



Universitat Autònoma de Barcelona

Treball de Recerca

ELECTROISOMERITZACIÓ EN COMPOSTOS FOTOCRÒMICS: FORMACIÓ REVERSIBLE D'ENLLAÇOS C-C I C-O.

Gemma Prats Álvarez

Directors:

Iluminada Gallardo

Gonzalo Guirado

Programa de Doctorat: "Electroquímica: Ciencia y tecnología"

Departament de Química

Facultat de Ciències

2010



Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Química

Unitat de Química Física

Memòria presentada per aspirar al títol de

“Màster d’Iniciació a la Recerca”

(Període d’Investigació reglat pel RD 778/1998)

Gemma Prats Álvarez

Vist i plau:

Iluminada Gallardo

Gonzalo Guirado

Bellaterra, 1 de Juny de 2010

Agraïments

Vull començar donant agraïment a totes aquelles persones que han fet possible que avui finalitzi la meua primera recerca.

Primerament expressar el meu agraïment a la Catedràtica Il·luminada Gallardo per l'oportunitat brindada al permetre la meua incorporació al seu grup d'investigació, així com la confiança dipositada en mi, el recolzament mostrat en tot moment durant aquests anys i per tot el que he après, tant intel·lectual com personalment. Un agraïment també, no menys especial, al Dr. Gonzalo Guirado per tota la seva ajuda i consells, així com la paciència per transmetre'm tots els coneixements assolits, gràcies per estar sempre al meu costat en els moments més necessaris.

Agrair, com no, a la Universitat Autònoma de Barcelona per la beca predoctoral d'investigació per a personal en formació (PIF) atorgada en l'any 2008.

Agrair sobretot a la meua germana i pares l'estabilitat emocional i sentimental per poder arribar fins on he arribat, sense vosaltres no hagués estat possible aconseguir aquest repte. Mama, seràs sempre la meua inspiració per aconseguir les meues metes, gràcies per ensenyar-me que de tot s'aprèn i que tot esforç té al final la seva recompensa. Papa, gràcies per tots els viatges en cotxe, per totes les carmanyoles especials i amb sorpreses, per escoltar-me i abraçar-me en moments difícils, en general, gràcies per cuidar de les teves tres dones. I a la meua vaca agrair-li tots els moments que hem passat juntes, des de els jocs a la banyera fins als sopars d'amigues. US ESTIMO!

Agrair a tots els meus amics passats i presents (de la universitat, de Menarini, del ball, de la Torre...); passats per ajudar-me a créixer i madurar com a persona i presents per estar sempre amb mi recolzant-me en totes les circumstàncies possibles. Desi, Fer i Raquel, gràcies pels bons moments que meu donat dins (pels cafès davant la peixera, pels dinars al bar de ciències, per les hores d'estudi i nervis a la biblioteca) i fora la facultat, agrair als Menarinienses fer-me sentir una més sempre, Pep i Eva gràcies per estar al meu costat en moments difícils, escoltar-me i indignar-vos amb mi per les injustícies, Alfons i Olga espero poder seguir obrint la vostra porta (i també la de la nena dels meus ulls: la petita Xiana), Miriam gràcies per demostrar-me que per a les bones amistats no existeix distància, Javi ets un amic dels que queden pocs, gràcies per estar al meu costat incondicionalment i no puc evitar nombrar-te, Dani, perquè has aguantat durant molts anys el meu estrès i nervis, gràcies per donar-me moments inoblidables i compartir amb mi, abans, ara i espero que sempre, el que més m'agrada, el ball, ballem un paopao?.

No puc oblidar als meus companys del LEM que fan que els moments més difícils al laboratori siguin amens i divertits: Hugo, Belén, Conny Ferreira, Laura, Adrián i Carles Muntaner, gràcies per tots els bons moments que meu brindat. Dono les gràcies per haver-nos trobat. I també donar les gràcies a l'Isaisitis, Pacho, George, Juanmita i Marc, per arreglar-me l'ordinador, pels moments de Mario Kart, per les festes salseres i ballenatos, però sobretot gràcies per la vostra amistat. I en general a tots els compis de despatx (Anna, Marc, etc.) que fan molt més divertides les hores davant l'ordinador, amb les xerrades, els riures, gràcies per la vostra ajuda!

I per acabar, agrair a la persona que ha estat en tot moment al meu costat, dia si dia també, a la meva parella, Juanma, gràcies per estar amb mi, per donar-me suport, escoltar-me i animar-me sempre, gràcies per la paciència i comprensió que mostres cada dia. No canviïs mai.

“Nunca desistas de un sueño. Sólo intenta ver las señales que te llevan a él”

Paulo Coelho

ABSTRACT

La present memòria descriu processos d'electroisomerització en compostos fotocròmics, [2.2]metaciclofans i naptopirans. Els estudis electroquímics i espectroelectroquímics mostren la formació d'enllaços C-C i C-O pels [2.2]metaciclofans i naptopirans, respectivament.

ÍNDEX

A.- Introducció i Objectius.....	1
A.1.- Bibliografia	12
B.- Resultats i discussió	15
B.1.- Electroisomerització en 1,2-diciano[2.2]metaciclofà, formació reversible d'enllaços C-C	15
B.1.1.- Comportament anòdic	15
▪ Isòmer tancat del 5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil- [2.2]metaciclofà-1-è (1c)	15
▪ Isòmer obert del 5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil- [2.2]metaciclofà-1-è (1o)	22
B.1.2.- Comportament catòdic	27
▪ Isòmer obert del 5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil- [2.2]metaciclofà-1-è (1o)	27
B.2.- Electroisomerització en derivats naptopirànics, formació reversible d'enllaços C-O.....	31
B.2.1.- Electroisomerització del 3,3-difenil-3H-naptopirà (4c)	32
B.2.2.- Electroisomerització del 2-ferrocè,2-fenil-2H-naptopirà (6c)	37
B.3.- Bibliografia	42
C.- Conclusions	43
D.- Part Experimental	45
D.1.- Reactius	45
D.1.1.- Reactius comercials	45

▪ Dissolvents	45
▪ Electròlit de fons	45
▪ Substàncies electroactives	45
D.1.2.- Reactius no comercials	45
▪ 5,13-di- <i>tert</i> -butil-1,2-diciano-8,6-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è (1o) ...	45
▪ Derivats naptopirànics	45
▪ 5,13-di- <i>tert</i> -butil-1,2-diciano-8,6-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è (1c)	46
▪ 2,7-di- <i>tert</i> -10b,10c-dimetil-10b,10c-dihidro-4,5-dicianopirè (2c)	46
▪ 2,7-di- <i>tert</i> -butil-10b,10c-dimetil-2,7,9,10,10b,10b-hexahidro-4,5-dicianopirè (3)	47
▪ 2-difenilmetilè-2,3a-dihidro-napto[2,1-b]furà (5)	48
▪ Derivats naptopirànics oberts	49
D.2.- Instrumentació i Metodologia.....	49
D.2.1.- Tècniques electroquímiques utilitzades	49
▪ Voltametria cíclica	49
o Estudi de la substància patró	51
▪ Electròlisi	52
▪ Espectroelectroquímica UV-Visible	53
o Estudi de la substància patró	55
D.2.2.- Tècniques químiques utilitzades	56
▪ Cromatografia de gasos (GC)	56
▪ Espectroscòpia UV-Vis	57
▪ Ressonància magnètica nuclear de protó (RMN ¹ H)	57
▪ GC acoblada a Espectrometria de masses (GC-MS)	57
▪ Espectrometria de masses (ESI-QTOF)	57
D.4.- Bibliografia	58
E- Annex	I
E.1.- Bibliografia	XI

A.- INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

A.- INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS.

A.1- INTRODUCCIÓ.

Els sistemes moleculars que poden experimentar diferents tipus de transformació depenent de l'estímul extern aplicat (llum, calor i electricitat) poden utilitzar-se com a interruptors moleculars per processar informació. [1] La variació de la propietat física que diferencia als dos estats del sistema, "On" i "Off", [2,3] pot ser induïda de manera reversible mitjançant els estímuls esmentats anteriorment. Els compostos termo, foto i electrocromics són bons candidats per ésser utilitzats com a interruptors moleculars. [2,3] Els interruptors moleculars mostren característiques i propietats que habiliten la seva utilització per a varies aplicacions. En el camp de la nanoelectrònica s'ha proposat la utilització d'interruptors moleculars com memòries moleculars capaces d'emmagatzemar informació, [4] com vàlvules i màquines moleculars, [5,6] o com sensors electrònics sensibles a protons, [7-9] ions metàl·lics, [10,11] o variacions de temperatura. [12] També s'ha documentat la seva utilització en altres camps, per exemple com a sensors biològics [13] o com a marcadors fluorescents que permeten major resolució espacial en microscopia òptica. [14] En la bibliografia existeixen molts exemples sobre estudis de fototermocromisme i molts menys exemples sobre estudis electrocromics, aquests últims són molt recents, des de l'any 1994.

El fotocromisme es defineix com una transformació fotoquímica induïda mitjançant l'absorció de radiació ultraviolada i visible entre dues espècies A i B que difereixen, no tant sols en els seus espectres d'absorció sinó també en els seus índex de refracció, constants dielèctriques, estructures geomètriques i potencials d'oxidació/reducció. L'interès dels sistemes fotocromics ve donat principalment per les seves potencials aplicacions en tecnologia electrònica així com en el disseny de dispositius que poden ser modulats mitjançant radiació electromagnètica. [3,15,16] En la Figura 1 es mostra el perfil d'energia característic d'un sistema fotocromic. L'espècie A, termodinàmicament més estable, es transforma mitjançant irradiació en la forma B. La reacció inversa pot tenir lloc tèrmica o fotoquímicament. [17] Els sistemes fotocromics més estesos involucren reaccions unimoleculars; [18] on la longitud d'ona d'absorció màxima de la forma termodinàmicament més estable ($\lambda_{\max}(A)$) és més petita que la longitud d'ona de B ($\lambda_{\max}(B)$), es diu que el sistema presenta fotocromisme positiu. Per contra si la longitud d'ona d'absorció màxima de la forma termodinàmicament més estable

($\lambda_{\max}(A)$) és més gran que la longitud d'ona de B ($\lambda_{\max}(B)$), es diu que el sistema presenta fotocromisme negatiu.

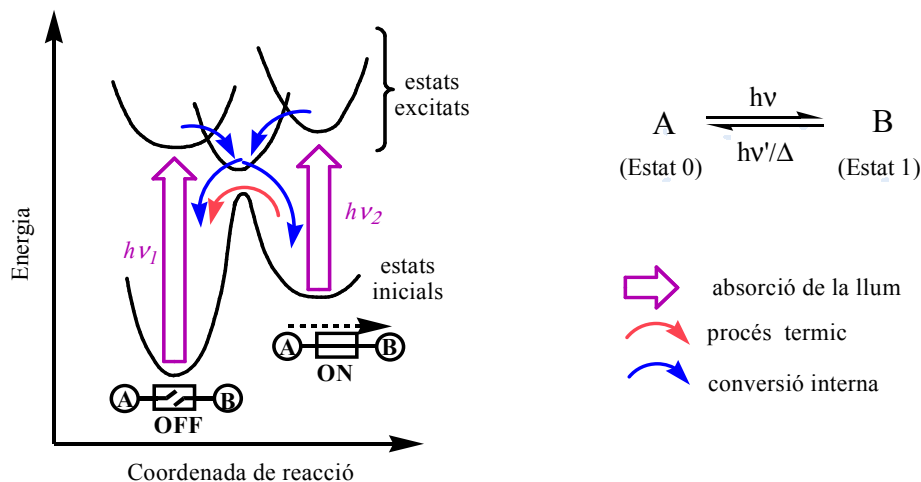


Figura 1. Representació esquemàtica d'un sistema fotocromic i del seu perfil d'energia

Els processos fotocromics es poden classificar en funció de les reaccions d'isomerització fotoquímica: isomeritzacions *cis-trans* o ciclacions/cicloversions (radiació electromagnètica sobre un sistema π). [19]

Les isomeritzacions *cis-trans*, que són uns dels exemples més senzills de processos fotocromics, involucren una rotació de 180° d'un doble enllaç a partir de la interacció amb la radiació electromagnètica. El *trans*-azobenzè, isòmer termodinàmicament més estable, es transforma mitjançant radiació UV en el *cis*-azobenzè. Els canvis estructurals d'unitats d'azobenzè li proporcionen propietats fotoquímiques definides, on $\lambda_{\max}(cis) > \lambda_{\max}(trans)$. El pas de *cis*-azobenzè a *trans*-azobenzè pot tenir lloc de manera tant tèrmica com fotoquímica (amb llum visible), tal com mostra la Figura 2. [20]

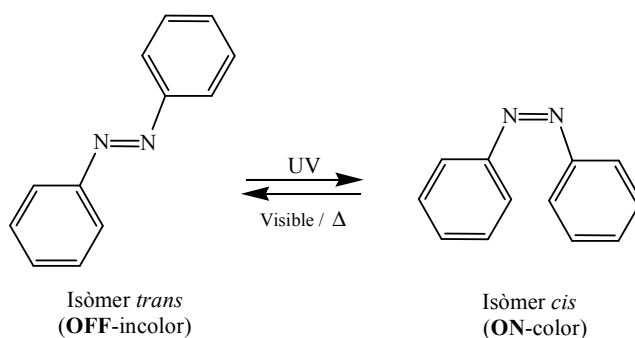


Figura 2. Isomerització fotoquímica de l'azobenzè.

Les reaccions de ciclació, reaccions d'interconversió entre sistemes fotocromics en les que es forma o es trenca generalment un enllaç C-C, són reaccions pericícliques donat que tenen lloc a través d'estats de transició cíclics. [21] Dins les reaccions

pericíclics cal destacar els sistemes d'electrons π ($4n+2$), i concretament, les reaccions de 6π -ciclació/cicloversió. [22] La irradiació d'aquests derivats hexatriènics amb llum UV condueix als derivats de ciclohexadiè que poden novament transformar-se als inicials d'hexatriè aplicant radiació visible. En la figura 3 es mostra la isomerització fotoquímica entre les formes hexatriènica i ciclohexadiènica de la part fotocròmica de la molècula. [23]

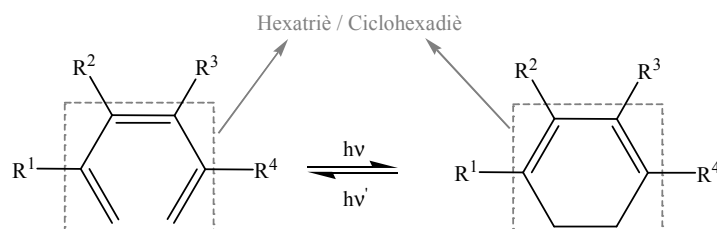


Figura 3. Interconversió fotoquímica entre el derivat 1,3,5-hexatriè i el derivat 1,3-ciclohexadiè.

Alguns exemples de compostos que presenten aquest tipus de comportament són: els diariletilens, [3,24,25] els metaciclofans [26,27] i els dihidropirens [28] amb formació o trencament d'enllaços C-C, i els naptopirans [29,30] amb formació o trencament d'enllaços C-O.

Els diariletilens; són una família de compostos que presenten dos tiofens units per la posició 3 a un anell de tipus perhidro o perfluoro ciclopentadiè. [31] S'intercanvien de manera reversible entre els seus dos estats (tancat **ON-color**, obert **OFF-incolor**) per mitjà d'un estímul fotoquímic (Figura 4). Els dos isòmers són estables en un ampli rang de temperatures oferint importants aplicacions en dispositius d'emmagatzematge de memòria. [23,24]

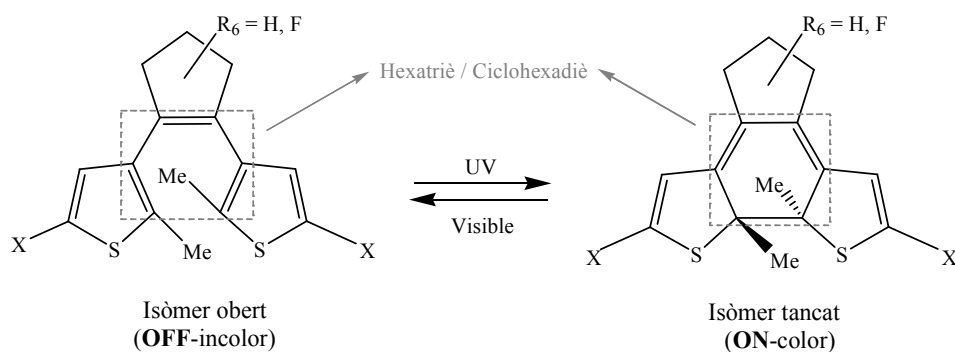


Figura 4. Isomerització fotoquímica en diariletilens.

Els [2,n]metaciclofans i els dihidropirens; [23] són compostos que presenten la mateixa part fotocròmica que els diariletilens. En el cas dels [2,n]metaciclofans, la irradiació de la forma oberta, incolora, genera la forma tancada, que presenta intensa

coloració. El retorn a la forma termodinàmicament més estable (oberta), es pot realitzar tèrmicament i fotoquímica (Figura 5). Es podria dir doncs, que aquest tipus de compostos presenten fotocromisme positiu. La reacció tèrmica de retorn de [2,n]metaciclofans es troba fortament afectada per la longitud de la cadena del pont, així el [2,3]metaciclofà mostra un retorn (o decoloració) molt més ràpida que el [2,2]metaciclofà. La velocitat de decoloració del [2,2]metaciclofà és més lenta degut al impediment estèric de la part hexatriènica en l'isòmer obert. [23]

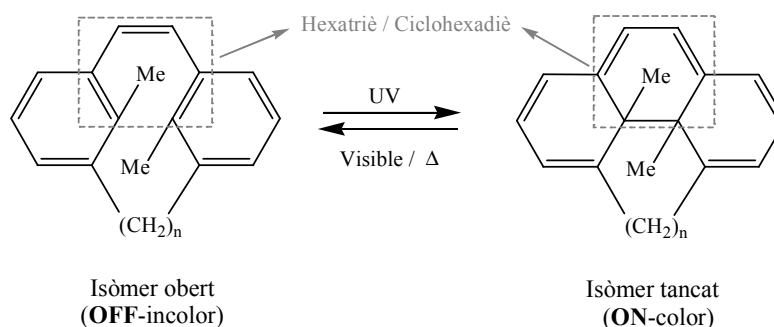


Figura 5. Isomerització fotoquímica dels [2,n]metaciclofans.

Per als sistemes derivats dels dihidropirens la forma termodinàmicament més estable és la forma tancada (ciclohexadiè), la irradiació d'aquesta genera la forma oberta que retorna a la forma inicial tant de manera tèrmica com fotoquímica, fotocromisme negatiu (Figura 6). [23]

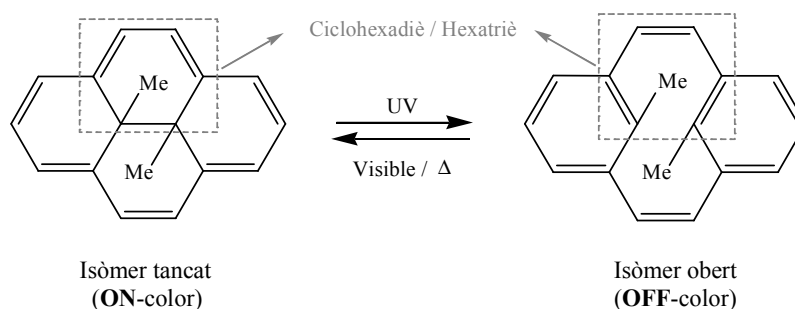


Figura 6. Isomerització fotoquímica de dihidropirens.

Finalment hi ha sistemes fotocromics basats en la formació o trencament d'enllaços C-O en derivats pirans. [32] Aquests sistemes incorporen a la seva estructura un carboni tetraèdric sp³. D'aquest tipus de derivats, els més àmpliament estudiats en la bibliografia són els espiropirans i els naptopirans. En els espiropirans, [18,33] les dues parts de la molècula estan en plans ortogonals (Figura 7) fet que, impedeix la conjugació dels dos sistemes π-electrònics. Com a conseqüència, aquests compostos són

pràcticament incolors, absorbeixen a longituds d'ona en la regió de l'ultraviolat proper ($\lambda < 400$ nm). La irradiació dels espiropirans produeix la ruptura heterolítica de l'enllaç espiro C-O donant lloc a l'isòmer obert, de tipus merocianina, que absorbeix fortament al visible ($\lambda = 500-700$ nm) degut a la deslocalització π -electrònica per conjugació. [34]

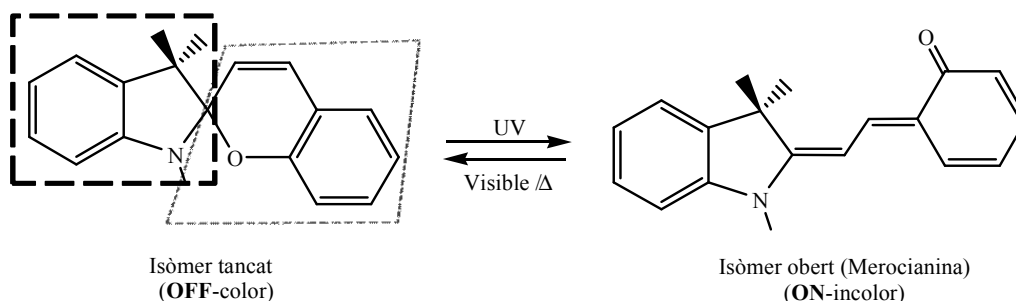
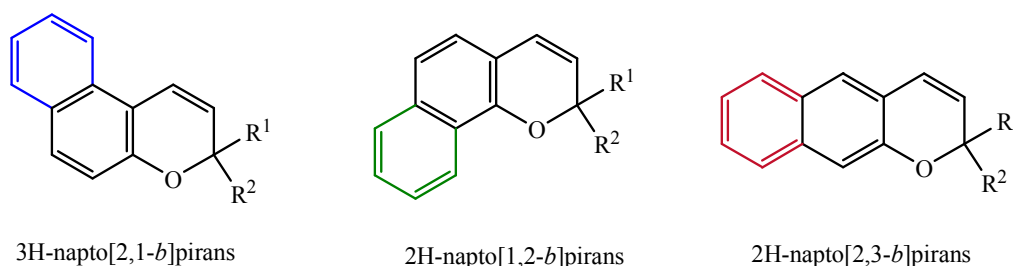


Figura 7. Isomerització fotoquímica d'espiropirans.

Els naptopirans poden classificar-se en tres famílies: 3H-napto[2,1-*b*]pirans, 2H-napto[1,2-*b*]pirans, i 2H-napto[2,3-*b*]pirans (Esquema 1). [29]



Esquema 1. Diferents famílies de naptopirans.

La irradiació fotoquímica d'aquests compostos condueix a una eficient obertura de l'anell trencant-se l'enllaç C-O (Figura 8). L'estabilitat tèrmica de les formes obertes (merocianines) per produir els naptopirans depèn fortament del tipus de substituents (R^1 i R^2). [29,35]

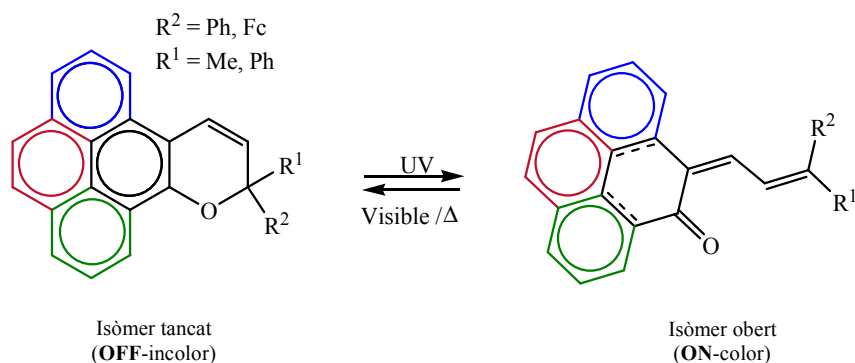


Figura 8. Isomerització fotoquímica de les diferents famílies de naptopirans.

Els naptopirans han estat àmpliament estudiats per les seves excel·lents propietats fotocromiques: elevada coloració, ràpida relaxació tèrmica i una bona resistència a la fatiga, per tant ofereixen aplicacions en indústries de vidre òptic i optoelectrònica donat que canvien la conducció elèctrica l'ésser irradiats, fet que permet utilitzar-los en vidres intel·ligents d'ulleres i vehicles amb filtres enfosquits pel sol. [29,35]

La complexitat d'aquests sistemes s'observa l'irradiar amb llum UV el 2,2-difenil-2H-napto[1,2-*b*]pirà quan es produeixen dos isòmers com productes d'obertura d'anell (*cis-trans* i *trans-trans*), tal com es mostra a la Figura 9, on (A) és la forma tancada incolora (forma pirà) i B (*cis-trans*) i C (*trans-trans*) són les formes obertes que presenten coloració (formes merocianina). [29,36]

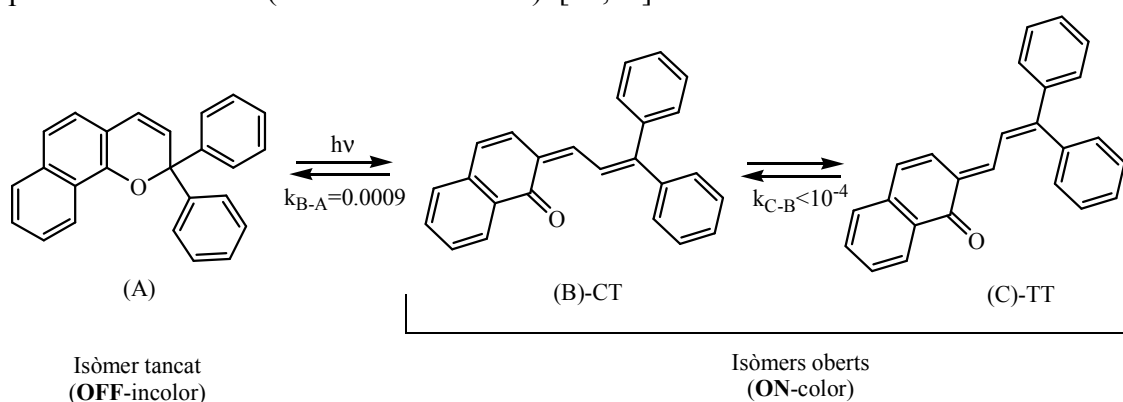


Figura 9. Isomerització fotoquímica de 2,2-difenil-2H-napto[1,2-*b*]pirà.

En la bibliografia, algunes de les reaccions d'isomerització $4n+2$ que tenen lloc a partir d'un estímul extern fotoquímic, han estat iniciades de manera electroquímica. La variació de les propietats òptiques d'un compost a partir de l'aplicació d'un estímul elèctric s'anomena electrocromisme. [1,18]

La isomerització electroquímica reversible pot conduir a la possible utilització d'aquests compostos com a interruptors moleculars. El processament de dades a escala nanomètrica marca la continua tendència cap a la miniaturització dels dispositius electrònics per aconseguir velocitats de treball i densitats d'informació cada cop majors. [37] L'ús de tècniques electroquímiques millora l'eficiència del mecanisme d'interconversió eludint els baixos rendiments quàntics i evitant els processos de degradació dels isòmers de partida.[24]

Els estudis realitzats han estat pocs i s'han centrat concretament en azo, estilbens, diariletilens i espiropirans. [31,38,39]

La isomerització electroquímica dels dobles enllaços N=N i C=C ha estat estudiada per voltametria cíclica. S'ha demostrat el pas de l'isòmer *trans*- al *cis*- per reducció (Figura 10) (isòmers amb diferents potencials de pic). En aquest cas la isomerització *cis-trans* té lloc per rotació a nivell d'anió radical. Encara que els mecanismes d'isomerització dels dobles enllaços C=C y N=N a nivell d'anió radical (rotació o inversió) no han estat investigats, es podria suggerir que la diferencia entre la isomerització fotoquímica i electroquímica és; que la rotació es dona o bé a nivell d'estat excitat o bé d'anió radical, respectivament. La potencial miniaturització d'aquests sistemes els fan particularment atractius alhora de dissenyar dispositius moleculars que puguin actuar a nivell de molècules individuals. [40]

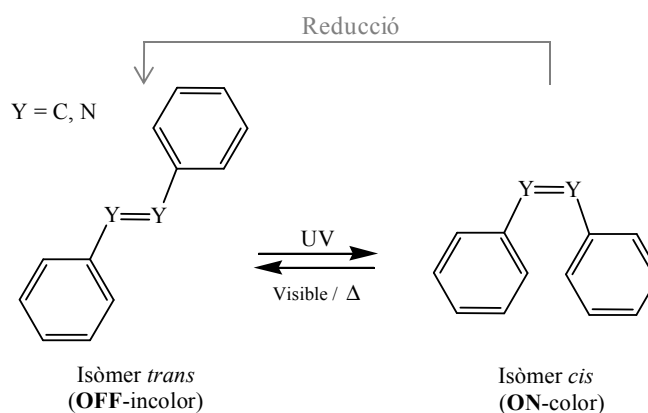


Figura 10. Isomerització fotoquímica i reducció electroquímica dels azo i estibens.

S'ha demostrat l'obtenció dels diferents isòmers de diariletens a partir de l'oxidació electroquímica (Figura 11). El tancament i l'obertura de l'anell estan relacionats amb el caràcter electrodonador o electroacceptor i els requeriments estèrics dels substituents (X i Y) en la posició 1 i 5 dels tiofens terminals, respectivament. [31]

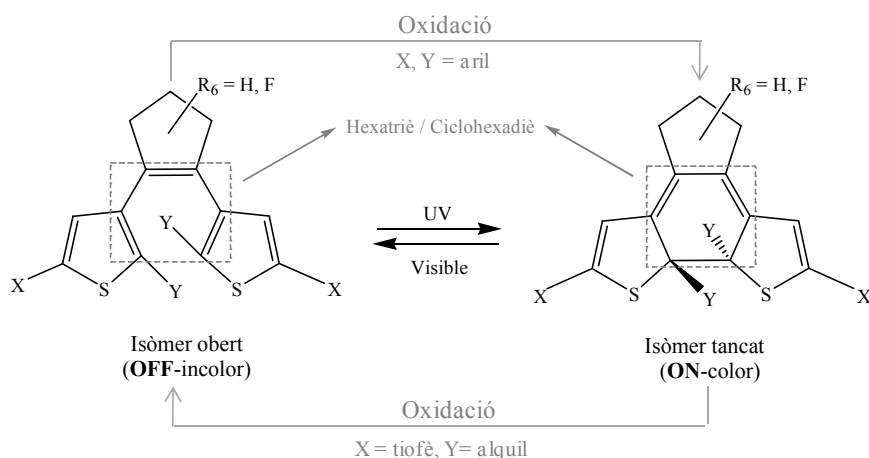


Figura 11. Isomerització fotoquímica i oxidació electroquímica de reaccions d'obertura i tancament de l'anell en diariletens.

Hi ha un únic exemple de diariletilens a la bibliografia on la reacció de ciclació de l'isòmer obert es produeix a partir d'un procés de reducció (Figura 12). [41]

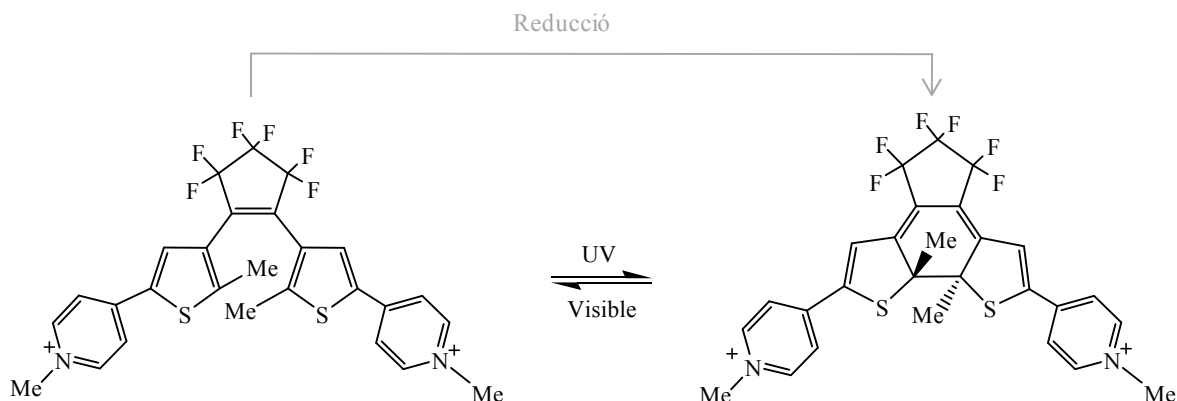


Figura 12. Isomerització fotoquímica i reducció electroquímica de reacció de tancament de l'anell en un dicatió bipyridínic d'un derivat de diariletilè.

La isomerització electroquímica del nitroespirobenzopirà, es provoca per la reacció d'obertura de l'anell a partir d'un procés de reducció/oxidació (Figura 13). [42]

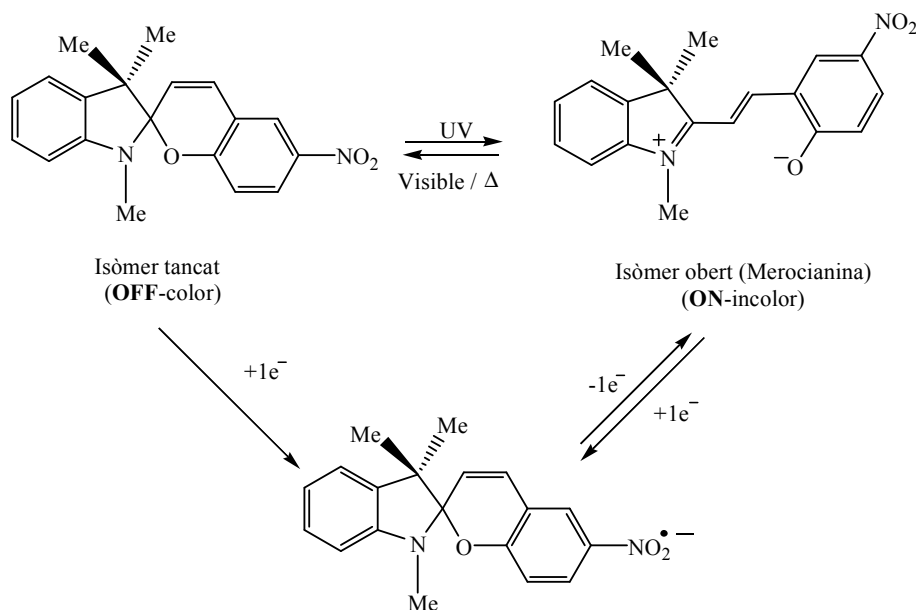


Figura 13. Isomerització fotoquímica i reducció/oxidació electroquímica de reaccions d'obertura de l'anell en el nitroespirobenzopirà.

En aquesta introducció s'ha fet especial èmfasi en aquells compostos que reuneixen propietats fotocromiques i electrocromiques. Aquests compostos sumen tant sols un 2% del total dels compostos que presenten propietats fotocromiques o bé electrocromiques, tal com mostra la Figura 14.

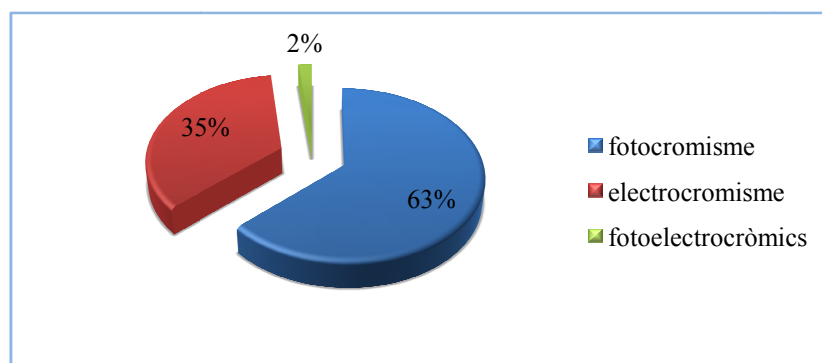


Figura 14. Representació gràfica del percentatge de compostos fotocromics, electrocromics i dels que reuneixen ambdues propietats (fotoelectrocròmics).

En aquest treball s'estudien els processos d'electroisomerització en compostos fotocromics amb formació reversible d'enllaços C-C (metaciclofans i dihidropirens) i C-O (naptopirans).

La presència de grups electroactius en l'estructura d'aquests compostos fotoelectrocròmics ha de permetre la modificació de les propietats fotoquímiques a partir d'estímuls elèctrics.

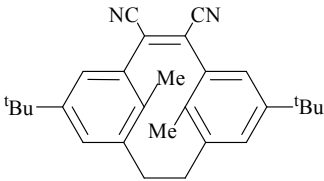
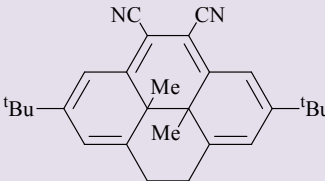
A.2- OBJECTIUS.

Els objectius són:

1.- Síntesis i caracterització en les següents famílies de compostos fotocromics d'acord amb la bibliografia corresponent: [26, 35]

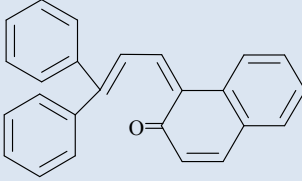
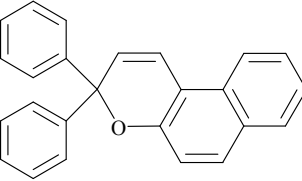
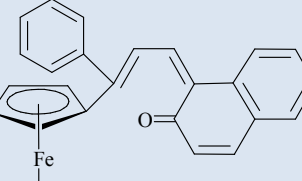
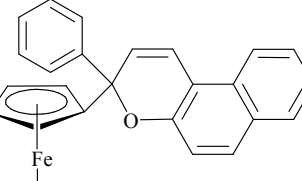
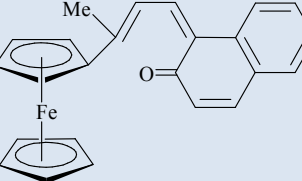
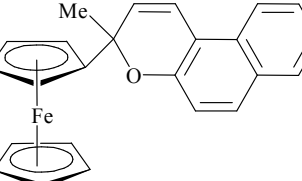
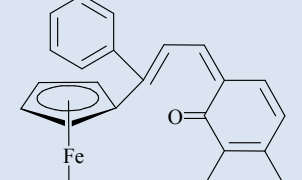
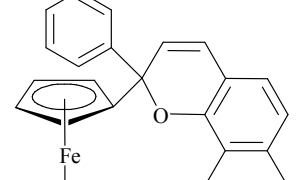
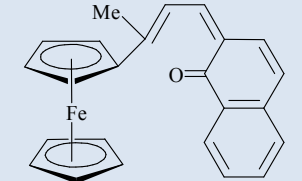
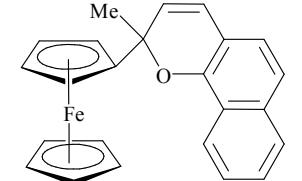
1.1.- Isòmers del [2.2]metaciclofà (Taula 1).

Taula 1. Isòmers del [2.2]metaciclofà estudiats.

	COMPOSTOS ESTUDIATS	ISÒMERS	
		OBERT	TANCAT
[2.2]metaciclofà	5,13-di- <i>tert</i> -butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è	 1o	 1c

1.2.- Isòmers de diferents famílies de naptopirans (Taula 2).

Taula 2. Compostos de diferents famílies de naptopirans estudiats.

	COMPOSTOS ESTUDIATS	ISÒMERS	
		OBERT	TANCAT
Derivats de naptopirà	3,3-difenil-3H-napto[2,1- <i>b</i>]pirà	 4o	 4c
	3-fenil,3-ferrocè-3H-napto[2,1- <i>b</i>]pirà	 7o	 7c
	3-metil,3-ferrocè-3H-napto[2,1- <i>b</i>]pirà	 9o	 9c
	2-fenil,2-ferrocè-2H-napto[1,2- <i>b</i>]pirà	 6o	 6c
	2-metil,2-ferrocè-2H-napto[1,2- <i>b</i>]pirà	 8o	 8c

2.- Determinació del mecanisme d'interconversió dels isòmers de [2.2]metaciclofà (Figura 15) i naptopirà (Figura 16) a partir d'estímuls elèctrics i fotoquímics.

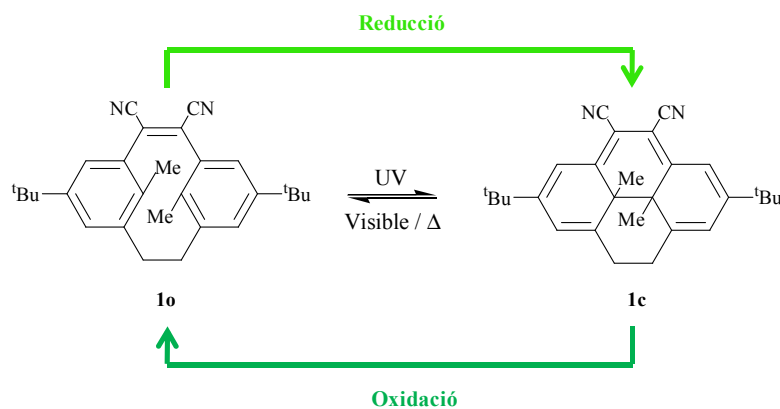


Figura 15. Isomerització foto i electroquímica en [2.2]metaciclofans.

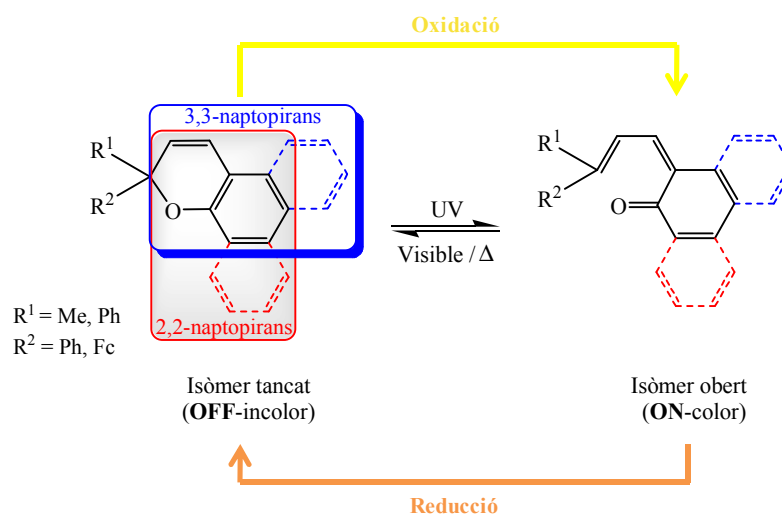


Figura 16. Isomerització foto i electroquímica en naptopirans.

3.- Millora dels mecanismes d'interconversió, dels isòmers de [2.2]metaciclofà i naptopirà, introduint en les seves estructures la presència de grups electroactius fàcilment oxidables (ferrocè) o reduïbles (ciano).

A.1- BIBLIOGRAFIA.

- [1] P.M.S. Monk, R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge University Press, Cambridge **2007**.
- [2] M.P. Debreczeny, W.A. Svec, M.R. Wasielewski, *Science*. **1996**, 274(5287), 584.
- [3] B.L. Feringa, (ed.), *Molecular switches*, Wiley-VCH, Darmstadt 2001.
- [4] J.W. Steed, D.R. Turner, K.J. Wallace, *Core concepts in supramolecular chemistry and nanochemistry*, John Wiley, Chichester **2007**.
- [5] R.A. Bissell, E. Cordova, A.E. Kaifer, J.F. Stoddart, *Nature*. **1994**, 369(6476), 133.
- [6] J.D. Badjic, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J.F. Stoddart, *Science*. **2004**, 303(5665), 1845.
- [7] J.F. Callan, A.P. de Silva, N.D. McClenaghan, *Chemical Communications*. **2004**(18), 2048.
- [8] A.P. deSilva, H.Q.N. Gunaratne, C.P. McCoy, *Chemical Communications*. **1996**(21), 2399.
- [9] Y.D. Cao, Q.Y. Zheng, C.F. Chen, Z.T. Huang, *Tetrahedron Letters*. **2003**, 44(25), 4751.
- [10] A.P. deSilva, H.Q.N. Gunaratne, C.P. McCoy, *Journal of the American Chemical Society*. **1997**, 119(33), 7891.
- [11] S.A. de Silva, B. Amorelli, D.C. Isidor, K.C. Loo, K.E. Crooker, Y.E. Pena, *Chemical Communications*. **2002**(13), 1360.
- [12] S. Uchiyama, N. Kawai, A.P. de Silva, K. Iwai, *Journal of the American Chemical Society*. **2004**, 126(10), 3032.
- [13] G.A. Soukup, R.R. Breaker, *Trends in Biotechnology*. **1999**, 17(12), 469.
- [14] J. Folling, V. Belov, R. Kunetsky, R. Medda, A. Schonle, A. Egner, C. Eggeling, M. Bossi, S.W. Hell, *Angewandte Chemie-International Edition*. **2007**, 46(33), 6266.
- [15] D. Goldhaber-Gordon, M.S. Montemerlo, J.C. Love, G.J. Opiteck, J.C. Ellenbogen, *Proceedings of the Ieee*. **1997**, 85(4), 521.
- [16] L.F. Feiner, *Nature Nanotechnology*. **2006**, 1(2), 91.
- [17] R. Dessaver, J.P. Paris, *Advances in Photochemistry*, Interscience, New York **1963**.

- [18] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism, molecules and systems* Elsevier, Amsterdam **1990**.
- [19] F.M. Raymo, M. Tomasulo, *Chemistry-a European Journal*. **2006**, 12(12), 3186.
- [20] F. Cisnetti, R. Ballardini, A. Credi, M.T. Gandolfi, S. Masiero, F. Negri, S. Pieraccini, G.P. Spada, *Chemistry-a European Journal*. **2004**, 10(8), 2011.
- [21] T.W. Graham-Solomons, *Química Orgánica*, Editorial Limusa, México **2000**.
- [22] R.B. Woodward, R. Hoffmann, *Journal of the American Chemical Society*. **1965**, 87(2), 395.
- [23] K. Matsuda, M. Irie, *Chemistry Letters*. **2006**, 35(11), 1204.
- [24] M. Irie, *Chemical Reviews*. **2000**, 100(5), 1685.
- [25] A.J. Myles, N.R. Branda, *Advanced Functional Materials*. **2002**, 12(3), 167.
- [26] M. Takeshita, T. Yamato, *Tetrahedron Letters*. **2001**, 42(26), 4345.
- [27] C.E. Ramey, Boekelhe.V, *Journal of the American Chemical Society*. **1970**, 92(12), 3681.
- [28] Blattman.Hr, D. Meuche, Heilbron.E, R.J. Molyneux, Boekelhe.V, *Journal of the American Chemical Society*. **1965**, 87(1), 130.
- [29] S. Jockusch, N.J. Turro, F.R. Blackburn, *Journal of Physical Chemistry A*. **2002**, 106(40), 9236.
- [30] A.E. Navarro, F. Moggia, C. Moustrou, A. Heynderickx, F. Fages, P. Leriche, H. Brisset, *Tetrahedron*. **2005**, 61(2), 423.
- [31] G. Guirado, C. Coudret, M. Hliwa, J.P. Launay, *Journal of Physical Chemistry B*. **2005**, 109(37), 17445.
- [32] B.M. Heron, J.D. Hepworth, *Functional Dyes*, Elsevier, Amsterdam **2006**.
- [33] E. Fischer, Y. Hirshberg, *Journal of the Chemical Society*. **1952**(Nov), 4522.
- [34] F. Dietz, G. Olbrich, S. Karabunarliev, N. Tyutyulkov, *Chemical Physics Letters*. **2003**, 379(1-2), 11 .
- [35] D. Venec, S. Delbaere, J.C. Micheau, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, G. Vermeersch, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. **2006**, 181(2-3), 174.
- [36] G. Ottavi, G. Favaro, V. Malatesta, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. **1998**, 115(2), 123.
- [37] J.-P. Launay, C. Cristophe, C. Joachim, in: *Molecular Switches*, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Toulouse 2004.

- [38] P. Guiriec, P. Hapiot, J. Moiroux, A. Neudeck, J. Pinson, C. Tavani, *Journal of Physical Chemistry A*. **1999**, 103(28), 5490.
- [39] A. Lariño, *Preparación selectiva de 4,4-dinitroestilbeno: química vs electroquímica*, Universitat Autònoma de Barcelona, Cerdanyola del Vallés **2008**.
- [40] J.M. Mativetsky, G. Pace, M. Elbing, M.A. Rampi, M. Mayor, P. Samori, *Journal of the American Chemical Society*. **2008**, 130(29), 9192.
- [41] B. Gorodetsky, H.D. Samachetty, R.L. Donkers, M.S. Workentin, N.R. Branda, *Angewandte Chemie-International Edition*. **2004**, 43(21), 2812.
- [42] J.F. Zhi, R. Baba, K. Hashimoto, A. Fujishima, *Chemistry Letters*. **1994**(8), 1521.

B.- RESULTATS I DISCUSSIÓ

B.- RESULTATS I DISCUSSIÓ.

S'estudiaran dues famílies d'interruptors moleculars: els [2.2]metaciclofans i els naptopirans.

B.1.- ELECTROISOMERITZACIÓ EN [2.2]METACICLOFANS, FORMACIÓ REVERSIBLE D'ENLLAÇOS C-C.

Una important família d'interruptors moleculars, recentment descoberta, tèrmica i fotoquímicament reversibles són els metaciclofans (Figura 1). S'ha demostrat que l'isòmer obert, **1o**, no presenta absorció a la regió del visible ($\lambda_{\max} = 350$ nm, **OFF**) mentre que el corresponent isòmer tancat, **1c**, mostra una major absorció en aquesta regió ($\lambda_{\max} = 571$ nm, **ON**). [1]

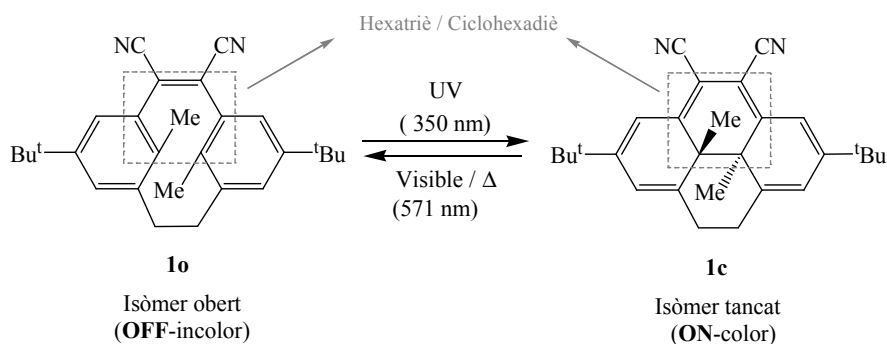


Figura 1. Isomerització fotoquímica del 5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è.

Amb la finalitat d'estudiar les propietats electrocromiques d'aquests interruptors, es trien els [2.2]metaciclofans amb dos grups ciano enllaçats al pont. L'objectiu és establir les propietats electrocromiques del 5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è i difondre el tipus de reactivitat (tèrmica, fotoquímica o d'altres) que seria promoguda sobre l'oxidació/reducció d'aquest tipus específic de substituent.

✓ **B.1.1.- Comportament anòdic.**

▪ **Isòmer tancat del 5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è (**1c**):**

Els dos voltatges enregistrats a diferents velocitats d'escombrat d'una dissolució d'**1c** en acetonitril (ACN) i 0.1 M de tetrafluoroborat de tetrabutilamoni (TBABF₄) com a electròlit de fons, es mostren en la Figura 2. A velocitats d'escombrat baixes (Figura

2a) s'observen dues ones d'oxidació, a 1.02 i 1.16 V (vs. SCE), irreversible i reversible respectivament, mentre a velocitats d'escombrat superiors, a 20 V/s (Figura 2b), només s'observa la primera ona a 1.10 V (vs. SCE), reversible.

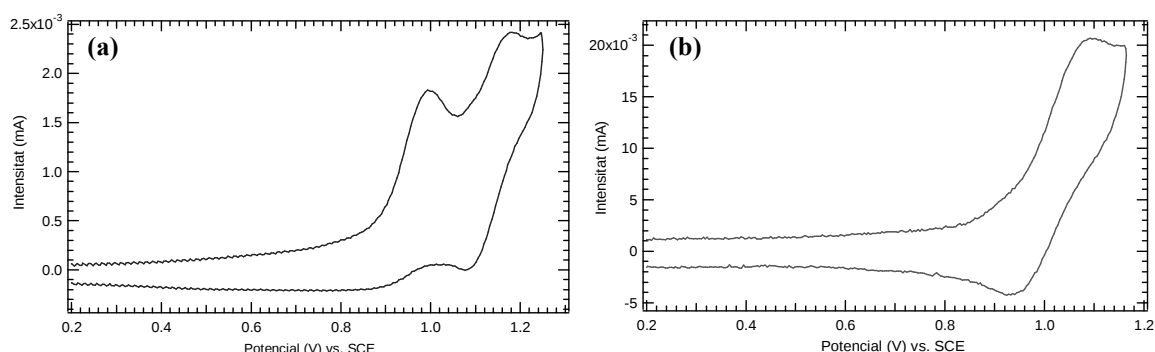


Figura 2. Voltametria cíclica d'una dissolució de **1c** en ACN i 0.1M de TBABF₄, a una temperatura de 0°C i un elèctrode de carboni vitri de diàmetre 0.45 mm, com elèctrode de treball. **(a)** Dissolució 0.5 mM de **1c**, velocitat d'escombrat de 0.5 V/s i interval d'escombrat 0.2/1.24/0.2 V; **(b)** Dissolució 2.1 mM de **1c**, velocitat d'escombrat de 20 V/s i interval d'escombrat de 0.2/1.18/0.2 V.

La Figura 2a mostra dues ones d'oxidació en un escombrat anòdic a 0.5 V/s, i conjuntament amb els paràmetres termodinàmics recollits a la Taula 1 (de 0.3 fins a 1 V/s) es pot determinar que la primera ona a 1.02 V (vs. SCE) és bielectrònica (per comparació amb la substància patró (*veure part experimental*)) i químicament irreversible (no s'observa l'ona de reducció de tornada en l'escombrat catòdic). La segona ona a 1.16 V (vs. SCE) és monoelectrònica (per comparació amb la substància patró (*veure part experimental*)) i reversible, amb un potencial estàndard de 1.12 V (vs. SCE).

Taula 1. Paràmetres termodinàmics característics de la primera i segona transferències electròniques d'una dissolució 0.5 mM de **1c** en ACN i 0.1 M de TBABF₄, a una temperatura de 0°C, utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com a elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V/s})^{1/2}$.

	<i>Primera ona</i>					<i>Segona ona</i>				
v(V/s)	E _{p1} (V)	ΔE _{p1} (mV)	I _{p1} (μA)	I _{p1} /c·(v) ^{1/2}		E _{p2} (V)	E _{p2} (V)	E ₂ ⁰ (V)	I _{p2} (μA)	I _{p2} /c·(v) ^{1/2}
0.30	1.02	54	0.14	5.1		1.16	1.05	1.11	0.59	2.1
0.50	1.02	56	0.18	5.1		1.16	1.06	1.11	0.77	2.2
0.70	1.03	56	0.21	5.1		1.18	1.06	1.12	0.91	2.2
0.90	1.03	58	0.24	5.1		1.19	1.06	1.13	1.03	2.2
1.00	1.04	58	0.25	5.0		1.20	1.08	1.14	1.07	2.1

A velocitats superiors a 20 V/s (Figura 2b), quan la primera ona esdevé reversible, no s'observa la segona ona d'oxidació centrada a 1.12 V (vs. SCE), pel que podem deduir que aquesta segona ona està relacionada amb l'oxidació del producte format en la primera transferència electrònica. L'estudi realitzat per voltametria cíclica a una velocitat d'escombrat de 20 V/s (Figura 2b) permet calcular el valor del potencial estàndard ($E^0 = 1.00$ V vs. SCE) i indica la existència d'una reacció química associada a la primera transferència electrònica. Els paràmetres termodinàmics corresponents a la primera ona d'oxidació no canvien al variar la concentració de la dissolució, per tant, podem afirmar que la reacció química associada a la primera transferència electrònica és de primer ordre ($\partial E_{pa1}/\partial \log c = 0$). El valor de la constant cinètica d'aquesta reacció química associada és $1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$. Aquesta constant cinètica s'obté de la següent expressió (*veure annex*):

$$k = \frac{0.1Fv}{RT} = \frac{0.1(96500 \text{ C/mol})(20 \text{ V/s})}{(8,314 \text{ J/Kmol})(273,15 \text{ K})} = 1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$$

Finalment, el pendent de la gràfica ($\partial E_{pa}/\partial \log v$) de la primera ona d'oxidació bielectrònica, 33 mV (Figura 3), és molt semblant al valor teòric, 30 mV (*veure annex*), això suggereix un mecanisme de tipus ECE.

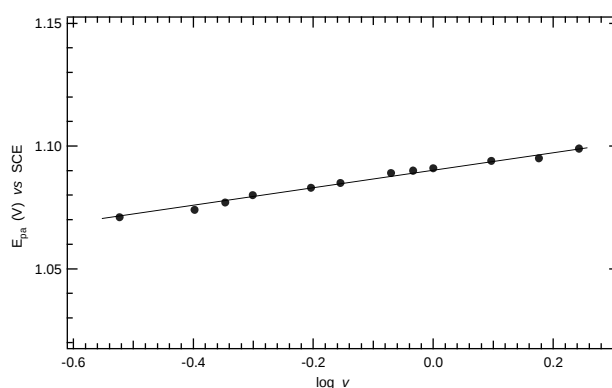
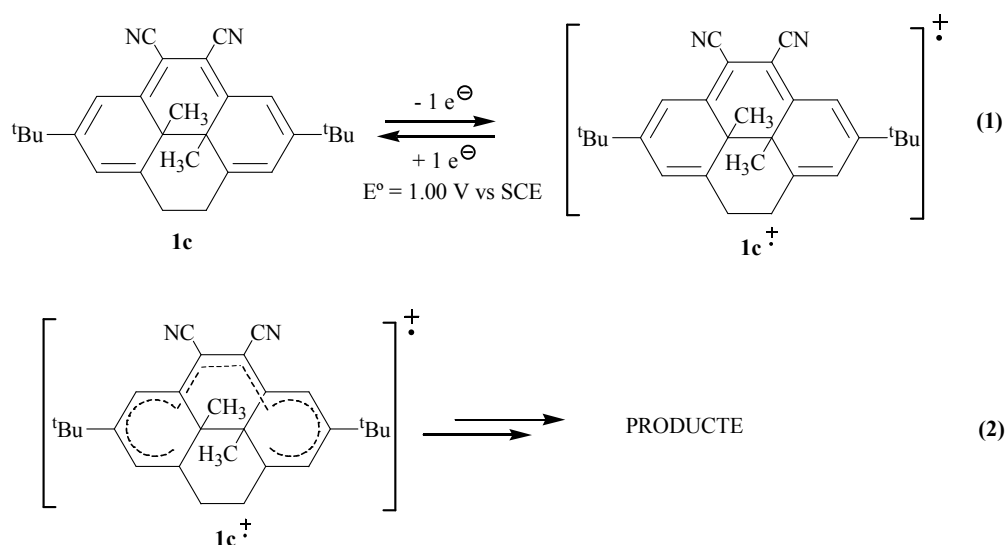
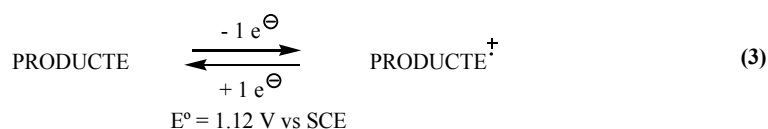


Figura 3. Representació gràfica de E_{pa} vs. $\log v$ per **1c**.

En resum, quan la primera ona esdevé reversible també esdevé monoelectrònica, indicant la persistència del catió radical de **1c** (**1c⁺**) en el temps de voltametria cíclica. Per tant, en una primera etapa es forma **1c⁺** (Equació 1) i posteriorment aquest evoluciona cap a un producte (Equació 2).



Aquest producte és el responsable de la segona ona d'oxidació, que tal com s'ha esmentat anteriorment és monoelectrònica i reversible, amb $E^0 = 1.12 \text{ V}$ (vs. SCE), pel que podem escriure la reacció de generació del corresponent catió radical (Equació 3, Figura 2a).



Paral·lelament, i donat que el compost **1c** presenta coloració blava, amb bandes característiques a valors de longitud d'ona (λ_{max}) de 347 i 571 nm amb coeficients d'extinció molar (ϵ) de $18.3 \cdot 10^3$ i $3.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ respectivament, van realitzar-se experiments espectroelectroquímics (*veure part experimental*). La utilització de les tècniques espectroelectroquímiques permet conèixer i caracteritzar les propietats òptiques del reactiu, intermedis i productes de reacció generats a la superfície de l'elèctrode. La Figura 4a mostra l'espectre tridimensional (representació de la longitud d'ona en funció del temps i les unitats d'absorbància corresponents) d'una dissolució 1.0 mM de **1c**, electrolitzada a un potencial de 1.00 V (vs. SCE) durant 100 segons. A l'espectre bidimensional de **1c** (Figura 4b), que s'obté de la Figura 4a a temps determinats (0, 4, 7, 15 i 60 segons), s'observa a temps zero les bandes característiques de **1c** a 347 i 571 nm. A mesura que augmenta el temps d'aplicació del potencial fixat, $E_{\text{ap}} = 1.00 \text{ V}$ (vs SCE), les bandes característiques disminueixen i augmenten les bandes a longituds d'ona (λ_{max}) de 362, 403, 500 i 655 nm, fins a assolir valors màxims als 60 segons, que correspondrien als productes formats.

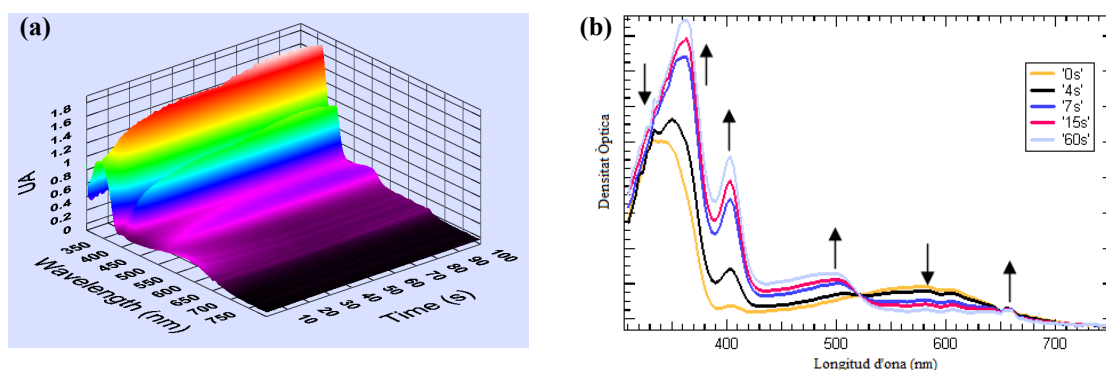
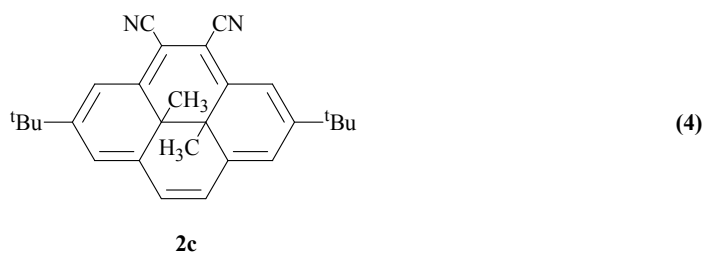


Figura 4. Espectre UV-Visible enregistrat durant l'electròlisi a $E_{ap} = 1.00$ V (vs. SCE) durant 100 segons d'una dissolució de **1c** en ACN, 0.1 M de TBABF₄ a una temperatura de 0°C. **(a)** Espectre tridimensional; **(b)** Representació de diferents espectres a temps determinats.

Una electròlisi d'una dissolució de **1c** a potencial controlat aplicant un potencial de 1.00 V (vs. SCE) i després de passar 2 Faraday (F) de càrrega, permet obtenir un únic producte (*veure part experimental*). Aquest producte es va caracteritzar com 2,7-di-*tert*-10b,10c-dimetil-10b,10c-dihidro-4,5-dicianopirè, **2c**, (*veure part experimental*) (Equació 4).



L'espectre UV-Vis de **2c** mostra varies bandes característiques a longituds d'ona (λ_{max}) de 362, 403, 500 i 655 nm. Cal esmentar també que **2c** presenta fluorescència, la qual s'observa per excitacions a 470 nm amb una emissió a 660 nm (Figura 5a). [2] L'estudi per voltametria cíclica (Figura 5b) mostra una ona d'oxidació a 1.16 V (vs. SCE) reversible en un escombrat anòdic a 0.5 V/s.

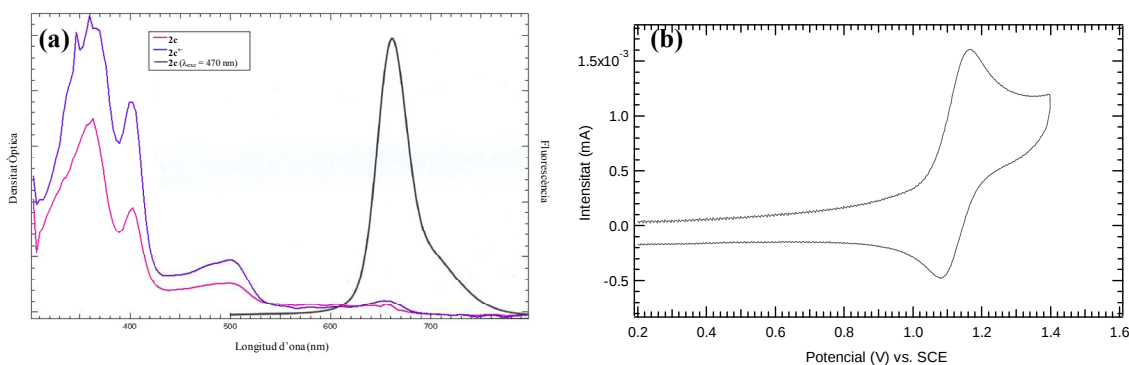


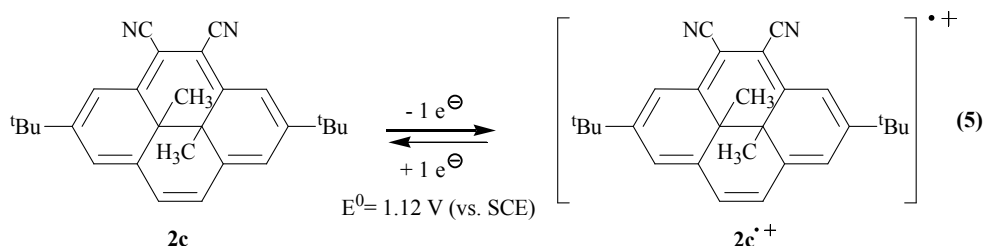
Figura 5. **(a)** Espectre d'absorció i fluorescència d'una dissolució **2c** en ACN; **(b)** Voltametria cíclica enregistrada a 0.5 V/s, d'una dissolució 1.0 mM de **2c** en ACN, 0.1 M de TBABF₄, utilitzant un elèctrode de carboni vitri d'un diàmetre de 0.45 mm com elèctrode de treball, a temperatura 23°C.

La Taula 2 recull els valors de l'estudi d'una dissolució 1.0 mM de **2c** en funció de la velocitat d'escombrat (de 0.3 fins a 1.0 V/s). L'ona d'oxidació és monoelectrònica (comparada amb la substància patró (*veure part experimental*)) i reversible, amb un valor de potencial estàndard de 1.12 V (vs. SCE).

Taula 2. Paràmetres termodinàmics característics de la transferència electrònica d'una dissolució 1.0 mM de **2c** en ACN, 0.1 M de TBABF₄ a temperatura 23°C, utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com a elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V/s})^{1/2}$.

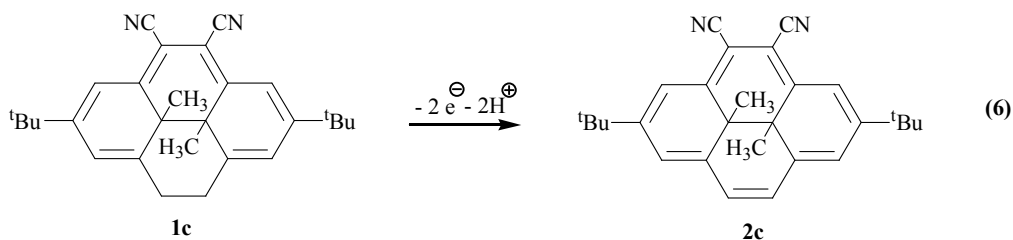
v(V/s)	E _p a(V)	E _p c(V)	E ⁰ (V)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pa} /c·(v) ^{1/2}
0.30	1.15	1.07	1.11	55	1.18	2.2
0.50	1.16	1.08	1.12	58	1.54	2.3
0.70	1.16	1.07	1.12	56	1.82	2.3
0.90	1.17	1.08	1.13	57	2.05	2.2
1.00	1.18	1.08	1.13	57	2.14	2.2

Les dades d'aquesta transferència electrònica permeten escriure la generació del catió radical de **2c** (**2c^{•+}**) (Equació 5).



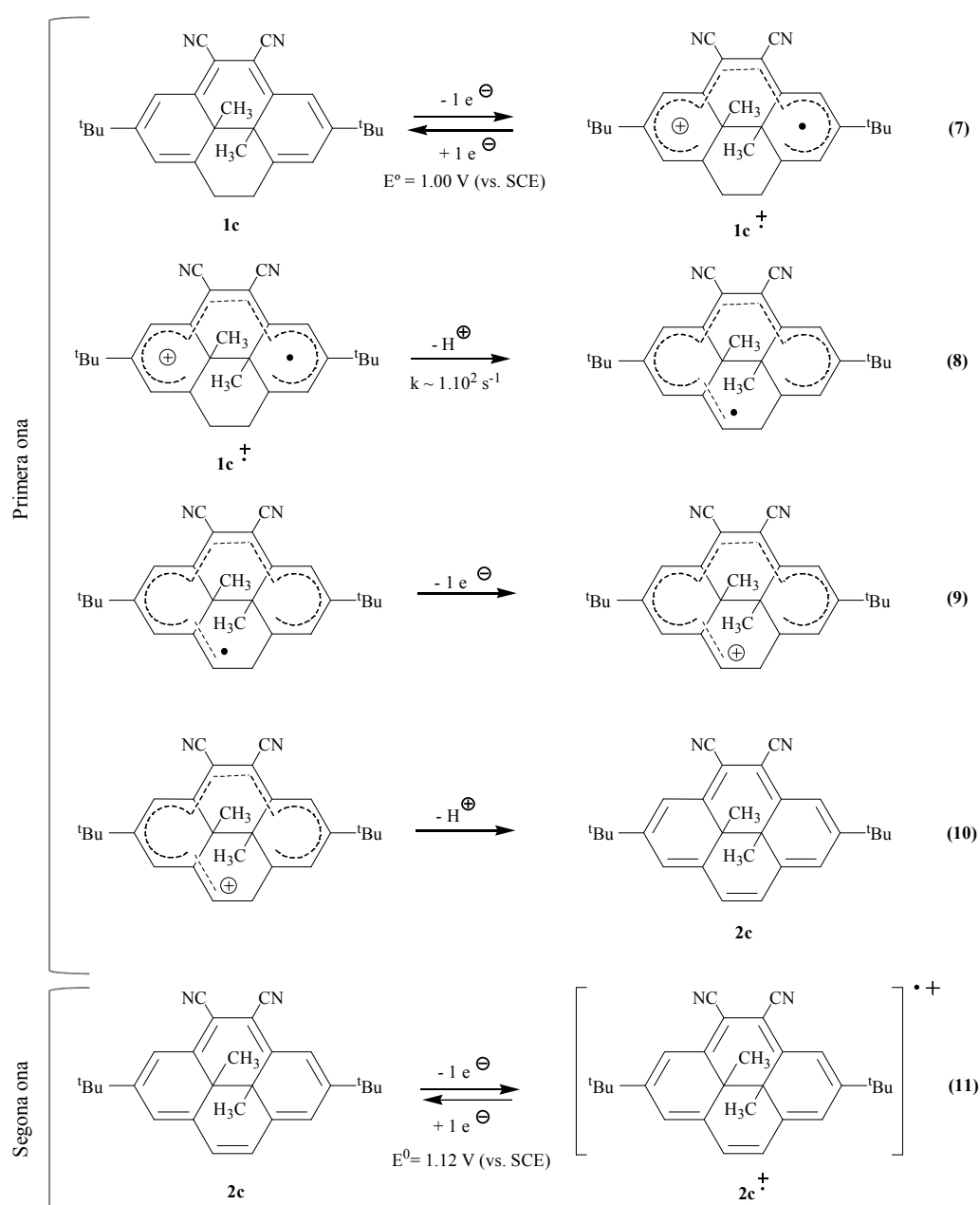
La presència del grup ciano en els derivats de dihidropirè augmenten les propietats fluorescents d'aquests sistemes.

Els resultats obtinguts per voltametria cíclica, espectroelectroquímica i electrolisi, mostren la formació de **2c** a partir de **1c**. La presència d'un nou doble enllaç a la posició 9,10 està d'acord amb una reacció d'oxidació que correspon a la pèrdua de dos electrons i dos protons (Equació 6).



Per tant, el mecanisme proposat per a l'oxidació d'**1c** (Esquema 1) començaria amb una primera transferència electrònica on es genera el catió radical de la forma tancada

($1c^+$) (Equació 7), amb $E^0 = 1.00$ V (vs. SCE). La segona etapa correspondria a una reacció química de primer ordre amb $k \approx 1 \cdot 10^2$ s $^{-1}$ que seria l'etapa determinant de la velocitat. En aquest punt és raonable assumir que la naturalesa de la reacció química associada a la transferència electrònica és la desprotonació de $1c^+$ conduint a la formació d'un intermedi radicalari (Equació 8). Degut a que la primera ona és bielectrònica, aquest nou radical deu ser més fàcilment oxidable que el compost inicial ($1c$) i dona lloc a l'intermedi catiònic (Equació 9). Finalment, aquest catió es desprotona per donar el compost $2c$ (Equació 10) que s'oxida en una segona transferència electrònica a potencials més positius de manera reversible, amb $E^0 = 1.12$ V (vs. SCE), donant lloc al corresponent catió radical ($2c^+$) (Equació 11).



Esquema 1. Proposta del mecanisme d'oxidació de $1c$.

▪ **Isòmer obert del 5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,6-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è (1o):**

La Figura 6 mostra el voltagrama enregistrat d'una dissolució 1.0 mM de **1o** en acetonitril (ACN), i 0.1 M de tetrafluoroborat de tetrabutilamoní (TBABF₄) com a electròlit de fons, on s'observa una única ona d'oxidació a 1.41 V (vs. SCE) químicament irreversible. Aquesta ona es manté irreversible en tot el rang de velocitats estudiat (de 0.05 fins a 50 V/s). En un escombrat catòdic s'observa una ona de reducció a 1.08 V (vs. SCE) mentre que en un segon cicle apareix una ona d'oxidació (que no s'observa en el cicle anterior) a 1.15 V (vs. SCE). Aquest fet indica que aquesta nova ona reversible correspon al producte format després de l'oxidació de **1o** a 1.41 V (vs. SCE).

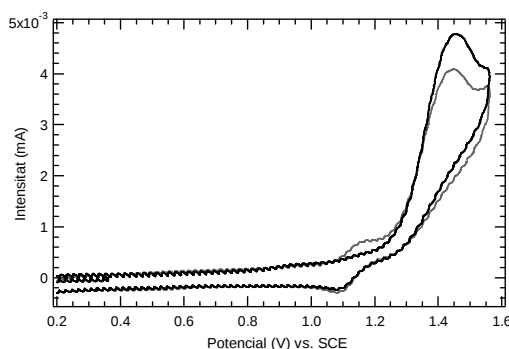


Figura 6. Voltametria cíclica (2cicles) enregistrada a 0.5 V/s, d'una dissolució 1.0 mM de **1o** en ACN, 0.1 M de TBABF₄ a temperatura 23°C, utilitzant un elèctrode de carboni vitri d'un diàmetre de 0.45 mm com elèctrode de treball i un interval d'escombrat de 0.2/1.55/0.2 V.

La Taula 3 recull els valors de l'estudi d'una dissolució 1.0 mM de **1o**, en funció de la velocitat d'escombrat (de 0.05 fins a 1 V/s). L'ona d'oxidació a 1.41 V (vs. SCE) correspon a una transferència electrònica a tres electrons.

Taula 3. Paràmetres termodinàmics característics de la transferència electrònica d'una dissolució 1.0 mM de **1o** en ACN, 0.1 M de TBABF₄ a temperatura 23°C, utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com a elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V/s})^{1/2}$.

v(V/s)	E _p (V)	ΔE _p (mV)	I _p (μA)	I _p /c·(v) ^{1/2}
0.05	1.24	62	1.59	7.1
0.10	1.29	68	2.22	7.0
0.30	1.38	65	3.84	7.0
0.50	1.41	70	4.82	6.8
0.70	1.42	72	5.68	6.8
0.90	1.44	72	6.34	6.7
1.00	1.44	73	6.72	6.7

Els paràmetres termodinàmics d'aquesta primera ona d'oxidació no canvien al variar la concentració de la dissolució ($\partial E_{pa}/\partial \log c = 0$), a més, el pendent de la gràfica ($\partial E_{pa}/\partial \log v$) és de 40 mV (Figura 7).

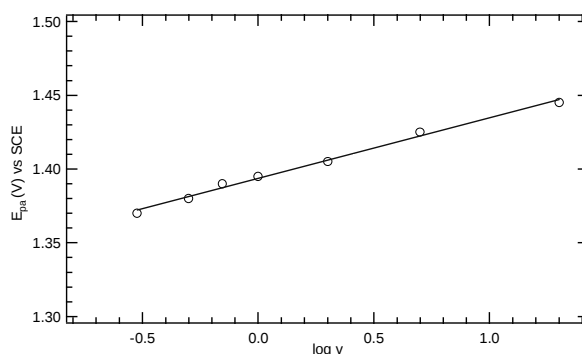


Figura 7. Representació gràfica de E_{pa} vs. $\log v$ per **1o**.

La Figura 8a mostra l'espectre tridimensional d'una dissolució 1.0 mM de **1o** ($\lambda_{max} = 350 \text{ nm}$ ($4.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)), electrolitzada a un potencial de 1.45 V (vs. SCE) durant 140 segons. En el corresponent espectre bidimensional de **1o** a temps determinats (Figura 8b) s'observa a temps zero la banda característica de **1o** a un valor de longitud d'ona de 350 nm. A mesura que augmenta el temps d'aplicació del potencial fixat aquesta banda característica disminueix i augmenten d'altres a valors de longituds d'ona (λ_{max}) de 362, 403, 500 i 655 nm, fins a assolir valors màxims als 60 segons. Aquests nous valors de longitud d'ona obtinguts es corresponen amb els màxims d'absorció característics de **2c/2c⁺** (Figura 5a).

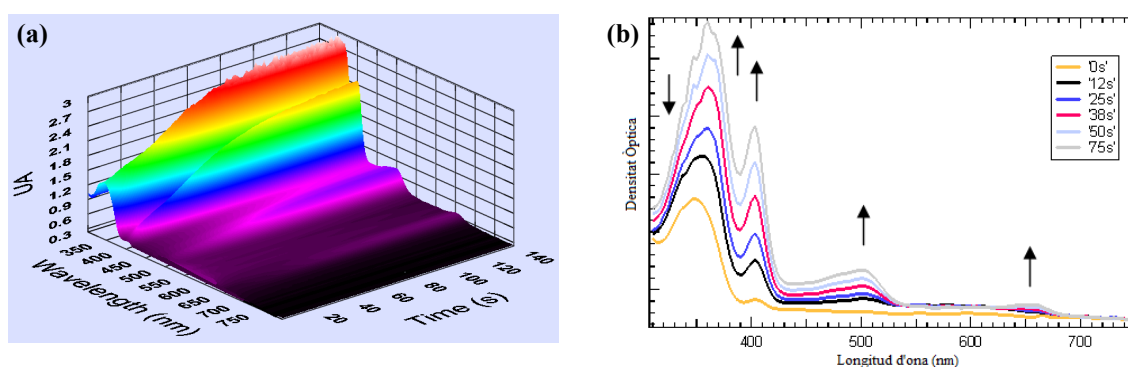
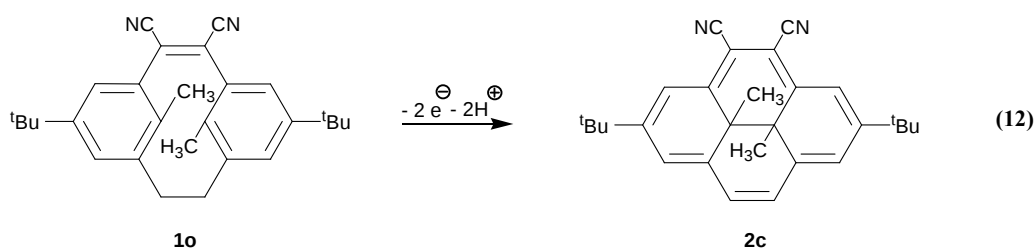


Figura 8. Espectre UV-Visible enregistat durant l'electròlisi a $E_{ap} = 1.45 \text{ V}$ (vs. SCE) durant 140 segons d'una dissolució de **1o** en ACN, 0.1 M de TBABF₄ a temperatura de 23°C. **(a)** Espectre tridimensional; **(b)** Representació de diferents espectres a temps determinats.

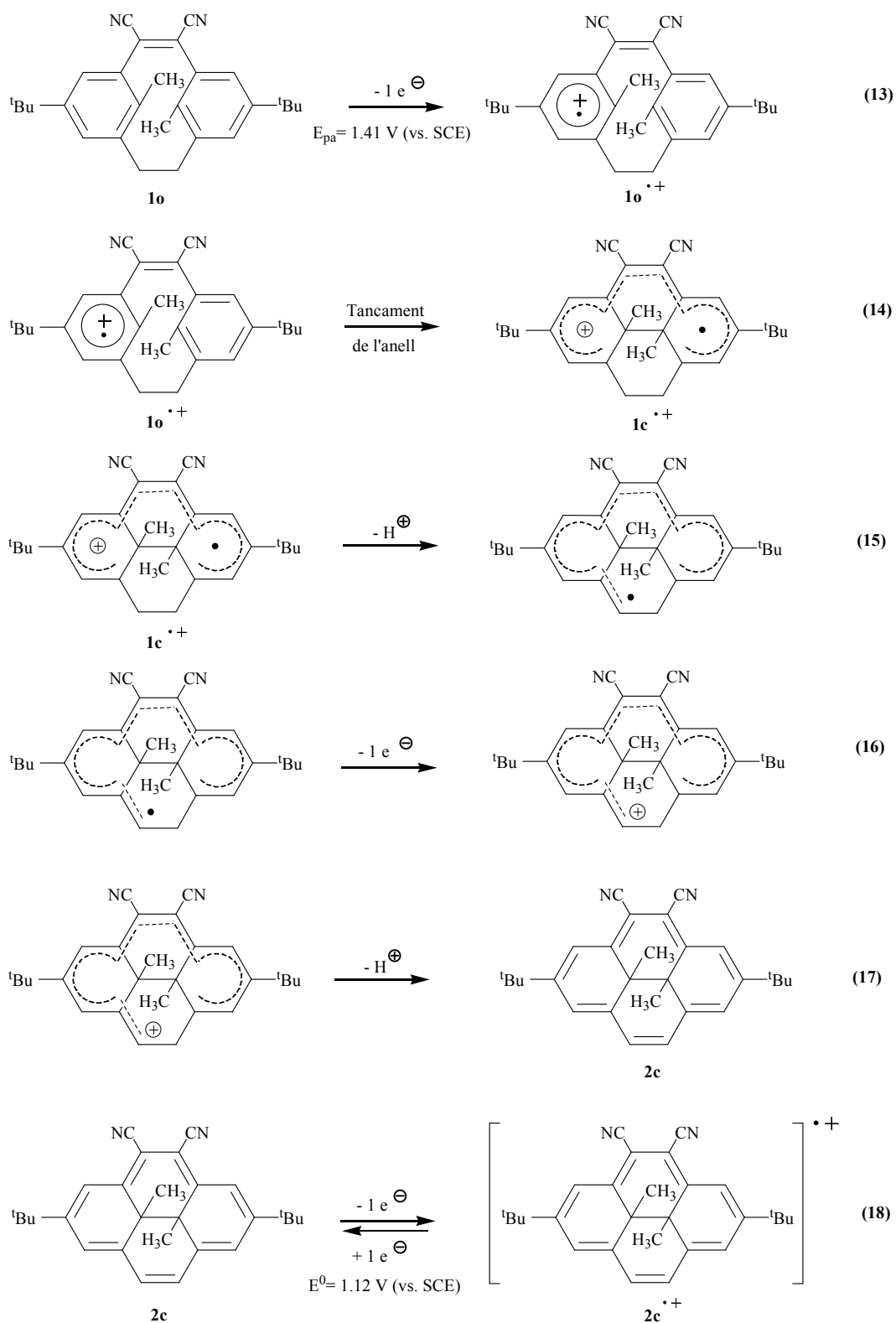
El producte obtingut després de realitzar una electròlisi a 1.45 V (vs SCE) i passar 3 Faraday de càrrega, és el catió radical de **2c** (**2c⁺**) ja que **2c** s'oxida a un potencial menys positiu que l'aplicat (1.45 V).

L'obtenció de **2c** a partir de **1o** té lloc seguint un procés global corresponent a la pèrdua de dos electrons i dos protons (Equació 12):



El compost **2c** s'obté anàlogament ja sigui a partir de **1c** o de **1o**, donat que **1o** i **1c** són isòmers de constitució. [3]

El mecanisme proposat per a la formació de **2c** a partir de **1o** (Esquema 2), d'acord amb el resultats obtinguts per voltametria cíclica, espectroelectroquímica i electròlisi, començaria amb una primera transferència electrònica que porta al catió radical de **1o** (**1o⁺**) (Equació 13) seguida d'una reacció química que comporta el tancament de l'anell formant el catió radical de **1c** (**1c⁺**) (Equació 14), ja que la presència de grups electró-donadors (^tBu) poden promoure un mecanisme eficient de tancament de l'anell. Posteriorment, el compost **1c⁺** es comporta de manera anàloga que en el mecanisme proposat a l'Esquema 1 donant el compost **2c**. Finalment, **2c** s'oxida en una última etapa al catió radical corresponent (**2c⁺**) (Equació 18).

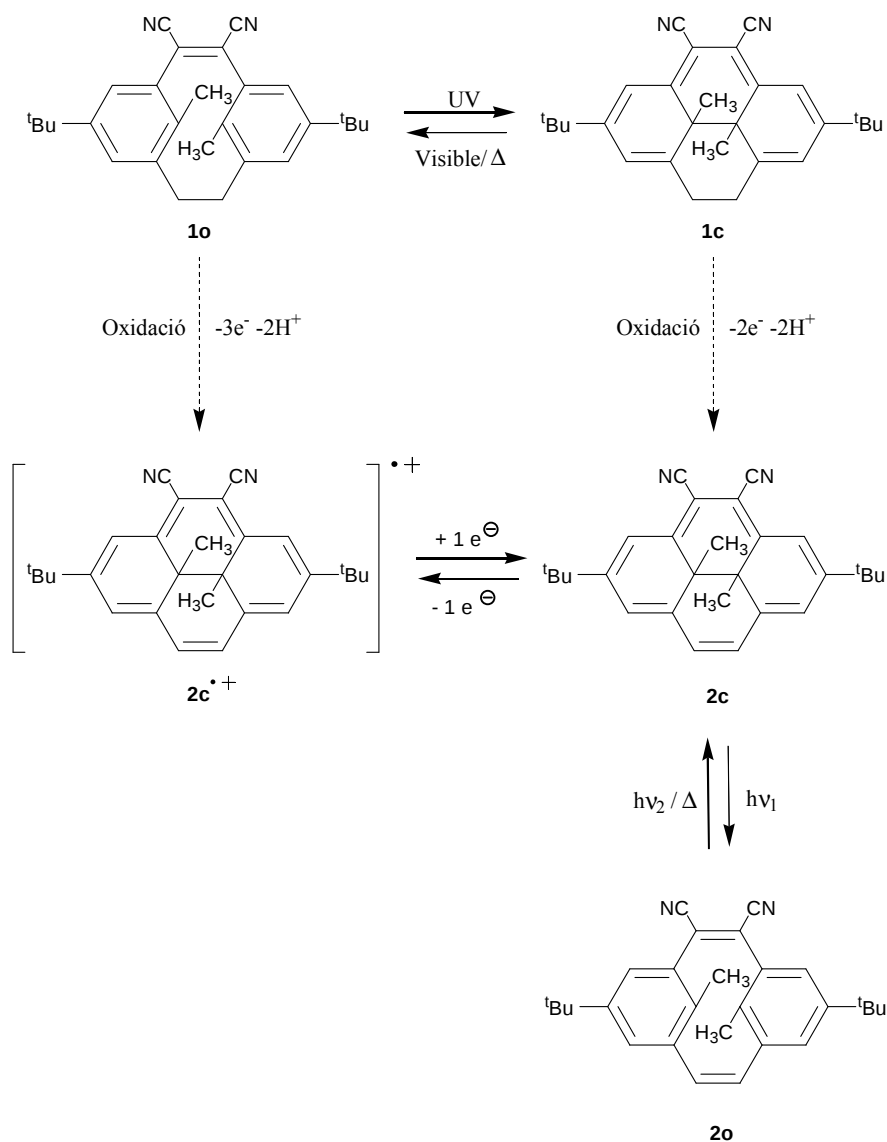
Esquema 2. Proposta del mecanisme d'oxidació de **1o**.

En resum, l'estudi realitzat per oxidació electroquímica dels dos isòmers, **1o** i **1c**, del 5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è i de l'isòmer, **2c**, del 2,7-di-*tert*-butil-10b,10c-dimetil-10b,10c-dihidro-4,5-dicianopirè ha permès determinar E_{pa} , ΔE_{pa} , E^0 i λ_{max} (Taula 4).

Taula 4. Paràmetres característics de l'estudi de **1o**, **1c** i **2c**.

Compost	E_{pa} (V vs. SCE)	$n^{\circ} e^{-}$	ΔE_{pa} (mV)	E^0 (V vs.SCE)	λ_{max} (nm)	$\lambda_{emisi\acute{o}}$ (nm)
	(0.5 V·s ⁻¹)		(0.5 V·s ⁻¹)			
1o	1.41 V	3	70	—	350	—
1c	1.02 V	2	56	1.00 V	347, 571	—
2c	1.16 V	1	58	1.12 V	362, 403, 500, 655	660

L'oxidació electroquímica, tant de **1o** com de **1c**, produeixen de manera quantitativa (100%) un producte fluorescent, **2c**, després dels processos d'oxidació a tres i dos electrons, respectivament, i la pèrdua de dos protons (Esquema 3). El compost **2c** correspon a una família d'interruptors moleculars amb fotocromisme negatiu (*Introducció*).



Esquema 3. Isomerització per oxidació electroquímica de **1o** i **1c**.

✓ **B.1.2.- Comportament catòdic.**

▪ **Isòmer obert del 5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofà-1è (1o):**

Els dos voltatgrams enregistrats a diferents intervals d'escombrat d'una dissolució 5.0 mM de **1o** en acetonitril (ACN), i 0.1 M de tetrafluoroborat de tetrabutilamoni (TBABF₄) com a electròlit de fons, es mostren a la Figura 9. A la Figura 9a s'observa una única ona de reducció reversible a -1.29 V (vs. SCE), mentre a la Figura 9b, s'observa una primera ona de reducció reversible a -1.29 V i una segona ona irreversible a -1.95 V (vs. SCE).

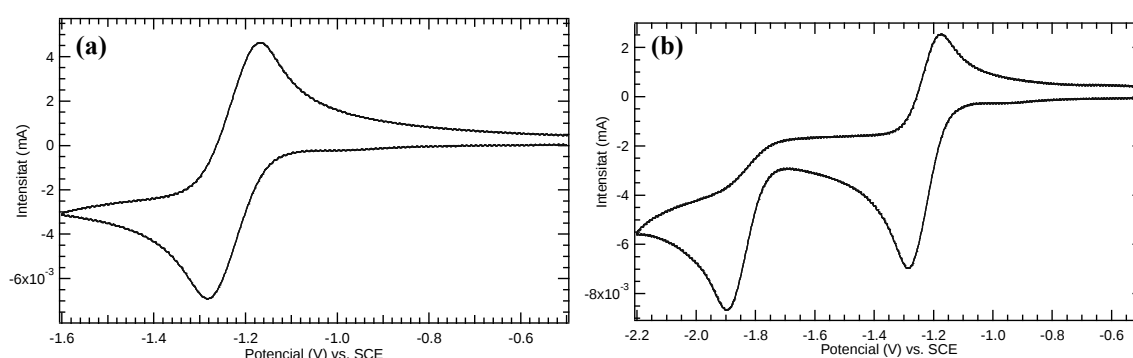


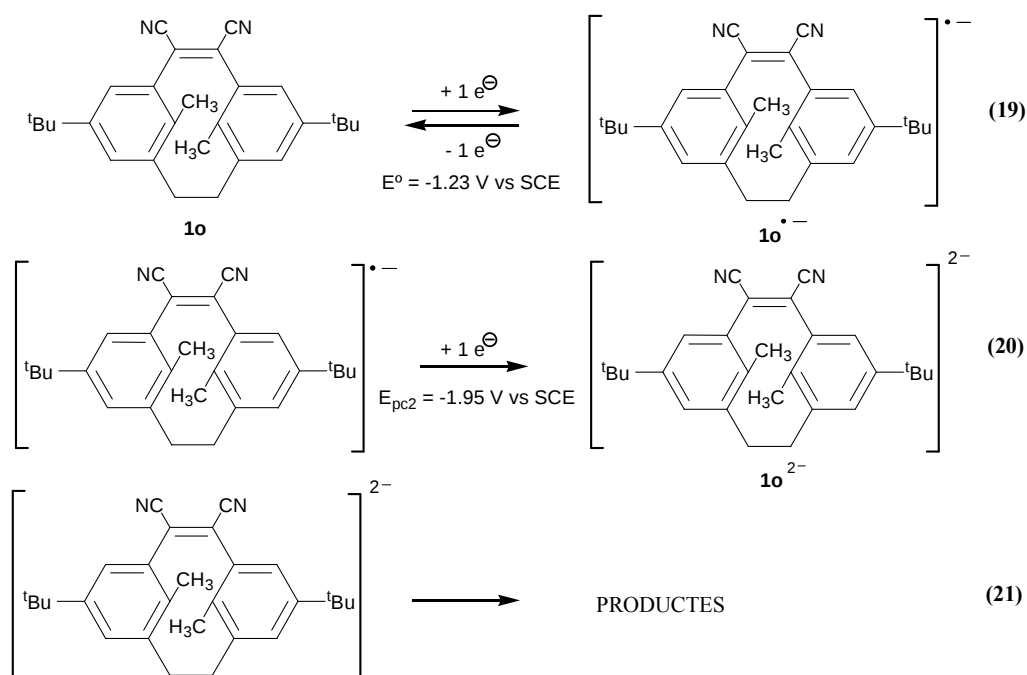
Figura 9. Voltametria cíclica registrada a 0.5 V/s, d'una dissolució 5.0 mM de **1o** en ACN, 0.1 M de TBABF₄, a una temperatura de 23°C i utilitzant un elèctrode de treball de carboni vitri d'un diàmetre de 0.45 mm, (a) Interval d'escombrat -0.5/-1.6/-0.5 V; (b) Interval d'escombrat -0.5/-2.2/-0.5 V.

La Taula 5 mostra els valor de l'estudi d'una dissolució 5.0 mM de **1o** en funció de la velocitat d'escombrat (de 0.05 fins a 1 V/s). La primera ona, a -1.29 V (vs. SCE), és monoelectrònica i reversible, amb un potencial estàndard de -1.23 V (vs SCE), mentre que la segona, a -1.95 V (vs. SCE), és monoelectrònica i químicament irreversible.

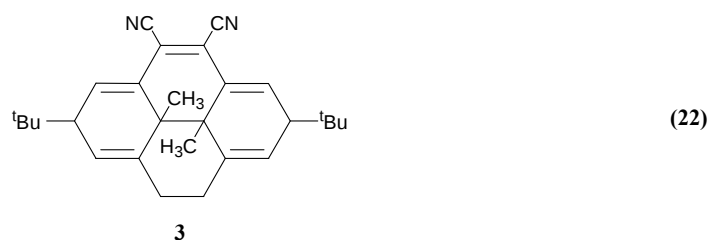
Taula 5. Paràmetres termodinàmics característics de la primera i segona transferències electròniques d'una dissolució 5.0 mM de **1o** en ACN, 0.1 M de TBABF₄, a 23°C i utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45mm) com a elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V/s})^{1/2}$.

	<i>Primera ona</i>						<i>Segona ona</i>			
v(V/s)	Ep _{c1} (V)	Ep _{a1} (V)	E ₁ ⁰ (V)	ΔEp ₁ (mV)	Ip _{c1} (μA)	Ip _{c1} /c·(v) ^{1/2}	Ep _{c2} (V)	ΔEp ₂ (mV)	Ip _{c2} (μA)	Ip _{c2} /c·(v) ^{1/2}
0.05	-1.26	-1.18	-1.22	70	2.23	2.0	-1.84	71	1.92	1.7
0.10	-1.27	-1.18	-1.22	65	3.21	2.0	-1.85	67	2.83	1.8
0.30	-1.27	-1.17	-1.22	68	5.39	1.9	-1.90	69	4.70	1.7
0.50	-1.28	-1.17	-1.23	74	6.67	1.9	-1.90	76	5.70	1.6
0.70	-1.29	-1.16	-1.23	75	7.73	1.9	-1.92	82	6.61	1.6
0.90	-1.29	-1.16	-1.23	80	9.19	1.9	-1.92	84	7.59	1.6
1.00	-1.30	-1.15	-1.22	79	9.56	1.9	-1.92	83	8.09	1.6

La primera ona és reversible i monoelectrònica, aquest fet indica la generació de l'anió radical de **1o** (**1o**^{•-}) (Equació 19) essent el seu potencial estàndard -1.23 V (vs. SCE). En la segona transferència electrònica aquest anió radical generat es redueix al dianió corresponent, **1o**²⁻ (Equació 20) i donada la irreversibilitat d'aquesta segona ona, posteriorment aquest dianió evoluciona cap a un producte (Equació 21).



Per determinar la naturalesa del producte de reducció, es realitza una electròlisi a un potencial controlat de -2.20 V (vs. SCE). Després de l'electròlisi exhaustiva s'obté un únic producte que es va caracteritzar com 2,7-di-*tert*-butil-10b,10c-dimetil-2,7,9,10,10b,10b-hexahidro-4,5-dicianopirè, **3**, (Equació 22) (*veure part experimental*).



La Figura 10a mostra l'espectre tridimensional d'una dissolució 1.0 mM de **1o** ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ($4.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{M}^{-1}$)), electrolitzada a un potencial de -2.20 V (vs. SCE) durant 70 segons. En el corresponent espectre bidimensional de **1o** a temps determinats (Figura 10b) s'observa a temps zero la banda de **1o** a 350 nm i mostra que a mesura que augmenta el temps d'aplicació del potencial fixat aquesta banda característica disminueix i augmenten d'altres a 403 i a 500 nm, que podrien atribuir-se a la generació de l'anió radical o dianió de **3**.

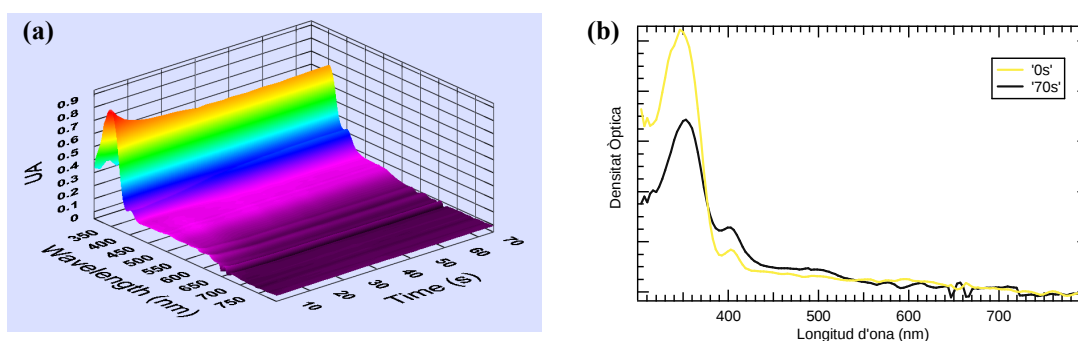
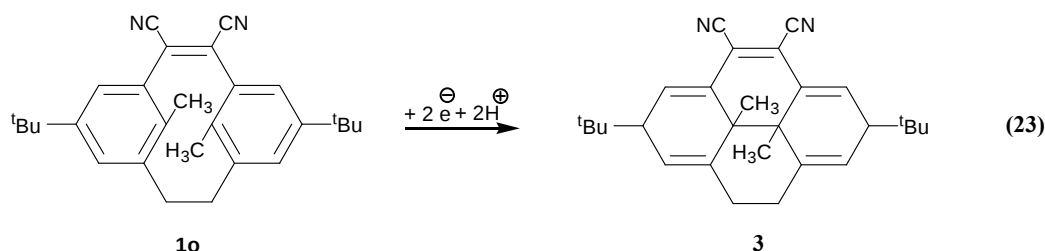


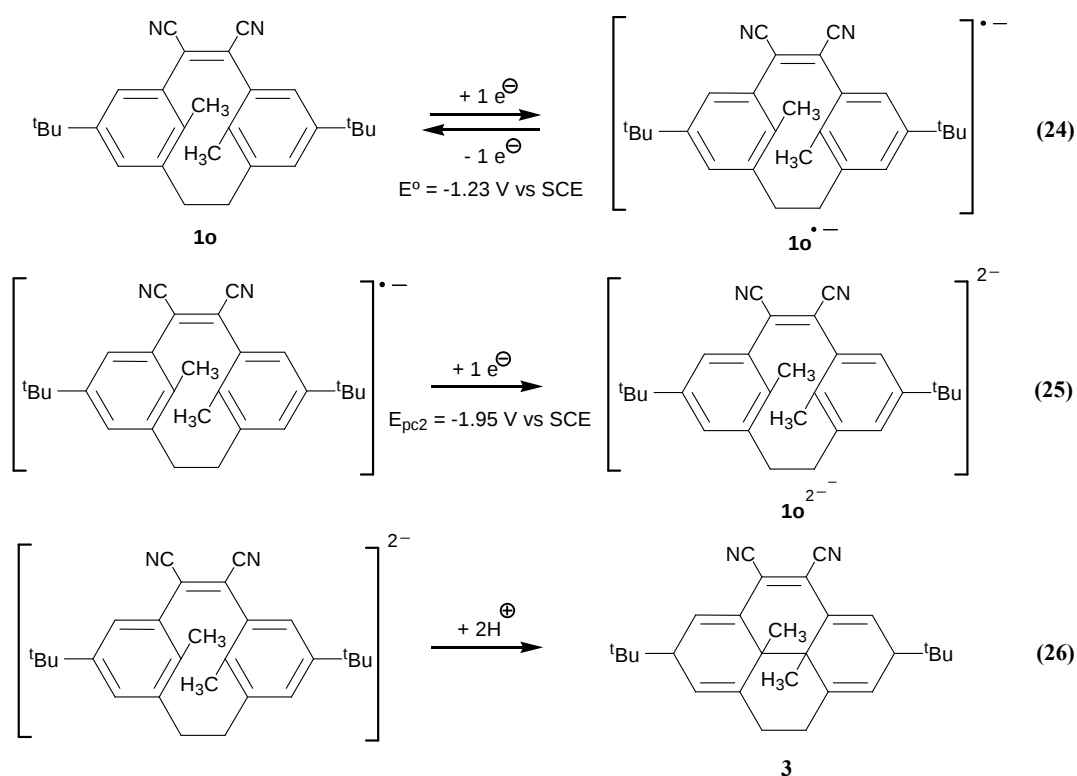
Figura 10. Espectre UV-Visible enregistrat durant l'electròlisi a $E_{\text{ap}} = -2.20 \text{ V}$ (vs. SCE) durant 70 segons d'una dissolució de **1o** en ACN, 0.1 M de TBABF₄ i temperatura 23°C. (a) Espectre tridimensional; (b) Representació d'espectres a temps determinats.

L'obtenció de **3** a partir de **1o**, té lloc seguint un procés global en el que es guanyen dos electrons i dos protons formant-se un enllaç carboni-carboni (Equació 23).



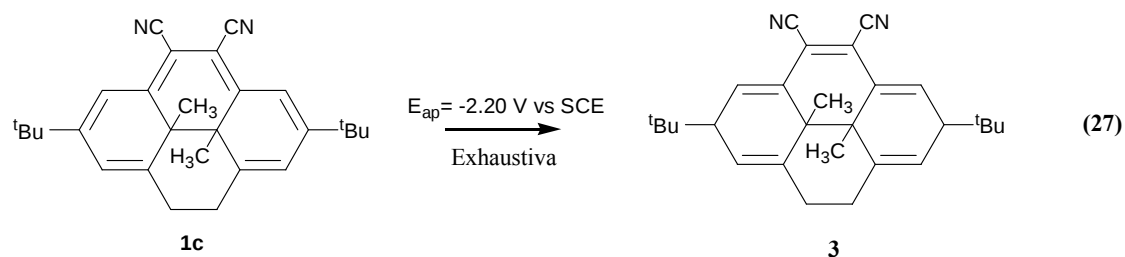
D'acord amb les dades experimentals, el possible mecanisme (Esquema 4) començaria amb una primera etapa, una transferència electrònica que porta a l'anió radical de la forma oberta (**1o⁻**) (Equació 24), amb $E^0 = -1.23 \text{ V}$ (vs. SCE); seguida d'una segona etapa, una transferència electrònica i el consegüent tancament de l'anell

que porten directament al dianió de la forma tancada (**1c**²⁻) (Equació 25). Aquesta segona transferència electrònica que comporta el tancament de l'anell deu de ser ràpida i per aquest motiu no veiem la reversibilitat de la segona ona de reducció. En aquest punt és raonable assumir que la naturalesa de la reacció química associada a la transferència electrònica és la protonació de **1c**²⁻ conduint a la formació de **3** (Equació 26).



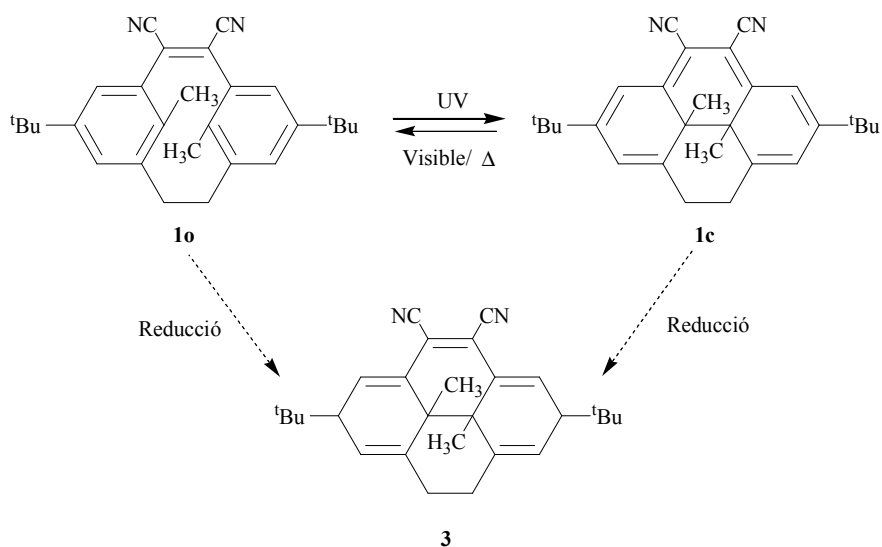
Esquema 4. Proposta del mecanisme de reducció de **1o**.

Paral·lelament, l'electròlisi de **1c** a un potencial controlat de -2.20 V (vs. SCE), dona **3** com a únic producte (Equació 27). Aquest fet recolza el tancament de l'anell en **1o** mitjançant intermedis anàlegs als de la reducció de **1c**, encara que falten realitzar estudis al respecte.



En resum, el compost **3** s'obté de la reducció tant de **1o** com de **1c** (Esquema 5). La presència de grups electró-acceptors en la molècula ha permès el tancament de l'anell a

partir de processos de reducció electroquímics. Donat que l'intermedi $1c^{2-}$ no es estable en el medi de reacció, no es possible l'obtenció de **1c** a partir de **1o**. L'intermedi $1c^{2-}$ condueix al producte resultant de la hidrogenació d'un doble enllaç, perdent-se el caràcter fotocròmic de la molècula.



Esquema 5. Reducció electroquímica dels dos isòmers, **1o** i **1c**.

B.2.- ELECTROISOMERITZACIÓ EN DERIVATS NAPTOPIRÀNICS, FORMACIÓ REVERSIBLE D'ENLLAÇOS C-O.

El fototermocromisme d'aquesta família de compostos ha estat estudiat anteriorment, tal com s'indica a la bibliografia [4]. Donada la complexitat del sistema s'ha dut a terme un estudi previ, tant de les propietats fotocròmiques com termocròmiques. La irradiació a 365 nm d'una dissolució de l'isòmer tancat 3,3-difenil-3H-naptopirà (**4c**) en ACN a una temperatura de 0°C proporciona una barreja dels isòmers de **4o** (90% *cis-trans* i 10% *trans-trans*) (Figura 11) (*veure part experimental*). L'espectre UV-Vis enregistrat per a cadascun dels isòmers, **4c** i **4o**, es mostra a la Figura 11a on s'observen bandes característiques a uns valors de longitud d'ona (λ_{max}) de 350 i 430 nm, per l'isòmer tancat **4c** i de l'obert **4o**, respectivament. La interconversió de **4o** a **4c** es dona per l'aplicació d'un estímul tèrmic (23°C) i fotoquímic amb llum visible.

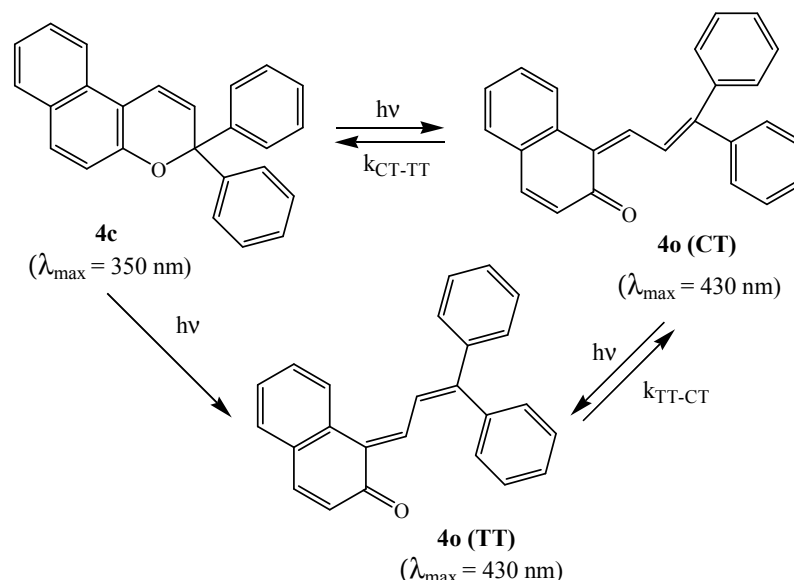
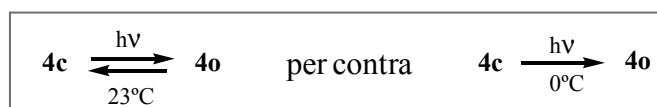


Figura 11. Isomerització fotoquímica de **4c** a **4o**.

B.2.1.- Electroisomerització del 3,3-difenil-3H-naptopirà (**4c**).

Els voltatgrames enregistrats a diferents intervals d'escombrat i temperatura, 0°C i 23°C, d'una dissolució 4.9 mM de **4c** en acetonitril (ACN), i 0.1M de hexafluorofosfat de tetrabutilamoni (TBAPF₆) com a electròlit de fons es mostren a la Figura 12b. A la Figura 11c s'observen, tant a 0°C com a 23°C, tres ones d'oxidació a 1.28, 1.44 i 1.64 V (vs. SCE) químicament irreversibles. Tanmateix cal remarcar que a 23°C disminueix l'alçada de la segona ona d'oxidació respecte a la primera. Aquesta disminució relativa estaria d'acord amb l'assignació de la segona ona d'oxidació a **4o**, d'acord amb el seu comportament termofotocròmic. Un augment de temperatura, així com un efecte fotocròmic, provoca el pas de **4o** a **4c** (Figura 12a).



L'estudi voltamètric de les dues primeres ones d'oxidació es realitza a una temperatura de 0°C per evitar la reacció d'isomerització tèrmica de **4o** a **4c**. La Figura 12b mostra dues ones d'oxidació en un escombrat anòdic a 0.3 V/s, i conjuntament amb els paràmetres termodinàmics recollits a la Taula 6 (de 0.05 fins a 2 V/s), es pot determinar que la primera ona a 1.28 V (vs. SCE) és monoelectrònica i químicament irreversible, al igual que la segona ona a 1.44 V (vs. SCE).

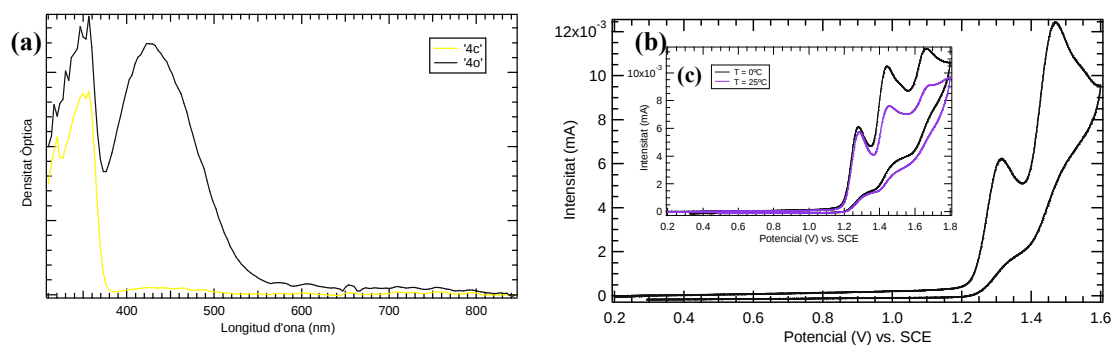


Figura 12. (a) Espectre UV-Vis enregistrat abans i després d'irradiar una dissolució 1.0 mM de **4c** en ACN a una temperatura de 0°C, (b,c) Voltametria cíclica enregistrada a diferents intervals d'escombrat i temperatura a una velocitat de 0.3 V/s, d'una dissolució 4.9 mM de **4c** en ACN, 0.1 M de TBAPF₆, utilitzant un elèctrode de carboni vitri d'un diàmetre de 0.5 mm.

Taula 6. Paràmetres termodinàmics característics de la primera i segona transferències electròniques d'una dissolució 4.7 mM de **4c** en ACN, 0.1 M de TBABF₄, a una temperatura de 0°C i utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com a elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V/s})^{1/2}$.

v(V/s)	Primera ona					Segona ona			
	$E_{p1}(\text{V})$	$\Delta E_{p1}(\text{mV})$	$I_{p1}(\mu\text{A})$	$I_{p1}/c \cdot (v)^{1/2}$		$E_{p2}(\text{V})$	$\Delta E_{p2}(\text{mV})$	$I_{p2}(\mu\text{A})$	$I_{p2}/c \cdot (v)^{1/2}$
0.05	1.30	44	2.59	2.5		1.46	45	3.27	3.1
0.10	1.30	39	3.57	2.4		1.47	47	4.57	3.1
0.30	1.32	48	5.63	2.2		1.47	43	7.36	2.9
0.50	1.32	49	7.21	2.2		1.48	46	8.73	2.7
0.70	1.32	47	8.48	2.2		1.48	49	10.33	2.7
1.00	1.33	50	9.94	2.1		1.49	48	11.99	2.6
2.00	1.35	58	13.49	2.1		1.51	57	14.23	2.2

L'estudi realitzat per voltametria cíclica a una velocitat d'escombrat de 5000 V/s (Figura 13) mostra la reversibilitat de la primera ona d'oxidació i permet calcular el valor del potencial estàndard, $E^0 = 1.32\text{V}$ (vs. SCE), fet indicatiu de l'existència d'una reacció química associada a la primera transferència electrònica.

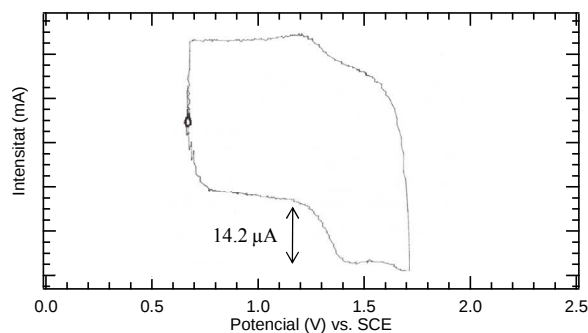


Figura 13. Voltametria cíclica enregistrada a un interval d'escombrat 0.7/1.7/0.7 i una velocitat de 5000 V/s, d'una dissolució 5.3 mM de **4c** en ACN, 0.1 M de TBABF₄, a una temperatura de 0°C i utilitzant un ultramicroelèctrode d'or ($d = 10 \mu\text{A}$) com a elèctrode de treball.

Els paràmetres termodinàmics corresponents a la primera ona d'oxidació no canvien al variar la concentració de la dissolució, per tant, la reacció química associada a la primera transferència electrònica és de primer ordre ($\partial E_{\text{pa1}}/\partial \log c = 0$), amb un valor de la constant cinètica, $k \approx 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$. El valor d'aquesta constant cinètica s'obté de la següent expressió (*veure annex*):

$$k = \frac{0.1Fv}{RT} = \frac{0.1(96500 \text{ C/mol})(5000 \text{ V/s})}{(8,314 \text{ J/Kmol})(273,15 \text{ K})} = 2.12 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

A més, el pendent de la gràfica ($\partial E_{\text{pa}}/\log v$) d'aquesta primera ona monoelectrònica d'oxidació és de 27 mV (Figura 14), pròxim al valor teòric, 30 mV, i com es tracta d'una ona monoelectrònica ens suggereix un mecanisme de tipus EC.

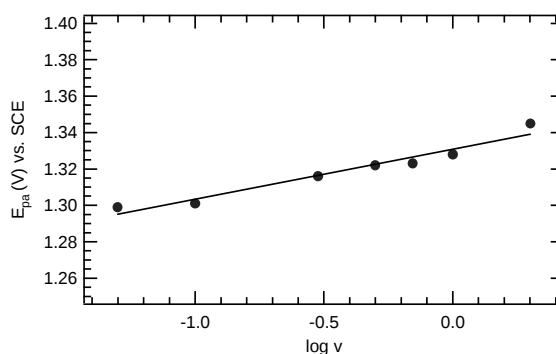
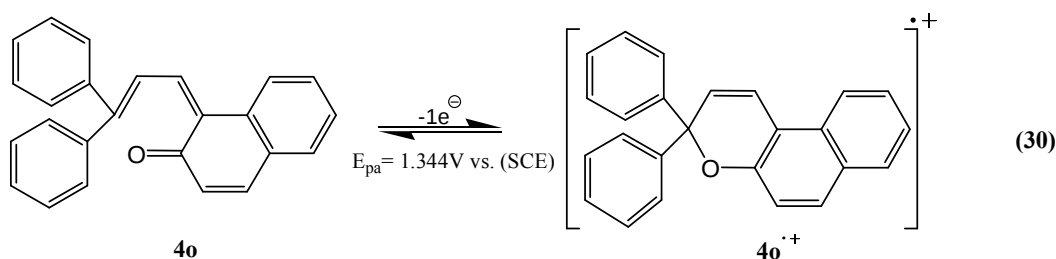
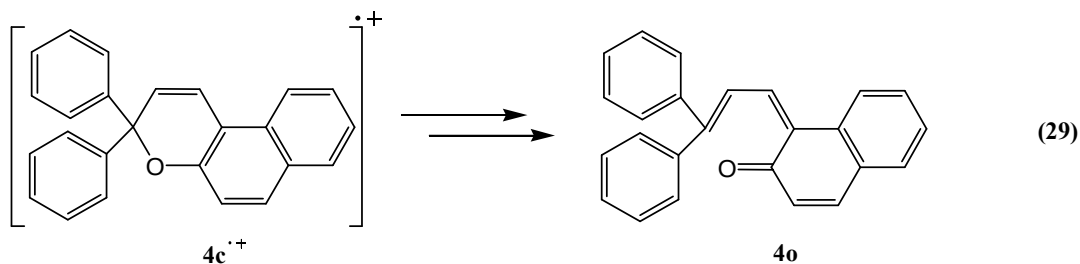
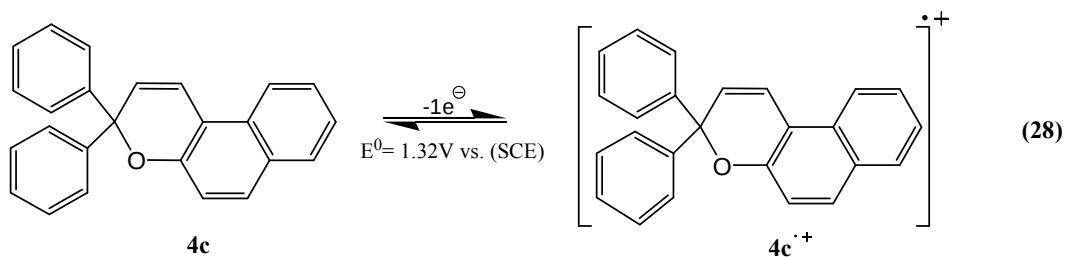


Figura 14. Representació gràfica de E_{pa} vs. $\log v$ per **4c**.

El fet de que la primera ona esdevingui reversible permet determinar l'existència del catí radical de **4c**. Podem escriure doncs, que en una primera etapa es forma el catí radical de **4c** (**4c**^{•+}) (Equació 28) i, posteriorment, aquest evoluciona cap a l'isòmer obert **4o** (Equació 29), responsable de la segona ona d'oxidació monoelectrònica a 1.44

V (vs. SCE), pel que podem escriure la reacció de generació del corresponent catió radical, $4\mathbf{o}^{\cdot+}$, (Equació 30).



De l'electròlisi d'una dissolució de $4\mathbf{c}$ a potencial controlat, 1.34 V (vs. SCE), es mostren els voltatges enregistrats després de passar una determinada càrrega, així com els espectres UV-Vis obtinguts per alíquotes d'aquesta electròlisi a la Figura 15. A la Figura 15a s'observa que a l'augmentar el temps d'aplicació del potencial fixat, $E_{ap} = 1.34$ V (vs. SCE), disminueixen tant la primera com la segona ona d'oxidació a valors de 1.28 i 1.44 V (vs. SCE) respectivament, fins a la desaparició completa d'ambdues després de passar 1 Faraday (F) de càrrega. Al final de l'electròlisi, s'observa tant sols una ona d'oxidació a 1.64 V (vs. SCE). La Figura 15b mostra els espectres UV-Vis corresponents a alíquotes d'aquesta dissolució electrolitzada. A temps zero s'observa la banda característica de $4\mathbf{c}$ a longituds d'ona (λ_{max}) de 350 nm. Després de passar 0.5 F de càrrega, s'observa la disminució de la banda característica de $4\mathbf{c}$ a 350 nm i l'augment de bandes a longituds d'ona de 430 i 490 nm. Després de passar 1 F de càrrega, disminueixen les bandes a 350 i 430 nm i tant sols apareix una banda a 490 nm.

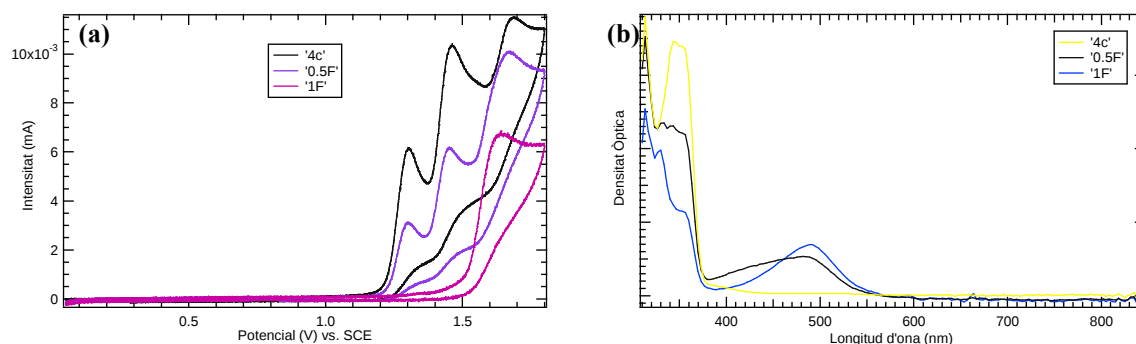
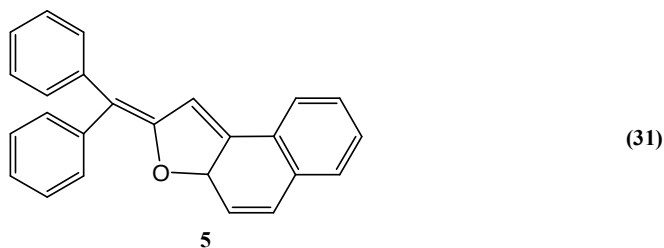
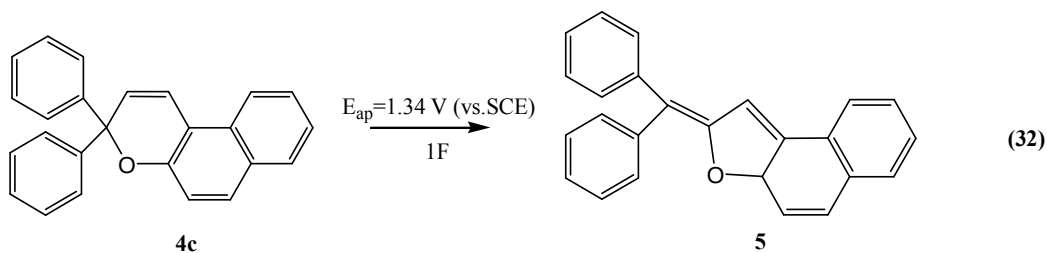


Figura 15. (a) Voltametria cíclica enregistrada a 0.3 V/s, després de passar una determinada càrrega, d'una dissolució 5.3 mM de **4c** en ACN, 0.1M de TBAPF₆, a 0°C i utilitzant un elèctrode de carboni vitri d'un diàmetre de 0.45 mm com elèctrode de treball, (b) Espectres UV-Vis enregistrats a 0°C d'alíquotes de la dissolució electrolitzada a temps zero i després de passar 0.5 i 1 F.

Finalitzada l'electròlisi s'obté un únic producte que es caracteritza com 2-difenilmetilè-2,3a-dihidro-nafto[2,1-b]furà, **5**, (Equació 31) (*veure part experimental*).

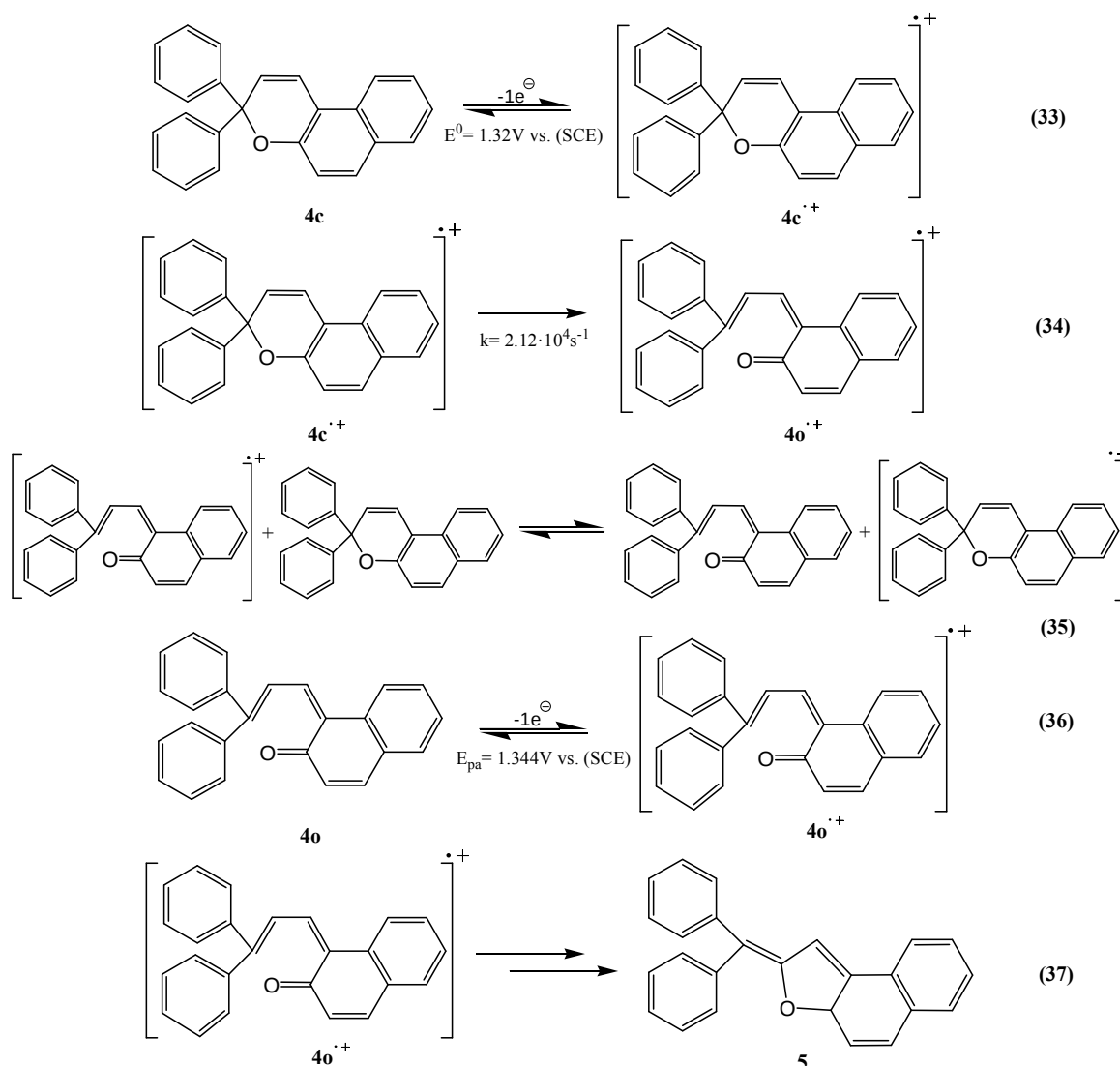


Els resultats obtinguts per voltametria cíclica ($E_{pa} = 1.64$ V (vs. SCE)), electròlisi i UV-Vis ($\lambda_{max} = 490$ nm), mostren la formació del compost **5** a partir de **4c** (Equació 32).



Per tant, el possible mecanisme (Esquema 6) començaria amb una primera etapa que correspon a una transferència electrònica que porta al catíon radical de **4c** (**4c^{•+}**) (Equació 33), amb $E^0 = 1.32$ V (vs. SCE), seguida d'una segona etapa, una reacció química de primer ordre ($k \approx 2 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$), que comporta l'obertura de l'anell formant-se el catíon radical de **4o** (**4o^{•+}**) (Equació 34). Per a la tercera etapa es proposa una reacció de transferència electrònica homògena (Equació 35) entre el catíon radical de l'isòmer obert (**4o^{•+}**) i **4c**, per donar **4o** i el catíon radical de l'isòmer tancat (**4c^{•+}**). Posteriorment, en una segona transferència electrònica (Equació 36), **4o** s'oxida al catíon radical corresponent

($4\mathbf{o}^{\bullet+}$), $E_{\text{pa}2} = 1.44 \text{ V}$ (vs. SCE), que finalment evoluciona per donar el compost **5** (Equació 37).

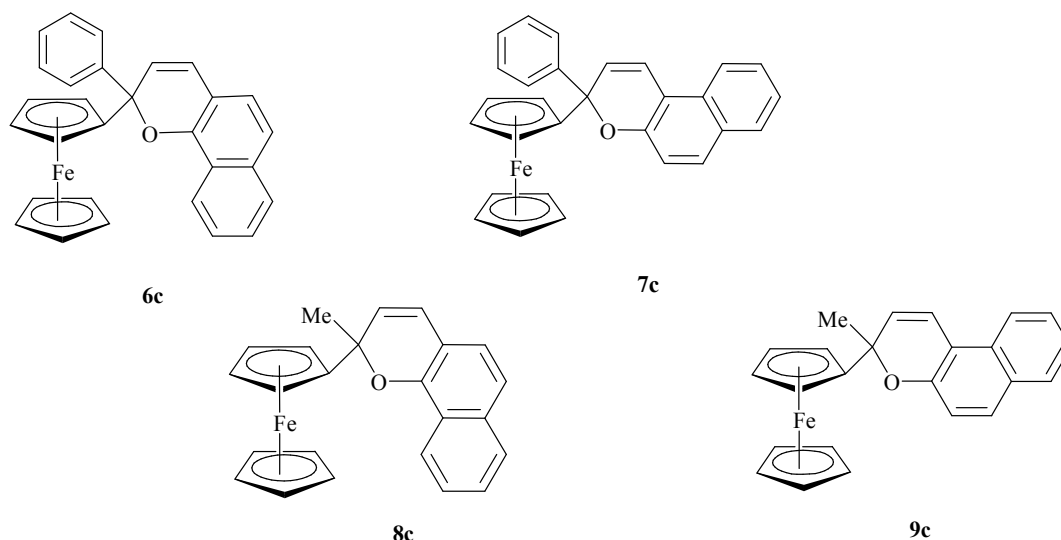


Esquema 6. Proposta del mecanisme d'oxidació de **4c**.

B.2.2.- Electroisomerització del 2-ferrocè,2-fenil-2H-naptopirà (6c).

El compost **4c** presenta dos problemes: un elevat potencial d'oxidació i l'obtenció per electròlisi d'un producte no fotocròmic, **5**. Per resoldre aquestes dificultats, s'introdueix el ferrocè (Fc^{II}) com a substituent del naptopirà donat que l'oxidació de ferrocè a ferrocini (Fc^{III}) es produeix a potencials menys positius (*part experimental*) i, *a priori*, podrà permetre el procés d'electroisomerització per transferència electrònica intramolecular sense pèrdua de l'activitat fotocròmica.

La Taula 7 recull els paràmetres termodinàmics característics de **6c-9c**, a una temperatura de 0°C . Tots els compostos presenten dues ones d'oxidació; una primera reversible i monoelectrònica i una segona irreversible a tres electrons. Donat que tots els derivats naptopirànics es comporten de manera similar en referència a la seva oxidació electroquímica, i que la constant cinètica d'isomerització de **6o** a **6c** és la més lenta (Ref) s'ha decidit utilitzar com a compost model el 2-ferrocè,2-fenil-2H-naptopirà (**6c**).



Taula 7. Paràmetres termodinàmics característics de la primera i segona transferències electròniques de dissolucions ≈ 5.0 mM corresponents a cadascun dels isòmers en ACN, 0.1 M de TBABF₄, a una temperatura de 0°C i utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com a elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM} \cdot (\text{V/s})^{1/2}$ i valors de ΔE_p i E_p a 0.3 V/s.

Compostos	Primera ona		Segona ona		
	E_1^0 (V)	ΔE_{p1} (mV)	E_{p2} (V)	ΔE_{p2} (mV)	$I_{p2}/c \cdot (v)^{1/2}$
6c	0.46	62	1.43	76	6.0
7c	0.47	59	1.48	67	5.6
8c	0.45	61	1.37	83	5.1
9c	0.45	58	1.43	79	4.8

Els dos voltatgrams enregistrats a diferents intervals d'escombrat d'una dissolució 4.9 mM de **6c** en ACN i 0.1 M de TBAPF₆ com a electròlit de fons, es mostren a la Figura 16. La Figura 16a presenta una única ona d'oxidació monoelectrònica reversible centrada a 0.46 V (vs. SCE). Al treballar a potencials d'oxidació més positius apareix una segona ona d'oxidació multielectrònica a 1.43 V vs. SCE (Figura 16b).

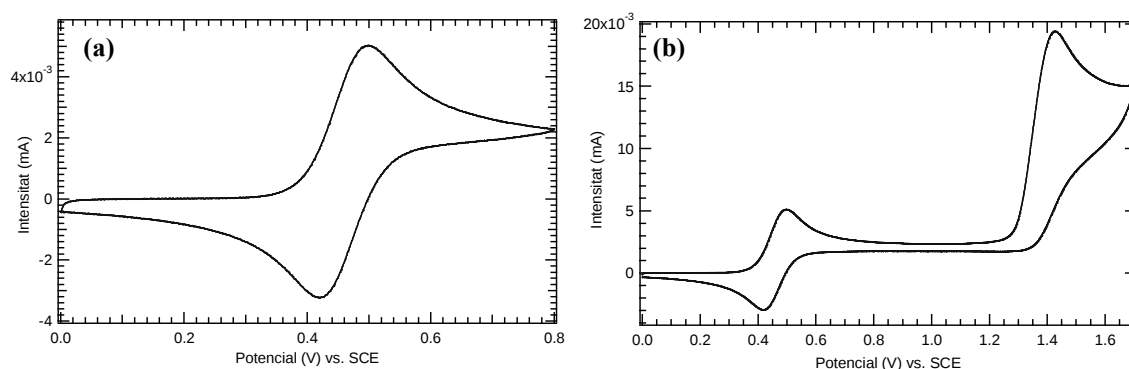


Figura 16. Voltametria cíclica registrada a 0.3 V/s, d'una dissolució 4.9 mM de **6c** en ACN, 0.1 M de TBAPF₆, a una temperatura de 0°C i utilitzant un elèctrode de carboni vitri d'un diàmetre de 0.45 mm com elèctrode de treball. (a) Interval d'escombrat 0/0.8/0 V; (b) Interval d'escombrat 0/1.7/0 V.

El fotocromisme del sistema **6c-6o** es mostra a la Figura 17a. El compost **6c** presenta una banda d'absorció característica a λ_{max} de 350 nm. Al irradiar una dissolució de **6c** amb llum UV (365 nm) apareixen noves bandes d'absorció a 350, 460 i 600 nm corresponents a l'isòmer obert, **6o**.

El voltograma enregistrat, per una dissolució 1.0 mM de **6c** en ACN i 0.1 M de TBAPF₆ com electròlit de fons, utilitzant la cel·la d'espectroelectroquímica presenta una ona d'oxidació reversible centrada a 0.50 V (vs. SCE) que correspon a l'oxidació de **Fc^{II}** a **Fc^{III}** (escombrat anòdic, $t = 0$ -105 s; $E = 0.0$ -0.8 V) i la corresponent reducció de **Fc^{III}** a **Fc^{II}** (escombrat catòdic, $t = 105$ -210 s; $E = 0.8$ -0.0 V), Figura 17b. L'espectre UV-Vis enregistrat durant la voltametria cíclica de **6c** és diferent a temps $t = 0$ s i $E = 0$ V que al final del procés ($t = 210$ s; $E = 0$ V), Figura 17c. L'espectre a temps 210 s presenta tres bandes a valors de longitud d'ona de 350, 460 i 600 nm, que coincideixen amb les bandes característiques de **6o** (Figura 17d). Per tant, l'obtenció de **6o** a partir de **6c** sembla que es pot realitzar tant de manera fotoquímica com electroquímica.

En resum, els experiments d'espectroelectroquímica indiquen l'obertura de l'anell, produint-se el procés d'electroisomerització de l'isòmer **6c** a **6o** (Figura 18). En aquest sentit, el procés electroquímic d'obertura comença per l'oxidació del **6c-Fc^{II}** a **6c-Fc^{III}**, la presència d'un substituent electró-acceptor en el naptopirà pot provocar la reacció d'isomerització conduint a **6o-Fc^{III}**. Aquestes dues etapes també podrien succeir de forma concertada. Finalment, el **6c-Fc^{III}** per reducció genera el producte final, **6c-Fc^{II}** (Figura 18).

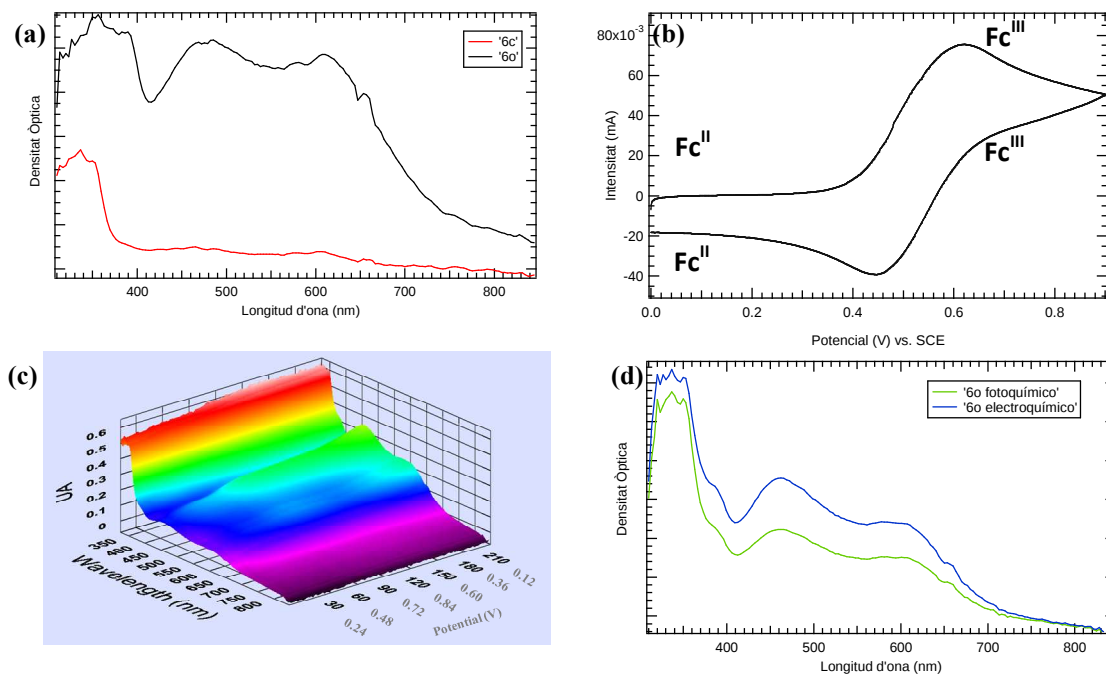


Figura 17. (a) Espectre UV-Vis enregistrat abans i després d'irradiar a 365 nm una dissolució 1.0 mM de **6c** en ACN a una temperatura de 0°C (b) Voltametria Cíclica d'una dissolució 1.0 mM de **6c** en ACN, 0.1 M de TBAPF₆ enregistrat utilitzant una malla de platí com elèctrode de treball, a velocitat 8 mV/s i temperatura 0°C (c) Espectre UV-Vis tridimensional enregistrat durant la voltametria cíclica anterior (d) Espectre UV-Vis de **6o** per oxidació electroquímica ($t=210$ s, $E=0$) i per irradiació a 365 nm.

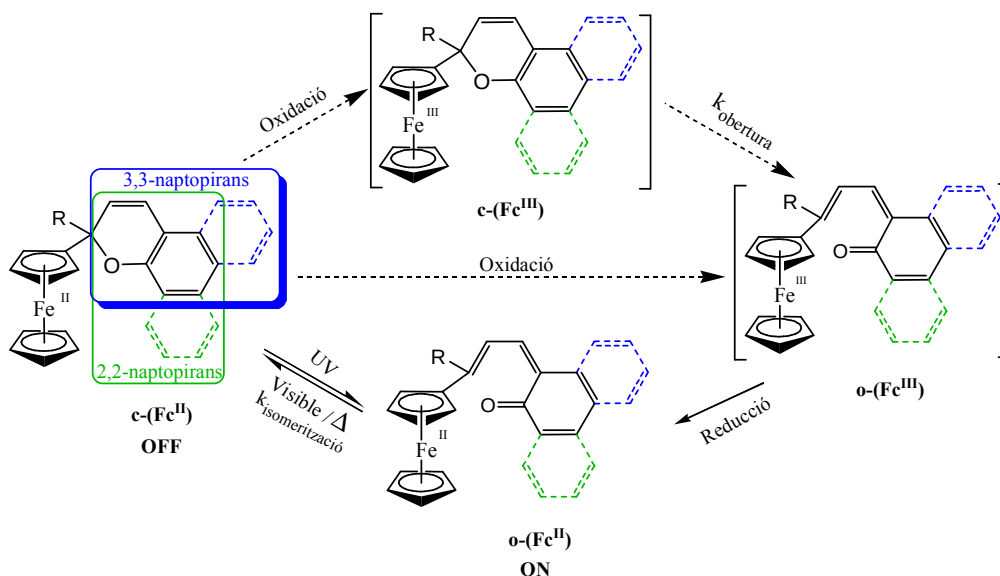


Figura 18. Isomerització Electro-Foto-Termoquímica en derivats de naptirans.

En aquest sentit per establir de forma unívoca el mecanisme d'electroisomerització, és necessària tant la realització d'estudis per identificar i aïllar els intermedis de reacció de **6c/9c-Fc^{III}** i **6o/9o-Fc^{III}** com la determinació de les constants cinètiques d'isomerització.

En resum, el procés d'isomerització iniciat de forma electroquímica pel compost **4c**, mostra que tot i que es produeix el corresponent catió radical de l'isòmer obert, **4o⁺**, aquest procés no es productiu. És a dir, s'obté com a producte final quantitativament **5** enlloc de **4o**. En el cas dels derivats de naftopirànics (isòmers tancats) que contenen ferroçè, els resultats dels estudis d'electroisomerització realitzats per espectroelectroquímica semblen indicar la formació del corresponent isòmer obert a partir d'un procés d'oxidació-reducció.

B.3.- BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Takeshita, T. Yamato, *Tetrahedron Letters*, **2001**, 42(26), 4345.
- [2] R. H. Mitchell, C. Bohne, S. G. Robinson and Y. Yang, *Journal of Organic Chemistry*, **2007**, 72, 7939.
- [3] Ernest L. Eliel, Samuel H. Wilen, Lewis N. Mander, “*Stereochemistry of organic compounds*”, Editorial Wiley & Sons, **1994**.
- [4] M. Maafi, R. G. Brown, *International Journal of Chemical Kinetics*, **2005**, 37, 717.
- [5] Pierre Brun, Robert Guglielmetti, Gérard Pèpe, Stéphane Anguile, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, 156, 77.

C.- CONCLUSIONS

D.- PART EXPERIMENTAL.**D.1.- REACTIUS****✓ D.1.1.- Reactius comercials.**

Tots els reactius comercials disponibles són d'elevada puresa i han estat utilitzats sense purificació.

▪ *Dissolvents.*

- Acetonitril, SDS, anhidre per anàlisi;
- Hexà, SDS, HPLC grade;
- Acetat d'etil, SDS, HPLC grade;
- Toluè, SDS, pur per anàlisi;

▪ *Electròlit de Fons.*

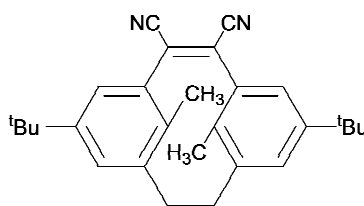
- Tetrafluoroborat de tetrabutilamoni (TBABF₄), FLUKA, puriss. > 99%;
- Hexafluorofosfat de tetrabutilamoni (TBAPF₆), FLUKA, puriss. > 99%;

▪ *Substàncies electroactives:*

- Ferrocè, Fluka, purum. > 98%;

✓ D.1.2.- Reactius no comercials.

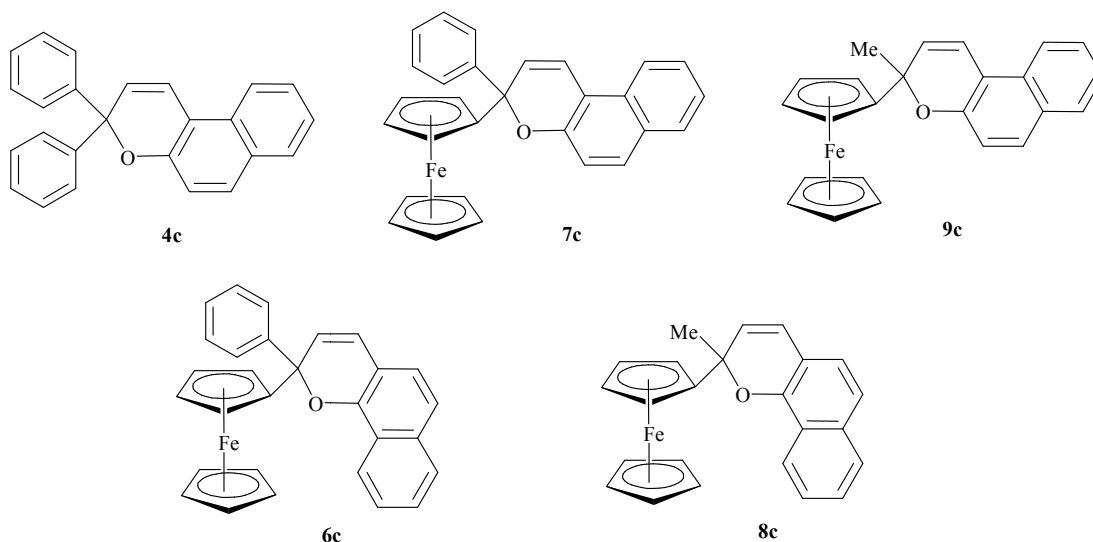
- *5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è.*

**1o**

Aquest compost ha estat proporcionat pel professor Michinori Takeshita del “Department of Chemistry and Applied Chemistry, Saga University” (Japó). [1]

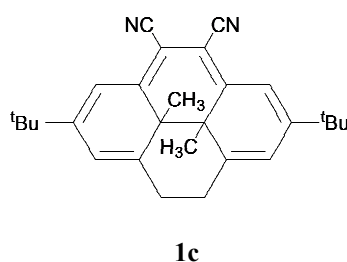
▪ ***Derivats naptopirànics.***

Aquests compostos han estat proporcionats pel professor Michel Frigoli del “*Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint-Quentin-En-Yvelines, Versailles-Paris*” (França). [2]



SÍNTESI

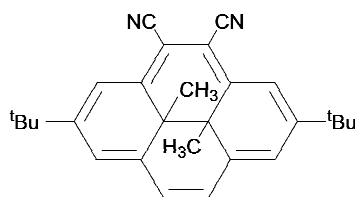
▪ ***5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofà-1-è.***



Aquest compost s'obté per irradiació fotoquímica de l'isòmer obert (**1o**) a un valor de longitud d'ona de 365 nm, després d'arribar a l'estat fotoestacionari. La mostra es purifica per cromatografia en capa prima semipreparativa utilitzant hexà:acetat d'etil (6:1).

Donat que **1c** pot evolucionar cap a **1o** tèrmicament, els experiments electroquímics han estat realitzats a una temperatura de 0°C on el temps de vida d'aquet isòmer és de 53 dies. [1]

▪ *2,7-di-tert-10b,10c-dimetil-10b,10c-dihidro-4,5-dicianopirè.*



2c

El compost **2c** s'obté per oxidació química amb I₂ (laboratori professor Michinori Takeshita), i electroquímica en aquest laboratori. [3]

El procediment general per l'electrosíntesi de **2c** és l'electròlisi a potencial controlat. Es preparen dissolucions de **1o** o **1c** entre 10-25 mM en ACN i 0.1M de TBABF₄ com a electròlit de fons, i per aconseguir la seva oxidació s'apliquen els següents potencials, E_{ap} = 1.45V (vs. SCE) per a **1o** o E_{ap} = 1.00V (vs. SCE) per a **1c**, fent circular 3 F i 2 F, respectivament.

El compost **2c** és purificat i aïllat per cromatografia semipreparativa utilitzant hexà:acetat d'etil (6:1). Les caracterització d'aquest compost es correspon amb:

Potencial: E⁰ = 1.12 V (vs. SCE).

UV-Vis: λ_{max} = 362, 403, 500 i 655 nm.

Fluorescència: λ_{emissió} = 660 nm (λ_{exc.} = 470 nm).

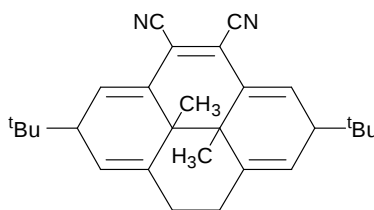
MS (70 eV): m/z (%) 394.40 (0.5) [M⁺], 337.15 (0.2) [M⁺-tBu], 85.10 (40.9), 71.07 (53.8), 57.05 (100), 43.10 (45.9).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 3.68 (6H, s), 1.71 (18H, s), 8.62 (2H, s), 8.65 (2H, s), 8.91 (2H, s).

HRMS (EI, 70 eV) calculat per C₂₈H₃₀N₂: 394.2409, el trobat correspon a 394.2402.

HRMS (ESI-QTOF): m/z calculat per C₂₈H₃₀N₂Na: 417.2301, el trobat correspon a 417.2209.

▪ **2,7-di-tert-butil-10b,10c-dimetil-2,7,9,10,10b,10b-hexahidro-4,5-dicianopirè**



3

El procediment general per l'electrosíntesi de **3** és l'electròlisi a potencial controlat. Es preparen dissolucions de **1o** o **1c** entre 10-25 mM en ACN i 0.1M de TBABF₄ com a electròlit de fons, i per aconseguir la seva reducció s'aplica un potencial de -2.20 V (vs. SCE). L'electròlisi realitzada en tots dos casos és exhaustiva.

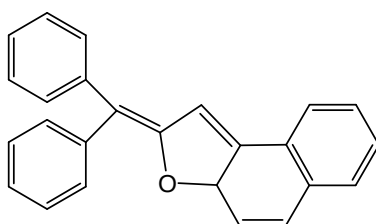
El compost **3** és purificat i aïllat per cromatografia semipreparativa utilitzant hexà:acetat d'etil (6:1). Les caracterització d'aquest compost es correspon amb:

MS (70 eV): *m/z* (%) 398.20 (26.9) [M⁺], 383.15 (4.6) [M⁺-Me], 341.15 (3.2) [M⁺-tBu], 224.05 (42.8), 174.05 (25.5), 57.05 (100), 41.05 (15.3).

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.95 (6H, s), 1.30 (18H, s), 2.45 (2H, t), 3.02 (4H, m), 7.45 (2H, d), 7.75 (2H, d).

HRMS (ESI-QTOF): *m/z* calculat per C₂₈H₃₄N₂Na: 421.2614, el trobat correspon a 421.2609.

▪ **2-difenilmetilè-2,3a-dihidro-nafto[2,1-b]furà**



5

El procediment general per l'electrosíntesi de **5** és l'electròlisi a potencial controlat. Es preparen dissolucions 10 mM de **4o** en ACN i 0.1M de TBABF₄ com a electròlit de fons, i per aconseguir la seva oxidació s'aplica un potencial de 1.34V (vs. SCE), fent circular 1 F de càrrega.

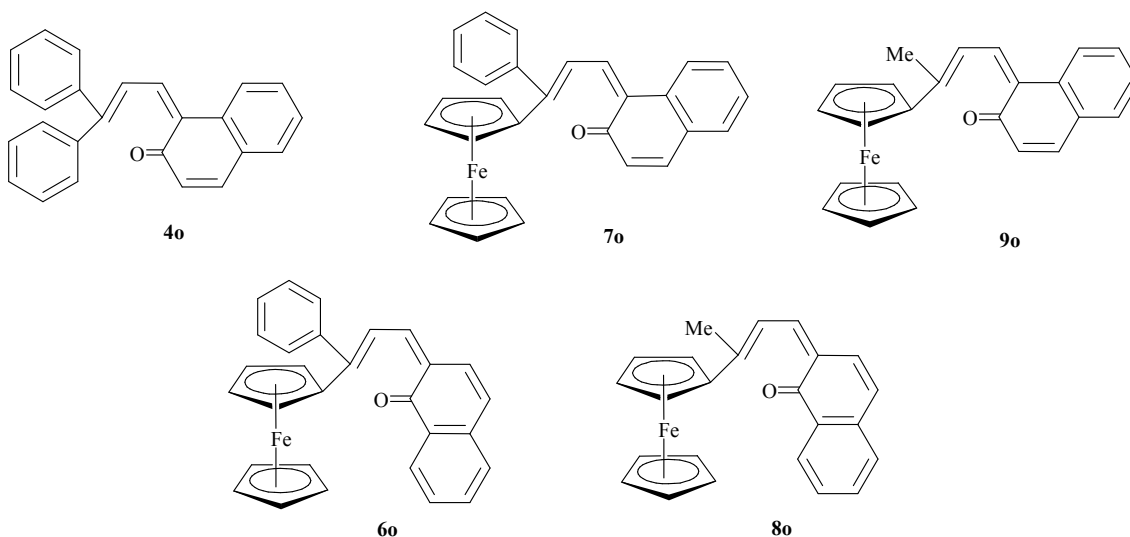
El compost **5** és purificat i aïllat per cromatografia semipreparativa utilitzant hexà:acetat d'etil (6:1). Les caracterització d'aquest compost es correspon amb:

MS (70 eV): m/z (%) 334.10 (18.5) [M^+], 257.10 (62.9) [$M^+ - Ph$], 172.00 (74.1), 144.05 (50.1), 115.05 (100).

RMN 1H (250 mHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 4.31 (1H, d), 5.80 (1H, d), 7.21 (13H, m), 7.54 (1H, d), 7.79 (1H, d).

▪ **Derivats naptopirànics oberts.**

S'obtenen per irradiació fotoquímica dels isòmers tancats (**4c**, **7c**, **9c**, **6c**, **8c**) a un valor de longitud d'ona de 365 nm i es treballa amb mostres fotoestacionàries caracteritzades per espectroscòpia UV-Vis i RMN 1H .



E.2.- INSTRUMENTACIÓ I METODOLOGIA.

✓ E.2.1.- Tècniques Electroquímiques utilitzades.

▪ ***Voltametria cíclica (VC).***

Instrumentació.

Els experiments de VC han estat realitzats amb un potenciostat model VSP100 BIOLOGIC controlat per PC utilitzant un software EC-Lab V9.51.

Cel·la electroquímica.

La cel·la electroquímica utilitzada de quatre boques, és de format cònic i té capacitat de 5 ml (Figura 1). En una d'elles es col·loca el bombollejador, que permet circular el gas (Ar ó N₂) per tota la dissolució, eliminant l'oxigen present. L'entrada del gas inert es regula mitjançant una clau de tres passos permetent el bombolleg de gas en la dissolució o en la superfície de la mateixa. Les altres tres boques estan ocupades pels elèctrodes, en una d'elles es col·loca l'elèctrode de treball (WE), un elèctrode pla de carboni vitri (d = 0.45 mm), en l'altra s'introdueix l'elèctrode auxiliar (CE), un elèctrode de carboni vitri (d = 3 mm), mentre que en la tercera boca es situa l'elèctrode de referència (ER), un elèctrode saturat de calomelans (SCE). Aquest últim es troba aïllat de la dissolució per un pont salí, que conté una dissolució 0.1 M d'electròlit de fons dissolt en el ACN.

Aquesta cel·la també conté una camisa exterior refrigerant, un sistema de circulació generalment d'aigua, encara que en el nostre cas és metanol, que permet fixar la temperatura a la que es realitza l'experiment, per això disposem d'un termòstat fabricat per HAAKE model F3.

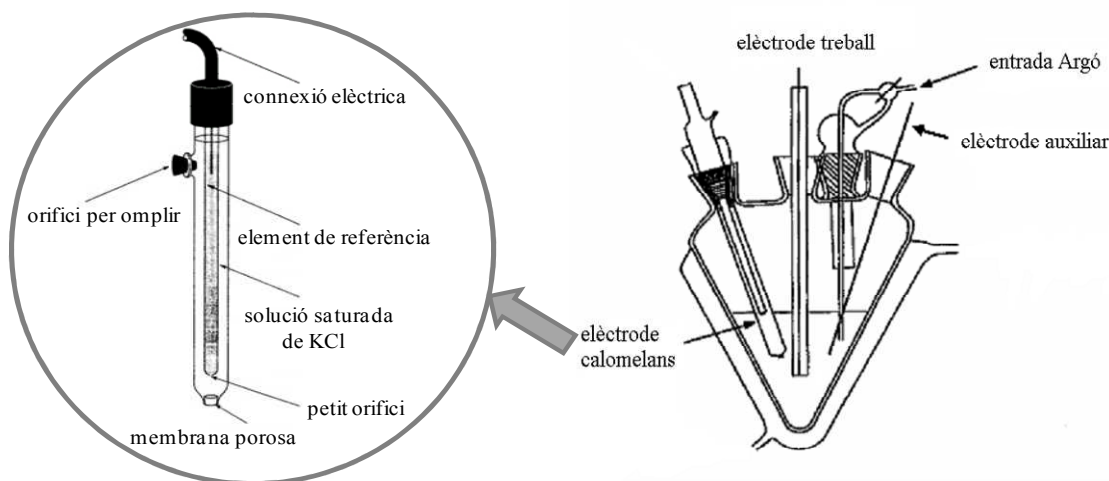


Figura 1. Cel·la electroquímica i elèctrode calomelans utilitzats en el laboratori.

Metodologia.

En primer lloc es prepara una dissolució de la espècie electroactiva (1-10 mM), que conté la quantitat d'electròlit de fons (TBABF₄ ó TBAPF₆) corresponent a una concentració 0.1 M. Es dissol en acetonitril (ACN) sota atmosfera de nitrogen, es transvasa a un matràs de 5ml i s'enrasa. La dissolució s'agita mitjançant una corrent de

gas inert, Ar o N₂, per homogeneïtzar-la i desoxigenar-la, entre experiment i experiment. L'elèctrode de treball (EW) és polit després de cada sèrie de mesures o cada mesura dependent del tipus de substància electroactiva (SEA). Els estudis de voltametria cíclica es realitzen a diferents velocitats i concentracions. Posteriorment, es registren les corbes I-E i es determinen les característiques electroquímiques (E_{pa} , E_{pc} , ΔE_p , $I_p/c \cdot (v)^{1/2}$) de les substàncies a estudiar a la temperatura adequada (*veure annex*).

o Estudi de la substància patró.

Utilitzem el ferrocè com a substància patró, donat que és conegut que el ferrocè (Fc^{II}) s'oxida monoelectrònicament a ferrocini (Fc^{III}). [4] Per VC es determina l'interval de potencials segons la naturalesa de l'elèctrode de treball, l'electròlit de fons i el dissolvent, així com el valor específic de la funció de corrent, $I_p/c \cdot (v)^{1/2}$.

L'ona d'oxidació del Fc^{II} és reversible en tot el rang de velocitats estudiat (de 0.3 fins a 2.0 V/s) i correspon a una transferència monoelectrònica ràpida amb un valor de potencial estàndard de 0.41 V (vs. SCE), Figura 2. Aquest valor és comparable amb el trobat a la bibliografia. [4]

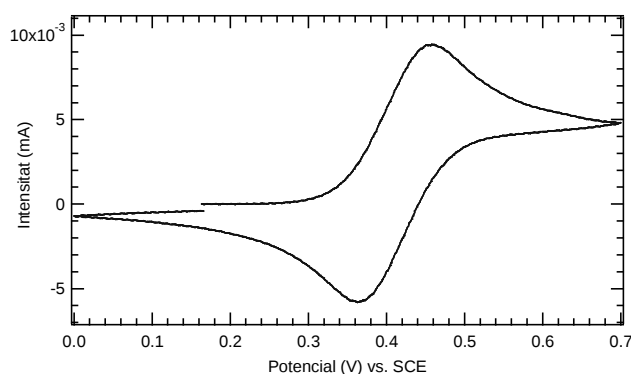


Figura 2. Voltametria cíclica de la primera transferència electrònica d'una dissolució 6.2 mM de ferrocè en ACN, 0.1 M de TBABF₄, a una temperatura de 23°C i utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com elèctrode de treball. Escombrat 0/0.7/0 V a una velocitat de 0.50 V/s.

La Taula 1 recull els valors del potencial d'oxidació (E_{pa}), del potencial de reducció (E_{pc}) i de la intensitat (I_{pa}) a diferents velocitats d'escombrat.

Taula 1. Paràmetres termodinàmics característics de la primera transferència electrònica d'una dissolució 5.0 mM de ferrocè en ACN, 0.1 M de TBABF₄ i una temperatura de 23°C, utilitzant un elèctrode de carboni vitri (d = 0.45 mm) com elèctrode de treball. Intensitats normalitzades en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V/s})^{1/2}$.

V(V/s)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E° (V)	ΔE_p (mV)	I _{pa} /c·(v) ^{1/2}
2	0.47	0.36	0.41	69	2.1
1.9	0.47	0.36	0.41	71	2.1
1.7	0.47	0.36	0.41	67	2.1
1.5	0.46	0.36	0.41	66	2.1
1.3	0.47	0.36	0.42	72	2.2
1.1	0.46	0.36	0.42	68	2.2
1	0.47	0.36	0.42	71	2.2
0.9	0.46	0.36	0.41	65	2.2
0.7	0.46	0.37	0.42	57	2.3
0.5	0.46	0.37	0.41	63	2.3
0.3	0.46	0.37	0.41	63	2.4

Els valors de la funció de corrent (Taula 1) permeten afirmar que en les nostres condicions experimentals (ACN, 0.1 M de TBABF₄ i 23°C) un electró és equivalent a un valor de $I_{pa}/c\cdot(v)^{1/2} = 2.2 \pm 0.1$. La superfície de l'elèctrode de treball ha estat calculada utilitzant l'equació (*veure annex*):

$$I_{pc} = 0.446FSC^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \text{ amb un valor de } D = 1.74 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

El valor de la superfície (S) de l'elèctrode de treball permet calcular el valor del diàmetre, d = 0.45 mm.

▪ *Electròlisi.*

Instrumentació.

Els experiments d'electròlisi a potencial controlat han estat realitzats amb un potenciostat model 273A fabricat per EG&G Princeton Applied Research (PAR) controlat per PC mitjançant el software Powersuite V2.46.

Cel·la electroquímica.

La cel·la electroquímica utilitzada és la mateixa que en l'estudi de VC, utilitzant: un elèctrode de referència (SCE) amb el pont salí, com elèctrode de treball (WE) una barra de carboni grafit (d = 0.5 cm) i com elèctrode auxiliar una barra de platí separada

de la dissolució amb un pont salí que conté la dissolució 0.1 M d'electròlit de fons. L'electròlisi a potencial controlat és una tècnica lenta, però proporciona quantitats apreciables de productes de reacció que posteriorment podem analitzar. A diferència de la VC, on només tenim transport de matèria per difusió, en l'electròlisi també tenim transport per convecció. La convecció l'aconseguim mitjançant el pas d'un flux, Ar o N₂, constant a l'interior de la cel·la durant tot el procés. La diferència de potencial s'aplica de manera contínua utilitzant un potenciostat. La resistència de la dissolució es minimitza col·locant un excés d'electròlit de fons.

Metodologia.

En primer lloc es prepara una dissolució de la espècie electroactiva (10-25 mM), que conté la quantitat d'electròlit de fons (TBABF₄ ó TBAPF₆) corresponent a una concentració 0.1 M. Es dissol en acetonitril (ACN) sota atmosfera de nitrogen, es transvasa a un matràs de 5ml i s'enrasa. Les electròlisis es realitzen a un potencial més positiu o més negatiu que el potencial de pic de la substància d'estudi, determinat prèviament utilitzant la tècnica de VC. L'electròlisi es dona per acabada o bé quan es passa el número d'electrons calculats o bé quan el valor de la intensitat és un 10% del valor de la intensitat inicial (electròlisi exhaustiva). La convecció l'aconseguim mitjançant el pas d'un flux, Ar o N₂, constant a l'interior de la cel·la durant tot el procés. De manera sistemàtica seguim l'evolució d'aquest procés per voltametria cíclica. La mostra electrolitzada es tracta amb aigua/toluè en la mateixa proporció, es realitzen extraccions rentant la fase aquosa amb toluè (x3) i la fase orgànica amb aigua, per tal de poder separar l'electròlit de fons present en la dissolució electroactiva. Es reuneixen els extractes orgànics i s'assequen amb sulfat sòdic anhidre. Posteriorment, es filtra i s'evapora el dissolvent al rotavapor. Finalment, el cru de reacció obtingut s'analitza per RMN ¹H i/o per cromatografia de gasos (GC), GC-MS i ESI.

▪ *Espectroelectroquímica UV-Visible.*

Instrumentació.

Els experiments espectroelectroquímics han estat realitzats amb un potenciostat model VSP100 sincronitzar a un espectrofotòmetre Hamamatsu model L10290 controlat per PC i utilitzat els softwares EC-Lab V9.51 i Bio-Kine 32 V4.46.

La Figura 3 mostra un esquema simplificat de l'aparell d'espectroelectroquímica.

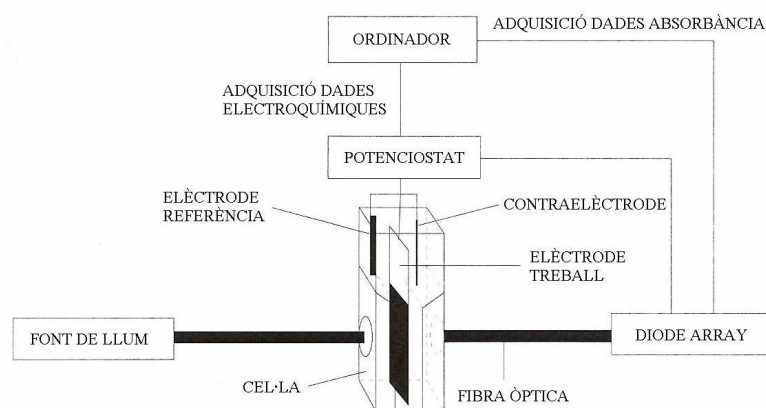


Figura 3. Esquema de l'aparell d'espectroelectroquímica utilitzat.

Cel·la espectro-electroquímica.

La cel·la és una cubeta de quars (transparent a la llum) amb un camí òptic d'1 mm. Com a elèctrode de treball (WE) s'utilitza una malla de platí (òpticament transparent), com a elèctrode auxiliar (CE) un fil de platí i com a elèctrode de referència un saturat de calomelans (SCE) (Figura 4).

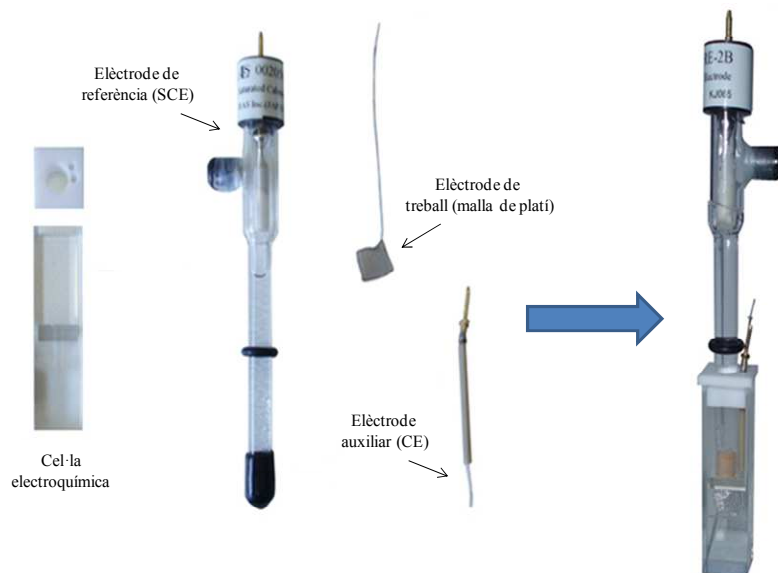


Figura 4. Cel·la espectroelectroquímica utilitzat en el laboratori.

Metodologia.

Es preparen dissolucions de substància electroactiva de entre 1-5 mM en ACN i 0.1 M d'electròlit de fons, així com una dissolució 0.1 M d'electròlit de fons en ACN. Primerament es fa un blanc (espectrofotomètric) omplint la cel·la amb 0.2 ml de la

dissolució d'electròlit de fons i posteriorment s'estudia la dissolució de la substància electroactiva. Aquesta tècnica permet realitzar experiments de VC o electròlisi a potencial controlat i espectroscòpia UV-Vis de forma simultània. S'obté una doble resposta, electroquímica (I-E, I-t) i espectral ($A-\lambda$) del procés que es produeix en la superfície de l'elèctrode. La representació d'aquests espectres pot ser bidimensional, variació de la absorbància en funció del temps o el potencial, o tridimensional, absorbància i longitud d'ona en funció del temps o el potencial

o Estudi de la substància patró.

A una dissolució 1.0 mM de ferrocè en ACN, 0.1 M de TBABF₄ i una temperatura de 23°C s'aplica un escombrat de 0/0.9/0 V a una velocitat d'escombrat de 8 mV/s.

La corba I-E obtinguda a 8mV/s és anàloga a la obtinguda per VC clàssica, s'obté una ona reversible centrada a 0.5 V (vs. SCE) (Figura 5). Simultàniament es registren els espectres UV-Vis cada 0.05 s (cada 0.40 mV)

En l'espectre bidimensional (Figura 5b) inicial (0 s / 0 V) s'observa la banda característica del ferrocè (**Fe^{II}**) a 440 nm, al final del escombrat anòdic, potencial de 0.9 V (112.5 s), s'observen les bandes característiques de ferrocini (**Fe^{III}**) a 340 i 610 nm mentre en el final del escombrat catòdic a un potencial de 0 V (225 s) es recupera l'espectre inicial corresponent al ferrocè per reducció del ferrocini.

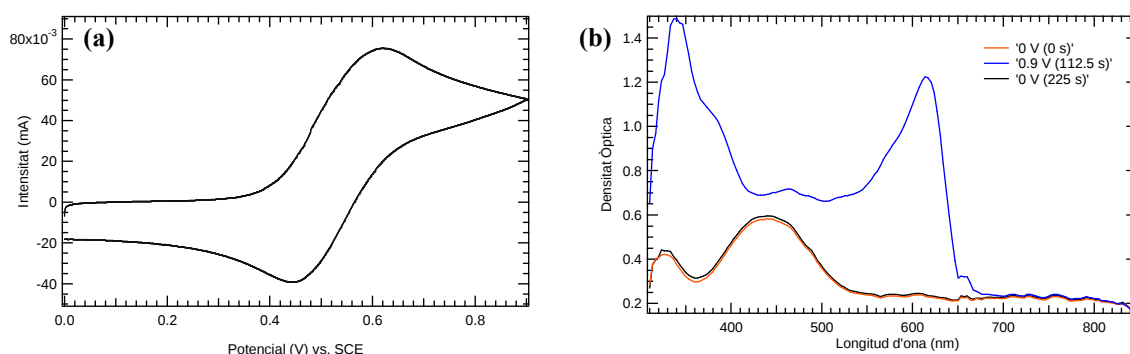


Figura 6. Experiment espectroelectroquímic de voltametria cíclica: **(a)** Voltagrama enregistrat en la cel·la de espectroelectroquímica, **(b)** Espectre UV-Vis bidimensional enregistrat a diferents temps o potencials al realitzar VC en la cel·la de espectroelectroquímica.

A una dissolució 1.0 mM de ferrocè en ACN, 0.1 M de TBABF₄ i a una temperatura de 23°C, es realitza una electròlisi massiva a potencial controlat, $E_{ap} = 0.70$ V (vs. SCE), durant 60 s (Figura 6a).

L'espectre tridimensional (Figura 6b) mostra a temps zero la banda característica del ferroçè a 440 nm. A mesura que augmenta el temps d'aplicació del potencial fixat augmenten les bandes característiques de ferrocini, a valors de longitud d'ona de 340 i 610 nm.

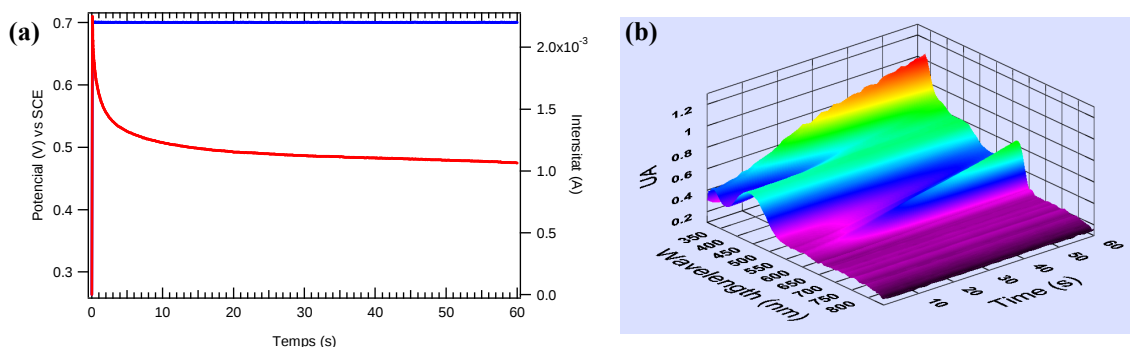


Figura 6. Experiment espectroelectroquímic d'electròlisi a potencial controlat: **(a)** Variació de la intensitat amb el temps, **(b)** Espectre UV-Vis tridimensional corresponent a la variació de la longitud d'ona i l'absorbància amb el temps.

✓ E.2.2.- Tècniques Químiques utilitzades.

▪ *Cromatografia de gasos (GC).*

El instrument utilitzat per l'anàlisi en cromatografia en fase gas és el Clarus 500 de Perkin Elmer. El gas portador utilitzat és l'Heli. La temperatura del injector es fixa a 350°C i la rampa de temperatura es defineix segons la Figura 8. La columna utilitzada és de tipus Elite-5, amb diàmetre intern de 0.25 mm i 30 m de longitud. El detector del cromatògraf és un detector d'ionització a la flama (FID).

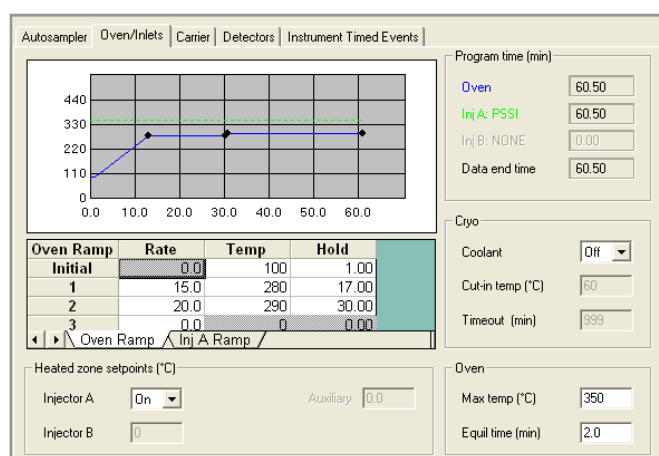


Figura 7. Condicions experimentals utilitzades en cromatografia de gasos.

- ***Espectroscopia UV-Vis.***

Els experiments han estat realitzats amb un espectrofotòmetre Hamamatsu model L10290 controlat per PC i utilitzat el software Bio-Kine 32 V4.46.

- ***Ressonància magnètica nuclear de protó (RMN ^1H).***

Els anàlisi de ressonància magnètica nuclear de protó (RMN ^1H) es realitzen en un aparell Bruker DPX250 (250MHz), disponible al Servei de RMN de la UAB. (confirmar)

- ***Cromatografia de gasos acoblada a Espectrometria de masses (GC- MS).***

Els anàlisi han estat realitzats en una aparell de GC acoblat a un detector de massa Agilent Technologies 7890A GC system (Unitat de Química Orgànica).

- ***Espectrometria de masses (ESI- QTOF).***

Els anàlisi han estat realitzats en un aparell d'espectrometria de masses (ESI-QTOF) Brucker Daltonics micrOTOF-Q (Servei d'Anàlisi Química).

E.4.- BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Takeshita and T.Yamato, *Tetrahedron Letters*. **2001**, 42(26), 4345.
- [2] D. Venec, S. Delbaere, J.C. Micheau, M. Frigoli, C. Moustrou, A. Samat, G. Vermeersch, *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*. **2006**, 181(2-3), 174.
- [3] I. Gallardo, G. Guirado, G. Prats, M. Takeshita, *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2009**, 11(10), 1502-1507.
- [4] J. Ruiz, D. Astruc, *Electrochemistry and photochemistry*, **1998**.

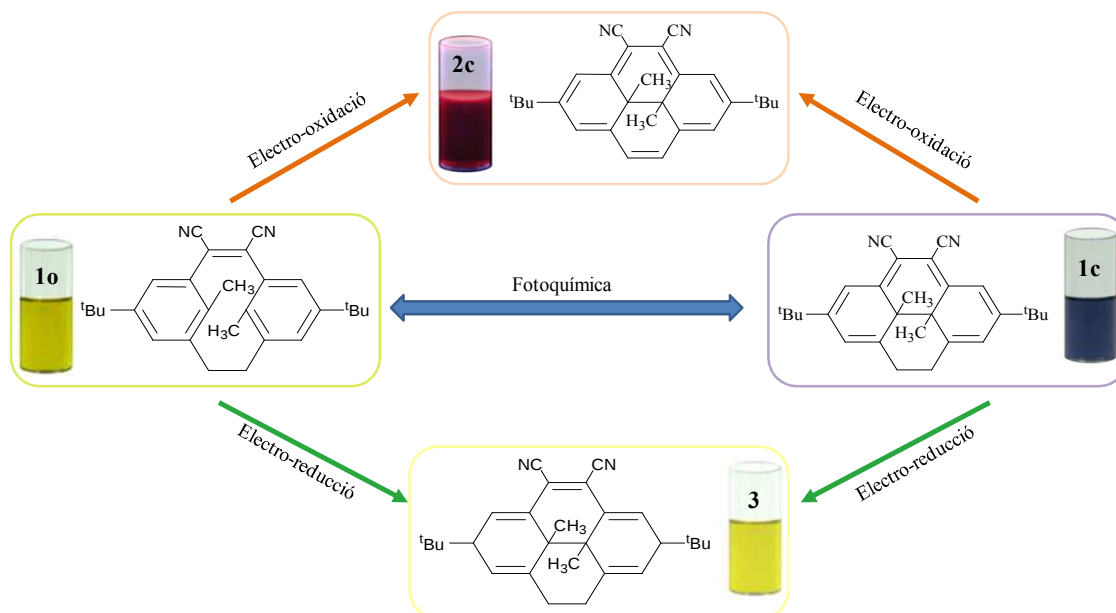
D.- PART EXPERIMENTAL

C.- CONCLUSIONS.

1.- Síntesi d'**1c** i caracterització d'**1c** i **1o** per tècniques d'UV-Vis i RMN ^1H .

2.- L'oxidació electroquímica d'**1o** i **1c** condueix a la formació quantitativa de **2c**. L'obtenció de **2c** a partir d'**1o** implica la formació d'un enllaç C-C en la posició 8-16, aquest fet suggereix un procés d'electroisomerització entre $\text{1o}^+/\text{1c}^+$ previ a la formació de **2c** (Esquema 1).

3.- La reducció electroquímica d'**1o** i **1c** condueix a la formació quantitativa de **3**. L'obtenció de **3** a partir d'**1o** implica la formació d'un enllaç C-C en la posició 8-16, aquest fet suggereix un procés d'electroisomerització a nivell d'anió radical o dianió previ a la formació de **3**. La presència de grups ciano en la molècula facilita la reducció dels metaciclofans (Esquema 1).

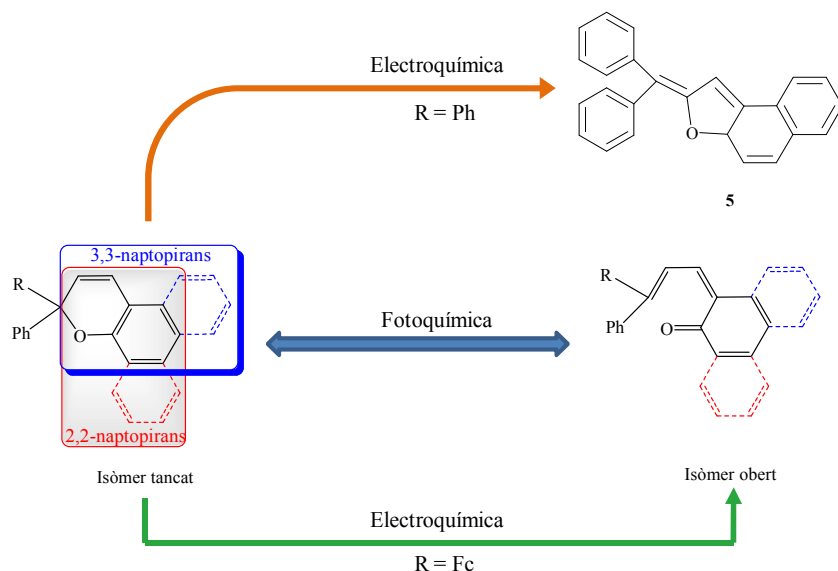


Esquema 1. Comportament fotoquímic i electroquímic d'**1o** i **1c**.

4.- Per als derivats naptopirànics (**4o**, **6o**, **7o**, **8o** i **9o**) es treballa amb mostres fotoestacionàries que han estat caracteritzades per UV-Vis i RMN ^1H .

5.- El procés d'isomerització iniciat de forma electroquímica pel compost **4c**, mostra que tot i que es produeix el corresponent catió radical de l'isòmer obert, 4o^+ , aquest procés no es productiu. És a dir, s'obté com a producte final quantitativament **5** enlloc de **4o** (Esquema 2).

6.- En el cas dels derivats naptopirànics (isòmers tancats) que contenen ferroccè, els resultats dels estudis d'electroisomerització realitzats per espectroelectroquímica semblen indicar la formació del corresponent isòmer obert a partir d'un procés d'oxidació-reducció. L'obtenció dels derivats naptopirànics (**4o** i **6o**) a partir dels processos electroquímics dels corresponents tancats (**4c** i **6c**) suggereix processos d'electroisomerització que condueixen a la ruptura de l'enllaç C-O. La presència del ferroccè facilita el procés electroquímic (Esquema 2).



Esquema 2. Comportament fotoquímic i electroquímic en derivats naptopirànics.

E.- ANNEX

E.- ANNEX

Una reacció electroquímica, $O + ne^- \xrightleftharpoons[k_d]{k_f} R$, pot presentar-se com a combinació de quatre etapes bàsiques (Figura I): [1,2]

- i. Transport dels reactius des del sí de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode i a la inversa
- ii. Reaccions químiques associades.
- iii. Adsorció dels reactius/ Desorció dels productes.
- iv. Transferència electrònica entre la superfície de l'elèctrode i els reactius en dissolució o adsorbts.

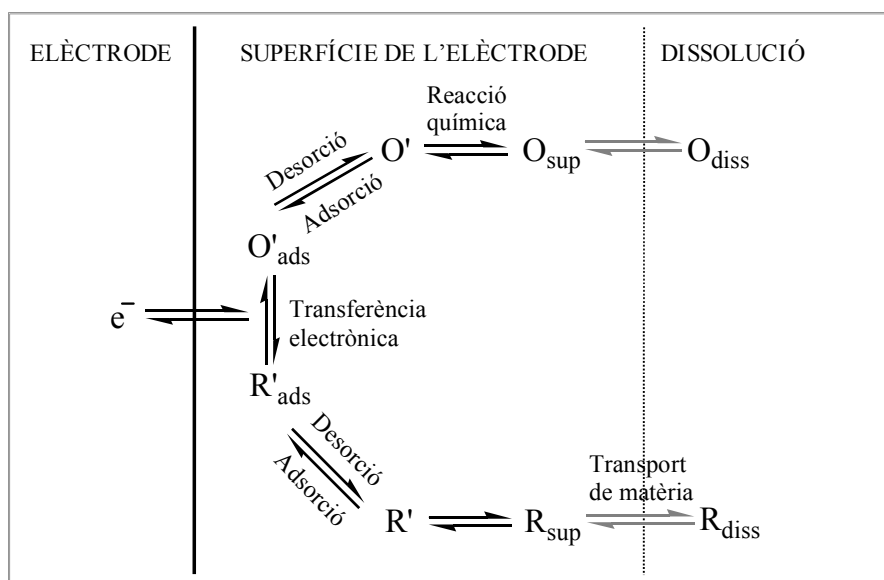


Figura I. Esquematització de les etapes generals que succeeixen sobre la superfície de l'elèctrode.

Quan no hi ha transport de matèria, reaccions químiques associades o processos d'adsorció-desorció sobre la superfície de l'elèctrode s'utilitza l'equació de Volmer. La velocitat de la transferència electrònica inicial és funció del potencial d'elèctrode tal com mostra l'Equació 1:

$$I = \pm F S k_s^{ap} \exp \left[\pm \frac{\alpha F}{RT} (E - E^o) \right] \left\{ (C_O)_o - (C_R)_o \exp \left[\pm \frac{F}{RT} (E - E^o) \right] \right\} \quad (1)$$

On: C_O = concentració d'oxidant sobre la superfície de l'elèctrode
 C_R = concentració de reductor sobre la superfície de l'elèctrode
 S = superfície de l'elèctrode
 E = potencial d'elèctrode
 E° = potencial estàndard

k_s^{ap} = constant de transferència electrònica aparent $k_s^{ap} = k_s \exp\left(\frac{-\alpha F \phi_2}{RT}\right)$

Φ_2 = potencial en el pla exterior de Helmholtz.

α = coeficient de transferència electrònica, $0 < \alpha < 1$

Donat que durant la transferència electrònica les concentracions de O i R canvien sobre la superfície de l'elèctrode, el transport de matèria (SEA), és determinant. En aquest cas, l'equació de Volmer mostrada a l'Equació 1 no és vàlida. Introduir el transport de matèria significa decidir el tipus de transport (difusió, migració o convecció) i per tant, quin mètode electroquímic s'utilitzarà. El transport de matèria segueix la següent equació:

$$J = -\frac{C_j D_j}{RT} \frac{\partial \mu_j}{\partial x} + C_j v_x \quad (2)$$

On: C_j = concentració de l'espècie j
 v = velocitat de la dissolució
 D_j = coeficient de difusió
 M_j = potencial electroquímic
 v_x = velocitat en la direcció x

L'Equació 2 consta de dos termes que corresponen a la difusió-migració i convecció de la substància electroactiva (SEA) respectivament. Depenent de com sigui el transport de matèria de la SEA fins a la superfície de l'elèctrode, els mètodes electroquímics poden dividir-se en dos grans grups:

- Mètodes estacionaris: en aquests, el transport de matèria de la substància electroactiva es fa per difusió y convecció forçada, des de el sí de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode.

- Mètodes transitoris: en aquests, el transport de matèria es realitza tant sols per difusió de la substància electroactiva des de el sí de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode.

Aquests tipus de mètodes es divideixen en:

- *Mètodes potenciostàtics:* en els quals apliquem un potencial controlat i mesurem la resposta, intensitat en funció del temps.
- *Mètodes galvanostàtics:* en els quals apliquem una intensitat de corrent en funció del temps y mesurem la resposta, potencial en funció del temps.

És habitual treballar en condicions en que només hi ha difusió de la substància electroactiva. Així, les equacions diferencials respecte del temps en la cinètica homogènia es reemplacen per equacions diferencials parcials respecte el temps i l'espai que separa l'espècie electroactiva de la superfície de l'elèctrode (Lleis de Fick).

La Voltametria Lineal (VL) és un mètode electroquímic de tipus transitori, és a dir, el transport de matèria des del sí de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode té lloc només per difusió. [3] S'envia una senyal, $E = f(t)$ (Figura IIa), mitjançant un generador de senyals on el potencial aplicat a l'elèctrode de treball és una rampa de potencial que varia linealment amb el temps respecte d'un elèctrode de referència, SCE. El temps característic de la tècnica és θ (s), que està relacionat amb la velocitat d'escombrat de potencial (rampa de potencial), v , $\theta = RT/Fv$. En Voltametria Cíclica (Figura IIb), una vegada s'ha arribat al valor de potencial final (E_f), s'enregistra un escombrat de potencial a la mateixa velocitat, v , que porta al potencial inicial, seguidament s'enregistra com a resposta una corba I-E denominada voltagrama (Figura IIc).

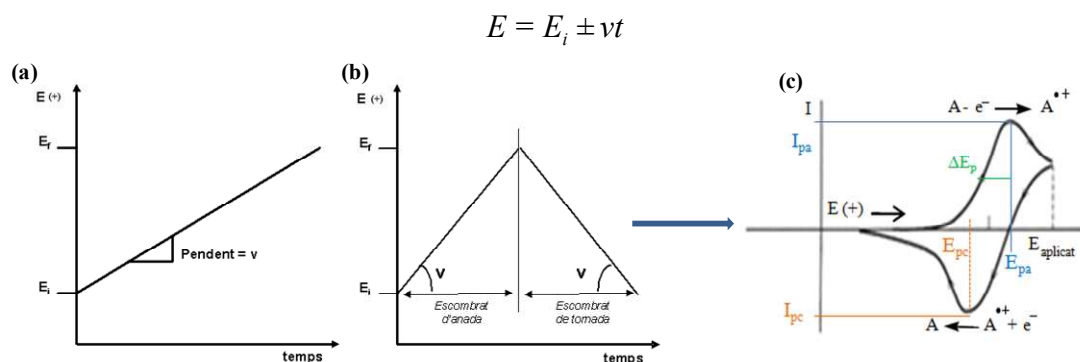


Figura II. $E = f(t)$. (a) Voltametria lineal (VL), (b) Voltametria Cíclica (VC), (c) Resposta del sistema.

De la resposta (corbes I-E) podem determinar el potencial de pic al que s'oxida o es redueix una espècie (E_p), així com el la intensitat de pic (I_p) i ΔE_p . La velocitat d'escombrat és un paràmetre determinant en aquesta tècnica, i pot variar de 0.050 a 1000 V/s en cas d'utilitzar elèctrodes convencionals, però la utilització de microelèctrodes permet arribar a velocitats molt més elevades, de fins a 10^6 V/s.

CORBES I - E.

Les corbes I-E-t donen informació de la cinètica de la reacció electroquímica.

A. Transferència electrònica (ET)

Les equacions cinètiques que tenen en compte la difusió i la transferència electrònica són:

$$\left(\frac{\partial c_o}{\partial t}\right) = D_o \left(\frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial t}\right) = D_R \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}\right)$$

Suposant un elèctrode pla, per resoldre el sistema d'equacions diferencials necessitem condicions límit o d'entorn:

- Suposem que la difusió té lloc en una única direcció, difusió lineal, ja que l'elèctrode és pla.
- Suposem que $D_O = D_R$
- a $t = 0$, $x \geq 0$ i $x = \infty$, $t \geq 0$: $c_O = c_O$
 $c_R = 0$
- a $x = 0$, $t > 0$ (superfície de l'elèctrode), es compleix l'equació de Nerst/Volmer i no hi haurà acumulació de matèria, per tant:

$$\left(\frac{\partial c_o}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial c_R}{\partial x}\right) = 0$$

Segui E el potencial aplicat, $c_o = c_R \exp\{F(E-E^0)/RT\}$. Equació de Nerst/Volmer (Equació 1)

on $E = E_i + vt$ i la intensitat: $I = FSD \left(\frac{\partial c_o}{\partial x}\right)$

Per a una etapa de transferència electrònica ràpida, resolent el sistema d'equacions diferencials associat a l'estudi teòric de la variació de les concentracions de les espècies O i R i, prenent l'equació de Nerst, s'arriba a l'obtenció de les següents expressions teòriques per als valors dels paràmetres voltamètrics característics, i per tant es podria obtenir la corba I-E a partir de la seva alçada (I_p), amplada (ΔE_p) i situació (E_p):

$$I_p = 0.446 F S c^o \sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad (3)$$

$$E_p = E^o - 1.11 \frac{RT}{F} \quad (4)$$

$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 2.20 \frac{RT}{F} \quad (5)$$

$$E_{p/2} = E_{(I=I_p/2)}$$

Per tant, de les expressions donades per a un procés de transferència electrònica ràpida es pot concloure que els valors de $(I_p/c \cdot (v)^{1/2})$, E_p i ΔE_p no depenen de la velocitat de variació de potencial en el cas d'una etapa de transferència electrònica ràpida, $(\partial E_p / \partial \log v) = 0$.

En el cas d'un procés de transferència electrònica ràpida els valors de les intensitats de pic anòdica i catòdica coincideixen ($I_{pa} = I_{pc}$) i els valors de E_{pa} i E_{pc} són constants en tot el rang de velocitats d'escombrat de treball. En el cas en que només s'observa l'etapa de transferència electrònica, és a dir, no hi ha reaccions químiques associades, el valor de E^0 (potencial estàndard) es determina a partir de la semisuma de potencials de pic anòdic i catòdic. Per tant, l'obtenció d'una ona voltamètrica totalment reversible indica que no hi ha reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica i que s'ha generat una espècie radicalària estable catió o anió radical depenent de si es tracta d'un procés d'oxidació o de reducció sobre la superfície de l'elèctrode respectivament).

$$E^o = \frac{1}{2} (E_{pc} + E_{pa}) \quad (6)$$

Per a una transferència electrònica lenta, amb idèntiques equacions cinètiques anteriors però considerant ara Volmer, l'anàlisi quantitativa dels paràmetres característics donaria lloc a l'obtenció de les següents expressions:

$$I_p = 0.496Sc^0 \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} \sqrt{D} \sqrt{\alpha} \sqrt{v} \quad (7)$$

$$E_p = E^0 - 0.78 \frac{RT}{\alpha F} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{\alpha DF}{RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln k_s^{ap} - \frac{RT}{2\alpha F} \ln v \quad (8)$$

$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 1.85 \left(\frac{RT}{\alpha F} \right) \quad (9)$$

A diferència del cas descrit inicialment, en el cas d'una etapa de transferència electrònica lenta hi ha una dependència dels valors de E_p amb la velocitat de variació de potencial, $(\partial E_p / \partial \log v) = -29.6/\alpha$ a 298 K.

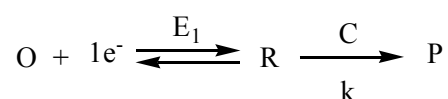
Un procés de transferència electrònica lenta es caracteritza per a més d'un paràmetre termodinàmic, E^0 , dos paràmetres cinètics, k_s^{ap} (constant de velocitat intrínseca de l'etapa de transferència electrònica) i α (coeficient de transferència electrònica).

B. Reacció Química associada a la Transferència Electrònica.

Els dos casos descrits fins al moment es refereixen a processos en els que es formen espècies radicalàries estables, corbes I-E reversibles. Els casos en que aquestes espècies no fossin estables, és a dir, hi haguessin reaccions químiques associades a l'etapa de transferència electrònica això es traduiria en l'obtenció de voltatges irreversibles almenys en l'estudi a baixes velocitats de variació de potencial.

Mecanisme EC₁:

Suposem una primera etapa de transferència electrònica ràpida (E) seguida d'una etapa química irreversible (C), reacció química associada.



Les concentracions de les espècies implicades en la reacció de transferència de càrrega són:

$$\left(\frac{\partial c_o}{\partial t}\right) = D_o \left(\frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial t}\right) = D_R \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2}\right) - k c_R$$

Les condicions inicials de contorn són les mateixes que les descrites en el cas d'una transferència electrònica ràpida, (Equació de Nerst).

En el cas del mecanisme EC apareix un nou paràmetre, λ , que conté la informació cinètica de la reacció química associada a la transferència electrònica, és una mesura de la competència entre la reacció química associada i la difusió.

$$\lambda = \left(\frac{RT}{F}\right) \left(\frac{k}{v}\right) \quad (10)$$

Si $\lambda \rightarrow 0$ ($k \rightarrow 0$ o $v \rightarrow \infty$), es parla de control per difusió pura. En aquest cas el voltograma no descriu l'efecte de la reacció química donat que aquesta és més lenta que la difusió. En aquest cas particular la resolució del sistema porta a les següents expressions per als paràmetres de pic, que són les mateixes obtingudes per una transferència electrònica ràpida:

$$I_p = 0.446 F S c^o \sqrt{D} \left(\sqrt{\frac{Fv}{RT}} \right)$$

$$E_p = E^o - 1.11 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 2.20 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

En aquest cas el valor del potencial de pic és independent del logaritme de la velocitat d'escombrat, $(\partial E_p / \partial \log v) = 0$.

Si $\lambda \rightarrow \infty$ ($k \rightarrow \infty$ o $v \rightarrow 0$), es parla de control de la reacció química. En aquest cas les expressions dels paràmetres de pic dels voltagrames són:

$$I_p = 0.496 F S c^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{F}{RT}} \sqrt{v} \quad (11)$$

$$E_p = E^0 - 0.78 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{k}{v} \frac{RT}{F} \right) \quad (12)$$

$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 1.85 \left(\frac{RT}{F} \right) \quad (13)$$

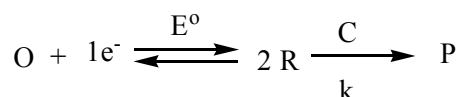
En aquest cas el valor del potencial és funció de la velocitat d'escombrat, $(\partial E_p / \partial \log v) = -29.6$ (en mV) a 298 K.

Els principals paràmetres que permeten distingir entre un mecanisme EC_1 i una etapa de transferència electrònica lenta (ona irreversible) són l'amplada del voltograma, ΔE_p i $(\partial E_p / \partial \log v)$. En tots dos casos hi ha dependència de E_p amb $\log v$, però en el cas d'una etapa de transferència electrònica lenta, ΔE_p és de 94 mV mentre que en un mecanisme EC_1 el valor de ΔE_p és inferior, 47 mV.

Per tant, augmentant el valor de la velocitat de variació de potencial s'arribarà a passar d'una ona irreversible (v baixes) a una de reversible (v suficientment elevades) i és en aquest punt quan és pot determinar el valor de la constant de velocitat de la reacció química associada a l'etapa de transferència electrònica.

Mecanisme EC_2 :

Suposem una primera etapa de transferència electrònica ràpida (E) seguida d'una etapa química irreversible de segon ordre (C), reacció química associada:



Les concentracions de les espècies implicades en la reacció de transferència de carrega són:

$$\left(\frac{\partial c_o}{\partial t} \right) = D_o \left(\frac{\partial^2 c_o}{\partial x^2} \right)$$

$$\left(\frac{\partial c_R}{\partial t} \right) = D_R \left(\frac{\partial^2 c_R}{\partial x^2} \right) - 2kc_R$$

La λ que conté la informació cinètica de la reacció química associada a la transferència electrònica, és una mesura de la competència entre la reacció química associada i la difusió i en el cas d'un mecanisme EC_2 té la següent expressió:

$$\lambda = \left(\frac{RT}{F} \right) \left(\frac{kc}{v} \right)$$

Si $\lambda \rightarrow \infty$ ($k \rightarrow \infty$ o $v \rightarrow 0$), es parla de control per la reacció química. En aquest cas les expressions dels paràmetres de pic dels voltatges són:

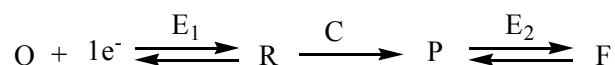
$$I_p = 0.496 F S c^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{F}{RT}} \sqrt{v} \quad (14)$$

$$E_p = E^0 - 0.78 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{kc}{v} \frac{RT}{F} \right) \quad (15)$$

$$\Delta E_p = E_{p/2} - E_p = 1.85 \left(\frac{RT}{F} \right) \quad (16)$$

Mecanisme ECE

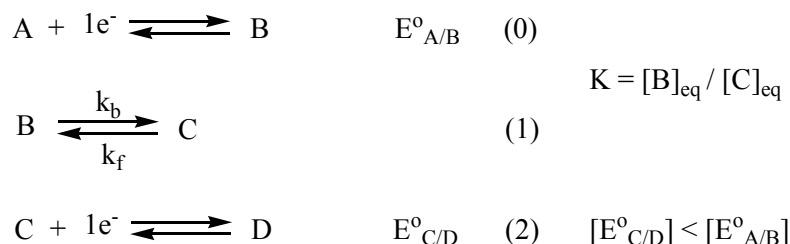
De manera general es pot dir que en un mecanisme ECE, es produeix una primera etapa electroquímica de transferència electrònica (E) seguida d'una etapa química (C), reacció química de primer ordre, posteriorment es produeix una reacció electroquímica degut a que el producte format és electroactiu. En el cas concret de que el producte format sigui més fàcilment reduïble que el reactiu inicial.



Si $[E_2] < [E_1]$ a velocitats baixes s'obtindrà una ona irreversible a dos electrons, que a mesura que augmentem la velocitat hauria de convertir-se en una ona monoelectrònica reversible, en el moment que la velocitat de la transferència electrònica fos superior a la velocitat de la reacció química associada.

El mecanisme ECE és un mecanisme a tres etapes (una primera transferència electrònica en l'elèctrode, seguida d'una reacció química i posteriorment una última segona transferència electrònica).

Si considerem el següent sistema:



Si suposem que la reacció química que té lloc es de primer ordre, hem de distingir dos paràmetres:

$$K = \frac{[B]_{eq}}{[C]_{eq}}$$

$$\lambda = (k_f + k_b) \frac{RT}{Fv}$$

En conclusió, una vegada conegudes experimentalment les variacions de I_p , E_p i ΔE_p amb la concentració, c , i la velocitat de variació de potencial, v , és possible determinar el mecanisme de reaccions electroquímiques. La taula resumeix les dades de $(\partial E_p / \partial \log v)$ i $(\partial E_p / \partial \log c)$ per als diferents possibles mecanismes exposats:

Taula 1. Resum de les diferents possibilitats mecanístiques en funció dels paràmetres voltamètrics característics de cada substància electroactiva.

MECANISMES	T = 298 K	
	$\partial E_p / \partial \log v$	$\partial E_p / \partial \log c$
E (ET ràpida)	0	0
E (ET lenta)	$\pm 29.6 / \alpha$	0
EC ₁	± 29.6	0
EC ₂	± 19.6	± 19.6
ECE	± 29.6	0

E.1.- BIBLIOGRAFIA

- [1] A. J. Bard, L. A. Faulkner, “*Electrochemical methods: fundamentals and applications*”, **1998**, 2039.
- [2] C. P. Andrieux, J. M. Saveant, “*Electrochemical reactions in investigations of rates and mechanism of reaction techniques of chemistry*”, **1986**, Vol.6, 305, Ed. Wiley.
- [3] A.E. Kaifer, M. Gómez-Kaifer, “*Supramolecular Electrochemistry*”, Wiley-VCH: Toronto, **1999**.



Universitat Autònoma de Barcelona