

NUEVA VÍA DE GENERACIÓN DE RADICALES ANIONES DERIVADOS DE 1,2,5-TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDOS

Nelson Rodríguez Arroyo¹, José A. Caram¹, María V. Mirífico^{1,2}

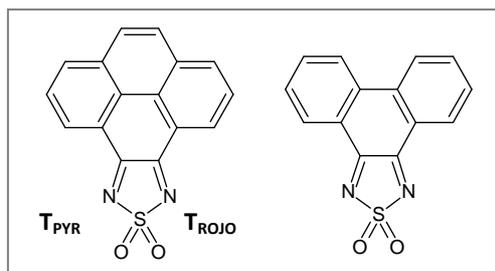
¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CCT La Plata-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calle 64 y Diag. 113 s/n, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), calles 1 y 47, 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

nel@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Radical Anión, 1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxidos, Fotoquímica

En la actualidad hay un creciente interés en el estudio de compuestos orgánicos aceptores de electrones capaces de acumular o transportar carga eléctrica, aplicables en semiconductores, imanes orgánicos, etc [1]. Sin embargo, la mayoría de éstos tienen la desventaja de ser sensibles al aire y a la humedad y/o son estables únicamente a bajas temperaturas [2]. Este trabajo presenta los resultados obtenidos en la acumulación de radicales aniones (**ARS⁻**) derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (**TDZ**) 3,4-disustituido con un sistema electrónico- π conjugado y extendido.



El estudio del comportamiento voltamperométrico cíclico (*VC*), mostró que **TPYR** y **TROJO** [3,4] son electroactivos a potenciales catódicos E_{pc1} ca. -0,5 V (vs Ag^0/Ag^+). Este pico de reducción corresponde al primer proceso de transferencia de carga ($TPYR + e^- \rightarrow TPYR^{\cdot-}$). A menor potencial se observa una nueva etapa de reducción, E_{pc2} ca. -1,2 V (vs Ag^0/Ag^+), correspondiente al proceso $TPYR^{\cdot-} + e^- \rightarrow TPYR^{2-}$. Estos resultados evidenciaron la capacidad que poseen **TPYR** y **TROJO** para formar **ARS⁻** estables en solución de solventes apróticos secos.

Se prepararon **TPYR⁻** y **TROJO⁻** por reducción química con LiCN y electrólisis a potencial controlado (EPC, E_{apl} ca. -0,7 V vs Ag^0/Ag^+) de **TPYR** y **TROJO** en solución de solventes apróticos. Los rendimientos molares de **TPYR⁻** y **TROJO⁻** preparados por ambos procedimientos se estimaron por *VC* según el método descrito por Dermortier et al [5]. Los rendimientos para ambos **ARS⁻** fueron buenos. Los **ARS⁻** se caracterizaron por *VC*, UV-Vis y espectroscopía de resonancia paramagnética (EPR). Estas técnicas permitieron evidenciar la formación de los **ARS⁻** como su estabilidad frente al agua y el oxígeno.

Se observó que los **TDZ** en solución de solventes apróticos presentaron un inusual comportamiento frente a la luz. Se inició el estudio del comportamiento fotoquímico y se enfocó hacia la búsqueda de una nueva vía de obtención de **ARS⁻** derivados de **TDZ**.

Los espectros UV-Vis y de fluorescencia de **TDZs** permitieron elegir condiciones adecuadas de irradiación a las diferentes longitudes de onda (λ) de emisión (254, 300, 350 y 200-800 nm). Las fotólisis se

monitorearon en el tiempo y los **ARS⁻** se caracterizaron por UV-Vis, *VC* y EPR. Se observó un efecto de la naturaleza del solvente. **TDZs** en solución de DMF, DCM, ACN, y DMSO por irradiación con luz de 300 y 350 nm descomponen sin generar **ARS⁻**. **TDZs** en solución de DMSO, DCM y ACN presentan un comportamiento similar al ser irradiados con lámparas de 254 y 200-800 nm. Sin embargo, **TDZs** forman **ARS⁻** al ser irradiados con lámparas de 254 y 200-800 nm en solución de DMF. Las fotólisis realizadas con una lámpara policromática (200-800 nm) dieron mayor rendimiento de **ARS⁻**.

REFERENCIAS.

- [1] Z.V. Todres, *Ion-Radical Organic Chemistry Principles and Applications*, second edition, Taylor & Francis Group, New York, **2003**.
- [2] J. Zienkiewicz, P. Kaszynski, "Experimental and theoretical studies of fused-Ring persistent [1,2,4]thiadiazinyl Radicals", *J. Org. Chem.*, **69**, **2004**, 7525-7536.
- [3] M.V. Mirífico, J.A. Caram, A.M. Gennaro, C.J. Cobos and E.J. Vasini, "Radical anions containing the dioxidated 1,2,5-thiadiazole heterocycle", *J. Phys. Org. Chem.*, **22**, **2009**, 964-970.
- [4] M.V. Mirífico, J. A. Caram, A.M. Gennaro, C. J. Cobos, and E. J. Vasini, "Radical anions containing the dioxidated 1,2,5-thiadiazole heterocycle Part II", *J. Phys. Org. Chem.*, **24**, **2011**, 1039-1044.
- [5] A. Demortier, and C. Jehoulet, "Digital simulation of cyclic voltammetric curves when the oxidized and the reduced forms of a redox couple are present in solution", *J. Electroanal. Chem.*, **283**, **1990**, 15-33.