

*Universidad Nacional de La Plata  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Química*



Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P.

**"Estudios fisicoquímicos de algunos  
compuestos derivados del anillo 1,2,5-  
tiadiazol"**

*Silvia Lucía Aimone*

TESIS  
No 1001

1999

DONACION .....

▲ .....

Fecha

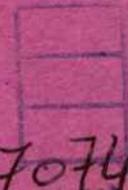
03-09-03

Inv. B.....

Inv.....

B.....

57074



Este trabajo de tesis fue realizado en el Laboratorio de Físicoquímica de Compuestos Orgánicos del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), bajo la dirección del Dr. Enrique Julio Vasini y la Dra. María Virginia Mirífico. Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

*A Isidro*

## ***Agradecimientos***

Agradezco a las siguientes personas e instituciones que hicieron posible la realización del presente trabajo de tesis:

- ❖ A la Dra. María Virginia Mirífico por haberme iniciado y formado en la investigación científica y haberme apoyado y acompañado en todo momento.
- ❖ Al Dr. Enrique Julio Vasini, quien me brindó su empuje, transmitió su energía y alegría hacia la investigación científica y que por sobretodo creyó en mí.
- ❖ Al Dr. José Caram por su generosidad al dedicarme incontables horas, intercambiando ideas y brindándome su invaluable colaboración.
- ❖ Al Dr. Alejandro Jorge Arvía, Director del Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) por haberme brindado el lugar de trabajo.
- ❖ Al Dr. Daniel Glossman y al Dr. Oscar Piro por la colaboración brindada en la realización e interpretación de los cálculos teóricos y los análisis cristalográficos, respectivamente.
- ❖ Al Dr. Eduardo Gros y a los miembros del UMYMFOR.
- ❖ A los Doctores Eduardo Bottani y Claudio Gervasi por brindarme su amistad y solidaridad.
- ❖ A la Master María Fernanda Rozas, mi compañera y amiga desde hace más de quince años, por escucharme y alentarme siempre.
- ❖ A mis compañeros y amigos del INIFTA: Dra. Esther Svartman, Ing. Ethel Flores, Dr. Jorge Llanos, Ing. Edgardo Fertitta y Lic. Gustavo Eyherabide.
- ❖ A la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC-BA) por el otorgamiento de sendas becas de estudio.
- ❖ A la Universidad Nacional de La Plata por el otorgamiento de una beca de Formación Superior.
- ❖ A todo el personal del INIFTA.

- ❖ A mis amigos Prof. María Alicia González, Dra. Mabel Coyanis, Dr. Eduardo Gómez y Dr. Jorge Jíos que me apoyaron, alentaron y con los que compartí momentos de felicidad.
- ❖ A Alma, Luciano, Paula y Rocío.
- ❖ A mis padres, Alma y Osvaldo quienes me siguen brindando su infinito amor.
- ❖ A mi esposo, Gabriel, por postergar sus sueños en pro de los míos.
- ❖ Muy especialmente a mi hijo Isidro que durante años cedió generosa e incondicionalmente el tiempo que su mamá tendría que haberle dedicado.

# INDICE

<b>1- INTRODUCCION.....</b>	<b>1</b>
NOMENCLATURA .....	1
IMPORTANCIA DE LOS DERIVADOS 1- ÓXIDOS Y 1,1- DIÓXIDOS DEL 1,2,5- TIADIAZOL .....	3
OBJETIVOS GENERALES DEL PRESENTE TRABAJO .....	5
FÓRMULAS, NOMENCLATURA Y ABREVIATURAS EMPLEADAS EN EL PRESENTE TRABAJO .....	8
BIBLIOGRAFÍA .....	11
<b>2- ANTECEDENTES GENERALES .....</b>	<b>14</b>
ASPECTOS GENERALES DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS APLICADAS A COMPUESTOS ORGÁNICOS .....	14
BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS UTILIZADAS Y SUS FUNDAMENTOS .....	15
<i>Voltamperometría</i> .....	15
Voltamperometría cíclica. Transferencias electrónicas reversibles e irreversibles .....	18
<i>Electrólisis preparativas a potencial controlado</i> .....	21
REVISIÓN SOBRE EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE DERIVADOS DEL ANILLO 1,2,5- TIADIAZOL.....	23
<i>Derivados del 1,2,5- tiadiazol</i> .....	23
<i>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido</i> .....	24
Comportamiento en acetonitrilo .....	24
Comportamiento en EtOH y en mezclas EtOH - ACN .....	25
REVISIÓN SOBRE LAS CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO <i>UV-VIS</i> DE ALGUNOS DERIVADOS 3,4- DISUSTITUIDOS DEL ANILLO 1,2,5- TIADIAZOL 1,1- DIÓXIDO EN SOLUCIÓN DE ACETONITRILLO, ETANOL Y MEZCLAS DE AMBOS .....	26
ANTECEDENTES REFERENTES A LOS ESTUDIOS DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR DE DERIVADOS DEL 1,2,5- TIADIAZOL.....	27
BIBLIOGRAFÍA .....	29

<b>3- PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>32</b>
3.1- PREPARACIÓN Y PURIFICACIÓN DE LOS REACTIVOS.....	32
3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TPP) .....	32
3- fenil- 4- metil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TMP) .....	33
3,4- dimetil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TMM).....	34
3- fenil- 4- (4- fenil- 3- metilen- 1,2,5- tiadiazolin- 2- il 1,1-dióxido)- 4- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1-dióxido (Tamar) .....	36
4- etoxi- 3,4- difenil- 5- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TNMe) .....	37
3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TH <sub>2</sub> ) .....	38
3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1- óxido (TSO) .....	39
3.2- SOLVENTES .....	40
3.3- OTROS .....	42
3.4- LOS EQUIPOS UTILIZADOS .....	44
<i>Dispositivos utilizados para los estudios electroquímicos.....</i>	<i>45</i>
Celdas electrolíticas.....	45
Electrodos .....	46
<u>Electrodo de trabajo (ET)</u> .....	46
<u>Electrodo de referencia (ER)</u> .....	47
<u>Contraelectrodo (CE)</u> .....	47
Instrumentación electrónica .....	47
<u>Potenciostato</u> .....	47
<u>Generador de funciones</u> .....	48
<u>Registadores</u> .....	48
3.5- DESCRIPCIÓN DE LA METODOLOGÍA EMPLEADA EN LAS MEDIDAS .....	48
Preparación del material de vidrio.....	49
<i>Medidas espectrofotométricas uv-vis.....</i>	<i>49</i>
Obtención de los coeficientes de extinción molar .....	49
Medidas experimentales para la obtención de la constante de equilibrio .....	50
Las determinaciones cinéticas .....	50
<i>Medidas electroquímicas.....</i>	<i>51</i>
Preparación de los electrodos.....	51

Preparación y manipulación de las soluciones .....	51
Desgasificación de las soluciones.....	52
Voltamperometría cíclica: Medidas experimentales para la obtención de la constante de equilibrio.....	52
Electrólisis preparativas. Análisis de los productos .....	52
<i>Determinaciones cristalográficas</i> .....	53
<i>Determinaciones computacionales</i> .....	54
<b>3.6- MÉTODOS DE CÁLCULO</b> .....	<b>54</b>
Evaluación de la constante de equilibrio a partir de los datos experimentales obtenidos desde espectrofotometría uv-vis.....	54
Determinación de errores .....	57
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>60</b>
<b>4- ESTRUCTURA MOLECULAR</b> .....	<b>62</b>
Introducción.....	62
<b>4.1- DIMENSIONES MOLECULARES: DIFRACCIÓN DE RAYOS-X Y ANÁLISIS TEÓRICO</b> .....	<b>63</b>
Resultados experimentales.....	63
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido</u> .....	63
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido</u> .....	67
<u>Derivados de la 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido</u> .....	77
Discusión.....	85
<u>Comparación entre los resultados obtenidos por métodos teóricos computacionales y experimentales</u> .....	85
<u>Análisis de las estructuras de 1,2,5- tiadiazoles</u> .....	87
<u>Análisis de las estructuras de 1,2,5- tiadiazolinas</u> .....	89
<b>4.2- ESPECTROSCOPIA INFRARROJA</b> .....	<b>90</b>
Resultados experimentales.....	90
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido y 1,1- dióxido</u> .....	90
<u>Derivados de la 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido</u> .....	94
Discusión.....	99
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido y 1,1- dióxido</u> .....	99
<u>Derivados de la 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido</u> .....	102

BIBLIOGRAFÍA .....	106
<b>5- REACTIVIDAD .....</b>	<b>108</b>
ANÁLISIS TEÓRICO COMPUTACIONAL .....	108
Introducción.....	108
Resultados .....	110
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido</u> .....	110
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido</u> .....	111
Discusión.....	112
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido</u> .....	112
<u>Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido</u> .....	113
BIBLIOGRAFÍA .....	114
<b>6- ESTUDIOS EN SOLUCION DE SOLVENTES APROTICOS.....</b>	<b>115</b>
Introducción.....	115
6.1- CARACTERÍSTICAS DE LOS ESPECTROS DE <sup>1</sup> H-RMN Y <sup>13</sup> C-RMN DE TMM Y TMP EN	
SOLVENTES APRÓTICOS .....	116
Resultados experimentales.....	116
<u>Espectros de <sup>1</sup>H-rmn</u> .....	116
<u>Espectros de <sup>13</sup>C-rmn</u> .....	118
Discusión.....	119
<u>Espectros de <sup>1</sup>H-rmn</u> .....	119
<u>Espectros de <sup>13</sup>C-rmn</u> .....	120
6.2- CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO <i>UV-VIS</i> DE TMM Y TMP EN SOLUCIÓN DE	
ACETONITRILO.....	121
Resultados experimentales.....	121
<u>TMM</u> .....	121
<u>TMP</u> .....	121
<u>Espectro inicial</u> .....	121
<u>Cambios en el espectro uv-vis de TMP en función del tiempo, temperatura, contenido de</u>	
<u>agua del solvente y agregados de ácidos</u> .....	121
Discusión.....	125
<u>TMM</u> .....	125

<u>TMP</u> .....	127
<u>Espectro inicial</u> .....	127
<u>Cambios en el espectro</u> .....	127
6.3- COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE TMP EN ACETONITRILO .....	131
<i>Voltamperometría Cíclica</i> .....	131
Resultados experimentales.....	131
Interpretación de los resultados, mecanismo de reacción.....	137
<i>Electrólisis a potencial controlado de TMP en solución de ACN</i> .....	142
Resultados experimentales.....	143
Discusión.....	147
6.4- EFECTO DE OTROS SOLVENTES APRÓTICOS SOBRE EL COMPORTAMIENTO	
ELECTROQUÍMICO DE TPP.....	149
Resultados experimentales.....	149
Discusión.....	151
BIBLIOGRAFÍA .....	157
<b>7- ESTUDIOS EN SOLUCION DE SOLVENTES PROTICOS .....</b>	<b>159</b>
Introducción.....	159
7.1- CARACTERÍSTICAS DEL ESPECTRO <i>UV-VIS</i> DE TMP EN SOLUCIÓN DE ALCOHOLES, AGUA Y	
ÁCIDO TRIFLUOROACÉTICO. ESPECTROS <i>UV-VIS</i> DE TPP EN SOLUCIÓN DE ALCOHOLES ...	159
Resultados experimentales.....	159
Discusión.....	163
7.2- CARACTERÍSTICAS DE LOS ESPECTROS DE <sup>1</sup> H-RMN Y <sup>13</sup> C-RMN DE TMM Y TMP EN	
ALCOHOLES .....	165
Resultados experimentales.....	165
<u>Espectros de <sup>1</sup>H-rmn</u> .....	165
<u>Espectros de <sup>13</sup>C-rmn</u> .....	167
Discusión.....	169
<u>Espectros de <sup>1</sup>H-rmn</u> .....	169
<u>Espectros de <sup>13</sup>C-rmn</u> .....	171
7.3- COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO ( <i>V</i> C) DE TMP EN SOLUCIÓN DE ETANOL.....	171
Resultados experimentales.....	171

Discusión.....	172
BIBLIOGRAFÍA .....	173
<b>8- ESTUDIOS EN SOLUCION DE MEZCLAS DE SOLVENTES PROTICO - APROTICO .....</b>	<b>174</b>
Introducción.....	174
8.1- COMPORTAMIENTO <i>UV-VIS</i> DE LOS SISTEMAS “T - ROH” EN SOLVENTES MEZCLAS DE ALCOHOLES - ACETONITRILO.....	175
<i>Determinación de la constante de equilibrio para la formación de las correspondientes     tiadiazolinas 4- alcoxi sustituidas (T.ROH) a 25,0 °C .....</i>	<i>175</i>
Resultados experimentales.....	175
<i>Efectos del contenido de agua residual del solvente.....</i>	<i>186</i>
<u>Efecto sobre el sustrato TMP .....</u>	<u>186</u>
<u>Efecto sobre la cinética de la reacción de adición .....</u>	<u>187</u>
<u>Efecto sobre la constante de equilibrio de la reacción de adición.....</u>	<u>191</u>
Discusión.....	197
<u>Monoadición y dependencia de la reacción con el grado de saturación del heterociclo ...</u>	<u>197</u>
<u>Dependencia de la constante de equilibrio con la estructura del nucleófilo y del sustrato</u>	<u>198</u>
<u>Coefficientes de extinción calculados vs experimentales de las 4- alcoxi tiadiazolinas 1,1-         dióxido (T.ROH).....</u>	<u>199</u>
8.2- COMPORTAMIENTO VOLTAMPEROMÉTRICO DE TPP Y TMP EN SOLVENTES MEZCLAS DE ALCOHOLES - ACETONITRILO.....	200
Resultados experimentales.....	200
Discusión.....	234
<u>Comparación entre el método espectrofotométrico y voltamperométrico .....</u>	<u>234</u>
<u>Dependencia de la constante de equilibrio con la estructura del nucleófilo y el sustrato .</u>	<u>234</u>
8.3- INFLUENCIA DEL SOLVENTE EN EL EQUILIBRIO TPP - ETOH .....	237
Resultados experimentales.....	237
Discusión.....	241
BIBLIOGRAFÍA .....	243
<b>9- ESTUDIOS EN SOLUCIONES ALCALINAS DE SOLVENTES NO ACUOSOS .....</b>	<b>244</b>

Introducción.....	244
9.1- COMPORTAMIENTO DE TMP EN MEDIO BÁSICO (AMINAS) APRÓTICO (ACN).	
DIMERIZACIÓN.....	245
Resultados experimentales.....	245
Discusión.....	250
9.2- COMPORTAMIENTO DE TMP EN MEDIO BÁSICO FUERTE. CARACTERIZACIÓN DEL	
CARBANIÓN DE TMP Y TAUTOMERIZACIÓN.....	255
Resultados experimentales.....	256
<u>Caracterización del anión del TMP</u> .....	256
<u>Caracterización del tautómero de TMP (TTau)</u> .....	261
Discusión.....	264
<u>Anión TMP</u> .....	264
<u>Tautómero TTau</u> .....	266
<u>Obtención conjunta del anión y tautómero del TMP</u> .....	268
BIBLIOGRAFÍA.....	270
<b>10- INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE DERIVADOS 3,4- DISUSTITUIDOS DEL</b>	
<b>ANILLO 1,2,5- TIADIAZOL 1-OXIDO.....</b>	<b>271</b>
Introducción.....	271
Resultados experimentales.....	272
<i>Voltamperometría cíclica</i> .....	272
<i>Electrólisis a potencial controlado</i> .....	278
Discusión.....	282
Esquema 10.1.....	284
Esquema 10.2.....	284
BIBLIOGRAFÍA.....	288

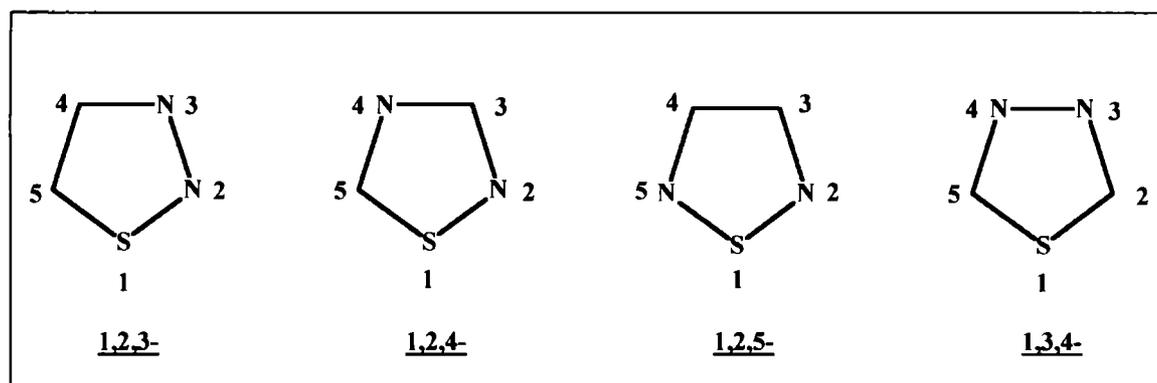
## 1- INTRODUCCION

### Nomenclatura

Con el nombre genérico de **tiadiazoles** se designa a una variedad de compuestos orgánicos pentacíclicos con el máximo número de insaturaciones que contienen en su anillo 2 átomos de carbono, 2 átomos de nitrógeno y 1 átomo de azufre.

La nomenclatura aplicada a esta serie de monoheterociclos sigue el sistema de Hantzsch-Widman [1] de acuerdo a las cuales los heteroátomos se denominan con los prefijos **aza** para el átomo de nitrógeno y **tia** para el átomo de azufre.

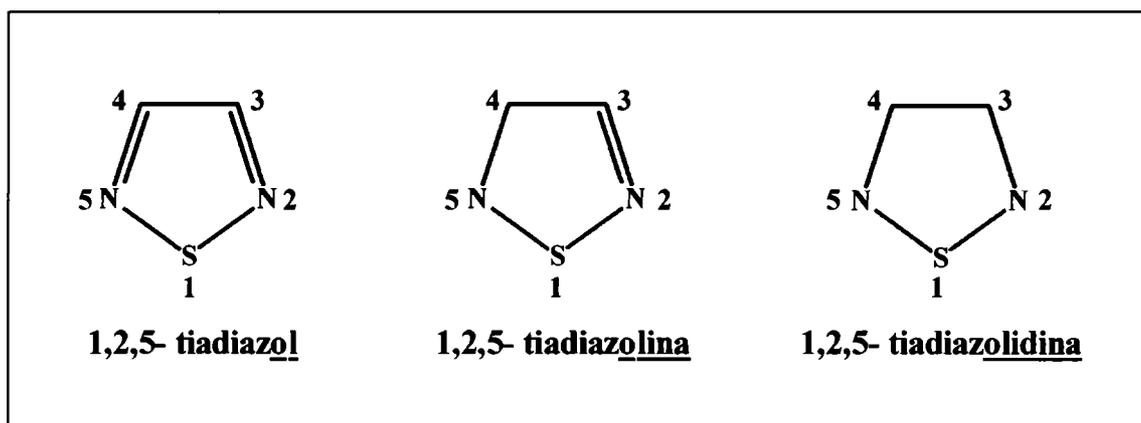
La posición relativa de los heteroátomos en estos núcleos es variada y la numeración sigue el orden de prioridad  $S > N > C$ . Por lo tanto, los diferentes compuestos bases pueden ser:



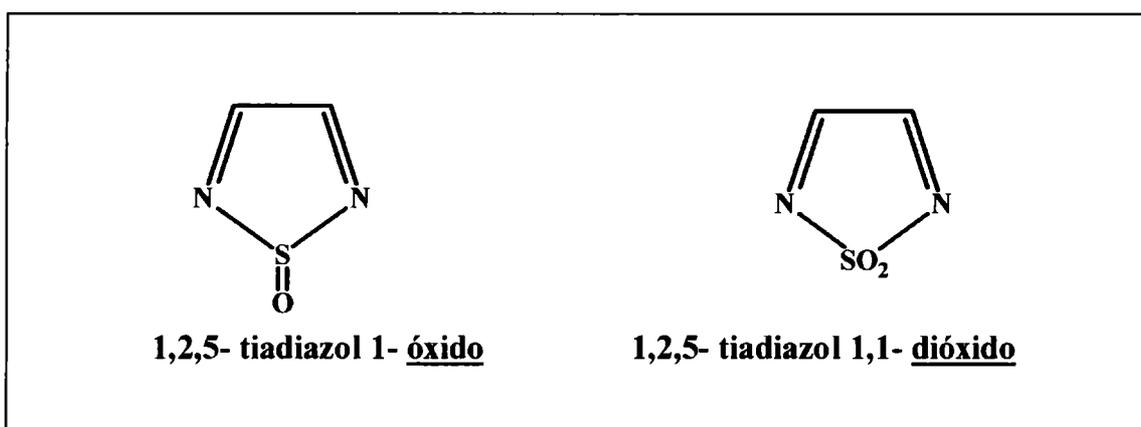
El presente trabajo se refiere a los ciclos cuyos heteroátomos se encuentran en las posiciones relativas **1,2,5-**.

Por otra parte y de acuerdo al número de insaturaciones presentes en el ciclo, la nomenclatura empleada aplica la terminación **-ol** para los compuestos con el máximo número de insaturaciones, **-olina** para aquellos que contienen un único doble enlace y **-olidina** para los compuestos totalmente saturados.

## 1- Introducción



Los diferentes estados de oxidación posibles del átomo de azufre (II, IV y VI) dan origen, además, a los derivados **1- óxidos** y **1,1- dióxidos**.



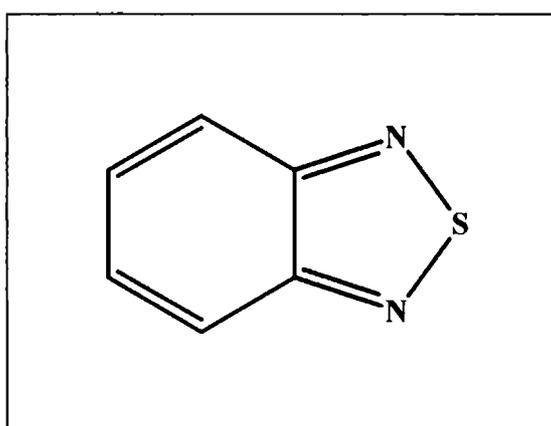
Las posiciones **3-** y **4-** pueden contener diferentes tipos de sustituyentes como por ejemplo halógenos, carboxilos, hidroxilos, alcóxidos, aminos, carbamoilos, alquilos, arilos, etc. Estas posiciones también pueden ser parte de otros anillos que se encuentran fusionados al heterociclo.

Los compuestos del tipo “1,2,5- tiadiazolina” pueden contener, además, sustituyentes en las posiciones **4-** y **5-** mientras que en los compuestos del tipo “1,2,5- tiadiazolidina” son posibles diferentes sustituyentes en las posiciones **2-**, **3-**, **4-** y **5-**, aumentando considerablemente el número de eventuales derivados.

## **Importancia de los derivados 1- óxidos y 1,1- dióxidos del 1,2,5- tiadiazol**

Desde que Hinsburg [2] en el año 1889 descubrió el primer derivado del tipo benzotiadiazol (figura 1.1), sus propiedades y las de otros derivados del heterociclo del tiadiazol resultaron de interés para los químicos orgánicos y fisicoquímicos.

**Figura 1.1**

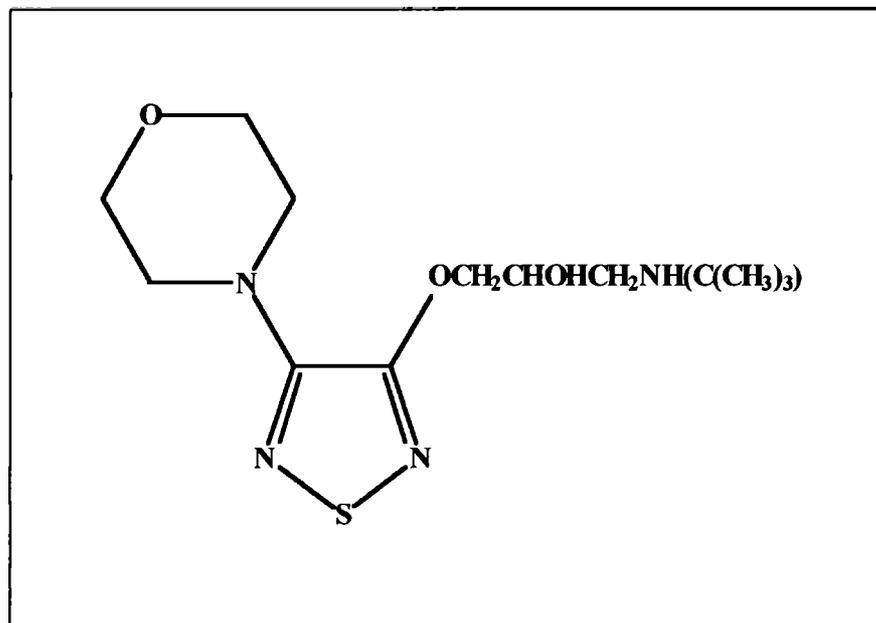


Los primeros estudios se focalizaron en la síntesis y reacciones de sustitución de sistemas fusionados con el heterociclo.

Desde el año 1957 cuando se informaron los primeros derivados mononucleares [3] y hasta 1972 la investigación se centró en la química sintética y en la aplicación de métodos físicos y teóricos en el estudio de diferentes propiedades tales como aromaticidad, enlaces químicos, etc.

La investigación de las propiedades medicinales de derivados del 1,2,5- tiadiazol cobró impulso a partir del descubrimiento de la propiedad  $\beta$  bloqueante adrenérgica del compuesto timolol [4,5] (figura 1.2).

Figura 1.2



No obstante este importante aspecto, el estudio de los derivados 1- óxidos y 1,1- dióxidos ha recibido, comparativamente, menor atención. Si bien es posible enumerar una variedad de actividades biológicas encontradas para estos compuestos como se detalla a continuación:

Puesto que los derivados 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxidos pertenecen a un grupo de heterociclos que contiene la fracción aminosulfonilamino ( $>NS(O_2)N<$ ), su comparación con la fracción equivalente urea ( $>NC(O)N<$ ) llevó al desarrollo de nuevos antagonistas de los receptores  $H_2$  de la histamina [6,7].

Algunos de los compuestos más activos de esta clase son 1- óxido y 1,1- dióxidos derivados de aminotiadiazoles existiendo numerosas patentes que cubren su preparación [8-10].

Determinados aminotiadiazoles 1,1- dióxidos poseen propiedades antihipertensivas y vasodilatadoras [11].

## ***1- Introducción***

---

Se ha informado sobre la actividad pesticida de varias tiadiazolinas 1,1- dióxidos [12] mientras que ciertas benzo- 1,2,5- tiadiazolinas y benzo- 1,2,5- tiadiazolinas 1,1- dióxidos sustituidas con restos de alaninas presentan interesantes propiedades terapéuticas como depresores del sistema nervioso central, relajantes musculares y tranquilizantes [13] así como antihipertensivos [14,15].

Por otra parte, un grupo de antibióticos  $\beta$ - lactámicos [16], de estimulantes cardíacos quinazolínicos [17] y de nitroimidazoles antiparasitarios [18,19] pueden ser considerados como derivados de tiadiazolidinas 1,1- dióxidos.

### **Objetivos generales del presente trabajo**

El presente trabajo se refiere a los 1,2,5- tiadiazoles, principalmente los 1,1- dióxidos derivados. Se estudian las propiedades estructurales, electroquímicas, espectroscópicas, comportamiento químico en solución, etc.

Por lo tanto, el campo de estudio es la fisicoquímica orgánica de los tiadiazoles.

Contrariamente al interés existente en sus posibilidades de aplicación farmacológica y/o como intermediarios en química fina [20] existen muy pocos trabajos en la literatura referidos a las propiedades fisicoquímicas de los mismos.

De hecho, los trabajos en curso, los correspondientes a esta tesis y los publicados por nuestro grupo de investigación constituyen el único estudio fisicoquímico sistemático existente, según nuestro conocimiento, sobre una serie de 1,2,5- tiadiazoles 1,1- dióxido estructuralmente relacionados. Los trabajos publicados incluyen aspectos cinéticos como por ejemplo, la cinética comparada de sus reacciones de hidrólisis y solvólisis [21-25], sus reacciones de electroreducción [24,26-29], sus estructuras moleculares (obtenidas por medio de estudios de cristalografía de rayos-X) y electrónicas (por medio de cálculos *ab-initio* y semiempíricos) [30,31].

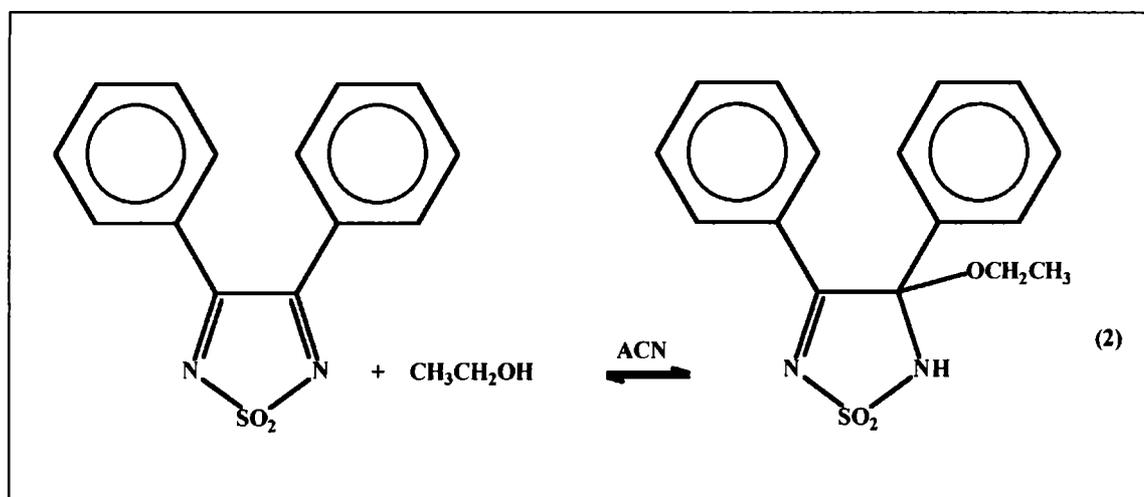
## 1- Introducción

Los estudios previos sobre el sustrato 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TPP) pusieron en evidencia que éste forma compuestos de adición tipo carbinolamina (ecuación 1) en solución de solventes próticos tales como etanol (EtOH) [22] y agua [21,24].



donde **R** = H ó Et (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>-)

Esta reacción es de interés debido a que las carbinolaminas en general han sido postuladas como intermediarios inestables en reacciones de formación por condensación o de hidrólisis de dobles enlaces Carbono-Nitrógeno [32]; la investigación del comportamiento de TPP en mezclas de EtOH y acetonitrilo (ACN) demostró que este compuesto se encuentra en equilibrio con la tiadiazolina 4- etoxi- 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TPP.EtOH) formada por la adición de EtOH a uno de los dobles enlaces >C=N (ecuación 2.)



Justamente, resultó interesante extender este tipo de estudios, por tanto, se realizó la investigación sistemática y comparativa de la posible reacción de adición de otros alcoholes (ROH) de diferente naturaleza al doble enlace C=N del compuesto TPP en solución de ACN.

## *1- Introducción*

---

Se investigó, además, el efecto del cambio del solvente aprótico sobre la reacción de equilibrio de adición de EtOH al compuesto **TPP**.

Por otra parte, se estudió el efecto del cambio de la naturaleza de los sustituyentes del anillo tiadiazol así como el efecto del cambio en el grado de saturación del heterociclo, sobre la reacción de equilibrio (ecuación 1) en solución de diferentes mezclas ROH - ACN. Los sustratos empleados fueron los compuestos 3- fenil- 4-metil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (**TMP**), 3,4- dimetil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (**TMM**), 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (**TH<sub>2</sub>**) y 3,4- difenil- 4- etoxi- 5- metil- 1,2,5-tiadiazolina 1,1- dióxido (**TNMe**).

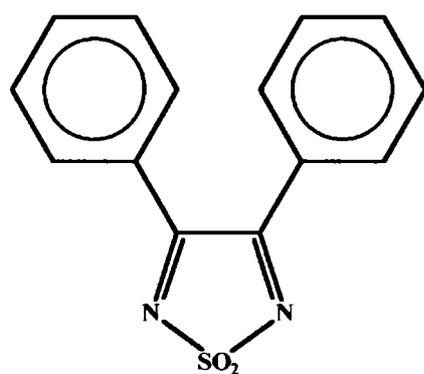
En lo que respecta al compuesto **TMP**, ciertas observaciones experimentales, tales como el cambio de coloración de sus soluciones en ACN, sugirieron la realización de un estudio más detallado. Así se llevó a cabo la investigación del comportamiento del **TMP** en solventes no acuosos, en soluciones neutras, ácidas y alcalinas. Como resultado se aislaron, identificaron y caracterizaron por voltamperometría cíclica dos nuevos derivados del anillo 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido: 3- fenil- 4- (4- fenil- 3- metilen 1,2,5-tiadiazolin- 2- il 1,1- dióxido)- 4-metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (**Tamar**, dímero del **TMP**) y 3- fenil- 4- metilen 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (**TTau**, tautómero del **TMP**).

A modo de introducción al estudio de los derivados 1- óxidos se investigó el comportamiento electroquímico del compuesto 3,4- difenil- 1,2,5-tiadiazol 1- óxido (**TSO**).

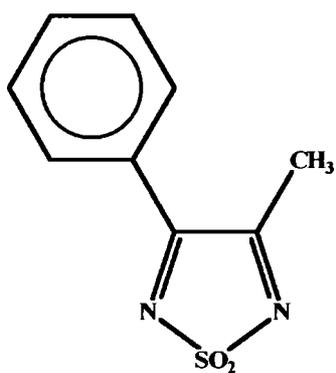
A fin de establecer relaciones entre la reactividad y la estructura de estos compuestos investigados, el análisis e interpretación de los resultados experimentales se comparó con aspectos teóricos computacionales y de estructura molecular (difracción de rayos-X y espectroscopía infrarroja).

## Fórmulas, nomenclatura y abreviaturas empleadas en el presente trabajo

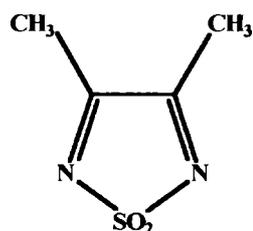
El símbolo T se empleará para indicar cualquier derivado del tiadiazol, tiadiazolina o tiadiazolidina. El grupo de sustancias que represente quedará aclarado en el contexto en que se use.



3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TPP)

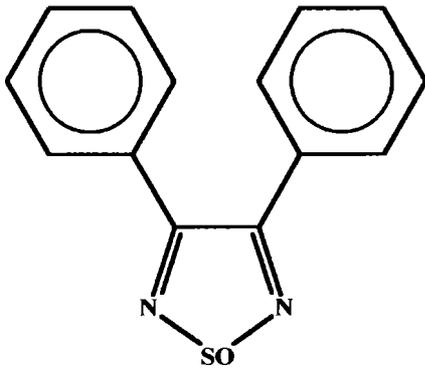


3- fenil- 4- metil- 1,2,5-tiadiazol 1,1- dióxido (TMP)

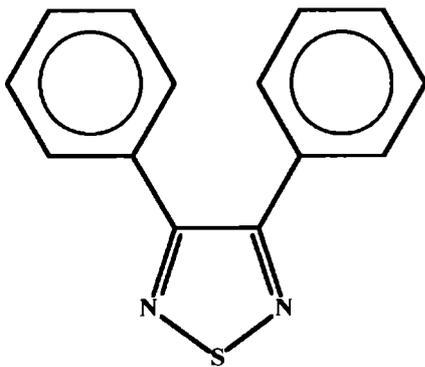


3,4- dimetil- 1,2,5-tiadiazol 1,1- dióxido (TMM)

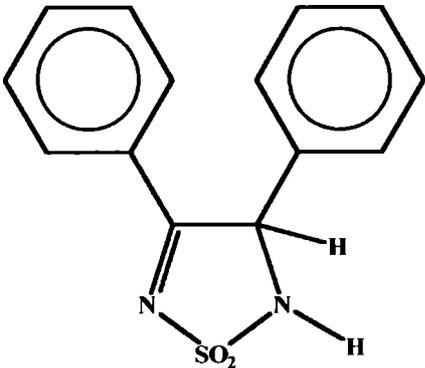
*1- Introducción*



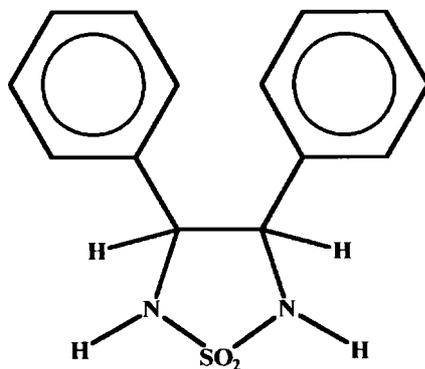
3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1- óxido (TSO)



3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol (TS)



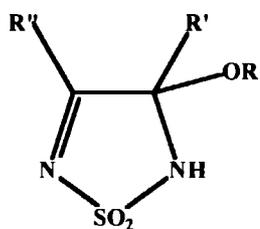
3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TH<sub>2</sub>)



3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolidina 1,1- dióxido (TH<sub>4</sub>)

## 1- Introducción

T.ROH



R'' = R' = metilo:

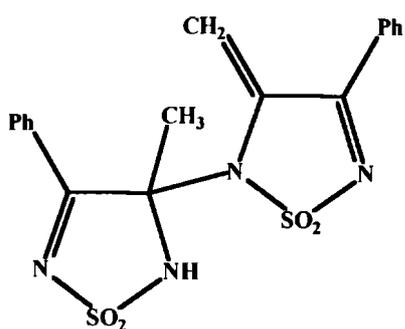
4- alcoxi- 3,4- dimetil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TMM.ROH)

R'' = R' = fenilo:

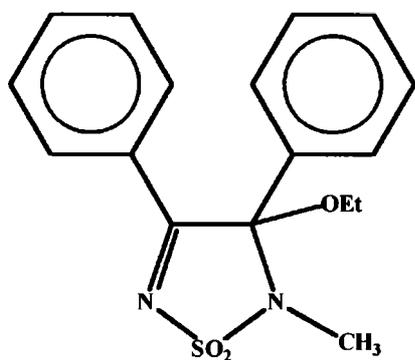
4- alcoxi- 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TPP.ROH)

R'' = fenilo R' = metilo:

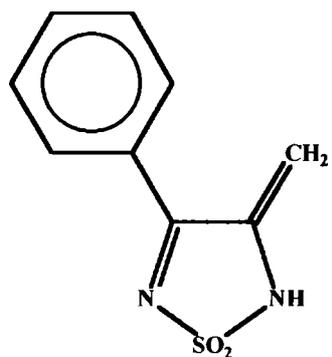
4- alcoxi- 3- fenil- 4- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TMP.ROH)



3- fenil- 4- (4- fenil- 3- metilen- 1,2,5- tiadiazolin- 2- il 1,1- dióxido)- 4- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (Tamar)



4- etoxi- 3,4- difenil- 5-metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1-dióxido (TNMe)



3- fenil- 4- metilen- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TTau)

## **Bibliografía**

1. International Union of Pure and Applied Chemistry, "Nomenclature of Organic Chemistry", Section B, 1979 edition, Pergamon Press, Oxford, 1979.
2. L. M. Weinstock and P. I. Pollack, *Adv. heterocycl. Chem.* **9**, 107 (1968)
3. Weinstock, Ph. D. Dissertation, Indiana University (1958); *Dissertation Abstr.* **19**, 3136 (1959)
4. *J. Med. Chem.* **15**, 651 (1972)
5. *J. Org. Chem.* **41**, 3121 (1976)
6. C. Lumma, Jr., P. S. Anderson, J. J. Baldwin, W. A. Bolhofer, C. H. Habecker, J. M. Hirsfield, A. M. Pietruszkiewicz, W. C. Randall, M. L. Torchiana, S. F. Britcher, B. V. Clineschmidt, G. H. Denny, R. Hirschmann, J. M. Hoffman, B. T. Phillips and K. B. Streeter., *J. Med. Chem.* **25**, 207 (1982)
7. A. A. Algieri, G. M. Luke, R. T. Standridge, M. Brown, R. A. Partyka, and R. R. Crenshaw, *J. Med. Chem.* **25**, 210 (1982)
8. J. J. Baldwin, W. A. Bolhofer, W. C. Lumma, Jr., J. S. Amato, S. Karady, and L. M. Weinstock, Eur. Pat. 40696 (1981) [CA **96**, 85598 (1981)]
9. R. R. Crenshaw and A. A. Algieri, U. S. Pat. 4,471,122 (1984) [CA **102**, 78888 (1985)]
10. J. J. Baldwin, A. Pietruszkiewicz, W. A. Bolhofer, and W. C. Lumma, Jr., 4,567,191 (1986) [CA **105**, 42815 (1986)]

### *1- Introducción*

---

11. H. Stegelmeier, E. Niemers, U. Rosentreter, A. Knorr, and B. Garthoff, Ger. Pat. 3,309,655 (1984) [CA 102, 24633 (1985)]
12. V. V. Dovlatyan and R. S. Mirzoyan, *Arm. Khim. Zh.* **28**, 412 (1975) [CA 83, 206174 (1975)]
13. J. Carson, U. S. Pat. 3,177,221 (1965) [CA 63, 611 (1965)]
14. C. A. Stone, Ger. Pat. 2,705,863 (1977) [CA 87, 177980 (1977)]
15. C. A. Stone, U. S. Pat. 4,156,734 (1979) [CA 91, 211822 (1979)]
16. M. Preiss and K. G. Metzger, Ger. Pat. 2,658,906 (1978) [CA 89, 146919 (1978)]
17. S. F. Campbell, D. A. Roberts, and J. K. Stubbs, Eur. Pat. 94,766 (1983) [CA 100, 121105 (1984)]
18. V. P. Arya, K. Nagarajan, and S. J. Shenoy, *Indian J. Chem.*, Sect. B 21B, 941 (1982)
19. K. Nagarajan, V. P. Arya, T. George, M. D. Nair, V. Sudarsanam, D. K. Ray, and V. B. Shrivastava, *Indian J. Chem.*, Sect. B 23B, 342 (1984)
20. V. J. Aran, P. Goya, and C. Ochoa, *Adv Heterocyclic. Chem.* **44**, 81 (1988)
21. M. V. Mirífico, E. J. Vasini y J. E. Sicre. *Int. J. Chem. Kinetics*, **23**, 197 (1991).
22. M. V. Mirífico, E. J. Vasini and J. E. Sicre. *J. Phys. Org. Chem.* , **6**, 341 (1993).
23. M. V. Mirífico, J. A. Caram y E. J. Vasini. *Actualidades de Físico-Química Orgánica*. 184 (1993).
24. M. V. Mirífico y J. E. Vasini. *Anales de Química*, **91**, 7 (1995).
25. M. F. Rozas, E. L. Svartman, M. V. Mirífico y E. J. Vasini. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 1-6 (1998),

### ***1- Introducción***

---

26. M. V. Mirífico, J. A. Caram and E. J. Vasini. *Electrochimica Acta*, **36** (1), 167 (1991)
27. J. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochimica Acta*, **39** (7), 939 (1994).
28. J. A. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone and E. J. Vasini. *Can. J. of Chem.*, **74**, 1564 (1996).
29. E. L. Svartman, J. A. Caram, M. V. Mirífico and J. E. Vasini. *Can. J. Chem.*, **77**, 511 (1999)
30. E. E. Castellano, O. E. Piro, J. A. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone, E. J. Vasini and M. D. Glossman. *Supplement to Acta Cryst.* **A52** (1996).
31. E. E. Castellano, O. E. Piro, J. A. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone, J. E. Vasini and M. D. Glossman. *J. Phys. Org. Chem.*, **11**, 91- 100 (1998).
32. R. A. Jones, *Physical and Mechanistic Organic Chemistry, cap 11*. Cambridge University Press (1979)

## **2- ANTECEDENTES GENERALES**

### **Aspectos generales de las técnicas electroquímicas aplicadas a compuestos orgánicos**

El interés en la electroquímica de las sustancias orgánicas ha crecido continuamente en las últimas décadas. Sus técnicas se aplican al análisis y síntesis de compuestos orgánicos, a la dilucidación o confirmación de estructuras, al estudio de intermediarios y a la obtención de información mecanística de las posibles reacciones químicas homogéneas que anteceden o suceden a la(s) transferencia(s) de carga. Son importantes también sus posibilidades en la investigación de la naturaleza de la actividad catalítica, en el estudio de las relaciones entre estructura y electroactividad, en electropolimerizaciones y en el estudio de sistemas redox biológicos.

Las síntesis por vía electroquímica frecuentemente tienen buenos rendimientos y se llevan a cabo a temperatura más baja que los procesos térmicos comparables. Cuentan además con la ventaja de usar equipos simples, relativamente poco costosos y de fácil control automático. Los procesos electroquímicos suelen tener una mayor selectividad que los que usan compuestos químicos como agentes oxidantes o reductores debido a la existencia de un parámetro adicional tal como el potencial de electrodo.

En química orgánica es una práctica común ordenar una serie de agentes reductores u oxidantes en base a su fuerza como tal frente a los distintos grupos funcionales, para luego poder decidir cual miembro de la serie usar en determinada circunstancia. En cambio, en el caso de ser posible usar oxidaciones o reducciones electroquímicas, es necesario un único agente, el electrodo, cuyo potencial puede variarse en un rango amplio y continuo. En circunstancias favorables, esta capacidad de ajuste de la fuerza oxidante o reductora puede resultar en una mayor selectividad.

## ***2- Antecedentes Generales***

---

Otra potencial ventaja de las reacciones electroquímicas es que, debido a la transferencia directa de electrones, se evita el problema de la separación y tratamiento de los productos de los reductores u oxidantes químicos, los cuales son frecuentemente contaminantes.

Puesto que los productos de reacción son generados en o cerca de la interfase, muchas técnicas electroquímicas dinámicas pueden, no sólo generar los intermediarios, sino detectar y analizar las reacciones homogéneas o electroquímicas posteriores de éstos resultando de gran utilidad en el análisis de mecanismos de reacción.

Dada la naturaleza heterogénea de las reacciones electroquímicas un factor dominante a tener en cuenta es el transporte de masa involucrado (difusión, migración y/o convección). Para la investigación de los mecanismos y cinética de los procesos de electrodo es necesario simplificar el sistema en estudio así que se trabaja con soluciones que contienen un gran exceso de un electrolito inerte (electrolito soporte) de modo tal que la migración de la/s especie/s electroactivas no sea importante. En general, en este tipo de estudios, son comunes dos clases de experimentos: el uso de soluciones no agitadas de manera de minimizar el transporte de masa por convección (al menos en un tiempo de escala corto) o el uso de una forma de convección forzada de modo tal de poder describir exactamente el sistema. En ambos casos se supone que el transporte de masa para las especies electroactivas procede en una única dimensión: perpendicular a la superficie del electrodo.

### **Breve descripción de las técnicas electroquímicas utilizadas y sus fundamentos**

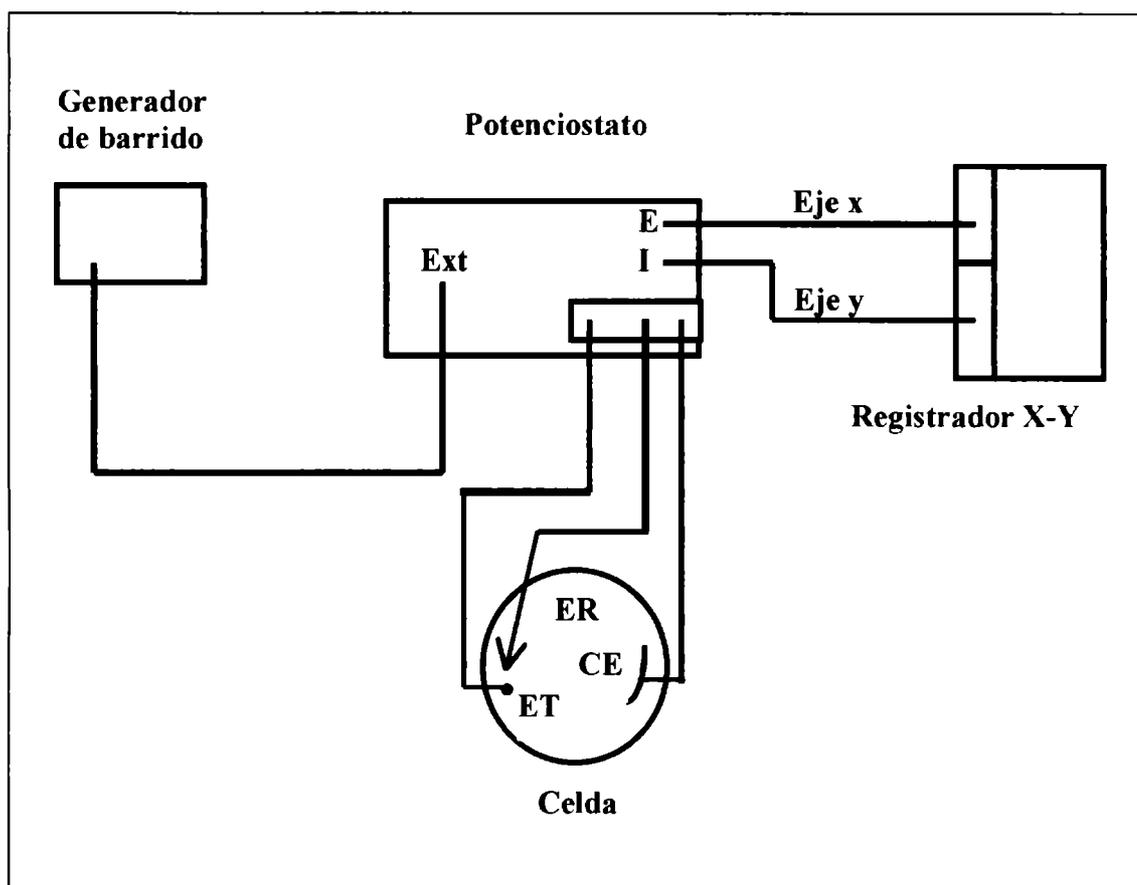
#### **Voltamperometría**

La disposición de un equipo estándar para la aplicación de esta técnica electroquímica se muestra en el esquema 2.1. Para medir las características de corriente - potencial correspondientes a un solo electrodo (electrodo de trabajo, **ET**), se coloca en la celda un tercer electrodo (electrodo de referencia, **ER**) ubicado cerca del primero. El electrodo

## 2- Antecedentes Generales

restante cuyas características se desea que no influyan en la medida se denomina contraelectrodo (CE).

Esquema 2.1.



La celda se conecta a un potenciostato el cual mide el potencial del electrodo de trabajo respecto del electrodo de referencia, compara ese potencial con el previamente seleccionado en el potenciostato o informado a éste por el generador de barrido y cambia la diferencia de potencial entre el contraelectrodo y el electrodo de trabajo hasta que la diferencia referencia - trabajo llegue al valor deseado.

En su forma más usual, la voltamperometría consiste en aplicar al electrodo de trabajo de la celda arriba descrita un potencial (relativo al electrodo de referencia) que varía linealmente (voltamperometría lineal) con el tiempo a una velocidad  $v = dE/dt$  y medir la

## 2- Antecedentes Generales

corriente resultante. En el caso que el barrido se desarrolle desde un potencial inicial  $E_i$  hacia un potencial  $E_\lambda$  durante un tiempo  $t = \lambda$  y luego se invierta la dirección de barrido hasta volver al potencial inicial, conservando una velocidad de barrido ( $\nu$ ) constante, la técnica se denomina voltamperometría cíclica (vc), y el potencial en cada instante de tiempo será (suponiendo que la dirección de barrido es hacia potenciales decrecientes):

$$\text{para } 0 \leq t \leq \lambda \qquad E = E_i - \nu t$$

$$\text{para } \lambda \leq t \leq 2\lambda \qquad E = E_i - 2\nu\lambda + \nu t$$

Pueden cambiarse el sentido inicial del barrido de potencial y la amplitud de éste, así como también la velocidad de barrido de todo el ciclo o de alguna de sus partes por separado usando los controles del generador de barrido.

Las respuestas de corriente eléctrica en función del potencial aplicado al electrodo de trabajo se denominan voltamperogramas y tienen ciertas características cualitativas típicas que se describen a continuación para una celda conteniendo una solución de una sustancia ( $Ox$ ) que puede electroreducirse según  $Ox + e \rightleftharpoons Red$

Mientras al cambiar el potencial del electrodo no se alcance el valor adecuado para transferir, por ejemplo, un electrón desde el electrodo al sustrato  $Ox$  en solución, el continuo cambio de potencial causará una (generalmente pequeña) corriente de carga del capacitor variable constituido por la interfase entre el electrodo y la solución. Cuando el potencial sea suficiente, comenzará a manifestarse la corriente (faradaica) debida a la electroreducción del sustrato. La concentración de  $Ox$  disminuirá en la interfase mientras que la de  $Red$  aumentará. Como la difusión es la única forma de transporte de materia que el diseño del experimento permite (dado que se trabaja con soluciones no agitadas, se emplean tiempos cortos y altas concentraciones de electrolito soporte), la velocidad de difusión de  $Ox$  hacia el electrodo aumentará y junto con ella la corriente de reducción. Sin embargo el aumento de gradiente de concentración tiene un límite ya que al mismo tiempo el potencial del electrodo se hace cada vez más negativo y la velocidad de reducción aumenta. En esas condiciones se alcanza un punto en el cual la concentración de  $Ox$  sobre

## 2- Antecedentes Generales

el electrodo es cero y el gradiente se extiende hacia el seno de la solución disminuyendo su valor así como el del flujo de **Ox** hacia el electrodo y el valor de la corriente de reducción. De esta manera, la corriente de reducción alcanza entonces un valor máximo (pico catódico) y luego disminuye.

Cuando se han alcanzado potenciales más negativos que los del pico catódico queda adyacente al electrodo una solución diferente de la existente en el seno de la celda. En la cercanía del electrodo la concentración de **Red** es igual a la original de **Ox**. Si ahora se invierte el sentido de barrido de potencial se repetirá lo arriba descrito en sentido inverso y se observará un pico anódico correspondiente a la electrooxidación de **Red** a **Ox**.

Como forma de ilustrar adecuadamente las características de la  $v_c$ , se describirán brevemente los aspectos cuantitativos de dos casos generales sencillos: las transferencias de carga reversibles y las irreversibles.

### ***Voltamperometría cíclica. Transferencias electrónicas reversibles e irreversibles***

Un proceso de transferencia de electrones se comportará en forma reversible si la velocidad de éste es suficientemente alta como para que se mantengan las concentraciones de equilibrio de las especies electroactivas en la superficie del electrodo mientras el potencial va cambiando durante el barrido. Se cumplirá en este caso la ecuación de Nernst.

Randles [1] y Sevcik [2] derivaron independientemente una ecuación que relaciona la corriente de pico,  $i_p$ , con parámetros experimentales para procesos reversibles en los que la difusión del sustrato es planar. A 25,0 °C resulta:

$$i_p = 2.687 \times 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot \nu^{1/2} \cdot C_0 \quad (3)$$

donde  $n$  es el número de electrones puestos en juego en el proceso,  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $\nu$  es la velocidad de barrido de potencial ( $\text{V} \cdot \text{seg}^{-1}$ ),  $D_0$  es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en un medio dado ( $\text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}$ ), y  $C_0$  su

## 2- Antecedentes Generales

concentración (moles.cm<sup>-3</sup>). La corriente de pico se expresa en Amperes. Si se considera el mismo ejemplo anterior:  $Ox + e \rightleftharpoons Red$  y se supone que se comienza un barrido de potencial en el sentido decreciente de potencial en una solución que contiene sólo la sustancia  $Ox$ , el pico arriba indicado será el pico correspondiente a la electroreducción  $Ox + e \longrightarrow Red$ . Para un electrodo de trabajo dado ( $A = constante$ ) y una combinación sustrato - solvente constante ( $D_0 = constante$ ),  $i_p \cdot v^{-1/2} \cdot C_0^{-1}$  es una constante (denominada generalmente función corriente).

El potencial de pico,  $E_p$ , es independiente de la velocidad de barrido y está relacionado con el potencial reversible de la cupla redox por la ecuación (a 25,0 °C):

$$E_p = E^0 - 0,0285/n \quad (4)$$

Al invertir el barrido, se observa el pico correspondiente a la reacción inversa  $Red \longrightarrow Ox + e$ . La separación entre los picos catódico y anódico ( $\Delta E_p$ ) para un proceso reversible es de  $0,059/n$  V a 25,0 °C y la intensidad de corriente del pico anódico es igual a la del pico catódico.

Si la velocidad de la transferencia electrónica es suficientemente lenta comparada con la velocidad de barrido de potencial, de modo que las concentraciones en la interfase del electrodo de las especies electroactivas no pueden alcanzar los valores dados por la ecuación de Nernst, el proceso es irreversible y se obtienen las siguientes expresiones para la corriente y el potencial de pico:

$$i_p = 3.01 \times 10^5 \cdot n \cdot (\alpha \cdot n_\alpha)^{1/2} \cdot A \cdot D_0^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C_0$$

$$E_p = E^0 - \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n_\alpha \cdot F} \left[ 0.780 + 0.5 \ln \frac{\alpha \cdot n_\alpha \cdot D \cdot F \cdot v}{R \cdot T} - \ln k_0^0 \right]$$

donde  $n_\alpha$  es el número de electrones intercambiados hasta el paso determinante de la velocidad inclusive,  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia de carga y  $k_0^0$ , la constante de velocidad específica de la transferencia electrónica en el potencial de electrodo estándar

## 2- Antecedentes Generales

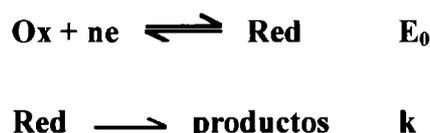
$E^0$ . Se observa que  $i_p \cdot \nu^{-1/2} \cdot C_o^{-1}$  es también una constante en las mismas condiciones arriba indicadas.

Si el proceso es completamente irreversible la reacción inversa no ocurre y no hay pico de corriente ni, en realidad, corriente faradaica alguna en el barrido inverso.

La separación entre procesos reversibles e irreversibles depende de las condiciones experimentales (por ejemplo de la relación entre la velocidad de barrido y la velocidad de la transferencia de carga). Los casos de transición se denominan cuasi-reversibles y no serán descriptos aquí. En ellos  $\Delta E_p$  aumenta con  $\nu$ , y la forma, posición y relación de intensidades de los picos depende de  $\alpha$ ,  $k_0^0$  y  $\nu$ .

Aunque se pueden obtener datos cuantitativos con la voltamperometría cíclica, unos de los motivos de su amplia difusión y empleo es la posibilidad de visualizar rápidamente los aspectos cualitativos generales de los procesos de electrodo y de las reacciones homogéneas asociadas a ellos. La conducta de un sistema puede observarse sobre un amplio dominio de potencial en un único voltamperograma; muchos intermediarios pueden detectarse directamente y a veces es posible identificarlos por los valores de potencial a los cuales se reducen u oxidan.

Esta potencialidad puede ilustrarse con un sistema sencillo. Por ejemplo:



En este sistema tiene lugar una transferencia de carga reversible, seguida por una reacción química irreversible del producto de electroreducción para dar productos inactivos electroquímicamente al potencial  $E_0$ . Se suelen abreviar estas condiciones escribiendo el sistema como  $E_{\text{rev}}C_{\text{irrev}}$  donde E representa la reacción electroquímica y C (del inglés "chemical") la reacción química.

## 2- Antecedentes Generales

Un análisis cualitativo del sistema indica que:

Si la reacción química es lenta respecto de la velocidad de barrido, la reacción no ocurrirá prácticamente mientras se realiza el experimento voltamperométrico y el resultado será el mismo que para un sistema  $E_{rev}$ .

Si la reacción química es extremadamente rápida respecto de la la velocidad de barrido, todo el **Red** formado será inmediatamente consumido, no habrá pico anódico (**Red**  $\longrightarrow$  **Ox** + **ne**) y el resultado será similar al correspondiente a una reacción totalmente irreversible. En casos comprendidos entre estos extremos, el potencial del pico catódico se desplazará hacia valores más positivos ya que la reacción química disminuye la concentración de **Red** y la intensidad del pico anódico disminuirá ( $i_{pa}/i_{pc} < 1$ ) en la medida en que **Red** haya desaparecido por reacción química y no esté disponible para ser oxidado.

Es posible tratar estos sistemas que incluyen reacciones químicas acopladas a transferencias de carga, en forma cuantitativa [3-5] así como también realizar simulaciones digitales de los mismos. Por ambos métodos se pueden obtener datos cinéticos. Un mayor detalle de estos aspectos se dará en relación con la aplicación de dichos métodos a problemas concretos tratados en este trabajo (ver “Estudios en solución de solventes apróticos”)

### **Electrólisis preparativas a potencial controlado**

Con la información de las experiencias voltamperométricas, es posible intentar la síntesis electroquímica del producto deseado, ya sea en una escala adecuada para su aislamiento e identificación por los métodos químicos y espectroscópicos utilizados en la química orgánica o en mayor escala con propósitos preparativos.

En la electrólisis preparativa a potencial controlado se desea cambiar apreciablemente la concentración de alguna especie electroactiva en el seno de una solución ( $C^*$ ). Esto hace necesario trabajar con valores altos de la relación área del electrodo/ volumen de solución

## 2- Antecedentes Generales

y favorecer la transferencia de masa de la sustancia electroactiva hacia el electrodo por medio de, por ejemplo, una eficiente agitación.

Entonces, es conveniente disponer de un potencióstato capaz de suministrar una alta corriente eléctrica, electrodos de referencia muy estables y diseños de celdas adecuados para minimizar la resistencia incluida entre el electrodo de trabajo y el de referencia (resistencia no compensada) y para que exista una distribución uniforme entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

Las electrólisis en escala preparativa de laboratorio se realizan generalmente a potencial controlado debido a que esto hace posible el control del proceso con una gran selectividad con respecto a la producción de sustancias. En contrapartida, la aplicación de esta técnica implica tiempos de operación mayores ya que en principio la corriente se aproxima en forma asintótica a cero y, por lo tanto la conversión total de reactivo en producto sólo se conseguiría a tiempo infinito. En escala industrial suelen usarse electrólisis a corriente controlada por razones de facilidad de operación y por las condiciones de trabajo, por ejemplo, celdas de flujo continuo del electrolito [para mayor detalle ver ref [6]]

En las electrólisis a potencial controlado se mantiene éste, en general, al valor correspondiente a la corriente límite ( $i_L$ ) en las curvas de polarización potencióstática. El valor de la corriente límite es:

$$i_L(t) = n.F.A.D_{Ox}.C^*_{Ox}(t)$$

Donde  $D_{Ox}$  es el coeficiente de transferencia de materia en las condiciones operativa de la celda. La corriente límite es proporcional a la concentración de la sustancia electroactiva ( $C^*$ ) por lo tanto, el registro de su variación con el tiempo mide el grado de conversión del sustrato.

La carga puesta en juego durante el proceso de electrólisis está dada por:

$$Q(t) = \int_{i(o)}^{f(t)} i(t) dt$$

Si la corriente se registra continuamente,  $Q(t)$  se obtiene integrando el área bajo la curva  $i-t$ .

## **Revisión sobre el comportamiento electroquímico de derivados del anillo 1,2,5- tiadiazol**

Los estudios realizados sobre este tema son pocos y la mayoría de ellos tratan sobre derivados del heterociclo aromático, no oxidado a nivel del átomo de azufre [7]. Tampoco hay evidencia de estudios electroquímicos sobre los 1- óxido derivados y los únicos resultados informados en la literatura sobre los 1,1- dióxidos, surgieron de la investigación realizada por nuestro grupo de trabajo.

### **Derivados del 1,2,5- tiadiazol**

V. Sh. Tsveniasvili y colaboradores [8-10] indicaron que los procesos totales en la reducción polarográfica de 2,1,3- benzotiadiazol (figura 1.1), ácido 1,2,5- tiadiazol 3- carboxílico, ácido 1,2,5- tiadiazol 3,4- dicarboxílico y 1,2,5- tiadiazol, en soluciones acuosas a diferentes pH, consisten en la transferencia irreversible de 6 electrones por molécula y la ruptura de los enlaces N-S del heterociclo dando como productos o-fenilendiamina y los respectivos derivados de la etilendiamina.

La reducción polarográfica de benzotiadiazoles en solventes apróticos tales como N,N- dimetilformamida presenta dos ondas. La primera corresponde a una transferencia reversible de 1 electrón para dar el radical anión [11]. Sin embargo, el compuesto 1,2,5- tiadiazol presenta una única onda de reducción irreversible a potencial más negativo (-2,15 V, vs ECS) [12].

## 2- Antecedentes Generales

Sherman y colaboradores realizaron un estudio comparativo de la reducción reversible inicial de benzotiadiazoles y 1,2,5- tiadiazoles 3,4- disustituídos y fusionados en solución de acetonitrilo [13] y relacionaron los potenciales de reducción con la estabilidad de los respectivos radicales aniones así como con el número y tipo de sustituyentes presentes. Por ejemplo, los  $E_{1/2}$  de los compuestos 3,4- dimetil, 3- etil 4- fenil y 3,4- difenil aparecen a -2,66, -2,50 y -2,39 V vs  $Ag^+$  (0,1 M ACN) /  $Ag^0$ .

### **Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido**

#### ***Comportamiento en acetonitrilo***

La reducción voltamperométrica de TPP en solución de ACN con  $Et_4NClO_4$  (PTEA) 0,5 M como electrolito soporte muestra dos cuplas redox. La primera cupla aparece a *ca* -0,88 V mientras que la segunda aparece a *ca* -1,6 V (vs  $Ag^+$  (0,1 M ACN) /  $Ag^0$ ).

Las dos cuplas fueron asignadas a las siguientes transferencias reversibles monoelectrónicas:



Las mismas dos cuplas fueron observadas en otros electrolitos soportes tales como perclorato de tetrabutilamonio (PTBA) , tiocianato de potasio (KSCN) o perclorato de sodio ( $NaClO_4$ ) [14] . El potencial de la primera cupla no depende del electrolito soporte pero el de la segunda aparece a potenciales más negativos cuánto más débil como ácido de Lewis es el catión del electrolito soporte.

Voltamperogramas registrados usando  $LiClO_4$  0,5 M como electrolito soporte muestran una única cupla a *ca* -0,8 V. Por medio de un programa de simulación digital [15] se estableció que la respuesta voltamperométrica resulta de la superposición de las cuplas  $TPP/TPP^{\cdot-}$  y  $TPP^{\cdot-}/TPP^{2-}$ .

## 2- Antecedentes Generales

Por otra parte, con  $\text{Sr}(\text{ClO}_4)_2$  0,5 M como electrolito soporte se observa una cupla redox cuasi reversible de 2 electrones mientras que en el caso de usar  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  0,5 M el proceso de reducción se vuelve irreversible. Los potenciales de los picos catódicos de estos sistemas son mayores que el correspondiente al  $\text{LiClO}_4$  como electrolito soporte.

Los corrimientos observados se deben a la estabilización de la base electrogenerada  $\text{TPP}^{2-}$  a través de la formación de complejos con cationes metálicos ácidos de Lewis. La interacción aumenta en el orden:  $\text{TBA}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  y  $\text{Mg}^{+2}$ .

### ***Comportamiento en EtOH y en mezclas EtOH - ACN***

La reducción de **TPP** en solución de EtOH con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte manifestada en dos ondas voltamperométricas a potenciales cercanos a -1,5 V y -1,9 V (vs  $\text{Ag}^+$  (0,1 M ACN) /  $\text{Ag}^0$ ) [14] fue interpretada junto con otros datos experimentales, como una evidencia de que **TPP** se encuentra en esta solución como el producto de adición **TPP.EtOH**. Esta sustancia es estructuralmente similar a las tiadiazolinas **TH<sub>2</sub>** y **TNMe**, las que se reducen voltamperométricamente en la misma región de potencial tanto en solución de ACN como en solución de EtOH [14,16].

Los voltamperogramas de **TPP** en mezclas EtOH - ACN presentan simultáneamente señales en la zona de reducción del derivado tiadiazol (*ca* -0,8 V) y en la región de reducción de las tiadiazolinas (-1,5 a -1,9 V). El mismo tipo de voltamperograma se obtiene, tanto agregando EtOH a una solución de **TPP** en ACN como agregando ACN a una solución de **TPP** en EtOH.

Es importante señalar que la intensidad de las señales a *ca* -0,8 V disminuye y la de aquéllas a *ca* -1,9 V aumenta al aumentar la relación molar  $R = [\text{EtOH}] / [\text{ACN}]$ . Por otra parte, por evaporación del solvente de una solución de **TPP** en EtOH y redisolución del sólido resultante en ACN se obtiene un voltamperograma idéntico al de una solución de **TPP** en ACN mientras que, evaporando el solvente de una solución de **TPP** en ACN y

## 2- Antecedentes Generales

redisolviendo el residuo sólido en EtOH se reproducen voltamperogramas tipo tiadiazolina.

Los voltamperogramas en estas mezclas de solventes se tomaron como una clara indicación del equilibrio existente entre **TPP** y **TPP.EtOH** en mezclas EtOH - ACN.

Los cambios producidos en función del tiempo en los voltamperogramas de **TPP** en solución de ACN cuando se agrega una solución del electrolito soporte en EtOH (relación molar  $R = [\text{ROH}]/[\text{ACN}]$  conocida) son:

- a) inicialmente y aún después del reciente agregado de EtOH se observan las cuplas  $I_c/I_a$  y  $II_c/II_a$ , correspondientes a la electrogeneración de  $\text{TPP}^{\cdot-}$  y  $\text{TPP}^{2-}$  a E1 y E2, respectivamente.
- b) La intensidad de corriente de los picos  $I_c$  y  $II_c$  disminuye en función del tiempo hasta que el pico  $II_c$  desaparece mientras que el pico  $I_c$  se estabiliza en un valor de equilibrio aunque desplazado levemente a potenciales más positivos.
- c) Aparece un nuevo pico  $IV_c$  y aumenta en intensidad a medida que disminuye la intensidad del pico  $II_c$  mientras que el pico  $III_c$  aparece sólo después de que el  $II_c$  ya no se observa. Los dos picos anódicos en la región de  $I_a$  y  $II_a$  permanecen aunque con cambios de intensidad y forma.
- d) Finalmente se alcanza un voltamperograma de equilibrio a partir del cual es posible evaluar la constante de equilibrio del sistema.

**Revisión sobre las características del espectro *uv-vis* de algunos derivados 3,4- disustituidos del anillo 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido en solución de acetonitrilo, etanol y mezclas de ambos**

## **2- Antecedentes Generales**

---

Las soluciones de **TPP** en ACN [17] presentan un espectro estable con un máximo de absorción en 328 nm ( $\epsilon = 8861 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), resulta notable el corrimiento hacia menores longitudes de onda del máximo de absorción en etanol ( $\lambda = 268 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 16417 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) ubicándose en la misma región del máximo de absorción de los compuestos **TNMe** y **TH<sub>2</sub>**. Los espectros de estas tiadiazolinas no presentan cambios drásticos con la naturaleza del solvente:

**TH<sub>2</sub>** :  $\lambda_{\text{máx}}$  (ACN) = 260 nm. y  $\lambda_{\text{máx}}$  (EtOH) = 262 nm

**TNMe**:  $\lambda_{\text{máx}}$  (ACN) = 272 nm y  $\lambda_{\text{máx}}$  (EtOH) = 272 nm

Por otra parte, los espectros de **TPP** en solventes mezclas EtOH - ACN presentan los dos máximos de absorción (328 y 268 nm) y sus intensidades dependen del valor de la relación molar R de la mezcla así como de la temperatura.

La comparación con los resultados electroquímicos llevó a la conclusión de la existencia en solución del equilibrio entre las especies **TPP** y el aducto 1:1 **TPP.EtOH** formado por la adición de EtOH a uno de los dobles enlaces  $>\text{C}=\text{N}$  (ver ecuación 2, pág. 6).

A partir de soluciones equilibradas con diferente contenido de EtOH y aplicando un método de cálculo tipo Benesi-Hildebrand (ver sección 3-“Parte experimental”, pág. 54) se evaluó la constante de equilibrio a diferentes temperaturas [17].

### **Antecedentes referentes a los estudios de la estructura molecular de derivados del 1,2,5- tiadiazol**

En la literatura aparece muy poca información referente a estudios realizados por difracción de rayos-X de derivados mononucleares [18-22]. Mientras que los estudios de la estructura molecular realizados por medio de análisis computacional que han sido publicados se limitan a los derivados heterocíclicos no sustituidos [23-25] y a un derivado 1- óxido 3,4- disustituido [20].

## ***2- Antecedentes Generales***

---

El conocimiento acerca de la aromaticidad o no de este tipo de heterociclos permite relacionar la estructura con las propiedades químicas y electroquímicas experimentales. La información encontrada en la literatura [23-30] da cuenta de esta propiedad de acuerdo al grado de oxidación a nivel del átomo de azufre.

Aunque no se dispone de los datos de difracción de rayos-X para el compuesto 1,2,5-tiadiazol, el análisis por diversas espectroscopías revela que este anillo es un sistema aromático plano de simetría  $C_{2v}$  [26-28] con parámetros moleculares similares al tiofeno.

Por otra parte, estudios realizados por medio de cálculos teóricos computacionales [23,29-30] confirman la aromaticidad de esta molécula.

La oxidación del anillo a nivel del átomo de azufre produce derivados no aromáticos. Por ejemplo, los cálculos *Ab initio* realizados sobre el compuesto 1,2,5-tiadiazol 1-óxido [23] dan cuenta de una estructura no plana con dobles enlaces alternantes mientras que los átomos del anillo del 1,1-dióxido no sustituido [23,25] son coplanares pero exhiben dobles enlaces alternantes.

## Bibliografía

1. E. Randles, *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 327 (1948)
2. Sevcik, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **13**, 349,(1948)
3. R. S. Nicholson y I. Shain, *Anal. Chem.*, **36**, 706 (1964)
4. C. P. Andrieux, L. Nadjó, and J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.* **26**, 147 (1970)
5. C. P. Andrieux, L. Nadjó, and J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.* **42**, 223 (1973)
6. Organic Electrochemistry: an introduction and guide. ed by H. Lund and M. Baizer.3rd ed., Marcel Dekker, inc. (1991) **COMPLETAR**
7. H. Baumgartel and K. D. Retzlav, in Encyclopedia of the Electrochemistry of the elements (edited by A. J. Bard and H. Lund), vol 15, p. 168, Marcel dekker, New York (1984)
8. V. Sh. Tsveniashvili, S. I. Zhdanov, and Z. V. Todres, *Z. Anal. Chem.*, **224**, 389 (1967)
9. S. I. Zhdanov, V. Sh. Tsveniashvili, and Z. V. Todres, *J. Polarogr. Soc.*, **13**, 100 (1967)
10. Z. V. Todres, S. I. Zhdanov, and V. Sh. Tsveniashvili, *Izd. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1968**, 975.
11. V. Sh. Tsveniashvili , S. I. Zhdanov and Z. V. Todres, *Khim. geterotsik. Soedin*, **1968**, 712
12. V. Sh. Tsveniashvili, V. N. Gaprindashvili, L. A. Tskalobadze, and V. A. Sergeev. *Electr .....*, 2114 EstA, **pero falta el nombre de la cita**

## 2- Antecedentes Generales

13. E. O. Sherman Jr, S. M. Lambert and K. Pilgram, *J. heterocyclic Chem.* **11**, 763 (1974)
14. J. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochimica Acta*, **39** (7), 939 (1994)
15. S. W. Felberg, in *Electroanalytical Chemistry* (edited by A. J. Bard), vol 3, p. 199, Marcel Dekker, N. Y (1969)
16. M. V. Mirífico, J. A. Caram and E. J. Vasini. *Electrochimica Acta*, **36** (1), 167 (1991)
17. M. V. Mirífico, E. J. Vasini and J. E. Sicre. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 341 (1993)
18. L. M. Wienstock and I. Shinkai, in “*Comprehensive Heterocyclic Chemistry*” (K. T. Potts, ed), vol **6**, 514. Pergamon, Oxford, (1984)
19. M. Mellini and S. Merlino, *Acta Crystallogr., Sect. B* **B32**, 1074 (1976)
20. J. S. Amato, S. Karady, A. A. Reamer, H. B. Schlegel, J. P. Spriger and L. M. Wienstock, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1375 (1982).
21. P. J. Dunn, C. W. Rees, A. M. Z. Slawin, and D. J Williams. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1134, (1989)
22. R. J. Baker, S. K. Chiu, C. Klein, J. W. Timberlake, L. M. Trefonas, y R. Majeste, *J. Org. Chem.* **45**, 482 (1980)
23. I. Rozas. *J. Phys. Org. Chem.*, **5**, 74, (1992)
24. I. Alkorta, C. Garcia Gomez, J. A. Páez and P. Goya. *J. Phys. Org. Chem.*, **9**, 203, (1996)
25. M. D. Glossman. *J. Mol. Struct. (Techoem)*, **390**, 67, (1997)
26. F. A. Momany and R. A. Bonhamm. *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4475 (1961)

## ***2- Antecedentes Generales***

---

27. S. V. Dobyms and L. Pierce, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3553 (1963)
28. F. A. Momany and R. A. Bonhamm. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 162, (1964)
29. I. Alkorta, P. Goya, I. Rozas, *Can. J. Chem.* **67** , 2227, (1989)
30. J. Elguero, P. Goya, A. Martínez, I. Rozas, O. Mó, J. L. G. de Paz and M. Yañez, *J.Phys. Org. Chem.* **3**, 470, (1990)

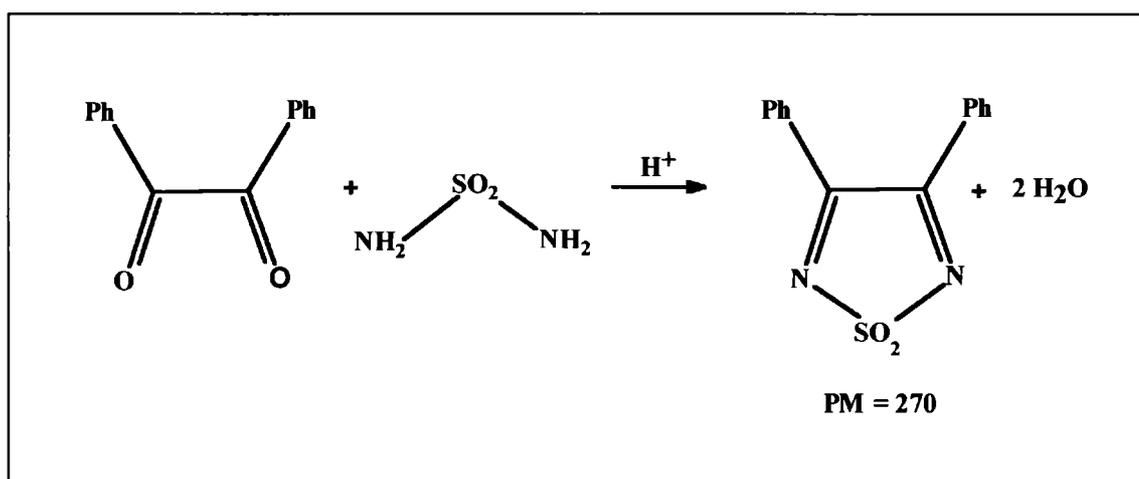
### 3- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1- Preparación y purificación de los reactivos

La síntesis de los derivados 3,4- disustituidos del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido se realizó siguiendo básicamente la metodología propuesta por J. B. Wright [1] quien especifica que la condensación de  $\alpha$ - dicetonas con sulfamida procede fácilmente en solución de EtOH bajo catálisis ácida (HCl(g)) o básica ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N).

#### 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TPP)

La ecuación que representa a la reacción es:



En un balón se mezclaron cantidades equimolares de bencilo y sulfamida (50 mmoles) con 45 ml de etanol anhidro (ver sección 3.2-). Se agregaron 5 ml más de etanol a los que previamente se le había burbujeado cloruro de hidrógeno seco hasta pH = 2 (papel indicador universal). Se calentó a reflujo durante 2 horas, en baño de aceite. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego en heladera y el sólido formado se filtró por succión y se secó a presión reducida a 80-90 °C hasta peso constante. Se obtuvo 84 % de rendimiento (Rto<sup>lit.</sup>: 51 %) del producto de pf.: 252,0-253,0 °C.

### 3- Parte experimental

Por concentración de los líquidos madres a aproximadamente mitad de volumen se recuperaron 10% adicionales de producto con pf.: 251,5-253,0 °C.

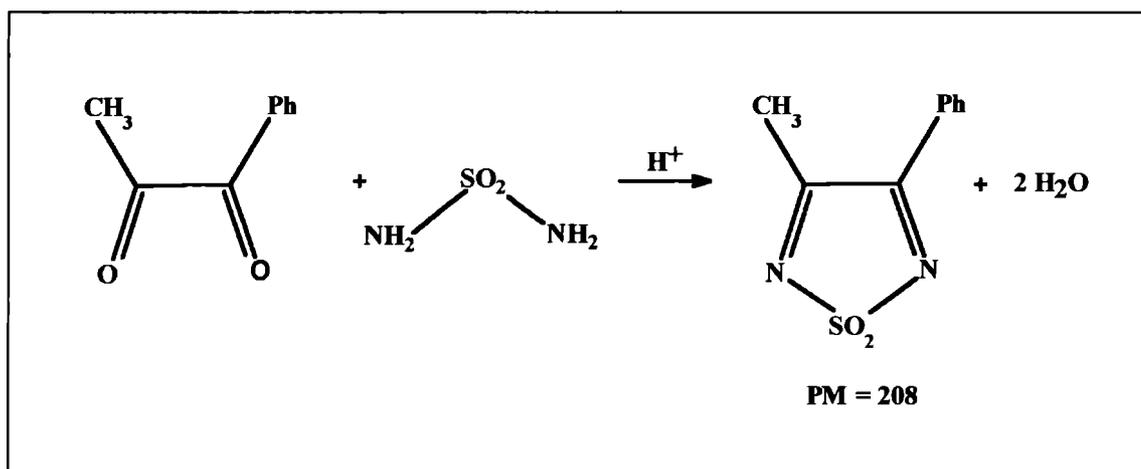
La recristalización desde acetona del producto crudo no produjo cambio en el pf (pf<sup>lit.</sup>: 248-250 °C). Su pureza fue controlada por cromatografía en capa fina (ccf).

La identificación se realizó por espectroscopía de rayos X (sección 4.1-) y espectroscopía *ir* (sección 4.2-).

### 3- fenil- 4- metil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TMP)

La síntesis se realizó por el método descrito en la literatura [1] con algunas adaptaciones.

La ecuación que representa a la reacción es:



Se burbujeó cloruro de hidrógeno seco en EtOH anhidro hasta pH = 2 determinado con papel indicador universal.

En un balón conectado a una trampa de Dean-Stark y ésta a un refrigerante, se colocaron cantidades equimolares (30 mmoles) de 1- fenil- 1,2- propanodiona y sulfamida en 25 ml de EtOH anhidro y 5 ml de benceno. Se agregaron 5 ml de la solución de HCl en EtOH.

### ***3- Parte experimental***

---

La mezcla se calentó a reflujo durante 3 horas, en baño de aceite. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego en heladera y el sólido (tenuemente amarillento) obtenido se filtró por succión.

Los líquidos madres de la mezcla de reacción se concentraron a mitad de volumen en evaporador rotatorio a temperatura ambiente, la solución se enfrió en heladera obteniéndose otra porción de sólido. Se obtuvo un 56 % de rendimiento total de producto crudo de  $pf = 133,0-134,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d).

La purificación por recristalización desde benceno tal como consta en la bibliografía [1] ( $R_{to}^{lit}$ : 29 %,  $pf^{lit} = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) producía cristales amarillos de  $pf$  menor al del producto crudo. El color amarillo se intensificaba en los sucesivos procesos de purificación.

Se dedujo de otros aspectos de este trabajo que se detallan en la sección 6- “Estudios en solución de solventes apróticos” que era necesario modificar el método de purificación. La purificación se realizó por recristalización desde benceno al cual previamente se le habían agregado gotas de ácido trifluoroacético (TFA). De esta manera se obtuvieron cristales blancos de  $pf = 134,0-135,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d).

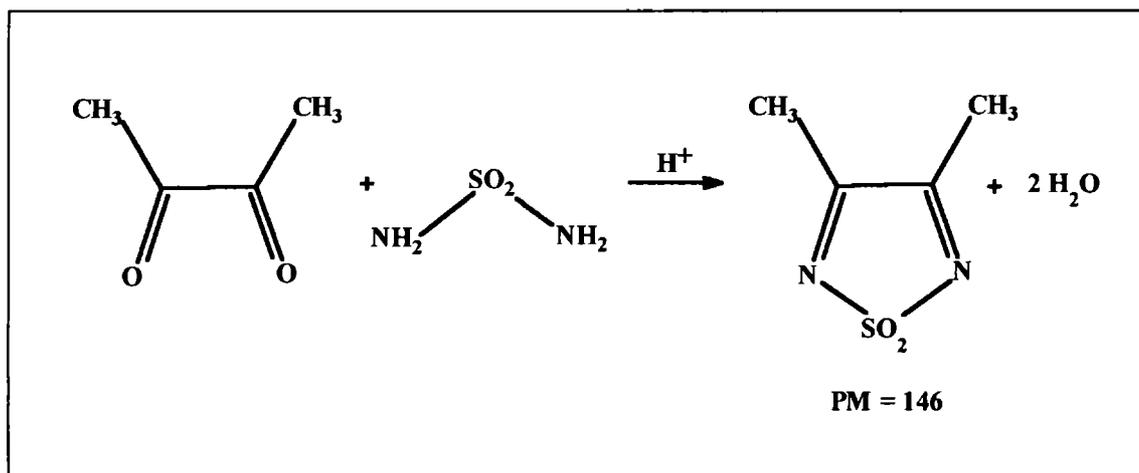
No fue posible comprobar la pureza por *ccf* debido a reacciones que ocurren sobre la placa (ver abajo en el procedimiento de síntesis del compuesto **Tamar**).

La identificación se realizó por medio de diferentes técnicas espectroscópicas, consultar en las secciones 4.1- (*R-x*), 4.2- (*ir*), 6.1- (*rmn*).

### **3,4- dimetil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TMM)**

La síntesis se realizó por el método descrito en la literatura [2]. La ecuación que representa a la reacción es:

### 3- Parte experimental



En un balón provisto de un refrigerante, se colocaron 4,3 g (50 mmoles) de 2,3-butanodiona y 4,8 g (50 mmoles) de sulfamida y 50 ml de EtOH anhidro a los que previamente se le había burbujeado cloruro de hidrógeno seco. La mezcla de reacción se calentó a reflujo 3 horas, en baño de aceite. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego en heladera y el sólido obtenido se filtró por succión y se secó a presión reducida y temperatura ambiente. Se obtuvieron 5,2 g de producto crudo (71 % de rendimiento). El sólido se purificó por recristalización desde benceno al cual previamente se le habían agregado gotas de ácido trifluoroacético (TFA) hasta pf constante.  $pf = 153,5-154,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  (d). ( $R_{to}^{lit.}$ : 74 %,  $pf^{dit} = 154\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Aquí tampoco se pudo verificar la pureza del compuesto por *ccf*, pues se descompone sobre la placa cromatográfica.

Análisis elemental:

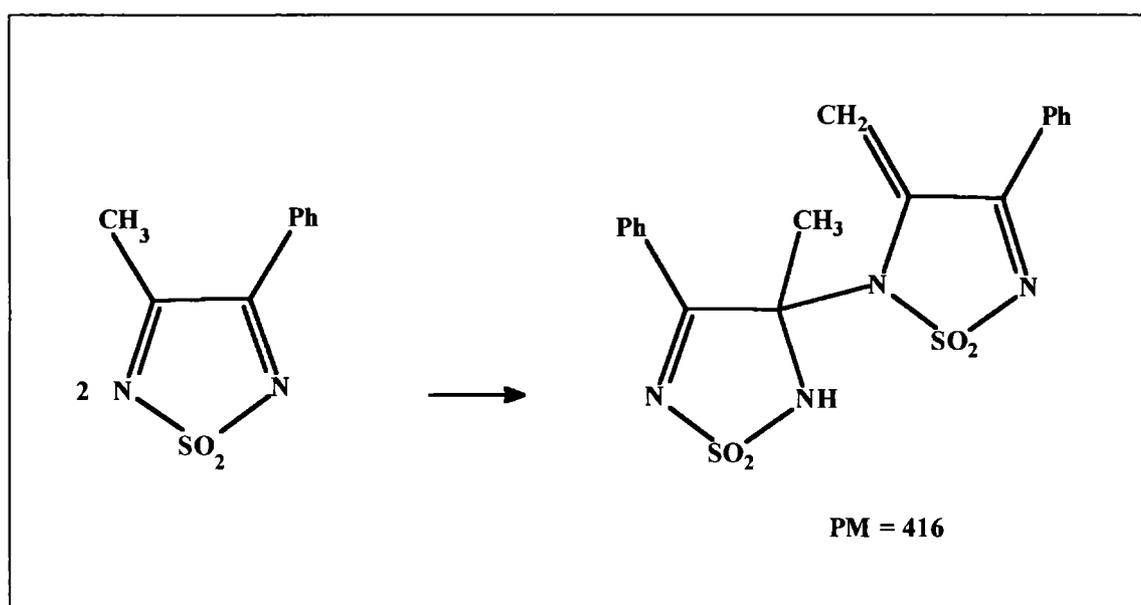
%	C	H	N	S
Calculado	32,9	4,1	19,2	21,9
Experimental	33,1	4,4	19,4	21,9

### 3- Parte experimental

La identificación se realizó por difracción de rayos-X (sección 4.1-), *ir* (sección 4.2-) y *rmn* (sección 6.1-).

### 3- fenil- 4- (4- fenil- 3- metilen- 1,2,5- tiadiazolin- 2- il 1,1- dióxido)- 4- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1-dióxido (Tamar)

Este compuesto nuevo no descrito en la literatura fue sintetizado a partir de **TMP**. La ecuación que representa a la reacción es:



La metodología aplicada fue la siguiente:

5 a 10 ml de soluciones de **TMP** en ACN recién preparadas (*ca*  $10^{-3}$  M) se aplicaron en forma de banda sobre cromatofolios para *ccf* de gel de sílice 60 F<sub>254</sub>, de 20 x 20 cm. La banda aplicada adoptaba un color amarillo intenso. Como solvente de desarrollo se empleó una solución de tetracloruro de carbono (CCl<sub>4</sub>) - acetato de etilo (AcOEt) de relación 6:4. Se revelaron 2 bandas separadas, siendo la de mayor R<sub>f</sub> correspondiente a **TMP** sin reaccionar y la de menor R<sub>f</sub>, al dímero buscado.

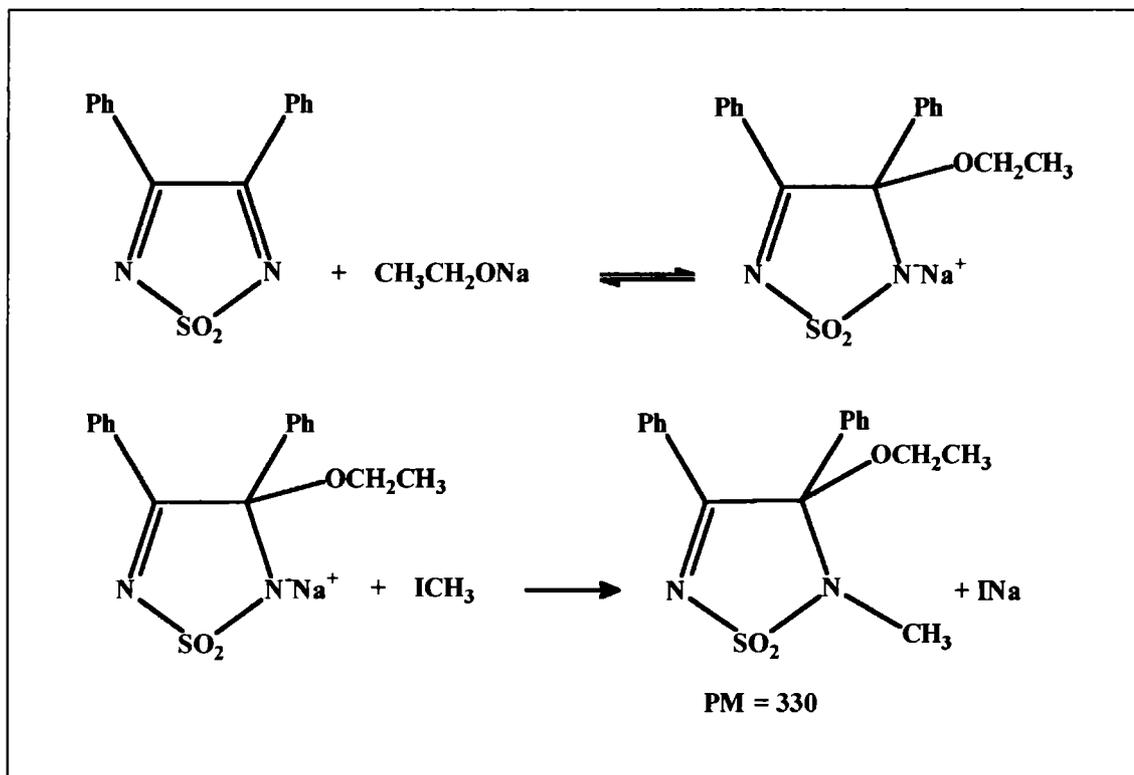
### 3- Parte experimental

Se cortó el cromatofolio por la zona deseada, extrayendo el dímero con ACN. La solución se filtró por succión a través de una placa de vidrio sinterizado para eliminar los restos de silicagel. Posteriormente se evaporó el solvente a presión reducida y temperatura ambiente obteniéndose un aceite amarillo que resultó cromatográficamente puro.

La estructura asignada al compuesto resulta del análisis de los espectros de  $^1\text{H}$ - *rmn* y  $^{13}\text{C}$ - *rmn* descritos en la sección 9.1- “Comportamiento de TMP en medio básico (aminas) aprótico (ACN). Dimerización”.

### 4- etoxi- 3,4- difenil- 5- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TNMe)

Se preparó a partir del compuesto 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido [3]. Las ecuaciones que representan a las reacciones son:



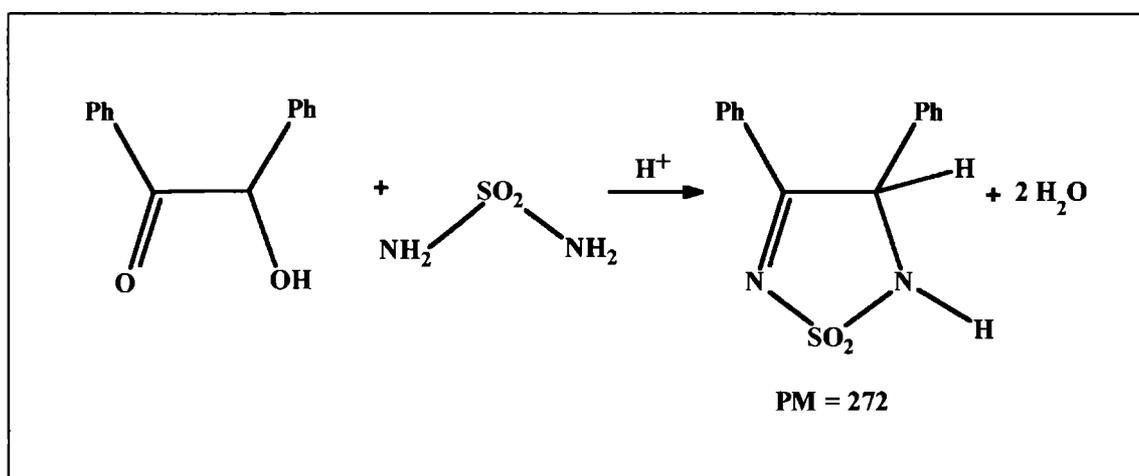
### 3- Parte experimental

Dentro de una caja seca en atmósfera de nitrógeno se colocaron 2,55 mmoles de sodio metálico y 50 mmoles de etanol anhidro. Se agregaron 1,5 mmoles de TPP los cuales se disolvieron inmediatamente. A la solución ligeramente amarilla se agregaron 5,4 mmoles de ioduro de metilo, se dejó a temperatura ambiente con agitación magnética durante una noche. Por enfriamiento se obtuvo un sólido blanco. Se filtró y secó hasta peso constante. Otra porción de sólido se obtuvo por agregado de 3 ml de agua a los líquidos madres.

El producto crudo se recrystalizó desde etanol anhidro hasta pf constante. Se obtuvo un 60 % de rendimiento total de pf = 110,5-111,0 °C (Rto<sup>lit</sup>: 73 %, pf<sup>lit</sup> = 110,5-111,0 °C). La pureza del producto se comprobó por *ccf*.

### 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TH<sub>2</sub>)

Se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en [1]. La ecuación que representa a la reacción es:



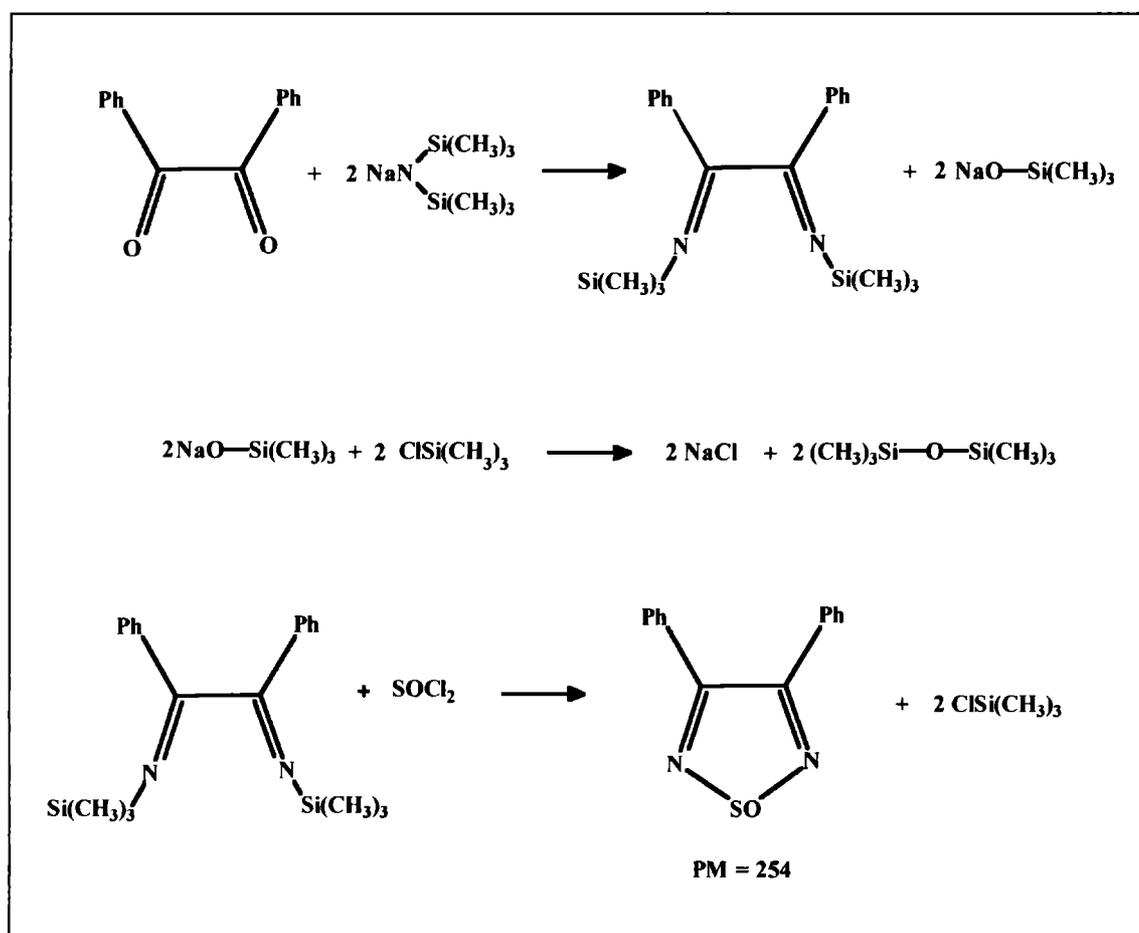
En un balón se mezclaron cantidades equimolares de benzoína y sulfamida (60 mmoles) con 50 ml de etanol anhidro. Se agregaron 10 ml de etanol anhidro al que previamente se le había burbujeado cloruro de hidrógeno seco. Se calentó a reflujo durante 4 horas. La mezcla de reacción se llevó a seco en evaporador rotatorio a temperatura ambiente y el residuo sólido se recrystalizó desde etanol anhidro - ciclohexano (1+1). Se obtuvo 80 % de

### 3- Parte experimental

producto de  $pf = 125,0-128,0\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $R_{to}^{lit.}$ : 63 %,  $pf^{lit.} = 135,5-136,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Este producto se recristalizó desde la misma mezcla de solventes hasta  $pf$  constante ( $131,0-133,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y luego desde etanol hasta  $pf$  constante ( $138,0 - 138,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La pureza del producto se comprobó por *ccf*.

### 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1- óxido (TSO)

La síntesis de este derivado 1-óxido se realizó siguiendo la técnica de G.Tuchtenhagen and K. Ruhlmann [4], la cual involucró la formación de una bis- (trimetilsilil)imina intermedia. Las ecuaciones que representan a las reacciones son:



Las experiencias fueron realizadas dentro de una caja seca en atmósfera libre de oxígeno, lograda por la circulación de nitrógeno seco.

### ***3- Parte experimental***

---

En un balón de tres bocas (una para el termómetro, otra para el refrigerante y otra para el agregado de reactivos) se colocaron 30 mmoles de bencilo en 20 ml de benceno. Se agregaron lentamente y manteniendo agitación magnética 60 mmoles de bis-(trimetilsilil) amida de sodio disueltos en 100 ml de benceno. La mezcla de reacción de color rojo profundo se agitó durante 3 horas a temperatura ambiente y, posteriormente se calentó 7 horas a 70,0 °C en un baño calefactor.

Luego de enfriada la solución, se agregaron lentamente 6 ml de clorotrimetilsilano. La mezcla de reacción adquirió una coloración amarillo opalescente y un aspecto viscoso. La solución se fluidificó después de mantenerla durante 5 horas a 60,0 °C.

Se filtró y se destiló el filtrado obteniéndose un sólido amarillo.

A 17 mmoles de la 1,2- bis-(trimetilsilil)imina del bencilo en 25 ml de benceno se agregó desde ampolla de decantación, lentamente y manteniendo agitación, una solución de 50 mmoles de cloruro de tionilo, en 8 ml de benceno. La solución -inicialmente amarilla- se tornó color verde a la mitad del agregado de esta última solución y, posteriormente se observó la formación de un precipitado.

Se eliminó el solvente en un evaporador rotatorio. Se obtuvo 42 % de producto crudo. El sólido se recrystalizó desde ácido acético glacial hasta *pf* constante (145,5- 146,0 °C). La pureza del compuesto se comprobó por *ccf*. ( $R_{to}^{lit}$ : 92 %,  $pf^{lit}$  = 146-147 °C).

### **3.2- Solventes**

Los solventes purificados se mantuvieron en una caja seca y atmósfera de nitrógeno.

**Acetonitrilo:** En el presente trabajo se partió de un reactivo de grado espectroscópico (Mallinrodt y eventualmente J. T. Baker) procediendo a su purificación por destilación fraccionada desde hidruro de calcio (5 g/l) en atmósfera de nitrógeno seco. La fracción a 81,5 °C se recogió en un balón con doble llave de teflón en la parte superior e inferior del

### ***3- Parte experimental***

---

mismo y se aisló de la atmósfera dentro de una caja seca. Según los requerimientos se procedía a guardarlo sobre tamiz molecular 4 Å [5]

**Etanol:** Merck. A 100 ml de etanol absoluto se le agregaron 5 g de virutas de magnesio activadas y 0,5 g de iodo. Se calentó a reflujo hasta la producción de etóxido de magnesio. Se agregó 900 ml de EtOH absoluto, se calentó a reflujo aproximadamente 30 minutos y se destiló fraccionadamente. En algunos casos se mantenía almacenado sobre tamiz molecular 4 Å [6].

Los siguientes alcoholes fueron purificados de manera similar al alcohol etílico: **metanol** (merck P.A)[6], **1- propanol** (Riedel-deHaën) [5,7], **1- butanol** (Riedel-deHaën) [7], **2- metil- 1- propanol** (Riedel-deHaën) [7], **2- butanol** (Riedel-deHaën) [7] y **2- propen- 1- ol** (alcohol alílico)(Aldrich) [7]

**2- propanol:** (Merck. P.A). Se comprobó presencia de peróxidos, agregando 0,5 ml del alcohol a 1 ml de una solución al 10% de KI acidificada con una solución de HCl diluida (1:5) y mezclado con unas gotas de solución de almidón. Esta prueba dió un resultado negativo. La purificación se realizó de manera similar a la de los anteriores alcoholes. [5]

**2- metil- 2- propanol:** Se usó tBuOH de grado PA marca Merck sin posterior purificación.

**2- feniletanol:** (Riedel-deHaën). Se destiló a presión reducida ( P = 5,4 mm Hg, T = 93 °C) y almacenó sobre tamiz molecular 4 Å.

**1,2- etanodiol (etilenglicol):** (Aldrich). Se secó dos días sobre SO<sub>4</sub>Mg anhidro, refluyó sobre Na<sup>0</sup> y destiló dos veces a presión reducida ( P = 3,5 mm Hg, T = 74 °C) y almacenó sobre tamiz molecular 4 Å.

**Dimetilsulfóxido:** (Fluka). Se secó dos días sobre tamiz molecular 4Å, se destiló a presión reducida (P = 0,3 mm Hg, T = 44 °C) desde H<sub>2</sub>Ca y se almacenó sobre tamiz molecular 4 Å.[8]

### ***3- Parte experimental***

---

**N,N- dimetilformamida:** (Merck). Después de secada varios días sobre SO<sub>4</sub>Mg anhidro, se destiló dos veces a presión reducida ( P = 2,8 mm Hg, T = 60 °C) y atmósfera de nitrógeno seco. Se almacenó en frasco color caramelo sobre tamiz molecular 4Å. [8]

**N,N- dimetilacetamida:** (Riedel-deHaën). Se destiló a presión reducida (P =9,5 mm Hg, T = 48 °C) y se guardó sobre tamiz molecular 4 Å. [7]

**Carbonato de propileno:** (Fluka). Se secó un día sobre tamiz molecular 4Å. Se destiló a presión reducida ( P =6,5 mm Hg, T = 99 °C) en una columna de banda rotatoria Perkin-Elmer modelo 251. [8]

**N- metil 2- pirrolidona:** (Riedel-deHaën). Se secó por destilación azeotrópica con benceno. Se destiló 2 veces a presión reducida ( P =0,1 mm Hg, T = 46 °C) y almacenó sobre tamiz molecular 4 Å. [7]

**Nitrometano:** (Aldrich). Se secó varios días sobre SO<sub>4</sub>Mg anhidro y luego de ser refluído sobre H<sub>2</sub>Ca se destiló a presión reducida ( P =30 mm Hg, T = 20 °C) en atmósfera de nitrógeno seco. [7]

**Hexametilfosforamida:** (BDH). Se refluó sobre Na<sup>o</sup> y luego se destiló a presión reducida (P =0,75 mm Hg, T = 75 °C) en una columna de banda rotatoria Perkin- Elmer modelo 251.

**Benceno:** (Merck). Fue refluído sobre Na<sup>o</sup>, se destiló fraccionadamente y se almacenó sobre tamiz molecular 4 Å.

**Acido acético glacial:** (Merck). Se utilizó sin purificar

### **3.3- Otros**

**Sulfamida:** (Fluka). Se utilizó sin purificar. Se secó a presión reducida y 40 °C, aproximadamente 24 horas.

### ***3- Parte experimental***

---

**Bencilo:** (Fluka). Se comprobó su pureza por *ccf*.

**1- fenil- 1,2- propanodiona:** (Aldrich,99%). Se utilizó sin purificar.

**2,3- Butanodiona:** (Aldrich,99%). Se utilizó sin purificar.

**Benzoína:** Se recristalizó desde etanol hasta constancia en su pf.

**Cloruro de tionilo:** (J. T. Baker). Se utilizó sin purificar.

**Bis-(trimetilsilil)amida de sodio:** (Fluka). Se utilizó sin purificar.

**Clorotrimetilsilano:** (Fluka). Se utilizó sin purificar.

**Acido trifluoroacético:** (Fluka). Se purificó por destilación desde  $P_2O_5$ . [7]

**Ter-butilamina:** Schuchardt München > 98 %. Se secó varias horas sobre HOK/ HONa y posteriormente se destiló desde  $H_2Ca$ .

**Trietilamina:** (Fluka). Se destiló desde KOH. La fracción corazón se destiló desde  $Na^0$  [5].

**Tamiz molecular 4Å:** Mallincrodt y/o Anedra. Teniendo en cuenta la naturaleza alcalina de los tamices moleculares. (pH en lechada acuosa = 9,0 a 10,5) [9] se procedió al lavado exhaustivo de los mismos con agua purificada por el sistema Milli-RO-Milli-Q hasta la eliminación de las partículas visibles en suspensión, luego se secaron en estufa y se activaron por calentamiento a 200 °C durante 3 horas.

Este proceso debió realizarse debido a las complicaciones observadas con algunos de los reactivos como se expondrá mas adelante.

Las sales utilizadas como electrolito soporte fueron secadas por calentamiento a presión reducida previo a su uso. Así para el  $Et_4ClO_4$  , PTEA, (Sigma) este proceso se efectuó a 60 °C durante 6 horas y para el  $NaClO_4$  (Riedel deHaën) se secó 1 día a 110 °C [10].

### **3.4- Los equipos utilizados**

Las cromatografías en capa fina (*ccf*) se realizaron sobre cromatofolios de gel de sílice 60 F<sub>254</sub> Merck de 0,2 mm de espesor.

Los puntos de fusión informados no fueron corregidos. Se determinaron por el método del capilar cerrado en un aparato Büchi (baño de siliconas).

Los espectros infrarrojo fueron obtenidos en un equipo Shimadzu IR-435 (con red de difracción como monocromador) en el rango de 4000 - 400 cm<sup>-1</sup> y realizados en forma de pastillas de KBr.

Las medidas espectrales en *uv-vis* se realizaron con los espectrofotómetros ZEISS-PMQ3 y Cary13, equipados con un portacubetas termoregurable. Se usaron celdas de cuarzo de 1cm de longitud de camino óptico con cierre hermético de teflón.

Los espectros de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-rmn se registraron con un equipo BRUKER 200 MHz. El solvente deuterado usado en cada caso fue empleado como referencia interna. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están referidos al tetrametilsilano y están expresados en partes por millón (ppm). Fueron realizados en el UMYMFOR (unidad de microanálisis y métodos físicos para Química Orgánica ) dependiente de la F.C.E.N (UBA).

Los espectros de masa obtenidos fueron medidos con un cromatógrafo gaseoso acoplado a un espectrómetro de masa (ZAB-SEQ). Fueron realizados en el UMYMFOR.

La determinación de las estructuras cristalinas fueron efectuadas con un difractómetro de Rayos X Enraf-Nonius CAD-4 / $\omega$ -2 $\theta$  usando radiación de MoK $\alpha$ ,  $\lambda=0,71069$  Å monocromado con grafito. Los dibujos de las estructuras cristalinas fueron realizadas con los programas ORTEP [11].

Los cálculos teóricos computacionales para la optimización de geometrías de los distintos compuestos fueron realizados con la serie de programas Gaussian 94W [12] en una computadora IBM 80486/DX2 66MHz.

### ***3- Parte experimental***

---

Para las técnicas de voltamperometría cíclica convencional se empleó un potenciostato L.Y.P. M2, un generador de funciones de 3 módulos L.Y.P y un registrador gráfico Houston Omnigraphic 2000.

El contenido de agua de los solventes fue dosado por el método de Karl-Fischer en un equipo Photovolt automático.

Los cromatogramas gaseosos se obtuvieron con un cromatógrafo Gow Mac series 550P con detector de conductividad térmica.

## **Dispositivos utilizados para los estudios electroquímicos**

### ***Celdas electrolíticas***

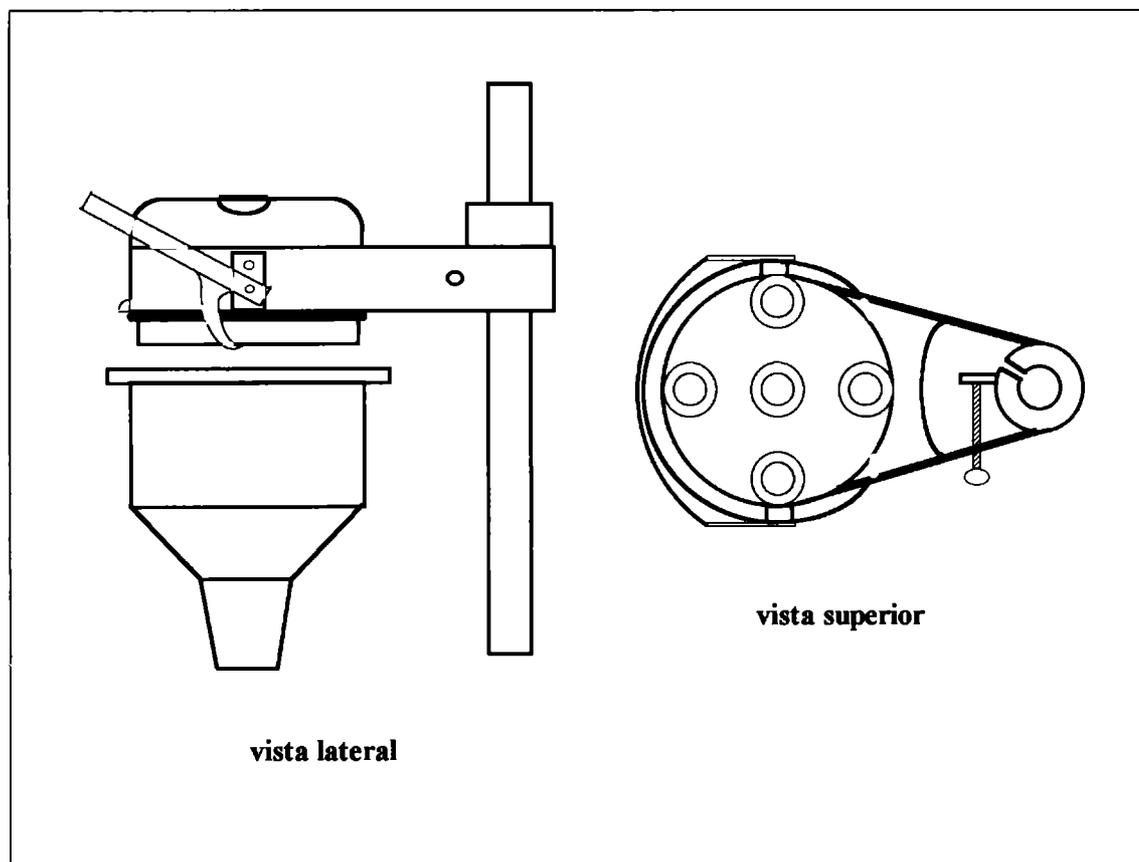
La celda utilizada en las experiencias voltamperométricas era de vidrio Pyrex siendo su parte inferior de forma cónica, de un solo compartimiento como la esquematizada en la figura 3.1, con un volumen útil de 5 ml. En su tapa posee cinco orificios en los cuales se insertaban, mediante juntas esmeriladas, los electrodos de trabajo, de referencia y el contraelectrodo así como la entrada y salida de gases. Tenía adaptado un dispositivo burbujeador de nitrógeno con una llave selectora que permitía pasar dicho gas a través de la solución en estudio o por encima de la misma.

Para las electrólisis prolongadas se utilizaba una celda dividida en la cual el cátodo se encuentra separado del ánodo por una placa de vidrio sinterizado que permite la circulación de la corriente pero suprime prácticamente, debido a su porosidad, la mezcla del anolito y catolito.

El volumen útil del compartimiento de trabajo es aproximadamente de 10 ml.

En el compartimiento catódico además del orificio para el electrodo de trabajo se encuentran orificios para la entrada y salida de nitrógeno así como para el electrodo de referencia. Como la celda es pequeña, el uso de un pequeño agitador magnético fue suficiente para obtener una razonable transferencia de masa.

Figura 3.1: Esquema de la celda empleada en las medidas voltamperométricas



## ***Electrodos***

### **Electrodo de trabajo (ET)**

**a) Voltamperometría cíclica:** Se usó un disco de carbono vítreo de  $0,074 \text{ cm}^2$  de área geométrica encapsulado en teflón, la conexión externa se hizo con un alambre de cobre.

**b) Electrólisis preparativas:** Para las electrólisis preparativas se usó como ET una barra de carbono vítreo de  $0,3 \text{ cm}$  de diámetro y  $1,5 \text{ cm}$  de longitud. Este ET se intercambiaba a ciertos intervalos de tiempo por el ET descrito en el inciso a), de modo tal de medir la respuesta voltamperométrica del sistema en estudio a medida que progresaba la electrólisis.

### *3- Parte experimental*

---

#### Electrodo de referencia (ER)

Se usó un electrodo de  $\text{AgNO}_3$  (0,1 M, ACN) /  $\text{Ag}^\circ$ . Consistía en un alambre de plata sumergido en una solución de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  0,1 M en ACN contenida en un tubo de vidrio cuyo extremo inferior finaliza en un relleno de vidrio poroso que hace de conexión electrolítica con la solución en estudio, a la vez que minimiza el pasaje de solución a través de él.

**a) Voltamperometría cíclica:** En estas experiencias el electrodo se insertaba en una vaina cuyo extremo finaliza en el llamado capilar de Luggin que tiene como finalidad disminuir al mínimo la caída óhmica entre el ET y el ER y, a la vez minimizar la distorsión de las líneas de potencial del ET.

**b) Electrólisis preparativas:** El ER se insertaba en un tubo de vidrio cuyo extremo inferior está conectado por medio de una manguera de teflón a la vaina que contiene el capilar de Luggin, el cual se encuentra incorporado a la celda de electrólisis.

#### Contraelectrodo (CE)

**a) Voltamperometría cíclica:** Se usó una chapa de platino de  $2 \text{ cm}^2$  de área geométrica.

**b) Electrólisis preparativas:** Se empleó una chapa de platino de  $8 \text{ cm}^2$  de área geométrica.

### *Instrumentación electrónica*

#### Potenciostato

Las características del potenciostato LYP, modelo M2 empleado en las experiencias realizadas son: tensión de referencia interna =  $\pm 3\text{V}$ ; tensión de referencia externa =  $\pm 4\text{V}$ ; tensión de salida =  $\pm 30\text{V}$ ; corriente de salida = 0,3 A; resolución = 3 mV; linealidad = 0,5%; compensación de caída óhmica variable: entre 10 y 100  $\text{k}\Omega$ ; tiempo de respuesta = 20  $\mu\text{s}$  y estabilidad =  $\pm 1 \text{ mV}$ .

### *3- Parte experimental*

---

#### Generador de funciones

En las experiencias realizadas en este trabajo se empleó un generador de barrido con tiempo de espera, marca LYP, que consta de dos tramos con pendientes variables entre 1 mV.seg<sup>-1</sup> y 100 V.seg<sup>-1</sup> y tiempos de espera (útil para mantener un potencial fijo en algún punto del barrido) seleccionables para los distintos tramos, que varían entre 1 mseg. y 100 seg. Posee disparo interno por pulsador y externo y nivel variable entre  $\pm 5$  V.

#### Registadores

El equipo X-Y empleado para registrar las curvas corriente-potencial posee entradas diferenciales aceptando hasta  $\pm 500$  V max., con una impedancia de entrada de 1 M $\Omega$ ; exactitud de 0,2 %; linealidad de 0,1 % y una reproducibilidad de 0,1 %.

En las electrólisis preparativas se empleó un registrador X-t marca HP 7132A de doble canal, cuyas principales características son: entrada:  $\pm 100$  V max., una impedancia de entrada de 1 M $\Omega$ ; velocidad del papel: variable en pasos de 1 cm.h<sup>-1</sup> a 5 cm.min<sup>-1</sup> con una exactitud de 0,08 %; tiempo de respuesta: menor que 0,5 seg.

### **3.5- Descripción de la metodología empleada en las medidas**

La mayoría de los estudios en solución se realizaron usando como solvente acetonitrilo, debido a que los reactivos orgánicos utilizados, así como muchas sales inorgánicas y orgánicas empleadas como electrolitos soporte en las experiencias electroquímicas se disuelven adecuadamente en este solvente. Es, además, muy estable frente a la oxidación o reducción electroquímicas en una amplia zona de potencial y posee un límite útil espectral (cut-off) de 187 nm adecuado para las determinaciones por espectroscopía ultravioleta, pudiéndose así obtener datos realizados por medio de ambas técnicas en solución del mismo solvente. Por otra parte presenta una presión de vapor suficientemente alta como para permitir su remoción por evaporación a temperaturas relativamente bajas.

### ***Preparación del material de vidrio***

En la realización de medidas electroquímicas y de espectrofotometría *uv-vis* es necesario evitar la presencia de impurezas, las que aún en muy pequeña cantidad pueden afectarlas. El proceso de limpieza del material de vidrio debe ser cuidadoso y adecuado. El empleado en este trabajo fue:

El material de vidrio se sumergía durante varias horas en solución de permanganato de potasio alcalino, se enjuagaba con agua destilada y purificada por el sistema Milli-RO-Milli-Q, se eliminaba de la superficie el MnO<sub>2</sub> formado con solución ácida de agua oxigenada (aproximadamente al 10%). Finalmente se lavaba con agua purificada por el sistema Milli-RO-Milli-Q y secaba en estufa.

### ***Medidas espectrofotométricas *uv-vis****

Las soluciones testigo de concentración apropiada (*ca* 10<sup>-3</sup> M) se preparaban por pesada del soluto en matraz aforado de 5 ó 10 ml de capacidad, agregado del solvente hasta solubilización del sustrato y posterior enrasado.

La solubilización de los derivados 1,1- dióxidos en diferentes alcoholes fue ayudada por el uso de un agitador magnético o del equipo ultrasónico TB-04 Testlab. En algunos casos como con los alcoholes secundarios 2- propanol y 2- butanol, la solubilización llevó meses dado que como se verá más abajo, la disolución ocurre por reacción química con el solvente.

### ***Obtención de los coeficientes de extinción molar***

Las experiencias se realizaron agregando, con una microjeringa Hamilton de capacidad 100 µl., un volumen exactamente medido de la solución testigo del sustrato en el solvente a investigar a una cubeta conteniendo 3,00 ml del solvente y midiendo la absorbancia en función de la longitud de onda vs una celda de referencia conteniendo 3,00 ml del mismo solvente.

### ***3- Parte experimental***

---

Los coeficientes de extinción molar para el compuesto **TMP** se determinaron en presencia de ácido trifluoroacético ( $[TFA]/[TMP] = 10$  en todas las experiencias).

#### ***Medidas experimentales para la obtención de la constante de equilibrio***

La metodología utilizada para determinar las absorbancias de equilibrio de la reacción de adición de alcoholes a los 1,1- dióxidos derivados se describe a continuación:

Las mezclas de ROH - ACN se preparaban por mezclado de volúmenes adecuados de alcohol y ACN en matraz aforado. Una vez estabilizada la solución se enrasaba por agregado de ACN.

Se procedía a cargar las celdas de referencia y muestra con 3,00 ml de la mezcla de solventes (pipeta de doble aforo) y se colocaban en el portaceldas termostatizable a la temperatura de trabajo elegida (25,0 °C).

Las soluciones del sustrato (**T**) con diferentes concentraciones iniciales  $[T]_0$  en mezclas ROH - ACN se preparaban agregando con microjeringa la cantidad necesaria (en general entre 20 y 80 microlitros) de una solución patrón del compuesto en ACN, recientemente preparada, a la mezcla de solventes previamente termostatizada.

Se medía la absorbancia de la solución termostatizada en función del tiempo a dos longitudes de onda (correspondientes a las posiciones de los máximos de absorción de las especies **T.ROH** y **T**, respectivamente) hasta la obtención de valores constantes de absorbancia.

#### ***Las determinaciones cinéticas***

En numerosos casos las medidas se llevaron a cabo de forma tal que pudieran ser utilizadas para cálculos cinéticos. A tal fin se medía el tiempo desde la mitad del tiempo de agregado de la solución patrón del sustrato en ACN. Se medía la absorbancia de la solución en función del tiempo a dos longitudes de onda diferentes (generalmente las

### ***3- Parte experimental***

---

correspondientes a los máximos de absorción de las especies T y T.ROH) hasta la obtención de valores constantes.

## **Medidas electroquímicas**

### ***Preparación de los electrodos***

El ET y el CE se pulían mecánicamente antes de cada serie de mediciones con alúmina (0,3  $\mu$ ) humedecida, se enjuagaban con agua purificada por el sistema Milli-RO-Milli-Q y se sumergían en un lavador ultrasónico TB-04 Testlab durante unos minutos para asegurar la eliminación completa de partículas que pudieran estar contaminando la superficie del electrodo. Luego se secaban con papel de filtro y se guardaban dentro de tubos de vidrio terminados con una junta esmerilada adecuada a la junta esmerilada del extremo superior de cada electrodo. De este modo el electrodo quedaba cerrado y centrado dentro del tubo, evitándose su contaminación durante las manipulaciones necesarias, por ejemplo, para introducirlo en la caja seca.

### ***Preparación y manipulación de las soluciones***

Todas las soluciones se preparaban en matraces aforados, determinándose las masas de soluto, solventes y electrolito soporte por pesada en una balanza analítica Metler PC-80 dentro de una caja seca.

La cantidad de solución colocada en la celda electroquímica se determinaba, cuando esto era necesario, por diferencias de pesada.

Por ejemplo, en la determinación por *vc* de la constante de equilibrio de la reacción de adición de alcoholes a los 1,1- dióxidos derivados, las soluciones del correspondiente derivado tiadiazólico en solventes apróticos con diferentes contenidos de alcohol, fueron preparadas en matraces, colocando cantidades pesadas de soluto (*ca*  $4 \cdot 10^{-3}$  M) y NaClO<sub>4</sub> (0,5 M) y agregando el solvente aprótico hasta su solubilización, luego se procedía al agregado de alcohol y por último se enrasaba con el solvente aprótico.

### ***Desgasificación de las soluciones***

Se eliminaba el aire disuelto en las soluciones electrolíticas por medio del burbujeo de nitrógeno AGA de calidad AP con un contenido en oxígeno y agua de menos de 5 ppm. Antes de su pasaje por la solución electrolítica, el nitrógeno se hacía pasar por un tren de secado consistente en una serie de tres trampas conteniendo ácido sulfúrico, silicagel, y, por último, el solvente utilizado en las experiencias. De esta manera se lograba la saturación del nitrógeno en el vapor del solvente y se evitaba la concentración de la solución contenida en la celda por evaporación del solvente.

### ***Voltamperometría cíclica: Medidas experimentales para la obtención de la constante de equilibrio***

La metodología aplicada para la medida de la constante de equilibrio de la adición de alcoholes al TPP o al TMP por medio de *vc* fue la siguiente:

Por procedimientos similares a los ya descritos se preparaban soluciones de los sustratos en solventes mezclas ROH - solvente aprótico conteniendo electrolito soporte. Se registraban los voltamperogramas de muestras de estas soluciones en función del tiempo hasta la obtención de un voltamperograma de equilibrio.

Los voltamperogramas de equilibrio fueron registrados a diferentes velocidades de barrido comprendiendo, en general, el rango 0,5 a 0,005 V.s<sup>-1</sup>.

### ***Electrólisis preparativas. Análisis de los productos***

La carga puesta en juego se calculaba por integración de la curva corriente-tiempo, para tal fin la corriente fue medida continuamente a lo largo de la electrólisis.

Los productos de las electrólisis preparativas fueron aislados de la siguiente manera: Por filtración del catolito se separaba el sólido en aquellos casos donde fue observado la formación de un precipitado. El solvente del filtrado se evaporaba a presión reducida y

### ***3- Parte experimental***

---

temperatura ambiente. La mezcla sólida residual era extraída con cloroformo en porciones de aproximadamente 3 ml. Las fracciones clorofórmicas se lavaban con agua y se secaban con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro.

Las soluciones clorofórmicas se analizaban por cromatografía en capa fina. En algunos casos y cuando fue posible se realizaba el aislamiento de productos con el uso de técnicas comunes de laboratorio. La identificación de los productos aislados y purificados se realizaba por comparación de los resultados obtenidos por medio de diversas técnicas espectroscópicas con muestras testigo y/o datos obtenidos de la literatura. La identificación de los productos remanentes en solución clorofórmica se realizaba por cromatografía gaseosa combinada con espectrometría de masa en aquellos casos en los que esta técnica pudo ser empleada.

### **Determinaciones cristalográficas**

Los monocristales de **TSO**, **TMM**, **TPP**, **TH<sub>2</sub>** y **TNMe** se obtuvieron a partir de soluciones etanólicas de los mismos, dejando evaporar lentamente el solvente. Los monocristales de **TMP** se obtuvieron a partir de una solución bencénica.

Los intentos efectuados para obtener monocristales de las tiadiazolinas **TPP.ROH** o **TMP.ROH** fueron infructuosos obteniéndose los cristales del correspondiente tiadiazol derivado. El compuesto **TPP** es poco soluble en los diferentes alcoholes utilizados y llega a solubilizarse por reacción química con el solvente hasta alcanzar una concentración de 0,25 M en EtOH, por ejemplo, en aproximadamente dos meses a temperatura ambiente. En las mismas condiciones, el derivado **TPP.ROH** se encontraría en equilibrio con el compuesto **TPP** aún en solución del alcohol puro. Por estas dos razones, en la cristalización desde dicho solvente predomina casi exclusivamente la especie **TPP**. La evaporación rápida del solvente alcohólico a temperatura ambiente, efectuada para aislar los **T.ROH** para su identificación por espectroscopía *ir* (ver sección 4.2-) no produce cristales adecuados para difracción de rayos-X

## Determinaciones computacionales

Los cálculos teóricos se realizaron, en general, en el contexto de la aproximación Hartree-Fock-CLOA utilizando diferentes conjuntos de bases y la geometría de equilibrio de los compuestos estudiados se determinó por medio de la técnica del gradiente. Los resultados para la conformación de equilibrio de los compuestos **TMM** y **TMP** se obtuvieron al nivel HF/STO-3G\* y HF/6-31G\*\*, para **TSO** se obtuvo la geometría optimizada a nivel HF/3-21G\*\* y HF/6-31G\*\*, mientras que para **TPP** se realizaron los cálculos de los parámetros geométricos usando métodos *ab-initio* a nivel HF/6-31G\*\* así como métodos semiempíricos tales como MNDO, AM1 y PM3 .

La reactividad de los diferentes derivados del anillo tiadiazol frente a electrófilos, nucleófilos y radicales se obtuvo a partir de los cálculos aproximados de la función de Fukui (ver sección 5- “Reactividad”) por lo tanto fue necesario obtener los valores de las cargas atómicas netas de los átomos de la molécula neutra , el catión y el anión en la misma conformación de equilibrio. Esas cargas fueron calculadas mediante un análisis poblacional de Mulliken [13-16] en el contexto de la aproximación HF/CLOA utilizando el conjunto de bases 6-31G\*\*.

### 3.6- Métodos de cálculo

#### *Evaluación de la constante de equilibrio a partir de los datos experimentales obtenidos desde espectrofotometría uv-vis*

Considerando una reacción de equilibrio:  $A + D \rightleftharpoons AD$ , en la cual un sustrato *A* reacciona, por ejemplo, con un solvente prótico (*D*) formando un complejo 1:1 (*AD*) entonces, si las concentraciones de las especies *A* y *AD* presentes en solución son lo suficientemente bajas como para tratarla como solución diluída, los coeficientes de actividad de reactivos y producto pueden considerarse unitarios y la constante de equilibrio termodinámica resulta:

### 3- Parte experimental

---

$$Q = K^{AD} = \frac{[AD]}{[A][D]} = \frac{[AD]}{([A]_o - [AD])([D]_o - [AD])} \quad (5)$$

donde  $[AD]$ ,  $[A]$  y  $[D]$  representan las concentraciones de equilibrio de  $AD$ ,  $A$  y  $D$  respectivamente y  $[D]_o$  y  $[A]_o$  indican las concentraciones gravimétricas iniciales de los reactivos [17].

Es posible reordenar la ecuación (5) de la siguiente forma:

$$\frac{[A]_o}{[AD]} = \frac{1}{K^{AD}} \cdot \frac{1}{[D]_o} + \frac{[A]_o}{[D]_o} + 1 - \frac{[AD]}{[D]_o} \quad (6)$$

Además, en el caso que  $[D]_o \gg [A]_o$ , pueden despreciarse el segundo y cuarto término de la ecuación (6), resultando:

$$\frac{[A]_o}{[AD]} = \frac{1}{K^{AD}} \cdot \frac{1}{[D]_o} + 1 \quad (7)$$

Si al interactuar  $A$  y  $D$  aparece una nueva banda de absorción cuya intensidad puede utilizarse como una medida de la concentración del producto  $AD$  en una solución dada y si, además, una de las especies reactivas no tiene absorción óptica (por ejemplo  $D$ ) entonces, del espectro *uv-vis* de las especies en equilibrio se puede estimar fácilmente la constante de equilibrio de la reacción, siempre y cuando  $A$  y  $AD$  cumplan la ley de Lambert-Beer. Para ello, se debería trabajar a dos longitudes de onda  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  elegidas de forma tal que por lo menos a una de éstas, una de las especies no absorba.

En estas condiciones resulta:

$$A_{exp}^{\lambda_2} = \varepsilon_{AD}^{\lambda_2} [AD] + \varepsilon_A^{\lambda_2} [A] \quad (8)$$

$$A_{exp}^{\lambda_1} = \varepsilon_A^{\lambda_1} [A] \quad (9)$$

### 3- Parte experimental

Donde  $\varepsilon_A^{\lambda_1}$ ,  $\varepsilon_A^{\lambda_2}$  son los coeficientes de extinción molar de  $A$  a las dos longitudes de onda elegidas  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$ , y  $\varepsilon_{AD}^{\lambda_2}$  es el coeficiente de extinción molar de  $AD$  a la longitud de onda  $\lambda_2$ .

Reemplazando en la ecuación (8) la  $[A]$  obtenida de la ecuación (9) y reordenando:

$$A_{\text{corregida}}^{\lambda_2} = \varepsilon_{AD}^{\lambda_2} [AD] = A_{\text{exp}}^{\lambda_2} - \varepsilon_A^{\lambda_2} \frac{A^{\lambda_1}}{\varepsilon_A^{\lambda_1}} \quad (10)$$

En la práctica se determina  $\varepsilon_A$  a  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  en un solvente (se considera que el coeficiente de extinción molar de  $A$  no cambia por agregado del solvente reactivo  $D$  [18]). Cuando se alcanza el espectro de equilibrio, se mide la absorbancia de  $A$  a  $\lambda_1$  y la absorbancia total experimental a  $\lambda_2$  y aplicando la ecuación (10) se obtiene la absorbancia corregida que corresponde a la absorbancia del complejo  $AD$  a la longitud de onda  $\lambda_2$ .

Combinando las ecuaciones (7) y (10) se obtiene:

$$\frac{[D]_o \cdot [A]_o}{A_{\text{correg}}^{\lambda_2}} = \frac{1}{\varepsilon_{AD}^{\lambda_2} \cdot K^{AD}} + \frac{[D]_o}{\varepsilon_{AD}^{\lambda_2}} \quad (11)$$

La ecuación (11) es una expresión del tipo Benesi-Hildebrand llamada ecuación de Scott [19]. Graficando el primer miembro de la ecuación en función de las diferentes concentraciones  $[D]_o$ , puede evaluarse la constante de equilibrio  $K^{AD}$  así como el coeficiente de extinción molar a la longitud de onda  $\lambda_2$  del producto  $AD$ .

En el presente trabajo (ver sección 8.1- "Comportamiento  $uv$ -vis de los sistemas "T - ROH" en solventes mezclas de alcoholes - acetonitrilo") se aplicó la ecuación (11) a aquellos casos en que la reacción de adición de alcoholes al derivado 1,2,5- tiadiazol (ecuación 12) pudo ser seguida por medio de esta técnica espectrofotométrica.



### 3- Parte experimental

---

Con lo cual, en nuestro caso  $A = T$ ,  $D = ROH$  y  $AD = T.ROH$  y  $[A]_0 = [T]_0$  y  $[D]_0 = [ROH]_0$

#### ***Determinación de errores***

La aplicación del tratamiento tipo Benesi - Hildebrand (ecuación 11) produce, en general buenas dependencias lineales de acuerdo a los coeficientes de correlación encontrados en el curso de este trabajo (ver tablas 8.1.4 y 8.1.5 de la sección 8.1-). Sin embargo, es necesario comentar que las críticas efectuadas para las evaluaciones de constantes de equilibrio por métodos ópticos se refieren principalmente al efecto de los errores experimentales.

Como los puntos que determinan la línea recta en la ecuación (11) fueron medidos experimentalmente, hay siempre algún error en su medida. Así la recta tiene algo de incerteza en su pendiente e intersección llevando a incertezas en la constante de equilibrio o en el coeficiente de extinción del producto, por separado.

Un procedimiento que tiene el mérito de mostrar directamente la dispersión en los datos es el de Rose y Drago [20].

Para una solución caracterizada por un particular valor de  $[ROH]_0$  y  $[T]_0$  se aplicó la ecuación (11) a toda una serie de valores de prueba arbitrarios para  $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_2}$  ( $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_{max}}$ ).

La serie de valores obtenidos para  $1/K_T^{ROH}$  fueron graficados en función de  $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_2}$ , obteniéndose una recta.

Este procedimiento se repitió a cada una de las soluciones con valores  $[ROH]_0$  y  $[T]_0$  distintos. De esta forma se obtiene una serie de líneas rectas con diferentes pendientes. La región en la cual se intersectan la mayoría de las rectas indican una coherencia para los valores de  $K_T^{ROH}$  y  $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_2}$  de esas soluciones.

### 3- Parte experimental

El método hace posible eliminar cualquier medida errónea, la cual daría malas intersecciones con las líneas de las otras soluciones ya que la intersección de ésta no sería común a la de las líneas correspondientes a las demás soluciones (ver figura 8.1.8)

Para disminuir las incertezas al aplicar la ecuación (11) a un sistema de equilibrio es necesario tener en cuenta otros factores tales como las concentraciones adecuadas a emplear del reactivo en exceso (en nuestro caso las concentraciones de ROH) y el orden de magnitud de la constante de equilibrio del sistema.

Si la ecuación (11) se reescribe en la forma:

$$A_{\text{correg}} = \frac{[D]_o \cdot [A]_o K^{AD} \varepsilon_{AD}^{\lambda_2}}{(1 + K^{AD} [D]_o)} \quad (13)$$

se observa que tiene la forma de una isoterma típica. Person [21] dividió el gráfico en tres regiones arbitrarias:

En la región I, donde  $K^{AD} [D]_o \ll 1$ , la ecuación (13) resulta:

$$A_{\text{correg}} = [D]_o \cdot [A]_o K^{AD} \varepsilon_{AD}^{\lambda_2}$$

Existe una dependencia lineal de  $A_{\text{correg}}$  con  $[D]_o$  para  $[A]_o$  constante (y también con  $[A]_o$  para  $[D]_o$  constante). En este caso se puede obtener solamente el producto  $K^{AD} \varepsilon_{AD}^{\lambda_2}$  y no sus valores por separado. El rango de validez de esta región es mayor a medida que  $K^{AD} \rightarrow 0$ .

En la región II intermedia se puede evaluar separadamente  $K^{AD}$  y  $\varepsilon_{AD}^{\lambda_2}$  por el método típico de Benesi-Hildebrand.

En la región III, llamada región de saturación,  $K^{AD} \cdot [D]_o \gg 1$ , la ecuación (13) se reduce a  $A_{\text{correg}} = [A]_o \cdot \varepsilon_{AD}^{\lambda_2}$  indicando que el exceso de  $D$  reacciona prácticamente con todo el

### 3- Parte experimental

A con lo cual puede determinarse solamente el coeficiente de extinción molar del producto.

Person arguyó que la región II en la cual se obtienen valores más exactos de constantes de equilibrio es aquella en la que la concentración del producto (en nuestro caso **T.ROH**) es del mismo orden de magnitud que la concentración del componente más diluido (en nuestro caso **T**). Este requisito implica que la concentración de ROH se encuentre comprendida  $0.1 \cdot (1 / K_T^{ROH}) / M$  y  $10 \cdot (1 / K_T^{ROH}) / M$ .

Este argumento fue considerado cuando se eligieron las condiciones experimentales para la evaluación de las constantes de equilibrio de la formación de las tiadiazolinas 4- alcoxi sustituidas (ver sección 8.1-).

Por otra parte y teniendo en cuenta que la ecuación (11) es de la forma  $y = b + a \cdot x$  las desviaciones estándares de los valores  $K_T^{ROH}$  y  $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_2}$  se calcularon de la siguiente manera:

$$\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_2} = 1 / a, \quad \delta \varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_2} = (-1 / a^2) \cdot \delta a$$

$$\Rightarrow \quad \Delta \varepsilon_{AD}^{\lambda_2} = \Delta a / a^2 \quad (14)$$

$$K_T^{ROH} = a / b, \quad \delta K_T^{ROH} = (a \delta b - b \delta a) / b^2$$

$$\Rightarrow \quad \Delta K_T^{ROH} = (a \Delta b + b \Delta a) / b^2 \quad (15)$$

## **Bibliografía**

1. B. Wright, *J. Org. Chem.*, **29**, 1905, (1964)
2. H. K. Vorreither and E. Ziegler. *Monatshefte für chemie*. **96**, 216, (1965)
3. M. V. Mirífico, J. A. Caram, E. J. Vasini and J. E. Sicre. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 341, (1993)
4. G. Tuchtenhagen and K. Ruhlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 174, (1968)
5. J. A. Riddick and W. B. Bunger in “*Techniques in Chemistry*”, vol **2**, (A. Weissberger, Ed), Wiley-Interscience (1970). Organic Solvents.
6. A Text-book of Practical Organic Chemistry, Longmans Green and Co, London, New York, Toronto (1948).
7. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego. “*Purification of laboratory chemicals*”. Pergamon Press, 1988.
8. J. F. Coetzee. “*Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities*”. Pergamon Press, 1982.
9. Tamices Moleculares. Catálogo editado por Union Carbide Corporation
10. Organic Electrochemistry: an introduction and guide. ed by H. Lund and M. Baizer. 3rd ed., Marcel Dekker, inc. (1991)
11. C. K. Johnson, *ORTEP. Report ORNL-3794*, Oak Ridge, TN (1965).
12. *Gaussian 94*, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y.

### *3- Parte experimental*

---

Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.

13. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833 (1955)
14. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 1841 (1955)
15. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23**, 2338 (1955).
16. S. M. Bachrach, in *“Reviews in Computational Chemistry”*, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, Eds., Vol. 5, VCH Publishers, New York (1994).
17. Milton Tamres y Robert L. Strong. in *“Molecular Association. Including Molecular complexes”*. Ed by Foster. Academic Press (1979). Vol II. Cap. 5. pág. 340. Contact Charge-transfer Spectra.
18. L. E. Orgel and R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1957)
19. R. L. Scott, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 787 (1956)
20. N. J. Rose and R. S. Drago; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
21. W. B. Person. *J. Am. Chem. Soc.*; **87**, 167, (1965)

## 4- ESTRUCTURA MOLECULAR

### *Introducción*

Como se informó previamente, los estudios por difracción de rayos-X de los S-óxidos publicados en la literatura se limitan a dos derivados del anillo 1,2,5- tiadiazol 1- óxido [1-2], un derivado tiadiazol 1,1- dióxido [2] y un derivado tiadiazolina 1,1- dióxido [3]. Asimismo, tampoco existen en la bibliografía estudios sistemáticos sobre espectroscopía infrarroja de esta clase de heterociclos. En la mayoría de los casos sólo se ha realizado un listado de las bandas de absorción más importantes sin que éstas hayan sido asignadas [4-9].

En este capítulo se analizan fundamentalmente las estructuras moleculares de los derivados estudiados en este trabajo.

En la primera parte se describen los resultados cristalográficos sobre los compuestos **TSO**, **TMM**, **TMP**, **TPP**, **TH<sub>2</sub>** y **TNMe** y los correspondientes cálculos teóricos sobre los mismos compuestos (excepto **TH<sub>2</sub>** y **TNMe**). De la comparación entre los resultados obtenidos con ambos tipos de estudio se verifica que los cálculos teóricos del tipo *Ab initio* son adecuados para este tipo de compuestos y que se puede hacer uso de ellos cuando no es posible determinar estructuras por difracción de rayos-X.

En la segunda parte de esta sección, se analizan sus espectros infrarrojos así como los de la especie **T.ROH**. Debido a la complejidad de los compuestos investigados, un estudio por cálculos teóricos del tipo *ab initio* para la asignación de los modos vibracionales resulta dificultosa. Por otra parte, los cálculos teóricos del tipo semiempíricos llevados a cabo con el programa Hyperchem 4.0 [10] dieron como resultado espectros vibracionales inconsistentes con los experimentales. Por consiguiente, la correlación estructura-espectro y la asignación de las bandas se realizó por comparación de las frecuencias e intensidades afines entre los compuestos estudiados, así como por sus diferencias y, por comparación con las frecuencias de los grupos funcionales descritos en la bibliografía [11-12]

#### 4- Estructura molecular

Las características estructurales de los compuestos investigados en este trabajo pudieron relacionarse con las propiedades químicas y electroquímicas observadas experimentalmente.

### **4.1- Dimensiones moleculares: difracción de rayos-X y análisis teórico**

#### ***Resultados experimentales***

##### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido

Los cristales de TSO pertenecen al sistema cristalino monoclinico y al grupo espacial P2<sub>1</sub>/a siendo las dimensiones de la celda unitaria las siguientes:

$$a = 7,593 (4) \text{ \AA}$$

$$b = 17,969(5) \text{ \AA}$$

$$c = 9,265 (4) \text{ \AA}$$

$$\beta = 91,44 (4)^\circ$$

$$V = 1263,6 (8) \text{ \AA}^3$$

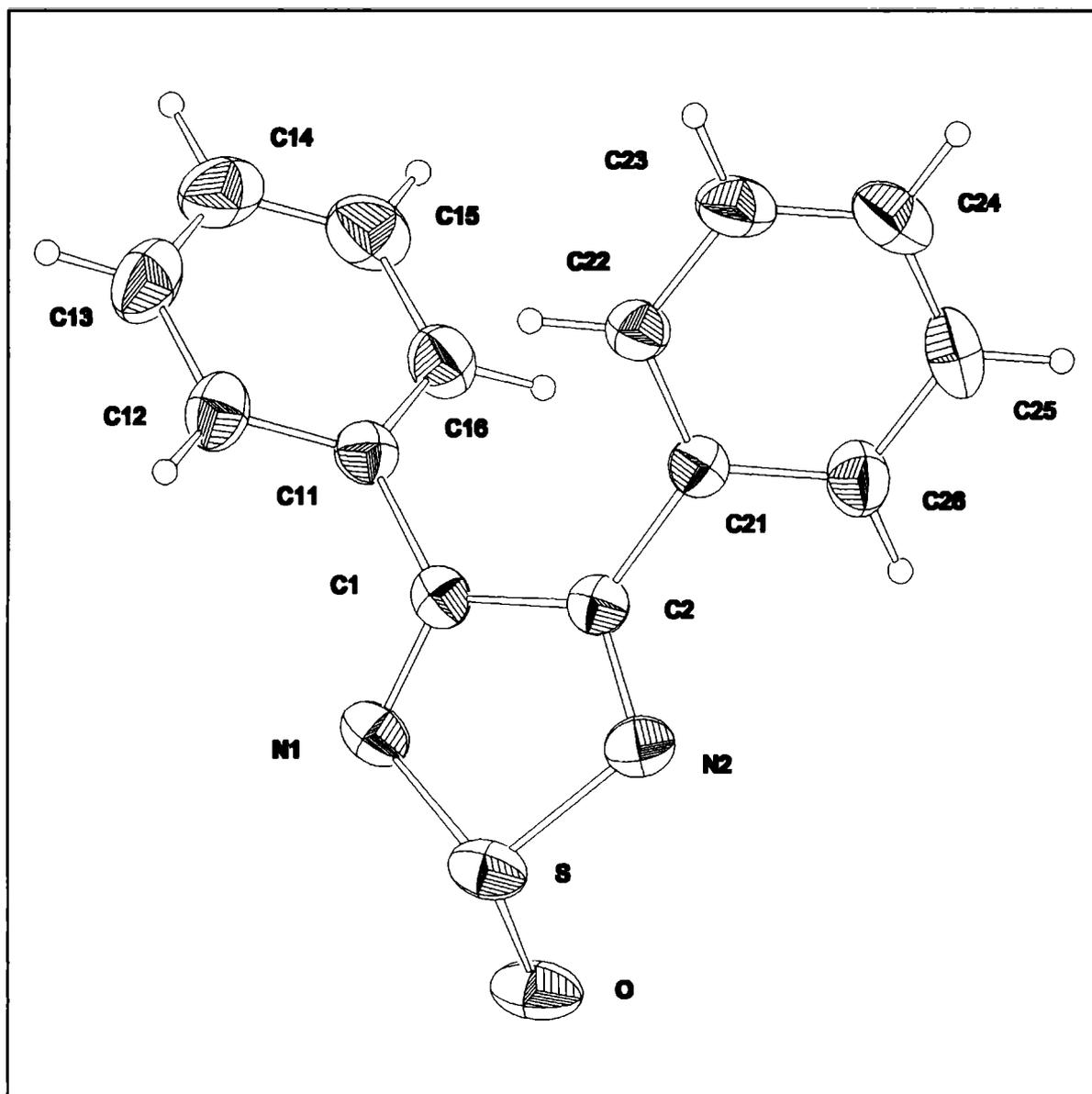
$$D_c = 1,337 \text{ g. cm}^{-3}$$

En la figura 4.1.1 se muestra una proyección estereoscópica dibujada con el programa ORTEP [13] en la cual se puede observar la numeración de los átomos, dispuesta sólo a los fines del análisis de la estructura en fase cristalina.

En la Tabla 4.1.1 se presentan las distancias y ángulos de enlace obtenidos experimental y teóricamente.

#### 4- Estructura molecular

Figura 4.1.1: Estructura molecular vista a través de una proyección ORTEP para el compuesto TSO.



#### 4- Estructura molecular

**Tabla 4.1.1:** Distancias de enlace interatómicas (Å) y ángulos de enlace (grados) para el compuesto TSO

<b>Distancias de enlace</b>	<b>Experimental</b>	<b>HF/3-21G**</b>	<b>HF/6-31G**</b>
S-O(1)	1,459(2)	1,465	1,454
S-N(1)	1,698(3)	1,690	1,700
S-N(2)	1,690(3)	1,687	1,700
N(1)-C(1)	1,284(3)	1,277	1,259
N(2)-C(2)	1,281(4)	1,276	1,259
C(1)-C(2)	1,506(4)	1,529	1,525
C(1)-C(11)	1,473(4)	1,485	1,488
C(2)-C(21)	1,476(4)	1,487	1,488
C(11)-C(12)	1,376(4)	1,380	1,389
C(11)-C(16)	1,378(4)	1,385	1,388
C(12)-C(13)	1,361(5)	1,355	1,384
C(13)-C(14)	1,356(6)	1,360	1,385
C(14)-C(15)	1,362(5)	1,359	1,385
C(15)-C(16)	1,378(5)	1,382	1,384
C(21)-C(22)	1,378(4)	1,382	1,388
C(21)-C(26)	1,373(4)	1,365	1,389
C(22)-C(23)	1,383(4)	1,377	1,384
C(23)-C(24)	1,360(5)	1,355	1,385
C(24)-C(25)	1,365(5)	1,362	1,385
C(25)-C(26)	1,384(5)	1,380	1,384
C-H	0,930	1,078	1,075

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.1.1:** Continuación.

<b>Angulos de enlaces</b>	<b>Experimental</b>	<b>HF/3-21G**</b>	<b>HF/6-31G**</b>
O-S-N(1)	108,6(2)	108,2	109,0
O-S-N(2)	109,2(2)	108,2	109,0
N(1)-S-N(2)	96,2 (1)	95,4	94,3
S-N(1)-C(1)	107,8(2)	108,5	109,9
S-N(2)-C(2)	108,3(2)	108,5	109,9
N(1)-C(1)-C(2)	113,5(3)	114,2	112,6
N(1)-C(1)-C(11)	121,0(3)	120,2	121,5
C(2)-C(1)-C(11)	125,5(2)	124,9	125,7
N(2)-C(2)-C(1)	113,2(2)	114,0	112,6
N(2)-C(2)-C(21)	121,3(3)	120,5	121,5
C(1)-C(2)-C(21)	125,4(2)	124,5	125,7
C(1)-C(11)-C(12)	120,4(3)	120,9	118,4
C(1)-C(11)-C(16)	120,1(3)	119,8	121,9
C(12)-C(11)-C(16)	119,4(3)	120,1	119,6
C(11)-C(12)-C(13)	120,0(4)	119,9	120,1
C(12)-C(13)-C(14)	121,1(4)	120,5	120,1
C(13)-C(14)-C(15)	119,5(4)	120,1	119,9
C(14)-C(15)-C(16)	120,5(4)	120,1	120,1
C(11)-C(16)-C(15)	119,5(4)	120,0	120,2
C(2)-C(21)-C(22)	120,9(3)	120,5	121,9
C(22)-C(21)-C(26)	119,4(3)	120,1	119,6

#### 4- Estructura molecular

**Tabla 4.1.1:** Continuación

C(21)-C(22)-C(23)	119,6(3)	120,1	120,2
C(23)-C(24)-C(25)	120,0(3)	119,8	119,3
C(24)-C(25)-C(26)	120,0(3)	120,3	120,1
C(21)-C(26)-C(25)	120,3(3)	120,2	120,2

#### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido

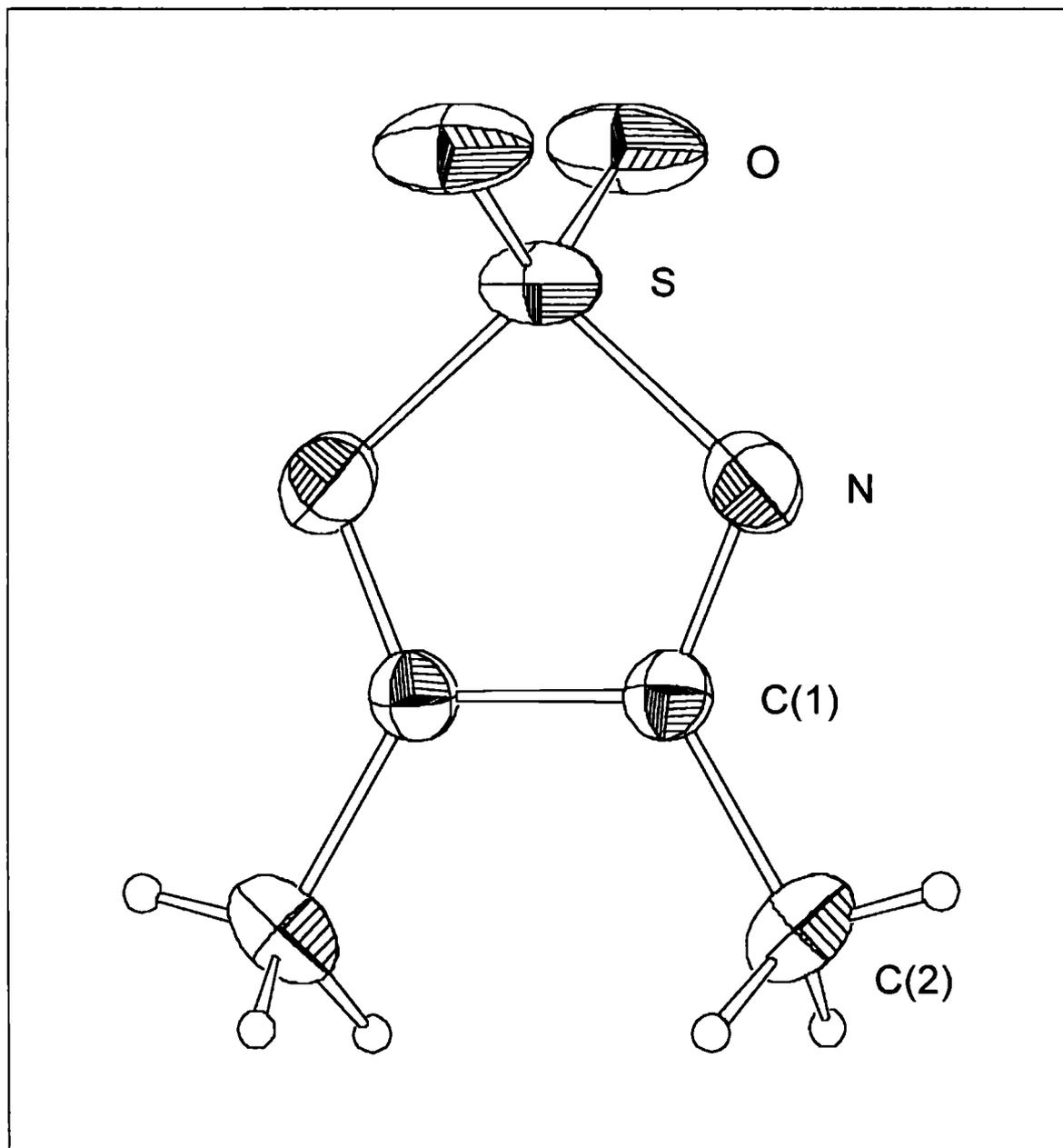
En la Tabla 4.1.2 se recopilan los datos correspondientes al grupo espacial y dimensiones de las celdas unitarias para los compuestos **TMM**, **TMP** y **TPP** mientras que en las figuras 4.1.2, 4.1.3 y 4.1.4 se presentan los correspondientes diagramas moleculares ORTEP. En las Tablas 4.1.3 a 4.1.5 se reúnen las distancias y ángulos de enlace relevantes así como los resultados computacionales obtenidos.

**Tabla 4.1.2:** Datos referentes al cristal para **TMM**, **TMP** y **TPP**.

<b>fórmula</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (TMM)</b>	<b>C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (TMP)</b>	<b>C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (TPP)</b>
Peso Molecular	146,17	208,2	270,3
grupo espacial	C2/c	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c
a (Å)	11,803(3)	10,033(3)	10,115(1)
b (Å)	7,326(1)	8,060(3)	8,125(1)
c (Å)	8,174(3)	12,990(3)	16,168(2)
β (°)	106,70(2)	111,18(1)	98,24(1)
V (Å <sup>3</sup> )	677,1(3)	980(1)	1314,9(5)
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,124	1,412	1,365

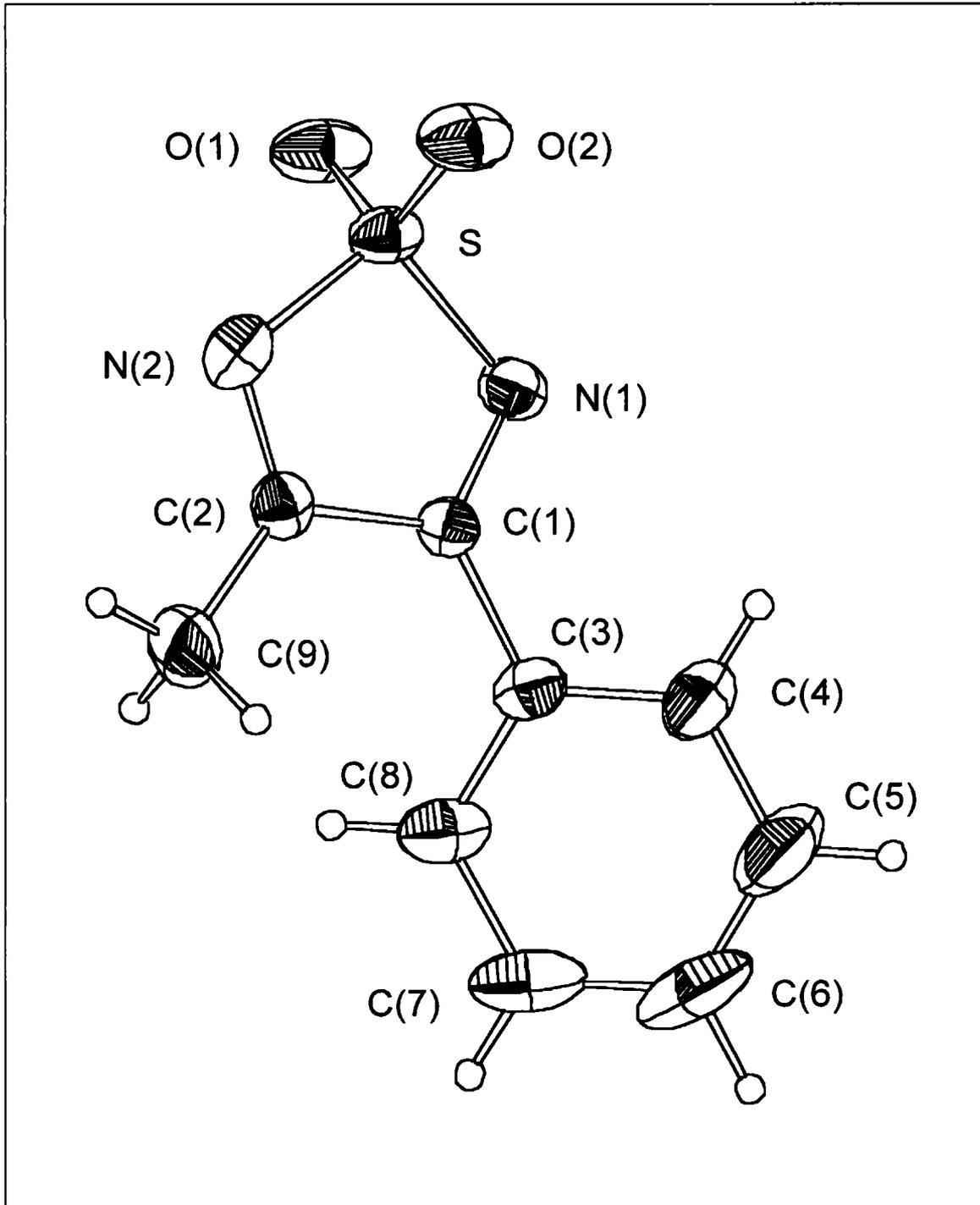
4- Estructura molecular

Figura 4.1.2: Estructura molecular vista a través de una proyección ORTEP para TMM.



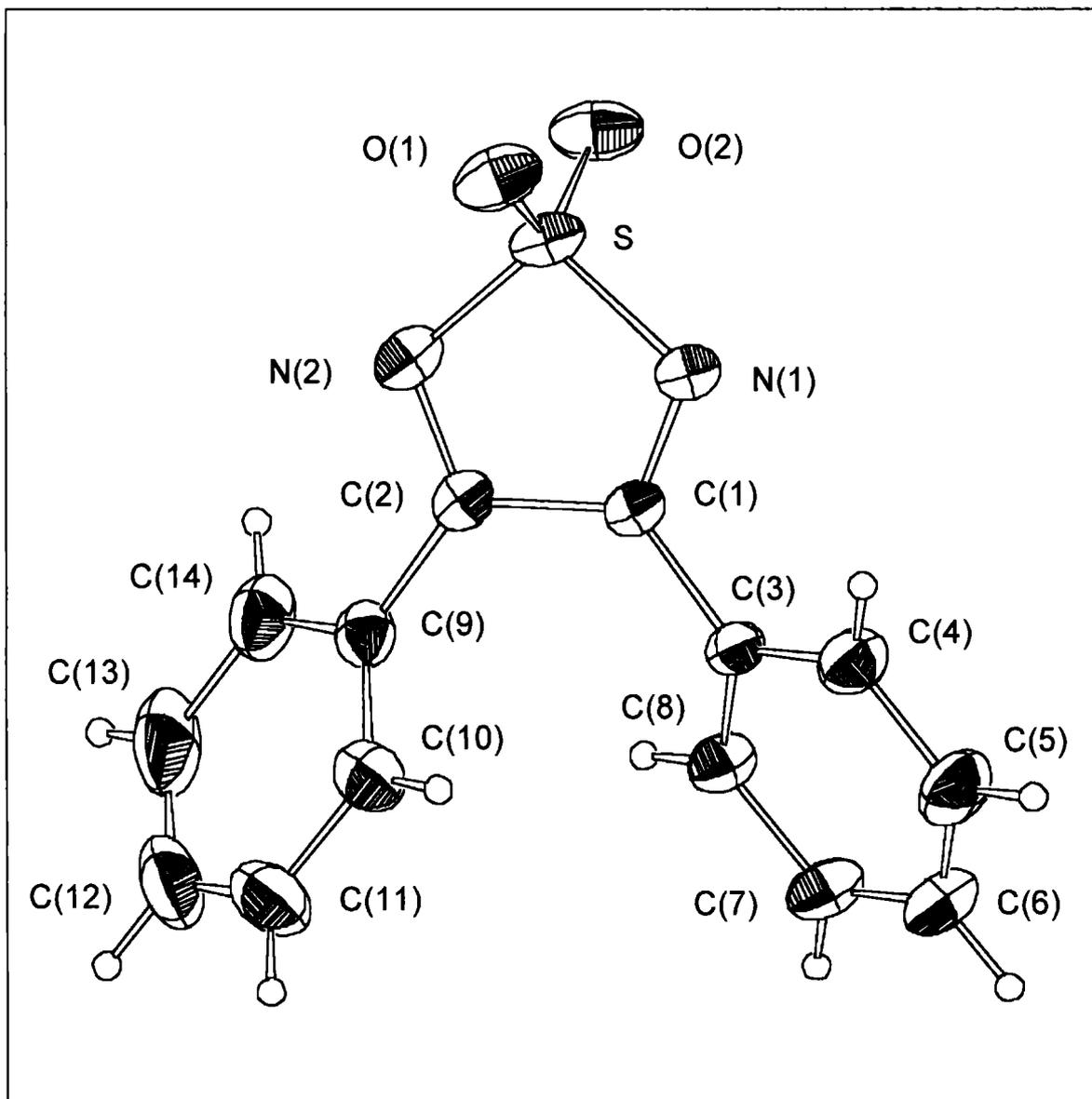
4- Estructura molecular

Figura 4.1.3: Estructura molecular vista a través de una proyección ORTEP para TMP.



4- Estructura molecular

Figura 4.1.4: Estructura molecular vista a través de una proyección ORTEP para TPP.



**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.1.3:** Distancias de enlace interatómicas (Å) y ángulos de enlace (grados) para el compuesto TMM.

<b>Distancias de enlace</b>	<b>Experimental</b>	<b>HF/STO-3G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>
S-N	1,670(2)	1,685	1,682
S-O	1,418(2)	1,417	1,418
N-C(1)	1,267(3)	1,254	1,255
C(1)-C(2)	1,487(4)	1,494	1,499
C(1)-C(1')	1,508(5)	1,531	1,537
C(2)-H(1)	1,040(3)	1,085	1,083
C(2)-H(2)	0,849(3)	1,080	1,080
C(2)-H(3)	1,058(3)	1,085	1,083
<b>ángulos de enlace</b>	<b>Experimental</b>	<b>HF/STO-3G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>
O-S-N	111,1(1)	109,0	109,1
O-S-O'	117,6(1)	121,2	121,1
O-S-N'	108,4(1)	109,0	109,1
N-S-N'	98,5(1)	96,7	98,6
S-N-C(1)	106,9(2)	108,4	108,9
N-C(1)-C(2)	124,9(2)	123,6	121,7
N-C(1)-C(1')	113,8(2)	113,3	112,8
C(2)-C(1)-C(1')	121,3(2)	123,1	125,5
C(1)-C(2)-H(1)	111,8(3)	110,5	112,9
C(1)-C(2)-H(2)	107,6(3)	109,4	109,0

**Tabla 4.1.3:** Continuación

ángulos de enlace	Experimental	HF/STO-3G*	HF/6-31G**
C(1)-C(2)-H(3)	110,9(2)	110,5	112,9
H(1)-C(2)-H(2)	105,4(3)	109,0	108,9
H(1)-C(2)-H(3)	111,7(3)	108,4	107,9
H(2)-C(2)-H(3)	109,1(3)	109,0	108,9

**Tabla 4.1.4:** Distancias de enlace interatómicas (Å) y ángulos de enlace (grados) para TMP.

Distancias de enlace	Experimental	HF/STO-3G*	HF/6-31G**
S-O(1)	1,415(3)	1,448	1,418
S-O(2)	1,423(3)	1,442	1,418
S-N(1)	1,666(3)	1,688	1,667
S-N(2)	1,670(3)	1,690	1,673
N(1)-C(1)	1,274(5)	1,283	1,261
N(2)-C(2)	1,277(5)	1,286	1,255
C(1)-C(2)	1,529(5)	1,521	1,558
C(1)-C(3)	1,462(5)	1,506	1,486
C(2)-C(9)	1,484(6)	1,524	1,506
C(3)-C(4)	1,377(6)	1,394	1,391
C(3)-C(8)	1,405(6)	1,408	1,400

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.1.4:** Continuación.

<b>Distancias de enlace</b>	<b>Experimental</b>	<b>HF/STO-3G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>
C(4)-C(5)	1,387(8)	1,386	1,386
C(5)-C(6)	1,365(9)	1,387	1,381
C(6)-C(7)	1,368(9)	1,387	1,388
C(7)-C(8)	1,384(7)	1,385	1,378
C-H	1,090	1,085	1,083
<b>Angulos de enlace</b>	<b>Experimental</b>	<b>HF/STO-3G*</b>	<b>HF/6-31G**</b>
O(1)-S-O(2)	117,8(2)	118,7	120,8
O(1)-S-N(1)	110,3(2)	108,6	109,3
O(1)-S-N(2)	109,5(2)	108,6	109,2
O(2)-S-N(1)	109,4(2)	108,6	109,3
O(2)-S-N(2)	109,3(2)	108,6	109,2
N(1)-S-N(2)	98,9(2)	96,0	96,2
S-N(1)-C(1)	107,6(2)	107,5	110,5
S-N(2)-C(2)	107,1(3)	107,5	109,9
N(1)-C(1)-C(2)	113,0(3)	112,1	111,4
N(1)-C(1)-C(3)	122,4(3)	122,8	125,0
C(2)-C(1)-C(3)	124,5(3)	125,1	129,8
N(2)-C(2)-C(1)	113,4(3)	115,2	112,1
N(2)-C(2)-C(9)	122,6(3)	121,1	117,5
C(1)-C(2)-C(9)	123,9(3)	122,7	130,4
C(1)-C(3)-C(4)	119,3(4)	118,7	116,7

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.1.4:** Continuación.

Ángulos de enlace	Experimental	HF/STO-3G*	HF/6-31G**
C(1)-C(3)-C(8)	121,1(4)	122,2	125,0
C(4)-C(3)-C(8)	119,5(4)	118,7	118,2
C(3)-C(4)-C(5)	119,7(5)	118,6	120,8
C(4)-C(5)-C(6)	121,6(6)	122,0	120,3
C(5)-C(6)-C(7)	119,4(6)	120,1	119,7
C(6)-C(7)-C(8)	121,3(6)	119,2	120,1
C(3)-C(8)-C(7)	118,9(4)	120,1	120,8

**Tabla 4.1.5:** Distancias de enlace interatómicas (Å) y ángulos de enlace (grados) para TPP.

Distancias de enlace	Experimental	MNDO	AM1	PM3	HF/6-31G**
S-O(1)	1,420(2)	1,515	1,411	1,433	1,419
S-O(2)	1,419(2)	1,515	1,411	1,433	1,419
S-N(1)	1,668(2)	1,706	1,688	1,762	1,672
S-N(2)	1,668(2)	1,707	1,687	1,762	1,672
N(1)-C(1)	1,291(2)	1,304	1,291	1,305	1,266
N(2)-C(2)	1,287(2)	1,304	1,290	1,305	1,267
C(1)-C(2)	1,536(3)	1,569	1,664	1,560	1,559
C(1)-C(3)	1,470(2)	1,491	1,480	1,480	1,464
C(2)-C(9)	1,466(3)	1,491	1,479	1,480	1,464
C(3)-C(4)	1,397(3)	1,434	1,419	1,412	1,390

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.1.5:** Continuación

<b>Distancias de enlace</b>	<b>Experimental</b>	<b>MNDO</b>	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF/6-31G**</b>
C(3)-C(8)	1,390(3)	1,413	1,395	1,394	1,391
C(4)-C(5)	1,381(3)	1,404	1,391	1,388	1,381
C(5)-C(6)	1,389(4)	1,404	1,394	1,390	1,381
C(6)-C(7)	1,366(4)	1,402	1,391	1,387	1,385
C(7)-C(8)	1,394(3)	1,407	1,396	1,391	1,391
C(9)-C(10)	1,396(3)	1,413	1,394	1,394	1,391
C(9)-C(14)	1,383(3)	1,434	1,419	1,412	1,391
C(10)-C(11)	1,376(4)	1,407	1,396	1,391	1,380
C(11)-C(12)	1,370(5)	1,402	1,391	1,391	1,387
C(12)-C(13)	1,381(5)	1,404	1,394	1,388	1,385
C(13)-C(14)	1,392(4)	1,404	1,391	1,390	1,391
C-H	1,090	1,091	1,105	1,099	1,088
<b>Angulos de enlaces</b>	<b>Experimental</b>	<b>MNDO</b>	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF/6-31G**</b>
O(1)-S-O(2)	118,3(1)	118,5	115,1	120,7	121,2
O(1)-S-N(1)	108,56(9)	111,0	111,8	111,2	109,1
O(1)-S-N(2)	110,02(9)	111,1	111,9	111,3	109,6
O(2)-S-N(1)	110,21(9)	111,1	112,1	111,4	109,6
O(2)-S-N(2)	108,93(9)	111,2	112,0	111,4	109,1
N(1)-S-N(2)	99,06(8)	90,7	91,2	85,6	95,1
S-N(1)-C(1)	107,5(1)	115,4	117,5	118,5	111,4
S-N(2)-C(2)	107,6(1)	115,4	117,6	118,5	111,4

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.1.5:** Continuación

<b>Angulos de enlaces</b>	<b>Experimental</b>	<b>MNDO</b>	<b>AM1</b>	<b>PM3</b>	<b>HF/6-31G**</b>
N(1)-C(1)-C(2)	112,8(1)	109,2	106,8	108,7	111,0
N(1)-C(1)-C(3)	120,3(2)	112,9	117,9	114,1	122,4
C(2)-C(1)-C(3)	126,8(1)	137,8	135,3	137,2	126,6
N(2)-C(2)-C(1)	112,9(2)	109,3	106,8	108,7	111,0
N(2)-C(2)-C(9)	120,6(2)	112,9	117,9	114,2	122,4
C(1)-C(2)-C(9)	126,5(2)	137,8	135,2	137,1	126,6
C(1)-C(3)-C(4)	118,9(2)	117,8	115,8	117,0	118,5
C(1)-C(3)-C(8)	121,1(2)	126,9	127,4	126,6	121,5
C(4)-C(3)-C(8)	119,9(2)	115,3	116,6	116,7	119,9
C(3)-C(4)-C(5)	119,7(2)	122,3	121,6	121,6	120,0
C(4)-C(5)-C(6)	120,1(2)	120,5	120,4	120,4	120,0
C(5)-C(6)-C(7)	120,5(2)	118,5	118,8	118,9	120,1
C(6)-C(7)-C(8)	120,3(2)	120,6	120,6	120,6	120,1
C(3)-C(8)-C(7)	119,5(2)	122,7	121,9	121,8	119,8
C(2)-C(9)-C(10)	121,0(2)	126,9	127,4	126,6	121,5
C(2)-C(9)-C(14)	119,2(9)	117,8	116,0	116,7	118,5
C(10)-C(9)-C(14)	119,8(2)	115,3	116,6	116,7	119,8
C(9)-C(10)-C(11)	119,9(2)	122,7	121,9	121,8	119,9
C(10)-C(11)-C(12)	120,6(3)	120,6	120,6	120,6	120,0
C(11)-C(12)-C(13)	119,9(3)	118,5	118,8	118,9	120,1
C(12)-C(13)-C(14)	120,5(3)	120,5	120,4	120,4	119,9
C(9)-C(14)-C(13)	119,3(3)	121,6	121,6	121,6	120,1

#### 4- Estructura molecular

##### Derivados de la 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido

En la Tabla 4.1.6 se reúnen los datos correspondientes al grupo espacial y dimensiones de las celdas unitarias para los compuestos **TH<sub>2</sub>** y **TNMe** mientras que en las figuras 4.1.5 y 4.1.6 se muestran los correspondientes diagramas moleculares ORTEP de las estructuras cristalinas de estas moléculas así como la numeración de los átomos dispuesta sólo a fin de analizar los resultados. No se realizaron los cálculos teóricos correspondientes.

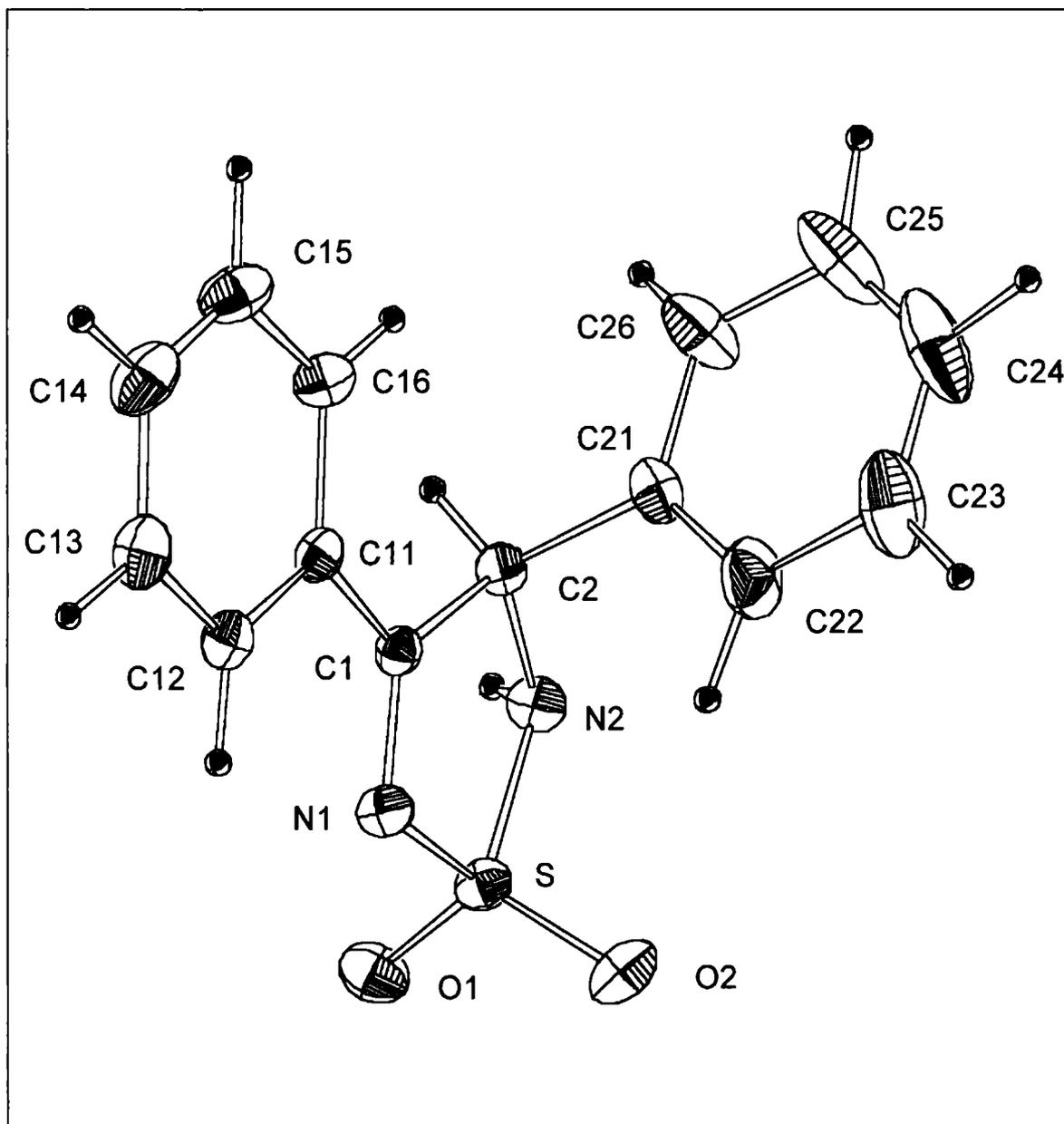
En las Tablas 4.1.7 y 4.1.8 se informan las distancias y ángulos de enlace relevantes.

**Tabla 4.1.6.** Datos correspondientes a los cristales de **TH<sub>2</sub>** y **TNMe**

fórmula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S ( <b>TH<sub>2</sub></b> )	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> S ( <b>TNMe</b> )
Peso Molecular	272,33	330,41
grupo espacial	C2/c	Pbca
a (Å)	26,321(2)	9,540(2)
b (Å)	10,267(1)	16,043(1)
c (Å)	10,3177(7)	21,426(4)
β (°)	112,558(6)	90
V (Å <sup>3</sup> )	2574,9(4)	3279,3(8)
D <sub>c</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1,405	1,338

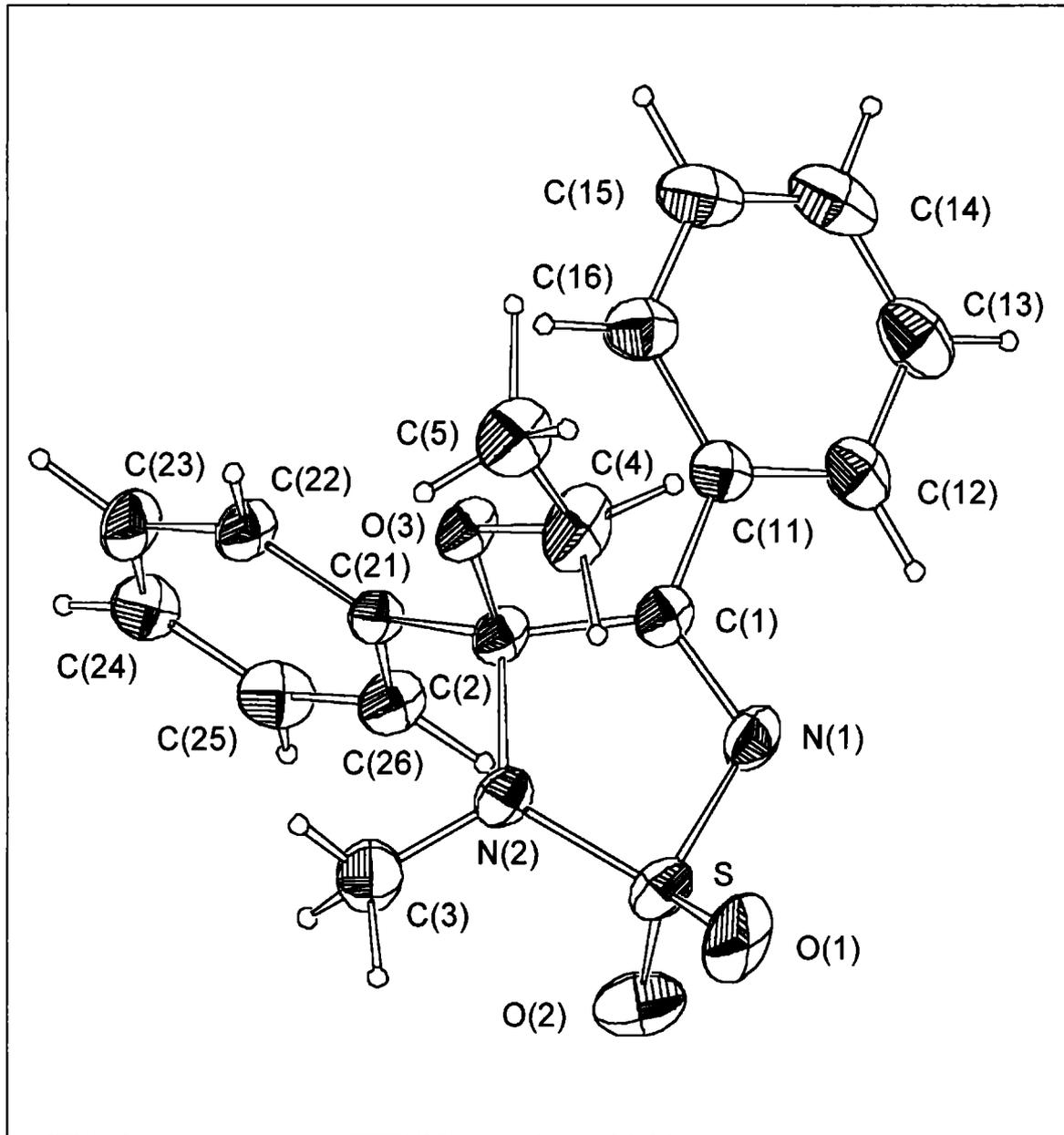
4- Estructura molecular

Figura 4.1.5: Estructura molecular vista a través de una proyección ORTEP para TH<sub>2</sub>.



4- Estructura molecular

Figura 4.1.6: Estructura molecular vista a través de una proyección ORTEP para TNMe.



#### 4- Estructura molecular

Tabla 4.1.7: Distancias de enlace interatómicas (Å) y ángulos de enlace (grados) para TH<sub>2</sub>.

Distancias de enlace	Experimental
S-O(1)	1,425(2)
S-O(2)	1,422(2)
S-N(1)	1,661(1)
S-N(2)	1,645(1)
N(1)-C(1)	1,287(2)
N(2)-C(2)	1,476(2)
C(1)-C(2)	1,528(2)
C(1)-C(11)	1,464(2)
C(2)-C(21)	1,522(3)
C(11)-C(12)	1,400(2)
C(11)-C(16)	1,394(2)
C(12)-C(13)	1,379(3)
C(13)-C(14)	1,382(3)
C(14)-C(15)	1,373(3)
C(15)-C(16)	1,382(3)
C(21)-C(22)	1,380(3)
C(21)-C(26)	1,375(3)
C(22)-C(23)	1,385(4)
C(23)-C(24)	1,359(5)
C(24)-C(25)	1,367(4)
C(25)-C(26)	1,393(4)

---

**4- Estructura molecular**

---

**Tabla 4.1.7:** Continuación

<b>Angulos de enlaces</b>	<b>Experimental</b>
O(1)-S-O(2)	117,53(9)
O(1)-S-N(1)	111,19(8)
O(1)-S-N(2)	110,47(8)
O(2)-S-N(1)	106,74(8)
O(2)-S-N(2)	110,80(8)
N(1)-S-N(2)	98,38(8)
S-N(1)-C(1)	110,0(1)
S-N(2)-C(2)	109,1(1)
N(1)-C(1)-C(2)	116,5(1)
N(1)-C(1)-C(11)	120,8(1)
C(2)-C(1)-C(11)	122,7(1)
N(2)-C(2)-C(1)	104,8(1)
N(2)-C(2)-C(21)	112,5(1)
C(1)-C(2)-C(21)	111,0(1)
C(1)-C(11)-C(12)	119,0(1)
C(1)-C(11)-C(16)	122,0(1)
C(12)-C(11)-C(16)	118,8(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120,3(2)
C(12)-C(13)-C(14)	119,9(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120,5(2)
C(14)-C(15)-C(16)	120,2(2)
C(11)-C(16)-C(15)	120,2(2)

#### 4- Estructura molecular

Tabla 4.1.7: Continuación

Ángulos de enlaces	Experimental
C(2)-C(21)-C(22)	120,6(2)
C(2)-C(21)-C(26)	119,9(2)
C(22)-C(21)-C(26)	119,5(2)
C(21)-C(22)-C(23)	119,7(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120,7(3)
C(23)-C(24)-C(25)	120,1(3)
C(24)-C(25)-C(26)	119,9(3)
C(21)-C(26)-C(25)	120,1(2)

Tabla 4.1.8: Distancias de enlace interatómicas (Å) y ángulos de enlace (grados) para el TNMe

Distancias de enlace	Experimental
S-O(1)	1,438(4)
S-O(2)	1,417(4)
S-N(1)	1,648(4)
S-N(2)	1,606(4)
O(3)-C(2)	1,405(5)
O(3)-C(4)	1,458(6)
N(1)-C(1)	1,286(6)

---

**4- Estructura molecular**

---

**Tabla 4.1.8:** Continuación

<b>Distancias de enlace</b>	<b>Experimental</b>
N(2)-C(2)	1,463(5)
N(2)-C(3)	1,423(6)
C(1)-C(2)	1,529(5)
C(1)-C(11)	1,464(6)
C(2)-C(21)	1,530(6)
C(4)-C(5)	1,477(8)
C(11)-C(12)	1,389(6)
C(11)-C(16)	1,398(6)
C(12)-C(13)	1,383(7)
C(13)-C(14)	1,383(9)
C(14)-C(15)	1,363(9)
C(15)-C(16)	1,377(7)
C(21)-C(22)	1,368(6)
C(21)-C(26)	1,396(6)
C(22)-C(23)	1,398(7)
C(23)-C(24)	1,378(7)
<b>Angulos de enlace</b>	<b>Experimental</b>
O(1)-S-O(2)	117.1(2)
O(1)-S-N(1)	110.2(2)
O(1)-S-N(2)	110.8(2)

---

**4- Estructura molecular**

---

**Tabla 4.1.8:** Continuación

<b>Angulos de enlaces</b>	<b>Experimental</b>
O(2)-S-N(1)	108.5(2)
O(2)-S-N(2)	112.0(2)
N(1)-S-N(2)	96.2(2)
C(2)-O(3)-C(4)	114.9(3)
S-N(1)-C(1)	111.3(3)
S-N(2)-C(2)	113.8(1)
S-N(2)-C(3)	122.2(3)
C(2)-N(2)-C(3)	122.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	116,4(4)
N(1)-C(1)-C(11)	120,1(4)
C(2)-C(1)-C(11)	123,4(3)
O(3)-C(2)-N(2)	111,2(3)
O(3)-C(2)-C(1)	113,5(3)
O(3)-C(2)-C(21)	107,6(3)
N(2)-C(2)-C(1)	102,0(3)
N(2)-C(2)-C(21)	109,9(3)
C(1)-C(2)-C(21)	112,6(3)
O(3)-C(4)-C(5)	108,7(4)
C(1)-C(11)-C(12)	119,3(4)
C(1)-C(11)-C(16)	121,9(4)

Tabla 4.1.8: Continuación

Angulos de enlaces	Experimental
C(12)-C(11)-C(16)	118,8(4)
C(11)-C(12)-C(13)	120,9(4)
C(12)-C(13)-C(14)	118,9(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120,9(6)
C(14)-C(15)-C(16)	120,6(5)
C(11)-C(16)-C(15)	119,8(5)
C(2)-C(21)-C(22)	122,3(3)
C(2)-C(21)-C(26)	118,2(3)
C(22)-C(21)-C(26)	119,4(4)
C(21)-C(22)-C(23)	120,4(4)
C(22)-C(23)-C(24)	120,5(4)
C(23)-C(24)-C(25)	119,0(4)
C(24)-C(25)-C(26)	121,0(4)
C(21)-C(26)-C(25)	119,6(4)

## ***Discusión***

### **Comparación entre los resultados obtenidos por métodos teóricos computacionales y experimentales**

Al llevar a cabo cálculos teóricos hay que tener en cuenta que a medida que aumenta el tamaño de las moléculas en estudio aumenta, también, la dificultad para realizar cálculos *ab initio* del tipo Hartree- Fock- CLOA o funcionales de la densidad.

#### 4- Estructura molecular

Los métodos semiempíricos suelen constituir una alternativa válida en la determinación de los parámetros geométricos y las propiedades moleculares.

Como se trabaja con moléculas que contienen átomos de azufre hipervalente es esencial incluir funciones de polarización [14] en las funciones bases utilizadas de modo de lograr una descripción adecuada de estos compuestos.

Los métodos tales como MNDO, AM1 y PM3 empleados habitualmente no utilizan orbitales d, aún así, en ciertos casos, son capaces de dar respuestas adecuadas.

Así, resultó interesante comparar la estructura experimental con la geometría teórica obtenida con diferentes niveles de teoría.

Para el compuesto TPP, por ejemplo, la diferencia entre la media de las longitudes de enlace experimentales y la media de las longitudes de enlace calculadas fue de 0,031 Å, 0,018 Å, 0,020 Å y 0,007 Å según se hayan aplicado niveles de teoría MNDO, AM1, PM3 y HF-6-31G\*\*, respectivamente. En tanto que la diferencia entre la media de los ángulos experimentales y la media de los ángulos calculados fue de 3,79°, 3,77°, 4,02° y 0,99° según los mismos niveles de teoría antes mencionados. La descripción geométrica para este compuesto resulta más pobre con los métodos semiempíricos como consecuencia de la falta de inclusión de los orbitales d para el azufre.

Suele considerarse que la computación de propiedades moleculares con el nivel de teoría HF/STO-3G\*\* no es apropiada y que son necesarios conjuntos de bases de más alto nivel, tales como 6-31G\*\*. Sin embargo, para TMM y TMP se obtiene una buena correspondencia general entre los parámetros estructurales calculados y los experimentales con estos dos conjuntos de bases. La discrepancia mayor se encontró entre las longitudes de enlace que involucran el átomo de azufre para los que el conjunto de bases STO-3G\*\* provee distancias mayores que el 6-31G\*\*, respecto de las experimentales.

Las pequeñas diferencias entre las geometrías *ab initio* determinadas y las experimentales deben provenir de las diferencias en fase gaseosa (cálculos teóricos) y fase sólida (difracción de rayos-X).

#### 4- Estructura molecular

##### Análisis de las estructuras de 1,2,5- tiadiazoles

##### TSO

Las determinaciones cristalográficas mostraron que el anillo tiadiazol no es planar. La desviación del átomo de azufre del plano N1-C1-C2-N2 fue de aproximadamente 8°. Este mismo resultado se observa [1-2] para los dos monóxidos informados en la literatura.

Por otra parte, la disminución en el ángulo N-S-N a 96,23° comparado con 99,2° del compuesto no oxidado 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol (TS) -heterociclo planar- [15] y 99,06° de TPP (ver Tabla 4.1.5) -heterociclo planar- es consistente con una ligera conformación “sobre” del anillo heterocíclico. Esta conformación concuerda con los datos informados en la literatura para el 3,4- bis (metiltio)- 1,2,5- tiadiazol 1- óxido [1], que indican que el átomo de azufre se desvía del plano en el cual se encuentran los restantes átomos del heterociclo.

Todas las longitudes de enlace del heterociclo resultaron similares a las de los dos monóxidos informados en la literatura [1-2].

En particular las longitudes de enlace C-C y C=N heterocíclicos indican, al compararlos con los de la forma no oxidada y aromática TS [15] que el monóxido no es aromático y que en él, estos enlaces son esencialmente simples y dobles.

Los ángulos diedros heterociclo - fenilo del TSO (55,1(1)° y 45,1(1)°) y el ángulo diedro fenilo - fenilo (61,6(1)°) medidos resultaron similares a los del TS [15] indicando la ausencia práctica de conjugación entre el anillo heterocíclico y los grupos fenilos.

##### TMM, TMP y TPP

En los tres tiadiazoles 1,1- dióxido la geometría alrededor del átomo de azufre correspondió a la de un tetraedro distorsionado, con el ángulo O-S-O mayor que los otros ángulos alrededor del azufre.

#### 4- Estructura molecular

---

La longitud de enlace promedio S-N (1,669 (2) Å) en los 1,1- dióxidos resultó menor que la del TSO (1,694(3) Å) hecho atribuible al aumento del efecto inductivo por la presencia de un átomo más de oxígeno enlazado al átomo de azufre.

El rango de variación del doble enlace C=N medido fue de 1,267 a 1,291 Å. Este rango corresponde a  $3\sigma$  (donde el error estándar  $\sigma=0,004$  Å) del valor medio para los tres compuestos, resultando similares a la longitud de enlace promedio del 1,1- dióxido informado en la literatura [2] (1,303 Å) y a la de los 1- óxido derivados (1,294 Å) (Tabla 4.1.1 y refs. [1-2]).

Se encontró que el anillo heterocíclico era planar para TMM y TMP dentro de la exactitud experimental y que se desviaba ligeramente del plano promedio para TPP (máxima desviación estándar *ca*  $10\sigma$ ) al igual que para el 1,1- dióxido informado en ref. [2].

Como era esperable, los anillos fenilo resultaron planares ( $3\sigma$ ) para TMP y TPP. En TMM y TMP los átomos de carbono de los metilos se encontraron en el plano del heterociclo.

Se encontró un ángulo diedro de  $40,9(2)^\circ$  entre el plano del fenilo de TMP y el plano del heterociclo, mientras que para el compuesto TPP los ángulos diedros heterociclo - fenilo fueron de  $43,1(2)^\circ$  y  $41,4(1)^\circ$  y el ángulo diedro fenilo - fenilo fue de  $51,9(1)^\circ$ .

El ángulo diedro heterociclo - fenilo en el compuesto TMP indica que el grupo metilo ejerce un efecto estérico similar al de uno de los grupos fenilo de TPP sobre el otro sustituyente fenilo vecino.

Los ángulos diedros heterociclo - fenilo en TMP y TPP indican que la repulsión estérica entre los sustituyentes 3,4- del heterociclo causa una reducción de la energía de deslocalización eventualmente disponible por la interacción del sistema  $\pi$  de el(los) fenilos y el(los) doble(s) enlaces C=N.

En promedio las longitudes de enlace carbono - carbono en los sustituyentes fenilos del TMP y del TPP tienen un valor de 1,383 Å, sin embargo los enlaces “para” son más cortos (promedio 1,373 Å) que los enlaces “meta” (promedio 1,387 Å) y los enlaces “orto” son los más largos

#### 4- Estructura molecular

(promedio 1,391 Å) indicando que los fenilos se encuentran ligeramente distorsionados. La distancia de enlace más larga medida (1,405(6) Å) corresponde al enlace C(3)-C(8) de **TMP** el cual está enfrentado al sustituyente metilo vecino.

#### Análisis de las estructuras de 1,2,5- tiadiazolinas

En ambas tiadiazolinas estudiadas el anillo heterocíclico se apartó ligeramente de la planaridad siendo las desviaciones máximas y mínimas de 0,068(2) y 0,016(2) Å para **TH<sub>2</sub>** y 0,033(3) y 0,017(4) Å para **TNMe**.

Como era de esperar, los anillos fenilos resultaron planares dentro de la exactitud experimental.

En **TH<sub>2</sub>** y **TNMe** todas las longitudes de enlace del heterociclo son similares a las de la tiadiazolina informada en la literatura [3].

Los ángulos de enlace N(2)-C(2)-C(1) de **TH<sub>2</sub>** y **TNMe** fueron de 104,8(1)° y 102,0(3)°, respectivamente, indicando que el átomo de C(2) tiene hibridación sp<sup>3</sup>.

El ángulo diedro entre el fenilo unido al átomo de C(1) del heterociclo y el heterociclo mismo resultó ser 7,6(2)° en el **TH<sub>2</sub>** y 10,7(6)° en el **TNMe** por lo que pueden considerarse prácticamente coplanares.

En cambio, el anillo fenilo unido al C(2) resultó ser casi perpendicular al plano formado por el heterociclo y el otro grupo fenilo. En el **TH<sub>2</sub>** los ángulos diedro fenilo - fenilo y fenilo - heterociclo fueron de 96,58(8)° y 89,23(9)°, respectivamente.

Las longitudes de enlace C(1)-C(11) fueron de 1,464(2) Å y 1,464(6) Å mientras que las longitudes de enlace C(2)-C(21) fueron de 1,522(3) Å y 1,530(6) Å para **TH<sub>2</sub>** y **TNMe**, respectivamente. Estos resultados señalan la diferente hibridación del C(1) (sp<sup>2</sup>) y C(2) (sp<sup>3</sup>) y evidencian un cierto carácter de doble enlace para la unión C1-C(11).

Por otra parte, en el **TNMe** los dos átomos de carbono y el átomo de oxígeno del sustituyente “etoxi” se encontraron aproximadamente en un plano y resultaron coplanares con el grupo fenilo unido al C(2).

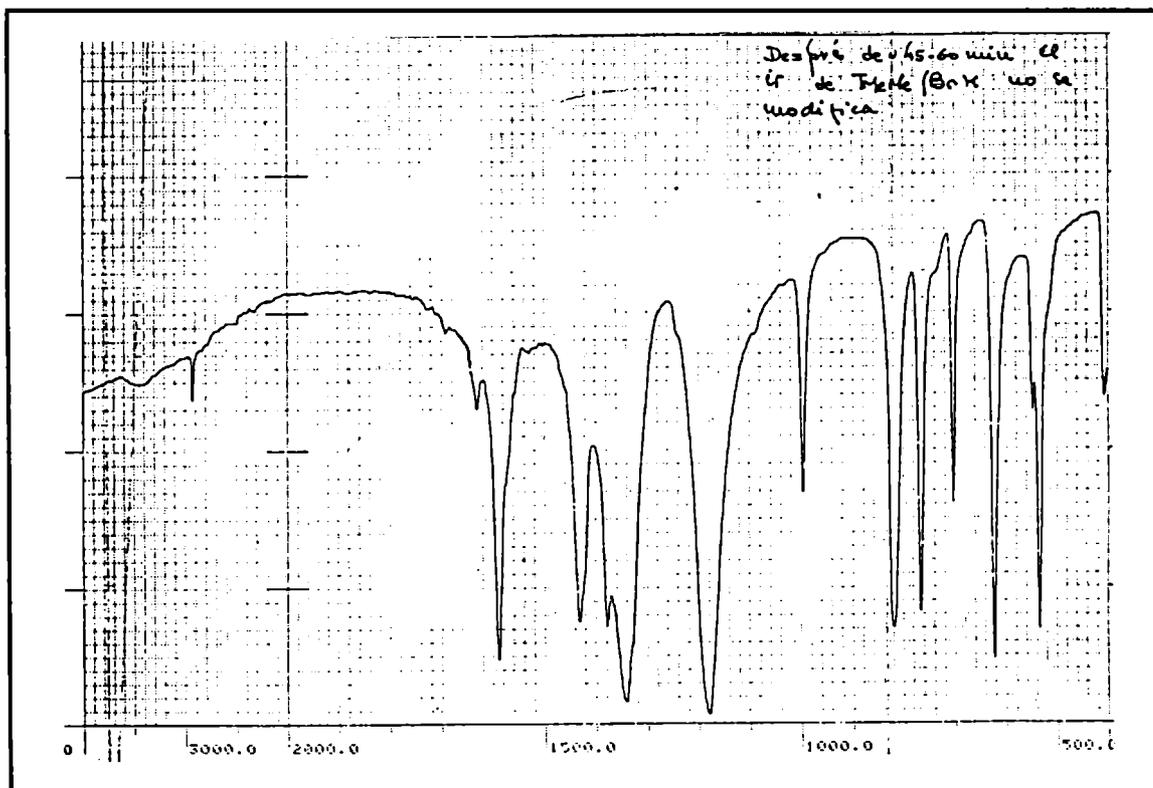
## 4.2- Espectroscopía infrarroja

### Resultados experimentales

#### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido y 1,1- dióxido

En las figuras 4.2.1 a 4.2.3. se presentan los espectros *ir* de los compuestos TMM, TMP y TPP, respectivamente mientras que en la figura 4.2.4 se muestra el espectro *ir* del TSO. En la Tabla 4.2.1 se indican las frecuencias de absorción infrarroja de estos compuestos y las respectivas asignaciones.

Figura 4.2.1: Espectro *ir* de TMM.



#### 4- Estructura molecular

Figura 4.2.2: Espectro *ir* de TMP

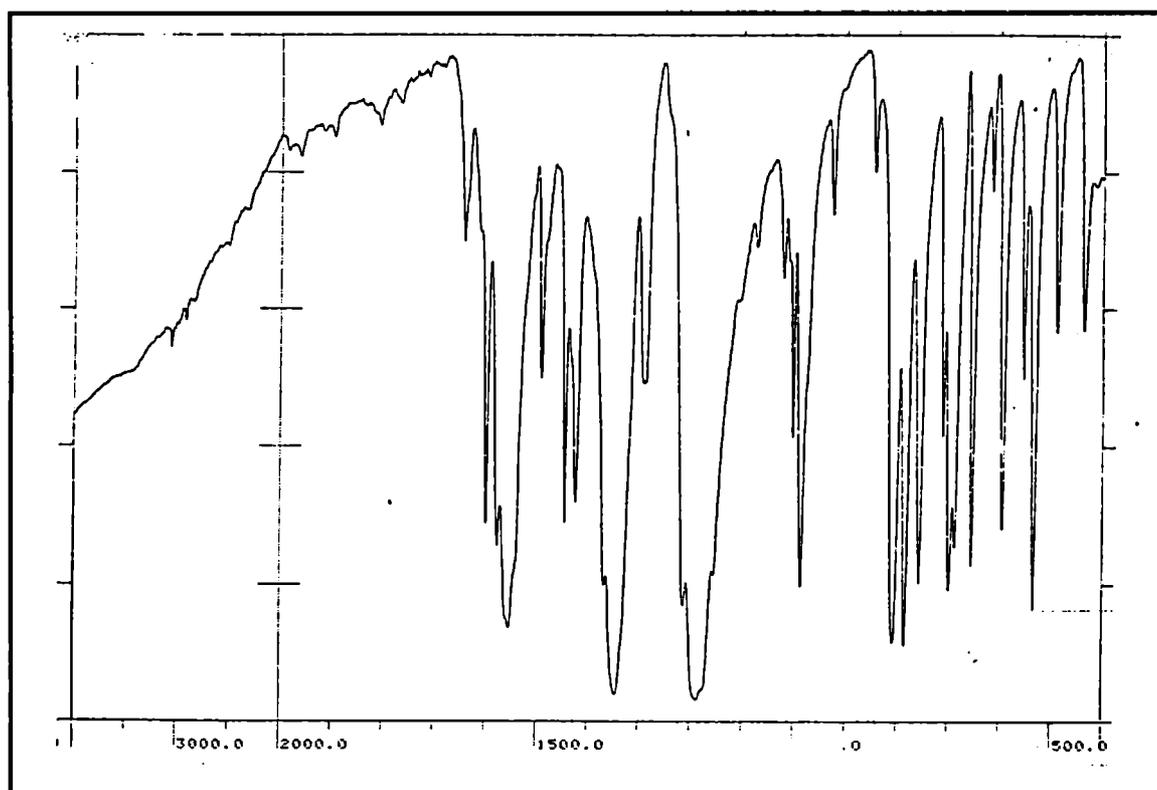
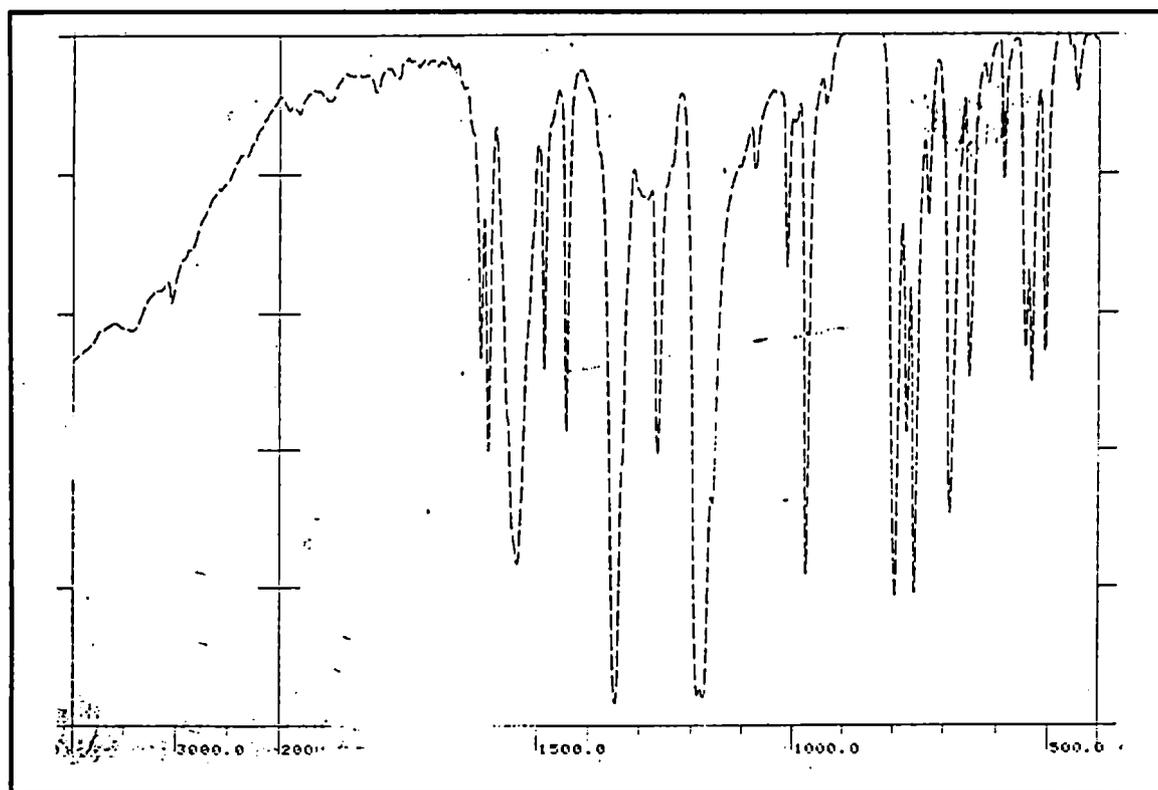


Figura 4.2.3: Espectro *ir* de TPP.



#### 4- Estructura molecular

Figura 4.2.4: Espectro *ir* de TSO.

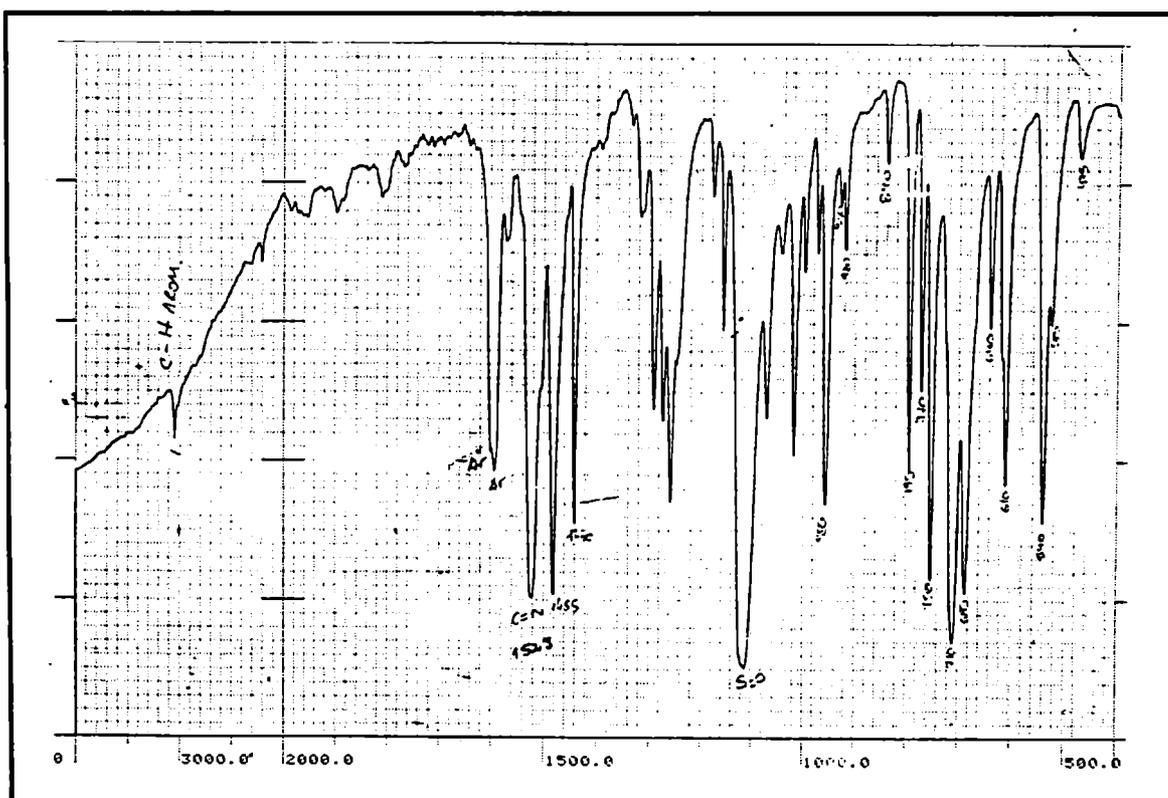


Tabla 4.2.1. Frecuencias de absorción infrarroja de las bandas más relevantes de los compuestos TMM, TMP, TPP y TSO. <sup>§</sup>

TMM	TMP	TPP	TSO	asignación
	3050	3050	3050	$\phi 1$
2920	2920			a
			2200	f
	1700-2000	1700-2000	1700-2000	$\phi 2$
1630	1640	1610	1600	b
	1600	1595	1595	$\phi 3$
	1575		1570	$\phi 3$

<sup>§</sup> para una explicación de los símbolos usados en la asignación de las bandas ver "discusión", pág. 99.

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.2.1.: Continuación**

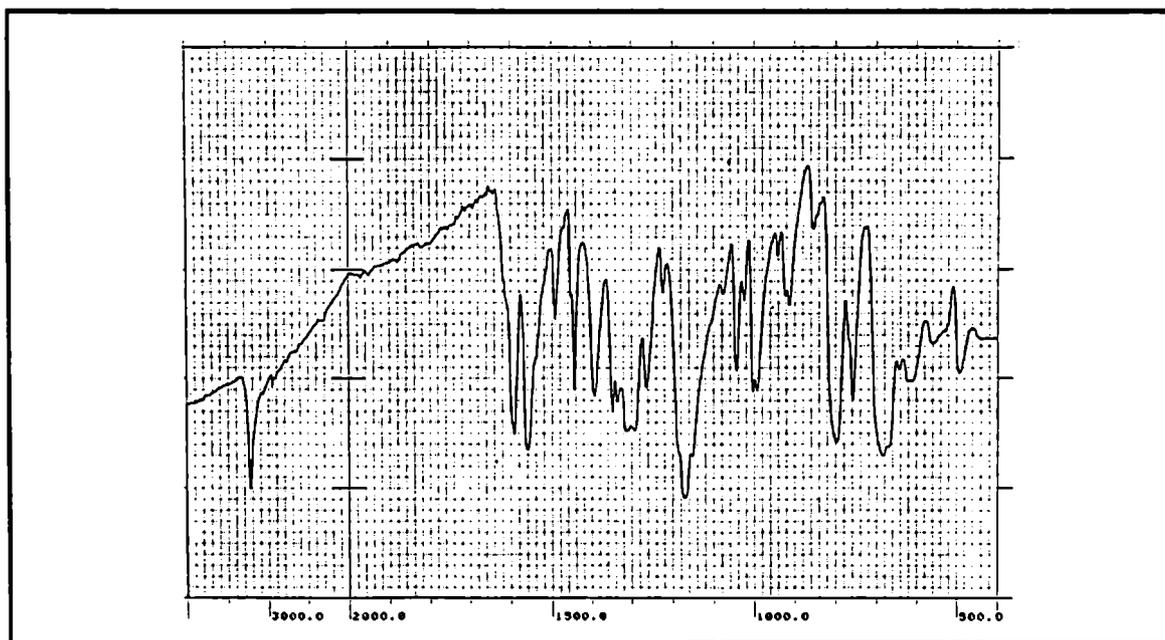
<b>TMM</b>	<b>TMP</b>	<b>TPP</b>	<b>TSO</b>	<b>asignación</b>
1590	1550	1540	1525	<b>b</b>
	1490	1485	1485	<b>φ3</b>
	1445	1440	1440	<b>φ3</b>
1430	1425			<b>c</b>
1375	1370			<b>d</b>
1345	1345	1345		<b>e</b>
			1315	
			1290	
			1275	
	1290	1265	1260	
	1215			
1180	1190	1190		<b>e</b>
	1175	1175	1175	<b>φ3</b>
	1155	1155	1155	<b>φ3</b>
			1115	<b>f</b>
	1075	1075	1070	<b>φ3</b>
	1005	1010	1020	<b>φ4</b>
975	985	975	955	<b>g</b>
	925	930	920	<b>φ5</b>
820	805	795	795	<b>g</b>
	785	775	770	<b>φ5</b>
765	755	755	755	<b>g</b>
705 (f)	710 (m) y 700 (f)	730 (d)	710 (f)	
	690	690	690	<b>φ6</b>
620 (f)	615 (d) y 650 (f)	650 (m-f)	640 (m-d) y 610 (m)	
	590	585		
550 y 535	555 y 530	545 y 530	540 y 525	
410	490 y 435	440 y 505	475	

#### 4- Estructura molecular

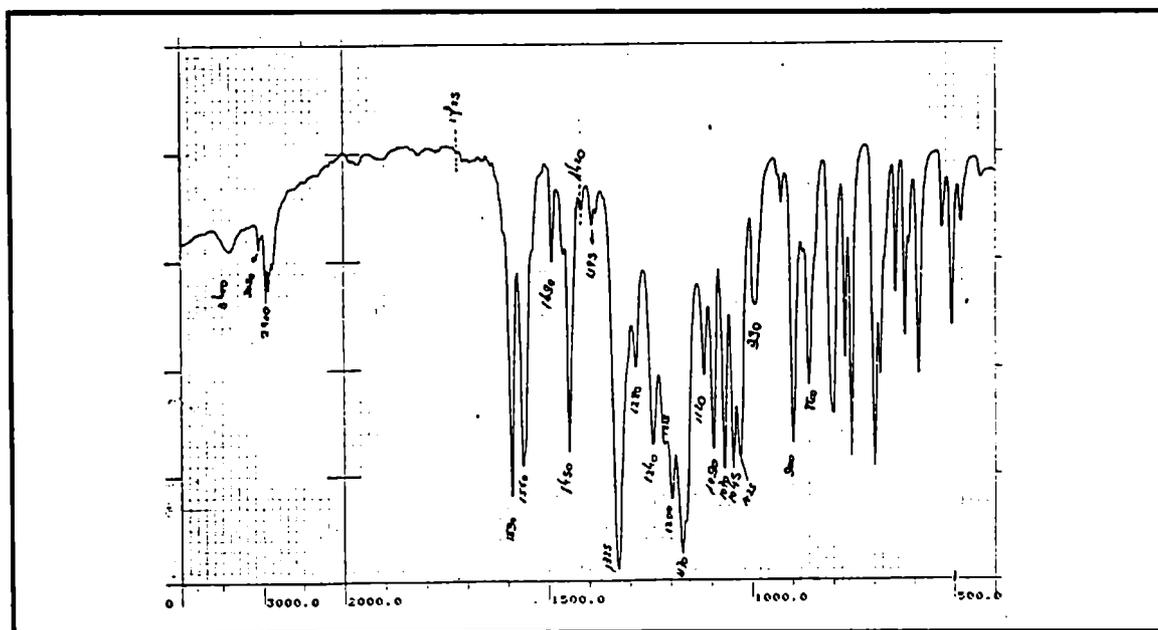
##### Derivados de la 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido

En la figura 4.2.5 se muestra el espectro *ir* de TNMe mientras que en la figura 4.2.6 se presenta el de TH<sub>2</sub>. Las frecuencias de las bandas más importantes y sus asignaciones se indican en la Tabla 4.2.2.

**Figura 4.2.5:** Espectro *ir* de TNMe.



**Figura 4.2.6:** Espectro *ir* de TH<sub>2</sub>.



**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.2.2.** Frecuencias de absorción infrarroja de las bandas más relevantes de los compuestos **TNMe** y **TH<sub>2</sub>**.<sup>§</sup>

<b>TNMe</b>	<b>TH<sub>2</sub></b>	<b>asignación</b>
	3230	$\nu$ N-H
3050	3050	$\phi$
	2950	$\nu$ C-H
2980, 2930, 2880	-	$\nu$ CH <sub>3</sub> , $\nu$ CH <sub>2</sub> y $\nu$ N-CH <sub>3</sub>
1590	1590	$\phi$
1560	1560	$\nu$ C=N
1490	1490	$\phi$
1460		$\delta_{\text{asim}}$ CH <sub>3</sub>
1450	1445	$\phi$
1420		$\delta_{\text{asim}}$ (N)CH <sub>3</sub>
	1390	$\delta$ C-H ( $\alpha$ aminas sustit)
1395		$\delta_{\text{sim}}$ CH <sub>3</sub>
1325	1310	$\nu_{\text{asim}}$ SO <sub>2</sub>
1280	1260	
1240	1225	
1200		$\nu_{\text{asim}}$ C-O-C
1170	1170	$\nu_{\text{sim}}$ SO <sub>2</sub>
1120		
	1075	$\phi$
1090		$\nu_{\text{sim}}$ C-O-C
1070		$\nu$ C-N (exocíclico)
1045	1045	$\nu$ C-N (ciclo)
1025	1025	$\phi$
990	1005/995	$\phi$

<sup>§</sup> Ver nota al pie de pág. 92

#### 4- Estructura molecular

Las tiadiazolinas 3,4- difenil- 4- (2- propoxi)- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TPP.iPrOH), 4- butoxi- 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TPP.nBuOH) y 4- etoxi- 3- fenil 4- metil- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (TMP.EtOH) fueron caracterizadas por espectroscopía infrarroja del residuo sólido obtenido a partir de la evaporación rápida, a presión reducida y a temperatura ambiente, de soluciones alcohólicas del correspondiente derivado 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido (TPP o TMP) conjuntamente con bromuro de potasio de grado espectroscópico.

Las figuras 4.2.7 y 4.2.8 muestran los espectros *ir* de los compuestos TPP.iPrOH y TMP.EtOH, respectivamente. Sus frecuencias de absorción y las de TPP.nBuOH se indican en la Tabla 4.2.3 junto con las asignaciones correspondientes.

**Figura 4.2.7:** Espectro *ir* de TPP.iPrOH

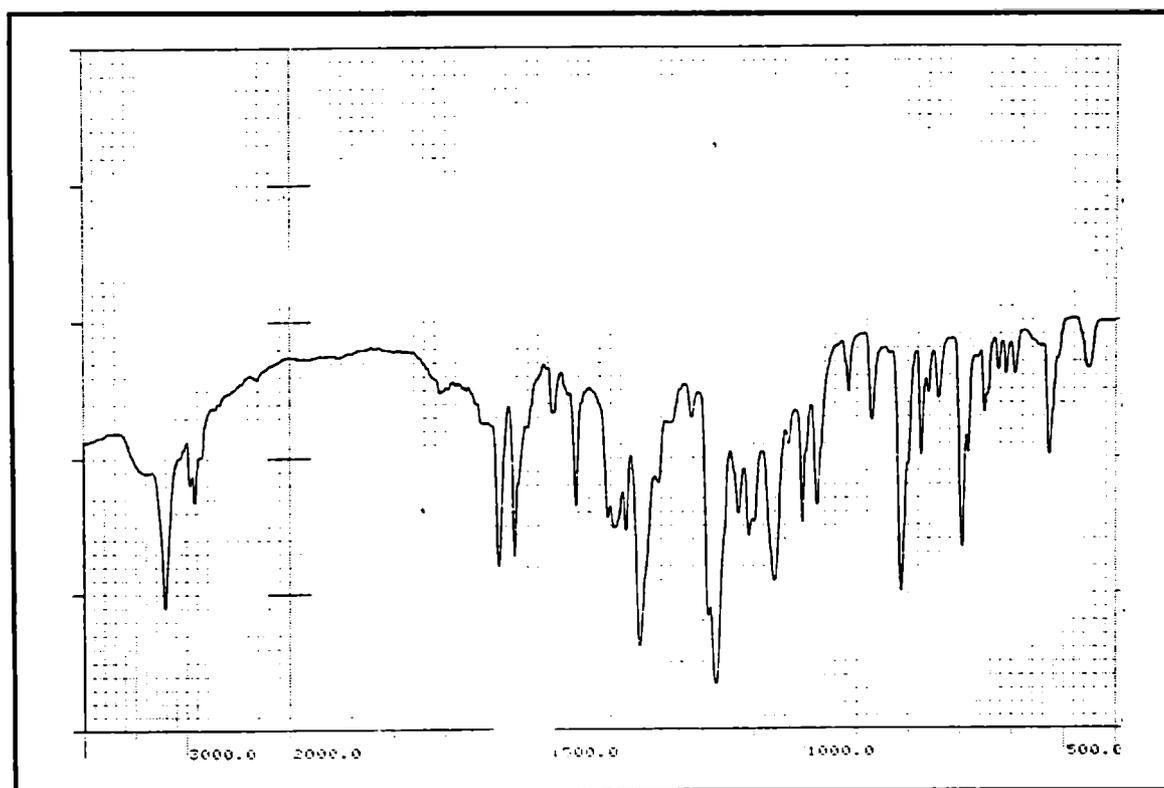


Figura 4.2.8: Espectro *ir* de TMP.EtOH

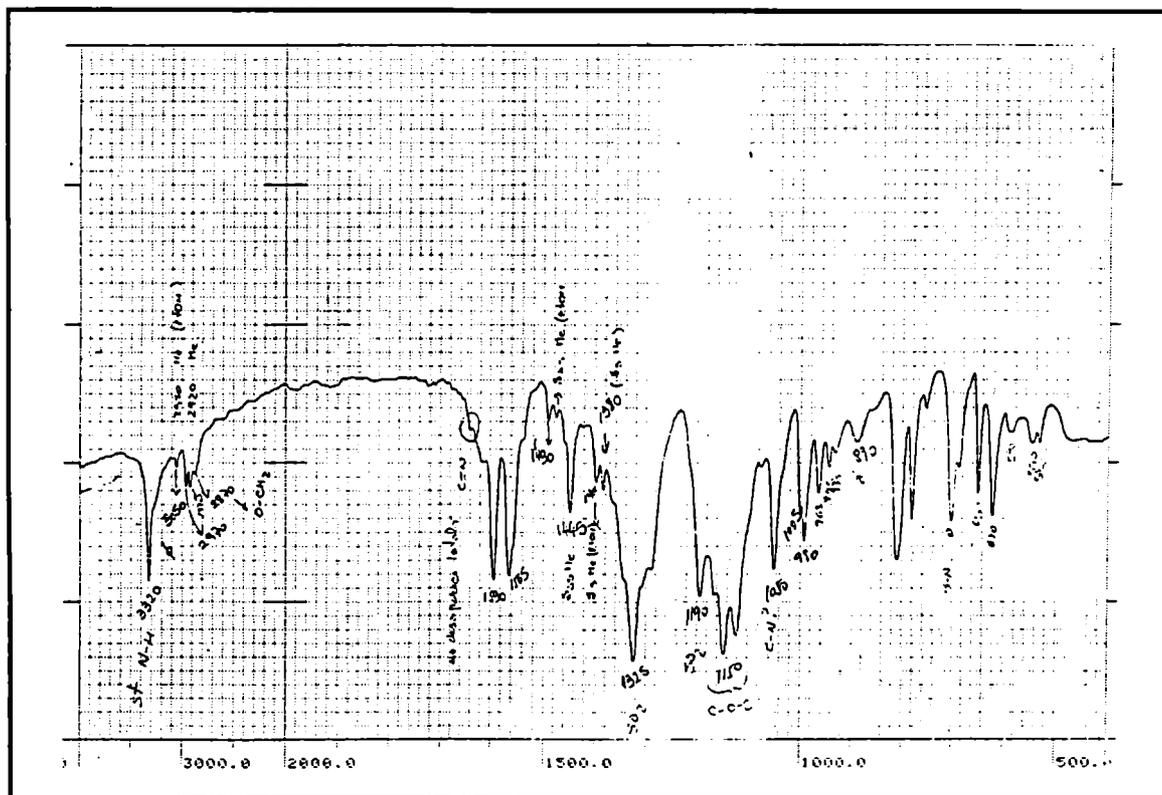


Tabla 4.2.3. Frecuencias de absorción infrarroja de las bandas más relevantes de los compuestos TPP.iPrOH, TPP.nBuOH y TMP.EtOH.

TPP.iPrOH	TPP.nBuOH	TMP.EtOH	asignación
3200	3230	3320	ν N-H
3050	3050	3050	φ
2970, 2920, 2850	2970, 2920, 2860	2970, 2920, 2870	ν CH₃, ν CH₂
1590	1595	1595	φ
1560	1565	1565	ν C=N
1490	1490	1490	φ
		1475	δ <sub>sim</sub> CH₃ (4-metil sustituyente del heterociclo)
1460	1460	1460	δ <sub>asim</sub> CH₃ (OCH₂CH₃)

**4- Estructura molecular**

**Tabla 4.2.3.:** Continuación

<b>TPP.iPrOH</b>	<b>TPP.nBuOH</b>	<b>TMP.EtOH</b>	<b>asignación</b>
1445	1450	1450	$\phi$
		1395	$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub> (4-metil sustituyente del heterociclo)
1385 y 1370			$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub> (grupo isopropilo)
	1385	1385	$\delta_{sim}$ CH <sub>3</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )
1350			$\delta$ O-CH (grupo isopropilo)
1320	1325	1325	$\nu_{asim}$ SO <sub>2</sub>
1280	1280	1285	
1190	1210	1195	$\nu_{asim}$ C-O-C
1170	1175	1150	$\nu_{sim}$ SO <sub>2</sub>
1130, 1110	1125, 1115, 1105	1120	$\nu_{sim}$ C-O-C, $\nu$ C-C
1060	1070	1050	$\nu$ C-N
1005	1005	1005	$\phi$
975	980	990	
870	880	890	
810	820	810	
775	785	780	
760	765	755	
695	695	700	
680	680	685	

## ***Discusión***

La mayoría de la información de literatura se refiere a aminotiadiazoles y oxotiadiazoles 1,1- dióxidos [5,7-9]. Estos compuestos presentan protones tautomerizables y exhiben múltiples señales en la región comprendida entre 1790 y 1580  $\text{cm}^{-1}$ . Así, resulta dudosa la asignación de las señales correspondientes al heterociclo y la comparación con nuestros espectros. Por otra parte, las absorciones infrarrojas de los compuestos investigados no pueden compararse con las de los aromáticos 1,2,5- tiadiazol 3,4- disustituidos.

### **Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido y 1,1- dióxido**

Todas las bandas marcadas con el símbolo  $\phi$  se refieren a los modos de vibración del(los) anillo(s) bencénico(s) monosustituido(s).

$\phi_1$  se refiere al modo de estiramiento C-H aromático. La región del espectro  $\phi_2$  presenta varias bandas de combinación y sobretonos de las deformaciones de flexión C-H en el plano y fuera de él, característica de bencenos monosustituidos.

Las bandas marcadas  $\phi_3$  son asignables a las vibraciones carbono - carbono en el plano. Las dos presentes a mayores frecuencias involucran los estiramientos de cuadrante de los enlaces C-C del anillo aunque con alguna interacción de la flexión C-H en el plano. Su intensidad es relativamente alta debido a que el sustituyente tiadiazol 1- óxido o 1,1- dióxido es un grupo aceptor fuerte de electrones.

Las otras dos bandas  $\phi_3$  de la región 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  involucran el estiramiento de semicírculo mezclado fuertemente con la deformación de tensión C-H, en éste cuando un carbono se mueve tangencialmente y dextrorrotatoriamente, el átomo de hidrógeno unido a él se mueve levorrotatoriamente. La primera componente en 1490  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra corrida a las frecuencias características de la presencia de un sustituyente fuertemente atractor de electrones como lo es el caso del heterociclo sustituyente.

#### *4- Estructura molecular*

---

Las débiles bandas  $\phi_3$  cercanas a  $1100\text{ cm}^{-1}$  involucran la combinación de la vibración de flexión C-H con el estiramiento de semicírculo del anillo en la cual los átomos de hidrógeno se mueven en la misma dirección que los respectivos átomos de carbono.

La banda  $\phi_4$  es una de las componentes de la combinación de la vibración de estiramiento y la vibración de flexión del anillo bencénico. En ésta, los átomos de carbono 2, 4 y 6 junto con sus hidrógenos se mueven radialmente en fase mientras que los átomos de carbono 1, 3 y 5 permanecen prácticamente estacionarios. En la otra componente de la combinación, los átomos de carbono 2, 4 y 6 permanecen invariables mientras que los átomos de carbono 1, 3 y 5 se mueven radialmente en fase y por lo tanto, este modo vibracional interactúa con vibraciones de enlaces del heterociclo con lo cual su frecuencia no puede ser asignada.

Las bandas marcadas con  $\phi_5$  representan los modos de flexión C-H fuera del plano. La absorción cercana a  $930\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la torsión del átomo de hidrógeno en posición “para” en la dirección opuesta a los dos átomos de hidrógeno “orto” mientras que el átomo del carbono enlazado al heterociclo permanece estacionario. El corrimiento a frecuencia mayor que  $900\text{ cm}^{-1}$  es característico de los sustituyentes atrayentes de electrones. La intensa banda cercana a  $780\text{ cm}^{-1}$  es producto de la torsión C-H fuera del plano pero en la cual los cinco átomos de hidrógeno se mueven en fase. Al igual que la banda anteriormente descrita, su frecuencia depende de las características electrónicas atrayentes del anillo tiadiazol. Aunque el sustituyente tiene vibraciones internas que pueden interactuar con este modo vibracional, su asignación se pudo realizar debido a su alta intensidad y a que no se encuentra presente en el TMM.

El modo de vibración simbolizado  $\phi_6$  tiene en cuenta la flexión del anillo por sextantes fuera del plano. En esta vibración los átomos de carbono 1, 3 y 5 se mueven en dirección opuesta a los átomos de carbono 2, 4 y 6 y fuera del plano del anillo. A su vez, los hidrógenos en las posiciones 2, 4 y 6 se mueven en la misma dirección como sus carbonos mientras que el sustituyente tiadiazol e hidrógenos de los átomos de carbono 1, 3 y 5 permanecen inmóviles.

#### 4- Estructura molecular

Otros modos de vibración del anillo bencénico en el cual participa el sustituyente 1,2,5-tiadiazol 1,1- dióxido no pudieron ser asignados.

La frecuencia de absorción infrarroja simbolizada "a" es propia del modo de estiramiento C-H del(los) sustituyente(s) metilo unidos a los átomos de carbono del anillo 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido. Las bandas marcadas con las letras "c" y "d" se refieren a los modos de deformación asimétrica fuera de fase y simétrica en fase del/los CH<sub>3</sub>.

Teniendo en cuenta que en el heterociclo hay dos dobles enlaces C=N coplanares es de esperar la presencia de dos modos de estiramiento N=C-C=N. En el estiramiento simétrico los dos enlaces C=N elongan en fase en tanto que en la vibración asimétrica un doble enlace estira mientras el otro se contrae. Estos dos modos vibracionales fueron asignados a las frecuencias marcadas con la letra "b". Estas dos asignaciones resultan coherentes, por una parte, con la presencia de una única banda de estiramiento C=N en los espectros vibracionales de los compuestos del tipo 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (ver Tabla 4.2.2 y figuras 4.2.5 a 4.2.8) y, por otra parte con el hecho de que en la región 1650-1500 cm<sup>-1</sup> del espectro *ir* del compuesto 3,4- difenil 1,2,5- tiadiazolidina 1,1- dióxido (ausencia de enlaces C=N), sólo están presentes las bandas referentes a las vibraciones de los sustituyentes fenilos, (ver espectro de TH<sub>4</sub> en figura 4.2.9).

Los modos vibracionales "e" se asignaron a las vibraciones típicas de estiramiento asimétrica y simétrica del grupo SO<sub>2</sub> [11,16]. No fue posible asignar los modos de deformación del grupo SO<sub>2</sub>.

El intenso modo de estiramiento del grupo S=O del derivado 1,2,5- tiadiazol 1- óxido así como la probable presencia de su sobretono se encuentran marcadas con la letra "f".

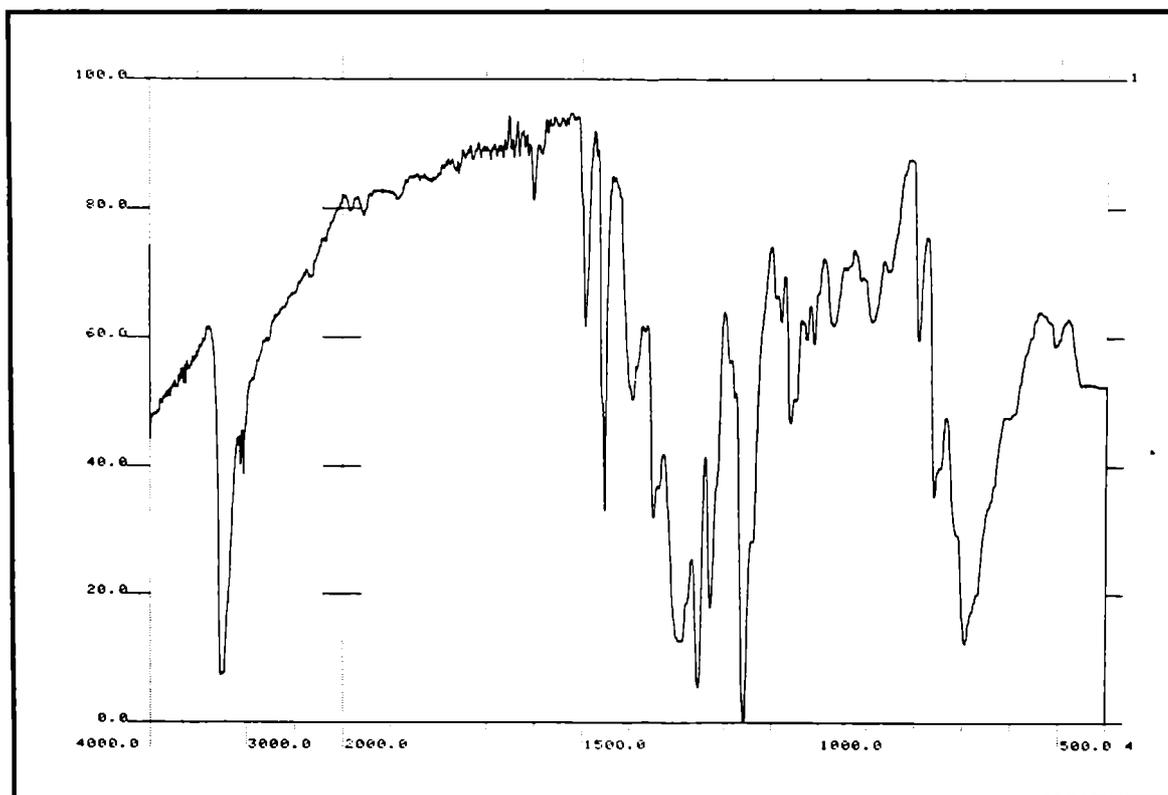
I. W. Herrick and E. L. Wagner [16] asignaron los modos de estiramiento N-S-N de sulfamida a las bandas observadas a 929 y 902 cm<sup>-1</sup> mientras que en los trabajos sobre sulfamidas di- y trisustituidas de W. J. Spillane y col. [17-18] asignan estos estiramientos a la región comprendida entre 820-795 cm<sup>-1</sup>. Los estiramientos asimétricos y simétricos del



#### 4- Estructura molecular

grupo N-S-N en los derivados de los anillos 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido y 1- óxido podrían ser dos de aquellos marcados con la letra “g”.

Figura 4.2.9: Espectro *ir* de TH<sub>4</sub>.



#### Derivados de la 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido

La asignación de las frecuencias de absorción infrarroja de compuestos tipo tiadiazolina resultó más compleja debido al mayor número de átomos presentes. Como se estableció anteriormente, las bandas marcadas con la letra  $\phi$  corresponden a los modos vibracionales de los anillos aromáticos resultando su asignación similar a la anteriormente descrita.

En los espectros de los compuestos TNMe (figura 4.2.5) y TH<sub>2</sub> (figura 4.2.6), la información más notable acerca de la estructura tipo tiadiazolina se obtiene en la región entre 1600 y 1500 cm<sup>-1</sup> donde pueden observarse dos bandas agudas de similar intensidad. La de mayor frecuencia se corresponde con un modo de estiramiento de cuadrante de los anillos bencénicos mientras que la otra banda corresponde al estiramiento C=N del único

#### 4- Estructura molecular

---

doble enlace del heterociclo. Es de resaltar la desaparición de la banda por encima de  $1600\text{ cm}^{-1}$  asignada al estiramiento asimétrico del grupo  $\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$  de los derivados 1,2,5-tiadiazol 1,1- dióxido. En  $1045\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente al modo de estiramiento del simple enlace C-N.

En el  $\text{TH}_2$ , además, se observa por encima de  $3200\text{ cm}^{-1}$  la banda correspondiente al estiramiento del enlace N-H.

Como ya se indicó (ver sección 3.5-, pág. 53), la evaporación lenta de las soluciones alcohólicas de TPP o TMP no produce cristales de las respectivas tiadiazolinas T.ROH. No obstante, las tiadiazolinas sólidas se obtienen cuando la evaporación de las soluciones se efectúa a presión reducida y temperatura ambiente. De este modo no se da tiempo a que el equilibrio tiadiazol - tiadiazolina (ecuación 12) se desplace hacia el respectivo tiadiazol. Es posible que en estas tiadiazolinas hayan quedado trazas del derivado 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido “padre” como impurezas que no afectan sustancialmente al espectro obtenido.

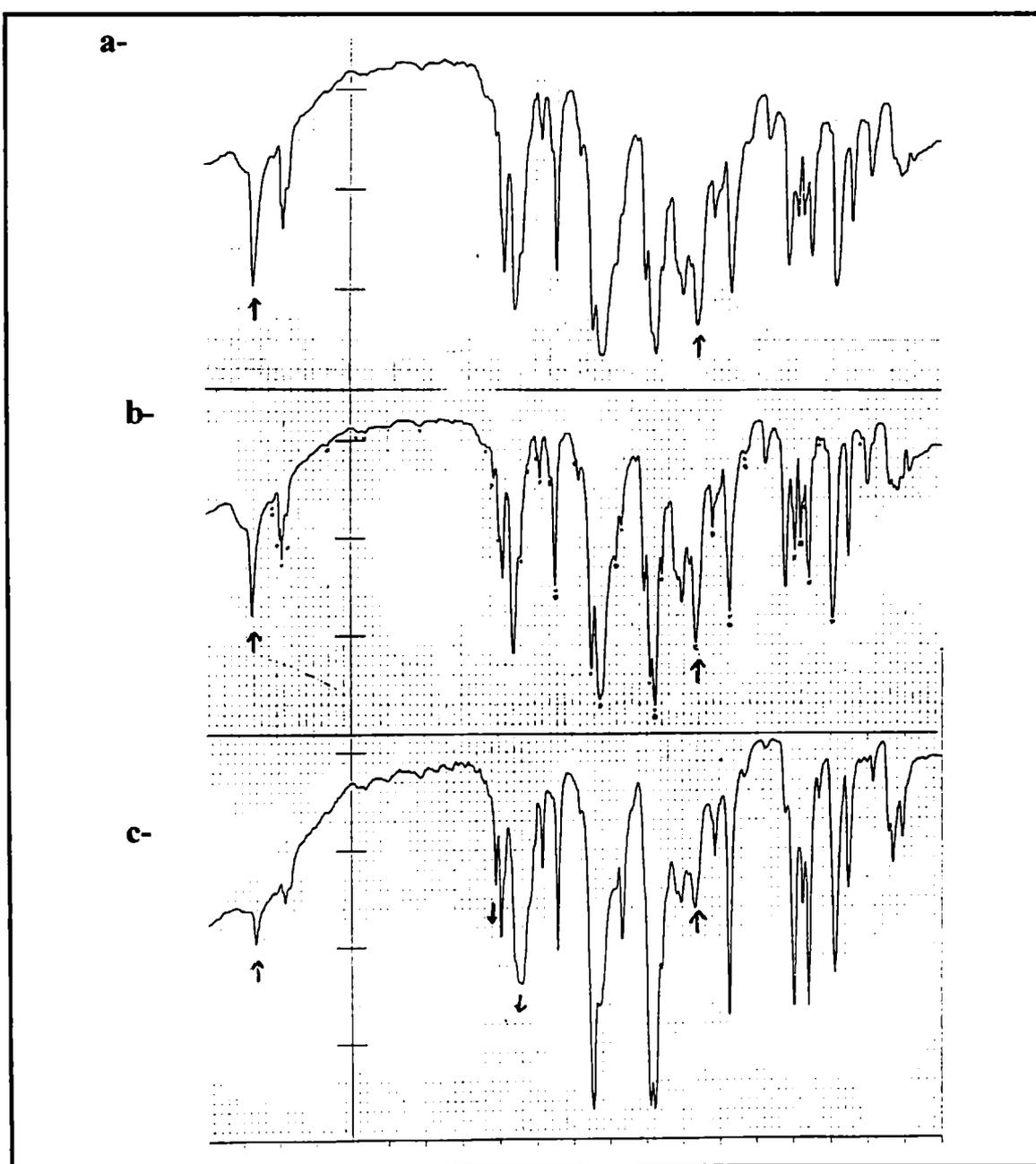
La comparación de los espectros de los T.ROH con los espectros *ir* de los compuestos TNMe y  $\text{TH}_2$  contribuyó a la asignación de las bandas. La desaparición de un doble enlace  $\text{C}=\text{N}$ , los mismos tipos y forma de bandas en la región comprendida entre  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ , la presencia de una banda típica del estiramiento N-H (ca.  $3200\text{ cm}^{-1}$  no confundible con  $\nu\text{O-H}$  del alcohol) y de una banda de estiramiento C-N (ca.  $1050\text{ cm}^{-1}$ ) son una clara confirmación de una estructura tipo tiadiazolina y no la de una simple asociación molecular entre el tiadiazol 1,1- dióxido y el alcohol.

Por otra parte, la evaporación exhaustiva a presión reducida y temperaturas moderadamente altas (ca  $60\text{ }^\circ\text{C}$ ) producen la descomposición de las tiadiazolinas T.ROH por pérdida del alcohol. Este proceso caracterizado a algunos tiempos se muestra para el TPP.nBuOH en la figura 4.2.10. Este hecho también contribuyó a la asignación de las bandas de las tiadiazolinas. A tiempos de secado cortos se obtuvieron espectros mezcla de la tiadiazolina y el tiadiazol. Posteriormente se obtiene prácticamente el *ir* del tiadiazol. La aparición de la banda a  $1610\text{ cm}^{-1}$  y la presencia de la intensa y ancha banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$

#### 4- Estructura molecular

indican la restauración del sistema N=C-C=N del heterociclo. Además, se observa la disminución en intensidad de las bandas cercanas a  $3200\text{ cm}^{-1}$  (N-H),  $1050\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-N) y  $1210\text{ cm}^{-1}$ . La pérdida de esta última banda sugirió caracterizarla como uno de los modos de estiramiento del grupo C-O-C entre las varias bandas existentes en la región comprendida entre  $1250\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .

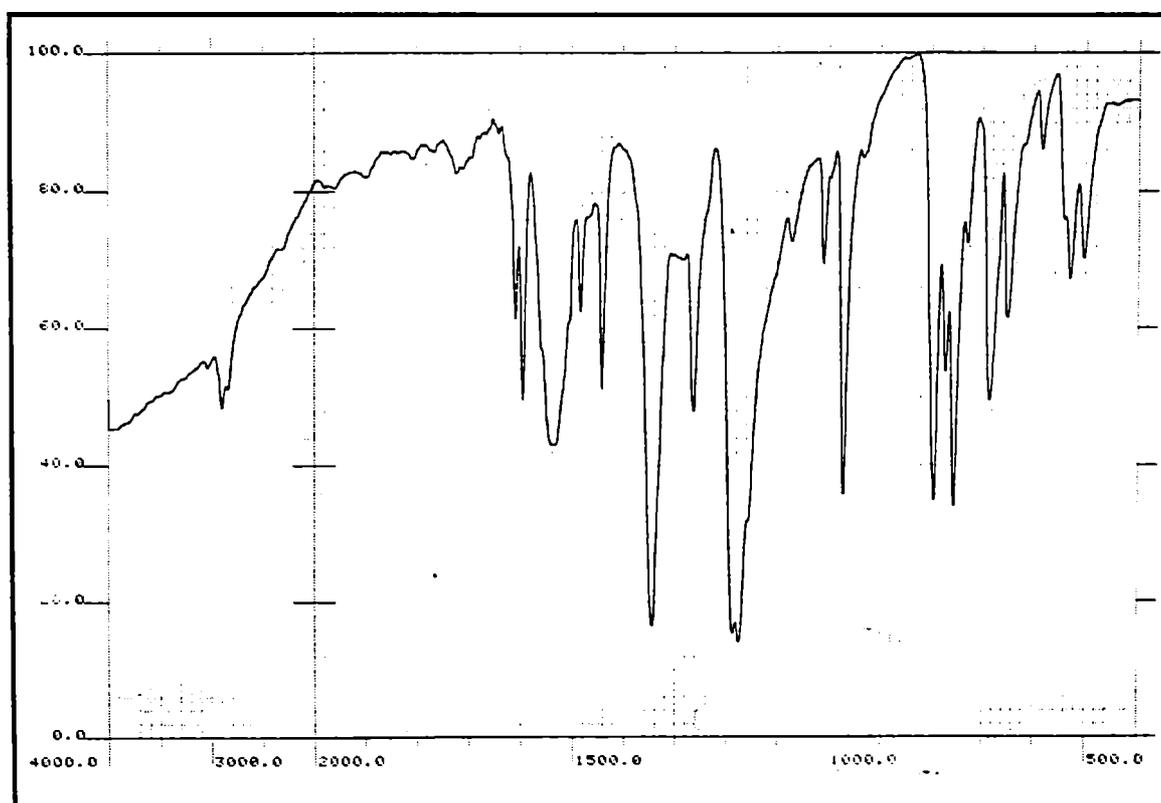
**Figura 4.2.10:** Espectros *ir* de TPP.nBuOH a diferentes tiempos de secado. T = 60°C. a- 3 horas. b- 6 días. c- 17 días.



#### 4- Estructura molecular

El *ir* del sólido obtenido a partir de la evaporación a presión reducida y temperatura ambiente de una solución de TPP en 2- metil 2- propanol (tBuOH) resulta idéntico al del derivado tiadiazol con la presencia de trazas del alcohol (ver figura 4.2.11). Evidentemente este alcohol no se adiciona al C=N del heterociclo concordantemente con otras observaciones experimentales que se detallarán más abajo. (ver sección 8- “Estudios en solución de mezclas de solventes prótico - aprótico”). Como se pensó que la reacción con el alcohol terciario era sumamente lenta, el espectro *ir* fue registrado periódicamente a lo largo de dos años, durante los cuales no se observó ningún cambio.

**Figura 4.2.11:** Espectro *ir* de una solución de TPP en t-BuOH llevada a seco a presión reducida y temperatura ambiente.



## Bibliografía

1. Amato, S. Karady, A. A. Reamer, H. B. Schlegel, J. P. Spriger and L. M. Wienstock, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1375, (1982)
2. Peter J. Dunn, Charles W. Rees, Alexandra M. Z. Slawin, and David J Williams. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1134, (1989)
3. R. J. Baker, S. K. Chiu, C. Klein, J. W. Timberlake, L. M. Trefonas, y R. Majeste, *J. Org. Chem.* **45**, 482, (1980)
4. V. J. Arán, P. Goya and C. Ochoa. *Adv Heterocycl. Chem.* **44**, 81, (1988)
5. R. Wen, A. P. Komin, R. W. Street, and M. Carmack. *J.Org. Chem.*, **40** , 2743, (1975)
6. I. Tornus, E. Schaumann and G. Adiwidjaja. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 1629, (1996)
7. V. J. Arán, A. G. Bielsa, J. R. Ruiz and M. Stud. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 643, (1986)
8. V. J. Arán, J. R. Ruiz and M. Stud. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.1*, 955, (1987)
9. Alkorta, V. J. Arán, E. Dávila, J. R. Ruiz and M. Stud. *Liebigs Ann. Chem.*, 1135, (1989)
10. HyperChem 4.0. Molecular modeling System 1994.copyright Hypercube, Inc.
11. N. B. Colthup, L. H. Daly; S. E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* 3ra Ed. Academic Press Ltda. Londres, 1990.
12. J. R. Dyer, *Aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos*, Editorial Prentice / Hall International, New Jersey, 1973.

#### ***4- Estructura molecular***

---

13. C. K. Johnson, ORTEP. Report ORNL-3794, Oak Ridge, TN (1965)
14. M. Sabio and S. Topiol, *J. Mol. Struct. (Theochem)*. **206**, 335-357 (1990)
15. M. mellini and S. Merlino, *Acta Crystallogr.*, Sect. B B32, 1074 (1976)
16. I. W. Herrick and E. L. Wagner, *Spectrochimica Acta*, **21**, 1569 (1965)
17. T. J. Hannigan and W. J. Spillane, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 851, (1982)
18. S. D. Mc Dermott, P. O. Burke and W. J. Spillane, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 499, (1984)

## 5- REACTIVIDAD

### Análisis teórico computacional

#### *Introducción*

La teoría de electrones de frontera de Fukui [1] es importante en la comprensión de la reactividad química de las moléculas frente al ataque de reactivos nucleofílicos, electrofílicos y para la reacción con radicales libres.

En particular, la distribución de la densidad electrónica del orbital de energía más alto ocupado (HOMO) es crítica para identificar el sitio de un eventual ataque electrofílico, mientras que el ataque nucleofílico está determinado principalmente por similares características de los orbitales moleculares vacantes de menor energía (LUMO).

Parr y Yang [2] demostraron que gran parte de la teoría de la reactividad química de electrones de frontera puede racionalizarse empleando la teoría del funcional de la densidad de la estructura electrónica de las moléculas.

La denominada “función de Fukui” [2] o “función frontera” suele emplearse como un índice de la reactividad de un sitio en una molécula dada. Esta función se define [2] como la derivada de la función densidad electrónica molecular  $\rho(\mathbf{r})$  con respecto al número total de electrones  $N$  a potencial constante  $V(\mathbf{r})$  (ecuación 16)

$$f(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial N} \right)_{V(\mathbf{r})} \quad (16)$$

Dependiendo de la dirección de la transferencia electrónica se definen tres tipos de funciones de Fukui:

Para el ataque nucleofílico  $f^+(\mathbf{r}) = \rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_N(\mathbf{r})$

Para el ataque electrofílico  $f^-(\mathbf{r}) = \rho_N(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})$

## 5- Reactividad

---

Para el ataque radical 
$$f^0(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{N+1}(\mathbf{r}) - \rho_{N-1}(\mathbf{r})}{2}$$

donde  $\rho_{N+1}(\mathbf{r})$ ,  $\rho_N(\mathbf{r})$  y  $\rho_{N-1}(\mathbf{r})$  son las densidades electrónicas del sistema con N+1, N y N-1 electrones, respectivamente, teniendo todos la misma geometría.

Si no se consideran los efectos de relajación relacionados con el agregado o remoción de carga electrónica, resulta que [3]:

$$f^+(\mathbf{r}) \approx \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})$$

$$f^-(\mathbf{r}) \approx \rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$$

$$f^0(\mathbf{r}) \approx \frac{1}{2} [\rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r}) + \rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})]$$

donde  $\rho_{\text{LUMO}}(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica del orbital molecular desocupado de menor energía, y  $\rho_{\text{HOMO}}(\mathbf{r})$  es la densidad del orbital molecular ocupado de mayor energía.

Es posible aplicar una aproximación a las funciones de Fukui (funciones de Fukui condensadas) en función de las variaciones de cargas netas de los átomos en las moléculas. De este modo, las funciones de Fukui condensadas quedan determinadas por las siguientes ecuaciones [4]:

Para el ataque nucleofílico 
$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (17)$$

Para el ataque electrofílico 
$$f_k^- = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (18)$$

Para el ataque radical 
$$f_k^0 = q_k(N+1) - q_k(N) \quad (19)$$

donde  $q_k$  es la carga total del átomo k en la molécula.

## 5- Reactividad

En este trabajo se calcularon las funciones de Fukui condensadas del heterociclo de los compuestos **TSO**, **TMM**, **TMP** y **TPP** las que permiten inferir ciertos aspectos de la reactividad química de cada uno de estos compuestos.

La identificación del sitio probable para el ataque electrofílico y nucleofílico no se hace únicamente sobre la base de las funciones de Fukui sino que debe estar asociada con las cargas netas sobre cada átomo [5]. Así, por ejemplo, el ataque nucleofílico ocurriría con mayor probabilidad sobre aquellos átomos que tengan cargas positivas. Y de éstos, sobre aquél(los) con mayor valor en la función de Fukui  $f_k^+$ .

### **Resultados**

#### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido

En la Tabla 5.1 se indican los valores de cargas netas de los átomos del heterociclo para **TSO** como molécula neutra, catiónica y aniónica, mientras que en la Tabla 5.2 se muestran los valores calculados de las funciones de Fukui condensadas.

**Tabla 5.1:** Cargas netas de los átomos del heterociclo para la conformación de equilibrio de la molécula neutra, catiónica y aniónica de **TSO**.

Atomo	q (neutro)	q (positivo)	q (negativo)
O	-0.693	-0.651	-0.762
S	1.190	1.234	1.079
N	-0.574	-0.531	-0.723
C	0.193	0.186	0.119

## 5- Reactividad

**Tabla 5.2.:** Funciones de Fukui condensadas para los átomos del heterociclo de TSO.

Atomo	$f_k^+$	$f_k^-$	$f_k^0$
O	0.069	0.042	0.056
S	0.111	0.044	0.077
N	0.148	0.044	0.096
C	0.074	0.008	0.033

### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido

En las Tablas 5.3, 5.4 y 5.5 se presentan las cargas netas de los átomos del heterociclo para las moléculas neutras y las funciones de Fukui  $f_k^+$ ,  $f_k^-$  y  $f_k^0$  para TMM, TMP y TPP, respectivamente.

**Tabla 5.3:** Cargas atómicas netas y funciones de Fukui condensadas para los átomos del heterociclo de TMM.

Atomo	q (neutro)	$f_k^+$	$f_k^-$	$f_k^0$
S	1.614	0.054	0.004	0.029
O	-0.608	0.073	0.094	0.083
N	-0.576	0.068	0.200	0.143
C	0.233	0.162	0.048	0.105

## 5- Reactividad

**Tabla 5.4:** Cargas netas y funciones de Fukui condensadas de los átomos del heterociclo para TMP. (ver el diagrama ORTEP de la pág. 69 para la numeración de los átomos)

Atomo	q (neutro)	$f_k^+$	$f_k^-$	$f_k^0$
S	1.618	0.050	0.014	0.032
O	-0.609	0.064	0.041	0.052
N(1)	-0.574	0.114	0.059	0.086
N(2)	-0.634	0.146	0.081	0.113
C(1)	0.246	0.023	0.005	0.014
C(2)	0.269	0.126	0.038	0.082

**Tabla 5.5:** Cargas atómicas netas y funciones de Fukui condensadas para los átomos del heterociclo de TPP.

Atomo	q (neutro)	$f_k^+$	$f_k^-$	$f_k^0$
S	1.625	0.051	0.015	0.032
O	-0.609	0.060	0.035	0.047
N	-0.607	0.087	0.046	0.061
C	0.249	0.112	0.009	0.060

## Discusión

### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1- óxido

El análisis en conjunto de los resultados presentados en las Tablas 5.1 y 5.2 indica que en el TSO los átomos capaces de experimentar ataque nucleofílico son el azufre y los átomos

## 5- Reactividad

de carbono dado que son los que presentaron cargas atómicas netas positivas. El mayor valor de  $f_k^+$  encontrado para el átomo de azufre predice una mayor posibilidad de sufrir este tipo de ataque respecto a los átomos de carbono.

La reactividad frente a reactivos electrofílicos está localizada en el átomo de oxígeno y en los dos átomos de nitrógeno. Según los valores obtenidos para las  $f_k^-$  se infiere que no existiría un sitio preferencial de ataque.

### Derivados del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido

Los valores obtenidos para las funciones de Fukui  $f_k^-$  de **TMM**, **TMP** y **TPP** predicen que los átomos de nitrógeno son los sitios preferenciales para un eventual ataque de reactivos electrofílicos.

La molécula de **TMP** contiene en el heterociclo dos sustituyentes diferentes, consiguientemente podría esperarse una reactividad distinta para ambos nitrógenos heterocíclicos. En la Tabla 5.4 se observa que el átomo de N(2) (del lado del sustituyente metilo) sería el más reactivo frente al ataque electrofílico según el valor  $f_k^-$  mayor encontrado.

La carga neta sobre el átomo de azufre resultó bastante mayor que las correspondientes a los átomos de carbono del heterociclo. Contrariamente, los valores de  $f_k^+$  sobre los átomos de carbono del heterociclo de **TMM** y **TPP** y sobre el C(2) de **TMP** resultaron mayores que los correspondientes al azufre de cada uno de los heterociclos. Así, en los dióxidos derivados estudiados, el sitio preferencial para un ataque nucleofílico son los átomos de carbono.

La función de Fukui predice que el C(2) que soporta al sustituyente metilo, es más susceptible a la interacción con nucleófilos que el átomo de C(1) unido al fenilo.

El comportamiento químico experimental de los derivados 1,2,5- tiadiazoles 1- óxido y 1,1- dióxidos, como se expondrá, está de acuerdo con las reactividades predichas por medio de estos cálculos teóricos.

## Bibliografía

1. K. Fukui, *Science*. **218**, 747, (1982)
2. R. G. Parr and W. Yang. *J.Am.Chem.Soc.*,**106**, 4049, (1984)
3. F. Méndez, M. Galván, A. Garritz, A. Vela and J. Gázquez, *J. Mol. Structure (Theochem)* **277**, 81, (1992)
4. W. Yang and W. J. Mortier, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 5708, (1986)
5. B. G. Baekeland, W. J. Mortier, J. L. Lievens and R. A. Schoonheydt. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 6730. (1991)

## 6- ESTUDIOS EN SOLUCION DE SOLVENTES APROTICOS

### *Introducción*

En la primera parte de esta sección se describen las características espectroscópicas ( $^1H$ -,  $^{13}C$ -*rmn* y *uv-vis*) de TMM y TMP en solución de ACN. También se presentan las características de los espectros de  $^1H$ - y  $^{13}C$ -*rmn* de TMP en solución de benceno- $d_6$ . El comportamiento electroquímico del TMP en solución de ACN fue estudiado en detalle y los resultados obtenidos fueron interpretados en función de la reacción de dimerización de su radical anión. La dimerización de TMP se deduce, también, de los cambios en sus espectros *uv-vis* en función del tiempo. Sin embargo, la confirmación de esta reacción se presenta y discute en la sección 9- “Estudios en soluciones alcalinas de solventes no acuosos”.

Las diferencias encontradas respecto del comportamiento de TPP (ver sección 2- “Antecedentes generales ” de esta tesis) se deben a la presencia de sustituyentes metilo.

Las reactividades químicas de los solutos pueden ser ampliamente modificadas por medio de la elección de solventes apropiados. El ajuste de las características cinéticas y termodinámicas con este tipo de control es de interés en reacciones de laboratorio y en procesos industriales. Por esta razón y previo al estudio del efecto del solvente sobre la reacción de adición de EtOH al TPP (ver sección 8.3- “Influencia del solvente en el equilibrio TPP - EtOH”), en la última parte de esta sección se describen los efectos del solvente sobre el comportamiento electroquímico de TPP en medios apróticos, constituidos por solventes seleccionados por su estabilidad electroquímica en la amplia zona de potencial que debía usarse [1,2]. Se procuró, también, la mayor variedad posible de parámetros fisicoquímicos entre ellos.

## 6.1- Características de los espectros de $^1H$ -rmn y $^{13}C$ -rmn de TMM y TMP en solventes apróticos

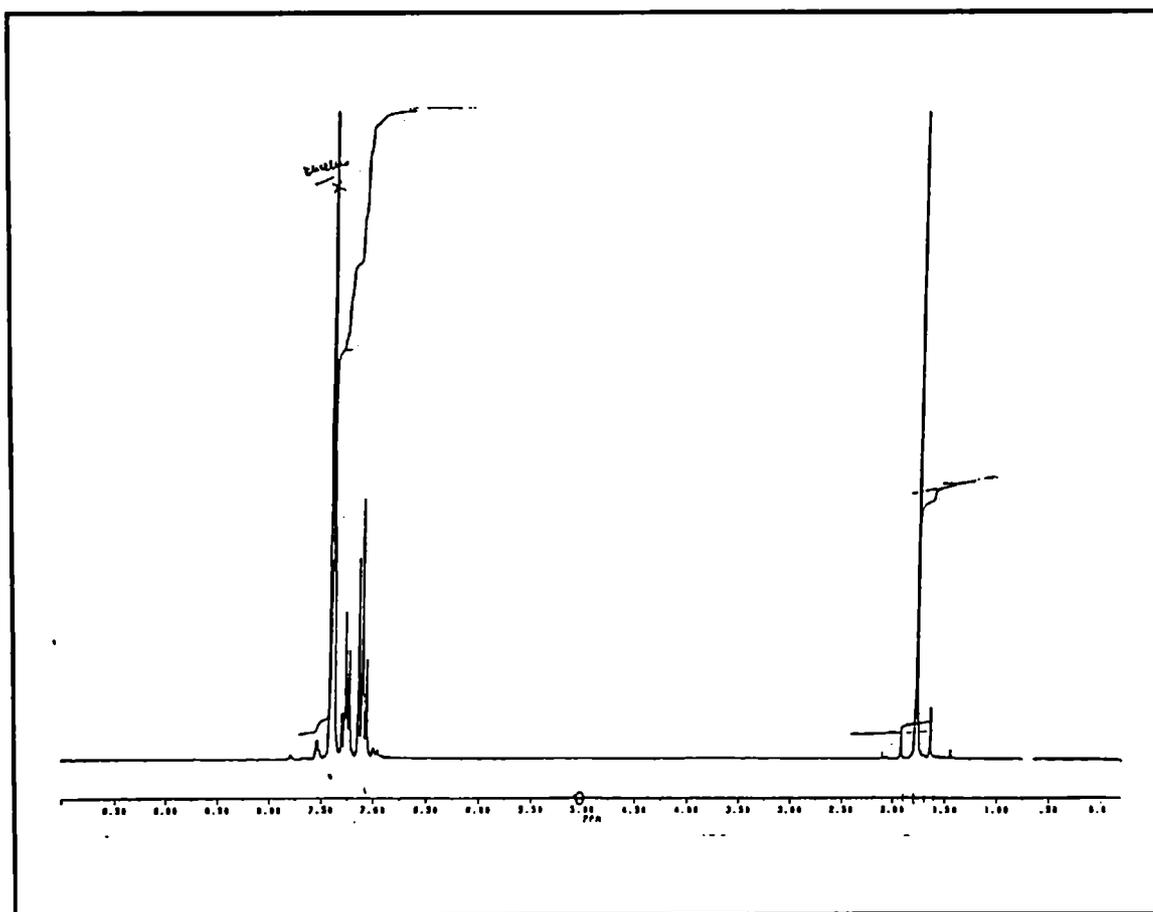
### *Resultados experimentales*

#### Espectros de $^1H$ -rmn

En el espectro de  $^1H$ -rmn de TMM en ACN- $d_3$  se observó una única señal singulete a  $\delta = 2,63$  ppm.

En las figuras 6.1.1 y 6.1.2 se presentan los espectros de  $^1H$ -rmn de TMP en solución de benceno- $d_6$  y ACN- $d_3$ , respectivamente.

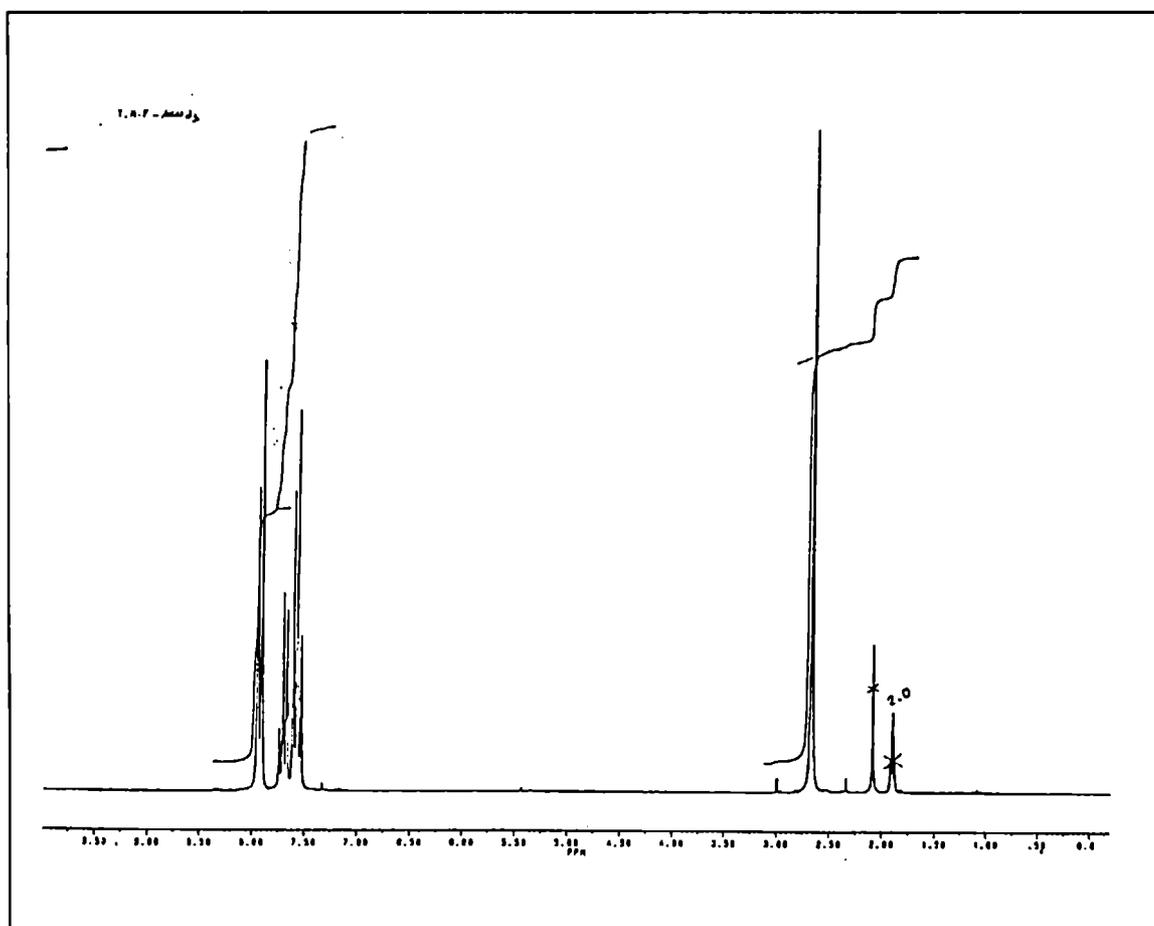
Figura 6.1.1: Espectro de  $^1H$ -rmn de TMP en benceno- $d_6$ .



### 6- Solventes apróticos

El espectro en solución de benceno- $d_6$ , presentó una señal compleja cercana a 7,25 ppm oscurecida por las señales residuales del solvente benceno y un singulete a  $\delta = 1,78$  ppm. La relación entre las intensidades de las señales del sustrato presente a campos bajos y la intensidad de la señal presente a campos altos fue *ca* 1,6.

Figura 6.1.2: Espectro de  $^1H$ -*rnm* de TMP en ACN- $d_3$ .

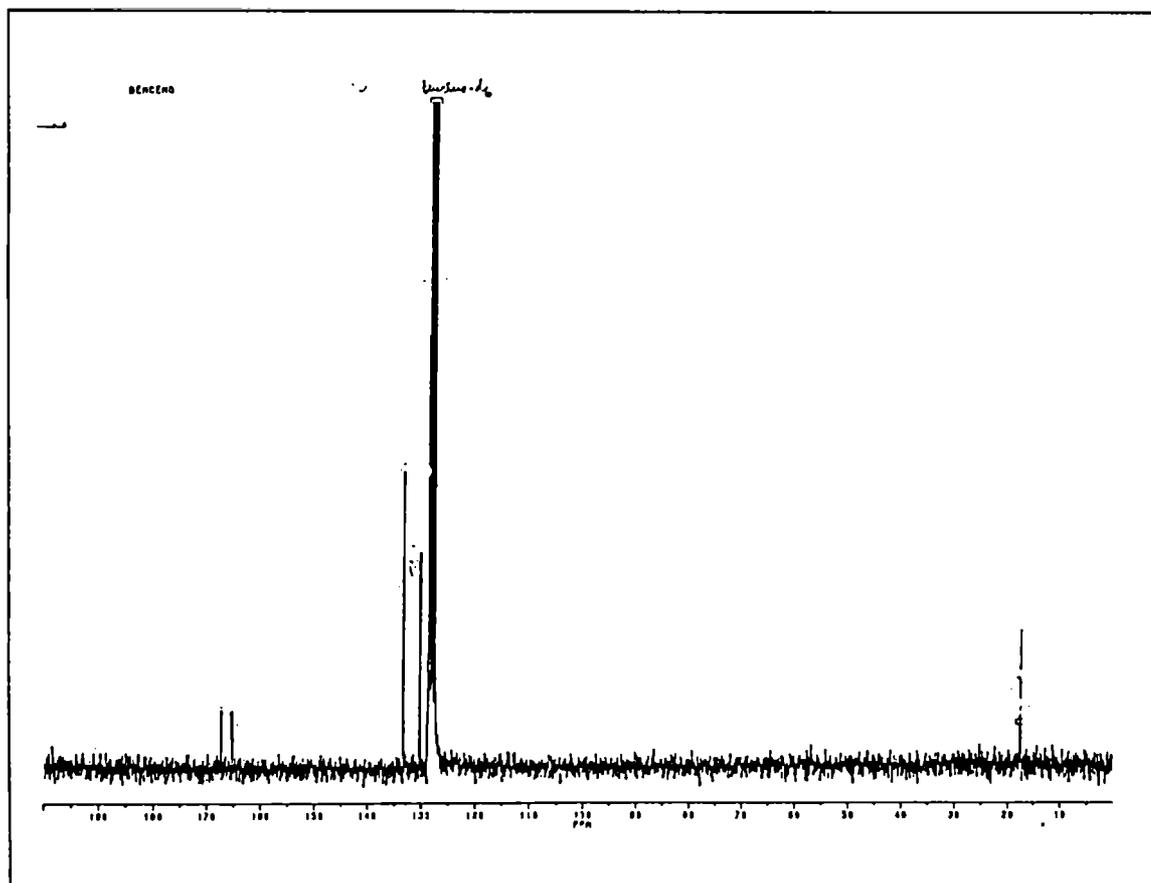


El espectro en ACN- $d_3$  mostró un multiplete en la zona 7,52 a 7,96 ppm y un singulete a  $\delta = 2,67$  ppm. Nuevamente, la relación de intensidades entre las señales presentes a campos bajos y la señal a campos altos resultó 1,6. Las señales a  $\delta = 1,89$  y 2,09 ppm corresponden a las señales del solvente acetonitrilo y agua residuales.

Espectros de  $^{13}\text{C-rmn}$

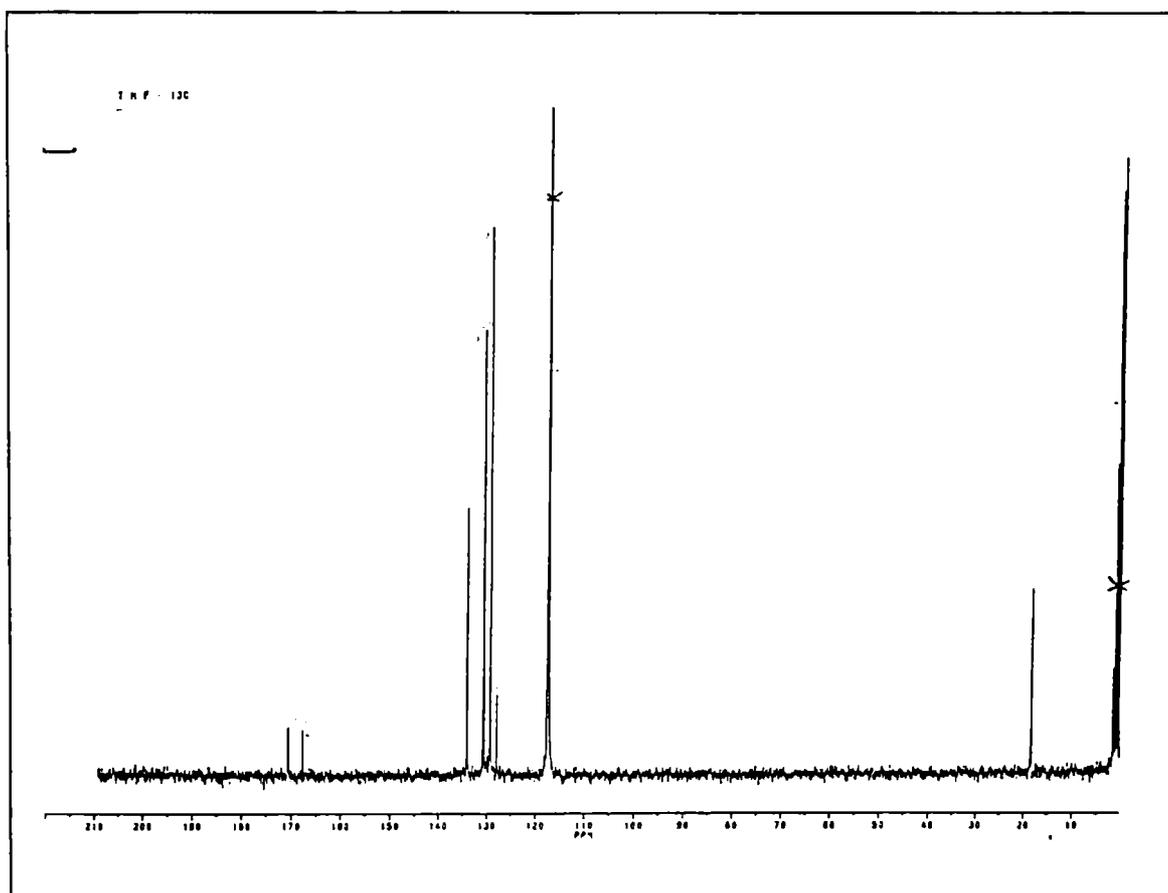
En la figura 6.1.3 se muestra el espectro  $^{13}\text{C-rmn}$  del compuesto TMP en benceno-d<sub>6</sub> mientras que en la figura 6.1.4 se presenta su espectro en ACN-d<sub>3</sub>.

Figura 6.1.3: Espectro de  $^{13}\text{C-rmn}$  de TMP en benceno-d<sub>6</sub>.



En benceno-d<sub>6</sub> se observó señales a  $\delta = 17,6; 127,8; 128,3; 128,8; 130,2; 133,4; 165,5$  y  $167,3$  ppm. Las señales entre  $127,8$  y  $133,4$  ppm aparecieron superpuestas con las señales propias del solvente pero resultaron bien identificables. Por otra parte, el espectro en ACN-d<sub>3</sub> mostró señales a  $\delta = 18,3; 127,8; 129,1; 130,5; 133,9; 167,5$  y  $170,5$  ppm y señales a  $\delta = 1,2$  y  $117,8$  ppm correspondientes al solvente residual.

Figura 6.1.4: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -*rmn* de TMP en  $\text{ACN-d}_3$ .



## Discusión

### Espectros de $^1\text{H}$ -*rmn*

La única señal presente para TMM corresponde a los protones metílicos.

En los espectros de TMP, las señales presentes a campos bajos corresponden a los protones del anillo aromático mientras que la señal a campos altos, a los protones del metilo. La relación de intensidades entre éstas es próxima a la relación 1,66 (5/3) esperable.

La diferencia en los desplazamientos químicos para los protones metílicos (2,67 en  $\text{ACN-d}_3$  vs 1,78 ppm en benceno- $\text{d}_6$ ) se atribuye, por una parte al empleo de benceno el cual es

## 6- Solventes apróticos

magnéticamente anisotrópico y produce un corrimiento de la señal a campos más altos [3]. Por otra parte, esta diferencia de desplazamientos puede deberse a la polaridad de la molécula de TMP. Este efecto produce el desplazamiento de las señales a campos de fuerza más bajos al aumentar la polaridad del solvente [3] y sería el responsable de la aparición de la señal de estos protones a  $\delta = 2,76$  y  $2,77$  ppm en (los solventes más polares) etanol- $d_6$  y metanol- $d_4$ , respectivamente (ver espectros en la sección 7.2-).

### Espectros de $^{13}\text{C}$ -rmn

La señal a  $\delta = 18,3$  ppm en ACN- $d_3$  y  $17,6$  ppm en benceno- $d_6$  corresponde al carbono metílico.

Las señales a  $\delta = 167,5$  ppm y  $\delta = 170,5$  ppm en ACN- $d_3$  y las señales a  $\delta = 165,5$  y  $\delta = 167,3$  ppm en benceno- $d_6$  corresponden a los dos  $\text{C}=\text{N}$  del heterociclo.

Si se intenta racionalizar las asignaciones sobre la base de los valores de las cargas atómicas netas calculadas por un análisis poblacional de Mulliken (ver Tabla 5.4 en la pág. 111) se deduce que la señal debida al átomo de carbono del heterociclo que sostiene el sustituyente fenilo (C(1)) sería la que aparece a campos mayores y que la señal debida al átomo de carbono del heterociclo que sostiene el sustituyente metilo (C(2)) sería la que aparece a campos menores. Sin embargo, es posible que el efecto de la corriente anular del sustituyente aromático influya en el sistema y produzca la inversión de esas asignaciones. Por lo tanto, no se puede discriminar estas señales.

Por otra parte, se observa que el corrimiento de la señal del  $\text{C}=\text{N}$  es sensible al solvente como consecuencia de la polaridad de este enlace produciendo la disminución del apantallamiento con el aumento de la polaridad del solvente. Las diferencias  $\Delta\delta = 2,0$  ppm y  $\Delta\delta = 3,2$  ppm para cada uno de los  $\text{C}=\text{N}$  entre los dos solventes son comparables a la diferencia  $\Delta\delta = 2,9$  ppm obtenida para el compuesto acetona en estos mismos solventes [3].

## 6- Solventes apróticos

Las cuatro señales presentes entre 127,8 y 133,4 ppm en benceno-d<sub>6</sub> y entre 127,8 y 133,9 ppm en ACN-d<sub>3</sub> corresponden a los átomos de carbono del anillo aromático.

### **6.2- Características del espectro *uv-vis* de TMM y TMP en solución de acetonitrilo**

#### ***Resultados experimentales***

##### **TMM**

Este compuesto presentó absorción terminal por debajo de 300 nm.

##### **TMP**

##### **Espectro inicial**

El espectro de soluciones de **TMP** en ACN, a 25,0 °C, presentó inicialmente un máximo de absorción a 312 nm y un  $\epsilon$  ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) *ca*  $6 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , junto con una banda de débil intensidad cerca de 255 nm (figura 6.2.1. Espectros -◇- y -O-). La banda de máxima absorción era muy similar en forma y posición a la informada [4] para **TPP** en solventes apróticos polares y no polares ( $\lambda_{\text{máx}}$  *ca* 320 nm,  $\epsilon$  ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) *ca*  $1 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

##### **Cambios en el espectro *uv-vis* de TMP en función del tiempo, temperatura, contenido de agua del solvente y agregados de ácidos**

El espectro *uv-vis* de **TMP** en este solvente, a 25,0 °C, experimentó un lento cambio en función del tiempo, se observó una disminución de la absorbancia a 312 nm y un aumento proporcional de la absorbancia a 255 nm. Apareció, además, una nueva banda ancha y menos intensa centrada en 385 nm aproximadamente. Los cambios tuvieron lugar alrededor de dos puntos isobésticos bien definidos a 282 nm y 350 nm (figura 6.2.1. Espectros -◇-, -O-, -□-, -△- y -▽-). Se alcanzó, finalmente, un espectro que no experimentó cambios posteriores y que presentaba los tres máximos de absorción (figura 6.2.1. Espectro -▽-). La forma del espectro final para soluciones conteniendo la misma

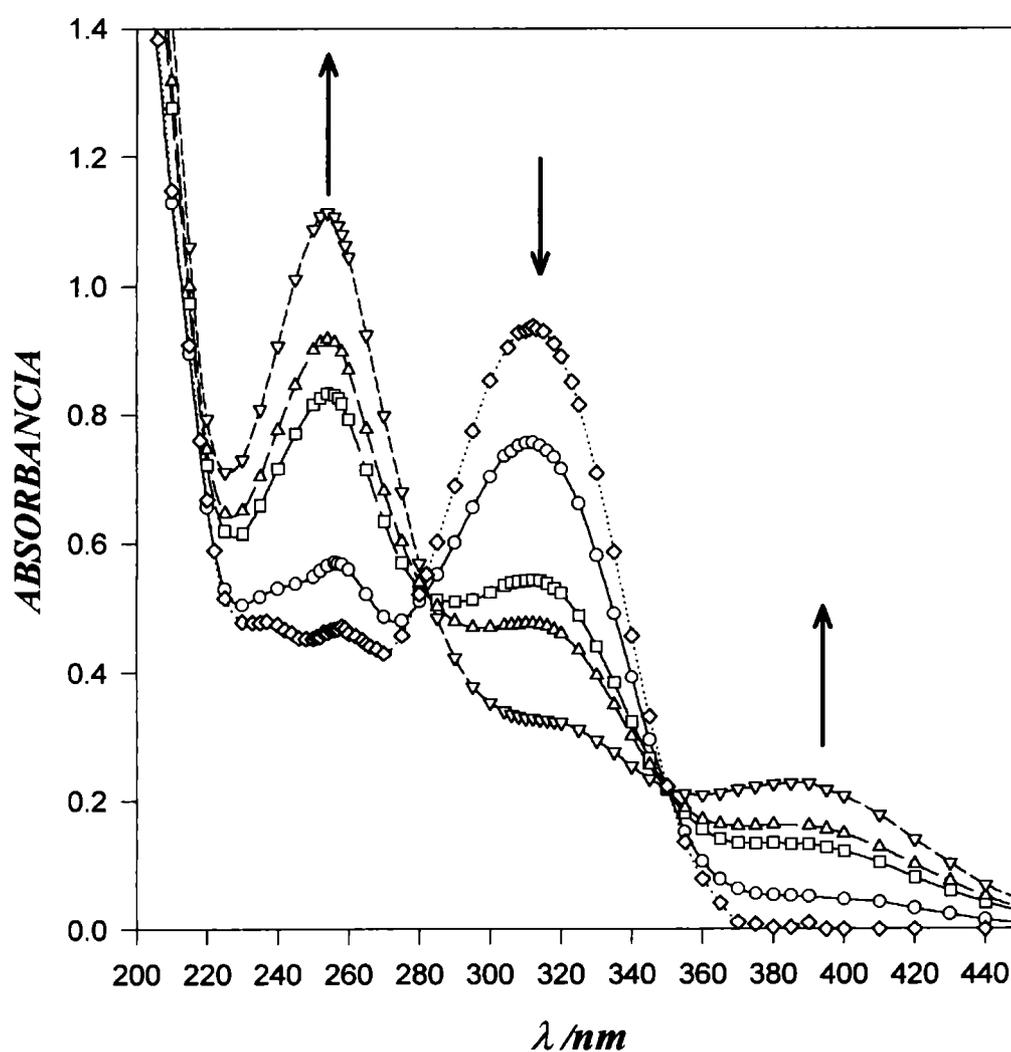
## 6- Solventes apróticos

[TMP]<sub>0</sub> pero preparadas usando diferentes stocks de solvente fue similar en todos los casos pero no idéntica dentro del error experimental (diferente relación  $A^{255}/A^{312}$ ).

**Figura 6.2.1:** Variación en función del tiempo del espectro *uv-vis* de TMP en solución de ACN “nominalmente seco”. [TMP] =  $1,54 \cdot 10^{-4}$  M. T = 25,0 °C.

-O-: t = 0-10 min.<sup>1</sup>, -□-: t = 3 horas; -Δ-: t = 6 horas; -∇-: t = 68 horas.

-◇-: espectro de una solución de TMP en ACN secado sobre tamiz molecular 4Å.

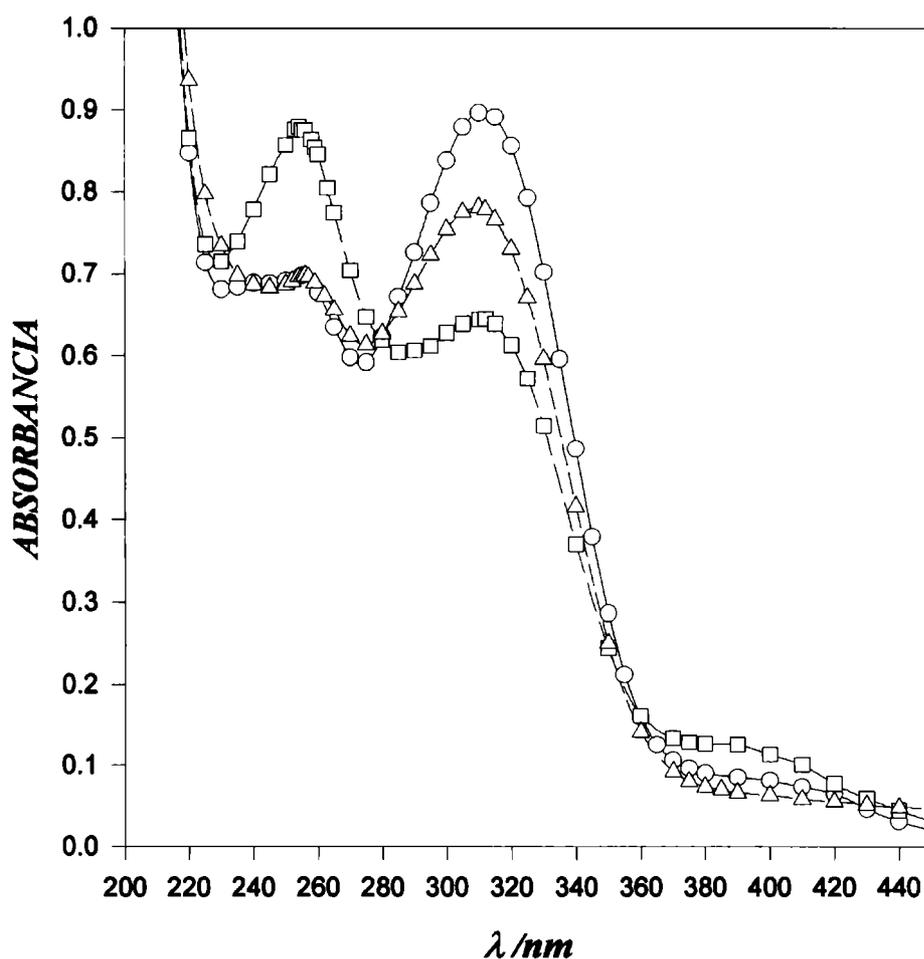


<sup>1</sup> Nota: El registro de un espectro en un amplio rango de  $\lambda$  llevaba aproximadamente 10 minutos cuando se empleó el equipo Zeiss-PMQ3 debido a que fue determinado, punto a punto, de forma manual.

## 6- Solventes apróticos

Se observó que este espectro *uv-vis* estabilizado (figura 6.2.2. Espectro -□-) dependía de la temperatura. Un aumento de la temperatura causaba un lento cambio del espectro en el sentido de acercarlo al de una solución recién preparada (el mantenimiento de la solución a 75,0 °C durante 50 h. produjo la disminución de las absorbancias a 255 nm y 385 nm y el aumento de la absorbancia a 312 nm) (figura 6.2.2. Espectro -Δ-). Cuando la solución se enfrió nuevamente a 25,0 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 260 h, su espectro tendió a reproducir el espectro *uv-vis* “estabilizado” observado antes del calentamiento a 75,0 °C.

**Figura 6.2.2:** Variación del espectro *uv-vis* de una solución de TMP en ACN “nominalmente seco” con la temperatura. [TMP] =  $1,42 \times 10^{-4}$  M. -O-: Espectro inicial a 25,0 °C y 3 h. después de preparado; -□-: espectro después de 290 h a 25,0 °C; -Δ-: espectro después de 50 h de mantener la solución a 75,0 °C.



## 6- Solventes apróticos

Estos cambios espectrales fueron observados en los primeros ensayos experimentales realizados sobre soluciones preparadas en ACN “nominalmente seco” (ACN purificado de acuerdo a la técnica de destilación desde  $H_2Ca$  descrita en la sección 3- “Parte experimental”, pág. 40). Como el solvente así tratado contenía en promedio 350 ppm de agua (Karl-Fischer), se consideró necesario estudiar su influencia en las variaciones espectrales observadas.

En primer lugar era necesario comprobar si el cambio espectral se debía a la hidrólisis de **TMP** para formar sulfamida y 1- fenil- 1,2- propanodiona.

Esta posibilidad se rechazó cuando se comprobó que el espectro *uv-vis* de la 1- fenil- 1,2- propanodiona en solución de ACN es estable en el tiempo, tiene un único máximo de absorción en  $\lambda = 257 \text{ nm}$  ( $\epsilon(\lambda_{\text{máx}}) = 14.210 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) y, en concentraciones similares a las usadas para el **TMP** no presentaba absorción en la zona de 385 nm ( $\epsilon(310 \text{ nm}) = 820 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  y  $\epsilon(385 \text{ nm}) \cong 0$ ). Además, se verificó la aditividad de los espectros de **TMP** y de la  $\alpha$ - dicetona ( $[\alpha\text{- dicetona}] = 1,21 \times 10^{-4} \text{ M}$  y  $[\text{TMP}] = 6,32 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) descartando efectos debidos a interacciones entre los sustratos.

Las *ccf* de soluciones de **TMP** en ACN, tanto “nominalmente seco” así como ACN con un 3%  $\text{v/v}$  de agua (por agregado *ex profeso*), tampoco evidenciaron la presencia de la  $\alpha$ -dicetona. No obstante, en esas cromatografías se observó, además de **TMP**, la presencia de otro componente de menor  $R_f$  (ver “Parte experimental”: síntesis de **Tamar**, pág. 36).

Este componente de menor  $R_f$  fue separado de la placa cromatográfica y en su espectro *uv-vis* en solución de ACN se observaron únicamente las bandas a 255 y 385 nm mencionadas al describir la evolución en el tiempo del espectro *uv-vis* de las soluciones de **TMP** en ACN “nominalmente seco”.

A fin de estudiar más detalladamente el cambio espectral se prepararon soluciones de **TMP** en ACN con diferentes contenidos de agua. Además de los ya mencionados (ACN conteniendo 350 ppm obtenido por destilación y ACN conteniendo 3%  $\text{v/v}$  de agua obtenido por simple agregado de ésta), se usó ACN destilado que fue secado

## 6- Solventes apróticos

posteriormente con tamiz molecular 4Å. El contenido de agua del ACN así tratado disminuyó sensiblemente desde las 350 ppm iniciales a 50 ppm promedio.

El estudio de estas soluciones indicó que la velocidad de cambio del espectro aumentaba con el contenido de agua. Por ejemplo, como se muestra en la figura 6.2.3, la relación entre la absorbancia inicial a 312 nm y la medida luego de transcurrido un tiempo fijo arbitrario aumenta con el contenido de agua del medio.

Es necesario comentar que las soluciones de **TMP** en ACN secado con tamiz molecular que no había sido lavado exhaustivamente con agua antes de ser reactivado se descomponían tanto o más rápidamente que aquellas en ACN “nominalmente seco” como consecuencia de la naturaleza alcalina del desecante.

Se investigó, también, el efecto del agregado de ácido a soluciones de **TMP** en ACN “nominalmente seco” (350 ppm.). Para ello se les agregó ácido trifluoroacético anhidro (TFA) en cantidades variables correspondientes a relaciones molares [TFA]/[**TMP**] comprendidas entre 0,8 a 120.

El espectro *uv-vis* de estas soluciones no dependió de la relación [TFA]/[**TMP**], resultó idéntico al espectro inicial de **TMP** en ACN secado con tamiz molecular 4 Å y fue estable en el tiempo. Las *ccf* de las mismas soluciones produjo una sola mancha cromatográfica correspondiente a **TMP**.

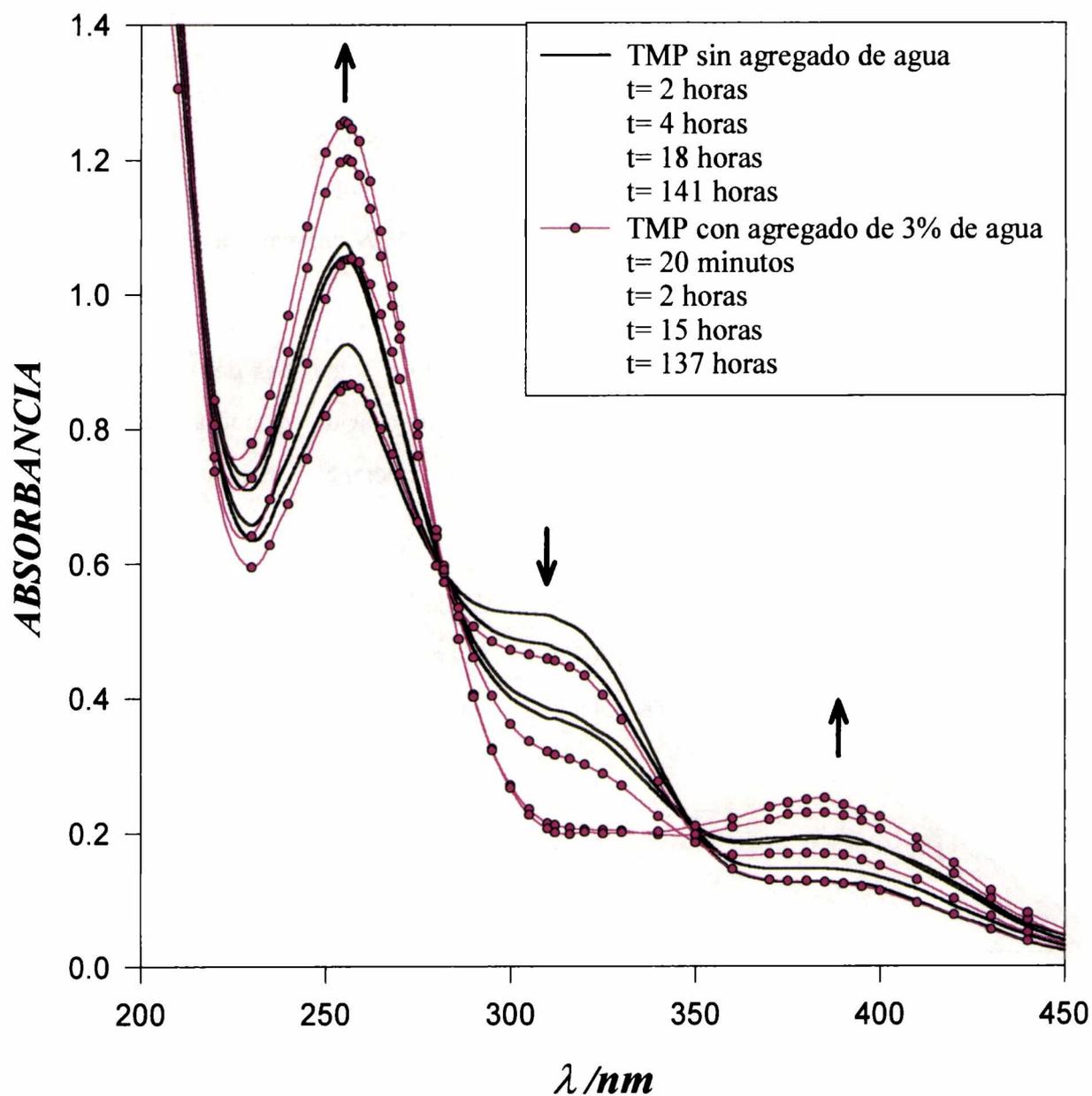
## ***Discusión***

### **TMM**

La comparación de su espectro *uv-vis* con los espectros informados en la literatura [5] para compuestos 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido con sustituyentes (en las posiciones 3- y 4-) que no presentan absorción, reafirma [4] que el anillo heterocíclico presenta sólo absorción terminal por debajo de 220 nm.

6- Solventes apróticos

Figura 6.2.3: Espectros *uv-vis* comparativos de soluciones de TMP en ACN nominalmente seco a diferentes tiempos, con y sin agregado de agua.  $[TMP] = 1,544 \times 10^{-4}$  M.  $[H_2O]_{agreg} = 3\% \text{ } \nu/v$ .



## TMP

### Espectro inicial

La banda presente en el espectro del **TMP** ratifica la conclusión informada [4] respecto a que la absorción de radiación *uv-vis* es consecuencia de la presencia del sustituyente fenilo unido al heterociclo actuando como un grupo fuertemente electrón-atrayente.

La proximidad en la posición de su banda con la del **TPP**, da cuenta de la similitud estructural entre el único grupo fenilo de **TMP** y cada uno de los de **TPP**. Como se comentó detalladamente al presentar los datos de difracción de rayos-X en monocristales de ambas moléculas (ver sección 4.1-), los ángulos diedros fenilo - heterociclo en las dos moléculas son prácticamente iguales.

### Cambios en el espectro

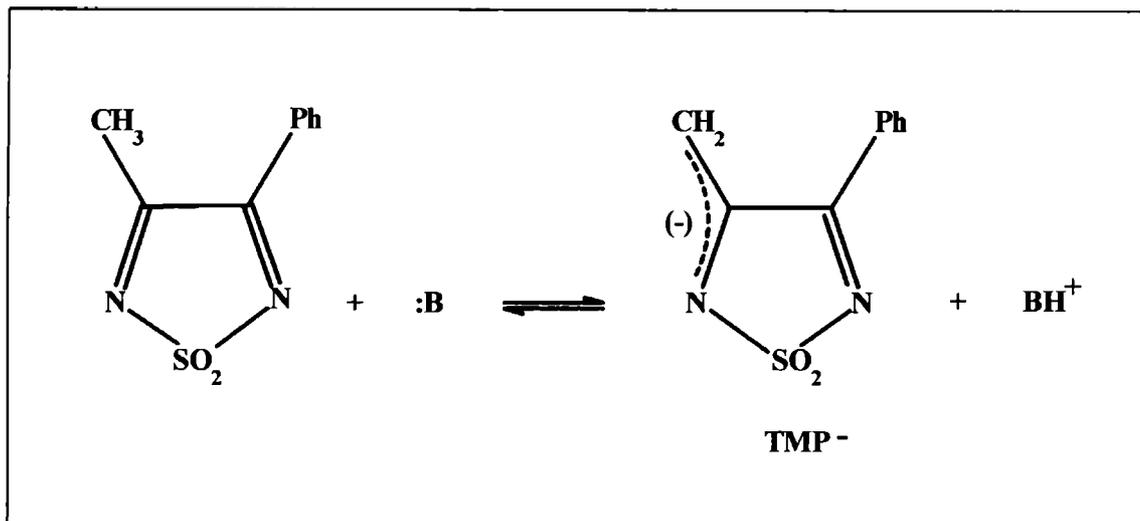
La comparación entre la estabilidad en el tiempo del espectro *uv-vis* de **TPP** y los cambios que se observan en el caso de **TMP** sugiere inmediatamente una relación de los mismos con el sustituyente metilo de **TMP**.

Estos cambios parecen estar asociados con un equilibrio ácido - base en el que intervienen los protones metílicos. Esta idea surge a partir de aquellas observaciones experimentales que muestran la necesidad de la presencia de pequeñas cantidades de agua para que ocurra el proceso de cambio y la supresión del mismo por acidificación.

Se sabe que el sistema 1,2,5- tiadiazólico (no 1,1- dióxido) da lugar a la formación de carbaniones sobre los grupos alquilo unidos a los átomos de carbono del heterociclo [6] está claro que dicho efecto debe ser más pronunciado por la incorporación de los átomos de oxígeno al heterociclo.

Consecuentemente, se postula que el **TMP** participa de un equilibrio ácido - base que puede describirse esquemáticamente como:

## 6- Solventes apróticos



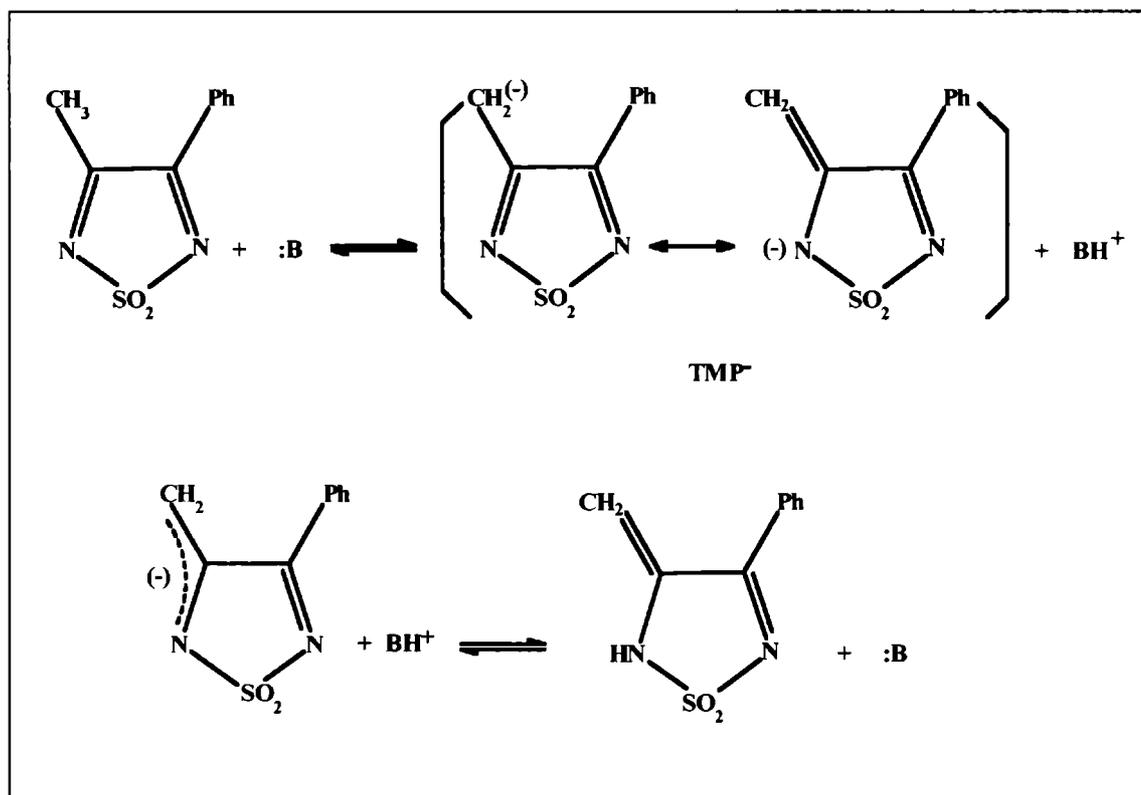
Este equilibrio postulado puede relacionarse con el hecho conocido [7] de que el agua residual, presente en concentraciones de algunos milimoles por litro en el solvente ACN, se encuentra principalmente en forma de monómero (W) y de dos tipos de complejos enlazados por puentes de hidrógeno (WS y WS<sub>2</sub>). Como consecuencia de las débiles propiedades aceptoras de enlaces de hidrógeno y débiles propiedades nucleofílicas del ACN, aún estas pequeñas cantidades de agua modifican apreciablemente las propiedades ácido - base del medio y aumentan marcadamente la disociación de los ácidos de Brønsted débiles [8], actuando como la base **:B** en la ecuación propuesta.

El agregado de un ácido anhidro (TFA) desplaza el equilibrio indicado hacia la forma ácida del sustrato y suprime la basicidad del agua formando iones hidronio.

Respecto de las reacciones posteriores que podría sufrir el anión **TMP<sup>-</sup>**, pueden considerarse dos posibilidades:

- La tautomerización de **TMP** catalizada por bases, con el anión actuando como intermediario (Esquema 6.2.1)

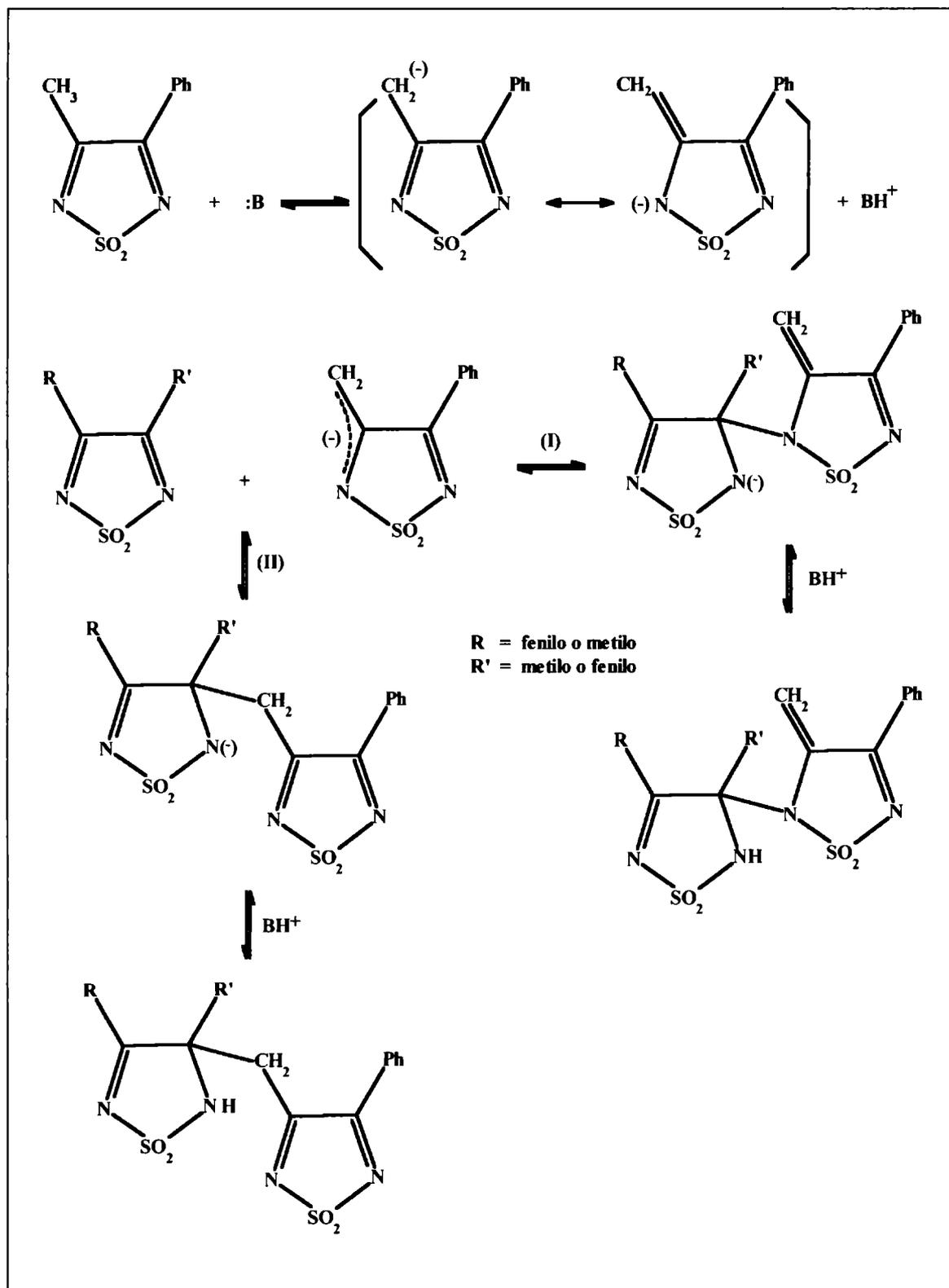
Esquema 6.2.1



b) La formación de alguna clase de dímero (camino I o II, del esquema 6.2.2) por la reacción de adición del nucleófilo  $\text{TMP}^-$  sobre una molécula de  $\text{TMP}$ , de modo similar a la reacción de adición de nucleófilos al  $\text{TPP}$  [4] así como a las reacciones de tipo aldólica que ocurren en compuestos relacionados [9] y en las iminas con hidrógenos  $\alpha$  en presencia de bases [10].

La formación de dímeros en este medio resulta corroborada por los hechos experimentales que se presentan y discuten en la sección 9- "Estudios en soluciones alcalinas de solventes no acuosos". En la misma sección se discuten las condiciones experimentales en las que sucede el proceso de tautomerización.

Esquema 6.2.2



## 6.3- Comportamiento electroquímico de TMP en acetonitrilo

### Voltamperometría Cíclica

#### *Resultados experimentales*

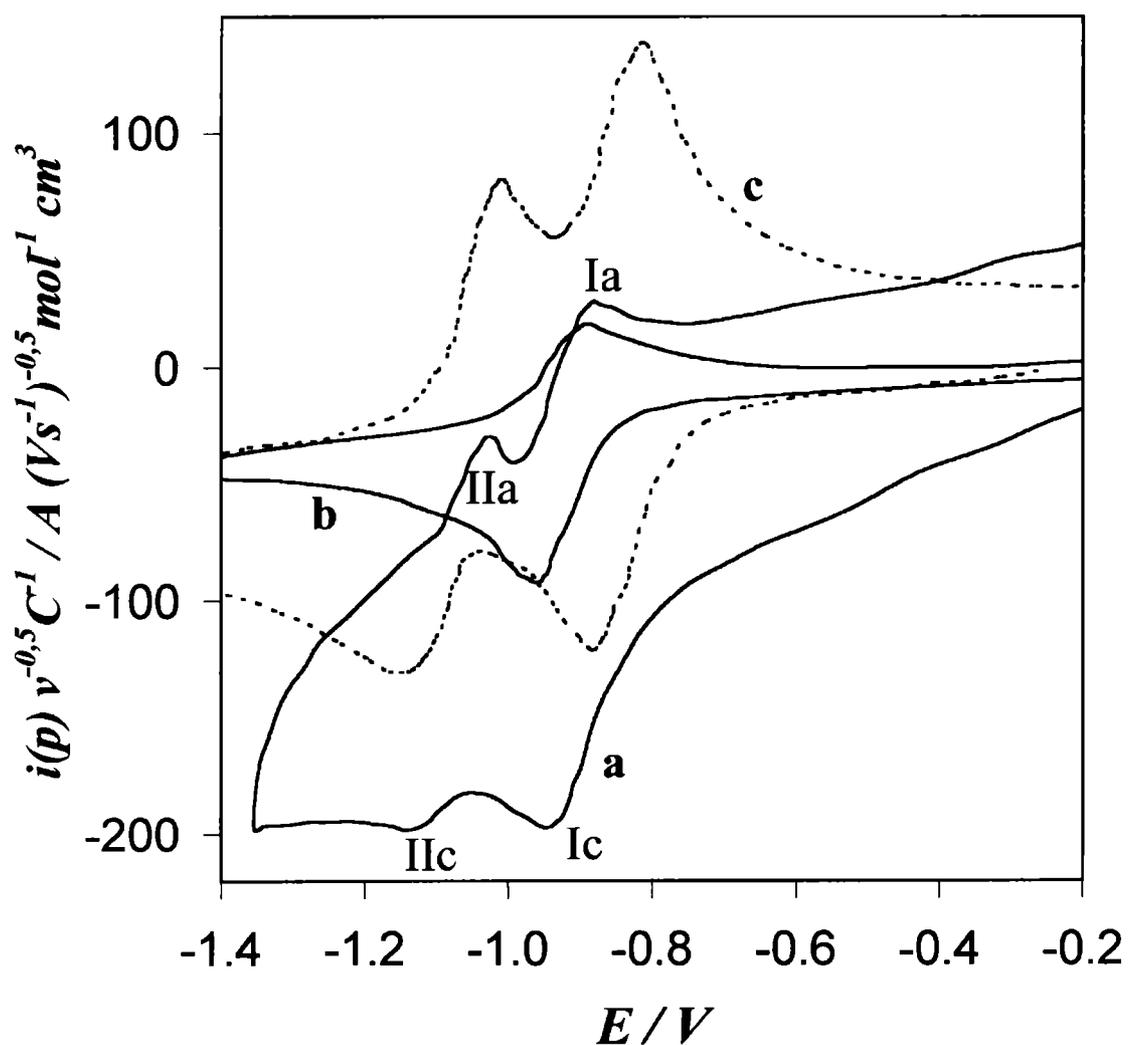
En la figura 6.3.1 a- y b- se muestra la respuesta voltamperométrica para dos concentraciones diferentes de **TMP** en solución en ACN con NaClO<sub>4</sub> 0,25 M como electrolito soporte. Se incluye asimismo, con fines comparativos, el voltamperograma de **TPP** en las mismas condiciones experimentales (línea punteada) [11].

A bajas concentraciones se observaron, (fig. 6.3.1 a-) dos cuplas rédox (picos I<sub>c</sub>/I<sub>a</sub> y I<sub>2c</sub>/I<sub>2a</sub>) similares a las del 3,4- difenil derivado. La primera cupla apareció en todas las condiciones experimentales estudiadas de concentración de **TMP** y velocidad de barrido ( $\nu$ ).

La segunda cupla fue siempre menos intensa y menos definida que la primera. Si bien persistió a bajas concentraciones y altas velocidades de barrido, su intensidad de corriente relativa a la primera cupla disminuyó al aumentar la concentración de sustrato, llegando a desaparecer. (fig. 6.3.1 b-)

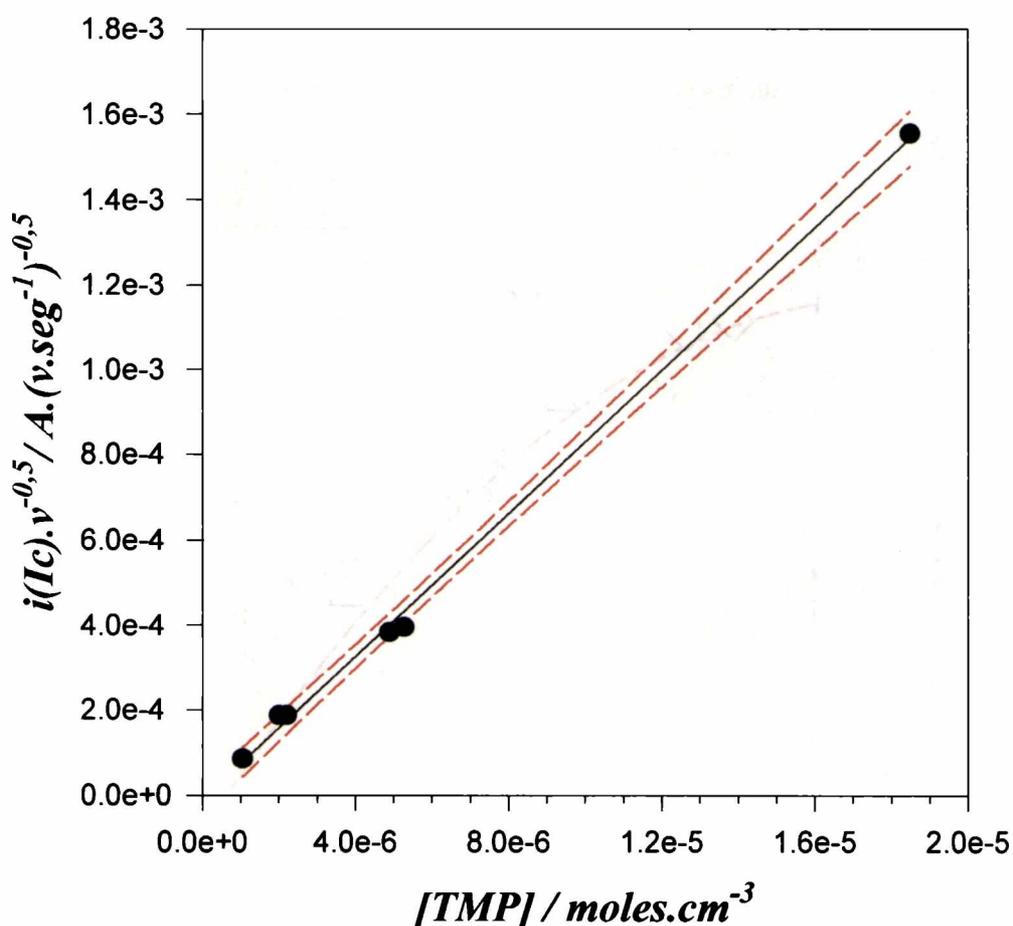
Se investigaron más detalladamente las características de la cupla (I<sub>c</sub>/I<sub>a</sub>). De modo de incluir únicamente esta primera cupla, los voltamperogramas fueron registrados con un extremo catódico del ciclo ( $E_{\lambda}$ ) elegido a -1,04 V. En ellos se observó que la intensidad de corriente del pico I<sub>c</sub> era proporcional a  $\nu^{1/2}$  y que su función corriente era constante en el ámbito de concentraciones experimentales 1,06-18,3 mM (ver figura 6.3.2). De la función corriente ( $84 \pm 2 \text{ A} \cdot (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{-1/2} \cdot (\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$ ) de este primer pico catódico, se calculó un coeficiente de difusión de  $1,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en ACN para una transferencia de carga reversible monoelectrónica. Este valor es comparable al encontrado para **TPP** ( $1,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) [11].

**Figura 6.3.1:** Voltamperogramas cíclico, función corriente vs potencial para **TMP** a concentraciones seleccionadas (baja y alta) y para **TPP**. Solvente: ACN. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,25 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia: Ag<sup>+</sup> (0,1 M ACN) / Ag<sup>0</sup>. Velocidad de barrido: 0,2 V.seg<sup>-1</sup>.  
**a-** [TMP] = 1,06 mM. **b-** [TMP] = 13,7 mM. **c-** [TPP] = 1,51 mM.



## 6- Solventes apróticos

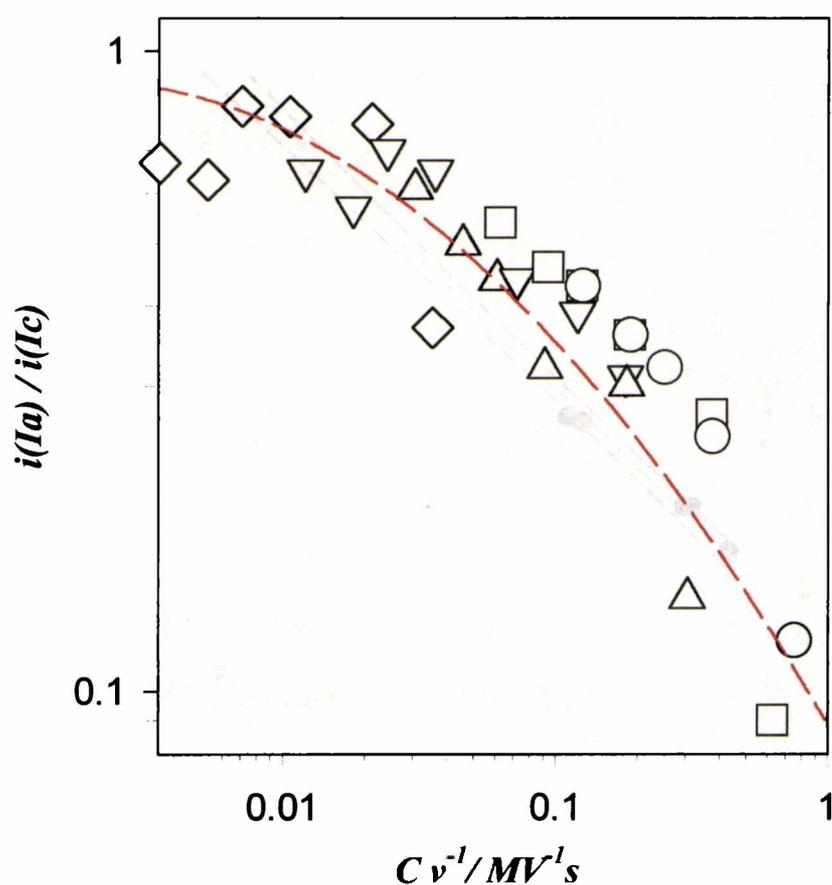
Figura 6.3.2:  $i(Ic).v^{-0,5}$  en función de la concentración de TMP. Solvente: ACN. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,25 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia: Ag<sup>+</sup> (0,1 M ACN) / Ag<sup>0</sup>.



Por otra parte, la relación de intensidades de corriente de pico de la primera cupla,  $R_i = i(Ia)/i(Ic)$  no fue igual a la unidad y sólo tendió a ese valor límite a altas velocidades de barrido y bajas concentraciones de sustrato. En la figura 6.3.3 puede observarse que  $R_i$  es siempre experimentalmente menor que la unidad y disminuye al disminuir la velocidad de barrido y al aumentar la concentración de TMP.

## 6- Solventes apróticos

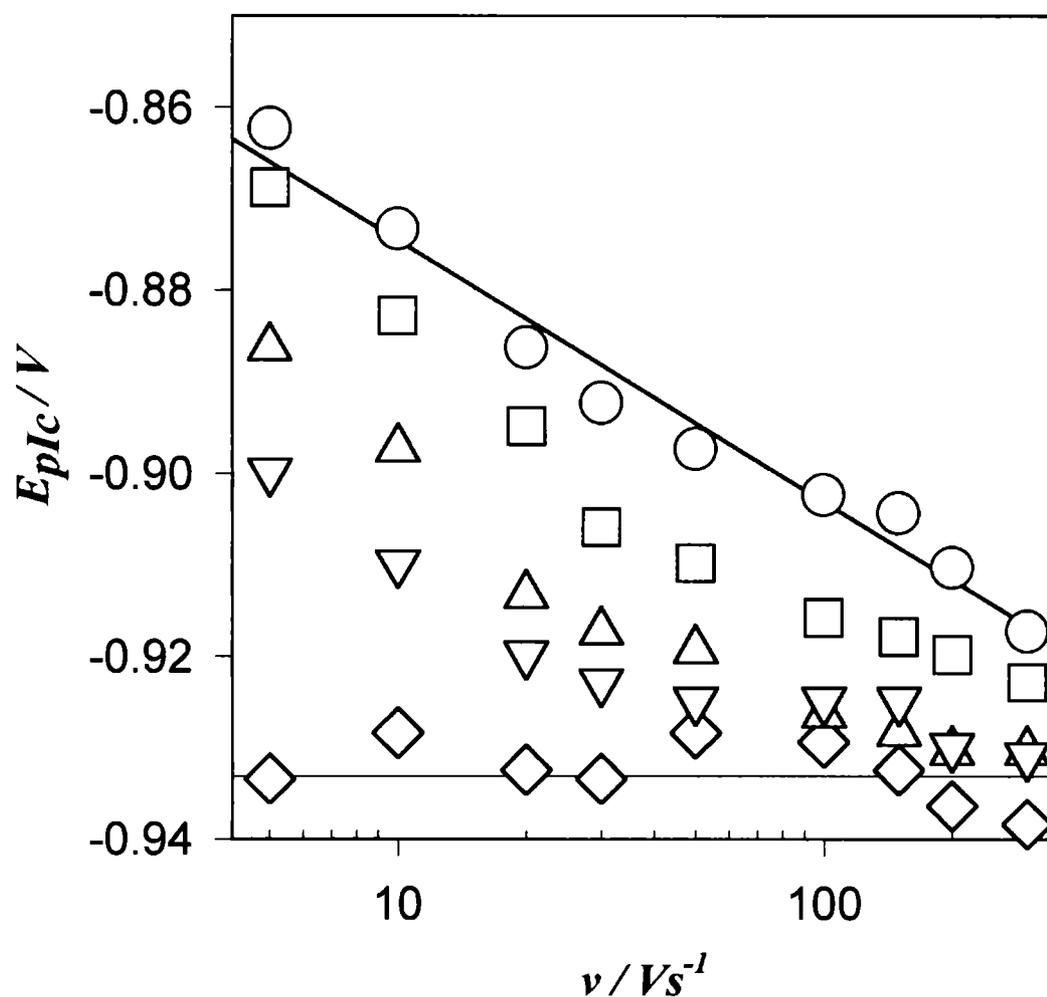
**Figura 6.3.3:** Influencia de la concentración y de la velocidad de barrido en la relación de la intensidad de corriente del pico anódico al pico catódico ( $R_i$ ) de la primera cupla voltamperométrica de TMP. Potencial de inversión del barrido catódico  $E_\lambda = -1,04$  V. Solvente: ACN. Electrolito soporte  $\text{NaClO}_4$  0,25 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+$  (0,1 M ACN) /  $\text{Ag}^0$ . [TMP]: -O-: 37,7; -□-: 13,7; -△-: 9,13; -▽-: 3,61; -◇-: 1,06 mM. La línea punteada representa el resultado de una simulación digital correspondiente a un mecanismo de reacción radical-sustrato con constante de velocidad  $k = 3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (ver “discusión”).



También se observó que el potencial del pico  $I_c$  ( $E_p I_c$ ) variaba con la velocidad de barrido para varias concentraciones del sustrato y que además, este potencial dependía de la concentración de sustrato para varias velocidades de barrido. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 6.3.4 y 6.3.5

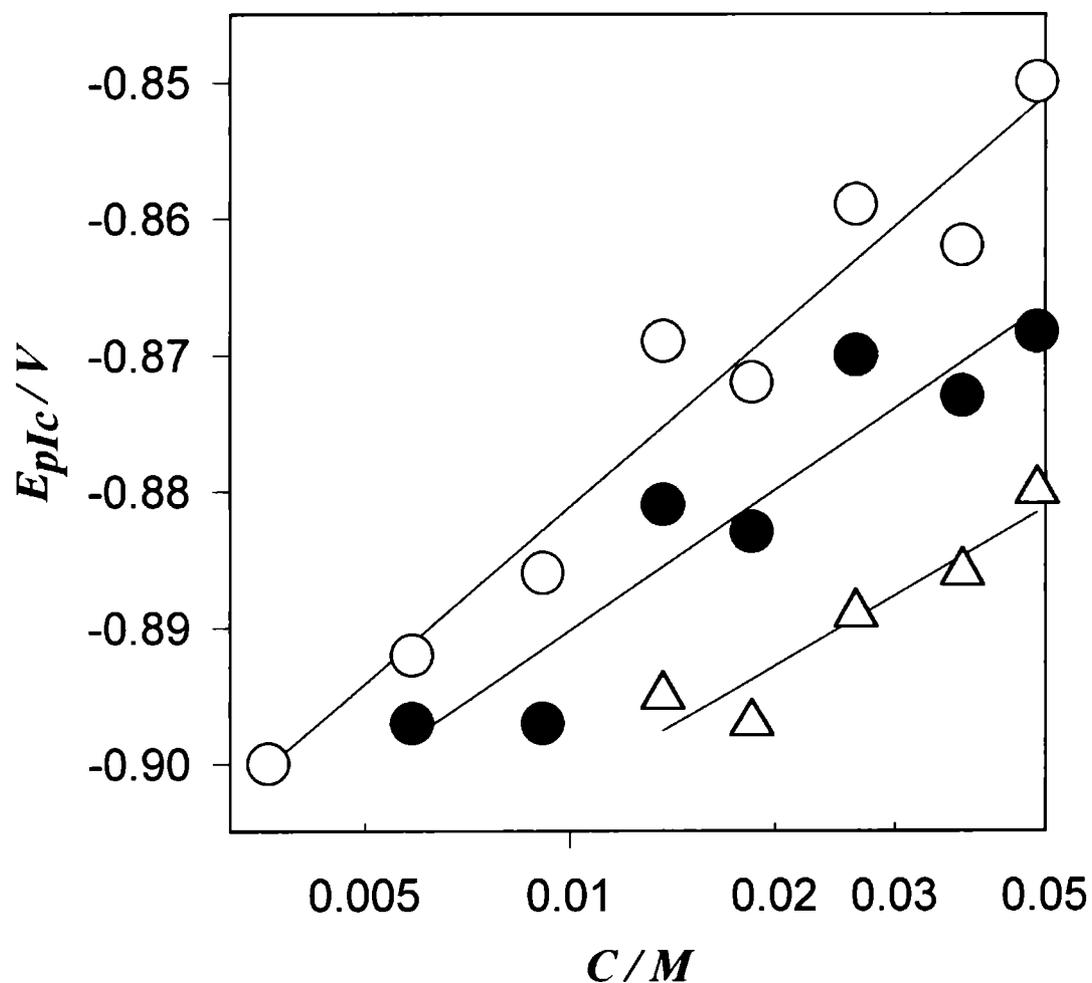
6- Solventes apróticos

**Figura 6.3.4:** Potencial de pico de la primera transferencia de carga de **TMP** ( $E_{p1c}$ ), vs  $Ag^+$  (0,1 M ACN) /  $Ag^0$  como una función de la velocidad de barrido para varias concentraciones de soluciones de **TMP**. Solvente: ACN. Electrolito soporte:  $NaClO_4$  0,25 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. [TMP]: -O-: 37,7; -□-: 13,7; -△-: 9,13; -▽-: 3,61; -◇-: 1,06 mM. La línea sólida para [TMP] = 37,7 mM es la regresión por el método de cuadrados mínimos mientras que la línea sólida para [TMP] = 1,06 mM es el promedio de los potenciales de pico ( $E_p = -0,933$  V).



### 6- Solventes apróticos

**Figura 6.3.5:** Potencial de pico de la primera transferencia de carga de TMP ( $E_{p1c}$ ), vs  $Ag^+$  (0,1 M ACN) /  $Ag^0$  como una función de la concentración de TMP para algunas velocidades de barrido. Solvente: ACN. Electrolito soporte:  $NaClO_4$  0,25 M. Electrodo trabajo: carbono vítreo. Velocidades de barrido: -O-: 0,005; -●-: 0,010; -△-: 0,020  $Vs^{-1}$ . Las líneas sólidas son las regresiones obtenidas por el método de cuadrados mínimos con las consiguientes pendientes y coeficientes de regresión: 43 mV/dec,  $r = 0,975$  (8 puntos); 34 mV/dec,  $r = 0,941$  (7 puntos); 29 mV/dec,  $r = 0,943$  (5 puntos).



### ***Interpretación de los resultados, mecanismo de reacción***

La similitud de las cuplas rédox del **TMP** con las del **TPP**, su comportamiento difusional, los valores de la función corriente medida y del coeficiente de difusión calculado indican que, al menos a bajas concentraciones y altas velocidades de barrido, las cuplas  $I_c/I_a$  y  $II_c/II_a$ , pueden asignarse a las transferencias de carga:



La disminución y posterior desaparición de la cupla  $II_c/II_a$  al disminuir la velocidad de barrido o aumentar la concentración de sustrato (ver fig. 6.3.1) y la dependencia de  $R_i$  de la primera cupla con las mismas variables (ver fig. 6.3.3), indica que el radical anión  $\text{TMP}^{\cdot-}$  generado en la primera transferencia de carga se consume en fase homogénea por una reacción química de segundo orden.

Efectivamente, a una velocidad de barrido determinada,  $R_i$  disminuyó al aumentar la concentración de **TMP** reflejando el aumento en la velocidad de reacción. A su vez,  $R_i$  aumentó y tendió a la unidad cuando se disminuyó el tiempo disponible para la reacción química por medio del aumento en la velocidad de barrido.

Los mecanismos de segundo orden a través de los que puede consumirse el radical anión  $\text{TMP}^{\cdot-}$  se caracterizan por medio de la medida de las pendientes  $\partial E_p / \partial \log(v)$  y  $\partial E_p / \partial \log[\text{TMP}]$  [12-13]

En la siguiente tabla se presentan los mecanismos de segundo orden posibles y los criterios de diagnóstico empleados para diferenciarlos.

**6- Solventes apróticos**

Mecanismo	$\partial E_p / \partial \log C / \text{mV a } 25^\circ\text{C}$		$\partial E_p / \partial \log \nu / \text{mV a } 25^\circ\text{C}$	
<b>radical-radical</b> $A^+ + e^- \rightleftharpoons A^\cdot (E^0)$ $2 A^\cdot \rightleftharpoons A-A (k_1)$	19,7		19,7	
<b>radical-sustrato</b> (1) $A^+ + e^- \rightleftharpoons A^\cdot (E^0)$ (2) $A^+ + A^\cdot \rightleftharpoons A-A^+ (K=k_1/k_2)$ (3) $A-A^+ + A^\cdot \rightleftharpoons A^+ + A-A (k)$	etapa determinante de la velocidad  (2) 29,6	etapa determinante de la velocidad  (3) 19,7	etapa determinante de la velocidad  (2) 29,6	etapa determinante de la velocidad  (3) 19,7
<b>i3n-sustrato</b> $A^+ + 2 e^- \rightleftharpoons A^\cdot (E^0)$ $A^\cdot + A^+ \rightleftharpoons A-A (k_1)$	14,8		14,8	

En la figura 6.3.4 se muestra la pendiente  $\partial E_p / \partial \log \nu$  para varias concentraciones de sustrato. Para la mayor concentración experimental de TMP (37,7 mM) se obtuvo un valor de 28,5 mV/dec con un coeficiente de regresión de 0,986, para todo el ámbito de velocidades de barrido (9 puntos). A esta concentración, el mecanismo está controlado por la reacción química posterior a la primera transferencia de carga (cinéticamente controlado). Al disminuir la concentración, se advirtió que la pendiente es similar para velocidades de barrido bajas (condiciones en las que se da tiempo a que ocurra la reacción química), mientras que tiende a cero a altas velocidades de barrido (condiciones en las cuales no se da tiempo a la reacción de segundo orden). Por último, la pendiente es cero (el potencial de pico no cambia con la velocidad de barrido) cuando la concentración de TMP es 1,06 mM, indicando que el mecanismo se encuentra controlado difusionalmente por la primera transferencia de carga.

En la figura 6.3.5 se muestran las pendientes  $\partial E_p / \partial \log [\text{TMP}]$  medidas en el rango de concentraciones de sustrato que, para cada velocidad de barrido asegura que el factor controlante sea la reacción química posterior a la primera transferencia de carga. Las

## 6- Solventes apróticos

pendientes medidas fueron 43, 34 y 29 mV/dec para las velocidades de barrido 0,005, 0,010 y 0,020 V.s<sup>-1</sup>, respectivamente.

Las pendientes  $\partial E_p / \partial \log \nu$  y  $\partial E_p / \partial \log [\text{TMP}]$  mV/dec [13] son más cercanas a las correspondientes a un mecanismo de reacción tipo radical-sustrato, aunque no puede descartarse un mecanismo más complejo o la interferencia de mecanismos de transporte por convección para las velocidades de barrido más bajas.

Considerando como dominante el mecanismo radical-sustrato, fue posible determinar una constante de velocidad  $k_1$ , para la reacción:

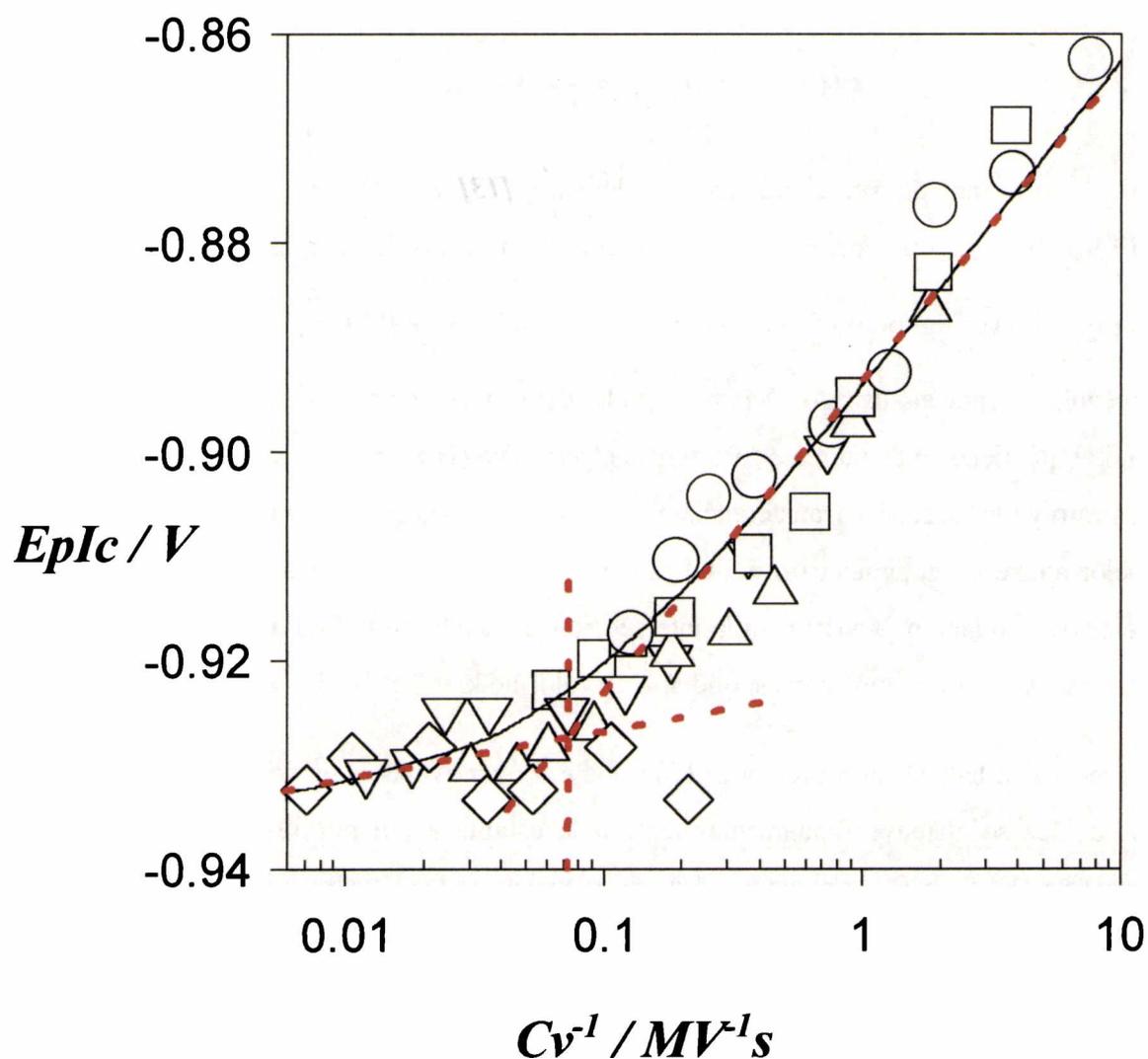


Dicha constante de velocidad puede calcularse [13] a partir del valor de la relación  $\{[\text{TMP}]/\nu\}_{\text{intersec}}$  que corresponde a la intersección de las pendientes del gráfico  $E_p I_c$  vs  $\log (C \cdot \nu^{-1})$  (ver figura 6.3.6) por medio de la ecuación  $k_1 = 0.54 \frac{F}{RT} \frac{\nu}{C}$ , correspondiente al mecanismo radical-sustrato. También pudo determinarse por medio de una simulación digital que tiene en cuenta la transferencia electrónica ( $E_1$ ), seguida por la reacción radical-sustrato y una posterior transferencia electrónica a un potencial  $E_3$  mayor que  $E_1$ . Tanto el mejor ajuste de la simulación digital (indicado en la figura con una curva llena) como el valor de la relación  $[\text{TMP}]/\nu$  en la intersección (indicado en la figura con líneas tangentes punteadas de color rojo) corresponden a un valor de  $k_1 = 3 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Como ya se ha señalado (ver pág. 127), los hidrógenos metílicos del **TMP** son ácidos. La acidez se atribuye fundamentalmente a la estabilización por resonancia de la carga negativa de la base conjugada. Así, la reacción radical-sustrato se postula como la transferencia protónica indicada como "C1" en el esquema 6.3.1. Pueden suponerse razonablemente como reacciones posibles para el radical  $\text{TMPH}^{\cdot-}$ , su electrorreducción a  $\text{TMPH}^-$  a un potencial  $E_3$  mayor que  $E_1$  ( $\text{TMPH}^-$  tomaría posteriormente un protón del agua residual para dar la tiadiazolina  $\text{TMPH}_2$ ) o su desproporción en **TMP** y  $\text{TMPH}_2$ .

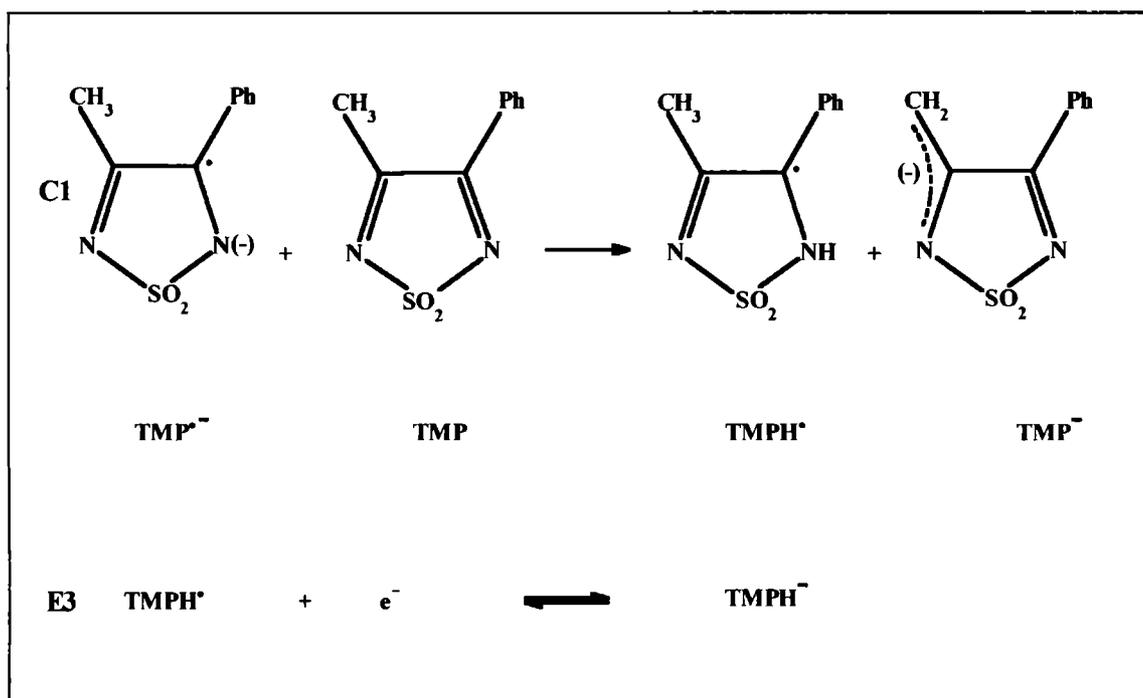
### 6- Solventes apróticos

**Figura 6.3.6:** Potencial de pico de la primera cupla de TMP ( $E_{p1c}$ ) vs  $Ag^+$  (0,1M ACN) /  $Ag^0$  como una función de la relación de concentración de TMP a la velocidad de barrido en soluciones de ACN. Electrolito soporte:  $NaClO_4$  0,25 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. [TMP]: -O-: 37,7; -□-: 13,7; -△-: 9,13; -▽-: 3,61; -◇-: 1,06 mM. (—): simulación digital con  $k = 3 \times 10^2 M^{-1}s^{-1}$ . (- - - -): Intersección de las pendientes de las zonas lineales de la curva.



**6- Solventes apróticos**

Esquema 6.3.1 de reacción de la electroreducción voltamperométrica de **TMP** en solución de ACN.



Considerando las reacciones planteadas en el esquema 6.3.1, la reacción global **E1 + C1 + E3** para el pico **Ic** resulta:  $2 \text{TMP} + 2e^- \rightleftharpoons \text{TMP}^{\bullet-} + \text{TMPH}^{\bullet-}$ . De esta manera, los resultados de los experimentos de *vc* apoyan la primera alternativa planteada para el radical **TMPH•** concordando con la observación de que en el pico **Ic** se produce una transferencia de carga monoelectrónica. Asimismo, la constante de velocidad  $k_1$  obtenida en la simulación digital se ajusta a la determinada experimentalmente.

Sin embargo, los resultados de los experimentos de electrólisis a potencial controlado que se tratan a continuación apoyan la segunda alternativa para la reacción del radical **TMPH•**.

## Electrólisis a potencial controlado de TMP en solución de ACN

Con el propósito de identificar los productos de la electroreducción de TMP en solución de ACN y de calcular el número de electrones puestos en juego en la reducción electrolítica, se efectuaron cuatro electrólisis preparativas a potencial controlado en las cuales se varió la concentración de reactivo, se cambió el electrolito soporte o se agregó agua. El potencial de trabajo se fijó en -1,08 V, es decir, mayor que el correspondiente a la segunda cupla.

En todos los casos se midió la corriente en función del tiempo de electrólisis y se registraron voltamperogramas a diferentes tiempos durante la electrólisis desde los cuales se midió la concentración remanente de TMP. Las electrólisis se daban por finalizadas cuando se alcanzaba un porcentaje de conversión elevado del sustrato (ver Tabla 6.3.1)

De acuerdo con las leyes de Faraday, resulta simple calcular que el número de electrones,  $n$ , consumidos en la electrólisis por mol de TMP es:

$$Q_e(t) = n.F.([TMP]_0 - [TMP]_s(t)).V_e$$

donde  $[TMP]_0$  es la concentración inicial de reactivo y  $[TMP]_s(t)$  es la concentración de reactivo aún no electrolizado al tiempo  $t$  y  $V_e$  es el volumen de solución electrolizada. Reordenando y dividiendo miembro a miembro por  $[TMP]_0$  se obtiene:

$$\frac{Q_e(t)}{F.V_e.[TMP]_0} = -n \left( \frac{[TMP]_s(t)}{[TMP]_0} \right) + n \quad (20)$$

La representación gráfica del miembro izquierdo de la ecuación 20 vs  $[TMP]_s(t)/[TMP]_0$  permite calcular "n".

## **Resultados experimentales**

En la Tabla 6.3.1 se indican las condiciones de trabajo, la concentración de reactivo remanente en solución a determinados tiempos de electrólisis ( $[\text{TMP}]_s(t)$ ), la carga  $Q_e(t)$  que ha circulado, las intensidades de corriente voltamperométricas del pico  $I_c$  ( $i(I_c)$ ) a los diferentes tiempos de interrupción de la electrólisis y el porcentaje de conversión al final de la electrólisis.

En la figura 6.3.6 se muestra la representación gráfica de la ecuación 20. Como puede observarse los cuatro experimentos son coincidentes, dentro del error experimental, indicando el consumo en la electrólisis de 0,4 moles de electrones por mol de **TMP**.

Es importante señalar otras observaciones experimentales:

- En todas las electrólisis, el catolito desarrolla un color rojo oscuro amarronado que se genera cerca del cátodo y aumenta de intensidad a medida que transcurre la electrólisis. Cuando se expone al aire, luego de la electrólisis, su color se vuelve amarillo.
- El análisis por *ccf* de la mezcla de reacción electrolizada, revela varios compuestos que después de llevar a cabo varios procedimientos no pudieron ser aislados. Sin embargo, estas *ccf* así como el espectro *uv-vis* de las mismas soluciones electrolizadas (ver figura 6.3.7) indican (por comparación con una muestra testigo) que el producto mayoritario es **Tamar** (ver fórmula en pág. 10)

En la figura 6.3.8 se presenta un voltamperograma típico obtenido inmediatamente después de dar por terminada la electrólisis en el cual se observa un pico catódico de naturaleza irreversible *ca* -1,9 V y un pico anódico también irreversible *ca* +0,6 V. Como puede observarse en la misma figura, este voltamperograma es comparable al voltamperograma de una solución testigo del dímero **Tamar** obtenido por vía química.

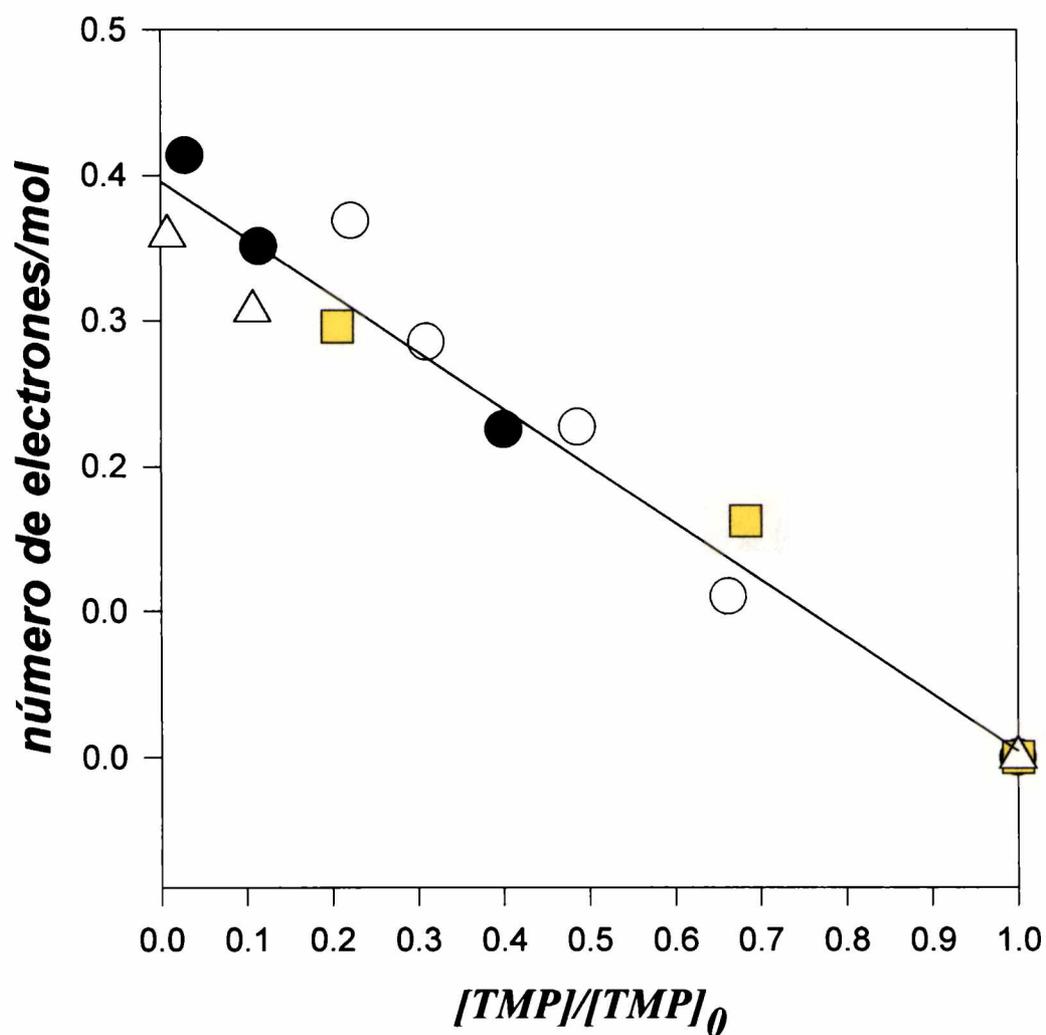
**6- Solventes apróticos**

**Tabla 6.3.1:** Electrólisis de soluciones de **TMP** en ACN.  $[TMP]_0$ : concentraciones iniciales,  $[TMP]_s(t)$ : concentraciones aún no electrolizadas al tiempo t, medidas a partir de las intensidades del pico  $I_c$  voltamperométrico ( $i(I_c)$ ).  $V_e$ : volumen de solución electrolizada.  $Q_e(t)$ : Carga circulante al tiempo t.

electrolito soporte	$[TMP]_0/M$	$V_e/ ml$	$i(I_c)/\mu A$	$[TMP]_s(t)/M$	$Q_e(t)/C$	% de conversión
NaClO <sub>4</sub>	$2,16 \times 10^{-3}$	8,14	70	$2,16 \times 10^{-3}$	0	
0,25 M			28	$8,6 \times 10^{-4}$	0,373	
			8	$2,5 \times 10^{-4}$	0,581	
			2	$6,2 \times 10^{-5}$	0,685	97
NaClO <sub>4</sub>	$2,1 \times 10^{-2}$	7,31	565	$2,1 \times 10^{-2}$	0	
0,25 M			60	$2,25 \times 10^{-3}$	4,54	
			4,5	$1,7 \times 10^{-4}$	5,31	99
NaClO <sub>4</sub>	$2,16 \times 10^{-3}$	6,74	68	$2,16 \times 10^{-3}$	0	
0,25 M	+ [H <sub>2</sub> O] =		45	$1,43 \times 10^{-3}$	0,155	
	1,55 M		33	$1,05 \times 10^{-3}$	0,319	
			21	$6,7 \times 10^{-4}$	0,401	
			15	$4,8 \times 10^{-4}$	0,518	78
LiClO <sub>4</sub>	$2,84 \times 10^{-3}$	6,91	92	$2,84 \times 10^{-3}$	0	
0,25 M			63	$1,94 \times 10^{-3}$	0,307	
			19	$5,9 \times 10^{-4}$	0,560	
			0	0	0,762	100

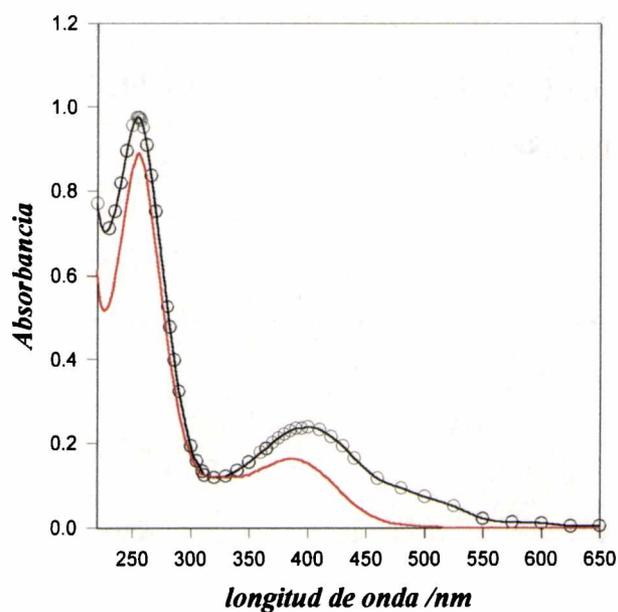
Figura 6.3.6: Electrólisis a potencial controlado de soluciones de TMP en ACN. Número de moles de electrones vs la concentración relativa de TMP medida a partir de la intensidad de corriente del pico  $I_c$  a varios intervalos de tiempo durante la electrólisis.

-○- E.S: NaClO<sub>4</sub> 0,25 M y [TMP]<sub>0</sub> = 2,16 mM; -●-: E.S: NaClO<sub>4</sub> 0,25 M y [TMP]<sub>0</sub>= 2,16mM + 1,55 M de agua; -△-: E.S: NaClO<sub>4</sub> 0,25 M y [TMP]<sub>0</sub> = 21 mM. -■-: E.S: LiClO<sub>4</sub> 0,25 M y [TMP]<sub>0</sub> : 2,84 mM



## 6- Solventes apróticos

**Figura 6.3.7:** Espectro *uv-vis* de una solución de **TMP** en ACN electrolizada. -O-:  $[\text{TMP}]_0 = 2,16 \times 10^{-3}$  M diluída en ACN. (—): Espectro *uv-vis* de **Tamar** en ACN.



**Figura 6.3.8:** A- Voltamperograma resultante de una solución electrolizada de **TMP** en ACN a  $V = -1,08\text{V}$ .  $[\text{TMP}]_0 = 2,16 \times 10^{-3}$ . B- Voltamperograma del dímero de **TMP** (**Tamar**) en ACN. Las flechas indican el sentido del barrido de potencial.

## *Discusión*

El número de moles de electrones consumidos (0,4) por mol de sustrato electrolizado no coincide con el deducido de las ecuaciones propuestas para describir el mecanismo de la reacción que tiene lugar en la voltamperometría cíclica. Los regímenes de agitación de la solución y los órdenes de tiempo muy diferentes involucrados en cada una de ambas técnicas electroquímicas, podrían ser responsables de esta discrepancia.

En efecto, en voltamperometría, los fenómenos cinéticos que pueden afectar los parámetros del pico observado deben tener lugar mientras se barre el rango de potencial correspondiente a éste. Suele adoptarse como escala de tiempo propia de la voltamperometría el valor  $(RT)/(F*\nu)$ . Este es aproximadamente el tiempo que transcurre mientras se barre, a la velocidad de barrido  $\nu$ , la parte ascendente del pico voltamperométrico correspondiente a una transferencia reversible de un electrón.

En nuestras condiciones experimentales este tiempo varía entre aproximadamente 8 centésimas de segundo (a  $\nu = 0,30 \text{ Vs}^{-1}$ ) y 5 segundos (a  $\nu = 0,005 \text{ Vs}^{-1}$ ), mientras que el tiempo de vida media para la reacción de segundo orden entre **TMP** y **TMP<sup>•-</sup>** (con  $k = 300 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  y suponiendo concentraciones del orden de 1 mM) es de tres segundos. De esta manera, el experimento voltamperométrico es afectado por dicha reacción, y por lo tanto puede ser usado para medir su constante de velocidad.

Otras reacciones posteriores más lentas que afecten el número de electrones transferidos o el número de moles de **TMP** que reaccionan no tendrán efecto en la voltamperometría, pero afectarán los resultados de las electrólisis, ya que éstas se prolongan por varias horas.

Por otra parte el cambio de un sistema en el cual solo hay transporte de masa por difusión (voltamperometría) a un régimen de agitación vigoroso de la solución (electrólisis), con la consecuente disminución del espesor de la capa difusional puede afectar la relación entre reacciones competitivas.

## 6- Solventes apróticos

Por ejemplo, la agitación favorecerá las desproporciones ( $2 \text{TMPH}^{\cdot} \rightleftharpoons \text{TMPH}_2 + \text{TMP}$ ) por sobre las reacciones de transferencia electrónica heterogénea correspondientes ( $\text{TMPH}^{\cdot} + 1e \rightleftharpoons \text{TMPH}^-$ ).

Al explicar los resultados de los experimentos de electrólisis a potencial controlado se deben descartar las reacciones en las que intervenga el agua, ya que ni la disminución de la actividad del agua residual por medio del uso de una sal de  $\text{Li}^+$  (ácido de Lewis fuerte) como electrolito soporte, ni el agregado directo de agua modifican el transcurso de la electrólisis.

De acuerdo con los resultados obtenidos, las siguientes reacciones constituyen un mecanismo razonable:



La reacción global  $2\text{E1} + 2\text{C1} + 2\text{C2} + \text{C3}$  es :  $5 \text{TMP} + 2e \rightleftharpoons 2 \text{DIM}^- + \text{TMPH}_2$ , y coincide con el valor medido de 0,4 electrones por mol de **TMP** electrolizado.

El color producido durante la electrólisis está de acuerdo, como será descripto más atrás, con el color mezcla que adquiere el anión  $\text{TMP}^-$ -púrpura en solventes hidroxílicos- con el del dímero -amarillo- obtenido en solución de ACN.

La comparación entre los resultados cromatográficos, de *uv-vis* (figura 6.3.7) y de *vc* (figura 6.3.8) indican que el dímero formado electroquímicamente es igual al **Tamar** obtenido por *ccf* preparativa de soluciones de **TMP** en ACN (ver sección 3.1).

Por otra parte, la similitud estructural en la tiadiazolina  $\text{TMPH}_2$  (no descrita en la literatura) y el dímero **Tamar** vuelven dificultosa la detección de la primera en presencia del segundo por *vc* o espectroscopía *uv-vis*.

#### **6.4- Efecto de otros solventes apróticos sobre el comportamiento electroquímico de TPP**

Los solventes elegidos para extender los estudios ya realizados en ACN [11] fueron carbonato de propileno (PC), N,N- dimetilformamida (DMF), N,N- dimetilacetamida (DMA), N- metil- 2- pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO), nitrometano (NM) y hexametilfosforamida (HMPA).

En las experiencias se emplearon los electrolitos soporte perclorato de sodio ( $\text{NaClO}_4$ ) y perclorato de tetraetilamonio (TEAP). En el caso de los solventes NM y HMPA se utilizó únicamente  $\text{NaClO}_4$ , por razones de solubilidad.

En la Tabla 6.4.1 se resumen las principales constantes físicas de los solventes utilizados, y los parámetros empíricos para la clasificación de las propiedades de interacción soluto-solvente (culómbicas, inductivas, ácido-base, donador-aceptor, etc.) considerados en este estudio tales como número donador (DN) [14], número aceptor (AN) [14], parámetro de polaridad de Dimroth ( $E_T(30)$ ) [5], parámetro de polaridad de Kosower ( $Z$ ) [3] y escala de basicidad  $\beta$  (habilidad aceptor de puentes de hidrógeno) [15]

#### ***Resultados experimentales***

El comportamiento electroquímico de TPP en la mayoría de los solventes investigados fue similar al observado en solución de ACN [11]. En general, los voltamperogramas presentaron dos ondas voltamperométricas reversibles sucesivas debido a las cuplas redox:



**6- Solventes apróticos**

**Tabla 6.4.1:** Principales propiedades físicas y parámetros fisicoquímicos de solvatación de los solventes apróticos utilizados en las experiencias de electroreducción de TPP. DN: número donador [14]; AN: número aceptor [14];  $E_T(30)$ : parámetro de polaridad de Dimroth [3]; Z: parámetro de polaridad de Kosower [3];  $\beta$ : escala de basicidad (habilidad aceptora de puentes de hidrógeno) [15]

	NM <sup>A</sup>	ACN	PC <sup>B</sup>	DMF <sup>A</sup>	NMP <sup>A</sup>	DMA <sup>A</sup>	DMSO <sup>A</sup>
PM	61,04	41,05 <sup>A</sup>	102,1	73,095	99,134	87,122	78,13
PE <sub>normal</sub> /C	101,2	81,6 <sup>A</sup>	241,7	153,0	202,0	166,1	189,0
$\delta/\text{g/cm}^3$	1,1313	0,7766 <sup>A</sup>	1,198	0,94397	1,0279	0,9366	1,0958
$\eta / \text{cP}$	1,37964	0,344 <sup>B</sup>	2,530	0,802	1,4680	0,838 <sup>30</sup>	1,996
$\epsilon$	35,87 <sup>30</sup>	36,0 <sup>B</sup>	64,92	36,71	32,0	37,78	46,68
$\mu/D$	3,56 <sup>20</sup>	4,1 <sup>B</sup>	4,94	3,86	4,09 <sup>30</sup>	3,72	3,9
DN /kcal.mol <sup>-1</sup>	2,7	14,1	15,1	26,6	27,3	27,8	29,8
AN /kcal.mol <sup>-1</sup>	20,5	19,3	18,3	16,0	13,3	13,6	19,3
$E_T/\text{kcal.mol}^{-1}$	46,3	46,0	46,6	43,8	42,2	43,7	45,0
Z /kcal.mol <sup>-1</sup>	71,2	71,3	72,4	68,4	--	66,9	71,1
$\beta / \text{cm}^{-1}$	--	0,31	0,40	0,69	0,77	0,76	0,76

A: J. A. Riddick and W. B. Bunger. "Organic solvents" in *Techniques of chemistry*, Vol. II. A. Weissberger, ed. New York. Wiley-Interscience. 1970

B: *Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities*. Ed by J. F. Coetzee. Pergamon Press.

## 6- Solventes apróticos

En el caso del NM las dos ondas aparecieron superpuestas en una única señal reversible correspondiente a la transferencia de dos electrones. Los resultados voltamperométricos en HMPA fueron anómalos. La solución desarrolló un persistente color azul y en los experimentos de voltamperometría se observaron varias ondas. Las razones de este comportamiento no fueron estudiadas y el sistema TPP/HMPA fue excluido de esta investigación.

El potencial del pico correspondiente a la primera transferencia de carga ( $E_{pIc}$ ) cambió muy poco al modificarse tanto el solvente como el electrolito soporte. En cambio, el potencial de la segunda transferencia de carga ( $E_{pIIc}$ ) resultó dependiente del solvente así como de la naturaleza del electrolito soporte empleados. En la Tabla 6.4.2 se muestran los potenciales de los picos Ic ( $E_{pIc}$ ) y IIc ( $E_{pIIc}$ ) medidos a una velocidad de barrido ( $\nu$ ) de  $0,020 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  para todos los pares solvente-electrolito soporte experimentalmente usados.

### ***Discusión***

Estas observaciones sugieren que el corrimiento observado está determinado por la “polaridad” del solvente. Sin embargo, se observa que el potencial de pico  $E_{pIIc}$  no está relacionado con el valor de la constante dieléctrica del solvente. Por ejemplo, para ACN y PC los potenciales  $E_{pIIc}$  en  $\text{NaClO}_4$  sólo discrepan en 50 mV (Tabla 6.4.2) pese a la gran diferencia de constantes dieléctricas (36 y 65, respectivamente, Tabla 6.4.1). Mientras que en solventes de constante dieléctrica similar, como por ejemplo ACN y DMF (36,0 y 36,7, respectivamente), la diferencia entre los potenciales  $E_{pIIc}$  es de 290 mV.

La “polaridad” del solvente se define mejor como la habilidad de solvatación total y depende de la suma de todas las interacciones “específicas” así como las “no específicas” entre soluto-solvente y no solamente de la constante dieléctrica y/o momento dipolar. Variados parámetros empíricos fueron propuestos para describir esa propiedad del solvente (ver Tabla 6.4.1)

**6- Solventes apróticos**

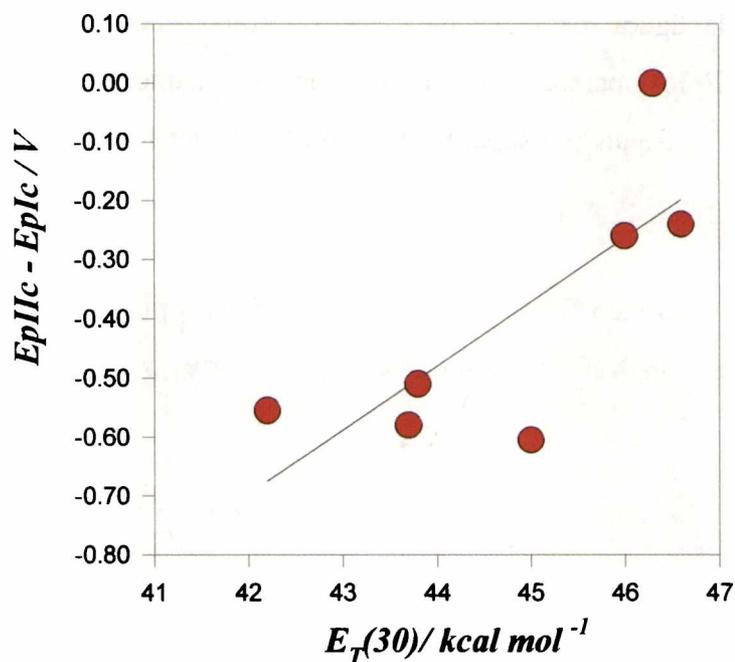
**Tabla 6.4.2:** Potenciales de pico de la primera (EpIc) y segunda (EpIIc) transferencia de carga de TPP. Velocidad de barrido = 0,020 V.s<sup>-1</sup>. Solventes: NM: nitrometano; ACN: acetonitrilo; PC: carbonato de propileno; DMF: N,N- dimetilformamida; NMP: N- metil 2- pirrolidona; DMA: N,N- dimetilacetamida; DMSO: dimetilsulfóxido. Electrolitos soporte: NaClO<sub>4</sub> y PTEA (Et<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>) 0,5 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia: Ag<sup>+</sup> (0,1 M ACN) / Ag<sup>0</sup>.

Solvente	EpIc/V NaClO <sub>4</sub>	EpIc/V Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>	EpIIc/V NaClO <sub>4</sub>	EpIIc/V Et <sub>4</sub> NClO <sub>4</sub>
NM	-0,85	--	-0,85	--
ACN	-0,84	-0,88	-1,10	-1,685
PC	-0,91	-0,89	-1,15	-1,61
DMF	-0,885	-0,92	-1,39	-1,77
NMP	-0,895	-0,94	-1,45	-1,69
DMA	-0,87	-0,925	-1,45	-1,705
DMSO	-0,86	-0,88	-1,465	-1,70
<Ep>	-0,873	-0,906	-	-1,69
σ	0,025	0,021		0,05
rango	0,07	0,06	0,62	0,16

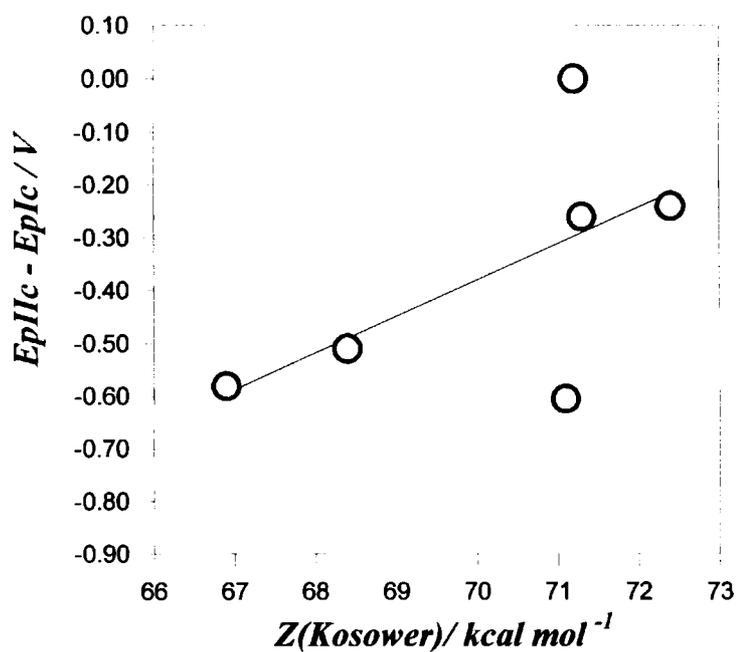
En las figuras 6.4.1, 6.4.2, 6.4.3 y 6.4.4 se presentan los gráficos de EpIIc relativos a EpIc con NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte en función de los parámetros empíricos considerados. Como puede observarse la correlación de EpIIc-EpIc con los parámetros E<sub>T</sub>(30) y Z no resultan satisfactorias. Por lo tanto, el corrimiento observado debe ser consecuencia de interacciones específicas solvente-soluto.

## 6- Solventes apróticos

**Figura 6.4.1:** Potencial del pico IIc respecto al pico Ic ( $E_{pIIc}-E_{pIc}$ ) del compuesto TPP en diferentes solventes con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte vs el parámetro solvatócromico  $E_T(30)$ .



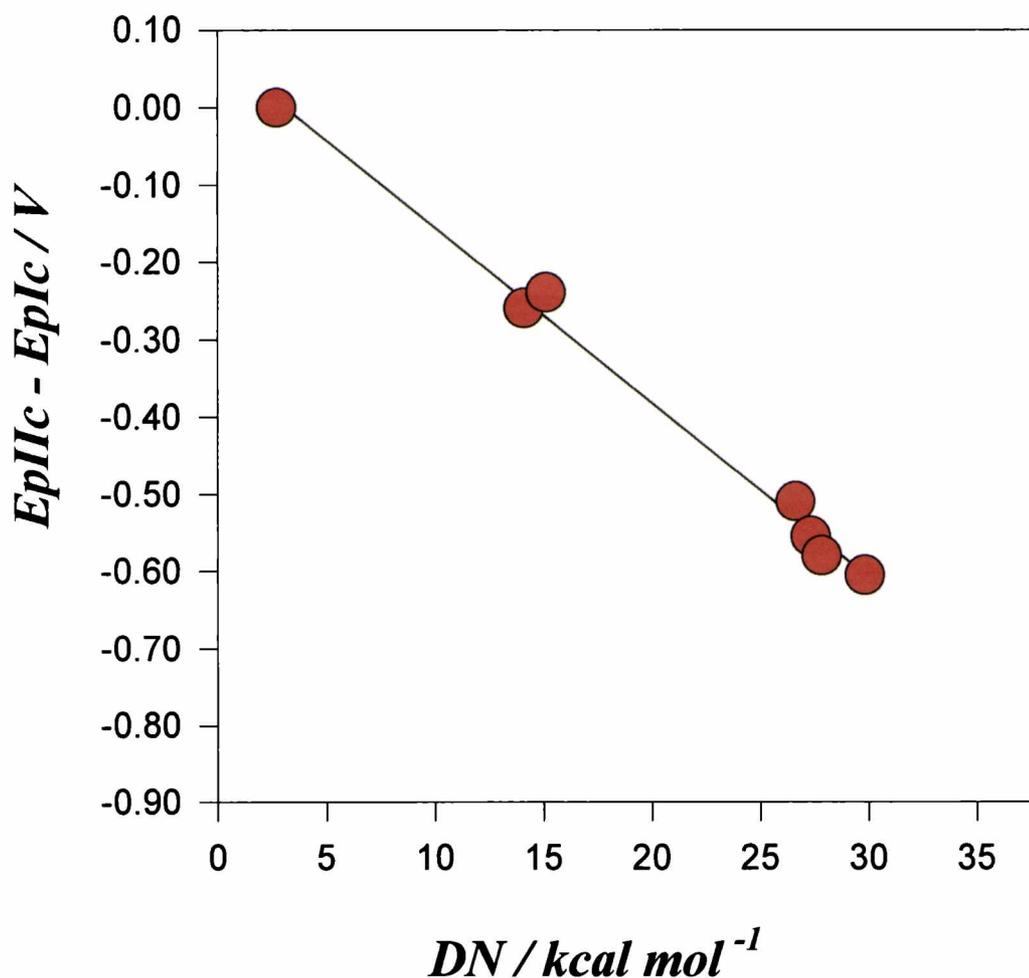
**Figura 6.4.2:** Potencial del pico IIc respecto al pico Ic ( $E_{pIIc}-E_{pIc}$ ) del compuesto TPP en diferentes solventes con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte vs el parámetro Z de Kosower.



### 6- Solventes apróticos

Más aún, se observa que el ámbito de variación de  $E_{pIIc}$  es mucho menor cuando el catión del electrolito soporte es un ácido de Lewis débil. Para el  $Et_4N^+$  el rango es de 0,16 V (Tabla 6.4.2), mientras que para el  $Na^+$  es de 0,62 V (Tabla 6.4.2). Así, por ejemplo, puede observarse en la figura 6.4.3 que para  $NaClO_4$  como electrolito soporte,  $E_{pIIc}$  (medido respecto de  $E_{pIc}$ ) aparece a potenciales mayores cuanto menor es el número donador (DN) del solvente, llegando a superponerse con  $E_{pIc}$  cuando el solvente empleado es NM.

**Figura 6.4.3:** Potencial del pico IIc respecto al pico Ic ( $E_{pIIc}-E_{pIc}$ ) del compuesto TPP en diferentes solventes con  $NaClO_4$  como electrolito soporte vs el número donador del solvente.



## 6- Solventes apróticos

El efecto debe ser causado por la competencia por el catión ácido del electrolito soporte entre la base electrogenerada  $\text{TPP}^{2-}$  y el solvente. Esquemáticamente:



en la que "S" denota el solvente.

Esta es una reacción homogénea de equilibrio posterior a la transferencia de carga  $\text{TPP}^{\cdot-}/\text{TPP}^{2-}$  y, por lo tanto [ref. 16, caso V], tiene el efecto de desplazar el pico catódico hacia potenciales más positivos cuanto mayor sea su constante de equilibrio, es decir, cuanto menos básico sea el solvente y menos compita con la base electrogenerada  $\text{TPP}^{2-}$ .

Dicha competencia también debe existir en el caso de la base  $\text{TPP}^{\cdot-}$ . En efecto, el potencial  $E_{\text{pIc}}$  es, en promedio, más positivo (la electroreducción es más fácil) cuando se usa  $\text{NaClO}_4$  ( $\langle E_{\text{pIc}} \rangle = -0,873$  V) que cuando el electrolito soporte es  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  ( $\langle E_{\text{pIc}} \rangle = -0,906$  V). Sin embargo, dada la menor basicidad del radical anión respecto del dianión, no alcanzan a observarse las diferencias individuales entre los solventes.

Cuantitativamente, el ajuste por cuadrados mínimos de la correlación entre  $E_{\text{pIIc}}$  (medido respecto de  $E_{\text{pIc}}$ ) y el DN del solvente, con  $\text{NaClO}_4$  como electrolito soporte (figura 6.4.3) es:

$$(E_{\text{pIIc}} - E_{\text{pIc}}) = 0,071 - 0,022 * \text{DN} \quad r = 0.996$$

De esta manera, la diferencia de potencial de los dos picos catódicos de electroreducción de TPP puede ser usada como una medida de la basicidad de los solventes o para caracterizar solventes de uso electroquímico para los cuales los números donores no han sido determinados.

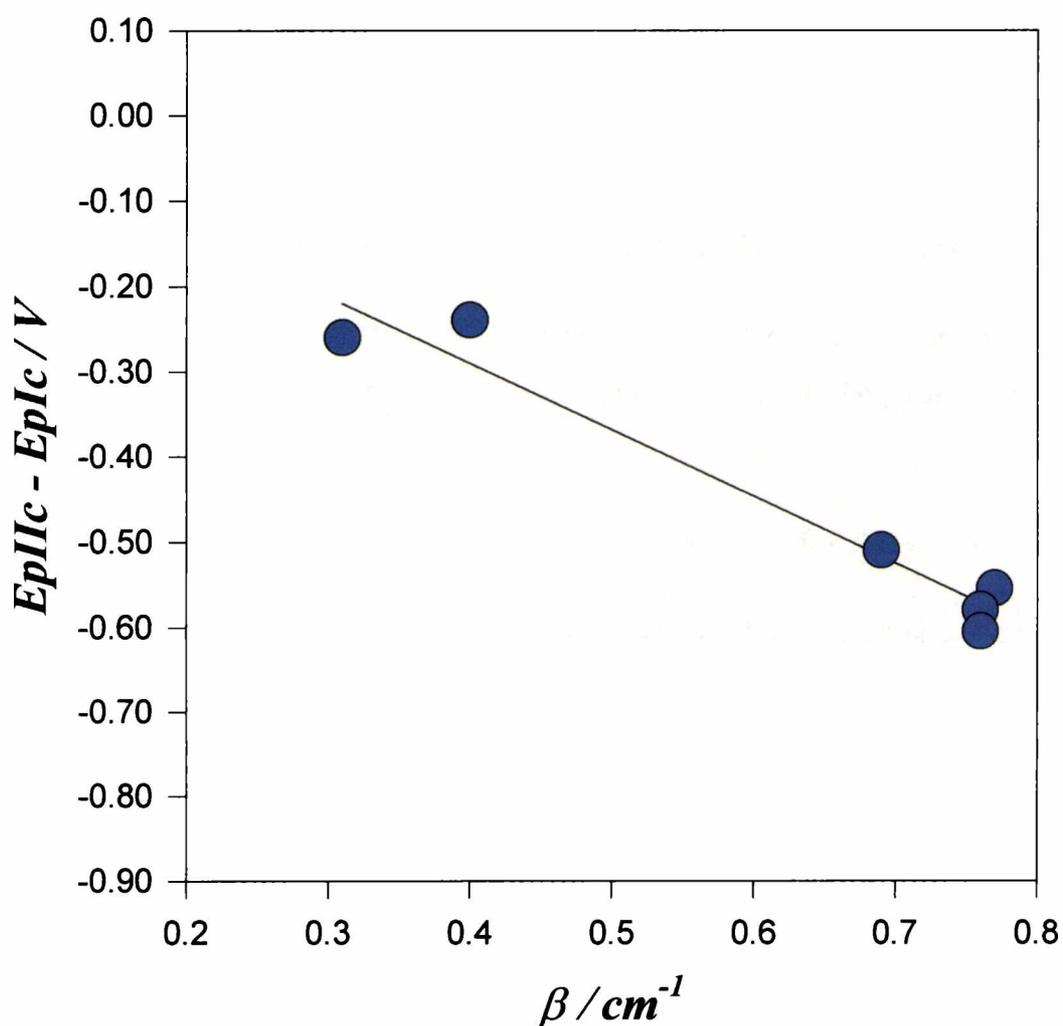
La asignación de números donores se basa en el valor de la entalpía de formación del aducto entre cada solvente y el pentacloruro de antimonio. La buena correlación

## 6- Solventes apróticos

encontrada se debe a que el fenómeno considerado y la definición de la escala de números donores corresponden a fenómenos similares.

Sin embargo, la correlación de (EpIIc-EpIc) con el parámetro solvatocrómico  $\beta$  (0,977, figura 6.4.4), resulta menos satisfactoria. Este resultado puede explicarse teniendo en cuenta que el parámetro  $\beta$  se define como una medida de la habilidad aceptora de enlaces de hidrógeno del solvente llevando a la formación de aductos neutros mientras que los corrimientos de potenciales medidos se refieren a la reacción de transferencia de un catión.

**Figura 6.4.4:** Potencial del pico IIc respecto al pico Ic (EpIIc-EpIc) del compuesto TPP en diferentes solventes con NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte vs el parámetro solvatocrómico  $\beta$  del solvente.



## Bibliografía

1. C. K. Mann. Nonaqueous solvents for electrochemical use. in *“Electroanalytical chemistry. A series of advances . Vol 3 (Ed. by A. J. Bard). Marcel Dekker, inc.,N.Y (1969).*
2. D. Bauer and M. Breant. Solute behavior in solvents and melts, a study by use of transfer activity coefficients. in *“Electroanalytical chemistry. A series of advances . Vol 8 (Ed. by A. J. Bard). Marcel Dekker, inc.,N.Y (1969).*
3. C. Reichardt. Solvent effects in organic chemistry. in *“Monographs in modern chemistry”. Vol 3 (Ed. H. F. Ebel). Verlag chemie. Weinheim. N.Y. (1979)*
4. M. V. Mirífico, J. A. Caram, E. J. Vasini and J. E. Sicre. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 341 (1993)
5. A. P. Kornin, R. W. Street and M. Carmack, *J. Org. Chem.*, **40**, 2749 (1975)
6. D. L. Boger and C. E. Brotherton. *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1247 (1981)
7. J. F. Coetzee. *“Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities”*. Pergammon Press, 1982.
8. J. F. Coetzee and D. K. Mc Guire. *J. Phys. Chem.* **67**, 1810, (1963)
9. P. Goya, A. Martínez, C. Ochoa, M. Stud, and M. L. Jimeno. *Tetrahedron*, **41**, 3105 (1985)
10. W. Layer, *Chem Rev*, **63**, 489, (1963)
11. M. V. Mirífico, J. A. Caram and E. J. Vasini, *Electrochim. Acta* **36**, 167, (1991).
12. P. Andrieux, L. Nadjo, and J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.* **26**, 147, (1970)

**6- Solventes apróticos**

---

13. P. Andrieux, L. Nadjó, and J. M. Saveant. *J. Electroanal. Chem.* **42**, 223, (1973)
14. V. Gutmann. *Electrochim. Acta*, **21**, 661, (1976)
15. M. J. Kamlet, J. M. Abboud, M. H. Abraham and R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877, (1983)
16. R. S. Nicholson and I. Shain. *Anal. Chem.* **36**, 706, (1964)

## 7- ESTUDIOS EN SOLUCION DE SOLVENTES PROTICOS

### *Introducción*

En esta sección se analizan las características de los espectros *uv-vis* de **TMP** en solución de algunos solventes próticos tales como agua, ácido trifluoroacético y alcoholes de diferente naturaleza. También se presentan los resultados experimentales para **TPP** en otros alcoholes diferentes al etanol.

Los alcoholes empleados en este estudio fueron: etanol (EtOH), 1- propanol (nPrOH), 1- butanol (nBuOH), 2- metil- 1- propanol (iBuOH), 2- propanol (iPrOH) y 2- butanol (sBuOH).

Asimismo, se presentan y discuten los resultados correspondientes al estudio por espectroscopía  $^1H$ - y  $^{13}C$ -*rmn* de **TMP** en metanol- $d_4$  (MeOH- $d_4$ ) y en etanol- $d_6$  (EtOH- $d_6$ .)

Por último, se analiza el comportamiento voltamperométrico de **TMP** en EtOH. El estudio por *vc* de **TMP** y **TPP** en otros diferentes alcoholes no pudo realizarse ya que los electrolitos soportes  $NaClO_4$  y PTEA son poco solubles en ellos.

El estudio del comportamiento de **TMM** en este tipo de solventes fue llevado a cabo únicamente por espectroscopía de  $^1H$ - y  $^{13}C$ -*rmn* en MeOH- $d_4$ , a causa de la falta de absorción *uv-vis* y ausencia de señales voltamperométricas, en el rango de potencial accesible para sus soluciones etanólicas.

### **7.1- Características del espectro *uv-vis* de TMP en solución de alcoholes, agua y ácido trifluoroacético. Espectros *uv-vis* de TPP en solución de alcoholes**

#### *Resultados experimentales*

## 7- Solventes próticos

---

Los espectros *uv-vis* de **TPP** y de **TMP** en solución de diferentes alcoholes presentaron una banda de absorción intensa en la zona comprendida entre 265 y 270 nm y no presentaron absorción en la zona *ca* 320 nm. Estas bandas fueron muy similares en forma y posición a la informada [1] para **TPP** en solución de EtOH.

En la Tabla 7.1.1 se presentan los coeficientes de extinción molar correspondientes al máximo de absorción del espectro *uv-vis* de soluciones de **TPP** y **TMP** en diferentes alcoholes. Se incluye el coeficiente de extinción para **TPP** medido en EtOH [1]. En las figuras 7.1.1 y 7.1.2 se muestra, como ejemplos, los gráficos de la absorbancia vs la concentración, para soluciones de **TPP** en iBuOH y de **TMP** en iPrOH.

En solución acuosa, el espectro de **TMP** presentó inicialmente un máximo de absorción a  $\lambda \approx 270$  nm ( $\epsilon \approx 10^4$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>). Este espectro cambió rápidamente en función del tiempo (*ca* 4 h. a 25,0 °C) hasta que se alcanzó un espectro estable (*ca* 50 h. a 25,0 °C) con un máximo de absorción a  $\lambda = 259$  nm y un  $\epsilon$  ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) *ca*  $7 \times 10^3$  M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. En la figura 7.1.3 se presenta el comportamiento descrito.

El espectro *uv-vis* de **TMP** en solución de TFA anhidro presentó un máximo de absorción a  $\lambda = 325$  nm. El espectro fue estable en el tiempo durante aproximadamente 2 h. a 25,0 °C; a tiempos mayores y muy lentamente se observó la aparición de una nueva banda a  $\lambda = 265$  nm que fue aumentando de intensidad a expensas de la banda original. Este cambio tuvo lugar alrededor de un punto isobéptico bien definido a 295 nm.

El agregado de hasta 9% en volumen de agua a una solución de **TMP** en EtOH ([H<sub>2</sub>O] = 5M frente a [EtOH] = 15.5 M) no produjo cambios detectables en el espectro, en 6 días a 25,0 °C. Del mismo modo, el agregado de TFA a soluciones de **TMP** en los diferentes alcoholes tampoco produjo cambios en los espectros, aún en las más elevadas relaciones molares, [TFA]/[**TMP**]  $\approx$  120, empleadas experimentalmente.

**7- Solventes práticos**

**Tabla 7.1.1:** Coeficientes de extinción molar ( $\epsilon_{\text{grav}}$ ) de **TPP** y **TMP** en diferentes alcoholes como solventes, determinados a  $\lambda = 268$  nm y  $\lambda = 265$  nm, respectivamente.  $[\text{TFA}]/[\text{TMP}] = 10$  en todas las experiencias (ver Parte experimental, pág. ...). Etanol: EtOH; 1-propanol: nPrOH; 1- butanol: nBuOH; 2- metil- 1- propanol: iBuOH; 2- propanol: iPrOH; 2- butanol: sBuOH. Los errores indicados son las desviaciones estándar obtenidas de las regresiones lineales del ajuste por cuadrados mínimos entre la absorbancia experimental y la concentración del sustrato. **r** : coeficiente de regresión.

<b>sustrato</b>	<b>alcohol</b>	<b>longitud de onda (<math>\lambda_{\text{máx}}</math>)/nm</b>	<b>coeficiente de extinción molar (<math>\epsilon_{\text{grav}}</math>)/ <math>\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}</math></b>	<b>máximo n° de puntos</b>	<b>r</b>
<b>TPP</b>	EtOH	268	16417	-	-
	nPrOH	268	15100 ± 378	14	0.996
	nBuOH	268	16790 ± 458	9	0.997
	iBuOH	268	17540 ± 320	8	0.999
	iPrOH	269	15998 ± 234	9	0.999
	sBuOH	268	15903 ± 272	12	0.998
<b>TMP</b>	EtOH	265	14670 ± 290	6	0.999
	nPrOH	265	14530 ± 260	10	0.999
	nBuOH	265	14100 ± 165	6	0.999
	iPrOH	265	13960 ± 288	8	0.999

Figura 7.1.1: Gráfico de la determinación experimental del coeficiente de extinción molar de TPP en 2- metil- 1-propanol (iBuOH) a  $\lambda = 268$  nm.

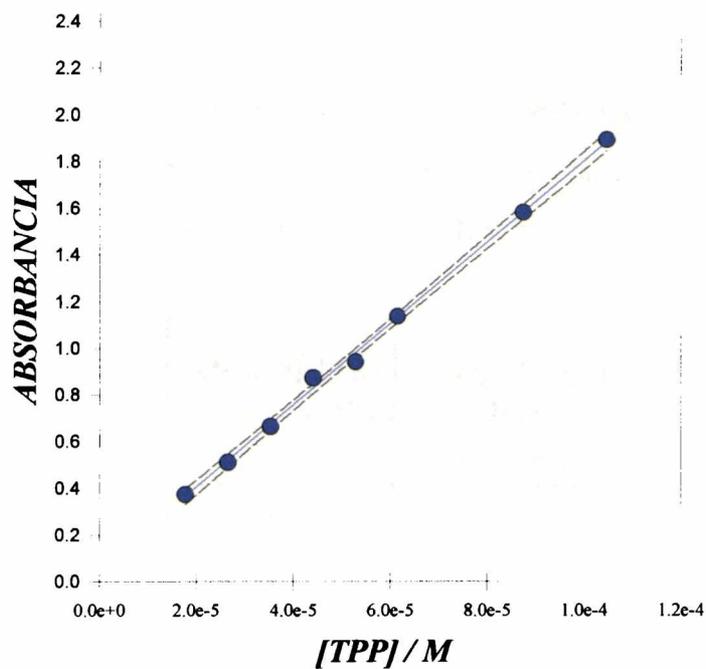
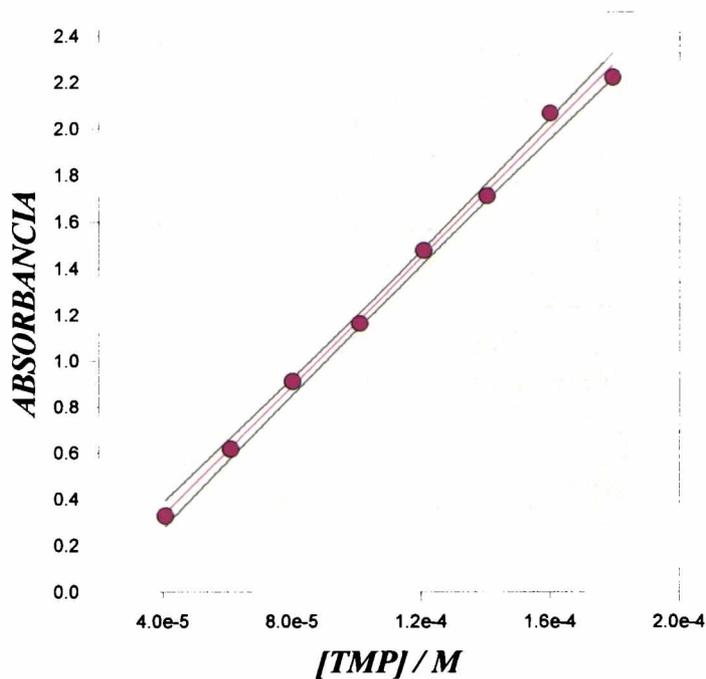
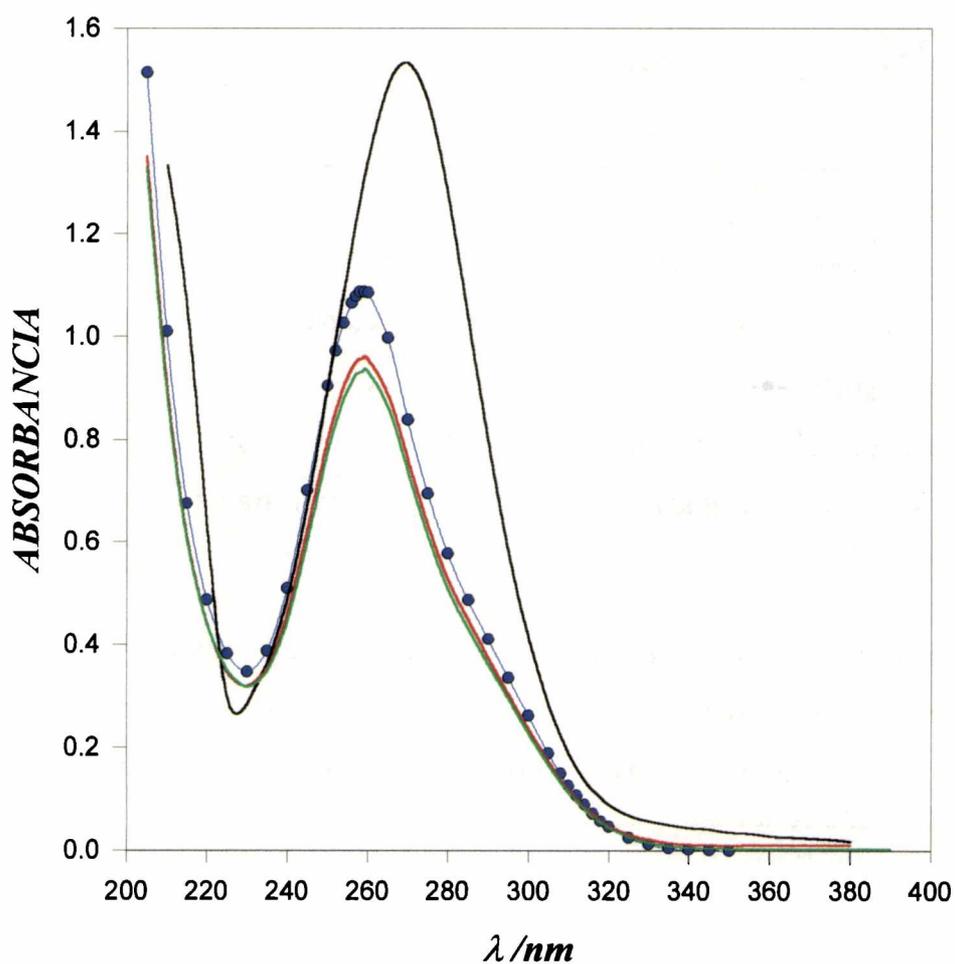


Figura 7.1.2: Gráfico de la determinación experimental del coeficiente de extinción molar de TMP en 2- propanol (iPrOH) a  $\lambda = 265$  nm.



## 7- Solventes próticos

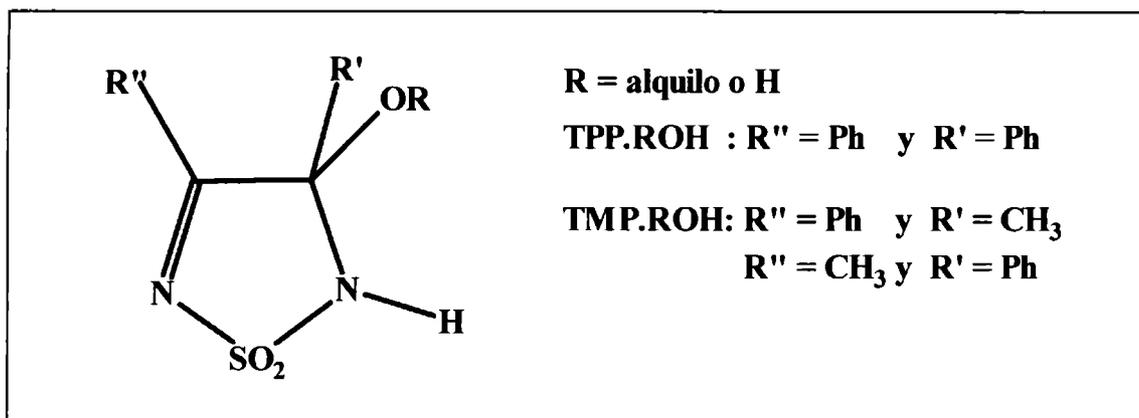
**Figura 7.1.3:** Espectro *uv-vis* de TMP en solución de agua.  $[\text{TMP}] = 1,45 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ .  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (—):  $t = \text{inicial}$ ; (—)  $t = 4 \text{ h.}$ ; ( ) :  $t = 46 \text{ h.}$ ; -●-: Espectro *uv-vis* de una solución  $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  del compuesto 1- fenil 1,2- propanodiona en agua.



### Discusión

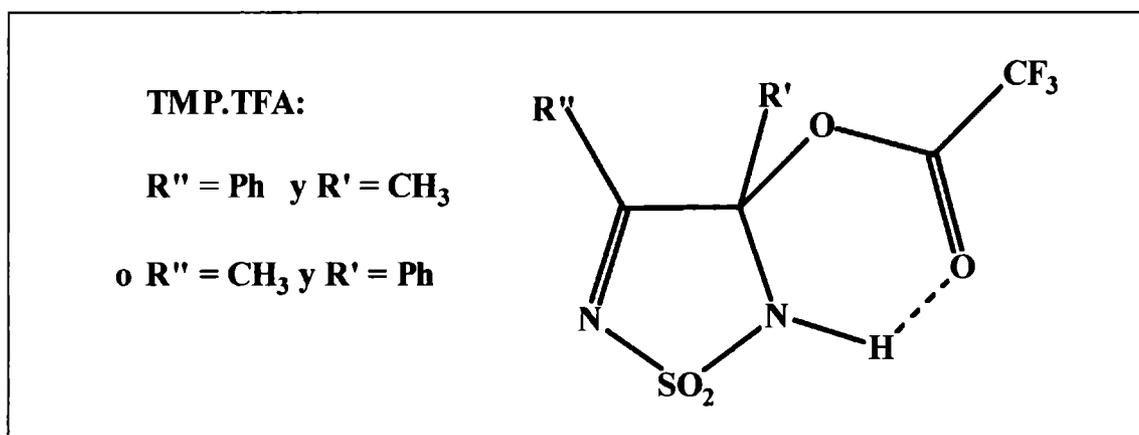
La similitud de los espectros *uv-vis* de TMP y TPP en agua (espectro inicial) y en los alcoholes investigados con el de TPP en solución de EtOH indica que estos sustratos también presentan la estructura tipo “tiadiazolina 1,1- dióxido” en solución de estos solventes próticos.

7- Solventes próticos



El cambio observado en el espectro de **TMP** en solución acuosa conduce a uno final que coincide con el de una solución acuosa de la  $\alpha$ - dicetona 1- fenil- 1,2- propanodiona (figura 7.1.3. Espectro -●-). Estas observaciones sugieren que la reacción de hidrólisis del **TMP** para dar la  $\alpha$ - dicetona (confirmado por *ccf* de estas soluciones acuosas a diferentes tiempos vs la  $\alpha$ - dicetona usada como testigo) transcurre a través de la “tiadiazolina” **TMP.H<sub>2</sub>O**.

El comportamiento de las soluciones de **TMP** en TFA puro se explicaría considerando que el sustrato **TMP** reacciona lentamente en ácido TFA puro -debido a la pobre nucleofilicidad del ácido- produciendo la correspondiente tiadiazolina, **TMP.TFA**.



El agregado de agua o TFA a las soluciones etanólicas de **TMP** podría estar signado por los equilibrios de interconversión:



La falta de sensibilidad a los cambios del medio, es una consecuencia de la similitud (tanto en  $\lambda_{\text{máx}}$  como en  $\varepsilon(\lambda_{\text{máx}})$ ) de los espectros de absorción *uv-vis* de las diferentes tiadiazolinas. Sin embargo, el segundo equilibrio planteado debe encontrarse muy desplazado hacia el lado izquierdo de la ecuación dada las bajas concentraciones relativas de TFA en EtOH que fueron empleadas.

## 7.2- Características de los espectros de $^1\text{H-rmn}$ y $^{13}\text{C-rmn}$ de TMM y TMP en alcoholes

### *Resultados experimentales*

#### Espectros de $^1\text{H-rmn}$

El espectro de  $^1\text{H-rmn}$  de TMM en MeOH- $\text{d}_4$  se muestra en la figura 7.2.1 mientras que en las figuras 7.2.2 y 7.2.3 se presentan los espectros de TMP en MeOH- $\text{d}_4$  y EtOH- $\text{d}_6$ , respectivamente. Las señales de los solventes empleados se observaron a  $\delta = 3,3$  y  $4,8$  ppm para MeOH- $\text{d}_4$  y  $\delta = 1,1$ ;  $3,6$  y  $5,0$  ppm para EtOH- $\text{d}_6$  [2,3].

El TMM presentó tres singuletes a  $\delta = 1,59$ ;  $2,28$  y  $2,53$  ppm resultando los dos primeros de igual intensidad y el tercero menos intenso (relación de intensidades 6:6:1).

Para el TMP, en MeOH- $\text{d}_4$  se observaron tres singuletes a  $\delta = 1,80$ ;  $2,04$  y  $2,77$  ppm respectivamente, de muy diferentes intensidades (relación 71:13:1) y múltiples señales entre  $\delta = 7,46$  y  $\delta = 8,33$  ppm. El espectro de  $^1\text{H-rmn}$  en EtOH- $\text{d}_6$  presentó también tres singuletes a  $\delta = 1,78$ ;  $1,98$  y  $2,76$  ppm (relación de intensidades 49:7:1) y varias señales complejas entre  $7,40$  y  $8,30$  ppm. La relación entre la sumatoria de las intensidades de las señales presentes a campos bajos y la sumatoria de las intensidades de los singuletes fue *ca* 1,6.

Figura 7.2.1: Espectro de  $^1\text{H}$ -rnm de TMM en MeOH- $\text{d}_4$ .

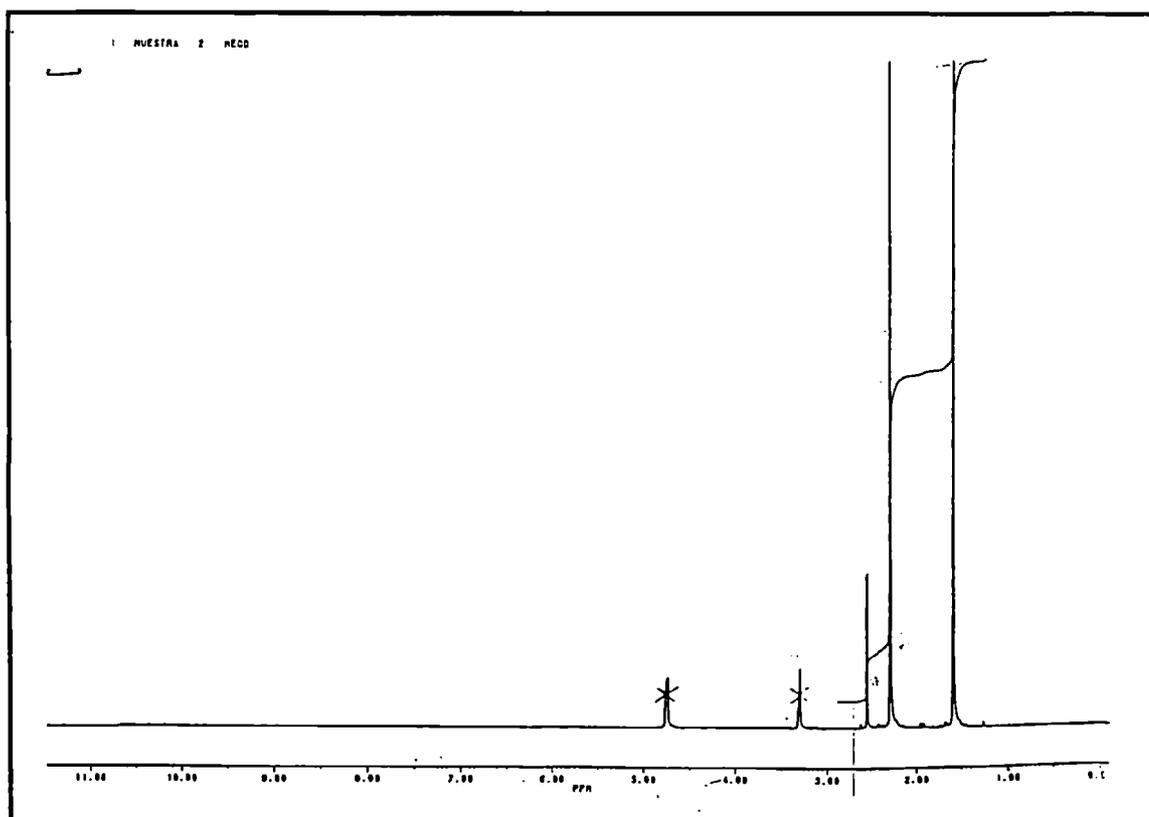


Figura 7.2.2: Espectro de  $^1\text{H}$ -rnm de TMP en MeOH- $\text{d}_4$ .

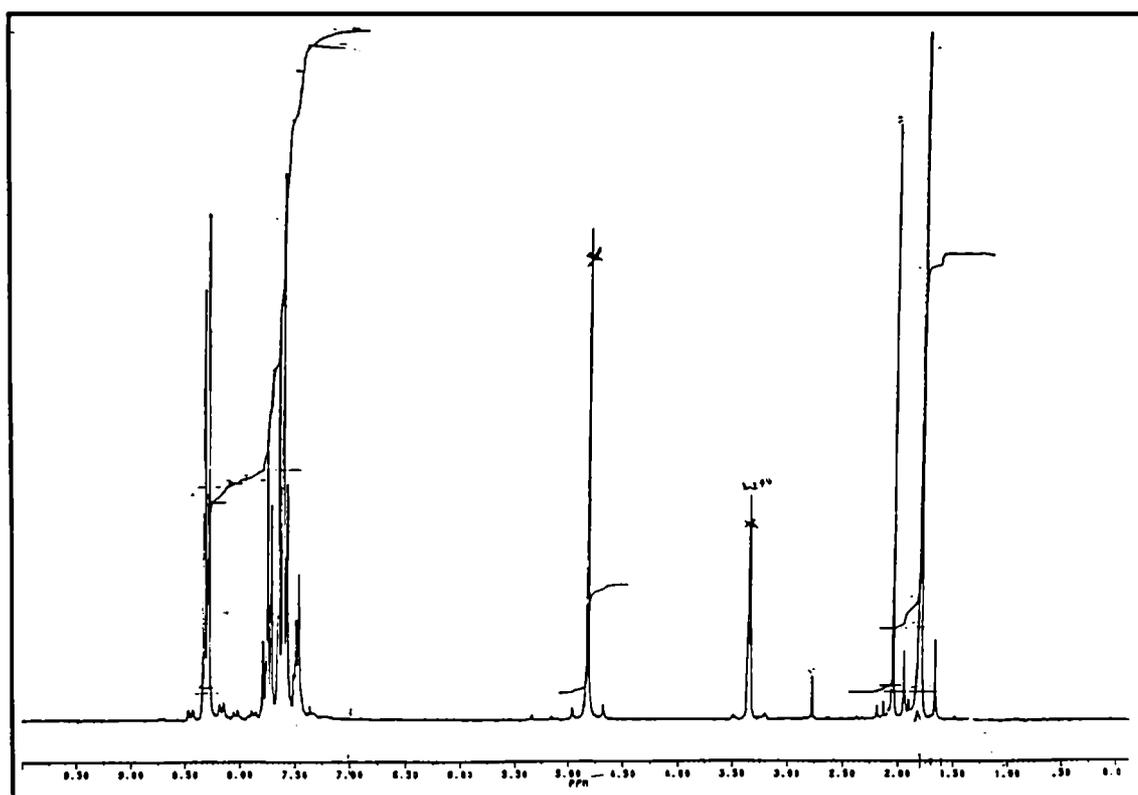
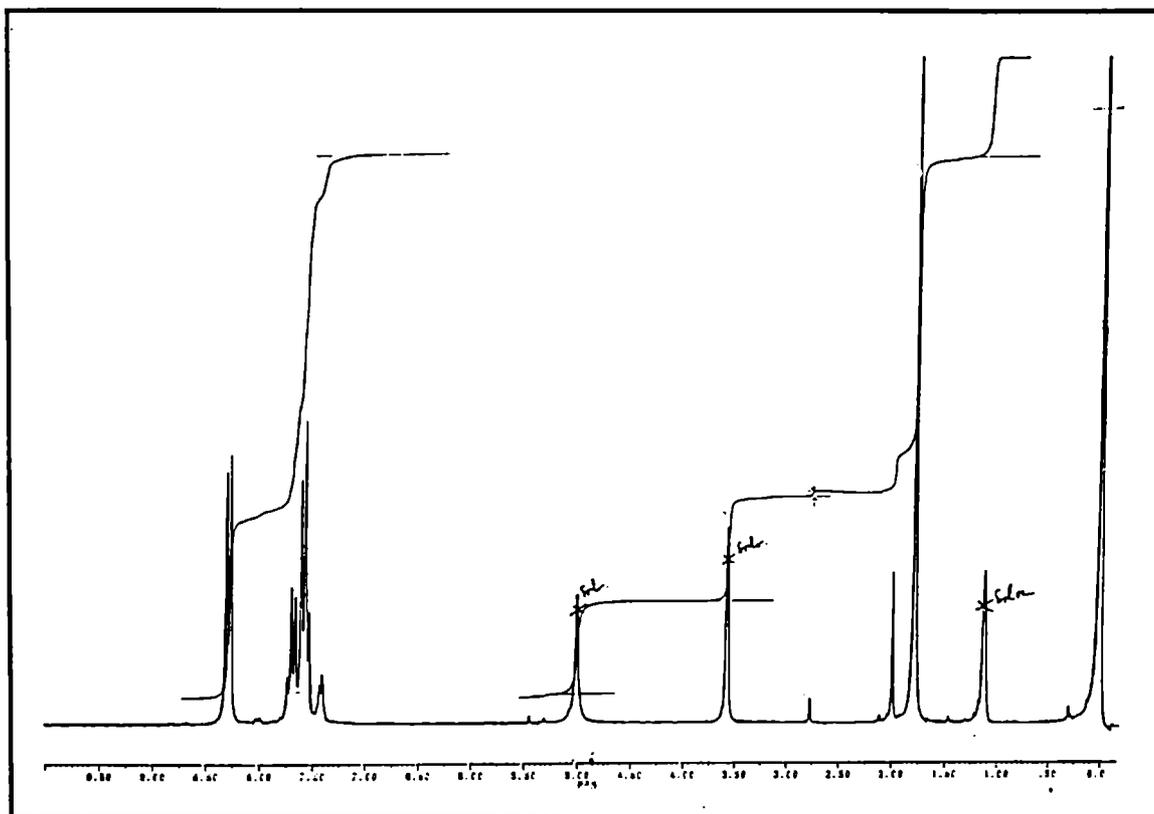


Figura 7.2.3: Espectro de  $^1H$ -*rmn* de TMP en EtOH- $d_6$ .



### Espectros de $^{13}C$ -*rmn*

En las figuras 7.2.4 y 7.2.5 se presentan los espectros de  $^{13}C$ -*rmn* de TMP en MeOH- $d_4$  y EtOH- $d_6$ , respectivamente. El espectro en solución de MeOH- $d_4$  presentó señales a  $\delta = 15,1; 26,5; 98,4; 127,3; 129,1; 130,0; 130,4; 130,8; 131,4; 135,4$  y  $178,7$  ppm, respectivamente. El espectro en EtOH- $d_6$  presentó señales a  $\delta = 15,1; 26,9; 97,4; 127,0; 128,9; 129,4; 129,6; 130,0; 130,3; 130,7; 131,0; 131,6; 135,4$  y  $178,3$  ppm, respectivamente.

Figura 7.2.4: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -*rmn* de TMP en MeOH- $\text{d}_4$ .

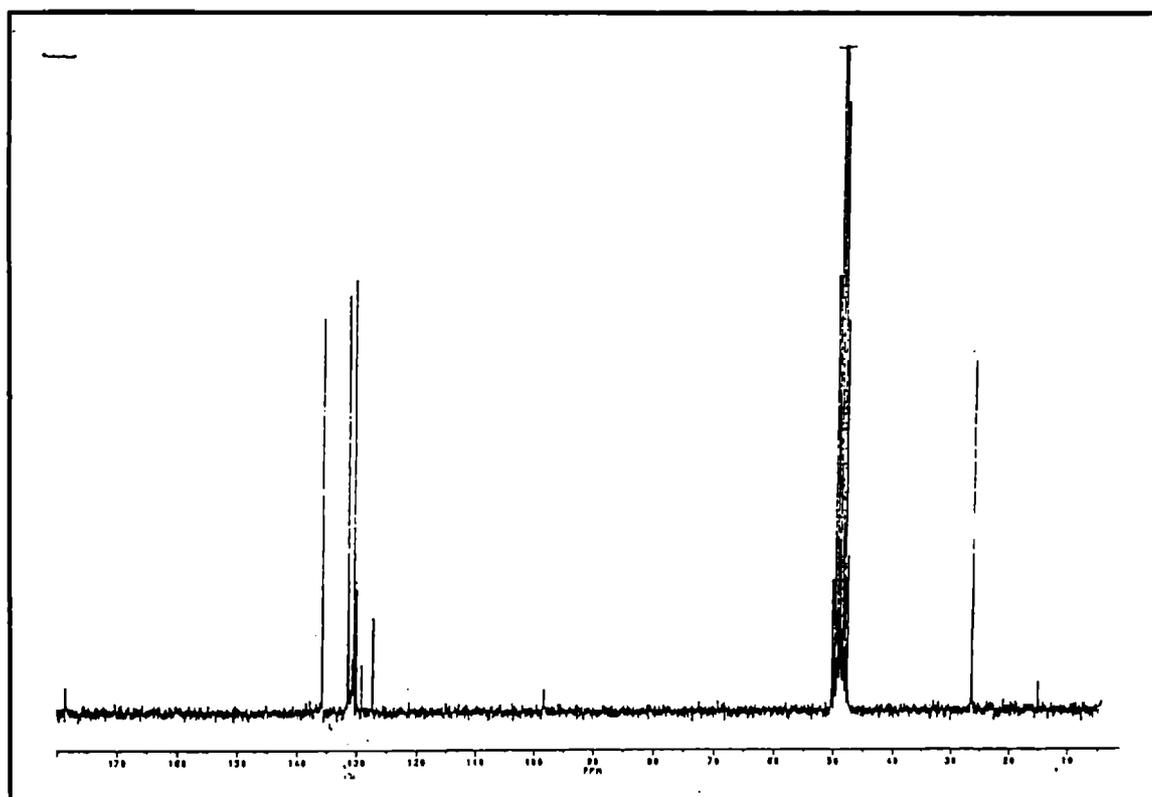
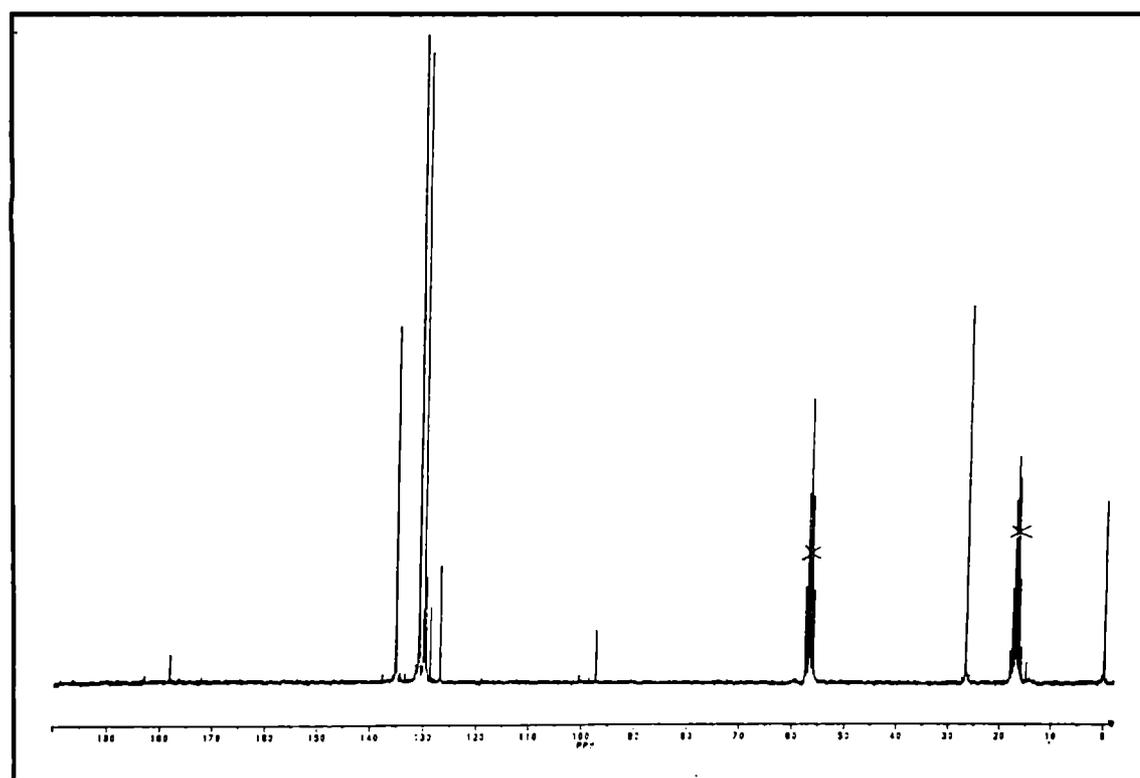


Figura 7.2.5: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -*rmn* de TMP en EtOH- $\text{d}_6$ .



## **Discusión**

### **Espectros de $^1H$ -rmn**

Del espectro correspondiente a **TMM** se deduce que coexisten dos especies. Las señales a  $\delta = 1,59$  y  $2,28$  ppm son asignables a los protones metílicos de la tiadiazolina 3,4- dimetil- 4- metoxi- 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido (**TMM.MeOH-d<sub>4</sub>**). De estas dos señales, la presente a campo más alto es atribuible a los protones metílicos unido al átomo de carbono  $sp^3$  del heterociclo mientras que la otra señal es atribuible a los protones metílicos unido al átomo de carbono  $sp^2$ .

La señal a  $\delta = 2,53$  ppm corresponde al **TMM** sin reaccionar.

Las características del espectro indican la ausencia de la “tiadiazolidina 1,1- dióxido” producto de la doble adición del alcohol a los dos dobles enlaces C=N del **TMM**.

Respecto al **TMP**, las tres señales singulete indican la coexistencia de tres especies. Comparando con el espectro de **TMM** (dos especies) es posible descartar de estos espectros (EtOH-d<sub>6</sub> y MeOH-d<sub>4</sub>) la presencia de la tiadiazolidina producto de la doble adición del alcohol a los dos dobles enlaces C=N del **TMP**. La señal a  $\delta = 1,78$  ppm en EtOH-d<sub>6</sub> (1,80 ppm en MeOH-d<sub>4</sub>) fueron asignadas a los protones metílicos de la tiadiazolina 3- fenil- 4- alcoxi- 4- metil 1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido, es decir, el producto de adición del alcohol al doble enlace C=N del “lado” del metilo, que abreviaremos como **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-I**. La señal a  $\delta = 1,98$  ppm en EtOH-d<sub>6</sub> (2,04 ppm en MeOH-d<sub>4</sub>) corresponde a los protones metílicos de la tiadiazolina 3- metil- 4- alcoxi- 4- fenil-1,2,5- tiadiazolina 1,1- dióxido, es decir, el producto de adición del alcohol al doble enlace C=N del “lado” del fenilo, que abreviaremos como **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-II**.

La intensidad de la señal de los protones metílicos de **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-I** es 5,5 veces mayor que la de la tiadiazolina **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-II** en MeOH-d<sub>4</sub> y 7 veces mayor en EtOH-d<sub>6</sub>. Sorprendentemente esto coincide aceptablemente con la relación de las funciones de Fukui

## 7- Solventes próticos

---

( $f_k^+$  (C1)/  $f_k^+$  (C2) = 5,5). En la teoría de Fukui, la relación de estas funciones refleja la relación de reactividades frente a reactivos nucleofílicos, de ambos carbonos.

La señal a  $\delta = 2,76$  ppm en EtOH- $d_6$  (2,77 ppm en MeOH- $d_4$ ) es asignable a los protones metílicos de una pequeña fracción de **TMP** sin reaccionar.

Las múltiples señales presentes en los dos alcoholes a campos bajos son atribuibles a los protones del anillo aromático de las tres especies. La relación experimental entre las intensidades de los H-fenílicos y la de los H-metílicos es cercana a la relación 5/3 correspondiente a las de las especies presentes.

Las intensidades de las señales asignadas a las respectivas tiadiazolinas permiten calcular que aproximadamente el 85 % de la adición ocurre del lado del metilo ( $71/(71+13) = 0,84$  para el MeOH- $d_4$  y  $49/(49+7) = 0,88$  para el EtOH- $d_6$ ).

Una estimación de las constantes de equilibrio en las soluciones de los alcoholes deuterados puros sería inapropiada puesto que, de sus valores no se puede inferir que roles juegan tanto el efecto del solvente a través de su capacidad aceptora de puentes de hidrógeno (influencia que fue comprobada experimentalmente midiendo la constante de equilibrio de la adición de EtOH al **TPP** en una variedad de solventes (ver sección 8.3-) o un efecto isotópico cuya magnitud se desconoce y que dependerá del mecanismo de la reacción de adición.

*A priori*, la evidencia de la existencia de **TMP** sin reaccionar resultante del análisis de los espectros de *rmn* no pareciera ser congruente con aquella obtenida de las medidas de espectrofotometría *uv-vis*, en las cuales no se observó la presencia de **TMP** sin reaccionar en el alcohol puro. Sin embargo, si se consideran las muy diferentes concentraciones de sustrato en las soluciones empleadas para realizar ambas clases de estudios espectroscópicos, los resultados pueden ser fácilmente explicados.

Por otra parte, **TMP.ROH-II** no se observaría en los espectros *uv-vis* de **TMP** en el alcohol puro. Esta especie absorbería a una  $\lambda$  similar a la de **TMP.ROH-I** con un  $\epsilon(\lambda_{\text{máx}})$

## 7- Solventes práticos

---

ca 50 veces menor, estimado de la comparación con el espectro *uv-vis* del TH<sub>4</sub> [1] y de la ausencia de absorción *uv-vis* de TMM en EtOH.

### Espectros de <sup>13</sup>C-rmn

Las señales a campos altos cercanas a 26 y 15 ppm se atribuyen al CH<sub>3</sub> de la tiadiazolinas **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-I** y **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-II**, respectivamente. La intensidad del pico a 26 ppm es mucho mayor que la del pico a 15 ppm. Los valores de corrimiento químico concuerdan aceptablemente con los valores estimados de la aplicación de conocidas reglas de aditividad [4]

Las señales a 98 ppm y 178 ppm son comparables a las informadas para el TNMe en ACN-d<sub>3</sub> y para TPP en THF-d<sub>8</sub>-MeOH-d<sub>4</sub> [1] y se asignaron al C sp<sup>3</sup> y al C sp<sup>2</sup> del heterociclo **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-I**, respectivamente. Estos corrimientos químicos son otra evidencia de la monoación del alcohol.

Las resonancias de los carbonos de los sustituyentes fenilos se observaron entre 127 y 135 ppm.

Como consecuencia de la menor sensibilidad de la espectroscopía de *rmn* de <sup>13</sup>C, no se observaron las resonancias correspondientes a los carbonos del **TMP** y las de los carbonos heterocíclicos de **TMP.ROH-d<sub>n</sub>-II**. Es decir, las correspondientes a los componentes menores de la solución.

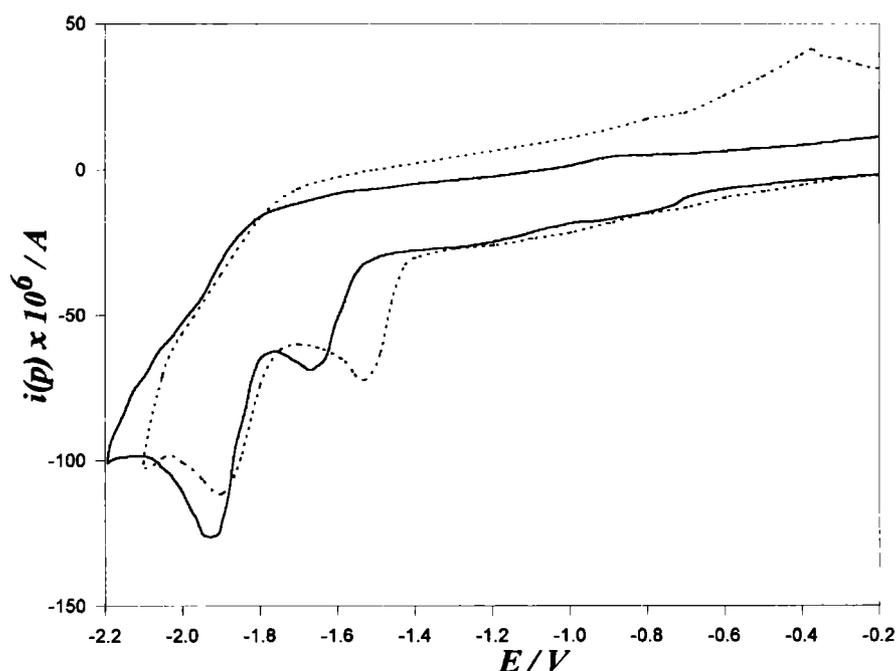
### **7.3- Comportamiento electroquímico (vc) de TMP en solución de etanol**

#### ***Resultados experimentales***

Como se muestra en la figura 7.3.1, el comportamiento voltamperométrico de **TMP** en solución de EtOH fue similar al de **TPP** en este mismo solvente [5]. Se observaron dos ondas de reducción IIIc y IVc, irreversibles.

## 7- Solventes próticos

**Figura 7.3.1:** Voltamperogramas cíclico, corriente vs potencial para TMP y para TPP (incluido para su comparación). Solvente: EtOH. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia: Ag<sup>+</sup> (0,1 M ACN) / Ag<sup>0</sup>. Velocidad de barrido: 0.1 V.s<sup>-1</sup>. (—): [TMP] = 5,05 mM. (.....): [TPP] = 3,16 mM.



### Discusión

La similitud de las señales voltamperométricas del TMP con las del TPP [5] sugiere que en el pico IIIc ocurre la electroreducción de la especie TMP.ROH según las siguientes reacciones:



En el pico IVc se produciría la electroreducción de la(s) especie(s)  $\text{TMP.RO}^{\cdot-}$  y/o  $\text{TMPH}^{\cdot-}$ .

## Bibliografía

1. M. V. Mirífico, E. J. Vasini and J.E.Sicre. *J.Phys.Org.Chem.*, **6**, 341 (1993)
2. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, Simon. Tables of Spectral data for structure determination of organic compounds. Springer Verlag, Berlin- Heidelberg-New York Second Edition. (1989).
3. Uvasol. Disolventes y sustancias para espectroscopía. E. Merck. Darmstadt (Alemania)
4. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochimica Acta*, **39** (7), 939 (1994).

## 8- ESTUDIOS EN SOLUCION DE MEZCLAS DE SOLVENTES PROTICO - APROTICO

### *Introducción*

La introducción de nuevas funciones químicas a los 1,2,5- tiadiazoles 1,1- dióxidos 3,4- disustituidos es posible a partir de la adición de nucleófilos a nivel del/los átomo/s de nitrógeno/s y carbono/s del heterociclo.

En esta sección se describen los resultados experimentales correspondientes a la investigación de la posible reacción de adición de algunos alcoholes de diferentes características estructurales a los sustratos TPP, TMP, TMM, TH<sub>2</sub> y TNMe. La adición del nucleófilo no se produce o alcanza un equilibrio, caracterizado por  $K_T^{ROH}$  (donde el subíndice indica el sustrato y el supraíndice, el nucleófilo).

El valor de  $K_T^{ROH}$  o la ausencia de reacción, se analiza, en solución de ACN y a 25,0 °C, en función de la estructura del nucleófilo, del efecto de los sustituyentes de las posiciones 3,4- y del grado de saturación del anillo heterocíclico.

Los alcoholes empleados fueron: metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1- propanol (nPrOH), 1- butanol (nBuOH), 2- metil- 1- propanol (iBuOH), 2- propanol (iPrOH), 2- butanol (sBuOH), 2- metil- 2- propanol (tBuOH), 2- feniletanol (PhEtOH), alcohol alílico (alilOH) y 1,2- etanodiol (Etglicol).

Asimismo, se investigó el efecto del solvente en el sistema TPP - EtOH. Además de ACN [1], fueron empleados los solventes apróticos: carbonato de propileno (PC), N,N- dimetilformamida (DMF), N,N- dimetilacetamida (DMA) y dimetilsulfóxido (DMSO) así como el solvente prótico, aunque no reactivo (ver abajo), tBuOH.

En estas experiencias fueron empleadas las técnicas *uv-vis* y *vc*. La evaluación voltamperométrica de las  $K_T^{ROH}$  es indirecta y depende de un mecanismo supuesto para

## 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

las reacciones electroquímicas y químicas en la interfase del electrodo mientras que, las absorbancias espectroscópicas son proporcionales a las concentraciones de los reactivos y los productos. La comparación y concordancia entre los resultados obtenidos con ambos tipos de técnicas refuerza la consistencia del mecanismo de electrorreducción propuesto. Por extensión, la *vc* fue usada cuando el nucleófilo y/o solvente aprótico presentaron absorción *uv-vis* e interfirieron en el estudio espectrofotométrico del sistema elegido.

### **8.1- Comportamiento *uv-vis* de los sistemas “T - ROH” en solventes mezclas de alcoholes - acetonitrilo**

#### **Determinación de la constante de equilibrio para la formación de las correspondientes tiadiazolinas 4- alcoxi sustituidas (T.ROH) a 25,0 °C**

##### ***Resultados experimentales***

La reacción de adición nucleofílica del ROH al sustrato T, en el solvente ACN, y su condición de equilibrio (representado por la ecuación 12) se manifestó para TPP en otros alcoholes diferentes a EtOH y para TMP en los variados alcoholes considerados, en las experiencias y resultados que se describen a continuación.



**T = TPP ó TMP y T.ROH = TPP.ROH ó TMP.ROH.**

El agregado de una solución patrón de TPP o TMP (en presencia de TFA) en ACN a una mezcla de solventes ROH-ACN de relación molar  $R = [ROH]/[ACN]$  conocida a 25,0 °C, originó un espectro de absorción *uv-vis* que experimentó cambios en función del tiempo; Las observaciones fueron:

### ***8- Mezclas de solventes prótico-aprótico***

---

- Disminución gradual de la intensidad de la banda a *ca* 320 nm (328 nm para **TPP** y 312 nm para **TMP**) y aparición y aumento de intensidad de la banda a *ca* 265 nm (268 nm para **TPP.ROH** y 265 nm para **TMP.ROH**). En las figuras 8.1.1 y 8.1.2 se muestran los cambios producidos con **TMP** en mezclas EtOH - ACN y **TPP** en mezclas sBuOH - ACN, respectivamente.
- Existencia de dos puntos isobésticos (*ca* 240 y 290 nm).
- Aumento de la velocidad del cambio con la concentración creciente de ROH en el solvente mezcla. En el caso de **TMP**, ésta no cambió al variar la relación molar [TFA]/[**TMP**] (ver Tabla 8.1.3, pág 190).
- Obtención de un espectro final de equilibrio.
- En los espectros finales de equilibrio: aumento de la intensidad relativa de la banda a *ca* 265 nm vs la observada a *ca* 320 nm con el aumento de la concentración molar de ROH en la mezcla de solventes. Esta característica se ejemplifica en las figuras 8.1.3 y 8.1.4 para **TMP** y **TPP**, respectivamente, en mezclas de nBuOH - ACN con diferentes relaciones molares R.

Este comportamiento resultó similar con todos los alcoholes investigados, excepto con el tBuOH.

- En mezclas tBuOH - ACN, los espectros presentaron su máximo de absorción en la zona *ca* 320 nm y no experimentaron cambios en el lapso de dos años, a 25,0 °C.

Otros ensayos realizados y observaciones que completaron este aspecto de la investigación fueron los que se describen a continuación:

- Al agregar una solución patrón del sustrato **T** preparada en el alcohol puro a una mezcla de ROH - ACN se observó la gradual disminución de absorbancia de la banda a *ca* 265 nm, aparición y aumento de la banda a *ca* 320 nm y se presentaron, además, los mismos puntos isobésticos anteriormente indicados. En la figura 8.1.5 se muestran

### ***8- Mezclas de solventes prótico-aprótico***

---

estos cambios para una solución de **TMP** en EtOH inyectada en una mezcla EtOH - ACN.

- La evaporación a presión reducida y temperatura ambiente de una solución de **TPP** en ROH o **TMP** en ROH en presencia de TFA, redisolución del residuo en ACN o en ACN/TFA, respectivamente, produjo espectros finales similares a los correspondientes al derivado 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido directamente disuelto en ACN (o en ACN/TFA para el compuesto **TMP**). En las figuras 8.1.6 y 8.1.7. se ejemplifica la variación de los espectros en función del tiempo cuando el evaporado corresponde a muestras de **TMP** en EtOH y **TPP** en iPrOH, respectivamente.
- Como ya ha sido informado (ver sección 4.2-, y figura 4.2.10), el espectro *ir* del residuo sólido obtenido por evaporación a presión reducida y temperatura ambiente de una solución alcohólica del sustrato **T** corresponde a un compuesto tipo “tiadiazolina 1,1- dióxido”. Con posteriores y exhaustivos secados a temperaturas *ca* 60 °C se vuelve a obtener el espectro *ir* del compuesto tipo “tiadiazol 1,1- dióxido”.
- Concordantemente con el carácter exotérmico de la reacción de adición de EtOH al compuesto **TPP [1]**, la absorbancia a 328 nm de una solución de **TPP** en iPrOH puro aumentó con el aumento de la temperatura hasta la obtención de un espectro estable con diferentes relaciones de  $A^{265}/A^{328}$  según la temperatura a la cual se realizó la experiencia.

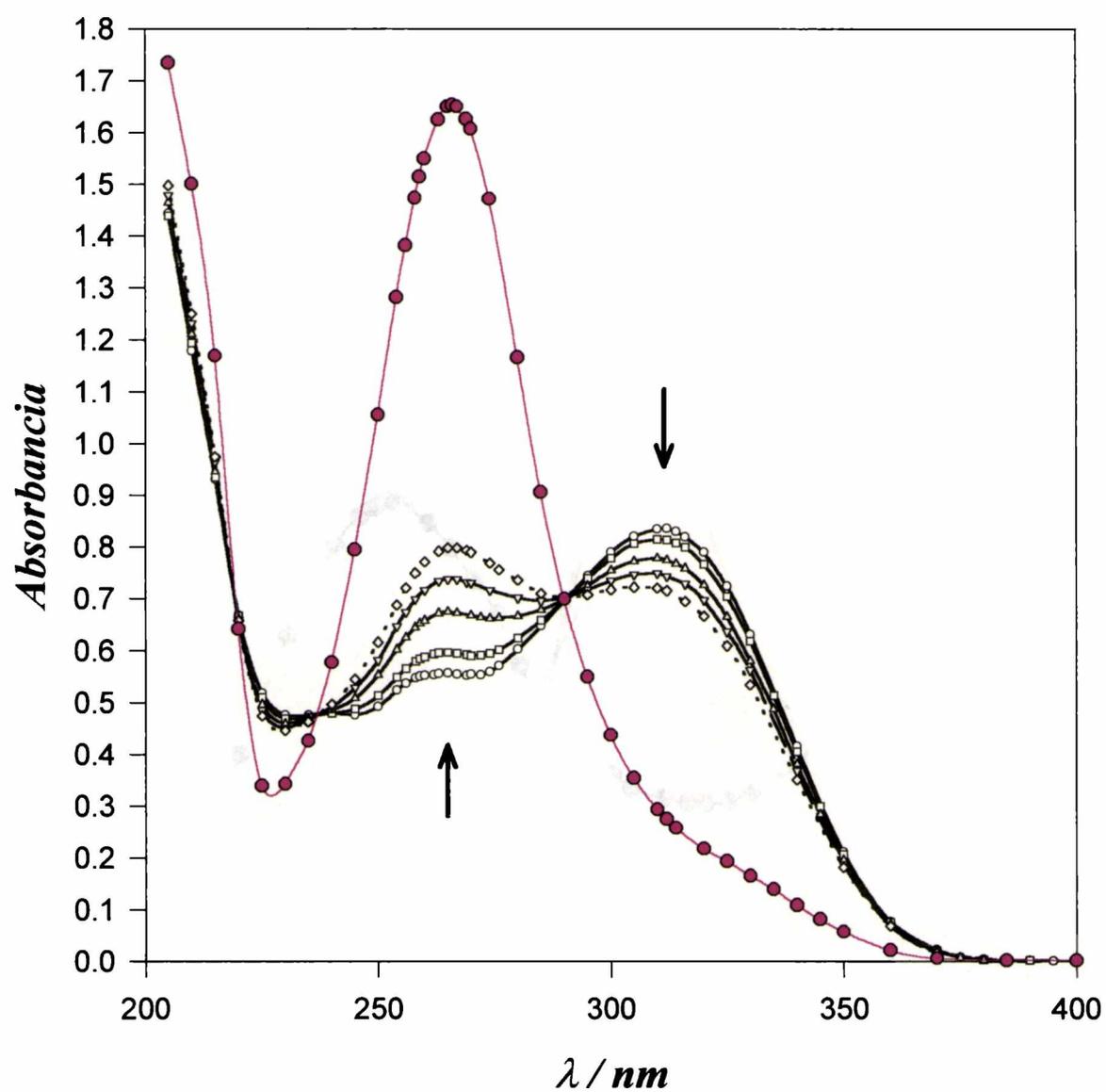
Respecto al **TMM**, la falta de absorción en el *uv-vis* imposibilitó el seguimiento de la reacción de adición por medio de la aplicación de esta técnica.

El espectro *uv-vis* de **TH<sub>2</sub>** y **TNMe** en ACN no cambió por el agregado de ROH durante un período de varios meses, aún en las más altas relaciones [ROH]/[ACN] empleadas.

8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

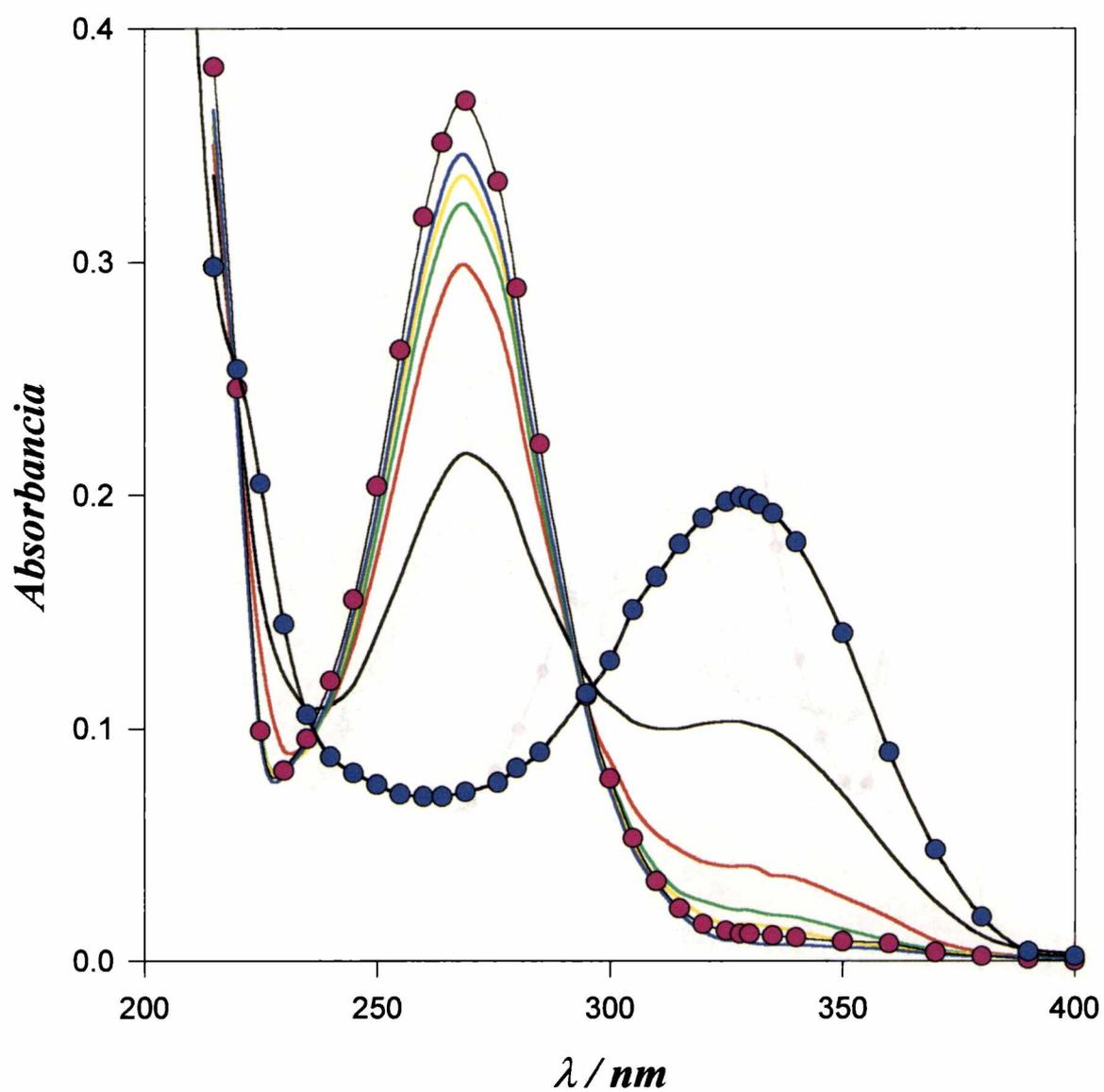
Figura 8.1.1: Espectro *uv-vis* de TMP en EtOH - ACN a diferentes tiempos. [TMP] =  $14,47 \cdot 10^{-5}$  M. [EtOH] = 1,668 M. T = 25,0 °C. [TFA]/[TMP] = 0,8

-o-: t = 0.; -□-: t = 45 min.; -Δ-: t = 2 h.; -∇-: t = 3 h.; -◇-: t = 4 h.; -●-: t = 168h..



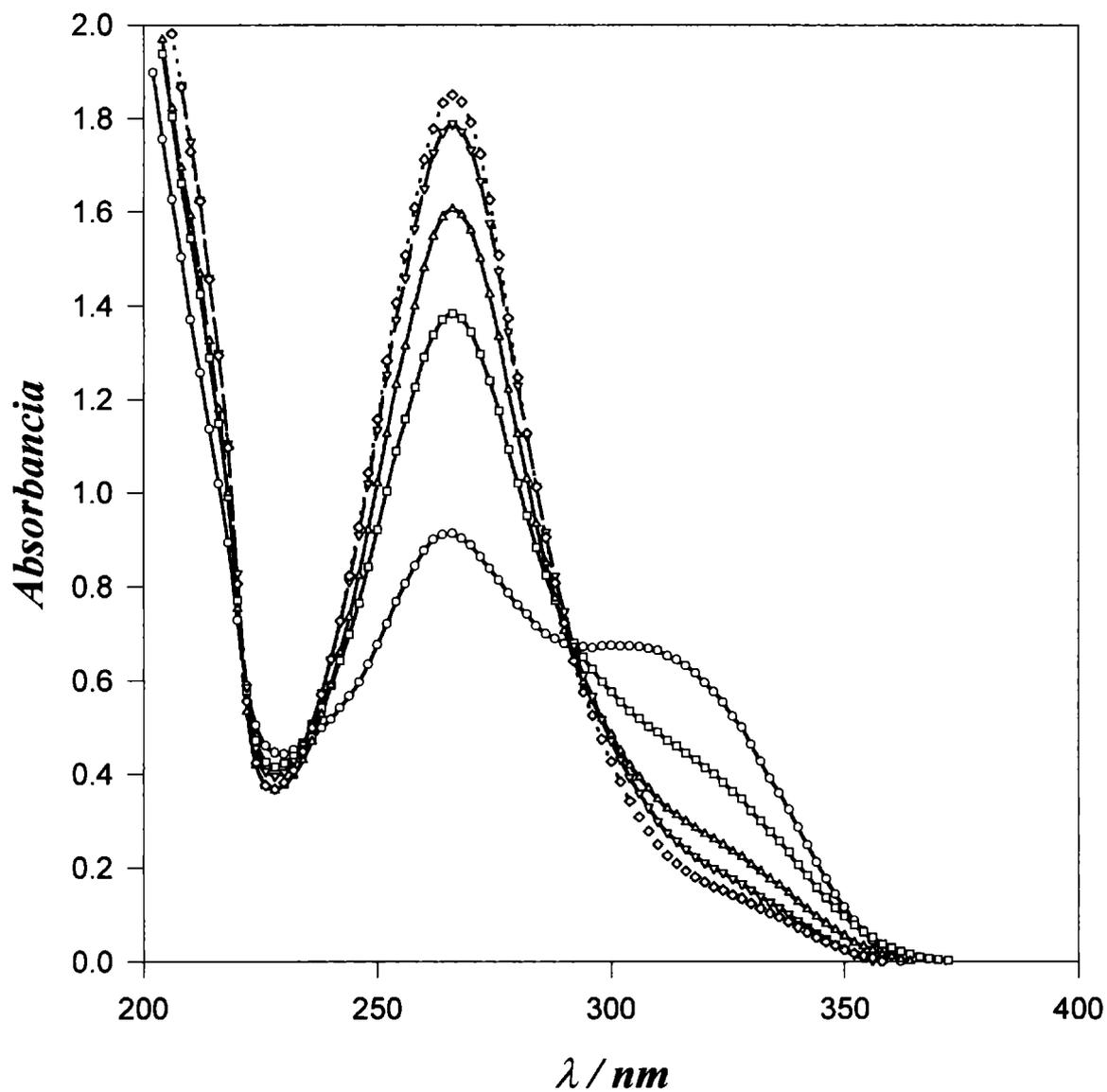
8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

Figura 8.1.2.: Espectro *uv-vis* de TPP en sBuOH - ACN a diferentes tiempos. [TPP] =  $2,35 \cdot 10^{-5}$  M. [sBuOH] = 12,83 M. T = 25,0 °C. (—): t = 7,5 h.; (—): t = 29 h.; (—): t = 49 h.; ( ) : t = 69 h.; (—): t = 120 h.. -●-: Espectro de una solución  $2,35 \cdot 10^{-5}$  M de TPP en sBuOH. -●-: Espectro de una solución  $2,35 \cdot 10^{-5}$  M de TPP en ACN.



**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Figura 8.1.3:** Espectro *uv-vis* de soluciones equilibradas de TMP en mezclas nBuOH - ACN de diferentes concentraciones de alcohol.  $[TMP] = 14,07 \cdot 10^{-5}$  M.  $T = 25,0$  °C.  $[TFA]/[TMP] = 0,8$ . -o-:  $[nBuOH] = 0,2223$  M; -□-:  $[nBuOH] = 0,5572$  M; -Δ-:  $[nBuOH] = 1,035$  M; -∇-:  $[nBuOH] = 1,402$  M; -◇-:  $[nBuOH] = 1,865$  M.



**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Figura 8.1.4:** Espectro *uv-vis* de soluciones equilibradas de TPP en mezclas nBuOH - ACN de diferentes concentraciones de alcohol. [TPP] =  $10,251 \cdot 10^{-5}$  M. T = 25,0 °C.

-o-: [nBuOH] = 0,500 M; -□-: [nBuOH] = 0,985 M; -Δ-: [nBuOH] = 5,920 M; -∇-: [nBuOH] = 7,014 M.

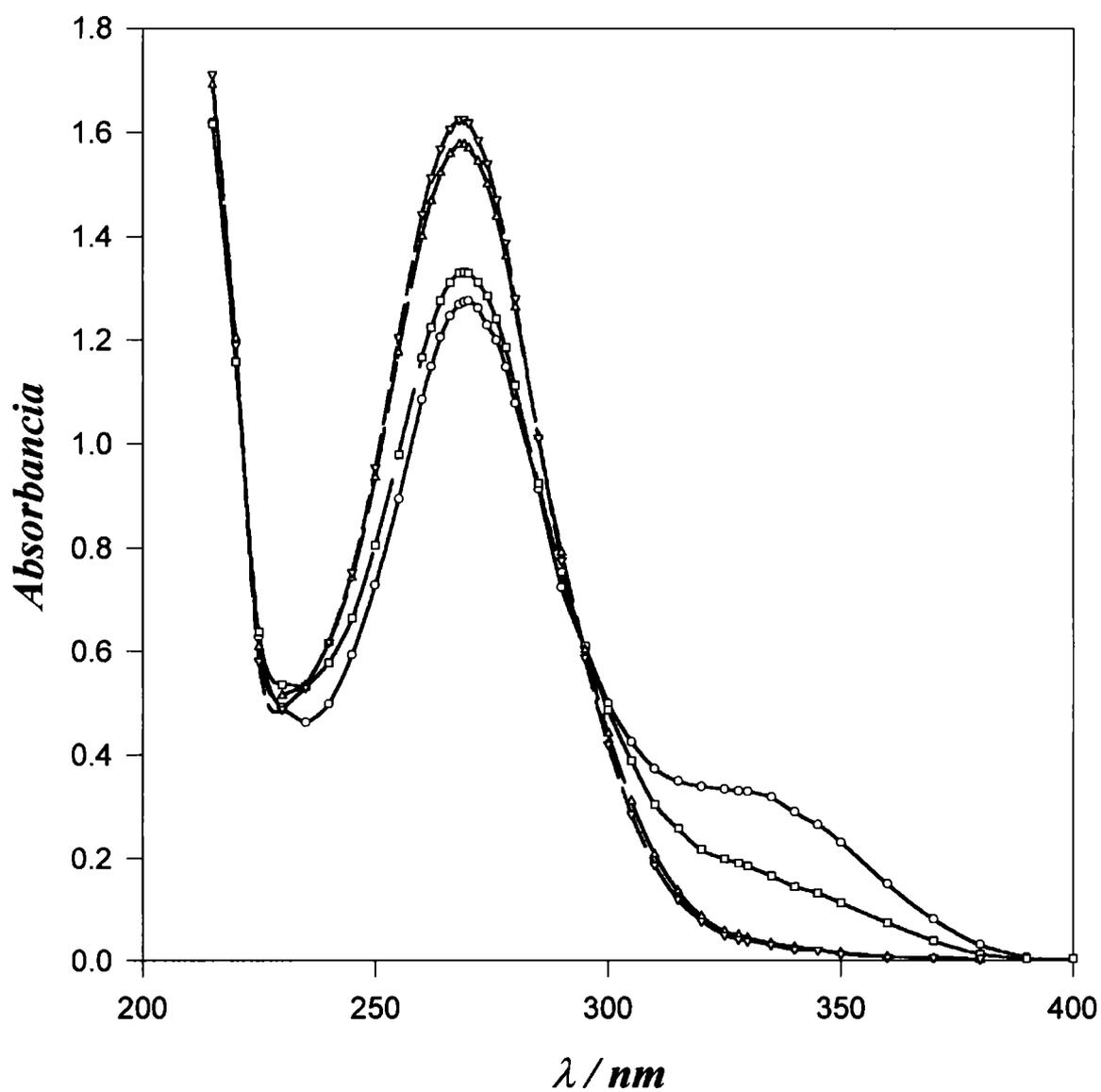
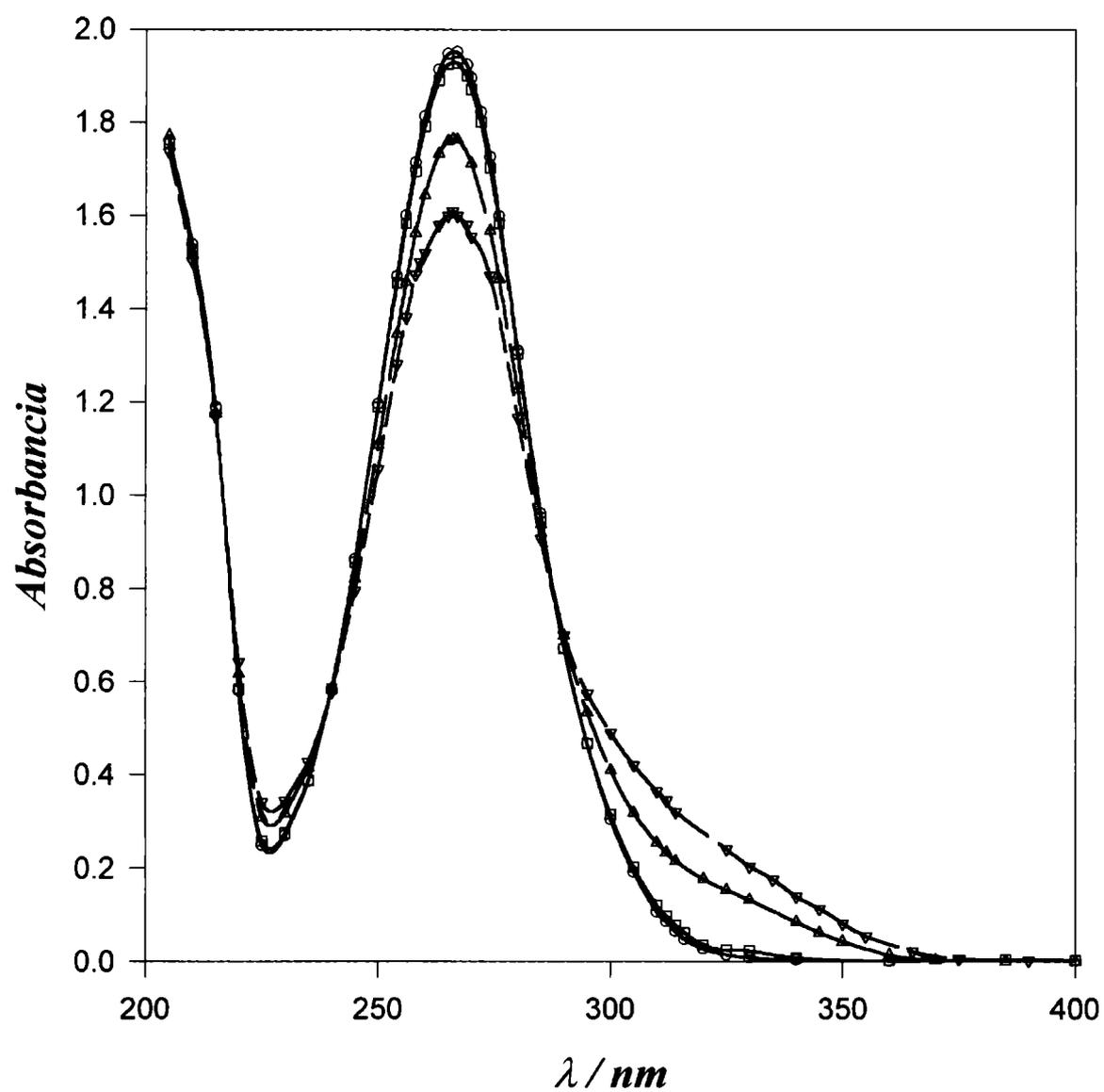
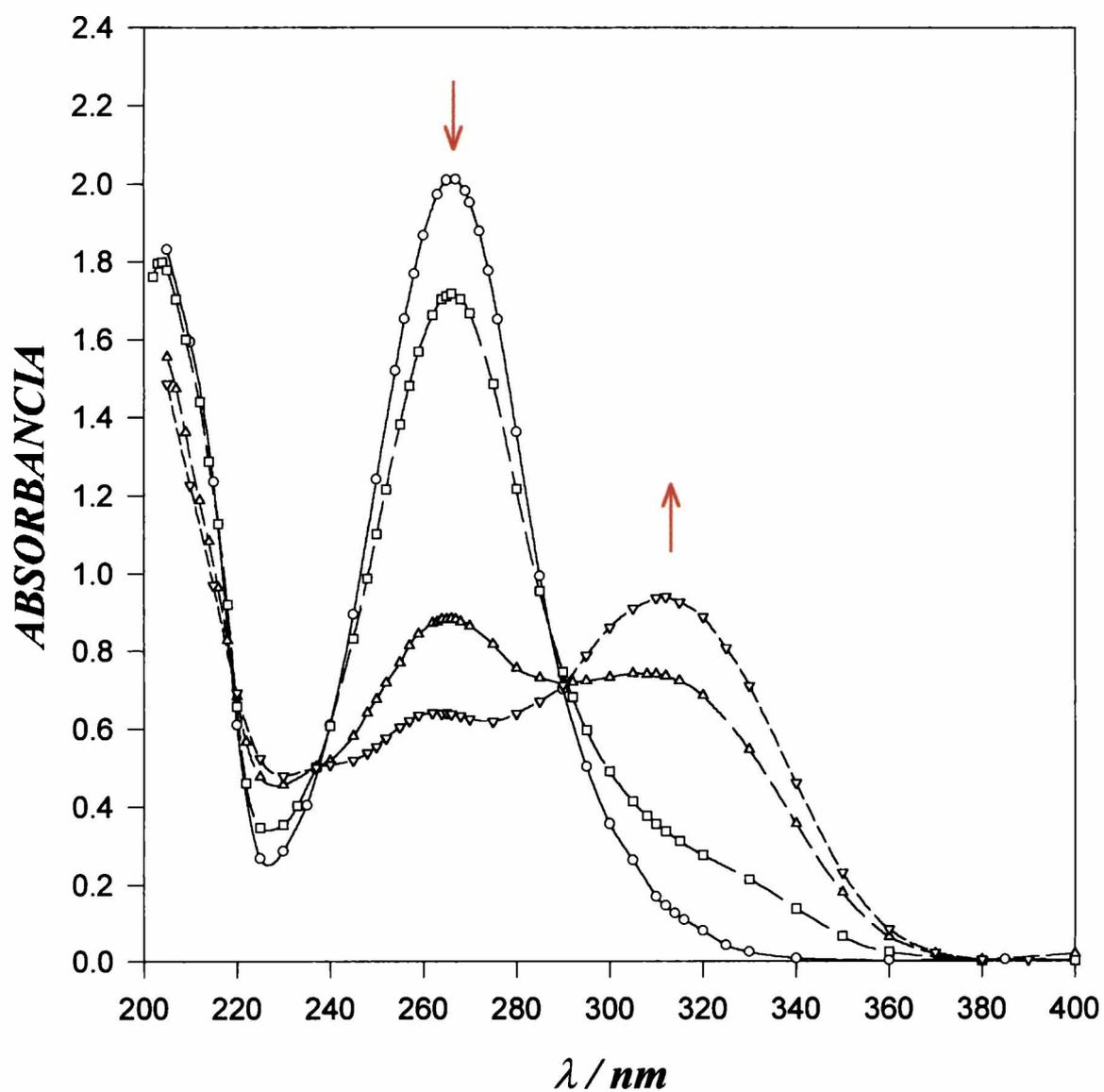


Figura 8.1.5: Espectro *uv-vis* de TMP en EtOH - ACN a diferentes tiempos. [TMP] =  $13,27 \cdot 10^{-5}$  M. [EtOH] = 0,953 M. [TFA]/[TMP] = 10. T = 25,0 °C. Solución patrón de TMP preparada en EtOH. -o-: t = 0 h.; -□-: t = 1 h.; -Δ-: t = 25 h.; -∇-: t = 169 h.



8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

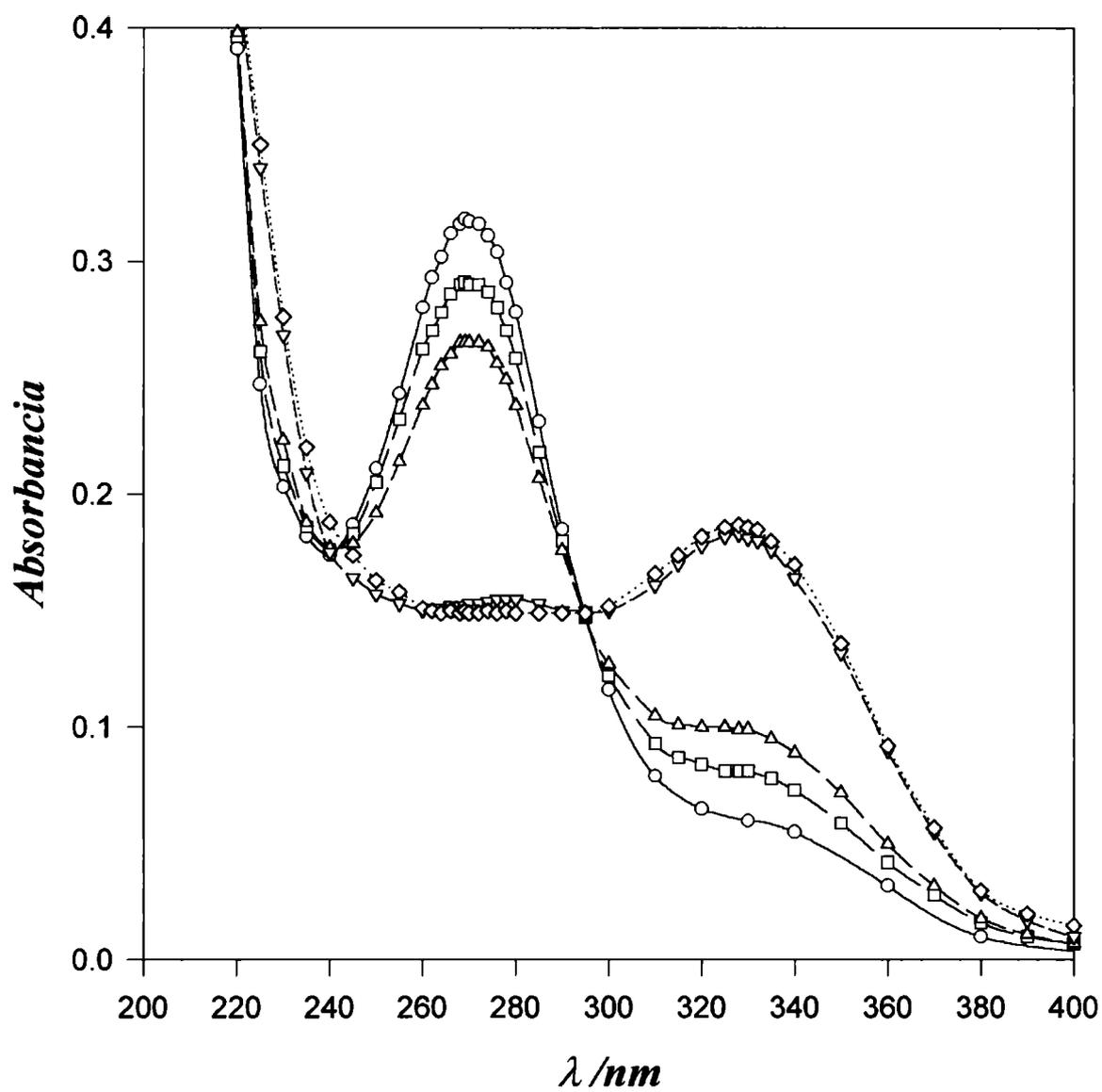
Figura 8.1.6: Espectro *uv-vis* de una solución de TMP en EtOH/TFA evaporada y redisuelta en 3 ml de ACN/TFA. [TMP]  $\approx 15,57 \cdot 10^{-5}$  M. [TFA] / [TMP]  $\approx 8$ . T = 25,0 °C. -o-: t = 0; -□-: t = 70 min.; -Δ-: t = 8 h.; -∇-: t = 23 h.



*8- Mezclas de solventes prótico-aprótico*

**Figura 8.1.7:** Espectro *uv-vis* de una solución de TPP en iPrOH evaporada y redisuelta en 3 ml de ACN. [TPP]  $\approx 2,15 \cdot 10^{-5}$  M. T = 25,0 °C.

-○-: t = 45 min.; -□-: t = 75 min.; -Δ-: t = 2 h.; -∇-: t = 17 h.; -◇-: t = 93 h..



### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

Como se informó previamente, la utilización de esta técnica espectrofotométrica (*uv-vis*) permitió seguir la reacción de adición correspondiente a cada sistema investigado.

La aplicación de un tratamiento tipo “Benesi-Hildebrand” (ecuaciones 10 y 11, sección 3.6-) permitió evaluar las constantes de equilibrio,  $K_T^{ROH}$ , y los coeficientes de extinción molar de las tiadiazolinas formadas,  $\varepsilon_{B-H}$  (en el máximo de su banda de absorción,  $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_{max}}$ ), a 25,0 °C. Estos valores fueron calculados de la pendiente y la ordenada en el origen obtenidas del ajuste por cuadrados mínimos lineales de la dependencia entre la relación  $\frac{[ROH]_0 \times [T]_0}{A_{T.ROH}^{\lambda_2}}$  y la concentración de alcohol  $[ROH]_0$  (ver sección 3.6-, pág. 56).

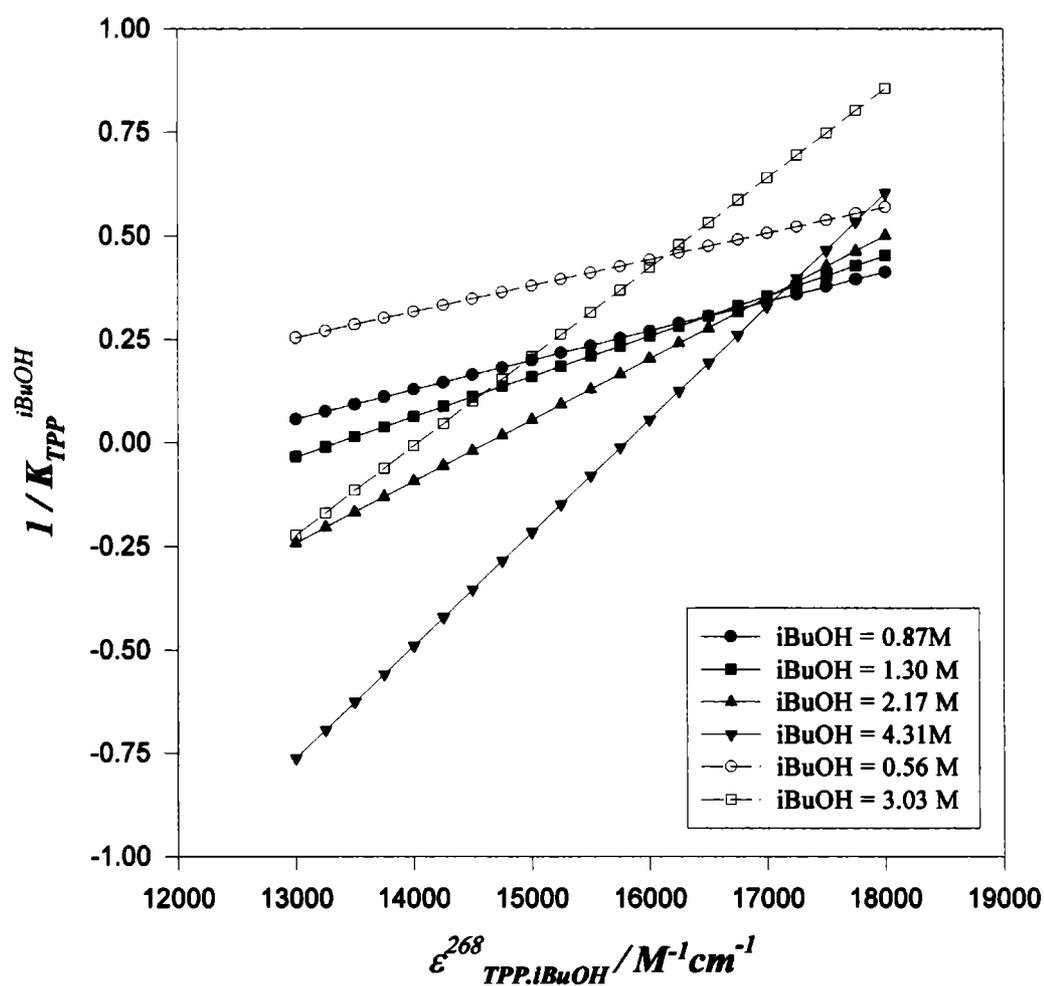
Las longitudes de onda seleccionadas para medir las absorbancias de equilibrio fueron las correspondientes a los máximos de absorción en los solventes ACN y ROH puros;  $\lambda_1$ : 328 nm para **TPP** y 312 nm para **TMP**, y  $\lambda_2$ : 268 nm para **TPP.ROH** y 265 nm para **TMP.ROH**. En nuestras condiciones experimentales la concentración del nucleófilo permanece prácticamente constante ( $[ROH]_t = [ROH]_0$ ) puesto que fue siempre mucho mayor que la concentración de  $[T]_0$ .

Para minimizar errores, las concentraciones de ROH fueron elegidas de modo de respetar el criterio de Person [2] (ver sección 3.6-, pág. 58). Además, la coherencia de los datos experimentales obtenidos (ver sección 3-, pág. 57) se controló aplicando el método de análisis propuesto por Rose y Drago [3]. En la figura 8.1.8 se ejemplifica su utilidad para el sistema **TPP** - *i*BuOH. En este caso, el empleo del procedimiento resultó en la eliminación de dos puntos experimentales ( $[iBuOH] = 0,56$  y  $3,03$  M).

En las Tablas 8.1.4 y 8.1.5 se detallan las condiciones experimentales y los valores de  $K_T^{ROH}$  y  $\varepsilon_{B-H}$  ( $\varepsilon_{T.ROH}^{\lambda_{max}}$ ) calculados para los sistemas **TPP** - ROH - ACN y **TMP** - ROH - ACN, respectivamente. Antes de analizar los resultados presentados en estas tablas se describen a continuación algunos comentarios respecto al efecto del contenido de agua residual del solvente.

## 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

Figura 8.1.8: Aplicación del método de Rose y Drago a soluciones equilibradas del compuesto TPP en mezclas iBuOH - ACN de diferentes concentraciones.



### Efectos del contenido de agua residual del solvente

- Efecto sobre el sustrato TMP

Las medidas experimentales de los equilibrios de adición en los que el sustrato era el TMP presentaron una complicación adicional. En la sección 6- “Estudios en solución de solventes apróticos”, se informó que las soluciones de TMP en ACN no son estables. Aún

## 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

cuando el ACN fuese muy cuidadosamente secado (en este caso el espectro resultó estable algunas horas) se produjo una lenta reacción de dimerización catalizada por el agua residual. En las medidas de las constantes de equilibrio esta inestabilidad constituyó un problema especialmente serio en aquellas determinaciones experimentales en las que la relación molar [ROH] / [ACN] fue baja. En estos casos la velocidad de equilibración es baja a causa de la pequeña concentración de alcohol, lo que da tiempo a la reacción competitiva catalizada por el agua residual. Como se ha descrito en la sección 6.2-, el agregado de TFA evita este proceso de dimerización. Consecuentemente, las determinaciones en las mezclas ROH - ACN fueron realizadas en presencia de TFA (ver más abajo).

- Efecto sobre la cinética de la reacción de adición

Los cambios espectroscópicos fueron seguidos a lo largo del tiempo hasta alcanzar el equilibrio de la reacción de adición. En muchos casos este seguimiento se realizó en forma suficientemente continua y detallada como para ser usado en un estudio cinético de la reacción.

La ecuación de velocidad (27) sería la indicada [4] si la reacción de la ecuación (12) representara el mecanismo de la reacción:

$$\ln \frac{A_0^\lambda - A_\infty^\lambda}{A_t^\lambda - A_\infty^\lambda} = (k_{\text{dir}} \cdot [\text{ROH}] + k_{\text{inv}}) \cdot t = \mathbf{k_{obs}} \cdot t \quad (27)$$

siendo  $A_0^\lambda$ ,  $A_\infty^\lambda$  y  $A_t^\lambda$  las absorbancias experimentales a la longitud de onda  $\lambda$  al tiempo inicial, tiempo de equilibrio y tiempo  $t$ , respectivamente (ver sección 3.5-, pág 50) y  $k_{\text{dir}}$  y  $k_{\text{inv}}$  las constantes de velocidad de las reacciones directa e inversa de la ecuación (12).

Para cada ensayo cinético, se encontró que  $\mathbf{k_{obs}}$  se ajusta a una cinética de pseudo - primer orden. Su valor aumenta con el aumento de la concentración de ROH sin embargo, la dependencia no es lineal tal como se deduce de la ecuación (27). Esta característica

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

puede observarse en Tabla 8.1.1, la que contiene valores de **kobs**, para la reacción de adición de nBuOH a TPP y de EtOH a TMP.

**Tabla 8.1.1:** Determinación de la constante de velocidad de pseudo primer orden, **kobs**, para la reacción de adición de nBuOH a TPP y para la reacción de adición de EtOH a TMP en presencia de ácido trifluoroacético. Efecto del cambio en la concentración de alcohol. [TFA]/[TMP] = 0,802 en todos los casos. Los errores indicados son desviaciones estándar.

[TPP]*10 <sup>-5</sup> /M	[nBuOH]/ M	kobs/ h <sup>-1</sup>
10,05	0,488	0,145 ± 0,002
7,346	2,894	0,229 ± 0,002
7,346	2,894	0,234 ± 0,003
7,346	7,235	0,376 ± 0,001
7,346	9,4055	0,928 ± 0,001
10,05	10,830	1,514 ± 0,004
[TMP]*10 <sup>-5</sup> /M	[EtOH]/ M	kobs / h <sup>-1</sup>
15,69	1,604	0,067 ± 0,001
12,79	2,669	0,117 ± 0,007
7,792	4,947	0,408 ± 0,002
7,851	6,596	1,39 ± 0,06
8,375	13,192	4,82 ± 0,25

Como otra de las posibles causas de este aumento puede ser el contenido residual de agua en los solventes empleados, se consideró necesario estudiar su efecto sobre el valor de **kobs**. A tal fin, se prepararon soluciones con iguales concentraciones de TPP y de ROH

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

pero con diferente contenido o actividad de agua residual. Además del empleo de ACN conteniendo 350 y 50 ppm promedio de agua, se disminuyó la actividad del agua por agregado de TFA o sales de  $\text{Li}^+$ .

Todas las experiencias ajustaron a una cinética de pseudo - primer orden no obstante, los resultados presentados en la Tabla 8.1.2 indican una fuerte dependencia de las  $k_{\text{obs}}$  con el contenido residual de agua. Una comparación entre la primera y las tres últimas filas de la Tabla 8.1.2 muestra que un contenido de agua de 350 ppm en el ACN resulta en un valor de  $k_{\text{obs}}$  ca 40 veces mayor que el mínimo alcanzado cuando la concentración de agua o su actividad se reduce.

**Tabla 8.1.2:** Constante de velocidad de pseudo primer orden,  $k_{\text{obs}}$ , para la reacción de adición de EtOH a TPP, en solución de ACN con diferentes contenidos o actividad de agua residual.  $[\text{EtOH}] = 6,50 \text{ M}$ ;  $[\text{TPP}] = 8,94 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ . El contenido del agua del ACN se midió (titulación por Karl-Fischer) después de los siguientes pretratamientos: (a) = destilación fraccionada sobre  $\text{H}_2\text{Ca}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ ; (b) = destilación fraccionada sobre  $\text{H}_2\text{Ca}$  en atmósfera de  $\text{N}_2$ , seguido por secado con tamiz molecular 4 Å.

Contenido de agua del ACN / ppm	[TFA] / [TPP]	[LiClO <sub>4</sub> ]/M	$k_{\text{obs}} / \text{h}^{-1}$
350 (a)	—	—	$7,8 \pm 0,2$
50 (b)	—	—	$2,48 \pm 0,04$
350 (a)	3,02	—	$0,99 \pm 0,01$
50 (b)	3,02	—	$0,20 \pm 0,01$
350 (a)	100	—	$0,19 \pm 0,01$
350 (a)	—	0,107	$0,20 \pm 0,01$

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

El agua actúa como un nucleófilo que compite con los alcoholes y tanto la adición de alcoholes como la de agua produce, al menos inicialmente, tiadiazolinas que absorben en la misma región del espectro (ver sección 7-). De este modo, la velocidad observada corresponde a la suma de las velocidades de ambas reacciones de adición. Además, los resultados experimentales indican que la adición de agua es más rápida que la de los alcoholes.

La disminución en el valor de **kobs** es consecuencia de la disminución de la actividad del agua por protonación (adición de TFA) o por complejación (adición de Li<sup>+</sup>) descartándose que esta reducción sea el resultado de interacciones específicas entre el sustrato y el ácido.

Asimismo, se observa en la cuarta y quinta fila de la Tabla 8.1.2 y en la Tabla 8.1.3 que **kobs** no cambia al variar la relación molar [TFA]/[T] entre un cierto mínimo y el máximo agregado de ácido empleado experimentalmente. Por consiguiente, se desechan posibles interacciones entre el ROH y el ácido que afecten a la reacción de adición.

**Tabla 8.1.3:** Constante de velocidad de pseudo primer orden, **kobs**, para la reacción de adición de EtOH a TMP, en solución de ACN con diferentes concentraciones de ácido trifluoroacético. [EtOH] = 2,669 M; T = 25.0 °C. ACN purificado por el procedimiento (b).

[TMP] /M 10 <sup>4</sup>	[TFA]/ [TMP]	kobs / h <sup>-1</sup>
1,279	0,802	0,117 ± 0,007
1,559	11,26	0,119 ± 0,007
1,547	123,3	0,118 ± 0,003
1,313	130,6	0,116 ± 0,007

## 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

- Efecto sobre la constante de equilibrio de la reacción de adición

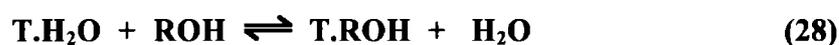
A fin de evitar la reacción de dimerización de **TMP**, la evaluación de la constante de equilibrio de los sistemas **TMP** - ROH - ACN se realizó en presencia de ácido trifluoracético y en todos estos casos resultó adecuado el empleo de una relación  $[TFA]/[TMP] = 0,8$ .

Previamente, fue necesario estudiar si estas constantes resultaban influidas por el agregado del ácido. A tal fin, se realizaron experiencias para **TPP** - EtOH - ACN en presencia de diferentes concentraciones de TFA ( $[TFA]/[TPP]$  entre 0,1 y 10) aplicando el método de Benesi - Hildebrand. Por otra parte, se realizó una experiencia de control para **TMP** usando un solvente mezcla EtOH - ACN cuidadosamente secado ( $[TMP]_0 = 14,447 \cdot 10^{-4}$  M y  $[EtOH] = 1,668$  M). A partir de las absorbancias de equilibrio  $A^{265} = 1,651$  y  $A^{312} = 0,275$  y con los coeficientes de **TMP** a  $\lambda = 265$  nm y 312 nm ( $3005$  y  $6088 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) determinados en solución de ACN se calcularon las concentraciones de equilibrio de **TMP** y **TMP.EtOH** y así, su constante de equilibrio.

Los valores de  $K_T^{EtOH}$  ( $3,6 \pm 0,5$  y  $1,4 \text{ M}^{-1}$  para **TPP** y **TMP**, respectivamente) y de  $\epsilon^{268}_{\text{TPP.EtOH}}$  ( $15,5 \pm 0,1$ ) $10^3 \text{ M}^{-1}$  concuerdan, dentro del error experimental, con los valores presentados en las Tablas 8.1.4 y 8.1.5.

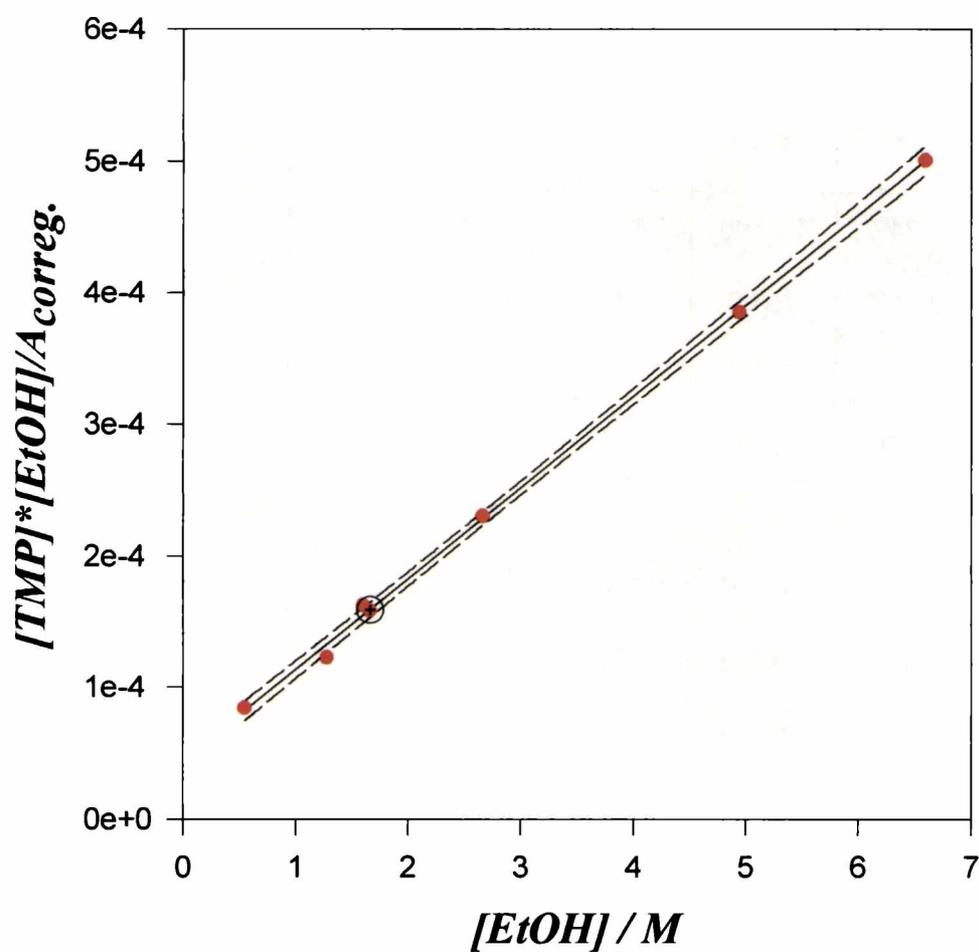
En la figura 8.1.9 se presenta el gráfico tipo Benesi-Hildebrand para el sistema **TMP** - EtOH - ACN en presencia de TFA y el correspondiente resultado para el ensayo sin TFA.

Estos resultados son razonables porque la relación  $[ROH]/[H_2O]$  es *ca*  $10^5$ - $10^6$  y consecuentemente la reacción de interconversión (ecuación 28) debe estar prácticamente desplazada hacia la derecha.



8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

Figura 8.1.9: Gráfico tipo “Benesi-Hildebrand” para TMP en mezclas EtOH - ACN en presencia de ácido trifluoroacético. -⊕-: ensayo sin TFA;  $[TMP]_0 = 1,447 \cdot 10^{-4}$  M;  $[EtOH] = 1,668$  M. -●- : puntos experimentales con  $[TFA]/[TMP] = 0,8$  (ver Tabla 8.1.5)



**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.1.4:** Resultados espectrofotométricos para los sistemas TPP - ROH - ACN. Valores calculados para la constante de equilibrio ( $K_T^{ROH}$ ) y el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon_{B-H}$ ) del producto de adición TPP.ROH.  $\epsilon_{grav}$  es el coeficiente de extinción molar medido experimentalmente en el alcohol puro. Los errores indicados son desviaciones estándar obtenidos con las ecuaciones 14 y 15 (ver pág. 59).

Alcohol (ROH)	[ROH] $\wedge$ M	[TPP] $\phi$ / Mx10 <sup>5</sup>	A <sup>268</sup>	A <sup>328</sup>	$\epsilon_{B-H}$ 10 <sup>3</sup> / M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon_{grav}$ 10 <sup>3</sup> / M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$K_T^{ROH}$ / M <sup>-1</sup>
<b>MeOH</b>	0,247	11,500	1,130	0,523			
	0,247	7,700	0,733	0,343			
	0,619	7,700	0,950	0,191			
	1,240	7,700	1,070	0,113	<b>16,2 <math>\pm</math> 0,2</b>	<b>15,6 <math>\pm</math> 0,5</b>	<b>3,6 <math>\pm</math> 0,1</b>
<b>EtOH<sup>III</sup></b>					<b>16,8 <math>\pm</math> 0,3</b>	<b>16,4 <math>\pm</math> 0,8</b>	<b>3,3 <math>\pm</math> 0,2</b>
<b>nPrOH</b>	0,4276	10,503	1,114	0,338			
	0,5365	10,251	1,021	0,275			
	1,005	10,251	1,228	0,180			
	2,011	10,251	1,319	0,109	<b>14,1 <math>\pm</math> 0,6</b>	<b>15,1 <math>\pm</math> 0,4</b>	<b>3,7 <math>\pm</math> 0,8</b>
<b>nBuOH</b>	0,488	10,048	1,255	0,294			
	0,500	10,251	1,268	0,330			
	0,985	10,251	1,329	0,190			
	2,089	9,583	1,447	0,105			
	2,894	7,3462	1,140	0,056	<b>16,4 <math>\pm</math> 0,1</b>	<b>16,8 <math>\pm</math> 0,4</b>	<b>3,6 <math>\pm</math> 0,8</b>

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.1.4:** Continuación

Alcohol (ROH)	[ROH]/ M	[TPP] <sub>0</sub> / Mx10 <sup>5</sup>	A <sup>268</sup>	A <sup>328</sup>	$\epsilon_{B-H} 10^3 /$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon_{grav} 10^3 /$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$K_T^{ROH} /$ M <sup>-1</sup>
<b>iBuOH</b>	0,869	10,815	1,392	0,160			
	1,304	10,815	1,507	0,136			
	2,173	10,815	1,614	0,070			
	4,311	10,815	1,728	0,043	<b>17,1 ± 0,1</b>	<b>17,5 ± 0,3</b>	<b>2,8 ± 0,1</b>
<b>iPrOH</b>	0,524	12,536	0,711	1,005			
	1,204	11,368	0,846	0,798			
	1,047	11,385	0,817	0,759			
	2,042	11,379	1,082	0,564			
	3,011	11,376	1,116	0,444			
	4,394	11,334	1,261	0,337			
	8,116	8,871	1,212	0,101	<b>19,9 ± 1,3</b>	<b>16,0 ± 0,3</b>	<b>0,24 ± 0,03</b>
<b>sBuOH</b>	0,607	12,593	0,682	0,783			
	0,868	12,593	0,789	0,756			
	1,302	12,593	0,895	0,682			
	2,603	12,593	1,217	0,455	<b>22,2 ± 2,8</b>	<b>15,9 ± 0,3</b>	<b>0,21 ± 0,04</b>

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.1.5:** Resultados espectrofotométricos para los sistemas TMP - ROH - ACN. Valores calculados para la constante de equilibrio ( $K_T^{ROH}$ ) y el coeficiente de extinción molar ( $\epsilon_{B-H}$ ) del producto de adición TMP.ROH.  $\epsilon_{grav}$  es el coeficiente de extinción molar medido experimentalmente en el alcohol puro. Los errores indicados son desviaciones estándar obtenidos con las ecuaciones 14 y 15 (ver pág. 59).  $[TFA]/[TMP] = 0,802$  en todas las experiencias (ver texto).

Alcohol (ROH)	[ROH]/ M	[TMP] <sub>0</sub> / Mx10 <sup>5</sup>	A <sup>265</sup>	A <sup>312</sup>	$\epsilon_{B-H} 10^3 / M^{-1}cm^{-1}$	$\epsilon_{grav} 10^3 / M^{-1}cm^{-1}$	$K_T^{ROH} / M^{-1}$
<b>EtOH</b>	0,549	15,410	1,278	0,558			
	1,282	14,956	1,770	0,431			
	1,604	15,692	1,710	0,336			
	1,665	14,470	1,651	0,275			
	2,669	12,789	1,589	0,219			
	4,947	7,792	1,048	0,097			
	6,596	7,851	1,077	0,088	<b>14,5 ± 0,1</b>	<b>14,7 ± 0,2</b>	<b>1,6 ± 0,2</b>
<b>nPrOH</b>	0,196	14,27	0,895	0,747			
	0,659	14,07	1,444	0,488			
	1,556	13,99	1,697	0,288			
	1,887	14,13	1,837	0,252			
	2,489	14,07	1,788	0,213	<b>15,9 ± 0,4</b>	<b>14,5 ± 0,3</b>	<b>1,6 ± 0,2</b>

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.1.5:** Continuación

Alcohol (ROH)	[ROH]/ M	[TMP] <sub>0</sub> / Mx10 <sup>5</sup>	A <sup>265</sup>	A <sup>312</sup>	$\epsilon_{B-H} 10^3 /$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\epsilon_{grav} 10^3 /$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$K_T^{ROH} /$ M <sup>-1</sup>
<b>nBuOH</b>	0,222	14,07	0,951	0,690			
	0,557	14,07	1,388	0,478			
	1,035	14,07	1,610	0,339			
	1,402	14,07	1,810	0,301			
	1,865	14,07	1,880	0,242	<b>16,7 ± 0,5</b>	<b>14,1 ± 0,2</b>	<b>1,6 ± 0,1</b>
<b>iBuOH</b>	0,226	14,07	0,885	0,767			
	0,542	14,07	1,251	0,536			
	0,979	14,07	1,456	0,381			
	1,462	14,07	1,643	0,301			
	1,859	14,07	1,715	0,267,	<b>15,7 ± 0,5</b>		<b>1,4 ± 0,1</b>
<b>iPrOH</b>	0,836	19,00	0,848	1,074			
	2,158	19,79	1,258	1,069			
	3,000	17,04	1,137	0,731			
	5,096	19,79	1,827	0,770			
	7,450	19,79	2,140	0,566	<b>24,0 ± 3,3</b>	<b>14,0 ± 0,3</b>	<b>0,09 ± 0,02</b>
<b>sBuOH</b>	1,425	17,04	0,834	0,949			
	1,955	19,80	1,062	1,116			
	2,858	19,80	1,251	1,050			
	4,919	17,04	1,227	0,648	<b>14,7 ± 2,7</b>		<b>0,12 ± 0,03</b>

## *Discusión*

### *Monoadición y dependencia de la reacción con el grado de saturación del heterociclo*

La naturaleza lineal de los gráficos Benesi-Hildebrand condice con una estequiometría 1:1 para la reacción de adición a **TPP** y **TMP** de todos los alcoholes reactivos. Cabe recordar que la monoadición fue una de las premisas en la deducción de la ecuación 11 (sección 3.6-).

Aunque estos sustratos presentan dos sitios reactivos similares (o idénticos, en el caso de **TPP**), la adición de una molécula del nucleófilo disminuye la reactividad del sitio remanente de reacción. No se observó adición de nucleófilos (ROH) a las tiadiazolinas **TH<sub>2</sub>** y **TNMe**, las cuales son estructuralmente similares a las tiadiazolinas **T.ROH**.

La disminución de la reactividad después de la primera adición fue recientemente observada y usada para obtener selectivamente productos de monoadición de **TPP** con reactivos de Grignard [5]. Este comportamiento fue calificado como “una característica interesante” pero no se realizaron comentarios sobre su causa.

La monoadición está apoyada experimentalmente por todas las técnicas empleadas, como ha sido descrito en cada caso (sección 4.2- “Espectroscopía infrarroja” y sección 7.2- “Características de los espectros de <sup>1</sup>H-rmn y <sup>13</sup>C-rmn de **TMM** y **TMP** en alcoholes”)

De acuerdo a los estudios estructurales de estas moléculas (ver sección 4.1-), el impedimento estérico mutuo entre los sustituyentes fenilo en **TPP** causa su rotación fuera del plano del heterociclo, llevándolos a formar ángulos diedros fenilo - heterociclo de aproximadamente 43°. La interacción entre los sustituyentes metilo y fenilo en **TMP** tiene efectos similares y el ángulo diedro fenilo - heterociclo es de aproximadamente 41°. Como resultado la interacción entre el(los) fenilo(s) y la(s) doble(s) unión(es) C=N es pequeña.

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

Una vez ocurrida la monoación, debido al cambio de hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  implicado para el átomo de carbono del heterocíclico que se ha unido al nucleófilo, el sustituyente fenilo correspondiente resulta desplazado lateralmente y el fenilo sobre el otro carbono puede rotar y colocarse en forma coplanar con el heterociclo y, por lo tanto acoplarse resonantemente con la unión C=N correspondiente. Como resultado el grupo Ph-C=N- se convierte en una imina aromática típica (coplanar y comparativamente menos reactiva).

La estructura de los compuestos tiadiazolínicos TH<sub>2</sub> y TNMe (ver sección 4.1-) confirma esta descripción, ya que los ángulos diedros fenilo - heterociclo para el "lado"  $sp^2$  son 7,6° y 10,7°, respectivamente.

Por otra parte, en las tiadiazolinas resultantes de la monoación, el efecto electrón atrayente del grupo >SO<sub>2</sub> se encuentra atenuado y el doble enlace C=N resulta más estable frente al ataque de reactivos nucleofílicos. Esto puede también relacionarse con la mayor dificultad (potenciales más negativos) de electroreducción encontrada para los compuestos tipo "tiadiazolinas 1,1- dióxidos" (consultar sección 2-, pág. 25 y sección 7.3-) respecto de los compuestos tipo "tiadiazoles 1,1- dióxidos" (consultar sección 2-, pág. 24 y sección 6.3-)

### Dependencia de la constante de equilibrio con la estructura del nucleófilo y del sustrato

La influencia de la estructura del sustrato y de la naturaleza del nucleófilo sobre los valores de  $K_T^{ROH}$  presentados en las Tablas 8.1.4 y 8.1.5 se discutirá junto con los valores de las mismas determinadas por medio de la técnica de voltamperometría cíclica (ver más abajo).

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

#### Coeficientes de extinción calculados vs experimentales de las 4- alcoxi tiadiazolinas 1,1- dióxido (T.ROH)

En las Tablas 8.1.4 y 8.1.5 se presentan los  $\epsilon_{\text{T.ROH}}^{\lambda_{\text{max}}}$  calculados por el método de Benesi-Hildebrand ( $\epsilon_{\text{B-H}}$ ) y los gravimétricos ( $\epsilon_{\text{grav}}$ ).

Las diferencias entre ellos resultan significativas ( $\epsilon_{\text{grav}}$  menor) para los sistemas con constantes de equilibrio pequeñas. O sea, cuando la suposición realizada al determinar los  $\epsilon_{\text{grav}}$  de que el sustrato se encuentra totalmente en su forma tiadiazolina en el alcohol puro, no es correcta. En la presentación de los resultados experimentales obtenidos se informó la comprobación de la existencia de TPP sin reaccionar en el alcohol iPrOH mediante esta técnica espectrofotométrica. Así, el  $\epsilon_{\text{grav}}$  es un coeficiente de extinción molar aparente. Los resultados presentados en la Tabla 8.1.6 y calculados con la ecuación (29) obtenida a partir de las expresiones analíticas siguientes, confirman esta conjetura:

$$A_{\text{exp}}^{\lambda} = \epsilon_{\text{T.ROH}}^{\lambda} [\text{T.ROH}] + \epsilon_{\text{T}}^{\lambda} [\text{T}]$$

$$A_{\text{exp}}^{\lambda} = \epsilon_{\text{T.ROH(aparente)}}^{\lambda} [\text{T}]_{\text{grav}}$$

Considerando las siguientes condiciones:

$$[\text{T}]_{\text{grav}} = [\text{T}]_{\text{equil}} + [\text{T.ROH}]_{\text{equil}} \quad \text{y} \quad K_{\text{T}}^{\text{ROH}} = \frac{[\text{T.ROH}]_{\text{equil}}}{[\text{T}]_{\text{equil}} \times [\text{ROH}]}$$

se obtiene:

$$\epsilon_{\text{T.ROH(aparente)}}^{\lambda} = \frac{\epsilon_{\text{T.ROH}}^{\lambda} \cdot [\text{ROH}] \cdot K_{\text{T}}^{\text{ROH}} + \epsilon_{\text{T}}^{\lambda}}{1 + [\text{ROH}] \cdot K_{\text{T}}^{\text{ROH}}} \quad (29)$$

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

**Tabla 8.1.6:** Coeficiente de extinción molar aparente en el máximo de absorción para **TPP** y **TMP** en solución de alcoholes secundarios puros, calculados con la ecuación (29)  $\epsilon_{\text{TMP}}^{265} = 3005 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  y  $\epsilon_{\text{TPP}}^{268} = 4032 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  empleados son los coeficientes de extinción de **T** obtenidos en solución de ACN.

Sustrato	ROH	[ROH] / M	$K_{\text{T}}^{\text{ROH}}$	$\epsilon_{\text{B-H}} /$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{\text{T.ROH}}^{\lambda}(\text{aparente})$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$\epsilon_{\text{grav}} /$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
TPP	iPrOH	13.09	0.26	19948	15800	15998 ± 234
TMP	iPrOH	13.09	0.09	24033	14360	13960 ± 288
TPP	sBuOH	10.85	0.21	22200	16658	15903 ± 272

## 8.2- Comportamiento voltamperométrico de TPP y TMP en solventes mezclas de alcoholes - acetonitrilo

### *Resultados experimentales*

La reacción de adición nucleofílica (ecuación 12) puede también observarse por medio de los cambios en el voltamperograma de soluciones de **TPP** ó **TMP** en solución de ACN a las que se le agrega el nucleófilo alcohol.

El agregado se realizó de manera de mantener constante la concentración del electrolito soporte y de obtener una determinada relación molar  $R = [\text{ROH}] / [\text{ACN}]$  en el solvente mezcla.

Los cambios voltamperométricos observados son:

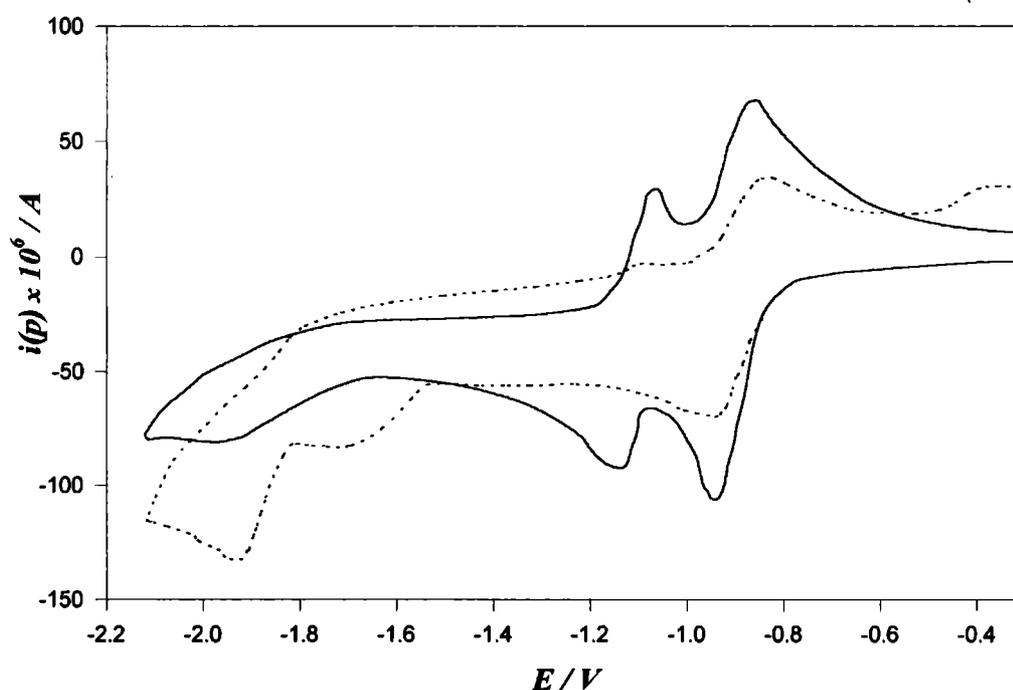
- Inicialmente y aún después del agregado del alcohol, el voltamperograma presenta dos señales reversibles correspondientes a las cuplas  $\text{T}/\text{T}^{\cdot-}$  (pico I) y  $\text{T}^{\cdot-}/\text{T}^{2-}$  (pico II).

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

- Se observa la aparición y aumento de intensidad de un nuevo pico (IVc) mientras que el pico IIc disminuye de intensidad hasta desaparecer. El pico Ic se desplaza levemente hacia potenciales menores.
- Cuando el pico IIc desaparece, aparece un nuevo pico (IIIc) a un potencial entre el IIc y IVc. La intensidad de corriente del pico Ic disminuye lentamente
- La velocidad del cambio aumenta con el aumento de R.
- Finalmente se alcanza un voltamperograma de equilibrio.

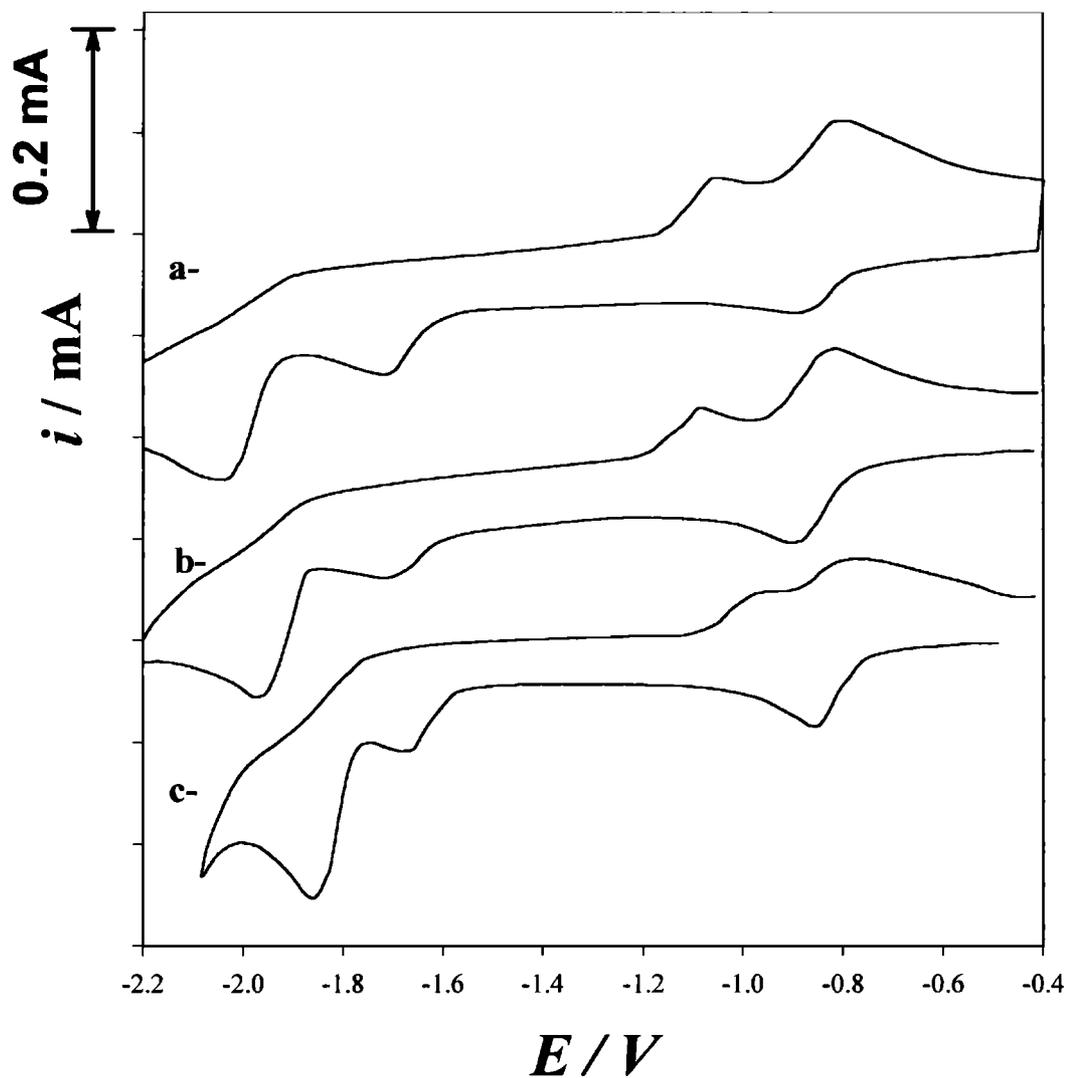
En la figura 8.2.1 se presentan los cambios observados en función del tiempo para el sistema TMP - EtOH - ACN. Por otra parte, en la figura 8.2.2 se muestran algunos ejemplos típicos de voltamperogramas de equilibrio para algunos sistemas TPP - ROH - ACN.

**Figura 8.2.1:** Voltamperogramas en función del tiempo para el sistema TMP - EtOH - ACN. [TMP] = 3,65 mM; [EtOH] = 7.5 %. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M; (—): 15 min. después del agregado de EtOH; (-----): voltamperograma de equilibrio, 10 días después del agregado de EtOH.



### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

**Figura 8.2.2:** Voltamperogramas de equilibrio para diferentes sistemas TPP - ROH - ACN. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia: Ag<sup>+</sup> (0,1 M ACN/ Ag<sup>0</sup>). Velocidad de barrido: 0,2 V.seg<sup>-1</sup>. [TPP] = 1,42 mM; a-: [nBuOH] = 1,49 M; b-: [Etglicol] = 2,2 M; c-: [alil-OH] = 2,66 M.



## 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

En los voltamperogramas de equilibrio se observa que

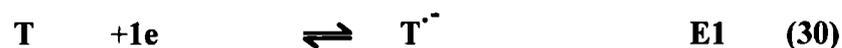
- La intensidad relativa del pico IIIc vs la intensidad del pico Ic aumenta con el aumento de la concentración molar de alcohol en la mezcla.
- Los potenciales de pico de las correspondientes tiadiazolinas **T.ROH** (IIIc y IVc) dependen del sustrato y de la naturaleza y concentración de alcohol.

Este comportamiento resultó similar con todos los alcoholes investigados, excepto con el tBuOH.

- En mezclas tBuOH - ACN, los voltamperogramas presentaron los picos Ic y IIc y no experimentaron cambios en función del tiempo.

Los resultados experimentales concuerdan con el mecanismo propuesto [5] que se explica a continuación:

- El hecho de que el agregado del alcohol no tenga efectos inmediatos en los picos correspondientes a la reducción de **T** y de **T<sup>•-</sup>** permite postular que el **T<sup>•-</sup>** formado en el pico Ic sólo es capaz de extraer protones (en la escala de tiempo de la *vc*) del **T.ROH**, una vez que éste se ha formado, y no del alcohol, un ácido mucho más débil. Las reacciones asociadas con este pico, una vez que se ha formado **T.ROH**, resultan:



Así, el pico Ic corresponde a un mecanismo ECE conforme con el corrimiento de éste a potenciales menores.

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

- La desaparición del pico IIc está asociada con una concentración de **T.ROH** suficientemente alta como para consumir todo el radical anión  $T^{\cdot-}$  formado. En esta condición, la intensidad de corriente del pico Ic es proporcional a  $2[T]$  con las suposiciones que C1 es muy rápida y E3 es anódica respecto a E1.
- En el pico IVc se produciría la electroreducción de las especies  $TH^{\cdot-}$  y  $T.RO^{\cdot-}$  generados en el pico Ic.
- Por otra parte, el pico IIIc aparece sólo después que **T.ROH** se ha formado en cantidad suficiente como para no ser consumido totalmente en la reacción C1. Los procesos involucrados en este pico son semejantes al mecanismo de reducción postulado para los sustratos en solución del alcohol puro (ver sección 7.3-):



Así, la reacción global para el pico IIIc resulta:  $2T.ROH + 2e \rightleftharpoons TH^{\cdot-} + T.RO^{\cdot-} + ROH$  y la intensidad de corriente de éste es proporcional a la concentración de equilibrio de **T.ROH** menos la pérdida causada por la reacción C1.

A partir del mecanismo electroquímico planteado las relaciones de proporcionalidad entre las concentraciones de **T** y **T.ROH** en el equilibrio resultan:

$$i(Ic) \cdot v^{-0.5} \propto 2 \times [T]$$

$$i(IIIc) \cdot v^{-0.5} \propto [T.ROH] - [T]$$

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

Así, la constante de equilibrio,  $K_T^{ROH}$ , de cada sistema T - ROH puede calcularse a partir de una función (ecuación 36) que tiene en cuenta las intensidades relativas de esos picos y la velocidad de barrido ( $v$ ).

$$K_T^{ROH} \cdot [ROH]_0 = \frac{2 \times \left\{ i(IIIc) v^{1/2} + i(Ic) / 2 \times v^{1/2} \right\}}{i(Ic) / v^{1/2}} \quad (36)$$

Esta ecuación es válida cuando  $[T \cdot ROH] > [T]$  de manera tal que la especie  $T \cdot ROH$  no sea totalmente consumida en el pico Ic. De no ser así, no podría observarse el pico IIIc. Por otra parte, con dicha ecuación se evita corregir las intensidades de corriente por cambios en la viscosidad de las soluciones.

En las Tablas 8.2.1 y 8.2.2 se presentan los valores de  $i(Ic) \cdot v^{-0.5}$  y  $i(IIIc) \cdot v^{-0.5}$  para cada sistema T - ROH - ACN. Estos fueron calculados a partir de la regresión lineal entre los valores experimentales de intensidades de corriente de los picos Ic y IIIc y las velocidades de barrido aplicadas.

En las Tablas 8.2.3 y 8.2.4 se muestran los valores voltamperométricos de  $K_T^{ROH}$  calculados del ajuste por cuadrados mínimos del término del lado derecho de la ecuación 36 vs  $[ROH]_0$  para los diferentes sistemas estudiados. Los errores son las desviaciones estándar de esos gráficos lineales.

En las figuras 8.2.3 a 8.2.4 se ejemplifica la aplicación del método de cálculo de constantes de equilibrio.

Debe mencionarse que las soluciones de **TMP** en mezclas de ROH - ACN no adquirieron la típica coloración amarilla proveniente de la reacción de dimerización de este compuesto aún en aquellas soluciones en las cuales la concentración de alcohol es relativamente baja respecto al ACN. Por consiguiente, estas determinaciones voltamperométricas se realizaron en ausencia de ácido TFA.

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Determinación de las relaciones  $i(Ic).v^{-0,5}$  y  $i(IIIc).v^{-0,5}$  a partir de las intensidades de corriente de los picos Ic y IIIc medidos voltamperométricamente a cada velocidad de barrido para cada concentración de alcohol empleada en la determinación de la constante de equilibrio de los sistemas TPP - ROH - ACN. Los errores indicados son desviaciones estándar obtenidos de las respectivas regresiones lineales.

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/ $\mu$ A	i(IIIc)/ $\mu$ A	$i(Ic).v^{-0,5} /$ $\mu$ A.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	$i(IIIc).v^{-0,5} /$ $\mu$ A.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>		
<b>nPrOH</b>	3,81	1,520	0,300	59,0	70,0				
			0,200	50,5	55,5				
			0,150	44,0	47,0				
			0,100	36,0	37,5				
			0,050	25,5	24,2				
			0,030	20,5	18,5				
			0,020	17,2	15,5				
			0,010	12,5	10,5				
			0,005	10,0	7,4	105,6 $\pm$ 1,5	131,5 $\pm$ 2,4		
				3,81	2,370	0,300	32,0	90,5	
0,200	27,0	72,0							
0,150	24,0	62,0							
0,100	19,5	49,0							
0,050	14,0	32,0							
0,030	11,0	24,5							
0,020	9,2	19,8							
0,010	7,2	13,8				56,8 $\pm$ 0,9	172,8 $\pm$ 2,4		
3,59	2,940	0,300				20,0	59,7		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH]/ /M	v / V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>nPrOH</b>	3,59	2,940	0,200	18,0	53,7		
			0,150	15,0	47,6		
			0,100	12,2	29,0		
			0,050	9,0	23,9		
			0,030	7,0	16,6	36,0 ± 1,9	123,1 ± 1,3
	3,70	5,760	0,300	12,5	68,75		
			0,200	7,5	60,0		
			0,150	6,2	52,5		
			0,100	5,0	41,0		
			0,050	4,2	24,0		
			0,030	3,5	14,0		
			0,020	3,8	9,5		
			0,010	2,5	5,5	18,7 ± 2,9	152,6 ± 0,7
<b>nBuOH</b>	4,18	1,027	0,300	87,5	100,0		
			0,200	75,5	76,2		
			0,150	67,5	60,0		
			0,100	49,5	55,0		
			0,050	35,5	31,5		
			0,030	29,0	23,0		
			0,020	24,5	20,0		
			0,010	16,0	13,8	163,7 ± 5,7	190,9 ± 8,5

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	$\nu$ / V.seg <sup>-1</sup>	$i(Ic)/\mu A$	$i(IIIc)/\mu A$	$i(Ic).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$
<b>nBuOH</b>	4,00	1,490	0,300	45,0	88,8		
			0,200	38,8	72,5		
			0,150	32,5	64,5		
			0,100	27,0	51,5		
			0,050	19,0	35,0		
			0,030	15,0	28,0		
			0,020	12,2	23,0		
			0,010	8,1	15,0		
			0,005	6,2	9,8	83,3 ± 1,3	165,7 ± 1,9
			<b>nBuOH</b>	4,00	1,790	0,300	31,5
0,200	25,0	61,0					
0,100	20,5	47,5					
0,050	15,5	35,5					
0,030	9,2	23,5				69,2 ± 0,9	178,5 ± 1,0
<b>iBuOH</b>	3,78	2,020	0,300	41,2	76,5		
			0,200	35,0	59,5		
			0,150	31,0	51,0		
			0,100	26,0	41,5		
			0,050	17,8	26,0		
			0,030	14,2	20,2		
			0,020	12,2	17,0		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH]/ M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>iBuOH</b>	3,78	2,020	0,010	8,5	11,2	74,1 ± 1,7	145,0 ± 3,1
	3,59	2,730	0,300	32,0	72,5		
			0,200	28,0	59,5		
			0,150	24,0	52,0		
			0,100	--	41,5		
			0,050	14,0	28,0		
			0,030	10,5	20,0		
			0,020	8,2	18,0		
			0,010	5,8	--		
			0,005	4,2	--	60,5 ± 1,5	138,3 ± 2,6
	3,85	3,520	0,300	22,0	86,0		
			0,200	20,0	68,0		
			0,150	16,0	60,0		
			0,100	13,8	49,0		
			0,050	8,8	33,0		
			0,030	7,2	26,0		
			0,020	6,5	23,0		
			0,010	3,9	14,1		
			0,005	2,8	10,2	41,9 ± 1,5	157,1 ± 2,2

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	v / V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>PhEtOH</b>	3,93	1,720	0,500	42,5	76,0		
			0,300	36,0	60,0		
			0,200	29,0	51,5		
			0,150	25,0	46,5		
			0,100	20,5	37,5		
			0,050	14,5	25,0		
			0,030	11,2	19,5		
			0,020	9,4	15,2		
			0,010	7,0	10,5		
			0,005	5,1	7,4	61,1 ± 1,4	110,0 ± 2,9
	4,07	2,330	0,500	46,2	88,8		
			0,200	29,0	60,0		
			0,150	27,5	50,0		
			0,100	22,0	41,0		
			0,050	14,0	28,0		
			0,030	11,0	21,5		
			0,020	10,0	18,2		
			0,010	7,0	12,8		
			0,005	5,0	--	65,5 ± 1,6	127,4 ± 2,6
				4,11	3,43	0,500	20,0

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	$\nu$ / V.seg <sup>-1</sup>	$i(Ic)/\mu A$	$i(IIIc)/\mu A$	$i(Ic).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$
<b>PhEtOH</b>	4,11	3,43	0,300	17,5	61,0		
			0,200	13,5	49,5		
			0,150	12,0	43,0		
			0,100	9,5	35,5		
			0,050	6,5	24,2		
			0,030	5,2	19,2		
			0,020	4,4	15,5		
			0,010	3,1	11,0		
			0,005	2,3	7,5	$29,3 \pm 0,9$	$113,1 \pm 0,6$
			3,56	6,450	0,300	2,8	18,2
		0,200	2,2	16,5			
		0,150	2,0	14,0			
		0,100	1,8	11,6			
		0,050	1,2	8,3			
		0,030	1,1	6,3	$4,4 \pm 0,1$	$32,9 \pm 1,9$	
<b>iPrOH</b>	3,44	5,730	0,300	47,5	--		
			0,200	39,0	14,5		
			0,150	35,0	11,0		
			0,100	29,0	9,5		
			0,050	20,0	6,0		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	$\nu$ / V.seg <sup>-1</sup>	$i(Ic)/\mu A$	$i(IIIc)/\mu A$	$i(Ic).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	
<b>iPrOH</b>	3,44	5,730	0,030	15,2	--			
			0,020	12,2	2,2			
			0,010	8,2	1,8	87,9 ± 1,7	36,5 ± 2,0	
	4,22	7,520	0,500	--	40,0			
			0,300	59,0	30,5			
			0,200	49,5	--			
			0,150	44,2	--			
			0,100	36,2	15,6			
			0,050	27,0	8,2			
			0,030	20,2	5,5			
			0,020	17,8	4,0			
			0,010	12,4	2,1	104,4 ± 1,9	64,1 ± 1,2	
	4,00	10,02	0,300	34,0	28,5			
			0,200	28,0	21,0			
			0,150	23,5	--			
0,100			19,0	15,0				
0,050			13,0	12,0				
0,030			10,5	9,5	63,9 ± 1,2	48,6 ± 4,1		
<b>sBuOH</b>	3,85	5,930	0,500	--	10,0			
			0,300	63,0	9,0			
			0,200	52,5	6,0			

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>sBuOH</b>	3,85	5,930	0,150	44,0	7,0	117,7 ± 2,0	16,0 ± 1,8
			0,100	37,0	5,0		
			0,050	24,5	3,5		
			0,030	19,5	2,5		
			0,020	15,8	0,5		
	4,00	8,000	0,500	--	22,0	82,3 ± 1,3	33,0 ± 1,9
			0,300	45,5	19,0		
			0,200	38,0	15,5		
			0,150	32,5	14,5		
			0,100	26,2	11,5		
			0,050	19,2	8,2		
			0,030	14,8	4,8		
			0,020	11,5	4,2		
			0,010	9,6	3,2		
			<b>Alil-OH</b>	4,22	2,660		
0,200	61,0	39,0					
0,150	53,0	31,5					
0,100	45,0	27,0					
0,050	33,0	15,5					
0,030	27,5	11,5					

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>Alil-OH</b>	4,22	2,660	0,020	23,8	9,2		
			0,010	17,8	6,5	123,2 ± 1,0	92,3 ± 2,9
	4,15	4,510	0,300	48,0	67,0		
			0,200	38,0	55,0		
			0,150	31,0	48,5		
			0,100	25,5	37,5		
			0,050	17,0	20,5		
			0,030	15,0	17,8		
			0,020	13,0	14,0		
			0,010	10,0	9,5		
			0,005	7,9	7,6	82,4 ± 3,3	130,6 ± 4,6
			4,15	5,580	0,300	36,0	70,0
	0,200	30,0			57,0		
	0,150	26,0			49,0		
	0,100	21,0			39,0		
	0,050	15,0			25,5		
	0,030	12,0			19,5		
	0,020	9,8			16,0		
	0,010	7,5			10,0	64,7 ± 0,6	134,9 ± 1,3

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH]/ /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>Etglicol</b>	3,85	1,050	0,500	176,2	--		
			0,300	135,0	18,8		
			0,200	111,2	15,0		
			0,150	98,0	14,0		
			0,100	81,0	13,0		
			0,050	56,0	9,0		
			0,030	45,0	7,0	244,9 ± 2,5	29,9 ± 2,4
	3,81	1,585	0,500	130,0	--		
			0,300	107,0	--		
			0,200	90,0	37,5		
			0,150	80,0	32,0		
			0,100	65,0	26,0		
			0,050	45,5	16,5		
4,23	2,200	0,500	101,2	--			
		0,300	87,2	72,5			
		0,200	73,8	61,2			
		0,150	64,0	53,0			

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	$v /$ $V.seg^{-1}$	$i(Ic)/\mu A$	$i(IIIc)/\mu A$	$i(Ic).v^{-0.5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0.5}$	$i(IIIc).v^{-0.5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0.5}$
<b>Etglicol</b>	4,23	2,200	0,100	52,0	44,5		
			0,050	36,5	31,0		
			0,030	29,2	23,8		
			0,020	24,0	18,5		
			0,010	17,2	12,5	$144,6 \pm 5,9$	$135,3 \pm 2,8$
	37,9	2,413	0,500	--	875		
			0,300	600	700		
			0,200	500	590		
			0,150	450	515		
			0,100	365	420		
			0,050	250	287,5		
			0,030	205	215		
			0,020	175	172,5	$1064 \pm 20$	$1256 \pm 33$
	3,93	2,970	0,500	62,5	--		
			0,300	51,2	65,0		
0,200			44,0	56,0			
0,150			38,5	49,0			
0,100			32,0	40,0			
0,050			23,0	27,0			
0,030			18,0	19,8			

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.1:** Continuación

ROH	[TPP]/ mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>Etglicol</b>	3,93	2,970	0,020	14,5	14,8	85,7 ± 2,9	126,1 ± 4,9
	10,9	7,150	0,500	50,0	232,5		
			0,300	36,2	190		
			0,200	30,0	167,5		
			0,150	24,0	131,2		
			0,100	19,0	108,0		
			0,050	13,2	73,5	76,1 ± 2,5	333 ± 23

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Determinación de las relaciones  $i(Ic).v^{-0,5}$  y  $i(IIIc).v^{-0,5}$  a partir de las intensidades de corriente de los picos Ic y IIIc medidos voltamperométricamente a cada velocidad de barrido para cada concentración de alcohol empleada en la determinación de la constante de equilibrio de los sistemas **TMP - ROH - ACN**. Los errores indicados son las desviaciones estándar obtenidos de las respectivas regresiones lineales.

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	$i(Ic).v^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).v^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$
<b>nPrOH</b>	3,46	1,490	0,300	63,0	50,0		
			0,200	54,0	40,5		
			0,150	46,0	34,0		
			0,100	38,5	27,5		
			0,050	29,2	19,5		
			0,030	23,5	15,0		
			0,020	20,5	12,5		
			0,010	15,4	10,5		
			0,005	11,4	9,2	107,9 ± 1,5	87,2 ± 2,7
	3,56	0,990	0,300	90,5	26,00		
			0,200	80,0	23,50		
			0,150	68,5	22,00		
			0,100	55,5	19,25		
			0,050	41,5	16,50		
			0,030	32,8	13,25		
			0,020	27,2	12,00		
			0,010	19,2	9,50		
			0,005	14,5	7,50	163,9 ± 3,8	38,6 ± 2,4

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>nPrOH</b>	3,65	2,023	0,300	52,5	60,0		
			0,200	43,5	49,0		
			0,150	38,0	43,0		
			0,100	31,5	35,0		
			0,050	22,5	25,0		
			0,030	18,5	21,0		
			0,020	15,8	17,0		
			0,010	12,0	13,2		
			0,005	9,2	9,4	90,8 ± 0,5	104,9 ± 1,0
			3,51	2,070	0,300	51,0	65,0
		0,200	43,0	52,0			
		0,150	37,0	45,0			
		0,100	31,5	35,5			
		0,050	20,5	26,2			
		0,030	18,5	21,0			
		0,020	15,5	17,0			
		0,010	11,5	12,1			
		0,005	8,8	9,6	89,3 ± 1,9	115,3 ± 1,8	
	3,08	2,656	0,300	45,0	81,2		
			0,200	36,0	67,0		
			0,150	30,5	57,5		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	$\nu$ / V.seg <sup>-1</sup>	$i(Ic)/\mu A$	$i(IIIc)/\mu A$	$i(Ic).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$
<b>nPrOH</b>	3,08	2,656	0,100	27,0	47,5		
			0,050	18,2	32,0		
			0,030	14,8	25,5		
			0,020	12,8	21,5		
			0,010	9,5	16,1		
			0,005	7,6	11,8	77,6 ± 1,6	146,9 ± 1,7
	3,70	4,000	0,300	26,0	60,0		
			0,200	21,0	63,0		
			0,150	20,5	47,0		
			0,100	17,2	38,5		
			0,050	12,8	31,5		
			0,030	9,5	17,8		
0,020			8,0	14,5			
0,010	6,2	10,8					
0,005	3,7	6,8	45,8 ± 2,1	125,0 ± 10,1			
<b>nBuOH</b>	3,46	1,370	0,500	97,5	57,5		
			0,300	78,0	44,0		
			0,200	64,0	36,5		
			0,150	57,0	33,0		
			0,100	47,0	30,5		
			0,050	33,5	21,0		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>nBuOH</b>	3,65	2,432	0,030	27,0	17,5		
			0,020	23,5	15,8		
			0,010	15,8	11,5		
			0,005	11,5	9,0	135,4 ± 1,7	73,9 ± 1,8
	3,75	1,876	0,500	65,0	75,0		
			0,300	57,0	59,0		
			0,200	45,5	46,0		
			0,150	42,5	38,0		
			0,100	35,0	35,0		
			0,050	26,0	26,0		
			0,030	20,0	20,0		
			0,020	17,0	17,0	87,7 ± 4,3	101,6 ± 3,5
	3,65	2,432	0,500	42,5	87,5		
			0,300	35,0	72,5		
			0,200	30,0	61,0		
			0,150	26,0	53,0		
			0,100	21,5	44,0		
			0,050	15,8	31,5		
			0,030	13,0	25,5		
			0,020	11,0	21,0		
0,010			8,5	16,0			

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v / V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>nBuOH</b>	3,65	2,432	0,005	6,8	11,2	57,6 ± 1,1	122,4 ± 2,7
	3,75	3,211	0,500	33,0	92,5		
			0,300	28,0	79,5		
			0,200	24,0	64,0		
			0,150	20,0	55,0		
			0,100	16,8	45,5		
			0,050	12,8	30,5		
			0,030	9,8	24,0		
			0,020	8,2	20,5		
			0,010	6,2	15,5		
		0,005	4,7	11,5	46,1 ± 1,4	134,0 ± 3,8	
<b>iBuOH</b>	3,56	1,054	0,300	112,0	23,5		
			0,200	95,0	20,0		
			0,150	81,5	17,0		
			0,100	67,0	14,0		
			0,050	47,5	13,0		
			0,030	40,0	12,0		
			0,020	31,5	8,2		
			0,010	24,5	6,0		
			0,005	15,0	3,5	201,8 ± 3,3	38,3 ± 3,1
		3,70	2,186	0,300	42,5	67,0	

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>		
<b>iBuOH</b>	3,70	2,186	0,200	36,0	51,0				
			0,150	32,0	43,0				
			0,100	27,0	36,0				
			0,050	20,0	24,5				
			0,030	16,0	--				
			0,020	14,2	18,0				
			0,010	10,2	13,5				
			0,005	7,5	10,0	73,1 ± 1,3	114,4 ± 4,5		
			3,75	3,208	0,300	30,5	82,0		
					0,200	24,5	67,0		
0,150	21,0	57,0							
0,100	17,5	47,5							
0,050	13,0	33,0							
0,030	10,5	25,5							
0,020	9,4	21,0							
0,010	7,0	15,0							
0,005	5,2	12,0			52,9 ± 1,2	148,3 ± 1,4			
3,56	4,376	0,300			18,0	69,0			
		0,200	14,2	59,5					
		0,150	12,0	52,0					
		0,100	10,2	43,0					

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v / V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0.5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0.5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0.5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0.5</sup>
<b>iBuOH</b>	3,56	4,376	0,050	7,2	29,8		
			0,030	6,2	24,0		
			0,020	5,0	19,5		
			0,010	3,9	13,8		
			0,005	3,3	10,8	31,0 ± 0,8	126,3 ± 2,4
<b>Etglicol</b>	3,85	1,994	0,500	--	40,0		
			0,300	105,0	30,0		
			0,200	88,0	24,0		
			0,150	79,0	20,0		
			0,100	65,5	17,0	193,8 ± 6,6	55,4 ± 1,0
	4,04	3,311	0,500	--	56,0		
			0,300	59,0	43,5		
			0,200	51,0	32,0		
			0,150	45,0	25,0		
			0,100	38,0	20,0	109,8 ± 5,1	77,2 ± 3,7
3,75	4,736	0,300	31,0	45,5			
		0,200	26,5	34,0			
		0,150	23,5	27,5			
		0,100	20,8	20,0			
		0,050	14,5	12,8	59,7 ± 2,9	78,0 ± 4,8	

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v/ V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>iPrOH</b>	3,46	7,020	0,300	62,0	20,0		
			0,200	52,0	18,0		
			0,150	46,0	16,0		
			0,100	39,0	14,0		
			0,050	28,0	11,0		
			0,030	22,5	9,2		
			0,020	18,5	8,5		
			0,010	13,9	6,8		
			0,005	9,8	5,2	109,5 ± 1,7	30,9 ± 1,0
				3,65	7,020	0,300	66,0
0,200	56,0	20,5					
0,150	47,5	18,0					
0,100	40,5	15,0					
0,050	29,0	11,0					
0,030	23,2	10,5					
0,020	19,2	9,2					
0,010	14,2	7,2				116,5 ± 1,5	37,2 ± 1,1
	3,75	8,450				0,300	61,0
			0,200	52,0	--		
			0,150	46,0	--		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	v / V.seg <sup>-1</sup>	i(Ic)/μA	i(IIIc)/μA	i(Ic).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>	i(IIIc).v <sup>-0,5</sup> / μA.(V.seg <sup>-1</sup> ) <sup>-0,5</sup>
<b>iPrOH</b>	3,75	8,450	0,100	38,0	10,0		
			0,050	26,0	5,75		
			0,030	22,0	4,0		
			0,020	19,0	2,0	106,8 ± 2,8	41,2 ± 1,2
	3,65	9,820	0,300	33,5	33,0		
			0,200	28,5	27,0		
			0,150	24,5	23,8		
			0,100	20,0	19,8		
			0,050	14,2	13,5		
			0,030	11,4	11,2		
			0,020	9,12	9,8		
			0,010	6,5	7,1		
			0,005	5,2	6,1	60,9 ± 0,7	57,1 ± 0,8
			<b>sBuOH</b>	3,65	5,386	0,100	53,0
0,050	40,0	4,9					
0,030	31,1	4,0					
0,020	25,0	--					
0,010	18,5	2,0				161,2 ± 5,6	20,6 ± 0,8
3,65	7,603	0,500		58,0	--		
		0,300		48,0	16,5		

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.2:** Continuación

ROH	[TMP] /mM	[ROH] /M	$\nu$ / V.seg <sup>-1</sup>	$i(Ic)/\mu A$	$i(IIIc)/\mu A$	$i(Ic).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).\nu^{-0,5} /$ $\mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$
<b>sBuOH</b>	3,65	7,603	0,200	40,0	13,0		
			0,150	34,5	11,8		
			0,100	28,0	9,5		
			0,050	19,8	6,5		
			0,030	14,5	5,5		
			0,020	11,8	5,1		
			0,010	8,2	--		
			0,005	6,3	--	84,7 ± 2,0	29,6 ± 0,6
	3,70	8,012	0,300	45,5	13,0		
			0,200	37,5	11,0		
			0,150	33,5	10,0		
			0,030	19,5	4,0		
			0,020	15,8	3,0	70,7 ± 2,1	24,5 ± 0,6

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.3:** Resultados voltamperométricos para los sistemas TPP - ROH - ACN. Valores calculados para las constantes de equilibrio,  $K_T^{ROH}$ , de las reacciones de adición de alcoholes. Los errores indicados son desviaciones estándar obtenidos de las respectivas regresiones lineales.

Alcohol (ROH)	$[ROH]_0 /$ M	$i(Ic).v^{-0,5} /$ $\mu A.V^{-0,5}$	$i(IIIc).v^{-0,5} /$ $\mu A.V^{-0,5}$	$K_T^{ROH} /$ M <sup>-1</sup>
<b>EtOH</b>				<b>3,2 ± 0,2</b>
<b>nPrOH</b>	1,520	105,6	131,5	<b>3,0 ± 0,1</b>
	2,370	56,8	172,8	
	2,940	36,0	123,1	
	5,760	18,7	152,6	
<b>nBuOH</b>	1,027	163,7	190,9	<b>3,4 ± 0,1</b>
	1,490	83,3	165,7	
	1,790	69,2	178,5	
<b>iBuOH</b>	2,020	74,1	145,0	<b>2,3 ± 0,1</b>
	2,730	60,5	138,3	
	3,520	41,9	157,1	
<b>iPrOH</b>	5,730	87,9	36,5	<b>0,27 ± 0,02</b>
	7,520	104,4	64,1	
	10,02	63,9	48,6	
<b>sBuOH</b>	5,930	117,7	16,0	<b>0,22 ± 0,01</b>
	8,000	82,3	33,0	

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.3:** Continuación

<b>Alcohol (ROH)</b>	<b>[ROH] / M</b>	<b><math>i(Ic).v^{-0,5} /</math> <math>\mu A.V^{-0,5}</math></b>	<b><math>i(IIIc).v^{-0,5} /</math> <math>\mu A.V^{-0,5}</math></b>	<b><math>K_T^{ROH} /</math> <math>M^{-1}</math></b>
<b>Alil-OH</b>	2,660	123,2	92,3	<b><math>0,93 \pm 0,01</math></b>
	3,430	115,1	98,9	
	4,510	82,4	130,6	
	5,580	64,7	134,9	
<b>Etglicol</b>	1,050	244,9	29,9	<b><math>1,4 \pm 0,1</math></b>
	1,585	182,4	89,4	
	2,200	144,6	135,3	
	2,413	1064	1256	
	2,970	85,7	126,1	
	7,150	76,1	333	
<b>PhEtOH</b>	1,720	61,1	110,0	<b><math>2,5 \pm 0,1</math></b>
	2,330	65,5	127,4	
	3,430	29,3	113,1	
	6,450	4,4	32,9	

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.4:** Resultados voltamperométricos para los sistemas **TMP - ROH - ACN**. Valores calculados para las constantes de equilibrio,  $K_T^{ROH}$ , de las reacciones de adición de alcoholes. Los errores indicados son desviaciones estándar obtenidos de las respectivas regresiones lineales.

<b>Alcohol (ROH)</b>	$[ROH]_0 /$ <b>M</b>	$i(Ic).v^{-0,5} /$ $\mu A.V^{-0,5}$	$i(IIIc).v^{-0,5} /$ $\mu A.V^{-0,5}$	$K_T^{ROH} /$ <b>M<sup>-1</sup></b>
<b>EtOH</b>				<b>1,5 ± 0,1</b>
<b>nPrOH</b>	0,990	163,9	38,6	<b>1,7 ± 0,1</b>
	1,490	107,9	87,2	
	2,023	90,8	104,9	
	2,070	89,3	115,3	
	2,656	77,6	146,9	
	4,000	45,8	125,0	
<b>nBuOH</b>	1370	135,4	73,9	<b>2,1 ± 0,1</b>
	1,876	87,7	101,6	
	2,432	57,6	122,4	
	3,211	46,1	134,0	
<b>iBuOH</b>	1,054	201,8	38,3	<b>2,1 ± 0,1</b>
	2,186	73,1	114,4	
	3,208	52,9	148,3	
	4,374	31,0	126,3	

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.2.4:** Continuación.

<b>Alcohol (ROH)</b>	<b><math>[ROH]_0 /</math> <b>M</b></b>	<b><math>i(Ic).v^{-0,5} /</math> <b><math>\mu A.V^{-0,5}</math></b></b>	<b><math>i(IIIc).v^{-0,5} /</math> <b><math>\mu A.V^{-0,5}</math></b></b>	<b><math>K_T^{ROH} /</math> <b>M<sup>-1</sup></b></b>
<b>iPrOH</b>	7,02	109,5	30,9	<b>0,25 ± 0,02</b>
	7,02	116,5	37,2	
	8,45	106,8	41,2	
	9,82	60,9	57,1	
<b>sBuOH</b>	5,386	161,2	20,6	<b>0,22 ± 0,01</b>
	7,603	84,7	29,6	
	8,102	70,7	24,5	
<b>Etglicol</b>	1,994	193,8	55,4	<b>0,75 ± 0,01</b>
	3,311	109,8	77,2	
	4,735	59,7	78,0	

Figura 8.2.3: Gráfico empleado para la determinación por  $v_c$  de la constante de equilibrio de la reacción de adición de Etglicol a TPP. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M.

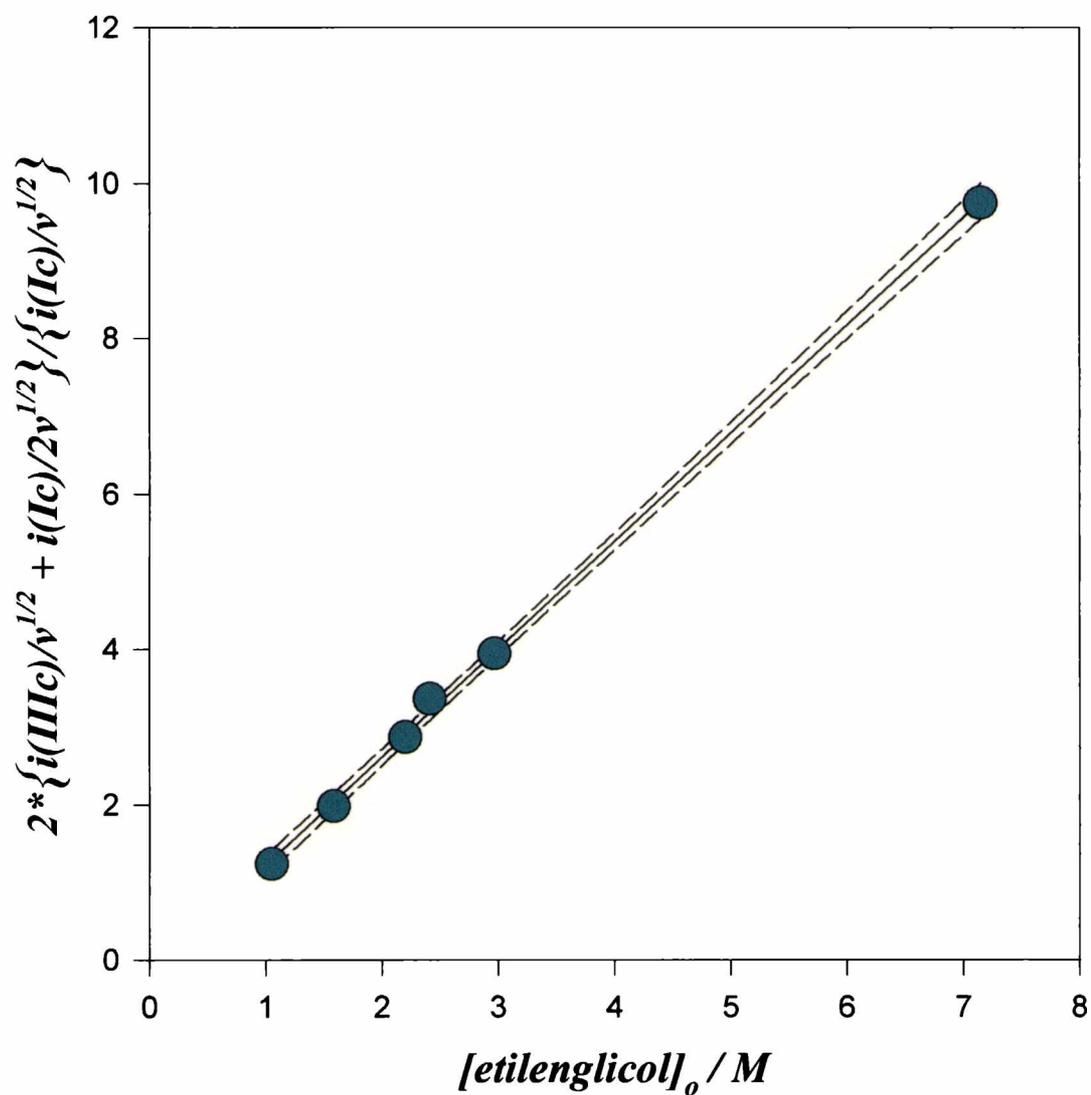
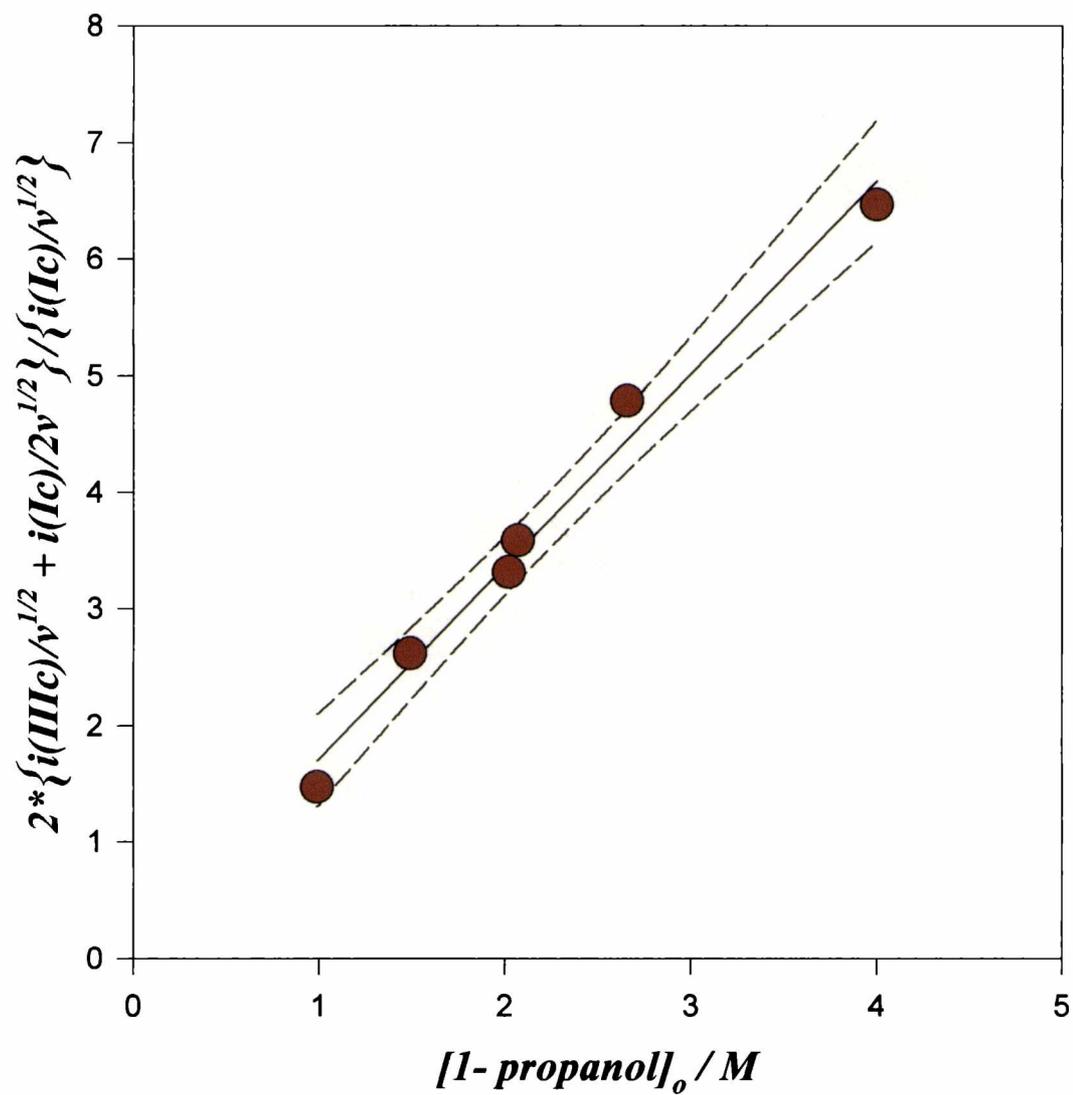


Figura 8.2.4: Gráfico empleado para la determinación por *vc* de la constante de equilibrio de la reacción de adición de nPrOH a TMP. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M;



## ***Discusión***

### Comparación entre el método espectrofotométrico y voltamperométrico

Como fuera indicado en la introducción de este capítulo, la concordancia entre los valores de  $K_T^{ROH}$  obtenidos por la aplicación de ambas técnicas es buena (ver Tablas 8.1.4, 8.1.5, 8.2.3 y 8.2.4). Esta observación junto con el comportamiento voltamperométrico discutido, avala que el mecanismo propuesto para el sistema **TPP** - EtOH - ACN sea adecuado para los nuevos sistemas estudiados. De esta manera, la técnica voltamperométrica también apoya la estequiometría 1:1 para la reacción de adición (ecuación 12).

Probablemente, la alta concentración de ión  $Na^+$  del electrolito soporte ( $[NaClO_4] = 0,5 M$  en todas las experiencias) sea suficiente para disminuir la actividad del agua residual y por lo tanto inhibir o disminuir el proceso de dimerización del **TMP** en las mezclas de ROH - ACN. Sin embargo, los mayores valores de  $K_T^{ROH}$  obtenidos por *vc* respecto de los calculados por *uv-vis* para los sistemas **TMP** - ROH - ACN, puede ser una consecuencia de la disminución de la concentración de **TMP** por la reacción de dimerización.

Por otro parte, la concordancia en los resultados experimentales obtenidos por los dos diferentes métodos demuestra que la fuerza iónica (electrolito soporte) no afecta el equilibrio investigado.

### Dependencia de la constante de equilibrio con la estructura del nucleófilo y el sustrato

Como puede observarse en las Tablas 8.1.4, 8.1.5, 8.2.3, 8.2.4 el comportamiento de la reacción de adición de alcoholes a los sustratos **T** parece estar directamente relacionado con la estructura del sustrato así como con la del nucleófilo.

Los promedios para  $K_{TPP}^{ROH}$  y  $K_{TMP}^{ROH}$  con los alcoholes primarios de cadena lineal resultan  $3,4 \pm 0,2$  y  $1,7 \pm 0,2$ , respectivamente. Consecuentemente y como en la reacción

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

de adición de alcohol al grupo carbonilo [7], no hay un efecto estérico medible, dentro de los límites experimentales, causado por la longitud de la cadena hidrocarbonada del nucleófilo.

Fue indicado (sección 7.2-) que para **TMP** existe una pequeña proporción (ca 15 %) del compuesto de adición al doble enlace C=N que sostiene el sustituyente fenilo, en el alcohol puro deuterado. También se comentó que esa tiadiazolina prácticamente no presentaría absorción *uv*. De esta manera, la evaluación de las constantes de equilibrio de los sistemas **TMP** - ROH se realizó teniendo en cuenta la formación de una única tiadiazolina (o sea, el producto de adición del “lado” del metilo). Esta consideración produciría como máximo un error sistemático de ca 17 % en la aplicación del, por ejemplo, tratamiento del tipo Benesi-Hildebrand.

En las moléculas de **TPP** y **TMP**, los sitios para el ataque nucleofílico resultan diferentes (Ph-C(C)=N- y CH<sub>3</sub>-C(C)=N-, respectivamente), pero en ambos casos la reacción involucra la ruptura y formación de enlaces similares y cambios estructurales similares. La reducción a la mitad de los valores de constantes de equilibrio para **TMP** respecto de **TPP** puede indicar que la diferencia en la naturaleza del sitio de reacción es de importancia secundaria y que el factor 2 en los valores de  $K_T^{ROH}$  se encuentran estadísticamente determinados: **TPP** presenta dos posibilidades idénticas de cambios estructurales cuando se enlaza a una molécula de ROH, mientras que **TMP** tiene sólo una [8].

El efecto estérico de la diferencia en los sitios de reacción de los sustratos se observa cuando los valores de  $K_T^{ROH}$  para los nucleófilos de cadena lineal se comparan con los valores correspondientes a los nucleófilos β-ramificados.  $K_{TPP}^{iBuOH} \approx K_{TPP}^{PhEtOH} = 2,5 M^{-1}$  resultan un ca 25 % menor del valor promedio encontrado con los alcoholes de cadena lineal (3,4 M<sup>-1</sup>). Empero,  $K_{TMP}^{iBuOH}$  se aproxima al valor promedio encontrado con los alcoholes de cadena lineal (1,7 M<sup>-1</sup>)

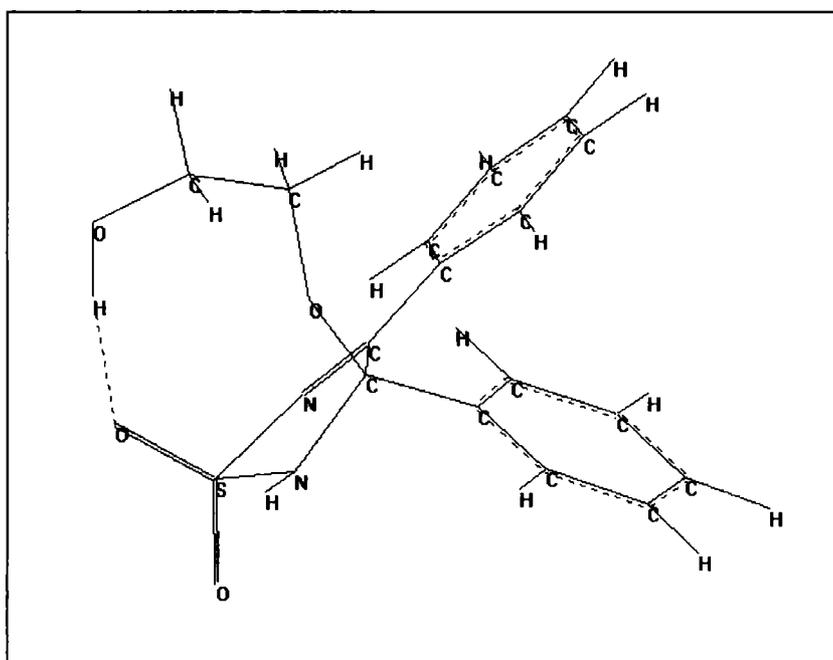
Las constantes de equilibrio para la adición de *i*PrOH y *s*BuOH son de magnitud comparable para ambos sustratos si bien resultan ca 10 veces menores que las obtenidas

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

con los alcoholes de cadena lineal en tanto que no se observó la adición del tBuOH a los mismos. El impedimento estérico causado por la ramificación del nucleófilo en la posición  $\alpha$  resulta ser el factor dominante en la reacción con los alcoholes secundarios y terciarios. De este modo, el átomo reactivo del nucleófilo se encuentra menos expuesto por el efecto de protección de los sustituyentes.

Tanto el Etglicol como el Alil-OH deben ser similares al nPrOH en lo que se refiere a efectos estéricos. Los valores para las constantes con estos tres alcoholes deberían ordenarse de acuerdo al efecto inductivo del nucleófilo (o sea, nPrOH > Alil-OH > Etglicol). Sin embargo, los valores de constantes para la reacción con TPP resultan aproximadamente 3,3, 0,9 y 1,4 M<sup>-1</sup>, respectivamente. El alto valor discrepante con el Etglicol puede relacionarse a la habilidad de la tiadiazolina resultante para formar un ciclo enlazado por puente de hidrógeno, tal como se muestra en la figura 8.2.5 la cual se obtuvo por una optimización de geometría con el método semiempírico PM3.

Figura 8.2.5



Hay que señalar que el empleo de modelos moleculares condensados y cálculos de optimización de geometría con el método semiempírico PM3 da cuenta del impedimento

## 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

estérico hacia la formación de la tiadiazolidina producto de la doble adición del Etilglicol a los dos dobles enlaces C=N de los sustratos.

Por otra parte, la linealidad del gráfico  $K_T^{ROH}$  vs  $[\text{Etilglicol}]_0$  (ver figura 8.2.3) sería una clara indicación que la reacción es 1:1 descartando así la adición de este diol a dos moléculas de TPP o TMP. Esta situación podría ser explicada teniendo en cuenta que el producto de adición 1:1 entre una molécula de etilenglicol y una del derivado tiadiazol daría como resultado otro alcohol de considerablemente menor nucleofilicidad como consecuencia del efecto electrón atrayente que ejercería el sustituyente tiadiazol 1,1-dióxido sobre el -OH remanente. Además, la concentración de este nuevo alcohol es ínfima si se la compara con la concentración de Etilglicol.

### 8.3- Influencia del solvente en el equilibrio TPP - EtOH

#### *Resultados experimentales*

El comportamiento electroquímico de TPP - EtOH en sus mezclas con los solventes PC, DMF, DMA o DMSO resultó similar al del sistema TPP - EtOH - ACN [6]. En todos los casos, los voltamperogramas de equilibrio presentaron los picos Ic, IIIc y IVc. En la figura 8.3.2 se presentan algunos ejemplos de voltamperogramas de equilibrio de TPP - EtOH - solvente aprótico con NaClO<sub>4</sub> 0,5 M como electrolito soporte.

Las respectivas constantes de equilibrio de la reacción de adición de EtOH a TPP en estos solventes se evaluaron a partir de la ecuación 36. En la figura 8.3.1 se presenta, como ejemplo, el gráfico para la determinación de la  $K_{\text{TPP}}^{\text{EtOH}}$  en mezclas EtOH - DMSO.

En la Tabla 8.3.1 se presentan los valores de la constante de equilibrio,  $K_{\text{TPP}}^{\text{EtOH}}$ , en los diferentes solventes así como los valores de  $i(Ic)/v^{1/2}$  y  $i(IIIc)/v^{1/2}$  para cada concentración de EtOH investigada. Estos fueron calculados a partir de la regresión lineal entre los valores experimentales de intensidades de corriente de los picos Ic y IIIc y las velocidades

**8- Mezclas de solventes prótico-aprótico**

**Tabla 8.3.1:** Resultados voltamperométricos para la constante de equilibrio de la reacción de adición de EtOH a TPP,  $K_{TPP}^{EtOH}$ , en diferentes solventes apróticos a 25,0 °C. Valores de  $i(Ic)/v^{1/2}$  y  $i(IIIc)/v^{1/2}$  calculados de la regresión lineal de las intensidades de corriente de pico vs las velocidades de barrido (9 valores de  $v$  entre 0.005 y 0.3 V.s<sup>-1</sup>). Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo.

Solvente aprótico	[EtOH] <sub>0</sub> / M	$i(Ic).v^{-0,5} / \mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$i(IIIc).v^{-0,5} / \mu A.(V.seg^{-1})^{-0,5}$	$K_{TPP}^{EtOH} / M^{-1}$
ACN				<b>3,2 ± 0,2</b>
PC	0,600	59,8 ± 1,9	40,8 ± 1,2	<b>3,9 ± 0,1</b>
	0,900	41,5 ± 1,5	48,7 ± 1,0	
	1,340	28,08 ± 0,64	59,9 ± 2,2	
DMF	0,345	44,46 ± 0,59	72,4 ± 2,0	<b>12,9 ± 0,2</b>
	0,546	30,66 ± 0,38	98,3 ± 4,3	
	0,948	20,54 ± 0,35	114,9 ± 2,7	
DMA	0,291	57,4 ± 1,4	94,1 ± 1,9	<b>14,5 ± 0,4</b>
	0,533	39,0 ± 1,4	135,5 ± 1,0	
	0,700	30,24 ± 0,81	148,7 ± 1,5	
	0,902	20,15 ± 0,71	117,1 ± 2,4	
DMSO	0,198	63,9 ± 1,1	15,98 ± 0,71	<b>9,0 ± 0,7</b>
	0,402	40,7 ± 1,5	58,9 ± 1,9	
	0,593	33,9 ± 1,0	74,1 ± 1,5	
	0,765	28,5 ± 1,0	81,27 ± 0,68	

## ***Discusión***

Las mezclas binarias de solventes presentan la ventaja que cambiando sus composiciones, se modifican, preferiblemente, las interacciones electrostáticas soluto-solvente, mientras las no-electrostáticas y específicas se mantienen invariables.

La linealidad de los gráficos Benesi -Hildebrand (ver sección 8.1-) para los sistemas T - ROH - ACN, dentro del error experimental y en el ámbito de composiciones estudiadas, indica que los cambios de las interacciones electrostáticas no afectan de manera apreciable el equilibrio.

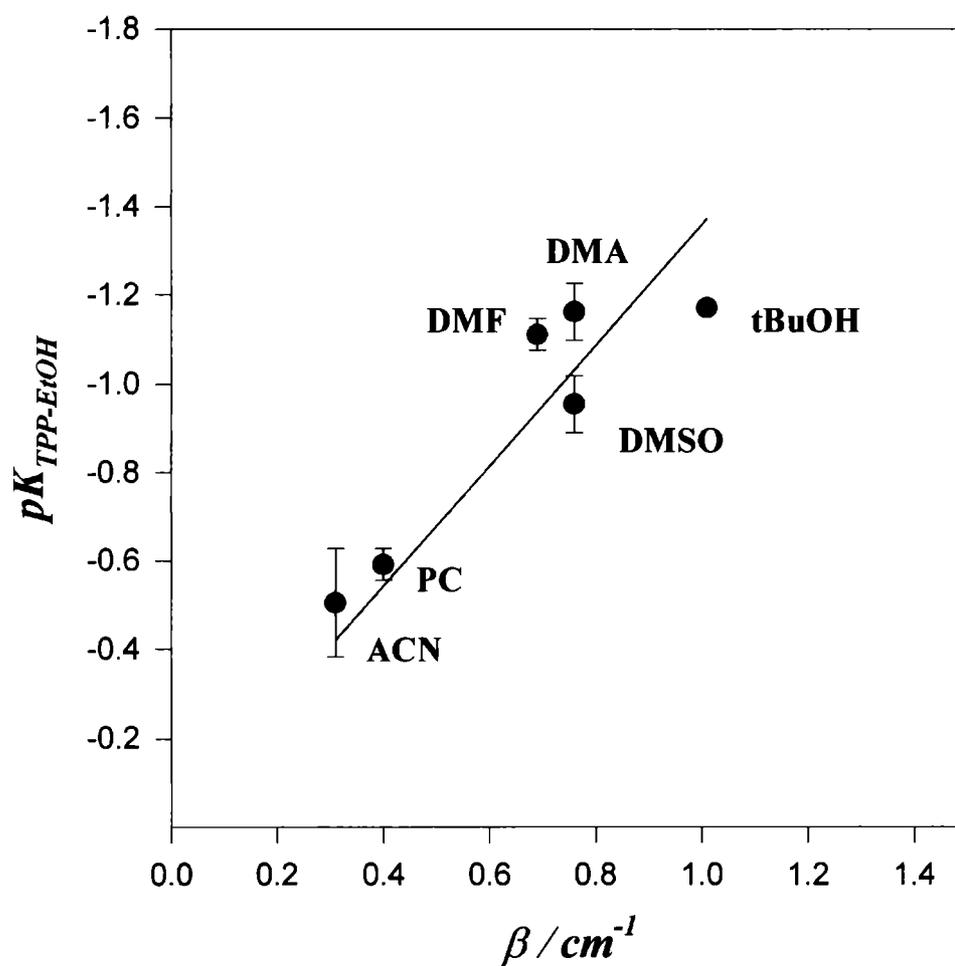
Así, dado que los resultados obtenidos para las mezclas EtOH - solvente aprótico investigados indican la existencia de un efecto del solvente sobre el equilibrio, es de esperar una correlación aceptable entre la  $K_T^{ROH}$  y “algún” parámetro que mida interacciones específicas del tipo de las que pueden preponderar en los sistemas investigados, tal como la habilidad aceptora de enlaces de hidrógeno del solvente ( $\beta$ ) [9].

Aunque es conocido que una descripción cuantitativa de los efectos de solventes sobre equilibrios homogéneos es sólo posible en casos simples [10], en la figura 8.3.3 se observa una correlación aceptable entre  $pK_{TPP}^{EtOH}$  y el parámetro solvatocrómico  $\beta$ .

El desplazamiento del equilibrio (ecuación 12) hacia la formación del producto al aumentar la capacidad aceptora de enlaces de hidrógeno, se explica por la mayor solvatación del producto, que posee un enlace N-H, en relación al reactivo.

### 8- Mezclas de solventes prótico-aprótico

**Figura 8.3.3:** Gráfico de  $pK_{\text{TPP}}^{\text{EtOH}}$  en diferentes solventes vs el parámetro empírico aceptor de enlaces de hidrógeno  $\beta$ . La regresión por el método de cuadrados mínimos resulta en:  $pK_{\text{TPP}}^{\text{EtOH}} = -1,36 \beta$  con un coeficiente de regresión  $r = 0,997$  (6 puntos)



## Bibliografía

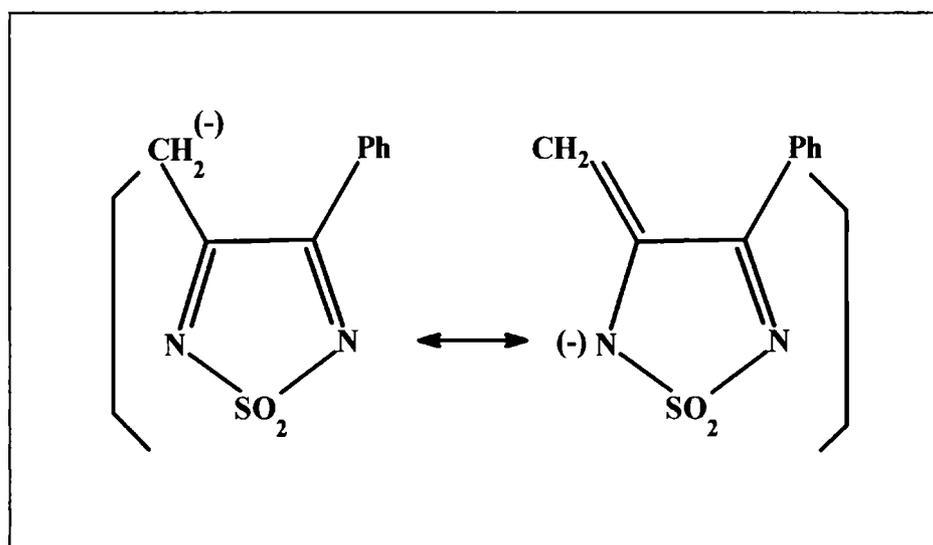
1. M. V. Mirífico, E. J. Vasini and J. E. Sicre. *J. Phys. Org. Chem.*, **6**, 341 (1993)
2. W. B. Person. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 167, (1965)
3. N. J. Rose and R. S. Drago; *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6138 (1959).
4. E. S. Gould. “*Mecanismos y estructuras en química orgánica*”. Ed. Kapelusz. 184, (1967)
5. V. Pansare, A. N. Rai, S. N. Kate. *Synlett*, 623, (1998)
6. J. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochim. Acta*, **39** (7), 939, (1994)
7. P. Le Hénaff, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 4687, (1968)
8. J. H. Knox, “*Molecular Thermodynamics*”. J. Wiley & sonsLtd., 201, (1971).
9. M. J. Kamlet, J. M. Abboud, M. H. Abraham and R. W. Taft, *J. Org. Chem.*, **48**, 2877, (1983)
10. C. Reichardt. Solvent effects in organic chemistry. in “*Monographs in modern chemistry*”. Vol 3 (Ed. H. F. Ebel). Verlag chemie. Weinheim. N.Y. (1979)

## 9- ESTUDIOS EN SOLUCIONES ALCALINAS DE SOLVENTES NO ACUOSOS

### Introducción

Se ha puntualizado que el efecto electrón atrayente del grupo  $\text{SO}_2$  facilita las reacciones de adición nucleofílica al doble enlace  $\text{C}=\text{N}$  del heterociclo 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido. Este mismo efecto aumenta el carácter ácido de los protones metílicos en el **TMP**. Así, la estructura de esta molécula y los cambios observados debido al agua residual del solvente ACN (ver sección 6.2- y 6.3-) indican la posible existencia de un carbanión (figura 9.1) presumiblemente muy reactivo y que daría lugar a un comportamiento complejo, a pesar de lo cual y como se expondrá más abajo puede observarse en una solución de  $\text{CO}_3\text{HNa}$  acuosa.

Figura 9.1: anión del TMP ( $\text{TMP}^-$ )



De modo de dilucidar los productos de las reacciones que involucran al grupo metilo del **TMP**, en esta sección se investiga su comportamiento usando diferentes medios y diferentes bases.

## 9.1- Comportamiento de TMP en medio básico (aminas) aprótico (ACN). Dimerización.

### *Resultados experimentales*

Para evitar la interferencia de la reacción de adición nucleofílica al doble enlace C=N del sustrato se emplearon las aminas trietilamina (TEA) y ter- butilamina (TBA). Similarmente al comportamiento de TPP y TMP en mezclas tBuOH - ACN, se comprobó que estas aminas (las cuales pueden considerarse estéricamente impedidas) no se adicionan al doble enlace C=N del TPP en solución de ACN.

El agregado de una solución de TEA o TBA en ACN a una solución patrón de TMP en ACN produce al cabo de unos minutos una solución amarillenta. El espectro de absorción *uv-vis* final depende de la relación molar  $R = [\text{amina}]/[\text{TMP}]$ .

En la figura 9.1.1 se muestran los espectros finales de equilibrio obtenidos con relaciones  $R = 0,12; 0,60$  y  $1,12$ .

- Para valores pequeños de  $R$  (figura 9.1.1. Espectro -□-) se observa la banda con máximo en  $\lambda = 312$  nm junto con dos nuevas bandas con máximo en  $\lambda = 255$  y  $385$  nm, respectivamente.
- Al aumentar  $R$ , disminuye la intensidad de la banda a  $312$  nm y aumenta las intensidades de las bandas a  $255$  y  $385$  nm.
- Para  $R \geq 0,5$  no se observa la banda a  $312$  nm, las intensidades de las bandas a  $255$  y  $385$  nm no resultan apreciablemente cambiadas y su relación de absorbancia ( $A^{255}/A^{385}$ ) se mantiene constante (figura 9.1.1. Espectros -O- y -Δ-).
- La evolución de los espectros desde el estado inicial correspondiente a TMP hasta el final mostrado en la figura 9.1.1 tiene lugar alrededor de dos puntos isobésticos a  $282$  y  $350$  nm.

## 9- Soluciones alcalinas

---

- Los cambios espectrales resultan similares a los observados en soluciones de **TMP** en ACN nominalmente seco (ver sección 6.2-) aunque su velocidad resulta mucho mayor.

De la evaporación del solvente y del exceso de base a temperatura ambiente y presión reducida de las soluciones con  $R > 0,5$  se obtuvo un residuo sólido en forma de película amarilla adherida a las paredes del recipiente (identificado más abajo como el dímero **Tamar**). El espectro *uv-vis* de este residuo, disuelto en ACN no presentó la banda a 312 nm, observándose absorciones máximas a 255 y 385 nm.

Este residuo amarillo no resultó estable en solución así que no fue posible obtener cristales del mismo. El análisis por *cef* y espectrofotometría *uv-vis* de sus soluciones con más de dos días de preparadas dieron cuenta de la regeneración parcial del compuesto **TMP**.

Por lo tanto, se recurrió a un procedimiento de aislamiento de manipulación mínima para lograr la identificación del nuevo compuesto. De esta manera se aisló un producto aparentemente puro por *cef* preparativa de acuerdo al método descrito en la sección 3.1-, pág. 36. Los espectros *uv-vis* en solución recientemente preparada en ACN o EtOH (figura 9.1.1, espectro -●- en ACN) resultaron similares a los espectros finales de **TMP** - amina - ACN con  $R > 0,5$ , presentando bandas con máximo en  $\lambda = 255$  y 385 nm para la solución en ACN y en  $\lambda = 255$  y 382 nm para la solución en EtOH.

Su espectro de  $^1H$ -*rmn* en solución de ACN- $d_3$  recientemente preparada se muestra en la figura 9.1.2. Este presentó señales entre  $\delta = 7,42$  y 8,23 ppm (multiplete),  $\delta = 4,95$  ppm (t),  $\delta = 2,34$  ppm (ancho),  $\delta = 1,91$  ppm (s),  $\delta = 1,76$  ppm (s) y  $\delta = 1,33$  ppm (s). El espectro de  $^{13}C$ -*rmn* en ACN- $d_3$  (ver figura 9.1.3) presentó señales a  $\delta = 184,0$ ; 170,7; 147,7; 133,5; 131,1; 130,6; 130,1; 128,9; 128,7; 128,4; 126,5; 100,6; 72,4 y 27,3 ppm. El espectro *ir* se presenta en la figura 9.1.4 conjuntamente con el espectro *ir* del residuo sólido amarillo obtenido a partir de una muestra de **TMP** - TEA - ACN con  $R= 1$ .

9- Soluciones alcalinas

Figura 9.1.1: Espectros *uv-vis* finales de soluciones de TMP en ACN con agregado de TEA. -□-: [TMP] =  $1,18 \cdot 10^{-4}$  M, [TEA]/[TMP] = 0,12; -O-: [TMP] =  $1,165 \cdot 10^{-4}$  M, [TEA]/[TMP] = 0,6; -Δ-: [TMP] =  $1,18 \cdot 10^{-4}$  M, [TEA]/[TMP] = 1,12. -●-: Dímero Tamar en solución de ACN (ver sección 3.1-, pág 36)

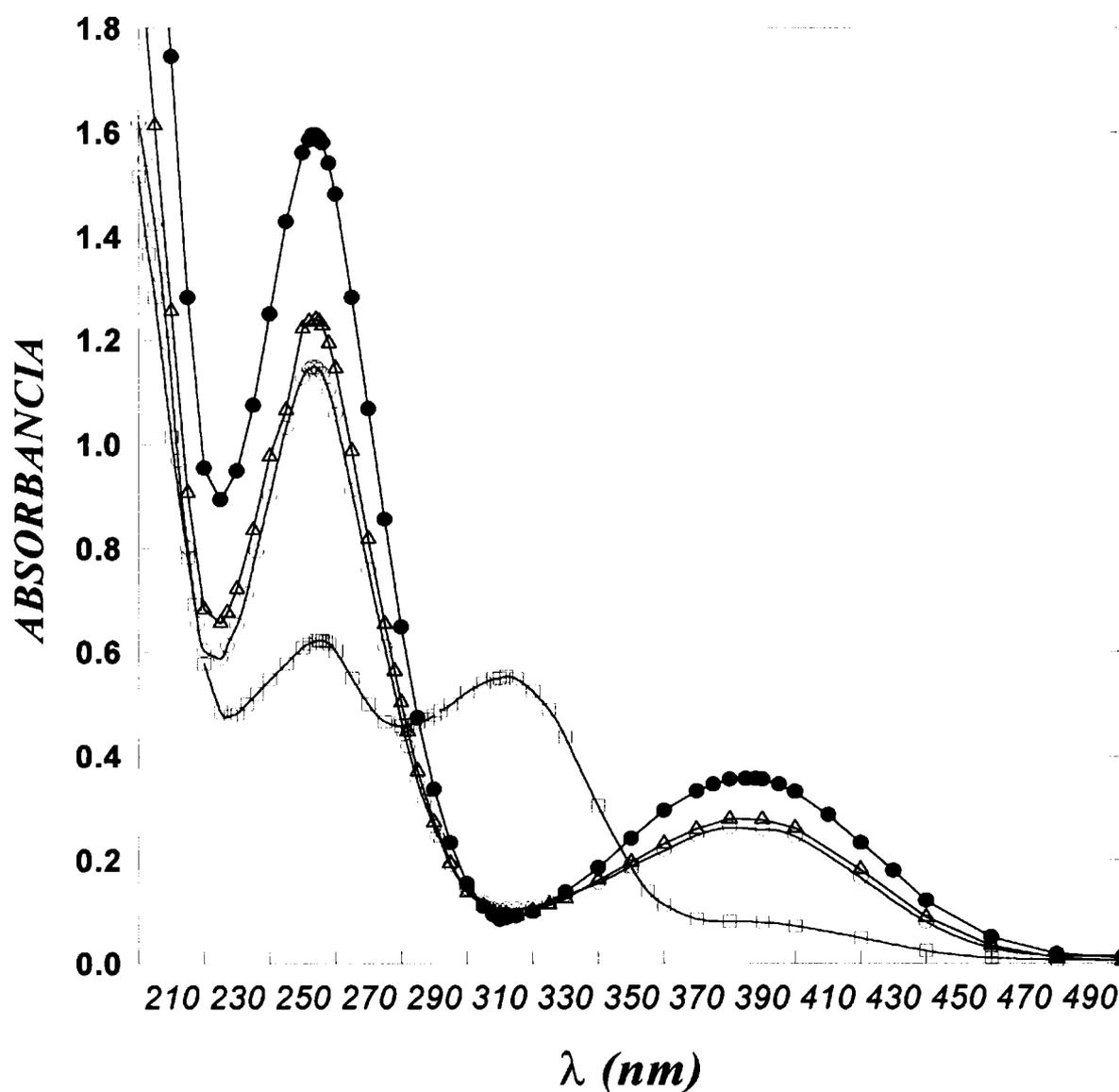


Figura 9.1.2: Espectro de  $^1\text{H}$ -*rmn* del dímero Tamar en  $\text{ACN-d}_3$

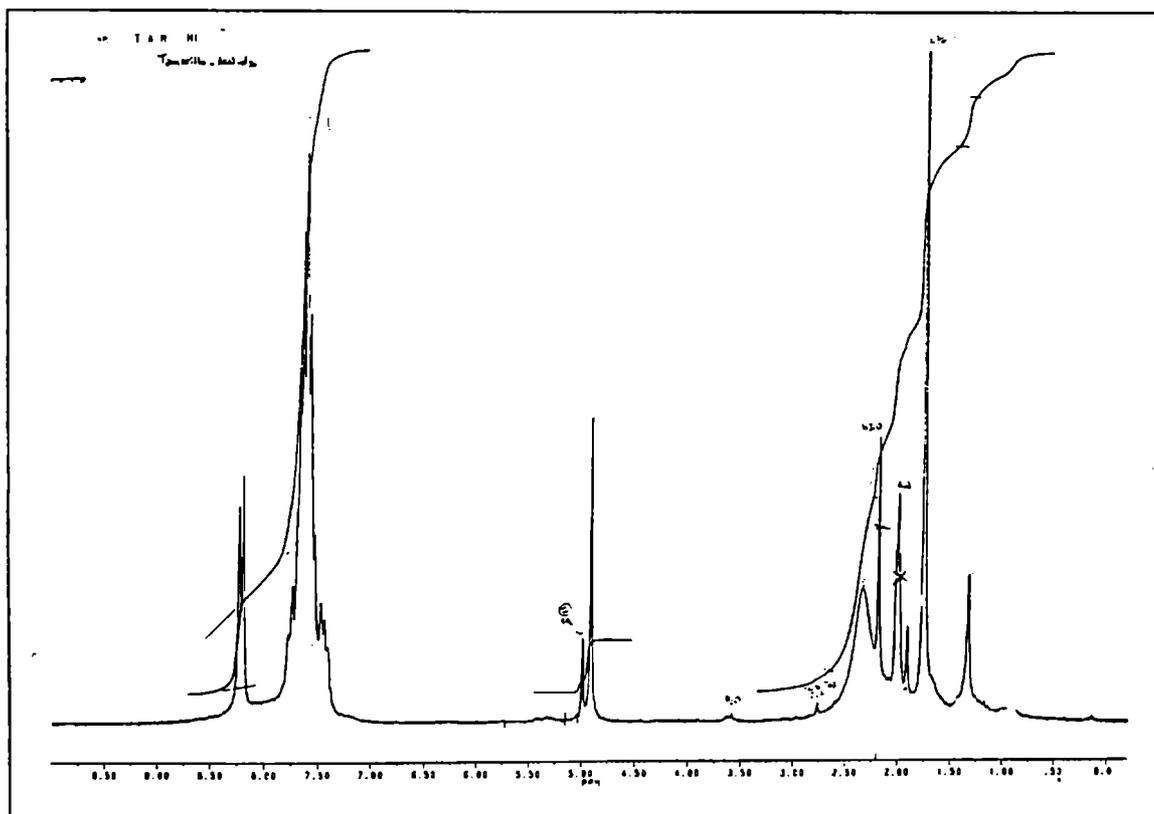
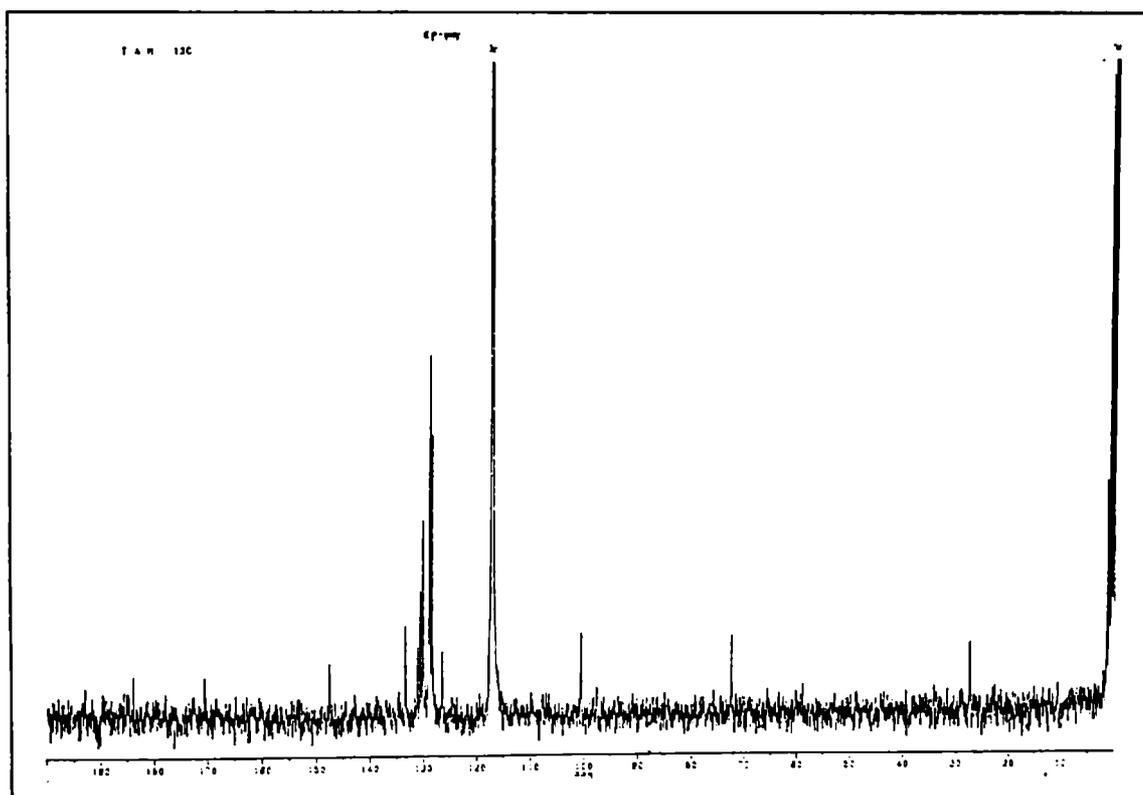
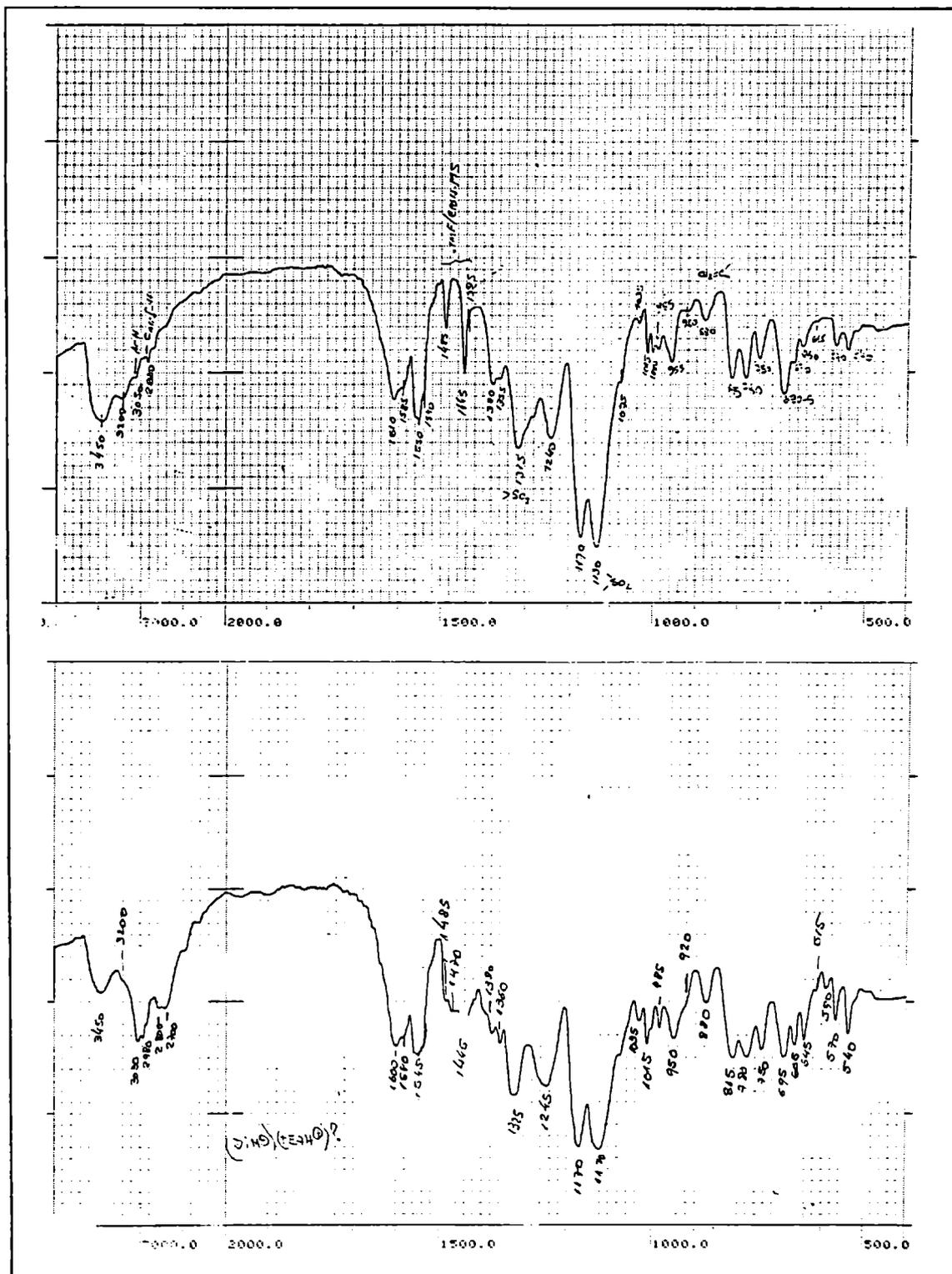


Figura 9.1.3: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -*rmn* del dímero Tamar en  $\text{ACN-d}_3$



*Soluciones alcalinas*

Figura 9.1.4: a- Espectro *ir* del dímero Tamar obtenido por la reacción de TMP en una placa de *ccf*. b- Espectro *ir* del dímero Tamar obtenido a partir de la reacción de TMP con TEA en solución de ACN y R = 1.



### *Soluciones alcalinas*

---

Por otra parte, al invertir el orden de mezclado de los reactivos, es decir agregando lentamente una solución de TMP en ACN a una solución de TBA en ACN ( $[TBA]/[TMP] = 12$ ) sorprendentemente, la solución adquirió un color castaño oscuro, en lugar del color amarillo. El espectro *uv-vis* final de esta mezcla de reacción en ACN presentó máximos de absorción en  $\lambda = 255, 385$  así como una pequeña banda en la región de 520 nm. La evaporación a presión reducida y temperatura ambiente de la solución dejó como resultado un residuo sólido del mismo color, el cual se solubilizó en cloroformo. La solución clorofórmica se extrajo dos veces con agua, pero ambos extractos no se reunieron y se analizaron por separado.

El primer extracto acuoso resultó de un intenso color púrpura y una vez que se llevó a seco a temperatura ambiente y presión reducida, se obtuvo un sólido púrpura cuyo espectro *ir* presentó múltiples e intensas señales en la región 3000-2800 y 2800-2000  $\text{cm}^{-1}$  características de una sal de amonio primaria. (ver fig. 9.1.5) y su espectro *uv-vis* en ACN presentó máximos a 255, 385 y *ca* 520 nm.

El segundo extracto acuoso resultó de color amarillo mientras que la fase clorofórmica quedó prácticamente incolora. La fase acuosa se llevó a seco a presión reducida y temperatura ambiente y el espectro *ir* del residuo sólido también presentó las bandas bien típicas del catión ter-butilamonio. En el espectro *uv-vis* en solución de ACN se observaron las bandas con máximos en 255 y 385 nm y no se observó la banda *ca* 520 nm.

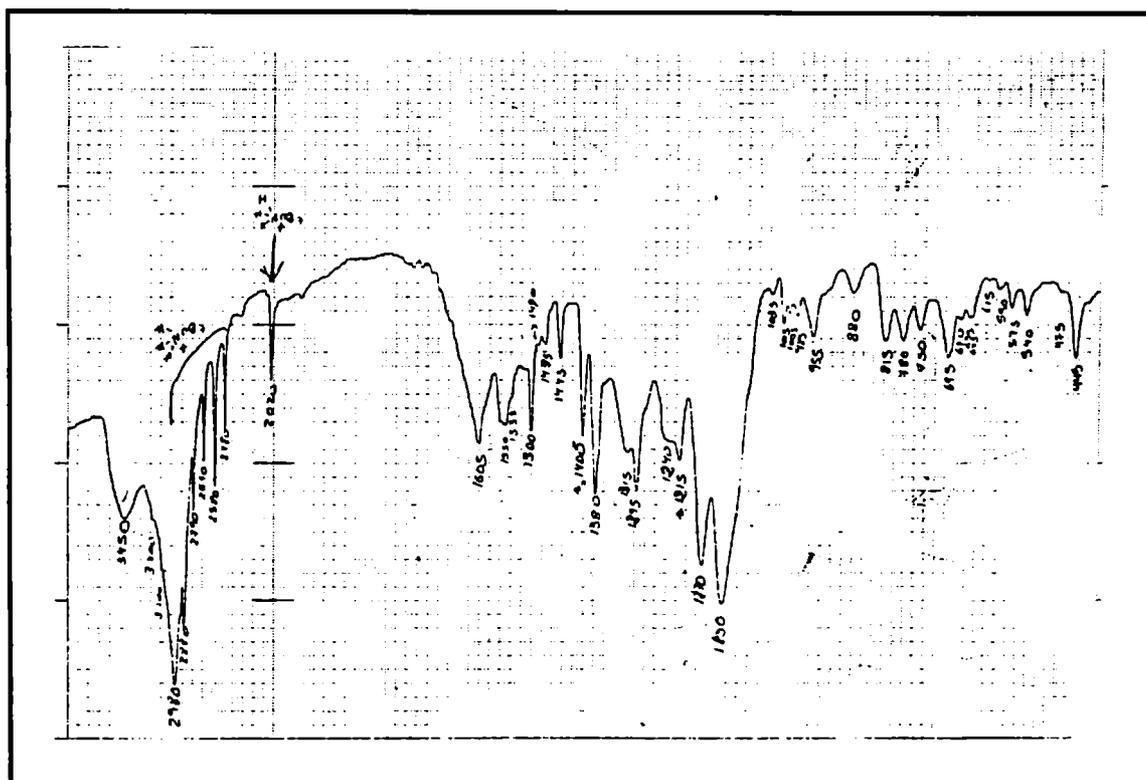
### ***Discusión***

La disminución de la banda con máximo en  $\lambda = 312$  nm, el simultáneo incremento de otra con máximo *ca* 260 nm y la presencia de puntos isobéuticos durante la evolución de los espectros resulta característico de la conversión de un tiadiazol a un derivado tipo tiadiazolina tal como fue planteado en los capítulos previos sobre la reacción de adición nucleofílica a los derivados tiadiazol. La relación molar de base a sustrato igual o superior a 0,5 necesaria para completar la reacción sugiere (ver sección 6.2-, esquema 6.2.2) que

### Soluciones alcalinas

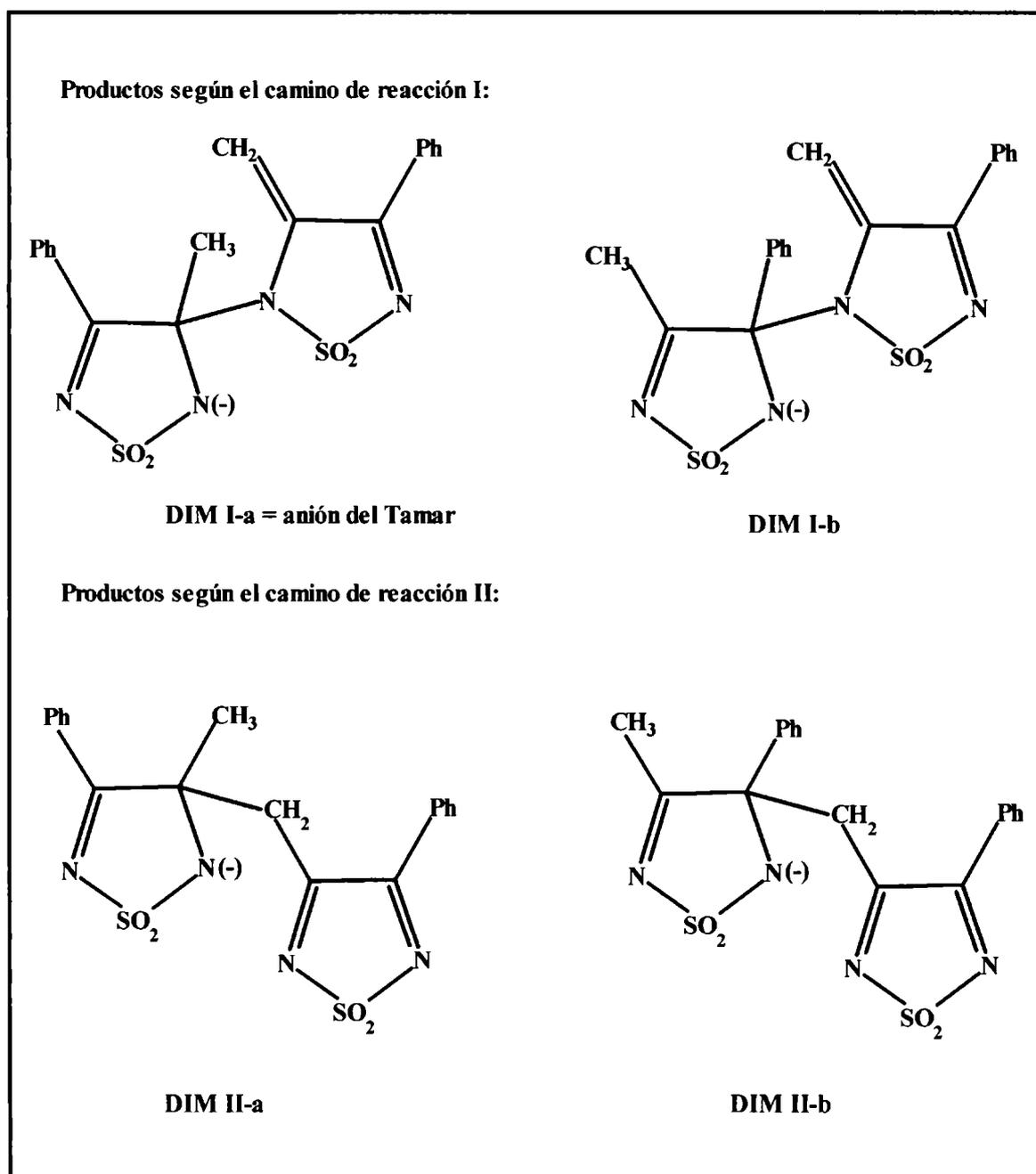
en solución se forma la “sal” de un compuesto dimérico, ya que si se formase el dímero en sí, aun con  $R < 0,5$  la reacción debería completarse de acuerdo al esquema propuesto.

Figura 9.1.5: Espectro *ir* del sólido púrpura obtenido a partir del agregado invertido de TMP en ACN a TBA en ACN ( $R = 12$ ).



De acuerdo al esquema 6.2.2 y dado el carácter ácido de los protones metílicos del TMP, las etapas de la dimerización pueden consistir en la reacción de transferencia de un protón a la base para formar el respectivo carbanión estabilizado por resonancia, seguido del ataque nucleofílico de este último al sustrato remanente produciendo así el anión del dímero. Como el sitio atacante del nucleófilo puede ser la porción  $-\text{CH}_2^{(-)}$  o la porción  $>\text{N}^{(-)}$  se tienen los caminos de reacción I o II de dicho esquema. Además, como el nucleófilo puede adicionarse a cualquiera de los dos átomos de carbono deficientes de electrones del heterociclo se deben considerar cuatro estructuras posibles para el producto como se muestra en la figura 9.1.6:

Figura 9.1.6:



El análisis de los datos espectrales ( $^1H$ -*rmn*,  $^{13}C$ -*rmn* y *uv-vis*), como se describe a continuación indica que el compuesto formado mayoritariamente en solución es el **DIM I-a**, es decir el anión del compuesto **Tamar**:

### 9- Soluciones alcalinas

---

- Todas las estructuras de la figura 9.1.6 presentan una fracción tipo “tiadiazolina” que debe ser responsable de la banda de absorción con máximo en  $\lambda = 255$  nm. Sin embargo, solamente el **DIM I-a** o el **DIM I-b** presentan un grupo conjugado  $-\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-$  que puede absorber en  $\lambda = 385$  nm.

La fracción “tiadiazol” de las estructuras **DIM II (a o b)** presentaría una banda de absorción *uv* en ACN similar al de **TMP** (es decir, con un máximo alrededor de 310-320 nm). Además, experimentalmente no se observó que cambiase su espectro *uv* en solución de EtOH tal como se esperaría de la adición del solvente a uno de los dobles enlaces C=N.

- En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -*rmn* las señales a 184,0 y 170,7 ppm se atribuyen a dos  $\underline{\text{C}}=\text{N}$ , la señal en  $\delta = 147,7$  ppm corresponde al  $\text{H}_2\text{C}=\underline{\text{C}}-\text{N}$ , las señales entre 133,5 y 123,5 ppm corresponden a los átomos de carbono de los dos anillos aromáticos;  $\delta = 100,6$  ppm al  $=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ,  $\delta = 72,4$  ppm al  $\text{CH}_3-\underline{\text{C}}(\text{N})_2$  y la señal a 27,3 ppm al  $-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ . Estos valores de corrimiento químico concuerdan aceptablemente con valores estimados a partir de la aplicación de reglas de aditividad [1] para la estructura asignada al **Tamar**.

El corrimiento de la señal de *rmn* de  $^{13}\text{C}$  del carbono metílico, desde  $\delta = 18,3$  ppm en el **TMP** (ver sección 6.1-), a  $\delta = 27,3$  ppm en el nuevo compuesto **Tamar**, indica que el grupo metilo cambió desde  $\text{C}(\text{sp}^2)-\underline{\text{C}}\text{H}_3$  a  $\text{C}(\text{sp}^3)-\underline{\text{C}}\text{H}_3$ , es decir, la adición del anión  $\text{TMP}^-$  ocurre sobre la doble unión  $>\text{C}=\text{N}$  del **TMP** del “lado” del metilo, tal como ocurre (mayoritariamente) cuando se adiciona alcohol al compuesto **TMP** (ver sección 7.2-).

Por otro parte, la ausencia de la señal a  $\delta = 18,3$  ppm y de otra señal correspondiente a un  $\underline{\text{C}}=\text{N}$  descarta la posible existencia casual de una mezcla 1:1 de tautómeros.

- Aunque el dímero **Tamar** obtenido por la reacción de **TMP** en la placa de *ccf* parece puro, del espectro de  $^1\text{H}$ -*rmn* se deduce que hay presente otra especie en menor proporción. En efecto, el multiplete presente a campos bajos corresponde a protones de

## 9- Soluciones alcalinas

los anillos fenilos, la relación de intensidades entre las señales a  $\delta = 1,76$  ppm y la centrada en  $\delta = 4,95$  ppm es  $i_{\delta=1,76} / i_{\delta=4,95} = 1,5$  y corresponden a los tres protones del  $-\text{CH}_3$  y a los dos protones del grupo  $=\text{CH}_2$ , respectivamente, de la estructura **Tamar**. Las señales a  $\delta = 1,33$  ppm y  $\delta = 1,91$  ppm se encuentran en una relación  $i_{\delta=1,33} / i_{\delta=1,91} = 1,5$  y son asignables a tres protones del  $-\text{CH}_3$  y dos protones del  $-\text{CH}_2-$  de la estructura **DIM II-a**.

La relación de intensidades entre las asignadas a los  $-\text{CH}_3$  de **Tamar** ( $\delta = 1,76$  ppm) o de **DIM II-a** ( $\delta = 1,33$  ppm) y aquella correspondiente a la suma de metilos totales permitió deducir que el compuesto dimérico que se forma por la acción de una base sobre el **TMP** está formado por *ca* 86 % de **Tamar** y 14 % de **DIM II-a**. La adición del carbanión al doble enlace  $\text{C}=\text{N}$  del sustrato que “sostiene” al grupo metilo está de acuerdo, tal como fuera comentado en la sección 5-, con las funciones de Fukui para los átomos de carbono del heterociclo.

- La baja proporción presente del **DIM II-a** impide que pueda ser detectado por  $^{13}\text{C}$ -*rnm* así como por espectrofotometría *uv-vis*.
- Como puede verse en la figura 6.3.8 el voltamperograma de una solución testigo de **TAMAR** en ACN presenta picos a  $-1,78$  V (primer barrido catódico),  $+0,58$  V (primer barrido anódico) y  $-0,57$  V (segundo barrido catódico). El pico a  $-1,78$  V es característico de la reducción de tiadiazolinas [2,3] mientras que los picos remanentes pueden asociarse con otros electróforos en la molécula tal como la porción conjugada  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-$ .

El compuesto **Tamar** es uno de los productos principales de los procesos de electrólisis a potencial controlado de **TMP** en solución de ACN (ver sección 6.3-).

El espectro *uv-vis* en solución de ACN del residuo púrpura de la primera fracción acuosa que se obtiene al invertir el orden de agregado de los reactivos (**TMP** sobre TBA) indicaría que en el medio reaccionante se ha formado una nueva especie que, como se describirá más abajo, se identificó como el anión del **TMP** (ver figura 9.1).

## 9- Soluciones alcalinas

---

Indudablemente, este anión es el causante de la absorción cercana a 520 nm aunque los otros dos máximos son debidos al anión del **Tamar** tal como se deduce del espectro *ir* y del respectivo espectro *uv-vis* en solución de ACN del residuo amarillo del segundo extracto acuoso el cual se encuentra enriquecido en este último.

El espectro *ir* del residuo de la primera fase acuosa (figura 9.1.5) debe ser una mezcla de las sales de ter-butilamonio del **TMP** y del **Tamar**. Este espectro resulta muy similar a los espectros de *ir* mostrados en la figura 9.1.4 a- y b-. La observación que los tiadiazoles y tiadiazolinas 1,1- dióxidos son insolubles en agua y los hechos arriba detallados concuerdan con la formación de sales.

Por otra parte, del espectro de  $^1\text{H-rmn}$ , la presencia del pico ancho a  $\delta = 2,34$  ppm corresponde al N-H del compuesto **Tamar** obtenido en la placa de *ccf*.

### 9.2- Comportamiento de TMP en medio básico fuerte. Caracterización del carbanión de TMP y tautomerización

Para caracterizar al anión ambidentado del **TMP** fue necesario encontrar condiciones experimentales adecuadas de manera de incrementar la concentración del mismo y evitar la interferencia del proceso de dimerización y / o tautomerización (ver más abajo) del sustrato de partida.

El medio base-solvente aprótico resulta inapropiado pues como la ruptura del enlace C-H es “lenta” si se la compara con las conocidas reacciones ácido-base en las que participan enlaces O-H o N-H [4,5], el carbanión va reaccionando con el precursor no ionizado (**TMP**) a medida que se genera. Esta reacción se encuentra más aún favorecida por el conocido proceso de homoconjugación que ocurre en el ACN [6,7] y por la naturaleza electrofílica del **TMP**.

Fue así que resultó conveniente trabajar con soluciones de **TMP** en EtOH y en presencia de etóxido de sodio (EtONa).

## **Resultados experimentales**

### **Caracterización del anión del TMP**

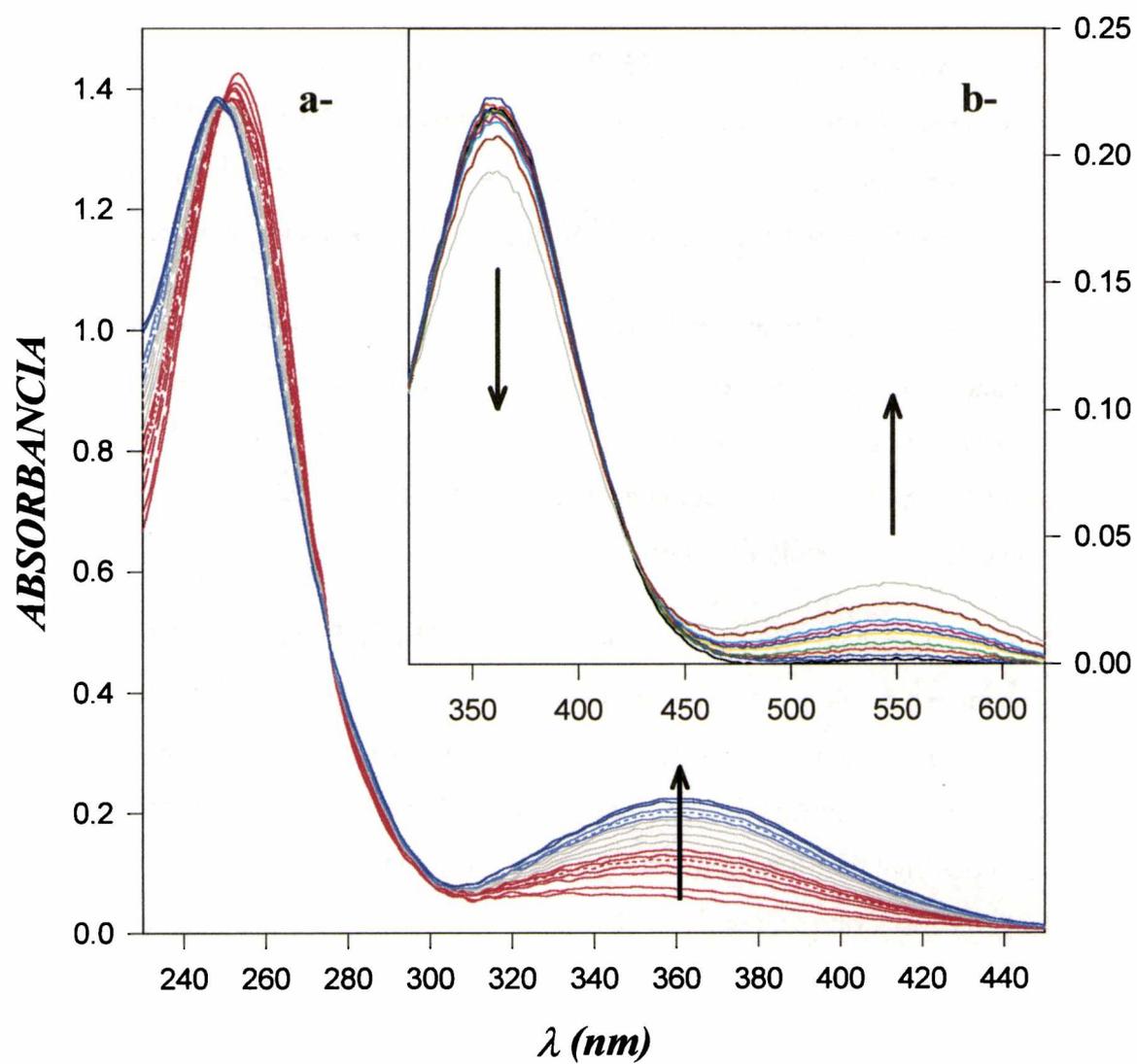
El agregado de una solución de EtONa en EtOH a una solución de TMP en EtOH ( $[\text{EtONa}]/[\text{TMP}] \text{ ca } 900$ ) originó un espectro *uv-vis* con un máximo *ca* 260 nm que experimentó cambios en función del tiempo:

- En un lapso de dos horas, se observó un corrimiento de la banda presente a *ca* 260 nm (región de la absorción de la especie **TMP.EtOH**) hacia  $\lambda = 248$  nm. Simultáneamente se observó la aparición y aumento de intensidad de una nueva banda de absorción con máximo de absorción en  $\lambda = 360$  nm. En *ca*  $\lambda = 275$  nm se encontró un punto isobéptico. (ver figura 9.2.1 a-). La solución adquirió una coloración amarillenta.
- Posteriormente y muy lentamente (varios días) se observó la aparición de una banda con máximo en  $\lambda = 550$  nm a expensas de la disminución de la banda presente en 360 nm. Estos cambios tienen lugar alrededor de un punto isobéptico *ca* 425 nm. (ver figuras 9.2.1 b- y 9.2.2). Durante este último proceso la solución adquirió gradualmente una coloración púrpura.

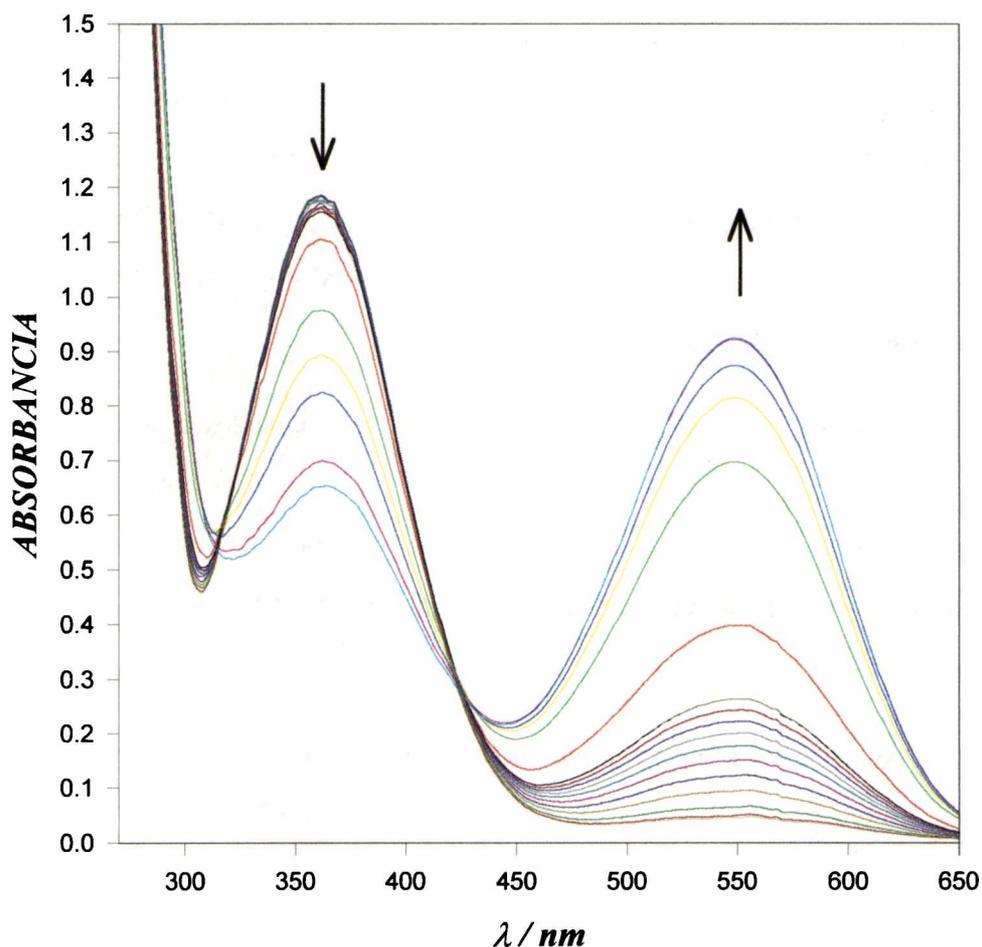
Sin embargo, el agregado de EtONa en EtOH a una solución de **TAMAR** en EtOH con la misma relación de concentraciones también causa (aunque en menor medida) corrimientos de las bandas de absorción en un lapso similar de tiempo (desde  $\lambda = 255$ nm a 250 nm y desde 382 nm a 375 nmm). Los cambios pueden atribuirse a efectos del medio (alta concentración del EtONa). El espectro final se mantuvo estable en el tiempo, al menos en el término de 48 horas y no se desarrolló el color púrpura.

9- Soluciones alcalinas

Figura 9.2.1: Variación con el tiempo del espectro *uv-vis* de una solución de TMP en EtOH en presencia de EtONa. [TMP] =  $1,34 \cdot 10^{-4}$  M. [EtONa] = 0,117 M. **a-**: Cambios espectrales observados en t = 2 horas. **b-**: Cambios espectrales observados en t = 2 días.



**Figura 9.2.2:** Variación con el tiempo del espectro *uv-vis* de una solución de **TMP** en EtOH en presencia de EtONa.  $[\text{TMP}] = 6,95 \cdot 10^{-4}$  M.  $[\text{EtONa}] = 0,117$  M. Tiempo de registro entre el primer y último espectro: 8 días.



Para el análisis por espectroscopía de *rmn* se emplearon soluciones mucho más concentradas del sustrato.

- El agregado de una solución de EtONa-d<sub>5</sub> en EtOH-d<sub>6</sub> a una solución de **TMP** en EtOH-d<sub>6</sub> produjo una solución que pasó de incolora a amarilla e inmediatamente se tornó púrpura. El espectro de <sup>1</sup>H-*rmn* ( $[\text{TMP.EtOH-d}_6] = 0,288$  M y  $[\text{EtONa-d}_5] = 0,180$  M;  $[\text{TMP.EtOH-d}_6]/[\text{EtONa-d}_5] = 1,6$ ), a temperatura ambiente, se muestra en la figura 9.2.3 mientras que en la figura 9.2.4 se presenta el espectro de <sup>13</sup>C-*rmn*

### 9- Soluciones alcalinas

([TMP.EtOH-d<sub>6</sub>]= 0,558 M y [EtONa-d<sub>5</sub>]= 0,37 M, [TMP.EtOH-d<sub>6</sub>]/[EtONa-d<sub>5</sub>] = 1,5).

La comparación de este espectro de <sup>1</sup>H-rmn este con un espectro de control de TMP en EtOH-d<sub>6</sub> sin el agregado de EtONa-d<sub>5</sub> (ver sección 7-, figura 7.2.3) dió cuenta de la presencia de las señales correspondientes a TMP.EtOH-d<sub>6</sub>-I y TMP.EtOH-d<sub>6</sub>-II (δ = 1,58 ppm, singulete y δ = 1,87 ppm, singulete, respectivamente) así como de dos nuevas señales de igual intensidad a δ = 4,37 y 4,87 ppm y un multiplete complejo a δ = 7,4 - 8,3 ppm (H-fenílicos). Además, se observó un aumento importante de la intensidad de la señal a δ = 5,5 ppm la cual corresponde al -OH del contenido residual de EtOH del solvente EtOH-d<sub>6</sub>.

Por otra parte, el espectro de <sup>13</sup>C-rmn mostró señales asignables a la estructura del TAMAR (δ = 184,7; 175; 149,0; 103,2; 73,6; 28,9 ppm) pero además se observaron nuevas señales en δ = 173,1; 148,1; 112,9 ppm. Las múltiples señales correspondientes a los átomos de carbono de los fenilos presentes en la región 127,9 - 134,4 no pudieron ser discriminadas.

- El espectro de <sup>1</sup>H-rmn a temperatura ambiente de una solución de TMP en EtOH-d<sub>6</sub> a la cual se le agregó una solución de EtONa-d<sub>5</sub> en EtOH-d<sub>6</sub> pero cuya relación de concentraciones resultó [TMP.EtOH-d<sub>6</sub>]/[EtONa-d<sub>5</sub>] = 0,8 ([TMP.EtOH-d<sub>6</sub>]= 0,144 M y [EtONa-d<sub>5</sub>]= 0,180 M) mostró las mismas señales antes indicadas a t = 1 minuto, sin embargo, éstas fueron desapareciendo en el tiempo como consecuencia de la precipitación de un sólido (ver figura 9.2.5).

El voltamperograma de TMP en EtOH presentó las señales IIIc y IVc características (ver sección 7.3- ). El agregado de una solución de EtONa en EtOH tal que [EtONa]/[TMP] = 1 causó la inmediata desaparición del pico IIIc y la permanencia del pico IVc y la solución adquirió un color amarillento. Posteriormente se observó la aparición de la típica coloración púrpura y el voltamperograma de esta solución no mostró señales de reducción en el ámbito de potencial accesible.

*Soluciones alcalinas*

Figura 9.2.3: Espectro de  $^1H$ -*rnm* de TMP en EtOH- $d_6$  y en presencia de EtONa- $d_5$ .  
[TMP.EtOH- $d_6$ ]/[EtONa- $d_5$ ] = 1,6. [TMP.EtOH- $d_6$ ] = 0,288 M. [EtONa- $d_5$ ] = 0,180 M.

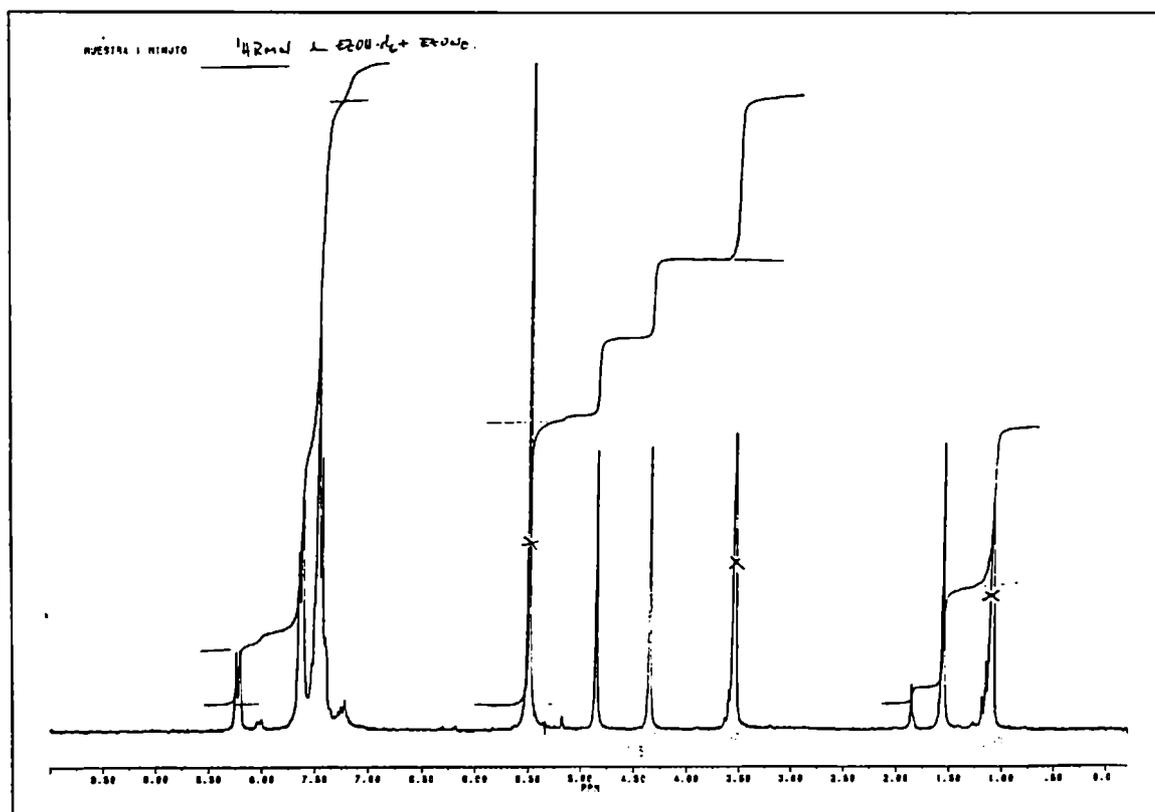
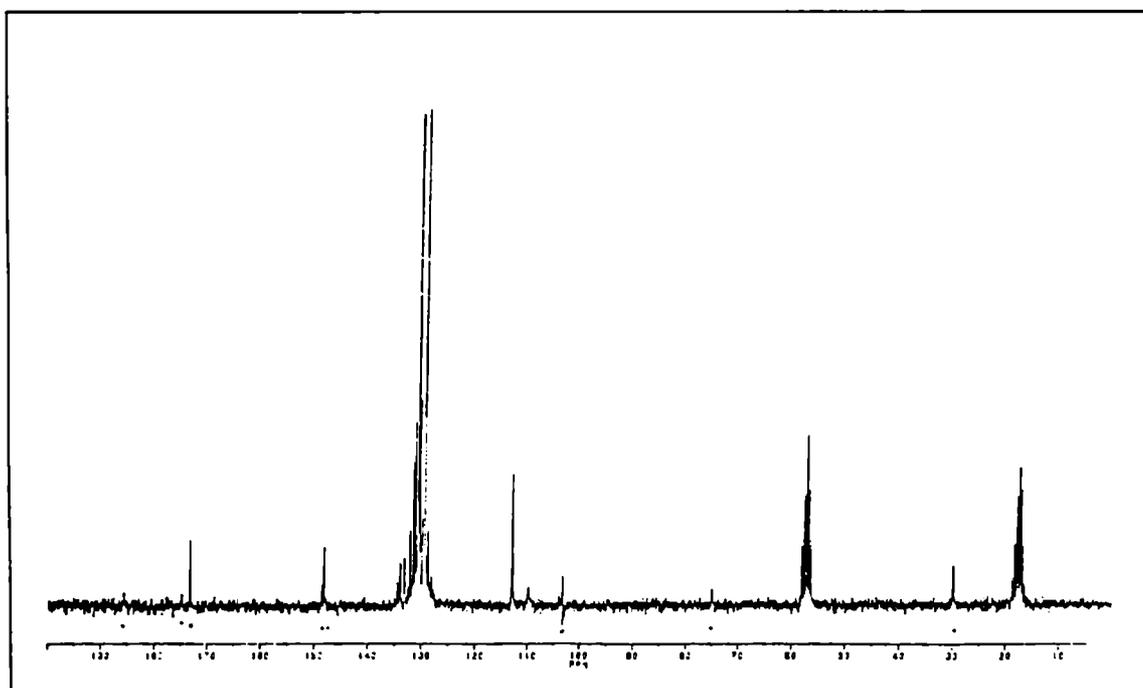
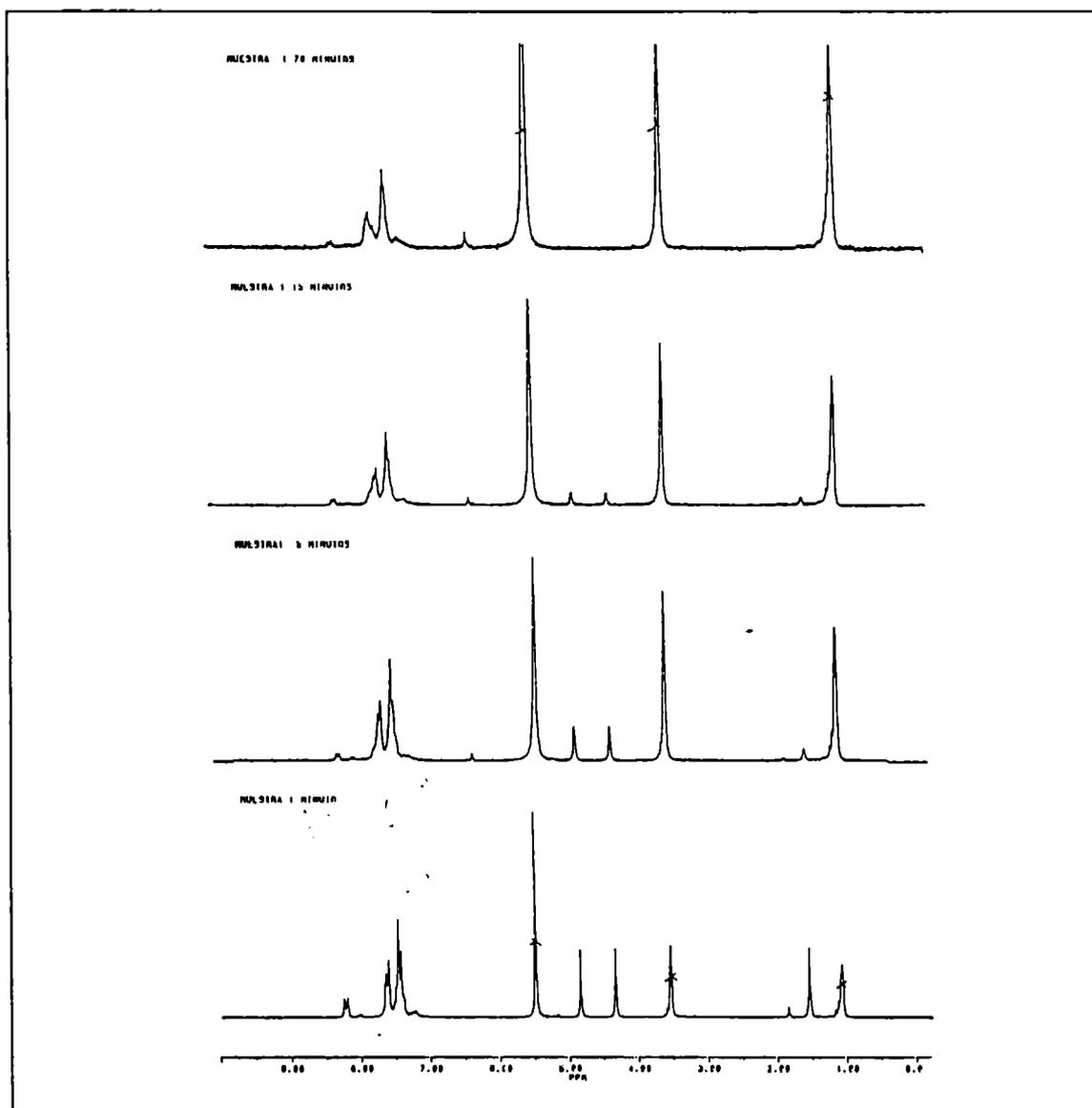


Figura 9.2.4: Espectro de  $^{13}C$ -*rnm* de TMP en EtOH- $d_6$  y en presencia de EtONa- $d_5$ .  
[TMP.EtOH- $d_6$ ]/[EtONa- $d_5$ ] = 1,5. [TMP.EtOH- $d_6$ ] = 0,558 M. [EtONa- $d_5$ ] = 0,37 M.



**Figura 9.2.5:** Espectro de  $^1\text{H}$ -*rmn* de TMP en  $\text{EtOH-d}_6$  y en presencia de  $\text{EtONa-d}_5$ .  $[\text{TMP.EtOH-d}_6]/[\text{EtONa-d}_5] = 0,8$ .  $[\text{TMP.EtOH-d}_6] = 0,144$  M.  $[\text{EtONa-d}_5] = 0,180$  M.

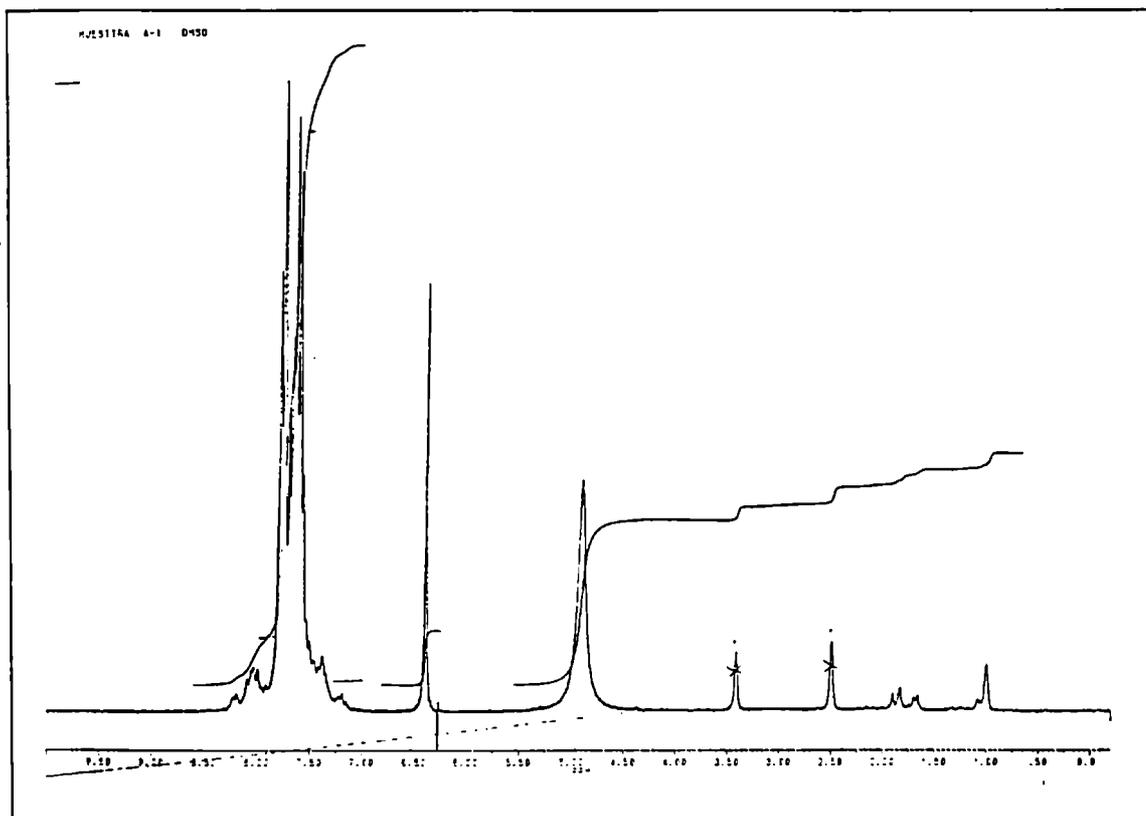


### Caracterización del tautómero de TMP (TTau)

El agregado de  $\text{TFA-d}_4$  a una solución púrpura de TMP en  $\text{EtONa/EtOH-d}_6$ , hasta neutralidad, produjo la precipitación de un sólido de color naranja y la casi desaparición de las señales de *rmn*. El sólido se pudo caracterizar por *rmn* luego de separarlo del

sobrenadante y redisolverlo en DMSO-d<sub>6</sub>. Sus espectros de <sup>1</sup>H-rmn y <sup>13</sup>C-rmn en este solvente se muestran en las figuras 9.2.6 y 9.2.7, respectivamente.

**Figura 9.2.6:** Espectro de <sup>1</sup>H-rmn del tautómero del TMP, TTau, en DMSO-d<sub>6</sub>.



Este espectro de <sup>1</sup>H-rmn mostró una señal ancha centrada en  $\delta = 4,92$  ppm (2H), una señal aguda en  $\delta = 6,40$  ppm y varias señales entre  $\delta = 7,19$  y  $8,22$  ppm mientras que el espectro de <sup>13</sup>C-rmn mostró señales a  $\delta = 168,9; 137,4; 132,3; 130,0; 129,5; 129,3; 129,0; 128,8$  y  $110,2$  ppm.

En la figura 9.2.8 se presenta el espectro *ir* del sólido naranja TTau. Las bandas más relevantes se observaron a  $\nu = 3550, 3500, 3300, 3050, 2985, 1620, 1595, 1520, 1480, 1445, 1340, 1315, 1130$  y  $1040$  cm<sup>-1</sup>.

El sólido naranja resultó muy soluble en CO<sub>3</sub>HNa al 5% y la solución adquirió una coloración púrpura intensa.

Figura 9.2.7: Espectro de  $^{13}\text{C}$ -*rnm* del tautómero del TMP, TTau, en DMSO- $\text{d}_6$ .

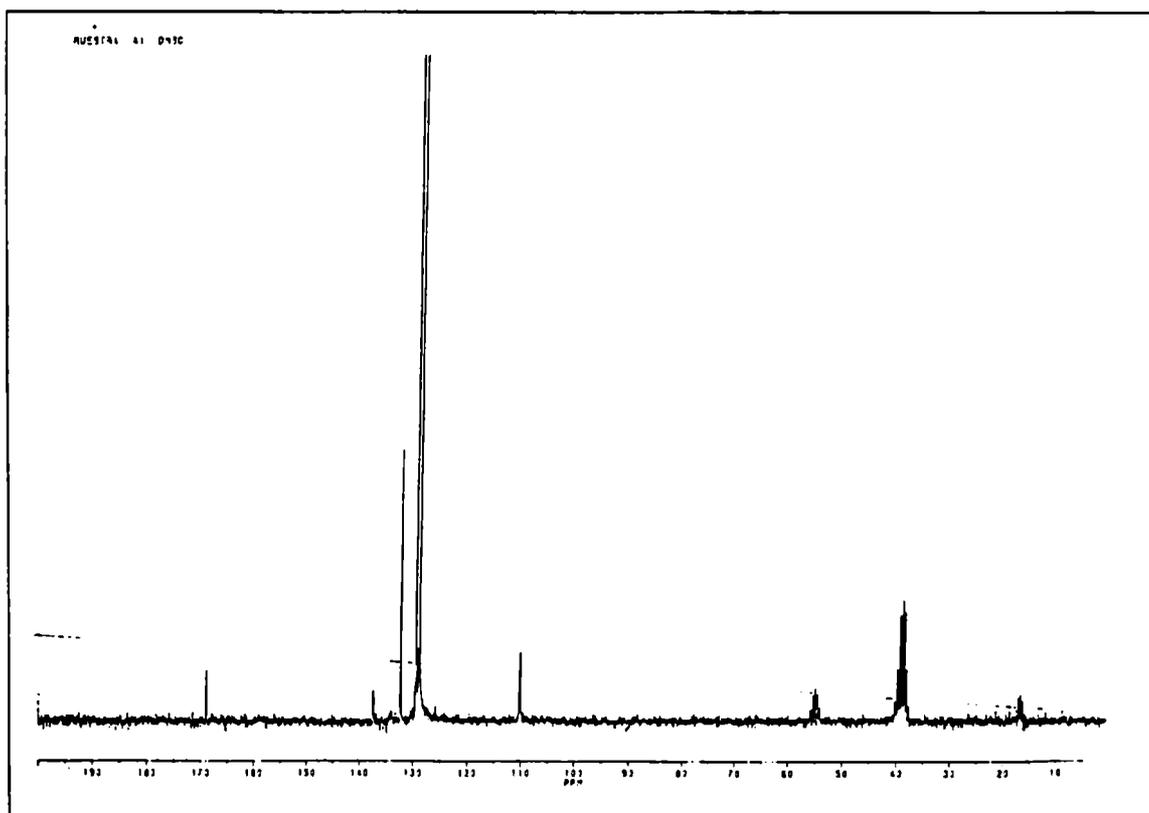
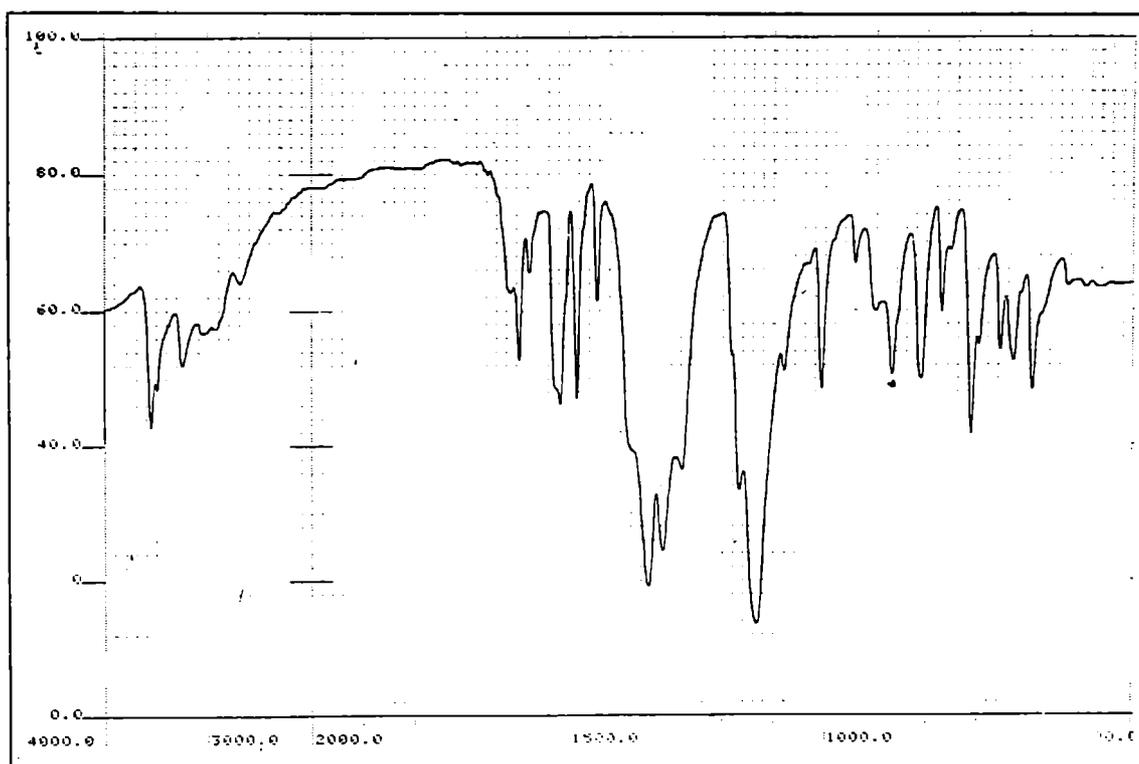


Figura 9.2.8: Espectro *ir* del tautómero del TMP, TTau

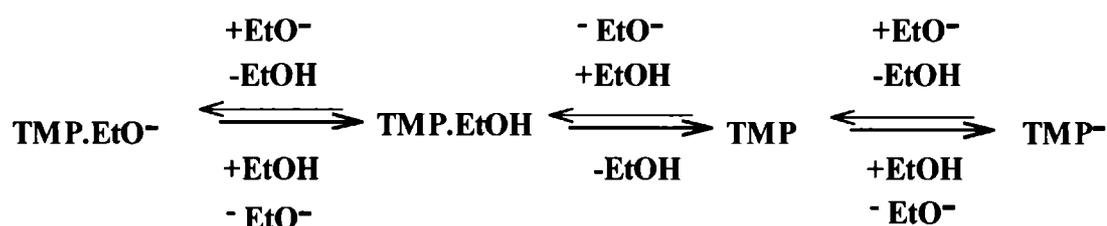


## Discusión

### Anión $\text{TMP}^-$

Como ya se ha explicado en la sección 7-, **TMP** en solución etanólica está en equilibrio con la tiadiazolina **TMP.EtOH**. Para el sistema **TMP** - EtONa - EtOH debería existir los equilibrios planteados en el esquema 9.2.1.

#### Esquema 9.2.1



- La comparación de los espectros *uv-vis* en solución etanólica en presencia de la base EtONa para las tiadiazolinas **TAMAR** y **TMP.EtOH** indica que los procesos involucrados para cada una de ellas son diferentes. La coloración amarilla que desarrolla la solución de **TMP** en EtOH (**TMP.EtOH**) se explica en función de la extracción inicial, por la base, del hidrógeno unido al átomo de nitrógeno heterocíclico de la tiadiazolina para producir la especie **TMP.EtO<sup>-</sup>**, que absorbería en  $\lambda = 248$  y  $360$  nm (esquema 9.2.1, lado izquierdo).

Este cambio fue seguido por el lento desplazamiento de todos los equilibrios hacia la derecha, para producir el anión **TMP<sup>-</sup>**. La coloración púrpura final de la solución es una evidencia de la existencia del anión ambidente **TMP<sup>-</sup>**. El máximo en  $\lambda = 550$  nm da idea de la extensión de la conjugación en este anión.

- En el espectro de <sup>1</sup>H-rmn en el cual la concentración de la base EtONa-d<sub>5</sub> se encuentra en defecto respecto al sustrato hay presente una mezcla de compuestos. Las señales

### 9- Soluciones alcalinas

---

singuletes a  $\delta = 1,58$  y  $1,87$  ppm corresponden a los  $-\text{CH}_3$  de las dos tiadiazolinas posibles (**TMP.EtOH**) en aproximadamente la misma relación que la presente en el espectro de  $^1\text{H-rmn}$  registrado en **EtOH-d<sub>6</sub>** sin agregado de base (ver sección 7-, figura 7.2.3).

Las dos señales de igual intensidad a  $\delta = 4,37$  y  $4,87$  ppm fueron asignadas a los protones del grupo  $=\text{CH}_2$  terminal del anión **TMP<sup>-</sup>**. La separación en estas señales concuerda con la información encontrada en literatura para aniones enolatos [8]. En los enolatos el análisis de los espectros de  $^1\text{H-rmn}$  se ha realizado teniendo en cuenta que la carga negativa reside prácticamente sobre el heteroátomo.

El aumento importante encontrado para la señal  $-\text{OH}$  del EtOH residual del solvente EtOH-d<sub>6</sub> indica que se ha transferido protones al ión  $\text{EtO}^-$ -d<sub>5</sub>. Además, la relación de concentración  $[\text{TMP}^-] / ([\text{TMP.EtOH-d}_6\text{-I}] + [\text{TMP.EtOH-d}_6\text{-II}] + [\text{TMP}^-])$ , medido en base a la integración de las respectivas señales de  $^1\text{H-rmn}$ , corresponde a la relación de (moles de  $\text{EtO}^-$  agregado) / (moles de **TMP** inicialmente presente).

- En el espectro de  $^1\text{H-rmn}$  en el cual la concentración de la base  $\text{EtONa-d}_5$  se encuentra en exceso respecto al sustrato, se produce el total desplazamiento de los equilibrios del esquema 9.2.1 hacia la derecha y la precipitación de la sal sódica del **TMP<sup>-</sup>**.
- Respecto del espectro de  $^{13}\text{C-rmn}$ , debido al largo lapso de adquisición del mismo y a la alta concentración de la solución, el anión **TMP<sup>-</sup>** tiene suficiente tiempo para reaccionar con **TMP** y formar el anión del dímero **Tamar**. Puesto que la concentración experimental inicial de  $\text{EtONa-d}_5$  es mayor que la mitad de la concentración de **TMP**, una fracción del sustrato permanece como **TMP<sup>-</sup>** y así se pudo observar las señales correspondientes a sus átomos de carbono.

## 9- Soluciones alcalinas

---

De esta manera, para  $\text{TMP}^-$ , la señal a  $\delta = 173,1$  ppm se asigna al  $\text{Ph}-\underline{\text{C}}=\text{N}$  del anillo heterocíclico, la señal a  $\delta = 148,1$  ppm se asigna al  $>\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$  mientras que la señal en  $\delta = 112,9$  ppm corresponde con  $>\text{C}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$ .

- Los experimentos de voltamperometría cíclica concuerdan con el esquema 9.2.1 propuesto. Como fuera expuesto (ver sección 7.3-) en el pico IIIc ocurre la electroreducción de la especie  $\text{TMP}\cdot\text{ROH}$ , la desaparición de este pico cuando se agrega EtONa también indica que la base extrae el átomo de hidrógeno de esta tiadiazolina. Asimismo, la coloración amarilla y la permanencia inicial del pico de reducción IVc está de acuerdo con la electroreducción de la especie  $\text{TMP}\cdot\text{RO}^-$  tal como fuera planteado en la sección 7.3-. La desaparición de la solución púrpura indica que  $\text{TMP}^-$  no se reduce en el ámbito de potencial disponible experimentalmente.

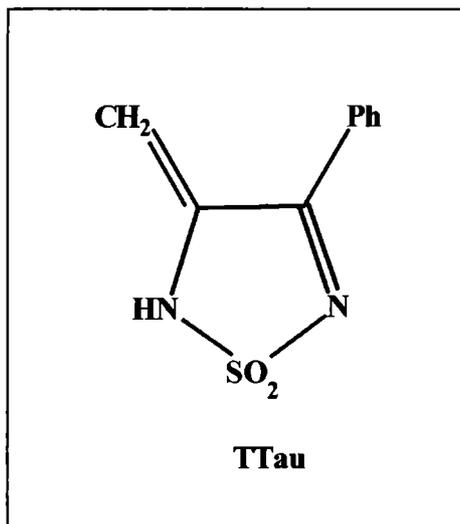
El conjunto de observaciones sugiere que para generar  $\text{TMP}^-$  en una concentración que permita su estudio mediante las técnicas empleadas, es necesario que el compuesto  $\text{TMP}$  se encuentre como una “tiadiazolina” de modo de minimizar así, la reacción de dimerización.

### Tautómero TTau

Si bien la fuerza impulsora para la formación del anión sería la deslocalización de la carga por todo el sistema conjugado, el aspecto de los espectros de *rnm* y la formación del sólido naranja cuando se agrega TFA indican que el sitio reactivo es el heteroátomo.

En efecto, el sólido naranja obtenido por el agregado de TFA a  $\text{TMP}^-$  fue identificado como el tautómero del  $\text{TMP}$ , **TTau**.

## 9- Soluciones alcalinas



Según el espectro de  $^1\text{H-rmn}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  de este sólido naranja (ver figura 9.2.6), la señal en  $\delta = 4,92$  ppm corresponde a los protones del metileno terminal ( $=\text{CH}_2$ ), la señal en  $\delta = 6,40$  ppm es asignable al protón unido al átomo de nitrógeno mientras que las señales entre  $\delta = 7,19$  y  $8,22$  ppm corresponden a los protones del anillo bencénico. Por otra parte, del espectro de  $^{13}\text{C-rmn}$  las asignaciones resultan:  $\delta = 168,9$  ppm ( $>\text{C}=\text{N}$ );  $\delta = 137,4$  ppm ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ );  $\delta = 132,3; 130,0; 129,5; 129,3; 129,0; 128,8$  ppm ( $\text{C}$  del fenilo) y  $\delta = 110,2$  ppm ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ).

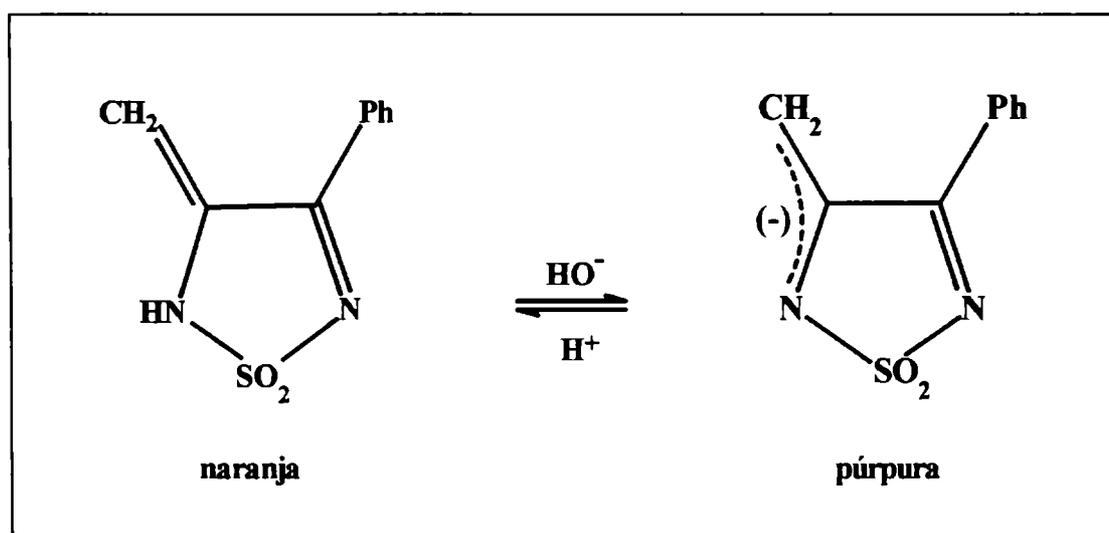
Del espectro *ir*, las bandas a  $\nu = 3550, 3500, 3300 \text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace N-H. La presencia de varias bandas es común en derivados N- no sustituidos del anillo 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido y del anillo 1,2,6- tiadiazina 1,1- dióxido que pueden existir en diferentes formas tautoméricas [9] siendo el número y posición de las bandas dependiente de factores estructurales y de las condiciones de las medidas.  $\nu = 3050 \text{ cm}^{-1}$  es asignable al estiramiento C-H aromático mientras que  $\nu = 2985 \text{ cm}^{-1}$  es asignable al estiramiento C-H olefínico. Las bandas presentes a  $\nu = 1595, 1480$  y  $1445 \text{ cm}^{-1}$  se corresponden con modos vibracionales del anillo bencénico (ver sección 4.2-). Las bandas presentes a  $\nu = 1620$  y  $1520 \text{ cm}^{-1}$  corresponden con los modos de estiramiento C=C y C=N conjugados con orientación *s-trans*. Las bandas presentes a  $\nu = 1340, 1315$  y  $1130$

### Soluciones alcalinas

corresponden con las vibraciones del grupo  $\text{SO}_2$ . Además la intensa banda presente en  $\nu = 1040 \text{ cm}^{-1}$  es asignable al modo de estiramiento del enlace simple C-N.

Es conocido el hecho que los grupos N-H del heterociclo de otros derivados "tiadiazolina 1,1- dióxido" son ácidos [9]. Así, por ejemplo, la estructura asignada al tautómero del TMP está de acuerdo con la observación experimental de su solubilidad en  $\text{CO}_3\text{HNa}$  al 5% y el consiguiente cambio de color desde el naranja al púrpura tal como se muestra en el esquema 9.2.2.

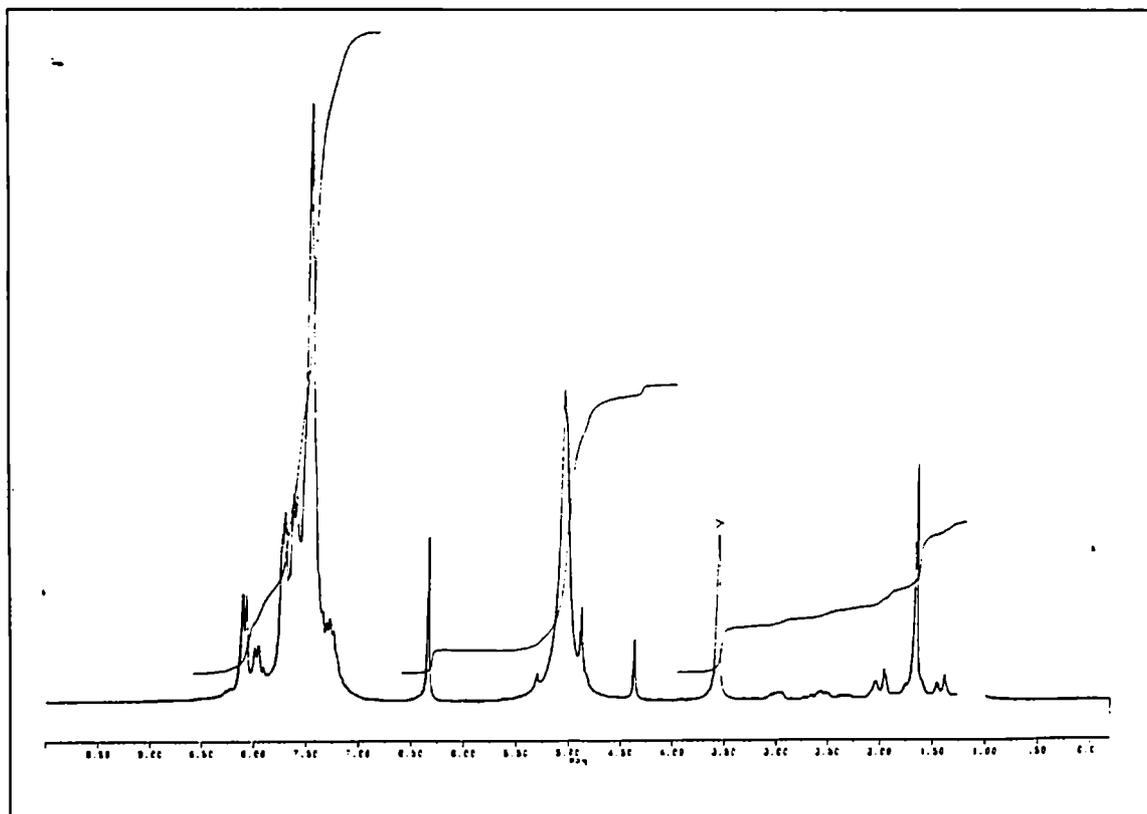
Esquema 9.2.2.



### Obtención conjunta del anión y tautómero del TMP

El agregado de una solución de  $\text{EtONa-d}_3$  en  $\text{EtOH-d}_6$  a TMP sólido en una relación de concentraciones  $[\text{TMP}] / [\text{EtONa-d}_3] = 1,5$  produjo un espectro de  $^1\text{H-rmn}$  complejo en el cual se observaron principalmente las señales correspondientes al anión  $\text{TMP}^-$  (2 señales de igual intensidad a  $\delta = 4,36$  y  $4,88$  ppm,  $=\text{CH}_2$ ), al tautómero TTau ( $\delta = 5,07$  ppm,  $=\text{CH}_2$  y  $\delta = 6,35$  ppm,  $-\text{NH}$ ) y  $\text{TMP.EtOH-d}_6$  ( $\delta = 1,67$  ppm,  $-\text{CH}_3$ ). Además, presentó un multiplete complejo entre  $\delta = 7,24$  y  $8,10$  ppm correspondiente a los protones aromáticos de estos varios compuestos. El espectro se muestra en la figura 9.2.9.

**Figura 9.2.9:** Espectro  $^1H$ -*rmn* del anión  $TMP^-$  y de  $TTau$ .  $[TMP]_0 = 0,557$  M.  
 $[EtONa-d_5] = 0,37$  M.



Nuevamente, la integración de las respectivas señales de  $^1H$ -*rmn* y sus relaciones indican que se consumió todo el EtONa agregado. La observación de la señal N-H de  $TTau$  en este espectro sugiere que su formación puede ser debido a la transferencia de un protón desde el  $TMP$  ácido (que se encuentra en exceso) al  $>N^-$  del  $TMP^-$ .

## Bibliografía

1. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, Simon. Tables of Spectral data for structure determination of organic compounds. Springer Verlag, Berlin- Heidelberg-New York Second Edition. (1989).
2. J. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochim. Acta*, **39** (7), 939 (1994)
3. J. A. Caram, M. V. Mirífico, S. L. Aimone and E. J. Vasini. *Can. J. Chem.*, **74**, 1564, (1996)
4. E. S. Gould. "*Mecanismos y estructuras en química orgánica*". Ed. Kapelusz. (1967)
5. O. A. Reutov, I. P. Beletskaya and K. P. Butin. "*CH-acids*"
6. J. F. Coetzee and D. K. McGuire. *J. Phys. Chem.*, **67**, 1810, (1963)
7. J. F. Coetzee. "*Recommended methods for purification of solvents and tests for impurities*". Pergamon Press, 1982. pág. 25
8. Comprehensive Carbanion Chemistry. Ed. by E. Bunel and T. Durst. Part A. Structure and reactivity. Elsevier Scientific Publishing Company. Amsterdam-Oxford-New York. pág 291. (1980)
9. V. J. Aran, P. Goya, and C. Ochoa, *Adv Heterocyclic. Chem.*, **44**, 81, (1988)

## **10- INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE DERIVADOS 3,4- DISUSTITUIDOS DEL ANILLO 1,2,5- TIADIAZOL**

### **1- OXIDO**

#### ***Introducción***

En los capítulos anteriores se analizaron los resultados del estudio del efecto que ejercen algunos sustituyentes en las posiciones 3,4- sobre la reactividad química y electroquímica del 1,2,5- tiadiazol 1,1- dióxido. También, se indagó sobre el efecto del diferente grado de saturación del heterociclo sobre las mismas propiedades. El efecto del estado de oxidación del átomo de azufre se inició por medio del estudio del 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol 1- óxido (TSO) como sustrato de partida para la investigación de los derivados 1- óxido del anillo heterocíclico.

En las secciones 4- y 5- se presentaron y discutieron los resultados estructurales obtenidos por difracción de rayos-X, espectroscopía *ir* y métodos teóricos computacionales. En esta sección se presentan propiedades electroquímicas del TSO en solución de ACN y se correlacionan con la información referente a su estructura molecular y su reactividad calculada. El comportamiento electroquímico del TSO se compara con el de TPP [1-2] y los informados [3] y realizados en nuestro laboratorio para el 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol (TS), en este mismo solvente.

Cabe destacar que no existen antecedentes publicados referentes a estudios electroquímicos de los derivados 1-óxido del 1,2,5- tiadiazol.

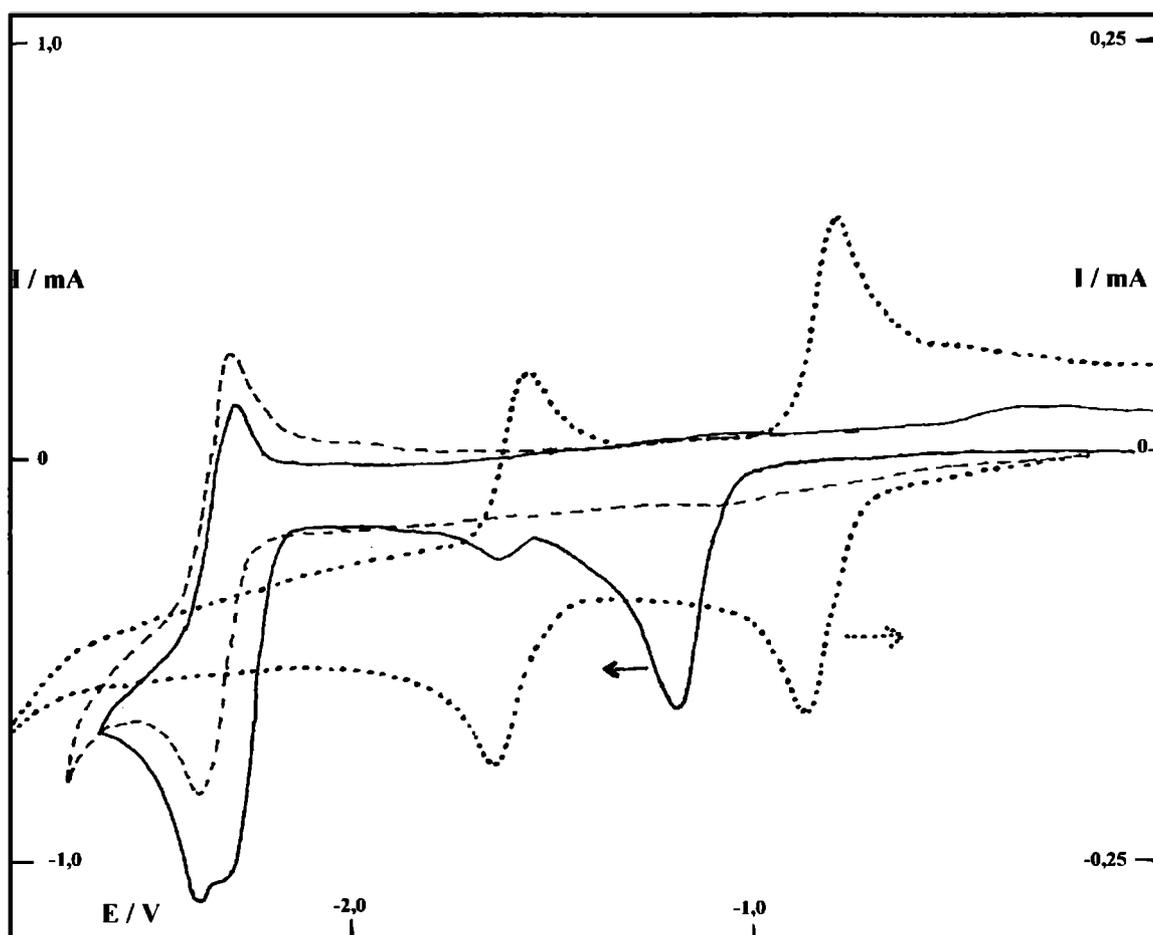
## Resultados experimentales

### Voltamperometría cíclica

Una visión general de los resultados obtenidos puede apreciarse en la figura 10.1 en la cual se muestra la respuesta voltamperométrica para soluciones de los compuestos TPP, TSO y TS en ACN sobre un electrodo de carbono vítreo.

**Figura 10.1:** Voltamperogramas cíclico, corriente vs potencial para TSO, TPP, y TS. Solvente: ACN. Electrolito soporte: PTEA 0,20 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+$  (0,1 M, ACN) /  $\text{Ag}^0$ . Velocidad de barrido:  $0,2 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$ .

(—): [TSO] = 10,8 mM; (.....): [TPP] = 3,41 mM; (- - - - -): [TS] = 3,36 mM



### 10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol

Como puede observarse, con PTEA 0,20 M como electrolito soporte. el TSO presenta una respuesta electroquímica irreversible. El voltamperograma muestra cuatro picos catódicos a *ca* -1,19; -1,63; -2,30 (hombro) y -2,35 V mientras que con NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte, las cuatro transferencias de carga se observan a *ca* -1,09; -1,22; -2,06 y -2,35 V.

Algunos parámetros influyen sobre la respuesta de este sistema. Por ejemplo, el comportamiento de la primera transferencia de carga cambia con la concentración de sustrato, la velocidad de barrido ( $\nu$ ) y el extremo catódico del ciclo ( $E_\lambda$ ): cuando los voltamperogramas incluyeron únicamente el primer pico ( $I_c$ ) ( $E_\lambda = -1,53$  V con PTEA), se observó la aparición del correspondiente pico anódico ( $I_a$ ). La relación de intensidades de corriente  $R_i = i(I_a)/i(I_c)$  aumenta al aumentar la concentración de sustrato, la velocidad de barrido y/o el extremo catódico del ciclo. Estos resultados pueden observarse en las figuras 10.2, 10.3 y 10.4.

Además, se observó que  $R_i$  disminuye al realizar paradas de potencial durante diferentes tiempos a un  $E_\lambda$  que incluía solamente la primera cupla. Estos resultados se muestran en la figura 10.5.

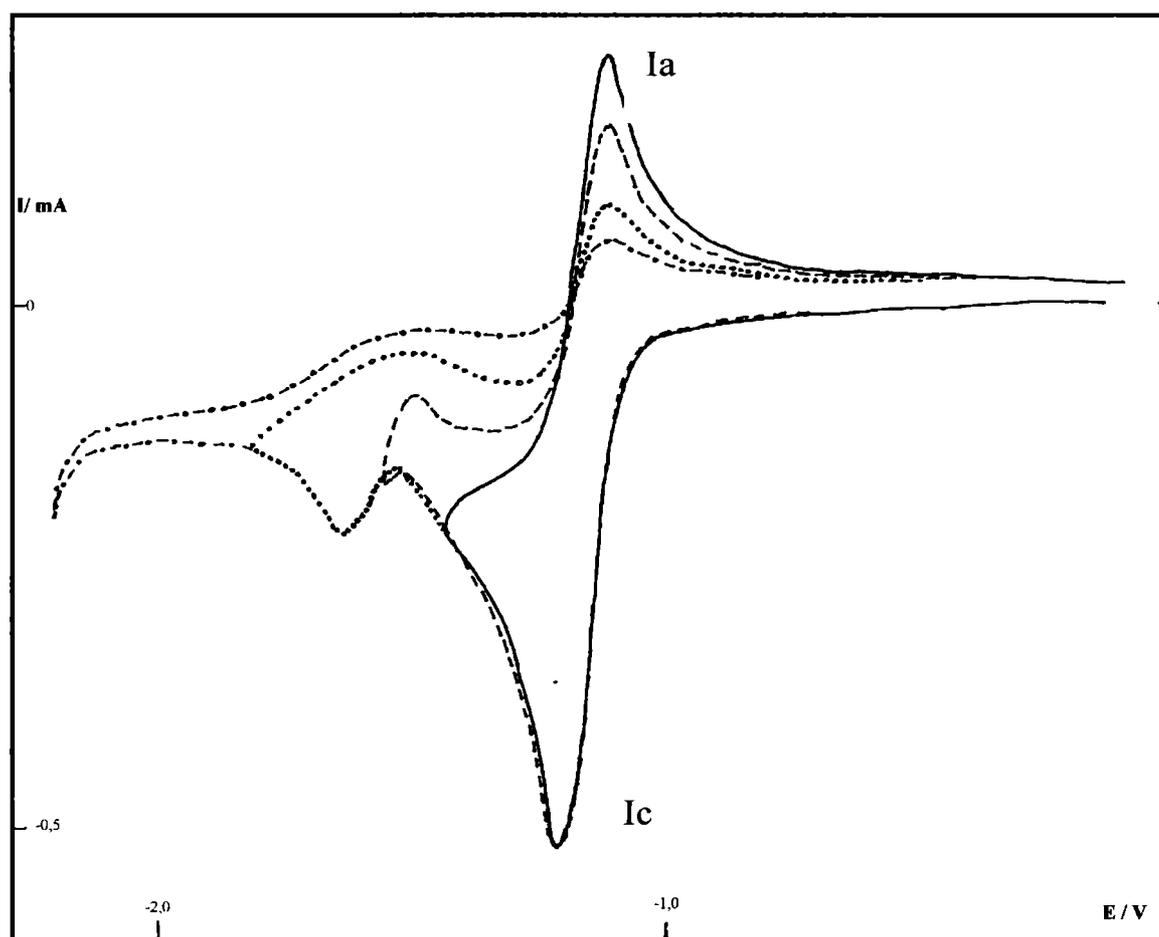
En las condiciones experimentales en las que el sistema presenta un comportamiento reversible para la primera cupla, es decir cuando las velocidades de las reacciones químicas acopladas son lentas comparadas con las velocidades de barrido empleadas, se observó que la intensidad de corriente del pico  $I_c$  era proporcional a  $\nu^{1/2}$ , que su función corriente era constante para las concentraciones de sustrato empleadas (1,17 - 10,8 mM) tanto con PTEA como con NaClO<sub>4</sub> como electrolito soporte (ver figura 10.6) y que, de acuerdo con la diferencia  $E_p - E_{p1/2}$ , la señal corresponde al intercambio de un electrón. De la función corriente  $(105 \pm 3 \text{ A} \cdot (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})^{-0,5} \cdot (\text{moles} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1})$  de este primer pico catódico y con  $n = 1$  se calculó un coeficiente de difusión de  $2,78 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ seg}^{-1}$  en ACN.

Se observó, además, que la relación de intensidades de pico  $i(IVc)/i(Ic)$  disminuía al aumentar la concentración de TSO. Por ejemplo, para una velocidad de barrido aplicada

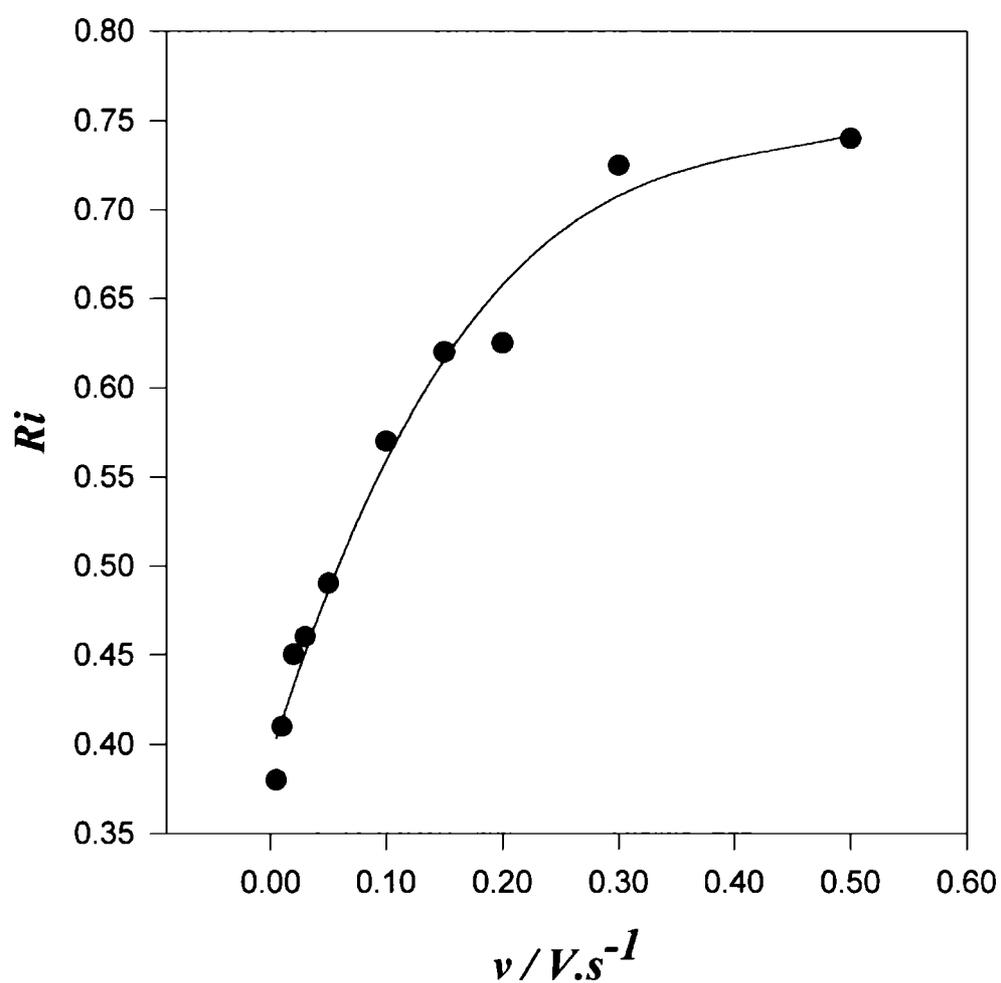
*10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol*

de  $0,2 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$ , la relación  $i(IVc)/i(Ic)$  fue de 1,8; 1,65 y 1,06 para concentraciones de TSO de 3,74; 10,8 y 53,6 mM, respectivamente.

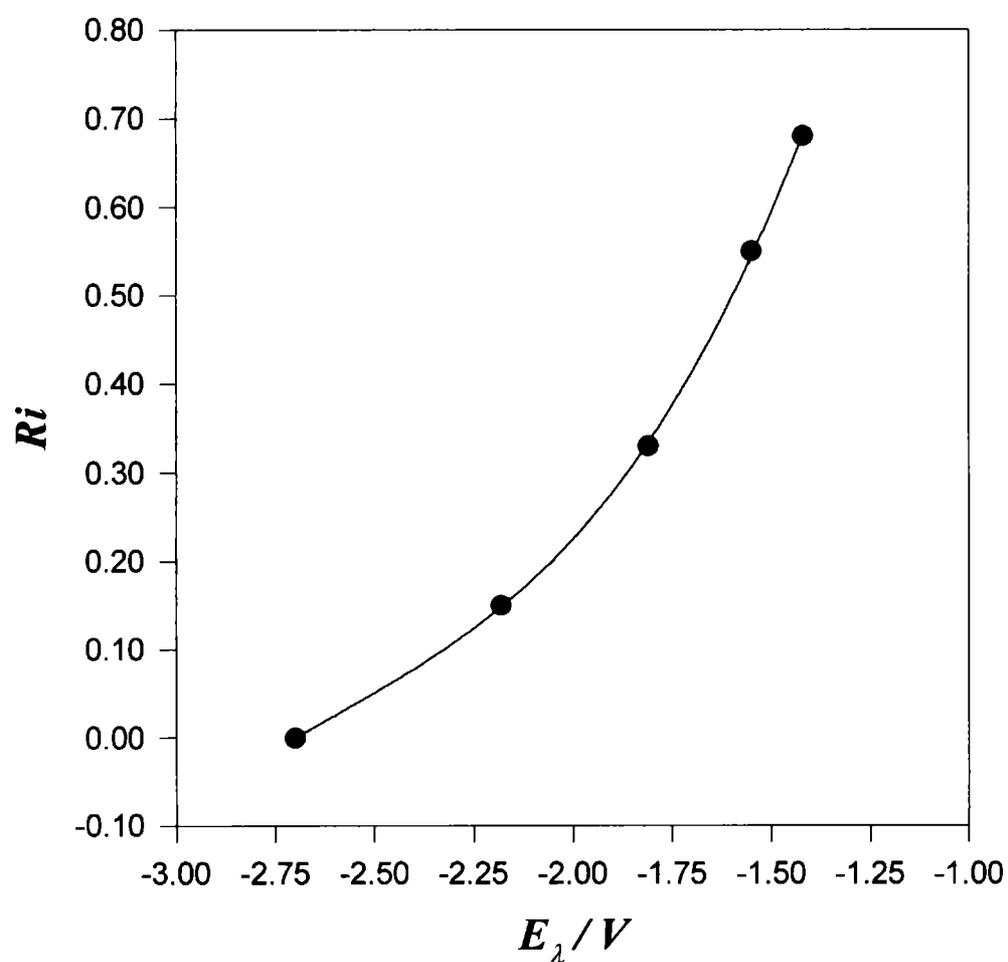
**Figura 10.2:** Variación de la respuesta *vc* de la primera transferencia de carga del TSO con la variación del extremo catódico del ciclo ( $E_\lambda$ ). Solvente ACN. Electrolito soporte: PTEA 0,20 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+$  (0,1 M ACN) /  $\text{Ag}^0$ . [TSO]: 10,8 mM. Velocidad de barrido:  $0,2 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$ .



**Figura 10.3:** Influencia de la velocidad de barrido en la relación de la intensidad de corriente del pico anódico al pico catódico ( $R_i$ ) de la primera cupla voltamperométrica de TSO para un extremo catódico del ciclo ( $E_\lambda$ ) de -1,53 V. Solvente ACN. Electrolito soporte: PTEA 0,20 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $Ag^+$  (0,1 M, ACN) /  $Ag^0$ . [TSO]: 10,8 mM



**Figura 10.4:** Influencia del extremo catódico del ciclo ( $E_\lambda$ ) en la relación de la intensidad de corriente del pico anódico al pico catódico ( $R_i$ ) de la primera cupla voltamperométrica de TSO. Velocidad de barrido:  $0,20 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$ . Solvente ACN. Electrolito soporte: PTEA  $0,20 \text{ M}$ . Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+$  ( $0,1 \text{ M}$ , ACN) /  $\text{Ag}^0$ .  $[\text{TSO}]$ :  $10,8 \text{ mM}$



**Figura 10.5:** Variación de la respuesta *vc* de la primera transferencia de carga del TSO al realizar paradas de potencial durante diferentes tiempos. Solvente ACN. Electrolito soporte: PTEA 0,20 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+$  (0,1 M, ACN)/  $\text{Ag}^0$ . [TSO]: 10,8 mM.  $E_\lambda = -1,40$  V. Velocidad de barrido:  $0,2 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$  (—):  $t = 0$ ; (-----):  $t = 30 \text{ seg.}$ ; (.....):  $t = 120 \text{ seg.}$

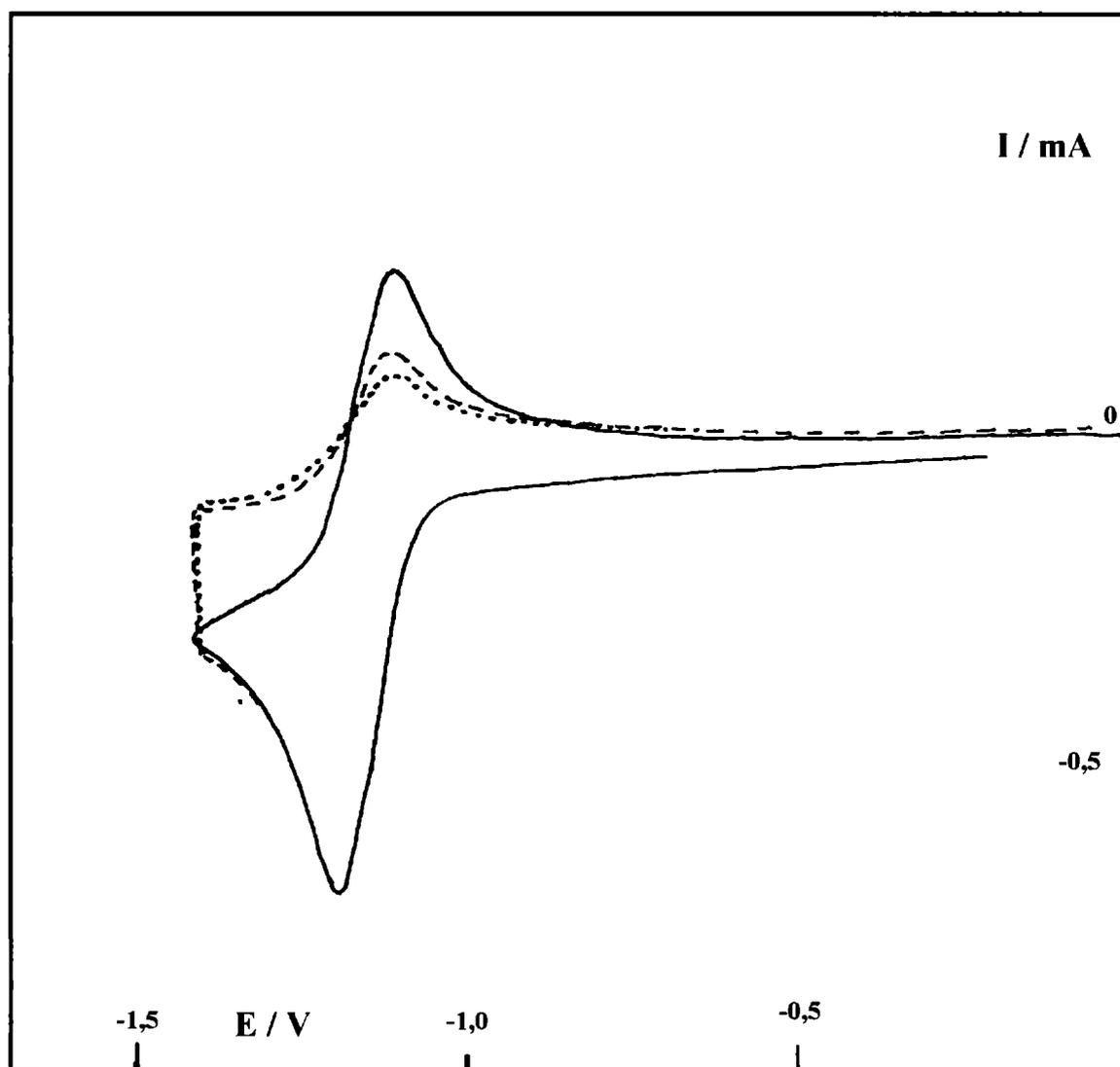
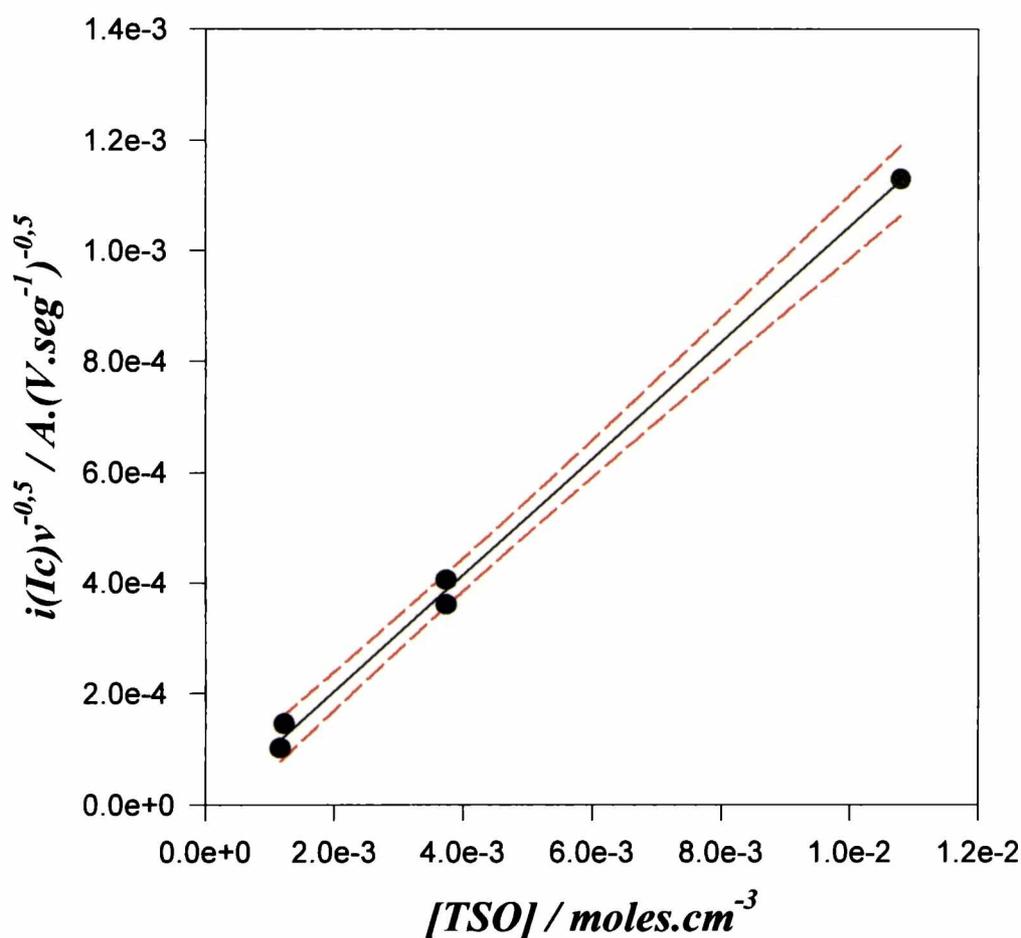


Figura 10.6:  $i(Ic).v^{-0,5}$  en función de la concentración de TSO para la primera transferencia de carga. Solvente: ACN. Electrolito soporte: NaClO<sub>4</sub> 0,5 M y PTEA 0,20 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia: Ag<sup>+</sup> (0,1 M, ACN)/ Ag<sup>0</sup>.



## Electrólisis a potencial controlado

Con el propósito de identificar los productos de la electroreducción de TSO en solución de ACN, se efectuaron 4 electrólisis a potencial controlado con PTEA como electrolito soporte. Una de ellas se realizó con agregado *ex-profeso* de agua. En todos los casos el potencial de trabajo se fijó en -1,5 V de modo de incluir solamente la primera cupla.

Durante la electrólisis se midió la corriente en función del tiempo de electrólisis. En dos de las electrólisis se determinó la concentración remanente de TSO a partir del registro de

### *10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol*

---

voltamperogramas a diferentes tiempos desde los cuales se midió la intensidad de corriente del pico a -1,19 V. En la Tabla 10.1 se indican las condiciones de trabajo, la concentración de reactivo remanente en solución a determinados tiempos de electrólisis ( $[\text{TSO}]_s(t)$ ), la carga  $Q_e(t)$  que ha circulado, las intensidades de corriente voltamperométricas del pico  $I_c$  ( $i(I_c)$ ) a los diferentes tiempos de interrupción de la electrólisis y el porcentaje de conversión al final de la electrólisis. En estas dos electrólisis se consumieron  $0,4 \pm 0,04$  moles de electrones por mol de TSO.

Las observaciones experimentales de las 3 electrólisis sin agregado de agua se resumen a continuación:

- El electrolizado adquiere un color verde oscuro que va disminuyendo de intensidad a medida que progresa la electrólisis.
- Aparece un sólido blanco en la solución. En la tercera electrólisis ( $[\text{TSO}] = 101,6$  mM) no se registraron voltamperogramas a diferentes tiempos de modo de excluir que la formación del sólido fuera consecuencia de la entrada de agua u oxígeno cuando se realiza la apertura de la celda.
- Al suspender la electrólisis la solución vuelve a adquirir una coloración amarilla.
- El análisis por *ccf* evidencia la presencia de varios productos.

Los productos obtenidos fueron: 2,4,6- trifenil- *s*- triazina (TT), 3,4- difenil- 1,2,5- tiadiazol (TS), benzonitrilo, bencilo y un producto que no pudo identificarse. El aislamiento, identificación y caracterización de los mismos luego de finalizadas las electrólisis se resume a continuación:

- El precipitado blanco (TT) se separó de la solución electrolizada por filtración por succión. El filtrado se llevó a seco en evaporador rotatorio a temperatura ambiente. La mezcla sólida residual se extrajo con varias porciones de 3 ml de  $\text{CCl}_4$ . Se reunieron los extractos de  $\text{CCl}_4$  y se llevaron a seco a temperatura ambiente y presión reducida y el sólido blanco residual se reunió con la TT previamente separada. La TT se purificó

### *10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol*

por recristalización desde ACN hasta pf constante. Rto: 30 - 40 %. pf: 233,5 - 234,5 °C (pf<sup>lit</sup>: 235,0 - 235,4 °C [4]). Este compuesto fue identificado por espectroscopía *ir* [5], *uv-vis* ( $\lambda_{\text{máx}}$  (CCl<sub>4</sub>) = 271 nm;  $\lambda_{\text{máx}}^{\text{lit}}$  (CCl<sub>4</sub>) = 268 nm [4];  $\lambda_{\text{máx}}$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95%) = 337 y 400 nm;  $\lambda_{\text{máx}}^{\text{lit}}$  (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 95%) = 337 y 400 nm [4], *cg-em* (desde la base de datos).

El voltamperograma de una solución saturada de TT en ACN ([TT] = 1,04 mM) y con PTEA 0,20 M como electrolito soporte se muestra en la figura 10.7. Se observaron tres señales a *ca* -1,86, -2,06 and -2,41 V.

- Por otra parte, la mezcla sólida residual no soluble en CCl<sub>4</sub> se redisolvió en ACN y se extrajo exhaustivamente con éter de petróleo o isooctano. Los extractos se llevaron a seco en un evaporador rotatorio a temperatura ambiente. El sólido residual (TS) se recristalizó desde ACN hasta pf constante. Rto: 40 - 48 %. pf = 85,5 - 86,5 °C (pf<sup>lit</sup>: = 85-86 °C [6]). Este compuesto fue identificado además, por *cg-em* (base de datos).

El voltamperograma de una solución de TS en ACN (ver figura 10.1) presentó una cupla rédox a *ca* = -2,35 V ( $E_{1/2}^{\text{lit}}$  = -2,39 V [7]) con una función corriente cercana a 100 A(Vs<sup>-1</sup>)<sup>-0,5</sup> (moles.cm<sup>-3</sup>)<sup>-1</sup>).

- A una fracción de la solución electrolizada se le realizaron extracciones con cloroformo. El análisis por *cg* del extracto clorofórmico dió cuenta de la presencia de benzonitrilo por comparación con el patrón correspondiente.
- El compuesto bencilo fue identificado por *cg-em* (base de datos) de un extracto clorofórmico de la solución electrolizada.

En la cuarta electrólisis del TSO en ACN con agregado *ex profeso* de agua ([H<sub>2</sub>O]/[TSO] = 10. [TSO] = 5,37 mM) se obtuvo TS como producto principal y no se observó la formación del precipitado TT. La comparación simultánea por *ccf* de esta solución electrolizada con una de las soluciones electrolizadas sin agregado de agua (la cual

**10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol**

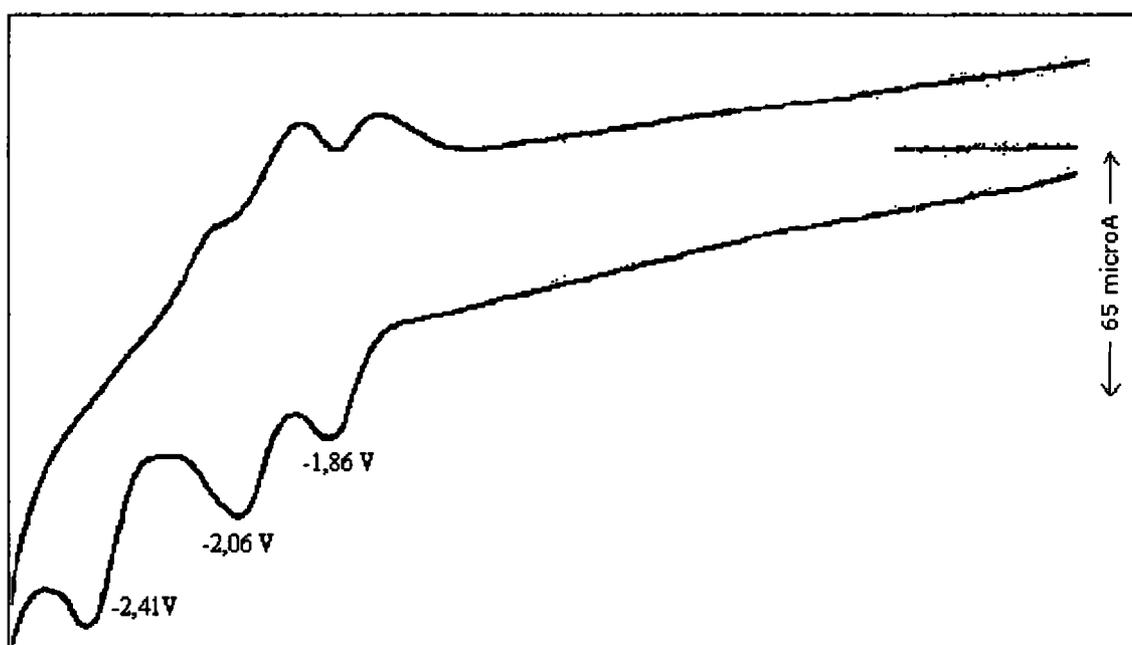
contenía una concentración similar de sustrato) indicó que se produjo la TT aunque en bastante menor proporción.

Las electrólisis de benzonitrilo y de una mezcla de bencilo y benzonitrilo a -1,5 V no produjo TT.

**Tabla 10.1:** Electrólisis de soluciones de TSO en ACN.  $[TSO]_0$ : concentraciones iniciales,  $[TSO]_s(t)$ : concentraciones aún no electrolizadas al tiempo t, medidas a partir de las intensidades del pico  $I_c$  voltamperométrico ( $i(I_c)$ ).  $V_e$ : volumen de solución electrolizada.  $Q_e(t)$ : Carga circulante al tiempo t.

electrolito soporte	$[TSO]_0/M$	$V_e/ ml$	$i(I_c)/\mu A$	$[TMO]_s(t)/M$	$Q_e(t)/C$	% de conversión
PTEA	$5,36 \times 10^{-2}$	5,45	1720	$5,36 \times 10^{-2}$	0	
0,20 M			665	$2,07 \times 10^{-2}$	5,23	
			69,5	$2,17 \times 10^{-3}$	10,59	
			18	$5,61 \times 10^{-4}$	11,62	99
PTEA	$9,34 \times 10^{-2}$	6,33	3662	$9,34 \times 10^{-2}$	0	
0,20 M			2038	$5,19 \times 10^{-2}$	7,37	
			1000	$2,55 \times 10^{-2}$	14,86	
			201	$5,13 \times 10^{-3}$	19,25	
			40	$1,02 \times 10^{-3}$	24,12	99

**Figura 10.7:** Voltamperograma de 2,4,6- trifenil- s- triazina. Solvente: ACN. Electrolito soporte: PTEA 0,20 M. Electrodo de trabajo: carbono vítreo. Electrodo de referencia:  $\text{Ag}^+$  (0,1 M, ACN) /  $\text{Ag}^0$ . [TT]: 1,04 mM. Velocidad de barrido:  $0,2 \text{ V}\cdot\text{seg}^{-1}$



### **Discusión**

El corrimiento de potencial en la dirección anódica observado al cambiar el electrolito soporte desde PTEA a  $\text{NaClO}_4$  es consecuencia de la naturaleza aniónica de las especies formadas, las cuales pueden complejarse con el catión del electrolito soporte (ver sección 6.4 y ref.1).

En las condiciones de reversibilidad para la primera transferencia de carga (altas velocidades de barrido, altas concentraciones de sustrato y/o extremos catódicos del ciclo poco menores que  $E_{plc}$ ), el proceso de reducción es asignable a la formación del radical anión del sustrato.



### *10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol*

---

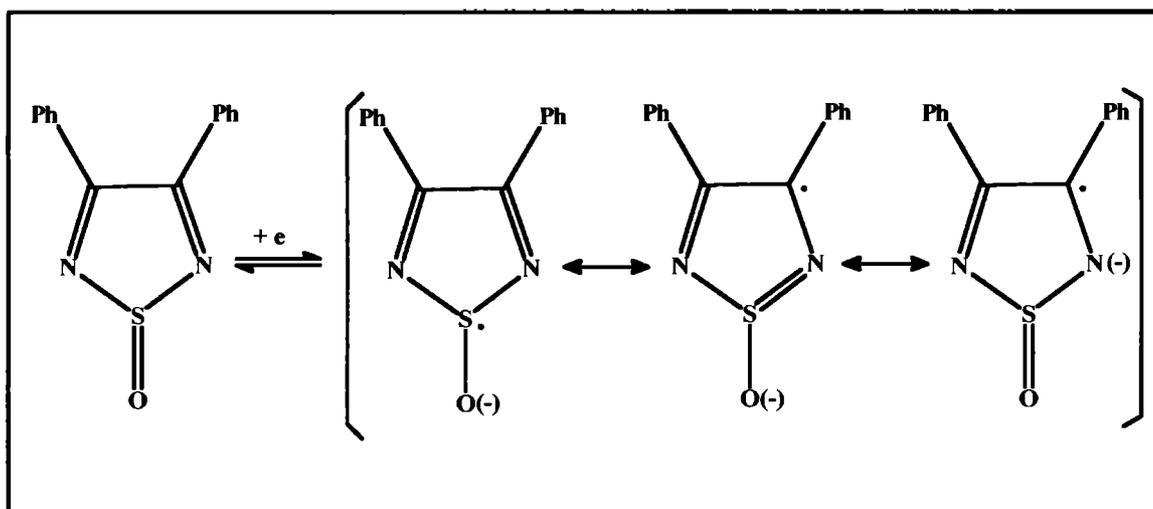
La presencia de  $\text{TSO}^{\cdot-}$  es corroborada además, por la coloración intensa característica de la formación de radicales aniones.

Esta primera transferencia se ubica a un potencial menor que la correspondiente al **TPP** (-1,19 V y -0,88 V, respectivamente). En cambio, su potencial es mucho mayor que el potencial de electroreducción del compuesto **TS** (-2,35 V).

Como ya ha sido informado, los resultados obtenidos por difracción de rayos-X y los cálculos teóricos indican que el compuesto **TS** es aromático mientras que los correspondientes 1- óxido y 1,1- dióxido no lo son. Al incorporar en el heterociclo el/los átomos de oxígeno se pierde el carácter aromático del heterociclo y aumenta la deficiencia electrónica, facilitándose cada vez más la formación del correspondiente radical anión.

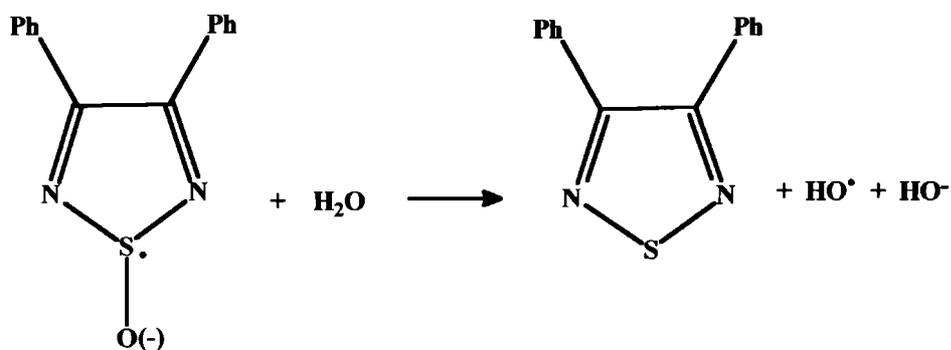
Evidentemente, el radical anión  $\text{TSO}^{\cdot-}$  da lugar a la formación de los productos. La reactividad electroquímica del **TSO** difiere de la del **TPP**. En las mismas condiciones, el **TPP** produce el radical anión  $\text{TPP}^{\cdot-}$  y éste, el dianión  $\text{TPP}^{2-}$ . La conformación molecular del **TSO** (heterociclo no plano), la densidad electrónica del átomo de azufre así como las funciones de Fukui  $f_k^{\pm}$  calculadas permiten suponer que la molécula de **TSO** puede aproximarse al electrodo negativamente cargado a través de su átomo de azufre y adquirir un electrón que se puede localizar sobre el doble enlace S=O. El cambio de geometría del azufre cuando adquiere el electrón extra le permitiría colocarlo paralelo a los orbitales  $\pi$  de los dobles enlaces C=N y adoptar una conformación planar. (Ver esquema 10.1).

Esquema 10.1



Las estructuras resonantes que surgen para una conformación planar de este radical anión explicarían la subsecuente reacción del mismo con el agua residual para formar el TS (esquema 10.2) o con otra molécula de TSO (esquema 10.3)

Esquema 10.2



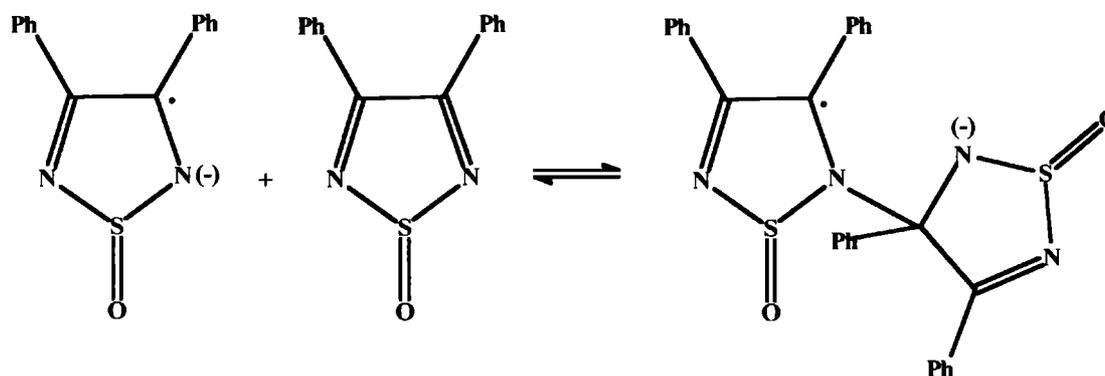
### 10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol

El pico IVc a  $E = -2,35$  V es asignable a la reducción del TS formado en el pico Ic. La disminución de la relación  $i(IVc) / i(Ic)$  con el aumento de la concentración del sustrato justifica la incidencia del agua residual sobre la formación de TS ya que al aumentar la concentración de TSO disminuye la relación (agua residual del ACN) / (sustrato).

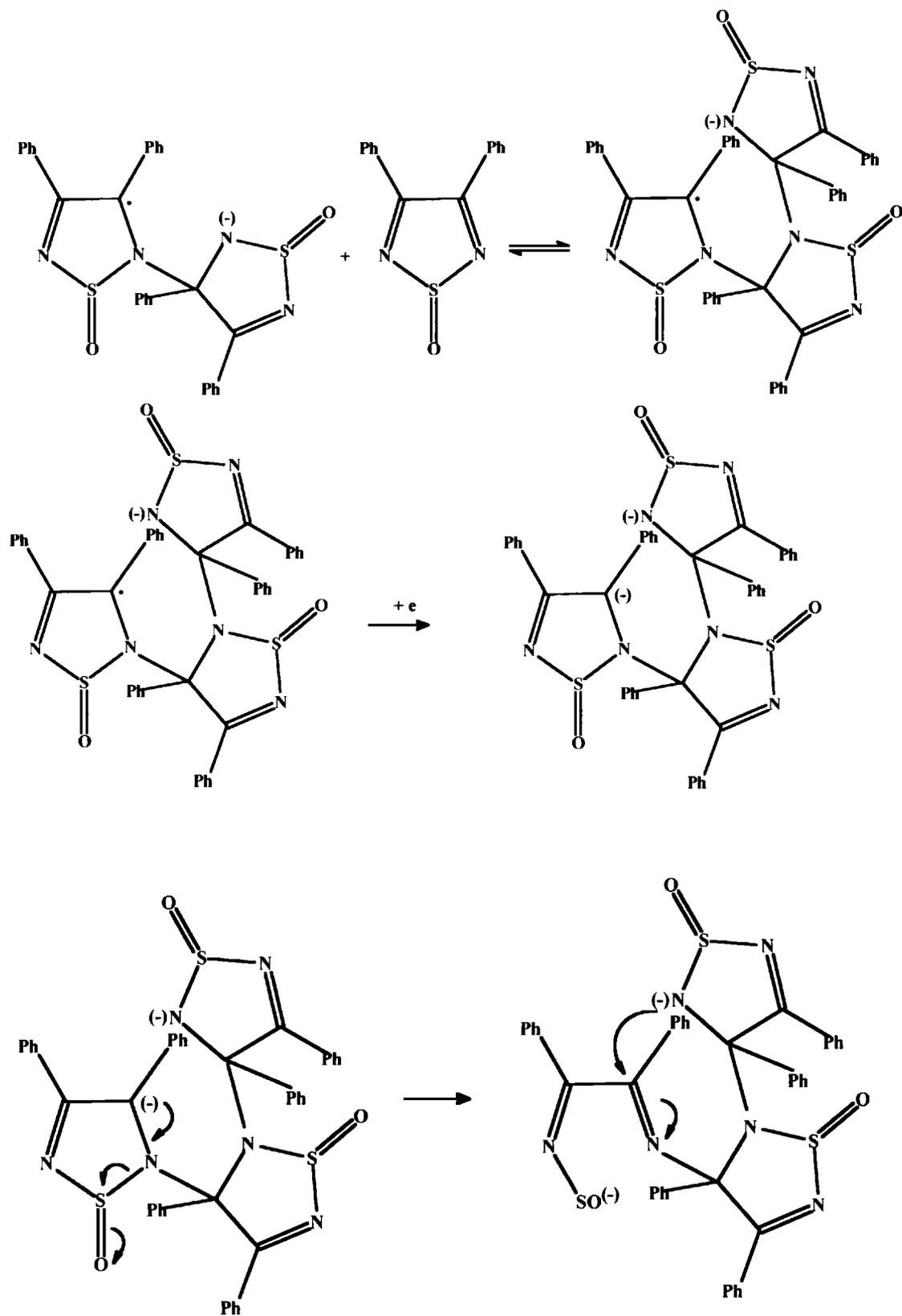
Es de destacar que la reducción electroquímica del TSO es un método de síntesis inédito tanto para el TS como para la TT.

En la literatura se han mencionado como métodos de síntesis del TS la ciclización de difenilglioxima con monocloruro de azufre [8], el tratamiento de la bis-trimetilsililimina del bencilo con  $SCl_2$  o  $S_2Cl_2$  [9] o la reacción de 1,2- difeniletano [6] o 1- amino-1,2- difeniletano con  $S_4N_4$  [10]. Por otra parte, el núcleo de *s*- triazinas se obtiene químicamente por la trimerización de nitrilos en condiciones de catálisis ácida [11,12] y electroquímicamente se ha informado la reducción de acetonitrilo (a *ca* -3 V vs SCE) a la correspondiente *s*- triazina [13]. En nuestro caso (como se ha mencionado en la pág. 281) la TT no se produce a partir del benzonitrilo en las condiciones moderadas empleadas.

**Esquema 10.3:** Esquema de reacción probable para la formación electroquímica de TT

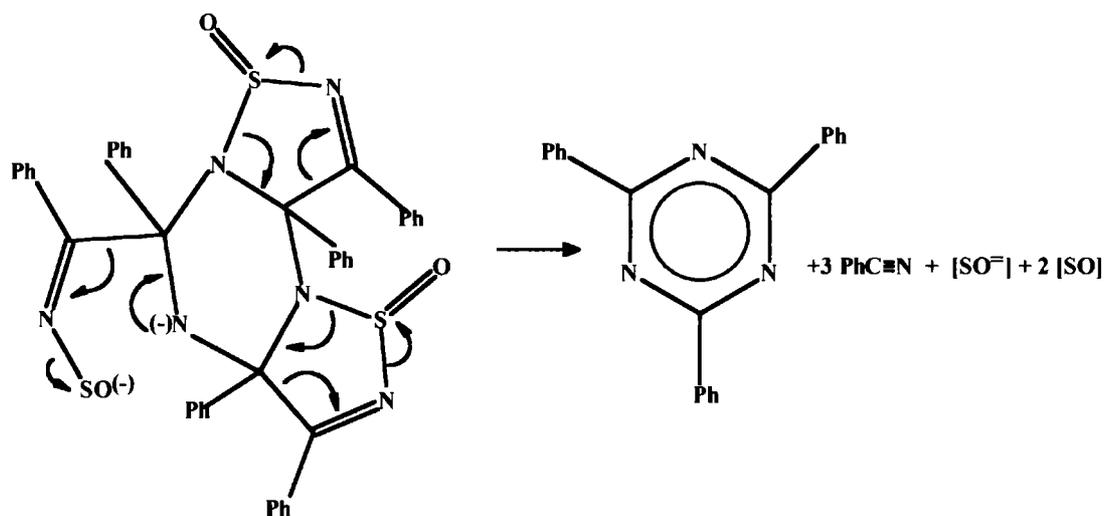


10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol



*10- derivados 1- óxido del 1,2,5- tiadiazol*

---



El destino de los intermediarios SO y SO<sup>-</sup> no ha sido determinado hasta el momento.

## **Bibliografía**

1. J. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochim. Acta*, **36** (1), 167 (1991)
2. J. A. Caram, M. V. Mirífico and E. J. Vasini. *Electrochim. Acta*, **39** (7), 939 (1994).
3. E. O. Sherman Jr., S. M. Lambert and K. Pilgram, *J. Heteroc. Chem.*, **11**, 763 (1974)
4. D. Spencer, B. H. Beggs, *Anal. Chem.*, **35**, 1633 (1963).
5. R. D. Spencer, *Spectrochim. Acta* **21**, 1543 (1965).
6. Bertini, A. De Munno. *Gazz. Chim. Ital*, **97**, 1614 (1967)
7. E. O. Sherman Jr., S. M. Lambert and K. Pilgram, *J. Heteroc. Chem.*, **11**, 763 (1974).
8. K. Pilgram. *J. Org Chem.* **35**, 1165 (1970)
9. G. Tuchtenhagen and K. Ruhlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 174 (1968)
10. V. Bertini, A. De Munno. *Gazz. Chim. Ital*, **?**, 259 (1971))
11. A. H. Cook and D. G. Jones. *J. Chem. Soc.* **1941**, 278
12. C. Grundmann and A. Kreutzberger. *J. Chem. Soc.* **76**, 5646 (1954)
13. B. F. Becker, H. Fritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1015** (1976)



Biblioteca Central  
Fac. Cs. Exactas  
U.N.L.P

**DONACION**.....  
▲.....  
Fecha 24-09-03  
Inv. **5**..... Inv..... **B. 57074**