

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**DESARROLLO DE METODOLOGÍA SUSTENTABLE DE SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDA DEL
COMPUESTO CÍCLICO DIBENZO[6,8:15,17]DITIOFEN[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-TETRAOXA
CICLOOCTADECANONANO (DBDTTOC-18), MONÓMERO UTILIZADO EN LA SÍNTESIS DE
POLÍMEROS CONDUCTORES**

Danery José Díaz Maldonado

Químico

Guatemala, Julio de 2023

**UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y FARMACIA**

**DESARROLLO DE METODOLOGÍA SUSTENTABLE DE SÍNTESIS ASISTIDA POR MICROONDA DEL
COMPUESTO CÍCLICO DIBENZO[6,8:15,17]DITIOFEN[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-TETRAOXA
CICLOOCTADECANONANO (DBDTTOC-18), MONÓMERO UTILIZADO EN LA SÍNTESIS DE
POLÍMEROS CONDUCTORES**

INFORME FINAL DE TESIS

Presentado por:

Danery José Díaz Maldonado

**Para optar al título de
Químico**

Guatemala, Julio de 2023

JUNTA DIRECTIVA

Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Decano en funciones
M. Sc. Bessie Abigail Orozco Ramírez	Secretaria
Dr. Juan Francisco Pérez Sabino	Vocal I
Dr. Roberto Enrique Flores Arzú	Vocal II
Lic. Carlos Manuel Maldonado Aguilera	Vocal III
Br. Carmen Amalia Rodríguez Ortiz	Vocal IV
Vr. Paola Margarita Gaitán Valladares	Vocal V

Agradecimientos a:

Pueblo de Guatemala

Por haberme otorgado una beca en la única universidad pública del país.

Universidad de San Carlos de Guatemala

Por aquellos que lucharon y por los que hoy defienden la autonomía universitaria.

Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia

Por mantener estándares de calidad en la formación académica en diferentes ciencias.

Profesores

Por guiarme en el aprendizaje del apasionante mundo de las ciencias químicas. En especial a la Dra. Silvia Echeverría, Lic. Mario Rodas, Dr. Byron López y M. Sc. Bessie Oliva. Asimismo, al Lic. Erick Estrada, por su apoyo y gestión de mi estancia de investigación en México.

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM (México)

Por todos los recursos, servicios y capacitaciones brindados durante mi investigación; en especial a la M. Sc. María de las Nieves Zavala Segovia, por su asesoría técnico-científico en las caracterizaciones de los compuestos sintetizados.

Dr. Bernardo Frontana Uribe (Instituto de Química, UNAM)

Por darme la confianza y oportunidad de ser parte de su grupo de investigación y apoyarme en la realización de este trabajo.

Compañeros de laboratorio

Diego Chicas y Mariely López, por su amistad, consejos y apoyo durante la investigación.

Iglesia de Dios Séptimo día. Bethuel Cholula, Ocoyoacac, México

Por todas las experiencias gastronómicas, turísticas, familiares, culturales y espirituales vividas en México. Gracias por todo el cariño que me brindaron, siendo este la fuente de energía necesaria para terminar esta investigación.

DEDICATORIA

A Dios, por darme el regalo de la vida y llenarme de muchas bendiciones. A mis padres: Manrique Díaz y Nuria Maldonado, quienes han sido el mayor ejemplo de superación e inspiración en mi vida. Gracias por transmitirme sus valores, apoyarme en mis momentos de debilidad y ser esa fuente de seguridad en mi vida. Gracias por heredarme su fe, por todo su amor y ese esfuerzo sobre humano que han dado para que mis hermanos y yo tengamos una vida mejor que la que ustedes tuvieron, los amo.

A mis hermanos, que son la motivación de mi vida. Deseo ser ejemplo para ustedes, inspirarlos a alcanzar sus sueños y metas en la vida. Estoy muy orgulloso de ser su hermano; siempre estaré para apoyarlos y guiarlos en el camino de la vida. Solo deben de entregarle su vida a Dios y confiar en él. Asimismo, a toda mi familia que ha formado parte de mi vida, este logro es para ustedes.

Gracias al Centro Universitario Ciudad Vieja, que se constituyó en mi segundo hogar, especialmente por la formación integral brindada y el constante el acompañamiento académico. El Centro ha sido un espacio para forjar el compañerismo y buenas amistades. Un reconocimiento especial al apoyo recibido del Padre Rony, un sacerdote católico que, con pocos minutos de asesoría espiritual cada semana, en muy corto tiempo logró mejorar sustancialmente mi vida. Mi agradecimiento a Javier Arana y Diego Ponce, por su confianza y gran amistad.

Gracias a todos los amigos que han dejado su huella en mí; desde los amigos de barrio, en Huehuetenango, hasta mis compañeros de colegio, de la universidad y a mis amigos de la iglesia en Guatemala y México. A mi mejor amiga, Gabriela Quevedo, por creer siempre en mí. A pesar de todo, Gaby estuvo apoyándome en los momentos difíciles de mi vida y con su amistad, me motivó a ser un mejor estudiante.

Que Dios me llene de su amor, fuerza, sabiduría, disciplina, para que este logro pueda ser un instrumento y mejorar la vida de las personas que amo: mi familia, mis amigos, mi comunidad, mi país.

Índice

Contenido

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCIÓN.....	2
III. ANTECEDENTES.....	3
3.1 Polímeros conductores a partir del tiofeno.....	3
3.1.1 Poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT.....	4
3.1.2 Oligotiofenos lineales π -conjugados como sensibilizadores simples libres de metales para celdas solares sensibilizadas con colorantes.	4
3.1.3 Oligómeros cruciformes giratorios a base de oligotiofenos.	5
3.1.4 Oligo y Politiofenos en dispositivos optoelectrónicos orgánicos.....	6
3.2 Aplicaciones de polímeros conductores basados en Tiofeno	6
3.2.1 Transistores orgánicos de efecto de campo.	6
3.2.2 Oligómeros basados en tiofeno en sistemas biológicos.....	6
3.2.3 Nanopartículas y microfibras basadas en politiofenos.....	7
3.3 Síntesis de monómeros 3,4-dialcoxitiofenos vía transesterificación	7
3.4 Importancia de la síntesis de 3,4-dialcoxitiofenos en polímeros conductores.....	8
3.4.1 Importancia estructural de sistemas 3,4-dialcoxitiofenos.....	9
3.5 Análisis de mecanismo de reacción de transesterificación.....	10
3.5.1 Análisis termodinámico.....	11
3.6 Reacción de eterificación catalizada por arcillas.	12
IV. JUSTIFICACIÓN	13
V. OBJETIVOS	14
VI. HIPÓTESIS	15
VII. MATERIALES Y MÉTODOS	16
7.1 Universo y muestra.....	16
7.1.1 Universo.....	16
7.1.2 Muestra.....	16
7.2 Materiales.....	16
7.2.1 Reactivos	16
7.2.2 Cristalería y materiales.....	16
7.2.3 Equipo.....	16
7.3 Método.....	17

7.3.1 Diseño experimental.	17
7.3.2 Síntesis del monómero DBDTTOC-18.	18
7.3.3 Primera serie de experimentos de exploración variando el tiempo.	18
7.3.4 Segunda serie de experimentos de exploración de condiciones, variando temperatura, potencia y tiempo.	18
7.3.5 Purificación por columna de cromatografía rápida.	19
7.3.6 Caracterización.....	19
7.3.7 Pruebas con arcillas ácidas como catalizadores.	19
VIII. RESULTADOS.....	20
IX. DISCUSIÓN	25
X. CONCLUSIONES.....	28
XI. RECOMENDACIONES.....	29
XII. REFERENCIAS	30
XIII. ANEXOS.....	32
Anexo 1. Espectro de ^1H NMR 300 Mhz del compuesto 1.	32
Anexo 2. Espectro de ^1H NMR 300 Mhz del compuesto 2.	32
Anexo 3 Cromatografía en columna	33
Anexo 4 Horno de microondas.	33
Anexo 5 Arcillas ácidas.....	34

Índice de Gráficas

Figura 1. Estructuras de los oligotiofenos sintetizados	5
Figura 2. Estructuras de oligotiofenos cruciformes giratorios	5
Figura 3. Conformaciones de anillos de tiofeno.	8
Figura 4. Estructuras resonantes de politiofeno.....	9
Figura 5. Deslocalización de la carga mesomérica de EDOT y subunidad de PEDOT	9
Figura 6. Acoplamientos alfa y beta en tiofenos.	10
Figura 7. Propuesta de mecanismo de reacción.....	10
Figura 8. Diagrama de energías de reacción.....	11
Figura 9. Diagrama de radiación de microondas	11
Figura 10. Diagrama de cromatografía en capa fina.....	17
Figura 11. Espectro de RMN-1H a 300 Mhz del 1,3-bis(4-metoxitiofen-3iloximetil)benceno	20
Figura 12. Espectro de RMN-1H a 300 Mhz del Dibenzo[6,8:15,17]ditiofen[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-tetraoxaciclooctadecanonano.	22
Figura 13. Espectro de RMN-1H a 300 Mhz de productos 1 y 2.....	23
Figura 14. Comparación de condiciones de reacción para síntesis del macrociclo DBDTTOC-18.23	

Índice de tablas.

Tabla 1. Reacciones de síntesis de monómeros 3,4-dialcoxitiofenos vía transesterificación	7
Tabla 2. Exploración de condiciones variando el tiempo.	18
Tabla 3. Exploración de condiciones variando temperatura, potencia y tiempo.....	19
Tabla 4. Propiedades del compuesto 1.....	20
Tabla 5. Exploración de condiciones variando tiempo.	21
Tabla 6. Propiedades del compuesto 2.....	21
Tabla 7. Exploración de condiciones variando temperatura, potencia y tiempo.....	22
Tabla 8. Reacción con arcillas ácidas como catalizadores de reacción.	24

I. RESUMEN

La familia de compuestos 3,4-dialcoxitiofenos ha sido una de las más importantes en el desarrollo de semiconductores orgánicos. El Poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT es uno de los materiales que más impacto ha tenido a nivel industrial, debido a sus propiedades ópticas, de conductividad y redox, lo cual lo hacen un polímero accesible a capturar energía solar, lo cual disminuye costos energéticos en comparación a semiconductores inorgánicos.

La reacción de transesterificación ha sido empleada en la modificación de las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno. Por medio de estas modificaciones se pueden agregar distintos grupos funcionales cambiando sus propiedades físicas y químicas. Entre los compuestos obtenidos por distintas investigaciones, utilizando la reacción de transesterificación, está el cíclico Dibenzo[6,8:15,17]ditiofen[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-tetraoxaciclooctadecanonano.

El compuesto **DBDTTOC-18** es de alto interés debido a que es un macro ciclo de 18 miembros análogo a un éter corona, por lo que puede presentar propiedades favorables para la conducción de cargas y tener un mejor orden interno en el polímero. Sin embargo, las condiciones de esta reacción demandan una gran cantidad de tiempo y energía.

El enfoque de esta investigación está basado en una metodología sustentable que pueda disminuir el tiempo de reacción y obtener el compuesto de interés. Para el efecto, se utilizó un reactor de microondas como fuente de energía; cromatografía en columna como método de purificación y resonancia magnética nuclear de protón para la caracterización del compuesto.

Luego de los experimentos realizados, se obtuvo el compuesto **DBDTTOC-18**, con un rendimiento del 8 % en un tiempo de una hora, a 290 W de potencia y 150°C. Asimismo, se observaron señales, que son características del macro ciclo en el espectro de RMN H^1 , y que concuerdan con las reportados en la literatura.

Esta nueva metodología utilizada es viable para la síntesis del ciclo **DBDTTOC-18** ya que disminuye su tiempo de reacción de 96 horas a 1 hora, utilizando un reactor de microondas como fuente de energía.

II. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores orgánicos están recibiendo cada vez mayor atención en los últimos años, debido a que tienen propiedades muy atractivas como el bajo peso molecular, el bajo costo de producción, procesos a temperaturas menores, mecánicamente flexibles, y una abundante variabilidad que los distinguen de su contraparte, semiconductores inorgánicos convencionales (Chen, 2018). El avance de las investigaciones va dirigido al estudio de nuevas moléculas orgánicas que pueden ser utilizadas como bloques de construcción de polímeros semiconductores, de las cuales poseen propiedades electroquímicas para ser aplicadas en diversos dispositivos electro orgánicos como diodos emisores de luz orgánicos (OLED), celdas solares, transistores, fotodetectores, entre otros.

Existen una variedad de familia de compuestos de semiconductores los cuales poseen características distintas, se pueden analizar ya sea por moléculas individuales, oligómeros o polímeros. En esta investigación se enfoca en la familia de 3,4-dialcoxitiofeno, monómeros heteroaromáticos que han mostrado ser de gran utilidad en la preparación de polímeros orgánicos conductores (Cisneros-Pérez et al., 2016). Esta clase de moléculas posee propiedades que ayudan a la estabilización de transporte de cargas, además las características de conformación, conjugación, planaridad hacen que la polimerización sea factible vía electroquímica.

Existen varias rutas de síntesis para la preparación de monómeros, la metodología a utilizar será por medio de la reacción de transesterificación, en la que ocurre un intercambio de grupos alcoxi, lo que permite intercambiar el éter de una molécula, esta reacción permite funcionalización con distintos alcoholes alifáticos o bencílicos en las posiciones 3 y 4 del tiofeno, permitiendo cambiar el grupo alcoxi por otra molécula. Al mismo tiempo las condiciones de reacción que se han reportado para moléculas de este tipo, se lleva a por calentamiento convencional. Por lo que una alternativa para disminuir el tiempo y gasto energético de la síntesis es utilizar un horno de microondas.

El calentamiento por microondas disminuye significativamente el tiempo de reacción, dado que este calentamiento casi instantáneo aumenta el número de colisiones efectivas que poseen la energía de activación necesaria para llegar al estado de transición, que a su vez da lugar al producto. La radiación por microondas suministra una energía de 300 J/s a una potencia de 300 W, mientras que por calentamiento convencional (a través de una parrilla) solo se proporciona entre 20 y 30 J/s, por ello, se requieren disolventes de alto punto de ebullición. Esta radiación proporciona la energía suficiente de forma directa al sistema, para acelerar la reacción y generar mejores rendimientos (Atilano Carbajal, 2020).

Por medio de esta nueva metodología se busca realizar la síntesis del monómero **DBDTTOC-18** el cual por su estructura y los resultados cristalográficos reportados es de gran interés para realizar investigaciones posteriores relacionadas con su polimerización y evaluar sus propiedades electroquímicas.

III. ANTECEDENTES

El descubrimiento de la conductividad de polímeros en 1977 por Shirakawa, MacDiarmid y Heeger, fue el comienzo de una nueva era de tecnología de polímeros importantes, de las cuales su enorme cantidad de aplicaciones los hicieron ganadores del Premio Nobel en el año 2000 (Palma-Cando et al., 2014).

El interés principal del estudio de nuevos compuestos orgánicos que permitan la conductividad es para remplazar a los conductores inorgánicos (Si), debido a que poseen una mayor ventaja, como el costo, el cual es menor y con condiciones de preparación simple, además que pueden agregar propiedades únicas derivadas de cada compuesto orgánico. Entre las aplicaciones que pueden tener este tipo de materiales conductores están baterías, capacitores, placas de circuitos impresos, celdas solares orgánicas, sensores electroquímicos y una variedad de dispositivos electro orgánicos (Salinas et al., 2018).

Los 3,4-dialcoxitiofenos son la familia más importante de monómeros heteroaromáticos que han mostrado ser de gran utilidad en la preparación de polímeros orgánicos conductores (CPs) debido a su alta conjugación- π . (Cisneros-Pérez et al., 2016). El efecto electrodonador de los sustituyentes 3,4-dialcoxi dentro de los monómeros del tiofeno favorecen la reacción de oxidación en la electropolimerización y además el intermediario con un radical catiónico permite el transporte de cargas dentro de la cadena polimérica una vez formada, dando la propiedad intrínseca al polímero como semiconductor. (Salinas et al., 2018).

Por lo anterior, varias investigaciones han obtenido distintos resultados en la preparación de monómeros con propiedades conductoras, utilizando como base el 3,4-dialcoxitiofeno, combinándolo con una variedad de compuestos para obtener distintas propiedades conductoras al momento de sintetizar el polímero.

3.1 Polímeros conductores a partir del tiofeno.

El descubrimiento de la conductividad inició con el poli acetileno oxidado o poco después en sistemas poliaromáticos como el poli(pirrol), poli(tiofeno) o poli(anilina) en los años setenta y principios de los ochenta, generando progresivamente un aumento en la síntesis de sistemas funcionales π -conjugados. Con el surgimiento del concepto de “plástico blando o electrónica flexible” los sistemas π -conjugados adquieren una nueva visión, ya no como polímeros orgánicos asociados a producción de masa industrial, en lugar de ello, son utilizados en una escala menor con otro tipo de aplicaciones. En este sentido, el desarrollo de nano ciencia y electrónica molecular ha crecido en los últimos años, han surgido nuevos desafíos en el diseño y síntesis de nano-objetos como cables moleculares, interruptores o dispositivos dinámicos. Esta variedad de aplicaciones resalta la importancia de materiales orgánicos π -conjugados (Roncali et al., 2005).

3.1.1 Poli(3,4-etilendioxitiofeno) PEDOT.

Como polímeros conductores en general, la química de síntesis de sistemas lineales π -conjugados se ha desarrollado considerablemente en las últimas décadas y han sido sujetos a una gran diversificación en términos de objetivos y métodos. En los comienzos de los años 90, químicos de la compañía Bayer describieron un nuevo polímero conductor el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT). Debido a distintas ventajas el PEDOT adquirió rápidamente una posición destacada entre los polímeros conductores. Entre sus propiedades están una estabilidad adecuada al estado oxidado del polímero que además demuestra una alta conductividad y es ópticamente transparente en la región visible del espectro, lo cual lo hace un material accesible capaz de capturar energía solar, la cual actualmente es la energía más accesible, renovable, que se debe de aprovechar para disminuir los costos energéticos que se tienen a nivel mundial. (Roncali et al., 2005).

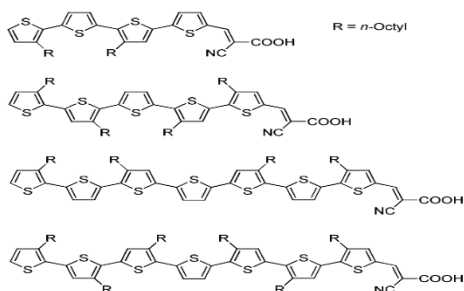
Con base en estas propiedades muchas aplicaciones del PEDOT han sido rápidamente desarrolladas, incluyendo revestimientos antiestáticos, materiales en electrodos, supercapacitores y celdas solares. El incremento en el novedoso polímero conductor PEDOT, la molécula 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) presenta algunas propiedades químicas específicas que la convierten en un buen bloque de construcción para síntesis de sistemas π -conjugados (Roncali et al., 2005). El aprendizaje de este tipo de polímeros en Guatemala es limitado. Es importante estar actualizado en los últimos avances de este tipo de polímeros ya que serán la nueva generación de obtención de energía, una más verde y sustentable. A continuación se presentan varias investigaciones de semiconductores orgánicos de los últimos años.

3.1.2 Oligotiofenos lineales π -conjugados como sensibilizadores simples libres de metales para celdas solares sensibilizadas con colorantes.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes producen electricidad mediante un principio foto-electro-químico, cambiando la energía lumínica en energía eléctrica. Estas celdas están formadas en base a nanocristales de óxido de titanio (TiO_2). En los últimos años se han avanzado en este tipo de materiales debido a que poseen una eficiente conversión de energía, se ha reportado hasta un rango de conversión de 12 % y además se ha empezado a desarrollar algunos productos pre comerciales (Demeter et al., 2015). Actualmente han surgido investigaciones sobre colorantes o cromóforos orgánicos libres de metales, la síntesis y purificación de este tipo de compuestos es más sencilla, de menor costo y muestra una mejor flexibilidad en la estructura del material.

Demeter et al. en 2015 sintetizaron una serie de cromóforos (Figura 1) basados en oligotiofenos sustituidos con cadenas de octilo junto con un ácido cianoacrílico. Los resultados ópticos y electroquímicos muestran que la extensión del sistema π -conjugado que provee la cadena de tiofenos es viable para la obtención de energía lumínica. Sin embargo es necesario seguir estudiando las cadenas laterales de los tiofenos ya que son importantes en el control de la conformación de la molécula y sus interacciones intermoleculares.

Figura 1. Estructuras de los oligotiofenos sintetizados

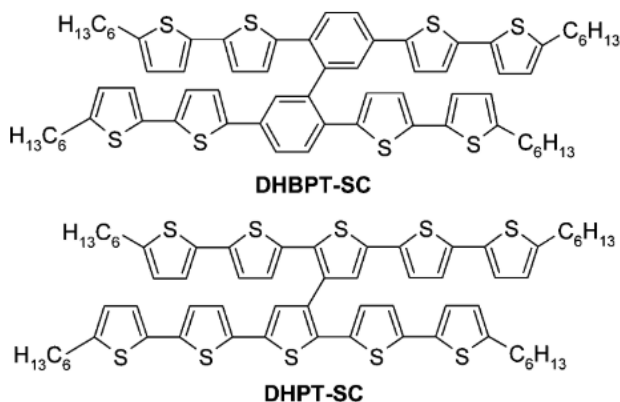


Fuente: (Demeter et al., 2015)

3.1.3 Oligómeros cruciformes giratorios a base de oligotiofenos.

Estos tipos de compuestos son una nueva clase de polímeros semiconductores solubles con alto potencial para aplicaciones en transistores orgánicos (OFET). Su base estructural es la molécula de tiofeno el cual puede polimerizarse en distintas posiciones desocupadas del anillo aromático, lo que permite que el polímero se extienda tridimensionalmente. Otra característica es ser un buen transportador de carga, la cual depende fuertemente de la orientación de los anillos de tiofeno en la película formada y de la cantidad de interacción del sistema π . Uno de los principios para mejorar esta interacción π es la planarización de las moléculas. En este artículo algunos de los oligotiofenos (Figura 2) están unidos a un anillo de benceno, lo cual incrementa las interacciones π y evita rotaciones de los anillos del tiofeno. Al mantener un mismo plano en la cadena del polímero, las cargas pueden transportarse con mayor facilidad. (Koenen et al., 2009).

Figura 2. Estructuras de oligotiofenos cruciformes giratorios



Fuente: (Koenen et al., 2009).

3.1.4 Oligo y Politiofenos en dispositivos optoelectrónicos orgánicos.

El anillo de tiofeno es uno de los bloques de construcción más utilizados en la síntesis de oligómeros y polímeros conjugados semiconductores que se incorporan a distintos dispositivos de electrónica orgánica. Se espera que estos dispositivos puedan reemplazar a la electrónica inorgánica de estado sólido, debido a sus ventajas de flexibilidad, bajo costo, fácil deposición en sustratos de área grande, fabricación amigable y capacidad de ajuste de propiedades electrónicas por medio de síntesis orgánica (Printz & Lipomi, 2016). Sin embargo la electrónica orgánica requiere de mucha investigación para poder competir con la tecnología basada en semiconductores inorgánicos. Solo algunos productos comerciales como pantallas para teléfonos inteligentes, celdas solares portátiles, pantallas de televisión curvas, entre otros, están disponibles en el mercado.

Además los oligómeros y polímeros de tiofeno se han utilizado para otras aplicaciones o dispositivos como diodos orgánicos emisores de luz, láseres, dispositivos electrocrómicos y biosensores. Las investigaciones que han dejado mejores resultados en términos de aplicaciones industriales se han logrado con películas delgadas de transistores de efecto de campo (FETs) y dispositivos fotovoltaicos (PVDs). Se han descrito e investigado numerosos oligómeros y polímeros orgánicos conjugados en las áreas de FETs y PVDs con respecto a la relación estructura-propiedades, fundamentos de procesos químicos y físicos, optimización de materiales, enfoque de producción, comportamientos de los compuestos en las interfaces de los dispositivos y elucidación sobre el proceso que se lleva a cabo en escala molecular según sea el principio de trabajo del dispositivo (Barbarella et al., 2017). La innovación de estos dispositivos se realiza mediante modificaciones estructurales en los polímeros conductores presentes en su funcionamiento. Las reacciones orgánicas permiten agregar distintos grupos funcionales que cambien las propiedades de las moléculas que conforman los materiales utilizados en los distintos dispositivos mencionados anteriormente.

3.2 Aplicaciones de polímeros conductores basados en Tiofeno

3.2.1 Transistores orgánicos de efecto de campo.

Todos los dispositivos electrónicos están basados en las propiedades de transporte de carga del semiconductor. Los transistores orgánicos de efecto de campo son elementos básicos para los circuitos electrónicos orgánicos y proveen información sobre el transporte de carga de los oligómeros y polímeros π -conjugados (Barbarella et al., 2017). A diferencia de los semiconductores inorgánicos el transporte de carga de los materiales conjugados se da por distintos mecanismos, esto depende de gran manera de su estado de agregación, es decir, si es o no un monocristal, cristales líquidos, policristalinos o compuestos amorfos.

3.2.2 Oligómeros basados en tiofeno en sistemas biológicos.

Los oligómeros de tiofeno especialmente los fluoróforos son sistemas muy estables, y a diferencia de las típicas moléculas comerciales empleadas como sondas fluorescentes en aplicaciones médicas, no sufren fotoblanqueo, es decir no son destruidas por la exposición de la luz; otra característica que hace que los fluoróforos de oligotiofeno sean únicos es su capacidad para reconocer proteínas específicas dentro de las células vivas. Algunas

aplicaciones a estas moléculas son: etiquetado de proteínas presentes en las enfermedades neurodegenerativas, tinción de células vivas, etc. (Barbarella et al., 2017)

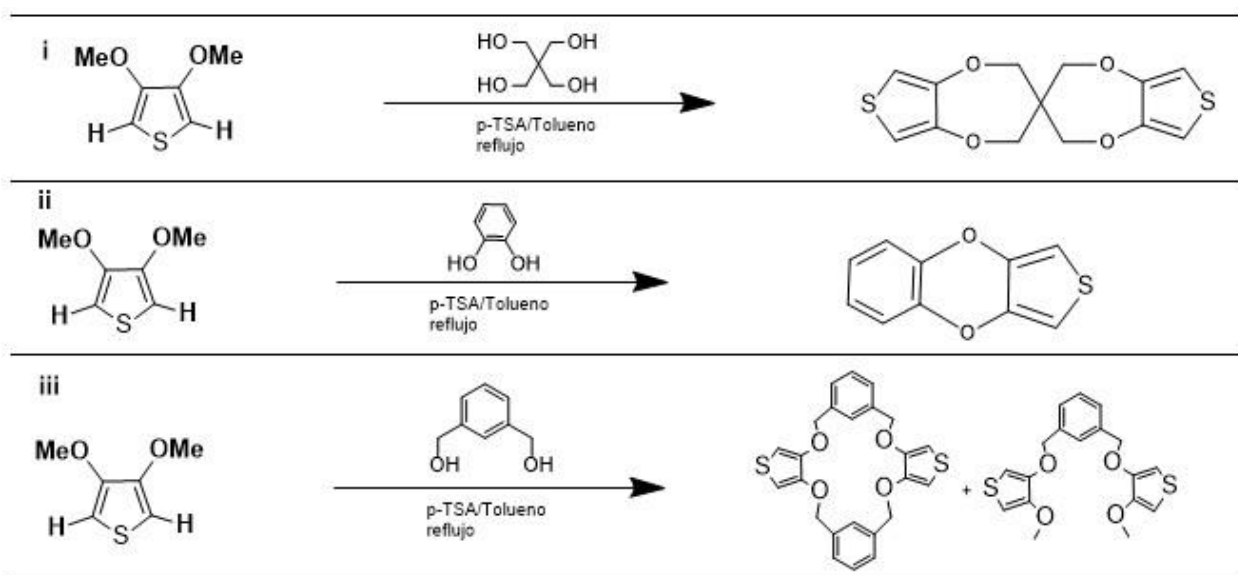
3.2.3 Nanopartículas y microfibras basadas en politiofenos.

La morfología de una película polimérica tiene un impacto considerable en las propiedades ópticas y eléctricas, por tanto, controlar este fenómeno es de gran importancia, pese a esto, aún no se cuentan con criterios bien definidos para predecir y obtener la morfología de una película delgada, que pueda ser útil en cierta aplicación específica. Por esta razón existe el interés en utilizar nanopartículas coloidales para la obtención de capas activas (Atilano Carbajal, 2020).

3.3 Síntesis de monómeros 3,4-dialcoxitiofenos vía transesterificación

La síntesis del monómero es la principal dificultad para la preparación de polímeros conductores, por lo tanto, se han encontrado diversos métodos de síntesis de tiofenos funcionalizados en los carbonos aromáticos. En los cuales está la transesterificación catalizada por ácido, la cual utiliza 3,4-dialcoxitiofeno como materia prima. En general las condiciones de reacción son repetidas y constantes en varias publicaciones (Tabla 1), utilizando la materia prima, junto con un alcohol o fenol en presencia de ácido p-toluenosulfónico en cantidades catalíticas y tolueno como disolvente.

Tabla 1. Reacciones de síntesis de monómeros 3,4-dialcoxitiofenos vía transesterificación



Las reacciones i-iii muestran la etapa de transesterificación para formar compuestos 3,4-dialcoxitiofenos.

En el sistema de reacción (i) se utilizó el pentaeritritol como sustrato el cual reacciona satisfactoriamente para producir el compuesto Spiro(BiProDot) con un 60 % de rendimiento, se caracterizó mediante: RMN- H^1 , C^{13} , análisis elemental, y difracción de rayos x, en este último, el compuesto posee propiedades estructurales interesantes como anillos de tiofeno coplanares

entre sí, esto puede mejorar la conducción del polímero, así como su ordenamiento dentro de las cadenas poliméricas (Reeves et al., 2002). En la reacción (ii) se obtuvo el 3,4-fenilendioxitiofeno (PheDOT), producto que solo se puede obtener mediante una transesterificación, ya que por otro tipo de reacciones como Williamson o Mitsunobu no es posible sintetizar este compuesto (Roquet et al., 2004).

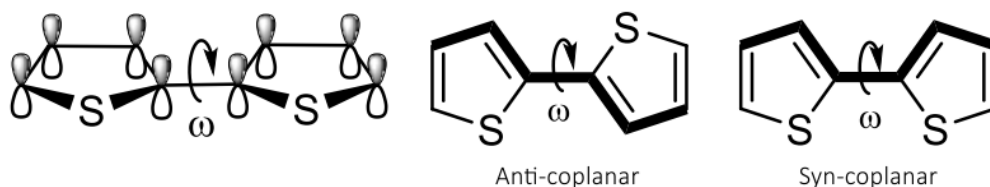
Por último, utilizando transesterificación, se han desarrollado compuestos 3,4-dialcoxitiofenos sustituidos asimétricamente (iii), esta reacción se ha realizado en bajas concentraciones 1:5 (mmol de 3,4-dimetoxitiofeno por mL de tolueno) para evitar la politransesterificación. La reacción tuvo un reflujo de 96 horas, lo cual implica un alto gasto energético. Ya que el calentamiento se realizó utilizando una manta calefactora de laboratorio. El calor se trasfiere de afuera hacia el interior del recipiente que contiene la reacción, siendo las paredes del recipiente donde se administra la mayor energía, luego se difunde hacia la disolución y los reactivos. Se determinó la formación de dos productos; el producto asimétrico esperado, se obtiene en mayor rendimiento y, un subproducto cíclico de 18 miembros, muy similar a 18-corona-6, además la estructura de rayos X de este compuesto muestra una estructura con propiedades geométricas muy interesantes, su estructura se pudo verificar mediante RMN-H1, C13, espectrometría de masas y difracción de rayos x (Cisneros-Pérez et al., 2016).

3.4 Importancia de la síntesis de 3,4-dialcoxitiofenos en polímeros conductores.

Para comprender la importancia de los 3,4-dialcoxitiofenos en polímeros conductores, debemos conocer el funcionamiento y las principales características que afectan a un semiconductor orgánico. Los polímeros 3,4-alcoxitiofenos se pueden describir por su conformación teniendo en cuenta las rotaciones (del ángulo ω , Figura 3) en torno al enlace simple que une a los anillos de tiofeno, estas variaciones en el ángulo afectan la superposición entre orbitales “p” de los anillos de tiofeno adyacentes, la superposición es máxima para las formas planas sin ($\omega = 0^\circ$) y anti ($\omega = 180^\circ$). A mayor grado de distorsión en la planaridad se debilita la extensión de conjugación “ π ” y por consecuencia la deslocalización de electrones, este fenómeno modifica las energías de HOMO y LUMO, por ende la E_g (brecha energética) o “band gap” aumenta, esta energía es la necesaria para que un electrón de la banda de valencia pase a la banda de conducción. Todo esto se evidencia en una reducción de la conductividad del polímero (Atilano Carbajal, 2020).

Figura 3. Conformaciones de anillos de tiofeno.

La conformación coplanar de los anillos de tiofeno favorece una deslocalización de electrones más homogénea en todo el sistema y por consecuencia disminuyendo E_g .

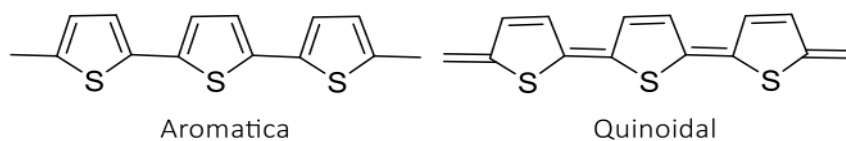


Fuente: Atilano Carbajal, 2020

Otro factor que modifica la brecha energética (E_g) para un semiconductor orgánico es la alternancia de la longitud de enlace, es decir, el cambio de longitud que se da en los enlaces alternados; simples o dobles, la cual para los polímeros basados en 3,4-dialcoxitiofenos, se clasifica en las dos formas de resonancia que puede tener los monómeros; aromáticas y quinoidal (Figura 4), la más favorable es la forma quinoidal ya que disminuye la brecha energética (Liu et al., 2000).

Figura 4. Estructuras resonantes de politiofeno.

Entre las estructuras resonantes de politiofeno la forma quinoidal la que aporte menor energía de *band gap* o brecha energética, del material.

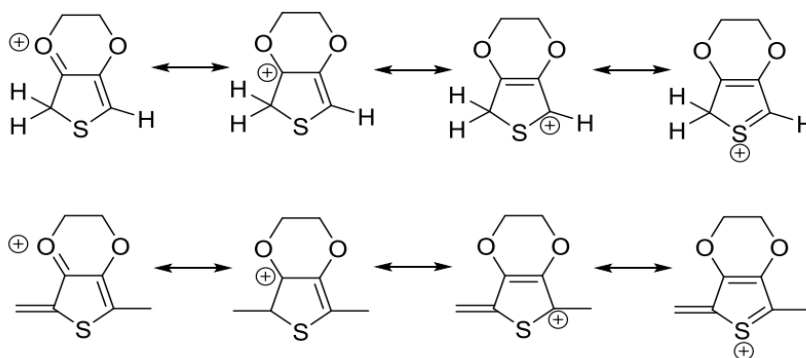


Fuente: Atilano Carbajal, 2020

3.4.1 Importancia estructural de sistemas 3,4-dialcoxitiofenos

Una de las características estructurales es el oxígeno en las posiciones 3,4-alcoxitiofenos, disminuye el potencial de oxidación de estos polímeros debido a que estabiliza las cargas positivas generadas para obtener el estado conductor. Particularmente podemos observarlo en el caso de EDOT, si analizamos su forma mesomérica se puede notar que la influencia de los átomos de oxígeno en la extensión del sistema mesomérico estabiliza el EDOT protonado, por lo tanto, facilita la dimerización y trimerización. Este mismo efecto ocurre en un sistema polarónico o bipolarónico en PEDOT como se observa en la Figura 5. Por tanto, en este tipo de sistemas, existen razones electrónicas estructurales que facilitan las reacciones de polimerización catalizadas por ácido o electroquímicamente mediante oxidación anódica (Atilano Carbajal, 2020).

Figura 5. Deslocalización de la carga mesomérica de EDOT y subunidad de PEDOT respectivamente.

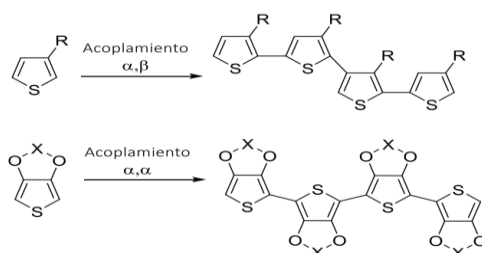


Fuente: Atilano Carbajal, 2020

Otra ventaja de sustituir los tiofenos en las posiciones 3 y 4 es la formación de conformaciones más planas dentro de las cadenas poliméricas, lo cual facilita el solapamiento de los orbitales π de cadenas intermoleculares (Cisneros-Pérez et al., 2016). Además este factor evita fenómenos estéricos en la polimerización de estas moléculas evitando los enlaces α - β (Figura 6) y obtener polímeros regulares altamente conductores, por otra parte, las interacciones estéricas entre los sustituyentes y el esqueleto del polímero deben minimizarse para obtener un buen transporte electrónico (Atilano Carbajal, 2020).

Figura 6. Acoplamiento alfa y beta en tiofenos.

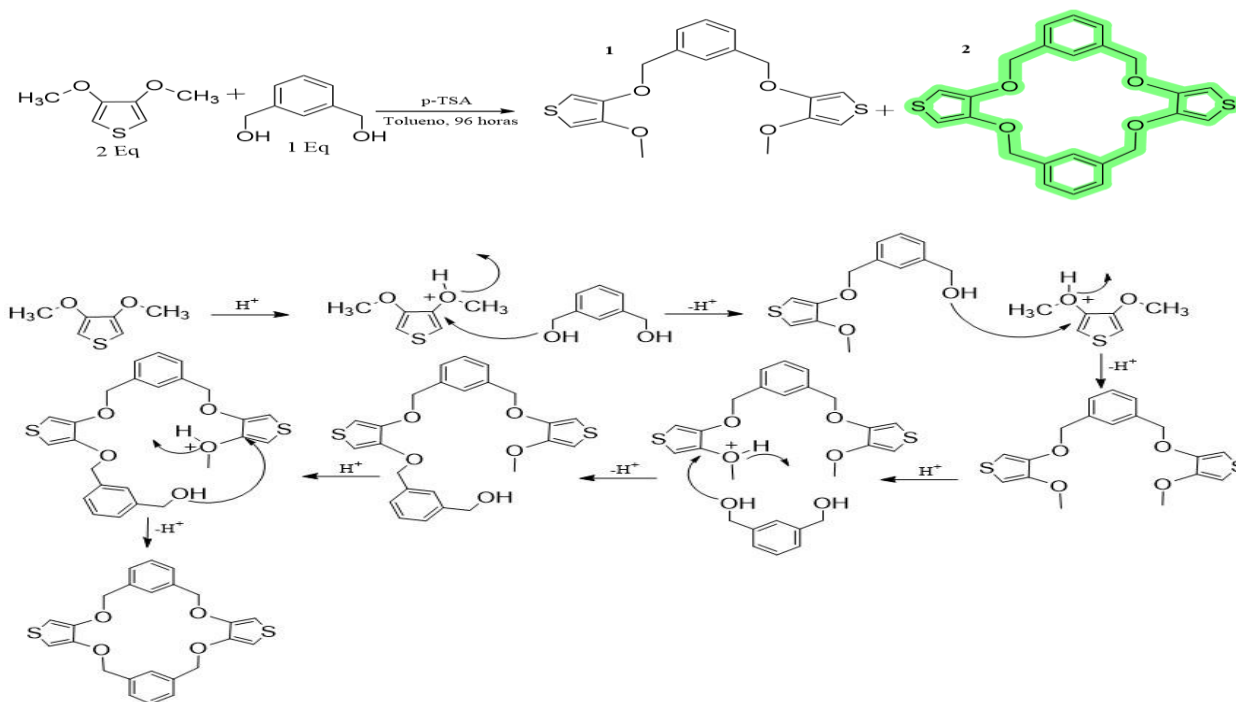
Acoplamiento más favorecido durante la polimerización en 3-alkiltiofenos y 3,4-alcoxitiofenos respectivamente.



Fuente: Atilano Carbajal, 2020

3.5 Análisis de mecanismo de reacción de transesterificación.

Figura 7. Propuesta de mecanismo de reacción

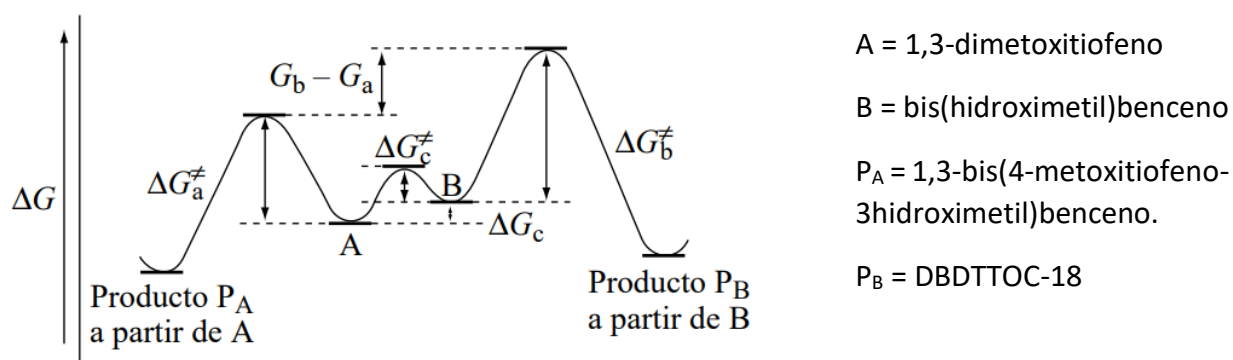


Fuente: Elaboración propia.

La reacción de transesterificación consiste en un intercambio de grupos alcoxi, catalizada por ácido. En la literatura consultada no se reporta un mecanismo de reacción, por lo que se realizó esta propuesta (Figura 7). En este diagrama se observa que los grupos metoxi de las posiciones 3 y 4 del tiofeno son protonados lo cual los hace buenos grupo salientes y los hidroxilos provenientes del 1,3-benzenodimetanol pueden enlazarse con los carbonos electrófilos de las posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno, dando como producto final el ciclo de 18 miembros (2).

3.5.1 Análisis termodinámico

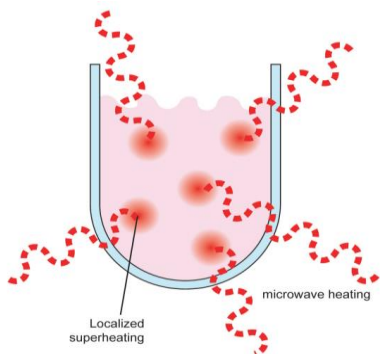
Figura 8. Diagrama de energías de reacción.



Fuente: (Ballesteros Garcia, 2013)

El diagrama de energías que se observa en la Figura 8 ilustrar las dos energías de activación que se deben superar para alcanzar el producto deseado y los posibles intermediarios que se forman durante la reacción. También se observa que la segunda energía de activación es mayor a la primera, esto explica porque el rendimiento del producto 2 es menor que el producto 1. Para lograr favorecer la reacción hacia el producto 2, la energía suministrada debe de ser lo más eficiente posible. Esto se puede lograr con el equipo de microondas (Figura 9).

Figura 9. Diagrama de radiación de microondas



Fuente: (Leadbeater & Cynthia, 2006)

La radiación que emite el equipo genera un campo eléctrico que interacciona con los reactivos por medio de sus dipolos, haciéndolos rotar, ya que los dipolos buscan orientarse al campo eléctrico. De esta manera la energía llega directamente al sistema, por lo cual se espera que la energía de activación para el macrociclo sea superada, logrando obtener el producto en un menor tiempo (Leadbeater & Cynthia, 2006).

3.6 Reacción de eterificación catalizada por arcillas.

Ayoub y Abdullah, en 2013 sintetizaron diglicerol mediante la reacción de eterificación utilizando Montmorillonita como catalizador. Esta arcilla tuvo un tratamiento ácido y fue modificado con hidróxido de litio, obteniendo un rendimiento del 98 %. Existe un interés en utilizar arcillas para reacción de eterificación por ser un catalizador heterogéneo, facilitando su separación del medio de reacción, siendo un material robusto y reciclable. Yadav et al. en 2014 concluyeron que las arcillas sólidas tienen una fuerte influencia en el proceso de eterificación.

IV. JUSTIFICACIÓN

El interés principal del estudio es mejorar las condiciones de síntesis de monómeros orgánicos, que pueden llegar a ser polímeros conductores. Con esto se pretende generar conocimiento para reemplazar los conductores inorgánicos que tienen un costo alto de producción y un impacto en términos ambientales. Los polímeros orgánicos son de un costo menor y de preparación simple. Estos contienen propiedades como la flexibilidad, bajo peso molecular y son intrínsecamente conductores de cargas. Entre las aplicaciones que pueden tener este tipo de materiales conductores están baterías, capacitores, placas de circuitos impresos, celdas solares orgánicas, sensores electroquímicos y una variedad de dispositivos electro orgánicos. (Salinas et al., 2018).

Los 3,4-dialcoxitiofenos son la familia más importante de monómeros heteroaromáticos que han mostrado ser de gran utilidad en la preparación de polímeros orgánicos conductores (CPs). Varias investigaciones han sido orientadas a sintetizar nuevas moléculas que permitan mejorar la conducción electrónica en este tipo de polímeros. Entre los tipos de monómeros que se han sintetizado el compuesto **ii** (Figura 1) con rendimiento de 15 %, es de gran interés debido a que es un macro ciclo de 18 miembros análogo a un éter corona, por lo que puede presentar propiedades favorables para la conducción de cargas, teniendo un mejor orden interno en el polímero, debido al gran tamaño del ciclo.

La importancia de la investigación es generar conocimiento y métodos que permitan mejorar el rendimiento de reacción del monómero **ii** (Figura 1) y disminuir el tiempo de reacción. Para ello se debe de explorar nuevas condiciones de reacción utilizando un horno de microondas que sustituya las 96 horas de reflujo con calentamiento por parrilla ya reportado (Cisneros-Pérez et al., 2016). Según la investigación documental realizada, no se encontró un método de síntesis en donde se use un horno de microondas para reacción de transesterificación. Se espera mejores resultados en estas condiciones, al alcanzar las condiciones termodinámicas y cinéticas ideales para favorecer la síntesis del macro ciclo (Cisneros-Pérez et al., 2016).

De los resultados de investigación la obtención del monómero **DBDTTOC-18** se espera obtener rendimientos bajos, sin embargo al obtenerlo en menor tiempo facilita repetir la reacción las veces necesarias para obtener cantidades adecuadas para realizar futuras investigaciones sobre su polimerización y propiedades electroquímicas. De igual manera, las cantidades necesarias para realizar dichos experimentos son milimolares. Además, aporta con un método de síntesis de macro ciclos sustentables que pueda sustituir los métodos convencionales, aplicables a otro tipo de compuestos y reacciones. (Atilano Carbajal, 2020; CisnerosPérez et al., 2016). Al finalizar la investigación Guatemala se verá beneficiada al obtener una nueva línea de investigación ya que es poco el conocimiento que se tiene actualmente en el ámbito de la electroquímica

V. OBJETIVOS

Objetivo general:

- Sintetizar el compuesto cíclico DBDTTOC-18 en escala multigramo, utilizando un horno de microondas y un catalizador con propiedades ácidas, en menor tiempo y con mayor rendimiento que el reportado en la literatura.

Objetivos específicos:

- Disminuir el tiempo de reacción, utilizando el horno de microondas como fuente de energía en la síntesis del compuesto cíclico DBDTTOC-18.
- Favorecer la formación del compuesto cíclico DBDTTOC-18, removiendo el metanol del medio de reacción, por medio de un tamiz molecular tipo 4A.
- Purificar el ciclo DBDTTOC-18 utilizando cromatografía en columna con una fase móvil de hexano: acetato de etilo.
- Caracterizar el monómero DBDTTOC-18 utilizando RMN de ^1H y ^{13}C , espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja y difracción de rayos X

VI. HIPÓTESIS

Es posible sintetizar el compuesto cíclico dibenzo[6,8;15,17]ditiofen[3,4-b;3,4-k]-1,4,10,13-tetraoxa-ciclooctadecanonano (DBDTTOC-18) por el método de microondas y catálisis ácida.

VII. MATERIALES Y MÉTODOS

7.1 Universo y muestra.

7.1.1 Universo.

Síntesis de monómeros orgánicos semiconductores a base de tiofeno.

7.1.2 Muestra.

Reacción de transesterificación para compuestos 3,4-dialcoxitiofenos.

7.2 Materiales.

7.2.1 Reactivos.

- 3,4-dimetoxitiofeno
- m-bis(hidroximetil)benceno.
- Ácido p-toluenosulfónico
- Arcillas ácidas
- Acetato de Etilo
- Hexano
- Acetona
- Sulfato de Sodio Anhidro
- Tolueno
- Sílice 240-700
- Celita

7.2.2 Cristalería y materiales.

- Tubo de Reacción de microondas de 10 ml
- Agitador Magnético
- Embudo
- Vidrio de Reloj
- Papel Filtro
- Columna de Cromatografía
- Tubos de Ensayo de 20 ml
- Beaker de 100 ml
- Matraz de 125 ml
- Balones de fondo redondo de 50 ml, 100 ml y 200 ml.
- Algodón
- Viales
- Placas de Sílice.

7.2.3 Equipo.

- Horno de microondas Discover SP
- Rotavapor R-300 "BUCHI"

- Balanza analítica
- Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear-Bruker Avance III de 300 MHz

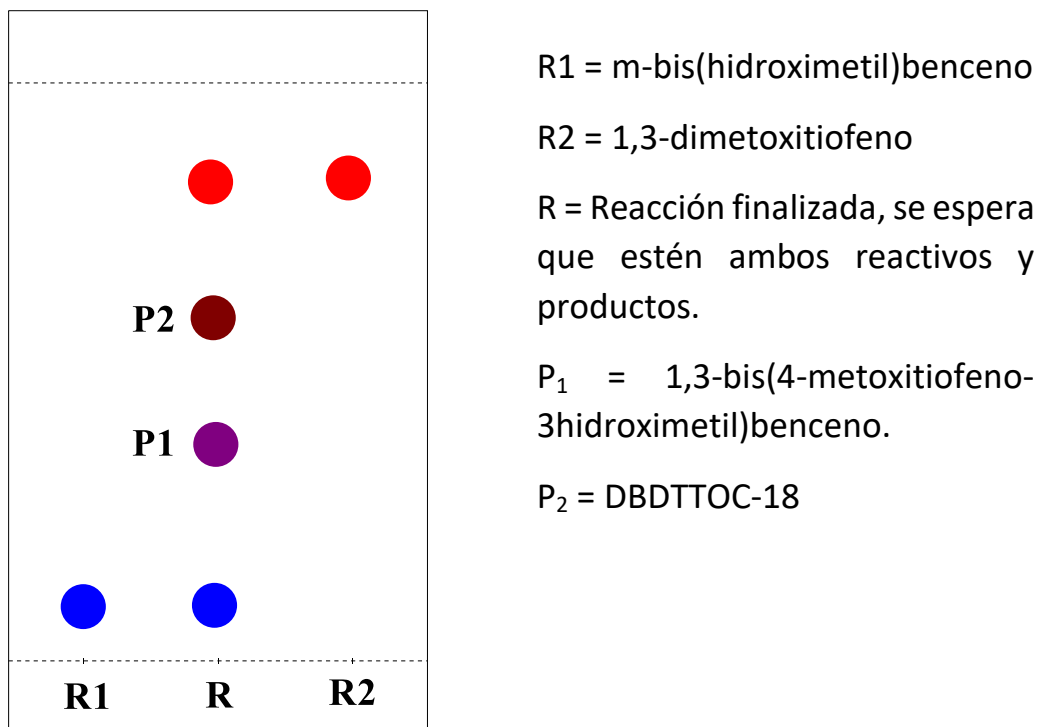
7.3 Método.

7.3.1 Diseño experimental.

La búsqueda de condiciones ideales en microondas para sintetizar el monómero cíclico DBDTTOC-18, se realizara por múltiples experimentos que permitan observar el comportamiento de la reacción. Las variables dependientes o los parámetros que no se modificaran serán las concentraciones de los reactivos y el solvente reportados en la literatura.

Las variables independientes que se modificarán para obtener las condiciones ideales y los efectos esperados serán: tiempo de reacción, temperatura, potencia del equipo de microondas y catalizador ácido. Al finalizar la reacción en el microondas se realizará una cromatografía en capa fina, sobre una placa de sílice. Luego se colocará bajo una lámpara de luz ultravioleta. Se espera observar los puntos o manchas de los reactivos iniciales y puntos o manchas de los productos con valores de R_f distintos a los reactivos (Figura 10). Al identificar los productos se procederá a purificar por cromatografía en columna y caracterización por resonancia magnética nuclear.

Figura 10. Diagrama de cromatografía en capa fina.



Fuente: Elaboración propia.

7.3.2 Síntesis del monómero DBDTTOC-18.

Pesar en una balanza analítica 0.1600 gramos de 3,4-dimetoxitiofeno (2 Eq), 0.0700 gramos de m-bis(hidroximetil)benceno (1 Eq), 0.0200 gramos de ácido p-toluenosulfónico (0.20 Eq). Colocar los reactivos en un tubo de reacción de microondas de 10 ml y agregar 5 ml de Tolueno.

7.3.3 Primera serie de experimentos de exploración variando el tiempo.

El tubo de reacción se coloca en el horno microondas junto con un agitador magnético y se procede a configurar las condiciones de reacción en el equipo. Se configurará el equipo de microondas con los siguientes parámetros: temperatura (110 °C), potencia (200 W) y el tiempo va a ser la variable que se cambiará durante esta sección de experimentos, el cual consistirá entre 10 a 120 minutos.

Tabla 2. Exploración de condiciones variando el tiempo.

Condiciones de reacción				Rendimiento (%)	
Experimento	Tiempo (min)	Potencia (W)	Temperatura (°C)	Producto 1	Producto 2
1	10	200	110		
2	20	200	110		
3	30	200	110		
4	40	200	110		
5	50	200	110		
6	60	200	110		
7	90	200	110		
8	120	200	110		

Fuente: elaboración propia

La temperatura utilizada será de 110 °C debido a que es la temperatura a la que se realizó el reflujo, en el artículo previamente reportado, ya que es la temperatura de ebullición del tolueno, que es el solvente.

La potencia de 200 W es recomendada por el equipo de microondas, ya que el tolueno es un solvente polar, requiere de una mayor potencia para poder alcanzar la temperatura asignada.

Se espera que con esta primera sección de exploración de experimentos se pueda obtener el tiempo adecuado para la reacción, donde se obtengan ambos productos.

7.3.4 Segunda serie de experimentos de exploración de condiciones, variando temperatura, potencia y tiempo.

La segunda serie consistirá en la variación de temperatura y potencia, con el objetivo de suministrar mayor energía en el menor tiempo posible y observar el comportamiento de la reacción en distintas condiciones. Los parámetros a utilizar se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 3. Exploración de condiciones variando temperatura, potencia y tiempo.

Temperatura y Potencia	Tiempo (horas)		
	1	1.5	2
110 °C (200W)	Rendimiento	Rendimiento	Rendimiento
130 °C (250W)	Rendimiento	Rendimiento	Rendimiento
150 °C (290W)	Rendimiento	Rendimiento	Rendimiento

Fuente: elaboración propia

De estos resultados se espera obtener las condiciones viables para realizar la reacción de transesterificación y obtener una mezcla de ambos productos los cuales se purificarán por la siguiente metodología.

7.3.5 Purificación por columna de cromatografía rápida.

Al terminar el tiempo de Reacción la solución final, se filtra por gravedad y se remueve el tolueno en el rotavapor. Se prepara la columna con sílice de tamaño 240-400, luego se coloca el sólido resultante en Celita para poder ser colocado en la columna de separación, se inicia la separación con una fase móvil de hexano y acetato de etilo (85:15), los restos iguales se unen y se remueve el solvente. Por último se realiza un baño de acetona fría, se observa la precipitación de un sólido blanco y se separa por filtración al vacío.

7.3.6 Caracterización

Una vez obtenido los productos se procederá a preparar los tubos de resonancia magnética nuclear, en los cuales los compuestos se disuelven en 0.6 ml de cloroformo deuterado y serán llevados a analizar en el equipo de RMN. Los espectros obtenidos serán comparados con los reportados en la literatura y analizados en el programa Mestrenova.

7.3.7 Pruebas con arcillas ácidas como catalizadores.

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción se realizarán pruebas de distintas arcillas ácidas que están constituidas principalmente de hidróxidos de metales de transición de la primera serie (Cu, Fe, Ni, Co, Al, Si). Este trabajo también es una colaboración con el Centro de Nanociencias y Nanotecnología-UNAM, Departamento de Nanocatálisis para poder evaluar la acidez de cada arcilla para este tipo de reacciones.

VIII. RESULTADOS

Tabla 4. Propiedades del compuesto 1.

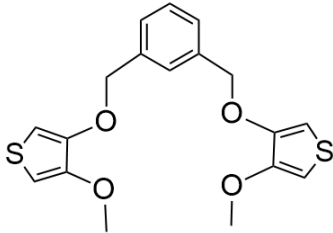
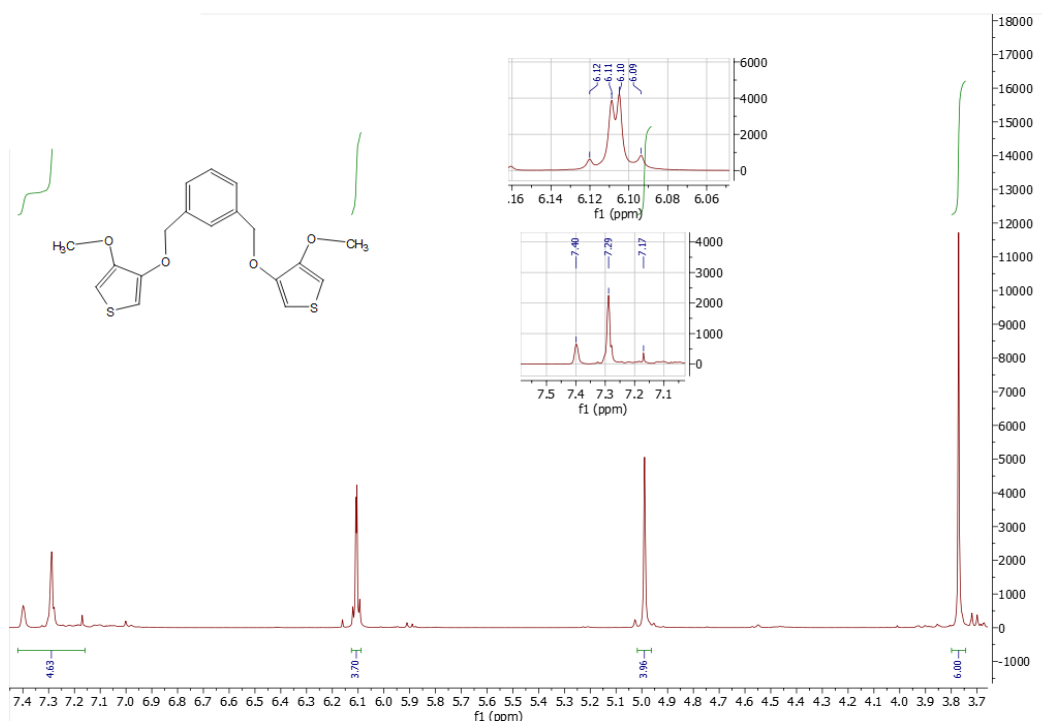
1,3-bis(4-metoxitiofen-3-iloximetil)benceno			
			
Fórmula $C_{18}H_{18}O_4S_2$	Peso Molecular 266.3 g/mol	Rendimiento 39%	Características Sólido blanco Inoloro
Caracterización			
Resonancia Magnética Nuclear			
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 7.18-7.41 (m, 4H, Ph), 6.12-6.09 (dd, $J = 3.39$ Hz, 4H, Ph) 5.00 (s, 4H, OCH_2), 3.78 (s, 6H, OCH_3),			
Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de electroquímica del CCIQS-UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México.			

Figura 11. Espectro de RMN- 1H a 300 Mhz del 1,3-bis(4-metoxitiofen-3-iloximetil)benceno



Fuente: Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear-Bruker Avance III de 300 Mhz

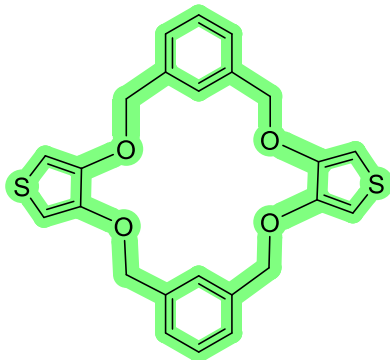
Tabla 5. Exploración de condiciones variando tiempo.

Condiciones de reacción				Rendimiento (%)	
Experimento	Tiempo (min)	Potencia (W)	Temperatura	Producto 1	Producto 2
1	10	200	110 °C	0	0
2	20	200	110 °C	0	0
3	30	200	110 °C	0	0
4	40	200	110 °C	0	0
5	50	200	110 °C	5,9	0
6	60	200	110 °C	11	0
7	90	200	110 °C	15	1,4
8	120	200	110 °C	21,15	4,8

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de electroquímica del CCIQS-UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México.

Tabla 6. Propiedades del compuesto 2.

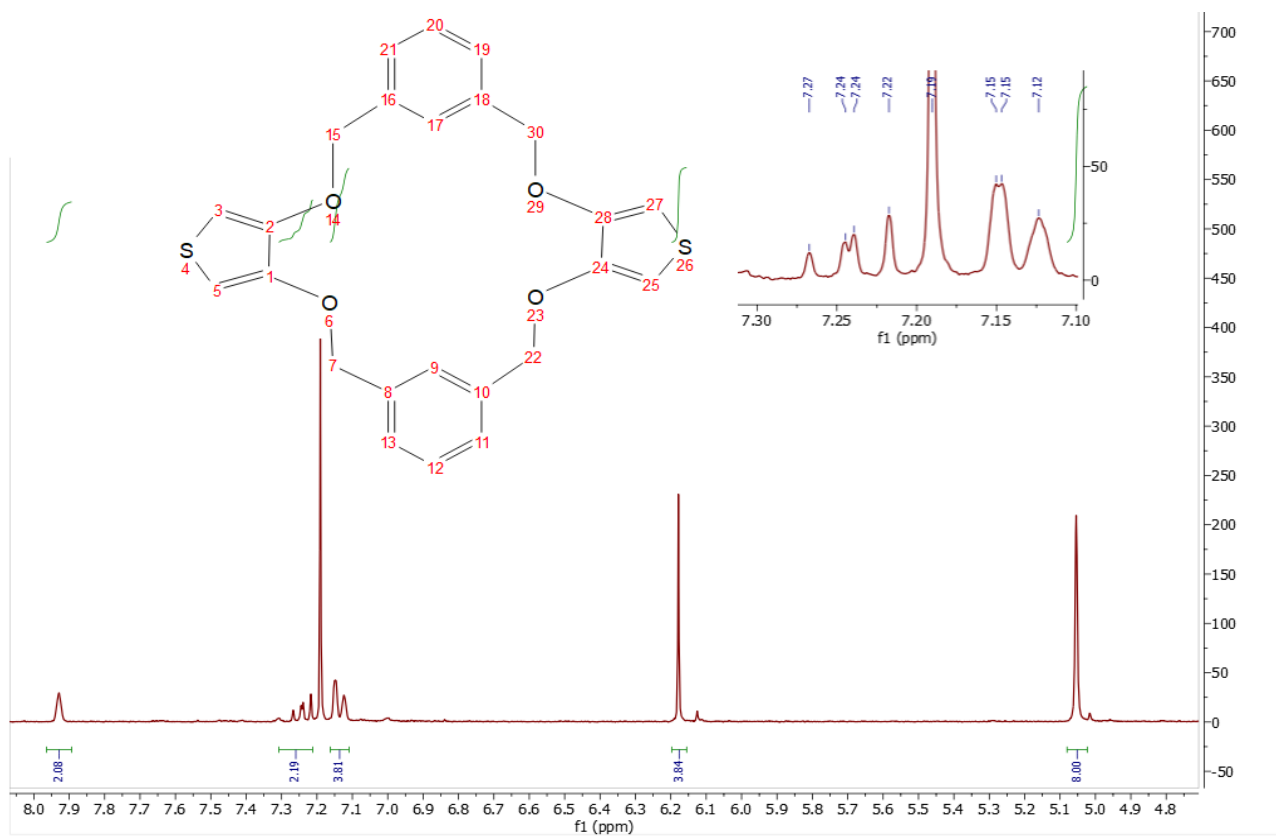
Dibenzo [6,8:15,17]ditiofen[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-tetraoxaciclooctadecanonano



Fórmula	Peso Molecular	Rendimiento	Características
C ₂₄ H ₂₀ O ₄ S ₂	436.5 g/mol	8%	Sólido blanco Inoloro
Caracterización			
Resonancia Magnética Nuclear			
¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃) δ (ppm): 7.92 (s, 2H, Ph), 7.126-7.12 (m, 6H, Ph), 6.17 (s, 4H, Ph) 5.05 (s, 4H, OCH ₂).			

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de electroquímica del CCIQS-UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México.

Figura 12. Espectro de RMN-1H a 300 Mhz del Dibenzo[6,8:15,17]ditiofen[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-tetraoxaciclooctadecanonano.



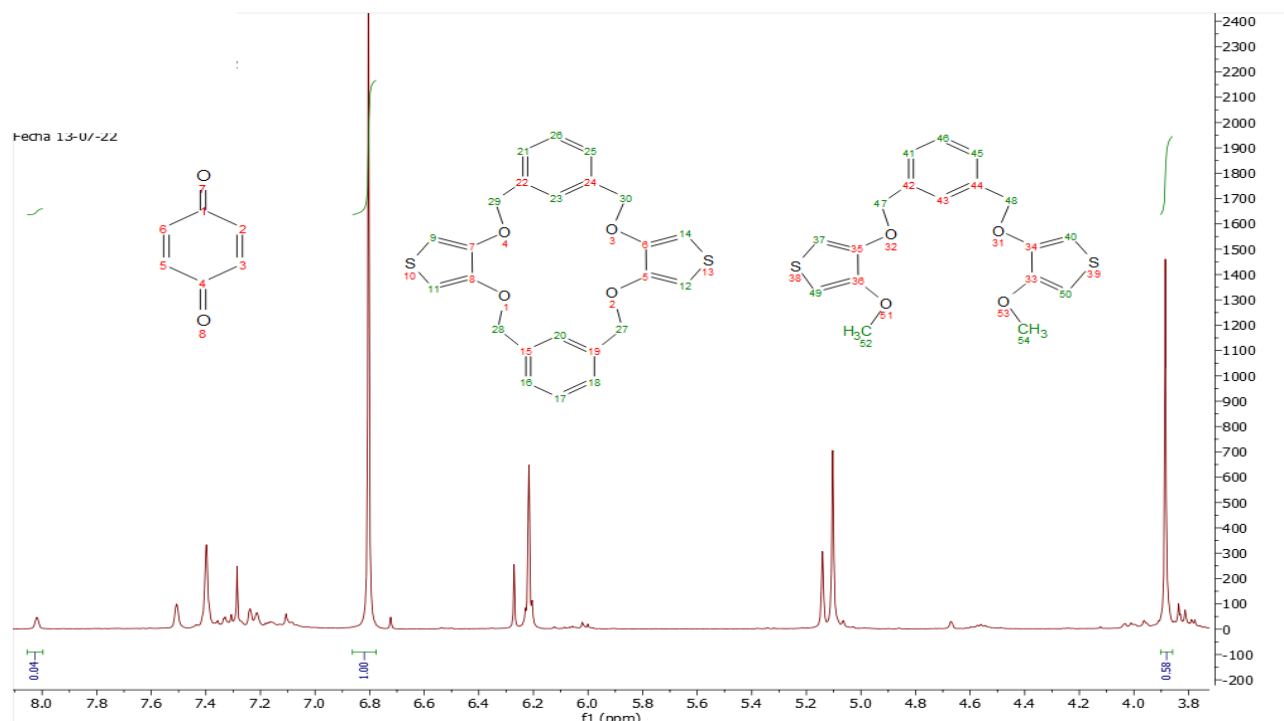
Fuente: Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear-Bruker Avance III de 300 Mhz

Tabla 7. Exploración de condiciones variando temperatura, potencia y tiempo.

Temperatura y Potencia	Tiempo (horas)		
	1	1.5	2
110 °C (200W)	10 %	16 %	25 %
130 °C (250W)	16.7 %	28.7 %	37 %
150 °C (290W)	40 %	27 %	17 %

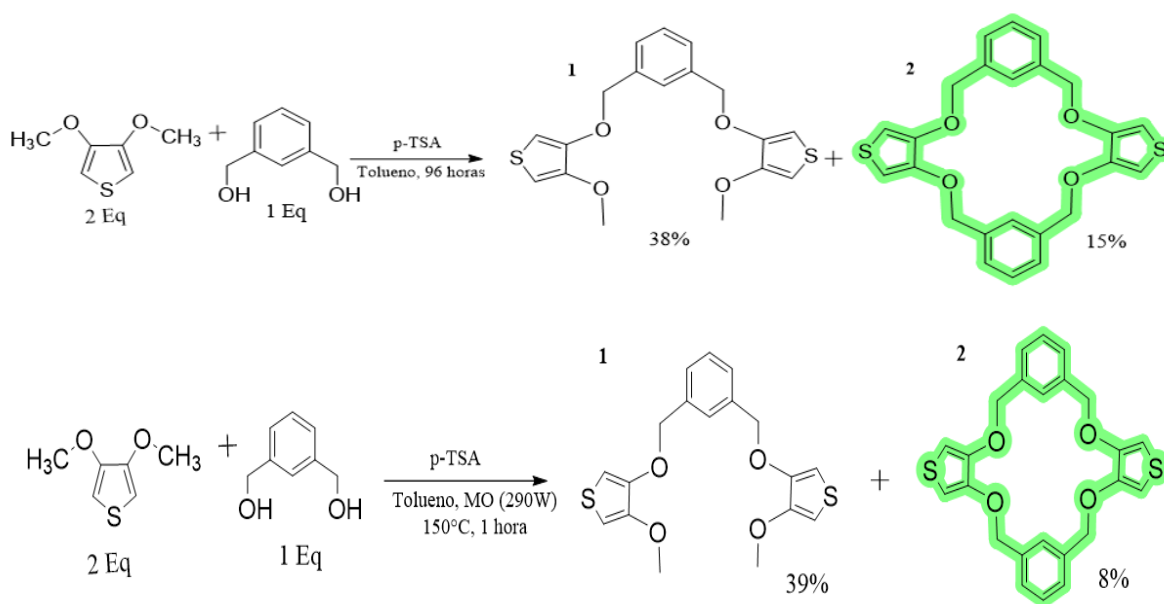
Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de electroquímica del CCIQS-UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México.

Figura 13. Espectro de RMN-1H a 300 Mhz de productos 1 y 2.



Fuente: Espectrofotómetro de Resonancia Magnética Nuclear-Bruker Avance III de 300 Mhz

Figura 14. Comparación de condiciones de reacción para síntesis del macrociclo DBDTTOC-18.



Fuente: Elaboración propia.

Tabla 8. Reacción con arcillas ácidas como catalizadores de reacción.

Condiciones de reacción					Rendimiento (%)	
Arcilla	Tipo de hidróxido de arcilla	Tiempo (min)	Potencia (W)	Temperatura	Producto A	Producto B
1	Cobre	120	200	110°C	0	0
2	Hierro	120	200	110°C	0	0
3	Niquel	120	200	110°C	0	0
4	Cobalto	120	200	110°C	0	0
5	Aluminio	120	200	110°C	0	0

Fuente: Datos experimentales obtenidos en el laboratorio de electroquímica del CCIQS-UAEM-UNAM, Toluca, Estado de México.

IX. DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos se muestran mediante tablas y figuras donde se observó características de los compuestos sintetizados durante el trabajo experimental; esto incluye, propiedades físicas, así como los datos correspondientes a la caracterización realizada mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

El Compuesto **1** se obtuvo mediante la transesterificación catalizada por ácido p-toluenosulfónico, utilizando un reactor de microondas como fuente de energía. El mejor rendimiento que se obtuvo fue de 39 % en un tiempo de una hora en una temperatura de 150 °C y con una potencia de 290 W. Lo reportado en la literatura consultada fue del 40 % en un tiempo de 48 horas en reflujo, utilizando una parrilla convencional como fuente de energía. Se observó una disminución del tiempo y efectividad de la fuente de energía.

En la Tabla 4 se amplía las propiedades físicas y espectroscópicas del compuesto **1**. Se utilizó RMN de protón para caracterizar este compuesto, las señales y los desplazamientos coinciden con lo previamente reportado como se puede observar en el Anexo 1. En cuanto a la purificación, se realizó una cromatografía en columna utilizando hexano: acetato de etilo. La mejor separación se obtuvo con la relación 75:15, en el cual se aisló la mezcla de los Compuestos **1** y **2**. La separación de los dos productos se realizó mediante una precipitación del Producto **2** en acetona fría. Las señales que se observan en la Figura 11 corresponden a los protones de los carbonos metilo, metileno, correspondientes a un singulete. También se observan las señales para los protones del anillo aromático del tiofeno correspondiente a un doble de dobles y del anillo de benceno como un multiplete (Cisneros-Pérez et al., 2016). Cabe mencionar que las integraciones de las señales concuerdan con el número de hidrógenos de cada carbono perteneciente a la molécula.

En la Tabla 5 se observa una serie de experimentos en el cual se monitoreó el comportamiento de la reacción. La potencia y la temperatura se mantuvieron constantes. Con la nueva metodología propuesta, sustituyendo el calentamiento por parrilla por un horno de microondas, se decidió llevar tiempos cortos de la reacción hasta obtener alguno de los productos. El Experimento 5 obtuvo un rendimiento del 5.9 % para el Producto 1, siendo el primer indicio del tiempo necesario para poder llegar a la formación del macro ciclo BDBTTOC-18. Este se logró sintetizar en los Experimentos 7 y 8, siendo el último el de mayor rendimiento con 4.8 %. Estos resultados pueden ser relacionados con la propuesta del mecanismo de reacción (Figura 7), ya que el Producto 1 es mayoritario al 2. Por otra parte el Compuesto 2 requiere una mayor energía de activación para su formación, obteniendo un menor rendimiento en la reacción.

El Compuesto 2 se obtuvo por esta nueva metodología que utilizó un reactor de microondas como fuente de energía. El rendimiento obtenido fue menor al reportado en la literatura, 8 % y 15 % respectivamente (Tabla 6), siendo el producto minoritario de la reacción de transesterificación. Por lo cual la energía de activación del Producto 2 es mayor a la del Producto 1. Sin embargo, el tiempo de reacción disminuyó de 96 horas a 1 hora, obteniendo un ahorro

energético en la formación del macro ciclo DBDTTOC-18. El equipo de microondas permitió un mejor control de temperatura la cual se aplicó directamente a la solución de manera homogénea.

Las señales características del RMN de protón se muestran en la Figura 12, donde solo se observa una señal, singlete para el metileno, confirmando la formación del macro ciclo, debido a la ausencia de la señal del metilo, también se puede observar las señales de los anillos aromáticos del tiofeno y benceno, con desplazamientos similares a los del Compuesto 1, sin embargo, en aproximadamente 8 ppm, se observa una señal correspondiente al hidrógeno interno del macro ciclo (Carbonos 9 y 17, Figura 12), este desplazamiento se atribuye a la alta densidad electrónica que está rodeando este hidrógeno situado en el interior del macrociclo. Los valores de integración de las señales concuerdan con el número de hidrógenos presentes en la molécula.

Los miligramos obtenidos del Compuesto 2 en las reacciones realizadas durante los experimentos no fueron suficiente para realizar análisis de espectrofotometría infrarroja o difracción de rayos X. Sin embargo las señales obtenidas en el espectro de RMN de protón concuerdan con las reportadas en la literatura (Anexo 2).

En la Tabla 7, se muestran los porcentajes de conversión de productos, es decir la cantidad de masa de productos obtenida de la cantidad inicial de los reactivos. A causa de que los productos 1 y 2 se aíslan juntamente de la cromatografía en columna, se realizó el análisis de rendimientos a partir del espectro RMN-¹H (figura 13), utilizando p-benzoquinona como estándar interno.

En el espectro se puede observar señales características de cada producto, las cuales se relacionaron con la señal de la p-benzoquinona, que da únicamente una señal ya que sus protones son equivalente y no interfiere con las señales de las moléculas de interés. El rendimiento de cada producto se obtuvo por la integración de las señales de metilo para el Producto 1, la integración de la señal del hidrógeno interno del benceno en el macro ciclo (carbonos 20 y 23, Figura 13) para el Producto 2 y la integración de la señal de la p-benzoquinona mediante la siguiente ecuación:

Ecuación 1. Relación de integrales de señales con protones de moléculas.

$$\frac{n_p}{n_{Ei}} = \frac{\frac{I_p}{N_p}}{\frac{I_{Ei}}{N_{Ei}}}$$

Donde:

n_p = número de moles de producto.

I_p = Valor de integral de producto.

N_p = número de protones de producto.

n_{is} = número de moles de estándar interno.

I_{Ei} = Valor de integral de estándar interno.

N_{Ei} = número de protones de estándar interno.

Los rendimientos reportados según la literatura son de 39 % para Producto 1 y 15 % para el Producto 2, los cuales fueron en condiciones de reflujo por un tiempo de 96 horas. Mientras que

con el uso de microondas, se obtuvo un rendimiento del Producto 1 de 39 % y del Producto 2 del 8 %, en un tiempo de 1 hora (Figura 14). Por último, se realizaron cinco experimentos con arcillas ácidas como catalizadores heterogéneos, de las cuales no se obtuvo ningún resultado de los dos productos. La Tabla 8 muestra que los catalizadores heterogéneos a base de hidróxidos de metales de transición (Cu, Fe, Ni, Co, Al, Si) no son viables para estas condiciones de reacción.

Durante la reacción el grupo metoxi perteneciente al 3,4-dimetoxitiofeno, necesita protonarse para formar un mejor grupo saliente, según el mecanismo de reacción propuesto, debido a que las arcillas ácidas no son solubles en el medio, se aumentó la dificultad de realizar la transesterificación. Por lo cual es recomendable utilizar otros catalizadores orgánicos solubles en un medio apolar. Con valores de constantes de ácidos más fuertes, que puedan protonar al grupo metoxi, catalizando la reacción.

X. CONCLUSIONES

- Se sintetizó el compuesto cíclico Dibenzo[6,8:15,17]ditiofen[3,4-b:3,4-k]-1,4,10,13-tetraoxaciclooctadecanonano con un rendimiento del 8 % utilizando un horno de microondas y ácido p-toluenosulfónico en un tiempo de 1 hora a 150 °C y 290 W.
- El tiempo de síntesis del compuesto cíclico BDBTTOC-18 disminuyó de 96 horas a 1 hora, utilizando el horno de microondas como fuente de energía.
- El tamiz molecular tipo 4A no favoreció la síntesis del compuesto cíclico BDBTTOC-18.
- El horno de microondas es una fuente de energía alternativa que disminuye el tiempo de reacción, ahorrando el gasto de energía.
- Se purificó el compuesto cíclico BDBTTOC-18 utilizando cromatografía en columna con una fase móvil de hexano:acetato de etilo con relación 75:15 y silica gel como fase estacionaria.
- Se caracterizó el monómero BDBTTOC-18 utilizando espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón RMN-¹H. Las señales obtenidas son correspondientes con las reportadas.

XI. RECOMENDACIONES

- Realizar la reacción utilizando alcóxidos de metales alcalinos como sodio, litio, potasio para favorecer la formación del ciclo BDBTTOC-18.
- Utilizar distintas concentraciones de reactivos, y monitorear el comportamiento de la reacción.
- Utilizar distintos catalizadores orgánicos ácidos con constantes de acidez más fuertes que las arcillas modificadas, que sean solubles en el medio y observar el comportamiento de la reacción.

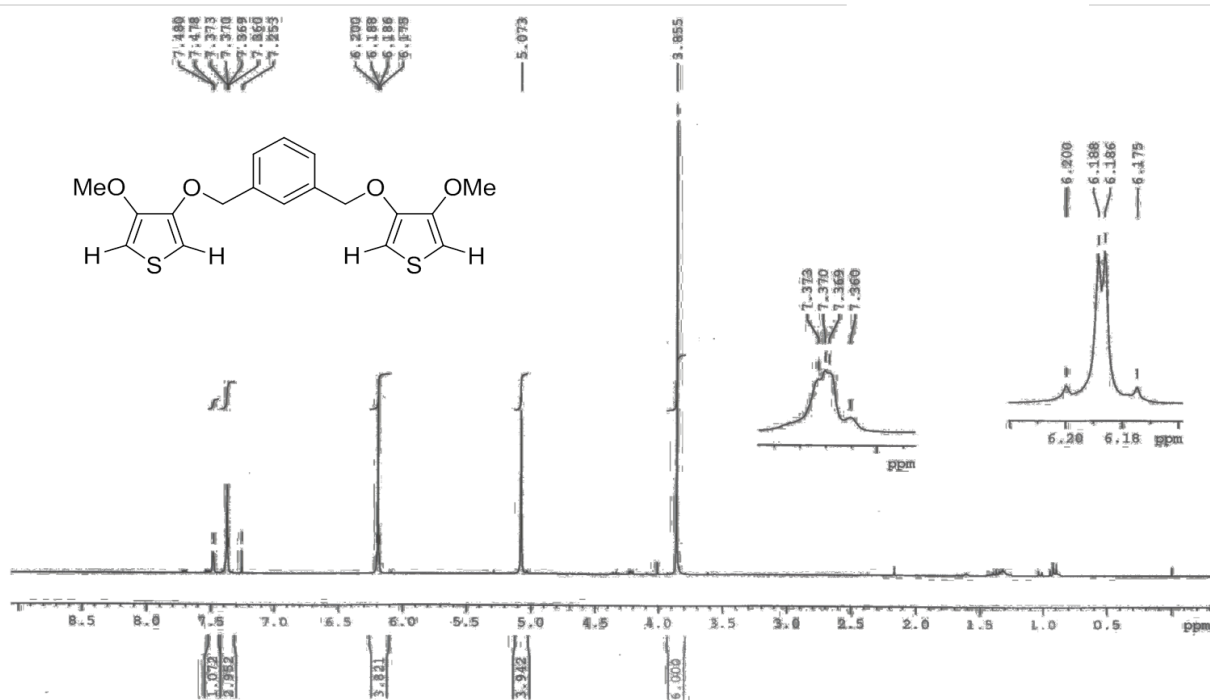
XII. REFERENCIAS

- Atilano Carbajal, R. C. (2020). síntesis a macroescala de orto-xilen-3 , 4-dioxitiofeno y su dímero macrocíclico utilizando la reacción de williamson como paso clave en su formación. (Licenciatura) Universidad Autónoma del Estado de México.
- Ayoub, M., & Abdullah, A. Z. (2013). Diglycerol synthesis via solvent-free selective glycerol etherification process over lithium-modified clay catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 225, 784–789. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.044>
- Ballesteros Garcia, P. C. V. (2013). *Química organica avanzada*. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Barbarella, G., Zangoli, M., & Di Maria, F. (2017). Synthesis and Applications of Thiophene Derivatives as Organic Materials. In *Advances in Heterocyclic Chemistry (Voatilanol. 123)*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2017.01.001>
- Chen, F. C. (2018). Organic semiconductors. *Encyclopedia of Modern Optics*, 1–5, 220–231. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09538-2>
- Cisneros-Pérez, P. A., Frontana-Urbe, B. A., Martínez-Otero, D., & Cuevas-Yáñez, E. (2016). Synthesis of bis-3,4-dialkoxythiophenes linked by a m-xylene bridge. *Tetrahedron Letters*, 57(46), 5089–5093. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2016.10.015>
- Demeter, D., Roncali, J., Jungsuttiwong, S., Melchiorre, F., Biagini, P., & Po, R. (2015). Linearly π -conjugated oligothiophenes as simple metal-free sensitizers for dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(29), 7756–7761. <https://doi.org/10.1039/c5tc01183c>
- Koenen, J., Bilge, A., Allard, S., Alle, R., Meerholz, K., & Scherf, U. (2009). Unexpected Side Chain Oxidation in a Swivel Cruciform Oligothiophene.
- Leadbeater, N., & Cynthia, M. (2006). *Clean, Fast Organic Chemistry: Microwave-assisted laboratory experiments (Instructor)*. CEM Publishing.
- Liu, B., Yu, W. L., Lai, Y. H., & Huang, W. (2000). Synthesis, characterization, and structure-property relationship of novel fluorene-thiophene-based conjugated copolymers. *Macromolecules*, 33(24), 8945–8952. <https://doi.org/10.1021/ma000866p>
- Palma-Cando, A. U., Frontana-Urbe, B. A., Maldonado, J. L., & Hernández, M. R. (2014). Control of Thickness of PEDOT Electrodeposits on Glass/ITO Electrodes from Organic Solutions and its Use as Anode in Organic Solar Cells. *Procedia Chemistry*, 12, 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2014.12.046>
- Printz, A. D., & Lipomi, D. J. (2016). Competition between deformability and charge transport in semiconducting polymers for flexible and stretchable electronics. *Applied Physics Reviews*, 3(2). <https://doi.org/10.1063/1.4947428>
- Reeves, B. B. D., Thompson, B. C., Abboud, K. A., Smart, B. E., & Reynolds, J. R. (2002). Dual Cathodically and Anodically Coloring Electrochromic Polymer Based. *Advanced Materials*, 14(10), 717–719.
- Roncali, J., Blanchard, P., & Frère, P. (2005). 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) as a versatile building block for advanced functional π -conjugated systems. *Journal of Materials Chemistry*, 15(16), 1589–1610. <https://doi.org/10.1039/b415481a>

- Roquet, S., Leriche, P., Perepichka, I., Jousselme, B., Levillain, E., Frère, P., & Roncali, J. (2004). 3,4-Phenylenedioxythiophene (PheDOT): A novel platform for the synthesis of planar substituted π -donor conjugated systems. *Journal of Materials Chemistry*, 14(9), 1396–1400. <https://doi.org/10.1039/b400491d>
- Salinas, G., Del-Oso, J. A., Espinoza-Montero, P. J., Heinze, J., & Frontana-Urbe, B. A. (2018). Electrochemical polymerization, characterization and in-situ conductivity studies of poly-3,4-orthoxylendioxythiophene (PXDOT). *Synthetic Metals*, 245(July), 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.08.020>
- Yadav, G. D., Katole, S. O., & Dalai, A. K. (2014). Synthesis of long alkyl chain ethers through etherification of ethylene glycol with 1-octene using heteropolyacid supported on K-10 clay. *Applied Catalysis A: General*, 477, 18–25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.017>

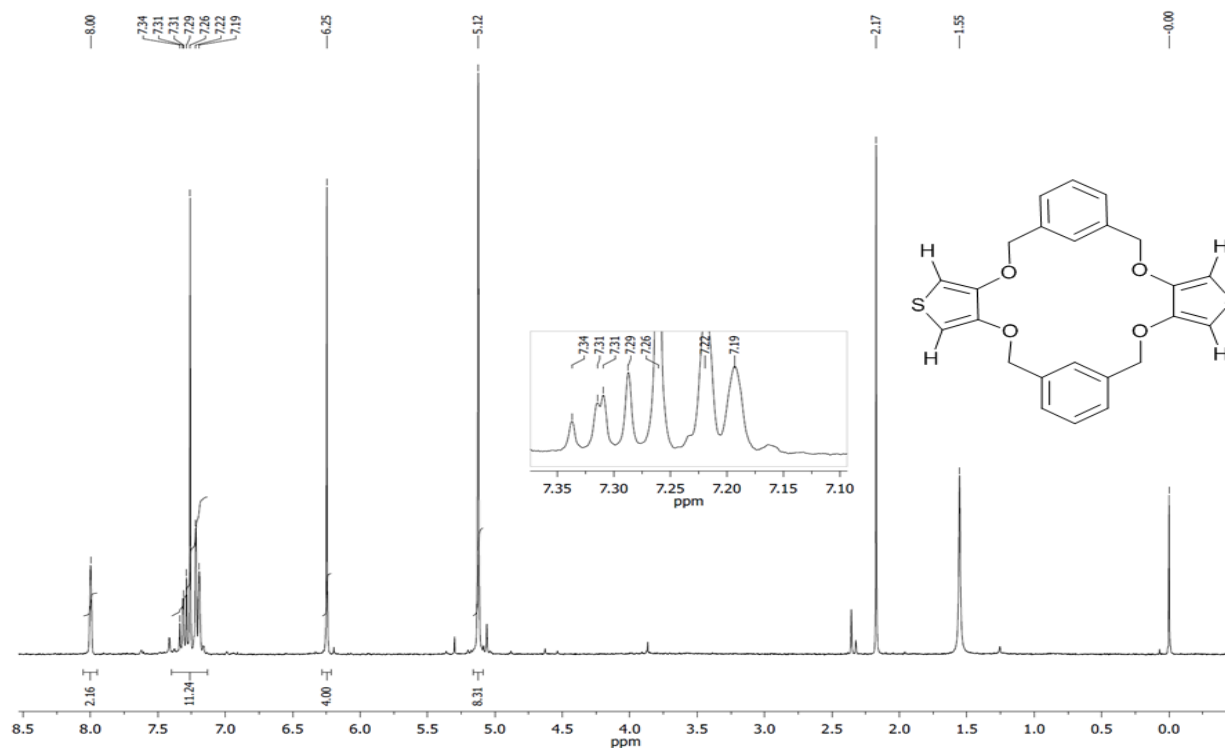
XIII ANEXOS

Anexo 1. Espectro de ^1H NMR 300 Mhz del compuesto 1.



Fuente: Información de Soporte de Cisneros-Pérez et al., 2016.

Anexo 2. Espectro de ^1H NMR 300 Mhz del compuesto 2.



Fuente: Información de Soporte de Cisneros-Pérez et al., 2016.

Anexo 3 Cromatografía en columna.



Anexo 4 Horno de microondas.



Anexo 5 Arcillas ácidas.



Sin otro particular, me suscribo atentamente,



Br. Danery José Díaz Maldonado

Tesista

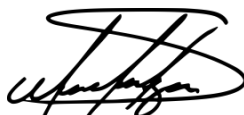


Dr. Bernardo Frontana Uribe

Asesor

Profesor Investigador, Instituto de Química UNAM en CCIQS UAEM-UNAM Universidad Nacional
Autónoma de México Unam, México

bafrontu@unam.mx

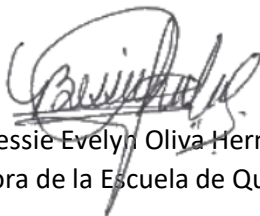


Lic. Mario Rodas Morán

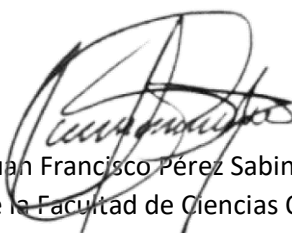
Asesor

Departamento de Química Orgánica, Escuela de Química Facultad de Ciencias Químicas y
Farmacia, Universidad de San Carlos de Guatemala

mmrodas@usac.edu.gt



M.Sc. Bessie Evelyn Oliva Hernández
Directora de la Escuela de Química



Dr. Juan Francisco Pérez Sabino
Decano en funciones de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia

