

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES MOLECULARES DERIVADOS DEL BENZO[c]-1,2,5-TIADIAZOL

Claudia M. Heggilustoy, Rosana S. Montani, Damián A. Uriarte y Raúl O. Garay

INQUISUR, Departamento de Química, Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, Bahía Blanca, 8000 Argentina, rgaray@criba.edu.ar

Introducción

Los compuestos aromáticos polisulfurados se conocen desde hace unos 50 años, sin embargo, no han sido químicamente explotados, a pesar de que su síntesis sea relativamente sencilla y con buenos rendimientos.¹ Sus propiedades físicas (potenciales redox, absorción UV/VIS, conductividad, propiedades ópticas no lineales, etc.) se deben principalmente a la aromaticidad del anillo con átomos de carbono sp^2 y a la contribución electrónica de numerosos ligandos de azufre divalente, el cual también es capaz de estabilizar cargas positivas o negativas. Los patrones conformacionales característicos del azufre a menudo facilitan la organización en agregados supramoleculares útiles en el diseño de sensores redox, membranas selectivas de iones, clatratos, conductores orgánicos, materiales ópticos no lineales, cristales líquidos, polímeros de coordinación y sistemas bioinorgánicos. En particular, los cristales líquidos conjugados son considerados actualmente como la nueva generación de semiconductores orgánicos porque combinan las propiedades ópticas y electrónicas de los semiconductores orgánicos pi-conjugados con la dinámica y propiedades anisotrópicas de los cristales líquidos.²

Con el fin de estudiar el comportamiento térmico de nuevos dímeros calamíticos con grupos aromáticos sulfurados se sintetizaron y caracterizaron derivados disulfurados del benzo[c]-1,2,5-tiadiazol.

Metodología

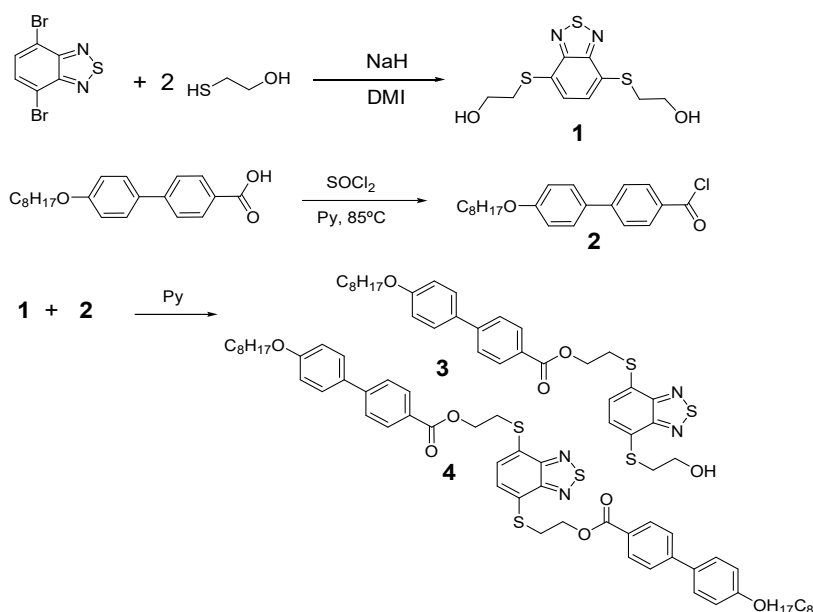


Figura 1. Derivados disulfurados: Síntesis con alquiltiolatos

La ruta para sintetizar los materiales estudiados consta de dos procesos principales: a) en primer lugar se obtuvo el compuesto polisulfurado por sustitución nucleofílica aromática con mercaptoetanol³ y b) se realizó la esterificación vía cloruros de ácido para obtener compuestos calamíticos con grupos bifenilos⁴ (Figura 1).

La caracterización estructural de todos los compuestos se realizó mediante espectroscopía de ¹H rmn y ¹³C rmn (Bruker ARX300). La caracterización de las transiciones térmicas se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido, con un equipo TA20; se empleó una velocidad de barrido de 5 °C/min. Las observaciones mediante microscopía de luz polarizada, MLP, se efectuaron en un microscopio Leitz Ortholux equipado con una platina calefactora Mettler FP2. Los espectros de absorción de los derivados disulfurados fueron medidos utilizando un espectrómetro UV-Vis. GBC Cindra20. Las medidas de fluorescencia estacionaria fueron tomadas con un equipo Shimadzu RF-5301PC.

Resultados

El estudio inicial de las propiedades térmicas de los compuestos **1**, **3** y **4** realizada por MLP mostró en todos los casos la ausencia de texturas que indicasen la naturaleza mesomórfica de la muestra y solo pudieron ser observadas texturas cristalinas al enfriar desde el líquido isotrópico.

El análisis por DSC evidenció la gran estabilidad térmica que presentan estos compuestos y para los derivados **1** y **4** del 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol se confirmaron las observaciones realizadas por MOP observándose en el caso de **1** una cristalización parcial, la cual quedó evidenciada por una exoterma a 39°C en el ciclo de calentamiento (cristalización en frío), ver Figura 2.

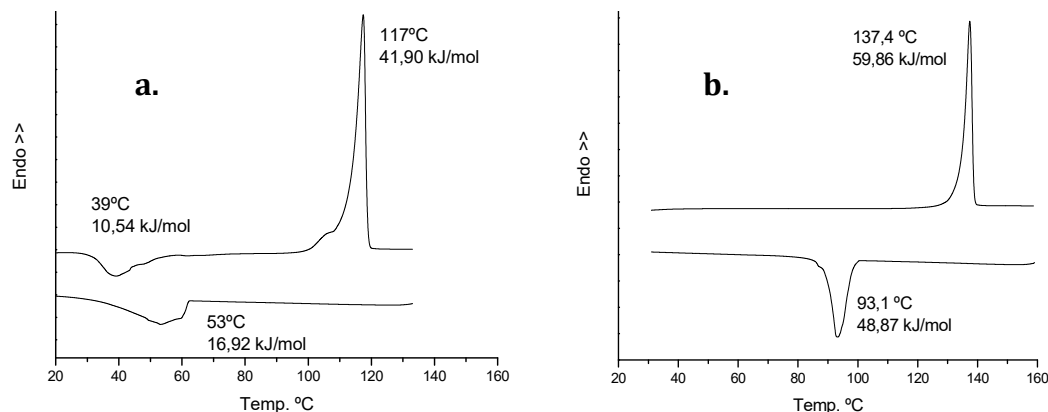


Figura 2. Trazas de DSC de los ciclos de primer enfriamiento y segundo calentamiento registrados a 5 °C/min de: **a.** Diol **1** y **b.** Diester **4**.

El monoéster **3** se caracterizó por MOP observándose la fusión en el intervalo de 103-105°C durante el calentamiento y una cristalización esferulítica lenta en el intervalo de 63-58 °C durante el enfriamiento. Así mismo, estos compuestos presentan el fenómeno de sobreenfriamiento.

En los espectros de absorción y fluorescencia (emisión) en solución de THF se observa que la sustitución de los átomos de bromo por azufre causa en el cromóforo un marcado desplazamiento de ambos máximos, el de absorción y el de emisión, hacia longitudes de onda mayores, provocando que los compuestos polisulfurados posean fluorescencia en el visible.

La Figura 3 muestra los máximos de los espectros de absorción y fluorescencia (emisión) en solución de THF de 4,7-di(2'-hidroxietilmercapto)benzo[c]-1,2,5-tiadiazol, **1**. El compuesto exhibe en solución espectros de absorción y de emisión anchos y sin estructura vibracional. El desplazamiento de Stokes, SS, (~5000 cm⁻¹) en solución

indica que el cromóforo posee una estructura geométrica y electrónica que es modificada en el estado excitado.

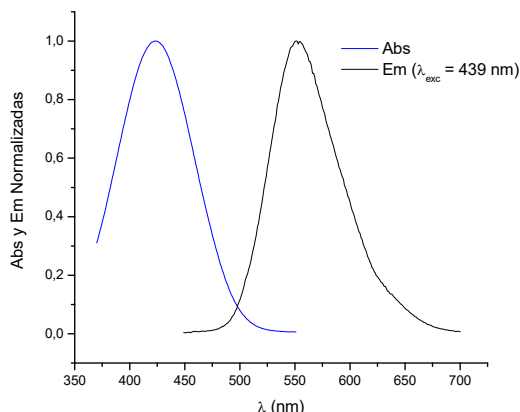


Figura 3. Espectros de UV y de fluorescencia de soluciones en THF de **1**.

Se observa que los derivados disulfurados del grupo benzo[c]-1,2,5-tiadiazol **1**, **3** y **4** presentan (Figura 4) muy pequeñas diferencias en los espectros de emisión en solución sin que exista variación de los $\lambda_{\text{max}}^{\text{em}}$ cuando varían los sustituyentes unidos al cromóforo.

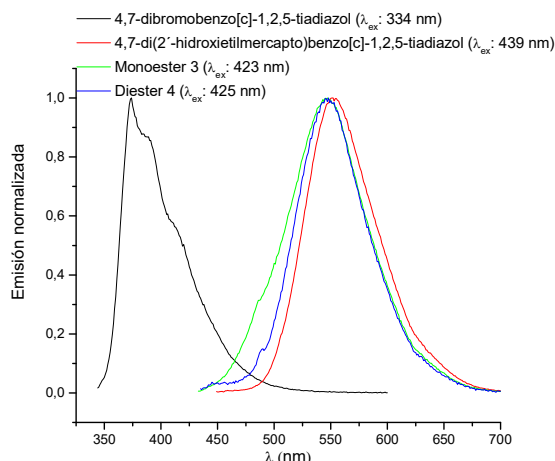


Figura 4. Espectros de fluorescencia en THF de derivados del grupo benzo[c]-1,2,5- tiadiazol.

Conclusiones

Se sintetizaron tres nuevos derivados disulfurados del benzo[c]-1,2,5-tiadiazol. Su caracterización térmica por MOP y DSC mostró que todos poseen fases cristalinas y no se obtuvo evidencia de mesomorfismo.

La caracterización óptica mediante UV y Fluorescencia en solución indicó que la sustitución de los átomos de bromo por azufre causa un marcado desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción y de emisión, por lo que estos compuestos disulfurados son fluorescentes en el visible. Los estados excitados están circunscriptos al grupo benzotiadiazol y los átomos de azufre, los distintos sustituyentes no forman parte del estado excitado en solución.

Referencias

- ¹Gingras, M.; Raimundo, J.-M; Chabre, Y. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1686.
- ²Sergeyev, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1902.
- ³del Rosso, P.G.; Almassio, M.F.; Bruno, M.; Garay, R.O. *Tet. Lett.*, **2010**, 51, 6730.
- ⁴Watanabe, F.; Komura, H.; Niiori, T. *Liq. Cryst.* **1993**, 13, 455.