



Fecha de presentación del Informe: Día Mes Año

Datos generales del Proyecto

Código del proyecto: 7933			
Título del proyecto: DESARROLLO DE MATERIALES MESOPOROSOS BASADOS EN COMPUESTOS HIDRAZÓNICOS Y FULLERÉNICOS PARA APLICACIONES FOTOVOLTAÍCAS			
Facultad o Instituto Académico: CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS			
Departamento o Escuela: QUÍMICA			
Grupo (s) de investigación: SIMERQO			
Investigadores ¹	Nombre	Tiempo asignado	Tiempo dedicado
Investigador Principal	Manuel N. Chaur		
Coinvestigadores	Hector Fabio Zuluaga		
	Luz Marina Jaramillo		
Otros participantes	Andrea Melissa Cabrera	40	40
	Nathaly Ortiz	40	40
	Elkin Libardo Romero	40	40

1. Resumen ejecutivo:

Se obtuvieron nuevos derivados de fullereno (fulleropirazolina y fulleropirrolidina) mediante la reacción de cicloadición [3+2] entre C₆₀ e hidrazonas derivadas de piridinas. Los compuestos obtenidos durante la ruta sintética fueron caracterizados por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN), UV-Visible, FT-IR y algunos de ellos por difracción de rayos X. El comportamiento electroquímico de ambos derivados fue investigado, encontrándose que la

¹ Todas las personas relacionadas en el informe y que participen en el proyecto deben haber suscrito el acta de propiedad intelectual de acuerdo con los formatos establecidos.

fulleropirazolina muestra desplazamientos anódicos en los potenciales de reducción comparados con aquellos del fullereno, mientras que la fulleropirrolina exhibe corrimientos catódicos. Adicionalmente, se sintetizaron complejos de coordinación a partir de la fulleropirrolidina y cationes metálicos, tales como Zn^{+2} , Cd^{+2} y Fe^{+2} . Mediante los métodos de Jobs y Benessi-Hildebrand se comprobó que dichos complejos poseen una relación estequiométrica 1:1 metal-ligando con constantes de acoplamiento comprendidas entre 1.59 y $2.26 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$, donde la afinidad de estos ligandos con el metal se encuentra directamente relacionada con el radio iónico ($\text{Fe}^{+2} < \text{Zn}^{+2} < \text{Cd}^{+2}$) favoreciendo así, a los más grandes. Finalmente, la electroquímica de estos complejos mostró una marcada influencia del ion metálico sobre los potenciales de reducción, lo que permite inferir que dichos potenciales pueden ser desplazados anódica o catódicamente al variar la porción hexahedral en los derivados de fullereno. La preparación de materiales mesoporosos está supeditada a la preparación de moléculas simétricas y a la coordinación 2:1 (ligando: metal), en nuestro caso particular, ninguno de los complejos fullerénicos exhibió coordinación 2:1, por lo tanto, es necesario investigar aún más sobre cuáles metales y/o estructuras coordinantes puedan servir para la obtención de estructuras mesoporosas.

2. Síntesis del proyecto:

Tema

Desarrollo de estructuras metalo-orgánicas basadas en compuestos hidrazónicos y fullerénicos como potenciales marcos moleculares para aplicaciones fotovoltaicas.

Objetivos

Comprenden la preparación de estructuras metalo-orgánicas basadas en compuestos fullerénicos funcionalizados con hidrazonas que pueden ser utilizadas para la obtención de marcos metalo-orgánicos como potenciales componentes de sistemas fotovoltaicos. El estudio estructural por diferentes técnicas espectroscópicas y estudios electroquímicos.

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar compuestos fullerénicos funcionalizados con hidrazonas, **5a-b**, como potenciales componentes de sistemas fotovoltaicos.

Objetivos Específicos

Sintetizar los compuestos hidrazónicos **4a-b** mediante reacciones de condensación entre piridincarbaldéhdos e hidrazinopiridinas.

Preparar los derivados de fulerenos, fuleropirazolina y fuleropirrolidina **5a-b**, mediante reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre los compuestos hidrazónicos sintetizados y fullereno C₆₀.

Caracterizar los compuestos obtenidos física y espectroscópicamente empleando RMN (1H, 13C y 2D), FT-IR, análisis elemental y difracción de rayos X (para aquellos en que haya sido posible la obtención de un cristal).

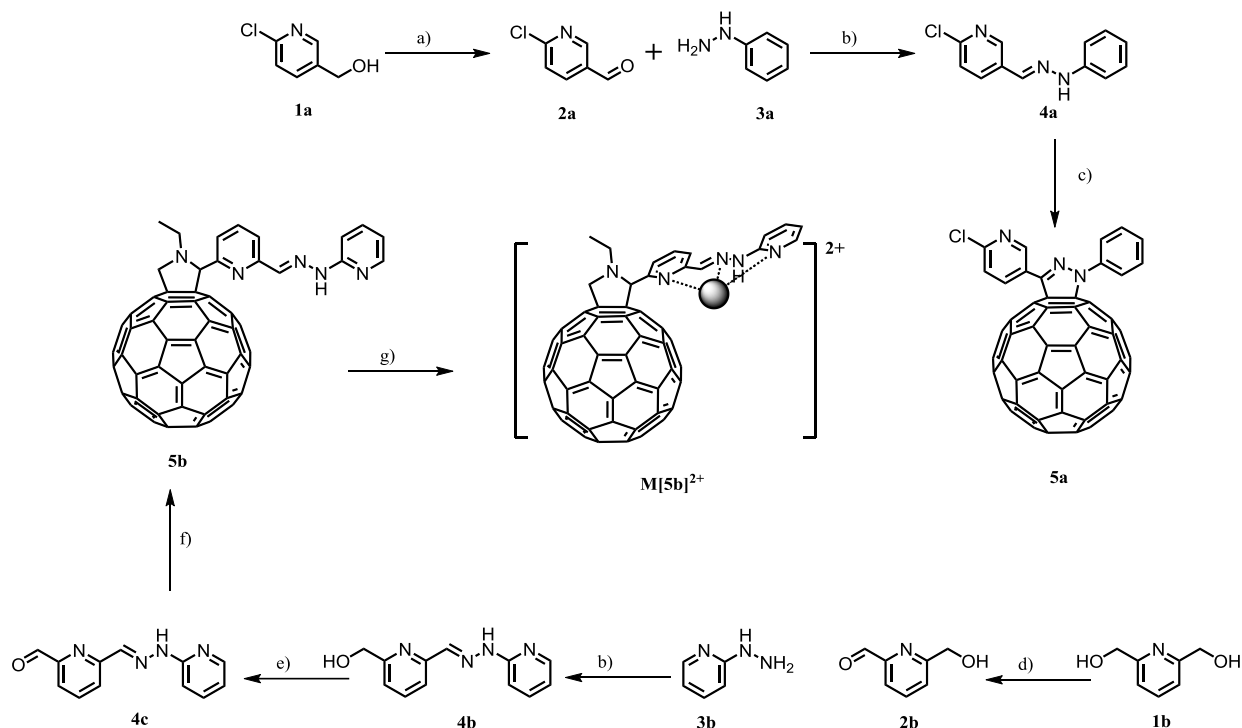
Sintetizar tres complejos de coordinación **5b-Zn⁺²**, **5b-Cd⁺²** y **5b-Fe⁺²**

Estudiar las propiedades fotofísicas y electroquímicas de los compuestos sintetizados mediante espectrofotometría de UV-Vis, fluorescencia y las técnicas de voltamperometría cíclica y de onda cuadrada.

Determinar la estequiometría y las constantes de asociación de los complejos formados por medio de los métodos de Jobs y Benesi-Hildebrand.

Metodología

La metodología consistió primeramente en la preparación de hidrazonas derivadas de compuestos piridínicos que pueden funcionar como dipolos en reacciones 1,3-dipolares con materiales fullerénicos como C₆₀. Una de las hidrazonas posee una estructura similar a la terpiridina, lo que le permitió funcionar como un ligando tridentado y coordinarse a través de tres nitrógenos de su esqueleto molecular (ver esquema 1)



Esquema 1. Síntesis de los derivados de fullereno **5a-b**. (a) PCC, CH₂Cl₂, TA; (b) Etanol, reflujo; (c) C₆₀, Et₃N-Piridina, Tolueno, TA; (d) MnO₂, CHCl₃, TA; (e) MnO₂, CHCl₃, reflujo; (f) C₆₀, N-etilglicina, reflujo; g) $[M]^{2+}$ (M = Zn, Cd, Fe), Metanol, reflujo.

La estequiometría y las constantes de acoplamiento entre el derivado fullerénico **5b** y los diferentes cationes metálicos coordinados a él, se determinaron mediante los métodos de Jobs y Benesi-Hildebrand, respectivamente.

En la metodología presentada en el proyecto, se planteó la sustitución del átomo de cloro en el compuesto **5a** por hidracina y así, mediante una reacción de condensación poder generar el ligando tridentado necesario para la complejación de cationes metálicos. Sin embargo, al adicionar la hidracina monohidratada a **5a**, bajo diferentes condiciones, resultó en la reducción de la porción C₆₀ del compuesto.

Resultados Obtenidos

Los derivados fullerénicos **5a-b** se obtuvieron con porcentajes de rendimiento del 32 y 25% respectivamente, mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar, siguiendo la ruta sintética presentada en el esquema 1. El espectro de RMN ^1H de ambos compuestos, evidenció la formación de estos dado que se observó la desaparición del protón imino en la fulleropirazolina **5a** y la del protón formilo en la fulleropirrolidina **5b**. En el espectro de RMN ^{13}C de **5a**, se observaron las señales esperadas entre 142 y 146 ppm y cerca de 42 señales en total, donde las señales del anillo pirazolino fueron conservadas. En los espectros UV-Vis (Figura 1) de ambos derivados se observan tres bandas de absorción en 336, 430 y 710 nm, las cuales son típicas de aductos de fullereno [6,6]. Ambos aductos mostraron desplazamientos hipsocrómicos comparados con el C_{60} , debido a la interrupción del sistema π por la eliminación del doble enlace $\text{C}=\text{C}$.

También se obtuvieron complejos metálicos a través de la reacción de **5b** con sales de metales de transición divalentes (Zn^{+2} , Fe^{+2} y Cd^{+2}) en metanol. Como se puede observar en la Figura 2, la complejación de los cationes metálicos con **5b** causa un desplazamiento batocrómico, un decrecimiento en la energía de transferencia de carga y la disminución en la intensidad de los espectros de UV-Vis y fluorescencia, debido a la deslocalización del par de electrones libres de los átomos de nitrógeno.

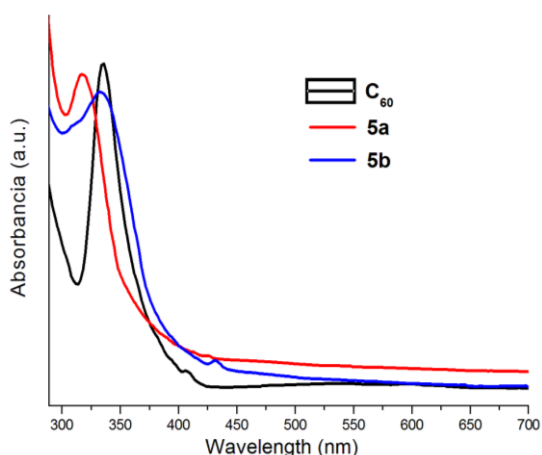


Figura 1. Espectro UV-Vis de C_{60} y los derivados de fullereno **5a-b**.

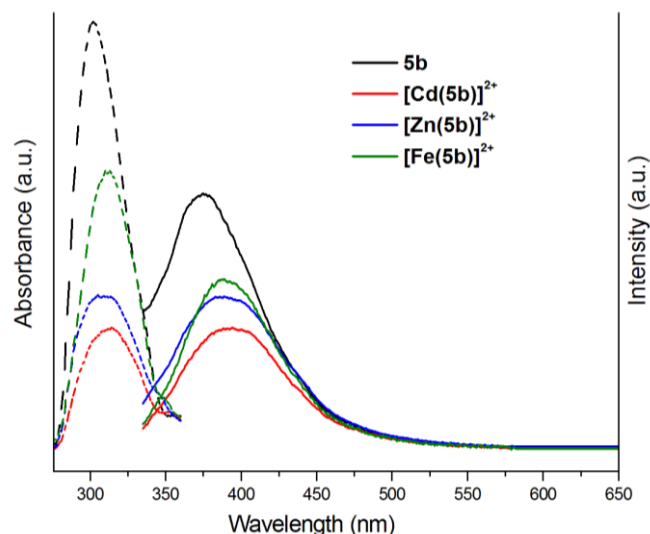


Figura 2. Espectros de absorción (línea punteada) y emisión (línea sólida) de **5b** and **[M(5b)]²⁺** en tolueno ($\sim 1.1 \times 10^{-5}$ M).

Las constantes de asociación de los complejos metálicos fueron determinadas por el método de Benesi-Hildebrand. En las curvas de titulación presentadas en la Figura 3 se observó la variación de la absorbancia como función de los equivalentes de metal adicionados a 390 nm. El incremento en la absorbancia se debe a la transferencia de carga de los átomos de nitrógeno presentes en la piridina y en el enlace imino hacia el catión metálico. Las constantes de equilibrio y el cambio en la absorptividad molar (K y $\Delta\epsilon$) fueron calculados a partir de las gráficas de ΔA^{-1} vs $[M^{2+}]^{-1}$. Los resultados mostraron que **5b** exhibe mayor afinidad por aquellos centros metálicos que poseen un mayor radio iónico (Ver Tabla 1) como consecuencia de un bajo ángulo de tensión y una alta estabilidad adquirida por la formación de anillos de 5 miembros al acomplejarse con los iones que presentan los radios iónicos más grandes.

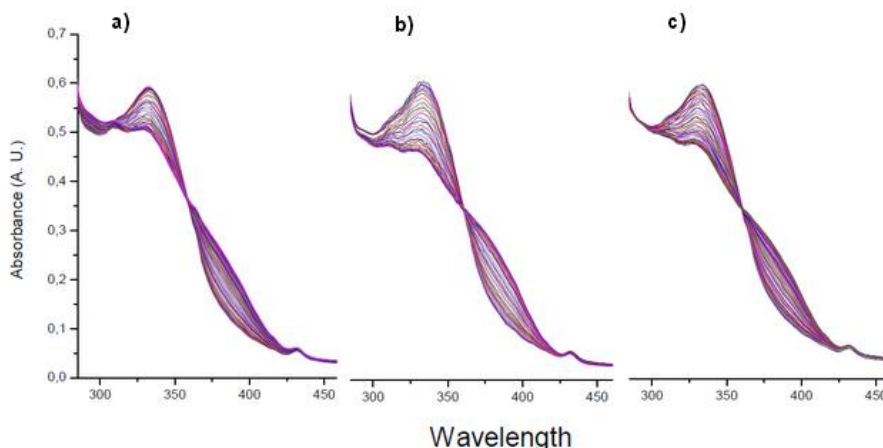


Figure 3. Titulación de **5b** (1.2×10^{-5} M) con M^{2+} en Tolueno:MeOH 10%. a) $Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; b) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; c) $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$. Wavelength en nanómetros.

Tabla 1. Resultados de linealización de las gráficas de $1/\Delta A$ vs $1/C_{M^{2+}}$. ($T = 26^\circ C$)

M^{2+}	$m (10^{-5} M)$	a	R	$\Delta \epsilon (M^{-1} cm^{-1})$	$K (10^5 M^{-1})$	$r_{ion} (\text{\AA})^{[23]}$
Fe^{2+}	$4,21 \pm 0,08$	$6,68 \pm 0,04$	0,9958	12720 ± 151	$1,59 \pm 0,03$	0.70
Zn^{2+}	$3,72 \pm 0,05$	$8,39 \pm 0,03$	0,9977	10128 ± 107	$2,26 \pm 0,03$	0.74
Cd^{2+}	$2,40 \pm 0,03$	$7,40 \pm 0,02$	0,9976	11477 ± 119	$3,09 \pm 0,04$	0.95

Finalmente, las propiedades electroquímicas de los compuestos **5a-b** y de los respectivos complejos metálicos de **5b** fueron estudiados por voltametría cíclica (CV por sus siglas en inglés) y voltametría de onda cuadrada Osteryoung (OSWV). El compuesto **5a** presenta 5 picos de reducción dentro de la ventana del solvente (Tabla 2). Estas reducciones están desplazadas anódicamente por aproximadamente 0.09 V respecto a C_{60} , en contraste, el compuesto **5b** exhibe desplazamientos catódicos en sus pocos de reducción. Este comportamiento muestra el efecto de la porción hexohedral sobre las propiedades electroquímicas del C_{60} . En este sentido, los resultados claramente muestran como el tipo de funcionalización afecta los potenciales redox de los derivados respecto al fullereno sin funcionalizar. Vale la pena notar, que tal habilidad para modular las propiedades redox de los derivados de fullerenos puede ser potencialmente usada para el desarrollo de celdas solares y en la electrónica molecular.

Tabla 2. Potenciales redox de los derivados de fullereno **5a-b** vs Ferroceno en THF (V)^a

Compuesto	$E^{1/2}_{\text{Red}}$	$E^{2/2}_{\text{Red}}$	$E^{3/2}_{\text{Red}}$	$E^{4/2}_{\text{Red}}$	$E^{5/2}_{\text{Red}}$
5a	-0.82	-1.31	-1.92	-2.21	-2.52
5b	-0.98	-1.49	-2.14	-2.65	
C₆₀	-0.91	-1.46	-2.01	-2.30	

^aElectrodo de trabajo: carbón vitreo; contra electrodo: Alambre de Pt ; Electrodo de Pseudoreferencia: Alambre de Ag. Electrolito Soporte: TBAPF₆. Scan rate: 0.1 V s⁻¹.

Por otra parte, la coordinación a centros metálicos parece tener una pronunciada influencia en las propiedades redox de los compuestos estudiados. Fe[**5b**]²⁺ exhibe cuatro potenciales de reducción los cuales se encuentran anódicamente desplazados respecto a los de **5b**. En contraste, los potenciales de reducción de Cd[**5b**]²⁺ no parecen ser muy diferentes a los de **5b**, mientras que Zn[**5b**]²⁺ presenta potenciales de reducción catódicamente desplazados comparados con los de **5b**.

Tabla 3. Potenciales redox de **5b** y sus complejos metálicos vs Ferroceno in THF (V)^a

Compound	$E^{1/2}_{\text{Red}}$	$E^{2/2}_{\text{Red}}$	$E^{3/2}_{\text{Red}}$	$E^{4/2}_{\text{Red}}$
5b	-0.98	-1.49	-2.14	-2.65
Fe[5b]²⁺	-0.43	-0.85	-1.10	-2.09
Zn[5b]²⁺	-1.03	-1.69	-2.46	
Cd[5b]²⁺	-0.99	-1.42	-2.18	-2.61

^aElectrodo de trabajo: carbón vitreo; contra electrodo: Alambre de Pt ; Electrodo de Pseudoreferencia: Alambre de Ag. Electrolito Soporte: TBAPF₆. Scan rate: 0.1 V s⁻¹.

Conclusiones

Se sintetizaron nuevos derivados de fullereno, específicamente una fuleropirazolina **5a** y una fuleropirrolidina **5b**, vía cicloadición 1,3-dipolar a C₆₀. Adicionalmente, se obtuvieron complejos metálicos de **5b**. Los compuestos obtenidos fueron completamente caracterizados y sus propiedades electrónicas y electroquímicas fueron estudiadas. Las constantes de acoplamiento

de M^{+2} ($M=Fe$, Zn and Cd) con 5b fueron determinadas por el método de Benesi-Hildebrand. La afinidad de este ligando con el metal se encuentra directamente relacionada con el radio iónico ($Fe^{+2} < Zn^{+2} < Cd^{+2}$) favoreciendo así, a los más grandes. Finalmente, la electroquímica de estos complejos mostró una marcada influencia del ion metálico sobre los potenciales de reducción, lo que permite inferir que dichos potenciales pueden ser desplazados anódica o catódicamente al variar la porción hexahedral en los derivados de fullereno, propiedad que puede ser potencialmente usada para el desarrollo de celdas solares y en la electrónica molecular.

3. Productos:

Tabla No. 1. **Cantidad y tipo de productos pactados en el Acta de Trabajo y Compromiso y productos finalmente presentados**

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS	No. de PRODUCTOS PRESENTADOS
Productos de nuevos conocimientos		
Artículo completo publicado en revistas A1 o A2	2	3
Artículo completo publicados en revistas B		
Artículo completo publicados en revistas C		
Libros de autor que publiquen resultados de investigación		
Capítulos en libros que publican resultados de investigación		
Productos o procesos tecnológicos patentados o registrados		
• Prototipos y patentes		
• Software		
Productos o procesos tecnológicos usualmente no patentables o protegidos por secreto industrial		

TIPO DE PRODUCTOS	No. de PRODUCTOS PACTADOS		No. de PRODUCTOS PRESENTADOS	
Normas basadas en resultados de investigación				
Formación de recursos humanos	No. de estudiantes vinculados	No. de tesis	No. De estudiantes Vinculados	No. De tesis
Estudiantes de pregrado	2	2	2	2
Semillero de Investigación				
Estudiantes de maestría	1	1	1	1
Estudiantes de doctorado				
Productos de divulgación				
Publicaciones en revistas no indexadas				
Ponencias presentadas en eventos (congresos, seminarios, coloquios, foros)	No. de ponencias nacionales 1	No. de ponencias internacionales	No. de ponencias nacionales 1	No. de ponencias internacionales
Propuesta de investigación				
Propuestas presentadas en convocatorias externas para búsqueda de financiación.	1		1	

Tabla No. 2. Detalle de productos.

Para cada uno de los productos obtenidos y relacionados en la tabla anterior, indique la información solicitada para cada uno, anexando copia de las respectivas constancias. Como anexo a esta guía encontrará el instructivo para la revisión de informes finales y productos

Tipo de producto:	Artículo
Nombre General:	Journal of Physical Organic Chemistry

Nombre Particular:	New Pyrazolino- and Pyrrolidino[60]fullerenes: The Introduction of the Hydrazone Moiety for the Formation of Metal Complexes
Ciudad y fechas:	Londres. Febrero 19. 2016
Participantes:	Elkin L. Romero, Andrea Cabrera-Espinoza, Nathaly Ortiz-Peña, Mónica Soto-Monsalve, Fabio Zuluaga, Richard F. D'Vries, y Manuel N. Chaur
Sitio de información:	http://onlinelibrary.wiley.com/journal/10.1002/%28ISSN%291099-1395
Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos, Brazil. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos, Brazil.

Tipo de producto:	Artículo
Nombre General:	Acta Crystallographica Section C. Structural Chemistry. (2015). C71, 631–635
Nombre Particular:	Synthesis and characterization of (6-{[2-(pyridin-2-yl)hydrazinylidene]methyl}pyridin-2-yl)-methanol: a supramolecular and topological study
Ciudad y fechas:	23 de Mayo del 2015
Participantes:	Mónica Soto-Monsalve, Andrea Cabrera-Espinoza, Carlos D. Grande, Richard F. D'Vries, y Manuel N. Chaur ^{a*}
Sitio de información:	http://dx.doi.org/10.1107/S2053229615010062



Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO) Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos, Brazil. Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13566-590, São Carlos, Brazil. Programa de Ingeniería Agroindustrial, Universidad San Buenaventura, AA 7154 Cali, Colombia
-----------------------	---

Tipo de producto:	Artículo
Nombre General:	Revista Colombiana de Química, 2014, 43 (1), 5-11
Nombre Particular:	Photochemical and electrochemical studies on lanthanide complexes of 6-(hydroxymethyl)pyridine-2-carboxaldehyde[2-methyl-pyrimidine-4,6-diyl] bis-hydrazona.
Ciudad y fechas:	21 de febrero del 2014
Participantes:	Mara Alejandra Fernandez, Juan Camilo Barona, Dorian Polo Ceron, Manuel N. Chaur
Sitio de información:	http://dx.doi.org/10.15446/rev.colomb.quim.v43n1.50540
Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO)

Tipo de producto:	Tesis de Pregrado
Nombre Particular:	Tesis de Pregrado: PREPARACIÓN DE UNA FULLEROPIRROLIDINA PARA LA FORMACIÓN DE SISTEMAS SUPRAMOLECULARES
Ciudad y fechas:	Cali. Febrero 16 del 2015.
Participantes:	Andrea Cabrera-Espinoza, Manuel N. Chaur



Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal, Universidad del Valle, Cali-Colombia.
Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO)

Tipo de producto:	Tesis de Pregrado
Nombre Particular:	Tesis de Pregrado: PREPARACIÓN DE FULLEROPIRAZOLINAS COMO PRECURSORES DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECURALES
Ciudad y fechas:	Cali. 2013
Participantes:	Nathaly Ortiz-Peña, Elkin L. Romero y Manuel N. Chaur
Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal, Universidad del Valle, Cali-Colombia.
Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO)

Tipo de producto:	Tesis de Maestría
Nombre Particular:	DISEÑO DE COMPUESTOS HIDRAZÓNICOS CON DINÁMICA CONFIGURACIONAL PARA EL DESARROLLO DE MÁQUINAS MOLECULARES
Ciudad y fechas:	Cali 29 DE ABRIL DE 2014
Participantes:	Elkin L. Romero y Manuel N. Chaur
Sitio de información:	Biblioteca Mario Carvajal, Universidad del Valle, Cali-Colombia.
Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO)

Tipo de producto:	Convocatoria externa
-------------------	----------------------



Nombre Particular:	Convocatoria Jóvenes investigadores 645-2014
Ciudad y fechas:	Cali marzo 25 de 2014
Formas organizativas:	Departamento de Química, Universidad del Valle, A.A. 25360, Cali, Colombia.(Grupo de Investigación SIMERQO)

4. Impactos actual o potencial:

La ejecución de este proyecto potenció una de las nuevas líneas de investigación con las que cuenta el Departamento de Química de la Universidad del Valle y sirvió como soporte en el proceso de formación de estudiantes de pregrado y posgrado vinculados a este departamento, los cuales fueron capacitados en la investigación de materiales fullerénicos con propiedades ópticas y electrónicas. Los resultados fueron fructíferos y útiles a la comunidad científica nacional e internacional afín al campo de investigación, como lo demuestra la publicación en revistas científicas de ámbito internacional.

La presente versión del informe contiene las observaciones de los evaluadores:

Firma del investigador principal

VoBo. Vicedecano de Investigaciones

Por favor presente su informe impreso y en formato digital en hoja tamaño carta, letra arial 11, con espacios de 1 1/2