



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS CON UNIDADES
DE PIRROL SUSTITUIDO Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A:

M. en C. OLIVIA MONROY ORTEGA

TUTOR PRINCIPAL:

**DRA. LIOUDMILA FOMINA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

CO-TUTOR:

**DR. ROBERTO RENÉ SALCEDO PINTOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

**DRA. MARÍA DEL ROCÍO REDÓN DE LA FUENTE
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

**DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES**

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., NOVIEMBRE, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Agradecimientos

Al CONACyT por el apoyo económico otorgado para realización de este trabajo.

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

Al proyecto DGAPA PAPIIT IN203816, por el soporte económico otorgado.

A los miembros de mi comité tutor: la Dra. Lioudmila Fomina, el Dr. Roberto René Salcedo Pintos, la Dra. María del Rocío Redón de la Fuente y la Dra. María del Pilar Carreón Castro, por todo su apoyo durante la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado: el Dr. Ricardo Vera Graziano, el Dr. Emilio Bucio Carrillo, el Dr. Humberto Vázquez Torres y la Dra. Selena Gutiérrez Flores, por sus valiosos comentarios y observaciones.

A la Dra. María Elena Sánchez Vergara, por su ayuda invaluable en la elaboración de esta tesis.

Al Prof. José Luis Abud Sánchez, por su invaluable apoyo para la elaboración de esta tesis.

Al Dr. Mikhail Zolotukhin y a la Dra. Olivia Hernández Cruz, por su apoyo en la síntesis polimérica.

Al Dr. Jorge Balmaseda Era, por su apoyo para la realización de este trabajo.

Al Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez, a la Q.F.B. Karla Eriseth Reyes Morales, al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde, al M. en C. Salvador López Morales, al Q. Miguel

Ángel Canseco Martínez y a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, por su asistencia técnica en la caracterización de los materiales obtenidos en este trabajo.

Al M. en C. Elí Sánchez González, por las valiosas discusiones y apoyo para la realización de esta tesis.

A Alonso Acosta Vera, por su apoyo en la síntesis de los materiales obtenidos.

A María Isabel Gómez Romero, a María Luisa Resendiz Barrera, a la Lic. María Esther Carrillo Espinosa y a Diana Elizabeth Arias Calzadilla, por su valioso apoyo y guía administrativa durante la elaboración de este trabajo.

A la familia Medina Martínez, por su gran apoyo durante la realización de este trabajo.

A todas aquellas personas, que de una u otra forma, me apoyaron para la conclusión de este trabajo.

Dedicatorias

A Héctor, por su amor y apoyo incondicional durante esta etapa.

A mis padres Verónica Ortega y Andrés Monroy, a mis hermanos Andrés, Verónica y Juan Manuel, a mis sobrinos Andrea, Diego y Salvador, por su cariño y apoyo en cada momento de este trayecto.

A Pelusa, Bruno, Luna, Flaca, Sol, Martín, Honey, Gomita, Chikis, Rufo, Tabata, Nube, Princesa y Lu.

Índice General

Lista de Siglas y Símbolos	10
Lista de Tablas	12
Lista de Esquemas	14
Lista de Figuras	16
Lista de compuestos sintetizados	19
Resumen	24
Abstract	26
Introducción	28
Justificación	29
Hipótesis	30
Objetivo general	30
Objetivos particulares	31
Capítulo 1. Antecedentes	32
1.1 Obtención de diacetilenos	32
1.2 Reacciones generales para obtener polímeros que contienen diacetilenos en su estructura.	35
1.3 Reacciones de diacetilenos.	36
1.4 Síntesis de pirroles 1,2,5-trisustituídos	41
1.5 Semiconductores orgánicos	43
1.6 <i>Band gap</i> óptico.	45
1.7 Química computacional	49
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	54
2.1 Reactivos y disolventes	54
2.2 Caracterización de los materiales sintetizados.	54
2.2.1 Espectroscopía IR	54
2.2.2 Espectroscopía de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN	54
2.2.3 Análisis térmico	55
2.2.4 Cromatografía de permeación en gel	55

2.2.5 Espectroscopía UV-Vis.	55
2.2.6 Difracción de rayos X.	56
2.2.7 Optimizaciones de geometría.	56
2.3. Síntesis de pirroles 1,2,5-trisustituidos.	56
2.3.1 Síntesis del 1, 4-difenilbuta-1,3-diino.	56
2.3.2 Procedimiento general para la obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos.	57
2.3.3 Síntesis del 1-(4-fluorofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3a).	58
2.3.4 Síntesis del 1-(4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3b). .	58
2.3.5 Síntesis del 5-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-2-fluorobenzonitrilo (3c).	59
2.3.6 Síntesis del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (3d).	59
2.3.7 Síntesis del 1-(2-nitro-4-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3e). ...	60
2.3.8 Síntesis del 1-(4-nitro-2-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3f).	60
2.3.9 Síntesis del 1-(4-nitro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3g). ...	61
2.3.10 Síntesis del 3-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-5-(trifluorometil)ácido benzoico (3h).	61
2.3.11 Síntesis del 1-(3,5-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3i).	62
2.3.12 Síntesis del 1-(2,4-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3j).	62
2.4 Síntesis de polímeros que contienen diinos en su cadena.	63
2.4.1 Síntesis del 2,2- <i>bis</i> (4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano ⁹³	63
2.4.2 Síntesis del 1-(prop-2-iniloxi) benceno ^{94,95}	63
2.4.3 Síntesis del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno ^{96,97}	64
2.4.4 Polimerización del 2,2- <i>bis</i> (4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5).	65
2.4.5 Polimerización del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).	66
2.5 Modificación química de los polímeros sintetizados.	67
2.5.1 Procedimiento general de la modificación química del polímero 9.	67
2.5.2 Procedimiento general de la modificación química del polímero 11.	73
Capítulo 3. Resultados y Discusión.	80
3.1 Cálculo teórico de la energía de los orbitales HOMO-LUMO de los pirroles trisustituidos.	80
3.2 Obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos.	86
3.2.1 Síntesis y caracterización del 1,4-difenil-1,3-butadiino.	86

3.2.2 Síntesis y caracterización de pirroles 1,2,5-trisustituidos.....	90
3.2.3 <i>Band gap</i> óptico en los pirroles trisustituidos.....	104
3.3 Síntesis polimérica: acoplamiento oxidativo.....	109
3.3.1 Síntesis y caracterización del monómero 2,2- <i>bis</i> (4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5).	109
3.3.2 Polimerización del 2,2- <i>bis</i> (4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5) y su caracterización.....	114
3.4 Síntesis polimérica: policondensación superelectrofílica.	119
3.4.1 Síntesis y caracterización del monómero 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).....	119
3.4.2 Polimerización del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8) y su caracterización.....	126
3.5 Modificación química de los polímeros obtenidos y su caracterización.	130
Conclusiones.....	156
Recomendaciones para trabajos futuros.....	158
Bibliografía	159
Anexos	169
Espectros de IR.....	169
Espectros de ¹ H-RMN.....	173
Espectros de ¹³ C-RMN.....	178
Termogramas de TGA	183
Termogramas de DSC	188
Artículo de investigación publicado.....	192

Producción de la presente Tesis

Publicaciones generadas de este trabajo:

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo.

—Synthesis and characterization of new materials with pyrrole units and their semiconductor behavior”.

Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1819, 2016. Doi: 10.1557/opl.2016.75

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, María Elena Sánchez-Vergara, Rubén Gaviño, Alonso Acosta, José Ramón Álvarez Bada, Roberto Salcedo.

—Synthesis, characterization and semiconducting behavior of N,2,5-trisubstituted pyrroles”.

J. Mol. Struct. Vol. 1171, 2018, pag. 45-53. Doi: 10.1016/j.molstruc.2018.05.086

Participaciones en congresos:

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo.

—Synthesis and characterization of new materials with pyrrol units and their semiconductor behavior”.

XXIV International Materials Research Congress. Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization.

Cancún, Quintana Roo, México.16-20 de agosto de 2015.

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo.

—Synthesis and characterization of new materials with pyrrol units and study of their semiconductor behavior”.

XXV International Materials Research Congress. Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization.

Cancún, Quintana Roo, México.14-19 de agosto de 2016.

Lioudmila Fomina, Olivia Monroy, Roberto Salcedo.

—Chemical modification of diacetylene-containing polymers by aromatic amines with electron-withdrawing substituents”.

XXV International Materials Research Congress. Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization.

Cancún, Quintana Roo, México.14-19 de agosto de 2016.

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo.

—“Synthesis and characterization of materials derived from substituted pyrrole”.

5° Simposio de Estudiantes y 3ª Reunión Anual del Capítulo Estudiantil IIM-SMM.
Ciudad de México, México. 5-7 de abril de 2017.

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo.

—“Synthesis and characterization of modified diacetylene-containing polymers using substituted aromatic amines”.

XXVI International Materials Research Congress. Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization.

Cancún, Quintana Roo, México. 20-25 de agosto de 2017.

Lioudmila Fomina, Olivia Monroy, Roberto Salcedo.

—“Chemical modification of diacetylene-containing polymer with isatin by aromatic amines with withdrawing substituents”.

XXVI International Materials Research Congress. Simposio: New Trends in Polymer Chemistry and Characterization.

Cancún, Quintana Roo, México. 20-25 de agosto de 2017.

Olivia Monroy, Lioudmila Fomina, Roberto Salcedo, Mikhail Zolotukhin.

—“Chemical modification of diacetylene-containing polymers by substituted aromatic amines”.

International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2017.

Huatulco, Oaxaca, México. 15-19 de octubre de 2017.

Lista de Siglas y Símbolos

OLED	Siglas en inglés de <i>Organic Light-Emitting Diode</i> (diodo orgánico de emisión de luz)
eV	Electrón volt
Au (I)	Oro (I)
DMF	N,N-dimetilformamida
°C	Grados centígrados
GaAs	Arseniuro de galio
InP	Fosfuro de Indio
AsGaAl	Arsénico-Galio-Aluminio
UV-Vis	Ultravioleta-visible
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
ppm	Partes por millón
DSC	Siglas en inglés de <i>Differential Scanning Calorimetry</i> (calorimetría diferencial de barrido)
TGA	Siglas en inglés de <i>Thermogravimetric analysis</i> (análisis termogravimétrico)
T _f	Temperatura de fusión
T _{desc}	Temperatura de descomposición
DMA	N,N-dimetilacetamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
cm ⁻¹	Centímetros recíprocos
Tg	Abreviación de <i>glass transition temperature</i> (temperatura de transición vítrea)
THF	Tetrahidrofurano
FT-IR	Siglas en inglés de <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (espectrometría infrarroja con transformada de Fourier)
IR	Infrarrojo
ATR	Siglas en inglés de <i>Attenuated Total Reflectance</i> (reflectancia total atenuada)
mg	Miligramo
TMS	Tetrametilsilano

CDCl ₃	Cloroformo deuterado
C ₂ D ₆ OS	Dimetilsulfóxido deuterado
mL	Mililitro
min ⁻¹	Minuto recíproco
nm	Nanómetro
g	Gramo
mmol	Milimol
GPC	Siglas en inglés de <i>Gel Permeation Chromatography</i> (cromatografía de permeación en gel)
DRX	Difracción de rayos X
Mw	Peso molecular promedio ponderal
PI	Índice de dispersidad

Lista de Tablas

Tabla 1. Cálculo teórico del <i>band gap</i>	82
Tabla 2. Rendimiento (%R) de los pirroles trisustituidos.....	93
Tabla 3. Bandas de absorción características de los pirroles trisustituidos.....	95
Tabla 4. Señales de ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN características de los pirroles trisustituidos.....	98
Tabla 5. Temperaturas de fusión de los pirroles trisustituidos.....	100
Tabla 6. Transiciones electrónicas de los compuestos 3a-3j.....	103
Tabla 7. Comparación de los valores de <i>band gap</i> de los compuestos 3a-3j obtenidos por el método de DFT, de Tauc y de Cody.....	107
Tabla 8. Señales de ¹ H RMN y ¹³ C-RMN características del pirrol de los polímeros modificados 12a-12j.....	135
Tabla 9. Porcentajes de conversión de grupos acetilénicos (% Conv), temperaturas de transición vítrea (T _g), temperaturas de descomposición (T _{desc}), peso molecular promedio ponderal (Mw) e índice de dispersidad (DI) de los polímeros modificados 12a-12j.....	136
Tabla 10. Transiciones electrónicas de los compuestos 12a-12j.....	139
Tabla 11. Valores de <i>band gap</i> de los compuestos 12a-12j obtenidos por el método de Tauc.....	143
Tabla 12. Señales de ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN características del pirrol de los polímeros modificados 13a-13j.....	146
Tabla 13. Porcentajes de conversión de grupos acetilénicos (% Conv), temperaturas de transición vítrea (T _g), temperaturas de descomposición (T _{desc}), peso molecular promedio ponderal (Mw) e índice de dispersidad (DI) de los polímeros modificados 13a-13j.....	148
Tabla 14. Transiciones electrónicas de los compuestos 13a-13j.....	151

Tabla 15. Valores de <i>band gap</i> de los compuestos 13a-13j obtenidos por el método de Tauc.	155
--	-----

Lista de Esquemas

Esquema 1. Estructuras generales de monómeros con diinos internos y terminales.....	32
Esquema 2. Reacción de Glaser.....	33
Esquema 3. Reacción de Eglinton y Galbraith.....	34
Esquema 4. Reacción de Glaser-Hay.....	34
Esquema 5. Reacción de Cadiot-Chodkiewicz.....	35
Esquema 6. Síntesis de poli(<i>m</i> -dietinilbenceno) mediante acoplamiento oxidativo.	35
Esquema 7. Reacción de policondensación.....	36
Esquema 8. Reacción de Schulte para la obtención de tiofenos disustituídos.....	37
Esquema 9. Modificación propuesta por Potts para la obtención de tiofenos.....	37
Esquema 10. Reacción de Reisch-Schulte para la obtención de pirroles.....	38
Esquema 11. Rutas de cicloadición de Märkl para obtener fosfoles.....	38
Esquema 12. Obtención de selenofenos a partir de diacetilenos.....	39
Esquema 13. Reacción para la obtención de piridinas propuesta por Chalk.....	39
Esquema 14. Ruta de reacción reportada por Matsuda para obtener siloles.....	40
Esquema 15. Reacción de obtención de germeles reportada por Matsuda.....	40
Esquema 16. Obtención de furanos a partir de diinos.....	40
Esquema 17. Reacción de Kinjo para sintetizar pirazoles.....	41
Esquema 18. Obtención de telurofenos a partir de diacetilenos.....	41
Esquema 19. Reacción de Paal-Knorr.....	42
Esquema 20. Obtención de pirroles a partir de arilcetiminas.....	42
Esquema 21. Síntesis de pirroles reportada por Ramanathan.....	43

Esquema 22. Fórmula general de los pirroles trisustituidos.	81
Esquema 23. Acoplamiento oxidativo del 1,4-difenil-1,3-butadiino.	86
Esquema 24. Mecanismo de reacción para la obtención del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1) a partir de la reacción de Glaser-Hay.	87
Esquema 25. Obtención de pirroles trisustituidos a partir del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1) con aminas aromáticas (2).	91
Esquema 26. Mecanismo de reacción para la obtención de pirroles a partir de diacetilenos y aminas en presencia de CuCl (I) como catalizador.	92
Esquema 27. Enlaces que describen la formación del pirrol: enlaces σ	93
Esquema 28. Obtención del monómero 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5).	110
Esquema 29. Mecanismo de reacción de la SN2 para la obtención del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5).	110
Esquema 30. Polimerización por acoplamiento oxidativo del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5).	115
Esquema 31. Ruta sintética para la obtención del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).	119
Esquema 32. Polimerización del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8): policondensación superelectrofílica.	127
Esquema 33. Mecanismo de reacción para la obtención del polímero 11.	127
Esquema 34. Obtención de polímeros modificados con unidades de pirrol a partir del polímero 9 (a) y del polímero 11 (b).	131

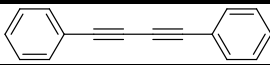
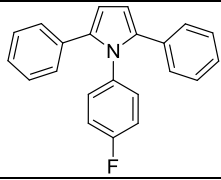
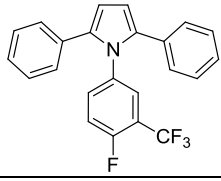
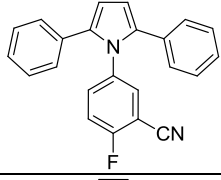
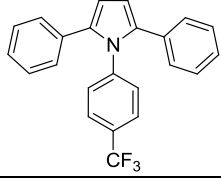
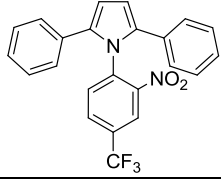
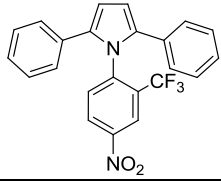
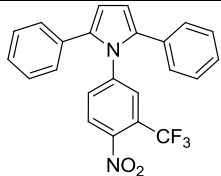
Lista de Figuras

Figura 1. (a) <i>Band gap</i> directo, (b) <i>Band gap</i> indirecto.....	47
Figura 2. Orbitales moleculares frontera de las moléculas que contienen el sustituyente –NO ₂	83
Figura 3. Orbitales moleculares frontera de las moléculas que no contienen el sustituyente –NO ₂	85
Figura 4. Espectro de IR del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1).	88
Figura 5. Espectro de ¹ H-RMN del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1) en CDCl ₃	89
Figura 6. Espectro de ¹³ C-RMN del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1) en CDCl ₃	89
Figura 7. Termograma de DSC del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1).	90
Figura 8. Espectro de IR del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (3d).	94
Figura 9. Espectro de ¹ H-RMN del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (3d) en CDCl ₃	96
Figura 10. Espectro de ¹³ C-RMN del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (3d) en CDCl ₃	97
Figura 11. Patrones de DRX de los pirroles trisustituidos.	101
Figura 12. Espectros de UV-Vis de los compuestos 3a-3j.	102
Figura 13. Gráficas obtenidas por el método de Tauc de los compuestos 3a-3j para la determinación del <i>band gap</i> óptico.	106
Figura 14. Gráficas obtenidas por el método de Cody de los compuestos 3a-3j para la determinación del <i>band gap</i> óptico.	108
Figura 15. Espectro de IR del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5).	111
Figura 16. Espectro de ¹ H-RMN de del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5) en CDCl ₃	112

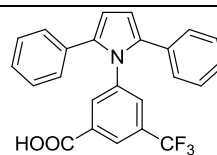
Figura 17. Espectro de ^{13}C -RMN de del 2,2- <i>bis</i> (4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5) en CDCl_3	113
Figura 18. Termograma de DSC del 2,2- <i>bis</i> (4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (5). .	114
Figura 19. Espectro de IR del polímero 9.	116
Figura 20. Espectro de ^1H -RMN del polímero 9 en CDCl_3	117
Figura 21. Espectro de ^{13}C -RMN de del polímero 9 en CDCl_3	118
Figura 22. Espectro de IR del 1-(prop-2-iniloxi)benceno (7).	120
Figura 23. Espectro de ^1H -RMN de del 1-(prop-2-iniloxi)benceno (7) en CDCl_3 . .	121
Figura 24. Espectro de ^{13}C -RMN de del 1-(prop-2-iniloxi)benceno (7) en CDCl_3 . .	122
Figura 25. Espectro de IR del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).	123
Figura 26. Espectro de ^1H -RMN del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8) en CDCl_3	124
Figura 27. Espectro de ^{13}C -RMN de del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8) en CDCl_3	125
Figura 28. DSC del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).	126
Figura 29. Espectro de IR del polímero 11.	128
Figura 30. Espectro de ^1H -RMN del polímero 11 en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$	129
Figura 31. Espectro de ^{13}C -RMN de del polímero 11 en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$	130
Figura 32. Espectro de ^1H -RMN del polímero modificado 12a en CDCl_3	133
Figura 33. Espectro de ^{13}C -RMN de del polímero modificado 12a en CDCl_3	134
Figura 34. Patrones de DRX de los polímeros 12a-12j.	138
Figura 35. Espectros de UV-Vis de los polímeros modificados 12a-12j.	140
Figura 36. Gráficas obtenidas por el método de Tauc de los compuestos 12a-12j para la determinación del <i>band gap</i> óptico.	142
Figura 37. Espectro de ^1H -RMN de del polímero modificado 13h en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$	144

Figura 38. Espectro de ^{13}C -RMN del polímero modificado 13h en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$	145
Figura 39. Patrones de DRX de los polímeros 13a-13j.	150
Figura 40. Espectros de UV-Vis de los polímeros modificados 13a-13j.	152
Figura 41. Gráficas obtenidas por el método de Tauc de los compuestos 13a-13j para la determinación del <i>band gap</i> óptico.....	154

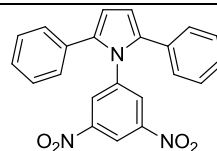
Lista de compuestos sintetizados

Nombre del compuesto	Fórmula
1, 4-difenilbuta-1,3-diino (1)	
1-(4-fluorofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3a).	
1-(4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3b)	
5-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-2-fluorobenzonitrilo (3c)	
2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (3d)	
1-(2-nitro-4-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3e)	
1-(4-nitro-2-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3f)	
1-(4-nitro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3g)	

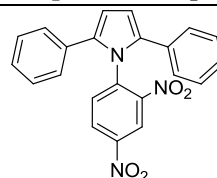
3-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-5-(trifluorometil)ácido benzoico (**3h**)



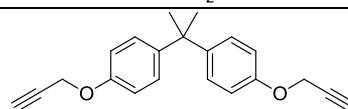
1-(3,5-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (**3i**)



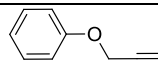
1-(2,4-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (**3j**)



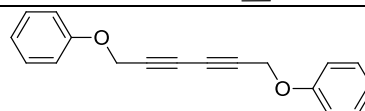
2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**)



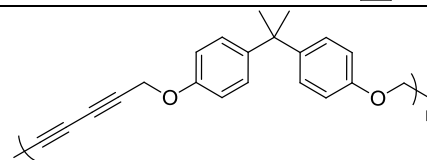
1-(prop-2-iniloxi) benceno (**7**)



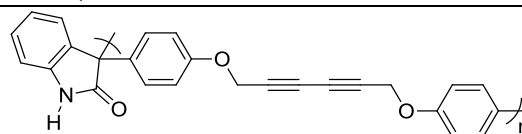
1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (**8**)



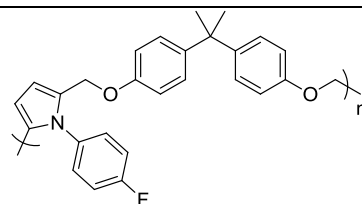
Polímero **9**



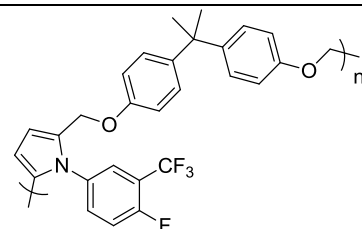
Polímero **11**



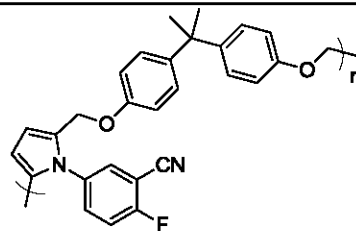
12a



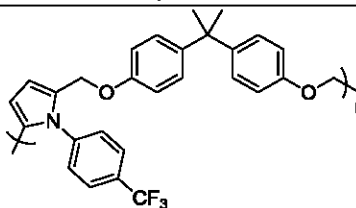
12b



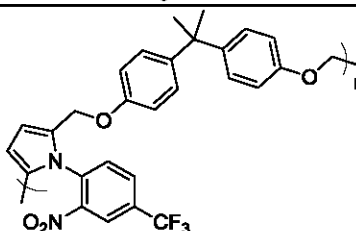
12c



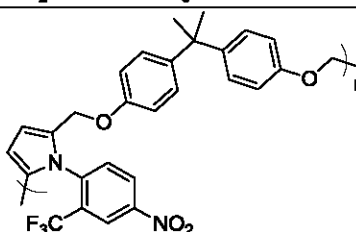
12d



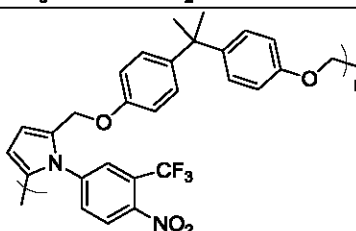
12e



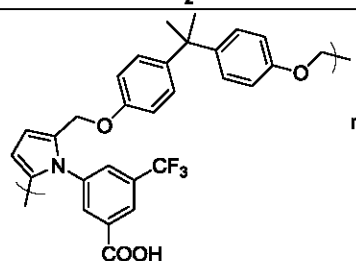
12f



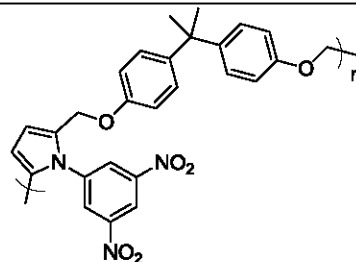
12g



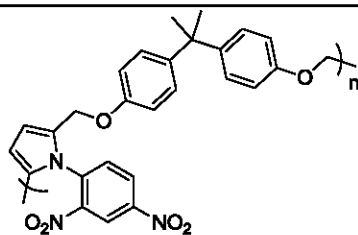
12h



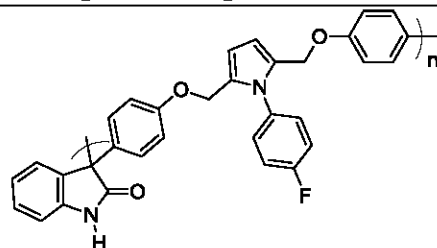
12i



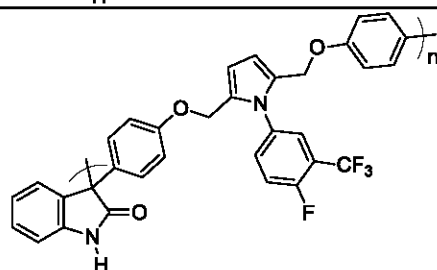
12j



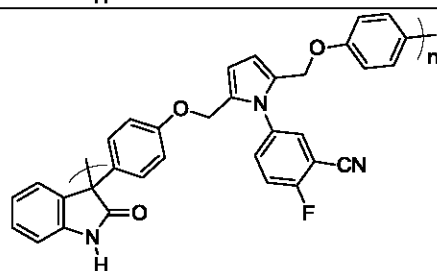
13a



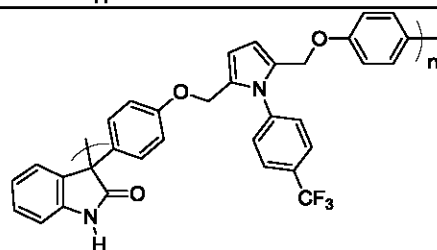
13b



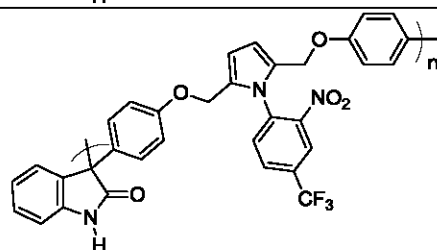
13c



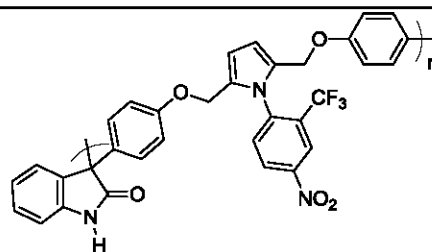
13d



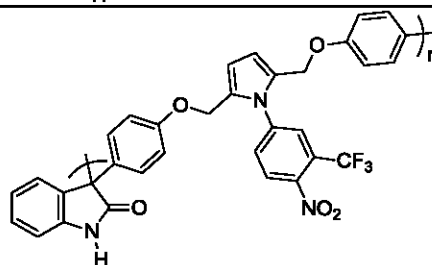
13e



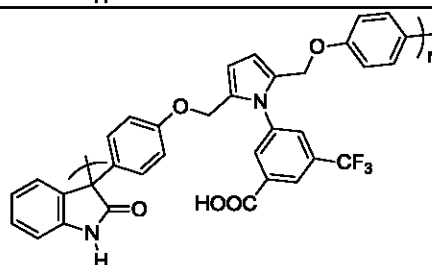
13f



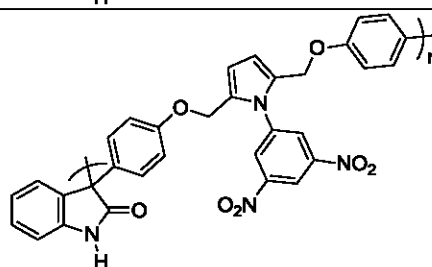
13g



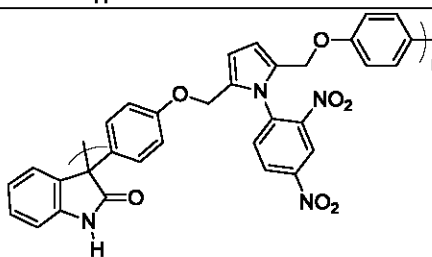
13h



13i



13j



Resumen

En este trabajo de tesis se sintetizaron pirroles trisustituidos, así como polímeros con unidades de pirrol en su estructura. La principal característica de estos materiales radica en que el anillo de pirrol tiene unido al átomo de nitrógeno un anillo aromático, el cual posee uno o dos de los siguientes grupos electroattractores: $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{COOH}$ como sustituyentes; los cuales pueden propiciar un comportamiento semiconductor en el material.

Para la obtención de los pirroles trisustituidos se preparó el precursor 1,4-difenil-1,3-butadieno mediante la reacción de Glaser-Hay que consiste en un acoplamiento oxidativo de alquinos terminales, en este caso fenilacetileno. Posteriormente se sintetizaron los pirroles trisustituidos empleando la reacción de Reisch-Schulte que implica la adición de aminas aromáticas sustituidas al 1,4-difenil-1,3-butadieno. Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía en el infrarrojo, espectroscopía en el ultravioleta-visible, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, análisis térmico y difracción de rayos X. También se llevaron a cabo optimizaciones de geometría de los pirroles trisustituidos, con las que se obtuvieron los valores de los orbitales moleculares HOMO y LUMO y, de este modo, se determinó el *band gap* teórico de cada compuesto. Los valores de *band gap* obtenidos se ubican en un intervalo de 2.10-4.55 eV; el menor *band gap* lo presentó el pirrol trisustituido que posee dos grupos $-\text{NO}_2$. Posteriormente se obtuvieron los valores de *band gap* óptico utilizando dos metodologías: el método de Tauc y el método de Cody. Los valores de *band gap* óptico de ocho pirroles trisustituidos se encuentran dentro del intervalo de los semiconductores, orgánicos por lo que estos materiales podrían tener potenciales aplicaciones en optoelectrónica.

La obtención de los polímeros se realizó por dos métodos, el primero consistió en acoplamiento oxidativo del monómero 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano y el segundo método implicó una policondensación superelectrofilica entre isatina y el monómero 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno. Ambos polímeros fueron modificados químicamente mediante la reacción de Reisch-Schulte para la obtención de polímeros con unidades de pirrol en su estructura. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por espectroscopía en el ultravioleta-visible, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, análisis térmico, difracción de rayos X y cromatografía de permeación en gel. En estos materiales se determinó el *band gap* óptico por el método de Tauc y se obtuvieron valores en un intervalo de 1.4-2.9 eV, por lo que todos los polímeros modificados presentan un comportamiento semiconductor.

Abstract

In this thesis, trisubstituted pyrroles were synthesized, as well as polymers with pyrrole units in their structure. The main characteristic of these materials is that the pyrrole ring has a phenyl group joined to the nitrogen atom, which has one or two of the following electron withdrawing groups: $-\text{NO}_2$, $-\text{CF}_3$, $-\text{CN}$, $-\text{F}$, $-\text{COOH}$ as substituents; which can lead to a semiconductor behavior in the material.

To obtain the trisubstituted pyrroles, the precursor 1,4-diphenyl-1,3-butadiyne was prepared by the Glaser-Hay reaction, which consists of an oxidative coupling of terminal alkynes, in this case phenylacetylene. Subsequently trisubstituted pyrroles were synthesized using the Reisch-Schulte reaction involving the addition of aromatic amines substituted to 1,4-diphenyl-1,3-butadiyne. These compounds were characterized by infrared spectroscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermal analysis and X-ray diffraction. Geometry optimizations of the trisubstituted pyrroles were also carried out, with which the values of the molecular orbitals HOMO and LUMO and in this way the theoretical band gap of each compound were determined. The values of band gap obtained are located in a range of 2.10-4.55 eV, the lowest band gap was presented by the trisubstituted pyrrole which has two groups $-\text{NO}_2$. Afterwards, the optical band gap values were obtained using two methodologies: the Tauc method and the Cody method. The optical band gap values of eight trisubstituted pyrroles are within the range of organic semiconductors, so these materials could have potential applications in optoelectronics.

The polymers were obtained by two methods: the first consisting of oxidative coupling of the monomer 2,2-bis(4-(prop-2-ynoxy) phenyl) propane, and the second method involved a superelectrophilic polycondensation between isatin and the monomer 1-(6-phenoxyhexa-2,4-dinyloxy) benzene. Both polymers were

chemically modified by the Reisch-Schulte reaction to obtain polymers with pyrrole units in their structure. The synthesized materials were characterized by ultraviolet-visible spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, thermal analysis, X-ray diffraction, and gel permeation chromatography. In these materials the optical band gap was determined by the Tauc method obtaining values in a range of 1.4-2.9 eV, so all the modified polymers have a semiconductor behavior.

Introducción

En las últimas décadas ha crecido el interés en los materiales orgánicos semiconductores, ya que se han convertido en el objeto de estudio de diversos grupos de investigación, tanto académicos como de la industria; interesados en desarrollar nuevos materiales¹. Esto se debe a las características que presentan estos materiales, como: bajo costo, fácil procesamiento, flexibilidad, versatilidad para llevar a cabo su síntesis química, así como sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como OLED's, celdas solares, transistores de capa fina, sensores, entre otras²⁻¹¹.

La aplicación de los éstos materiales se basa en el comportamiento de los electrones en dicho medio. En materiales orgánicos, el comportamiento de un electrón, incluyendo transferencia y transporte de electrones, depende básicamente de los niveles de energía HOMO (highest occupied molecular orbital) y LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) y de la interacción entre ellos. Mediante el diseño de moléculas con energía HOMO y LUMO ajustables, es posible tener control sobre las propiedades electrónicas del material y de su desempeño en dispositivos optoelectrónicos. Las moléculas con bajas diferencias de energía HOMO-LUMO (*band gap*) son de particular interés por su habilidad para donar (desde el HOMO) o aceptar (desde el LUMO) un electrón, que es el proceso básico en todos los dispositivos electrónicos orgánicos. El valor del *band gap* en semiconductores orgánicos está directamente relacionado con la posición de los niveles HOMO-LUMO en la molécula individual y en las interacciones intermoleculares en el sólido¹².

Actualmente es posible el diseño de materiales conductores orgánicos con niveles HOMO-LUMO ajustables para obtener valores de conductividad deseados para su potencial aplicación.

Una de las principales características de las moléculas que son candidatas para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos es un *band gap* estrecho entre los niveles HOMO-LUMO, permitiendo excitaciones electrónicas de baja energía e indicando un comportamiento semiconductor. La mayor eficiencia en los dispositivos comerciales ha sido cuando el *band gap* se encuentra en la región visible del espectro de emisión de luz (1.59-3.18 eV)¹³, aunque el comportamiento semiconductor se sitúa en un intervalo más amplio (1-4 eV)¹⁴.

Existen dos posibilidades para reducir el *band gap* en una molécula: (i) extendiendo la conjugación *pi* en la molécula¹⁵ y (ii) por construcción de interacciones donador-aceptor¹². En moléculas pequeñas (a diferencia de los polímeros *pi* conjugados), un *band gap* estrecho es una característica rara, sin embargo, ha sido conseguido empleando la primera estrategia^{12,15}.

Adicionalmente, para proporcionar estabilidad térmica, cristalinidad y rigidez a los materiales, éstos deben contener estructuras aromáticas y planas adicionales. Una estructura aromática conocida es el anillo de pirrol, que es un heterociclo fundamental, ya que está presente en una gran cantidad de moléculas biológicamente activas e importantes tales como las porfirinas, pigmentos biliares, co-enzimas y alcaloides¹⁶. En años recientes, se ha incrementado el interés en la síntesis de pirroles y sus oligómeros debido a las importantes aplicaciones que éstos tienen como materiales semiconductores^{17,18}.

Justificación

Los materiales que poseen unidades de pirrol en su estructura pueden ser obtenidos partiendo de diversos precursores como pueden ser cetonas, diinos o arilmetilcetiminas. En nuestro grupo de trabajo se han obtenido compuestos con unidades de pirrol empleando diinos, por lo que esta reacción es bien conocida, la

cual implica la adición de aminas aromáticas *para*-sustituidas con un grupo electroatractor o electrodonador para modular el *band gap* de éstos materiales; sin embargo, los valores de *band gap* teóricos de estos materiales se encuentran por arriba de los 3 eV, aunque se sabe que el *band gap* para un semiconductor puede ser desde 1 eV; lo cual pone en evidencia la necesidad de realizar investigaciones para la exploración y búsqueda de nuevos materiales que contengan diferentes sustituyentes y, en algunos casos, más de un sustituyente con el propósito de que la diferencia energética entre los orbitales frontera HOMO-LUMO sea la menor posible y, de este modo, obtener materiales semiconductores que puedan tener aplicaciones en áreas tecnológicas como la optoelectrónica.

Hipótesis

Al emplear la reacción de Reisch-Schulte que implica la adición de aminas aromáticas sustituidas con grupos atractores de electrones a compuestos que contengan diinos y, empleando las técnicas de caracterización apropiadas, será posible obtener nuevos materiales con características de semiconductor con potenciales aplicaciones tecnológicas.

Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar pirroles trisustituidos y polímeros derivados del pirrol sustituido con grupos atractores de electrones a partir de diacetilenos, como posibles semiconductores orgánicos y potenciales bloques de construcción de nuevos polímeros semiconductores.

Objetivos particulares

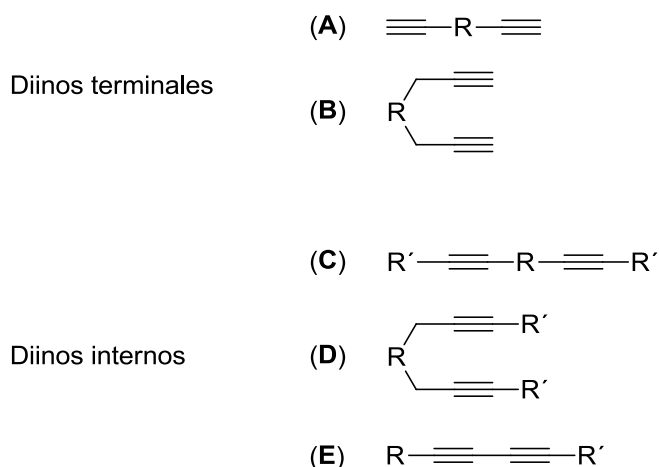
- Diseñar y optimizar la geometría de las nuevas moléculas y efectuar el estudio teórico de los niveles de energía HOMO y LUMO.
- Sintetizar y caracterizar los compuestos derivados del pirrol que presenten bajos valores de *band gap* electrónico mediante la adición de aminas aromáticas sustituidas sobre 1,4-difenilbuta-1,3-diino. 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano
- Modificar el polímero a base de 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano y el polímero a base de isatina mediante la adición de aminas aromáticas sustituidas.
- Determinar el *band gap* óptico de los compuestos obtenidos.
- Examinar la relación estructura-actividad eléctrica de los compuestos obtenidos.

La estructura de este trabajo de tesis se presenta de la siguiente manera: en el capítulo 1 se describen los diferentes métodos de obtención de diinos así como de pirroles, además de una breve descripción de los semiconductores, del *band gap* óptico y la química computacional. En el capítulo 2 se presentan y discuten los resultados obtenidos correspondientes a la síntesis y caracterización de los materiales obtenidos. Finalmente en el capítulo 3 se exponen los métodos experimentales empleados en la preparación de los materiales, se describen las técnicas de caracterización y se presentan las herramientas computacionales empleadas en el procesamiento de datos experimentales y cálculos teóricos.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Obtención de diacetilenos.

Los acetilenos con dos triples enlaces en una molécula son llamados diinos y pueden ser monómeros o encontrarse como unidades que forman parte de un polímero¹⁹. Existen monómeros que presentan el grupo diino de forma interna o terminal como se muestra en el Esquema 1.

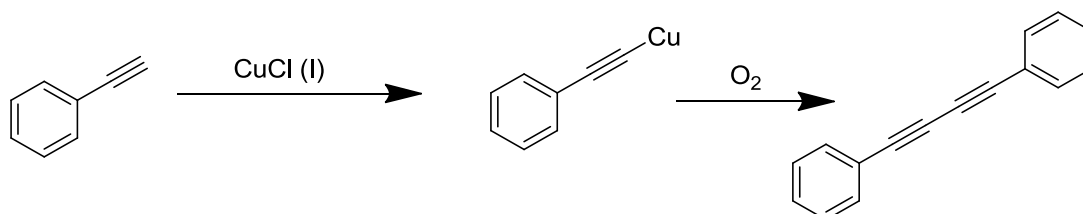


Esquema 1. Estructuras generales de monómeros con diinos internos y terminales.

En el caso particular de este trabajo de investigación, el diino que resulta de importancia es el diacetileno conformado por un 1,3-butadiino en su estructura (E) por la diversidad de métodos reportados para su obtención, así como por su capacidad para la obtención de heterociclos y polímeros.

Los métodos para la obtención de este tipo de diacetilenos han sido muy estudiados, la primera ruta de reacción reportada por Glaser^{20,21} es un homocoplamiento acetilénico, en el que hace reaccionar fenilacetileno con cloruro de

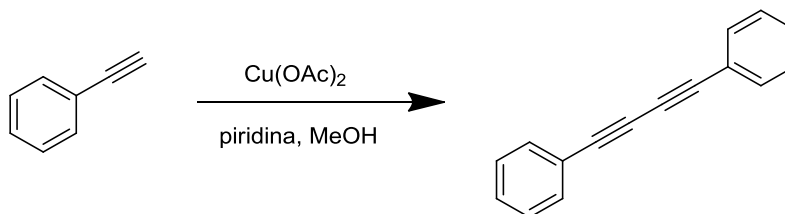
cobre (I) para formar un fenilacetiluro, un sólido amarillo insoluble, el cual sufre una reacción de dimerización en presencia de oxígeno para formar 1,4-difenil-1,3-butadiino (Esquema 2).



Esquema 2. Reacción de Glaser.

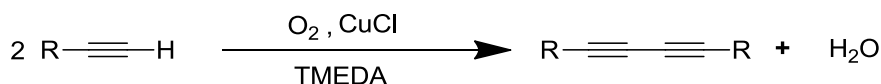
Con la reacción de Glaser se pueden obtener diinos (diacetilenos) con rendimientos moderados, lo cual puede ser atribuido a la inestabilidad del acetiluro de cobre, que es un intermediario en el proceso de reacción. Sin embargo, para este tipo de compuestos de etinilo aromáticos se han obtenido rendimientos favorables, aunque para alquinos alifáticos con una mayor longitud de cadena los resultados son insatisfactorios²².

Una segunda ruta de reacción, que implica básicamente una modificación a la reacción de Glaser, es la reacción de Eglinton y Galbraith²³. El método consiste en introducir, ya sea de forma estequiométrica o en exceso, acetato de cobre (I); en una mezcla de metanol-piridina (Esquema 3) para incrementar la velocidad de dimerización y mejorar el rendimiento de obtención de diinos.



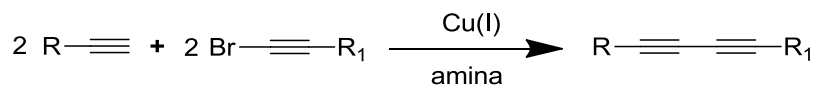
Esquema 3. Reacción de Eglinton y Galbraith.

Una modificación más a la reacción de Glaser fue hecha por Hay^{24,25} (Esquema 4), quien propuso que la TMEDA (tetrametiletilendiamina) es el mejor ligante para la dimerización de alquinos terminales, además de encontrar ciertas ventajas al emplear su método como: i) la reacción puede llevarse a cabo en diversos disolventes orgánicos, ii) sólo se necesitan cantidades catalíticas de CuCl (I) y TMEDA y iii) bajas temperaturas como la temperatura ambiente pueden ser empleadas debido a que el catalizador es más activo.



Esquema 4. Reacción de Glaser-Hay.

Los métodos expuestos anteriormente son empleados para sintetizar diacetilenos simétricos, sin embargo, un método reportado para la obtención de diacetilenos asimétricos es el la reacción de Cadiot-Chodkiewicz²⁶ (Esquema 5), que consiste en la condensación de acetilenos con 1-bromoacetilenos en presencia de una sal de cobre (I) y amina. En este caso, el haloalquino actúa como electrófilo y el alquino terminal como nucleófilo. Este método proporciona algunas ventajas como: i) la obtención de altos rendimientos, ii) el bajo costo del catalizador y iii) condiciones de reacción manejables.

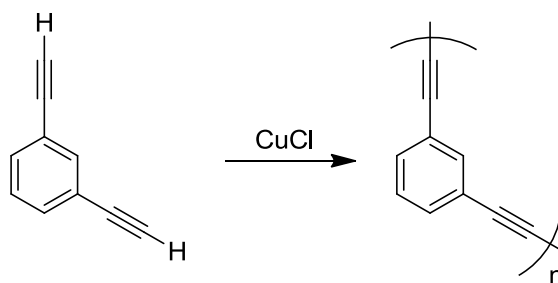


Esquema 5. Reacción de Cadiot-Chodkiewicz.

Actualmente cada uno de los métodos mencionados se siguen empleando y algunos han sufrido modificaciones, sin embargo, el fundamento continúa siendo equivalente.

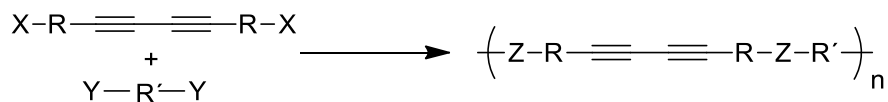
1.2 Reacciones generales para obtener polímeros que contienen diacetilenos en su estructura.

Para llevar a cabo la obtención de polímeros que contengan 1,3-diiinos en su estructura se han reportado diversos métodos. Uno de ellos es el reportado por Hay²⁴ quien realizó la polimerización del *m*-dietinilbenceno²⁷ empleando una reacción de acoplamiento oxidativo (Esquema 6).



Esquema 6. Síntesis de poli(*m*-dietinilbenceno) mediante acoplamiento oxidativo.

Otro método reportado para la obtención de polímeros que contienen 1,3-diiinos en la cadena, es la policondensación²⁸, la cual se lleva a cabo entre dos grupos funcionales como se muestra en el Esquema 7.



X, Y: carboxilo, amino, isocianato, hidroxilo, etc. R, R': grupos alifáticos o aromáticos

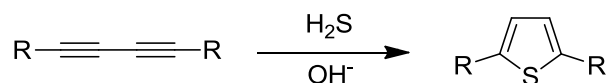
Esquema 7. Reacción de policondensación.

De igual manera, que en métodos anteriores, esta ruta sintética ha sufrido algunas modificaciones, como el empleo de ciertas especies electrofílicas en un medio superácido²⁹⁻³¹.

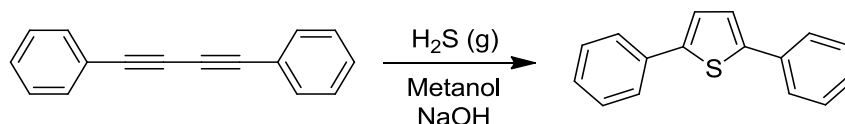
1.3 Reacciones de diacetilenos.

Las reacciones a partir de diacetilenos generalmente son para obtener heterociclos o polímeros. Los heterociclos son de gran importancia en química orgánica, así como en química bioorgánica. Aunque se conocen métodos tradicionales para la obtención de heterociclos como las reacciones de condensación, las reacciones que implican cicloadiciones de alquinos han tenido un gran desarrollo, por lo que en los últimos años se han realizado modificaciones a los métodos que involucran diinos y, de esta manera, se han encontrado nuevas rutas de reacción para la generación de heterociclos²².

En 1960, Schulte y colaboradores reportaron el primer método conocido para la síntesis de un heterociclo a partir de diacetileno³². Tales autores utilizaron sulfuro de sodio, en alcohol, para la obtención de tiofeno (Esquema 8). Posteriormente, este método fue empleado para sintetizar oligómeros de tiofeno^{33,34}. Esta ruta de reacción ha sufrido algunas modificaciones con el propósito de mejorar los rendimientos obtenidos como lo hizo Potts y colaboradores³⁵, quienes emplearon H₂S gaseoso, como una fuente de azufre para reaccionar con el 1,4-difenil-1,3-butadiino, en una solución de NaOH, obteniendo 2,5-difeniltiofeno (Esquema 9). Recientemente, en un reporte realizado por Zhao³⁶ se emplea NaHS para optimizar la obtención de productos.

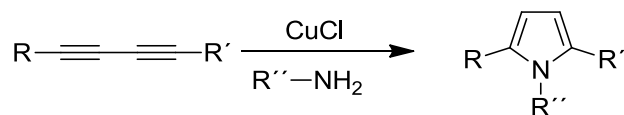


Esquema 8. Reacción de Schulte para la obtención de tiofenos disustituidos.



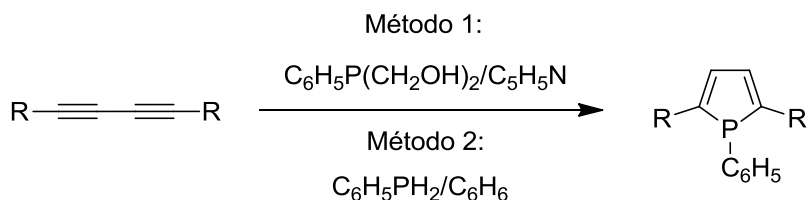
Esquema 9. Modificación propuesta por Potts para la obtención de tiofenos.

Posterior al reporte de la obtención de tiofenos a partir de diacetilenos, Reisch y Schulte, en 1961³⁷, dan a conocer una ruta sintética para obtener pirroles de la reacción entre diacetileno y aminas primarias en presencia de CuCl (I) (Esquema 10). Este método sigue siendo empleado actualmente con algunas variaciones como la reportada por Makhsumov y colaboradores en 1970, quienes exponen que el CuCl (I) sólo debe ser empleado en cantidades catalíticas³⁸. Posteriormente, en el 2004 Ackerman y colaboradores presentan una extensión a la metodología original al cambiar el uso de CuCl (I) por TiCl₄ como catalizador³⁹. En el año 2006, Huerta y colaboradores retoman el uso de CuCl (I) en cantidades catalíticas³¹. Más tarde, en 2008, Lavallo y colaboradores presentan una modificación más a la metodología tradicional, que se basa en la introducción de un complejo de oro como catalizador⁴⁰, empleando condiciones de reacción severas. Esta idea de emplear oro como catalizador fue apoyada por Kramer y colaboradores⁴¹, quienes en el año 2010 reportaron el empleo de Au (I) como catalizador, además de promover condiciones de reacción más flexibles. Finalmente, en 2010, Zheng y colaboradores⁴² consiguen la obtención de pirroles a temperaturas más bajas en presencia del 10% de CuCl (I) empleando DMF como disolvente.



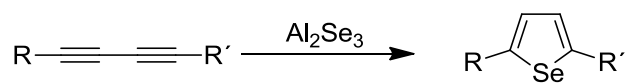
Esquema 10. Reacción de Reisch-Schulte para la obtención de pirroles.

Otro heterociclo obtenido a partir de diacetilenos es el fosfol, cuya síntesis fue reportada en 1967 por Märkl y Potthast⁴³, quienes consiguen una ruta de reacción general para obtener fosfoles, que consiste en una reacción de cicloadición entre butadienos y fenilfosfinas. A partir de esta reacción general proponen dos métodos para obtener fosfoles; el método 1 consiste en la reacción de *bis*(hidroximetil)fenilfosfina con un butadieno en piridina en ebullición para la obtención del correspondiente fosfol, y el método 2 radica en agregar fenilfosfina a butadienos en benceno incluso a temperatura ambiente en presencia de cantidades catalíticas de fenil-litio (Esquema 11).



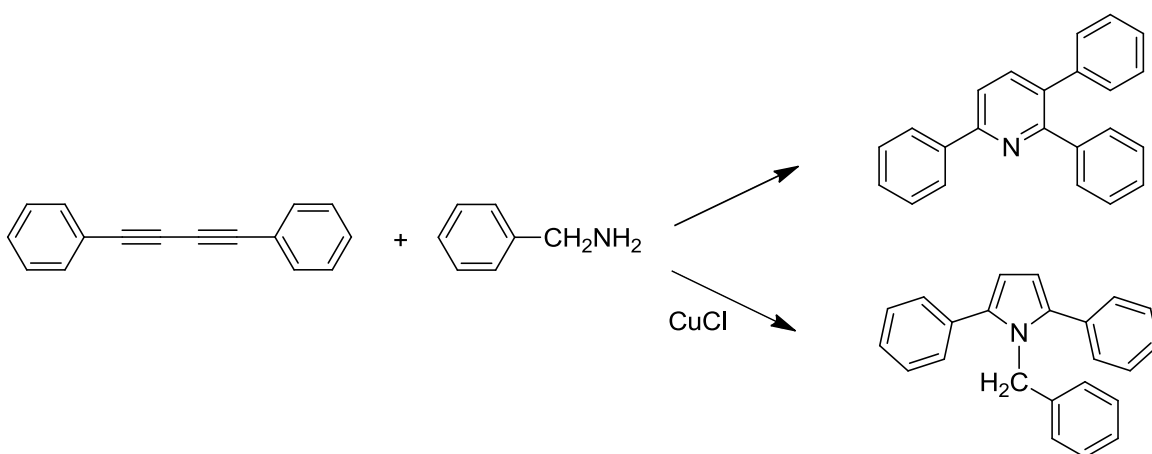
Esquema 11. Rutas de cicloadición de Märkl para obtener fosfoles.

La primera ruta sintética para obtener selenofenos empleando como precursor un diacetileno, se reportó en 1968 por Curtis⁴⁴ y colaboradores; ésta se basa en la adición de seleniuro de hidrógeno a diinos empleando iones de plata (I) y cobre (I) como catalizadores. Particularmente, en el experimento reportado (Esquema 12), utilizan etanol como disolvente, acetato de plata como catalizador y emplean seleniuro de aluminio como fuente de seleniuro de hidrógeno, la temperatura de reacción fue de 60 °C, que lograron mediante un baño de agua; la reacción finalizó cuando notaron la desaparición de la banda de absorción del diino en el espectro de infrarrojo.



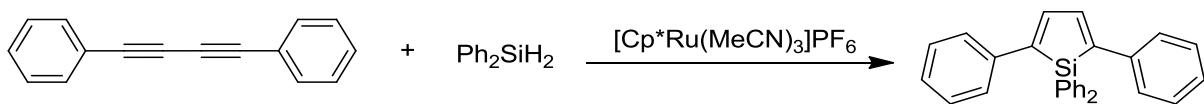
Esquema 12. Obtención de selenofenos a partir de diacetilenos.

La síntesis de piridina partiendo de diacetilenos fue reportada por Chalk y colaboradores en 1972⁴⁵, quienes descubrieron inesperadamente esta ruta sintética, que se basa en un método similar al empleado para obtener pirroles³⁷, pero sin emplear catalizador; en este caso, la reacción se llevó a cabo entre difenilbutadiino y bencilamina, a 180 °C, durante 2.5 h, obteniendo un rendimiento del 70% (Esquema 13). En este estudio se destaca la importancia del rol del catalizador en la obtención del producto deseado.



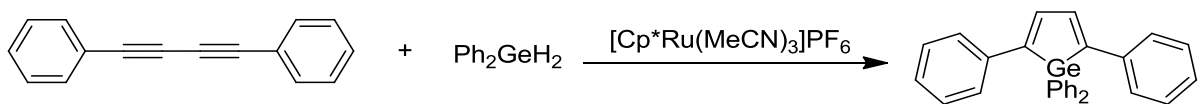
Esquema 13. Reacción para la obtención de piridinas propuesta por Chalk.

En 2007, Matsuda y colaboradores⁴⁶ reportan una reacción de doble hidrosililación catalítica para la obtención de siloles, partiendo diinos y dihidrosilanos, empleando un catalizador con base en rutenio. En el experimento realizado se lleva a cabo una reacción entre el 1,4-difenil-1,3-butadiino y el difenilsilano, empleando un complejo de rutenio como catalizador, obteniendo un rendimiento del 51% (Esquema 14).



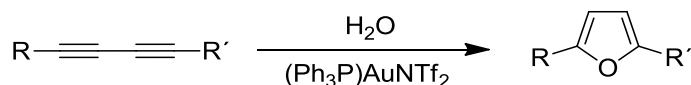
Esquema 14. Ruta de reacción reportada por Matsuda para obtener siloles.

Posteriormente, en 2010, Matsuda y colaboradores⁴⁷ comparan la actividad catalítica de su catalizador a base de rutenio, y obtienen germoles empleando el método reportado para la síntesis de siloles. Igual que en el caso anterior, se trata de una reacción de doble hidrogermilación catalítica. La reacción se llevó a cabo entre 1,4-difenil-1,3-butadiino y difenilgermano en presencia del complejo basado en rutenio (Esquema 15), dando como resultado una eficiencia significativamente mayor del catalizador para producir germoles que siloles.



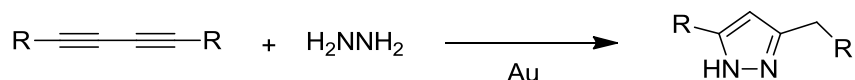
Esquema 15. Reacción de obtención de germoles reportada por Matsuda.

Un heterociclo muy importante que también se obtiene cuando se emplea un diino como precursor es el furano. En el año 2010, Kramer y colaboradores⁴¹ reportaron una reacción de hidrólisis para la obtención de furanos. En el experimento realizado, la reacción se llevó a cabo entre diinos (producidos a partir de la dimerización de alquinamidas) y agua, empleando tetrahidrofurano como disolvente y un catalizador a base de oro, a una temperatura de 60 °C; obteniendo los correspondientes 2,5-diamidofuranos (Esquema 16).



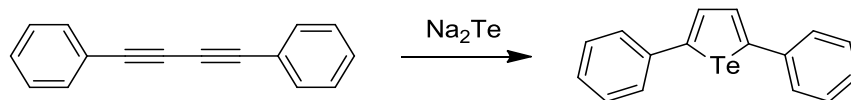
Esquema 16. Obtención de furanos a partir de diinos.

Los diacetilenos también pueden reaccionar para formar pirazoles, como lo reporta Kinjo y colaboradores en el 2011⁴⁸. En dicho reporte se recurre a una reacción de hidroaminación que ocurre entre pirazina y diinos, empleando un catalizador basado en oro, la temperatura de reacción reportada es 110 °C, para obtener las correspondientes pirazoles (Esquema 17). Cabe mencionar que en esta reacción ambos grupos amino de la pirazina estuvieron implicados en la reacción.



Esquema 17. Reacción de Kinjo para sintetizar pirazoles.

En el año 2012, McCormick y colaboradores⁴⁹ reportaron una reacción de cicloadición para la obtención de telurofenos. El experimento consistió en hacer reaccionar 1,4-difenil-1,3-butadiino y telururo de sodio (Esquema 18), empleando n-butanol como disolvente, a una temperatura de 50 °C.



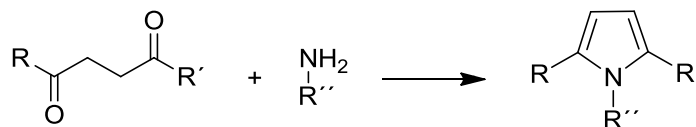
Esquema 18. Obtención de telurofenos a partir de diacetilenos.

1.4 Síntesis de pirroles 1,2,5-trisustituidos.

La obtención de pirroles ha sido un área de investigación muy redituable, debido a las aplicaciones que este tipo de compuestos tienen en diversos campos disciplinarios, como la Biología, Química Medicinal, Química Farmacéutica, Ciencia de Materiales, así como en la síntesis de productos naturales⁵⁰.

El estudio de la síntesis de pirroles es muy amplio, sin embargo, en este trabajo de investigación la atención se centra en pirroles 1,2,5-trisustituidos. El primer método conocido para llevar a cabo la síntesis de pirroles trisustituidos es el reportado por

Paal y Knorr en 1884^{51,52}, el cual consiste en la reacción de condensación entre 1,4-dicetonas y una amina primaria (Esquema 19).

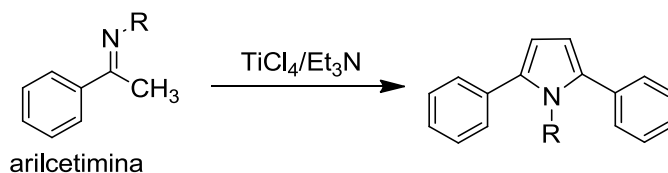


Esquema 19. Reacción de Paal-Knorr.

Posteriormente, en el año 1961, Reisch y Schulte³⁷ retoman la síntesis de pirroles y reportan un método para obtenerlos a partir de 1,3-butadienos y una amina primaria en presencia de CuCl (I) como catalizador (Esquema 10). Este método ha sufrido modificaciones, reportadas por varios autores^{31,38-42}, para optimizar el rendimiento y encontrar condiciones de reacción flexibles.

En el año 1972, Chalk⁴⁵ realiza un descubrimiento inesperado en el que reporta la importancia del empleo del CuCl (I) como catalizador para la obtención de pirroles trisustituidos (Esquema 13).

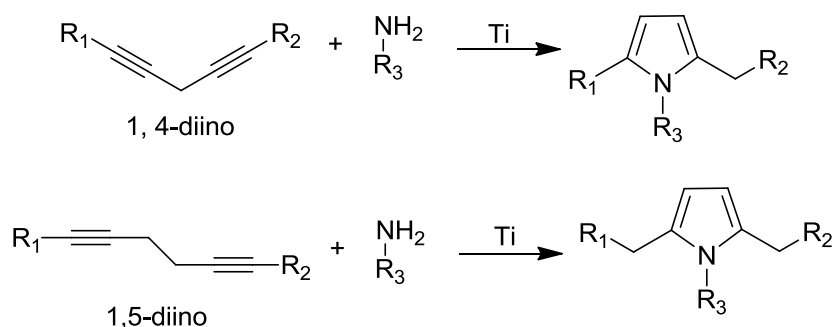
Un reporte más sobre pirroles trisustituidos es el realizado por Periasamy y colaboradores en 1999⁵³, en el cual la reacción para la obtención de pirroles se lleva a cabo en un solo reactor, empleando arilcetiminas como precursores y un catalizador con base en titanio (Esquema 20).



Esquema 20. Obtención de pirroles a partir de arilcetiminas.

Ramanathan y colaboradores⁵⁴, en 2004, reportan la síntesis de pirroles 1,2,5-trisubstituidos a partir de la reacción de hidrogenación entre 1,4-dianos y 1,5-dianos

con aminas como anilina o bencilamina, empleando un catalizador basado en titanio y empleando como disolvente tolueno o clorobenceno. Las temperaturas de reacción varían en un intervalo de 75-150 °C, para obtener los correspondientes pirroles trisustituídos (Esquema 21).



Esquema 21. Síntesis de pirroles reportada por Ramanathan.

1.5 Semiconductores orgánicos.

Por sus propiedades electrónicas, los materiales se pueden clasificar en conductores, aislantes y semiconductores. Una explicación cualitativa del comportamiento eléctrico de los materiales se basa en la teoría de bandas. Los conductores (metales) se caracterizan por conducir la corriente eléctrica a bajas temperaturas o temperatura ambiente; con base en la teoría de bandas, las bandas de valencia y de conducción de estos materiales se encuentran muy cercanas entre sí, de tal modo que en ocasiones llegan a traslaparse. Por lo tanto, los electrones pueden experimentar promociones a niveles energéticos vacíos dando surgimiento a corrientes eléctricas. Los aislantes no permiten la conducción de la corriente eléctrica, ya que poseen una resistencia muy alta. Un semiconductor se puede comportar como un conductor o como un aislante, dependiendo de las condiciones en que se encuentre: generalmente el comportamiento conductor se incrementa conforme aumenta la temperatura.

Los semiconductores se clasifican en dos grandes categorías: semiconductores inorgánicos y semiconductores orgánicos. Los semiconductores inorgánicos están constituidos principalmente de silicio y germanio, además de la combinación de diferentes elementos como: GaAs, InP, AsGaAl, CdTe, CdSe y CdS entre otros. Los semiconductores orgánicos son materiales constituidos básicamente de átomos de carbono los cuales se dividen en dos grandes clases: materiales de bajo peso molecular y polímeros.

Por más de cinco décadas los semiconductores inorgánicos han sido el objeto de estudio de diversos grupos de investigación y de la industria; sin embargo, a partir del descubrimiento del poliacetileno químicamente dopado, en 1977⁵⁵, se ha demostrado que los materiales orgánicos pueden ser empleados como materiales eléctricamente activos. Este descubrimiento ha permitido que, en las últimas décadas, los materiales orgánicos sean motivo del desarrollo de diversas investigaciones, debido a sus propiedades ópticas y electrónicas^{56,57}, además de sus características excepcionales, como: bajo costo, flexibilidad, fácil procesamiento, versatilidad para llevar a cabo su síntesis química, así como sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como OLED's, celdas solares, transistores de capa fina, láseres orgánicos, sensores, electrocromicos, entre otras²⁻¹¹.

Una característica principal de los materiales orgánicos para ser clasificados como semiconductores es que deben presentar excitaciones electrónicas de baja energía, por lo que deben poseer un *band gap* situado entre 1 y 4 eV¹⁴, el cual depende de varios factores estructurales como la planaridad, la alternancia de la longitud de enlace y la presencia de grupos electrodonadores y electroattractores⁵⁸.

Otro aspecto característico de los semiconductores orgánicos es la deslocalización electrónica que permite la transferencia de carga en este tipo de materiales. Los semiconductores orgánicos se dividen en semiconductores tipo *p* (transportadores de huecos) y tipo *n* (transportadores de electrones). Los semiconductores tipo *p*

poseen un alto valor en la energía del orbital HOMO, lo cual favorece el transporte de huecos y permite una movilidad mayor de los mismos. Los semiconductores tipo *n* poseen bajos niveles de energía LUMO lo que permite una gran movilidad de electrones⁵⁹.

La naturaleza de los enlaces orgánicos es otra característica significativa de los semiconductores: los cristales orgánicos moleculares se encuentran enlazados por interacciones Van-der-Waals y, en algunos casos, puentes de hidrógeno, que implican un enlace intermolecular débil comparado con los enlaces covalentes de los semiconductores inorgánicos, lo que significa que el HOMO y el LUMO se encuentran localizados principalmente en cada molécula. Otras consecuencias de éste tipo de enlaces se observa en las propiedades mecánicas y termodinámicas del material ya, sea presentando una dureza reducida o un bajo punto de fusión.

En comparación con los semiconductores inorgánicos, principalmente semiconductores de silicio, germanio y óxidos metálicos, los semiconductores orgánicos ofrecen algunas ventajas intrínsecas, como que las propiedades de los materiales pueden ser ajustadas mediante modificaciones químicas estructurales⁶⁰. Por lo tanto, el diseño, síntesis y caracterización de nuevos materiales orgánicos, ya sea moleculares o poliméricos, es una gran tarea científica para inventar nuevos dispositivos optoelectrónicos.

1.6 *Band gap* óptico.

Como se mencionó anteriormente, una de las características sobresalientes de un semiconductor es poseer brecha energética llamada *band gap*⁶¹, cuyo valor se ubica en un intervalo de 1-4 eV¹⁴. Sin embargo, los dispositivos comerciales más eficientes tiene un *band gap* que se encuentra en la región visible del espectro de emisión de luz (1.59-3.18 eV)¹³.

Existen dos tipos de *band gap*: el eléctrico y el óptico. El primero se refiere a la energía mínima requerida para crear un par hueco-electrón en un semiconductor, es decir, la diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción, mientras que el *band gap* óptico es la energía necesaria para que los fotones se absorban y se forme un excitón (par hueco-electrón ligados a través de una interacción coulombica)⁶². Cabe mencionar que el *band gap* óptico generalmente es mayor que el *band gap* eléctrico, ya que implica la ionización del excitón; sin embargo, en algunos casos los valores no muestran diferencias significativas.

Cuando los electrones cuentan con la energía necesaria para traspasar esa brecha energética, pueden ocurrir diversos tipos de transiciones electrónicas que definen el carácter del *band gap* óptico: directo e indirecto, dependiendo si se trata de un material cristalino o amorfo. Un material cristalino cuenta con una matriz de átomos situados en una red periódica e infinita que ubica y define adecuadamente los niveles de energía, en este tipo de materiales se presentan transiciones directas. Un material amorfo carece de una estructura ordenada y da lugar a transiciones indirectas. Cuando un fotón tiene la suficiente energía para crear un par hueco-electrón y el electrón es promovido a la banda de conducción, se le llama transición directa, ver Figura 1 (a); en contraste, cuando la promoción de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción provoca un cambio en su momentum y dicha energía se suministra por un fonón, se dice que se trata de una transición indirecta, ver Figura 1 (b). El conocimiento de este tipo de transiciones es muy importante para la determinación del *band gap* óptico de los materiales⁶³.

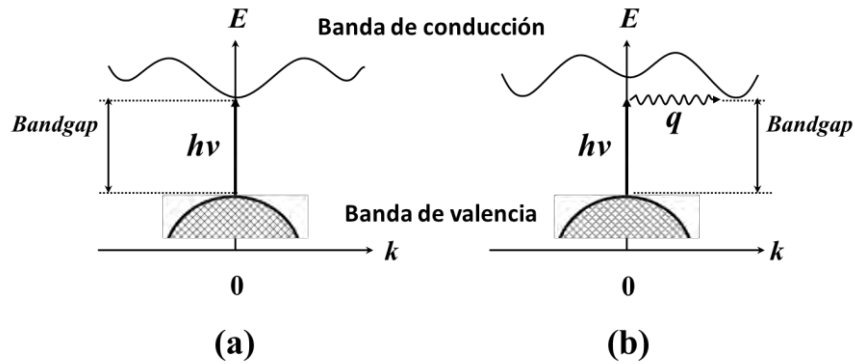


Figura 1. (a) *Band gap* directo, (b) *Band gap* indirecto.

Existen varios modelos para caracterizar materiales que proporcionan una aproximación del *band gap* óptico, como son los reportados por Tauc y Cody, los cuales parten de los datos obtenidos por espectroscopía de UV-Vis.

Tauc y colaboradores^{64,65} propusieron y comprobaron un método para determinar el *band gap* de los materiales. El método de Tauc emplea la espectroscopía de absorción de multilongitud de onda y se utiliza en la evaluación de materiales usados en diversas aplicaciones como capas funcionales fotovoltaicas, conductores transparentes, revestimientos de sensores, entre otras⁶⁶. La determinación del *band gap* se lleva a cabo trazando una gráfica que utiliza datos de absorción UV-Vis con respecto a la energía, en la que se muestra que la intensidad de absorción óptica depende de la diferencia entre la energía del fotón y el *band gap* de la siguiente manera:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

Dónde:

h : es la constante de Plank,

ν : es la frecuencia del fotón,

α : es el coeficiente de absorción,

E_g : es el *band gap*,

A: es una constante de proporcionalidad

El valor del exponente n provee la naturaleza de las transiciones electrónicas permitidas, si $n = 1/2$ se trata de transiciones indirectas, mientras que si $n = 2$ se trata de transiciones directas.

Por lo tanto, el procedimiento básico empleado en el método de Tauc⁶⁶ consiste en adquirir los datos de absorbancia óptica de la muestra correspondiente, posteriormente trazar la gráfica $(\alpha h\nu)^n$ vs. $h\nu$, probando los posibles valores de n para comparar y determinar cuál proporciona el mejor ajuste e identificar el tipo de transición correcta. A continuación, se selecciona la región lineal de la gráfica y se extrapola para obtener la intersección con el eje x, que corresponde al valor del *band gap* óptico de la muestra. Este método tiene un error del 15%⁶⁷.

Aunque el método de Tauc es empleado con frecuencia en la determinación de los valores de *band gap* óptico, Cody y colaboradores⁶⁸ realizaron un estudio en el que concluyen que el valor del *band gap* obtenido por el método de Tauc depende del espesor de la muestra, ya que, a medida que el espesor de la muestra disminuye, el valor del *band gap* aumenta; por lo tanto, Cody y colaboradores proponen el siguiente modelo para que esta dependencia sea insignificante:

$$(\alpha/h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

La obtención del *band gap* por el método de Cody se lleva a cabo de una forma similar a la del método de Tauc, sólo que en este caso se traza la gráfica $(\alpha/h\nu)^n$ vs. $h\nu$. Este método tiene un error del 15%⁶⁷.

1.7 Química computacional.

La química computacional surgió como un nuevo campo de conocimiento encauzado al diseño de moléculas asistido por computadora, impulsada por las grandes compañías farmacéuticas del mundo con interés particular en la química medicinal y por el acelerado desarrollo de las computadoras. El eje de la química computacional se basa en el empleo de modelos matemáticos para la predicción de propiedades químicas y físicas de compuestos.

En sus inicios, la química computacional no tenía una definición explícita sino que varios autores trataron de definirla, como es el caso de Enrico Clementi, en 1980⁶⁹, quien establece que la química computacional es el empleo de la mecánica cuántica y la mecánica estadística, así como aspectos de la física molecular y fisicoquímica, con el propósito de determinar propiedades moleculares. Posteriormente, Clark, en el año de 1985⁷⁰, enuncia una definición más específica para la química computacional: ésta consiste en determinar la estructura y las propiedades moleculares mediante el uso de la mecánica molecular, métodos semi-empíricos y teorías de orbitales moleculares a primeros principios. En ese mismo año, Hopfinger enuncia la que podría ser la primera definición de química computacional: modelado cuantitativo del comportamiento químico utilizando una computadora y los formalismos de la química teórica⁷¹.

Es conveniente diferenciar los términos química teórica y química computacional, como lo hace Clementi en 1989⁷², quien precisa que la química teórica permite el desarrollo de modelos para describir cualquier sistema químico independientemente de su complejidad, mientras que la química computacional pretende brindar tanto las técnicas operacionales para resolver los formalismos de los modelos teóricos, como probar su validez mediante la comparación con los datos experimentales.

La química computacional se basa principalmente en dos grandes métodos: los métodos de mecánica molecular y los métodos fundamentados en la teoría de estructura electrónica.

Los métodos de mecánica molecular están basados en las leyes de la mecánica clásica y usa como modelo una molécula compuesta por átomos, los cuales son considerados como partículas puntuales dotadas de masa y carga, unidos por enlaces similares a resortes. Estos métodos construyen una expresión para la energía potencial en función de las posiciones atómicas; posteriormente, mediante la minimización de ésta función, los métodos de mecánica molecular predicen geometrías en el equilibrio y energías relativas. Este tipo de métodos no considera explícitamente a los electrones, por lo que son más rápidos que los cálculos mecanocuánticos y se pueden tratar sistemas de hasta 10000 átomos^{73,74}. En estos métodos se analizan las contribuciones a la energía potencial de las moléculas debido a: alargamiento del enlace (V^{alarg}), deformación del ángulo de enlace (V^{def}), deformación fuera del plano (V^{oop}), rotación interna alrededor de un enlace también llamada torsión (V^{tor}), interacciones entre estas clases de movimientos (las cuales producen el término cruzado V^{cruz}), atracciones y repulsiones de Van der Waals entre los átomos no enlazados (V^{vdw}) e interacciones electrostáticas entre los átomos (V^{elect}). La suma de estas contribuciones produce la energía potencial, V , para una conectividad y conformación molecular determinada. Las energías obtenidas en los métodos de mecánica molecular no son cantidades absolutas, sino que sólo se pueden utilizar para comparar energías estéricas relativas entre dos o más conformaciones de la misma molécula⁷⁵.

El método fundamentado en la teoría de estructura electrónica es el método de Hartree-Fock, el cual es empleado para calcular propiedades de estructura electrónica y sus ecuaciones se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger: $H\Psi = E\Psi$, sustituyendo un determinante de Slater seguida por algunas transformaciones algebraicas⁷⁶. Estas ecuaciones pueden ser vistas como una

alternativa a la ecuación de Schrödinger, en la cual el hamiltoniano exacto es sustituido por el operador de Fock: $F\Psi = E\Psi$. La diferencia entre el operador de Fock y el hamiltoniano exacto es que los electrones mantienen una interacción promedio con todos los electrones en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombico como lo hace el hamiltoniano. Además, el hamiltoniano involucra las coordenadas de todos los átomos, mientras que el operador Hartree-Fock involucra las coordenadas de un solo electrón.

La función de onda de Hartree-Fock está enunciada como un producto antisimétrico de espín-orbitales φ_i y el método Hartree-Fock consiste en encontrar los orbitales φ_i que minimizan la energía del sistema de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\mathbf{F}(\mathbf{1})\varphi_i(\mathbf{1}) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{1})$$

Donde ε_i es la energía del orbital y F es el operador Fock, el cual depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente, por lo que las ecuaciones Hartree-Fock deben ser resueltas en procesos iterativos.

Los métodos subsecuentes emplean funciones base que posibilitan la obtención de una representación de los orbitales de átomos y moléculas. Existen diferentes tipos de funciones base, en ocasiones llamados orbitales atómicos, aunque los más utilizados son los orbitales tipo Slater⁷⁷ y los orbitales de tipo gaussiano⁷⁸. El número de funciones base por emplear es un factor importante para la obtención de resultados favorables; por lo tanto, las bases pueden ser mínimas o extendidas. Las bases mínimas son aquellas que tienen el menor número de funciones base necesarias para cada átomo, las cuales fueron optimizadas por Hehre, Stewart y Pople^{76,79,80}. Las bases extendidas emplean un mayor número de funciones que también han sido optimizadas^{81,82}.

Los métodos semiempíricos están basados en el método de Hartree-Fock pero tienen la ventaja de minimizar el costo computacional al reducir el número de integrales por calcular⁸³, debido a que se introducen algunas simplificaciones como las siguientes:

- i) Sólo se consideran los electrones de valencia, pero existen algunas aproximaciones que sólo consideran los electrones π .
- ii) Sólo se utilizan conjuntos de base mínima, así como el número mínimo de funciones necesarias para representar a los electrones, lo que significa que los átomos de hidrógeno tienen sólo una función base y los átomos ubicados en la segunda y tercera fila de la tabla periódica poseen cuatro (una s y un conjunto de orbitales p : p_x, p_y, p_z).
- iii) Se realizan aproximaciones para simplificar el número de integrales de traslape y de repulsión interelectrónica.

Cabe mencionar que los cálculos semiempíricos predicen tendencias, por lo que se deben tomar como referencia cualitativa y no cuantitativa.

Los métodos post-Hartree-Fock mejoran el método de Hartree-Fock al tomar en cuenta el fenómeno de correlación electrónica, que implica la consideración de las interacciones instantáneas de los electrones^{79,80}. La energía asociada con la correlación electrónica se denomina energía de correlación y se define como la diferencia entre la energía real del sistema y la energía obtenida por un cálculo Hartree-Fock^{84,85}:

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{Hartree-Fock}} + E_{\text{correlación}}$$

Generalmente, con el empleo de los métodos post-Hartree-Fock se obtienen resultados más precisos que los obtenidos por el método de Hartree-Fock; sin embargo, esto implica un incremento en el costo computacional⁸⁶.

Por último, la teoría de funcionales de la densidad, que forma parte de los métodos que se fundamentan en la teoría de estructura electrónica, se basa en

dos teoremas demostrados por Hohenberg y Kohn⁸⁷. El primer teorema establece que, para moléculas con estados basales no degenerados, la energía del estado basal, la función de onda y las demás propiedades electrónicas están determinadas únicamente por la densidad electrónica de ese estado, la cual depende sólo de tres coordenadas espaciales. Este teorema estableció las bases para reducir el problema de moléculas con n electrones con $3n$ coordenadas espaciales con el empleo de funcionales de la densidad de electrones. El segundo teorema establece que la densidad electrónica determina el potencial externo y el número de electrones y, por consiguiente, la función de onda y la energía molecular; de esta forma se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir un sistema.

Es importante considerar que al llevar a cabo un estudio se deben elegir los funcionales adecuados para la propiedad de interés, de ésta manera la resolución del sistema será eficiente y existirá un costo computacional menor que los métodos post-Hartree-Fock⁸⁸.

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1 Reactivos y disolventes.

Los reactivos y disolventes empleados fueron adquiridos de Sigma-Aldrich Química y en caso de requerir un mayor grado de pureza se emplearon métodos reportados en la literatura⁸⁹.

2.2 Caracterización de los materiales sintetizados.

2.2.1 Espectroscopía IR.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un espectrómetro FT-IR marca Thermo Scientific modelo Nicolet 6700, capaz de trabajar a una resolución de hasta 0.16 cm^{-1} . Dispone de una fuente de IR medio con un intervalo de trabajo entre $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Cuenta con un accesorio ATR modelo Smart Orbit. El modo de obtención de los espectros fue por medio de la técnica ATR. La muestra se colocó sobre la superficie plana de un cristal de diamante en el ATR y con el tornillo micrométrico se presionó la muestra sobre la superficie del cristal. Se emplearon aproximadamente 30 mg de muestra y los datos fueron procesados con el programa OMNIC versión 7.4.0.127.

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

Los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se obtuvieron mediante los espectrómetros Avance 300 MHz y Avance III HD 400 MHz, ambos de la marca Bruker, empleando TMS como estándar. Para realizar el análisis por ^1H -RMN y

^{13}C -RMN se preparó una disolución empleando entre 10 y 20 mg de muestra en aproximadamente 0.65 mL de disolvente deuterado (CDCl_3 , o $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$). Los espectros fueron procesados con el programa MestReNova versión 8.1.1-11591.

2.2.3 Análisis térmico.

Los TGA se llevaron a cabo en un Q5000IR de TA Instruments, en una atmosfera de aire con un flujo de 25 mL min^{-1} y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, desde temperatura ambiente hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando 5 mg de muestra. Los análisis de DSC se realizaron en un Q2000 de TA Instruments en una atmosfera de N_2 con un flujo de 50 mL min^{-1} y una rampa de calentamiento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta $350 \text{ }^\circ\text{C}$, utilizando 5 mg de muestra. Los termogramas fueron analizados con el programa Universal Analysis 2000 versión 4.5A.

2.2.4 Cromatografía de permeación en gel.

La medición de pesos moleculares se efectuó en un cromatógrafo Alliance 2695 de Waters, que posee un detector Waters 2414 y columnas HR 4E y HR 5E de Styragel. Para llevar a cabo la medición de pesos moleculares se preparó una disolución de 3 mg de muestra en 1 mL de THF, durante la calibración se utilizaron estándares de poliestireno y se empleó THF como eluyente a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de 1.0 mL min^{-1} . Los datos fueron analizados con el programa Empower 3.

2.2.5 Espectroscopía UV-Vis.

Los espectros en la región UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro Unicam UV-300, en un intervalo de longitud de onda de 200-1100 nm. Las mediciones se llevaron a cabo en pastillas delgadas con un diámetro de 13 mm y espesores de cientos de micras, las cuales se prepararon en una prensa hidráulica CrushIR de

Pike utilizando de 30 a 100 mg de muestra, empleando una presión de 9 t. Los datos obtenidos fueron procesados con el programa InSight.

2.2.6 Difracción de rayos X.

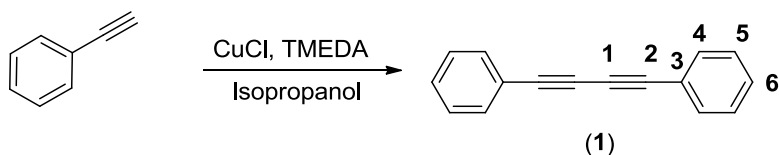
Los patrones de DRX fueron obtenidos en un difractómetro Bruker-D8 Advance con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54183 \text{ \AA}$). Las mediciones se realizaron en un intervalo angular de 5 a 50° en 2θ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de conteo de 1.3 segundos en cada paso.

2.2.7 Optimizaciones de geometría.

Las optimizaciones de geometría se obtuvieron por el método de DFT empleando la paquetería del programa GAUSSIAN09⁹⁰ con el funcional bpw91 y la función base 6-31G; que son adecuados para modelar moléculas orgánicas con una buena aproximación^{91,92}.

2.3. Síntesis de pirroles 1,2,5-trisustituidos.

2.3.1 Síntesis del 1, 4-difenilbuta-1,3-diino.

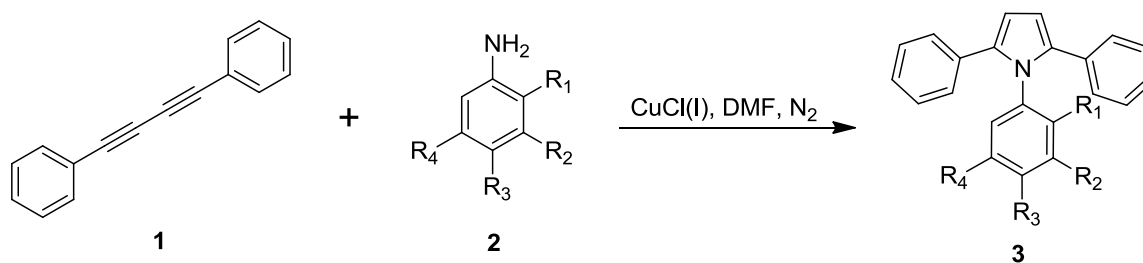


En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética se agregaron 2.042 g (20 mmol) de fenilacetileno, 0.4 g (4 mmol) de cloruro de cobre (I), 0.1 mL de TMEDA y 10 mL de isopropanol. La mezcla de reacción se tuvo en agitación durante 3 horas en una atmósfera de oxígeno a temperatura ambiente siendo monitoreada por cromatografía en capa fina. A la mezcla resultante se le agregó

agua acidificada y el producto fue separado por filtración y secado al vacío, obteniéndose un sólido amarillo el cual fue recrystalizado en hexano obteniendo cristales blancos con un punto de fusión de 86.5 °C y un rendimiento del 95%.

IR: $\nu(\text{C-H})$ 3050 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2148 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1591 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.34 (m, 3H), 7.53 (m, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 73.92 (C-1), 81.55 (C-2), 121.81 (C-3), 128.43 (C-5), 129.19 (C-6), 132.49 (C-4).

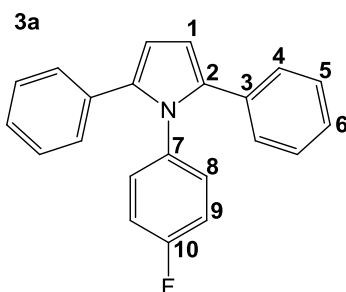
2.3.2 Procedimiento general para la obtención de pirroles 1,2,5-trisustituídos.



3a	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_3 = \text{F}$	$\text{R}_4 = \text{H}$	3f	$\text{R}_1 = \text{CF}_3$	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_3 = \text{NO}_2$	$\text{R}_4 = \text{H}$
3b	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{CF}_3$	$\text{R}_3 = \text{F}$	$\text{R}_4 = \text{H}$	3g	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{CF}_3$	$\text{R}_3 = \text{NO}_2$	$\text{R}_4 = \text{H}$
3c	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{CN}$	$\text{R}_3 = \text{F}$	$\text{R}_4 = \text{H}$	3h	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{CF}_3$	$\text{R}_3 = \text{H}$	$\text{R}_4 = \text{COOH}$
3d	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_3 = \text{CF}_3$	$\text{R}_4 = \text{H}$	3i	$\text{R}_1 = \text{H}$	$\text{R}_2 = \text{NO}_2$	$\text{R}_3 = \text{H}$	$\text{R}_4 = \text{NO}_2$
3e	$\text{R}_1 = \text{NO}_2$	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_3 = \text{CF}_3$	$\text{R}_4 = \text{H}$	3j	$\text{R}_1 = \text{NO}_2$	$\text{R}_2 = \text{H}$	$\text{R}_3 = \text{NO}_2$	$\text{R}_4 = \text{H}$

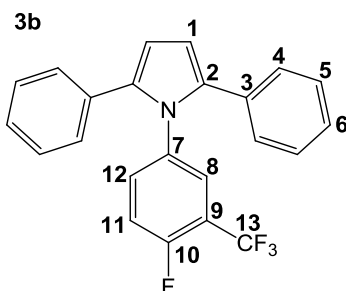
En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética se agregaron 0.5 g (2.47 mmol) de **1**, 0.04 g de (0.49 mmol) de cloruro de cobre (I) y la correspondiente amina (4.94 mmol), los cuales se disolvieron en 10 mL de DMF. La mezcla de reacción se tuvo en agitación durante 48 horas en una atmósfera de oxígeno a 153 °C, el avance de la reacción se monitoreó por cromatografía en capa fina. A la mezcla resultante se le eliminó el disolvente por destilación a presión reducida. El producto fue separado y purificado por cromatografía en columna, empleando como eluyente hexano o una mezcla de hexano-acetona (100:1).

2.3.3 Síntesis del 1-(4-fluorofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3a).



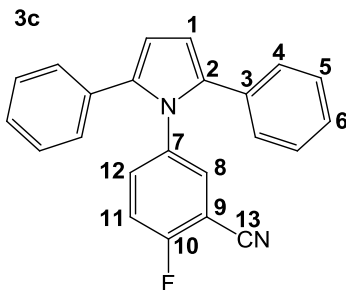
El producto es un polvo blanco con punto de fusión de 256 °C y un rendimiento del 70%. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.50 (s, 1H, H-1), 6.96 (m, 1H, H-9), 7.02 (m, 1H, H-6), 7.09 (m, 2H, H-5), 7.21 (m, 3H, H-4, H-8). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 110.00 (C-1), 115.61, 115.83, 126.39, 127.98, 128.78, 130.33, 130.41, 133.05, 135.02, 135.89.

2.3.4 Síntesis del 1-(4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3b).



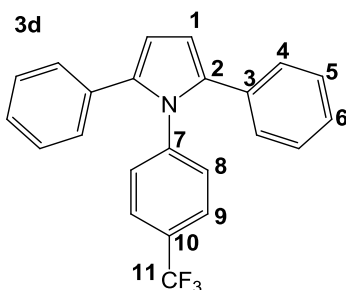
El producto se obtuvo como un polvo blanco con punto de fusión de 211 °C y un rendimiento del 80%. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.48 (s, 2H, H-1), 7.04 (m, 5H), 7.16 (m, 1H), 7.21 (m, 7H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 110.48 (C-1), 117.18, 117.39, 126.83, 127.41, 128.14, 128.94, 132.57, 133.85, 133.94, 135.11, 135.87.

2.3.5 Síntesis del 5-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-2-fluorobenzonitrilo (3c).



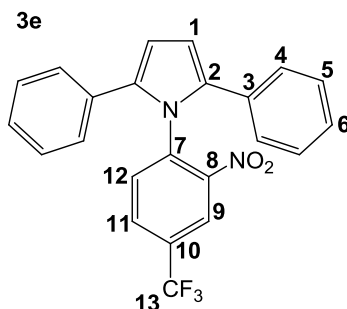
El producto se obtuvo como un polvo blanco con punto de fusión de 244 °C y un rendimiento del 70%. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 6.47 (s, 2H, H-1), 7.07 (m, 6H, H-5, H-6), 7.24 (m, 7H, H-4, H-8, H-11, H-12). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 110.77 (C-1), 112.91, 116.74, 117.02, 127.04, 128.32, 128.95, 132.31, 133.06, 135.28, 135.39, 135.86, 159.77, 163.23.

2.3.6 Síntesis del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (3d).



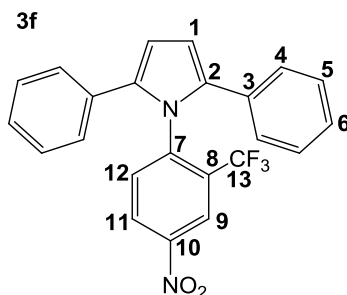
El producto se obtuvo como un polvo blanco con punto de fusión de 209 °C y un rendimiento del 90%. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 6.49 (s, 1H, H-1), 7.03 (m, 2H), 7.10 (d, 1H), 7.18 (d, 2H), 7.20 (d, 2H) 7.48 (d, 1H, H-9). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 110.68 (C-1), 122.03, 125.75, 125.79, 125.84, 125.89, 126.64, 128.10, 128.88, 129.06, 132.81, 135.77, 142.01.

2.3.7 Síntesis del 1-(2-nitro-4-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3e).



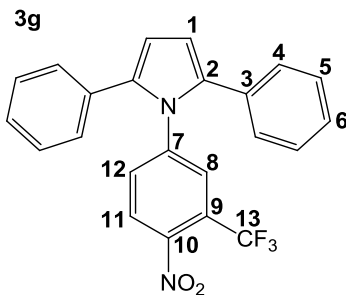
El producto es un polvo blanco con punto de fusión de 79 °C y un rendimiento del 50%. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.78 (s, 2H, H-1), 7.32 (t, 3H), 7.45 (t, 5H), 7.80 (d, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 107.25 (C-1), 123.74, 127.36, 128.73, 130.80, 153.37.

2.3.8 Síntesis del 1-(4-nitro-2-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3f).



El producto es un polvo blanco con punto de fusión de 80 °C y un rendimiento del 50%. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.78 (s, 2H, H-1), 7.31 (m, 3H), 7.45 (t, 5H), 7.79 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 107.24 (C-1), 123.73, 127.36, 128.72, 130.80, 153.37.

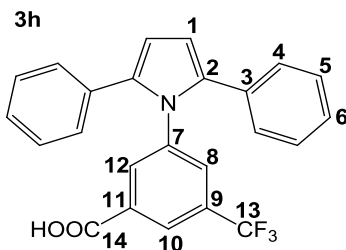
2.3.9 Síntesis del 1-(4-nitro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3g).



El producto es un polvo amarillo con punto de fusión de 182 °C y un rendimiento del 80%.

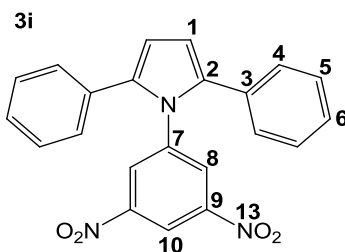
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.51 (s, 2H, H-1), 7.04 (m, 6H, H-5, H-6), 7.13 (m, 1H, H-12), 7.26 (m, 5H, H-4, H-11), 7.75 (d, 1H, H-8). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 111.70 (C-1), 124.09, 125.75, 127.39, 127.85, 128.47, 128.65, 129.18, 130.65, 132.11, 135.61, 142.56, 145.40.

2.3.10 Síntesis del 3-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-5-(trifluorometil)ácido benzoico (3h).



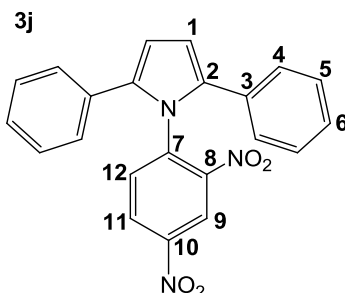
El producto es un polvo blanco con punto de fusión de 81 °C y un rendimiento del 40%. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 6.73 (s, 2H, H-1), 7.26 (m, 3H), 7.40 (t, 5H), 7.75 (d, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 107.21(C-1), 123.72, 127.33, 128.70, 130.78, 153.36.

2.3.11 Síntesis del 1-(3,5-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3i).



El producto se obtuvo como un polvo de color naranja con un punto de fusión 216 °C y un rendimiento del 50%. $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 6.55 (s, 2H, H-1), 7.09 (m, 4H), 7.27 (m, 6H), 8.08 (d, 2H, H-8), 8.86 (t, 1H, H-10). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 110.98 (C-1), 111.78, 116.59, 127.68, 128.44, 128.62, 129.33, 131.74, 135.88, 147.98.

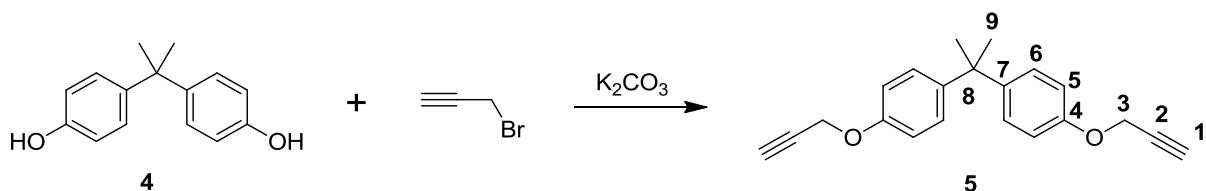
2.3.12 Síntesis del 1-(2,4-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (3j).



El producto se obtuvo como un polvo de color amarillo pálido con punto de fusión 56 °C y un rendimiento del 40%. $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 6.73 (s, 2H, H-1), 7.27 (m, 3H), 7.39 (m, 5H), 7.75 (m, 5H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 107.20 (C-1), 123.71, 127.33, 128.69, 128.80, 130.77, 153.35.

2.4 Síntesis de polímeros que contienen diinos en su cadena.

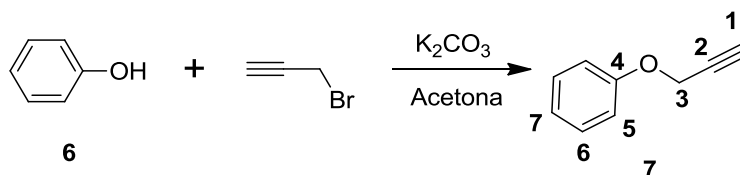
2.4.1 Síntesis del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano⁹³.



En un matraz bola provisto de agitación magnética, se colocaron 10 g (43.8 mmol) de bisfenol A (**4**), 200 mL de acetona, 15 mL (134.7 mmol) de bromuro de propargilo y 15 g (108.5 mmol) de carbonato de potasio. La mezcla se calentó a reflujo durante 5 horas. Al término de la reacción la mezcla se adicionó en agua, precipitando el compuesto deseado, el cual fue filtrado al vacío y secado para llevar a cabo su recristalización de hexano, obteniéndose un sólido amarillo pálido con un punto de fusión de 80.4 °C y un rendimiento del 90%.

IR: $\nu(\equiv\text{C}-\text{H})$ 3285 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2120 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.64 (s, 3H, H-9), 2.50 (t, 1H, H-1), 4.65 (d, 2H, H-3), 6.87 (m, 2H, H-5), 7.15 (m, 2H, H-6). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 31.00 (C-9), 41.77 (C-8), 55.81 (C-3), 75.32 (C-1), 78.80 (C-2), 114.22 (C-5), 127.74 (C-6), 143.91 (C-7), 155.46 (C-4).

2.4.2 Síntesis del 1-(prop-2-iniloxi) benceno^{94,95}.

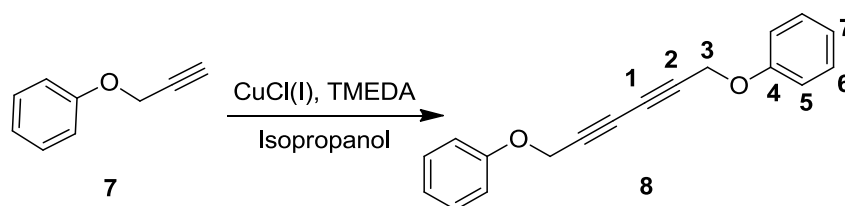


En un matraz bola con agitación magnética, se agregaron 100 mL de acetona seca y 10 g de fenol (106.25 mmol), posteriormente se adicionaron 30 g (217.06 mmol) de carbonato de potasio y 23.4 mL de bromuro de propargilo. La mezcla

resultante estuvo en agitación durante 22 horas a temperatura ambiente. Al finalizar la reacción, el exceso de carbonato de potasio se filtró y el disolvente fue eliminado a presión reducida. El residuo se lavó con agua y fue extraído con hexano. La fase orgánica, se secó con sulfato de magnesio y el disolvente fue removido en el rotavapor para obtener el producto crudo, se purificó mediante destilación a presión reducida, obteniéndose un líquido incoloro aceitoso con un rendimiento del 90%.

IR: $\nu(\equiv\text{C-H})$ 3295 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2124 cm^{-1} . $^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 2.64 (t, 1H, H-1), 4.77 (d, 2H, H-3), 7.13 (m, 3H, H-5 y H-7), 7.44 (m, 2H, H-6). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 55.8 (C-3), 77.4 (C-1), 78.9 (C-2), 115.1 (C-5), 121.7 (C-7), 129.7 (C-6), 157.7 (C-4).

2.4.3 Síntesis del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno^{96,97}.

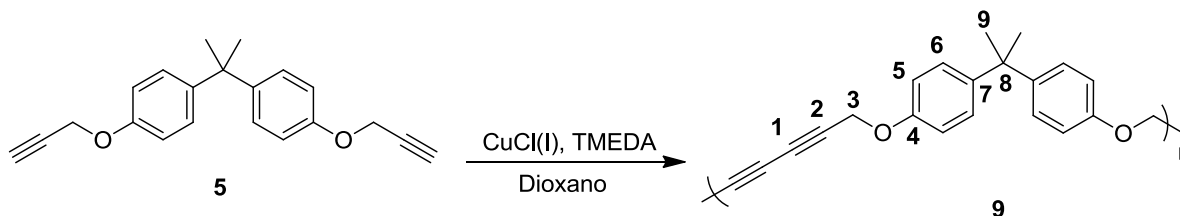


En un matraz provisto con agitación magnética se agregaron 6.2 g (46.95 mmol) de **7**, 0.12 g (0.012 mmol) de CuCl(I), 0.6 mL de TMEDA y 20 mL de isopropanol; la mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente bajo burbujeo de O_2 durante 3 horas. Al término de la reacción se agregaron 500 mL de agua acidificada (10 mL de ácido clorhídrico por 100 mL de agua) y el producto precipitó, el cual fue filtrado, secado al vacío y se recristalizó de hexano. Se obtuvieron cristales blancos con un punto de fusión de 82 °C y un rendimiento del 90%.

IR: $\nu_{\text{A}}(\text{C-H})$ 3076 cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{C-H})$ 2861 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1591 cm^{-1} , 1494 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ 1229 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$ 1019 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.78 (s, 2H, H-3), 6.98 (m, 2H, H-5), 7.04 (t, 1H, H-7), 7.33 (m, 2H, H-6). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 56.20 (C-3), 71.04 (C-1), 74.70 (C-2), 114.90 (C-5), 121.78 (C-7), 129.55 (C-6), 157.43 (C-4).

2.4.4 Polimerización del 2,2-bis(4-(prop-2-inoxi)fenil)propano (5).

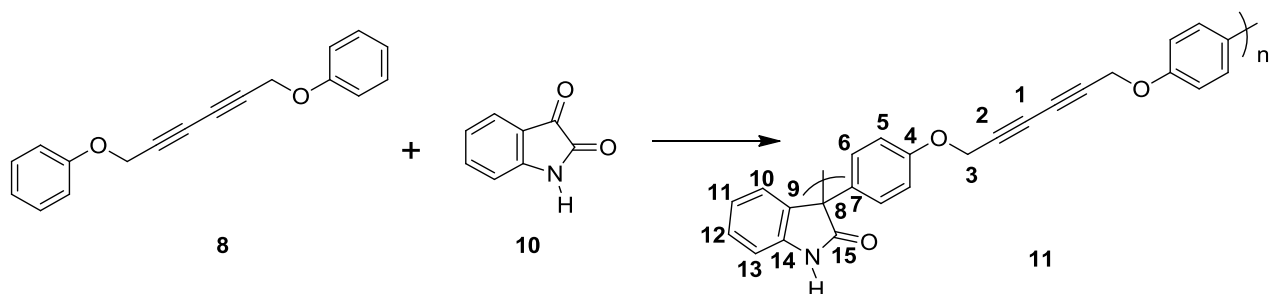


En un matraz bola de dos bocas provisto de agitación magnética se agregó 1g (3.28mmol) de **5**, 10 mL de dioxano, 6 gotas de TMEDA y 0.03g (0.3 mmol) de cloruro de cobre (I). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación a una temperatura de 70 °C durante 3 horas bajo burbujeo de O_2 hasta que la mezcla se torne viscosa. Al término de la reacción el producto se precipitó en metanol obteniéndose un polímero blanco, el cual fue lavado con metanol y secado al vacío; el cual es soluble en disolventes clorados. El polímero exhibe una Tg de 94 °C y muestra una exoterma a 173 °C característica de la polimerización térmica de los grupos diacetilénicos presentes en el material. La temperatura de descomposición del polímero se presenta a los 304 °C. El análisis realizado por GPC muestra un peso molecular promedio de 184040 y una dispersidad de 4.06.

IR: $\nu_{\text{A}}(\text{C-H})$ 2966 cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{C-H})$ 2869 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ 2084 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}=\text{C})$ 1608 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ 1214 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$ 1022 cm^{-1} 3347, 2154, 1606, 1508.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.62 (s, 6H, H-9), 4.69 (s, 4H, H-3), 6.82 (d, 4H, H-5), 7.13 (d, 4H, H-6). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 31.00 (C-9), 41.81 (C-8), 56.26 (C-3), 70.99 (C-1), 74.82 (C-2), 114.23 (C-5), 127.83 (C-6), 144.09 (C-7), 155.34 (C-3).

2.4.5 Polimerización del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (**8**).



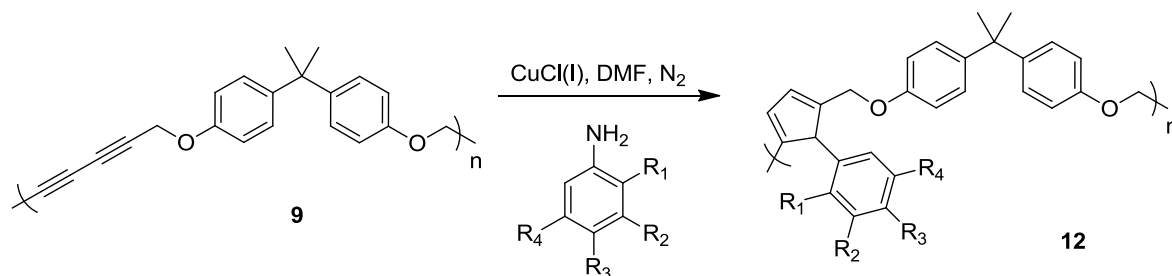
En un matraz provisto de agitación magnética se colocaron 2.098 g (8 mmol) de **8**, 1.353 g (9.2 mmol) de isatina (**10**) y 4 mL de diclorometano; el matraz se colocó en un baño de hielo. Posteriormente se agregaron 6 mL de trifluoroacetona, 6 mL de ácido metanosulfónico y 1 mL de ácido trifluorometanosulfónico. La reacción se mantuvo en agitación durante 3 horas hasta que la mezcla se tornó viscosa y posteriormente se precipitó el producto en metanol. El polímero obtenido color beige fue lavado con metanol y fue secado al vacío; el cual no es soluble en disolventes clorados e hidrocarbonados, y es soluble en DMSO y THF. El análisis térmico muestra una temperatura de descomposición de 352 °C y una exoterma a 227 °C debido al entrecruzamiento de los diacetilenos presentes en el material. Por análisis de GPC se obtuvo un peso molecular promedio de 27220 y una dispersidad de 1.6.

IR: $\nu(\text{N-H})$ 3395 cm^{-1} ; $\nu_{\text{A}}(\text{C-H})$ 3060 cm^{-1} ; $\nu_{\text{S}}(\text{C-H})$ 2853 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$ 1711 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=C})$ 1604 cm^{-1} , 1504 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O})$ 1180 cm^{-1} ; $\nu(\text{O}-\text{CH}_2)$ = 1020 cm^{-1} .

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.85 (s, 4H, H-3), 6.91 (m, 6H, H-5, H-10, H-11), 7.10 (m, 4H, H-6), 7.18 (m, 2H, H-12, H-13), 10.41 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 55.74 (C-3), 60.45 (C-8), 69.73 (C-1), 75.73 (C-2), 109.60 (C-13), 114.41 (C-5), 121.44 (C-12), 125.43 (C-11), 127.73 (C-10), 128.76 (C-6), 133.19 (C-7), 134.72 (C-14), 140.96 (C-9), 155.81 (C-4), 178.04 (C-15).

2.5 Modificación química de los polímeros sintetizados

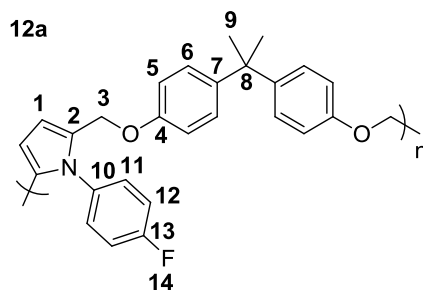
2.5.1 Procedimiento general de la modificación química del polímero 9.



12a	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = F	R ₄ = H	12f	R ₁ = CF ₃	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
12b	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = F	R ₄ = H	12g	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
12c	R ₁ = H	R ₂ = CN	R ₃ = F	R ₄ = H	12h	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = H	R ₄ = COOH
12d	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	12i	R ₁ = H	R ₂ = NO ₂	R ₃ = H	R ₄ = NO ₂
12e	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	12j	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H

En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética, se agregaron 0.5 g (1.65 mmol) de **9**, 0.03 g (0.33mmol) de cloruro de cobre (I), 10 mL de DMF y 3.3 mmol de la amina correspondiente. La mezcla se mantuvo en agitación bajo una atmosfera de N₂ a una temperatura de 110 °C durante 48 horas. Posteriormente se adicionó agua acidificada (10 mL de HCl por 100 mL de agua) a la mezcla resultante obteniéndose un precipitado, el cual fue lavado con agua, filtrado y secado a temperatura ambiente.

12a

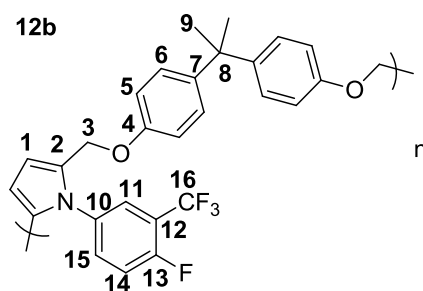


El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 52% y un porcentaje de recuperación del 97%. El análisis

térmico muestra una Tg de 63 °C y una temperatura de descomposición de 137 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 5000 y una dispersidad de 1.39.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.60 (s, 6H, H-9), 4.69 (s, 2H, H-3), 6.38 (s, 1H, H-1), 7.01 (m, 12H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 31.00, 41.75, 71.00, 110.82 (C-1), 114.23, 114.70, 115.82, 127.83, 130.70, 133.05, 144.09, 155.31, 156.13.

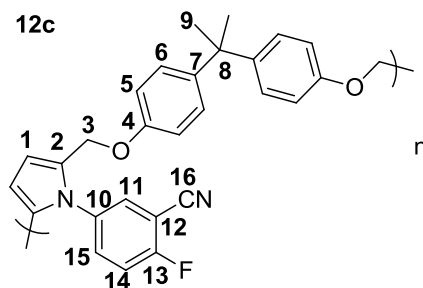
12b



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 11% y un porcentaje de recuperación del 94%. El análisis térmico muestra una Tg de 64 °C y una temperatura de descomposición de 228 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 12300 y una dispersidad de 1.67.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.62 (s, 6H, H-9), 4.69 (s, 2H, H-3), 6.39 (s, 1H, H-1), 6.95 (m, 11H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 31.01, 41.82, 71.00, 111.37(C-1), 114.24, 114.73, 127.83, 130.91, 144.10, 155.33.

12c

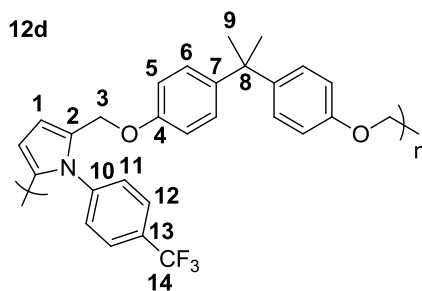


El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 20% y un porcentaje de recuperación del 98%. El análisis

térmico muestra una Tg de 64 °C y una temperatura de descomposición de 251 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 2600 y una dispersidad de 1.81.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz CDCl_3): δ 1.61 (s, 6H, H-9), 4.87 (s, 2H, H-3), 6.41 (s, 1H, H-1), 6.95 (m, 11H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 30.50, 41.30, 70.01, 110.81 (C-1), 112.79, 114.15, 116.73, 119.07, 127.66, 131.13, 141.43, 143.91, 155.38, 156.07.

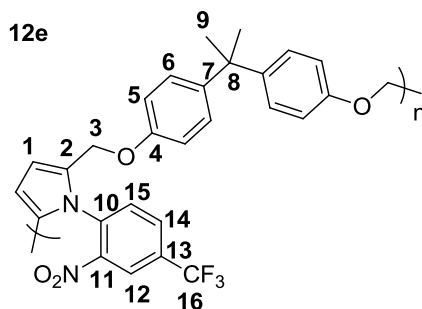
12d



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 32% y un porcentaje de recuperación del 96%. El análisis térmico muestra una Tg de 65 °C y una temperatura de descomposición de 260 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 2100 y una dispersidad de 1.31.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.61 (s, 6H, H-9), 4.70 (s, 2H, H-3), 6.41 (s, 1H, H-1), 6.93 (m, 12H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 30.98, 41.70, 70.96, 111.92 (C-1), 114.21, 126.57, 127.79, 128.30, 144.09, 144.29, 155.27.

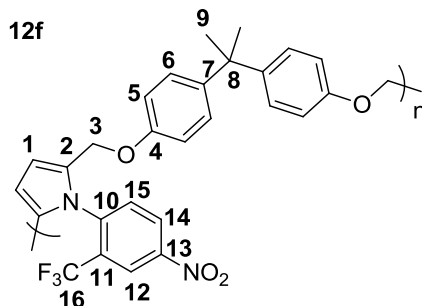
12e



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 34% y un porcentaje de recuperación del 78%. El análisis térmico muestra una Tg de 66 °C y una temperatura de descomposición de 224 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 19900 y una dispersidad de 3.44.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.62 (s, 6H, H-9), 4.71 (s, 2H, H-3), 6.38 (s, 1H, H-1), 6.94 (m, 11H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 30.93, 41.67, 70.90, 110.59 (C-1), 114.15, 127.72, 127.83, 144.02, 155.22.

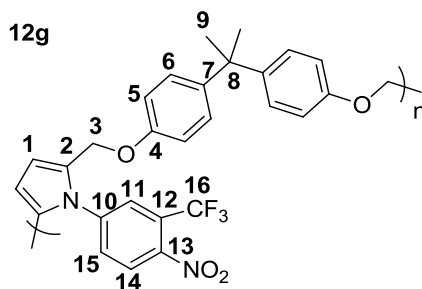
12f



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 38% y un porcentaje de recuperación del 67%. El análisis térmico muestra una Tg de 65 °C y una temperatura de descomposición de 204 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 8700 y una dispersidad de 1.39.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.63 (s, 6H, H-9), 4.70 (s, 2H, H-3), 6.75 (s, 1H, H-1), 7.03 (m, 11). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 31.01, 41.81, 56.25, 71.00, 108.91 (C-1), 114.22, 127.83, 144.10, 155.32.

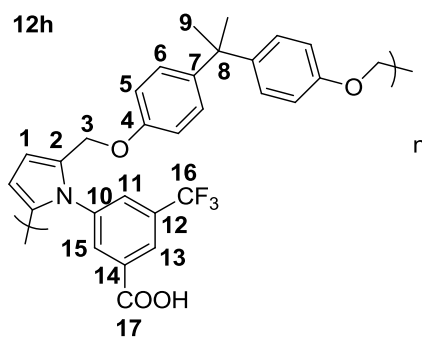
12g



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 18% y un porcentaje de recuperación del 93%. El análisis térmico muestra una Tg de 66 °C y una temperatura de descomposición de 222 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 2600 y una dispersidad de 1.71.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.62 (s, 6H, H-9), 4.71 (s, 2H, H-3), 6.71 (s, 1H, H-1), 6.93 (m, 9H), 7.95 (d, 2H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 31.00, 41.74, 70.99, 112.86 (C-1), 114.21, 127.83, 128.83, 144.11, 155.29.

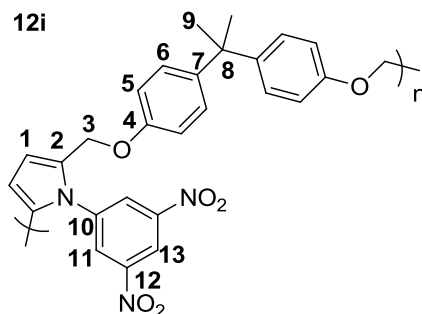
12h



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 36% y un porcentaje de recuperación del 86%. El análisis térmico muestra una Tg de 76 °C y una temperatura de descomposición de 231 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 4000 y una dispersidad de 1.70.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 1.62 (s, 6H, H-9), 4.69 (s, 4H, H-3), 6.35 (s, 2H, H-1), 6.98 (m, 11H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 30.92, 41.72, 70.90, 110.89 (C-1), 114.15, 119.29, 127.73, 131.54, 144.00, 155.23.

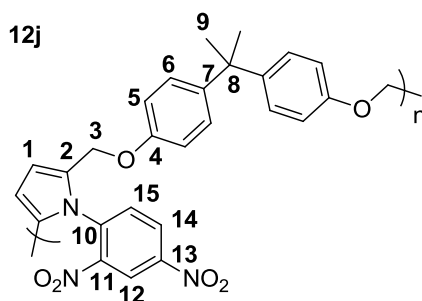
12i



El producto es un sólido café oscuro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 20% y un porcentaje de recuperación del 98%. El análisis térmico muestra una Tg de 67 °C y una temperatura de descomposición de 236 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 4600 y una dispersidad de 1.26.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.61 (s, 6H, H-9), 4.75 (s, 2H, H-3), 6.53 (s, 1H, H-1), 6.91 (m, 8H), 8.03 (s, 2H), 8.90 (s, 1H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 30.39, 41.33, 69.99, 110.18 (C-1), 114.16, 127.67, 144.13, 155.40.

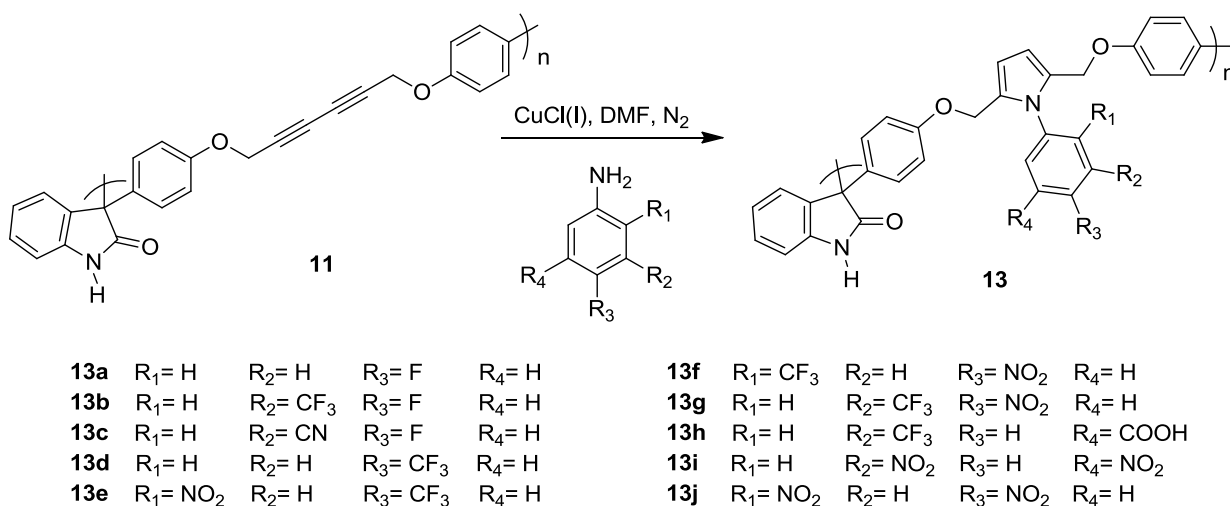
12j



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 36% y un porcentaje de recuperación del 98%. El análisis térmico muestra una Tg de 58 °C y una temperatura de descomposición de 136 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 4200 y una dispersidad de 1.26.

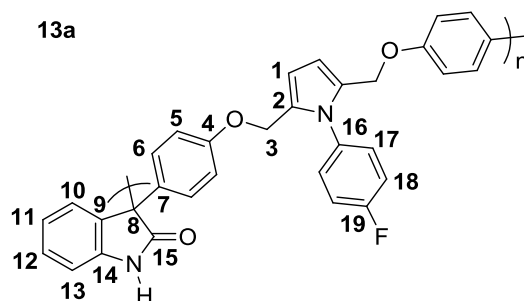
$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 1.64 (s, 6H, H-9), 4.73 (s, 2H, H-3), 6.68 (s, 1H, H-1), 6.98 (m, 11H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3): δ 31.00, 41.81, 70.99, 107.95 (C-1), 114.23, 127.84, 129.84, 144.11, 148.23, 155.32.

2.5.2 Procedimiento general de la modificación química del polímero 11.



En un matraz de dos bocas provisto de agitación magnética se agregaron 0.1g (0.25 mmol) de **11**, 0.005g (0.05mmol) de cloruro de cobre (I), 10 mL de DMF y 0.5 mmol de la correspondiente amina. La mezcla se mantuvo en agitación bajo una atmósfera de N₂ durante 48 horas a 110 °C. A continuación se agregó agua acidificada (10 mL de HCl por 100 mL de agua), obteniéndose un precipitado el cual fue lavado con agua, filtrado y secado a temperatura ambiente.

13a

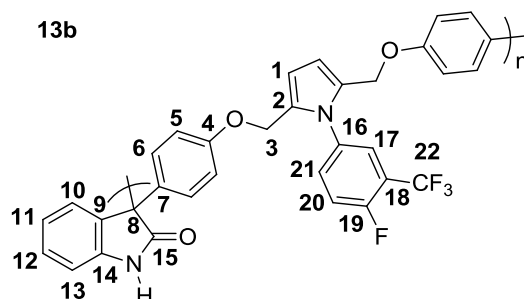


El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 34% y un porcentaje de recuperación del 79%. El análisis térmico muestra una Tg de 73 °C y una temperatura de descomposición de 229

°C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 1800 y una dispersidad de 1.12.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.90 (s, 4H, H-3), 6.34 (s, 1H, H-1), 7.04 (m, 16H), 0.65 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 60.68, 69.91, 109.86 (C-1), 114.46, 115.04, 121.79, 124.92, 125.80, 128.01, 132.11, 133.79, 135.29, 141.19, 156.33, 178.69.

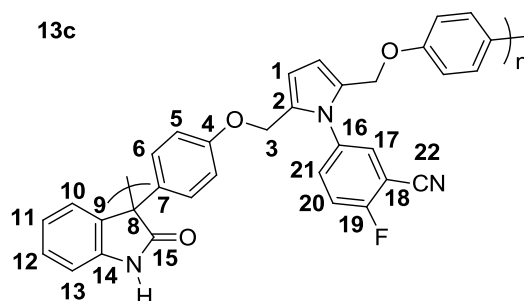
13b



El producto es un sólido amarillo pálido, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 36% y un porcentaje de recuperación del 44%. El análisis térmico muestra una T_g de 68 °C y una temperatura de descomposición de 230 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 2700 y una dispersidad de 1.34.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.91 (s, 4H, H-3), 6.39 (s, 1H, H-1), 6.95 (m, 15H), 10.66 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 60.71, 69.91, 109.86 (C-1), 114.55, 115.03, 121.79, 125.81, 128.19, 129.13, 132.15, 133.41, 134.96, 141.20, 155.95, 178.41.

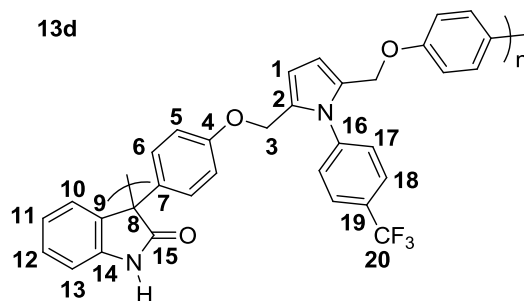
13c



El producto es un sólido café oscuro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 14% y un porcentaje de recuperación del 73%. El análisis térmico muestra una Tg de 65 °C y una temperatura de descomposición de 205 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 1800 y una dispersidad de 1.18.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.91 (s, 4H, H-3) 6.37 (s, 1H, H-1), 6.96 (m, 15H), 10.65 (m, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 60.71, 69.92, 109.90 (C-1), 114.48, 115.06, 121.84, 125.85, 128.06, 129.16, 132.15, 133.81, 135.31, 141.22, 156.36, 178.72.

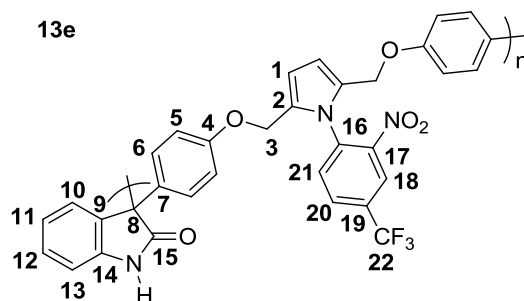
13d



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 72% y un porcentaje de recuperación del 79%. El análisis térmico muestra una Tg de 71 °C y una temperatura de descomposición de 248 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 2400 y una dispersidad de 1.56.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.92 (s, 4H, H-3), 6.40 (s, 1H, H-1), 7.04 (m, 16H), 10.63 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 60.66, 69.88, 109.81 (C-1), 114.51, 115.00, 121.76, 125.80, 126.20, 128.98, 132.09, 133.76, 135.26, 141.17, 156.29, 178.65.

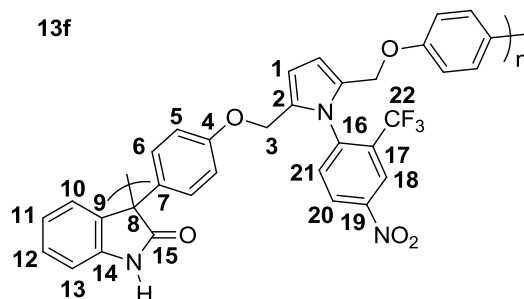
13e



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 44% y un porcentaje de recuperación del 62%. El análisis térmico muestra una Tg de 68 °C y una temperatura de descomposición de 215 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 5500 y una dispersidad de 1.83.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.91 (s, 4H, H-3), 6.67 (s, 1H, H-1), 7.04 (m, 15H), 10.72 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 61.16, 70.36, 110.44 (C-1), 114.98, 115.49, 120.97, 122.38, 123.91, 123.97, 126.29, 129.59, 131.54, 133.85, 135.41, 141.66, 148.58, 156.38, 178.86.

13f

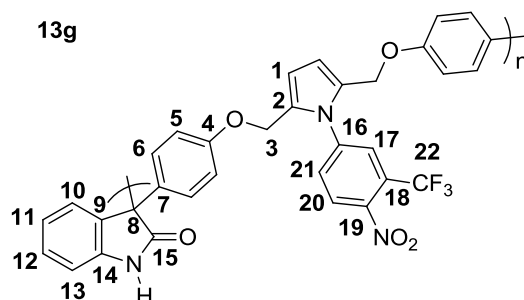


El producto es un sólido beige, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 32% y un porcentaje de recuperación del 40%. El análisis térmico muestra una Tg de 64 °C y una temperatura de descomposición de 212 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 12500 y una dispersidad de 2.48.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.91 (s, 4H, H-3), 6.67 (s, 1H, H-1), 7.03 (m, 12H), 7.82 (m, 1H), 8.16 (m, 2H), 10.72 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ

60.75, 76.04, 110.02 (C-1), 114.57, 115.07, 116.47, 121.96, 123.80, 125.89, 128.24, 128.80, 129.18, 133.44, 135.00, 141.24, 151.78, 155.96, 178.46.

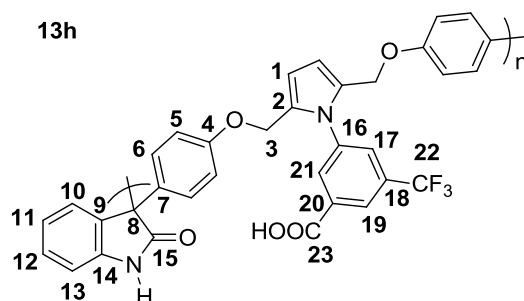
13g



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 36% y un porcentaje de recuperación del 41%. El análisis térmico muestra una Tg de 77 °C y una temperatura de descomposición de 255 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 8700 y una dispersidad de 1.86.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.91 (s, 4H, H-3), 6.67 (s, 1H, H-1), 7.02 (m, 13H), 8.00 (d, 2H), 10.69 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 60.70, 69.92, 109.97 (C-1), 114.43, 114.54, 121.89, 125.83, 128.17, 129.12, 129.61, 133.40, 134.95, 141.20, 155.94, 178.40.

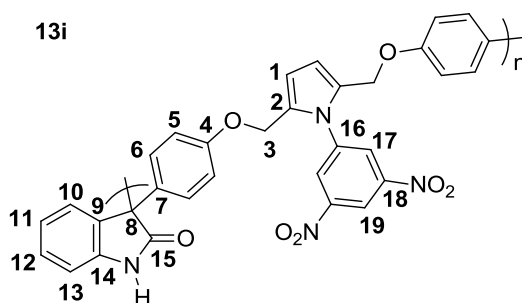
13h



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 81% y un porcentaje de recuperación del 92%. El análisis térmico muestra una Tg de 70 °C y una temperatura de descomposición de 225 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 2700 y una dispersidad de 1.07.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.91 (s, 4H, H-3), 6.55 (s, 1H, H-1), 6.98 (m, 15H), 10.62 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 56.16, 61.18, 110.35 (C-1), 111.78, 114.90, 114.96, 115.52, 122.28, 126.30, 128.50, 129.51, 132.61, 134.29, 135.79, 141.70, 151.08, 156.83, 179.18.

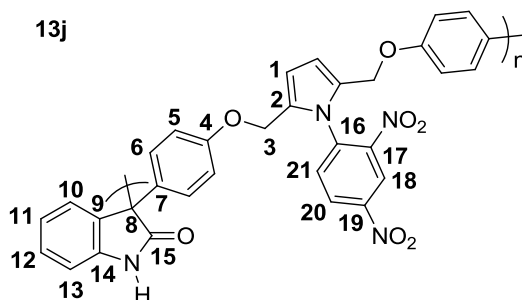
13i



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 26% y un porcentaje de recuperación del 98%. El análisis térmico muestra una Tg de 69 °C y una temperatura de descomposición de 231 °C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 5800 y una dispersidad de 1.72.

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.90 (s, 4H, H-3), 6.52 (s, 1H, H-1), 7.01 (m, 12H), 7.74 (d, 2H), 7.89 (t, 1H), 10.69 (s, 1H, N-H). $^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 61.22, 70.43, 104.21, 110.48 (C-1), 112.88, 115.06, 122.41, 126.34, 128.69, 129.30, 129.53, 132.63, 133.93, 135.47, 141.72, 151.63, 156.46, 178.92.

13j



El producto es un sólido café claro, con un porcentaje de conversión de grupos diacetilénicos del 42% y un porcentaje de recuperación del 79%. El análisis térmico muestra una Tg de 71 °C y una temperatura de descomposición de 249

°C. Los datos obtenidos por GPC muestran un peso molecular promedio de 9200 y una dispersidad de 2.06.

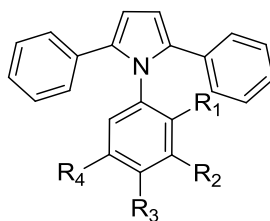
^1H -RMN (400 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 4.90 (s, 4H, H-3), 6.67 (s, 1H, H-1), 7.04 (m, 12H), 8.16 (m, 2H), 8.79 (d, 1H), 10.70 (s, 1H, N-H). ^{13}C -RMN (100 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$): δ 61.23, 70.43, 110.48 (C-1), 115.06, 115.54, 120.24, 122.41, 123.86, 126.34, 128.69, 129.19, 129.78, 133.92, 135.47, 141.72, 150.28, 156.46, 178.92.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Cálculo teórico de la energía de los orbitales HOMO-LUMO de los pirroles trisustituidos.

Como se ha mencionado anteriormente, la aplicación de los materiales en dispositivos optoelectrónicos tiene como base el comportamiento de los electrones en el medio, el cual depende sustancialmente de los niveles de energía HOMO y LUMO y de la interacción entre estos; por lo tanto, los compuestos con bajas diferencias energéticas entre los orbitales frontera (*band gap*) son los deseables de obtener, debido a que poseen cierta habilidad para donar o aceptar electrones entre sus orbitales HOMO-LUMO, proceso básico que rige a los dispositivos electrónicos. Por tal motivo, el cálculo teórico de la energía de los orbitales HOMO-LUMO para obtener los valores de *band gap* teórico de los materiales es indispensable para el diseño de nuevos materiales y la determinación de posibles aplicaciones.

Los pirroles trisustituidos, objeto de estudio de este trabajo, corresponden a la fórmula general que se muestra en el Esquema 22, en el que R (R=R₁, R₂, R₃, R₄) representa a los sustituyentes electroattractores, de los cuales cada compuesto posee uno o dos. La diferencia en los pirroles trisustituidos radica en la naturaleza y posición de los sustituyentes electroattractores, ya que la presencia de éstos genera valores de *band gap* más estrechos, mayores afinidades electrónicas y mayores potenciales de ionización; a diferencia de los sustituyentes electrodonadores, que producen un efecto opuesto en los orbitales HOMO-LUMO, debido a la densidad de electrones ampliada en la estructura^{98,99}.



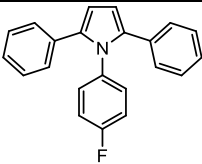
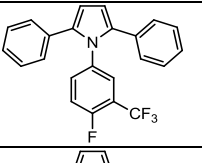
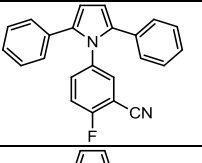
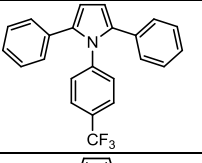
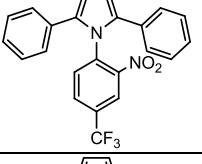
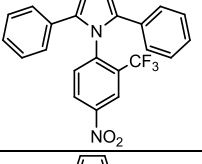
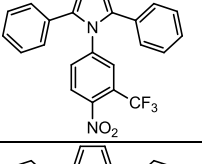
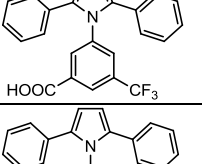
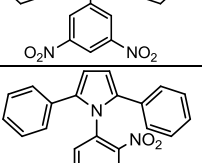
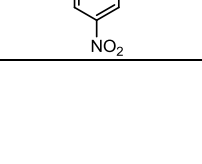
Esquema 22. Fórmula general de los pirroles trisustituidos.

Anteriormente, se han estudiado pirroles trisustituidos con un sólo sustituyente electroattractor en la posición *para*, obteniéndose un estrecho *band gap*¹⁰⁰. Sin embargo, en este trabajo el estudio se ha ampliado para mejorar el comportamiento semiconductor, ya sea cambiando la naturaleza del sustituyente o introduciendo un sustituyente electroattractor más, para reforzar el fenómeno.

Para obtener la energía de los orbitales HOMO-LUMO se llevaron a cabo cálculos teóricos que consisten en optimizaciones de geometría empleando el método de DFT con el funcional b3p86 y la función base 6-31G; los cuales son adecuados para modelar moléculas orgánicas con una buena aproximación^{91,92}. Cabe mencionar que el error estándar de este método es del 10%¹⁰¹.

Los cálculos realizados para los pirroles trisustituidos se muestran en la Tabla 1. La principal característica considerada es la presencia del sustituyente $-NO_2$ en la mitad de los casos; ya que existen otros grupos atractores de electrones importantes, pero los compuestos con el grupo $-NO_2$ arrojan los mejores resultados. En reportes anteriores se ha encontrado que la presencia de grupos electroattractores se relaciona con un comportamiento semiconductor¹⁰⁰; sin embargo, es importante destacar que en los compuestos estudiados en este trabajo, el efecto electrónico es mayor cuando uno o ambos sustituyentes son el grupo $-NO_2$, como se observa en los compuestos **3e**, **3f**, **3g**, **3i** y **3j**; que son los que poseen los valores de *band gap* más estrechos.

Tabla 1. Cálculo teórico del *band gap*.

Compuesto	Estructura	Nombre del compuesto	HOMO (eV)	LUMO (eV)	<i>Band gap</i> (eV)
3a		1-(4-fluorofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.306	-0.761	4.55
3b		1-(4-fluoro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.523	-1.632	3.89
3c		5-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-yl)-2-fluorobenzonitrilo	-5.551	-1.986	3.57
3d		2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol	-5.442	-1.442	4.00
3e		1-(2-nitro-4-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.660	-3.238	2.42
3f		1-(4-nitro-2-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.551	-2.802	2.75
3g		1-(4-nitro-3-(trifluorometil)fenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.714	-3.374	2.34
3h		3-(2,5-difenil-1H-pirrol-1-il)-5-(trifluorometil)ácido benzoico	-5.741	-2.394	3.35
3i		1-(3,5-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.796	-3.700	2.10
3j		(1-(2,4-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol	-5.697	-3.238	2.45

La geometría del compuesto en general produce un flujo electrónico desde el anillo del pirrol hasta el anillo aromático sustituido o en la dirección inversa, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes. En la Figura 2 se muestra en conjunto HOMO-LUMO para las moléculas que poseen el grupo $-\text{NO}_2$, el caso mostrado en la figura corresponde al compuesto **3i**, sin embargo, el comportamiento es similar para los compuestos que poseen al menos un grupo nitro en su estructura. El orbital HOMO se localiza en el pirrol y sus anillos aromáticos laterales, mientras que el orbital LUMO se encuentra ubicado en el anillo aromático unido al átomo de nitrógeno del pirrol y con una fuerte participación de los sustituyentes electroattractores.

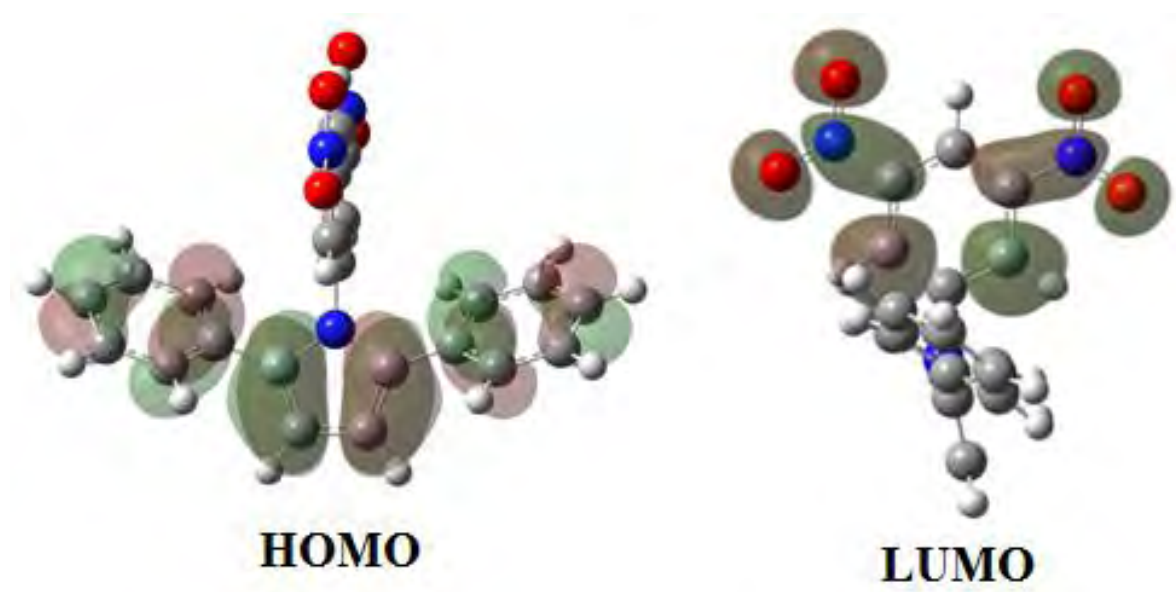


Figura 2. Orbitales moleculares frontera de las moléculas que contienen el sustituyente $-\text{NO}_2$.

Para que los pirroles trisustituídos puedan ser empleados como semiconductores orgánicos, es necesario considerar los valores de los orbitales frontera por separado, ya que los semiconductores tipo p o transportadores de huecos tienen valores bajos de energía en el nivel HOMO, lo que permite una inyección de huecos factible y una gran movilidad de los mismos; por el contrario, los semiconductores tipo n son aquellos que poseen bajos valores de energía en el

nivel LUMO y una alta movilidad de electrones; finalmente, los semiconductores ambipolares son aquellos que presentan una eficiente inyección de carga y altas movilidades para huecos y electrones¹⁰². Como se puede observar en la Tabla 1, los valores que corresponden a los orbitales HOMO son muy similares para todos los compuestos, que sugiere que presentan la misma tendencia con respecto a la movilidad de huecos; sin embargo, el compuesto **3i** presenta el menor valor, lo que indica que este compuesto podría ser empleado como semiconductor tipo *p*. En la Tabla 1 también se presentan los valores que pertenecen a los orbitales LUMO, de los cuales el compuesto **3i** exhibe el menor valor, lo que señala que puede ser empleado como semiconductor tipo *n*; por lo tanto, el compuesto **3i** podría comportarse como un material ambipolar, ya que puede presentar altas movilidades de huecos y de electrones.

El modelo teórico sugiere que, en el caso de los compuestos que poseen al menos un grupo $-\text{NO}_2$ en su estructura, el efecto inductivo es fundamental para obtener valores estrechos de *band gap*, ya que el flujo electrónico originado por la nube aromática tiene una dirección específica que se encuentra definida por la carga negativa deslocalizada entre ambos átomos de oxígeno del grupo $-\text{NO}_2$. Por lo tanto, el HOMO, que comprende en mayor parte el sistema aromático y que posee el menor número de electrones, tiende a acercarse al orbital LUMO disminuyendo el valor del *band gap*. Este efecto es más fuerte en el compuesto **3i**.

La Figura 3 muestra la forma y ubicación de los orbitales moleculares frontera correspondientes a los compuestos que no poseen al grupo $-\text{NO}_2$ en su estructura, particularmente los orbitales HOMO-LUMO del compuesto **3b**. No obstante, el comportamiento es análogo para los compuestos **3a**, **3c**, **3d**, **3h**. En estos casos los valores de *band gap* calculados son relativamente mayores a los casos que presentan al menos un grupo $-\text{NO}_2$, lo cual se atribuye a los orbitales frontera en estos compuestos. El orbital HOMO presenta el mismo comportamiento que en los compuestos que contienen al menos un grupo $-\text{NO}_2$ en su estructura, es decir, se sitúa en el pirrol y sus anillos aromáticos laterales;

sin embargo, el orbital LUMO se ubica predominantemente en el anillo aromático unido al átomo de nitrógeno del pirrol, lo cual difiere del primer caso, en el que el orbital LUMO se localiza sobre el grupo $-\text{NO}_2$. Este hecho sugiere que el flujo electrónico es equivalente en todos los casos, esto es, los electrones fluyen desde los anillos aromáticos laterales del pirrol al anillo aromático sustituido; sin embargo, el flujo electrónico de mayor importancia es el que se presenta en las moléculas que poseen al sustituyente $-\text{NO}_2$.

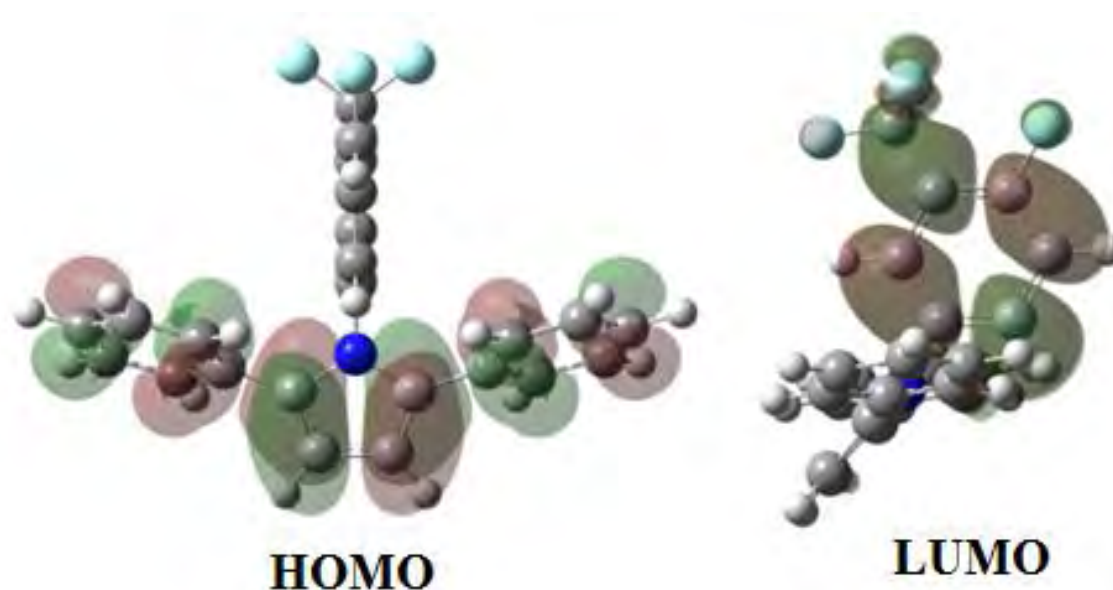


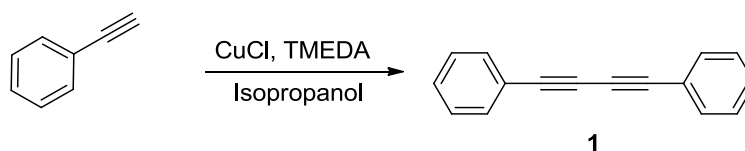
Figura 3. Orbitales moleculares frontera de las moléculas que no contienen el sustituyente $-\text{NO}_2$.

Los valores de *band gap* que se presentan en la Tabla 1, indican que el compuesto **3a** tiene un comportamiento aislante con un *band gap* superior a 4 eV, a diferencia del resto de los compuestos que poseen valores de *band gap* dentro del intervalo de un semiconductor; sin embargo, estos valores calculados deben compararse con los valores de *band gap* experimentales para definir sus propiedades eléctricas.

3.2 Obtención de pirroles 1,2,5-trisustituidos

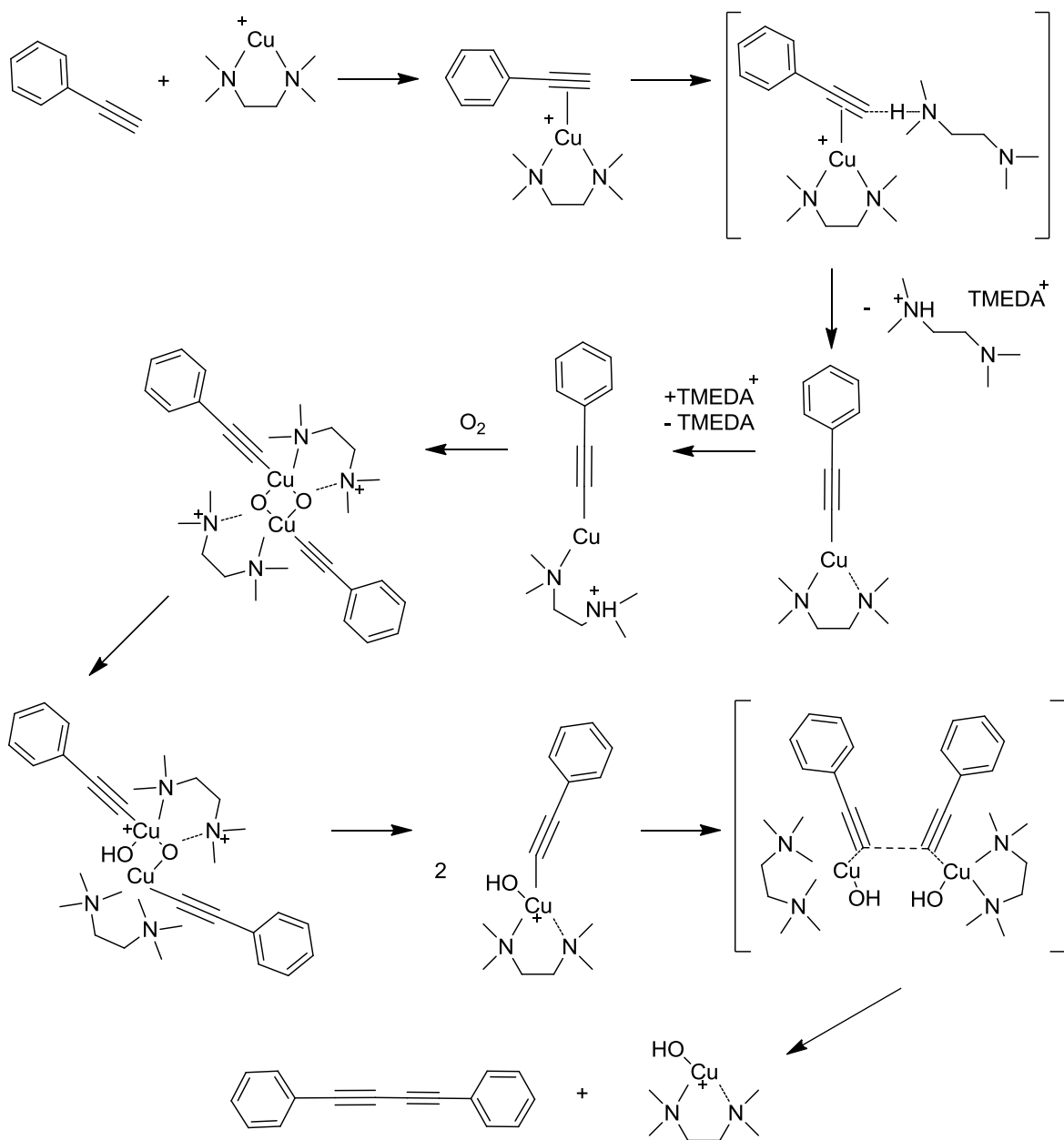
3.2.1 Síntesis y caracterización del 1,4-difenil-1,3-butadiino.

La síntesis del diacetileno 1,4-difenil-1,3-butadiino (**1**) se llevó a cabo mediante la reacción de acoplamiento oxidativo de alquinos terminales de Glaser en la modificación de Hay^{24,25}, siendo el fenilacetileno el alquino terminal. El método de síntesis del compuesto (**1**), reportado previamente³¹, emplea cloruro de cobre (I) como catalizador, TMEDA como ligante complejante bidentado e isopropanol como disolvente, permitiendo así la precipitación de **1** y facilitando su purificación (Esquema 23).



Esquema 23. Acoplamiento oxidativo del 1,4-difenil-1,3-butadiino.

El mecanismo de reacción para la obtención de diacetilenos mediante la reacción de Glaser en la modificación de Hay ha sido reportado¹⁰³ y éste ha sido adaptado al 1,4-difenil-1,3-butadiino (Esquema 24).



Esquema 24. Mecanismo de reacción para la obtención del 1,4-difenil-1,3-butadieno (**1**) a partir de la reacción de Glaser-Hay.

El compuesto obtenido fue caracterizado por espectroscopía de IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y DSC. El espectro de IR del compuesto **1** se muestra en la Figura 4, en el que se presentan las bandas de absorción propias del producto: $\nu(\text{C}_{\text{ar}}\text{-H}) = 3050 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2148 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1438, 1484, 1569, 1592 \text{ cm}^{-1}$. Cabe mencionar que no se observan las bandas de absorción características del alquino

terminal correspondiente al fenilacetileno¹⁰⁴: $\nu(\equiv\text{C-H}) = 3287 \text{ cm}^{-1}$, $\omega(\equiv\text{C-H}) = 615 \text{ cm}^{-1}$, por lo que se puede concretar que no existen trazas de precursor. Para confirmar que el compuesto ha sido obtenido, se llevaron a cabo técnicas de caracterización complementarias.

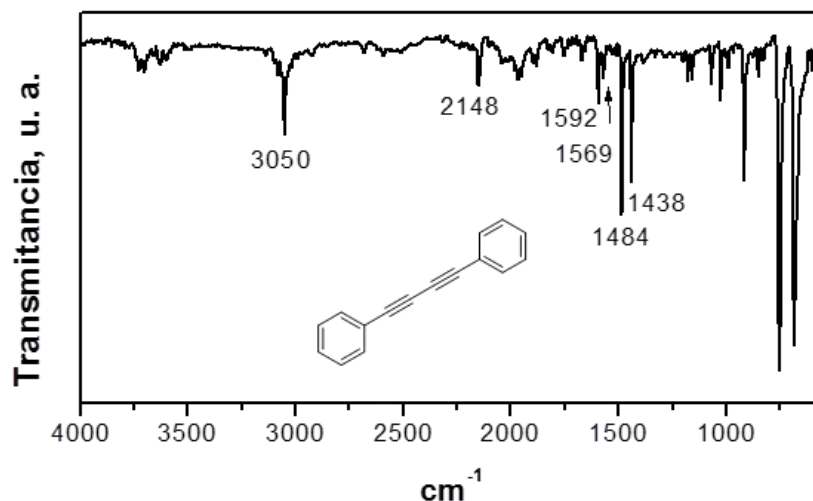


Figura 4. Espectro de IR del 1,4-difenil-1,3-butadiino (**1**).

En la Figura 5, se muestra el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto **1**; se observan las señales correspondientes a protones aromáticos, el multiplete centrado en 7.35 ppm que integra para tres átomos de hidrógeno corresponde a H-5 y H-6 y el multiplete centrado en 7.53 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno corresponde a H-4. Cabe mencionar que no se presenta el singulete correspondiente al protón del alquino terminal del fenilacetileno (3.06 ppm¹⁰⁵).

En el espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del compuesto **1** (Figura 6), se observan las señales correspondientes a los átomos de carbono acetilénicos con desplazamientos químicos de 73.92 ppm (C-1) y 81.55 ppm (C-2), así como las señales de los átomos de carbono aromáticos con desplazamientos químicos de 121.81 (C-3), 128.43 (C-5), 129.19 (C-6) y 132.49 (C-4).

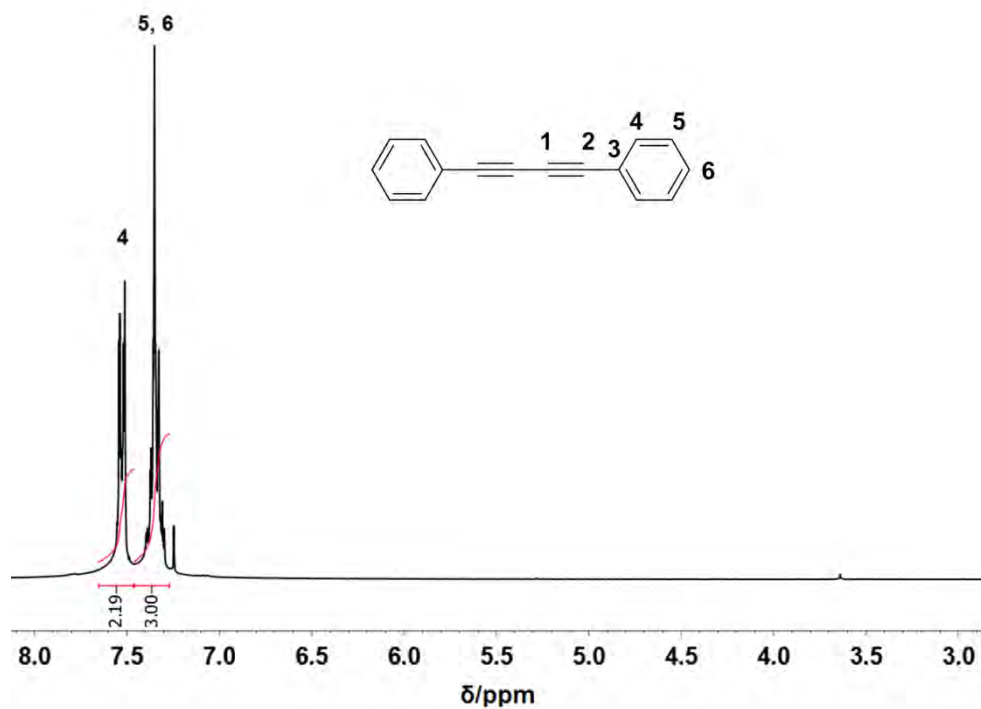


Figura 5. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1) en CDCl_3 .

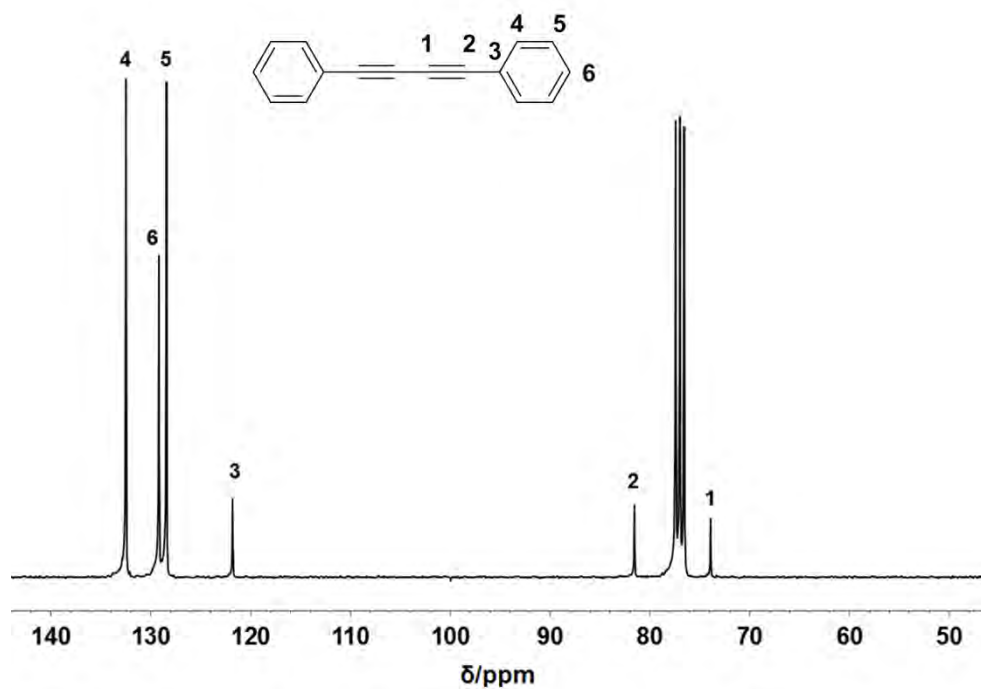


Figura 6. Espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del 1,4-difenil-1,3-butadiino (1) en CDCl_3 .

La temperatura de fusión del compuesto **1** es de 86.5 °C, como se puede observar con la presencia del pico endotérmico en el termograma de DSC (Figura 7), y concuerda con la reportada por Huerta³¹. Por lo tanto, la síntesis y caracterización del compuesto **1** se llevó a cabo satisfactoriamente.

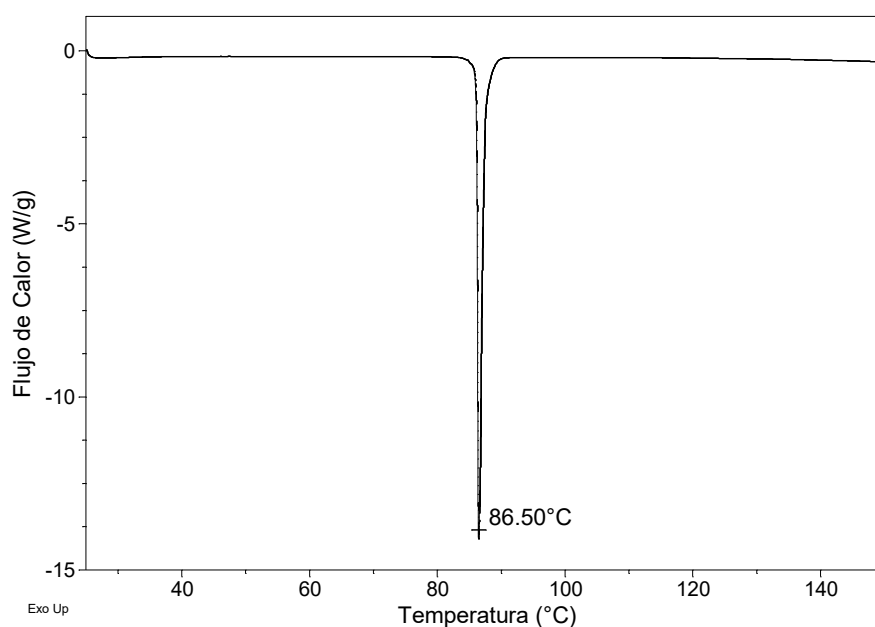
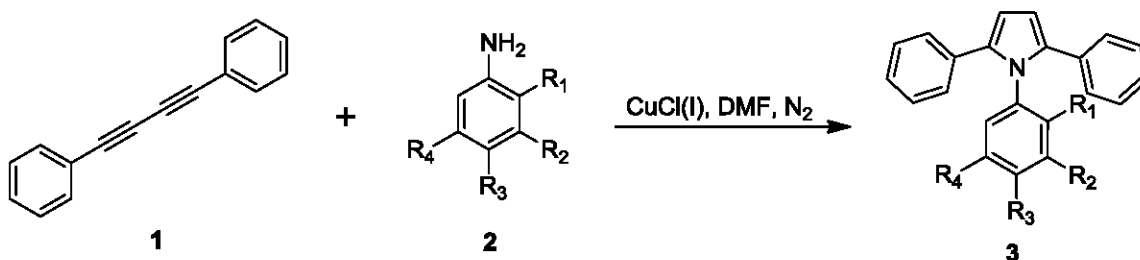


Figura 7. Termograma de DSC del 1,4-difenil-1,3-butadiino (**1**).

3.2.2 Síntesis y caracterización de pirroles 1,2,5-trisustituídos.

Los pirroles trisustituídos fueron sintetizados empleando la reacción reportada por Reisch y Schulte^{37,106,107}. En un estudio previo³¹, se ha reportado que al emplear cloruro de cobre (I) como catalizador en una relación del 20% en mol con respecto al compuesto **1**, se obtienen altos rendimientos; además, de igual modo que en el método reportado, se empleó DMF como disolvente en atmósfera de N₂. En este trabajo, se utilizaron aminas aromáticas sustituidas con grupos electroattractores, como se muestra en el Esquema 25.

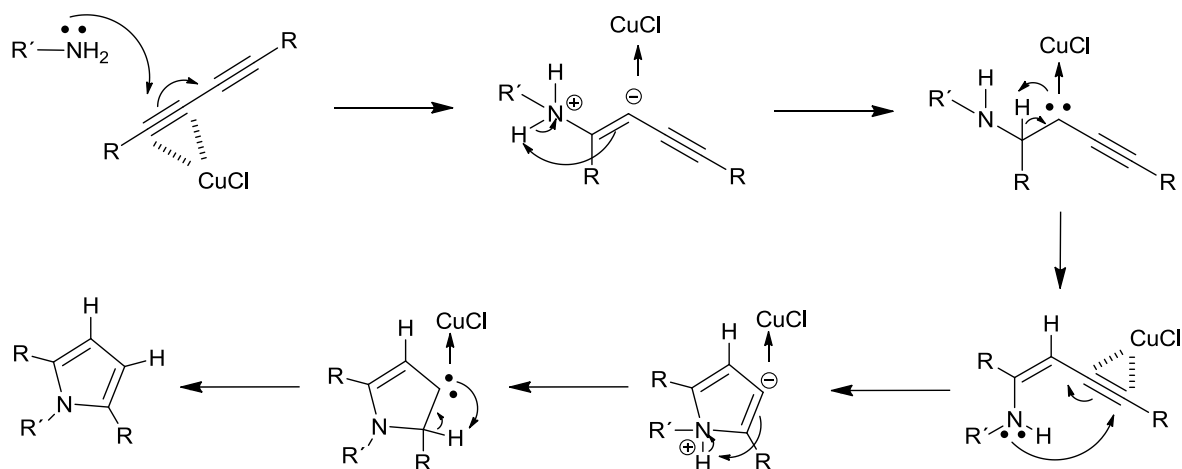


3a	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = F	R ₄ = H	3f	R ₁ = CF ₃	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
3b	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = F	R ₄ = H	3g	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
3c	R ₁ = H	R ₂ = CN	R ₃ = F	R ₄ = H	3h	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = H	R ₄ = COOH
3d	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	3i	R ₁ = H	R ₂ = NO ₂	R ₃ = H	R ₄ = NO ₂
3e	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	3j	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H

Esquema 25. Obtención de pirroles trisustituídos a partir del 1,4-difenil-1,3-butadiino (**1**) con aminas aromáticas (**2**).

Al emplear aminas aromáticas en la reacción de ciclación para la obtención de pirroles se obtienen mejores resultados³¹. Además, en la adición nucleofílica a alquinos se han empleado catalizadores basados en diferentes complejos de metales de transición como Ti, Au, Pd, Ag, Rh, Pt¹⁰⁸; sin embargo, en este trabajo se eligió emplear CuCl (I) como catalizador, ya que es barato y de fácil purificación, además de producir reacciones limpias y altamente selectivas^{31,54}.

El mecanismo de reacción para la obtención de pirroles mediante la reacción de Reisch-Schulte ha sido reportado previamente¹⁰⁹, el cobre permite que la adición de aminas al triple enlace se lleve a cabo con mayor facilidad, dando lugar a intermediarios carbénicos y propiciando la formación del heterociclo. Este mecanismo de reacción ha sido adaptado de la literatura y se muestra en el Esquema 26.



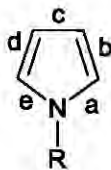
Esquema 26. Mecanismo de reacción para la obtención de pirroles a partir de diacetilenos y aminas en presencia de $CuCl$ (I) como catalizador.

Los rendimientos (%R) de los compuestos obtenidos (Tabla 2), fueron más bajos para los pirroles que poseen sustituyentes en la posición *orto* del anillo aromático sustituido (**3e**, **3f**, **3j**); lo cual se le atribuye al impedimento estérico que estas moléculas presentan¹¹⁰. También se puede observar que cuando los sustituyentes del anillo aromático sustituido se encuentran en las posiciones 3 y 5 (**3h** y **3i**) los compuestos poseen bajos rendimientos debido a que el ataque de la amina al triple enlace del diacetileno no es eficiente porque se encuentra restringida su nucleofilicidad.

Tabla 2. Rendimiento (%R) de los pirroles trisustituidos.

Compuesto	Estructura	%R	Compuesto	Estructura	%R
3a		70	3f		50
3b		80	3g		80
3c		70	3h		40
3d		90	3i		50
3e		50	3j		40

Las reacciones empleadas para la obtención de pirroles han sido clasificadas por Russel¹¹¹, de acuerdo a dos enfoques: i) en intramoleculares e intermoleculares; y ii) por la ubicación de los nuevos enlaces que se generan durante la etapa de formación del anillo de pirrol (Esquema 27).



Esquema 27. Enlaces que describen la formación del pirrol: enlaces ae

Particularmente, la síntesis de pirroles que se realizó en este trabajo, involucra una amina aromática primaria y un sustrato insaturado de cuatro átomos de carbono. Este tipo de reacción es clasificada por Russel como intermolecular del

tipo *ae*, es decir, que los enlaces *a* y *e* son generados por los precursores durante la formación del pirrol.

La caracterización de estos materiales sintetizados se llevó a cabo por espectroscopía de IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, UV-Vis, DSC y DRX.

En la Figura 8 se observa el espectro de IR del compuesto 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (**3d**), en el cual se presentan las bandas de absorción características del compuesto: $\nu(\text{C-H}) = 3060 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1600, 1520, 1485, 1463 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CF}_3) = 1332 \text{ cm}^{-1}$. También puede observarse que la banda característica del precursor (**1**) $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2148 \text{ cm}^{-1}$ ha desaparecido, lo que corrobora la formación del pirrol trisustituído.

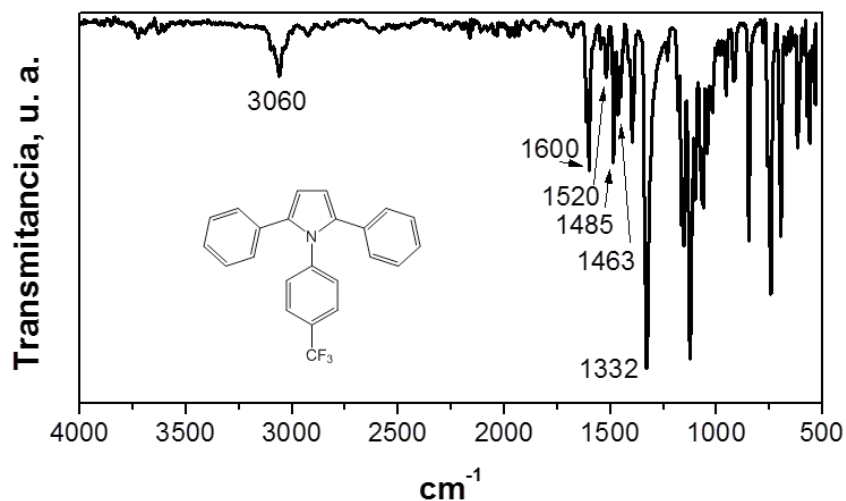


Figura 8. Espectro de IR del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (**3d**).

En la Tabla 3 se muestra un listado de los modos de vibración característicos del resto de los compuestos, en la que se presentan principalmente las bandas de absorción correspondientes a los anillos aromáticos, así como de los grupos sustituyentes, las cuales señalan que la formación de los compuestos se ha efectuado; sin embargo, se llevaron a cabo técnicas de caracterización complementarias para confirmar la formación de los compuestos.

Tabla 3. Bandas de absorción características de los pirroles trisustituidos.

Compuesto	Bandas de absorción
3a	$\nu(\text{C-H}) = 3070 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1398 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-N}) = 1287 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-F}) = 1229 \text{ cm}^{-1}$.
3b	$\nu(\text{C-H}) = 3070 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1600 \text{ cm}^{-1}$, 1504 cm^{-1} , 1482 cm^{-1} , 1433 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1319 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CF}_3) = 1321 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-F}) = 1120 \text{ cm}^{-1}$.
3c	$\nu(\text{C-H}) = 3061 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1598 \text{ cm}^{-1}$, 1499 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1338 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-F}) = 1228 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}\equiv\text{N}) = 2232 \text{ cm}^{-1}$.
3e	$\nu(\text{C-H}) = 3048 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1603 \text{ cm}^{-1}$, 1461 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1360 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1510 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1376 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NO}_2) = 842 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CF}_3) = 1243 \text{ cm}^{-1}$.
3f	$\nu(\text{C-H}) = 3048 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1592 \text{ cm}^{-1}$, 1568 cm^{-1} , 1484 cm^{-1} , 1439 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1363 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1529 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{C-NO}_2) = 1385 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NO}_2) = 849 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CF}_3) = 1285 \text{ cm}^{-1}$.
3g	$\nu(\text{C-H}) = 3069 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1598 \text{ cm}^{-1}$, 1488 cm^{-1} , 1449 cm^{-1} , 1417 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1365 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1535 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1301 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NO}_2) = 852 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CF}_3) = 1245 \text{ cm}^{-1}$.
3h	$\nu(\text{C-H}) = 3037 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1609 \text{ cm}^{-1}$, 1587 cm^{-1} , 1479 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1308 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=O}) = 1721 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C-O}) = 1284 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{CF}_3) = 1285 \text{ cm}^{-1}$.
3i	$\nu(\text{C-H}) = 3075 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1599 \text{ cm}^{-1}$, 1483 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1382 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1537 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1335 \text{ cm}^{-1}$; $\delta(\text{NO}_2) = 847 \text{ cm}^{-1}$.
3j	$\nu(\text{C-H}) = 3054 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1596 \text{ cm}^{-1}$, 1570 cm^{-1} , 1489 cm^{-1} , 1441 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-N}) = 1379 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2) = 1539 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2) = 1382 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{NO}_2) = 848 \text{ cm}^{-1}$.

En la Figura 9 se muestra el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del compuesto **3d**, en el cual se pueden observar sus señales características. El singulete que se presenta con un desplazamiento químico de 6.49 ppm y que integra para un átomo de hidrógeno es característico de la formación del pirrol por lo que corresponde a H-1. El doblete con un desplazamiento químico de 7.48 ppm y que integra para un átomo de

hidrógeno corresponde a H-9 que es el protón más desplazado hacia campo bajo y el más desprotegido por el efecto inductivo del grupo $-\text{CF}_3$. En la región de los aromáticos, se presenta un multiplete centrado en 7.03 ppm que integra para dos átomos de hidrógeno que corresponde a H-5, el doblete centrado en 7.10 ppm que integra para un átomo de hidrógeno que corresponde a H-6, también se puede observar el doblete centrado en 7.18 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno, correspondiente a H-4. Finalmente, se puede observar el doblete centrado en 7.20 ppm que integra para un átomo de hidrógeno, el cual corresponde a H-8.

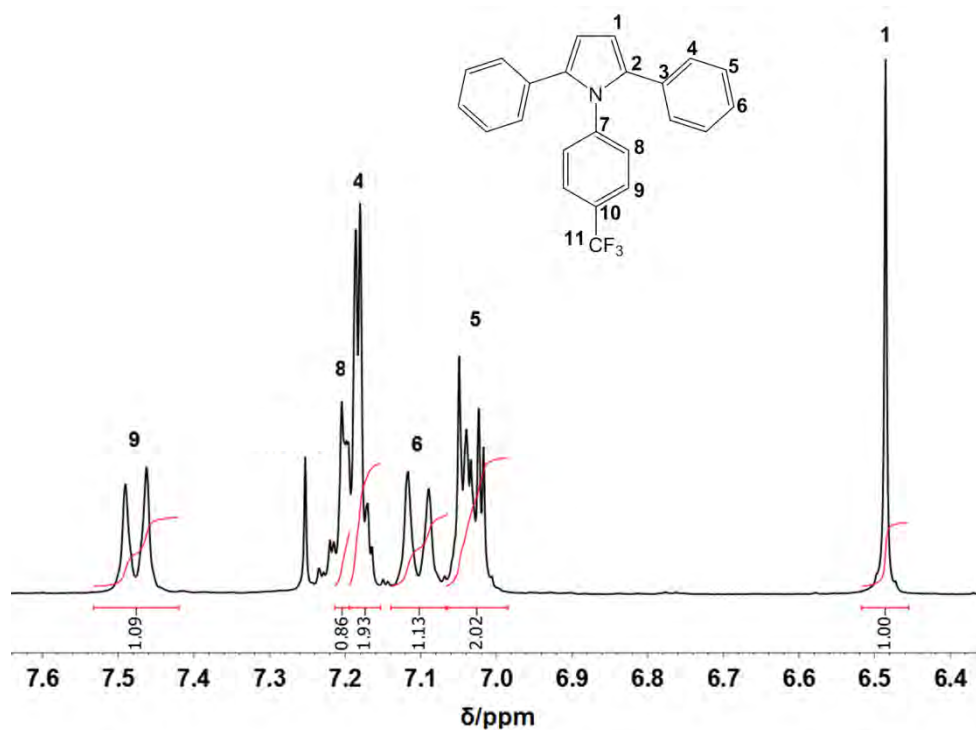


Figura 9. Espectro de ^1H -RMN del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (**3d**) en CDCl_3 .

En la Figura 10 se expone el espectro de ^{13}C -RMN del compuesto **3d**, en el cual se aprecia una señal con un desplazamiento químico de 110.69 ppm que corresponde al átomo C-1 de la molécula, que es la señal particular que se presenta en la formación de pirroles. También es posible distinguir el carbono cuaternario C-7 a 142.01 ppm. El resto de las señales se presentan en la región

de los aromáticos, de los cuales destacan las señales que se presentan a 128.88 y 128.10 ppm correspondientes a los átomos de carbono C-5 y C-4, respectivamente. Cabe mencionar que las señales correspondientes a los átomos de carbono de los grupos acetilénicos del precursor (73.92 ppm y 81.55 ppm) han desaparecido, lo que corrobora la formación del compuesto deseado.

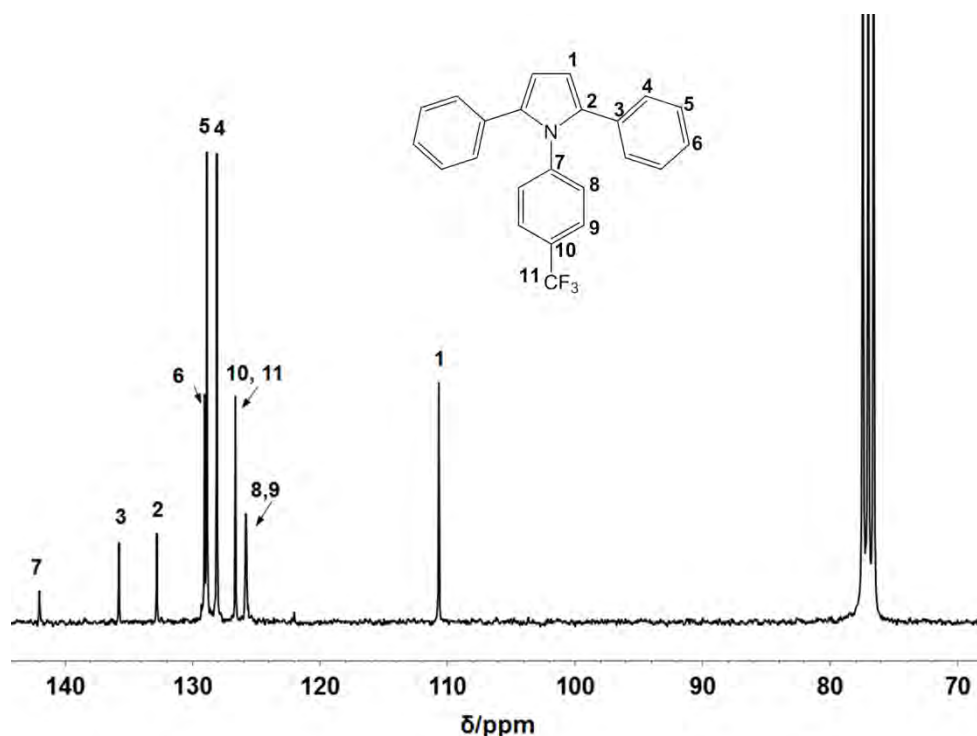


Figura 10. Espectro de ^{13}C -RMN del 2,5-difenil-1-(4-(trifluorometil)fenil)-1H-pirrol (**3d**) en CDCl_3 .

Las señales características de la formación del pirrol en los espectros de ^1H -RMN y de ^{13}C -RMN son las señales que corresponden al átomo de hidrógeno H-1, así como al átomo de carbono C-1, que son enlistadas en la Tabla 4 para el resto de los compuestos. En la tabla se puede observar que las señales del H-1 para los compuestos sintetizados se encuentran en un intervalo de 6.47-6.78 ppm y las señales del C-1 se encuentran en un intervalo de 107.20-111.70 ppm, que es el principal indicio de que la formación de los compuestos se ha realizado.

Cabe mencionar, que el efecto inductivo producido por los sustituyentes electroattractores se ve reflejado en el desplazamiento químico de las señales correspondientes a los átomos H-1 de los compuestos. Para los compuestos que presentan un efecto inductivo fuerte (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3g**, **3i**), los protones se encuentran muy desprotegidos, por lo que las señales características de la formación del pirrol H-1 se presentan a desplazamientos químicos menores (6.47-6.55 ppm), mientras que los protones H-1 de compuestos con efectos inductivos débiles (**3e**, **3f**, **3h**, **3j**) se encuentran poco desprotegidos, por lo que exhiben la señal H-1 en desplazamientos químicos mayores (6.73-6.78 ppm).

Tabla 4. Señales de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN características de los pirroles trisustituídos.

Compuesto	Desplazamientos químicos	
	H-1 (ppm)	C-1 (ppm)
3a	6.50	110.00
3b	6.48	110.48
3c	6.47	110.77
3d	6.49	110.69
3e	6.78	107.25
3f	6.78	107.24
3g	6.51	111.70
3h	6.73	107.21
3i	6.55	110.98
3j	6.73	107.20

Del mismo modo, el efecto inductivo de las moléculas se ve reflejado en los desplazamiento químicos de las señales correspondientes a los átomos C-1, ya

que esta señal de cuatro compuestos se encuentra por debajo de un desplazamiento químico de 110 ppm, que se atribuye al efecto inductivo débil de sus sustituyentes. Entre estos compuestos se encuentran aquellos que poseen dos sustituyentes distribuidos en las posiciones *orto* y *para* (**3e**, **3f** y **3j**) o en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático sustituido (**3h**); sin embargo, el compuesto **3i** por el tipo de sustituyentes que posee (-NO₂) tiene como consecuencia un efecto inductivo fuerte provocando que la señal para C-1 se encuentre por arriba de 110 ppm. El resto de los compuestos, tienen un sólo sustituyente en la posición *para* o dos sustituyentes en las posiciones *meta* y *para*, exhiben la señal característica del pirrol C-1 por encima de 110 ppm que se debe al fuerte efecto inductivo producido por sus grupos electroattractores.

La determinación de las temperaturas de los pirroles trisustituídos es parte fundamental de la caracterización, porque de éstas puede depender el uso y/o aplicación que se les pueda dar.

Como se muestra en la Tabla 5, las temperaturas de fusión de los materiales varían en un intervalo de 56-256 °C. Los materiales que poseen los puntos de fusión más bajos son los que tienen sustituyentes en la posición *orto* y *para* del anillo aromático sustituido (**3e**, **3f**, **3j**) o que los sustituyentes del anillo aromático sustituido se encuentran en las posiciones 3 y 5, como es el caso del compuesto (**3h**); no obstante, el compuesto **3i** presenta un alto punto de fusión debido al tipo de sustituyentes que posee ya que ambos son grupos -NO₂. Los compuestos que tienen un sustituyente en la posición *para* o dos sustituyentes distribuidos en las posiciones *meta* y *para* (**3a**, **3b**, **3c**, **3d**, **3g**) muestran altos puntos de fusión.

Tabla 5. Temperaturas de fusión de los pirroles trisustituidos.

Compuesto	T _f (°C)
3a	256
3b	211
3c	244
3d	209
3e	79
3f	80
3g	185
3h	81
3i	216
3j	56

Mediante DRX se obtuvieron los patrones que se muestran en la Figura 11 y se puede observar que todos los pirroles trisustituidos son compuestos cristalinos, esta información es de vital importancia para la determinación de los valores de *band gap* óptico.

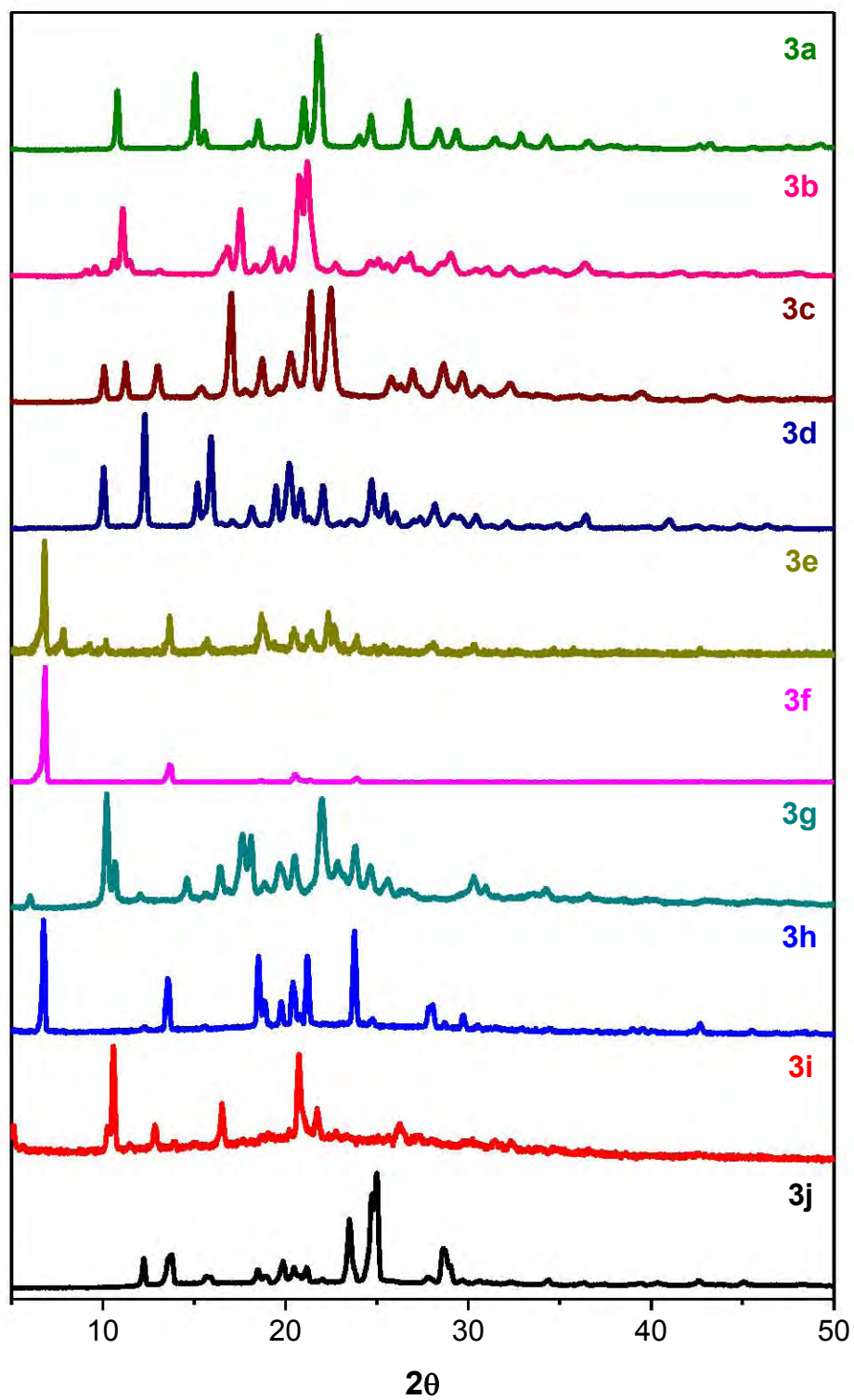


Figura 11. Patrones de DRX de los pirroles trisustituídos.

Las mediciones de absorción óptica son ampliamente utilizadas para la caracterización de las propiedades electrónicas de los materiales. Los espectros de UV-Vis de los pirroles trisustituidos se muestran en la Figura 12.

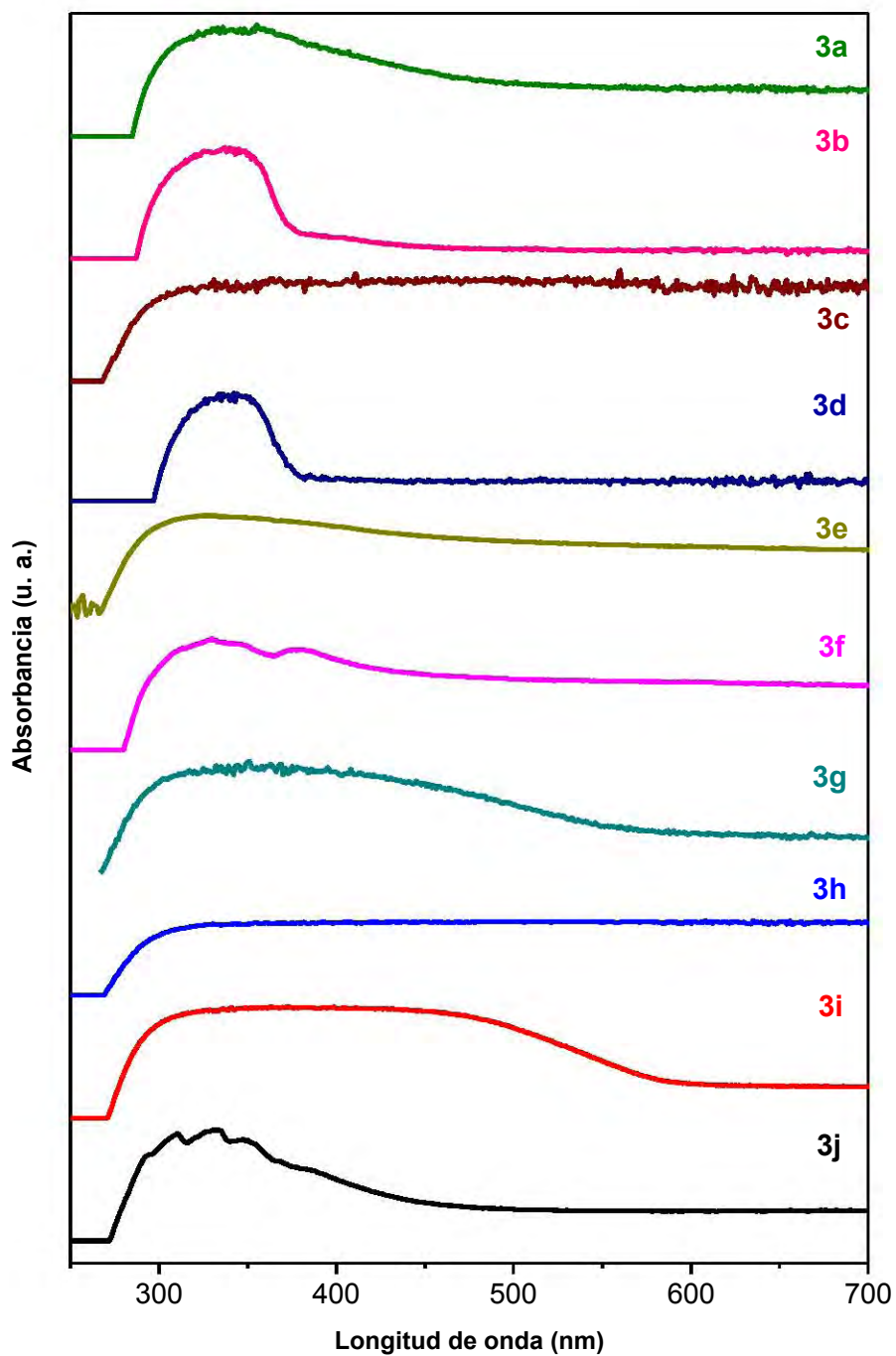


Figura 12. Espectros de UV-Vis de los compuestos **3a-3j**.

La banda intermolecular que aparece en la región de alta energía en un intervalo de 280-380 nm pertenece a las transiciones electrónicas en los compuestos, esto se debe a la deslocalización electrónica que existe en la estructura conjugada del material. Las transiciones electrónicas conocidas se muestran en la Tabla 6, su presencia ayuda a confirmar la estructura de las sustancias sintetizadas.

Tabla 6. Transiciones electrónicas de los compuestos **3a-3j**.

Compuesto	λ (nm)	Identificación
3a	355	Pirrol
	321	Anillo aromático sustituido
3b	347	Pirrol
	325	Anillo aromático sustituido
3c	350	Pirrol
	320	Anillo aromático sustituido
3d	349	Pirrol
	325	Anillo aromático sustituido
3e	350	Pirrol
	330	Grupo $-\text{NO}_2$
	320	Anillo aromático sustituido
3f	345	Pirrol
	330	Grupo $-\text{NO}_2$
	313	Anillo aromático sustituido
3g	350	Pirrol
	330	Grupo $-\text{NO}_2$
	320	Anillo aromático sustituido
3h	350	Pirrol
	320	Anillo aromático sustituido
3i	350	Pirrol
	330	Grupo $-\text{NO}_2$
	322	Anillo aromático sustituido
3j	347	Pirrol
	333	Grupo $-\text{NO}_2$
	310	Anillo aromático sustituido

Los diferentes sustituyentes electroattractores proporcionan características adicionales en los espectros. La presencia del grupo $-\text{NO}_2$ y su posición (*para*) en

el anillo aromático, además de contar con otro sustituyente en la posición *orto*, origina que las bandas de absorción sean más nítidas que el resto de los compuestos, como es el caso del compuesto **3j** (el cual posee dos grupos $-\text{NO}_2$ en las posiciones *orto* y *para*) seguido por el compuesto **3f** (el cual posee un grupo $-\text{NO}_2$ en la posición *para* y un grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *orto*). Cuando se tiene al menos un grupo $-\text{NO}_2$ en la estructura, modificando las posiciones anteriores, como el caso de los compuestos **3e**, **3g** y **3i**, la banda de absorción es más ancha. La presencia del grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *para* en el compuesto **3d** ocasiona una banda de absorción estrecha, de manera similar ocurre con el compuesto **3b**; el cual, además de poseer un grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *meta*, también cuenta con un grupo $-\text{F}$ en la posición *para*. Sin embargo, cuando sólo se tiene el grupo $-\text{F}$ en la posición *para* (**3a**) resulta en una ancha banda de absorción. Lo mismo ocurre con el compuesto **3c**, el cual cuenta con un grupo $-\text{CN}$ en la posición *meta* y un grupo $-\text{F}$ en la posición *para* del compuesto, y con el compuesto **3h**, que tiene los grupos $-\text{CF}_3$ y $-\text{COOH}$ en las posiciones 3 y 5 del anillo aromático.

3.2.3 *Band gap* óptico en los pirroles trisustituídos.

Los pirroles trisustituídos fueron caracterizados por DRX (Figura 11) para determinar el tipo de transiciones presentes en el material, los cuales presentaron reflexiones propias de materiales cristalinos, por lo tanto, las transiciones electrónicas que se tienen en los materiales son transiciones directas. Con el conocimiento de esta información se empleó el método de Tauc para trazar las gráficas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (Figura 13), con el fin de determinar el *band gap* óptico de los materiales, en las cuales se identificó la zona lineal que fue extrapolada hasta la intersección con el eje $h\nu$ y el punto de intersección con la abscisa se considera el *band gap* óptico de cada material. Los resultados numéricos obtenidos se muestran en la Tabla 7, en la que se puede apreciar que los compuestos **3a**, **3b**, **3c**, **3d** y **3h** tienen un *band gap* de Tauc considerablemente diferente del obtenido por el método de DFT.

Para corroborar el *band gap* obtenido por el método de Tauc y determinar la influencia del espesor en los valores de *band gap* de los compuestos, se llevó a cabo la determinación del *band gap* óptico empleando la metodología propuesta por Cody, que consiste en extrapolar la tendencia lineal observada en las gráficas $(\alpha/h\nu)^2$ vs. $h\nu$ (Figura 14) hasta hallar la intersección con el eje $h\nu$. El valor de la intersección del eje de la abscisa corresponde al valor del *band gap* de Cody, estos valores se presentan en la Tabla 7 para los diferentes compuestos.

Al comparar los valores de *band gap* obtenidos por el método de Tauc y el método de Cody se puede observar que no existen diferencias significativas en la mayoría de los compuestos; sin embargo, en los compuestos **3c** y **3h** si existe una gran diferencia ya que por el método de Tauc se obtienen valores de *band gap* muy pequeños cercanos a 1 eV y por el método de Cody estos materiales se comportan como aislantes; además, por el método de DFT se tienen valores de *band gap* de 3.5 eV (**3c**) y 3.3 eV (**3h**), por lo que parece que el comportamiento aislante rige a los materiales **3c** y **3h**.

En los compuestos que contienen al menos un grupo $-\text{NO}_2$ (**3e**, **3f**, **3g**, **3i** y **3j**) los valores de *band gap* obtenidos por el método de Tauc son muy similares a los obtenidos por el método de Cody y el método de DFT.

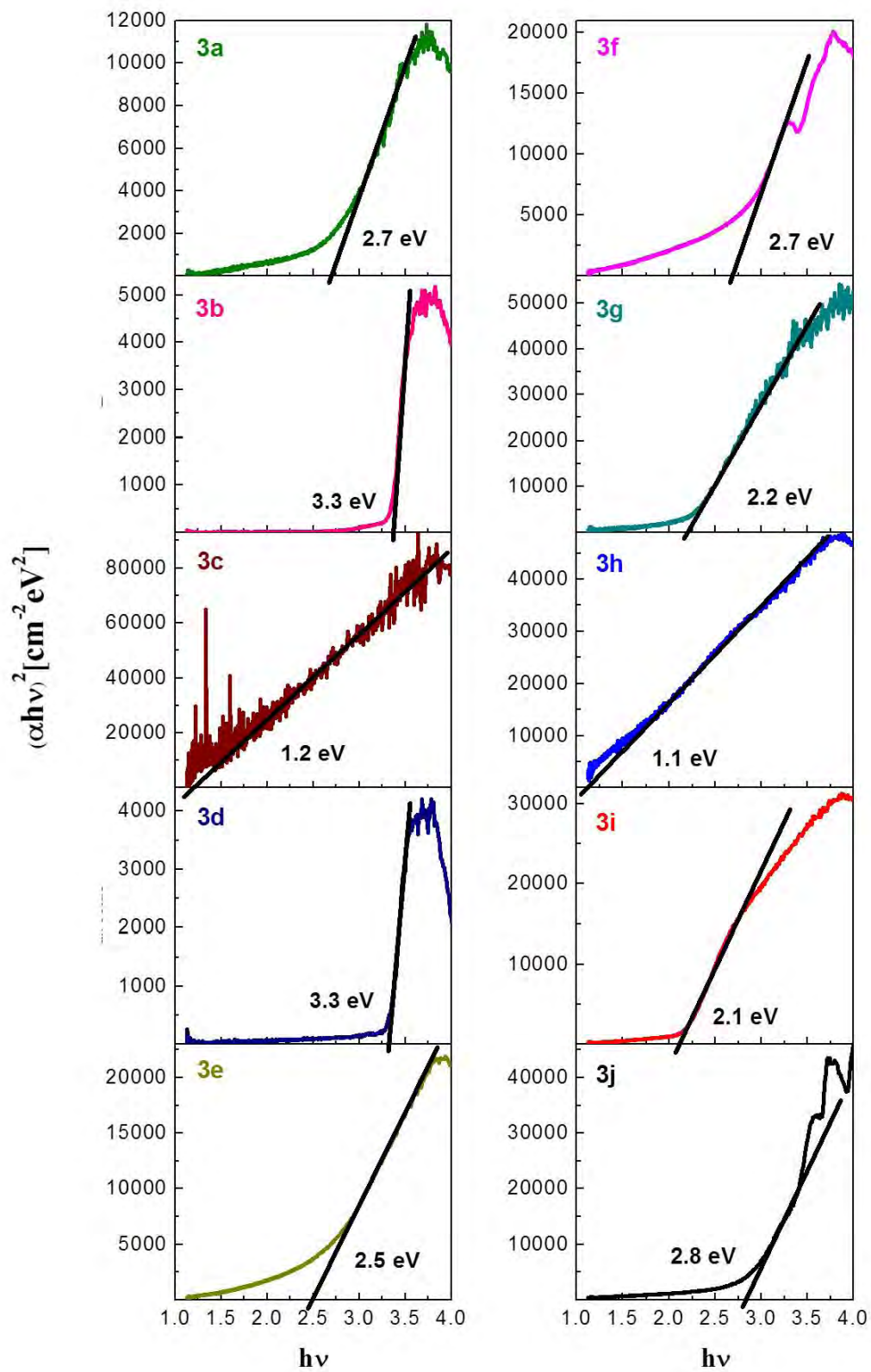


Figura 13. Gráficas obtenidas por el método de Tauc de los compuestos **3a-3j** para la determinación del *band gap* óptico.

Tabla 7. Comparación de los valores de *band gap* de los compuestos **3a-3j** obtenidos por el método de DFT, de Tauc y de Cody.

Compuesto	<i>Band gap</i> (eV)		
	DFT	Tauc	Cody
3a	4.55	2.7	2.4
3b	3.89	3.3	3.2
3c	3.57	1.2	---
3d	4.00	3.3	3.2
3e	2.42	2.5	2.6
3f	2.75	2.7	2.9
3g	2.34	2.2	2.1
3h	3.35	1.1	---
3i	2.10	2.1	2.0
3j	2.45	2.8	2.6

Además, dentro estos compuestos se encuentran los que presentan menores valores de *band gap*, como el compuesto **3i**, el cual posee dos grupos $-\text{NO}_2$ en las posiciones 3,5 de anillo aromático unido al átomo de nitrógeno, seguido del compuesto **3g**, el cual cuenta con un grupo $-\text{NO}_2$ en la posición *para* y un grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *meta* del anillo aromático sustituido. Cuando los sustituyentes se encuentran en las posiciones *orto* y *para*, se observa un incremento en los valores de *band gap* como ocurre en los compuestos **3e**, **3f** y **3j**. Sin embargo, la combinación más favorecida, al poseer el menor *band gap*, se presenta al contar con un grupo $-\text{NO}_2$ en la posición *orto* y un grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *para* (**3e**). Los compuestos que no cuentan con el grupo $-\text{NO}_2$ en su estructura (**3a**, **3b** y **3d**), presentan valores de *band gap* óptico menores a los obtenidos por el método de DFT, la diferencia se le puede atribuir a un proceso de transporte de carga basado en saltos, en el que las cargas eléctricas se desplazan fácilmente entre estructuras ordenadas.

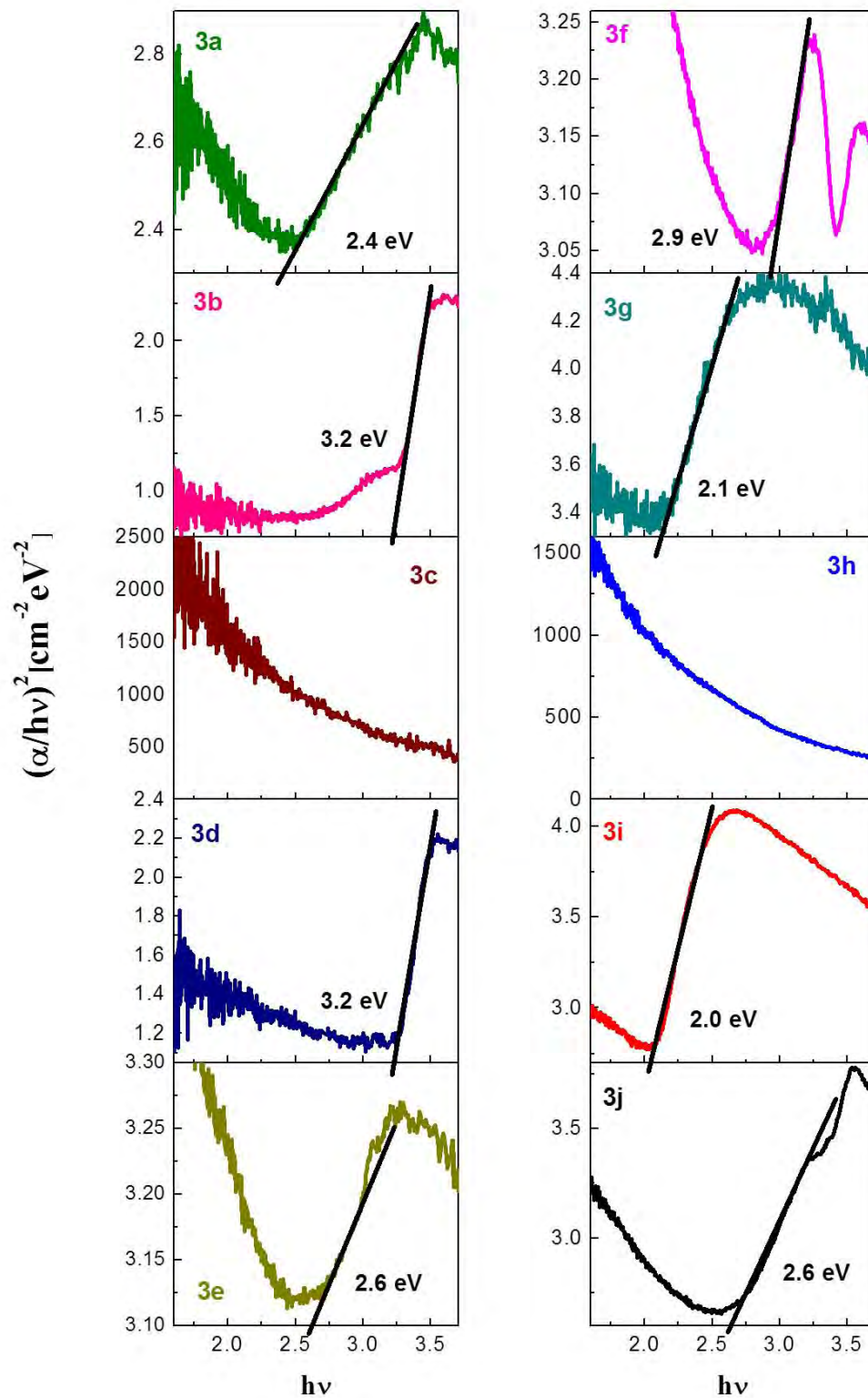


Figura 14. Gráficas obtenidas por el método de Cody de los compuestos **3a-3j** para la determinación del *band gap* óptico.

De los pirroles trisustituídos que no cuentan con el grupo $-\text{NO}_2$, el que presenta el menor valor de *band gap* óptico, es el compuesto **3a**, el cual tiene como único sustituyente al grupo $-\text{F}$ en la posición *para* del anillo aromático sustituido. Cuando el compuesto posee al grupo $-\text{CF}_3$ sus valores de *band gap* ópticos se incrementan, como ocurre en los compuestos **3b** y **3d**; el compuesto **3b** tiene como sustituyentes al grupo $-\text{CF}_3$ y al grupo $-\text{F}$ en las posiciones *meta* y *para* respectivamente, mientras que el compuesto **3d** cuenta el grupo $-\text{CF}_3$ como único sustituyente en la posición *para*.

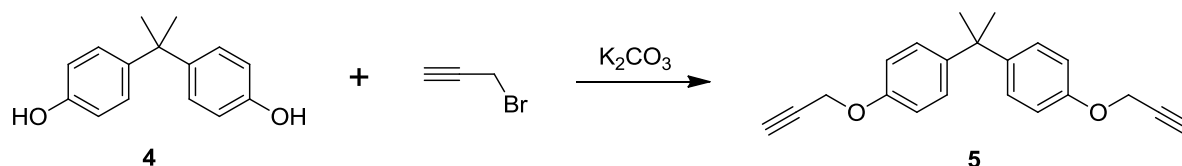
Finalmente, se observa que los valores de *band gap* óptico obtenidos por los métodos de Tauc y Cody para los compuestos **3a**, **3b**, **3d**, **3e**, **3f**, **3g**, **3i**, **3j** se encuentran dentro del intervalo establecido para los semiconductores orgánicos. Por lo tanto, estos materiales pueden ser considerados para su uso en la producción de dispositivos optoelectrónicos. Los pirroles trisustituídos con al menos un grupo $-\text{NO}_2$ en su estructura pueden comportarse como semiconductores tipo *p* y los materiales que poseen los grupos $-\text{F}$ y $-\text{CF}_3$ como semiconductores tipo *n*.

3.3 Síntesis polimérica: acoplamiento oxidativo.

3.3.1 Síntesis y caracterización del monómero 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**).

Para llevar a cabo la síntesis del primer polímero con grupos diacetilénicos en su estructura, se efectuó la síntesis del monómero 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**) mediante la reacción de Williamson¹¹², que consiste básicamente en una sustitución nucleofílica bimolecular entre bisfenol A (**4**) y bromuro de propargilo, empleando K_2CO_3 para conseguir condiciones básicas (Esquema 28). El disolvente empleado fue acetona para llevar a cabo su

eliminación fácilmente como lo reporta McArdle⁹³, ya que en reportes anteriores se ha empleado DMF, DMA y DMSO¹¹³. El rendimiento obtenido fue del 90%.



Esquema 28. Obtención del monómero 2,2-*bis*(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**).

El mecanismo de reacción para la obtención del compuesto **5**, implica una sustitución nucleofílica bimolecular y se encuentra representado en el Esquema 29.



Esquema 29. Mecanismo de reacción de la SN2 para la obtención del 2,2-*bis*(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**).

El monómero sintetizado fue caracterizado por espectroscopía de IR, de ¹H-RMN, de ¹³C-RMN y DSC. El espectro de IR del compuesto **5** se muestra en la Figura 15; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y se observan las principales bandas de absorción características del compuesto como $\nu(\equiv\text{C}-\text{H}) = 3285 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2120 \text{ cm}^{-1}$, que corresponden al grupo alquino presente en el compuesto; las señales restantes corresponden a las bandas de absorción siguientes: $\nu_{\text{A}}(\text{C}-\text{H}) = 2968 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{S}}(\text{C}-\text{H}) = 2873 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1603 \text{ cm}^{-1}$, 1504 cm^{-1} , 1448 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}) = 1214 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{O}-\text{CH}_2) = 1012 \text{ cm}^{-1}$. Aunado a la presencia de estas bandas de absorción características, cabe mencionar que no existe la presencia de una banda ancha alrededor de 3320 cm^{-1} , la cual correspondería a la banda de absorción de grupo $-\text{OH}$ presente en el precursor, lo que permite corroborar la obtención del monómero deseado; sin embargo, se

usaron técnicas de caracterización complementarias para confirmar dicho resultado.

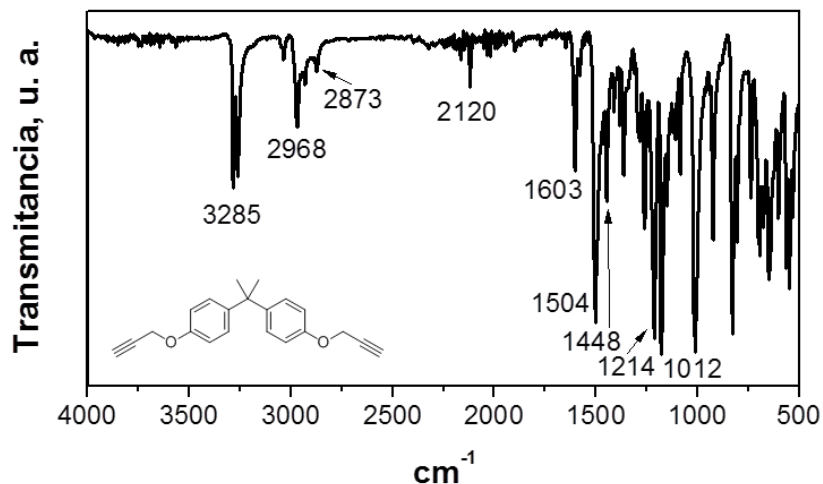


Figura 15. Espectro de IR del 2,2-*bis*(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**).

En el espectro de ¹H-RMN del compuesto **5** (Figura 16), se puede observar la señal característica del compuesto perteneciente al acetileno terminal (H-1), que es el triplete con un desplazamiento químico de 2.50 ppm y que integra para un átomo de hidrógeno. El singulete que se presenta en 1.64 ppm y que integra para tres átomos de hidrógeno es propio del grupo -CH₃ (H-9). También se puede observar el doblete centrado en 4.65 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno, que corresponde a los protones del metileno (H-3). En la región de los aromáticos, se presenta un par de multipletes centrados en 6.87 y 7.15 ppm y cada uno integra para dos átomos de hidrógeno, los cuales se atribuyen al H-5 y H-6, respectivamente.

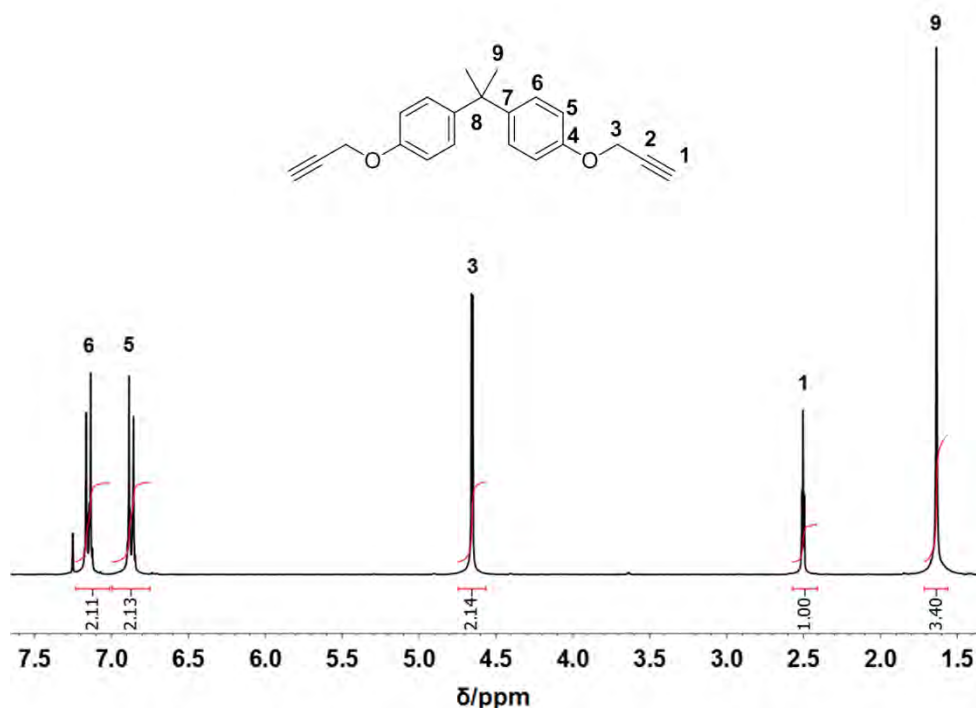


Figura 16. Espectro de ¹H-RMN de del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**) en CDCl₃.

En la Figura 17 se exhibe el espectro de ¹³C-RMN del monómero **5**. Las señales con desplazamientos químicos de 75.32 y 78.80 ppm corresponden a los átomos de carbono del acetileno terminal: C-1 y C-2. También aparecen las señales correspondientes a carbonos cuaternarios C-7 y C-4 con desplazamientos químicos de 143.91 y 155.46 ppm respectivamente. En la región de los aromáticos se ubican las señales pertenecientes a los átomos de carbono (C-5 y C-6) del anillo aromático en 114.22 y 127.74 ppm. Finalmente, en la región de los alifáticos se encuentran las señales concernientes a los átomos de carbono C-3, C-8 y C-9, con desplazamientos químicos de 55.81, 41.77 y 31.00 ppm correspondientemente.

Las señales características del compuesto correspondientes al acetileno terminal se pueden apreciar en el espectro de ¹H-RMN y de ¹³C-RMN, que confirma la formación del monómero **5**.

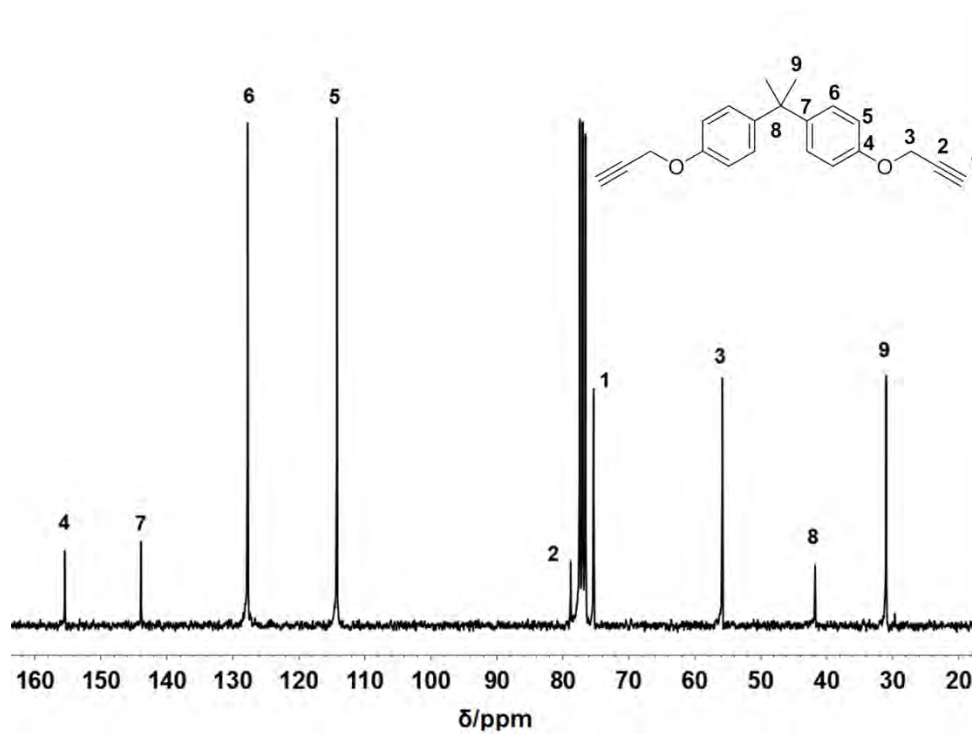


Figura 17. Espectro de ¹³C-RMN de del 2,2-*bis*(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**) en CDCl₃.

Para culminar la caracterización del monómero **5**, se llevó a cabo la determinación de su punto de fusión. En la Figura 18 se muestra el termograma de DSC, en la cual se observa el pico endotérmico a la temperatura de 80.4 °C correspondiente a la temperatura de fusión del monómero, la cual difiere de la temperatura de fusión reportada por Wu¹³ que fue de 84-85 °C, dicha diferencia puede adjudicarse a los equipos empleados.

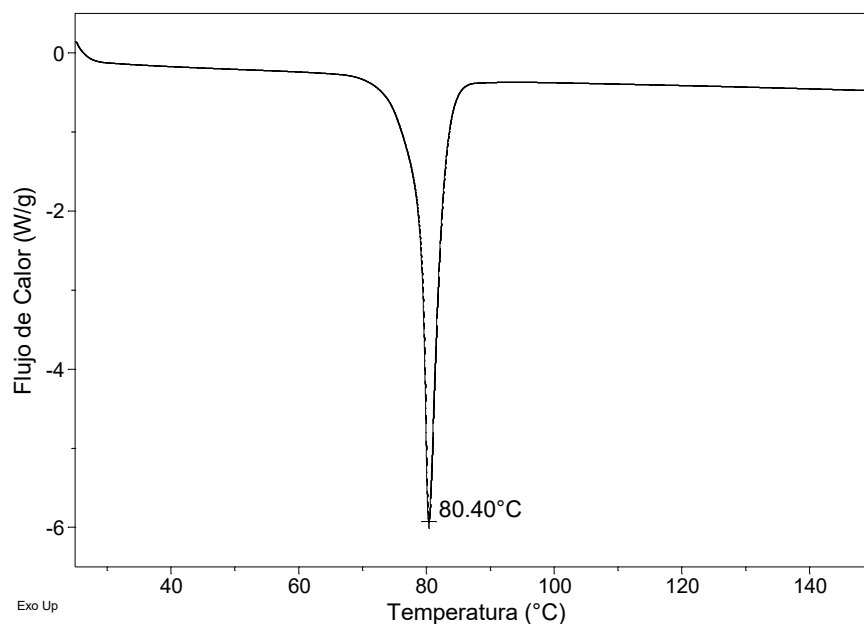
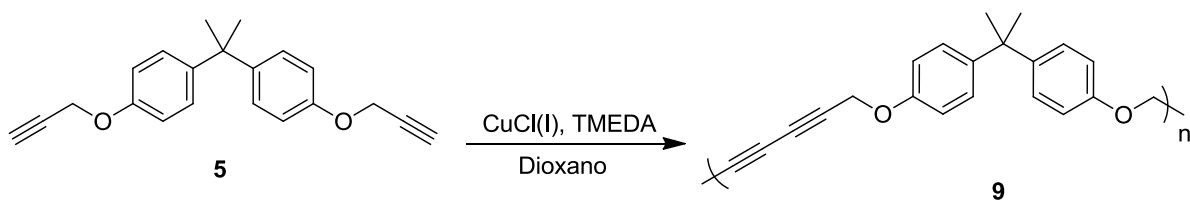


Figura 18. Termograma de DSC del 2,2-*bis*(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**).

3.3.2 Polimerización del 2,2-*bis*(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**) y su caracterización.

La polimerización del monómero **5** (Esquema 30) se llevó a cabo mediante la reacción de acoplamiento oxidativo de Glaser-Hay^{24,25}, que consiste en el acoplamiento por oxidación de los dos átomos de hidrógeno terminales de los triples enlaces del monómero, para formar dos triples enlaces carbono-carbono en la cadena principal del polímero. Anteriormente, se ha reportado la obtención del polímero **9** empleando ortodichlorobenceno como disolvente³¹; sin embargo, en este trabajo se empleó dioxano, porque de esta manera el procesamiento del producto obtenido es más factible. De igual modo que en la síntesis del 1,4-difenilbuta-1,3-diino (**1**) se empleó CuCl (I) como catalizador y TMEDA como ligante complejante bidentado.



Esquema 30. Polimerización por acoplamiento oxidativo del 2,2-bis(4-(prop-2-iniloxi)fenil)propano (**5**).

El polímero **9** es un sólido amorfo soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos. Una de propiedades del polímero **9** es que el entrecruzamiento de sus cadenas requiere poca energía térmica o puede llevarse a cabo por efecto de la radiación solar¹¹⁴, provocando que el polímero sea insoluble. El entrecruzamiento también depende de la cantidad empleada de CuCl (I), una concentración alta de CuCl (I) en el medio promueve un entrecruzamiento de las cadenas en estado sólido; sin embargo, si se emplea una concentración baja de CuCl (I) puede causar una polimerización incompleta y; por lo tanto, bajos pesos moleculares o tiempos prolongados de polimerización¹¹⁴. Una medida tomada para la asequible eliminación del CuCl fue el empleo de dioxano como disolvente y, de este modo, impedir un entrecruzamiento en estado sólido, además de evitar su almacenamiento al prepararlo antes de proceder a su modificación química mediante la adición de aminas.

El mecanismo de reacción ya ha sido reportado por Fomina y colaboradores¹⁰³, el cual se ha mostrado anteriormente en este trabajo en el Esquema 24.

El polímero obtenido fue caracterizado por espectroscopía de IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, TGA, DSC y GPC.

En el espectro de IR del polímero **9** (Figura 19), se pueden apreciar las bandas características pertenecientes al polímero: $\nu_A(\text{C-H}) = 2966 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_S(\text{C-H}) = 2869 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2084 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1608 \text{ cm}^{-1}$, 1505 cm^{-1} , 1446 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}) =$

1214 cm^{-1} y $\nu(\text{O-CH}_2) = 1022\text{ cm}^{-1}$; a las cuales se le suma la ausencia de la banda de absorción correspondiente al alquino terminal del monómero precursor: $\nu(\equiv\text{C-H}) = 3285\text{ cm}^{-1}$, que significa que la obtención del polímero deseado se ha llevado a cabo; no obstante, se realizaron técnicas de caracterización adicionales para reafirmar el resultado obtenido.

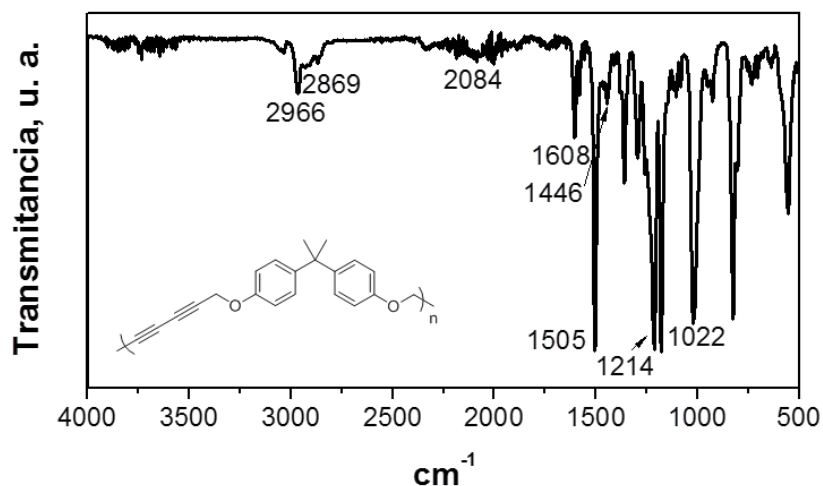


Figura 19. Espectro de IR del polímero **9**.

En la Figura 20 se muestra el espectro de $^1\text{H-RMN}$ de polímero **9** y se pueden observar las señales siguientes: el singulete que se presenta con un desplazamiento químico de 1.62 ppm y que integra para tres átomos de hidrógeno corresponde a los protones del grupo metilo (H-9), el singulete con un desplazamiento químico de 4.69 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno pertenece a los protones del metileno (H-3) y finalmente en la región de los protones aromáticos se pueden apreciar dos dobletes centrados en 6.82 y 7.13 ppm y que conciernen a los protones H-5 y H-6 respectivamente. Cabe señalar, que no existe la presencia de la señal característica del monómero precursor (**5**) correspondiente al acetileno terminal (2.50 ppm).

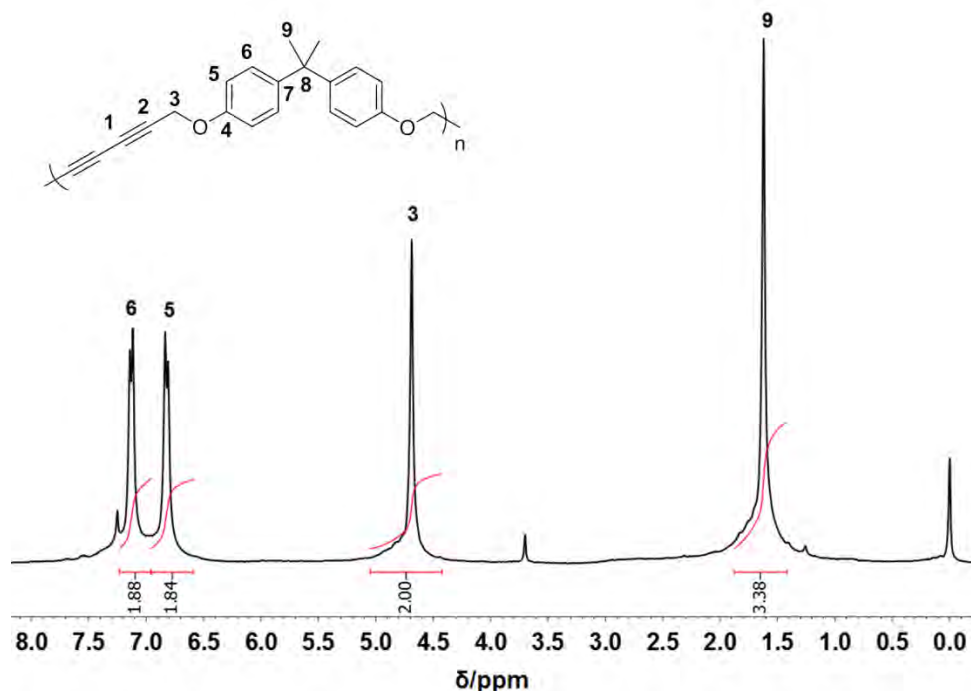


Figura 20. Espectro de ^1H -RMN del polímero **9** en CDCl_3 .

En el espectro de ^{13}C -RMN (Figura 21) se pueden observar las señales características del polímero, como son las que se atribuyen al acetileno (C-1 y C-2) con desplazamientos químicos de 70.99 y 74.82 ppm; las señales que pertenecen a carbonos cuaternarios C-7 y C-4 con desplazamientos químicos de 144.09 y 155.34 ppm respectivamente; los átomos de carbono aromáticos C-5 (114.23ppm) y C-6 (127.83 ppm) se manifiestan como señales sobresalientes en el espectro; por último, las señales de los átomos de carbono alifáticos C-9, C-8 y C-3 se ubican con desplazamientos químicos de 31.00, 41.81 y 56.26 ppm correspondientemente. La presencia de las señales características en los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, así como la ausencia de las señales correspondientes al precursor, revelan que la obtención de polímero se ha llevado a cabo satisfactoriamente.

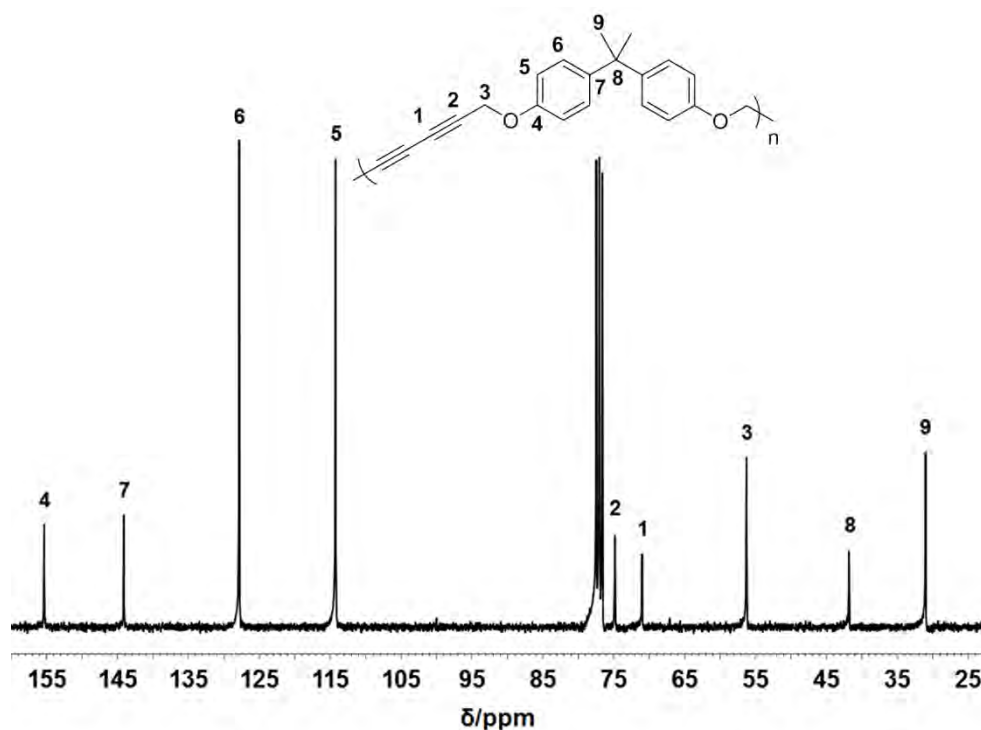


Figura 21. Espectro de ^{13}C -RMN de del polímero **9** en CDCl_3 .

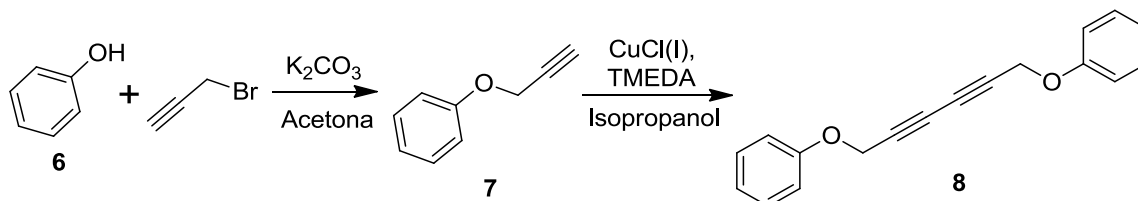
Mediante DSC se determinó la temperatura de transición vítrea del polímero $T_g = 92\text{ }^\circ\text{C}$, la cual coincide con la reportada en la literatura³¹. El polímero no exhibe endoterma correspondiente al punto de fusión del material, que corrobora que es un polímero amorfo; sin embargo, muestra una exoterma a $173\text{ }^\circ\text{C}$, que se le atribuye a la polimerización térmica de los diacetilenos presentes en la estructura polimérica. El TGA revela que el polímero presenta una temperatura de descomposición de $304\text{ }^\circ\text{C}$.

El peso molecular promedio ponderal (M_w) obtenido por GPC para el polímero **9** fue de 184000 con una dispersidad de 4.06.

3.4 Síntesis polimérica: policondensación superelectrofilica.

3.4.1 Síntesis y caracterización del monómero 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).

Para llevar a cabo la obtención de un segundo polímero con grupos diacetilénicos en su estructura, se realizó la preparación del monómero precursor 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8), para lo cual inicialmente se sintetizó el compuesto 1-(prop-2-iniloxi) benceno (7) como se muestra en el Esquema 31. La ruta sintética para la obtención del compuesto 7 ha sido reportada por Luo y colaboradores⁹⁵, en la que parten de fenol (6), bromuro de propargilo, acetona como disolvente y K₂CO₃ para lograr condiciones básicas; además, emplean una temperatura de 50 °C; sin embargo, en este trabajo se optó por emplear temperatura ambiente. El producto obtenido fue un líquido incoloro aceitoso. El mecanismo de reacción para la obtención del compuesto 7 consiste en una sustitución nucleofílica bimolecular, el cual ya ha sido expuesto anteriormente en el Esquema 29.



Esquema 31. Ruta sintética para la obtención del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (8).

El compuesto 7 fue caracterizado por espectroscopía de IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN. En la Figura 22 se presenta el espectro de IR del 1-(prop-2-iniloxi)benceno (7) y se pueden apreciar los principales modos de vibración del compuesto: $\nu(\equiv\text{C-H}) = 3293 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{C}\equiv\text{C}) = 2124 \text{ cm}^{-1}$, que se atribuyen al acetileno terminal contenido en el compuesto; asimismo se pueden observar los siguientes modos de vibración: $\nu_{\text{A}}(\text{C-H}) = 3068 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{S}}(\text{C-H}) = 2869 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1598 \text{ cm}^{-1}$, 1491 cm^{-1} , 1457

cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}) = 1216 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{O}-\text{CH}_2) = 1033 \text{ cm}^{-1}$. Además, es preciso destacar la ausencia de una banda ancha alrededor de 3350 cm^{-1} , que es característica del grupo $-\text{OH}$, que afirma la formación del compuesto deseado; no obstante, se llevó a cabo la caracterización del compuesto **7** por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

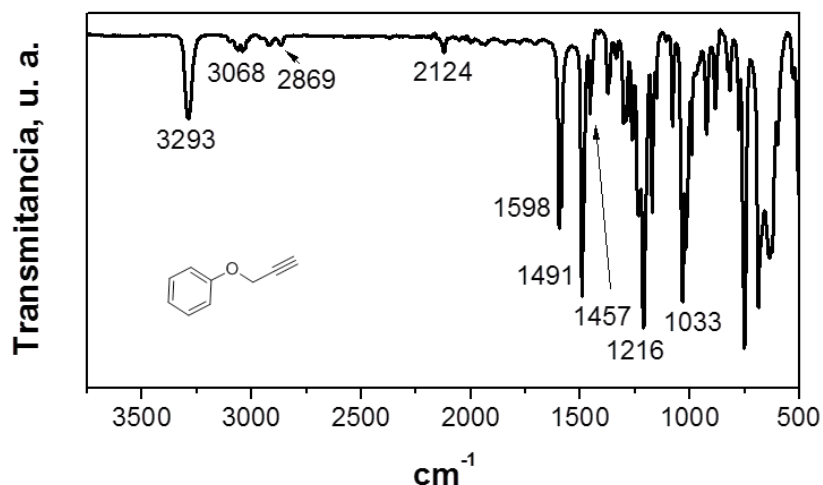


Figura 22. Espectro de IR del 1-(prop-2-inoxi)benzeno (**7**).

El espectro de ^1H -RMN del compuesto **7** se exhibe en la Figura 23 y se pueden apreciar las señales características del compuesto, principalmente el triplete centrado 2.64 ppm, que integra para un átomo de hidrógeno, que corresponde al acetileno terminal (H-1). Los protones del metileno (H-3) son representados por el doblete centrado en 4.77 ppm, que integra para dos átomos de hidrógeno. También se pueden observar un par de multipletes en la región de los aromáticos, centrados en 7.13 y 7.44 ppm, que integran para tres (H-5 y H-7) y dos átomos de hidrógeno (H-6) respectivamente.

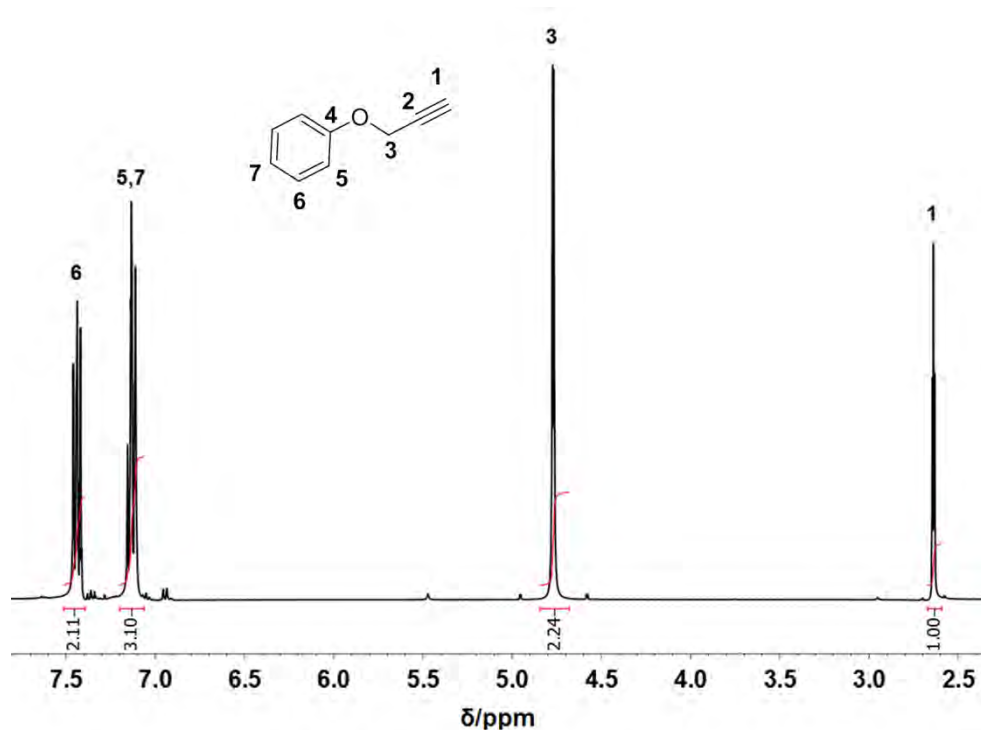


Figura 23. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ de del 1-(prop-2-iniloxi)benceno (7) en CDCl_3 .

En la Figura 24 se muestra el espectro de $^{13}\text{C-RMN}$ del compuesto 7, se puede observar las señales propias de este compuesto, como son las pertenecientes al acetileno terminal con desplazamientos químicos de 77.4 ppm (C-1) y 78.9 ppm (C-2). También se puede observar la señal del metileno (C-3) con un desplazamiento químico de 55.8 ppm. La señal que corresponde al carbono cuaternario (C-4) se presenta con un desplazamiento químico de 157.7 ppm. El resto de las señales se concentran en la región de los aromáticos con desplazamientos químicos de 115.1, 121.7 y 129.7 ppm y se atribuyen a los átomos C-5, C-7 y C-6 respectivamente.

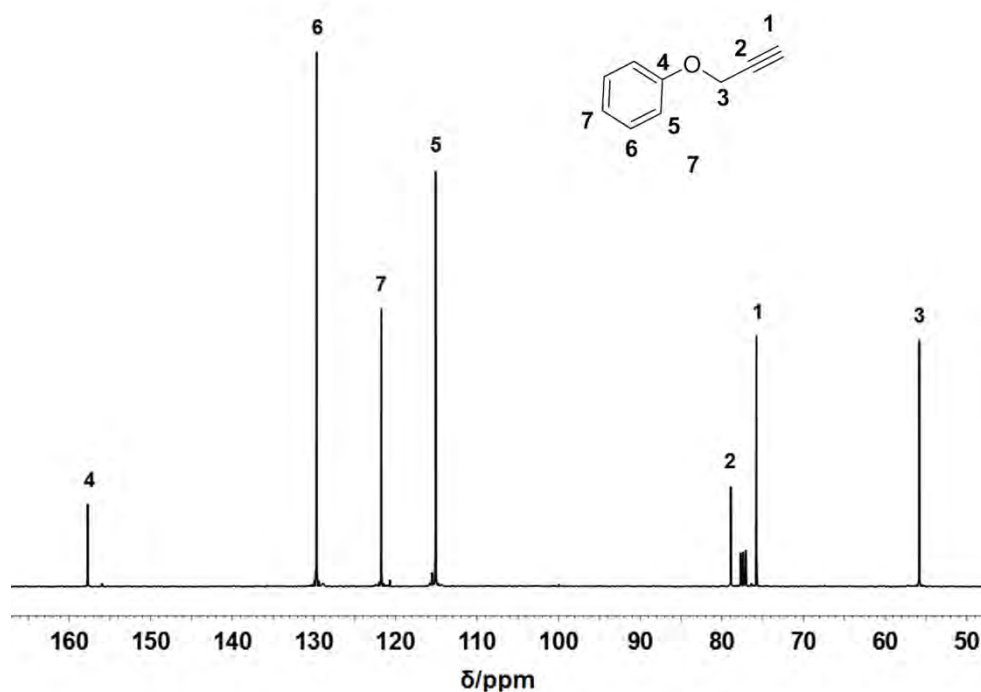


Figura 24. Espectro de ¹³C-RMN de del 1-(prop-2-iniloxi)benceno (**7**) en CDCl₃.

La presencia, en ambos espectros de RMN, de las señales que corresponden al acetileno terminal, así como al metileno; es clara evidencia de la formación del compuesto **7**, por lo que se procedió a realizar la síntesis del monómero 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (**8**), para lo cual se llevó a cabo una reacción de dimerización del compuesto **7** mediante la ruta sintética propuesta por Glaser-Hay^{24,25}, que implica un acoplamiento oxidativo de alquinos terminales, empleando CuCl (I) como catalizador, TMEDA como complejante bidentado e isopropanol como disolvente (Esquema 31), obteniéndose cristales blancos como producto. El mecanismo de reacción ha sido presentado previamente en el Esquema 24.

La caracterización del producto obtenido se realizó mediante las siguientes técnicas: espectroscopía de IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN y análisis térmico. Los principales modos de vibración del compuesto se pueden observar en su espectro de infrarrojo (Figura 25) y son los siguientes: $\nu_A(\text{C-H}) = 3076 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_S(\text{C-H}) = 2861 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1591 \text{ cm}^{-1}$, 1494 cm^{-1} , 1457 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{ar}\text{-O}) = 1229 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{O-CH}_2)$

= 1019 cm^{-1} . La notable ausencia del modo vibracional del acetileno terminal ($\nu(\equiv\text{C-H}) = 3293$) concuerda con la formación del compuesto **8** por lo que se procedió a realizar técnicas de caracterización complementarias.

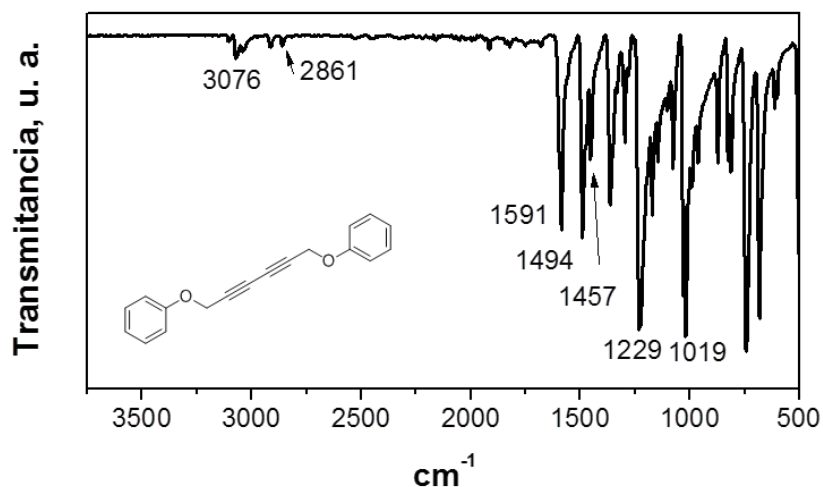


Figura 25. Espectro de IR del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benzene (**8**).

En el espectro de $^1\text{H-RMN}$ del monómero **8** (Figura 26), se distinguen sus señales características, de las que resalta el singulete con un desplazamiento químico de 4.78 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno, el cual corresponde al metileno (H-3), también se observan otras señales en la región aromática como el multiplete centrado en 6.98 ppm y que integra para dos átomos de hidrógeno (H-5), el triplete centrado en 7.04 ppm y que integra para un átomo de hidrógeno (H-7) y el multiplete centrado en 7.33 y que integra para dos átomos de hidrógeno (H-6). Como en casos anteriores no se presenta la señal característica correspondiente al precursor, en este caso la del acetileno terminal (2.64 ppm).

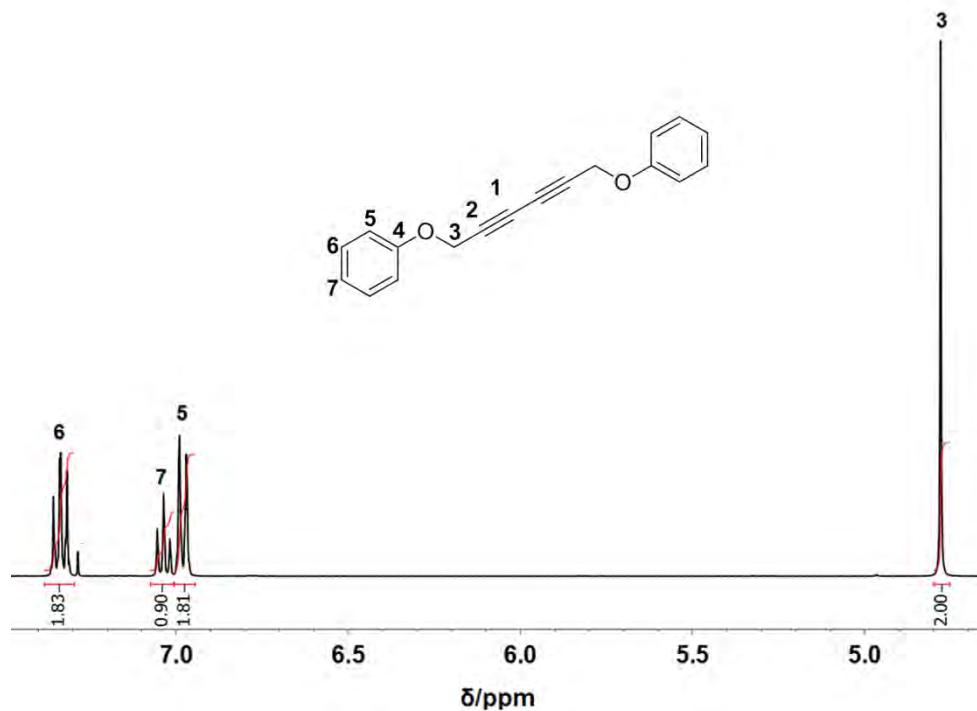


Figura 26. Espectro de ¹H-RMN del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxy)benceno (**8**) en CDCl₃.

En el espectro de ¹³C-RMN del compuesto **8** (Figura 27) destacan las señales en la región aromática con los desplazamientos químicos siguientes: 114.90 ppm (C-5), 121.78 ppm (C-7) y 129.55 ppm (C-6). También se puede apreciar la señal correspondiente al átomo de carbono cuaternario con un desplazamiento químico de 157.43 ppm (C-4). La señal con un desplazamiento químico de 56.20 ppm, pertenece al átomo de carbono del metileno (C-3) y las señales ubicadas en 71.04 y 74.70 ppm son propias del acetileno, C-1 y C-2 respectivamente.

El principal indicio que corrobora la formación del compuesto **8** es la ausencia de la señal correspondiente al protón del acetileno terminal en el espectro de ¹H-RMN.

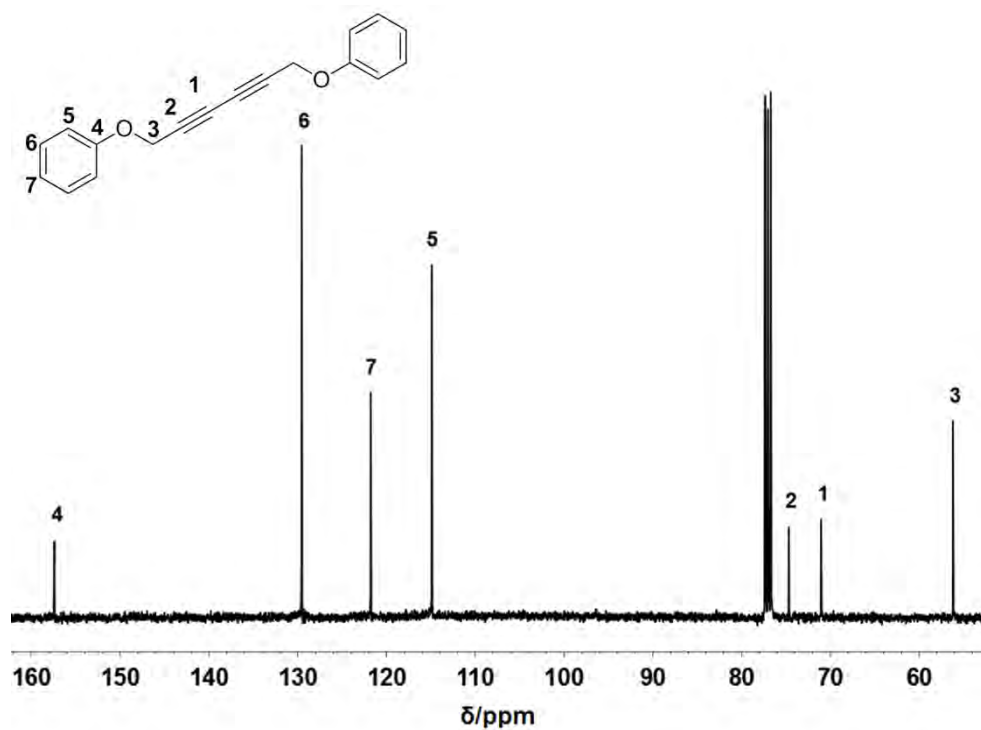


Figura 27. Espectro de ^{13}C -RMN de del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (**8**) en CDCl_3 .

Para concluir la caracterización del compuesto **8**, se llevó a cabo un análisis térmico mediante DSC y el termograma obtenido se presenta en la Figura 28, en la que se puede apreciar el pico endotérmico correspondiente a la temperatura de fusión del material a una temperatura de 81 °C.

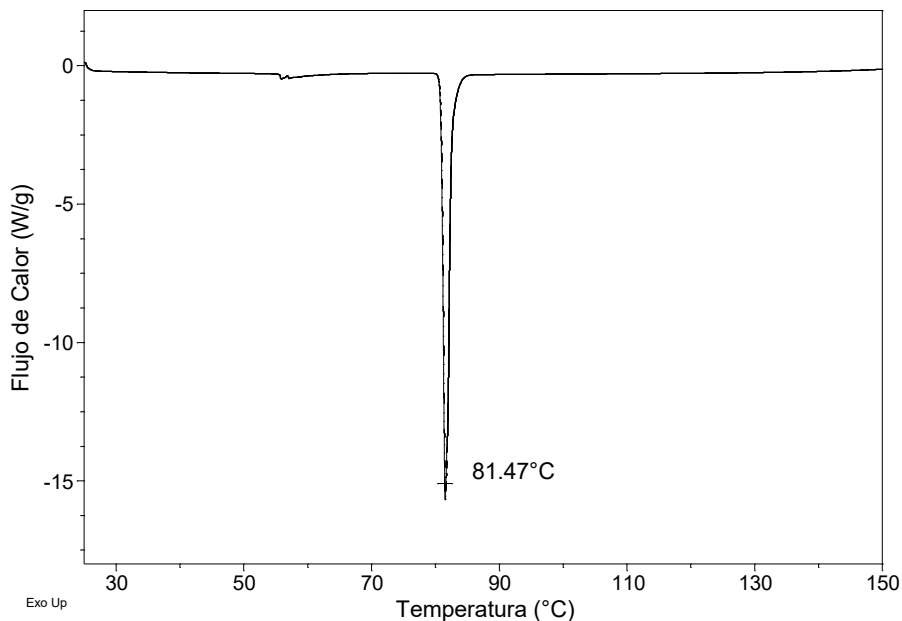
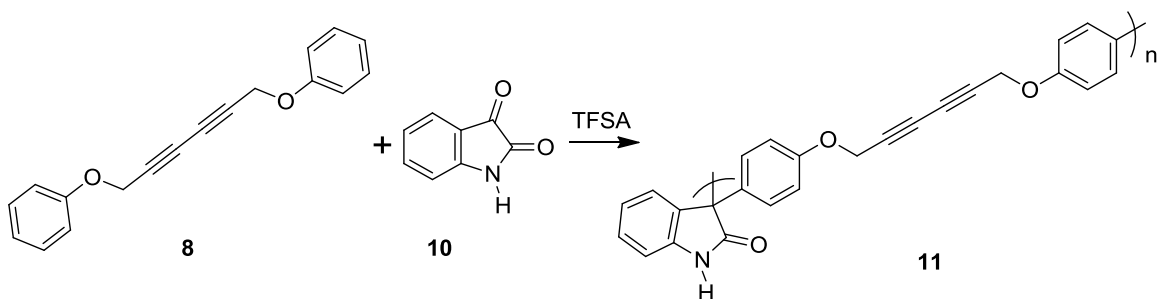


Figura 28. DSC del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (**8**).

3.4.2 Polimerización del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benceno (**8**) y su caracterización.

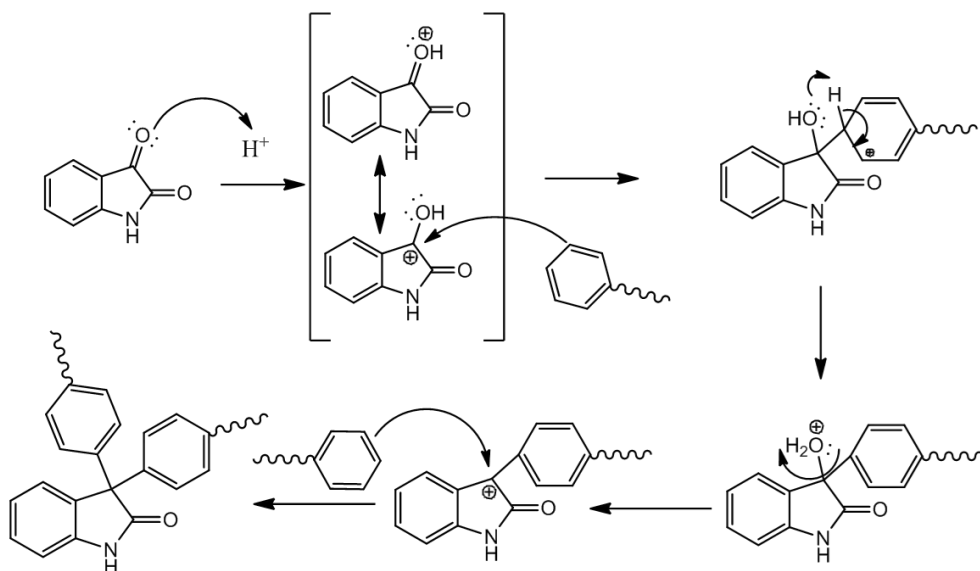
La síntesis de un segundo polímero con grupos acetilénicos en su estructura, implicó una reacción de policondensación superelectrofílica, que cual involucra superácidos, considerados ácidos más fuertes que el ácido sulfúrico concentrado (ácido de Bronsted) y que el AlCl_3 (ácido de Lewis)¹¹⁵. La acidez del medio de reacción tiene un rol muy importante en las reacciones de policondensación electrofílica, debido a la alta reactividad de los intermediarios formados, ya que si éstos reaccionan entre sí pueden obtenerse mezclas oligoméricas¹¹⁶. Otro factor importante es el tiempo de reacción, ya que la formación de polímeros lineales puede afectarse por el entrecruzamiento de los grupos diacetilénicos, debido a la presencia de intermediarios con alta reactividad¹¹⁷. El procedimiento empleado fue adaptado de la literatura³¹. La reacción de policondensación se llevó a cabo entre el monómero **8** e isatina (**9**) en un baño de hielo (Esquema 32), se empleó diclorometano como disolvente y como medio de reacción trifluoroacetona, ácido metanosulfónico y ácido trifluorometanosulfónico. El polímero obtenido color beige

fue precipitado en metanol, es soluble en DMSO y THF pero insoluble en disolventes clorados e hidrocarbonados.



Esquema 32. Polimerización del 1-(6-fenoxihexa-2,4-diiniloxi)benzeno (**8**): policondensación superelectrofílica.

El mecanismo de reacción para la obtención del polímero **11** ha sido reportado previamente¹¹⁸ y se muestra en el Esquema 33.



Esquema 33. Mecanismo de reacción para la obtención del polímero **11**.

El polímero **11** fue caracterizado por espectroscopía de IR, 1H -RMN, ^{13}C -RMN, DSC, TGA y GPC.

El espectro de IR del polímero **11** se muestra en la Figura 29, en el que se ubican los principales modos vibracionales, como son: $\nu(\text{N-H}) = 3395 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{A}}(\text{C-H}) = 3060 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{S}}(\text{C-H}) = 2853 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=O}) = 1711 \text{ cm}^{-1}$; $\nu(\text{C=C}) = 1604 \text{ cm}^{-1}$, 1504 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} ; $\nu(\text{C}_{\text{ar}}-\text{O}) = 1180 \text{ cm}^{-1}$ y $\nu(\text{O}-\text{CH}_2) = 1020 \text{ cm}^{-1}$. La presencia de las bandas de absorción $\nu(\text{N-H})$ y $\nu(\text{C=O})$ confirman la formación del producto; no obstante, se llevaron a cabo técnicas de caracterización complementarias.

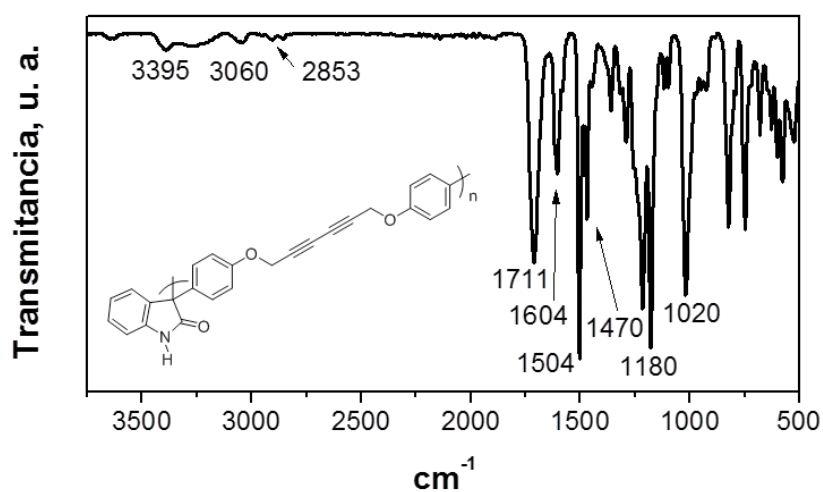


Figura 29. Espectro de IR del polímero **11**.

El espectro obtenido por ¹H-RMN del polímero **11** se presenta en la Figura 30, en la que se observan las señales características del compuesto, sobresaliendo el singulete ubicado a campo bajo, que corresponde al protón unido al átomo del nitrógeno con un desplazamiento químico de 10.41 ppm, también destaca el singulete situado a campo alto perteneciente a los protones del metileno (H-3), con un desplazamiento químico de 4.85 ppm. En la zona atribuida a los protones aromáticos, se encuentran tres multipletes propios del resto de los protones presentes en la estructura del polímero.

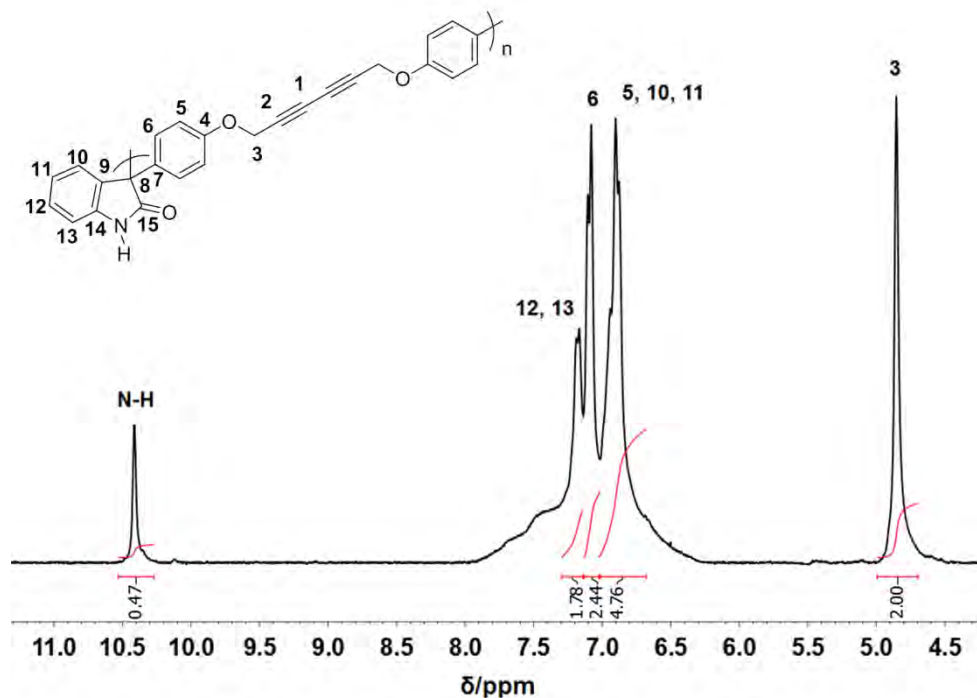


Figura 30. Espectro de ^1H -RMN del polímero **11** en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

El espectro de ^{13}C -RMN del polímero **11** (Figura 31), se presentan las señales características del compuesto, como son las pertenecientes al diacetileno con desplazamientos químicos de 69.73 ppm (C-1) y 75.73 ppm (C-2). La señal que se encuentra a campo bajo, con un desplazamiento químico de 178.04 ppm corresponde al átomo de carbono C-15. También destacan las señales en la zona de los aromáticos, atribuidas a los átomos de carbono C-5 y C6 con desplazamientos químicos de 114.41 y 128.76 ppm respectivamente. La señal concerniente al átomo de carbono del metileno (C-3), se ubica a campo alto con un desplazamiento químico de 55.74 ppm. La presencia de las señales características en ambos espectros de RMN, indica que la obtención del polímero **11** ha sido exitosa.

Empleando TGA se estableció la temperatura a la cual inicia la descomposición del polímero: 353 °C, además, por DSC se determinó que a 227 °C se presenta una exoterma que corresponde al entrecruzamiento de los diacetenos.

Mediante GPC se determinó el peso molecular promedio ponderal (M_w) del polímero **11**, el cual fue de 27200 con una dispersidad de 1.6.

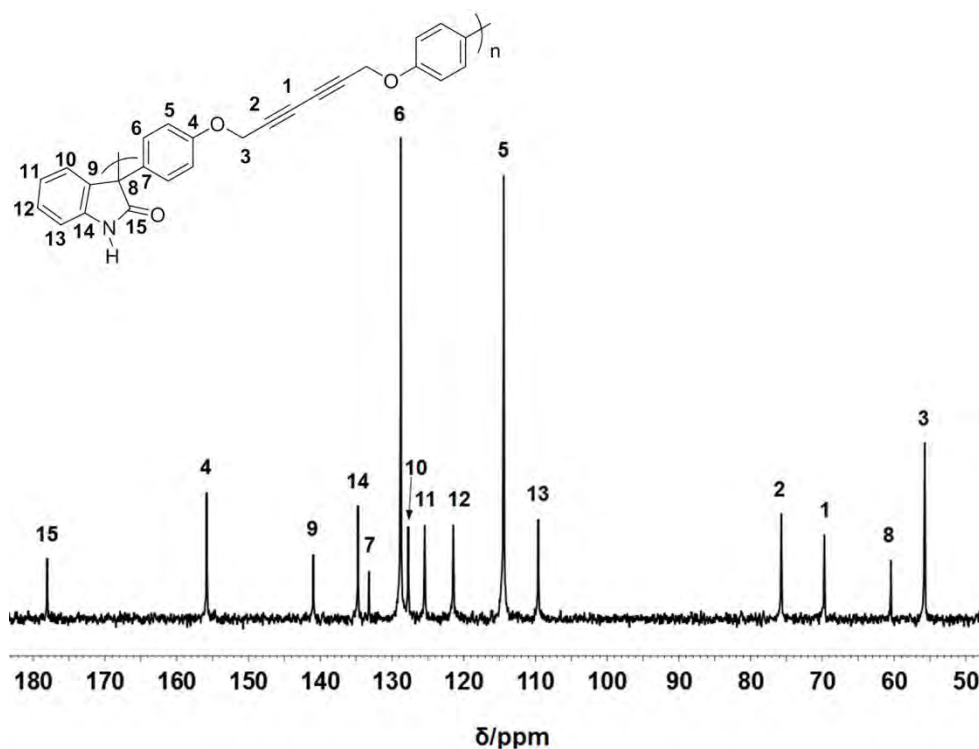


Figura 31. Espectro de ^{13}C -RMN de del polímero **11** en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

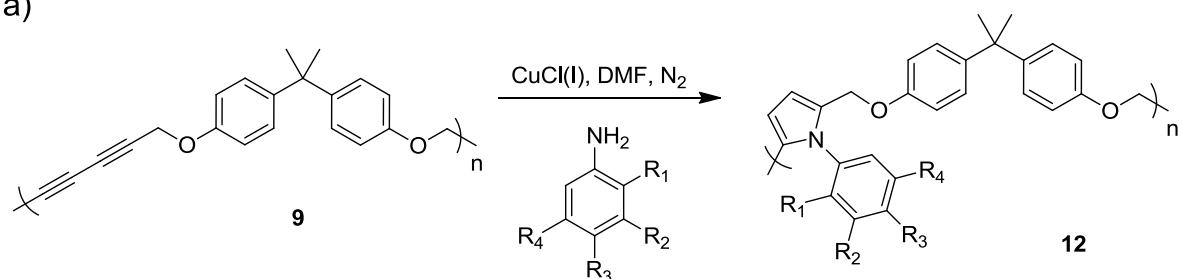
Una vez finalizada la caracterización de ambos polímeros se procedió a realizar su modificación química.

3.5 Modificación química de los polímeros obtenidos y su caracterización.

Cabe mencionar que cuando se realiza la modificación química de polímeros obtenidos, implica reacciones químicas que son llevadas a cabo sobre los acetilenos presentes en las cadenas de los polímeros y se pueden obtener nuevos polímeros con propiedades totalmente diferentes a las de los polímeros precursores.

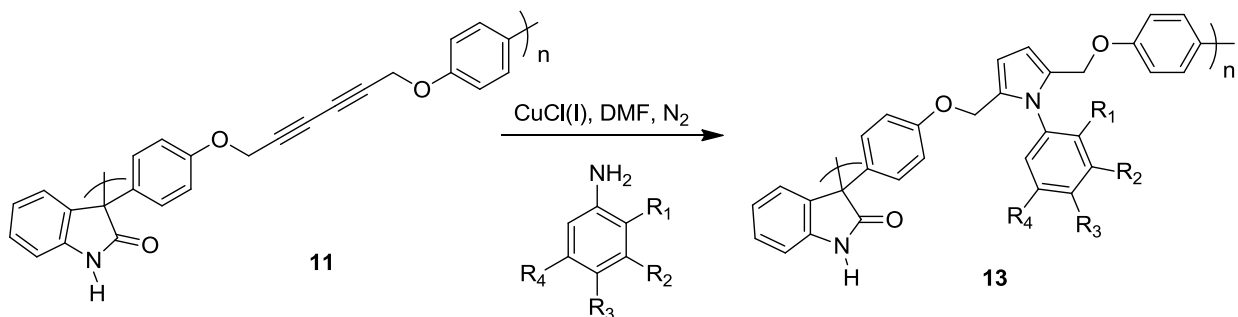
La modificación de los polímeros **9** y **11** se llevó a cabo mediante la adición de aminas aromáticas sustituidas con grupos atractores de electrones, para lo cual se empleó la ruta sintética reportada por Reisch y Schulte³⁷, para la obtención de pirroles (Esquema 34), la cual ha sido ampliamente tratada anteriormente en el apartado 3.2.2. La temperatura de reacción empleada en la modificación de los polímeros, es más suave que la empleada en la síntesis de los pirroles trisustituídos, además, se cambió el disolvente a DMF para lograr la solubilidad de los polímeros y una reacción de adición más eficiente.

a)



12a	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = F	R ₄ = H	12f	R ₁ = CF ₃	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
12b	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = F	R ₄ = H	12g	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
12c	R ₁ = H	R ₂ = CN	R ₃ = F	R ₄ = H	12h	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = H	R ₄ = COOH
12d	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	12i	R ₁ = H	R ₂ = NO ₂	R ₃ = H	R ₄ = NO ₂
12e	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	12j	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H

b)



13a	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = F	R ₄ = H	13f	R ₁ = CF ₃	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
13b	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = F	R ₄ = H	13g	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H
13c	R ₁ = H	R ₂ = CN	R ₃ = F	R ₄ = H	13h	R ₁ = H	R ₂ = CF ₃	R ₃ = H	R ₄ = COOH
13d	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	13i	R ₁ = H	R ₂ = NO ₂	R ₃ = H	R ₄ = NO ₂
13e	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = CF ₃	R ₄ = H	13j	R ₁ = NO ₂	R ₂ = H	R ₃ = NO ₂	R ₄ = H

Esquema 34. Obtención de polímeros modificados con unidades de pirrol a partir del polímero **9** (a) y del polímero **11** (b).

El mecanismo de reacción para la modificación química de los polímeros, también ha sido expuesto con anterioridad en el Esquema 26.

Los nuevos polímeros obtenidos a partir de la modificación química del polímero **9**, son solubles en disolventes orgánicos como cloroformo, ortodichlorobenceno e insolubles en metanol. Estos nuevos materiales fueron caracterizados por espectroscopía de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, TGA, DSC y GPC.

En el espectro de ^1H -RMN del polímero modificado **12a** (Figura 32), se pueden apreciar las señales características del compuesto, como el singulete con un desplazamiento químico de 6.38 ppm correspondiente a H-1, que es la principal señal de que la modificación del compuesto se ha llevado a cabo, ya que esta señal se atribuye a los protones del anillo de pirrol, además, al realizar la integración de ésta señal se obtiene el porcentaje de conversión de los grupos diacetilénicos que es de 52%. También se pueden observar otras señales características, como el singulete con un desplazamiento químico de 1.60 ppm, el cual integra para tres átomos de hidrógeno y corresponde a los protones del grupo metilo H-9. También se observa el singulete centrado en 4.69 ppm, que integra para dos átomos de hidrógeno y se le atribuye a los protones H-3 del metileno. Por último, se pueden apreciar diversas señales propias de los protones aromáticos presentes en el compuesto en un intervalo de 6.5-7.5 ppm.

En la Figura 33 se expone el espectro de ^{13}C -RMN, en el que se pueda observar las señales correspondientes a los átomos de carbono acetilénicos con desplazamientos químicos de 70.99 y 74.82 ppm, esto se debe a que el polímero no se modificó completamente, como se mencionó anteriormente. También se puede apreciar la señal característica de la formación de pirroles (C-1) con un desplazamiento químico de 110.82 ppm. Las señales correspondientes a los átomos de carbono cuaternarios C-2, C-10, C-7, C-4 y C-13 presentan desplazamientos de 130.70, 133.05, 144.09, 141.08 y 156.13 ppm

respectivamente. Las señales sobresalientes del espectro pertenecientes a los átomos de carbono aromáticos C-5 y C-6 se ubican en 114.23 y 127.83 ppm, también se presenta un par de señales en 114.70 y 115.82 ppm de los átomos de carbono C-11 y C-12. Finalmente las señales de átomos de carbono alifáticos C-9, C-8 y C-3 muestran desplazamientos químicos de 31.00, 41.75 y 71.00 ppm correspondientemente.

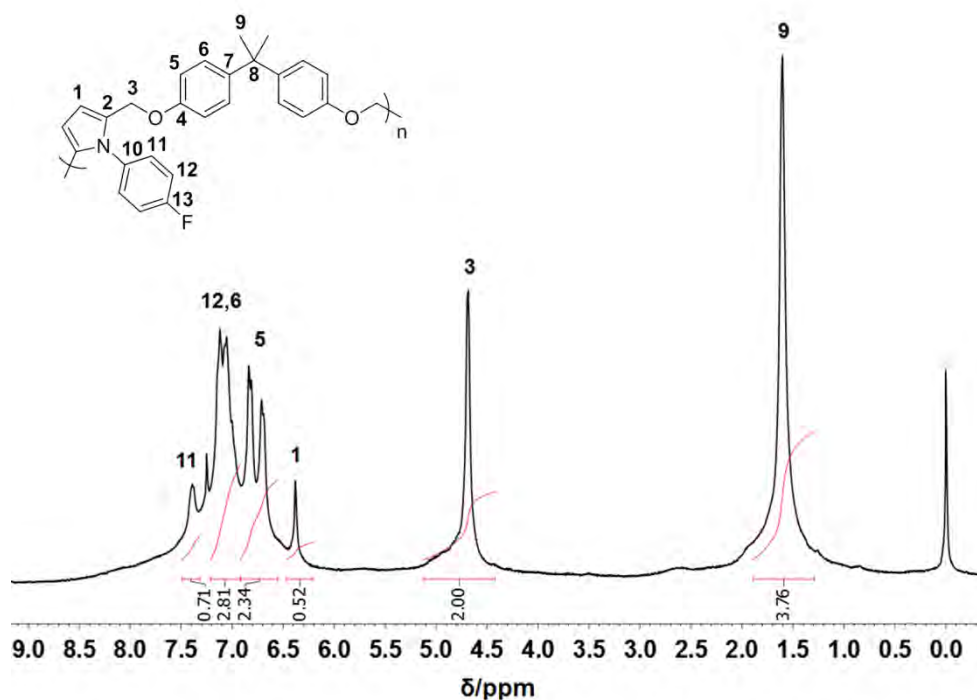


Figura 32. Espectro de ^1H -RMN del polímero modificado **12a** en CDCl_3 .

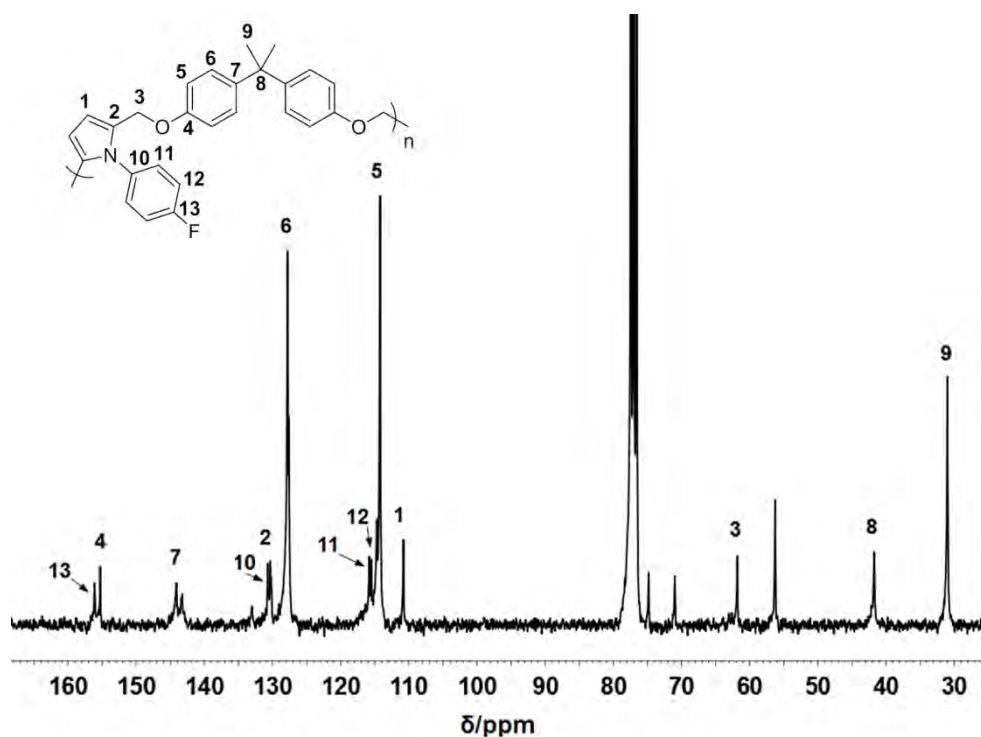


Figura 33. Espectro de ^{13}C -RMN de del polímero modificado **12a** en CDCl_3 .

La modificación química del polímero **9** se ve acreditada por la presencia de las señales características correspondientes al anillo de pirrol (H-1 y C-1), en los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, por lo que estas señales son enlistadas en la Tabla 8, en la que se puede observar que la señal característica H-1, correspondiente al protón del pirrol en los compuestos, se ubica en intervalo de 6.35-6.75 ppm, mientras que la señal C-1 del pirrol se sitúa en un intervalo de 107.95-112.86 ppm.

Los porcentajes de conversión de grupos acetilénicos obtenidos a partir de la integración de la señal correspondiente al átomo de H-1, que corresponde a los protones del anillo de pirrol en cada uno de los espectros de RMN de ^1H , se muestran en la Tabla 9, en la que se puede observar que el mayor porcentaje de conversión lo presenta el polímero **12a**, el cual tiene como sustituyente electroattractor al grupo $-\text{F}$, por lo que éste al ser un átomo pequeño permite que la modificación se lleve a cabo con el mejor resultado: 52%. En esta modificación,

de acuerdo a los resultados obtenidos, parece que el impedimento estérico no juega un papel importante, ya que los polímeros **12f**, **12j** y **12e**, que poseen un sustituyente en la posición *orto* y se encuentran en el segundo mejor lugar de conversión de grupos acetilénicos con 38, 36 y 34%, respectivamente. La diferencia en tamaño entre los sustituyentes –F y –CF₃, se hacen notar en el porcentaje de conversión de grupos acetilénicos, ya que el polímero **12d** posee al grupo –CF₃, el cual tiene un mayor tamaño y no permite que la modificación tenga resultados favorables como en el caso del grupo –F, consiguiendo sólo un 32%.

Tabla 8. Señales de ¹H RMN y ¹³C-RMN características del pirrol de los polímeros modificados **12a-12j**.

Compuesto	Desplazamientos químicos	
	H-1 (ppm)	C-1 (ppm)
12a	6.38	110.82
12b	6.39	111.37
12c	6.41	110.81
12d	6.41	111.92
12e	6.38	110.59
12f	6.75	108.91
12g	6.71	112.86
12h	6.35	110.89
12i	6.53	110.18
12j	6.68	107.95

Finalmente, los polímeros **12b**, **12c**, **12i**, y **12g** presentan sustituyentes en las posiciones 3,4 o 3,5 y exhiben los menores porcentajes de conversión de grupos acetilénicos, que puede atribuirse al impedimento estérico producido por el gran

tamaño de los sustituyentes al encontrarse en esas posiciones, por lo tanto no permite que la modificación se lleve de forma satisfactoria, obteniendo porcentajes de conversión ≤ 20 . Sin embargo, existe una excepción, que es el polímero **12h**, el cual a pesar de tener sus sustituyentes en las posiciones 3,5 presenta un porcentaje de conversión de 32% lo que se le atribuye a la presencia del grupo -COOH.

Tabla 9. Porcentajes de conversión de grupos acetilénicos (% Conv), temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas de descomposición (T_{desc}), peso molecular promedio ponderal (Mw) e índice de dispersidad (DI) de los polímeros modificados **12a-12j**.

Compuesto	% Conv	T _g (°C)	T _{desc} (°C)	Mw	DI
12a	52	63	137	5000	1.39
12b	11	64	228	12300	1.67
12c	20	64	251	2600	1.81
12d	32	65	260	2100	1.31
12e	34	66	224	19900	3.44
12f	38	65	204	8700	1.39
12g	18	66	222	2600	1.71
12h	36	76	231	4000	1.70
12i	20	67	236	4600	1.26
12j	36	58	136	4200	1.26

Las temperaturas de transición vítrea de los polímeros **12a-12j** se ubican en un intervalo de 58-76 °C (Tabla 9). El polímero con menor T_g es el **12j** y el polímero con mayor T_g es el polímero **12h**. Las temperaturas de descomposición también se presentan en la Tabla 9, en la que se puede observar que los compuestos con mayor estabilidad térmica son: **12d** y **12c**; con temperaturas de descomposición

mayores a 250 °C. Los compuestos con menor estabilidad son los compuestos **12j** y **12a** con temperaturas de descomposición de 136 y 137 °C, respectivamente.

El peso molecular promedio ponderal (Mw) y la dispersidad (DI) obtenidos por GPC de los polímeros **12a-12j** se pueden observar en la Tabla 9. Los valores de Mw se ubican en un intervalo de 2100-19900, mientras que los valores de DI se encuentran en un estrecho intervalo de 1.26-3.4, presentando el polímero **12e** el mayor valor de Mw, así como de DI.

En los patrones obtenidos por DRX de los polímeros **12a-12j** (Figura 34), se puede observar que la mayoría de los polímeros son amorfos; sin embargo, los polímeros **12a**, **12b**, **12d**, **12f**, **12g**, y **12h** muestran algunas escasas reflexiones correspondientes a una fase cristalina. El polímero modificado **12j** es el único que presenta reflexiones propias de un material cristalino.

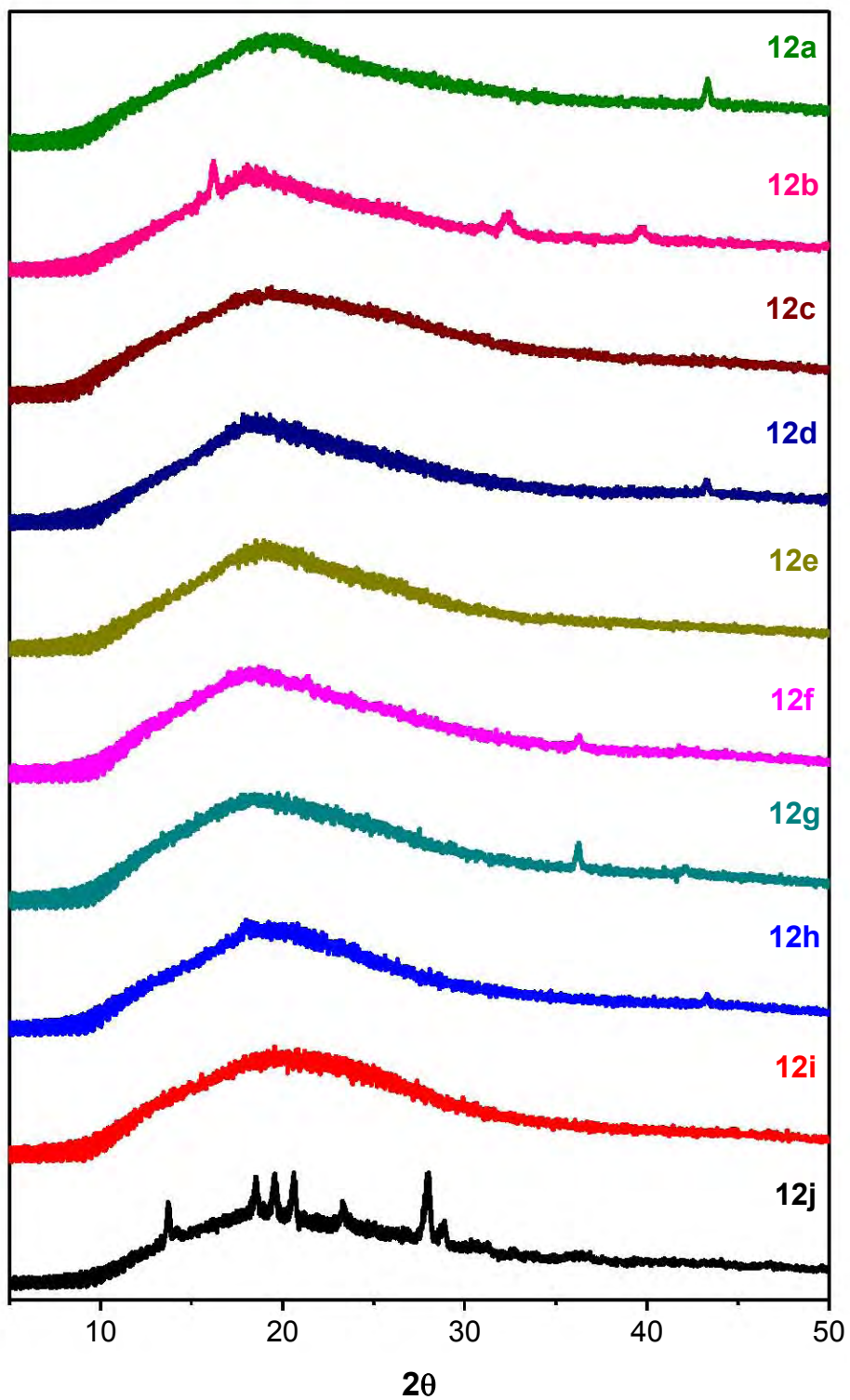


Figura 34. Patrones de DRX de los polímeros 12a-12j.

En la Figura 35 se presentan los espectros de UV-Vis de los polímeros modificados **12a-12j**. La presencia de transiciones electrónicas conocidas corrobora la estructura de los polímeros sintetizados, las cuales se enlistan en la Tabla 10.

Tabla 10. Transiciones electrónicas de los compuestos **12a-12j**.

Compuesto	λ (nm)	Identificación
12a	352	Pirrol
	323	Anillo aromático sustituido
12b	343	Pirrol
	326	Anillo aromático sustituido
12c	350	Pirrol
	321	Anillo aromático sustituido
12d	342	Pirrol
	322	Anillo aromático sustituido
12e	357	Pirrol
	331	Grupo $-\text{NO}_2$
	320	Anillo aromático sustituido
12f	357	Pirrol
	336	Grupo $-\text{NO}_2$
	322	Anillo aromático sustituido
12g	353	Pirrol
	334	Grupo $-\text{NO}_2$
	320	Anillo aromático sustituido
12h	348	Pirrol
	321	Anillo aromático sustituido
12i	353	Pirrol
	332	Grupo $-\text{NO}_2$
	323	Anillo aromático sustituido
12j	355	Pirrol
	337	Grupo $-\text{NO}_2$
	327	Anillo aromático sustituido

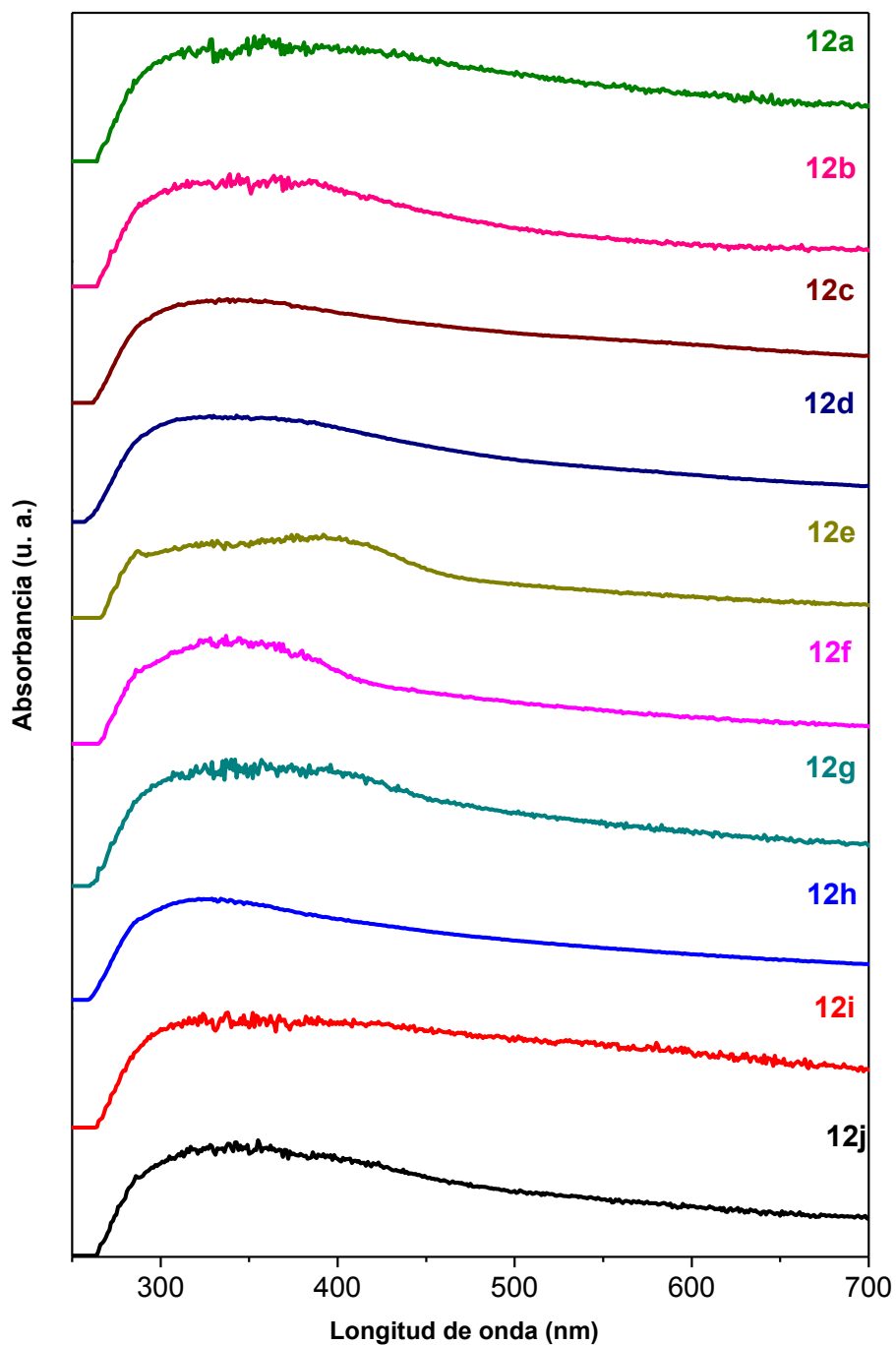


Figura 35. Espectros de UV-Vis de los polímeros modificados **12a-12j**.

En la determinación del *band gap*, se empleó el método de Tauc para trazar las gráficas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ correspondientes a los polímeros 12a-12j (Figura 36). Posteriormente, se extrapoló la zona lineal de las gráficas hasta la intersección con la abscisa, dicha intersección es el *band gap* óptico, los resultados se

muestran en la Tabla 11. Los valores de *band gap* ópticos obtenidos se encuentran en un intervalo de 2.0-2.9 eV, estos valores se ubican dentro del intervalo establecido para materiales semiconductores.

Nuevamente, los sustituyentes tienen un rol importante en el valor de *band gap* óptico de los polímeros modificados. El *band gap* de 2.0 eV lo presenta el polímero que tiene como sustituyentes dos grupos $-\text{NO}_2$ en las posiciones 3,5 del anillo aromático sustituido (**12i**) y que se le atribuye al fuerte efecto inductivo de los sustituyentes. Cuando las posiciones de los grupos $-\text{NO}_2$ cambian a 2,4 el valor del *band gap* aumenta a 2.4 eV (**12j**), que puede deberse a que el efecto inductivo no es tan fuerte como en el caso anterior. Este incremento en el valor del *band gap* también se observa cuando se tiene a los sustituyentes $-\text{NO}_2$ y $-\text{CF}_3$ en las posiciones 2,4, como es el caso del polímero **12e** (2.6 eV) y **12f** (2.9 eV). Sin embargo, cuando los sustituyentes $-\text{CF}_3$ y $-\text{NO}_2$ se ubican en las posiciones 3,4 respectivamente (**12g**), el efecto inductivo es mayor que los casos anteriores provocando que el valor de *band gap* sea menor: 2.4 eV.

El segundo mejor valor de *band gap* (2.2 eV) lo presenta el polímero **12a**, el cual sólo tiene como sustituyente al grupo $-\text{F}$ en la posición *para*. Sin embargo, al cambiar el grupo $-\text{F}$ por el grupo $-\text{CF}_3$ (**12d**), el valor del *band gap* aumenta (2.4 eV), que pone en evidencia que el efecto inductivo del grupo $-\text{F}$ es mayor al del grupo $-\text{CF}_3$ en estos materiales. El mismo efecto se presenta cuando se tiene otro sustituyente en la posición *meta*, además del grupo $-\text{F}$ en la posición *para*, como es el caso del grupo $-\text{CN}$ (**12c**) o del grupo $-\text{CF}_3$ (**12b**), los cuales incrementan el valor del *band gap* a 2.4 y 2.5 eV respectivamente. Finalmente, cuando el material presenta los sustituyentes $-\text{CF}_3$ y $-\text{COOH}$ en las posiciones 3,5 (**12h**), el efecto inductivo disminuye lo que da como resultado uno de los valores más altos de *band gap* (2.7 eV).

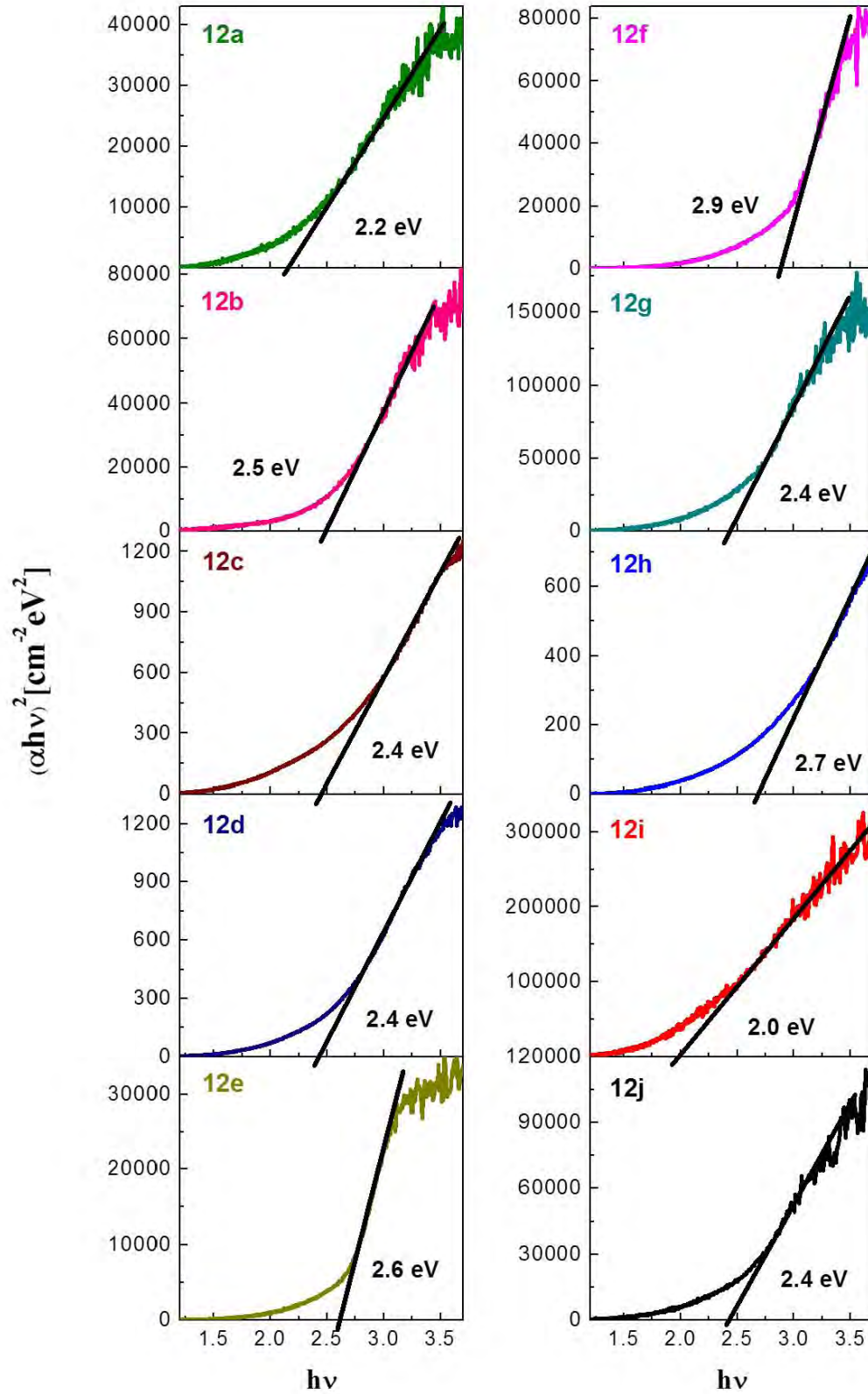


Figura 36. Gráficas obtenidas por el método de Tauc de los compuestos 12a-12j para la determinación del *band gap* óptico.

Tabla 11. Valores de *band gap* de los compuestos **12a-12j** obtenidos por el método de Tauc.

Compuesto	<i>Band gap</i> (eV)
12a	2.18
12b	2.52
12c	2.45
12d	2.40
12e	2.60
12f	2.87
12g	2.41
12h	2.68
12i	2.04
12j	2.39

Los polímeros modificados empleando como precursor el polímero **11**, son solubles en DMF y DMSO e insolubles en disolventes clorados. Estos nuevos polímeros fueron completamente caracterizados por espectroscopía de ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, TGA, DSC y GPC.

En la Figura 37 se muestra el espectro de ^1H -RMN del polímero **13h**, en el que se observan las señales propias del material. A campo alto, podemos hallar el doblete que pertenece a los protones de metileno (H-3), con un desplazamiento químico de 4.91 ppm, dicha señal integra para dos átomos de hidrógeno. A campo bajo, 10.62 ppm, se presenta el doblete correspondiente al protón unido al átomo de nitrógeno de la isatina, que integra para un átomo de hidrógeno. La señal característica del pirrol (H-1), se muestra como un singulete centrado en 6.55 ppm, que implica que la modificación química se ha llevado a cabo; al realizar la integración de esta señal, se obtiene el porcentaje de conversión de grupos acetilénicos que es de 81%. En la zona de los protones aromáticos, se encuentran

las señales de los protones restantes del material, como son: el doblete con un desplazamiento químico de 6.68 ppm perteneciente a H-5, el doblete a 6.94 ppm correspondiente al H-6, el multiplete que se le atañe a H-10, H-11, H-12 y H-13 con un desplazamiento químico de 7.11 ppm y finalmente el multiplete a 7.19 ppm concerniente a H-17, H-19 y H-21.

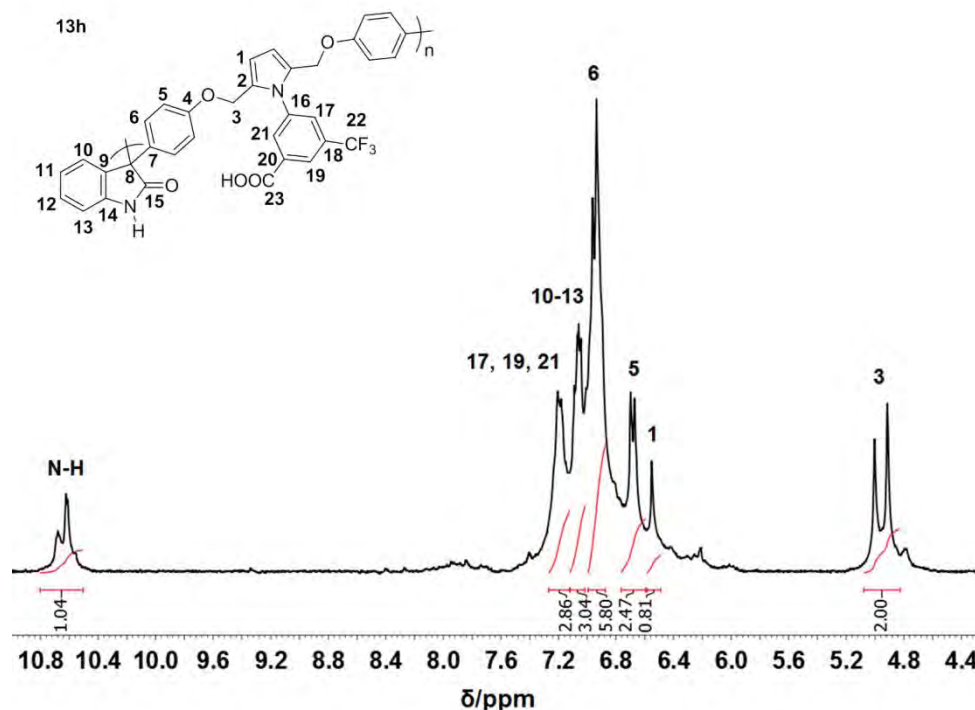


Figura 37. Espectro de ^1H -RMN de del polímero modificado **13h** en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

En el espectro de ^{13}C -RMN del polímero modificado **13h** (Figura 38), se puede apreciar un par de señales con desplazamientos químicos de 70.40 y 76.55 ppm, que corresponden al acetileno de polímero precursor, esto se debe a que el polímero no se encuentra modificado completamente, sino solo un 81%. Sin embargo, también se observa la señal correspondiente a la formación del pirrol C-1, con un desplazamiento químico de 110.35 ppm. Las señales de los átomos de carbono cuaternarios C-2, C-7, C-14, C-16, C-4, C-15 y C-23, se presentan en el espectro con los siguientes desplazamientos químicos: 132.61, 134.29, 135.79, 141.70, 151.08, 156.83 y 179.18 ppm respectivamente. La señal del metileno C-3, se ubica a campo alto con un desplazamiento químico de 56.18 ppm. En la región

de los aromáticos se ubican las señales que se atribuyen a los átomos C-21, C-5, C-17, C-19, C-22 y C-13, con desplazamientos químicos de 111.78, 114.96, 115.52, 122.28, 126.30, 128.50 ppm correspondientemente. Los átomos de carbono restantes, se encuentran representados por la señal con desplazamiento químico de 129.51 ppm.

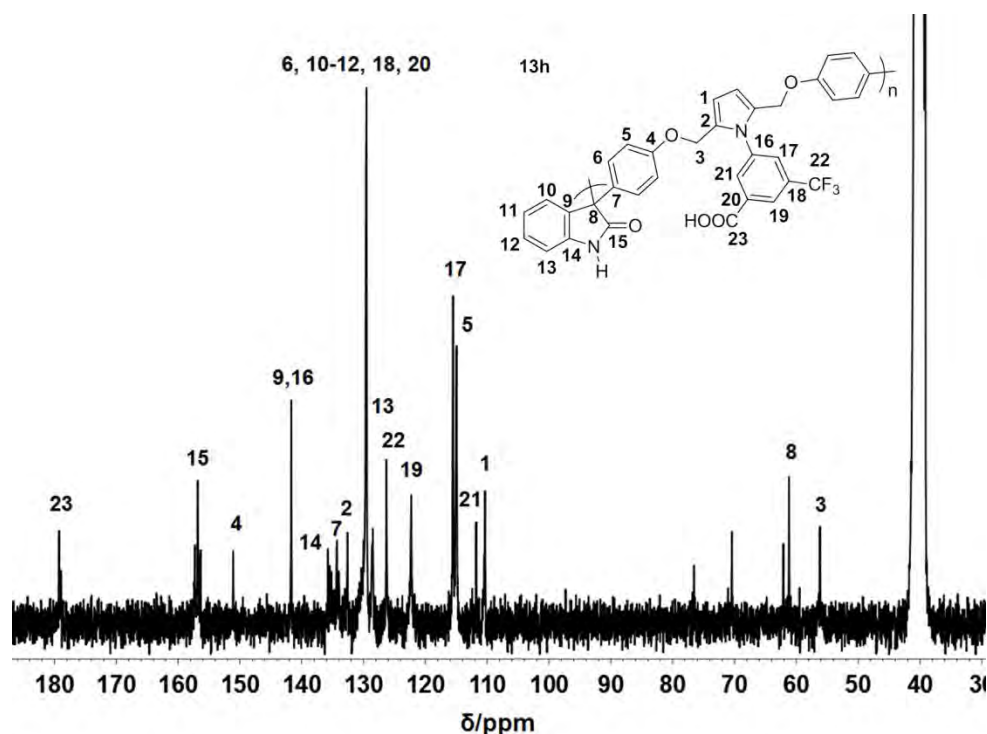


Figura 38. Espectro de ^{13}C -RMN del polímero modificado **13h** en $\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$.

La presencia de las señales H-1 y C-1, correspondientes al anillo del pirrol en los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN de los nuevos materiales, confirma que la modificación química se ha llevado a cabo, por lo que en la Tabla 12, se enlistan los desplazamientos químicos en los que se ubican dichas señales en el resto de los polímeros modificados. Las señales de los protones se localizan en un intervalo de 6.34-6.67 ppm y las señales de los átomos de carbono se sitúan en un intervalo de 109.81-110.48 ppm.

Al llevar a cabo la integración de las señales correspondientes a los protones de los anillos de pirrol H-1, en los espectros de ^1H -RMN de los polímeros

modificados, se obtiene el porcentaje de conversión de grupos acetilénicos, los cuales se presentan en la Tabla 13.

Tabla 12. Señales de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN características del pirrol de los polímeros modificados **13a-13j**.

Compuesto	Desplazamientos químicos	
	H-1 (ppm)	C-1 (ppm)
13a	6.34	109.86
13b	6.39	109.86
13c	6.37	109.90
13d	6.40	109.81
13e	6.67	110.44
13f	6.67	110.02
13g	6.67	109.97
13h	6.55	110.35
13i	6.52	110.48
13j	6.67	110.48

En este caso, el tipo de sustituyentes electroattractores presentes en el material, juegan un papel muy importante en la conversión de grupos acetilénicos del polímero precursor. El compuesto **13h**, es el que presenta el mayor porcentaje de conversión (81%) y cuenta con los grupos $-\text{CF}_3$ y $-\text{COOH}$ como sustituyentes en las posiciones 3 y 5 del fenilo unido al átomo de nitrógeno del anillo de pirrol. Cuando se cambia el sustituyente $-\text{COOH}$ por el grupo $-\text{NO}_2$ (**13g**) o el grupo $-\text{F}$ (**13b**) ubicados en la posición *para* del fenilo, el porcentaje de conversión disminuye considerablemente a un 36% y 32% respectivamente. El segundo mejor resultado se obtiene cuando el único sustituyente del fenilo es el grupo $-\text{CF}_3$ (**13d**), con un porcentaje de conversión de 72%. Cuando el material presenta el

grupo $-\text{CF}_3$ en la misma posición *para*, pero además cuenta con un grupo $-\text{NO}_2$ en la posición *orto* (**13e**), existe una disminución en el porcentaje de conversión a 44%. De forma similar ocurre si las posiciones de los sustituyentes se intercambian, es decir, el grupo $-\text{NO}_2$ en la posición *para* y el grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *orto* (**13f**), obteniéndose un porcentaje de conversión del 30%. El polímero **13a** solo cuenta con un sustituyente, el grupo $-\text{F}$, el cual no propicia una conversión de grupos acetilénicos satisfactoria (34%); sin embargo, cuando existe un sustituyente adicional en la posición *meta*, como es el caso del polímero **13c**, que cuenta con un grupo $-\text{CN}$, el porcentaje de conversión se ve favorecido incrementándose a un 52%. Finalmente, los polímeros que cuentan con dos grupos $-\text{NO}_2$ unidos al fenilo, presentan bajos porcentajes de conversión, no obstante, cuando los sustituyentes se ubican en las posiciones 3,5 del fenilo (**13i**), la conversión de grupos acetilenos se ve favorecida (43%), a diferencia de cuando los sustituyentes se ubican en las posiciones 2,4 (**13j**), el porcentaje de conversión disminuye a un 32%.

Tabla 13. Porcentajes de conversión de grupos acetilénicos (% Conv), temperaturas de transición vítrea (T_g), temperaturas de descomposición (T_{desc}), peso molecular promedio ponderal (M_w) e índice de dispersidad (DI) de los polímeros modificados **13a-13j**.

Compuesto	% Conv	T _g (°C)	T _{desc} (°C)	M _w	DI
13a	34	73	229	1800	1.12
13b	32	68	230	2700	1.34
13c	52	65	205	1800	1.18
13d	72	71	248	2400	1.56
13e	44	68	215	5500	1.83
13f	30	64	212	12500	2.48
13g	36	77	255	8700	1.86
13h	81	70	225	2700	1.07
13i	43	69	231	5800	1.72
13j	32	71	249	9200	2.06

En la Tabla 13 también se observan las temperaturas de transición vítrea, así como, las temperaturas de descomposición de los polímeros **13a-13j**. El intervalo en el que se encuentran las temperaturas de transición vítrea es de 64-77 °C, que es similar al de los polímeros **12a-12j**. El material **13f** cuenta con la menor T_g y el polímero **13g** con la mayor T_g. Las temperaturas de descomposición de los polímeros **13a-13j** se localizan en un intervalo de 205-255 °C. El polímero **13g** cuenta con la mayor estabilidad térmica y la menor estabilidad térmica la presenta el polímero **13c**.

Finalmente, en la Tabla 13 también se presentan datos del peso molecular promedio ponderal (M_w) así como la dispersidad (DI) obtenida de los polímeros **13a-13j**. Los valores de M_w se encuentran en un intervalo de 1800-12500 y los

valores de DI se localizan en un estrecho intervalo de 1.07-2.48, estos datos obtenidos tanto de Mw y DI son ligeramente inferiores a los obtenidos en los polímeros **12a-12j**. El polímero **13f** presenta el mayor Mw.

En la Figura 39 se presentan los patrones de DRX de los polímeros modificados **13a-13j**. Se puede observar claramente que el único material que presenta una fase cristalina es el polímero **13j**, de manera semejante al polímero **12j**. Los polímeros restantes se encuentran en una fase amorfa a excepción del polímero **13d**, que presenta algunas reflexiones correspondientes a cristalinidad.

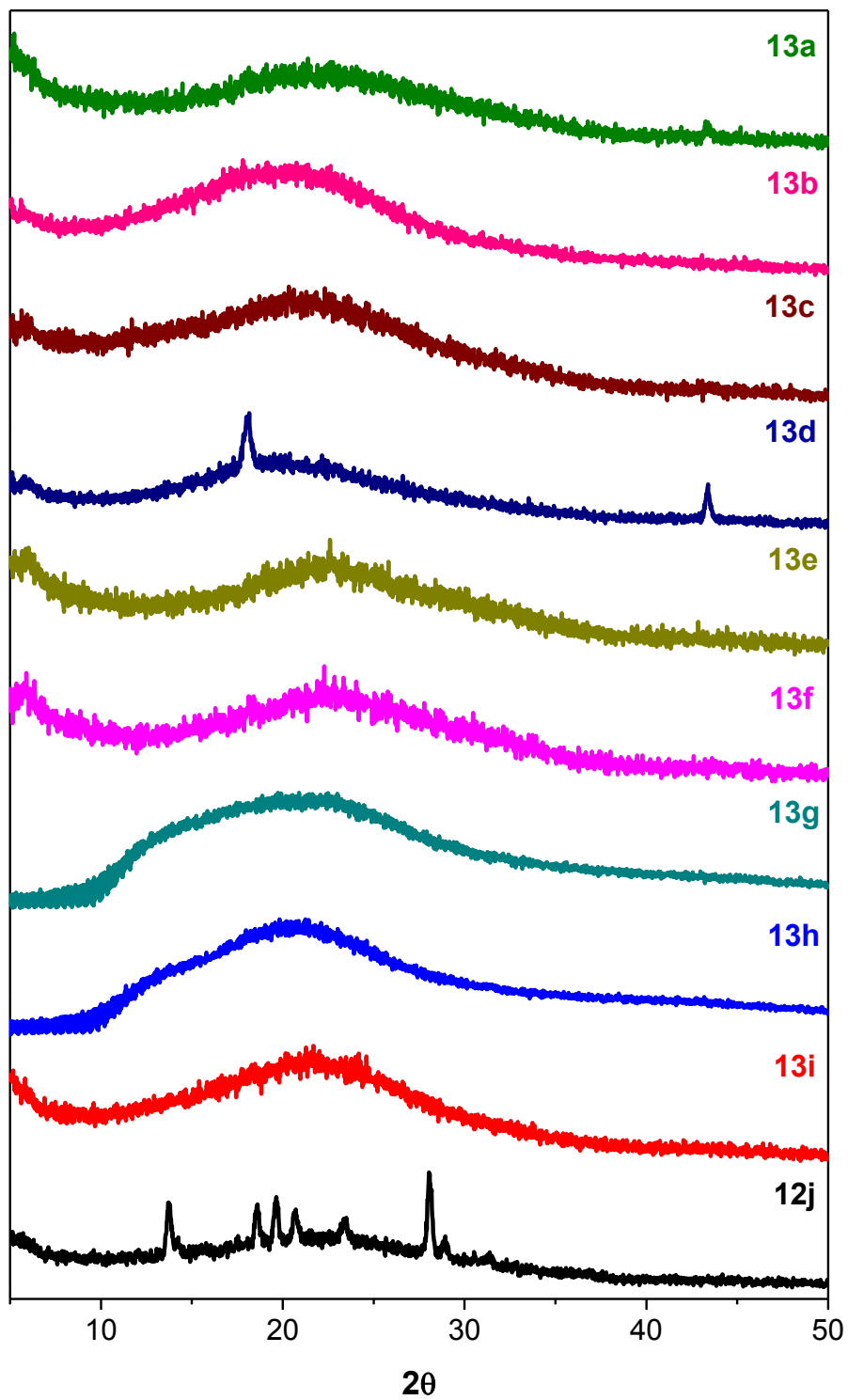


Figura 39. Patrones de DRX de los polímeros 13a-13j.

Los espectros de UV-Vis de los polímeros modificados **13a-13j** se muestran en la Figura 40, en la que se aprecian las transiciones electrónicas características de los polímeros sintetizados, las cuales son enlistadas en la Tabla 14. La aparición de dichas transiciones electrónicas corrobora la estructura de los polímeros modificados.

Tabla 14. Transiciones electrónicas de los compuestos **13a-13j**.

Compuesto	λ (nm)	Identificación
13a	345	Pirrol
	319	Anillo aromático sustituido
13b	346	Pirrol
	318	Anillo aromático sustituido
13c	350	Pirrol
	325	Anillo aromático sustituido
13d	350	Pirrol
	320	Anillo aromático sustituido
13e	350	Pirrol
	335	Grupo $-\text{NO}_2$
	320	Anillo aromático sustituido
13f	353	Pirrol
	334	Grupo $-\text{NO}_2$
	322	Anillo aromático sustituido
13g	352	Pirrol
	336	Grupo $-\text{NO}_2$
	320	Anillo aromático sustituido
13h	348	Pirrol
	320	Anillo aromático sustituido
13i	351	Pirrol
	331	Grupo $-\text{NO}_2$
	319	Anillo aromático sustituido
13j	351	Pirrol
	337	Grupo $-\text{NO}_2$
	323	Anillo aromático sustituido

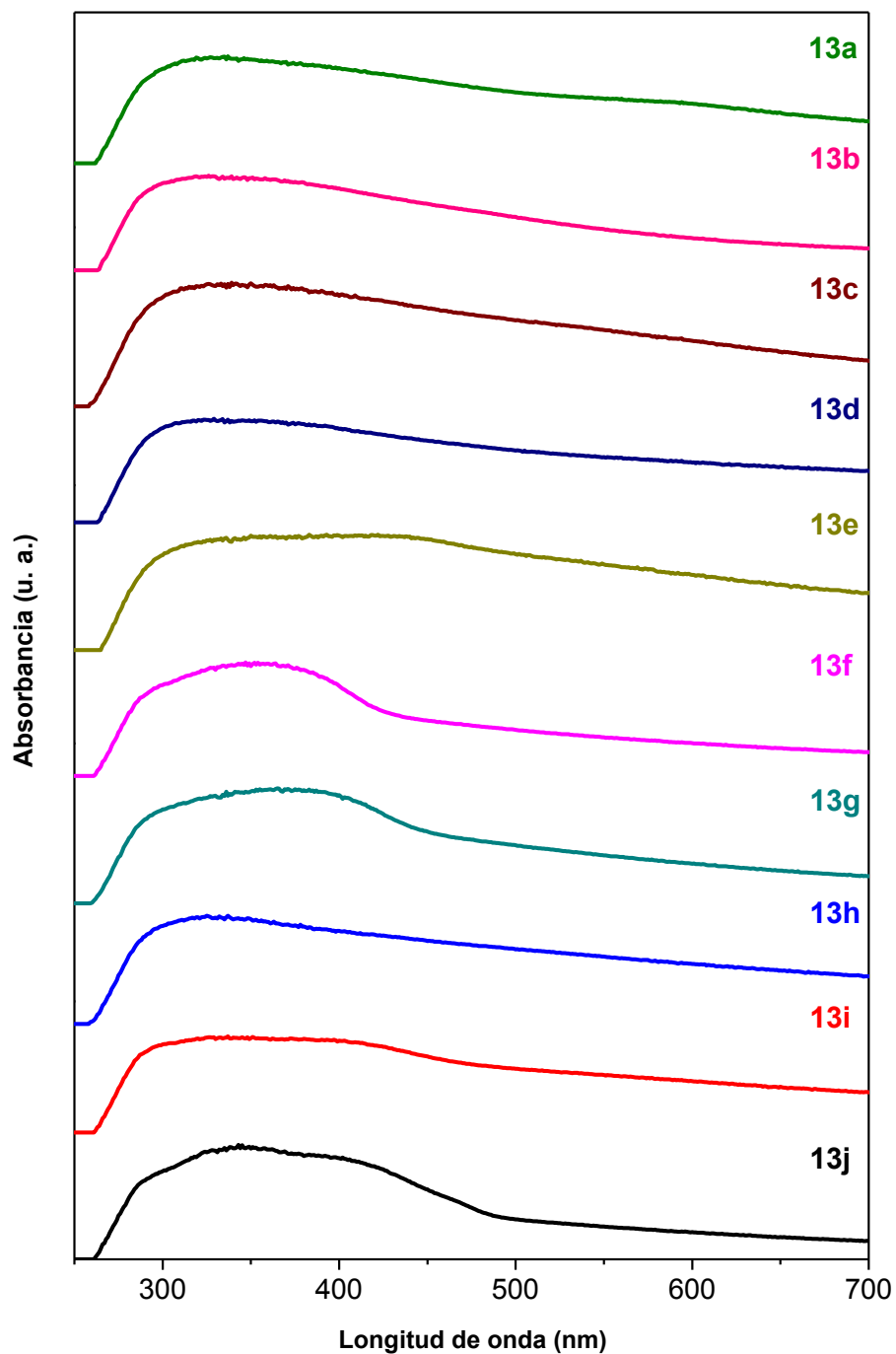


Figura 40. Espectros de UV-Vis de los polímeros modificados **13a-13j**.

Para determinar el *band gap* de los materiales se hizo uso del método de Tauc, que consiste en trazar las gráficas $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ de los materiales **13a-13j** (Figura 41), para realizar una extrapolación de la zona lineal de las gráficas hasta hallar la

intersección con el eje de las abscisas, que corresponde al valor del *band gap* óptico de los materiales, dichos resultados se enlistan en la Tabla 15. El intervalo en el que se encuentran los valores de *band gap* de los polímero es 1.4-2.8 eV, dichos valores son propios de materiales semiconductores.

El valor de *band gap* (1.4 eV) más estrecho lo presenta el polímero **13e**, que posee como sustituyentes al grupo $-\text{NO}_2$ y al grupo $-\text{CF}_3$ en las posiciones 2,4 respectivamente. Sin embargo, cuando se presenta un intercambio en las posiciones de los sustituyentes (**13f**), se obtiene el valor de *band gap* más alto (2.8 eV), que resalta que el efecto inductivo del grupo $-\text{NO}_2$ en estos materiales no es notorio. Cuando las posiciones de los sustituyentes $-\text{CF}_3$ y NO_2 son diferentes, 3,4 respectivamente, como el caso del polímero **13g**, se logra disminuir el *band gap* a 2.6 eV. Además, cuando se tiene dos grupos $-\text{NO}_2$, el valor del *band gap* también disminuye, como es el caso del polímero **13j** (2.6 eV), el cual posee los grupos $-\text{NO}_2$ en las posiciones 2,4. De la misma forma, ocurre con el compuesto **13i**, el cual presenta dos grupos $-\text{NO}_2$ pero en posiciones diferentes (3,5) al polímero **13j**, que provoca una disminución en el valor de *band gap* (2.4 eV).

Entre los materiales que no cuentan con el grupo $-\text{NO}_2$ como sustituyente, se encuentra el polímero **13d**, que tiene al grupo $-\text{CF}_3$ en la posición *para* y exhibe un *band gap* de 2.2 eV. Cuando el sustituyente se suple por el grupo $-\text{F}$ (**13a**), existe un incremento en el valor del *band gap* (2.3 eV), caso contrario al primer polímero modificado. Sin embargo, al tener al grupo $-\text{F}$ y un sustituyente más en la posición *meta*, el valor del *band gap* puede disminuir o aumentar, como es caso del polímero **13c** (2.2 eV), que también cuenta con el grupo $-\text{CN}$ o el polímero **13b** (2.4 eV), que tiene al grupo $-\text{CF}_3$. Finalmente, se tiene el polímero **13h**, que posee al grupo $-\text{CF}_3$ y al grupo $-\text{COOH}$ en las posiciones 3,5 y exhibe un *band gap* de 2.4 eV.

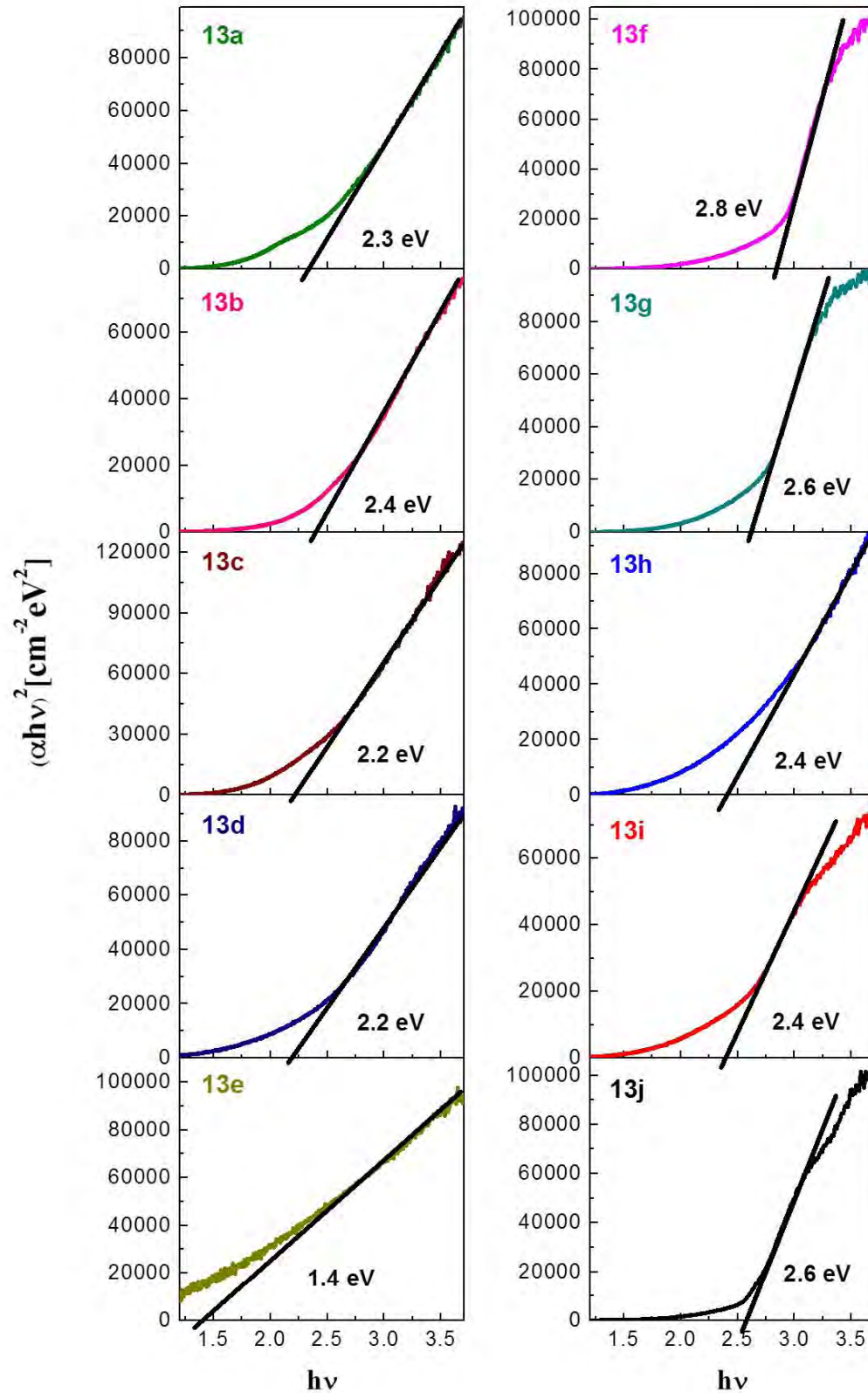


Figura 41. Gráficas obtenidas por el método de Tauc de los compuestos **13a-13j** para la determinación del *band gap* óptico.

Tabla 15. Valores de *band gap* de los compuestos **13a-13j** obtenidos por el método de Tauc.

Compuesto	<i>Band gap</i> (eV)
13a	2.34
13b	2.43
13c	2.22
13d	2.23
13e	1.35
13f	2.80
13g	2.63
13h	2.41
13i	2.38
13j	2.57

Conclusiones

- Se realizaron las optimizaciones de geometría de los pirroles trisustituidos, con las que se determinó la energía de los orbitales frontera HOMO y LUMO para obtener los valores de *band gap* de los compuestos, los cuales se encontraron en un intervalo de 2.10-4.55 eV. Los compuestos con los menores valores de *band gap* son los que cuentan con al menos un grupo -NO₂ en su estructura y son: **3e**, **3f**, **3g**, **3i** y **3j**; de los cuales el compuesto 1-(3,5-dinitrofenil)-2,5-difenil-14H-pirrol (**3i**) posee el valor más bajo de *band gap*.
- Se sintetizaron, mediante la reacción de Reisch-Schulte, diez nuevos pirroles trisustituidos con sustituyentes electroattractores (-NO₂, -CF₃, -CN, -COOH, -F) ubicados en el anillo aromático unido al átomo de nitrógeno del pirrol. Además, se caracterizaron por espectroscopía de IR, UV-Vis, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, DSC y DRX.
- Se determinó el *band gap* óptico de los pirroles trisustituidos por el método de Tauc y el método de Cody. Ocho pirroles trisustituidos presentan un comportamiento semiconductor con valores de *band gap* en un intervalo de 2.0-3.2 eV; por lo que estos materiales pueden ser empleados en aplicaciones optoelectrónicas. En particular, el compuesto **3i** podría comportarse como semiconductor ambipolar.
- Se llevó a cabo la modificación química de dos polímeros con grupos acetilénicos en su estructura, mediante la reacción de Reisch-Schulte, obteniendo veinte nuevos polímeros con unidades de pirrol, los cuales fueron completamente caracterizados.
- Finalmente, también se obtuvo el *band gap* óptico de los polímeros modificados por el método de Tauc, obteniéndose valores en un intervalo

de 2.0-2.9 eV para los polímeros **12a-12j** y de 1.4-2.8 eV para los polímeros **13a-13j**; por lo que todos los materiales presentan un comportamiento semiconductor y podrían ser empleados en aplicaciones optoelectrónicas. Cabe mencionar, que los polímeros modificados **13a-13j**, presentan un intervalo de valores de *band gap* más estrecho.

Recomendaciones para trabajos futuros

- Continuar la síntesis de nuevos pirroles trisustituidos modificando los sustituyentes de las posiciones 2,5 del anillo de pirrol, así como los sustituyentes del grupo fenilo unido al átomo de nitrógeno del pirrol para mejorar sus propiedades semiconductoras.
- Continuar la modificación química de polímeros que contengan diacetilenos para obtener unidades de pirrol en su estructura y favorecer su comportamiento semiconductor.
- Preparar películas delgadas de los materiales obtenidos en esta tesis para llevar a cabo mediciones de conductividad y corroborar su comportamiento semiconductor.
- Utilizar el compuesto 1-(3,5-dinitrofenil)-2,5-difenil-1H-pirrol (**3i**) en la elaboración de OLED's.
- Estudiar los fenómenos ópticos no lineales de los compuestos obtenidos.
- Determinar las estructuras cristalinas de los pirroles trisustituidos ya que ninguna se encuentra reportada.
- Dopar los materiales obtenidos y determinar sus propiedades semiconductoras.

Bibliografía

1. Zhang, C., Chen, P. & Hu, W. Organic Light-Emitting Transistors: Materials, Device Configurations, and Operations. *Small* **12**, 1252–1294 (2016).
2. Mortimer, R. J., Dyer, A. L. & Reynolds, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications. *Displays* **27**, 2–18 (2006).
3. Samuel, I. D. W. & Turnbull, G. a. Organic Semiconductor Lasers. *Chem. Rev.* **107**, 1272–1295 (2007).
4. Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
5. Grimsdale, A. C., Leok Chan, K., Martin, R. E., Jokisz, P. G. & Holmes, A. B. Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices. *Chem. Rev.* **109**, 897–1091 (2009).
6. Cheng, Y.-J., Yang, S.-H. & Hsu, C.-S. Synthesis of Conjugated Polymers for Organic Solar Cell Applications. *Chem. Rev.* **109**, 5868–5923 (2009).
7. Arias, A. C., MacKenzie, J. D., McCulloch, I., Rivnay, J. & Salleo, A. Materials and Applications for Large Area Electronics: Solution-Based Approaches. *Chem. Rev.* **110**, 3–24 (2010).
8. Beaujuge, P. M. & Reynolds, J. R. Color Control in π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chem. Rev.* **110**, 268–320 (2010).
9. Facchetti, A. π -Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. *Chem. Mater.* **23**, 733–758 (2011).
10. Wang, C., Dong, H., Hu, W., Liu, Y. & Zhu, D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **112**, 2208–2267 (2012).
11. Sirringhaus, H. 25th Anniversary Article: Organic Field-Effect Transistors: The Path Beyond Amorphous Silicon. *Adv. Mater.* **26**, 1319–1335 (2014).
12. Bendikov, M., Wudl, F. & Perepichka, D. F. Tetrathiafulvalenes, Oligoacenes, and Their Buckminsterfullerene Derivatives: The Brick and Mortar of Organic Electronics. *Chem. Rev.* **104**, 4891–4946 (2004).

13. Salcedo, R. Aromaticity and electronic properties of Heterosuperbenzene (Heterohexabenzocoronene). *J. Mol. Model.* **13**, 1027–1031 (2007).
14. Salaneck, W. R., Friend, R. H. & Brédas, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling. *Phys. Rep.* **319**, 231–251 (1999).
15. Roncali, J. INTRODUCTION. *Spec. Care Dent.* **29**, 225–225 (2009).
16. Jones, R. A. & Bean, G. P. in *The Chemistry of Pyrroles* (eds. Blomquist, A. T. & Wasserman, H. H.) 51–113 (Elsevier, 1977). doi:10.1016/B978-0-12-389840-1.50008-5
17. Groenendaal, L., Pieterse, K., Vekemans, J. A. J. M. & Meijer, E. W. Synthesis and Characterization of N- t -BOC Protected Pyrrole-sulfur Oligomers and Polymers. *Synth. Commun.* **27**, 257–266 (1997).
18. Tietze, L. F. & Nordmann, G. Synthesis of a Linear Oligomeric Styrylpyrrole Using Multiple Heck and Wittig Reactions. *Synlett* **2001**, 0337–0340 (2001).
19. Liu, J., Lam, J. W. Y. & Tang, B. Z. Acetylenic Polymers: Syntheses, Structures, and Functions. *Chem. Rev.* **109**, 5799–5867 (2009).
20. Glaser, C. Beiträge zur Kenntniss des Acetynylbenzols. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **2**, 422–424 (1869).
21. Glaser, C. Untersuchungen über einige Derivate der Zimmtsäure. *Ann. der Chemie und Pharm.* **154**, 137–171 (1870).
22. Shi, W. & Lei, A. 1,3-Diyne chemistry: synthesis and derivations. *Tetrahedron Lett.* **55**, 2763–2772 (2014).
23. Eglinton, G. & Galbraith, A. R. 182. Macrocyclic acetylenic compounds. Part I. Cyclotetradeca-1 :3-diyne and related compounds. *J. Chem. Soc.* 889 (1959). doi:10.1039/jr9590000889
24. Hay, A. Oxidative Coupling of Acetylenes. *J. Org. Chem.* **25**, 1275–1276 (1960).
25. Hay, A. Oxidative Coupling of Acetylenes. II 1. *J. Org. Chem.* **27**, 3320–3321 (1962).
26. Cadiot, P. & Chodkiewicz, W. in *Chemistry of Acetylenes* (ed. Viehe, H. G.) 597–647 (Marcel Dekker, 1969).

27. Hay, A. Notes- Preparation of m- and p-Diethynylbenzenes. *J. Org. Chem.* **25**, 637–638 (1960).
28. Ogawa, T. Diacetylenes in polymeric systems. *Prog. Polym. Sci.* **20**, 943–985 (1995).
29. Klumpp, D. A., Yeung, K. Y., Prakash, G. K. S. & Olah, G. A. Preparation of 3,3-Diaryloxindoles by Superacid-Induced Condensations of Isatins and Aromatics with a Combinatorial Approach. *J. Org. Chem.* **63**, 4481–4484 (1998).
30. Colquhoun, H. M., Zolotukhin, M. G., Khalilov, L. M. & Dzhemilev, U. M. Superelectrophiles in Aromatic Polymer Chemistry. *Macromolecules* **34**, 1122–1124 (2001).
31. Huerta, G., Fomina, L., Rumsh, L. & Zolotukhin, M. G. New polymers with N-phenyl pyrrole fragments obtained by chemical modifications of diacetylene containing-polymers. *Polym. Bull.* **57**, 433–443 (2006).
32. Schulte, K. E., Reisch, J. & Hörner, L. Thiophen-Derivate aus Polyacetylenen. *Angew. Chemie* **72**, 920 (1960).
33. Beny, J. P., Dhawan, S. N., Kagan, J. & Sundlass, S. Synthesis of 3,2':5',3"-terthiophene and other terthiophenes by the thiophenecarboxaldehyde - ethynylthiophene - dithienylbutadiyne route. *J. Org. Chem.* **47**, 2201–2204 (1982).
34. Kagan, J. & Arora, S. K. Synthesis of α -thiophene oligomers via 1,3-butadiynes. *J. Org. Chem.* **48**, 4317–4320 (1983).
35. Potts, K. T., Nye, S. A. & Smith, K. A. (Pyridinylmethylidene)dithioles: synthesis, structure, and reactivity. *J. Org. Chem.* **57**, 3895–3901 (1992).
36. Tang, J. & Zhao, X. Synthesis of 2,5-disubstituted thiophenes via metal-free sulfur heterocyclization of 1,3-diynes with sodium hydrosulfide. *RSC Adv.* **2**, 5488 (2012).
37. Reisch, J. & Schulte, K. E. Pyrrol-Derivate aus Diacetylenen. *Angew. Chemie* **73**, 241–241 (1961).
38. Makhsumov, A. G., Safaev, A. & Madikhanov, N. Method of obtaining pyrrole derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **6**, 120–120 (1970).

39. Ackermann, L. & Born, R. $\text{TiCl}_4/\text{t-BuNH}_2$ as the sole catalyst for a hydroamination-based Fischer indole synthesis. *Tetrahedron Lett.* **45**, 9541–9544 (2004).
40. Lavallo, V., Frey, G. D., Donnadiou, B., Soleilhavoup, M. & Bertrand, G. Homogeneous Catalytic Hydroamination of Alkynes and Allenes with Ammonia. *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 5224–5228 (2008).
41. Kramer, S., Madsen, J. L. H., Rottländer, M. & Skrydstrup, T. Access to 2,5-Diamidopyrroles and 2,5-Diamidofurans by Au(I)-Catalyzed Double Hydroamination or Hydration of 1,3-Diynes. *Org. Lett.* **12**, 2758–2761 (2010).
42. Zheng, Q. & Hua, R. CuCl-catalyzed cycloaddition of 1,3-butadiynes with primary amines: an atom-economic process for synthesis of 1,2,5-trisubstituted pyrroles. *Tetrahedron Lett.* **51**, 4512–4514 (2010).
43. Märkl, G. & Potthast, R. A Simple Synthesis of Phospholes. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **6**, 86–86 (1967).
44. Curtis, R. F., Hasnain, S. N. & Taylor, J. A. Selenophenes from diacetylenes. *Chem. Commun.* 365 (1968). doi:10.1039/c1968000365a
45. Chalk, A. J. A new pyridine synthesis and its redirection to a pyrrole synthesis with cuprous chloride. *Tetrahedron Lett.* **13**, 3487–3490 (1972).
46. Matsuda, T., Kadowaki, S. & Murakami, M. Ruthenium-catalysed double trans-hydrosilylation of 1,4-diarylbuta-1,3-diynes leading to 2,5-diarylsiloles. *Chem. Commun.* 2627 (2007). doi:10.1039/b703397d
47. Matsuda, T., Kadowaki, S., Yamaguchi, Y. & Murakami, M. Ruthenium-Catalyzed trans-Hydrogermylation of Alkynes: Formation of 2,5-Disubstituted Germales through Double trans-Hydrogermylation of 1,3-Diynes. *Org. Lett.* **12**, 1056–1058 (2010).
48. Kinjo, R., Donnadiou, B. & Bertrand, G. Gold-Catalyzed Hydroamination of Alkynes and Allenes with Parent Hydrazine. *Angew. Chemie Int. Ed.* **50**, 5560–5563 (2011).
49. McCormick, T. M., Jahnke, A. A., Lough, A. J. & Seferos, D. S. Tellurophenes with Delocalized π -Systems and Their Extended Valence Adducts. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3542–3548 (2012).

50. Gianatassio, R. & Lopchuk, J. M. in *Progress in Heterocyclic Chemistry* **27**, 159–201 (Elsevier, 2015).
51. Paal, C. Ueber die Derivate des Acetophenonacetessigesters und des Acetylacetessigesters. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **17**, 2756–2767 (1884).
52. Knorr, L. Synthese von Furfuranderivaten aus dem Diacetbernsteinsäureester. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **17**, 2863–2870 (1884).
53. Periasamy, M., Srinivas, G. & Bharathi, P. Conversion of Aryl Methyl Ketimines to 2,5-Diarylpyrroles Using $TiCl_4/Et_3N$. *J. Org. Chem.* **64**, 4204–4205 (1999).
54. Ramanathan, B., Keith, A. J., Armstrong, D. & Odom, A. L. Pyrrole Syntheses Based on Titanium-Catalyzed Hydroamination of Dienes. *Org. Lett.* **6**, 2957–2960 (2004).
55. Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
56. Heeger, A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). *Angew. Chemie Int. Ed.* **40**, 2591–2611 (2001).
57. Heeger, A. J. Semiconducting polymers: the Third Generation. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 2354 (2010).
58. Hutchison, G. R., Ratner, M. A. & Marks, T. J. Electronic Structure and Band Gaps in Cationic Heterocyclic Oligomers. Multidimensional Analysis of the Interplay of Heteroatoms, Substituents, Molecular Length, and Charge on Redox and Transparency Characteristics. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3126–3138 (2005).
59. Brédas, J.-L., Beljonne, D., Coropceanu, V. & Cornil, J. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *Chem. Rev.* **104**, 4971–5004 (2004).
60. Zhao, X., Chaudhry, S. T. & Mei, J. in *Advances in Heterocyclic Chemistry* **121**, 133–171 (Elsevier Ltd, 2017).

61. Singleton, J. *Band Theory and Electronic Properties of Solids*. (Oxford University Press, 2001).
62. Kittel, C. *Introduction to solid state physics*. (John Wiley & Sons, 2005).
63. Pankove, J. I. *Optical Processes in Semiconductors*. (Dover Publications Inc., 1976).
64. Tauc, J., Grigorovici, R. & Vancu, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi* **15**, 627–637 (1966).
65. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37–46 (1968).
66. Viezbicke, B. D., Patel, S., Davis, B. E. & Birnie, D. P. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi B* **252**, 1700–1710 (2015).
67. Sánchez-Vergara, M. E., Alonso-Huitron, J. C., Rodriguez-Gómez, A. & Reider-Burstin, J. N. Determination of the Optical GAP in Thin Films of Amorphous Dilithium Phthalocyanine Using the Tauc and Cody Models. *Molecules* **17**, 10000–10013 (2012).
68. Cody, G. D., Brooks, B. G. & Abeles, B. Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride. *Sol. Energy Mater.* **8**, 231–240 (1982).
69. Clementi, E. Quantum mechanical calculations of molecular properties and Mulliken's influence in their developments. *J. Phys. Chem.* **84**, 2122–2134 (1980).
70. Clark, T. *Computational Chemistry: A Practical Guide to Chemical Structure and Energy Calculations*. (Wiley, 1985).
71. Hopfinger, A. J. Computer-assisted drug design. *J. Med. Chem.* **28**, 1133–1139 (1985).
72. Clementi, E. *et al.* Supercomputing and supercomputers for science and engineering in general and for chemistry and biosciences in particular. *Int. J. Quantum Chem.* **35**, 3–89 (1989).
73. Lipkowitz, K. Abuses of Molecular Mechanics: Pitfalls to Avoid. *J. Chem. Educ.* **72**, 1070 (1995).

74. Zimmer, M. Bioinorganic Molecular Mechanics. *Chem. Rev.* **95**, 2629–2649 (1995).
75. Leach, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. Culture Ethnicity and Conflict (2001). doi:qd480.l43 2001
76. Levine, I. N. *Quantum chemistry*. (Pearson, 2014).
77. Slater, J. C. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **36**, 57–64 (1930).
78. Boys, S. F. Electronic Wave Functions. I. A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **200**, 542–554 (1950).
79. Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: theories and models*. (J. Wiley, 2004).
80. Jensen, F. *Introduction to computational chemistry*. (Wiley, 2017).
81. Hehre, W. J., Ditchfield, R. & Pople, J. A. Self—Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian—Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **56**, 2257–2261 (1972).
82. Binkley, J. S., Pople, J. A. & Hehre, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 939–947 (1980).
83. Cuevas, G. & Cortés, F. *Introducción a la química computacional*. (Fonde de Cultura Económica, 2003).
84. Tomilin, D. N. *et al.* Direct synthesis of butadiynyl-substituted pyrroles under solvent- and transition metal-free conditions. *RSC Adv.* **5**, 73241–73248 (2015).
85. McWeeny, R. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. (Academic Press, 1992).
86. Andrés, J. & Beltrán, J. *Química teórica y computacional*. (2005).
87. Hohenberg, P. & Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864–B871 (1964).
88. Briggs, W. L. *The DFT: an owner's manual for the discrete Fourier transform*. (2011).

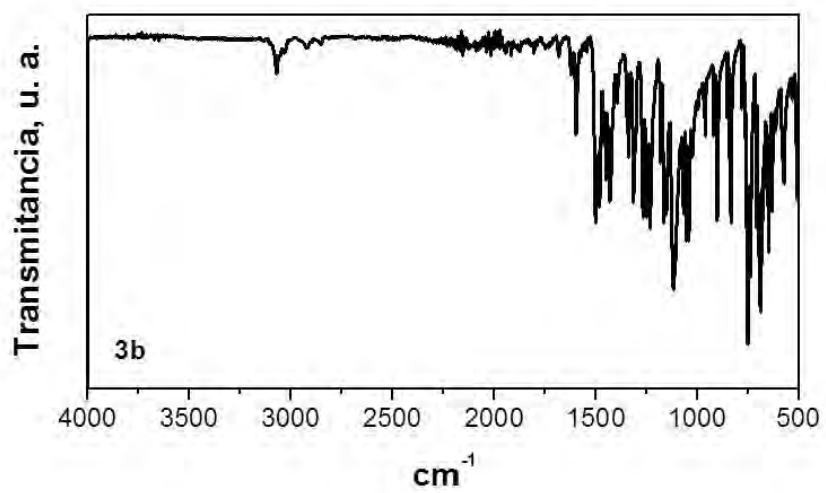
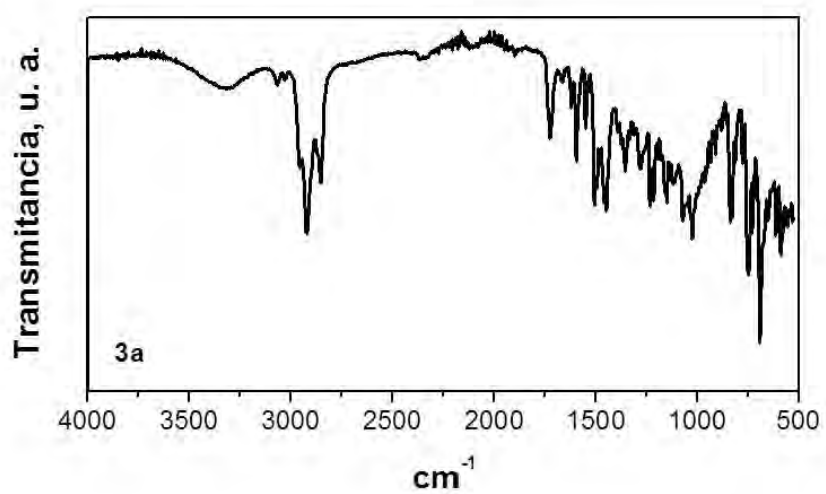
89. Armarego, W. L. F. & Chai, C. L. L. *Purification of laboratory chemicals*. (Elsevier Science, 2013).
90. Frisch, M. J. *et al.* Gaussian09. (2009).
91. Wu, C. J., Yang, L. H., Fried, L. E., Quenneville, J. & Martinez, T. J. Electronic structure of solid 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene under uniaxial compression: Possible role of pressure-induced metallization in energetic materials. *Phys. Rev. B* **67**, 235101 (2003).
92. Bauschlicher, C. W., Lawson, J. W., Ricca, A., Xue, Y. & Ratner, M. A. Current–voltage curves for molecular junctions: the effect of Cl substituents and basis set composition. *Chem. Phys. Lett.* **388**, 427–429 (2004).
93. McArdle, C. P., Jennings, M. C., Vittal, J. J. & Puddephatt, R. J. Self-Assembly of Rings, Catenanes, and a Doubly Braided Catenane Containing Gold(I): The Hinge-Group Effect in Diacetylide Ligands. *Chem. - A Eur. J.* **7**, 3572 (2001).
94. Hearn, M. T. W. Carbon-13 chemical shifts of some propargyl alcohol derivatives. *Tetrahedron* **32**, 115–120 (1976).
95. Luo, F.-T., Ko, S.-L., Liu, L. & Chen, H. Stereoselective Synthesis of (Z)- α -Phenoxymethylene- γ -butyrolactone and Its Sulfur Analogues from 2-Propynyloxy- or 2-Propynylthiobenzene. *Heterocycles* **53**, 2055–2066 (2000).
96. Toda, F. & Tokumaru, Y. Oxidative Coupling Reaction of Acetylene Compounds in the Solid State. *Chem. Lett.* **19**, 987–990 (1990).
97. Sharifi, A., Mirzaei, M. & Naimi-Jamal, M. R. Copper-catalysed oxidative homo-coupling of terminal acetylenes on alumina assisted by microwave irradiation. *J. Chem. Res.* **2002**, 628–630 (2002).
98. Roncali, J. Molecular Engineering of the Band Gap of π -Conjugated Systems: Facing Technological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 1761–1775 (2007).
99. Tuzun, N. S., Bayata, F. & Sarac, A. S. An experimental and quantum mechanical study on electrochemical properties of N-substituted pyrroles. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **857**, 95–104 (2008).

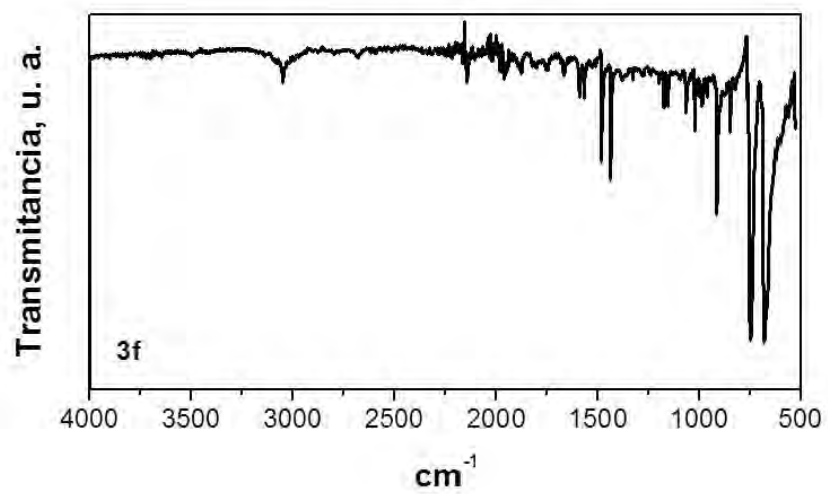
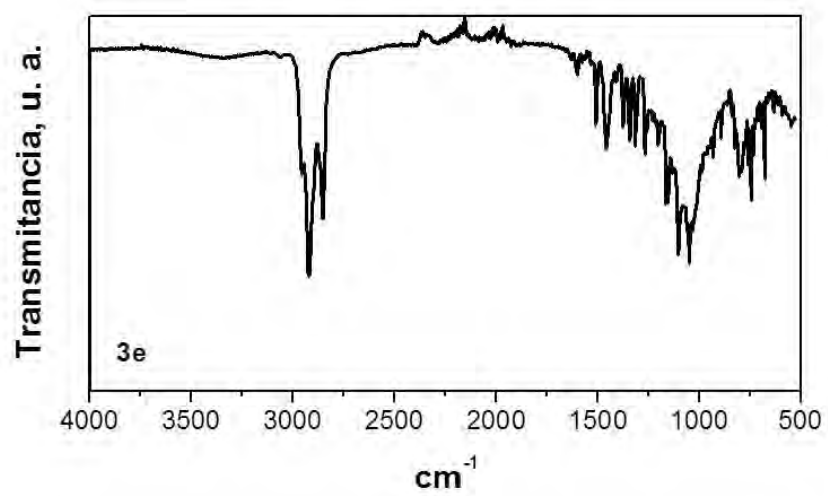
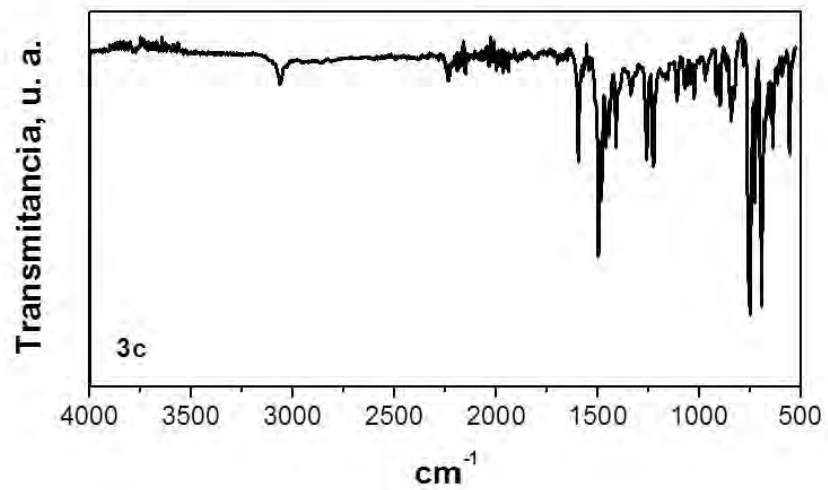
100. Fomina, L. *et al.* Semiconductor behavior of 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, viewed from an experimental and theoretical perspective. *Mater. Chem. Phys.* **124**, 257–263 (2010).
101. Ari, H. & Büyükmumcu, Z. Comparison of DFT functionals for prediction of band gap of conjugated polymers and effect of HF exchange term percentage and basis set on the performance. *Comput. Mater. Sci.* **138**, 70–76 (2017).
102. García, G. Semiconductores orgánicos pi-conjugados basados en tiofeno. Un estudio teórico. (Universidad de Jaén, 2012).
103. Fomina, L., Vazquez, B., Tkatchouk, E. & Fomine, S. The Glaser reaction mechanism. A DFT study. *Tetrahedron* **58**, 6741–6747 (2002).
104. Smith, B. C. *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*. (CRC Press, 1998).
105. Pouchert, C. & Behnke, J. *Aldrich Library of ¹³C and ¹H FT-NMR Spectra*. (Aldrich Chemical Co., 1993).
106. Schulte, K. E., Reisch, J. & Walker, H. Eine neue Pyrrolsynthese aus Butadiin-Derivaten. *Chem. Ber.* **98**, 98–103 (1965).
107. Schulte, K. E., Reisch, J. & Walker, H. Dipyrrole und Porphin aus Acetylenverbindungen. *Arch. Pharm. (Weinheim)*. **299**, 1–7 (1966).
108. Gulevich, A. V., Dudnik, A. S., Chernyak, N. & Gevorgyan, V. Transition Metal-Mediated Synthesis of Monocyclic Aromatic Heterocycles. *Chem. Rev.* **113**, 3084–3213 (2013).
109. Huerta, G. & Fomina, L. On the mechanism of CuCl mediated amine addition to diacetylenes. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **761**, 107–112 (2006).
110. Rao, H. S. P., Jothilingam, S. & Scheeren, H. W. Microwave mediated facile one-pot synthesis of polyarylpyrroles from but-2-ene- and but-2-yne-1,4-diones. *Tetrahedron* **60**, 1625–1630 (2004).
111. Russel, J. S., Pelkey, E. T. & Greger, J. G. in *Heterocyclic Chemistry* **23**, 155–194 (Elsevier Ltd., 2011).
112. Morrison, R. T. & Boyd, R. N. *Organic Chemistry*. (Prentice Hall, 1992).
113. Wu, X., Feng, Y. & Dirlikov, S. K. in *Radiation Curing of Polymeric Materials*

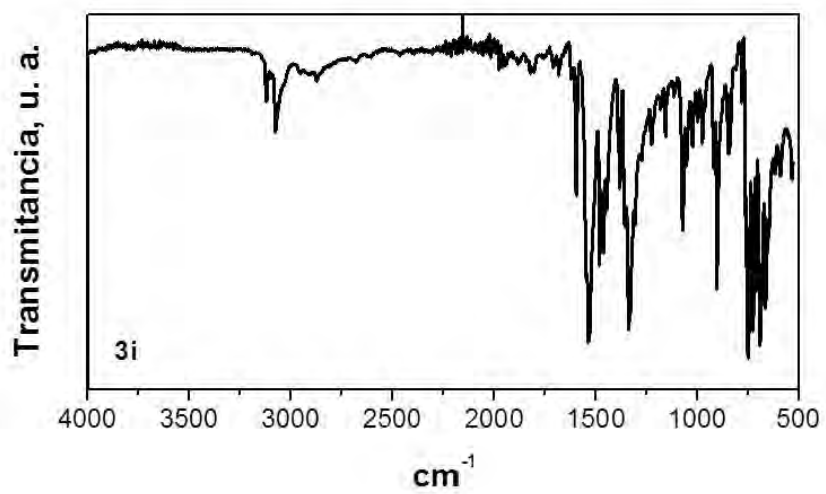
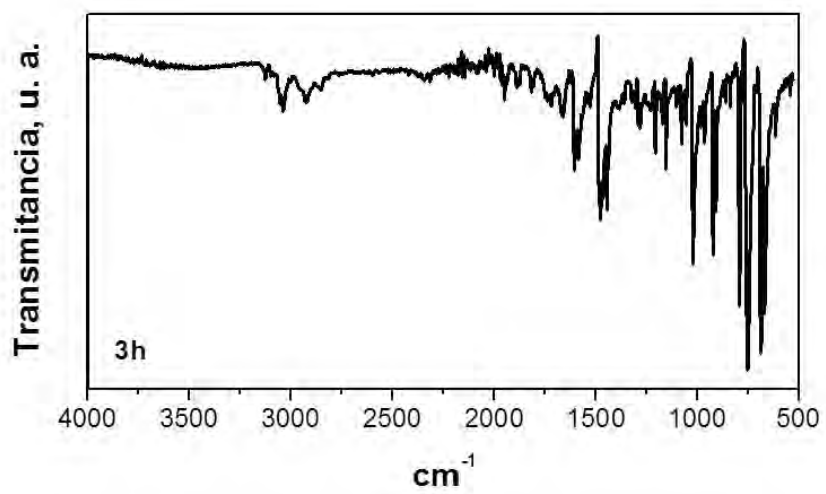
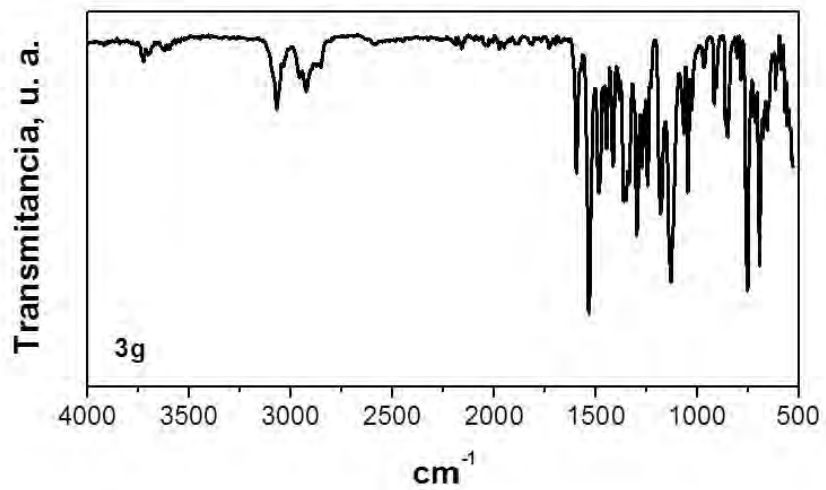
- 194–209 (1990). doi:10.1021/bk-1990-0417.ch015
114. Dirlikov, S., Chen, Z. & Wang, D. Poly(dipropargyl terephthalate): a candidate for thermosetting fibres. *Polymer (Guildf)*. **34**, 705–707 (1993).
 115. Olah, G. A., Prakash, G. K. S. & Sommer, J. *Superacids*. (Wiley, 1985).
 116. Olah, G. A. & Klumpp, D. A. Superelectrophilic Solvation. *Acc. Chem. Res.* **37**, 211–220 (2004).
 117. Zolotukhin, M. G. *et al.* Superacid-Catalyzed Polycondensation of Acenaphthenequinone with Aromatic Hydrocarbons. *Macromolecules* **38**, 6005–6014 (2005).
 118. Huerta, G. Modificación de polímeros que contienen diacetilenos. (UNAM, 2006).

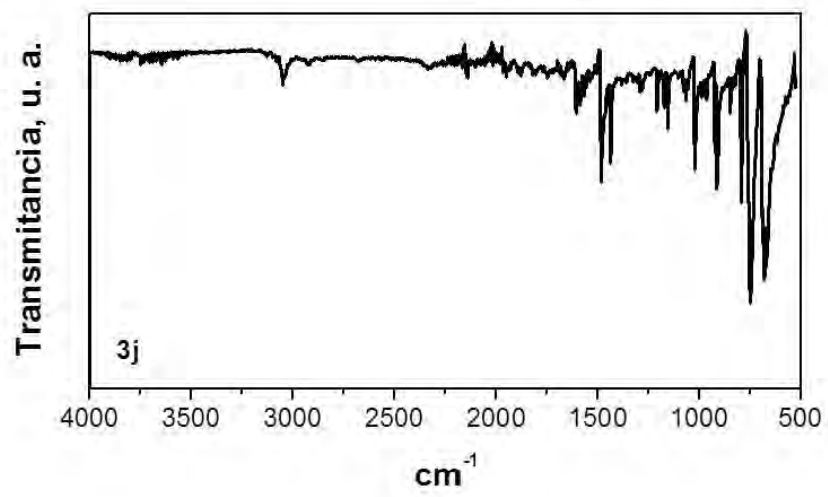
Anexos

Espectros de IR

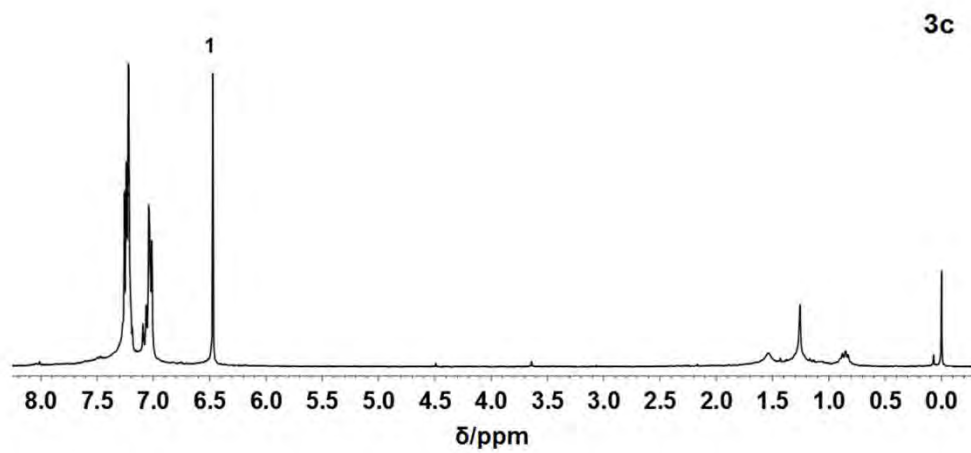
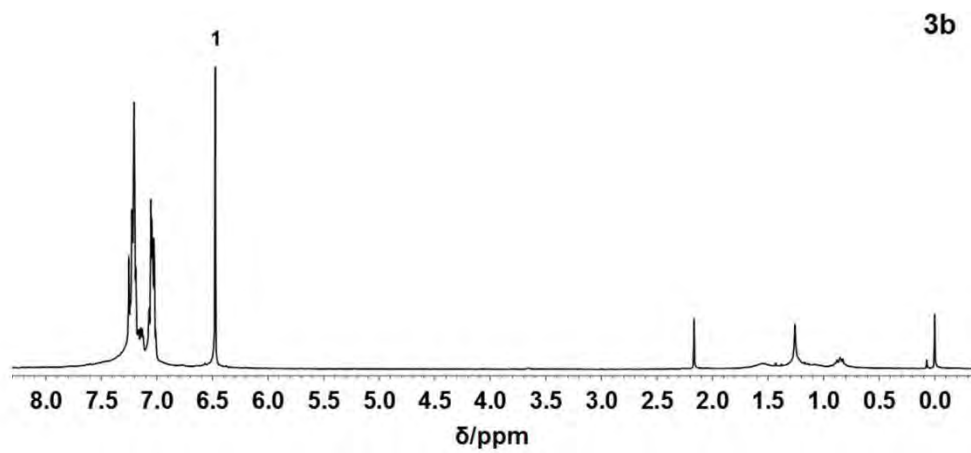
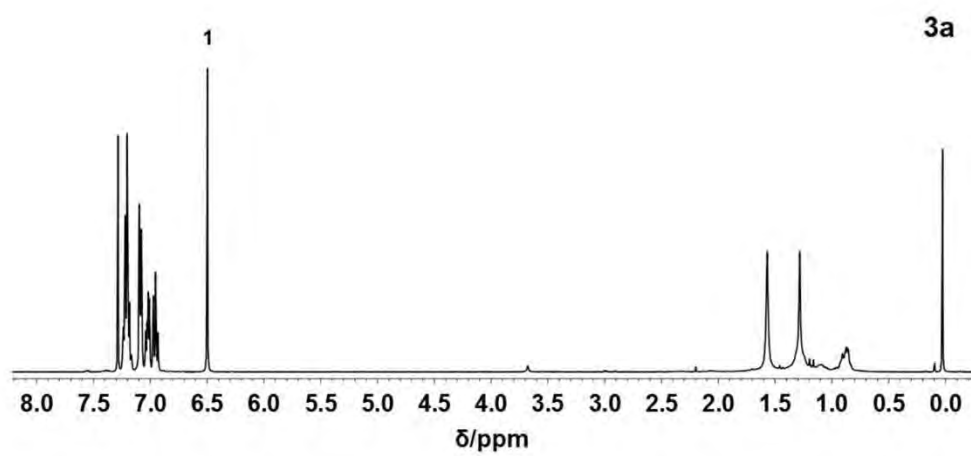


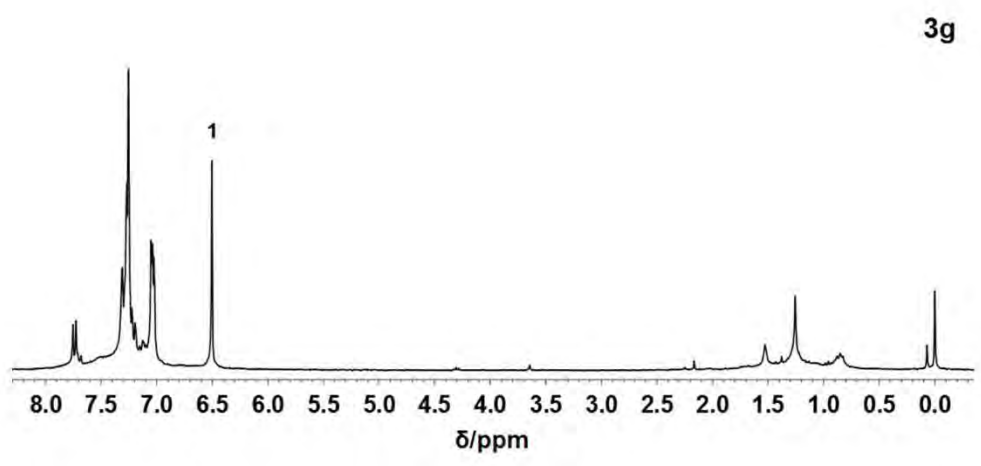
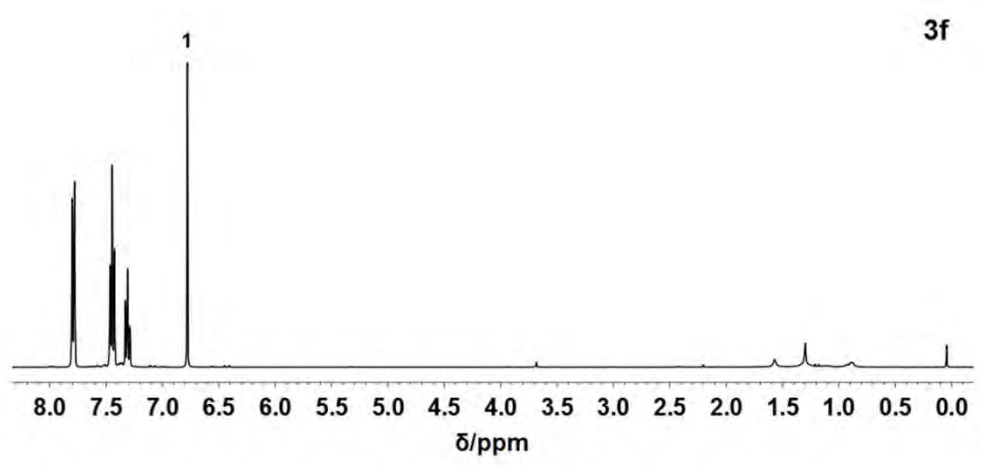
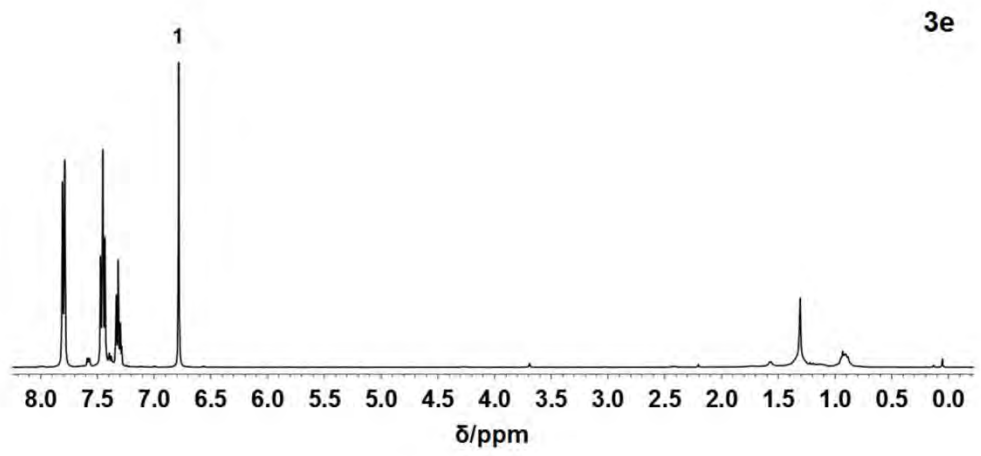


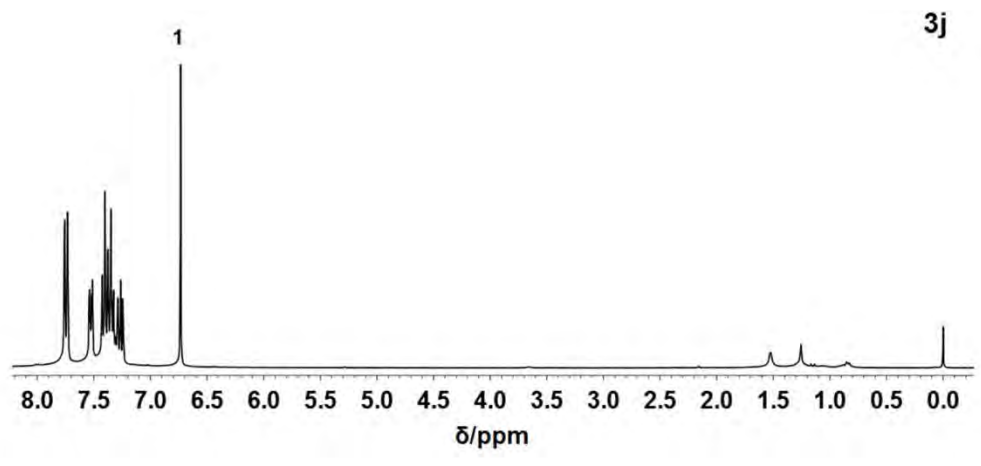
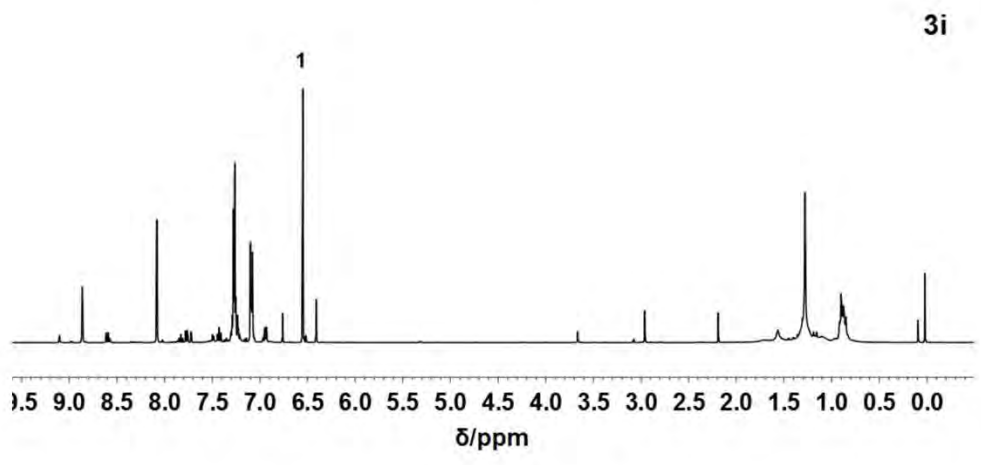
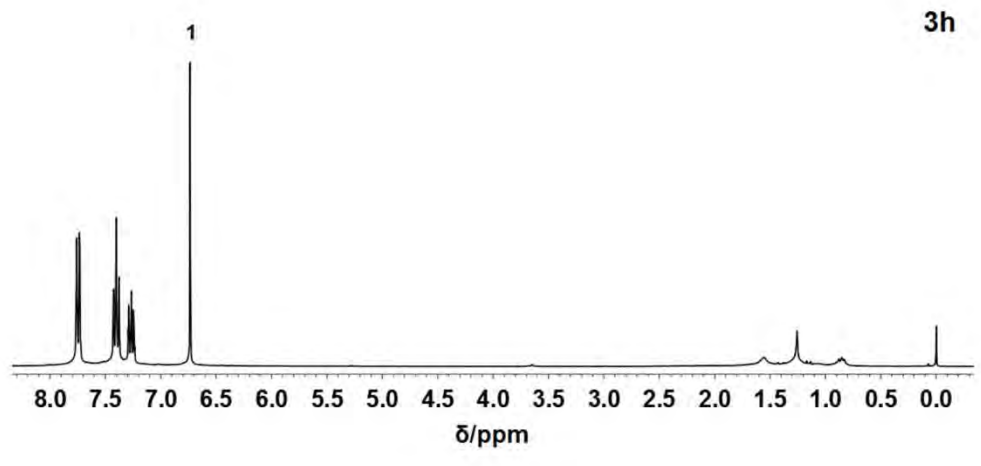


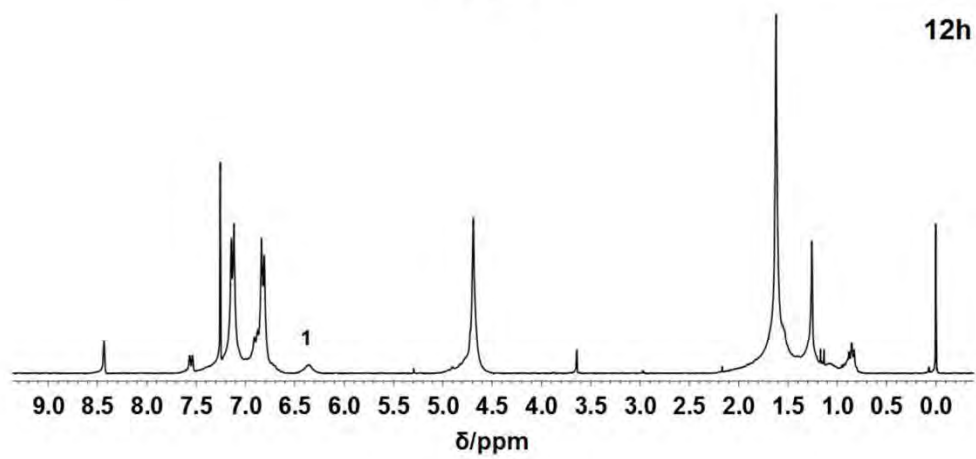
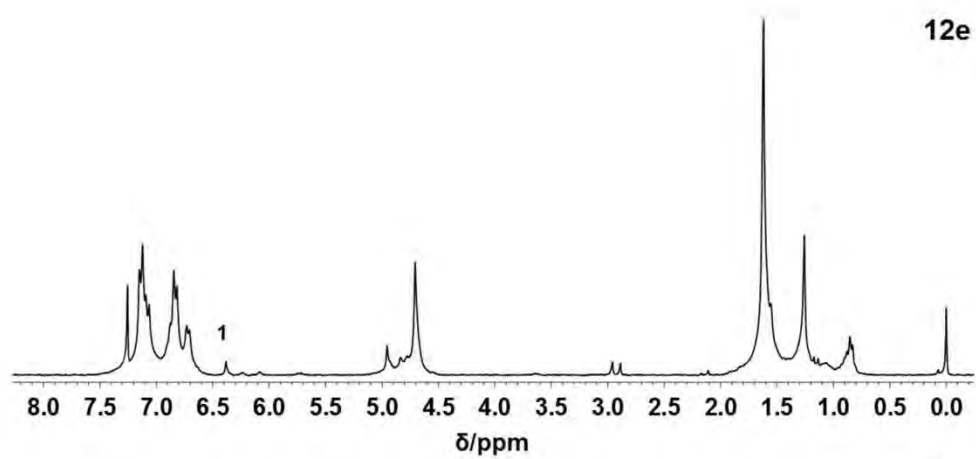
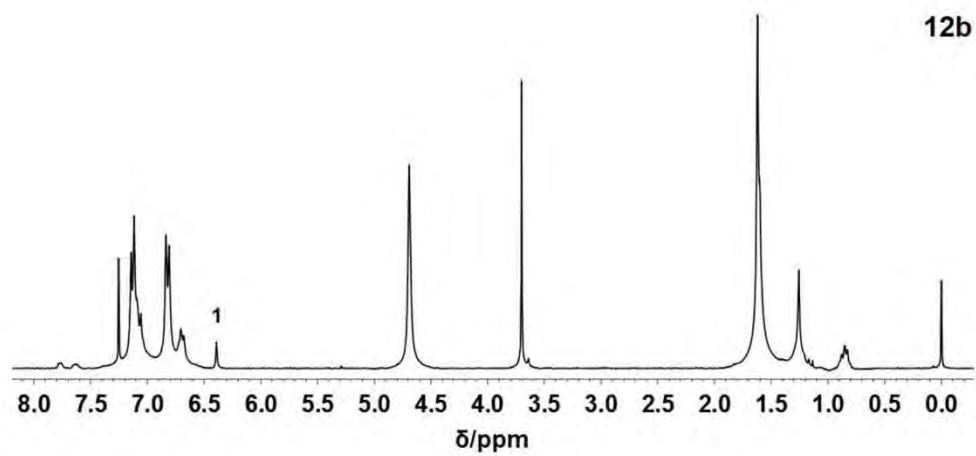


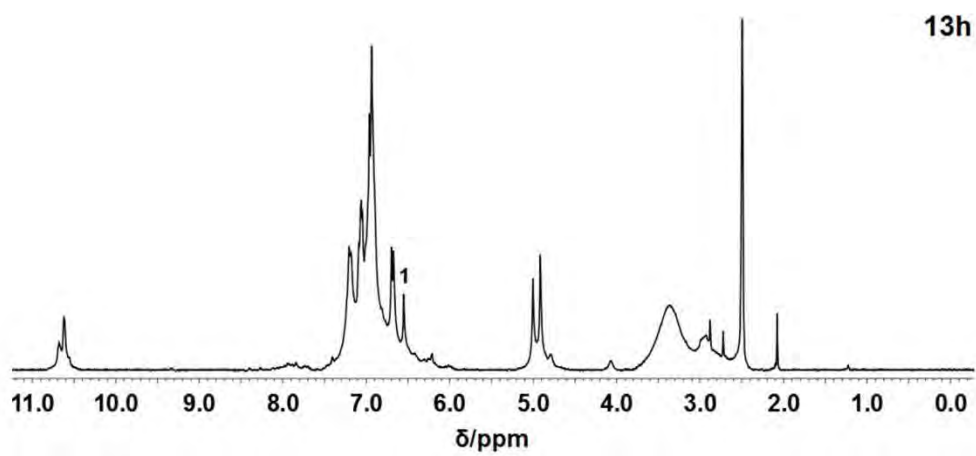
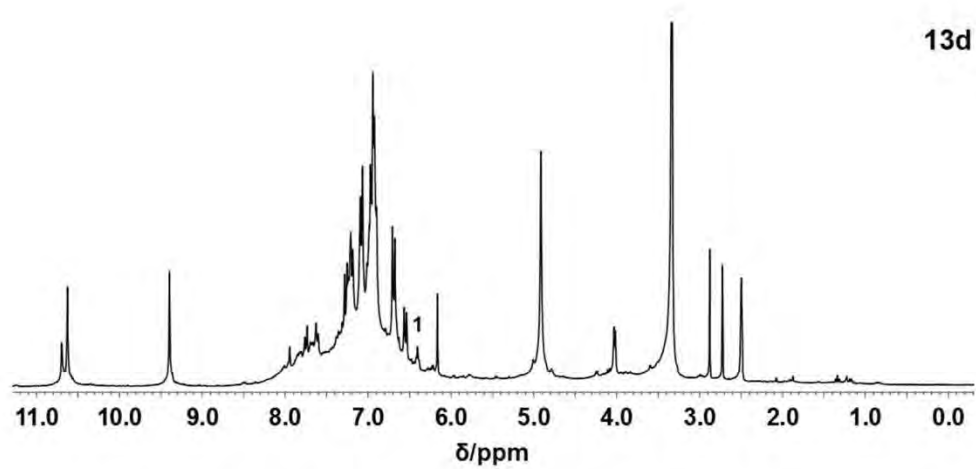
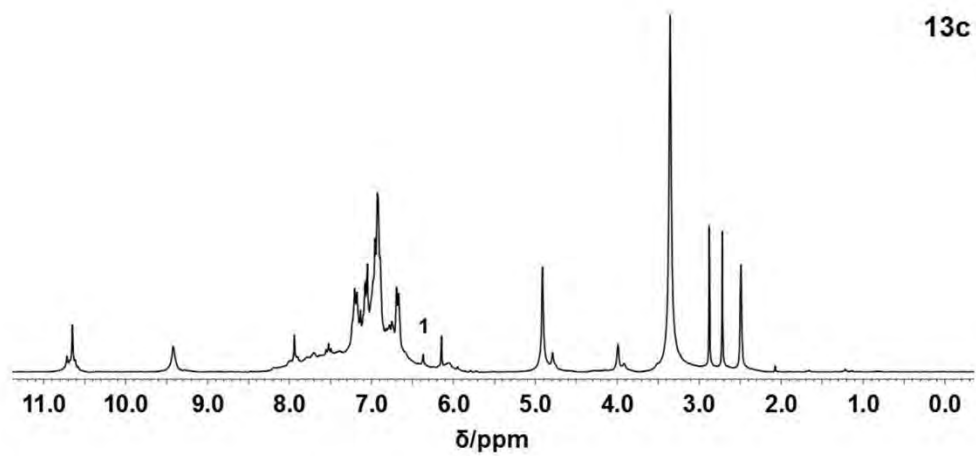
Espectros de ^1H -RMN



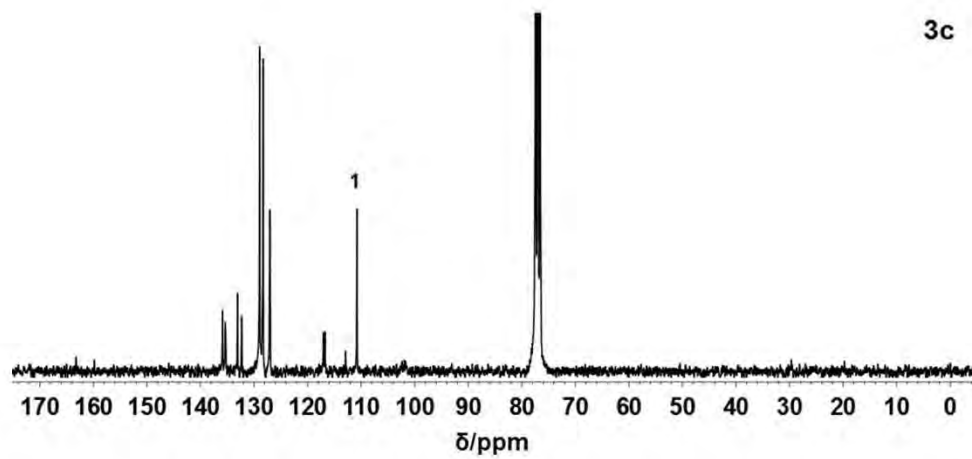
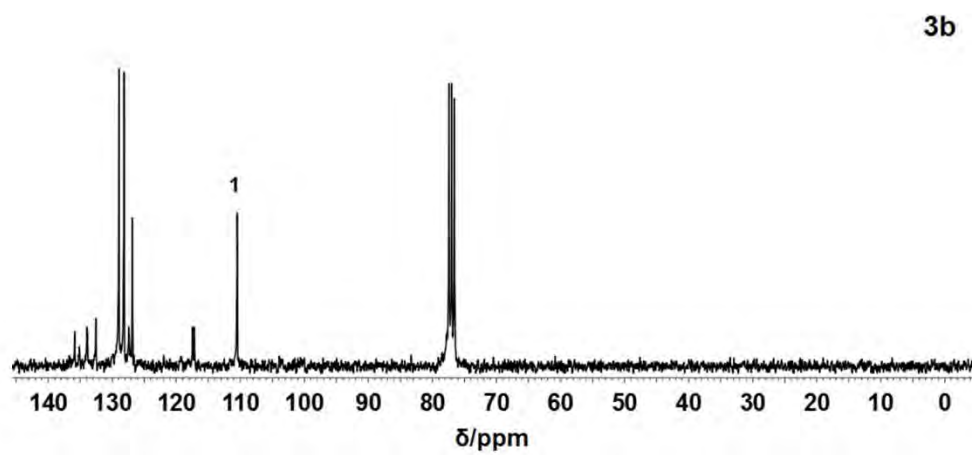
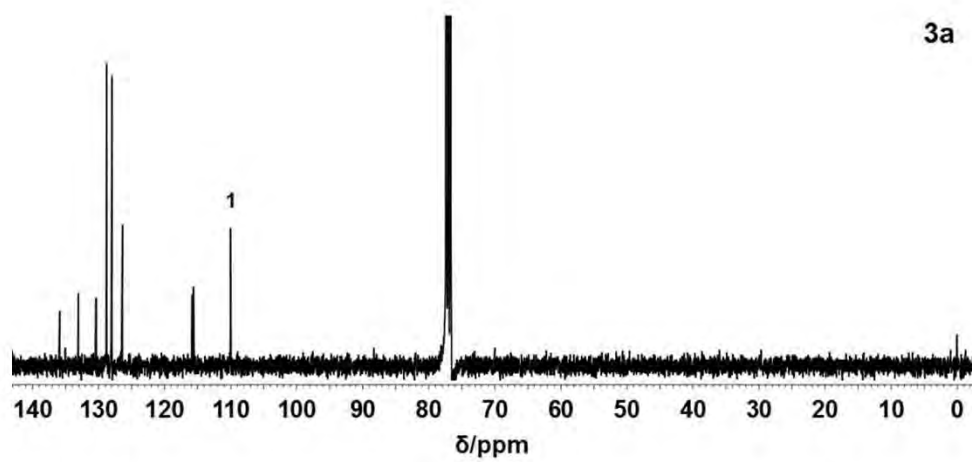




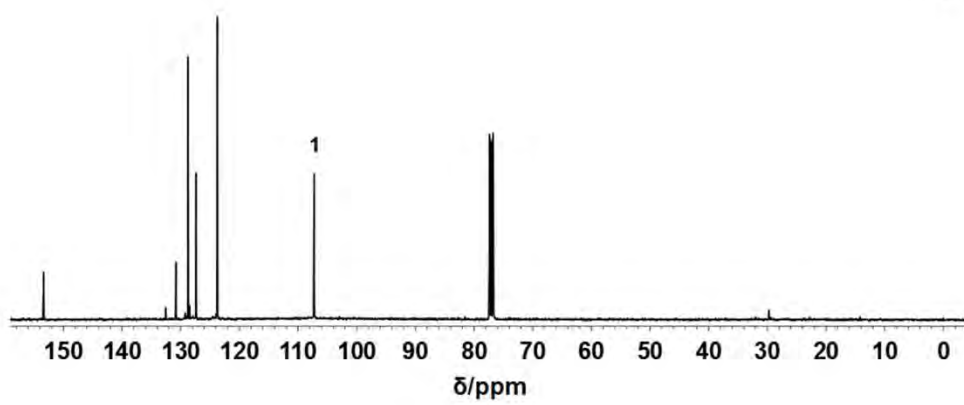




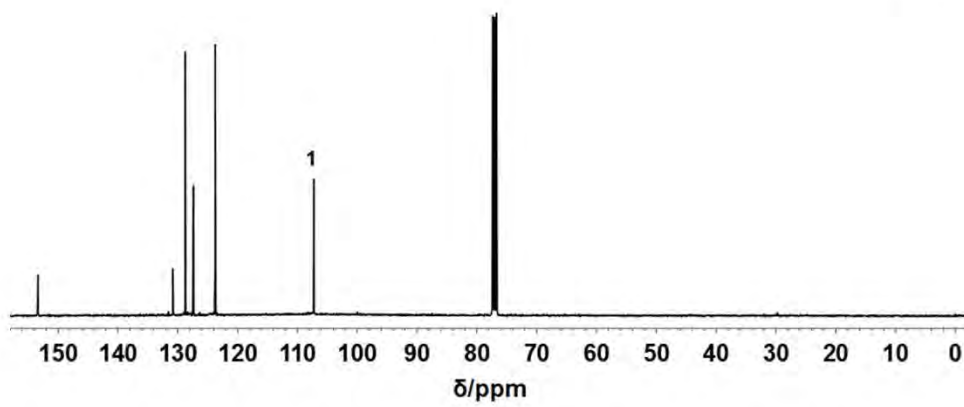
Espectros de ^{13}C -RMN



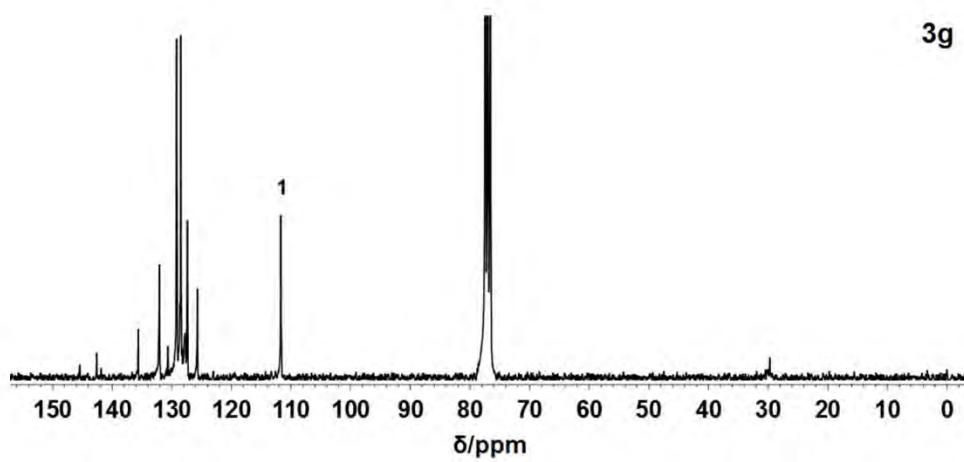
3e

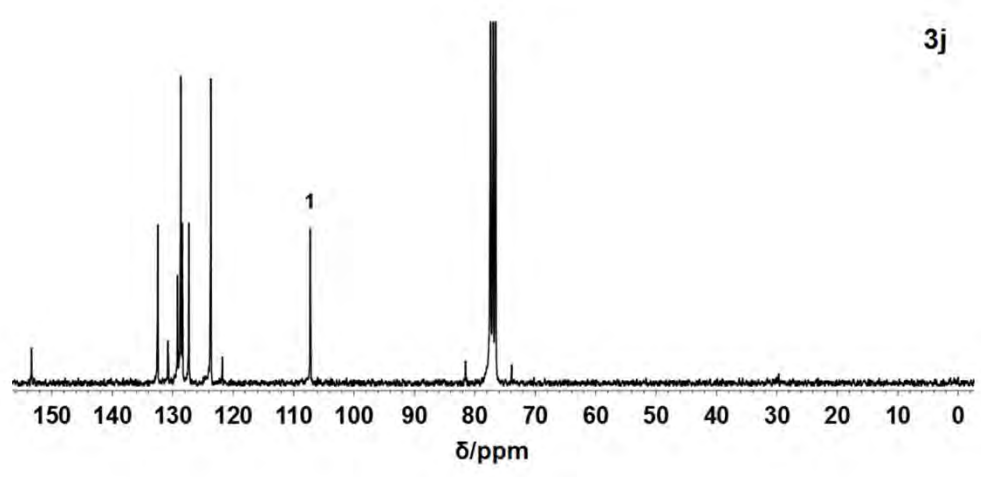
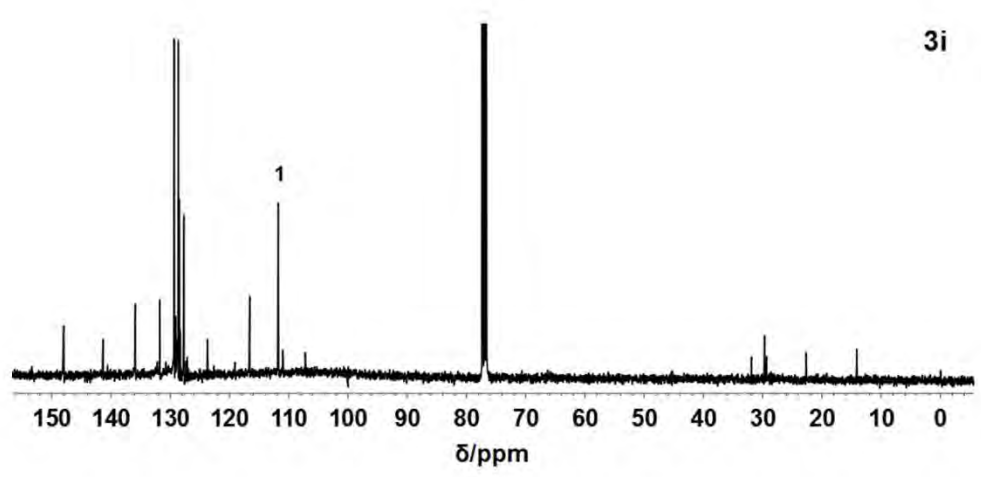
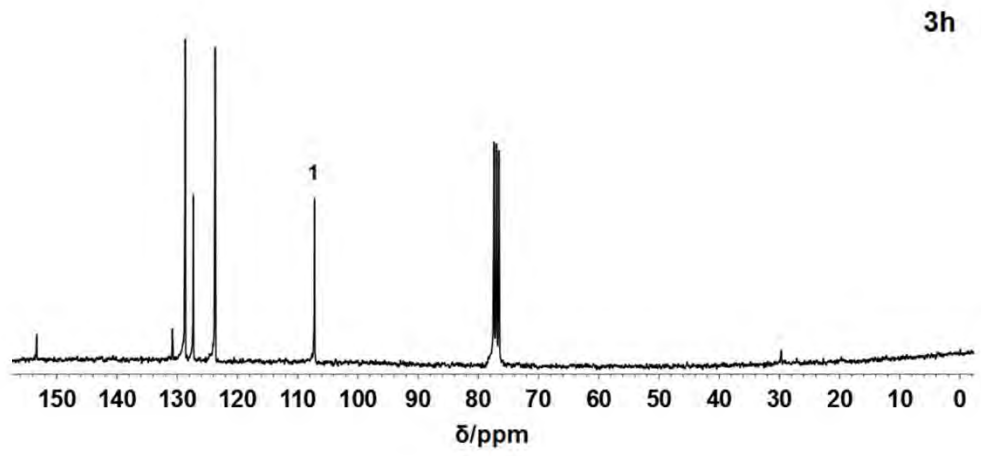


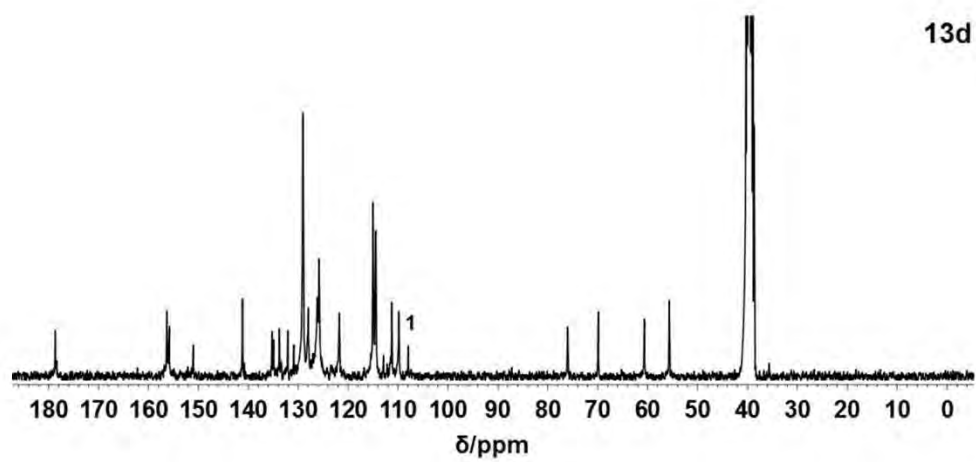
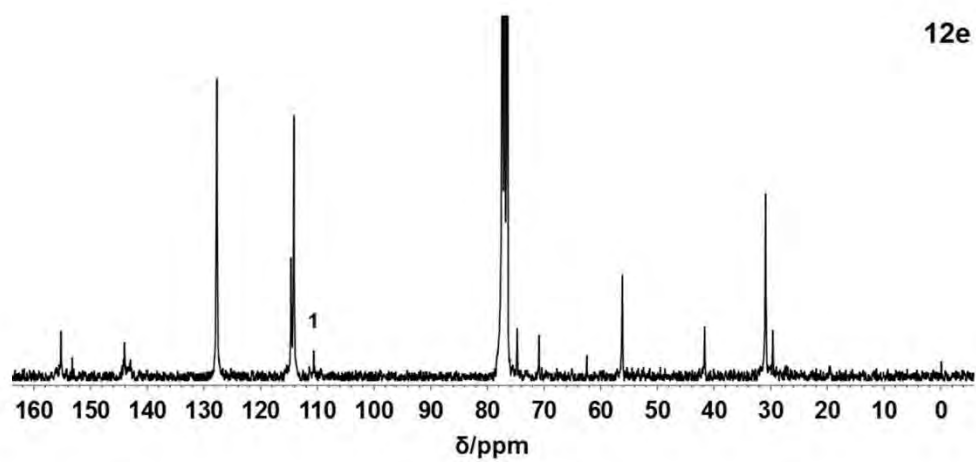
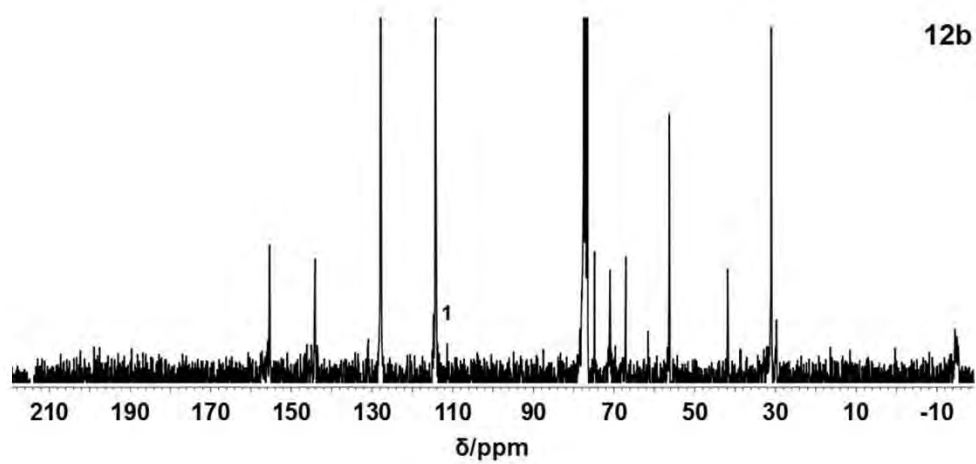
3f

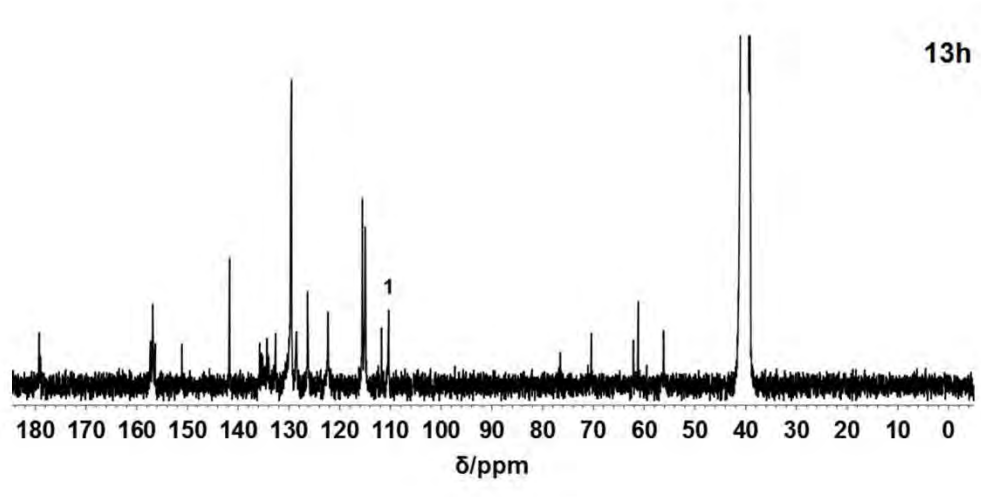


3g

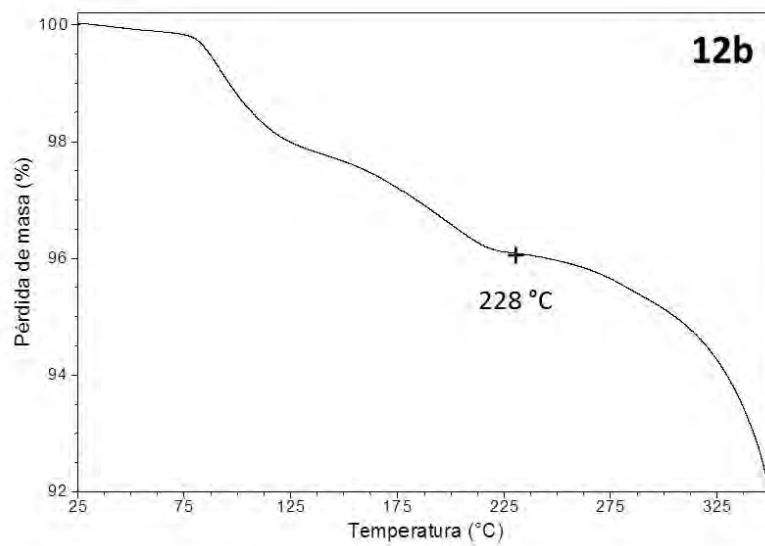
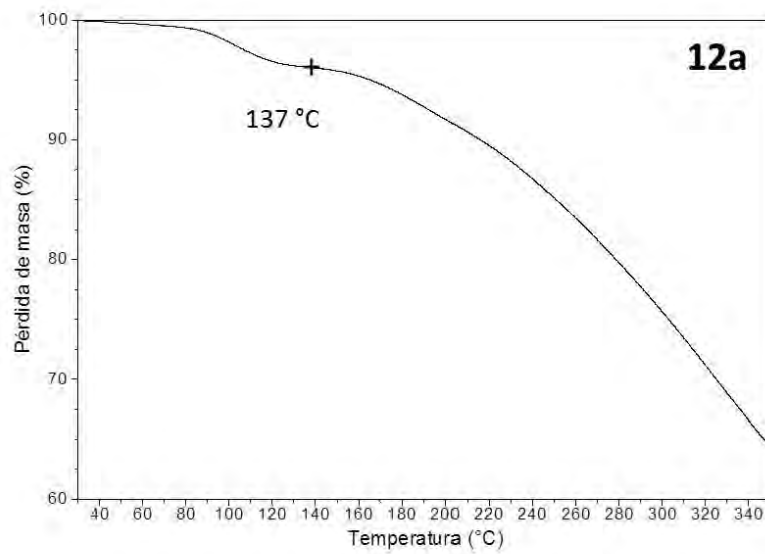


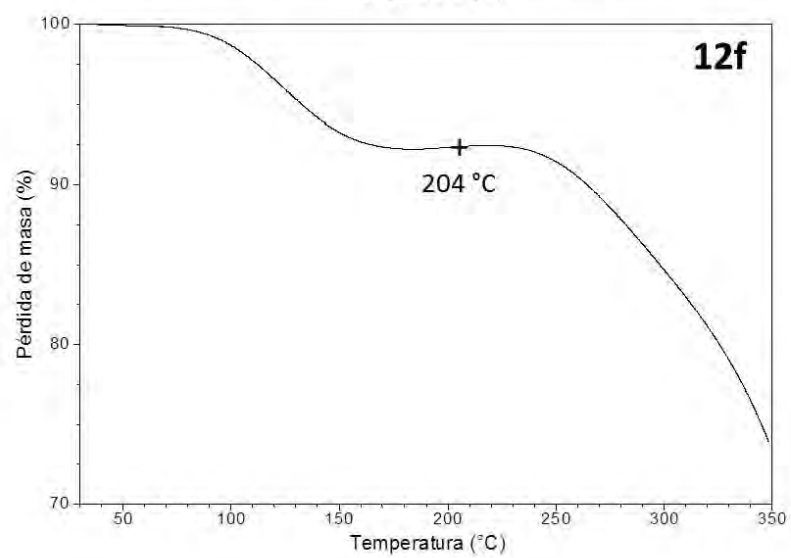
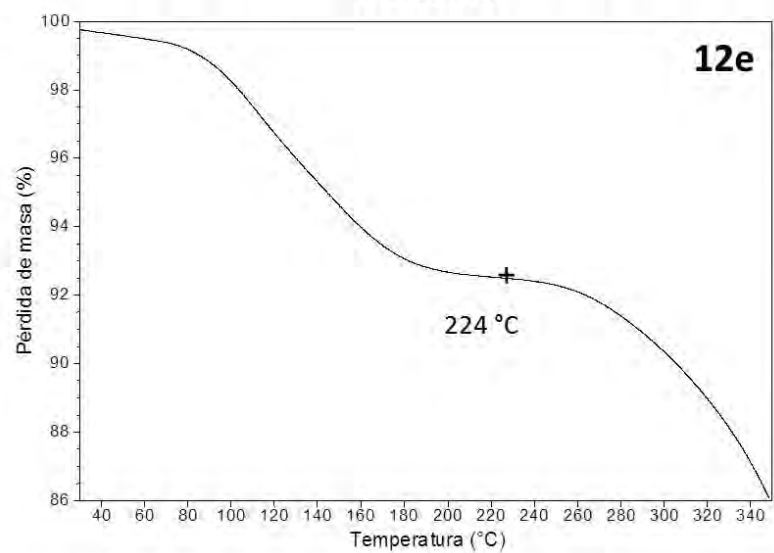
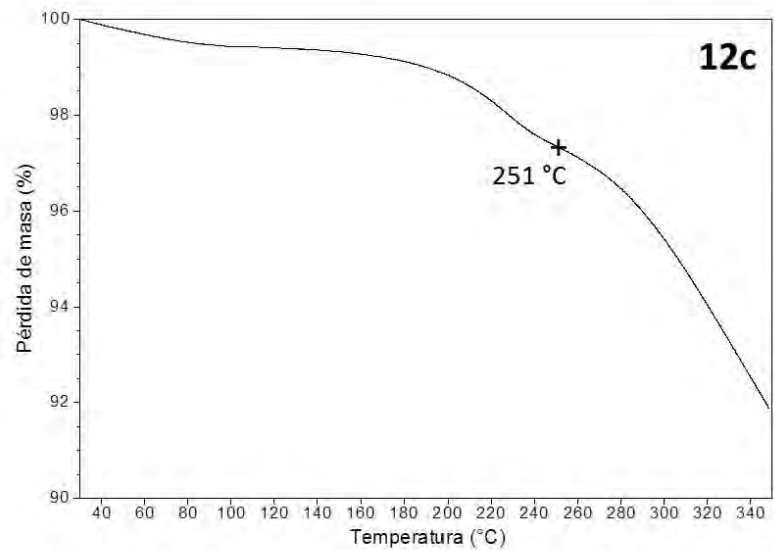


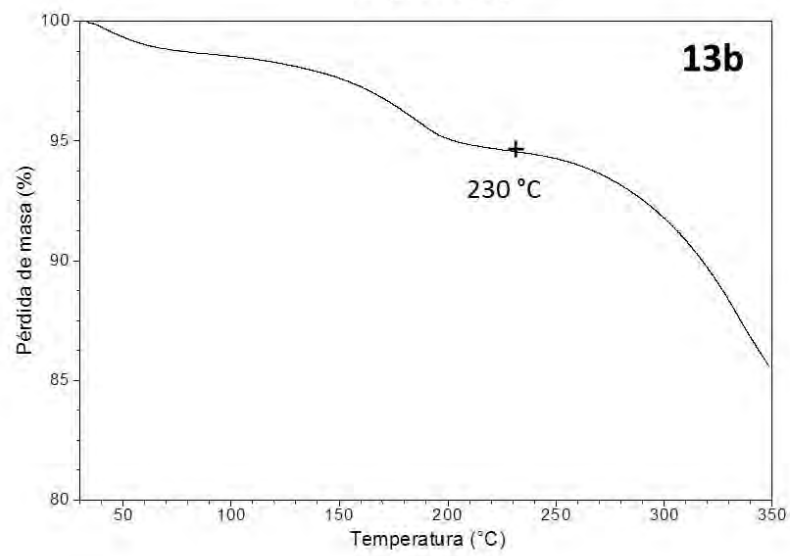
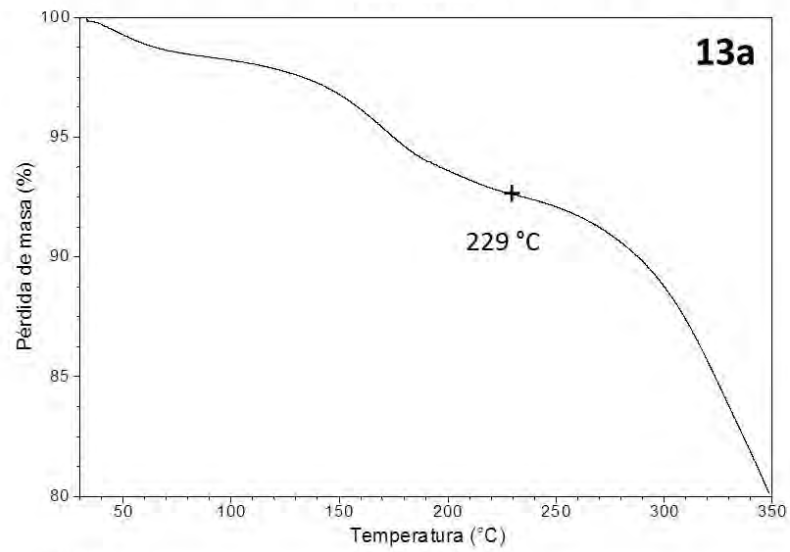
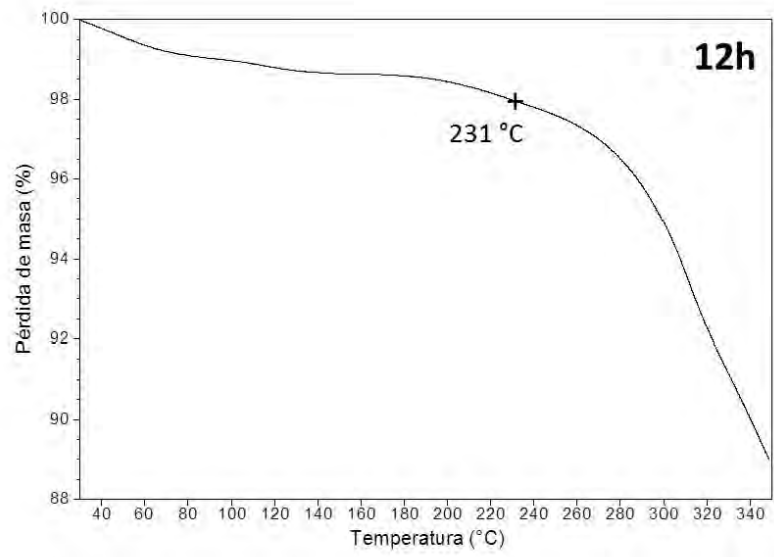


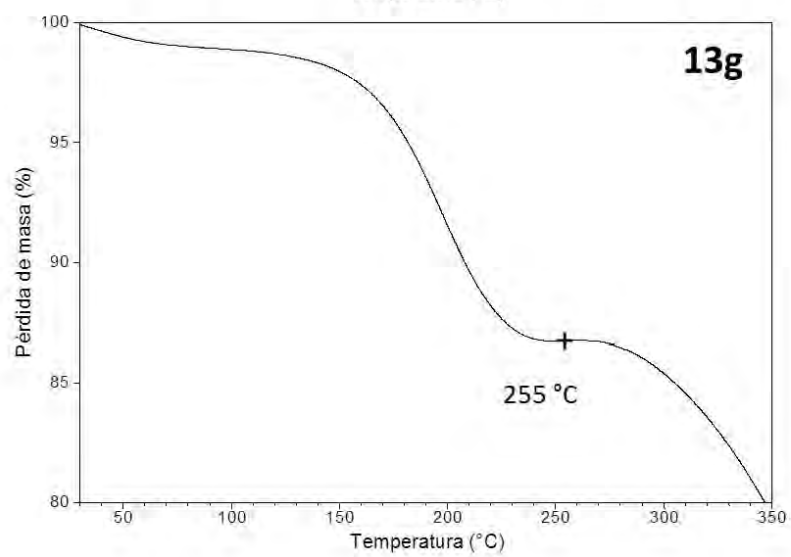
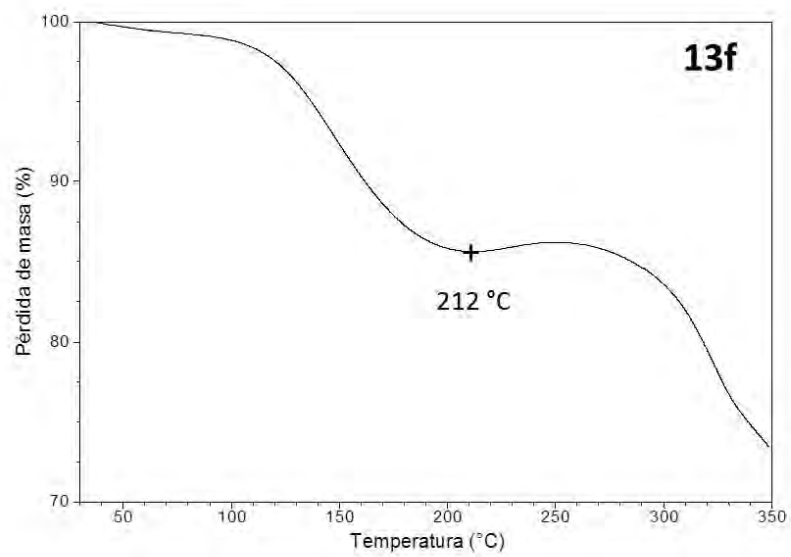


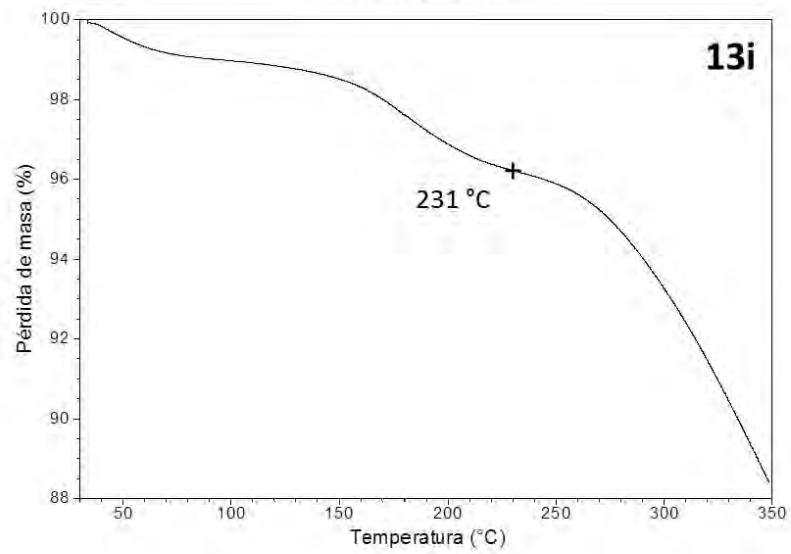
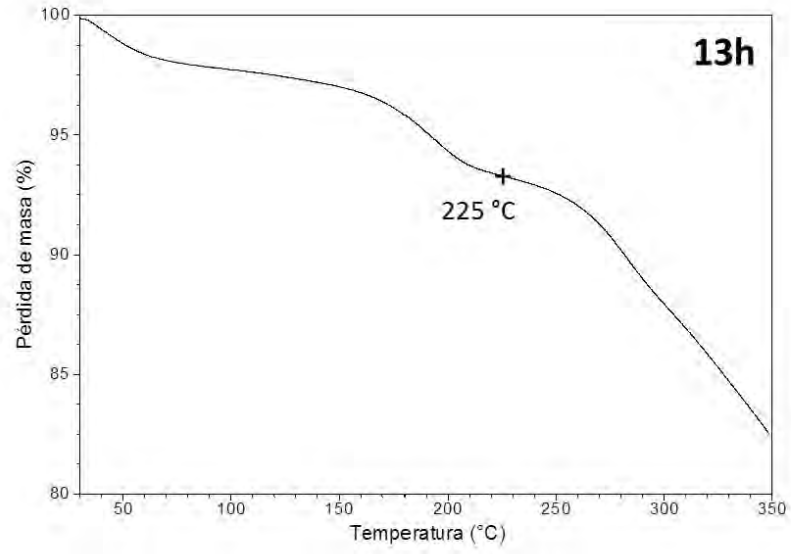
Termogramas de TGA



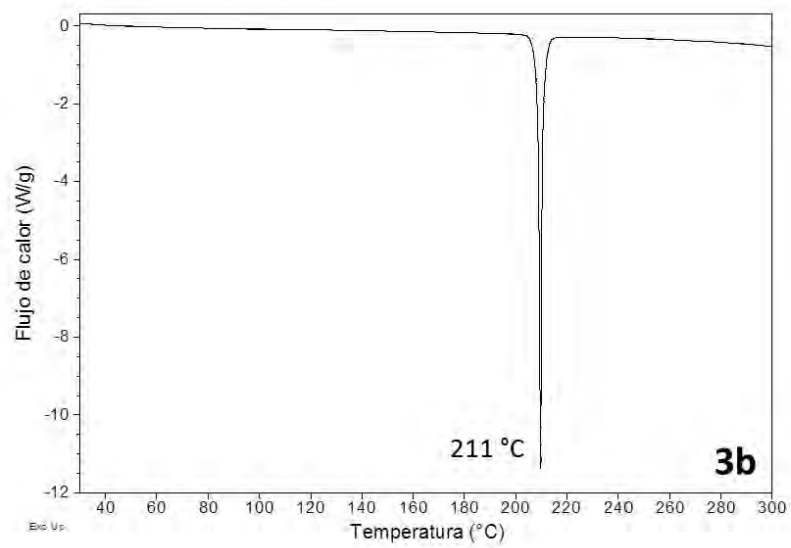
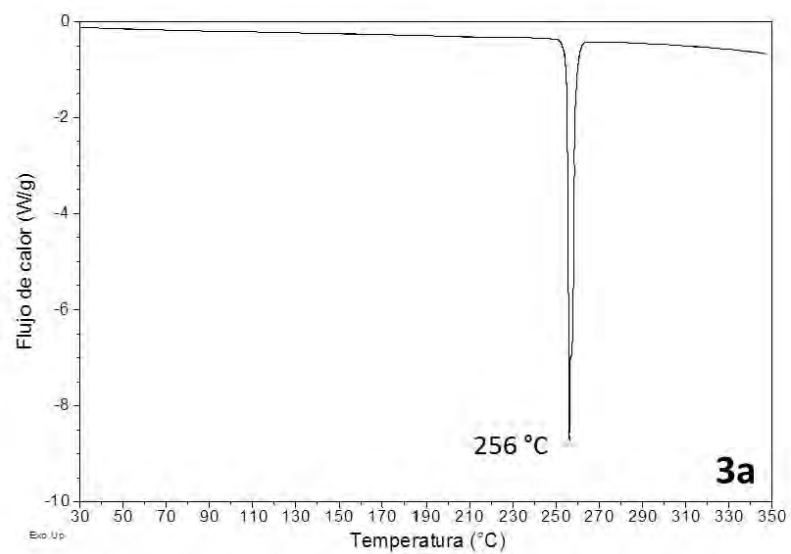


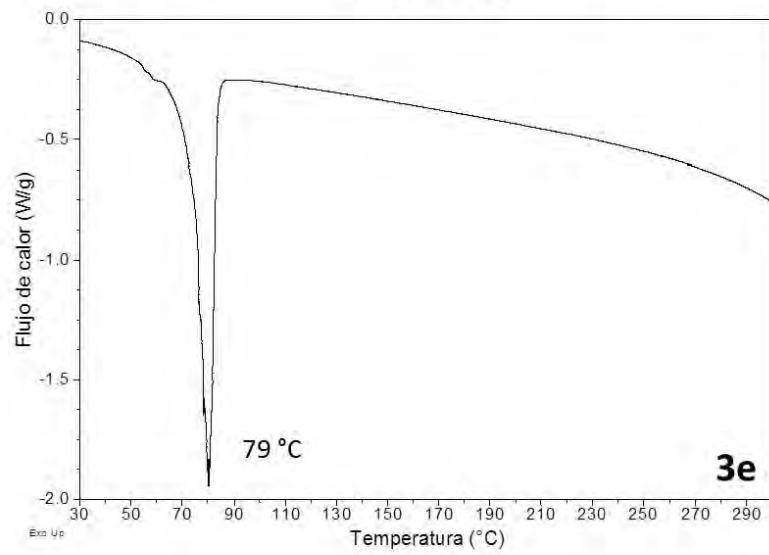
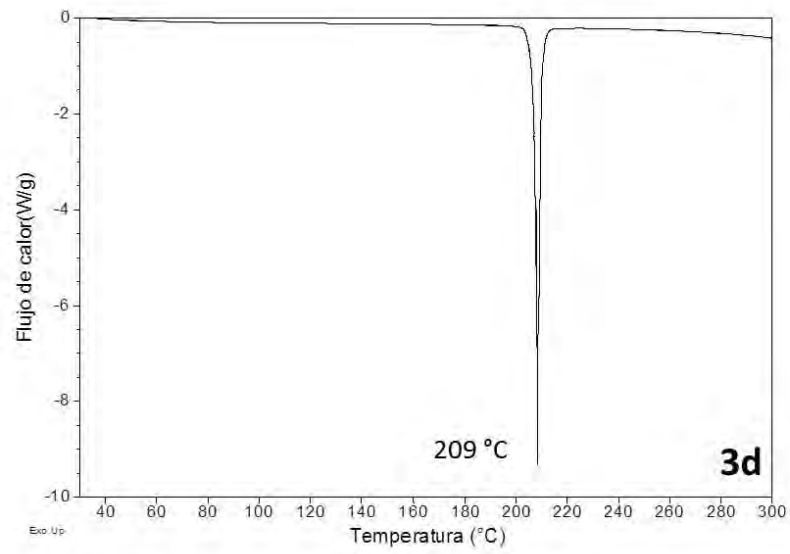
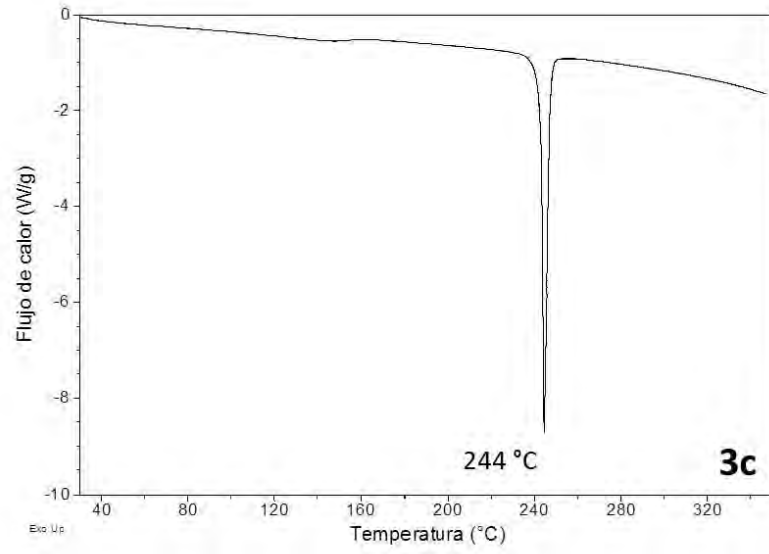


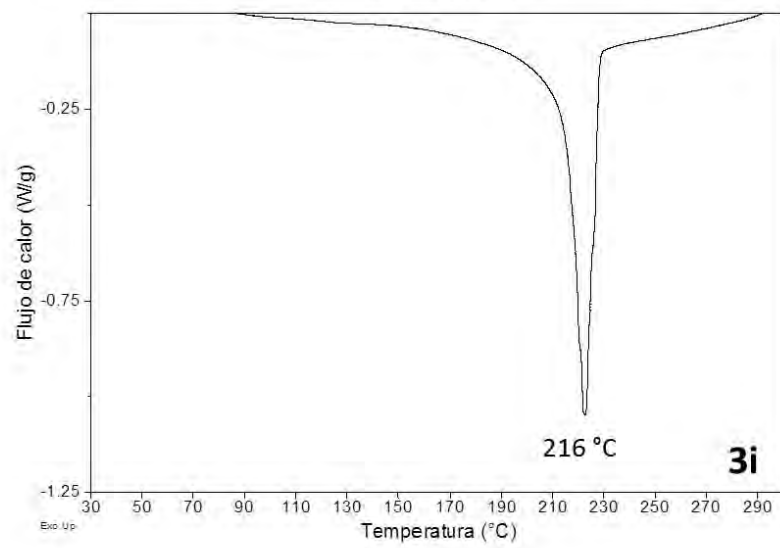
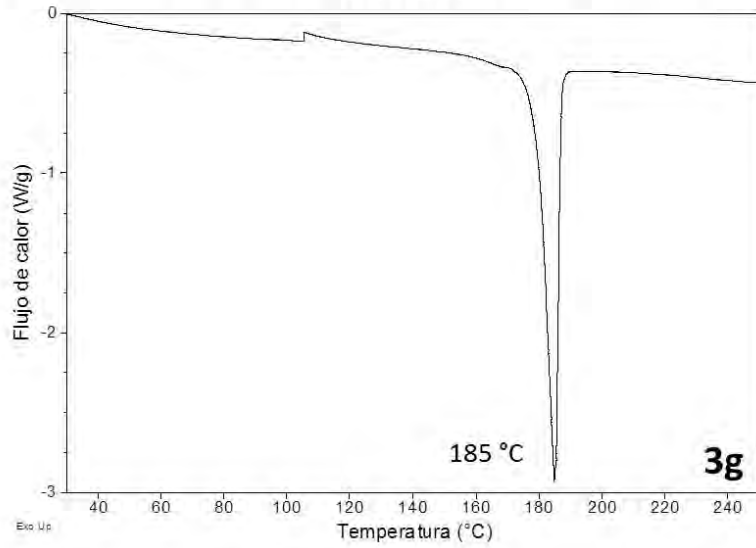
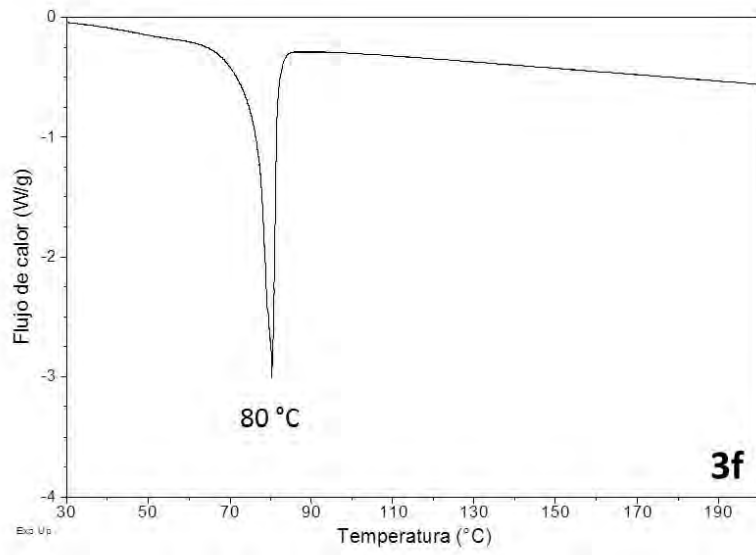


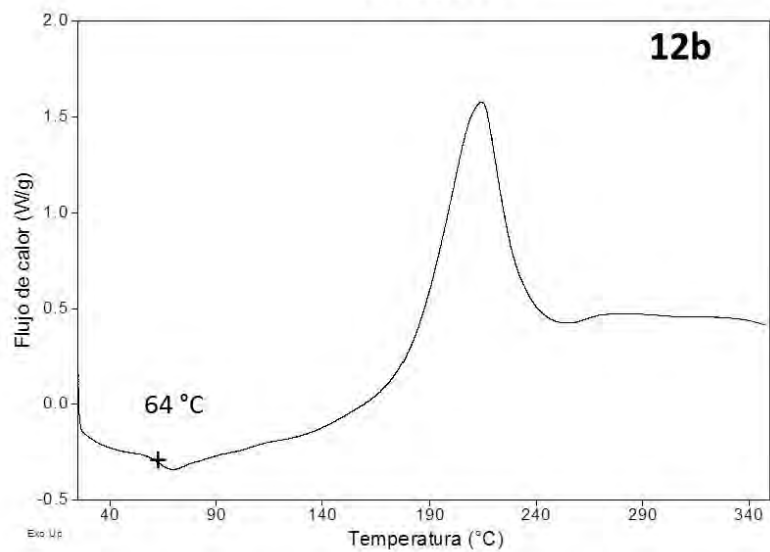
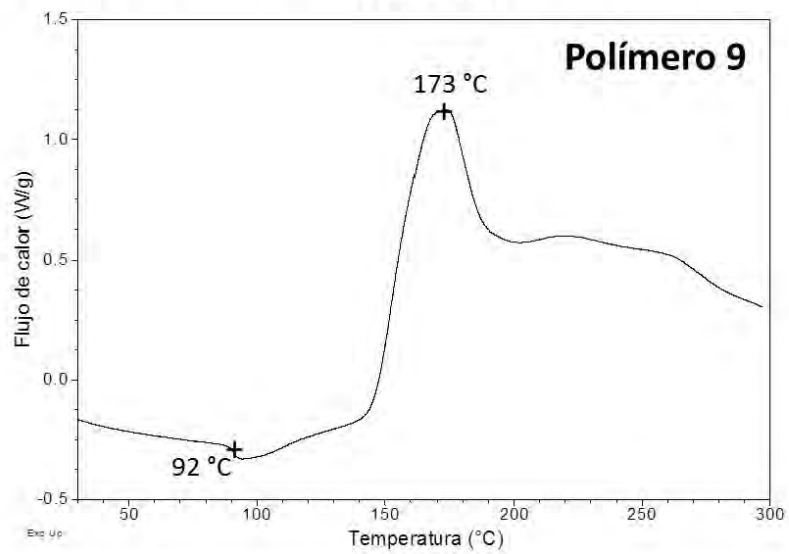
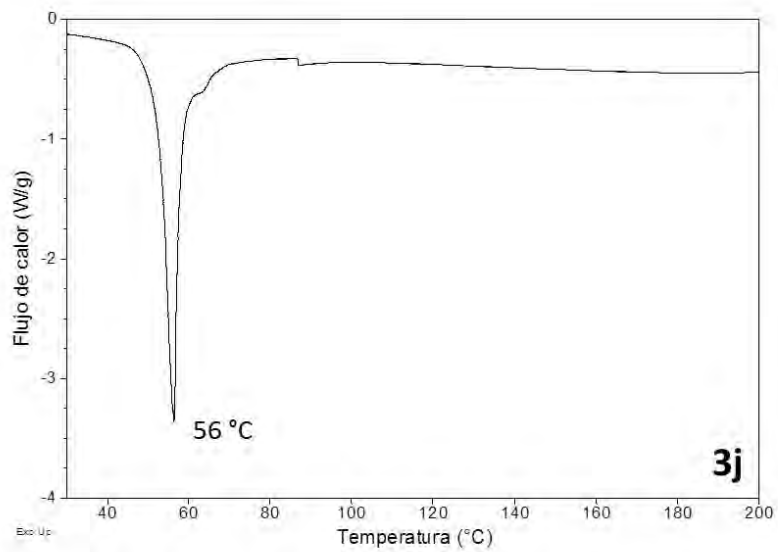


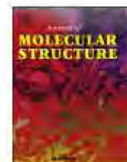
Termogramas de DSC











Synthesis, characterization and semiconducting behavior of N,2,5-trisubstituted pyrroles



Olivia Monroy ^a, Lioudmila Fomina ^a, María Elena Sánchez-Vergara ^b, Rubén Gaviño ^c, Alonso Acosta ^a, José Ramón Álvarez Bada ^b, Roberto Salcedo ^{a,*}

^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México

^b Universidad Anáhuac México, Campus Norte, Avenida Universidad Anáhuac 46, Col. Lomas Anáhuac, Huxquilitzán, 52786, Estado de México, México

^c Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 6 February 2018

Accepted 28 May 2018

Available online 29 May 2018

Keywords:

Diphenyl-pyrrole derivatives

Semiconductor monomers

DFT calculations

Optical band gap

ABSTRACT

In this work, N,2,5-trisubstituted pyrroles were synthesized and characterized by IR, UV–Vis and NMR spectroscopies. These materials' electronic and optical properties were then evaluated. Theoretical calculations were carried out by means of the Gaussian09 software and all the involved species were geometrically optimized in order to obtain the theoretic HOMO, LUMO and band gaps. From the HOMO and LUMO calculations, it turns out that monomer 1-(3,5-dinitrophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole could be used as a *p*-type semiconductor or *n*-type semiconductor, depending on the substituent. The experimental optical band gaps were obtained by the Tauc and Cody methods and compared to the ones calculated through DFT. The results show that the semiconducting behavior is found in all the monomers and depends on the functional group of the structure, its crystallinity degree, as well as its HOMO and its LUMO energies.

© 2018 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

In the last decades, the study of organic semiconductors has been of great importance due to their potential applications in electronic devices, such as organic light-emitting diodes (OLEDs) [1], field-effect transistors [2], sensors [3] and solar cells [4]. The distinctive feature of organic semiconductors, in contrast to inorganic semiconductors, is their solid-state structure, which is based on weak interactions, mainly Van der Waals and dipole-dipole interactions among nearest neighbors, resulting in a wide range of conductive behaviors, from insulators to conductors [5]. This type of materials also presents other special properties, such as flexibility for chemical synthesis, ease to modify their structures and simple processing, that make them attractive for several applications. This functionality depends mainly on the interaction between HOMO (High Occupied Molecular Orbital) and LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital) energy levels [6], the energetic difference between LUMO and HOMO being known as band gap [7].

A band gap characteristic of semiconductor materials permits low-energy excitations, meaning that the material has the capability to easily donate an electron (from the HOMO), or receive it (in the LUMO), which is the elementary process occurring in every organic electronic device. In commercial devices, the desirable band gaps for optimal efficiency are in the 1.59–3.18 eV range [8] within the wider semiconductor range of 1–4 eV [9]. There are different methods to determine the band gap in organic materials. *Ab initio* density functional (DFT) calculations can be used to estimate the HOMO and LUMO energy levels for the band gap determination [10], while the Tauc and Cody methods can be used to determine the optical band gap [11,12]. The Tauc method [11,13] is frequently used to derive the band gap in terms of the incident energy. The Tauc band gap associated with semiconductor materials is determined through an extrapolation of the linear trend observed in the spectral dependence of $(\alpha h\nu)^2$ over a limited range of photon energies $h\nu$ [11,14]. The Cody model assumes that this behavior is due to a fundamental curvature in the spectral dependence of $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, which is held responsible for increases in the Tauc optical gap related to decreasing thickness [12,14]. In accordance to this model, as defined by the Cody method, the band gap associated with semiconductors should be determined by extrapolating the linear

* Corresponding author.

E-mail address: salcevitcho@gmail.com (R. Salcedo).

trend observed in the spectral dependence of $(\alpha/IV)^2$ versus $h\nu$.

Among the semiconductor materials under study, those that contain substituted heterocycles in their structure, such as pyrrole, stand out [15]. Substituted pyrrole is well known for its different applications in drug chemistry [16], organic electronics [17] and photoluminescence materials [18]. Trisubstituted pyrroles have also been subject of interest [19–23]. Materials of this type can be monomers or polymers with electron-withdrawing groups, but all the materials under consideration in this work are monomers. These monomers have the structure shown in Diagram 1, where the substituents are –O–Me, –OH, –CN, –COOH and –NO₂ and are located in the *para* position of the aromatic ring joined to the nitrogen atom from pyrrole. In all cases, the capability of the substituents for withdrawing electron density is well-known, resulting in two main effects: (i) promoting an inductive effect and (ii) tuning HOMO and LUMO energy levels. Therefore, these materials show a decrease in the band gap energy, obtaining smaller values than those for the unsubstituted monomer (4.451 eV). However, in the case of –NO₂ substituents, these effects are stronger than the ones shown by other compounds of this family. This feature leads to a dipolar behavior and an electronic current through a route directed towards the electron-withdrawing substituent. The narrowest band gap has a value of 3.02 eV; consequently, this material has a semiconducting behavior. The electronic structure and properties of this type of materials depend on the degree of conjugation along the molecular skeleton. Interest in monomers has been growing due to their versatility, since their properties can be modified by changing from amorphous to crystalline structure. High hole mobility (of up to 0.1 cm²/V) occurs in ordered monomer structures, unlike polymers, in which polydispersity linked to the synthesis occurs. The mixture of compounds that make up the polymer does not usually show the same composition and, thus, the reproducibility of its optoelectronic properties cannot be fully guaranteed. Moreover, the high probability of finding defects in the conjugated polymer chains and their low crystallinity make charge mobility in the polymers lower than that in the monomers.

The purpose of this work is to report the synthesis and characterization of monomers prepared from 1,4-diphenyl-1,3-butadiyne and aromatic amines with one or two different electron-withdrawing substituents in order to study the source of the semiconducting behavior of the materials and propose new materials with interesting electronic behavior. The theoretical band gap of these monomers was estimated from DFT calculations and compared with the values obtained from Cody and Tauc semi-empirical methods, based on spectroscopic measurements. Band gap determination also provides fundamental information regarding the electronic properties of semiconductors. For instance, the band gap controls the nature of the electroluminescent signals in OLEDs and, in photovoltaic cells, it determines light absorption efficiency.

2. Experimental

All chemicals were provided by Aldrich Chemical Company and used as received. The FT-IR spectra data were collected with a Thermo Scientific, Nicolet 6700 spectrophotometer with an ATR Smart Orbit attachment. ¹H and ¹³C NMR spectra for all compounds were registered with Bruker, Avance 300 MHz and Bruker, Avance III HD 400 MHz spectrometers. The chemical shifts are reported in ppm, scaled relative to TMS. All melting points were registered on a Fischer-Jones melting-point apparatus and are uncorrected.

Synthesis of the precursor compound. 1,4-diphenylbuta-1,3-diyne [24–26]. To a solution of phenyl acetylene (2.042 g, 20 mmol) in iso-propanol was added CuCl (I) (0.4 g, 4 mmol) and N, N, N', N'-tetramethylethylenediamine (TMEDA), 0.1 ml (0.077 g, 0.6 mmol).

The mixture was stirred for 3 h under a stream of oxygen, and the subsequent solution added to acidified water. The product was separated by filtration, dried in vacuum and purified by recrystallization from hexane. Yield: 95%, white solid, m.p. 86 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}=\text{C})=2148\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{H})=3050\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.34 (m, 3H), 7.53 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 73.92, 81.55, 121.81, 128.43, 129.19, 132.49.

Synthesis of monomers (1–8). The monomers were synthesized using the procedure reported previously by some authors [19,21,23]. A mixture of precursor (0.50 g, 2.47 mmol), CuCl (I) (0.04 g, 0.49 mmol) and the appropriate amine (4.94 mmol), in DMF (10 ml), was refluxed under a nitrogen atmosphere for 48 h at 153 °C in an oil bath, then allowed to cool at room temperature. The solvent was removed in vacuum and the product was purified by column chromatography using hexane or a hexane-acetone mixture as eluent.

- (1) 1-(3,5-dinitrophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 50%, orange solid, m.p.: 216 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N})=1382\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1448, 1463, 1483, 1599\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)=1537\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)=1335\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NO}_2)=847\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.55 (s, 2H, H-pyrrole), 7.09 (m, 4H), 7.27 (m, 6H), 8.08 (d, 2H), 8.86 (t, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 110.98 (C-pyrrole), 111.78, 116.59, 127.68, 128.44, 128.62, 129.33, 131.74, 135.88, 147.98.
- (2) 1-(4-nitro-3-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 80%, yellow solid, m.p.: 185 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N})=1365\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1417, 1449, 1488, 1598\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)=1535\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)=1301\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NO}_2)=852\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CF}_3)=1245\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.51 (s, 2H, H-pyrrole), 7.04 (m, 6H), 7.13 (m, 1H), 7.26 (m, 5H), 7.75 (d, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 111.70 (C-pyrrole), 124.09, 125.75, 127.39, 127.85, 128.47, 128.65, 129.18, 130.65, 132.11, 135.61, 142.56, 145.40.
- (3) 1-(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 50%, white solid, m.p.: 79 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N})=1360\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1461, 1603\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)=1510\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)=1376\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NO}_2)=847\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CF}_3)=1243\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.78 (s, 2H, H-pyrrole), 7.32 (t, 3H), 7.45 (t, 5H), 7.80 (d, 5H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 107.25 (C-pyrrole), 123.74, 127.36, 128.73, 130.80, 153.37.
- (4) 1-(2,4-dinitrophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 40%, white solid, m.p.: 56 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N})=1379\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1441, 1489, 1570, 1596\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)=1539\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)=1382\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NO}_2)=848\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.73 (s, 2H, H-pyrrole), 7.27 (m, 3H), 7.39 (m, 5H), 7.75 (m, 5H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ 107.20 (C-pyrrole), 123.71, 127.33, 128.69, 128.80, 130.77, 153.35.
- (5) 1-(4-nitro-2-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 50%, white solid, m.p.: 80 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N})=1363\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1439, 1484, 1568, 1592\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)=1529\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)=1385\text{ cm}^{-1}$, $\delta(\text{NO}_2)=849\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CF}_3)=1285\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.78 (s, 2H, H-pyrrole), 7.31 (m, 3H), 7.45 (t, 5H), 7.79 (m, 5H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 107.24 (C-pyrrole), 123.73, 127.36, 128.72, 130.80, 153.37.
- (6) 1-(4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 80%, white solid, m.p.: 211 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N})=1319\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C})=1433, 1482, 1504, 1600\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CF}_3)=1321\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{F})=1120\text{ cm}^{-1}$. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 6.48 (s, 2H, H-pyrrole), 7.04 (m, 5H), 7.16 (m, 1H), 7.21 (m, 7H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 110.48 (C-pyrrole), 117.18, 117.39, 126.83, 127.41, 128.14, 128.94, 132.57, 133.85, 133.94, 135.11, 135.87.

- (7) 2,5-diphenyl-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-pyrrole. Yield: 90%, white solid, m.p.: 209 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1463, 1485, 1520, 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CF}_3) = 1332 \text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 6.49 (s, 1H, H-pyrrole), 7.03 (m, 2H), 7.10 (d, 1H), 7.19 (m, 3H), 7.48 (d, 1H, H-9). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 110.68 (C-pyrrole), 122.03, 125.75, 125.79, 125.84, 125.89, 126.64, 128.10, 128.88, 129.06, 132.81, 135.77, 142.01.
- (8) 1-(4-fluorophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole. Yield: 70% white solid, m.p.: 256 °C. FT-IR: $\nu(\text{C}-\text{N}) = 1287 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1398 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{F}) = 1229 \text{ cm}^{-1}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 6.50 (s, 1H, H-pyrrole), 6.96 (m, 1H), 7.02 (m, 1H), 7.09 (m, 2H), 7.21 (m, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 109.99 (C-pyrrole), 115.61, 115.83, 126.39, 127.98, 128.78, 130.33, 130.41, 133.05, 135.02, 135.89.

X-ray diffraction analysis was performed with the θ -2 θ technique using a Bragg-Brentano geometry with a Bruker, D8 Avance diffractometer and working with $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15405 \text{ nm}$) radiation. For the optical properties, the UV–vis spectroscopy of the monomers was measured on a Unicam spectrophotometer, model UV300, in the wavelength range of 200–1100 nm. The Tauc and Cody band gap values of monomers were calculated from the absorption coefficient and photon energy. Additionally, the types of electronic transitions in the N, 2,5-trisubstituted pyrroles were obtained.

3. Theoretical

All calculations were carried out by means of the Gaussian09 code [27]. For the structures of all the derivatives, Becke's gradient corrections [28] for exchange and Perdew-Wang's parameterization for correlation [29] were applied. This is the scheme of the B3PW91 method. The calculations were performed using the 6-31G** basis set. In all cases, frequency calculations were carried out in order to assess their dynamic stability as well as the theoretical IR spectra, which were compared with the experimental ones.

4. Results and discussion

The diphenyl-pyrrole based monomer syntheses are shown in Diagram 2. The diyne compound precursor for that reaction was obtained through a modification of Hay's oxidative coupling, employing CuCl (I) as a catalyst [30].

The diacetylene thus obtained was then made to react with aromatic amines with electron-withdrawing substituents, according to the Reich-Shulte procedure under nitrogen, using CuCl (I) at 153 °C during 48 h [19,24–26]. Polar solvents like DMF favor the formation of pyrroles. The conversion of the diacetylenic group was studied by FT-IR and NMR spectroscopy. The ^1H spectra of the monomer compounds showed singlets at 6.47–6.74 ppm. In the ^{13}C NMR spectrum, signals at 73.92 and 81.55 ppm disappear after reaction. The signals at 107.20–111.70 ppm in the ^{13}C spectra are attributed to 2,5-disubstituted pyrrole. The monomers derived from ortho-substituted amines exhibit lower yields than those obtained from meta- and/or para-substituted amines, due to the steric hindrance.

As mentioned earlier, all the monomers in this study correspond to the general formula shown in Diagram 2. The differences in all of them arise from the nature and position of the substituents on the terminal aromatic ring. It is well known that the substituents have a very important effect when trying to obtain the desired properties. The substitution with electron withdrawing substituents produces lower energetic differences between the HOMO-LUMO frontier orbitals, higher electron affinities and higher ionization potentials. In contrast, electron donating substituents have an opposite effect

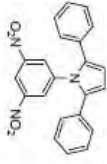
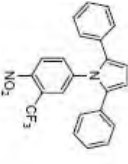
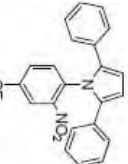
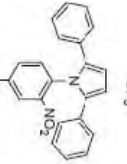
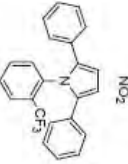
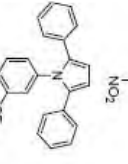
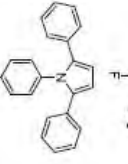
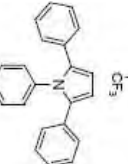
on HOMO and LUMO energy orbitals because of enlarged electron density in the structure [31,32]. Studies of monomers with only one electron withdrawing substituent in the *para* position have previously been reported [21], obtaining a narrow band gap between the frontier orbitals. In this work, the study has been extended to improve the semiconducting behavior by changing the nature of the substituent or introducing more substituents which are also electron withdrawing and may reinforce the phenomenon. The geometry of the general compound leads to an electronic flow which can run from the pyrrole to the aromatic ring or in the reverse direction, depending on the nature of the substituents. This study focuses on the influence of this effect on the global behavior of the resulting compounds. The results are presented in two separate sections, one about the theoretical calculations and another with the experimental data. A comparison and the corresponding discussion is made at the end.

a) Theoretical results

The theoretical calculations were carried out to explain the experimental data. The main features to consider are the frontier molecular orbitals behavior and the theoretical spectroscopy. Considering the data shown in Diagram 1, it is important to ascertain the semiconducting nature of the several compounds reported there. The main feature to consider is the presence in all the important cases of the $-\text{NO}_2$ substituent; there are other important electron withdrawing groups, but it seems that the presence of this particular group yields the best results, therefore the discussion focus on this isolated case. The particular phenomenon in which the presence of the electron withdrawing groups are related to the semiconducting behavior has been previously studied and discussed [21]. Nevertheless, in this work it is important to highlight that the electronic effect is larger when the group is $-\text{NO}_2$, therefore the first compounds in Table 1 were chosen in such a way that this group be included, with several other electron withdrawing substituents for comparison.

Fig. 1 shows the HOMO-LUMO set for the molecules which bear this substituent. The case shown there corresponds to a dinitro case; however, the behavior is exactly the same for all molecules which have at least one nitro substituent. HOMO is localized on the pyrrole and its lateral aromatic rings moiety, whereas LUMO is completely localized on the aromatic ring joined to the nitrogen atom from the pyrrole and with a strong participation of the substituents. The HOMO and LUMO values calculated for different monomers are shown in Table 1. If monomers are to be used as organic semiconductors, it is necessary to separately consider the values of HOMO and LUMO energies. The *p*-type semiconductors, or hole conveyors, have low levels of HOMO energy, allowing easy hole injection and high hole mobility. On the contrary, *n*-type semiconductors will be those that have low LUMO energy levels and high electron mobility [33]. The HOMO values shown in Table 1 are very similar for all the monomers, suggesting that they follow the same trend regarding hole mobility. The lower value corresponds to monomer 1, which is an indication that this monomer could be used as *p*-type semiconductor. On the other hand, the monomer 8, with the $-\text{F}$ group, seems to behave as *n*-type semiconductor. It is known that electron-attracting functional groups, such as $-\text{F}$ or $-\text{CF}_3$, can promote electronic conduction [33]. This fits with the observation in Table 1 that monomer 7 is the second one with the highest HOMO after monomer 8. Apparently, the presence in the same molecule of two electron-attracting groups, as occurs in monomer 6, does not favor electronic conduction, since it has two active sites from which electrons can flow. Regarding LUMO, it can be observed in Table 1 that there are important differences among the studied monomers. As in the HOMO case, monomer 1 is the one

Table 1
HOMO and LUMO values and comparison of experimental and theoretical band gap results of the synthesized compounds.

Compound	Structure	Name	Frontier Orbitals (eV)		Band gap (eV)		
			HOMO	LUMO	DFT	Tauc	Cody
1		1-(3,5-dinitrophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.796	-3.700	2.096	2.1	2.1
2		1-(4-nitro-3-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.714	-3.374	2.340	2.2	2.1
3		1-(2-nitro-4-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.680	-3.238	2.422	2.5	2.6
4		1-(2,4-dinitrophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.697	-3.238	2.449	2.8	2.7
5		1-(4-nitro-2-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.551	-2.802	2.749	2.7	2.9
6		1-(4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.523	-1.632	3.891	3.3	3.3
7		2,5-diphenyl-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-pyrrole	-5.442	-1.442	4.0	3.3	3.3
8		1-(4-fluorophenyl)-2,5-diphenyl-1H-pyrrole	-5.306	-0.761	4.545	2.7	2.4

with the significantly lowest LUMO value and would behave as *n*-type semiconductor, facilitating electron mobility. The HOMO and LUMO energy values obtained for monomer 1, makes it a strong candidate for use in the manufacture of devices, such as OLEDs, because, upon substituent change, it can be used as both *p*-type semiconductor and *n*-type semiconductor.

Another important aspect of the semiconductor materials used in the manufacture of optoelectronic devices is a band gap that, in

monomers and polymers, generally varies between 1.5 eV [9]. The theoretical model suggests that the inductive effect is fundamental to get a short band gap, the explanation being that the electronic flow caused by the aromatic cloud has a definitive direction which is defined by the delocalized negative charge between both oxygen atoms of the $-NO_2$ group. Therefore, the HOMO (bearing to the majority aromatic system) which has the least electrons tends to approach towards the empty function of the

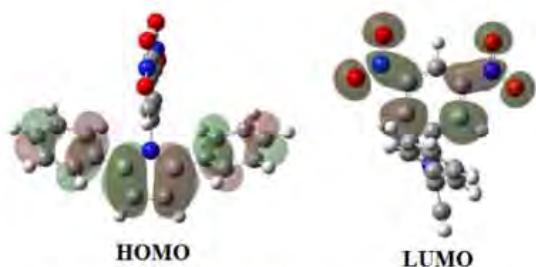


Fig. 1. Frontier molecular orbitals of molecules which contain $-\text{NO}_2$.

LUMO, shortening the gap. The trend is similar in other compounds with electron-withdrawal effect, but is stronger in this case. Fig. 2 shows the shape and location of frontier molecular orbitals corresponding to the structures which do not include $-\text{NO}_2$ substituents. In these cases, the influence of the groups $-\text{CF}_3$ and $-\text{F}$ is generally evident. The DFT band gap in these substances is relatively larger than in the $-\text{NO}_2$ cases, the explanation of this situation arising from the same MO analysis.

The HOMO in these cases shows exactly the same behavior as in their $-\text{NO}_2$ counterparts, but the LUMO is predominantly localized on the aromatic ring joined to the nitrogen atom from the pyrrole ring, and this situation differs from the first case, in which the majority of the LUMO functions is on the $-\text{NO}_2$ substituent. This suggests that the electronic flow is almost the same in all cases, i.e. the electrons flow from the lateral aromatic rings of the pyrrole to the substituted ring, but the strongest electronic flow is directed towards the $-\text{NO}_2$ molecules. The DFT band gap shown in Table 1 suggests that monomer 8 has an insulating behavior, with a band gap higher than 4 eV. Nevertheless, the DFT band gap should first be compared to experimental values in order to clearly define its electrical properties.

Comparison of the theoretical and experimental data validates the calculations, Fig. 3a/b shows the experimental and theoretical infrared spectra for the monomers 1, 2, 7, 8. The main peaks for the specific substituents are indicated, the comparison of all the cases shows that the structure of the new molecules is correct, the more relevant matching arises when the C-N stretching peaks of all cases are compared because they appear at the expected position (with slight variations since theoretical model does not take into account the environmental effect). These bands are located between 1280 and 1390 cm^{-1} . In the case of monomer 8 the peak has low oscillator strength and appears at 1287 and 1310 cm^{-1} for both the experiment and the calculations. It is important to note that this particular signal gains importance when the $-\text{NO}_2$ substituent is present,

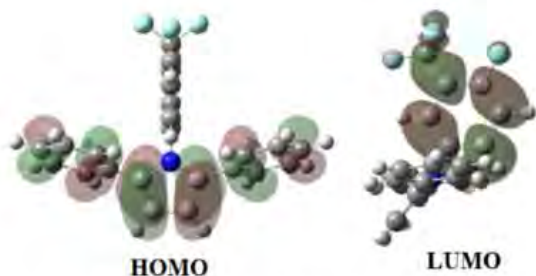


Fig. 2. HOMO-LUMO set of molecules without $-\text{NO}_2$ substituent.

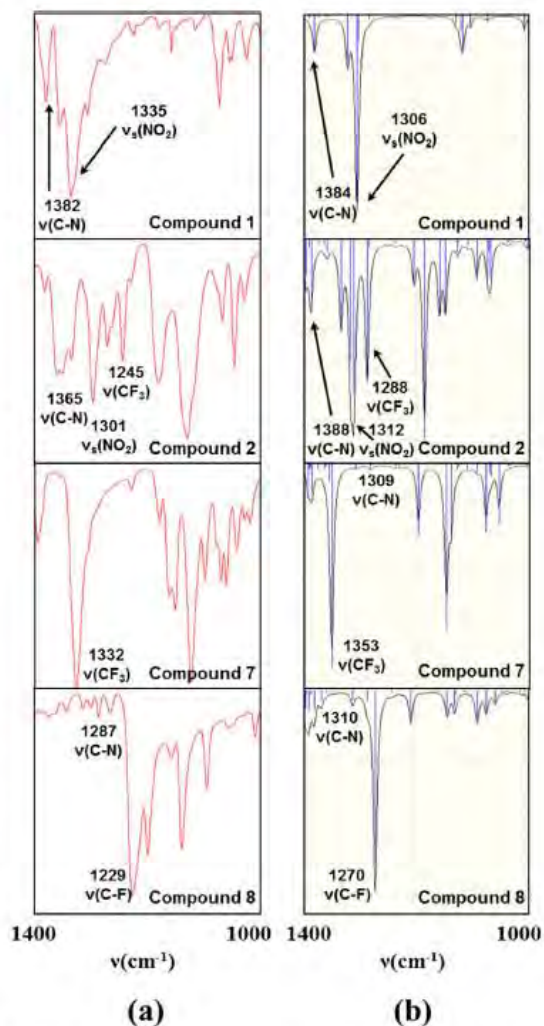


Fig. 3. (a) Experimental infrared spectra and (b) theoretical infrared spectra for the compounds 1, 2, 7, 8.

but this is not the case of monomer 8. The case of monomer 7 is different because the corresponding peak of the C-N stretching does not appear because of the overlap with a strong band at 1332 cm^{-1} originated from the stretching modes of the $-\text{CF}_3$ substituent. Another important effect is a shift of the C-N stretching band when the $-\text{NO}_2$ substituent is present, due to the strong inductive effect of this group. The cases of the monomers 1 and 2 which have the $-\text{NO}_2$ group are easy to interpret, the symmetric stretch band is strong and appears between 1301 and 1335 cm^{-1} , it seems that the difference in position arises from the fact that monomer 1 has two $-\text{NO}_2$ groups. Monomer 2 has the $-\text{NO}_2$ group as well as $-\text{CF}_3$, the last one appears at 1245 cm^{-1} in the experimental spectrum whereas it is localized at 1288 cm^{-1} in the theoretical one, this same signal appears in the spectrum of monomer 7 at 1332 and 1353 cm^{-1} respectively. Another important band to note is the C-F stretching of the monomer 8, this band is important

because the group C-F corresponds to the F atom directly linked to the aromatic ring, this frequency appears at 1229 cm^{-1} for the experimental and 1270 cm^{-1} for the theoretical spectra. Despite small differences arising from gas phase calculations, all cases show good agreement with experiment.

b) Experimental results

Optical absorption measurements are widely used to characterize the electronic properties of monomers through the determination of parameters, such as the band gap, describing the electronic transitions [34]. The optical absorbance spectra of the monomers were recorded from 250 to 700 nm and are shown in Fig. 4a. The intermolecular band appearing in the high energy region between 280 and 380 nm refers to electronic transitions inside the monomer, because there is an electronic delocalization along the π -conjugated structure of the monomer. The positions of the absorbance bands were weakly influenced by the structure of these monomers (see Diagram 2), including factors such as the size of the monomer and, above all, the presence of acceptor and donor electrons units. Since the main difference between monomers is the radical present in each molecule, the important point to consider is the presence of spectrum peaks corresponding to the electronic transitions derived from the new substituents on the bottom ring. In several cases, there are fine and hyperfine structures arising from interactions between both substituents; these interactions lead to expected, though complex, structures in the spectra [35]. In a different context, the known electronic transitions are shown in Fig. 4b; their presence helps to confirm the structure of the synthesized substances. The presence of a nitro group ($-\text{NO}_2$) and its position in the aromatic ring seem to be the cause of the additional features of the spectrum. In monomer 4, where there are two nitro groups in the *ortho* and *para* positions, the absorbance peaks are sharpest, followed by monomer 5, in which there is a nitro group in the *ortho* position and a $-\text{CF}_3$ substituent in the *para* position. The nitro substituent $-\text{NO}_2$ is a deactivating group, i.e., is an electron attractor group; it is also a *meta* director. Due to this inductive effect, molecular stabilization is achieved by resonance. Groups such as $-\text{CF}_3$, are a special case, as they are deactivating groups and *ortho-para* directors because of the same inductive effect. In these groups, two unpaired electrons coming from the intrinsic negative charge are donated to the aromatic ring. The

electrons, however, are attracted to the same substituent due to the electronegativity of the group.

From the UV–Vis spectra, it is noticed that monomer 1 has two nitro groups which are *meta* directors, both groups in *meta* positions and attracting electronic density. This causes an inductive effect directed towards the same nitro groups, leading to dipole formation. Therefore, electronic transitions are represented in the UV–Vis spectrum by a very wide absorption band. Monomer 2 has a *meta* director, electro-attractor group ($-\text{NO}_2$), and an *ortho-para* director, electro-attractor group ($-\text{CF}_3$). Since both groups are deactivating, they have the same effect that the groups in monomer 1; electronic density is attracted by these groups, generating an inductive effect directed towards themselves and favoring dipole formation. Electronic transitions in the UV–Vis spectrum are characterized by a slightly narrower absorption band than that in monomer 1, due to a substituent change. Monomer 3 has a *meta* director, electro-attractor group ($-\text{NO}_2$) and an *ortho-para* director, electro-attractor group ($-\text{CF}_3$), both of which are deactivating groups. In this case, as in the previous ones, both substituents attract electronic density; however, because of the position of the $-\text{NO}_2$ (*ortho*) substituent, dipole formation is weaker. The presence of this pair of substituent groups, and particularly their relative positions (*ortho* and *para*), also allows for a wide absorption band in the UV–Vis spectrum. Monomer 4 has two nitro substituent groups, both of them *meta* directors and electro-attractors. Both groups tend to attract electronic density because of their positions (*ortho* and *para*), although dipole formation is not as strong as in the previous case. Nevertheless, the presence of a nitro group in the *para* position gives a higher definition to the absorption band of the UV–Vis spectrum. In monomer 5 both groups are deactivating and attractors of electronic density. In this case, the nitro group is in *para* position and the $-\text{CF}_3$ group is in *ortho* position, so that dipole formation occurs in the same way as in the previous case, though not as intense as in monomers 1 and 2; the presence of the nitro group in the *para* position contributes to the additional features found in the absorption band of the UV–Vis spectrum, as occurs in monomer 4. In monomer 6, both substituents are halogens, which are electro-attractors, so both attract electronic density that leads to dipole formation, though not as strong as in monomer 1. The lack of the nitro group makes the absorption band in the UV–Vis spectrum narrower than in those cases where there is at least one nitro substituent. For monomer 7, there is only a deactivating substituent ($-\text{CF}_3$) in *para* position, which attracts electronic density and promotes an inductive effect leading to dipole formation; however, since there is only one substituent, the inductive effect is less noticeable than in the previous cases. As was the case for monomer 6, there is no nitro group in monomer 7, so the absorption band in the UV–Vis spectrum is narrow. Finally, monomer 8 has only one electro-attractor substituent ($-\text{F}$) in *para* position, which attracts electronic density; nevertheless, the effect is even less noticeable than in the previous cases. This monomer does not have nitro groups or $-\text{CF}_3$, so the absorption band of the UV–Vis spectrum is wide.

The band gap is a fundamental parameter to establish the semiconducting character of these materials. It refers to the energy required by charge carriers to jump between the HOMO and the LUMO. Charge carrier mobility in monomers can be explained in terms of a hopping mechanism, according to which, charge carriers jump between adjacent molecules [36,37]. Unlike copolymers, monomers have only one type of molecule and their hopping process can be described in terms of an electronic exchange taking place through direct or indirect transitions. Direct transitions are typical for semiconductors with ordered structure, while indirect transitions take place in amorphous semiconductors [11–14]. The E-k diagrams of a semiconductor with direct band gap and another

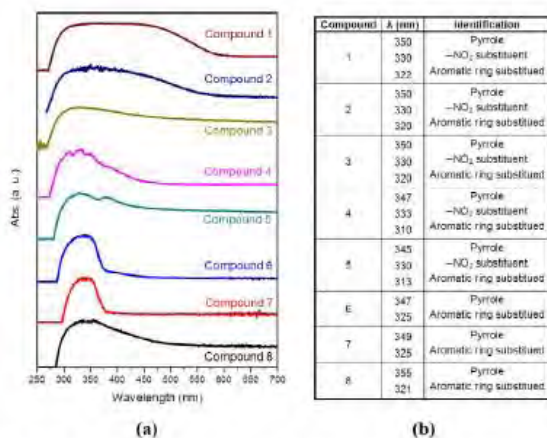


Fig. 4. (a) UV–Vis spectra of monomers and (b) characteristic UV–Vis absorptions in monomers.

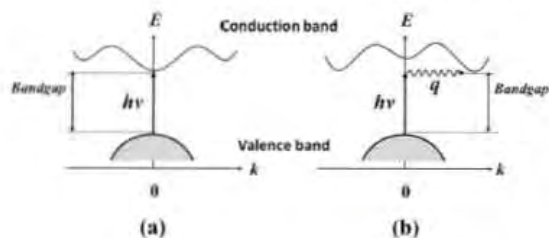


Fig. 5. (a) Direct band gap and (b) indirect band gap.

with indirect band gap, can be observed in Fig. 5a/b. The distinction concerns the relative positions of the minimum of the conduction band and the maximum of the valence band. In a direct band gap material, both positions occur at the same value of k ($k=0$ in Fig. 5a). In an indirect band gap material, the minimum of the conduction band does not occur at the same position as the maximum of the valence band, but at another k value. In a direct band gap (see Fig. 5a) the electron wave vector does not change significantly during the photon absorption process. For the indirect band gap in Fig. 5b, the electron wave vector must change significantly for a transition from the valence band to the bottom of

conduction band to occur. It is not possible to perform this jump only by absorption of a photon; the transition must involve a phonon for momentum conservation [38]. Thus, it is worth determining whether the synthesized monomers have a crystalline structure permitting direct transitions. For this, DRX analysis of the monomers was performed and the results are shown in Fig. 6. The X-ray diffraction patterns of the monomers present well defined diffraction peaks, indicating polycrystalline samples and the likelihood of direct-type electronic transitions.

The direct band gap was determined first from the Tauc model, which assumes that the variation in the absorption coefficient (α) depends on the photon energy ($h\nu$) [11,14]. The absorption coefficient (α) is thus given by:

$$\alpha = \ln\left(\frac{T}{d}\right)$$

In the above expression, T is the transmittance and d is the film's thickness. The photon energy is obtained through:

$$h\nu[\text{eV}] = \frac{hc}{\lambda}$$

where λ is the wavelength, h is Planck's constant and c is the speed of light. From these expressions, a plot of the absorption coefficient vs photon energy can be made, the absorption coefficient being $(\alpha h\nu)^n$, with $n=2$ for direct transitions. Fig. 7 shows the resulting graph, in which the linear zone is identified, a tangent line is drawn and the intersection point with the $h\nu$ axis is obtained. This point corresponds to the direct band gap. The numerical results are given

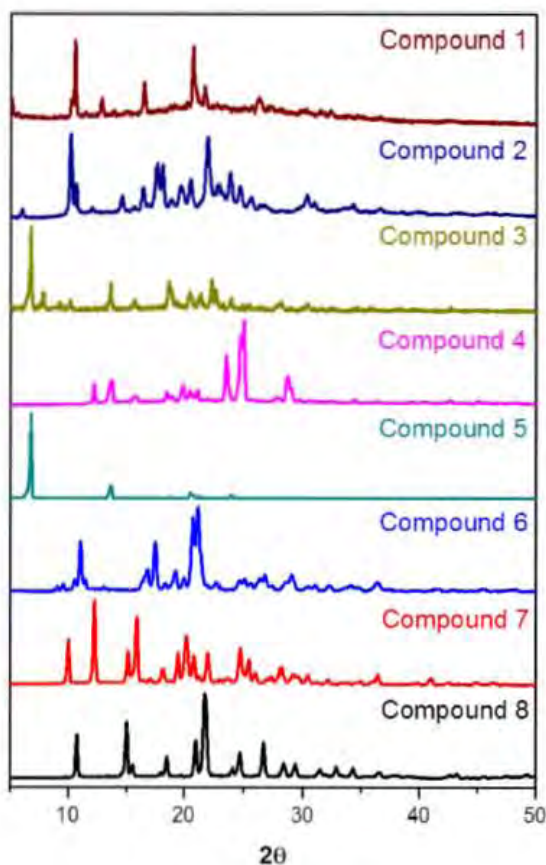


Fig. 6. DRX spectrum for monomers.

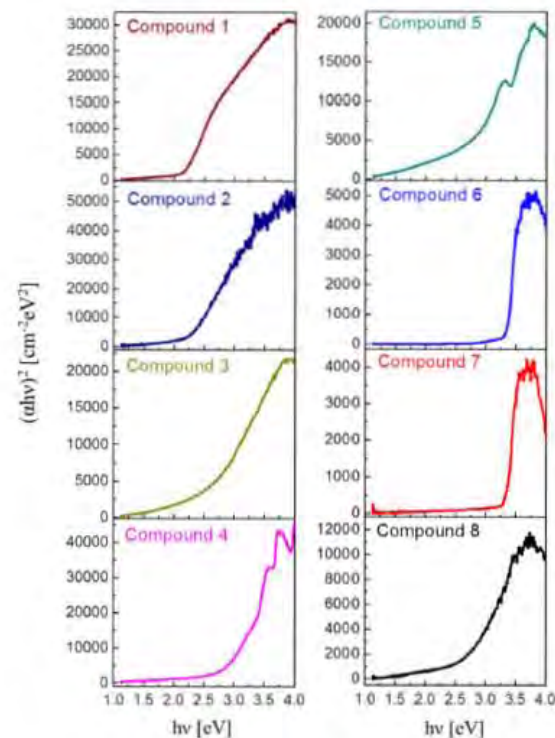


Fig. 7. Tauc plots for the determination of the direct band gap.

in Table 1 and show that monomers 6, 7 and 8 have a band gap considerably different from that estimated by DFT calculation. It is worth noting that the Tauc band gap for monomer 8 has a value of 2.7 eV, within the range established for organic semiconductors [33], though much smaller than the theoretical value (4.5 eV). The difference may be due to a hopping-based charge transport process, in which electrical charges are easily displaced between ordered monomers.

In order to (i) corroborate the band gap obtained through Tauc method and (ii) determine the influence of thickness in the monomers' band gap, another analysis based on the Cody model was performed. Cody et al. [12,14] hypothesize that the band gap associated with the monomers should be determined by extrapolating the linear trend observed in the spectral dependence of $(\alpha/h\nu)^2$, over a range of $h\nu$ values (Fig. 8). The abscissa axis intercept of this linear extrapolation corresponds to the Cody band gap. The results obtained can be compared to the DFT calculations and Tauc band gap in Table 1. From these results it is observed that there are no significant differences between the Tauc and Cody band gaps. Notice that both the Tauc and the Cody band gaps for monomers containing $-\text{NO}_2$ groups is similar to that calculated using DFT. In monomers with $-\text{CF}_3$ and $-\text{F}$ groups, the smaller values of the experimental band gaps with respect to the theoretical band gaps may be due, as stated earlier, to a polycrystalline structure facilitating charge transport via a hopping process. Finally, it is observed that both Tauc and Cody band gaps are in the interval established for organic semiconductors [9]. Thus, the synthesized monomers may be considered for use in the production of optoelectronic devices.

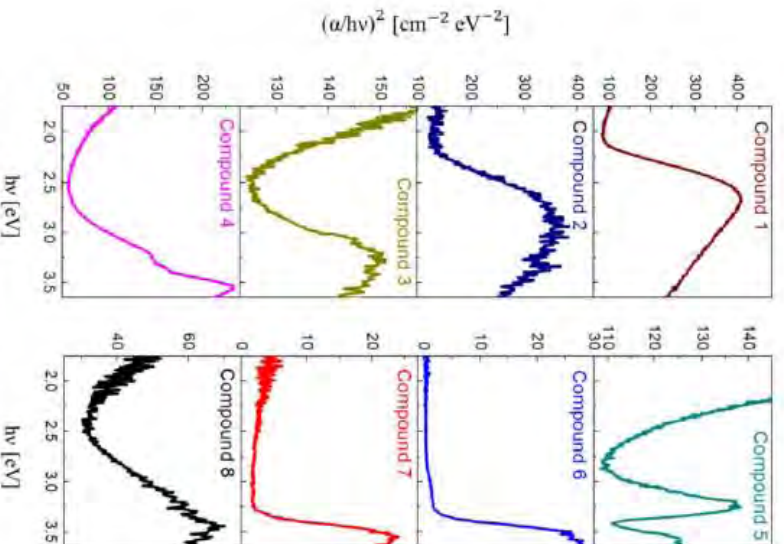
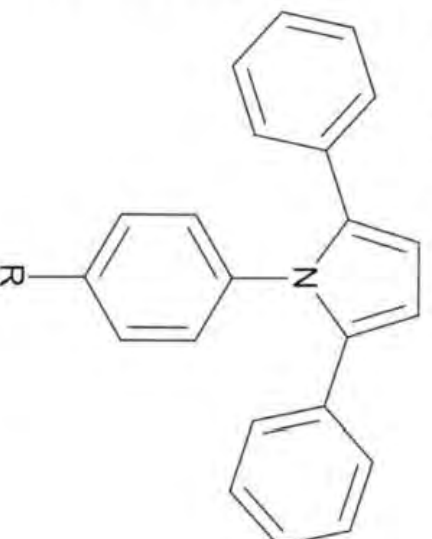
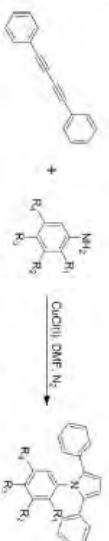


Fig. 8. Cody plot for the determination of the direct band gaps.



R: H, O-Me, OH, CN, COOH, NO₂

Diagram 1. Pyrrole derivative with electron-withdrawing groups.



1	R ₁ =H	R ₂ =NO ₂	R ₃ =H	R ₄ =NO ₂
2	R ₁ =H	R ₂ =CF ₃	R ₃ =NO ₂	R ₄ =H
3	R ₁ =NO ₂	R ₂ =H	R ₃ =CF ₃	R ₄ =H
4	R ₁ =NO ₂	R ₂ =H	R ₃ =NO ₂	R ₄ =H
5	R ₁ =CF ₃	R ₂ =H	R ₃ =NO ₂	R ₄ =H
6	R ₁ =H	R ₂ =CF ₃	R ₃ =F	R ₄ =H
7	R ₁ =H	R ₂ =H	R ₃ =CF ₃	R ₄ =H
8	R ₁ =H	R ₂ =H	R ₃ =F	R ₄ =H

Diagram 2. Reactions of diacetylene with amines.

Monomers with $-\text{NO}_2$ group should behave as *p* semiconductors and those having $-\text{CF}_3$ and $-\text{F}$ substituents as *n* semiconductors.

5. Conclusions

In this work, 8 new monomers containing pyrrole fragments with electron withdrawing groups have been processed according to the Reich-Shulte procedure to synthesize the corresponding diphenyl-pyrrole derivatives. The HOMO energy values obtained for the synthesized monomers show relatively small variations, while the LUMO energy values change significantly. The differences may be related to the presence of substituents of differing nature in the skeleton of the monomers, which is a differentiating parameter in their charge-carrying properties. Based on the HOMO and LUMO values, monomer 1 shows the most promising behavior for semiconductor applications. Electronic transitions in the monomers depend on the type of radicals in the molecule and its crystallinity as well as of the position of the HOMO and LUMO of their orbitals. The band gap calculated by DFT for direct transitions is similar to that obtained by the Tauc and Cody methods for those monomers presenting $-\text{NO}_2$ in their structure. While for monomers with electron-attracting functional groups, such as $-\text{F}$ or $-\text{CF}_3$, electronic transport is favored and the experimental band gaps are considerably different from those obtained by DFT, although they are in an

acceptable range for use in the manufacture of optoelectronic devices, such as OLEDs.

Acknowledgments

The authors want to thank Adriana Tejeda, María Teresa Vázquez, Oralia Jiménez, Alberto López, Gerardo Cedillo, Miguel A. Canseco and Alejandro Pompa for technical help. Many thanks are also due to DGAPA, UNAM for grants corresponding to the DGAPA PAPIIT IN203816 and RN203816 projects. Olivia Monroy thanks CONACYT for financial support. M.E. Sánchez-Vergara acknowledges financial support from Anahuac México University, project number NNAIASEVM16070616.

References

- [1] B. Geoffroy, P. Roy, C. Prat, Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies, *Polym. Int.* 55 (2006) 572–582.
- [2] H. Sirringhaus, 25th anniversary article: organic field-effect transistors: the path beyond amorphous silicon, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1319–1335.
- [3] L. Torsi, M. Magliulo, K. Manoli, G. Palazzo, Organic field-effect transistor sensors: a tutorial review, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 8612–8628.
- [4] Z. Yin, J. Wei, Q. Zheng, Interfacial materials for organic solar cells: recent advances and perspectives, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1–37, 1500362.
- [5] A. Facchetti, Semiconductors for organic transistors, *Mater. Today* 10 (2007) 28–37.
- [6] M. Bendikov, E. Wudl, D.F. Perepithka, Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4891–4946.
- [7] H. Ullah, S. Bibi, A.A. Tahir, T.K. Mallick, Density functional theory study of selenium-substituted low-bandgap Donor–Acceptor–Donor polymer, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 27200–27211.
- [8] R. Salcedo, Aromaticity and electronic properties of heterosuperbenzene (heterohexabenzocoronene), *J. Mol. Model.* 13 (2007) 1027–1031.
- [9] W.R. Salaneck, R.H. Friend, J.L. Bredas, Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling, *Phys. Rep.* 319 (1999) 231–251.
- [10] A.M. Teale, F. De Proft, D.J. Tozer, Orbital energies and negative electron affinities from density functional theory: insight from the integer discontinuity, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 1–12, 44110.
- [11] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37–46.
- [12] G.D. Cody, B.G. Brooks, B. Abeles, Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride, *Sol. Energy Mater.* 8 (1982) 231–240.
- [13] N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, P. Cheyssac, Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi–Bloomer and Tauc–Lorentz models: a comparative study, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 1–8, 015216.
- [14] T.M. Mok, S.K. O’Leary, The dependence of the Tauc and Cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness: of experimental limitations and the impact of curvature in the Tauc and Cody plots, *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 1–9, 113525.
- [15] Y. Liu, J. Zhang, Y. Liu, G. Yu, Z. Ge, Structure–property relationships based on phenyl-1 H-pyrrole end-capped thiophene semiconductors, *Aust. J. Chem.* 65 (2012) 1252–1256.
- [16] V. Bhardwaj, D. Gumber, V. Abbot, S. Dhiman, P. Sharma, Pyrrole: a resourceful small molecule in key medicinal hetero-aromatics, *RSC Adv.* 5 (2015) 15233–15266.
- [17] Y. Qiao, J. Zhang, W. Xu, D. Zhu, Incorporation of pyrrole to oligothiophene-based quinoids endcapped with dicyanomethylene: a new class of solution processable n-channel organic semiconductors for air-stable organic field-effect transistors, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 5706–5714.
- [18] B.L. Reid, S.B. Briggs, L.E. Karagiannidis, S. Muzzidli, P. Raiteri, M.E. Light, S. Stagni, P. Brulatti, P.A. Gale, M.L. Ogden, M. Massi, Blue emitting C2-symmetrical dibenzothiazolyl substituted pyrrole, furan and thiophene, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 2209–2216.
- [19] G. Huerta, L. Fomina, L. Rumsh, M.G. Zolotukhin, New polymers with N-phenyl pyrrole fragments obtained by chemical modifications of diacetylene containing polymers, *Polym. Bull.* 57 (2006) 433–443.
- [20] J. Godínez Sánchez, L. Fomina, L. Rumsh, Novel hyperbranched molecules containing pyrrole units from diacetylene compounds, *Polym. Bull.* 64 (2009) 761–770.
- [21] L. Fomina, G.Z. Galán, M. Bizarro, J.G. Sánchez, I.P. Zaragoza, R. Salcedo, Semiconductor behavior of 2,5-aromatic disubstituted pyrroles, viewed from an experimental and theoretical perspective, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2010) 257–263.
- [22] L. Fomina, J.G. Sánchez, J.A. Olivares, E.L.S. Cuppo, L.E. Sansores, R. Salcedo, Electronic properties of hyperbranched compounds derived by pyrrole, *J. Mol. Struct.* 1074 (2014) 534–541.
- [23] L. Fomina, C. León, M. Bizarro, A. Basza, V. Gómez-Vidales, L.E. Sansores, R. Salcedo, TTF derivative of 2,5-aromatic disubstituted pyrrole, synthesis and electronic study, *J. Mol. Struct.* 1108 (2016) 370–377.
- [24] J. Reisch, K.E. Schulte, Pyrrol-Derivate aus Diacetylenen, *Angew. Chem.* 73 (1961), 241–241.
- [25] K.E. Schulte, J. Reisch, H. Walker, Dipyrrole und Porphin aus Acetylenverbindungen, *Arch. Pharm.* 299 (1966) 1–7.
- [26] K.E. Schulte, J. Reisch, H. Walker, Eine neue Pyrrolsynthese aus Butadiin-Derivaten, *Chem. Ber.* 98 (1965) 98–103.
- [27] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [28] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 3098–3100.
- [29] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244–13249.
- [30] A.S. Hay, Oxidative coupling of acetylenes. II, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3320–3321.
- [31] J. Roncali, Molecular engineering of the band gap of π -conjugated systems: facing technological applications, *Macromol. Rapid Commun.* 28 (2007) 1761.
- [32] N.S. Tuzun, F. Bayata, A.S. Sarac, An experimental and quantum mechanical study on electrochemical properties of N-substituted pyrroles, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* 857 (2008) 95–104.
- [33] G. García Moreno, Organic Semiconductors π -conjugated Based on Tiofenos. A Theoretical Study, Doctoral Thesis, Universidad de Jaén, 2012, 978-84-8439-683-3.
- [34] N. Laidani, R. Bartali, G. Gottardi, M. Anderle, P. Cheyssac, Optical absorption parameters of amorphous carbon films from Forouhi–Bloomer and Tauc–Lorentz models: a comparative study, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 1–8, 15216.
- [35] B.C. Chang, D. Yu, D. Cullin, B. Rehfsch, J. Williamson, W.M. Fawzy, X. Zheng, S. Fei, M. Heaven, Rotational, fine and hyperfine structure in the high resolution electronic spectrum of ArOH and ArOD, *J. Chem. Phys.* 95 (1991) 7086–7098.
- [36] M. Pope, C.E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, second ed., Oxford, New York, 1999.
- [37] G. Hadziioannou, G.G. Malliaras, *Semiconducting Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [38] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, first ed., Oxford University Press, USA, 2001.