



ACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA DE INTERRUPTORES MOLECULARES EN SISTEMAS FOTOCRÓMICOS Y ÁCIDO-BASE

Gemma Prats Álvarez

Tesis Doctoral

Programa de Doctorado “Electroquímica: Ciencia y Tecnología”

Directores:

Iluminada Gallardo y Gonzalo Guirado

Departament de Química

Facultat de Ciències

2012



ACTIVACIÓN ELECTROQUÍMICA DE INTERRUPTORES MOLECULARES EN SISTEMAS FOTOCRÓMICOS Y ÁCIDO-BASE

Memoria presentada para aspirar al Grado de Doctor por:

Gemma Prats Álvarez

Consentimiento,

Dra. Iluminada Gallardo

Dr. Gonzalo Guirado

Bellaterra, 21 de Septiembre de 2012

AGRAÏMENTS

Vull començar la memòria d'aquesta tesi, com no, donant les gràcies a tots i cadascun dels qui han compartit i fet possible la culminació d'aquesta etapa aportant el seu granet de sorra.

Durant els anys que ha durat la realització d'aquest treball, he tingut temps de patir qualsevol de les 8 categories bàsiques emocionals que existeixen: temor, sorpresa, tristesa, disgust, ira, esperança, alegria i acceptació. Tant sols per aguantar-me en tots aquests estats, que no són pocs, i durant aquest llarg període, haig d'estar-ne més que agraïda. Més que agraïda per la gent que m'he trobat al llarg d'aquests anys i amb els qui he tingut, segurament, més o menys afinitat, però que m'han aportat moltíssim, tant a nivell personal com a nivell intel·lectual.

En primera instància, vull expressar el meu agraïment a la *Catedràtica Iluminada Gallardo* per l'oportunitat brindada al permetre'm la incorporació al seu grup d'investigació (LEM), així com la confiança dipositada en mi, la seva proximitat i el recolzament mostrat en tot moment durant aquests anys. Agrair també, al *Dr. Gonzalo Guirado* la seva ajuda i consells, així com la paciència per transmetre'm els coneixements assolits, gràcies per estar al meu costat en moments molt necessaris.

Agrair al *Ministerio de Educación, Cultura y Deporte*, antigament anomenat *Ministerio de Educación y Ciencia*, la beca atorgada per a la realització d'una col·laboració al LEM l'any 2007 i a la *Universitat Autònoma de Barcelona* per la beca predoctoral per a personal d'investigació en formació (PIF) atorgada l'any 2008 que m'ha permès la realització d'aquesta Tesi Doctoral.

Si hem remuntat als temps de la beca de col·laboració al LEM, em venen tants bons records al cap... vaig trobar-me a l'*Adrián*, la *Laura* i l'*Hugo*, als qui haig d'agrair els bons moments que varem passar, sobretot els dels soparets del LEM, els de la caixa de Faraday i també els esmorzars sens falta a primera hora del matí. Després d'aquest primer període i al començar la Tesi Doctoral ja tant sols quedava l'*Hugo*, i en aquest punt vull remarcar que és molt dur veure com la gent va passant i tu t'hi quedes, ells que marxen... no ho noten, però els qui s'hi queden els trobem molt a faltar. A mi *Huguito*, el hombre del labo, con un corazón tan grande que no le cabe en el pecho y con el que he tenido la suerte de compartir casi todas las vivencias del LEM, que puedo decirte que ya no sepa, MUITO OBRIGADO por todos y cada uno de los momentos que hemos compartido, por las birras y las bravas en el Cau o alguna que otra sidra en el Irlandés, gracias por cuidarme y por cuidar de todas las mujeres del labo, sinceramente no sé que hubiese hecho sin ti en este laboratorio! Has sido un pilar en muchos

momentos para poder seguir adelante y quiero agradecerte que hayas estado siempre a mi lado, incluso desde Belfast. Este año sin ti ha sido tan diferente... te he echado mucho de menos. En aquest punt, i si em quedo a Portugal, haig d'agrair a *Carlos Monteiro* (*Carles Muntaner* en català) el haber escogido nuestro grupo para realizar su estancia, su positivismo y buen humor así como la ràpida inserción al grupo y su ayuda, te debo una visita! PARABÉNS PAPA! Ara toca agrair a qui ha fet que molts mals moments acabin amb un somriure, a la meua *Belenxus*, porque no tolera que todo el mundo la llame así pero a mí me lo permite desde el primer día, eres mucho más que una compi de labo y lo sabes! Gracias por todos los momentos que me has dado, los de Bob Esponja, del Fari, de manos "cangrejiles", de que "no nos quitaran la libertat" o de "la pena de los canarios y/o hámsters", sin tí todo hubiera sido tan aburrido... gracias por tratarme como a una amiga y ayudarme SIEMPRE, incluso a introducir las referencias de la tesis al refwords, a los photoshopes y a tantas otras cosas... que no tengo espacio para nombrar. Cuando todo esto acabe espero poder viajar contigo a los San Fermine a ver a *Barb*, la meua xiqueta preferida, a la que también debo agradecer el buen rollo que aportó al LEM, su facilidad de hacer amigos y no olvidarse nunca de nadie, sus visitas y su atención siempre impecable incluso en los duros momentos como experta de RMN, COSY y NOESY. Ets la meua valenciana preferida! Agradecer también a las nuevas lemeras, *Irene(zipi)* y *Marta(zape)*, que aunque no hemos pasado mucho tiempo juntas... habéis aportado mucho, agradeceros las risas que han hecho más amenas las duras horas sobretodo de despacho, las celebraciones con batidos, horribles zumos con leche ;) y riquísimos cruasanes con riesgo, de vez en cuando, de que alguna padezca un ataque de alergia. *Marta* no olvidaré mai aquells cafetons matiners de ciències, et ve de gust una mica de síndria? :)

No puc oblidar-me tampoc de la gent amb qui comparteixo els dinars, gràcies *Julen* i *Berta* per les xerrades intentant arreglar el món a l'hora del cafè o del frappé, us asseguro que les trobaré a faltar. Gracias *Julen* por compartir comidas conmigo a las 15h de la tarde y por dejar que te defienda siempre! Agrair-te també *Berta* la teva opinió sempre encertada en tot el que es refereix al disseny, per al pòster i per la portada d'aquesta tesi, saps que ets la meua "assessora d'imatge" preferida, no canviïs mai que les bordes arribarem lluny ;).

No es menys important l'agraïment adreçat als meus teòrics preferits, que demostra que entre experimentals i teòrics... hi ha més que bon rotllo. *George*, *Pach*, *Isaisitis*, *Hansel*, *Juanmita* y *Juanma* (o *Pipols*) gràcies pels moments de Mario Kart, per les festes salseres, ballenatos i San Cochos, però sobretot gràcies per la vostra amistat i per tractar-me com una més. *Pipols* simplemente quiero hacer un pequeño repaso de los momentos de SAF (de bàsquet, spinning...), de los momentos en el Cau y de muchos otros momentos fuera de la UAB

y quiero agradecerte tu apoyo incondicional y por escucharme siempre, eres una gran persona aunque estés encabezado con un Dacia Logan! Agrair també a en *Carles* la paciència amb els ordinadors del LEM que t'han donat quasi més problemes que els dels grups teòrics.

Al profe más enrollado de la planta, que tiene como mínimo un pueblo que lleva su nombre, *Ayllón*, como agradecerte... TANTO. Aunque no lo sepas me has aportado muchísimo, gracias por tu proximidad, por tratarme como a un igual y por todos los momentos que hemos compartido i que sin duda me costará olvidar, eres alguien a quien valoro mucho como químico pero mucho más como persona, ojalá todos tuviésemos una cuarta parte del corazón que tu tienes. Gracias por hacerme más ameno el trabajo i por hacerme desconectar cuando más lo necesitaba. Espero que me reserves siempre un hueco para ir a comer! ¿Para cuándo el último viaje en coche? Aprofitant que parlo de profes no puc oblidar agrair l'ajuda totalment desinteressada de *Jordi Hernando*, la paciència que has mostrat amb mi en tot moment ha estat impecable i la disponibilitat immillorable. T'agraeixo de tot cor la teva dedicació en aquest projecte per mi tant important. No m'oblido dels teus pernils! ;)

Agrair a tots els meus amics passats i presents (de la universitat, de Menarini, del ball...); 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. *Desiduchi* gracias por estar siempre ahí, no cambies nunca porque eres excepcional, me alegra haber podido compartir contigo todos los años de licenciatura que fueron mucho más que eso pero me alegro más, si cabe, de poder seguir disfrutando juntas de muchos grandes momentos. 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. Al meu salsero preferit, *Iván*, gràcies per apoyar-me fins i tot encara que no estiguis d'acord amb les meves decisions i/o actituds. Gràcies per compartir amb mi una de les coses que més m'agraden, el ball, i per la paciència que has mostrat quan no he passat pels millors moments. És un plaer compartir amb tu la primera posició del ranking nacional de la aesalsa! Encara que una mica cabot, perquè sí Fontvella té varies fonts (Sant Hilari Sacalm i Sigüenza, com a mínim), i potser exageradament exigent (mai res està prou bé i sempre s'ha de fer més i més) ets genial. Tots els qui et coneixem sabem que ets bon tío per molt dolent que vulguis aparentar, els teus detalls et delaten! Gràcies per saber dir el que vull escoltar quan més ho necessito! I no puedo evitar nombrarte *niño*, porque has aguantado durante muchos años mi estrés y nervios, por darme momentos inolvidables y por compartir conmigo antes, ahora y espero que siempre un paopao. Me alegro de que seas tan buen padre, espero seguir viendo crecer al pequeño Cristian. No puc oblidar-me del meu

cunyat, *Víctor*, i de la confiança que ha dipositat en mi des de el principi. Encara que estiguis una miqueta boig... t'aprecio molt. Gràcies per les visites ràpides a la UAB.

A mis compis electroquímicos, *Gema* y *Antonio*, mi madrileña y mi sevillano preferidos. Gracias por todos los momentos que hemos pasado juntos en los congresos y fuera de ellos. Sólo por conocerlos ha valido la pena todo esto! Espero que podamos seguir compartiendo momentos inolvidables juntos por muy lejos que estemos.

Un agraïment molt especial a la meva germana i pares per l'estabilitat emocional i sentimental que m'han donat, des de néixer i fins ara, per poder arribar fins on he arribat, sense vosaltres no hagués estat possible aconseguir ni aquest repte ni molts altres. *Mama*, seràs sempre la meva inspiració per aconseguir les meves 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. Us esteu fent grans però us estimo cada dia més si cap! I a la meva *vaca* agrair-li tots els moments que hem passat juntes, des de els jocs a la banyera als sopars d'amigues i fins i tot per les discussions de germanes que ens fan al final apropar-nos encara més, saps que em tens per al que necessitis i que sempre miro pel teu bé. US ESTIMO MOLTÍSSIM!

I per últim agrair la paciència i el suport diari a la persona que comparteix amb mi TOTS els bons i mals moments. *Peque* vull agrair-te la teva perseverança i el que passis hores i més hores al meu costat animant-me i fent-me oblidar. Ets molt especial, ho saps, i espero que no canviïs mai perquè no tothom es capaç de mirar-me als ulls i saber com em sento. Gràcies per estar sempre i fer que cada dia al teu costat sigui únic.

MOLTES GRÀCIES A TOTS!!!!

ABREVIATURAS

A:	Aceptor
ACN:	acetonitrilo
CE:	Contraelectrodo
d (RMN):	doblete
D:	Dador
d:	diámetro
dd (RMN):	doble doblete
DTE:	ditieniletano
ESI:	Ionización por electroespray
GC:	cromatografía de gases
J (RMN):	constante de acoplamiento
m (RMN):	multiplete
ml:	mililitros
mm:	milímetros
MS:	espectrometría de masas
MC:	Complejo de Meisenheimer
MCP:	metaciclofan-1-eno
PET:	Transferencia Electrónica Fotoinducida
RMN ¹³ C:	espectroscopia de resonancia magnética de carbono
RMN ¹ H:	espectroscopia de resonancia magnética de protón
s (RMN):	singlete
sept (RMN):	septuplete
SCE:	Electrodo Saturado de Calomelanos
TLC:	Cromatografía en capa prima
UV-Vis:	Espectroscopia Ultravioleta-Visible
WE:	Electrodo de referencia
ZW:	Compuesto espirocíclico zwitteriónico
δ (RMN):	desplazamiento químico
λ:	longitud de onda

ϵ : coeficiente de extinción molar

Φ_f : rendimiento de cuántico de fluorescencia

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. ELECTRÓNICA MOLECULAR.....	1
I.2. INTERRUPTORES MOLECULARES.....	2
I.2.1. DETECCIÓN DE INTERRUPTORES MOLECULARES.....	3
I.2.1.1. Interruptores moleculares fluorescentes.....	4
I.2.2. CONTROL DE INTERRUPTORES MOLECULARES.....	7
I.3. INTERRUPTORES MOLECULARES MULTIESTÍMULO.....	17
I.4. BIBLIOGRAFÍA.....	19
II. OBJETIVOS.....	25
III. INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN METACICLOFANOS.....	27
III.1 INTRODUCCIÓN.....	27
III.2 SISTEMA 1o-1c.....	31
III.2.1 ISOMERIZACIÓN FOTOQUÍMICA DEL SISTEMA 1o-1c.....	31
III.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA 1o-1c.....	31
III.2.2.1 Propiedades ópticas de 1o-1c.....	31
III.2.2.2 Caracterización electroquímica de 1o-1c.....	32
III.2.2.2.1 COMPORTAMIENTO ANÓDICO.....	32
III.2.2.2.1.1 Voltametría cíclica de 1c.....	32
III.2.2.2.1.2 Electrólisis de 1c.....	35
III.2.2.2.1.3 Espectroelectroquímica de 1c.....	37
III.2.2.2.1.4 Voltametría cíclica de 1o.....	40
III.2.2.2.1.5 Espectroelectroquímica de 1o.....	41
III.2.2.2.1.6 Electrólisis de 1o.....	42
III.2.2.2.1.7 Estudio electroquímico de 1o a 0°C.....	45
III.2.2.2.2 COMPORTAMIENTO CATÓDICO.....	47
III.2.2.2.2.1 Caracterización electroquímica de 1o.....	47
III.2.2.2.2.2 Electrólisis de 1o.....	49

III.2.2.2.2.3 Espectroelectroquímica de 1o	50
III.2.2.2.2.4 Voltametría cíclica de 1c	51
III.2.2.2.2.5 Electrólisis de 1c	52
III.2.2.2.2.6 Espectroelectroquímica de 1c y 1o	55
III.3 CONCLUSIONES	58
III.4 BIBLIOGRAFIA	60
IV. INTERRUPTORES MOLECULARES FLUORESCENTES BASADOS EN COMPLEJOS ESPIROCICLICOS DE MEISENHEIMER	63
IV.1 INTRODUCCIÓN	63
IV.1.1 COMPLEJOS DE MEISENHEIMER.....	63
IV.1.2 INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN MC ESPIROCICLICOS.....	65
IV.2 SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS INTERRUPTORES MOLECULARES FLUORESCENTES BASADOS EN COMPLEJOS ESPIROCICLICOS DE MEISENHEIMER	71
IV.2.1 SISTEMA MOLECULAR ZW3- MC4	72
IV.2.1.1 SINTESIS DEL SISTEMA ZW3-MC4	72
IV.2.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZW3-MC4	74
IV.2.1.2.1 Propiedades ópticas de ZW3-MC4	74
IV.2.1.2.2 Caracterización electroquímica del sistema ZW3-MC4	76
IV.2.1.2.3 Reducción electroquímica de ZW3	81
IV.2.1.2.4 Espectroelectroquímica del sistema ZW3-MC4	83
IV.2.1.2.5 Resistencia a la fatiga del sistema ZW3-MC4	85
IV.2.2 SISTEMA MOLECULAR ZW5-MC6	86
IV.2.2.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA ZW5-MC6	86
IV.2.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZW5-MC6	87
IV.2.2.2.1 Caracterización electroquímica de MC6	87
IV.2.2.2.2 Oxidación electroquímica de MC6	93
IV.2.2.2.3 Propiedades ópticas de ZW5/NA5-MC6	101
IV.2.2.2.4 Comportamiento del sistema ZW5/NA5-MC6 como interruptormolecular fluorescente.....	103

IV.2.2.2.5 Resistencia a la fatiga ZW5-MC6	109
IV.2.3 SISTEMA MOLECULAR ZW7-MC8	111
IV.2.3.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA ZW7-MC8	112
IV.2.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZW7/NA7-MC8	113
IV.2.3.2.1 Caracterización electroquímica del sistema ZW7/NA7-MC8	113
IV.2.3.2.2 Propiedades ópticas de ZW7/NA7-MC8	115
IV.2.3.2.3 Resistencia a la fatiga del sistema ZW7/NA7-MC8	117
IV.3 CONCLUSIONES	119
IV.4 BIBLIOGRAFIA	121
V. CONCLUSIONES	123
VI. PARTE EXPERIMENTAL	125
VI.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL E INSTRUMENTACIÓN	125
VI.1.1. Técnicas electroquímicas.....	125
VI.1.2. Técnicas de análisis.....	132
VI.2. REACTIVOS	134
VI.2.1. Reactivos comerciales.....	134
VI.2.2. Reactivos no comerciales.....	135
VI.3. BIBLIOGRAFIA	143
VII. PUBLICACIONES	145
VIII. ANEXOS	157

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. ELECTRÓNICA MOLECULAR

El trepidante ritmo de miniaturización de los dispositivos electrónicos vivido en las últimas décadas fue anunciado por G. Moore en 1965, quien observó que el número de componentes integrados sobre un chip de silicio se doblaba anualmente y predijo que esta tendencia se mantendría durante los años siguientes (Ley de Moore).^[1] Esta ley todavía se cumple en la actualidad, ya que el poder de procesamiento de los ordenadores se duplica cada año y medio. A modo de ejemplo, los hilos de cobre que en este momento forman parte de las conexiones del chip base de los ordenadores Pentium® de Intel tienen una anchura de 50 nm, mientras que la nueva generación de transistores de esta misma casa tienen una dimensión de 22 nm (Figura I.1).^[2]

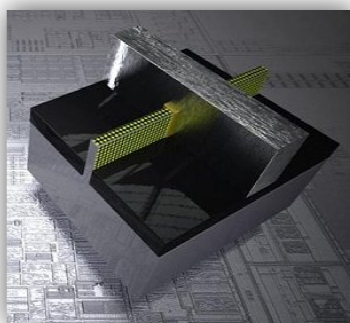


Figura I.1. Transistores actuales Intel de 22 nm de tamaño.

Obviamente, la reducción en tamaño de los componentes electrónicos, aumentando las prestaciones (incremento de la velocidad, etc.) y reduciendo los costes de los dispositivos resultantes, sólo puede durar un tiempo finito más. De hecho, ya hay signos de que este proceso pronto alcanzará su límite físico. Intel ha declarado recientemente que la Ley de Moore tendrá vigencia solamente por unos 15 o 20 años más.^[3] Es por eso que se deben tener en cuenta otras opciones para poder superar este límite.

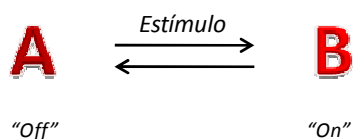
En lugar de continuar haciendo los componentes electrónicos cada vez más pequeños, a los que los usuarios piden más potencia y menor consumo, mediante la mejora de los procedimientos actuales de los mismos (el denominado método de “*arriba-abajo*” o “*top-down*”),^{[4][5]} la investigación en esta área últimamente se está

focalizando en la aproximación conocida como de “*abajo-arriba*” o “*bottom-up*”.^[5] Esta metodología consiste en utilizar directamente los componentes más pequeños que puedan ser funcionales (p.ej. una sola molécula o un pequeño grupo de ellas), para construir en base a ellos dispositivos macroscópicos.^[6] En 1959 esta idea fue sugerida por Richard Feynman cuando pronunció su famoso seminario titulado: “*There’s plenty of room at the bottom!*”.^[7] En consecuencia, la utilización de moléculas y átomos como unidades constituyentes de circuitos electrónicos de tamaño macroscópico representa el mayor grado de miniaturización posible, con las ventajas que ello conlleva como el aumento de la funcionalidad y el rendimiento así como la disminución del coste de fabricación.^[8] El desarrollo de esta aproximación ha dado lugar a un nuevo campo de investigación denominado *electrónica molecular*, que consiste en el estudio de procesos electrónicos medidos o controlados a escala molecular, es decir, en una sola molécula o en un pequeño grupo de éstas. Éste es el caso de las puertas lógicas^[9] y de los cables^[5] y los interruptores moleculares,^[10] sistemas a los que se ha dedicado gran atención científica en los últimos años.

El interés de esta Tesis Doctoral se enmarca dentro de esta área de investigación. En particular, este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de nuevos interruptores moleculares.

I.2. INTERRUPTORES MOLECULARES

En los últimos años se ha dedicado gran esfuerzo al estudio de moléculas cuyas propiedades físico-químicas pueden ser moduladas reversiblemente como respuesta a un estímulo externo. Estos sistemas reciben el nombre de interruptores moleculares, debido a su capacidad de interconvertir entre dos estados diferenciados, los cuales suelen denominarse como “On” y “Off” (Esquema I.1).^[10] Los interruptores moleculares muestran propiedades muy importantes que los hacen candidatos prometedores para una amplia variedad de aplicaciones. Por ejemplo, estos sistemas moleculares están previstos para ser aplicados en la construcción de sistemas de almacenamiento de datos,^[11] válvulas y máquinas moleculares,^[12, 13] sensores (bio)químicos,^[14-19] sensores térmicos^[20] y para sistemas de administración controlada de fármacos.^[21]



Esquema I.1. Funcionamiento de un interruptor molecular.

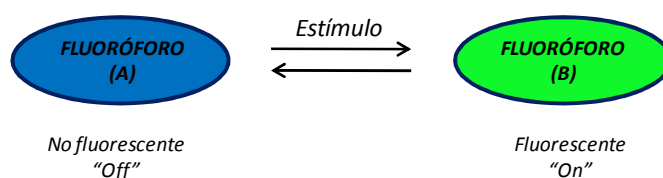
Los interruptores moleculares pueden clasificarse en base a diversos criterios, como por ejemplo, el número de componentes funcionales que incluyen, el tipo de medida realizado para diferenciar entre sus dos estados (detección), o el tipo de estímulos a los que responden (control). En relación a los estudios realizados en esta Tesis Doctoral, los dos últimos de estos criterios son de gran relevancia. Por ello, a continuación se tratará en detalle la importancia del tipo de medida realizado para diferenciar los dos estados de un interruptor molecular, así como los diferentes tipos de estímulos a los que pueden responder.

I.2.1. DETECCIÓN DE INTERRUPTORES MOLECULARES

Un factor clave que rige el funcionamiento de un interruptor molecular es el tipo de respuesta utilizada para discriminar entre los dos estados del sistema; p. ej. su detección. La aplicación práctica de los interruptores moleculares requiere que sus estados "On" y "Off" sean discernibles, para lo cual deben presentar diferentes propiedades medibles, ya sean sus espectros de absorción,^[11] emisión de fluorescencia,^[22] índices de refracción,^[23] conductancia,^[24] estructuras geométricas^[25] o potenciales redox,^[26] entre otras propiedades. Aunque toda esta amplia gama de propiedades pueden ser utilizadas para la detección selectiva de los estados del interruptor, la fluorescencia se ha seleccionado como señal de transducción en muchos de estos sistemas debido a su alta sensibilidad y selectividad, así como a su carácter no invasivo.^[27-29] Por lo tanto, el desarrollo de nuevos materiales para la detección luminiscente de iones^[30-34] y moléculas^[35, 36] relevantes en química y biología ha despertado gran interés científico.

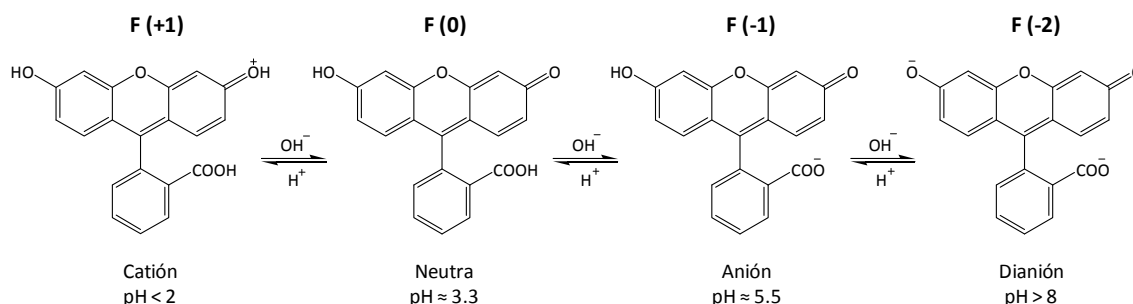
I.2.1.1. Interruptores moleculares fluorescentes

En general, los interruptores moleculares fluorescentes pueden clasificarse en dos grupos principales, dependiendo de su estructura: (i) interruptores intrínsecos; e (ii) interruptores multicomponente.^[37] Los interruptores moleculares fluorescentes intrínsecos están constituidos por fluoróforos conmutables, que pueden ser interconvertidos de manera reversible entre dos estados (A y B) con diferentes propiedades fluorescentes (típicamente, un estado fluorescente y un estado no fluorescente, tal como muestra el Esquema I.2). Algunos ejemplos muy conocidos de interruptores moleculares fluorescentes intrínsecos, en este caso sensibles a la variación de pH, son las moléculas de fluoresceína y rodamina.^[38, 39]



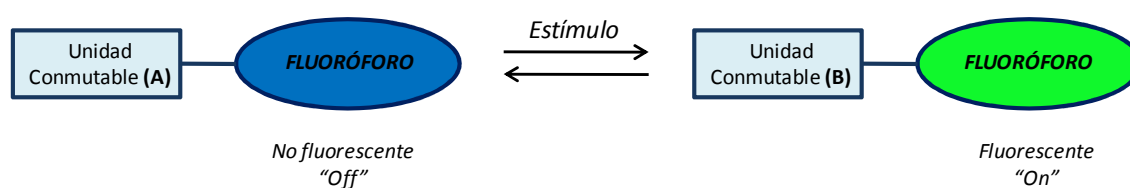
Esquema I.2. Interruptor molecular fluorescente intrínseco.

La fluoresceína es una de las sondas fluorescentes más comunes utilizada en la actualidad en ciencias biológicas. Sus propiedades ópticas han sido completamente investigadas,^[40-42] indicando que puede existir en varios estados de protonación (formas catiónica, neutra, aniónica y dianiónica), cada uno de los cuales presenta distintos espectros de absorción y fluorescencia. Por tanto, este sistema se comporta como un interruptor molecular de cuatro estados capaz de responder a cambios de pH de manera totalmente reversible (Esquema I.3).^[43]



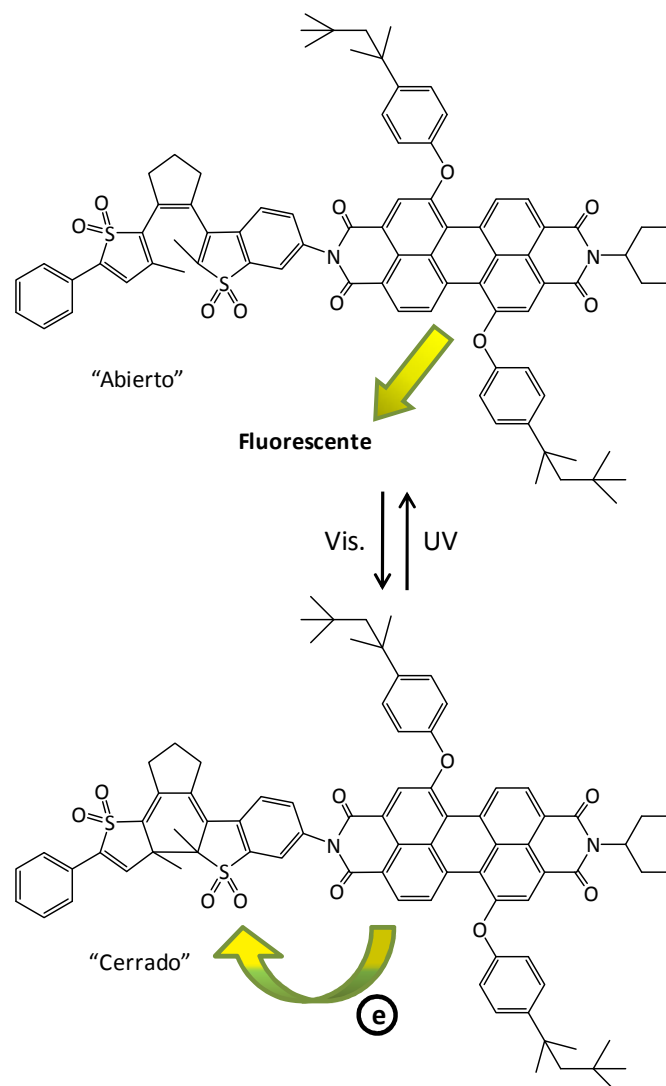
Esquema I.3. La fluoresceína como interruptor molecular a cuatro estados.

Los interruptores moleculares fluorescentes multicomponente, por el contrario, se basan en la integración de diferentes componentes dentro del mismo sistema molecular: un fluoróforo, un modulador de la fluorescencia y una unidad conmutable. En el caso más simple, el mismo grupo puede actuar como modulador de la fluorescencia y como unidad conmutable, como se representa en el Esquema I.4.^[37] En este caso, la unidad conmutable (o un modulador adicional en los sistemas más complejos) debe ser capaz de actuar sobre la desactivación del fluoróforo sólo en una de sus dos formas interconvertibles (A y B), generando así dos estados con diferentes propiedades emisivas. Este tipo de sistemas multicomponente presentan claras ventajas sobre los interruptores moleculares fluorescentes intrínsecos. Por ejemplo, pueden construirse bloques ensamblados a voluntad con características específicas, permitiendo así adaptar las propiedades finales del interruptor a la vista de las aplicaciones requeridas.



Esquema I.4. Interruptor molecular fluorescente multicomponente.

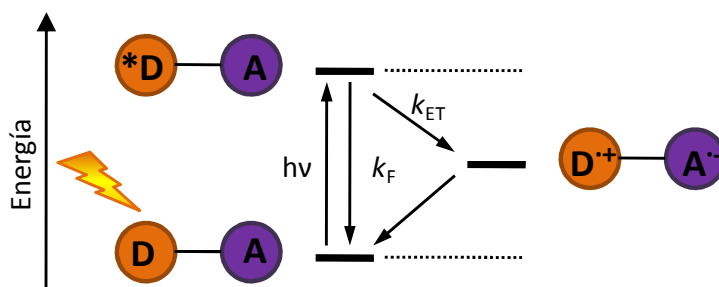
La interconversión reversible de este tipo de sistemas induce cambios en las propiedades físico-químicas de la unidad conmutable, que a su vez afecta al comportamiento de la emisión del fluoróforo. La modulación de la emisión entre los dos estados de un interruptor molecular fluorescente multicomponente puede inducirse mediante diversos mecanismos de interacción entre el fluoróforo y la unidad conmutable (o en algunos casos, el modulador).



Esquema I.5. Interruptor molecular fluorescente diarileno-perileno-bisimidato.

Un importante ejemplo recientemente publicado se basa en una molécula compuesta por una unidad de diarileno (DTE), fotocromática y aceptora, y una unidad de perileno-bisimidato (PBI), fluorescente y dadora (Esquema I.5).^[44] En este sistema, la fluorescencia puede ser modulada de manera reversible cuando la unidad de DTE se interconvierte entre los isómeros abierto y cerrado mediante irradiación con luz UV y Visible. La modulación de la fluorescencia se basa en una transferencia electrónica fotoinducida (PET) desde la unidad dadora (PBI) a la aceptora (DTE).^[44] En las reacciones de PET en sistemas Dador-Aceptor (D-A), la energía de fotoexcitación del sistema puede conducir al denominado estado con separación de cargas como se muestra en la Esquema I.6. El primer paso implica una fotoexcitación local de (D) o de (A), para generar un estado excitado (*D-A). Un proceso exergónico de separación de cargas (k_{ET}) compete

con el decaimiento radiativo desde el sistema excitado del fluoróforo a su estado fundamental (k_F). Como consecuencia, el rendimiento cuántico de fluorescencia disminuye y la intensidad de emisión del sistema puede ser modulada en función de la eficiencia de PET.^[45]



Esquema I.6. Diagrama de energía de las posibles vías cinéticas en un proceso de separación de cargas fotoinducido entre un fragmento electrodonador (D) y uno electroaceptor (A).

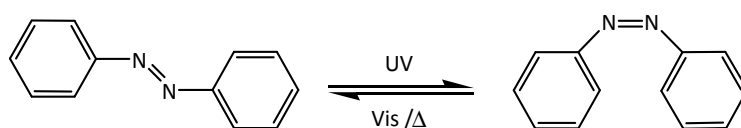
I.2.2. CONTROL DE INTERRUPTORES MOLECULARES

En general, los interruptores moleculares pueden responder a diferentes tipos de estímulos, tales como estímulos ópticos,^[11] eléctricos,^[46] térmicos,^[47] magnéticos,^[48] o incluso químicos.^[22] A continuación se describirán más en detalle los estímulos que han sido utilizados en el desarrollo de nuevos interruptores moleculares a lo largo de esta Tesis Doctoral.

- Estímulos Ópticos

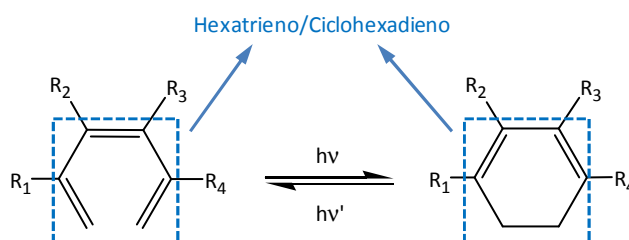
El uso de fotones para promover la interconversión entre los dos estados de un interruptor molecular ha sido el más ampliamente estudiado debido a varias razones. Por un lado, permite la operación remota del sistema. Por otra parte, el desarrollo de láseres pulsados ultrarrápidos y la capacidad de focalizar la luz sobre zonas localizadas de tamaño submicrométrico permiten un control muy preciso del funcionamiento del interruptor en términos de tiempo y espacio. Como resultado, los interruptores moleculares fotoinducidos aparecen como materiales prometedores para la fabricación de componentes optoelectrónicos de tamaño nanométrico.^[11]

Para que un interruptor presente sensibilidad fotoquímica el compuesto de estudio debe contener alguna unidad fotocromica, es decir, una unidad capaz de alternar entre dos estados con diferentes espectros de absorbanca y, por tanto, diferente color, por medio de irradiación con luz a ciertas longitudes de onda.^{[11, 49][50]} Esos dos estados no sólo pueden diferir en su espectro de absorbanca, sino también en otras propiedades como sus índices de refracción, constantes dieléctricas, estructuras geométricas y potenciales de oxidación/reducción.^[51-53] Los distintos estados de los interruptores moleculares fotoinducidos son consecuencia de cambios estructurales derivados de procesos como tautomerizaciones, isomerizaciones *cis-trans* y reacciones de ciclación.^[49] Las isomerizaciones *cis-trans*, que son uno de los ejemplos más sencillos de procesos fotocromicos, involucran el cambio de configuración de un doble enlace mediante la absorción de la radiación electromagnética. Posiblemente el caso más conocido de este tipo de comportamiento es el del *trans*-azobenceno, compuesto termodinámicamente estable que se transforma mediante absorción de radiación ultravioleta (UV) en su isómero *cis*-azobenceno. Las diferencias estructurales entre los dos isómeros del azobenceno le proporcionan propiedades ópticas distintas, lo que da lugar a su comportamiento fotocromico. Así, la banda $\pi \rightarrow \pi^*$ del espectro de absorbanca del *trans*-azobenceno está desplazada con respecto de la del isómero *cis*, lo que permite la interconversión selectiva *trans* \rightarrow *cis* mediante irradiación de esa banda ($\lambda \approx 310$ nm). Por otro lado, la banda $n \rightarrow \pi^*$ del isómero *cis* en la zona del visible del espectro es de mayor intensidad que la del compuesto *trans*, lo que conduce a la interconversión *cis* \rightarrow *trans* mediante excitación a $\lambda \approx 450$ nm. Además, el paso de *cis*-azobenceno a *trans*-azobenceno también puede tener lugar de manera térmica tal como se muestra en la Esquema I.7.^[54] Puede decirse por tanto, que este compuesto presenta fotocromismo de tipo T, ya que la isomerización no ocurre sólo por fotoirradiación sino también térmicamente.^[55]



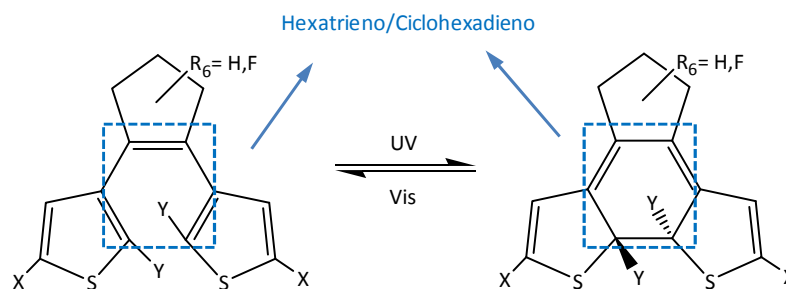
Esquema I.7. Proceso de isomerización reversible del azobenceno.

Las reacciones de ciclación fotoinducidas son procesos de interconversión entre sistemas fotocromicos en los que se forma o se rompe generalmente un enlace C-C y los cuales involucran reacciones pericíclicas que tienen lugar a través de estados de transición cíclicos.^[56] Dentro de las reacciones pericíclicas cabe destacar los sistemas de electrones π ($4n+2$), y concretamente, las reacciones de 6π -ciclación/cicloeverción.^[57] Se encuentra descrito que la irradiación de derivados hexatriénicos con luz UV conduce a los derivados de ciclohexadieno que pueden nuevamente transformarse a los iniciales de hexatrieno aplicando radiación visible. En el Esquema I.8 se muestra la isomerización fotoquímica entre las dos formas hexatriénica y ciclohexadiénica de la parte fotocromica de la molécula.^[58]



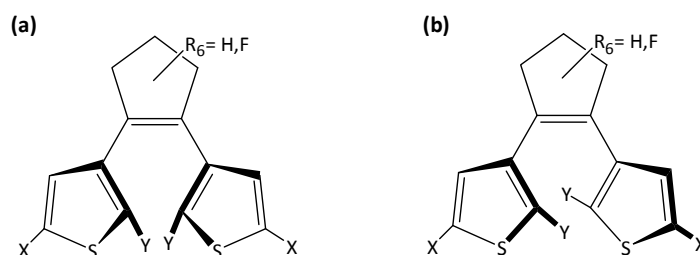
Esquema I.8. Proceso de isomerización reversible del azobenceno.

El ejemplo más característico de interruptores moleculares fotoinducidos basados en reacciones de 6π -ciclación/cicloeverción lo constituyen los ditieniletenos (DTEs). Los DTEs son una familia de compuestos que presentan dos tiofenos unidos por la posición 3 a un anillo de tipo perhidro o perfluoro ciclopentadieno.^[46] Estos compuestos se interconvierten de manera reversible entre sus dos estados, cerrado y abierto, por medio de un estímulo fotoquímico (Esquema I.9). Los dos isómeros son estables en un amplio rango de temperaturas ofreciendo importantes aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de datos.^[11, 58] Este tipo de comportamiento se define como fotocromismo de tipo P, ya que la isomerización entre sus dos estados se lleva a cabo sólo mediante fotoirradiación.^[55]



Esquema I.9. Proceso de isomerización reversible en DTEs.

Aunque los DTEs se consideran buenos candidatos para la fabricación de fotomemorias orgánicas presentan una limitación importante. La forma abierta de un DTE, a pesar de su carácter altamente conjugado, no es plana y debido a la rotación alrededor de los enlaces simples del compuesto puede existir como dos conforméromos diferentes, denominados como conforméromos paralelo y antiparalelo (Esquema I.10). Aunque estos conforméromos se interconvierten lentamente a temperatura ambiente, su comportamiento fotocromático es totalmente opuesto. Desde el conforméromo antiparalelo puede tener lugar la reacción de fotociclación deseada para convertir el compuesto en su forma cerrada; en cambio, la conformación paralela es fotoinactiva. Como consecuencia de ello, el rendimiento cuántico de la reacción de fotociclación disminuye y suele alcanzar valores bastante pequeños.^{[55][59]}

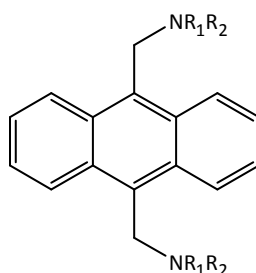


Esquema I.10. Estructuras de los conforméromos (a) paralelo y (b) antiparalelo de la forma abierta de los DTEs.

- Estímulos Químicos

Los primeros ejemplos de interruptores moleculares son los que actúan bajo un estímulo químico, ya que pueden utilizarse como sensores (bio)químicos.^[14-16] Entre ellos, destaca la importancia de los sensores químicos fluorescentes que detectan la

presencia o ausencia de protones en el medio, dada la necesidad de controlar los valores de pH en muchos procesos químicos y biológicos, análisis clínicos e incluso para monitorizar cambios ambientales.^[60-66] Además, los sistemas moleculares que exhiben cambios en sus propiedades ópticas mediante una variación de pH, se han propuesto también como operadores lógicos para realizar computación molecular^[43, 67] y memorias moleculares.^[11]



1a; R₁=R₂= CH₂CH₃

1b; R₁=R₂= CH₂CH₂OH

1c; R₁=R₂= CH₂CH₂N(CH₂CH₃)₂

1d; R₁=R₂= CH₂CH₂N(CH₃)CH₂CH₂

Compuesto	Absorbancia	Emisión	pKa
	λ (log ϵ)	λ (Φ_{max} , Φ_{min})	
1a	393(4.03), 372(4.02), 353(3.81)	405, 427, 445 (0.59, 0.004)	8.1
1b	395(4.10), 374(4.09), 355(3.87)	405, 427, 445 (0.56, 0.005)	6.1
1c	395(4.03), 374(4.03), 355(3.81)	404, 426, 443 (0.55, 0.014)	4.1
1d	393(4.01), 372(4.01), 353(3.76)	404, 426, 443 (0.56, 0.008)	1.4

Esquema I.11. Familia de sensores y sus correspondientes propiedades ópticas y ácido-base.

La respuesta de los interruptores moleculares a variaciones de pH no es más que el resultado de la inclusión de unidades con actividad ácido-base en el sistema. Un ejemplo de este tipo de interruptores es el reportado por A.P. de Silva y colaboradores en 2006 (Esquema I.11). Este estudio se centra en sistemas “fluoróforo-espaciador-receptor”, con idénticos fluoróforos (antraceno) y espaciadores (etano) pero diferentes receptores (aminas substituidas). La familia de compuestos estudiada muestra que el rango de detección de cada uno de los miembros de la familia se encuentra adyacente a la de otro, esto resulta en una relación casi lineal entre la intensidad de fluorescencia y el pH. Así esta familia de sensores consta de una gama de detección muy extendida de manera cuantitativa ya que los cuatro miembros permiten estudios en rangos de 9 unidades de pH (de 0 a 9.5).

Este tipo de sensores se utilizan en mezclas equimolares para que puedan ejecutarse en paralelo y así ofrecen una gran gama dinámica cuasi-lineal. Por tanto, este tipo de sensores moleculares se pueden utilizar para responder como electrodos selectivos de iones manteniendo las ventajas de tamaño nanométrico.

- Estímulos Eléctricos

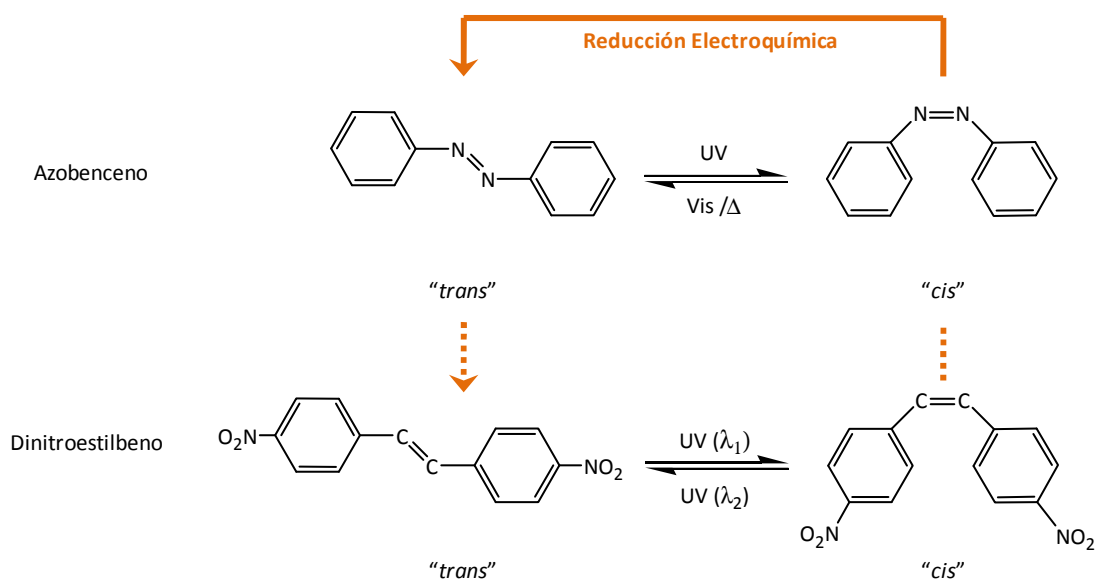
A diferencia de los casos anteriores, el uso de la electricidad como estímulo externo que permita el funcionamiento de interruptores moleculares por aplicación de los voltajes adecuados, no ha sido muy estudiado. Pese a ello, esta aproximación presenta ventajas inherentes, como son: (i) la mejora del mecanismo de interconversión entre los dos estados del sistema eludiendo los bajos rendimientos cuánticos de isomerización y evitando los procesos de fotodegradación (en el caso de la utilización de estímulos fotoquímicos); (ii) evitar transformaciones químicas poco eficientes (en caso de utilizar estímulos químicos); (iii) y la más fácil miniaturización.^[11]

Para que los interruptores moleculares respondan a estímulos electroquímicos deben contener en su estructura grupos electroactivos, es decir, grupos electrón atrayentes para facilitar el proceso la reducción electroquímica y el paso al otro estado del sistema, así como grupos electrón dadores para favorecer los correspondientes procesos de oxidación complementarios y que el interruptor presente reversibilidad electroquímica.

En la bibliografía, algunas de las reacciones de isomerización, comentadas anteriormente y que tienen lugar a partir de un estímulo externo fotoquímico, han podido ser inducidas de manera electroquímica. Es decir, se ha conseguido que algunos sistemas fotocromicos sean también electrocromicos, de manera que sus espectros de absorción varíen mediante la aplicación de un estímulo eléctrico.^[68, 69] Sin embargo, los estudios realizados para este tipo de sistemas han sido pocos y se han centrado concretamente en derivados de azobenceno y estilbenceno, diariletenos y espiropiranos.^[46, 70, 71]

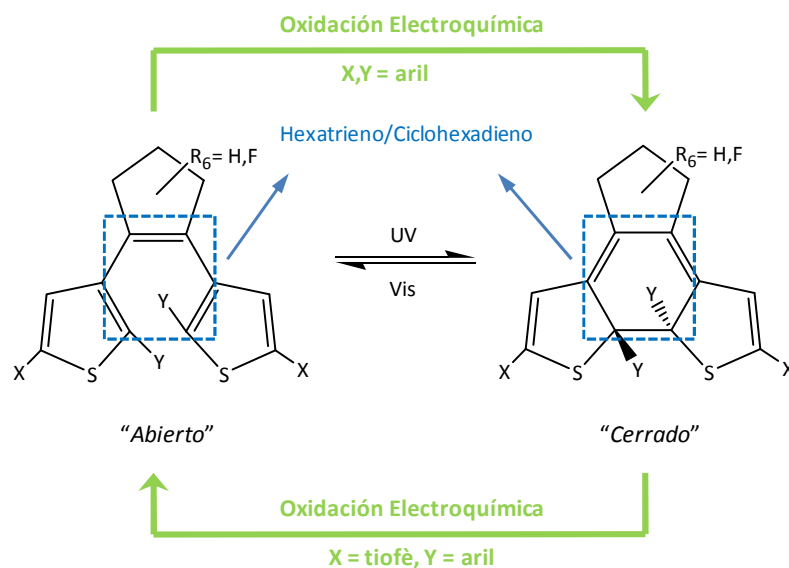
La isomerización *cis-trans* electroquímica de los grupos -N=N- y -C=C- en derivados de azobenceno y estilbenceno ha sido estudiada por voltametría cíclica. Se ha demostrado el paso del isómero *cis-* al *trans-* por reducción electroquímica (Esquema I.12). En este

caso la isomerización *cis-trans* tiene lugar mediante inversión de la configuración de los dobles enlaces -N=N- y -C=C- a nivel de anión radical. Esta es la principal diferencia respecto de los procesos fotoinducidos análogos, ya que en ese caso la conversión se produce en el estado electrónico excitado del sistema neutro.^[72]



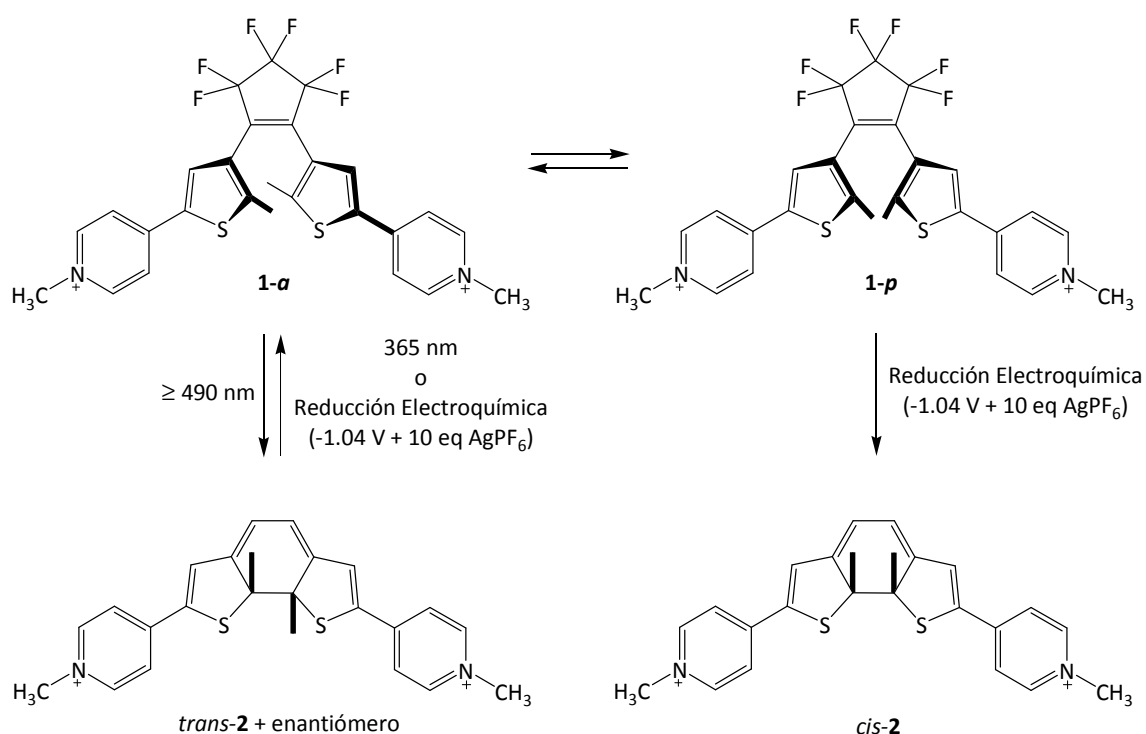
Esquema I.12. Isomerización foto y electroquímica en derivados de azobenceno y dinitroestilbeno.

En el caso de las reacciones de ciclación/cicloversión con apertura y cierre de enlace C-C, los derivados de DTEs son los más ampliamente estudiados. N.R. Branda y colaboradores han demostrado recientemente que cuando varios derivados de DTE son electroquímicamente oxidados conducen a las mismas reacciones de cierre y apertura del anillo que cuando son inducidos por luz.[4] Aunque los requerimientos estructurales necesarios y los mecanismos de estas importantes reacciones electrocromáticas no han sido del todo definidos, la tendencia para dominar el cierre y la apertura del anillo parece estar relacionada con la existencia de grupos arilo en el esqueleto fotocromático: la presencia de estos grupos en los átomos de carbono que envuelven la formación de un nuevo enlace simple C-C induce la apertura del anillo por oxidación mientras su ausencia resulta en una ciclación por oxidación electroquímica en derivados bis(ditiofene) (Esquema I.13). Se ha conseguido por tanto en este tipo de compuestos una conversión unidireccional entre los distintos isómeros de DTEs mediante oxidación electroquímica.^[46]



Esquema I.13. Isomerización foto y electroquímica en DTEs.

Hay un único ejemplo en la bibliografía donde la reacción de ciclación del isómero abierto de un DTE se produce a partir de un proceso de reducción electroquímica (Esquema I.14).^[73] Aunque este proceso nunca antes había sido reportado en sistemas DTE, una reacción de cierre de anillo por reducción electroquímica se había observado para un derivado de fulgida en 1984. [11] El DTE en el que se ha observado este tipo de comportamiento es un dicatión bispiridina, un compuesto versátil diseñado por Lehn y colaboradores[5] para demostrar cómo las propiedades redox de los derivados de DTE pueden ser moduladas ópticamente debido a la mejora de la comunicación electrónica entre los dos grupos piridino, fácilmente reducibles, a través del esqueleto π -conjugado en el isómero cerrado.

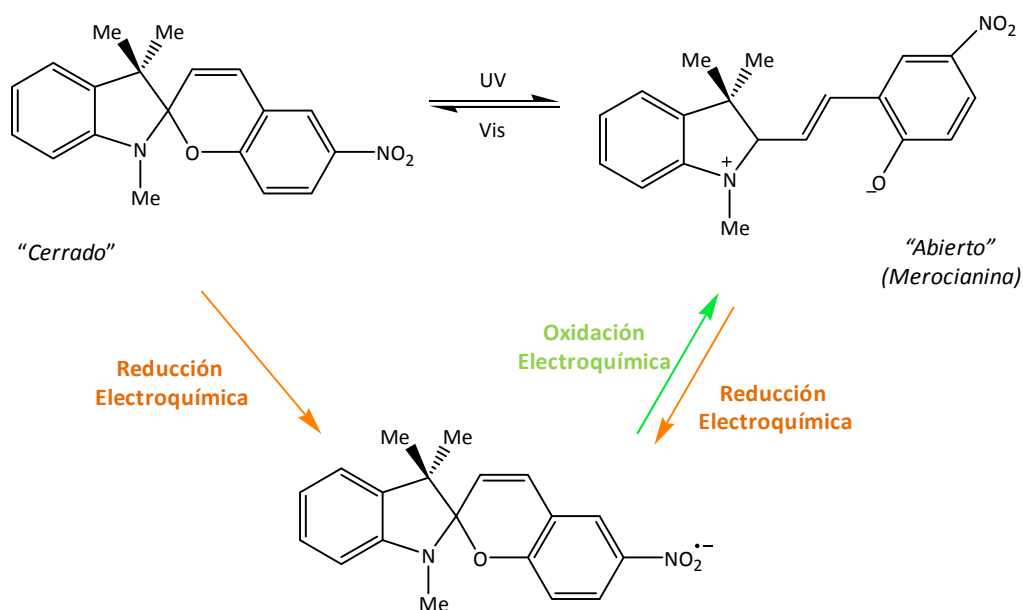


Esquema I.14. La fotoexcitación de los conformeros cerrados, **1-a** y **1-p**, solo producen el estereoisómero *trans*, mientras que el cierre del anillo electroquímico puede producir ambos productos *cis* y *trans*.

Se ha observado que la reducción electroquímica del isómero abierto de este dicatión resulta en la ciclación para generar el mismo isómero cerrado que el producido fotoquímicamente así, como un compuesto adicional también cerrado que nunca se había observado. Este nuevo diastereoisómero cerrado contiene los dos grupos metilo en orientación *cis*, y no se observa bajo condiciones fotoquímicas, dado que este compuesto sólo puede resultar de la reacción pericíclica disrotatoria del conformero paralelo, **1-p**, el cual tiene dos anillos tiofeno en simetría de espejo. Este conformero coexiste en la misma proporción con el conformero antiparalelo, **1-a**, el cual posee dos anillos tiofeno en orientación C_2 , y como la velocidad de interconversión estimada es mucho más pequeña que el tiempo de vida de los estados fotoexcitados, sólo la fotoexcitación de **1-a** puede conducir a la forma cerrada *trans-2*.^[12] Irie y colaboradores han demostrado que el bloqueo del esqueleto del DTE en su conformación en paralelo previene completamente el cierre del anillo,^[13] mientras que

el aumento de la población de la conformación en antiparalelo aumenta el grado de cierre del anillo.[14] Debido a que la reacción de cierre del anillo electroquímica transcurre a través de intermedios radicalarios, no se observan las limitaciones encontradas en la reacción fotoquímica por lo que puede formarse el *cis-2*. Este compuesto, es sin embargo, generado en menor grado que el *trans-2* ya que es menos estable.[15]

Otro ejemplo que se emmarca en las reacciones de ciclación-cicloeverción en este caso con rotura y formación de enlace C-O es el caso de la isomerización electroquímica del nitroespirobenzopirano que puede producirse a partir de un proceso de reducción/oxidación electroquímica ya sea a partir del isómero cerrado o abierto (Esquema I.15).^[74] Este ejemplo muestra tres estados cada uno de los cuales difiere en el color, por lo que podría utilizarse este sistema en numerosas aplicaciones para la construcción de dispositivos de optoelectrónica molecular.



Esquema I.15. Isomerización foto y electroquímica de en el nitroespirobenzopirano.

Es muy importante remarcar la respuesta de un IM a distintos tipos de estímulos externos dado que este hecho proporciona multifuncionalidad a un sólo material.

I.3. INTERRUPTORES MOLECULARES MULTIESTÍMULO

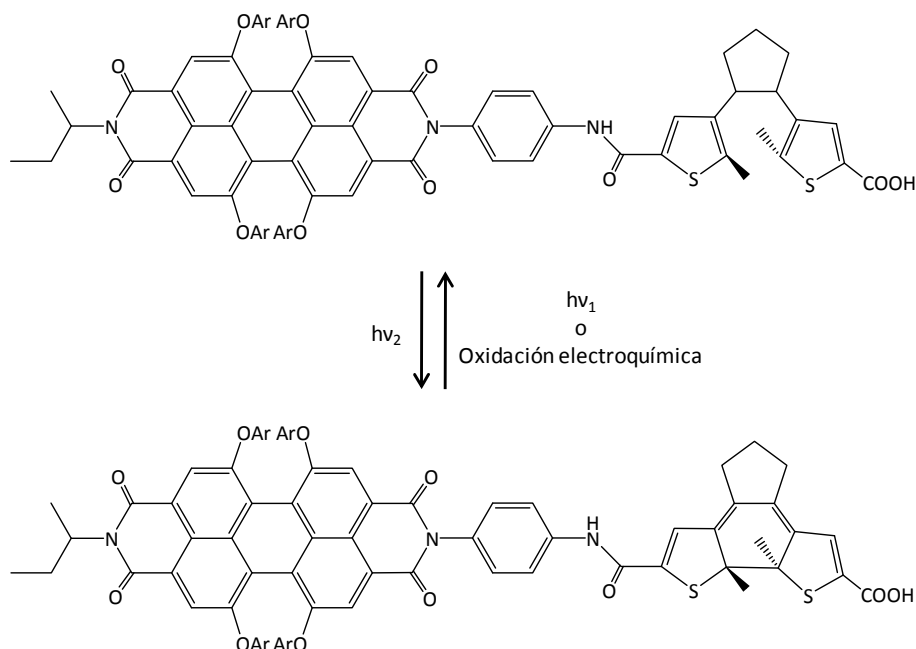
Tal y como se ha comentado, el funcionamiento “On-Off” de los interruptores moleculares puede ser inducido mediante estímulos muy diversos, tales como químicos (variación de pH,^[14-16] complejación de iones metálicos^[22]), térmicos,^[75] fotoquímicos^[76] y electroquímicos.^[77] Cabe destacar que tanto en función del estímulo al cual sea sensible la molécula utilizada como de las condiciones de operatividad, se obtendrá un interruptor molecular con diferentes aplicaciones tecnológicas.

Es por ello que uno de los retos en este campo de investigación consiste en la preparación de sistemas sensibles a dos o más tipos de estímulos, lo que debiera permitir la multifuncionalidad de un solo material. Esto permitiría, por ejemplo, la operación de puertas lógicas complejas^[67, 78-81] y el almacenamiento de datos “multimodo” con una mayor densidad de información.^[82-84] Hasta la fecha se han reportado sólo un número muy limitado de compuestos que sean sensibles a más de un estímulo externo, tales como estímulos químicos y ópticos,^[81, 85] químicos y eléctricos,^[86-90] o estímulos ópticos y eléctricos.^[91]

El diseño de los materiales que responden a estímulos químicos (pH), ópticos y eléctricos, normalmente requieren el uso combinado de unidades sensibles al pH, además de unidades foto y electroactivas. En algunos casos, sin embargo, puede alcanzarse con un solo compuesto tanto la foto como la electrosensibilidad. Este es el caso de los fulgidas,^[92-95] dihidropirenos,^[94, 95] ditieniletenos,^[96, 97] ditiazoliletenos,^[97] y polioxometalatos,^[98] que son bien conocidos como interruptores foto- y electroinducidos.

A modo de ejemplo se encuentra descrito en la bibliografía un interruptor molecular fluorescente controlado tanto foto- como electroquímicamente basado en una unidad de perilendiimida (PDI) (fluoróforo) unida a una unidad de DTE (unidad conmutable, Esquema I.16). Las propiedades fotocromáticas del grupo DTE se conservan cuando este se une a una unidad de PDI. Por tanto, se puede interconvertir de manera reversible entre los estados abierto y cerrado del sistema mediante irradiación. Además, se ha observado que este sistema puede operarse electroquímicamente, ya que mientras la forma abierta del interruptor presenta elevada fluorescencia, la emisión del grupo PDI se desactiva por transferencia de energía al grupo DTE en el estado cerrado del sistema.

Esto permite modular la fluorescencia entre los dos estados del interruptor, los cuales pueden operar tanto utilizando únicamente estímulos ópticos como combinando estímulos foto y electroquímicos.^[99]



Esquema I.16. Estructuras de los isómeros abierto y cerrado y sus interconversiones mediante estímulos foto y electroquímicos.

En concreto, el principal objetivo de esta Tesis Doctoral ha sido el desarrollo de interruptores moleculares versátiles que puedan responder a diversos tipos de estímulos. Se planteó si los compuestos estudiados susceptibles de alterar sus propiedades ópticas como respuesta a estímulos tanto de tipo químicos (variaciones de pH), como fotoquímicos (irradiación con luz de longitud de onda apropiada) podían también responder a estímulos eléctricos (aplicación de distintos potenciales de oxidación/reducción), obteniéndose así nuevos interruptores moleculares multiestímulo.

I.4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Moore,G. *Electronics*. 1965, 114.
- [2] Intel Pentium, www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/standards-22nm-3d-tri-gate-transistors, .
- [3] A. S. Mutschler, *Electronic News*, 2004.
- [4] Service,R. F. *Science*. 2001, 293(5531), 785-786.
- [5] Davis,W. B.; Svec,W. A.; Ratner,M. A.;Wasielewski,M. R. *Nature*. 1998, 396(6706), 60-63.
- [6] Heath,J. R.; Ratner,M. A. *Phys. Today*. 2003, 56(5), 43-49.
- [7] R. Feynman, *Reunión anual de la American Physical Society*, Instituto de Tecnología de California, 29 de Diciembre de 1959.
- [8] J. P. Launay, C. Coudret, C. Joachim, *Molecular Switches*, CRC, Toulouse, 2004.
- [9] Credi,A. *Angew. Chem. , Int. Ed.* 2007, 46(29), 5472-5475.
- [10] Debreczeny,M. P.; Svec,W. A.;Wasielewski,M. R. *Science*. 1996, 274(5287), 584-587.
- [11] Irie,M. *Chem. Rev.* 2000, 100(5), 1685-1716.
- [12] Bissell,R. A.; Cordova,E.; Kaifer,A. E.;Stoddart,J. F. *Nature*. 1994, 369(6476), 133-137.
- [13] Badjic,J. D.; Balzani,V.; Credi,A.; Silvi,S.;Stoddart,J. F. *Science*. 2004, 303(5665), 1845-1849.
- [14] Callan,J. F.; de Silva,A. P.;McClenaghan,N. D. *Chem. Commun.* 2004, (18), 2048-2049.
- [15] de Silva,A. P.; Gunaratne,H. Q. N.;McCoy,C. P. *Chem. Commun.* 1996, (21), 2399-2400.
- [16] Cao,Y.; Zheng,Q.; Chen,C.;Huang,Z. *Tetrahedron Lett.* 2003, 44(25), 4751-4755.
- [17] de Silva,A. P.; Gunaratne,H. Q. N.;McCoy,C. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119(33), 7891-7892.
- [18] de Silva,S. A.; Amorelli,B.; Isidor,D. C.; Loo,K. C.; Crooker,K. E.;Pena,Y. E. *Chem. Commun.* 2002, (13), 1360-1361.
- [19] Soukup,G. A.; Breaker,R. R. *Trends Biotechnol.* 1999, 17(12), 469-476.

- [20] Uchiyama,S.; Kawai,N.; Prasanna de Silva,A.;Iwai,K. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126(10), 3032-3033.
- [21] Langer,R.; Tirrell,D. A. *Nature.* 2004, 428(6982), 487-492.
- [22] Callan,J. F.; de Silva,A. P.;Magri,D. C. *Tetrahedron.* 2005, 61(36), 8551-8588.
- [23] Yoshida,T.; Arishima,K.; Ebisawa,F.; Hoshino,M.; Sukegawa,K.; Ishikawa,A.; Kobayashi,T.; Hanazawa,M.;Horikawa,Y. *J. Photochem. Photobiol. , A.* 1996, 95(3), 265-270.
- [24] Gutierrez,R.; Grossmann,F.;Schmidt,R. *Chemphyschem.* 2003, 4(11), 1252-1256.
- [25] Sato,M.; Kinoshita,T.; Takizawa,A.;Tsujiya,Y. *Macromolecules.* 1988, 21(6), 1612-1616.
- [26] Lewis,F. D.; Bedell,A. M.; Dykstra,R. E.; Elbert,J. E.; Gould,I. R.;Farid,S. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112(22), 8055-8064.
- [27] A. W. Czarnik, *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition.* ACS Books, Washington, 1993, pp. 235.
- [28] de Silva,A. P.; Gunaratne,H. Q. N.; Gunnlaugsson,T.; Huxley,A. J. M.; McCoy,C. P.; Rademacher,J. T.;Rice,T. E. *Chem. Rev.* 1997, 97(5), 1515-1566.
- [29] Basabe-Desmonts,L.; Reinhoudt,D. N.;Crego-Calama,M. *Chem. Soc. Rev.* 2007, 36(6), 993-1017.
- [30] Valeur,B.; Leray,I. *Coord. Chem. Rev.* 2000, 2053-40.
- [31] Beer,P. D.; Gale,P. A. *Angew. Chem. , Int. Ed.* 2001, 40(3), 486-516.
- [32] Martinez-Manez,R.; Sancenon,F. *Chem. Rev.* 2003, 103(11), 4419-4476.
- [33] Fabbrizzi,L.; Licchelli,M.;Taglietti,A. *Dalton Trans.* 2003, (18), 3471-3479.
- [34] Gokel,G. W.; Leevy,W. M.;Weber,M. E. *Chem. Rev.* 2004, 104(5), 2723-2750.
- [35] Bell,T. W.; Hext,N. M. *Chem. Soc. Rev.* 2004, 33(9), 589-598.
- [36] Jelinek,R.; Kolusheva,S. *Chem. Rev.* 2004, 104(12), 5987-6015.
- [37] Raymo,F. M.; Tomasulo,M. *J. Phys. Chem. A.* 2005, 109(33), 7343-7352.
- [38] Martinez-Otero,A.; Busque,F.; Hernando,J.;Ruiz-Molina,D. *Nanoscale.* 2010, 2(9), 1781-1788.

- [39] Martínez-Otero,A.; González-Monje,P.; MasPOCH,D.; Hernando,J.;Ruiz-Molina,D. *Chem. Commun.* 2011, 47(24), 6864-6866.
- [40] Zanker,V.; Peter,W. *Chem. Ber.* 1958, 91572-580.
- [41] Martin,M. M.; Lindqvist,L. *J. Lumin.* 1975, 10(6), 381-390.
- [42] Sjöback,R.; Nygren,J.;Kubista,M. *Spectrochim. Acta, Part A.* 1995, 51A(6), L7-L21.
- [43] Margulies,D.; Melman,G.;Shanzer,A. *Nat. Mater.* 2005, 4(10), 768-771.
- [44] Fukaminato,T.; Doi,T.; Tamaoki,N.; Okuno,K.; Ishibashi,Y.; Miyasaka,H.;Irie,M. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133(13), 4984-4990.
- [45] A. Ortiz, B. Insuasty, B. M. Illescas, N. Martín León, *Transferencia electrónica y nanocables moleculares orgánicos*, 2008, pp. 270-275.
- [46] Guirado,G.; Coudret,C.; Hliwa,M.;Launay,J. P. *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109(37), 17445-17459.
- [47] Liu,L.; Nakatani,K.;Ishow,E. *New J. Chem.* 2009, 33(6), 1402-1408.
- [48] Dierking,I.; San,S. E. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87(23), 233507/1-233507/3.
- [49] Raymo,F. M.; Tomasulo,M. *Chem. Eur. J.* 2006, 12(12), 3186-3193.
- [50] Fukaminato,T.; Sasaki,T.; Kawai,T.; Tamai,N.;Irie,M. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126(45), 14843-14849.
- [51] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular switches*, Wiley Online Library, 2001.
- [52] Goldhaber-Gordon,D.; Montemerlo,M. S.; Love,J. C.; Opiteck,G. J.;Ellenbogen,J. C. *Proc. IEEE.* 1997, 85(4), 521-540.
- [53] Feiner,L. *Nat. Nanotechnol.* 2006, 1(2), 91-92.
- [54] Cisnetti,F.; Ballardini,R.; Credi,A.; Gandolfi,M. T.; Masiero,S.; Negri,F.; Pieraccini,S.;Spada,G. P. *Chem. Eur. J.* 2004, 10(8), 2011-2021.
- [55] Takeshita,M.; Inoue,M.; Hisasue,H.; Maekawa,S.;Nakamura,T. *J. Phys. Org. Chem.* 2007, 20(11), 830-837.
- [56] T. W. Graham-Solomons, *Química orgánica*, Limusa, México, 2000.
- [57] Woodward,R. B.; Hoffmann,R. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87(2), 395-397.
- [58] Matsuda,K.; Irie,M. *Chem. Lett.* 2006, 35(11), 1204-1209.

- [59] Coudret,C.; Guirado,G.; Estrampes,N.;Coratger,R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13(47), 20946-20953.
- [60] Prasanna de Silva,A.; Dayasiri Rupasinghe,R. A. D. *J. Chem. Soc. , Chem. Commun.* 1985, (23), 1669-1670.
- [61] Schulman,S. G.; Chen,S.; Bai,F.; Leiner,M. J. P.; Weis,L.;Wolfbeis,O. S. *Anal. Chim. Acta.* 1995, 304(2), 165-170.
- [62] Daffy,L. M.; De Silva,A. P.; Gunaratne,H. Q. N.; Huber,C.; Lynch,P. L. M.; Werner,T.;Wolfbeis,O. S. *Chem. Eur. J.* 1998, 4(9), 1810-1815.
- [63] Nishimura,G.; Shiraishi,Y.;Hirai,T. *Chem. Commun.* 2005, (42), 5313-5315.
- [64] Vasylevska,A. S.; Karasyov,A. A.; Borisov,S. M.;Krause,C. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, 387(6), 2131-2141.
- [65] Prasanna de Silva,A.; De Silva,S. S. K.; Goonesekera,N. C. W.; Gunaratne,H. Q. N.; Lynch,P. L. M.; Nesbitt,K. R.; Patuwathavithana,S. T.;Ramyalal,N. L. D. S. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129(11), 3050-3051.
- [66] Tang,B.; Liu,X.; Xu,K.; Huang,H.; Yang,G.;An,L. *Chem. Commun.* 2007, (36), 3726-3728.
- [67] de Silva,A. P.; Uchiyama,S. *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2(7), 399-410.
- [68] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrochromism and electrochromic devices*, Cambridge Univ Pr, 2007.
- [69] Photochromism,M. *Elsevier: New York.* 1990, 1994.
- [70] Guiriec,P.; Hapiot,P.; Moiroux,J.; Neudeck,A.; Pinson,J.;Tavani,C. *J. Phys. Chem. A.* 1999, 103(28), 5490-5500.
- [71] A. Lariño, Universitat Autònoma de Barcelona, (Cerdanyola del Vallés), 2008.
- [72] Mativetsky,J. M.; Pace,G.; Elbing,M.; Rampi,M. A.; Mayor,M.;Samori,P. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130(29), 9192-9193.
- [73] Gorodetsky,B.; Samachetty,H. D.; Donkers,R. L.; Workentin,M. S.;Branda,N. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, 43(21), 2812-2815.
- [74] Zhi,J. F.; Baba,R.; Hashimoto,K.;Fujishima,A. *Chem. Lett.* 1994, 23(8), 1521-1524.
- [75] van Delden,R. A.; Hurenkamp,J. H.;Feringa,B. L. *Chem. Eur. J.* 2003, 9(12), 2845-2853.

- [76] Coulston, R. J.; Onagi, H.; Lincoln, S. F.; Easton, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128(46), 14750-14751.
- [77] Deans, R.; Niemz, A.; Breinlinger, E. C.; Rotello, V. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119(44), 10863-10864.
- [78] Andreasson, J.; Pischel, U. *Chem. Soc. Rev.* 2010, 39(1), 174-188.
- [79] Andreasson, J.; Straight, S. D.; Bandyopadhyay, S.; Mitchell, R. H.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46(6), 958-961.
- [80] Chung, J. W.; Yoon, S.; Lim, S.; An, B.; Park, S. Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48(38), 7030-7034, S7030/1-S7030/5.
- [81] Remon, P.; Hammarson, M.; Li, S.; Kahnt, A.; Pischel, U.; Andreasson, J. *Chem. Eur. J.* 2011, 17(23), 6492-6500, S6492/1-S6492/20.
- [82] Liu, Z. F.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. *Nature.* 1990, 347(6294), 658-660.
- [83] Itkis, M. E.; Chi, X.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C. *Science.* 2002, 296(5572), 1443-1445.
- [84] Ma, Y.; Wen, Y.; Song, Y. *J. Mater. Chem.* 2011, 21(11), 3522-3533.
- [85] Gobbi, L.; Seiler, P.; Diederich, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* 1999, 38(5), 674-678.
- [86] Hennrich, G.; Sonnenschein, H.; Resch-Genger, U. *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121(21), 5073-5074.
- [87] Rurack, K.; Kollmannsberger, M.; Daub, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2001, 40(2), 385-387.
- [88] Roehr, H.; Trieflinger, C.; Rurack, K.; Daub, J. *Chem. Eur. J.* 2006, 12(3), 689-700.
- [89] Al-Kaysi, R. O.; Bourdelande, J. L.; Gallardo, I.; Guirado, G.; Hernando, J. *Chem. Eur. J.* 2007, 13(25), 7066-7074.
- [90] Suzuki, T.; Ishigaki, Y.; Iwai, T.; Kawai, H.; Fujiwara, K.; Ikeda, H.; Kano, Y.; Mizuno, K. *Chem. Eur. J.* 2009, 15(37), 9434-9441, S9434/1-S9434/20.
- [91] Tsivgoulis, G. M.; Lehn, J. M. *Adv. Mater. Weinheim.* 1997, 9(8), 627-630.
- [92] Fox, M. A.; Hurst, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106(24), 7626-7627.
- [93] Harada, J.; Nakajima, R.; Ogawa, K. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130(22), 7085-7091.
- [94] Mitchell, R. H.; Brkic, Z.; Sauro, V. A.; Berg, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125(25), 7581-7585.

[95] Gallardo,I.; Guirado,G.; Prats,G.;Takeshita,M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2009, 11(10), 1502-1507.

[96] Tsujioka,T.; Irie,M. *J. Photochem. Photobiol. , C.* 2010, 11(1), 1-14.

[97] Leautic,A.; Anxolabehere-Mallart,E.; Maurel,F.; Midelton,S.; Guillot,R.; Metivier,R.; Nakatani,K.;Yu,P. *Chem. Eur. J.* 2011, 17(7), 2246-2255, S2246/1-S2246/2.

[98] Liu,S.; Moehwald,H.; Volkmer,D.;Kurth,D. G. *Langmuir.* 2006, 22(5), 1949-1951.

[99] Sánchez,R. S.; Gras-Charles,R.; Bourdelande,J. L.; Guirado,G.;Hernando,J. *J. Phys. Chem. C.* 2012, 116(12), 7164-7172.

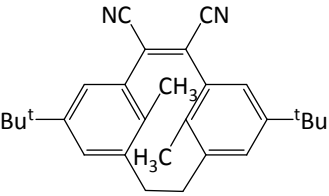
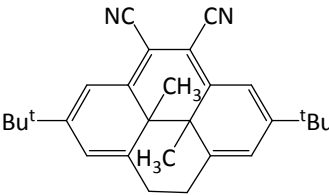
CAPÍTULO II

OBJETIVOS

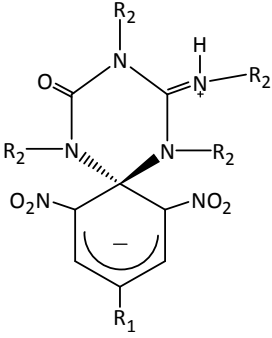
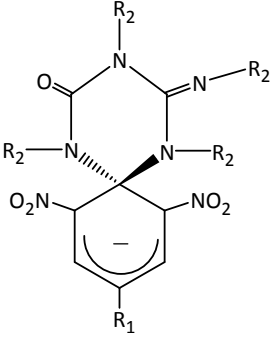
II. OBJETIVOS

Los objetivos que persigue esta tesis doctoral son:

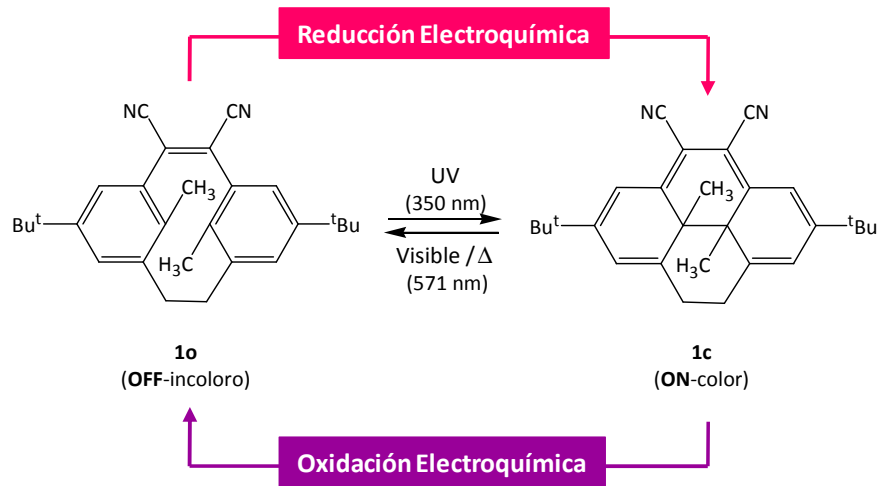
- ✓ El diseño y la síntesis de nuevos interruptores moleculares basados en las familias de compuestos que se detallan a continuación:
 - [2.2]metaciclofan-1-enos

	COMPUESTO ESTUDIADO	1o	1c
[2.2]metaciclofan-1-enos	5,13-di- <i>tert</i> -butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofan-1-eno	 <p>(OFF-incoloro)</p>	 <p>(ON-color)</p>

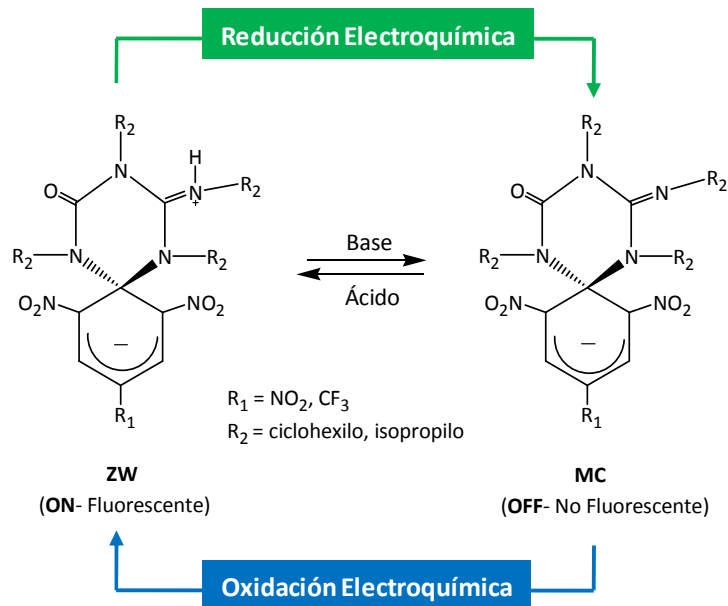
- Complejos espirocíclicos de Meisenheimer

	COMPUESTOS ESTUDIADOS	ZW	MC
Complejos espirocíclicos de Meisenheimer	<p>$R_1=NO_2$, R_2=ciclohexilo (ZW3-MC4)</p> <p>$R_1=CF_3$, R_2=isopropilo (ZW5-MC6)</p> <p>$R_1=CF_3$, R_2=ciclohexilo (ZW7-MC8)</p>	 <p>(ON- Fluorescente)</p>	 <p>(OFF- No Fluorescente)</p>

- ✓ Caracterización estructural, óptica y electroquímica de cada uno de los estados que forman estos nuevos interruptores moleculares.
- ✓ Determinación de los mecanismos de interconversión entre los estados ON-OFF de cada una de las familias de interruptores moleculares anteriormente mostradas (Esquemas II.1 y II.2).



Esquema II.1. Isomerización foto y electroquímica química del sistema **1o-1c**.



Esquema II.2. Interconversión ácido-base y electroquímica de los sistemas **ZW-MC**.

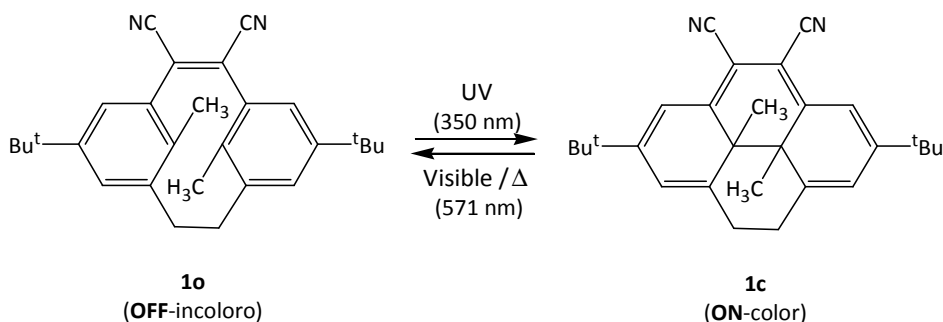
- ✓ Estudios de resistencia a la fatiga para la posible aplicación de estos nuevos interruptores moleculares en la miniaturización de dispositivos optoelectrónicos.

CAPÍTULO III

INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN METACICLOFANOS

III. INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN METACICLOFANOS

En el presente capítulo se describe la caracterización foto- electroquímica de una familia de interruptores moleculares fotocromicos, los metaciclofanos (Esquema III.1), basados en la interconversión entre la forma abierta del 5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofano-1-eno (**1o**, estado **OFF**) y su correspondiente forma cerrada (**1c**, estado **ON**).

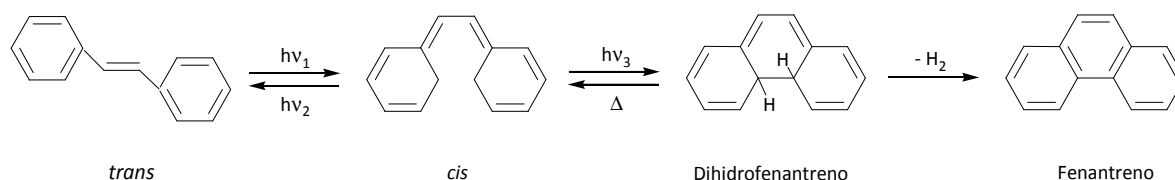


Esquema III.1. Isomerización fotoquímica del sistema MCP-THP.

III.1. INTRODUCCIÓN

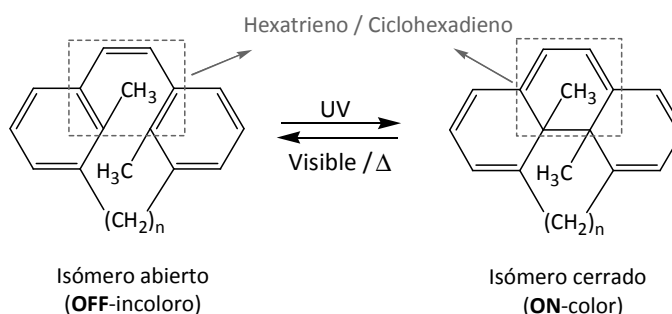
El nombre metaciclofano hace referencia a un grupo de compuestos que pertenecen a la familia de los estilbenos. El derivado de estilbeno más simple está constituido por un $\text{C}=\text{C}$ en conjugación con dos anillos fenilo como sustituyentes.^[1] El estilbeno es muy conocido, desde el punto de vista fotoquímico, por experimentar reacciones de isomerización reversible *trans-cis* fotoinducidas, análogamente al azobenceno; sin embargo, en este caso, la estabilidad térmica del isómero *cis* es significativamente mayor (Esquema III.2). Además, es conocido que el estilbeno puede evolucionar mediante reacciones de fotociclación dando lugar a dihidrofenantreno, el cual retorna al *cis*-estilbeno en la oscuridad y en soluciones desoxigenadas. Sin embargo, en presencia de aire, el dihidrofenantreno se convierte irreversiblemente en fenantreno por reacción con oxígeno y la pérdida de hidrógeno.^[1, 2] Cuando las posiciones 2- y 6- de los anillos fenilo son sustituidas por grupos metilo, la reacción de eliminación no se produce y el compuesto experimenta una reacción de fotociclación reversible. Esta reacción de fotociclación puede ser totalmente reversible si se unen los anillos fenilo

mediante un puente alquilo evitándose así el retorno del *cis* al *trans*-estilbena. Estos nuevos compuestos reciben el nombre de metaciclofanos (MCPs).



Esquema III.2. Reactividad fotoinducida del estilbena.

Los MCPs son una conocida familia de interruptores moleculares fotocromicos (Esquema III.3),^[3, 4] donde la irradiación de la forma abierta (incolora, **OFF**) genera la forma cerrada, que presenta intensa coloración (**ON**). El proceso inverso para la obtención de la forma termodinámicamente más estable, la forma abierta, se puede realizar tanto a partir de un estímulo externo tanto térmico como fotoquímico.^[3]



Esquema III.3. Isomerización termo-fotoquímica de los [2,n]metaciclofanos.

Se encuentra descrito que los [m,n]metaciclofanos (donde m y n corresponden al número de C del puente superior e inferior, respectivamente) tienen gran impedimento estérico entre los dos anillos aromáticos y los sustituyentes interiores y/o la repulsión electrostática de los anillos bencénicos.^[5] Dadas estas repulsiones, se ha observado que la estabilización aromática, por tanto, de los MCPs se hace más pequeña cuando el tamaño del anillo del MCP disminuye. Cuando este sistema se aplica a procesos fotocromicos, los [2,n]metaciclofan-1-enos que se componen de dos anillos aromáticos, un puente eteno y un puente alquilo (n) (Esquema III.3),^[3, 4, 6-10] hacen posible controlar la estabilidad térmica de los fotoisómeros por el cambio de la longitud del puente alquilo (n).^[5] Así los [2.4]metaciclofan-1-enos muestran un retorno (o decoloración) mucho más

rápido que los [2.3]metaciclofan-1-enos y estos, a su vez, más rápido que los [2.2]metaciclofan-1-enos (Tabla III.1). La velocidad de decoloración de los [2.2]metaciclofan-1-enos es más lenta debido al impedimento estérico de la parte hexatriénica de la molécula en el isómero abierto (Esquema III.2).^[11]

[2.n]metaciclofan-1-eno	$\tau_{1/2}$ (a 0°C)
[2.2]	53 días
[2.3]	25 min
[2.4]	Demasiado rápido para estimarse

Tabla III.1. Estabilidad térmica de distintos [2,n]metaciclofan-1-enos.

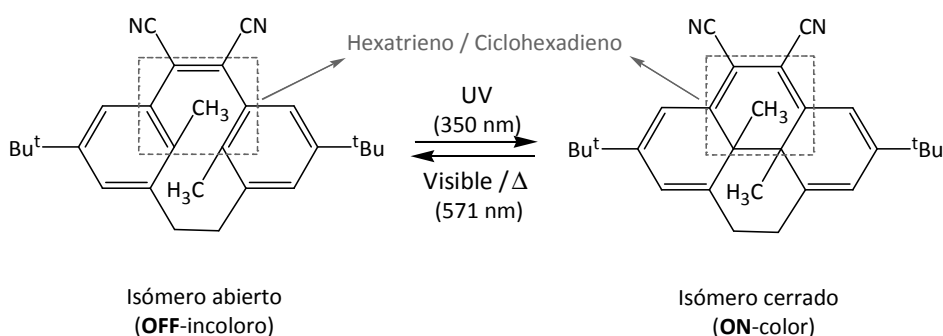
En contraste con su bien establecida fotoactividad, las propiedades electroinducidas de estos derivados de estilbena no han sido estudiadas. Sólo Todres ha informado de un ejemplo de un compuesto estilbénico que isomeriza bajo reducción electroquímica.^[12] Este comportamiento, se ha investigado recientemente en nuestro grupo,^[13] permitiría la preparación de interruptores moleculares fluorescentes controlados electroquímicamente.

Pero los problemas asociados a los sistemas fotosensibles, relacionados con las propiedades de la resistencia a la fatiga, conversiones bajas, difícil miniaturización así como el uso de técnicas de lectura no destructiva, hacen interesante el estudio de la conversión de estos sistemas mediante el uso de otro tipo de estímulos.

A pesar de que se encuentra descrito en la bibliografía que los [2.2]metaciclofan-1-enos pueden interconvertirse bien de manera térmica^[14] o fotoquímica^[15] sobre la base del mismo esqueleto electroactivo que otros muchos sistemas aun más populares, tales como los diariletilenos (DTE) o los dihidropirenos (DHCP), su comportamiento electrocrómico no ha sido apenas estudiado.^[16] Así, en el presente capítulo se decide, por tanto, aplicar un enfoque distinto y más prometedor al sistema basado en la activación del movimiento electrónico, por medio de técnicas electroquímicas con el fin de lograr la isomerización reversible del sistema. Es decir, promover reacciones de cierre (ciclación) así como la apertura (cicloversión) del anillo de forma bidireccional mediante procesos electroquímicos. Por este motivo se inicia el estudio con el derivado

5,13-di-*tert*-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofano-1-eno (**1o**) dada su mayor estabilidad térmica (Esquema III.4).

En la bibliografía se describe el comportamiento fotocromático del isómero abierto (**1o**), que no presenta absorción en la región del visible ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$, **OFF**) mientras el isómero cerrado, el 2,7-di-*tert*-butil-10b,10c-dimetil-9,10,10b,10c-tetrahidro-4,5-dicianopireno (**1c**), correspondiente a la familia de los tetrahipropirenos (THP), muestra una mayor absorción en esta región ($\lambda_{\text{max}} = 571 \text{ nm}$, **ON**) (Esquema III.4).^[3]



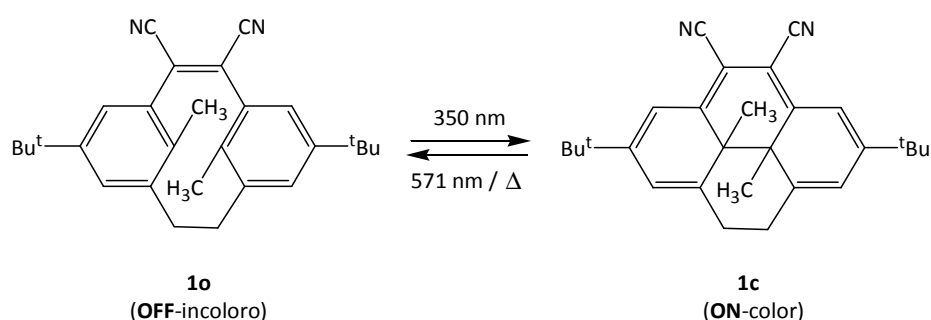
Esquema III.4. Isomerización fotoquímica del sistema MCP-THP.

El objetivo de este estudio es establecer las propiedades electrocrómicas, del sistema anteriormente mostrado, así como explorar el tipo de reactividad (térmica, fotoquímica u otras) a partir de procesos de oxidación/reducción electroquímica. La presencia, en este caso, de los dos grupos terminales *tert*-butilo (grupos electrón-dadores) en el isómero abierto, **1o** (estado **OFF**), podrían facilitar el cierre del anillo a partir de procesos de oxidación electroquímica, mientras que la presencia de los grupos ciano (grupos electrón-atrayentes) podrían inducir la apertura del anillo a partir de procesos de reducción electroquímica del isómero cerrado, **1c** (estado **ON**, *ver introducción*).

III.2. SISTEMA FOTOCRÓMICO **1o**- **1c**

III.2.1. ISOMERIZACIÓN FOTOQUÍMICA DEL SISTEMA **1o**-**1c**

El proceso de isomerización abierto-cerrado fotoinducido de el MCP objeto de estudio se llevó a cabo utilizando las condiciones experimentales que se muestran el Esquema III.5 (*ver parte experimental*). En particular, una disolución de **1o** en ACN fue irradiada a 350 nm y el correspondiente isómero cerrado (**1c**) fue separado por capa prima preparativa. Los espectros de de absobancia UV-Vis medidos en acetonitrilo (ACN) para **1o** y **1c** se muestran en la Figura III.1.



Esquema III.5. Estudio de la fotoisomerización de **1o** en ACN.

III.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA **1o**-**1c**

III.2.2.1 Propiedades ópticas de **1o**-**1c**

Los isómeros abiertos de los MCPs normalmente presentan bandas de absorción en la región UV del espectro, las cuales hacen que sus disoluciones sean transparentes o presenten coloración pálida. Por otro lado, los isómeros cerrados normalmente absorben en el espectro visible, siendo por tanto sus disoluciones coloreadas. En este caso, mientras **1o** muestra una banda de absorción a longitud de onda (λ_{max}) de 350 nm, **1c** muestra una nueva banda a $\lambda_{\text{max}} = 347$ nm y una banda de absorción ancha que cubre casi todo el rango del visible centrada a $\lambda_{\text{max}} = 571$ nm (Figura III.1).^[3]

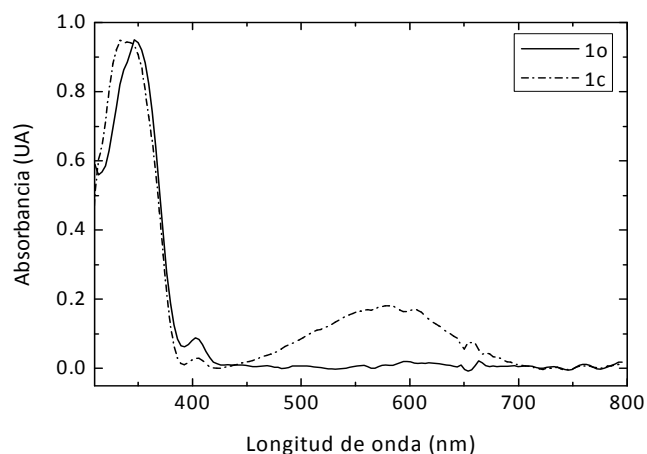


Figura III.1. Espectros de absorción de **1o** y **1c** en ACN.

III.2.2.2 Caracterización electroquímica de **1o-1c**

La caracterización electroquímica del sistema **1o-1c** se ha dividido en dos partes; por un lado, se ha descrito el comportamiento anódico, en el que se hace referencia a la oxidación electroquímica de cada uno de los estados del sistema, y por otro, el comportamiento catódico, que informa de la reducción electroquímica de estos.

III.2.2.2.1 COMPORTAMIENTO ANÓDICO

III.2.2.2.1.1 Voltametría cíclica de **1c**

Los voltagramas registrados a distintas velocidades de barrido de una disolución de **1c** en acetonitrilo (ACN) que contiene TBABF₄ 0.1 M, como electrolito de fondo, y a una temperatura de 0°C se muestran en la Figura III.2. A bajas velocidades de barrido (Figura III.2a) se observan dos ondas de oxidación, a 1.02 y 1.16 V (vs.SCE), irreversible y reversible respectivamente, mientras a velocidades de barrido superiores a 20 V/s (Figura III.2b), sólo se observa una única onda a 1.10V (vs. SCE), reversible.

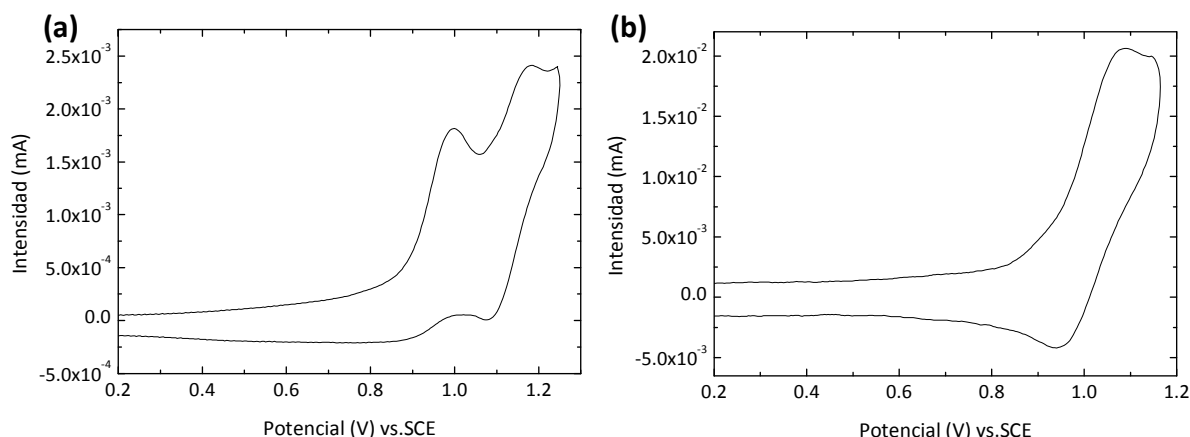


Figura III.2. Voltametría cíclica de una disolución de **1c** + TBABF₄ 0.1M en ACN, a una temperatura de 0°C y utilizando un electrodo de carbono vítreo de diámetro 0.45 mm, como electrodo de trabajo. **(a)** Disolución de **1c** 0.5 mM, velocidad de barrido de 0.5 V/s y barrido de potencial 0.2/1.24/0.2 V (vs. SCE); **(b)** Disolución de **1c** 2.1 mM, velocidad de barrido de 20 V/s y barrido de potencial de 0.2/1.18/0.2 V (vs. SCE).

Los parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos a distintas velocidades de barrido (de 0.3 a 1 V/s) para las dos ondas de oxidación observadas (Figura III.2a) se recogen en la Tabla III.2. A partir de estos, se puede determinar que la primera onda a 1.02 V (vs. SCE) es bielectrónica (por comparación con la sustancia patrón (*ver parte experimental*)) y químicamente irreversible (no se observa la onda de reducción de vuelta en el barrido catódico) y la segunda onda a 1.16 V (vs. SCE) es monoelectrónica y reversible, con un potencial estándar de 1.12 V (vs. SCE).

Tabla III.2. Parámetros termodinámicos y cinéticos característicos de la primera y segunda transferencia electrónica de una disolución de **1c** 0.5 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a una temperatura de 0°C, utilizando un electrodo de carbono vítreo ($d = 0.45$ mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

$v(\text{V}/\text{s})$	PRIMERA ONDA				SEGUNDA ONDA				
	$E_{p_{a1}}(\text{V})$	$\Delta E_{p_1}(\text{mV})$	$I_{p_{a1}}(\mu\text{A})$	$I_{p_{a1}}/c\cdot(v)^{1/2}$	$E_{p_{a2}}(\text{V})$	$E_{p_{c2}}(\text{V})$	$E_2^0(\text{V})$	$I_{p_{a2}}(\mu\text{A})$	$I_{p_{a2}}/c\cdot(v)^{1/2}$
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 velocidades superiores a 20 V/s (Figura III.2b), cuando la primera onda resulta reversible, no se observa la segunda onda de oxidación centrada a 1.12 V (vs. SCE), por lo que se puede deducir que esta segunda onda está relacionada con la oxidación del producto formado en la primera transferencia electrónica. El estudio realizado por voltametría cíclica a esas condiciones permite calcular el valor del potencial estándar ($E^0 = 1.00$ V (vs. SCE)) y confirma la existencia de una reacción química asociada a la primera transferencia electrónica. Dado que los parámetros termodinámicos correspondientes a esta onda de oxidación no varían al cambiar la concentración de la disolución, se puede afirmar que la reacción química asociada a dicha transferencia electrónica es de primer orden ($\partial E_{pa1}/\partial \log c = 0$). Utilizando la Ecuación III.1 (*ver anexo*), se ha determinado que el valor de la constante cinética de esta reacción química asociada es $1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$.

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

Además, se ha encontrado que la pendiente de la gráfica E_{pa} vs $\log v$ para la primera onda de oxidación bielectrónica, 33 mV (Figura III.3), es muy parecida al valor teórico, 30 mV (*ver anexo*), esto sugiere un mecanismo de tipo ECE. Este mecanismo supone una primera etapa de transferencia electrónica rápida (E) seguida de una reacción química acoplada a esta transferencia electrónica (C), y una segunda transferencia electrónica (E).

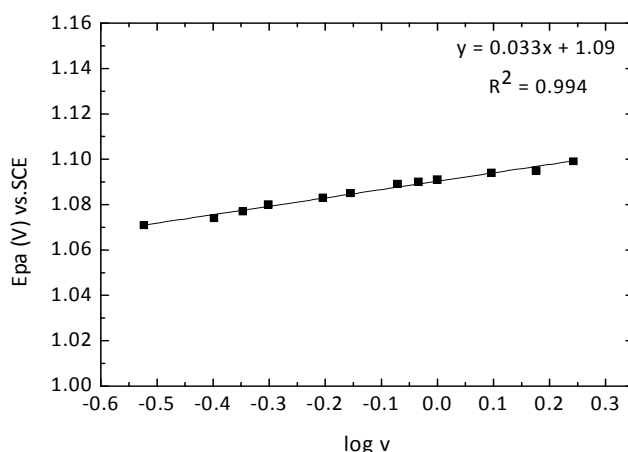
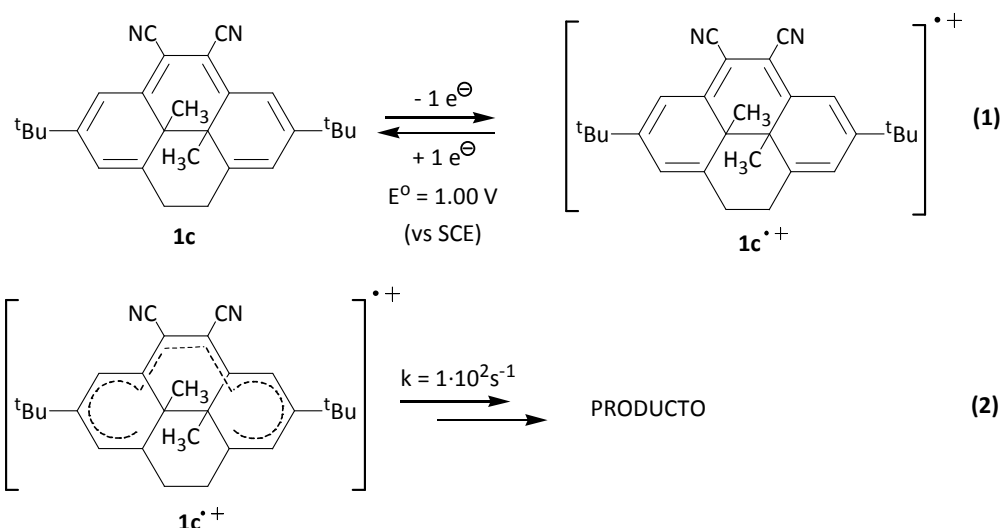
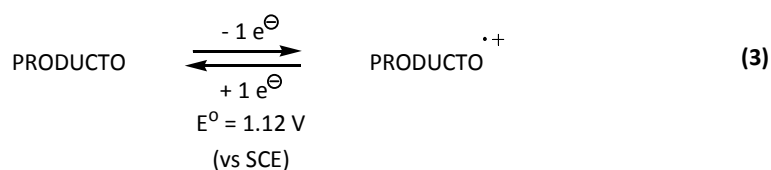


Figura III.3. Representación gráfica de E_{pa} vs. $\log v$ para **1c**.

En conclusión, se ha determinado que cuando la primera onda de oxidación, a altas velocidades de barrido, se vuelve reversible también se vuelve monoelectrónica, indicando la estabilidad del catión radical de **1c** (**1c^{•+}**) en el tiempo de voltametría cíclica. Por tanto, en una primera etapa se forma **1c^{•+}** (Reacción 1) que posteriormente evoluciona, mediante una reacción química de primer orden, hacia un nuevo producto (Reacción 2).



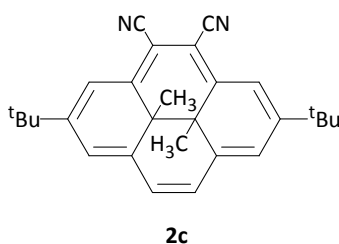
Este producto debe ser el responsable de la segunda onda de oxidación, que tal y como se ha comentado anteriormente es monoelectrónica y reversible, con $E^0 = 1.12 \text{ V}$ (vs. SCE), por lo que puede escribirse la reacción de generación del correspondiente catión radical (Reacción 3, Figura III.2a).



III.2.2.2.1.2 Electrólisis de **1c**

Para determinar la naturaleza del producto formado por oxidación electroquímica de **1c**, se realizó una electrólisis de una disolución de este compuesto a un potencial controlado de 1.00 V (vs. SCE). Después de pasar 2 Faraday (F) de carga se observó la formación de un único producto de manera cuantitativa. Este producto fue aislado y caracterizado mediante medidas de espectrometría de masas de alta resolución (ESI-

QTOF) y resonancia magnética de protón (RMN ^1H) como 2,7-di-*tert*-10b,10c-dimetil-10b,10c-dihidro-4,5-dicianopireno, **2c**, (*ver parte experimental*).



Se realizó también la caracterización tanto óptica como electroquímica de este nuevo compuesto **2c**. El espectro de absorbancia UV-Vis muestra varias bandas de absorción características a $\lambda_{\text{max}} = 362, 403, 500$ y 655 nm. Es necesario remarcar que **2c** presenta fluorescencia, la cual se observa para excitaciones a 470 nm con una emisión a 660 nm (Figura III.4a).^[17] La presencia del grupo ciano en los derivados de dihidropireno aumentan las propiedades fluorescentes de este tipo de sistemas.

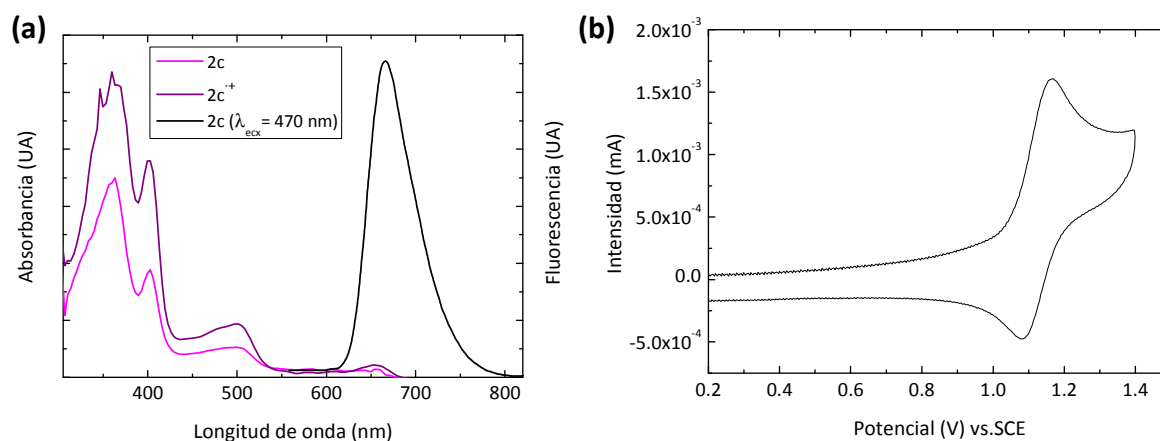


Figura III.4. (a) Espectro de absorbancia y fluorescencia de una disolución de **2c** en ACN; (b) Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **2c** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, utilizando un electrodo de carbono vítreo de diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo, a temperatura 23°C .

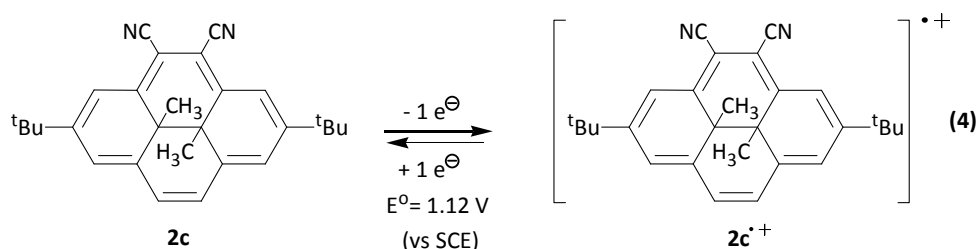
El estudio por voltametría cíclica de una disolución de **2c** 1.0 mM que contiene TBABF₄ 0.1 M en ACN a una velocidad de barrido de 0.5 V/s (Figura III.4b) muestra, una onda de oxidación reversible a 1.16 V (vs. SCE). Los valores termodinámicos y cinéticos correspondientes a esta onda de oxidación medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.3 a 1.0 V/s) se recogen en la Tabla III.3. Este estudio permite determinar que la

onda de oxidación a 1.16 V (vs. SCE) es monoeléctrica y químicamente reversible, con un valor de potencial estándar de 1.12 V (vs. SCE).

Tabla III.3. Parámetros termodinámicos y cinéticos característicos de la transferencia electrónica de una disolución de **2c** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura 23^oC, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

v(V/s)	E _p (V)	E _p (V)	E ^o (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

El hecho de que esta onda de oxidación sea reversible en el rango de velocidades estudiado, indica la estabilidad del catión radical de **2c** formado en este proceso de oxidación (**2c**^{•+}) en la escala de tiempos de la voltametría (Reacción 4).



III.2.2.2.1.3. Espectroelectroquímica de **1c**

Dado que el compuesto **1c** presenta absorbancia en el visible (coloración azul), con bandas características a $\lambda_{\text{max}} = 347$ y 571 nm y coeficientes de extinción molar (ϵ) de $18.3 \cdot 10^3$ y $3.5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (en ACN) respectivamente (ver apartado III.2.2.1),^[3] se realizaron experimentos utilizando la técnica de espectroelectroquímica (*ver parte experimental*), en los que se monitoriza el espectro de absorbancia UV-Vis de disoluciones sometidas a procesos de electrólisis para **1c**. La utilización de esta técnica permite conocer y caracterizar las propiedades ópticas del reactivo, intermedios y productos de reacción generados en la superficie del electrodo. La Figura III.5 muestra la variación del espectro UV-Vis de una disolución de **1c** 1.0 mM, electrolizada a un

potencial de 1.00 V (vs. SCE) durante 100 segundos. A tiempo inicial se observa en la figura la presencia de las bandas características de **1c** a $\lambda_{\text{max}} = 347$ y 571 nm. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial fijado, la intensidad de estas bandas disminuye y aumenta la de las bandas a $\lambda_{\text{max}} = 362, 403, 500$ y 655 nm correspondientes al producto formado, **2c**.

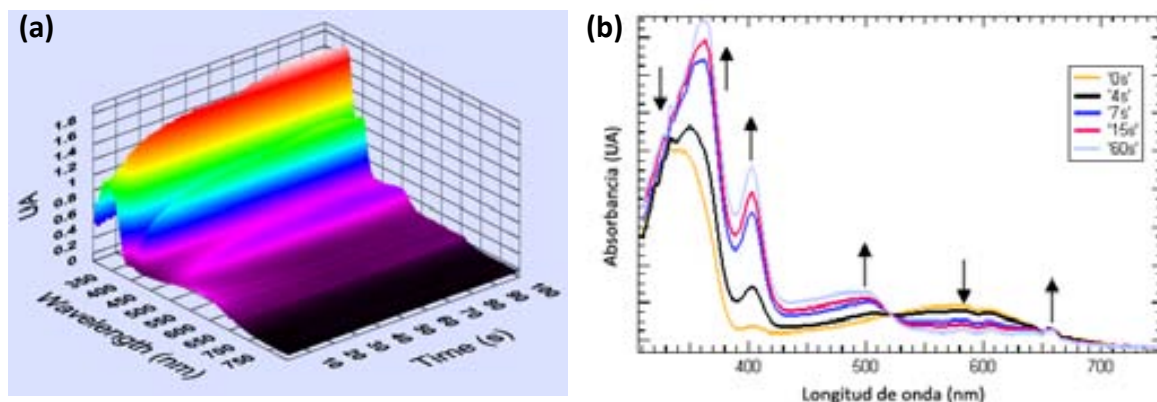
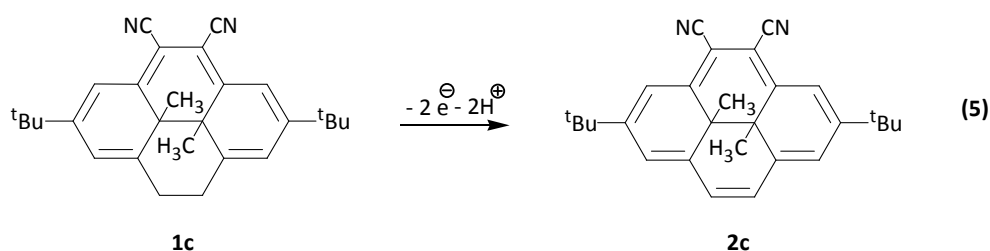


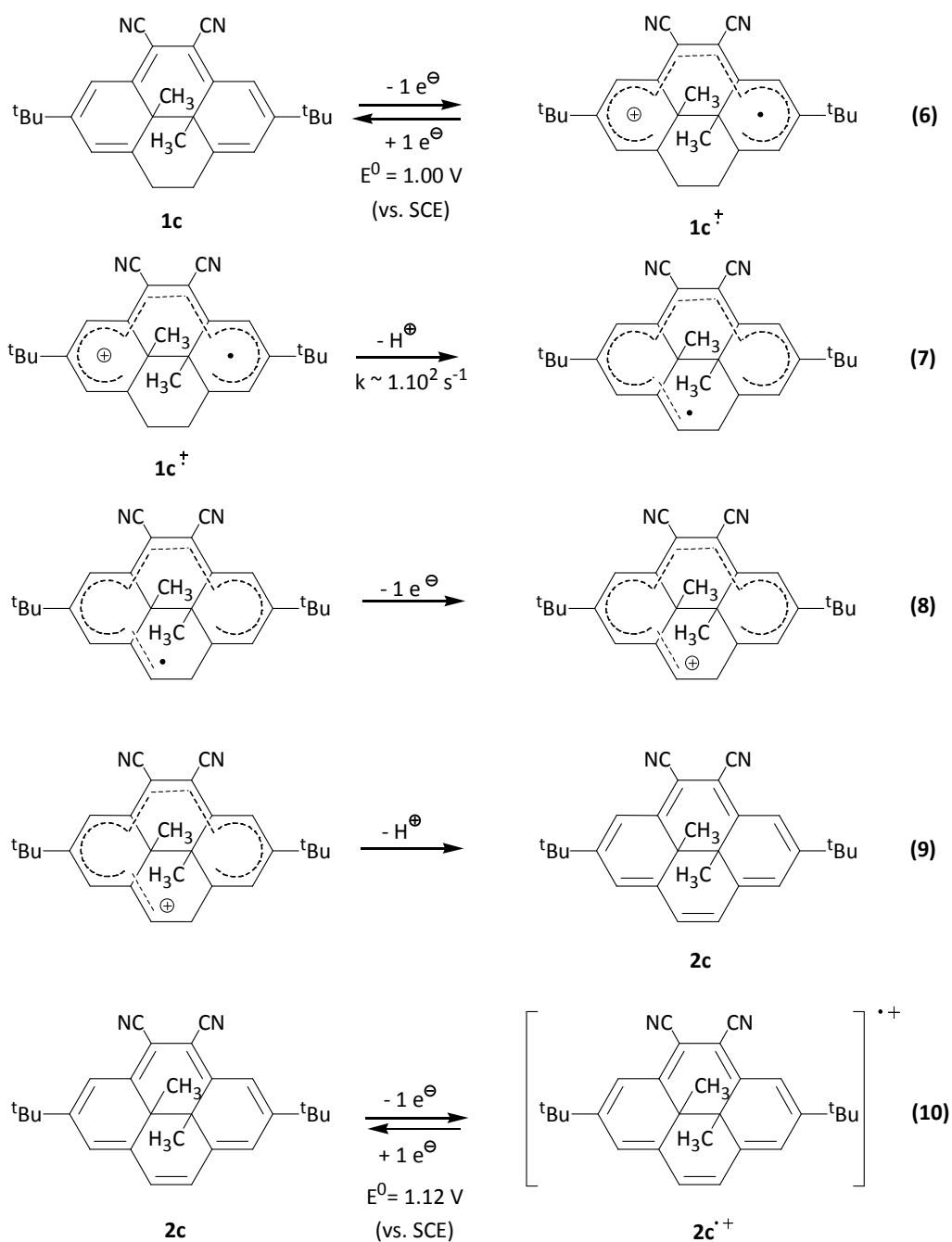
Figura III.5. Espectro UV-Visible registrado durante la electrólisis a $E_{\text{ap}} = 1.00$ V (vs. SCE) durante 100 segundos de una disolución de **1c** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M de en ACN y a una temperatura de 0°C. **(a)** Representación tridimensional; **(b)** Representación bidimensional de diferentes espectros a tiempos determinados.

Los resultados obtenidos por voltametría cíclica, electroquímica y electrólisis, confirman la formación de **2c** a partir de **1c**. La presencia de un nuevo doble enlace en las posiciones 9, 10 está de acuerdo con una reacción de oxidación global correspondiente a la pérdida de dos electrones y dos protones (Reacción 5).



Por tanto, el mecanismo propuesto para la oxidación de **1c** (Esquema III.6) empezaría con una primera transferencia electrónica donde se genera el catión radical de la forma cerrada (**1c^{•+}**) (Reacción 6), con $E^0 = 1.00$ V (vs. SCE). La segunda etapa correspondería a una reacción química de primer orden con $k \approx 1 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$ que sería la etapa determinante de la velocidad. En este punto es razonable asumir que la naturaleza de la reacción química asociada a la transferencia electrónica es la

desprotonación de $1c^+$ conduciendo a la formación de un intermedio radicalario (Reacción 7). Debido a que la primera onda es bielectrónica, este nuevo radical debe ser más fácilmente oxidable que el compuesto inicial ($1c$) y da lugar al intermedio catiónico (Reacción 8). Finalmente, este catión se desprotona para dar el compuesto $2c$ (Reacción 9) que se oxida en una segunda transferencia electrónica a potenciales más positivos de manera reversible, con $E^0 = 1.12$ V (vs. SCE), dando lugar al correspondiente catión radical ($2c^{\cdot+}$) (Reacción 10).



Esquema III.6. Propuesta mecanística para la oxidación electroquímica de $1c$.

III.2.2.2.1.4. Voltametría cíclica de **1o**

El voltagrama registrado para una disolución de **1o** 1.0 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M, muestra una única onda de oxidación a 1.41 V (vs. SCE) químicamente irreversible (Figura III.6). Esta onda se mantiene irreversible en todo el rango de velocidades estudiado (de 0.05 a 50 V/s). En la vuelta de esta onda de oxidación, en un barrido catódico, se observa una onda de reducción a 1.08 V (vs. SCE) mientras que en un segundo ciclo de oxidación aparece una nueva onda (que no se observa en el ciclo anterior) a 1.15 V (vs. SCE). Este hecho indica que esta nueva onda reversible corresponde al producto formado después de la oxidación electroquímica de **1o** a 1.41 V (vs. SCE).

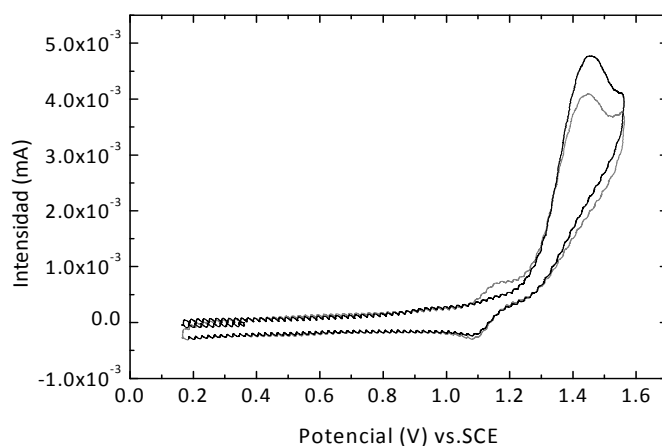


Figura III.6. Voltametría cíclica (2 ciclos) registrada a 0.5 V/s de una disolución de **1o** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura 23⁰C, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0.2/1.55/0.2 V.

Los parámetros característicos de esta onda de oxidación medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) se recogen en la Tabla III.4. Este estudio permite determinar que la onda a 1.41 V (vs. SCE) corresponde a una transferencia electrónica a tres electrones.

Tabla III.4. Parámetros característicos de la transferencia electrónica de la onda de oxidación de una disolución de **1o** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura 23^oC, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

v(V/s)	Ep _a (V)	ΔEp(mV)	Ip _a (μA)	Ip _a /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

Los parámetros termodinámicos de esta onda de oxidación no varían al cambiar la concentración de la disolución ($\partial E_{pa}/\partial \log c = 0$), este hecho es indicativo de que la reacción química acoplada a la transferencia electrónica es de primer orden.

III.2.2.2.1.5. Espectroelectroquímica de **1o**

La caracterización de **1o** se completó mediante mediadas espectroelectroquímicas (*ver parte experimental*). La Figura III.7 muestra la variación del espectro UV-Vis de una disolución de **1o** 1.0 mM ($\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ($4.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ en ACN)), electrolizada a un potencial de 1.45 V (vs. SCE) durante 140 segundos (Figura III.7a). A tiempo inicial se observa en la figura la presencia de la banda característica de **1o** a $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ (Figura III.7b). Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial fijado, la intensidad de esta banda disminuye y aumenta la de las bandas a $\lambda_{\text{max}} = 362, 403, 500$ y 655 nm. Estos nuevos valores de λ_{max} obtenidos se corresponden con los máximos de absorbancia característicos de **2c/2c⁺** (Figura III.7a).

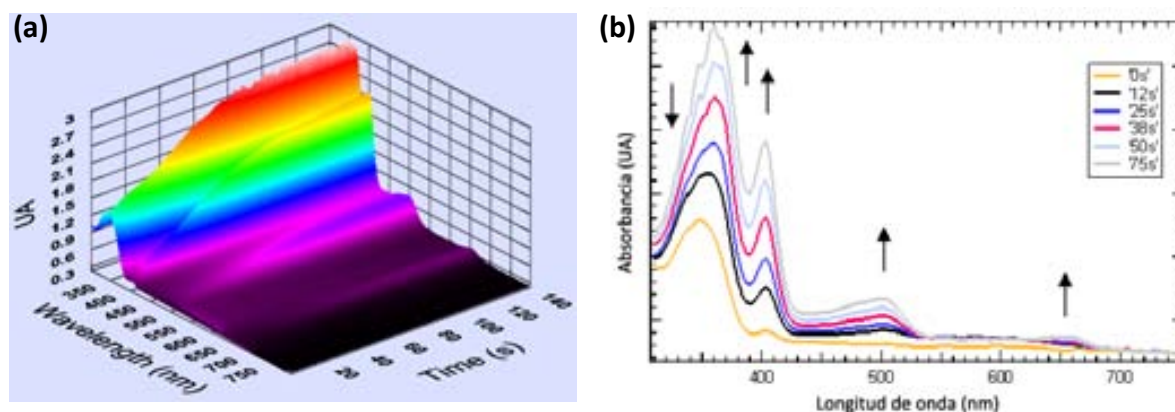
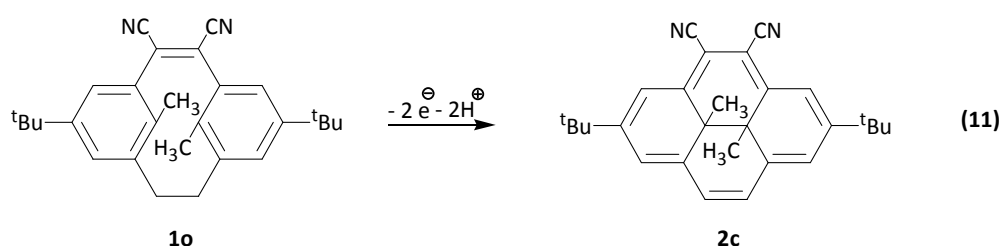


Figura III.7. Espectro UV-Visible registrado durante la electrólisis a $E_{ap} = 1.45$ V (vs. SCE) durante 140 segundos de una disolución de **1o** + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura de 23°C. **(a)** Espectro tridimensional; **(b)** Representación bidimensional de diferentes espectros a tiempos determinados.

III.2.2.2.1.6. Electrólisis de **1o**

El producto obtenido después de realizar una electrólisis a 1.45 V (vs. SCE) y pasar 3 Faraday de carga, es el catión radical de **2c** (**2c**^{•+}). Esto es debido a que **2c** se oxida a un potencial menos positivo que el aplicado ($E^0 = 1.12$ V (vs. SCE), Figura III.4b).

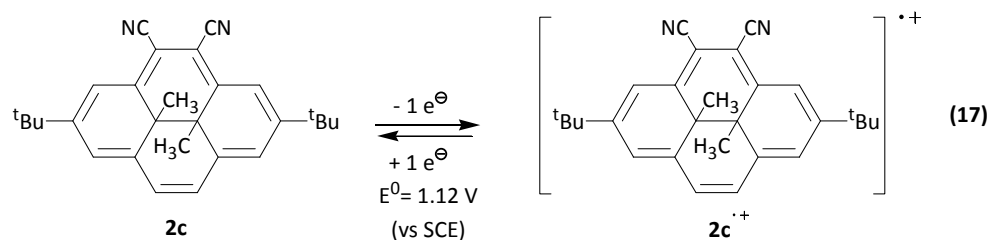
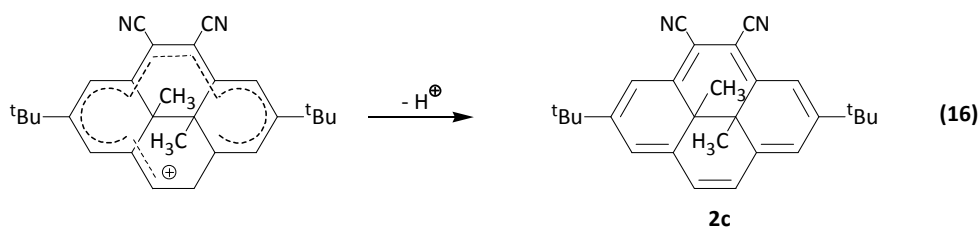
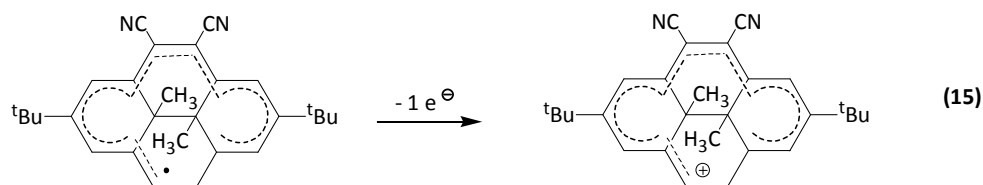
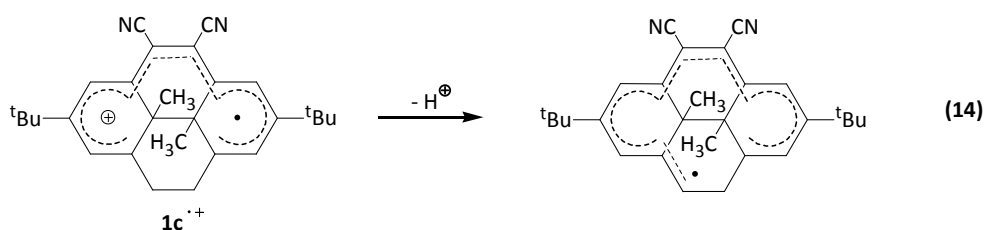
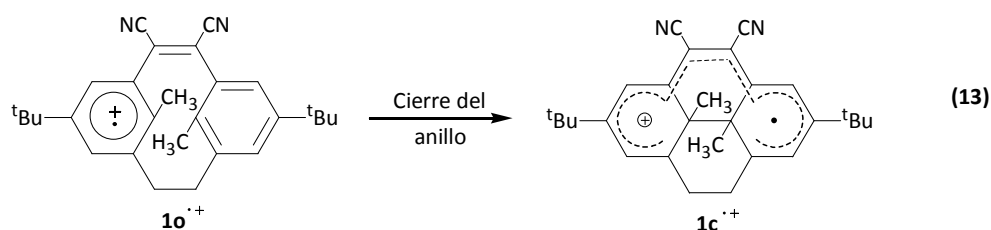
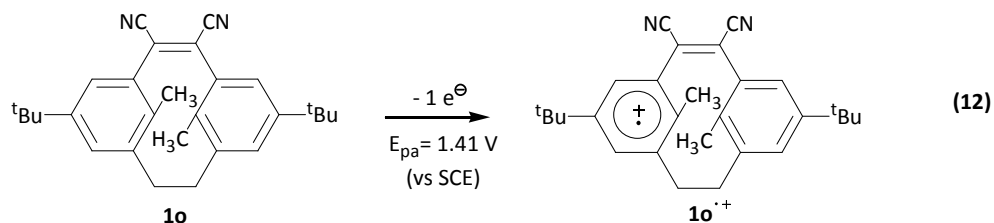
La obtención de **2c** a partir de la oxidación electroquímica de **1o** tiene lugar siguiendo un proceso global correspondiente a la pérdida de dos electrones y dos protones (Reacción 11):



El compuesto **2c** se obtiene de forma análoga ya sea, a partir de **1c** o de **1o**, dado que **1o** y **1c** son isómeros de constitución.^[18]

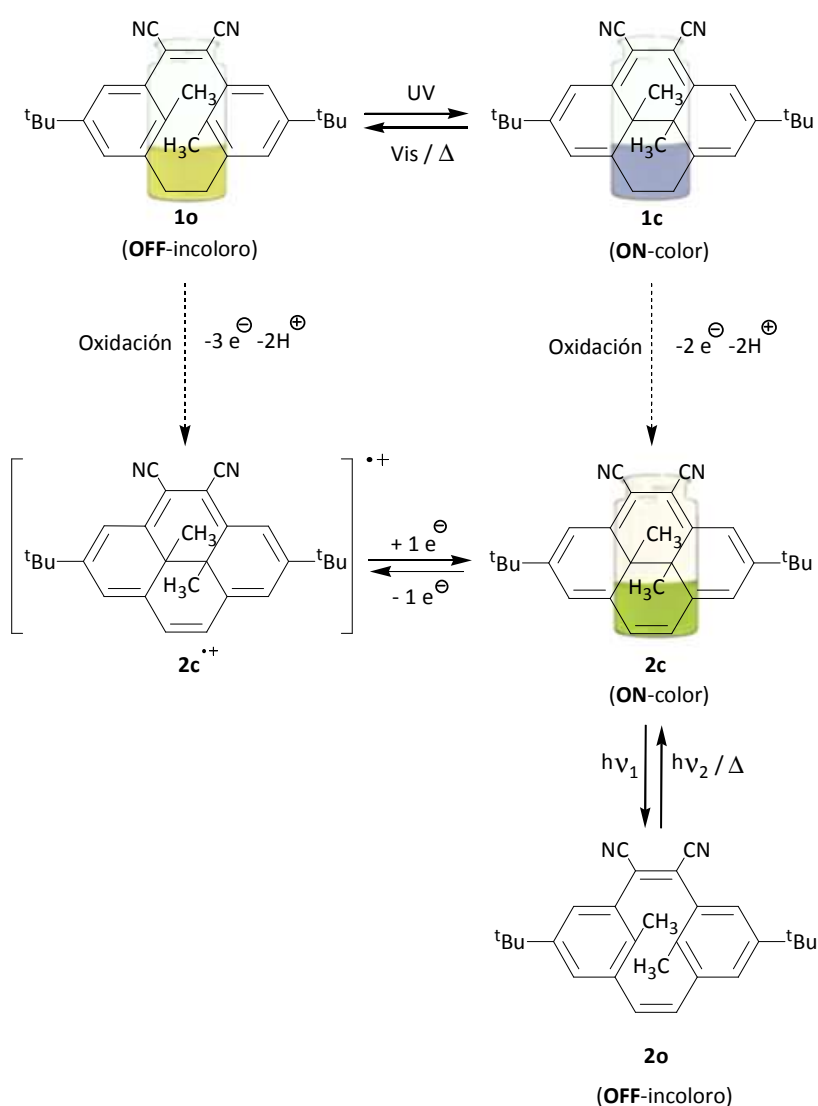
El mecanismo propuesto para la formación de **2c** a partir de **1o** (Esquema III.7), de acuerdo con los resultados obtenidos por voltametría cíclica, electroquímica y electrólisis, empezaría con una primera transferencia electrónica que lleva al catión radical de **1o** (**1o**^{•+}) (Reacción 12) seguida de una reacción química que conlleva el cierre

del anillo formando el catión radical de **1c** (**1c^{•+}**) (Reacción 13). La presencia de grupos electrón-dadores (^tBu) pueden promover un mecanismo eficiente de cierre del anillo. Posteriormente, el compuesto **1c^{•+}** se comporta de manera análoga al mecanismo propuesto en el Esquema III.1 dando el compuesto **2c**. Finalmente, **2c** se oxida en una última etapa al catión radical correspondiente **2c^{•+}** (Reacción 17).



Esquema III.7. Propuesta mecanística para la oxidación electroquímica de **1o**.

En resumen, la oxidación electroquímica tanto de **1c** como de **1o**, a temperatura 0 y 23^oC respectivamente, producen de manera cuantitativa un producto fluorescente, **2c**, después de los procesos de oxidación a tres y dos electrones, respectivamente, y la pérdida de dos protones (Esquema III.8). Este nuevo compuesto **2c** corresponde a una conocida familia de interruptores moleculares fotoquímicos, la de los dihidropirenos (DHP). Los DHP, a diferencia de los MCPs, presentan fotocromismo negativo, ya que el isómero más estable termodinámicamente presenta coloración (estado **ON**).



Esquema III.8. Isomerización para la oxidación electroquímica de **1o** y **1c**.

La electroisomerización se vislumbra posible en el caso de la oxidación electroquímica de **1o**. La obtención de **2c** a partir de **1o** se produce teniendo en cuenta el mecanismo propuesto en el Esquema III.7, en el que el catión radical **1o^{•+}** conduce al

cierre del anillo (formación del catión radical $1c^+$ (Reacción 13)). Posteriormente $1c^+$ evoluciona a $2c$ (Reacciones 14 a 16). Es posible, por tanto, obtener $1c^+$ a partir de la ciclación de $1o^+$ siempre y cuando se estabilizase $1c^+$ para evitar su evolución hacia la formación de $2c$ y dar lugar así, a la isomerización $1o \leftrightarrow 1c$. Con esta finalidad, se realizaron experimentos de oxidación electroquímica de $1o$, voltametría cíclica así como electrólisis a potencial controlado, a baja temperatura (0°C), y a un valor de potencial de oxidación más bajo, respectivamente.

III.2.2.2.1.7. Estudio Electroquímico de $1o$ a 0°C

El voltagrama registrado, a una temperatura de 0°C en lugar de a 23°C , de una disolución de $1o$ 2.5 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M muestra, que la intensidad de la onda de oxidación a 1.41 V (vs. SCE) disminuye de 3 a 2 electrones (Figura III.8). Este hecho implica la posibilidad de estabilizar $1c^+$ evitando su evolución a $2c$.

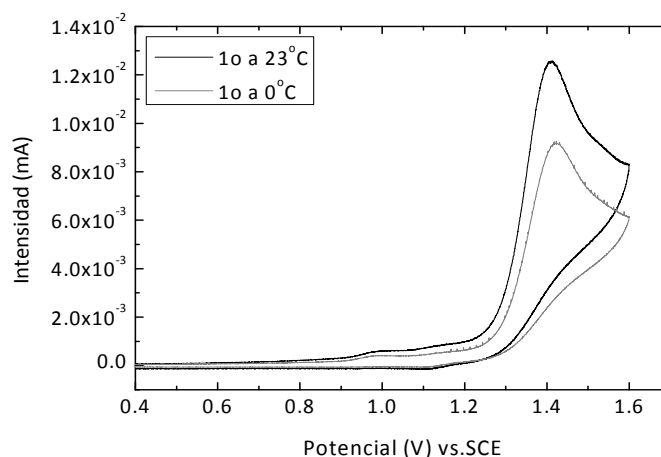


Figura III.8. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s, de una disolución de $1o$ 2.5 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0.4/1.6/0.5 V.

Se realizó, por tanto, la electrólisis de una disolución de $1o$ a una temperatura de 0°C y un potencial controlado de 1.30 V (vs. SCE) en lugar de 1.45 V (vs. SCE) pasando 2 Faraday de carga. El voltagrama registrado después de dicha electrólisis muestra dos picos de oxidación a 1.02 V y 1.12 V (vs. SCE) correspondientes a $1c$ y $2c$ en proporciones del 20 y 80%, respectivamente (Figura III.9).

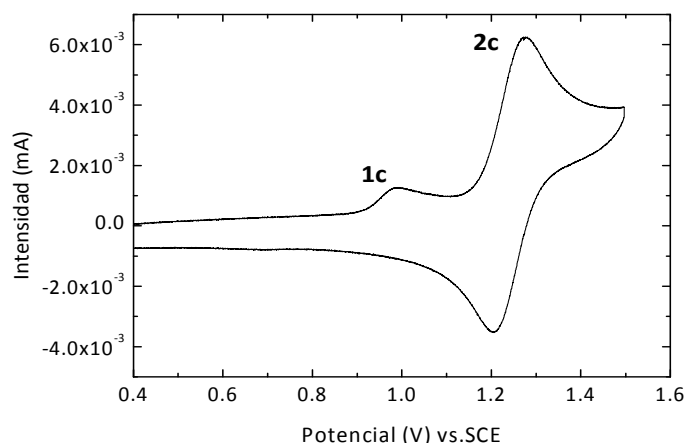
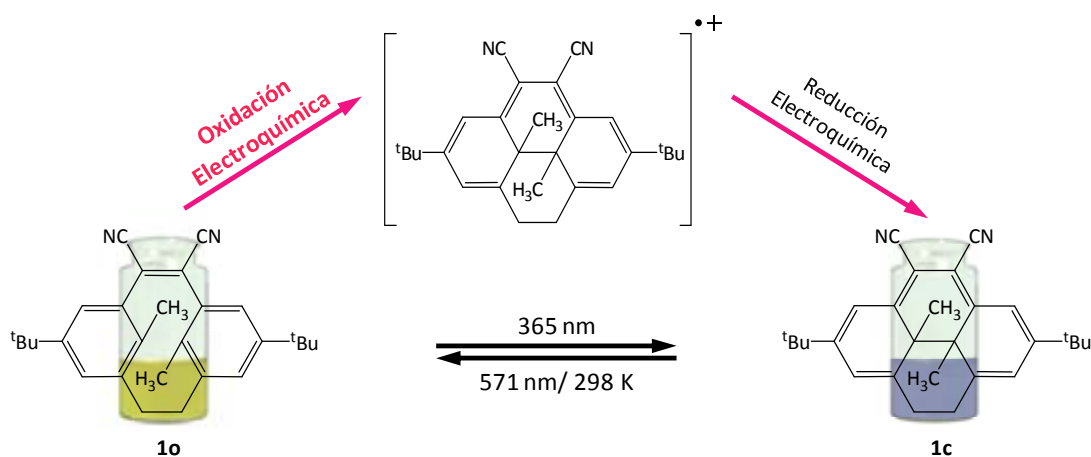


Figura III.9. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s, después de la oxidación electroquímica de una disolución de **1o** 2.5 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0.4/1.5/0.5 V.

Estos resultados fueron confirmados por análisis químico del crudo de electrólisis, después de la separación de ambos compuestos mediante cromatografía en capa fina, utilizando cromatografía de gases acoplada a un espectrómetro de masas (CG-SM), RMN ¹H y ESI QTOF.



Esquema III.9. Isomerización para la oxidación electroquímica de **1o**.

La generación de **1c⁺**, el cual está parcialmente estabilizado por conjugación y en presencia de los grupos *tert*-butilo (grupos electro-dadores), permite la obtención de **1c** en un 20% de rendimiento después de un proceso de oxidación electroquímica a baja temperatura (Esquema III.9). Por tanto, es posible la reacción de isomerización de **1o** a **1c** a partir de la reacción de ciclación (cierre del anillo) por oxidación electroquímica de

1o. Con la finalidad de obtener bidireccionalidad en el sistema de manera electroquímica, al igual que en caso de los interruptores moleculares fotoquímicos, y dado que el diseño de dispositivos moleculares para el almacenamiento y lectura de la información requiere un sistema molecular reversible que pueda someterse a diferentes tipos de transformación en función del tipo de estímulo externo,^[19] se estudió esta posible reversibilidad en el sistema de manera electroquímica, aprovechando la presencia de grupos ciano (electrón atrayentes) que deberían en un principio facilitar la reducción de estos compuestos.

III.2.2.2.2. COMPORTAMIENTO CATÓDICO

III.2.2.2.2.1. Caracterización electroquímica de **1o**

Los dos voltagramas registrados a distintos barridos de potencial de una disolución de **1o** 5.0 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M, como electrolito de fondo, se muestran en la Figura III.10. En la Figura III.10a, se observa una única onda de reducción reversible a -1.20 V (vs. SCE), mientras que en la Figura III.10b, se observa una primera onda de reducción reversible a -1.20 V y una segunda onda irreversible a -1.84 V (vs. SCE).

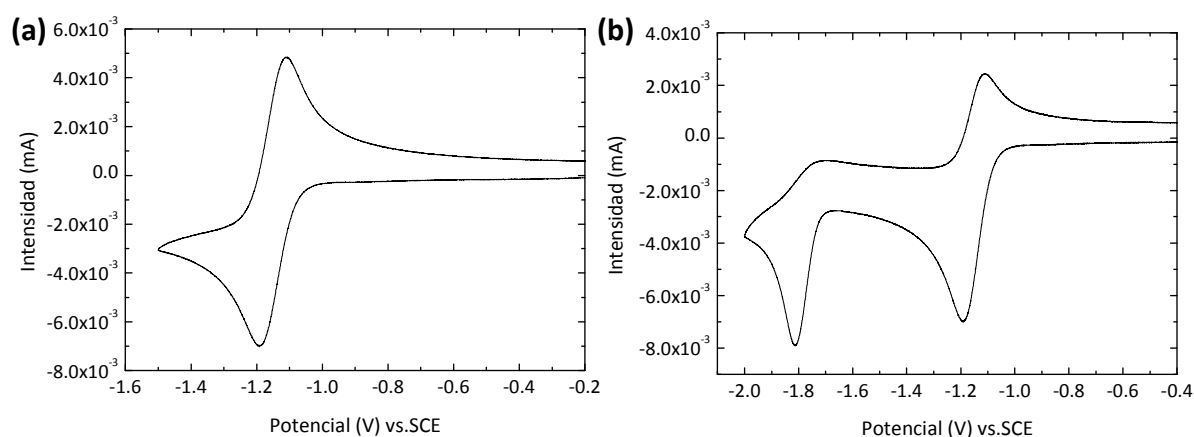


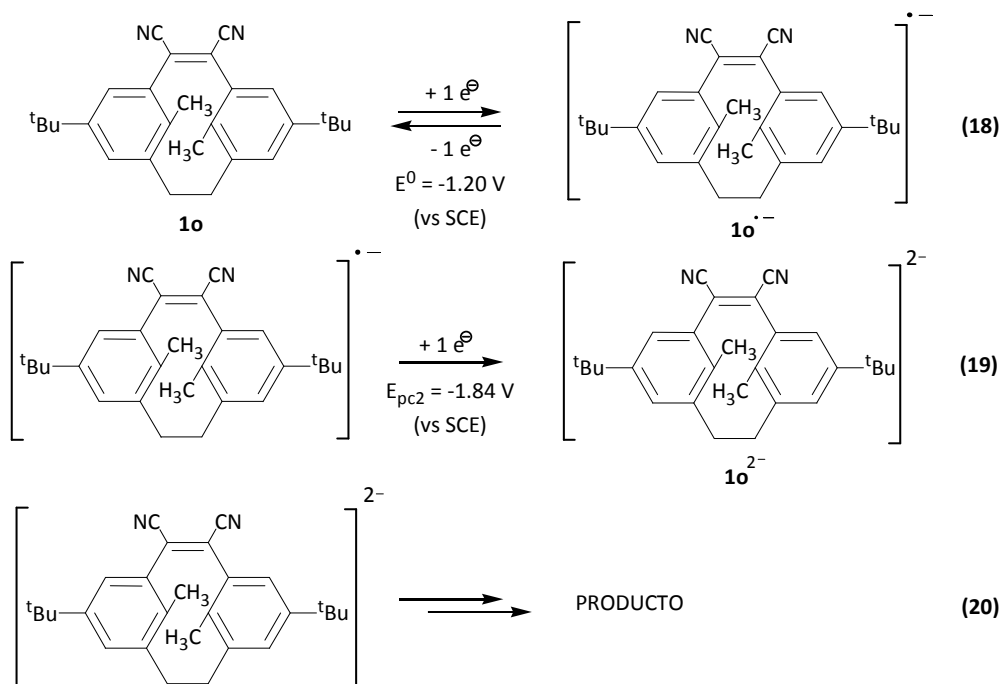
Figura III.10. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s, de una disolución de **1o** 5.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, a una temperatura de 23^oC y utilizando un electrodo de trabajo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm, **(a)** Barrido de potencial -0.2/-1.5/-0.2 V; **(b)** Barrido de potencial -0.2/-2.0/-0.2 V.

Los valores termodinámicos y cinéticos obtenidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) para estas dos ondas de reducción de **1o** quedan recogidos en la Tabla III.5. La primera onda a -1.20 V (vs. SCE) es monoelectrónica y reversible con un potencial estándar de -1.20 V (vs. SCE), mientras que la segunda onda a -1.84 V (vs. SCE), es monoelectrónica y químicamente irreversible.

Tabla III.5. Parámetros termodinámicos y cinéticos característicos de la primera y segunda transferencia electrónica de una disolución de **1o** 5.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, a 23⁰C y utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

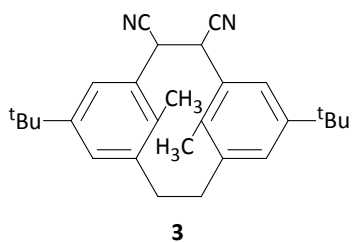
v(V/s)	PRIMERA ONDA						SEGUNDA ONDA			
	Ep _{c1} (V)	Ep _{a1} (V)	E ₁ ⁰ (V)	ΔEp ₁ (mV)	Ip _{c1} (μA)	Ip _{c1} /c·(v) ^{1/2}	Ep _{c2} (V)	ΔEp ₂ (mV)	Ip _{c2} (μA)	Ip _{c2} /c·(v) ^{1/2}
0.05	-1.21	-1.19	-1.20	70	2.23	2.0	-1.79	71	1.92	1.7
0.10	-1.21	-1.18	-1.20	65	3.21	2.0	-1.80	67	2.83	1.8
0.30	-1.20	-1.17	-1.19	68	5.39	1.9	-1.84	69	4.70	1.7
0.50	-1.20	-1.18	-1.19	74	6.67	1.9	-1.84	76	5.70	1.6
0.70	-1.21	-1.19	-1.20	75	7.73	1.9	-1.86	82	6.61	1.6
0.90	-1.21	-1.19	-1.20	80	9.19	1.9	-1.86	84	7.59	1.6
1.00	-1.22	-1.18	-1.20	79	9.56	1.9	-1.86	83	8.09	1.6

El hecho de que la primera onda de reducción sea monoelectrónica y reversible, en el rango de velocidades estudiado, indica la estabilidad del anión radical de **1o** formado (**1o^{•-}**) en la escala de tiempos de la voltametría cíclica (Reacción 18), siendo su potencial estándar -1.20 V (vs. SCE). En la segunda transferencia electrónica este anión radical generado se reduce al dianión correspondiente, **1o²⁻** (Reacción 19) y dada la irreversibilidad de esta segunda onda, posteriormente este dianión evoluciona hacia la formación de un nuevo producto (Reacción 20).

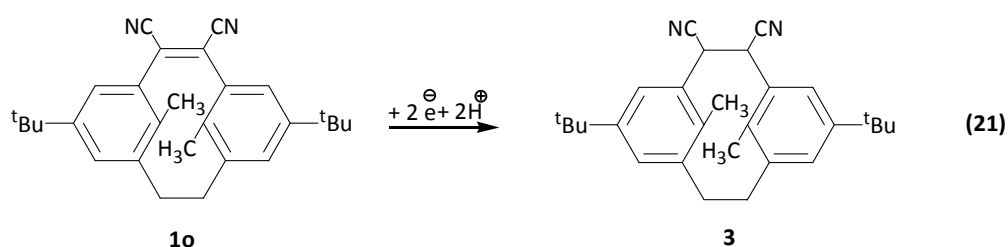


III.2.2.2.2. Electrólisis de **1o**

Para determinar la naturaleza del producto de reducción de **1o**, se realizó una electrólisis exhaustiva a un potencial controlado de -2.00 V (vs. SCE), de una disolución de este compuesto. Al final del proceso se obtuvo un único producto que se caracterizó por RMN ^1H y ESI-QTOF como 5,13-di(*tert*-butil)-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofano, **3**, (*ver parte experimental*).



La obtención de **3** a partir de **1o**, tiene lugar siguiendo un proceso global en el que se ganan dos electrones y dos protones produciéndose la hidrogenación del compuesto de partida (**1o**) y perdiéndose así las propiedades fotocromáticas del compuesto (Reacción 21).



III.2.2.2.3. Espectroelectroquímica de **1o**

La caracterización de **1o** se completó mediante medidas espectroelectroquímicas (*ver parte experimental*). La Figura III.11 muestra la variación del espectro UV-Vis de una disolución de **1o** 1.0 mM, electrolizada a un potencial de -2.00 V (vs. SCE) durante 70 segundos. A tiempo inicial se observa en la figura la presencia de la banda característica de **1o** a $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ($4.8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$). Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial fijado, la intensidad de esta banda disminuye y aumenta la de las bandas a $\lambda_{\text{max}} = 403$ y 500 nm que deben atribuirse a la generación de **3**.

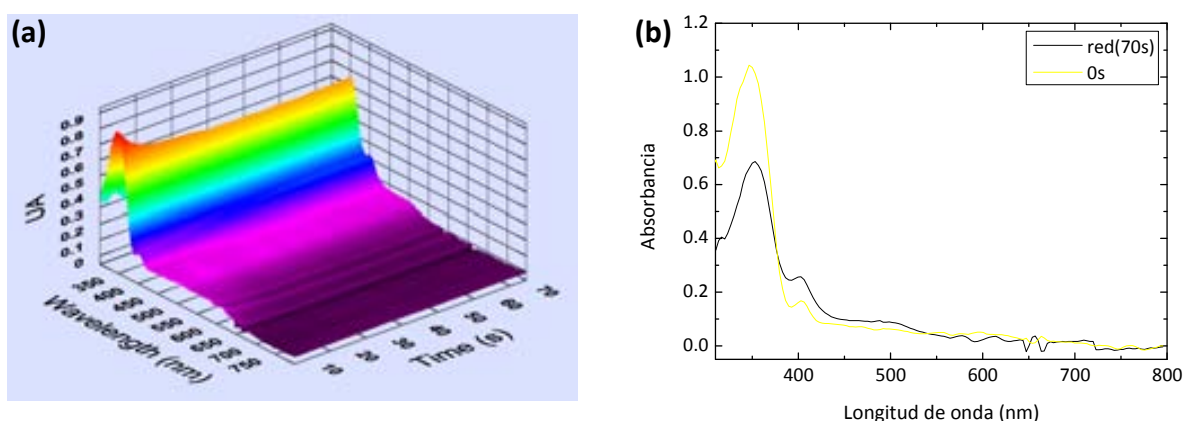
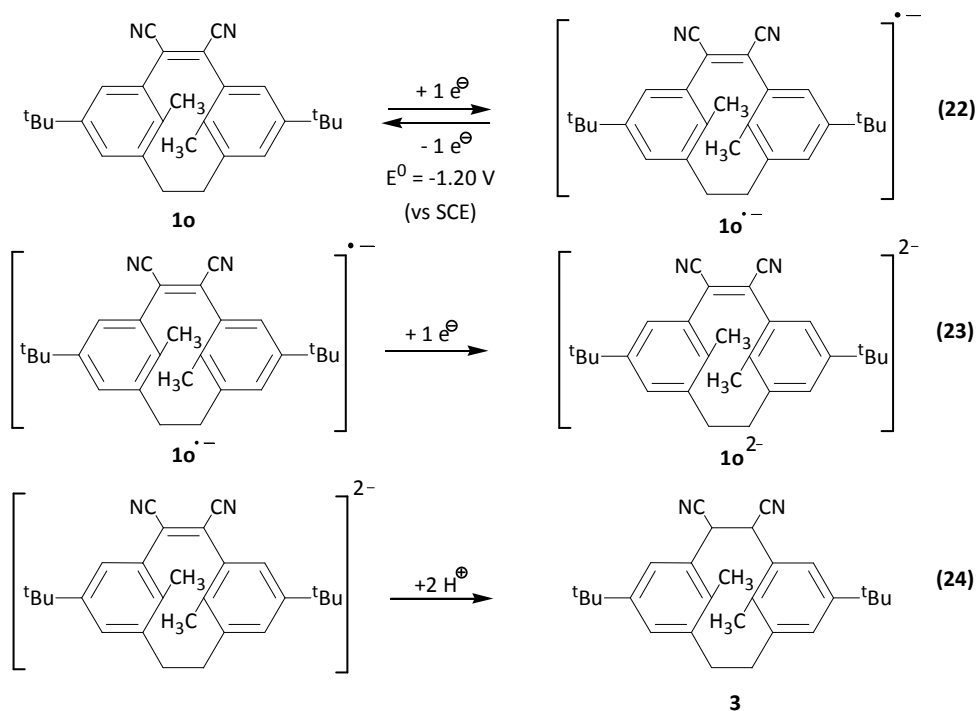


Figura III.11. Espectro UV-Visible registrado durante la electrólisis a $E_{\text{ap}} = -2.00 \text{ V}$ (vs. SCE) durante 70 segundos de una disolución de **1o** + TBABF₄ 0.1 M en ACN y temperatura 23^oC. **(a)** Representación tridimensional; **(b)** Representación de espectros a tiempos determinados.

De acuerdo con los datos experimentales, el mecanismo más plausible (Esquema III.10) empezaría con una primera etapa, una transferencia electrónica que lleva al anión radical del isómero abierto (**1o^{•-}**) (Reacción 22), $E^0 = -1.20 \text{ V}$ (vs. SCE), seguida de una segunda etapa, una transferencia electrónica que lleva a la formación del dianión del isómero abierto (**1o²⁻**) (Reacción 23). En este punto es razonable asumir que la naturaleza de la reacción química asociada a esta segunda transferencia electrónica sea la hidrogenación de la molécula conduciendo a la formación de **3** (Reacción 24).^[20]



Esguema III.10. Propuesta mecanística para la reducción electroquímica de **1o**.

III.2.2.2.4. Voltametría cíclica de **1c**

Dos de los voltagramas registrados a distintos barridos de potencial para una disolución de **1c** 1.0 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M, se muestran en la Figura III.12.

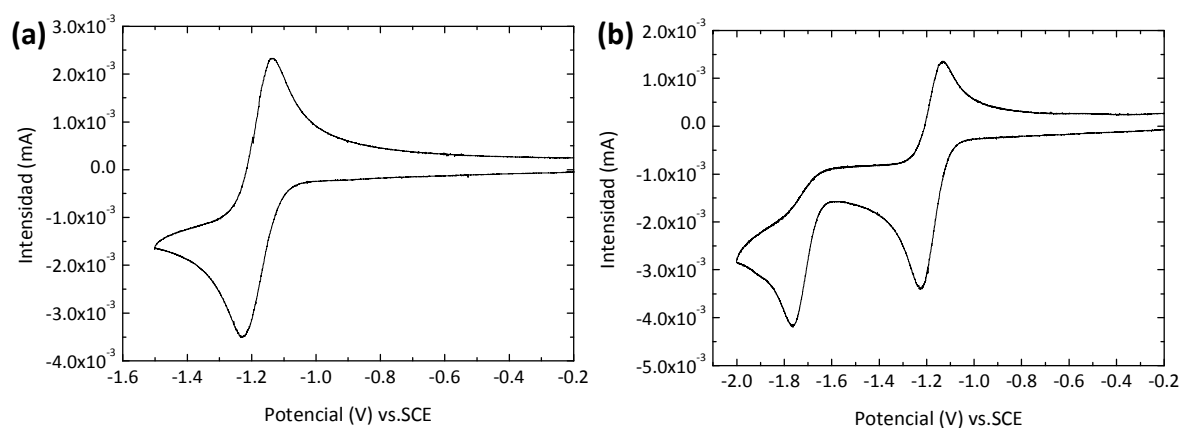


Figura III.12. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s, de una disolución de **1c** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, a una temperatura de 0°C y utilizando un electrodo de trabajo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm, **(a)** Barrido de potencial -0.2/-1.5/-0.2 V; **(b)** Barrido de potencial -0.2/-2.0/-0.2 V.

La Figura III.12a, muestra una única onda de reducción reversible a -1.22 V (vs. SCE), mientras en la Figura 12b, se observa una primera onda de reducción reversible a -1.22 V y una segunda onda irreversible a -1.88 V (vs. SCE).

Los parámetros termodinámicos y cinéticos de las ondas de reducción medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) se recogen en la Tabla III.6. Este estudio permite determinar que la primera onda a -1.22 V (vs. SCE) es bielectrónica y reversible, con un potencial estándar de -1.21 V (vs. SCE), mientras que la segunda onda a -1.88 V (vs. SCE) es monoelectrónica y químicamente irreversible.

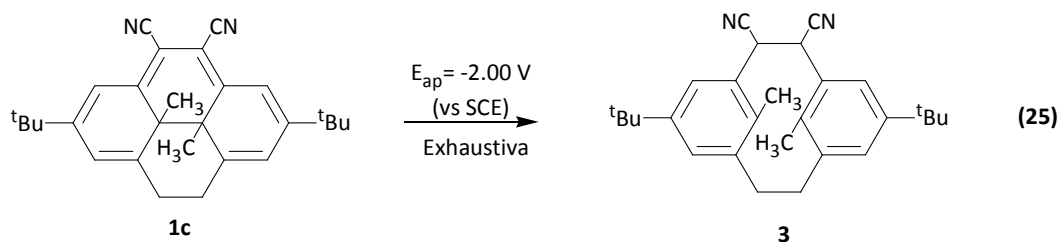
Tabla III.6. Parámetros termodinámicos y cinéticos característicos de la primera y segunda transferencia electrónica de una disolución de **1c** 1.0 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN, a 0°C y utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

v(V/s)	PRIMERA ONDA						SEGUNDA ONDA			
	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	-1.22	-1.19	-1.21	69	1.07	4.79	-1.86	70	0.55	2.46
0.10	-1.21	-1.19	-1.20	64	1.46	4.62	-1.83	65	0.72	2.28
0.30	-1.21	-1.19	-1.20	68	2.47	4.51	-1.85	67	1.22	2.23
0.50	-1.22	-1.20	-1.21	74	3.22	4.55	-1.88	72	1.59	2.25
0.70	-1.22	-1.20	-1.21	70	3.78	4.52	-1.89	62	1.89	2.26
0.90	-1.22	-1.19	-1.21	75	4.24	4.47	-1.91	67	2.16	2.28
1.00	-1.23	-1.19	-1.21	79	4.53	4.53	-1.91	75	2.32	2.32

III.2.2.2.2.5. Electrólisis de **1c**

Para determinar la naturaleza del producto formado después de la segunda onda de reducción de **1c**, se realizó una electrólisis a un potencial controlado de -2.00 V (vs. SCE). Después de la electrólisis exhaustiva se obtuvo un único producto (ver *parte experimental*) que se caracterizó como **3**.

La obtención de **3** a partir de **1c**, tiene lugar siguiendo un proceso global en el que se produce la apertura del anillo (ciclo-reversión) así como la protonación de los intermedios aniónicos conduciendo a la hidrogenación de un doble enlace (Reacción 25).

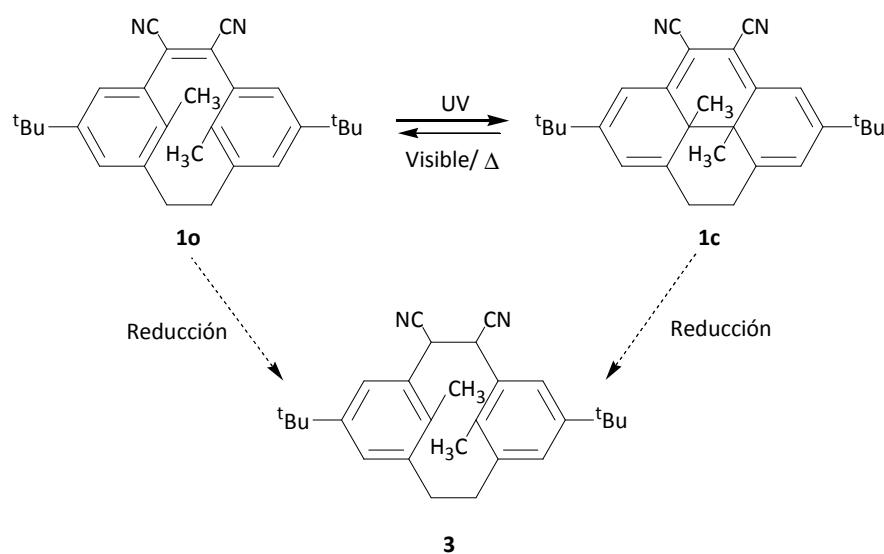


En resumen, el estudio realizado para la reducción electroquímica de los dos isómeros **1o** y **1c** ha permitido caracterizar las ondas de reducción de **1o** y **1c** con los valores de E_{pc1} , ΔE_{pc1} , E_1^0 , E_{pc2} y ΔE_{pc2} (Tabla III.7).

Tabla III.7. Parámetros característicos del estudio electroquímico de **1o** y **1c**. (*) Valores una velocidad de barrido de 0.5 V/s.

Compuesto	E_{pc1}^* (V vs.SCE)	$n^{\circ} e^-$	AE_{pc1}^* (mV)	E_1^0 (V vs.SCE)	E_{pc2}^* (V vs.SCE)	$n^{\circ} e^-$	AE_{pc2}^* (mV)
1o	-1.20	1	74	-1.20	-1.84	1	76
1c	-1.22	2	74	-1.21	-1.88	1	72

Por tanto, el compuesto **3** se obtiene de la reducción electroquímica tanto de **1o** como de **1c** (Esquema III.11) realizando electrólisis exhaustivas a $E_{ap} = -2.00$ V (vs. SCE), y a temperaturas de trabajo de 23 y 0°C, respectivamente. Ambos compuestos conducen al producto resultante de la hidrogenación de un doble enlace, perdiéndose el carácter fotocromático de la molécula.



Esquema III.11. Reducción electroquímica de los isómeros **1o** y **1c**.

En este caso, la electroisomerización se entrevé como posible en el caso de la reducción electroquímica de **1c** ya que el producto obtenido **3** no es más que el producto de hidrogenación de **1o**. Con el objetivo de evitar dicha hidrogenación, se realizaron experimentos de electrólisis a potencial controlado aplicando un potencial de reducción más bajo. La presencia de los grupos ciano unidos al puente además de actuar como grupo electróforo haciendo más fácil el proceso de reducción, puede también inducir el proceso de apertura del anillo (cicloversión) en la reducción electroquímica de **1c** (Esquema III.11).

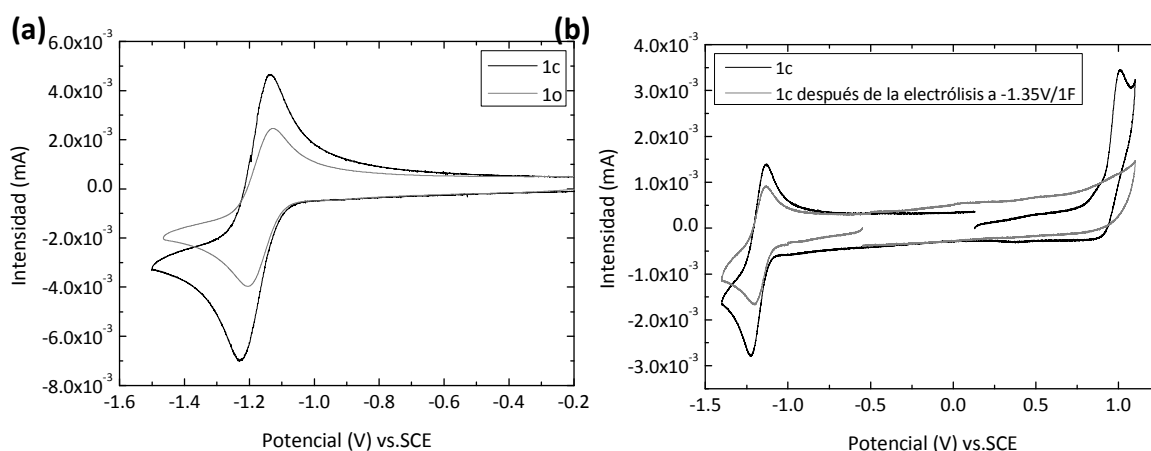


Figura III.13. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s utilizando un electrodo de trabajo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm mostrando la reducción en ACN + TBABF₄ 0.1 M: **(a)** **1c** (negro) y **1o** (gris) (2.5 mM); **(b)** **1c** (1.0 mM) antes de la electrólisis (negro) y después de la electrólisis a -1.35 V/1 F (gris) a 0^oC.

La figura III.13a muestra el voltagrama de **1c** (bieletrónica, $E^{\circ} = -1.22$ V (vs. SCE)) y de **1o** (monoelectrónica, $E^{\circ} = -1.20$ V (vs. SCE)) antes de la electrólisis. Se realizó la electrólisis de **1c** a $E_{ap} = -1.35$ V (vs. SCE) pasando 1 Faraday de carga y se observó la decoloración de la disolución electrolizada. El voltagrama registrado del crudo de la electrólisis (Figura III.13b) muestra, en un barrido anódico, la desaparición de la onda de oxidación característica de **1c** ($E_{pa} = 1.02$ V (vs. SCE)) así como la disminución de la intensidad de la primera onda de reducción 2 a 1 electrón. Finalmente, se realizó el análisis químico del crudo de la electrólisis que reveló la formación cuantitativa de **1o** después del proceso de reducción electroquímica de **1c**.

III.2.2.2.6. Espectroelectroquímica de **1c** y **1o**

Con el objetivo de proponer un mecanismo compatible con los resultados experimentales para la reducción electroquímica de **1c**, se realizaron experimentos de espectroelectroquímica de ambos isómeros, **1o** y **1c** (Figura III.14).

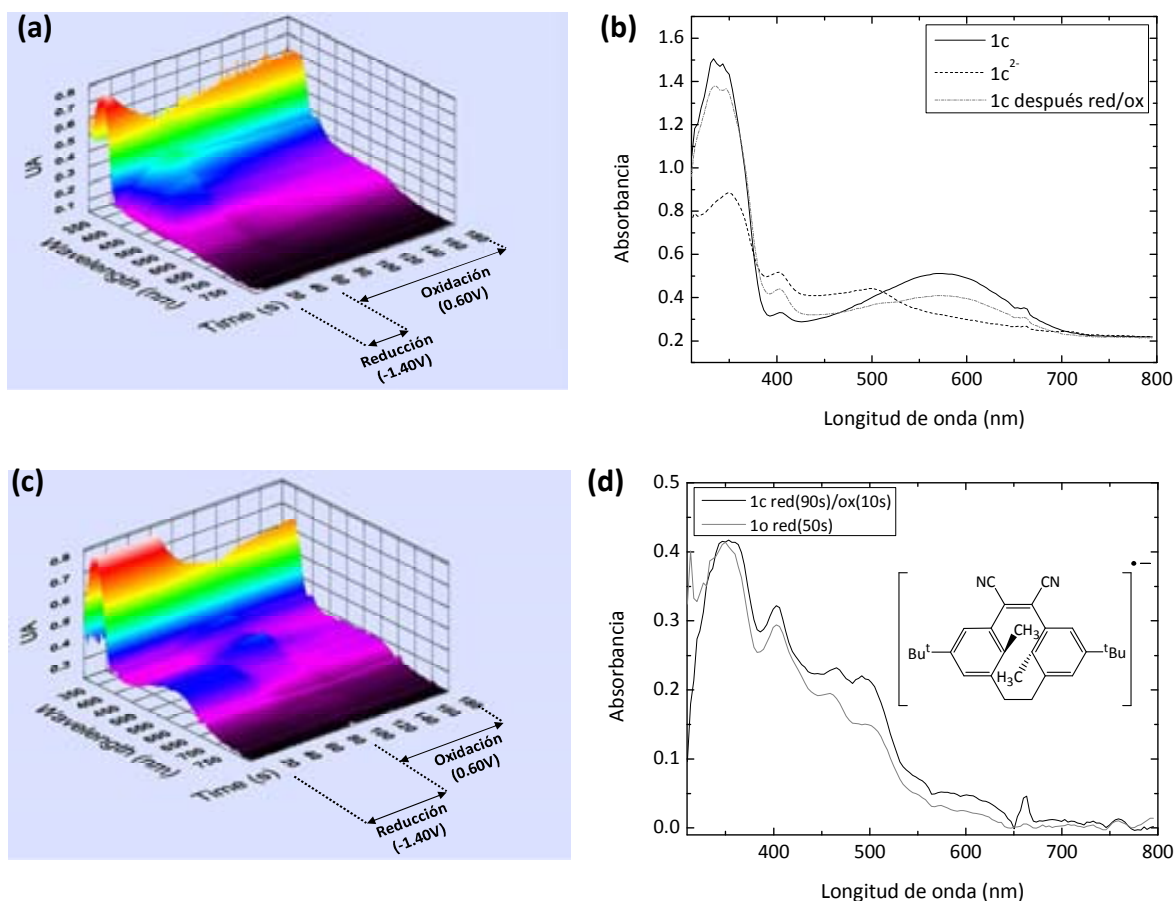
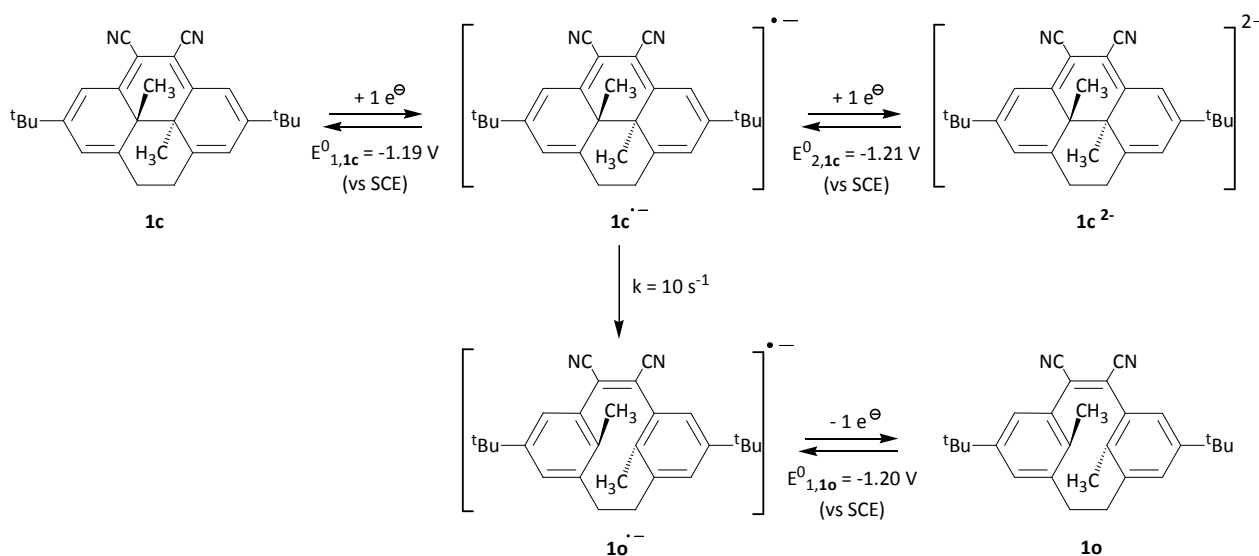


Figura III.14. Espectro UV-Visible registrado durante los experimentos de espectroelectroquímica en ACN + TBABF₄ 0.1M. **(a)** **1o** (1 mM) electrolizado a -1.40 V durante 60 segundos y a 0.60 V durante 130 segundos; **(b)** **1c** electrolizado a -1.50 V durante 20 segundos y a 0.00 V durante 60 segundos; **(c)** **1c** (1 mM) electrolizado a -1.40 V durante 80 segundos y a 0.60 V durante 100 segundos; **(d)** espectro correspondiente a **1o⁻** registrado después de la electrólisis de **1o** a -1.40 V durante 50 segundos y después de la electrólisis de **1c** a -1.40 V durante 90 segundos.

La reducción electroquímica de **1o** a un potencial de -1.40 V (vs. SCE) durante 50 segundos conduce a la formación de **1o⁻** (Figura III.14a). El correspondiente proceso de oxidación a 0.60 V (vs. SCE) durante 130 segundos permite el retorno de **1o⁻** a su estado inicial, **1o** (Figura III.14a). Por el contrario, la reducción electroquímica de **1c** a -1.50 V (vs. SCE) durante 30 segundos, muestra las bandas características de **1c²⁻** a $\lambda_{\text{max}} = 399$ nm

y 499 nm (Figura III.14b). La posterior oxidación de $1c^{2-}$ a 0.00 V (vs. SCE), no conduce a la recuperación del estado inicial, $1c$. Este hecho parece indicar que el dianión formado, $1c^{2-}$, es un intermedio parcialmente estable en los tiempos en los que se realizan dichos experimentos (Figura III.14b). Por el contrario, cuando se realizan experimentos de espectroelectroquímica de $1c$ a tiempos largos, es posible detectar la formación del anión radical $1o^{\cdot-}$. Así, la detección de $1o^{\cdot-}$, tanto en la reducción de $1c$ a -1.40 V (vs. SCE) durante 90 segundos como en la reducción-oxidación de $1c$ a -1.40 V (vs. SCE) durante 90 segundos y 0.60 V (vs. SCE) durante 10 segundos (Figura III.14d) indica que la reducción de $1c$ conduce a la formación de $1o^{\cdot-}$.

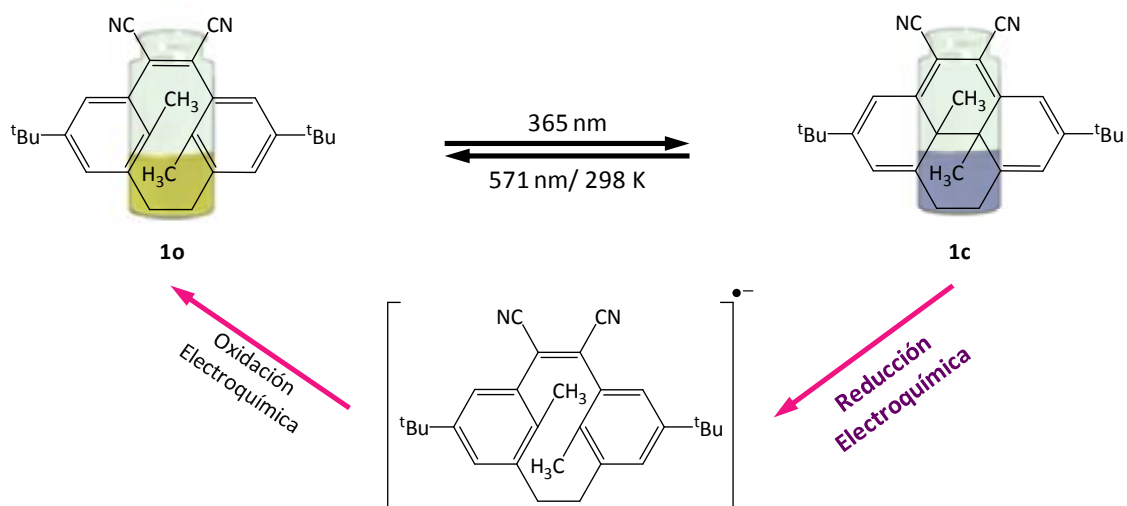
Por tanto, el posible mecanismo para la apertura del anillo (cicloversión) de $1c$, conlleva la formación de $1c^{2-}$, el cual debería coexistir con una pequeña cantidad de $1c^{\cdot-}$. $1c^{\cdot-}$ isomeriza rápidamente a $1o^{\cdot-}$ desplazando el equilibrio entre $1c^{2-}/1c^{\cdot-}/1o^{\cdot-}$ hacia la formación de $1o^{\cdot-}$ (Esquema III.12).^[21] Esta propuesta está de acuerdo con los datos obtenidos por voltametría cíclica, de la obtención de una onda bielectrónica reversible para $1c$ a tiempos cortos, y los datos de electrólisis y espectroelectroquímica de la isomerización a un electrón a $1o$ después del proceso de reducción electroquímica de $1c$ a tiempos largos.



Esquema III.12. Propuesta mecanística para la reducción de $1c$.

Se puede concluir, por tanto, que es posible activar la reacción de cicloversión (apertura del anillo) por reducción electroquímica de $1c$. La generación de $1o^{\cdot-}$ y la

presencia de los grupos ciano (grupos electrón atrayentes) permiten la obtención de **1o** de manera cuantitativa (100 %) después de un proceso de reducción electroquímica a -1.20 V y 0°C (Esquema III.13).



Esquema III.13. Isomerización para la reducción electroquímica de **1c**.

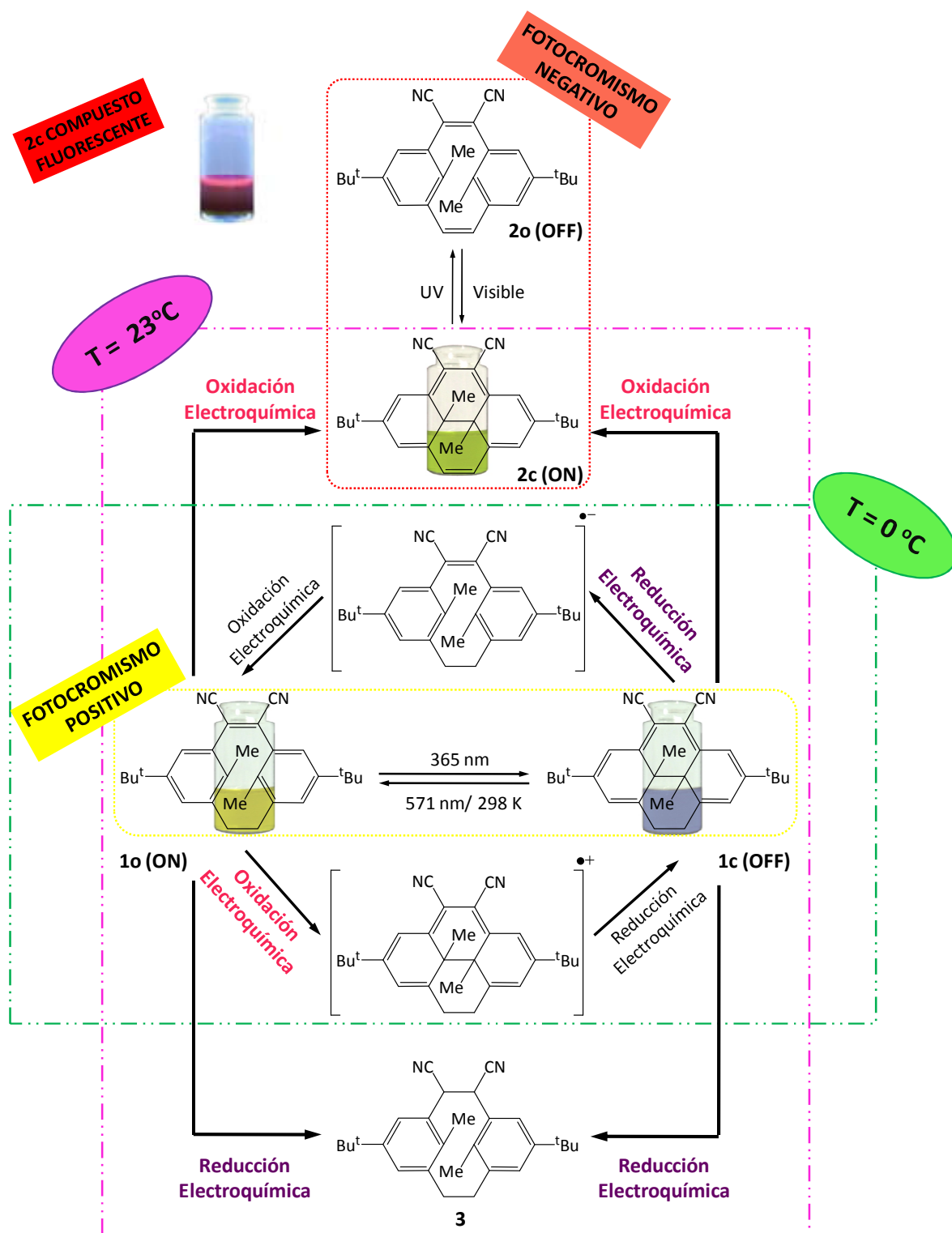
III.3. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha descrito un nuevo sistema termo-foto-electrocromico en el que se pueden interconvertir de manera reversible los dos isómeros, **1c (ON)** y **1o (OFF)**, mediante la utilización de dos tipos distintos de estímulos externos (Esquema III.14).

- El isómero **1c** (estado **ON**) que responde a dos tipos de estímulos (eléctrico - la reducción electroquímica a -1,02 V o la luz visible) que producen **1o** (estado **OFF**), lo que significa dos tipos de respuesta (oxidación electroquímica a 1,41 V o absorbanza a 350 nm). La conversión reversible de este sistema también puede ser activada al aplicar ya sea un estímulo eléctrico (oxidación a 1,30 V) o irradiación con luz UV (365 nm), por lo que se convierte **1o** a **1c** (oxidación electroquímica a 1,00 V o absorbanza a 571 nm). Este sistema es el primer ejemplo en los que es posible inducir electroquímicamente y de manera bidireccional los procesos de apertura y cierre del anillo, cambiando la naturaleza del proceso, reducción u oxidación. La formación de los intermedios radicalarios aniónico y catiónico estables es un factor clave para el éxito del diseño de estos sistemas, y sería el factor más importante en el diseño de dispositivos de conmutación molecular que se aplicarían en las superficies a escala nanométrica.^[22]

- Además, la reducción electroquímica de ambos isómeros, **1c** y **1o**, a potenciales más negativos conduce a la obtención de **3**. Dicho compuesto no es más que un producto de hidrogenación que no presenta propiedades fotocromicas interesantes.

- Por el contrario, se ha observado que la oxidación electroquímica tanto de **1o** como de **1c** a potenciales más positivos conduce a la formación cuantitativa de **2c**. Se ha conseguido por tanto, interconvertir entre dos familias distintas de interruptores moleculares fotocromicos, la de los metaciclofanos (MCPs) y la de los dihidropirenos (DHP) que presentan fotocromismo positivo o negativo, respectivamente.^[23]



Esquema III.14. Isomerización termo-foto-electrocromica de 1o y 1c.

III.4. BIBLIOGRAFIA

- [1] Irie, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100(5), 1683.
- [2] Waldeck, D. H. *Chem. Rev.* **1991**, 91(3), 415-436.
- [3] Takeshita, M.; Yamato, T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42(26), 4345-4347.
- [4] Ramey, C. E.; Boekelheide, V. J. *Amer. Chem. Soc.* **1970**, 92(12), 3681-3684.
- [5] Keehn, P.; Rosenfeld, S. **1983**, .
- [6] Naef, R.; Fischer, E. *Helv. Chim. Acta.* **1974**, 57(7), 2224-2233.
- [7] Tashiro, M.; Yamato, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104(13), 3701-3707.
- [8] Murakami, S.; Tsutsui, T.; Saito, S.; Miyazawa, A.; Yamato, T.; Tashiro, M. *Chem. Lett.* **1988**, (1), 5-8.
- [9] Grützmacher, H. F.; Neumann, E. *Chem. Ber.* **1993**, 126(6), 1495-1497.
- [10] Mitchell, R. H.; Zhang, L. *J. Org. Chem.* **1999**, 64(19), 7140-7152.
- [11] Matsuda, K.; Irie, M. *Chem. Lett.* **2006**, 35(11), 1204-1209.
- [12] Todres, Z. V. **2001**, 3626.
- [13] A. Lariño, Universitat Autònoma de Barcelona, (Cerdanyola del Vallés), **2008**.
- [14] Feiner, L. *Nat. Nanotechnol.* **2006**, 1(2), 91-92.
- [15] Dessauer, R.; Paris, J. P. *Adv. Photochem.* **1963**, 1275-321.
- [16] Photochromism, M. *Elsevier: New York.* **1990**, 1994.
- [17] Mitchell, R. H.; Bohne, C.; Robinson, S. G.; Yang, Y. *J. Org. Chem.* **2007**, 72(21), 7939-7946.
- [18] E. L. Eliel, S. H. Wilen, L. N. Mander, *Stereochemistry of organic compounds*, Wiley & Sons, **1994**.
- [19] B. L. Feringa, W. R. Browne, *Molecular switches*, Wiley Online Library, **2001**.
- [20] Coudret, C.; Guirado, G.; Estrampes, N.; Coratger, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13(47), 20946-20953.
- [21] M. Moreno, I. Gallardo, G. Guirado, G. Prats, (a) Todos los parámetros mecanísticos (potenciales estándar y constantes de velocidad de isomerización) fueron

determinados por simulación de las curvas experimentales con el software DigiSim, el cual es comercialmente disponible desde BAS Corp; (b) El isómero abierto de **1o** muestra dos ondas de reducción monoelectrónicas a -1.20 V y -1.86 V vs. SCE, respectivamente.

[22] Gallardo,I.; Guirado,G.; Moreno,M.; Prats,G.;Takeshita,M. *Chem. Eur. J.* **2012**, 18(32), 9807-9812.

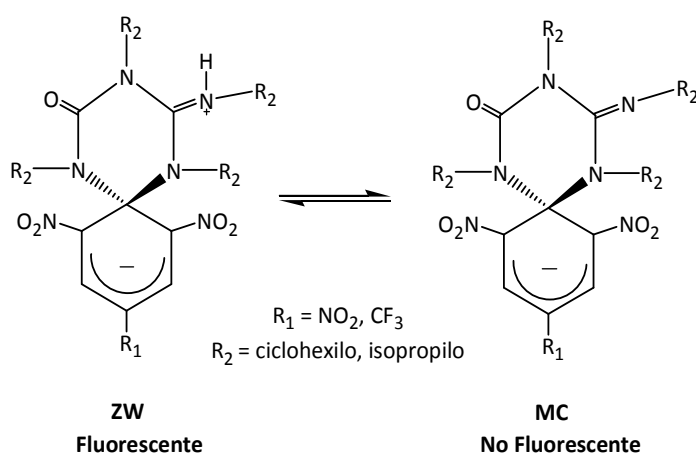
[23] Gallardo,I.; Guirado,G.; Prats,G.;Takeshita,M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11(10), 1502-1507.

CAPÍTULO IV

INTERRUPTORES MOLECULARES FLUORESCENTES BASADOS EN COMPUESTOS ESPIROCÍCLICOS DE MEISENHEIMER

IV. INTERRUPTORES MOLECULARES FLUORESCENTES BASADOS EN COMPLEJOS ESPIROCÍCLICOS DE MEISENHEIMER

En el presente capítulo se describe la síntesis y caracterización de una nueva familia de interruptores moleculares fluorescentes, basados en la interconversión entre un complejo espirocíclico aniónico de Meisenheimer no fluorescente (**MC**, estado **OFF**) y el correspondiente compuesto zwitteriónico fluorescente (**ZW**, estado **ON**) (Esquema IV.1).

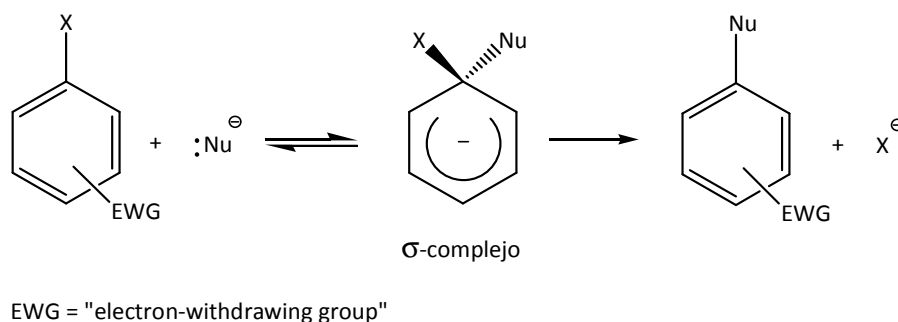


Esquema IV.1. Sistema general **ZW-MC** objeto de estudio en esta tesis doctoral.

IV.1 INTRODUCCIÓN

IV.1.1. COMPLEJOS DE MEISENHEIMER

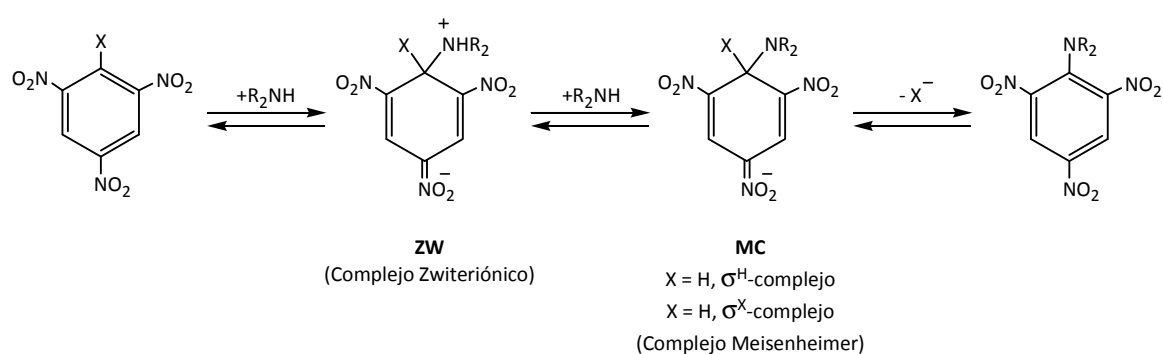
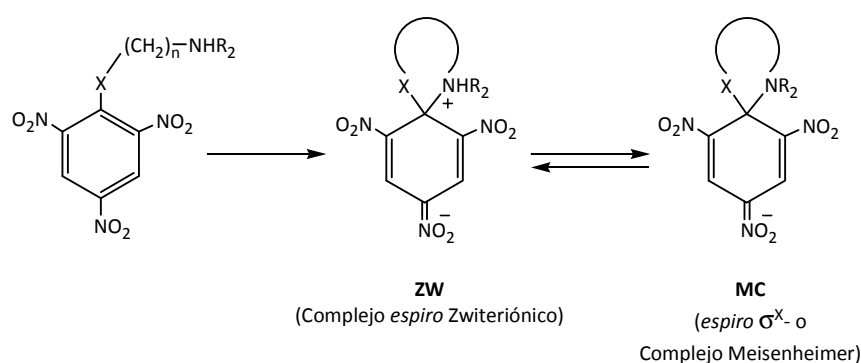
La reacción de sustitución nucleófila aromática (S_NAr) es una reacción orgánica clásica, ampliamente estudiada desde un punto de vista sintético y mecanístico.^[1] El mecanismo más aceptado para este tipo de reacciones es el mecanismo de Adición-Eliminación.^[2, 2, 3] Este mecanismo transcurre en dos etapas, en la primera se forman intermedios aniónicos (complejos σ o complejos de Meisenheimer) por adición del nucleófilo al compuesto aromático. En la segunda etapa se produce la eliminación del grupo saliente y la rearomatización del anillo (Esquema IV.2).



Esquema IV.2. Mecanismo más aceptado para la reacción de S_NAr .

Cuando un compuesto neutro, tal como una amina, actúa como nucleófilo en esta reacción, se forma un primer intermedio zwitteriónico (**ZW**), el cual normalmente evoluciona hacia el correspondiente intermedio aniónico, Complejo de Meisenheimer (**MC**) (Esquema IV.3, arriba). Es posible distinguir dos tipos de complejos de Meisenheimer o σ -complejos, los σ^H -complejos o los σ^X -complejos (también llamados *ipso*), dependiendo de la posición del anillo aromático que haya sido atacada por el nucleófilo (no sustituida o sustituida, respectivamente). Los intermedios **ZW** y **MC** han sido propuestos en base a evidencias espectroscópicas, aunque raramente han podido ser aislados y totalmente caracterizados.^[1] Por último, el intermedio **MC** puede evolucionar, siguiendo diferentes caminos de reacción, al producto de sustitución completando la S_NAr . Un caso especial de los σ^X -o *ipso*-complejos es la formación de intermedios aductos de tipo *espiro* vía S_NAr intramolecular, la cual ha sido caracterizada inequívocamente en varias ocasiones (Esquema IV.3, abajo).^[1]

El aislamiento de algunas sales estables de σ^H o σ^X complejos en nuestro grupo de investigación, permitió determinar el mecanismo de oxidación electroquímica de este tipo de intermedios.^[4-10] Para los σ^H -complejos se ha descrito un mecanismo a dos electrones que conlleva la eliminación de un protón. En cambio, para los σ^X - o *ipso*-complejos se ha descrito un mecanismo a un electrón que implica la salida del grupo saliente en forma de radical.

S_NAr  S_NAr Intramolecular

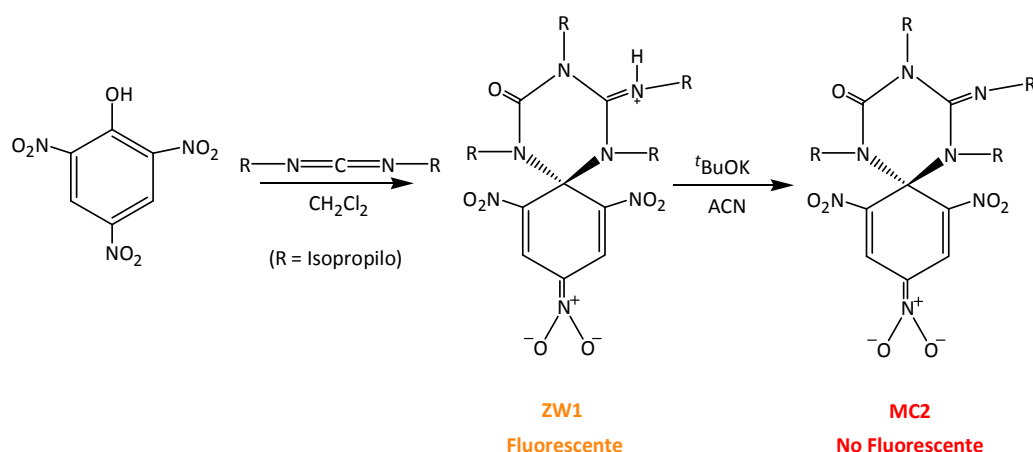
Esquema IV.3. Mecanismo conocido para la reacción de S_NAr y la reacción de S_NAr intramolecular.

En general, estos **MC** (σ^H o σ^X complejos) no muestran propiedades ópticas relevantes.^[11] Sin embargo, recientemente se observó que un complejo zwitteriónico espirocíclico derivado de un complejo de Meisenheimer resultante de la reacción entre el 1,3,5-trinitrobenzeno y la N,N'-diisopropilcarbodiimida se comportaba como un interruptor molecular fluorescente que respondía tanto a estímulos electroquímicos como a variaciones de pH.^[12, 13] En base a este antecedente, en esta tesis doctoral se ha trabajado en la síntesis de nuevos interruptores moleculares fluorescentes basados en este tipo de estructuras.

IV.1.2. INTERRUPTORES MOLECULARES BASADOS EN MC ESPIROCÍCLICOS

El único precedente para la síntesis de interruptores moleculares fluorescentes basados en MC espirocíclicos se ha desarrollado en nuestro grupo de investigación

(sistema **ZW1-MC2**, Esquema IV.4).^[13, 14] El complejo zwitteriónico espirocíclico del 1,3,5-trinitrobenzeno (**ZW1**) se sintetiza a partir de la reacción entre el ácido pícrico y la *N,N'*-diisopropilcarbodiimida (DIC) dando lugar a una doble adición sobre el carbono hidroxílico del anillo aromático y la posterior transposición del grupo OH. Por otro lado, el correspondiente complejo espirocíclico aniónico de Meisenheimer (**MC2**) se prepara mediante desprotonación de **ZW1** con *tert*-butóxido potásico (^tBuOK) en acetonitrilo (ACN).^[14]



Esquema IV.4. Síntesis química del sistema **ZW1-MC2**.

Desde el punto de vista químico, los dos estados **ZW1** y **MC2**, se diferencian en el grupo guanidina de la molécula (Esquema IV.4). La forma protonada corresponde al compuesto zwitteriónico (**ZW1**) y la desprotonada al complejo de Meisenheimer (**MC2**). Ambos estados se han caracterizado ópticamente por espectroscopia de absorbancia UV-Vis y de fluorescencia.^[15]

La Figura IV.1a muestra los espectros de absorbancia UV-Vis registrados tanto para una disolución de **ZW1** como para una disolución de **MC2** $5 \cdot 10^{-6}$ M en acetonitrilo (ACN). Se puede apreciar que ambos compuestos muestran bandas de absorbancia similares. Los máximos de las bandas de absorbancia de **ZW1** se observan a longitudes de onda (λ_{\max}) de 406 y 526 nm, mientras que las bandas características de **MC2** se encuentran a $\lambda_{\max} = 432$ y 522 nm. Mediante cálculos TD-DFT se ha demostrado que tanto para el compuesto **ZW1** como **MC2** las dos bandas de absorbancia observadas en el espectro UV-Vis corresponden a transiciones electrónicas entre orbitales moleculares

localizados únicamente en sus grupos trinitrociclohexadiénicos. A pesar de ello, estos dos compuestos muestran propiedades fluorescentes opuestas: el compuesto **ZW1** emite fluorescencia bajo excitación tanto a 406 como 526 nm ($\lambda_{\text{max}}=563$ nm, $\Phi_{\text{F}} = 0.5$ en ACN); por el contrario y en las mismas condiciones, el complejo **MC2** no es fluorescente ($\Phi_{\text{F}} < 0.01$).^[15] Esto se puede explicar debido a que **MC2** en ACN presenta transferencia electrónica fotoinducida (PET) desde el grupo guanidina de la molécula (electrón dador) al anillo trinitrociclohexadiénico (fluoróforo), lo que conduce a la desactivación de la emisión de fluorescencia de esta especie (Figura IV.1b).^[14] En cambio, ese proceso queda suprimido al protonar el grupo guanidina, lo que justifica que el compuesto **ZW1** sea altamente fluorescente.

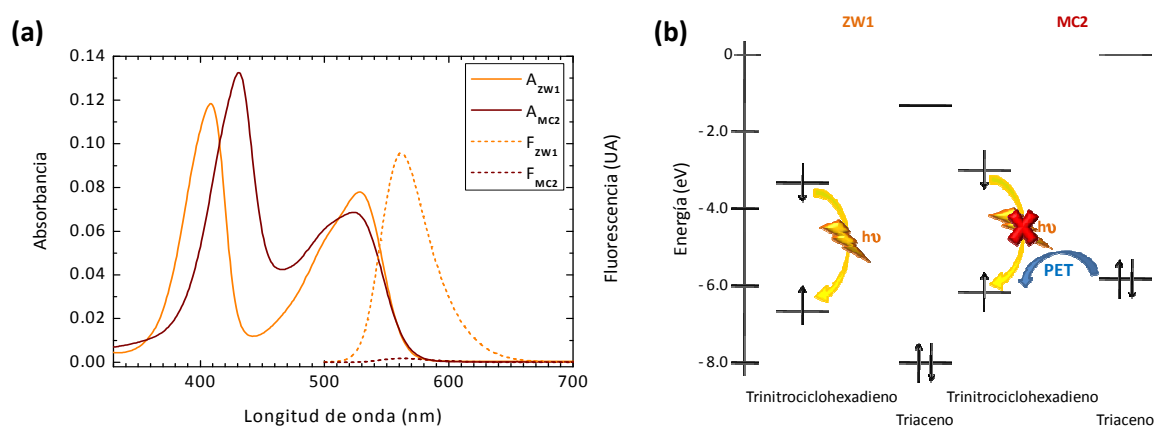
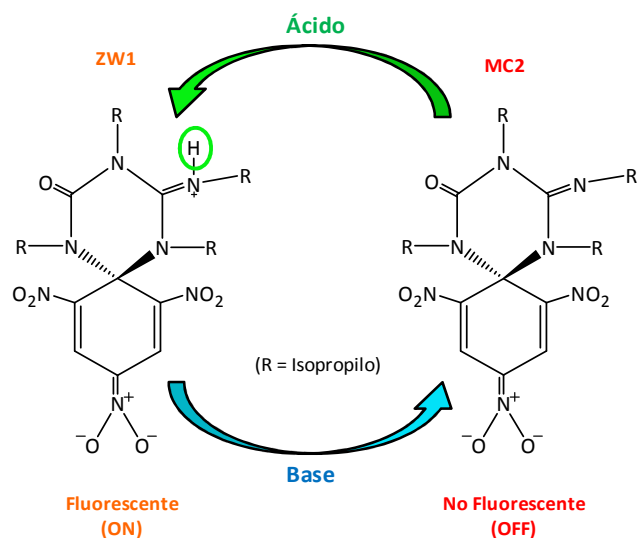


Figura IV.1. (a) Espectros de absorbancia y fluorescencia registrados para una disolución de **ZW1** y de la sal potásica de **MC2** en ACN ($c_{\text{ZW1}}=c_{\text{MC2}}= 5 \cdot 10^{-6}$ M, $\lambda_{\text{exc}}= 408$ nm); (b) B3LYP/6-311+G(d,p) energías HOMO y LUMO de las unidades de trinitrociclohexadieno y de triaceno de **ZW1** y **MC2** en ACN.^[14]

Por este motivo, el sistema anterior se comporta como un interruptor fluorescente multicomponente ácido-base en el que se puede modular la emisión del par **ZW1-MC2** mediante la protonación-desprotonación del grupo guanidina de la molécula (Esquema IV.5).^[15]



Esquema IV.5. Interconversión química reversible del sistema **ZW1-MC2**.

Las propiedades electroquímicas del sistema **ZW1-MC2** también han sido estudiadas. La Figura IV.2 muestra un voltograma registrado para una disolución de **ZW1** 5.0 mM en ACN que contiene tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF₄) 0.1 M como electrolito de fondo. Empezando hacia un barrido anódico se observa una onda reversible a 1.56 V (vs SCE). En el barrido catódico, se observan tres ondas sucesivas, la primera de ellas irreversible a -0.83 V, y las dos posteriores, reversibles a -1.23 y -1.52 V (vs. SCE).

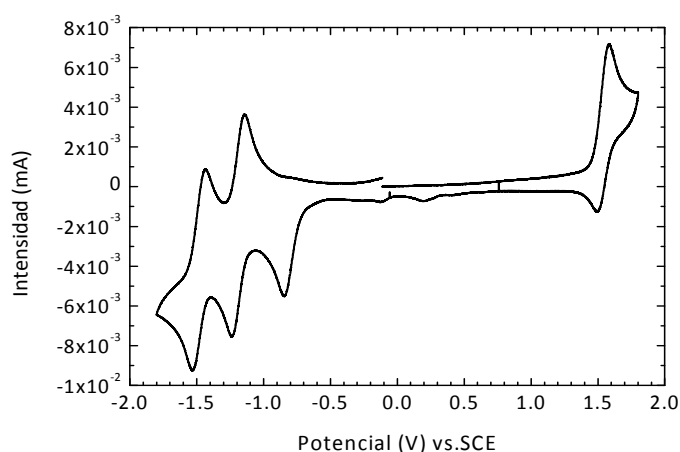


Figura IV.2. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **ZW1** 5.00 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/2.0/-1.8/0 V.

Por otro lado, la Figura IV.3 muestra un voltagrama registrado para una disolución de **MC2** 5.0 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M. Empezando hacia un barrido catódico se observan dos ondas reversibles sucesivas a -1.23 y -1.52 V (vs. SCE). En el barrido anódico, se observan también dos ondas consecutivas, la primera de ellas irreversible a 1.05 V (vs. SCE) y la segunda reversible a 1.56 V (vs. SCE).

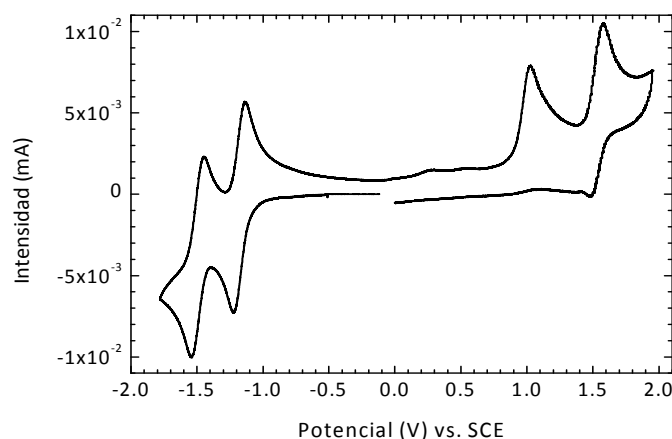
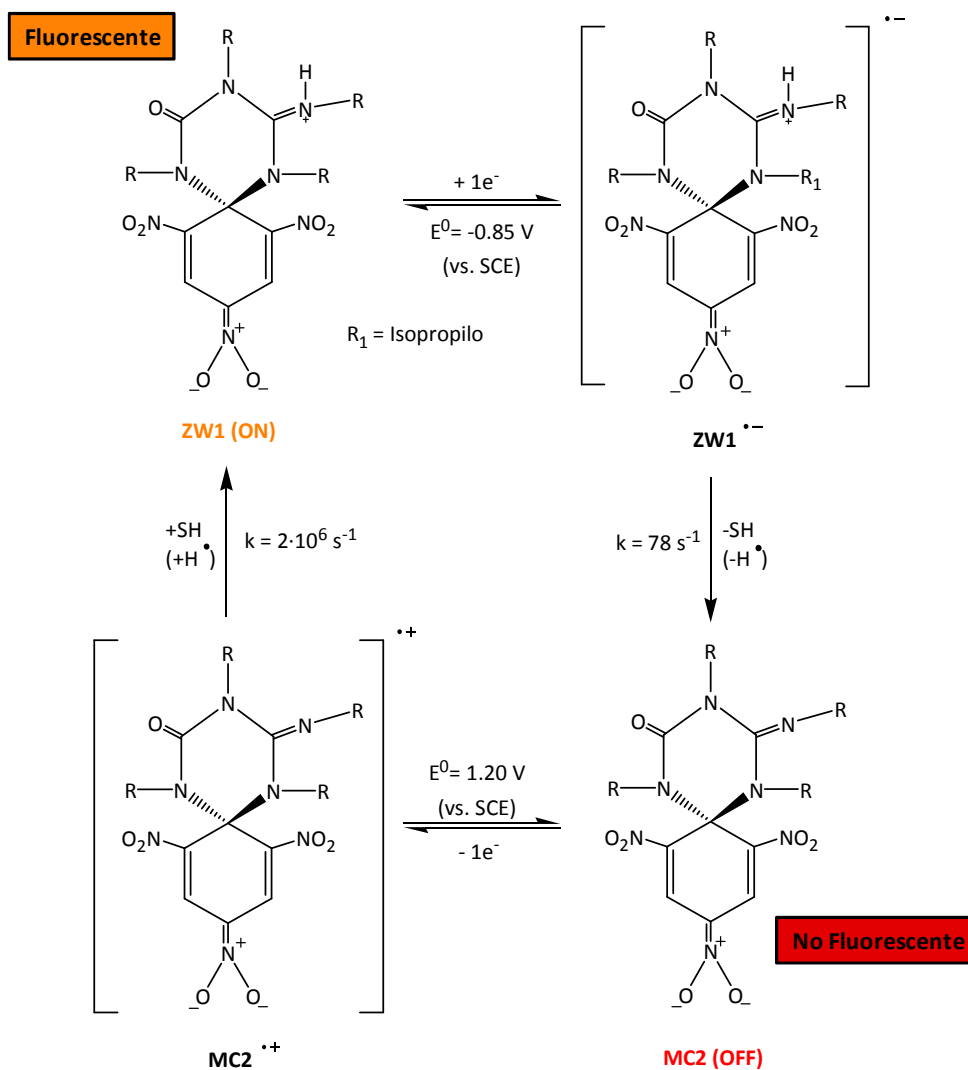


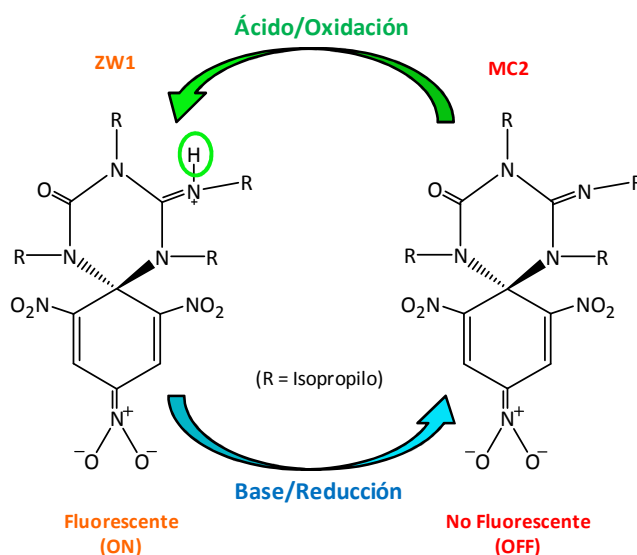
Figura IV.3. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **MC2** 5.00 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/-1.8/2.0/0 V.

Los voltagramas anteriores correspondientes al comportamiento electroquímico de **ZW1** y **MC2**, muestran que **MC2** es el estado del sistema más fácilmente oxidable ya que presenta una onda de oxidación a 1.05 V (vs. SCE) (Figura IV.3); por el contrario, **ZW1** corresponde al estado más fácilmente reducible, dada la presencia de una onda de reducción a -0.83 V (vs. SCE) (Figura IV.2). Además, dichas ondas son irreversibles y, tal como se ha descrito en nuestro grupo de investigación, permiten la interconversión electroquímica entre ambos estados. La primera onda reducción de **ZW1** en ACN a un potencial estándar de -0.85 V (vs. SCE) produce el anión radical de **ZW1**, **ZW1⁻**, el cual pierde un átomo de hidrógeno obteniéndose así el compuesto **MC2** con una constante de velocidad de la reacción química asociada al proceso de $k = 78 \text{ s}^{-1}$. Análogamente, la oxidación de **MC2** en ACN a 1.20 V (vs. SCE) conduce a la formación del catión radical de esta especie, **MC2⁺**, el cual en una etapa posterior abstrae rápidamente un átomo de hidrógeno del disolvente $k = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, obteniéndose **ZW1** (Esquema IV.6).^[14]



Esquema IV.6. Interconversión electroquímica del sistema ZW1-MC2.

Por tanto, se ha demostrado que el sistema **ZW1-MC2** es un interruptor molecular fluorescente que puede operarse mediante estímulos tanto químicos (protonación-desprotonación) como electroquímicos (oxidación-reducción) (Esquema IV.7).

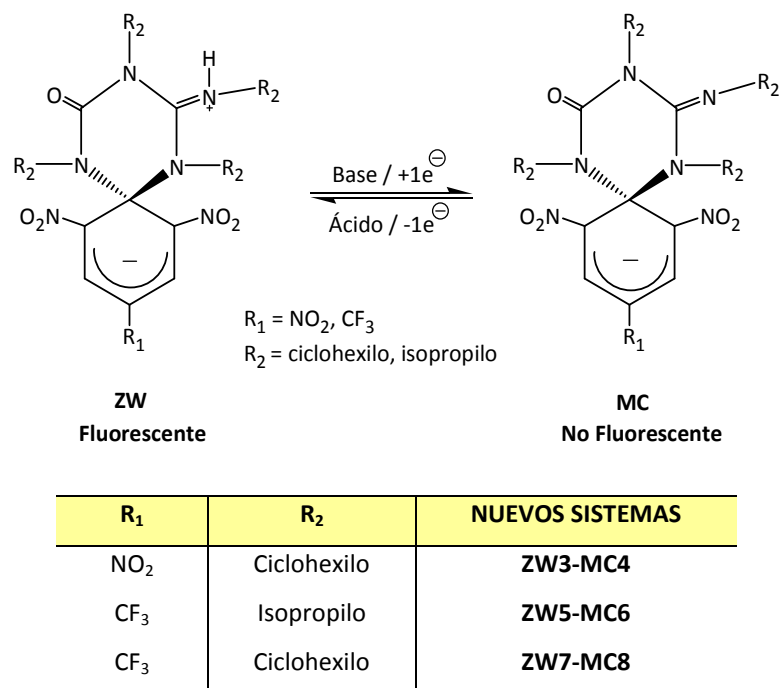


Esquema IV.7. Interconversión química y electroquímica del sistema **ZW1-MC2**.

Cabe destacar que aunque se encuentran recogidos en la bibliografía una gran variedad de interruptores moleculares fluorescentes activados tanto química (pH) como electroquímicamente, el diseño y la caracterización de interruptores moleculares que respondan a ambos tipos de estímulos apenas ha sido descrito.^[16-21] El objetivo de este capítulo es, por tanto, la síntesis y caracterización de nuevos interruptores moleculares espirocíclicos altamente fluorescentes basados en este tipo de sistemas (**ZW-MC**) que respondan tanto a estímulos químicos como electroquímicos.

IV.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NUEVOS INTERRUPTORES MOLECULARES FLUORESCENTES BASADOS EN COMPLEJOS ESPIROCÍCLICOS DE MEISENHEIMER

En la presente Tesis Doctoral y con el fin de estudiar la versatilidad en las propiedades electro-ópticas de los interruptores moleculares fluorescentes basados en complejos espirocíclicos de Meisenheimer previamente desarrollados en nuestro grupo, se han sintetizado nuevos compuestos basados en la estructura del zwitterión de referencia (**ZW1**). Para ello se ha variado la naturaleza tanto de uno de los sustituyentes del anillo ciclohexadiénico (R_1) como del grupo enlazado a los átomos de nitrógeno (R_2) de la molécula (Esquema IV.8).



Esquema IV.8. Nuevos sistemas **ZW-MC** objeto de estudio en esta tesis doctoral.

En el caso de R₁, el grupo nitro (NO₂) en posición 4 del anillo triciclohexadiénico del compuesto de referencia **ZW1** se ha sustituido por un grupo trifluorometilo (CF₃), dado que este último presenta propiedades electrón atrayentes similares. En el caso de R₂, se ha considerado el uso tanto de grupos isopropilo (**ZW5-MC6**) como ciclohexilo (**ZW3-MC4**, **ZW7-MC8**).

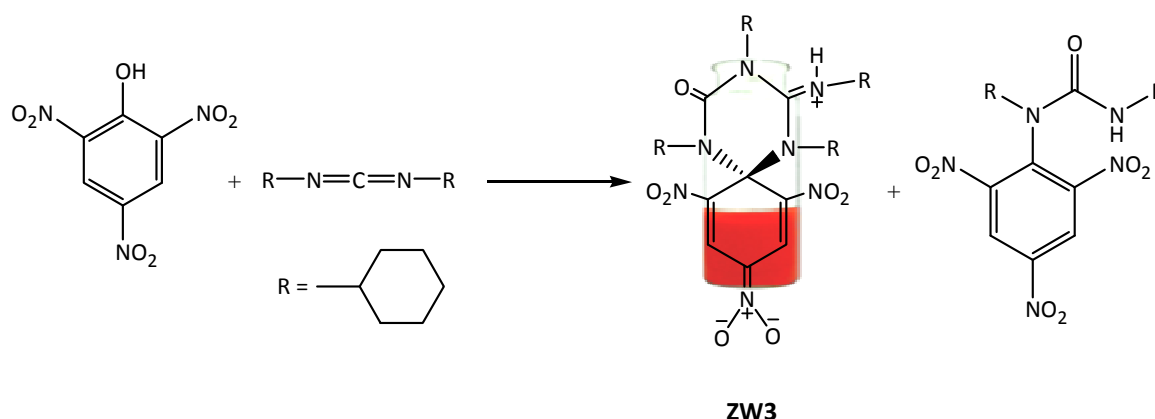
IV.2.1 SISTEMA MOLECULAR ZW3-MC4

IV.2.1.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA ZW3-MC4

El sistema **ZW3-MC4** desarrollado en esta Tesis es el más parecido al de referencia **ZW1-MC2**, ya que únicamente se han sustituido sus grupos isopropilo por ciclohexilos.

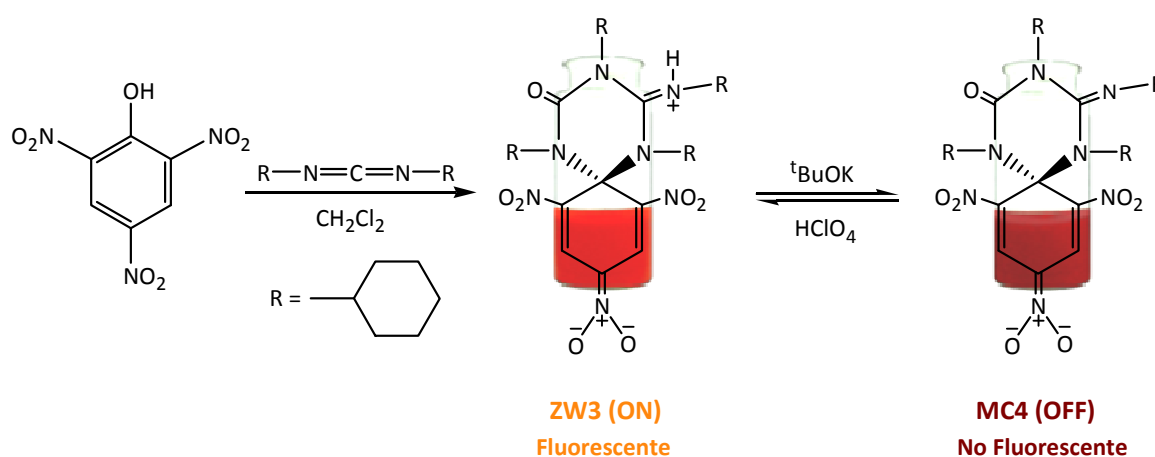
Por analogía con **ZW1**, la síntesis del compuesto zwitteriónico **ZW3** se llevó a cabo por reacción entre el ácido pícrico y la *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) en diclorometano. Esta reacción conduce a la formación de la *N*-picrilurea correspondiente como producto mayoritario y al 11% del compuesto zwitteriónico deseado (**ZW3**). El compuesto fue aislado y caracterizado mediante medidas de ESI-QTOF y RMN ¹H

(Esquema IV.9, *ver parte experimental*). Este rendimiento es similar al descrito previamente para **ZW1**.



Esquema IV.9. Síntesis química del zwitteriónico **ZW3**.

El zwitteriónico **ZW3**, al igual que **ZW1**, presenta una amplia solubilidad en disolventes orgánicos de distinta polaridad. Este compuesto es fluorescente, tanto en estado sólido como en disolución, lo que puede aprovecharse para preparar un interruptor molecular ácido-base. Así, añadiendo un equivalente de base ($t\text{BuOK}$), el grupo guanidinio de **ZW3** se desprotona y se obtiene de manera cuantitativa el correspondiente complejo de Meisenheimer (**MC4**) no fluorescente. Además, **ZW3** puede ser regenerado a partir de **MC4** por adición de un equivalente de ácido, como por ejemplo HClO_4 (Esquema IV.10).



Esquema IV.10. Síntesis química del sistema **ZW3-MC4**.

IV.2.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZW3-MC4

IV.2.1.2.1 Propiedades ópticas de ZW3-MC4

La caracterización óptica de los compuestos **ZW3** y **MC4** se ha realizado mediante medidas de espectroscopia de absorbanza UV-Vis y de fluorescencia.

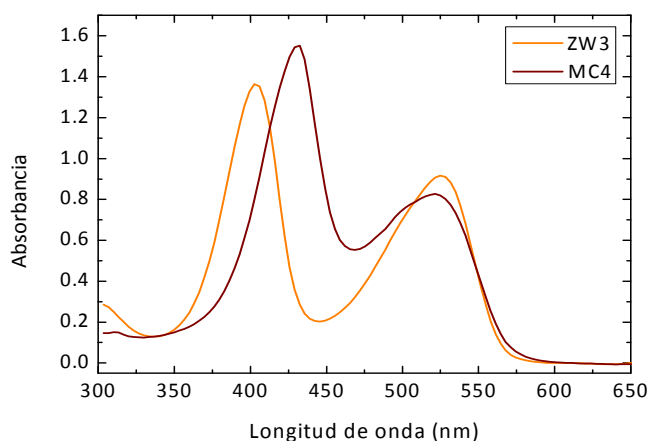


Figura IV.4. Espectros UV-Vis de **ZW3** y **MC4** en ACN ($c_{\text{ZW3}}=c_{\text{MC4}}=9.44 \cdot 10^{-5}$ M).

Los espectros UV-Vis registrados para disoluciones de **ZW3** y **MC4** $9.44 \cdot 10^{-5}$ M en ACN se muestran en la Figura IV.4. Para **ZW3**, se observan bandas de absorbanza a $\lambda_{\text{max}} = 406$ y 526 nm, cuyos coeficientes de extinción molar (ϵ_{abs}) son 12577.5 y 8474.2 $\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$, respectivamente. Para **MC4**, los máximos de estas bandas se hallan a $\lambda_{\text{max}} = 432$ y 515 nm. Nótese que los coeficientes de extinción son muy parecidos a los del correspondiente zwitteriónico, **ZW3**. Los resultados obtenidos para en par **ZW3-MC4** son muy similares a los del sistema de referencia **ZW1-MC2**, hecho que era de esperar dado que el cromóforo de la molécula (anillo trinitrociclohexadiénico) es el mismo.

Pese a presentar espectros de absorbanza UV-Vis parecidos, **ZW3** y **MC4** muestran propiedades fluorescentes opuestas. **ZW3** es altamente fluorescente en ACN ($\lambda_{\text{max}}=563$ nm), con un rendimiento cuántico de fluorescencia (Φ_{F}) de 0.6. En cambio, y en las mismas condiciones, **MC4** prácticamente no presenta fluorescencia ($\Phi_{\text{F}} < 0.01$) (Figura IV.5). Por analogía con el sistema de referencia **ZW1-MC2**, este hecho puede explicarse por la existencia de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida

desde el grupo guanidina de **MC4** al anillo fotoexcitado de trinitrociclohexadieno, lo que desactiva la emisión de fluorescencia de este compuesto.^[15]

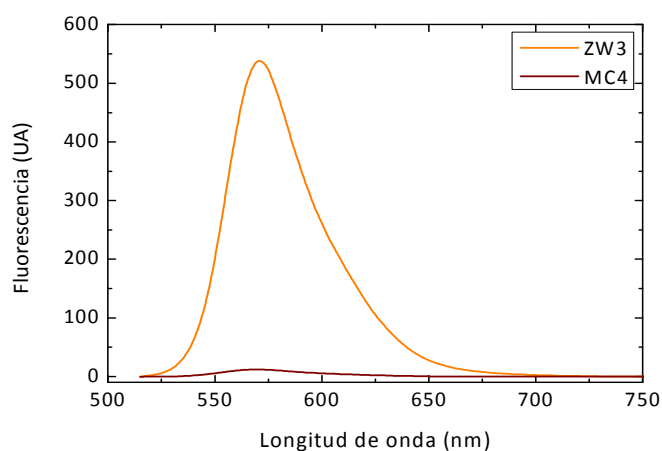


Figura IV.5. Espectros de emisión de fluorescencia de **ZW3** y **MC4** en ACN ($\lambda_{exc} = 500$ nm).

Las propiedades ópticas del estado fluorescente del sistema (**ZW3**) se estudiaron en varios disolventes orgánicos de distinta polaridad (Tabla IV.1). Concluimos de estos estudios que no se observa un efecto claro en las bandas de absorbanza de **ZW3** con la variación del disolvente. Por el contrario, al aumentar la polaridad del disolvente se detecta un desplazamiento de su espectro de fluorescencia hacia el rojo, así como una ligera disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia.

Tabla IV.1. Propiedades ópticas de **ZW3** en varios disolventes orgánicos de distinta polaridad.

Disolvente	ϵ_{disolv}	λ_{max}^{abs}	λ_{max}^{fluor}	Φ_F
Tolueno	2.38	403/532	555	0.89
Cloroformo	4.81	406/527	567	0.77
Diclorometano	8.93	407/528	563	0.80
<i>N,N</i> -dimetilformamida	36.7	412/532	576	0.65
Acetonitrilo	37.5	408/529	569	0.60
Dimetilsulfóxido	46.7	414/532	583	0.69

IV.2.1.2.2 Caracterización electroquímica del sistema ZW3-MC4

La Figura IV.6 muestra un voltagrama registrado para una disolución de **ZW3** 5.20 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M como electrolito de fondo. Empezando hacia un barrido anódico se observa una onda reversible a 1.61 V (vs. SCE), mientras que en el barrido catódico se aprecian tres ondas sucesivas, la primera de ellas irreversible a -0.75 V (vs. SCE) y las dos posteriores reversibles a -1.18 y -1.52 V (vs. SCE).

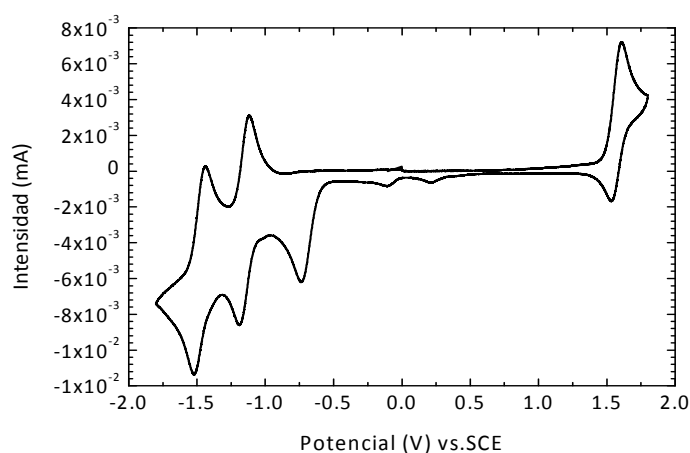


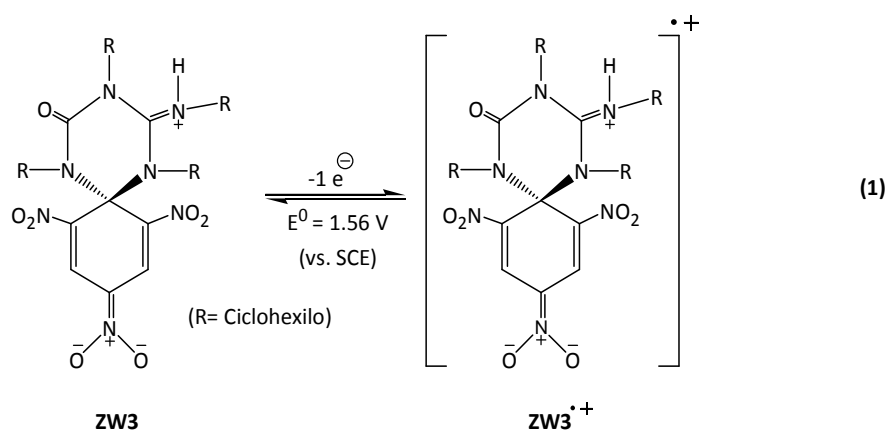
Figura IV.6. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **ZW3** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/1.8/-1.8/0 V.

Los parámetros termodinámicos y cinéticos de la onda de oxidación medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) se recogen en la Tabla IV.2. Este estudio permite determinar que la onda a 1.61 V (vs. SCE) es monoelectrónica (por comparación con una sustancia patrón (*ver parte experimental*)) y químicamente reversible, con un potencial estándar de 1.56 V (vs SCE).

Tabla IV.2. Parámetros termodinámicos y cinéticos característicos de la transferencia electrónica en un barrido anódico de una disolución de **ZW3** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $(\mu\text{A}/\text{mM}) \cdot (\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

v (V/s)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ⁰ (V)	ΔE _p (mV)	I _{pa} (μA)	I _{pa} /c·(v) ^{1/2}
0.05	1.61	1.52	1.56	63	2.46	2.1
0.10	1.61	1.52	1.57	62	3.43	2.1
0.30	1.62	1.51	1.57	61	5.74	2.0
0.50	1.61	1.51	1.56	64	7.35	2.0
0.70	1.62	1.51	1.57	64	8.56	2.0
0.90	1.61	1.51	1.56	66	9.71	2.0
1.00	1.62	1.51	1.57	66	10.67	2.1

El hecho de que esta onda de oxidación sea reversible en el rango de velocidades estudiado, indica la estabilidad del catión radical de **ZW3** formado en este proceso de oxidación (**ZW3**^{•+}) en la escala de tiempos de la voltametría cíclica (Reacción 1).



En el barrido catódico a 0.5 V/s se observan tres ondas sucesivas (Figura IV.6). Los parámetros característicos de la primera onda de reducción medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) quedan recogidos en la Tabla IV.3. Este estudio permite determinar que la primera onda a -0.75 V (vs. SCE) es monoelectrónica y químicamente irreversible (Figura IV.7a). La irreversibilidad de esta onda indica la existencia de una reacción química asociada a la transferencia electrónica. Mediante estudios similares, se ha determinado que la segunda y la tercera onda de reducción a

-1.18 y -1.52 V (vs. SCE) son monoelectrónicas y reversibles, con un potencial estándar de -1.15 y -1.47 V (vs. SCE), respectivamente.

Tabla IV.3. Parámetros característicos de la primera transferencia electrónica en un barrido catódico de una disolución de **ZW3** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en (μA/mM)·(V/s)^{1/2}.

v (V/s)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)	I _{pc} (μA)	I _{pc} /c·(v) ^{1/2}
0.05	-0.72	65	2.39	2.1
0.10	-0.73	64	3.51	2.1
0.30	-0.75	63	5.78	2.0
0.50	-0.75	64	7.46	2.0
0.70	-0.76	64	8.82	2.0
0.90	-0.76	65	9.89	2.0
1.00	-0.77	65	10.45	2.0

Para caracterizar en mayor detalle la onda de reducción irreversible de **ZW3** (Figura IV.7a), ésta fue registrada a velocidades de barrido superiores a 10 V/s (Figura IV.7b). En estas condiciones, la onda se vuelve reversible, lo que permite calcular su valor del potencial estándar (E⁰ = -0.72 V vs. SCE). Los parámetros termodinámicos correspondientes a esa onda de reducción no cambian al variar la concentración de la disolución por tanto, se puede afirmar que la reacción química asociada a dicha transferencia electrónica es de primer orden (∂E_{pc1}/∂log c = 0). Utilizando la Ecuación IV.1 (*ver anexo*), se ha determinado que el valor de la constante cinética de esta reacción química asociada es 4·10²s⁻¹.

$$k = \frac{Fv}{RT} = \frac{(96500 \text{ C/mol})(10 \text{ V/s})}{(8.314 \text{ J/Kmol})(298.15 \text{ K})} = 4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{IV.1})$$

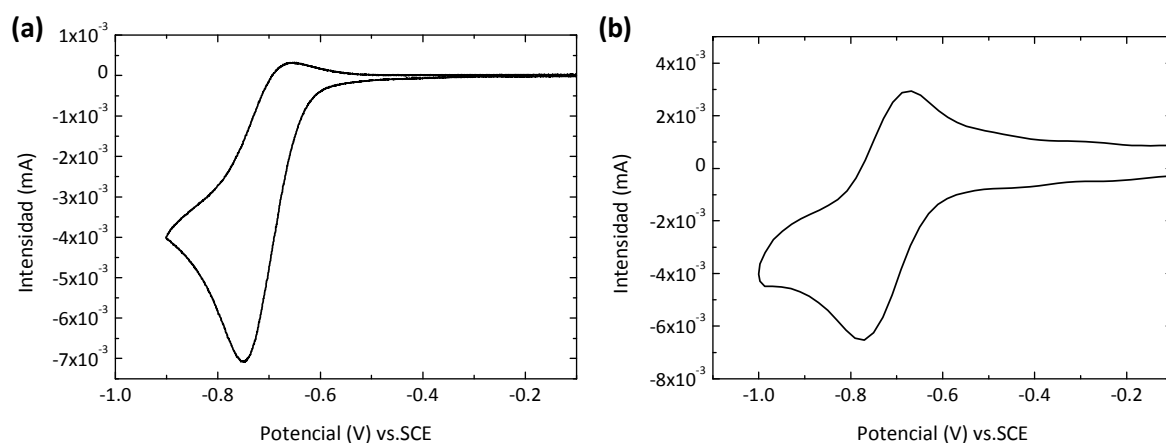


Figura IV.7. Voltametría cíclica registrada de una disolución de **ZW3** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo. **(a)** Velocidad de barrido de 0.5 V/s y un barrido de potencial de 0/-0.9/0 V; **(b)** Velocidad de barrido de 10 V/s y un barrido de potencial de 0/-1.0/0 V.

Además, se ha encontrado que la pendiente de la gráfica E_{pc1} vs $\log v$ para esa onda de reducción monoelectrónica, 29 mV (Figura IV.8), es muy parecida al valor teórico, 30 mV (*ver anexo*), lo que sugiere un mecanismo de tipo EC. Este mecanismo supone una primera etapa de transferencia electrónica rápida (E) seguida de una etapa química irreversible (C), reacción química asociada.

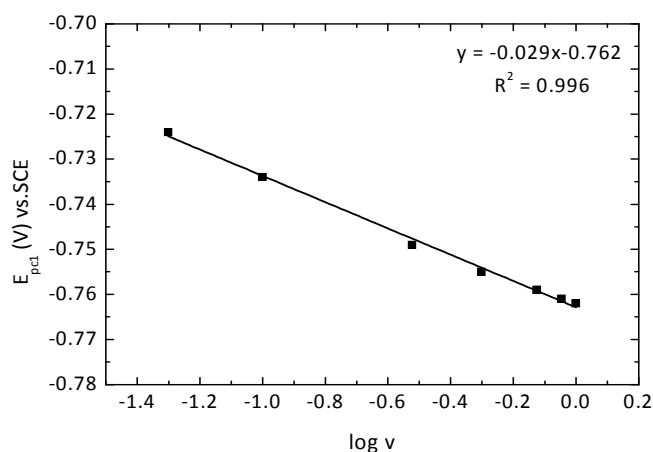
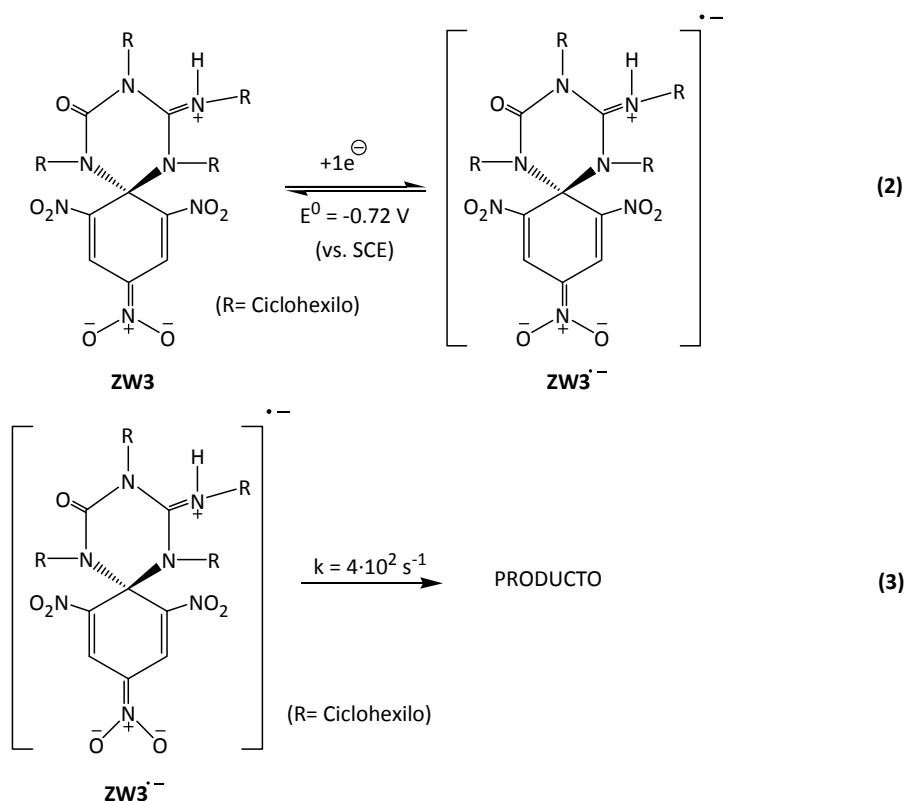


Figura IV.8. Representación gráfica de E_{pc1} vs $\log v$ para **ZW3**.

En conclusión, se ha determinado que la primera onda de reducción de **ZW3** es irreversible a bajas velocidades de barrido de potencial, lo que indica la reactividad del anión radical formado en dicha transferencia electrónica (**ZW3^{•-}**). Por tanto, en una

primera etapa se forma **ZW3^{•-}** (Reacción 2) que posteriormente evoluciona, mediante una reacción química de primer orden, hacia un nuevo producto (Reacción 3). Este producto debe ser el responsable de las posteriores ondas de reducción monoeléctricas y reversibles observadas en el voltograma de **ZW3** a potenciales estándar de -1.15 y -1.47 V (vs. SCE) (ver Figura IV.6).



De hecho, al realizar una voltametría cíclica de **ZW3** empezando hacia potenciales negativos (Figura IV.9), se observa la aparición de una nueva onda de oxidación a 1.05 V (vs. SCE) que no se apreciaba cuando se realizaba un primer barrido anódico (Figura IV.6). Esta nueva onda de oxidación debe corresponder a la oxidación del producto formado después de la reducción electroquímica de **ZW3** y que también es responsable de las ondas a -1.15 y -1.47 V (vs. SCE).

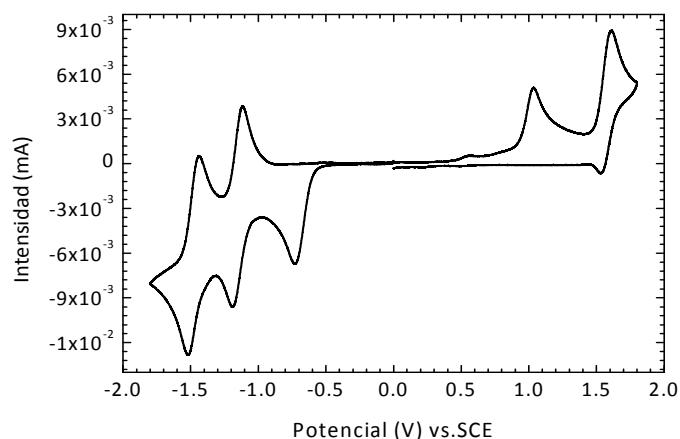


Figura IV.9. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **ZW3** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/-1.8/1.8/0 V.

IV.2.1.2.3 Reducción electroquímica de **ZW3**

Para determinar la naturaleza del producto formado por reducción electroquímica de **ZW3**, se realizó una electrólisis a un potencial controlado de -1.00 V (vs. SCE). Después de pasar 1 Faraday (F) de carga, se registró el voltograma del crudo de electrólisis, observándose la desaparición del correspondiente pico de reducción de **ZW3** y la aparición del nuevo pico de oxidación a 1.05 V (vs. SCE), así como las ondas de reducción a -1.15 y -1.47 V (vs. SCE) (Figura IV.10). Estos resultados parecen indicar la conversión cuantitativa de **ZW3** en su producto de reducción, que a continuación fue caracterizado mediante espectroscopia de absorbancia UV-Vis y fluorescencia. Por comparación con los resultados obtenidos previamente para el compuesto **MC4** preparado por desprotonación química de **ZW3**, y por analogía con el sistema **ZW1-MC2**, se puede concluir que la reducción electroquímica de **ZW3** conduce a la formación del correspondiente compuesto de Meisenheimer no fluorescente, **MC4**.

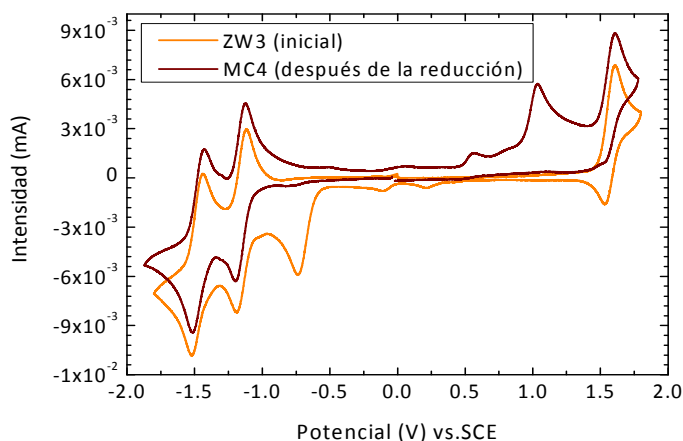


Figura IV.10. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s después de la reducción electroquímica de una disolución de **ZW3** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/-1.8/1.8/0V.

La Figura IV.10 muestra un voltograma registrado de una disolución de **MC4** 5.20 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M. Empezando hacia un barrido catódico se observan dos ondas de reducción reversibles, con potenciales estándar de -1.15 V y -1.47 V (vs. SCE). En el barrido anódico, se observan dos ondas sucesivas, la primera de ellas irreversible a 1.05 V (vs. SCE) y la siguiente reversible a 1.60 V (vs. SCE), la cual coincide con la obtenida para **ZW3**. La Figura IV.11 muestra el voltograma registrado para esta misma disolución empezando hacia un barrido anódico en el que se observan dos ondas de oxidación, una primera onda irreversible a 1.05 V (vs. SCE) y una segunda reversible a 1.60 V (vs. SCE). Por el contrario en el barrido catódico, se observan tres ondas sucesivas, la primera de ellas irreversible a -0.75 V (vs. SCE) y las dos posteriores reversibles a -1.18 y -1.52 V (vs. SCE). Es importante remarcar que la onda a -0.75 V (vs. SCE) no se observaba en el voltograma de la Figura IV.10 que se obtuvo empezando hacia un barrido catódico, por lo que puede asignarse al producto resultante de la oxidación de **MC4**. De hecho, dicha onda irreversible coincide con la obtenida para **ZW3**, lo que indica que este compuesto se forma por oxidación electroquímica de **MC4**.

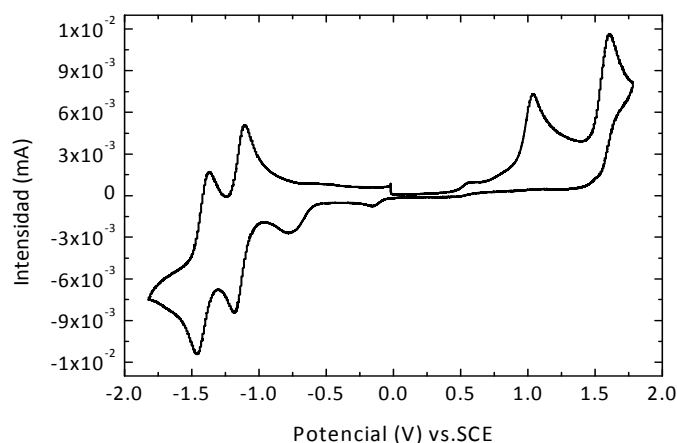


Figura IV.11. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **MC4** 5.20 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/-1.8/1.8/0 V.

IV.2.1.2.4 Espectroelectroquímica del sistema ZW3-MC4

La caracterización de **ZW3** se completó mediante medidas espectroelectroquímicas (*ver parte experimental*), en las que se monitoriza el espectro de absorbancia UV-Vis de disoluciones sometidas a procesos de electrólisis. La Figura IV.12 muestra la variación del espectro UV-Vis de una disolución de **ZW3** 1.25 mM, electrolizada a un potencial de -1.00 V (vs. SCE) durante 60 segundos. A tiempo inicial se observa en la figura la presencia de las bandas características de **ZW3** a $\lambda_{\text{max}} = 406$ y 526 nm. Sin embargo, a medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial fijado y la disolución de **ZW3** se reduce, la intensidad de estas bandas disminuye y aumenta la de las bandas a $\lambda_{\text{max}} = 432$ y 515 nm correspondientes a **MC4**. Por tanto, este resultado confirma la conversión de **ZW3** en **MC4** a partir de reducción electroquímica.

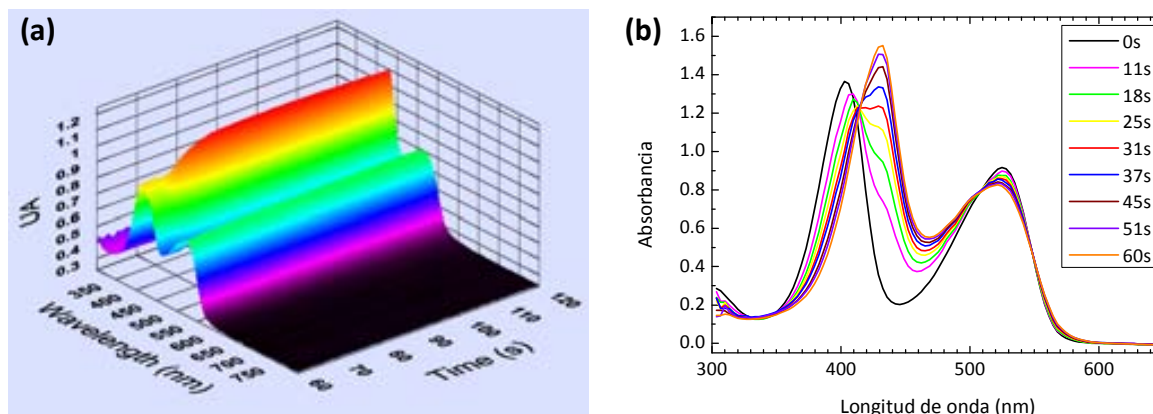


Figura IV.12. Espectros UV-Visible registrados durante la electrólisis a $E_{ap} = -1.00$ V (vs. SCE) durante 60 segundos de una disolución de **ZW3** 1.25 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente. **(a)** Representación tridimensional; **(b)** Representación de diferentes espectros a tiempos determinados.

Por otro lado, para demostrar la reversibilidad del sistema **ZW3-MC4** mediante estímulos electroquímicos, se investigó la interconversión de **MC4** en **ZW3** a potenciales oxidativos mediante experimentos de espectroelectroquímica.

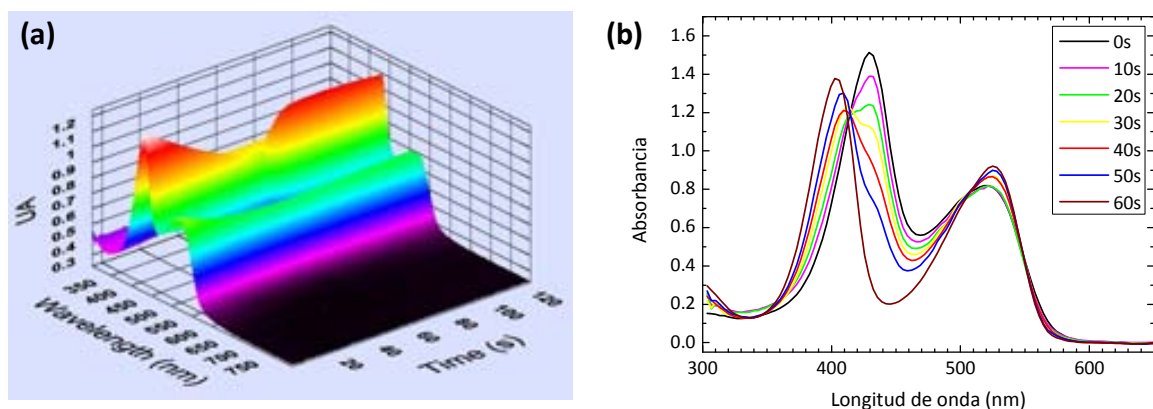


Figura IV.13. Espectros UV-Visible registrados durante la electrólisis a $E_{ap} = 1.00$ V (vs. SCE) durante 60 segundos y $E_{ap} = -1.00$ V (vs. SCE) durante 60 segundos más, de una disolución de **MC4** 1.25 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente. **(a)** Representación tridimensional; **(b)** Representación de diferentes espectros a tiempos determinados.

La variación con el tiempo del espectro UV-Vis de una disolución de **MC4** electrolizada a un potencial de 1.00 V (vs. SCE) durante 60 segundos se muestra en la Figura IV.13. En esta figura se puede observar como la aplicación de este potencial hace disminuir la intensidad de las bandas de absorbancia características de **MC4** a $\lambda_{max} = 432$ y 515 nm, a la vez que aumenta la de las bandas a $\lambda_{max} = 406$ y 526 nm correspondientes

a **ZW3**. Además, si posteriormente se aplica a la misma disolución un potencial de -1.00 V (vs. SCE) durante 60 segundos, se observa que al finalizar la reducción se recupera el espectro inicial correspondiente a **MC4** (Figura IV.13). Este hecho demuestra que el sistema **ZW3-MC4** puede interconvertirse reversiblemente mediante la utilización de estímulos electroquímicos.

IV.2.1.2.5 Resistencia a la fatiga del sistema ZW3-MC4

Para determinar si el sistema **ZW3-MC4** presenta algún tipo de degradación después de su uso repetido como interruptor molecular, se realizaron ciclos electroquímicos consecutivos de interconversión entre los dos estados que se siguieron mediante medidas de fluorescencia.

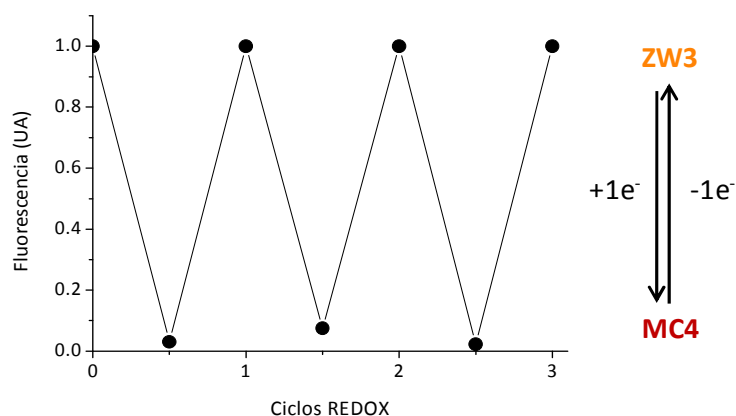


Figura IV.14. Intensidad de fluorescencia a $\lambda_{exc} = 500$ nm de una solución de **ZW3** en ACN después de tres ciclos consecutivos de reducción-oxidación. Los procesos de reducción y oxidación se realizaron aplicando 1 F de carga a potenciales de -1.00 y 1.00 V (vs SCE), respectivamente.

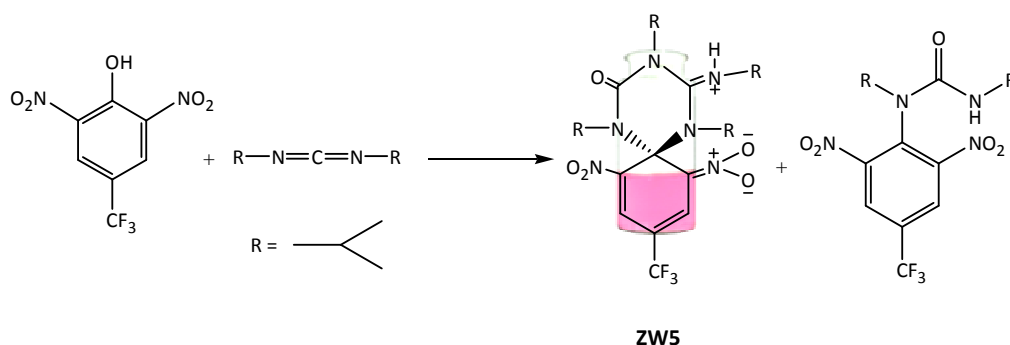
Como se puede observar en la Figura IV.14, después de tres ciclos consecutivos de reducción-oxidación de una disolución de **ZW3** en ACN, aproximadamente el 100% de la señal de fluorescencia inicial se recupera. Esto permite concluir que el sistema **ZW3-MC4** se comporta como un interruptor molecular fluorescente estable y con resistencia a la fatiga que puede accionarse tanto mediante estímulos químicos como electroquímicos.

IV.2.2 SISTEMA MOLECULAR ZW5-MC6

Como el sistema **ZW3-MC4** desarrollado en esta tesis presenta propiedades muy similares de referencia **ZW1-MC2**, se procedió a la síntesis y estudio del sistema **ZW5-MC6**, en el que se sustituyó un grupo nitro del anillo ciclohexadiénico por un grupo trifluorometilo.

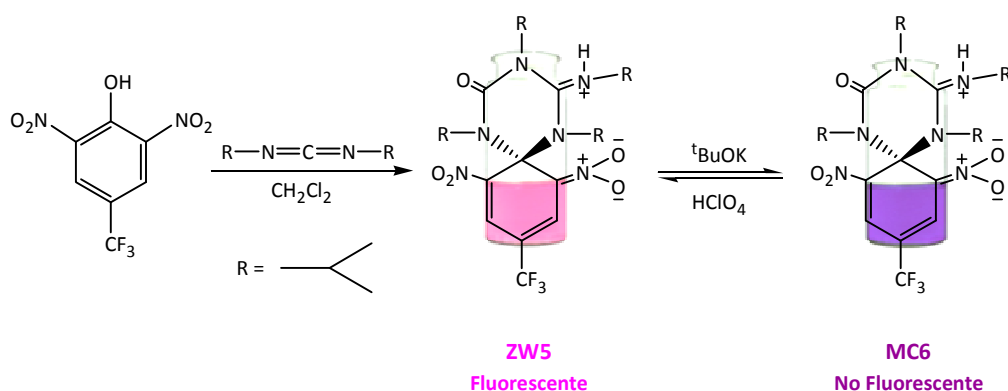
IV.2.2.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA ZW5-MC6

Análogamente a los compuestos **ZW1** y **ZW3** ya presentados, la reacción del 2,6-dinitro-4-(trifluorometil)fenol con *N,N'*-diisopropilcarbodiimida (DIC) en diclorometano condujo a la formación de la *N*-(2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-fenil)-*N,N'*-diisopropilurea como producto mayoritario y al 26% de un compuesto que se asignó tentativamente al complejo zwitteriónico **ZW5** (Esquema IV.11, *ver parte experimental*).



Esquema IV.11. Síntesis química del zwitteriónico **ZW5**.

Para corroborar esta asignación, se añadió a una disolución de **ZW5** un equivalente de ^tBuOK, con lo que se consiguió desprotonar el grupo guanidinio de la molécula, y obtener de manera cuantitativa la sal potásica del complejo aniónico de Meisenheimer correspondiente (**MC6**), que fue aislado y caracterizado mediante RMN ¹H y RMN ¹³C (*ver parte experimental*). Para demostrar la reversibilidad de este proceso, **ZW5** fue regenerado a partir de **MC6** por adición de un equivalente de HClO₄ (Esquema IV.12).



Esquema IV.12. Síntesis química del sistema ZW5-MC6.

IV.2.2.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZW5-MC6

IV.2.2.2.1 Caracterización electroquímica de MC6

La Figura IV.15 muestra los voltagramas registrados para una disolución de **MC6** 4.60 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M, como electrolito de fondo. Empezando hacia un barrido catódico (Figura IV.15a) se observa una onda reversible a -1.20 V (vs. SCE), mientras que en el correspondiente barrido anódico se observan dos ondas sucesivas, la primera de ellas irreversible a 0.89 V (vs. SCE) y la siguiente reversible a 1.41 V (vs. SCE).

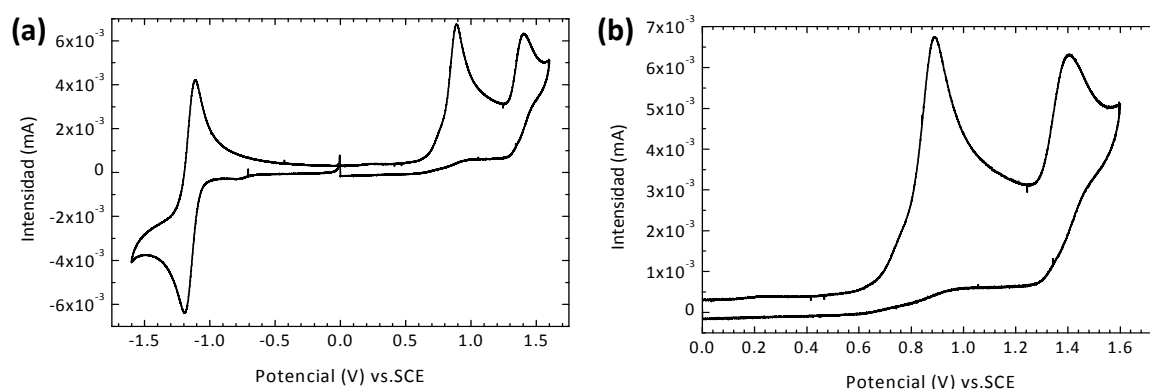


Figura IV.15. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **MC6** 4.60 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo. **(a)** Barrido de potencial de 0/-1.6/1.6/0 V y; **(b)** Barrido de 0/1.6/0 V.

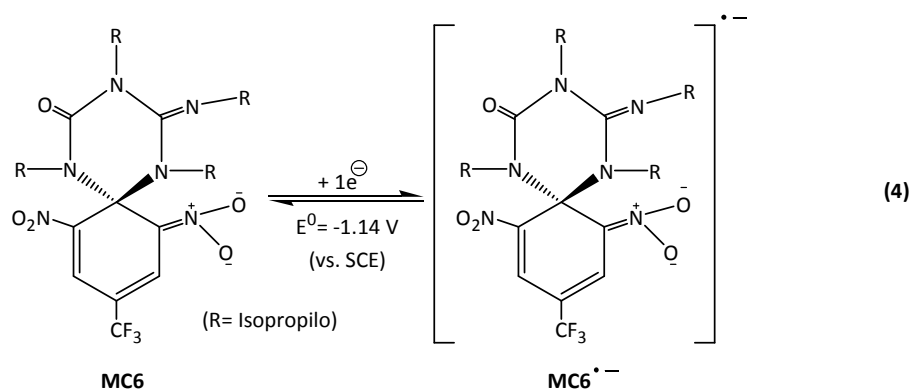
Los parámetros termodinámicos y cinéticos obtenidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1.5 V/s) para la primera transferencia electrónica de reducción de

MC6 quedan recogidos en la Tabla IV.4. A partir de éstos, se puede determinar que la onda a -1.20 V (vs. SCE) es monoelectrónica (por comparación con una sustancia patrón (*ver parte experimental*)) y químicamente reversible, con un potencial estándar de -1.14 V (vs SCE).

Tabla IV.4. Parámetros termodinámicos y cinéticos característicos de la primera transferencia electrónica en un barrido catódico de una disolución de **MC6** 4.60 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en (μA/mM)·(V/s)^{1/2}.

v (V/s)	E _{pa} (V)	E _{pc} (V)	E ⁰ (V)	ΔE _p (mV)	I _{pc} (μA)	I _{pc} /c·(v) ^{1/2}
0.05	-1.10	-1.17	-1.13	65	2.29	2.2
0.1	-1.10	-1.17	-1.14	62	3.22	2.2
0.3	-1.10	-1.17	-1.14	65	5.56	2.2
0.5	-1.10	-1.17	-1.13	63	6.89	2.1
0.7	-1.09	-1.18	-1.14	69	7.89	2.1
0.9	-1.09	-1.18	-1.14	69	9.10	2.1
1	-1.09	-1.19	-1.14	72	9.31	2.0
1.5	-1.09	-1.19	-1.14	75	11.09	2.0

El hecho de que esta onda de reducción sea reversible en el rango de velocidades estudiado, indica la estabilidad del anión radical de **MC6** formado (**MC6^{•-}**) en la escala de tiempos de la voltametría cíclica (Reacción 4).



Por otro lado, la Figura IV.15 muestra dos ondas sucesivas en un barrido anódico a 0.5 V/s. Los parámetros característicos obtenidos a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1.5 V/s) para la primera de estas transferencias electrónicas quedan recogidos en

la Tabla IV.5. A partir de estos, se puede determinar, que la primera onda de oxidación a 0.89 V (vs. SCE) es monoelectrónica y químicamente irreversible. Esto indica la existencia de una reacción química asociada a esta transferencia electrónica.

Tabla IV.5. Parámetros característicos de la primera transferencia electrónica en un barrido anódico de una disolución de **MC6** 4.60 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $(\mu\text{A}/\text{mM}) \cdot (\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

v (V/s)	E_{pa1} (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa1} (μA)	$I_{pa1}/c \cdot (v)^{1/2}$
0.05	0.88	60	2.13	2.1
0.1	0.89	68	2.91	2.0
0.3	0.90	67	5.04	2.0
0.5	0.91	67	6.68	2.1
0.7	0.91	62	7.76	2.0
0.9	0.92	66	9.07	2.1
1	0.92	66	9.57	2.1
1.5	0.92	65	11.70	2.1

Para estudiar la naturaleza de la reacción química acoplada a la transferencia electrónica, se realizó un estudio de la dependencia de E_{pa1} vs $\log v$ para la primera onda de oxidación. Tal como se puede observar en la Figura IV.16, se obtiene una relación lineal entre ambos parámetros con una pendiente de 31 mV, valor muy cercano al valor teórico de 30 mV (*ver anexo*) para un mecanismo de tipo EC. Además, los parámetros termodinámicos correspondientes a esa onda de oxidación no cambian al variar la concentración de la disolución ($\partial E_{pa1}/\partial \log c = 0$), por lo que la reacción química asociada a la primera transferencia electrónica es de primer orden.

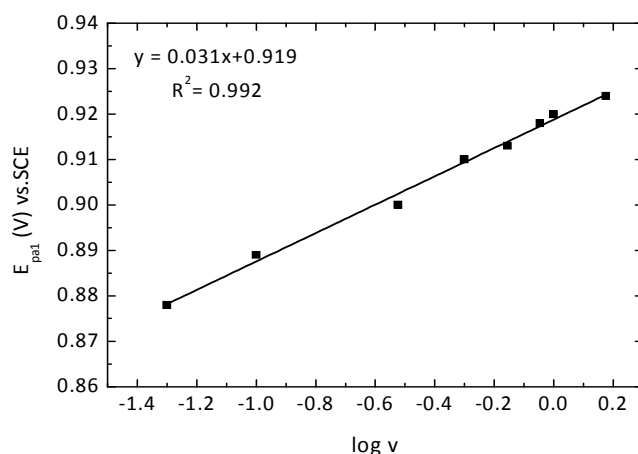
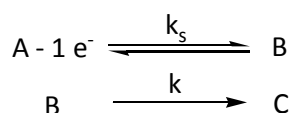


Figura IV.16. Representación gráfica de E_{pa1} vs $\log v$ para **MC6**.

El hecho de que el mecanismo sugerido sea de tipo EC, bajo condiciones de control cinético, es indicativo de que esta onda de oxidación debería ser reversible a velocidades elevadas de barrido. Por ello, se realizaron estudios electroquímicos teóricos mediante técnicas de simulación (Digisim[®]) utilizando los valores descritos en la bibliografía para el compuesto de referencia **ZW1**, ya que con éstos las curvas simuladas se ajustan a las obtenidas experimentalmente a velocidades de barrido de 0.05 a 1.5 V/s, al considerar un mecanismo de tipo EC (transferencia monoelectrónica seguida de una reacción química asociada de primer orden) (Esquema IV.13).



Esquema IV.13. Mecanismo para la oxidación de **MC6** simulado por Digisim[®].

De esta manera, y variando la velocidad de barrido, fue posible determinar la velocidad a la que esta onda de oxidación de **MC6** se vuelve reversible (Figura IV.17). Este límite se alcanza a una velocidad de barrido de 40000 V/s.

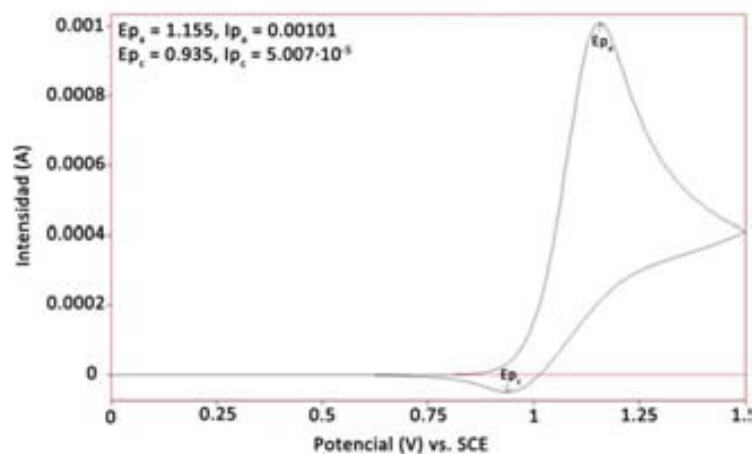
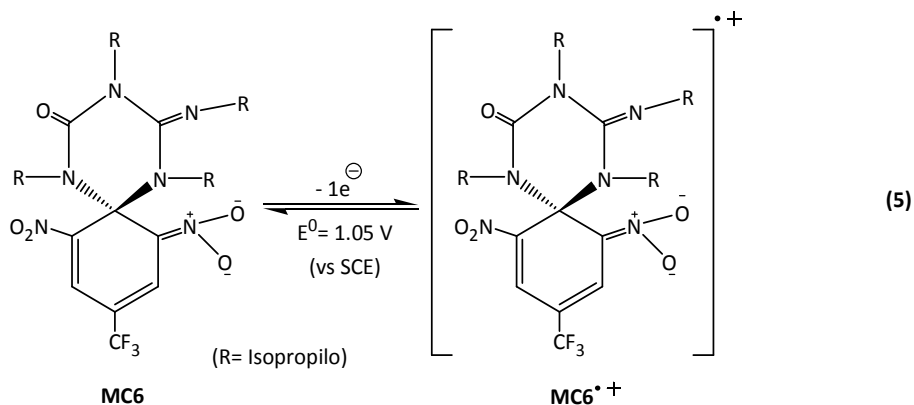
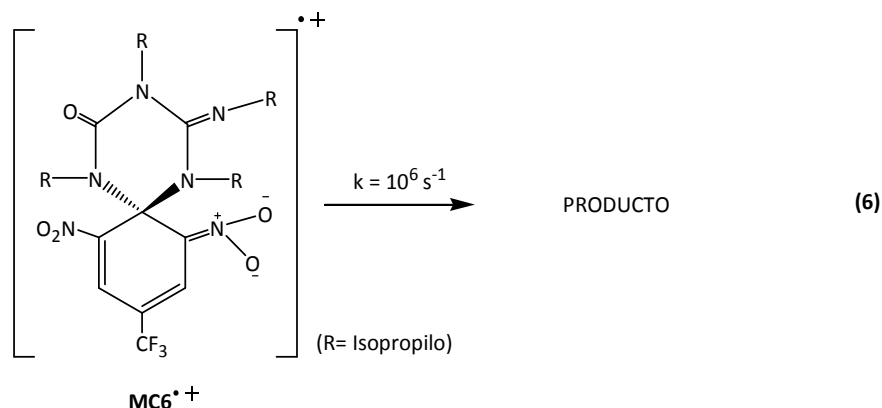


Figura IV.17. Simulación a velocidades elevadas (400000 V/s) de la onda de oxidación de **MC6** ($c_{\text{MC6}} = 4.6$ mM, $A_{\text{elec}} = 1.59 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, $k = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $E^0 = 1.20 \text{ V (vs. SCE)}$)

A partir de la simulación a 400000 V/s, es posible determinar el valor del potencial estándar ($E^0 = 1.05 \text{ V vs. SCE}$) así como el valor de la constante cinética de la reacción química asociada a esta transferencia electrónica ($k \approx 10^6 \text{ s}^{-1}$). De ello se concluye que tras la oxidación de **MC6** al catión radical **MC6^{•+}** (Reacción 5), éste evoluciona hacia la formación de un nuevo producto (Reacción 6).





Este nuevo producto debe ser el responsable de la posterior onda de oxidación a 1.41 V (vs. SCE), monoeléctrica y reversible, con un potencial estándar de 1.40 V (vs. SCE) (Figura IV.15b).

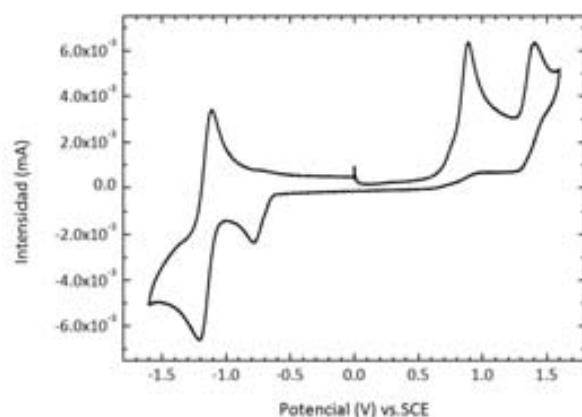
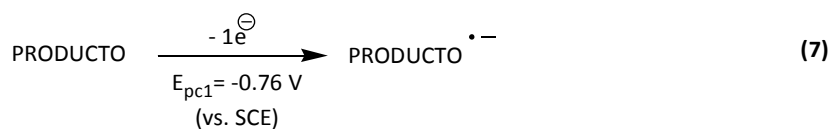


Figura IV.18. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **MC6** 4.60 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/1.6/-1.6/0 V.

La Figura IV.18 muestra el voltagrama de **MC6** registrado empezando, en este caso, hacia un barrido anódico. En éste se observa la aparición de una nueva onda de reducción a un potencial de -0.76 V (vs SCE), que no se aprecia empezando el registro del voltagrama hacia un barrido anódico (Figura IV.15a). Por tanto, esta nueva onda puede asignarse a la reducción del producto formado después de la oxidación electroquímica de **MC6** (Reacción 7).



IV.2.2.2.2 Oxidación electroquímica de MC6

Para determinar la naturaleza del producto de oxidación de **MC6**, se realizó una electrólisis a potencial controlado, 1.00 V (vs. SCE). Después de pasar 1 Faraday (F) de carga, se observó la desaparición de la onda de oxidación a 0.89 V (vs. SCE) correspondiente a **MC6**, así como la aparición de la onda de reducción a -0.76 V (vs. SCE), descrita anteriormente, la cual se ha asociado al producto de oxidación de **MC6** (Figura IV.19).

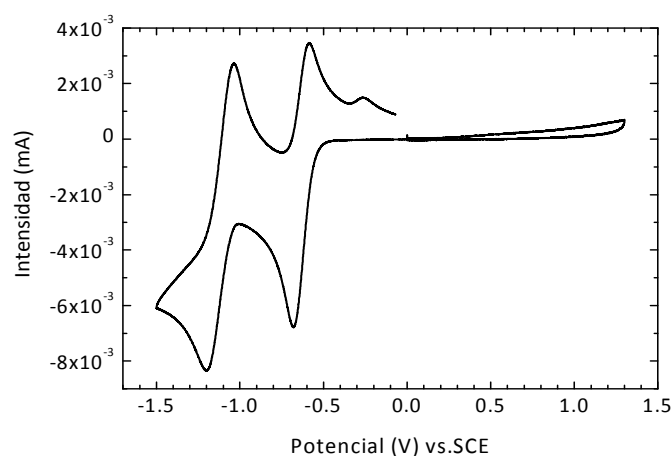
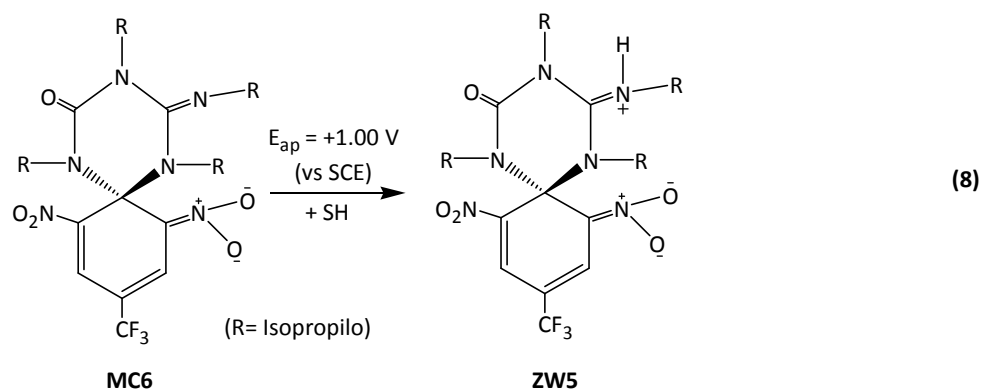


Figura IV.19. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **MC6** 4.60 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN electrolizada a $E_{ap} = 1.00$ V (vs. SCE) a temperatura ambiente, y utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/1.3/-1.5/0 V.

Por analogía con los sistemas **ZW1-MC2** y **ZW3-MC4**, se puede asignar la onda de oxidación obtenida a 0.89 V (vs. SCE) al correspondiente compuesto zwitteriónico de **MC6**, **ZW5** (Reacción 8), lo que sugiere que la interconversión de **MC6** a **ZW5** puede llevarse a cabo electroquímicamente de forma cuantitativa.



Para corroborar esta conclusión, se caracterizó el crudo de electrólisis mediante diversas técnicas. En primer lugar, se realizó un espectro de masas (ESI-QTOF) del producto de electrólisis, obteniéndose un único peso molecular con igual masa que la esperada para **ZW5**. A continuación, se caracterizó ese producto mediante RMN ^1H . En la Figura IV.20 se compara el espectro de RMN ^1H del compuesto de partida **MC6** con el del producto de la electrólisis. El espectro de **MC6** muestra un único conjunto de señales que se distribuyen en tres zonas espectrales bien diferenciadas: $\delta = 8.05$ ppm para los 2H del anillo ciclohexadiénico; $\delta = 3.80\text{-}3.00$ ppm para los $-\text{CH}-$ de los grupos isopropilo; y $\delta = 1.55\text{-}1.05$ ppm para los CH_3- de esos mismos grupos. Por el contrario, el espectro de RMN ^1H del crudo de electrólisis muestra 2 conjuntos de señales diferentes, lo que indica sorprendentemente la presencia de dos productos. La comparación de este espectro con el obtenido para **MC6** permite concluir que ninguno de ellos corresponde al compuesto de partida. Sin embargo, las señales de RMN ^1H obtenidas para esos productos se encuentran en las mismas zonas espectrales que las de **MC6** ($\delta \approx 8$, $\delta \approx 4.5\text{-}3$ y $\delta \approx 1.7\text{-}0.7$ ppm), lo que sugiere que deben presentar estructuras similares al compuesto de partida, tal y como es el caso del producto **ZW5** esperado.

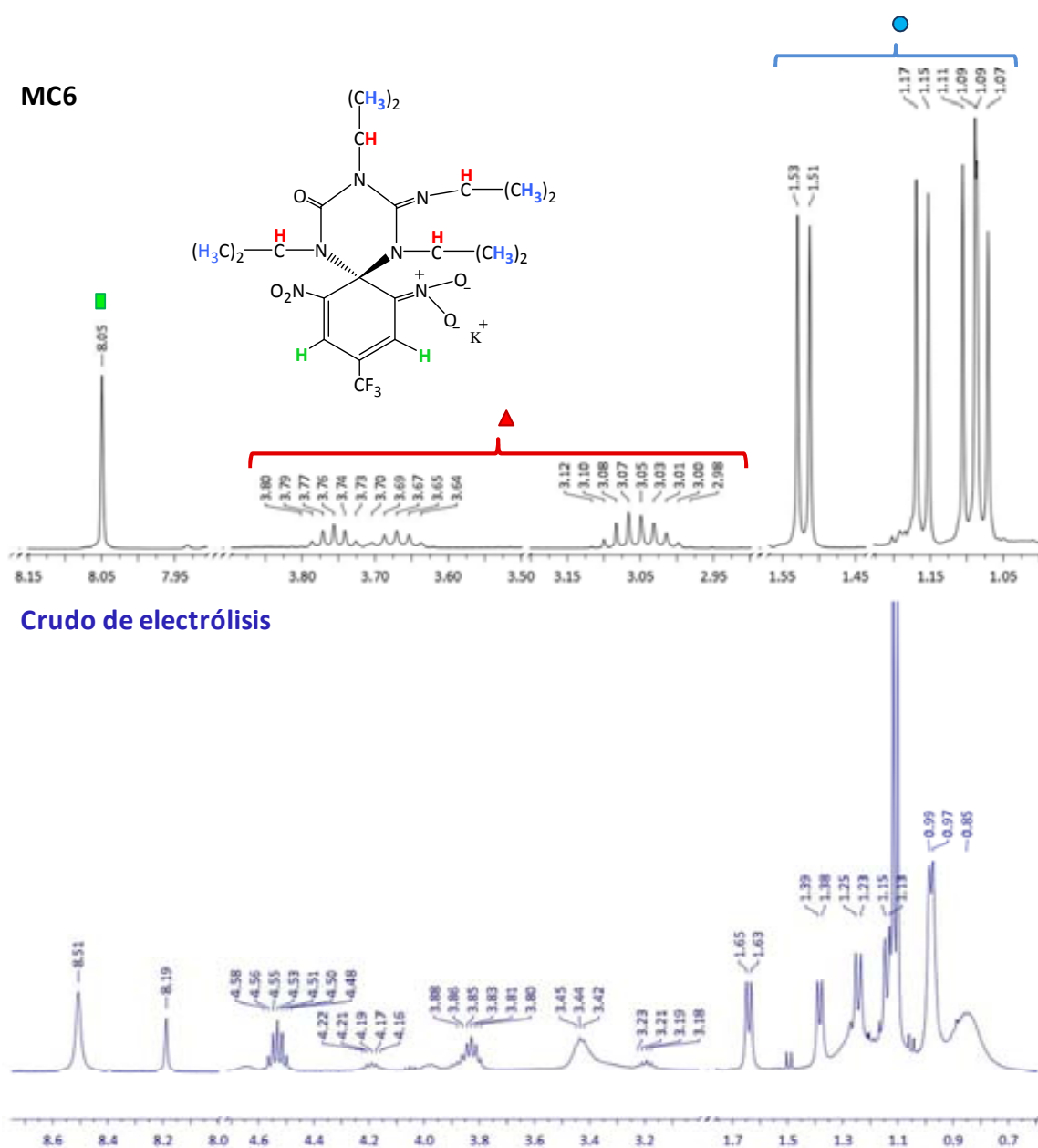
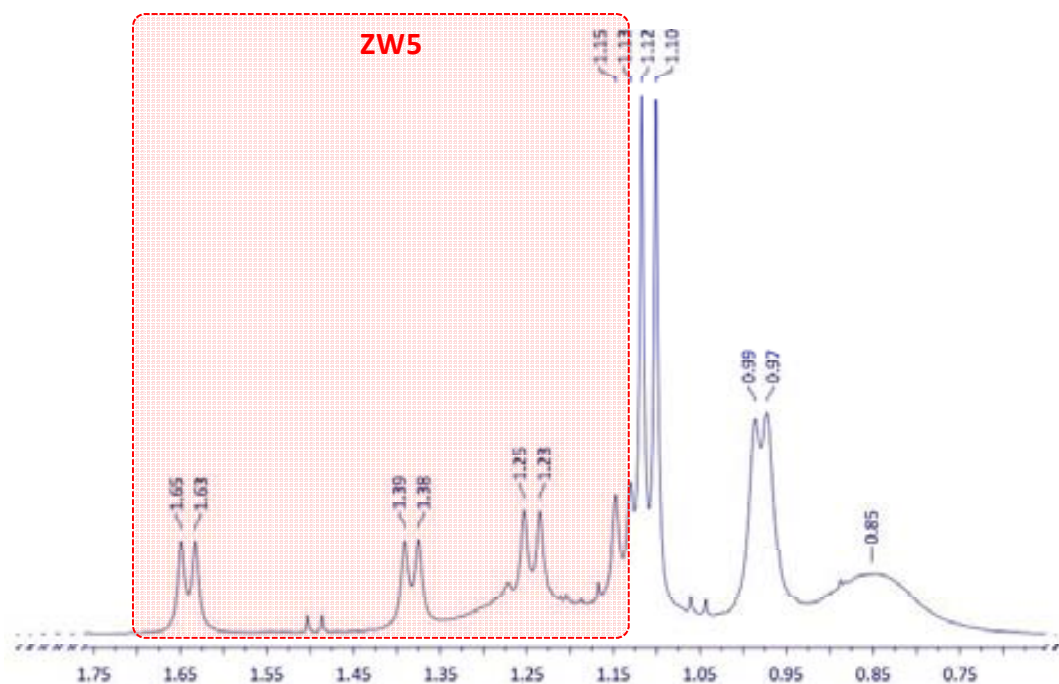


Figura IV.20. Comparación de los RMN ^1H del complejo de Meisenheimer inicial (**MC6**) y del crudo de la electrólisis de este compuesto.

Para intentar discernir si alguno de los dos conjuntos de señales del RMN ^1H del crudo de electrólisis correspondía a **ZW5**, se compararon esas señales con las del compuesto zwitteriónico de referencia **ZW1**. Como se puede observar en la Figura IV.21, la zona metílica del espectro de RMN ^1H de **ZW1** presenta una gran similitud con uno de los grupos de señales del espectro del crudo. Por tanto, en una primera instancia se pueden asignar esas señales a la formación del compuesto **ZW5**.

Crudo de electrólisis



ZW1

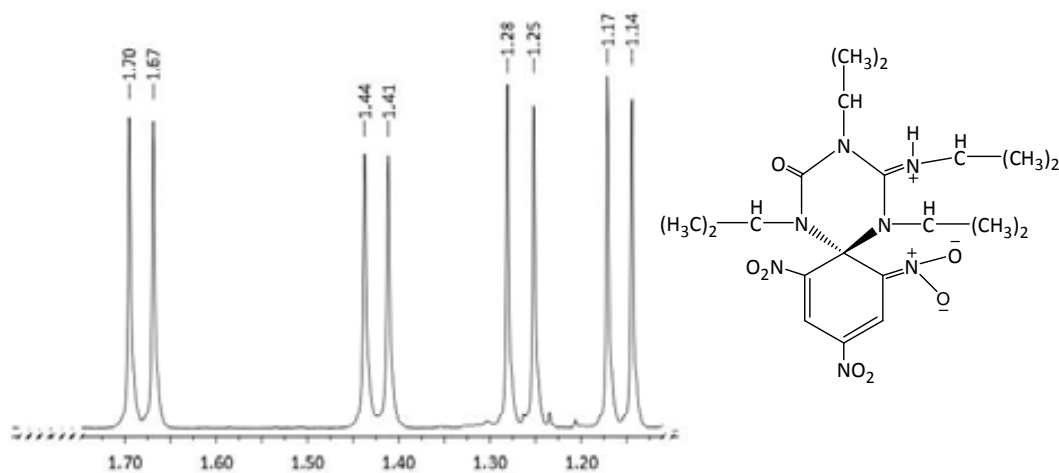
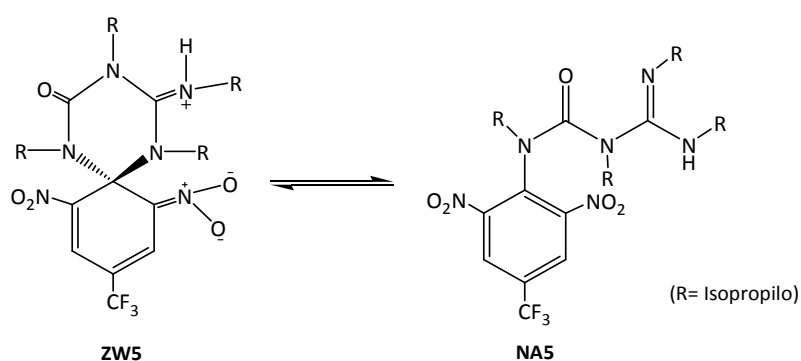


Figura IV.21. Comparación de la zona metílica de los RMN ^1H del crudo de la electrólisis de **MC6** y del zwitteriónico de referencia, **ZW1**.

Con el objetivo de comprobar esta asignación, se intentaron separar los dos productos del crudo de electrólisis mediante técnicas cromatográficas. Sin embargo, en todos los casos se observó que la separación de uno de esos dos productos conducía a la formación de una nueva mezcla de igual composición que la de partida. Teniendo en cuenta este resultado y el hecho de que el espectro de masas del crudo de electrólisis

proporciona un único peso molecular, se concluyó que los dos productos presentes en ese crudo debían: (i) ser isómeros e (ii) interconvertirse de forma reversible mediante un proceso de equilibrio. En base a ello se propone que la oxidación electroquímica de **MC6** conduce a la formación de una mezcla de **ZW5** y de su isómero abierto aromático (**NA5**) que se hallan en una situación de equilibrio (Esquema IV.14). A partir de las integrales de las señales del espectro RMN ^1H , se puede determinar que esta mezcla está constituida por un 40% de **ZW5** y un 60% de **NA5** en ACN a temperatura ambiente.



Esquema IV.14. Equilibrio propuesto entre los dos productos de oxidación electroquímica de **MC6**.

A continuación, se realizaron experimentos de RMN ^1H a distintas temperaturas para confirmar la hipótesis de la existencia de un equilibrio entre la forma abierta y cerrada del zwitteriónico, tras la oxidación electroquímica de **MC6**. En la Figura IV.22 se muestran tres de los espectros de RMN ^1H registrados para el crudo de electrólisis, correspondientes a temperaturas de 65, 25 y $-35\text{ }^\circ\text{C}$.

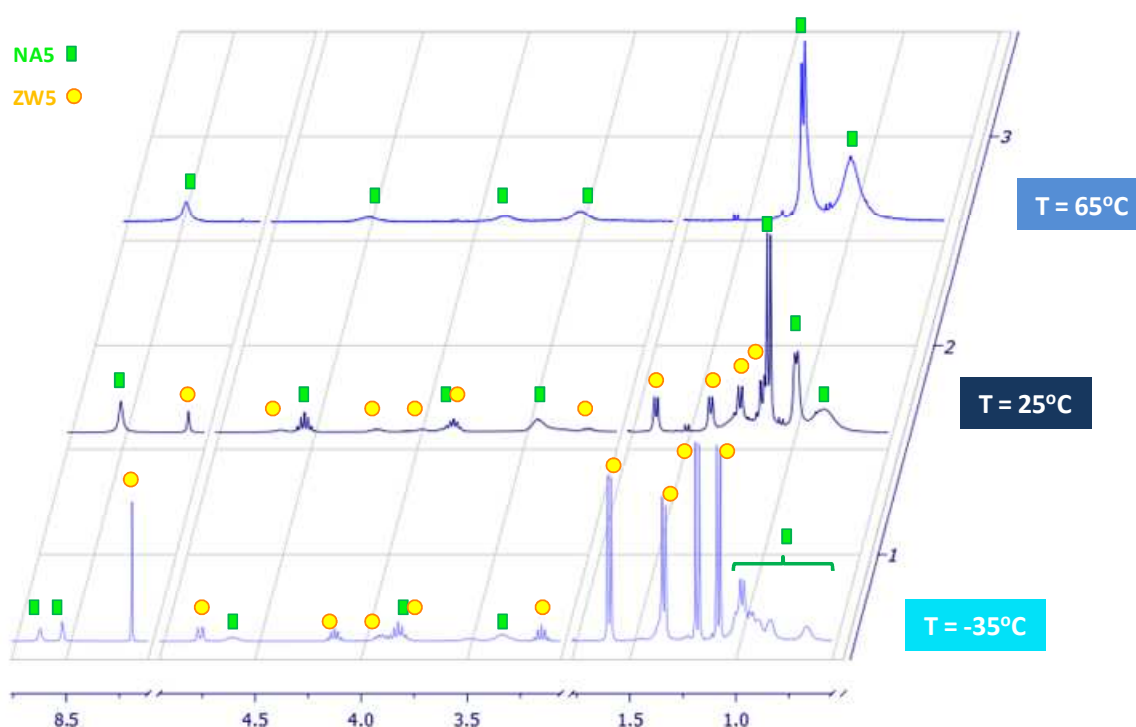
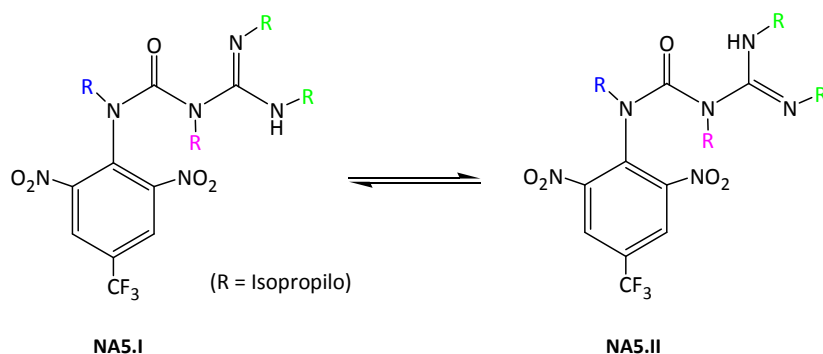


Figura IV.22. Comparación de los espectros de RMN ^1H del crudo de la electrólisis de **MC6** a distintas temperaturas.

En esta figura se observa que al disminuir la temperatura hasta $-35\text{ }^\circ\text{C}$ aumenta la intensidad de las señales asignadas a **ZW5**, mientras que disminuye la de las asignadas a **NA5**. En cambio, al aumentar la temperatura hasta $65\text{ }^\circ\text{C}$ se observa el efecto contrario ya que la intensidad de las señales de **ZW5** disminuyen significativamente mientras que crece la de las asignadas a **NA5**. Es importante remarcar que a esta temperatura se aprecia claramente la existencia de sólo tres señales correspondientes a los protones $-\text{CH}-$ de los grupos isopropílicos de **NA5** ($\delta = 3\text{-}4.9\text{ ppm}$). Este hecho puede explicarse en base a la existencia de una rápida interconversión entre las dos formas tautoméricas del isómero abierto, **NA5.I** y **NA5.II**, mediante la transferencia de un protón entre dos nitrógenos del grupo guanidina de la molécula (Esquema IV.15). En consecuencia, los dos grupos isopropilo unidos a esos átomos de nitrógeno dan lugar a un único conjunto de señales en el espectro de RMN ^1H . Dado que esa situación no puede darse para el compuesto **ZW5**, ello corrobora la asignación realizada de las señales de RMN ^1H entre los dos productos de la electrólisis de **MC6**.



Esquema IV.15. Equilibrio entre las dos posibles formas de **NA5** (**NA5.I** y **NA5.II**).

Por otro lado, a bajas temperaturas (-35°C) se aprecia un desdoblamiento de las señales correspondientes a los protones aromáticos ($\delta = 8.4\text{-}8.7$ ppm) de **NA5** a diferencia de lo observado a temperaturas superiores. Este hecho implica que, a esas condiciones, el equilibrio tautomérico entre **NA5.I** y **NA5.II** se ralentiza y puede ser resuelto mediante RMN ^1H . Como resultado de ello, es posible distinguir las señales aromáticas correspondientes a esos dos productos diferentes.

T ($^{\circ}\text{C}$)	NA5* (%)	ZW5 (%)
-35	46	53
-25	51	49
-15	56	44
-6	61	39
5	67	33
15	72	28
25	77	23
35	82	18
45	86	13
55	97	3
65	98	2

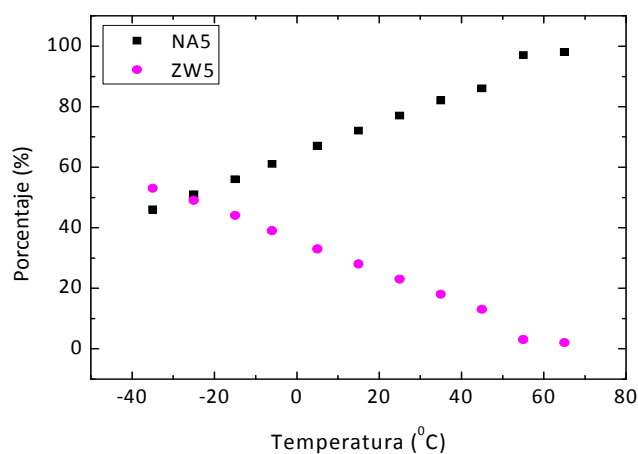
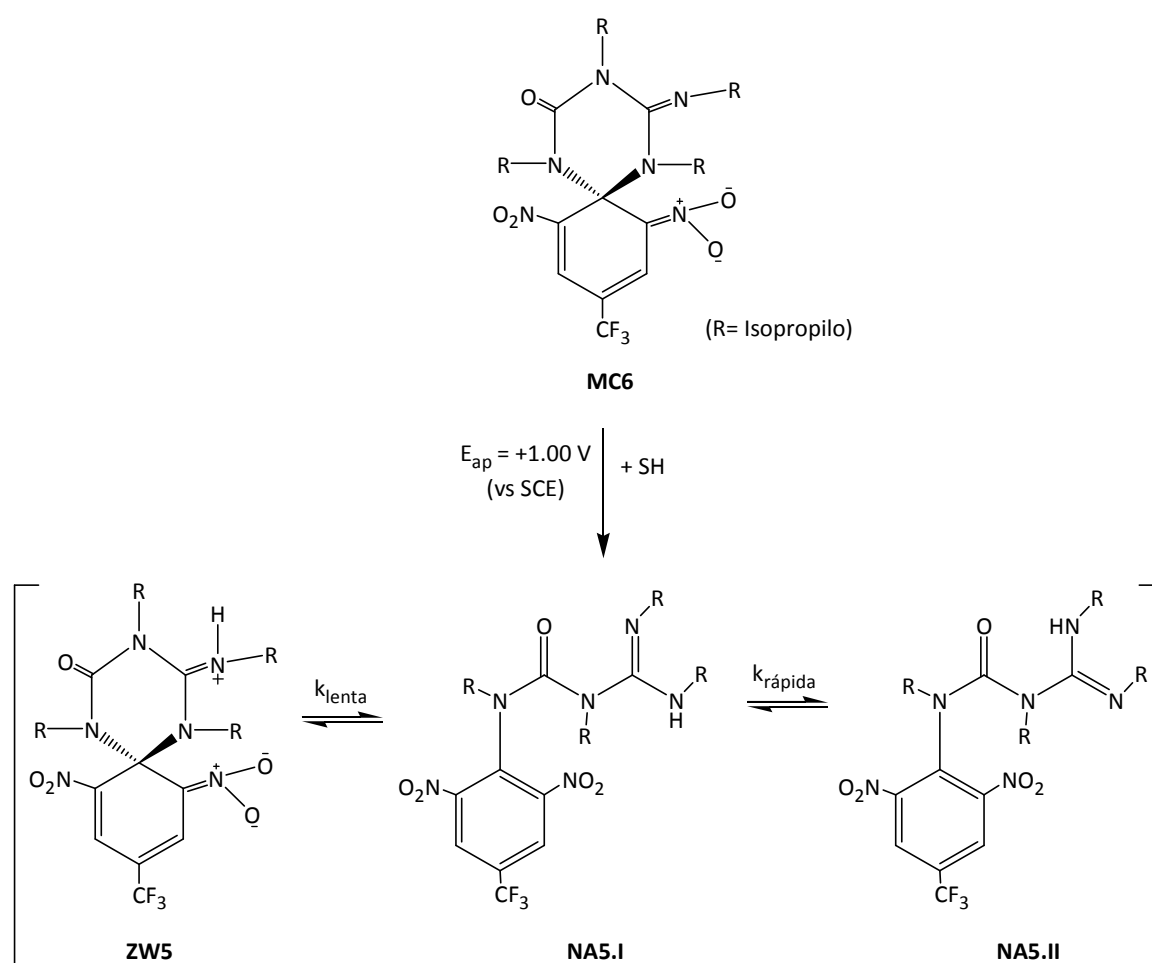


Figura IV.23. Porcentaje de cada una de las especies **ZW5** y **NA5** en equilibrio a distintas temperaturas utilizando ACN-d_3 como disolvente. (*) Suma de las señales de **NA5.I** + **NA5.II** cuando están desdobladas en el espectro de RMN ^1H .

La Figura IV.23 muestra los porcentajes de cada uno de los isómeros **ZW5** y **NA5** (obtenido como suma de **NA5.I** y **NA5.II**) determinados a partir de la integración de las

señales obtenidas para los espectros de RMN ^1H medidos a distintas temperaturas. La máxima concentración en **ZW5** se alcanza a bajas temperaturas, para las que se llega a obtener mezclas compuestas por un 53% de **ZW5** y un 46% de **NA5** a $-35\text{ }^\circ\text{C}$. Por el contrario, a temperaturas elevadas ($T \geq 65\text{ }^\circ\text{C}$), el equilibrio **NA5-ZW5** puede desplazarse casi cuantitativamente hacia el isómero abierto.

Por lo tanto, se puede concluir que la oxidación electroquímica de **MC6** conduce a la formación de una mezcla de compuestos **ZW5**, **NA5.I** y **NA5.II** (**NA5**) (Esquema IV.16), la composición de la cual se puede modular variando la temperatura del sistema.



Esquema IV.16. Oxidación electroquímica de **MC6**.

IV.2.2.2.3 Propiedades ópticas de ZW5/NA5-MC6

El compuesto **MC6** y la mezcla **ZW5/NA5** (debido a que estos últimos no pueden ser aislados y estudiados por separado) fueron caracterizados mediante espectroscopia de absorción UV-Vis y de fluorescencia. El espectro UV-Vis registrado para una disolución de **MC6** en ACN muestra una banda de absorción característica a $\lambda_{\text{max}} = 575$ nm con $\epsilon = 14123.31 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (Figura IV.24). La mezcla **ZW5/NA5** muestra una banda de absorción similar a $\lambda_{\text{max}} = 565$ nm que, sin embargo, muestra una intensidad de alrededor de cuatro veces menor a la de **MC6** a temperatura ambiente. Este hecho contrasta tanto con los resultados obtenidos para el sistema de referencia **ZW1-MC2**, para el que los coeficientes de extinción molar de las bandas de absorción de ambos compuestos es muy similar, como con la hipótesis de que las propiedades ópticas de estos compuestos están asociadas al anillo ciclohexadiénico, el cual presenta idéntica estructura para **ZW5** y **MC6**.

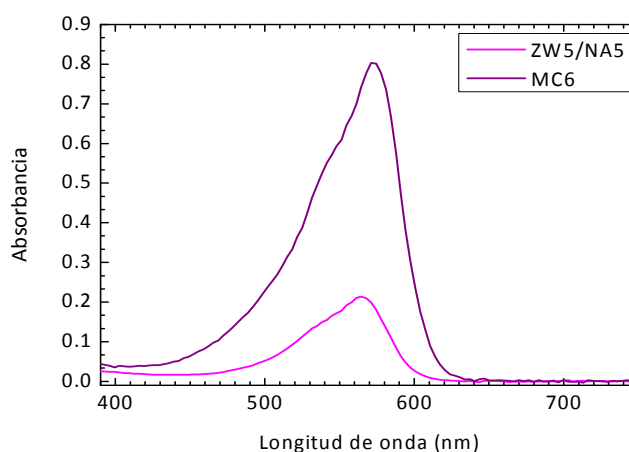


Figura IV.24. Espectros de absorción registrados para una mezcla de **ZW5/NA5** y una disolución de la sal de potasio de **MC6** en ACN ($C_{\text{ZW5/NA5}}=C_{\text{MC6}}= 5.81 \cdot 10^{-5} \text{ M}$).

Para interpretar este resultado, se realizaron medidas de absorción de la mezcla **ZW5/NA5** a distintas temperaturas (Figura IV.25). Tal y como se puede observar, la absorción del sistema a $\lambda_{\text{max}} = 565$ nm aumenta al disminuir la temperatura. Este efecto se puede relacionar con la existencia del equilibrio **ZW5/NA5**. Al disminuir la temperatura este equilibrio se desplaza hacia la forma zwitteriónica, que es la única que presenta absorción en el visible, por lo que aumenta la intensidad de la banda de

absorción de este compuesto (565 nm) y disminuye la de la banda correspondiente a **NA5** (que dada su estructura se encuentra a longitudes de onda inferiores y no se observa en el espectro) (Figura IV.25).

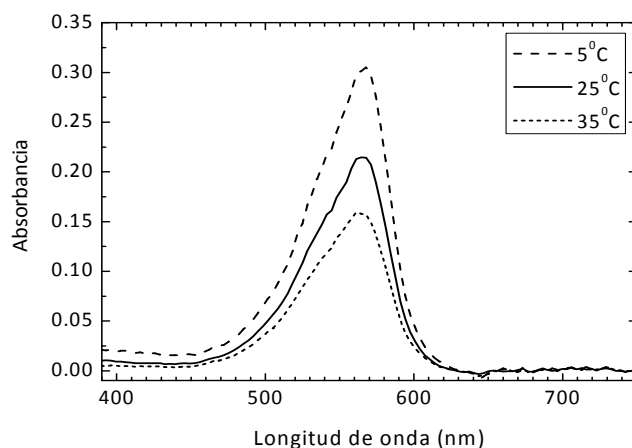


Figura IV.25. Espectros de absorción registrados para una disolución de **ZW5/NA5** ($5.66 \cdot 10^{-5}$ M) en ACN a distintas temperaturas.

Se realizaron también medidas de fluorescencia para el sistema **ZW5-MC6**, utilizando ACN como disolvente. Es importante destacar que la fluorescencia detectada para la disolución mezcla de **ZW5/NA5** es debida únicamente al compuesto zwitteriónico **ZW5**, ya que este compuesto es excitado selectivamente a las condiciones experimentales empleadas ($\lambda_{exc}=500$ nm). De hecho, esto permite que se pueda medir el valor de Φ_F intrínseco de **ZW5** a pesar de trabajar con mezclas **ZW5/NA5**. De esta manera se pudo determinar que el complejo zwitteriónico **ZW5** es altamente fluorescente ($\lambda_{max}=599$ nm y $\Phi_F = 0.76$ en ACN). Por el contrario, y en las mismas condiciones, **MC6** es prácticamente no fluorescente ($\Phi_F < 0.01$) (Figura IV.26), hecho indicativo de que **MC6** padece transferencia electrónica fotoinducida que desactiva la emisión de fluorescencia en este compuesto.^[15] Es importante destacar que el rendimiento cuántico de fluorescencia determinado para **ZW5** es superior que el obtenido para el compuesto de referencia **ZW1** (ver introducción), lo que es debido al intercambio de uno de los grupos $-NO_2$ del anillo ciclohexadiénico por un grupo CF_3 .

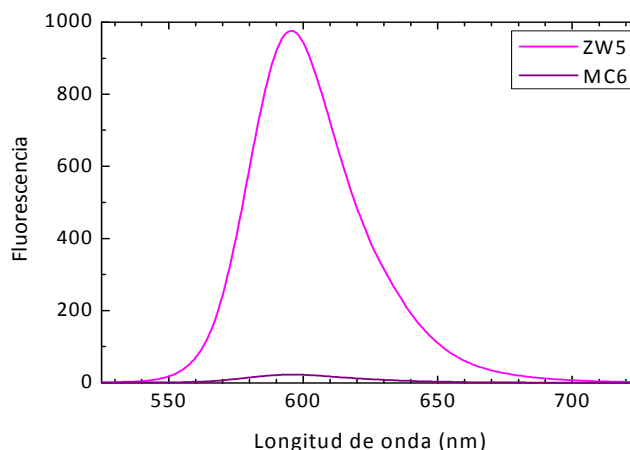


Figura IV.26. Espectros de fluorescencia registrados para una disolución mezcla de **ZW5/NA5** y una disolución de la sal de potasio de **MC6** en acetonitrilo ($c_{\text{ZW5}}=c_{\text{MC6}}=1.60 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{exc}}=500$ nm).

Finalmente, se realizaron estudios sobre las propiedades ópticas del estado fluorescente del sistema **ZW5/NA5** en varios disolventes orgánicos de distinta polaridad (Tabla IV.6). En general, no se observaron efectos apreciables sobre las propiedades ópticas del compuesto **ZW5** al cambiar el medio.

Tabla IV.6. Propiedades ópticas de la mezcla **ZW5/NA5** en varios disolventes orgánicos de distinta polaridad.

Disolvente	ϵ_{disolv}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fluor}}$ (nm)	Φ_{F}
Tolueno	2.38	563	588	0.77
Cloroformo	4.81	568	596	0.75
Diclorometano	8.93	566	595	0.77
<i>N,N</i> -dimetilformamida	36.7	565	595	0.84
Acetonitrilo	37.5	565	594	0.76
Dimetilsulfóxido	46.7	567	596	0.82

IV.2.2.2.4 Comportamiento del sistema **ZW5/NA5-MC6** como interruptor molecular fluorescente

Una vez obtenido el sistema **ZW5/NA5** a partir del correspondiente complejo de Meisenheimer **MC6**, se estudió la reversibilidad de la interconversión entre esos estados para determinar su posible comportamiento como interruptor molecular fluorescente.

La Figura IV.27 muestra los voltagramas registrados para una disolución de la mezcla **ZW5/NA5** 4.90 mM en ACN que contiene TBABF₄ 0.1 M como electrolito de fondo. En el barrido anódico (Figura IV.27a) se observa una onda pseudo-reversible a 1.41 V (vs. SCE).

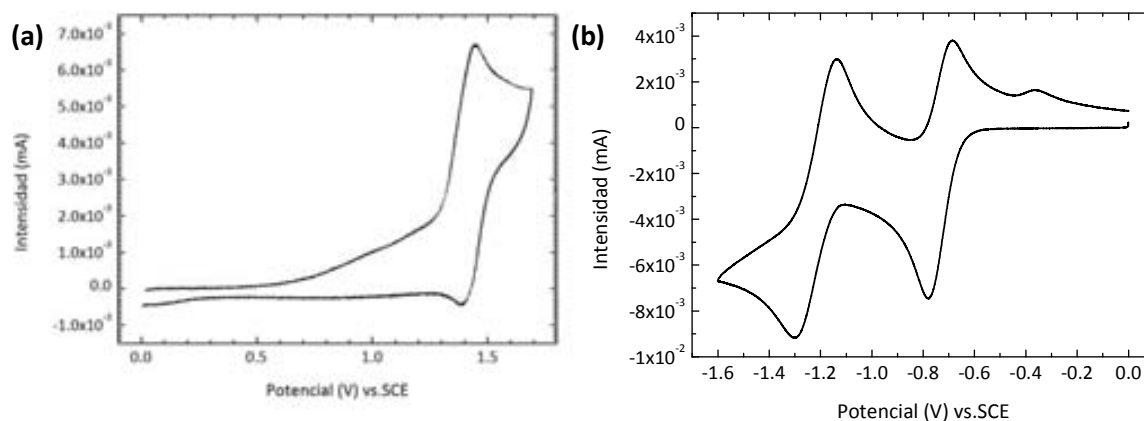


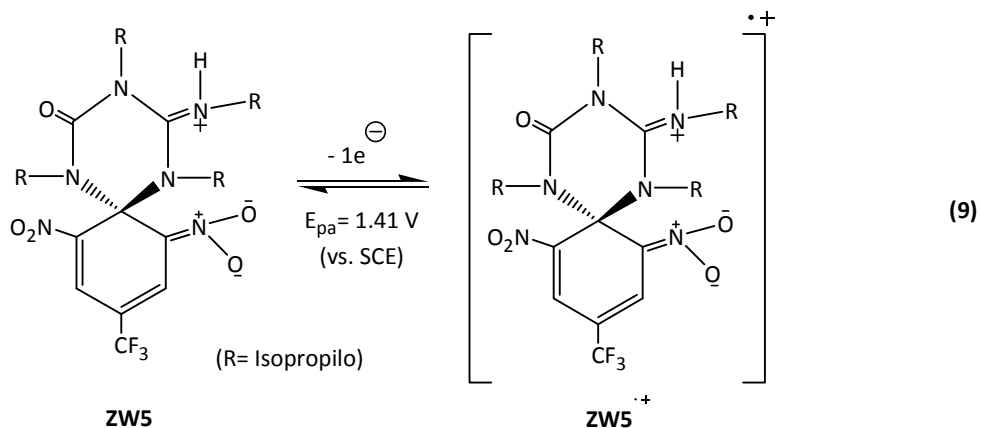
Figura IV.27. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución mezcla de **ZW5/NA5** 4.90 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo. (a) Barrido de potencial de 0/1.6/0, (b) Barrido de potencial de 0/-1.6/0 V.

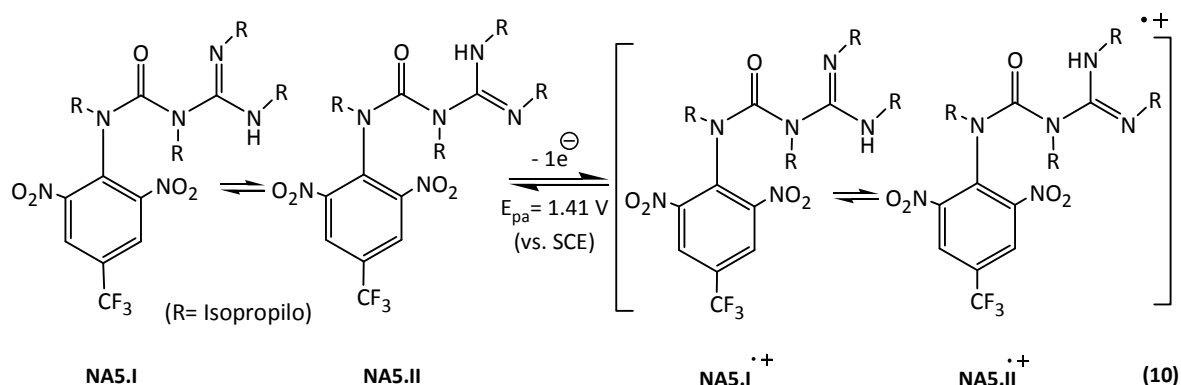
A partir de los parámetros característicos de esta onda de oxidación registrados a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) se puede determinar que la onda a 1.41 V (vs. SCE) es monoelectrónica (por comparación con una sustancia patrón (*ver parte experimental*)) y químicamente reversible (Tabla IV.7). Es importante remarcar que mediante este análisis se puede deducir que esta onda corresponde tanto a la oxidación de **ZW5** como de **NA5**, dado que la intensidad del voltagrama es proporcional a la concentración total de SEA.

Tabla IV.7. Parámetros característicos de la primera transferencia electrónica en un barrido anódico de una disolución de **ZW5/NA5** 4.90 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $(\mu\text{A}/\text{mM}) \cdot (\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

v (V/s)	E_{pa} (V)	ΔE_p (mV)	I_{pa} (μA)	$I_{pa}/c \cdot (v)^{1/2}$
0.05	1.40	66	2.19	2.0
0.1	1.40	63	3.12	2.0
0.3	1.40	65	5.56	2.1
0.5	1.41	64	7.39	2.1
0.7	1.41	68	8.69	2.1
0.9	1.42	68	9.80	2.1
1	1.42	70	9.81	2.0
1.5	1.42	71	13.09	2.2

Este hecho indica la estabilidad del catión radical formado tanto para **ZW5** (**ZW5^{•+}**) como para **NA5** (**NA5^{•+}**) en la escala de tiempos de la voltametría cíclica, los cuales se forman por oxidación electroquímica de los compuestos de partida (Reacciones 9 y 10).





Por otro lado, en el barrido catódico del voltagrama registrado para la mezcla **ZW5/NA5** (Figura IV.27b) se observan dos ondas reversibles sucesivas a -0.76 y -1.27 V (vs. SCE). Los parámetros termodinámicos y cinéticos de la transferencia electrónica de la primera de esas ondas de reducción determinados a distintas velocidades de barrido (de 0.05 a 1 V/s) se recogen en la Tabla IV.8. A partir de ellos se puede determinar que la onda a -0.75 (vs. SCE) es monoelectrónica y parcialmente reversible. De nuevo, esto demuestra que esta onda corresponde tanto a la reducción electroquímica de **ZW5** como de **NA5**, dado que al igual que en la oxidación la intensidad observada en el voltagrama es proporcional a la concentración total de SEA.

Tabla IV.8. Parámetros característicos de la primera transferencia electrónica en un barrido catódico de una disolución de **ZW5/NA5** 4.90 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en (μA/mM)·(V/s)^{1/2}.

v (V/s)	E _{pc} (V)	ΔE _p (mV)	I _{pc} (μA)	I _{pc} /c·(v) ^{1/2}
0.05	-0.74	66	2.40	2.2
0.1	-0.75	67	3.32	2.1
0.3	-0.77	63	5.75	2.1
0.5	-0.78	64	7.42	2.1
0.7	-0.78	70	8.73	2.1
0.9	-0.79	67	9.88	2.1
1	-0.79	70	10.20	2.1
1.5	-0.79	71	12.89	2.1

Al representar E_{pc1} vs $\log v$ para esta misma onda de reducción, se obtiene una relación lineal con una pendiente de 33 mV (Figura IV.28). Ese valor es muy parecido al teórico de 30 mV (*ver anexo*) esperado para un mecanismo de tipo EC. Además, los parámetros termodinámicos correspondientes a esa onda de reducción no cambian al variar la concentración de la disolución ($\partial E_{pc1}/\partial \log c = 0$), por lo que la reacción química asociada a la primera transferencia electrónica es de primer orden.

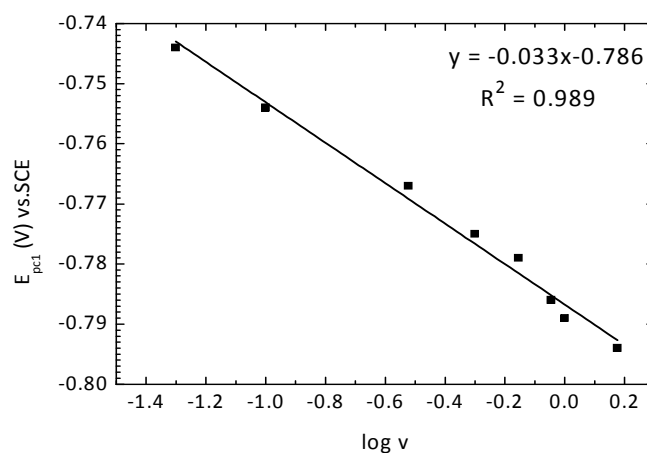
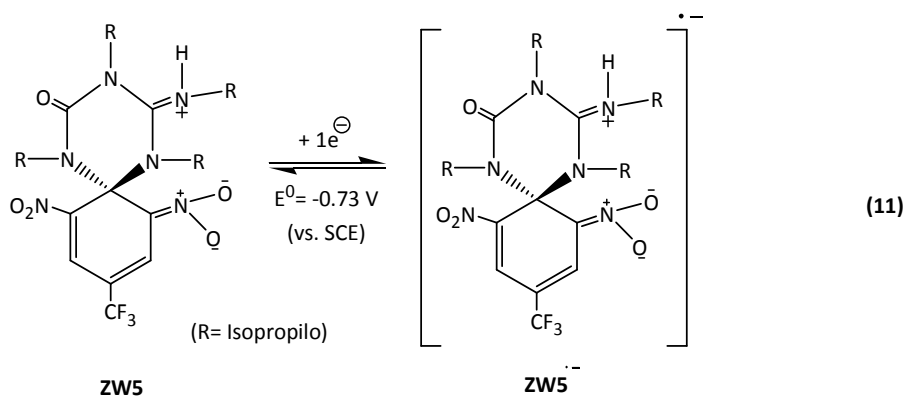
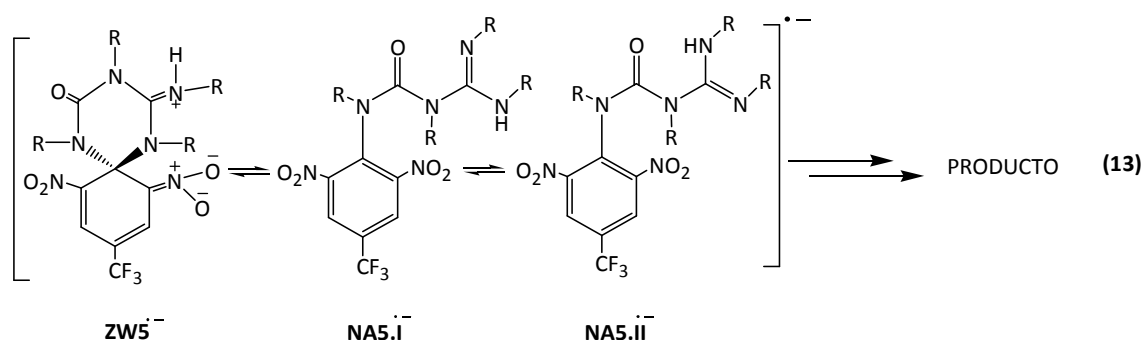
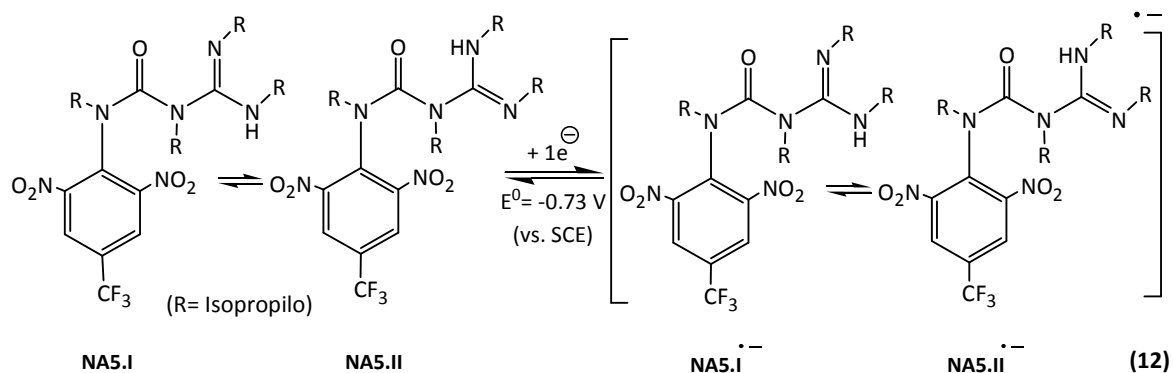


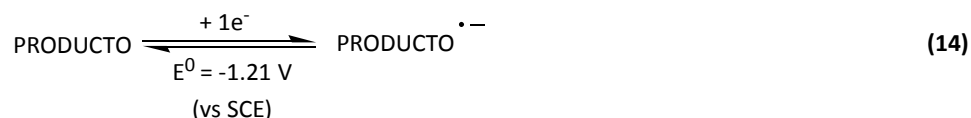
Figura IV.28. Representación gráfica de E_{pc1} vs $\log v$ para una mezcla **ZW5/NA5** en ACN y a temperatura ambiente.

La pseudo-reversibilidad de esta primera onda de reducción indica la estabilidad del anión radical formado tanto de **ZW5** como de **NA5** (**ZW5^{•-}** y **NA5^{•-}**) en la escala de tiempos de la voltametría cíclica. Dado que se sugiere un mecanismo de tipo EC, en una primera etapa se forman **ZW5^{•-}** y **NA5^{•-}** (Reacciones 11 y 12) y posteriormente estos evolucionan hacia un nuevo producto (Reacción 13).





Este producto debe ser el responsable de la posterior onda de reducción a -1.27 V (vs. SCE), monoeléctrica y reversible, con un potencial estándar de -1.21 V (vs. SCE), la cual corresponde a la generación del correspondiente anión radical del producto formado (Reacción 14). Cabe remarcar que esta onda de reducción es muy similar a la determinada para el complejo de Meisenheimer **MC6** (ver Figura IV.15a), lo que sugiere que la reducción del sistema **ZW5/NA5** conduce a la formación de **MC6**.



Finalmente, la voltametría cíclica de la mezcla **ZW5/NA5** empezando hacia potenciales negativos, es decir, en un barrido catódico (Figura IV.29), muestra la aparición de un nuevo pico de oxidación irreversible a un potencial de 0.89 V (vs. SCE), que no se observaba empezando hacia un barrido anódico (Figura IV.27a). Este pico de oxidación corresponde al observado anteriormente para **MC6**. Por tanto, esto confirma que la reducción electroquímica del sistema **ZW5/NA5** conduce a la formación de **MC6**.

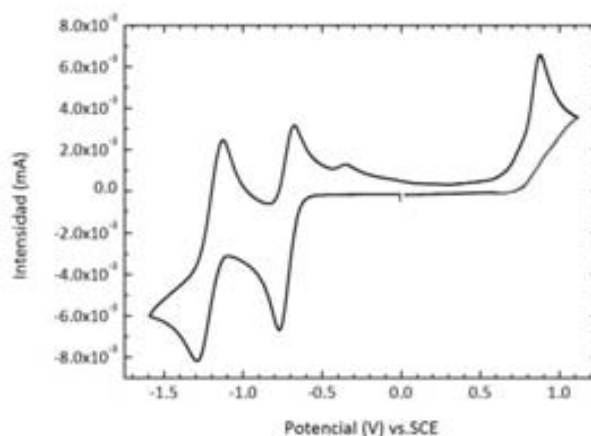
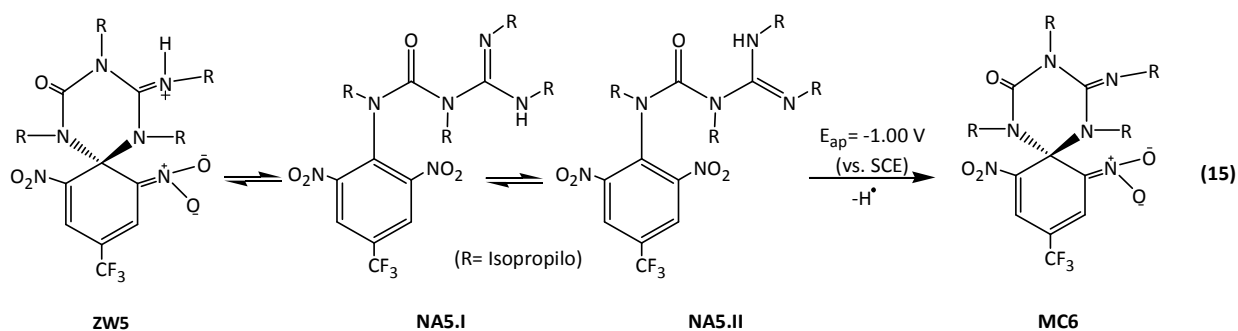


Figura IV.29. Voltametría cíclica registrada a 0.5 V/s de una disolución de **ZW5/NA5** 4.85 mM + TBABF₄ 0.1 M en ACN y a temperatura ambiente, utilizando un electrodo de carbono vítreo de un diámetro de 0.45 mm como electrodo de trabajo y un barrido de potencial de 0/-1.6/1.6/0 V.

Para confirmar esta hipótesis se realizó la electrólisis de una disolución de **ZW5/NA5** a un potencial controlado de -1.00 V (vs. SCE). Después de pasar 1 Faraday (F) de carga se observó la formación de un único producto de manera cuantitativa. Este producto fue caracterizado tanto óptica como electroquímicamente, demostrándose que corresponde a **MC6**. Por tanto, la reducción electroquímica tanto de la mezcla **ZW5/NA5** conducen a la formación del mismo compuesto, el correspondiente complejo de Meisenheimer, **MC6** (Reacción 15).



IV.2.2.2.5 Resistencia a la fatiga del sistema ZW5/NA5-MC6

Una vez establecido el comportamiento del sistema **ZW5-MC6** como potencial interruptor molecular fluorescente electroquímico, se investigó si puede usarse de manera repetida sin que se observe degradación significativa. Para ello se realizaron en

primer término experimentos de espectroelectroquímica (*ver parte experimental*). La Figura IV.30 muestra la dependencia del espectro UV-Vis con el tiempo de una disolución de **ZW5/NA5** sometida a tres ciclos consecutivos de electrólisis a potenciales reductivos ($E_{ap} = -1.00$ V (vs. SCE), $\Delta t = 30$ s) y oxidativos ($E_{ap} = 1.00$ V (vs. SCE), $\Delta t = 30$ s). A medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial de reducción fijado, -1.00 V (vs. SCE), la intensidad de la banda de absorción característica de **ZW5** a $\lambda_{max} = 565$ nm disminuye y aumenta la de la esperada para **MC6** a λ_{max} de 571 nm. Con la aplicación del potencial de oxidación de 1.00 V (vs. SCE), se observa el efecto contrario y, por tanto, la reversibilidad del sistema recuperándose el estado inicial **ZW5/NA5**. Es importante destacar que, además de los desplazamientos espectrales, la aplicación de los ciclos electroquímicos conduce a cambios muy significativos de intensidad de la absorción. Tal y como se ha comentado anteriormente, esto es debido a la gran proporción de **NA5** en las mezclas **ZW5/NA5** resultantes de la oxidación de **MC6**, la cual no absorbe en el espectro visible.

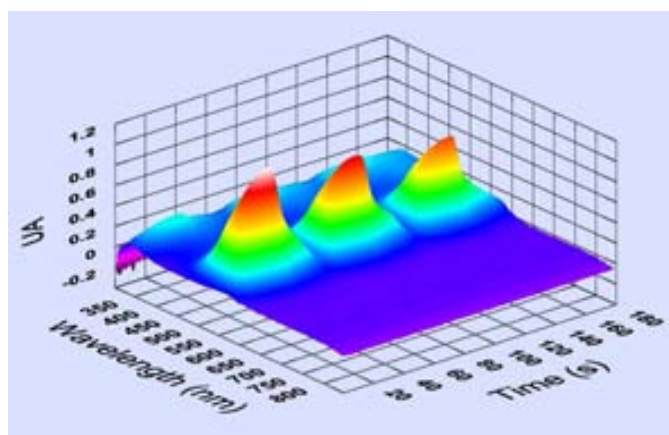


Figura IV.30. Espectro UV-Visible registrado de una disolución de **ZW5** + TBABF₄ 0.1 M en DMF y a temperatura ambiente durante la tres ciclos consecutivos de reducción-oxidación ($E_{ap} = -1.00$ V (vs. SCE), $t = 0-30, 60-90$ y $120-150$ s y $E_{ap} = 1.00$ V (vs. SCE), $t = 30-60, 90-120$ y $150-180$ s).

Las diferencias en las propiedades fluorescentes entre los estados del sistema, **ZW5/NA5 (ON)** y **MC6 (OFF)**, permiten también realizar el estudio de su resistencia a la fatiga mediante medidas de fluorescencia (Figura IV.31).

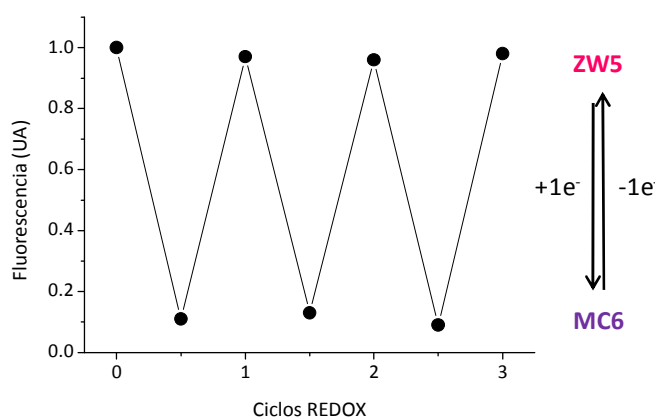


Figura IV.31. Intensidad de fluorescencia a $\lambda_{em} = 500$ nm de una disolución de **ZW5/NA5** en ACN después de tres ciclos consecutivos de reducción-oxidación. Los procesos de reducción y oxidación se realizan pasando 1 F de carga a potenciales de -1.00 y 1.00 V (vs. SCE), respectivamente.

Claramente, después de tres ciclos de reducción-oxidación de **ZW5/NA5** en ACN, se recupera aproximadamente el 100% de la señal de fluorescencia inicial, lo que indica la total reversibilidad de la interconversión electroinducida entre **ZW5/NA5** y **MC6**. Esto permite concluir que el sistema **ZW5/NA5-MC6** se comporta como un interruptor fluorescente y resistente a la fatiga que puede accionarse tanto mediante un estímulo químico como electroquímico, tal y como el sistema de referencia **ZW1-MC2**. Sin embargo, y a diferencia de éste, el interruptor molecular **ZW5-MC6** presenta un tercer estado, **NA5**, que se halla en equilibrio térmico con **ZW5**. Esto proporciona una ventaja inherente ya que la amplitud de la modulación de la fluorescencia entre los estados **ZW5-MC6** del interruptor mediante las temperaturas de trabajo empleadas.

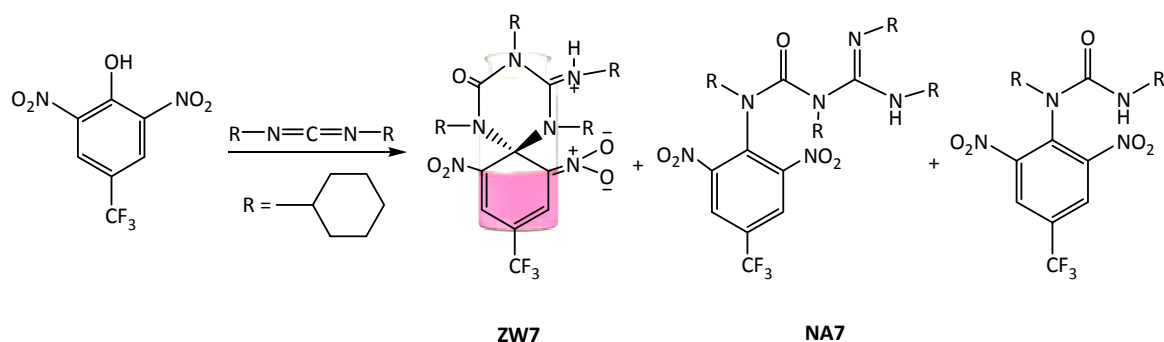
IV.2.3 SISTEMA MOLECULAR ZW7-MC8

El sistema anterior estudiado **ZW5/NA5-MC6**, presenta propiedades diferenciadas al de referencia **ZW1-MC2**, en cuanto a que presenta tres estados interconvertibles entre sí mediante estímulos químicos, eléctricos y térmicos y posee mejores rendimientos cuánticos de emisión para su estado fluorescente **ZW5**. Por ello se procedió a la síntesis y estudio del sistema **ZW7-MC8** en el que se mantiene un grupo trifluorometilo (CF_3) en el anillo ciclohexadiénico, pero se sustituye el grupo isopropilo

por un grupo ciclohexilo, con el fin de determinar si éste modifica las propiedades de este nuevo potencial interruptor molecular.

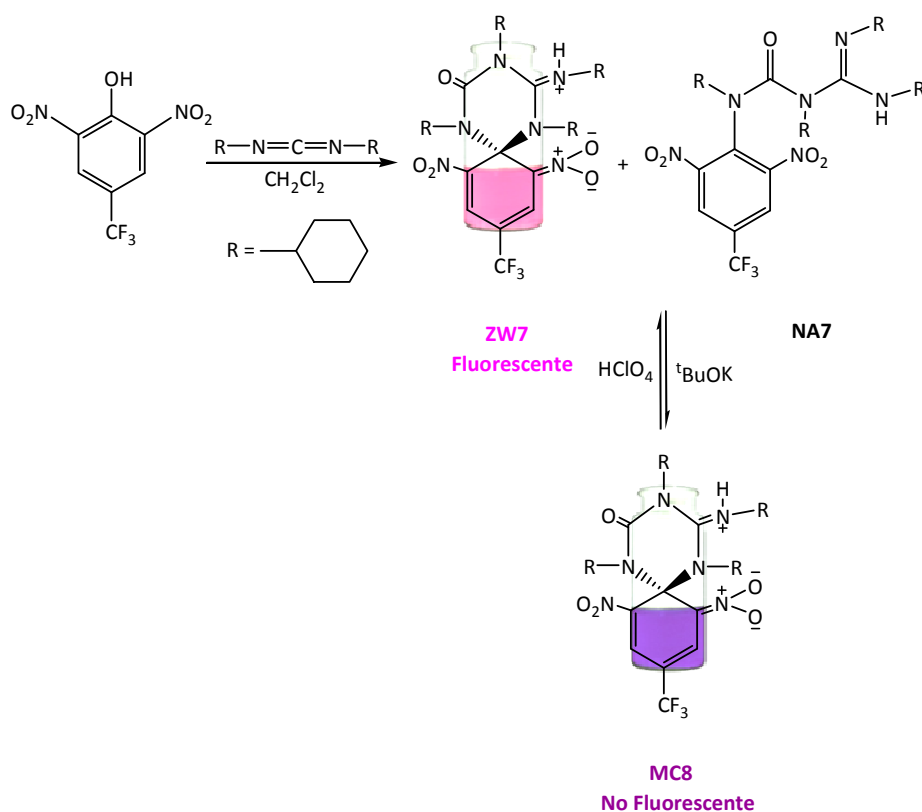
IV.2.3.1 SÍNTESIS DEL SISTEMA ZW7-MC8

La síntesis del sistema **ZW7-MC8** se ha realizado de forma análoga a los anteriores. La reacción del 2,6-dinitro-4-(trifluorometil)fenol con *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) en diclorometano conduce a la formación como producto mayoritario de la *N*-(2,6-dinitro-4-trifluorometilfenil)-*N,N'*-diciclohexilurea y al 11% de la mezcla del compuesto fluorescente zwitteriónico deseado **ZW7** y su correspondiente isómero abierto aromático **NA7** (Esquema IV.17, *ver parte experimental*).



Esquema IV.17. Síntesis química del sistema **ZW7/NA7**.

Al igual que en el sistema **ZW5/NA5-MC6**, **ZW7** y **NA7** no pueden ser separados ya que se encuentran en equilibrio en disolución. Si se añade a una mezcla de **ZW7/NA7** un equivalente de ^tBuOK, éste desprotona el grupo guanidina de la molécula, obteniéndose de manera cuantitativa la sal potásica del complejo aniónico de Meisenheimer correspondiente (**MC8**) (Esquema IV.18). El compuesto **MC8** fue aislado y caracterizado por RMN ¹H y RMN ¹³C (*ver parte experimental*). Además **ZW7/NA7** pueden ser regenerados desde **MC8** por adición de un equivalente de HClO₄.



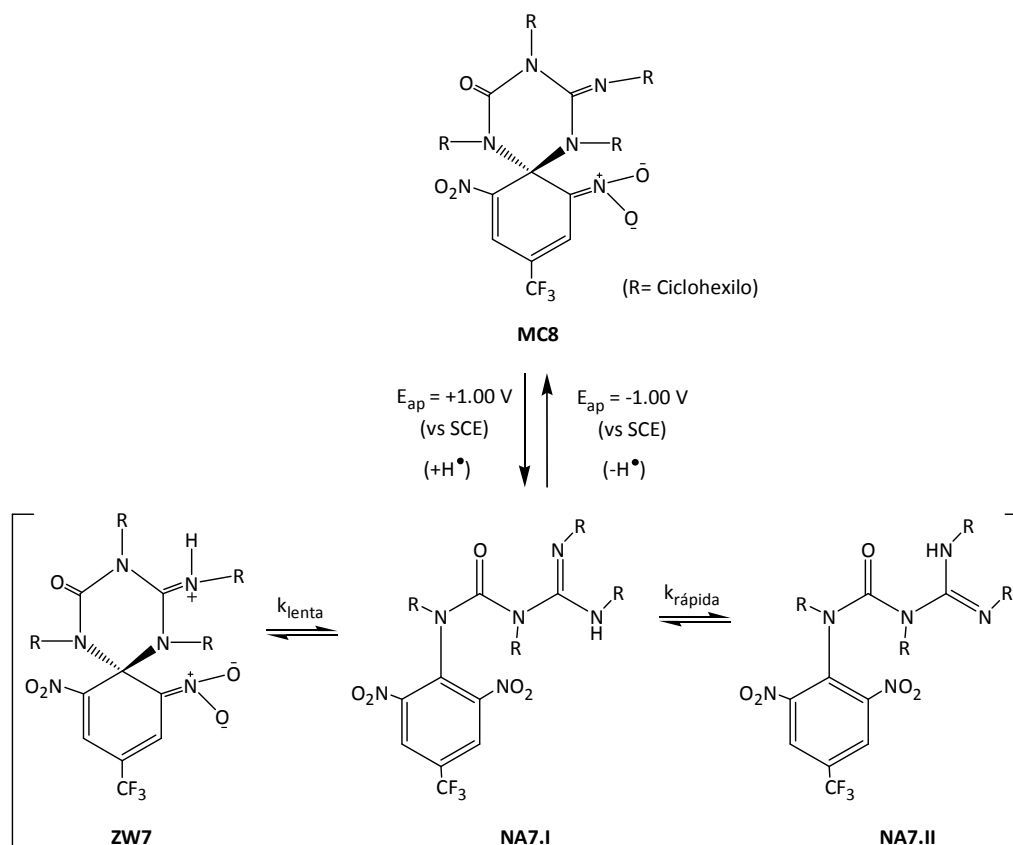
Esquema IV.18. Síntesis química del sistema ZW7-MC8.

IV.2.3.2 CARACTERIZACIÓN DEL SISTEMA ZW7/NA7-MC8

IV.2.3.2.1 Caracterización electroquímica del sistema ZW7/NA7-MC8

El comportamiento electroquímico del sistema **ZW7/NA7-MC8** es totalmente análogo al encontrado para el sistema anterior **ZW5/NA5-MC6**. Se describirá, por tanto, dicho comportamiento de manera resumida haciendo especial hincapié en las diferencias que este nuevo sistema molecular posee.

Al igual que en el sistema anterior, la oxidación electroquímica del complejo de Meisenheimer **MC8** ($E_{ap} = 1.00$ V (vs. SCE)/ 1 Faraday) conduce a la formación de una mezcla de compuestos **ZW7**, **NA7.I** y **NA7.II** que se encuentran en equilibrio entre sí. Este proceso es reversible y la reducción electroquímica de la mezcla de **ZW7**, **NA7.I** y **NA7.II** ($E_{ap} = -1.00$ V (vs. SCE)/ 1 Faraday), conduce a la regeneración cuantitativa del compuesto inicial **MC8** (Esquema IV.19).



Esquema IV.19. Oxidación-Reducción electroquímica del sistema **MC8** y **ZW7/NA7**, respectivamente.

En el caso de la mezcla **ZW7/NA7** que se obtiene por oxidación electroquímica de **MC8**, la proporción de cada uno de estos compuestos en equilibrio puede modularse variando la temperatura. La Figura IV.32 muestra las concentraciones relativas de cada uno de los isómeros a las distintas temperaturas de trabajo. Al igual que para el sistema **ZW5/NA5**, a temperaturas elevadas ($T \geq 45 \text{ }^\circ\text{C}$) se obtiene prácticamente de manera cuantitativa el isómero abierto **NA7** ($> 98 \%$). Al disminuir la temperatura aumenta la proporción de **ZW7**, aunque en este caso no se logra que llegue a ser el componente mayoritario a $T = -35 \text{ }^\circ\text{C}$. Este hecho parece indicar que la presencia del grupo ciclohexilo estabiliza la forma abierta **NA7** sobre la espiránica **ZW7**.

T (°C)	NA7* (%)	ZW7 (%)
-35	83	16
-25	85	15
-15	87	13
-6	89	11
5	91	9
15	93	7
25	94	6
35	97	3
45	98	2

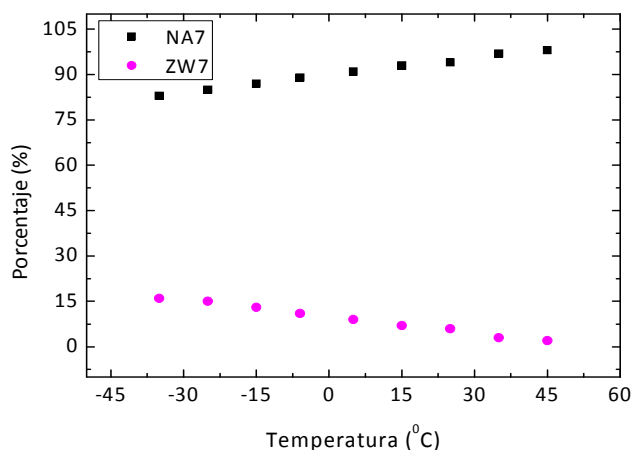


Figura IV.32. Porcentajes de cada una de las especies **ZW7** y **NA7** en equilibrio a distintas temperaturas en ACN-d_3 , que han sido determinados utilizando RMN ^1H . (*) Suma de señales de **NA7.I** + **NA7.II** cuando están desdobladas.

IV.2.3.2.2 Propiedades ópticas de ZW7/NA7-MC8

El compuesto **MC8** y la mezcla **ZW7/NA7** (debido a que estos productos no pueden ser aislados y caracterizados por separado) fueron caracterizados mediante espectroscopia de absorbanza UV-Vis y de fluorescencia. El espectro UV-Vis registrado para una disolución de **MC8** en ACN muestra una banda de absorbanza característica a $\lambda_{\text{max}} = 579 \text{ nm}$ con $\epsilon = 14534.43 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ (Figura IV.33). La mezcla **ZW7/NA7** muestra una banda de absorbanza similar a $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ que, sin embargo, presenta una intensidad de alrededor de dieciséis veces menor a la de **MC8** a temperatura ambiente. Este hecho, por analogía con el sistema anterior **ZW5/NA5** se debe a que el isómero abierto **NA7** de la mezcla no absorbe en la zona del visible.

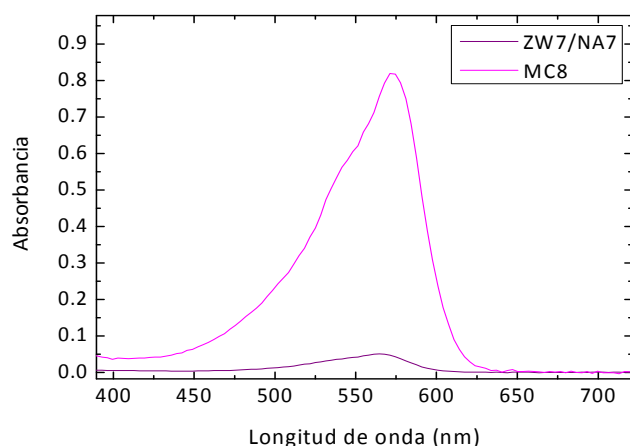


Figura IV.33. Espectros de absorbanza registrados para una disolución mezcla de **ZW7/NA7** y una disolución de la sal de potasio de **MC8** en ACN ($c_{ZW5}=c_{MC6}= 5.50 \cdot 10^{-5}$ M).

Se realizaron también medidas de fluorescencia para este sistema y se observó que el compuesto zwitteriónico **ZW7** es altamente fluorescente ($\lambda_{max}=596$ nm y $\Phi_F = 0.76$ en ACN). Por el contrario, y en las mismas condiciones, **MC8** es prácticamente no fluorescente ($\Phi_F < 0.01$) (Figura IV.34). Este hecho parece ser indicativo de que **MC8** padece transferencia electrónica fotoinducida que desactiva la fluorescencia en este compuesto, al igual que en el resto de los complejos de Meisenheimer estudiados.^[15]

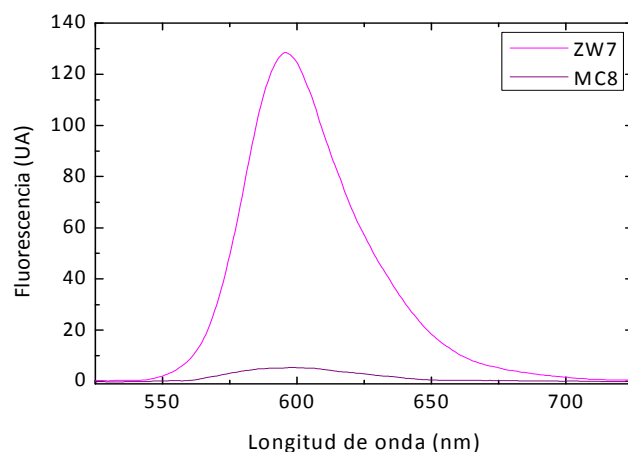


Figura IV.34. Espectros de fluorescencia registrados para una disolución mezcla de **ZW7/NA7** y una disolución de la sal de potasio de **MC8** en ACN ($c_{ZW5}=c_{MC6}= 1.51 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda_{exc}= 500$ nm).

Se realizaron también estudios sobre las propiedades ópticas del estado fluorescente del sistema **ZW7** en la mezcla **ZW7/NA7** y en varios disolventes orgánicos de distinta polaridad (Tabla IV.8). En general, y al igual que para el caso de **ZW5**, no se

observaron efectos apreciables al cambiar el medio sobre las propiedades ópticas del compuesto **ZW7**.

Tabla IV.8. Propiedades ópticas de la mezcla **ZW7/NA7** en varios disolventes orgánicos de distinta polaridad.

Disolvente	ϵ_{disolv}	$\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ (nm)	$\lambda_{\text{max}}^{\text{fluor}}$ (nm)	Φ_F
Tolueno	2.38	564	585	0.81
Cloroformo	4.81	572	599	0.77
Diclorometano	8.93	568	596	0.77
<i>N,N</i> -dimetilformamida	36.7	567	590	0.76
Acetonitrilo	37.5	565	594	0.76
Dimetilsulfóxido	46.7	569	593	0.78

IV.2.3.2.3 Resistencia a la fatiga del sistema **ZW7/NA7-MC8**

Las diferencias en las propiedades fluorescentes de dos de los estados del sistema, **ZW7 (ON, $\Phi_F = 0.8$)** y **MC8 (OFF, $\Phi_F < 0.01$)**, permiten el estudio de la reversibilidad de su interconversión electroquímica mediante medidas de fluorescencia (Figura IV.35).

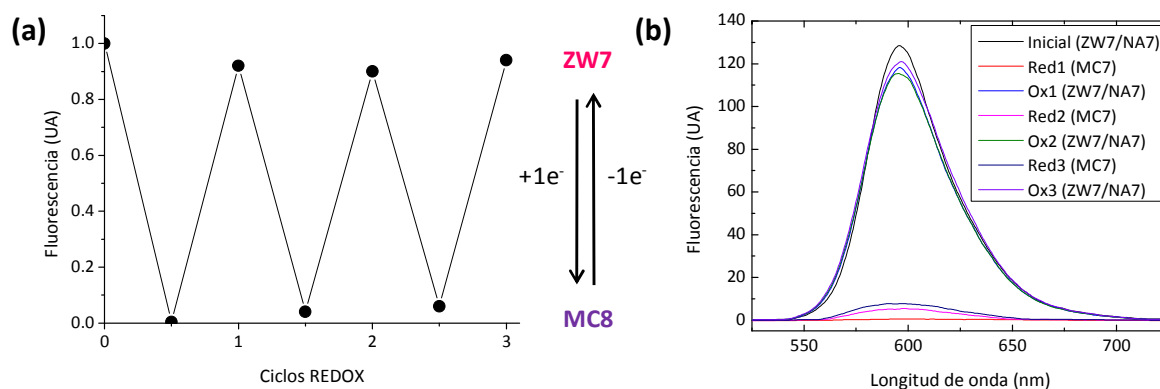


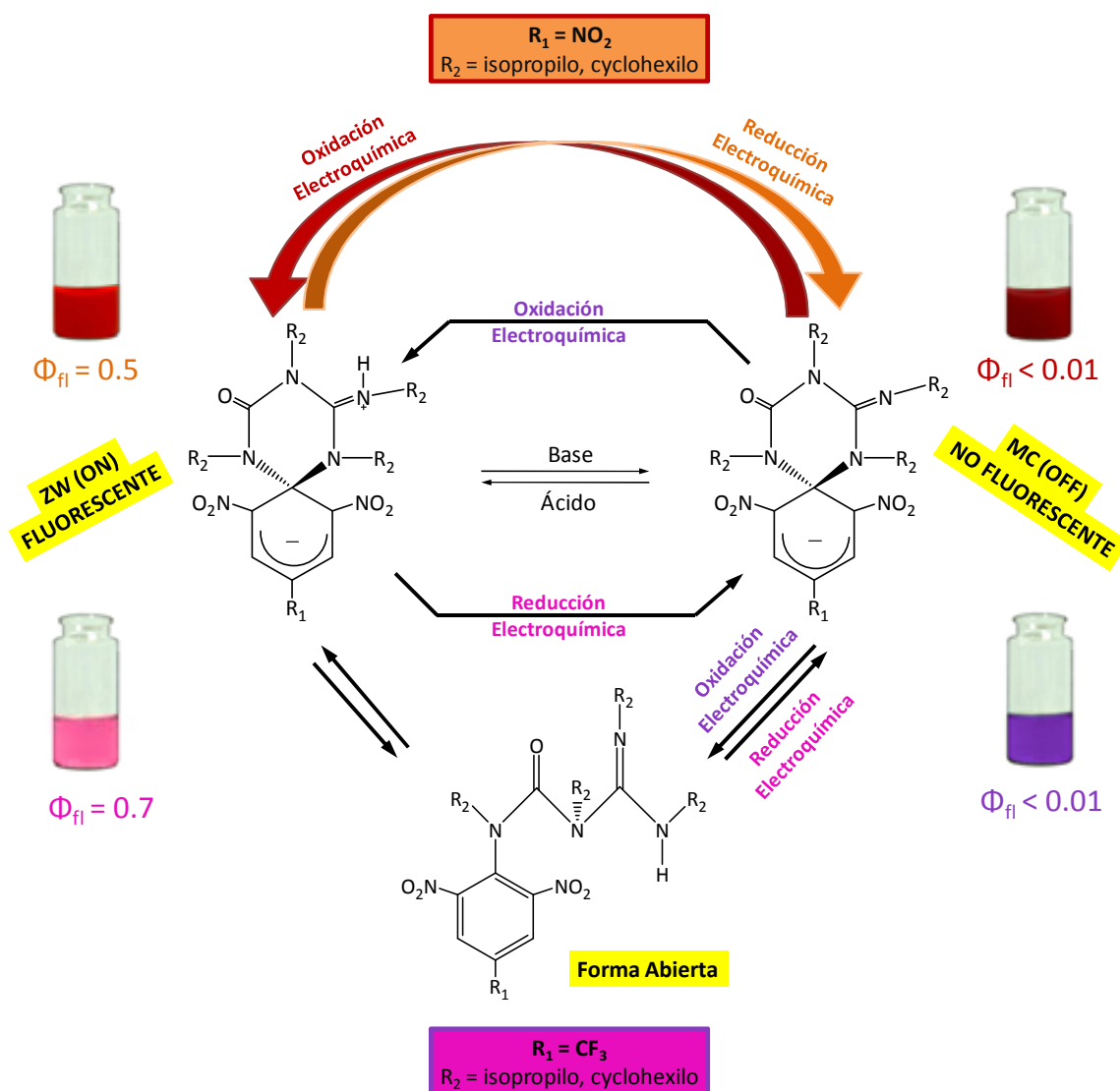
Figura IV.35. Intensidad de fluorescencia a $\lambda_{\text{exc}} = 500$ nm de una disolución de **ZW7/NA7** en ACN después de varios ciclos consecutivos de reducción-oxidación. Los procesos de reducción y oxidación se realizan pasando 1 F de carga a potenciales de -1.00 y 1.00 V (vs. SCE), respectivamente.

Tal y como se observa en la Figura IV.35, después de tres ciclos de reducción-oxidación de **ZW7/NA7** en ACN, aproximadamente el 90% de la señal de fluorescencia

inicial se recupera. Esto permite que el sistema **ZW7/NA7-MC8** se conciba como un interruptor fluorescente a tres estados estable que puede accionarse tanto mediante un estímulo químico como electroquímico, y cuya modulación de fluorescencia pueda controlarse a partir de un estímulo térmico.

IV.3 CONCLUSIONES

En este capítulo se ha descrito la síntesis y caracterización electro-óptica de varios interruptores moleculares fluorescentes basados en compuestos de Meisenheimer espirocíclicos que presentan un estado zwitteriónico (**ZW**) fluorescente y un estado aniónico (**MC**) no fluorescente (Esquema IV.20).



Esquema IV.20. Interconversión química y electroquímica de los sistemas **ZW-MC** estudiados.

Las conclusiones que se pueden extraer de los resultados obtenidos en estos estudios son:

- Cuando R_1 es un grupo nitro (NO_2), independientemente de si R_2 es un grupo isopropilo o ciclohexilo (Esquema IV.20, arriba), se ha establecido que el sistema se

comporta como un interruptor molecular fluorescente (**ON** ($\Phi_F = 0.5$) - **OFF** ($\Phi_F < 0.01$)) a dos estados, por conversión reversible desde **ZW** a **MC** mediante reducción electroquímica, y de **MC** a **ZW** por oxidación electroquímica. Además, ambos estados pueden ser interconvertidos mediante ciclos de protonación-desprotonación química.

- Cuando R_1 es un grupo trifluorometilo (CF_3), independientemente de si R_2 es un grupo isopropilo o ciclohexilo (Esquema IV.20, abajo), se ha establecido que el sistema se comporta como un interruptor molecular fluorescente que interconvierte entre tres estados: **ZW** (**ON**, $\Phi_F = 0.76$), **MC** (**OFF1**) y el isómero abierto de **ZW** (**NA**, **OFF2**). Los estados **ZW** y **NA** se hallan en equilibrio en disolución, que se puede desplazar en función de la temperatura de trabajo. Así, la formación de **ZW** se favorece al disminuir la temperatura mientras que la de **NA5** lo hace al aumentarla. Por otro lado, la conversión entre la mezcla **ZW-NA** y **MC** se puede inducir tanto química (protonación-desprotonación) como electroquímicamente (reducción-oxidación). En relación a los sistemas anteriores, la ventaja que proporciona la existencia de un tercer estado en este caso es que la amplitud de la modulación de la fluorescencia entre los estados **ZW** y **MC** del interruptor puede ser modulada mediante la temperatura de trabajo, lo que dota de mayor versatilidad al sistema.

IV.4 BIBLIOGRAFIA.

- [1] F. Terrier, *Nucleophilic aromatic displacement: The influence of the nitro group*, Wiley-VCH, **1991**.
- [2] Hamana, M.; Iwasaki, G.; Saeki, S. *Heterocycles*. **1982**, 17(Spec. Issue), 177-181.
- [3] Iwasaki, G.; Wada, K.; Saeki, S.; Hamana, M. *Heterocycles*. **1984**, 22(8), 1811-1815.
- [4] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(8), 1759-1765.
- [5] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, (2), 261-267.
- [6] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, (2), 251-259.
- [7] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68(2), 631-633.
- [8] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* **2003**, 68(19), 7334-7341.
- [9] Gallardo, I.; Guirado, G.; Marquet, J. *J. Org. Chem.* **2002**, 67(8), 2548-2555.
- [10] Moutiers, G.; Pinson, J.; Terrier, F.; Goumont, R. *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(8), 1712-1719.
- [11] Farnham, S.; Taylor, R. *J. Org. Chem.* **1974**, 39(16), 2446-2448.
- [12] Al-Kaysi, R. O.; Creed, D.; Valente, E. J. *J. Chem. Crystallogr.* **2004**, 34(10), 685-692.
- [13] Al-Kaysi, R. O.; Guirado, G.; Valente, E. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 2004(16), 3408-3411.
- [14] Gallardo, I.; Guirado, G. *Electrochem. Commun.* **2007**, 9(1), 173-179.
- [15] Al-Kaysi, R. O.; Bourdelande, J. L.; Gallardo, I.; Guirado, G.; Hernando, J. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13(25), 7066-7074.
- [16] Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Pallavicini, P. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32(10), 846-853.
- [17] Fabbrizzi, L.; Licchelli, M.; Mascheroni, S.; Poggi, A.; Sacchi, D.; Zema, M. *Inorg. Chem.* **2002**, 41(23), 6129-6136.
- [18] Gouille, V.; Harriman, A.; Lehn, J. M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, (12), 1034-1036.
- [19] Daub, J.; Beck, M.; Knorr, A.; Spreitzer, H. *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68(7), 1399-1404.
- [20] Li, H.; Jeppesen, J. O.; Levillain, E.; Becher, J. *Chem. Commun.* **2003**, (7), 846-847.

[21] Suzuki,T.; Migita,A.; Higuchi,H.; Kawai,H.; Fujiwara,K.;Tsuji,T. *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44(36), 6837-6840.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

V. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos durante el periodo de la realización de esta Tesis Doctoral permiten concluir:

✓ La síntesis y caracterización electro-óptica de nuevos interruptores moleculares basados en dos tipos de familias. Por un lado, la familia de los metaciclofanos (MCPs) y por otro, la familia basada en complejos espirocíclicos de Meisenheimer (ZWs).

✓ En el caso de los MCPs, se ha determinado que la oxidación electroquímica tanto de **1c** como de **1o**, a temperatura 0 y 23⁰C respectivamente, producen de forma cuantitativa a **2c** que presenta propiedades fluorescentes (Esquema III.6). La obtención de **2c** a partir de **1o** implica la formación de un enlace C-C en las posiciones 8-16, hecho que sugiere el posible proceso de electroisomerización entre **1o⁺/1c⁺** previo a la formación de **2c**. Por el contrario la reducción electroquímica de ambos compuestos, **1o** y **1c**, en las condiciones de trabajo de $E_{ap} = -2.00$ V (vs. SCE), realizando una electrólisis exhaustiva y a temperaturas de trabajo de 23 y 0⁰C respectivamente, conduce a la formación de **3** perdiéndose las propiedades fotocromáticas de la molécula. La obtención de **3** a partir de **1c** implica la rotura de un enlace C-C en las posiciones 8-16, hecho que sugiere el posible proceso de electroisomerización a nivel de anión o dianión radical previo a la formación de **3**. Finalmente se ha demostrado en los MCPs un importante comportamiento termo-foto-electrocromático en el que pueden interconvertirse de manera reversible los dos isómeros, **1c (ON)** y **1o (OFF)**, mediante la utilización de dos tipos distintos de estímulos externos, luz y electricidad (Esquema III.12).

✓ En el caso de los sistemas **ZW-MC**, se ha observado que:

- Cuando R₁ es un grupo nitro (NO₂), independientemente de si R₂ es un grupo isopropilo o ciclohexilo, el sistema se comporta como un interruptor molecular fluorescente (**ZW-ON** ($\Phi_F = 0.5$) – **MC-OFF** ($\Phi_F < 0.01$)) que responde tanto a estímulos químicos (protonación-desprotonación) como eléctricos.

- Cuando R_1 es un grupo trifluorometilo (CF_3), independientemente de si R_2 es un grupo isopropilo o ciclohexilo, el sistema se comporta como un interruptor molecular fluorescente que interconvierte entre tres estados: **ZW (ON, $\Phi_F = 0.76$)**, **MC (OFF1)** y el isómero abierto no espirocíclico de **ZW (NA, OFF2)**. La conversión entre la mezcla **ZW-NA** y **MC** se puede inducir tanto química (protonación-desprotonación) como electroquímicamente (reducción-oxidación). Este tipo de interruptor en relación a los sistemas anteriores, proporciona la ventaja de poseer un tercer estado que permite que la amplitud de la modulación de la fluorescencia entre los estados **ZW** y **MC** del interruptor puede ser modulada mediante la temperatura de trabajo, lo que dota de mayor versatilidad al sistema.

✓ Se ha determinado también que este últimos sistemas poseen resistencia a la fatiga por lo que podrían aplicarse dichos interruptores en la miniaturización de dispositivos electrónicos.

CAPÍTULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

VI. PARTE EXPERIMENTAL

VI.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL E INSTRUMENTACIÓN

VI.1.1. Técnicas electroquímicas

- ***Voltametría cíclica (VC)***

La caracterización electroquímica se realizó con el potenciostato VSP100 BIOLOGIC controlado por un PC que trabaja con el software EC-Lab V9.51.

La celda electroquímica utilizada de cuatro bocas es de formato cónico y tiene una capacidad de 5 ml (Figura VI.1). En una de las bocas se coloca el burbujeador, que permite circular el gas (Ar ó N₂) por toda la disolución, eliminando el oxígeno presente. La entrada del gas inerte se regula mediante una llave de tres pasos permitiendo el burbujeo de gas en la disolución o en la superficie de la misma. Las otras tres bocas están ocupadas por los electrodos, en una de ellas se coloca el electrodo de trabajo (WE), un electrodo plano de carbono vítreo ($d = 0.45 \text{ mm}$), en la otra se introduce el electrodo auxiliar (CE), un electrodo de carbono vítreo ($d = 3 \text{ mm}$), mientras que en la tercera boca se coloca el electrodo de referencia (ER), un electrodo saturado de calomelanos (SCE). Este último se encuentra aislado de la disolución de trabajo por un puente salino, que contiene una disolución de electrolito de fondo 0.1 M en el disolvente de trabajo.

Esta celda también contiene una camisa exterior refrigerante, un sistema de circulación de metanol, que permite fijar la temperatura a la que se desea realizar el experimento. Para ello disponemos de un termostato fabricado por HAAKE modelo F3.

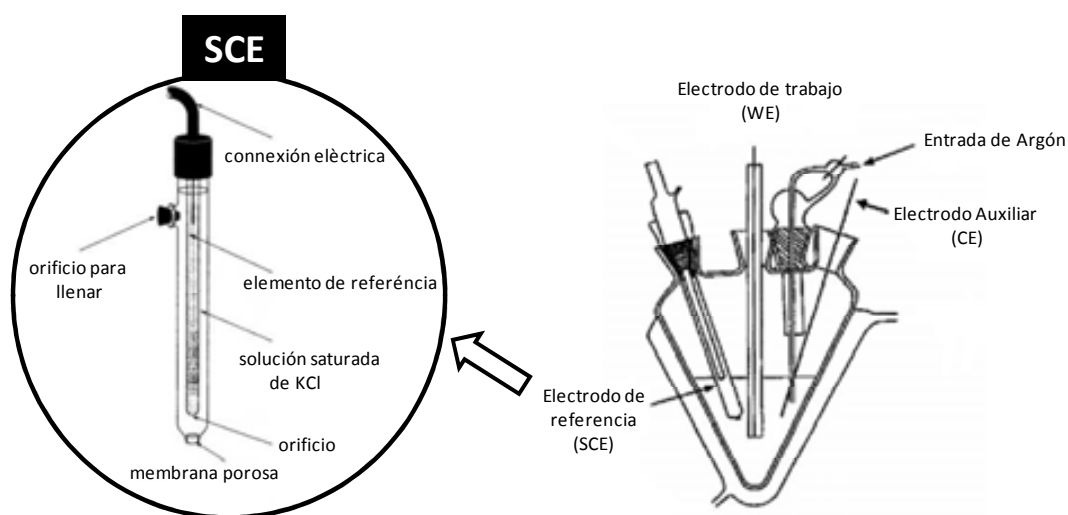


Figura VI.1. Celda electroquímica y electrodo de calomelanos utilizados en los estudios.

Los estudios de voltametría cíclica se realizan a disoluciones preparadas de la sustancia electroactiva (SEA) (1-10 mM), que contiene una cantidad de electrólito de fondo (TBABF_4) correspondiente a una concentración 0.1 M. Dicha SEA se disuelve en acetonitrilo (ACN) bajo atmósfera de nitrógeno, se trasvasa a un matraz aforado de 5 ml y finalmente se enrasa. La disolución se agita mediante una corriente de gas inerte, Ar o N_2 , para homogeneizarla y desoxigenarla, entre experimento y experimento. El electrodo de trabajo (EW) se pule después de cada serie de medidas o cada medida dependiendo del tipo de SEA. Los estudios de voltametría cíclica se realizan a distintas velocidades de barrido y concentraciones. Posteriormente, se registran las curvas I-E y se determinan los parámetros electroquímicos característicos, potenciales de oxidación (E_{pa}), potenciales de reducción (E_{pc}), anchura de onda (ΔE_p) e intensidad normalizada ($I_p/c \cdot (v)^{1/2}$) de las sustancias de interés a la temperatura adecuada (*ver anexo*).

o Estudio de una sustancia patrón

Utilizamos el ferroceno como sustancia patrón, dado que se conoce que el ferroceno (Fc^{II}) se oxida monoelectrónicamente a ferrocinio (Fc^{III}).^[1] Por VC se determina el intervalo de potenciales según la naturaleza del electrodo de trabajo, el electrolito de fondo y el disolvente, así como el valor específico de la función de corriente, $I_p/c \cdot (v)^{1/2}$.

La onda de oxidación del Fc^{II} es reversible en todo el rango de velocidades estudiado (de 0.3 a 2.0 V/s) y corresponde a una transferencia monoelectrónica rápida con un valor de potencial estándar de 0.41 V (vs. SCE) (Figura VI.2). Este valor es comparable con el encontrado en la bibliografía.^[1]

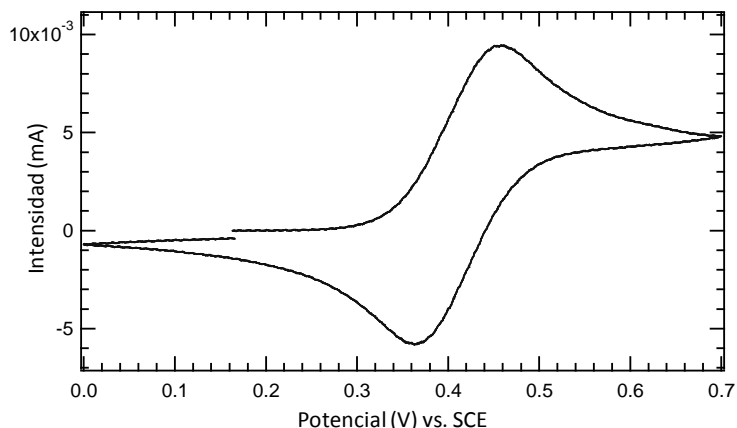


Figura VI.2. Voltametría cíclica de la primera transferencia electrónica de una disolución 6.2 mM de ferroceno + 0.1 M de TBABF_4 en ACN, a una temperatura de 23°C y utilizando un electrodo de carbono vítreo ($d = 0.45$ mm) como electrodo de trabajo. Barrido de potencial 0/0.7/0 V a una velocidad de 0.50 V/s.

La Tabla VI.1 recoge los parámetros característicos de esta onda de oxidación; E_{pa} , E_{pc} y $I_{pa}/c \cdot (v)^{1/2}$, medidos a distintas velocidades de barrido (de 0.3 a 2 V/s). Los valores de la función de corriente (Tabla IV.1) permiten afirmar que en nuestras condiciones experimentales (ACN, 0.1 M de TBABF_4 y 23°C) un electrón es equivalente a un valor de $I_p/c \cdot (v)^{1/2} = 2.2 \pm 0.1$.

La superficie del electrodo de trabajo se calculó utilizando la ecuación (*ver anexo*):

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

El valor de la superficie (S) del electrodo de trabajo permite calcular el valor del diámetro de este, $d = 0.45$ mm.

Tabla VI.1. Parámetros característicos de la primera transferencia electrónica de una disolución de ferroceno 5.0 mM + 0.1 M de TBABF₄ en ACN, a una temperatura de 23°C, utilizando un electrodo de carbono vítreo (d = 0.45 mm) como electrodo de trabajo. Intensidades normalizadas en $\mu\text{A}/\text{mM}\cdot(\text{V}/\text{s})^{1/2}$.

V(V/s)	Ep _a (V)	Ep _c (V)	E° (V)	ΔEp (mV)	Ipa ₁ /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

▪ *Electrólisis*

Las electrólisis a potencial controlado han estado realizados con un potenciostato modelo 273A fabricado por EG&G Princeton Applied Research (PAR) controlado por PC mediante el software Powersuite V2.46.

La celda electroquímica utilizada es la misma que en el estudio de VC, utilizando: un electrodo de referencia (SCE) con el puente salino, como electrodo de trabajo (WE) una barra de carbono grafito (d = 0.5 cm) y como electrodo auxiliar una barra de platino separada de la disolución con un puente salino que contiene la disolución 0.1 M de electrolito de fondo. La electrólisis a potencial controlado es una técnica lenta, pero proporciona cantidades apreciables de productos de reacción que posteriormente pueden analizarse. A diferencia de la VC, donde tan solo existe un transporte de materia por difusión, en la electrólisis también tenemos transporte por convección. La convección la conseguimos mediante el paso de un flujo, Ar o N₂, constante en el interior de la celda durante todo el proceso. La diferencia de potencial se aplica de manera continua utilizando un potenciostato. La resistencia de la disolución se minimiza colocando un exceso de electrolito de fondo.

En primer lugar se prepara una disolución de la especie electroactiva (10-25 mM), que contiene la cantidad de electrolito de fondo (TBABF₄) correspondiente a una concentración 0.1 M. Se disuelve en ACN bajo atmósfera de nitrógeno, se trasvasa a un matraz y se enrasa. Las electrólisis se realizan a un potencial más positivo o más negativo que el potencial de pico de la sustancia de estudio, determinado previamente utilizando la técnica de VC. La electrólisis se da por acabada o bien cuando se pasa el número de electrones calculados o bien cuando el valor de la intensidad es un 10% del valor de la intensidad inicial (electrólisis exhaustiva). De manera sistemática seguimos la evolución de este proceso por voltametría cíclica. La muestra electrolizada se trata con agua/tolueno en la misma proporción, se realizan extracciones limpiando la fase acuosa con tolueno (x3) y la fase orgánica con agua, con la finalidad de separar el electrolito de fondo presente en la disolución electroactiva. Se juntan los extractos orgánicos y se secan con sulfato sódico anhidro. Posteriormente, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida (rotavapor). Finalmente, el crudo de reacción obtenido se analiza por RMN ¹H, RMN ¹³C, CG, CG-SM y ESI-QTOF.

▪ ***Espectroelectroquímica***

Los experimentos espectroelectroquímicos se han realizado con un potenciostato modelo VSP100 sincronizado a un espectrofotómetro Hamamatsu modelo L10290 controlado por PC y utilizando los softwares EC-Lab V9.51 y Bio-Kine 32 V4.46.

La Figura VI.3 muestra un esquema simplificado de las partes de las que consta el sistema de espectroelectroquímica utilizado en nuestro laboratorio.

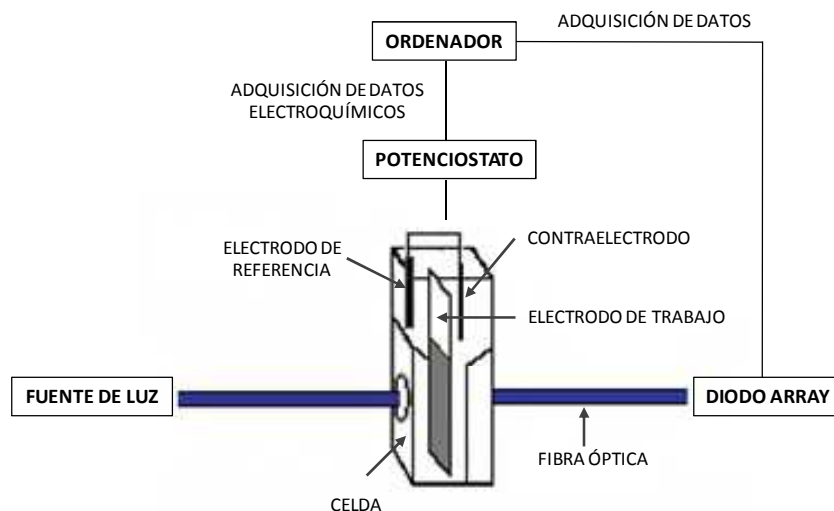


Figura VI.3. Esquema del instrumento de espectroelectroquímica utilizado.

La celda es una cubeta de cuarzo (transparente a la luz) con un camino óptico de 1 mm. Como electrodo de trabajo (WE) se utiliza una malla de platino (ópticamente transparente), como electrodo auxiliar (CE) un hilo de platino y como electrodo de referencia un saturado de calomelanos (SCE) (Figura VI.4).

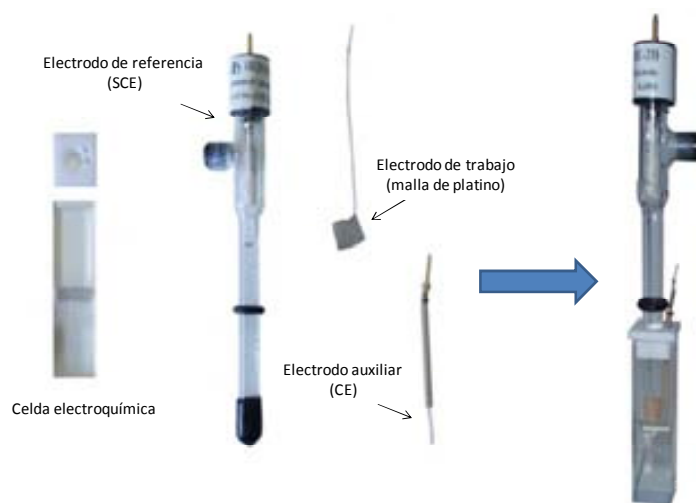


Figura VI.4. Celda y electrodos utilizados para medidas de espectroelectroquímica.

Se preparan disoluciones de sustancia electroactiva de entre 1-5 mM en ACN y 0.1 M de electrolito de fondo, así como una disolución 0.1 M de electrolito de fondo en ACN. Primeramente se hace un blanco (espectrofotométrico) llenando la celda con 0.2 ml de la disolución de electrolito de fondo y posteriormente se estudia la disolución de la sustancia electroactiva. Esta técnica permite realizar experimentos de VC o electrólisis

a potencial controlado y espectroscopia UV-Vis de forma simultánea. Se obtiene una doble respuesta, electroquímica (I-E, I-t) y espectral (A- λ) del proceso que se produce en la superficie del electrodo. La representación de estos espectros puede ser bidimensional, variación de la absorbancia en función del tiempo o del potencial, o tridimensional, absorbancia y longitud de onda en función del tiempo o el potencial.

○ Estudio de la sustancia patrón

A una disolución de ferroceno 1.0 mM en ACN, que contiene TBABF₄ 0.1 M como electrolito de fondo, y a una temperatura de 23°C se le realiza un barrido de potencial de 0/0.9/0 V a una velocidad de barrido de 8 mV/s.

La curva I-E obtenida a 8mV/s es análoga a la obtenida por VC clásica, se obtiene una onda reversible centrada a 0.5 V (vs. SCE) (Figura VI.5). Simultáneamente se registran los espectros UV-Vis cada 0.05 s (cada 0.40 mV). En el espectro bidimensional (Figura VI.5b) inicial (0 s/0 V) se observa la banda característica del ferroceno (Fc^{II}) a 440 nm, al final del barrido anódico, potencial de 0.9 V (112.5 s), se observen las bandas características de ferrocinio (Fc^{III}) a 340 y 610 nm mientras al final del barrido catódico a un potencial de 0 V (225 s) se recupera el espectro inicial correspondiente al ferroceno por reducción del ferrocinio.

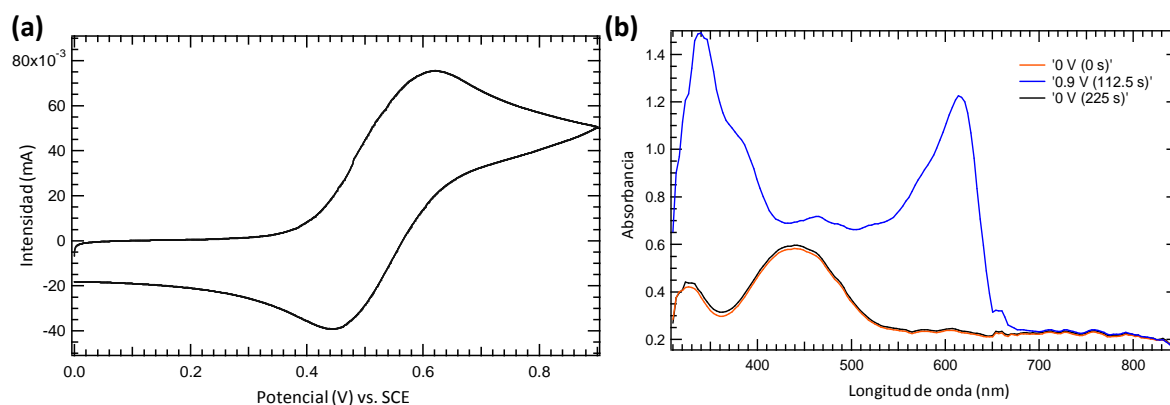


Figura VI.5. Experimento electroquímico de voltametría cíclica: **(a)** Voltagrama registrado en la celda de electroquímica, **(b)** Espectro UV-Vis bidimensional registrado a diferentes tiempos o potenciales al realizar VC en la celda de electroquímica.

A una disolución de ferroceno 1.0 mM en ACN, que contiene TBABF₄ 0.1 M como electrolito de fondo, y a una temperatura de 23 °C, se realiza una electrólisis masiva a potencial controlado, $E_{ap} = 0.70$ V (vs. SCE), durante 60 s (Figura IV.6a).

El espectro tridimensional (Figura VI.6b) muestra a tiempo cero la banda característica del ferroceno a 440 nm. A medida que aumenta el tiempo de aplicación del potencial fijado aumentan las bandas características de ferrocenio, a valores de longitud de onda de 340 y 610 nm.

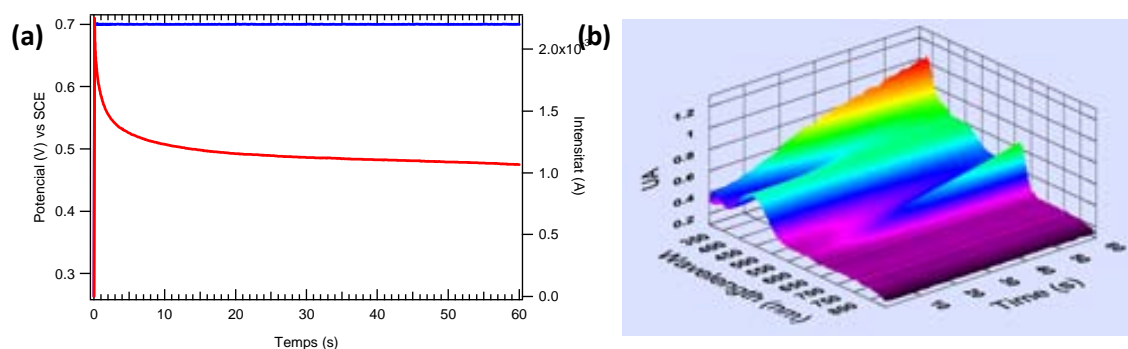


Figura VI.6. Experimento espectroelectroquímico de electrólisis a un potencial controlado de 0.70 V (vs. SCE): **(a)** Variación de la intensidad y el potencial con el tiempo, **(b)** Representación tridimensional del espectro UV-Vis correspondiente a la variación de la longitud de onda y la absorbancia con el tiempo.

V.1.2. Técnicas de análisis

▪ **Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)**

Los espectros de RMN fueron registrados en el “Servei de ressonància magnética nuclear” de la UAB con los espectrofotómetros Bruker AV-DPX250 (250MHz para RMN ¹H y 63MHz para RMN ¹³C), Bruker AV-DPX360 (360MHz para RMN ¹H) y Bruker AV-III400 (400MHz para RMN ¹H y 100MHz para RMN ¹³C). Los espectros se dan en δ (ppm) utilizando la señal residual de las moléculas de disolvente no deuterado como referencia.

▪ **Cromatografía de gases (CG)**

El instrumento utilizado para el análisis en cromatografía en fase gas es el Clarus 500 de Perkin Elmer. El gas portador utilizado es Helio, la temperatura del inyector se

fija a 350°C y la rampa de temperatura se define según los compuestos estudiados. La columna utilizada es de tipo Elite-5, con diámetro interno de 0.25 mm y 30 m de longitud. El detector del cromatógrafo es un detector de ionización a la llama (FID).

▪ ***Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de masas (CG- SM)***

Los análisis se realizaron en un GC acoplado a un detector de masas Agilent Technologies 7890A GC system (Unitat de Química Orgànica).

▪ ***Espectrometría de masas (HRMS)***

Los análisis de masas de alta resolución se realizaron en un espectrómetro ESI-QTOF Bruker Daltonics micrOTOF-Q del "Servei d'Anàlisi Química" de la UAB.

▪ ***Espectrofotometría Ultravioleta-Visible (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.

▪ ***Fluorimetría***

Los espectros de emisión de fluorescencia se midieron por medio de un espectrofluorímetro a medida, donde se utiliza un láser de pulsos Brilliant (Quantel) como fuente de excitación y los fotones emitidos son detectados en una cámara Andor ICCD acoplada a un espectrógrafo. Para las medidas se utilizaron disolventes de calidad HPLC.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se determinaron empleando como compuesto de referencia un PDI dependiendo de la absorción y la emisión máxima de las muestras de interés. El compuesto N,N'-bis(sec-butil)-1,6,7,12-tetra-(4-tert-butilfenoxi)perileno-3,4:9,10-tetracarboxildiimida ($\Phi_{f,PDI} = 1$ en cloroformo) se usó como referencia para la determinación Φ_f de los distintos compuestos zwitteriónicos sintetizados.^[2] La ecuación VI.1 fue utilizada para determinar los valores de rendimiento cuántico de fluorescencia ($\Phi_{f,muestra}$) desde las medidas ópticas del compuesto de referencia y de la muestra de interés.^[3] En esta ecuación $\Phi_{f,ref}$ es el rendimiento cuántico de fluorescencia del compuesto de referencia, $I_{f,muestra}$ y $I_{f,ref}$ son las intensidades de

fluorescencia registradas para la muestra y el compuesto de referencia, A_{muestra} y A_{ref} son las absorbancias de las soluciones de la muestra y del compuesto de referencia a la longitud de onda de excitación, y n_{muestra} y n_{ref} son los índices de refracción de los disolventes utilizados para la preparación de la disolución de la muestra y del compuesto de referencia.

$$\phi_{f,\text{muestra}} = \phi_{f,\text{ref}} \frac{I_{f,\text{muestra}}}{I_{f,\text{ref}}} \frac{A_{\text{ref}}}{A_{\text{muestra}}} \left(\frac{n_{\text{muestra}}}{n_{\text{ref}}} \right)^2 \quad \text{VI.1}$$

VI.2. REACTIVOS

VI.2.1. Reactivos comerciales

Todos los reactivos comerciales utilizados son de elevada pureza y han sido utilizados sin ser purificados.

▪ **Disolventes**

- Acetonitrilo (ACN, CH_3CN), SDS, anhidro para análisis;
- Hexano, SDS, HPLC grade;
- Acetato de etilo, SDS, HPLC grade;
- Tolueno, SDS, puro para análisis;

▪ **Electrolito de Fondo**

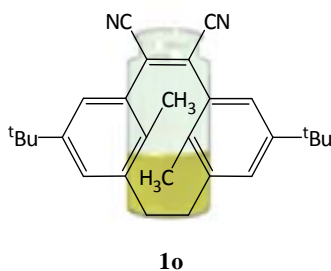
- Tetrafluoroborato de tetrabutilamonio (TBABF_4), FLUKA, puriss. > 99%;

▪ **Sustancias electroactivas (SEA)**

- Ferroceno, Fluka, purum. > 98%;

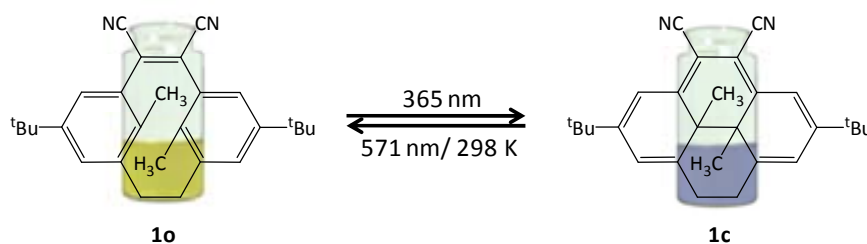
VI.2.2. Reactivos no comerciales

- **5,13-di-tert-butil-1,2-diciano-8,16-dimetil[2.2]metaciclofan-1-eno (1o)**



Este compuesto ha sido proporcionado por el profesor Michinori Takeshita del “Department of Chemistry and Applied Chemistry, Saga University” (Japón).^[4]

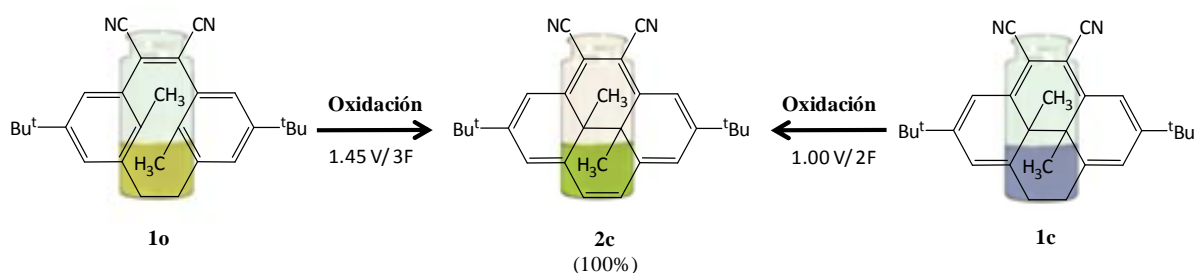
- **2,7-di-tert-butil-10b,10c-dimetil-9,10,10b,10c-tetrahidro-4,5-dicianopireno (1c)**



Este compuesto se obtuvo por irradiación fotoquímica del isómero abierto (**1o**) a un valor de longitud de onda de 365 nm, después de llegar al estado fotoestacionario. La muestra se purificó por cromatografía en capa prima semipreparativa (TLC) utilizando hexano:acetato de etilo (6:1).

Dado que **1c** puede evolucionar hacia **1o** térmicamente, los experimentos electroquímicos se realizaron a una temperatura de 0°C, donde el tiempo de vida de este compuesto es de 53 días.^[4]

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



El compuesto **2c** se obtiene tanto por oxidación química con I₂ como por oxidación electroquímica.^[5]

El procedimiento general para la electrosíntesis de **2c** es la electrólisis a potencial controlado. Se prepararon disoluciones de **1o** o **1c** entre 10-25 mM en ACN y 0.1M de TBABF₄, como electrolito de fondo, y para conseguir su oxidación se aplicaron los siguientes potenciales, E_{ap} = 1.45V (vs. SCE) para **1o** o E_{ap} = 1.00V (vs. SCE) para **1c**, haciendo circular 3 F y 2 F, respectivamente.

El compuesto **2c** fue purificado y aislado por cromatografía semipreparativa utilizando hexano:acetato de etilo (6:1). La caracterización de este compuesto se corresponde con:

VC (CH₃CN): E⁰ = 1.12 V (vs. SCE).

UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} = 362, 403, 500 y 655 nm.

Fluorescencia (CH₃CN): λ_{emisión} = 660 nm (λ_{exc.} = 470 nm).

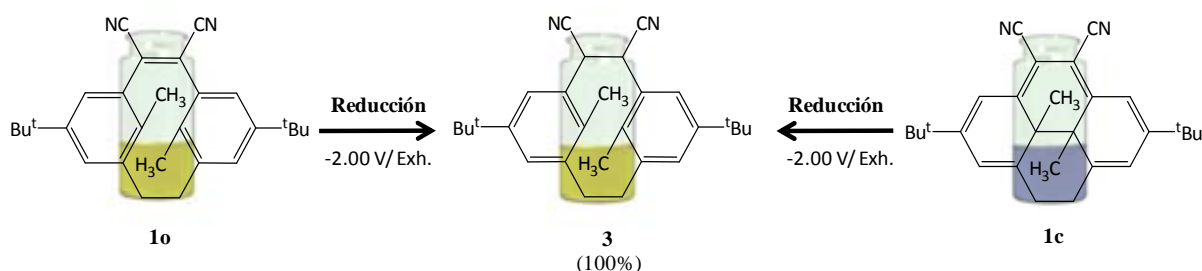
MS (70 eV): m/z (%) 394.40 (0.5) [M⁺], 337.15 (0.2) [M⁺-tBu], 85.10 (40.9), 71.07 (53.8), 57.05 (100), 43.10 (45.9).

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) calculado para C₂₈H₃₀N₂: 394.2409, el encontrado corresponde a 394.2402.

HRMS (ESI-QTOF): m/z calculado para C₂₈H₃₀N₂Na: 417.2301, el encontrado corresponde a 417.2209.

▪ **2,7-di-tert-butil-10b,10c-dimetil-2,7,9,10,10b,10c-hexahidro-4,5-dicianopireno (3)**



El procedimiento general para la electrosíntesis de **3** es la electrólisis a potencial controlado. Se prepararon disoluciones de **1o** o **1c** entre 10-25 mM en ACN y 0.1M de TBABF₄ como electrolito de fondo, y para conseguir su reducción se aplicó un potencial de -2.20 V (vs. SCE). La electrólisis realizada en ambos casos es exhaustiva.

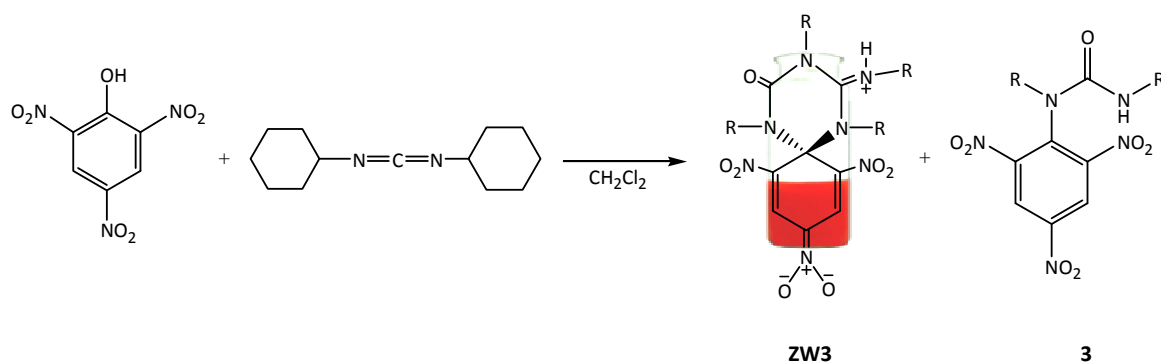
El compuesto **3** fue purificado y aislado por cromatografía semipreparativa utilizando hexano:acetato de etilo (6:1). La caracterización de este compuesto se corresponde con:

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* calculado per C₂₈H₃₄N₂Na: 421.2614, el encontrado corresponde a 421.2609.

▪ **Complejo zwitteriónico espirocíclico del 1,3,5-trinitrobenceno (ZW3).**



Se disolvieron 3 g de ácido pícrico (13.0 mmol) en diclorometano (35 ml). Posteriormente se añadió esta disolución lentamente a una disolución previamente preparada de dicitclohexilcarbodiimida (13.0 g, 63.5 mmol, 4.8 equiv.) en diclorometano (20 ml). La mezcla de reacción fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 3 horas. A continuación, el diclorometano fue evaporado a presión reducida y el crudo producto de la reacción fue disuelto en metanol caliente (120 ml). A esta mezcla se le añadió agua (80 ml) y la solución resultante se enfrió a 0°C durante 72 horas. Los cristales naranjas del crudo de reacción fueron recuperados por filtración y consistieron en una mezcla de **ZW3** y **3**. Los productos fueron separados por columna cromatográfica (sílice gel; acetato de etilo/hexano, 30:70). El primer compuesto eluido fue **3** y el segundo **ZW3**. Este segundo compuesto, **ZW3**, fue recuperado, después de eliminar el disolvente a presión reducida. El compuesto **ZW3** fue finalmente purificado por adición de hexano a una solución saturada en acetato de etilo; los cristales rojos fueron recuperados por filtración (0.33 g, rendimiento: 11 %).

VC (CH₃CN): E⁰ = 1.56 V y -0.72 V (vs. SCE).

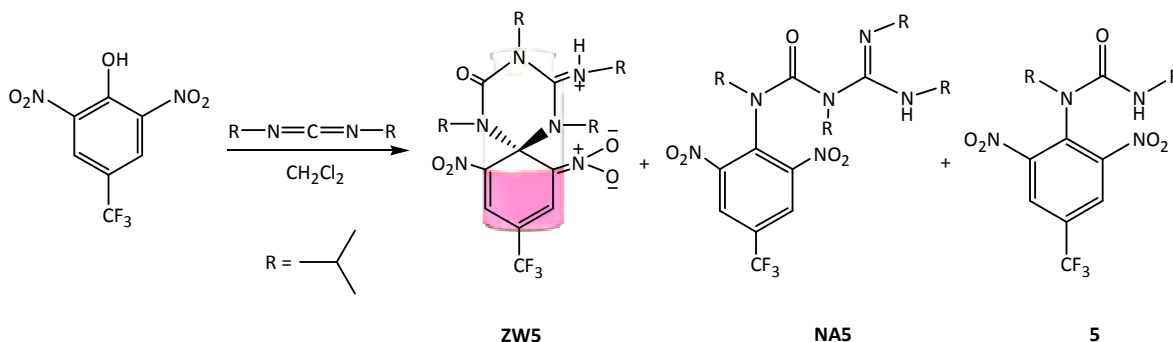
UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} = 406 y 526 nm (ε_{abs} 12577.5 y 8474.2 cm⁻¹M⁻¹, respectivamente).

Fluorescencia (CH₃CN): λ_{emisión} = 563 nm (λ_{exc.} = 500 nm).

RMN ¹H (360 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 1.27 (quad, J 8.22 Hz, 10H), 1.37 (quad, J 8.76 Hz, 10H), 1.49 (quad, J 7.64 Hz, 10H), 1.76 (quad, J 7.83 Hz, 10H), 3.18 (m, 1H), 3.90 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 4.21 (m, 1H), 4.32 (d, J 9.30 Hz, 1H), 9.03 (s, 2H).

HRMS (ESI-QTOF): m/z calculado para C₃₂H₄₇N₇O₇ (M+nH): 642.3610, el encontrado corresponde a 642.3611.

▪ **Complejo zwitteriónico espirocíclico del 2,6-dinitro-4-trifluorometilo (ZW5).**



Se disolvieron 2.5 g de 2,6-dinitro-4-(trifluorometil)fenilo (9.9 mmol) en diclorometano (35 ml). Posteriormente se añadió esta disolución lentamente a una disolución previamente preparada de diisopropilcarbodiimida (12.0 g, 95.04 mmol, 9.6 equiv.) en diclorometano (20 ml). La mezcla de reacción fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 4 horas. A continuación el diclorometano fue eliminado a presión reducida y el crudo producto de la reacción fue disuelto en metanol caliente (120 ml). A esta mezcla se le añadieron agua (80 ml) y la solución resultante se enfrió a 0°C durante 72 horas. El producto mezcla obtenido constituye dos fases, una fase translúcida y una gelatinosa. La fase gelatinosa se recuperó por filtración y se diluyó en diclorometano que contenía una mezcla de **ZW5**, **NA5** y **5**. Los productos fueron separados utilizando TLC (sílice; acetato de etilo/hexano, 40:60). El primer compuesto eludido fue **5** y el segundo la mezcla **ZW5** y **NA5**. Estos compuestos no pudieron ser separados dado que se encontraban el equilibrio (0.65 g, rendimiento: 26 %).

VC (CH₃CN): E⁰ = 1.41 y -0.72 V (vs. SCE).

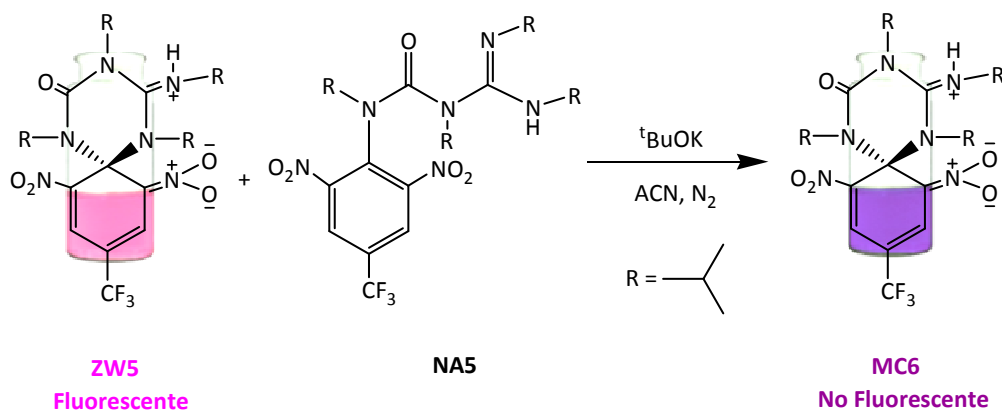
UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} = 565 nm.

Fluorescencia: λ_{emisión} = 599 nm (λ_{exc.} = 500 nm).

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 0.85 (m, 12H NA5), 0.98 (d, J 5.17 Hz, 6H NA5), 1.11 (d, J 7.10 Hz, 12H NA5), 1.14 (d, J 7.10 Hz, 6H ZW5), 1.24 (d, J 7.10 Hz, 6H ZW5), 1.38 (d, J 7.10 Hz, 6H ZW5), 1.64 (d, J 7.10 Hz, 6H ZW5), 3.19 (sept, J 6.70 Hz, 1H ZW5), 3.43 (m, 2H NA5), 3.83 (sept, J 6.60 Hz, 1H ZW5), 3.83 (sept, J 6.60 Hz, 1H NA5), 3.97 (m, 1H ZW5), 4.19 (sept, J 6.58 Hz, 1H ZW5), 4.53 (sept, J 6.70 Hz, 1H NA5), 4.64 (s, 1H ZW5), 8.19 (s, 2H ZW5), 8.51 (s, 2H NA5).

HRMS (ESI-QTOF): m/z calculado para $C_{21}H_{31}F_3N_6O_5$ (M+nH): 505.2381, el encontrado corresponde a 505.2385.

▪ **Complejo espirocíclico de Meisenheimer del 2,6-dinitro-4-trifluorometilo (MC6).**



Se preparó una disolución de **ZW5** en ACN bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se añadió a esta disolución de manera cuidadosa sal de *tert*-butóxido potásico (*t*-BuOK) en estado sólido hasta que la mezcla pierde la fluorescencia. Posteriormente se filtró para eliminar el exceso de base y se evaporó el disolvente para obtener **MC6** en estado sólido.

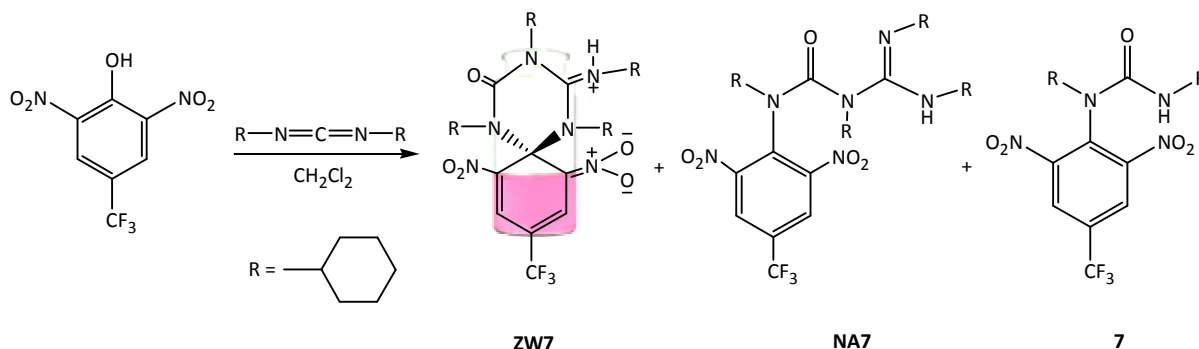
VC (CH_3CN): $E_{pa} = 0.89$ V (vs. SCE), $E^{\circ} = -1.41$ V (vs. SCE).

UV-Vis (CH_3CN): $\lambda_{max} = 575$ nm ($\epsilon_{abs} 14123.31$ $cm^{-1}M^{-1}$).

RMN 1H (360 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 1.10 (dd, J 6.70 Hz, 12H), 1.16 (d, J 6.70 Hz, 6H), 1.53 (d, J 6.70 Hz, 6H), 3.07 (sept, J 7.08 Hz, 2H), 3.64-3.84 (m, 2H), 8.05 (s, 2H).

RMN ^{13}C (100 MHz, CD_3CN) δ (ppm): 20.25, 20.53, 22.30, 25.61, 48.65, 50.68, 50.80, 54.67, 79.70, 96.05 (q, J 35.16 Hz), 126.41 (q, J 267.42 Hz), 129.68, 130.97, 143.40, 152.50.

▪ **Complejo zwitteriónico espirocíclico del 2,6-dinitro-4-trifluorometilo (ZW7).**



Se disolvieron 2.5 g de 2,6-dinitro-4-(trifluorometil)-fenilo (9.9 mmol) en diclorometano (35 ml). Posteriormente se añadieron lentamente a una disolución previamente preparada de diisopropilcarbodiimida (18.6 g, 95.04 mmol, 9.6 equiv.) en diclorometano (20 ml). La mezcla de reacción fue agitada bajo atmósfera de Ar durante 4 horas. A continuación, el diclorometano fue evaporado a presión reducida y el crudo producto de la reacción fue disuelto en metanol caliente (120 ml). A esta mezcla se le añadieron agua (80 ml) y la solución resultante se enfrió a 0°C durante 72 horas. El producto obtenido constituye dos fases, una fase translúcida y una gelatinosa. La fase gelatinosa se recuperó por filtración y se diluyó en diclorometano que contenía una mezcla de **ZW7**, **NA7** y **7**. Los productos fueron separados utilizando TLC (sílice; acetato de etilo/hexano, 40:60). El primer compuesto eluido fue **7** y el segundo la mezcla **ZW7** y **NA7**. Estos compuestos no pudieron ser separados dado que se encontraban el equilibrio (0.27 g, rendimiento: 11 %).

VC (CH₃CN): E⁰ = 1.45 y -0.83 V (vs. SCE).

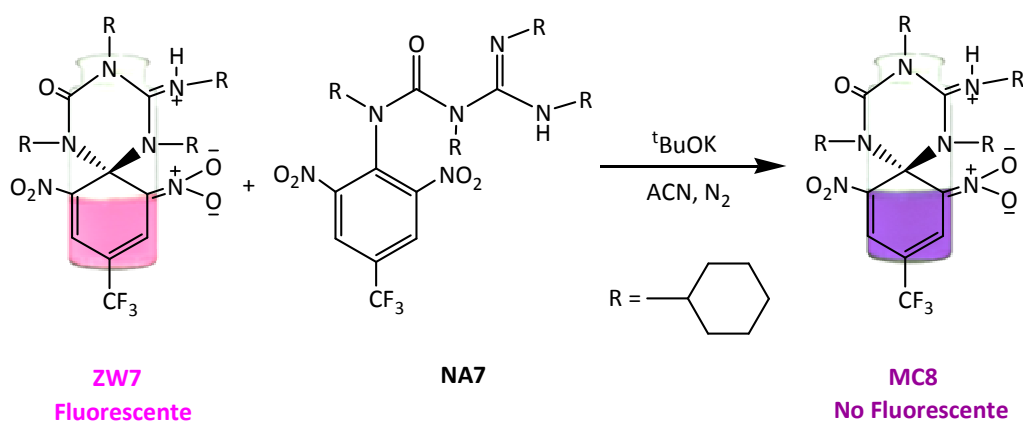
UV-Vis (CH₃CN): λ_{max} = 565 nm.

Fluorescencia: λ_{emisión} = 596 nm (λ_{exc.} = 500 nm).

RMN ¹H (250 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 1.13-1.34 (m, 20H ZW7), 1.13-1.34 (m, 20H NA7), 1.16-1.70 (m, 20H ZW7), 1.16-1.70 (m, 20H NA7), 3.08 (m, 2H ZW7), 3.08 (m, 2H NA7), 3.40 (m, 1H NA7), 3.45 (m, 1H ZW7), 4.12 (m, 1H NA7), 4.17 (m, 1H ZW7), 8.20 (s, 2H NA7), 8.48 (s, 2H ZW7).

HRMS (ESI-QTOF): m/z calculado para C₃₃H₄₇F₃N₆O₅ (M+nH): 505.2381, el encontrado corresponde a 505.2385.

▪ **Complejo espirocíclico de Mesenheimer del 2,6-dinitro-4-trifluorometilo (MC8).**



Se preparó una disolución de **ZW7** en ACN bajo atmósfera de nitrógeno, posteriormente se añadió a esta disolución de manera cuidadosa sal de *t*-BuOK en estado sólido hasta que la mezcla pierde la fluorescencia. Posteriormente se filtró para eliminar el exceso de base y se evaporó el disolvente para obtener **MC8** en estado sólido.

VC (CH₃CN): $E_{pa} = 0.86$ V (vs. SCE), $E^{\circ} = -1.38$ V (vs. SCE).

UV-Vis (CH₃CN): $\lambda_{max} = 579$ nm ($\epsilon_{abs} 14534.43$ cm⁻¹M⁻¹).

RMN ¹H (360 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 0.88-1.80 (m, 40H), 3.15 (m, 2H), 3.30 (m, 2H), 8.03 (s, 2H).

RMN ¹³C (100 MHz, CD₃CN) δ (ppm): 25.97, 26.21, 26.44, 26.76, 26.86, 27.02, 27.74, 27.89, 28.25, 28.35, 30.40, 30.58, 32.84, 36.68, 57.29, 60.06, 60.67, 63.83, 79.79, 96.10 (q, J 34.47 Hz), 126.50 (q, J 265.91 Hz), 129.97, 130.77, 143.79, 152.56.

VI.3. BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Ruiz, D. Astruc, *Electrochemistry and photochemistry*, **1998**.
- [2] Zhang,Y.; Xu,Z.; Cai,L.; Lai,G.; Qiu,H.; Shen,Y. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2008**, 200(2-3), 334-345.
- [3] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**, pp. 496.
- [4] Takeshita,M.; Yamato,T. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42(26), 4345-4347.
- [5] Gallardo,I.; Guirado,G.; Prats,G.;Takeshita,M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11(10), 1502-1507.

CAPÍTULO VII

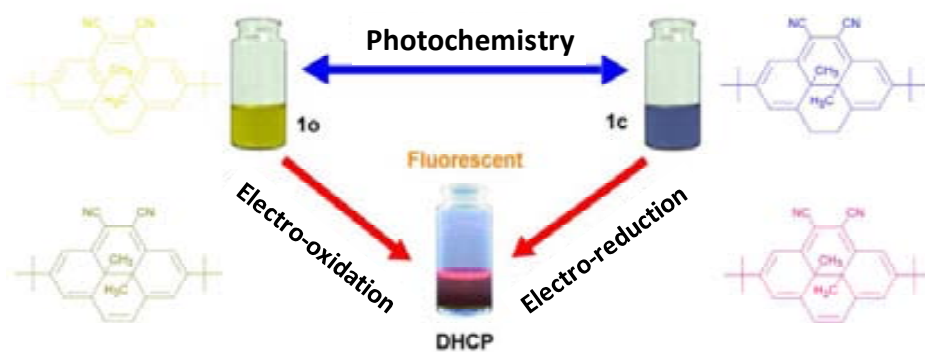
PUBLICACIONES

FULL PAPER

'Electrochemically triggered conversion between metacyclophan-1-ene and dihydropyrene molecular switching systems'

Iluminada Gallardo, Gonzalo Guirado, Gemma Prats, Michinori Takeshita

Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11, 1502-1507



Electrochemically triggered conversion between metacyclophan-1-ene and dihydropyrene molecular switching systems

Illuminada Gallardo,^a Gonzalo Guirado,^{*a} Gemma Prats^a
and Michinori Takeshita^{*b}

Received 15th October 2008, Accepted 5th December 2008

First published as an Advance Article on the web 20th January 2009

DOI: 10.1039/b818131d

The electrochemical oxidation of either open or closed metacyclophanene isomers, which is a positive-photochromic system due to open isomers being more stable than closed ones, quantitatively yields a stable fluorescent dihydropyrene intermediate, a well-known negative T-photochromic system where the closed form is more stable than the open one. This is one of the first examples in which two different molecular switching systems can be electrochemically triggered.

Introduction

The design of molecular switching devices requires single molecular units that can be reversibly triggered by applying external stimuli such as light, heat or electricity.¹ A molecule that can undergo different types of transformation depending on the type of external stimulus may be used as a molecular device for multiple-mode information processing.² Photochromic compounds are highly promising candidates for molecular photomemories.³ However, there are several requirements in terms of the materials used in molecular photoswitching, where particular attention needs to be given to highly fatigue-resistant properties and the use of non-destructive readout techniques.⁴ To avoid this second problem, one of the most useful approaches involves promoting the electron-triggered motions of at least one of the photoisomers by adding chemicals⁵ or using electrooxidation (gated photochromic reaction).⁶ The electrochromic properties of some of the most promising photochromic switches, such as dithienylethenes (DTE),⁷ fulgides⁸ and dihydropyrenes⁹ have been studied before. The electrochemical requirements for triggering either ring closure or ring opening reactions in photochromic switches upon oxidation depend on both the substituent pattern and the "photoisomeric" state.^{7–10} If such reactions are the result of radical cation transients, does the oxidation of either the closed or open isomer promote a chemical or a photochemical type of reactivity? In this sense, very little experimental data is available on that electrocyclic hexatriene/cyclohexadiene reaction.

A highly promising family of molecular switches that has recently been revealed, and which are either thermally or photochemically tunable, are metacyclophan-1-enes (MCP-1-enes), Scheme 1.¹¹ It has been established that the open isomers, **1o**, do not show absorption in visible regions

(pale yellow (λ_{\max} = 350 nm), state OFF) whereas the corresponding closed isomers, **1e**, show major absorption in this region (deep blue, (λ_{\max} = 571 nm), state ON) (Fig. 1a). In order to study the electrochromic properties of these switches, the [2.2]metacyclophan-1-enes with two cyano groups bonded on the bridge were chosen. The aim of this work is to establish the electrochromic properties of 1,2-dicyano[2.2]metacyclophan-1-ene and to disclose the type of reactivity (thermal-like, photochemical-like or other) that would be promoted upon oxidation of this specific substituent pattern.

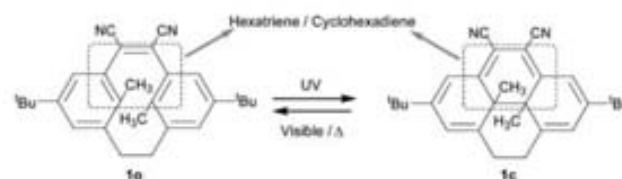
Experimental

Chemical reagents

Anhydrous acetonitrile (ACN) stored in an inert atmosphere and molecular sieves were purchased from Across. Tetrabutylammonium tetrafluoroborate, *n*Bu₄NBF₄ (Fluka, puriss.) were used without further purification. All the commercially available reactants were of high purity and were used without purification.

The synthesis, purification, isolation and characterization of the open (**1o**) and closed (**1e**) isomers of 1,2-dicyano[2.2]-metacyclophan-1-ene (MCP-1-enes) depicted in Scheme 1 have been described previously.¹¹

Electrosynthesis and characterization of DHCP. General procedure for the electrosynthesis of DHCP: a solution of either **1o** or **1e** between 10–25 mM in 10 mL of ACN, containing 0.3292 g of *n*Bu₄BF₄ (0.1 M) as supporting electrolyte, was prepared in a nitrogen atmosphere. Oxidative



Scheme 1

^a Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193-Bellaterra, Barcelona, Spain.

E-mail: Gonzalo.Guirado@uab.es; Fax: +00 34 935812920; Tel: 00 34 935814882

^b Department of Chemistry and Applied Chemistry, Saga University, Honjou 1, Saga, 840-8502, Japan. E-mail: michi@cc.saga-u.ac.jp

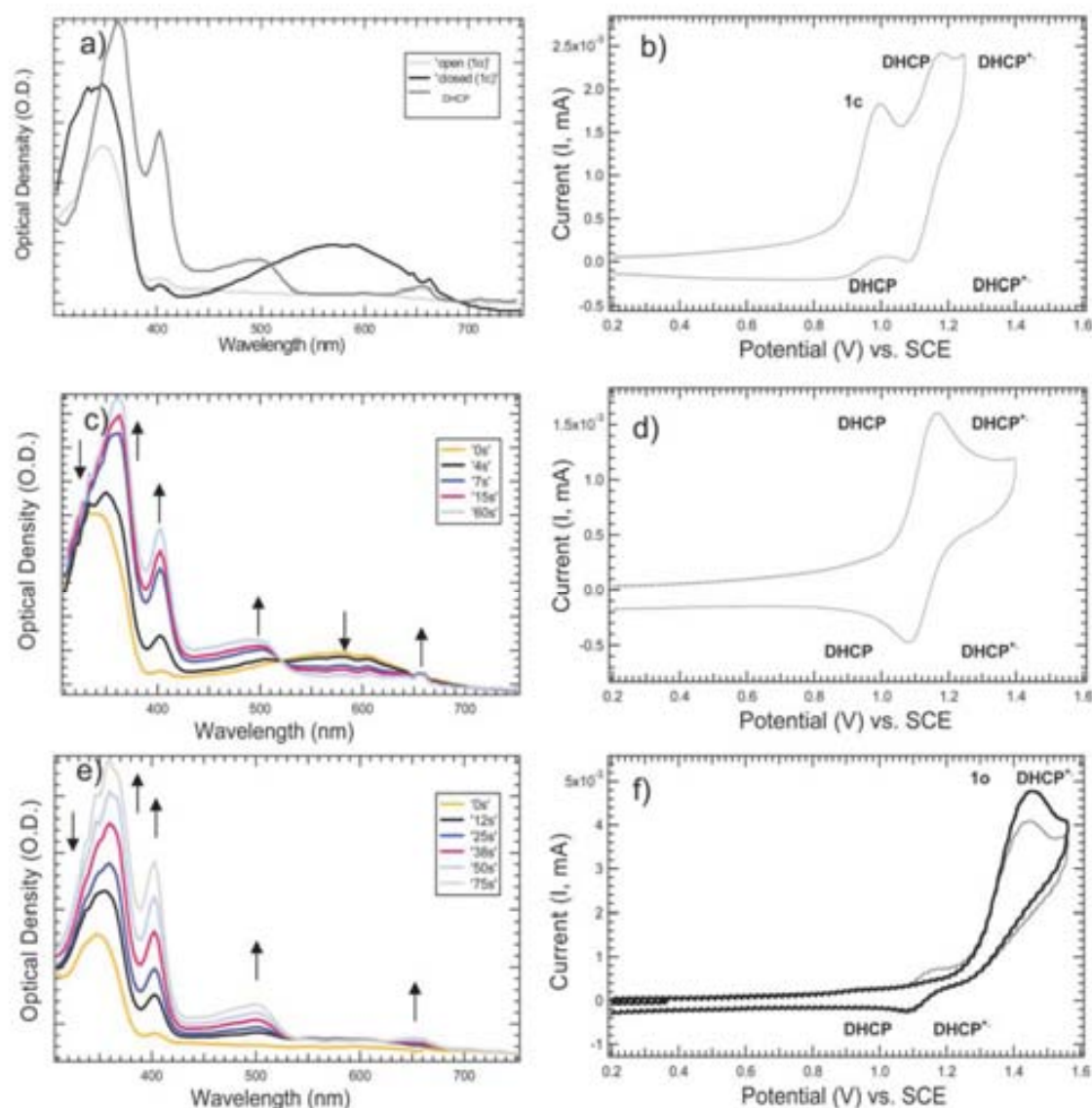


Fig. 1 All cyclic voltammograms (CV) were recorded at 0.50 V s^{-1} on glassy carbon disk (0.5 mm diameter, working electrode) showing the oxidation in ACN containing 0.1 M of Bu_4NBF_4 . For spectroelectrochemical experiments, the UV-Vis spectra recorded during a potential step with the OTE quartz cell using a platinum gauze as a working electrode in ACN (0.1 M Bu_4NBF_4): (a) UV-Vis absorption spectra of pure samples of **1o**, **1c** and **DHCP** in ACN; (b) CV of **1c** (0.5 mM); (c) spectroelectrochemistry of **1c** (1 mM), $E_{\text{applied}} = 1.00 \text{ V}$ (vs. SCE); (d) CV of **DHCP** (1 mM); (e) spectroelectrochemistry of **1o** (1 mM), $E_{\text{applied}} = 1.45 \text{ V}$ (vs. SCE); (f) CV of **1o** (1 mM); [1st cycle (black line), 2nd cycle (grey line)].

controlled-potential electrolysis at 1.45 V (for **1o**) or 1.00 V (for **1c**) potential vs. SCE (the applied potential was close to the anodic peak potential value previously measured by cyclic voltammetry) was performed using a carbon graphite rod as a working electrode. After the passage of the desired number of farads (3 F (**1o**) or 2 F (**1c**), respectively) the electrolysis was stopped. The **DHCP** was purified and isolated by preparative thin layer chromatography (silica gel, eluent: hexane–AcOEt (6:1), yield: 80%). The chemical features of the resulting products were finally checked with pure samples of **DHCP**. Selected data for **DHCP**: greenish prisms (hexane–acetone), mp 235.0–237.0 °C; δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) –3.68 (6H, s), 1.71 (18H, s), 8.62 (2H, s), 8.65 (2H, s), 8.91 (2H, s). HRMS (EI, 70 eV) calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2$: 394.2409, found 394.2402. $E^\circ = 1.12 \text{ V}$ vs. SCE (Table 1, Fig. 1d).

Instrumentation

An electrochemical conical cell equipped with a methanol jacket, which makes it possible to fix the temperature by means of a thermostat, was used for the set-up of the three-electrode system. For cyclic voltammetry experiments, the working electrode was, in all cases, a glassy carbon disk of a diameter of 0.5 mm. It was polished using a 1 μm diamond paste. The counter electrode was a Pt disk of a diameter of 1 mm. All of the potentials are reported versus an aqueous saturated calomel electrode (SCE) isolated from the working electrode compartment by a salt bridge. The salt solution of the reference calomel electrode is separated from the electrochemical solution by a salt-bridge ended with a frit, which is made of a ceramic material, allowing ionic conduction

Table 1 Electrochemical and optical data for MCP-1-enes and DHCP derivatives

Compound ^a	E_{pa} (V vs. SCE) ^b (0.5 V s ⁻¹)	ΔE_{pa} /mV ^b (0.5 V s ⁻¹)	E° (V vs. SCE)	$n^{\circ} e^{-}$ ^b	λ_{max}/nm ($\epsilon/10^3$ cm ⁻¹ M ⁻¹) ^c
1o	1.41 V	70	—	3	350(4.8)
1c	1.02 V	56	1.00 V	2	347 (18.3), 571(3.5)
DHCP	1.16 V	58	1.12 V	1	362(12.1), 403(6.6), 500(1.9), 655(0.9)

^a Open isomers were denoted using **o** after the compound number, while in closed isomer the letter **c** was used. ^b Cyclic voltammetry data of **1o**, **1c** and **DHCP** solutions ca. $1 \cdot 10^{-3}$ M in ACN + 0.1 M nBu_4NBF_4 using brown glassware. For irreversible waves only E_{pa} is given. For reversible waves, E° is given. ΔE_p (mV) is the peak width value $E_{p1} - E_{p2}$ at 0.5 V s⁻¹. ^c All the samples contain 0.1 M nBu_4NBF_4 .

between the two solutions and avoiding appreciable contamination. Ideally, the electrolyte solution present in the bridge (organic solvent + 0.1 M of supporting electrolyte) is the same as that used for the electrochemical solution so as to minimize junction potentials. It is important to remark that no differences were detected in the shape of the cyclic voltammograms. The number of electrons involved in each electron transfer process was first determined by comparison with well-known fully reversible redox couple with one- or two- electron reversible waves, which enables rapid comparison. Later, the number of electrons involved in each process was confirmed by controlled-potential electrolysis (coulometry).

Cyclic voltammetry was performed using a computer-controlled VSP-potentiostat. The scan rates investigated were in the range of 0.1–50 V s⁻¹. Positive feed-back iR compensation was used throughout.

Electrolyses were carried out in the same electrochemical cell as cyclic voltammetry experiments using a PAR 273A potentiostat. A graphite rod was used as the working electrode and a Pt wire as a counter electrode isolated from the anodic compartment. The applied potential was slightly more positive than the anodic peak potential value previously measured by cyclic voltammetry.

Spectroelectrochemical experiments were performed in a thin layered quartz glass cell using platinum gauze and platinum wire as working and counter electrodes respectively, whereas a saturated calomel electrode (SCE) was used as a reference electrode. A VSP-potentiostat synchronized with an MMS-UV-Vis high speed diode array spectrometer with a bandwidth of 330–1100 nm and a deuterium/tungsten light source (HM) and optical fiber (SMA, J&M) was controlled by PC. Each spectrum was recorded after 0.05 s. BioKine32 software was used for data acquisition and treatment.

Results and discussion

General presentation of anodic electrochemical behavior of MCP-1-enes molecular switches

As expected, both isomers underwent redox oxidative processes. It is interesting to note the presence of a first irreversible oxidation wave for both isomers (Fig. 1b and f). In both cases, we have focused our efforts on disclosing the product formed by the electro-oxidation process and the nature of the chemical reaction linked to the electron transfer.

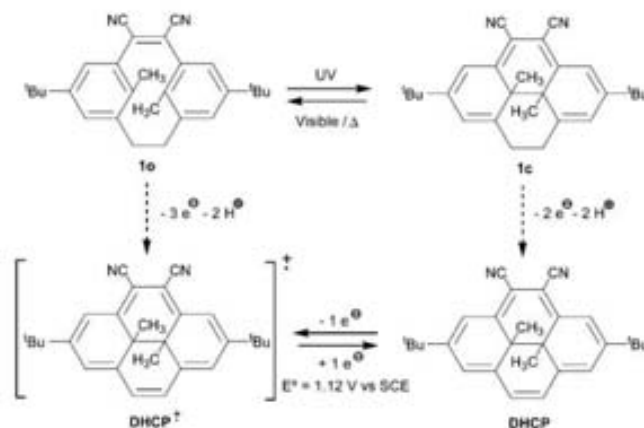
Electrochemical oxidation mechanism of **1c**

Fig. 1b shows a cyclic voltammetry of a pure sample of **1c** at 0.50 V s⁻¹ prepared after photochemical irradiation of **1o** at

365 nm and further purification of the sample after reaching the photostationary state. Since the **1c** can lead to **1o** thermally all the electrochemical experiments were performed at 0 °C where the life-time of the isomer is 53 days.¹¹ Analysis of the cyclic voltammograms first shows an irreversible two-electron wave at 1.02 V vs. SCE while there is a second reversible one electron wave centered at 1.12 V vs. SCE (Table 1).

Taken together, cyclic voltammetry and controlled-potential electrolysis after the first oxidation wave make it possible to definitively establish the chemical nature of the yielded product. The analysis of the resulting mixture of compound **1c**, after the passage of 2 F at 1.00 V (controlled-potential electrolysis) and reduction of the electrolyzed sample at 0.00 V, by thin-layer chromatography revealed the presence of less polar photochromic compounds which showed red fluorescent properties upon excitation at 365 or 470 nm.¹² The product could be isolated by preparative TLC at a mass scale of milligrams. The only structure consistent with the analytical data (mass spectrometry, cyclic voltammetry, UV-Vis, fluorescence, and ¹H NMR) corresponds to a dihydropyrene intermediate (**DHCP**, see Experimental section and Scheme 2). Hence, the formation of **DHCP** compound involves two deprotonation steps and two oxidation steps so as to afford **DHCP** quantitatively. Later, the **DHCP** compound can be reversibly oxidized at more positive potentials ($E^{\circ} = 1.12$ V vs. SCE).

The number of electrons involved in the first oxidation process (2 e⁻) was determined by comparison with very well known one-electron oxidation compounds and in terms of cyclic voltammetry as well as controlled-potential electrolysis, see Experimental section.^{7a,b,13} This first electron oxidation wave becomes one electron reversible at 20 V s⁻¹ (Fig. 2). Hence, cyclic voltammograms of **1c** can be analyzed in terms

**Scheme 2**

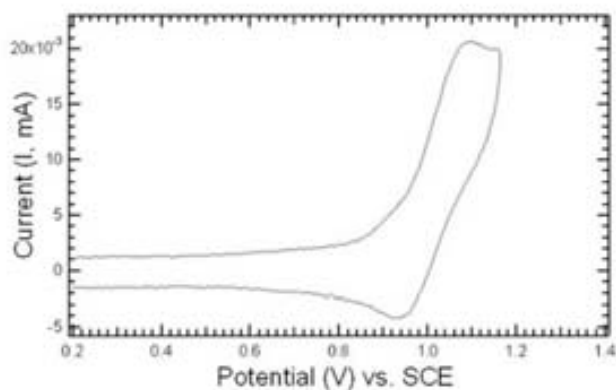


Fig. 2 Cyclic voltammogram recorded at 20.00 V s^{-1} on glassy carbon disk (0.5 mm diameter, working electrode) showing the reversible oxidation of **1c** (2.1 mM) in ACN containing 0.1 M of $\text{Bu}_4\text{N BF}_4$.

of kinetics in order to gain more insight into the chemical process of the decay of the cation radical generated at the electrode. This can be done by studying how E_{pa} depends on the logarithm of the scan rate, ν , and the concentration, c , of **1c** to determine the partial order for the chemical process coupled to the electron transfer. As there are no concentration effects, the kinetic constant value of the first order reaction associated to the electron transfer is a first order reaction (E_{pa} vs. $\log c$ slope (mV decade^{-1}) is equal to 0). Fig. 3 shows the linear dependence observed for the E_{pa} value with $\log \nu$. The experimental slope of 33 mV, through being so close to the theoretical value of 32 mV, suggests an ECE or DISP1 mechanism since it is an irreversible two-electron wave. At this point the kinetic constant value of the chemical reaction linked to the electron transfer and the standard potential value can be established at 1.10^2 s^{-1} and 1.00 V, respectively.¹³ From the above-mentioned mechanistic data obtained cyclic voltammetry of **1c**, the height of the irreversible anodic wave at +1.02 V is consistent with a two electron process. The subsequent reversible wave at 1.12 V vs. SCE, at the same potential at **DHCP**, indicates the chemical change from **1c** to **DHCP**. Cyclic voltammetry analysis (Fig. 1d) of pure samples of **DHCP** prepared either chemically¹⁴ or electrochemically confirms that the electrochemical oxidation of **1c** quantitatively yields the **DHCP** fluorescent intermediate showing a reversible

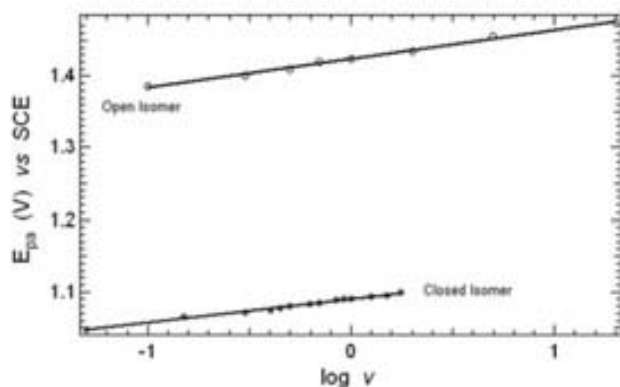
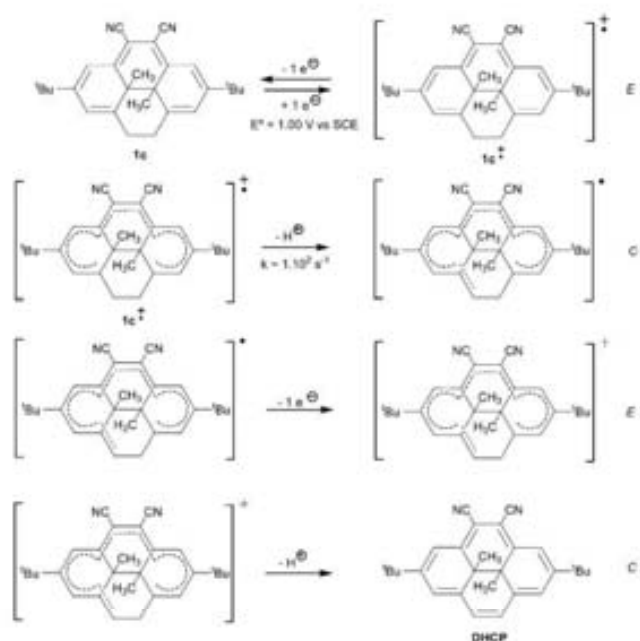


Fig. 3 The plot shows the linear dependence observed for the E_{pa} value of either **1o** or **1c** with $\log \nu$.



Scheme 3

one electron wave at 1.12 V vs. SCE. Taken as a whole, these interpretations suggest the oxidation mechanism shown in Scheme 3, where the formation of a carbon-carbon double bond formally corresponds to the loss of 2 electrons and 2 protons. There is a first electron transfer (E) which leads to the cation radical of the closed isomer (**1c^{•+}**) followed by a first order reaction (C). At this point it is reasonable to assume that the nature of the chemical reaction coupled to the electron transfer is a deprotonation reaction leading to the corresponding radical. This radical is easier to oxidize than the initial compound, and therefore undergoes electrochemical (E) or chemical (DISP) oxidation in order to afford the cation intermediate. Finally, this cation would deprotonate again to yield the **DHCP** compound.

Spectroelectrochemical experiments were also performed to record the UV-visible absorption spectrum profile of the transient intermediates electrochemically generated by an optically transparent electrode (OTE).¹⁵ A platinum gauze electrode to transmit a light beam is utilized as an OTE working electrode. The quartz cell has a 0.1 cm thick liquid layer as its light path. The open **1c** (1 mM) was dissolved with an ACN solution containing $n\text{Bu}_4\text{NBF}_4$ (0.1 M) as the supporting electrolyte, and its spectrum was measured when a controlled-potential electrolysis at 1.00 V vs. SCE for 100 s (Fig. 1c). It can clearly be seen that the development of new absorption bands at 362, 403, 500 and 655 nm oxidation of the sample (Fig. 1a and c) are linked with the disappearance of the **1c** characteristic absorption band at 571 nm.

Electrochemical oxidation mechanism of **1o**

A typical cyclic voltammogram of the **1o** is given in Fig. 1f, which shows an irreversible three-electron oxidation wave at 1.41 V vs. SCE (see Experimental section). This peak remains irreversible throughout the entire investigated scan rate range (from 0.1 to 50 V s^{-1}). Note that along the corresponding

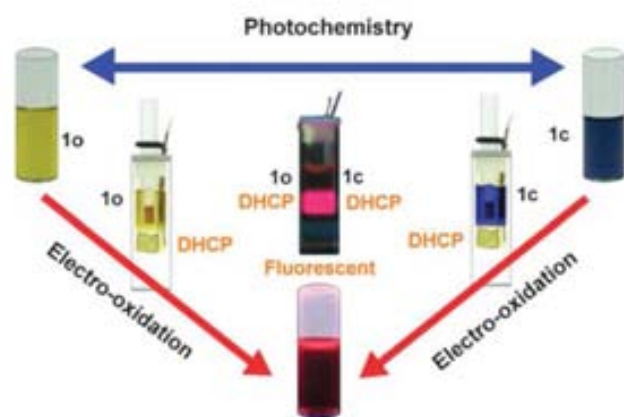
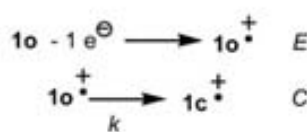


Fig. 4 Scheme for electrochemical switching operations.

cathodic counter scan as well as in a second cycle, a reversible wave centered at 1.12 V vs. SCE can clearly be seen that indicates the formation of a new electroactive compound. Since the standard potential value is the same as that previously determined for the product obtained after oxidation of the **1c** isomer, it is reasonable to attribute it to the formation of the **DHCP**. The nature of the oxidation product was definitively established by spectroelectrochemical experiments and after chemical analysis of controlled-potential electrolysis at 1.45 V (3 F). Naked-eye analysis shows that the closed isomer does not appear, since no blue compound is seen on the surface of the electrode. However, the product formed on the surface of the electrode shows unusual fluorescent properties upon irradiation at 365 or 470 nm of the electrochemical cell (Fig. 4). Fig. 4 also shows that after the electrochemical oxidation process the initial color of the isomer (**1o** or **1c**) remains on the top of the spectroelectrochemical cell, whereas there is a change of color in the bottom part of the cell where the platinum gauze (working electrode) is located, as a consequence of the quantitative formation of **DHCP**. Finally, it is noted that over the range of scan rates studied, the chemical process following the first heterogeneous electron transfer is also rate limiting for the **1o** isomer;¹² in other words, all irreversible processes are in the "pure kinetic area" of the kinetic zone diagram for any of the possible proposed mechanisms (Fig. 3). Thus, the formation of **DHCP** compound may involve the ring closure of **1o** cation radical in a first electrochemical step (E) since the presence of donor groups (tert-butyl groups) should promote an efficient ring closure mechanism (chemical step, C) (Scheme 4).^{7a} Later, the cation radical of **1c** would probably be followed by two deprotonation steps and two more oxidation steps, one of which is the oxidation of the afforded **DHCP** (Scheme 2).

Finally, it is worth remarking that the presence of the cyano groups in the dihydropyrene system enhances the fluorescent properties of the systems. The red emission detected at 660 nm



Scheme 4

is a suitable method to follow either the cyclization or the oxidation of **1o** or **1c** isomers respectively.¹⁶

Conclusions

In summary the electrochemical oxidation of either **1o** or **1c** isomers yields quantitatively a stable dihydropyrene intermediate (**DHCP**). Thus, at this point it is possible to electronically switch between the metacyclophanene and dihydropyrene photochromic systems.¹⁶

The above-described system makes it possible to eventually switch between two photochromic family systems. Amazingly, the first initial **MCP-1-enes** system, which shows positive-photochromism since the **1o** isomer is more stable than **1c**, can be electrochemically converted into a negative T-photochromic system since for the **DHCP** system the closed isomer is more stable than the open one.¹⁷ The aim is to establish a stable fully reversible bidirectional electrochemical switch upon reduction and/or oxidation sequence through two molecular switching systems.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support of the Spanish Ministerio de Educación y Ciencia through project CTQ2006-01040. M. T. is grateful to Saga University for its financial support.

References

- 1 In *Molecular Switches*, ed. B. L. Feringa, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2001.
- 2 J.-P. Launay, C. Joachim and C. Coudret, *Molecular Switches*, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York, 2004, p. 2145.
- 3 M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1685.
- 4 M. Takeshita and T. Yamato, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 2156.
- 5 M. Irie, O. Miyatake, K. Uchida and T. Eriguchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 9894.
- 6 S.-H. Kawai, S. L. Gilet, R. Ponsinet and J.-M. Lehn, *Chem.-Eur. J.*, 1995, **1**, 285.
- 7 (a) G. Guirado, C. Coudret, M. Hliwa and J.-P. Launay, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17445; (b) G. Guirado, C. Coudret and J.-P. Launay, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 2770; (c) C. Coudret, I. Gallardo, G. Guirado and J.-P. Launay, *Port. Electrochim. Acta*, 2007, **25**, 89; (d) A. Peters and N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 3404; (e) A. Peters and N. R. Branda, *Chem. Commun.*, 2003, 954; (f) X. H. Zhou, F. S. Zhang, P. Yuang, F. Sun, S. Z. Pu, F. Q. Zhao and C. H. Tung, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 1006; (g) Y. Moriyama, K. Matsuda, N. Tanafuji, S. Irie and M. Irie, *Org. Lett.*, 2005, **15**, 3315; (h) R. Baron, A. Onopriyenko, E. Katz, O. Lioubashevski, I. Willner, S. Wang and H. Tian, *Chem. Commun.*, 2006, 2147; (i) P. Wesenhagen, J. Areephong, T. Fernandez Landaluce, N. Heureux, N. Katsonis, J. Hjeltn, P. Rudolf, W. R. Browne and B. L. Feringa, *Langmuir*, 2008, **24**(12), 6334; (j) H. Kai, S. Nara, K. Kinbara and A. Takuzo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(21), 6725; (k) W. R. Browne, T. Kudernac, N. Katsonis, J. Areephong, H. Johan and B. L. Feringa, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(4), 1183; (l) V. Lemieux, M. D. Spantulescu, K. K. Baldrige and N. R. Branda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**(27), 5034.
- 8 (a) M. A. Fox and J. R. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 7626; (b) J. Harada, R. Nakajima and K. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(22), 7085; (c) N. Menke, B. Yao, Y. Wang, W. Dong, M. Lei, Y. Chen, M. Fan and T. Li, *J. Mod. Opt.*, 2008, **55**(6), 1003.

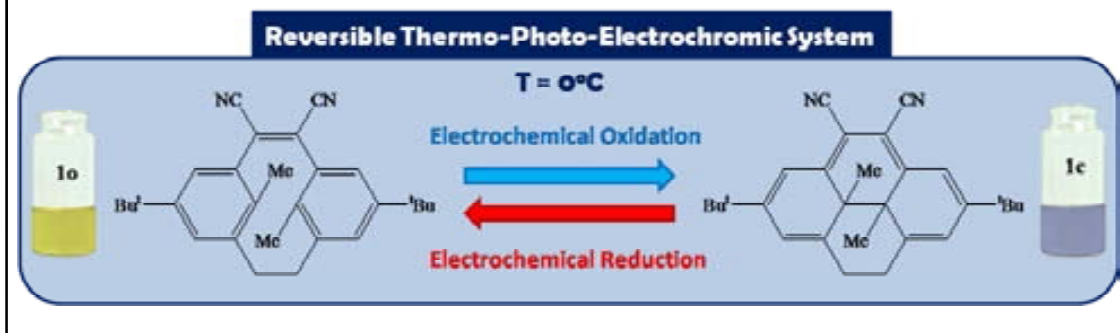
- 9 (a) R. H. Mitchell, Z. Brkic, V. A. Sauro and D. J. Berg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 7581; (b) S. Delbaere and G. Vermeersch, *J. Photochem. Photobiol., C*, 2008, **9**(2), 61.
- 10 (a) B. Gorodetsky, H. D. Samachetty, R. L. Donkers, M. S. Workentin and N. R. Branda, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 2812; (b) B. Gorodetsky and N. R. Branda, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 786.
- 11 M. Takeshita and T. Yamato, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 4345.
- 12 The emission at over 600 nm of **DHCP** systems has been published previously for the corresponding closed isomers reference R. H. Mitchell, C. Bohne, S. G. Robinson and Y. Yang, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 7939.
- 13 C. P. Andrieux and J. M. Saveant, *Investigations of rates and mechanisms of reactions*, ed. C. F. Bernasconi, Wiley, New York, 1986, Vol. 6, 4/E, part 2, ch. VII, p. 305.
- 14 *Selected data for DHCP*: greenish prisms (hexane-acetone), mp 235.0–237.0 °C; δ_{H} (300 MHz, CDCl_3) –3.68 (6H, s), 1.71 (18H, s), 8.62 (2H, s), 8.65 (2H, s), 8.91 (2H, s). HRMS (EI, 70 eV) calc. for $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_2$: 394.2409, found 394.2402.
- 15 (a) I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet and N. Vila, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 1321; (b) A. Neudeck and L. Kress, *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **437**, 141.
- 16 It is well-known that dihydropyrenes belong to the diarylethene class of photochroms. Their colorless open form reverts to a more stable colored form either photochemically or thermally. The photochemical switching between the **DHCP** open and closed isomer requires in-depth examination in the foreseeable future, but is not the purpose of this study.
- 17 H. Bouas-Laurent and H. Dürr, Photochromism (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 639.

FULL PAPER

'Bidirectional Redox Molecular Switches: Electron-induced Cyclization and Cycloreversion and Cycloreversion Processes in Metacyclophanes'

Iluminada Gallardo, Gonzalo Guirado, Miquel Moreno, Gemma Prats, Michinori Takeshita

Chemistry a European Journal, **2012**, 18, 9807-9812



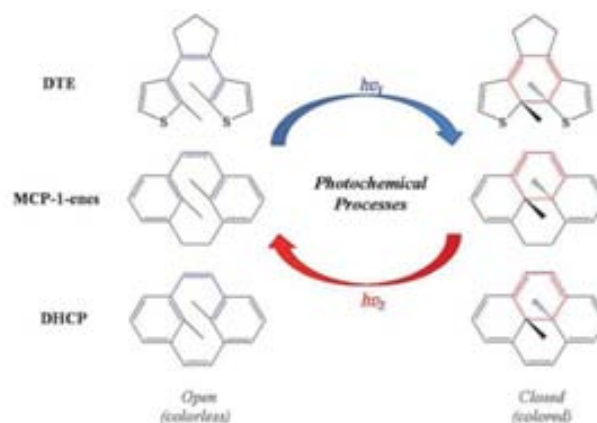
Bidirectional Redox Molecular Switches: Electron-induced Cyclization and Cycloreversion Processes in Metacyclophanes

Illuminada Gallardo,^[a] Gonzalo Guirado,^{*[a]} Miquel Moreno,^[a] Gemma Prats,^[a] and Michinori Takeshita^{*[b]}

The design of molecular devices for storing and reading information requires a molecular system that can reversibly undergo different types of transformation depending on the type of external stimulus.^[1] Photochromic molecular switches are binary systems that reverse between two stable states upon photochemical stimulus. Each ON and OFF state shows different physicochemical properties, such as absorption spectra or redox potentials.^[2] In some cases, the performance of these switching systems can be controlled either thermodynamically or kinetically.^[3] The main advantages of switching systems that operate under thermodynamic control are the stability of the states, thus making it easy to process information (write-read-erase).^[4] However, an important drawback associated to these systems arises when a permanent stimulus is needed to switch one of the states. Thus, in the thermodynamically controlled systems it is not possible to address single molecule determinations because the fast equilibration of the two states. As it is required for the design of memory systems or devices that they are addressable at the single molecule level, at least one of the conversion processes has to be done under kinetic control. In these latest cases, the switching mechanism should involve at least one metastable state separated from thermodynamically stable state that avoid the back thermal reaction due to the energy barrier value of the system.^[1-5] Kinetically controlled systems require a second stimulus so as to reverse the process and can operate in a wide time scale (from picoseconds to years).

To avoid the main problems associated to photochromic systems (high fatigue-resistant properties, low conversions, and the use of non-destructive readout techniques)^[6] one of the most promising approaches is to promote ring-closing and ring-opening processes using an electric command, so that the motions of the molecule are electron-triggered by applying electrochemical techniques (gated photochromic

reaction).^[8,9] In this sense, the electrochemical behavior of fungicides^[10] and dihydropyrenes,^[11] which undergo ring closing upon electrochemical reduction processes is scarcely investigated. On the contrary, the electrochemically triggered isomerization processes of the dithienylethenes (DTEs) has been more deeply investigated in the latest years (Scheme 1).^[12]



Scheme 1.

The electrochemical behavior of DTEs is very rich, however it can be roughly summarized in three types of reactivity: dimerization, ring closure (promoted by electron donor groups), or ring opening (promoted by electron-withdrawing groups).^[12] Hence, depending on the substituent, it is possible to tune the electrochromic properties of those systems. Since the DTEs are electron rich compounds, most of the electrochemical studies have been centered on electrochemical oxidation behavior of DTEs.^[12] However, there is also a unique example, when the DTE is substituted by terminal *N*-methyl pyridinium groups, where the electro-induced cyclization process can be achieved by applying a reduction potential stimulus.^[13]

It is important to highlight that there are a few examples of DTE photochromic systems that can undergo bidirectional electrochemical switching based on either applying different oxidation potential values (ring opening at low oxidation potential values and ring closing at high oxidation potential ones)^[14] or a reduction potential value to induce the ring

[a] Prof. I. Gallardo, Dr. G. Guirado, Prof. M. Moreno, G. Prats
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona,
08193-Bellaterra, Barcelona (Spain)
E-mail: Gonzalo.Guirado@uab.es

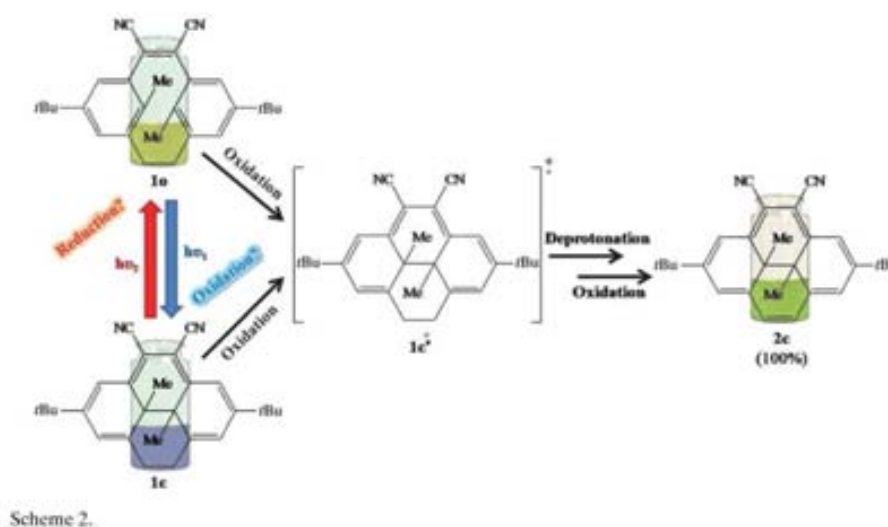
[b] Prof. M. Takeshita
Department of Chemistry and Applied Chemistry
Saga University
Honjō 1, Saga 840-8502 (Japan)
E-mail: michi@cc.saga-u.ac.jp

closure and an oxidation potential to induce the ring opening.^[15] However, these systems require sophisticated molecules and the electrochemical efficiency of those processes has not been disclosed yet. Overall, despite the number of papers published on the electrochromic properties of photochromic systems has increased considerably in recent years, it can be concluded that in 99% of cases those systems can mainly only be electrochemically interconverted in one sense. In the current study we decided to apply a different approach to the above mentioned in order to achieve bidirectional ring-opening (cycloreversion) and ring-closing (cyclization) processes using an electrochemical reduction or oxidation stimuli, respectively. The family of hexatriene chromophores selected for such a purpose is the metacyclophan-1-ene photochroms (MCP-1-enes).

Although it is known MCP-1-enes are a highly promising family of molecular switches that are tunable either thermally^[16] or photochemically^[17] based on the same photo-electroactive π -skeleton backbone, like other more popular systems such as DTEs or dihydropyrenes (DHCP), their electrochromic behavior has almost been neglected (Scheme 1).^[18]

In a recent paper,^[18] we established that a derivative of MCP-1-ene in its open form (**1o**, colorless ($\lambda_{\text{max}} = 350$ nm), OFF), more precisely the 5,13-di-tert-butyl-1,2-dicyano-8,16-dimethyl-[2.2]metacyclophan-1-ene had an oxidation peak at 1.41 V vs. SCE, whereas the closed isomer (**1c**, colored state ($\lambda_{\text{max}} = 571$ nm) ON) showed an oxidation peak at 1.00 V vs. SCE. The product obtained after a controlled potential electrolysis of **1o** at 1.45 V after the passage of 3 F at 298 K was a dihydropyrene derivative (DHCP, **2c**, in a 100% yield) instead of the corresponding closed isomer, **1c**. The electrochemical mechanistic investigation of **1o** in terms of cyclic voltammetry, controlled potential electrolysis and spectroelectrochemistry revealed that the cation radical of **1o** evolved following an efficient ring closure mechanism. Later the radical cation of **1c** (**1c^{•+}**), which was not stable under those experimental conditions led to the **2c** derivative after two deprotonations and a further two oxidation steps. Furthermore, the oxidation of a pure sample of **1c** under the same conditions, controlled potential electrolysis at 1.10 V after the passage of 2 F at 298 K, also yielded the **2c** derivative in a 100% yield (Scheme 2).

The aim of this study is to focus on the design of a reversible bidirectional ring-opening and ring-closing system triggered by electricity using metacyclophan-1-enes (MCP-1-enes), a known photochromic molecular switch system. The presence of the two terminal *tert*-butyl groups (electron do-



nating groups) in the open isomer **1o** leads to two ring-closure processes upon electrochemical oxidation,^[19] whereas it is desired that the presence of the cyano groups bonded on the bridge (electron withdrawing groups) should not only act as a electrophore groups, making the reduction process easier, but should also induce the ring-opening process upon electrochemical reduction of **1c**. As far as we are aware, this will be the first system in which the cycloreversion process has been achieved by applying a reduction potential (Scheme 2).

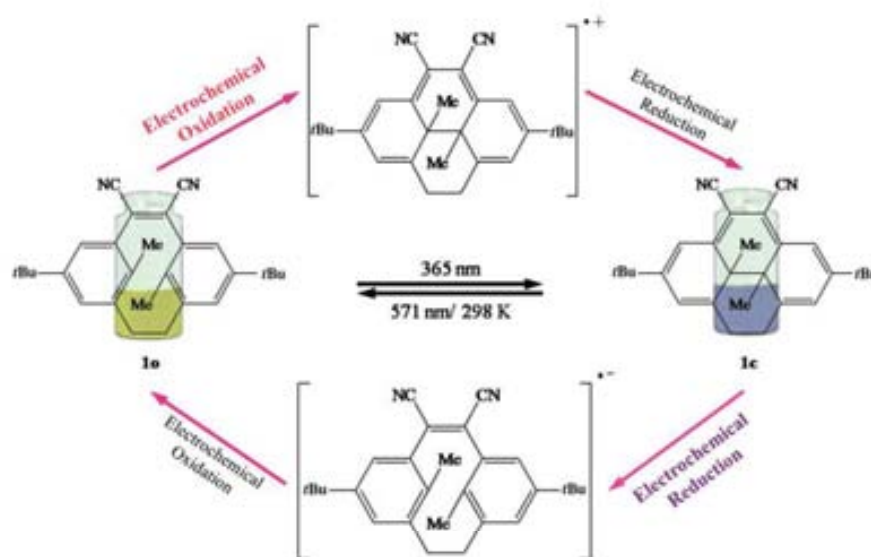
Electroinduced cyclization reaction: As the electrooxidation of the open isomer, **1o**, leads to the dihydropyrene derivative (**2c**), it is fair to believe that if it is possible to stabilize the radical cation of the closed isomer, **1c^{•+}**, the isomerization reaction would take place. For such a purpose, we decided to perform at low temperature (273 K) and lower oxidation potential values, cyclic voltammetry and controlled-potential electrolysis experiments respectively. The use of both electrochemical techniques together meant that we could establish the extension of the electron-induced isomerization ring-closing process.

When the cyclic voltammogram of **1o** is recorded at 273 K instead of 298 K the normalized current value of the oxidation wave at 1.41 V diminishes from 3 to 2 electrons (Figure 1a). When a controlled potential electrolysis of **1o** at a lower potential value (1.30 V instead of 1.45 V), after the passage of 2 F at 273 K, the solution turns green. The cyclic voltammogram recorded after controlled-potential electrolysis of **1o** at 1.3 V/2 F at 273 K shows two oxidation peaks at 1.02 V and 1.12 V (Figure 1b). Thus, it is possible to distinguish the formation of the ring-closed isomer **1c** and **2c** in a 20% and 80% yield, respectively (Figure 1b). These results were confirmed by analysis of the electrolyzed mixture using gas chromatography mass spectrometry, ¹H NMR, and ESI-QTOF after previous separation using thin-layer chromatography.

Thus, at this point it is possible to trigger the ring-closure reaction upon oxidation. The generation of $\mathbf{1c}^{++}$, which is partially stabilized through conjugation and in the presence of the *tert*-butyl groups and electro-donating groups, affords $\mathbf{1c}$ in a 20% yield after a reduction process (Scheme 3, top). In order to mimic the photochemistry, we now explore whether ring opening is possible by reduction taking advantage of the presence of the electron-withdrawing groups.

Electroinduced cycloreversion reaction:

The cyano groups are well known electrophore groups, thus they allow the reduction processes to occur at less negative potential values. The electrochemical behavior of the reduction of $\mathbf{1o}$ and $\mathbf{1c}$ is also investigated (Figure 2a). The analysis of the cyclic voltammograms reveals the formation of a one electron reduction wave at -1.20 V



Scheme 3.

for $\mathbf{1o}$, while there is a two electron reduction wave at -1.22 V for $\mathbf{1c}$. Naked-eye analysis of a $\mathbf{1c}$ solution after a reductive controlled potential electrolysis of $\mathbf{1c}$, at -1.35 V/1 F, shows the decoloration of the sample and the

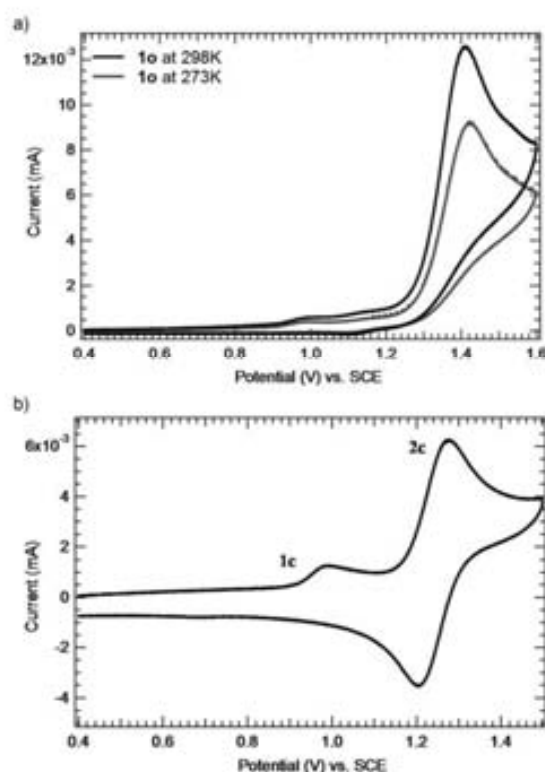


Figure 1. Cyclic voltammograms (CVs) were recorded at 0.50 Vs^{-1} on glassy carbon disk (0.5 mm diameter) showing the oxidation in $\text{ACN}+0.1$ M of Bu_4NBF_4 : a) $\mathbf{1o}$ (2.5 mM) at 298 K (black) and at 273 K (gray). b) CV after electrolysis of $\mathbf{1o}$ (2.5 mM) at 1.3 V/2 F at 273 K.

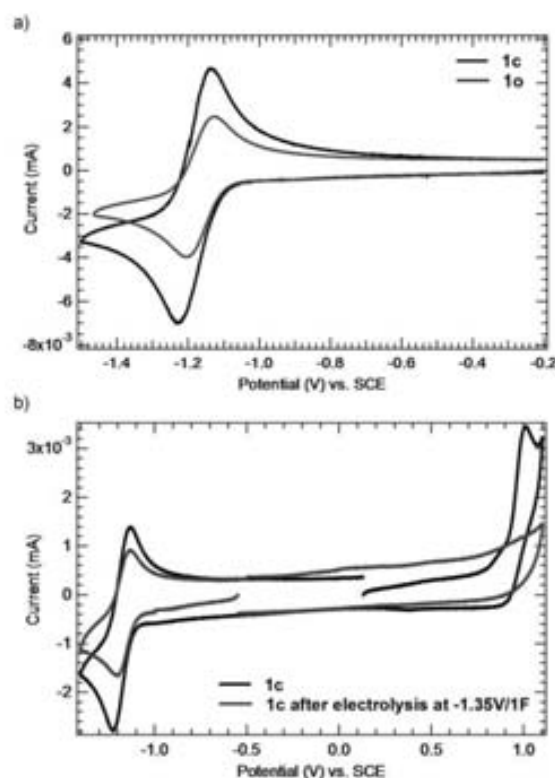


Figure 2. CVs were recorded at 0.50 Vs^{-1} on glassy carbon disk (0.5 mm diameter) showing the reduction in $\text{ACN}+0.1$ M of Bu_4NBF_4 : a) $\mathbf{1c}$ (black) and $\mathbf{1o}$ (gray) (2.5 mM). b) $\mathbf{1c}$ (1.0 mM) before electrolysis (black) and after electrolysis at -1.35 V/1 F at 273 K (gray).

formation. The cyclic voltammogram of this electrolyzed sample reveals the disappearance of the oxidation wave characteristic of **1c** as well as the decrease in reduction wave from 2 to 1 electron (Figure 2b). Finally, the chemical analysis of the sample reveals the quantitative formation of **1o** (100%) after an electrochemically triggered reduction process (Scheme 3, bottom part).

The electroinduced cycloreversion isomerization process

is disclosed by spectroelectrochemical techniques.^[18,19] The reduction of **1o** leads to **1o⁻**, which is characterized by UV/Vis spectroscopy, upon reduction at -1.40 V (Figure 3a, 3d). An oxidation process coupled at 0.60 V to the reduction process enables full recovery of **1o** (Figure 3a). In this sense, when a similar experiment is performed for **1c**, spectroelectrochemical experiments allow to detect the generation of the corresponding dianion (**1c²⁻**, $\lambda_{\text{max}} = 399$ and 499 nm, Figure 3b) after applying a reduction potential at -1.50 V for 30 s. However, when the electrolyzed sample is subsequently oxidized at 0.00 V to the initial starting material **1c** is not fully recovered (Figure 3b), which seems to indicate that **1c²⁻** evolves to a more stable intermediate. Interestingly, when spectroelectrochemical experiments are performed on **1c** at longer times, it is possible to detect anion radical of open isomer (**1o⁻**), after the reduction of either **1c** at -1.40 V (90 s) or after a reduction-oxidation process at -1.40 V (90 s)/0.60 V (10 s) (Figure 3c and d). Thus, the overall process indicates that the reduction of **1c** leads to **1o⁻**. Thus, the most plausible mechanism for the ring opening of **1c** should involve the formation of **1c²⁻** should co-exist with a small amount of **1c⁻**, which will rapidly isomerizes to **1o⁻** shifting the equilibrium between the species **1c²⁻**/**1c⁻**/**1o⁻** to the formation of **1o⁻** (Scheme 4). These results are in good agreement with the cyclic voltamme-

try data (two electron reversible wave at short time scale experiments)^[20] and one electron isomerization process after controlled-potential electrolysis (long time scale experiments). Hence, the reduction reaction of **1c** for obtaining **1o** is catalyzed by the presence of the cyano groups (electrophore groups), the electronic communication of the two cyano group allows to open the system and to generate the radical anion of **1o** (Scheme 4).^[21]

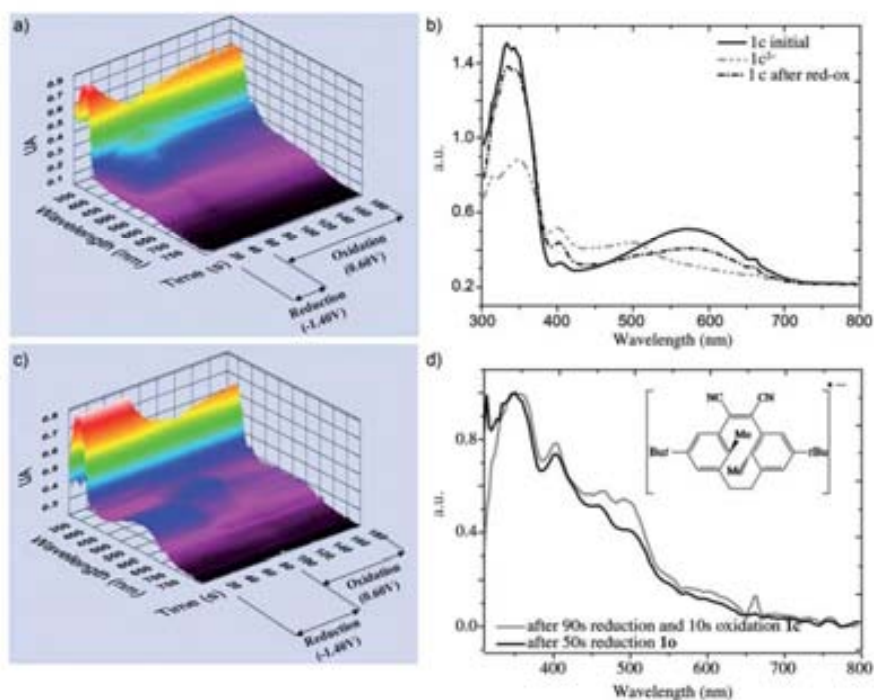
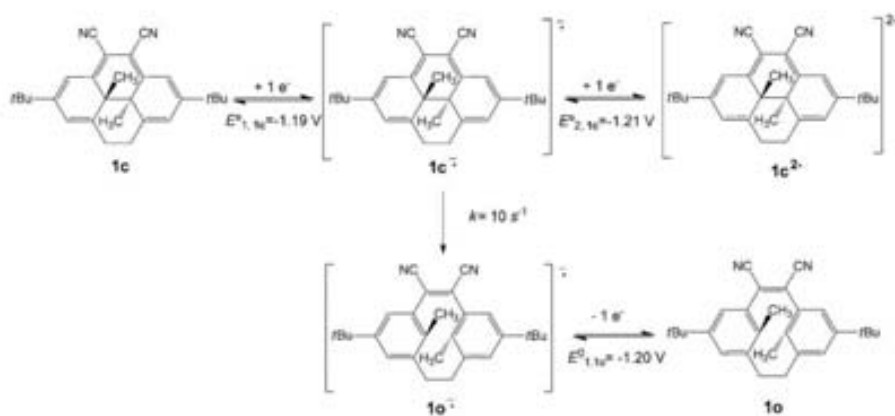


Figure 3. Spectroelectrochemical experiments.^[18,19] The UV/Vis spectra were recorded during two potential steps with the OTE quartz cell using a platinum gauze as a working electrode in ACN (0.1 M Bu₄NBF₄): a) **1o** (1 mM, potential steps: -1.40 V (reduction, 60 s) and 0.60 V (oxidation, 130 s)). b) **1c** (potential steps: -1.50 V (reduction, 20 s) and 0.00 V (oxidation, 60 s)). c) **1c** (1 mM, potential steps: -1.40 V (reduction, 80 s) and 0.60 V (oxidation, 100 s)). d) Transient spectrum of **1o⁻** reordered after electrolysis of **1o** at -1.40 V (after 50 s, pink line) and after electrolysis of **1c** at -1.40 V (90 s, dark line) in the above-mentioned spectroelectrochemical cell.



Scheme 4.

Theoretical calculations have also been carried out to support the electrochemical mechanism proposed for the ring-opening process by analyzing the relative stability of the open and closed forms of the compound in both the neutral form and the charged dianionic species. For this purpose DFT calculations using the hybrid B3LYP functional and a 6-31+G(d,p) basis set have been performed to optimize the geometries of the two isomers in the two charged states. Our calculations reveal that the open form is always the more stable one but whereas in the neutral form the closed isomer is clearly higher in energy (5.8 kcal mol⁻¹) in the dianionic state the two forms are almost degenerate as the closed structure now lays just 0.1 kcal mol⁻¹ above the open one.

The reason of this stabilization of the closed form in the dianionic state can be found in the larger delocalization of the additional negative charge in the closed structure. A Mulliken charge analysis reveals that the two negative charges in the open structure are localized in the two external phenyl rings (-0.5 a.u. (atomic units) for each one) and in the atoms linking possessing the cyano substituents that take -0.9 u.a. of charge. The other chain of carbons linking both phenyl rings only takes a residual -0.1 a.u. of charge. Conversely, in the closed form the charge is more delocalized: The two extreme phenyl rings still take a large amount of charge (-0.6 a.u. each), but the rest of the charge is almost equally divided into the two internal rings that now share an almost equal charge of -0.4 a.u. This difference in the electronic distribution for the two dianions is also noted when their geometries are compared with the neutral forms. In the open isomer the additional charge mainly affects the distance between the two carbon atoms that have the cyano substituent that enlarges from 1.39 Å to 1.50 Å. On the contrary, this distance is almost unaltered when charging the closed form. In this case the increase in distance translates to the C-C distance of the bond that "closes" the isomer (1.57 Å to 1.66 Å).

In summary, we have described a very interesting thermo-photo-electrochromic system that can be seen as a simple two-state, four-output molecular switch, **1c** (ON) and **1o** (OFF). The **1c** isomer (ON state) that responds to two inputs (one electrical - reduction at -1.02 V or Visible light) producing **1o** (OFF), which means two outputs (oxidation at 1.41 V or absorbance at 350 nm). The reversible conversion can also be triggered upon applying either an electrical (oxidation at 1.30 V) or irradiation with UV-light (365 nm), so **1o** is converted to **1c** (electrochemical output oxidation at 1.00 V or absorbance at 571 nm). Moreover, as far we are aware this is one of the first examples where it is possible to electrochemically induced bidirectional ring-opening and ring-closure processes by changing the nature of the process, reduction or oxidation. The formation of stable intermediate anion or cation radicals is a key factor for the successful design of these systems, and would be the most important factor in the design of molecular switching operative devices that would be operative in surfaces at nanoscale level.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the financial support of the Ministerio de Educación y Ciencia of Spain through projects CTQ2006-01040, CTQ 2009-07469 and CTQ2012-24292 and a Grant-in-Aid for Science Research in a Priority Area "New Frontiers in Photochromism (471)" (No. 21021021) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology (MEXT), Japan and a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (No. 21550119) from the Japan Society for the Promotion of Science (JSPS).

Keywords: electric-triggered motions • electrochemistry • metacyclophanes • molecular devices • photochemistry • redox chemistry

- [1] *Molecular Switches* (Ed.: B. L. Feringa), Wiley-VCH: Weinheim, 2001.
- [2] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, In *Molecular Devices and Machines. Concepts and Perspectives for the Nanoworld* 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [3] a) K. Morgenstern, *Prog. Surf. Sci.* **2011**, *86*, 115; b) M. D. Ward, *Chem. Ind.* **1997**, 640.
- [4] S.-H. Kawai, S. L. Gilet, R. Ponsinet, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 285.
- [5] W. R. Dichtel, O. S. Miljanic, W. Zhang, J. M. Spruell, K. Patel, I. Aprahamian, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1750.
- [6] J.-P. Launay, C. Joachim, C. Coudret, in *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Marcel Dekker, New York, **2004**, p. 2145.
- [7] M. Irie, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1685.
- [8] P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, in *Electrochromism and Electrochromic Devices*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [9] T. Tsujioaka, M. Irie, *J. Photochem. Photobiol. C* **2010**, *11*, 1.
- [10] M. A. Fox, J. R. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7626.
- [11] R. H. Mitchell, Z. Brkic, V. A. Sauro, D. J. Berg, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7581.
- [12] a) G. Guirado, C. Coudret, M. Hliwa, J.-P. Launay, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 17445; b) G. Guirado, C. Coudret, J.-P. Launay, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 2770; c) C. Coudret, I. Gallardo, G. Guirado, J.-P. Launay, *Portugaliae Electrochimica Acta* **2007**, *25*, 89; d) A. Peters, N. R. Branda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3404; e) A. Peters, N. R. Branda, *Chem. Commun.* **2003**, 954; f) X. H. Zhou, F. S. Zhang, P. Yuang, F. Sun, S. Z. Pu, F. O. Zhao, C. H. Tung, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1006; g) Y. Moriyama, K. Matsuda, N. Tanifuji, S. Irie, M. Irie, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3315; h) R. Baron, A. Onopriyenko, E. Katz, O. Lioubashevski, I. Willner, S. Wang, H. Tian, *Chem. Commun.* **2006**, 2147; i) W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414; j) W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch, B. L. Feringa, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6430.
- [13] B. Gorodetsky, H. D. Samachetty, R. L. Donkers, M. S. Workentin, N. R. Branda, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2872; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2812.
- [14] a) P. Wesenhausen, J. Areephong, T. Fernández-Landaluce, N. Hereux, N. Katsonis, J. Hjelm, P. Rudolf, W. R. Browne, B. L. Feringa, *Langmuir* **2008**, *24*, 6334; b) J. Areephong, W. R. Browne, N. Katsonis, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2006**, 3930.
- [15] B. Gorodetsky, N. R. Branda, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 786.
- [16] a) M. Takeshita, T. Yamato, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 4345; b) Since the **1c** can lead to **1o** thermally all the electrochemical experiments were performed at 273 K where the life-time of the isomer is 53 days.^[12d]
- [17] M. Takeshita, C. Tanaka, T. Miyazaki, Y. Fukushima, M. Nagai, *New J. Chem.* **2009**, *33*, 1433.

- [18] I. Gallardo, G. Guirado, G. Prats, M. Takeshita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 1502.
- [19] a) I. Gallardo, G. Guirado, J. Marquet, N. Vilà, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1343; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1321; b) L. Álvarez-Griera, I. Gallardo, G. Guirado, *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5098.
- [20] a) All the mechanistic parameters (standard potential and isomerization rate constant) were determined by simulation of the experimental curves with the DigiSim software, which is commercially available from BAS Corp; b) The open isomer **1o** shows two successive one-electron reduction processes at -1.20 V and -1.86 V vs. SCE, respectively.
- [21] In the case of compound **1o** the systems exchange two electrons at -1.20 V and -1.86 V vs. SCE through two one-electron processes ($\Delta E_p = 53$ mV), which indicate that the electronic communication between the cyano moieties is not allowed. However, the electrochemical behavior of **1e** shows a two-electron reduction wave being the $\Delta E_p = 66$ mV, which indicates that there is a molecular electron communication through the bridging unit probably through bond interactions by electron delocalization.

Received: January 26, 2012

Revised: April 27, 2012

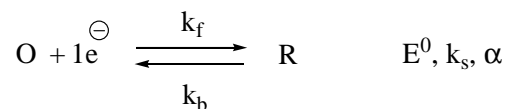
Published online: July 11, 2012

CAPÍTULO VIII

ANEXOS

VIII. ANEXOS

Las reacciones electroquímicas,



se caracterizan por su potencial estándar E^0 , el coeficiente de transferencia electrónica, α y la constante cinética estándar de transferencia electrónica, k_s [$k_s = k_f = k_b$, si $E^f = E^0$] E^0 es un parámetro termodinámico y α y k_s son parámetros cinéticos.

Estas reacciones pueden aparecer como combinación de cuatro fenómenos básicos (Figura VIII.1). [1,2]

- transferencia electrónica entre la superficie del electrodo y el reactivo en la superficie del electrodo;
- adsorción de los reactivos/desorción de los productos;
- reacciones químicas asociadas;
- transporte de los reactivos desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo y vice-versa.

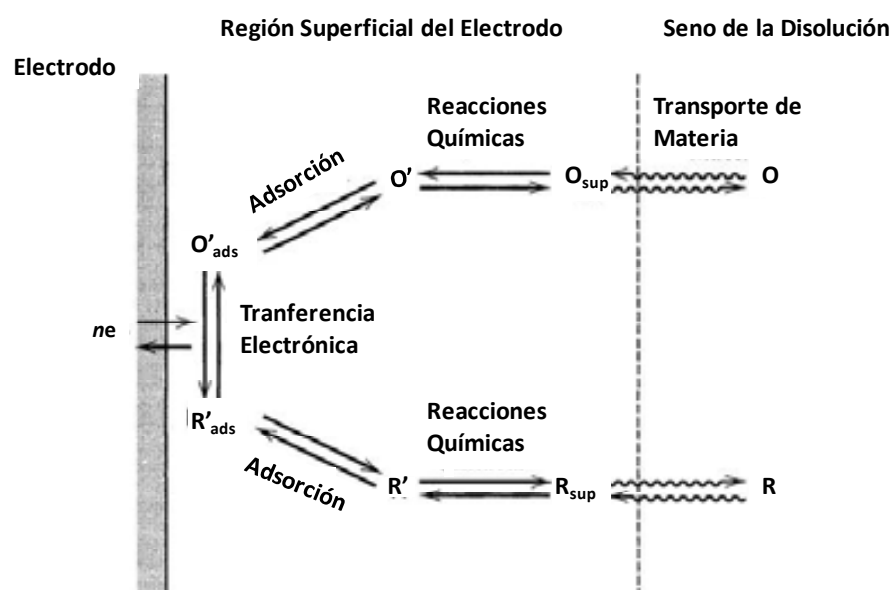


Figura VIII.1. Etapas generales para una reacción que ocurre en la superficie del electrodo.

En ausencia de fenómenos de adsorción/desorción y reacciones químicas asociadas, dos aspectos son determinantes, la transferencia electrónica y el transporte de materia.

Si la velocidad de transferencia de carga es muy rápida el control cinético es por transporte de materia, desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. Debido a las condiciones experimentales: concentración de la sustancia electroactiva de 10 mM-0.1 M, la concentración del electrolito de fondo de 0.1-1 M, el transporte de materia de la sustancia electroactiva se debe solo a la difusión, en voltametría cíclica (VC), y la convección y difusión en electrodos de disco rotatorio (EDR).

Los métodos electroquímicos se dividen en dos grandes grupos:

- Métodos estacionarios: en estos métodos el transporte de materia, de la sustancia electroactiva, se hace por difusión y convección forzada, desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. A un determinado valor de potencial la intensidad de corriente alcanza un valor constante independiente del tiempo.
- Métodos transitorios: en estos el transporte de materia se realiza solo por difusión de la sustancia electroactiva desde el seno de la disolución hasta la superficie del electrodo. En este tipo de métodos la intensidad de corriente es función del tiempo. Este tipo de métodos se subdivide también en dos grandes grupos:
 - ✓ Métodos potencioestáticos: en el cual se aplica un potencial controlado y se mide la respuesta, intensidad en función del tiempo.
 - ✓ Métodos galvanostáticos: en el cual se aplica una intensidad de corriente en función del tiempo y se mide la respuesta, potencial en función del tiempo.

En nuestro caso los estudios se han llevado a cabo utilizando la técnica de voltametría cíclica (VC), un método transitorio a potencial controlado.

- **Voltametría cíclica (VC)**

Esta técnica electroquímica es una técnica transitoria no destructiva de microelectrolisis ($\frac{A}{V}$ pequeña), es decir, la sustancia electroactiva llega a la superficie del electrodo solo por difusión. Se utiliza para obtener información del mecanismo de las reacciones químicas asociadas a los procesos de transferencia electrónica. Su característica más importante es su gran versatilidad, es decir, permite trabajar con buena sensibilidad en un amplio rango de potenciales. La señal enviada por el generador es una señal triangular, de potencial (aplicado al electrodo de trabajo vs. Electrodo Saturado de Calomelanos (SCE)), con el tiempo, Figura VIII.2.

El parámetro característico es la pendiente de la recta (rampa de potencial) que nos da la velocidad de potencial (v). La respuesta obtenida en esta técnica es una respuesta del tipo I-E, curvas que se denominan voltagramas, Figura VIII.2. La velocidad de barrido es un parámetro determinante en esta técnica, y puede variar de 0.050 a 1000 V en el caso de utilizar electrodos convencionales.

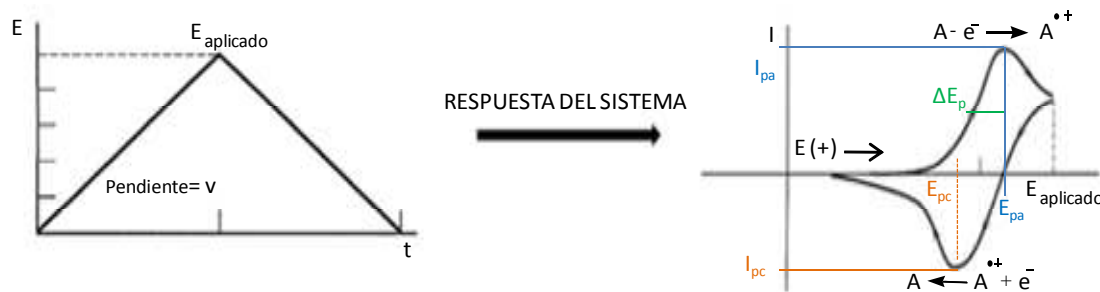


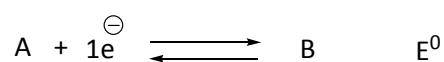
Figura VIII.2. (a) Función de potencial que se impone en el WE, es una función lineal con el tiempo $E = E_i - vt$, en VC se aplica una función de ida y otra de vuelta; (b) Respuesta I-E típica con control de difusión.

La VC nos permite determinar –en la curva I-E– el potencial máximo, correspondiente a la intensidad máxima, potencial de pico: E_p e intensidad de pico: I_p para cada barrido catódico como anódico. Es posible medir, también a partir de la curva I-E, la anchura de pico: ΔE_p como la diferencia en valor absoluto entre el E_p y $E_{p/2}$ (valor del potencial cuando $I = I_p/2$).

La forma de la curva I-E y por tanto los valores de E_p , I_p y ΔE_p dependen además de las variables experimentales: v (velocidad de variación de potencial) y c (concentración

de la sustancia electroactiva) de la naturaleza de la reacción de transferencia electrónica y de la existencia o no de reacciones químicas acopladas. A continuación se muestra las ecuaciones correspondientes a la dependencia de los parámetros citados en función de los distintos mecanismos posibles.

○ **UNA ÚNICA ETAPA ELECTROQUÍMICA RÁPIDA ($k_s \rightarrow \infty$)**



Resolviendo es sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

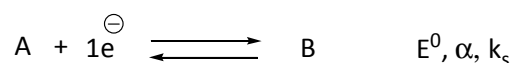
$$E_p = E^0 - 1,11 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 2,20 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$I_p = 0,446 F S c D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

El valor de $\left(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \right)$ se llama función de corriente y se utiliza para calibrar los electrodos en procesos monoelectrónicos y con coeficientes de difusión, D , bien conocidos. En resumen, para una sustancia que se oxida o reduce en una única etapa electroquímica de transferencia electrónica rápida, $\left(\frac{I_p}{c\sqrt{v}} \right)$, E_p y ΔE_p son independientes de v y de c . (Tabla VIII.1)

○ **UNA ÚNICA ETAPA ELECTROQUÍMICA LENTA ($k_s \rightarrow 0$)**



Resolviendo es sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

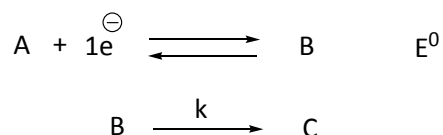
$$E_p = E^0 - 0,78 \left(\frac{RT}{F} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{D\alpha F}{RT} + \frac{RT}{\alpha F} \ln k_s - \frac{RT}{2\alpha F} \ln v$$

$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 1,857 \left(\frac{RT}{\alpha F} \right)$$

$$I_p = 0,496 F S c D^{1/2} \alpha^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

En este caso, las ecuaciones derivadas para E_p , I_p y ΔE_p muestran su dependencia con α , solo E_p depende de k_s y de v . (Tabla VIII.1)

✓ **Mecanismo EC (Transferencia Electrónica Rápida seguida de una Reacción Química Irreversible)**



Resolviendo es sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

$$E_p = E^0 - 0,78 \left(\frac{RT}{F} \right) + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{k}{v} \frac{RT}{F} \right)$$

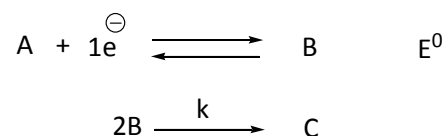
$$\Delta E_p = |E_p - E_{p/2}| = 1,857 \left(\frac{RT}{F} \right)$$

$$I_p = 0,496 F S c D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2}$$

Al hacer más pequeño el cociente k/v (por disminución de k o aumento de v) la reacción química influye menos en la reacción electroquímica, de forma que la curva I-E y los parámetros termodinámicos y cinéticos concuerdan (en el límite de $k \rightarrow 0$ ó $v \rightarrow \infty$) con los obtenidos para el caso de una única transferencia electrónica rápida.

En este caso, las ecuaciones derivadas para E_p , I_p y ΔE_p muestran su independencia de α y sólo E_p depende de k y de v . (Tabla VIII.1)

✓ **Mecanismo EC₂ (Transferencia Electrónica Rápida seguida de Reacción Química de Dimerización Irreversible)**



Resolviendo es sistema de ecuaciones diferenciales correspondientes al estudio de la variación de la concentración en función del tiempo y teniendo en cuenta las condiciones límite de la técnica, se obtienen las siguientes expresiones teóricas para los valores de E_p , I_p y ΔE_p que sirven para caracterizar la curva I-E.

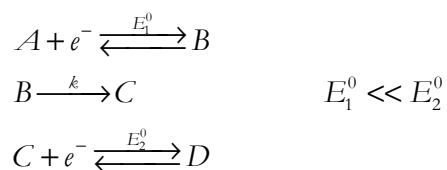
$$\begin{aligned} E_p &= E^0 - 0,902 \left(\frac{RT}{F} \right) + \frac{RT}{3F} \ln \frac{2}{3} \frac{k_c}{v} \frac{RT}{F} \\ \Delta E_p &= |E_p - E_{p/2}| = 1,512 \left(\frac{RT}{F} \right) \\ I_p &= 0,527 F S c D^{1/2} \left(\frac{Fv}{RT} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

En este caso de mecanismo EC₂, lo más destacable es la dependencia de E_p , además de con k y v , con la concentración de sustancia electroactiva. (Tabla VIII.1)

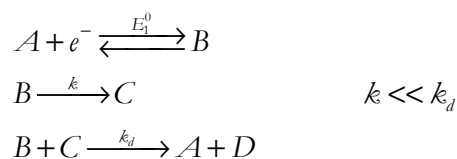
✓ **Mecanismo Multielectrónico. Competencia entre Mecanismos ECE-DISP (Transferencia heterogénea vs. transferencia homogénea)**

En ambos casos existen dos reacciones de transferencia electrónica separadas por una reacción química irreversible. En el mecanismo ECE, la segunda transferencia electrónica ocurre en la superficie del electrodo, mientras que en el mecanismo DISP la segunda transferencia electrónica ocurre en disolución.

Mecanismo ECE:



Mecanismo DISP:



En los dos mecanismos, la reacción global es: $A + 2e^- \rightarrow D$.

Si se trabaja en condiciones tales que la primera reacción química no ocurra, el comportamiento encontrado es idéntico al correspondiente a una etapa de transferencia electrónica rápida: $A + e^- \xrightleftharpoons{E_1^0} B$. Solo en condiciones en las que la reacción química sea muy rápida, el comportamiento experimental visualizado coincidirá con el de una transferencia bielectrónica irreversible: $A + 2e^- \rightarrow D$. Así pues, variando el valor del parámetro experimental v , se lograría visualizar como una onda reversible monoelectrónica se convierte en una onda irreversible bielectrónica.

Las ecuaciones que resultan de la resolución son demasiado complejas para comentarlas en este breve resumen, solo incidir en que en el caso de este mecanismo multielectrónico, E_p depende de v y no de c . (Tabla VIII.1)

Tabla VIII.1. Parámetros característicos para los distintos tipos de mecanismos.

mV a 298 K	MECANISMO E		MECANISMO EC	MECANISMO EC ₂	MECANISMO ECE/DISP
	$k_s \rightarrow \infty$	$k_s \rightarrow 0$			
$\frac{\partial E_p}{\partial \log v}$	0	- 29,6/ α	- 29,6	- 19,7	- 29,6/- 29,6
$\frac{\partial E_p}{\partial \log c}$	0	0	0	19,7	0/0

VIII.1. BIBLIOGRAFIA

[1] A. J. Bard, L. A. Faulkner, '*Electrochemical methods: fundamentals and applications*', **1998**.

[2] C. P. Andrieux, J. M. Saveant, '*Electrochemical reactions in investigations of rates and mechanism of reaction techniques of chemistry*', Wiley, **1986**.