



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA
BARCELONATECH

Escola d'Enginyeria de Barcelona Est

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Química

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL RADICAL LIBRE

[4-(3,6-DIMETOXI-N-CARBAZOLIL)-2,3,5,6-TETRACLOROFENIL]

BIS(2,3,5,6-TETRACLOROFENIL)METILO



Memoria

Autor Paola Ballesteros Zapata

Director Lluís Julià Bagés

Ponente María Pilar Almajano

Convocatoria Junio 2017



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Este trabajo de Investigación ha sido realizado en el grupo de Investigación de Nutracéuticos y Radicales libres perteneciente al Departamento de Química Biológica y Modelización Molecular del Institut de Química Avançada de Catalunya del CSIC en Barcelona, bajo la dirección del Dr Luís Julià Bargès.

Constituye el Trabajo Fin de Grado del Grado en Ingeniería Química en la Universidad Politécnica de Cataluña tutorizado por la profesora M^a Pilar Almajano Pablos.



Resumen

En la última década, los radicales libres orgánicos han creado nuevas expectativas en el campo de materiales moleculares orgánicos magnéticos. Estos materiales, a diferencia de los materiales tradicionales (metales o cadenas poliméricas), son más ligeros y pueden presentar propiedades magnéticas, ópticas y de efecto fotomagnético al ser modificados.

El objetivo de este proyecto ha sido sintetizar un radical-aducto a partir de la introducción del 3,6-dimetóxido-9H-carbazol al radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo y caracterizar este radical-aducto resultante para el futuro estudio de sus propiedades paramagnéticas en posibles aplicaciones como semiconductores.

Se ha contado con las instalaciones del Instituto de Química Avanzada de Catalunya IQAC-CSIC de Barcelona para la síntesis del radical y para la caracterización del mismo por espectrometrías de infrarrojo y ultravioleta visible, por resonancia paramagnética electrónica y por termogavimetría. Por otra parte se ha tenido el apoyo del personal e instrumentaria de la Universidad de Barcelona para la caracterización del radical por espectrometría de masas, de fluorescencia y voltamperometría cíclica.

Se han obtenido resultados satisfactorios, tanto en la síntesis del radical, comprobados mediante espectroscopia infrarroja y ultravioleta visible, como en la caracterización. Se ha determinado la masa molecular del compuesto y su punto de fusión. Mediante resonancia paramagnética electrónica se ha confirmado el carácter radicalario del compuesto sintetizado. Se ha discutido la ausencia de fluorescencia del compuesto por adición de grupos electrodoadores al fragmento del carbazol. Y se han identificado los pares redox de oxidación/reducción y se ha calculado el potencial estándar del radical.

Los resultados permiten concluir que este radical-aducto tiene propiedades semiconductoras y por tanto, posibles aplicaciones en materiales semiconductores, transistores, OLED, etc.

Resum

En l'última dècada, els radicals lliures orgànics, han creat noves expectatives en el camp de materials moleculars orgànics magnètics. Aquests materials, a diferència del tradicionals (com metalls o cadenes polimèriques), son més lleugers y poden presentar propietats magnètiques, òptiques i de efecte fotomagnètic en ser modificats.

L'objectiu d'aquest projecte ha sigut sintetitzar un radical-adducte a partir de la introducció del 3,6-dimetoxi-9H-carbazole al radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo i caracteritzar aquest radical-adducte resultant per al futur estudi de les seves propietats magnètiques en aplicacions com semiconductors.

S'ha tingut el suport del institut de química avançada de Catalunya IQAC-CSIC de Barcelona per al ús de les seves instal·lacions per a la síntesi del radical y per a la caracterització del mateix per espectroscòpia de infraroig i ultraviolat visible, per ressonància paramagnètica electrònica y per termogavimetria. D'altra banda, s'ha caracteritzat el radical per espectrometria de masses, de fluorescència y per voltamperometria cíclica, gracies als instruments y personal de la Universitat de Barcelona.

S'han obtingut resultats satisfactoris, tant en la síntesi del radical-adducte, comprovat per espectroscòpia d'infraroig i ultraviolat visible, com en la seva caracterització. S'ha determinat la massa molecular del compost i el seu punt de fusió. Mitjançant ressonància paramagnètica electrònica s'ha confirmat el caràcter radicalari del compost. S'ha discutit l'absència de fluorescència del compost degut a l'addició de grups electrodonants al fragment del carbazole. I s'han identificat els parells redox de oxidació/reducció i s'ha calculat el potencial estàndard del radical.

Els resultats permeten concloure que el radical-adducte sintetitzat té propietats semiconductoras i, per tant, aplicacions en materials semiconductors, transistors, OLEDs, etc.

Abstract

In the last decade, free organic radicals have shown to be worth of study in the organic magnetic material field. This materials, in contrast with the traditional ones (i.e. metals and polymeric chains) are lighter and can present magnetic and optic properties and photo magnetic effects when modified.

The aim of this project has been to synthesize a radical-adduct from the incorporation of the 3,6-dimethoxy-9H-carbazole to the tris(2,3,5,6-tetrachlorophenyl)methyl radical and characterize the resulting adduct for the future study of its paramagnetic properties and applications as semiconductor.

This project has been possible thanks to facilities of the advanced chemistry institute of Catalonia IQAC-CSIC of Barcelona, where the synthesis and characterization by infrared and ultraviolet spectroscopy, electron paramagnetic resonance and thermogravimetry have taken place. On the other hand, the characterization of the radical through mass and fluorescence spectroscopy and cyclic voltammetry have been carried out in the Barcelona's University with the support of its staff.

The results have been satisfactory. The synthesis of the radical has been proved to be right through the infrared and ultraviolet spectroscopy. The molecular mass and melting point have been determined. The characterization through electron paramagnetic resonance has confirmed the radical condition of this compound. The absence of fluorescence of the radical has been discussed. And the redox pair of oxidation/reduction has been identified and the standard potential calculated.

The results allow to conclude that this radical-adduct presents semiconductor properties and therefore, possible applications in semiconductor materials, transistors, OLEDs, etc.

Agradecimientos

Son muchas las personas a las que me gustaría agradecer su apoyo, compañía, ánimo y comprensión durante el tiempo que ha durado este trabajo y que me han ayudado a su realización y escritura de una forma desinteresada.

En primer lugar, querría mostrar mi más sincero agradecimiento al Dr. Luís Julià, quien me aceptó en su grupo de investigación en el Institut de Química Avançada de Catalunya. Quien me enseñó todo lo que he aprendido en el tema del trabajo elegido y quien, armándose de paciencia, me ha guiado todos estos meses para terminar con éxito mis estudios.

Un sincero agradecimiento, por el registro de los espectros EPR al Dr. Lluís Fajarí, por su ayuda, en todo momento en el esclarecimiento de los espectros.

A la profesora María Pilar Almajano por verme capaz y darme la oportunidad de formar parte de un proyecto de investigación en el Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Y por supuesto, a Anna, la mejor compañera de laboratorio que se pueda encontrar, siempre atenta y amable.

Gracias a todos.

GLOSARIO

a	constante de acoplamiento
A	absorbancia
α H-DTM	tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metano
1 \cdot	radical [4-(3,6-dimetoxi-N-carbazolil)-2,3,5,6-tetraclorofenil]bis(2,3,5,6-tetraclorofenil) metilo
α H-1 \cdot	[4-(3,6-dimetoxi-N-carbazolil)-2,3,5,6-tetraclorofenil]bis(2,3,5,6-tetraclorofenil) metano
B	campo magnético
b	longitud de trayectoria de la muestra
β	magnetón de Bohr
c	concentración
C $_{\alpha, b, o, p}$	carbono α , puente (b), <i>orto</i> (o), <i>para</i> (p)
D	estado electrónico doblete
DTM	radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo
ϵ	absortividad molar // constante dieléctrica
E	potencial estándar, de reducción o de oxidación
EPR	Resonancia Paramagnética Electrónica (<i>Electronic Paramagnetic Resonance</i>)
ESC	electrodo saturado de calomelanos
ESI-HRMS	Espectrometría de Masas de Alta Resolución con Ionización por electrospray (<i>Electrospray Ionization-High Resolution Mass Spectrometry</i>)
ESR	Resonancia de Spin Electrónico (<i>Electronic Spin Resonance</i>)
Φ	rendimiento cuántico
g	fator Landé o constante paramagnética
h	constante de Planck
H	campo magnético aplicado
\hat{H}	Hamiltoniano
ΔH_{pp}	anchura de banda
HOMO	orbital molecular ocupado de más alta energía (<i>highest occupied molecular orbital</i>)
IR	espectroscopia en el infrarrojo. Intensidad: (d) débil, (m) media, (f) fuerte

λ	longitud de onda
LUMO	orbital molecular desocupado de menor energía (<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
μ	momento magnético del electrón
M_s	momento angular
m/z	relación masa/carga
ν	frecuencia
$\bar{\nu}$	número de onda
O/R	par redox oxidante/reductor
OFET	transistor orgánico de efecto de campo (<i>organic field-effect transistor</i>)
OLED	diodo orgánico emisor de luz (<i>organic light emission diode</i>)
OM	orbital molecular
OPV	célula fotovoltaica orgánica (<i>organic photovoltaics</i>)
P	potencia radiante transmitida
P_0	potencia radiante incidente
PTM	radical perclorotrifetilmetilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear. Desdoblamiento: (s) singlete, (d) doblete, (t) triplete
S	estado electrónico singlete
SOMO	orbital molecular semiocupado (<i>semi-occupied molecular orbital</i>)
T	transmitancia
TBAH	hidróxido de tetrabutilamonio
TC	transferencia de carga
THF	tetrahidrofurano
TTM	radical tris(2,4,6-triclorofenil)metilo
UV-vis	ultravioleta-visible
VC	voltamperometría cíclica

ÍNDICE

Resumen.....	2
Resum.....	3
Abstract	4
Agradecimientos.....	5
GLOSARIO	6
ÍNDICE.....	8
1. INTRODUCCIÓN	12
1.1. Carbazol.....	14
1.1.1. Radical-aductos derivados del carbazol.....	16
1.2. Transferencia de carga intramolecular	17
1.3. Especies de valencia mixta	18
1.4. Aplicaciones de los radical-aductos	19
1.5. Espectroscopia Infrarroja.....	22
1.6. Espectroscopia de masas.....	22
1.7. Espectroscopia UV-vis.....	24
1.8. Resonancia paramagnética electrónica	26
1.9. Espectroscopia de emisión fluorescencia	30
1.9.1. Rendimiento cuántico.....	33
1.10. Voltamperometría cíclica.....	33
1.11. Análisis térmico	37
2. OBJETIVOS	39
3. MATERIAL Y MÉTODOS.....	40
3.1. Síntesis del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol	40
3.2. Síntesis del radical DTM (tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo).....	40

3.3.	Síntesis del aducto α H-1	41
3.4.	Síntesis del radical-aducto 1^\bullet	42
3.5.	Espectroscopia infrarroja.....	42
3.6.	Espectroscopia de masas.....	42
3.7.	Espectroscopia de UV-vis.....	43
3.8.	Resonancia paramagnética electrónica	43
3.9.	Espectroscopia de emisión de fluorescencia	44
3.10.	Voltamperometría cíclica.....	44
3.11.	Análisis térmico	45
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
4.1.	Resultados de la síntesis	46
4.1.1.	Síntesis del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol	46
4.1.2.	Síntesis del radical DTM (tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo).....	46
4.1.3.	Síntesis del aducto α H-1	47
4.2.	Caracterización del radical-aducto 1^\bullet	47
4.2.1.	Espectroscopia Infrarroja.....	47
4.2.2.	Espectroscopia de masas.....	48
4.2.3.	Espectroscopia UV-vis.....	50
4.2.4.	Resonancia paramagnética electrónica	53
4.2.5.	Espectrometría de emisión de fluorescencia.....	57
4.2.6.	Voltamperometría Cíclica	57
4.2.7.	Análisis térmico: Termogavimetría y punto de fusión	60
5.	EVALUACIÓN ECONÓMICA	62
5.1.	Coste de productos químicos	62
5.2.	Coste energético.....	63
5.3.	Coste de personal	64
5.4.	Coste de servicios	65

5.5.	Coste total	66
6.	SEGURIDAD Y MEDIOAMBIENTE.....	67
6.1.	Seguridad en el laboratorio	67
6.2.	Impacto medioambiental	70
7.	CONCLUSIONES	71
8.	BIBLIOGRAFÍA	72





1. INTRODUCCIÓN

Los radicales orgánicos son especies poco conocidas e investigadas ya que son, generalmente, inestables. Son fácilmente degradables en contacto con oxígeno, la humedad o cuando son expuestos a la luz. A pesar de esto, cabe destacar que existen los llamados radicales libres estables que no manifiestan las propiedades mencionadas.

En el año 1971, Manuel Ballester, premio Príncipe de Asturias de Investigación, publicó el descubrimiento de una nueva serie de radicales libres estables, basados la estructura del perclorotrifenílmetilo (PTM)[1]. En años posteriores, se descubrió la gran estabilidad radicalaria del radical tris(2,4,6-triclorofenil)metilo (TTM)[2]. Los radicales de la serie del PTM y del TTM (Figura 1.1) tienen una alta estabilidad gracias a los átomos de cloro que al ser grupos voluminosos, protegen el centro radicalario, evitando la interacción directa con otras especies químicas y disminuyendo su reactividad.

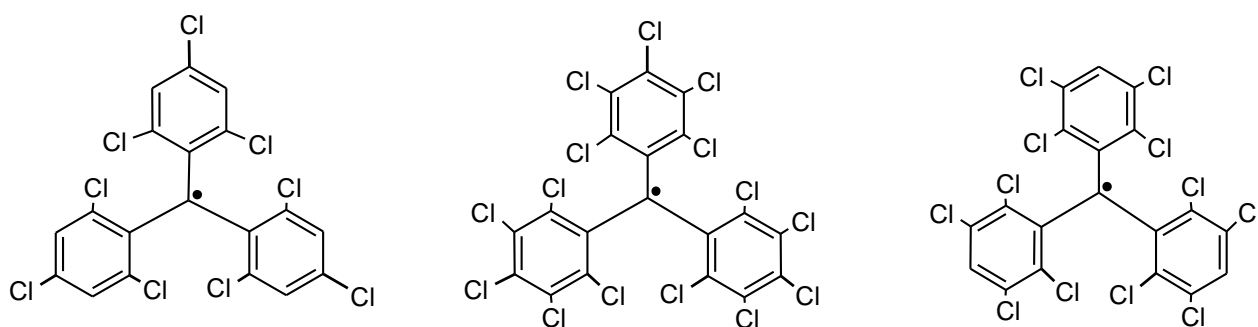


Figura 1.1. Estructuras del TTM (izquierda), PTM (centro), y DTM (derecha)

En las últimas décadas, la aparición de radicales libres orgánicos –grupo de compuestos orgánicos que contienen un electrón desapareado y que presentan propiedades magnéticas- ha creado nuevas expectativas científicas en el campo de los materiales moleculares orgánicos magnéticos. Este hecho ha provocado el desarrollo de la investigación de estos compuestos, centrándose en el aumento de su vida media – ya que tienden a descomponer con facilidad- así como en el descubrimiento de nuevos radicales libres estables que presenten propiedades paramagnéticas, es decir, que en presencia de un campo magnético (B), tienden a dirigirse hacia regiones de más alta intensidad actuando como imanes.

La mayoría de los compuestos orgánicos son diamagnéticos, cuyo comportamiento, al aplicarles un campo magnético externo, es el de moverse hacia regiones del espacio de fuerza de campo menor; este hecho es debido a su estructura electrónica de capas cerradas, con todos los electrones apareados, haciendo que sean buenos aislantes eléctricos pero y no se puedan utilizar como semiconductores o conductores.

En la Figura 1.2 se representa gráficamente la dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura y la clasificación de los materiales magnéticos según la misma.

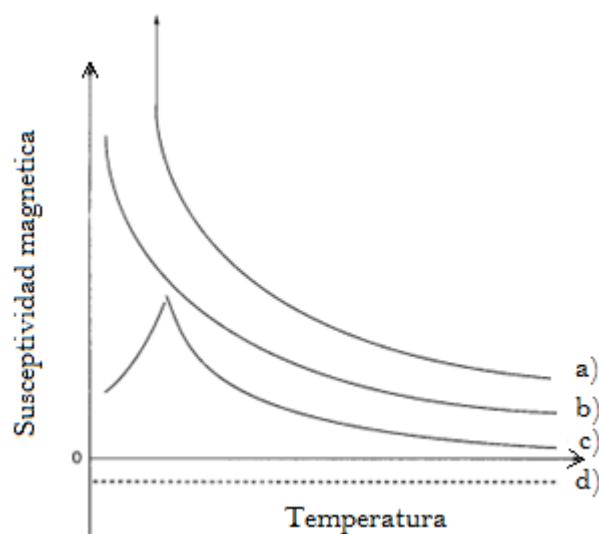


Figura 1.2. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura en materiales magnéticos. Curvas para materiales a) ferromagnéticos, b) paramagnéticos, c) antiferromagnéticos y d) diamagnéticos. Fuente: Albella J.M; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratosa J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Los materiales moleculares orgánicos presentan una serie de ventajas respecto a los materiales tradicionales, tales como los compuestos metálicos o cadenas poliméricas[3]:

- Son ligeros y aislantes.
- Pueden presentar propiedades magnéticas, ópticas y de efecto fotomagnético al ser modificados.
- Sus propiedades macroscópicas pueden ser moduladas mediante la flexibilidad que ofrecen las transformaciones sintéticas de compuestos orgánicos.
- Presentan elevada solubilidad.
- Presentan baja contaminación ambiental.

En nuestro grupo, nos hemos centrado en la estructura del radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo denominado a partir de ahora DTM (4H-4H'-4H''-dodecaclorotrifenilmetilo) (Figura 1.1), similar en estructura y propiedades al PTM y TTM -compuestos mucho más estudiados y conocidos- para formar otros radicales libres estables por introducción de derivados del carbazol. Estos radicales, con alta estabilidad en estado sólido y relativa estabilidad en disolución, se pueden sintetizar y caracterizar. Mediante el estudio de sus propiedades paramagnéticas se pueden desarrollar posibles aplicaciones como semiconductores, transistores, OLEDs (*organic light emission diodes*), etc.

1.1. Carbazol

El interés en los compuestos orgánicos basados en el carbazol como fotoconductores o materiales transportadores de carga eléctrica radica en las características ventajosas que presentan, tales como su facilidad para formar radicales catiónicos (huecos), su estabilidad tanto fotoquímica como térmica, su posibilidad para introducir fácilmente sustituyentes en el anillo de carbazol, o el bajo coste del material en crudo[4]. Dentro del área de los materiales moleculares de baja masa molecular, los carbazoles sustituidos en posiciones (3,6,9) y (2,7,9) han mostrado ser muy efectivos como transportadores de carga eléctrica y como materiales electroluminiscentes[5] con elevada estabilidad morfológica y térmica[6][7]. Por tanto, juegan un papel muy importante como materiales orgánicos para aplicaciones electrónicas[8]

El carbazol (Figura 1.3) es un heterociclo cuyo átomo de nitrógeno está unido mediante enlace sencillo a átomos de carbono. La transición electrónica de menor energía que presenta en su espectro ultravioleta corresponde a una transición $n \rightarrow \pi^*$ que implica los electrones no enlazantes del nitrógeno y tiene propiedades similares a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Por ello, el carbazol es un cromóforoⁱ fundamental que da una emisión eficiente a $\lambda \sim 340$ nm en disoluciones diluidas, correspondiente a la molécula monomérica [9][10].

ⁱ Cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de onda de luz visible y transmite o refleja otras, la molécula tiene un color. Un cromóforo es una región molecular donde la diferencia de energía entre dos orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible.

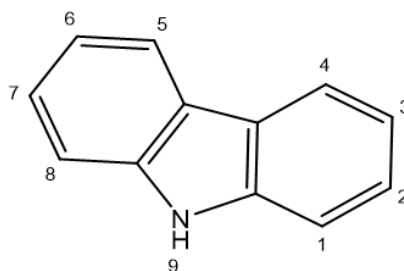


Figura 1.3. Estructura del carbazol

La síntesis y aplicaciones de una infinidad de derivados del carbazol han sido objeto de investigación para muchos químicos y científicos dedicados a los nuevos materiales orgánicos, debido a sus propiedades intrínsecas fotofísicas y como dador de electrones (propiedades redox). Esta familia de compuestos exhiben luminiscencia relativamente intensa y elevadas fotoconductividades, y se someten a procesos de oxidación reversible, siendo adecuados como transportadores de cargas positivas (agujeros o huecos electrónicos) [9][11]. Como consecuencia, los carbazoles son ampliamente utilizados como elementos para formar bloques semiconductores orgánicos[12]. Por ejemplo, en el campo de los diodos orgánicos emisores de luz (*organic light emission diodes*, OLEDs), los carbazoles, en forma de capas o films, se utilizan tanto como materiales para el transporte de cargas positivas como emisores de luz[13][14].

El anillo de carbazol es fácilmente funcionalizable y se une covalentemente a otras moléculas a través de las posiciones aromáticas de los anillos bencénicos[15][16]. Sin embargo, el pobre carácter nucleófilo del par de electrones no enlazantes en el nitrógeno hace difícil su incorporación a través del nitrógeno en sistemas aromáticos por métodos clásicos y, para conseguirlo, se requieren condiciones de reacción más severas. La preparación de diferentes N-arilcarbazoles a partir de halobencenos, principalmente bromo e iodobencenos ricos o pobres en electrones, proporciona una manera directa de introducir con éxito el carbazol en polímeros, por ejemplo, poli(*p*-bromoestireno)[4].

La incorporación del carbazol en la cadena principal o como un grupo colgante en la estructura de muchos polímeros, puede mejorar en gran medida las propiedades de fotoconductividad y el transporte de cargas positivas de los mismos[17].

1.1.1. Radical-adyuctos derivados del carbazol

Previamente a este trabajo, nuestro grupo de investigación ha reportado y sigue estudiando las propiedades electroquímicas y fotoluminiscentes de una nueva familia de compuestos llamados radical-adyuctos, que están formados por una parte dadora de electrones, el carbazol y sus derivados, y otra parte aceptora de electrones, el radical tris(2,4,6-triclorofenil)metilo (TTM)[8][9][18].

El radical libre TTM es un compuesto sólido de capa electrónica abierta –presenta un orbital molecular con un solo electrón- y muy estable. Sus disoluciones en disolventes orgánicos clorados son también relativamente estables si se les protege de la luz. Estos radical-adyuctos son de carácter dipolar y resultan de la sustitución de un átomo de cloro en *para* al carbono trivalente del radical TTM por una unidad de carbazol mediante una reacción radicalaria[8][9][18]. También se ha intentado preparar sin éxito, la sustitución de un átomo de cloro en *para* al carbono trivalente del radical perclorotrifenilmetilo (PTM)[1]. Ambos radicales, TTM y PTM, se muestran en la Figura 1.1.

En el presente trabajo, el estudio se ha centrado en la síntesis y caracterización de un nuevo compuesto derivado del carbazol, por acoplamiento con el radical tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo. Este radical lo nombraremos como 4H,4'H,4''H-dodecaclorotrifenilmetilo (DTM) para distinguirlo del radical TTM (Figura 1.1). Así, se ha preparado y caracterizado por diferentes técnicas analíticas el radical-adyucto con nomenclatura:

[4-(3,6-dimetoxi-N-carbazolil)-2,3,5,6-tetraclorofenil]bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo (1•) (Figura 1.4).

Este radical-adyucto está compuesto de DTM, como fracción de capa abierta, aceptora de electrones, y un heterociclo, carbazol, como parte dadora de electrones. Este compuesto tiene la particularidad de presentar en su espectro electrónico una ancha banda de transferencia electrónica en el infrarrojo cercano[8].

El radical-adyucto a estudiar presenta propiedades físicas y electroquímicas significativas, además del carácter magnético intrínseco debido al carbono trivalente de la molécula. Por otro lado, esta combinación entre los fragmentos del carbazol y del DTM se revela como una buena estrategia para obtener materiales con propiedades de transporte eléctrico ambipolar, es decir, materiales que poseen la dualidad de conducir tanto cargas positivas (huecos) como negativas (electrones).

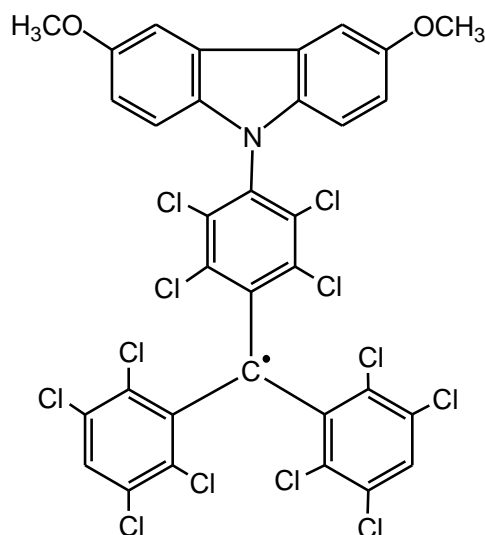


Figura 1.4. Estructura del radical-aducto 1*.

1.2. Transferencia de carga intramolecular

Las moléculas orgánicas que presentan una banda de transferencia de carga en el espectro electrónico, se componen principalmente de una parte donadora de electrones y de una aceptora de electrones. En el estado excitado de menor energía, el electrón se desplaza desde la parte de la molécula dadora de electrones a la parte aceptora (Figura 1.5) y la atracción electrostática resultante –exceso de carga negativa y de carga positiva en dos partes distintas de la molécula- proporciona una fuerza estabilizadora para el estado excitado.

Los dos centros redox de la molécula, el dador y el aceptor de electrones, pueden estar directamente enlazados, o bien unidos a través de un puente saturado o insaturado que conecte los dos centros. Este puente facilita la transferencia de carga y, por tanto, la energía de activación – diferencia entre la energía del estado del estado excitado y la energía del estado fundamental de la molécula (bandgap)-.

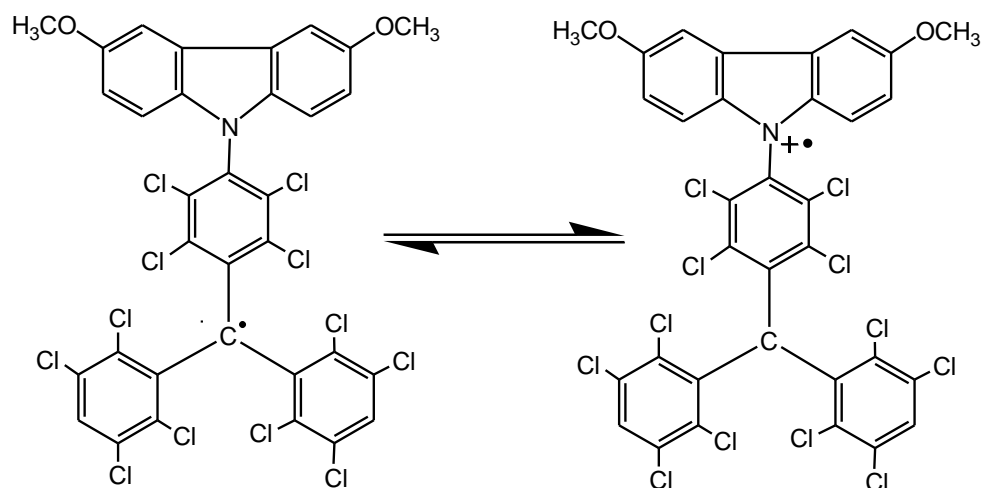


Figura 1.5. Transferencia de carga en el radical-aducto 1^{\bullet} , el electrón se desplaza a través del puente, de la parte dadora de electrones (carbazol) a la parte aceptora de electrones (DTM).

1.3. Especies de valencia mixta

Las especies de valencia mixta son sistemas con dos o más centros redox con valencia distinta o con distinto estado redox, y que se encuentran coordinadas o unidas covalentemente a una estructura puente. Uno de los primeros materiales de esta índole de naturaleza organometálica, descritos en la literatura fue el “azul de Prusia”, especie de valencia mixta con una estructura Fe(II)-Fe(III) unidos por un puente cianuro ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) [19]. De hecho, el color de algunos minerales está basado en el carácter de valencia mixta que poseen.

Hay muchos estudios de especies de valencia mixta de dos centros metálicos unidos por un ligando puente, generalmente orgánico, como el complejo Crutz-Taube [20] (Figura 1.6). En cambio, existen muy pocos compuestos de valencia mixta puramente orgánicos y que muestran, por su propia naturaleza, transferencia electrónica intramolecular. Esto es debido, muy probablemente a su mayor inestabilidad. Algunos ejemplos de compuestos orgánicos de valencia mixta son aniones radicales dinitroaromáticos [21], los cationes radicales derivados del bis(tetrafulvalenos) [22], los aniones radicales derivados de diquinonas conjugadas y diimidias [23] y los cationes radicales derivados del TTM y del PTM [18]. El radical-aducto que aquí se presenta es un verdadero compuesto de valencia mixta neutro –no presenta cargas positivas ni negativas– debido a la naturaleza de capa abierta de uno de sus centros redox, el carbono trivalente.

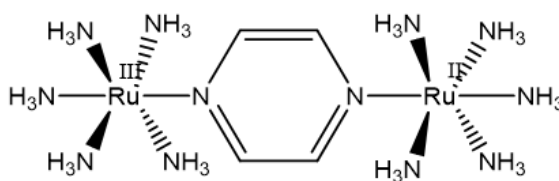


Figura 1.6. Complejo de Creutz-Taube.

La esencia de la reacción de la transferencia electrónica es el intercambio de valencia entre dos centros redox. Este tipo de transferencias se puede estudiar por espectroscopia UV-vis-NIR, fluorescencia de emisión, voltamperometría cíclica, o por espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica, EPR[24].

1.4. Aplicaciones de los radical-aductos

Los compuestos de transferencia de carga orgánicos juegan un papel importante en la química de los materiales como semiconductores y se usan como dispositivos electrónicos en células solares, células fotovoltaicas orgánicas (OPV) [25], transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs), dispositivos optoelectrónicos como los diodos orgánicos emisores de luz (OLED)[26] o sensores químicos fluorescentes[27].

A continuación se introduce en un breve resumen el concepto de semiconductividad y una de las aplicaciones de los compuestos semiconductores, como es formar parte de los diodos emisores de luz (OLEDs).

Semiconductividad

En un material semiconductor, los niveles discretos de energía de los electrones en una molécula, es decir, los orbitales moleculares, se transforman en bandas de energía.

La banda de energía más alta que contiene los electrones que forman parte del enlace entre los átomos o moléculas del material es la banda de valencia. Por encima de esa banda de valencia existe la banda de conducción (Figura 1.7). Los electrones de la banda de valencia que logran superar la barrera energética entre las bandas - a esta barrera se le denomina *gap* (intervalo de energías prohibidas)- saltan a la banda de conducción. En esta banda, los electrones no están ligados a ningún

átomo o molécula del material y se pueden mover libremente por el semiconductor (bajo la acción de un campo eléctrico, por ejemplo), contribuyendo a la conductividad eléctrica del material.

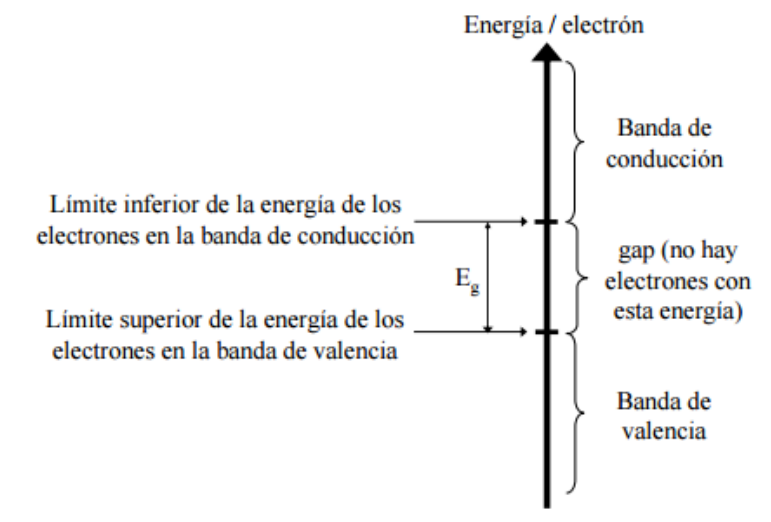


Figura 1.7. Niveles de energía en un semiconductor. Fuente: Albella J.M; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratosa J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Si un electrón pasa a la banda de conducción deja un enlace covalente incompleto por la falta de un electrón, lo cual equivale a una carga neta positiva en la banda de valencia, del mismo valor que la carga del electrón. Esa carga positiva se llama hueco. Bajo la acción de un campo eléctrico el hueco puede desplazarse por el material cuando un electrón de un átomo vecino toma el lugar libre. Como resultado los huecos también contribuyen a la conductividad eléctrica.

Las diferentes características eléctricas de metales, semiconductores y no metales dependen de la disponibilidad de electrones en la banda de conducción y de los correspondientes huecos en la banda de valencia, lo que a su vez depende de la diferencia de energía entre ambas bandas, *gap*. Los semiconductores presentan tanto cargas móviles negativas (semiconductor tipo-n) con energía suficiente para poblar la banda de conducción, como cargas, también móviles, positivas (huecos) (semiconductor tipo-p) en la banda de valencia.

Diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)

La técnica de los diodos emisores de luz se basa en la electroluminiscencia. La electroluminiscencia se define como el proceso de emisión de luz por un material sometido a un campo eléctrico. Las condiciones necesarias para que un material se pueda aplicar como diodo es que

sea semiconductor de la corriente eléctrica y sea emisor de luz. Si este material es molecular, la molécula en su estado excitado debe emitir luz.

La estructura básica de un dispositivo electroluminiscente consiste en una o más películas del material electroluminiscente depositadas entre dos electrodos, siendo al menos uno de ellos transparente a la luz (Figura 1.8).

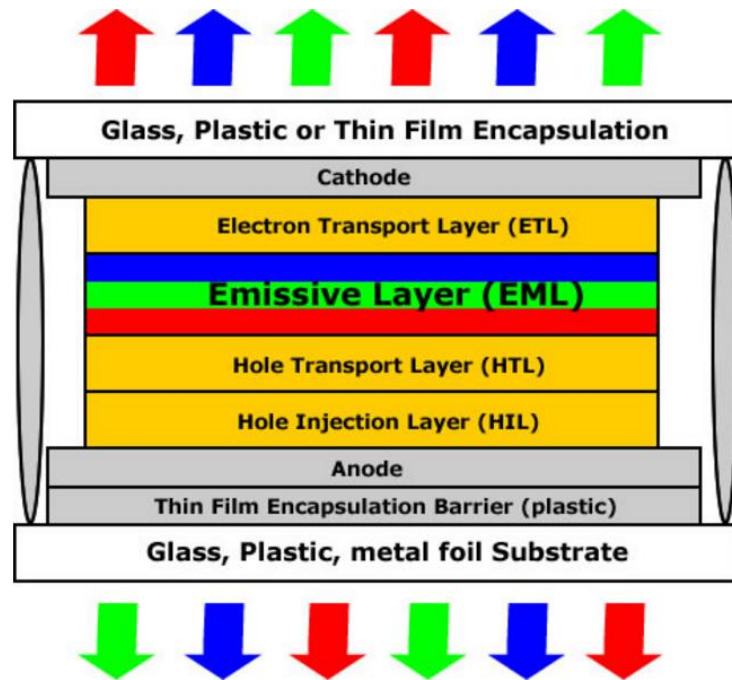


Figura 1.8. Esquema de un dispositivo electroluminiscente. Fuente: <http://www.oled.at/oled-technologie-erklaert/>

A grandes rasgos y basándose en el tipo de material que utiliza un OLED, existe la siguiente clasificación general:

- Material molecular de pequeño tamaño, donde entraría el radical-aducto preparado en este trabajo.
- Material formado por sistemas poliméricos conjugados que exhiben, por regla general, valores menores de eficacia y de tiempo de vida.

Hay que señalar que los carbazoles han mostrado ser buenos materiales de transporte de carga y electroluminiscentes, y que han sido ampliamente estudiados en la literatura debido a su estabilidad térmica [6][28].

1.5. Espectroscopia Infrarroja

Este tipo de espectroscopia se basa en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas en vibración. En una molécula, todos los átomos vibran alrededor de la distancia interatómica media. Existen dos modos principales de vibración, alargamiento y flexión, y éstos están cuantizados. La absorción de luz infrarroja de energía o frecuencia apropiada excita a la molécula desde su estado fundamental hasta un estado excitado produciéndose la vibración de un modo determinado. Una molécula absorberá energía cuando ésta sea igual a la necesaria para que se produzca una transición vibracional de la molécula.

La frecuencia o longitud de onda de cada modo de absorción es función de la masa relativa de los átomos, la constante de fuerza de los enlaces y la geometría de la vibración. Esto hace posible asignar frecuencias características a grupos funcionales específicos, ya que, aunque las frecuencias vibracionales para un enlace dado en una molécula compleja no son totalmente independientes de los demás enlaces situados cerca, el rango de variación es pequeño. Dicho esto conviene destacar que sólo se observará un pico en el espectro de infrarrojo en el caso de que el movimiento de vibración, alargamiento o flexión, vaya acompañado de un cambio en el momento dipolar. Así mismo, cuanto más polar sea un enlace más intenso será el pico correspondiente a su frecuencia de vibración.

La aplicación más habitual de la espectroscopia de infrarrojo en química orgánica es de tipo cualitativo y reside la identificación de determinados grupos funcionales de una molécula para los que se observan bandas características en determinadas regiones del espectro.

1.6. Espectroscopia de masas

La espectrometría de masas está basada en la obtención de iones a partir de moléculas orgánicas en fase gaseosa; una vez obtenidos estos iones, se separan de acuerdo con su masa y su carga, y finalmente se detectan por medio de un dispositivo adecuado.

Un espectro de masas será en consecuencia, un parámetro que relaciona la abundancia de los diferentes tipos de iones con su relación masa/carga.

Los procesos que tienen lugar en un espectrómetro de masas, son de naturaleza química; en consecuencia, la presencia y abundancia en el espectro de determinados tipos de iones, identificables

a partir de su masa, será función de la estructura química de cada compuesto; la información ofrecida por un espectro de masas es, de alguna forma, comparable a la obtenida mediante una gran cantidad de reacciones de las utilizadas para la determinación de estructuras por vía química por lo que la espectrometría de masas puede ofrecer una enorme cantidad de información sobre un compuesto determinado.

Un espectrómetro de masas debe ser capaz de volatilizar la muestra y generar iones a partir de las moléculas neutras en fase gaseosa. Una vez generados los iones, el espectrómetro debe ser capaz de separarlos en función de su relación masa/carga y registrar la información adecuadamente.

Principalmente, un espectrómetro consta de:

- Un sistema de introducción de muestras,
- una fuente de iones,
- un analizador, para la separación de iones, y
- un sistema detector y registrador de datos.

En la Figura 1.9 presenta un esquema de un espectrómetro de masas clásico y sus partes principales.

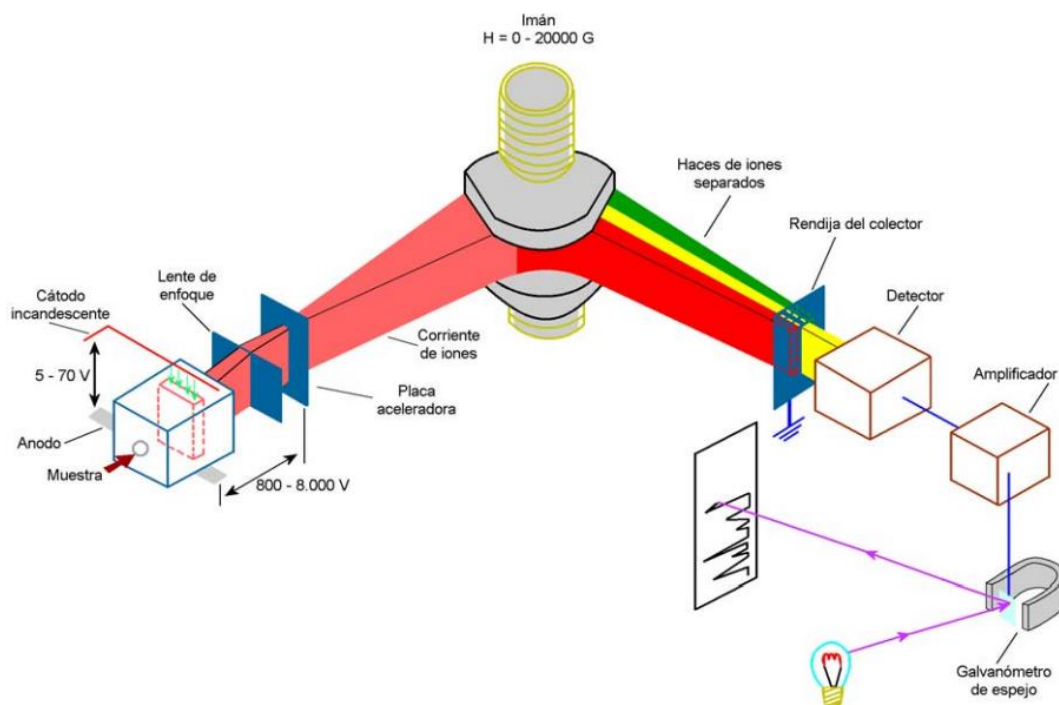


Figura 1.9. Esquema de un espectrómetro de masa clásico, de separación magnética. Fuente:

http://www.mncn.csic.es/docs/repositorio/es_ES/investigacion/cromatografia/espectrometria_de_masas.pdf.

1.7. Espectroscopia UV-vis

La espectroscopia por absorción molecular se basa en la medición de la transmitancia T o de la absorbancia A de una disolución contenida en una celda transparente que tiene una longitud de trayectoria de b cm. Normalmente, la concentración de un analito absorbente se relaciona en forma lineal con la absorbancia según la ley de Lambert-Beer, las variables que definen la ecuación 1.1 están descritas en la Tabla 1.1.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c \quad (1.1)$$

Tabla 1.1 Variables que definen la ley de Lambert-Beer.

Término y/o Símbolo	Definición	Nombres alternativos
A, Absorbancia	$\log P_0/P$	D, Densidad óptica; E, Extinción
P_0 , Potencia radiante incidente	Potencia (W) que incide en la muestra	I_0 , Intensidad incidente
P, Potencia radiante transmitida	Potencia (W) radiante que transmite la muestra	I, Intensidad transmitida
T, Transmitancia	P/P_0	T, Transmisión
b, Longitud de trayectoria de la muestra	Longitud sobre la que ocurre la atenuación, (cm).	l, d
c, Concentración de absorbente	En $(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$.	
ϵ , Absortividad molar	$A/(bc)$, $(\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$.	k, Coeficiente de extinción molar

En la Figura 1.10 se muestra esquemáticamente cómo la radiación de la potencia radiante inicial P_0 es atenuada y se transforma en energía transmitida P mediante una disolución que contiene c moles por litro de disolución absorbente con una longitud de trayectoria de b centímetrosⁱⁱ.

ⁱⁱ La sección transversal del bloque, con área S y espesor infinitesimal dx contiene dn partículas absorbentes, estas partículas serán las que se exciten al capturar el fotón irradiado. La potencia del haz que entra en la sección, P_x , es proporcional al número de fotones por unidad de área, y dP_x representa la potencia absorbida en la sección. La fracción absorbida es entonces $-dP_x/P_x$, y esta relación también es igual a la probabilidad media de captura. El signo menos indica que la energía radiante P disminuye al atravesar la región absorbente.

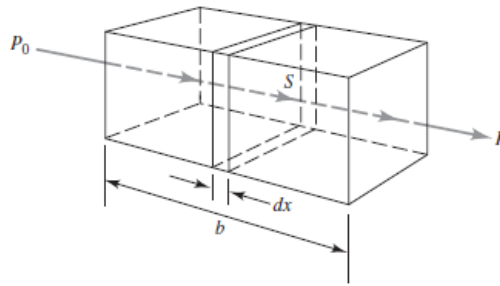


Figura 1.10 Paso de la radiación a través de una cubeta con disolución. Fuente: Albella J.M; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratos J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Existen pocas excepciones a la generalización de que la absorbancia está relacionada en forma lineal con la longitud de la trayectoria. Por otra parte, se han encontrado desviaciones frecuentes de la proporcionalidad directa entre la absorbancia medida y la concentración - cuando b es constante -.

Algunas de estas desviaciones, llamadas desviaciones reales, son fundamentales y representan limitaciones propias de la ley de Beer- por ejemplo, a concentraciones altas (casi siempre $>0,01M$), el grado de las interacciones soluto-disolvente, soluto-soluto, o los puentes hidrogeno pueden afectar el ambiente del analito y su capacidad de absorción -. Otras desviaciones resultan de la forma en que se realizan las mediciones de absorbancia (desviaciones instrumentales) o son consecuencia de cambios químicos que ocurren cuando se modifica la concentración (desviaciones químicas). Además, cuando las medidas se realizan a las longitudes de onda extremas de un instrumento, los efectos de la radiación parásita pueden ser incluso más graves y, en ocasiones, pueden ocasionar la aparición de bandas de absorción falsas (en el Gráfico 1.1 se puede ver un ejemplo de un espectro del radical-aducto 1^* en acetona).

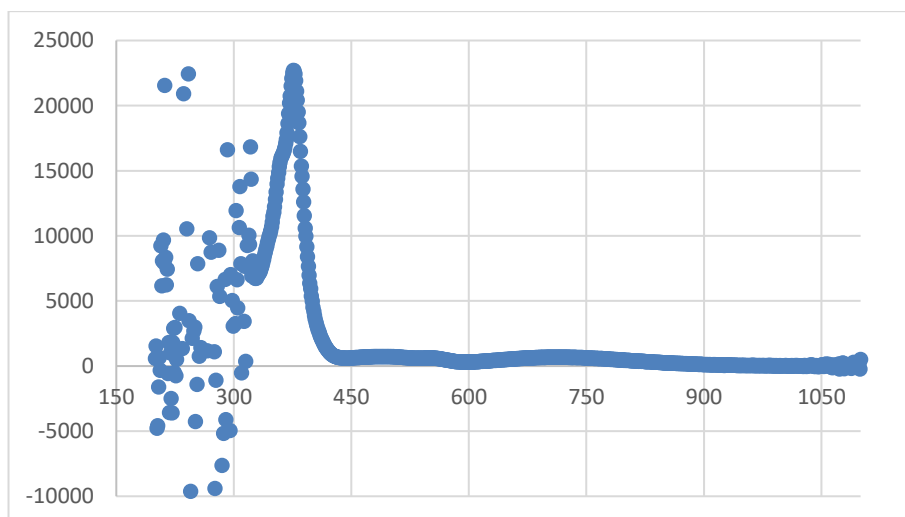


Gráfico 1.1. Espectro del radical-aducto 1^* en acetona presenta puntos sin sentido a longitudes de onda menores a los 300 nm.

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano están compuestos por uno o más de los siguientes componentes: 1) fuentes, 2) selectores de longitud de onda o lentes, 3) recipientes para la muestra, 4) transductores de radiación y 5) procesadores de señal y dispositivos de lectura (Figura 1.11).

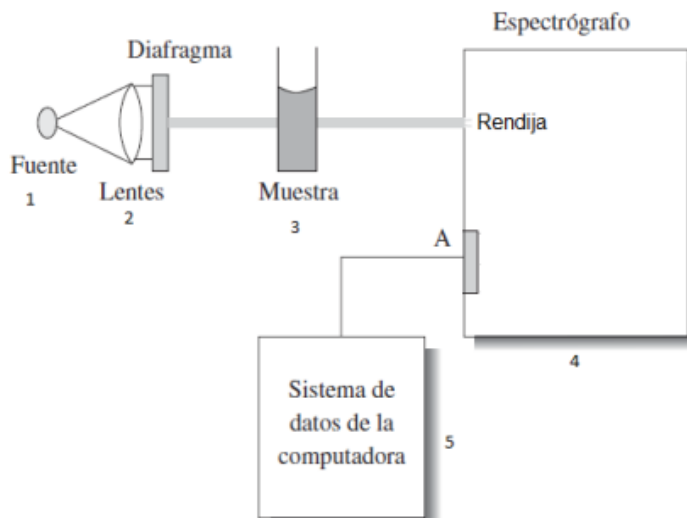


Figura 1.11. Diagrama de un espectrómetro de absorción UV-vis. Fuente: Albella J.M; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratos J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

1.8. Resonancia paramagnética electrónica

La resonancia paramagnética electrónica, EPR de sus siglas en inglés "*electronic paramagnetic resonance*" o espectroscopia de resonancia de espín electrónico, ESR de sus siglas en inglés "*electronic spin resonance*", es el método más informativo para dilucidar compuestos de estructura electrónica con electrones desapareados. Tales compuestos son por lo general altamente reactivos o catalíticamente activos y, en consecuencia, participan en importantes procesos químicos y están presentes en muchos organismos vivos. Por lo tanto, la espectroscopia EPR se aplica típicamente en la investigación de catalizadores, en la caracterización de metaloproteínas y enzimas radicales, o en estudios de los procesos degenerativos inducidos por los radicales libres en las células vivas.

La Figura 1.12 es un diagrama de bloques de un espectrómetro EPR. La fuente de radiación electromagnética y el detector se hallan en un accesorio que se denomina "puente de microondas", que contiene al Klystron y al "detector". La muestra a analizar se coloca en el interior de lo denominado "cavidad". La cavidad se sitúa entre los polos de un electroimán, los cuales proporcionan el campo magnético necesario para realizar los ensayos; se logra así tener la diferencia energética entre los

niveles Zeeman del spin electrónico igual a la frecuencia de la radiación incidente. Finalmente, se dispone de un bloque de control que permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos de salida.

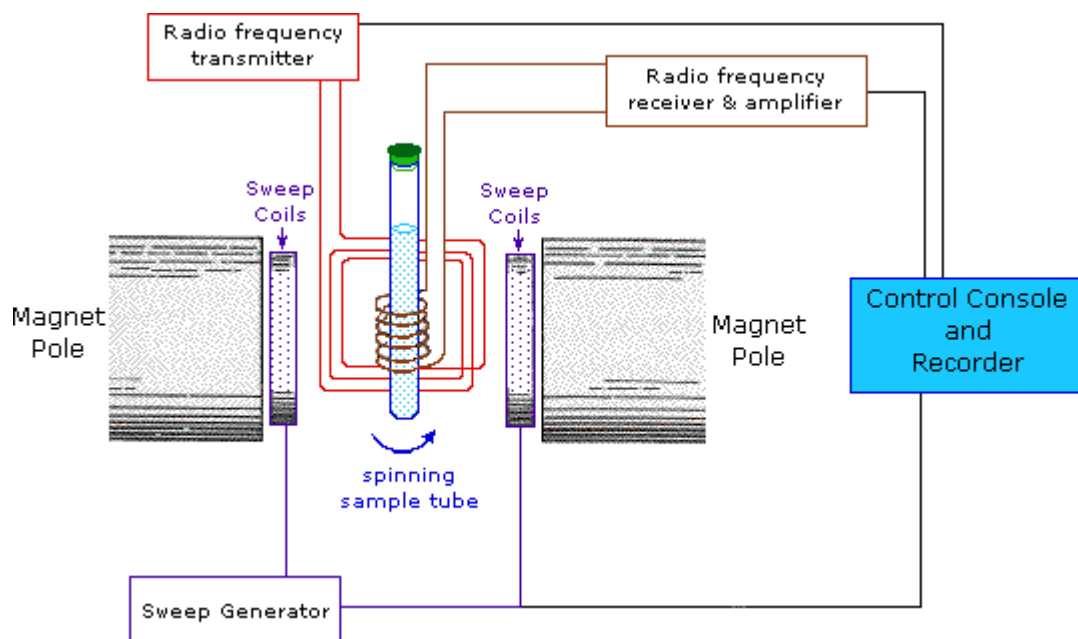


Figura 1.12. Principales componentes de un espectrómetro EPR. Fuente: <http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/nmr/nmr1.htm>.

Por lo tanto, la EPR se basa en la interacción de especies paramagnéticas – es decir, especies con un momento magnético permanente – con un campo magnético externo. Los radicales libres orgánicos, con un electrón desapareado, son sistemas paramagnéticos y por ello, la EPR permite su detección y el cálculo de la distribución de la densidad de spin en la estructura molecular o las interacciones intermoleculares que puedan existir.

El momento magnético de un electrón μ viene dado por la expresión $\mu = g \beta S$ donde S es el vector momento de spin angular del electrón, g es una constante adimensional llamada factor de Landé y β es el magnetón electrónico de Bohr. La interacción entre el momento magnético del electrón y el campo magnético aplicado H se representa por el Hamiltoniano $\hat{H} = \mu H$ resultando $\hat{H} = g\beta H S_z$, si el campo magnético aplicado es en la dirección z .

La teoría cuántica exige que los estados de spin permitidos sean cuantificados. Así, los estados de spin m_s , en cualquier dirección dada, sólo pueden tomar un valor del conjunto de valores discretos de la serie $S, S-1, \dots, -S$. Siendo $S=1/2$ para el electrón, existen sólo dos valores permitidos para m_s , $+1/2$ y $-1/2$, es decir, dos orientaciones de spin, paralelo y antiparalelo a H_z , tal y como es ilustrado en la Figura 1.13 también llamadas energías electrónicas Zeeman.

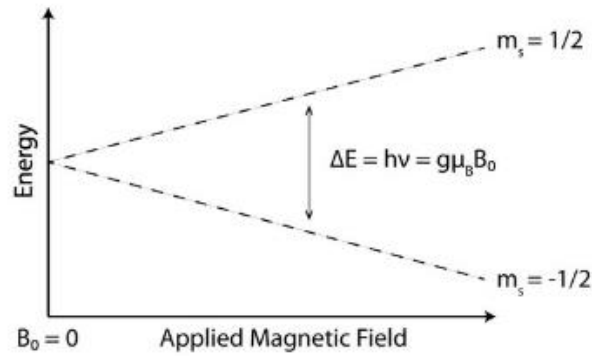


Figura 1.13. Niveles de energía para un sistema $S=1/2$ como función de un campo magnético B . Fuente: https://chem.libretexts.org/Core/Physical_and_Theoretical_Chemistry/Spectroscopy/Magnetic_Resonance_Spectroscopies/Electron_Paramagnetic_Resonance/EPR%3A_Theory.

La aplicación de un campo oscilante perpendicular a B induce transiciones siempre que la frecuencia sea aquella que satisfaga la condición de resonancia: $h\nu = \mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{B}$. Para que existan transiciones, el campo electromagnético tiene una componente perpendicular al campo magnético estático. Además, la conservación del momento angular impone una regla de selección: $\Delta m_s = 1$ [28].

La instrumentación para los experimentos en resonancia paramagnética electrónica realizados en el presente trabajo se basa en mantener la radiación electromagnética fija (dentro de las frecuencias de microondas), variando la fuerza del campo magnético hasta lograr la energía de absorción resonante $h\nu = \mathbf{g} \cdot \boldsymbol{\beta} \cdot \mathbf{B}$, es decir, la diferencia de energía entre los niveles Zeeman del espín electrónico.

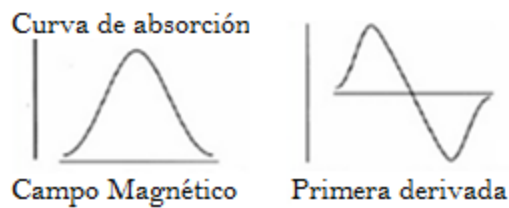


Figura 1.14. Formas de la curva de absorción de energía resonante y su primera derivada. Fuente: Albella J.M; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratosa J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

De la primera derivada de la curva de absorción Figura 1.14 se pueden obtener los siguientes parámetros:

El factor g: Este parámetro es análogo al desplazamiento químico en la resonancia magnética nuclear (RMN)ⁱⁱⁱ. El valor efectivo de g varía de acuerdo a la estructura molecular, desviándose del valor de g para el electrón libre $g_e = 2,0023$. Es decir, el acoplamiento spin-órbita dota al electrón desapareado de un pequeño momento angular orbital y altera su momento magnético efectivo. Cada especie radical presenta un valor g característico.

Estructura hiperfina: La estructura hiperfina es resultado del acoplamiento magnético entre el spin de un electrón desapareado y aquellos núcleos magnéticos de la molécula en las proximidades del electrón – es decir, núcleos con spin magnético $I \neq 0$. Para núcleos con $I = 1/2$, como ^1H , ^{13}C , ^{18}O , este hecho lleva a un número de niveles de energía $2n \cdot I + 1$, ya que $2n \cdot 1/2 + 1 = n + 1$, para cada valor de m_s , donde n es el número de núcleos magnéticamente equivalentes acoplados al electrón. Así, en ausencia de campo magnético han de ser observadas en el espectro dos líneas (Figura 1.15).

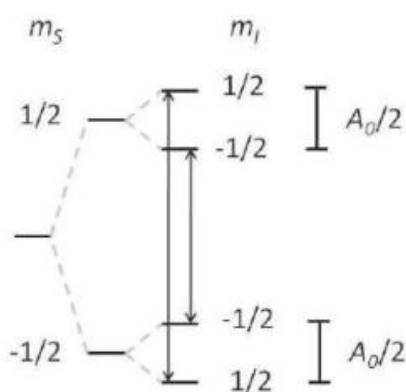


Figura 1.15. Niveles de energía de un sistema con un electrón desapareado y un núcleo con valor $I = 1/2$. Las flechas corresponden a las transiciones permitidas. Fuente: Albella J.M.; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratosa J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

La constante de acoplamiento hiperfino del electrón con cada núcleo, a_0 se mide directamente de los espectros experimentales como la separación entre los picos en gauss (unidad de campo magnético), tal y como indica la Figura 1.16.

ⁱⁱⁱ El desplazamiento químico describe la dependencia de los niveles de energía magnética del núcleo atómico con el ambiente electrónico de la molécula. El desplazamiento químico es debido a una variación en los niveles de energía, producida por un campo magnético exterior. El campo magnético total sentido por un núcleo es la superposición del campo exterior y del campo local inducido por el movimiento de los electrones en los orbitales moleculares de su alrededor.

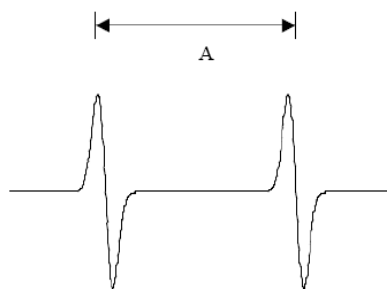


Figura 1.16. Esbozo de un espectro EPR con estructura hiperfina. Fuente: Albella J.M; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratosa J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Anchura de banda (ΔH_{pp}): La anchura de banda de la señal EPR se entiende como la diferencia de campo, ΔH , entre el mínimo y el máximo de la primera derivada. Ésta depende de los procesos de relajación que experimenta el spin después de la absorción. Es función de la temperatura de registro y de la concentración de la muestra. A veces es consecuencia también de acoplamientos no resueltos del electrón libre con núcleos atómicos. También es consecuencia de tiempos de relajación demasiado cortos o de la incorrecta eliminación del oxígeno molecular que, al ser una molécula paramagnética - su estado fundamental es un triplete-, interacciona con las especies radicalarias mediante mecanismos de intercambio. El oxígeno molecular se puede eliminar mediante una corriente de argón.

1.9. Espectroscopia de emisión fluorescencia

La fluorescencia pertenece, junto a la fosforescencia y la quimioluminiscencia moleculares, a un conjunto de métodos ópticos denominados procedimientos luminiscentes moleculares y se determinan mediante la espectrometría molecular de luminiscencia. En todos ellos, las moléculas del analito se excitan para generar una especie cuyo espectro de emisión suministra información para el análisis cualitativo y cuantitativo.

En la fluorescencia y la fosforescencia la excitación se consigue mediante la absorción de fotones. Como consecuencia, se alude a menudo a los dos fenómenos con el término más general de fotoluminiscencia. Las transiciones energéticas electrónicas que causan la fluorescencia no cambian el spin del electrón, por esta razón, los estados excitados en los que hay fluorescencia presentan vida corta ($<10^{-5}$ s). En cambio, las emisiones de fosforescencia están acompañadas de un cambio en el spin del electrón, y los tiempos de vida de los estados excitados son mucho más largos, con frecuencia del orden de segundos o hasta de minutos. En la mayoría de los casos, la fotoluminiscencia, tanto si es de fluorescencia como de fosforescencia, se presenta a longitudes de onda más largas que las de la

radiación que se utiliza para la excitación. Este desplazamiento hacia longitudes de onda más largas, o menores energías, se denomina *desplazamiento de Stokes*.

El principio de exclusión de Pauli establece que no haya más de dos electrones en un orbital y, además, el spin de cada uno debe ser opuesto al del otro. Los radicales libres, que contienen electrones desapareados, poseen un momento magnético y, por consiguiente, los atrae un campo magnético. Por eso se dice que los radicales libres son paramagnéticos. Un estado electrónico de una molécula en el cual todos los espines de los electrones están emparejados se llama estado singlete (S) y cuando la molécula se expone a un campo magnético no se produce una división de niveles energéticos. Por otro lado, el estado fundamental de un radical libre es un estado doblete (D), porque hay dos orientaciones posibles que puede tomar el electrón impar en un campo magnético, lo cual proporciona ligeras diferencias de energía al sistema.

Cuando un electrón de un par de electrones de una molécula es excitado y pasa a un nivel de energía superior, se forma un estado singlete o triplete (T). En el estado singlete excitado, el spin del electrón promocionado continúa emparejado con el electrón del estado fundamental. Pero en el estado triplete, los espines de los dos electrones ya no forman una pareja y, por tanto, son paralelos, es decir, tienen la misma dirección (Figura 1.17). Se observa que el estado triplete excitado es menos energético que el correspondiente estado singlete excitado.

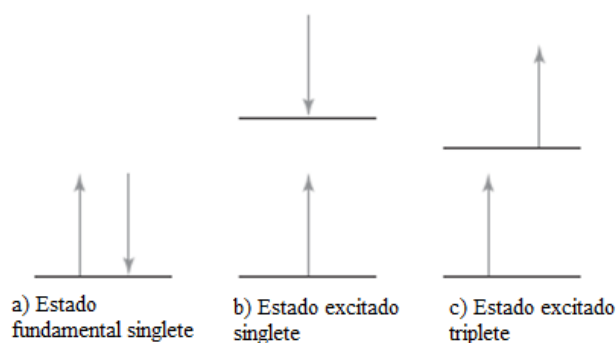


Figura 1.17. Estados electrónicos del spin de moléculas diamagnéticas. a) Estado electrónico fundamental singlete (estado energético más bajo); b) estado excitado singlete; c) estado excitado triplete. Fuente: Albella J.M.; Cintas A.M.; Miranda T. y Serratosa J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

La Figura 1.18 representa un diagrama parcial de niveles de energía, llamado diagrama de Jablonski, para una molécula fotoluminiscente típica. La línea horizontal gruesa que se encuentra en la parte inferior de la figura representa la energía del estado fundamental de la molécula, que normalmente está en estado singlete y se designa S_0 . Las líneas gruesas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales fundamentales de tres estados electrónicos excitados. Las dos

líneas situadas a la izquierda representan los estados electrónicos, singlete primero (S_1) y segundo (S_2). La línea de la derecha (T_1) representa la energía del primer estado electrónico excitado triplete.

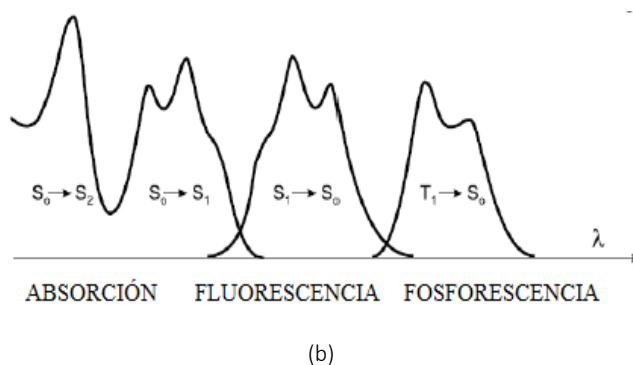
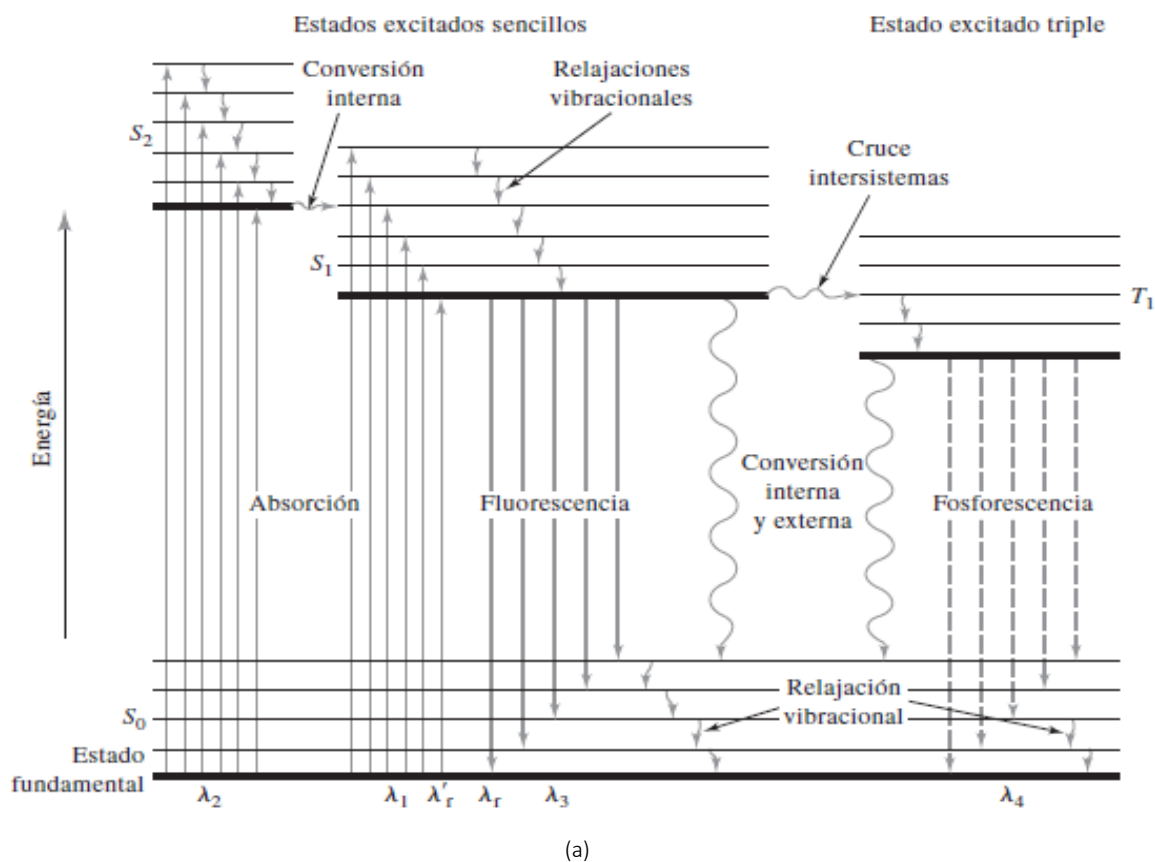


Figura 1.18. Diagrama de Jablonski (a): diagrama parcial de niveles de energía para un sistema fotoluminiscente. (b) Posiciones relativas de espectros de absorción, fluorescencia y fosforescencia. Fuente: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000700031.

Una molécula excitada puede volver a su estado fundamental mediante una combinación de varias etapas. Tal y como lo muestran las flechas verticales rectas con punta hacia abajo de la Figura 1.18, dos de estas etapas, fluorescencia y fosforescencia, requieren la emisión de un fotón de radiación. Las otras etapas de desactivación, indicadas por flechas onduladas, son procesos térmicos no radiantes. El camino más propicio hacia el estado fundamental es aquel que reduce al mínimo el

tiempo de vida del estado excitado. Por consiguiente, si la desactivación por fluorescencia es más rápida que los procesos no radiantes, se observa tal emisión. En cambio, si una trayectoria no radiante tiene una constante de velocidad más favorable, no hay fluorescencia o es menos intensa.

Las moléculas que presentan mejores espectros de emisión fluorescente son aquellas que contienen anillos aromáticos o dobles (o triples) enlaces conjugados en su estructura. Las propiedades de emisión de un compuesto pueden ser fuertemente modificadas cuando éste se encuentra rodeado de un material de composición diferente –por ejemplo, en base al disolvente–, dando lugar a procesos de desactivación (“*quenching*”) o de amplificación de la emisión.

1.9.1. Rendimiento cuántico

El *rendimiento cuántico* o *eficacia cuántica* de la fluorescencia es la relación entre la cantidad de moléculas que manifiestan luminiscencia y el número total de moléculas excitadas. En el caso de una molécula muy fluorescente la eficacia cuántica, en determinadas condiciones, se aproxima a la unidad. Las especies químicas que no presentan fluorescencia apreciable tienen eficiencias que se aproximan a cero.

1.10. Voltamperometría cíclica

La Voltamperometría Cíclica (VC) es la técnica electroanalítica más versátil para el estudio de especies electroactivas. Su versatilidad es combinada con la facilidad de identificar los potenciales de oxidación y reducción, lo cual hace que sea empleada ampliamente en los campos de la electrosíntesis, bioquímica, química inorgánica y orgánica, entre otras. Este método también es conocido como "espectroscopia electroquímica" debido a que los voltamperogramas que se obtienen son característicos y dan información inequívoca de las propiedades electroquímicas individuales de los sistemas redox[29].

La VC es frecuentemente el primer experimento representado en un estudio electroquímico de un compuesto, un material biológico, o una superficie de electrodo. La efectividad de la VC resulta de su capacidad para observar rápidamente los procesos redox sobre un amplio intervalo de potencial. El voltamperograma cíclico resultante es análogo a un espectro convencional; éste transmite información en forma de intensidad de corriente en función de un barrido de voltaje.

Mediante la voltamperometría cíclica podemos tener información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones. También se puede estudiar el comportamiento reversible o irreversible de un par redox, así como determinar el número de electrones transferidos en una oxidación o reducción, y el mecanismo de la reacción, etc. El equipo usado en ésta técnica se compone de:

Una celda de trabajo: La mayoría de los equipos usan una celda con tres electrodos: el de trabajo, el electrodo de referencia y el contraelectrodo o electrodo auxiliar; éste sistema permite minimizar errores de voltaje debido a caídas óhmicas a través de la solución. La celda presenta cinco orificios, tres de ellos para colocar los electrodos, dos por donde se puede introducir gas inerte y purgar la solución electrolítica si se requiere (Figura 1.19)[30].

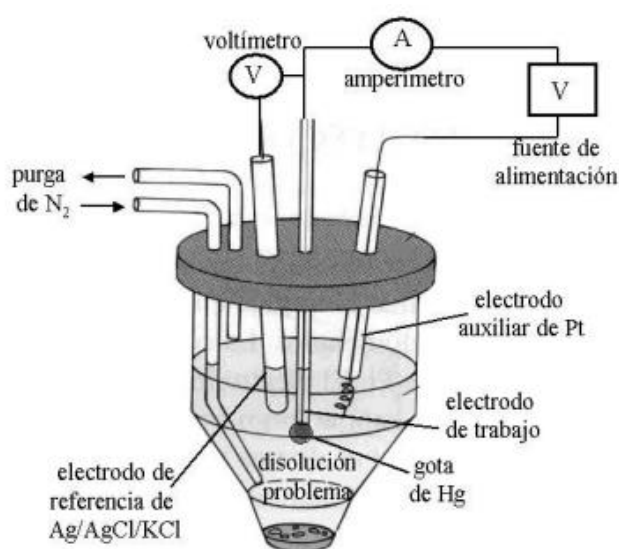


Figura 1.19. Esquema de una celda voltamperométrica. Fuente: ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Electrodos: El electrodo de trabajo - donde tienen lugar las reacciones de interés - está construido de un material inerte que suele ser platino aunque también se puede utilizar oro o carbón vitrificado. El electrodo de referencia, de potencial conocido - los más usados son el electrodo saturado de calomelanos (SCE) o de Ag/AgCl -. El electrodo auxiliar o contraelectrodo generalmente son de platino u otro material inerte. La corriente requerida para efectuar la electrólisis en el electrodo de trabajo es proporcionada por el electrodo auxiliar. Este electrodo previene el paso de corrientes altas a través del electrodo de referencia para mantener su potencial constante.

Potenciostato: Los terminales de los tres electrodos utilizados son conectados a un potenciostato que controla el potencial del electrodo de trabajo y mide la corriente resultante. El potenciostato aplica una rampa lineal de potencial al electrodo de trabajo gradualmente y luego invierte el sentido

retornando a su posición inicial. La forma de la señal es triangular (Figura 1.20). Durante el barrido, el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado.

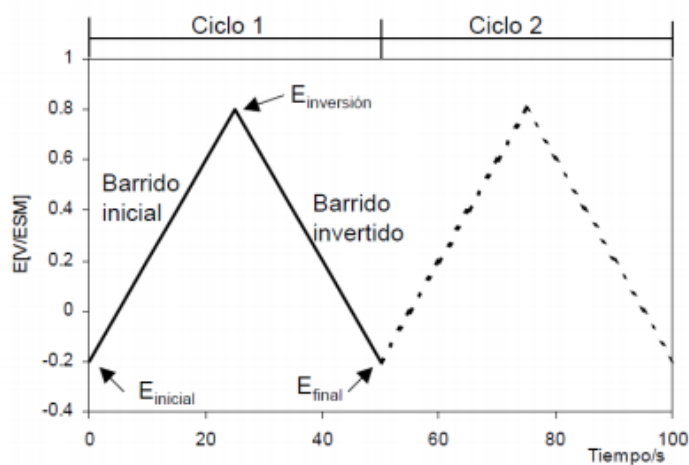


Figura 1.20. Representación de la señal de excitación del potenciostato en una VC. Fuente: ALBELLA, J.M.; CINTAS, A.M.; MIRANDA, T. y SERRATOSA, J.M.: "Introducción a la ciencia de materiales". C.S.I.C., 1993.

Electrólito: Disolución añadida para evitar corrientes de migración debido al movimiento de las partículas cargadas en el campo eléctrico asegurando, así, la conductividad. Los electrólitos más usados en electroquímica son las sales de tetralquilamonio debido a su conveniente solubilidad en solventes orgánicos. Para muestras acuosas existe una mayor variedad de soluciones electrolíticas, por ejemplo soluciones tampón que permitan tener un pH fijo.

Todos los datos obtenidos se reúnen en los llamados voltamperogramas como se muestra en la Figura 1.21. Estos gráficos representan la variación de la corriente versus el voltaje aplicado.

Para un sistema reversible, la respuesta corriente-potencial que se obtiene es similar a la presentada en la Figura 1.21. Considerando que el barrido se inicia en el sentido anódico, se observa que al alcanzar el valor adecuado de potencial para que comience la reacción de oxidación, la corriente aumenta notablemente hasta alcanzar un valor máximo. Dado que la especie que reacciona es consumida totalmente en la superficie del electrodo, la corriente de oxidación cae a medida que se aumenta el potencial. Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial.

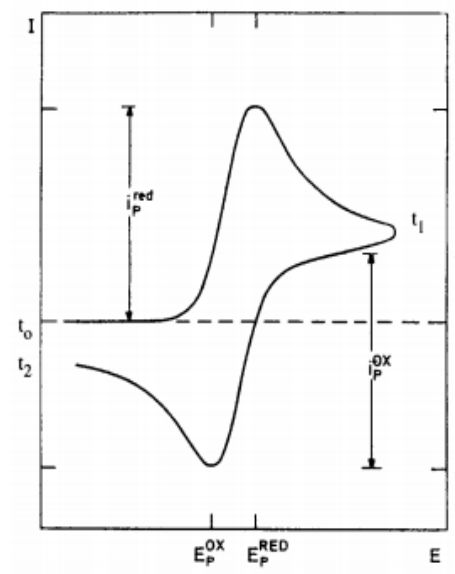


Figura 1.21. Voltamperograma cíclico. Fuente:

<http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/moodle/mod/page/view.php?id=54362>

Dos valores importantes para el análisis del proceso de oxidación-reducción, son las corrientes obtenidas en los máximos - llamadas corriente de pico anódico i_{p_a} o de oxidación $i_{p_{OX}}$ y corriente de pico catódico i_{p_c} o de reducción $i_{p_{red}}$, respectivamente. Y los potenciales Ox/Red, el potencial de pico anódico E_{p_a} o potencial de oxidación $E_{p_{OX}}$ y el potencial de pico catódico E_{p_c} o potencial de reducción $E_{p_{Red}}$.

Se deben tener en cuenta algunos factores que pueden alterar la forma de los voltamperogramas produciendo falsos resultados. Las variables que deben ser controladas y optimizadas son la preparación de la muestra y de la solución electrolítica - ya que cualquier impureza puede perjudicar la calidad de los gráficos- . Si la muestra no es estable y se oxida fácilmente es necesario usar atmósfera inerte. La velocidad de barrido y los cambios de concentración de la muestra afectan a los resultados. Un cambio de pH puede alterar los voltamperogramas si en la reacción redox se intercambian protones además de electrones.

Se puede conocer el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, si se asume que ésta es reversible, mediante la ecuación 1.2.

$$E_{p_a} - E_{p_c} = \frac{2,22 \cdot R \cdot T}{n} = \frac{57}{n} \text{ (mV)}, \quad (1.2)$$

donde E_{p_a} y E_{p_c} son los potenciales a los cuales se observan las corrientes de pico anódico y catódico y n es el número de electrones implicados en la reacción. Otro dato importante que se menciona en la bibliografía [3] es el valor del potencial de media onda $E_{1/2}$ que es característico de cada sustancia y

es la semisuma de los valores de E_{p_a} y E_{p_c} . En muchas investigaciones se requiere saber si existen cambios químicos a lo largo del tiempo, esto se logra barriendo varios ciclos. De esta manera se puede detectar si se llevan a cabo reacciones posteriores.

1.11. Análisis térmico

La definición generalmente aceptada de análisis térmico es: <<un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado>>. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos industriales, tales como polímeros, productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones.

La termogravimetría (TGA) mide la variación de peso de una sustancia en función de la temperatura de la muestra. Por tanto, mide la estabilidad de la muestra y la temperatura a la cual empieza a descomponer. La calorimetría diferencial (DSC) mide las variaciones de energía absorbida o desprendida de la sustancia fruto de transformaciones tanto físicas como químicas de la muestra con la temperatura.

En la Figura 1.22 se muestra un termograma típico donde se muestran un termograma diferencial (curva superior, eje derecho) y uno convencional (curva inferior, eje izquierdo).

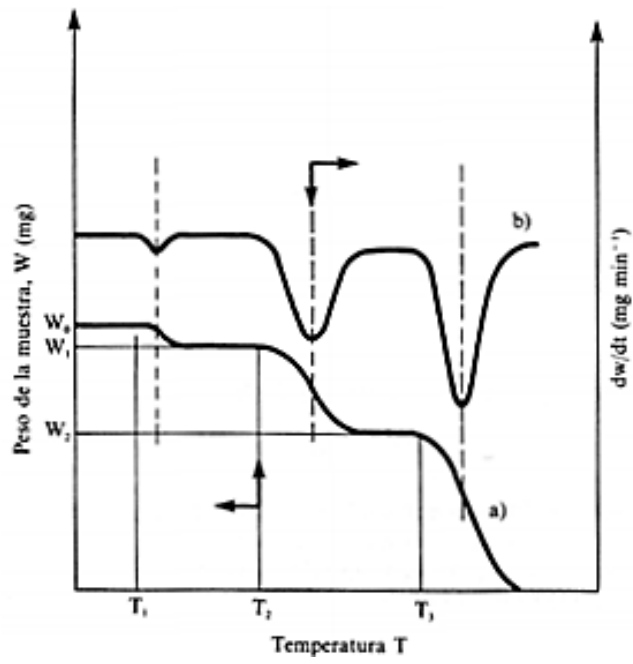


Figura 1.22. Termograma típico. a) Termograma diferencia (TGA) b) Termograma convencional (DTGA). Fuente: D.A. Skoog et al. Principios de Análisis Instrumental. Mc Graw Hill, Madrid (2002).

2. OBJETIVOS

El objetivo general de este proyecto es la síntesis de un radical-aducto a partir de la introducción del 3,6-dimetóxido-9H-carbazol al DTM con el fin de caracterizar este radical resultante y estudiar sus propiedades paramagnéticas para posibles aplicaciones como semiconductores, transistores, OLEDs, etc.

Este objetivo general se desglosa en los siguientes objetivos específicos:

1. Sintetizar con alto rendimiento el radical-aducto 1•.
2. Identificar por espectrometría infrarroja el radical-aducto 1•.
3. Determinar el peso molecular del radical-aducto 1• mediante espectrometría de masas.
4. Caracterizar el radical-aducto 1• mediante espectroscopia ultravioleta visible en diferentes disolventes. Y discutir el efecto de la polaridad del disolvente en la banda de transferencia de carga.
5. Confirmar la presencia del electrón desapareado del radical-aducto 1• mediante Resonancia Paramagnética Electrónica. Y simular los espectros experimentales obtenidos para así, calcular las constantes de acoplamiento de los átomos activos del radical, con los que el electrón se acopla al aplicársele un campo magnético.
6. Caracterizar mediante espectrofotometría de fluorescencia el radical-aducto 1• para discutir las características luminiscentes del compuesto sintetizado.
7. Mediante un análisis voltamperométrico, estudiar los procesos de oxidación/reducción del radical-aducto 1•. Y discutir la reversibilidad de cada una de estas reacciones redox.
8. Determinar el punto de fusión del radical-aducto 1• empleando un análisis termogravimétrico.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

En esta investigación sobre radicales orgánicos estables de la serie del DTM, se ha centrado la atención en la introducción del sustituyente 3,6-dimetoxi-N-carbazolil en el sistema clorado para modular sus propiedades electrónicas y electroquímicas, tal como se ha hecho anteriormente con el TTM [8][31][32].

En el presente trabajo, se presenta la incorporación exitosa del 3,6-dimetoxi-N-carbazol al DTM y posterior caracterización y análisis del radical-aducto obtenido.

3.1. Síntesis del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol

En un balón equipado con un refrigerante Dimroth en atmósfera anhidra se añaden 5g de 3,6-dibromo-9H-carbazol, 12 g de Ioduro de Cobre en polvo y 18 g de metóxido sódico. Como disolvente se han usado el Metanol y la DMF, en un volumen de 60 mL cada uno. La disolución es agitada y calentada durante 4 horas a reflujo.

A la disolución resultante se le añade ácido clorhídrico acuoso hasta el doble de su volumen y se agita para disolver la parte inorgánica de la mezcla. Se filtra con un embudo Buchner y se seca en estufa hasta alcanzar un peso constante.

Ésta fase sólida se somete a una digestión con cloroformo que refluye durante una hora y se filtra. El sólido resultante es el 3,6-dimetoxi-9H-carbazol.

3.2. Síntesis del radical DTM (tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo)

Para la síntesis de este radical se ha partido de su compuesto α H-DTM disponible en el laboratorio. Para la radicalización de este compuesto el α H-DTM se prepara en un matraz de 50mL con 2,73g de este compuesto (4,16mmol) en THF (40mL) en agitación y atmósfera inerte durante 15 minutos. A continuación, se añade una disolución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH) (1M) (5,40mL; 5,40mmol) y se deja en agitación y en atmósfera de argón 4 horas, a temperatura

ambiente. Seguidamente se añade una disolución de tetracloro-*p*-quinona (*p*-cloranil) (1,49g; 6,05mmol) y se deja en agitación a temperatura ambiente y en atmósfera de argón 30 minutos.

Este crudo de reacción se diluye en agua ácida (aproximadamente 300mL de H₂O y 10-15mL de HCl 1N) apareciendo un precipitado rojo que se deja a reposar, se filtra (con filtro nº 4), se lava con agua y se seca en estufa.

Se realiza una columna cromatográfica utilizando CHCl₃/Hexano como eluyente para limpiar el producto de alguna impureza que pueda contener.

3.3. Síntesis del aducto α H-1

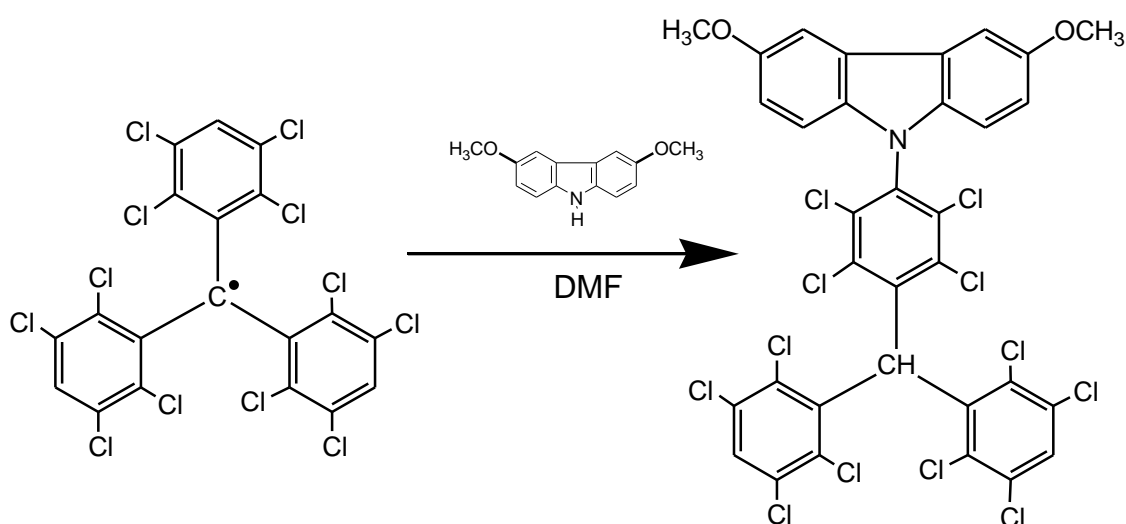


Figura 3.1. Síntesis de aducto α H-1 a partir de DTM.

En un balón equipado con un refrigerante Dimroth en atmósfera anhidra se agita 3,6-dimetoxi-9H-carbazol (155,73mg), Cs₂CO₃ anhidro (237mg) y DMF (15mL) y se calienta a reflujo (160°) por 2 horas en atmosfera inerte (se ha usado argón) y en oscuridad. La reacción que se lleva a cabo está descrita en la Figura 3.1.

La mezcla resultante se vierte sobre agua ácida (300 mL de agua con 10-15 mL de HCl 1N) para que precipiten los productos y poder ser filtrados.

El sólido resultante, una vez seco, se cromatografía en sílica gel con una mezcla de hexano y cloroformo como eluyente (con una relación 2:1).

Los productos obtenidos tras la separación en columna son tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metano (α H-DTM) (0,2711 mg), y [4-(3,6-dimetoxi-N-carbazolil)-2,3,5,6-tetraclorofenil]bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metano (α H-1).

3.4. Síntesis del radical-aducto 1•

Se prepara una disolución de α H-1 (100mg; 0,113mmol) en 15mL tetrahidrofurano (THF). Ésta es agitada en atmosfera de argón durante 15 minutos. Pasado este tiempo se añade hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH; de concentración 1,5 M) (0,1mL; 0,1 mmol) y se deja bajo agitación y atmosfera de argón durante 4 horas.

Se añade *p*-cloranil (40mg; 0,163mmol) y se deja reaccionar 45 minutos más.

La disolución resultante se vierte sobre agua ácida (300mL de agua y 10-15mL de HCl 1N), se deja reposar y se filtra.

Éste sólido se disuelve en una mezcla de hexano y cloroformo (2:1) para separarlo en la columna cromatográfica, que usa el mismo eluyente.

3.5. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de infrarrojo se han registrado en el IQAC-CSIC en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bohem Michelson MB-120 con corrección ATR (Reflexión total atenuada).

La muestra se sitúa en forma sólida sobre el obturador y se irradia de 0 a 2000 cm^{-1} de frecuencia.

3.6. Espectroscopia de masas

Los espectros de masas se han registrado en la Universidad de Barcelona (UB) en un equipo de alta resolución Voyager-DE RP, mediante ionización por electrospray o electronebulización y analizador “time of flight” ESI-HRMS-TOF.

3.7. Espectroscopia de UV-vis

Se ha caracterizado el radical-aducto 1^{*} con un espectrofotómetro Varian, modelo Cary 3000 Bio, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, perteneciente al Instituto de Química Avanzada de Catalunya IQAC-CSIC.

Las disoluciones se han preparado de concentración conocida, del orden de 10⁻⁵ M, pesando aproximadamente 1 mg y diluyendo la muestra con diferentes disolventes en un matraz de 10 mL. Los disolventes empleados se diferencian en su polaridad^{iv} (se numeran en la Tabla 3.1).

Tabla 3.1. Disolventes utilizados y pureza de los mismos.

Disolvente	Grado de pureza
Ciclohexano (C ₆ H ₁₂)	≥ 99%
Tolueno (C ₇ H ₈)	≥ 99,97%
Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)	≥ 99,9%
Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O) THF	≥ 99,99%
Cloroformo CHCl ₃	≥ 99,9%
Acetato de etilo (C ₄ H ₈ O ₂)	≥ 99,8%
Acetona C ₃ H ₆ O	≥ 99,5%

3.8. Resonancia paramagnética electrónica

Los espectros EPR se registraron con un espectrómetro Bruker ESP 300 E, equipado con un controlador de temperatura ER 412HT, usando una frecuencia $\nu = 9,44$ GHz y un software WINEPR SimFonia. La disolución del radical fue preparada en diclorometano de grado espectroscópico e introducido en un capilar de cuarzo. Este disolvente permite disminuir la temperatura hasta 180 ± 10 K sin congelar. De esta manera se pueden observar los acoplamientos entre el electrón y los núcleos activos de las moléculas. Los espectros se registraron bajando la temperatura de 283 a 178 K.

Los espectros obtenidos experimentalmente se simularon con el programa WinSIM para obtener las constantes de acoplamiento hiperfino, el valor del factor de Landé y las anchuras de banda.

^{iv} La polaridad de un disolvente se mide según su constante dieléctrica y/o momento dipolar. Cuando se denomina polar a un disolvente significa que este tiene una elevada constante dieléctrica.

3.9. Espectroscopia de emisión de fluorescencia

Los espectros de emisión fueron registrados en un fluorímetro PT1 con una lámpara de potencia 220B, un fotomultiplicador 815 como sistema de detección y un software Felix32. Se utilizaron cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico. Las medidas se realizaron en la Universidad de Barcelona. Para la obtención de los rendimientos cuánticos relativos, es necesario un conocimiento previo del espectro de absorción de la molécula sintetizada y de un patrón de referencia de rendimiento cuántico absoluto conocido. En este caso se utilizó un espectrofotómetro UV-vis Varian, modelo 300 Bio de la Universidad de Barcelona.

El patrón utilizado fue una sal de rutenio (Figura 3.2), cloruro de tris(2,2'-bipiridil)rutenio (II) hexahidratado.

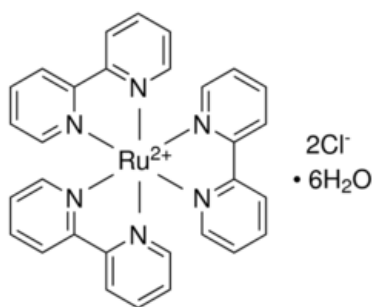


Figura 3.2. Estructura del patrón utilizado para las medidas de luminiscencia.

Las disoluciones de los radical-adyuctos se prepararon en concentraciones aproximadas a 10^{-5} M. Después se registraron sus espectros UV-vis y se ajustó la concentración para que la absorbancia a $\lambda = 448\text{nm}$ fuera aproximada a 0,042. De esta forma se pueden comparar los espectros de emisión fluorescente del radical-adyucto con otros realizados de la misma manera y calcular el rendimiento cuántico en los diferentes disolventes. Los disolventes que se utilizaron para registrar los espectros de luminiscencia fueron los mismos que para los espectros UV-vis de este mismo radical, y además se añadió benceno ($\geq 99\%$), hexano ($\geq 99,5\%$) y pentano ($\geq 99,5\%$).

3.10. Voltamperometría cíclica

Los voltamperogramas se registraron en el Departamento de Química Física de la Universidad de Barcelona bajo la supervisión del Dr. Brillas. Se utilizó un galvanostato-potenciostato Eco Chemie

Autolab PGSTAT00. El electrodo de trabajo era una esfera de platino de 0.0093cm^2 de superficie. El contraelectrodo constaba de un alambre de platino y el electrodo de referencia era un ESC (electrodo saturado de calomelanos).

Se preparó la solución del radical-aducto 1^\bullet en diclorometano, de una concentración aproximada de 10^{-3}M , con perclorato tert-butilamonio (aproximadamente $0,1\text{M}$) como electrolito de apoyo. La temperatura de la solución se mantuvo constante a 25°C , durante los experimentos.

3.11. Análisis térmico

Para esta medida se ha utilizado el TGA/DSC METTLER TOLEDO. Este equipo de termogravimetría está formado por una termobalanza con gases de arrastre (nitrógeno) y de reacción (aire y nitrógeno) con cambio manual y platillo monomuestra con crisol de alúmina, y un baño refrigerador termostático. El rango de temperatura empleado fue de 25 a 1100°C con una precisión de $\pm 0,25^\circ\text{C}$. La balanza usada tenía una capacidad máxima de 5g y resolución $1\mu\text{g}$.

La muestra se prepara para realizar análisis termogravimétrico situándola en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.

La temperatura registrada en un termograma se mide con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra.

La termobalanza utiliza un ordenador para el control de la temperatura, el cual es capaz de comparar automáticamente el potencial de salida del termopar con una tabla que relaciona potenciales con temperaturas que se almacena en la memoria ROM. El microordenador utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura especificada para ajustar el potencial del calentador. Utilizando este método es posible alcanzar una concordancia excelente entre el programa de temperaturas y la temperatura de la muestra. La reproducibilidad del programa utilizado es de $\pm 2^\circ\text{C}$ en todo el intervalo de operación del instrumento.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Resultados de la síntesis

4.1.1. Síntesis del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol

Del procedimiento explicado en el apartado 3.1. Síntesis del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol, se obtiene 3,6-ditoxi-9H-carbazol (3,05g; con un rendimiento de 76,2%).

Este compuesto se ha caracterizado mediante espectroscopia infrarroja con la finalidad de contrastar los picos resultantes y característicos del compuesto con otros resultados de otras investigaciones [33] y así concluir que la síntesis ha dado lugar al compuesto deseado.

Los resultados obtenidos se presentan a continuación en forma de longitud de onda de cada pico característico de la espectroscopia y entre paréntesis la fuerza de emisión que representa este pico a esta longitud de onda ('d' para un pico débil, 'm' para un pico medio y 'f' para un pico fuerte).

IR^v: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$, 1610 (m), 1575 (m), 1495 (f), 1471 (f), 1435 (f), 1335 (m), 1303 (m), 1265 (m), 1227 (m), 1200 (f), 1152 (f), 1124 (m), 1110 (m), 1027 (f), 831 (f), 815 (f), 806 (f), 778 (f), 592 (m).

4.1.2. Síntesis del radical DTM (tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo)

De la síntesis descrita en el apartado 3.2. Síntesis del radical DTM (tris(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo), se obtienen 2,56 g de DTM (3,91mmol) con un rendimiento del 93,99%.

Para caracterizar este radical y comprobar que se ha formado el compuesto deseado, se ha utilizado la espectroscopia infrarroja.

Los datos se presentan a continuación utilizando el mismo formato que en el apartado anterior.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$, 3103(d), 1714(d), 1534(d), 1373(f), 1350(m), 1243(f), 1198(d), 1164(f), 1121(d), 1005(f), 867(m), 858(f), 759(m), 732(f), 701(f), 689(m), 646(m), 625(d), 603(m).

^v Los espectros de infrarrojo se han registrado en el IQAC-CSIC en un espectrofotómetro de transformada de Fourier Bohem Michelson MB-120 con corrección ATR (Reflexión total atenuada).

4.1.3. Síntesis del aducto α H-1

De la síntesis descrita en el apartado 3.3. Síntesis del aducto α H-1, se obtienen 175 mg de [4-(3,6-dimetoxi-N-carbazolil)-2,3,5,6-tetraclorofenil]bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metano (α H-1).

Para caracterizar este radical y comprobar que se ha formado el compuesto deseado, se ha utilizado la espectroscopia infrarroja.

Los resultados de la espectroscopia IR se muestran a continuación:

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$, 1581 (d), 1490 (m), 1468 (f), 1435 (m), 1397 (m), 1366 (m), 1292 (m), 1262 (d), 1205 (f), 1162 (f), 1097 (m), 1039 (m), 973 (d), 912 (d), 863 (m), 838 (m), 790 (f), 720 (m), 705 (f), 667 (f), 645 (m).

4.2. Caracterización del radical-aducto 1^\bullet

De la síntesis del radical-aducto 1^\bullet se recogieron 88,6 mg, con un rendimiento de la reacción del 90,45 %.

El radical-aducto, 1^\bullet se ha caracterizado mediante Espectroscopia Infrarroja (IR), Espectroscopia de masas (EM), Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis), Espectrometría de Emisión de Fluorescencia, Voltamperometría Cíclica (VC) y Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR).

4.2.1. Espectroscopia Infrarroja

Los resultados obtenidos en la espectroscopia infrarroja se presentan a continuación.

IR: $\bar{\nu}/\text{cm}^{-1}$, 1490 (m), 1467 (f), 1435 (m), 1378 (f), 1326 (m), 1286 (d), 1247 (d), 1204 (f), 1164 (f), 1153 (m), 1117 (d), 1061 (d), 1030 (m), 1011 (m), 983 (d), 903 (d), 860 (m), 835 (m), 791 (m), 755 (m), 736 (m), 718 (m), 705 (f), 678 (m), 665 (m).

Los picos obtenidos se han comparado con los picos del 3,6-dimetoxi-9H-carbazol y con los del radical DMT y se han podido identificar picos característicos de cada una de las partes del radical-aducto 1^\bullet

Los picos característicos del 3,6-dimetoxi-9H-carbazole son (en cm^{-1}): 1435, 1204 y 1153.

Los picos característicos del radical DTM son (en cm^{-1}): 1378, 1247, 1164, 983, 860 y 705.

Los resultados se muestran en transmitancia en el Gráfico 4.1, que se muestra ampliado de 500 a 2000 cm^{-1} debido a que de 0 a 500 cm^{-1} no se aprecia ninguna banda del compuesto, sólo unos pequeños bultos correspondientes al disolvente restante en la muestra.

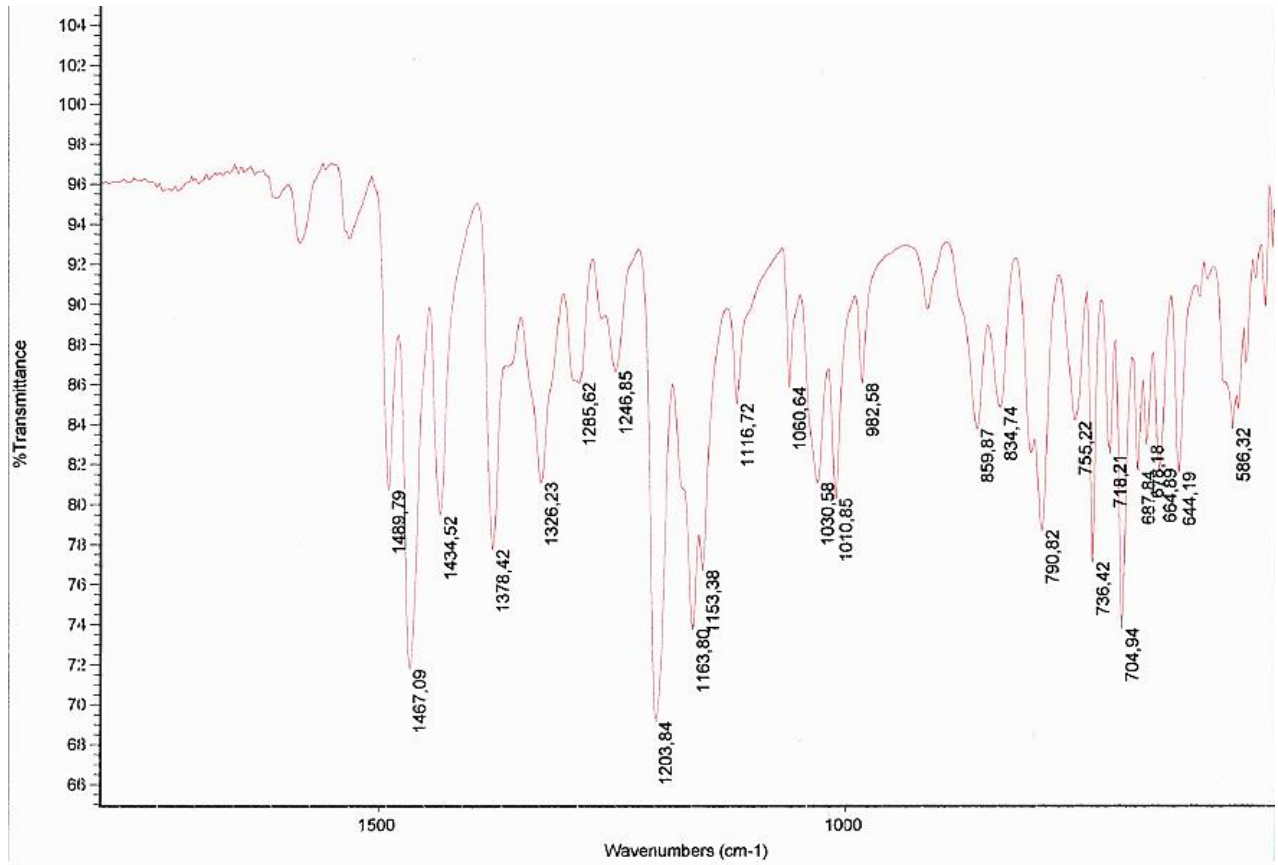
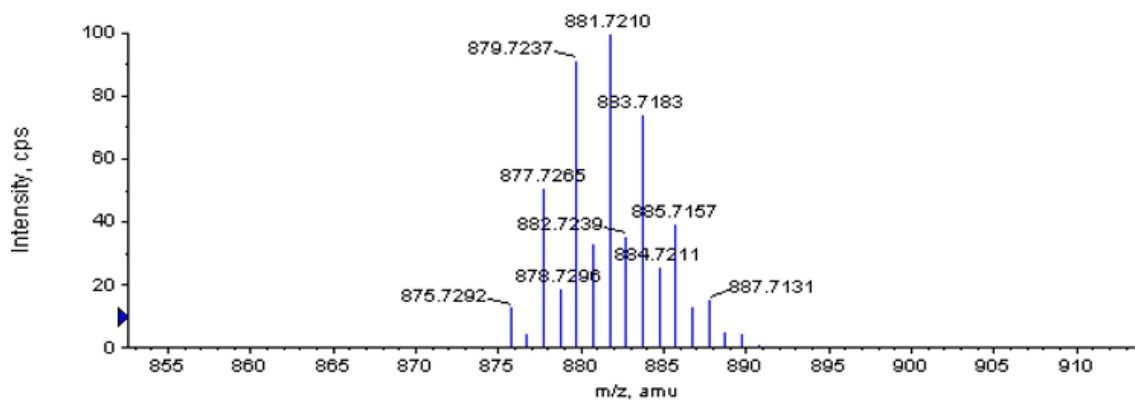


Gráfico 4.1. Espectroscopia infrarroja del radical-adiucto 1* (en transmitancia) ampliada en el intervalo de 500 a 2000 cm^{-1} .

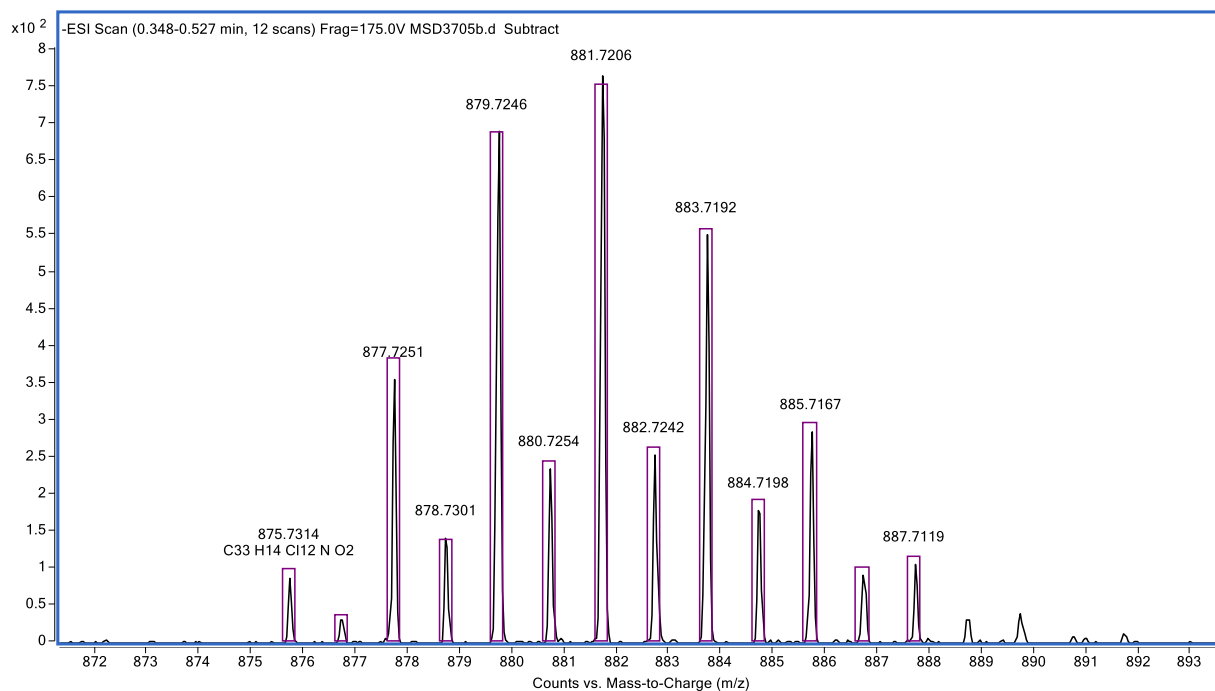
4.2.2. Espectroscopia de masas

De la Figura 4.1 se pueden observar los picos obtenidos por espectroscopia de masas para el radical-adiucto 1*.

El primer pico empezando por la derecha es el correspondiente al radical-adiucto 1* de formula molecular $\text{C}_{33}\text{H}_{14}\text{Cl}_{12}\text{NO}_2$. Ésta es una distribución típica de picos isotópicos en compuestos que contienen átomos de cloro.



(a)



(b)

Figura 4.1. (a) Espectro de masas teórico, (b) Espectro de masas experimental del radical aducto 1[•]. Los picos en las gráficas son debidos a la distribución isotópica del cloro. El pico monoisotópico es el primero empezando por la derecha.

El resultado de la espectroscopia de masas se muestra a continuación.

ESI-HRMS: calculada para C₃₃H₁₄Cl₁₂NO₂ 875,7292 (masa teórica), encontrado m/z 875,7314 [M-H]⁻ (Error -0,21 ppm).

4.2.3. Espectroscopia UV-vis

Los espectros se pasan de absorptividad absoluta a absorptividad molar multiplicando todos los valores por el coeficiente de absorptividad molar calculado a partir de la ecuación 1.1.

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \varepsilon b c \quad (1.1)$$

De la ecuación 1.1 se extrae el valor $\frac{1}{b \cdot c}$ que será el introducido en el programa para que multiplique la absorptividad de los espectros y así obtener la absorptividad molar del compuesto. El cálculo que se lleva a cabo en el programa es:

$$\varepsilon = \frac{1}{b \cdot c} \cdot A$$

En la Tabla 4.1 se muestran los coeficientes de absorptividad molar ε ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) vs las longitudes de onda, λ (nm) de absorción del radical-aducto 1^* , en los diferentes disolventes estudiados.

Tabla 4.1. Longitudes de onda de absorción y coeficiente de absorptividad molar entre paréntesis obtenidos para el radical-aducto 1^* en distintos disolventes. Los hombros se han representado con una hache entre paréntesis.

Acetato etilo λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Acetona λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Diclorometano λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Cloroformo λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
-	-	-	-	296 (h)	(15400)	298 (h)	(12000)
308	(22946)	-	-	309	(20500)	309	(15400)
360 (h)	(20700)	360 (h)	(16000)	362 (h)	(18700)	360 (h)	(14200)
376	(28700)	375	(28800)	376	(26400)	378	(20000)
500	(1000)	492	(735)	500	(830)	497	(700)
552	(800)	554	(619)	561	(656)	560	(512)
730	(1000)	709	(700)	707	(790)	730	(670)
Ciclohexano λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Tetrahidrofurano λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Toleno λ/nm ($\varepsilon/L\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)			
302 (h)	(16400)	-	-	300 (h)	(12352)		
308	(20660)	309	(20400)	309	(18600)		
360 (h)	(17000)	362 (h)	(16300)	360 (h)	(16800)		
377	(23480)	375	(22400)	378	(20840)		
500	(800)	485	(809)	500	(866)		
554	(620)	555	(640)	550	(654)		
770	(1055)	750	(775)	762	(940)		

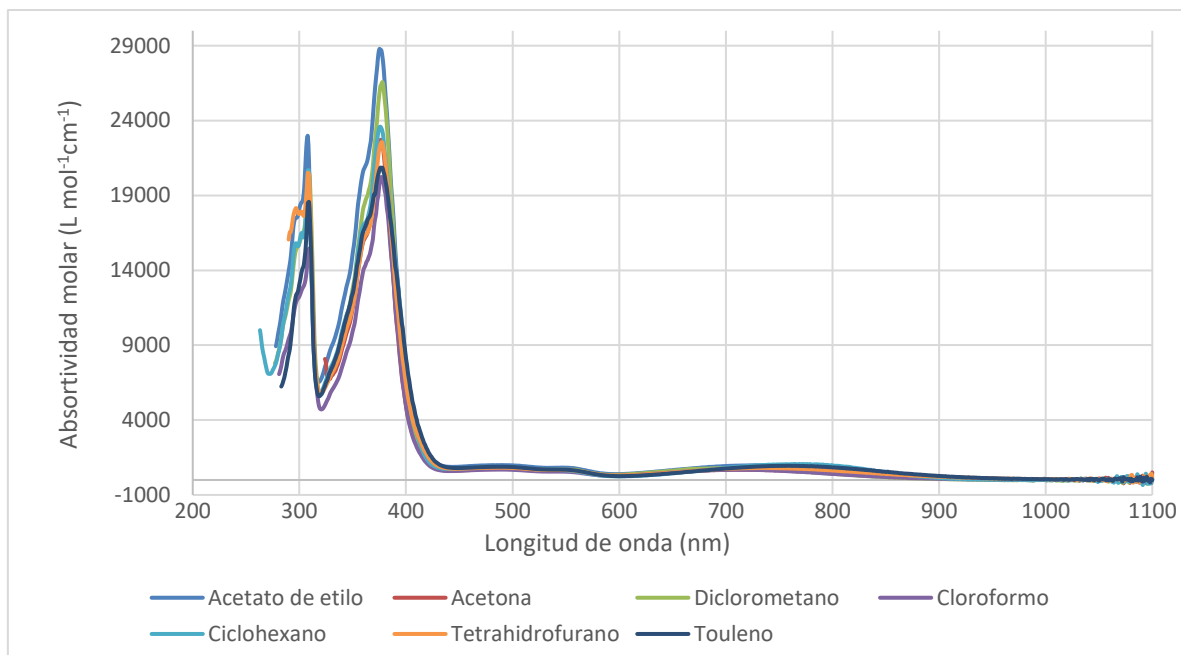


Gráfico 4.2. Espectro de absorción del radical-aducto 1* en los disolventes indicados.

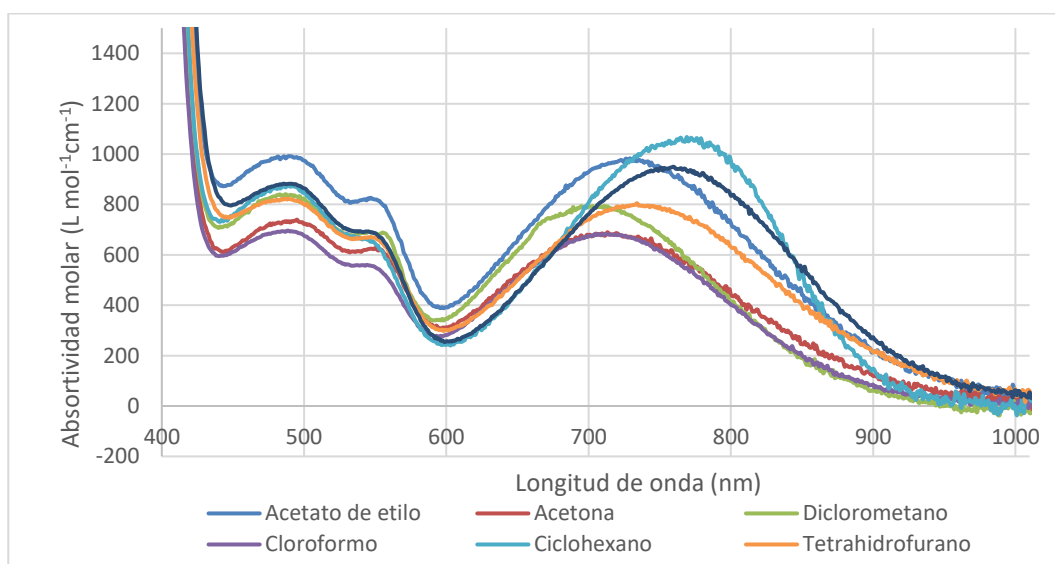


Gráfico 4.3. Espectro de absorción del radical-aducto 1* en los disolventes indicados para longitudes de onda comprendidas entre 400 y 1000 nm.

En Gráfico 4.3 se puede ver la banda de transferencia de carga explicada anteriormente en el apartado 1.2. Transferencia de carga intramolecular.

De la Tabla 4.1 se puede determinar que las bandas de menor longitud de onda, comprendidas entre los 280 y 320 nm corresponden al 3,6-dimetoxi-9H-carbazol[18]. Como también se puede observar gráficamente en el Gráfico 4.4.

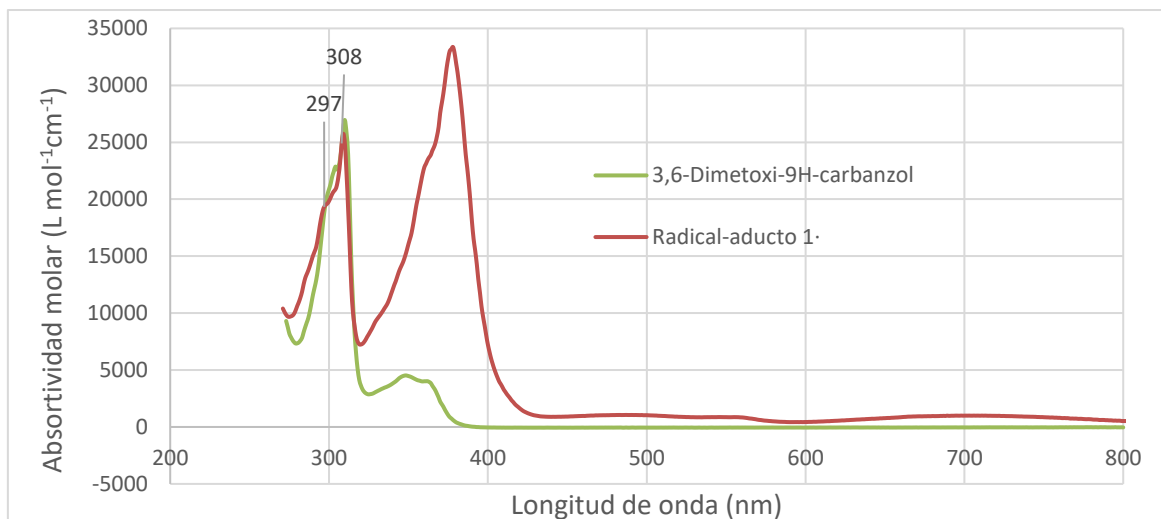


Gráfico 4.4. Comparación de los espectros de absorción del 3,6-Dimetoxi-9H-carbazol y del radical aducto 1* en diclorometano.

La banda de 378 nm, es característica del radical DTM, junto con el hombro de 360 nm[34]. Como también se puede apreciar gráficamente en el Gráfico 4.5.

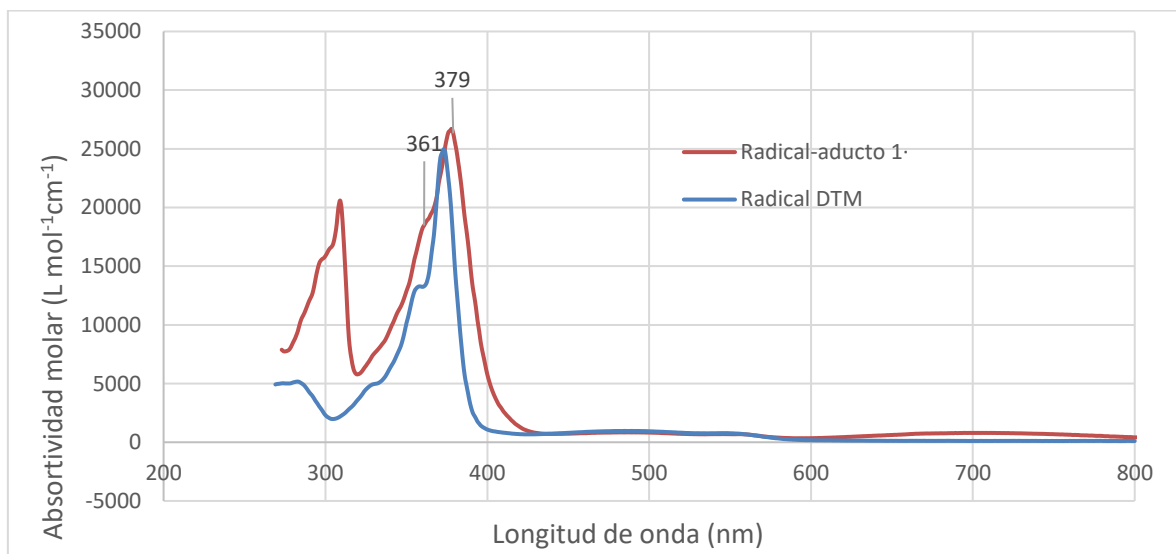


Gráfico 4.5. Comparación de los espectros de absorción del radical DTM y del radical aducto 1* en diclorometano.

Se observa, además, (Gráfico 4.2) que no existe cambio alguno en la zona del espectro de absorción que va de 250 a 400nm cuando se varía el disolvente. Es decir, estas transiciones electrónicas no dependen ni se ven afectadas por el disolvente que rodea a la molécula. En cambio, la banda de transferencia de carga presenta un desplazamiento hipsocrómico^{vi}, hacia longitudes de onda

^{vi} El efecto hipsocrómico es un cambio de la posición de las bandas espectrales del espectro de absorción, de transmitancia, de reflectancia o de emisión de una molécula hacia una longitud de onda más corta.

menores, al aumentar la polaridad del disolvente. A mayor polaridad del disolvente, mayor energía es la que necesita la molécula para llevar a cabo esta transición, debido a la estabilización de la molécula en su estado fundamental en ambientes polares.

La siguiente banda, 480-555 nm, presenta estructura fina con más de un máximo. Este desdoblamiento puede ser asignado a la configuración electrónica del electrón desapareado en el orbital [34] y a la rigidez que presenta la molécula. Esta banda corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$. La última banda de absorción, que aparece entre 600-800nm, fuertemente solapada con las bandas de estructura fina, se atribuye a la transferencia de carga desde el componente carbazolilo – como dador de electrones - al carbono trivalente – como aceptor de electrones -. Esta banda es característica de los compuestos orgánicos de valencia mixta.

4.2.4. Resonancia paramagnética electrónica

Los núcleos con los que se puede acoplar el electrón desapareado del radical-aducto 1^* , son los hidrógenos en posición *para* al carbono trivalente, con $S = 1/2$; el nitrógeno con $S = 1$ y los carbonos ^{13}C con $S = 1/2$, de los cuales hay un C_α – el carbono trivalente -, tres C_b – carbonos puente, pertenecientes a los anillos bencénicos, unidos al C_α -, seis C_o – que son los carbonos en posición orto al C_b o carbono puente -, y tres C_p – carbonos en posición *para* al carbono puente, tal como muestra la Figura 4.2.

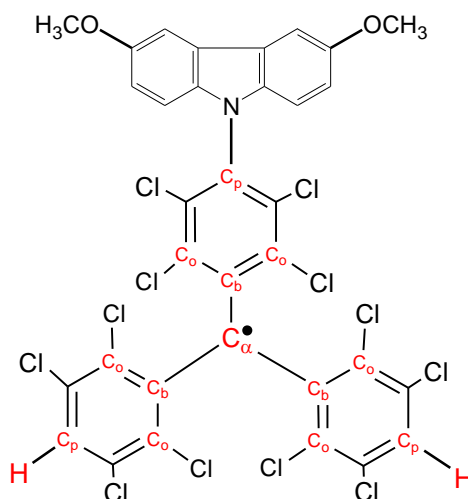


Figura 4.2 Radical-aducto 1^* . En rojo, se muestran los átomos activos en EPR, con los que el electrón se acopla al aplicarse un campo magnético.

En el Gráfico 4.6 se muestran los espectros obtenidos para el radical-aducto, a 193 K. Esta ha sido la menor temperatura que se ha podido alcanzar sin que la muestra se congelara. Se busca la menor temperatura posible por la precisión que se consigue en las constantes de acoplamiento. En la Tabla 4.2 se pueden observar las constantes obtenidas para el compuesto, mediante simulación del espectro experimental registrado.

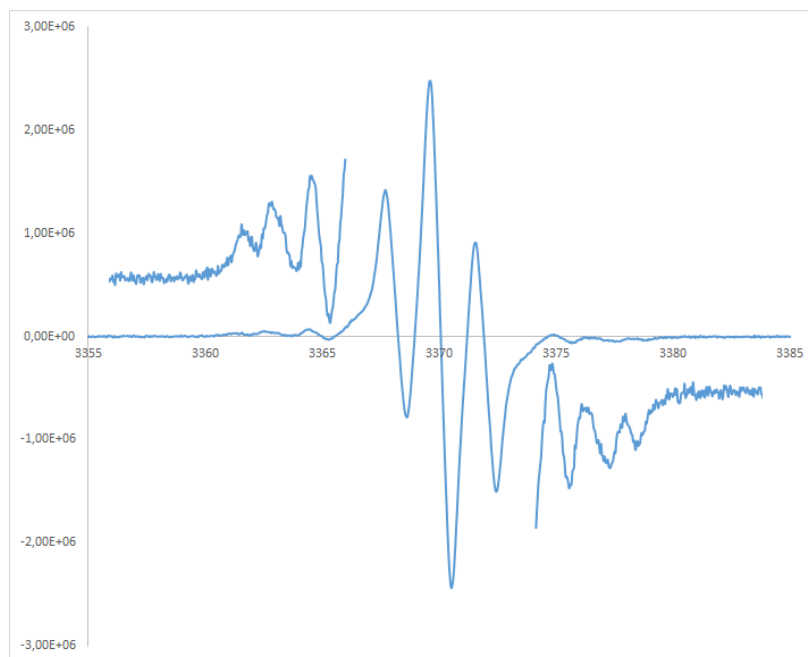


Gráfico 4.6. Espectros experimentales del radical-aducto 1* a 193 K. La zona ampliada corresponde al desdoblamiento producido por los ^{13}C .

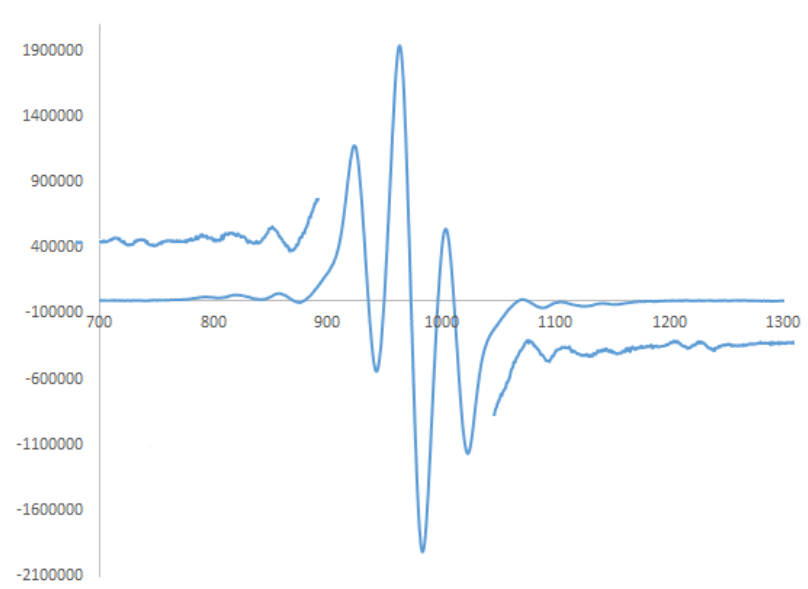


Gráfico 4.7. Espectros experimentales del radical-aducto 1* a temperatura ambiente, 283 K. La zona ampliada corresponde al desdoblamiento producido por los ^{13}C .

Tabla 4.2. Factor de g, constantes de acoplamiento, a_x , y anchura de máximo a máximo, ΔH_{pp} , obtenidas a partir de los espectros EPR del radical aducto 1*.

	a(H) (G)	a(¹³ C _{bridge}) (G)	a(¹³ C _{orto}) (G)	ΔH_{pp} (G)	a(¹³ C _α) (G)	g
Temperatura	193K			283K		
	1,92	10,5	12,77	0,92	30,33	2,00257

En los gráficos (Gráfico 4.6 y Gráfico 4.7) se puede observar una señal central con estructura hiperfina, un triplete 1:2:1, correspondiente al acoplamiento del electrón con los dos protones en *para* al carbono central; se observa un pequeño hombro en cada banda que es debido al acoplamiento con el átomo de nitrógeno - con una constante de acoplamiento muy pequeña que no llega a desdoblar la señal -, un multiplete a cada lado del triplete central de intensidad débil debido al acoplamiento con los carbonos puente, orto y para, y un multiplete a cada lado del triplete central y más separado, de intensidad más débil, debido al acoplamiento con el carbono central, C_α (sólo apreciable en los espectros registrados a temperatura ambiente, Gráfico 4.7).

El acoplamiento con el C_α (abundancia natural del ¹³C es del 1,3%) sólo es observable a temperatura ambiente, perdiendo intensidad a bajas temperaturas – el hecho de que su abundancia natural sea tan baja se pone de manifiesto en la intensidad tan baja de la señal debida a este acoplamiento -. Este acoplamiento es el que define el doblete de multipletes en el espectro registrado a 283K. No se observa acoplamiento alguno con los carbonos en posición *meta* al carbono puente.

Se puede concluir que debido a que los valores de acoplamiento hiperfino demuestran que la densidad de spin está localizada principalmente sobre el carbono central, ya que tiene la constante de acoplamiento más grande, y parcialmente distribuida por los tres anillos bencénicos. Estos resultados muestran, a su vez, que la distribución del orbital molecular semiocupado, SOMO, en esta molécula está localizado principalmente alrededor del carbono central y no está demasiado influenciado por el anillo del carbazol.

A continuación se muestran, en el Gráfico 4.8 y Gráfico 4.9, los mismos espectros para el radical DTM y sus constantes obtenidas de la misma manera que para el radical 1*.

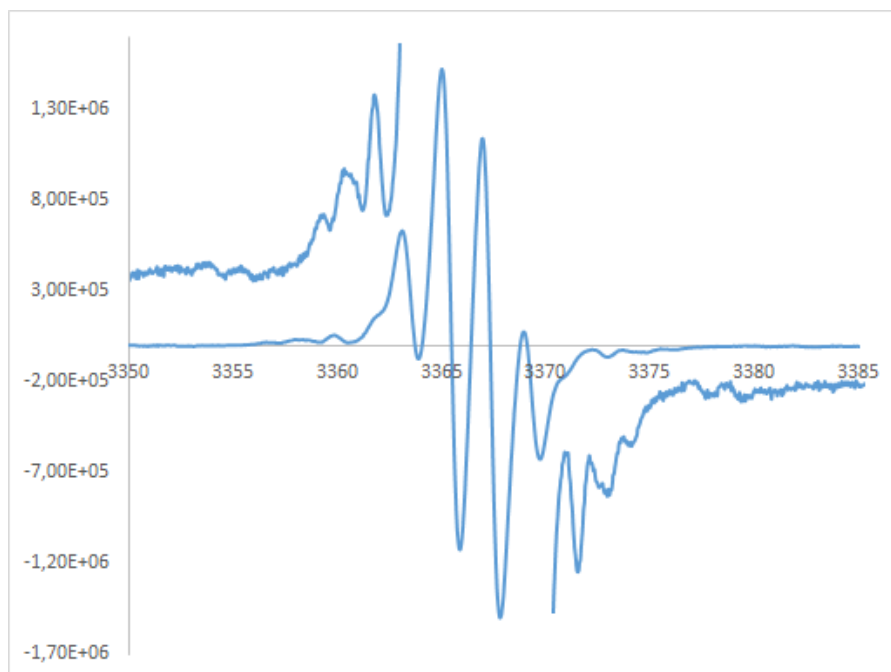


Gráfico 4.8. Espectro EPR del radical DTM a 223K.

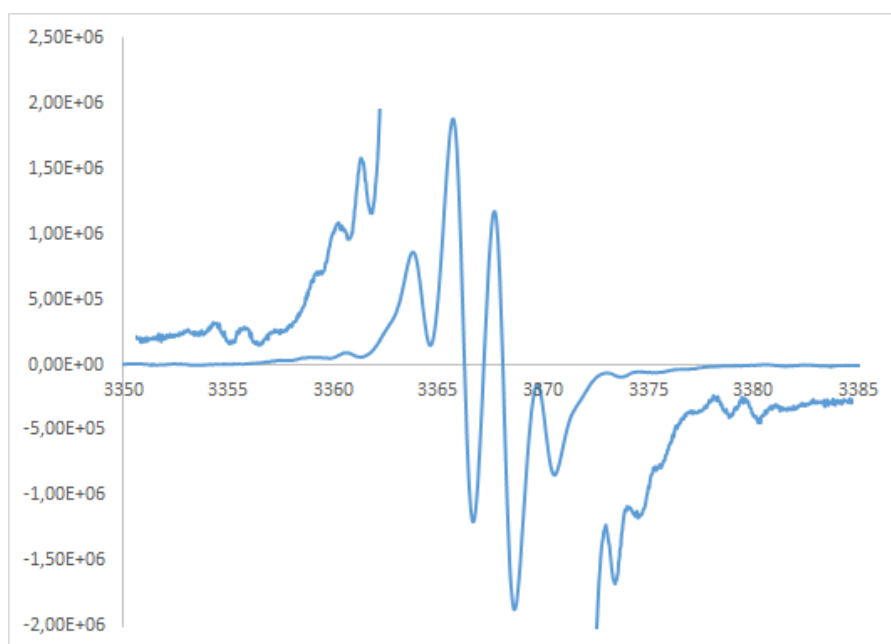


Gráfico 4.9. Espectro EPR del radical DTM a temperatura ambiente.

Tabla 4.3. Factor de g, constantes de acoplamiento, a_x , y anchura de máximo a máximo, ΔH_{pp} , obtenidas a partir de los espectros EPR del radical DTM.

	$a(H)$ (G)	$a(^{13}C_{bridge})$ (G)	$a(^{13}C_{orto})$ (G)	ΔH_{pp} (G)	$a(^{13}C_{\alpha})$ (G)	g
Temperatura	193K			283K		
	1,9	10,19	12,75	0,4	29,9	2,0026

Se observa que el sustituyente 3,6-dimetoxi-9H-carbazol no afecta en gran manera la constante giromagnética g , que varía del radical DTM al radical 1^\bullet en 0,00003. De la misma forma las demás constantes de acoplamiento de ambos radicales se asemejan mucho.

4.2.5. Espectrometría de emisión de fluorescencia

Los espectros obtenidos para el radical aducto 1^\bullet muestra un mínima emisión de fluorescencia sólo cuando está disuelto en ciclohexano, con un rendimiento cuántico menor al 0,0001.

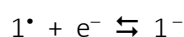
De acuerdo con los estudios de emisión luminiscente realizados sobre moléculas de la familia del N-carbazolTTM [28], la transferencia de carga desde el derivado carbazol al TTM, al introducir grupos electrónicamente dadores en el grupo carbazol se produce un efecto “quenching” en la fluorescencia – se sabe que la eficiencia de la fluorescencia, en estos radical-aductos, desde los estados excitados de transferencia de carga intramolecular disminuye cuando aumenta la fuerza de la transferencia [9]- Por analogía se deduce que es debido a este efecto dador de electrones que el radical-aducto 1^\bullet no emite en la región visible.

Además, la introducción de especies radicales de capa abierta (DTM) en especies luminiscentes (carbazol y derivados) favorecen también el efecto “quenching” de la fluorescencia. De ahí el la ausencia de fluorescencia para el radical-aducto 1^\bullet .

4.2.6. Voltamperometría Cíclica

Reducción:

En el barrido de reducción se ha encontrado un par redox (O_1/R_1) de comportamiento quasi-reversible, como se deduce de los voltamperogramas cíclicos mostrados en el Gráfico 4.10 y de los datos recogidos en la Tabla 4.4. No hay posteriores picos de reducción. El par redox O_1/R_1 corresponde al equilibrio entre el radical-aducto 1^\bullet y su anión:



A partir de los datos contenidos en la Tabla 4.4 se encuentra que:

Potencial estándar $E^0 (O_1/R_1) = -0.12$ V vs. Ag/AgCl.

Por lo tanto, la reducción se lleva a cabo sobre el carbono trivalente de la molécula que es el centro redox capaz de reducirse.

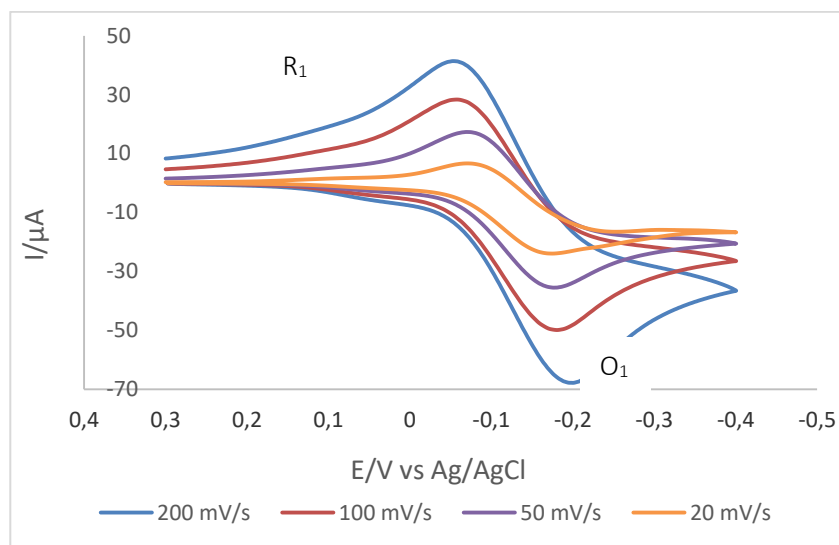


Gráfico 4.10. Voltamperograma cíclico registrado para la reducción del radical-aducto 1^{\bullet} a diferentes velocidades de barrido. Potencial inicial y final: 0.3 V, potencial de inversión: -0.4V.

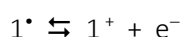
Tabla 4.4. Valores de los potenciales de pico del par redox O_1/R_1 , así como sus diferencias de potencial de pico, para el radical-aducto 1^{\bullet} a distintas velocidades de barrido.

Velocidad de barrido (mV s^{-1})	$E_p^a(O_1)$ (V)	$E_p^c(R_1)$ (V)	$E_p^a(O_1) - E_p^c(R_1)$ (mV)
20	-0,071	-0,173	102
50	-0,069	-0,178	107
100	-0,057	-0,180	123
200	-0,054	-0,199	145

Altura máxima del pico a $100 \text{ mV s}^{-1} = 50 \mu\text{A}$.

Oxidación:

Al estudiar la oxidación de la muestra se apreció la existencia de un segundo par redox (O_2/R_2), que se comportaba como un proceso quasi-reversible, con alturas similares a las del par O_1/R_1 . El Gráfico 4.11 muestra la presencia de los dos pares, uno de reducción y el otro de oxidación, a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} . Este segundo par redox corresponde al siguiente equilibrio:



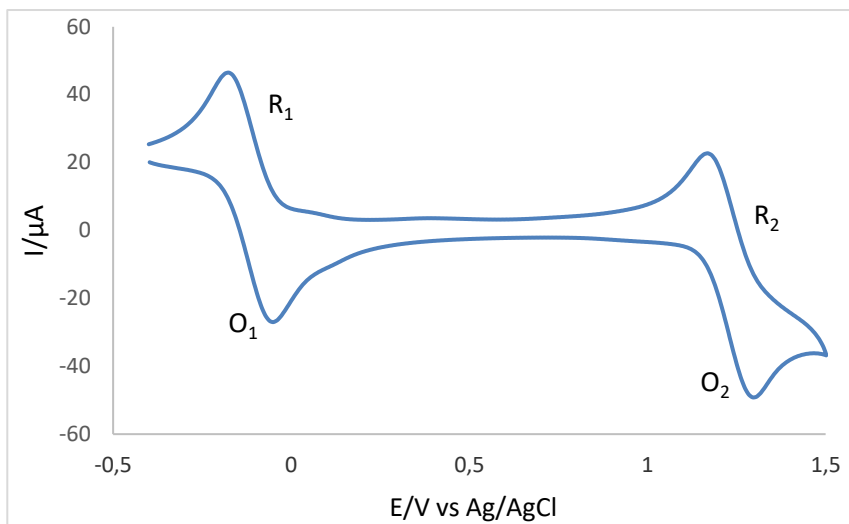


Gráfico 4.11. Voltamperograma cíclico completo donde se ven los pares de reducción y oxidación del radical aducto 1*.
 Potencial inicial y final: -0,40 V, potencial de inversión: 1,50 V. Velocidad de barrido: 100 mV s⁻¹.

El Gráfico 4.12 muestra el comportamiento del par O₂/R₂ a distintas velocidades de barrido. Sus potenciales de pico, recogidos en la Tabla 4.5, demuestran su carácter quasi-reversible. A partir de estos valores se encuentra que:

Potencial estándar E° (O₂/R₂) = 1,23 V vs. Ag/AgCl.

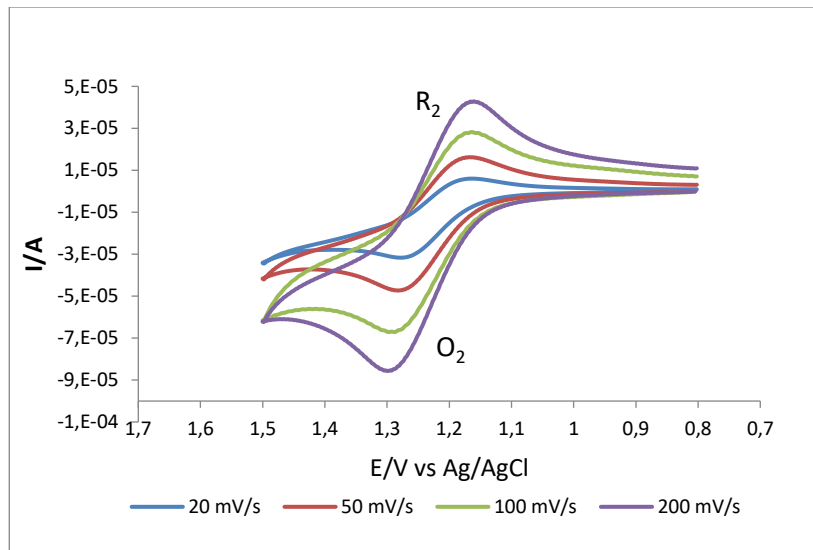


Gráfico 4.12. Voltamperogramas cíclicos registrados para la oxidación de 50 mL del radical aducto 1* (1 mM) en CH₂Cl₂ con PTBA 0,1 M a distintas velocidades de barrido. Potencial inicial y final: 1 V, potencial de inversión: 1,5V.

Tabla 4.5. Valores de los potenciales de pico del par redox O_2/R_2 , así como sus diferencias de potencial de pico, para el compuesto radical-aducto 1^* a distintas velocidades de barrido.

Velocidad de barrido ($mV s^{-1}$)	$E_{p^a}(O_2)$ (V)	$E_{p^c}(R_2)$ (V)	$E_{p^a}(O_2) - E_{p^c}(R_2)$ (mV)
20	1,283	1,171	112
50	1,288	1,168	120
100	1,293	1,165	128
200	1,310	1,161	149

Altura máxima del pico a $100 mV s^{-1} = -51 \mu A$.

Una vez sobrepasado el pico O_2 se encuentra otro pico irreversible de oxidación O_3 a un potencial de unos $-2,0 V$, como puede verse en el Gráfico 4.13 a una velocidad de barrido de $100 mV s^{-1}$. Este pico corresponde a un proceso de multi-oxidación del catión:

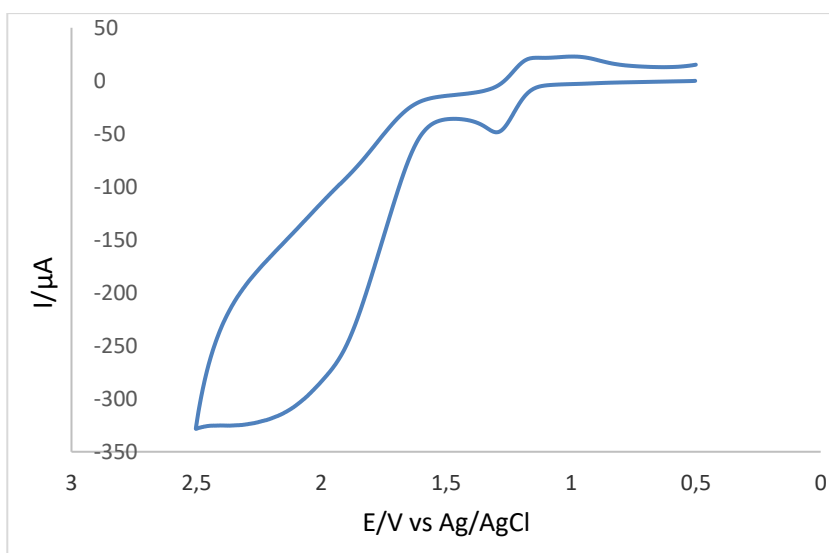
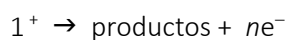


Gráfico 4.13. Voltamperograma cíclico registrado para la oxidación del radical aducto 1^* . Potencial inicial y final: $0,50 V$ potencial de inversión: $2,50 V$. Velocidad de barrido $100 mV s^{-1}$.

4.2.7. Análisis térmico: Termogravimetría y punto de fusión

En el termograma (Gráfico 4.14) se pueden apreciar diferentes escalones de pérdida de peso del radical-aducto 1^* con la temperatura. El primer escalón a $162^{\circ}C$ con una pérdida de un $2,5\%$ en peso, se atribuye a la evaporación de restos de disolvente ocluido en la muestra. El siguiente escalón ya significativo con una pérdida del $9,4\%$, corresponde a la descomposición del radical. Esta pérdida coincide con la fusión de la muestra (a $282^{\circ}C$). Puede decirse que el radical-aducto 1^* funde con

descomposición. La pérdida de un 9,4% en masa corresponde a la pérdida de dos átomos de cloro de la molécula para dar lugar a una estructura de fluoreno tal como se ha demostrado en otros radical aductos de la serie del DTM [35] (Figura 4.3).

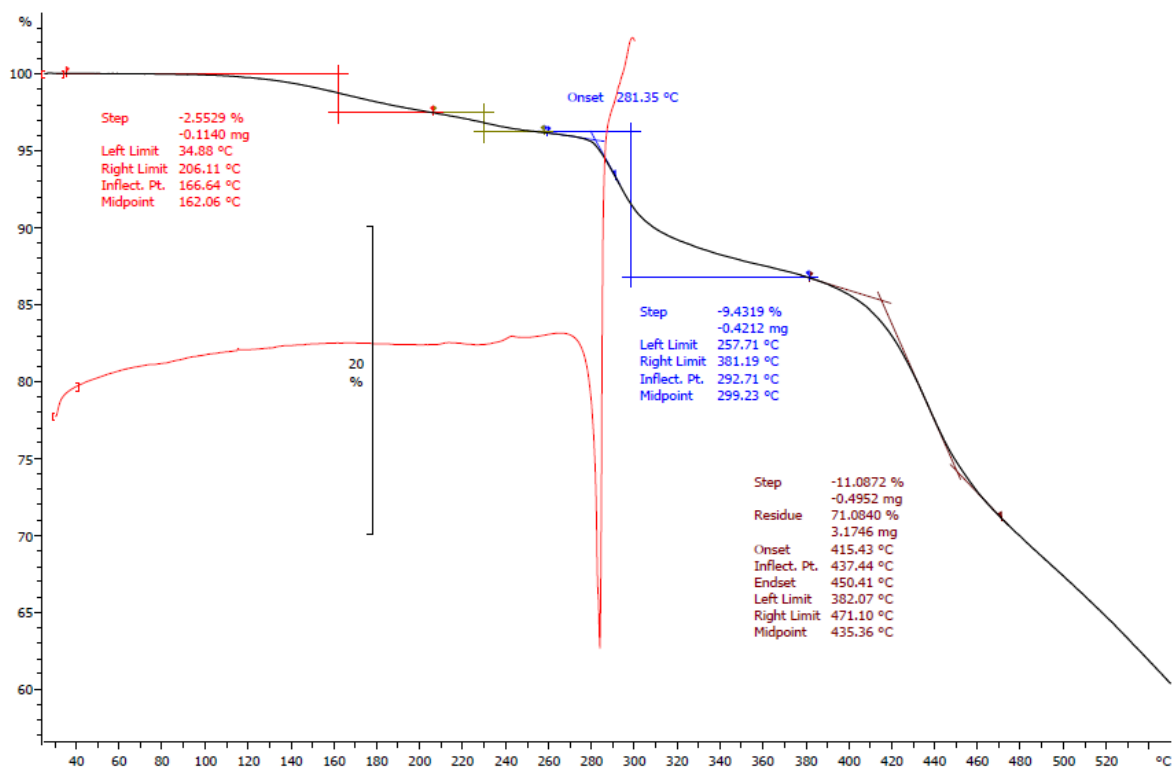


Gráfico 4.14. Termograma de la descomposición del radical aducto 1*. En negro se representa la pérdida de masa (en tanto por ciento) en función del aumento de la temperatura. En rojo se mide el intercambio de energía con el exterior en función de la temperatura.

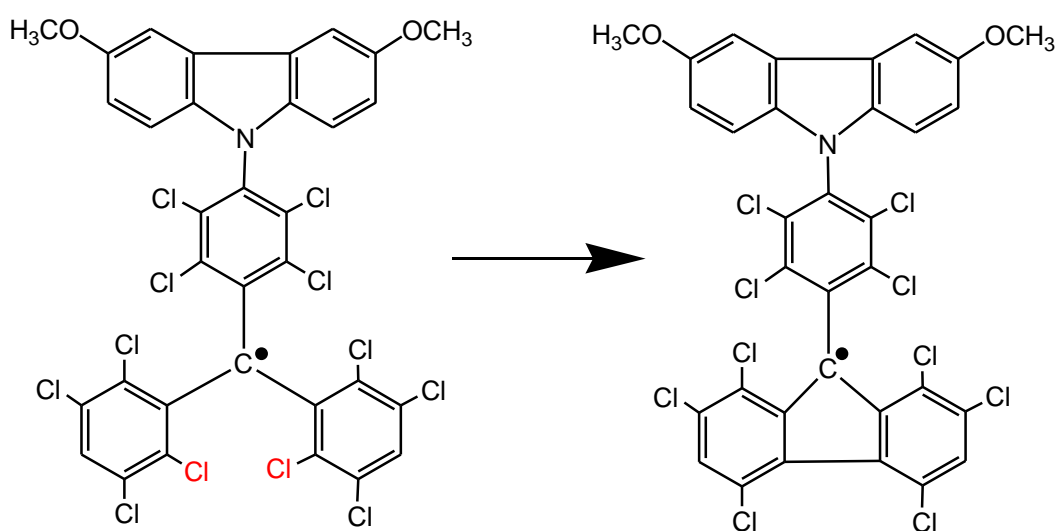


Figura 4.3. Descomposición por fusión del radical aducto 1* a un fluoreno.

5. EVALUACIÓN ECONÓMICA

Para este proyecto se han empleado los materiales y equipamientos del consejo superior de investigaciones científicas (CSIC). Ha sido un proyecto de colaboración entre la universidad Politécnica de Cataluña y el centro de investigación por lo que el precio de los equipos y su amortización no se tendrán en cuenta en la evaluación económica, sólo se contará con un coste aproximado del alquiler de las instalaciones.

5.1. Coste de productos químicos

En la Tabla 5.1 se recogen los reactivos, disolventes y ácidos empleados en esta práctica.

Tabla 5.1. Precio de reactivos, disolventes y ácidos utilizados en esta práctica.^{vii}

		Cantidad empleada	Precio	Precio total
Reactivos	Ioduro de cobre	12g	61,90 €/100g	7,43 €
	Metóxido sódico	18g	15,40€/100g	2,78€
	2,7-Dibromo-9H-carbazol	5g	65,60 €/g	328 €
	Hidróxido de tetrabutil amonio	10mL	74,5 €/25mL	29,8€
	Tetracloro-1,4-bencenoquinona	40mg	50€/25g	80 €
	Carbonato de cesio	0,5g	17,60€/5g	1,76 €
Disolventes	Ciclohexano (C ₆ H ₁₂)	10L	8,70 €/L	87€
	Tolueno (C ₇ H ₈)			
	Diclorometano (CH ₂ Cl ₂)			
	Tetrahidrofurano (C ₄ H ₈ O)			
	Cloroformo (CHCl ₃)			
	Acetato de etilo (C ₄ H ₈ O ₂)			
	Acetona (C ₃ H ₆ O)			
Ácidos:	Ácido clorhídrico	0,5 L	20 €/L	10€
			Total	547 €

^{vii} Precios para productos de la marca Sigma-Aldrich.

5.2. Coste energético

En la Tabla 5.2 se recogen los costes de la electricidad necesaria. Se han incluido los aparatos eléctricos empleados y la luz del laboratorio y se han tenido en cuenta las horas de uso de cada elemento.

El coste eléctrico se ha calculado multiplicando la potencia necesaria de cada elemento, las horas de uso de estos y el precio del kilovatio para una potencia contratada de 15kW y en un uso del horario llano (entre las 8am y las 6pm); 0,129164 €/kW/h^{viii}.

Tabla 5.2. Coste eléctrico de la electricidad empleada en el laboratorio.

	Potencia	Horas trabajo	Coste eléctrico
Luz laboratorio	1 kW	600 h	77,50 €
Ultravioleta visible	1 kW	50 h	6,46 €
Campana de extracción	1,8 kW	100 h	23,25 €
Placa calefactora	1 kW	11,25 h	1,45 €
Estufa	0,5 kW	200 h	12,92 €
		Total	121,58 €

La duración de este proyecto ha sido de 4 meses para los cuales el precio de contratación de 15kW en el laboratorio en un horario llano (horario de uso de electricidad entre las 8 am y las 6 pm) es de **8,682€** (21,170444 €/kW/mes).

El consumo eléctrico total de este proyecto se resume en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Consumo eléctrico total del proyecto.

Coste potencia contratada	8,682
Coste electricidad consumida	121,58
Total	130,26 €

^{viii} Precio correspondiente a la compañía Endesa.

5.3. Coste de personal

Para el cálculo del coste de mano de obra se ha tenido en cuenta el sueldo bruto del ingeniero junior contratado y el coste de la seguridad social del mismo. La ecuación que relaciona estos parámetros es la ecuación 5.1.

$$\text{Coste de personal (€)} = RH (h \cdot \text{persona}) \cdot \frac{SBA+SS \left(\frac{\text{€}}{\text{persona-año}} \right)}{\left(\frac{h}{\text{año}} \right)} \quad (5.1)$$

Donde RH son los recursos humanos, es decir el número de personas involucradas. SBA representa el salario bruto anual de cada persona y SS es la cuota de la seguridad social, que corresponde al 32% del SBA.

El XVI Convenio General de la Industria Química [36] define 8 grupos profesionales. A continuación, se citan los dos grupos correspondientes al personal empleado en este proyecto.

- Grupo Profesional 5.

Se incluyen en este grupo la realización de las funciones de integrar, coordinar y supervisar la ejecución de varias tareas homogéneas con la responsabilidad de ordenar el trabajo de un conjunto de colaboradores. Formación: Conocimientos equivalentes a los de Bachillerato completados con experiencia profesional o con un Ciclo Formativo de Grado Superior específico de su función o Certificado de Profesionalidad equivalente.

- Grupo Profesional 7.

Incluyen las funciones que consisten en la realización de actividades complejas con objetivos definidos y con alto grado de exigencia en los factores de autonomía y responsabilidad, dirigen normalmente un conjunto de funciones que comportan una actividad técnica o profesional especializada. Formación: Equivalente a titulación universitaria de grado superior -a nivel de licenciado o ingeniero- completada con una dilatada experiencia profesional.

El XVIII Convenio General de la Industria Química establece también que los trabajadores afectados por él, tendrán una jornada laboral máxima anual de 1.752 horas de trabajo efectivo en los años 2015, 2016 y 2017. Con este dato y el salario mínimo bruto anual se ha calculado el salario mínimo bruto por hora, estos datos están resumidos en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Salario mínimo bruto establecido por el XVIII Convenio General de la Industria Química.

Grupo profesional	Salario mínimo anual	Salario mínimo por hora
5	21.206,95 €/año	12,10 €/h
7	30.152,26 €/año	17,20 €/h

En este proyecto se han requerido dos personas, un ingeniero junior del grupo profesional 5 y un licenciado superior del grupo profesional 7. En la Tabla 5.5 se recoge el cálculo total de coste de personal para este proyecto.

Tabla 5.5. Coste total de personal para el proyecto.

	Horas de trabajo	Sueldo base	Sueldo total	SS (32% del sueldo)	Coste personal
Ingeniero Junior	600 h	12,10 €/h	7.260 €	2.323,20 €	9.583,20 €
Director	40 h	17,20 €/h	688 €	220,16 €	908,16 €
				Total	10.491,36€

5.4. Coste de servicios

En este proyecto debido se han subcontratado dos espectroscopias de masas y un análisis térmico. También se ha tenido en cuenta un coste aproximado del uso de las instalaciones del CSIC.

El precio de la espectroscopia de masas en el CCiT (Centro científicos y tecnológicos) de la UB para personal del CSIC es de 34,5 € por muestra. Y el precio del análisis termogavimétrica en el CSIC para personal del mismo CSIC es de 31€ por muestra. También se tiene en cuenta el uso de las instalaciones del CSIC y se le asigna un valor aproximado de 300€ para los 4 meses que se hizo uso de ellas. El presupuesto total necesario para los servicios subcontratados se resume en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6. Coste de servicios subcontratados.

Servicio	Número de muestras	Precio por muestra	Precio total
Espectrometría de masas	2	34,50 €	69 €
Análisis térmico	1	31 €	31 €
Uso instalaciones CSIC ^{ix}	-	-	300 €
Total			400 €

5.5. Coste total

El valor total de este proyecto se describe en la Tabla 5.7 a partir de los valores calculados en los apartados 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4.

Tabla 5.7. Coste total del proyecto.

Gasto o servicio	Coste
Productos químicos	547 €
Energético	130,26 €
Personal	10.492,36 €
Servicios subcontratados	400 €
Total	11.569,60 €

^{ix} Los aparatos de uso común se facturan en cada grupo de investigación que forma parte de su uso habitual. Por eso esta cifra, para este proyecto de colaboración, es estimada.

6. SEGURIDAD Y MEDIOAMBIENTE

6.1. Seguridad en el laboratorio

Si se cuenta con las instalaciones adecuadas, las técnicas de trabajo estudiadas e implantadas y el personal tiene una formación suficiente, en un buen número de actividades, los riesgos se eludirían. En un laboratorio, independientemente de la naturaleza de los agentes utilizados, no ocurre lo mismo dado que «el agente» suele ser peligroso en sí y en definitiva el proceso a seguir es usualmente una reacción química o un cambio fisicoquímico con sus exigencias de aportes energéticos o bien sus liberaciones de energía. Por otra parte, el material básico de utilización es el vidrio, cuyas propiedades mecánicas no favorecen la seguridad. Esta situación conduce necesariamente a una atención especial por parte del trabajador del laboratorio, que podría concretarse en una serie de precauciones que deben mantenerse permanentemente durante el trabajo. Estas precauciones pueden concretarse específicamente para cada laboratorio en función de su actividad, considerando minuciosamente los posibles incidentes que pueden ocurrir en el desarrollo de las diferentes técnicas.

El trabajo en el laboratorio, aún en el de investigación, con personal no fijo, estudiantes, tesinandos, doctorandos, investigadores etc., debe estar debidamente jerarquizado, con unas cadenas de responsabilidad claramente definidas. El comité o la persona encargada de la seguridad, la salud y las condiciones de trabajo debe velar por la permanente mejora de éstas, juntamente con el máximo responsable del laboratorio, a su vez, máximo responsable de la salud de las personas que trabajan en él. Otros aspectos, como el control de existencias, el adecuado etiquetaje e identificación de reactivos, la señalización y el mantenimiento adecuado de las prendas de protección personal, extintores, duchas y lavaojos, el orden y limpieza en el laboratorio y en el almacén de reactivos, la formación de socorristas, actuación en emergencias, etc. son una serie de actividades que sólo tendrán lugar con garantías si existe una buena organización y jerarquización en el laboratorio.

Aspectos puntuales relacionados con la organización del laboratorio que deben ser tenidos en cuenta son los siguientes:

- La organización del laboratorio debe adecuarse para el mantenimiento de un buen nivel preventivo.

- No debe trabajar nunca una persona sola en el laboratorio y especialmente fuera de horas habituales o en operaciones con riesgo.
- De las operaciones con riesgo se debe informar incluso a las personas que no intervengan en las mismas.
- Se debe trabajar en las vitrinas siempre que se manipulen productos tóxicos o inflamables y comprobar periódicamente su correcto funcionamiento.
- Los reactivos almacenados en el laboratorio deben preservarse del sol, no guardarse en estanterías altas, cuidar su etiquetado y mantenerlos en las cantidades imprescindibles.
- No deben utilizarse refrigeradores convencionales para contener productos inflamables, si no han sido modificados para reducir el riesgo de chispas.
- Debe regularse adecuadamente la eliminación de residuos. No se debe eliminar por el desagüe, aunque sea en pequeñas cantidades, productos tales como: los que reaccionan violentamente con el agua, muy tóxicos, pestilentes, lacrimógenos, no biodegradables y cancerígenos. La clasificación adecuada de los residuos generado en esta práctica se detallan en el apartado 6.2.

Con respecto a los hábitos personales del trabajador, entendiendo como tales a los inherentes a su comportamiento al margen de los que haya desarrollado para el trabajo, han de observarse las siguientes precauciones:

- Mantener en todo momento las batas y vestidos abrochados.
- No abandonar objetos personales en mesas de trabajo o poyatas.
- No comer ni beber en los laboratorios.
- No guardar alimentos ni bebidas en los frigoríficos del laboratorio.
- No fumar en los laboratorios.
- Las batas no deberían llevarse a lugares de uso común: bibliotecas, cafeterías, comedores, etc.
- Es recomendable usar gafas de seguridad cuando se manipulen productos químicos o líquidos en ebullición.
- No utilizar lentes de contacto en el laboratorio.
- Lavarse las manos antes de abandonar el laboratorio, al quitarse unos guantes protectores y siempre que se haya estado en contacto con material irritante, cáustico, tóxico o infeccioso.

Por lo que respecta a los hábitos adquiridos en la época de formación, o bien a lo largo de los años de trabajo en el laboratorio, deben tenerse en cuenta las recomendaciones siguientes:

- No manipular un producto químico sin conocer sus características fisicoquímicas y toxicológicas.
- Deberán conocerse como mínimo las frases R y S de los productos, incluidos en la etiqueta del envase.
- No llenar los tubos de ensayo más de dos o tres cm.
- Calentar los tubos de ensayo de lado y utilizando pinzas.
- No llevar tubos de ensayo ni productos en los bolsillos de las batas.
- Utilizar en todo momento gradillas y soportes.
- Transportar los productos en bandejas o recipientes para evitar derrames en caso de roturas.
- Oler las sustancias, caso de que se crea conveniente, agitando con la mano sobre la boca del recipiente.
- No tocar con las manos ni probar los productos químicos.
- No trabajar separado de la mesa o poyata.
- No efectuar pipeteos con la boca.
- Asegurarse del enfriamiento de los materiales antes de aplicar directamente las manos para cogerlos.
- Utilizar la vitrina siempre que sea posible.
- Al terminar el trabajo, asegurarse de la desconexión de aparatos, agua, gases, etc.
- Los mecheros no deberán dejarse encendidos sin vigilancia.
- Al finalizar una tarea u operación, recoger materiales, reactivos, equipos, etc., evitando las acumulaciones innecesarias.
- Usar y almacenar productos inflamables en las cantidades imprescindibles.

6.2. Impacto medioambiental

En este proyecto se han utilizado diferentes reactivos que pueden considerarse nocivos para el medioambiente y su ecosistema si son arrojados directamente por el desagüe común. Por este motivo se ha prestado especial detalle a la clasificación de los residuos generados con la finalidad de que fuesen correctamente almacenados para su posterior tratamiento. Los residuos generados en este proyecto se resumen y clasifican en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1. Clasificación de residuos generados en esta práctica.

Residuo	Clasificación
Diclorometano. Cloroformo. Restos de soluciones de tetracloro-1,4-bencenoquinona, 2,7-Dibromo-9H-carbazol, Perclorobenceno.	Disolventes orgánicos halogenados ^x
Ciclohexano. Tolueno. Tetrahidrofurano. Acetato de etilo. Acetona.	Disolventes orgánicos no halogenados
Ácido clorhídrico	Ácidos
Recipientes o instrumentos desechables	Materiales contaminados con productos químicos

^x Disolventes que contienen halógenos; elementos químicos que forman el grupo 17 de la tabla periódica (flúor, cloro, bromo, yodo, astato o téneso).

7. CONCLUSIONES

Las conclusiones de la presente memoria se desprenden las siguientes conclusiones:

1. Se ha sintetizado, con éxito, el radical libre estable, [4-(3,6-dimetoxi-n-carbazolil)-2,3,5,6-tetraclorofenil]bis(2,3,5,6-tetraclorofenil)metilo, por introducción del 3,6-dimetóxido-9H-carbazol al DTM con un rendimiento de reacción del 90,45%.
2. Se ha caracterizado el radical-aducto 1^\bullet por espectroscopia infrarroja. Se han identificado los picos correspondientes con el 3,6-dimetóxido-9H-carbazol ($1435, 1204$ y 1153 cm^{-1}) y con el radical DTM ($1378, 1247, 1164, 983, 860$ y 705 cm^{-1}).
3. Se ha determinado el peso molecular del radical- aducto 1^\bullet mediante espectroscopia de masas. El peso molecular del radical es de $875,7292 \text{ g/mol}$.
4. Se ha caracterizado el radical-aducto 1^\bullet mediante espectroscopia UV-vis en diferentes disolventes y se ha discutido el efecto de la polaridad de estos sobre la banda de transferencia de carga del radical.
5. Mediante la caracterización por Resonancia Paramagnética Electrónica del radical-aducto 1^\bullet se ha confirmado su carácter radicalario. A su vez se han calculado las constantes de acoplamiento de los átomos activos del radical, con los que el electrón se acopla al aplicársele un campo magnético. ($a(^{13}\text{C}_\alpha)=30,33\text{G}$, $a(^{13}\text{C}_{\text{orto}})=12,77\text{G}$, $a(\text{H})=1,92\text{G}$, $g=2,00257$).
6. Se ha realizado la emisión de fluorescencia al radical-aducto 1^\bullet y se ha concluido que la adición de grupos electrodoadores al fragmento del carbazol provoca una ausencia total de fluorescencia de la estructura radicalaria.
7. Se ha realizado un estudio voltamperométrico y se han discutido los procesos oxidación/reducción del radical-aducto 1^\bullet . Se han encontrado dos pares redox de oxidación/reducción quasi-reversibles y se han determinado los potenciales estándar de reducción ($-0,12 \text{ V vs Ag/AgCl}$) y de oxidación ($1,23 \text{ v vs Ag/AgCl}$).
8. Se ha determinado el punto de fusión del radical (282°C) y se ha discutido la descomposición del radical gracias a un análisis termogravimétrico.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Ballester, M. y Riera-Figueras, J. Inert Carbon Free Radicals. I. Perchlorodiphenylmethyl and Perchlorotriphenylmethyl Radical Series". En: *Journal of Physical Chemistry*. 1971, vol. 93, p. 2215-2225. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja00738a021.
2. Armet, O., Veciana, J., Rovira, C. Riera, J., Castañer, J. Molins, E., Rius, J., Miravittles, C. Olivella. Inert Carbon Free Radicals. 8. Polychlorotriphenylmethyl Radicals. Synthesis, Structure, and Spin-Density Distribution. En: *Journal of Physical Chemistry*. 1987, vol. 91, p. 5608-5616. DOI 10.1021/j100306a023.
3. D.A. Skoog et al. *Conceptual and Synthetic Strategies for the Preparation of Organic Magnets*. 2002.
4. Grazulevicius, J. V. et al. Carbazole-containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. En: *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 2003, vol. 28, p. 1297-1353. ISSN 00796700. DOI 10.1016/S0079-6700(03)00036-4.
5. Zhang, L. et al. Photorefractive Properties of Polyphosphazenes Containing Carbazole-based Multifunctional Chromophores. En: *Polymer*. 2008, vol. 49, p. 2107-2114. ISSN 00323861. DOI 10.1016/j.polymer.2007.09.038.
6. Grigalevicius, S. et al. Well Defined Carbazole-based Hole-transporting Amorphous Molecular Materials. En: *Synthetic Metals*. 2006, vol. 156, p. 46-50. ISSN 03796779. DOI 10.1016/j.synthmet.2005.10.003.
7. Grigalevicius, S. 3,6(2,7),9-Substituted Carbazoles as Electroactive Amorphous Materials for Optoelectronics. En: *Synthetic Metals*. 2006, vol. 156, p. 1-12. ISSN 03796779. DOI 10.1016/j.synthmet.2005.10.004.
8. Gamero, V. et al. [4-(N-Carbazolyl)-2,6-dichlorophenyl]bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl Radical an Efficient Red Light-emitting Paramagnetic Molecule. En: *Tetrahedron Letters*. 2006, vol. 47, p. 2305-2309. ISSN 00404039. DOI 10.1016/j.tetlet.2006.02.022.
9. Velasco, D. et al. Red Organic Light-emitting Radical Adducts of Carbazole and Tris(2,4,6-trichlorotriphenyl) methyl radical that Exhibit High Thermal Stability and. En: *Journal of Organic Chemistry*. 2007, vol. 72, p. 7523-7532.
10. Berlman, I.B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. New York: Academic Press, 1971.

11. Mastrangelo, J.C. et al. Novel Glass-Forming Organic Materials. 2. Structure and Fluorescence of Pyrene- and Carbazole-Containing Cyclohexane, Bicyclooctene, and Adamantane. En: *Chemistry of Materials*. 1997, vol. 9, p. 227-232. ISSN 08974756. DOI 10.1021/cm960297t.
12. Drolet, N., Tao, Y. y Leclerc, M. Organic Microelectronics: Design, Synthesis, and Characterization of 6,12-Dimethylindolo[3,2-b]Carbazoles. En: *Chem. Mater.* 2004, vol. 16, p. 4386-4388.
13. Morin, J.-F. y Leclerc, M. 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers for Blue, Green, and Red Light Emission. En: *Macromolecules*. 2002, vol. 35, p. 8413-8417. DOI doi:10.1021/ma020880x.
14. Adamovich, V.I. et al. New Charge-carrier Blocking Materials for High Efficiency OLEDs. En: *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 2003, vol. 4, p. 77-87. ISSN 15661199. DOI 10.1016/j.orgel.2003.08.003.
15. Paik, K.L. et al. White Light-emitting Diodes From Novel Silicon-based Copolymers Containing Both Electron-transport Oxadiazole and Hole-transport Carbazole Moieties in the Main Chain. En: *Macromolecules*. 2002, vol. 35, p. 6782-6791. ISSN 00249297. DOI 10.1021/ma020406r.
16. Tang, H., Motonaga, M. y Torimitsu, K. The First High Molecular Weight Poly(N-alkyl-3,6-carbazole)s. En: *Synthesis*. 2002, vol. 35, p. 1988-1990.
17. Gratt, J. y Cohen, R.E. Synthesis of Block Copolymers Containing Pendant Carbazole Groups via Living Ring-Opening Metathesis Polymerization. En: *Macromolecules*. 1997, vol. 30, p. 3137-3140. ISSN 0024-9297. DOI 10.1021/ma961532w.
18. D.A. Skoog et al. *Charge Transfer States in Stable Neutral and Oxidized Radical Adducts from Carbazole Derivatives*. 2002.
19. Demadis, K.D., Hartshorn, C.M. y Meyer, T.J. The Localized-to-Delocalized Transition in Mixed-Valence Chemistry. En: *Chemical Reviews*. 2001, vol. 101, p. 2655-2685.
20. Creutz, C. y Taube, H. A Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier to Electron Transfer between Metal Ions. En: *Journal of the American Chemical Society*. 1969, vol. 91, p. 3988-3989. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja01042a072.
21. Lockard, J. V. et al. Spectroscopic Consequences of a Mixed Valence Excited State: Quantitative Treatment of a Dihydrazine Diradical Dication. En: *Journal of the American Chemical Society*. 2003, vol. 125, p. 13471-13480. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja036046k.
22. Lahlil, K. et al. Intervalence Transitions in Mixed Valence Bis(tetrathiafulvalene) Compounds. En:

Journal of the American Chemical Society. 1995, vol. 117, p. 9995-10002. ISSN 0002-7863. DOI 10.1021/ja00145a009.

23. Sargent, A.L., Almlif, J. y Liberko, C.A. Electron Delocalization in Helical Bis(quinone) Anion Radicals. En: *Journal of Physical Chemistry*. 1994, vol. 98, p. 6114-6117.

24. Lindeman, S. V. et al. X-ray Structure Analysis and the Intervalent Electron Transfer in Organic Mixed-valence Crystals with Bridged Aromatic Cation Radicals. En: *Journal of the American Chemical Society*. 2002, vol. 124, p. 843-855. ISSN 00027863. DOI 10.1021/ja011579j.

25. Chochos, C.L., Tagmatarchis, N. y Gregoriou, V.G. Rational Design on n-type Organic Materials for High Performance Organic Photovoltaics. En: *RSC Advances*. 2013, vol. 3, p. 7160-7181. ISSN 2046-2069. DOI 10.1039/c3ra22926b.

26. Müller, C.D. et al. Multi-colour organic light-emitting displays by solution processing. En: *Nature*. 2003, vol. 421, p. 829-833. ISSN 0028-0836. DOI 10.1038/nature01390.

27. Thomas, S.W., Guy, D.J. y Swager, T.M. Chemical Sensors Based on Amplifying Fluorescent Conjugated Polymers. En: *Chem. Rev.* 2007, vol. 107, p. 1339-1386.

28. Castellanos, S. *Radical and Non-Radical Carbazole Derivatives for Molecular Electronics. Molecular Glasses and Liquid Crystals. Doctoral Thesis*. Universidad de Barcelona, 2010.

29. Estrada, J. *Electrodos de Pasta de Carbón Modificados con Residuos de Café para Cuantificar Metales Pesados en Solución Acuosa. Tesis Doctoral*. Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012.

30. Ambientales, C., ed. *Técnicas Avanzadas en Química. Determinación De Metales Pesados En Aguas*. http://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/TAQP5_0506.pdf, 2005. DOI http://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/TAQP5_0506.pdf.

31. Castillo, M. et al. Synthesis, Electrochemical Behavior and Magnetic Properties of Polyradicals of the TTM Series. En: *Tetrahedron*. 2007, vol. 63, p. 708-716. ISSN 00404020. DOI 10.1016/j.tet.2006.10.087.

32. Carilla, J. et al. (2,6-dichlorophenyl)bis(2,4,6-trichlorophenyl)methyl radical. Synthesis, Magnetic Behaviour and Crystal Structure. En: *Tetrahedron*. 1996, vol. 52, no. 20, p. 7013-7024. ISSN 00404020. DOI 10.1016/0040-4020(96)00306-7.

33. Hsieh, B.R. y Litt, M.H. Poly(N-acylethylenimines) with pendant carbazole derivatives. 2. Synthesis of 3,6-dimethoxy-, 3,6-dihydroxy-, and 2,7-dihydroxycarbazole-containing polymers. En:

Macromolecules [en línea]. 1986, vol. 19, no. 3, p. 516-520. ISSN 0024-9297. DOI 10.1021/ma00157a003. Disponible en: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma00157a003>.

34. D.A. Skoog et al. *Self-assembled architectures with segregated donor and acceptor units of a dyad based on a monopyrrolo-annulated TTF-PTM radical*. 2002. DOI 10.1002/chem.201500497.

35. D.A. Skoog et al. *Red Organic Light-emitting Radical Adducts of Carbazole and Tris (2 , 4 , 6-trichlorotriphenyl) methyl radical that Exhibit High Thermal Stability and*. 2002.

36. Educación, M.D.E. y Deporte, C.Y. Boletín oficial del estado. En: *BOLETÍN OFICIAL DEL ESTADO Miércoles 19 de julio de 2014 Sec. de julio de 2014 Sec.* 2014, p. 60502-60511.