



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS

**SÍNTESIS DE NUEVOS AZOCOMPUESTOS π -CONJUGADOS EMPLEANDO LA
REACCIÓN DE HECK**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

DAVID GALLARDO ROSAS



CIUDAD DE MÉXICO,

2017.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Blas Flores Pérez**

VOCAL: **Profesor: José Norberto Farfán García**

SECRETARIO: **Profesor: María del Carmen V. Ortega Alfaro**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Noe Zuñiga Villarreal**

2° SUPLENTE: **Profesor: Xochiquetzal González Rodríguez**

Este trabajo se realizó en el en el Instituto de Química, en el departamento de Química inorgánica. Laboratorio 4, en conjunto con el departamento de Química de radiaciones y radioquímica del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. María del Carmen V. Ortega Alfaro.

SUPERVISOR TÉCNICO:

Dr. José Guadalupe López Cortés.

SUSTENTANTE (S):

David Gallardo Rosas.

AGRADECIMIENTOS

A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

A LA FACULTAD DE QUÍMICA

AL INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES Y AL INSTITUTO DE QUÍMICA

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

Al Dr. Frank F.K. Hochberger Roa por su apoyo en el inicio este trabajo.

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

A los proyectos **DGAPA IN208117** y **IN204817** por los fondos otorgados.

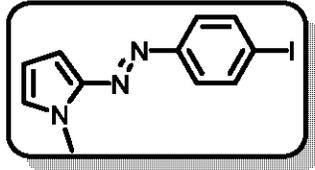
Al personal responsable de los laboratorios de análisis del IQ, EM y Espectroscopia, Ing. Q. Luis Velasco Ibarra, Dr. Francisco Javier Pérez Flores, Q.F.B. Ma. Del Rocío Patiño Maya.

A los miembros del **H. Jurado** por revisar esta tesis y sus aportaciones para mejorar este escrito.

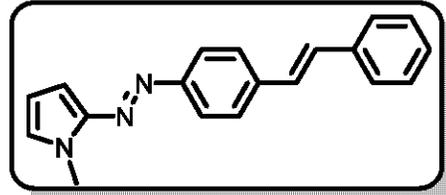
A los compañeros y amigos del laboratorio de IN4.

Toño, Salvador, Rogelio, Martín, Diego, Agueda, Beto, Ricardo, Norma, Dr. Frank, Dr. Hiram, Dra Elvia y Dr. Tomas.

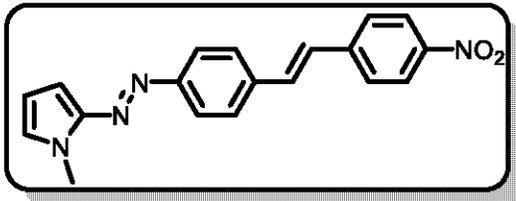
INDICE DE COMPUESTOS.



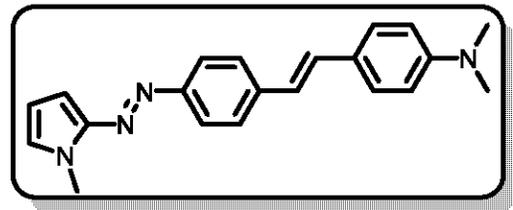
1a



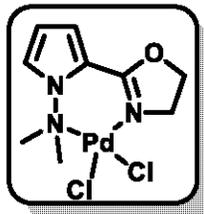
2a



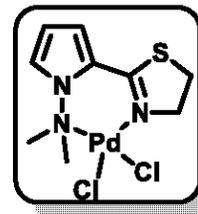
2b



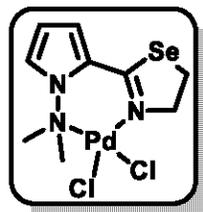
2c



oxazolina/Pd



thiazolina/Pd



selenazolina/Pd

Abreviaturas utilizadas.

A	Grupo aceptor de densidad electrónica
Cat	Catalizador
c	Velocidad de la luz
°C	Grados Celsius
D	Grupo donador de densidad electrónica
d	Señal doble
DMF	<i>N, N</i> -dimetilformamida
Et₃N	Trietilamina
ε	Constante d absortividad molar
HSQC	Correlación heteronuclear cuántica simple
HMBC	Correlación heteronuclear de enlaces múltiples
IR	Infrarrojo
λ	Longitud de onda
m	Señal múltiple
Oxazolina	Ligante 2-pirrolil-2-oxazolina
P.f.	Punto de fusión
RMN ¹H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
RMN ¹³C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono
s	Señal simple
Selenazolina	Ligante 2-pirrolil-2-selenazolina
t	Señal triple
THF	Tetrahidrofurano
Tiazolina	Ligante 2-pirrolil-2-tiazolina
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

Contenido

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.....	3
Azocompuestos.....	3
Sistemas conjugados.....	4
Fotocromismo.....	6
Efecto push-pull.....	7
Interruptores moleculares.....	8
Pirrol.....	9
Estireno.....	12
Catálisis.....	14
Acoplamiento C-C cruzado catalizado por paladio.....	16
Radiación y espectro electromagnético.....	18
Espectroscopia.....	19
CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	22
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	24
Síntesis del azocompuesto precursor.....	25
Síntesis de los estirenos precursores.....	26
Síntesis del catalizador.....	27
Síntesis de 4-metil estilbeno (acoplamiento modelo).....	28
Acoplamiento del precursor azoico con los estirenos funcionalizados.....	29
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
Retrosíntesis.....	31
Estandarización de condiciones para el acoplamiento C-C tipo Heck.....	32
Obtención de precursores.....	33
Acoplamientos entre el precursor azoico y estirenos.....	38
Estudio espectroscópico UV-Visible.....	50
Estudio de isomerización.....	56
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....	61
REFERENCIAS.....	62

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.

Los azocompuestos son moléculas que contienen un doble enlace N=N que, debido a su capacidad de absorber luz visible y a su fácil síntesis, se han usado desde hace varios años en la industria de los colorantes.¹ Cuando estos compuestos presentan un arreglo estructural de tipo donador- π -aceptor exhiben propiedades ópticas con un amplio espectro de aplicaciones.

Los compuestos de tipo D- π -A normalmente presentan propiedades únicas, debido a sus transiciones de transferencia de carga intramolecular y son de gran interés ya que los estados electrónicos basal y excitados pueden ser modulables.² Los colorantes azoicos con estructuras relacionadas han ganado interés, debido a su potencial aplicabilidad como compuestos con propiedades de óptica no lineal, como sensores ópticos, áreas bioquímicas, entre otras.^{3,4}

Al igual que los alquenos -C=C-, los azocompuestos presentan dos isómeros geométricos *E* y *Z* alrededor del enlace -N=N-, siendo el isómero *E* el más estable.⁵ Además debido al fácil proceso de isomerización mediante la exposición a radiación UV-Visible, estos compuestos han ganado interés en su uso como foto interruptores en áreas como fotofarmacología o fotoquímica genética.^{6, 7}

Pese a que se conoce una gran variedad de compuestos azoicos con diferentes sustituyentes, los compuestos con heterociclos de cinco miembros han demostrado tener mejores propiedades ópticas y han sido muy poco usados como grupos donadores en sistemas de tipo push-pull.

Mientras que los azocompuestos de tipo push-pull más comunes se basan en azobencenos sustituidos, los compuestos con conjugación π extendida han sido poco estudiados y no hay metodologías generales de síntesis. Una de las estrategias para extender la conjugación π en una molécula es mediante la incorporación de alquenos, los cuales se pueden construir mediante la formación de enlaces C-C a través de reacciones de acoplamiento cruzado. Esto implica el uso de catalizadores de Pd apropiados, sin embargo, la presencia del grupo azo en el

sustrato de partida puede presentar una reacción en competencia, ya que este grupo funcional puede coordinar al paladio, por lo que la selección de un catalizador adecuado y la estandarización de condiciones son necesarias para llevar a cabo la síntesis de este tipo de compuestos, sobre todo si presentan una complejidad adicional.

En este contexto, en este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la síntesis de nuevos azocompuestos D- π -A con conjugación π extendida, mediante el uso de un nuevo sistema catalítico basado en un complejo de paladio que incorpora una familia de ligantes bidentados [N,N]. Asimismo se incluye el análisis y caracterización de todos los compuestos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas y espectrométricas como RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR y EM. Además, se realizó un estudio de las propiedades ópticas de los azo-compuestos sintetizados y se realiza un análisis del efecto de los sustituyentes incorporados en el sistema push-pull mediante espectroscopia UV-Visible.

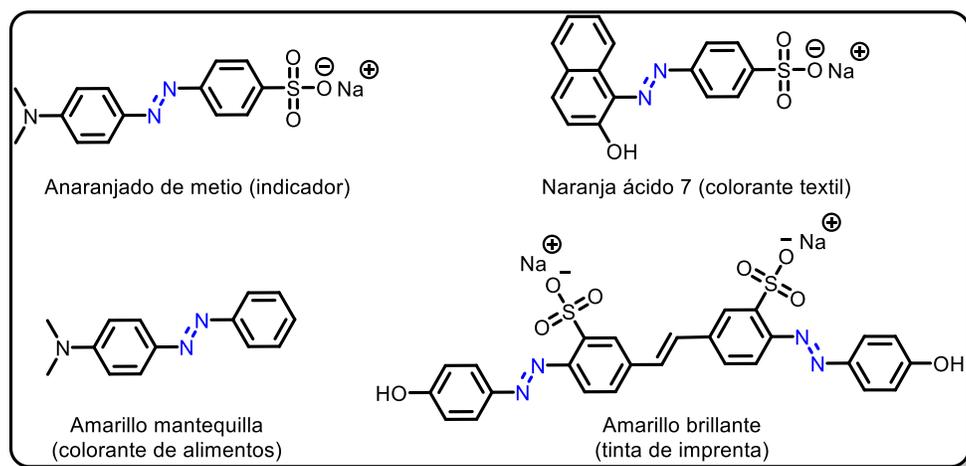
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES.

Azocompuestos.

El grupo azo es un compuesto de tipo R-N=N-R que está formado por dos átomos de nitrógeno que están unidos por un enlace doble, cada uno de los átomos de nitrógeno además tienen un par de electrones de no enlace. Los compuestos que contienen este grupo funcional en su estructura se denominan azoderivados, compuestos azoicos o azocompuestos.

Este grupo funcional fue descubierto alrededor de 1860 por el químico británico Johann Griess, aunque compuestos como el azobenceno o el azobenceno fueron descubiertos en 1834 y 1841, respectivamente. En su mayoría, los azocompuestos proceden del tratamiento de aminas aromáticas primarias con ácido nitroso, esta reacción es conocida como diazotización.

Cuando el grupo azo está unido a anillos aromáticos, estos absorben radiación electromagnética en el espectro visible, lo que se traduce en coloración, además dependiendo de los tipos de anillos aromáticos unidos al grupo azo y a los sustituyentes sobre estos, se pueden obtener una gran variedad de colores. Dichas propiedades hicieron a estos compuestos de gran utilidad en la industria de los colorantes orgánicos siendo de gran importancia en la industria textil, alimentaria, etc.



Esquema 1 Ejemplos de azocompuestos.

orientados paralelamente en los orbitales p_z , disminuyen la energía global de la molécula.

Transiciones electrónicas de azocompuestos en el espectro UV-Vis.

Los azocompuestos aromáticos presentan máximos de absorción en el espectro UV-Visible. Estos se pueden clasificar en tres tipos dependiendo del estado electrónico de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.⁸

- a) **Tipo azobenceno.** Para estos compuestos la banda correspondiente a la transición de $\pi \rightarrow \pi^*$ es muy intensa y se encuentra en la región del UV. La banda correspondiente a la transición $n \rightarrow \pi^*$ es más débil y se encuentra en la región del visible. El color característico de este tipo de compuestos es amarillo.
- b) **Tipo aminoazobenceno.** Estos compuestos son parecidos al azobenceno pero sustituidos en posición *orto* o *para* en uno de los anillos aromáticos con grupos electrodonadores. Las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ y de $n \rightarrow \pi^*$ usualmente convergen en una sola región del espectro UV-visible. El color característico de este tipo de compuestos es anaranjado.
- c) **Tipo pseudoestilbena. X-Ph-N=N-Ph-Y.** Este tipo de estructuras cuenta con las posiciones 4- y 4'- funcionalizadas. Cuando los sustituyentes son donador y aceptor de densidad electrónica, el resultado es una distribución electrónica asimétrica. La transición de $\pi \rightarrow \pi^*$ se recorre hacia el rojo, pasando en algunas ocasiones incluso a la transición de $n \rightarrow \pi^*$. El color característico de este tipo de compuestos es rojo.

La importancia de los azocompuestos como precursores de materiales depende, entre otras cosas, del desplazamiento de las bandas de absorción hacia mayor o menor longitud de onda (efecto batocrómico o hipsocrómico, respectivamente), así como el incremento o decremento en el coeficiente de extinción molar (llamado cambio hipercrómico e hipocrómico, respectivamente), que puede depender tanto de los grupos funcionales, el tipo de disolvente o la concentración.

Fotocromismo.

El fotocromismo es usualmente definido como la transformación fotoinducida reversible entre dos estados moleculares de un mismo compuesto, cuyos espectros de absorción son diferentes. Esto se puede observar mediante un cambio de color o algunas otras propiedades físicas del compuesto.⁹

El efecto fue observado por primera vez aproximadamente en 1860 en líquidos viscosos y polímeros que contenían azoderivados.¹⁰ El mecanismo general implica la irradiación por luz polarizada linealmente, las moléculas fotocromicas experimentan fotoisomerización.

En años recientes, las propiedades fotocromicas de los compuestos con grupos azo han ganado interés debido a la capacidad de isomerización reversible del enlace N=N de forma fotoquímica o térmicamente¹¹.

El proceso para la isomerización en los azocompuestos suele llevarse a cabo mediante un mecanismo rotacional sobre el doble enlace -N=N- y un mecanismo de inversión.¹²

El isómero Z se puede obtener mediante irradiación con luz ultravioleta, aunque su abundancia puede variar dependiendo de factores como la temperatura o el disolvente.

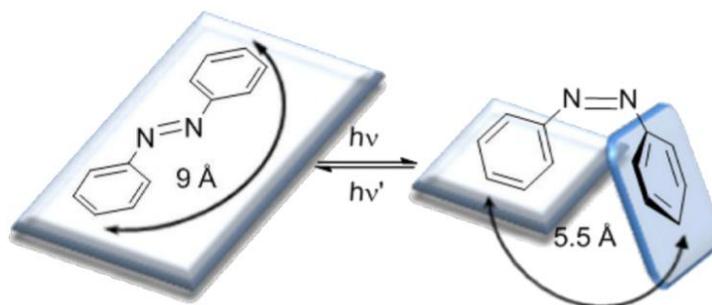


Figura 1 Fotoisomerización del azobenceno ¹³

Cuando se genera el isómero Z, éste adopta una configuración fuera del plano debido a la repulsión estérica entre las nubes electrónicas π de los anillos aromáticos. Espectroscópicamente esto se observa como un desplazamiento

hipsocrómico de la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Por otro lado, hay un desplazamiento batocrómico en la transición de $n \rightarrow \pi^*$, además de un efecto hiperocrómico debido a que esta transición deja de estar prohibida por simetría. Experimentalmente esto se percibe como un cambio de color.

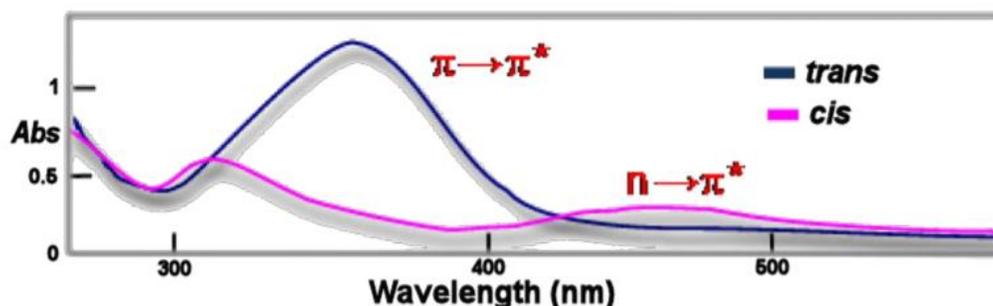


Figura 2 Ejemplo representativo de una isomerización de un azocompuesto de tipo azobenceno.¹³

Efecto push-pull.

Los materiales orgánicos conjugados han recibidos mucha atención, en parte por tener propiedades optoelectrónicas de mucha utilidad en aplicaciones como compuestos orgánicos fotovoltaicos, transistores de efecto campo, diodos emisores de luz o en celdas solares.¹⁴

El diseño de estructuras orgánicas altamente polarizables que puedan presentar transferencia de carga intramolecular requiere la unión mediante grupos π conjugados.

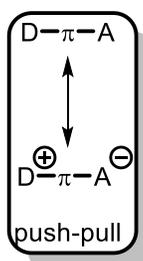


Figura 3 Sistema push-pull.

Los alquenos de tipo push-pull debido a la fuerte deslocalización π son extremadamente polarizables a lo largo del doble enlace y pueden adquirir estructuras de tipo Zwitterión.^{15, 16}

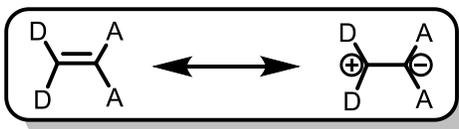


Figura 4 Polarización en sistemas push-pull.

La polarización en olefinas sustituidas con grupos donador-aceptor y otros cromóforos conjugados más grandes puede ser fácilmente estudiada mediante las longitudes de enlace correspondientes, o las diferencias de desplazamientos químicos en RMN ^{13}C .¹⁷

Interruptores moleculares.

Los interruptores moleculares son un tipo de máquinas moleculares. Las máquinas moleculares se pueden ver como un caso especial de reacción química, donde las moléculas pueden realizar una acción mecánica bajo un estímulo externo.¹⁸ Los interruptores moleculares son sistemas que pueden ser convertidos reversiblemente entre dos conformaciones estructurales distintas, por ejemplo mediante radiación UV-Visible. La inclusión de unidades fotocromáticas en estructuras moleculares más grandes es la base de nuevas áreas de investigación, incluyendo rotores moleculares dirigidos por luz, materiales, almacenamiento de energía solar, etc.^{19,20,21}

Sin embargo el principal problema en el funcionamiento de las máquinas moleculares no radica en lograr el movimiento a nivel molecular, sino en controlar su funcionamiento, especialmente su direccionalidad.²²

Debido a esto, es importante conocer los detalles de los mecanismos en las reacciones de isomerización, los rendimientos cuánticos, la presencia de productos no deseados o la forma en la que se lleva a cabo la fotorreacción, para determinar cómo se puede emplear un interruptor específico para una aplicación determinada.

Por otro lado, la asimetría es la clave para la demostración exitosa de movimiento controlado direccionalmente. De hecho, la asimetría es fundamental para el control direccional en la mayoría de los sistemas informados hasta la fecha.²²

En este trabajo se plantea el uso de *N*-metilpirrol como grupo donador de densidad electrónica, un grupo azo, un alqueno y anillos aromáticos como puente de conjugación π y distintos grupos electroattractores, con el fin de obtener estructuras conjugadas asimétricas de tipo push-pull, con la capacidad de isomerizar el enlace N=N, que podría presentar el comportamiento de un interruptor molecular.

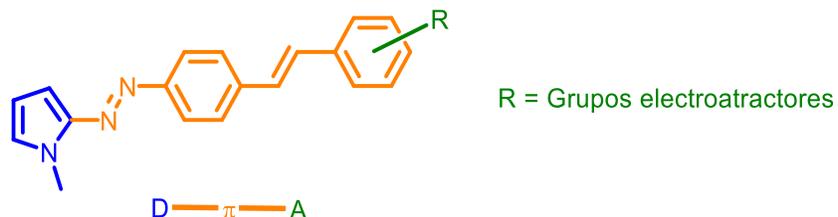


Figura 5 Estructura base.

Pirrol.

El pirrol es un heterociclo aromático de cinco miembros de fórmula C_4H_5N . Este compuesto se encuentra en una gran variedad de compuestos naturales como las porfirinas, el grupo hemo o una subunidad de la clorofila en forma de macrociclos.²³

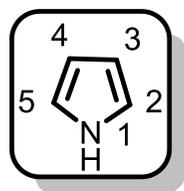


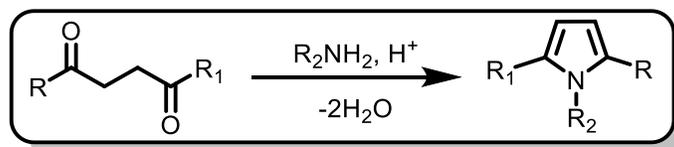
Figura 6 Numeración para el pirrol.

El pirrol, así como el *N*-metilpirrol son líquidos incoloros que reaccionan fácilmente al contacto con el aire oxidándose (adquieren coloración oscura). El pirrol se obtuvo por primera vez en el año de 1834 mediante la destilación de hueso. Se aisló en 1857 y su composición se determinó en 1870 por A. Von Bayer.²³

El pirrol es un grupo aromático pues cumple con la regla general propuesta por Hückel en 1931, que establece que la aromaticidad se relaciona con el número de electrones deslocalizados sp^2 de una molécula orgánica cíclica siguiendo la regla $4n + 2$.²⁴

Síntesis de Paal-Knorr.

La síntesis de Paal-Knorr es el procedimiento más común para la síntesis de pirroles. El mecanismo parte de compuestos 1,4-dicarbonílicos que reaccionan con amoníaco o aminas primarias llevando a cabo adiciones nucleofílicas sucesivas de nitrógeno y eliminación de agua. Usualmente se agregan ácidos de Brönsted-Lowry en cantidades catalíticas para facilitar la deshidratación.²⁵



Esquema 3 Síntesis Paal-Knorr.

Síntesis de Knorr.

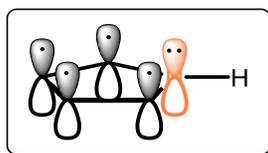
Esta síntesis consiste en la ciclocondensación entre un compuesto α -aminocarbonílico y un compuesto 1,3-dicarbonílico en presencia de base, seguido de una deshidratación.²⁶



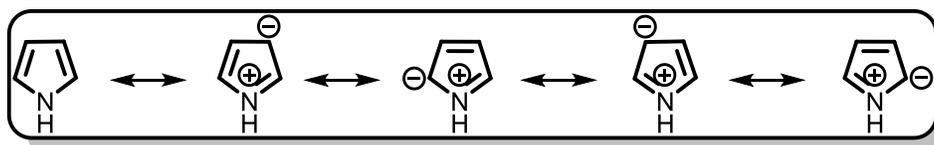
Esquema 4 Síntesis de Knorr.

Reactividad del pirrol.

En el pirrol, los átomos de carbono muestran una hibridación sp^2 , contribuyendo con un electrón para cada enlace sigma y uno más en el orbital p_z . El átomo de nitrógeno tiene dos electrones en un orbital p_z que puede deslocalizar y contribuyen a la aromaticidad del anillo aromático dejando teóricamente $1.2e^- \pi/\text{átomo}$, lo que convierte al pirrol en un anillo aromático rico en electrones (π -excedente).

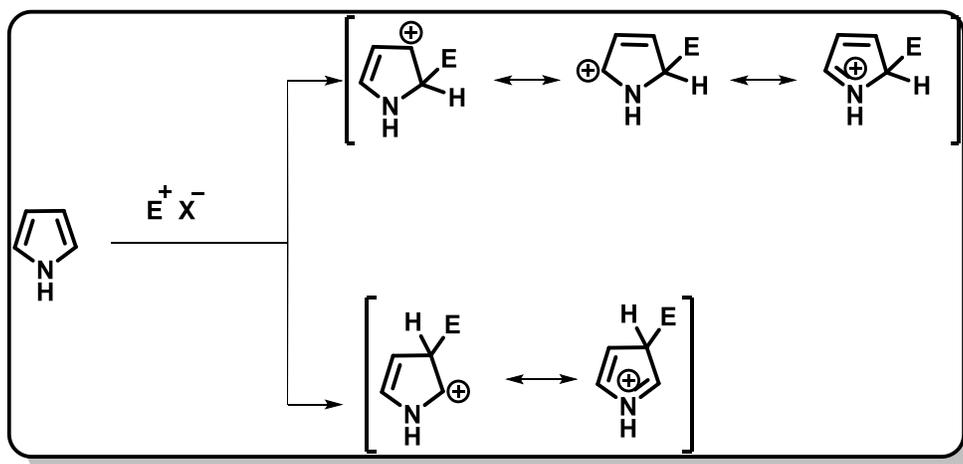


La presencia del átomo de nitrógeno en la molécula de pirrol influye en las estructuras resonantes que puede presentar. El nitrógeno puede compartir su par de electrones, lo que conlleva al establecimiento de una carga parcial negativa en los distintos átomos de carbono del anillo y una carga parcial positiva en el nitrógeno.



Esquema 5 Equilibrios resonantes del pirrol.

La reactividad del anillo de pirrol frente a electrófilos está marcada por la estabilidad que confieren los equilibrios resonantes. En el caso de un ataque en la posición α al nitrógeno se pueden tener tres estructuras resonantes, mientras que en un ataque en la posición β solo se pueden tener dos estructuras resonantes, por lo que la sustitución en posición α esta favorecida.



Esquema 6 Intermediarios del pirrol para sustitución electrofílica aromática.

El pirrol es más reactivo para sustitución electrofílica aromática incluso que otros compuestos como el benceno o la piridina. Esto también se debe a que los equilibrios resonantes permiten empujar la densidad electrónica del nitrógeno a través de los átomos de carbono.

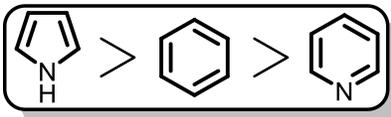


Figura 7 Reactividad en sustitución electrofílica aromática.

El uso de este tipo de anillo aromático heterocíclico en sistemas de tipo *push-pull* conjugados han demostrado tener mejores valores de hiperpolarizabilidad molecular respecto a análogos con benceno,^{27,28} por lo que son adecuados como grupos donadores en sistemas de tipo push-pull.

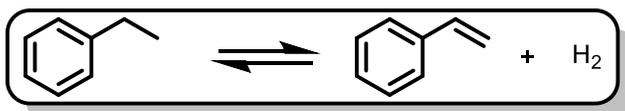
Por otro lado, la extensión de la conjugación en una molécula se puede lograr con fragmentos orgánicos que incluyan instauraciones con orbitales π . Unos ejemplos de esto son los anillos aromáticos y los alquenos. Con esto en mente se pensó en el estireno, fragmento capaz de funcionar como puente de conjugación π , además de ser un grupo muy versátil y fácil de sintetizar.

Estireno.

El estireno es un hidrocarburo olefínico compuesto de un anillo aromático unido a un etileno. En la literatura suele nombrarse también como cinameno, feniletileno, o vinilbenceno.²⁹ Es un líquido incoloro de aroma dulce. Este compuesto es importante en la industria ya que sufre una gran variedad de reacciones características de compuestos que contienen un doble enlace carbono-carbono. El grupo fenilo ejerce una marcada influencia de activación en este grupo funcional, mostrando una tendencia pronunciada para que el compuesto polimerice obteniéndose poliestireno. Además, son de gran importancia como precursores para compuestos farmacéuticos como lo es el resveratrol. Los derivados de estirenos como oligómeros también tienden a presentar propiedades fotoquímicas.³⁰

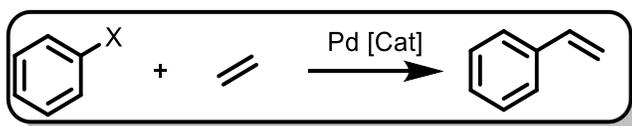
Síntesis de estireno.

A partir de etilbenceno. El etilbenceno es vaporizado a altas temperaturas (≈ 900 °C), el compuesto pasa mediante un flujo a través de un catalizador en fase sólida, usualmente basado en óxido de hierro (III) y potasio.³¹



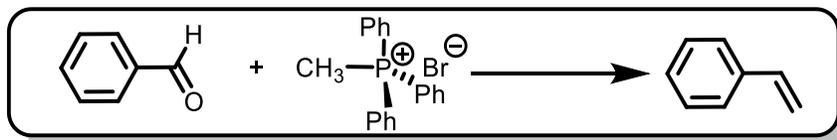
Esquema 7 Síntesis de estireno a partir de etilbenceno.

Vinilación de yoduros de arilo. Aunque no es un método convencional en la industria, es posible llevar a cabo un acoplamiento tipo Heck catalizado por paladio entre un halobenceno, siendo de mejor utilidad el yodobenceno y etileno.³²



Esquema 8 Síntesis de estireno a partir de halobenceno.

A partir de benzaldehído. Otro método sintético mediante el cual se pueden obtener estirenos es a partir de benzaldehídos e iluro de metilo (bromuro de metiltrifenilfosfonio) mediante una reacción de Wittig.³³



Esquema 9 Síntesis de estireno a partir de benzaldehído.

Así mismo, un método para llevar a cabo la formación de enlace entre una olefina y un anillo aromático es mediante un acoplamiento carbono-carbono tipo Heck. Este acoplamiento se puede llevar a cabo a partir de un grupo con olefina terminal, como el estireno y un haluro de arilo, siendo el mejor halógeno para este tipo de acoplamientos el yodo. En el presente trabajo se exploró este método catalítico como herramienta sintética para la formación de los compuestos aquí planteados.

Catálisis.

En la mayoría de los mecanismos de reacción existe un paso que limita la velocidad global o incluso el porcentaje de conversión de un compuesto en otro. Este paso por lo general requiere una mayor energía de activación que puede alcanzarse aumentando la temperatura, sin embargo, puede dar lugar a la formación de subproductos o descomposición de los productos de reacción esperados.

El término catalizador define a una sustancia que, con su mera presencia provoca reacciones químicas que de otro modo no ocurrirían. Fue introducido por J. J. Berzelius en 1835.³⁴ Más tarde, en 1902 W. Ostwald dio una definición más ajustada y definió un catalizador como una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química sin ser modificada por el proceso. En 1981 finalmente la IUPAC da la definición siguiente: “un catalizador es aquella sustancia que incrementa la velocidad de la reacción sin alterar la energía libre de Gibbs estándar de la misma; el proceso se denomina catálisis y la reacción en que está involucrado un catalizador se denomina reacción catalizada”.³⁵

Un catalizador es una sustancia que acelera (catalizador positivo) o retarda (catalizador negativo o inhibidor) la velocidad de una reacción química, con la capacidad de regenerarse. Este puede ser algo tan sencillo como un protón hasta algo tan complejo como una enzima. Los catalizadores pueden ser completamente orgánicos, inorgánicos o mezcla de estos. Además, las reacciones catalíticas se pueden clasificar en dos grupos.

- *Catálisis homogénea*: la cual implica que tanto los sustratos como el catalizador se encuentran en una misma fase.
- *Catálisis heterogénea*: ésta se produce cuando el catalizador y los sustratos se encuentran en distintas fases, ya sea líquido-sólido o sólido-gas.

En este trabajo se dará un enfoque hacia la catálisis homogénea usando metales de transición.

Propiedades de un catalizador.

Para que un catalizador se pueda considerar ideal tiene que mostrar propiedades de alta estabilidad y selectividad, además de una gran actividad para asegurar una buena eficiencia.

Una forma de evaluar el rendimiento de los catalizadores es mediante los parámetros TON y TOF. El primero parámetro TON (turn over number) se refiere al número de mol del sustrato que una mol del catalizador puede hacer reaccionar antes de inactivarse (actividad catalítica). El segundo parámetro abreviado como TOF (turn over frequency) es usado para referirse al número de ciclos por unidad de tiempo (eficiencia catalítica) y mantiene unidades de tiempo⁻¹.³⁶

$$\text{TON} = \frac{\% \text{Rendimiento}}{\% \text{Catalizador}} \qquad \text{TOF} = \frac{\% \text{Rendimiento}}{\% \text{Catalizador} \cdot \text{horas}} = \frac{\text{TON}}{\text{horas}}$$

Estas relaciones se pueden aplicar para determinar la eficiencia de un catalizador respecto a otro y verificar qué catalizador se puede adecuar más a la reacción esperada.

Una propiedad importante de los catalizadores es la habilidad de ser modulables, dando la posibilidad de afinar las propiedades catalíticas del centro metálico. Esto se hace usualmente modificando el tipo de ligante.

Ligantes.

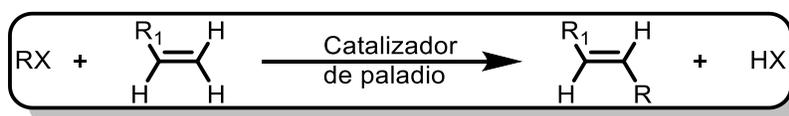
En general, se puede inferir que casi todos los metales dada su posición en la tabla periódica tienen poca electronegatividad, y que será posible sustraerles electrones. Esto hace que los metales sean deficientes de electrones, por lo que la deficiencia debe de ser remediada.

Se considera como un ligante a una molécula que se une a un átomo metálico formando un complejo de coordinación. Los ligantes pueden clasificarse por el número de átomos con pares electrónicos disponibles o de no-enlace como monodentados, bidentados, tridentados, etc. A su vez, estos pueden compartir covalentemente o no sus pares electrónicos, teniendo así ligantes aniónicos o neutros.

Los ligantes unidos a metales de transición pueden modificar el comportamiento catalítico del metal de transición modificando propiedades estéricas o electrónicas del sitio activado.

Acoplamiento C-C cruzado catalizado por paladio.

La catálisis mediante paladio es una de las herramientas más importantes en síntesis orgánica moderna. La catálisis con paladio es particularmente atractiva debido a su amplio alcance sintético y la posibilidad de controlar la selectividad de las transformaciones.³⁷ En 1968, Richard Heck reportó una serie de estudios en los que un grupo de haluros de arilo reacciona con olefinas, generando productos de acoplamiento cruzado C-C. Estas reacciones requieren la presencia de un complejo de paladio.



Esquema 10 Acoplamiento cruzado catalizado por paladio.

Ciclo catalítico para acoplamiento cruzado tipo Heck.

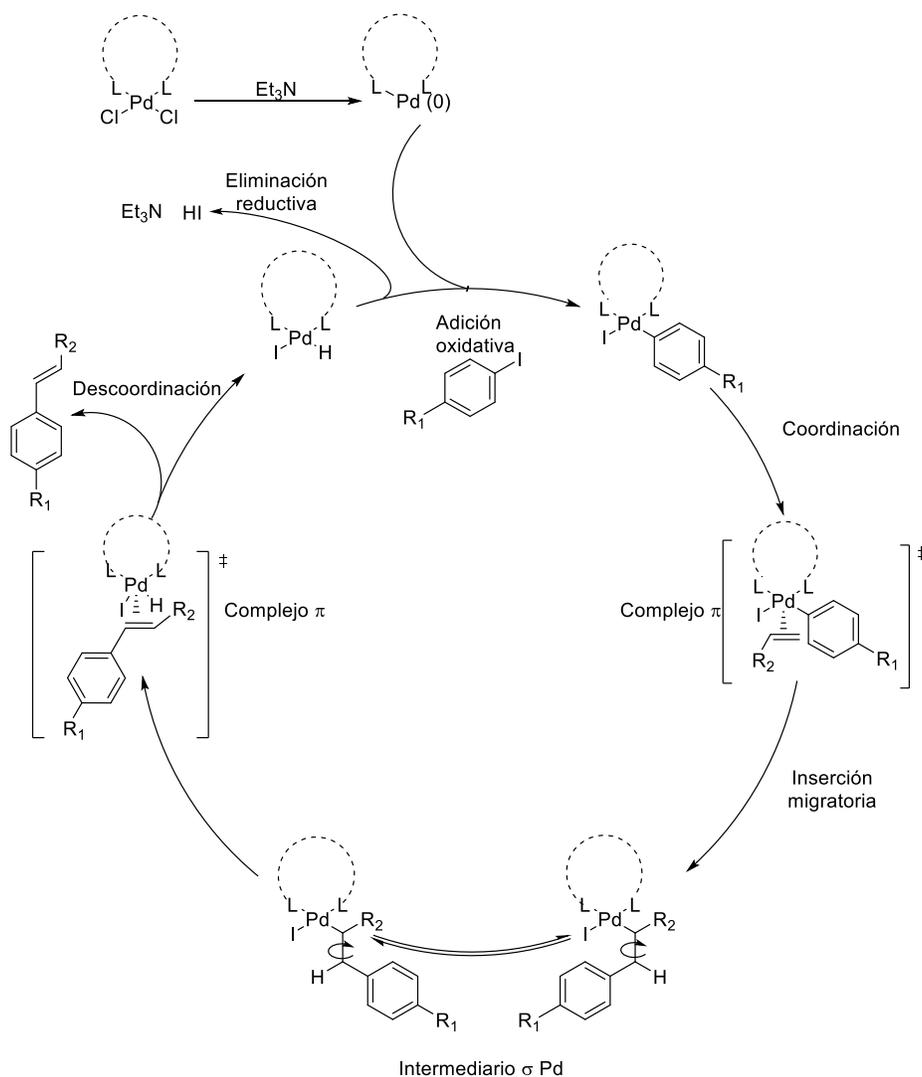
Para poder generar la especie catalíticamente activa de paladio debe de haber un proceso de reducción del metal para pasar de un estado de oxidación 2+ a 0. Esto se puede llevar a cabo haciendo uso de una base como trietilamina.

El primer paso del ciclo catalítico consiste en la reacción del compuesto organometálico de paladio, LnPd^0 (donde Ln es el ligante) con el haluro orgánico RX, proceso conocido como adición oxidativa. En esta reacción el estado de oxidación del Pd cambia formalmente de Pd(0) a Pd(II), con la formación del compuesto R-Pd-X formando un nuevo enlace paladio-carbono³⁸.

En el siguiente paso, la olefina se coordina al paladio formando un complejo π .

Como tercer paso, el grupo R sobre el Pd migra hacia uno de los carbonos de la olefina coordinada y se forma un nuevo enlace paladio-carbono. Este proceso es conocido como inserción migratoria y es el que genera el enlace carbono-carbono.

Finalmente, la liberación del grupo orgánico ocurre por medio de la β -eliminación de hidruro, el cual forma la nueva olefina en la que el grupo R del haluro orgánico RX ha reemplazado a un átomo de hidrógeno. En este paso, se forma una especie intermedia de vida corta, HPdX, que pierde HX para regenerar al Pd(0) lo que regenera el catalizador³⁹.



Esquema 11 Ciclo catalítico propuesto.

Radiación y espectro electromagnético.

La radiación electromagnética es una onda ondulatoria que en el vacío viaja a una velocidad de 3×10^8 m/s. Las ondas electromagnéticas tienen una componente eléctrica y una magnética. Ambos componentes tienen la misma longitud y frecuencia, pero viajan en planos perpendiculares entre sí.

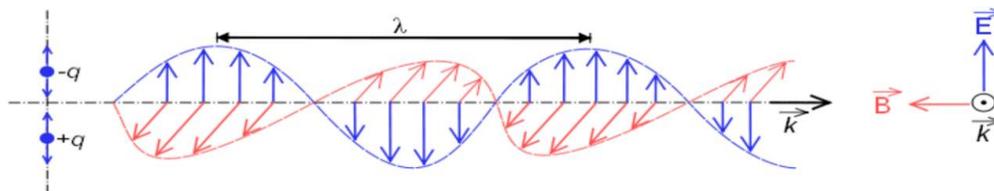


Figura 8 Ejemplificación de la propagación de un haz de radiación electromagnética.

La distancia entre dos máximos continuos es llamada longitud de onda (λ). Al número de ciclos que pasan por un punto en la unidad de tiempo se le llama frecuencia (ν).

Con estos datos se puede obtener la siguiente relación.

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética puede tener distintas formas de excitación en base a lo energética que ésta pueda ser. La excitación puede ser rotacional, vibracional, electrónica, entre otros.

Tabla 1 Tipos de radiación electromagnética y su efecto al interactuar con materia.

Tipo	Longitud de onda	Tipo de excitación
Radiofrecuencia	>100mm	Orientación de espín
Microondas	1 a 100mm	Rotacional
IR lejano	50 μ m a 1mm	Vibracional o rotacional
IR medio	2.5 a 50 μ m	Vibracional
IR cercano	780nm a 2.5 μ m	Vibracional (sobretonos)
Visible	380 a 780nm	Electrónica (orbitales de valencia)
UV cercano	200 a 380nm	
UV lejano	10 a 200nm	
Rayos X	10pm a 10nm	Electrónica (orbitales internos)
Rayos γ	10pm	Transiciones nucleares
Rayos cósmicos	0.01pm	

Las transiciones electrónicas de orbitales de valencia pueden dividirse en tres regiones:

- a) Ultravioleta lejano (10 a 200 nm). Generalmente compuestos orgánicos con enlaces sencillos (alcanos) presentan excitaciones electrónicas de orbitales σ a σ^* .
- b) Ultravioleta cercano (200 a 380 nm). Característica de compuestos orgánicos por excitación de electrones en orbitales p y d, orbitales π y sistemas π conjugados.
- c) Región visible (350 - 780 nm). Los compuestos que exhiben excitación a esta longitud de onda generalmente son cromóforos, o grupos que presentan varios dobles enlaces en conjugación.

Espectroscopia.

La espectroscopia habla de la interacción entre materia y energía en forma de fotones que producen excitaciones electrónicas. Dichas excitaciones producen después emisión de energía. Cuando un haz de luz de una determinada longitud de onda incide perpendicularmente sobre un compuesto químico capaz de absorber en el espectro UV-visible, este absorberá en una longitud de onda determinada dejando pasar el resto de radiación.

El principio de espectroscopia UV visible se basa en la medición del espectro de una muestra que contiene átomos o moléculas, obtenido por su interacción con una fuente de radiación electromagnética en el espectro UV-Vis. El espectro obtenido es una gráfica de la intensidad de radiación absorbida o emitida en unidades de frecuencia o longitud de onda. La posición y el área de estas bandas están determinadas por las características fundamentales de las transiciones.

Las moléculas que tienen solo enlaces sigmas no presentan señal en el espectro UV visible debido a que la energía requerida para promover un electrón de un orbital σ de enlace a uno de antienlace es mayor a la proporcionada por la luz visible.

En el caso de moléculas orgánicas con insaturaciones, éstas tienen orbitales de enlace σ y π . Además, también poseen orbitales de antienlace σ^* y π^* . En algunos

casos, se pueden tener grupos funcionales con electrones de antienlace η , como lo son los alcoholes o los azocompuestos.

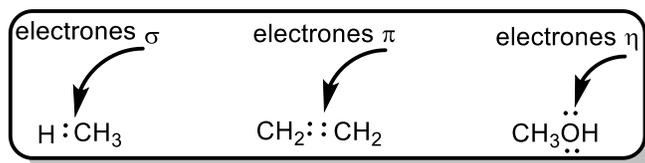


Figura 9 Tipos de electrones disponibles en compuestos orgánicos.

En el siguiente esquema se muestran las posibles transiciones electrónicas por absorción de energía del estado basal al estado excitado.

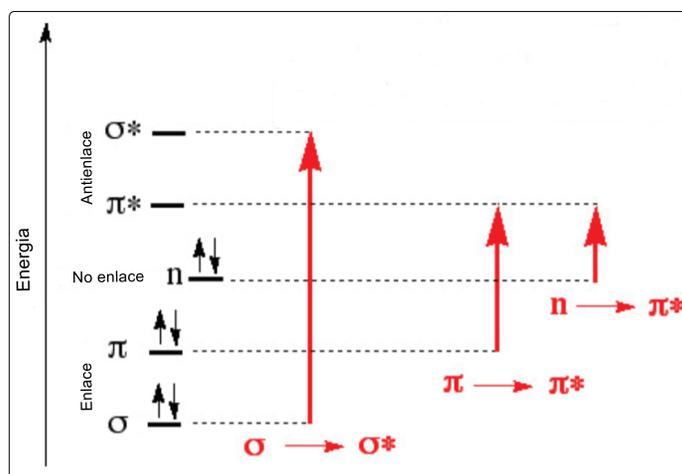


Figura 10 Transiciones electrónicas posibles por absorción de energía electromagnética.

Estas transiciones electrónicas son características de una molécula, no de átomos aislados. Desafortunadamente, la naturaleza es bastante compleja y varios factores se encuentran en dependencia mutua, por lo que las transiciones electrónicas no pueden tratarse como un movimiento aislado de un solo electrón, sino como un cambio en conjunto, lo que conduce a un espectro de absorción con muchas bandas que a menudo están superpuestas y son difíciles de asignar.⁴⁰

Para compuestos orgánicos conjugados hay dos tipos de transiciones electrónicas que aparecen en el espectro UV visible, las correspondientes a transiciones de orbitales de enlace a orbitales de antienlace y de orbitales de no enlace a orbitales de antienlace. Una molécula en su estado fundamental tiene ocupados los orbitales de enlace y de no enlace y desocupados los orbitales de antienlace.

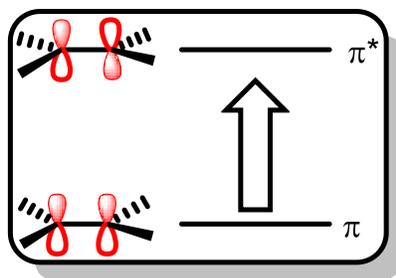


Figura 11 Transiciones electrónicas de π a π^* .

Las transiciones electrónicas más importantes suelen ser del último orbital ocupado (HOMO) al primer orbital vacío (LUMO), siendo el salto energético de menor energía el correspondiente a una longitud de onda más grande.

Al observar un compuesto que presenta color, este corresponde a la longitud de onda que transmite, más no que absorbe. El color que absorbe es el complementario al color que transmite, es por esto que al realizar mediciones de espectros UV-Vis, los compuestos presentaran máximos de absorción cerca del color complementario al que presentan físicamente.

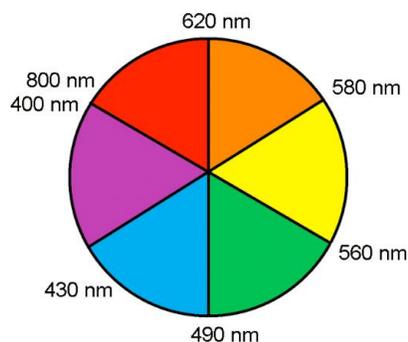


Figura 12 Colores complementarios.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

OBJETIVO GENERAL.

Diseñar una estrategia sintética adecuada para la preparación de azocompuestos π -conjugados de tipo push-pull, formados de un anillo de *N*-metilpirrol como grupo donador, un grupo azo π -conjugado y distintos grupos electroattractores, con el propósito de obtener compuestos con posibles propiedades como interruptores moleculares.

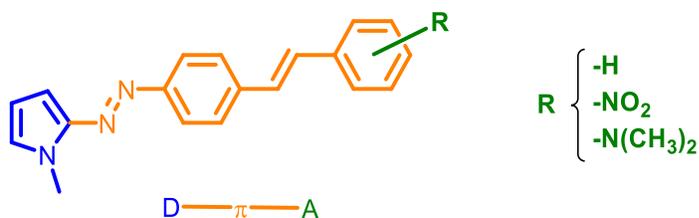


Figura 13 Estructura general de los compuestos sintetizados.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- I. Sintetizar una nueva familia de azocompuestos, partiendo de una primera reacción de diazotización entre la 4-yodoanilina y el *N*-metilpirrol seguido de un acoplamiento carbono-carbono tipo Heck, entre el fragmento previamente sintetizado y estirenos funcionalizados.
- II. Estandarizar las condiciones de reacción para llevar a cabo el acoplamiento C-C tipo Heck, realizando acoplamientos con sustratos modelo, variando el catalizador, tiempo de reacción, porcentaje de catalizador, etc.
- III. Caracterizar los compuestos sintetizados mediante técnicas espectroscópicas convencionales (RMN¹H y ¹³C, IR, EM).
- IV. Evaluar el comportamiento de las propiedades ópticas de los azocompuestos sintetizados mediante la adquisición de los espectros UV-Visible.

HIPÓTESIS.

Una de las características de los sistemas conjugados de tipo push-pull es la de presentar altos valores de absorptividad. Estos compuestos presentan además otras propiedades ópticas importantes con gran utilidad en áreas como óptica no lineal o materiales⁴¹. Por esta razón se espera que al sintetizar azocompuestos que contengan un grupo donador de densidad electrónica (pirrol) y distintos grupos electroattractores en una molécula π -conjugada, estos presenten propiedades ópticas que dependiendo del sustituyente puedan ser analizadas y moduladas.

Tres nuevos ligantes sintetizados en el grupo de investigación han demostrado tener mejor actividad catalítica que la mayoría de los catalizadores de paladio para acoplamientos carbono-carbono tipo Heck. El acoplamiento C-C aquí presentado muestra cierta dificultad por la posible coordinación del metal con los nitrógenos del grupo azo, por lo que se espera que el uso de catalizadores con mayor actividad y eficiencia permita llevar a cabo la síntesis de los compuestos propuestos con mejores rendimientos y menores tiempos de reacción.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

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

La purificación de los precursores y productos obtenidos se realizó mediante cromatografía en columna empleando como fase estacionaria gel de sílice (malla 70-230) y como fase móvil se utilizaron mezclas de hexano-acetato de etilo en proporciones variables, en algunos casos fue necesario el uso de Et₃N en la fase móvil.

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear se realizó en un equipo BRUCKER ADVANCED III de 300 MHz. El disolvente utilizado fue cloroformo deuterado (CDCl₃), los desplazamientos químicos se reportan en partes por millón (ppm) respecto al tetrametilsilano (TMS) usado como referencia interna. La espectroscopia de infrarrojo se llevó a cabo con un espectrofotómetro Spectrum 100 FT-IR Spectrometer.

La espectrometría de masas se realizó en un espectrómetro de masas Jeol, AccuTOF JMS-T100LC.

La obtención de los espectros UV-Vis se realizó en un espectrofotómetro CARY 100 Scan UV-Visible usando diferentes concentraciones de los compuestos empleando como disolvente cloroformo grado espectrofotométrico y celdas de cuarzo de 1cm de paso óptico.

Se determinó el punto de fusión haciendo uso de un equipo Mel-Temp II.

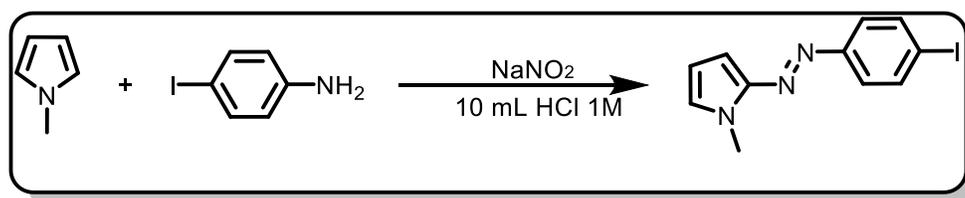
Síntesis del azocompuesto precursor.

En un matraz bola sumergido en baño de hielo y con agitación constante se prepara una disolución 1M de HCl en donde se disuelve un equivalente de 4-yodoanilina (de ser necesario se agrega metanol para solubilizar lo más posible la amina). En otro matraz se prepara una disolución de nitrito de sodio (NaNO_2) en la mínima cantidad de disolvente posible, agregando este último gota a gota al matraz bola.

En un matraz adicional se prepara una disolución en metanol de un equivalente de *N*-metilpirrol y se agrega también gota a gota al matraz de reacción. Todas las disoluciones se mantienen a 0 °C durante la preparación y adición. Terminada la adición se deja por 20 minutos más en el baño de hielo, se retira del baño y se deja reposar hasta alcanzar temperatura ambiente. Posteriormente se lleva la reacción hasta pH 10 con una disolución de hidróxido de sodio al 10 % m/v.

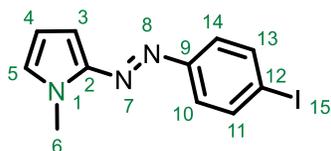
El crudo de reacción se extrae con diclorometano-agua, recolectando la fase orgánica. Se seca pasando las extracciones por una columna de percolación con sulfato de sodio anhidro. El disolvente es retirado por destilación a presión reducida y el sólido es purificado por cromatografía en columna usando como fase estacionaria gel de sílice y como fase móvil hexano.

Debido a que el precursor azoico es fotosensible se debe mantener alejado de la luz lo más posible una vez formado, incluso en la etapa de purificación. La espectroscopia del compuesto coincide con lo descrito previamente en el grupo e investigación.



Esquema 12 Diazotización entre el *N*-metilpirrol y 4-yodoanilina.

2-(4'-yodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (**1a**).

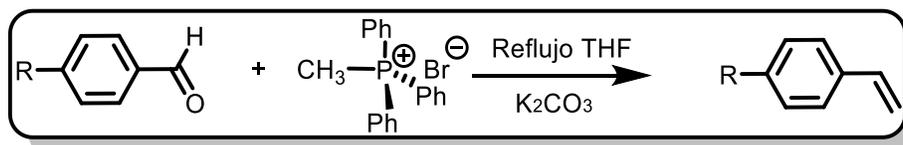


Sólido naranja. Rendimiento (71 %). P.f. 98 °C. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.95 (s, 3H, H-6), 6.30 (t, 1H, H-4), 6.72 (d, 1H, H-3), 6.96 (t, 1H, H-5), 7.79, 7.76 (m, 2H, H-11,13), 7.55, 7.52 (m, 2H, H-10,14). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 33.4 (C-6), 95.03 (C-12), 100.6 (C-4), 110.57 (C-3), 123.7 (C-10,14), 127.5 (C-5), 138.1 (C-11,13), 146.4 (C-2), 153 (C-9). **EM** (DART m/z): 311.95 (M⁺+1).⁴²

Síntesis de los estirenos precursores.

La síntesis de la *N,N*-dimetil-4-vinilanilina y el 1-nitro-4-vinilbenceno se realizó mediante la reacción de Wittig, agregando en un matraz bola 1.2 equivalentes del iluro (bromuro de metiltrifenilfosfonio), 1 equivalente de 4-dimetilaminobenzaldehído y 1.2 equivalentes de carbonato de potasio, usando como disolvente THF. La mezcla de reacción se colocó a reflujo por 24 horas, agregando de ser necesario una gota de agua para aumentar la solubilidad.

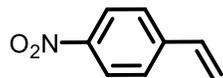
Una vez terminada la reacción, se realizó una extracción líquido-líquido, concentrando la fase orgánica por destilación a presión reducida y purificando por cromatografía en columna, usando como fase estacionaria sílice y como fase móvil hexano.



Esquema 13. Obtención de estirenos mediante la reacción de Wittig.

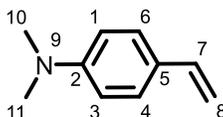
Se confirmó la estructura de los estirenos mediante RMN ¹H, coincidiendo con lo descrito en la literatura.

4-Vinil-nitrobenceno.



Aceite amarillo. Rendimiento 91%. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 5.51 (d, 1H), 5.93 (d, 1H), 6.76, 6.81 (dd, 1H), 7.54 (d, 2H), 8.19 (d, 2H).⁴³

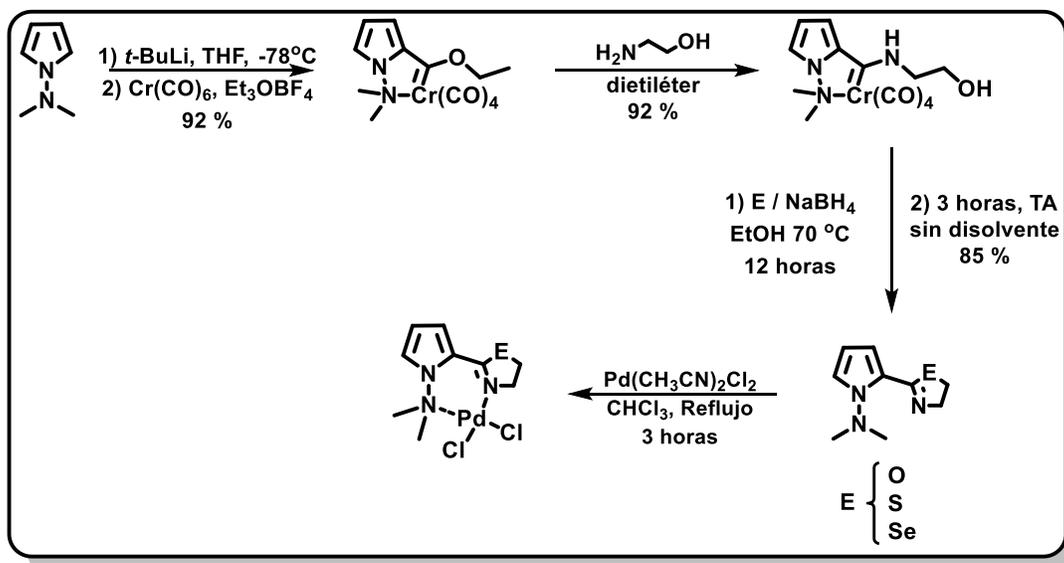
4-Vinil-*N,N*-dimetilanilina.



Aceite incoloro. Rendimiento 21%. **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.96 (s, 6H, H10-11), 5.01 (d, 1H, H8), 5.54 (d, 1H, H8), 6.65 (dd, 1H, H7), 6.68 (d, 2H, H4-6), 7.31 (d, 2H, H1-3).⁴⁴

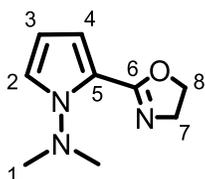
Síntesis del catalizador.

Los complejos [oxazolina/Pd], [tiazolina/Pd] y [selenazolina/Pd] se prepararon siguiendo la metodología descrita en la tesis de doctorado de Frank Hochberger Roa.³²



Esquema 14 Síntesis de los complejos usados como catalizadores.

2-(2-oxazolil)-1-(*N,N*-dimetil)aminopirrol.

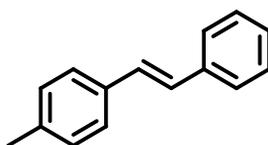


Aceite amarillo. Rendimiento (66%). **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.92 (s, 6H, H1), 4.08 (t, 2H, H8), 4.28 (t, 2H, H7), 6.12-6.14 (m, 1H, H3), 6.62-6.64 (m, 1H, H2), 7.13-7.14 (m, 1H, H4). **RMN ¹³C** (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 157.5 (C6), 119.6 (C5), 119.3 (C4), 112.6 (C2), 106.7 (C3), 47.7 (C1), 66.0 (C8), 55.7 (C7).³²

Síntesis de 4-metil estilbeno (acoplamiento modelo).

En un tubo de vidrio adecuado para reactor, se agrega un equivalente de 4-yodotolueno, 1.2 equivalentes de estireno, 1.2 equivalentes de Et₃N y 0.1% del complejo de oxazolona/ Pd, usando como disolvente DMF. El tubo con la mezcla de reacción se coloca en un tubo sellado y es puesto bajo calentamiento en baño de aceite a 160 °C, bajo agitación constante. El producto de reacción esperado es el 4-metilestilbeno, confirmando su formación mediante RMN ¹H coincidiendo con lo descrito en la literatura.

4-metil-*trans*-estilbeno.



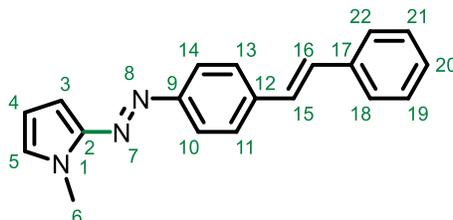
Sólido blanco. P.f. 120 °C **RMN ¹H** (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 2.36 (s, 3H), 7.07-7.08 (m, 2H), 7.16 (d, 2H), 7.24-7.26 (m, 1H), 7.33-7.37 (m, 2H), 7.41 (d, 2H) 7.50 (d, 2H).⁴⁵

Acoplamiento del precursor azoico con los estirenos funcionalizados.

En un tubo de vidrio adecuado para reactor se agrega como disolvente DMF, un equivalente del precursor azoico, 1.2 equivalentes de trietilamina, 1.2 equivalentes del estireno correspondiente y 0.1% del complejo de oxazolina/Pd. El tubo con la mezcla de reacción se coloca en un tubo sellado y es puesto bajo calentamiento en baño de aceite a 160 °C con agitación constante (el tiempo optimizado para la obtención de los productos varía de 1 a 2 horas).

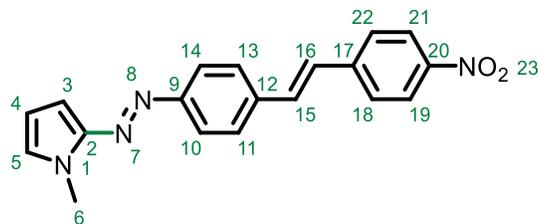
Una vez terminado el tiempo de reacción, el tubo es enfriado y la mezcla de reacción se pasa por una columna de celita para remover el catalizador. Posteriormente el DMF es retirado de la mezcla de reacción mediante destilación a presión reducida (110 mbar) a temperatura ambiente. El producto de reacción es purificado mediante cromatografía en columna usando como fase estacionaria sílice y como fase móvil mezclas de hexano-acetato de etilo. Estos compuestos no habían sido reportados previamente. La asignación se realizó haciendo uso de los espectros de RMN HSQC y HMBC.

2-(*E*)-[4'-(*E*)-estiril]-fenilazo-*N*-metilpirrol (2a).



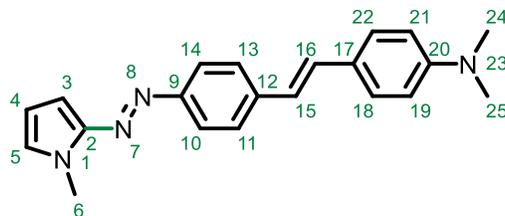
Sólido rojizo. Rendimiento (90 %). P.f. 153 °C, **IR** (cm^{-1}) 1355 (N=N), **RMN ^1H** (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 3.95 (s, 3H, H-6), 6.29 (t, 1H, H-4), 6.71 (d, 1H, H-3), 6.92 (d, 1H, H-5), 7.15 (s, 2H, H-15,16), 7.26 (t, 1H, H-20), 7.36 (t, 2H, H-19,21), 7.53 (d, 2H, H-18,22), 7.8 (d, 2H, H-13,11), 7.58 (d, 2H, H-10,14). **RMN ^{13}C** (75 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 33.4 (C-6), 100.02 (C-2), 110.3 (C-3), 122.5 (C-11,13), 126.6 (C-18,22), 126.9 (C-4), 127.1 (C-10,14), 127.8 (C-20), 128.1 (C-15), 128.7 (C-19,21), 129.4 (C-16), 137.2 (C-17), 138.3 (C-12), 146.7 (C-1), 153 (C-9). **EM** (ESI+ m/z): 288.15031 (M^++1).

2-(*E*)-[4'-(*E*)-*p*-nitroestiril]-fenilazo-*N*-metilpirrol (2b).



Sólido rojo cobrizo. Rendimiento (82 %). P.f. 160 °C, **IR** (cm⁻¹) 1335 (N=N), 1506 (-NO₂) **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.98 (s, 3H, H-6), 6.32 (t, 1H, H-4), 6.74 (d, 1H, H-3), 6.97 (d, 1H, H-5), 7.19 (d, 1H, H-15), 7.31 (d, 1H, H-16), 7.65 (m, 4H, H-10,14,18,22), 7.84 (d, 2H, H-11,13), 8.23 (d, 2H, H-19,21). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 33.5 (C-6), 100.5 (C-3), 110.6 (C-4), 122.6 (C-11,13), 124.2 (C-19,21), 126.8 (C-15), 126.9 (C-10,14), 127.5 (C-5), 127.7 (C-18,22), 132.7 (C-16), 136.9 (C-12), 143.74 (C-20), 146.8 (C-9), 146.81 (C-2), 153.8 (C-17). **EM** (ESI+ m/z): 333.13450 (M⁺+1).

2-(*E*)-[4'-(*E*)-*p*-dimetilaminoestiril]-fenilazo-*N*-metilpirrol (2c).

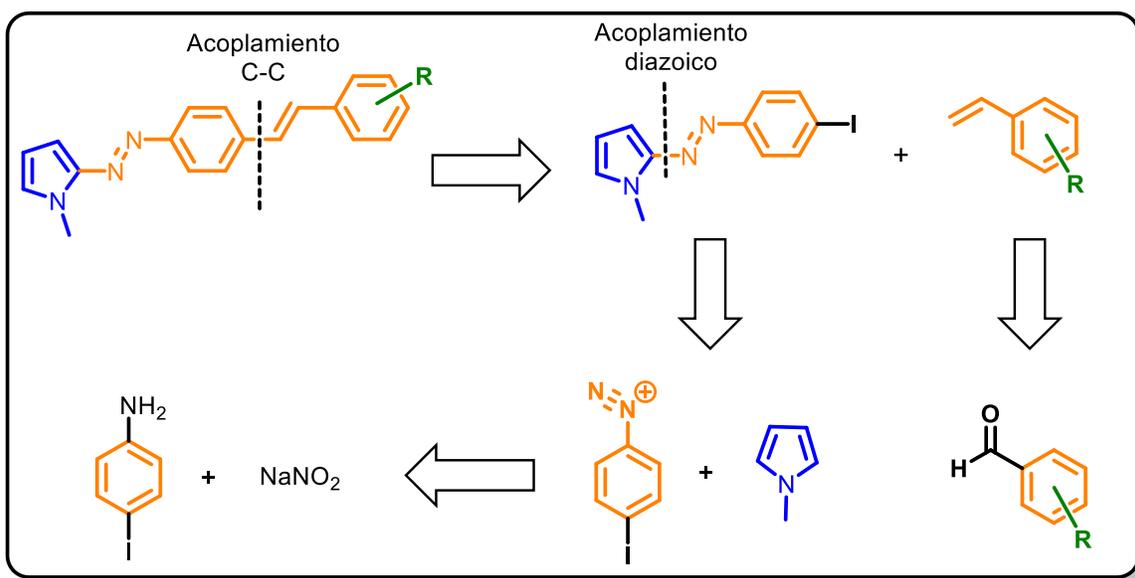


Sólido guinda. Rendimiento (78 %). P.f. 150 °C, **IR** (cm⁻¹) 1346 (N=N) **RMN** ¹H (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 3.03 (s, 6H, H-24,25), 3.99 (s, 3H, H-6), 6.32 (t, 1H, H-4), 6.74 (s, 1H, H-3), 6.95 (s, 1H, H-5), 7.16 (d, 1H, H-15), 6.98 (d, 1H, H-16), 7.47 (d, 2H, H-21,19), 6.75 (d, 2H, H-18,22), 7.83 (d, 2H, H-11,13), 7.58 (d, 2H, H-10,14). **RMN** ¹³C (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 33.4 (C-6), 40.45 (C-24,25), 99.6 (C-2), 110.2 (C-4), 112.4 (C-18,22), 122.5 (C-11,13), 123.7 (C-16), 125.5 (C-17), 126.5 (C-10,14), 126.6 (C-5), 127.8 (C-19,21), 129.7 (C-15), 139.4 (C-12), 146.7 (C-2), 150.3 (C-20), 152.3 (C-9). **EM** (ESI+ m/z): 331.19323 (M⁺+1).

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Retrosíntesis.

A partir de la estructura general de los compuestos propuestos se plantea la estrategia sintética mostrada en el Esquema 15. Se propone hacer un corte en el enlace C-C del anillo aromático central con el alqueno, para partir de un fragmento 2-(4'-yodofenil-azo)-*N*-metil pirrol (precursor azoico) y un fragmento de estireno funcionalizado, teniendo la posibilidad de formar este enlace mediante un acoplamiento C-C tipo Heck. Para obtener el precursor azoico se propone realizar un corte en el enlace C-N del *N*-metilpirrol con el grupo azo, para partir de una sal de diazonio y *N*-metilpirrol formando este enlace mediante una reacción de sustitución electrofílica aromática. La sal de diazonio a su vez se puede obtener a partir de una reacción de diazotización general entre la 4-yodoanilina y el nitrito de sodio en medio ácido. Se propone obtener los fragmentos de estireno funcionalizados a partir de los aldehídos homólogos mediante una reacción de Wittig.

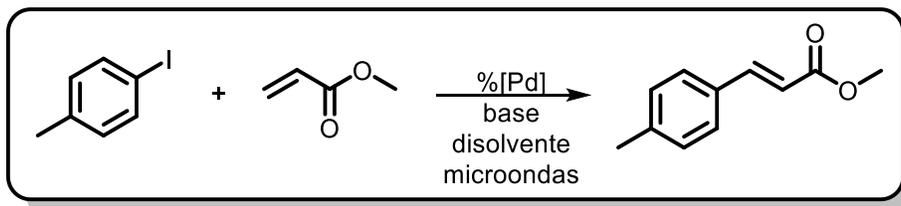


Esquema 15 Planteamiento retrosintético para la formación de los compuestos presentados.

Estandarización de condiciones para el acoplamiento C-C tipo Heck.

Una vez establecida la ruta sintética, se estandarizaron las condiciones de reacción para el acoplamiento C-C tipo Heck. Este proceso se realizó con el fin de encontrar un catalizador adecuado capaz de llevar a cabo el acoplamiento antes de que el metal pueda presentar una competencia de complejación con el grupo azo.

En nuestro grupo de investigación se han sintetizado una familia de complejos de paladio formados a partir de ligantes $[N,N]$, que incluyen como motivo estructural al pirrol y diferentes heterociclos de tipo azolina (Figura 14), con excelentes propiedades catalíticas en reacciones de acoplamientos C-C tipo Heck (esquema 16).³²



Esquema 16 Acoplamiento modelo entre 4-yodotolueno y acrilato de metilo.

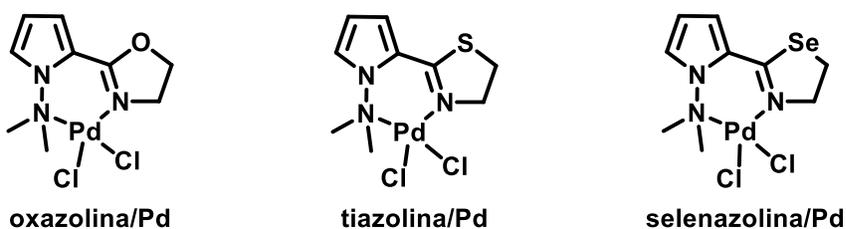
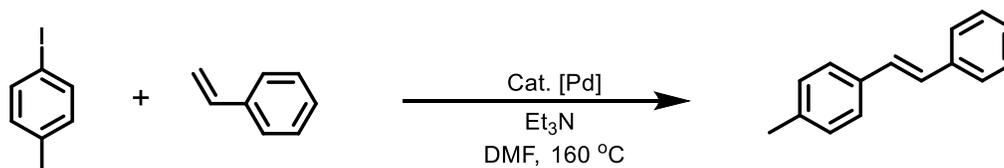


Figura 14 Complejos de paladio basados en ligandos pirrólicos $[N,N]$.

A partir de los resultados previamente obtenidos, se decidió trabajar con los complejos [azolina/Pd]. Como parte del trabajo previo del grupo de investigación se estableció DMF como mejor disolvente, Et₃N como base y 160 °C como temperatura óptima de trabajo, probando estos en el mismo acoplamiento modelo mostrado en el esquema 16.³²

Considerando estos antecedentes, se decidió estudiar el desempeño de estos precursores catalíticos en una reacción de acoplamiento modelo diferente, con más

similitud al acoplamiento que se llevará a cabo en este trabajo, manteniendo las condiciones de reacción anteriormente estandarizadas, variando el tiempo de reacción y el porcentaje de catalizador usado. Los resultados se muestran en la tabla 2.



Esquema 17 Segundo acoplamiento modelo para la selección del catalizador.

Tabla 2 Resultados obtenidos del segundo acoplamiento modelo.

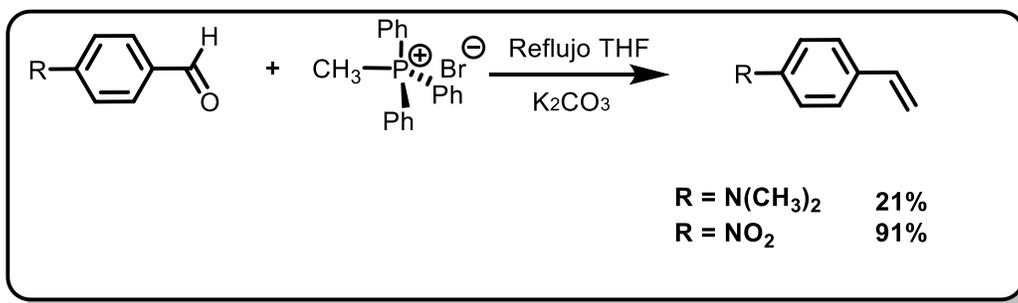
No. Experimento	Catalizador [L/PdCl ₂]	% Catalizador	T (°C)	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento %
1	tiazolina/Pd	0.05	160	0.5	27
2	tiazolina/Pd	0.05	160	4	74
3	tiazolina/Pd	0.1	160	4	94
4	tiazolina/Pd	0.1	160	6	97
5	oxazolina/Pd	0.1	160	4	97
6	selenazolina/Pd	0.1	160	4	89

A partir de estos resultados se seleccionó el complejo [oxazolina/Pd] como el más adecuado para llevar a cabo los acoplamientos, 0.1% mol de catalizador y 160°C como temperatura de trabajo. Una vez estandarizadas las condiciones de reacción, se sintetizaron los precursores siguiendo la ruta propuesta en el análisis retrosintético.

Obtención de precursores.

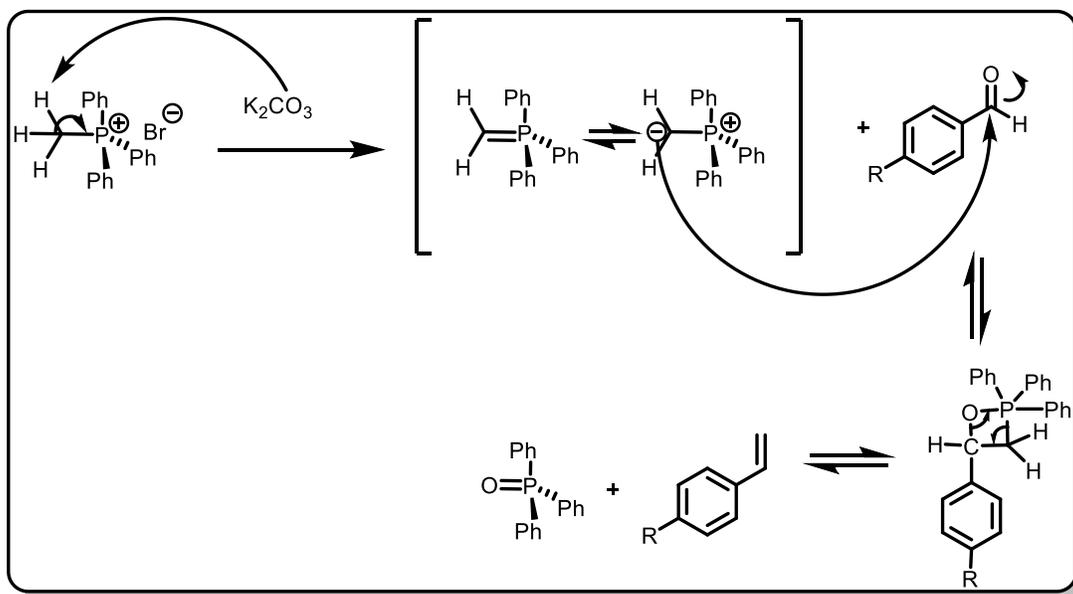
Estirenos.

La síntesis de la *N,N*-dimetil-4-vinilanilina y el 1-nitro-4-vinilbenceno se realizó mediante la reacción de Wittig (Esquema 18). Como puede verse, los rendimientos obtenidos son muy diferentes, observándose un efecto importante del sustituyente sobre la reactividad del aldehído empleado como sustrato en esta reacción.



Esquema 18. Obtención de estirenos mediante la reacción de Wittig.

A continuación, se describe la propuesta mecanística que explica la formación de los productos de olefinación. El primer paso de la reacción involucra un ataque nucleofílico por parte del iluro de trifenilfosfina, este ataque se ve favorecido cuando el carbono del carbonilo tiene poca densidad electrónica, característica que se favorece al haber electroattractores como el grupo nitro. Sin embargo, cuando se encuentra presente un grupo dimetilamino, este grupo electrodonador disminuye el carácter electrofílico del carbono carbonílico, haciendo que la reacción proceda con mayor dificultad, por lo que el rendimiento obtenido no es muy alto.

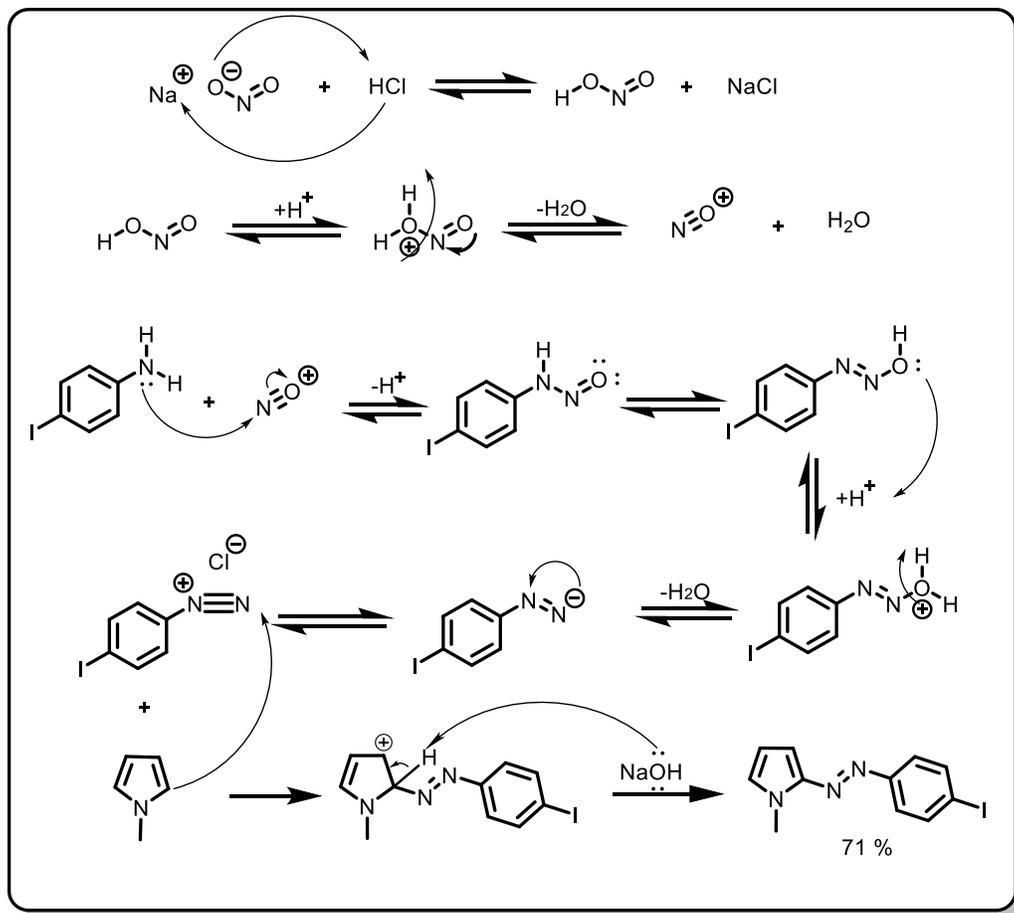


Esquema 19 Mecanismo para la síntesis de estirenos mediante la reacción de Wittig.

Precursor azoico.

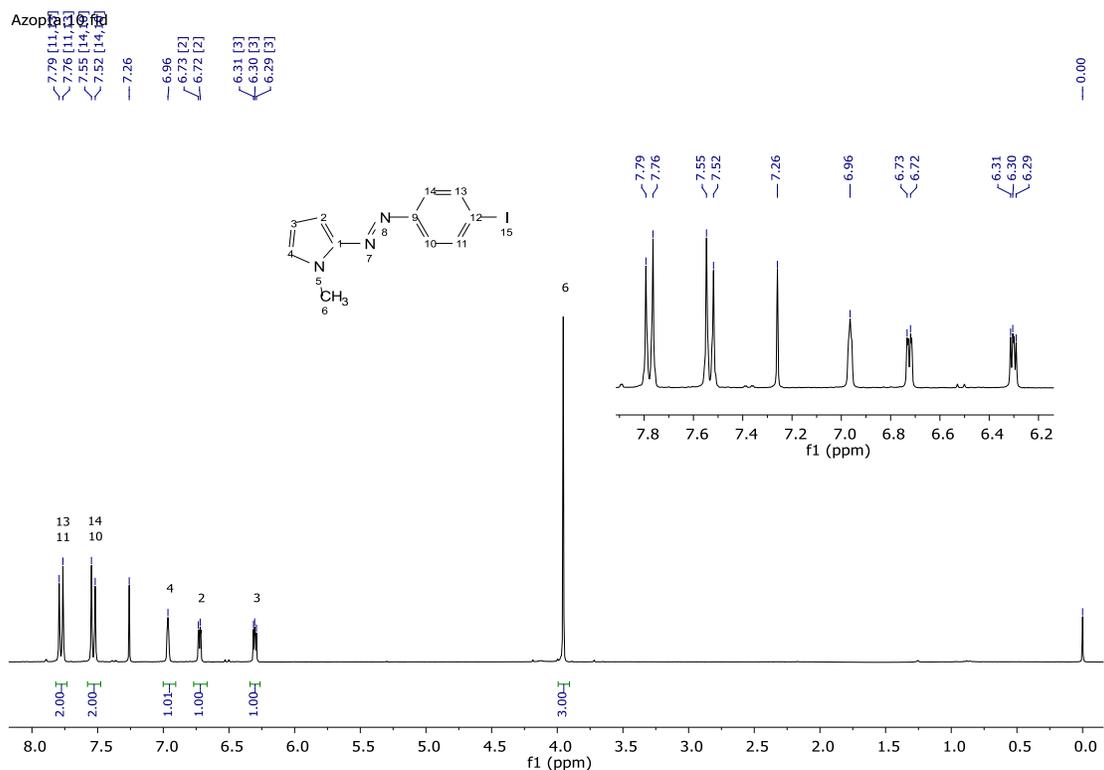
El precursor azoico ya había sido preparado y caracterizado previamente en el grupo de investigación, ⁴² por lo que solo se confirmó su formación mediante RMN ¹H y RMN ¹³C. El rendimiento obtenido fue del 71 % siguiendo el procedimiento descrito, pero realizando una modificación; se agregó el *N*-metilpirrol como último paso, disuelto en una solución ligeramente básica, con el fin de evitar la polimerización por el medio ácido de la reacción. Al agregar el *N*-metilpirrol a la mezcla de reacción, ésta adquiere un color amarillo. Si la adición se hace demasiado rápido se comienza a formar un subproducto rojizo-negro, posiblemente debido a la polimerización de *N*-metilpirrol, por lo que ésta debe de ser muy lenta.

A continuación, se presenta el mecanismo de reacción propuesto, que explica la formación del producto obtenido.



Esquema 20 Mecanismo de la reacción de diazotización.

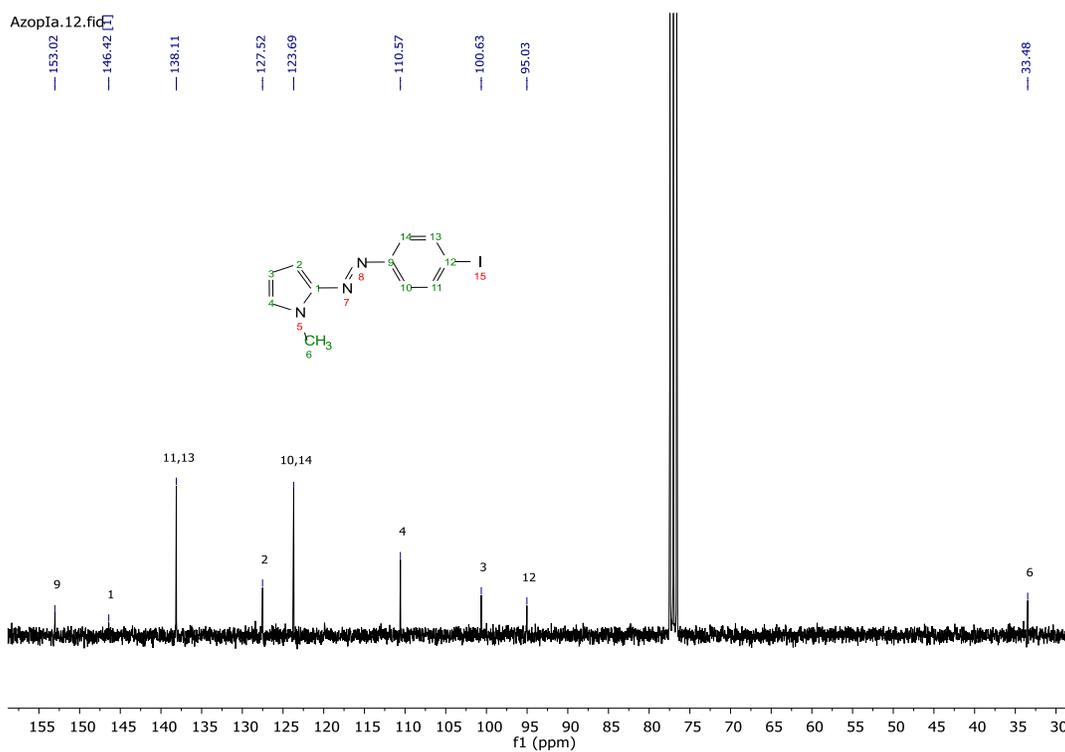
Como parte de la identificación del compuesto obtenido, se llevó a cabo su caracterización mediante RMN. El *espectro 1* muestra la RMN ^1H para el precursor azoico 2-(4'-yodofenil-azo)-*N*-metilpirrol, en el cual se observa una señal sencilla en 3.95 ppm que integra para tres protones pertenecientes al grupo metilo. En 6.30 ppm se observa una señal triple correspondiente al protón en posición 3, en 6.73 una señal doble que correspondiente al protón en posición 2 y en 6.97 se observa una señal triple que corresponde al protón 4 del anillo pirrol. Las señales de los protones en el anillo bencénico aparecen como un sistema AA'BB', en 7.78 ppm, correspondientes a los protones *meta* al grupo azo y en 7.54 ppm, correspondientes a los protones *orto* al grupo azo.



Espectro 1 Espectro de RMN ^1H del precursor azoico 2-(4'-yodofenil-azo)-*N*-metil pirrol **1a**.

El espectro 2 muestra la RMN ^{13}C para el precursor azoico 2-(4'-yodofenilazo)-*N*-metilpirrol, en el cual se observa el número de señales esperadas para este

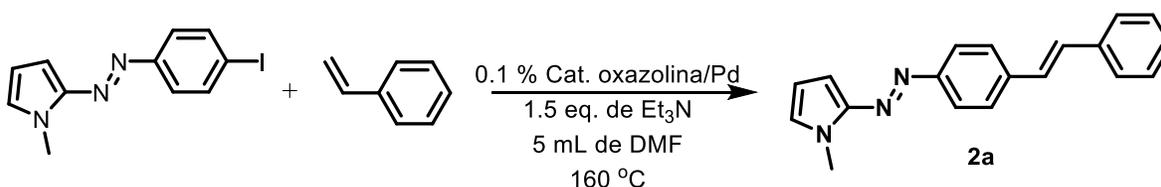
compuesto. En 33.4 ppm aparece la señal correspondiente al grupo metilo unido al nitrógeno del pirrol, en 95.03 ppm aparece una señal perteneciente al carbono unido al átomo de yodo, en 100.6 ppm se observa la señal del carbono en posición 4, en 110.6 ppm se observa la señal del carbono en posición 5, en 123.7 ppm se observa la señal que corresponde a los carbonos *orto* al grupo azo (posición 10 y 14), en 138.1 ppm se tiene la señal correspondiente a los dos carbonos *meta* al grupo azo, en 127.5 ppm aparece la señal del carbono en posición 3, en 146.4 ppm se observa la señal del carbono en posición 2 y en 153.02 ppm aparece una señal correspondiente al carbono en posición 9.



Espectro 2 Espectro de RMN 13C del precursor azoico 2-(4'-yodofenil-azo)-N-metil pirrol 1a.

Acoplamiento entre el precursor azoico y estirenos.

Una vez estandarizadas las condiciones de reacción para el acoplamiento C-C con estirenos, se procedió a realizar la síntesis del primer compuesto propuesto en este trabajo, el 1-metil-2-((E)-(4-((E)-estiril fenil) diazenilpirrol (compuesto **2a**), empleando 0.1% mol del complejo [oxazolona/Pd], 1.2 equivalentes de estireno, a una temperatura de 160°C. Los resultados se muestran en la tabla 3.



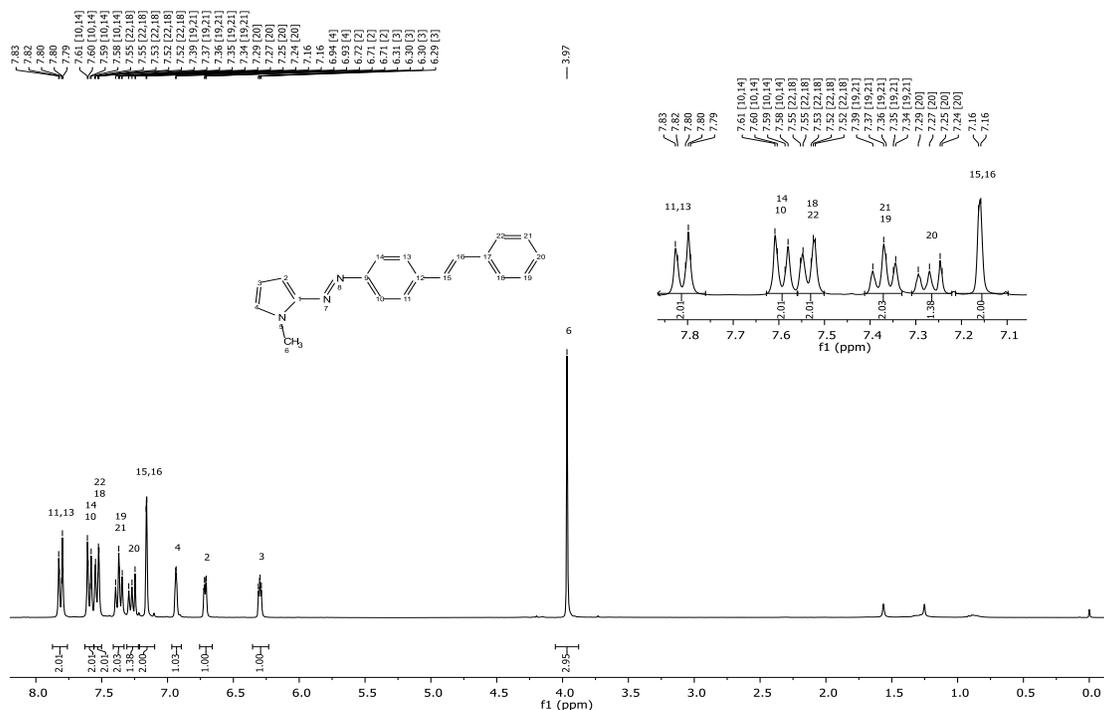
Esquema 21 Acoplamiento entre el precursor azoico y estireno.

Tabla 3 Resultados de los acoplamientos C-C del compuesto **2a**.

Experimento	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento %
1	1	90
2	2	75
3	3	77
4	4	72

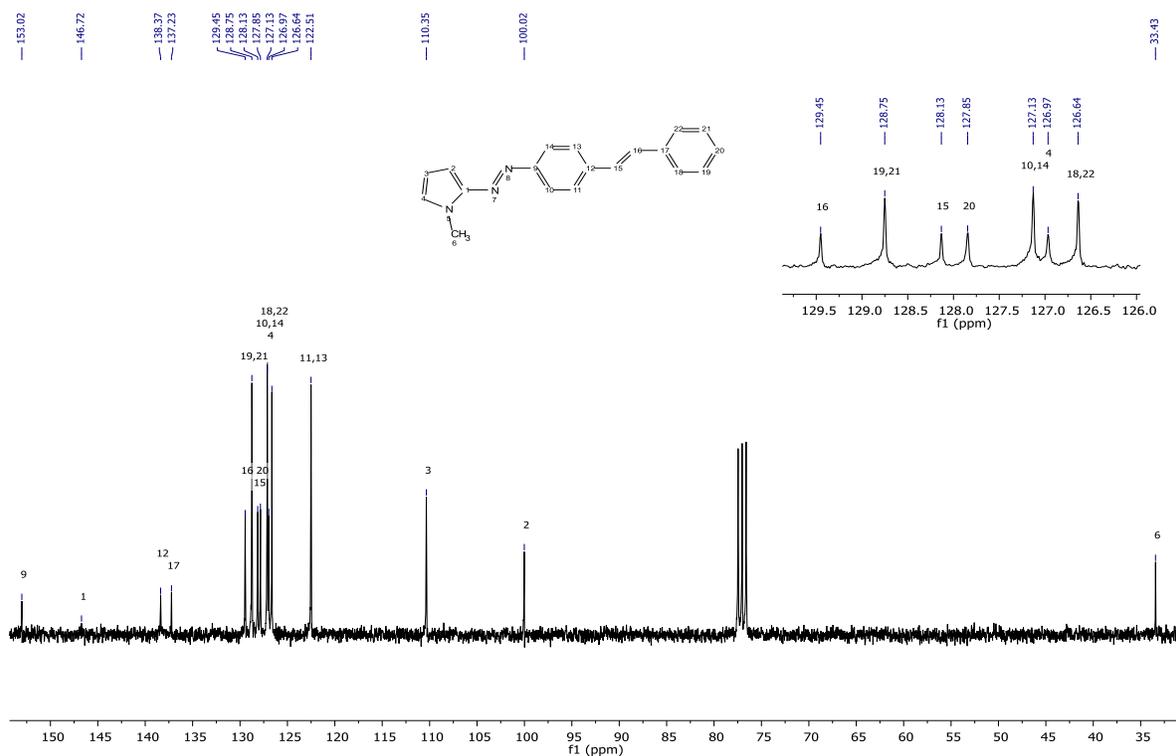
Como puede observarse, se obtiene el mejor rendimiento de esta reacción cuando se emplea 1 hora de calentamiento en condiciones de tubo sellado. Si el tiempo de reacción aumenta se observa la formación de productos secundarios, provenientes de la descomposición del producto de acoplamiento. Este producto fue aislado y purificado mediante cromatografía en columna y posteriormente se realizó la caracterización espectroscópica completa del compuesto.

El espectro 3 muestra la RMN ^1H para el compuesto **2a**, en el cual se observa una señal sencilla en 3.95 ppm que integra para tres protones pertenecientes al grupo metilo. En 6.29 ppm se observa una señal triple correspondiente al protón en posición 4, en 6.72 ppm aparece una señal doble correspondiente al protón en posición 3, mientras que en 6.93 ppm se observa una señal doble que corresponde al protón en posición 5 del anillo pirrol. En 7.15 ppm se observa un doble sistema AB que integra para dos protones, correspondiente a los protones de la olefina en posición 15 y 16. En 7.26 ppm se observa una señal triple, correspondiente al protón en posición *para* a la olefina en el anillo aromático terminal. En 7.36 ppm se observa otra señal triple correspondiente a los protones *meta* a la olefina en el anillo aromático terminal en posición 19 y 21. En 7.53 ppm se observa una señal doble correspondiente a los protones *orto* a la olefina en el anillo aromático terminal, posición 18 y 22. Las señales de los protones en el anillo bencénico unido al grupo azo aparecen como un sistema AA'BB', en 7.81 ppm, correspondientes a los protones *meta* al grupo azo (posición 13 y 11) y en 7.59 ppm los correspondientes a los protones *orto* al grupo azo (posición 10 y 14).



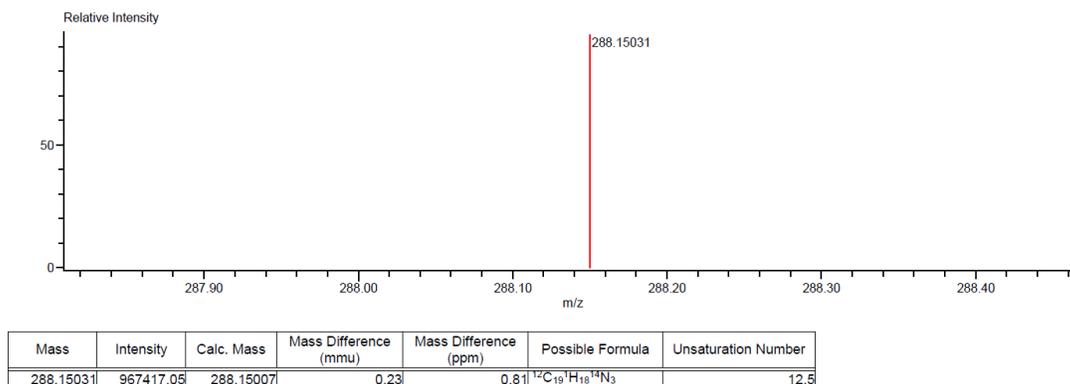
Espectro 3 Espectro de RMN ^1H del compuesto **2a**.

El espectro 4 muestra la RMN ^{13}C para el compuesto **2a**, en el cual se observa el número de señales esperadas para este compuesto. En 33.4 ppm aparece la señal del grupo metilo unido al nitrógeno del pirrol, en 100 y 110.3 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos en posición 2 y 3 del pirrol. En 122.5 ppm aparece una señal asignada a los carbonos en posición 11 y 13, en 126.6 ppm se ve una señal que se asigna a los carbonos en posición 18 y 22. En 127 ppm se observa la señal del carbono en posición 4; en 127.1 ppm aparece una señal perteneciente a los carbonos en posición 10 y 14. En 127.8 ppm se encuentra la señal del carbono en posición 20. En la zona de 128.1 y 128.7 ppm aparecen las señales de átomo de carbono en posición 15 y las de los carbonos en posición 19 y 21. En 129.4 ppm aparece una señal correspondiente al carbono en posición 16; finalmente en 137.23, 138.37, 146.72 y 153 ppm aparecen las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios en posición 17, 12 y 1 y 9 respectivamente.



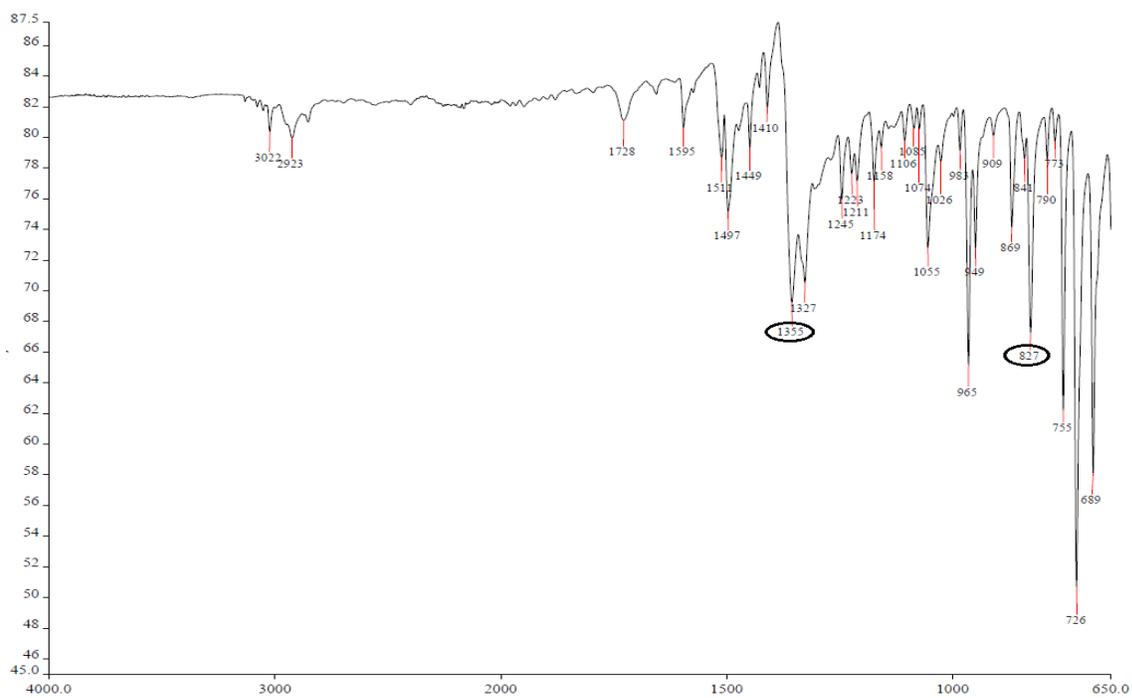
*Espectro 4 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto **2a**.*

En el espectro de masas de alta resolución del compuesto **2a** es posible observar que el pico base tiene una relación m/z de 288.15031 calculado, que corresponde al ion molecular $[M^+ + 1]$.



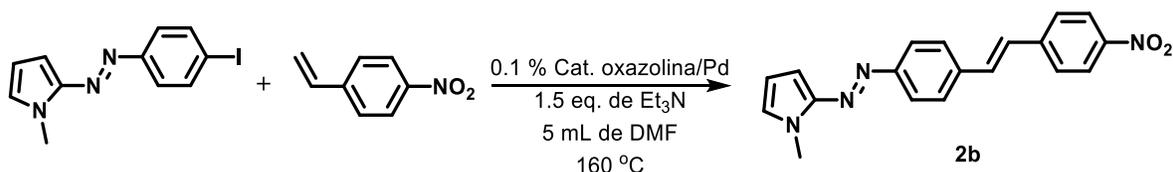
Espectro 5 Espectro de masa exacta (ESI+) del compuesto 2a.

En el espectro de IR del compuesto **2a** muestra una banda bien definida en 1355 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace N=N. También se observa una señal definida en 827 cm^{-1} , característica de anillos aromáticos *para* sustituidos.



Espectro 6 Espectro de IR del compuesto 2a.

El segundo compuesto en ser sintetizado fue el **2b**, el cual contiene un grupo NO₂. Los resultados de los acoplamientos se muestran en la tabla 4, obteniendo como mejor tiempo de reacción 2 horas, en las condiciones previamente estandarizadas.

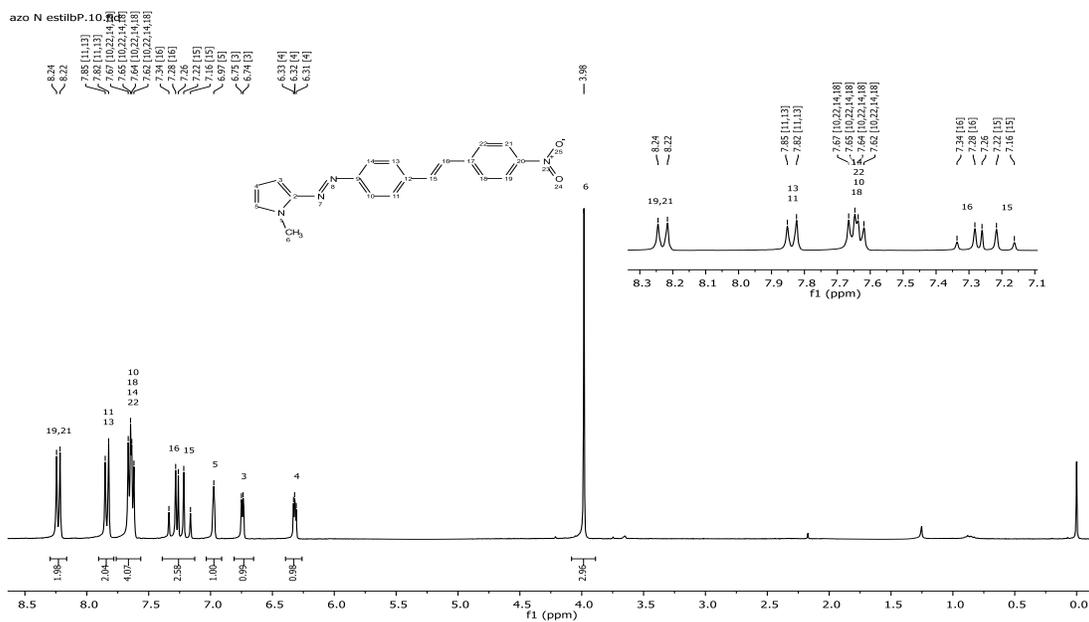


Esquema 22 Acoplamiento entre el precursor azoico y 1-Nitro-4-Vinilbenceno.

Tabla 4 Resultados de los acoplamientos C-C del compuesto **2b**.

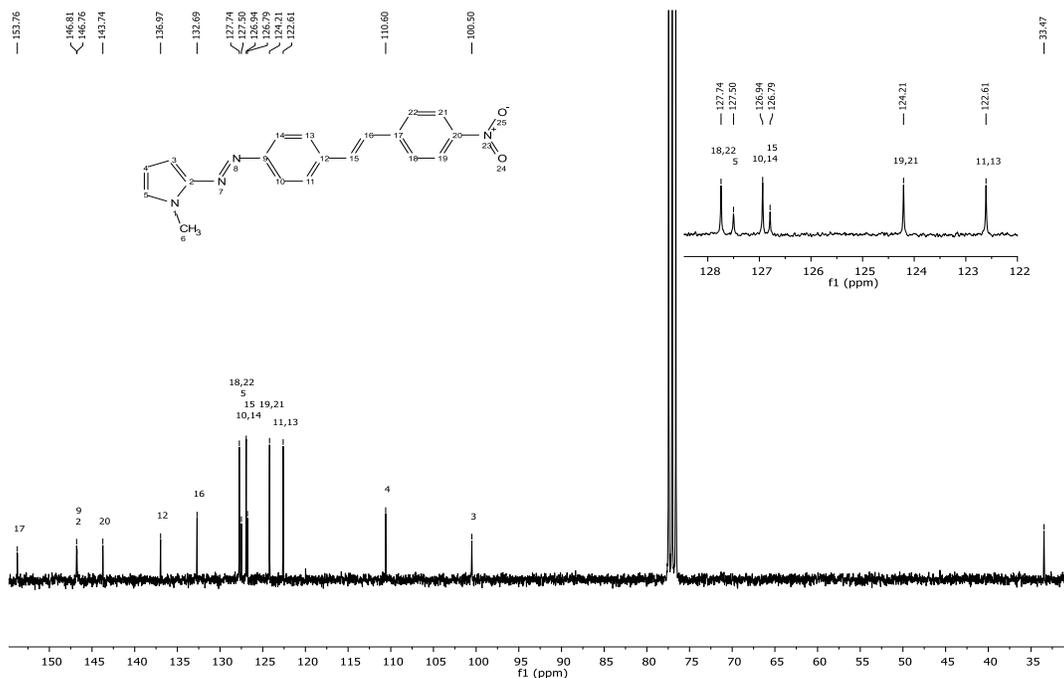
Experimento	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
1	1	81
2	2	82
3	3	79
4	4	69

El espectro 7 muestra la RMN ¹H para el compuesto **2b**. Se observa que los desplazamientos en las señales son parecidos al espectro del compuesto **2a**, cambiando únicamente el desplazamiento de las señales correspondientes a los protones en posición 15 y 16 de la olefina. Además, debido a que en este compuesto hay dos anillos aromáticos *para* sustituidos se observan dos grupos de sistemas AA'BB'.



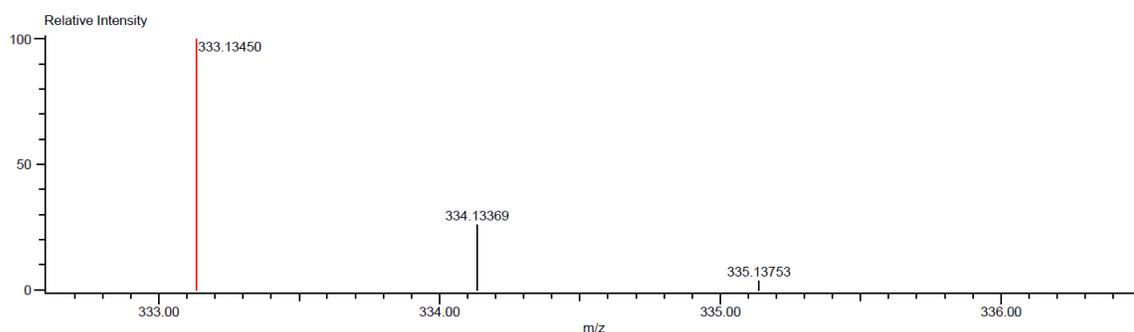
Espectro 7 Espectro de RMN ¹H del compuesto 2b.

El espectro 8 muestra la RMN ¹³C para el compuesto **2b**, encontrándose el número de señales esperadas para este compuesto. Estas señales son muy parecidas al espectro de ¹³C del compuesto **2b**, variando nuevamente sólo algunos desplazamientos de las señales correspondientes al anillo aromático del grupo nitro.



Espectro 8 Espectro de RMN ¹³C del compuesto 2b.

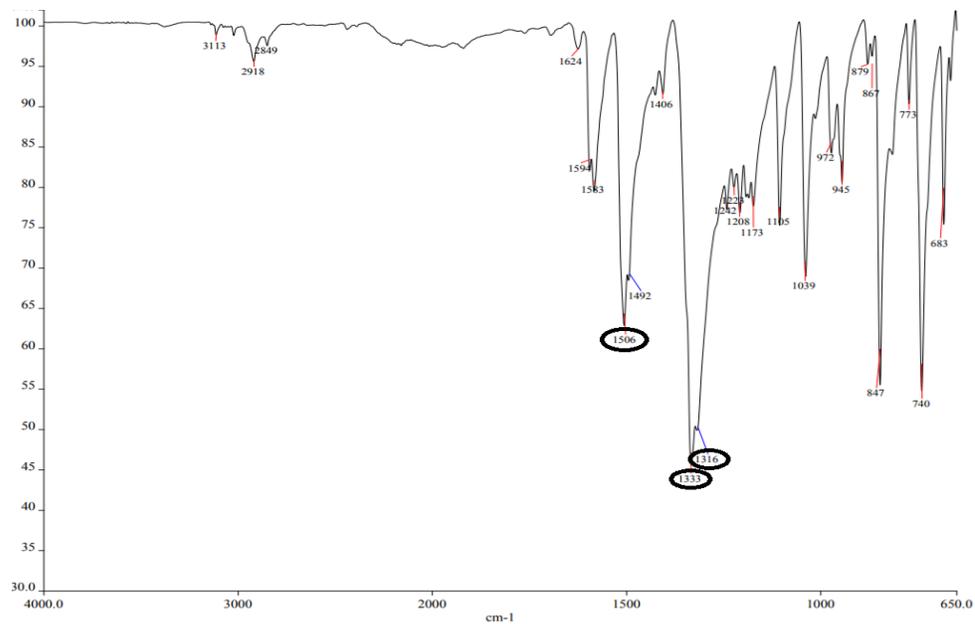
En el espectro de masas del compuesto **2b** es posible observar que el pico base tiene una relación m/z de 333.1345 calculado correspondiente al fragmento $[M^+ + 1]$.



Mass	Intensity	Calc. Mass	Mass Difference (mmu)	Mass Difference (ppm)	Possible Formula	Unsaturation Number
333.13450	1045368.75	333.13515	-0.65	-1.98	$^{12}C_{19}H_{17}^{14}N_4^{16}O_2$	13.5

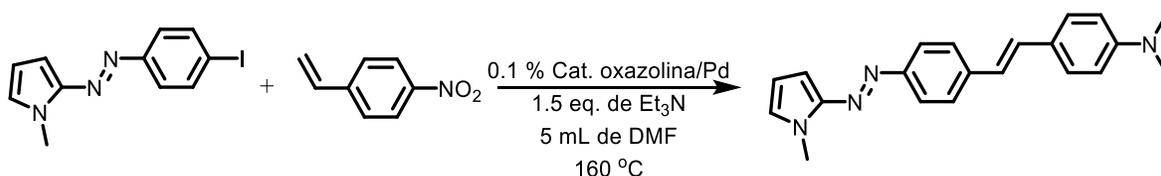
Espectro 9 Espectro de masas (ESI+) del compuesto 2b.

En el espectro de IR del compuesto **2b** aparece una banda bien definida en 1333 cm^{-1} , correspondiente a la vibración del enlace $N=N$, además aparecen dos señales, una en 1506 cm^{-1} y otra en 1316 cm^{-1} correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo $-NO_2$ respectivamente.



Espectro 10 Espectro de IR del compuesto 2b.

El tercer compuesto en ser sintetizado fue el **2c**, el cual contiene en su estructura un grupo electrodonador dimetilamino. La síntesis de este compuesto se realizó siguiendo la misma metodología. Los resultados de los acoplamientos fueron los siguientes.

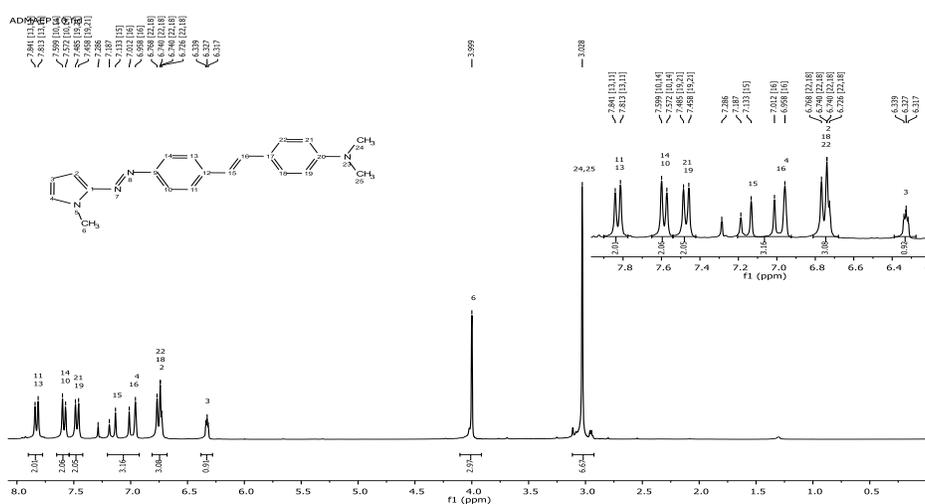


Esquema 23 Acoplamiento entre el precursor azoico y 4-Vinil-N,N-dimetilanilina.

Tabla 5 Resultados de los acoplamientos C-C del compuesto **2c**.

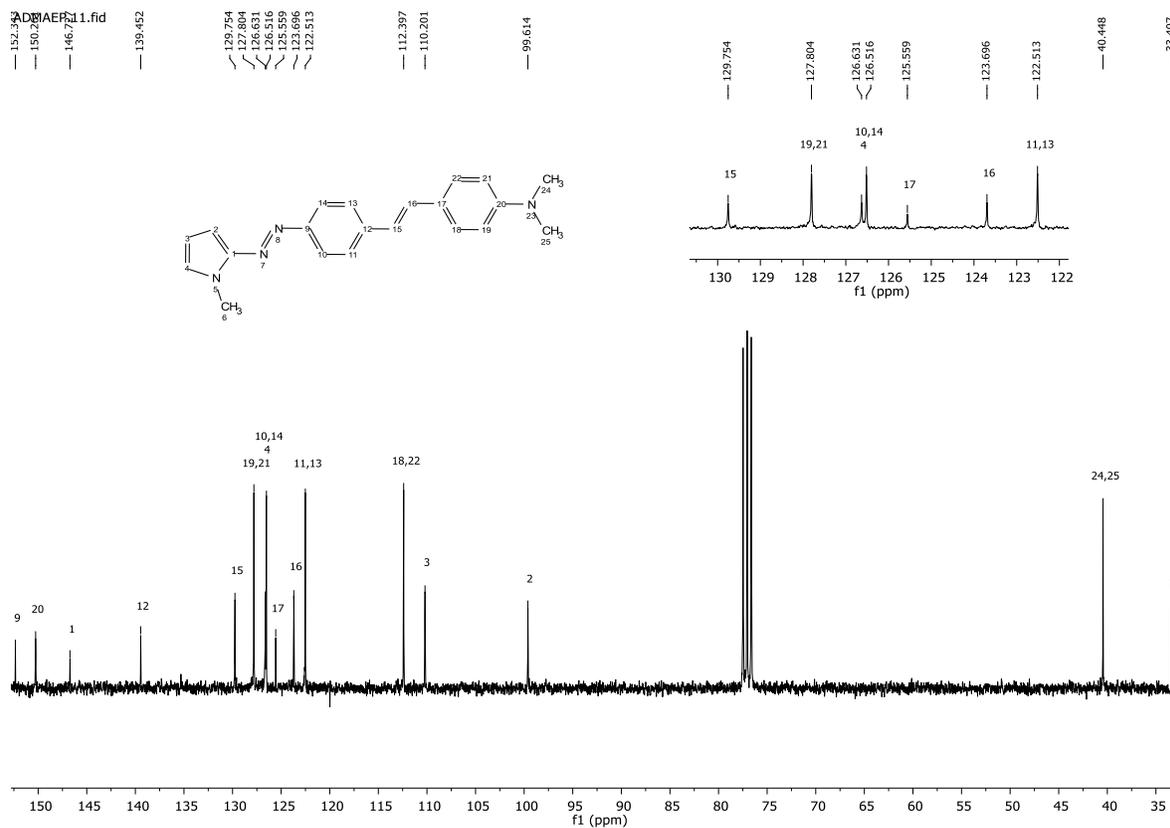
Experimento	Tiempo de reacción (h)	Rendimiento (%)
1	3	42
2	2	78

Una vez obtenido y purificado el compuesto **2c**, se llevó a cabo su caracterización espectroscópica. El espectro 11 muestra la RMN ¹H para este compuesto, en el que se observa un gran parecido a los espectros de los compuestos **2a** y **2b**, cambiando el desplazamiento de algunas señales y apareciendo una señal más en 3.02 ppm, correspondiente a los 6 protones del grupo dimetilamino.



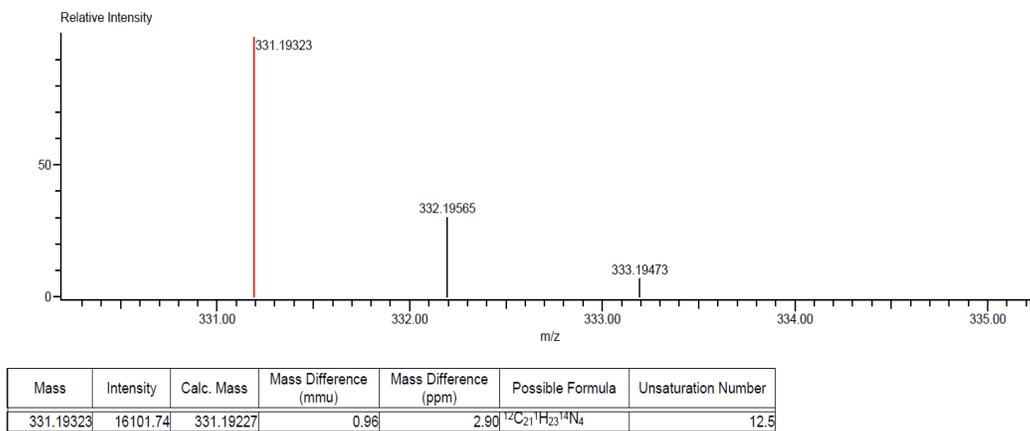
Espectro 11 Espectro de RMN 1H del compuesto **2c**.

En el espectro de RMN ^{13}C del compuesto **2c** (*Espectro 12*) se observa el número de señales esperado para este compuesto. Las señales son similares a la de los dos compuestos anteriores, variando también algunos desplazamientos debido al efecto del grupo dimetilamino como sustituyente y apareciendo una señal extra en 40.4 ppm, correspondiente a los carbonos del grupo dimetilamino.



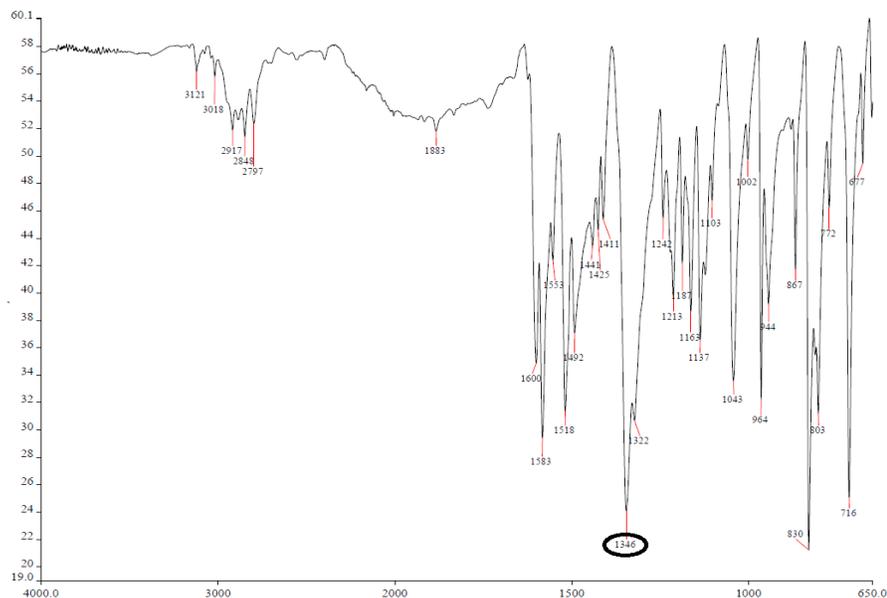
Espectro 12 Espectro de RMN ^{13}C del compuesto 2c.

Se obtuvo también el espectro de masas de alta resolución del compuesto **2c**. Se observa que el pico base tiene una relación m/z de 331.19323 calculado, correspondiente al ion molecular $[\text{M}^+ + 1]$.



Espectro 13 Espectro de masas (ESI+) del compuesto 2c.

En el espectro de IR del compuesto **2c** se observa una banda bien definida en 1346 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace N=N.

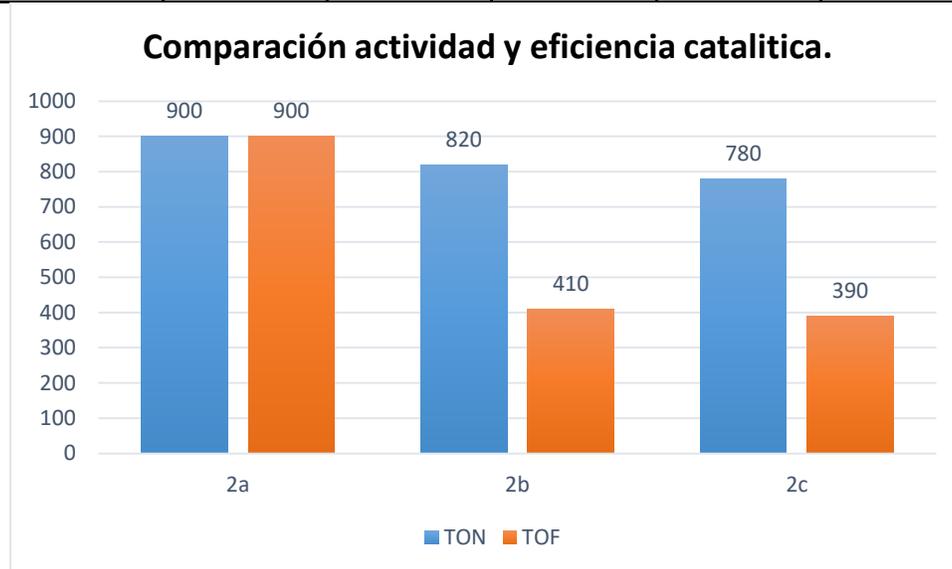


Espectro 14 Espectro de IR del compuesto 2c.

Con los rendimientos obtenidos de los acoplamientos realizados en las mejores condiciones se calcularon los valores de TON y TOF del catalizador.

Tabla 6 Valores de TON y TOF obtenidos de los acoplamientos realizados.

Fuente de Paladio	Compuesto	Tiempo (h)	Rendimiento (%)	TON	TOF
[Pd] oxazolina	2a	1	90	900	900
[Pd] oxazolina	2b	2	82	820	410
[Pd] oxazolina	2c	2	78	780	390



Gráfica 1 Valores de TON y TOF obtenidos de los acoplamientos azoicos.

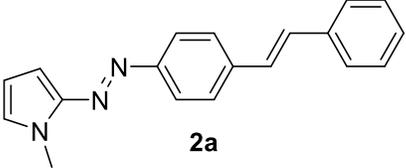
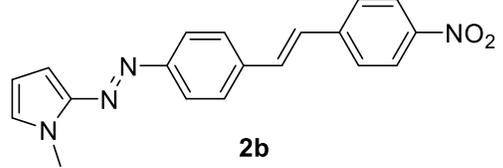
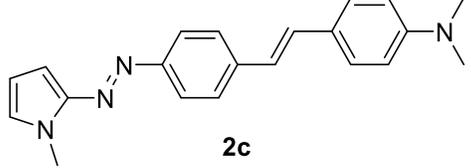
En la gráfica 1 se observa como la eficiencia del catalizador disminuye al aumentar la complejidad de los estirenos funcionalizados.

En la tabla 7 se muestran las propiedades físicas de los compuestos sintetizados, así como el rendimiento obtenido para los acoplamientos C-C.

Al analizar los rendimientos obtenidos se puede deducir lo siguiente: El rendimiento general de los acoplamientos fue muy bueno, considerando la complejidad del sustrato empleado en estas reacciones de acoplamiento y se observa que este valor depende ligeramente de la naturaleza del estireno utilizado. Esto nos indica que la adición oxidativa no es un paso determinante en el ciclo catalítico, pero si depende de la naturaleza de la olefina. En otras palabras, cuando la olefina es rica en densidad electrónica el proceso de inserción-migración es más difícil, mientras que cuando se utiliza una olefina deficiente, como en el caso del nitroestireno, esta etapa

del ciclo catalítico es más eficiente, lo que conlleva a un rendimiento mayor del producto de acoplamiento. El catalizador usado demostró ser activo y eficiente permitiendo la síntesis de estos compuestos en tiempos cortos de reacción.

Tabla 7. Rendimientos obtenidos para los acoplamientos C-C, apariencia y puntos de fusión de los compuestos sintetizados.

Estructura	Rendimiento	Apariencia	T. fusión
 <p>2a</p>	90 %	Sólido naranja claro	153 °C
 <p>2b</p>	82 %	Sólido naranja-rojizo	180 °C descomposición
 <p>2c</p>	78 %	Sólido rojizo- violeta	150 °C Descomposición

Sin embargo, al comparar los rendimientos obtenidos en la síntesis de los azocompuestos de conjugación extendida, con los rendimientos obtenidos para la síntesis de estireno en la reacción modelo, se observa que estos fueron ligeramente menores. Tal variación se puede atribuir a la temperatura a la cual se lleva a cabo el acoplamiento (160 °C), que está muy cerca de la temperatura de descomposición de los productos esperados. Esta variable no pudo ser modificada debido a que los catalizadores usados trabajan a óptimas condiciones a esta temperatura.

Por otro lado, se observa un aumento en la intensidad del color de los compuestos sintetizados en comparación al precursor azoico al extender la conjugación del sistema. Esto podría indicar el efecto de transferencia de carga intramolecular al tener moléculas de tipo push-pull. Para poder obtener información analítica más objetiva sobre las propiedades ópticas de estos compuestos, se decidió determinar sus espectros de absorción electrónica mediante técnicas de espectrofotometría UV-visible.

Estudio espectroscópico UV-Visible.

La espectroscopia de absorción UV-Vis se basa en la medición de la transmitancia T a cierta longitud de onda después de recorrer un paso óptico de distancia conocida.

La transmitancia es una relación entre la cantidad de luz que llega al detector después de pasar a través de un compuesto en solución y la cantidad de luz emitida en un principio. Por esta razón esta se puede expresar como un porcentaje de transmitancia. Pese a que la relación entre el porcentaje de transmitancia y la concentración no es lineal, ésta se puede expresar logarítmicamente para obtener linealidad.

El logaritmo del inverso de la transmitancia se puede definir como absorbancia. Este concepto ya se puede tomar como una propiedad de la muestra, pues nos indica la cantidad de luz que esta absorbe.

$$A = \log 1/T$$

Un fundamento que relaciona la absorbancia con la concentración de la muestra es la ley de Lambert-Beer, de la cual se obtiene una relación proporcional entre absorbancia y concentración de la especie absorbente.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Esta ecuación depende de la absorbancia (A), la longitud de la celda a través de la cual pasa el haz de luz (l) y la constante de velocidad de la luz (c). De ella se puede obtener una constante de proporcionalidad denominada absortividad (ϵ), pudiendo expresarse como absortividad molar, dependiendo de las unidades de concentración. El coeficiente de absortividad es propio de cada sustancia y no depende de la concentración, aunque si puede cambiar dependiendo de otros factores como el disolvente en el cual se encuentra.

Dependiendo del tamaño del coeficiente de absortividad se puede definir a una sustancia como muy o poco absorbente. Valores de absortividad molar menores a

$10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ se consideran como absorciones de baja intensidad, mientras que valores superiores a $10^4 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ se consideran como absorciones de alta intensidad.

Después de la obtención y caracterización de los compuestos obtenidos en este trabajo, se realizó el análisis UV-Vis de los compuestos sintetizados. Así mismo se calculó el coeficiente de extinción molar para valorar su posible uso como colorantes haciendo uso de la ley de Lambert – Beer.

Experimentalmente obtenemos la longitud de onda donde se presentan los máximos de absorción, la concentración de las disoluciones es conocida y la longitud del paso óptico equivale a 1 cm.

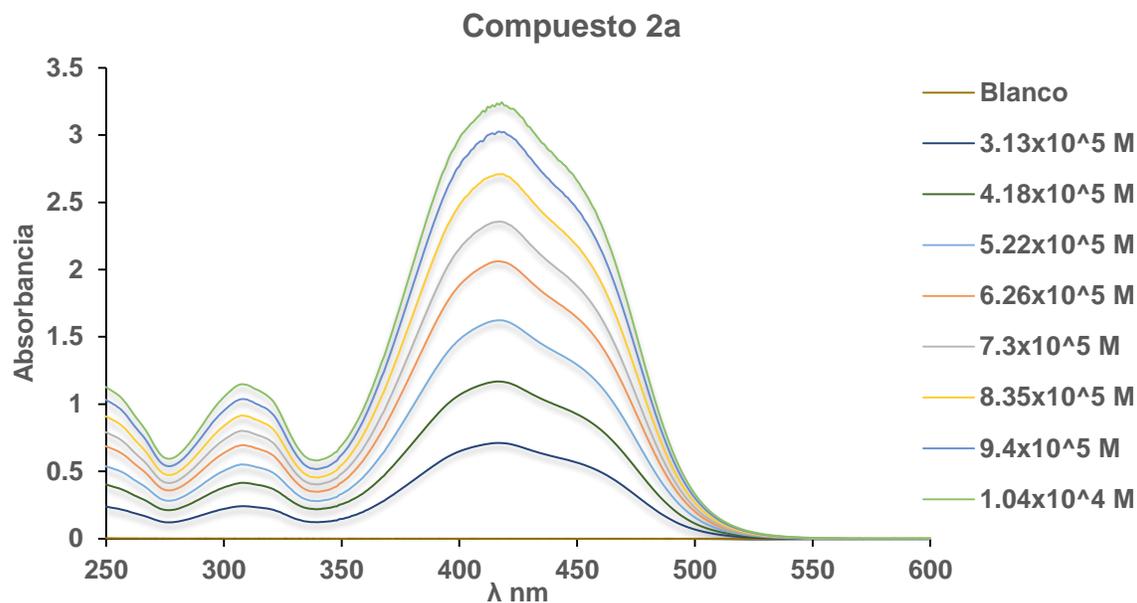
Esta ecuación se puede ver como una ecuación lineal.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c$$

$$y = A, x = c, m = \epsilon \cdot l$$

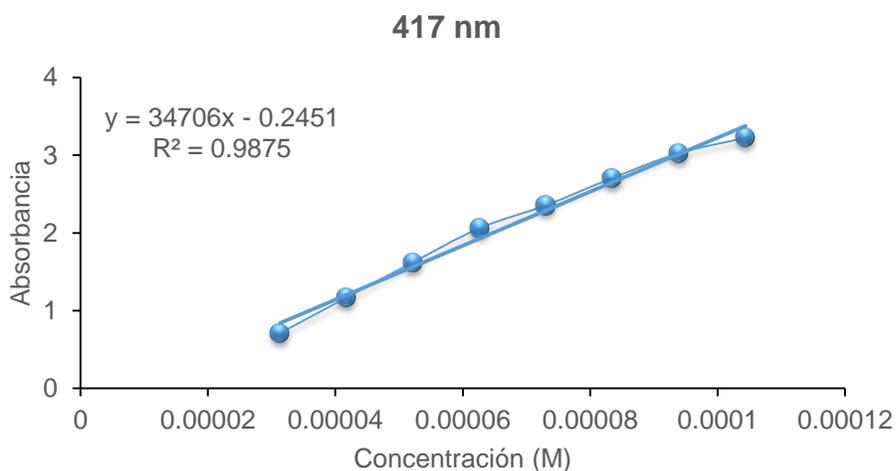
$$y = mx + b$$

El primer compuesto medido fue el **2a**, del cual se prepararon disoluciones a partir de una disolución madre 0.001M. La primera disolución se preparó tomando 0.150 mL de disolución madre y aforando a 5 mL, la segunda tomando 0.200 mL de disolución madre y aforando también a 5ml, siguiendo esta tendencia en cada disolución posterior. Se usó como disolvente CHCl_3 grado espectrofotométrico. Se realizaron barridos de 200 a 800 nm obteniéndose el espectro mostrado en la gráfica 2.



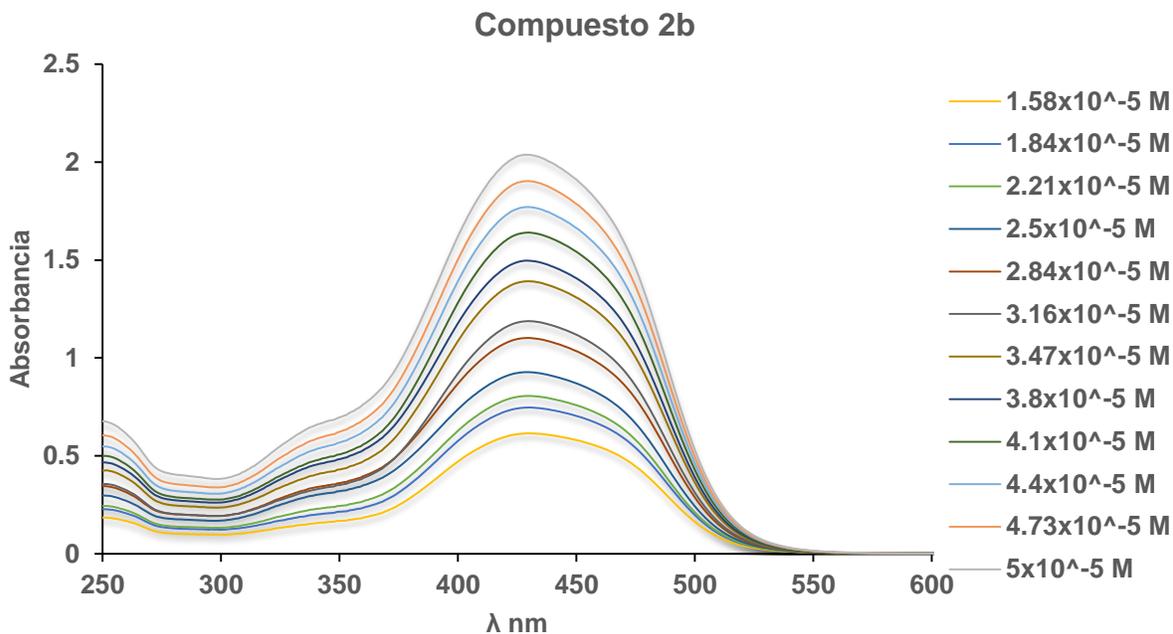
Gráfica 2 Espectros de absorción para el compuesto **2a** a diferentes concentraciones.

A partir de estos resultados y usando la ley de Lambert-Beer se trazó una gráfica de relación concentración – absorbancia para los máximos de absorción ubicados en 417 nm. Usando una correlación lineal de mínimos cuadrados obtenemos el valor de pendiente, que corresponde al coeficiente de absortividad molar para este compuesto.

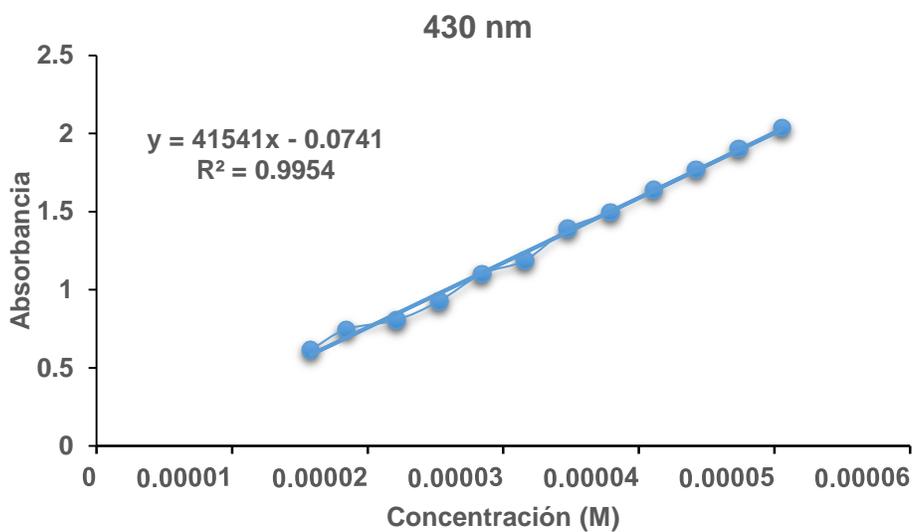


Gráfica 3 Relación de máximos de absorbancia a distintas concentraciones para el compuesto **2a**.

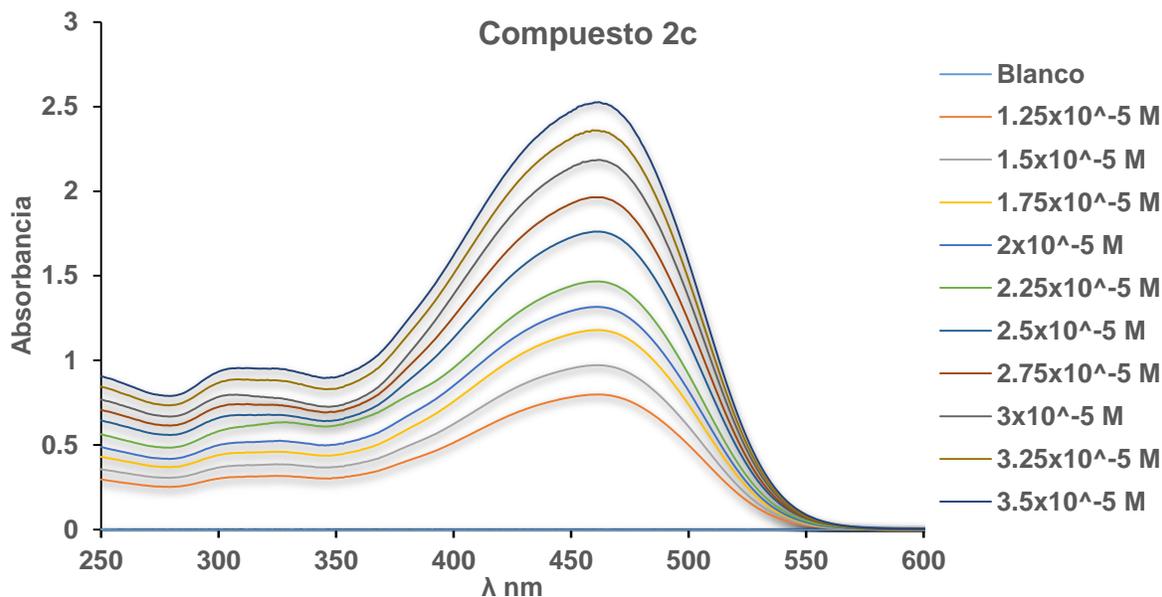
Este procedimiento se repitió para los compuestos **2b** y **2c**. A continuación, se muestran los espectros de absorción UV-visible en cloroformo así como sus correspondientes graficas de absorptividad molar.



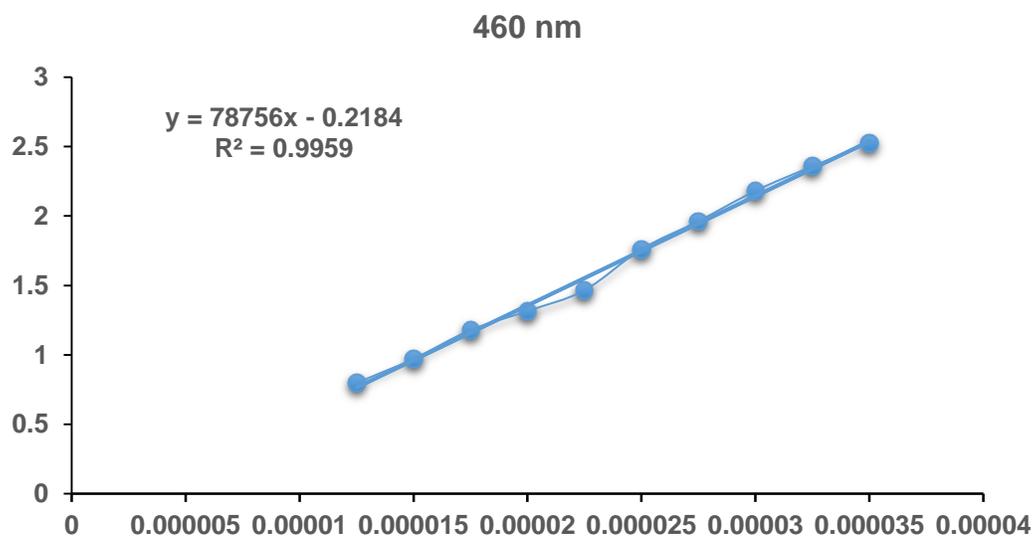
Gráfica 4 Espectros de absorción para el compuesto **2b** a diferentes concentraciones.



Gráfica 5 Relación de máximos de absorbancia a distintas concentraciones para el compuesto **2b**.



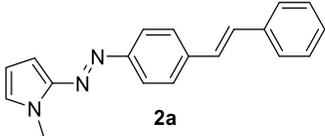
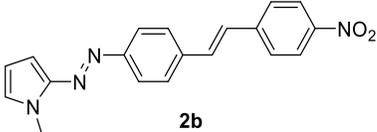
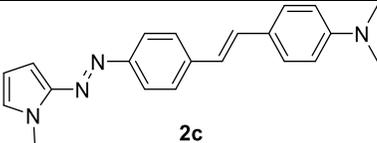
Gráfica 6 Espectros de absorción para el compuesto 2c a diferentes concentraciones.



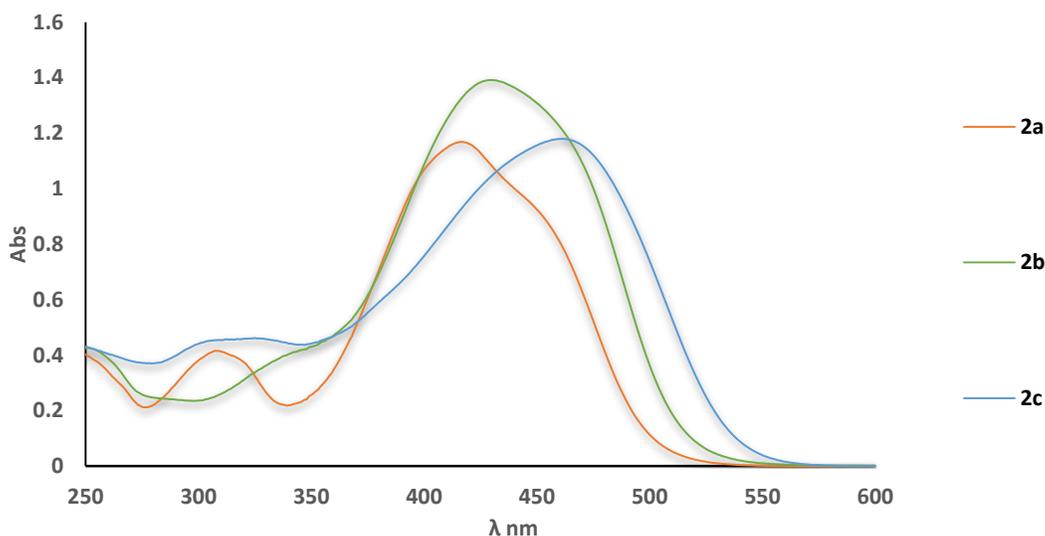
Gráfica 7 Relación de máximos de absorbancia a distintas concentraciones para el compuesto 2c.

En la tabla 11 se muestran los máximos de absorbancia, así como los coeficientes de extinción molar para los compuestos sintetizados.

Tabla 8. Longitudes de absorción máxima y coeficientes de absorptividad molar.

Estructura	Longitud de máximo de absorción (CHCl ₃)	Coefficiente de extinción molar (cm ⁻¹ M ⁻¹)
 <p style="text-align: center;">2a</p>	418 nm	33075
 <p style="text-align: center;">2b</p>	429 nm	40053
 <p style="text-align: center;">2c</p>	462 nm	37104

Al comparar los espectros de absorción de los tres compuestos sintetizados, a una misma concentración se observa que la posición de la banda de absorción máxima cambia por el efecto del sustituyente.



Gráfica 8 Espectros de absorción de compuestos **2a-c** obtenidos a una concentración 3.5×10^{-5} M en cloroformo.

Por ejemplo, el azocompuesto **2a** sin grupos sustituyentes en el anillo bencénico externo muestra dos bandas de absorción en 308 y 418, esta última muestra una

inflexión a la derecha del máximo de absorbancia. La banda de absorción máxima se asigna a las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ (banda mayor) y $n \rightarrow \pi^*$ (hombro a la derecha).

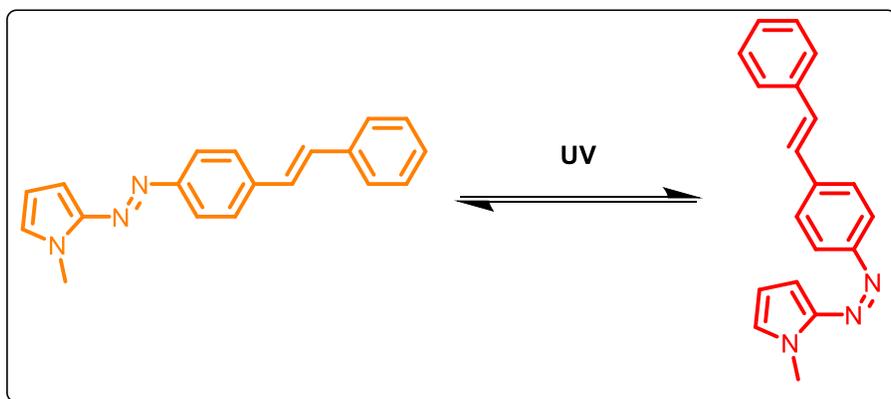
En el caso del azocompuesto **2b**, con el grupo $-\text{NO}_2$ como sustituyente, se observa un desplazamiento batocrómico e hipercrómico respecto al azocompuesto sin sustituyentes (**2a**). Además las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$ ya no se pueden diferenciar tan fácilmente pues solo se observa un ensanchamiento de la banda de absorción.

Finalmente, en el caso del azocompuesto **2c** que contiene el sustituyente dimetilamino, se observa un marcado desplazamiento batocrómico de la banda de absorción asignada a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$.

Estudio de isomerización.

Como se mencionó en los antecedentes, los sistemas que incorporan el grupo azo tienen una amplia gama de usos. Entre otras aplicaciones, debido a la capacidad de isomerización del enlace $\text{N}=\text{N}$ con radiación UV-Visible, este tipo de compuestos pueden tener un comportamiento como interruptores moleculares para controlar diversas propiedades físicas y químicas. Esto ha promovido el diseño de nuevos materiales con estas características como un campo de investigación e innovación. Por esta razón, el estudio de isomerización en este tipo de compuestos es importante con el fin de entender el efecto de los sustituyentes en nuevas familias de compuestos.

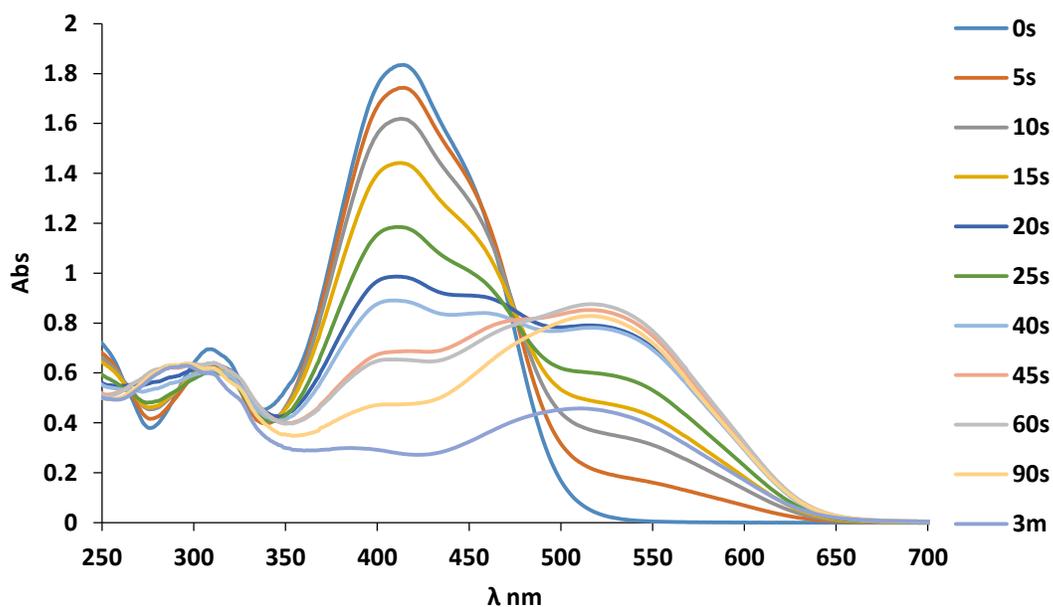
Los estudios de isomerización se realizaron irradiando disoluciones de los compuestos sintetizados a distintas longitudes de onda y midiendo el cambio en la absorbancia por espectroscopia UV-visible.



Esquema 24 Isomerización del enlace N=N del compuesto **2a**.

En primer lugar, se probó irradiar las disoluciones con luz UV de longitud de onda de 366 nm, sin embargo, no se observaron cambios significativos en los espectros de UV-visible. Posteriormente se irradió con luz UV de 254 nm. En este caso si se observaron cambios importantes en el espectro, por lo que se realizaron mediciones a disoluciones de la misma concentración en función del tiempo de irradiación.

En la gráfica 9 se muestran los espectros de UV-Visible correspondientes al azocompuesto **2a** a distintos tiempos de irradiación.



Gráfica 9 Isomerización del compuesto **2a** a distintos tiempos de irradiación UV (254nm).

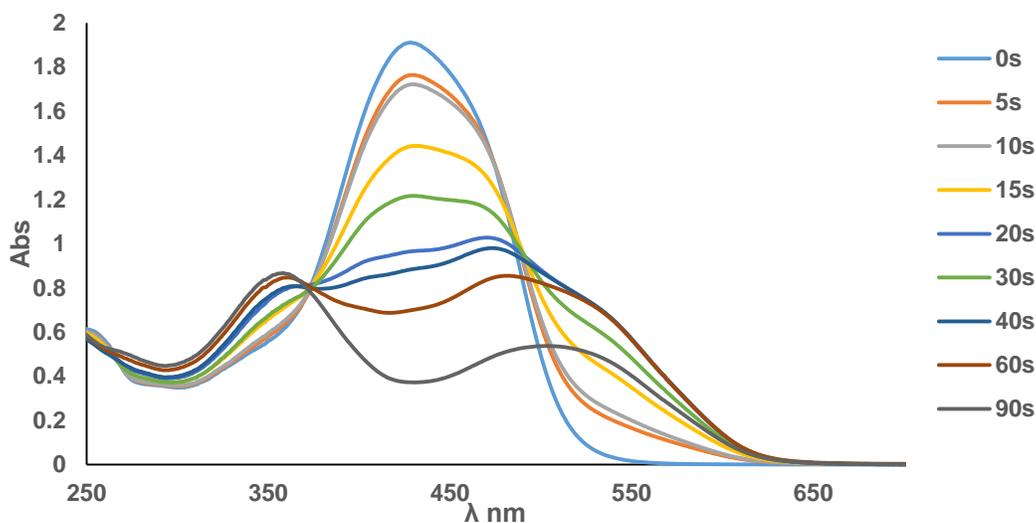
Se puede observar como la banda principal que tiene un máximo de absorbancia en 414 nm comienza a disminuir su intensidad y empieza a crecer una banda en 517 nm. También visualmente se puede observar un cambio en la coloración de la disolución, pasando de un color amarillo-naranja a rojo.

Además, a tiempos mayores a 90 segundos se empieza a observar descomposición del azocompuesto, hecho que se aprecia por la disminución de los dos máximos de absorción, así como la desaparición del punto isobéptico. Por otro lado, se percibe físicamente la pérdida de color.

En compuestos con grupos azo con disposición *trans*, se observa que la banda de absorción asociada a la transición electrónica de $\pi \rightarrow \pi^*$ es más probable y por lo tanto más intensa, mientras que la transición de $n \rightarrow \pi^*$ normalmente responsable del color siempre es más pequeña debido a que está prohibida por reglas de simetría. En el isómero *Z* la transición $n \rightarrow \pi^*$ aumenta ligeramente, debido a que ésta es más probable¹³ y se observa un desplazamiento batocrómico. En el espectro UV-visible la transición $n \rightarrow \pi^*$ se encuentra normalmente más desplazada a longitudes de onda mayores, por lo que una isomerización de *trans* a *cis* implicaría un cambio en el color del compuesto.

Esto se pudo comprobar en el espectro obtenido para el compuesto **2a** (gráfica 9), en el cual se observa el crecimiento de una banda en 517 nm y la correspondiente disminución de la banda principal del compuesto sin isomerizar en 418 nm.

Se realizó el mismo experimento para el compuesto **2b** manteniendo una concentración en todas las disoluciones de 6.26×10^{-5} M. Los espectros obtenidos se muestran en la gráfica 10.

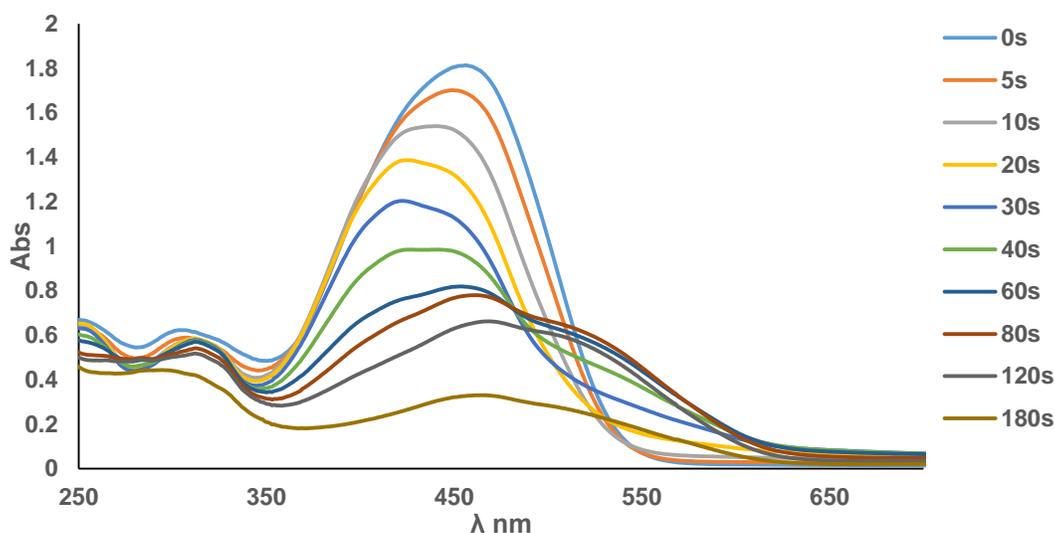


Gráfica 10 Isomerización del compuesto **2b** a distintos tiempos de irradiación UV (254nm).

Para este compuesto **2b**, además de observar la disminución de la banda de absorción principal ubicada en 430 nm, se advierte la aparición de dos nuevas bandas de absorción, una en 358 nm y otra en 504 nm.

La aparición de estas dos bandas podría explicarse por la diferenciación entre las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Estas bandas se encuentran sobrepuestas cuando el compuesto tiene una configuración *E*, sin embargo, en configuración *Z*, la molécula deja de ser coplanar y se pierde la deslocalización electrónica a lo largo de todo el sistema. También se puede observar la disminución de la banda en 504 nm al aumentar el tiempo más allá de 60 segundos, debido probablemente a la descomposición del compuesto.

Finalmente se obtuvieron los espectros correspondientes al compuesto **2c** (gráfica 11) manteniendo una concentración en las disoluciones de 5×10^{-5} M.



Gráfica 11. Isomerización del compuesto **2c** a distintos tiempos de irradiación UV (254nm).

En este estudio, el azocompuesto **2c** muestra la disminución de la intensidad de la banda de absorción principal en 460 nm, que experimenta a su vez un desplazamiento hipsocrómico hacia 425 nm. Después de 40 segundos de irradiación se observa el crecimiento de una banda en aproximadamente 510 nm correspondiente posiblemente a la transición de $n \rightarrow \pi^*$.

Finalmente, al analizar el comportamiento de la isomerización de los tres compuestos obtenidos, se puede observar que, si bien, la isomerización es posible, ésta no es cuantitativa, pues antes de lograr una conversión completa al isómero Z, los compuestos empiezan a descomponerse. Como se mencionó anteriormente, durante estos estudios, fue necesario emplear una longitud de onda muy energética (254 nm) para promover la isomerización y posiblemente sea la causa de este comportamiento anómalo. Como perspectiva de este trabajo se realizará un estudio más detallado de la fotoquímica del proceso de isomerización en estos compuestos, empleando fuentes de luz monocromáticas a diferentes longitudes de onda, siguiendo el proceso de isomerización mediante estudios de resonancia magnética nuclear y probando disolventes diferentes al CHCl_3 .

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.

- Se logró llevar a cabo de forma exitosa la síntesis de una nueva familia de azocompuestos π conjugados a partir de una diazotización seguido de un acoplamiento C-C tipo Heck, obteniéndose muy buenos rendimientos. El catalizador usado mostró mayor actividad y eficiencia en acoplamientos modelo. Este catalizador permitió obtener los compuestos planeados a pesar de la dificultad presentada por el grupo azo.
- Se estandarizaron las condiciones de reacción para el acoplamiento C-C tipo Heck, empleando catalizadores novedosos, lográndose obtener excelentes actividades catalíticas.
- Se lograron caracterizar todos los compuestos sintetizados mediante las técnicas espectroscópicas RMN ^1H , RMN ^{13}C , IR y EM.
- Se caracterizaron los compuestos también mediante su espectro UV-Visible calculando sus respectivos coeficientes de absorción molar a partir de sus longitudes de máxima absorción.
- El sistema con mayor carácter push-pull (compuesto **2b**) es el que presentó un mayor coeficiente de absorción molar, observándose un efecto batocrómico e hipsocrómico respecto al azocompuesto sin sustituyentes (compuesto **2a**).
- Se logró observar la isomerización de los tres azocompuestos sintetizados al irradiar disoluciones de estos en cloroformo a 254 nm.
- En el isómero *Z* de los compuestos se observó la presencia de dos bandas de absorción bien diferenciadas, que son atribuidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. Éstas por otro lado no se pueden diferenciar en los isómeros de tipo *E*, ya que se encuentran traslapadas, lo cual se atribuye a una buena deslocalización electrónica a través del sistema π -conjugado.
- Con esta información se tiene una idea general del efecto de los sustituyentes sobre las propiedades de absorción de los compuestos sintetizados, además con los datos de isomerización podríamos enfocar el presente trabajo hacia posible uso como interruptores moleculares.

REFERENCIAS.

- (1) Li, Y.; Patrick, B. O.; Dolphin, D. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5237–5243.
- (2) Nitti, A.; Villafiorita-Monteleone, F.; Pacini, A.; Botta, C.; Virgili, T.; Forni, A.; Cariati, E.; Boiocchi, M.; Pasini, D. *Faraday Discuss.* **2017**, *196*, 143–161.
- (3) Kulhánek, J.; Bureš, F.; Pytela, O.; Mikysek, T.; Ludvík, J. *Chem. - An Asian J.* **2011**, *6*, 1604–1612.
- (4) Mart, R. J.; Allemann, R. K. *Chem. Commun.* **2016**, *110*, 257–269.
- (5) Cairns, L.; Ghosez, L.; Eberhard, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 224–234.
- (6) Velema, W. A.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2178–2191.
- (7) Fehrentz, T.; Schçnberger, M.; Trauner, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12156–12182.
- (8) Brown, E. V; Granneman, G. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 621–627.
- (9) Yamamoto, H. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2472–2476.
- (10) Delaire, J. a; Nakatani, K. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1817–1846.
- (11) Coelho, P. J.; Sousa, C. M.; Castro, M. C. R.; Fonseca, A. M. C.; Raposo, M. M. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 1167–1172.
- (12) Tamai, N.; Miyasaka, H. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875–1890.
- (13) Merino, E.; Ribagorda, M. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090.
- (14) Navarathne, D.; Skene, W. G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12646–12653.
- (15) Tian, M.; Tatsuura, S.; Furuki, M.; Sato, Y.; Iwasa, I.; Pu, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 348–349.
- (16) Facchetti, A.; Abbotto, A.; Beverina, L.; van der Boom, M. E.; Dutta, P.;

- Evmenenko, G.; Marks, T. J.; Pagani, G. A. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4996–5005.
- (17) Kleinpeter, E.; Stamboliyska, B. A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8250–8255.
- (18) Consani, C.; Berberich, M.; Würthner, F.; Brixner, T. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *683*, 83–90.
- (19) Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; Delden, R. A. Van. *Nature* **1999**, *401*, 152–154.
- (20) Russew, B. M.; Hecht, S. **2010**, 3348–3360.
- (21) Lennartson, A.; Roffey, A.; Moth-poulsen, K. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 1457–1465.
- (22) Browne, W. R.; Feringa, B. L. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 25–35.
- (23) Anderson, L.; Liu, K. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; 2000; pp 1–22.
- (24) Feixas, F.; Matito, E.; Sola, M.; Poater, J. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112*, 13231–13238.
- (25) Amarnath, V.; Amarnath, K.; Valentine, W. M.; Eng, M. a; Graham, D. G. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6924–6931.
- (26) Joule, A. J. *Heterocyclic Chemistry*, Fifth Edit.; Wiley: UK, 2010.
- (27) Dirk, C. W.; Katz, H. E.; Schilling, M. L. *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 700–705.
- (28) Jen, A. K.; Rao, V. P.; Wong, K. Y.; Drost, K. J. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1993**, *0*, 90–92.
- (29) Emerson, W. S. *Monsanto Chem. Co.* **1948**, 193–345.
- (30) Fre, J. M. J.; Leung, M.; Urankar, E. J. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2887–2893.
- (31) Causado, E.; Robert, E.; Muñoz Martínez, R.; Barbosa López, A. *Rev. Cient. Guillero Ockham* **2013**, *11*, 79–95.

- (32) Hochberger Roa, F. F. K. *Síntesis y aplicaciones catalíticas de nuevos ligantes 2-pirrolil-2-calcogenazolina* Tesis de Doctorado, UNAM, 2016.
- (33) Jie, J. L. *Name Reactions*, 3rd. expans.; Pfizer Global Research and Development: Springer Berlin Heidelberg New York, 2006.
- (34) Niemantsverdriet, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, 1st ed.; WILEY-VCH: Denmark, 2003.
- (35) IUPAC. Catalyst <https://goldbook.iupac.org/html/C/C00876.html>.
- (36) Farina, V. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553–1582.
- (37) Selander, N.; Szabó, K. J. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2048–2076.
- (38) Obuah, C.; Ainooson, M. K.; Boltina, S.; Guzei, I. A.; Nozaki, K.; Darkwa, J. *Organometallics* **2013**, *32*, 980–988.
- (39) Romero, G. A. *Rev. Química PUCP* **2010**, *24*, 17–21.
- (40) Antonov, L.; Nedeltcheva, D. *Chem. Soc. Rev* **2000**, *29*, 217–227.
- (41) Cabral, B. J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *667*, 332–336.
- (42) Balam Villarreal, J. A. *Precursores azoicos para materiales moleculares vía reacción de Suzuki* Tesis de Maestría, UNAM, 2012.
- (43) Estrada, S. E.; Ochoa-puentes, C.; Sierra, C. A. *J. Mol. Struct.* **2017**, *1133*, 448–457.
- (44) Denmark, S. E.; Butler, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3690–3704.
- (45) Layek, S.; Agrahari, B.; Pathak, D. D. *J. Organomet. Chem.* **2017**, *846*, 105–112.