

Capítulo 6

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LOS DITIAFULVENOS OBTENIDOS

La última parte de esta tesis doctoral, comprende el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los compuestos obtenidos en el trabajo previo de síntesis. Los resultados obtenidos y presentados a continuación, intentan describir a los DTF en cuanto a sus propiedades de autoagregación, velocidades de isomerización en solución e interacción con metales.

6.1. Antecedentes.

Arreglos de sustituyentes donores y tomadores de electrones unidos covalentemente en una molécula, pueden ser utilizados para llevar a cabo operaciones tipo *interruptor* y como consecuencia estos sistemas pueden, por ejemplo, ser diseñados para almacenar y transportar información digital¹. Es posible manejar las propiedades ópticas y electroquímicas de estos sistemas multicomponentes, por la selección apropiada de estos grupos donores y aceptores de electrones. Generalmente la absorción de un fotón en estas moléculas resulta en procesos de interés tales como transferencias de electrones fotoinducidas para producir estados con separación de carga o simplemente transferencias de energía seguidas de fluorescencia.

Particularmente, sistemas de tipo *push – pull*, como ditiafulvenos o tetratiafulvenos (**Figura 6.1**), han recibido un renovado interés estos últimos años, tanto por sus importantes propiedades en el campo de la óptica no lineal², como por sus utilidades como interruptores moleculares³.

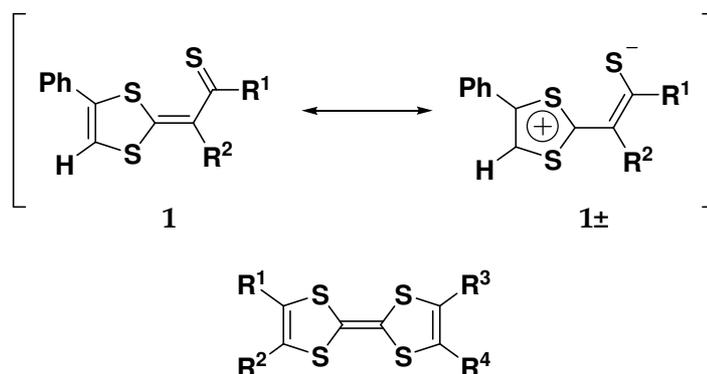


Figura 6.1. Arriba: estructuras resonantes de los derivados ditiafulvenos (DTF). Abajo: estructura general para los derivados tetratiafulvenos (TTF).

Recientemente se ha revisado en literatura⁴, que la capacidad de producir fenómenos de óptica no lineal (ONL), se encuentra ligada no

¹ B. L. Feringa *Molecular Switches*. Wiley-VCH New York, 2001, pag. 7.

² (a) R. Andreu, J. Aramburo, M. A. Cerdán, J. Garín, J. Orduna, B. Villacampa, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 661; (b) S. Alas, R. Andreu, M. Jess Blesa, S. Franco, J. Garn, A. Gragera, J. Orduna, P. Romero, B. Villacampa, M. Allain *J. Org. Chem.* 72 (2007), 6440; (c) U. S. Patent 6.617.053 B2 (2003); (d) U. S. Patent 5.588.083 (1996).

³ D. Canevet, M. Sallé, G. Zhang, D. Zhang, D. Zhub *Chem. Commun.* (2009), 2245.

⁴ F. Terenziani, G. D'Avino, A. Painelli, *ChemPhysChem.* 8 (2007) 2433.

solo a las propiedades estructurales y electrónicas de la molécula como monómero, sino también a su organización supramolecular, como ensamblajes multicromofóricos (agregados moleculares o estado sólido). Ésto se debe a que las interacciones electrostáticas entre los diferentes cromóforos afecta de manera importante las propiedades del material, resultando en efectos cooperativos o no aditivos. Han sido informados⁵ ejemplos en los que el estado de agregación cambia las propiedades del material, pudiendo ser estos agregados de gran interés⁶.

Por otro lado, inspirados en motores moleculares de origen natural presentes en sistemas biológicos⁷, se han desarrollado y sintetizado muchos dispositivos moleculares artificiales con funcionalidades presentes que pueden ser inducidas o controladas externamente⁸. Feringa y colaboradores⁹ han desarrollado en los últimos años una serie de motores rotatorios moleculares que muestran isomerizaciones *cis - trans* de dobles enlaces controladas por luz (**Figura 6.2**).

⁵ H. Tong, Y. Dong, Y. Hong, M. Ha1ussler, J. W. Y. Lam, H. H.-Y. Sung, X. Yu, J. Sun, I. D. Williams, H. S. Kwok, B. Z. Tang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), 2287.

⁶ V. Dehm, Z. Chen, U. Baumeister, P. Prins, L. D. A. Siebbeles, F. Wu1rthner *Org. Lett.* 9 (2007), 1085.

⁷ (a) M. Schliwa, *Molecular Motors*, Wiley-VCH: Weinheim, 2003; (b) P. D. Boyer *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998), 2296; (c) J. E. Walker, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998), 2308.

⁸ G. Caroli, M. G. Kwit, B. L. Feringa, *Tetrahedron* 64 (2008) 5956.

⁹ (a) M. M. Pollard, M. Klok, D. Pijper, B. L. Feringa *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007), 718; (b) M. Klok, N. Boyle, M. T. Pryce, A. Meetsma, W. R. Browne, B. L. Feringa *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), 10484. (c) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* 100 (2000), 1789. (d) N, Z. Koumura, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature* 401 (1999), 152; (e) W. R. Browne, B. L. Feringa, *Nature Nanotechnology* 1 (2006), 25; (f) R. A. van Delden, M. K. J. ter Wiel, M. M. Pollard, J. Vicario, N. Koumura, B. L. Feringa, *Nature* 437 (2005), 1337.

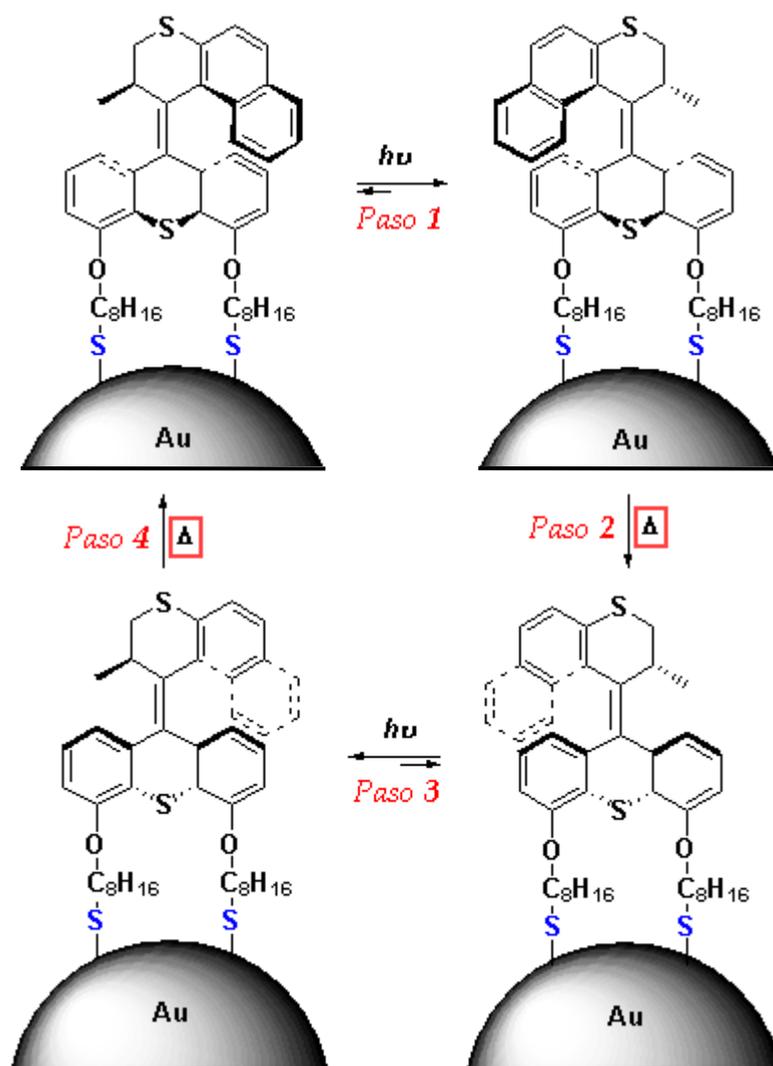


Figura 6.2. Ejemplo de motor molecular unidireccional, sobre superficies de oro. Los motores moleculares son capaces de convertir energía lumínica o térmica en movimientos rotacionales o traslacionales.

Por otro lado, la gran capacidad de coordinación de metales de transición por parte de los heterociclos DTF, ha redundado en diversas aplicaciones. Se ha demostrado, que ditiafulvenilfosfinas poseen la capacidad de coordinar fragmentos metal – pentacarbonilos (metal = molibdeno o manganeso), describiendo la habilidad de estas moléculas electroactivas para formar complejos mononucleares¹⁰.

Aprovechando estas propiedades de coordinación, también se han diseñado sistemas poliméricos conteniendo la unidad ditiafulveno (poliditiafulvenos), como grupo fuertemente tomador de electrones, y

¹⁰ M. Guerro, E. Di Piazza, X. Jiang, T. Roisnel, D. Lorcy *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 2345.

han sido utilizados en formación de nanopartículas metálicas protegidas, a través de la reducción de iones metálicos (**Figura 6.3**)¹¹.

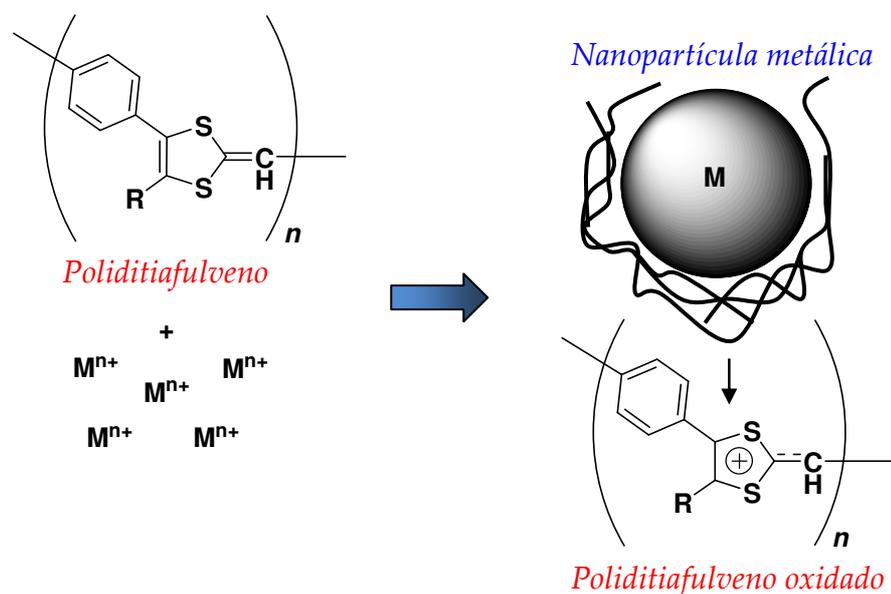


Figura 6.3. Empleo de poliditiafulvenos como donador de electrones y “molde”, en la síntesis de nanopartículas metálicas.

Por los antecedentes antes descriptos resulta de interés el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los derivados de DTF obtenidos, ya que concluir por ejemplo, sobre el grado de deslocalización de carga, interacción con distintos solventes, o fenómenos de agregación o autoensamblaje, nos permite estimar sus potenciales aplicaciones en las distintas áreas aquí revisadas.

¹¹ Y. Zhou, H. Itoh, T. Uemura, K. Naka, Y. Chujo *Langmuir*, 18 (2002), 277.

6.2. Objetivos específicos.

Teniendo en cuenta la utilidad en el campo de la óptica no lineal, de sistemas asimétricos y con gran movilidad electrónica a través de un esqueleto conjugado; se propuso estudiar el fenómeno de isomerización de los DTF libres del resto metálico y sus propiedades de agregación.

6.3. Resultados y Discusión.

6.3.1 Isomerización de los anillos DTF. Descripción del sistema.

Los complejos ditiafulvenos (2), y los DTF libres del resto metálico (3), mostrados en la **Figura 6.4**, fueron obtenidos de manera isoméricamente pura como el isómero *Z* y el *E* respectivamente. Sin embargo, cuando sus cristales son disueltos en cloroformo deuterado, isomerizan para dar mezclas de los correspondientes isómeros (**Esquema 6.1**).

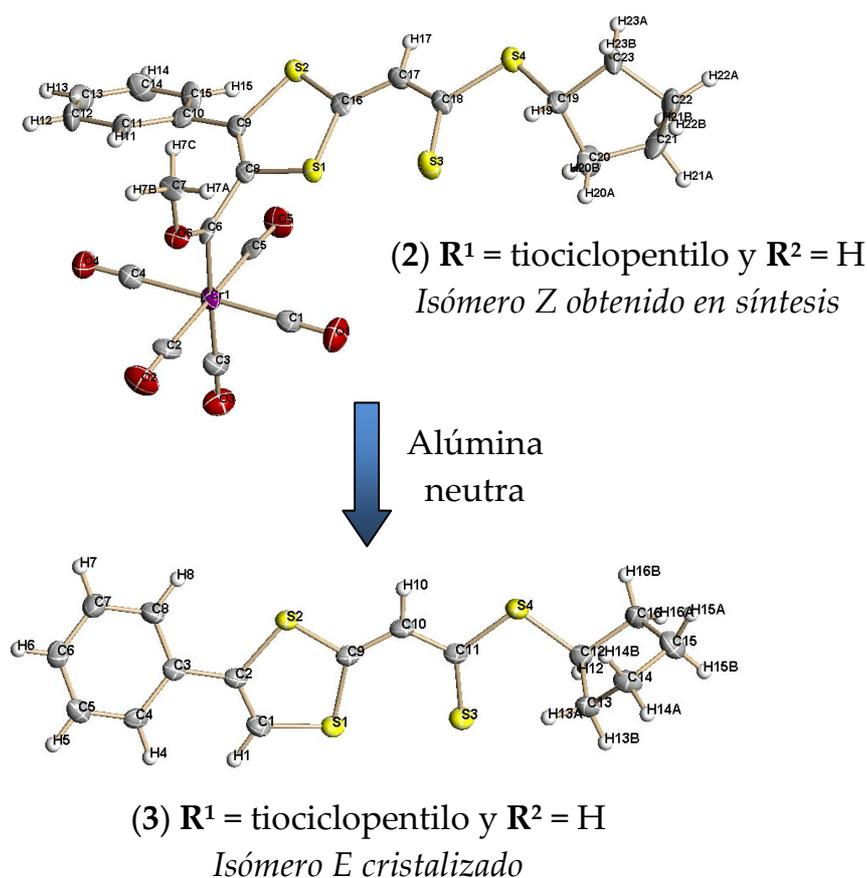
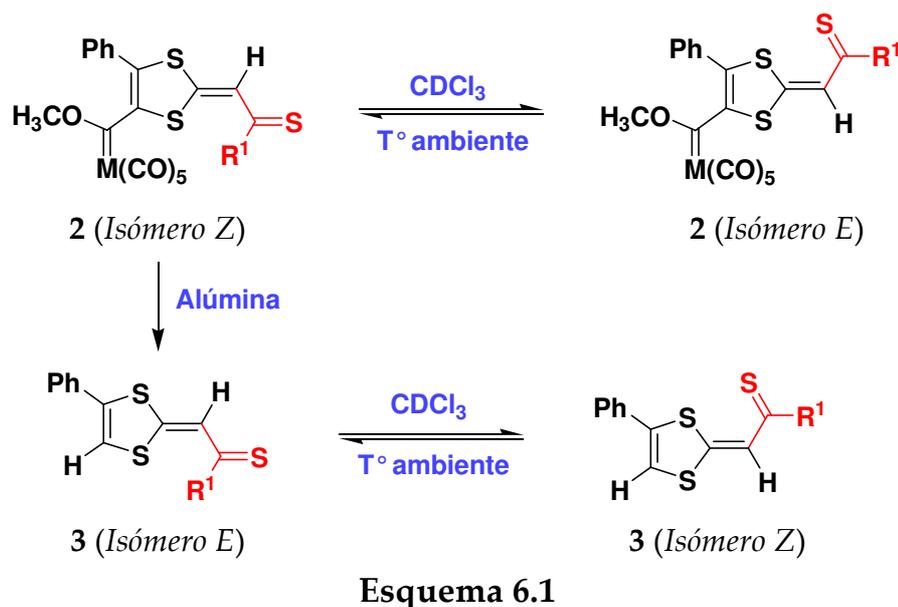


Figura 6.4. Estructura de rayos X del complejo y DTF libre del resto metálico luego del tratamiento con alúmina. Ver R^1 en **Figura 6.1**.



Los procesos tienen lugar a temperatura ambiente, en un tiempo aproximado de 4–5 horas y pueden ser observados por resonancia magnética nuclear de protones (**Figura 6.5**).

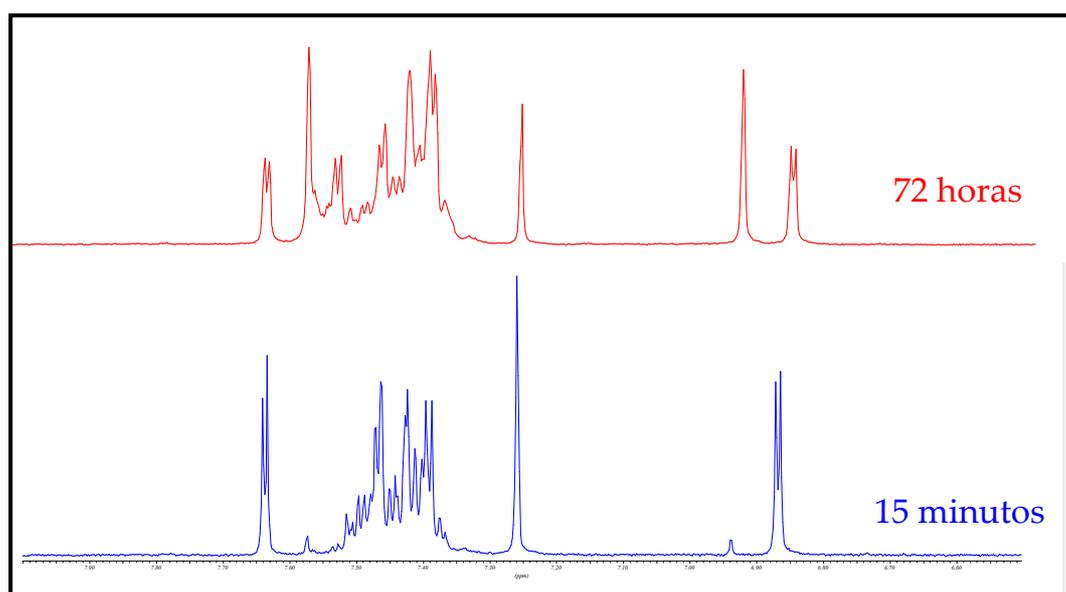


Figura 6.5. Isomerización de **3** en el tiempo. Región de protones vinílicos y aromáticos.

A medida que transcurre el tiempo, comienzan a aparecer las señales de resonancia magnética nuclear del isómero estructural del DTF. En el caso del complejo **2**, a tiempos largos se observa también, la descomposición del mismo, por lo que experimentalmente resultó

conveniente estudiar la fisicoquímica del proceso, con el derivado DTF **3**. De aquí en adelante entonces, haremos referencia solo a este derivado libre del resto metálico, no obstante el proceso de isomerización fue corroborado también en el complejo.

Las señales correspondientes a los protones de cada isómero pudieron ser asignadas, debido a que inmediatamente disueltos los cristales sólo se observa la presencia del isómero *E* del DTF **3** (el cual pudo ser asignado por rayos X). Sumado a esto, se encontró un interesante acoplamiento homonuclear a largo alcance ($^5J = 1,25$ Hz para DTF con R = tiobutilo)¹² sólo presente en el isómero de partida, como se observa en la **Figura 6.6**. Dicho acoplamiento corresponde a los hidrógenos vinílicos del isómero *E*, y no se observan en el isómero *Z*; lo que permite diferenciarlos claramente por RMN ^1H .

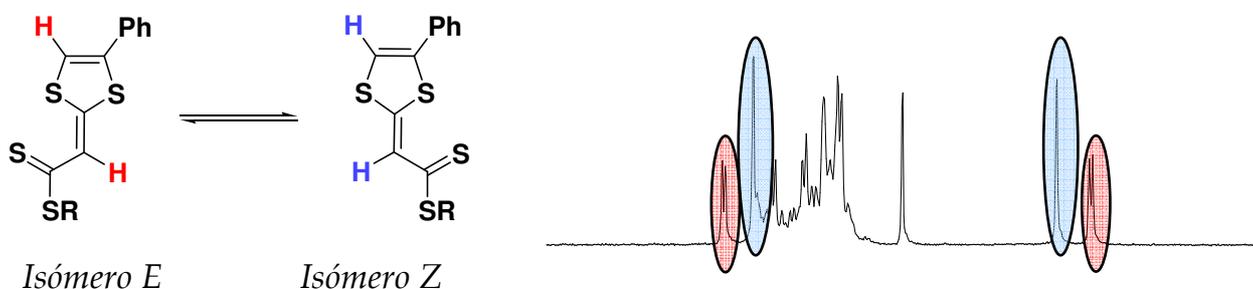


Figura 6.6. Izquierda: proceso de isomerización observado. Derecha: región de ^1H vinílicos/aromáticos. Acoplamiento homonuclear de ^1H a 5 enlaces, el cual sólo se observa en el isómero *E*

La observación de este acoplamiento de largo alcance, es de gran utilidad para concluir sobre la geometría y la estructura electrónica de la molécula, ya que las interacciones espín - espín a través de más de tres enlaces se limitan a ciertas disposiciones geométricas de los núcleos y enlaces.

Es conocido que acoplamientos de este tipo encuentran su valor máximo cuando la configuración de los enlaces involucrados es de tipo "zig zag" o "W"¹³, y se da principalmente, en moléculas con gran movilidad electrónica.

¹² Los acoplamientos a cinco enlaces en un anillo aromático son del orden de 0,9 Hz ($J_{para} = 0,9$ Hz), por lo que el observado para los DTF, corresponde a un acoplamiento de importante magnitud.

¹³ M. G. Constantino Jr., G. V. da Silva, L. Tasic, R. Rittner, *J. Mol. Struct.* 597 (2001), 129.

Este acoplamiento pudo ser corroborado por experimentos de desacoplamiento homonuclear de protones (**Figura 6.7**).

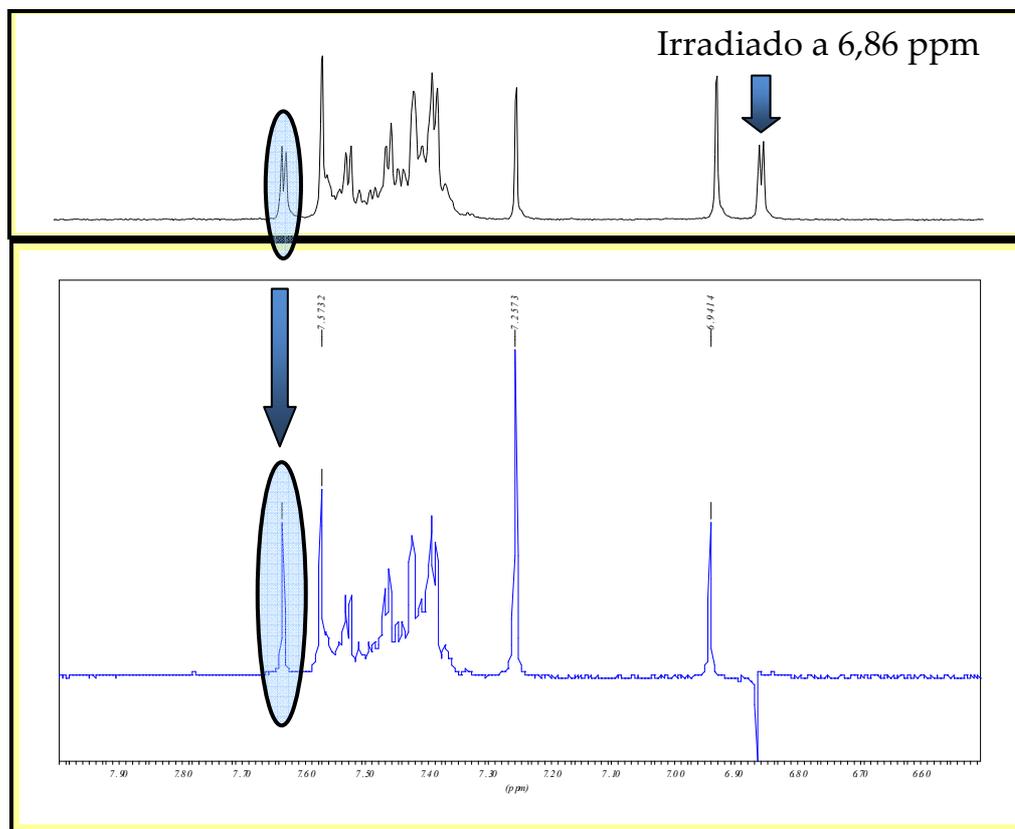


Figura 6.7. Resultados del experimento de desacoplamiento homonuclear. Se observa que en ausencia de la señal del H vinílico exocíclico, la señal del H del anillo DTF, posee multiplicidad singlete. *Arriba:* espectro de RMN ^1H del derivado 3. *Abajo:* Espectro desacoplado, por irradiación a 6,86 ppm.

Por otra parte, los rayos X obtenidos para los derivados DTF (ver caracterización de compuestos, **Capítulo 4**), mostraron una estructura plana del anillo, lo que estaría de acuerdo con una importante conjugación en el heterociclo.

Es interesante destacar en este punto, que cuando el solvente utilizado en el proceso de isomerización es eliminado por evaporación simple, se obtiene nuevamente el isómero de partida del DTF (isómero *E*); por lo que se trata de un proceso completamente reversible. Esta propiedad resulta de interés, teniendo en cuenta la utilidad de procesos microscópicos reversibles, en las áreas de aplicación mencionadas en el **Capítulo 2**.

6.3.2 Determinación de constantes de velocidad observadas para el proceso de isomerización. Fenómeno de agregación.

Las constantes de velocidad observadas para el proceso de isomerización mostrado en el **Esquema 6.1**, fueron determinadas mediante dos técnicas distintas: espectroscopia UV-Vis y RMN ^1H . En el primer caso, si bien se observa un cambio espectral asociado a la reacción, el mismo es pequeño ($\Delta\lambda = 0,025$, ver **Figura 6.8**), por lo que las determinaciones de parámetros cinéticos por esta técnica podrían tener un error experimental asociado.

Como consecuencia, la mayor parte de las mediciones experimentales de constantes de velocidad, se realizaron utilizando espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones, no obstante se informan también algunos resultados obtenidos por UV-Visible.

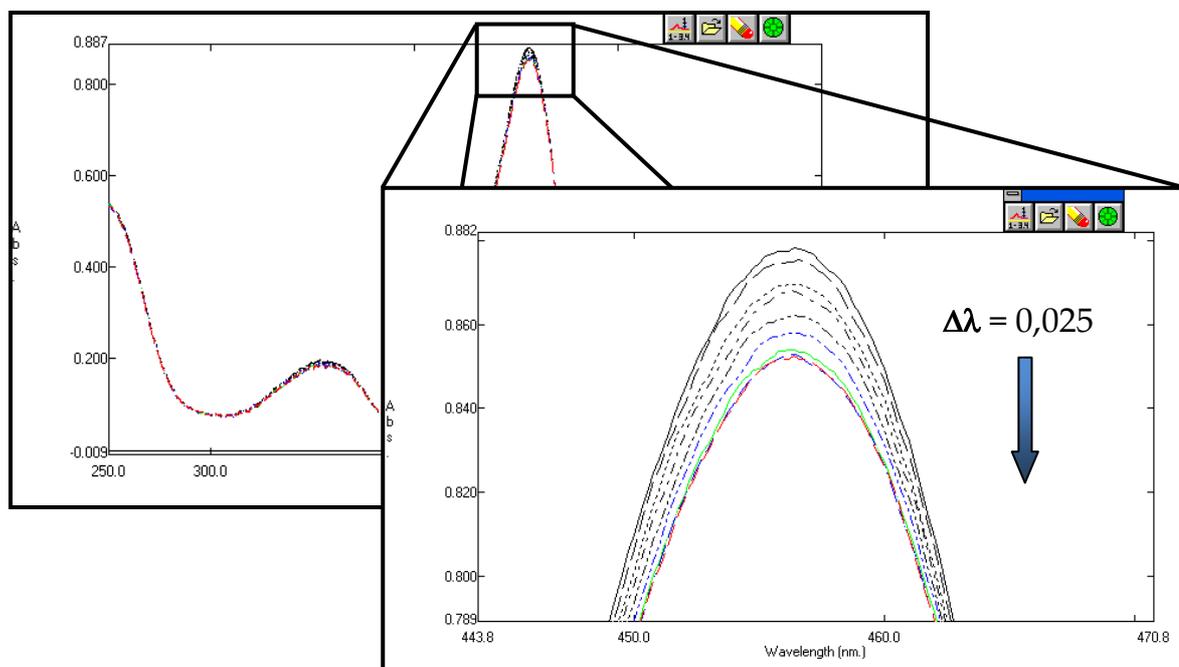


Figura 6.8. Cambios asociados al proceso de isomerización del derivado **3**, en su espectro de absorción UV-Vis.

Con el objeto de determinar la causa de los cambios espectrales pequeños para la reacción de isomerización, se llevaron a cabo cálculos teóricos de estados basales y excitados para algunos derivados en sendas formas isoméricas. Los resultados se resumen en la **Tabla 6.1**.

Tabla 6.1. Resultado de la caracterización de las transiciones electrónicas estudiadas a través de cálculos teóricos. Se observan las longitudes de onda correspondientes a las transiciones de menor energía para ambos isómeros de los derivados DTF.

Derivado 3 (R ¹)	Transición	Energía/eV	λ estimada/nm
<i>metilo E</i>	$n \rightarrow \pi^*$	2.2365	554.37
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.1127	398.32
<i>metilo Z</i>	$n \rightarrow \pi^*$	2.2242	557.44
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.0971	400.33
<i>tiociclopentilo E</i>	$n \rightarrow \pi^*$	2.5218	491.66
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.1296	396.17
<i>tiociclopentilo Z</i>	$n \rightarrow \pi^*$	2.5211	491.79
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.1340	395.62
<i>tiofenilo E</i>	$n \rightarrow \pi^*$	2.4653	502.92
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.1414	394.68
<i>tiofenilo Z</i>	$n \rightarrow \pi^*$	2.4657	502.83
	$\pi \rightarrow \pi^*$	3.1432	394.46

Como se observa en la tabla anterior, se encontró que las transiciones electrónicas para los reactivos (*isómero E*) y productos (*isómero Z*) de los derivados DTF, son muy similares en energía. Como consecuencia, es de esperar, que las bandas de absorción correspondientes a ambos isómeros se encuentren solapadas en el espectro UV-Vis, y el cambio asociado a la isomerización sea pequeño.

En el caso de la resonancia magnética nuclear de protones, se tomaron sucesivos espectros en el tiempo y se llevó a cabo la integración de las señales correspondientes al hidrógeno vinílico del doble enlace exocíclico, en el tiempo para observar la desaparición del sustrato (*isómero E*) y de la señal equivalente para el *isómero Z* para ver la aparición del producto (**Figura 6.9**).

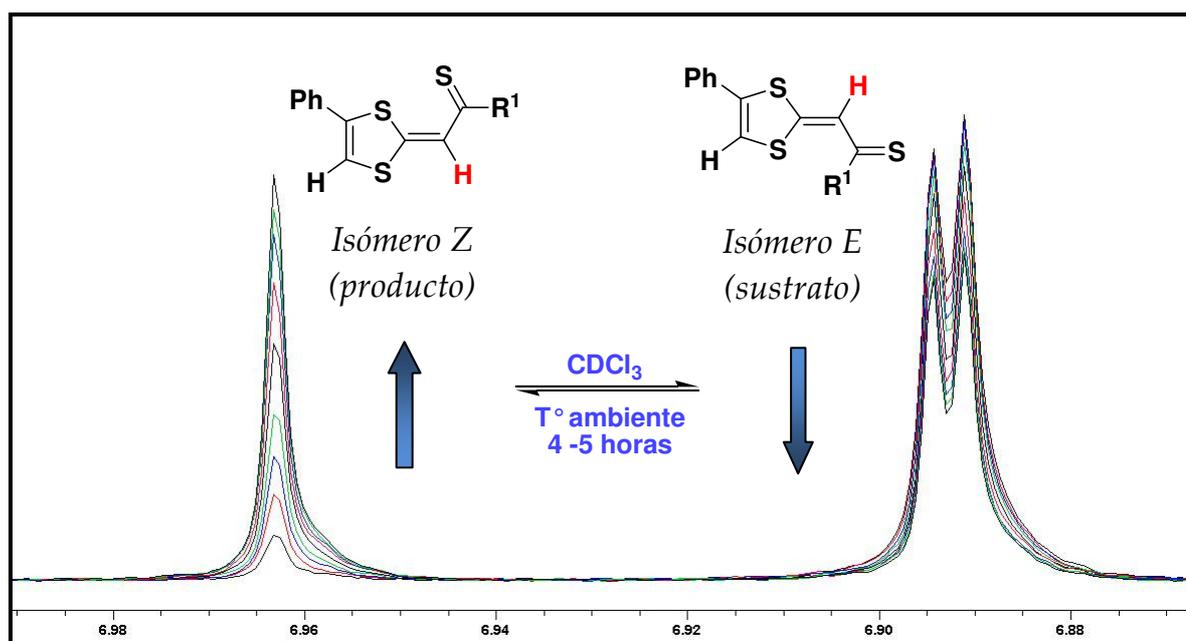


Figura 6.9. Región de protones vinílicos exocíclicos, de los espectros de resonancia magnética nuclear de protones, adquiridos en el tiempo en el que transcurre el proceso de isomerización. Se observa la desaparición del sustrato a 6,89 ppm (*isómero E*) y la aparición del *isómero Z* a 6,96 ppm.

La integrales relativas de las señales, se graficaron en el tiempo y se ajustaron a ecuaciones exponenciales de primer orden para obtener las k_{obs} del proceso.

La **Tabla 6.2**, muestra las constantes de velocidad obtenidas, a 300 K, para los distintos derivados, mediante resonancia magnética nuclear de ^1H y espectroscopia UV-Visible.

En la tabla se observa que, si bien los resultados obtenidos por un mismo método son reproducibles (ver derivado **3b**), cuando la determinación fue realizada por dos técnicas diferentes la diferencia en las k_{obs} fue considerable. Sumado a esto, para algunos derivados las curvas de concentración vs tiempo no mostraban un comportamiento monoexponencial claro, como se espera para un proceso de primer orden como el estudiado en este caso¹⁴ (**Figura 6.10**).

¹⁴ Es necesario notar en este punto que las constantes de velocidad fueron medidas en solución, siendo estas preparadas agregando el solvente deuterado sobre los cristales del isómero de partida y las concentraciones finales fueron 7-30 mM.

Tabla 6.2. Constantes de velocidad observadas por RMN ^1H y espectroscopia UV-Vis, para los distintos derivados evaluados.

Derivado 3 (R^1)	Conc. / mM	$k_{\text{obs}} \text{ } ^1\text{H RMN} / \text{s}^{-1}$	Conc. / mM	$k_{\text{obs}} \text{ UV-Vis} / \text{s}^{-1}$
a (metilo)	28,0	$(5,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0,049	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
b (tiobutilo)	22,5	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,076	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
b (tiobutilo) ^a	7,2	$(2,46 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	-	S. D. ^b
c (tiociclopentilo)	21,0	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	0,052	$(4,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
d (tiododecilo)	6,9	$(8,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	-	S. D.
e (tiofenilo)	9,7	$(2,03 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	-	S. D.
f (<i>p</i> -Cl-tiofenilo)	9,7	$(3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	-	S. D.

^a La constante en este caso fue determinada por duplicado para evaluar la reproducibilidad de las determinaciones.

^b S.D. = Sin datos.

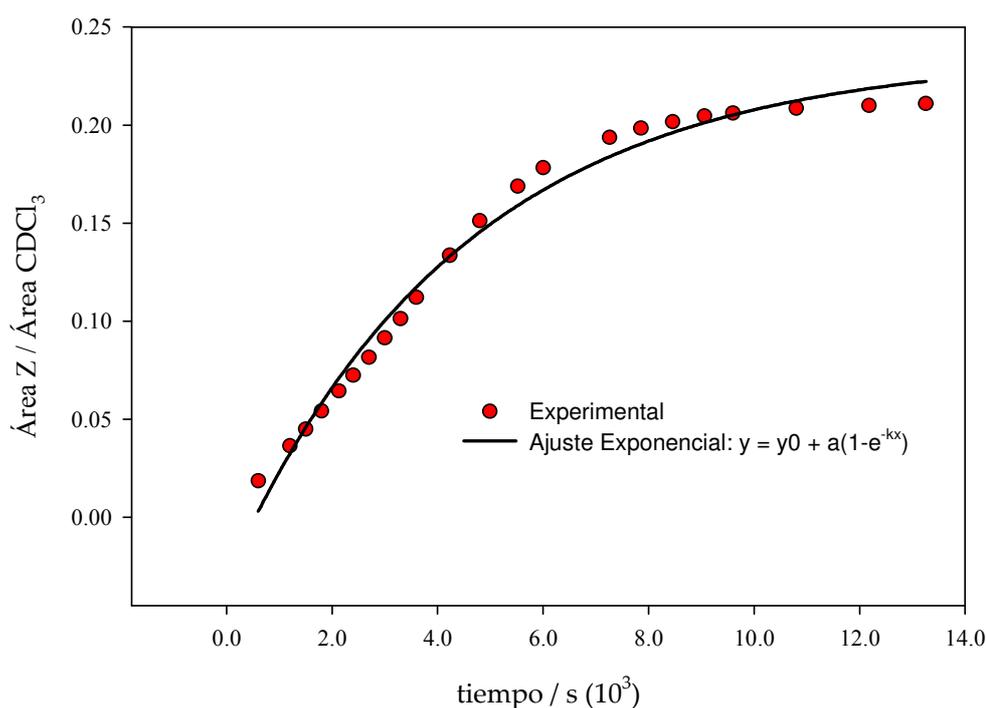


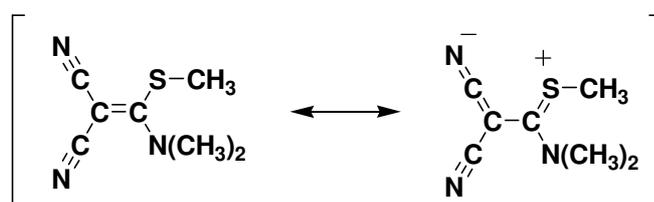
Figura 6.10. Formación de *isómero Z*, DTF **3b** ($\text{R}^1 = \text{tiobutilo}$), 300 K. Se observa un comportamiento que se aleja de una cinética de primer orden.

Por otro lado cuando, fueron determinadas las energías de activación para el proceso a partir de los gráficos de $\ln k_{\text{obs}}$ vs la recíproca de la

temperatura, los valores obtenidos fueron $E_a (3c) = 81,8$ Kcal/mol y $E_a (3b) = 62,3$ Kcal/mol.

Teniendo en cuenta que la energía de activación para el proceso de isomerización de un alqueno sencillo es de 55 kcal/mol, resulta imposible que un sistema que isomeriza a temperatura ambiente, a diferencia de tales alquenos, tenga la energía de activación arriba calculada.

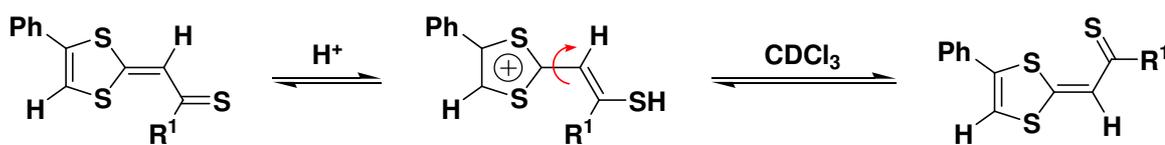
Sistemas del tipo *push-pull* o etilenos *captodativos* (**Esquema 6.2**), con una movilidad electrónica equivalente a los sistemas DTF estudiados, isomerizan con una barrera de activación para el proceso de 13 Kcal/mol.¹⁵



Esquema 6.2

Se propusieron varias hipótesis para explicar la ausencia de un comportamiento monoexponencial y el valor de E_a encontrada.

En primer lugar se pensó en la posibilidad de una catálisis ácida involucrada en el proceso. El cloroformo deuterado comercial, por su proceso de obtención, podría contener trazas de ácidos capaces de catalizar el proceso por la protonación del tiocarbonilo del DTF (**Esquema 6.3**).



Esquema 6.3

Teniendo en cuenta esta propuesta, se determinó la constante de velocidad observada en presencia de una cantidad conocida de ácido acético glacial (8,7 mM, en la solución medida), sin observar cambios ni en la forma de la curva ni en el valor de la k_{obs} obtenido; por lo que se descartó la posibilidad de una catálisis ácida en el proceso de isomerización.

¹⁵ J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, 2002, pp. 127-130.

Se pensó entonces, que debido a que los valores de E_a para ésta reacción se encontraban por encima de lo esperado para una isomerización espontánea a T° ambiente; podría tratarse de una combinación de dos procesos. En el caso de existir una situación de preequilibrio a la isomerización medida, las constantes de velocidad observadas en la **Tabla 6.2**, serían en realidad el resultado del producto entre la constante de equilibrio para el primer proceso (K) y la constante de velocidad para el segundo (k), según se muestra en la (**Ecuación 6.1**).

$$k_{obs} = K.k$$

Ecuación 6.1

La formación de agregados moleculares que se encontraran presentes al momento de determinar las velocidades de isomerización, constituirían una posible situación de preequilibrio. De ser así, el valor determinado de la barrera de activación, sería en realidad equivalente a adición del ΔH° del equilibrio previo y de la energía de activación (E_a) del proceso, según la (**Ecuación 6.2**)¹⁶.

$$\frac{k_{obs}}{T} = \frac{R}{Nh} e^{(\Delta S_1^0 + \Delta S_2^\ddagger)/R} \cdot e^{-(\Delta H_1^0 + \Delta H_2^\ddagger)/RT}$$

Ecuación 6.2

Para verificar la presencia de agregados, se realizaron espectros de RMN ^1H , a distintas concentraciones del DTF **3d** y los resultados se muestran en la **Figura 6.11**.

¹⁶ F. Ruff, I. G. Csizmadia *Organic Reactions. Equilibria, Kinetics and Mechanism*. El Sevier. Tokio. 1994, pp. 136.

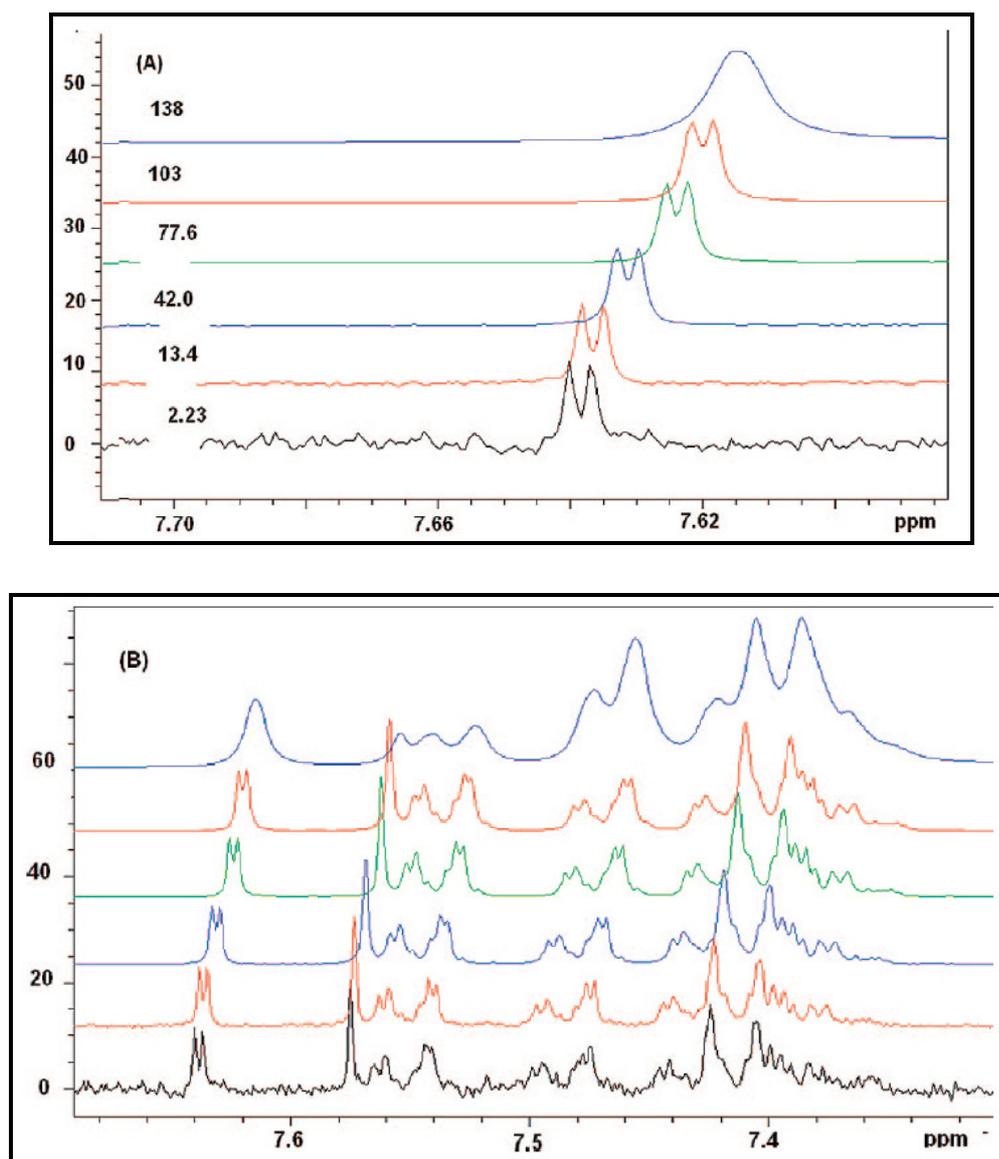


Figura 6.11: (A) Región de protón heterocíclico a distintas concentraciones (mM) de DTF mostradas. (B) Zona de protones aromáticos a iguales concentraciones (mM) que en A.

Las regiones del espectro mostradas en la figura anterior, evidencian un importante ensanchamiento en las señales a medida que se aumenta la concentración del DTF, sumado a esto las señales se desplazan a corrimientos más altos. Estos cambios podrían asociarse a procesos de autoagregación, ya que es conocido que cuando un proceso tiene lugar en escalas de tiempo cortas relativamente a la escala de RMN, las señales correspondientes a cada especie individual, coalescen en una sola señal

ancha¹⁷. El corrimiento de la señal del ¹H heterocíclico, desde 7,64 a 7,61 ppm bajo concentraciones que van entre 2,25 y 138 mM, puede ser utilizada para determinar la concentración de agregación crítica del DTF.

Cuando el proceso que tiene lugar (en este caso la agregación), es más rápido que las velocidades de relajación en RMN, las señales del monómero y del agregado coexisten en una sola (como se describe en mayor detalle más adelante en la *sección 6.3.4*). El corrimiento químico de esta señal (δ_{obs}) es un promedio ponderado de los corrimientos del mismo protón, en el monómero (δ_{mon}) y en el agregado (δ_{agg}). La variación en δ_{obs} , es entonces una función de la concentración del agregado y puede ser convenientemente expresada relativamente a δ_{mon} por la utilización de la diferencia ($\Delta\delta$), entre ambos.

En tal caso, el corrimiento de la señal que contiene al monómero y al agregado, puede ser expresado según la **Ecuación 6.3**, donde δ_{obs} , δ_{mon} , y δ_{agg} , son el corrimiento químico observado, la contribución al mismo sólo del monómero y la del agregado respectivamente. C_T es la concentración total del compuesto y C_{mon} la concentración del monómero¹⁸. Cuando no hay agregados presentes en la solución, $\delta_{obs} = \delta_{mon}$ y el $\Delta\delta = 0$.

$$\Delta\delta = \delta_{obs} - \delta_{mon} = (C_{mon}/C_T)(\delta_{mon} - \delta_{agg}) + \delta_{agg} - \delta_{mon}$$

Ecuación 6.3

Graficando el cambio en el valor observado de corrimiento químico ($\Delta\delta$) en función de la recíproca de la concentración (**Figura 6.12**), se encontró que el DTF **3d** se agrega a concentraciones mayores que 16 mM.

¹⁷ (a) P. Barthélémy, V. Tomao, J. Selb, Y. Chaudier, B. Pucci, *Langmuir* 18 (2002), 2557. (b) C. Coppola, V. Saggiomo, G. DiFabio, L. DeNapoli, D. Montesarchio, *J. Org. Chem.* 72 (2007), 9679. (c) C. AndradeDias, S. Lima, J. J. TeixeiraDias, *J. Colloid Interface Sci.* 316 (2007), 31.

¹⁸ Ver referencia 17 (a).

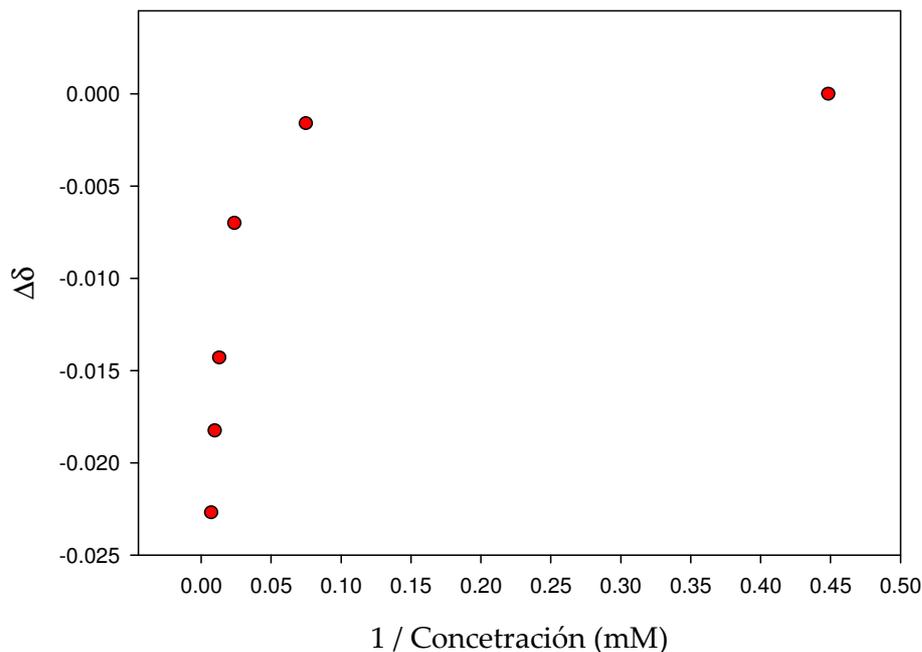


Figura 6.12. Determinación de la concentración de agregación crítica para el derivado DTF **3d**, por espectroscopia de RMN ^1H .

Se observa que, a concentraciones inferiores a 16 mM aproximadamente, la especie presente en solución es distinta que a concentraciones superiores a este valor, pudiendo tratarse del DTF como monómero y como agregado respectivamente.

Cuando una experiencia equivalente fue realizada por espectroscopia UV-Vis, no se obtuvo evidencia de agregados bajo las concentraciones medidas (**Figura 6.13**).

Es conocido que cuando la relación de especies presentes en solución, cambian con la concentración (por ejemplo por la formación de agregados), la dependencia de la absorbancia con la concentración deja de ser lineal. No obstante, no se observaron cambios espectrales a concentraciones entre 0,5 y 7,3 mM, cumpliéndose la ley de Lambert – Beer, en todo el rango medido. Este resultado se encuentra en completo acuerdo con los resultados obtenidos por RMN, debido a que en éste caso, por debajo de concentración 13 mM, de los DTF, no se observa la presencia de otra especie en solución.

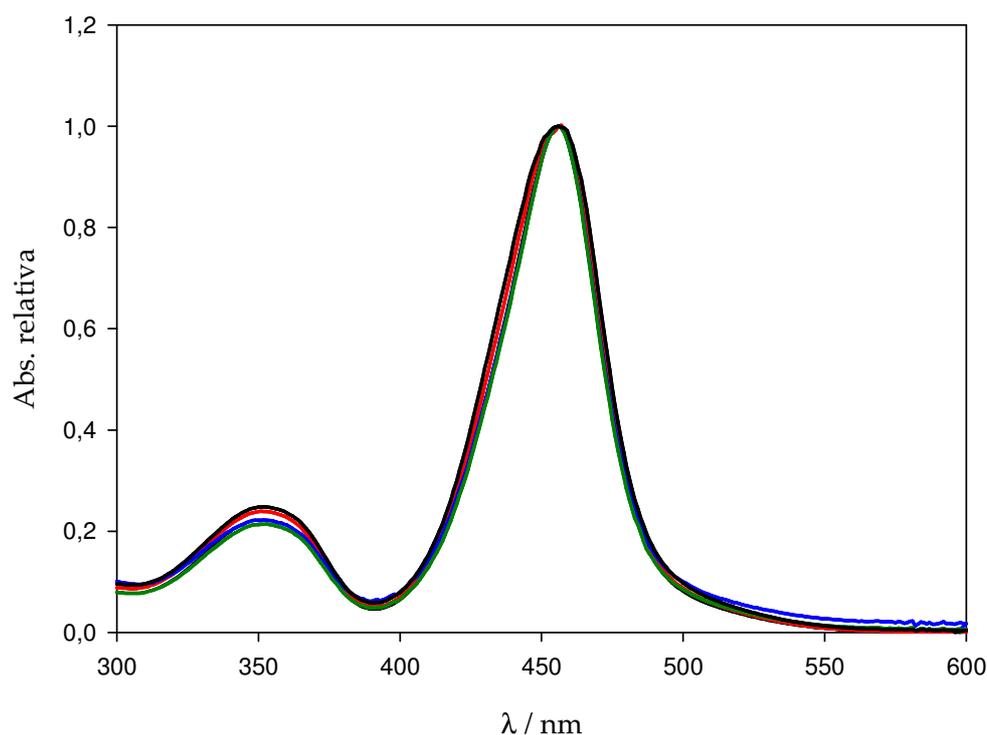


Figura 6.13. Espectros de absorción normalizados, del derivado DTF **3d**, a diferentes concentraciones ($\cdot 10^{-5}$ M): (—) 0,73; (—) 1,46; (—) 5,86; (—) 7,32. Cambios con la concentración, a 300 K en CHCl_3 .

Estos resultados, nos permiten explicar las diferencias encontradas, en las constantes de velocidad observadas por las técnicas de RMN ^1H y UV-Vis (**Tabla 6.2**), ya que la diferencia de concentraciones utilizadas en ambas técnicas podría implicar la presencia de distintas especies en solución (monómeros o distintos tipos de agregados), y consecuentemente estaríamos determinando velocidades y energías para procesos distintos.

Cabe destacar en este punto que los complejos carbeno de DTF (**2**), también mostraron la presencia de agregados en solución de CDCl_3 , al registrarse espectros de RMN ^1H a distintas concentraciones **Figura 6.14**.

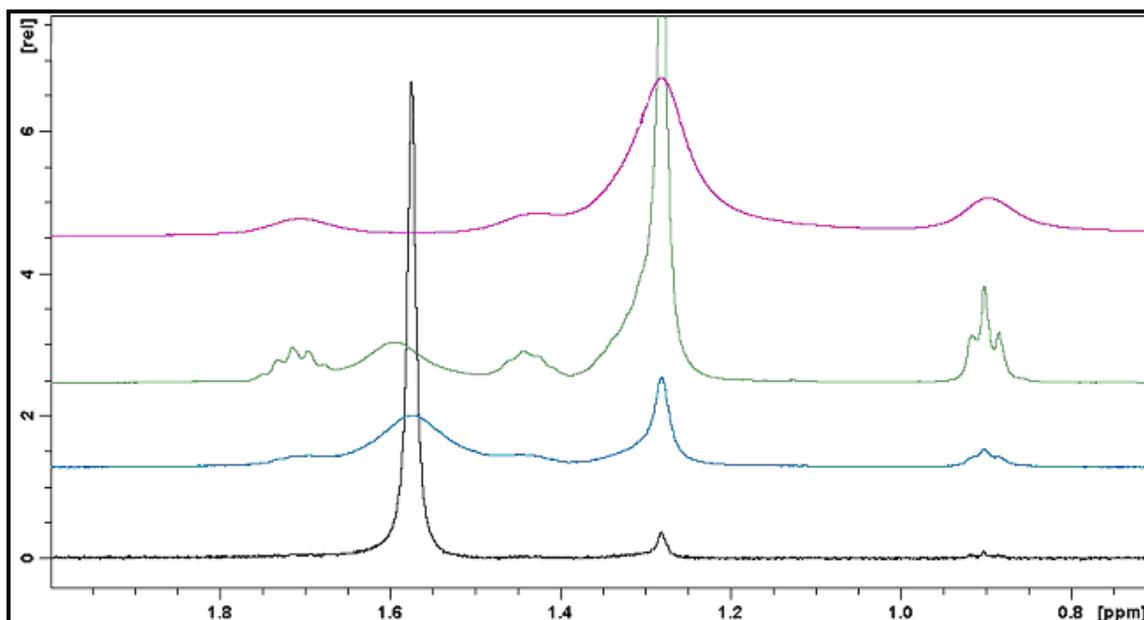


Figura 6.14. Cambios espectrales en la región de protones alifáticos del complejo DTF **2**, con R^1 = tiododecilo, a diferentes concentraciones (mM): (—) 0,4; (—) 2,3; (—) 20,0; (—) 38,0.

En este caso la zona del espectro de RMN ^1H que presenta los mayores cambios es la región de los protones alifáticos como se puede observar en la figura anterior. Inclusive a concentraciones mucho menores que los derivados DTF **3**, el espectro muestra importantes cambios. Sumado al ensanchamiento de las señales, el pico correspondiente a los metilenos de la cadena alquílica que a concentraciones bajas se encuentra a 1,59 ppm, se desdobra en dos señales (1,71 y 1,44 ppm) y hay un importante crecimiento en el área del pico a 1,28 ppm. Por otro lado el espectro de la solución de concentración 20,0 mM muestra cambios en el tiempo como se observa en la **Figura 6.15**.

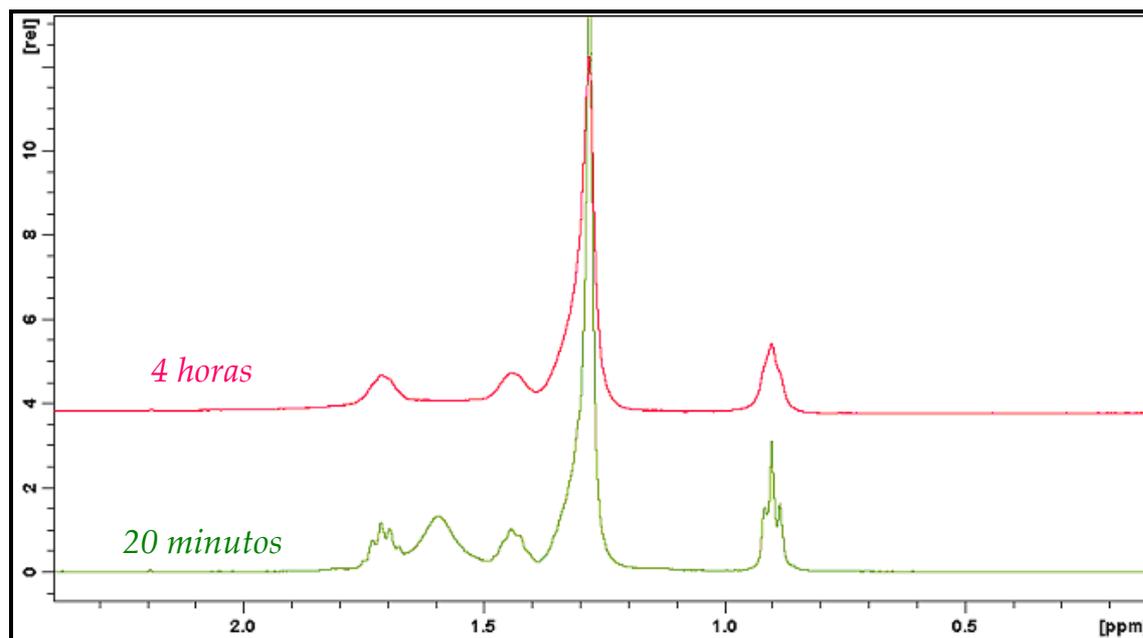


Figura 6.15. Región de protones alifáticos de los espectros de RMN ^1H , del complejo DTF 2 ($\text{R}^1 = \text{tiododecilo}$), a diferentes tiempos luego de preparada la solución de concentración 20,0 mM.

De lo hasta aquí mostrado se desprende que también los DTF 2 se agregan en solución de cloroformo deuterado.

Para los derivados DTF 3, se realizaron también experimentos de RMN difusionales, para corroborar el fenómeno de agregación, encontrado por otras técnicas. Los experimentos de Difusion-Ordered Spectroscopy (DOSY), son de gran utilidad para la determinación de distintas especies presentes en la solución analizada. Son experimentos de resonancia magnética nuclear bidimensionales en los cuales las señales de los ^1H decaen proporcionalmente al comportamiento de autodifusión individual de las moléculas. En una dimensión se registran los corrimientos químicos e intensidades convencionales para un espectro RMN ^1H y en la segunda dimensión se registran los coeficientes de difusión de las diferentes especies presentes en la solución (ver procedimientos experimentales). El comportamiento difusional es proporcional a las propiedades individuales de las moléculas tales como tamaño, forma, masa y carga, así como también de las propiedades de su entorno tales como temperatura, solvente, agregación, etc.

Un aspecto importante de esta técnica es que se trata de un método no invasivo para obtener información química-física del sistema.

La **Figura 6.16**, muestra el espectro DOSY obtenido para el derivado DTF **3d**.

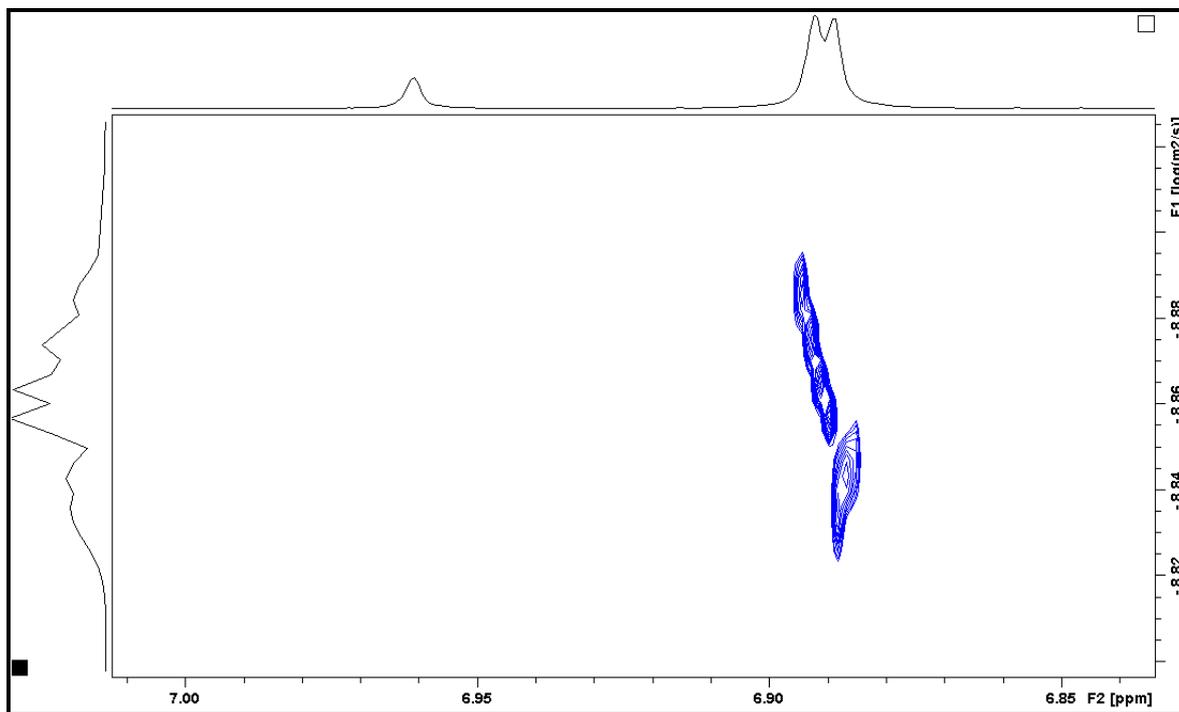


Figura 6.16: Región de protones vinílicos exocíclicos de los *isómeros Z* y *E* del derivado **3d**, a los 15 minutos de disueltos los cristales en CDCl_3 .

La figura anterior muestra que, a tiempos cortos a partir de la disolución de los cristales en el tubo de RMN, se observan diferentes especies (con diferentes constantes de difusión D), en solución. Esta distribución de especies presentes, es comparable a otros monómeros que se agregan en distintos medios. Es importante notar, de la figura que si el DTF estudiado no presentara agregación, se debería observar en la segunda dimensión del gráfico (constante D), sólo un pico correspondiente a esta especie.

Teniendo en cuenta este resultado, se decidió estudiar los espectros DOSY del resto de los derivados. Para ello, se realizaron los experimentos correspondientes bajo las condiciones (concentración, temperatura, etc.), en las que habían sido medidas las constantes de velocidad de las isomerizaciones (**Tabla 6.2**). Los resultados más relevantes se muestran a continuación (**Figura 6.17**):

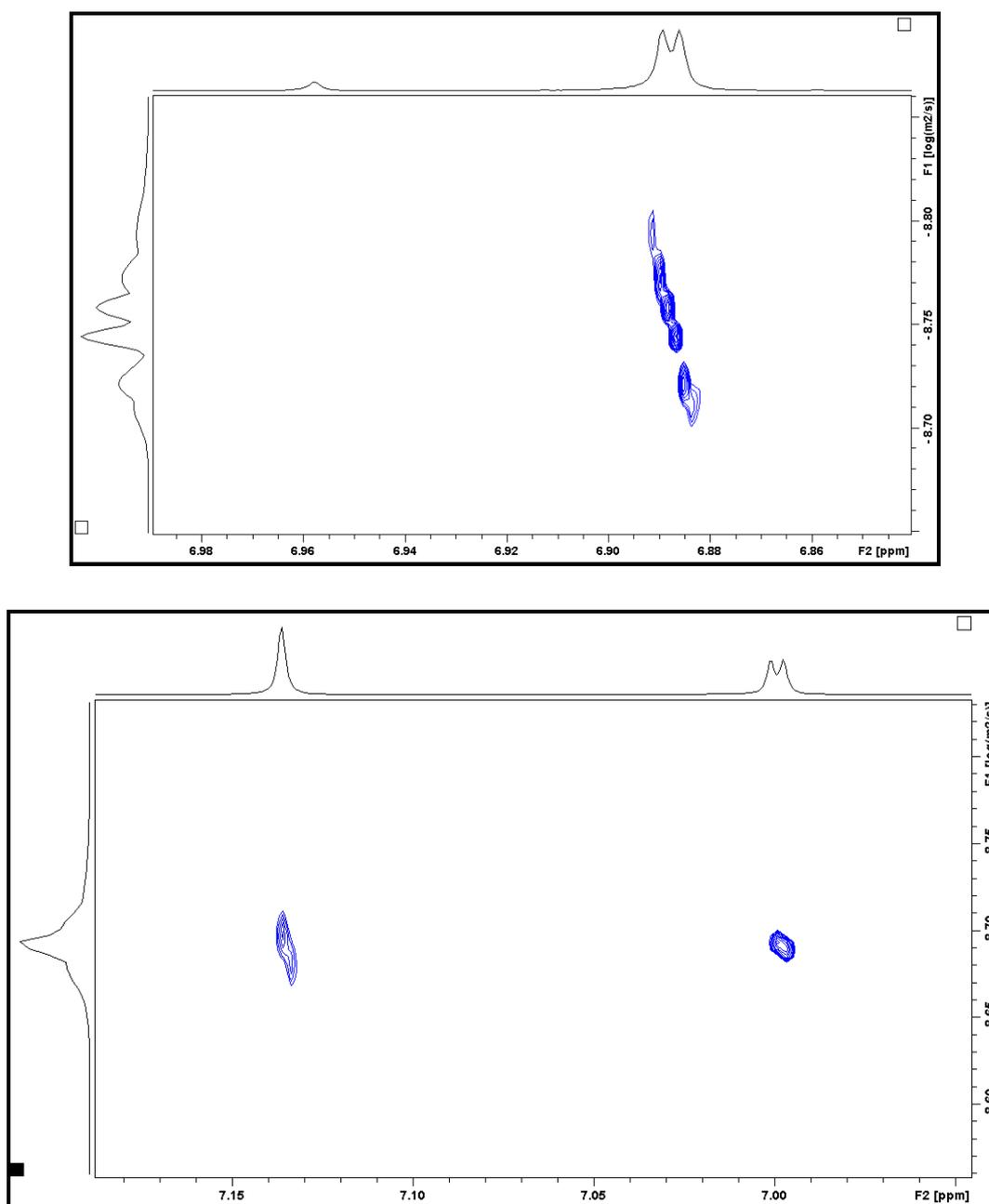


Figura 6.17: *Arriba:* derivado DTF **3c** (R^1 = tiociclo-pentilo), 15 minutos luego de la disolución; *abajo:* derivado DTF **3a** (R^1 = metilo), 25 minutos de preparada la solución.

Al parecer, aquellos DTF con grupo R^1 = tioalquilo, poseen una mayor tendencia a la agregación que los que poseen R^1 = metilo o tioarilo (ver espectros DOSY, **Apéndice 2**).

Establecida la posibilidad de agregación bajo las condiciones en las cuales habían sido determinadas las constantes de velocidad para los procesos de isomerización, se procedió a la búsqueda de condiciones

experimentales en las cuales dicha agregación no contribuyera de manera significativa durante la medición del proceso.

Se evaluó el comportamiento del sistema en dioxano deuterado a la misma temperatura, debido a que si el proceso de agregación responde a interacciones solvofóbicas, el mismo se vería reducido en un solvente más polar como el 1,4-dioxano. Se observó en este caso un comportamiento monoexponencial, como el que se espera para un proceso de primer orden (**Figura 6.18**).

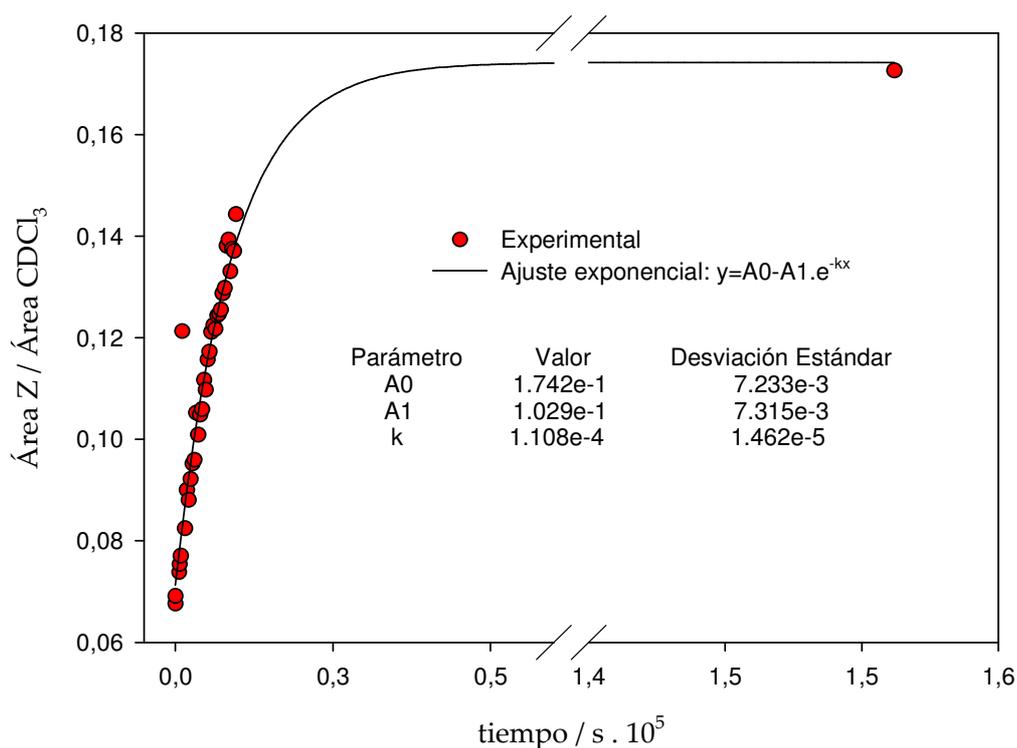


Figura 6.18. Isomerización DTF **3d**, en dioxano deuterado 100% a 300 K.

La constante de velocidad observada en este caso, fue menor que la encontrada para CDCl_3 100% ($k_{\text{obs}} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ respecto de $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, ver **Tabla 6.2**).

Teniendo en cuenta que usualmente los fenómenos de agregación-desagregación son relativamente más rápidos que los fenómenos de isomerización; se planteó una alternativa a la utilización de dioxano deuterado para minimizar el efecto de la agregación del sistema, en las determinaciones de k_{obs} .

Se disolvieron los cristales a baja temperatura, bajo las cuales el proceso de isomerización es lento y se dejó alcanzar el equilibrio de

agregación. Luego una alícuota de esta solución fue diluida y llevada al volumen y temperatura de medición. A estas condiciones se las llamó *condiciones de disolución* (ver parte experimental de este capítulo). Bajo estas nuevas condiciones experimentales se adquirieron nuevamente, los correspondientes espectros DOSY de los derivados DTF (**Figura 6.19**).

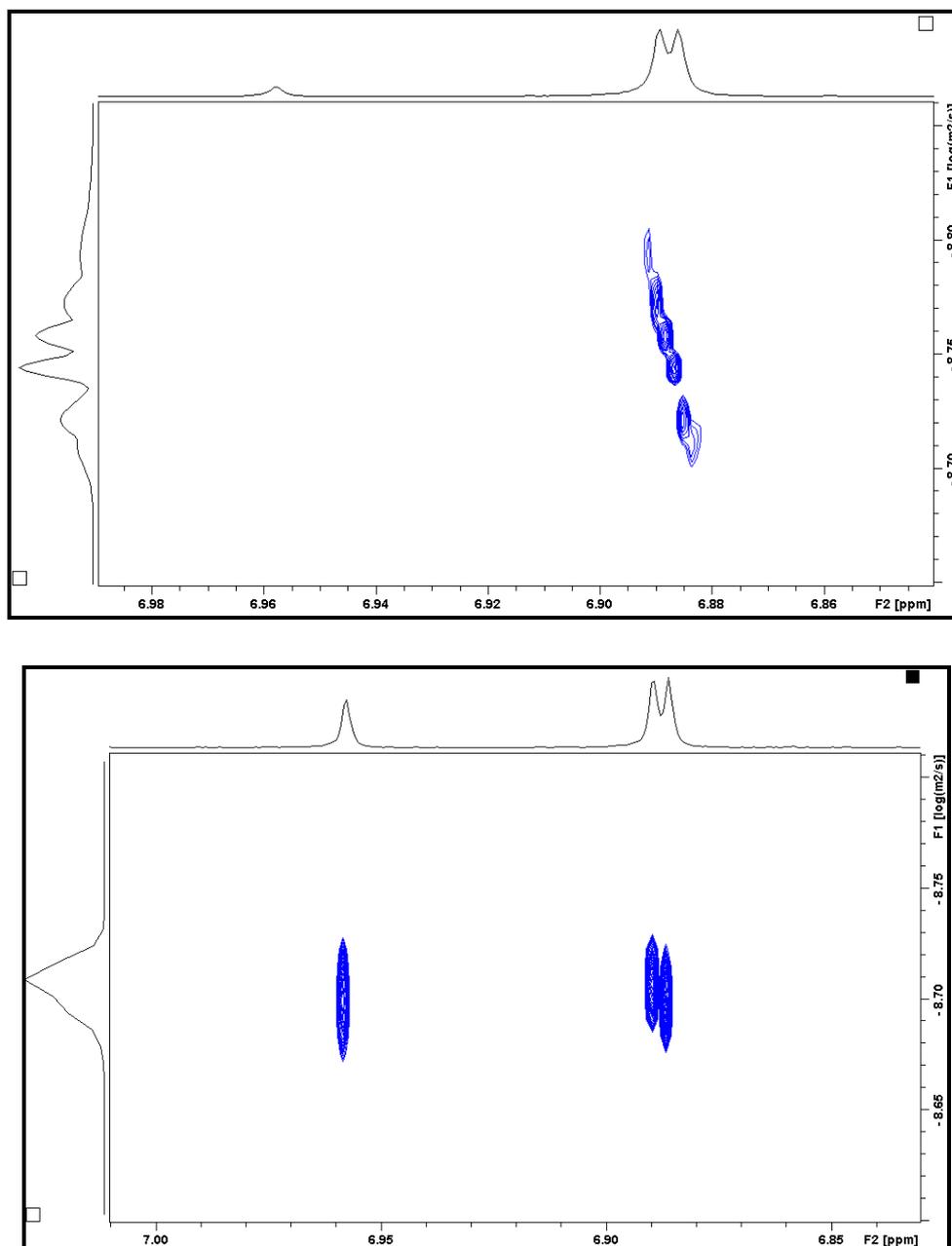


Figura 6.19: Comparación de espectros DOSY, bajo diferentes condiciones de preparado de la solución. *Arriba:* condiciones normales, sin disolución previa a 15 °C. *Abajo:* espectro DOSY, obtenido luego de disolver previamente los cristales del DTF **3c**, en CDCl₃ a 15 °C.

Se observa que bajo *condiciones de disolución*, solo se encuentra presente una especie o al menos una distribución homogénea de especies; con lo cual partiendo de este estado estaríamos determinando las constantes de velocidad a partir de agregados homogéneos o bien desde el mismo monómero de los DTF. Por lo que se utilizaron estas condiciones experimentales para determinar también las constantes de velocidad observadas, encontrándose curvas correspondientes a comportamientos monoexponenciales como se observa en la **Figura 6.20**.

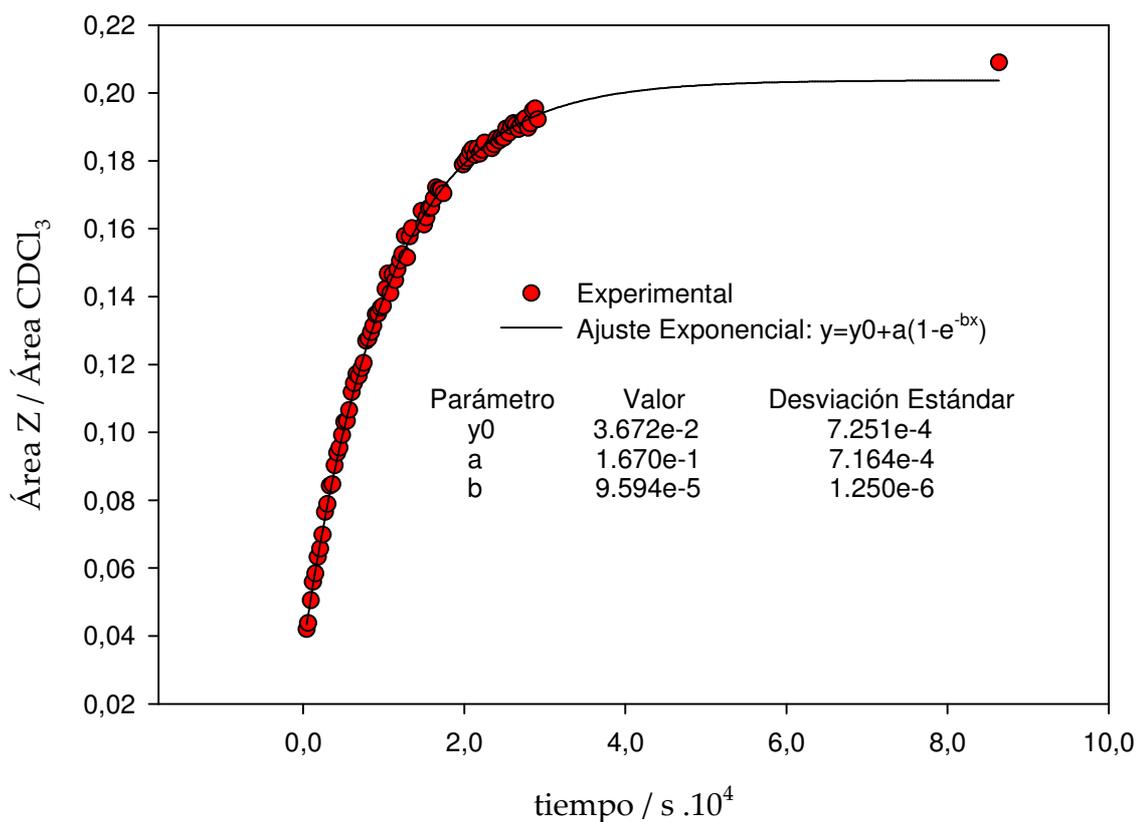


Figura 6.20. Isomerización DTF **3b**, en CDCl_3 y a 300K, bajo condiciones de disolución previa a 15° .

La curva encontrada para el proceso se corresponde con una cinética de primer orden o *pseudo* primer orden y los valores de constantes de velocidad observadas obtenidos bajo estas condiciones experimentales se muestran en la **Tabla 6.3**.

Tabla 6.3. Constantes de velocidad observadas por RMN ^1H , para los distintos derivados **3**.

Derivado 3 (R^1)	Conc. / mM	$k_{\text{obs}} \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$
a (metilo) ^a	28,0	$5,9 \pm 0,3$
b (tiobutilo)	18,5	$0,098 \pm 0,001$
c (tiociclopentilo)	2,5	$0,098 \pm 0,003$
d (tiododecilo)	6,9	$0,063 \pm 0,002$
e (tiofenilo) ^a	9,7	$2,03 \pm 0,07$
f (<i>p</i> -Cl-tiofenilo) ^a	9,7	$3,0 \pm 0,6$

^a Valores determinados sin condiciones de disolución previa a 15 °C, por no observarse la presencia de agregados en los espectros DOSY.

Es importante notar en la tabla anterior que la k_{obs} , para el proceso de isomerización, no se ve afectada significativamente, por el largo o tipo de cadena alquílica presente en el grupo tioalquilo. Por otro lado, aquellos derivados con sustituyentes $\text{R}^1 = \text{tioarilo}$ o metilo, que mostraron una menor tendencia a la agregación; isomerizan con mayor velocidad que sus análogos. Este resultado podría deberse a que en ausencia de agregados moleculares, no existe la necesidad de desagregación previa a la isomerización.

6.3.3 Energía de activación para el proceso observado.

Bajo condiciones experimentales de *disolución previa*, se evaluaron las constantes de velocidad observadas para el derivado DTF **3b**, a diferentes temperaturas, con el objeto de establecer la energía de activación para el proceso. Los resultados se resumen en la siguiente tabla (**Tabla 6.4**):

Tabla 6.4. k_{obs} (RMN ^1H) para el derivado DTF **3b**, a diferentes temperaturas.

Temp. / °C	Conc. / mM	$k_{\text{obs}} 10^{-4} \text{s}^{-1}$
(27,0±0,1)	18,5	$0,98 \pm 0,01$
(32,0±0,1)	20,4	$1,02 \pm 0,01$
(37,0±0,1)	19,8	$1,78 \pm 0,02$
(42,0±0,2)	18,5	$2,45 \pm 0,06$

El gráfico de correlación entre los distintos valores de k_{obs} y la temperatura se muestra a continuación (**Figura 6.21**)

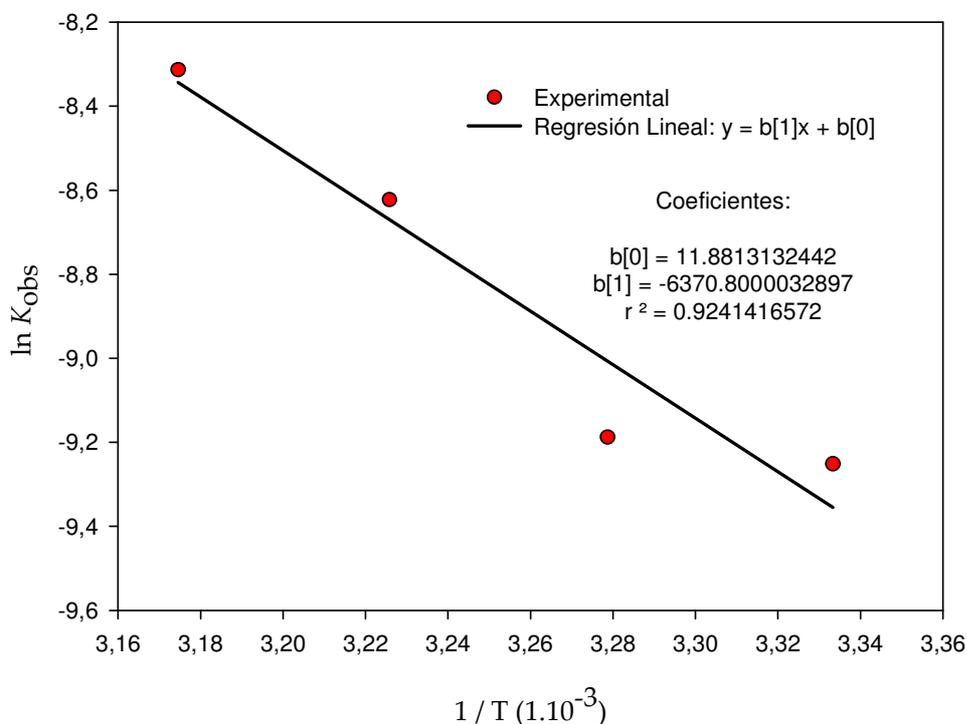


Figura 6.21. Gráfico de Arrhenius obtenido para el proceso de isomerización del DTF **3d** en CDCl_3 , y bajo condiciones de disolución previa a $15\text{ }^\circ\text{C}$, en el mismo solvente de reacción.

La energía de activación obtenida a partir de la pendiente de este gráfico es de $12,7\text{ Kcal/mol}$. Este valor, a diferencia del determinado con anterioridad (*sección 6.3.2*), nos permite explicar que el proceso de isomerización se de temperatura ambiente.

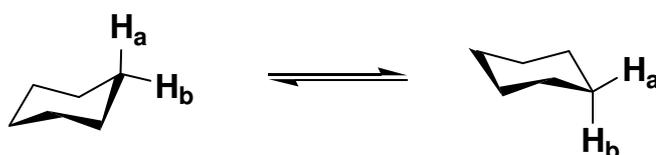
6.3.4 Temperatura de coalescencia.

En resonancia magnética nuclear puede existir equivalencia química en distintos núcleos si estructuras químicas diferentes entre sí, se interconvierten en una escala de tiempo menor a la escala del RMN. Este aumento en la velocidad de interconversión, puede ser producto de la utilización de catalizadores, o simplemente de cambios en el disolvente, la concentración del producto o la temperatura.

En el proceso de interconversión conformacional del ciclohexano por ejemplo (**Esquema 6.4**), en ambos confórmers los hidrógenos son

especies químicas distintas y por tanto tendrán espectros de RMN distintos, si la escala de tiempo en dicho equilibrio es del mismo orden de magnitud que la inversa de la separación de las señales interconvertibles, a una temperatura dada.

Sin embargo, éste no es el caso, el proceso químico es más rápido a temperatura ambiente, por lo que se obtiene un espectro de RMN promedio que no correspondería a ninguna de las dos especies. No obstante si se enfría la solución, el proceso se hace más lento y es posible observar las señales correspondientes a ambos hidrógenos (**Figura 6.22**).



Esquema 6.4

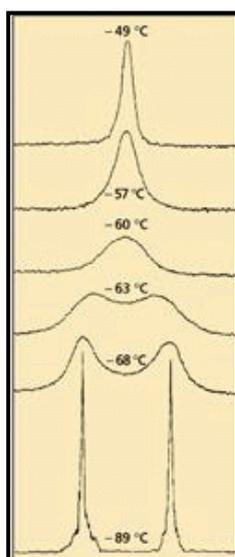


Figura 6.22. Coalescencia de las señales de RMN ^1H de los hidrógenos **a** y **b** del ciclohexano, en la interconversión conformacional *silla-silla*. A medida que disminuye la temperatura de la solución, el proceso se hace más lento y puede ser observado en la escala de tiempo de RMN.

Conforme aumenta la velocidad de interconversión, las señales se van acercando hasta observar sólo una señal promedio. La temperatura a la cual sucede esto es denominada **temperatura de coalescencia**. La energía correspondiente a esta temperatura se relaciona con la E_a para el proceso.

Del mismo modo, en el caso de rotaciones restringidas alrededor de un enlace, también es posible observar coalescencia. Por ejemplo, la dimetilformamida presenta dos señales en RMN ^1H , correspondientes a los metilos enlazados al nitrógeno (**Figura 6.23**), las cuales coalescen a una temperatura de $123\text{ }^\circ\text{C}$, cuando la rotación alrededor del enlace C-N se hace más rápida.

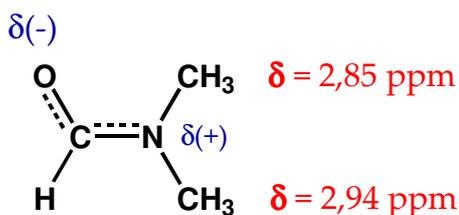


Figura 6.23. Estructura de la dimetilformamida (DMF), y corrimientos químicos de los hidrógenos metílicos a temperatura ambiente.

En el caso de las amidas, el enlace C-N no es un enlace simple normal, sino que tiene mucho carácter de doble enlace por lo que no posee libertad de giro y los dos grupo metilos serán diastereotópicos y por tanto distintos.

Los ditiafulvenos, presentan una situación similar, debido a su rotación restringida alrededor del doble enlace C-C exocíclico. Por lo que se propuso determinar la temperatura de coalescencia para el derivado **3b** ($R^1 =$ tiobutilo). Sin embargo, dentro del rango de temperaturas acotado por el punto de ebullición del solvente de reacción (CDCl_3), no fue posible encontrar o extrapolar una temperatura de coalescencia, debido al escaso acercamiento de las señales de RMN ^1H (**Figura 6.24**).

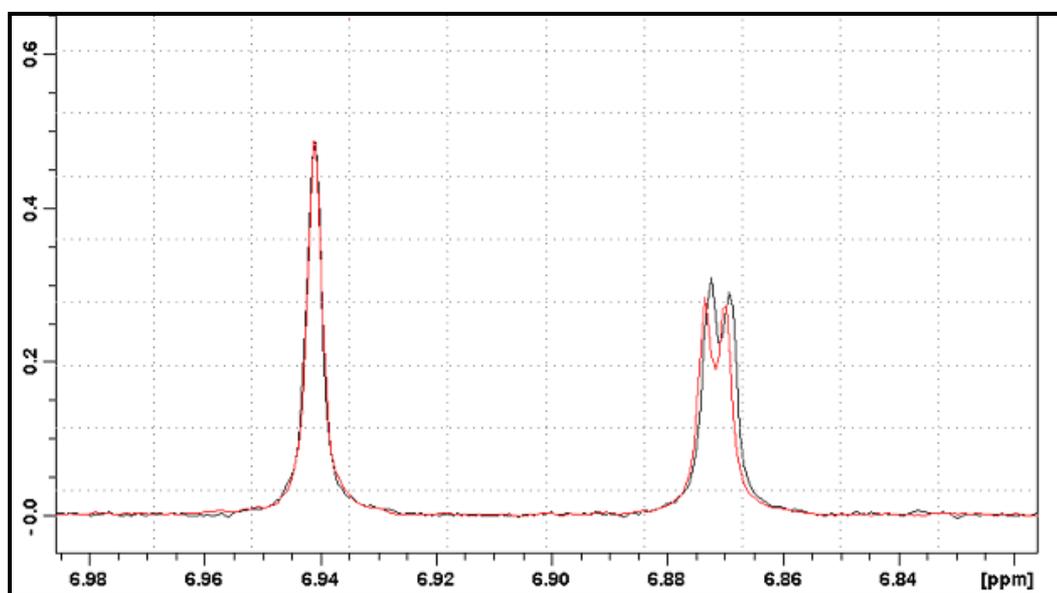


Figura 6.24. Región del espectro de RMN ^1H , del protón vinílico exocíclico de los *isómeros* del derivado **3b**, a 300 K (*gris*) y 315 K (*rojo*).

El Δ/ppm entre los dos protones mostrados en la figura anterior es de 0.0701 a 300K, mientras la diferencia entre dichas señales es de 0.0693 a

315K, lo que permite estimar una temperatura de coalescencia para la molécula, fuera del rango de temperaturas en el que se puede medir bajo estas condiciones.

6.3.5 Constantes de equilibrio del proceso de isomerización.

A partir de la integración del área de las señales correspondientes a cada isómero, en condiciones de equilibrio, nos fue posible determinar las constantes de equilibrio (K), para el proceso. Los resultados obtenidos se muestran en la siguiente tabla (**Tabla 6.5**)

Tabla 6.5. Constantes de equilibrio calculadas a partir de las integrales de las señales de RMN ^1H correspondientes a cada isómero en equilibrio. ΔE : delta de energía calculado por métodos teóricos, entre ambos isómeros de cada derivado DTF.

Derivado (R^1)	K_{eq}	ΔE (Kcal/mol)
<i>metilo</i>	1.14	0.13
<i>tiobutilo</i>	1.05	n.c. ^a
<i>tiociclopentilo</i>	1.05	0.08
<i>tiododecilo</i>	1.06	n.c.
<i>tiofenilo</i>	1.04	0.07
<i>p-Cl-Feniltio</i>	1.08	- 0.06

^a n.c. = no calculado.

Las constantes de equilibrio para el proceso, en todos los casos son cercanas a la unidad, por lo que en el equilibrio se encuentran presentes ambos isómeros en cantidades similares (en general se observa un leve exceso del isómero Z: producto de reacción); mostrando esto que la diferencia en las estabildades de los isómeros no es significativa.

La tercer columna en la **Tabla 6.5**, muestra las diferencias de energía calculadas utilizando el método del funcional de la densidad B3LYP, con bases 6-31+G*, con el programa GAUSSIAN 03. Los resultados informados en esta columna evidencian diferencias poco significativas de energía ($\Delta E < 1$ Kcal/mol), entre los isómeros de cada derivado DTF estudiado, con lo cual es de esperar una constante de equilibrio de la

magnitud encontrada. Es interesante destacar que en el caso del derivado con $R^1 =$ metilo, se encontró un ΔE mayor, correlacionándose la misma con un valor mayor de K .

Por otro lado esta diferencia de energía encontrada entre los isómeros no permite explicar la cristalización selectiva encontrada para los DTF estudiados. Es decir, debido a que la cristalización selectiva de los DTF hacia el isómero *E*, no puede ser atribuida a una diferencia de energía significativa entre ambos isómeros; es necesario estudiar las interacciones intermoleculares presentes en las soluciones de DTF a través por ejemplo, de su empaquetamiento en estado sólido.

6.3.6 Interacciones intermoleculares en agregados de DTF.

La reversibilidad en el proceso de isomerización al evaporar el solvente y la cristalización selectiva encontrada, permite suponer o bien una mayor estabilidad del isómero *E* (lo cual fue descartado en el apartado anterior), o bien una mayor interacción intermolecular para este mismo isómero en estado sólido.

Observando las diferentes celdas unidad en las estructuras de rayos X de los distintos derivados de DTF, se podría estimar las interacciones predominantes entre las distintas moléculas del DTF en solución.

El empaquetamiento molecular, que se observa en el caso del derivado **3c** ($R^1 =$ tiociclopentilo) (**Figura 6.25**), muestra que los grupos tioalquilo en la molécula se orientan hacia el centro de la celda, pudiendo ser éste el resultado de interacciones de tipo Van der Waals entre dichas cadenas. En la misma celda no se distingue un solapamiento paralelo de anillos aromáticos, por lo que podría descartarse interacciones de tipo π stacking. Sin embargo, las distancias encontradas entre protones vinílicos exocíclicos y el azufre del grupo tiocarbonilo, podrían responder a interacciones de tipo puente hidrógeno.

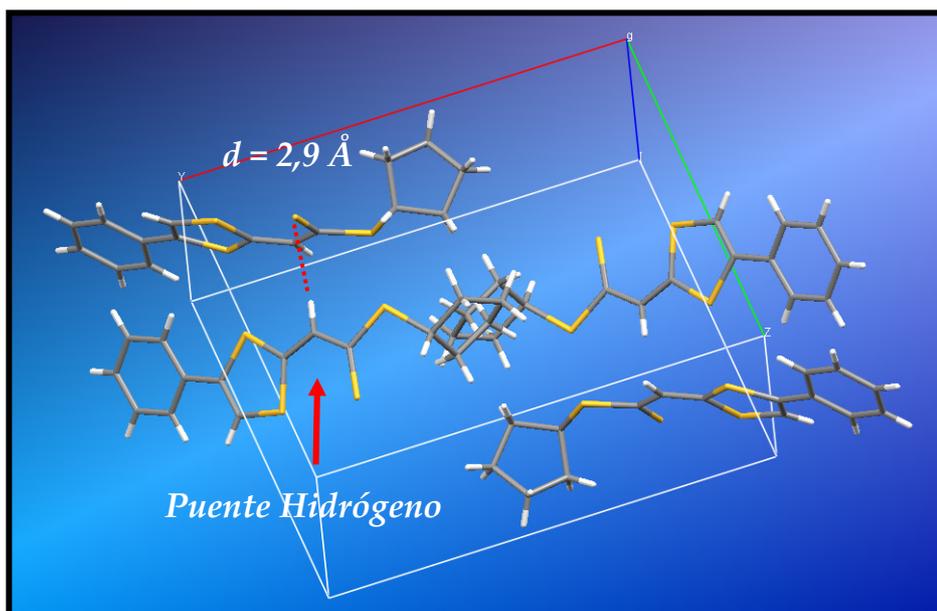


Figura 6.25. Celda unidad encontrada por difracción de rayos X de monocristales para el derivado **3c** ($R^1 =$ tiociclopentilo). El empaquetamiento molecular, muestra distancias suficientes para la formación de enlaces de hidrógeno en el cristal.

Por otro lado, el DTF **3a** con $R^1 =$ metilo, no muestra el mismo patrón de empaquetamiento. Sin embargo, se trata en este caso de un grupo funcional tiocetona, distinto al grupo ditioéster presentado en la **Figura 6.25**. Por tratarse de derivados estructuralmente distintos, cabe esperar distintas interacciones presentes en el estado sólido.

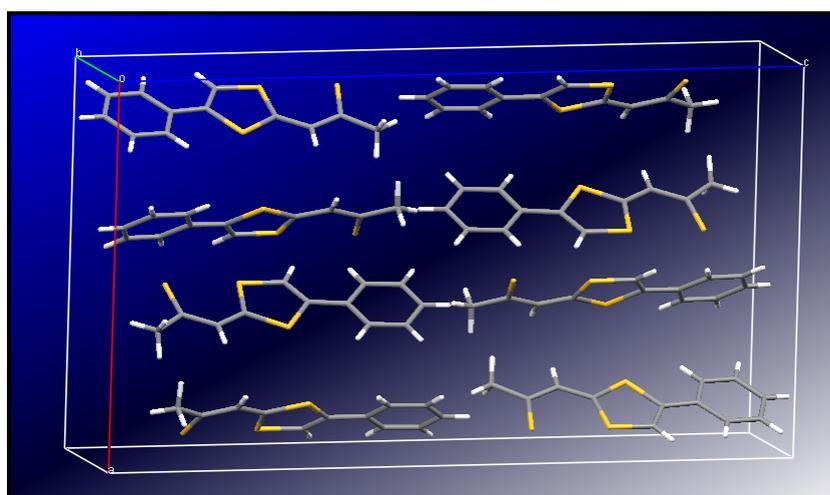


Figura 6.26. Celda unidad encontrada por difracción de rayos X de monocristales para el derivado **3a** ($R^1 =$ metilo).

6.3.7 Orden de enlace en los DTF 3.

Teniendo en cuenta las diferencias observadas en cuanto a las velocidades de isomerización de derivados 3 con grupos tioalquilo respecto de tioarilo y metilo; se decidió estudiar el sistema mediante cálculos computacionales.

Se utilizó el funcional de la densidad B3LYP, con un nivel de teoría 6-31+G*, y se optimizaron las estructuras correspondientes a los isómeros *E* y *Z* de los derivados 3a, 3c y 3e sustratos y productos respectivamente en las reacciones de isomerización estudiadas.

Con estos cálculos en fase gaseosa, es posible observar la distribución de carga, a lo largo de la molécula y concluir respecto de la deslocalización electrónica, a la vez que calcular los órdenes de enlace (OE).

Los resultados más relevantes se muestran a continuación (Tabla 6.6).

Tabla 6.6. Resultados obtenidos en la evaluación de los órdenes de enlace de los distintos derivados DTF, a través de cálculos teóricos NBO. *En rojo:* valor obtenido para el doble enlace que da lugar a los isómeros estructurales de los heterociclos ditiافلvenos.

	3a, $\mu= 5,5$ D	3c, $\mu= 3,4$ D	3e, $\mu= 3,7$ D
OE 1-2	1,50	1,53	1,52
OE 2-3	1,28	1,24	1,24
OE 3-4	1,59	1,53	1,57
OE 3-5	1,03	1,11	1,05

Como se observa en la tabla anterior, los órdenes de enlace correspondientes al enlace doble de rotación restringida, son $\approx 1,5$ lo que explica la isomerización de los cristales de isómero *Z*, cuando éste es disuelto en cloroformo deuterado. Por otro lado no existe una diferencia sustancial entre los distintos derivados estudiados en cuanto a sus órdenes de enlace, sin embargo, el derivado 3a ($R^1 =$ metilo), presenta un OE menor, que para el derivado 3c ($R^1 =$ tiociclopentilo), lo que podría

contribuir a una mayor velocidad de isomerización en **3a**. En el caso del derivado **3e** (R^1 = tiofenilo), si bien el orden de enlace es semejante al del derivado con R^1 = tioalquilo, presenta diferencias importantes con el derivado en cuanto a su distribución electrónica (ver **Figuras 6.27** y **6.28**), y consecuentemente presenta un mayor momento dipolar; por lo que un eventual cálculo teórico en fase condensada, podría diferenciar aún más energéticamente ambos derivados.

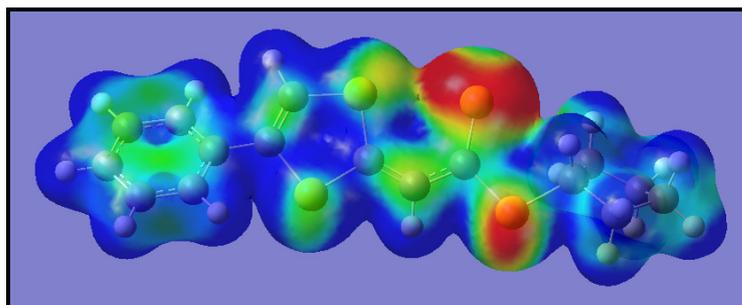


Figura 6.27. Superficie de densidad electrónica calculada para el derivado **3c** (R^1 = tiociclopentilo), $k_{\text{obs}} = (0,098 \pm 0,001) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. En rojo, mayor densidad electrónica de la molécula. En azul, zonas electropositivas.

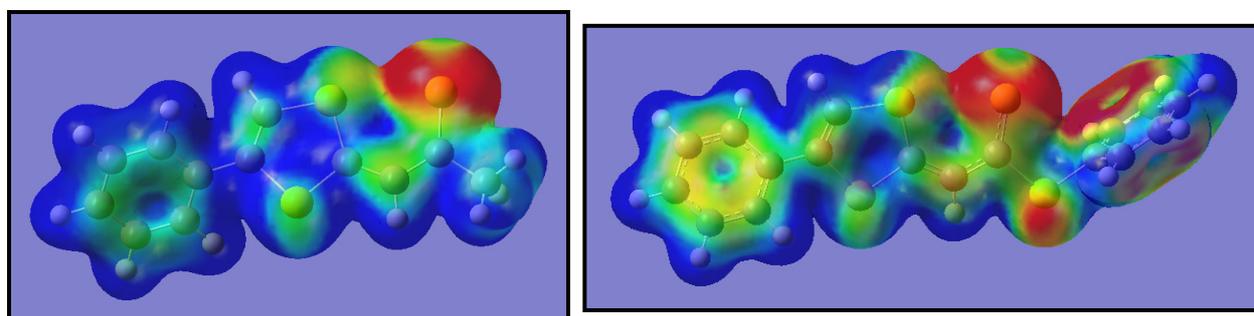


Figura 6.28. Superficies de densidad electrónica calculadas para los derivados **3a**, R^1 = metilo (izquierda) y **3e**, R^1 = tiofenilo (derecha). $k_{\text{obs}} = (5,9 \pm 0,03) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ y $(2,03 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ respectivamente.

6.3.8 Interacciones de DTF **3**, con diferentes metales.

Como se mencionó, en los antecedentes de este capítulo, moléculas que contienen azufre en su estructura, han sido extensamente estudiadas respecto de sus propiedades de coordinar metales. Esta propiedad se presenta como de gran utilidad en diversas áreas tales como la remediación de suelos, nuevos materiales, etc. Sumado a esto el sistema en estudio, presenta una isomerización reversible y cristalización

selectiva, que en conjunto con sus posibles propiedades complejantes constituyen una interesante combinación en utilidades tales como la funcionalización de nanopartículas, etc.

Se propuso entonces el estudio de las interacciones de los DTF con distintos metales, a través de espectrofotometría UV-Vis. A continuación se describen los resultados más relevantes obtenidos.

Interacciones con Plata y Oro: AgNO_3 y HAuCl_4

Cuando a una solución acuosa de AgNO_3 se le agrega una solución en acetonitrilo de DTF **3c** ($\text{R}^1 =$ tiociclopentilo), las bandas de absorción máxima del DTF se desplazan a longitudes de onda mayores (desplazamiento batocrómico, al rojo), 10 nm. Como se observa en los espectros de absorción de los derivados DTF, los mismos presentan dos bandas de absorción importantes: una a ≈ 500 nm y otra a ≈ 355 nm que se corresponden con las transiciones electrónicas $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$, respectivamente, según se discutió previamente (ver **Tabla 6.1**). La interacción con plata en este caso, provoca un desplazamiento de ambas bandas de absorción a longitudes de onda mayores, por lo que se podría pensar en un acomplejamiento del metal con los electrones del grupo tiocarbonilo de la molécula de DTF (**Figura 6.29**).

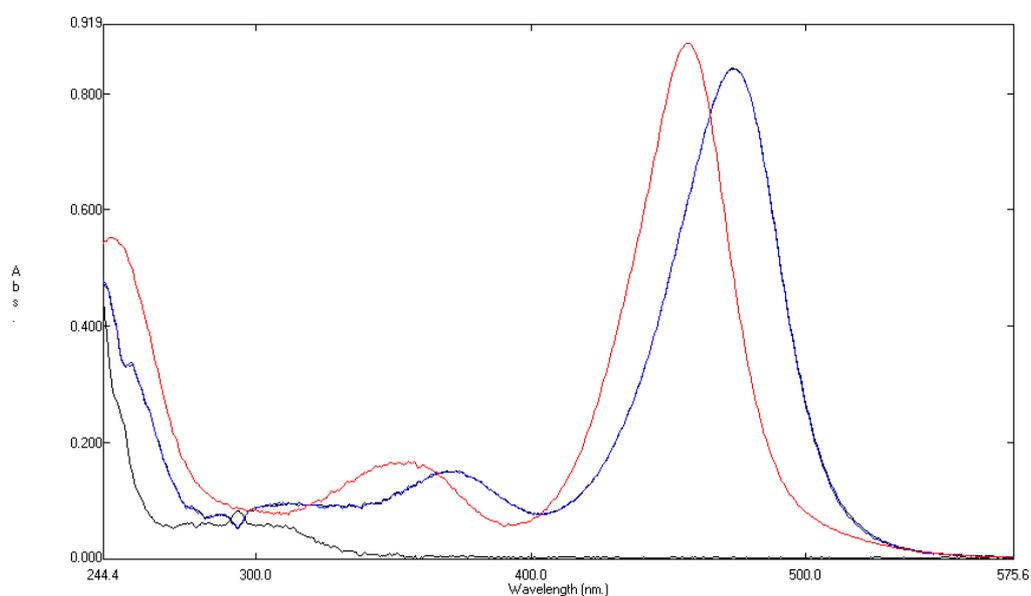


Figura 6.29. Espectros de absorción de DTF **3c** (rojo), AgNO_3 (negro) y solución de ambos: $[\text{DTF}] = 2,11 \cdot 10^{-5}$ M y $[\text{Ag}^+] = 8,6 \cdot 10^{-3}$ M (azul).

De un modo similar, cuando una solución acuosa de HAuCl_4 es puesta en contacto con la solución de DTF **3c** en acetonitrilo, se observa

interacción con el oro. Sin embargo en este caso, la banda de absorción a 459 nm comienza a decrecer en intensidad concomitantemente con la aparición de una nueva banda a 490 nm y un aumento en la intensidad de la banda a 383 nm, en el tiempo (**Figura 6.30**). Estos cambios podrían responder a la formación de una nueva especie acomplejada, más que a una simple interacción del metal con el DTF. El tiempo en el cual se produce este cambio, es demasiado largo como para que se trate de un acomplejamiento del oro por parte del ligando DTF; sin embargo la nueva banda podría corresponderse con la absorción del plasmón de Au en nanopartículas, formadas, en este caso, por la reducción del oro y la oxidación del compuesto orgánico. Esta banda característica en dichas nanopartículas se encuentra a 520 nm; pudiendo este máximo variar con el tamaño de la partícula.

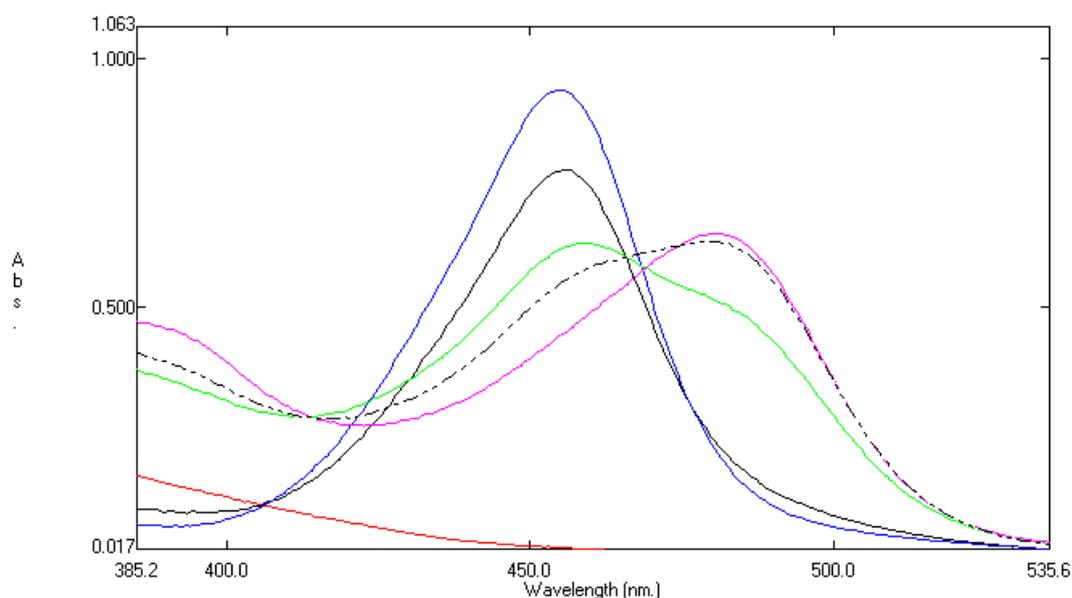


Figura 6.30. Espectros de absorción UV-Vis. **Rojo** = HAuCl_4 en ACN, **azul** = DTF **3c** en ACN, **negro** = solución a los 5 minutos, **verde** = solución a 15 minutos, **negro cortado** = solución luego de 1 hora y **violeta** = solución a las 4 hs de preparada. Concentraciones finales medidas $[\text{HAuCl}_4] = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{DTF}] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Interacciones con Paladio. PdCl_2

Una vez agregada la solución acuosa de PdCl_2 , sobre el DTF **3c**, en acetonitrilo, se produce un corrimiento batocrómico en la banda de absorción a 459 nm, de 20 nm aproximadamente, lo que podría atribuirse

a la formación de un complejo entre el DTF y el paladio. Sin embargo se observa también un decrecimiento en la intensidad de dicha banda con el tiempo (**Figura 6.31**). Esto podría deberse, a un segundo proceso que sufre el complejo organometálico una vez formado, por ejemplo hidrólisis del grupo ditioéster por el agua del medio de reacción.

Para verificar esta hipótesis, se utilizó como solvente ACN 100%, encontrando que la banda del complejo ya formado es estable en el tiempo (**Figura 6.32**).

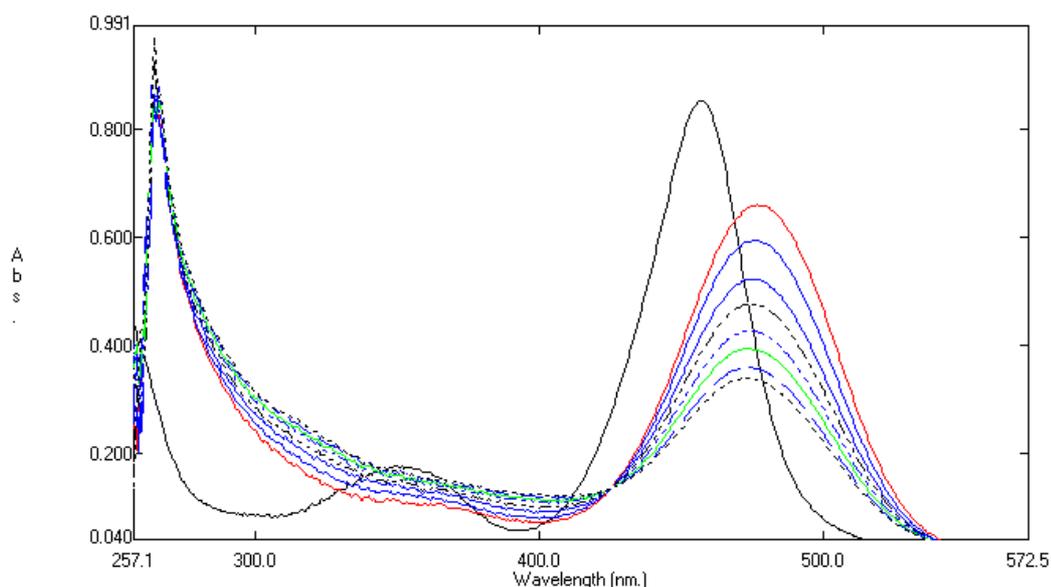


Figura 6.31. Espectros de absorción UV-Vis. Negro = DTF **3c**, rojo = 2' de mezclados, línea punteada negra = 45' de mezclados. [DTF] = $2,11 \cdot 10^{-5}$ M y $[Pd^{+2}] = 3,02 \cdot 10^{-3}$ M. Solvente utilizado: ACN/agua 50:50 V/V.

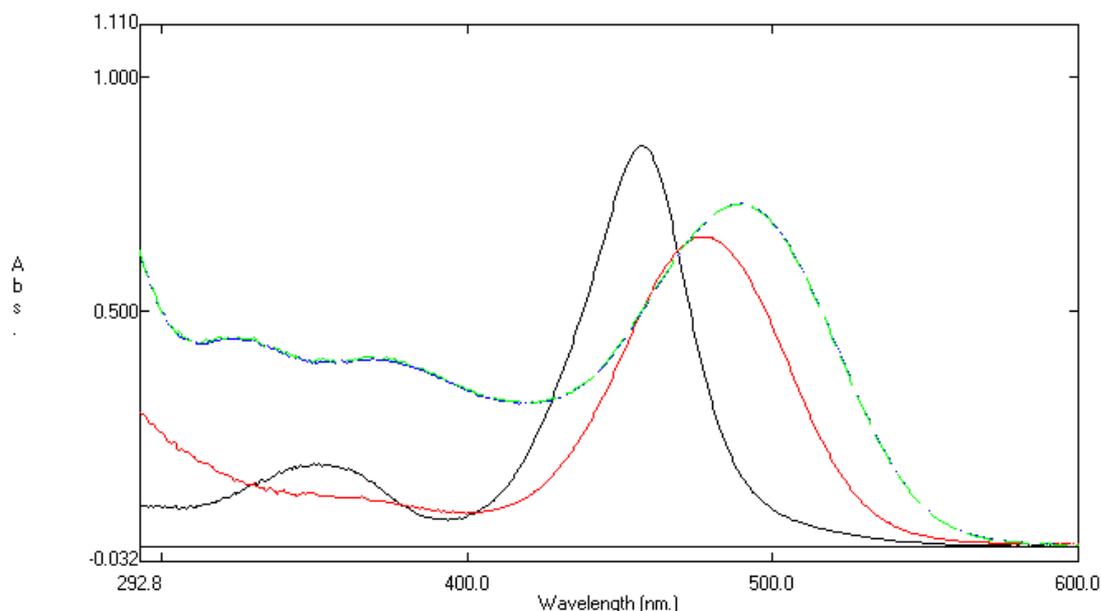


Figura 6.32. Espectros de absorción UV-Vis. Negro = DTF 3c, rojo = 2' de mezclados ACN-H₂O, azul = 2' de mezclados ACN 100%, verde = 30' ACN 100%.

Una vez establecida la interacción entre el DTF y el Pd, y obtenido un complejo estable; se decidió estudiar el efecto de esta complejación en el equilibrio de isomerización y las velocidades de dicho proceso.

Para ello en primer lugar se determinó la k_{obs} de la complejación. Se agregaron 0,4 mL de una solución de PdCl₂ $4,40 \cdot 10^{-3}$ M y 50 μL de DTF 3c (R^1 = tiociclopentilo) $1,55 \cdot 10^{-3}$ M y se enrasó la cubeta a 2,95 mL con CHCl₃. Se tomaron sucesivos espectros en el tiempo y los resultados se muestran a continuación (**Figura 6.33**).

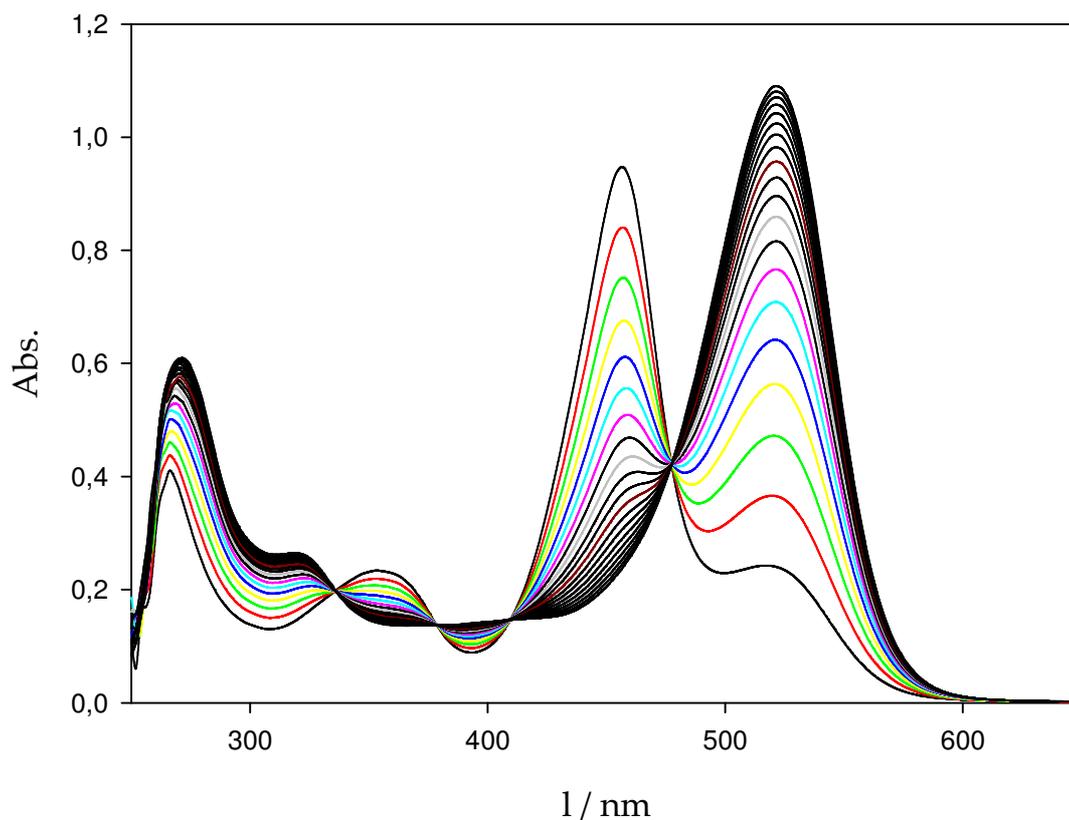


Figura 6.33. Espectros de absorción UV-Vis, adquiridos en el tiempo (600 s, en total). $[DTF\ 3c]=2,62 \cdot 10^{-5}\ M$ y $[Pd^{+2}]=5,96 \cdot 10^{-4}\ M$.

La k_{obs} de la complejación encontrada a 300K en cloroformo, fue de $(2,004 \pm 0,002) \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$, a partir de una mezcla de isómeros en equilibrio del DTF.

Se decidió evaluar las diferencias en dicha constante de complejación a distintos tiempos de isomerización del ditiafulveno. Para ello se agregaron a la cubeta, las mismas cantidades de DFT **3c** ($R^1 =$ tiociclopentilo) y Pd que en la experiencia anterior pero a distintos tiempos de preparada la solución de ditiafulveno, de modo que el agregado de Pd, fuera realizado a distintas proporciones de isómeros. Los resultados se muestran en la siguiente tabla (**Tabla 6.7**).

Tabla 6.7. Resultados obtenidos al evaluar las constantes de velocidad observadas para el proceso de complejación, partiendo de distintos tiempos de comenzada la isomerización del DTF.

Tiempo / s	% Isómero Z	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
60	0,3	$1.52 \cdot 10^{-2}$
2100	9,3	$1.71 \cdot 10^{-2}$
9000	29,3	$1.83 \cdot 10^{-2}$
50000	49,7	$2.00 \cdot 10^{-2}$

Una vez obtenidos los valores de las k_{obs} , se graficaron en función del tiempo de isomerización del derivado DTF **3c**, con el objeto de establecer si el proceso de complejación es más rápido, a medida que aumenta la proporción del *isómero Z* en solución.

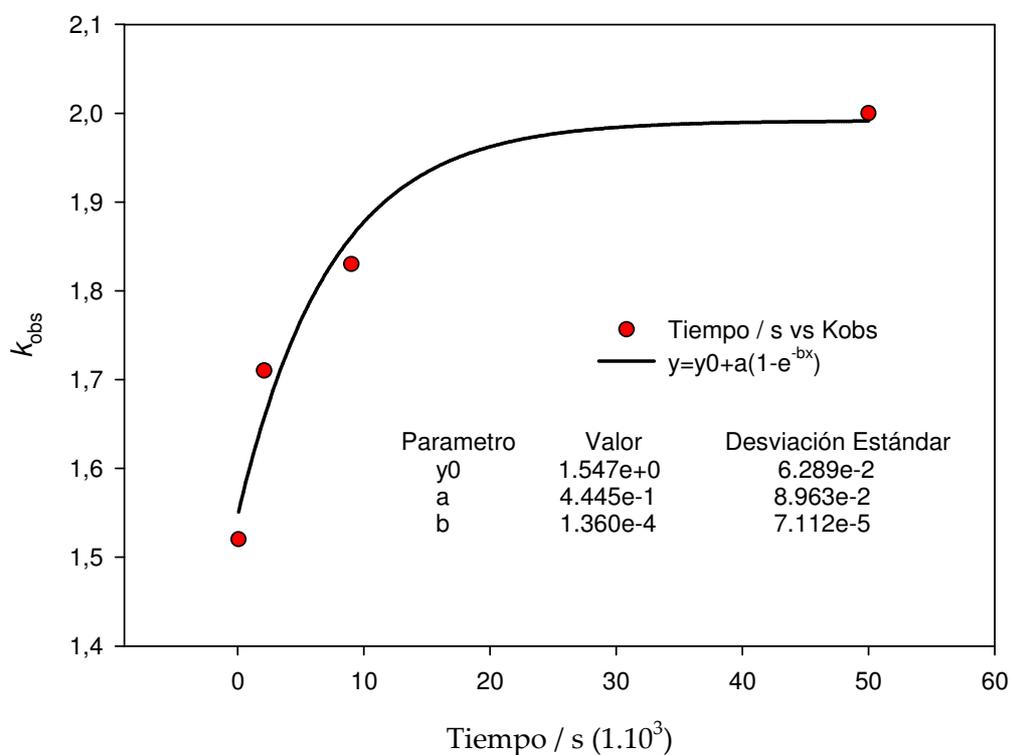


Figura 6.34. Valores obtenidos para k_{obs} , en función del tiempo de isomerización del derivado DTF **3c**.

En la **Figura 6.34**, se observa que la velocidad de reacción para el proceso de complejación, aumenta con un aumento en la proporción del *isómero Z* en el medio; lo cual podría indicar que el Pd^{+2} se acompleja más fácilmente con el *isómero Z* del DTF.

Es interesante notar además que se alcanza una velocidad máxima para el proceso de complejación, cuando la proporción de cada isómero presente es cercana al 50% (2,8 hs aproximadamente).

Efecto de complejación con Pd sobre las isomerizaciones.

Para observar el efecto de la complejación con Pd en la velocidad de isomerización de los derivados, se agregaron las mismas cantidades de Pd y DTF **3c** ($\text{R}^1 = \text{tiociclopentilo}$) en cloroformo. Se adicionó la cantidad de paladio correspondiente disuelto en ACN, a una cubeta con la solución de este último, recién preparada y se tomaron espectros UV-Vis en el tiempo (**Figura 6.35**).

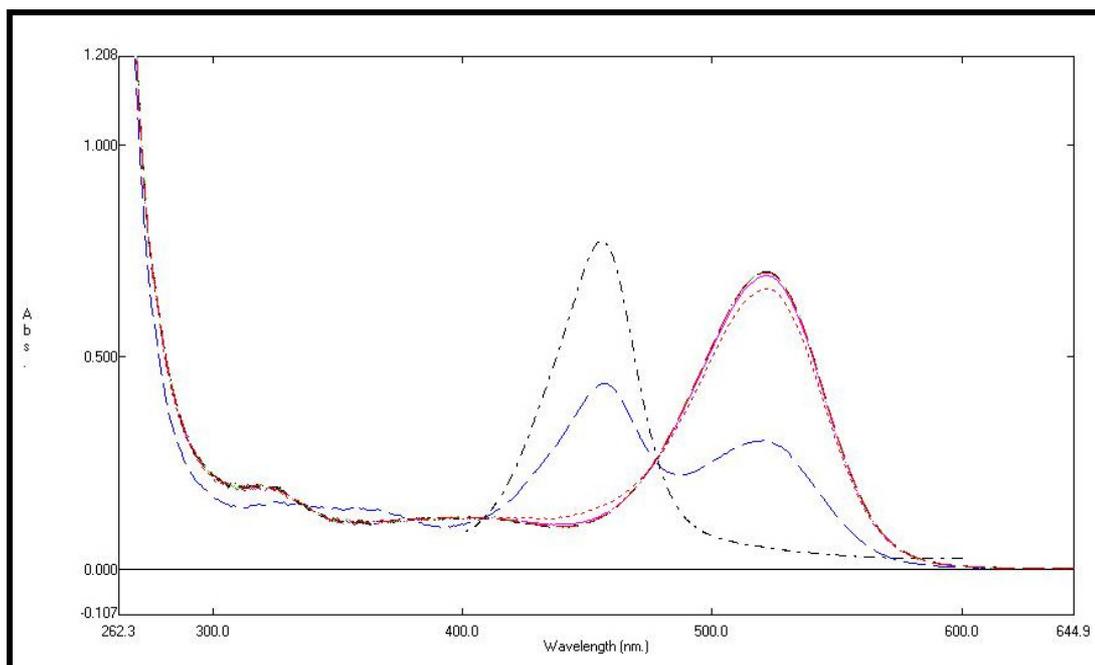


Figura 6.35. Espectros de absorción UV-Vis, adquiridos en el tiempo, una vez mezclados los sustratos: negro punteado = DTF **3c**, azul cortado = 2' de mezclados, rosa = 5' y el resto = 2,5 hs. $[\text{DTF } 3\text{c}] = 2,62 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ y $[\text{Pd}^{+2}] = 5,96 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

La reacción de complejación puede ser observada a simple vista por un cambio de color en la solución (**Figura 6.36**).

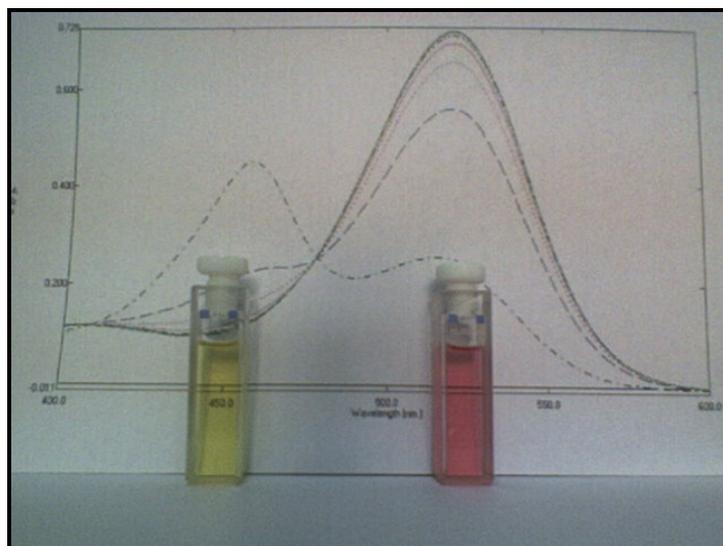


Figura 6.36. Cambio de color en la solución medida, asociado al proceso de complejación del DTF **3c** con Pd^{2+} .

Una vez terminado el proceso de complejación no se observan cambios en el espectro, por lo que se podría pensar que, el proceso de isomerización se hace mucho más rápido en presencia de Pd; o que la isomerización no tiene lugar bajo estas condiciones, o simplemente el espectro de absorción para ambos isómeros es igual.

Se propuso estudiar el mismo proceso por resonancia magnética nuclear de protones. Para ello se agregó 0,1 mL de PdCl_2 en acetonitrilo $3 \cdot 10^{-5}$ M, a una solución en CDCl_3 de DTF **3c** en equilibrio de isómeros (*solución A*) y la misma cantidad a otra solución de DTF pero sólo con el isómero *E* presente (*solución B*).

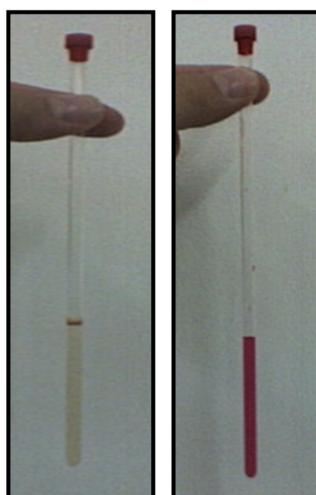


Figura 6.37. Se observa que bajo las condiciones en las que fueron preparadas ambas soluciones, el Pd se acompleja con el derivado DTF (ver cambio de color en las soluciones). Como consecuencia, de la formación de complejo y de la presencia de acetonitrilo, las señales correspondientes a los ^1H vinílicos de ambos isómeros se desplazan hacia la región de los protones aromáticos, solapándose con las señales aromáticas y haciendo difícil su asignación.

Para eliminar la presencia de acetonitrilo en la solución, se agregaron a ello se una agregó a solución en CDCl_3 de mezclas de isómeros de DTF **3c** en equilibrio, 1 mg de PdCl_2 sólido, y se analizaron los cambios espectrales. A continuación se muestran los distintos espectros adquiridos en el tiempo (**Figura 6.38**), en los cuales se observa también el solapamiento de señales.

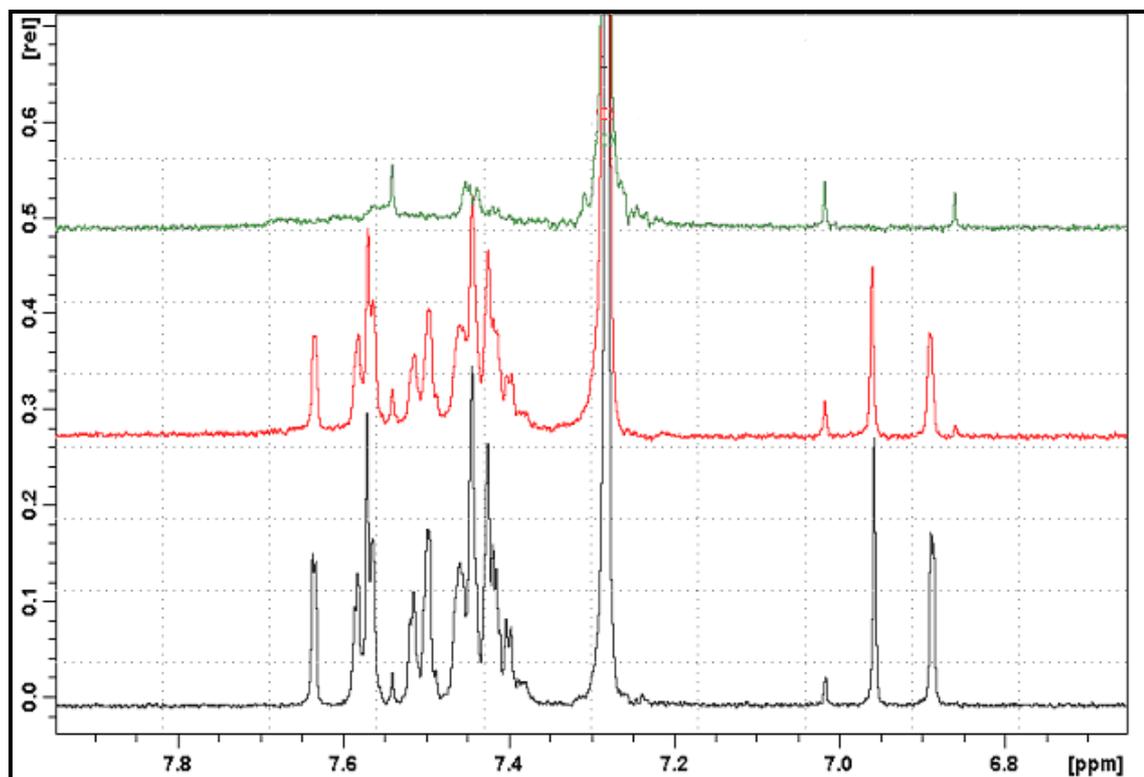


Figura 6.38. Negro: región de protones vinílicos/aromáticos, en el espectro de RMN ^1H de la mezcla de isómeros en equilibrio; rojo: mezclas de DTF en equilibrio y Pd, a los 5 días de preparada y verde: a los 7 días de preparada.

Los resultados hasta aquí presentados no son concluyentes respecto del sitio de coordinación del metal en el DTF o si la formación del complejo permite seleccionar alguno de los dos isómeros del compuesto. Sin embargo ponen de manifiesto la gran capacidad de los heterociclos para coordinarse con Pd.

6.4. Conclusiones

Teniendo en cuenta la importancia de la determinación de la movilidad electrónica en los derivados DTF, para sus posibles aplicaciones como materiales NLO-foros; se logró mediante resultados obtenidos, establecer la importante contribución al híbrido de resonancia de las estructuras zwitteriónicas, no solo en estos derivados sino también en los derivados tritona.

Las constantes de velocidad observadas pudieron ser determinadas, con buena precisión y mediante una metodología sencilla. A una temperatura de 300K, y en CDCl_3 , se encontraron valores de k_{obs} para el proceso, del orden de 10^{-4} s^{-1} , para derivados con $\text{R}^1 = \text{tioalquilo}$; variando éstos muy poco entre los distintos derivados. Para los derivados DTF con $\text{R}^1 = \text{tiofenilo}$ o metilo, los valores de las constantes son del orden de 10^{-3} s^{-1} , sin embargo, estas diferencias encontradas en las velocidades de isomerización de los DTF, entre derivados con sustituyentes de distinta naturaleza, no puede ser atribuida exclusivamente al orden de enlace encontrado para el doble enlace que rota en la reacción, debido a que también existe una diferencia importante en cuanto a su tendencia de autoagregación.

El proceso de isomerización procede con una energía de activación de 13 Kcal/mol, siendo ésta la razón de que ocurra espontáneamente a temperatura ambiente cuando es disuelto el cristal del derivado.

Se determinó la presencia de pequeños agregados moleculares para los anillos DTF, en un solvente orgánico, como cloroformo y se pudo observar mediante una técnica moderna con los experimentos difusionales DOSY, las diferencias en las tendencias de agregación de los distintos DTF, siendo mayores en el caso de los derivados tioalquílicos respecto de los tioarílicos o tiocetonas.

Si bien, se encontró que los DTF libres del resto metálico, cristalizan selectivamente al isómero E, por simple evaporación del solvente. Este comportamiento no responde a una diferencia en la estabilidad entre ambos isómeros, sino que se relaciona con las interacciones intermoleculares presentes en los agregados o monómeros.

Los DTF estudiados forman complejos organometálicos con metales tales como Ag^+ , Au^{+3} , Pd^{+2} , lo que podría representar una propiedad con interesantes aplicaciones, en el campo de los nanodispositivos.

6.5. Procedimientos Experimentales

Equipos utilizados

Las mediciones cinéticas y la determinación de las constantes de equilibrio fueron realizadas en un equipo de resonancia magnética nuclear Bruker de 200 MHz consola analógica y de 400,16 MHz Advance II Ultrashield, equipado con una unidad de temperatura variable (VTU) y una sonda de 5 mm con bobina de gradiente en el eje Z. El software Topspin 2.0 fue utilizado para el procesado de los espectros.

Los espectros de absorción UV-Visible fueron realizados en un espectrómetro Shimadzu UV-2101PC, con una celda de paso óptico de 1 cm y a temperatura constante ($\pm 0,1$).

Materiales empleados

Los derivados ditiafulvenos, fueron sintetizados en el laboratorio como se menciona en los capítulos precedentes y caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H y ^{13}C . Para algunos compuestos, se realizaron también masas de alta resolución y rayos X. El CDCl_3 , fue obtenido en Aldrich. 99,9% deuterado, estabilizado con láminas de plata. CHCl_3 y demás solventes utilizados fueron obtenidos comercialmente, y purificados según las técnicas descritas en literatura¹⁹.

6.5.1 Fenómeno de agregación y determinación de constantes de velocidad observadas en el proceso de isomerización

Determinaciones cinéticas (sin condiciones de disolución previa)

Los cristales del isómero *E* de partida para cada derivado, fueron disueltos en 0,6 mL de CDCl_3 termostatzado a la temperatura de medición, en el tubo de RMN. Durante el proceso de isomerización los espectros de RMN ^1H fueron adquiridos a 300K, controlados mediante la unidad de temperatura variable (VTU) del equipo. Las integrales de las señales correspondientes a ambos isómeros, fueron realizadas con el programa *multi_integ3*, incorporado en el software Topspin 2.0 de Bruker Biospin y normalizadas con el área de la señal residual de CHCl_3 en

¹⁹ D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* (2nd ed). Pergamon Press, New York, 1982.

CDCl₃. Las constantes de velocidad observadas, fueron obtenidas mediante el ajuste de las áreas normalizadas en función del tiempo a la **Ecuación 6.4**.

$$y = y_0 + ae^{-kt}$$

Ecuación 6.4

Espectros de RMN difusionales

Los espectros DOSY, fueron adquiridos a temperatura constante (300K), con una fuerza máxima de gradiente de 0,055 T/m. Se utilizaron bobinas bipolares de gradiente con una duración total de 2-5 ms. Los *delays* de recuperación de gradiente fueron 0,1-1 ms y los tiempos de difusión entre 20 y 60 ms. El campo gradiente, fue linealmente incrementado en 32 pasos, resultando en una atenuación del 95% del espectro de RMN ¹H.

Espectros de RMN difusionales DOSY, descripción de la técnica.

La técnica permite medir difusiones traslacionales de las especies presentes aplicando un gradiente de campo magnético pulsado, a lo largo del eje Z de la muestra. Una vez aplicado este gradiente, se deja difundir a las moléculas durante un tiempo Δ , y se vuelve a aplicar otro gradiente de reenfoque (**Figura 6.39**).

Una vez que las moléculas difunden, sólo es posible reenfocar aquellas en las que coincide el segundo gradiente en dirección y módulo pero tiene sentido opuesto, respecto del primero aplicado, por lo que la intensidad residual de las señales es proporcional a la constante difusional (D) de la molécula. El receptor integra sobre el volumen total de la muestra y el resultado de la atenuación de la intensidad depende de los parámetros del gradiente aplicado y del tiempo de difusión Δ (**Ecuación 6.5**, : **I** = intensidad observada, **I₀** = intensidad inicial, sin atenuación, γ = constante giromagnética = 26751 rad/G.s, para ¹H, **G** = Potencia del gradiente, [G/cm], **D** = coeficiente de difusión, **δ** = Duración de los gradientes (aprox. 1,000 ms), **Δ** = Tiempo de difusión).

$$I = I_0 e^{\left[(-\gamma G \delta)^2 \cdot (\Delta - \frac{\delta}{3})\right] \cdot D}$$

Ecuación 6.5

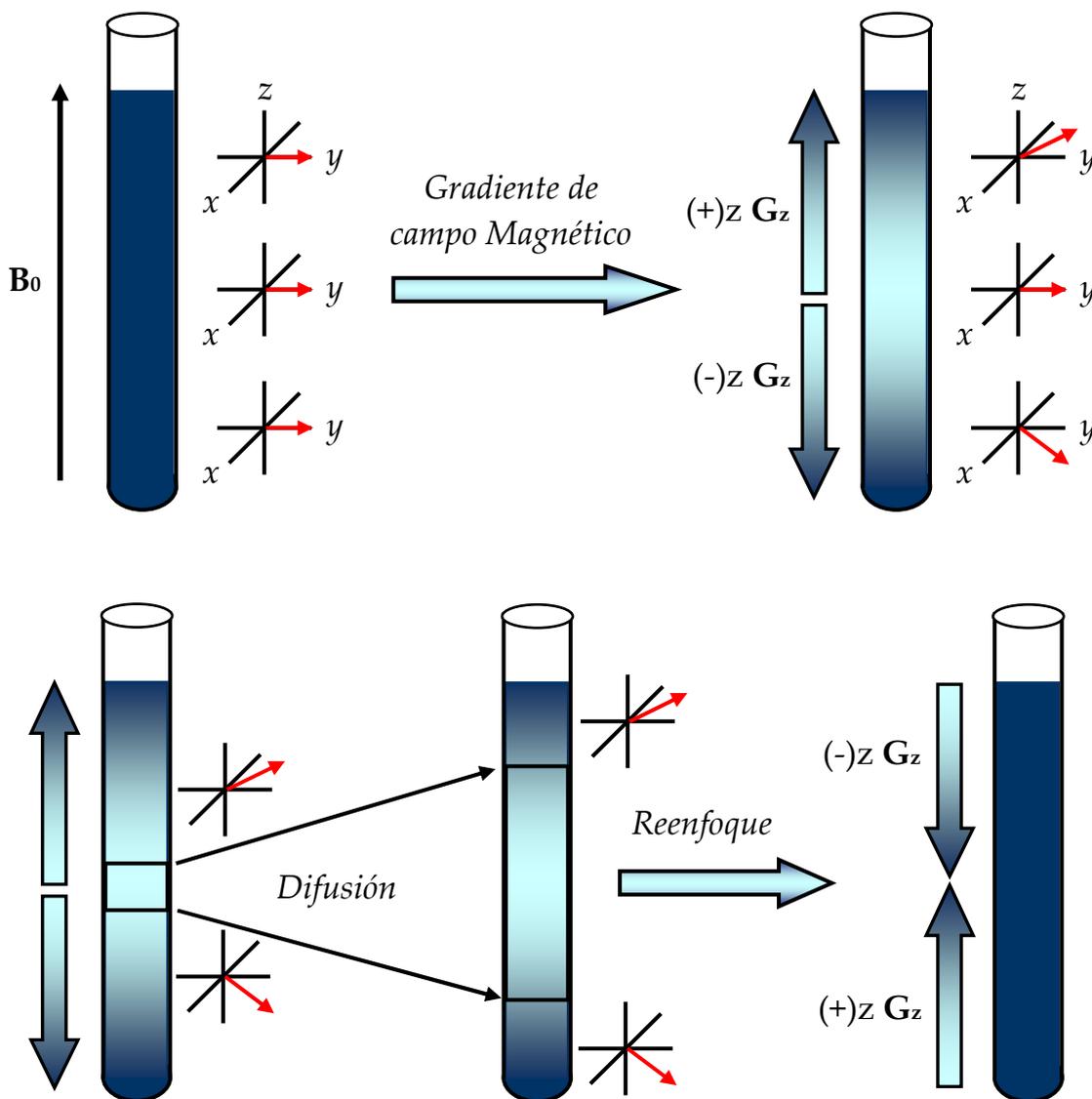


Figura 6.39. Arriba: aplicación del pulso gradiente y su efecto en el vector magnetización de los espines nucleares. Abajo: pulso gradiente de reenfoque luego de transcurrido el tiempo de difusión Δ .

Para un experimento en particular: γ , G , δ y Δ son constantes, por lo que la Ecuación 6.5, se puede simplificar como sigue (Ecuación 6.6, donde Q es una constante).

$$I = I_0 e^{-DQ}$$

Ecuación 6.6

Asumiendo una forma esférica de la molécula, el coeficiente de difusión D se describe por la ecuación de Stokes-Einstein de la siguiente forma (**Ecuación 6.7**, k = constante de Boltzman, T = temperatura, η = viscosidad, r_s = radio hidrodinámico):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r_s}$$

Ecuación 6.7

Determinaciones cinéticas (condiciones de disolución previa)

Los cristales del *isómero E* de partida para cada derivado, fueron disueltos en 0,5 mL de CDCl_3 a 15 °C, temperatura a la cual fue determinado que el proceso de isomerización se da muy lentamente (a los fines prácticos es despreciable la cantidad de *isómero Z* formado). Luego de 30 minutos a esta temperatura se tomó una alícuota de 0,1 mL y se la llevó a un volumen final de 0,6 mL con CDCl_3 termostatzado a la temperatura de medición, en el tubo de RMN. Durante el proceso de isomerización los espectros de RMN ^1H fueron adquiridos a 300K, controlados mediante la unidad de temperatura variable (VTU) del equipo. Las integrales de las señales correspondientes a ambos isómeros, fueron realizadas con el programa *multi_integ3*, incorporado en el software Topspin 2.0 de Bruker Biospin y normalizadas con el área de la señal residual de CHCl_3 en CDCl_3 . Las constantes de velocidad observadas, fueron obtenidas mediante el ajuste de las áreas normalizadas en función del tiempo.

6.5.2. Determinación de la energía de activación para el proceso observado

Para determinar el valor de E_a para el proceso de isomerización, se determinaron las constantes de velocidad a distintas temperaturas, de modo de obtener la barrera de activación a partir de la pendiente del gráfico de $\ln k_{\text{obs}}$ vs la recíproca de la temperatura (**Ecuación 6.8**). Se

utilizó, un baño termostático para controlar la temperatura del solvente utilizado en la disolución de los cristales, y la unidad de control de temperatura del equipo de RMN (VTU: Variable Temperature Unit), para controlar la misma durante las sucesivas mediciones.

$$k_{obs} = A.e^{Ea/RT}$$

$$\ln k_{obs} = \ln A - Ea / RT$$

$$\ln k_{obs} = -\frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Ecuación 6.8: $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

6.5.3 Cálculos computacionales y orden de enlace en DTF 3

Métodos Computacionales. Los cálculos computacionales fueron realizados con el software GAUSSIAN 03, sobre plataforma Windows. Las optimizaciones de geometría, los orbitales NBO y los órdenes de enlace fueron calculados con el método del funcional de la densidad (DFT) a través del funcional híbrido B3LYP, con un nivel de teoría 6-31+G*, en todos los casos. Los estados excitados fueron caracterizados con el método del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT), con el mismo nivel de teoría.

6.5.4 Interacciones de DTF 3, con diferentes metales

Interacciones con sales de Oro: HAuCl₄

Se agregaron a una cubeta de 1 cm de paso óptico, 80 µl de una solución de DTF (**R**¹ = tiociclopentilo) en acetonitrilo de concentración 0,89 mM y se agregaron 3 mL de ACN. Luego se realizaron sucesivos agregados (50 y 130 µL sucesivamente), de una solución de HAuCl₄, alcanzándose las concentraciones mostradas al pie de la **Figura 6.30**.

Interacciones con Paladio: PdCl₂

Se agregaron 0,4 mL de una solución en acetonitrilo de PdCl₂ de concentración 22,66 mM y 80 µL de DTF (**R**¹ = tiociclopentilo), en

diclorometano, 0,79 mM, y se agregaron a 3 mL de una mezcla ACN/H₂O (50:50). Las concentraciones finales alcanzadas se muestran al pie de la **Figura 6.31**.