

ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE NUEVOS DERIVADOS DE 1,2,5-TIADIAZOL 1,1-DIÓXIDO CON SUSTITUYENTES ELECTRÓN ATRAYENTES

Julyleth Paola Jiménez Macías¹, Jose Alberto Caram¹ y María Virginia Mirífico^{1,2*}

¹Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-CCT-La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, (1900) La Plata, Argentina, ² Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UNLP, calles 1 y 47, (1900) La Plata, Argentina.

* mirifi@inifta.unlp.edu.ar

INTRODUCCIÓN

Los *tiadiazoles* corresponden a un grupo de compuestos heterocíclicos que desempeñan un rol importante en química orgánica sintética, en medicina, en agroquímica y además, se ha enfatizado el importante valor de estas unidades estructurales para la generación de materiales orgánicos conjugados tipo-n¹. Los derivados del isómero *1,2,5-tiadiazol* dioxidados a nivel del átomo de S se caracterizan por ser compuestos aceptores de electrones y actuar como reactivos electrofílicos debido a la presencia en su estructura del grupo >NSO₂N<. Estudios previos sobre derivados 1-óxido y 1,1-dióxido 3,4-disustituídos de 1,2,5-tiadiazol confirman que estos compuestos experimentan cambios interesantes en sus propiedades electrónicas de acuerdo a la naturaleza de los sustituyentes que los convierten en candidatos opcionales para el diseño, desarrollo y fabricación de una amplia gama de materiales orgánicos funcionales, Las aplicaciones incluyen diodos emisores de luz (OLEDs), transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) y dispositivos fotovoltaicos (VPLs)²⁻⁶.

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización espectroscópica, comportamiento electroquímico y el estudio de las propiedades electrónicas de nuevos derivados de fenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**T**, **Figura 1**) con sustituyentes electrón atrayentes: 2-iodofenantro (**TI**) y 2,7-diiodofenantro[9,10-c]1,2,5-tiadiazol-1,1-dióxido (**TI₂**).

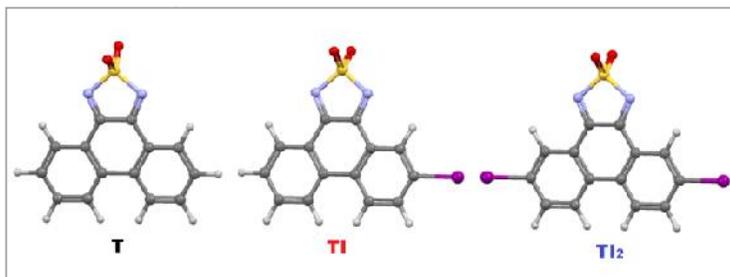
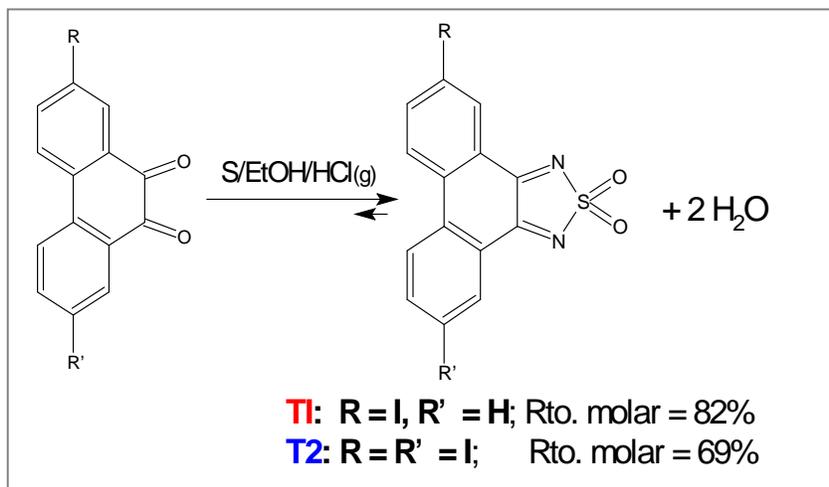


Figura 1. Estructura molecular de **T**, **TI**, **TI₂**

EXPERIMENTAL

Los experimentos de síntesis se realizaron por yodación (SEA) del precursor 9,10-fenantrenoquinona siguiendo los lineamientos detallados en la literatura⁷ y condensación del producto de la reacción con sulfamida⁸ (**Esquema 1**). Los productos de reacción se caracterizaron por espectroscopía UV-VIS, FT-IR (KBr), RMN (¹H, ¹³C) y voltamperometría cíclica (VC). La optimización de la geometría y los valores de energía para los orbitales frontera HOMO-LUMO para **T**, **TI** y **TI₂** se obtuvieron a partir de cálculos teóricos DFT usando como base **B3LYP/DGDZVP**.



Esquema 1. Ecuación general que interpreta a la reacción de síntesis de **TI** y **TI₂**

RESULTADOS

Los espectro FT-IR de **T**, **TI** y **TI₂** muestran bandas características para el estiramiento simétrico y asimétrico del grupo >SO₂ a 1330 y 1140 cm⁻¹. Los V_sC_s exhiben características similares a aquellas observadas por el grupo de trabajo en el estudio previo de otros derivados^{4,6}. Se observan dos cuplas de reducción reversibles con un desplazamiento a potenciales más anódicos según el número de sustituyentes electrón atrayente. **T**, **TI** y **TI₂** muestran su primer pico de reducción a -0,67; -0,58 y -0,50 V (vs. Ag⁰/Ag⁺), respectivamente (**Figura 3a**). En la primera etapa de transferencia electrónica se generan los aniones radicales correspondientes (**T** + e⁻ = **T⁻**). Los espectros de absorción UV-Vis de **T**, **TI** y **TI₂** en solución de DMF (**Figura 3b**) presentan tres máximos de absorción. Una banda aguda a mayor energía entre 270-310 nm, un máximo de absorción intermedio a 345 nm y una banda ancha de menor energía centrada en 450 (**T**), 465 (**TI**) y 470nm (**TI₂**). Las bandas de absorción UV-Vis para los derivados yodados **TI** y **TI₂** se encuentran desplazadas hacia el rojo con respecto al tiadiazol sin sustituir con halógeno.

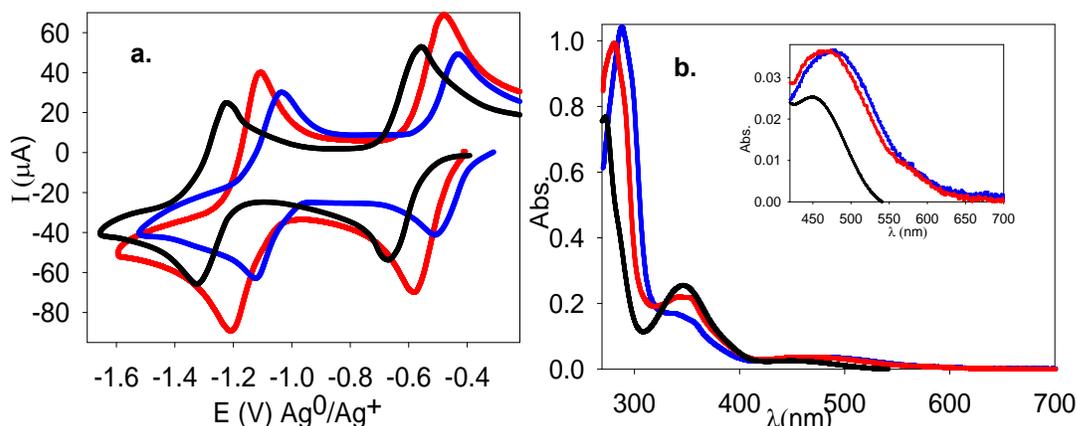


Figura 3. a. VC T: (—) (1,25 mM); TI (—) y TI₂ (—) (2,99mM); v = 200 mV/s; solvente: DMF; electrolito soporte: NaClO₄ (0,1M). **b.** UV-Vis de T: (—) (1,25x10⁻² mM); TI (—) y TI₂ (—) (2,90x10⁻² mM) en solución de DMF.

Se estimaron los niveles de energía para los orbitales moleculares HOMO-LUMO y el *band gap* óptico a partir de las medidas VC y UV-Vis, y se compararon con los obtenidos a partir de cálculos DFT (Tabla 1).

Tabla 1. Propiedades electrónicas para T, TI y TI₂.

Compuestos	$E_{1/2}(T + e = T^{\cdot-})^a$ (V)	E_{LUMO}^b (eV)	DFT ^c		Abs ^d (nm)	E_{opt}^e (eV)	DFT
			E_{LUMO} (eV)	E_{HOMO} (eV)			E_{opt}^f (eV)
T	-0,572	-4,23	-3,81	-7,19	530	2,34	3,38
TI	-0,482	-4,31	-3,96	-7,04	578	2,14	3,08
TI₂	-0,417	-4,38	-4,10	-6,89	603	2,05	2,79

^a $E_{1/2} = (E_{pc} - E_{pa})/2$
^b $E_{LUMO} = -(4.8 + E_{1/2})$ eV.⁶
^c cálculos teóricos DFT usando el método B3LYP/DGDZVP.
^d extrapolación de la banda de menor energía del espectro de absorción.⁶
^e $E_{opt}(eV) = 1240 / (\text{nm})$ (Experimental)
^f $E_{opt}(eV) = E_{HOMO} - E_{LUMO}$ (Teórico)

CONCLUSIONES

Se ha comprobado que la introducción de sustituyentes electrón atrayentes en los restos aromáticos de las posiciones 3,4- del heterociclo causa una serie de cambios en las propiedades electrónicas de los derivados de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido. Los más relevantes son los desplazamientos a potenciales más anódicos (0,155 V) de la primera cupla de reducción, el desplazamiento hacia el rojo (73 nm) de la banda de absorción en la región correspondiente al visible y la disminución del *band gap* óptico (29 eV) según el número de sustituyentes.

REFERENCIAS

1. N. R. Arroyo, M. F. Rozas, P. Vázquez, G. P. Romanelli, M. V. Mirífico, "Solvent-Free Condensation Reactions To Synthesize Five-Membered Heterocycles Containing the Sulfamide Fragment", *Synthesis*, **2016**, *48*, A–I.
2. Y. Xie, Y. Shuku, M.M. Matsushita and K. Awaga, "Thiadiazole dioxide-fused picene: acceptor ability, anion radical formation, and n-type charge transport characteristics", *Chem. Commun*, **2014**, 4178- 4180.
3. D. Pinkowicz, Z. Li, P. Pietrzyk, and M. Rams, "Synthesis of -Extended Thiadiazole (Oxides) and Their Electronic Properties" *Cryst. Growth Des*, **14**, **2014**, 4878-4881.
4. J.A. Caram, S.L. Aimone, M.V. Mirífico, E.J. Vasini, "Reactions of 1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide derivatives with nitrogenated nucleophiles. Part 1- Addition of amines and amides to 3,4-difenyl-1,2,5-thiadiazole 1,1-dioxide", *J. Phys. Org. Chem*, **16**, **2003**, 220-225.
5. J.P. Jiménez, J.A. Caram, M. V. Mirífico, "2,7-dibromofenantro [9,10-c] 1,2,5-tiadiazol 1,1 -dióxido: síntesis, radical anión propiedades electroquímicas y ópticas" *Inv. Jov.* **3** (1) **2016**, 96-97.
6. T. Linder, E. Badiola, T. Baumgartner and T. C. Sutherland, "Synthesis of - Extended Thiadiazole (Oxides) and Their Electronic Properties", *Org. Lett*, **12**, **2010**, 4520- 4523.
7. Y. Ge & D. K. Smith, *Anal. Chem*, "Development of Chemical Sensors Based on Redox-Dependent Receptors. Preparation and Characterization of Phenanthrenequinone-Modified Electrodes", *Anal. Chem*, **72**, **2000**, 1860-1865.
8. J.B. Wright. "The Reaction of Sulfamide with - and -Diketones. The Preparation of 1,2,5-Thiadiazole 1,1-Dioxides and 1,2,6-Thiadiazine 1,1- Dioxides", *J. Org. Chem.*, **29**, **1964**, 1905-1909.