente presentan estados localizados dentro del *band gap*, dando lugar aparentemente a un *band gap* más pequeño <sup>[12]</sup>. En otras palabras, los electrones pueden pasar fácilmente a estos estados localizados dentro del *band gap* y luego saltar una barrera más baja (lo cual se traduce en  $E_a$  menores) para alcanzar la banda de conducción. De esta manera, el compuesto **4b** puede presentar este tipo de estados localizados que resultarían en  $E_a$  más bajas para alcanzar el estado de conducción con respecto a su homólogo **4a**, esto a pesar de tener un valor de *band gap* calculado mayor (3.741 eV) comparado con el valor del *band gap* calculado para la molécula **4a** (3.02 eV).

Referencias:

- [1] G. Zaragoza. **2008**. *Síntesis y caracterización de monómeros y polímeros con unidades de pirrol a partir de modificación de diacetilenos con aminas aromáticas*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [2] M. Bendikov, F. Wudl. *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4891-4945.
- [3] G. Huerta. **2006**. *Modificación de Polímeros que contienen diacetilenos*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [4] D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. William, P. E. Garrett, N. D. Canfield. *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93:9, 2258-2268.
- [5] M. Cano. **2008**. *Diseño y aplicación de sensores electroquímicos basados en moléculas orgánicas conductoras*. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas. Universidad de Córdoba, España.
- [6] G. Saito, S. Kagoshima. *The Physics and Chemistry of Organic Superconductor*, Springer-Verlag. **1990**, Alemania.
- [7] M. E. Sánchez, O. Prado, I. Campos. *Científica*, **2005**, 9, 4, 173-177.
- [8] A. Baeza, A. de J. García. **2011**. *Principios de electroquímica analítica (colección de documentos de apoyo)*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- [9] A. Baeza, J. Ortiz, N. Macías, M. Aguilar, F. J. González, I. González. *Recent. Res. Devel. in Electrochem.* **1998**, 1, 85-100.
- [10] S. Braun, H. O. Kalinowski, S. Berger. *150 and more basic NMR experiments*. Wiley-VCH. **1998**, Alemania.
- [11] M. J. N. Junk. *Assessing the functional structure of molecular transporters by EPR spectroscopy*. Springer Theses. **2012**, Alemania.
- [12] L. Fomina, G. Zaragoza, M. Bizarro, J. Godínez, I. P. Zaragoza, R. Salcedo. *Mat. Chem. Phys.*, **2010**, 124, 257-263.

## 4.- Desarrollo experimental.

### 4.1.- Detalles Instrumentales.

La espectroscopía de RMN se realizó usando un espectrómetro *Brucker Avance* a 400 MHz para  $^1\text{H}$ , 100 MHz para  $^{13}\text{C}$  y utilizando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente, excepto con el compuesto **4b**, con el cual se usó DMSO deuterado.

La espectroscopía de infrarrojo se llevó a cabo usando un equipo *Nicolet 510p* empleando la técnica de pastilla de KBr y de película sobre una celda de Selenuro de Zinc en un intervalo de 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$ .

La determinación de puntos de fusión se efectuó en un aparato *Fisher-Johns* y estos valores se reportan sin corrección.

### 4.2 Reactivos y Disolventes

Todos los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos de *Aldrich & Chem Co* y en el caso de necesitar un mayor grado de pureza fueron secados y destilados previamente a su uso, de acuerdo a los métodos descritos en la literatura <sup>[1]</sup>.

El  $\text{CuCl}$  (I) fue purificado previamente a su utilización según el procedimiento siguiente:

1 gramo de cloruro de cobre (I) fue agregado a 10 mL de ácido acético, la suspensión se mantuvo agitando hasta que se observó la presencia de un precipitado blanco, posteriormente se filtró al vacío y se lavó con etanol frío. El  $\text{CuCl}$  (I) fue secado y guardado en un frasco ámbar.

### 4.3.- Síntesis y caracterización de compuestos.

*\*Síntesis de 1,4-difenilbuta-1,3-diino (2).*

En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética, se colocaron 4.5 ml (41 mmol) de Fenilacetileno (**1**), 0.81 g (8.2 mmol, 20% mol con respecto a **1**) de cloruro de cobre ( $\text{CuCl}$ ), 0.25 ml (1.64 mmol, 4% mol con respecto a **1**) de TMEDA, y 15 ml de

isopropanol como disolvente. Se mantuvo esta mezcla durante 3 horas en atmósfera de oxígeno (burbujeándose a una velocidad de dos burbujas por segundo) y a temperatura ambiente. Pasadas estas 3 horas, se procedió a purificar el compuesto resultante. Se separó por filtración, y se lavó con un poco de isopropanol. Posteriormente el producto fue disuelto en hexano y filtrado una vez más. Finalmente se recrystaliza de hexano. Se obtuvo un sólido cristalino de color blanco amarillento (3.77 g, 18.6 mmol) con un rendimiento de 90% con respecto a **1**, y que presentó un punto de fusión de 90°C. En la literatura se encuentra un rendimiento del 92% [2].

IR (pastilla):  $\nu$  ( $C_{sp^2}$ -H, elongación) 3045.71  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp}$ - $C_{sp}$ , elongación) 2146.47  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp^2}$ -H, cambio angular) (región de armónicos) 1948.9, 1878.9, 1804.9 y 1746.6  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp^2}$ - $C_{sp^2}$ , elongación) 1589.8, 1568.39, 1482.75 y 1436.87  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp^2}$ -H, cambio angular fuera del plano) 742.57 y 678.36  $cm^{-1}$ .

*\*Síntesis de 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**).*

En un matraz de 3 bocas provisto de agitación magnética, se adicionaron 2 g (9.9 mmol) del compuesto **2**, 0.196 g (1.98 mmol) de CuCl (I), 1.36 g (9.8 mmol) de 4-nitroanilina (**3a**) y 15 ml de DMF como disolvente. Se mantuvo esta mezcla durante 48 horas en atmósfera de nitrógeno (burbujeándose a una velocidad de dos burbujas por segundo) y a una temperatura de 153°C en baño de aceite. Al término de la reacción se dejó enfriar la mezcla, para posteriormente filtrarla al vacío. En un paso posterior, el filtrado se lavó con acetona para disolver el diacetileno y la anilina residuales. El producto 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) es prácticamente insoluble en acetona, de tal manera que se obtuvo un producto casi libre de impurezas. El resultante fue purificado por columna cromatográfica en gel de sílice, empleando la mezcla hexano-cloroformo, mezclando las proporciones de este eluyente hasta llegar a 90%-10% respectivamente. Se obtuvieron 1.43 g (4.21 mmol) de un sólido amarillo amorfo, lo cual equivale a un rendimiento del 43 % en base al compuesto **3a**. El compuesto **4a** presenta un punto de descomposición de 250 °C, comparado con 254°C reportado en la literatura [2].

IR (pastilla):  $\nu$  ( $C_{sp^2}$ -H, elongación) 3061  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  ( $C_{sp^2}$ -H, cambio angular) 1696 y 1929  $cm^{-1}$ ,  $\nu$  (N-O; -NO<sub>2</sub>, elongación) 1515.40 y 1333.88  $cm^{-1}$ .

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 6.51 (s, 2H. H-1), 7.04 – 7.08 (m, 4H. H-5), 7.14 (d, 2H. H-6), 7.23 - 7.25 (m, 6H. H-4, H-8), 8.1 (d, 2H. H-9).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 111.16 (C1), 124.20 (C8), 126.74 (C6), 128.24 (C4), 129.09 (C5), 129.29 (C9) 132.5 (C3), 135.7 (C2), 144.5 (C7), 146.1 (C10).

*\*Síntesis de 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol (4b).*

En un matraz de 3 bocas provisto de agitación magnética se adicionaron 0.5 g (2.5mmol) del compuesto **2**, 0.2 g (2.02 mmol) de  $\text{CuCl}$  (I), 0.69 g (5mmol) de 4-carboxianilina (**3b**) y 15 mL de dioxano como disolvente. La mezcla se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$  en baño de aceite durante 48 horas. Al término de la reacción se dejó enfriar la mezcla para su posterior filtrado al vacío, y se eliminó el disolvente en el rotavapor. Finalmente la mezcla resultante se purificó mediante columna cromatográfica en gel de sílice, empleando una mezcla de hexano-cloroformo 90%-10%. Se obtuvieron 1.18 g (3.5 mmol) de un sólido blanco cuyo punto de fusión es de  $252^\circ\text{C}$ . Los milimoles de producto obtenido representan un 70% de rendimiento con respecto al compuesto **3b**.

IR (pastilla):  $\nu$  ( $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ , elongación)  $3059\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu$  ( $\text{C=O}$  Arílico, elongación)  $1671.72$ ,  $\nu$  ( $\text{O-H}$ , elongación)  $2837.47$ .

$^1\text{H}$  RMN (400 MHz,  $\text{DMSO } d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 6.43 (s, 2H. H-1), 6.95 (d, 4H. H-5), 7.08 (d, 4H. H-4), 7.12 (d, 2H. H-8), 7.76 (d, 2H. H-9).

$^{13}\text{C}$  RMN:  $\delta$  (ppm) 110 (C1), 123.62 (C10), 125.67 (C8), 127.96 (C6), 128.8 (C5), 129.83 (C4), 131.90 (C9) 134.35 (C3), 135.92 (C2), 144.75 (C7), 173 (C11).

*\*Síntesis del Complejo de Transferencia de Carga 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol – TTF (CTC 4a-5).*

Para llevar a cabo la electrosíntesis del CTC **4a-5** se hicieron 4 voltamperometrías cíclicas (2 de los compuestos precursores por separado, y dos de la mezcla) y una electrólisis a potencial constante. En todos estos procesos se usó una celda electrolítica de vidrio con un sistema de 3 electrodos como el que se ve en la figura 4.3.1.

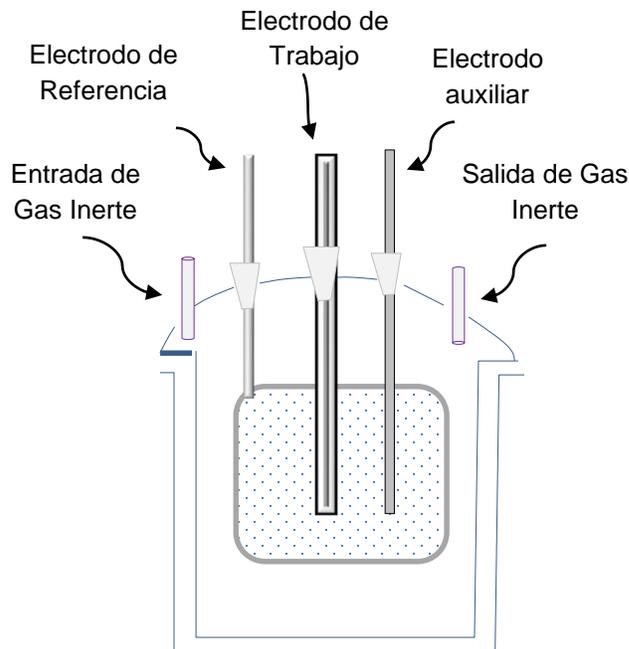


Figura 4.3.1.- Celda electrolítica con sistema de 3 electrodos usados en la presente tesis.

El sistema mostrado en la figura 4.3.1 consta de una celda con 5 boquillas. Tres de estas boquillas están ocupadas por el juego de electrodos usado en este trabajo: un electrodo de trabajo de platino, en el cual se llevó a cabo la reacción de electrosíntesis; un electrodo de referencia de plata, el cual posee un valor de potencial constante conocido, permitiendo saber a qué potencial se estaba llevando a cabo la reacción; y un electrodo auxiliar de plata, el cual sirvió para equilibrar la corriente pasada por el electrodo de trabajo. Las dos boquillas restantes fueron usadas para mantener el sistema en atmósfera de gas inerte, de tal manera que fuera desplazado el oxígeno presente y no interfiriera con las determinaciones.

Antes de ser utilizados, los electrodos recibieron un pretratamiento, llevando a cabo una electrólisis a potencial controlado en solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1M) (10 ciclos) entre -0.5 V y +0.95 V.

Las técnicas electroanalíticas realizadas que son descritas a continuación, se hicieron con ayuda de un potenciostato-galvanostato marca *Radiometer-Copenhagen* y los datos fueron procesados por medio del programa *VoltaMaster*.

#### *Voltamperometrías cíclicas de los compuestos precursores **4a** y **5**:*

Para la voltamperometría del compuesto **4a** fueron colocados 5 mg ( $1.47 \times 10^{-5}$  mol) de este mismo compuesto en una concentración de 0.001 M, en acetonitrilo anhidro, usando como electrolito de soporte al perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) también en una concentración de 0.001 M (5 mg,  $1.47 \times 10^{-5}$  mol); para la voltamperometría del TTF fueron usados 3 mg ( $1.47 \times 10^{-5}$  mol) del mismo, en una concentración de 0.001 M, en acetonitrilo anhidro, y de igual manera se empleó TBAP como electrolito de soporte a 0.001 M (5 mg,  $1.47 \times 10^{-5}$  mol). El sistema se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) y sin agitación. Se estableció un intervalo de potencial desde -1000 mV hasta 1800 mV (vs. Ag/AgCl) para identificar los procesos de óxido-reducción que se llevaran a cabo durante 1 solo ciclo. El barrido fue realizado a una velocidad de 500 mV/min.

#### *Voltamperometría de la mezcla **4a-5**:*

Para la voltamperometría de la mezcla **4a-5** fueron colocados en la celda 20 mg ( $5.88 \times 10^{-5}$  mol) del 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol en una concentración de 0.001 M, así como 12 mg ( $5.88 \times 10^{-5}$  mol, 0.001 M) de TTF, empleando acetonitrilo anhidro como solvente, y usando como electrolito de soporte al perclorato de tetrabutilamonio (TBAP) también en una concentración de 0.001 M (20 mg,  $5.88 \times 10^{-5}$  mol). El sistema se mantuvo bajo atmósfera de nitrógeno ( $N_2$ ) y sin agitación. Se estableció un intervalo de potencial desde -1000 mV hasta 1500 mV (vs. Ag/AgCl) para identificar los procesos de óxido-reducción que se llevaran a cabo durante 1 solo ciclo. El barrido de potencial se hizo a una velocidad de 500 mV/min.

#### *Electrólisis a potencial constante de la mezcla **4a-5**:*

Una vez terminado el barrido de potencial en la voltamperometría cíclica de la mezcla, fue usado el mismo sistema descrito para llevar a cabo la electrosíntesis del complejo de transferencia de carga por medio de la electrólisis a potencial constante, usando la técnica de cronoamperometría, pero con agitación. Fue fijado un impulso constante de potencial de 1000 mV (vs. Ag/AgCl) durante 4 horas y media, teniendo una frecuencia de medición de corriente de 2 segundos. La corriente inicial fue  $I = 1.9$  mA y la corriente final fue  $I = 0.5745$  mA (fue medida cuando ya no había cambio en dicha corriente, y ésta se consideró estable). En la figura 4.3.2 se puede observar que la solución de la

mezcla era inicialmente de un color amarillo, y al finalizar la electrólisis, el producto resultante se aprecia de un color rojizo.

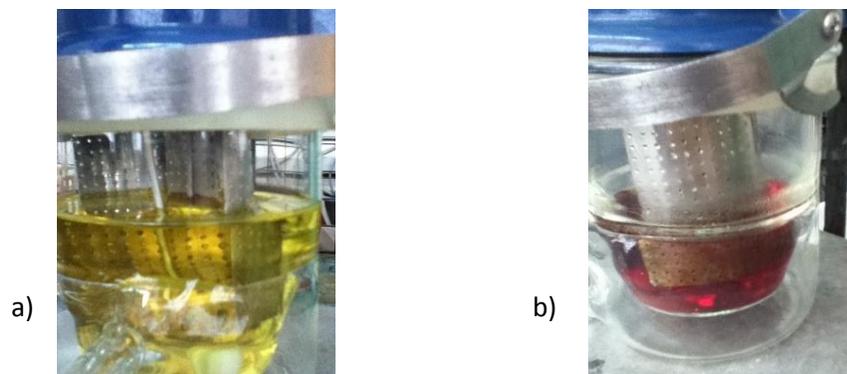


Figura 4.3.2.- a) Mezcla antes de electrosíntesis. b) Producto de electrosíntesis.

#### *Voltamperometría del CTC 4a-5:*

Posterior a la electrólisis a potencial constante, fue realizada una última voltamperometría al producto de dicha electrosíntesis usando el mismo sistema de la técnica descrita anteriormente, con la diferencia de que fue desactivado el sistema de agitación. Se hizo un barrido de potencial (500 mV/min) en un intervalo de -1000 mV a 1500 mV (vs. Ag/AgCl) para identificar cambios observables en el valor de la corriente durante un solo ciclo.

Para la purificación del producto, se calentó la solución para su posterior filtrado al vacío, de manera que las impurezas pudiesen separarse del resto de la solución que contenía al complejo. Finalmente se evaporó todo el acetonitrilo en el rotavapor. Se obtuvieron 42 mg de un polvo color café rojizo que contenía al CTC 4a-5, así como al electrolito de soporte (TBAP) que no fue posible separarlo de dicho complejo por los medios disponibles.

IR:  $\nu$  (Csp<sub>3</sub>-H, elongación) 2950, 2980,  $\nu$  (Csp<sub>3</sub>-H, cambio angular dentro del plano) 1370,  $\nu$  (C-CH<sub>2</sub> o CH<sub>3</sub>, cambio angular dentro del plano) 1450,  $\nu$  (ión perclorato) 600, 1100 cm<sup>-1</sup>. Las bandas anteriores, que corresponden al TBAP, solapan a las bandas del CTC 4a-5.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 6.50 (s, 2H. H-1), 7.02 – 7.06 (m, 4H. H-5), 7.14 (d, 2H. H-6), 7.20 - 7.22 (m, 6H. H-4, H-8), 8.068 (d, 2H. H-9).

$^{13}\text{C}$  RMN (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 111.24 (C1), 124 (C8), 125.93 (C6), 128.225 (C4), 128.95 (C5), 129.311 (C9), 132.516 (C3), 135.74 (C2), 144.518 (C7), 146.085 (C10).

Espectroscopía UV-Visible:  $\lambda_{\text{max}} = 294 \text{ nm}$ ; 4.21 eV.

EM: 242 m/z (pico base, ión tetrabutil amonio); 340 m/z (compuesto **4a**); 204 m/z (compuesto **5<sup>++</sup>**).

EPR: factor  $g = 2.00882$ ; constante de acoplamiento (mT)=0.145; ancho de pico (mT)=0.089; señal central (mT)=335.747.

*\*Propiedades eléctricas.*

Se prepararon pastillas de los compuestos **4a**, **4b** y del CTC **4a-5** usando una empastilladora marca Carver. Fueron depositados por separado de 100-110 mg de cada una de los compuestos mencionados, y se aplicaron 5000  $\text{lb}_f$  durante 2 minutos. Transcurrido este tiempo se aumentó la fuerza aplicada hasta 12500  $\text{lb}_f$  durante 5 minutos.

Posteriormente se llevó a cabo la medición de la resistividad mediante el método de las 4 puntas <sup>[3]</sup>, usando un amperímetro marca JANDEL modelo RM3000. Se hizo pasar una corriente de 100 nA a través de la superficie de la pastilla, registrándose la resistencia de capa ( $R_s$ ) (la cual es una medida de resistencia característica de películas que poseen un espesor uniforme, y cuya unidad, el  $\Omega/\text{cuadro}$ , es equivalente a  $1 \Omega$ ) y el Voltaje (V) en mV en la pantalla del mismo equipo, de la cual fueron tomados dichos datos. Este procedimiento fue llevado a cabo para diferentes temperaturas, desde  $30^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$ , en pasos de  $10^\circ\text{C}$ .

Los resultados obtenidos de  $R_s$  fueron convertidos a unidades de resistividad de bulbo ( $\rho$ ) multiplicando dichos valores por el espesor de la pastilla en cm. Los espesores de las diferentes pastillas se muestran en la figura 4.3.3.

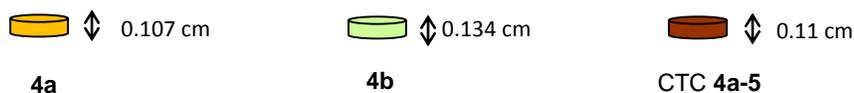


Figura 4.3.3.- Espesores de las pastillas de los compuestos **4a**, **4b** y CTC **4a-5**.

Los datos de  $\rho$  en  $\Omega/\text{cm}$  fueron convertidos a conductividad  $\sigma$  (S/cm) de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

Los valores de  $\sigma$  fueron graficados contra la temperatura (T) para observar el comportamiento semiconductor de los materiales.

Para obtener el valor de la energía de activación ( $E_a$ ) se graficó  $\ln(\sigma)$  vs  $1/T$ , y se calculó la pendiente usando los puntos que se ajustaran a la ecuación de la recta. Una vez obtenido este dato, se hizo uso de la siguiente ecuación:

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

O bien:

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

Donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura en Kelvin, obteniéndose de esta manera la  $E_a$  correspondiente como función de la temperatura.

Referencias:

[1] D.D. Perrin, W.L.F. Amarego, *Purification of laboratory chemicals*, Third edition, Pergamon press, England, **1988**, pp. 68, 290.

[2] G. Zaragoza. **2008**. *Síntesis y caracterización de monómeros y polímeros con unidades de pirrol a partir de modificación de diacetilenos con aminas aromáticas*. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químicas. Universidad Nacional Autónoma de México, México.

[3] Recuso en línea, disponible en: <ftp://savedonthe.net/pub/archive/temp/Bell/bstj/vol37-1958/articles/bstj37-3-711.pdf> (Mayo, **2013**).

## 5.- Conclusiones.

- Fue posible realizar la síntesis y caracterización de los compuestos 1-(4-nitrofenil)-2,5-difenilpirrol (**4a**) y 1-(4-carboxifenil)-2,5-difenilpirrol (**4b**) por métodos que ya han sido reportados en nuestro grupo de trabajo. Los rendimientos de las reacciones de síntesis (*Reisch-Shulte*) se deben fundamentalmente al grupo electroattractor al que esté unido la amina aromática precursora, ya que dependiendo de éste es como se llevará a cabo el ataque nucleofílico sobre el diacetileno.
- También se realizó de manera exitosa la síntesis del complejo de transferencia de carga **4a-5**, del cual no existen reportes previos en la literatura. La caracterización de dicho complejo presentó algunas dificultades por el hecho de que el electrolito de soporte usado en la electrosíntesis (TBAP), se encontró presente en el producto final y no pudo ser separado por los medios disponibles. Sin embargo, las pruebas de Espectroscopía de Masas y Resonancia Paramagnética de Electrón, dieron evidencias suficientes para demostrar que fue formado un complejo en el cual fue transferido un electrón de la especie donadora (**5**) a la especie aceptora (**4a**).
- Los cálculos teóricos demuestran que los 3 compuestos sintetizados en la presente tesis tienen tendencias a ser semiconductores, ya que su *band gap* se encuentra entre los valores típicos de los semiconductores orgánicos. Para el caso específico del CTC **4a-5**, el valor de dicho *band gap* teórico (4.6 eV.) se aproxima al valor obtenido por medio de la espectroscopía UV-Vis.(4.21 eV.).
- Las pruebas de conductividad muestran que los 3 compuestos sintetizados tienen tendencias semiconductoras. Sin embargo, solamente pudo ser medida la conductividad con respecto a la temperatura de los compuestos **4a** y **4b**, ya que la pastilla del CTC **4a-5** comenzó a deformarse al incrementar la temperatura. Esto puede dar una idea de la inestabilidad del complejo en cuestión.
- Los resultados de las mediciones de las conductividades con respecto a la temperatura, demuestran que el compuesto **4a** posee un mejor comportamiento semiconductor que su homólogo **4b**, tal como había quedado establecido mediante

el cálculo de sus respectivos *band gaps*, y que la energía de activación ( $E_a$ ) puede depender de los comúnmente complicados procesos de conducción que se presenten en dichos materiales.