

**PREPARACIÓN DE FULLEROPIRAZOLINAS COMO PRECURSORES DE
ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES**

Nathaly Ortiz Peña



**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**

Febrero de 2013

**PREPARACIÓN DE FULLEROPIRAZOLINAS COMO PRECURSORES DE
ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES**

Nathaly Ortiz Peña

Trabajo de grado requisito para optar por el título de Química

Director: Manuel N. Chaur Valencia, Ph.D.

Codirector: Elkin L. Romero Peñaloza, Qco.

**UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA**

Febrero de 2013

UNIVERSIDAD DEL VALLE
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS
PROGRAMA ACADÉMICO DE QUÍMICA

Nathaly Ortiz Peña

**PREPARACIÓN DE FULLEROPIRAZOLINAS COMO PRECURSORES DE
ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES**

Palabras clave: Fulleropirazolinas, Reacción de Prato, Fullero-derivados, Hidrazonas, Cicloadición 1,3-dipolar.

Nota de aceptación

El trabajo de grado titulado “PREPARACIÓN DE FULLEROPIRAZOLINAS COMO PRECURSORES DE ESTRUCTURAS SUPRAMOLECULARES” cumple con los requisitos exigidos por el programa académico de Química para que la estudiante Nathaly Ortiz Peña opte por el título de Química en la Universidad del Valle.

Manuel N. Chaur, Ph.D.

Director del trabajo

Elkin L. Romero Peñaloza, Qco.

Codirector del trabajo

Jurado

A la razón de mis triunfos en el camino y metas para el futuro, mis padres.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a la fuerza universal que permite que todo se mueva en perfecta sincronía.

A mis papás, su paciencia, amor y dedicación han hecho de mí lo que soy y lo que seré. A mi familia, mi certeza en el mundo.

Al profesor Manuel Chaur por su paciencia, sus ideas y por haberme permitido trabajar en su grupo.

Al profesor Hector Fabio Zuluaga por compartir su laboratorio y su conocimiento.

Al jurado por tomarse el tiempo de revisar este documento y hacer sus comentarios sobre el trabajo.

A Elkin L. Romero por enseñarme tantas cosas del laboratorio, un maestro permanente en este proyecto.

A mis amigos y compañeros Alejandra, Carlos, Jessica, Sara, Edward, Diana; Sebastián, David, Daniel, Ivonne, Jazmin, Olga, Jackson, Vivian y tantos con quienes compartimos esta locura de estudiar.

A cada uno de los integrantes del grupo de SIMERQO- Polímeros, siempre dispuestos a ayudar, Gustavo, Danny, José, Johnny, David, Diana, John, Johann, Paola, Juan Camilo.

A Mario Vidrios y los muchachos del primer piso de espectroscopia Lucho y Carlos, por brindarme su apoyo en lo que necesitara.

Al Profesor Luis Echegoyen por facilitar el equipo de espectrometría de masas.

A los grupos del cuarto piso LEAS, GISIOMCA, GAOX, SIMERQO-Radicales, con quienes nos colaboramos mutuamente para lograr los objetivos.

A todas esas personas que de una u otra forma colaboraron para lograr culminar este proyecto. ¡MUCHAS GRACIAS!

TABLA DE CONTENIDO

1.	RESUMEN	14
2.	INTRODUCCIÓN	15
3.	OBJETIVOS	17
3.1.	Objetivo general	17
3.2.	Objetivos específicos	17
4.	MARCO TEÓRICO	18
4.1.	Cicloadiciones 1,3-dipolares	18
4.2.	Cicloadiciones 1,3 dipolares y la química de fullerenos	22
4.3.	Cicloadiciones 1,3-dipolares para formar tetrazinas	26
5.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	29
6.	METODOLOGÍA	30
6.1.	Síntesis	30
6.2.	Estudio electroquímico	32
6.3.	Estudios fotofísicos	32
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
7.1.	Síntesis y caracterización	33
7.2.	Estudios electroquímicos	42
7.3.	Estudios fotofísicos	45
7.4.	Perspectivas	48
8.	CONCLUSIONES	50
9.	REFERENCIAS	51
10.	ANEXOS	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Clases de reactivos 1,3-dipolares.	18
Figura 2. Tipos de reactivo 1,3-dipolar y clases de anillos que forman.	19
Figura 3. Diagrama de orbital molecular para los 3 tipos de interacciones entre dipolo y dipolarófilo.	20
Figura 4. Estructura del DPM y uno de sus derivados.	23
Figura 5. Fulleropirazolina <i>p</i> -fenilsustituída para probar el efecto del sustituyente.	25
Figura 6. Banda de transferencia de carga observada para el bisfenilfenilpirazolino[60]fullereno. Solvente: Ciclohexano (-.-); Diclorometano (-.-) y disulfuro de carbono (-). El espectro (- -) es el C ₆₀ en ciclohexano a la misma concentración.	26
Figura 7. Familia de las azinas y sus isómeros.	27
Figura 8. Mecanismo de reacción para la formación de 4 .	34
Figura 9. Región aromática del espectro de RMN protónico del producto de la reacción con la bispiridinhidrazona y C ₆₀ en CDCl ₃ .	35
Figura 10. Región aromática del espectro de RMN ¹³ C (rojo) y DEPT-135 (negro) del producto de la reacción con la bispiridinhidrazona y C ₆₀ en CDCl ₃ .	36
Figura 11. Mecanismo de formación de la 2,3,5,6-tetrapiridin- 1,2,4,5-tetrazina.	37
Figura 12. Espectro de masas (MALDI-TOF) de la 2,3,5,6-tetrapiridin-1,2,4,5-tetrazina.	38
Figura 13. Expansión de los espectros de RMN protónico de los compuestos obtenidos en CDCl ₃ . Arriba: 6-cloronicotinaldehído. Abajo: 2- cloro-5-((2-fenilhidrazono)metil)piridina.	39

Figura 14. Región aromática del espectro de RMN protónico del compuesto 8 en CDCl ₃ .	40
Figura 15. Región aromática del espectro de RMN ¹³ C y DEPT-135 del compuesto 8 en CDCl ₃ .	41
Figura 16. Espectros de FT-IR para los compuestos 6 , 7 , 8 y el C ₆₀ en pastillas de KBr.	42
Figura 18. Voltamperograma de onda cuadrada para 8 (azul) y C ₆₀ (rojo) a 0.1V en una mezcla 1:1 DMF-Tolueno empleando un electrodo de carbono vítreo.	44
Figura 19. Voltamperograma cíclico de 8 a diferentes velocidades de barrido empleando las mismas condiciones de estudio con un electrodo de carbono vítreo y usando como referencia ferroceno.	45
Figura 20. Espectro UV-Vis para 8 en diferentes solventes.	46
Figura 21. Espectro de UV-Vis para el compuesto 8 y el C ₆₀ en cloroformo.	47
Figura 22. Espectro de fluorescencia del compuesto 8 y C ₆₀ excitados a 285 nm.	47
Figura 23. Posible derivado del compuesto 8	48
Figura 24. Complejos metálicos que podrían formarse a partir de la 2,3,5,6-tetrapiridin-1,2,4,5-tetrazina.	48
Figura 25. Tetrazinas sustituidas para la formación de polímeros con puntos de coordinación.	49

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Análisis elemental para el compuesto obtenido de la primera reacción.	36
Tabla 2. Potenciales de reducción del compuesto 8 y C ₆₀ a 0.1 mV en DMF-Tolueno.	42

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Síntesis de la fulleropirazolina 2 .	24
Esquema 2. Reacción para la formación de 4 .	33
Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de 8 .	38

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

Abreviatura y/o acrónimo	Significado
Abs.	Absorbancia
COSY	Correlation spectroscopy
CV	Cyclic Voltammetry
D-A	Donor-Aceptor
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DPM	Difenilmetano[60]fullereno
eV	Electrónvoltio
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HFTBA	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MOF	Metal Organic Framework
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
NCS	<i>N</i> -Clorosuccinimida
nm	nanometros
NOESY	Overhauser effect
OMF	Orbital Molecular de Frontera
PCC	Clorocromato de piridinio
pH	Potencial de hidrógeno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SIMERQO	Síntesis y mecanismos de reacción en química orgánica

SWV	Square wave voltammetry
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta- visible o espectrofotometría ultravioleta- visible
U.A.	Unidades arbitrarias

1. RESUMEN

Se llevó a cabo la preparación de un nuevo sistema pirazolino[60]fullereno empleando 2-cloro-5-((2-fenilhidrazono)metil)piridina y C_{60} a través de la cicloadición 1,3-dipolar para formar el aducto heterocíclico en la superficie del fullereno. Así mismo se obtuvo la 2,3,5,6-tetrapiridin-1,2,4,5-tetrazina a partir de la bispiridinhidrazona por un mecanismo análogo de cicloadición dipolar. Los compuestos obtenidos se caracterizaron por análisis elemental, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier FT-IR y resonancia magnética nuclear mono y bidimensional (RMN 1H , ^{13}C y 2D). Una vez caracterizados, se analizaron sus propiedades fotofísicas empleando espectrofotometría de ultravioleta-visible (UV-Vis) y de fluorescencia. Adicionalmente se realizó un estudio de su comportamiento electroquímico a través de voltamperometría cíclica y de onda cuadrada con base en el cual se concluyó que la fulleropirazolina sintetizada presenta mayor facilidad para ser reducida que su precursor.

2. INTRODUCCIÓN

La ciencia de materiales surgió como un punto de encuentro para todas las ramas de la química, física e ingeniería que buscaban dar solución a diferentes problemas relacionados con la resistencia, durabilidad, compatibilidad, producción y propiedades de diversos tipos de materiales con aplicaciones en catálisis, biomedicina, energías alternativas, entre otras.

Uno de los retos más significativos en este campo de estudio se centra en la búsqueda de fuentes de energía renovables, de alta eficiencia y bajo, o nulo, impacto ambiental. Una de las alternativas más atractivas en lo que se refiere a esta problemática son las celdas solares, ya que el total de energía solar recibida anualmente es tan vasta que corresponde a un valor cercano al doble de toda la energía producida jamás por otras fuentes de energía no renovable como son el petróleo, el carbón, el uranio y el gas natural. Se estima que la energía total que absorben la atmósfera, los océanos y los continentes puede ser de 3.850.000 EJ por año. La demanda energética global del año 2002 hubiese podido ser suplida con la fracción de energía absorbida en 1 segundo; sin embargo la cantidad que llega a ser aprovechada para consumo humano es mínima.

Tradicionalmente, los dispositivos de fotoconversión se han elaborado a partir de materiales inorgánicos,^[5] los cuales a pesar de tener buena eficiencia presentan problemas por sus altos costos lo cual los limita para ser producidos a gran escala. En vista de este inconveniente, los materiales orgánicos surgieron como una opción apreciable para la construcción de sistemas de separación de carga, como los requeridos en las celdas solares.

Pero el interés en esta clase de materiales no se limita al sector de las energías alternativas, los materiales inteligentes que puedan generar respuestas frente a estímulos externos, también son importantes para los investigadores y los avances en este campo se han incrementado gracias al descubrimiento de nuevas formas

alotrópicas del carbono como los fullerenos, nanotubos de carbono y el grafeno, los cuales presentan propiedades singulares tanto a escala nano como macro.

Particularmente, los fullerenos y sus derivados ocupan un lugar de privilegio dentro de las investigaciones actuales debido a sus propiedades químicas y electrónicas, las cuales le proporcionan una gran versatilidad para ser utilizados y modificados de acuerdo a las aplicaciones en las que se pretendan emplear. Por ejemplo, se han utilizado derivados de fullereno como aceptores de electrones en diadas y triadas,^[8] como piezas de ensamblaje en sistemas supramoleculares, y como agentes encapsulantes para liberación controlada de fármacos.

Teniendo en cuenta la importancia del desarrollo de nuevos conocimientos concernientes a la química de materiales y, especialmente, a la síntesis de moléculas con propiedades de utilidad para una amplia gama de aplicaciones en este campo, este trabajo se ha concentrado en la obtención y caracterización, tanto electroquímica como fotofísica, de un nuevo sistema fullero-derivado y una nueva tetrazina sustituida que se puedan incorporar a sistemas supramoleculares, polímeros electroactivos o como bloques estructurales en la formación de MOF's (Metal Organic Frameworks).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Sintetizar y caracterizar una fulleropirazolina mediante la reacción de cicloadición 1,3-dipolar de compuestos hidrazónicos y fullereno C₆₀ como precursores estructuras supramoleculares.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar los compuestos hidrazónicos mediante reacciones de condensación de la 2-cloro-5-formilpiridina y 2-formilpiridina con derivados de hidrazina.
- Realizar reacciones de cicloadición 1,3-dipolar entre compuestos hidrazónicos y fullereno C₆₀.
- Caracterizar los compuestos obtenidos física y espectroscópicamente empleando RMN (¹H, ¹³C y 2D) , FT-IR y análisis elemental.
- 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.

4. MARCO TEÓRICO

4.1. Cicloadiciones 1,3-dipolares

Las reacciones 1,3-dipolares son cicloadiciones [4+2], en donde 4 electrones son aportados por un reactivo con 3 átomos, en el que existe separación de cargas (dipolo) y alguno de los átomos es un heteroátomo; mientras que el reactivo que aporta los 2 electrones restantes se le conoce como dipolarófilo.^[1] Entre los compuestos que pueden usarse como reactivo 1,3-dipolar se encuentran las nitriliminas, azidas, nitronas, etc, a partir de los cuales se generan especies como las que se muestran en la Figura 1.

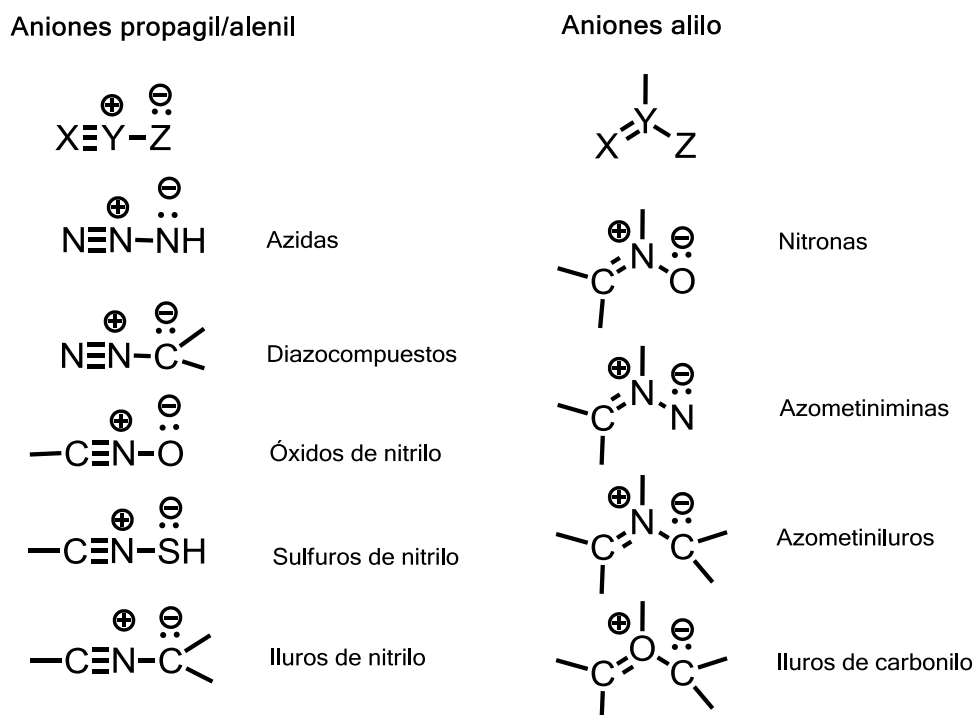


Figura 1. Clases de reactivos 1,3-dipolares

Dependiendo de la geometría y de las posibles estructuras de resonancia se tienen dos clases de 1,3-dipolos los cuales pueden ser generados *in situ* para permitir esta reacción: el anión alílico y el anión propargil/alenil (Figura 2). El anión alilo se caracteriza por poseer 4 electrones en 3 orbitales p paralelos y

perpendiculares al plano del dipolo en una geometría angular, la cual posee 2 estructuras de resonancia, una en la que los 3 centros tienen el octeto de electrones y la otra en la que 2 de los centros tienen apenas un sexteto de electrones. En esta clase de aniones el átomo central puede ser N, O o S. Por otra parte el anión propargil/alenil tiene un orbital π extra, localizado ortogonalmente hacia el anión alenil y el orbital resultante no está directamente relacionado con las estructuras de resonancia o la reactividad del dipolo. Este tipo de anión es lineal y el átomo central está limitado al N.^[2]

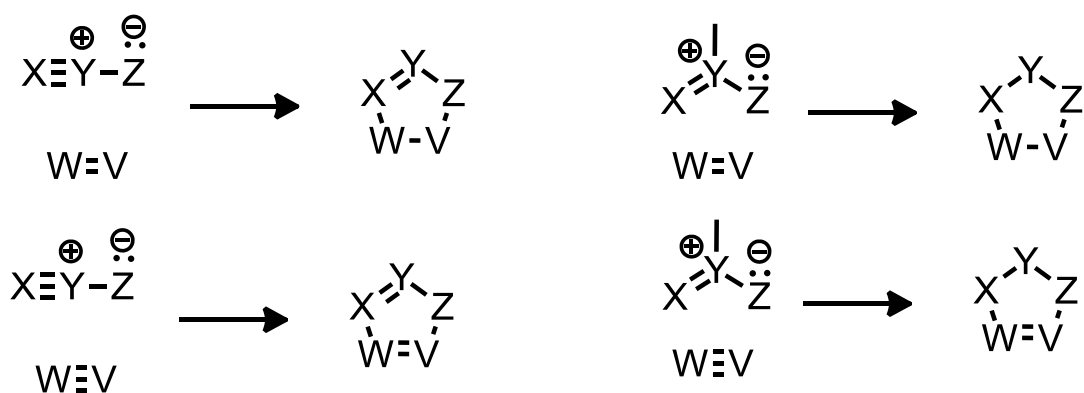


Figura 2. Tipos de reactivo 1,3-dipolar y clases de anillos que forman.

Después de muchos debates se llegó a entender que las adiciones 1,3-dipolares se dan por medio de un mecanismo concertado^[3] y no diradical como lo proponía Fireston y colaboradores.^[4] El estado de transición de la reacción estará dominado por el orbital molecular de frontera de los sustratos. De acuerdo con esto se tienen 3 tipos de adiciones 1,3-dipolares las cuales se caracterizan por las interacciones entre los orbitales HOMO-LUMO como se explica en la Figura 3. La tipo I está gobernada por el HOMO del dipolo y LUMO del alqueno o dipolarófilo. En las adiciones tipo II, la energía del orbital de frontera en ambos, dipolo y alqueno, es similar por lo que las interacciones $\text{HOMO}_{\text{dipolo}}\text{-LUMO}_{\text{alqueno}}$ y $\text{HOMO}_{\text{alqueno}}\text{-LUMO}_{\text{dipolo}}$ son importantes por igual. Por último, en la tipo III lo que gobierna la reacción es la interacción entre el HOMO del alqueno y el LUMO del dipolo.

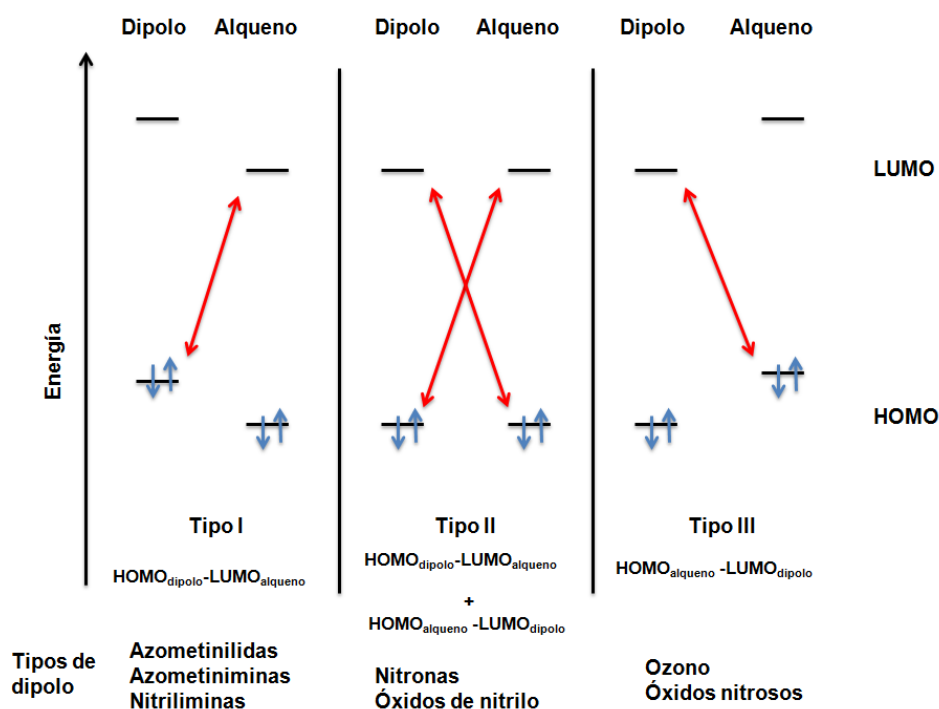


Figura 3. Diagrama de orbital molecular para los 3 tipos de interacciones entre dipolo y dipolarófilo.

Esta clasificación se sustenta en la teoría de orbital molecular de frontera (OMF) donde se integran los valores de carga y cambio de energía en los orbitales del dipolo y el dipolarófilo, que se expresa en la ecuación de Salem-Klopman (Ecuación 1).^[5] El primer término considera la interacción entre orbitales puramente llenos y es generalmente desestabilizante, no se suele considerar cuando se busca discernir entre dos mecanismos posibles, ya que su aporte es prácticamente constante y repulsivo. El segundo término es el de Coulomb y expresa cómo varía la energía del sistema cuando se acercan las dos partes de este y existen átomos cargados, también permite introducir el efecto del disolvente a través de su constante dieléctrica. El tercer término es el conocido como término orbital y está asociado a la interacción entre orbitales llenos de una molécula con orbitales vacíos de la otra, como en el denominador de la expresión se tiene la

diferencia energética entre ellos, la contribución más importante será aquella que envuelva la interacción HOMO-LUMO.

$$\Delta E = - \sum (q_a + q_b) \beta_{ab} S_{ab} + \sum_{k < l} \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + \sum_r^{occ} \sum_s^{unocc} - \sum_s^{occ} \sum_r^{unocc} \frac{2(\sum_{ab} C_{ra} C_{rb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}$$

Ecuación 1. Ecuación Salem-Klopman

Donde:

q_a y q_b :Densidad electrónica en los orbitales a y b

β y S : Integrales de resonancia y sobreposición

Q_k y Q_l : Carga total en los átomos k y l

ε : Constante dieléctrica local

R_{kl} : Distancia entre los átomos k y l

C_{ra} : Coeficiente de orbital molecular a en el orbital molecular r

C_{sb} : Coeficiente de orbital molecular b en el orbital molecular s

E_r: Energía de orbital molecular r

E_s : Energía de orbital molecular s

En vista de que el segundo y tercer término son los determinantes en la ecuación serán éstos los que establezcan si la reacción es de tipo I, II o III, a través de la Ecuación 2 la cual es la versión simplificada de esta teoría en la que no se tiene en cuenta la interacción de los orbitales llenos.

$$\Delta E = - \frac{Q_k Q_l}{\epsilon R_{kl}} + \frac{2(\sum_{ab} C_{ra} C_{rb} \beta_{ab})^2}{E_r - E_s}$$

Ecuación 2. Ecuación Salem-Klopman simplificada.

4.2. Cicloadiciones 1,3 dipolares y la química de fullerenos

El fullereno es una forma alotrópica del carbono de especial importancia para los investigadores desde su descubrimiento en 1985 ^[6] cuando se comenzaron a estudiar sus propiedades químicas, electrónicas y estructurales. Entre sus particularidades se resalta que esta molécula, debido a su singular geometría, posee un orbital LUMO triplemente degenerado, lo que se manifiesta en su capacidad de aceptar hasta 6 electrones, lo cual la convierte en una molécula de mucha utilidad en sistemas Donor-Aceptor (D-A) y se ve reflejado en los estudios electroquímicos que se han realizado.^[19]

Sin embargo, no fue sino hasta 1990 cuando Krätschmer y Huffman ^[7] hallaron un método para producirlos a gran escala, para que se pudieran extender los estudios acerca de la reactividad química de esta clase de moléculas. Desde entonces se han considerado como olefinas electrón-deficientes las cuales presentan adiciones radicalarias o nucleofílicas, también conocidas como cicloadiciones. Las cicloadiciones son de tipo $[2+n]$ ($n = 1,2,3,4$) dependiendo de la cantidad de electrones involucrados en la reacción. Entre las más comunes se encuentran la ciclopropanación en la que se forman anillos de tres miembros en la superficie del fullereno, como el difenilmetano[60]fullereno (DPM por sus siglas en inglés) el cual se muestra en la Figura 4 ^[8], la reacción Diels-Alder en la que se forman anillos de diferente tamaño^[9] y las cicloadiciones 1,3-dipolares para formar anillos heterocíclicos de 5 miembros.

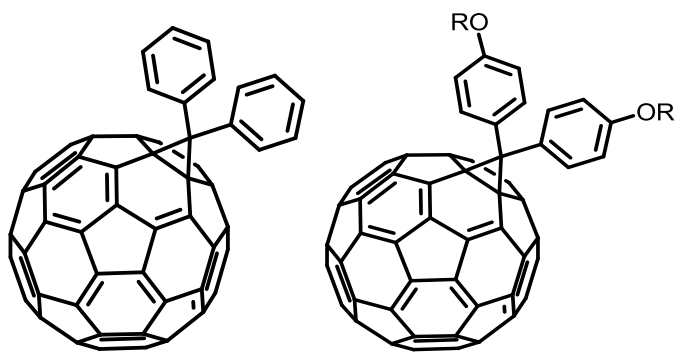


Figura 4. Estructura del DPM y uno de sus derivados.

Empleando ésta última se pueden obtener una variedad de derivados que incluyen anillos con 1, 2 o 3 heteroátomos los cuales pueden ser a su vez funcionalizados con una gran diversidad de grupos, incluso cadenas poliméricas. Se han sintetizado anillos pirrolidínicos,^[10] isoxasolínicos,^[11,12] triazínicos,^[13] y pirazolínicos. En este trabajo se ha prestado especial atención a los anillos de pirazolina en la superficie del fullereno dado que se ha comprobado su gran estabilidad térmica y química.^[14]

La primera síntesis de pirazolino[60]fullerenos fue descrita en 1995^[15] donde se prepararon derivados de *N*-clorobenzilideno a partir del correspondiente cloruro de acilo y la hidracina, seguido por un tratamiento con PCl_5 . Por tratamiento del *N*-clorobenzilideno en presencia de trietilamina se generan nitriliminas las cuales pueden reaccionar con C_{60} . Sin embargo, se ha desarrollado una alternativa mucho más útil para preparar esta familia de compuestos la cual involucra la formación *in situ* del dipolo nitrilimínico a partir de hidrazonas y *N*-bromosuccinimida (NBS) o *N*-clorosuccinimida (NCS) en presencia de trietilamina y la posterior reacción con C_{60} .

Partiendo de este método se han preparado una gran variedad de compuestos con muchas clases diferentes de sustituyentes, como los reportados por Modin y colaboradores (Esquema 1)^[16]



24

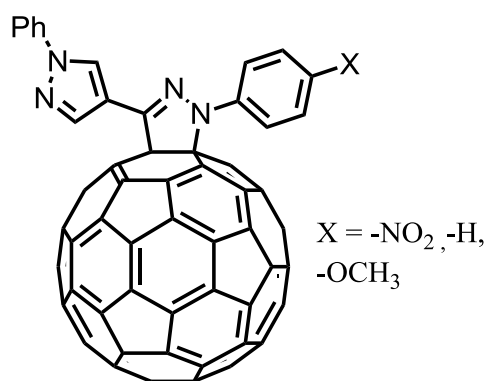


Figura 5. Fulleropirazolina *p*-fenilsustituida para probar el efecto del sustituyente.

Muchas de las características generales en los estudios electroquímicos del fullereno prístino se conservan en los monoadductos. Sin embargo, el cambio en la hibridación sp^2 a una menos electronegativa como la sp^3 , resulta en el incremento en la energía del LUMO, por lo que la reducción se hace más difícil y eso se refleja en un valor de alrededor de 100mV mas negativo que para el fullereno sin funcionalizar.^[18]

De acuerdo con lo anterior, si lo que se pretende es obtener derivados con un buen carácter electroceptor como el del fullereno pero que posean una mejor solubilidad, por ejemplo, se deben incorporar en el caso de las fulleropirazolinas, grupos o átomos electronegativos o electrón-deficientes en la posición N1 del anillo pirazolínico.

4.2.1. Propiedades fotofísicas y electrónicas

Podría decirse que las características fotofísicas de los pirazolino[60]fullerenos son la combinación de las propiedades del C₆₀ y la parte pirazolínica, ya que generalmente se observan bandas clásicas de absorción del fullereno, un área extensa en la región del UV y un pequeño pico en la región del visible; sin embargo los espectros de absorción muestran que esto no es una simple superposición de los perfiles por separado sino que se presenta una transferencia de carga (TC).^[19] Un ejemplo representativo de las características generales de los

espectros UV generados por esta clase de compuestos es el que se muestra en la Figura 6 en el cual se observa un corrimiento de las bandas al incrementar la polaridad del solvente.^[19]

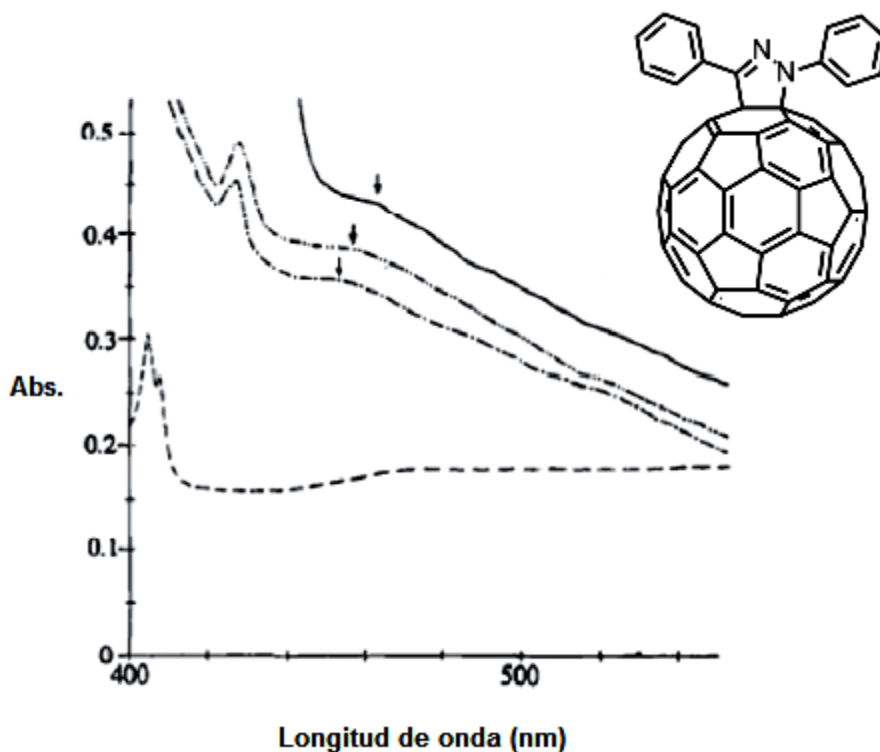


Figura 6. Banda de transferencia de carga observada para el bisfenilfenilpirazolino[60]fullereno. Solvente: Ciclohexano (-.-); Diclorometano (-.-.) y disulfuro de carbono (-). El espectro (- -) es el C_{60} en ciclohexano a la misma concentración.^[20]

El proceso de transferencia de carga que se da en esta clase de fullereno-derivados también se evidencia en los estudios de fluorescencia ya que los solventes polares disminuyen el efecto de emisión fluorescente que pueda presentarse,^[21] debido a que el estado singlete más bajo del fullereno es apantallado por dicha transferencia desde el N sp^3 del anillo pirazolínico.

4.3. Cicloadiciones 1,3-dipolares para formar tetrazinas

Las tetrazinas son anillos heterocíclicos que poseen 4 átomos de nitrógeno sustituyendo los metinos de un benceno. Existen compuestos similares di y trisustituidos (Figura 7). Esta clase de moléculas y sus derivados han despertado gran interés dado que son de utilidad en la elaboración de colorantes, compuestos de fijación de los mismos, construcción de dendrímeros y polímeros hiper-ramificados. Los nitrógenos en su estructura se comportan como π -aceptores y σ -donores sp^2 lo que les confiere propiedades electrónicas y estructurales notables. Adicionalmente, estos anillos heterocíclicos se emplean como ligandos con múltiples puntos de coordinación.

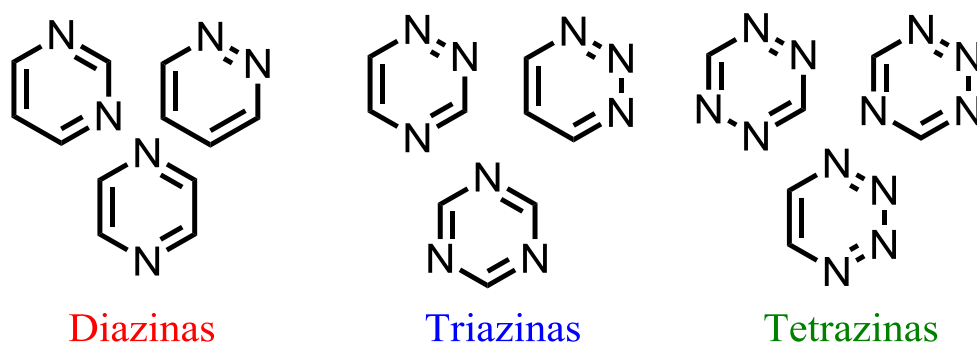


Figura 7. Familia de las azinas y sus isómeros.

Esta familia de moléculas sobresale por ser altamente electroactivas, se caracterizan por poseer una alta afinidad electrónica, lo que les confiere una gran facilidad para ser reducidas,^[21] adicionalmente poseen un orbital π^* de baja energía de forma que se presentan transiciones $n \rightarrow \pi^*$ confiriéndole bandas de absorción en la región del visible.^[22]

Dos de los métodos más usados para sintetizar esta clase de compuestos son las ciclocondensaciones y las cicloadiciones 1,3-dipolares.^[23] Para esta última se emplean por lo general nitrilimas halogenadas para que reaccionen con hidrazonas con diferentes sustituyentes. De estas reacciones se pueden obtener tetrazinas di o tetra sustituidas y los sustituyentes pueden ser reemplazados o servir como punto de unión con otras funcionalidades.

De las 1,2,4,5-tetrazinas se han estudiado ampliamente sus derivados C-disustituídos, simétrica o asimétricamente, pero también se pueden obtener compuestos tetrasustituídos como los que se analizan en este trabajo.

Todas las tetrazinas se pueden reducir en diferentes solventes dependiendo de su solubilidad. La mayoría de ellas generan voltamogramas cíclicos bien definidos; sin embargo, en algunas ocasiones los voltamogramas muestran procesos que no son totalmente reversibles lo que indica la formación de aniones radicales.^[24]

5. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

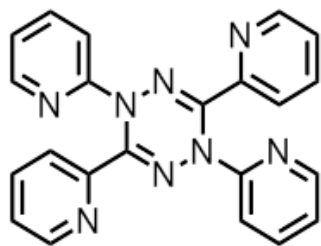
Teniendo en cuenta que el sector tecnológico es uno de los que avanza más rápidamente, la química enfrenta un reto significativo al tratar de mantener el ritmo de obtención de nuevos materiales que permitan la fabricación de dispositivos más eficientes, económicos y de fácil producción. En respuesta a este desafío las moléculas derivadas de fullereno y los compuestos hidrazónicos constituyen una alternativa de gran valor ya que poseen propiedades electrónicas y ópticas únicas. Particularmente, las fulleropirazolinas han demostrado gran estabilidad química y térmica, además de las singulares características ya reconocidas para los fulleroderivados, ^[25] así que la preparación de moléculas de este tipo cuyos sustituyentes permitan pensar en la integración de las mismas a estructuras más complejas representa una excelente oportunidad para el área, esta clase de síntesis debe estar encaminada a la consecución de moléculas que conserven o potencien las cualidades electroquímicas del fullereno y cuyos grupos funcionales signifiquen la posibilidad de incorporarlas en sistemas supramoleculares o D-A (Donor-Aceptor). Por otra parte, compuestos con varios heteroátomos como las tetrazinas son reconocidas por presentar reducciones reversibles y su estructura deja abierta la puerta para ser empleadas como ligandos y monómeros en polímeros electroactivos.

Por todo lo anterior, la incursión del grupo de investigación en proyectos como el presente, es crucial para permanecer vigente en el ámbito científico ya que todos los aportes referentes a la ciencia de materiales son de interés para la sociedad y representan la oportunidad de vincularse con otros grupos de reconocidos los cuales están involucrados con ésta rama de desarrollo.

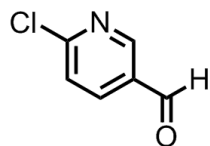
6. METODOLOGÍA

La caracterización espectroscópica se realizó empleando un equipo de RMN 400 MHz Bruker Ultra Shield y un espectrofotometro Shimadzu FTIR-8400. Para las medidas de absorbancia y fluorescencia se utilizó un espectrofotometro UV-Vis UV-1700 PharmaSpec Shimadzu y un espectrofluorímetro FP-8500 Jasco, respectivamente. La composición porcentual de los productos se obtuvo con un analizador elemental Thermo Flash EA 1112 series. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en un potenciostato CHI760B CH instruments. Todos los reactivos usados se adquirieron en las casas comerciales Sigma - Aldrich, Merck, y Panreac, estos se utilizaron sin purificación adicional.

6.1. Síntesis

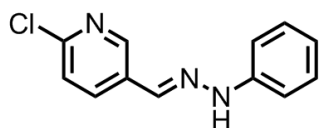


2,3,5,6-Tetrapiridin- 1,2,4,5-tetrazina (5): Se toma 1 eq de la hidrazona **3** (piridina-2-aldehído-2-piridil hidrazona) y se disolvió en tolueno. Se adicionaron 2 eq de piridina y 2 eq de NBS (*N*-bromosuccinimida). A esta solución se agregó 1 eq de Et₃N y se agitó durante 1 h. Una vez que terminó la reacción se purificó con una columna cromatográfica empleando cloroformo como eluyente. Rend.:42.5%. RMN-¹H: (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 6.91 - 7.04 (m, 1 H) 7.35 (s, 2 H) 7.87 (s, 2 H) 8.54 (d, *J* = 8.03 Hz, 1 H) 8.71 (s., 1 H) 9.83 (d, *J* = 7.03 Hz, 1 H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm 114.25, 116.13, 122.68, 123.61, 127.13, 127.78, 137.04, 144.41, 148.44, 148.67, 151.25. Análisis elemental para C₂₂H₁₆N₈: Calculado C 67.34, H 4.11, N 28.55. Experimental: C 66.84, H 4.71, N 23.38.



2-Chloronicotinaldehído(6): Se disolvió 1 eq. de 2-cloro-5-hidroxipicolina en 15 mL de diclorometano (DCM). Se adicionaron 2 eq. de clorocromato de piridinio (PCC) como agente oxidante. La

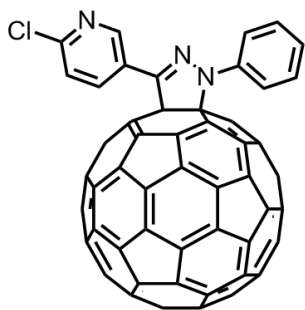
mezcla de reacción se dejó durante 6 horas con agitación constante a temperatura ambiente. Posteriormente, se realizó la purificación con cromatografía de columna empleando como solvente cloroformo. Rend. : 50%. RMN-¹H: (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 7.53 (s, 1 H), 8.14 (dd, *J* = 8.28, 2.26 Hz, 1 H), 8.87 (d, *J* = 2.26 Hz, 1 H), 10.10 (s, 1 H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃) 125.19, 130.40, 137.99, 152.40, 156.99, 189.20. Análisis elemental para C₆H₄ClNO: Calculado C 50.91, H 2.85, N 9.90. Experimental: C 48.12, H 2.76, N 8.90.



2- cloro-5-((2-fenilhidrazono)metil)piridina (7):

En un tubo de ensayo pequeño se pesó 1 eq. fenilhidrazina, se calienta y se adiciona 1 eq. del aldehído **3**, ambos se calientan aproximadamente a 150 °C y se deja

enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se enfría a 3 °C. El sólido resultante es lavado con etanol frío y puesto a secar. Rend. : 61%. RMN-¹H: (400 MHz, CDCl₃) δ ppm 6.93 (t, *J* = 7.40 Hz, 1 H) 7.13 (s, 2 H) 7.27 - 7.36 (m, 3 H) 7.64 (s, 1 H) 7.89 (s, 1 H) 8.01 - 8.08 (m, 1 H) 8.49 (d, *J* = 2.26 Hz, 1 H). RMN-¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ ppm 112.95, 120.93, 124.42, 129.44, 130.52, 131.89, 135.00, 143.93, 147.60, 150.53. Análisis elemental para C₁₂H₁₀ClN₃: Calculado C 62.21, H 4.35, N 18.14. Experimental: C 57.51, H 4.14, N 16.34.



1-Fenil-3-(6-cloronicotin)pirazolina[6,6]fullereno(C₆₀-I)

(8): Las reacciones se llevan a cabo en atmósfera inerte de Ar. Se toman 1 eq de la hidrazona **7** y se disuelven en tolueno, 40 mL aproximadamente. Se enfría la solución a 0 °C antes de adicionar 2 eq de piridina y 2 eq de NBS (*N*-bromosuccinimida). Ésta solución se añade a una solución enfriada de 1 eq de C₆₀ disueltos en 100mL de

tolueno con 1 eq de Et₃N. La mezcla de reacción se deja con agitación durante 2 horas hasta que se observa un cambio de color de violeta a café oscuro. El

disolvente es removido al vacío y el residuo se separa empleando una columna cromatográfica en una solución 3:1 tolueno-hexano. Rend.: 25%. RMN- ^1H : (400 MHz, CDCl_3) δ 7.18 (d, $J = 7.28$ Hz, H) 7.45 - 7.56 (m, H) 7.91 - 8.00 (m, 2 H) 8.57 - 8.64 (m, 1 H) 9.40 (d, $J = 2.26$ Hz, 1 H). RMN- ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ ppm ^{13}C NMR (101 MHz, CHLOROFORM- d) δ ppm 124.14, 124.53, 125.33, 125.83, 127.88, 128.26, 129.07, 129.48, 136.30, 136.77, 137.90, 138.22, 139.84, 139.89, 140.52, 141.94, 142.19, 142.23, 142.42, 142.45, 142.92, 142.96, 143.13, 143.22, 144.17, 144.30, 144.61, 145.01, 145.23, 145.26, 145.34, 145.40, 145.57, 145.73, 145.92, 146.01, 146.08, 146.33, 146.43, 147.29, 147.69, 148.89, 151.82. Análisis elemental para $\text{C}_{72}\text{H}_8\text{ClN}_3$: Calculado C 91.00, H 0.85, N 4.42. Experimental: C 89.21, H 1.54, N 3.19.

6.2. Estudio electroquímico

Se realizó voltamperometría cíclica y de onda cuadrada para estudiar el comportamiento electroquímico de los compuestos obtenidos utilizando como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo de 1mm de diametro, un cable de platino como electrodo de conteo y un electrodo de plata como electrodo de referencia. Se agregará NBu_4PF_6 como electrolito soporte en una mezcla 1:1 DMF-Tolueno bajo atmosfera inerte de nitrógeno.

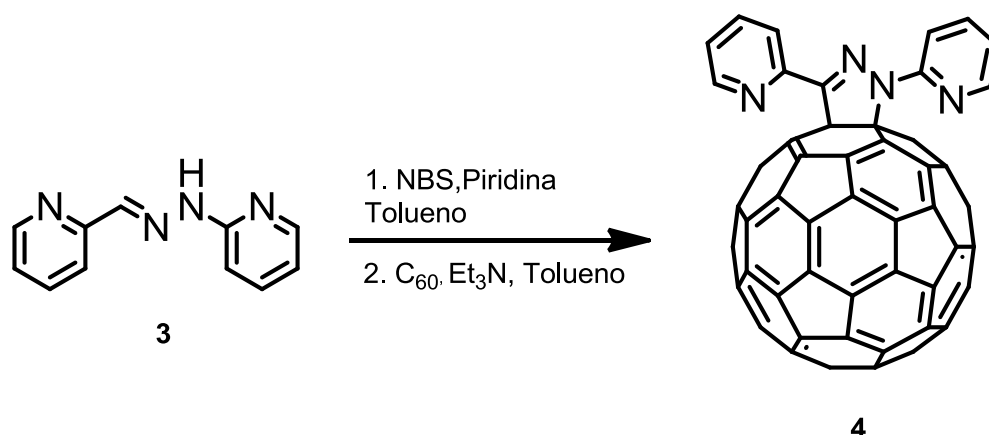
6.3. Estudios fotofísicos

Se analizaron la propiedades ópticas de los compuestos obtenidos empleando un espectrofotómetro de ultravioleta-visible y fluorescencia. Se prepararon soluciones de concentración conocida en cloroformo para hallar el coeficiente de absortividad molar y el rendimiento cuántico. De igual manera se analizó el comportamiento del compuesto **8** en solventes de diferente polaridad a la misma concentración.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Síntesis y caracterización

En principio se planteó la síntesis descrita en el Esquema 2 con el fin de obtener **4**, mediante la cicloadición 1,3- dipolar entre la hidrazona **3**, la cual se obtuvo de otro proyecto que se está desarrollando en el grupo de investigación, y el fullereno. La nitrilimina se generó *in situ* a partir de **3**, empleando la NBS para propiciar la sustitución nucleofílica en el carbono imino. Este intermediario bromado se encontraba en medio básico, propiciado por la piridina, para favorecer la posterior desprotonación del N-1 al adicionar trietilamina (Et_3N) a la mezcla de reacción, como se describe en la Figura 8. Después de la desprotonación del N-1 de la hidrazona el bromo del C-3 es removido permitiendo que se genere el intermediario nitrilimínico el cual posee una diferencia de cargas entre los dos nitrógenos de la especie. Este dipolo es el que finalmente atacará al doble enlace [6,6] del fullereno para formar el anillo pirazolínico disustituido en su superficie. Estos procesos se llevaron a cabo en atmosfera inerte de argón y temperaturas próximas a los 0 °C para asegurar que el tiempo de vida del intermediario fuera suficiente para reaccionar con el C_{60} . Esta reacción se llevo a cabo en tolueno ya que el fullereno posee una mejor solubilidad en este solvente.



Esquema 2. Reacción para la formación de **4**.

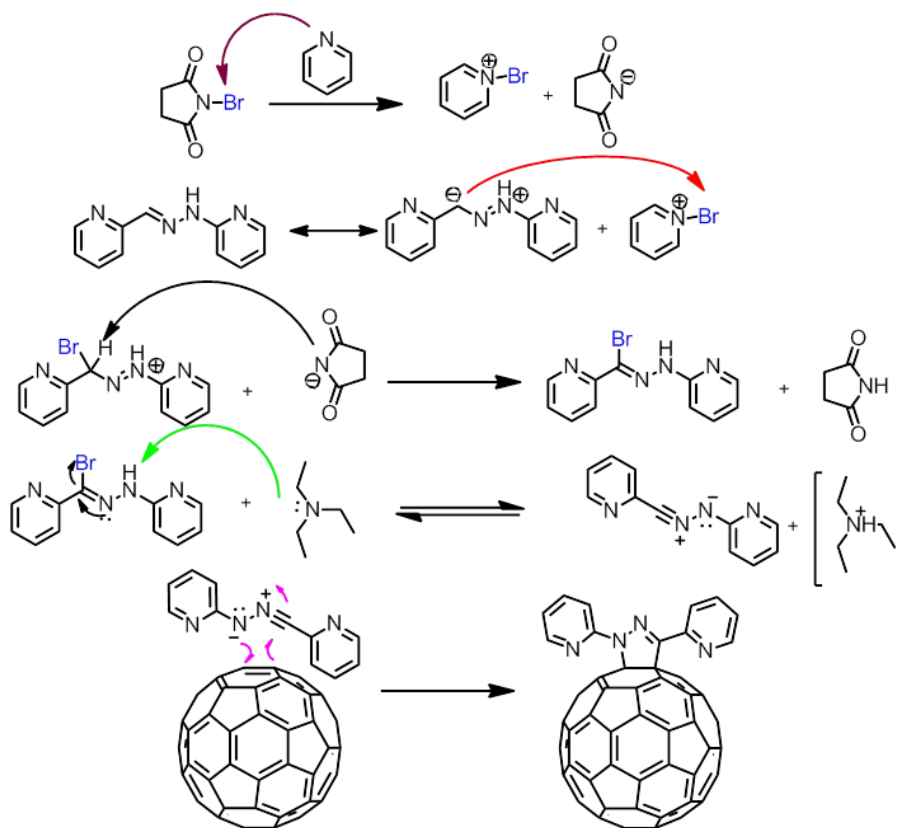


Figura 8. Mecanismo de reacción para la formación de 4

La mezcla de reacción se dejó en agitación constante durante 4 horas y se le hizo seguimiento por cromatografía de capa delgada usando como eluyente cloroformo, de donde se concluyó que la reacción había finalizado al observar la aparición de 2 puntos además del fullereno. Las fracciones se purificaron y analizaron posteriormente. Para la última fracción resultante de la purificación con columna cromatográfica se encontró que el espectro de RMN protónico poseía señales que integraban para 8 protones como se esperaba para el aducto pirazolínico. Las señales entre 7.5 y 7.7 ppm se deben impurezas en el solvente.

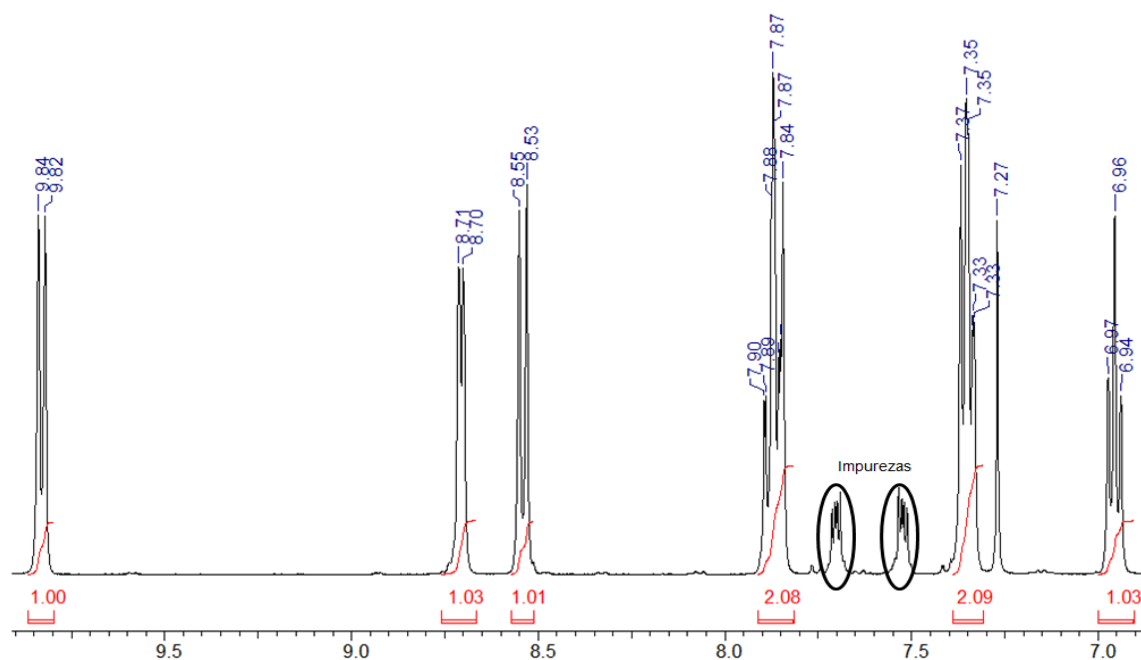


Figura 9. Región aromática del espectro de RMN protónico del producto de la reacción con la bispiridinhidrazona y C_{60} en $CDCl_3$.

En el espectro de ^{13}C se observaron 11 señales de las cuales 3 desaparecían en el experimento DEPT-135 lo cual era un indicio para la formación de una estructura cíclica, con 3 carbonos cuaternarios como se esperaba para el aducto; sin embargo, no se observaron las señales características para los derivados de fullereno entre 142 y 146 ppm, correspondientes a la pérdida de la simetría de la estructura.^[39]

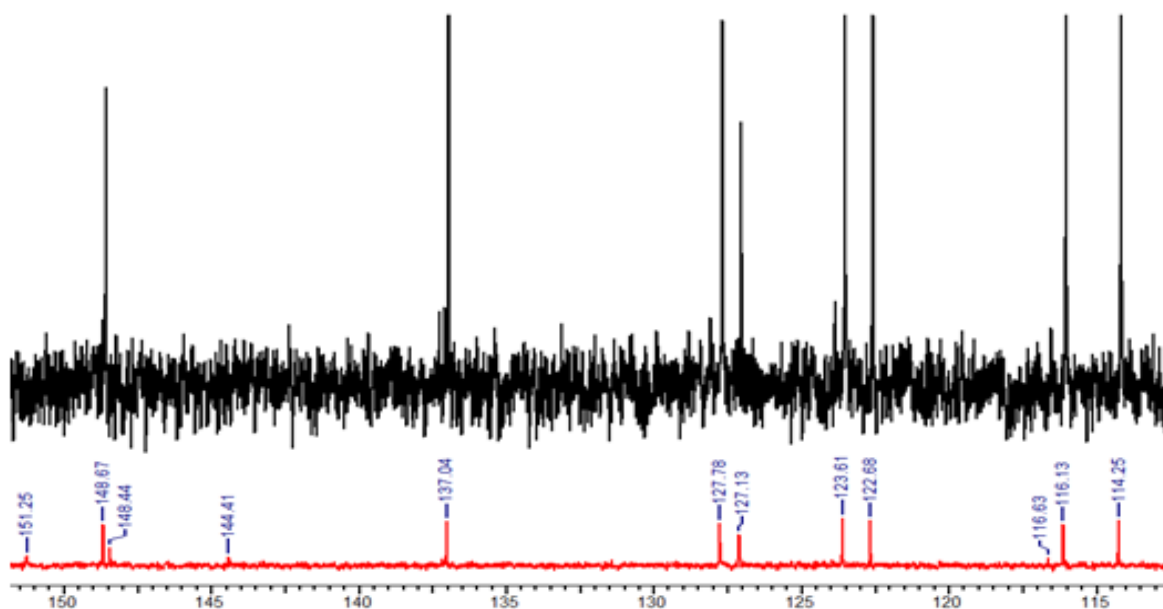


Figura 10. Región aromática del espectro de RMN ^{13}C (rojo) y DEPT-135 (negro) del producto de la reacción con la bispiridinhidrazona y C_{60} en CDCl_3 .

Los resultados obtenidos fueron contradictorios porque a pesar de encontrar las señales adecuadas en el RMN protónico no se tenían las señales esperadas en el espectro de RMN- ^{13}C , así que se realizó el análisis elemental al compuesto que se presumía era la fulleropirazolina, obteniéndose valores muy distantes de los teóricos (Tabla 1).

Tabla 1. Análisis elemental para el compuesto obtenido de la primera reacción

	%C	%N	%H
Teórico	88.74	8.28	2.98
Experimental	66.84	23.38	4.71

Esta discrepancia en los valores posiblemente se debe a que el mecanismo de reacción propuesto no se llevó a cabo, el dipolo nitrilimínico no atacó al fullereno

sino que prefirió reaccionar con otro dipolo presente en el medio para formar un anillo de 6 miembros como se muestra en la Figura 11.

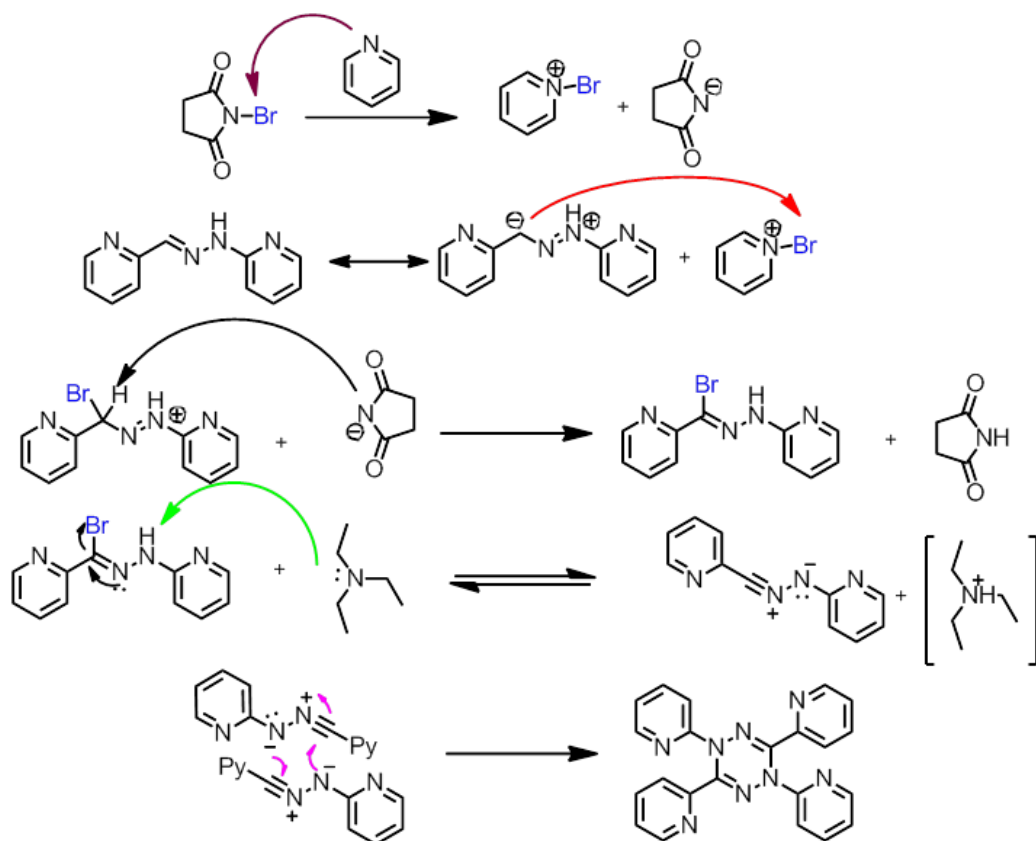


Figura 11. Mecanismo de formación de la 2,3,5,6-tetrapiridin- 1,2,4,5-tetrazina

Para comprobarlo se realizó espectrometría de masas (MALDI-TOF) a la muestra, encontrándose el pico del ión molecular a 392 y otro pico a 198 m/z lo cual coincide con la masa de la tetrazina y de la ruptura de la misma.

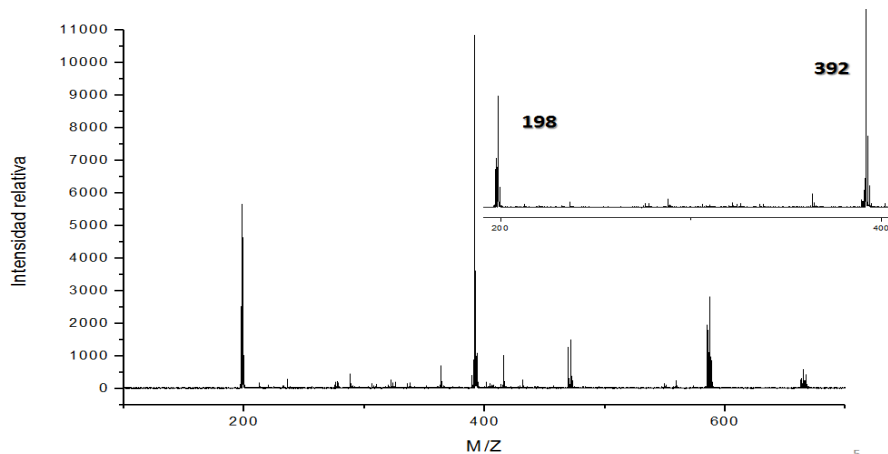
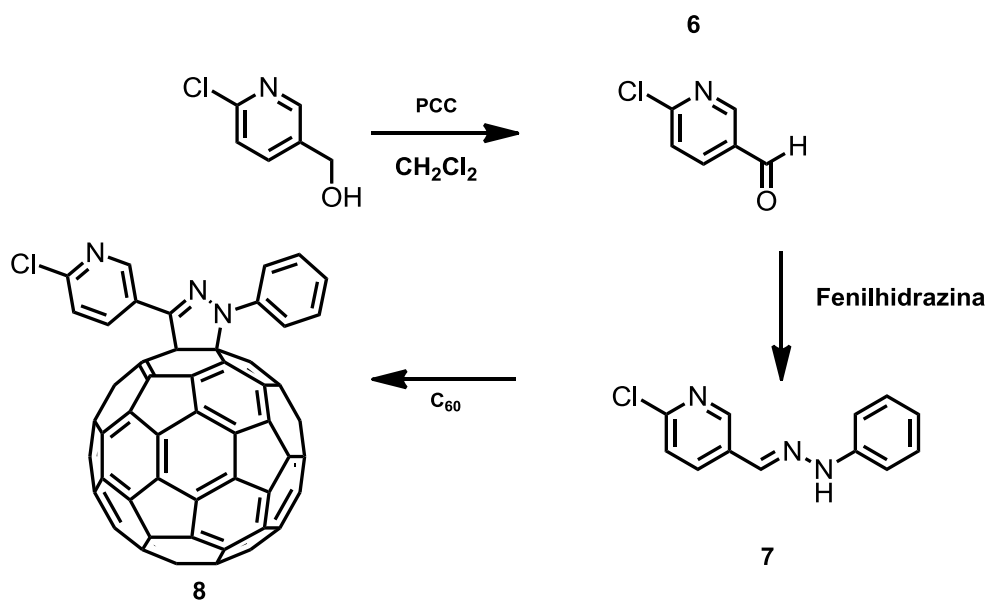


Figura 12. Espectro de masas (MALDI-TOF) de la 2,3,5,6-tetrapiridin- 1,2,4,5-tetrazina

La búsqueda de un fullerero-derivado no se detuvo aún después del intento fallido de la primera síntesis. Se planteó otra ruta sintética (Esquema 3) con miras a obtener una fulleropirazolina que, además de poseer nuevas propiedades electroquímicas, hospedara un grupo apto para su posterior funcionalización.



Esquema 3. Ruta sintética para la obtención de **8**

Esta síntesis comprendió la preparación y caracterización de los precursores del dipolo, para lo cual se partió del 2-cloro-5-hidroxipicolina y sometió a una oxidación suave con el clorocromato de piridinio (PCC), obteniéndose un mejor resultado que con otros agentes oxidantes como el dióxido de manganeso. Posteriormente, este aldehído fue condensado con fenilhidrazina para formar la hidrazona **7**. Estos productos fueron purificados y caracterizados por FT-IR, RMN protónico, ^{13}C y 2D. Al analizar los espectros de RMN- ^1H se observa el sigulete del hidrógeno unido al grupo carbonilo a 10.10 ppm el cual se desplaza a campo más alto en la hidrazona **7** debido a la formación del enlace imino, de igual forma se aprecia la aparición de un singulete en 7.69 ppm correspondiente para el protón N-H del grupo hidrazona (Figura 13).

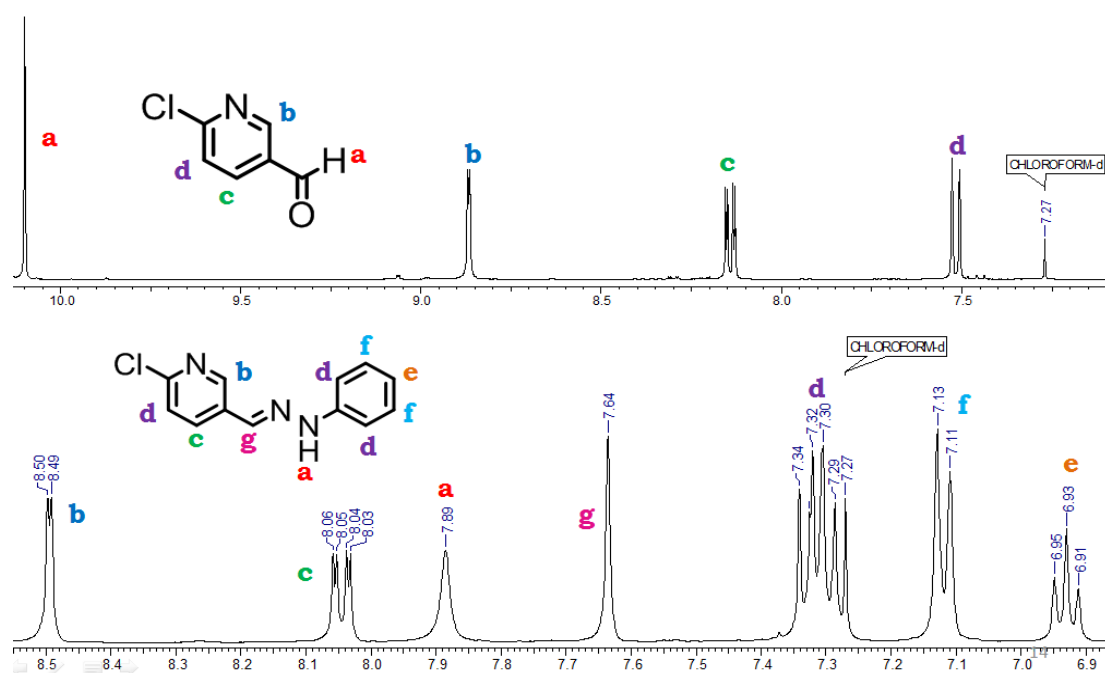


Figura 13. Expansión de los espectros de RMN protónico de los compuestos obtenidos en CDCl_3 . Arriba: 6-cloronicotinaldehído. Abajo: 2- cloro-5-((2- fenilhidrazono)metil)piridina.

Una vez obtenida la hidrazona **7** se procedió a llevar a cabo la cicloadición 1,3-dipolar con el fullereno siguiendo el mismo procedimiento que para la reacción del

Esquema 2. Esta vez la mezcla de reacción después de 1 hora cambió de color y se tornó marrón oscuro, al realizar el seguimiento por placa en tolueno se observó la aparición de dos puntos además del fullereno. Cada fracción fue separada empleando cromatografía de columna usando como eluyente una mezcla 3:1 Tolueno-Hexano. Los espectros de RMN monodimensional de las fracciones purificadas señalaron que uno de ellos era el compuesto **8** (Figura 14 y 15). Se pueden observar las señales correspondientes a los protones a y b del anillo piridínico como dobletes ubicados en 7.87 y 9.32 ppm respectivamente, además de un doblete en 8.53 ppm correspondiente al protón c de ese mismo anillo el cual se desplaza a campo más bajo debido al efecto meta inductor del Cl y la correlación a J4 con el hidrógeno b del anillo piridínico.

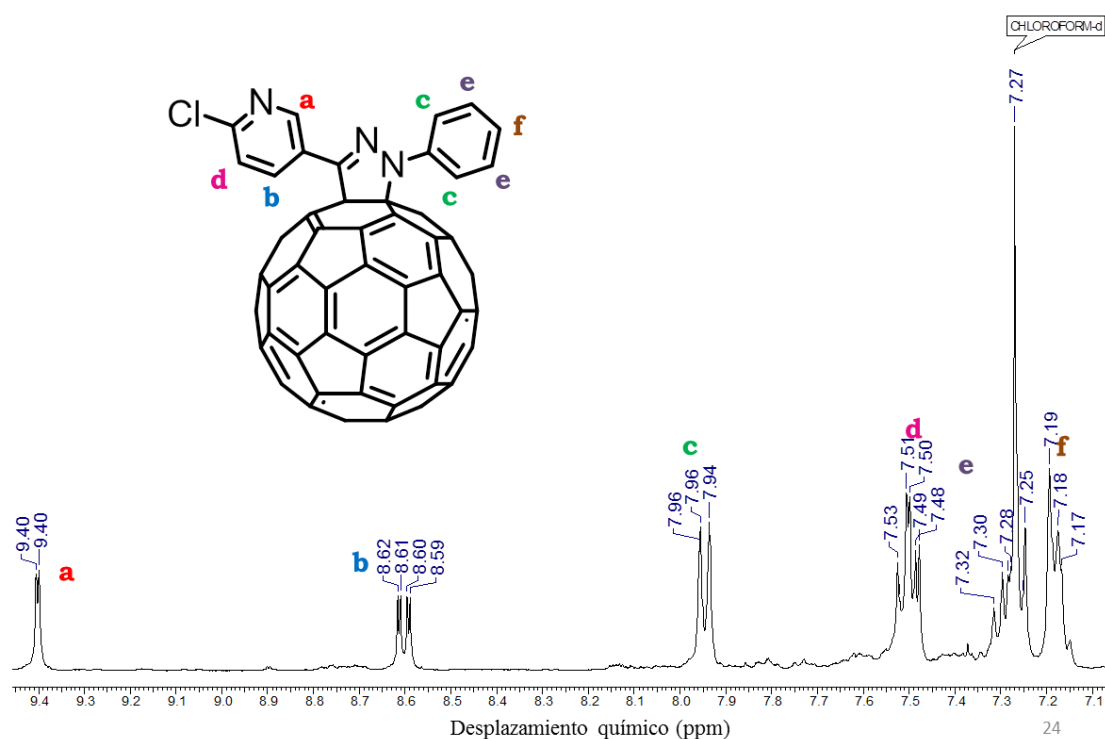


Figura 14. Región aromática del espectro de RMN protónico del compuesto **8** en CDCl₃

Los RMN ¹³C de **8** se observaron las señales correspondientes a la pérdida de la simetría de los carbonos del fullereno entre 142 y 146 ppm y alrededor de 42

señales en total de las cuales solo se conservan 8 señales de los sustituyentes del anillo pirazolínico.

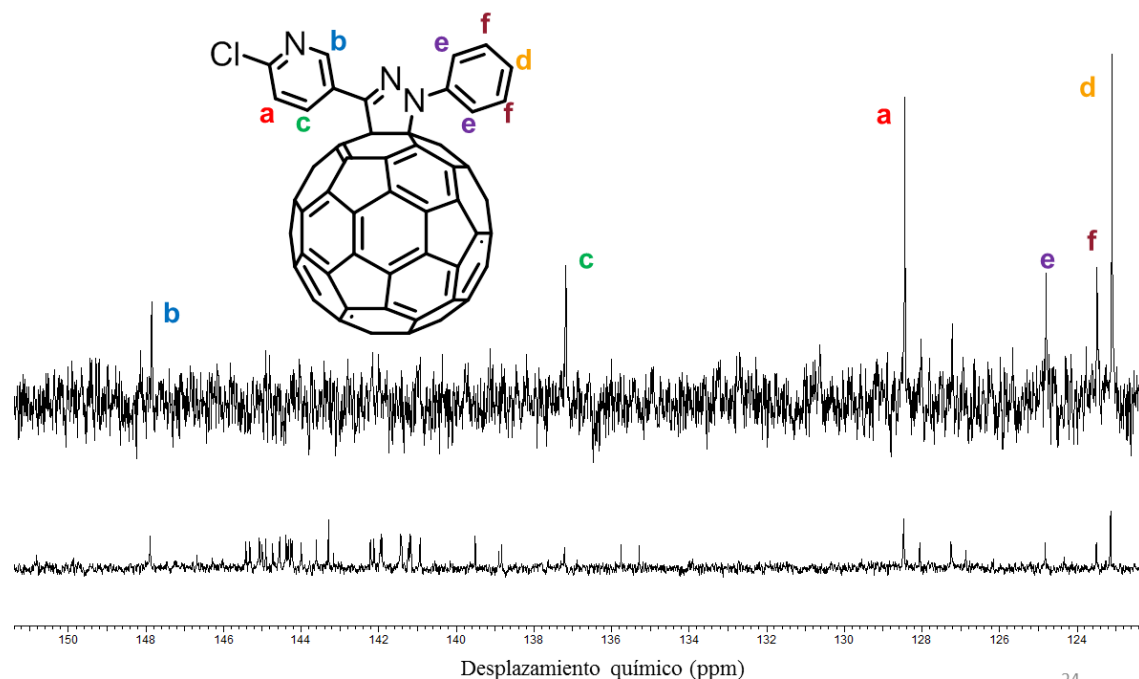


Figura 15. Región aromática del espectro de RMN ^{13}C y DEPT-135 del compuesto **8** en CDCl_3 .

Por otra parte, los espectros de FT-IR presentados en la Figura 16 muestran la desaparición de las bandas de vibración de tensión de los enlaces $-(\text{C}=\text{O})-\text{H}$ y $\text{C}=\text{O}$ del aldehído **6** a 3082 y 1696 cm^{-1} respectivamente al formarse la hidrazona **7** la cual se caracteriza por las tensiones de los enlaces $\text{N}-\text{H}$ a 3269 cm^{-1} y $\text{C}=\text{N}$ alrededor de los 1600 cm^{-1} . Tanto en los precursores como en el producto **8** se aprecia la banda propia de los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$ en la región de los 800 cm^{-1} , adicionalmente para este compuesto se tiene la banda distintiva del C_{60} ^[26] alrededor 530 cm^{-1} .

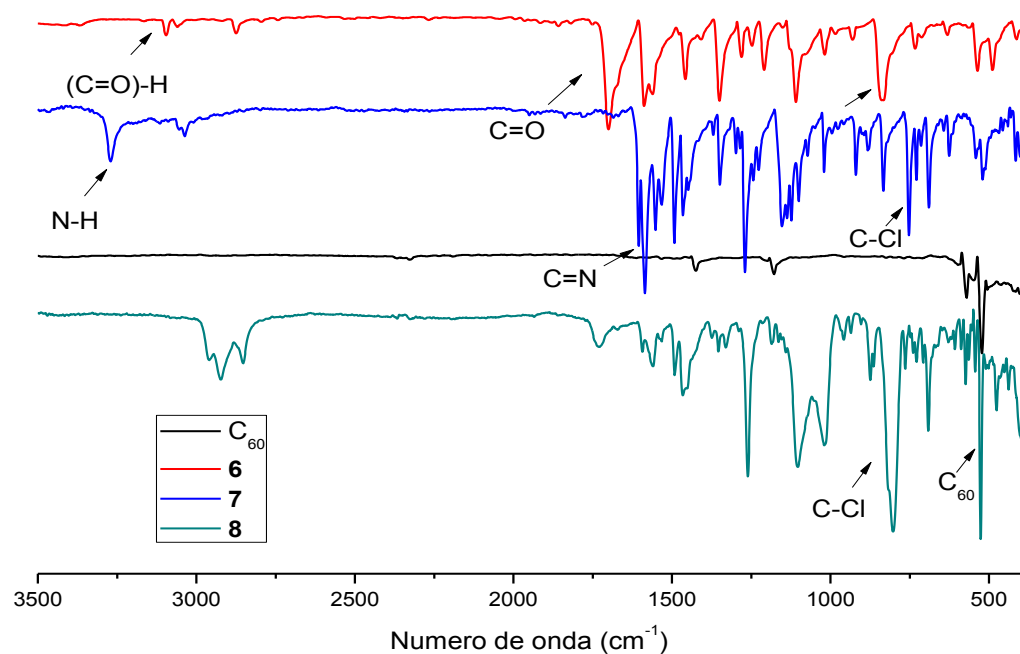


Figura 16. Espectros de FT-IR para los compuestos **6**, **7**, **8** y el C₆₀ en pastillas de KBr.

7.2. Estudios electroquímicos

Una vez que se corroboró espectroscópicamente la obtención del compuesto **8**, éste fue estudiado electroquímicamente mediante voltamperometría cíclica y de onda cuadrada. Se observaron 5 reducciones (ver Tabla 2), de las cuales las 2 primeras se determinó que la primera es reversible por voltamperometría cíclica, lo cual concuerda con lo esperado para un fullereno-derivado.

Tabla 2. Potenciales de reducción del compuesto **8** y C₆₀ a 0.1 mV en DMF-Tolueno.

Compuesto	Ered ₁ (V)	Ered ₂ (V)	Ered ₃ (V)	Ered ₄ (V)	Ered ₅ (V)
8	-0.82	-1.31	-1.92	-2.21	-2.52
Fullereno prístino	-0.91	-1.46	-2.01	-2.30	-

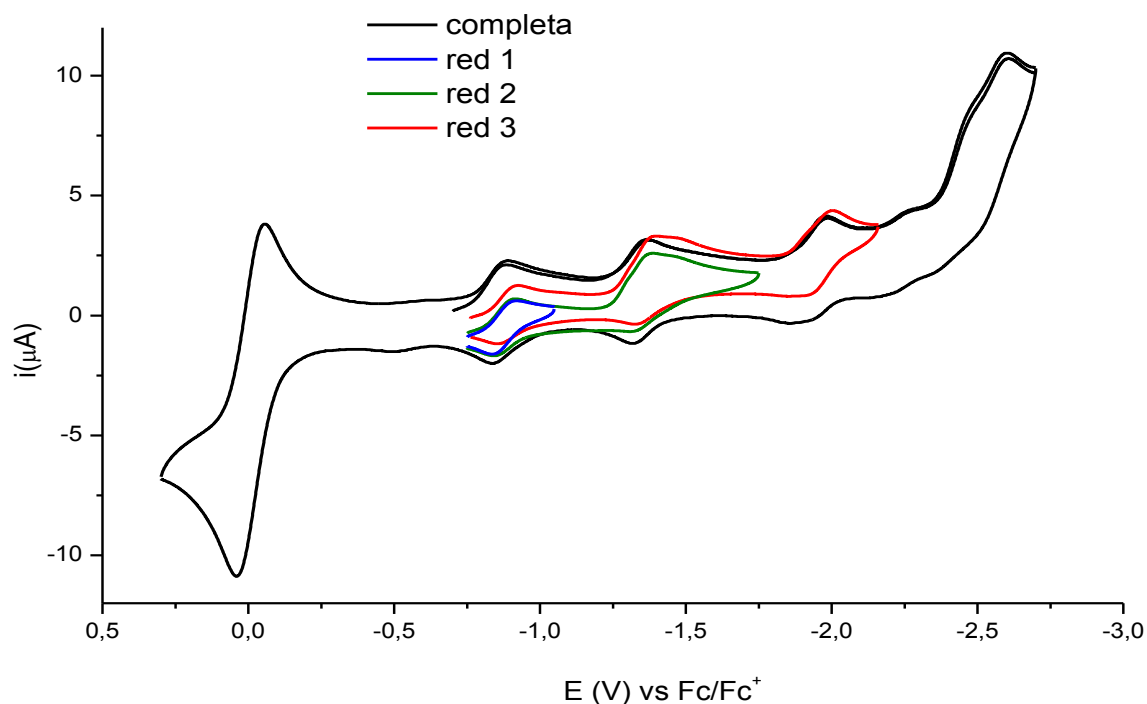


Figura 17. Voltamperograma cíclico para el compuesto **8** a 0.1V con un electrodo de carbono vítreo en una mezcla 1:1 DMF-Tolueno.

En la Figura 18 se puede observar que **8** presenta perfiles de reducción alrededor de 100 mV más negativos para la 1^{ra}, 2^{ra} y 3^{ra} reducción que para el fullereno sin funcionalizar. Esto se interpreta como una mejora en la capacidad para aceptar electrones con respecto del C₆₀ prístino, lo que se atribuye a la unión directa de átomos mucho más electronegativos que el carbono, como el nitrógeno del anillo pirazolínico; adicionalmente, aunque el sustituyente del C-3 es una especie electroattractora como la piridina, no se observa un desplazamiento anódico de las señales ya que éste grupo está enlazado en la posición 5 del anillo, en el cual el efecto electroattractor es menor y dada la posición *para* del cloro con respecto del enlace con la pirazolina, se puede considerar que tiene un efecto inductivo electrodonor. La señal en 0 V corresponde al ferroceno, el cual fue empleado como referencia interna.

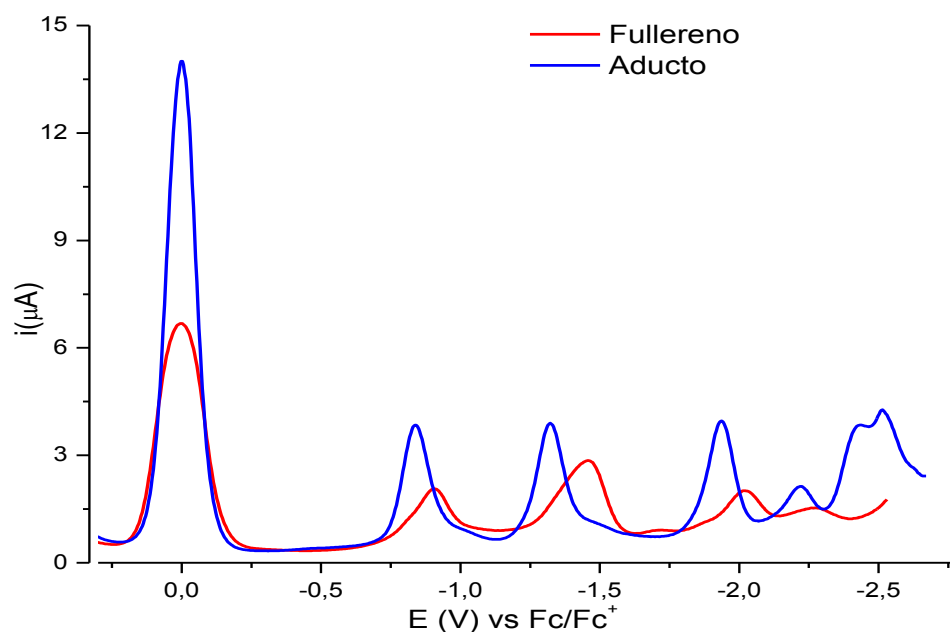


Figura 18. Voltamperograma de onda cuadrada para **8** (azul) y C_{60} (rojo) a 0.1V en una mezcla 1:1 DMF-Tolueno empleando un electrodo de carbono vítreo.

Adicionalmente se obtuvieron voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido donde se observó que el carácter irreversible de la tercera reducción se incrementa al aumentar la velocidad de barrido, se pueden observar los picos de corriente catódicos y anódicos para la segunda reducción aumentan su separación cuando se aplican velocidades más altas, por lo que se determina que es cuasi-reversible. Este comportamiento puede deberse a que estas reducciones estén condicionadas por orbitales resultantes de la interacción entre el fragmento pirazolínico y el fullereno. La primera reducción del compuesto **8** es completamente reversible incluso a altas velocidades de barrido (Figura 19).

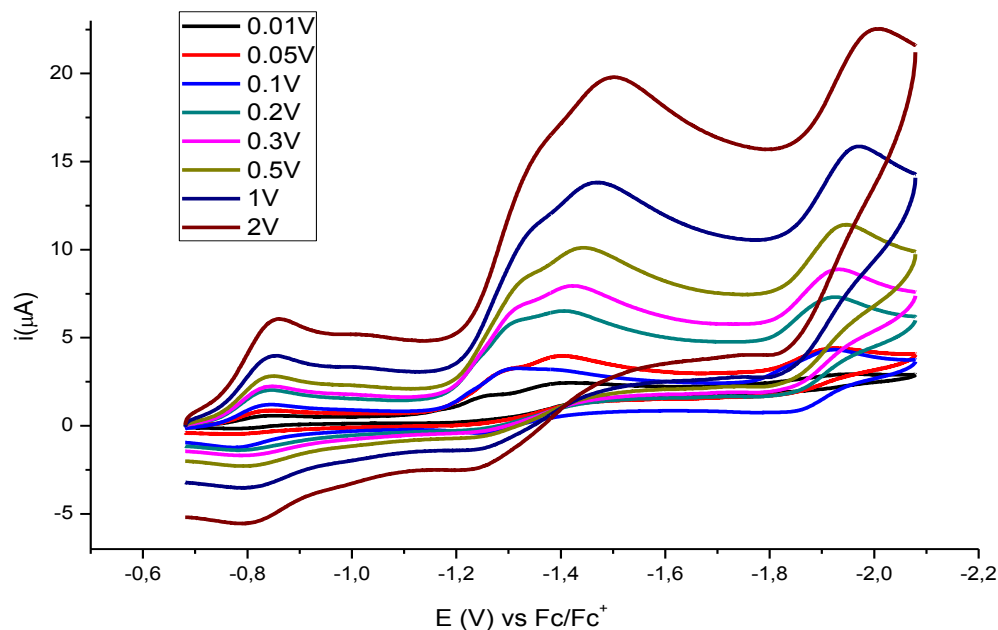


Figura 19. Voltamperograma cíclico de **8** a diferentes velocidades de barrido empleando las mismas condiciones de estudio con un electrodo de carbono vítreo y usando como referencia ferroceno.

7.3. Estudios fotofísicos

Con el fin de conocer algunas de las propiedades ópticas del compuesto **8** se tomaron espectros de UV-Vis en diferentes solventes los cuales se observan en la Figura 19. El incremento en la polaridad del solvente hace que se produzca un corrimiento batocrómico de alrededor 4 nm lo que concuerda con un proceso de transferencia de carga. El ΔE aproximado entre el HOMO-LUMO se calculó considerando el espectro en cloroformo a una longitud de onda de 481 nm obteniéndose un valor de 2.5 eV.

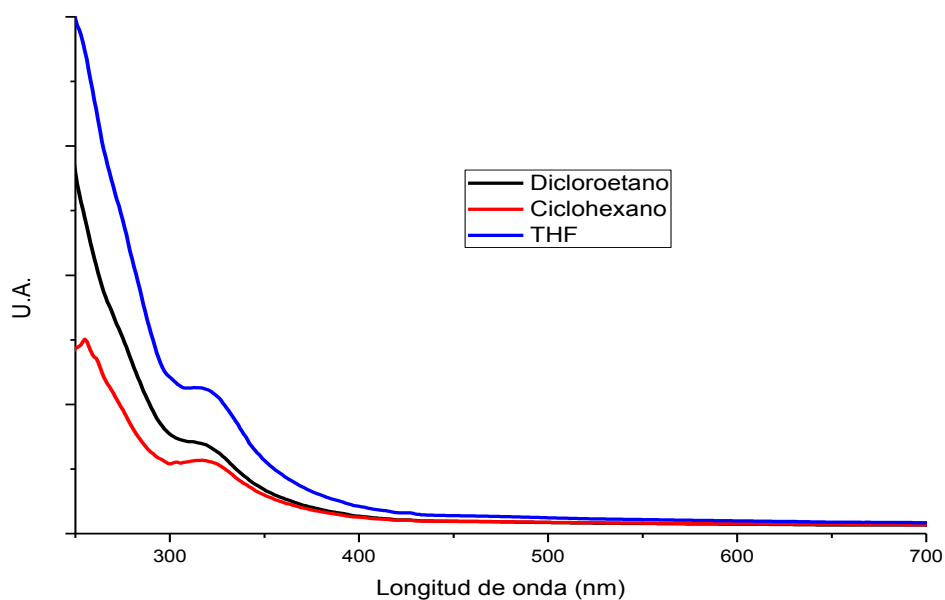


Figura 20. Espectro UV-Vis para **8** en diferentes solventes.

Generalmente para los fulleros-derivados en los espectros de absorción se pueden apreciar las bandas de cada componente de la molécula como una superposición; sin embargo para **8** se observa una atenuación de la banda ancha de absorción característica del fullereno entre 500 y 600 nm, lo cual es señal de la interacción entre los estados basales de los sistemas π de ambas partes (el C_{60} y la azometinimina).

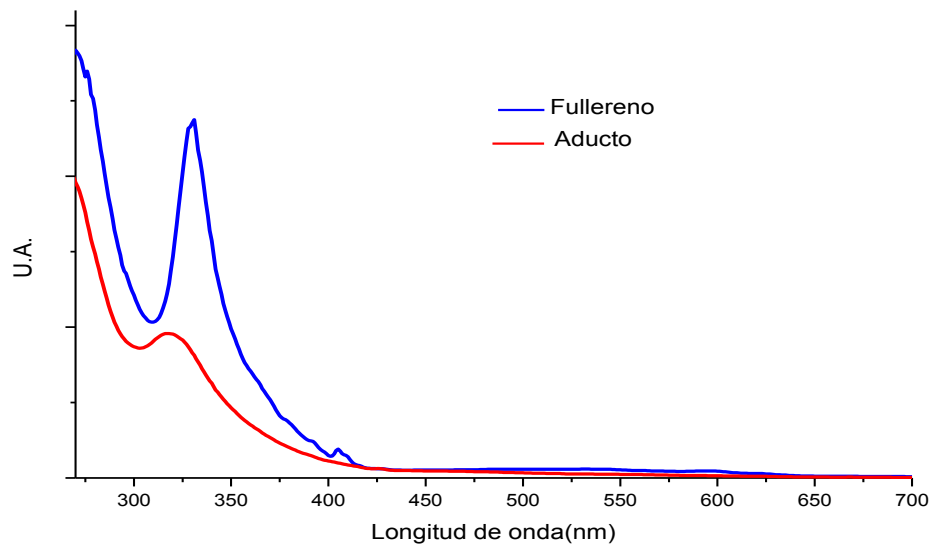


Figura 21. Espectro de UV-Vis para el compuesto **8** y el C₆₀ en cloroformo.

De igual forma los estudios de fluorescencia mostraron un máximo de absorción alrededor de los 285 nm y la ausencia de bandas en la región de los 500 a 600 nm, indicando que la forma de desactivación favorecida es la transferencia de energía desde el estado de singlete excitado de la hidrazona hacia el fullereno y una atenuación de la fluorescencia debida probablemente a la donación desde el nitrógeno sp³ de la pirazolina.

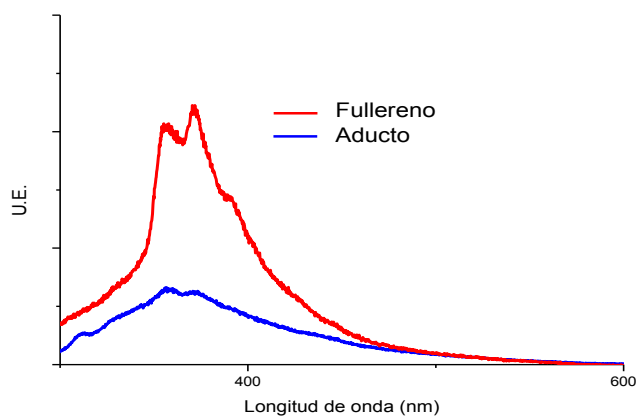


Figura 22. Espectro de fluorescencia del compuesto **8** y C₆₀ excitados a 285 nm.

7.4. Perspectivas

Todos los estudios realizados señalan que el compuesto **8** podría presentar ventajas con respecto de su homólogo C_{60} a la hora de ser incorporado en sistemas de separación de carga o estructuras supramoleculares. Este compuesto posee un grupo halógeno en la posición *orto* del anillo piridínico que permite la posterior sustitución del mismo por grupos de diferente clase como el que se presenta en la Figura 23.

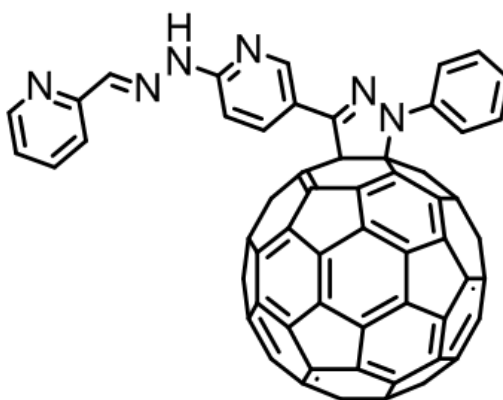


Figura 23. Posible derivado del compuesto **8**

Por otra parte la estructura de la tetrazina sintetizada en este proyecto permite pensar en la formación de complejos metálicos como el de la Figura 24 ya que es un sistema que puede ser empleado como un ligando tridentado.

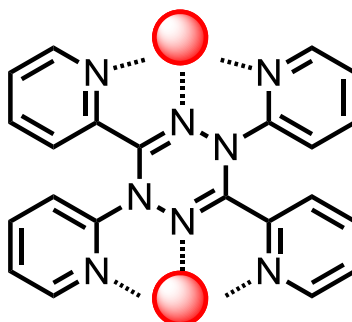


Figura 24. Complejos metálicos que podrían formarse a partir de la 2,3,5,6-tetrapiridin-1,2,4,5-tetrazina

Adicionalmente el método de síntesis empleado para la preparación de ésta molécula podría usarse para construir estructuras similares a la tetrazina útiles en el ensamblaje de sistemas más complejos como polímeros con diversos puntos de coordinación como el que se plantea en la Figura 25.

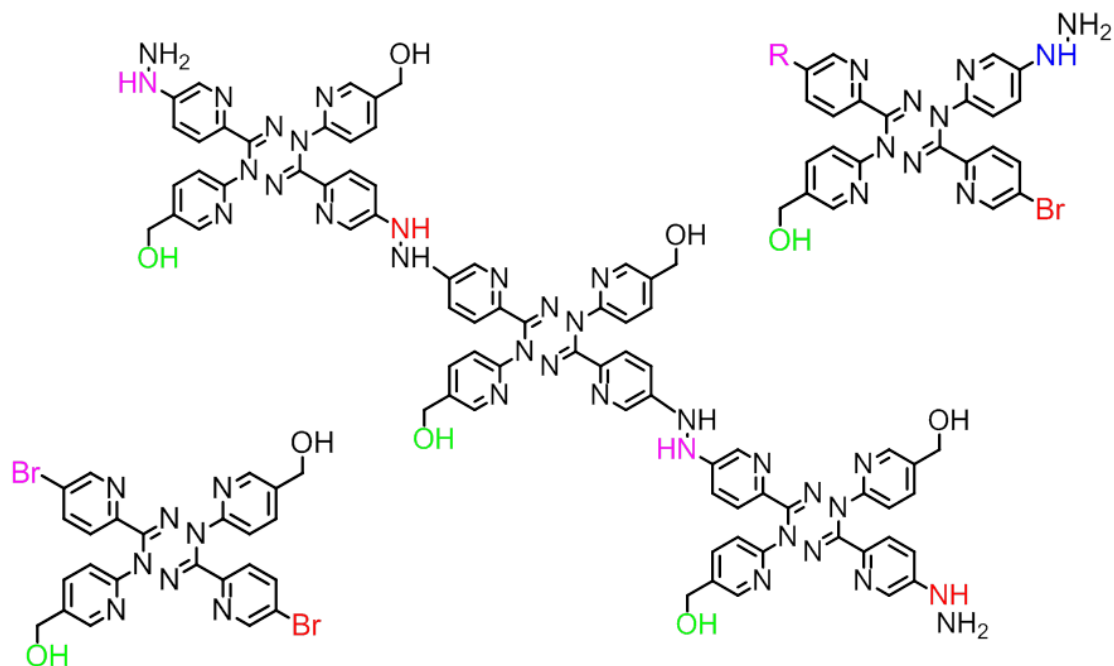


Figura 25. Tetrazinas sustituidas para la formación de polímeros con puntos de coordinación.

8. CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos nuevos sistemas 1-fenil-3-(6-cloronicotin)pirazolina[6,6]fullereno(C₆₀-I) y 2,3,5,6-tetrapiridin- 1,2,4,5-tetrazina mediante cicloadición 1,3-dipolar empleando un solvente polar aprótico y generando *in situ* el dipolo a partir de la hidrazona correspondiente utilizando NBS y trietilamina.

La nueva fullero pirazolina **8** posee un grupo haluro susceptible de ser sustituido y la tetrazina **5** tiene 3 puntos de coordinación, éstas características les permitirán ser incorporadas a sistemas supramoleculares.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron completamente empleando RMN (¹H, ¹³C y 2D) mostrando las señales características para los fulleroderivados como las señales de la pérdida de simetría del C₆₀ en el ¹³C al ser funcionalizado y los protones correspondientes a la tetrazina. Adicionalmente los análisis elementales corroboraron el contenido de carbono y nitrógeno esperado para ambos compuestos y en los espectros de FT-IR se observaron las bandas de vibración – C=N– del anillo pirazolínico.

El fulleroderivado sintetizado posee 5 picos de reducción los cuales están a potenciales más positivos que los de su precursor sin funcionalizar, lo cual significa una mayor facilidad para aceptar electrones y lo perfila como un compuesto de utilidad en sistemas D-A o de separación de carga.

Los estudios fotofísicos mostraron que las transiciones electrónicas al interior de la molécula están dominadas por una fuerte interacción entre ambas partes de la misma, lo cual se ve reflejado en un perfil de absorción UV-Vis con un máximo más próximo a la región del UV (285 nm) y otra región de absorción alrededor de 480 nm. La fluorescencia se ve atenuada con respecto del fullereno prístino debido al efecto del nitrógeno sp³ del anillo pirazolínico.

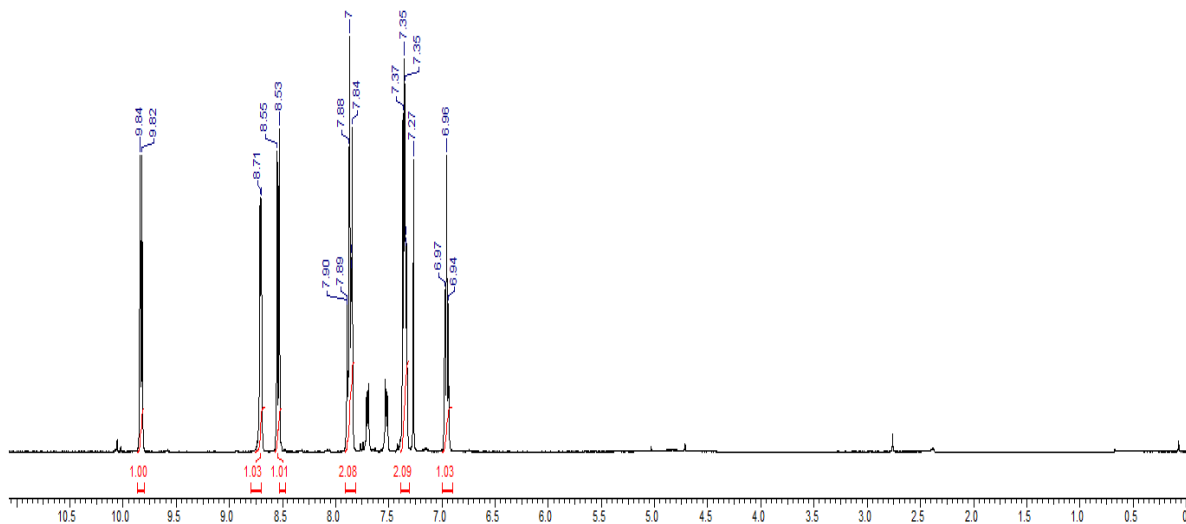
9. REFERENCIAS

- [1] Huisgen, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, 2, 565.
- [2] Gothelf, K. V.; Jørgensen, K. A. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 863.
- [3] Huisgen, R. J. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2291.
- [4] Firestone, R. A. *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 2285.
- [5] Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 223.
- [6] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, 318, 162
- [7] Xie, Q.; Perez-Cordero, E.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3978.
- [8] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fotstiropoulos, K.; Huffman, D. R. *Nature* **1990**, 347, 354.
- [9] Segura, J. L.; Giacalone, F.; Gómez, R.; Martín, N.; Guldi, D. M.; Luo, C.; Swartz, A.; Riedel, I.; Chirvase, D.; Parisi, J.; Dyakonov, V.; Serdar Sariciftci, N.; Padinger, F. *Mater. Sci. Eng.: C* **2005**, 25, 835.
- [10] Meidine, M. F.; Avent, A. G.; Darwish, A. D.; Kroto, H. W.; Ohashi, O.; Taylor, R.; *Chem. Soc., Perkin Trans.* **1994**, 2, 1189.
- [11] Drovetskaya, T.; Reed, C. A. *Tetrahedron Lett.* **1975**, 36, 7971.
- [12] Meier, M. S. *Tetrahedron* **1992**, 52, 5043.
- [13] Irngartinger, H.; Weber, A. *Liebigs Ann.* **1996**, 1845.

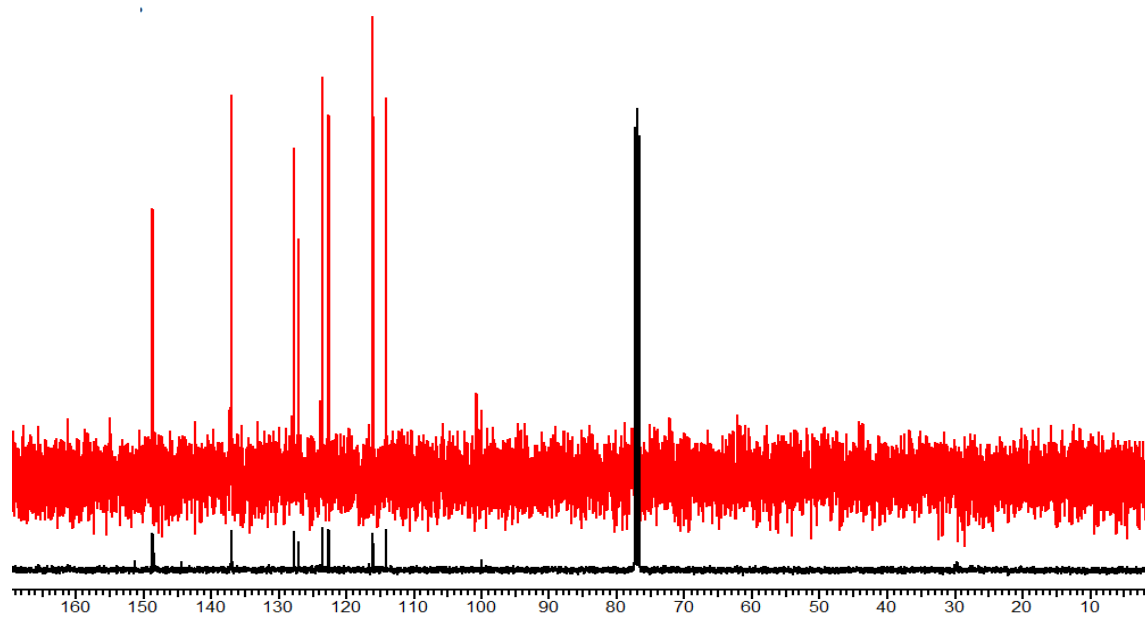
- [14] Nuber, B.; Hampel, F. *Chem. Commun.* **1996**, 1799.
- [15] Delgado, J. L.; Oswald, F.; Cardinali, F.; Langa, F.; Martín, N. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 3184.
- [16] Matsubara, Y.; Tada, H.; Nagase, S.; Yoshida, Z. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5372.
- [17] Modin, J.; Johansson, H.; Grennberg, H. *Org. Lett.* **2005**, 7, 3977.
- [18] Langa, F.; de la Cruz, P.; Espildora, E.; de la Hoz, A.; Bourdelande, Martín, N. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 5033.
- [19] Echegoyen L.; Echegoyen, L. E. *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 593.
- [20] Delgado, J. L.; Martín, N.; De la Cruz, P.; Langa, F. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 5232.
- [21] Langa, F.; de la Cruz, P.; Delgado, J. L.; Espíldora, E.; Escalonilla, M. J. G.; De la Hoz, A. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2130.
- [22] Armaroli, N.; Accorsi, G.; Gisselbrecht, J. P.; Gross, M.; Krasnikov, V.; Tsamouras, D.; Hadziioannou, G.; Gomez-Escalonilla, M.; Langa, F.; Eckert, J. F.; Nierengarten, J. F. *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 2077.
- [24] Katritzky, A. R. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*; Press, P., Ed.; Oxford, 1986.
- [25] Kaim, W. *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 230, 127.
- [26] Dalloul, H. M.; Abu-Shawish, H. M. *Org. Commun.* **2008**, 1, 1.
- [27] Audebert, P.; Sadki, S.; Miomandre, F.; Clavier, G.; Claude Vernires, M.; Saoud, M.; Hapiot, P. *New J. Chem.* **2004**, 28, 387.

- [28] Keller, P. A. *C.R. Chim.* **2006**, 9, 1100.
- [29] Delgado, J. L.; Langa, F. J. *Org. Chem.* **2008**, 35, 3184.
- [30] Kuzmany, H., Winkler, R., Pichler, R. *J. Phys. Condens. Matter.* **1995**, 7, 6601.

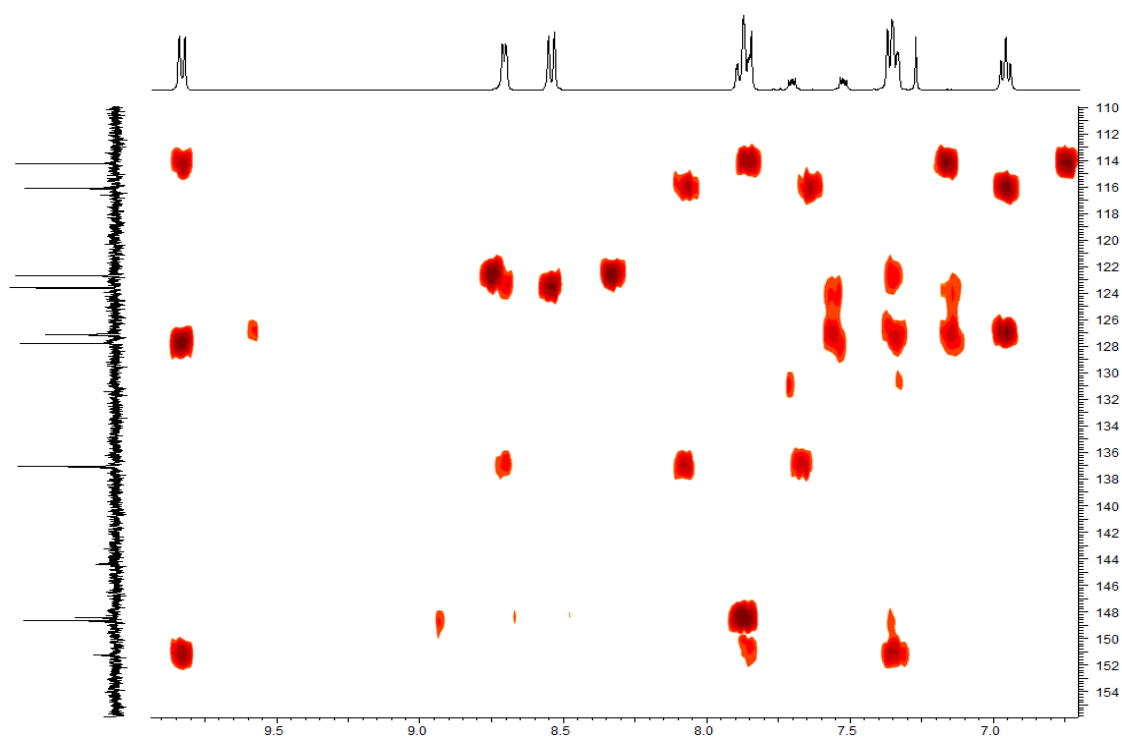
10. ANEXOS



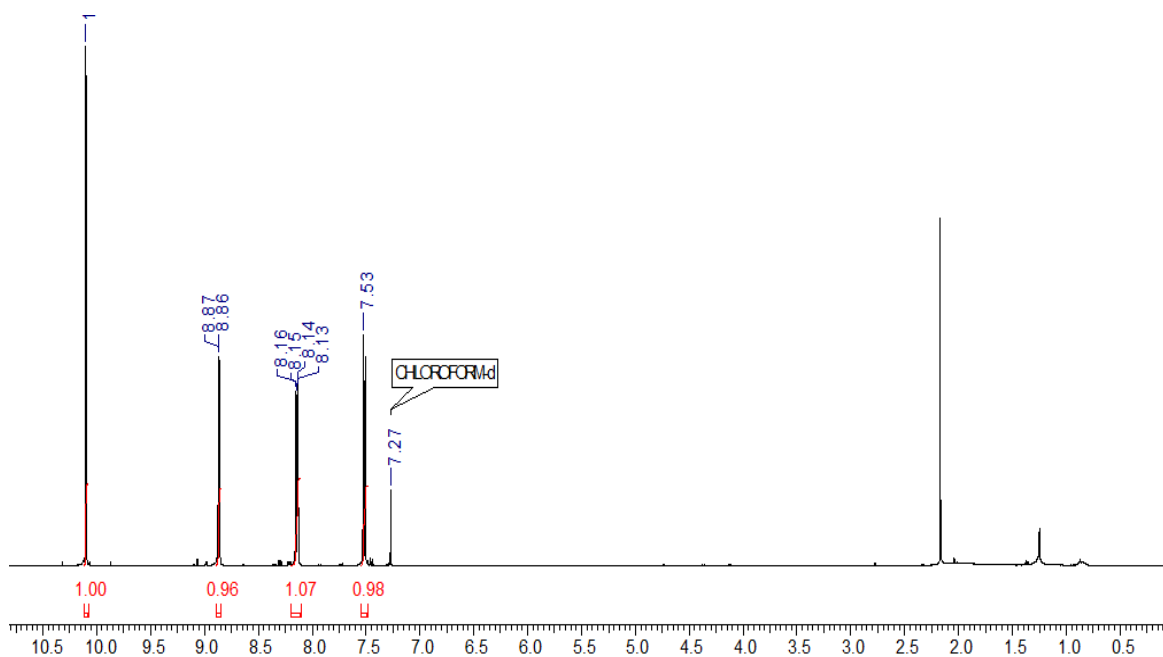
Anexo 1. Espectro RMN protónico de la tetrazina **5** en CDCl₃.



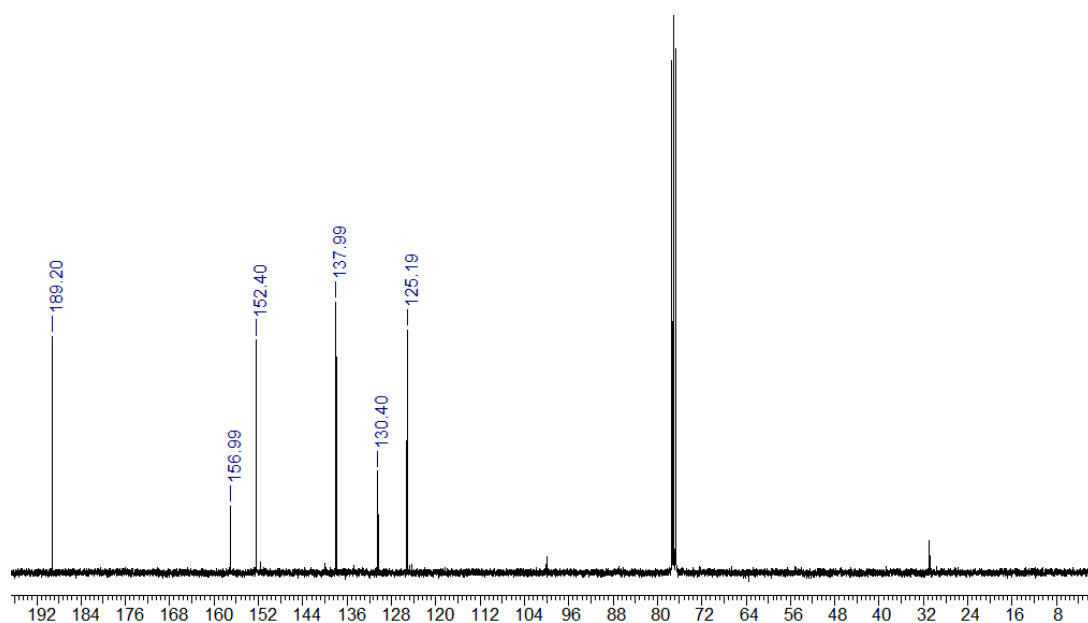
Anexo 2. Espectro RMN ¹³C (negro) y DEPT-135 (rojo) de la tetrazina **5** en CDCl₃.



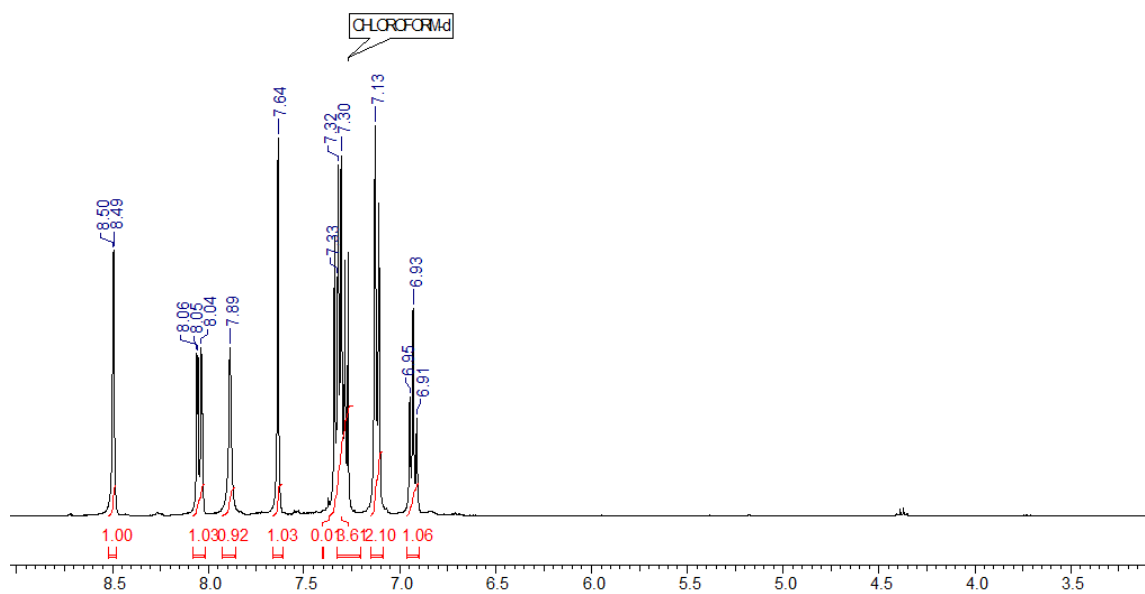
Anexo 3. Espectro de RMN HMBC de la tetrazina **5** en CDCl_3 .



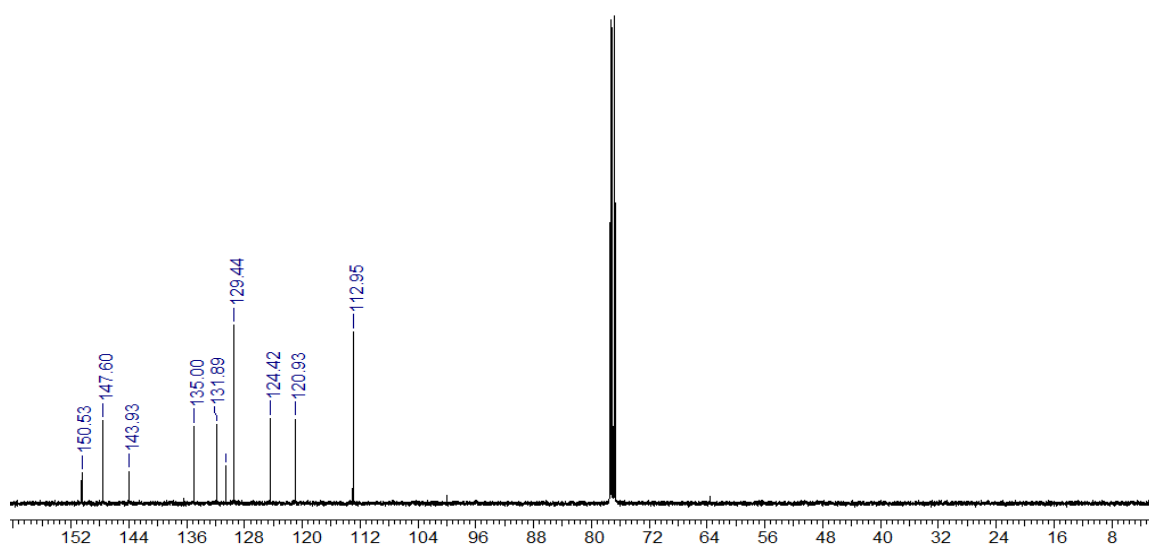
Anexo 4. Espectro de RMN protónico del compuesto **6** en CDCl_3 .



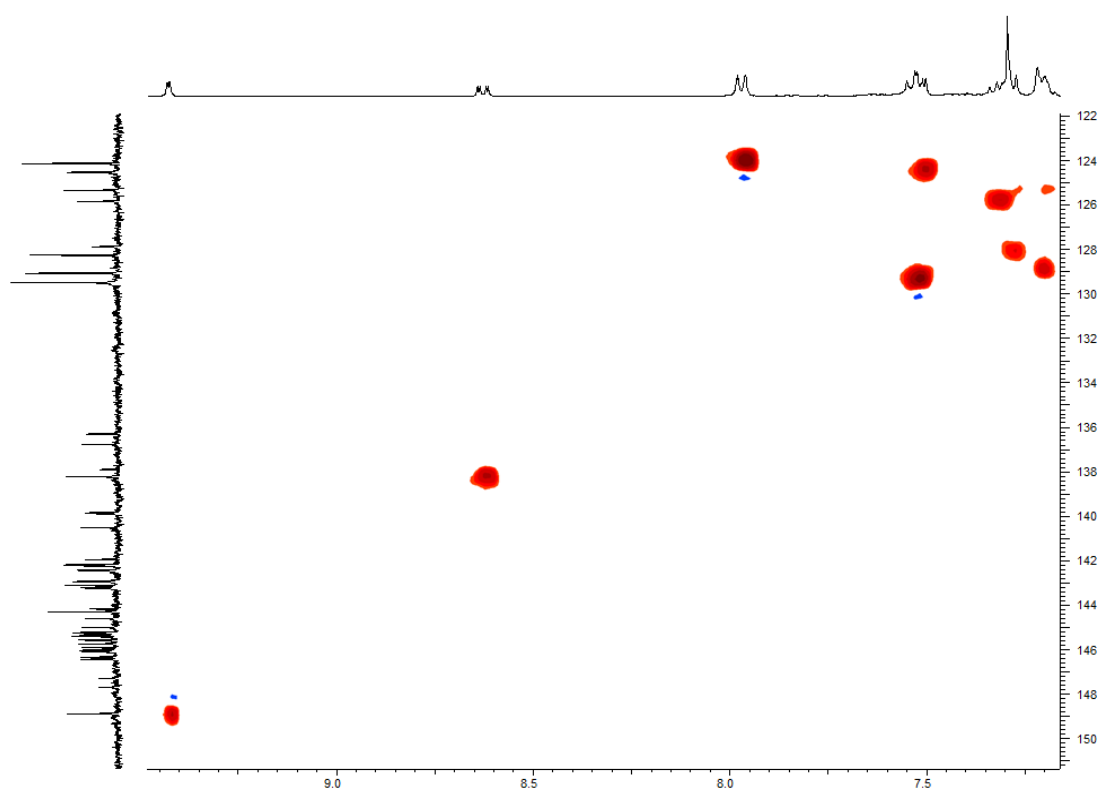
Anexo 5. Espectro RMN ¹³C de compuesto **6** en CDCl₃.



Anexo 6. Espectro RMN protónico del compuesto **7** en CDCl₃.



Anexo 7. Espectro RMN ^{13}C de compuesto **7** en CDCl_3 .



Anexo 8. Espectro de RMN HMBC del compuesto **8** en CDCl_3 .