# Capítulo 5

# PROPIEDADES SOLVATOCRÓMICAS DE TRITIONAS Y COMPLEJOS TRITIONA

*Los derivados tritiona presentan una estructura y distribución electrónica interesantes desde el punto de vista de sus aplicaciones en distintos campos. Estos heterociclos han sido estudiados en este sentido, desde que fueron descubiertos a principios de la década de los ´40, y aún hoy se siguen encontrando aplicaciones para estos anillos azufrados. Motivados por sus interesantes propiedades fisicoquímicas emprendimos la búsqueda de nuevas aplicaciones de interés y los resultados se describen en el presente capítulo.*

## *5.1. Antecedentes.*

Muchos efectos sobre equilibrios y velocidades de reacción, pueden ser racionalizados en términos de las propiedades fisicoquímicas de los solventes y su interacción con las especies de interés: reactantes, complejos activados y productos[1]. La información sobre la polaridad de un microentorno puede ser obtenida por el estudio de las propiedades espectroscópicas de ciertos indicadores solvatocrómicos o sondas, en distintos solventes o mezclas de solventes.

Diversas sondas zwiteriónicas han sido muy empleadas por sus interesantes propiedades espectroscópicas. La betaína de Reichardt (RB) o 2,6-difenil-4-(2,4,6,-trifenilpiridinio-1-il) fenolato (**Figura 5.1**), desarrollada por Reichardt y Dimroth es uno de los indicadores solvatocrómicos más utilizados[1a].

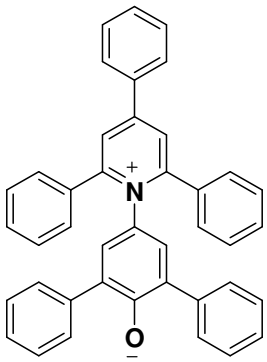


**Figura 5.1**: *izquierda*: RB disuelta en acetona (verde) isopropanol (azul) y etanol (púrpura). *Derecha*: estructura de RB.

El uso de los indicadores solvatocrómicos para el estudio de la polaridad de los solventes conlleva a la necesidad de estudiar las características estructurales y los comportamientos fisicoquímicos de distintas moléculas con posibles aplicaciones en este campo. El carácter

[1] (a) C. Reichardt *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry* (3rd edición) VCH: Weinheim, **2003.** (b) F. A. Carey, R. J. Sundberg *Advanced Organic Chemistry* (5th ed). Springer Science, New York, **2007**; 359. (c) C. Reichardt *Pure Appl. Chem.* 76 (**2004**), 1903; (d) O. A. El Seoud, M. I. El Seoud, J. P. S. Farah *J. Org. Chem.* 62 (**1997**), 5928; (e) O. A. El Seoud, *Pure Appl. Chem.*, 79 (**2007**), 1135; (f) E. B. Tada, L. P. Novaki, O. A. El Seoud *J. Phys. Org. Chem.* 13 (**2000**), 679; (g) M. S. Antonious, E. B. Tada, O. A. El Seoud *J. Phys. Org. Chem.* 15 (**2002**), 403; (h) E. B. Tada, P. L. Silva, O. A. El Seoud, *J. Phys. Org. Chem.* 16 (**2003**), 691; (i) E. B. Tada, L. Silva, O. A. El Seoud *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (**2003**), 5378.

ácido-base del soluto es muy importante ya que representa la posibilidad de formar puentes hidrógenos con el solvente. El uso de sondas zwitteriónicas cuyo $pK_a$ es relativamente alto, como la RB, limita su aplicación debido a la facilidad de protonación del oxígeno del grupo fenolato, perdiendo de esta forma, la estructura zwitteriónica que le otorga su solvatocromismo. De esta manera, la aplicación de esta sonda se ve limitada, en solventes relativamente ácidos[2] y soluciones acuosas que contienen estructuras autoorganizadas como micelas, microemulsiones, etc. Es por ello que resulta muy ventajoso en el estudio de la polaridad de soluciones homogéneas y micelares el uso de indicadores solvatocrómicos con bajo valores de $pK_a$.

Los compuestos derivados de 3*H*-1,2-ditiol-3-tiona (**1**) (**Figura 5.2**), tienen la característica de poseer un grupo donor y otro aceptor de electrones en la misma molécula. Las estructuras zwiteriónicas contribuyen considerablemente al híbrido de resonancia, como se vio previamente en los capítulos precedentes.

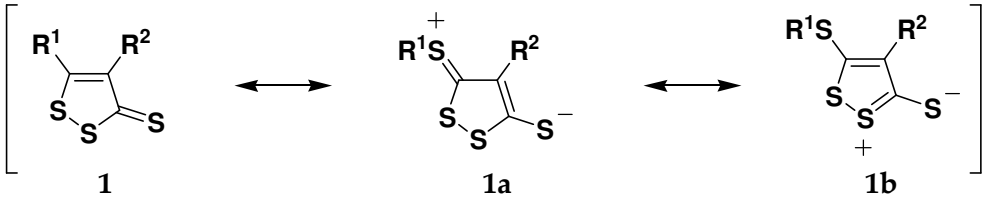


**Figura 5.2**. Estructuras de resonancia para los derivados 3*H*-1,2-ditiol-3-tiona.

Sumado a esto el espectro UV-Visible de los heterociclos **1** muestran bandas de absorción muy definidas alrededor de 320 nm y 420 nm (bandas 1 y 2 respectivamente) y se ha demostrado que el compuesto 5-butiltio-3*H*-1,2-ditiol-3-tiona, uno de los derivados 5-RS-tritiona, forma un complejo de inclusión con β-ciclodextrinas (β-CD), que se manifiesta por corrimientos batocrómicos en la banda 1, e hipsocrómicos en la banda 2; modificándose también las relaciones de intensidad de dichas bandas.[3]

Estas propiedades espectroscópicas resultan de interés, por lo que se decidió estudiar el comportamiento solvatocrómico del derivado **2** (**Figura 5.3**, $\mathbf{R^1}$ = tiobutilo y $\mathbf{R^2}$ = H, (5-butiltio-3*H*-1,2-ditiol-3-tiona)); en diferentes solventes y sistemas micelares convencionales.

[2] C. Reichardt, M. Eschner, G. Schafer *J. Phys. Org. Chem*. 14 (**2001**), 737.
[3] M. E. Zoloff Michoff, A. M. Granados, R. H. de Rossi, *Arkivoc* 12 (**2005**), 47.

Con el mismo propósito se completó el estudio con los derivados 5-butiltio-3*H*-1,2-ditiol-3-ona (**3**) y el complejo de cromo pentacarbonilo **4**[4] **(Figura 5.3)**.

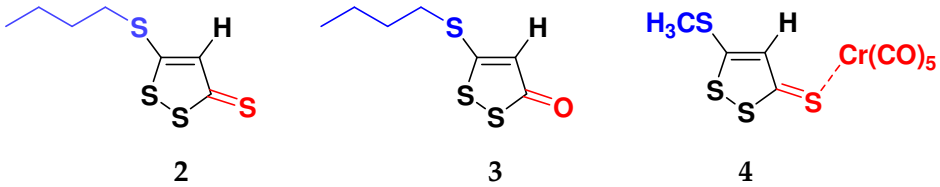


**Figura 5.3**. Derivados estudiados.

[4] Ambos derivados fueron sintetizados durante éste trabajo de tesis doctoral, como se describe en los capítulos precedentes.

## *5.2. Objetivos específicos.*

Como se menciona en la introducción de este capítulo, moléculas con grupos donores y aceptores de electrones, representan un interesante sistema de estudio por sus posibles aplicaciones como sondas solvatocrómicas, por lo que se propuso estudiar sus características espectroscópicas particulares, en distintos solventes y sistemas micelares.

## *5.3. Resultados y Discusión.*

### *5.3.1. Estudio solvatocrómico de 5-butiltio-3H-1,2- ditiol-3-tiona (**2**)*

El espectro de absorción de este derivado presenta dos bandas a 320 nm ($\lambda_1$) y a 420 nm ($\lambda_2$), las cuales como se observa en la **Figura 5.4**, son afectadas cuando el compuesto es disuelto en diferentes solventes.

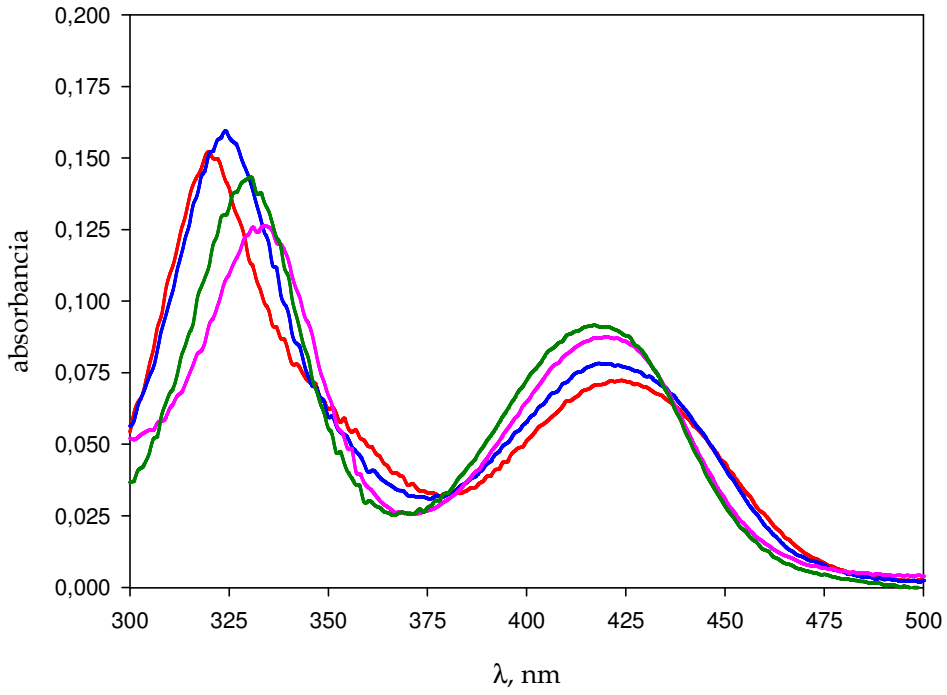


**Figura 5.4**: Espectro de absorción UV-Visible del compuesto **2** disuelto en hexano (—), éter etílico (—), ACN (—), DMSO (—).

Se ha informado en literatura que en moléculas como tioadamantano o tioalcanfor, las bandas de absorción de menor energía corresponden a transiciones n-$\pi^*$ y $\pi$–$\pi^*$ del grupo tiocarbonilo[5].

Hemos realizado cálculos teóricos, utilizando la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)[6], y órdenes naturales de enlace (NBO)[7] con funcionales híbridos B3LYP[8] y bases 6-31+G*[9] incluidas en el paquete GAUSSIAN 03. Los resultados de dichos cálculos, nos permitieron concluir que las bandas a $\lambda_1$ y $\lambda_2$ para el compuesto **3**, efectivamente corresponden a las transiciones $\pi$–$\pi^*$ y n–$\pi^*$ respectivamente.

Como se observa en la **Figura 5.4**, la banda 1 correspondiente a la transición $\pi$–$\pi^*$ de los electrones del grupo tiocarbonilo en el derivado **2**, muestra un corrimiento hacia mayores longitudes de onda cuando la polaridad del solvente se incrementa ($\lambda_1$ cambia desde 318 nm en hexano hasta 333 nm en DMSO) y simultáneamente la banda 2 se corre a menores longitudes de onda ($\lambda_2$ desde 423 nm en hexano hasta 418 nm en DMSO).

Sumado a esto, al cambiar la polaridad del solvente, se produce un cambio significativo en las intensidades relativas de las bandas ($A_1/A_2$) (2,28 en hexano a 1,44 en DMSO). Este cambio en la relación, se debe a que la banda 2 incrementa su intensidad cuando la polaridad aumenta, mientras la banda 1 la disminuye.

El corrimiento de $\lambda_2$ a menores longitudes de onda cuando la polaridad del solvente aumenta (desde hexano a DMSO) responde posiblemente a una estabilización del estado basal de la sonda, por parte del solvente, ya que como se vio al comienzo del presente capítulo, la contribución de la forma zwiteriónica al híbrido es importante en los derivados estudiados. Sin embargo, el estado excitado, se estabiliza en menor medida en respuesta a su menor momento dipolar, obtenido por cálculos teóricos realizados.

---

[5] N. Petiav, J. Fabian *Theochem.*, 538 (**2001**), 253.

[6] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, N. J. Frisch *J. Chem Phys*. 109 (**1998**), 8218.

[7] (a) J. P. Foster, F. Weinhold *J. Am. Chem. Soc*. 102 (**1980**), 7211. (b) A. E. Reed, F. J. Weinhold *J. Chem. Phys*. 83 (**1985**), 1736. (c) A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold *J. Chem. Phys*. 83 (**1985**), 735. (d) A. E. Reed, L. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Re*v. 88 (**1988**), 899.

[8] (a) A. D. Becke *J. Chem. Phys*. 98 (**1993**), 5648. (b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr *Phys. Re*v. *B* 37 (**1998**), 785. (c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair *Can. J. Phys*. 58 (**1980**), 1200.

[9] W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Scheleyer, J. A. Pople *Ab Initio Molecular Orbital Theory*; Wiley: New York, **1986**; pag. 76, y referencias allí citadas.

Por otro lado en la banda 1 que corresponde a una transición $\pi$–$\pi^*$ en el mismo grupo funcional, se observa un corrimiento batocrómico razonable debido a la mayor estabilización del estado excitado cuando la polaridad del solvente aumenta[1a].

Utilizando la **Ecuación 5.1**, se calcularon las energías de las transiciones electrónicas involucradas en las bandas 1 y 2 ($E_T$(**2**)$_1$ y $E_T$(**2**)$_2$ respectivamente), y se correlacionaron con parámetros solvatocrómicos de la escala empírica de los solventes, determinada usando la Betaína de Reichardt ($E_T$ (30))[1a].

$$E_T(Kcal/mol) = \frac{28591}{\lambda_{\max}}(nm)$$

**Ecuación 5.1**

En la **Figura 5.5** se muestra la correlación obtenida para la comparación de $E_T$(**2**)$_2$ con $E_T$ (30).

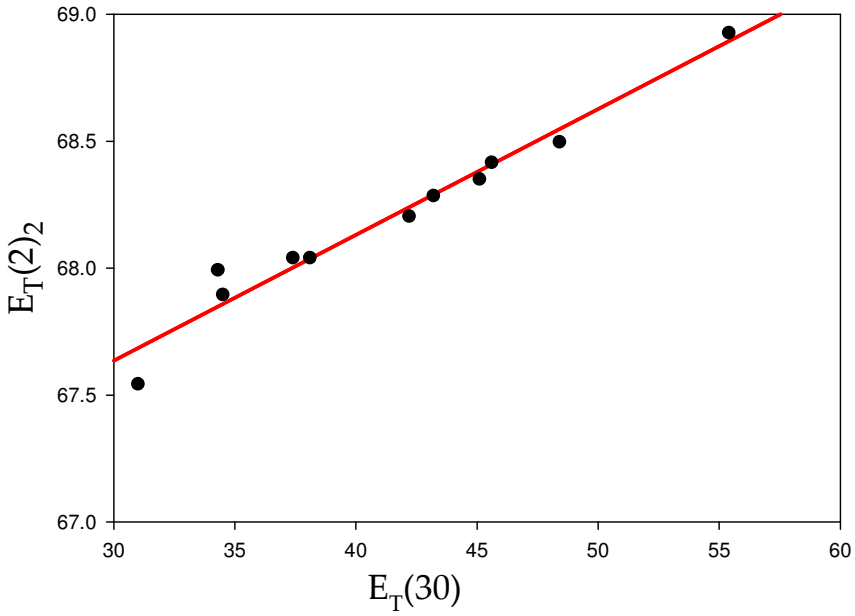


**Figura 5.5**. Correlación entre la transición electrónica de la banda 1 del derivado **2** ($E_T$(**2**)$_2$) y la energía de la transición involucrada para la betaína de Reichardt $E_T$(30). **r** = 0,978; **n** = 11.

Como puede observarse la correlación es muy buena, lo que estaría indicando que ambos compuestos responden de manera similar al cambio de polaridad. Sin embargo la correlación con $E_T$ (**1**)$_1$ no es satisfactoria.

Las interacciones soluto-solvente pueden ser descriptas en términos del parámetro de interacción no específica como la polaridad/polarizabilidad (representado con el parámetro $\pi^*$ ) y por medio de las interacciones especificas como la donación y la aceptación de puente hidrógeno por parte del solvente (representadas con los parámetros $\alpha$ y $\beta$ respectivamente).[10]

Asumiendo que la entropía no cambia durante una transición electrónica[11], la energía de la transición electrónica puede ser relacionada con los cambios en la energía libre. De esta manera el máximo de la energía de transición electrónica ( $E_T$ ) del sistema soluto - solvente puede expresarse según la **Ecuación 5.2**:

$$E_T = E_0 + p.\pi^* + a.\alpha + b.\beta$$

**Ecuación 5.2**

Los coeficiente *p*, *a* y *b* indican la susceptibilidad de la banda de absorción a las propiedades del solvente $\pi^*$, $\alpha$ y $\beta$ respectivamente.

Para determinar las interacciones soluto – solvente predominantes en el derivado en estudio, se correlacionaron los valores de $E_T$(**2**)$_1$ y $E_T$(**2**)$_2$ con los parámetros empíricos de los distintos solventes, según la **Ecuación 5.2**.

Se encontró que los valores de $E_T$(**2**)$_2$ se ven afectados principalmente por la polaridad ($\pi^*$) y la capacidad donora de puentes hidrógeno del solvente ($\alpha$), como se observa en la **Ecuación 5.3**.

$$E_T(2)_2 = 67,62 + 0,73.\pi^* + 0,82.\alpha$$

**Ecuación 5.3. r** = 0,989; **n** = 11

[10] Kamlet, M. J., Abboud, J. L. M., Abraham, M. H., Taft, R. W. *J. Org. Chem*. 48 (**1983**), 2877.

[11] Marcus, R. A., *J. Chem. Phys*. 43 (**1965**), 1261.

Esta dependencia de $E_T(\mathbf{1})_2$ con parámetro α del solvente podría explicarse teniendo en cuenta la posibilidad de los electrones no enlazantes del azufre del grupo tiocarbonilo (electrones *n*) involucrados en las transiciones electrónicas n-$\pi^*$, de formar enlaces de tipo puentes hidrógeno con el solvente.

También se encontró una buena correlación de $E_T(\mathbf{1})_1$ con el parámetro $\pi^*$ (**Ecuación 5.4**) y de la relación de absorbancias $\mathbf{A_1/A_2}$ con los parámetros $\pi^*$ y $\alpha$ (**Ecuación 5.5**), tratándose en éste último caso de una relación inversa (coeficientes negativos), ya que un incremento en la polaridad/polarizabilidad o capacidad donora de puentes hidrógeno por parte del solvente produce una disminución en la relación de absorbancias.

$$E_T(2)_1 = 89,5 - 3,7.\pi^*$$

**Ecuación 5.4. r** = 0,988; **n** = 11

$$\frac{A_1}{A_2} = 2,25 - 0,75.\pi^* - 0,31.\alpha$$

**Ecuación 5.5. r** = 0,989; **n** = 11

*5.3.2. Estudio solvatocrómico de 5-butiltio-3H-1,2-ditiol-3-ona (**3**).*

La **Figura 5.6** muestra el espectro de absorción del derivado **3**, en diferentes solventes.

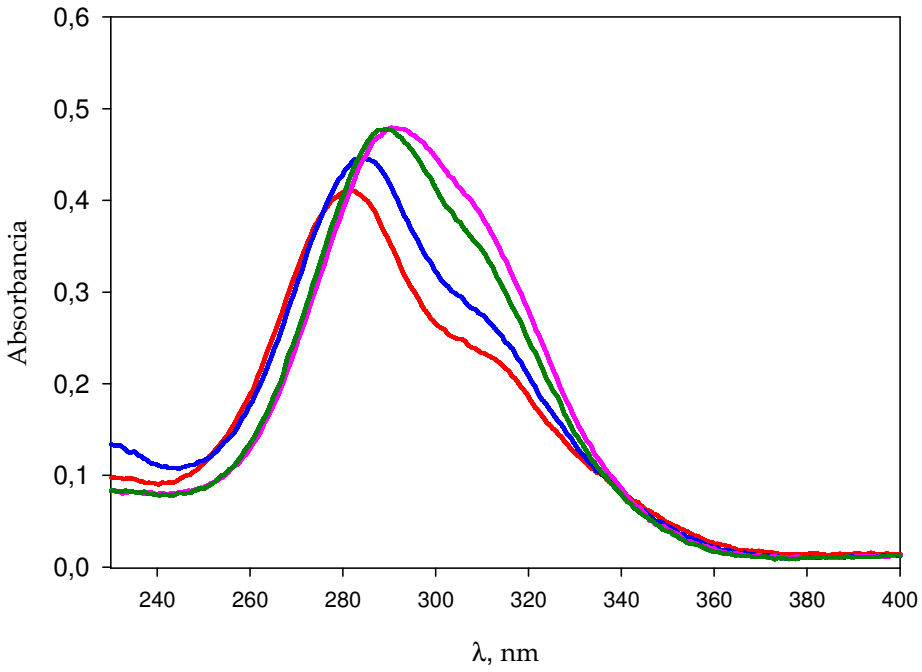


**Figura 5.6**. Espectro de absorción del derivado **3** en hexano (—), éter etílico (—), metanol (—) y ACN (—).

Es interesante notar de la figura anterior que el cambio de un grupo tiocarbonilo en **2,** por un grupo carbonilo en **3,** produce diferencias significativas en su espectro de absorción UV-Visible (comparar **Figuras 5.6** y **5.4**). El derivado carbonílico **3** presenta un máximo de absorción alrededor de 280 nm ($\lambda_1$) y un hombro a 310 nm ($\lambda_2$).

De acuerdo a cálculos teóricos llevados adelante para este derivado, del mismo modo que para **2**; la banda $\lambda_1$ corresponde a una transición $\pi$–$\pi^*$ mientras que la absorción a $\lambda_2$ corresponde a una transición n-$\pi^*$.

Por su solapamiento, las bandas $\lambda_1$ y $\lambda_2$ tuvieron que ser deconvolucionadas como dos gausianas, antes de estudiar su correlación con los distintos parámetros de los solventes utilizados. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 5.1**.

**Tabla 5.1**. Longitudes de onda y absorbancias para las bandas λ1 y λ2 del derivado **3** en distintos solventes.

| Solvente | $\lambda_1$, nm | $A_1$ | $\lambda_2$, nm | $A_2$ |
|---|---|---|---|---|
| ***n*-hexano** | 279 | 0,348 | 307 | 0,228 |
| **Éter etílico** | 281 | 0,360 | 308 | 0,261 |
| **2-propanol** | 285 | 0,316 | 308 | 0,338 |
| **Acetato de etilo** | 282 | 0,362 | 308 | 0,277 |
| **THF** | 283 | 0,260 | 308 | 0,213 |
| **metanol** | 285 | 0,304 | 308 | 0,355 |
| **Acetonitrilo** | 284 | 0,341 | 308 | 0,313 |
| **DMF** | 286 | 0,330 | 309 | 0,330 |
| **DMSO** | 287 | 0,570 | 309 | 0,630 |

En la tabla anterior, se puede observar que no hay una dependencia significativa de $\lambda_2$ con la variación de la polaridad de los solventes. Sin embargo, los valores $E_T(\mathbf{3})_1$ muestran correlación con los parámetros $\pi^*$ y $\alpha$ según se muestra en la **Ecuación 5.6**.

$$E_T(3)_1 = 10,2 - 2,5.\pi^* - 0,8.\alpha$$

**Ecuación 5.6. r** = 0,977; **n** = 9

La ecuación anterior muestra que el coeficiente para $\pi^*$ es más de tres veces mayor que el de $\alpha$ lo que estaría indicando que la polaridad/polarizabilidad es el parámetro más importante al que responden los cambios del espectro de absorción, hecho que está en acuerdo con la naturaleza de la transición descripta anteriormente.

La relación de absorbancia entre las dos bandas, se mostró dependiente de los parámetros $\pi^*$ y $\alpha$ (**Ecuación 5.7**), de manera similar al comportamiento observado en los derivados tritiona (**2**).

$$\frac{A_1}{A_2} = 1,52 - 0,56.\pi^* - 0,38.\alpha$$

**Ecuación 5.7. r** = 0,977; **n** = 9

*5.3.3. Estudio solvatocrómico del complejo de cromo pentacarbonilo de 5-butiltio-3H-1,2- ditiol-3tiona (**4**)*

Sin lugar a dudas el derivado que mostró los mejores comportamientos espectroscópicos desde el punto de vista de su utilización como sonda solvatocrómica, fue el complejo de cromo pentacarbonilo **4**.

En la **Figura 5.7** se puede observar que el complejo de cromo pentacarbonilo (**4**), del mismo modo que el derivado **2,** presenta dos bandas de absorción bien definidas, una a 350 nm ($\lambda_1$) y otra a 500 nm ($\lambda_2$). La banda $\lambda_2$, a su vez mostró ser muy sensible a la polaridad del solvente, siendo este cambio apreciable a simple vista como se observa en la **Figura 5.8**.

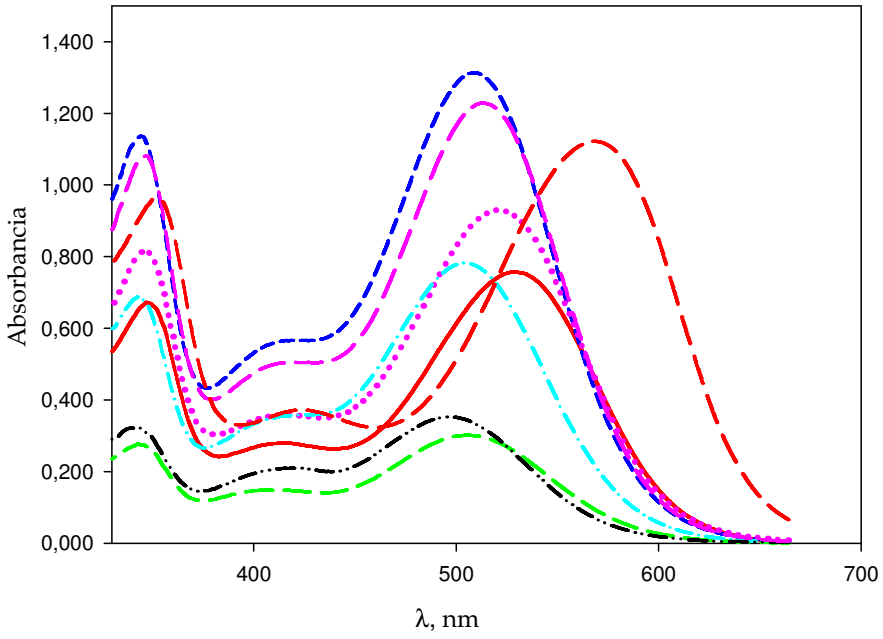


**Figura 5.7.** Espectro de absorción de **5** en éter etílico (—), ACN (---), metanol (---), 2-propanol (---), acetona (-.-), DMF (-..-), THF (...), hexano (---).

**Figura 5.8**: Soluciones del complejo **4** en distintos solventes. El orden responde a valores de polaridad creciente de *izquierda* a *derecha*: hexano, éter etílico, 2-propanol, acetato de etilo, THF, metanol, acetona, acetonitrilo, DMF y DMSO.

Ambas bandas de absorción en el complejo, responden a un cambio en la polaridad del solvente (desde *n*-hexano a DMSO), a través de un corrimiento hacia menores longitudes de onda (hipsocrómico).

$\lambda_2$ se desplaza hacia el azul aproximadamente 70 nm. Esta banda de absorción corresponde, en este caso, a una banda de transferencia de carga desde el resto metálico hacia el ligando orgánico tritiona, como se observa en la **Figura 5.9**. Es conocido que este tipo de bandas muestra importantes solvatocromismos negativos[12].

Cabe destacar que un cambio en la banda de absorción por un proceso de intercambio de ligando (con el solvente), pudo ser descartada, debido a que cuando una solución del complejo **4** en hexano o metanol, es llevada a sequedad y luego re-disuelta en diferentes solventes, el espectro obtenido, es el mismo que para la disolución del compuesto sólido.

[12] (a) C. J. Jodicke, H. P. Lüthi, *J. Am. Chem. Soc*. 125 (**2003**), 252. (b) K. A. Zachariasse, N. Van Phuc, B. Kozankiewicz, *J. Phys. Chem*, 85 (**1981**), 2676.

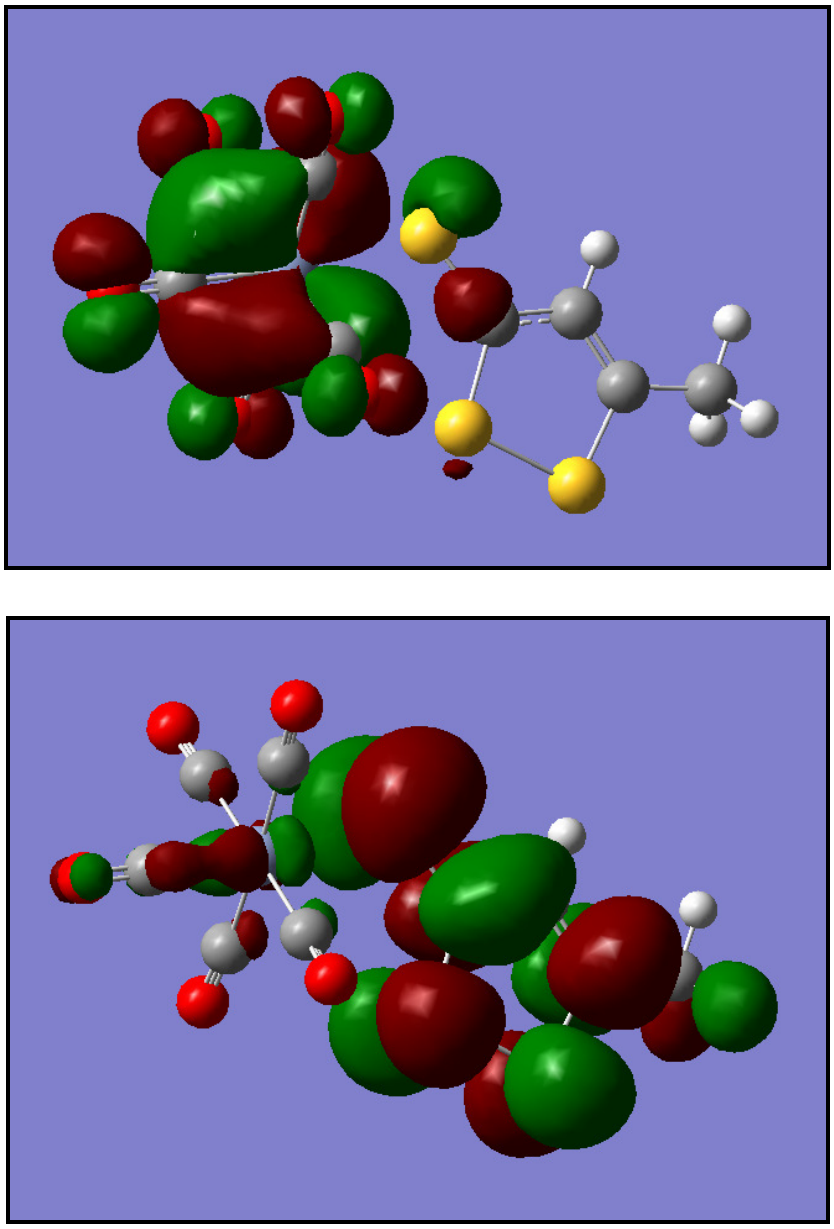

**Figura 5.9**. *Arriba*: Orbital molecular HOMO, desde donde se produce la transferencia electrónica al absorber radiación UV-Vis. *Abajo*: Orbital molecular LUMO.

Las bandas de absorción 1 y 2 correlacionan con el parámetro $\pi^*$ según se muestra en las **Ecuaciones 5.8** y **5.9**. Sin embargo, no se observa una correlación satisfactoria con $E_T(30)$, hecho que responde a que este último también depende de manera significativa de los parámetros $\alpha$ y $\pi^*$.

$$E_T(4)_1 = 81,4 + 2,8.\pi^*$$

**Ecuación 5.8**: r = 0,938; n = 10

$$E_T(4)_2 = 55,5 + 7,1.\pi^*$$

**Ecuación 5.9:** r = 0,977; n = 10

El comportamiento observado para este derivado, está en completo acuerdo con nuestros resultados previos (ver **Capítulo 3**), en los cuales se ha informado que si el par electrónico no enlazante del azufre del grupo tiocarbonilo, se encuentra comprometido en un enlace de coordinación, el mismo no estará disponible para interaccionar, por ejemplo, con solventes donores de hidrógeno; y consecuentemente no se debería observar dependencia alguna con el parámetro α.

*5.3.4. Estudio en sistemas micelares*

Las micelas formadas por moléculas de surfactantes, son estructuras autoorganizadas que se caracterizan entre otras cosas, por la presencia de un gradiente de polaridad desde su interfase polar expuesta al solvente acuoso hasta el centro hidrofóbico formado por cadenas hidrocarbonadas. Los sistemas micelares poseen importantes aplicaciones, tales como mediación en procesos catalíticos o modelos sintéticos simples para el estudio de biomembranas.

Para estudiar el comportamiento de las sondas **2** y **4** en sistemas autoorganizados, se eligieron los surfactantes CTAB, SDS y Brij-35 (**Figura 5.10**) ya que sus agregados en solución acuosa han sido ampliamente estudiados[13].

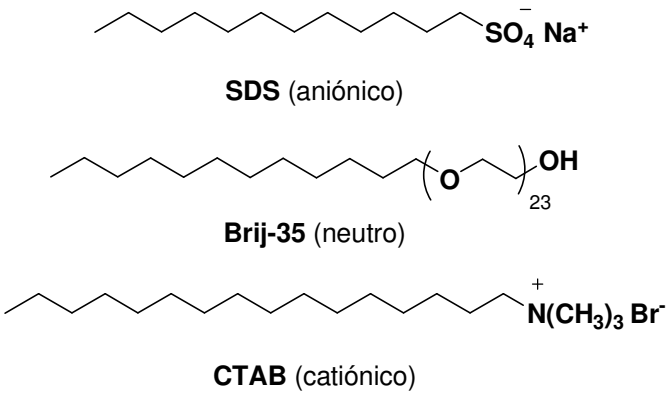


**Figura 5.10.** Surfactantes utilizados en el estudio de sistemas micelares con las sondas solvatocrómicas **2** y **4**.

[13] E. J. Fendler, J. H. Fendler *Adv. in Physical Organic Chemistry*, 8 (**1970**), 299.

Los resultados obtenidos se resumen en la **Tabla 5.2.**

**Tabla 5.2**. Longitudes de onda de máxima absorción, en los espectros de las diferentes sondas y sistemas micelares.

| Surfactante | mM | $\lambda_1$ (nm) | $\lambda_2$ (nm) | $A_1/A_2$ |
|---|---|---|---|---|
| *Complejo* ***4*** | | | | |
| SDS (CMC[§] = 8 mM) | 1 | | 503[a] | |
| | 10 | | 517,6 | |
| | 20 | | 518,6 | |
| | 40 | | 518,7 | |
| CTAB (CMC=19 mM) | 0,5 | | | |
| | 30 | | 508,3 | |
| | 50 | | 506,4 | |
| | 100 | | 507,3 | |
| Brij 35 (CMC=0.1 mM) | 0,5 | | | |
| | 1 | | 511,5 | |
| | 10 | | 509,8 | |
| *Compuesto* ***2*** | | | | |
| SDS (CMC=8mM) | 1 | 334,5 | 402,3 | 1,05 |
| | 10 | 332,8 | 410,3 | 1,257 |
| | 20 | 332,5 | 412,4 | 1,289 |
| | 40 | 332,4 | 412,5 | 1,300 |
| CTAB (CMC=19 mM) | 0,5 | 334,9 | 398,6 | |
| | 30 | 331,9 | 414,0 | 1,368 |
| | 50 | 332,7 | 414,2 | 1,364 |
| | 100 | 330,3 | 414,5 | 1,415 |
| Brij 35 (CMC=0.1 mM) | 0,5 | 334,9 | 399,7 | |
| | 1 | 328,9 | 412,0 | 1,37 |
| | 10 | 328,4 | 419,1 | 1,554 |
| | 20 | 328,5 | 419,5 | 1,555 |

[§] C.M.C. = Concentración Micelar Crítica.

En base a los valores obtenidos para los máximos de absorción en diferentes soluciones micelares (**Tabla 5.2**), pudimos concluir que la polaridad en los sitios de unión del compuesto **4** en las micelas es: CTAB > Brij 35 > SDS, lo que probablemente responde a una penetración más

profunda en la micela aniónica de SDS, por parte del complejo, como ha sido reportado en literatura[14].

De acuerdo a distintos trabajos informados en literatura la polaridad sensada por el colorante de Reichardt es SDS > CTAB > Brij 35. La diferencia en la polaridad sensada para ambas sondas es razonable teniendo en cuenta sus importantes diferencias estructurales y carga, lo que implicaría que cada una se aloje en diferentes sitios de las micelas.

[14] Ver referencia 12 (b).

## *5.4. Conclusiones*

De los resultados antes mostrados se puede concluir que en primer lugar, se caracterizaron mediante cálculos teóricos en fase gaseosa, las transiciones electrónicas involucradas en las absorciones UV-Vis. Esta caracterización nos permitió discutir acerca del efecto de la polaridad de los solventes en las distintas absorciones, encontrando que para el derivado **2**, la banda correspondiente a la transición $n$-$\pi^*$ (banda 2) muestra sensibilidad al cambio de solvente, a través de corrimientos hipsocrómicos, comportamiento que se atribuye a una mayor estabilización del estado basal respecto del excitado. En el derivado 3 en cambio, la misma transición se ve poco afectada por el cambio de solvente.

Sin lugar a dudas el mayor cambio fue observado en la banda 2 del derivado **4**, la cual mostró ser muy sensible a la polaridad del medio, encontrándose importantes corrimientos hipsocrómicos. Esta banda a su vez pudo ser caracterizada como una banda de transferencia de carga para el complejo, las cuales se conoce que presentan importantes cambios en diferentes solventes.

Por otro lado se pudo censar polaridad en distintos sistemas micelares, encontrando que la sonda evaluada (**4**), se aloja en distintos sitios de unión de la interfase micelar respecto de RB, resultado que es de esperar teniendo en cuenta las diferencias estructurales y de carga existentes entre ambas.

Se encontraron entonces, interesantes propiedades solvatocrómicas tanto en los heterociclos tritiona (**2**), como en los complejos organometálicos de cromo pentacarbonilo (**4**), pudiendo ser éstos utilizados como sondas solvatocrómicas en distintos sistemas microorganizados. Es importante destacar que estas moléculas son pequeñas y con carga neta cero, por lo que poseen la ventaja frente a otras sondas, de perturbar en menor medida el sistema de estudio.

## *5.5. Procedimientos Experimentales.*

### *5.5.1 Equipos utilizados*

Los espectros de absorción UV-Visible fueron realizados en un equipo Shimdzu 2101 PC, fueron adquiridos con intervalos de 0,1nm y temperatura constante (25,0±0,1) °C, mantenidos por un baño termostático externo.

### *5.5.2 Materiales empleados*

Los derivados 5-RS-3*H*-1,2-ditiol-3-tiona, 5-RS-3*H*-1,2-ditiol-3-ona y el complejo de cromo pentacarbonilo de los anillos tritiona, fueron sintetizados en el laboratorio como se menciona en los capítulos precedentes y caracterizados por espectroscopia de RMN $^{1}H$ y $^{13}C$. En el caso del complejo, el mismo pudo ser analizado también por difracción de rayos X (ver *sección caracterización de compuestos*, **Capítulo 3**). Los solventes utilizados fueron obtenidos comercialmente, y purificados según las técnicas descriptas en literatura[15].

Para la preparación de las soluciones, se adicionaron 100 µL de una solución de la sonda en hexano, a un matraz de 10 mL y el solvente fue evaporado, a presión reducida y bajo corriente de $N_2$. Luego se redisolvió la sonda en el solvente de medición, con una concentración final de 1-3 $.10^{-5}$ M.

[15] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* (2nd ed). Pergamon Press, New York, **1982**.