

18.825

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA I**



\* 5 3 0 9 5 5 7 3 0 0 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**SINTESIS Y ESTUDIO ELECTROQUIMICO Y ESTRUCTURAL DE  
COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA  
INTER E INTRAMOLECULARES**

**MEMORIA**

**Que para optar al grado de  
Doctor en Ciencias Químicas  
presenta**

**JOSE LUIS SEGURA CASTEDO**

**14 de Enero de 1994**



*A mis padres*



Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

El tema fue propuesto y dirigido por los profesores Dr. Carlos Seoane Prado y Dr. Nazario Martín León a quienes deseo expresar mi más sincero agradecimiento.

Quiero también agradecer al profesor Dr. José Luis Soto Cámara su acogida en el Departamento.

Asimismo quiero hacer extensivo mi agradecimiento a las personas cuya dedicación y esfuerzo han hecho posible la realización de esta Memoria:

Al Prof. Dr. José Manuel Pingarrón y a D<sup>a</sup> Araceli González por la realización de las medidas electroquímicas.

Al Prof. Dr. Enrique Ortí por la realización de los cálculos teóricos semiempíricos.

Al Prof. Dr. Félix H. Cano y a D. Armando Albert por la realización de los estudios de difracción de rayos X.

Al Prof. Dr. Fernando Langa por su ayuda en la realización de la presente Memoria y a la Prof. Dra. Margarita Quinteiro por su continuo interés.

A la Prof. Dra. M<sup>a</sup> Luisa Veiga Blanco y a la Dra. M<sup>a</sup> Luisa López García por las facilidades prestadas para llevar a cabo las medidas de conductividad eléctrica.

También deseo expresar mi más sincero agradecimiento a Pilar de la Cruz, Elena Barranco y Paloma Bando por su colaboración directa en la presente memoria y, de forma muy especial, a Beatriz Illescas y Cristina Torío tanto por su valiosa contribución a la presente memoria como por haber tenido la paciencia de aguantar mis desánimos, olvidos y demás.

Quiero dar las gracias también a todos los compañeros de laboratorio que he tenido durante estos años y muy especialmente a la Dra. Pilar de Miguel y a M<sup>a</sup> Angeles Martínez por los buenos ratos pasados y por todo lo que me han enseñado.

A los demás miembros del Departamento, de la Facultad y sobre todo a mis compañeros de jornadas deportivas y de improvisadas tertulias por hacer agradable el trabajo diario.

Por último quiero expresar mi agradecimiento a toda mi familia y especialmente a mis padres por sus constantes palabras de aliento, su paciencia y su cariño.



## **INDICE**



<b>1 INTRODUCCION</b>	1
<b>1.1 COMPUESTOS ORGANICOS CONDUCTORES PERSPECTIVA HISTORICA</b>	4
<b>1.2 CLASIFICACION DE LOS CONDUCTORES ORGANICOS</b>	6
1.2.1 Polímeros Orgánicos Conductores.	8
1.2.2 Metalomacrociclos poliméricos.	8
1.2.3 Sales derivadas de Fullerenos.	9
1.2.4 Complejos de transferencia de carga.	10
<b>1.3 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA. CARACTERISTICAS DEL COMPLEJO TTF-TCNQ.</b>	11
<b>1.4 REQUISITOS PARA LA FORMACION DE CTC CONDUCTORES.</b>	12
<b>1.5 PROPIEDADES CONDUCTORAS DE LOS COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA.</b>	14
<b>Bibliografía.</b>	16
<b>2 ANTECEDENTES.</b>	19
<b>2.1 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA. DISEÑO, SINTESIS Y PROPIEDADES.</b>	21
<b>2.2 METALES Y SUPERCONDUCTORES BASADOS EN DADORES-<math>\pi</math>.</b>	23
2.2.1 Sistemas que presentan átomos de azufre.	23
2.2.2 Sistemas que presentan átomos de selenio y telurio.	26
2.2.3 Sistemas que presentan átomos de oxígeno.	28
2.2.4 Moléculas dadoras derivadas de hidrocarburos aromáticos.	28
<b>2.3 METALES Y SUPERCONDUCTORES BASADOS EN ACEPTORES <math>\pi</math>-ORGANICOS</b>	29
2.3.1 Moléculasceptoras derivadas del TCNQ	29
2.3.1.1 Derivados que presentan sustituyentes en el esqueleto de TCNQ.	29
2.3.1.2 Derivados del TCNQ con la conjugación $\pi$ -extendida.	31
2.3.2 Moléculasceptoras derivadas del DCNQI.	38
2.3.2.1 Complejos de Transferencia de Carga con DCNQI como aceptor.	40
2.3.2.2 Sales anión-radical de DCNQI.	41
2.3.3 Moléculasceptoras derivadas de Metal(dmit) <sub>2</sub>	47
2.3.4 Otras moléculasceptoras.	49

2.4 MOLECULAS QUE PRESENTAN TRANSFERENCIA ELECTRONICA INTRAMOLECULAR.	52
Bibliografía.	57
<b>3 PLAN DE TRABAJO</b>	67
<b>4 EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTADOS</b>	73
4.1 SALES Y COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES.	75
4.1.1 Síntesis de derivados de DCNQI con la conjugación $\pi$ -extendida.	76
4.1.1.1 Síntesis de derivados de 1,4-antraquinona.	76
4.1.1.2 Reacciones de condensación con BTC.	78
4.1.1.3 Estudio estructural de los derivados dicianimínicos 10.	82
4.1.1.4 Estudio espectroscópico de los derivados dicianimínicos 10.	84
4.1.1.5 Estudio electroquímico de los derivados quinónicos 3 y dicianimínicos 10.	85
4.1.2 Síntesis de derivados de DCNQI y benzoDCNQI clorosustituídos.	92
4.1.2.1 Síntesis de <i>p</i> -benzoquinonas y 1,4-naftoquinonas clorosustituídas.	92
4.1.2.2 Reacción de condensación de los sistemas quinónicos con BTC.	97
4.1.2.3 Estudio espectroscópico de los derivados dicianimínicos 17.	98
4.1.2.4 Estudio electroquímico de los derivados dicianimínicos 17.	99
4.1.2.5 Síntesis de Complejos de Transferencia de Carga de los derivados de DCNQI 17 y tetratrafalvaleno.	102
4.1.2.6 Síntesis de sales de anión-radical-cobre de los derivados de DCNQI 17.	104
4.2 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES	108
4.2.1 Síntesis de sistemas Dador-Aceptor-Dador intramolecular con puentes metileno.	110
4.2.1.1 Estudio electroquímico de los sistemas D-A-D 24 y 25.	113
4.2.1.2 Estudio cristalográfico del sistema D-A-D 24.	113
4.2.2 Síntesis de sistemas Dador-Aceptor intramoleculares con dos puentes heteroatómicos.	115
4.2.2.1 Síntesis de sistemas quinónicos.	119
4.2.2.2 Estudio espectroscópico de los sistemas quinónicos D-A.	120
4.2.2.3 Estudio electroquímico de los sistemas quinónicos D-A.	128

4.2.2.4 Condensación de los sistemas quinónicos D-A con propanodinitrilo.	130
4.2.2.5 Condensación de los sistemas quinónicos D-A con BTC.	133
4.2.2.6 Estudio espectroscópico de los sistemas dador-aceptor intramolecular.	136
4.2.2.7 Estudio electroquímico de los sistemas dador-aceptor intramolecular.	139
4.2.2.8 Estudio de la conductividad eléctrica de los sistemas dador-aceptor intramolecular.	143
4.2.2.9 Estudio estructural de 13,13,14,14-tetraciano(1,3-dimetilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodimetano ( <b>51d</b> ) y <i>N,N'</i> -diciano(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-quinodiiimina ( <b>59b</b> ).	146
4.2.3 Cálculos teóricos.	147
4.2.3.1 Estructura molecular.	154
4.2.3.2 Estructura electrónica.	160
4.2.3.3 Estructura geométrica y electrónica de los compuestos oxidados y reducidos.	164
4.2.4 Síntesis de sistemas de CTC intramoleculares TCNQ-TTF-TCNQ y DCNQI-TTF-DCNQI.	171
<b>Bibliografía.</b>	180

## **5 PARTE EXPERIMENTAL.** 187

### **5.1 SALES Y COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES** 192

5.1.1 Síntesis de sistemas quinónicos.	192
5.1.1.1 Síntesis de 1,4-antraquinonas sustituidas ( <b>3</b> ). Procedimientos generales.	192
5.1.2 Condensación de derivados de 1,4-antraquinona con BTC.	195
5.1.3 Síntesis de benzoquinonas y naftoquinonas sustituidas.	197
5.1.4 Condensación de sistemas benzo- y naftoquinónicos con BTC.	201
5.1.5 Síntesis de complejos de transferencia de carga con TTF.	203
5.1.6 Síntesis de Sales Anión Radical-Cobre.	204

### **5.2 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES.** 205

5.2.1 Síntesis de sistemas de tipo Dador-Aceptor-Dador intramolecular.	205
5.2.2 Síntesis de sistemas de tipo Dador-Aceptor intramoleculares con dos puentes heteroatómicos	210
5.2.2.1 Síntesis de sistemas quinónicos.	210
5.2.2.2 Condensación de sistemas quinónicos con malononitrilo.	220
5.2.2.3 Condensación de sistemas quinónicos con BTC.	226

<b>5.3 OBTENCION DE DERIVADOS DE TTF.</b>	232
5.3.1 Reacciones de eterificación.	232
5.3.2 Reacciones de bromación.	233
5.3.3 Reacciones de condensación de la ditiapendiona.	234
5.3.4 Preparación de derivados de 4,5-( <i>o</i> -xililenditio)-2-tioxo- -1,3-ditiol.	235
5.3.5 Reacciones de oxidación.	236
5.3.6 Reacción de condensación del derivado dihexilado con el tritiocarbonato de vinileno.	238
<b>Bibliografía.</b>	240
<b>6. CONCLUSIONES.</b>	243

## LISTA DE ACRONIMOS Y ABREVIATURAS

A	Fragmento aceptor de electrones.
AIBN	Azobis-iso-butironitrilo.
Alq.	Alquilo.
AM1	Austin Model 1.
Ar.	Arilo.
CAN	Nitrato amónico de cerio.
CDCl <sub>3</sub>	Cloroformo deuterado.
c.	Cuadruplete.
d.	Doblete.
D	Fragmento dador de electrones.
DCNQI	<i>N,N'</i> -Diciano- <i>p</i> -quinodiimina.
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida.
DMSO	Dimetilsulfóxido.
Et	Etilo
E.M.	Espectrometría de Masas.
eV	Electronvoltios.
h.	Horas.
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía.
IR.	Espectroscopía Infrarroja.
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía.
m.	Multiplete.
Me	Metilo.
MNDO-PM3	Modified neglected of diatomic overlap, parametric method number 3.
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida.
P.E.	Punto de ebullición.
P.F.	Punto de fusión.
Pir.	Piridina.
RHF	Restricted Hartree-Fock Methode.
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
TCAQ	11,11,12,12-Tetracianoantraquinodimetano.

TCNQ	Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano.
THF	Tetrahidrofurano.
Tol.	Tolueno.
Tos.	<i>p</i> -Toluensulfonilo (Tosilo).
TTF	Tetràtiafulvaleno.
UHF	Unrestricted Hartree-Fock Methode.
UV-VIS	Espectroscopía Ultravioleta-Visible.
VEH	Valence effective Hamiltonian.
$\delta$	Desplazamiento químico.
$\Delta$	Calor.
$\sigma_{TA}$	Conductividad eléctrica a temperatura ambiente.

## **1. INTRODUCCION**



Hasta hace relativamente poco tiempo, el estudio de propiedades tales como la conductividad eléctrica se limitaba a compuestos de naturaleza metálica o inorgánica. Sin embargo, durante las últimas dos décadas se ha desarrollado un enorme interés en la síntesis y caracterización de compuestos orgánicos moleculares y poliméricos que presentan propiedades eléctricas conductoras.

Un importante aspecto es la aplicación de los sólidos moleculares en la síntesis de estos materiales cuya unidad necesaria para su construcción (la molécula) posee la enorme flexibilidad estructural propia de la Química Orgánica. La síntesis química permite llevar a cabo pequeños cambios en la molécula modificando, a medida, cualquier propiedad particular (polarizabilidad eléctrica, fuerza de las repulsiones coulombianas, solapamiento intermolecular, etc.) con el fin de obtener cristales con las propiedades específicas deseadas (valor de la conductividad, temperatura crítica de la superconductividad, sensibilidad frente a la irradiación, campos magnéticos o presión).

Los resultados obtenidos hasta el momento en las propiedades de estos compuestos están relacionados con dos rasgos esenciales: su estructura marcadamente unidimensional y la naturaleza molecular de las unidades que los componen.

Como consecuencia de la importancia de los conductores orgánicos, se están llevando a cabo numerosos proyectos como el proyecto MOLCOM (Molecular Components for Microelectronics) a nivel europeo, o el ORP (Organic Rectifier Project) en el que trabajan varias universidades norteamericanas cuyo objetivo es estudiar los factores que gobiernan el flujo de electrones en estos conductores orgánicos o la aplicación de este tipo de materiales a campos como el de los rectificadores, cristales líquidos, superconductores, etc.

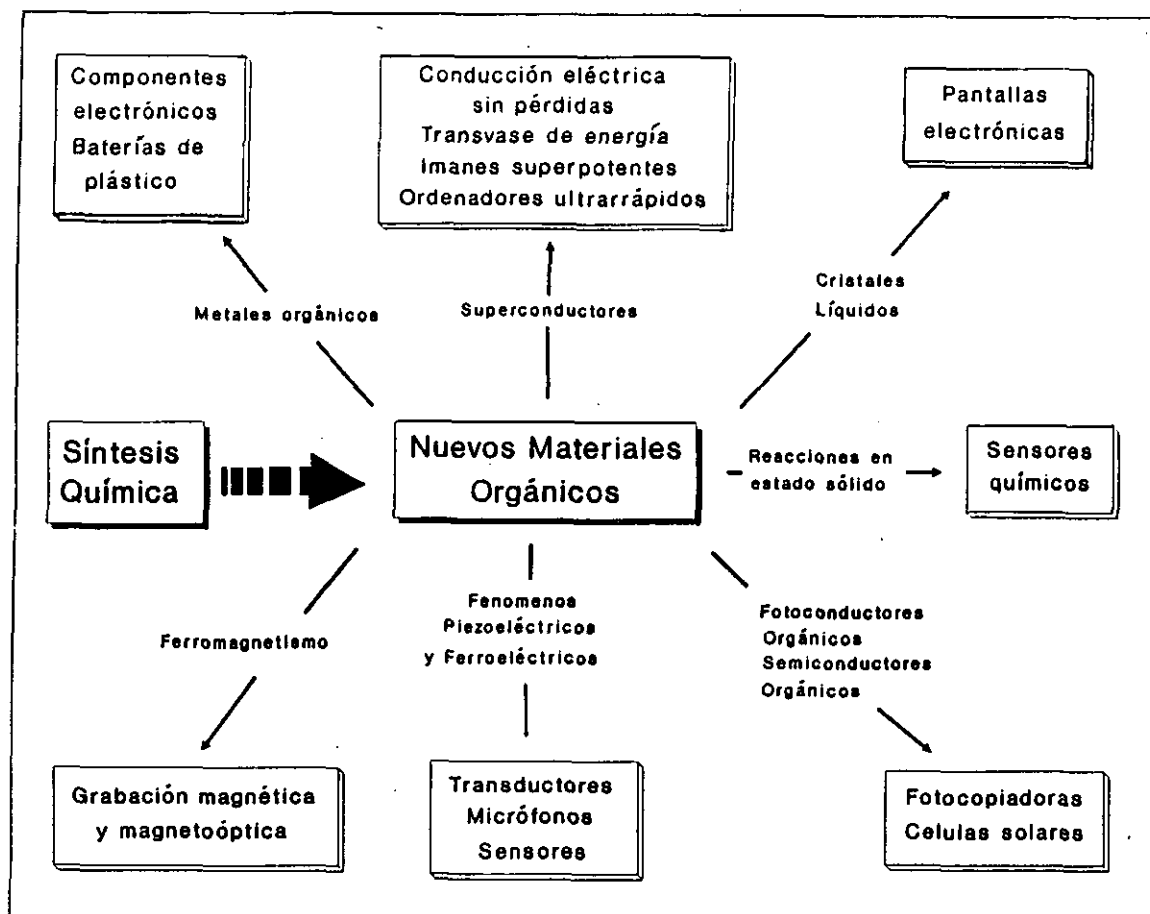


Figura 1.1

## 1.1 COMPUESTOS ORGANICOS CONDUCTORES. PERSPECTIVA HISTORICA

La conductividad metálica es una de las propiedades más interesantes descubiertas en estos materiales aunque también se ha dirigido recientemente la atención a las nuevas propiedades ópticas o magnéticas que puedan tener. Es un campo multidisciplinar que pone a prueba las capacidades de químicos sintéticos, cristalógrafos, físicos teóricos y de

estado sólido. Surge así lo que se ha venido en llamar "Ciencia de los Materiales".

Debido a la ausencia de la banda electrónica parcialmente llena que caracteriza a los metales, los compuestos orgánicos son, en su inmensa mayoría, eléctricamente aislantes. Sin embargo, en 1954 un grupo de investigadores japoneses dieron a conocer las propiedades conductoras del complejo (perileno-bromo)<sub>x</sub><sup>1</sup> que está considerado como el primer compuesto molecular conductor y que presenta una conductividad a temperatura ambiente  $\sigma_{\text{ta}} = 1 \text{ S.cm}^{-1}$ . Esta fue la confirmación de la predicción hecha en 1911<sup>2</sup> sobre la posibilidad de que los sólidos orgánicos presentasen propiedades conductoras semejantes a las de los metales. Comienza así la búsqueda de nuevos conductores orgánicos más estables y con valores de conductividad más altos, presentando alguno de ellos superconductividad.<sup>3</sup>

Algunos de los hitos más importantes fueron:

- 1962: Se dieron a conocer las primeras sales conductoras del TCNQ.<sup>4</sup>
- 1973: Síntesis del complejo  $\pi$ -moléculas dador-aceptor TTF-TCNQ con una conductividad  $\sigma_{\text{ta}} = 500 \text{ S.cm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{máx.}} = 10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  a 54 K y presentando un comportamiento metálico.<sup>5</sup>
- 1975: Preparación del complejo HMTSF-TCNQ que mantiene un comportamiento metálico a temperaturas inferiores a 1 K; se produce un aumento de la dimensionalidad debido a la existencia de contactos Se...N entre distintos apilamientos.<sup>6</sup>
- 1980: Síntesis de sales de tetrametiltraselenafulvaleno, (TMTSF)<sub>2</sub>X; Primer superconductor orgánico a 0,9 K y 12 Kbar para X = PF<sub>6</sub><sup>-</sup> y a 1,4 K y presión ambiente para X = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.<sup>3</sup>
- 1986: Síntesis del primer sistema superconductor basado en una sal de transferencia de carga de una molécula  $\pi$ -aniónica (TTF[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>).<sup>7</sup>
- 1987: Síntesis de la sal de ion radical Cu(2,5-DMDCNQI)<sub>2</sub> con una conductividad extremadamente alta para un compuesto de este tipo. Presenta comportamiento metálico entre 295 y 1.3 K.<sup>8</sup>
- 1990: Se observó superconductividad por primera vez en un sistema que contiene átomos de oxígeno [(BEDO-TTF)<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>(NCS)<sub>3</sub>].<sup>9</sup>

Paralelamente, en 1977, Shirakawa da a conocer las propiedades conductoras del poliacetileno<sup>10</sup> cuando este es sometido a un proceso de "dopado", consistente en la adición al polímero de agentes oxidantes que actúen como aceptores de electrones o agentes reductores que actúen como dadores de electrones.

## 1.2 CLASIFICACION DE LOS CONDUCTORES ORGANICOS:

En la actualidad se conocen cuatro tipos diferentes de compuestos orgánicos conductores:

- Polímeros orgánicos covalentes;<sup>11,12</sup>
- Metalomacrociclos poliméricos;<sup>11,13</sup>
- Sales derivadas de los fullerenos;<sup>14</sup>
- Complejos de transferencia de carga.<sup>11,15,16</sup>

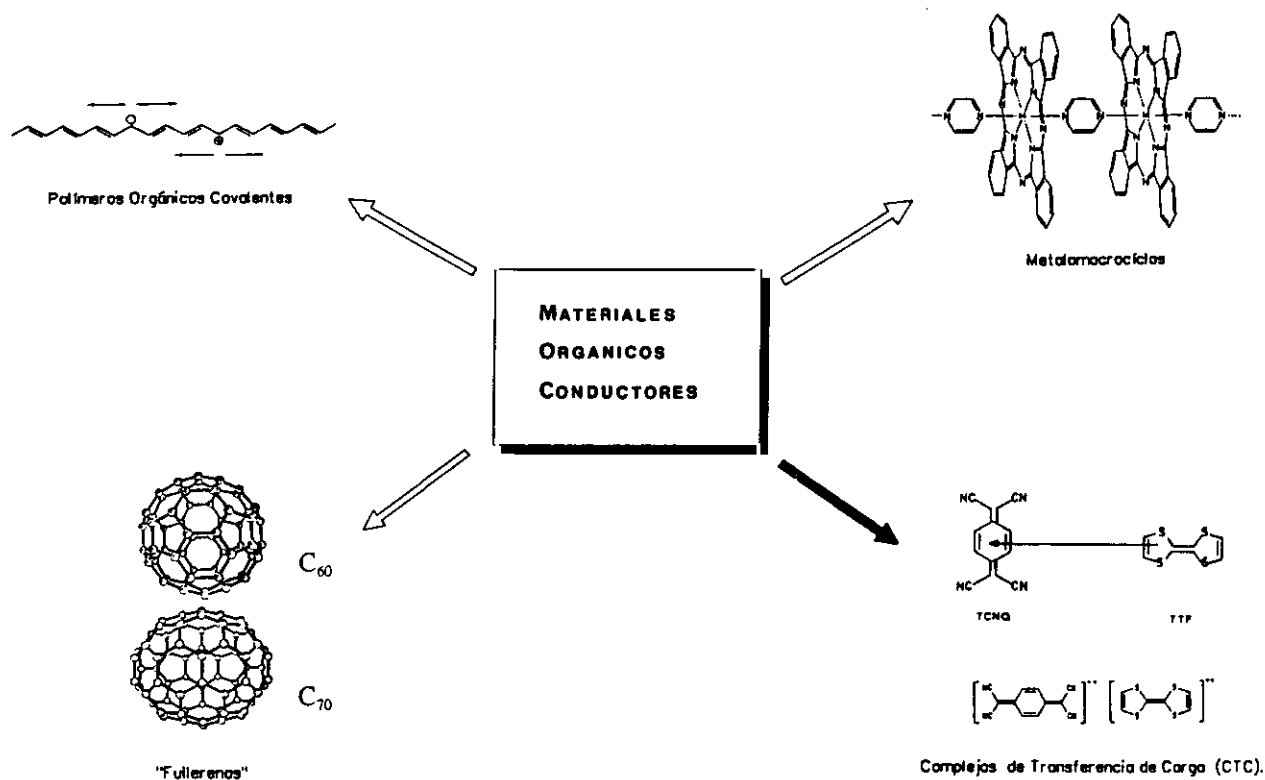


Figura 1.2

En el siguiente gráfico se encuentran los valores de conductividad de distintos sistemas orgánicos junto con los de algunos materiales de tipo inorgánico con el propósito

de ofrecer el término de comparación.

CONDUCTIVIDADES ELECTRICAS DE DISTINTOS MATERIALES

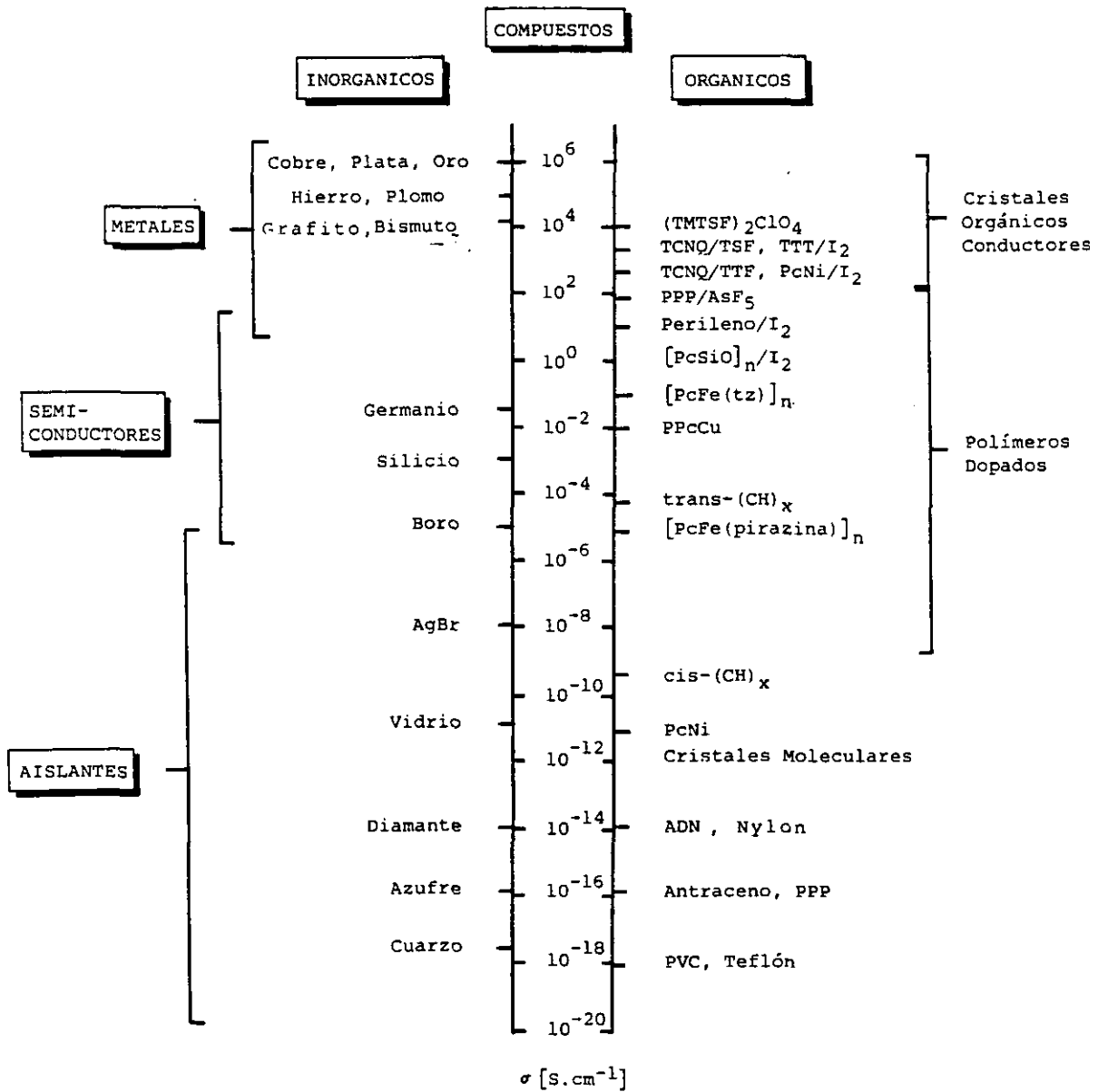
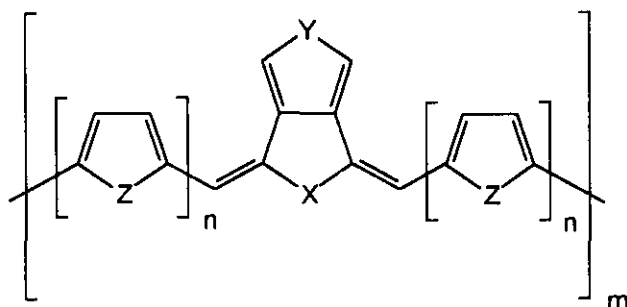


Figura. 1.3

### 1.2.1 Polímeros orgánicos conductores:

El estudio de los polímeros conductores comenzó al final de la década de los setenta cuando Heeger y MacDiarmid descubrieron que el poliacetileno,  $[(CH)_x]$  sintetizado por el método de Shirakawa<sup>17</sup> experimentaba un aumento de conductividad de 12 órdenes de magnitud tras ser sometido a un "dopado" oxidativo.<sup>18</sup> La característica estructural más importante de los polímeros conductores es su sistema  $\pi$ -extendido a lo largo de un gran número de unidades monoméricas. Este rasgo característico origina materiales de baja dimensionalidad con una conductividad fuertemente anisotrópica, siendo la dirección de máxima conductividad coincidente con la dirección de la cadena.



X = S, SO, SO<sub>2</sub>

Y = S, HC=CH

Z = S, NH, N-Me

Figura 1.4 (tomado de ref. 12g)

### 1.2.2 Metalomacrociclos poliméricos:

Son complejos metálicos que contienen un sistema macrocíclico, como ftalocianinas o tetrabenzoporfirinas que, con estructura de apilamiento y tras ser sometidos a un proceso de dopado, presentan propiedades conductoras. Son muy escasos los complejos metalomacrocíclicos que se organizan de forma espontánea originando estructuras apiladas con carácter semiconductor.<sup>11,19</sup> Generalmente, la superposición de los macrociclos no es la adecuada por lo que han de someterse al proceso de "dopado"<sup>20</sup> que produce un reordenamiento de la red cristalina del compuesto así como una oxidación parcial de los

macrociclos.<sup>20a,21</sup> Con el fin de poder conseguir un control sobre la distancia interplanar de las unidades moleculares paralelas y obtener un solapamiento óptimo de los orbitales responsables de la conductividad, se han desarrollado los polímeros metalomacrocólicos denominados "Chich Kebab" que en castellano podríamos traducir por "brocheta".<sup>13d,22</sup> Se trata de introducir un ligando bidentado unido al metal del metalomacrocielo, lo que permite la formación de especies poliméricas en las que la distancia entre macrociclos viene fijada por el ligando L.

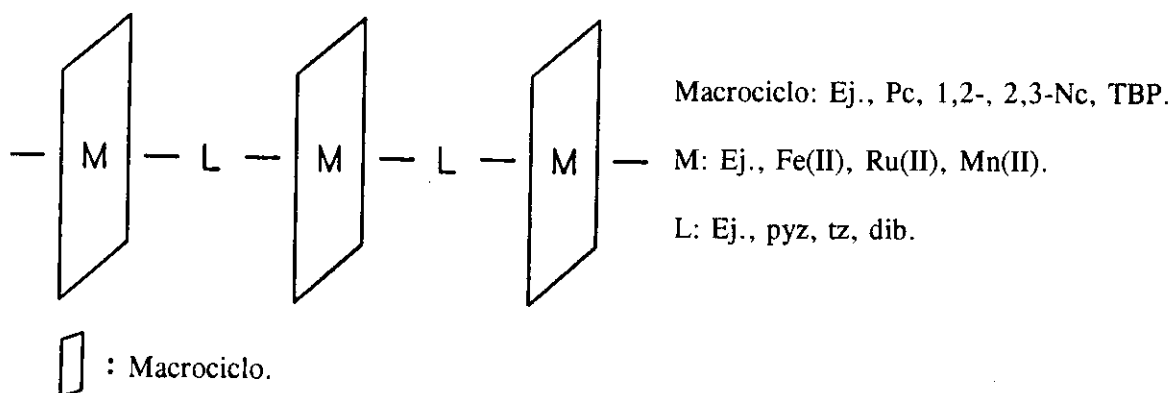


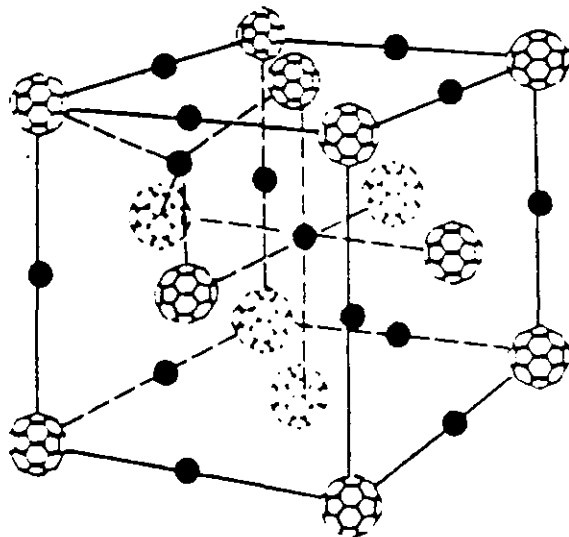
Figura 1.5 (tomado de ref. 22g)

### 1.2.3 Sales derivadas de fullerenos:

En 1990, un equipo de astrónomos dirigido por Krätschmer y Huffman describieron que la nueva forma alotrópica del carbono  $C_{60}$  (buckminsterfullereno), se podía preparar en cantidades macroscópicas por calefacción de grafito en atmósfera inerte.<sup>23</sup>

Este tipo de compuestos son "metales moleculares" cuya gran importancia estriba en que aunque el propio  $C_{60}$  presenta propiedades conductoras, sus sales de potasio, rubidio y talio (Fig. 1.6) muestran valores de conductividad eléctrica superiores, alcanzando el rango de superconductores.<sup>24</sup> Este es uno de los primeros compuestos

orgánicos, junto con los complejos de transferencia de carga, que presenta propiedades superconductoras, hecho este hasta ahora limitado a sustancias de carácter metálico o inorgánico.<sup>25</sup>



*Figura 1.6 (tomado de ref. 25c)*

Tan sólo han pasado tres años desde que Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos y Huffman sintetizaron el  $C_{60}$  y el  $C_{70}$  pero la singular forma y estructura electrónica de los fullerenos ha permitido ya obtener moléculas conductoras, superconductoras y con propiedades ferromagnéticas.<sup>16</sup> Dado que estos materiales son fácilmente asequibles<sup>26</sup> e incluso comercialmente disponibles,<sup>27</sup> la exploración de sus enormes posibilidades queda limitada únicamente por la imaginación de los investigadores.

#### **1.2.4 Complejos de transferencia de carga**

El cuarto tipo de materiales orgánicos conductores, en el que se encuadra el estudio de la presente memoria, son los llamados complejos de transferencia de carga, o abreviadamente CTC; resultantes de la asociación de dos moléculas orgánicas. Se pretende con esta denominación definir la transferencia parcial de un electrón de una molécula dadora a una molécula aceptora formando un cristal de tipo pseudoiónico en el que los aniones o cationes, o ambos simultáneamente, sean grupos químicos de alguna complejidad, con características conductoras. Una descripción más detallada de este tipo de compuestos se verá a continuación.

### 1.3 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA. CARACTERÍSTICAS DEL COMPLEJO TTF-TCNQ

Como se indicó anteriormente, el primer complejo de transferencia de carga sintetizado fué el formado en 1973 por el potente aceptor electrónico TCNQ y el potente dador de electrones TTF. Se obtuvo así un complejo  $\pi$ -molecular dador-aceptor (TTF-TCNQ) con una conductividad semejante a la de los metales.<sup>5</sup>

Desde entonces se ha suscitado un enorme interés por el diseño, síntesis y propiedades de los CTC conductores.<sup>28</sup>

El estudio de este interesante compuesto permitió conocer algunas de sus características más significativas.

a) Dado que tanto el TTF como el TCNQ son moléculas planas, estas pueden quedar muy próximas en la dirección perpendicular al plano molecular. En el complejo, las especies moleculares se encuentran en dos tipos de apilamiento: uno contiene exclusivamente moléculas de TTF; el otro contiene sólo moléculas de TCNQ. Este tipo de apilamiento se conoce como apilamiento segregado. (Figura 1.7)

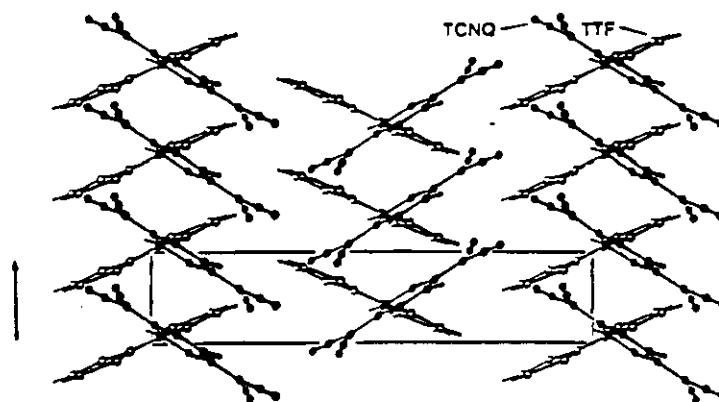


Figura 1.7 (tomado de ref. 11a)

La principal consecuencia de este tipo de apilamiento es la elevada anisotropía del complejo, siendo la relación de conductividades en las tres direcciones principales 500:5:1.

b) La conductividad eléctrica del complejo TTF-TCNQ aumenta al disminuir la temperatura, al igual que en los metales, alcanzando una conductividad de

unos  $10^4 \text{ S.cm}^{-1}$  a 59 K. Por debajo de esta temperatura la conductividad cae bruscamente y el complejo se comporta como un semiconductor (la conductividad disminuye al disminuir la temperatura).

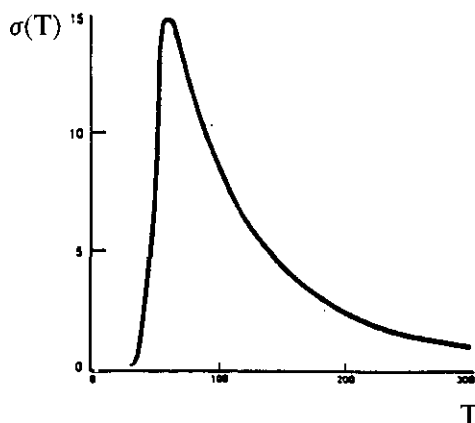


Figura 1.8 (tomado de ref. 11b)

Se produce, pues, una transición metal-semiconductor debido a una distorsión del retículo cristalino (efecto Peierls). (Figura 1.8)

c) El grado de transferencia de carga es menor de la unidad ( $\rho = 0,59$ ), es decir, la transferencia de carga del TTF al TCNQ es sólo parcial.

#### 1.4 REQUISITOS PARA LA FORMACION DE CTC CONDUCTORES

El conocimiento de las características del complejo TTF-TCNQ ha permitido determinar cuales son los requisitos para que una colección de moléculas desorganizadas adopten una disposición eléctricamente conductora.

a) Las moléculas han de estar espacialmente próximas y con entornos cristalográficos y electrónicos similares. Esta situación se consigue cuando *moléculas planas y conjugadas cristalizan en apilamientos segregados de dadores (D) y aceptores (A)*. Lamentablemente, el apilamiento mezclado que contiene de forma alternativa moléculas dadoras y aceptoras en cada apilamiento es, en general, el modelo termodinámicamente favorecido. (Figura 1.9)



Figura 1.9

b) El segundo requisito para alcanzar el estado metálico es que las moléculas se encuentren en un estado de oxidación fraccionado. Parte de esta exigencia es análoga a la norma clásica de que en un metal, la banda ocupada más alta tiene que estar sólo parcialmente llena, lo que corresponde en los CTC a una transferencia electrónica dador-aceptor parcial. En estas bandas parcialmente llenas es posible la movilidad electrónica ya que hay estados energéticos vacíos próximos al nivel de Fermi (estado electrónico ocupado más alto) dentro de la propia banda de conducción. En los CTC estos estados provienen de los orbitales HOMO de las moléculas dadoras y los LUMO de lasceptoras.

Es por esto que la combinación de moléculas fuertemente dadoras con moléculas fuertementeceptoras no garantiza la formación del complejo, ya que puede producirse una transferencia total de carga formando especies ( $D^{+1}A^{-1}$ ) que se comportan eléctricamente como sustancias iónicas aislantes (aislantes Mott-Hubbard). (Figura 1.10)

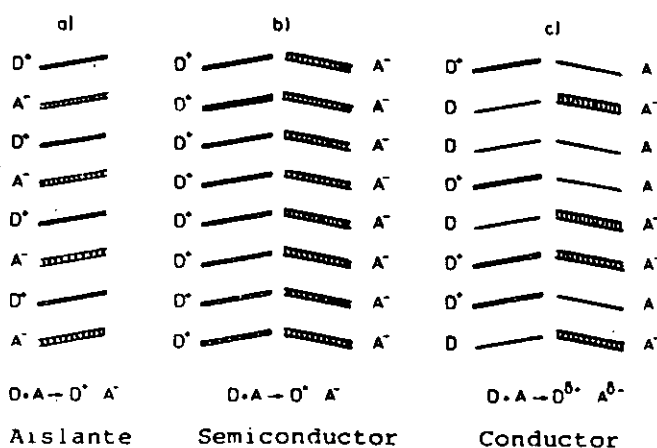


Figura 1.10 (tomado de ref. 11b)

Es, pues, necesario que haya una relación apropiada entre la capacidad dadora del

dador y la capacidad aceptora del aceptor para que se forme un complejo de transferencia de carga conductor. La diferencia entre el potencial de reducción del aceptor y el potencial de oxidación del dador suele tomarse como referencia para tener una idea sobre la posibilidad de formación de un complejo de transferencia de carga.<sup>29</sup>

c) Además del grado fraccional de transferencia de carga, ésta tiene que estar deslocalizada a lo largo del apilamiento. Cuanto más próximas se encuentren las moléculas en el apilamiento, mayor será el solapamiento de los orbitales entre ellos y, en consecuencia, mayor será la deslocalización de la carga. Por tanto, el tercer requisito para la formación de CTC conductores es que *las moléculas se encuentren en el apilamiento con una distancia interplanar apropiada para que se produzca la deslocalización de la carga*. En los casos estudiados esta distancia suele estar en el rango de 3,2 a 3,5 Å.

## 1.5 PROPIEDADES CONDUCTORAS DE LOS COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA

Como ya se dijo al hablar de las propiedades del complejo TTF-TCNQ, el tipo de apilamiento que presenta confiere a este material un carácter marcadamente unidimensional. Este carácter unidimensional es extensible a la mayoría de los CTC siendo causa fundamental de sus propiedades conductoras.

Así, las propiedades conductoras de los materiales moleculares se ven muy afectadas por las interacciones entre los sistemas electrónicos y las vibraciones del retículo cristalino. Al disminuir la temperatura disminuyen también las vibraciones del retículo cristalino lo que aumenta el solapamiento intermolecular de los orbitales y, por consiguiente, la conductividad.

Sin embargo, a temperaturas muy bajas, los metales unidimensionales pueden presentar distorsiones del retículo cristalino. Estas distorsiones originan una barrera energética en el nivel de Fermi presentando el material propiedades aislantes. Este comportamiento de los sistemas unidimensionales fué estudiado por Frölich<sup>30</sup> y Peierls<sup>31</sup> y explica que, a una temperatura dada, los electrones adquieren suficiente energía para superar la barrera de Peierls y llegar a estados de mayor energía que los estados vacíos resultantes de la red cristalina sin distorsionar. Por tanto, a temperaturas más altas, la ventaja energética resultante de la distorsión de la red disminuye, mientras que las fuerzas

elásticas favorecen la uniformidad de la red. Como consecuencia, se produce una transición de la estructura distorsionada (aislante o semiconductor) a la estructura uniforme (conductora) a una temperatura determinada. En sistemas de tipo bi o tridimensional es difícil, por no decir imposible, reorganizar la red cristalina de manera que se pueda superar una barrera de energía prohibida.

Pueden producirse otras inestabilidades en este tipo de materiales ya que los spines electrónicos pueden ordenarse antiferromagnéticamente restringiendo la movilidad electrónica e introduciendo una barrera energética en la banda electrónica.<sup>32</sup> Asimismo puede haber distorsiones debidas a ordenamientos de aniones no centrosimétricos. En la siguiente figura se recogen las distintas posibles configuraciones de un apilamiento unidimensional con un electrón en el HOMO.<sup>33</sup> Así, en la figura 1.11 se observa en a) un metal con una periodicidad  $a$  uniforme en la red. En b) está representado un aislante formado por dimerizaciones como consecuencia de una transición de Peierls; en c) está representado un aislante que presenta periodicidad de spin (SDW) como consecuencia de interacciones de tipo Coulómbico; por último, en d) está representado un aislante cuya periodicidad está causada por ordenamiento de aniones no centrosimétricos.

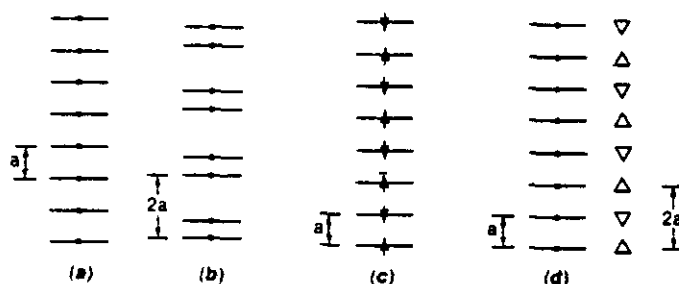


Figura 1.11 (tomado de referencia 33).

Podemos decir, pues, que las dos propiedades características de los CTC conductores son:

- Dependencia de la conductividad con la temperatura;
- Conductividad eléctrica altamente anisotrópica, siendo la dirección de máxima conductividad la del apilamiento.

**Bibliografía:**

- 1.- H. Akamatsu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954).
- 2.- H.N. McCoy, W.C. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **33**, 1273 (1911).
- 3.- a) D. Jerome, A. Mazand, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41**, L95 (1980); b) K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, N. Thorup, *Solid State Commun.*, **33**, 1119 (1980).
- 4.- L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
- 5.- a) J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka, J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 948 (1973). b) L.B. Coleman et al., *Solid State Commun.*, **12**, 1125 (1973).
- 6.- A.N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard, R.E. Pyke, R.H. Banks, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1561 (1975).
- 7.- L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux, *Physica B*, **143**, 378 (1986).
- 8.- A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.U. von Schütz, H.P. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 740 (1986).
- 9.- a) M.A. Beno, H.H. Wang, A.M. Kini, K.D. Carlson, J.M. Williams, J. Ren, H.H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, **29**, 1599 (1990).
- 10.- H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. McDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578 (1977).
- 11.- a) D.O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chem. & Eng. N.*, **64**, 28 (1986); b) N. Martín, C. Seoane, *Mundo Científico*, **11**, 820 (1991) y referencias allí citadas.
- 12.- a) G. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **20**, 361 (1981); b) *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, J.R. Ferraro, J.M. Williams (eds.), Academic Press (1987); c) S. Roth, M. Filtzhoser, *Adv. Mater.*, **2**, 356 (1990); d) D.J. Walton, C.E. Hall, A. Chyla, *Synth. Met.*, **45**, 363 (1991); e) B. Wessling, *Adv. Mater.*, **3**, 507 (1991); f) J. Roncali, *Chem. Rev.*, **92**, 711 (1992); g) M. Hanack, G. Hieber, K.M. Mangold, H. Ritter, U. Röhrig, U. Schmid, *Synth. Met.*, **55**, 827 (1993).
- 13.- a) B.M. Hoffman, J.A. Ibers, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 15 (1983); b) B.M. Hoffman, J. Martinsen, L.J. Place, J.A. Ibers en *Extended Linear Chain compounds*. J.S. Miller (ed.), vol. 3, Plenum Press, p.459 (1983); c) T.J. Marks, *Science*, **227**,

- 881 (1985); d) M. Hanack, S. Deper, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 115 (1988); e) M. Hanack, A. Lange, M. Rein, R. Benisch, G. Renz, A. Leverenz, *Synth. Met.*, **29**, F1-F8 (1989); f) T.J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **29**, 857 (1990).
- 14.- a) *Número especial dedicado a Buckminster Fullerenes*, *Acc. Chem. Res.*, **25** (1992); b) H.W. Kroto, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 111 (1992).
- 15.- a) D. Jerome, H.J. Schultz, *Adv. Phys.*, **31**, 299 (1985); b) F. Wudl, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 227 (1984); c) J.M. Williams, M.A. Beno, H.H. Wang, P.C.E. Lenng, T.J. Emge, U. Geiser, K.D. Carlson, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 26 (1985); d) J.M. Williams, H.H. Wang, T.J. Emge, U. Geiser, M.A. Beno, K.D. Carlson, R.J. Thorn, A.J. Schultz, M.H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.*, **35**, 51 (1987); e) D.O. Cowan en *New Aspects of Organic Chemistry 1*, Z. Yoshida, T. Shiba, Y. Yoshiro (eds.), V.C.H. Publishers, New York, p. 177 (1989); S. Hünig, *Pure & Appl. Chem.*, **62**, 395 (1990)
- 16.- Para una revisión general del tema: a) Proceedings del ICSM'88, Santa Fe, publicado en *Synthetic Metals*, **27-29** (1988, 1989); b) Proceedings del ICSM'90, Tübingen, publicado en *Synthetic Metals*, **41-43** (1991); c) Proceedings del ICSM'92, Goteborg, publicado en *Synthetic Metals*, **55-57** (1993).
- 17.- T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- 18.- C.K. Chiang, Y.N. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. Mcdiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 1098 (1977).
- 19.- a) M. Hanack, *Chimia*, **37**, 238 (1983); b) M. Bonnet, J. Simon, *J. Chem. Phys. Lett.*, **172**, 299 (1990); c) M. Hietschold, G. Seifert, C. Hamann, *Synth. Met.*, **41**, 2625 (1991); d) P. Petit, *Synth. Met.*, **46**, 147 (1992).
- 20.- a) J.L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 286 (1977); b) F.E. Philips, R.P. Scaringe, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3435 (1980).
- 21.- a) C.J. Schraum, D.R. Stijakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, *Science*, **200**, 47 (1978); b) W.A. Orr, S.C. Dahlberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2875 (1979).
- 22.- a) O.E. Sielcken, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3086 (1990); b) D. Djurado, A. Hamwi, J.C. Cousseins, *Synth. Met.*, **201**, 187 (1991); c) M. Hanack, S. Deger, A. Lange, *Coord. Chem. Rev.*, **83**, 115 (1988); d) M. Hanack, R. Groshans,

- Chem. Ber.*, **122**, 1665 (1989); e) A. Beck, K. Mangold, M. Hanack, *Chem. Ber.*, **124**, 2315 (1991); f) M. Hanack, H. Ryn, *Synth. Met.*, **46**, 113 (1992); g) M. Hanack, Y.G. Kang, *Synth. Met.*, **48**, 79 (1992).
- 23.- W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, R.D. Huffman, *Nature*, **347**, 354 (1990).
- 24.- a) A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramírez, A.R. Kortan, *Nature*, **350**, 600 (1991); b) M.J. Rosseinsky, A.P. Ramírez, S.H. Glarum, D.W. Murphy, R.C. Hadoden, A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, A.R. Kortan, S.M. Zahurak, A.V. Makhija, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 2830 (1991).
- 25.- a) L.R. Testardi, J.H. Wernick, W.A. Royer, *Solid State Commun.*, **15**, 1 (1974); b) M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, *Chem. Rev.*, **79**, 1 (1979); *Studies of high Temperature superconductors*, A. Narlikar (ed.), Nova Science Publishers, Vol. 1-6 (1989-1990); c) F.J. Adrian, D.O. Cowan, *C & EN.*, 24 (1992).
- 26.- P.M. Allenand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diedrich, M.M. Alvarez, S.J. Anz, R.L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1050 (1991); b) N.C. Craig, G.C. Gee, A.R. Johnson, *J. Chem. Ed.*, **69**, 665 (1992).
- 27.- Buckminsterfullerene, *Catálogo de Aldrich* (1993), Ref. 37,964-6.
- 28.- a) J.B. Torrance, *Acc. Chem. Res.*, **12**, 79 (1979); b) M.H. Whangbo, J.M. Williams, P.C.W. Leung, M.A. Beno, J.J. Emge, H.H. Wang, *Inorg. chem.*, **24**, 3502 (1985).
- 29.- a) J.B. Torrance en *Low-Dimensional Conductors and Superconductors*, D. Jérôme, L.G. Caron (eds.), *NATO ASI Serie B*, Plenum, **155**, p.113 (1987); b) R.C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7376 (1974); c) G. Saito, J.P. Ferraris, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 2141 (1980).
- 30.- H. Fröhlich, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, **223**, 296 (1954).
- 31.- R.E. Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Oxford University Press, London (1955).
- 32.- W.M. Walsh, F. Wudl, E. Aharon-Shalom, L.W. Rupp, J.M. Vandenberg, K. Ancles, J.B. Torrance, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 885 (1982).
- 33.- M.R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 355 (1991).

## **2. ANTECEDENTES**



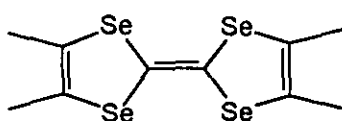
## 2.1 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA. DISEÑO, SINTESIS Y PROPIEDADES

Un diseño racional de un conductor orgánico, en nuestro caso de un complejo de transferencia de carga (CTC), debe tener en cuenta tanto las propiedades moleculares como las supramoleculares.

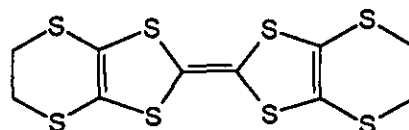
Como ha quedado dicho en la introducción de la presente memoria, la aparición de conductividad en los complejos de transferencia de carga está asociada a la formación de apilamientos segregados de dadores y aceptores así como a una transferencia de carga parcial entre los apilamientos, y el transporte de carga se produce a lo largo del eje del apilamiento. Esta unidimensionalidad puede, de alguna forma, producir distorsiones en la red a bajas temperaturas provocando la formación de especies aislantes. Cálculos teóricos permiten predecir que tal distorsión de la red puede suprimirse si se aumenta la dimensionalidad del proceso de transferencia de carga mediante la creación de interacciones entre los distintos apilamientos.

En cualquier caso, la capacidad de inducir en las moléculas un tipo de apilamiento apropiado es muy limitada, por lo que el diseño de nuevos complejos de transferencia de carga conductores queda restringido, fundamentalmente, al control que podamos ejercer sobre las propiedades de moléculas individuales que puedan deducirse *a priori*, como son la planaridad, el potencial de ionización/afinidad electrónica o la extensión de la conjugación.

Aún así, el deseo de preparar CTC con una mayor dimensionalidad tanto estructural como en sus propiedades conductoras se ha convertido en la mayor preocupación de numerosos grupos de investigación. Este esfuerzo se vio recompensado con la obtención de sales superconductoras de tetrametiltetraselenafulvaleno (TMTSF)<sup>1</sup> y de *bis*-etilenditiotetrafulvaleno (BEDT-TTF)<sup>2</sup>.



TMTSF



BEDT-TTF

Dichos compuestos son materiales bidimensionales (no unidimensionales como el complejo

TTF-TCNQ) con interacciones tanto dentro del apilamiento como entre los apilamientos. Las interacciones chalcógeno-chalcógeno juegan un importante papel en la supresión del efecto Peierls. Mientras que en las sales de TMTSF hay fuertes contactos Se...Se dentro del apilamiento, las sales del tipo (BEDT-TTF)<sub>2</sub>X presentan importantes interacciones S...S entre los distintos apilamientos en lugar de las interacciones dentro del apilamiento. Así, para algunas sales de BEDT-TTF los valores de la conductividad son mayores en la dirección de las "láminas" que en la propia dirección del apilamiento.

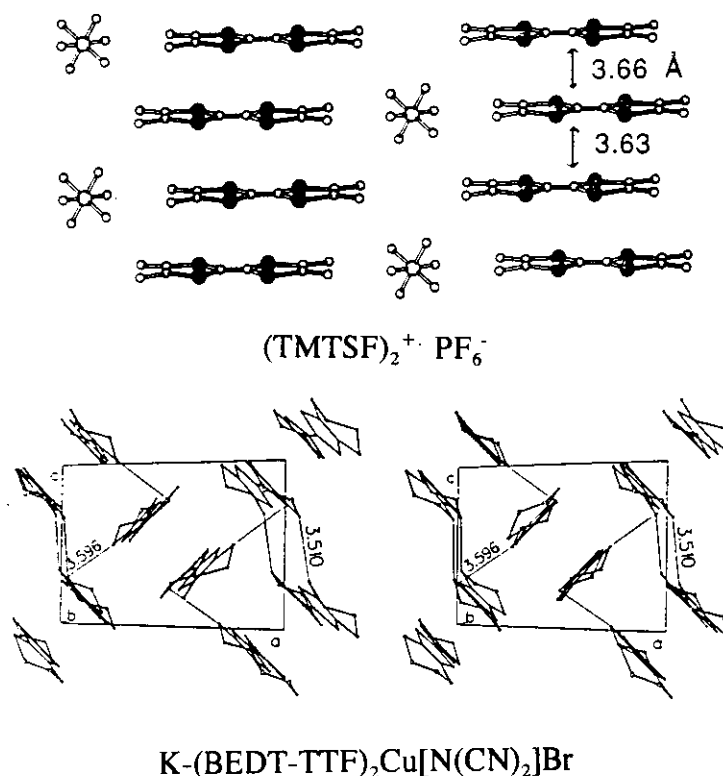


Figura 2.1 (Tomado de ref. 1c)

En la actualidad se siguen dos direcciones con la finalidad de obtener una mayor dimensionalidad:

- 1.- Introduciendo heteroátomos polarizables (como S, Se o Te) en posiciones periféricas de la molécula dadora o aceptora;
- 2.- Llevando a cabo la síntesis de moléculas que presentan sistemas  $\pi$ -extendidos.<sup>3</sup>

Este estudio ha conducido a la obtención de tres importantes logros:

- a) Estabilizar el estado metálico a bajas temperaturas impidiendo la distorsión de Peierls.

b) Aumentar la temperatura crítica para la aparición de fenómenos de superconductividad.

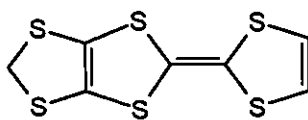
c) Descubrimiento de nuevas familias de metales y superconductores basadas en moléculas dadoras yceptoras estructuralmente muy diferentes a las conocidas hasta el momento.

## 2.2 METALES Y SUPERCONDUCTORES BASADOS EN DADORES- $\pi$

### 2.2.1 Sistemas que presentan átomos de azufre

El descubrimiento en 1983 de fenómenos de superconductividad en las sales de BEDT-TTF<sup>4</sup> atrajo una gran atención sobre los sistemas que contienen átomos de azufre. Más de la mitad de los superconductores conocidos a presión atmosférica son sales de BEDT-TTF.<sup>5</sup> La estructura no plana del dador (BEDT-TTF) junto con la gran vibración térmica de los puentes etileno periféricos impide un buen solapamiento de tipo  $\pi$  a lo largo del eje del apilamiento. Este hecho, junto con las interacciones S...S entre los distintos apilamientos conduce a un aumento en la dimensionalidad tanto estructural como de las propiedades conductoras de las sales de BEDT-TTF.<sup>6</sup>

Asimismo, se han descrito en los últimos años un gran número de moléculas dadoras que presentan átomos de azufre y que son variantes tanto del TTF como del BEDT-TTF.<sup>7</sup> Entre ellas, el MDT-TTF destaca especialmente por la variedad de superconductores a que ha dado lugar.

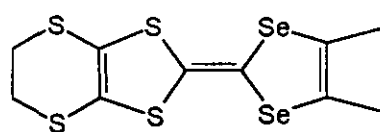


MDT-TTF

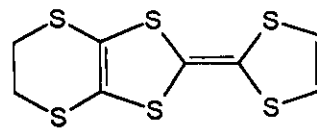
Papavassiliou y colaboradores dieron a conocer, por primera vez, que la sal de yoduro de oro (MDT-TTF)<sub>2</sub>AuI<sub>2</sub> es un superconductor con una  $T_c = 3.5$  K a presión atmosférica.<sup>8</sup> El descubrimiento de esta nueva familia de superconductores basados en *moléculas dadoras asimétricas* ha permitido desarrollar rutas sintéticas eficaces para la obtención de sistemas asimétricos.<sup>9</sup>

Aunque se ha llevado a cabo la síntesis de varios de estos sistemas, aún no se ha

podido establecer un procedimiento general.<sup>10</sup> Aparte del anteriormente mencionado MDT-TTF, los que han conducido a los mejores materiales conductores han sido el DMET (dimetil(etilenditio)diselenaditiafulvaleno)<sup>6c</sup> y el EDT-TTF (etilenditio-tetratiafulvaleno).<sup>8</sup>

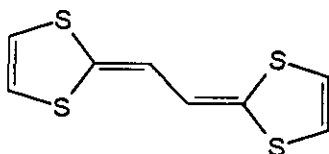


DMET



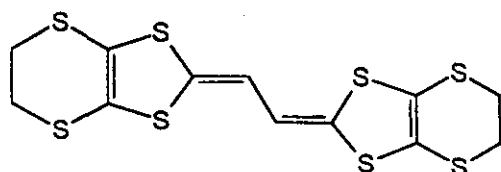
EDT-TTF

Una variación muy diferente sobre el esqueleto de TTF supone la obtención de derivados vinílogos de TTF y BEDT-TTF. Al separar los dos anillos de 1,3-ditio es previsible una disminución de la repulsión de tipo coulombica que se produce en el dicatión. El primer compuesto de este tipo fué preparado por Yoshida y colaboradores.<sup>11</sup>

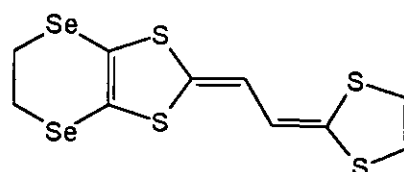


Ref. 11

Recientemente se ha dado a conocer la síntesis de vinílogos del BEDT-TTF así como otras moléculas de este tipo.<sup>12</sup>

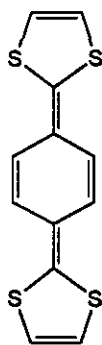


Ref. 12a

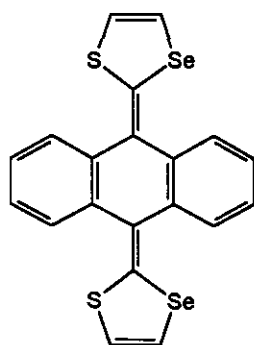


Ref. 12b

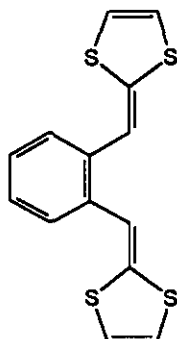
El grupo separador de las dos unidades de 1,3-ditio no tiene porqué ser, necesariamente, acíclico. Se han descrito también derivados del TTF en los que el grupo separador es un carbociclo<sup>13</sup> o un heterociclo.<sup>14</sup>



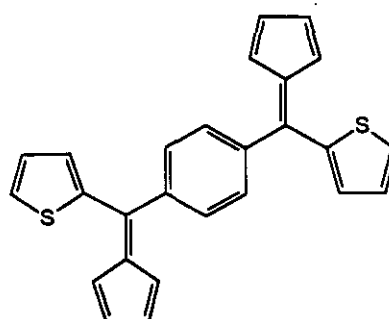
Ref 13a



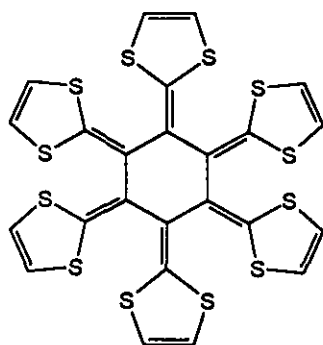
Ref. 13b



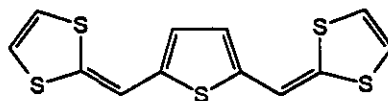
Ref. 13c



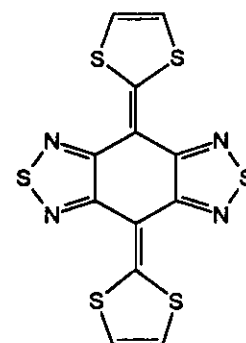
Ref 13d



Ref. 13e

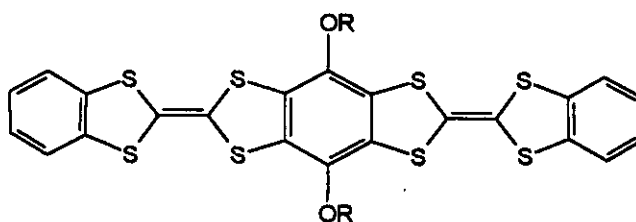


Ref. 14a



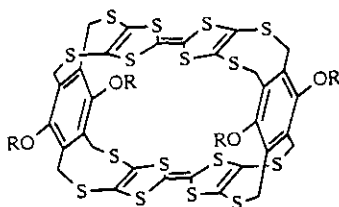
Ref. 14b

Una última modificación llevada a cabo recientemente por Müllen y colaboradores supone la incorporación de varias moléculas de TTF en la molécula.<sup>3</sup> Se pretende nuevamente aumentar la dimensionalidad de los CTC. Con este propósito se han sintetizado moléculas como la que se indica a continuación:



Ref. 3d

Curiosamente, se han sintetizado también derivados con varias unidades de TTF con una estructura muy distinta a los complejos convencionales de TTF. Así, se han descrito algunos complejos de transferencia de carga que presentan una conductividad eléctrica de hasta  $3,1 \cdot 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  y que son derivados de la siguiente molécula:



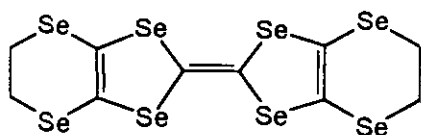
Ref. 15

Esta estructura en forma de caja contiene dos unidades de TTF junto con dos unidades de hidroquinona y presenta una gran actividad redox.<sup>15</sup>

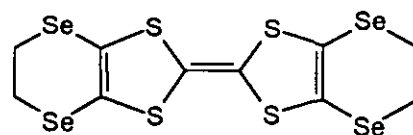
### 2.2.2 Sistemas que presentan átomos de selenio y telurio

En los años setenta y ochenta las moléculas dadoras con átomos de selenio supusieron un abundante objeto de estudio para los físicos: el estado metálico se estabilizó a muy bajas temperaturas (HMTSF-TCNQ)<sup>16</sup> y Bechgaard descubrió las primeras sales orgánicas superconductoras (sales de  $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ )<sup>17</sup>.

Más recientemente, el estudio de los sistemas con átomos de selenio se ha visto eclipsado por sus análogos de azufre: comparativamente, los compuestos de selenio son más difíciles de sintetizar,<sup>18</sup> son insolubles y sus potenciales de oxidación aumentan mediante la incorporación secuencial de átomos de selenio.<sup>10c,19</sup> Además, a diferencia del BEDT-TTF, no se ha encontrado superconductividad en sus análogos con selenio, BEDS-TSF<sup>20</sup> o BEDS-TTF.<sup>21</sup>



BEDS-TSF



BEDS-TTF

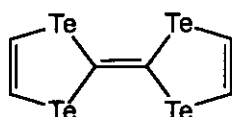
Por otro lado, la utilización de átomos de telurio en la molécula dadora confiere a los complejos de transferencia de carga las siguientes propiedades que fueron descritas por Cowan:<sup>22</sup>

1.- Los orbitales *p* y *d* del telurio son más difusos que los del azufre y selenio lo que genera unas mayores anchuras de banda de conducción como consecuencia de las mayores interacciones dentro del apilamiento.

2.- Se incrementan también las interacciones entre los distintos apilamientos (contactos bi- y tridimensionales) que pueden suprimir la distorsión de Peierls.

3.- La mayor polarizabilidad del telurio reduce las repulsiones de tipo Coulomb en los dicaciones formados (por ejemplo TTeF<sup>2+</sup>).

El primer derivado del TTeF fué descrito en 1982<sup>23</sup> y el propio TTeF en 1987.<sup>24</sup>

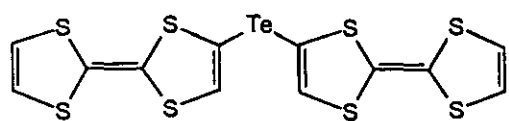


TTeF

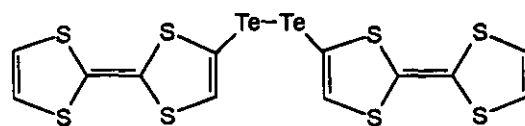
La conductividad del complejo TTeF-TCNQ es muy alta ( $\sigma_a = 2200 \pm 300$  S.cm<sup>-1</sup>) y el valor aumenta al disminuir la temperatura hasta llegar a 2 K (no hay distorsión de Peierls). Se ha podido, pues, determinar, que en la serie TXF-TCNQ, la conductividad eléctrica aumenta en el sentido S < Se < Te y este orden está causado fundamentalmente por el aumento de conductividad en el apilamiento.

La estructura cristalina del complejo TTeF-TCNQ se determinó mediante estudios de difracción por rayos X observándose capas de moléculas dadoras con fuertes contactos Te...Te tanto *intra* como *interapilamientos*. Este tipo de apilamiento es muy distinto del que presentan TXF-TCNQ (X = S, Se) en los que no se observan interacciones de los chalcógenos entre los distintos apilamientos. Así, el complejo TTeF-TCNQ se considera un "metal" bidimensional.<sup>26</sup>

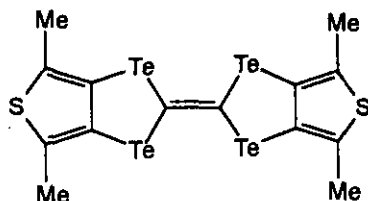
Se han descrito recientemente algunas otras moléculas dadoras que presentan átomos de telurio tanto dentro del esqueleto de fulvaleno como en posiciones periféricas.



Ref. 27a



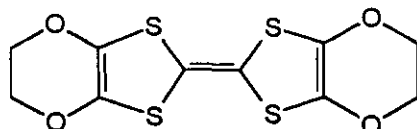
Ref. 27b



Ref. 27c

### 2.2.3 Sistemas que presentan átomos de oxígeno

Aún no se ha descrito la síntesis de análogos del TTF en los que todos los átomos de azufre en el esqueleto de fulvaleno estén sustituidos por átomos de oxígeno. El primer derivado con átomos de oxígeno unidos directamente al esqueleto de TTF fué la molécula simétrica BEDO-TTF descrita por Wudl y colaboradores en 1989.<sup>28</sup>



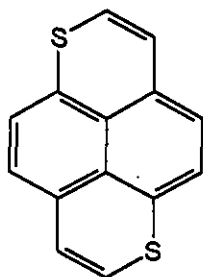
BEDO-TTF

Los estudios realizados en el primer metal orgánico formado por esta molécula dadora  $(\text{BEDO-TTF})_{2.4}\text{I}_3$  parecen indicar que la presencia de átomos de oxígeno puede aumentar la anchura de la banda de conductividad. El estado metálico se estabiliza a bajas temperaturas y las propiedades físicas recuerdan a las de un metal tridimensional clásico. La determinación estructural mediante estudios de difracción de rayos X muestra unos contactos S...S y S...O entre los distintos apilamientos.<sup>29</sup>

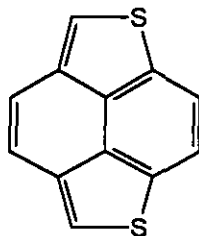
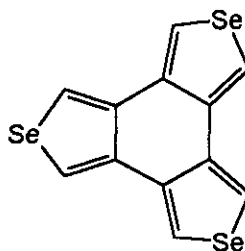
### 2.2.4 Moléculas dadoras derivadas de hidrocarburos aromáticos

Las altas conductividades eléctricas de las sales de catión radical de algunos hidrocarburos aromáticos, como por ejemplo el perileno<sup>30</sup>, ha impulsado a varios grupos de investigación a llevar a cabo la síntesis de nuevas moléculas dadoras con esqueletos

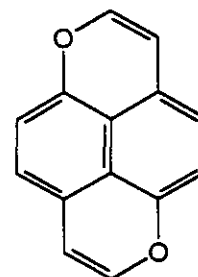
aromáticos más extensos.<sup>31</sup> Asimismo, se ha llevado a cabo recientemente la síntesis de varias moléculas dadoras que incorporan átomos de chalcógeno en grandes esqueletos aromáticos hidrocarbonados. Algunos ejemplos son el 1,6-ditiapireno (1,6-DTPy)<sup>32</sup>, el 3,4,9,10-tetratiaperileno<sup>33</sup>, el triselenafenantreno (TSeP),<sup>34</sup> el 1,6-dioxapireno (1,6-DOPy)<sup>35</sup> y el nafto[1,8-bc:4,5-b'c']ditiófeno (*sin*-NDT).<sup>36</sup>



1,6-DTPy

*Sin*-NDT

TSeP



1,6-DOPy

## 2.3 METALES Y SUPERCONDUCTORES BASADOS EN ACEPTORES $\pi$ -ORGANICOS

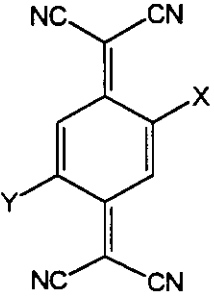
### 2.3.1 Moléculas aceptoras derivadas del TCNQ

En las últimas dos décadas, el número de trabajos publicados en los que se estudian moléculas aceptoras es relativamente escaso si se compara con los que estudian moléculas dadoras. Esto se debe, fundamentalmente, a que durante muchos años la búsqueda de nuevas moléculas aceptoras se centró en la síntesis de derivados del TCNQ con la dificultad que esto supone.

#### 2.3.1.1 Derivados que presentan sustituyentes en el esqueleto de TCNQ

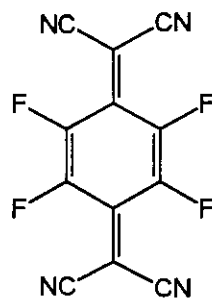
En el estudio de este tipo de moléculas hay que atribuir un importante papel a Wheland y Martin que han caracterizado más de una veintena de derivados.<sup>37</sup> Algunos de ellos se encuentran recogidos en la siguiente tabla 2.1.

Tabla 2.1

X	Y		X	Y
OMe	H		Cl	Me
OMe	OMe		Br	Me
OMe	OEt		I	Me
OMe	O <sup>i</sup> Pr		Cl	Cl
OMe	O <sup>i</sup> Bu		Br	Br
OMe	O <sup>i</sup> C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>		I	I
OEt	SMe		Me	Me
Cl	H		Et	Et
Br	H		<sup>i</sup> Pr	<sup>i</sup> Pr

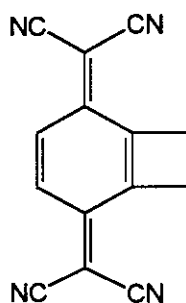
Asimismo, se han obtenido los correspondientes complejos tanto con TTF como con otras moléculas dadoras.<sup>38,39</sup> Estos derivados del TCNQ presentan un amplio espectro de afinidades electrónicas y, consiguientemente, sus correspondientes complejos suponen una evidencia experimental del efecto del llenado de bandas en las propiedades conductoras.

En general, la sustitución en el esqueleto de TCNQ conduce a complejos con peores conductividades que el propio TCNQ. Así, si se comparan las conductividades de las sales de TCNQ y tetrafluoro-TCNQ, se observa que, aunque las sales HMTSF-TCNQ y HMTSF-TCNQF<sub>4</sub> son isomorfas, la primera de ellas es una de las sales orgánicas que presenta una mayor conductividad ( $\sigma_{300} = 1500 \text{ S.cm}^{-1}$ )<sup>40</sup> mientras que la segunda presenta una conductividad, a temperatura ambiente, que es al menos nueve órdenes de magnitud menor ( $\sigma_{300} = 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ ).<sup>41</sup>

TCNQF<sub>4</sub>

La justificación se encuentra en el grado de transferencia de carga. Mientras que para el complejo HMTSF-TCNQ la transferencia de carga es parcial (0.79 electrones por molécula), en el complejo HMTSF-TCNQF<sub>4</sub> la transferencia de carga es completa, resultando una especie totalmente iónica o aislante de Mott-Hubbard.<sup>42</sup> De manera análoga se comportan los complejos de HMTTF con TCNQ y TCNQF<sub>4</sub>.<sup>43</sup>

También se han sintetizado derivados del TCNQ con anillos de ciclobuteno fusionados<sup>44</sup> con el fin de influir en los espacios interplanares e interapilamientos de los apilamientos segregados de los complejos.

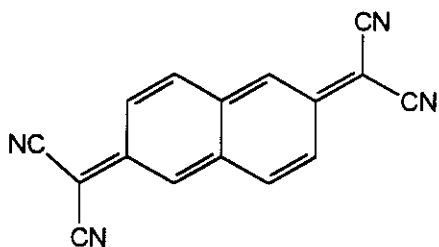


Ref. 44

Se han obtenido complejos con estequiometría 1:1 con el TTF<sup>44</sup> que presentan comportamiento metálico aunque aún no se conocen los datos estructurales.

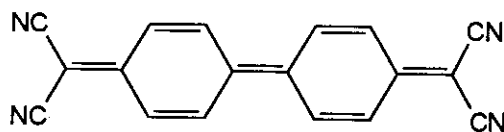
### 2.3.1.2 Derivados del TCNQ con la conjugación $\pi$ -extendida

Aunque menos estudiados, los análogos del TCNQ con el sistema  $\pi$ -extendido presentan un interés especial. Es sabido que en las formas aniónicas del TCNQ, las cargas electrónicas se encuentran localizadas fundamentalmente en los grupos dicianometileno terminales,<sup>45</sup> de manera que este grupo se mantuvo en las nuevas moléculasceptoras con sistemas  $\pi$ -extendidos. De estudios teóricos pudo concluirse que la extensión del sistema  $\pi$  de estos compuestos conduce a una disminución de la repulsión intramolecular de tipo Coulomb lo que habría de favorecer la formación de complejos de transferencia de carga. Así, se sintetizó el 11,11,12,12-tetracianonafto-2,6-quinodimetano (TNAP)<sup>46</sup> que condujo a la formación de complejos vinílicos con TTF<sup>47</sup> y HMTSF.<sup>48</sup>

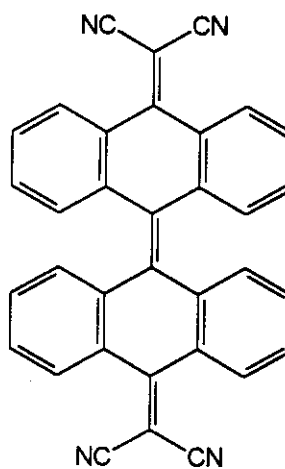


TNAP

De manera análoga se sintetizó el 13,13,14,14-tetracianodifenoquinodimetano (TCNDQ) y el 29,29,30,30-tetracianobiantraquinodimetano (TBAQ)<sup>49</sup> de gran interés ya que debido a su mayor tamaño comparado con el TCNQ debería reducir las repulsiones de tipo Coulomb en su forma dianiónica. Esta molécula forma complejo de transferencia de carga con el TTF.<sup>50</sup>

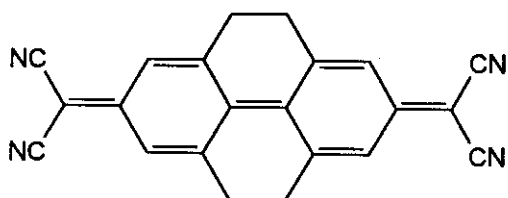


TCNDQ

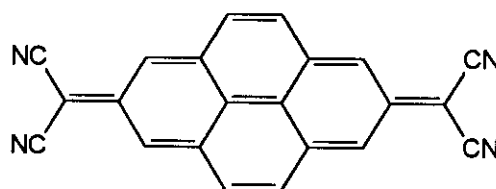


TBAQ

El siguiente paso lógico fué la preparación de derivados del pireno como el 13,13,14,14-tetraciano-4,5,9,10-tetrahidropirenoquinodimetano (TCNTHPQ) y el 13,13,14,14-tetracianopireno-2,7-quinodimetano (TCNPQ).<sup>51</sup>



TCNTHPQ



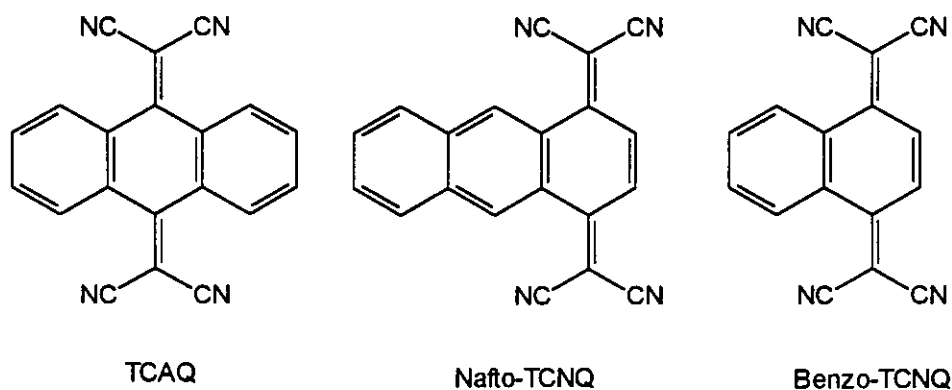
TCNPQ

El TCNTHPQ, al igual que el TCNPQ presenta dos potenciales de reducción reversibles al correspondiente anión radical y dianión como demuestra su estudio de

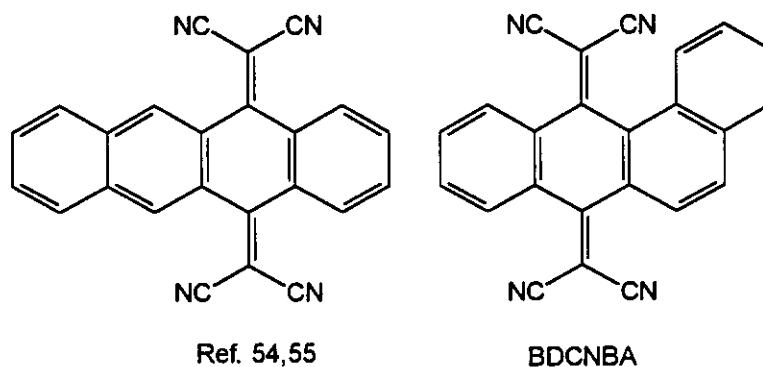
voltamperometría cíclica.<sup>51</sup> El complejo TMTTF-TCNTHPQ presenta una conductividad de  $0.2 \text{ S.cm}^{-1}$  a temperatura ambiente.<sup>51</sup> Por otro lado, aunque el TCNPQ es mejor molécula aceptora que el TCNQ y su afinidad electrónica está dentro del rango que permitiría una transferencia de carga dador-aceptor parcial, no se ha sintetizado aún ningún complejo. Esto se debe, probablemente, a que estas moléculasceptoras son demasiado grandes para formar complejos cristalinos estables.

Una segunda aproximación que permite obtener derivados del TCNQ con la conjugación  $\pi$ -extendida supone la introducción de anillos aromáticos fusionados al esqueleto de TCNQ.

Así, en 1983 Sakata y colaboradores sintetizaron el 11,11,12,12-tetracianoantraquinodimetano (TCAQ)<sup>52,53</sup> y Yamaguchi y colaboradores el benzo y el nafto-TCNQ.<sup>52</sup>



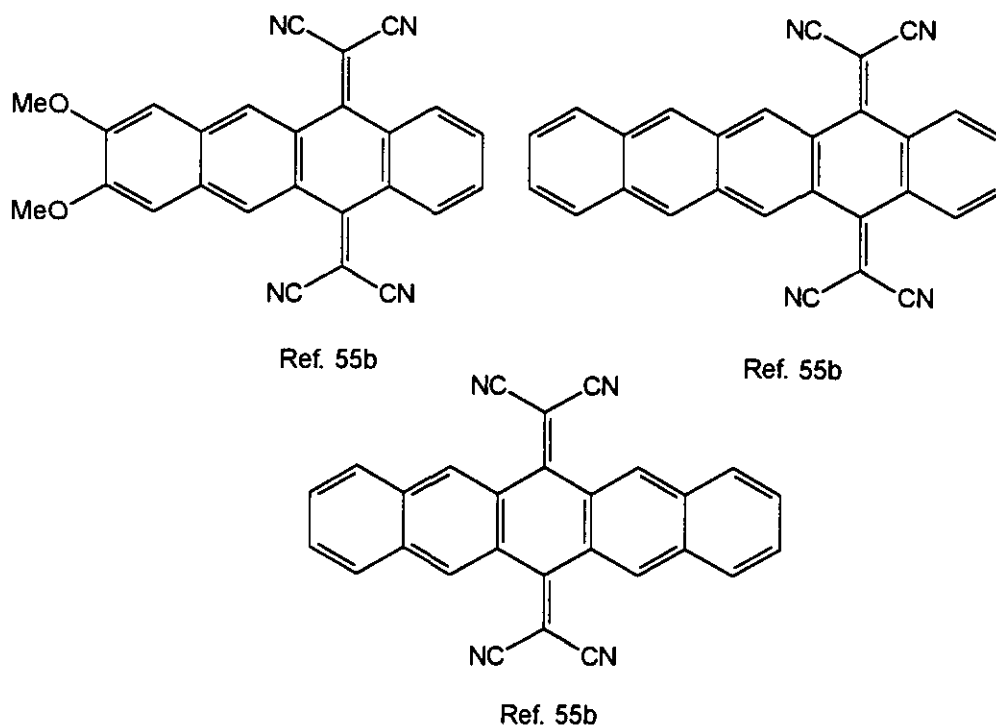
Posteriormente se sintetizaron moléculas análogas con mayor número de anillos fusionados como el 5,12-*bis*(dicianometileno)-5,12-dihidronaftaceno<sup>54,55</sup> y el 7,12-*bis*(dicianometileno)-7,12-dihidrobenczo[*a*]-antraceno (BDCNBA).<sup>54</sup>



**Tabla 2.2. Potenciales de reducción de TCNQ y derivados con anillos aromáticos fusionados (en acetonitrilo y en V frente a SCE)**

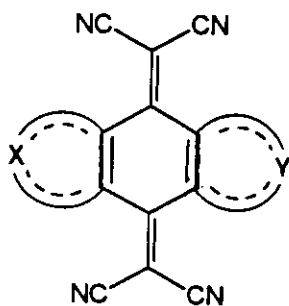
Compuesto	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$\Delta E$	$E_{1/2}^3$	Ref.
	0.08	-0.48	0.56		52b
	-0.04	-0.41	0.37		52a
	-0.18	-0.48	0.30		52a
	-0.285			-2.06	52b
	-0.44	-0.93	0.49	-1.85	55b
	-0.44	-0.89	0.45	-1.59	55b
	-0.50	-0.92	0.42	-1.54	55b
	-0.57	-0.91	0.34	-1.61	55b

Asimismo, en nuestro grupo de trabajo se han sintetizado también varios derivados del TCNQ con la conjugación  $\pi$ -extendida.<sup>55</sup> Algunas de estas moléculas quedan recogidas en el siguiente esquema.



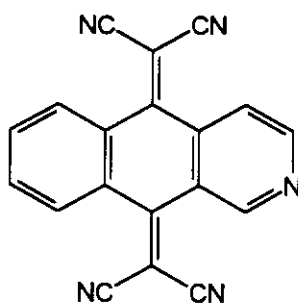
Los datos espectroscópicos y, en algún caso, el difractograma de rayos-X, indican que estas moléculas no son totalmente planas y se encuentran bastante deformadas. Esta distorsión molecular ejerce probablemente una mayor influencia que los efectos electrónicos de extensión del sistema  $\pi$ . En consecuencia, la presencia de anillos aromáticos fusionados con el anillo de TCNQ conduce a valores del primer potencial de reducción menores (tabla 2.2) y, con ello, a una menor capacidad para la formación de CTC conductores. En la anterior tabla se encuentran recogidos los potenciales de reducción de algunas de estas moléculas.

Una alternativa para lograr una menor repulsión coulombica, y al propio tiempo modular el potencial redox, consiste en la síntesis de moléculas aceptoras con sistemas  $\pi$ -extendidos que contengan anillos heterocíclicos.<sup>56</sup>



X, Y: CH, O, S, N

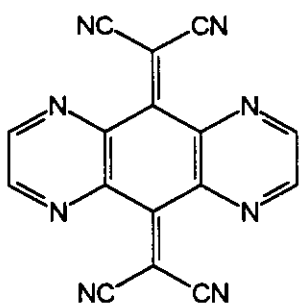
Así, la molécula de tetraciano-2-azaantraquinodimetano (TCAAQ), sintetizada recientemente en nuestro laboratorio<sup>57</sup> presenta un anillo de piridina fusionado con el esqueleto de TCNQ, con el fin de estudiar el efecto de la presencia del anillo  $\pi$ -deficiente en la molécula aceptora.



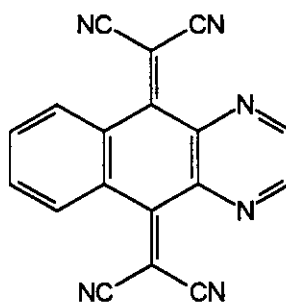
TCAAQ

Con la introducción del anillo  $\pi$ -deficiente de piridina se esperaba un aumento del potencial de reducción con respecto al tetracianoderivado de la antraquinona (TCAQ). Efectivamente, las medidas de voltamperometría cíclica confirman un carácter ligeramente más aceptor.

Otras moléculas aceptoras derivadas del TCNQ con anillos  $\pi$ -deficientes fusionados se encuentran recogidas en el siguiente esquema.<sup>56a</sup>

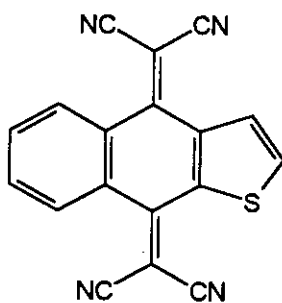


Ref. 56a

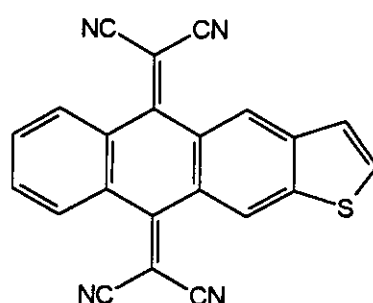


Ref. 56a

También se ha estudiado el efecto de la presencia de anillos  $\pi$ -excedentes fusionados con el esqueleto de TCNQ. Así, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado varios derivados del TCNQ con anillos de tiofeno fusionados.<sup>58</sup>



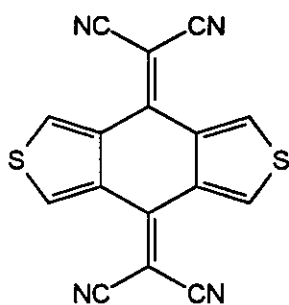
Ref. 58



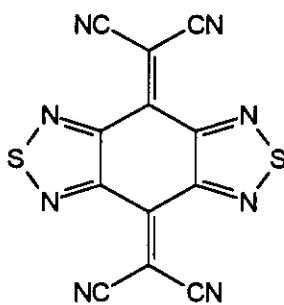
Ref. 58

El hecho de que el tiofeno es un anillo  $\pi$ -excedente podría hacer pensar que su presencia conduciría a moléculas con menor capacidad aceptora. Sin embargo, debe tenerse en cuenta, además de la menor interacción estérica que supone la presencia de un anillo pentagonal fusionado, algunas de las *características del átomo de azufre* que hacen que su presencia en las moléculasceptoras favorezca la formación de CTC conductores.<sup>56b</sup> En primer lugar, los átomos de azufre, debido a su gran tamaño, pueden dar solapamientos dentro del apilamiento, aumentando la anchura de banda y, por lo tanto, la conductividad. En segundo lugar, los átomos de azufre aumentan las interacciones interapilamientos, lo que hace más estable el estado metálico. Además, dichos átomos son muy polarizables, de modo que contribuyen a la deslocalización de los electrones *intra* e *interapilamientos*.

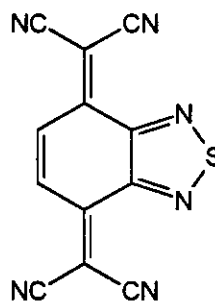
A continuación se muestran algunas de las moléculas con anillos heterocíclicos fusionados sintetizadas recientemente.<sup>59,60,61</sup>



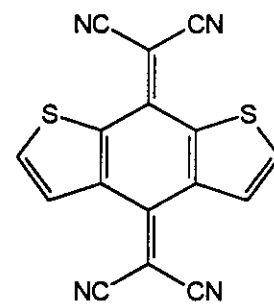
Ref. 59



Ref. 60



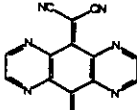
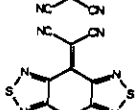
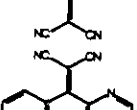
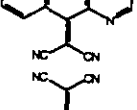
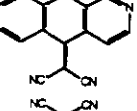
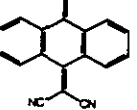
Ref. 60



Ref. 61

En la siguiente tabla se encuentran recogidos los potenciales de reducción de algunas de estas moléculas junto con el del TCAQ con propósito de comparación:

**Tabla 2.3. Potenciales de reducción de derivados de TCNQ con anillos heterocíclicos fusionados (en acetonitrilo y en V frente a SCE)**

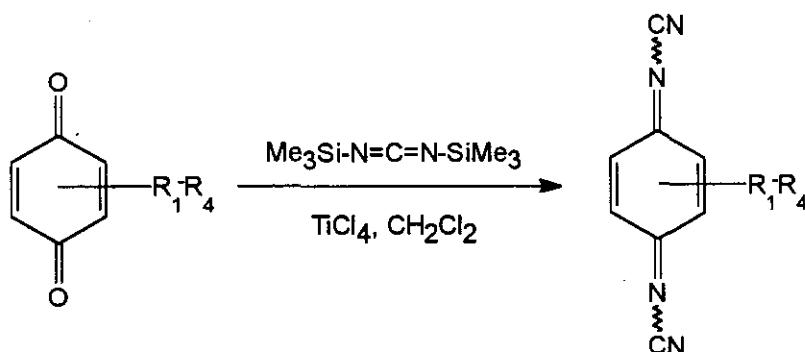
Comp.	$E_{1/2}^1$	$E_{1/2}^2$	$\Delta E$	Ref.
	-0.10	-0.54	0.44	56a
	-0.22	-0.49	0.27	56a
	-0.23	-0.32	0.09	56a
	-0.24			57
 (TCAQ)	-0.28			52b
	-0.59	-0.77	0.18	56b

Podemos decir, pues, que, en conjunto, los resultados de la extensión del sistema  $\pi$  en derivados del TCNQ no han conducido a mejoras significativas en las conductividades de sus complejos con moléculas dadoras.

### 2.3.2 Moléculas aceptoras derivadas del DCNQI

Teniendo presente la analogía existente entre los grupos  $=C(CN)_2$  y  $=N-CN$ ,<sup>62,63,64</sup> Hünig y colaboradores llevaron a cabo el estudio de un nuevo tipo de moléculas aceptoras, las *N,N'*-dicianoquinonadiiminas (DCNQIs). Dichas moléculas presentan tres importantes características que las hacen ser especialmente interesantes:

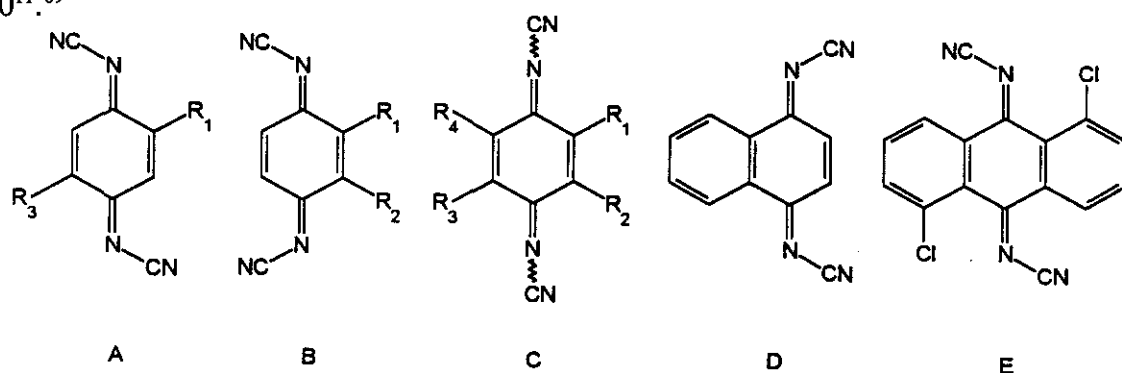
1.- La posibilidad de sintetizar derivados de DCNQI a partir de 1,4-benzoquinonas, naftoquinonas o 9,10-antraquinonas y *bis*(trimetil-silil)carbodiimida (BTC) en presencia de tetracloruro de titanio, en un solo paso.<sup>65,66,67</sup> De esta forma se han obtenido un gran número de derivados de DCNQI. (Esquema 2.1)



Esquema 2.1

2.- Dado que el grupo =N-CN es flexible y estéricamente menos exigente que el grupo dicianometileno, se mantiene la planaridad de los derivados del DCNQI incluso cuando presentan tetrasustitución (C,E)(Figura 2.2).<sup>68</sup> En los casos en que presentan disustitución, como en A, B y D, se obtienen configuraciones definidas *sin* y *anti*, respectivamente, de los grupos CN, mientras que cuando presentan tetrasustitución (C) existe una pequeña barrera energética, a temperatura ambiente, entre las dos configuraciones (aprox. 13 Kcal./mol)<sup>66</sup> cuando se encuentran en disolución.

3.- La capacidad aceptora del DCNQI es análoga a la del TCNQ y, modificando la sustitución, puede modularse adecuadamente la afinidad electrónica desde -0.1 V hasta +0.8 V (Ag/AgCl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)<sup>69</sup>, encontrándose el valor de  $K_{SEM}$  entre  $10^3$  y  $10^{11}$ .<sup>69</sup>



R = Me, Et, nPr, iPr, tBu, Ph, Cl, Br, I, OMe, SMe

Figura 2.2 (tomado de ref. 68b)

Es interesante destacar que los potenciales redox de los derivados de DCNQI se corresponden con sus análogos del TCNQ. En cualquier caso, el estudio de cálculos teóricos AM1 predice que la energía del LUMO del TCNQ es aproximadamente 0.4 eV más baja que la del DCNQI sin sustituir.<sup>70</sup>

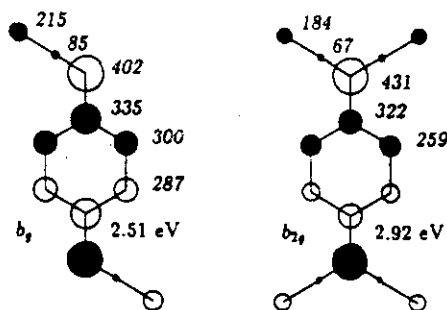


Figura 2.3 (tomado de ref. 68c)

Las simetrías y los coeficientes atómicos de los orbitales  $\pi^*$  LUMO del DCNQI y TCNQ son casi idénticos. Sin embargo, la densidad electrónica en el átomo de nitrógeno del grupo ciano es mayor en el DCNQI. Esto podría originar un aumento de la energía de solvatación del DCNQI reducido, el cual es responsable de la equivalencia de los potenciales de reducción del TCNQ y DCNQI.

Estas propiedades de los derivados de DCNQI permiten, pues, justificar las altas conductividades eléctricas de sus complejos de transferencia de carga y sus sales anión radical, siendo esta última clase de compuestos la más interesante y, especialmente, aquellas en las que el derivado de DCNQI está disustituido en las posiciones 2 y 5.

### 2.3.2.1 Complejos de Transferencia de Carga con DCNQI como aceptor.

Se han obtenido recientemente complejos mediante la interacción de DCNQIs sustituidos con tetratrafalvaleno (TTF) y tetrametiltetraselenafalvaleno (TMTSF). Algunos de ellos presentan conductividades en forma de polvo de *ca.* 0.1 S.cm<sup>-1</sup> indicando la presencia de apilamientos de dadores y aceptores.<sup>67</sup>

Los modos de apilamiento del TTF/DCNQI.2H<sub>2</sub>O<sup>71</sup> y TTF/DCNNI (*N,N'*-dicianonaftoquinodiimina)<sup>72</sup> se muestran en la siguiente figura tal y como se ha determinado mediante el análisis de rayos X.

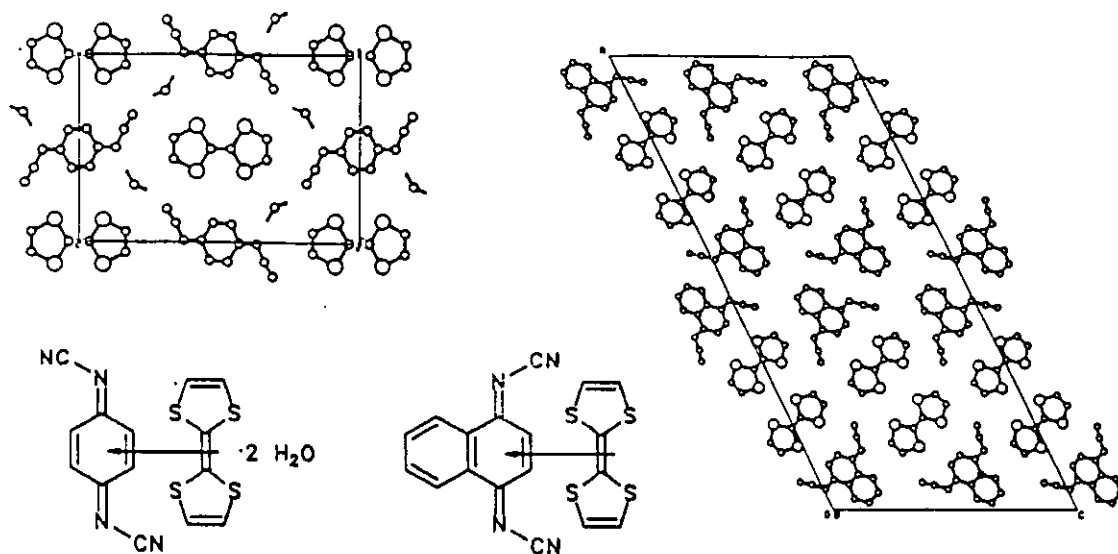


Figura 2.4 (tomado de ref. 68c)

En el TTF/DCNQI·2H<sub>2</sub>O los apilamientos segregados tienen una disposición en forma de tablero de ajedrez a diferencia del TTF/TCNQ que forma apilamientos alternados de dadores y aceptores.<sup>73</sup> Esta disposición también se ha encontrado en los apilamientos alternados de TTF/DCNNI. Es interesante observar que, en este último caso, los apilamientos de dadores y aceptores se dan en forma de pares, quedando las partes no sustituidas del anillo de naftaleno orientadas entre sí.

Ambos complejos presentan un comportamiento de tipo semiconductor.<sup>74</sup>

### 2.3.2.2 Sales anión radical de DCNQI.

Las propiedades más interesantes de las sales anión radical de DCNQI se han encontrado en los DCNQIs 2,5-disustituidos. Dentro de este grupo, se pueden dividir a su vez en sales cuyo catión es una molécula orgánica o bien un catión metálico.

#### *2.3.2.2.1 Sales anión radical de DCNQI con cationes orgánicos.*

Los siguientes ejemplos demuestran que se pueden obtener sales de anión radical moderadamente conductoras con el ión esférico tetrametilamonio o con el ión plano *N*-metilquinolinio (NMeQ).<sup>75</sup> En la sal de tetrametilamonio los aniones equidistantes están

dispuestos en apilamientos en zig-zag, formando canales en los que se insertan los cationes.

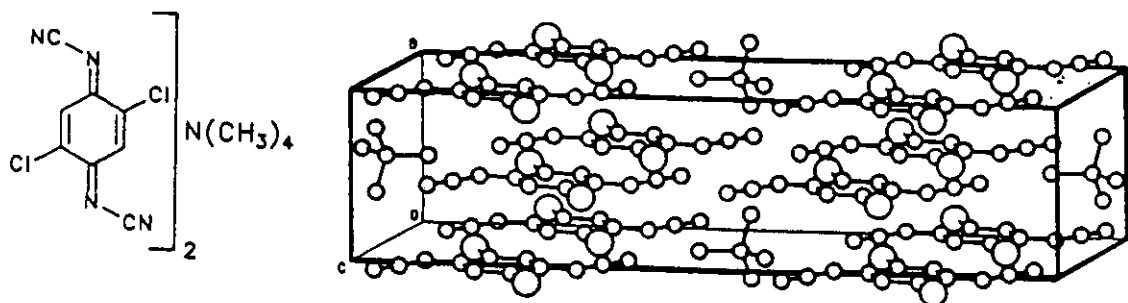


Figura 2.5 (tomado ref. 78)

Las unidades aceptoras de la sal de NMeQ también forman apilamientos en zig-zag que, sin embargo, están compuestas por trímeros mientras que los apilamientos del catión están formados por unidades equidistantes.

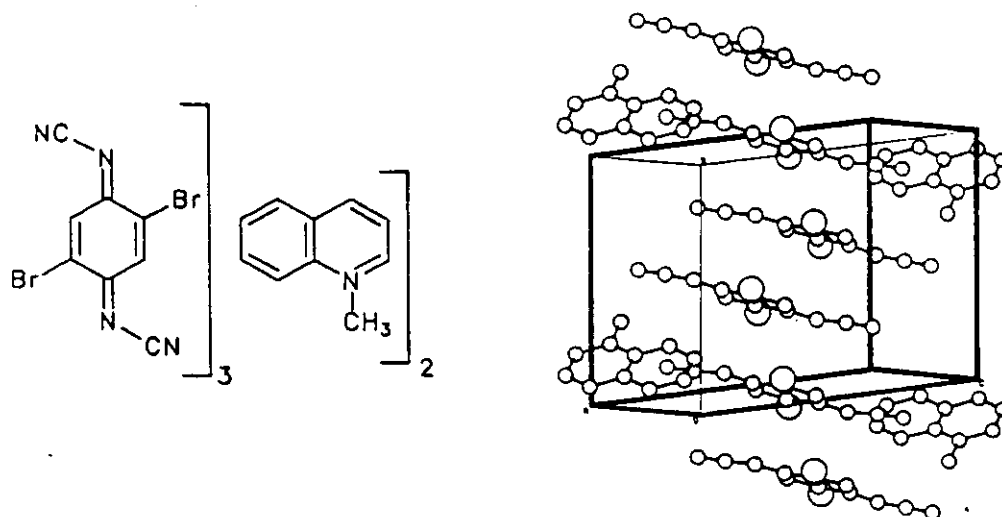


Figura 2.6 (tomado ref. 68b)

Debe observarse que en estos ejemplos no se han apreciado interacciones específicas entre aniones y cationes. Ambos complejos son semiconductores a temperatura

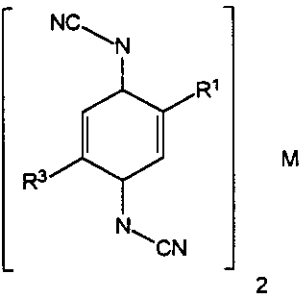
ambiente con  $\sigma = 10^{-2}$  y  $10^{-1}$  S.cm<sup>-1</sup> respectivamente. estos valores pueden compararse con los de sus análogos con TCNQ, [TCNQ]<sub>2</sub>NMe<sub>4</sub> y [TCNQ]<sub>2</sub>NMeQ que son de  $10^{-6}$  y 0.2 S.cm<sup>-1</sup> respectivamente.<sup>76,77</sup>

### 2.3.2.2.2 Sales anión radical del DCNQI con cationes metálicos

#### a) Propiedades estructurales:

En los últimos años se han sintetizado un gran número de sales del DCNQI con cationes metálicos. Algunas de ellas quedan recogidas en la siguiente tabla.

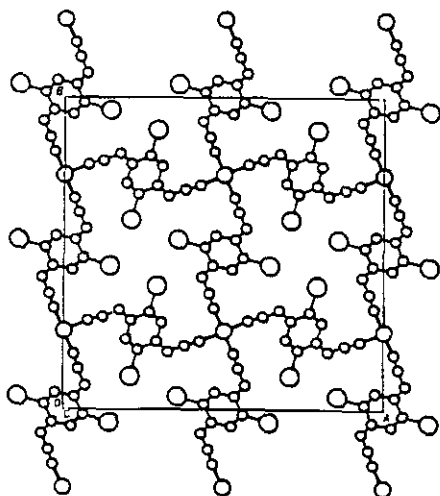
**Tabla 2.4 Sales metálicas de derivados de DCNQI 2,5-disustituídos.**

R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>		R <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>
MeO	MeO			Me
MeO	Cl		Me	Cl
MeO	Br		Me	Br
MeO	I		Me	I
Cl	Cl		Me	Et
Br	Br		Me	MeO
I	I		Cl	Br
Br	I		Cl	I

M: Li, Ag, Cu    I 4<sub>1</sub>/a  
Na                    C 2/c  
K, Rb, Tl            P 4/n

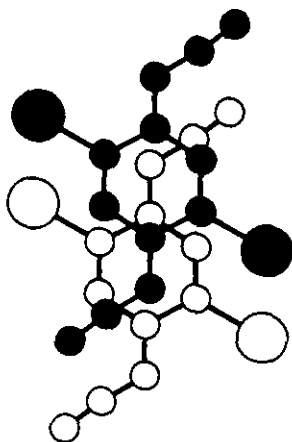
Acabamos de ver que la estructura cristalina de las sales anión radical del DCNQI con cationes orgánicos varía con la naturaleza de este último. Por el contrario, todas las sales metálicas [2-X,5-Y-DCNQI]<sub>2</sub>M recogidas en la anterior figura cristalizan en el mismo grupo espacial I 4<sub>1</sub>/a<sup>78,79</sup> o al menos en los subgrupos C 2/c ([2,5-Me<sub>2</sub>-DCNQI]<sub>2</sub>Na)<sup>80</sup> o P 4/n ([2,5-Me<sub>2</sub>-DCNQI]<sub>2</sub>K; [2-Cl-5-Me-DCNQI]<sub>2</sub>NH<sub>4</sub>;<sup>80</sup> [2,5-Me<sub>2</sub>-DCNQI]<sub>2</sub>Tl<sup>81</sup>). Este nuevo tipo de disposición para materiales cristalinos ha suscitado un enorme interés en varios grupos de investigación.

Como se ve en la estructura cristalina del [2,5-Me<sub>2</sub>-DCNQI]<sub>2</sub>Cu,<sup>82</sup> los iones metálicos están apilados formando una hilera, estando cada ión metálico rodeado por 4 ligandos de DCNQI en una disposición casi tetraédrica (Fig. 2.7).



*Figura 2.7 (tomado ref. 82)*

La distancia entre los iones metálicos viene dada por el volumen e inclinación de las unidades de DCNQI. Es, por tanto, esencialmente independiente del diámetro de los iones metálicos. Así, el transporte electrónico se produce a lo largo de los apilamientos de moléculas aceptoras. Cada enlace C=N interacciona con el anillo de su vecino más próximo, produciendo la orientación correcta que proporciona una elevada conductividad en función de la disposición de las unidades de DCNQI. Este tipo de disposición en el apilamiento es lo que se denomina "anillo sobre enlace" (Fig. 2.8) y es característico de los apilamientos en que hay aceptores de tipo quinónico.



*Figura 2.8 (tomado ref. 7d)*

El carácter único de estas estructuras cristalinas se debe a la bifuncionalidad del ligando DCNQI que se coordina con dos iones metálicos. Esto da lugar a una red regular de apilamientos alternantes de iones metálicos y aceptores como la que se observa en la figura 2.9.

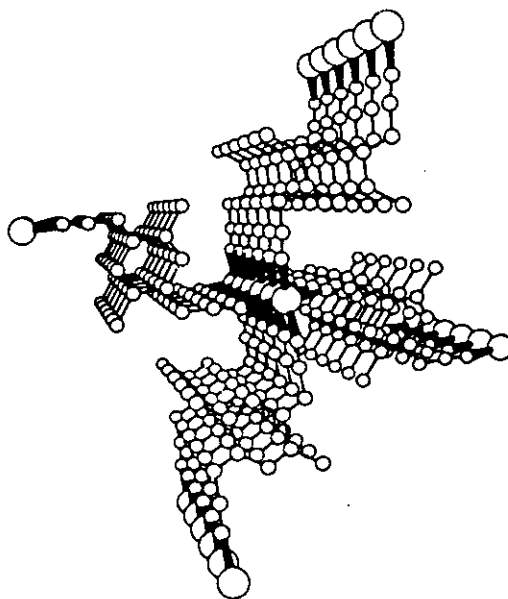


Figura 2.9 (tomado de ref. 82)

#### b) Propiedades electrónicas:

Todas las sales del tipo  $[2-R^1-5-R^3-DCNQI]_2M$  ( $R = Me, MeO, Cl, Br, I$ ;  $M = Li, Na, K, Rb, Tl, Ag$ ) muestran un típico comportamiento unidimensional.<sup>83,84</sup> Sus conductividades a temperatura ambiente oscilan entre los 100 y los 300  $S \cdot cm^{-1}$  y, dado que la dependencia de la conductividad con la temperatura puede expresarse con la siguiente ecuación, puede decirse que se comportan como semiconductores con energías de activación de entre 30 y 70 meV.<sup>85</sup> (Figura 2.10)

$$\sigma(\alpha, T) = AT^{-\alpha} \exp^{-E_g/KbT}$$

Como consecuencia de la baja dimensionalidad de las sales no cúpricas de DCNQI el sistema puede presentar CDW (ondas de densidad de carga), hecho que ha sido observado en las sales de plata mediante difracción por rayos-X.<sup>86</sup> Asimismo, presenta una transición de Peierls a 83 K lo cual se confirma por una caída en la susceptibilidad de la resonancia de espín electrónico.

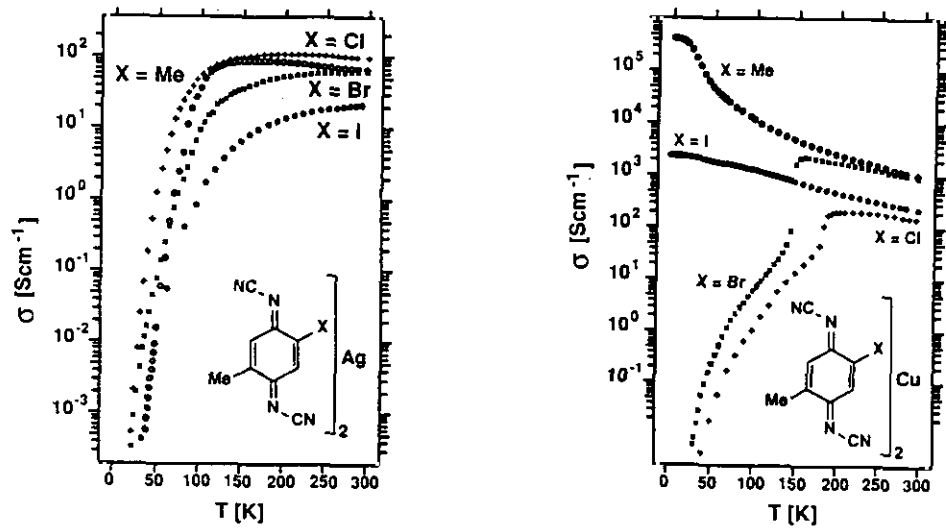


Figura 2.10 (tomado ref. 7d)

Por otro lado, desde el descubrimiento del carácter metálico del  $[2,5\text{-Me}_2\text{-DCNQI}]_2\text{Cu}$ , cuya conductividad es aproximadamente de  $1000 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente y de  $5 \cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  por debajo de  $30 \text{ K}$ ,<sup>82</sup> se ha dirigido un enorme esfuerzo hacia el estudio de las propiedades particulares de las sales de cobre del DCNQI. Todas las sales investigadas hasta ahora muestran propiedades metálicas aunque algunas de ellas como  $2\text{-Cl-5-Me}$  y  $2\text{-Br-5-Me}$  experimentan transiciones de fase a  $150 \text{ K}$  y  $210 \text{ K}$  respectivamente<sup>78,79</sup> y sus diagramas de fase presión-temperatura muestran una clara dependencia del estado metálico con la presión (Fig. 2.11).

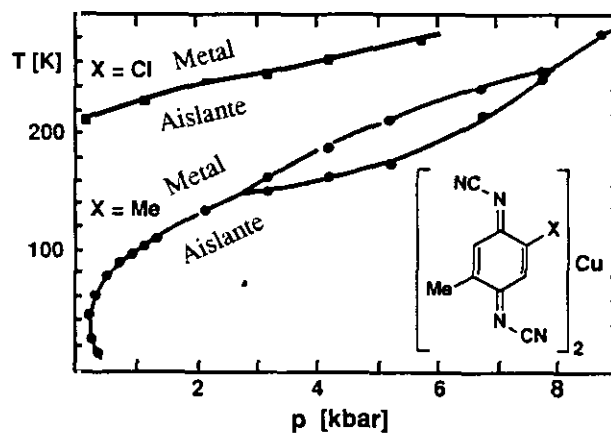


Figura 2.11 (tomado ref. 7d)

Por debajo de estas temperaturas el comportamiento es semejante al de las sales de plata.

Las propiedades únicas de las sales de cobre de los derivados de DCNQi pueden atribuirse a la participación de los estados 3d del cobre en la banda de conducción de los orbitales  $\pi^*$  de los aceptores orgánicos. Aunque muchos de los cálculos sobre la estructura de la banda basados en la aproximación de Hückel no predicen una admisión de los estados del cobre en el nivel de Fermi<sup>87</sup>, ésto es lo que parece indicar los hechos experimentales.

En cualquier caso, la causa determinante de que las sales de cobre de los derivados de DCNQi presenten, o no, un estado metálico estable está aún por determinar. Parece estar relacionado con el volumen de los sustituyentes y sus requerimientos estéricos así como con las propiedades electrónicas del derivado de DCNQi para formar enlaces dadores y aceptores con el núcleo metálico.

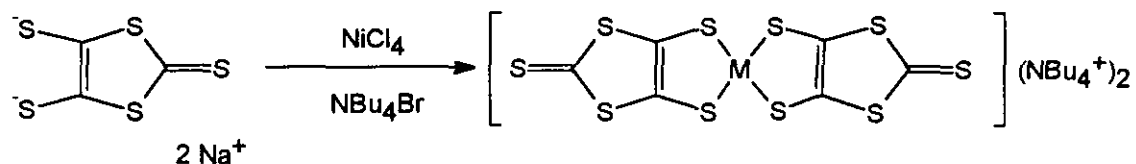
Es, pues, necesario continuar estudiando las propiedades de las sales anión radical de los DCNQIs para conseguir un conocimiento más profundo de las mismas y así poder diseñar mejores conductores moleculares. Así, en los últimos dos años se han venido estudiando las propiedades en estado sólido de las sales de cobre de derivados de DCNQi en los que se han sustituido varios átomos de hidrógeno por átomos de deuterio.<sup>88</sup>

### 2.3.3 Moléculasceptoras derivadas de Metal(dmit),

Este tipo de aceptores<sup>89</sup> son complejos metálicos del ligando 1,2-ditioleno<sup>90</sup> y presenta tres rasgos característicos:

- a) Los sistemas de tipo  $M(dmit)_2$  son prácticamente planos;
- b) Dichos sistemas poseen diez átomos de azufre en posiciones periféricas que pueden conducir a interacciones *intra* e *inter*apilamientos;
- c) Las propiedades redox pueden modularse con la utilización de diversos átomos metálicos (Ni, Pd, Pt, etc,...).

La síntesis de estos complejos metálicos se lleva a cabo a partir del ligando ditioleno tal y como se muestra en el esquema 2.2.<sup>89</sup>



Esquema 2.2

Los aniones de tipo  $M(\text{dmit})_2$  se han estudiado en combinación con cationes metálicos alcalinos, cationes orgánicos (TTF,<sup>90</sup> sales de tetraalquilamonio<sup>91</sup>). En algunos de los dos últimos tipos de materiales se han encontrado propiedades superconductoras.

En 1984 Cassoux y colaboradores dieron a conocer que el complejo  $\text{TTF}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$  mantenía el complejo metálico a muy bajas temperaturas. Dicho material presenta una estructura cristalina básicamente tridimensional compuesta de apilamientos segregados de dadores y aceptores con contactos S...S entre los distintos apilamientos.<sup>92</sup>

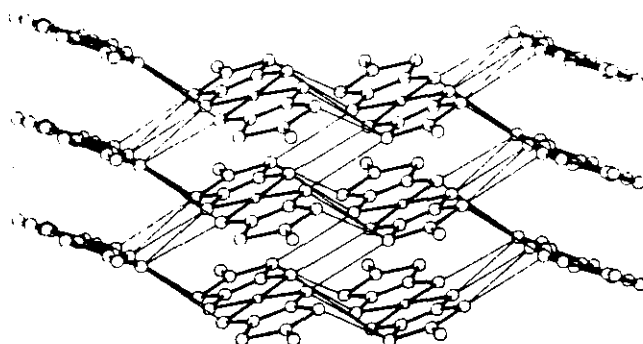


Figura 2.12 (tomado ref. 90a)

Dicha sal presenta superconductividad bajo presión ( $T_c = 1.6$  K a 7 Kbar).<sup>93</sup>

Al reemplazar el Ni por Pd se obtiene la sal TTF[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> que, en una de sus fases (la  $\alpha'$ ) presenta el mayor valor de  $T_c$  (6.5 K a 20 Kbar) de los compuestos de la serie M(dmit)<sub>2</sub>.<sup>90</sup>

Las sales de Ni(dmit)<sub>2</sub> con cationes de capa cerrada proporcionan también materiales muy interesantes. La sal de valencia mixta NMe<sub>4</sub>[Ni(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> presenta superconductividad ( $T_c = 5$  K a 7 Kbar)<sup>94</sup> y la sal sódica Na[Ni(dmit)<sub>2</sub>] mantiene el comportamiento metálico por debajo incluso de 25 mK.<sup>6a</sup>

La estructura cristalina obtenida mediante difracción de rayos X de las sales de tetrametilamonio, muestra apilamientos de aniones Ni(dmit)<sub>2</sub> planos separados por canales que contienen los cationes inorgánicos (Fig. 2.13).<sup>94</sup>

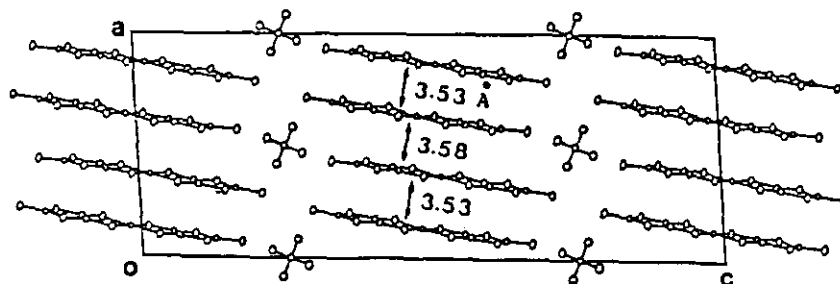
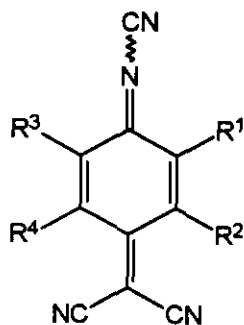


Fig. 2.13 (tomado ref. 94)

#### 2.3.4 Otras moléculas aceptoras

También han sido objeto de estudio algunos otros sistemas aceptores con estructura quinónica. Así, se han dado a conocer algunos derivados de la siguiente estructura:<sup>95</sup>

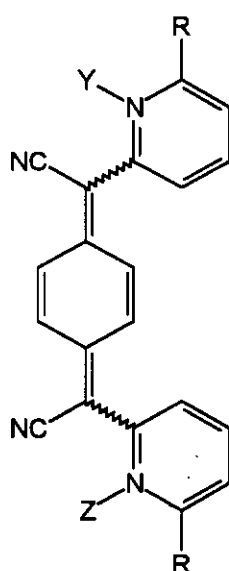


El primer estudio de difracción de rayos-X de una molécula de este tipo se llevó



La combinación de soluciones de estos compuestos con soluciones de TTF o TMTSF conduce a la formación de complejos de transferencia de carga que presentan conductividades eléctricas que oscilan entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  S.cm $^{-1}$ .<sup>97</sup>

Por otro lado, y con el fin de mejorar los solapamientos con los dadores de electrones vecinos y aumentar así la "dimensionalidad" de la conducción en los complejos sólidos dador-aceptor, se han sintetizado derivados del TCNQ  $\alpha$ -sustituidos en vez de presentar la sustitución en el anillo, extendiendo así el sistema  $\pi$ .<sup>98</sup>



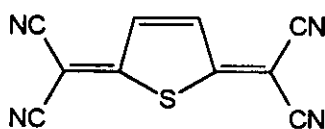
R = H, PO(OH) $_2$ , PO(OEt) $_2$

Y, Z = Me, Par electrónico

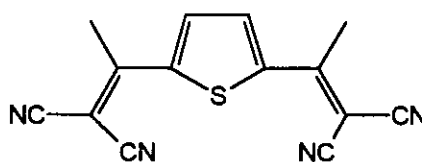
Se espera que los derivados dipolares de estos compuestos, formen apilamientos autosegregados como consecuencia de las fuerzas atractivas dipolo-dipolo, especialmente cuando se cristalicen con un dador apolar.

Por último, se está estudiando también el efecto de la introducción de átomos de azufre dentro del anillo del sistema aceptor con el fin de aumentar la dimensionalidad. Así, se han sintetizado:

-TCNQ análogos del tiofeno:<sup>99</sup>



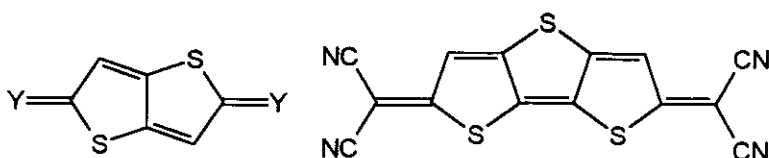
Ref. 99



Ref. 99

Sus potenciales de reducción son más bajos que los del TCNQ como consecuencia de la menor aromaticidad del anillo heterocíclico formado tras su reducción, pero son suficientemente buenos como para hacer pensar que formarán complejos de transferencia de carga con los dadores orgánicos apropiados.

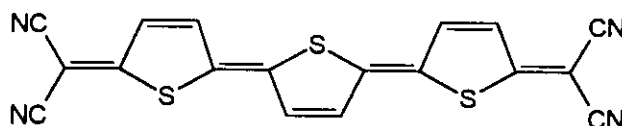
-Otros análogos del TCNQ y DCNQI con estructuras heteroquinónicas:<sup>33,100,101</sup>



Y = N-CN, C(CN)<sub>2</sub>

Ref. 100, 33

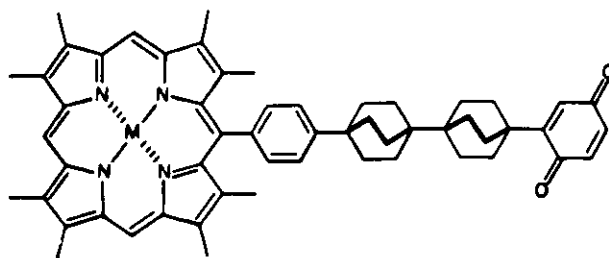
Ref. 100a, 33



Ref. 101

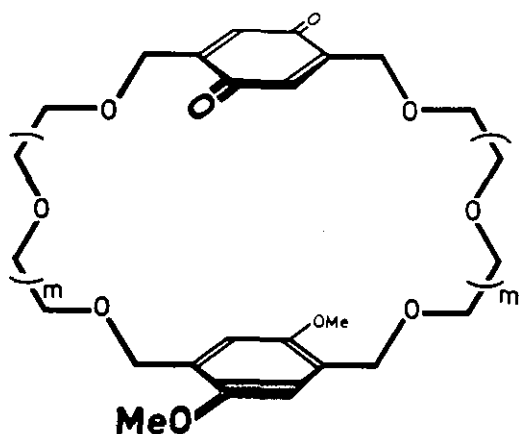
## 2.4 MOLECULAS QUE PRESENTAN TRANSFERENCIA ELECTRONICA INTRAMOLECULAR.

A mediados de la década de los setenta, Taube comenzó a estudiar la transferencia electrónica intramolecular en complejos metálicos con estructuras de tipo D- $\sigma$ -A y D- $\pi$ -A.<sup>102</sup> Posteriormente, varios grupos de investigación iniciaron el estudio de lo que se ha denominado *moléculas fotosintéticas artificiales*,<sup>103</sup> de tipo D- $\sigma$ -A, donde D es un dador de electrones como una porfirina, ftalocianina o una molécula análoga y A es una molécula aceptora, generalmente benzoquinona,<sup>104</sup> tal y como se muestra a continuación.

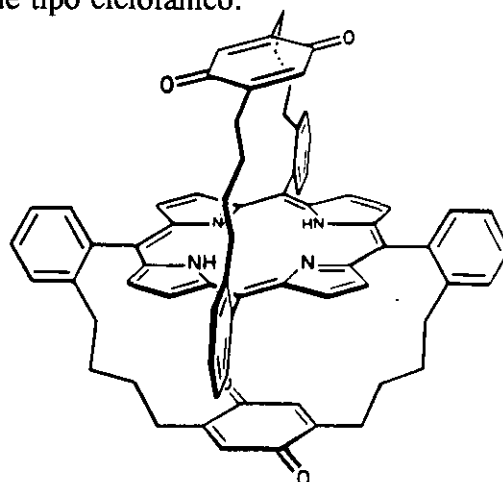


Ref. 104a

En cualquier caso, el diseño de sistemas fotosintéticos artificiales requiere un conocimiento preciso de los factores que controlan las velocidades de transferencia de carga. Es por esto que varios grupos de investigación están estudiando distintos sistemas que presentan transferencia electrónica intramolecular. Así, Staab y colaboradores estudian la dependencia de la transferencia de carga intramolecular con la distancia y orientación de distintos dadores y aceptores en sistemas de tipo ciclofánico.<sup>105</sup>

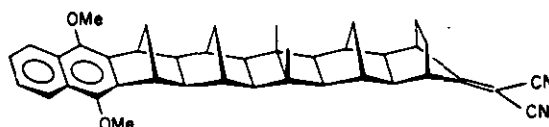


Ref. 105c



Ref. 105d

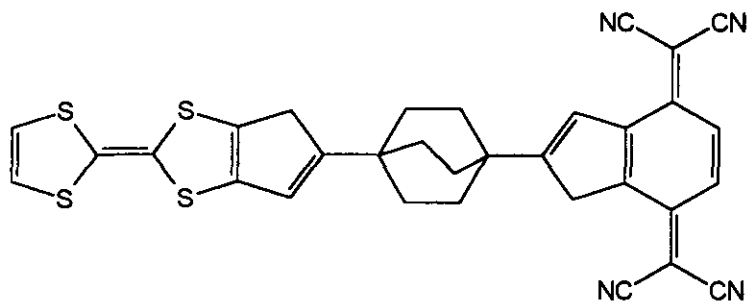
Otros grupos han estudiado los factores que afectan a la transferencia de carga intramolecular utilizando sistemas en que el fragmento dador y el fragmento aceptor se encuentran separados por puentes hidrocarbonados que proporcionan una distancia y una orientación fijas de un fragmento respecto al otro.<sup>106</sup>



Ref. 106c

Sin embargo, ha sido muy recientemente cuando este tipo de sistemas ha cobrado un gran interés con el objeto de obtener *conductores orgánicos monocomponente*.

Así, Aviram y Ratner<sup>107</sup> propusieron que películas orientadas apropiadamente de TTF- $\sigma$ -TCNQ en las que la molécula espaciadora fuera un biciclo[2,2,2]octano, debería comportarse como un auténtico rectificador ya que la barrera energética para la formación de TTF<sup>+</sup>- $\sigma$ -TCNQ<sup>-</sup> es muy baja comparada con la necesaria para formar TTF<sup>-</sup>- $\sigma$ -TCNQ<sup>+</sup>.



Ref. 107

La diferencia entre la energía de ionización de la parte dadora, TTF y la afinidad electrónica del fragmento aceptor, TCNQ es de 4.0 eV (en el caso inverso sería de 9.6 eV). Lamentablemente esta molécula no ha podido ser sintetizada, pero basándose en este tipo de estructura, Metzger ha postulado recientemente<sup>108</sup> los requisitos necesarios para obtener un rectificador orgánico. Si se sintetiza una molécula de este tipo (D- $\sigma$ -A) y se ensambla de alguna forma entre dos electrodos metálicos  $M_1$  y  $M_2$ , entonces la dirección facilitada para el flujo electrónico será de  $M_2$  a  $M_1$  ya que utiliza el estado zwitteriónico  $D^+-\sigma-A^-$  (mientras que el flujo electrónico de  $M_1$  a  $M_2$  no será eficaz, ya que la barrera para formar el zwitterión  $D^--\sigma-A^+$  es varios eV mayor).

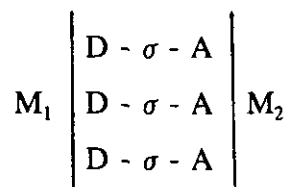


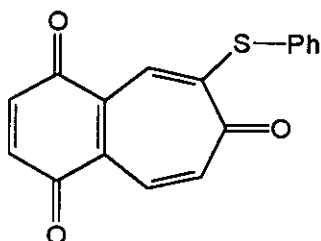
Figura 2.14

Este tipo de rectificadores sólo se comportará como tal si el flujo de electrones tiene lugar a través del esqueleto del sistema y no será válido si este flujo se produce a través del espacio.<sup>109</sup>

Por otro lado, como se mencionó en la introducción de la presente memoria, entre los requisitos necesarios para la formación de CTC conductores, está la necesidad de que moléculas planas con orbitales  $\pi$ -moleculares deslocalizados en los fragmentos dador (D) y aceptor (A) presenten una transferencia de carga parcial entre ellas. La formación de los CTC normalmente está acompañada de una caprichosa relación estequiométrica D/A. Así, la síntesis de compuestos de tipo D- $\sigma$ -A en los que el fragmento dador y el fragmento aceptor pertenecen a la misma molécula orgánica, supone una solución a estos requisitos

y permite fijar la estequiometría D/A.<sup>110</sup>

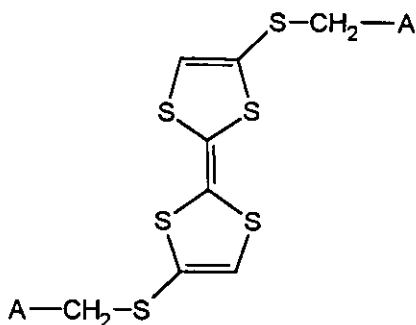
De esta forma, durante 1993 se han dado a conocer algunas moléculas de este tipo.<sup>111</sup> Hashimoto y colaboradores han llevado a cabo la síntesis de moléculas en que el fragmento dador es un una benzociclohepteno-1,4,7-triona y el fragmento aceptor es un grupo 6-feniltio.<sup>111b</sup>



Ref. 111b

El estudio de difracción de rayos-X de este sistema muestra un considerable solapamiento entre los sistemas  $\pi$ -aceptores por lo que son potenciales candidatos para la formación de conductores orgánicos.

Otras moléculas sintetizadas recientemente con una estructura de tipo A-D-A han sido descritas por Le Paillard. En este caso el fragmento dador es una molécula de TTF mientras que como fragmento aceptor se utilizan, entre otros, anillos de 3,5-dinitrobenceno y 2,6-dicianobenceno.<sup>111a</sup>



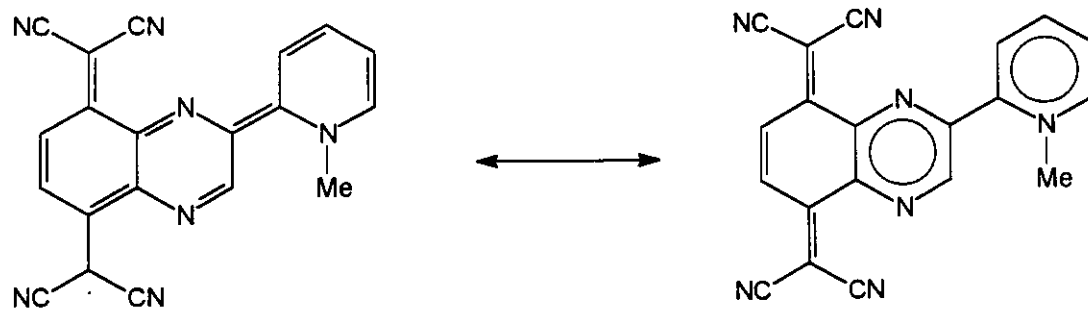
A:  $C_6H_4pNO_2$ , 3,5- $(NO_2)C_6H_3$ ,  
 $CH_2C_6H_4pNO_2$ , 2,6- $(CN)_2C_6H_3$ ,  
 $C_6H_4pCN$ ,  $C_6F_5$

Ref. 111a

Aunque no se observa una transferencia de carga significativa, la determinación estructural de uno de los derivados muestra que el apilamiento segregado de dadores y aceptores está favorecido para este tipo de derivados de TTF.

Por último, se han encontrado también buenas conductividades eléctricas en sistemas heterocíclicos birradicálicos como 1,4-*bis*(diselenadiazolil)<sup>112</sup> y radicales neutros

que contienen una estructura de tipo pirazino-TCNQ.<sup>113</sup>



Ref. 113

**Bibliografía**

- 1.- a) F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7064 (1981); b) K. Bechgaard, D. Jérôme, *Sci. Am.*, **247**, 52 (1982). c) M.R. Bryce, *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 355 (1991).
- 2.- a) P.M. Chaikin, R.L. Green, *Physics Today*, **39**, 24 (1986); b) J.M. Williams, H.H. Wang, T.J. Emge, U. Geiser, M.A. Beno, K.D. Carlson, R.J. Thorn, A.J. Schultz, M.H. Whangbo, *Prog. Inorg. Chem.*, **35**, 51 (1987).
- 3.- a) P. Wolf, H. Naarman, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **27**, 288 (1988); b) H.J. Räder, U. Scherer, P. Wolf, K. Müllen, *Synth. Met.*, **32**, 15 (1989); c) M. Adam, K. Müllen, H.J. Räder, P. Wolf, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1624 (1990); d) M. Adam, A. Bohnen, V. Enkelman, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **3**, 600 (1991); R. Wegner, N. Beye, E. Faughänel, U. Scherer, R. Wirschem, K. Müllen, *Synth. Met.*, **53**, 353 (1993).
- 4.- S.S. Parkin, E.M. Engler, R.R. Schumaker, R. Lagier, V.Y. Lee, J.C. Scott, R.L. Greene, *Phys. Rev. Lett.*, **50**, 270 (1983).
- 5.- *Organic Superconductors*, T. Ishiguro, K. Yamaji (eds.), Springer-Verlag, Berlín 1990.
- 6.- a) H. Urayama, H. Yamochi, G. Saito, S. Sato, A. Kawamoto, A. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 463 (1985); b) A.M. Kini, M.A. Beno, K.D. Carlson, J.R. Ferraro, U. Geiser, A.J. Schultz, H.H. Wang, J.M. Williams, M.H. Whangbo, *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, G. Saito, S. Kagoshima (eds.), Springer-Verlag, Berlín, 1990; c) K. Kikuchi, K. Murata, K. Saito, K. Kobayashi, I. Ikemoto en *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, G. Saito, S. Kagoshima (eds.), Springer-Verlag, Berlín, 1990.
- 7.- a) Proceedings of the ICSM'88, Santa Fe, publicado en *Synth. Met.*, **27-29** (1988, 1989); b) Proceedings of the ICSM'90, Tübingen, publicado en *Synth. Met.*, **41-43** (1991); c) Proceedings of the ICSM'92, Göteborg, publicado en *Synth. Met.*, **55-57** (1993); *Organic Superconductivity*, V.Z. Kreszin, W.A. Little (eds.), Plenum Press, New York, 1990.
- 8.- G.C. Papavassiliou, G.A. Mousdis, J.S. Zambounis, A. Terzis, A. Honutas, B. Hilti, C.W. Mayer, J. Pfeiffer, *Synth. Met.*, **27**, 379 (1988).

- 9.- Una revisión sobre este tipo de sistemas derivados del TTF en: A. Krief, *Tetrahedron*, **42**, 1209 (1986).
- 10.- Algunos ejemplos de este tipo de sistemas en: a) A.M. Kini, S.F. Tytko, J.E. Hunt, J.M. Williams, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4153 (1987); b) K. Lerstrup, I. Johannsen, H. Jorgensen, *Synth. Met.*, **27**, B9 (1988); c) M.R. Bryce, A.J. Moore, D. Lorcy, A.S. Dhindsa, A. Robert, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 470 (1990); d) M. Formingué, F.C. Krebs, J. Larsen, *Synthesis*, 509 (1993).
- 11.- a) Z. Yoshida, T. Kawase, H. Awaji, I. Sugimoto, T. Sugimoto, S. Yoneda, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3469 (1983); b) T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kawase, S. Yoneda, Z. Yoshida, *Chem. Mater.*, **1**, 535 (1989).
- 12.- a) T.K. Hansen, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava, R.M. Metzger, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **56**, 2720 (1991); b) M.R. Bryce, M.A. Coffin, W. Clegg, *J. Org. Chem.*, **57**, 1696 (1992).
- 13.- a) Y. Yamashita, Y. Kobayashi, T. Miyashi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1052 (1989); b) M.R. Bryce, A.J. Moore, *Pure Appl. Chem.*, **62**, 473 (1990); c) A.S. Benahmed-Gasmi, P. Frere, A. Belyasmine, K.M.A. Malik, M.B. Hursthouse, A.J. Moore, M.R. Bryce, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2131 (1993); d) A. Ohta, T. Kobayashi, H. kato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 431 (1993); A. Ohta, T. Kobayashi, H. Kato, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 905 (1993); e) M. Formingue, I. Johannsen, K. Boubekeur, C. Nelson, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3752 (1993).
- 14.- a) T.K. Hansen, M.V. Lakshmikantham, M.P. Cava, R.E. Nizirski-Mann, F. Jensen, J. Becher, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5035 (1992); b) Y. Yamashita, S. Tanaka, K. Imaeda, H. Inokuchi, M. Sano, *Chem. Lett.*, 419 (1992); Y. Yamashita, K. Imaeda, S. Tanaka, H. Inokuchi, M. Sano, *J. Org. Chem.*, **57**, 5517 (1992).
- 15.- M. Adam, V. Enkelman, H.J. Räder, J. Röhrich, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 309 (1992).
- 16.- A.N. Bloch, D.O. Cowan, K. Bechgaard, R.E. Pyke, R.H. Banks, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1561 (1975).
- 17.- a) D. Jerome, A. Hazand, M. Ribault, K. Bechgaard, *J. Phys. Lett.*, **41**, L95 (1980); B) K. Bechgaard, C.S. Jacobsen, K. Mortensen, H.J. Pedersen, N.

- Thorup, *Solid State Commun.*, **33**, 1119 (1980).
- 18.- Una revisión sobre derivados con selenio en: D. Cowan, A. Kini en *The Chemistry of organic Selenium and Tellurium compounds*, vol. 2, S. Patai (ed.), J. Wiley, p. 463 (1987).
- 19.- E.M. Engler, F.B. Kaufman, D.C. Green, C.E. Klots, R.N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2921 (1975).
- 20.- a) V.Y. Lee, E.M. Engler, R.R. Schumaker, S.S. Parkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 235 (1983); b) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 785 (1986).
- 21.- H.W. Wang, L.K. Montgomery, H. Geiser, L.C. Porter, K.D. Carlson, J.R. Ferraro, J.M. Williams, C.S. Cariss, R.L. Rubinstein, J.R. Whitworth, *Chem. Mater.*, **1**, 140 (1989).
- 22.- D.O. Cowan, H. Mays, M. Lee, R. McCullough, A. Bailey, K. Lerstrup, F. Wiygul, T. Kistenmacher, T. Poehler, L.Y. Chiang, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **125**, 191 (1985).
- 23.- a) K. Lerstrup, D. Talham, A. Bloch, T. Poehler, D.O. Cowan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 336 (1982); b) F. wudl, E. Aharon Shalom, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1154 (1982).
- 24.- a) R.D. McCullough, G.B. Kok, K.A. Lerstrup, D.O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4115 (1987); b) R.D. McCullough, M.D. Mays, A.R. Bailey, D.O. Cowan, *Synth. Met.*, **27**, B487 (1988).
- 25.- M.D. Mays, R.D. McCullough, D.O. Cowan, T.O. Poehler, W.A. Bryden, T.J. Kistenmacher, *Solid State Commun.*, **65**, 1089 (1988).
- 26.- D.O. Cowan, M.D. Mays, T.J. Kistenmacher, T.O. Poehler, M.A. Beno, A.M. Kini, J.M. Williams, Y.K. Kwok, K.D. Carlson, L. Xiao, J.J. Nuova, M.H. Whangbo, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181**, 43 (1990).
- 27.- a) J.Y. Becker, J. Bernstein, J.A.R.P. Sarma, L. Shahal, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6177 (1988); b) J.Y. Becker, J. Bernstein, M. Dayan, L. Shahal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1048 (1991); c) K. Kobayashi, K. Kikuchi, A. Koide, Y. Ishikawa, K. saito, I. Ikemoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1198 (1992).
- 28.- T. Susuki, H. Yamochi, G. Srdanow, K. Hinkelman, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3108 (1989).

- 29.- F. Wudl, H. Yamochi, T. Suzuki, H. Isotalo, C. Fite, H. Kasmai, K. Lion, G. Srdanow, P. Coppens, K. Maly, A. Frost-Jensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2461 (1990).
- 30.- a) H. Akamatu, H. Inokuchi, Y. Matsunaga, *Nature*, **173**, 168 (1954); b) H.J. Keller, D. Nothe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, P. Koch, D. Schweitzer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **62**, 181 (1980); c) H.J. Keller, D. Nothe, H. Pritzkow, D. Wehe, M. Werner, R. Marns, P. Koch, D. Schweitzer, *Chemica Scripta*, **17**, 101 (1981); d) L. Alcacer, D. Chasseau, J. Gaultier, *Solid State Commun.*, **35**, 945 (1980).
- 31.- K. Müllen, *Pure & Appl. Chem.*, **65**, 89 (1993).
- 32.- K. Bechgaard, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **125**, 81 (1985).
- 33.- F. Ogura, T. Otsubo, Y. Aso, *Pure & Appl. Chem.*, **65**, 683 (1993).
- 34.- Y. Kono, H. Miyamoto, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, T. Tanaka, M. Sawada, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **28**, 1222 (1989).
- 35.- D.O. Cowan, A. Kini, L.Y. Chiang, K. Lerstrup, D. Talham, T.O. Poehler, A.N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **86**, 1 (1982).
- 36.- K. Bechgaard, K. Lerstrup, M. Jörgensen, I. Johannsen, J. Christiansen, J. Larsen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **181**, 161 (1990).
- 37.- R.C. Wheland, L.E. Martin, *J. Org. Chem.*, **40**, 3101 (1975).
- 38.- R.C. Wheland, J.L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916 (1976).
- 39.- R.C. Wheland, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3926 (1976).
- 40.- A.N. Bloch, *Phys. Rev. Lett.*, **34**, 1561 (1975).
- 41.- M.E. Hawley, T.O. Poehler, T.F. Carruthers, A.N. Bloch, D.O. Cowan, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **23**, 424 (1978).
- 42.- C. Weyll, E.M. Engler, S. Etemond, K. Bechgaard, G. Jehenno, *Solid State Commun.*, **19**, 925 (1976).
- 43.- J.B. Torrance, J.J. Mayerle, K. Bechgaard, B.D. Silverman, Y. Tomkiewicz, *Phys. Rev.*, **B22**, 4960 (1980).
- 44.- S. Yamaguchi, H. Tatemitsu, Y. Sakata, T. Enoki, S. Misumi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1065 (1982).
- 45.- a) D. Salahub, R. Messner, F. Herman, *Phys. Rev.*, **B13**, 4252 (1976); b) J. Murgich, S. Pissanetzky, *Chem Phys. Lett.*, **18**, 420 (1973).

- 46.- a) J. Diekman, W.R. Hertler, R.E. Benson, *J. Org. Chem.*, **28**, 2719 (1963); b) D.J. Sandman, F. Garito, *J. Org. Chem.*, **39**, 1165 (1974).
- 47.- P.A. Berger, D.J. Dahm, R.G. Johnson, M.G. Miles, J.D. Wilson, *Phys. Rev.*, **B12**, 4085 (1975).
- 48.- K. Bechgaard, G.S. Jacobsen, N.H. Anderson, *Solid State Commun.*, **25**, 875 (1978).
- 49.- S. Yamaguchi, T. Hanafusa, T. Tanaka, M. Sawada, K. Kondo, M. Irie, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2411 (1986).
- 50.- E. Aharon-Shalom, J.Y. Becker, I. Agranat, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 643 (1979).
- 51.- M. Maxfield, S.M. Will, D.O. Cowan, A.N. Bloch, T.O. Poehler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 947 (1980).
- 52.- a) S. Yamaguchi, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.*, 1229 (1983); b) A.M. Kini, D.O. Cowan, F. Gerson, R. Mockel, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 556 (1985).
- 53.- B.S. Ong, B. Keoshkerian, *J. Org. Chem.*, **49**, 5002 (1984).
- 54.- K. Maruyama, H. Imahori, K. Nakagawa, N. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1626 (1989).
- 55.- a) N. Martín, M. Hanack, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1522 (1988); b) N. Martín, R. Behnisch, M. Hanack, *J. Org. Chem.*, **54**, 2563 (1989).
- 56.- a) Y. Yamashita, T. Suzuki, G. Saito, T. Mukai, *Chem. Lett.*, 715 (1986). b) K. Kobayashi, *Phosphorus, Sulfur and Silica*, **43**, 187 (1989).
- 57.- N. Martín, C. Seoane, J.L. Segura, M. Hanack, J.L. Marco, *Synth. Met.*, **42**, 1873 (1989).
- 58.- a) P. Cruz, N. Martín, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F.H. Cano, A. Leverentz, M. Hanack, *Synth. Met.*, **48**, 59 (1992); b) P. Cruz, N. Martín, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F.H. Cano, A. González, J.M. Pingarrón, *J. Org. Chem.*, **57**, 6192 (1992).
- 59.- K. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 1511 (1985).
- 60.- T. Suzuki, Y. Yamashita, C. Kabuto, T. Miyashi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1779 (1986).
- 61.- K. Kobayashi, C.L. Gajurel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1779 (1986).
- 62.- L. Birckenbach, K. Huttner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **190**, 1 (1930).

- 63.- H. Köhler, B. Eichler, R. Salewski, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **379**, 183 (1970).
- 64.- K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. ertel, H.K. Thieme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 447 (1984).
- 65.- A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 447 (1984).
- 66.- A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 142 (1986).
- 67.- A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.U. von Schütz, H.P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, 997 (1987).
- 68.- a) U. Scubert, S. Hünig, A. Aumüller, *Liebigs Ann. Chem.*, 1216 (1985); b) S. Hünig, *Pure & Appl. Chem.*, **62**, 395 (1990); c) S. Hünig, P. Erk, *Adv. Mater.*, **3**, 225 (1991).
- 69.- A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 165 (1986).
- 70.- M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem.Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- 71.- A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J.U. von Schütz, H.P. Werner, H.C. Wolf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **156**, 215 (1988).
- 72.- H.P. Werner, W. Grauf, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, H.W. Helberg, W. Kremer, A. Aumüller, S. Hünig, *Z. Naturforsch*, **44a**, 825 (1989).
- 73.- T.J. Kistenmacher, T.E. Phillips, D.O. Cowan, *Acta Cryst. B*, **30**, 763 (1974).
- 74.- J.S. Miller, A.J. Epstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **26**, 287 (1987).
- 75.- H.P. Werner, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, R.K. Kremer, M. Gehrke, A. Aumüller, P. erk, S. Hünig, *Solid State Commun.*, **69**, 1127 (1989).
- 76.- H. Kusakawa, R. Akashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 263 (1969).
- 77.- L.R. Melby, R.J. Harder, W.R. Hertler, W. Mahler, R.E. Benson, W.E. Mochel, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3374 (1962).
- 78.- S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J.U. von Scütz, H.J. Gros, U. Langohr, H.P. Werner, H.C, Wolf, C. Burchska, G. Klebe, K. Peters, H.G. von Schnering, *Synth. Met.*, **27**, B181 (1988).
- 79.- R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 5224 (1989).
- 80.- R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Chem. Lett.*, 1579 (1987).
- 81.- S. Hünig, H. Meixner, T. Methenthin, U. Langohr, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, E. Tillmans, *Adv. Mater.*, **2**, 361 (1990).

- 82.- A. Aumüller, P. Erg, G. Klebe, S. Hünig, J.U. von Schütz, H.P. Werner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 740 (1986).
- 83.- H.P. Werner, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, R.K. Kremer, M. Gehrke, A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, *Solid State Commun.*, **65**, 809 (1988).
- 84.- R.T. Henriques, W. Kang, S. Tomic, D. Jérôme, P. Erk, S. Hünig, J.U. von Schütz, *Solid State Commun.*, **68**, 909 (1988).
- 85.- J.U. von Schütz, M. Bair, H.J. Gros, U. Langohr, H.P. Werner, H.C. Wolf, D. Schmeissner, K. Graff, W. Göpel, P. Erk, H. Meixner, S. Hünig, *Synth. Met.*, **27**, B249 (1988).
- 86.- R. Moret, P. Erk, S. Hünig, J.U. von Schütz, *J. de Physique*, **49**, 1925 (1988).
- 87.- W. Koch, F.F. Seeling, *Z. Naturforsch.*, **42**, 875 (1987).
- 88.- a) S. Hünig, K. Sinzger, M. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 859 (1992); b) S. Aouma, H. Sawa, R. Kato, H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, 513 (1993); c) R. Kato, H. Sawa, S. Aouma, M. Tamura, M. Kinoshita, H. Kobayashi, *Solid State Commun.*, **85**, 831 (1993); d) S. Aouma, H. Sawa, Y. Okano, R. Kato, H. Kobayashi, *Synth. Met.*, **58**, 29 (1993); e) K. Sinzger, S. Hünig, H. Jopp, D. Bauer, W. Bietsch, J.U. von Schütz, H.C. Wolf, R.K. Kremer, T. Metzenthin, R. Bau, S.I. Khan, A. Lindbaum, C.L. Lengauer, E. Tillmans, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 7696 (1993).
- 89.- G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hayer, *Phosphorus & Sulfur*, **7**, 49 (1979).
- 90.- a) M. Bousseau, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, M. Garbaskas, L.V. Interrante, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1908 (1986); b) L. Brossard, H. Hurdequint, M. Ribault, L. Valade, J.P. Legros, P. Cassoux, *Synth. Met.*, **27**, B157 (1988); c) L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux, *J. Phys. France*, **50**, 1521 (1989).
- 91.- K. Kajita, Y. Nishio, S. Moriyama, R. Kato, H. Kobayashi, W. Sasaki, A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, *Solid State Commun.*, **65**, 361 (1988).
- 92.- M. Bousseau, L. Valade, H.F. Bruniquel, P. Cassoux, M. Garbaskas, L.V. Interrante, K. Kasper, *Nouv. J. Chim.*, **8**, 653 (1984).
- 93.- L. Brossard, M. Ribault, L. Valade, P. Cassoux, *Physica B*, **143**, 378 (1986).
- 94.- A. Kobayashi, H. Kim, Y. Sasaki, H. Kobayashi, S. Moriyama, Y. Nishio, K.

- Kajita, W. Sasaki, *Chem. Lett.*, 1819 (1987).
- 95.- S. Iwatsuki, T. Itoh, *Chem. Lett.*, 1187 (1988).
- 96.- M.R. Bryce, S.R. Davies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 328 (1989).
- 97.- H. Almen, T. Bauer, S. Hünig, V. Kupcik, U. Langohr, T. Metzenthin, K. Meyer, H. Rieder, J.U. von Schütz, E. Tillmans, H.C. Wolf, *Angew. chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 561 (1991).
- 98.- H.E. Katz, M.L. Schilling, *J. Org. Chem.*, **56**, 5318 (1991).
- 99.- D. Lorcy, K.D. Robinson, Y. Okuda, J.L. Atwood, M.P. Cava, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 345 (1993).
- 100.- a) K. Kobayashi, *Phosphorus Sulfur & Silica*, **43**, 187 (1989); b) E. Günther, S. Hünig, J.U. von Schütz, U. Langohr, H. Rieder, S. Söderholm, H.P. Werner, K. Peters, H.G. von Schnering, H.J. Lindner, *Chem. Ber.*, **125**, 1919 (1992).
- 101.- K. Yui, Y. Aso, T. Otsubo, F. Ogura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1816 (1987).
- 102.- H. Taube, *Pure Appl. Chem.*, **44**, 25 (1975).
- 103.- C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, G.S. Beddard, S. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1765 (1989).
- 104.- a) A.D. Joran, B.A. Leland, G.G. Geller, J.J. Hopfield, P.B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6090 (1984); b) J. von Gersdorff, B. Kirste, H. Kurreck, *Liebigs Ann. Chem.*, 897 (1993).
- 105.- a) H. Bauer, J. Briaire, H.A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22**, 334 (1983); b) H. Vogler, L. Schanne, H.A. Staab, *Chem. Ber.*, **118**, 1254 (1985); c) H. Bauer, J. Briaire, H.A. Staab, *Tetrahedron Lett.*, 6175 (1985); d) H.A. Staab, J. Weiser, E. Bauman, *Chem. Ber.*, **125**, 2275 (1992); e) H.A. Staab, J. Weiser, M. Futscher, G. Voit, A. Rückeman, C. Anders, *Chem. Ber.*, **125**, 2285 (1992); f) H.A. Staab, G. Voit, J. Weiser, H. Futscher, *Chem. Ber.*, **125**, 2303 (1992).
- 106.- a) L.T. Calcaterra, G.L. Closs, J.R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 670 (1983); b) K.W. Penfield, J.R. Miller, M.N. Paddon-Row, E. Cotsaris, A.M. Oliver, N.S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5061 (1987); c) M.N. Paddon-Row, A.M. Oliver, J.M. Warman, K.J. Smit, M.P. de Haas, H. Oevering, J.W. Verhoeven, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6958 (1988); d) K.S. Schanze, L.A. Cabana, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2740 (1990).

- 
- 107.- A. Aviram, M.A. Rattner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- 108.- a) R.M. Metzger, C.A. Panetta, *New J. Chem.*, **15**, 209 (1991); b) C.A. Panetta, N.E. Heimer, C.L. Hussey, R.M. Metzger, *Synlett*, 301 (1991).
- 109.- G.J. Ashwell, J.R. Sambles, A.S. Martin, W.G. Parker, D.J. Sandman, *Appl. Phys. Lett.*, **56**, 1916 (1990).
- 110.- a) J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, N. Levi, S.S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4468 (1983); b) J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, N. Levi, S.S. Shaik, *J. Org. Chem.*, **53**, 1689 (1988).
- 111.- a) M.P. Le Paillard, A. Robert, C. Garrigon-Lagrange, P. Delhaes, P. Le Magnerès, L. Onahab, L. Toupet, *Synth. Met.*, **58**, 223 (1993); b) H. Tada, Y. Takenchi, Y. Amatatsu, K. Furnichi, M. Kato, S. Matsumoto, M. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1305 (1993).
- 112.- A.W. Cordes, R.C. Haddon, R.T. Oakley, L.F. Schneemeyer, J.V. Waszczak, K.M. Young, N.M. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 582 (1991).
- 113.- Y. Tsubata, T. Suzuki, T. Miyashi, Y. Yamashita, *J. Org. Chem.*, **57**, 674



### **3. PLAN DE TRABAJO**



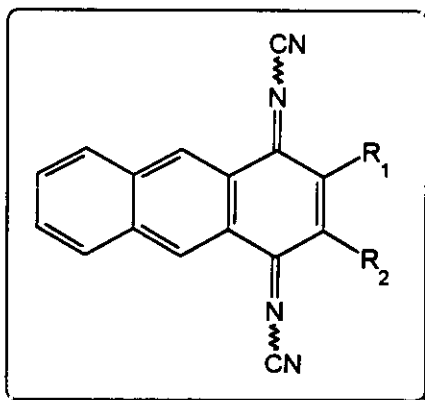
El trabajo se planificó en torno a la síntesis, estudio electroquímico, estructural y estudio de las propiedades conductoras de complejos de transferencia de carga tanto intermoleculares como intramoleculares.

### 3.1 SINTESIS DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES.

El plan de trabajo supone, en primer lugar, la obtención de los sistemas quinónicos adecuados como precursores de derivados de DCNQI.

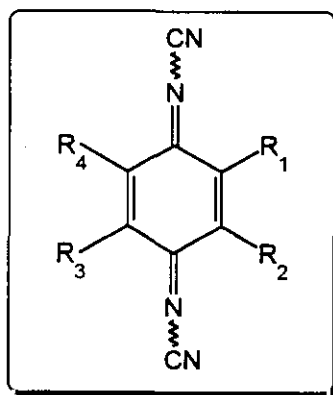
#### 3.1.1 Síntesis de derivados de DCNQI con la conjugación $\pi$ -extendida.

Se pretende llevar a cabo la síntesis y estudio electroquímico de derivados de DCNQI a partir de derivados de 1,4-antraquinona diferentemente sustituidos con el fin de estudiar el efecto de la variación de la naturaleza y tamaño de los sustituyentes presentes en el esqueleto de DCNQI sobre las propiedades electroquímicas y conformacionales de dichos compuestos.



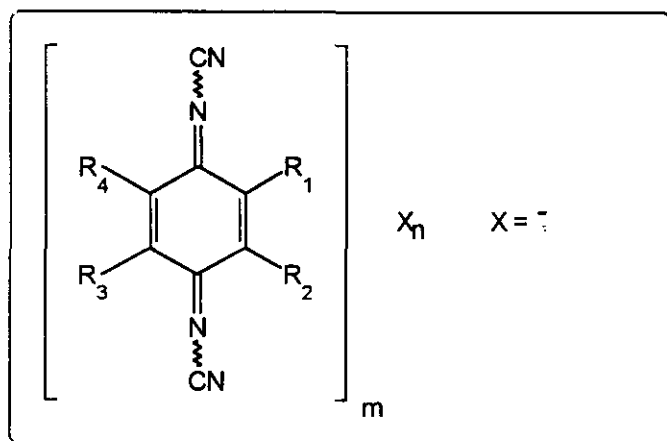
### 3.1.2 Síntesis de derivados de DCNQI y benzoDCNQI con sustituyentes electronegativos.

Se llevará a cabo la síntesis de moléculasceptoras más sencillas tales como derivados de DCNQI y benzoDCNQI con un número variable de átomos de cloro en su esqueleto y se estudiará su efecto de los distintos átomos de cloro así como el de la disminución de la conjugación en las propiedades electroquímicas de estas moléculas.



### 3.1.3 Formación de Complejos de Transferencia de Carga con TTF y sales anión radical cobre de los nuevos derivados de DCNQI.

Se llevarán a cabo intentos de formación de complejos de transferencia de carga con TTF y sales anión radical-cobre de los nuevos derivados de DCNQI sintetizados y se estudiarán sus propiedades conductoras.



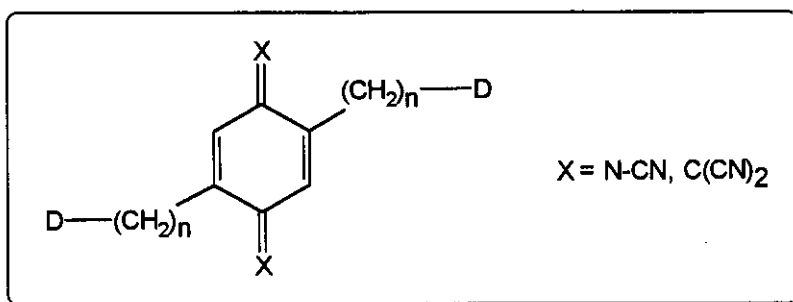
## 3.2 SÍNTESIS DE COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES.

Se llevará a cabo la obtención de moléculas orgánicas que presenten simultáneamente dentro de la misma molécula, las subunidades estructurales dadora (D)

y aceptora (A).

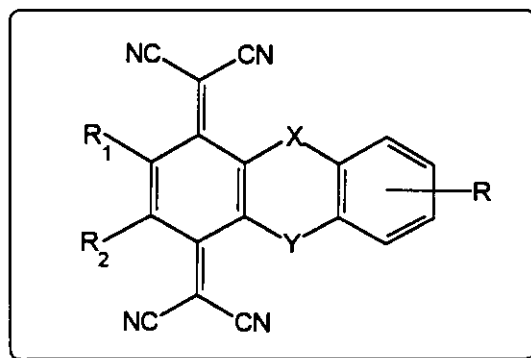
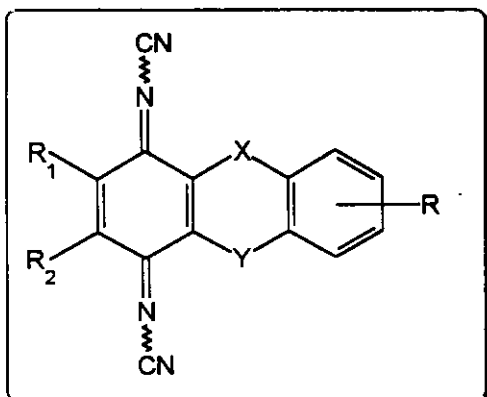
### 3.2.1 Síntesis de complejos de transferencia de carga de tipo D- $\sigma$ -A- $\sigma$ -D

Se llevará a cabo la síntesis de moléculas que contienen en su estructura un débil fragmento dador de electrones y un fuerte fragmento aceptor de electrones unidos mediante enlaces  $\sigma$ . Asimismo, se estudiarán las propiedades electroquímicas y estructurales de estos compuestos.



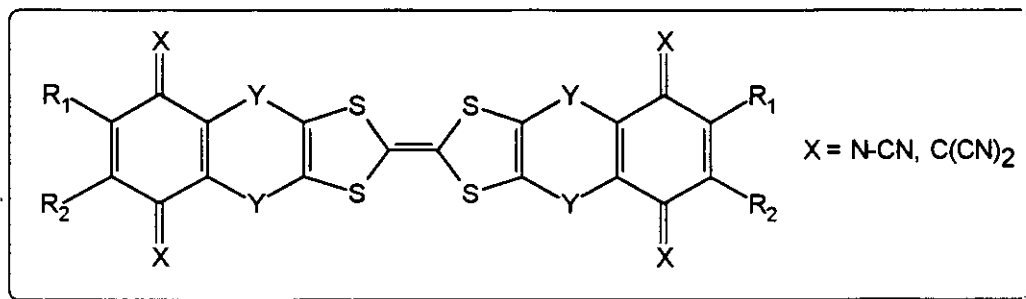
### 3.2.2 Diseño y síntesis de complejos de transferencia de carga intramoleculares en los que el fragmento dador y aceptor se encuentran unidos por dos puentes heteroatómicos.

Se llevará a cabo la síntesis de moléculas que contienen en su estructura un fragmento dador y un fragmento aceptor unidos mediante dos puentes heteroatómicos. Se estudiarán también sus propiedades electroquímicas y estructurales. Estos sistemas evitan, necesariamente, la ortogonalidad que puede presentarse en el caso anterior debido a la rigidez que presenta el sistema.



### 3.2.3 Síntesis de sistemas DCNQI-TTF-DCNQI y TCNQ-TTF-TCNQ intramoleculares.

Con los conocimientos obtenidos en el diseño de sistemas D-A, se intentará sintetizar complejos de transferencia de carga intramoleculares en los que los fragmentos aceptores sean anillos de TCNQ y DCNQI, y los fragmentos aceptores sean anillos de TTF.



## **4. EXPOSICION Y DISCUSION DE RESULTADOS**



#### 4.1 SALES Y COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES

Tal y como se ha visto en la introducción a la presente memoria, la formación de un complejo de transferencia de carga (CTC) exige la presencia de moléculas fuertemente dadoras de electrones junto con moléculas fuertemente aceptoras de electrones. Hemos visto también que el diseño y síntesis de nuevas moléculas aceptoras que puedan formar CTC con moléculas dadoras, se centró, durante muchos años, en el importante aceptor electrónico tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) y sus derivados.<sup>1</sup> En general, la capacidad de formación de CTC de los derivados de TCNQ no es mejor que la del propio TCNQ.<sup>2</sup> Algunas moléculas de TCNQ con anillos fusionados<sup>3-5</sup> presentan estructuras muy distorsionadas como consecuencia de interacciones estéricas entre los grupos ciano y los átomos de hidrógeno en posiciones *peri* de los anillos aromáticos, lo que dificulta la formación de CTC conductores.

Del estudio de los derivados de TCNQ con anillos aromáticos fusionados, se concluyó<sup>6b</sup> que los efectos estéricos son los únicos responsables del descenso en el primer potencial de reducción al aumentar el número de anillos fusionados en la serie de derivados benzo > nafto > antraquinona.

Esta dificultad puede superarse mediante los derivados de tipo *N,N'*-dicianoquinodiimínicos (DCNQI) cuya síntesis fue desarrollada por Hünig y colaboradores.<sup>7</sup>

Por otro lado, los cálculos teóricos indican que la extensión del sistema conduce a una disminución de la repulsión de tipo Coulómbico en el dianión.<sup>8</sup> Este hecho, junto con la mayor planaridad de los derivados de DCNQI nos ha llevado a sintetizar (a partir de las correspondientes quinonas y *bis*(trimetilsilil)carbodiimida<sup>9</sup>), una serie de derivados carbocíclicos de DCNQI en los que además de la extensión del sistema  $\pi$ , se han introducido diferentes sustituyentes en el anillo de 1,4-antraquinona.

La geometría de este nuevo tipo de moléculas aceptoras debe presentar una mayor planaridad que los derivados de DCNQI con anillos de benceno fusionados en las posiciones 2,3-5,6 descritos con anterioridad en la bibliografía.<sup>7,10</sup> Asimismo, la presencia de una variedad de sustituyentes en el esqueleto de DCNQI nos permitirá modular la capacidad aceptora de estas moléculas.

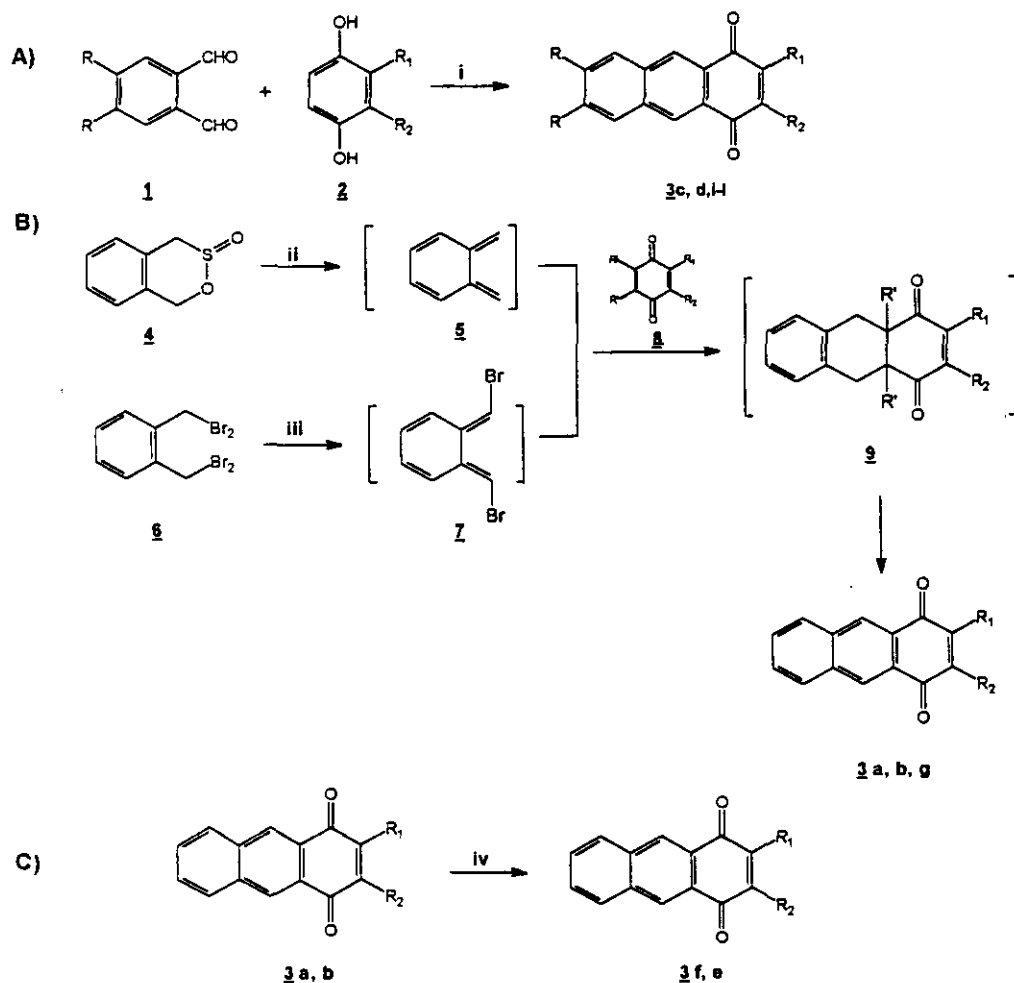
#### 4.1.1 Síntesis de derivados de DCNQI con la conjugación $\pi$ -extendida.

La síntesis de los nuevos derivados de DCNQI con la conjugación  $\pi$ -extendida se ha llevado a cabo por reacción de las correspondientes 1,4-antraquinonas diferentemente sustituidas con la *bis*(trimetilsilil)carbodiimida (BTC) usando el método previamente descrito por Hünig.<sup>7</sup>

Al no existir ningún procedimiento general para la introducción de diferentes sustituyentes en las posiciones 2,3- y 6,7- del sistema de 1,4-antraquinona, hemos seguido diferentes rutas sintéticas para obtener estos derivados.

##### 4.1.1.1 Síntesis de derivados de 1,4-antraquinona

Para la síntesis de estos sistemas quinónicos se han seguido tres vías diferentes que quedan recogidas en el esquema 4.1.



i:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ; ii:  $\text{C}_6\text{H}_6$ , reflujo; iii:  $\text{NaI}$ , DMF; iv: (3a-3f)  $\text{Cl}_2$ , AcOH, reflujo; (3b-3c)  $\text{Br}_2$ , piridina,  $\text{CH}_3\text{CN}$

Esquema 4.1

La vía A conduce a 1,4-antraquinonas sustituidas por reacción de ftaldialdehidos simétricamente sustituidos **1**<sup>11</sup> con hidroquinonas 2,3-disustituidas **2** en 1,1,1-trifluoroetanol siguiendo el procedimiento descrito por Lepage.<sup>12</sup> La versatilidad de esta vía sintética queda limitada por la necesaria presencia en R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> de sustituyentes activantes. Así, la reacción de los derivados del ftaldialdehido [1, R = H, OMe, -(CH=CH)<sub>2</sub>-] con 2-metoxihidroquinona **2** (R<sub>1</sub> = OMe; R<sub>2</sub> = H) y 2,3-dimetilhidroquinonas **2** (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me) conduce a los correspondientes derivados de 1,4-antraquinona **3** (c,d,i-l) con buenos rendimientos. La reacción con 2-metilhidroquinona (2, R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H) conduce a la correspondiente 2-metil-1,4-antraquinona con bajo rendimiento. Por último, la reacción con 2,3-diciano-*p*-hidroquinona, en la que el anillo presenta dos grupos ciano fuertemente desactivantes, no tiene lugar.

Tabla 4.1

Compuesto	Vía	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Rdto (%)
3a	B	H	H	H	-	-	Ref. 16
3b	B	H	Me	H	-	-	40
3c	A	H	OMe	H	-	-	90
3d	A	H	Me	Me	-	-	Ref. 12
3e	C	H	-	-	Me	Br	80
3f	C	H	-	-	Cl	H	Ref. 17
3g	B	H	Br	Br	-	-	44
3h	C	H	-	-	Cl	Cl	Ref. 18
3i	A	OMe	Me	Me	-	-	54
3j	A	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	Me	Me	-	-	51
3k	A	OMe	OMe	H	-	-	93
3l	A	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	OMe	H	-	-	80

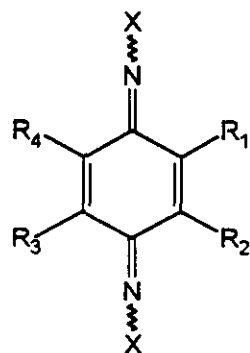
Para soslayar las dificultades encontradas en la vía A, se llevó a cabo la vía B. Por reacción de *p*-benzoquinonas sustituidas (**8**) con *o*-quinodimetanos (**5**, **7**)<sup>13</sup> altamente reactivos, generados a partir de sultina **4**<sup>14</sup> o de  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrabromo-*o*-xileno **6**<sup>15</sup>, se obtienen fácilmente y con rendimientos moderados las 1,4-antraquinonas **3a**, **3b** y **3g** (Tabla 4.1). Los aductos de Diels-Alder intermedios (**9**) se oxidan fácilmente para formar las correspondientes quinonas totalmente aromatzadas.

Por último, se utilizó una tercera vía (C) para la obtención, en un solo paso, de derivados de 1,4-antraquinona a partir de 1,4-antraquinona con diferente esquema de sustitución. Así, la bromación de la 2-metil-1,4-antraquinona (**3b**) conduce, con buen rendimiento, a la correspondiente 3-bromo-2-metil-1,4-antraquinona (**3e**). La 2-cloro-1,4-antraquinona (**3f**) y 2,3-dicloro-1,4-antraquinona (**3h**) se obtuvieron a partir de la propia 1,4-antraquinona sin sustituir (**3a**) mediante tratamiento con gas cloro.

Los distintos derivados de 1,4-antraquinona sustituidos se encuentran recogidos en la tabla 4.1 junto con el procedimiento experimental seguido en sus respectivas síntesis.

#### 4.1.1.2 Reacciones de condensación con BTC

Aunque la primera *p*-benzoquinodiimina fue sintetizada por Willstätter<sup>19</sup> en 1904, las quinodiiminas **A**<sup>20</sup> y sus derivados dialquilados **B**<sup>20,21</sup> han recibido escasa atención como consecuencia de su rápida polimerización y fácil hidrólisis en medio ácido. Por el contrario, las *N,N'*-diarilsulfonil (**C**)<sup>20,22</sup>, *N,N'*-bis(alcoxicarbonil) (**D**)<sup>20,23</sup> y *N,N'*-diarilquinodiiminas (**E**)<sup>20,22,23</sup> sintetizadas por Adams han sido posteriormente muy estudiadas.

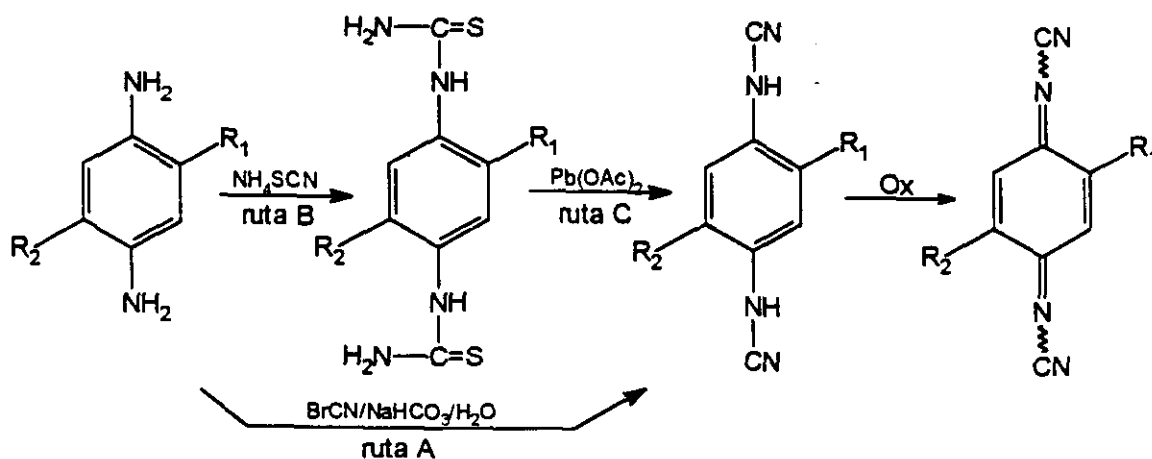


Compuesto	X
A	H
B	Alquilo
C	SO <sub>2</sub> Ar
D	CO <sub>2</sub> R
E	COAr

Figura 4.1

Resulta, pues, sorprendente que la estructura con  $X = \text{CN}$  no haya sido estudiada con anterioridad. Dada la analogía química<sup>24,25</sup> entre los grupos  $=\text{O}$ ,  $=\text{C}(\text{CN})_2$  y  $=\text{N}-\text{CN}$ , las correspondientes quinonas, tetraciano-*p*-quinodimetanos (TCNQs) y diciano-*p*-quinodiiminas (DCNQIs) deberían presentar propiedades semejantes. Dado que el TCNQ es un poderoso aceptor de electrones, el DCNQI debería serlo también.

Así, por analogía con la síntesis de quinodiiminas *N,N'*-sustituidas C-E, se eligieron las *p*-fenilendiaminas como productos de partida para la preparación de dicianodiaminas cuya posterior oxidación conduciría al producto deseado.



Esquema 4.2

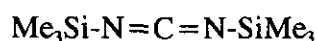
Según la ruta A del esquema 4.2, las dicianodiaminas deberían formarse directamente a partir de la *p*-fenilendiamina si se evita la acidificación del medio.<sup>26</sup>

La ruta C supone la síntesis de cianaminas mediante desulfuración de tioureas con sales de metales pesados.<sup>27</sup>

Las aproximaciones descritas demostraron que las *N,N'*-dicianoquinodiiminas son compuestos aislables y estables, a diferencia de las formas imínicas libres. Las limitaciones de las rutas sintéticas A-C se deben a lo poco accesible de los derivados de fenilendiaminas y la baja solubilidad de los productos intermedios, difíciles de manejar.

Los inconvenientes anteriores se pueden eliminar si las *p*-quinonas se transforman directamente en las dicianiminas.<sup>28</sup>

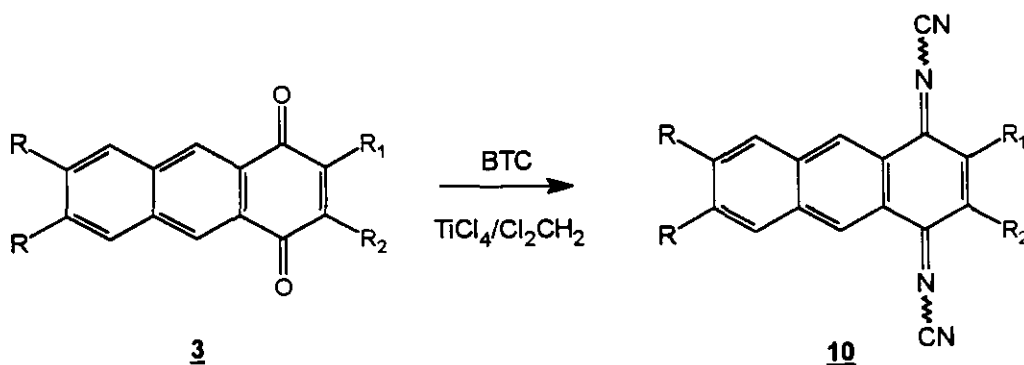
La formación de las bases de Schiff a partir de antraquinona y 2,6-diterc-butil-1,4-benzoquinonas con aminas aromáticas en presencia de ácidos de Lewis como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro-eterato no pueden ser extendidas a la cianamida, incluso cuando se utiliza tetracloruro de titanio. Un derivado de la cianamida en el que los átomos de H están sustituidos por un grupo saliente con alta afinidad por el oxígeno sería más apropiado. El candidato más prometedor era la *bis*(trimetilsilil)cianodiimida (BTC)<sup>29</sup> que es fácilmente accesible a partir de cianamida y clorotrimetilsilano.



BTC

Sin embargo, a excepción de la 9,10-antraquinona, el resto de las quinonas no forman dicianiminas en ausencia de catálisis. De los distintos ácidos de Lewis ensayados como catalizadores, sólo el  $\text{TiCl}_4$  en cantidades molares condujo a la *bis*(cianimina).

Así pues, los correspondientes derivados dicianimínicos **10** se sintetizaron a partir de las 1,4-antraquinonas **3** anteriormente descritas por reacción con BTC y tetracloruro de titanio, en cloruro de metileno como disolvente y en condiciones anhidras. (Esquema 4.3).

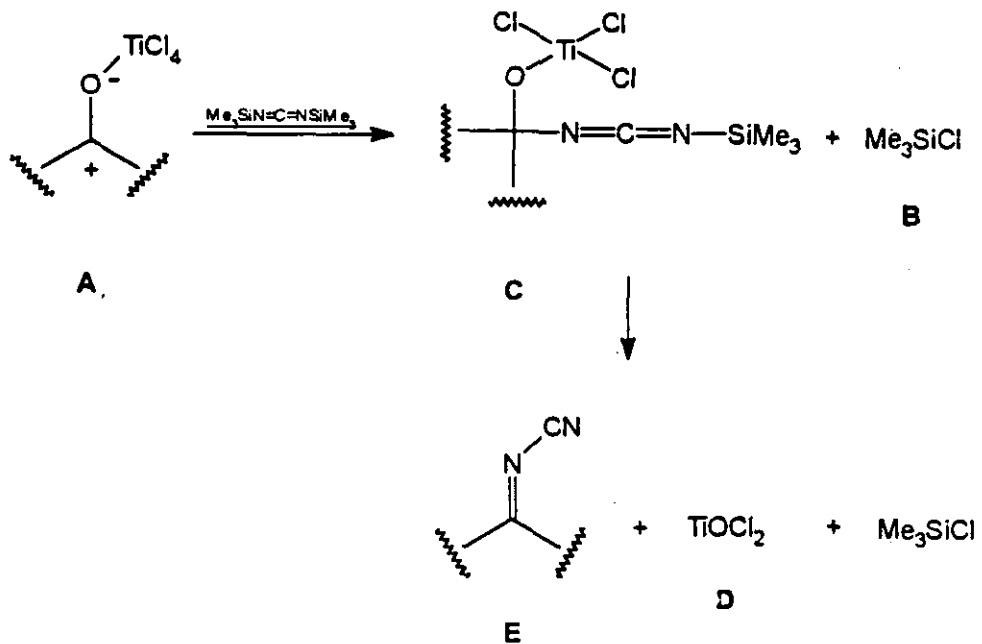


Esquema 4.3

Se obtienen así los compuestos **10** como sólidos naranjas o rojos estables con rendimientos de moderados a buenos (Tabla 4.2).

Tabla 4.2

Compuesto	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Rdto (%)
10a	H	H	H	Ref. 28
10b	H	Me	H	80
10c	H	OMe	H	54
10d	H	Me	Me	54
10e	H	Me	Br	75
10f	H	Cl	H	80
10g	H	Br	Br	60
10h	H	Cl	Cl	71
10i	OMe	Me	Me	44



Esquema 4.4

Los mayores rendimientos se obtienen cuando el tetracloruro de titanio se adiciona en primer lugar a la quinona, lo que indica que la activación del grupo carbonilo por efecto del  $\text{TiCl}_4$  es importante para que se verifique la reacción. En el esquema 3.4 se observa como la transferencia del ión cloruro de A a la *bis*(trimetilsilil)carbodiimida conduce a la formación de cloruro de trimetilsililo (B), además del intermedio C, que evoluciona finalmente por pérdida de una nueva molécula de cloruro de trimetilsililo, formación de oxiclорuro de titanio (D) y del correspondiente derivado cianimínico (E).

#### 4.1.1.3 Estudio estructural de los derivados dicianimínicos 10

Con el fin de obtener información que nos permita distinguir entre los isómeros *sin* y *anti* de los grupos ciano, se han llevado a cabo análisis de mecánica molecular MMX<sup>30</sup> en los compuestos 10b y 10g considerando todas las posibles orientaciones relativas de los grupos ciano. En la tabla 4.3 se encuentran recogidas las energías de los cuatro posibles isómeros de 10b.<sup>31</sup>

Tabla 4.3<sup>a</sup>

Isómero	$E_T$	$E_{str}$	$E_{bnd}$	$E_{s-b}$	$E_{tor}$	$E_{vdw}$	$E_{q-q}$
A	55.4	1.0	3.6	0.1	19.3	13.9	17.5
B	60.3	1.2	6.8	0.1	19.3	14.8	18.1
C	58.5	1.0	5.2	0.1	19.3	14.3	18.6
D	55.2	0.9	2.6	0.1	19.3	13.2	19.1

<sup>a</sup>Las energías están dadas en Kcal/mol.  $E_T$  es la suma de los siguientes términos:  $E_{st}$  es la energía de tensión del enlace;  $E_{bnd}$  es la energía de flexión;  $E_{s-b}$  es la energía de tensión-flexión;  $E_{tor}$  es la energía de torsión;  $E_{vdw}$  es la energía de Van der Waals y  $E_{q-q}$  es la energía correspondiente a las interacciones polares.

Los cuatro posibles isómeros de 10b están recogidos en la figura 4.2

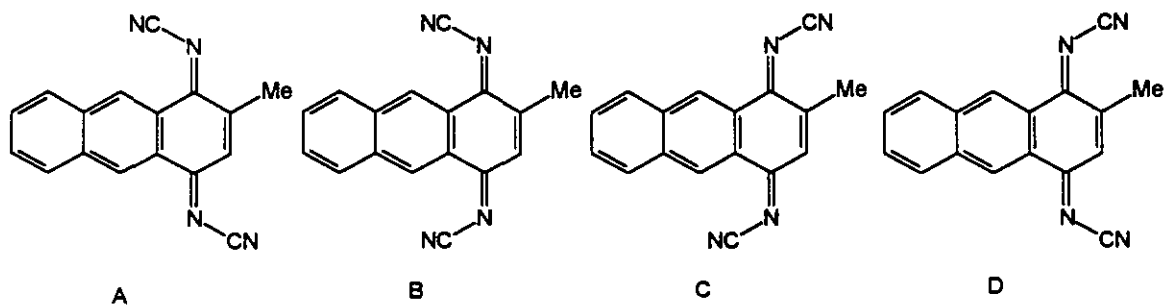


Figura 4.2

Un análisis comparativo en términos energéticos de la tabla 3.3 indica que la diferencia en las estabildades entre **A,D** y **B,C** puede explicarse fundamentalmente por la diferencia en las contribuciones de la energía de tensión y de van der Waals. Un valor mínimo de energía similar se ha encontrado para los isómeros **A** y **D** (figura 4.2) indicando que el grupo ciano en el átomo de nitrógeno de la posición 1 se debería isomerizar a temperatura ambiente. Sin embargo, los análisis de minimización muestran que en el derivado cianimínico monosustituido **10b**, el grupo ciano en el átomo de nitrógeno en posición 4 debería presentar una configuración estable *anti* en relación al anillo. La diferencia de energía entre **B** o **C**, donde el grupo CN es *sin* respecto al anillo, y **A** o **D**, donde es *anti*, es superior a las 3 Kcal/mol.

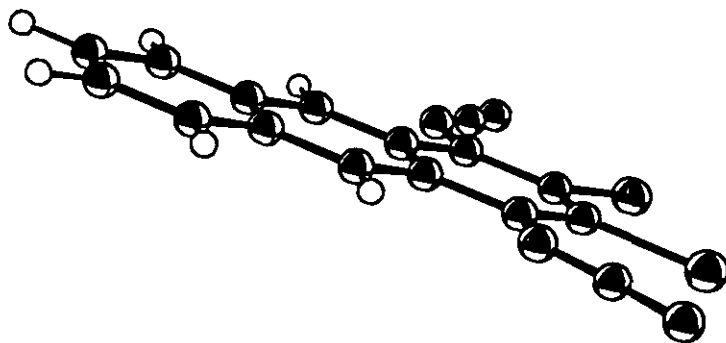


Figura 4.3

Por otro lado, el isómero de mínima energía para el dibromoderivado **10g** (*anti/anti*) se muestra en la figura 4.3.

La pequeña diferencia (1.2 Kcal) entre la energía del isómero *anti/anti* (79.7 Kcal/mol.) y el isómero *sin/anti* (80.9 Kcal/mol.) corrobora la idea de la rápida isomerización de ambos grupos =N-CN; el isómero menos estable es el *sin/sin* (83.5 Kcal/mol.). La mecánica molecular indica que estos derivados de *N,N'*-dicianoquino-diiminas **10** son prácticamente planos. Incluso la presencia de dos átomos de bromo no produce desviaciones significativas con respecto a la planaridad de la molécula, siendo todos los ángulos diedros inferiores a 2°.

#### 4.1.1.4 Estudio espectroscópico de los derivados dicianimínicos **10**

Los espectros de resonancia magnética nuclear de alta resolución de los derivados de DCNQI monosustituídos **10** ( $R_2 = H$ ) muestran dos señales diferentes para los hidrógenos aromáticos  $H_a$  y  $H_b$  próximos a los grupos cianimino (Figura 4.4).

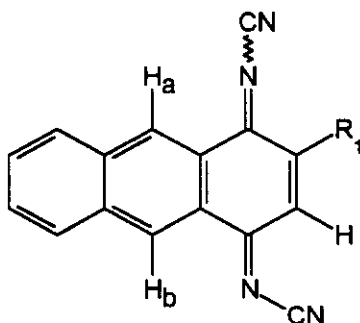


Figura 4.4

La interacción estérica del sustituyente  $R_1$  y el hidrógeno en posición *peri*  $H_a$  conduce a una diferencia de energía poco significativa entre las dos posibles configuraciones y, consiguientemente, se observa una señal correspondiente a  $H_a$  que aparece como un singlete ancho. Por otro lado, la presencia de un átomo de hidrógeno en el C-3, conduce a una configuración estable del grupo cianimino vecino y, en consecuencia, se observa un singlete correspondiente al hidrógeno en *peri*  $H_b$ .

La figura 4.5 corresponde al espectro de resonancia magnética nuclear de protón del derivado monosustituído **10f**.

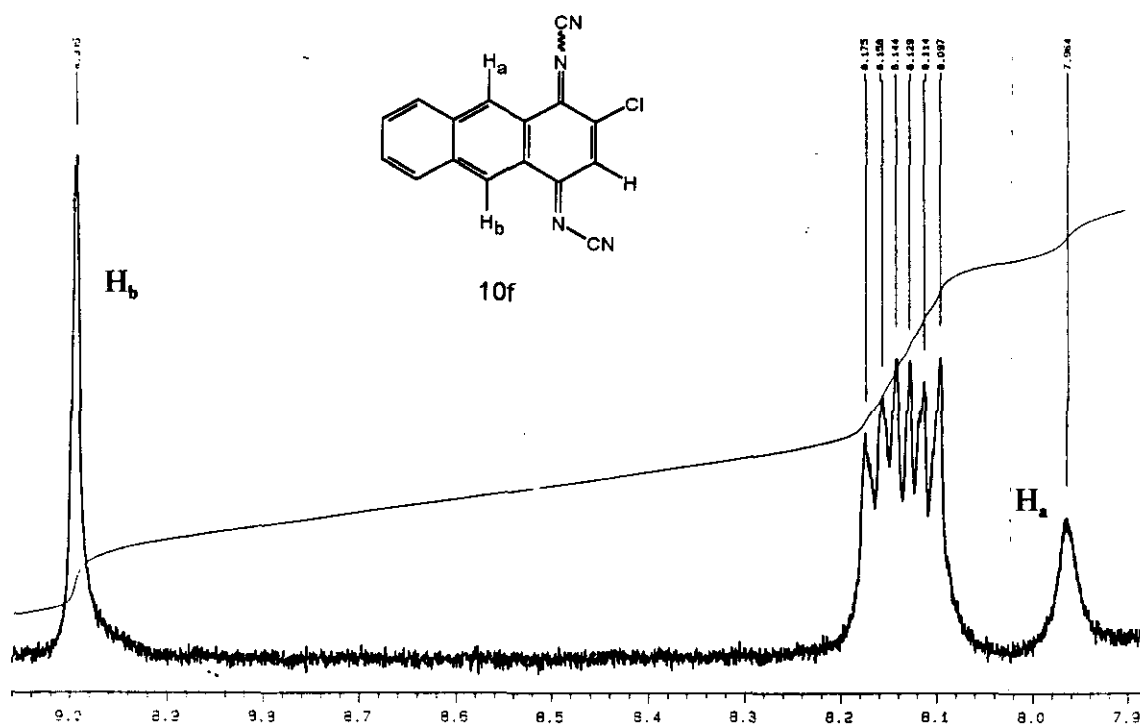


Figura 4.5

#### 4.1.1.5 Estudio electroquímico de los derivados quinónicos 3 y dicianimínicos 10

Como se vio en la introducción a la presente memoria, uno de los aspectos más importantes a la hora de sintetizar complejos de transferencia de carga consiste en la utilización de moléculas dadoras yceptoras que cumplan una serie de requisitos estructurales y electrónicos.

El estudio de esta capacidad aceptora de las moléculas se lleva a cabo mediante medidas del potencial de reducción por *voltamperometría cíclica*.<sup>32</sup>

En esta técnica, el potencial de un pequeño electrodo de trabajo estacionario se modifica linealmente con el tiempo empezando desde un potencial donde no hay reacción electródica y desplazándose hacia potenciales en los que tenga lugar la oxidación o reducción de la sustancia electroactiva. Una vez alcanzada la zona de potencial en que tiene lugar una o más reacciones electródicas, se invierte la dirección del barrido de potencial observándose, normalmente, las reacciones electródicas de los intermedios y

productos formados durante el barrido directo. Es necesario que en la disolución esté presente lo que se denomina un *electrolito soporte* para eliminar el transporte por migración de las especies cargadas.

Un voltamperograma cíclico se caracteriza por varios parámetros importantes: los potenciales de pico catódico ( $E_{pc}$ ) y anódico ( $E_{pa}$ ), las intensidades de pico catódico ( $i_{pc}$ ) y anódico ( $i_{pa}$ ), el potencial de semipico catódico ( $E_{p/2}$ ) y el potencial medio ( $E_{1/2}$ ). El aspecto de un voltamperograma tipo se observa en la figura 4.6.

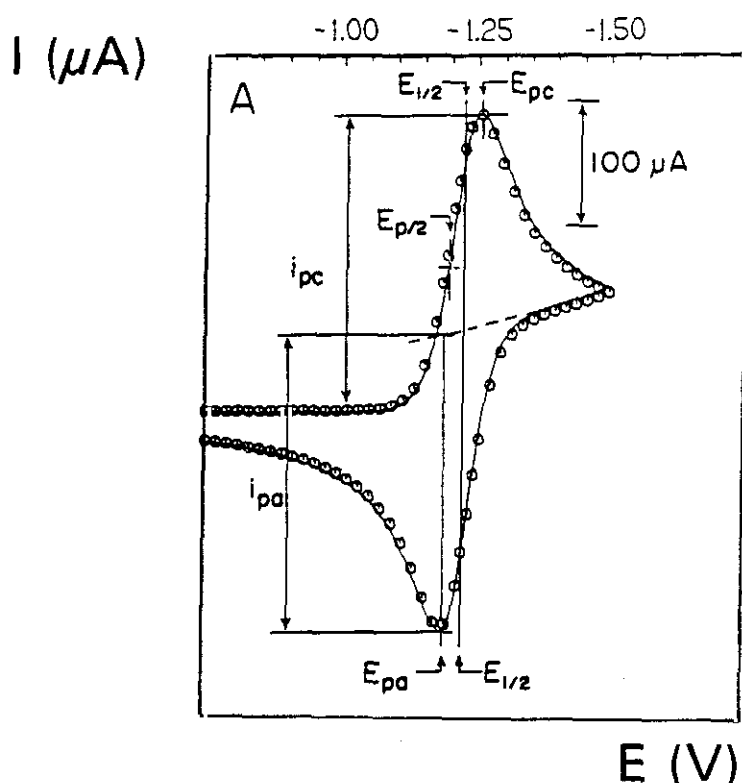


Figura 4.6 (tomado de ref. 33)

La definición de potencial medio ( $E_{1/2}$ ) se ha tomado prestada de la polarografía clásica, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{1/2} = E^{0'} + (RT/nF) \ln(D_R/D_O)^{1/2}$$

donde  $E^{0'}$  es el potencial formal dependiente de la fuerza iónica de la disolución utilizada,  $D_O$  y  $D_R$  son los coeficientes de difusión de las especies oxidada y reducida y  $n$  es el número de electrones implicados en el proceso electroquímico. Dado que normalmente  $D_O$

tiene un valor semejante al de  $D_R$ ,  $E_{1/2}$  se diferencia de  $E^{0'}$  en tan solo unos mV.

Como se observa en el voltamperograma de la figura 4.6, en esta técnica se registra la intensidad en función del potencial y ello proporciona información sobre la mayor o menor tendencia de un compuesto a oxidarse o reducirse en disolución, el número de procesos de oxidación o reducción que puede sufrir ese compuesto, el número de electrones que están involucrados en el proceso, así como sobre la reversibilidad o irreversibilidad del mismo. La apariencia de los voltamperogramas obtenidos depende del tipo de proceso electroquímico que tenga lugar y, de forma general, se pueden agrupar en: a) reversibles, b) irreversibles, c) cuasirreversibles tal y como se observa en la figura 4.7.

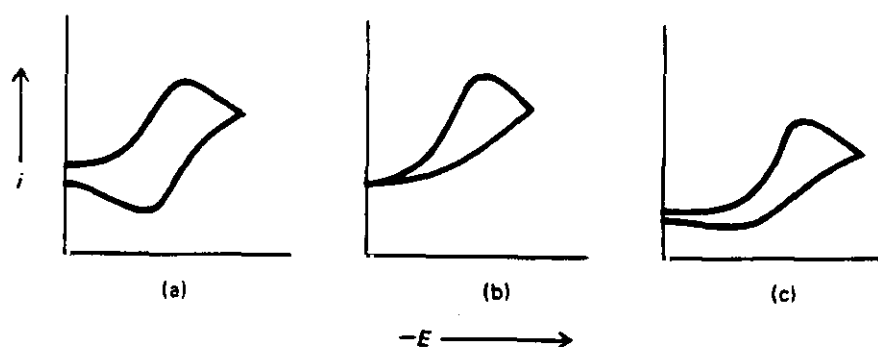


Figura 4.7 (tomado de ref. 34)

La reversibilidad o irreversibilidad de un proceso se encuentra relacionada con la estabilidad de las especies generadas.

Cuando existe un par redox en el que ambas especies intercambian electrones rápidamente con el electrodo de trabajo, se dice que el *proceso electroquímico es reversible*. El *potencial formal de reducción* ( $E^{0'}$ ) en este caso está centrado entre  $E_{pa}$  y  $E_{pc}$ .

$$E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc})/2$$

El *número de electrones (n) transferido* en la reacción electroquímica para un proceso reversible puede determinarse a partir de la separación entre los potenciales de pico:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \approx 0.059/n$$

La *corriente de pico* para un sistema reversible viene descrita por la ecuación de

Randles-Sevcik para el barrido directo del primer ciclo:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$

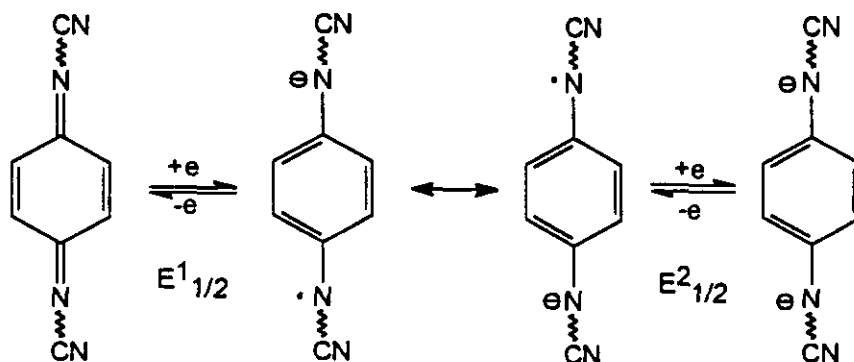
donde  $i_p$  es la corriente de pico,  $n$  es el número de electrones implicados,  $D$  es el coeficiente de difusión (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  es la concentración (en  $\text{mol}/\text{cm}^3$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido (en  $\text{V}/\text{s}$ ). Para un proceso reversible los valores de  $i_{pa}$  e  $i_{pc}$  han de ser idénticos.

$$i_{pa}/i_{pc} = 1$$

Los *procesos irreversibles* son consecuencia de un lento intercambio de electrones de las especies electroactivas con el electrodo de trabajo. En este caso no son aplicables las ecuaciones anteriormente estudiadas.

Los valores de los potenciales de oxidación o de reducción que se obtienen dependen del disolvente, del electrolito soporte y de los electrodos empleados.<sup>34</sup> Por tanto, si se desea comparar los valores de los potenciales de distintas muestras, éstos han de ser medidos bajo las mismas condiciones experimentales (electrodos, electrolito soporte, disolvente,...).

En nuestro caso se ha utilizado un hilo de plata como electrodo de referencia. Como electrolito soporte se utilizó perclorato de tetrabutilamonio y como disolvente acetonitrilo. La velocidad de barrido fue de 20  $\text{mV}/\text{s}$ .



Esquema 4.5

Los potenciales  $E^1_{1/2}$  y  $E^2_{1/2}$  obtenidos representan las propiedades redox termodinámicas tal y como se definen en el esquema 4.5.

En la tabla 4.4 están recogidos los datos de voltamperometría cíclica de las nuevas moléculas aceptoras sintetizadas junto con los del DCNQI con fines comparativos.

Tabla 4.4

Compuesto	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)	$\Delta E$	logK
3a	-0.57	-1.13	0.56	9.49
3b	-0.70	-1.26	0.56	9.49
3c	-0.73	-1.23	0.50	8.47
3d	-0.64	-1.16	0.52	8.81
3e	-0.57	-1.15	0.58	9.83
3f	-0.48	-1.04	0.55	9.65
3g	-0.31	-0.88	0.57	9.66
3h	-0.42	-0.90	0.48	8.13
3i	-0.72	-1.20	0.48	8.13
3j	-0.82	-1.25	0.43	7.28
3k	-0.74	-1.24	0.50	8.47
3l	-0.72	-1.20	0.48	8.13
DCNQI	+0.08	-0.44	0.52	8.81
10a	-0.13	-0.64	0.50	8.47
10b	-0.17	-0.62	0.45	7.62
10c	-0.12	-0.53	0.41	7.06
10d	-0.17	-0.53	0.36	6.10
10e	-0.11	-0.48	0.37	6.27
10f	-0.09	-0.55	0.46	7.96
10g	-0.05	-0.42	0.37	6.27
10h	-0.06	-0.47	0.41	7.06
10i	-0.12	-0.45	0.33	5.59

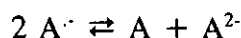
Todos los derivados dicianimínicos muestran dos ondas reversibles en las que está implicado una transferencia de un electrón a los correspondientes anión radical y dianión (Esquema 4.5). Esto se corresponde con los resultados obtenidos recientemente para otros sistemas policíclicos con mayor extensión de la conjugación.<sup>10</sup> En cualquier caso, se observa que una disminución en el número de anillos fusionados en **10** conduce a unos valores del potencial de reducción más positivos (Tabla 4.4). Ha quedado demostrado que la disminución de la capacidad aceptora con el aumento en el número de anillos fusionados se debe, fundamentalmente, a factores estéricos.<sup>35</sup> Por otro lado, el primer potencial de reducción de la *N,N'*-diciano-1,4-antraquinodiimina **10a** es, por lo tanto, modulado por la presencia de diferentes sustituyentes en  $R_1$  y  $R_2$ . Así, se obtienen mejores capacidadesceptoras con sustituyentes como cloro y bromo (compuestos **10f**, **10g** y **10h**).

Los datos de voltamperometría cíclica indican que los compuestos **10** son ligeramente peores aceptores que el propio DCNQI. Sin embargo, las menores diferencias entre el primer y el segundo potencial medio de reducción de los derivados de DCNQI **10** comparados con los del propio DCNQI sugieren una reducción de la repulsión intramolecular de tipo Coulomb debido a la extensión del sistema  $\pi$ .

Las estabilidad termodinámica de los correspondientes anión radical se ha determinado a partir de las diferencias entre los primeros y segundos potenciales de reducción ( $\Delta E$ ) utilizando los valores de  $\log K$  a partir de la siguiente ecuación:<sup>36</sup>

$$\Delta E = E_{red}^2 - E_{red}^1 = 0.059 \log K$$

donde  $K$  es la constante del equilibrio



Se observa que la estabilidad termodinámica en estos aniones radical de derivados de DCNQI **10** es dependiente del grado de sustitución en las posiciones 2 y 3 ( $R_1$  y  $R_2$ ) e independiente de la naturaleza electrónica de dichos sustituyentes. Esto parece indicar que son los factores estéricos los responsables de este comportamiento y, consiguientemente, los compuestos tetrasustituídos **10** ( $R_1, R_2 = H$ ) muestran un menor valor de  $K$  ( $\log K = 5.5-6.2$ ) que el análogo sin sustituir **10** ( $R_1 = R_2 = H$ ) ( $\log K = 8.4$ )

(ver tabla 4.4).

Un comportamiento semejante muestran las quinonas de partida **3** que presentan también dos ondas reversibles correspondientes a una transferencia de un electrón pero a valores de potencial más negativos. Como se observa en la tabla 3.4, la sustitución en C-6 y C-7 en el sistema de 1,4-antraquinona no tiene prácticamente ningún efecto sobre el primer potencial de reducción de estas quinonas.

Los efectos de los sustituyentes en las posiciones 2 y 3 sobre los potenciales redox de la serie de *N,N'*-diciano-1,4-antraquinodiiminas **10** sintetizadas puede correlacionarse con las constantes  $\sigma$  de Hammet (Figura 4.8).

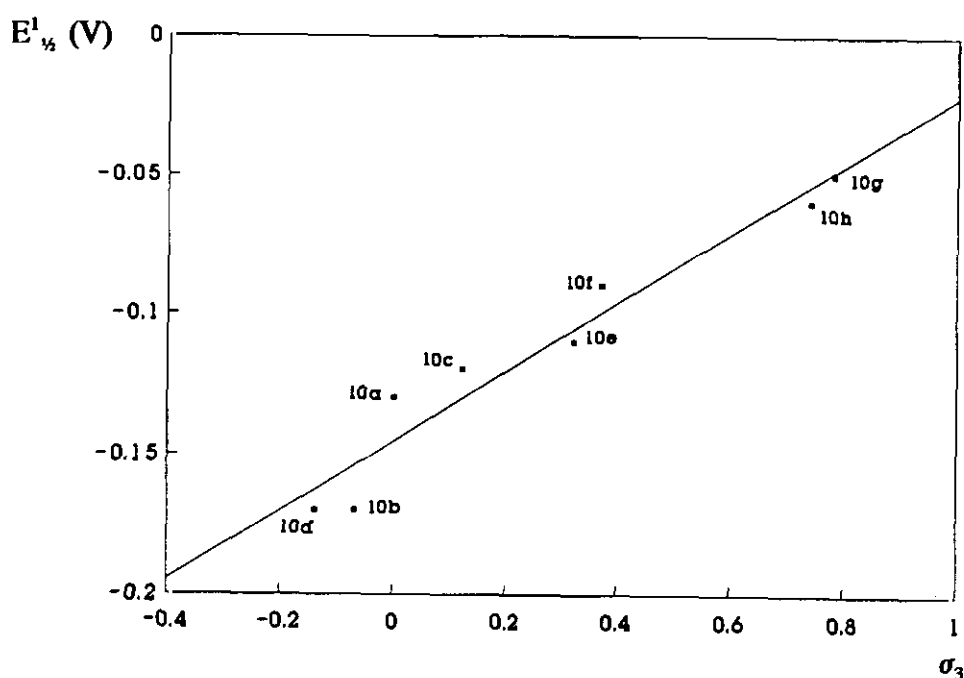


Figura 4.8

La representación de  $E_{1/2}^1$  frente a  $\sigma_3$  da un valor de  $\rho$  de 0.123 con un coeficiente de correlación  $r = 0.971$ . La comparación del valor de  $\rho$  en esta serie con el obtenido por Hünig<sup>35</sup> para una serie de derivados simples de DCNQI ( $\rho = 0.490$ ) indica que el efecto de la sustitución sobre la facilidad de reducción disminuye al extenderse la conjugación.

Se puede decir, en conclusión, que con la extensión del sistema  $\pi$  se ha conseguido una disminución de la repulsión intramolecular de tipo Coulomb. Asimismo, el uso del grupo cianimino en vez del dicianometileno permite, a diferencia de los análogos derivados de TCNQ, preservar la planaridad de la molécula.

Sin embargo, los intentos de formación de complejos de transferencia de carga con tetratrafalvaleno (TTF) y de sales de anión radical con CuI llevados a cabo con algunas de estas nuevas moléculasceptoras sintetizadas (**10**) han resultado negativos en todos los casos. Esto puede deberse tanto a los pobres potenciales de reducción que presentan como al elevado tamaño de las mismas.

Dado que los mejores potenciales de reducción de estas moléculas sintetizadas se han obtenido para las moléculas que presentan átomos de halógeno como sustituyentes, hemos llevado a cabo la síntesis de una serie de derivados de DCNQI y benzoDCNQI con un número variable de átomos de cloro como sustituyentes con el fin de modular la capacidad aceptora de estas nuevas moléculasceptoras. Asimismo, se han preparado los complejos de transferencia de carga de estas nuevos derivados de DCNQI con tetratrafalvaleno (TTF) así como las correspondientes sales anión radical con CuI.

#### ***4.1.2 Síntesis de derivados de DCNQI y benzoDCNQI clorosustituidos.***

La síntesis de estos nuevos derivados de DCNQI se ha llevado a cabo por reacción de las correspondientes benzo y 1,4-naftoquinonas con *bis*(trimetilsilil)carbodiimida usando el método de Hünig<sup>7</sup> anteriormente descrito.

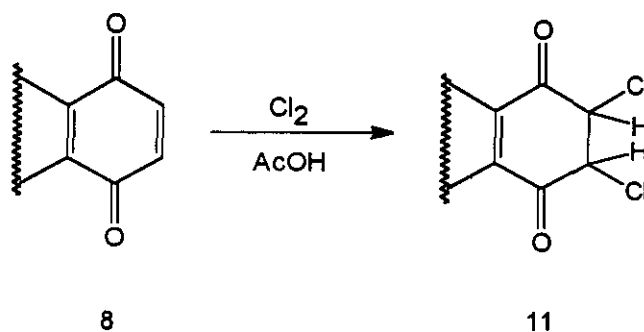
Aunque la síntesis de algunas de estas quinonas se basa en procedimientos ya descritos, estos han sido reestudiados y, en muchos casos, simplificados sustancialmente.

##### **4.1.2.1 Síntesis de *p*-benzoquinonas y 1,4-naftoquinonas clorosustituidas.**

La síntesis de los nuevos sistemas quinónicos se ha llevado a cabo mediante reacciones de cloración y deshidrocloración, tanto de sistemas quinónicos como hidroquinónicos.

La reacción se lleva a cabo pasando una corriente de cloro sobre una disolución, generalmente a 40 °C o a temperatura de reflujo, de la correspondiente hidroquinona o quinona disuelta en ácido acético.

La adición de cloro a 1,4-benzoquinona (**8**) o a sus derivados 2- y 2,3-disustituidos, da lugar a la formación de 5,6-diclorociclohex-2-en-1,4-dionas (**11**) (Esquema 4.6).



Esquema 4.6

Estos compuestos son las formas dicetónicas de las correspondientes 2,3-dicloro-1,4-hidroquinonas (**12**) (Figura 4.9).

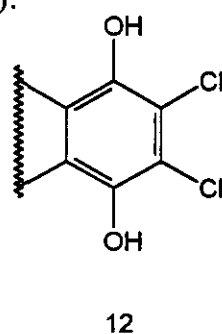
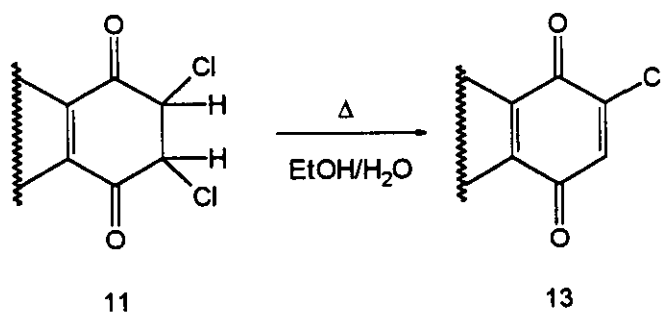


Figura 4.9

Sin embargo, su reacción más comúnmente observada es la eliminación de cloruro de hidrógeno para dar las correspondientes 2-cloroquinonas y no la tautomerización a los correspondientes sistemas hidroquinónicos.<sup>38</sup>

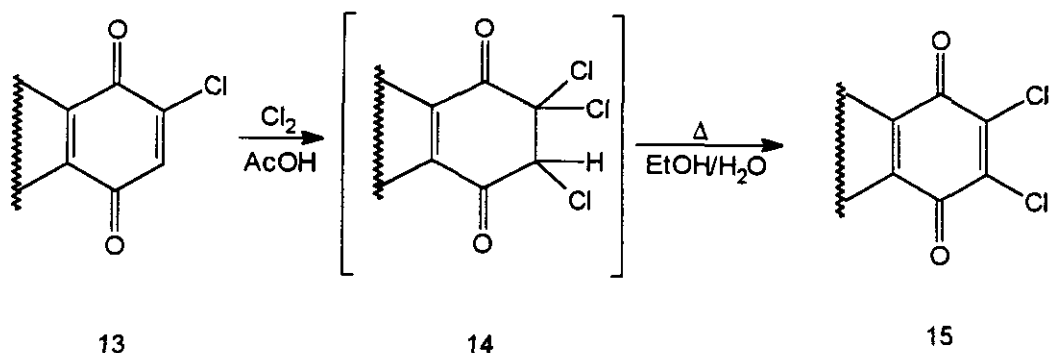
El posterior tratamiento de los derivados ciclohexénicos **11** con calefacción en una suspensión de etanol/agua conduce a la obtención de los correspondientes sistemas quinónicos 2-clorosustituidos (**13**) (Esquema 4.7).



Esquema 4.7

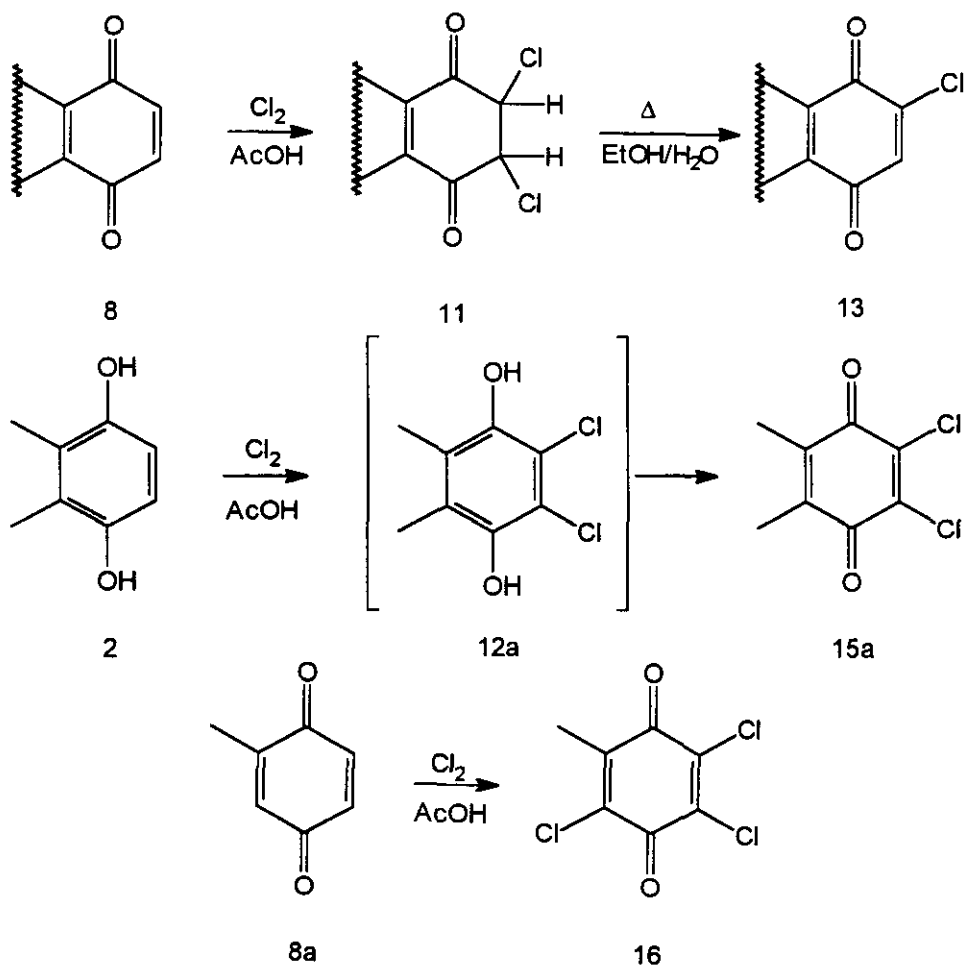
El posterior tratamiento de estos compuestos (**13**) con una corriente de cloro

conduce, en un solo paso, a la formación de los 2,3-dicloroderivados (15) mediante una nueva reacción de adición de cloro y posterior deshidrocloración, no siendo posible, en este caso, el aislamiento del derivado triclorado 14 (Esquema 4.8).



Esquema 4.8

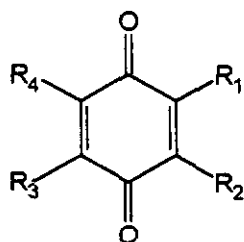
En el esquema 4.9 se encuentran recogidas las reacciones llevadas a cabo para la síntesis de los derivados quinónicos 13, 15 y 16.



Esquema 4.9

En la siguiente tabla se encuentran recogidos los sistemas quinónicos preparados.

Tabla 4.5



Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	P.F.(°C)	Rdto. (%)	Ref.
13a	Me	Me	Cl	H	67	75	-
13b	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		Cl	H	115-116	80	38a
15a	Me	Me	Cl	Cl	146-148	46	45
15b	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		Cl	Cl	195-197	-	Aldrich
16	Cl	Me	Cl	Cl	232-233	25	46

En las síntesis de **16**, **13a** y **13b** se utilizan como productos de partida reactivos comerciales (**8a**, **2** y **17**). Sin embargo, para sintetizar la 2-cloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinona (**13a**) se utiliza como producto de partida 2,3-dimetil-1,4-benzoquinona (**8b**) cuya preparación ha sido necesaria.

Se han descrito numerosos procedimientos sintéticos para obtener esta quinona partiendo tanto de 3-amino-*o*-xileno<sup>39</sup> como de 2,3-dimetilfenol,<sup>40</sup> mediante rutas sintéticas con numerosos pasos de síntesis. Sin embargo, los mejores resultados se han obtenido mediante oxidación directa de la 2,3-dimetilhidroquinona (**2**) con oxidantes como la sal de Fremy<sup>41</sup> y el nitrato amónico de cerio (CAN)<sup>42</sup>

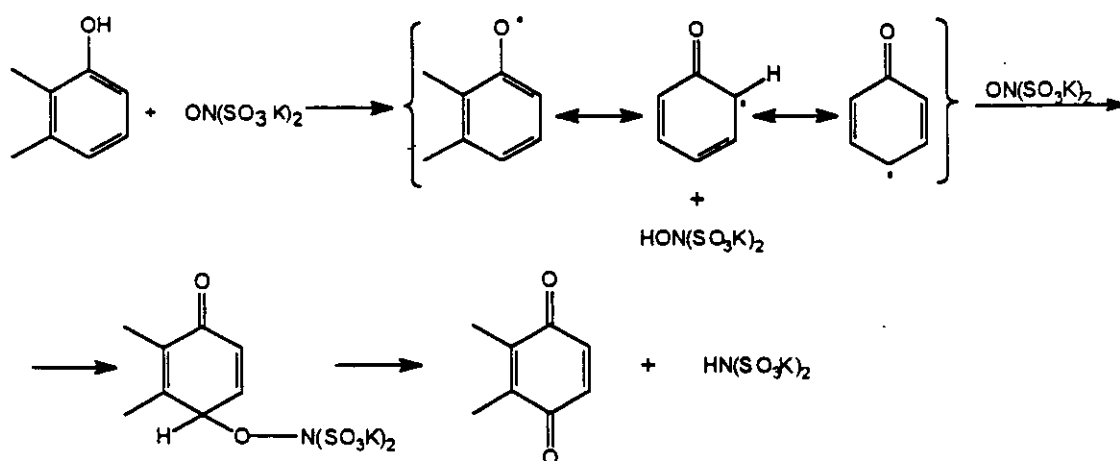
#### a) Oxidación con sal de Fremy

Este reactivo permite la oxidación con buenos rendimientos y en condiciones suaves de reacción de distintos fenoles, aminas aromáticas e hidroquinonas para obtener *o*- y *p*-benzoquinonas.

El mecanismo de esta reacción es bien conocido en el caso de los fenoles. La estequiometría global del proceso supone la reacción de 1 equivalente de fenol con 2 equivalentes de nitrosodisulfonato potásico (sal de Fremy) para formar un equivalente de

hidroxiimidodisulfato potásico, 1 equivalente de imidobisulfito dipotásico y 1 equivalente de benzoquinona.

La interpretación mecanística de la reacción supone un proceso radicalico tal y como se observa en el esquema 4.10.<sup>43</sup>



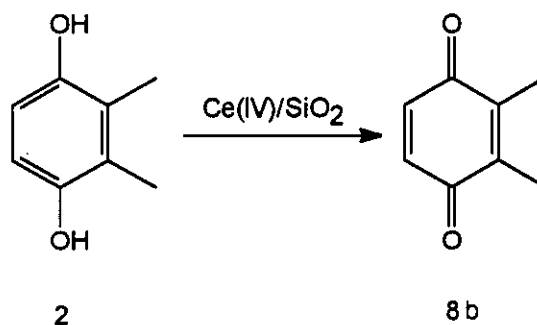
Esquema 4.10

La utilización de la sal de Fremy comercial no condujo a la obtención de buenos resultados por lo que hubo de llevarse a cabo su preparación previa a partir de nitrito sódico y bisulfito sódico.<sup>41</sup> Su tediosa preparación, junto con las dificultades para su almacenamiento en grandes cantidades nos hizo llevar a cabo la síntesis de la quinona **8** por un procedimiento alternativo.

#### b) Oxidación con nitrato amónico de cerio (CAN).

Esta reacción se lleva a cabo utilizando un soporte sólido como es la sílica gel en el que se encuentra adsorbido el nitrato amónico de cerio. Esto supone un aumento en el área efectiva de la superficie de reacción, así como una disminución en la entropía de activación de la reacción como consecuencia de la presencia de poros que aproximan al sustrato y al reactivo.<sup>44</sup>

La síntesis se lleva a cabo en un solo paso por adición de una disolución de 2,3-dimetilhidroquinona en éter sobre el agente oxidante  $\text{Ce}(\text{IV})/\text{SiO}_2$  (nitrato amónico de cerio al 10 % soportado sobre sílica gel), a temperatura ambiente y con un rendimiento del 80 % (Esquema 4.11).



Esquema 4.11

#### 4.1.2.2 Reacción de condensación de los sistemas quinónicos con BTC

La reacción de los sistemas quinónicos **13**, **15** y **16**, previamente descritos, con *bis*(trimetilsilil)carbodiimida (BTC) y tetracloruro de titanio en condiciones anhidras según el mecanismo anteriormente indicado, conduce a la formación de los correspondientes derivados dicianimínicos, como sólidos de color rojo, con un rendimiento moderado, que se aíslan como único producto de reacción utilizando unas relaciones estequiométricas y tiempos de reacción que se especifican en cada caso (Tabla 4.6).

Tabla 4.6

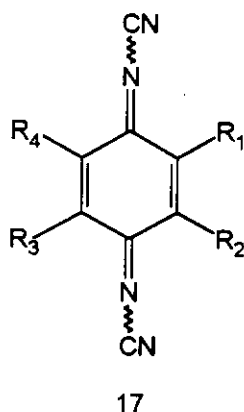
Quinona	Quinona (mmol)	BTC (mmol)	TiCl <sub>4</sub> (mmol)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (mL)	Tiemp. reac. (h)	Rdto (%)
<b>16</b>	2	50	48	50	48	69
<b>15a</b>	2	50	64	50	48	42
<b>13a</b>	2.5	8	7.5	30	2	78
<b>15b</b>	2	12	10	20	3	43
<b>13b</b>	2	12	10	20	1	61

En este caso, la formación de los derivados de DCNQi precisan de un gran exceso de BTC y TiCl<sub>4</sub> en comparación con la relación estequiométrica utilizada para los sistemas  $\pi$ -extendidos **10** (véase parte experimental).

### 4.1.2.3 Estudio espectroscópico de los derivados dicianimínicos sintetizados

Los datos espectroscópicos de los derivados dicianimínicos obtenidos se encuentran recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 4.7



Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	$\nu_{\text{CN}}$	$\lambda_{\text{máx}}$	log $\epsilon$	$\delta$ (ppm)
17a	Me	Cl	Cl	Cl	2160	363	4.34	2.52 (3H, s, Me)
17b	Me	Me	Cl	Cl	2150	434	3.06	2.36 (3H s, 2 Me)
17c	Me	Me	Cl	H	2175	421	3.41	2.29(3H, s, Me), 2.37 (3H, s, Me), 7.55 (1H, s, =CH)
17d	Cl	Cl	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		2160	360	4.37	7.91 (2H, m, ArH), 8.69 (2H, s a, ArH)
17e	Cl	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		2180	400	3.88	7.87-7.91 (2H, m, ArH, =CH), 8.44 (1 H, d, ArH), 8.82 (1 H, s a, ArH)

Nuevamente se observa en los espectros de <sup>1</sup>H-RMN, que al igual que sucedía con los derivados de 1,4-antraquinona mono y disustituidos, los hidrógenos en la posición *peri* aparecen como un singlete ancho en el derivado 17d mientras que en el caso 17e sólo aparece como singlete ancho el H<sub>a</sub> mientras que H<sub>b</sub> aparece como un doblete. (Figura 4.10)

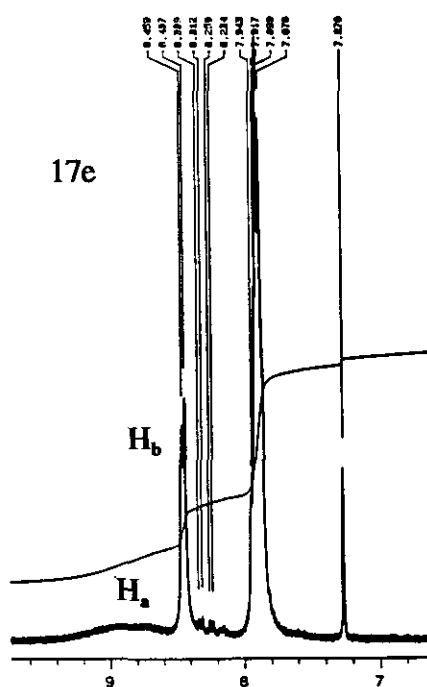
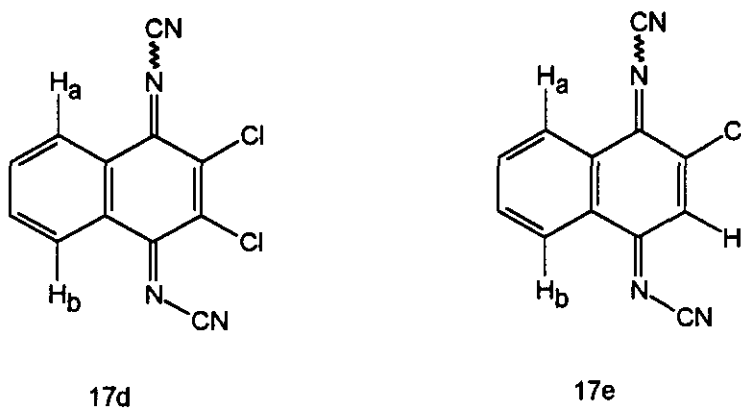


Figura 4.10

Como ya vimos para los compuestos derivados de la 1,4-antraquinona monocloro (**10f**) y diclorosustituídos (**10h**), la presencia del singlete ancho se debe al rápido equilibrio que se establece, a temperatura ambiente, entre las configuraciones *sin* y *anti* de los grupos ciano cuando hay un sustituyente en la posición contigua al grupo cianimino ( $R_1$  o  $R_2$ ). Por el contrario, cuando  $R_1$  o  $R_2$  es un átomo de hidrógeno (**17e**) el grupo ciano adopta una configuración fija en *anti* respecto al anillo aromático contiguo por lo que el  $H_b$  aparece como un doblete.

#### 4.1.2.4 Estudio electroquímico de los derivados dicianimínicos 17

El estudio de la capacidad aceptora de las nuevas moléculas derivadas del DCNQI sintetizadas se ha llevado nuevamente mediante medidas de voltamperometría cíclica. Así,

hemos podido estudiar la variación de la capacidad aceptora de las moléculas, en función del número de átomos de halógeno presentes en la molécula, así como el efecto de la extensión del sistema  $\pi$  mediante la condensación de anillos aromáticos al esqueleto de DCNQI. Las medidas de voltamperometría cíclica se han llevado a cabo en dos diferentes condiciones tal y como se indica en la tabla 4.8. Los compuestos tricíclicos clorados (**10f** y **10h**) preparados anteriormente (vease Tabla 4.4) se incluyen con fines comparativos.

Tabla 4.8

Compuesto	$E^1_{1/2}$ (V)	$E^2_{1/2}$ (V)	$\Delta E$	logK
<b>16</b>	-0.17 <sup>a</sup> (-0.15) <sup>b</sup>	-0.95 (-0.82)	0.77 (0.67)	13.17 (11.4)
<b>15a</b>	-0.36 (-0.38)	-1.09 (-0.97)	0.73 (0.59)	12.45 (10.00)
<b>13a</b>	-0.48 (-0.49)	-1.22 (-1.05)	0.73 (0.56)	12.44 (9.49)
<b>15b</b>	-0.26	-0.94	0.68	11.53
<b>13b</b>	-0.51 (-0.50)	-1.18 (-1.03)	0.67 (0.52)	11.37 (8.89)
<b>3h</b>	-0.43	-0.98	0.54	9.23
<b>3f</b>	-0.48 (2 e <sup>-</sup> )		-	-
<b>17a</b>	0.45 (0.43)	-0.11 (-0.13)	0.56 (0.56)	9.57 (9.57)
<b>17b</b>	0.26 (0.27)	-0.25 (-0.25)	0.51 (0.52)	8.68 (8.74)
<b>17c</b>	0.21 (0.20)	-0.39 (-0.36)	0.60 (0.56)	10.31 (9.52)
<b>17d</b>	0.18 (0.20)	-0.30 (-0.26)	0.48 (0.47)	8.13 (7.98)
<b>17e</b>	0.15 (0.15)	-0.38 (-0.34)	0.53 (0.50)	9.08 (8.54)
<b>10f</b>	-0.08	-0.58	0.47	8.00
<b>10h</b>	-0.07	-0.48	0.41	6.93
<b>DCNQI</b>	0.08	-0.44	0.52	8.81

<sup>a</sup>Disolvente: acetonitrilo; electrodo de referencia: hilo de plata; electrolito soporte: perclorato de tetrabutilamonio.

<sup>b</sup>Disolvente: diclorometano; electrodo de referencia: electrodo saturado de calomelanos; electrolito soporte: perclorato de tetrabutilamonio.

De la tabla 4.8 se pueden extraer algunas conclusiones interesantes:

a) Se observa que el aumento de la benzanulación al pasar de los compuestos **17a-c** a **17d-e** y **10f,h** se produce un desplazamiento de los primeros potenciales de reducción hacia valores menos positivos (**17d-e**) e incluso negativos (**10f,h**). Esta misma tendencia se observó en los derivados de benzoquinona (**13a**, **15a** y **16**), naftoquinona (**13b** y **15b**) y 1,4-antraquinona (**3f** y **3h**). Este resultado, en el caso de quinonas análogas,<sup>35</sup> se ha justificado exclusivamente mediante factores estéricos.

b) La estabilidad del anión radical puede evaluarse, como ya vimos, a partir de la diferencia en los potenciales de los correspondientes anión radical y dianión y posterior determinación del logK. Como cabía esperar, el aumento de benzanulación en los derivados de cianimina, conduce a una disminución del logK. La tendencia de esta serie no puede justificarse sólo en función de factores estéricos sino, también, debido a la disminución en la repulsión coulombica a medida que se extiende la conjugación.

c) Dentro de cada sistema mono-, bi- o tricíclico tanto de las quinonas como de los derivados de DCNQI puede observarse el notable efecto electrónico ejercido por la presencia de átomos de cloro en el anillo. Este hecho es de notable importancia ya que permite diseñar moléculas de elevada capacidad aceptora con valores del potencial de reducción variables en función del número de átomos de halógeno presentes en la molécula.

d) Puede observarse nuevamente que los sistemas quinónicos, como cabía esperar, muestran valores de los potenciales de reducción más bajos que los de sus análogos derivados de DCNQI. Este hecho se debe a la mejor capacidad deslocalizadora de carga del grupo =N-CN frente al grupo C=O.

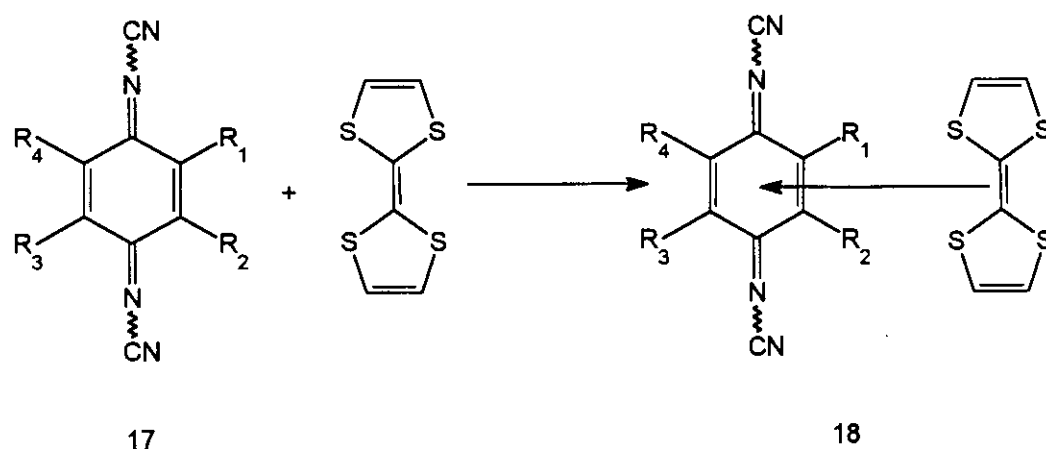
e) Por último hay que mencionar que los menores valores de  $\Delta E$  y consiguientemente de logK en las medidas llevadas a cabo en diclorometano comparados con los valores obtenidos en acetonitrilo como disolvente, indican una mayor estabilidad de los aniones radicales en acetonitrilo que en diclorometano. Esto puede justificarse, probablemente, por la mayor polaridad del acetonitrilo con respecto al diclorometano.

Los excelentes valores de los potenciales de reducción de los derivados dicianimínicos obtenidos (más positivos que los del propio DCNQI) nos han hecho llevar a cabo intentos de síntesis de complejos de transferencia de carga con TTF y sales anión radical con CuI.

#### 4.1.2.5 Síntesis de Complejos de Transferencia de Carga (CTC) de los derivados de DCNQI (17) y tetratíafulvaleno (TTF).

Las nuevas moléculasceptoras de electrones sintetizadas en esta memoria poseen unos potenciales de reducción muy diferentes ( $E^{1/2}$  varía desde +0.45 hasta -0.06), lo que permite tener varios candidatos para la formación de sales y complejos de TC.

La síntesis de estos CTC se lleva a cabo en atmósfera de argón, a partir de dos disoluciones de TTF y molécula aceptora en acetonitrilo anhidro.



Esquema 4.12

En estas condiciones, los intentos de formación de complejos con moléculasceptoras derivadas de 1,4-antraquinodiimina (10) condujeron a la recuperación de producto de partida inalterado. Por el contrario, los derivados dicianimínicos con uno y dos anillos (17a-e) si han conducido a la formación de los correspondientes complejos de transferencia de carga (18). Esto puede deberse tanto a factores electrónicos (pobres potenciales de reducción de los derivados de 1,4-antraquinodiimina) como a factores estructurales (elevado tamaño de estos derivados).

Hasta el momento se conocen aproximadamente dos docenas de complejos DCNQI-TTF. La mayoría de ellos presentan conductividad eléctrica de  $10^{-2}$  a  $10^{-1}$   $\text{Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente.<sup>47</sup>

Las medidas de conductividad de los CTC obtenidos se han llevado a cabo sobre una pastilla compactada del complejo utilizando la técnica estándar de dos puntas. Conocido el espesor de la pastilla, se hace pasar una intensidad de corriente a través de

la misma, midiendo posteriormente la caída de potencial. Esto nos permite conocer la resistividad de la muestra y consiguientemente la conductividad de la misma.<sup>48</sup> En un caso se utilizó también la técnica de las cuatro puntas obteniéndose el mismo resultado.<sup>49</sup>

De esta forma se han obtenido los valores de conductividad que se recogen en la tabla 4.9.

**Tabla 4.9**

Comp.	Complejo	Estequiometría TTF/DCNQI	Conductividad $\sigma_{3a}$ (S.cm <sup>-1</sup> )
<b>18a</b>	<b>17a-TTF</b>	1 : 1	< 10 <sup>-6</sup>
<b>18b</b>	<b>17b-TTF</b>	3 : 2	< 10 <sup>-6</sup>
<b>18c</b>	<b>17c-TTF</b>	3 : 2	-
<b>18d</b>	<b>17d-TTF</b>	2 : 1	6.14 . 10 <sup>-4</sup>
<b>18e</b>	<b>17e-TTF</b>	2 : 1	< 10 <sup>-6</sup>

Asimismo, se llevó a cabo un estudio de la dependencia de la conductividad con la temperatura para el compuesto **18d** que presenta una conductividad superior a 10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Así, el compuesto **18d** muestra un comportamiento semiconductor con una energía de activación de 0.12 eV.

Como se indicó en el capítulo de antecedentes, los apilamientos segregados presentan fundamentalmente dos tipos de ordenamientos. El primero de ellos es un ordenamiento en forma de tablero de ajedrez.<sup>50</sup> En dichos apilamientos parece haber moléculas de agua ocupando el lugar de los grupos ciano en los apilamientos análogos de derivados de TCNQ (Figura 2.4 de antecedentes).

El segundo tipo de apilamiento (correspondiente a complejos de dicianonaftoquinonas con TTF)<sup>51</sup> presenta un ordenamiento en forma de dos filas paralelas de DCNNQI y TTF. Las moléculas se encuentran situadas de manera que dos átomos de azufre de una molécula de TTF están próximos a los grupos ciano de las moléculas de DCNNQI próximas.

En nuestro caso, y por el momento, no nos ha sido posible obtener cristales de

suficiente calidad para llevar a cabo la determinación estructural de los CTC obtenidos.

#### 4.1.2.6 Síntesis de sales de anión-radical-cobre de las moléculas aceptoras sintetizadas (17).

Este tipo de complejos ha sido, probablemente, el más estudiado dentro de este campo.<sup>52,53,54</sup> Esto se debe a las elevadas conductividades que presentan, en algunos casos superiores a  $1000 \text{ Scm}^{-1}$  a temperatura ambiente.

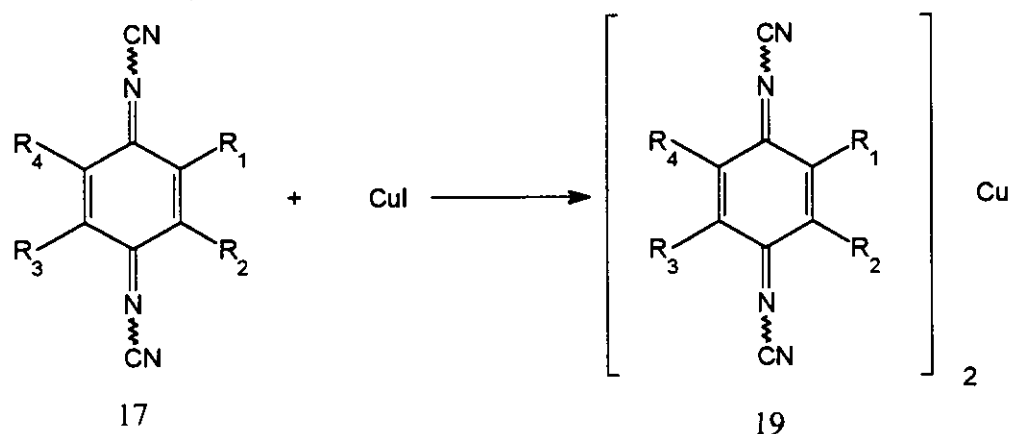
Todas las sales conocidas presentan una estructura cristalina de tipo  $I4_1$  o un grupo espacial muy similar, lo que ha permitido, por primera vez, estudiar una serie de sales de anión radical con la misma red cristalina y así poder correlacionar los efectos observados con las variaciones estructurales. Los cationes se encuentran dispuestos como en un collar de perlas, rodeados por cuatro apilamientos de ligandos DCNQI de manera que se posibilita una coordinación tetraédrica para cada catión (Figura 2.7 de antecedentes). Las distancias entre los cationes (378-397 pm) no son análogas a las del propio metal ya que éstas se deben al grosor y a la disposición de los ligandos orgánicos.

La distancia es demasiado grande para que tenga lugar el transporte electrónico a través del apilamiento metálico. Por lo tanto, la conductividad unidimensional se da únicamente a través de los apilamientos de DCNQI y no a través de los iones metálicos.

Al igual que en el caso de los CTC, su síntesis se lleva a cabo preparando dos disoluciones, en atmósfera de argón, de la molécula aceptora y yoduro de cobre en acetonitrilo anhidro. Con ayuda de una cánula se traspasa una disolución sobre la otra formándose inmediatamente un sólido negro que se filtra.

De manera análoga al caso de los CTC, sólo se forma complejo de las moléculas aceptoras con uno y dos anillos, mientras que los intentos de formación con las moléculas de tres anillos conducen a la recuperación de producto de partida inalterado. Los motivos deben ser análogos a los mencionados anteriormente para los CTC.

No ha sido posible, tampoco en este caso, obtener cristales con suficiente calidad para poder llevar a cabo la determinación estructural mediante análisis de rayos X. En cualquier caso, los datos de análisis elemental indican, en todos los casos, una estequiometría de la sal  $(\text{DCNQI})_2\text{Cu}$  que está de acuerdo con los precedentes bibliográficos para otros complejos de cobre con derivados de DCNQI y que presentan en todos los casos una estructura cristalina  $I4_1$  o un grupo espacial muy similar.



Esquema 4.13

Las medidas de conductividad se han llevado a cabo de manera análoga a la descrita para los CTC y los datos obtenidos se encuentran recogidos en la tabla 4.10.

Tabla 4.10

Comp.	Complejo	Estequiometría DCNQI:Cu	Conductividad $\sigma_{25}$ (S.cm <sup>-1</sup> )
19a	17a-Cu	2 : 1	$1.08 \cdot 10^{-6}$
19b	17b-Cu	2 : 1	$< 10^{-6}$
19c	17c-Cu	2 : 1	$< 10^{-6}$
19d	17d-Cu	2 : 1	$1.13 \cdot 10^{-6}$
19e	17e-Cu	2 : 1	$< 10^{-6}$

También se ha realizado el estudio de la variación de la conductividad con la temperatura para aquellos compuestos que presentan una conductividad mayor de  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup>. Así, los compuestos 19a y 19d muestran un comportamiento semiconductor con unas energías de activación de 0.21 y 0.08 eV respectivamente. En la figura 4.11a se encuentra representada la dependencia de la conductividad frente a la temperatura para el compuesto 19a.

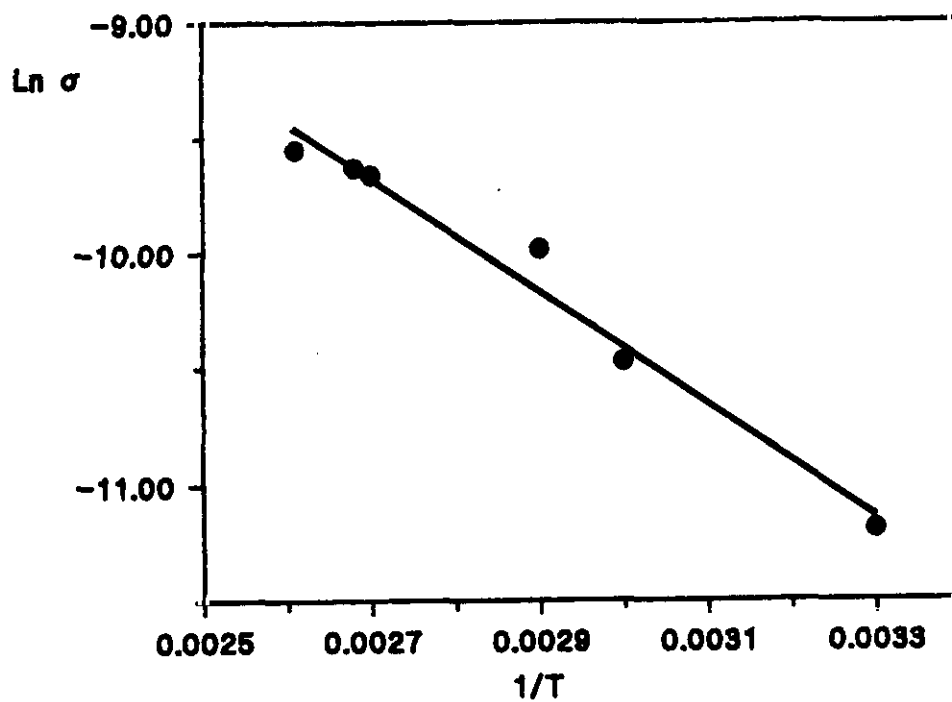


Figura 4.11a. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura para 19a.

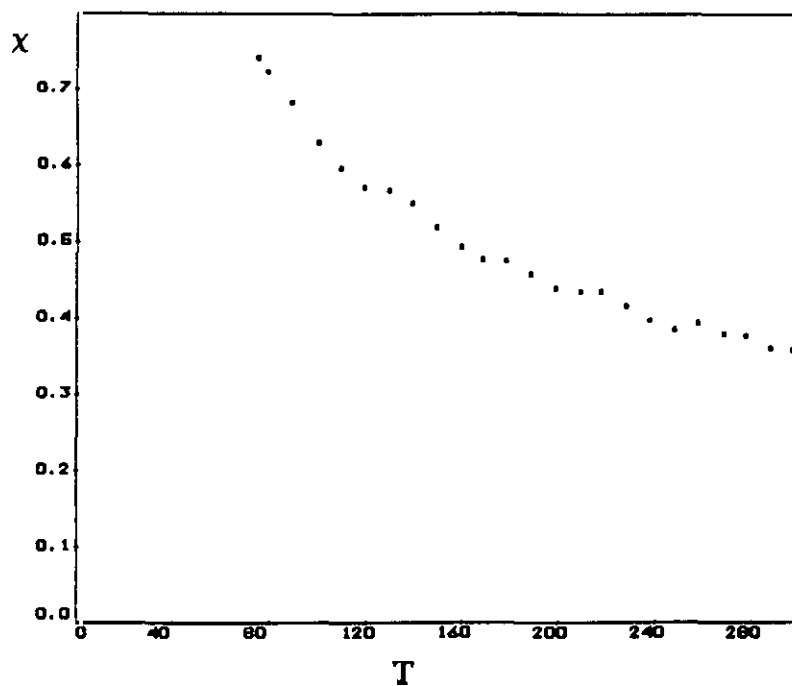


Figura 4.11b. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para 19a.

Asimismo, se han llevado a cabo medidas de susceptibilidad Magnética de la sal **19a** (Fig. 4.11b). Las medidas de susceptibilidad magnética, realizadas en el rango de 290-70 K, muestran que el compuesto obedece la Ley de Curie-Weiss en todo el intervalo de temperaturas medido. El momento magnético varía desde 2.92 M.B., a temperatura ambiente, hasta 2.11 M.B. a 74 K, lo que constituye el comportamiento magnético normal. Este momento magnético corresponde a dos electrones desapareados por molécula. Teniendo en cuenta la estequiometría del compuesto, los reactivos utilizados y las condiciones de reacción, parece razonable asumir que el átomo de cobre se encuentra en un estado formal de oxidación de II y en un entorno tetraédrico. En estas condiciones, el Cu (II) posee únicamente un electrón desapareado, pero el momento magnético encontrado corresponde a dos. Este aumento del momento magnético, respecto del esperado para el Cu (II) en un entorno tetraédrico, debe provenir necesariamente de la presencia de electrones desapareados en la molécula de DCNQI. Sin embargo, si los dos ligandos DCNQI se encuentran en forma de anión radical (lo que parece razonable si asumimos el estado formal de oxidación II del cobre) el momento magnético debería corresponder a tres electrones desapareados. La disminución del momento magnético hasta el correspondiente a dos podría explicarse por acoplamiento parcial entre las moléculas de DCNQI, bien por interacciones directas entre ellas o por acoplamiento a través de los átomos de cobre, lo que implicaría deslocalización electrónica entre el átomo de cobre y los ligandos DCNQI.

Podemos, pues, obtener algunas conclusiones del estudio de las sales anión radical y complejos de transferencia de carga formados:

a) Las moléculas con tres anillo aromáticos fusionados no forman CTC ni sales anión radical debido, probablemente, a sus pobres potenciales de reducción.

b) Las estequiometrías de los CTC son variables no siendo posible predecir las mismas con anterioridad.

c) Las estequiometrías de las sales anión radical cobre es idéntica en todos los casos y están de acuerdo con los precedentes bibliográficos.

d) Las distintas propiedades electrónicas de las sales anión radical-cobre estudiadas resultan, probablemente, de una combinación de factores estéricos y electrónicos así, en las sales anión radical-cobre de DCNQIs 2,5-disustituidos se han observado diferencias en las propiedades electrónicas al modificar la sustitución. En la

figura 4.12 (sal anión radical-cobre del 2,5-Me<sub>2</sub>-DCNQI) se observa que los sustituyentes en posiciones 2 y 5 de las cuatro moléculas están muy próximos entre sí y, por tanto, cualquier alteración en la naturaleza de los sustituyentes en el anillo de DCNQI puede afectar a las propiedades de estos compuestos.

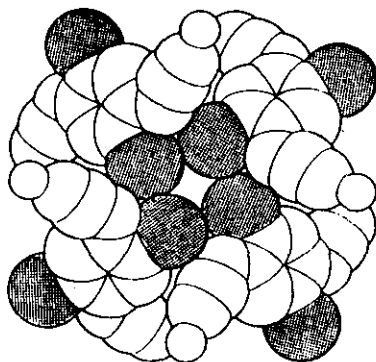


Figura 4.12 (tomada de ref. 7b)

Vemos, por lo tanto, que cuando se utilizan sistemas dadores y aceptores individuales con el fin de formar complejos de transferencia de carga, se dispone de un escaso control tanto sobre la estequiometría del complejo formado como sobre el tipo de apilamiento que presentan. Para intentar aumentar nuestro control sobre alguno de estos factores, hemos llevado a cabo la síntesis de moléculas con fragmentos dadores y aceptores unidos mediante enlaces  $\sigma$  dentro de la misma molécula.

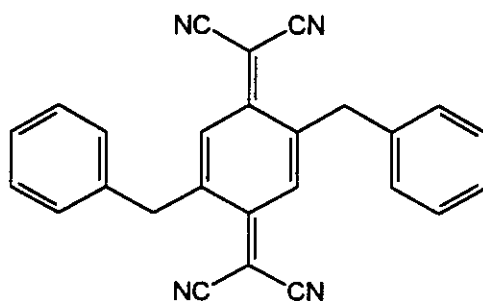
#### 4.2 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES.

Como se indicó en la introducción a la presente memoria, los principales requisitos para la formación de CTC conductores son la planaridad de las moléculas y una transferencia de carga parcial del fragmento dador al fragmento aceptor con el fin de obtener un apilamiento segregado de dadores y aceptores.

La síntesis de sistemas que contienen fragmentos aceptores y dadores dentro de la misma molécula orgánica supone una interesante y novedosa modificación estructural que permitirá aumentar el control sobre estos requisitos y, al mismo tiempo, fijará la estequiometría dador/aceptor.

Con este propósito, Becker y colaboradores sintetizaron la molécula 2,5-dibencil-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (DBTCNQ, 20)<sup>55</sup> como un prototipo de sistema D-A-D. Asimismo, sintetizaron algunos derivados con sustituyentes en el anillo bencénico

débilmente dador.<sup>56</sup>

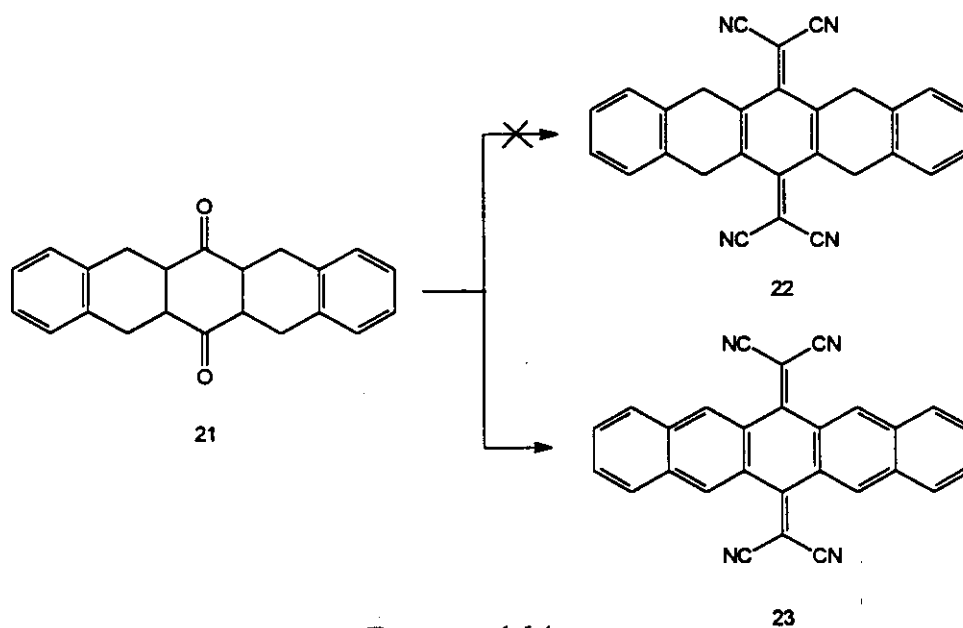


DBTCNQ, 20

Figura 4.13

El tipo de empaquetamiento que presenta esta molécula consiste en un apilamiento de tripletes aislados D...A...D formado por el anillo central de 7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ) de una molécula y dos grupos fenilo de otras dos moléculas vecinas. Aunque el fragmento dador es ortogonal<sup>55</sup> al fragmento aceptor, TCNQ, impidiendo así el apilamiento de los dadores, sí se observa un apilamiento segregado del fragmento aceptor.

Los intentos previos de formación de sistemas D-A-D fusionados con los fragmentos dador y aceptor unidos por dos grupos metileno a partir de la octahidropentaceno-6,13-diona **21**, no condujeron al sistema D-A-D **22** (Esquema 4.14). En su lugar, se obtuvo la molécula aceptora totalmente aromatizada **23**.<sup>5</sup>



Esquema 4.14

Con estas premisas, nos propusimos la síntesis de moléculas que contengan simultáneamente fragmentos dadores y aceptores, encontrándose dichos fragmentos unidos tanto por una cadena hidrocarbonada como por puentes heteroatómicos (O, N, S).

#### 4.2.1 Síntesis de sistemas Dador-Aceptor-Dador intramolecular con puentes metileno

En este apartado se describirá la síntesis, estudio electroquímico y cristalográfico de las nuevas moléculas 7,7,8,8-tetraciano-2,5-bis(3-fenilpropil)-*p*-quinodimetano **24** y *N,N'*-diciano-2,5-bis(3-fenilpropil)-*p*-quinodiimina **25** en los que se ha llevado a cabo una extensión de la cadena hidrocarbonada que une el fragmento dador con el aceptor.

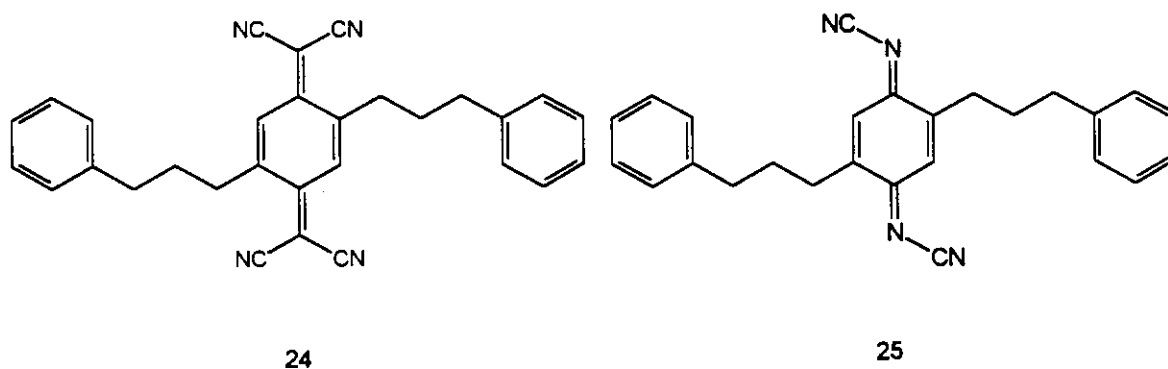
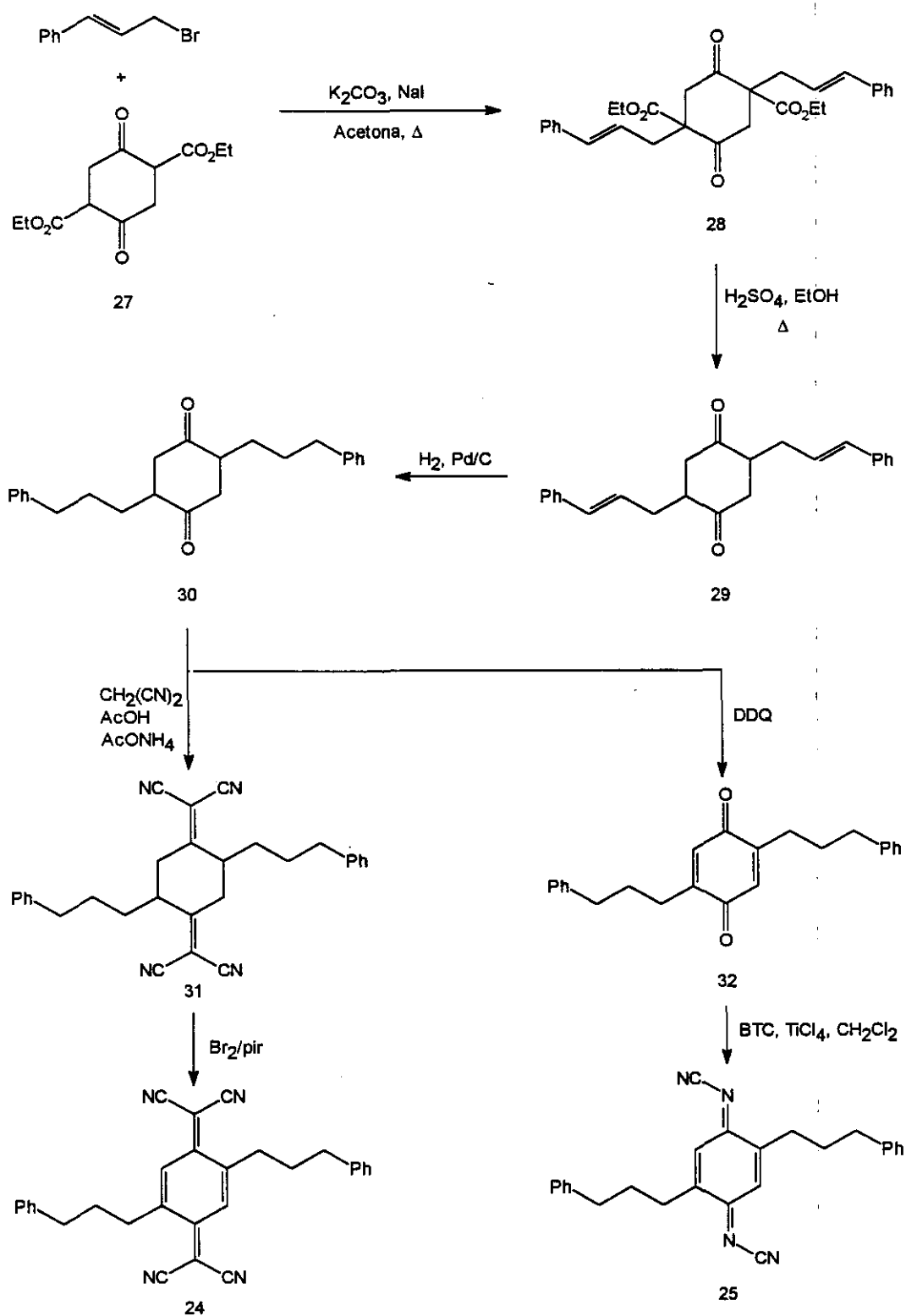


Figura 4.14

Esta notable modificación estructural debería, en principio, disminuir el efecto estérico de los grupos fenilo, que ahora tendrían rotación libre, respecto al anillo de TCNQ, conduciendo a estructuras más favorables para la formación de CTC que el compuesto **20**.

La síntesis de estas nuevas moléculas prototipo **24** y **25** se llevó a cabo mediante un proceso en varios pasos que se encuentra detallado en el esquema 4.15.

Así, la reacción del bromuro de cinamilo **26** con el 2,5-dioxociclohexano-1,4-dicarboxilato de dietilo **27** en condiciones anhidras conduce a la obtención del producto dialquilado **28** como una mezcla de los correspondientes isómeros *cis* y *trans* (**28a** y **28b**). La separación de estos isómeros puede llevarse a cabo tanto por procedimientos cromatográficos como por recristalización fraccionada (Figura 4.15).



Esquema 4.15

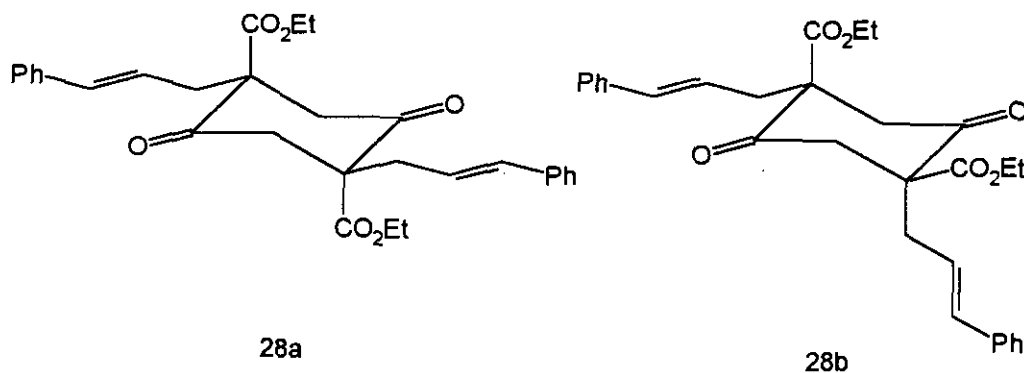


Figura 4.15

La mezcla de isómeros **28a** y **28b** se hidroliza por calefacción con ácido sulfúrico en disolución etanólica, seguido de descarboxilación espontánea, para rendir el compuesto **29** del que se aísla un único isómero, probablemente el conformero *trans*-diecuatorial más estable.

A continuación, se forma, con alto rendimiento, la 2,6-dialquilociclohexano-1,4-diona **30** a partir del dieno **29** mediante hidrogenación catalítica. Es interesante mencionar que los intentos para obtener directamente la dicetona **30** a partir del diéster **27** y bromo-1-bromo-3-fenilpropano, utilizando las condiciones de reacción anteriormente descritas, no condujeron al producto deseado.

Los compuestos **24** y **25** se obtuvieron a partir de la dicetona **30** siguiendo dos rutas diferentes. Teniendo en cuenta la alta reactividad de los grupos carbonilo en **30**, la reacción con propanodinitrilo se llevó a cabo en tolueno en presencia de acetato amónico-ácido acético con destilación azeotrópica de agua, formándose así el tetracianoderivado **31**. Cuando esta reacción se lleva a cabo utilizando  $\beta$ -alanina como catalizador, también se obtiene el compuesto **31** pero con un rendimiento significativamente menor. Por último, la posterior oxidación de **31** con bromo en piridina condujo al derivado de TCNQ **24** que se obtiene como un sólido rojo cristalino con buen rendimiento.

La dicetona **29** se trató también con propanodinitrilo bajo las mismas condiciones de reacción para formar el tetracianoderivado **33** (Figura 4.16). Sin embargo, todos los intentos de oxidación del compuesto **33** al correspondiente derivado de TCNQ [bromo-piridina, *N*-clorosuccinimida, 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona (DDQ)] no condujeron al producto deseado. Dicho compuesto **33** presenta una solubilidad extremadamente baja en los disolventes orgánicos habituales por lo que no pudo llevarse

a cabo su espectro de RMN. Asimismo, los intentos para oxidar el compuesto **29** al correspondiente derivado de *p*-benzoquinona resultaron negativos.

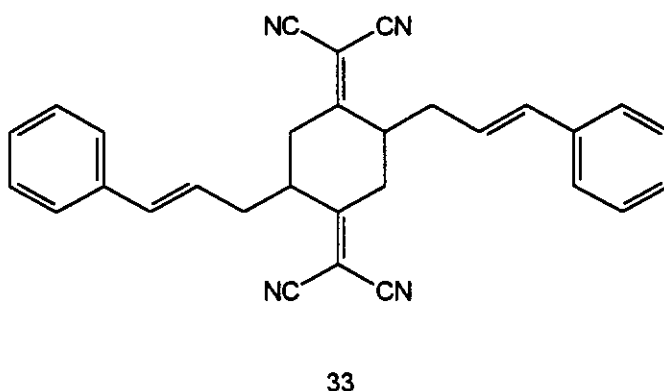


Figura 4.16

Por otro lado, la síntesis del derivado dicianimínico **25** se llevó a cabo a partir de la dicetona **30** mediante oxidación con DDQ para rendir la *p*-benzoquinona dialquilada **32**. La posterior reacción de **32** con *bis*(trimetilsilil)carbodiimida (BTC)<sup>29</sup> y tetracloruro de titanio siguiendo el método de Hünig<sup>7,28</sup> condujo, con un rendimiento moderado, a la *N,N'*-diciano-2,5-*bis*(3-fenilpropil)-*p*-quinodiimina **25** como un sólido naranja cristalino.

#### 4.2.1.1 Estudio electroquímico de los sistemas D-A-D **24** y **25**.

Las medidas de voltamperometría cíclica de los compuestos **24** y **25**, junto con las de los compuestos de referencia tetraciano-*p*-quinodimetano (TCNQ), *N,N'*-diciano-*p*-quinodiimina (DCNQI) y DBTCNQ (**20**) obtenidos en nuestro laboratorio, se llevaron a cabo en diclorometano, a temperatura ambiente y usando perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte (ver Tabla 4.11). Los compuestos **24** y **25** presentan dos ondas reversibles correspondientes a las reducciones a los respectivos anión radical y dianión. (Figura 4.17)

El tetracianoderivado **24** presenta un valor positivo del primer potencial de reducción. Tanto el primero como el segundo potencial de reducción son muy similares a los correspondientes al TCNQ. Las medidas de voltamperometría cíclica del compuesto **24** no muestran la presencia de picos de oxidación correspondientes a la posible formación del catión-radical del fragmento dador en el rango comprendido entre 0 y -2.0 V. Este hecho parece indicar que la presencia de sustituyentes en el anillo central de TCNQ en el compuesto **24** no altera significativamente sus propiedades electroquímicas. Este tipo

de comportamiento es análogo al que presentan algunos sistemas de *bis*-tetratrafalvaleno (*bis*-TTF) en los que sólo se han detectado efectos intramoleculares cuando los grupos espaciadores de las unidades de TTF son átomos individuales o grupos espaciadores pequeños.<sup>57</sup>

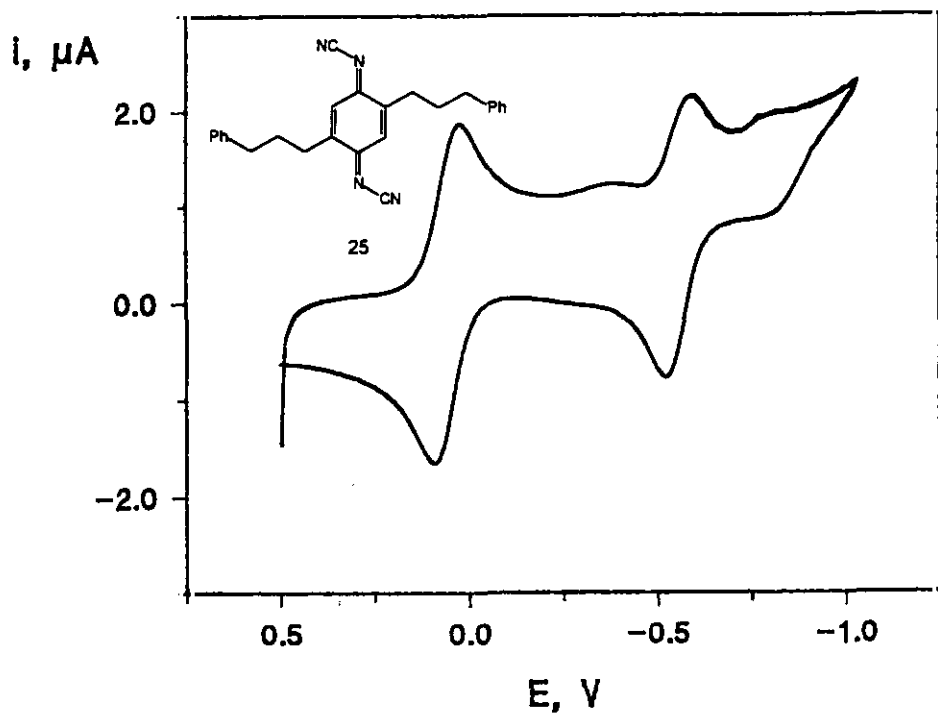
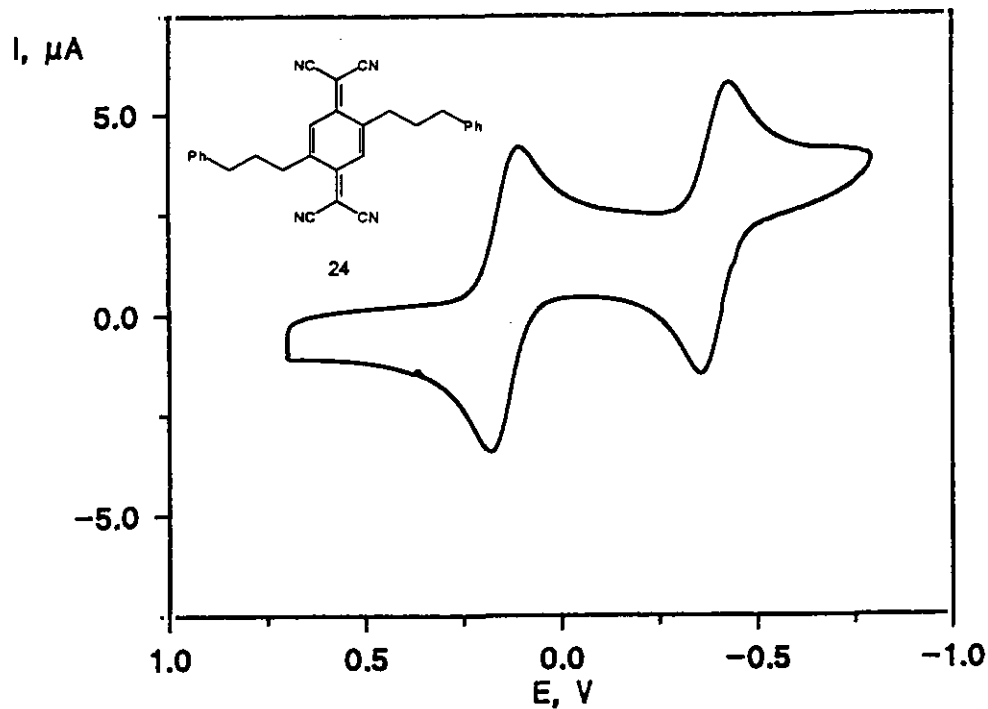


Figura 4.17

Tabla 4.11

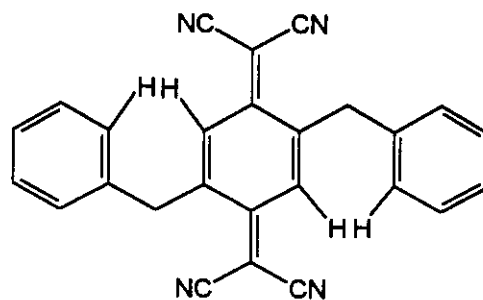
Compuesto	$E^{1/2^a}$ (V)	$E^{2/2}$ (V)	$\Delta E$	logK
<b>24</b>	0.14	-0.39	0.53	8.98
<b>25</b>	0.06	-0.55	0.61	10.33
TCNQ	0.22	-0.35	0.57	9.66
DCNQI	0.21	-0.41	0.62	10.50
<b>20</b>	0.17	-0.35	0.52	8.81

<sup>a</sup>Electrodo de trabajo: carbono vitrificado; velocidad de barrido de 20 mVs<sup>-1</sup>.

El mismo comportamiento electroquímico muestra el derivado de DCNQI **25**, que presenta una capacidad aceptora ligeramente inferior a la de **24**. Los valores obtenidos para logK a partir de los valores de  $\Delta E$ <sup>36</sup> son análogos a los obtenidos para el TCNQ y DCNQI y son indicativos de la estabilidad termodinámica de los aniones radicales debido a la ausencia de interacciones estéricas en estos compuestos.

#### 4.2.1.2 Estudio cristalográfico del sistema D-A-D **24**.

A pesar de la formación del apilamiento segregado del anillo de TCNQ en el 2,5-dibencil-7,7,8,8-tetraciano-*p*-quinodimetano (DBTCNQ, **20**)<sup>55</sup>, el principal inconveniente estructural surgía de la disposición ortogonal de los grupos fenilo dadores al anillo central de TCNQ. El origen de esta geometría podría encontrarse en la interacción de los hidrógenos aromático y vinílico próximos espacialmente (Figura 4.18).



20

Fig. 4.18

En consecuencia, parecía razonable llevar a cabo una extensión de la cadena hidrocarbonada que permitiese la libre rotación del grupo fenilo y así modificar el tipo de apilamiento encontrado en el compuesto 20.

La estructura del derivado de TCNQ **24** se ha determinado mediante estudios de difracción de rayos-X. Los intentos de obtención de un monocristal del compuesto **25** no resultaron satisfactorios.

Los datos cristalográficos del compuesto **24** (Tabla 4.12) presentan, sorprendentemente, una extraordinaria analogía con los encontrados para el DBTCNQ (20), mostrando un anillo central de TCNQ totalmente plano (la desviación máxima respecto del plano es de 0.001 Å en el C-2) con los dos anillos fenilo prácticamente ortogonales a la unidad de TCNQ y con una configuración *trans* tal y como se muestra en la figura 4.19.

**Tabla 4.12**

*a.- Distancias de enlace*

C1 -C2	1.444 (3)	C9 -C10	1.512 (3)
C1 -C3	1.457 (3)	C10-C11	1.540 (4)
C1 -C4	1.377 (3)	C11-C12	1.497 (4)
C2 -C3A	1.347 (3)	C12-C13	1.395 (4)
C3 -C9	1.508 (3)	C12-C17	1.368 (4)
C4 -C5	1.436 (3)	C13-C14	1.355 (6)
C4 -C7	1.432 (4)	C14-C15	1.310 (7)
C5 -N6	1.142 (4)	C15-C16	1.387 (6)
C7 -N8	1.141 (4)	C16-C17	1.473 (6)

*b.- Angulos de enlace*

C3 -C1 -C4	124.7 (2)	C3 -C9 -C10	115.9 (2)
C2 -C1 -C4	117.3 (2)	C9 -C10-C11	111.8 (2)
C2 -C1 -C3	118.1 (2)	C10-C11-C12	114.2 (2)
C1 -C2 -C3A	124.7 (2)	C11-C12-C17	122.2 (3)
C1 -C3 -C2A	117.2 (2)	C11-C12-C13	118.7 (3)
C1 -C3 -C9	121.5 (2)	C13-C12-C17	119.1 (3)
C9 -C3 -C2A	121.3 (2)	C12-C13-C14	122.6 (4)
C1 -C4 -C7	127.4 (2)	C13-C14-C15	119.3 (4)
C1 -C4 -C5	120.7 (2)	C14-C15-C16	123.7 (5)
C5 -C4 -C7	112.0 (2)	C15-C16-C17	115.0 (4)
C4 -C5 -N6	178.9 (2)	C12-C17-C16	118.2 (3)
C4 -C7 -N8	175.3 (2)		

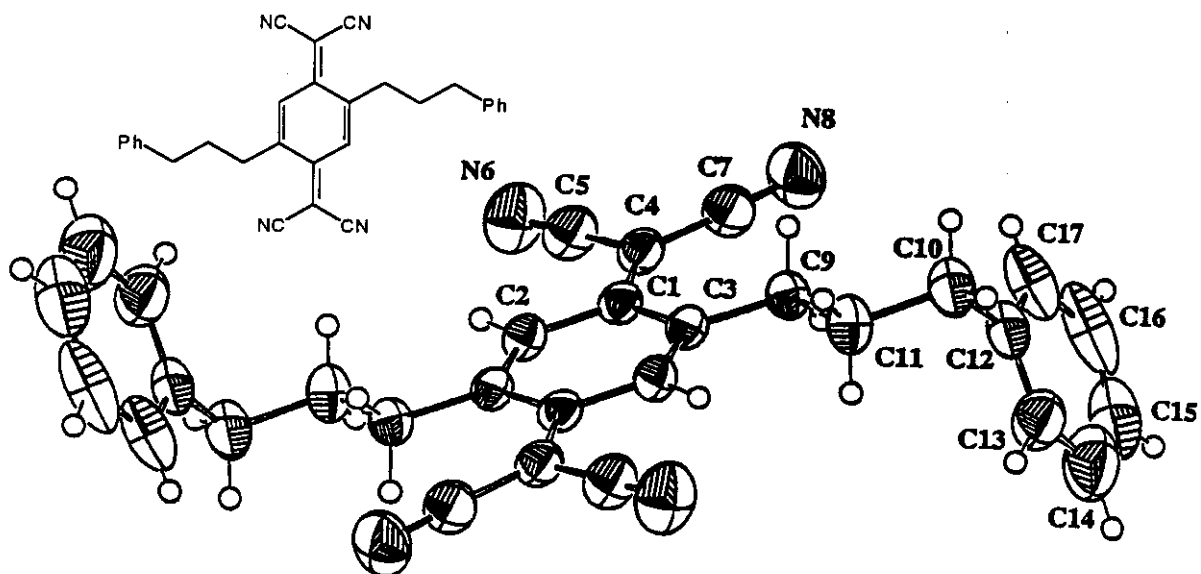


Figura 4.19 (Vista ORTEP<sup>58</sup> de la estructura molecular de 24 mostrando la numeración atómica).

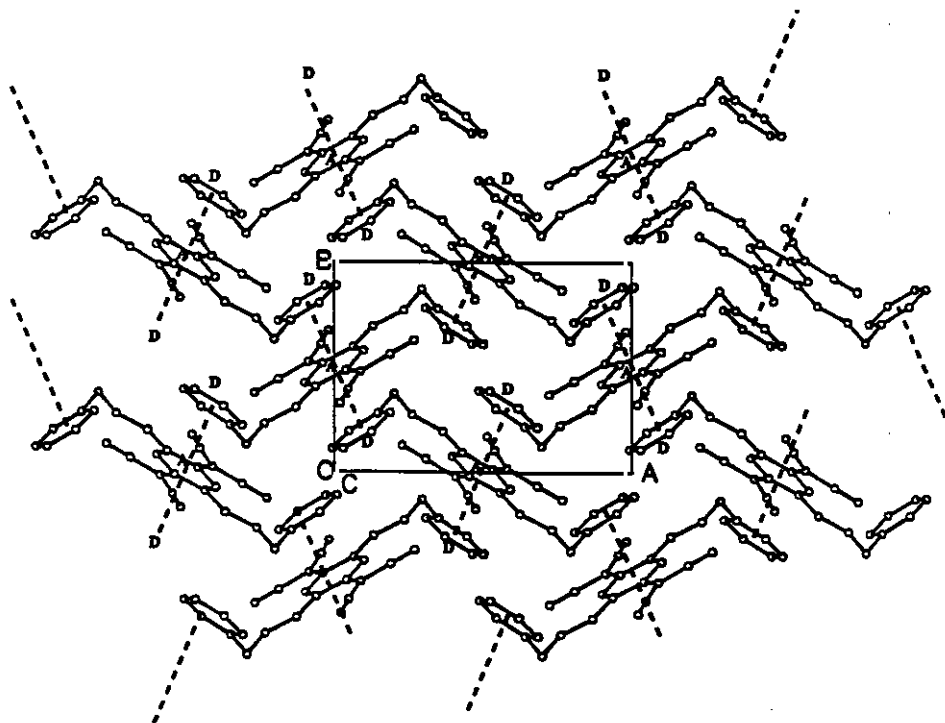


Figura 4.20. Modo de apilamiento del compuesto 24, mostrando la relación entre los fragmentos aceptores de moléculas vecinas.

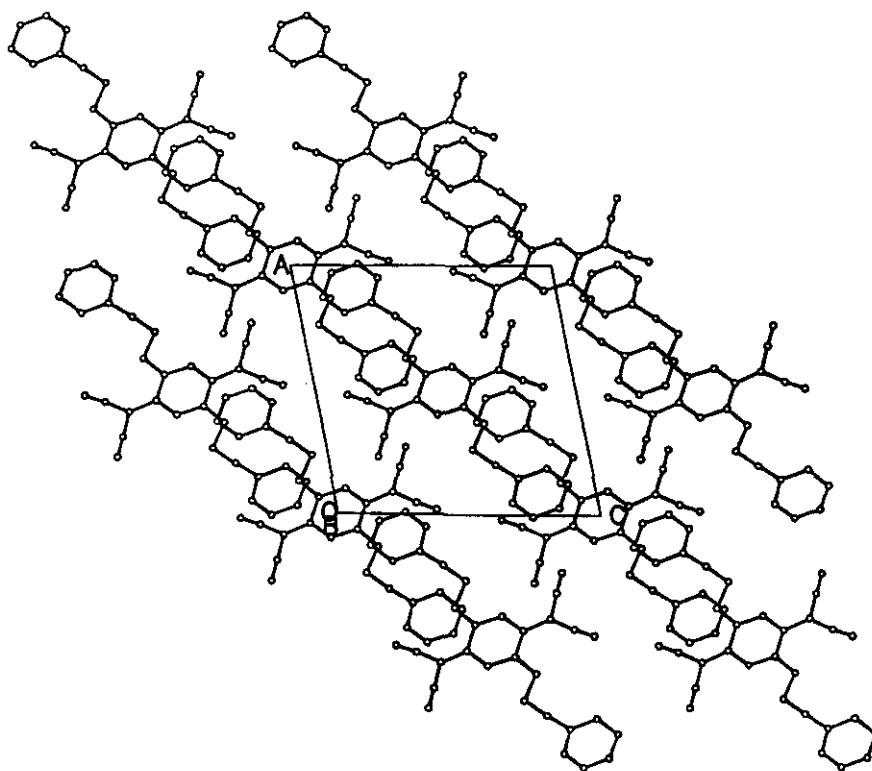


Figura 4.21. Empaquetamiento cristalino del compuesto 24, proyectado a lo largo del eje  $c^*$ , mostrando las interacciones intermoleculares en una lámina.

El empaquetamiento cristalino está constituido por un número ilimitado de láminas en los planos (101) (ver figura 4.20), donde las moléculas se encuentran sostenidas por interacciones Ph...Ph; esto es, hay un modo de apilamiento entre el anillo central y los dos anillos de fenilo, que definen tripletes D-A-D aislados (Figura 4.21).

Aparte de esto, los fragmentos dadores se encuentran unidos formando un apilamiento en forma de zig-zag a lo largo del eje  $b$ . Puede observarse un aparente apilamiento de los fragmentos aceptores de 24 en la figura 4.20; en cualquier caso, la distancia entre centroides (8.63 Å) supone una interacción poco significativa entre el fragmento aceptor de TCNQ debido, probablemente, a los anillos de fenilo situados ortogonalmente.

Podemos decir, en conclusión, que hemos desarrollado una ruta sintética eficaz

para introducir mayores cadenas hidrocarbonadas entre los fragmentos dadores y aceptores habiendo comprobado que un número mayor de grupos metileno uniendo el fragmento dador y el aceptor en compuestos de tipo D-A-D, no conduce a modificaciones significativas en la estructura molecular. Por otro lado, estos compuestos se comportan en disolución como simples derivados de TCNQ y DCNQI con propiedades electroquímicas similares a las de las correspondientes moléculas de TCNQ y DCNQI.

El hecho de que el fragmento dador se encuentre en una disposición ortogonal con respecto al aceptor, impidiendo así la planaridad de la molécula y, consiguientemente, la formación del CTC intramolecular nos hizo llevar a cabo la síntesis y el estudio electroquímico y estructural de un nuevo tipo de moléculas orgánicas con una estructura de tipo dador-aceptor en las que ambos fragmentos se encuentran ahora unidos por dos heteroátomos.

#### ***4.2.2 Síntesis de sistemas Dador-Aceptor intramoleculares con dos puentes heteroatómicos.***

El diseño de estas moléculas se realizó considerando las ventajas que, en principio, presentan, tanto con respecto a los CTC intermoleculares como con respecto a los intramoleculares en los que el fragmento dador y el aceptor se encuentran unidos por un único puente (Figura 4.22):

a) La molécula presenta una relación estequiométrica D:A prefijada y, consiguientemente, será posible modular el grado de transferencia electrónica mediante la utilización de diferentes sustituyentes.

b) La presencia de los puentes heteroatómicos elimina la geometría ortogonal del fragmento dador respecto al aceptor que aparecía cuando ambos fragmentos estaban unidos por un único puente.

c) El empaquetamiento cristalino en el estado sólido puede modificarse alterando la conectividad intramolecular.

d) El anillo bencénico fusionado al esqueleto de TCNQ o DCNQI permite disminuir las repulsiones intramoleculares de tipo Coulomb tal y como vimos en la primera parte de este capítulo.

e) La presencia, en muchas de las moléculas, de uno o dos átomos de azufre, aumenta las interacciones intermoleculares en el estado sólido.<sup>60</sup>

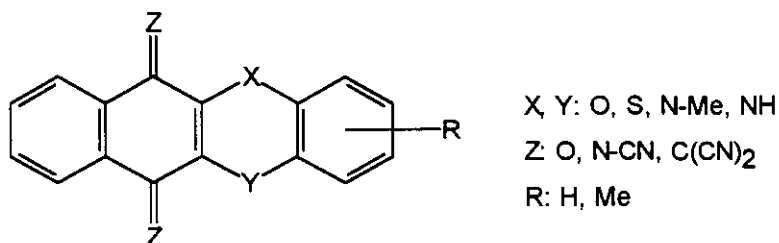


Figura 4.22

La síntesis de los derivados de TCNQ y DCNQI se lleva a cabo a partir de los correspondientes sistemas quinónicos, por reacción con propanodinitrilo y BTC respectivamente.

#### 4.2.2.1 Síntesis de sistemas quinónicos

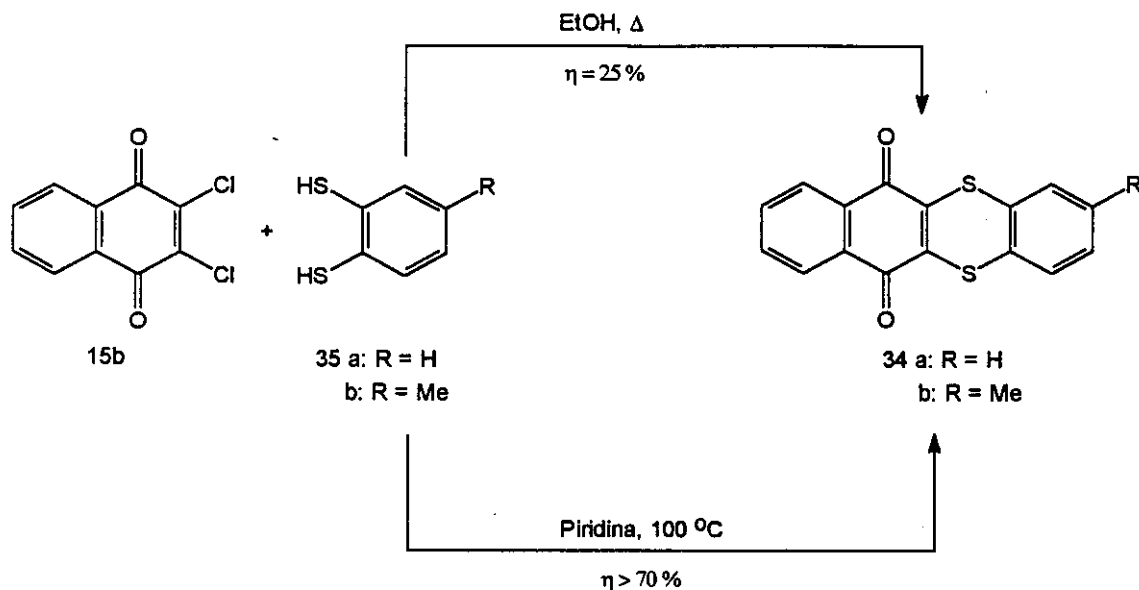
La síntesis de los sistemas quinónicos de partida supone la utilización de rutas sintéticas en varios pasos. Así, la preparación de los sistemas quinónicos se lleva a cabo por reacción de la 2,3-dicloronaftoquinona con los correspondientes bencenoditioles, *o*-tiofenoles y *o*-aminofenoles tosilados respectivamente.

Los bencenoditioles utilizados son accesibles comercialmente; sin embargo, los *o*-tiofenoles y los *o*-aminofenoles tosilados hubieron de prepararse según los procedimientos descritos en la literatura.

##### *4.2.2.1.1 Síntesis de benzo[b]nafto[2,3-*e*][1,4]ditiin-6,11-quinonas (34)*

La formación de estos sistemas quinónicos se lleva a cabo por reacción de la 2,3-dicloronaftoquinona (**15b**) con 1,2-bencenoditioles diferentemente sustituidos (**35 a,b**) siguiendo dos métodos alternativos:

a) El primer método, descrito por Gotarelli<sup>61</sup>, consiste en la reacción de la 2,3-dicloronaftoquinona (**15b**) con los 1,2-bencenoditioles diferentemente sustituidos (**35 a,b**). La reacción se lleva a cabo en atmósfera inerte, a temperatura de reflujo y utilizando etanol como disolvente.



Esquema 4.16

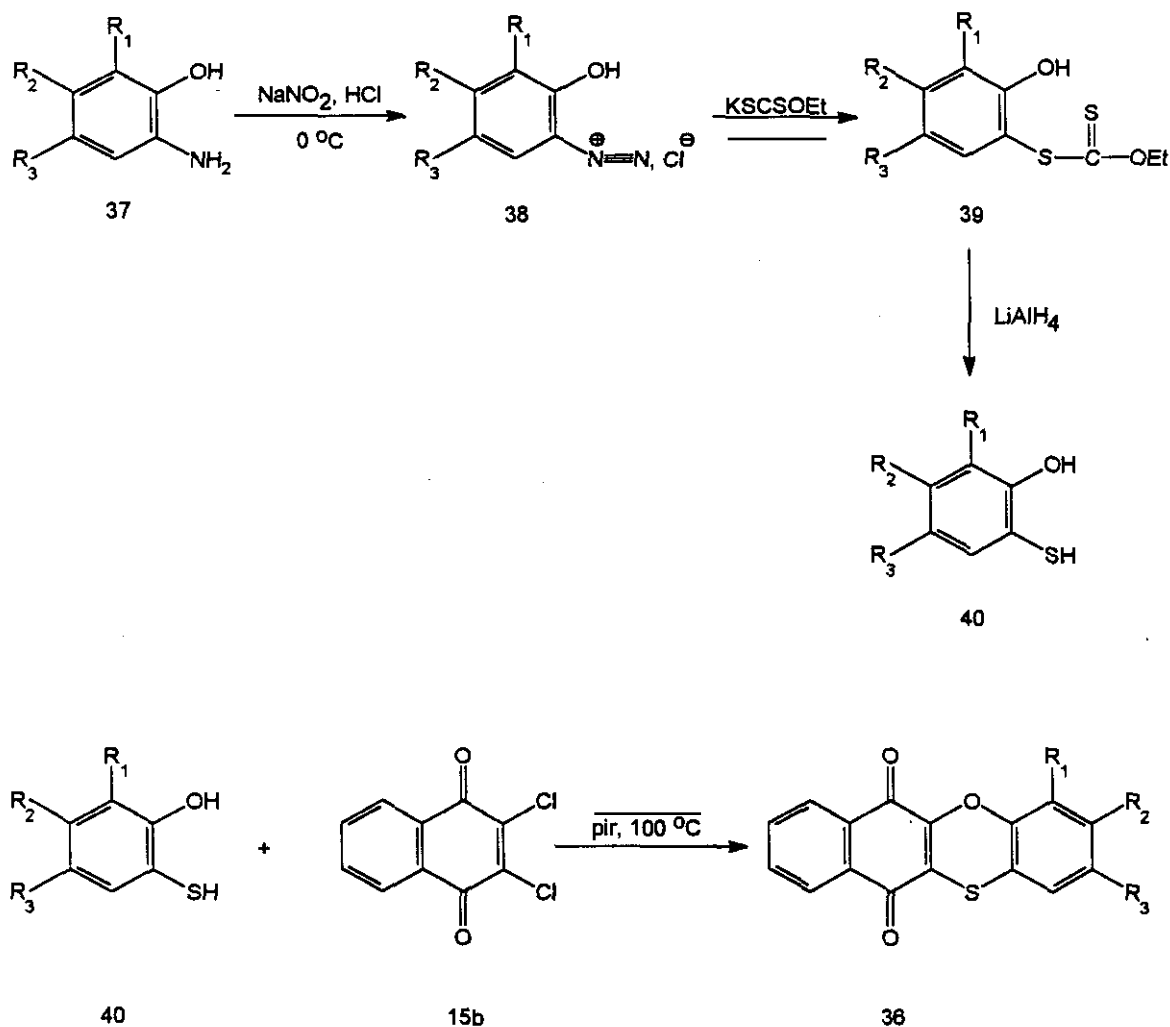
Sin embargo, este método ofrece bajos rendimientos (25 %), debido principalmente a que si la adición gota a gota del 1,2-benzenoditiol no se realiza a la velocidad adecuada, se origina un sólido negro de aspecto polimérico. Este problema se intentó evitar trabajando con un cuidadoso control sobre el volumen de disolvente y la temperatura de reacción (no debe superar los 65 °C). De esta forma la reacción transcurre más lentamente y permite aislar las quinonas deseadas (34), aunque, como anteriormente se ha indicado, con bajos rendimientos.

b) Esta segunda vía alternativa se ha utilizado para la síntesis de compuestos oxa-análogos<sup>62</sup>. Se lleva a cabo adicionando la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (15b) sobre una disolución, en atmósfera inerte, del correspondiente benzenoditiol (35 a,b) en piridina a 100 °C. La mezcla de reacción se deja a esta temperatura durante 5 horas y, a continuación, toda la noche a temperatura ambiente. El posterior aislamiento del producto, permite la obtención de los correspondientes sistemas quinónicos con un rendimiento superior al 70 % tal y como se muestra en el esquema 4.16.

#### 4.2.2.1.2 Síntesis de benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinonas (36)

Este tipo de sistemas quinónicos (36) se obtienen por reacción de la 2,3-dicloronaftoquinona (15b) con los correspondientes *o*-tiofenoles (40) previamente

preparados a partir de los correspondientes *o*-aminofenoles (37) que, tras una reacción de diazotación con formación de la correspondiente sal de diazonio (38), se someten a reacción con la sal potásica del xantato de etilo para formar el correspondiente xantato (39). La posterior reducción con hidruro de litio y aluminio conduce a la formación de los respectivos *o*-tiofenoles (40).<sup>63</sup> (Esquema 4.17).

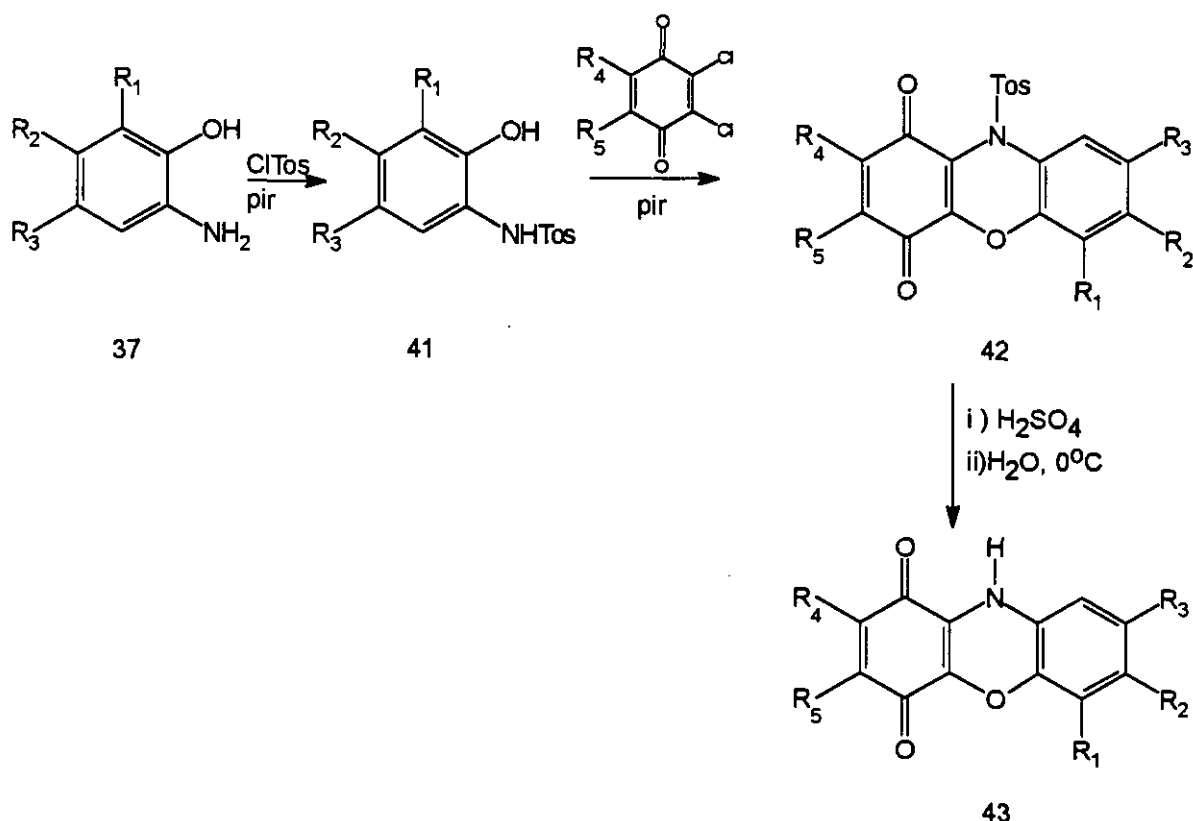


Esquema 4.17

Los nuevos sistemas quinónicos, 36, se obtuvieron, con altos rendimientos, por reacción de la 2,3-dicloronaftoquinona 15b, con los *o*-tiofenoles 40 utilizando piridina anhidra a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  como disolvente y en atmósfera inerte tal y como vimos para los sistemas quinónicos 34. (Esquema 4.17)

#### 4.2.2.1.3 Síntesis de fenoxazindionas (43)

Las fenoxazindionas no son accesibles directamente con buenos rendimientos. Por ello, es necesario plantear una secuencia sintética en varios pasos, como se muestra en el esquema 4.18.



Esquema 4.18

La reacción de los *o*-aminofenoles con cloruro de tosilo, en presencia de piridina a 0 °C, conduce a la formación de los correspondientes *N*-tosil-2-aminofenoles (41).<sup>64</sup> (Esquema 4.18). En todos los casos, estas reacciones de *N*-tosilación transcurren con buenos rendimientos.

La síntesis posterior de las *N*-tosilfenoxazindionas, se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía para 42a.<sup>65</sup> Así, se hacen reaccionar los *N*-tosil-2-aminofenoles (41) con la correspondiente 2,3-dicloro-1,4-benzoquinona en piridina anhidra a 100 °C, obteniéndose las correspondientes quinonas tosiladas (42). (Esquema 4.18).

La reacción de condensación se llevó a cabo tanto con la 2,3-dicloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinona (15a) como con la 2,3-dicloronaftoquinona (15b).

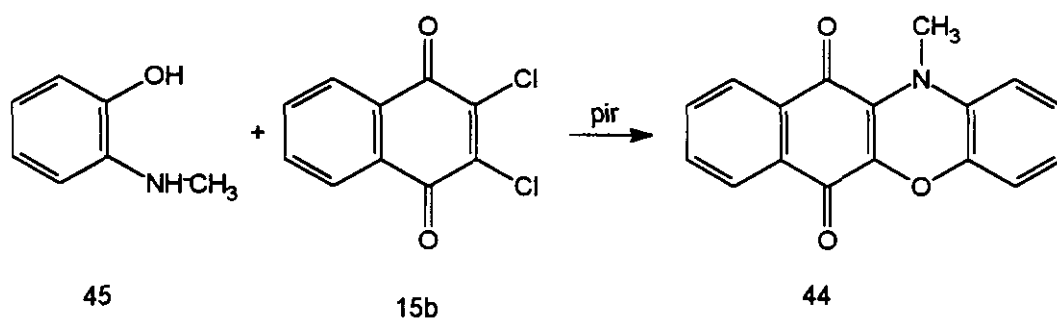
De las *N*-tosilfenoxazinas sintetizadas, sólo **42a** había sido descrita anteriormente, si bien no existían datos espectroscópicos en la literatura<sup>65</sup> sobre este compuesto. El producto **42d** no ha podido ser aislado, ya que la destosilación a la correspondiente fenoxazindiona se produce espontáneamente en el proceso de aislamiento.

La última etapa de la secuencia sintética que conduce a las fenoxazindionas supone la destosilación de las correspondientes *N*-tosilfenoxazindionas, como se muestra en el esquema 4.18.

Siguiendo el procedimiento descrito en la literatura para **43a**,<sup>65</sup> se obtuvieron el resto de los derivados(**43b-e**). Todos estos productos presentan un color azul intenso y muy baja solubilidad. Cuando se llevó a cabo la reacción de destosilación del producto **42f** se obtuvo un producto de reacción altamente insoluble del que aún no ha sido posible aislar la correspondiente quinona destosilada. Dada la extremada baja solubilidad de los sistemas quinónicos **43** se llevo a cabo la síntesis de sistemas quinónicos análogos con el grupo amino metilado con el fin de aumentar su solubilidad y así facilitar las posteriores condensaciones con propanodinitrilo y BTC.

#### 4.2.2.1.4 Síntesis de *N*-metilbenzo[*b*]fenoxazin-6,11-diona (**44**)

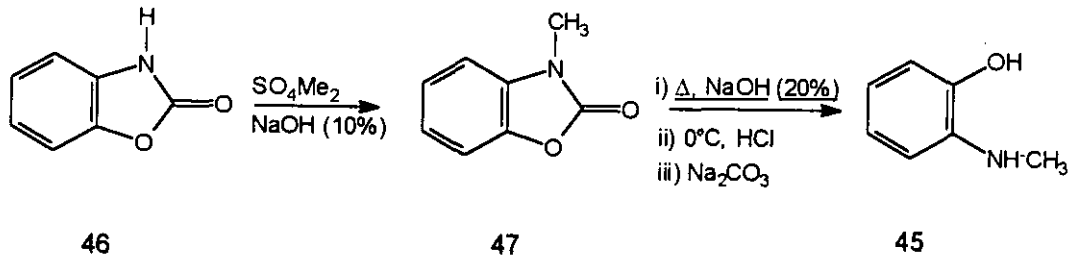
Para llevar a cabo la síntesis de la *N*-metilbenzo[*b*]fenoxazin-6,11-diona (**44**) es necesario partir del 2-metilaminofenol **45** siguiendo el esquema de reacción descrito en el esquema 4.19.



Esquema 4.19

La síntesis de **45** se ha realizado según el procedimiento descrito en la bibliografía.<sup>69</sup> Así, se hace reaccionar la benz-1:3-oxazol-2-ona (**46**) con sulfato de metilo en medio básico, obteniéndose la 3-metilbenz-1:3-oxazol-2-ona (**47**). Este sólido blanco

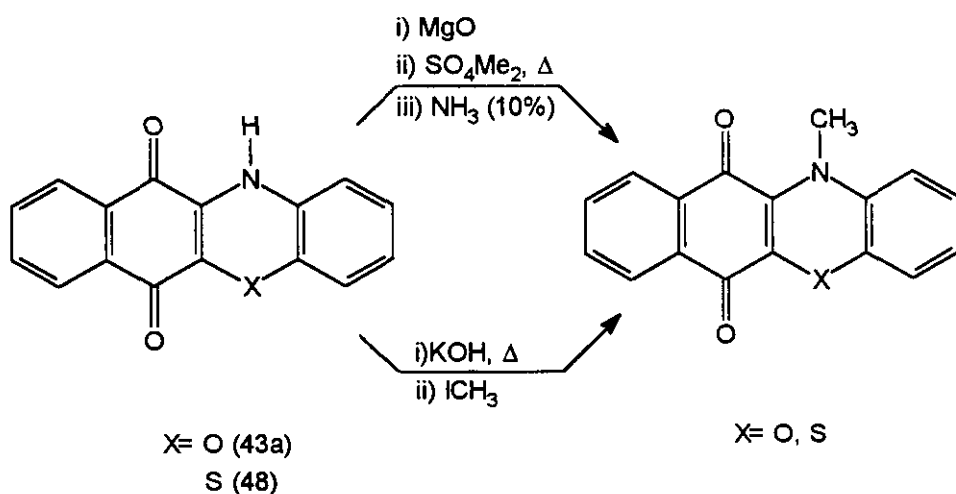
se somete a reflujo en medio básico y posteriormente se acidula la reacción con exceso de ácido clorhídrico concentrado a 0 °C. El 2-metilaminofenol **45** se obtiene tras alcalinizar de nuevo la mezcla de reacción con una disolución saturada de carbonato sódico, como se muestra en el esquema 4.20.



Esquema 4.20

La reacción de condensación se lleva a cabo adicionando 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (**15b**) a una disolución de 2-metilaminofenol (**45**) en piridina a 100 °C, obteniéndose el sistema quinónico **44** con buen rendimiento.

Los intentos para llevar a cabo la reacción de metilación directa<sup>68</sup> a partir de los sistemas quinónicos **43** no han conducido a buenos resultados como consecuencia de la baja solubilidad de los mismos en los disolventes orgánicos habituales. En el esquema 4.21 se encuentran recogidos algunos de los ensayos llevados a cabo.



Esquema 4.21

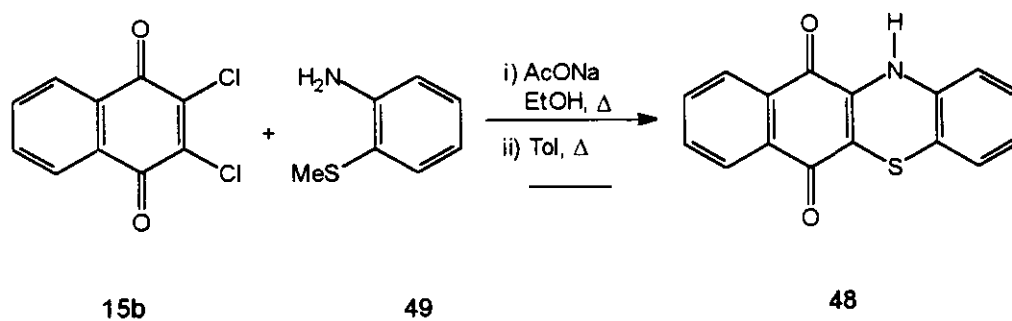
La reacción de la quinona **43a** con sulfato de dimetilo en presencia de óxido de magnesio recientemente calcinado condujo a la obtención de una mezcla muy insoluble de la que fue imposible aislar ningún producto caracterizable.

Por otro lado, cuando se utilizó yoduro de metilo como agente alquilante, en una disolución caliente de hidróxido potásico en etanol se obtuvo también una mezcla compleja de productos.

No obstante, la formación del compuesto *N*-metilado por los procedimientos anteriormente descritos fue confirmada mediante <sup>1</sup>H-RMN. Sin embargo, no pudo llevarse a cabo su aislamiento dada la baja solubilidad de los sólidos formados.

#### 4.2.2.1.5 Síntesis de 12*H*-benzo[*b*]fenotiazin-6,11-diona (**48**)

Su síntesis se lleva a cabo siguiendo un procedimiento análogo al descrito en la literatura para las reacciones de condensación de aminas con cloranilo.<sup>66</sup> Así, se adiciona 2-(metilmercapto)anilina (**49**) a una suspensión de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (**15b**) y acetato sódico en etanol, sometiéndose la mezcla de reacción a reflujo. El sólido obtenido se somete a reflujo de tolueno durante 24 horas, obteniéndose así el producto **48**. (Esquema 4.22).

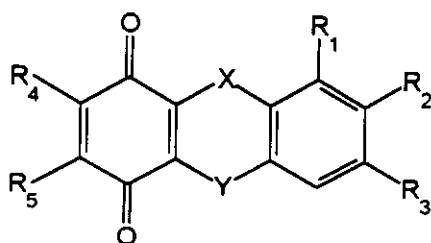


Esquema 4.22

Si bien esta síntesis no transcurre con muy buen rendimiento, el proceso comprende menor número de etapas que otras rutas sintéticas descritas en la bibliografía.<sup>67</sup> Por otro lado, aunque el producto **48** ya había sido sintetizado, no se disponía hasta el momento de sus datos espectroscópicos.

En la tabla 4.13 se encuentran recogidos todos los sistemas quinónicos sintetizados con los diferentes heteroátomos utilizados como puentes en los sistemas dador-aceptor.

Tabla 4.13



Comp.	X	Y	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
34a	S	S	H	H	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
34b	S	S	H	H	Me	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
36a	O	S	H	H	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
36b	O	S	H	Me	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
36c	O	S	H	H	Me	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
36d	O	S	Me	H	Me	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
42a	O	N-Tos	H	H	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
42b	O	N-Tos	H	H	Me	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
42c	O	N-Tos	H	Me	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
42e	O	N-Tos	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -		-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
42f	O	N-Tos	H	H	H	Me	Me
43a	O	N-H	H	H	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
43b	O	N-H	H	H	Me	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
43c	O	N-H	H	Me	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
43d	O	N-H	Me	H	Me	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
44	O	N-Me	H	H	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	
48	S	N-H	H	H	H	-(CH=CH) <sub>2</sub> -	

**4.2.2.2. Estudio espectroscópico de los sistemas quinónicos D-A**

En la tabla 4.14 se encuentran recogidos algunos datos espectroscópicos junto con el rendimiento con que fueron obtenidos los sistemas quinónicos objeto del presente capítulo.

**Tabla 4.14**

Compuesto	Rdto. (%)	$\nu_{\text{CO}}^{\text{a}}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon)^{\text{b}}$
<b>34a</b>	73	1670	542 (2.92)
<b>34b</b>	78	1665	558 (2.93)
<b>36a</b>	82	1660	548 (2.94)
<b>36b</b>	91	1670	560 (2.95)
<b>36c</b>	87	1670	558 (2.97)
<b>36d</b>	73	1670	565 (2.98)
<b>42a</b>	79	1690	440 (2.71)
<b>42b</b>	63	1690	446 (2.75)
<b>42c</b>	90	1685	444 (2.92)
<b>42e</b>	80	1685	420 (3.30)
<b>42f</b>	35	1680	451 (2.81)
<b>43a</b>	95	1640	639 (3.11)
<b>43b</b>	90	1665	651 (3.02)
<b>43c</b>	90	1665	652 (3.04)
<b>43d</b>	85	1670	620 (2.84)
<b>44</b>	46	1665	645 (3.25)
<b>48</b>	15	1670	698 (3.15)

<sup>a</sup>En pastilla de KBr; <sup>b</sup> En cloroformo.

De la anterior tabla pueden obtenerse algunas conclusiones importantes, especialmente de los datos del espectro electrónico.

La aparición de una banda ancha, en general por encima de 500 nm, puede asignarse a una transferencia de carga intramolecular, como consecuencia de la alta afinidad electrónica del sistema quinónico (así como de la relativa estabilidad del anión radical), y del bajo potencial de ionización del fragmento dador en el que los grupos de hetroátomos S,S; O,S; N,S y N,O son fácilmente oxidables y pueden dar lugar a cationes radicales estables.

Dicha banda aparece a valores de  $\lambda$  especialmente bajos (en el intervalo 420-450 nm) en el caso de las quinonas con el grupo amino tosilado (42a-f).

Se observa también que al introducir sustituyentes activantes en el anillo aromático contiguo al heterociclo (fragmento dador de la molécula), dentro de una misma serie de compuestos, la banda se desplaza batocrómicamente debido a los valores aún más bajos del potencial de ionización del fragmento dador.

Por otro lado, los valores de  $\lambda_{\max}$  en los compuestos con nitrógeno están batocrómicamente desplazados con respecto a los análogos con azufre y/o oxígeno, lo que indica el mayor potencial de ionización de estos fragmentos cuando está presente un átomo de nitrógeno. Este resultado es lógico dada la mayor capacidad activante del nitrógeno con respecto al oxígeno y al azufre.

Los valores de  $\delta$  de los espectros de  $^1\text{H-RMN}$  de los sistemas quinónicos se encuentran recogidos en la parte experimental de la presente memoria.

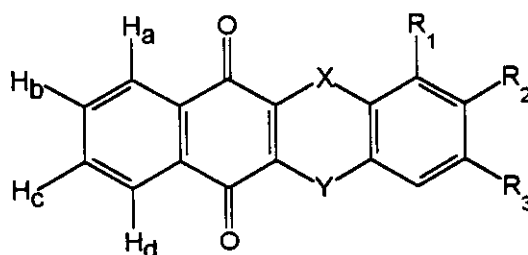


Figura 4.23

En la asignación de los protones en los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, se observa que los más desapantallados, que corresponden al anillo aromático condensado al sistema quinónico, son los que se encuentran en la posición *peri*. Los más desapantallados corresponden a  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$ , que aparecen entre 8.12-7.88 ppm y no son distinguibles. Por otro lado,  $\text{H}_b$  y  $\text{H}_c$  tampoco son distinguibles en general apareciendo en el intervalo de 7.84-7.70 ppm.

En cuanto a los protones aromáticos del anillo contiguo al heterociclo, aparecen a menores valores de  $\delta$ , comprendidos entre 7.04 y 6.5 ppm. En algunos casos, la diferente multiplicidad de las señales al introducir sustituyentes en el anillo, ha permitido asignar inequívocamente alguno de estos protones.

Los compuestos que poseen el grupo N-H, muestran en el espectro la señal característica del hidrógeno unido al nitrógeno que aparece como un singlete ancho muy desapantallado entre 9.01 y 8.80 ppm.

#### 4.2.2.3 Estudio electroquímico de los sistemas quinónicos D-A

La capacidad dador-aceptor de estas moléculas se verificó mediante el correspondiente estudio electroquímico por medidas de voltamperometría cíclica. Dichas medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente, en cloruro de metileno como disolvente, utilizando perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte, un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo y el electrodo estándar de calomelanos como electrodo de referencia. Todos los sistemas quinónicos muestran dos ondas simples reversibles de las reducciones a los correspondientes anión radical y dianión (Fig. 4.24a). La estabilidad de los aniones radicales se ha calculado, como en los casos precedentes, a partir de la diferencia en los potenciales de reducción.<sup>36</sup> (Tabla 4.15)

Las medidas de voltamperometría cíclica realizadas de +2.0 V a -2.0 V, también muestran la presencia de un pico de oxidación a valores de potencial positivos lo que confirma la transferencia de carga de la parte dadora a la aceptora.

Cabe destacar, por último, que en las quinonas tosiladas (**42**) se ha encontrado, en los voltamperogramas obtenidos, un pico bien definido correspondiente al pico  $E^{2/2}$  en el barrido inverso. Sin embargo, no ocurre lo mismo con el pico  $E^{1/2}$ , donde si bien aparecen dos pequeños picos en el intervalo de -0.1 a -0.5 voltios, no puede asignarse a un sistema rápido. La forma de las ondas parece indicar la existencia de una reacción

química que involucra a la especie reducida intermedia. (Figura 4.24b)

**Tabla 4.15**

Comp.	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)	$\Delta E$ (V)	logK
<b>34a</b>	1.41	-0.53	-1.09	0.56	9.49
<b>34b</b>	1.35	-0.54	-1.09	0.55	9.32
<b>36a</b>	1.52	-0.59	-1.09	0.50	8.47
<b>36b</b>	1.44	-0.60	-1.13	0.53	8.98
<b>36c</b>	1.47	-0.60	-1.11	0.51	8.64
<b>36d</b>	1.42	-0.62	-1.11	0.49	8.30
<b>42a</b>	1.73	-0.59*	-1.13		
<b>42b</b>	1.69	-0.59*	-1.12		
<b>42c</b>	1.67	-0.61*	-1.13		
<b>42e</b>	1.74	-0.50*	-1.22		
<b>43a</b>	0.99	-0.68	-1.13	0.45	7.63
<b>43b</b>	1.00	-0.68	-1.13	0.45	7.63
<b>43c</b>	0.99	-0.69	-1.14	0.45	7.63
<b>43d</b>	1.03	-0.62	-1.08	0.46	7.80
<b>44</b>	0.97	-0.73	-1.19	0.46	7.80
<b>48</b>	0.92	-0.66	-1.22	0.56	9.49

\*Potenciales no pertenecientes a un sistema rápido.

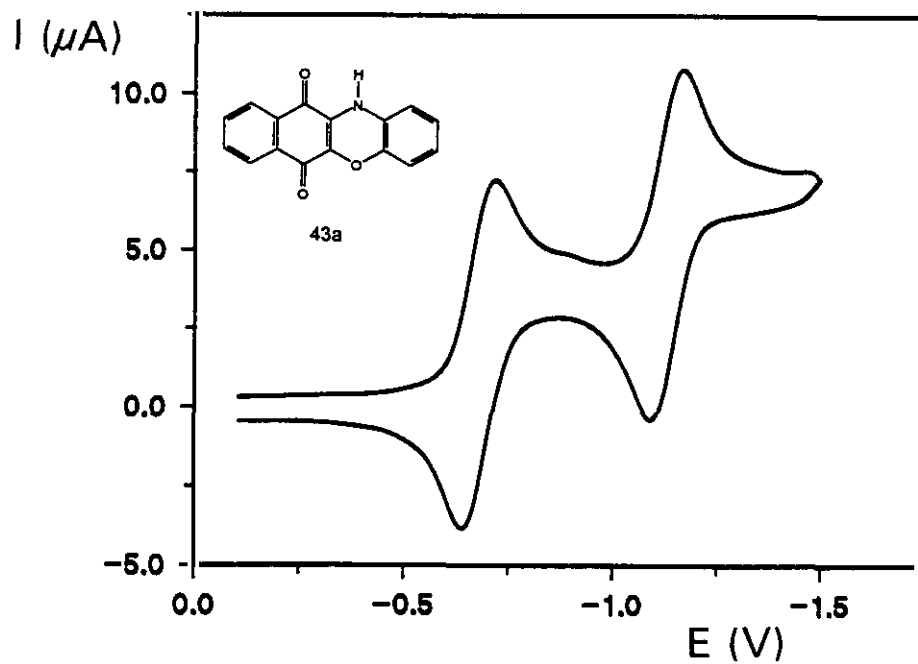


Figura 4.24a

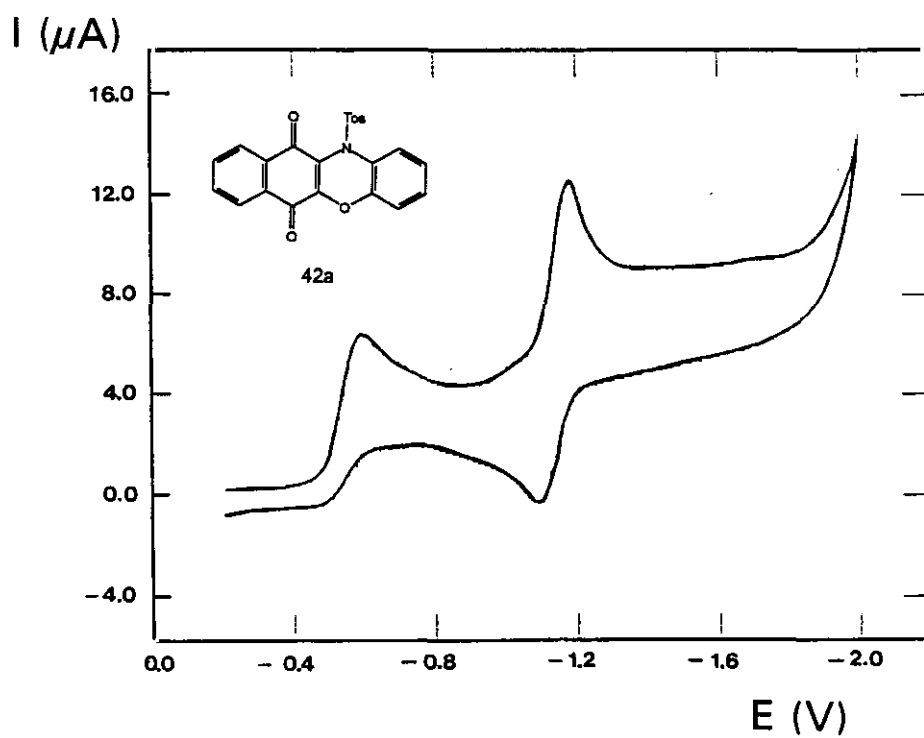
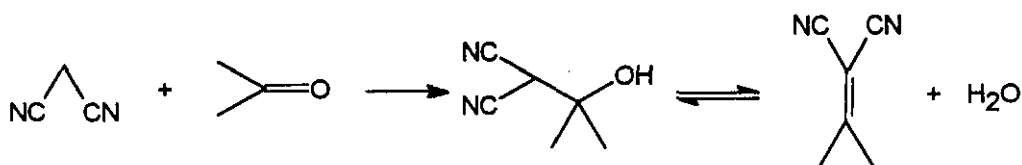


Figura 4.24b

#### 4.2.2.4 Condensación de los sistemas quinónicos D-A con propanodinitrilo

La reacción de las quinonas anteriormente sintetizadas con propanodinitrilo en cloruro de metileno y  $\text{TiCl}_4$  en piridina (reactivo de Lehnert)<sup>70</sup>, condujo a los correspondientes derivados de TCNQ (**50**, **51**, **52**) como sólidos de color azul oscuro con altos puntos de fusión y rendimientos moderados.

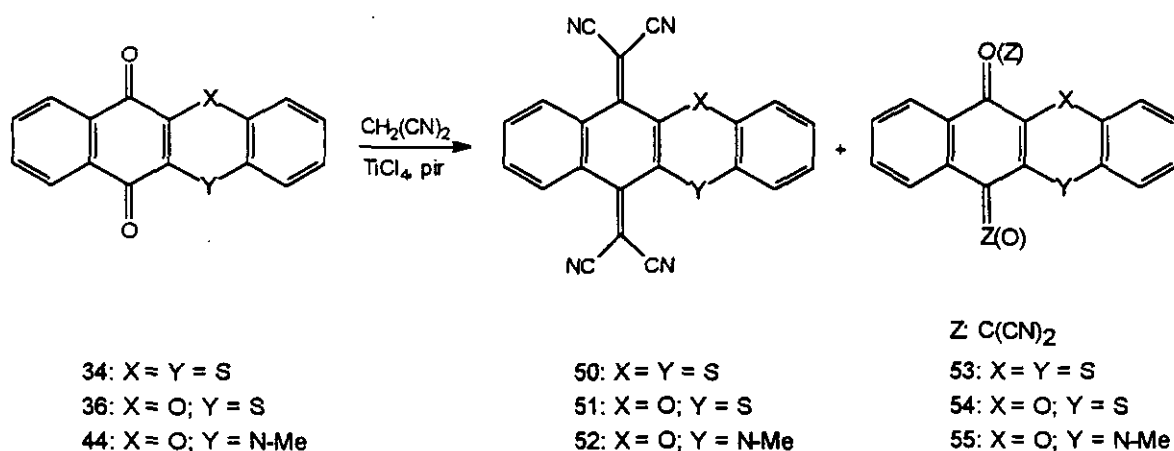
Aunque el propanodinitrilo generalmente se condensa con los compuestos carbonílicos con facilidad, su condensación con sistemas quinónicos no se produce en las condiciones habituales, sino que es necesario la utilización del *reactivo de Lehnert* (Esquema 4.23).



Esquema 4.23

Probablemente, el impedimento estérico en el intermedio de reacción impide que el equilibrio se desplace hacia la formación de los productos de condensación. Sin embargo, esta dificultad se resuelve si el intermedio tetraédrico de condensación es obligado a liberar agua de forma irreversible. En este sentido, el  $\text{TiCl}_4$  es el agente efectivo de condensación, puesto que produce sobre la reacción dos efectos favorables: en primer lugar activa el grupo carbonilo y, en segundo lugar, elimina de forma irreversible el agua del medio de reacción, desplazando el equilibrio hacia la formación de producto. Los nuevos compuestos así preparados se encuentran recogidos en la tabla 4.16.

También es posible aislar, en algunos casos, los dicianoderivados (**53,54,55**) resultantes de la reacción de monocondensación mediante cristalización fraccionada a partir de las aguas madre, como una mezcla de isómeros constitucionales y con bajos rendimientos (esquema 4.24). La formación de ambos isómeros se confirma mediante los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN de alta resolución de la mezcla de isómeros. Los intentos de separación de ambos isómeros mediante cromatografía de media presión no fueron satisfactorios dada la inestabilidad de estos compuestos en sílica gel.



## Esquema 4.24

Por otro lado, dependiendo de las condiciones de reacción (relación estequiométrica 1 : 1.5 para quinona : malononitrilo y menores tiempos de reacción) es posible formar selectivamente el producto de monocondensación como producto mayoritario de la reacción aunque con rendimientos entre bajos y moderados.

Tabla 4.16

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rdto (%)	P.F. (°C)	λ <sub>máx</sub> (log ε) <sup>a</sup>	ν <sub>CN</sub> <sup>b</sup>
50a	H	H	H	40	> 300	515 (3.35)	2220
50b	H	Me	H	47	> 300	528 (3.52)	2220
51a	H	H	H	37	> 300	594 (3.42)	2222
51b	H	Me	H	41	> 300	606 (3.45)	2215
51c	H	H	Me	46	> 300	603 (3.43)	2220
51d	Me	H	Me	52	> 300	621 (3.29)	2220
52	H	H	H	24	> 300	728 (3.39)	2220

<sup>a</sup>En nm. Disolvente: CHCl<sub>3</sub>. <sup>b</sup>En pastillas de KBr (cm<sup>-1</sup>)

Es interesante destacar que intentos previos<sup>62</sup> llevados a cabo para preparar derivados de TCNQ (57) a partir de benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]dioxin-6,11-quinonas (56)

no condujeron a la formación del producto deseado, sino al tricianoderivado **58**.

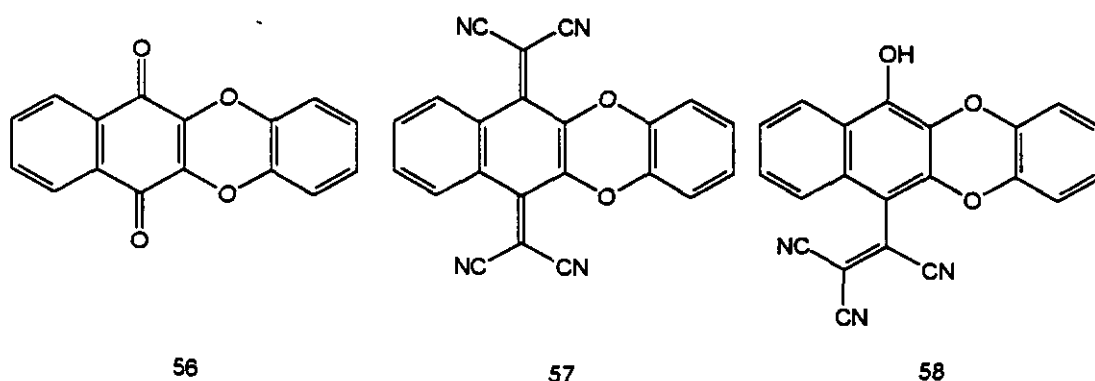


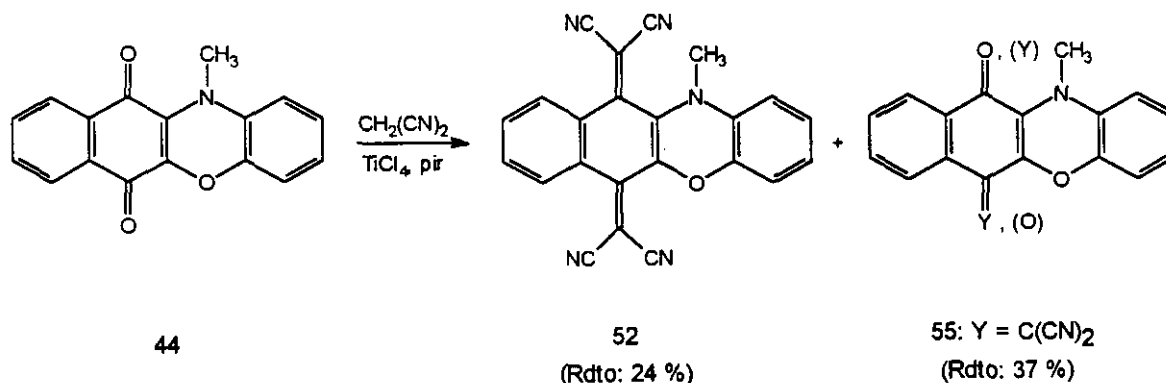
Figura 4.25

Este hecho se puede explicar por el efecto de los átomos de oxígeno vecinos al grupo carbonilo en **56**. Así, la sustitución de un átomo de azufre por un átomo de oxígeno en la dioxin-6,11-quinona (**56**) favorece la adición 1,2 de malononitrilo a ambos grupos carbonilo en los compuestos **34** y **35**. La reacción de las quinonas con agentes nucleófilos no se encuentra muy bien estudiada en la literatura y recientemente se ha hecho una revisión desde el punto de vista de las ideas mecánicas modernas.<sup>71</sup>

Por otro lado, los intentos de condensación de los derivados quinónicos con grupos N-H (**43**, **44**, **48**) con propanodinitrilo condujeron a la recuperación de producto de partida inalterado dada su escasa solubilidad en los disolventes orgánicos habituales.

Los intentos de condensación con propanodinitrilo de los sistemas quinónicos con el grupo amino tosilado (**42**), mucho más solubles, condujeron nuevamente a la recuperación de los análogos **43** y **44** ya que en el medio ácido de reacción se produce la destosilación e inmediata precipitación de los productos destosilados.

Solamente fue posible obtener el tetracianoderivado del producto con el grupo amino metilado (**44**). Así, la reacción de condensación de la *N*-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (**44**) con propanodinitrilo, con las condiciones habituales de reacción, da lugar a la mezcla del producto de dicondensación derivado del TCNQ **52** y el correspondiente producto de monocondensación **55** (Esquema 4.25).



Esquema 4.25

La separación de los productos de reacción se ha llevado a cabo mediante cromatografía en columna con soporte de florisil. Cuando se empleó cromatografía de media presión con soporte de sílica gel se observó la descomposición de uno de los productos y sólo pudo aislarse el producto de monocondensación.

Aunque el producto de doble condensación presenta una única estructura posible, hay dos estructuras isómeras posibles para el producto de monocondensación aislado. En este caso, el estudio de  $^1\text{H-RMN}$  de alta resolución no nos permite distinguir con certeza cuál de los posibles isómeros se forma, aunque aparentemente no se aísla una mezcla de isómeros sino sólo uno de ellos.

#### 4.2.2.5 Condensación de los sistemas quinónicos D-A con BTC.

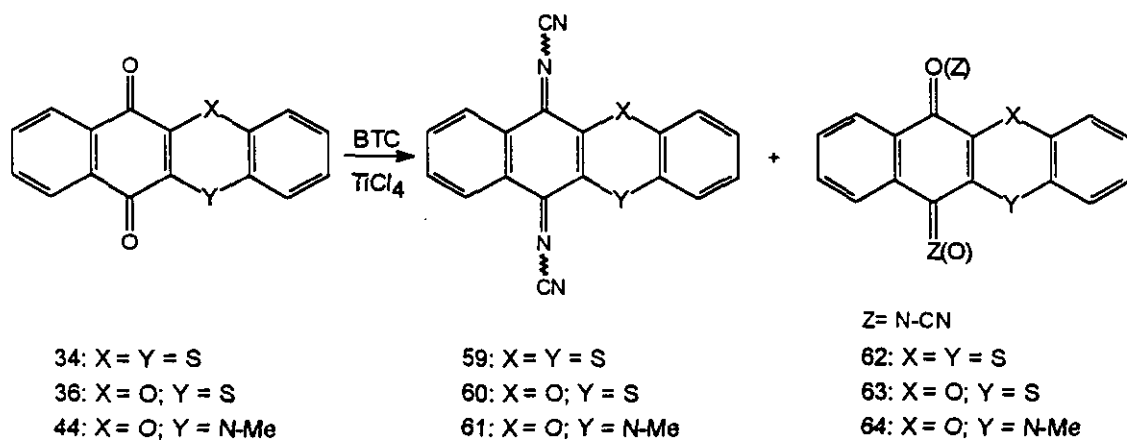
Las reacciones de condensación de estos sistemas quinónicos con BTC se llevan a cabo en las condiciones estudiadas con anterioridad para la obtención de los derivados de DCNQI (Esquema 4.26). De esta forma, se obtienen los productos que se encuentran recogidos en la tabla 4.17:

Tabla 4.17

Comp.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Rdto.	$\nu_{\text{CN}}^{\text{a}}$	$\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon)^{\text{b}}$
59a	H	H	H	87	2180	628 (3.94)
59b	H	Me	H	92	2180	644 (3.74)
60a	H	H	H	83	2170	669 (3.05)
60b	H	Me	H	93	2185	692 (3.06)
60c	H	H	Me	89	2180	688 (3.09)
60d	Me	H	Me	77	2180	717 (3.18)
61	H	H	H	68	2180	759 (3.40)

<sup>a</sup>En nm. Disolvente: CHCl<sub>3</sub>; <sup>b</sup>En pastillas de KBr (cm<sup>-1</sup>)

En esta ocasión las reacciones se llevan a cabo con unas relaciones estequiométricas quinona : TiCl<sub>4</sub> : BTC de 1 : 4.2 : 3.5 y el tiempo de reacción es de 48 horas. En estas condiciones se obtienen los correspondientes productos de dicondensación (59, 60, 61) con rendimiento elevado como sólidos coloreados de elevado punto de fusión.



Esquema 4.26

Cuando se utilizan 2 mmol de  $\text{TiCl}_4$  y 2 mmol de BTC por cada mol de quinona y se reduce el tiempo de reacción a dos horas es posible obtener, como producto mayoritario, el derivado de monocondensación (**62**, **63**, **64**). (Esquema 4.26).

Hay que destacar, nuevamente, que en el caso de los sistemas quinónicos con el grupo amino libre (**43**, **48**), al igual que en el caso de las condensaciones con malononitrilo, nos encontramos con el problema de la elevada insolubilidad de estas moléculas en los disolventes orgánicos habituales para llevar a cabo este tipo de reacciones. Se han hecho intentos en cloruro de metileno, cloroformo, piridina y *N,N'*-dimetilformamida, tanto a temperatura ambiente como a temperatura de reflujo, no consiguiendo, en ningún caso, solubilizar totalmente los sistemas quinónicos.

Se han utilizado distintas relaciones estequiométricas quinona :  $\text{TiCl}_4$  : BTC así como distintos tiempos de reacción. En todos los casos se observa, mediante cromatografía de capa fina, formación de mezclas complejas de reacción de las que, por el momento, sólo ha sido posible aislar, en gran cantidad, quinona de partida.

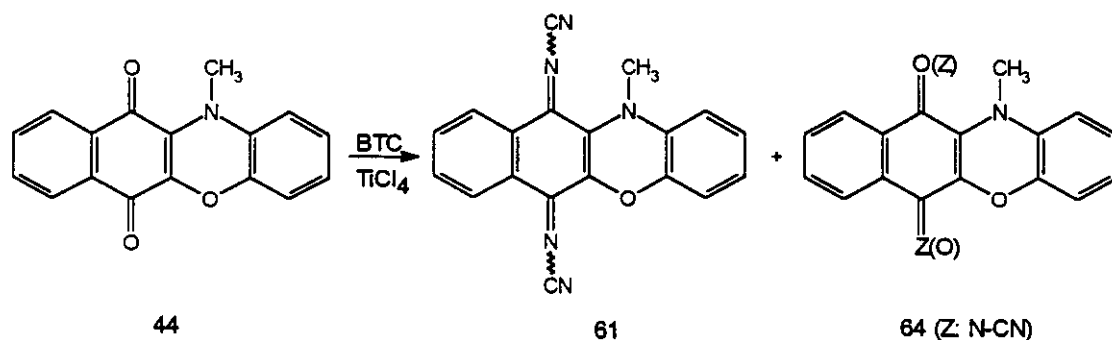
El hecho de recuperar, casi cuantitativamente, el producto de partida inalterado cuando se llevan a cabo las reacciones de condensación de estas quinonas con malononitrilo o BTC puede, pues, asociarse a la escasa solubilidad de estos compuestos en todos los disolventes utilizados.

El intento de condensación de los sistemas quinónicos tosílados (**42**) con BTC en cloruro de metileno anhidro, siguiendo el procedimiento habitual, conduce, casi inmediatamente, a la formación de un sólido azul en el medio de reacción. El aislamiento de dicho producto nos permitió caracterizarlo como el correspondiente sistema quinónico destosilado (**43**). es decir, nuevamente, en el medio ácido de reacción proporcionado por el tetracloruro de titanio, se produce la destosilación de la quinona y formación del correspondiente sistema quinónico insoluble que precipita en el medio de reacción.

Estos resultados nos llevaron nuevamente a utilizar sistemas quinónicos análogos en los que el átomo de nitrógeno heterocíclico se encuentra unido a un resto alquílico que, por un lado, evita los problemas de solubilidad que plantea el grupo N-H, y por otro, es lo suficientemente estable en el medio ácido de reacción. Además, y con el fin de disminuir en la medida de lo posible las interacciones de tipo estérico que pudieran producirse con el grupo cianimino en los productos de condensación, el grupo alquilo debe ser lo menos voluminoso posible. Así, se utilizó nuevamente el derivado metilado

44 como quinona de partida.

Como se observa en el esquema 4.27, es posible la formación de un producto de dicondensación junto con dos productos de monocondensación.



Esquema 4.27

En las condiciones habituales de reacción se obtiene como producto único el derivado de dicondensación. Sin embargo cuando se somete este producto a un posterior proceso de purificación tanto mediante técnicas cromatográficas como mediante cristalización, se observa la aparición de un nuevo producto cuyo aislamiento permite caracterizarlo como uno de los productos de monocondensación.

#### 4.2.2.6 Estudio espectroscópico de los sistemas dador-aceptor intramolecular.

Los datos espectroscópicos más significativos de estos compuestos tanto derivados de TCNQ como de DCNQI se encuentran recogidos en las tablas 4.16 y 4.17.

El espectro IR de estos compuestos muestra como señal más característica la vibración de tensión del grupo ciano, que aparece, como cabía esperar, a 2220-2230 cm<sup>-1</sup> para los derivados de TCNQ y en torno a 2170-2180 para los derivados de DCNQI. Es interesante destacar que esta vibración de tensión del grupo ciano aparece próxima a 2210 cm<sup>-1</sup> para los productos monocondensados obtenidos en la formación de los derivados de TCNQ debido, probablemente, a la menor distorsión de la planaridad en los derivados monocondensados.<sup>72</sup>

En lo que respecta a los espectros electrónicos de estos derivados de TCNQ y DCNQI, hay que mencionar, nuevamente, que además de las bandas habituales para este tipo de sistemas en la zona del UV, se observa una banda de transferencia de carga en la

región del visible (Fig. 4.26a). Dicha banda se encuentra desplazada batocrómicamente con respecto a la de los sistemas quinónicos correspondientes como consecuencia de la mayor afinidad electrónica del fragmento aceptor (TCNQ y DCNQI) con respecto a las quinonas.

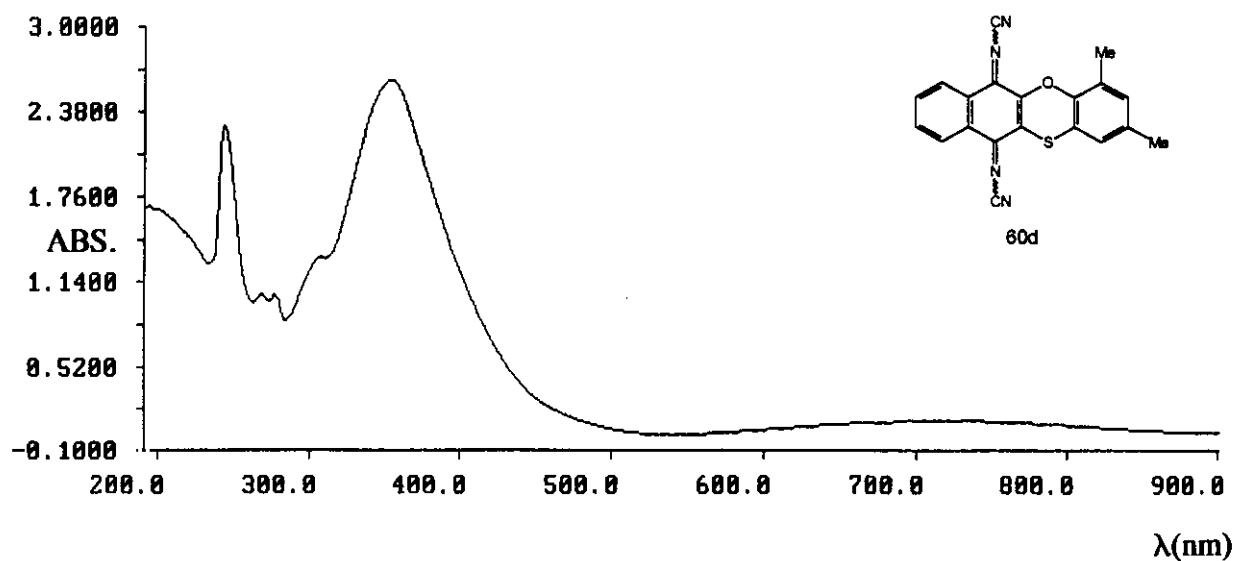


Figura 4.26a

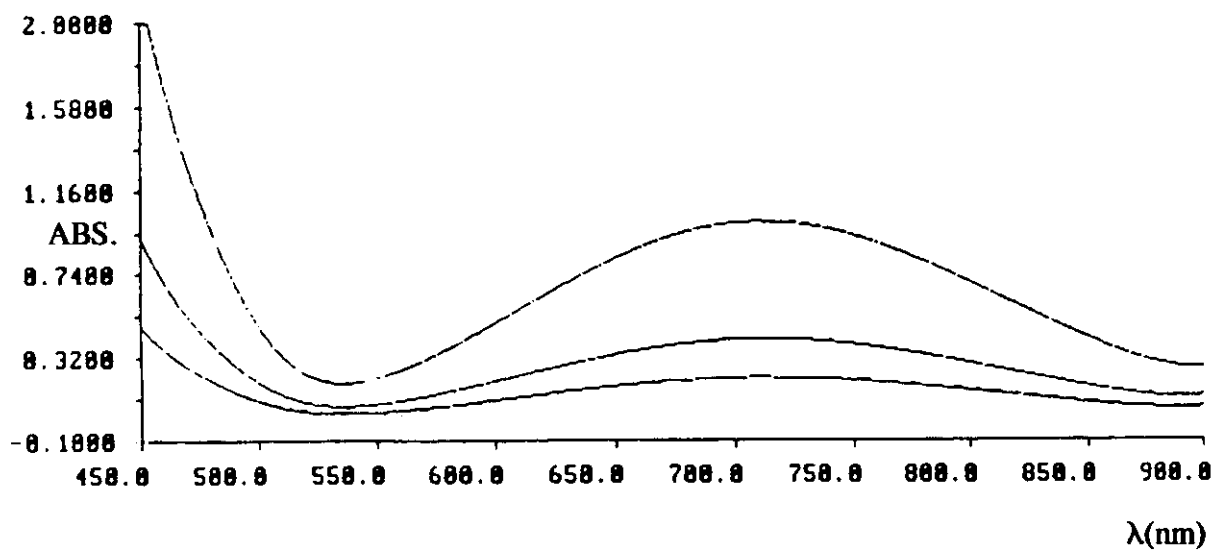


Figura 4.26b

La confirmación del proceso intramolecular de transferencia de carga se llevó a cabo mediante experimentos a distintas concentraciones sin que se observase variación en el valor de  $\lambda_{\text{máx}}$  (Fig. 4.26b).

Se observa también que, en todos los casos, los derivados dicianimínicos presentan unos valores mayores de  $\lambda_{\text{máx}}$  que los análogos tetracianoderivados. Esto podría justificarse, por la menor distorsión en la estructura de los DCNQIs además de la diferencia en la capacidad aceptora de los anillos de TCNQ y DCNQI.

Por otro lado, al igual que en los sistemas quinónicos, la introducción de sustituyentes activantes en el anillo aromático contiguo al heterociclo (fragmento dador de la molécula), dentro de una misma serie de compuestos, conduce a un desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga intramolecular como consecuencia de los valores aún más bajos del potencial de ionización del fragmento dador.

Asimismo, de manera análoga a los sistemas quinónicos, los valores de  $\lambda_{\text{máx}}$  en los que el grupo espaciador es un grupo amino, están batocrómicamente desplazados con respecto a los análogos con azufre y/o oxígeno como consecuencia de la mayor capacidad activante del nitrógeno con respecto al oxígeno y al azufre.

Realizando un estudio comparativo, se puede destacar que cuando  $X = Y$ , el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN no permite distinguir las señales de los protones  $H_A$  y  $H_B$  ni en los derivados dicianimínicos ni en los tetracianoderivados (Fig. 4.27). Sin embargo, cuando  $X$  e  $Y$  son distintos, pueden distinguirse  $H_A$  y  $H_B$  especialmente en los derivados dicianimínicos.

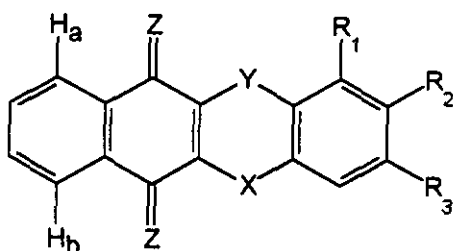


Figura 4.27

Cuando  $X = Y = \text{O}$  los desplazamientos de los protones  $H_A$  y  $H_B$  en los derivados dicianimínicos están en torno a 8.3 ppm<sup>62</sup>, mientras que para  $X = Y = \text{S}$  los desplazamientos químicos están en torno a 9.1 ppm.

Así, cuando  $X = O$ ,  $Y = S$  se observa, como cabía esperar, que uno de los protones aparece próximo a 8.3 ppm y el otro en torno a 9.1 ppm. Se puede, pues, asignar la señal a menor valor de  $\delta$  al protón que se encuentra más próximo al átomo de oxígeno ( $H_B$ ) y la señal a mayor valor de  $\delta$  al protón que se encuentra más próximo al átomo de azufre ( $H_A$ ).

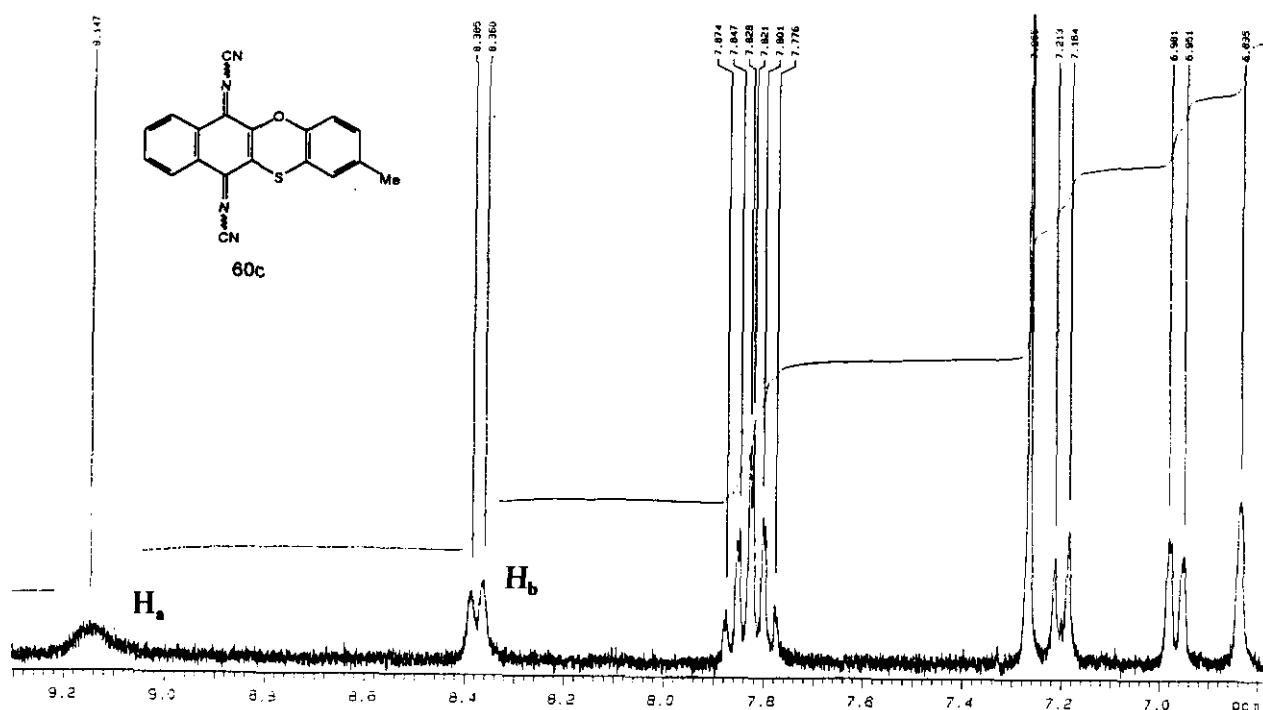


Figura 4.28

Es significativo también, que mientras la señal a 9.1 ppm aparece como un singlete ancho, la que está en torno a 8.3 ppm se manifiesta como un doblete. Esto, junto con el hecho de que la diferencia de desplazamientos químicos de estos protones es muy grande en los derivados dicianimínicos pero no se pueden distinguir en los sistemas quinónicos, hace pensar que la causa de estas diferencias es posiblemente de tipo estérico.

Dada la flexibilidad del grupo cianimino, éste tiende a disponerse de forma que las interacciones de tipo estérico sean mínimas. Así, cuando tiene contiguo un átomo de oxígeno y un hidrógeno en posición *peri* se dispone, probablemente, orientado hacia el átomo de oxígeno reduciendo al mínimo las interacciones de tipo estérico.

Por el contrario, cuando posee un átomo de azufre contiguo, el mayor volumen de éste hace que no haya ninguna disposición favorecida para el grupo ciano y dado que la

barrera energética es relativamente baja y puede superarse a temperatura ambiente, en disolución aparecerá como una mezcla de isómeros *sin* y *anti*.

Se justifica así que a temperatura ambiente un protón aparezca como un singlete ancho (mezcla de isómeros *sin* y *anti*) y el otro como un doblete (un único isómero).

Por otro lado, en el producto de dicondensación **61** aparece un singlete ancho a 8.63 ppm y un multiplete a 8.26 ppm. Nuevamente, podemos asignar el multiplete al protón más próximo al átomo de oxígeno ( $H_B$ ) ya que el grupo ciano contiguo tiene una disposición fija (*anti* respecto al anillo fusionado contiguo) mientras que el hidrógeno más próximo al N-Me aparece como un singlete ancho ya que, en disolución, el grupo cianimino se encontrará, probablemente, como la mezcla de ambos isómeros.

El derivado de monocondensación (**64**) muestra un multiplete a 8.14 ppm y otro a 7.94 ppm. Esto parece indicar que el grupo cianimino se encuentra en la posición más próxima al átomo de oxígeno tanto por los valores de los desplazamientos químicos como por la no aparición de un singlete ancho.

No es posible extrapolar estas conclusiones a los tetracianoderivados (**50**, **51** y **52**) ni a sus análogos monocondensados (**53**, **54** y **55**) ya que en este caso no hay dos posibles configuraciones para el grupo dicianometileno y, por tanto, en todos los casos las señales correspondientes a  $H_A$  y  $H_B$  aparecen como multipletes y nunca como singletes anchos.

#### 4.2.2.7 Estudio electroquímico de los sistemas dador-aceptor intramolecular

Como ya hemos visto en los capítulos anteriores, la determinación de la capacidad aceptora de las moléculas se lleva a cabo mediante su estudio electroquímico por medidas de voltamperometría cíclica.

Los potenciales de oxidación y reducción de estas moléculas se obtuvieron a temperatura ambiente, en cloruro de metileno como disolvente, utilizando un electrodo de carbono vitrificado como electrodo de trabajo, un electrodo estándar de calomelanos como electrodo de referencia y perclorato de tetrabutilamonio como electrolito soporte.

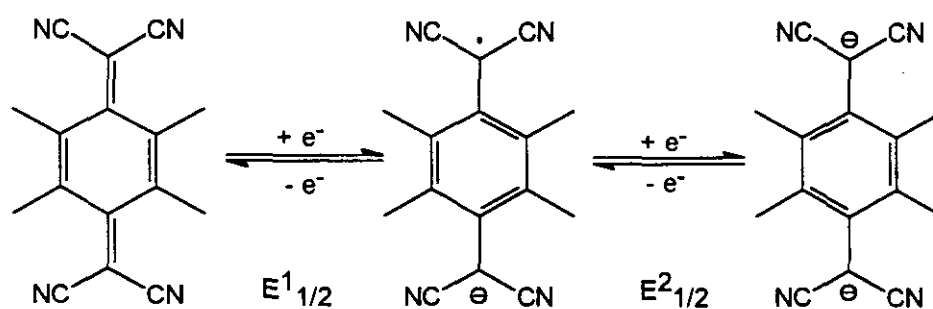
En la tabla 4.18 están recogidos los datos de voltamperometría cíclica de los sistemas dador-aceptor intramolecular sintetizados.

Ya vimos que en el caso de los derivados dicianimínicos las cargas negativas se deslocalizan fundamentalmente sobre el nitrógeno imínico (Esquema 4.5). En el caso de los tetracianoderivados, se ha demostrado que las cargas negativas en el anión radical y

dianión se deslocalizan fundamentalmente en el carbono contiguo a los dos grupos ciano tal y como se muestra en el esquema 4.28.

Tabla 4.18

Comp.	$E_{1/2}^{ox}$ (V)	$E_{1/2}^1$ (V)	$E_{1/2}^2$ (V)	$\Delta E$ (V)	logK
50a	1.39	-0.04			
50b	1.61	-0.04			
51a	1.57	0.00			
51b	1.53	-0.01			
51c	1.70	-0.01			
51d	1.54	-0.01			
52	1.15	-0.15			
59a	1.51	0.05	-0.36	0.41	7.01
59b	1.43	0.05	-0.34	0.39	6.61
60a	1.64	0.03	-0.42	0.45	7.63
60b	1.54	0.03	-0.43	0.46	7.79
60c	1.56	0.02	-0.44	0.46	7.79
60d	1.51	0.00	-0.42	0.42	7.12
61	1.15	-0.11	-0.51	0.40	6.78



Esquema 4.28

Como se indica en la tabla 4.17, los derivados dicianimínicos muestran dos ondas reversibles de un electrón correspondientes a la formación del anión-radical y dianión en el proceso de reducción. Los tetracianoderivados muestran una onda simple reversible que corresponde a un proceso en el que están implicados dos electrones.

La separación entre el pico anódico y el pico catódico, menor de 60 mV en los tetracianoderivados (Figura 4.29), confirma que en el proceso redox se encuentran implicados dos electrones formándose, pues, el dianión. Este hecho se confirmó mediante un análisis coulombimétrico llevado a cabo para el compuesto **51d** usando un macroelectrodo de lámina de platino.

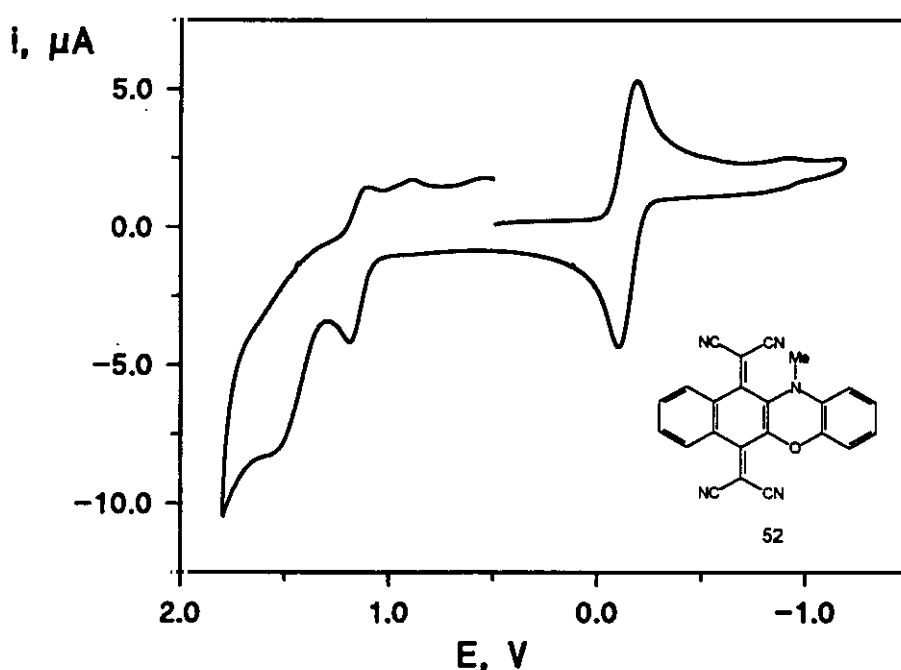


Figura 4.29

Así, la onda de reducción de estos compuestos es indicativa de un proceso global que conduce al dianión ( $A + 2 e^- \rightleftharpoons A^{2-}$ ). Este resultado está de acuerdo con los obtenidos para otros derivados de TCNQ con conjugación  $\pi$ -extendida que también exhiben una única onda correspondiente a una reducción al dianión en la que están implicados dos electrones.<sup>3b, 73</sup> En cualquier caso, estudios de resonancia de spin electrónico llevados a cabo en moléculas relacionadas,<sup>73b</sup> demuestran que también pueden tener lugar, en alguna medida, reacciones de coproporciónación ( $A + A^{2-} \rightleftharpoons 2A^-$ ).

Los compuestos **50** ( $X = Y = S$ ) muestran una capacidad aceptora ligeramente inferior a la de los compuestos **51** ( $X = O, Y = S$ ) presentando la menor capacidad

aceptora el tetracianoderivado **52** ( $X = O$ ,  $Y = N-Me$ ), y la presencia de grupos metilo como sustituyentes en **50** y **51** no parece alterar significativamente los valores de los potenciales de reducción (Tabla 4.18).

Además, la presencia de heteroátomos (O, S, N) unidos al esqueleto de TCNQ tiene un importante efecto en el comportamiento electroquímico de las moléculas tetracíclicas (**50**, **51**, **52**) que muestran una única onda correspondiente a una reducción en la que están implicados dos electrones. Este hecho contrasta con el también tetracarbociclo 13,13,14,14-tetraciano-5,12-naftacenoquinodimetano que muestra dos ondas de reducción a los correspondientes anión radical y dianión.<sup>5b</sup>

En los derivados dicianimínicos se observa, igualmente, que los mejores potenciales de reducción corresponden a los derivados **59** ( $X = Y = S$ ) con unos valores ligeramente menos negativos que los de **60** ( $X = O$ ,  $Y = S$ ) y **61** ( $X = O$ ,  $Y = N-Me$ ). Tampoco se observa en este caso una influencia significativa de los sustituyentes en el anillo aromático sobre los valores de los potenciales.

Al igual que en casos anteriores, la estabilidad termodinámica de los aniones radicales se puede determinar a partir del  $\log K$  (siendo  $K$  la constante de desproporción del equilibrio  $2 A^- \rightleftharpoons A + A^{2-}$ ) que se obtiene de los valores de  $\Delta E$ .<sup>36</sup> De los datos recogidos en la tabla 3.18 se deduce fácilmente la menor estabilidad de los aniones radicales de los tetracianoderivados con respecto a los derivados dicianimínicos ya que en los primeros la primera y segunda onda de reducción coalescen para dar una única onda de reducción en la que están implicados dos electrones.

Hay que decir, por último, que todos los compuestos muestran la presencia de potenciales de oxidación a valores positivos debido a los heteroátomos presentes (O, S, N) que dan lugar cationes radicales estables al ser oxidados (ver tabla 4.18).

#### 4.2.2.8 Estudio de la conductividad eléctrica de los nuevos sistemas D-A intramolecular.

La conductividad eléctrica del compuesto **50b** se determinó sobre una pastilla compactada del producto utilizando la técnica estándar de dos puntas observándose una conductividad a temperatura ambiente ( $\sigma_w$ ) de  $10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ . (Figura 4.30). La dependencia de la conductividad con la temperatura muestra un comportamiento semiconductor con una energía de activación ( $E_a$ ) de 0.55 eV. La conductividad aumenta linealmente con la temperatura hasta llegar a  $\sigma = 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  a  $180^\circ \text{C}$  siendo este valor de la conductividad

eléctrica bastante alto para un compuesto orgánico monocomponente.

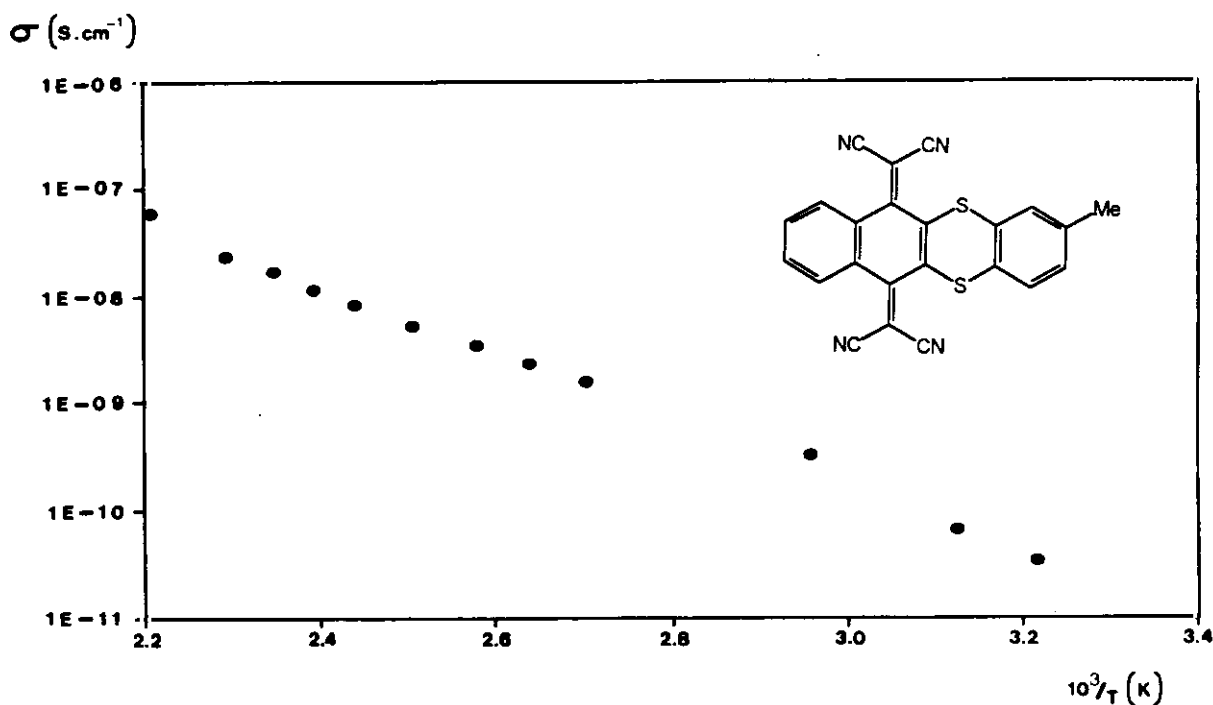


Figura 4.30

Las medidas de conductividad eléctrica llevadas a cabo para el resto de los compuestos dador-aceptor intramolecular sintetizados no mostraron valores de la conductividad eléctrica superiores a  $10^{-6}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a temperatura ambiente a excepción del compuesto **51b** que presenta un valor de la conductividad a temperatura ambiente de  $\sigma_{25} = 0.36 \cdot 10^{-6}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2.9 Estudio estructural de 13,13,14,14-tetraciano(1,3-dimetilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodimetano (51d) y N,N'-diciano(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-quinodiimina (59b).

Se ha llevado a cabo el estudio estructural del tetracianoderivado **51d** y el derivado dicianimínico (**59b**) mediante el análisis de difracción de rayos-X.

La estructura molecular de **51d** se muestra en la figura 4.31, junto con su esquema de numeración atómica. Los principales datos geométricos de esta molécula se encuentran recogidos en la tabla 4.19.

Tabla 4.19

*Distancias de enlace*

S1 -C2	1.75 (1)	C13-C14	1.40 (1)
S1 -C18	1.76 (1)	C13-C18	1.36 (1)
C2 -C3	1.47 (1)	C14-C15	1.40 (1)
C2 -C11	1.34 (1)	C14-C29	1.50 (1)
C3 -C4	1.46 (1)	C15-C16	1.39 (1)
C3 -C19	1.37 (1)	C16-C17	1.37 (1)
C4 -C5	1.39 (1)	C16-C30	1.52 (1)
C4 -C9	1.42 (1)	C17-C18	1.38 (1)
C5 -C6	1.39 (1)	C19-C20	1.42 (1)
C6 -C7	1.37 (1)	C19-C22	1.44 (1)
C7 -C8	1.38 (1)	C20-N21	1.15 (1)
C8 -C9	1.38 (1)	C22-N23	1.14 (1)
C9 -C10	1.48 (1)	C24-C25	1.43 (1)
C10-C11	1.46 (1)	C24-C27	1.43 (1)
C10-C24	1.36 (1)	C25-N26	1.13 (1)
C11-O12	1.38 (1)	C27-N28	1.15 (1)
O12-C13	1.40 (1)		

*Angulos de enlace*

C2 -S1 -C18	98.1 (2)	O12-C13-C18	121.9 (5)
S1 -C2 -C11	120.5 (4)	O12-C13-C14	116.1 (5)
S1 -C2 -C3	120.1 (5)	C14-C13-C18	121.8 (5)
C3 -C2 -C11	119.5 (5)	C13-C14-C29	121.9 (6)
C2 -C3 -C19	120.4 (5)	C13-C14-C15	116.4 (5)
C2 -C3 -C4	116.2 (4)	C15-C14-C29	121.7 (5)
C4 -C3 -C19	123.4 (5)	C14-C15-C16	122.3 (6)
C3 -C4 -C9	117.7 (5)	C15-C16-C30	120.0 (6)
C3 -C4 -C5	123.5 (5)	C15-C16-C17	118.7 (6)
C5 -C4 -C9	118.9 (5)	C17-C16-C30	121.3 (6)
C4 -C5 -C6	120.9 (6)	C16-C17-C18	120.4 (6)
C5 -C6 -C7	119.8 (7)	C13-C18-C17	120.3 (5)
C6 -C7 -C8	120.1 (7)	S1 -C18-C17	118.8 (4)
C7 -C8 -C9	121.3 (7)	S1 -C18-C13	120.6 (4)
C4 -C9 -C8	118.9 (5)	C3 -C19-C22	125.2 (5)
C8 -C9 -C10	121.3 (5)	C3 -C19-C20	123.5 (5)
C4 -C9 -C10	119.7 (5)	C20-C19-C22	111.2 (5)
C9 -C10-C24	122.4 (5)	C19-C20-N21	174.0 (7)
C9 -C10-C11	114.3 (5)	C19-C22-N23	175.5 (7)
C11-C10-C24	123.2 (5)	C10-C24-C27	125.6 (5)
C2 -C11-C10	121.5 (5)	C10-C24-C25	121.4 (5)
C10-C11-O12	114.6 (4)	C25-C24-C27	112.5 (5)
C2 -C11-O12	123.6 (5)	C24-C25-N26	176. (1)
C11-O12-C13	116.4 (4)	C24-C27-N28	172.7 (7)

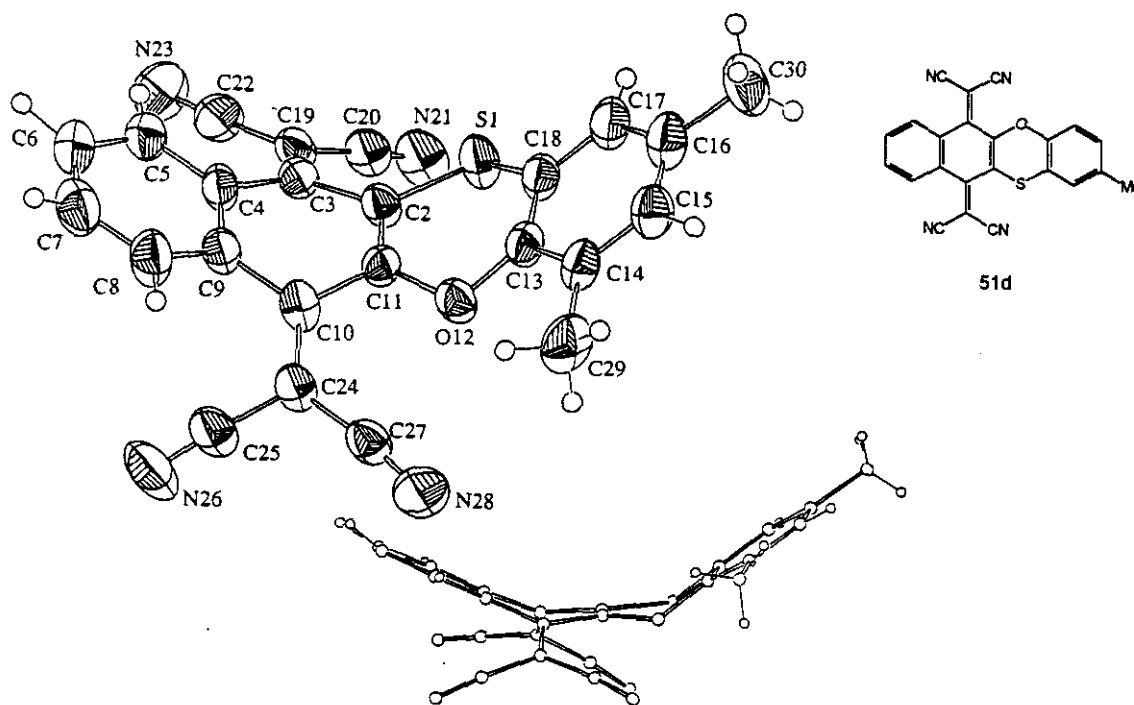


Figura 4.31. Estructura molecular, desde dos puntos de vista, de 51d mostrando el esquema de numeración atómica.

El análisis estructural mediante rayos-X llevado a cabo sobre un monocristal, muestra que la molécula no es plana, con los anillos de TCNQ (C3, C10) y oxatiino (S1, O12) en una conformación de tipo bote. Es posible establecer tres planos en la molécula y definir la planaridad en términos de ángulos entre estos planos, esto es, el ángulo entre el plano central, S1, C2, C3, C10, C11, O12 y los dos planos externos [de C3 a C10,  $27.2 (1)^\circ$  y de O12 a S1,  $32.7 (1)^\circ$ ]. La disposición de los grupos dicianometileno es muy similar a la encontrada en moléculas aceptoras análogas previamente descritas.<sup>72,74</sup>

El empaquetamiento cristalino muestra un tipo de apilamiento con interacciones aromáticas a lo largo del eje *b* entre los fragmentos dadores y aceptores (Fig. 4.32).<sup>75,76</sup> El pequeño solapamiento de los anillos implicados en estas interacciones, puede ser debido a impedimentos estéricos entre los grupos ciano y los grupos metilo.

Es interesante resaltar que no se observa ninguna interacción intermolecular S-S debido, probablemente, a la falta de planaridad en la geometría de la molécula.

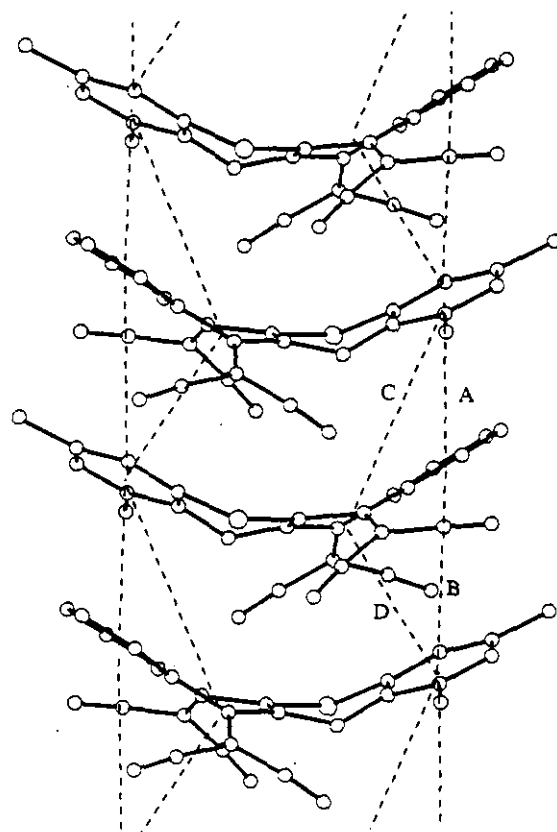


Figura 4.32a Modo de apilamiento del compuesto 51d, mostrando las interacciones que tienen lugar a lo largo del eje *b* entre los fragmentos dadores y aceptores.

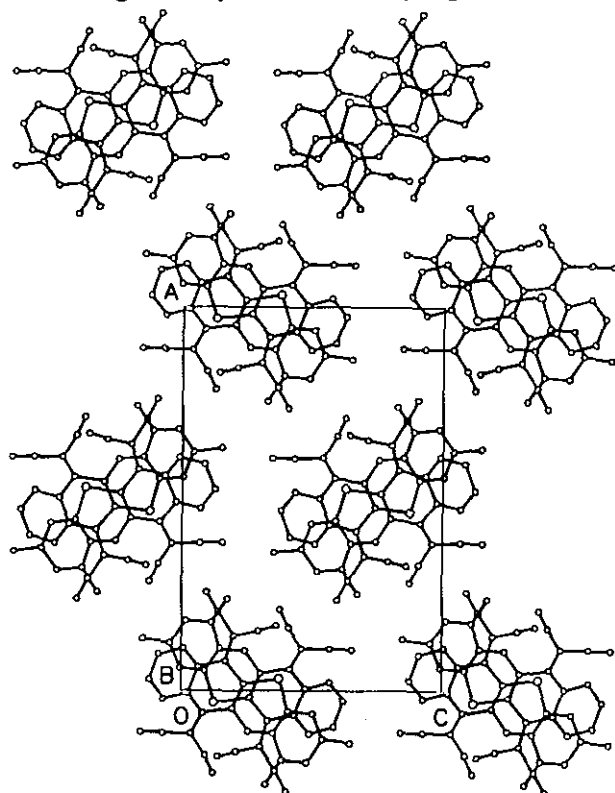


Fig. 4.32b Empaquetamiento cristalino del compuesto 51d.

Por otro lado, la estructura molecular del derivado dicianimínico **59b** se muestra, desde dos puntos de vista diferentes, en la figura 4.33, junto con su esquema de numeración. Los principales datos geométricos de esta molécula se encuentran recogidos en la tabla 4.20.

Tabla 4.20

*Distancias de enlace*

S1 -C2	1.71 (5)	C10-N22	1.47 (7)
S1 -C18	1.82 (5)	C11-S12	1.74 (4)
C2 -C3	1.55 (6)	S12-C13	1.91 (8)
C2 -C11	1.52 (7)	C13-C14	1.42 (9)
C3 -C4	1.56 (5)	C13-C18	1.34 (9)
C3 -N19	1.45 (5)	C14-C15	1.32 (8)
C4 -C5	1.50 (7)	C15-C16	1.3 (1)
C4 -C9	1.50 (5)	C16-C17	1.59 (8)
C5 -C6	1.35 (7)	C16-C25	1.3 (1)
C6 -C7	1.46 (7)	C17-C18	1.52 (6)
C7 -C8	1.26 (6)	N19-C20	1.27 (6)
C8 -C9	1.29 (6)	C20-N21	1.41 (6)
C9 -C10	1.38 (7)	N22-C23	1.42 (7)
C10-C11	1.62 (8)	C23-N24	1.27 (8)

*Ángulos de enlace*

C2 -S1 -C18	100. (2)	C2 -C11-C10	96. (4)
S1 -C2 -C11	120. (3)	C10-C11-S12	108. (3)
S1 -C2 -C3	111. (3)	C2 -C11-S12	109. (3)
C3 -C2 -C11	117. (4)	C11-S12-C13	114. (3)
C2 -C3 -N19	107. (3)	S12-C13-C18	116. (5)
C2 -C3 -C4	117. (3)	S12-C13-C14	120. (5)
C4 -C3 -N19	129. (3)	C14-C13-C18	123. (6)
C3 -C4 -C9	117. (3)	C13-C14-C15	130. (6)
C3 -C4 -C5	117. (3)	C14-C15-C16	106. (6)
C5 -C4 -C9	125. (4)	C15-C16-C25	125. (8)
C4 -C5 -C6	120. (5)	C15-C16-C17	134. (6)
C5 -C6 -C7	106. (4)	C17-C16-C25	94. (6)
C6 -C7 -C8	131. (5)	C16-C17-C18	106. (4)
C7 -C8 -C9	128. (4)	C13-C18-C17	116. (5)
C4 -C9 -C8	107. (4)	S1 -C18-C17	116. (3)
C8 -C9 -C10	139. (5)	S1 -C18-C13	128. (5)
C4 -C9 -C10	114. (4)	C3 -N19-C20	106. (4)
C9 -C10-N22	124. (5)	N19-C20-N21	145. (7)
C9 -C10-C11	135. (5)	C10-N22-C23	103. (4)
C11-C10-N22	87. (4)	N22-C23-N24	129. (6)

La calidad de todos los cristales obtenidos no era la óptima, por lo que la cantidad de reflexiones observadas fue de aproximadamente un tercio de los datos registrados. En consecuencia, el resultado obtenido del análisis de rayos X resultó ser, en este caso, menos preciso que el llevado a cabo para el compuesto **51d**. Todas las distancias de

enlace y los ángulos implicados en el grupo C-N-CN están dentro del margen de valores encontrados en la bibliografía.<sup>77</sup>

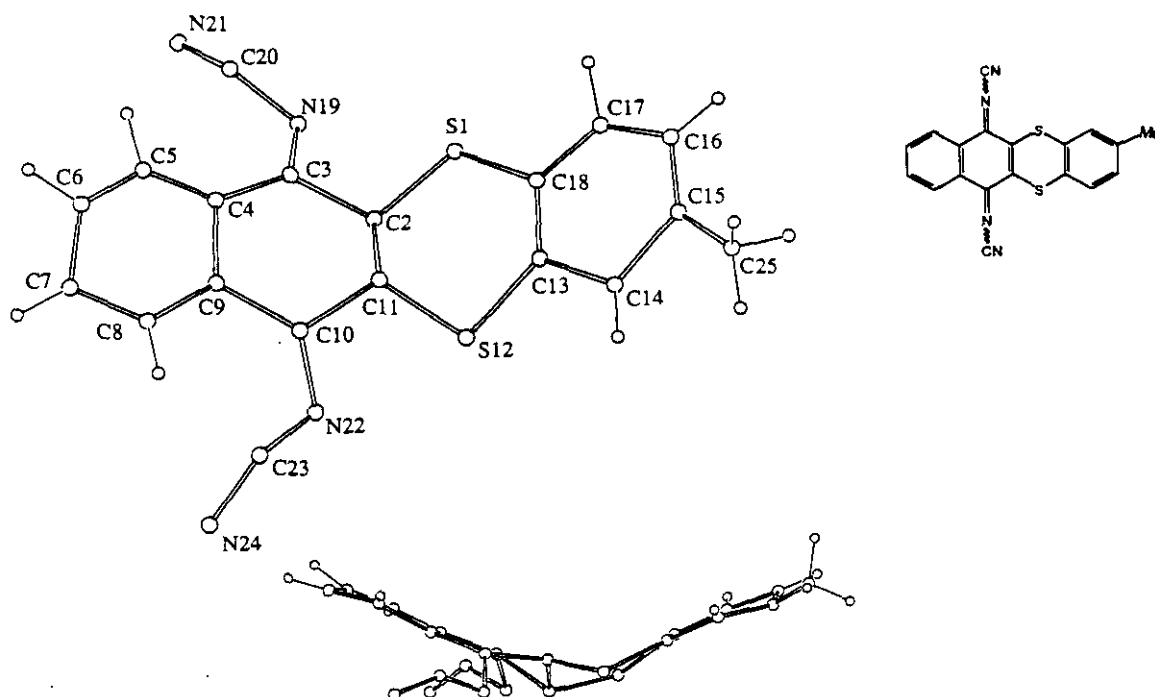
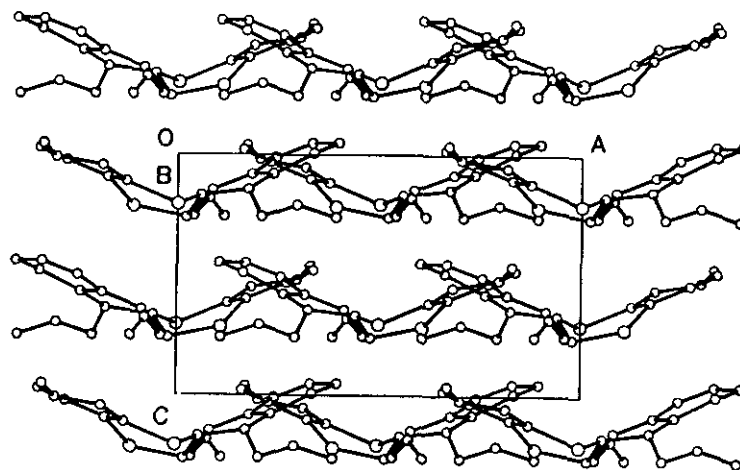


Figura 4.33 Estructura molecular de **59b**, desde dos puntos de vista, mostrando el esquema de numeración atómica.

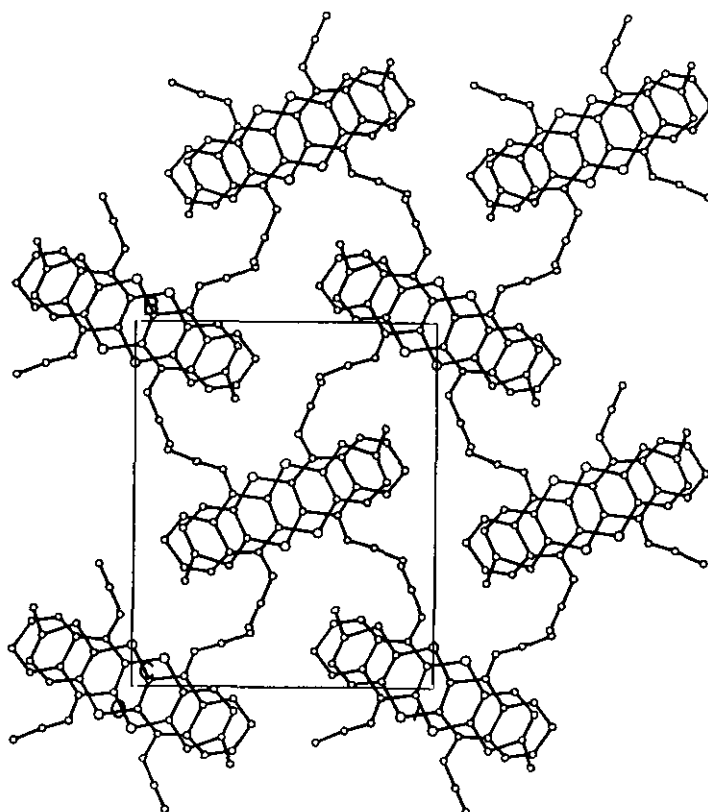
Ambos anillos, el de DCNQI así como el que contiene los dos átomos de azufre heterocíclicos, presentan la misma configuración de  $C_2$ pseudosilla<sub>C11</sub> y  $S_1$ pseudosilla<sub>C2</sub>, respectivamente, aunque el segundo de ellos está ligeramente distorsionado. La molécula no es plana, si bien es posible definir tres planos en ella y determinar su planaridad en términos de los ángulos entre estos planos, esto es, el ángulo entre el plano central, S1, C2, C3, C10, S12 (obsérvese que se ha excluido C11 de estos cálculos) y los dos planos externos [de C3 a C10, 14.(1)° y de S12 a S1, 37.(1)°] (ver figura 4.33); este hecho puede deberse a la elevada distorsión con respecto de la planaridad del anillo que contiene los dos átomos de azufre heterocíclicos.

El modo de empaquetamiento presenta un tipo de apilamiento con interacciones

aromáticas a lo largo del eje *c* entre los fragmentos dadores y aceptores<sup>75,76</sup> (ver figuras 4.34 y 4.35).



*Figura 4.34* Empaquetamiento cristalino de *59b* mostrando las interacciones aromáticas a lo largo del eje *c*.



*Figura 4.35* Empaquetamiento cristalino de *59b*

### 4.2.3 Cálculos teóricos

Con el fin de racionalizar los resultados experimentales obtenidos, se ha llevado a cabo el estudio de la estructura geométrica y las propiedades electrónicas de las quinonas **34** y **36** así como de sus tetracianoderivados **50** y **51** (figura 4.36) utilizando métodos mecanocuánticos de orbitales moleculares. El estudio se centra fundamentalmente en los resultados obtenidos para los derivados de TCNQ con estructura de tipo dador-aceptor **50** y **51** y las propiedades calculadas para las quinonas **34** y **36** sólo se mencionaran con fines comparativos. La numeración atómica utilizada en este apartado corresponde a la que se muestra en la figura 4.31.

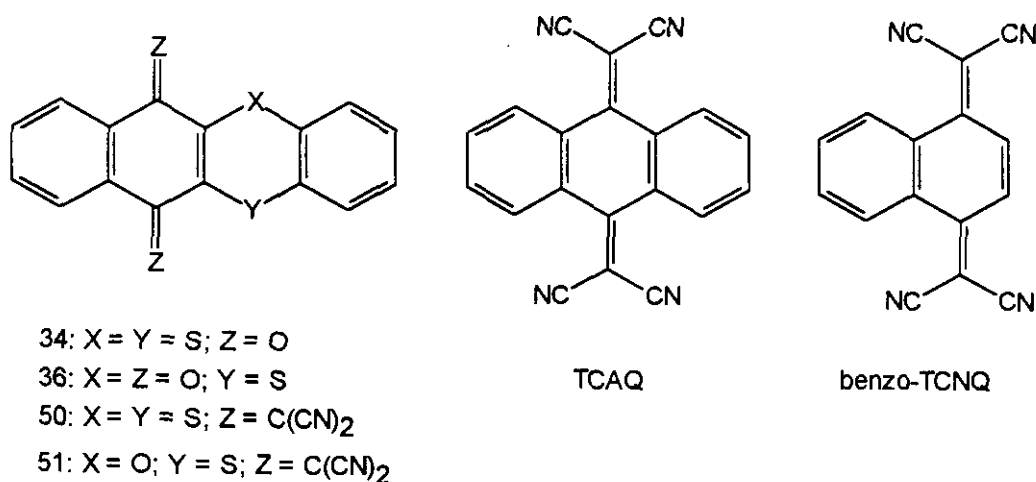


Figura 4.36

#### 4.2.3.1 Estructura molecular

La geometría molecular de los compuestos **34**, **36**, **50** y **51** se ha optimizado utilizando el método semiempírico PM3. No se ha asumido ninguna restricción de la simetría durante la optimización de las moléculas **34a** y **50a** a las que se ha impuesto una simetría C<sub>s</sub>. En la figura 4.35 se muestran las distancias y ángulos de enlace más significativos computados para el compuesto **51d**. Esta molécula es un buen ejemplo para poder enumerar las principales tendencias encontradas para las estructuras geométricas de los compuestos **34**, **36**, **50** y **51** ya que presenta la estructura molecular más compleja (grupos ciano con interacciones estéricas, dos puentes heteroatómicos diferentes y dos grupos metilo). También se incluyen en la figura 4.35 los parámetros geométricos obtenidos para el compuesto **51d** mediante difracción de rayos-X, para facilitar la comparación con los resultados experimentales.

Como se indica en la figura 4.37, los dos anillos bencénicos externos en **51d** conservan su aromaticidad, presentando todos los enlaces carbono-carbono una longitud de  $1.40 \pm 1.0^\circ$ . El anillo central de TCNQ mantiene también su carácter quinónico mostrando una gran alternancia en las longitudes de enlace carbono-carbono. Las longitudes obtenidas para los enlaces C2-C11 (1.360 Å), C2-C3 (1.471 Å), y C3-C19 (1.356 Å) son muy similares a las calculadas para la propia molécula de TCNQ utilizando la misma metodología (1.345, 1.456 y 1.362 Å respectivamente).

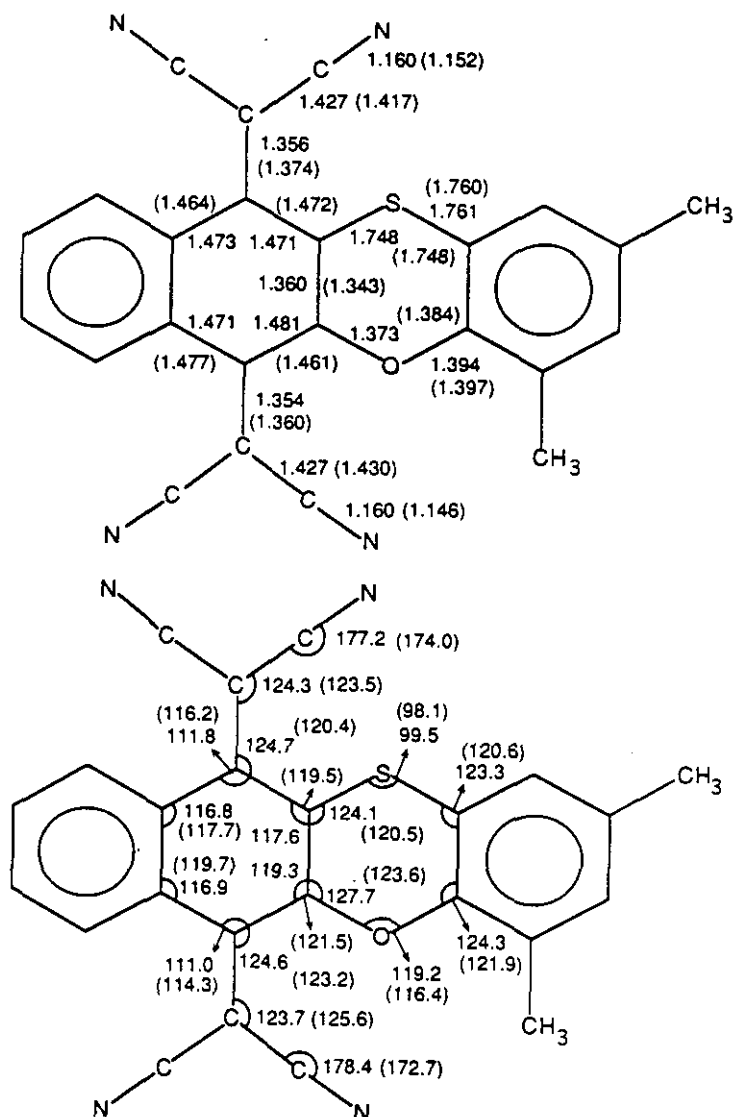


Figura 4.37. Longitudes de enlace optimizadas con el método PM3 (arriba) y ángulos de enlace (abajo) calculados para **51d**, (los datos de rayos-X están incluidos entre paréntesis). Sólo se han explicitado los parámetros más relevantes. Los enlaces están dados en Å y los ángulos en grados.

Los dos puentes heteroatómicos que definen el cuarto anillo de la molécula son significativamente distintos desde el punto de vista estructural. Mientras que las distancias de enlace O12-C11, C13 (1.373, 1.349 Å) son considerablemente más cortas que las distancias S1-C2, C18 (1.748, 1.761 Å), el ángulo de enlace C11-O12-C13 (119.2°) es significativamente mayor que el ángulo C2-S1-C18 (99.5°). Estos rasgos estructurales determinan importantes diferencias para las distancias entre los átomos no enlazados C2-C18 (2.891 Å) y C11-C13 (2.387 Å). Todas estas tendencias se mantienen para el resto de las moléculas objeto de nuestro estudio y se encuentran apoyadas por los datos cristalográficos encontrados para el compuesto **51d** (ver figura 4.37). La diferencia promedio en valor absoluto entre los parámetros geométricos calculados y los encontrados es de tan solo 0.01 Å para las longitudes de enlace y de 2.7 ° para los ángulos de enlace. La diferencia es comparativamente mayor para los ángulos de enlace ya que los cálculos teóricos y los análisis de rayos-X conducen a diferentes distorsiones con respecto a la planaridad tal y como se verá a continuación.

Los cálculos teóricos predicen que los derivados de TCNQ **50** y **51** se encuentran bastante distorsionados con respecto a la planaridad y que pueden definirse tres planos moleculares distintos. Estos resultados se encuentran recogidos en la figura 4.38 para el compuesto **50a** y están de acuerdo con el análisis estructural de rayos-X llevado a cabo para **51d** (ver figura 4.31). La falta de planaridad de los derivados de TCNQ es debida, fundamentalmente, a las fuertes interacciones estéricas que tienen lugar entre los grupos ciano y los átomos en posición *peri*, es decir, los grupos CH contiguos a los puentes heteroatómicos en cada lado. Para evitar estas interacciones tanto el anillo de TCNQ como los anillos de ditiino (**50**) y oxatiino (**51**) se distorsionan hacia una conformación de tipo bote, y las unidades de dicianometileno se pliegan en la dirección opuesta a la distorsión del anillo de TCNQ (ver figura 4.38). Estas distorsiones son idénticas a las encontradas para el 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ) para el que el análisis cristalográfico de rayos-X predice una estructura en forma de mariposa similar a la que se muestra para el compuesto **50a** en la figura 4.38.<sup>6b</sup>

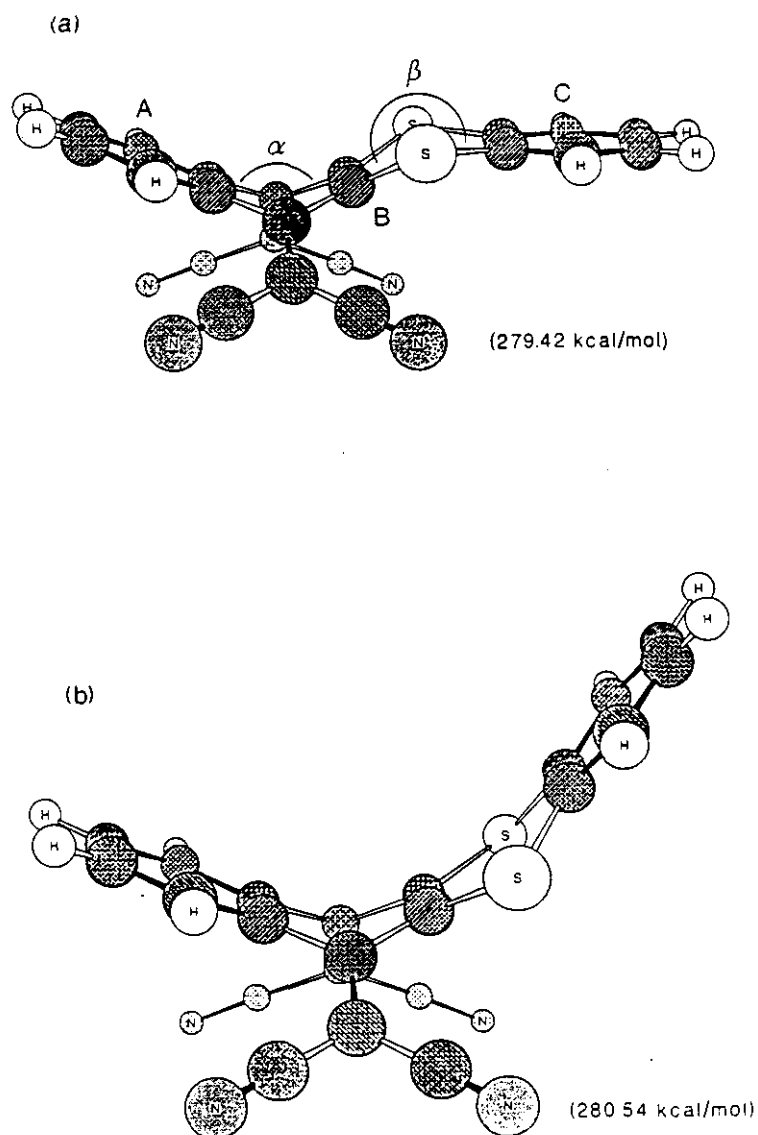


Figura 4.38. Mínimos optimizados por el método PM3 calculados para 50a. Los correspondientes calores de formación están indicados entre paréntesis. Los planos moleculares más relevantes están etiquetados desde A a C y los ángulos entre ellos se han denominado  $\alpha$  y  $\beta$ .

La tabla 4.21 recoge los valores teóricos calculados para los ángulos que describen la distorsión molecular con respecto de la planaridad, es decir, los ángulos formados por los principales planos moleculares. Estos planos se corresponden con los definidos en el análisis estructural de rayos-X y se encuentran asignados en la figura 4.38 de la siguiente forma: el plano A está formado por los átomos que van desde C3 hasta C10; el plano B es el plano central constituido por los átomos S1, C2, C3, C10, C11, O12, y el plano C comprende los átomos desde O12 a C18 y S1. El ángulo formado por los planos A y B se ha denominado  $\alpha$  y el formado por los planos B y C se ha denominado  $\beta$ . Además, el ángulo  $\gamma$  corresponde al formado por las unidades de dicianometileno y el plano C2-C4-C9-C11, y define la curvatura de los grupos  $C(CN)_2$ . Se incluye también, con fines comparativos, el resultado obtenido para el TCAQ siguiendo la misma metodología.

Tabla 4.20

Molécula	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
<b>50a</b>	134.6	202.8	43.9
<b>50b</b>	134.6	203.0	43.9
<b>51a</b>	136.7	191.4	42.9
<b>51b</b>	136.7	191.4	42.9
<b>51c</b>	136.7	191.4	42.8
<b>51d</b>	136.2 (152.8) <sup>b</sup>	182.0 (147.3)	42.9 (29.7)
TCAQ	138.3 (144.6) <sup>c</sup>		39.9 (30.4)
<b>34a</b>	142.9	202.3	32.2
<b>36a</b>	149.3	180.8	27.1
9,10-Antraquinona	156.1		19.6

<sup>a</sup> Los ángulos  $\alpha$  y  $\beta$  están definidos en la figura 4.38 y corresponden a los formados por los planos moleculares A y B y B y C, respectivamente. El ángulo  $\gamma$  es el formado por los grupos  $C(CN)_2$  y el plano C2-C4-C9-C11.

<sup>b</sup> Datos obtenidos del análisis de difracción de rayos-X. <sup>c</sup> Ref. 6b.

El ángulo  $\alpha$  calculado tiene aproximadamente el mismo valor para todos los derivados del TCNQ recogidos en la tabla 4.20, es decir, parece ser prácticamente independiente de la presencia y estructura de los puentes heteroatómicos y de los grupos metilo que se encuentran como sustituyentes en el anillo. El ligero incremento del ángulo  $\alpha$  al pasar de **50a** ( $134.6^\circ$ ) a **51a** ( $136.7^\circ$ ) y de **51a** a TCAQ ( $138.3^\circ$ ) puede explicarse por la diferencia de tamaño de los grupos atómicos ( $S > O > CH$ ) en las posiciones *peri*. La presencia de dos átomos de azufre muy voluminosos en **50a** determina unas mayores interacciones estéricas e induce, por tanto, una mayor distorsión. Una tendencia análoga se ha encontrado para el ángulo  $\gamma$ , para el que la máxima distorsión de los grupos dicianometileno corresponde a los compuestos **50** ( $\approx 44^\circ$ ) con dos átomos de azufre en las posiciones *peri* y el valor más pequeño se ha encontrado para el TCAQ ( $\approx 40^\circ$ ). Considerando estas distorsiones, las distancias entre los carbonos de los grupos ciano y C5,C8 por un lado y S1,S12 por otro son 3.06 y 3.23 Å respectivamente. En contraste con el ángulo  $\alpha$ , los valores obtenidos para el ángulo  $\beta$  dependen tanto de los puentes heteroatómicos como de los grupos metilo que se encuentran como sustituyentes y los valores calculados para los compuestos **50** y **51** son respectivamente  $203$  y  $191^\circ$ . El compuesto **51d** es una excepción ya que la presencia de un segundo grupo metilo como sustituyente en la posición R<sub>1</sub> supone una interacción estérica adicional con los grupos ciano vecinos que contribuye a una mayor planaridad del anillo de ditiino ( $\beta = 182^\circ$ ).

Cuando se comparan las estructuras moleculares calculadas teóricamente con los datos obtenidos mediante difracción de rayos-X en estado sólido, debe tenerse en cuenta que los cálculos teóricos se llevan a cabo en sistemas aislados sin considerar las fuerzas que intervienen en el empaquetamiento cristalino. En este sentido, los valores teóricos calculados para los ángulos  $\alpha$  ( $136.2^\circ$ ) y  $\gamma$  ( $42.9^\circ$ ) de **51d** están totalmente de acuerdo con los obtenidos a partir de los datos de difracción de rayos-X ( $152.8$  y  $29.7^\circ$  respectivamente) ya que en el empaquetamiento las moléculas tienden a aplanarse con el fin de conseguir un empaquetamiento cristalino más compacto a lo largo del apilamiento. Este es también el caso del TCAQ, para el que los valores teóricos ( $\alpha = 138.3^\circ$  y  $\gamma = 39.9^\circ$ ) están más distorsionados con respecto de la planaridad que los valores experimentales ( $\alpha = 144.6^\circ$  y  $\gamma = 30.4^\circ$ ).<sup>6b</sup> También debe atribuirse al empaquetamiento molecular la diferente orientación encontrada experimentalmente para el plano C frente a la calculada. Teóricamente debería estar apuntando hacia abajo ( $\beta > 180^\circ$ ), hacia los

grupos ciano (ver figura 4.38a y tabla 4.20). Experimentalmente, se encuentra que el plano C se encuentra apuntando hacia arriba ( $\beta < 180^\circ$ ) con el fin de quedar paralelo al fragmento aceptor de las moléculas adyacentes a lo largo del apilamiento (ver figura 4.31). De hecho, hemos calculado que para **50a** la orientación con el plano C apuntando hacia arriba ( $\beta < 180^\circ$ ) es también un mínimo en la superficie de energía potencial molecular y es tan solo 1.12 Kcal/mol más alto en energía que la orientación con  $\beta > 180^\circ$  (ver figura 4.38). Al nivel proporcionado por el método PM3, la barrera entre estos dos mínimos es prácticamente inexistente, siendo pues muy sencilla la interconversión entre ellas ya que requiere tan solo una energía adicional de 1 Kcal/mol.

En la tabla 4.20 están también recogidas las distorsiones con respecto a la planaridad calculadas para las quinonas **34** y **36** junto con las obtenidas para la 9,10-antraquinona. Los resultados PM3 predicen que el anillo quinónico en **34** y **36** se encuentra menos distorsionado que el anillo de TCNQ en **50** y **51**. Este efecto es debido a las interacciones más débiles que tienen lugar en las quinonas entre los grupos carbonilo y los grupos en las posiciones *peri*. Los valores teóricos obtenidos para los ángulos  $\alpha$  (**34a** < **36a** < 9,10-antraquinona) y  $\gamma$  (**34a** > **36a** > 9,10-antraquinona) siguen las mismas tendencias que las encontradas anteriormente para los derivados de TCNQ e indican que estas interacciones disminuyen al pasar de **34a** (S, S) a **36a** (S, O) y de **36a** a 9,10-antraquinona (CH, CH). El ángulo  $\beta$  presenta el mismo valor para los compuestos **34a** y **50a** indicando que la distorsión del anillo de ditiino es una característica intrínseca y no está determinada por la interacción con los grupos ciano en los compuestos **50**. No ocurre lo mismo para el anillo de oxatiino que es prácticamente plano en **36a** ( $\beta = 180.8^\circ$ ) y presenta un cierto plegamiento en **51a** ( $\beta = 191.4^\circ$ ) debido a la interacción con los grupos ciano.

#### 4.2.3.2 Estructura electrónica

Los cálculos de orbitales moleculares se han llevado a cabo para los compuestos **34**, **36**, **50** y **51** usando técnicas quimicocuánticas no empíricas VEH y geometrías PM3 optimizadas. Comparado con los cálculos estándar *ab initio* de tipo Hartree-Fock, el método VEH permite obtener energías de orbitales moleculares de calidad doble-zeta y tiene la ventaja de proporcionar las transiciones ópticas de menor energía.<sup>78,79</sup>

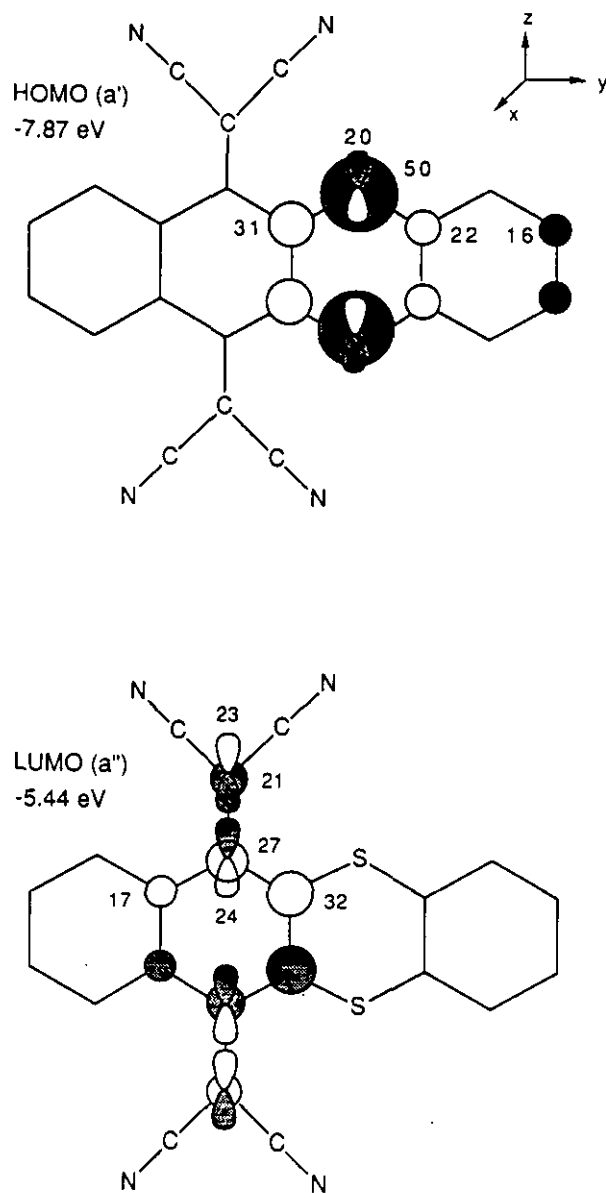


Figura 4.39. Energías, simetrías y composición de orbitales moleculares del HOMO y el LUMO de 50a. Los coeficientes de los orbitales atómicos están dados en unidades de  $10^2$ . Los coeficientes menores de 0.15 no están indicados. Las contribuciones a los orbitales moleculares distintas de las de los orbitales  $p_x$  de tipo  $\pi$ , son debidas a la falta de planaridad de la molécula.

En la figura 4.39 se muestra la composición atómica VEH del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) y del orbital molecular vacío de menor energía (LUMO) calculado para el compuesto **50a**. El HOMO está localizado fundamentalmente en el entorno dador de benzoditiino y el LUMO se encuentra disperso sobre el fragmento de TCNQ. Este tipo de topología se ha encontrado para todos los compuestos **34**, **36**, **50** y **51** y sugiere que la transición electrónica HOMO  $\rightarrow$  LUMO implica una transferencia electrónica desde el fragmento dador al fragmento aceptor de la molécula. Para **50a**, esta transición electrónica se calcula que aparezca a una energía de 2.43 eV (510 nm) lo cual está totalmente de acuerdo con la banda de absorción de energía óptica más baja observada experimentalmente (2.41 eV). Los resultados teóricos confirman la naturaleza intramolecular de la transferencia de carga de esta banda de absorción. Las simetrías de los HOMO ( $a'$ ) y los LUMO ( $a''$ ) predicen que la banda de transferencia de carga se encuentra polarizada a lo largo del eje molecular corto ( $z$ ) de acuerdo con lo observado para derivados de naftoquinona similares.<sup>61</sup> Colorantes con transiciones polarizadas en ejes cortos son muy poco comunes y pueden utilizarse en la técnica de cristales líquidos ya que producen dos colores diferentes dependiendo de su alineamiento en las matrices líquido-cristalinas.<sup>80</sup>

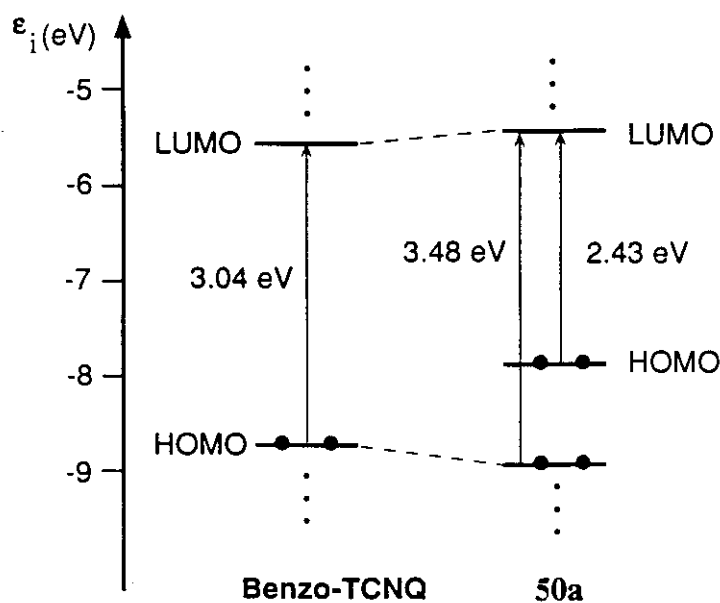


Figura 4.40. Diagrama de energías calculado con el método VEH mostrando la correlación entre el orbital molecular ocupado más alto y el orbital molecular vacío de menor energía de benzo-TCNQ y **50a**.

El diagrama de correlación que se muestra en la figura 4.40 contiene los efectos de la unión del fragmento dador de benzoditiino al fragmento aceptor de 9,9,10,10-tetraciano-1,4-naftoquinodimetano (benzo-TCNQ) para obtener **50a**. El LUMO del benzo-TCNQ muestra una composición del orbital atómico similar a la del LUMO de **50a** y se desestabiliza entre -5.66 eV y -5.44 eV al pasar de benzo-TCNQ a **50a**. El HOMO del benzo-TCNQ se encuentra también disperso en el fragmento de TCNQ y puede correlacionarse con el HOMO-1 de **50a**. Este orbital se estabiliza con la misma cantidad de energía (0.22 eV) que se desestabiliza el LUMO. Los resultados VEH predicen, por lo tanto, que la banda de absorción de mínima energía del benzo-TCNQ (3.04 eV) se desplazará a mayores energías en **50a** (3.48 eV) y justifica el desplazamiento hipsocrómico observado experimentalmente para esta banda de absorción al pasar de benzo-TCNQ (390 nm, 3.18 eV)<sup>81, 3b</sup> a **50a** (360 nm, 3.44 eV). Esta banda de absorción se ha observado que se encuentra polarizada a lo largo del eje molecular más largo (*y*) para los compuestos **34** y **36** de manera análoga a lo encontrado para derivados de naftoquinona<sup>61</sup>, y a lo largo del eje corto *a* para los compuestos **50** y **51**. La figura 4.38 también subraya el hecho de que el HOMO de **50a** no tiene correspondencia en el benzo-TCNQ. Este orbital molecular es suministrado por el fragmento dador y da lugar a la aparición de la banda de transferencia de carga adicional.

Las mismas tendencias en la estructura electrónica que las encontradas para **50a** se han encontrado para los compuestos **50b** y **51**. Como puede verse en la tabla 4.16, la sustitución de un puente de azufre por un puente de oxígeno produce un desplazamiento batocrómico de la banda de transferencia de carga pasando de 515 nm (2.41 eV) para **50a** a 594 nm (2.09 eV) para **51a**. Los cálculos teóricos, por el contrario, no son capaces de predecir este desplazamiento (se obtiene una energía de 2.53 eV para la transición HOMO → LUMO en **51a**) debido al bien conocido defecto en la parametrización del oxígeno con el método VEH.<sup>82</sup> Sin embargo, los cálculos teóricos predicen correctamente el desplazamiento batocrómico adicional producido por la introducción de grupos metilo como sustituyentes (ver tabla 4.16). La introducción de un grupo metilo en la posición R<sub>2</sub> (**51b**) o R<sub>3</sub> (**51c**) induce un ligero descenso (0.03-0.04 eV) de la energía de la banda de transferencia de carga debido a la desestabilización del HOMO producida por la capacidad electrodonadora del grupo metilo. El desplazamiento adicional (0.06 eV) inducido por un segundo grupo metilo en posición R<sub>1</sub> (**51d**) puede asociarse al aumento de la planaridad

que produce este grupo en el fragmento dador de la molécula (ver tabla 4.20). Este aumento de la planaridad aumenta la interacción antienlazante entre los puentes heteroatómicos y los carbonos adyacentes y, por lo tanto, desestabiliza el HOMO (ver figura 4.39).

#### 4.2.3.3 Estructura geométrica y electrónica de los compuestos oxidados y reducidos

Los datos de voltamperometría cíclica recogidos en la tabla 4.15 y 4.18 asignan valores muy similares para los primeros potenciales de oxidación de los compuestos **34a** (1.41 V) y **50a** (1.39 V). Este resultado puede entenderse teniendo en cuenta que desde el punto de vista de la estructura electrónica una oxidación implica la eliminación de un electrón del HOMO. Como se ve en la figura 4.39, este orbital está localizado en el fragmento dador y deben esperarse, por lo tanto, potenciales de oxidación semejantes para los compuestos que presentan la misma estructura química en esta parte de la molécula como en **34a** y **50a**. De manera análoga se comportan los compuestos **36a** y **51a**, para los que las medidas electroquímicas muestran unos valores de los potenciales de oxidación similares (1.52 y 1.57 V, respectivamente) ya que en ambos casos el fragmento dador es un anillo de benzoxatiino. Los datos electroquímicos predicen también un aumento en el potencial de oxidación al pasar de **34a** a **36a** (0.11 V) o de **50a** a **51a** (0.15 V). Este aumento es debido a la sustitución de un átomo de azufre puente por un átomo de oxígeno más electronegativo en **36a** y **51a**, siendo las variaciones obtenidas menores que las observadas cuando se sustituyen los dos átomos de azufre puente (0.35 V).<sup>61</sup>

Los efectos de la oxidación en las propiedades geométricas y estructurales se encuentran recogidos en la figura 4.41 que muestra una geometría optimizada con el método PM3 y las cargas atómicas netas calculadas para el catión **50a**. El anillo de benzoditiino es la parte de la molécula que se ve más afectada por la oxidación. De acuerdo con el hecho de que el HOMO está localizado fundamentalmente en los átomos de azufre (figura 4.39), gran parte de la carga proviene de estos átomos pasando de una carga neta de 0.24e en la molécula neutra a 0.59e en el catión, es decir, se sustraen 0.70e de los átomos de azufre. Por comparación con la molécula neutra, el anillo de benzoditiino presenta importantes cambios estructurales tales como el acortamiento de los enlaces S1-C2 y S1-C18 (de 1.751 a 1.756 Å y de 1.696 a 1.730, respectivamente) y un alargamiento del enlace C2-C11 (de 1.360 a 1.389 Å), aunque ciertamente el mayor efecto

producido es el aumento en la planaridad del anillo. Se ha obtenido un valor de  $184.0^\circ$  para el ángulo  $\beta$  comparado con el valor de  $202.8^\circ$  obtenido para la molécula neutra.

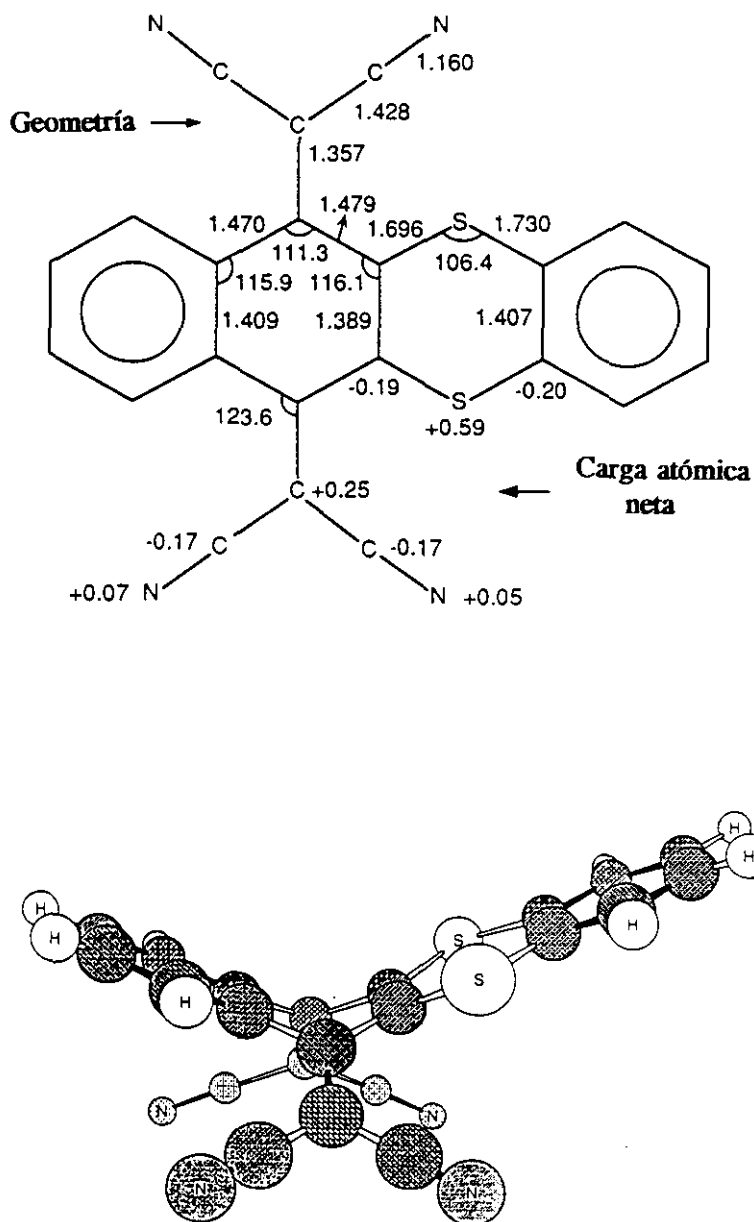


Figura 4.41. Geometría optimizada con el método PM3 y cargas atómicas netas (en e) calculadas para el catión de 50a. Las longitudes de enlace están en Å y los ángulos en grados. Sólo están indicados los parámetros más relevantes. Se ha asumido una simetría de tipo  $C_s$ .

Todos estos cambios suponen un claro aumento de la aromaticidad del anillo de benzoditiino que es el hecho que hace factible la obtención de cationes radicales estables. El resto de la estructura molecular no se afecta por la oxidación. Las distorsiones con respecto de la planaridad de las unidades de TCNQ ( $\alpha = 132.7^\circ$ ,  $\gamma = 46.1^\circ$ ) son similares a las calculadas para las moléculas neutras ( $\alpha = 134.6^\circ$ ,  $\gamma = 43.9^\circ$ ) y los anillos bencénicos externos conservan su aromaticidad.

De manera análoga a la oxidación, la reducción implica la introducción de un electrón en el LUMO por lo que cabe esperar una disminución en los potenciales de reducción para los compuestos con LUMOs más estables. Esta es, de hecho, la tendencia observada para las quinonas **34a** y **36a** para las que el método VEH predice una desestabilización del LUMO (0.13 eV) de acuerdo con un ligero incremento del primer potencial de reducción (0.06 eV). Este efecto no se observa en los derivados de TCNQ debido a la unión de los dos potenciales de reducción (tabla 4.18).

Ya que el LUMO se encuentra deslocalizado sobre el fragmento de TCNQ, los procesos de reducción para formar el anión y el dianión deben afectar, fundamentalmente, a esta parte de la molécula. Esto se muestra en la figura 4.42 y 4.43 en las que se muestran las geometrías optimizadas con el método PM3 y las cargas atómicas netas calculadas para el anión y el dianión de **50a**. La introducción del primer electrón para formar el anión reduce las distorsiones con respecto a la planaridad del fragmento de TCNQ en **50a**. El ángulo  $\alpha$  aumenta hasta  $142.8^\circ$  y el ángulo  $\gamma$  disminuye hasta  $28.7^\circ$  comparado con los valores de  $134.6^\circ$  y  $43.9^\circ$  obtenidos para los respectivos ángulos en la molécula neutra de **50a**. Además, estos cambios vienen acompañados de una reducción del carácter quinónico del anillo de TCNQ. Los enlaces simples C3-C2, C4 y C10-C9, C11 se acortan y los dobles enlaces C10-C24 se alargan. Estas tendencias son aún más pronunciadas en el dianión y la introducción de un segundo electrón completa el proceso de aromatización del anillo de TCNQ. Ahora los enlaces C3-C19 y C10-C24 tienen un marcado carácter de enlace sencillo (1.458 Å) y las interacciones estéricas entre los grupos ciano y los grupos CH y átomos de azufre en posiciones *peri* disminuyen como consecuencia de la torsión de los grupos dicianometileno fuera del plano aromático (figura 4.43) más que como consecuencia de la distorsión respecto de la planaridad del anillo de TCNQ. Este anillo, completamente coplanar, forma, junto con el anillo bencénico adyacente, una unidad aromática de naftaleno. Esta evolución del fragmento de TCNQ

para adoptar una estructura aromática al experimentar la reducción facilita claramente la formación de aniones radicales y dianiones estables.

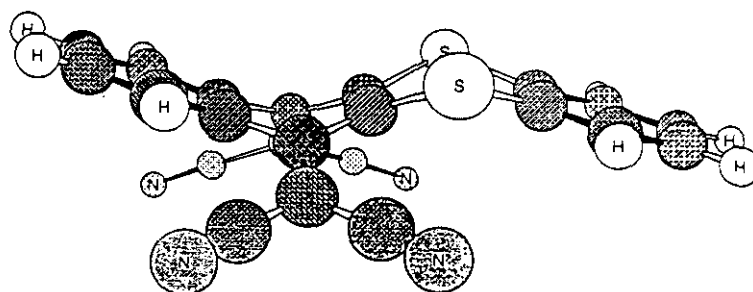
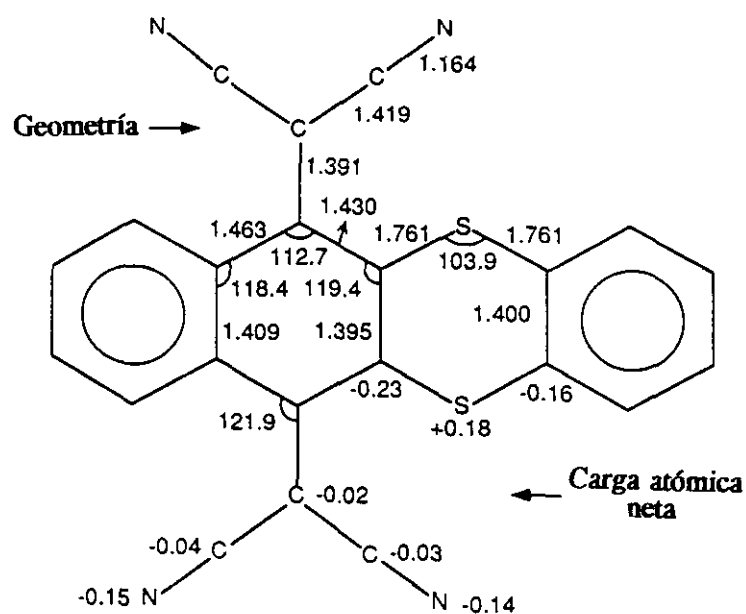


Figura 4.42. Geometría optimizada con el método PM3 y cargas atómicas netas para el anión de 50a. Las longitudes de enlace están en Å y los ángulos en grados. Sólo están indicados los valores de los parámetros más relevantes.

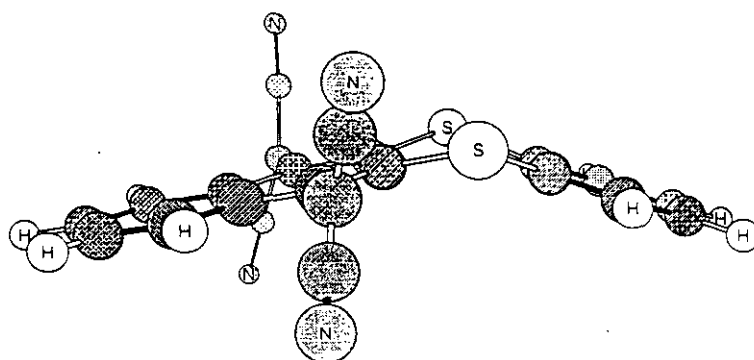
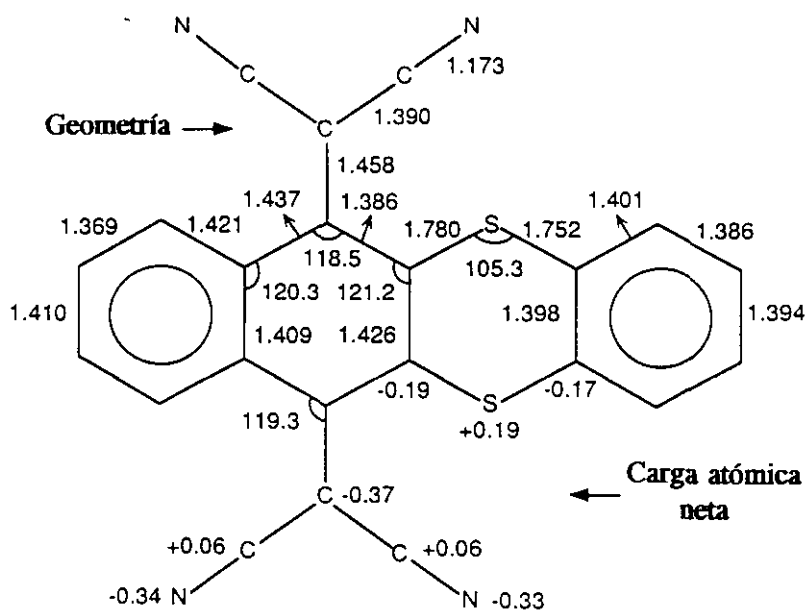


Figura 4.43. Geometría optimizada por el método PM3 y cargas atómicas netas (en e) del dianión de 50a. Las longitudes de enlace están en Å y los ángulos en grados. Sólo se han indicado los valores de los parámetros más relevantes. Se ha asumido una geometría de tipo  $C_s$ .

Con el fin de obtener un mejor entendimiento de los procesos de reducción de los derivados de TCNQ **50** y **51**, hemos calculado la evolución de la estructura geométrica y estructural del propio TCNQ al reducirse. La figura 4.44 recoge las geometrías optimizadas con el método PM3 y las cargas atómicas netas obtenidas para el TCNQ (a) neutro y para su anión y dianión (b).

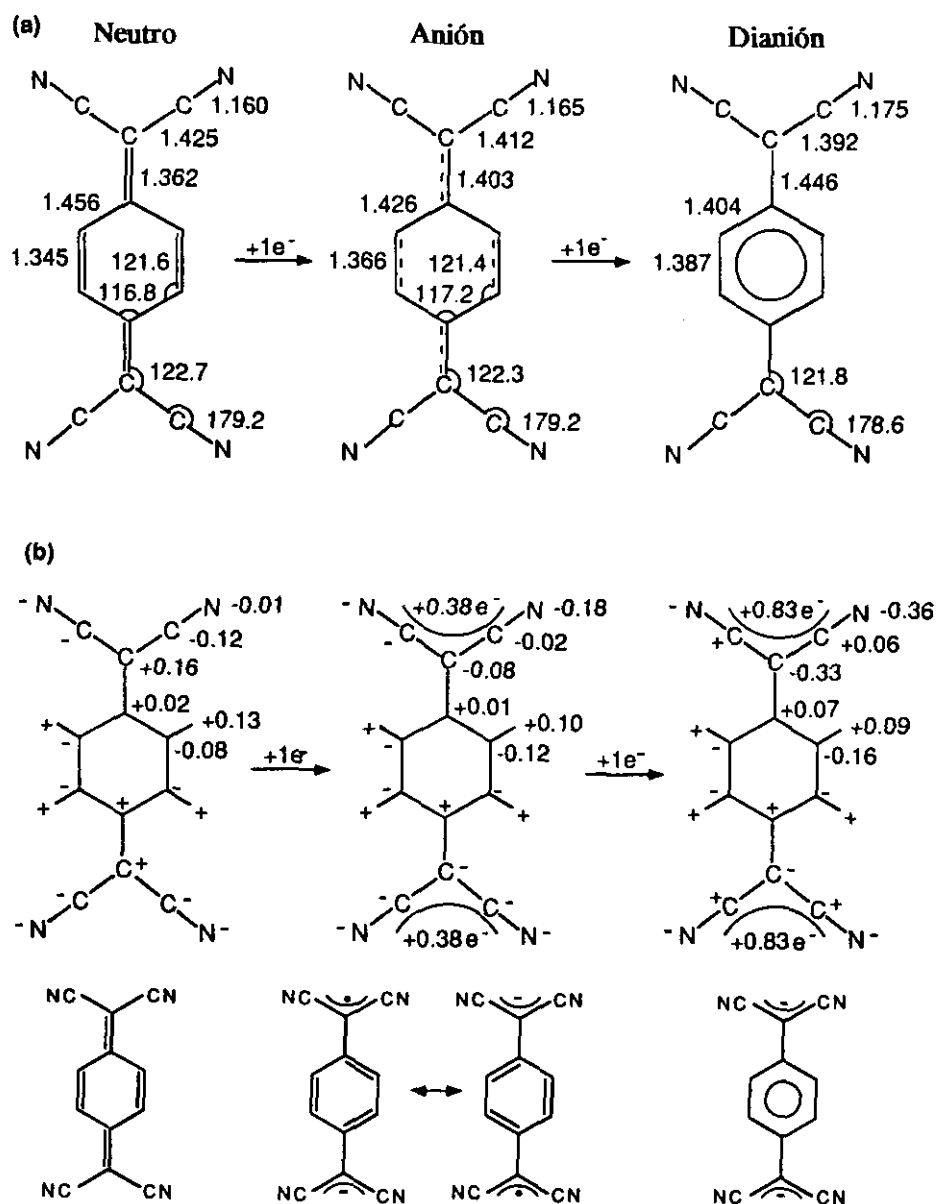


Figura 4.44. Geometrías optimizadas con el método PM3 y cargas atómicas netas (en  $e$ ) calculadas para la molécula de TCNQ neutra y para su anión y dianión. Las longitudes de enlace están en Å y los ángulos en grados. Se ha asumido una simetría de tipo  $D_{2h}$ .

Tal y como se ilustra en la figura 4.44a, el proceso de carga induce una aromatización en el esqueleto de TCNQ similar a la estudiada anteriormente para **50a**, siendo la única diferencia que no se encuentra distorsión con respecto de la planaridad en el TCNQ. La figura 4.44b muestra la distribución de los electrones adicionales en las unidades dicianometileno, siendo la carga negativa adicional aceptada por cada  $C(CN)_2$  (0.83e) en el dianión similar a la calculada para **50a** (0.83e). ¿Cuál es, por lo tanto, la diferencia entre el propio TCNQ y el fragmento de TCNQ en **50** y **51** que justifica el hecho de que los últimos presenten un único proceso de reducción al correspondiente dianión en el que se encuentran implicados dos electrones? La respuesta debe encontrarse en la diferente estructura encontrada para el propio TCNQ y para el fragmento de TCNQ en **50** y **51**, es decir, en la falta de planaridad que el fragmento de TCNQ posee en estos últimos. La distorsión con respecto de la planaridad determina que el LUMO de **50a** (-5.44 eV) y **51a** (-5.34 eV) son 0.79 y 0.89 eV mayor en energía que el LUMO del TCNQ (-6.23 eV). Esta desestabilización significa que la reducción tiene lugar menos fácilmente que en el propio TCNQ, es decir, que el primer potencial de reducción de los compuestos **50** y **51** debe estar desplazado a valores más negativos que el del TCNQ. Esta dificultad adicional al reducir **50** y **51** se confirma por el hecho de que las unidadesceptoras de  $C(CN)_2$  en el anión de **50a** acumula una carga negativa adicional de 0.56e que es significativamente menor que la de 0.76e calculada para el anión del TCNQ. Es más, el anión **50a** mantiene la falta de planaridad y por lo tanto una menor aromaticidad que el anión del TCNQ. El segundo potencial de reducción debe esperarse que tenga unos valores similares en el TCNQ y en **50a** ya que el dianión presenta una estructura aromática similar así como una acumulación de carga en las unidades de dicianometileno idéntica (0.83e en cada una) en ambos sistemas. Estas tendencias explican la unión de los primeros y segundos potenciales de reducción en los compuestos **50** y **51**.

Podemos, pues, resumir algunas de las conclusiones obtenidas de los cálculos teóricos llevados a cabo que nos permiten entender mejor los resultados experimentales obtenidos.

1.- Las estructuras geométricas calculadas para **50** y **51** utilizando el método semiempírico PM3 muestran que estos compuestos están bastante distorsionados con respecto de la planaridad. Las tendencias observadas para estas distorsiones se han racionalizado en términos de interacciones no enlazantes y explican la conformación

adoptada por las moléculas en el cristal.

2.- La estructura electrónica de los compuestos **50** y **51** se ha estudiado utilizando el método no empírico VEH. Este método predice que la densidad de carga electrónica en el HOMO está localizada fundamentalmente en los anillos de benzoditiino (**50**) o benzoxatiino (**51**), mientras que en el LUMO está localizada principalmente en el fragmento de TCNQ. La transición HOMO  $\rightarrow$  LUMO corresponde, por lo tanto, a una transferencia electrónica desde el fragmento dador al fragmento aceptor corroborando la naturaleza intramolecular de la banda de absorción de menor energía observada experimentalmente. Esta banda se encuentra polarizada a lo largo del eje molecular más corto.

3.- La estabilidad de los compuestos oxidado y reducido se ha estudiado calculando la evolución de las geometrías y estructuras electrónicas en el proceso de carga. Los cálculos con el método semiempírico PM3 muestran que ambos procesos de oxidación y reducción inducen un claro aumento en la aromaticidad. Ya que el HOMO se encuentra distribuido en el fragmento dador, los anillos de benzoditiina (**50**) o benzooxatiina (**51**) se hacen más planos al oxidarse. De la misma forma, el LUMO se encuentra localizado en el fragmento aceptor y el fragmento de TCNQ se aromatiza tras la reducción. La aromatización del fragmento de TCNQ permite la rotación de las unidades de dicianometileno y, como consecuencia, permite la planaridad del esqueleto de TCNQ. Estas modificaciones estructurales justifican la obtención de una única onda correspondiente a un proceso en el que están implicados dos electrones para la reducción al correspondiente dianión en este tipo de compuestos.

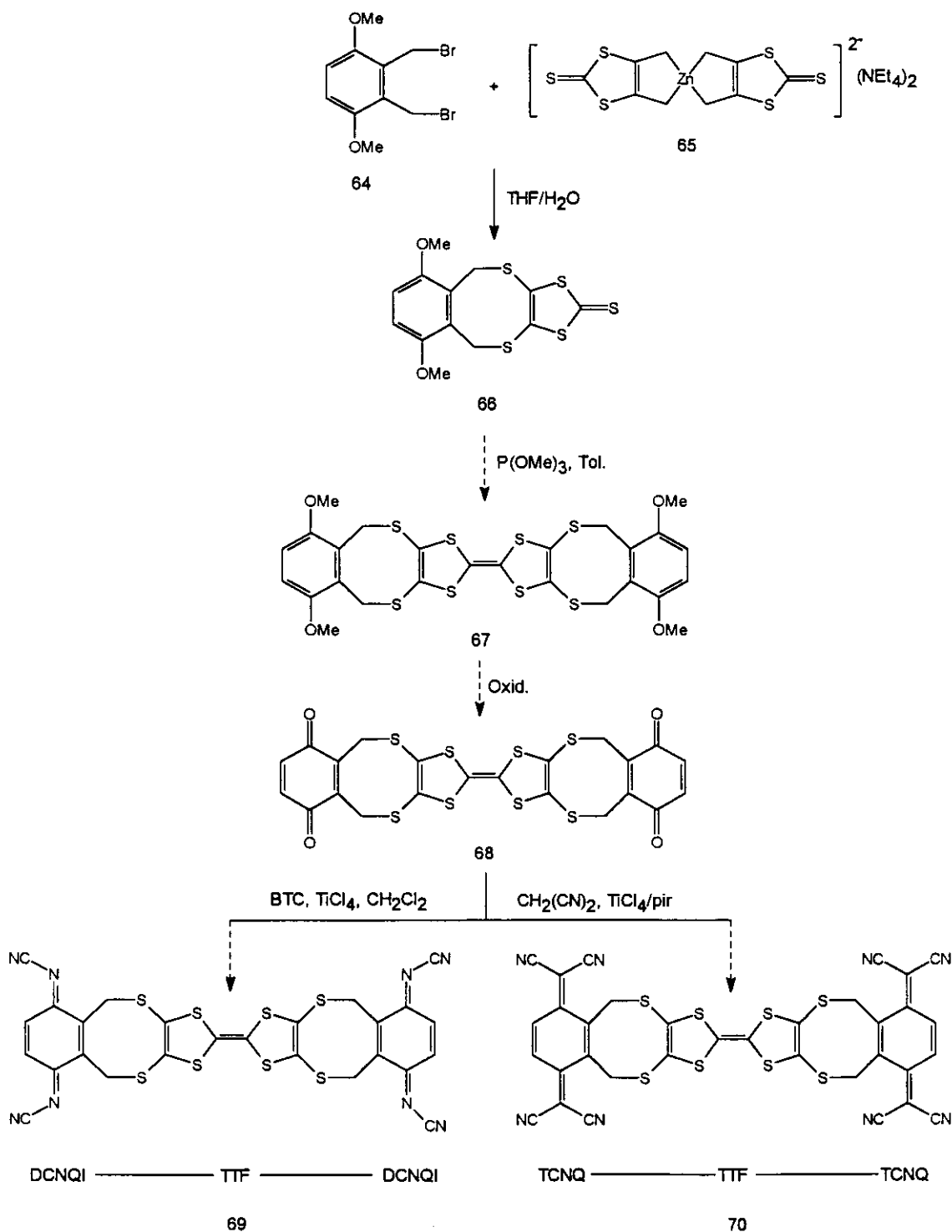
#### ***4.2.4. Síntesis de sistemas de CTC intramoleculares TCNQ-TTF-TCNQ y DCNQI-TTF-DCNQI.***

Hemos llevado a cabo hasta el momento un exhaustivo estudio de las propiedades físicas y estructurales de una serie de moléculas que poseen un fragmento dador de electrones y un fragmento pobre en electrones unidos mediante enlaces de tipo  $\sigma$ . Mientras que los fragmentos deficientes en electrones son anillos de TCNQ o DCNQI bien conocidos por sus excelentes capacidades aceptoras de electrones, no hemos introducido, hasta el momento, fragmentos fuertemente dadores de electrones.

Parece, pues, evidente, que el siguiente paso en la búsqueda de una molécula

prototipo con una estructura dador-aceptor intramolecular, pasa por la síntesis de moléculas en las que el fragmento dador sea, por ejemplo, una molécula de TTF.

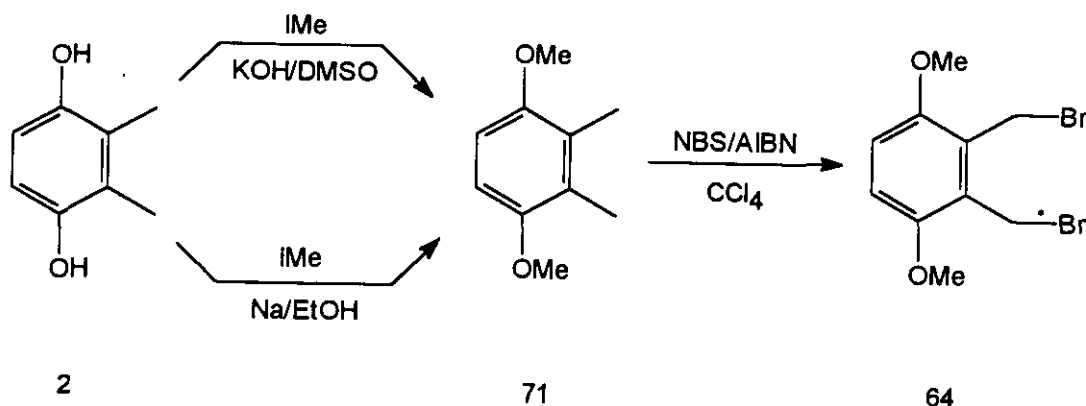
Con este propósito diseñamos la ruta sintética recogida en el esquema 4.29 con objeto de obtener los sistemas DCNQI-TTF-DCNQI (**69**) y TCNQ-TTF-TCNQ (**70**).



Esquema 4.29

Como producto de partida de esta ruta sintética se utilizaron 2,3-di(bromometil)-1,4-dimetoxibenceno (**64**) y *bis*(2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato)zincato de *bis*-tetraetilamonio (**65**).

La síntesis de **64** se lleva a cabo siguiendo la ruta sintética recogida en el esquema 4.30.

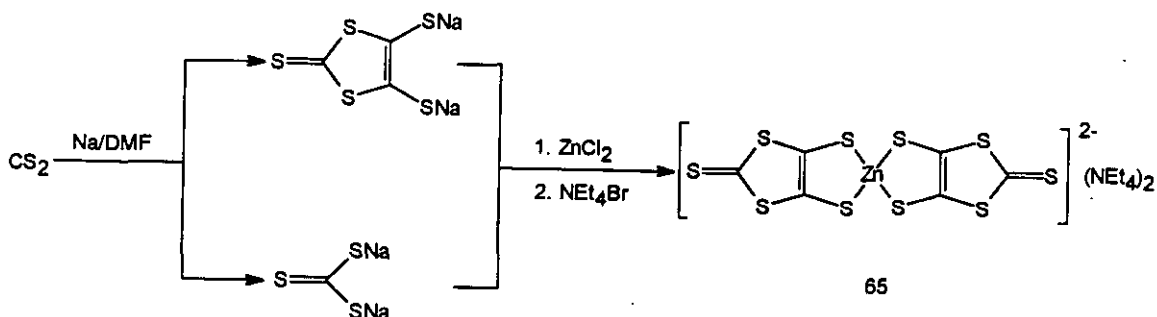


Esquema 4.30

La reacción de formación del 2,3-dimetil-1,4-dimetoxibenceno (**71**) a partir de la 2,3-dimetil-1,4-hidroquinona se llevó a cabo utilizando yoduro de metilo como agente alquilante tanto en etóxido sódico/etanol<sup>83</sup> (eterificación de Williamson) como con potasa en dimetilsulfóxido<sup>84</sup>.

La posterior reacción de bromación se llevó a cabo por tratamiento de **71** con el agente halogenante *N*-bromosuccinimida en tetracloruro de carbono y utilizando  $\alpha,\alpha'$ -azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador radicalico.

Por otro lado, el *bis*(2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato)zincato de *bis*-tetraetilamonio (**65**) se obtuvo siguiendo el método descrito en la bibliografía<sup>85</sup> a partir de sulfuro de carbono (Esquema 4.31)

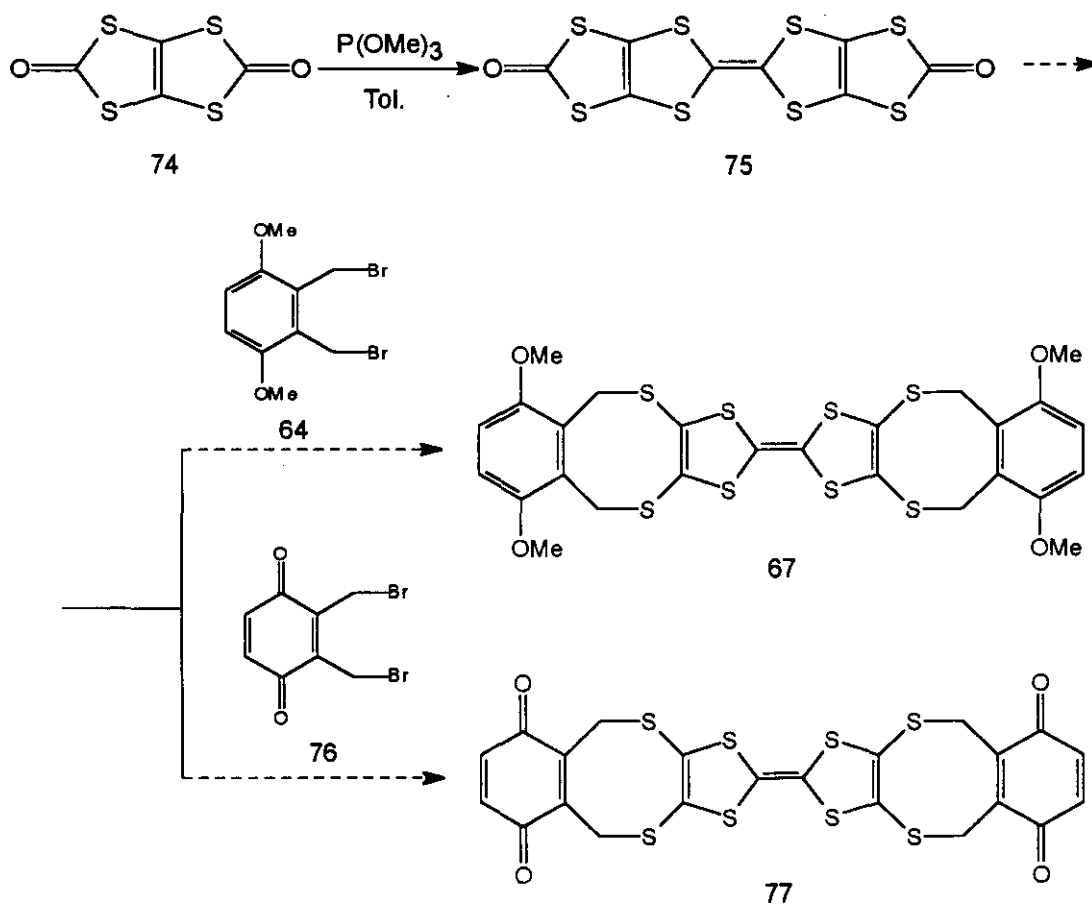


Esquema 4.31

Así, la adición de una disolución del compuesto dibromado (**64**) en THF sobre una disolución del zincato (**65**) en una mezcla THF/H<sub>2</sub>O y posterior agitación de la mezcla de reacción, conduce a la obtención de la tiona (**66**) (Esquema 4.29). Este compuesto resultó ser extremadamente insoluble en los disolventes orgánicos habituales, por lo que no fue posible llevar a cabo la reacción de dimerización que conduciría al derivado de TTF (**68**) (Esquema 4.29). Así, los intentos de condensación llevados a cabo con fosfito de trimetilo tanto en tolueno como en xileno a temperatura de reflujo condujeron a la recuperación de producto de partida inalterado dada la escasa solubilidad del producto en estos disolventes.

En consecuencia, planteamos una nueva estrategia sintética que nos permitiese obtener el derivado quinónico (**68**) precursor de los sistemas A-D-A deseados (**69** y **70**).

Ahora, se genera en primer lugar el esqueleto de TTF y posteriormente se llevan a cabo los intentos de condensación con los derivados dibromados tal y como se describe en el esquema 4.32.

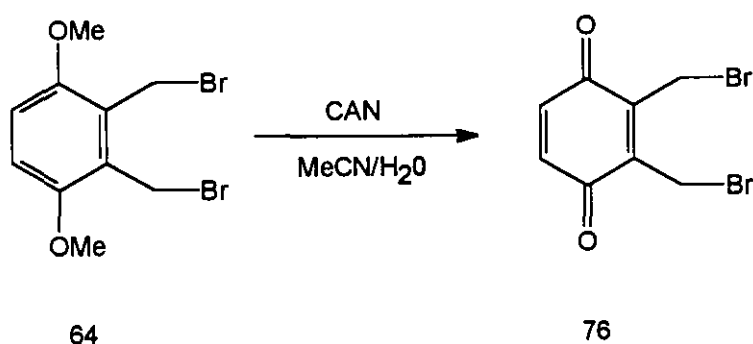


Esquema 4.32

La  $\Delta^{2,2'}$ -bis-(5-oxo-1,3,4,6-tetratiapentaleno), (ditiapendiona, **75**) se obtuvo siguiendo el método descrito en la bibliografía<sup>86</sup> por autocondensación de la tiapendiona (**74**) con fosfito de trimetilo, utilizando tolueno como disolvente.

Por tratamiento en etóxido sódico/etanol de la ditiapendiona tanto con el derivado dibromado **64** como con la quinona **76** se obtienen mezclas complejas y altamente insolubles de las que no es posible aislar ningún producto caracterizable.

La obtención de la quinona **76** se llevó a cabo por oxidación del derivado dibromado **64** con nitrato amónico de cerio en una mezcla acetonitrilo/agua (Esquema 4.33).



Esquema 4.33

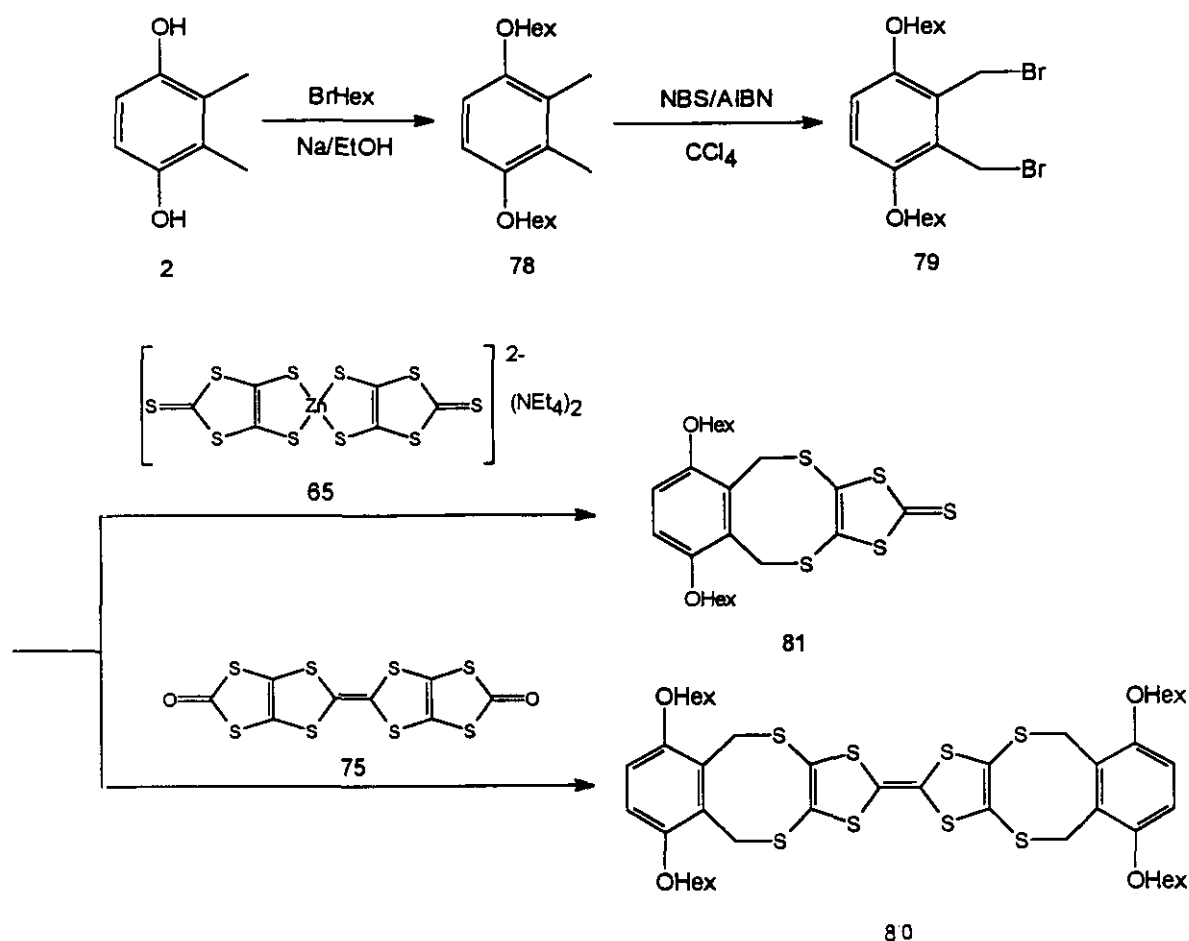
Dada la naturaleza altamente insoluble de todos los compuestos obtenidos, nos planteamos la introducción en los mismos de cadenas lipófilas con el fin de aumentar su solubilidad en los disolventes orgánicos.

Así, siguiendo una ruta sintética previamente descrita por Müllen y colaboradores,<sup>87</sup> sintetizamos los compuestos análogos a los anteriormente preparados, pero en la eterificación de Williamson inicial, utilizamos ahora bromuro de hexilo como agente alquilante (Esquema 4.34).

Así, por tratamiento de la 2,3-dimetilhidroquinona (**2**) con bromuro de hexilo en etóxido sódico/etanol, se obtiene el derivado dihexitado **78**.<sup>87</sup> La posterior bromación de **78** con *N*-bromosuccinimida en tetracloruro de carbono utilizando AIBN como iniciador radicalico, permite obtener el derivado dibromado **79**.<sup>87</sup>

Cuando se hace reaccionar **79** con la ditiapendiona (**75**) se obtiene el derivado de TTF (**80**)<sup>87</sup> previamente descrito aunque siguiendo una ruta sintética diferente. Por otro

lado, la reacción de **79** con el zincato **65** permite obtener la tiona **81**.<sup>87</sup>



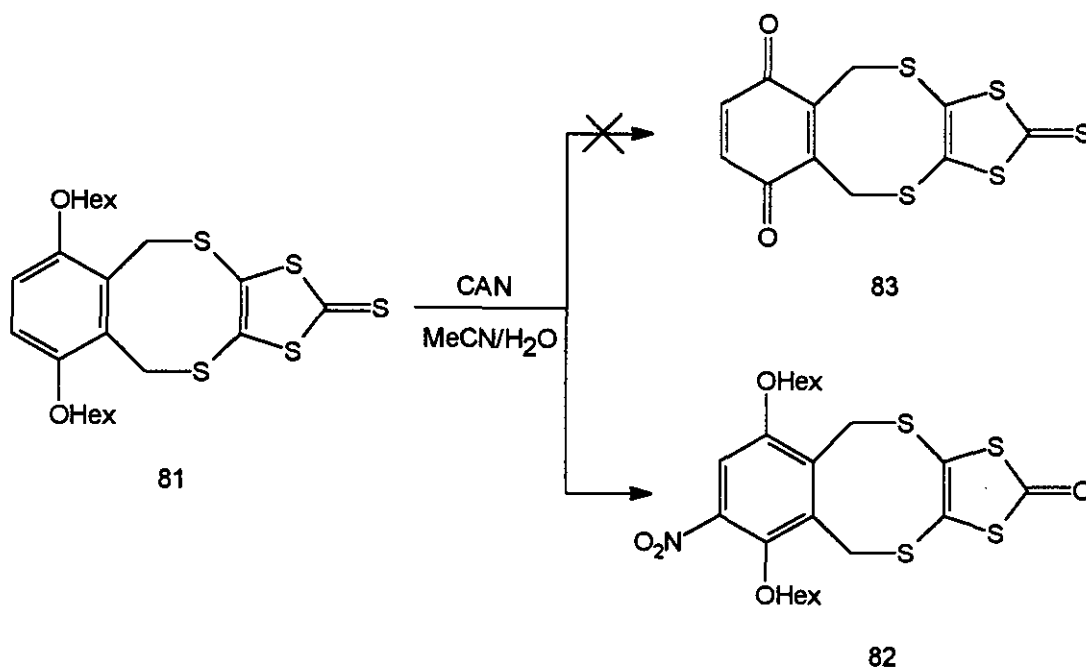
#### Esquema 4.34

Lamentablemente, ni siquiera la introducción de los grupos hexilo solubilizan suficientemente el derivado de TTF (**80**) como para hacer posible su posterior oxidación. Así, los intentos de oxidación llevados a cabo tanto con nitrato amónico de cerio<sup>88</sup> como con óxido de plata en ácido nítrico<sup>89</sup> y dióxido de manganeso impregnado en ácido nítrico<sup>90</sup> conducen a la recuperación de la práctica totalidad del producto de partida inalterado junto con mezclas complejas de productos altamente insolubles de los que no es posible aislar ningún producto caracterizable.

Por último se intentó de llevar a cabo la oxidación de la tiona **81** dada su mayor solubilidad en disolventes orgánicos.

Los agentes oxidantes comúnmente utilizados en la oxidación de éteres alquílicos de hidroquinonas son el nitrato amónico de cerio<sup>88</sup>, el óxido de plata en ácido nítrico<sup>89</sup> y el dióxido de manganeso impregnado en ácido nítrico.<sup>90</sup>

Cuando se lleva a cabo el intento de oxidación de **81** con nitrato amónico de cerio en acetonitrilo, se obtiene como único producto de reacción el nitroderivado **82** en lugar del sistema quinónico deseado **83** (Esquema 4.35).

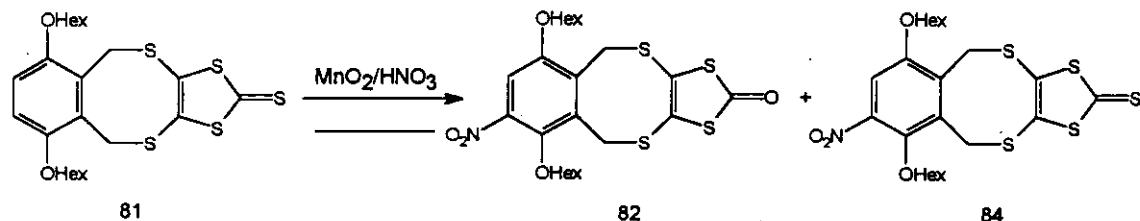


Esquema 4.35

La reacción de nitración del anillo aromático va acompañada de la transformación del grupo tiocarbonilo en un grupo carbonilo obteniéndose, finalmente, el producto **82**.

Existen precedentes en la literatura de la capacidad como agente nitrante del nitrato amónico de cerio sobre sustratos aromáticos.<sup>91</sup>

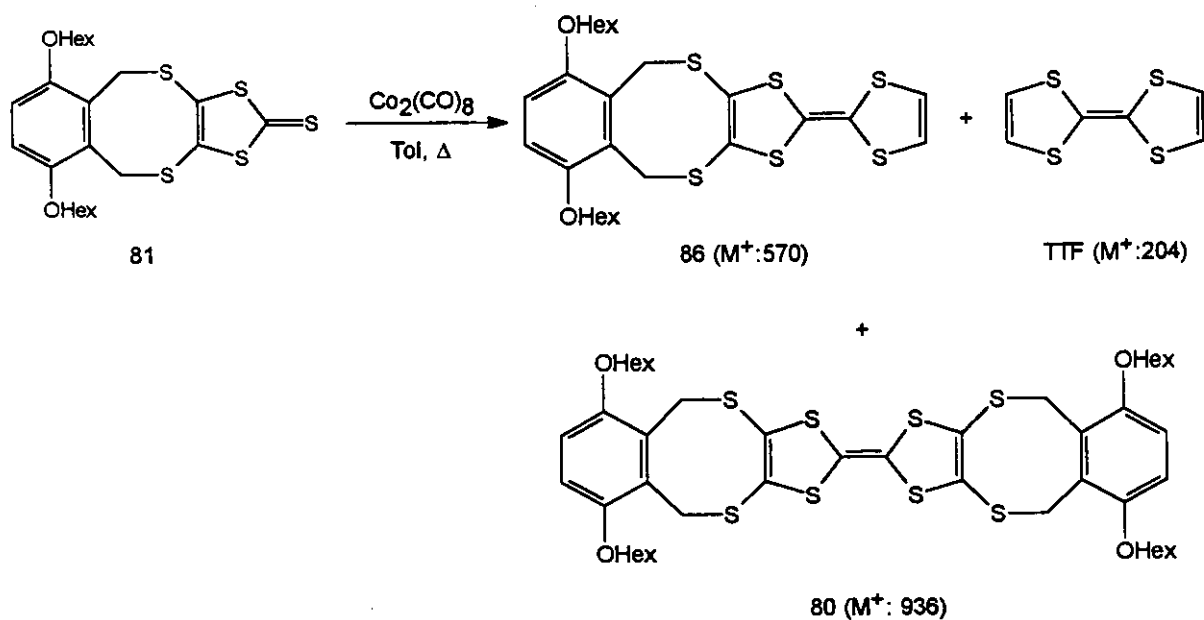
El mismo resultado se obtiene en la oxidación con óxido de plata en ácido nítrico. Sin embargo, cuando la oxidación se lleva a cabo con dióxido de manganeso impregnado en ácido nítrico, junto con el nitroderivado **82** se detecta, mediante espectrometría de masas, un producto de peso molecular 545 que corresponde al producto nitrado pero que conserva el grupo tiocarbonilo (**84**) (Esquema 4.36).



Esquema 4.36

No nos ha sido posible, pues, obtener la quinona **83** a partir del derivado dihexilado **81**.

Se ha llevado a cabo un último intento para obtener un derivado de TTF que presentase una estructura suficientemente soluble en disolventes orgánicos y que fuese susceptible de oxidarse para formar un sistema D-A intramolecular (Esquema 4.37).



Esquema 4.37

Para ello se utilizó el octacarbonildicobalto<sup>92</sup> que, al contrario del fosfito de trimetilo, se utiliza para inducir desulfuraciones cruzadas con el fin de obtener derivados

de TTF asimétricos.<sup>93</sup>

De nuevo, cuando se lleva a cabo la reacción con la tiona **81**, se forma un crudo de reacción muy insoluble en el que por espectrometría de masas se detecta la presencia del producto deseado (**86**) junto con los dos productos de acoplamiento simétrico **80** y TTF.

**Bibliografía:**

- 1.- a) International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals, ICSM'90, Tübingen Alemania; recogido en *Synth. Met.*, **41-43** (1990); b) R.C. Wheland, J.L. Gillson, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3916 (1976); c) D.O. Cowan, F.M. Wlygul, *Chem. Eng. News*, **64**, 28 (1986).
- 2.- Una revisión de este tipo de compuestos: M.R. Bryce, L.C. Murphy, *Nature*, **309**, 119 (1984).
- 3.- a) S. Yamaguchi, H. Tatemitsu, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Lett.*, 1229 (1983); b) A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 618 (1984).
- 4.- P.W. Kenny, T.M. Jozefiak, L.L. Miller, *J. Org. Chem.*, **53**, 5007 (1988).
- 5.- a) N. Martín, M. Hanack, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1522 (1988); b) N. Martín, R. Behnisch, M. Hanack, *J. Org. Chem.*, **54**, 2563 (1989).
- 6.- a) D.O. Cowan, A. Kini, L.Y. Chiang, K. Lerstrup, D.R. Talham, T.O. Poehler, A.N. Bloch, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **86**, 1 (1982); b) U. Schubert, S. Hünig, A. Aumüller, *Liebigs Ann. Chem.*, 1216 (1985).
- 7.- a) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 447 (1984); b) S. Hünig, P. Erk, *Adv. Mater.*, **3**, 225 (1991).
- 8.- A.F. Garito, A.J. Heeger, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 232 (1974).
- 9.- L. Birkofer, P. Richter, *Tetrahedron Lett.*, 195 (1962).
- 10.- N. Martín, J.A. Navarro, C. Seoane, A. Albert, F.H. Cano, J.Y. Becker, V. Khodorkovsky, E. Harlev, M. Hanack, *J. Org. Chem.*, **57**, 5726 (1992).
- 11.- El ftaldialdehido es accesible comercialmente. El 4,5-dimetoxiftaldialdehido se obtuvo a partir del ácido 3,4-dimetoxibenzoico mediante una síntesis en tres pasos siguiendo un procedimiento previamente descrito (D. Bhattacharjee, F.D. Pope, *J. Heterocyclic Chem.*, **17**, 315 (1980)). El 2,3-naftildialdehido se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en la bibliografía (F. Weigand, K.G. Kinkel, D. Metjen, *Chem. Ber.*, **83**, 394 (1950)).
- 12.- B. Serpand, Y. Lepage, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 539 (1977).
- 13.- Una revisión con los avances más recientes en la química del *o*-quinodimetano: N. Martín, C. Seoane, M. Hanack, *Org. Prep. Proced. Int.*, **23**, 237 (1991).
- 14.- W.F. Jarvis, M.D. Hoey, A.L. Finocchio, D.C. Dittmer, *J. Org. Chem.*, **53**, 5750 (1988).

- 15.- J.R. Wiseman, J.J. Pendey, C.A. Otto, K.G. Chiong, *J. Org. Chem.*, **45**, 516 (1980).
- 16.- M.P. Cava, A.A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6458 (1959).
- 17.- D. Schelz, M. priester, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2536 (1975).
- 18.- J. Deschamps, A. Cohen, *Compt. Rend.*, **254**, 4080 (1962).
- 19.- R. Willstaetter, A. Pfannenstiel, *Ber. Dtsch. Chem. ges.*, **37**, 4606 (1904).
- 20.- P. Grünanger en *Methoden der Organischen Chemie*, Houben-Weyl, Müller (eds.). vol 7/3b, p. 233, Thieme, Stuttgart (1979).
- 21.- U. Nickel, K. kemnitz, W. Jaenicke, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1188 (1978).
- 22.- R. Adams, A.S. Nagarkatti, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4601 (1950).
- 23.- R. Adams, J.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5154 (1950).
- 24.- H. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **331**, 237 (1964).
- 25.- K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. ertel, H.K. Thieme, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 261 (1976).
- 26.- A.M. van Leusen, J.C. Lagt, *Tetrahedron Lett.*, 967 (1970).
- 27.- M. King, J.M. Tonkin, *J. Chem. Soc.*, 1603 (1946).
- 28.- A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 142 (1986).
- 29.- L. Birkofer, A. Ritter, P. Richter, *Tetrahedron Lett.*, 195 (1962).
- 30.- Los cálculos de mecánica molecular (MMX) se han llevado a cabo utilizando el programa PCModel (versión 4.0) de Serena Software en un PC compatible 386 a 33 MHz. Para cada estructura se ha determinado la energía mínima después de llevar a cabo una reminimización.
- 31.- U. Burkert, N.L. Allinger, *Molecular Mechanics*, ACS Monograph Series 177. American Chemical Society. Washington DC. 1982.
- 32.- J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 831 (1984).
- 33.- D.M. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Peterson, M.J. Kelly, *J. Chem. Ed.*, **60**, 290 (1983).
- 34.- A.J. Fry, *Synthetic Organic Electrochemistry*, Wiley (1984).
- 35.- A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 165 (1986).
- 36.- B.S. Jensen, U.D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5211 (1975).
- 37.- C.D. Johnson, *The Hammet Equation*, Cambridge University Press (1973).
- 38.- a) R.C. Atkinson, P.B. Mare, D.S. Larsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 271

- (1983); b) R.K. Norris, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.*, **26**, 333 (1973).
- 39.- C. Saunie, B.J. Panouse, S. Vertalier, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1039 (1955).
- 40.- H.J. Teuber, G. Thaler, *Chem. Ber.*, **91**, 2253 (1958).
- 41.- H. Zimmer, D.C. Laukin, S.W. Horgan, *Chem. Rev.*, **71**, 229 (1970).
- 42.- A. Fischer, G.N. Henderson, *Synthesis*, 641 (1985).
- 43.- H.J. Teuber, G. Thaler, *Chem. Ber.*, **86**, 1036 (1953).
- 44.- a) A. McKillop, D.W. Young, *Synthesis*, 401 (1979); b) G.H. Posner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17**, 487 (1978).
- 45.- K. Fickentscher, *Chem. Ber.*, **102**, 1739 (1969).
- 46.- A. Borgman, *Liebigs Ann. Chem.*, **152**, 249.
- 47.- A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.U. von Schütz, H.P. Werner, *Liebigs Ann. Chem.*, 997 (1987).
- 48.- F. Wudl, M.R. Bryce, *J. Chem. Ed.*, **67**, 717 (1990).
- 49.- L.B. Coleman, *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, 1125 (1975).
- 50.- A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, J.H. von Schütz, H.P. Werner, H.C. Wolf, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.*, **156**, 215 (1988).
- 51.- A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätze, J.H. von Schütz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **23**, 449 (1984).
- 52.- S. Hünig, A. Aumüller, P. Erk, H. Meixner, J.U. von Schütz, H.G. Gros, U. Langohr, H.P. Werner, H.C. Wolf, C. Burchska, G. Klebe, K. Peters, H.G. von Schnering, *Synth. Met.*, **27**, B181 (1988).
- 53.- A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, R. Kato, H. Kobayashi, *Synth. Met.*, **27**, B275 (1988).
- 54.- a) R. Kato, H. Kobayashi, A. Kobayashi, T. Mori, H. Inokuchi, *Synth. Met.*, **27**, B263 (1988); b) F. Iwasaki, N. Toyoda, M. Hirota, N. Yamazaki, M. Yasui, K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2173 (1992); c) F. Iwasaki, S. Hironaka, N. Yamazaki, K. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 2180 (1992); c) M. Yasui, M. Hirota, Y. Endo, F. Iwasaki, K. Kobayashi, **65**, 2187 (1992).
- 55.- J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, N. Levi, S.S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 4468 (1983).
- 56.- J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, N. Levi, S.S. Shaik, N. Zer-Zion, *J. Org. Chem.*, **53**, 1689 (1988).

- 57.- M.R. Bryce, G. Marshallsay, A.J. Moore, *J. Org. Chem.*, **57**, 4859 (1992).
- 58.- C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory Tennessee (1965).
- 59.- W.L.S. Motherwell, PLUTO, *A Program for Plotting Crystal and Molecular Structures*, Cambridge University, England (1978).
- 60.- a) K. Kobayashi, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **43**, 1987 (1989); b) F. Ogura, T. Otsubo, Y. Aso, *Pure & Appl. Chem.*, **65**, 683 (1993).
- 61.- G. Gotarelli, M. Lucarini, G.F. Pedulli, G.P. Spada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1519 (1990).
- 62.- T. Czekanski, M. Hanack, J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, L. Kaufman, D. Peleg, *J. Org. Chem.*, **56**, 1569 (1991).
- 63.- C. Djerassi, M. Gorman, F.X. Markley, E.B. Oldenburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 568 (1955).
- 64.- K. Kurita, *Chem. Ind.*, 345 (1974).
- 65.- F. Ullman, M. Ettisch, *Chem. Ber.*, **54**, 261 (1921).
- 66.- Y. Nishi, K. Hatada, K. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1482 (1983).
- 67.- K. Fries, F. Kerkov, *Liebigs Ann. Chem.*, 281 (1922).
- 68.- L. Harwood, C.J. Moody en *Experimental Organic Chemistry*, Blackwell Scientific Publications, 693 (1990).
- 69.- G.W. Anderson, F. Bell, *J. Chem. Soc.*, 2668 (1949).
- 70.- a) W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.*, 4723 (1970); b) W. Lehnert, *Synthesis*, 667 (1974).
- 71.- a) A.A. Kutyrev, *Tetrahedron*, **47**, 8043 (1991); b) *The Chemistry of the Quinoid Compound*, S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), Wiley (1988).
- 72.- P. Cruz, N. Martín, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F.H. Cano, A. González, J.M. Pingarrón, *J. Org. Chem.*, **57**, 6192 (1992).
- 73.- a) B.S. Ong, B. Keoshkerian, *J. Org. Chem.*, **49**, 5002 (1984); b) A.M. Kini, D.O. Cowan, F. Gerson, R. Möckel, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 556 (1985); c) N. Martín, C. Seoane, J.L. Segura, J.L. Marco, M. Hanack, *Synth. Met.*, **42**, 1873 (1991).
- 74.- a) P. Cruz, N. Martín, F. Miguel, C. Seoane, A. Albert, F.H. Cano, A. Leverenz, M. Hanack, *Synth. Met.*, **48**, 59 (1992); b) U. Schubert, S. Hünig, A.

- Aumüller, *Liebigs Ann. Chem.*, 1216 (1985).
- 75.- G.R. Desiraju, *Crystal Engineering*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- 76.- A. Albert, F.H. Cano, CONTACTOS, a Program for Systematical Study of Aromatic Ring Interactions, Instituto Rocasolano, C.S.I.C., Madrid, Spain, en prensa (1991).
- 77.- F.H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 146 (1983); *Cambridge Structural database*, Version Jan.1992.
- 78.- J.L. Brédas, B. Thémans, J.M. André, *J. Chem. Phys.*, **70**, 6137 (1983).
- 79.- R. Viruela-Martín, P.M. Viruela-Martín, E. Ortí, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8470 (1992).
- 80.- M. Schadt, *J. Chem. Phys.*, **71**, 2336 (1979).
- 81.- S. Charterjee, *J. Chem. Soc. B.*, 1170 (1967).
- 82.- H. Eckhardt, L.W. Shacklette, K.Y. Jen, R.L. Elsenbaumer, *J. Chem. Phys.*, **91**, 1303 (1989).
- 83.- D. McHale, P. Mamalis, S. Marcinkiewicz, J. Green, *J. Chem. Soc.*, 3358 (1959).
- 84.- R.A.W. Johnstone, M.E. Rose, *Tetrahedron*, **35**, 2169 (1979).
- 85.- G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, *Phosphorus & Sulfur*, **7**, 49 (1979).
- 86.- R.R. Schumaker, E.M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5521 (1977).
- 87.- J. Röhrich, K. Müllen, *J. Org. Chem.*, **57**, 2374 (1992).
- 88.- P. Jacob, P.S. Callery, A.T. Shulgin, N. Castagnoli, *J. Org. Chem.*, **41**, 3627 (1976).
- 89.- C.D. Snyder, H. Rappoport, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 227 (1972).
- 90.- B. Errauriz, R. Tapia, J.A. Valderrama, *Tetrahedron Lett.*, **26**, 819 (1985).
- 91.- a) G.I. Nishkin, E.P. Kaplan, N.I. Naputsina, *Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R. Ser. Khim.*, **24**, 1434 (1975); b) G. Galliani, B. Rindone, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 828 (1980); c) S. Dinçtürk, J.H. Ridd, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 961 (1982).
- 92.- a) G. Le Costumer, Y. Mollier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 38 (1980); b) H. Alper, A.N. Paik, *J. Org. Chem.*, **42**, 3522 (1977).

- 
- 93.- Ph Blanchard, M. Sallé, G. Dugnay, M. Jubault, A. Gorgues, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2685 (1992).



## **5. PARTE EXPERIMENTAL**



Los puntos de fusión se han determinado en capilar en un aparato Thermolab y no están corregidos.

Los espectros infrarrojo se registraron en un espectrógrafo Perkin-Elmer 398 y los espectros FIR se registraron en un espectrógrafo Bruker IFs 114c.

Los espectros ultravioleta se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda 3 UV/VIS.

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un espectrómetro Varian XL-300

Los análisis elementales se realizaron en un aparato Perkin-Elmer CHN 2400.

Los espectros de masas se registraron en un espectrómetro Varian MAT 711.

Las medidas de voltamperometría cíclica se llevaron a cabo empleando un potencióstato-galvanostato Versastat PARC EG & G, equipado con un software de análisis electroquímico Mod. 250. Las medidas se realizaron en una célula de doble pared Metrohm EA 876-20, manteniéndose constante la temperatura a 20 °C mediante un baño de agua Tectron 3000543. El electrodo de trabajo utilizado fue, en todos los casos, un electrodo de disco de carbono vitrificado (Metrohm 6.0804.010), como contraelectrodo uno de punta de platino y como referencia se empleó uno de calomelanos saturado separado de la disolución de medida mediante un puente relleno de  $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  cuando se trabaja en dicho medio.

En medio acetonitrilo se utilizó una barra de plata como electrodo de cuasireferencia, refiriéndose los valores de potencial dados a un electrodo de calomelanos saturado.

Antes de la obtención de cada voltamperograma se hizo pasar una corriente de argón durante 15 minutos. Tras cada medida se pulió la superficie del electrodo de trabajo con alúmina de 0.3  $\mu$  durante 1 minuto.

Las medidas de susceptibilidad magnética se llevaron a cabo en un magnetómetro automático DSM-8 basado en el método de Farady.

El 2,3-dimetilfenol, 2,3-dimetilhidroquinona, nitrato amónico de cerio, 2-metil-1,4-benzoquinona, 1,4-naftoquinona,  $\alpha,\alpha',\beta,\beta'$ -tetrabromo-*o*-xileno, tetracloruro de titanio, *bis*(trimetilsilil)carbodiimida, tetratiafulvaleno, yoduro de cobre, ftaldialdehído, hidroquinona, 2-metoxihidroquinona, 2-metoxi-*p*-benzoquinona, tetrabromo-*p*-

benzoquinona, hidroximetanosulfonato sódico (Rongalite),  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-*o*-xileno, ácido 3,4-dimetoxibenzoico, 2,5-dioxociclohexano-1,4-dicarboxilato de dietilo, bromuro de cinamilo, malononitrilo, DDQ, 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona, 1,2-bencenoditiol, 3,4-dimercaptotolueno, 2-aminofenol, 2-amino-*p*-cresol, 6-amino-*m*-cresol, 6-amino-2,4-dimetilfenol, sal potásica del xantato de etilo, hidruro de litio y aluminio, 2-(metilmercapto)anilina, cloruro de tosilo, benz-1,3-oxazol-2-ona y sulfato de metilo se usaron como productos comerciales sin purificación ulterior.

Los *o*-aminofenoles, 1,2-bencenoditioles y la sal potásica del xantato de etilo, comerciales, así como los *o*-tiofenoles sintetizados, son productos muy inestables que se alteran con facilidad. Es necesario comprobar su pureza para obtener una buena reproducibilidad de las reacciones.

### Método computacional

Las geometrías en equilibrio de las quinonas **34** y **36** y de los derivados de TCNQ **9** y **10** se han calculado mediante la utilización del método semiempírico MNDO-PM3 (Modified Neglected of Diatomic Overlap, parametric method number 3)<sup>1</sup> en el sistema de programas MOPAC-6.0.<sup>2</sup> El método MNDO-PM3 corresponde a la reparametrización de la aproximación MNDO<sup>3</sup> en la que se utiliza la forma AM1 (Austin Model 1) de la interacción núcleo-núcleo.<sup>4</sup> La conveniencia de la utilización del método PM3 para estimar las geometrías de los compuestos orgánicos ha sido verificada previamente.<sup>2</sup> Con respecto al método MNDO, la técnica PM3 confiere una descripción más precisa de las interacciones que tienen lugar entre átomos no enlazados, como por ejemplo puentes de hidrógeno o interacciones de tipo estérico. Las últimas son especialmente importantes para el tipo de moléculas estudiadas en la presente memoria ya que determinan la planaridad o falta de planaridad del sistema.

La geometría de las moléculas neutras y de los aniones se ha optimizado dentro de las restricciones impuestas por el formalismo de Hartree-Fock (RHF), mientras que para los cationes radicales y aniones radicales se ha utilizado la aproximación no restringida de Hartree-Fock (UHF)<sup>5</sup> que implica que los electrones con diferentes espines ocupan distintos tipos de orbitales. En todos los cálculos llevados a cabo, la norma del gradiente fue inferior a 0.05. Los puntos estacionarios calculados para los derivados de TCNQ análogos **50a** y **51a** se caracterizaron mediante cálculo de constantes de fuerza.<sup>6</sup>

Las dos estructuras que se muestran en la figura 4.36 para **50a** así como la obtenida para **51a** corresponden a mínimos reales ya que todas las constantes de fuerza resultan positivas.

La estructura electrónica de los compuestos **34**, **36**, **50** y **51** se determinó utilizando la técnica no empírica de los Hamiltonianos efectivos de valencia (VEH).<sup>7</sup> Esta técnica sólo tiene en cuenta los electrones de valencia y está basada en la utilización de una parametrización efectiva del Hamiltoniano de Fock. Los cálculos VEH se llevan a cabo sin realizar ningún tipo de proceso autoconsistente (SCF) y sin calcular ninguna integral bielectrónica. El método VEH es, por lo tanto, completamente no empírico y constituye una herramienta especialmente útil en el caso de moléculas grandes o de sistemas cristalinos, ya que permite obtener las energías de los orbitales moleculares a nivel *ab initio* doble z. Todos los cálculos de tipo VEH se llevaron a cabo utilizando los potenciales atómicos previamente optimizados para los átomos de hidrógeno, carbono, oxígeno y azufre.<sup>8</sup> La validez de la aproximación VEH para estudiar la estructura electrónica de sistemas moleculares con grandes sistemas  $\pi$  se ha demostrado ampliamente en trabajos previos.<sup>9,10</sup>

## 5.1 SALES Y COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTERMOLECULARES

### 5.1.1 Síntesis de sistemas quinónicos.

#### 5.1.1.1 Síntesis de 1,4-antraquinonas sustituidas (3). Procedimientos generales.

**Método a:** A una disolución del correspondiente ftaldialdehído (15 mmol) en 20 mL de trifluoroetanol, se añaden 15 mmol de la correspondiente hidroquinona junto con 3.2 g (30 mmol) de carbonato sódico. La mezcla de reacción se refluje durante un tiempo variable (24-48 h) siguiendo la reacción por cromatografía de capa fina hasta que se observa la completa desaparición del dialdehído. El sólido que precipita se filtra a temperatura ambiente y se lava con agua. La posterior purificación se lleva a cabo por recristalización en el disolvente apropiado.

#### 2-Metoxi-1,4-antracendiona (3c)

P.F.: 212-214 °C (MeOH) Rdto: 90 %.

Análisis elemental (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>): C, 75.27 % (Calc: 75.63); H, 4.00 % (4.20)

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2900, 1675, 1650, 1600, 1450, 1290, 1170.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 3.94 (s, 3H, MeO), 6.29 (s, 1H, =CH), 7.67 (m, 2H, ArH), 8.03 (m, 2H, ArH), 8.67 (s, 2H, ArH).

#### 2,3-Dimetil-6,7-dimetoxi-1,4-antracendiona (3i)

P.F.: 307-309 °C (Me-CN) Rdto: 64 %.

Análisis elemental (C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>): C, 74.98 % (Calc: 75.00); H, 4.99 % (5.00)

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1650, 1610, 1590, 1515, 1480, 1440, 1400, 1300, 1260.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.2 (s, 6H, 2 x Me), 4.0 (s, 6H, 2 x MeO), 7.22 (d, 2H, ArH), 8.38 (s, 2H, ArH).

#### 2,3-Dimetil-1,4-naftacendiona (3j)

P.F.: 308-310 °C (DMF) Rdto: 51 %.

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1655, 1610, 1545, 1450, 1420, 1370, 1300, 1250.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.17 (s, 6H, 2 x Me), 7.89 (m, 2H, ArH), 8.58 (m, 2H, ArH), 8.63 (s, 2H, ArH), 8.79 (s, 2H, ArH).

**2,6,7-Trimetoxi-1,4-antracendiona (3k)**

P.F. &gt; 350 °C (hexano-cloroformo) Rdto.: 93 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>): C, 69.02 % (Calc.: 68.56); H, 4.83 % (4.70).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2900, 1670, 1630, 1600, 1590, 1420, 1400, 1220,. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 3.93 (s, 3H, MeO), 4.05 (s, 6H, 2 x MeO), 6.22 (s, 1H, =CH), 7.28-7.29 (m, 2H, ArH), 8.41 (s, 1H, ArH), 8.50 (s, 1H, ArH).**2-metoxi-1,4-naftacendiona (3l)**

P.F. &gt; 350 °C (MeOH) Rdto: 80 %.

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>): C, 79.72 % (Calc.: 79.17); H, 4.20 % (4.17)IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2950, 1680, 1650, 1600, 1450, 1300, 1200, 1180. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 3.97 (s, 3H, MeO), 6.35 (s, 1H, =CH), 7.60-7.65 (m, 2H, ArH), 8.09-8.15 (m, 2H, ArH), 8.67 (s, 1H, ArH), 8.81 (s, 1H, ArH), 8.92 (s, 1H, ArH).

**Método b:** A una disolución de la correspondiente *p*-benzoquinona (2-metil-*p*-benzoquinona y tetrabromo-*p*-benzoquinona) (4.8 mmol) en benceno anhidro a reflujo bajo atmósfera de argón, se añade gota a gota 0.54 g (3.2 mmol) de 2,3-benzooxatiin-3-óxido<sup>11</sup>. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 4 horas siguiendo la evolución de la misma por cromatografía de capa fina. A continuación se deja enfriar la reacción y se elimina el disolvente a vacío hasta sequedad. El sólido amarillo obtenido se purifica mediante cristalización con el disolvente apropiado.

**2-Metil-1,4-antracendiona (3b)**

Este producto se obtuvo siguiendo el método b. La purificación se llevó a cabo mediante cromatografía de tipo flash (sílica-gel, hexano:acetato de etilo, 6:1) y posterior cristalización en mezcla hexano-acetato de etilo.

P.F.: 142-144 °C. Rdto: 40 %.

Análisis elemental (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>): C, 86.92 % (Calc. 87.30); H, 4.82 % (4.85).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2900, 1670, 1620, 1590, 1460, 1290, 1200. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.15 (s, 3H, Me), 6.80 (s, 1H, =CH), 7.19-7.22 (m, 4H, ArH), 8.32 (s, 1H, ArH), 8.36 (s, 1H, ArH).

*2,3-Dibromo-1,4-antracendiona (3g)*

P.F.: 293-294 °C (bromobenceno) Rdto: 44 %.

Análisis elemental (C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 45.98 % (Calc.: 45.90); H, 1.59 % (1.64).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3080, 1670, 1590, 1280, 1215, 870.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 7.80-7.83 (q, 2H, ArH), 8.31-8.34 (q, 2H, ArH), 8.75 (s, 2H, ArH).

E.M. *m/z* (%): 366 (M<sup>+</sup> + 2, 65), 364 (M<sup>+</sup>, 35), 287 (60), 285 (58), 150 (100), 77 (80).

**Método c:** El tratamiento de derivados de 1,4-antraquinona con bromo o con cloro, conduce a nuevos derivados de 1,4-antraquinona.

*3-Bromo-2-metil-1,4-antracendiona (3e)*

A una disolución de 2-metil-1,4-antracendiona (2 mmol) en acetonitrilo anhidro (10 mL) en baño de hielo y bajo atmósfera de argón, se añade una disolución de bromo (1.6 g, 10 mmol) en acetonitrilo anhidro (2 mL). A continuación se añaden 0.8 mL de piridina disueltos en 2 mL de acetonitrilo. La mezcla de reacción se mantiene con agitación vigorosa durante un periodo de 1 hora. Transcurrido este tiempo se añaden 20 mL de agua y se mantiene la agitación a temperatura ambiente otras 18 horas. El sólido que precipita se filtra y se recristaliza de acetonitrilo.

P.F.: 228-230 °C. Rdto: 80 %.

Análisis elemental (C<sub>15</sub>H<sub>9</sub>BrO<sub>2</sub>): C, 57.92 (Calc.: 58.41); H, 3.52 % (3.93).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3080, 2920, 1670, 1600, 1540, 1400, 1340, 1290, 770.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.44 (s, 3H, Me), 7.7-7.8 (m, 2H, ArH), 8.05 (m, 2H, ArH), 8.65 (s, 1H, ArH), 8.69 (s, 1H, ArH).

*2-Cloro-1,4-antracendiona (3f)*

Una disolución de 0.279 g (1 mmol) de 2,3-dicloro-1,2,3,4-tetrahidroantracen-1,4-diona en 26 mL de etanol y 4 mL de agua se calienta a 80 °C durante 1 hora. El crudo obtenido se enfría a 0 °C en baño de hielo formándose un sólido que se filtra. El sólido obtenido se disuelve en 20 mL de ácido acético y se calienta a reflujo durante 30 minutos. Pasado este tiempo se deja enfriar precipitando un sólido amarillo que se filtra.

P.F. 238 °C (Bibl: 239 °C)<sup>12</sup> Rdto: 90 %.

**2,3-dicloro-1,4-antracendiona (3h)**

Se disuelve 1,4-antraquinona (0.56 g, 2 mmol) en 30 mL de ácido acético. La disolución se calienta a 115 °C y se hace pasar una corriente de cloro de modo intermitente en intervalos de 10 minutos durante 1 hora. A continuación se deja enfriar la reacción y se añaden 100 mL de disolución de NaHCO<sub>3</sub> 1N con agitación durante un periodo de una hora formándose un precipitado que se filtra.

P.F. 298 °C (Bibl: 299-301 °C)<sup>13</sup>

Rdto: 47 %.

**5.1.2 Condensación de derivados de 1,4-antraquinona con BTC**

**Procedimiento general:** Se disuelve 1 mmol de la quinona correspondiente en 50 mL de cloruro de metileno anhidro bajo atmósfera de argón y a continuación se añaden 5 mmol de TiCl<sub>4</sub> gota a gota. Tras la adición de 6 mmol de BTC, la reacción se mantiene con agitación, a temperatura ambiente, durante 24 horas siguiéndose su evolución por cromatografía de capa fina. Una vez concluida, se trata la reacción con 50 mL de cloruro de metileno y 50 mL de una mezcla hielo/agua sometiendo la mezcla a agitación vigorosa hasta alcanzar temperatura ambiente. Se separa la fase orgánica, se seca sobre sulfato magnésico, y el disolvente se elimina a vacío. El sólido rojo obtenido se purifica mediante cristalización con el disolvente apropiado.

***N,N'*-Diciano-2-metil-1,4-antraquinodiimina (10b):**

P.F. > 350 °C (hexano-CHCl<sub>3</sub>). Rdto: 80 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>): C, 76.02 % (Calc.: 75.55); H, 3.91 % (3.70); N, 20.20 % (20.79).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2950, 2180, 1600, 1550, 1530, 1450, 1300, 1250, 760.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.47 (s, 3H, Me), 7.62 (s, 1H, ArH), 8.07-8.13 (m, 4H, ArH), 8.94 (s, 1H, ArH). 9.70 (s ancho, 1H, ArH).

***N,N'*-Diciano-2-metoxi-1,4-antraquinodiimina (10c):**

P.F. > 350 °C (Me-CN) Rdto: 54 %.

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1600, 1560, 1540, 1500, 1460, 1410, 1390, 1320, 1280, 1260.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 4.16 (s, 3H, MeO), 6.83 (s, 1H, =CH), 7.73-7.76 (m, 2H, ArH), 8.06-8.09 (m, 2H, ArH), 8.92 (s, 2H, ArH).

*N,N'*-Diciano-2,3-dimetil-1,4-antraquinodiimina (10d):P.F. > 350 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-éter de petróleo) Rdto.: 54 %.IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2160, 1590, 1550, 1490, 1450, 1400, 1375, 1300, 1180. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.42 (s, 6H, 2 x Me), 7.76-7.79 (m, 2H, ArH), 8.09-8.12 (m, 2H, ArH), 9.50 (s ancho, 2H, ArH).*2-Bromo-N,N'*-diciano-3-metil-1,4-antraquinodiimina (10e):P.F. > 350 °C (CHCl<sub>3</sub>-hexano) Rdto: 75 %.Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>N<sub>4</sub>Br): C, 58.49 % (Calc.: 58.60); H, 2.45 % (2.58); N, 15.82 % (16.01).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2900, 2180, 1590, 1550, 1450, 1400, 1300, 1260. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.60 (s, 3H, Me), 7.82-7.85 (m, 2H, ArH), 8.13-8.16 (m, 2H, ArH), 9.56 (s ancho, 2H, ArH).*N,N'*-Diciano-2-cloro-1,4-antraquinodiimina (10f):

P.F. &gt; 350 °C (Me-CN) Rdto: 80 %.

Análisis elemental (C<sub>16</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Cl): C, 65.84 % (Calc.: 66.09); H, 2.58 % (2.41); N, 19.09 % (19.28). $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.81-7.86 (m, 2H, ArH), 7.96 (s ancho, 1H, ArH) 8.10-8.17 (m, 3H, ArH, =CH), 8.99 (s, 1H, ArH).E.M. *m/z* (%): 290 (M<sup>+</sup>)*2,3-Dibromo-N,N'*-Diciano-1,4-antraquinodiimina (10g):

P.F. &gt; 350 °C (Me-CN) Rdto: 60 %.

Análisis elemental (C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>): C, 46.50 % (Calc.: 46.37); H, 1.53 % (1.44); N, 13.48 % (13.53).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2170, 1580, 1560, 1535, 1450, 1400, 1280, 1260. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.90-7.93 (m, 2H, arH), 8.28-8.32 (m, 2H, ArH), 9.31 (s ancho, 2H, ArH).*N,N'*-Diciano-2,3-dicloro-1,4-antraquinodiimina (10h):

P.F. &gt; 350 °C (Me-CN) Rdto: 71 %.

Análisis elemental (C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>): C, 59.14 % (Calc.: 59.07); H, 1.90 % (1.85); N,

17.15 % (17.23).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2175, 1600, 1560, 1540, 1310, 1270.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.84-7.87 (m, 2H, ArH), 8.14-8.17 (m, 2H, ArH), 9.43 (s ancho, 2H, ArH).

*N,N'*-Diciano-2,3-dimetil-6,7-dimetoxi-1,4-antraquinodiimina (**10i**):

P.F. > 350 °C (EtOH)

Rdto: 44 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ ): C, 69.75 % (Calc.: 69.77); H, 4.61 % (4.65); N, 15.78 % (16.28).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2160, 1615, 1545, 1510, 1480, 1320, 1260.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.38 (s, 6H, 2 x Me), 4.08 (s, 6H, 2 x MeO), 7.20 (s, 2H, ArH), 7.35 (s, 2H, ArH).

### 5.1.3 Síntesis de benzoquinonas y naftoquinonas sustituidas

#### 2,3-Dimetil-1,4-benzoquinona (**8**)

**Método a:** A una mezcla de 2,3-dimetilfenol (0.5 g, 4.09 mmol) en 10 mL de metanol, se añade una disolución de 2.4 g de sal de Fremy (8.9 mmol) y 4 mL de acetato sódico 1N en 120 mL de agua. La reacción se deja con agitación a temperatura ambiente durante 45 minutos, siguiéndose por cromatografía de capa fina. Seguidamente se extrae con éter etílico la fase etérea, se lava con agua y se seca sobre sulfato sódico. El disolvente se elimina a presión reducida, obteniéndose un aceite de color marrón que se purifica por sublimación.

P.F: 54 °C (Bibl: 54-55 °C).<sup>14</sup>

A pesar de que la sal de Fremy es comercialmente asequible, fue sintetizada para su uso reciente al ser aconsejable según la bibliografía.<sup>15,16</sup>

#### Síntesis de la sal de Fremy

A una disolución de nitrito sódico (5M, 100 mL) a 0 °C, se añade hielo picado (200 g) seguido de la adición, con agitación vigorosa, de una disolución reciente de bisulfito sódico (100 mL, 35 % p/v) y posteriormente, ácido acético glacial (20 mL). La reacción se completa en 2-3 minutos, como se observa por el momentáneo oscurecimiento de la mezcla de reacción. A continuación se añade una disolución de amoníaco concentrado

(25 mL,  $d = 0.88$ ) y la mezcla se enfría nuevamente en un baño de hielo. Seguidamente, se añade gota a gota, y durante 1 hora, con agitación continua, una disolución de permanganato potásico (0.2 M, 400 mL) enfriada en hielo previamente. En este último paso, se debe ir reponiendo hielo picado siempre que sea necesario, para mantener algo de hielo picado en la mezcla de reacción.

El dióxido de manganeso que precipita se filtra por gravedad (papel Whatman, número 5.24 cm) y se deja que el filtrado recupere la temperatura ambiente. Una porción del filtrado (10-15 mL) se trata con un volumen igual de disolución saturada de cloruro potásico, de forma que precipite algo de sal de Fremy para sembrar la fracción principal.

El resto del filtrado se agita vigorosamente durante la adición, gota a gota y durante 45 minutos, de una disolución saturada de cloruro potásico (250 mL). Pequeñas porciones de la suspensión previamente preparada, se añaden de tiempo en tiempo, durante este último paso, hasta que el sólido persiste en la disolución principal. Se completa la precipitación agitando la disolución en baño de hielo otros 45 minutos. El sólido naranja se recoge sobre un embudo Büchner, sin dejar que se seque totalmente. Se lava con una disolución amoniacal saturada de cloruro potásico (hidróxido amónico al 5% v/v) y finalmente acetona. El sólido se extiende en un vidrio de reloj y se deja evaporar la acetona durante 10-15 minutos. Finalmente, los cristales naranjas se almacenan en un desecador sobre óxido de calcio y en presencia de carbonato amónico.

Rdto: 80% (basado en bisulfito sódico).

Para su recristalización, se suspende la sal de Fremy en una disolución 2M de una sal potásica. Se calienta a 50 °C y se filtra; se deja enfriar durante toda la noche y se completa la cristalización enfriando en baño de hielo durante 2 horas. El sólido filtrado se lava con metanol y acetona, se seca al aire y se almacena en atmósfera amoniacal seca.

Rdto: 50% (respecto del bisulfito sódico original)

**Método b:**<sup>17</sup> Se adiciona una disolución de 2,3-dimetilhidroquinona (100 mg, 0.72 mmol) en 11 mL de éter dietílico, con agitación y a temperatura ambiente, al agente oxidante Ce(IV)/SiO<sub>2</sub> (nitrato amónico de cerio al 10%) (8.33 g, 1.52 mmol de Ce(IV)). La reacción se mantiene con agitación, a temperatura ambiente, durante 4 horas, adicionando a las 2 horas y a las 3 horas, dos fracciones (2g, 0.36 mmol) de agente oxidante.

Transcurridas las 4 horas no se observa evolución de la reacción por cromatografía

de capa fina. Se filtra la sílica gel y se lava varias veces con éter etílico. Se juntan las distintas fracciones, eliminado el disolvente a presión reducida, obteniendo un sólido naranja-marrón que se purifica por sublimación.

P.F.: 54 °C (Bibl: 54-55 °C)<sup>14</sup>

Rdto: 80%

#### *5,6-Dicloro-2,3-dimetilciclohex-2-en-1,4-diona (11a)*

Se pasa una corriente de cloro a una suspensión de 2,3-dimetil-1,4-benzoquinona (0.6 g, 4.41 mmol) en 5 mL de ácido acético glacial a 40-50 °C durante 30-40 minutos, siguiéndose la reacción por cromatografía de capa fina. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la reacción y se vuelve a pasar una nueva corriente de cloro durante otros 5 minutos. Por último, se deja enfriar la reacción sobre un baño de hielo formándose un precipitado de color blanco que se filtra y se recristaliza de etanol.

P.F. 193 °C (Bibl: 194.5 °C)<sup>18</sup>

Rdto: 75 %.

#### *2,3-Dicloro-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1,4-diona (11b)*

Se pasa una corriente de cloro a una suspensión de 1,4-naftoquinona (0.5 g, 3.16 mmol) en 5 mL de ácido acético glacial a 40-50 °C durante 30 minutos, siguiéndose la reacción por cromatografía de capa fina. A continuación, se deja enfriar la reacción y se vuelve a pasar cloro durante 5 minutos. Por último, se deja enfriar en baño de hielo y el precipitado formado se filtra.

P.F.: 178 °C (Bibl: 178-180 °C)<sup>18</sup>

Rdto: 65 %.

#### *2,3-dicloro-1,2,3,4-tetrahidroantracen-1,4-diona (11c)*

Se disuelve 1,4-antraquinona (0.56 g, 2 mmol) en 30 mL de ácido acético. La disolución se calienta a 115 °C y se hace pasar una corriente de cloro durante 20 minutos. Una vez frío el crudo de reacción, se añaden 100 mL de disolución de NaHCO<sub>3</sub> 1N con agitación durante 1 hora formándose un sólido amarillo que se filtra.

P.F.: 233 °C

Rdto: 77 %

Análisis elemental (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 60.07 % (calc.: 60.21); H, 2.84 % (2.86)

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2925, 1770, 1760, 1625, 1590, 1455, 1400, 1275, 1190, 925, 770.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 4.87 (s, 2H, ClCH), 7.73-7.76 (m, 2H, ArH), 8.08-8.12 (m, 2H, ArH), 8.70 (s, 2H, ArH).

*2-Cloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinona (13a)*

Una disolución de 2,3-dimetil-5,6-diclorociclohex-2-en-1,4-diona (1.4 g, 6.76 mmol) se calienta a reflujo en una mezcla de etanol (65 mL) y agua (10 mL) hasta que la disolución se vuelve amarilla. Se enfría a 0 °C, se deja cristalizar durante la noche y el precipitado formado se filtra, obteniéndose un sólido amarillo puro por cromatografía en capa fina.

P.F.: 67 °C

Rdto: 75 %

Análisis elemental (C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ClO<sub>2</sub>): C, 56.11% (calc.: 56.30); H, 4.17 % (4.10)IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3060, 1675, 1650, 1600, 1385, 1310, 1250, 1135, 915, 880, 815. $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.05 (3H, s, Me), 2.10 (3H, s, Me), 6.95 (1H, s, =CH).*2-Cloro-1,4-naftoquinona (13b)*

Una mezcla de 2,3-dicloro-1,2,3,4-tetrahidronaftalen-1,4-diona (1.4 g, 6.11 mmol) se calienta a reflujo en una mezcla de etanol (65 mL) y agua (10 mL) hasta que la disolución toma color amarillo. Se enfría a 0 °C y se deja cristalizar durante la noche formándose un precipitado de color amarillo que se filtra.

P.F.: 116 °C (Bibl: 113-115 °C)<sup>19</sup>

Rdto: 80 %.

*2,3-Dicloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinona (15a)*

Una suspensión de 2,3-dimetilhidroquinona (0.5 g, 3.62 mmol) en 5 mL de ácido acético glacial a 40-50 °C se somete a una corriente de cloro durante 30 minutos, siguiéndose la reacción por cromatografía de capa fina. Pasado este tiempo, se deja enfriar la reacción, formándose un precipitado que se filtra y se recrystaliza de etanol. Una nueva fracción de producto se obtiene concentrando a la mitad el volumen de las aguas madre.

A continuación, el sólido obtenido se somete a reflujo en una disolución de 65 mL de etanol y 10 mL de agua durante 15 minutos.<sup>19</sup> Pasado este tiempo, se enfría la disolución a 0 °C y se deja estar por la noche formándose un precipitado que se filtra.

Al sólido obtenido se le pasa una corriente de cloro, en idénticas condiciones a las iniciales, aislándose 140 mg de producto puro.

P.F.: 146-148 °C (Bibl: 148 °C)<sup>20</sup>

Rdto: 46 %.

### 2,3,5-tricloro-6-metil-1,4-benzoquinona (16)

A una suspensión de 2-metil-1,4-benzoquinona (10 g, 0.08 mol) en 50 mL de ácido acético glacial a 40-50 °C se pasa una corriente de cloro durante un periodo de 30 minutos. Transcurrido este tiempo, la reacción se deja enfriar formándose un precipitado que se filtra y se recristaliza de mezcla etanol/agua. De las aguas madre se obtiene una segunda fracción de producto que se purifica igualmente por cristalización en mezcla etanol/agua.

P.F.: 232 °C (Bibl: 232-233 °C)<sup>21</sup>

Rdto: 25%

### 5.1.4 Condensación de sistemas benzo- y naftoquinónicos con BTC

**Procedimiento general:** La quinona correspondiente se disuelve, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, en cloruro de metileno anhidro y se añade, gota a gota, tetracloruro de titanio seguido de *bis*(trimetilsilil)carbodiimida (BTC), en una relación molar que se especifica en cada caso. La evolución de la reacción se sigue mediante cromatografía de capa fina y, una vez finalizada la misma, se añaden 100 mL de cloruro de metileno por cada mmol de quinona. A continuación se vierte la mezcla de reacción sobre 100 g de hielo picado por cada mmol de quinona. La mezcla se deja estar con agitación vigorosa hasta que alcanza temperatura ambiente. Se extrae la fase orgánica y se lava varias veces con agua. Se seca sobre sulfato magnésico y por último se concentra hasta un volumen aproximado de 10 mL. Se añade un volumen equivalente de hexano observándose la formación de un precipitado que se filtra.

### *N,N'*-Diciano-2,3,5-tricloro-6-metil-1,4-benzoquinodiimina (17a)

Su síntesis se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general, con 2 mmol de quinona, 64 mmol de TiCl<sub>4</sub> y 50 mmol de BTC en 50 mL de cloruro de metileno anhidro. El tiempo de reacción es de 48 horas.

P.F. > 300 °C

Rdto: 69%.

Análisis elemental (C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>): C, 38.63 % (Calc.: 39.50); H, 1.45 % (1.09); N, 19.46 % (20.47).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2160, 1580, 1535, 1185.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.52 (s, 3H, Me).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 363 (4.34), 238 (3.63).

*N,N'*-Diciano-2,3-dicloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinodiimina (17b)

La relación molar es la siguiente: 2 mmol de quinona, 64 mmol de  $\text{TiCl}_4$ , 50 mmol de BTC en 50 mL de cloruro de metileno anhidro, con un tiempo de reacción de 48 horas.

P.F.: Sublima a 142 °C.

Rdto: 42 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{N}_4$ ): C, 46.76 % (Calc.: 47.43); H, 2.46 % (2.37); N, 21.43 % (22.13).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2150, 1580, 1550, 1300, 1215, 935, 840.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.36 (s, 6H, 2Me).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 434 (3.06), 359 (4.30), 239 (3.62).

*N,N'*-Diciano-2-cloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinodiimina (17c)

La relación molar es la siguiente: 2.5 mmol de quinona, 7.5 mmol de  $\text{TiCl}_4$  y 8 mmol de BTC en 30 mL de cloruro de metileno anhidro, con un tiempo de reacción de 2 horas.

P.F.: 103 °C.

Rdto: 78 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{ClN}_4$ ): C, 54.91 % (Calc.: 54.92); H, 3.33 % (3.20); N, 25.81 % (25.62).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2175, 1565, 1510, 1275, 1170, 950, 895, 875.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.29 (s, 3H, Me), 2.37 (s, 3H, Me), 7.55 (s, 1H, =CH).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 421 (3.41), 362 (4.21), 240 (3.58).

*N,N'*-Diciano-2,3-dicloro-1,4-naftoquinodiimina (17d)

La relación molar es la siguiente: 2 mmol de quinona, 10 mmol de  $\text{TiCl}_4$  y 12 mmol de BTC en 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con un tiempo de reacción de 3 horas.

P.F.: 191-192 °C (Bibl.: 192 °C)<sup>22</sup>

Rdto: 43 %.

*N,N'*-Diciano-2-cloro-naftoquinodiimina (17e)

La relación molar es la siguiente: 2mmol de quinona, 10 mmol de  $\text{TiCl}_4$  y 12 mmol de BTC en 20 mL de cloruro de metileno anhidro, con un tiempo de reacción de 1 hora.

P.F.: 163-164 °C

Rdto: 61 %.

Análisis elemental ( $C_{12}H_5ClN_4$ ): C, 59.83 % (Calc.: 59.87); H, 1.99 % (2.08); N, 23.01 % (23.28).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3050, 2200, 1585, 1575, 1545, 1365, 1300, 890, 790.

$\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 7.87-7.91 (m, 3H, ArH, =CH), 8.44 (d, 1H, ArH), 8.82 (s ancho, 1H, ArH).

U.V. ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (log  $\epsilon$ ): 400 (3.88), 360 (4.25), 324 (4.23), 279 (3.95), 271 (4.01).

### 5.1.5 Síntesis de Complejos de Transferencia de Carga con TTF

**Procedimiento general:** Una disolución del dicianimino correspondiente (0.97 mmol) en acetonitrilo anhidro (3 mL) se trasvasa, mediante una cánula, a otra disolución de tetratiafulvaleno (TTF) (0.97 mmol) en acetonitrilo anhidro (3 mL), ambas en atmósfera de argón y a temperatura ambiente.

Al ponerse en contacto ambas disoluciones, la mezcla se oscurece inmediatamente. Se forma un precipitado de color negro que se filtra y se lava con acetonitrilo, diclorometano y, por último, éter.

#### *Complejo N,N'-diciano-2,3,5-tricloro-6-metil-1,4-benzoquinodiimina-TTF (18a)*

P.F. > 400 °C

Rdto: 70 %.

Análisis elemental [ $(C_9H_3Cl_3N_4)(C_6H_4S_4)$ ]: C, 37.49 % (Calc. 37.69); H, 1.75 % (1.46); N, 11.56 % (11.72).

#### *Complejo N,N'-diciano-2,3-dicloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinodiimina-TTF (18b)*

P.F. > 400 °C

Rdto: 40 %.

Análisis elemental [ $(C_{10}H_6Cl_2N_4)_2(C_6H_4S_4)_3$ ]: C, 40.69 % (Calc. 40.78); H, 2.38 % (2.14); N, 10.27 % (10.01).

#### *Complejo N,N'-diciano-2-cloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinodiimina-TTF (18c)*

P.F. > 400 °C

Rdto: 47 %.

Análisis elemental [ $(C_{10}H_7ClN_4)_2(C_6H_4S_4)_3$ ]: C, 43.15 % (Calc. 43.46); H, 2.27 % (2.47); N, 10.83 % (10.67).

**Complejo *N,N'*-diciano-2-cloro-1,4-naftoquinodiimina-TTF (18d)**

P.F. &gt; 400 °C

Rdto: 51 %.

Análisis elemental [(C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: C, 44.11 % (Calc. 44.41); H, 1.97 % (2.00); N, 8.21 % (8.63).

**Complejo *N,N'*-diciano-2,3-dicloro-1,4-naftoquinodiimina-TTF (18e)**

P.F. &gt; 400 °C

Rdto.: 33 %.

Análisis elemental [(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]: C, 42.30 % (Calc. 42.16); H, 1.98 % (1.77); N, 8.30 % (8.19).

**5.1.6 Síntesis de Sales Anión Radical-Cobre**

**Procedimiento general:** Una disolución del derivado dicianimínico correspondiente (1mmol) en acetonitrilo anhidro (20 mL), se trasvasa, mediante una cánula, a otra disolución de CuI (128 mg, 672 mmol) en acetonitrilo anhidro (10 mL), ambas a reflujo y en atmósfera de argón.

Al poner en contacto ambas disoluciones, la mezcla se oscurece, formándose un precipitado de color negro que se filtra.

***Bis(N,N'*-diciano-2,3,5-tricloro-6-metil-1,4-benzoquinodiimina)cobre (19a)**

P.F. &gt; 400 °C

Rdto: 70 %.

Análisis elemental [(C<sub>9</sub>H<sub>3</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cu]: C, 35.12 % (Calc. 35.40); H, 1.05 % (0.98); N, 18.03 % (18.34).

***Bis(N,N'*-diciano-2,3-dicloro-5,6-dimetil-2,4-benzoquinodiimina)cobre (19b)**

P.F. &gt; 400 °C

Rdto.: 62 %.

Análisis elemental [(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu]: C, 41.90 % (Calc.: 42.14); H, 2.14 % (2.10); N, 19.47 % (19.66).

***Bis(N,N'*-diciano-2-cloro-5,6-dimetil-1,4-benzoquinodiimina)cobre (19c)**

P.F. &gt; 400 °C

Rdto.: 65 %.

Análisis elemental [(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>ClN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu]: C, 48.03 % (Calc. 47.95); H, 2.82 % (2.79); N, 22.04 % (22.37).

***Bis(N,N'-diciano-2-cloro-1,4-naftoquinodiimina)cobre (19d)***

P.F. &gt; 400 °C

Rdto: 43 %.

Análisis elemental [(C<sub>12</sub>H<sub>5</sub>ClN<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu]: C, 53.04 % (Calc. 52.89); H, 2.06 % (1.83); N, 20.60 % (20.56).

***Bis(N,N'-diciano-2,3-dicloro-1,4-naftoquinodiimina)cobre (19e)***

P.F. &gt; 400 °C

Rdto.: 70 %.

Análisis elemental [(C<sub>12</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cu]: C, 46.77 % (Calc. 46.94); H, 1.36 % (1.30); N, 17.98 % (18.25).

**5.2 COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULARES*****5.2.1 Síntesis de sistemas de tipo Dador-Aceptor-Dador Intramolecular.******1,4-Dicinamil-1,4-dietoxicarbonil-2,5-dioxociclohexano (28)***

Una mezcla de 1,4-dietoxicarbonil-2,5-dioxociclohexano (6.4 g, 25 mmol), bromuro de cinamilo (13.0 g, 66 mmol), carbonato potásico anhidro (4.9 g) y yoduro sódico (0.4 g) en acetona anhidra (30 mL) se refluje durante 72 horas. La reacción se sigue por cromatografía de capa fina (hexano:AcOEt, 3:1) observándose la formación de los dos isómeros. Al dejar enfriar la mezcla de reacción precipitan unas sales que se filtran. El disolvente se elimina a vacío hasta sequedad y el residuo amarillo resultante se recristaliza de mezcla Et<sub>2</sub>O:MeOH 1:9 obteniéndose 6.5 g de un sólido que es mezcla de los dos isómeros. (Rdto: 53 %).

La mezcla de isómeros *cis* y *trans* se separa mediante cromatografía flash (hexano:AcOEt, 7:1). La primera fracción eluida contenía el isómero *trans*. La posterior purificación se llevó a cabo por recristalización con MeOH.

P.F.: 129-131 °C (MeOH)

Análisis elemental (C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>): C, 73.70 % (Calc. 73.80); H, 8.90 % (8.90).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3100-2990, 1725, 1600, 1210, 765, 710.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.15 (t, 6H, 2 x Me), 2.7 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2.8 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.0 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.10 (q, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 6.05 (m, 2H, 2 x =CH), 6.38 (d, 2H, 2 x =CH), 7.2 (m, 10H, ArH).

La siguiente fracción eluida corresponde al isómero *cis* y se recristaliza de MeOH.

P.F.: 117-118 °C (MeOH)

Análisis elemental (C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>): C, 73.70 % (Calc. 73.80); H, 8.80 % (8.90).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3100-2990, 1720, 1600, 1200, 750, 700.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.25 (t, 6H, 2 x Me), 2.8 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2.6 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.2 (d, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.2 (q, 4H, 2 x OCH<sub>2</sub>), 5.95 (m, 2H, 2 x =CH), 6.42 (d, 2H, 2 x =CH), 7.30 (m, 10H, ArH)

### 2,5-Dicinamilciclohexan-1,4-diona (29)

1,4-Dicinamil-1,4-dietoxicarbonil-2,5-dioxo-ciclohexano (4.0 g, 8.2 mmol) se suspende en una mezcla de 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 M)-EtOH (150 mL). Tras calentar, se obtiene una mezcla homogénea que se mantiene a reflujo durante 66 horas. Se observa la formación de un precipitado que se filtra después de enfriar la reacción (1.8 g). El filtrado se refluje durante otras 24 horas y, tras enfriar, se recoge una segunda fracción (0.8 g) de producto. Se combinan ambas fracciones y se recristaliza de EtOH.

P.F.: 134 °C (EtOH)

Rdto: 90 %.

Análisis elemental (C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>): C, 83.70 % (Calc. 83.70); H, 6.90 % (7.00).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3020, 2910, 1705, 965, 745, 695.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.96-2.32 (m, 10H, 2 x CH<sub>3</sub>, 2 x CH<sub>2</sub>), 6.15 (q, 2H, 2 x =CH), 6.41 (d, 2H, 2 x =CH), 7.16 (M, 10H, ArH).

### 2,5-Bis-(3-fenilpropil)ciclohexan-1,4-diona (30)

Una disolución del dieno anteriormente preparado (1.0 g, 2.9 mmol) en acetato de etilo (200 mL) se trata con Pd sobre carbono al 10 % bajo atmósfera de hidrógeno (2.7 atm) a temperatura ambiente y durante 1 hora. Tras filtrar el catalizador, el disolvente se elimina a vacío obteniéndose 0.98 g de un sólido blanco que se recristaliza de etanol.

P.F.: 105-107 °C (EtOH)

Rdto.: 95 %.

Análisis elemental (C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>): C, 82.60 % (Calc. 82.80), H, 8.00 % (8.05).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3100-3020, 2920, 2860, 1720, 755, 705.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.3-1.9 (m, 9H, 4 x CH<sub>2</sub>, CH), 2.40-2.76 (m, 9H, 4 x CH<sub>2</sub>, CH), 7.13-7.28 (m, 10H, ArH).

*1,4-Bis(dicianometilen)-2,5-bis-(3-fenilpropil)ciclohexan-1,4-diona (31)*

Una mezcla de 2,5-bis-(3-fenilpropil)ciclohexan-1,4-diona (0.3 g, 0.86 mmol), propanodinitrilo (0.22 g, 3.3 mmol), acetato amónico (0.07 g) y ácido acético (0.2 mL) se disuelve en tolueno (25 mL). La disolución se refluxe durante 24 horas con eliminación azeotrópica de agua del medio de reacción (Dean-Stark). Tras enfriar, la disolución resultante, se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico y el disolvente se elimina a vacío hasta casi sequedad. Tras adicionar etanol precipita un sólido que se filtra y se recristaliza de acetonitrilo.

P.F.: 188-190 °C (Me-CN)

Rdto.: 44 %.

Análisis elemental (C<sub>30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>): C, 81.00 % (Calc. 81.10); H, 6.40 % (6.30); N, 12.50 % (12.60).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3040, 3010, 2900, 2840, 2220, 1580, 1430, 730, 685.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.4-1.8 (m, 9H, 4 x CH<sub>2</sub>, CH), 2.5-3.4 (m, 9H, 4 x CH<sub>2</sub>, CH), 7.25-7.40 (m, 10H, ArH).

*2,5-Bis-(3-fenilpropil)tetraciano-p-quinodimetano (24)*

A una suspensión a 0 °C de 1,4-bis(dicianometilen)-2,5-bis-(3-fenilpropil)ciclohexano (0.3 g, 0.68 mmol) en acetonitrilo anhidro (4 mL) se añade, con una jeringa, una disolución de bromo (0.25 g, 1.6 mmol) en acetonitrilo anhidro (2 mL). A continuación se añade, gota a gota, una disolución de piridina (0.22 g, 2.8 mmol) en acetonitrilo anhidro (0.8 mL). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas siguiendo la evolución de la misma por cromatografía de capa fina. A continuación se añaden 5 mL de agua y la mezcla se agita otras 3 horas formándose un sólido que se filtra, se lava y se recristaliza de acetonitrilo para obtener 0.25 g de un sólido rojo.

P.F.: 174-176 °C (Me-CN)

Rdto.: 83 %.

Análisis elemental (C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>): C, 81.70 % (Calc. 81.30); H, 5.60 % (5.45); N, 12.90 % (12.70).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3050, 2920, 2850, 2217, 1600, 750, 700.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 1.95 (quint, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 2.8 (t, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 3.0 (t, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 7.15-7.35 (m, 12H, ArH, 2 x =CH).

U.V. (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 414 (4.6).

*Datos cristalográficos de Rayos-X:*  $C_{30}H_{24}N_4$ ,  $M_r = 440.546$ , Monoclínico,  $P2_1/n$ ,  $a = 11.9204(2)$ ,  $b = 8.6257(1)$ ,  $c = 12.3834(2)$  Å,  $\beta = 101.160(1)^\circ$ ,  $V = 1249.21(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , ya que la unidad asimétrica contiene justo media molécula del compuesto, un centro de inversión está situado en el medio del anillo central,  $D_c = 1.17$  gcm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 464$ ,  $\mu = 5.13$  cm<sup>-1</sup>. Los parámetros refinados de la célula se obtienen a partir de ángulos de partida de 75 reflexiones. Para el análisis se usó un monocristal prismático naranja (0.43 x 0.23 x 0.17 mm).

*Recogida de datos:* El equipo empleado fue un difractor automático Philips PW 1100 con radiación Cu-K $\alpha$  monocromada con grafito. Las intensidades se recogieron usando el modo de búsqueda  $\omega/2\theta$  entre  $2 < \theta < 65^\circ$ ; se midieron dos reflexiones de referencia cada 90 minutos sin encontrarse variación en la intensidad. Se recogieron un total 2109 reflexiones de las que 1758 se consideraron como observadas [criterio  $I > 3\sigma(I)$ ]. Se aplicaron correcciones a los efectos de Lorentz y de polarización.

*Resolución estructural y refinamiento:* La estructura se resolvió empleando el programa SIR88<sup>23</sup> y sucesivas síntesis de Fourier. Las posiciones de los átomos de hidrógeno se calcularon y se incluyeron en un refinamiento mixto, excepto aquellos de los sistemas de tipo fenilo que se han considerado como contribuciones fijas. Se aplicó un esquema de pesado a las reflexiones con el fin de que no se obtuviera dependencia en  $\langle w^2F \rangle$  frente a  $\langle F_0 \rangle$  y  $\langle \sin \theta / \lambda \rangle$ .<sup>24</sup> El valor final de  $R(R_w)$  fue de 6.0 (7.4). Los valores de difracción se han tomado de las *Tablas Internacionales de Cristalografía*<sup>25</sup> y los cálculos se llevaron a cabo usando XTAL,<sup>26</sup> XRAY,<sup>27</sup> HSEARCH<sup>28</sup> y PARST.<sup>29</sup>

### 2,5-Bis-(3-fenilpropil)-p-benzoquinona (32)

A una disolución de 2,5-bis(3-fenilpropil)ciclohexan-1,4-diona (0.5 g, 1.43 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (15 mL) se añade, gota a gota, una disolución de DDQ (1.44 g, 0.34 mmol) en acetonitrilo anhidro (29 mL). La mezcla de reacción se refluxa bajo atmósfera de argón durante 24 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, el disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose un sólido negro (1.9 g). El sólido se purifica mediante cromatografía de media presión [hexano-AcOEt (1:4)] obteniéndose 0.36 g de un sólido naranja puro. Una posterior purificación se llevó a cabo por recristalización con ácido acético.

P.F.: 100 °C (AcOH).

Rdto.: 73 %.

Análisis elemental ( $C_{24}H_{24}O_2$ ): C, 83.60 % (Calc. 83.70); H, 6.90 % (7.00).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3090, 2940, 2900, 2880, 1640, 1625, 745, 720.

$\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.83 (quint., 4H, 2 x  $CH_2$ ), 2.68 (t, 4H, 2 x  $CH_2$ ), 2.90 (t, 4H, 2 x  $CH_2$ ), 6.52 (s, 2H, 2 x =CH), 7.16-7.32 (m, 10H, ArH).

*N,N'*-Diciano-2,5-bis-(3-fenilpropil)-*p*-quinodiimina (25)

A una suspensión de la quinona anteriormente sintetizada (0.12 g, 0.35 mmol) en cloroformo anhidro (20 mL) y en baño de hielo se añaden, en atmósfera de argón, 0.12 mL (1.2 mmol) de tetracloruro de titanio y después 0.28 mL (1.02 mmol) de BTC. La mezcla de reacción se mantiene a reflujo durante 5 horas y, tras dejar enfriar, se vierte sobre una mezcla agua (20 mL)-diclorometano (20 mL). La fase orgánica se separa de la fase acuosa y se seca sobre sulfato magnésico. El disolvente se evapora a presión reducida hasta dejar unos 10 mL de disolución y a continuación se añade *n*-hexano. El sólido amarillo puro que precipita (46 mg) se recristaliza de acetonitrilo.

P.F.: 139-140 °C (Me-CN)

Rdto.: 34 %.

Análisis elemental ( $C_{26}H_{24}N_4$ ): C, 79.70 % (Calc. 79.60); H, 6.00 % (6.10); N, 14.10 % (14.30).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3000, 2900, 2840, 2145, 1550, 1520, 700, 630.

$\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 1.92 (quint., 4H, 2 x  $CH_2$ ), 2.62 (t, 4H, 2 x  $CH_2$ ), 2.71 (t, 4H, 2 x  $CH_2$ ), 7.15-7.31 (m, 12H, ArH, 2 =CH).

U.V. ( $CH_2Cl_2$ )  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (log  $\epsilon$ ): 336 (4.2).

*1,4*-Dicinamil-2,5-bis(dicianometilen)ciclohexano (33):

A una disolución de 2,5-dicinamilciclohexan-1,4-diona (0.95 g, 2.7 mmol) y propanodinitrilo (0.69 g, 10.5 mmol) en tolueno (66 mL) se añade acetato amónico (0.20 g) y ácido acético (0.6 mL). La mezcla de reacción se refluje con eliminación azeotrópica de agua (Dean-Stark) durante 24 horas. Una vez a temperatura ambiente, la disolución se lava con agua y posteriormente se seca sobre sulfato magnésico. El disolvente se elimina a presión reducida hasta dejar un volumen de 20 mL, precipitando un sólido blanco.

P.F. 236 °C.

Rdto.: 13 %.

Análisis elemental ( $C_{30}H_{24}N_4$ ): C, 81.70 % (Calc. 81.80); H, 5.60 % (5.45); N, 12.60 % (12.70).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3020, 2940, 2230, 1600, 980, 750, 700.

## 5.2.2 Síntesis de sistemas Dador-Aceptor intramoleculares con dos puentes heteroatómicos

### 5.2.2.1 Síntesis de sistemas quinónicos

#### 5.2.2.1.1 Síntesis de benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]-ditiin-6,11-dionas (34)

##### *Benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-diona (34a)*

**Método a:**<sup>30</sup> Una disolución del 1,2-bencenoditiol (0.5 g, 3.3 mmol) en 5 mL de etanol anhidro se adiciona, gota a gota, en atmósfera de argón, a una disolución de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (0.76 g, 3.3 mmol) en 5 mL de etanol. La reacción se deja a reflujo durante 4 horas.

Este método propuesto tiene graves inconvenientes, ya que si el goteo en la adición del 1,2-bencenoditiol no se realiza al ritmo adecuado, se observa la formación de un precipitado de aspecto pastoso de color rojo, que impide el transcurso de la reacción. Lo mismo sucede si la temperatura es elevada por lo que no debe superar nunca los 65 °C. Para evitar estos problemas, se trabaja con exceso de disolvente (25 mL), agitación fuerte y temperatura moderada, realizando la adición, gota a gota, durante un periodo de cuatro horas. De esta forma la reacción evoluciona más lentamente (48 horas) y permite obtener el producto aunque con bajo rendimiento (20 %).

El precipitado obtenido se lava con cloroformo, y posteriormente se recrystaliza de ácido acético.

**Método b:** A una disolución de 1,2-bencenoditiol (0.5 g, 3.3 mmol) en 25 mL de piridina a 100 °C se adiciona, en atmósfera de argón, la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (0.3 g, 1.3 mmol). Se deja con agitación a esta temperatura durante 5 horas y a temperatura ambiente durante toda la noche. El precipitado formado se filtra, se lava con metanol y éter y se recrystaliza de acetonitrilo.

P.F.: 288-290 °C (Me-CN)

Rdto.: 73 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$ ): C, 64.84 % (Calc. 64.84); H, 2.78 % (2.73).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1670, 1585, 1530, 1450, 1275, 1140, 805, 760, 700.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.22-7.32 (m, 4 H, ArH), 7.72-7.75 (m, 2 H,  $\text{H}_8$ - $\text{H}_9$ ), 8.10-8.13 (m, 2H,  $\text{H}_7$ - $\text{H}_{10}$ ).

E.M.  $m/z$  (%): 298 ( $M^+ + 2$ , 11), 296 ( $M^+$ , 100), 268 (10), 240 (25), 208 (8), 163 (10), 120 (30), 76 (29).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\log \epsilon$ ): 542 (2.94), 349 (3.76), 284 (4.21), 244 (4.45).

#### *2-Metilbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-diona (34b)*

A una disolución del 3,4-dimercaptotolueno (2.4 g, 15 mmol) en 25 mL de piridina a 100 °C se adiciona, en atmósfera de argón, la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (1.7 g, 7.5 mmol). Se deja con agitación a esta temperatura durante 5 horas y a temperatura ambiente durante toda la noche.

El precipitado formado se filtra, se lava con metanol y éter y finalmente se recristaliza de acetonitrilo.

P.F.: 268-270 °C (Me-CN) Rdto.: 78 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2$ ): C, 65.71 % (Calc. 65.78); H, 3.25 % (3.25).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1665, 1590, 1530, 1470, 1450, 1280, 1140, 805, 700.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.28 (s, 3H, Me), 7.0-7.02 (s, 1H, ArH), 7.08-7.09 (s, 1H, ArH), 7.13-7.15 (d, 1H,  $\text{H}_4$ ), 7.70-7.73 (m, 2H,  $\text{H}_8\text{-H}_9$ ), 8.08-8.11 (m, 2H,  $\text{H}_7\text{-H}_{10}$ ).

E.M.  $m/z$  (%): 312 ( $M^+ + 2$ , 12), 310 ( $M^+$ , 100), 282 (17), 254 (30), 221 (14), 76 (24), 69 (15), 50 (15).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  ( $\log \epsilon$ ): 558 (2.95), 350 (3.75), 288 (4.26), 244 (4.49).

#### Síntesis de *o*-tiofenoles (40)

**Procedimiento general:** Todos ellos se han sintetizado a partir de los *o*-aminofenoles con diferentes esquemas de sustitución y la sal potásica del xantato de etilo, según el procedimiento descrito en la literatura.<sup>31</sup>

Se disuelve el *o*-aminofenol correspondiente (0.1 mol) en 60 mL de agua y 60 g. de hielo. A continuación se añaden 25 mL de HCl produciéndose la disolución total del reactivo. Esta disolución es diazotada por la adición, gota a gota, de una disolución de nitrito sódico (7.1 g, 0.1 mol) en 70 mL de agua a 0 °C. La disolución de la sal de diazonio formada se añade lentamente sobre una disolución de etilxantato potásico (96 g, 0.6 mol) en 75 mL de agua, que se encuentra a 75 °C. Una vez terminada la adición de la sal de diazonio, para que se complete la formación del xantato correspondiente, se deja que continúe la reacción a temperatura ambiente durante toda la noche. Transcurrido este

tiempo, el xantato formado se extrae con éter, se seca sobre sulfato sódico y se elimina el disolvente, obteniéndose un aceite de color rojo a marrón oscuro dependiendo del producto de que se trate.

Posteriormente, se lleva a cabo la reducción del xantato con  $\text{LiAlH}_4$  en atmósfera de argón; por adición, gota a gota, de una disolución del xantato en éter anhidro sobre la disolución etérea del  $\text{LiAlH}_4$  (7.6 g, 0.2 mol). La reacción se mantiene con agitación fuerte durante la adición del xantato y se mantiene la agitación durante 14 horas. La destrucción del exceso de  $\text{LiAlH}_4$  se realiza mediante la adición de acetona y a continuación una disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6N. La fase orgánica se separa y se lava varias veces con una disolución de  $\text{KOH}$  al 10 %. Estas fases alcalinas se acidulan con  $\text{HCl}$  y se extraen con éter. Las fases etéreas se lavan, se secan sobre sulfato magnésico y se elimina el disolvente a presión reducida. El aceite resultante se destila a vacío conduciendo a los correspondientes *o*-tiofenoles.

#### *2-Tiofenol (40a)*

P.E.: 86-88 °C (8 mm) [Bibl: 88-90 °C (8mm)]<sup>30</sup>

#### *5-Metil-2-tiofenol (40b)*

P.E.: 100-102 °C (8 mm) [Bibl: 100-102 °C (8 mm)]<sup>32</sup>

#### *4-Metil-2-tiofenol (40c)*

P.E.: 94-96 °C (8 mm) [Bibl: 94-96 °C (8 mm)]<sup>32</sup>

#### *4,6-Dimetil-2-tiofenol (40d)*

P.E. 110 °C (8 mm) [Bibl: 110 °C (8 mm)]<sup>33</sup>

#### 5.2.2.1.2 Síntesis de Benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinonas (36)

**Procedimiento general:** A una disolución del *o*-tiofenol correspondiente (**40**) (15 mmol) en 25 mL de piridina a 100 °C se adiciona, en atmósfera de argón, la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (1.7 g, 7.5 mmol). Se deja con agitación, a esta temperatura, durante 6 horas y a temperatura ambiente durante toda la noche. El precipitado formado se filtra, se lava con metanol y éter y se recristaliza de acetonitrilo.

**Benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-diona (36a).**

P.F.: 256-258 °C (Me-CN) Rdto: 82 %.

Análisis elemental (C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>S): C, 68.62 % (Calc. 68.57); H, 2.99 % (2.88).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1660, 1640, 1605, 1585, 1560, 1465, 1440, 1290, 1245, 1210, 1010, 910, 850, 750, 700. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 6.96-7.04 (m, 4H, ArH), 7.70-7.77 (m, 2H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.06-8.09 (m, 1H, H<sub>10</sub>), 8.12-8.15 (m, 1H, H<sub>7</sub>).E.M. *m/z* (%): 282 (M<sup>+</sup> + 2, 16), 280 (M<sup>+</sup>, 100), 252 (14), 224 (53), 195 (31), 163 (15), 152 (48), 76 (84).U.V. (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 548 (2.97), 342 (3.62), 285 (4.34), 240 (4.33).**2-Metilbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-diona (36b)**

P.F.: 244-246 °C (Me-CN) Rdto.: 91 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S): C, 69.19 % (Calc. 69.40); H, 3.37 % (3.40).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1670, 1650, 1610, 1595, 1565, 1490, 1300, 1260, 1240, 1200, 860, 715. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.24 (s, 3H, Me), 6.81-6.82 (d, 2H, ArH), 6.84 (s, 1H), 7.70-7.73 (m, 2H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.03-8.06 (m, 1H, H<sub>10</sub>), 8.09-8.12 (m, 1H, H<sub>7</sub>).E.M. *m/z* (%): 296 (M<sup>+</sup> + 2, 7), 294 (M<sup>+</sup>, 100), 266 (4), 238 (13), 104 (13), 76 (25).U.V. (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 560 (2.98), 346 (3.61), 286 (4.38), 240 (4.19).**3-Metilbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-diona (36c)**

P.F.: 230-232 °C (Me-CN) Rdto.: 87 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>S): C, 69.42 % (Calc. 69.40); H, 3.15 % (3.40).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1670, 1645, 1610, 1590, 1570, 1480, 1300, 1250, 1230, 1210, 1010, 910, 850, 710. $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.23 (s, 3H, Me), 6.77 (s, 1H, ArH), 6.89 (s, 2H, ArH), 7.71-7.76 (m, 2H, ArH), 8.05-8.08 (m, 1H, H<sub>10</sub>), 8.11-8.14 (m, 1H, H<sub>7</sub>).E.M. *m/z* (%): 296 (M<sup>+</sup> + 2, 9), 294 (M<sup>+</sup>, 100), 266 (4), 238 (15), 104 (11), 76 (24).U.V. (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 558 (2.92), 345 (3.63), 291 (4.29), 241 (4.19).**1,3-Dimetilbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-diona (36d)**

P.F.: 260-262 °C (Me-CN) Rdto.: 73 %.

Análisis elemental (C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>S): C, 69.89 % (Calc. 70.12); H, 3.86 % (3.89).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1670, 1650, 1620, 1595, 1575, 1470, 1330, 1300, 1210, 1150, 925, 860, 710.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.18 (s, 3H, Me), 2.29 (s, 3H, Me), 6.61 (s, 1H, H<sub>2</sub>), 6.74 (s, 1H, H<sub>4</sub>), 7.69-7.76 (m, 2H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.05-8.12 (m, 2H, H<sub>7</sub>-H<sub>10</sub>).

E.M. *m/z* (%): 310 (M<sup>+</sup> + 2, 7), 308 (M<sup>+</sup>, 100), 280 (3), 275 (4), 252 (7), 76 (18).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 565 (2.93), 347 (3.66), 284 (4.29), 242 (4.39).

#### Síntesis de *N*-tosil-2-aminofenoles (41)<sup>34</sup>

**Procedimiento general:** A una suspensión del *o*-aminofenol (0.01 mol) en cloruro de metileno (20 mL) a 0 °C, se añade piridina (1 mL) y después cloruro de tosilo (0.01 mol). Después de 1 hora con agitación a 20 °C, la mezcla de reacción se lava varias veces con agua y la fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro. Finalmente se evapora el disolvente a presión reducida.

#### *N*-Tosil-2-aminofenol (41a)

P.F.: 137-138 °C (Bibl.: 138-139 °C)<sup>34</sup> Rdto.: 95 %.

#### *N*-Tosil-4-metil-2-aminofenol (41b)

P.F.: 145-148 °C. Rdto.: 56 %.

#### *N*-Tosil-4,6-dimetil-2-aminofenol (41c)

P.F.: 123-126 °C. Rdto.: 95 %.

#### *N*-Tosil-3-amino-2-naftol (41d)

P.F.: 181-183 °C. Rdto.: 95 %.

#### 5.2.2.1.3 Síntesis de *N*-tosilfenoxacindionas (42)<sup>35</sup>

**Procedimiento general:** A una disolución de *N*-tosil-2-aminofenol correspondiente (5 mmol) en piridina (2.5 mL) a 100 °C se adiciona la 2,3-dicloro-1,4-benzoquinona (5 mmol) y se mantiene con agitación durante 30 minutos. Después de este tiempo, se añaden 10-15 mL de etanol y se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente. El

precipitado formado se filtra, se lava con etanol y agua caliente. Por último se recristaliza de etanol.

*N-Tosilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (42a)*

P.F.: 319-320 °C (Bibl. 320 °C)<sup>35</sup> Rdto.: 79 %.

Análisis elemental (C<sub>23</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>5</sub>S): C, 65.93 % (Calc. 66.19); H, 3.62 % (3.60); N, 3.22 % (3.36).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1690, 1630, 1600, 1580, 1490, 1370, 1250, 1175, 980, 770, 720, 665.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.38 (s, 3H, Me), 6.97-7.1 (m, 1H, ArH), 7.14 (d, 2 H, J=8.4, H<sub>15</sub> y H<sub>17</sub>), 7.20-7.27 (m, 2 H, ArH), 7.37 (d, 2 H, J=8.4, H<sub>14</sub> y H<sub>18</sub>), 7.59-7.63 (m, 1 H, ArH), 7.79 (dt, 1 H, J=7.5, J=1.8, H<sub>9</sub> o H<sub>8</sub>), 7.84 (dt, 1H, J=7.5, J=1.8, H<sub>8</sub> o H<sub>9</sub>), 8.16 (dd, 1 H, J=7.5, J=1.8, H<sub>10</sub> o H<sub>7</sub>), 8.26 (dd, 1 H, J=7.5, J=1.8, H<sub>7</sub> o H<sub>10</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 440 (2.71), 322 (3.59), 258 (4.32), 240 (4.16).

*N-Tosil-2-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (42b)*

P.F.: 40 °C (EtOH). Rdto.: 63 %.

Análisis elemental (C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>S): C, 66.59 % (Calc. 66.82); H, 3.93 % (3.94); N, 3.26 % (3.25).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1690, 1630, 1600, 1575, 1500, 1370, 1270, 1210, 1175, 990, 720, 670.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.37 (s, 3 H, Me), 2.38 (s, 3 H, Me), 6.86 (d, 1 H, J=8.4, H<sub>4</sub>), 7.02 (d, 1 H, J=8.4, H<sub>3</sub>), 7.14 (d, 2 H, J=8.1, H<sub>15</sub> y H<sub>17</sub>), 7.36 (d, 2 H, J=8.1, H<sub>14</sub> y H<sub>18</sub>), 7.43 (s, 1 H, H<sub>1</sub>), 7.75-7.86 (m, 2 H, H<sub>8</sub> y H<sub>9</sub>), 8.15 (d, 1 H, J=7.5, H<sub>7</sub> y H<sub>10</sub>), 8.26 (d, 1 H, J=7.5, H<sub>7</sub> o H<sub>10</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 446 (2.75), 329 (3.67), 263 (4.31), 239 (4.21).

*N-Tosil-3-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (42c)*

P.F.: 167-169 °C (EtOH). Rdto.: 90 %.

Análisis elemental (C<sub>24</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>5</sub>S): C, 66.73 % (calc. 66.82); H, 3.88 % (3.94); N, 3.27 % (3.25).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1685, 1630, 1600, 1580, 1500, 1375, 1265, 1175, 990, 850, 720, 665.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.32 (s, 3 H, Me), 2.39 (s, 3 H, Me), 6.80 (s, 1 H, H<sub>4</sub>), 7.02 (d, 1 H, J=8.4, H<sub>2</sub>), 7.15 (d, 2 H, J=8.1, H<sub>15</sub> y H<sub>17</sub>), 7.35 (d, 2 H, J=8.1, H<sub>14</sub> y H<sub>18</sub>), 7.45 (d,

1 H,  $J=8.4$ ,  $H_1$ ), 7.75-7.86 (m, 2 H,  $H_8$  y  $H_9$ ), 8.14 (d, 1 H,  $J=7.5$ ,  $H_{10}$  o  $H_7$ ), 8.25 (d, 1 H,  $J=7.5$ ,  $H_7$  o  $H_{10}$ ).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$  (log  $\epsilon$ ): 444 (2.92), 320 (3.63), 263 (4.27), 240 (4.17).

#### *N-Tosildibenzo[b,i]fenoxazin-5,14-diona (42e)*

P.F.: 287-289 °C (EtOH). Rdto.: 80 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ ): C, 68.74 % (calc. 69.38); H, 3.76 % (3.64); N, 2.88 % (2.99).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1685, 1630, 1600, 1580, 1510, 1465, 1370, 1340, 1260, 1200, 1180, 985, 730, 670.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.35 (s, 3 H, Me), 7.08 (d, 2 H,  $J=8.1$ ,  $H_{17}$  y  $H_{19}$ ), 7.35 (d, 2 H,  $J=8.1$ ,  $H_{16}$  y  $H_{20}$ ), 7.39 (s, 1 H,  $H_7$  o  $H_{12}$ ), 7.49-7.52 (m, 2 H, ArH), 7.70-7.89 (m, 4 H,  $H_2$  y  $H_2$ , ArH), 8.09 (s, 1 H,  $H_{12}$  o  $H_7$ ), 8.18 (d, 1 H,  $J=7.2$ ,  $H_1$  o  $H_4$ ), 8.29 (d, 1 H,  $J=7.2$ ,  $H_4$  o  $H_1$ ).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$  (log  $\epsilon$ ): 380 (3.30), 329 (3.89), 316 (3.76), 257 (4.64), 218 (4.15).

#### *N-Tosil-2,3-dimetilfenoxazin-1,4-diona (42f)*

Se sintetiza siguiendo el procedimiento general anteriormente indicado, pero en este caso se utiliza 2,3-dicloro-5,6-dimetil-*p*-benzoquinona en lugar de la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona.

P.F.: 166-168 °C (EtOH). Rdto.: 35 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{S}$ ): C, 63.74 % (calc. 63.81); H, 4.36 % (4.30); N, 3.54 % (3.54).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1680, 1660, 1620, 1600, 1590, 1490, 1370, 1250, 1180, 1040, 770, 670.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.08 (s, 3 H, Me), 2.17 (s, 3 H, Me), 2.38 (s, 3 H, Me), 6.89-6.93 (m, 1 H, ArH), 7.14 (d, 2 H,  $J=8.4$ ,  $H_{13}$  y  $H_{15}$ ), 7.17-7.2 (m, 2 H, ArH), 7.37 (d, 2 H,  $J=8.4$ ,  $H_{12}$  y  $H_{16}$ ), 7.52-7.55 (m, 1 H, ArH).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{m\acute{a}x}}$  (log  $\epsilon$ ): 451 (2.81), 307 (3.52), 264 (4.19), 239 (4.01).

#### 5.2.2.1.4 Síntesis de 12H-fenoxazindionas (43)<sup>35</sup>

**Procedimiento general:** Se adiciona a las *N*-tosilfenoxazindionas anteriormente descritas (1mmol), en un matraz bien cerrado y con agitación permanente, 3.5 mL de

ácido sulfúrico concentrado. Después de 30 minutos, la mezcla de reacción se enfría a 0 °C y se adicionan 35 mL de agua gota a gota y con agitación vigorosa. El precipitado formado se filtra, se lava con agua caliente y finalmente se recrystaliza de acetonitrilo.

*12H-Benzo[b]fenoxazin-6,11-diona (43a)*

P.F.: 293-294 °C (Me-CN). Rdto.: 95 %.

Análisis elemental (C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>): C, 72.89 % (calc. 73.00 %); H, 3.59 % (3.42); N, 5.46 % (5.32).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3350, 1640, 1600, 1580, 1515, 1500, 1450, 1370, 1340, 1270, 1180, 980, 755, 715.

δ<sub>H</sub> (DMSO): 6.67-6.82 (m, 4 H, ArH), 7.77 (dt, 1 H, J=1.5, H<sub>9</sub> o H<sub>8</sub>), 7.84 (dt, 1 H, J=7.2, J=1.5, H<sub>8</sub> o H<sub>9</sub>), 7.94 (dd, 2 H, J=7.2, J=1.5, H<sub>7</sub> y H<sub>10</sub>), 8.86 (s, 1 H, H<sub>12</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 651 (3.02), 306 (4.06), 241 (3.95).

*12H-2-Metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (43b)*

P.F.: 252-253 °C (Me-CN) Rdto.: 90 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>): C, 72.67 % (calc. 73.65); H, 3.95 % (3.97); N, 4.98 % (5.05).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3310, 1665, 1625, 1590, 1570, 1470, 1390, 1355, 1305, 1180, 970, 890, 710, 680.

δ<sub>H</sub> (DMSO): 2.20 (s, 3 H, Me), 6.55 (s, 1 H, ArH), 6.92 (s, 1 H, ArH), 7.70-7.82 (m, 3H, H<sub>8</sub> y H<sub>9</sub>), 7.90 (d, 2H, J=7.2, H<sub>7</sub> y H<sub>10</sub>), 8.80 (s, 1H, H<sub>12</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 651 (3.02), 306 (4.06), 241 (3.95).

*12H-3-Metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (43c)*

P.F.: 280 °C (Desc.) Rdto.: 90 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>): C, 73.65 % (calc. 73.35); H, 3.97 % (3.84); N, 5.05 % (4.95).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 3320, 1665, 1650, 1620, 1600, 1580, 1520, 1495, 1475, 1365, 1340, 1270, 1190, 820, 720.

δ<sub>H</sub> (DMSO): 2.09 (s, 3 H, Me), 6.5 (s, 1 H, H<sub>4</sub>), 6.56 (d, 1 H, J=7.8, ArH), 6.67 (d, 1 H, J=7.8, ArH), 7.72 (dt, 1 H, J=7.5, J=1.5, H<sub>9</sub> o H<sub>8</sub>), 7.80 (dt, 1 H, J=7.5,

$J=1.5$ ,  $H_8$  o  $H_9$ ), 7.90 (dd, 2 H,  $J=7.5$ ,  $J=1.5$ ,  $H_7$  y  $H_{10}$ ), 8.81 (s, 1 H,  $H_{12}$ ).

U.V. ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (log  $\epsilon$ ): 652 (3.04), 307 (4.23), 242 (4.10).

*12H-2,4-dimetilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (43d)*

P.F.: 263-264 °C (Me-CN). Rdto.: 85 %.

Análisis elemental ( $C_{18}H_{13}NO_3$ ): C, 73.77 % (calc. 74.23); H, 4.42 % (4.47). N, 4.53 % (4.81).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3360, 1670, 1640, 1605, 1485, 1360, 1310, 1150, 990, 730, 700.

U.V. ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (log  $\epsilon$ ): 620 (2.84), 310 (4.19), 243 (4.20).

\*Producto muy insoluble.

*13H-dibenzo[b,i]fenoxazin-5,14-diona (43e)*

P.F.: 291-292 °C (Me-CN). Rdto.: 46 %.

Análisis elemental ( $C_{20}H_{11}NO_3$ ): C, 76.65 % (calc. 76.68); H, 3.39 % (3.51); N, 4.39 % (4.47).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3330, 1650, 1500, 1360, 1190, 985, 715.

U.V. ( $CHCl_3$ )  $\lambda_{m\acute{a}x}$  (log  $\epsilon$ ): 609, 351, 338, 310, 285, 241.

\*Producto muy insoluble.

5.2.2.1.5 Síntesis de 12H-benzo[b]fenotiazin-6,11-diona (48) <sup>36</sup>

A una suspensión de 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (0.025 mol) y acetato sódico (0.061 mol) en etanol anhidro (50 mL) se añade, con agitación y en atmósfera de argón, 2-(metilmercapto)anilina, sometiendo la mezcla a reflujo durante 5 horas. Transcurrido este tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida, se añade tolueno (50 mL) y se calienta a 140 °C durante 24 horas y después se deja que alcance temperatura ambiente. Se forma un precipitado que se filtra y se lava con etanol, agua caliente, agua y acetona. Por último se recristaliza de clorobenceno.

P.F.: 306-308 °C (Bibl.: 308 °C)<sup>37</sup> Rdto.: 15 %.

Análisis elemental ( $C_{16}H_9NO_2S$ ): C, 68.76 % (calc. 68.80); H, 3.38 % (3.23); N, 4.90 % (5.01).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 3240, 1670, 1610, 1595, 1570, 1565, 1475, 1435, 1355, 1290, 1245, 1150, 850, 750, 720.

$\delta_{\text{H}}$  (DMSO): 6.77-6.79 (m, 2 H, ArH), 6.87-6.93 (m, 1 H, ArH), 7.01 (d, 1 H,  $J=8.1$ , ArH), 7.75 (dt, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.5$ ,  $H_9$  o  $H_8$ ), 7.81 (dt, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.5$ ,  $H_8$  o  $H_9$ ), 7.88 (dd, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.5$ ,  $H_7$  o  $H_{10}$ ), 7.96 (dd, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.5$ ,  $H_7$  o  $H_{10}$ ), 9.01 (s, 1 H,  $H_{12}$ ).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 698 (3.15), 316 (4.02), 244 (4.02).

#### 5.2.2.1.6 Síntesis de *N*-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (44).

##### *Síntesis de 2-metilaminofenol (45)*<sup>38</sup>

Se disuelve benzoxazol-2-ona (5 g, 0.37 mmol) en 50 mL de una disolución de NaOH al 10 % y se agitan con 10.5 mL de  $\text{Me}_2\text{SO}_4$  (prácticamente el triple de la cantidad estequiométrica) adicionado en varias porciones. Al añadir una cantidad suficiente de  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ , la 3-metilbenzoxazol-2-ona coagula repentinamente, proporcionando una útil indicación de que se ha completado la reacción.

El producto sólido blanco se filtra y se calienta a reflujo con 20 mL de una disolución de NaOH al 20 % durante 1 hora. El aceite marrón que se forma se disuelve rápidamente percibiéndose un ligero olor a metilamina. La disolución se enfría con hielo picado y se adiciona un exceso de ácido clorhídrico concentrado (hasta que se redissuelve un precipitado blanco previamente formado). La mezcla entonces se hace alcalina con una disolución saturada de carbonato sódico y el 2-aminofenol se filtra rápidamente y se seca a vacío a temperatura ambiente. Se obtiene en forma de láminas de color marrón claro que se convierte, al calentar a 80-85 °C en negro-azuladas.

P.F.: 92-93 °C (Bibl.: 92-95 °C)<sup>38</sup> Rdto: 62 %.

##### *N*-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (44)

A una disolución de 2-metilaminofenol (5 mmol, 0.62 g) en piridina (2.5 mL) a 100 °C se adiciona la 2,3-dicloro-1,4-naftoquinona (5 mmol, 1.14 g) y se mantiene con agitación durante 30 minutos. Después de este tiempo, se añaden 10-15 mL de etanol y se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente. El precipitado formado se filtra, se lava con agua caliente y etanol. Por último se recristaliza de etanol.

P.F.: 194-195 °C (EtOH) Rdto.: 46 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ ): C, 73.39 % (calc. 73.64); H, 4.06 % (3.97); N, 5.03 % (5.05).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 1665, 1645, 1630, 1600, 1570, 1500, 1335, 1285, 1210, 1120, 750, 710.  
 $\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.36 (s, 3 H, Me), 6.59 (dd, 1 H,  $J=8.4$ ,  $J=1.2$ , ArH), 6.77-6.89 (m, 3 H, ArH), 7.63 (dt, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.8$ ,  $\text{H}_9$  o  $\text{H}_8$ ), 7.67 (dt, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.8$ ,  $\text{H}_8$  o  $\text{H}_9$ ), 7.94 (dd, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.8$ ,  $\text{H}_{10}$  o  $\text{H}_7$ ), 8.03 (dd, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.8$ ,  $\text{H}_7$  o  $\text{H}_{10}$ ).  
 $\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 36.09, 114.51, 116.07, 124.40, 125.04, 125.55, 126.11, 130.33, 130.72, 132.92, 133.84, 134.45, 134.80, 141.46, 146.00, 175.32 (CO), 181.14 (CO).  
U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 645 (3.25), 316 (4.18), 310 (4.18), 301 (4.19), 243 (4.14).

### 5.2.2.2 Condensación de sistemas quinónicos con malononitrilo

#### 5.2.2.2.1 Condensación de benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-dionas:

**Procedimiento general:** Se disuelven, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, la quinona correspondiente (1 mmol) y el malononitrilo (0.16 g, 2.5 mmol) en 30 mL de cloruro de metileno anhidro. Se añade, gota a gota, tetracloruro de titanio (0.27 mL, 2.5 mmol) seguido de piridina anhidra (0.4 mL, 5 mmol) también gota a gota. La reacción se deja con agitación durante 24 horas, siguiéndose la evolución de la misma por cromatografía de capa fina. Transcurrido este tiempo, se añade una cantidad adicional de malononitrilo (0.06 g, 1 mmol), tetracloruro de titanio (0.11 mL, 1 mmol) y piridina (0.16 mL, 2 mmol) dejando la reacción con agitación otras 12 horas.

Transcurridas 36 horas desde el inicio de la reacción, se observa un precipitado en el medio que se filtra y se lava varias veces con agua. Al concentrar las aguas madre se obtienen cantidades adicionales de producto.

Cuando se intenta llevar a cabo la separación del producto de monocondensación y dicondensación mediante cromatografía de media presión con soporte de sílica gel se observa la descomposición de ambos productos obteniéndose como producto mayoritario la quinona de partida.

Así, la separación de ambos productos se lleva a cabo por sucesivas recrystalizaciones fraccionadas.

Para obtener como producto mayoritario el derivado monocondensado, se trabaja en las mismas condiciones variando la relación estequiométrica a 1:1.5 y disminuyendo el tiempo de reacción a 16 horas.

*13,13,14,14-Tetracianobenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-quinodimetano (50a)*

P.F. &gt; 300 °C (Me-CN).

Rdto.: 40 %.

Análisis elemental (C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>): C, 67.14 % (calc. 67.35); H, 2.30 % (2.04); N, 14.54 % (14.28).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2220, 1585, 1540, 1500, 1450, 1275, 750. $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.22-7.25 (m, 2 H, ArH), 7.31-7.34 (m, 1 H, ArH), 7.49-7.52 (c, 1 H, ArH), 7.72-7.77 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.11-8.14 (c, 1 H, H<sub>10</sub>), 8.25-8.29 (c, 1 H, H<sub>10</sub>).E.M. *m/z* (%): 393 (M<sup>+</sup>, 100).U.V. (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 515 (3.35), 360 (4.15), 287 (3.90), 261 (3.86), 241 (4.25).*6-Dicianometilenbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-11-ona (53a)*

P.F. &gt; 300 °C (Me-CN)

Rdto.: 23 %.

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): C, 66.14 % (calc. 66.28); H, 2.30 % (2.32); N, 8.54 % (8.14).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2220, 1670, 1590, 1530, 1500, 1450, 1420, 1275, 750.E.M. *m/z* (%): 346 (M<sup>+</sup> + 2, 7), 344 (M<sup>+</sup>, 100), 316 (16), 296 (83), 268 (14), 240 (93), 208 (18), 163 (19), 120 (16), 76 (32), 50 (35).*13,13,14,14-Tetraciano(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-quinodimetano(50b)*

P.F. &gt; 300 °C (Me-CN).

Rdto.: 47 %.

Análisis elemental (C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>): C, 67.62 % (calc. 67.96); H, 2.77 % (2.48); N, 13.74 % (13.77).IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2220, 1580, 1545, 1500, 1460, 1270, 810, 750. $\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.40 (s, 3 H, Me), 7.24-7.25 (d, 1 H, H<sub>3</sub>), 7.50 (s 1 H, H<sub>1</sub>), 7.57-7.59 (d, 1 H, H<sub>4</sub>), 7.72-7.75 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.23-8.26 (m, 2 H, H<sub>7</sub>-H<sub>10</sub>).E.M. *m/z* (%): 408 (M<sup>+</sup> + 2, 14), 406 (M<sup>+</sup>, 100), 391 (7), 379 (30), 358 (15), 121 (18), 77 (23), 69 (25).U.V. (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 528 (3.52), 368 (4.32), 288 (4.16), 266 (4.15), 241 (4.38).*11-Dicianometilen(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6-ona y 6-dicianometilen(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-11-ona (53a).*

Siguiendo el procedimiento general anteriormente indicado se obtiene una mezcla

de los dos isómeros de monocondensación que no es posible separar.

P.F. > 300 °C (Me-CN). Rdto.: 19 %.

Análisis elemental (C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>): C, 66.75 % (calc. 67.00); H, 2.74 % (2.79); N, 7.25 % (7.82).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2215, 1665, 1595, 1540, 1520, 1470, 1280, 1150, 800, 790, 740, 700.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): señales desdobladas, mezcla de isómeros.

#### 5.2.2.2.2 Condensación de benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-dionas

**Procedimiento general:** Se disuelven, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, la quinona correspondiente (1 mmol) y el malononitrilo (0.23 g, 3.5 mmol) en 40 mL de cloruro de metileno anhidro. A continuación se añade, gota a gota, tetracloruro de titanio (0.38 mL, 3.5 mmol) seguido de piridina anhidra (0.57 mL, 7 mmol) también gota a gota. La reacción se mantiene con agitación durante 48 horas siguiéndose la evolución de la misma por cromatografía de capa fina. Transcurrido este tiempo, se observa la formación de un precipitado en el medio. Se elimina el disolvente a presión reducida y el sólido obtenido se trata, con agitación vigorosa, con 100 mL de una disolución acuosa de HCl al 10%. El producto sólido resultante se filtra y se lava varias veces con agua y se seca.

El producto mayoritario es el tetracianoderivado, que se obtiene prácticamente puro. Por simple recrystalización se eliminan las trazas del producto de monocondensación existentes.

Para la obtención del producto de monocondensación se usan las mismas condiciones siendo la relación molar 1:2 y el tiempo de reacción de 24 horas.

#### *13,13,14,14-Tetracianobenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodimetano (51a)*

P.F. > 300 °C (Me-CN). Rdto.: 37 %.

Análisis elemental (C<sub>22</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 70.11 % (calc. 70.21); H, 2.07 % (2.12); N, 14.63 % (14.89).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2220, 1580, 1530, 1470, 1440, 1350, 1260, 1220, 760.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 7.04-7.3 (m, 4 H, ArH), 7.75 (s, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.27-8.32 (d, 1 H, H<sub>10</sub>), 8.42-8.70 (d, 1 H, H<sub>7</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 594 (3.42), 373 (4.25), 293 (4.18), 240 (4.26).

*13,13,14,14-Tetraciano(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodimetano (51b)*

P.F. > 300 °C (Me-CN). Rdto.: 41 %.

Análisis elemental (C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 70.56 % (calc. 70.77); H, 2.54 % (2.56); N, 14.32 % (14.36).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2215, 1590, 1540, 1490, 1410, 1350, 1270, 1220, 815, 770.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.35 (s, 3 H, Me), 7.04-7.09 (m, 3 H, ArH), 7.73-7.76 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>) 8.26-8.29 (m, 1 H, H<sub>10</sub>), 8.43-8.46 (m, 1 H, H<sub>7</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 606 (3.45), 379 (4.41), 289 (4.17), 253 (4.14), 239 (4.22).

*13,13,14,14-Tetraciano(3-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodimetano (51c)*

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 46 %.

Análisis elemental (C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 70.53 % (calc. 70.77); H, 2.54 % (2.56); N, 14.30 % (14.36).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2215, 1590, 1540, 1490, 1410, 1350, 1270, 1220, 815, 770.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.32 (s, 3 H, Me), 7.08 (s, 1 H, ArH), 7.12-7.15 (d, 1 H, ArH), 7.34-7.38 (d, 1 H, ArH), 7.71-7.76 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.21-8.24 (m, 1 H, H<sub>10</sub>), 8.53-8.56 (m, 1 H, H<sub>7</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 603 (3.43), 374 (4.55), 293 (4.40), 240 (4.43).

*13,13,14,14-Tetraciano(1,3-dimetilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodimetano (51d)*

P.F. > 300 °C (Me-CN). Rdto.: 52 %.

Análisis elemental (C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 71.27 % (calc. 71.29); H, 2.97 % (2.97); N, 13.81 % (13.86).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2222, 1580, 1540, 1470, 1270, 1210, 760.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.22 (s, 3 H, Me), 2.37 (s, 3 H, Me), 6.71 (s, 1 H, H<sub>2</sub>), 6.85 (s, 1 H, H<sub>4</sub>), 7.68-7.71 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.22-8.25 (m, 1 H, H<sub>10</sub>), 8.32-8.35 (m, 1 H, H<sub>7</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 621 (3.29), 382 (4.45), 287 (4.15), 242 (4.37).

*Datos cristalográficos del compuesto:* C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>OS, Mm = 404.445, Ortorrómbico, P 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub> 2<sub>1</sub>, a = 18.977 (2) Å, b = 8.118 (1) Å, c = 12.836 (1) Å, V = 1977.5 (4) Å<sup>3</sup>, z = 4, D<sub>c</sub> = 1.36 gr/cm<sup>3</sup>, F(000) = 832, μ = 16.00 cm<sup>-1</sup>. Los parámetros de celdilla fueron

refinados usando las posiciones angulares correspondientes a 60 reflexiones. En el análisis se empleó una muestra de cristal prismático de color marrón de 0.40x0.37x0.05 mm.

*Recogida de datos:* El equipo empleado fue un difractómetro automático Philips PW 1100 con radiación Cu-K $\alpha$  monocromada con grafito. Las intensidades se recogieron usando el modo de búsqueda  $\omega/2\theta$  entre  $2 < \theta < 65^\circ$ ; se midieron 2 reflexiones de referencia cada 90 minutos sin encontrarse variación en la intensidad. Se recogieron un total de 1982 reflexiones considerándose 1359 como observadas [criterio,  $I > 3\sigma(I)$ ]. Se aplicaron correcciones a los efectos de Lorentz y Polarización.

*Resolución estructural y refinamiento:* La estructura se resolvió empleando el programa SIR88<sup>23</sup> y DIRDIF92<sup>39</sup> de métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier. Las posiciones de los átomos de hidrógeno se calcularon y se incluyeron en un refinamiento mixto, los factores de temperatura isotrópicos de estos átomos se consideraron como contribuciones fijas. Se aplicó un esquema de pesado a las reflexiones con el fin de que no se obtuviera dependencia en  $\langle w\Delta^2F \rangle$  frente a  $\langle F_0 \rangle$  y  $\langle \sin\theta/\lambda \rangle$ <sup>14</sup>. El valor final de R (R pesado) fue 5.4 (6.4). Los factores de dispersión atómicos se tomaron de las *Tablas Internacionales de Cristalografía*<sup>25</sup> y los cálculos se realizaron usando los paquetes XRAY80<sup>26</sup> y XTAL<sup>27</sup> y los programas HSEARCH<sup>28</sup> y PARST.<sup>29</sup>

#### Productos de monocondensación aislados:

*6-Dicianometilenbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-11-ona* , *11-diciano-*  
*metilenbenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6-ona (54a)*

P.F. > 300 °C (Me-CN). Rdto.: 26 %.

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S): C, 69.03 % (calc. 69.51); H, 2.39 % (2.44); N, 8.59 % (8.54).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2215, 1650, 1530, 1475, 1320, 750.

$\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.08-7.25 (m, 4 H, ArH), 7.70-7.80 (m, 2 H, H<sub>9</sub>-H<sub>8</sub>), 8.20-8.23 (m, 1 H, H<sub>10</sub>), 8.58-8.61 (m, 1 H, H<sub>7</sub>).

*6-Dicianometilen(3-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-11-ona* , *11-dicianometilen-*  
*benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6-ona (54c)*

P.F. > 300 °C (Me-CN). Rdto.: 34 %.

Análisis elemental ( $C_{20}H_{10}N_2O_2S$ ): C, 70.08 % (calc. 70.17); H, 2.89 % (2.92), N, 8.05 % (8.19).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2210, 1650, 1600, 1550, 1480, 1200, 800, 770, 700.

$\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 2.35 (s, 3H, Me), 6.82 (s, 1 H, ArH), 6.93-6.96 (d, 1 H, ArH), 7.14-7.17 (d, 1 H, ArH), 7.71-7.76 (m, 2 H,  $H_8$ - $H_9$ ), 8.19-8.22 (d, 1 H,  $H_{10}$ ), 8.58-8.60 (d, 1 H,  $H_7$ ).

#### 5.2.2.2.3 Condensación de *N*-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona

Se disuelve, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, la *N*-metilbenzo[b]fenoxazin-6,11-diona (0.277 g, 1 mmol) y malononitrilo (0.165 g, 2.5 mmol) en 70 mL de cloroformo anhidro. Se añade, gota a gota, el tetracloruro de titanio (0.27 mL, 2.5 mmol), seguido de piridina anhidra (0.4 mL, 5 mmol), también gota a gota. La reacción se mantiene con agitación durante 24 horas, siguiéndose la evolución de la misma por cromatografía de capa fina. Transcurrido este tiempo se añade una segunda cantidad de malononitrilo (0.248 g, 3.75 mmol), tetracloruro de titanio (0.41 mL, 3.75 mmol) y piridina anhidra (0.6 mL, 5 mmol) y se deja reaccionar durante otras 24 horas.

Transcurridas 48 horas desde el comienzo de la reacción, el precipitado formado se filtra y se lava varias veces con agua. Una fracción adicional de producto se obtiene eliminando a presión reducida el disolvente de las aguas madre de la reacción.

El sólido obtenido (0.886 g) se somete a cromatografía en columna con soporte de florisil, utilizando como eluyente la mezcla hexano/acetato, obteniéndose, en orden de elución:

#### *6,11-Bis(dicianometilen)-12-metilbenzo[b]fenoxazina (52)*

P.F.: 280 °C (Desc.)

Rdto.: 24 %.

Análisis elemental ( $C_{23}H_{11}N_5O$ ): C, 74.25 % (calc. 73.99); H, 3.04 % (calc. 2.94); N, 18.62 % (18.77).

IR (KBr)  $cm^{-1}$ : 2920, 2220, 1555, 1530, 1495, 1330, 1280, 1225, 945, 770.

$\delta_H$  ( $CDCl_3$ ): 3.37 (s, 3 H, Me), 6.90 (d, 1 H,  $J=7.5$ ,  $J=1.5$ , ArH), 7.06 (m, 3 H, ArH), 7.73 (m, 2 H,  $H_8$  y  $H_9$ ), 8.19 (m, 1 H,  $H_{10}$  o  $H_7$ ), 8.50 (m, 1 H,  $H_7$  o  $H_{10}$ ).

E.M.  $m/z$  (%): 375 ( $M^+ + 2$ , 23), 374 ( $M^+ + 1$ , 34), 373 ( $M^+$ , 100), 360 (36), 359

(29), 358 (94), 334 (15), 333 (55).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 728 (3.39), 389 (4.16), 282 (4.01), 239 (3.96).

*6-Dicianometilen-12-metilbenzo[b]fenoxazin-11-ona, 11-dicianometilen-12-metilbenzo[b]fenoxazin-6-ona (55)*

P.F.: 233-235 °C

Rdto.: 37 %.

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2920, 2220, 1665, 1590, 1560, 1500, 1470, 1370, 1255, 1130, 1035, 960, 780, 750, 715, 690.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 3.47 (s, 3H, Me), 6.73 (dd, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.5$ ,  $\text{H}_4$  o  $\text{H}_1$ ), 6.93 (dt, 1 H,  $J=7.8$ ,  $J=1.5$ ,  $\text{H}_3$  o  $\text{H}_2$ ), 7.00 (dt, 1 H,  $J=7.5$ ,  $J=1.5$ ,  $\text{H}_2$  o  $\text{H}_3$ ), 7.08 (dd, 1 H,  $J=7.5$ ,  $J=1.5$ ,  $\text{H}_1$  o  $\text{H}_4$ ), 7.65 (dt, 1 H,  $J=7.2$ ,  $J=1.2$ ,  $\text{H}_9$  o  $\text{H}_8$ ), 7.71 (dt, 1 H,  $J=7.5$ ,  $J=1.8$ ,  $\text{H}_8$  o  $\text{H}_9$ ), 8.07 (dd, 1 H,  $J=7.2$ ,  $J=1.8$ ,  $\text{H}_{10}$  o  $\text{H}_7$ ), 8.58 (dd, 1 H,  $J=7.5$ ,  $J=1.2$ ,  $\text{H}_7$  o  $\text{H}_{10}$ ).

U.V. ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 730 (3.55), 325 (4.08), 306 (4.08), 260 (4.03), 239 (3.99)

### 5.2.2.3 Condensación de sistemas quinónicos con BTC

#### 5.2.2.3.1 Condensación de benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6,11-dionasy benzo[b]naft[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-dionas

**Procedimiento general:** Se disuelve, en atmósfera de argón y a temperatura ambiente, la quinona correspondiente (1 mmol) en cloruro de metileno anhidro (25 mL). A continuación se añade, gota a gota, tetracloruro de titanio (0.4 mL, 4.2 mmol) seguido de la *bis*(trimetilsilil)carbodiimida (BTC) (0.94 mL, 3.5 mmol). La reacción se deja estar con agitación a temperatura ambiente durante 48 horas siguiendo la evolución de la misma por cromatografía de capa fina. Pasado este tiempo se añaden 100 mL de cloruro de metileno y se vierte la mezcla de reacción sobre 100 g de hielo picado. La mezcla se deja estar con agitación vigorosa hasta que alcanza temperatura ambiente. Se separan las dos fases, y la fase orgánica se lava varias veces con agua, se seca sobre sulfato magnésico y por último se concentra hasta un volumen aproximado de 10 mL. Se añade el mismo volumen de hexano observándose una turbidez y posteriormente la formación de un precipitado que se filtra y se recristaliza del disolvente apropiado.

Trabajando en las mismas condiciones, cuando se varía la relación estequiométrica

a 1:2 y el tiempo de reacción se reduce a 2 horas, se obtiene la mezcla de los dos monocianoquinoderivados isómeros.

*N,N'*-Dicianobenzo[*b*]nafto[2,3-*e*][1,4]ditiin-6,11-quinodiimina (59a)

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 87 %.

Análisis elemental (C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>): C, 62.73 % (calc. 62.79); H, 2.30 % (2.32); N, 16.18 % (16.26).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2164, 1560, 1525, 1460, 1300, 1270, 1170, 760.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 7.34-7.35 (m, 2 H, ArH), 7.42 (m, 2 H, ArH), 7.84-7.87 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.93 (s ancho, 2 H, H<sub>7</sub>-H<sub>10</sub>).

E.M. *m/z* (%): 346 (M<sup>+</sup> + 2, 16), 344 (M<sup>+</sup>, 100), 318 (39), 303 (14), 292 (9), 154 (16), 146 (16), 120 (16), 102 (18), 82 (18), 76 (18), 69 (33), 63 (19).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 644 (3.74), 354 (3.97), 247 (4.28).

*N,N'*-Diciano(2-metilbenzo)[*b*]nafto[2,3-*e*][1,4]ditiin-6,11-quinodiimina (59b)

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 92 %.

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>): C, 63.64 % (calc. 63.68); H, 2.79 % (2.79); N, 15.60 % (15.62).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2180, 1580, 1550, 1520, 1460, 1330, 1290, 760..

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.31-2.33 (s, 3 H, Me), 7.09-7.14 (m, 3 H, ArH), 7.79-7.84 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 9.0 (s ancho, 2 H, H<sub>7</sub>-H<sub>10</sub>).

E.M. *m/z* (%): 360 (M<sup>+</sup> + 2, 12), 358 (M<sup>+</sup>, 100), 332 (23), 317 (12), 306 (13), 130 (14), 121 (19), 102 (23), 76 (15), 69 (22), 63 (19), 51 (19).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 644 (3.74), 354 (3.97), 247 (4.28).

*Datos cristalográficos del compuesto:* C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>, Mm = 358.435, Ortorrómbico, P n a 2<sub>1</sub>, a = 13.078 (1) Å, b = 15.767 (3) Å, c = 7.776 (1) Å, V = 1603.4 (4) Å<sup>3</sup>, z = 4, Dc = 1.48 gr/cm<sup>3</sup>, F(000) = 736, μ = 30.24 cm<sup>-1</sup>. Los parámetros de celdilla se refinaron usando las posiciones angulares correspondientes a 27 reflexiones. En el análisis se empleó una muestra de cristal acicular negro de 0.12x0.12x0.07 mm.

*Recogida de datos:* El equipo empleado fue un difractor automático Philips PW 1100 con radiación Cu-Kα monocromada con grafito. Las intensidades se recogieron usando el modo de búsqueda ω/2θ entre 2 < θ < 65°; se midieron dos reflexiones de referencia

cada 90 minutos sin encontrarse variación en la intensidad. Se recogieron un total de 1452 reflexiones considerándose 547 como observadas [criterio,  $I > 2\sigma(I)$ ]. Se aplicaron correcciones a los efectos de Lorentz y Polarización.

*Resolución estructural y refinamiento:* La estructura se resolvió empleando el programa SIR88<sup>23</sup> y DIRDIF92<sup>39</sup> de métodos directos y sucesivas síntesis de Fourier. La mala calidad del cristal no permitió considerar los parámetros térmicos como contribución anisotrópica en el refinamiento. Los hidrógenos se calcularon y se consideraron fijos en el refinamiento. Se aplicó un esquema de pesado a las reflexiones con el fin de que no se obtuviera dependencia en  $\langle w\Delta^2F \rangle$  frente a  $\langle F_0 \rangle$  y  $\langle \sin\Theta/\lambda \rangle$ <sup>24</sup>. El valor final de R (R pesado) fue 15.9 (15.4) dada la mala calidad de los datos. Los factores de dispersión atómicos se tomaron de las *Tabla Internacionales de Cristalografía*<sup>25</sup> y los cálculos se realizaron usando los paquetes XRAY80<sup>26</sup> y XTAL<sup>27</sup> y los programas DIFABS<sup>40</sup>, HSEARCH<sup>28</sup> y PARST.<sup>29</sup>

*N,N'-Dicianobenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodiimina (60a)*

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 83 %.

Análisis elemental (C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 65.84 % (calc. 65.85); H, 2.34 % (2.44); N, 16.92 % (17.07).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2170, 1600, 1580, 1540, 1470, 1440, 1340, 1260, 1230, 890, 850, 770, 750.

$\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 7.03-7.35 (m, 4 H, ArH), 7.78-7.88 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.37-8.39 (d, 1 H, H<sub>10</sub>), 9.15 (s ancho, 1 H, H<sub>7</sub>).

E.M. *m/z* (%): 330 (M<sup>+</sup> + 2, 6), 328 (M<sup>+</sup>, 100), 303 (13), 262 (6), 146 (9), 120 (16), 76 (12), 69 (11), 50 (11).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{máx}}$  (log  $\epsilon$ ): 669 (3.05), 348 (4.29), 276 (4.00), 240 (4.14).

*N,N'-Diciano(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6,11-quinodiimina (60b)*

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 93 %.

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 66.59 % (calc. 66.66); H, 3.12 % (2.92); N, 16.31 % (16.37).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2185, 1600, 1550, 1490, 1350, 1270, 1240, 1170, 820, 670.

$\delta_H$  (CDCl<sub>3</sub>): 2.30 (s, 3 H, Me), 6.88-6.91 (m, 1 H, ArH), 7.15 (s, 1 H, ArH), 7.20-7.21

(d, 1 H, ArH), 7.77-7.84 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.36-8.38 (d, 1 H, H<sub>10</sub>), 9.13 (s ancho, 1 H, H<sub>7</sub>).

E.M. *m/z* (%): 344 (M<sup>+</sup> + 2, 10), 342 (M<sup>+</sup>, 100), 316 (5).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 692 (3.06), 354 (4.35), 304 (4.11), 276 (4.04), 240 (3.24).

*N,N'*-Diciano(3-metilbenzo)[b]nafto[2,3-*e*][1,4]oxatiin-6,11-quinodiimina (60c)

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 89 %.

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 66.62 % (calc. 66.66); H, 2.92 % (2.92); N, 16.31 % (16.37).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2180, 1605, 1575, 1550, 1480, 1355, 1345, 1260, 1240, 1200, 900.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.28 (s, 3 H, Me), 6.84 (m, 1 H, ArH), 6.95-6.98 (d, 1 H, ArH), 7.18-7.21 (d, 1 H, ArH), 7.77-7.87 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.36-8.38 (d, 1 H, H<sub>10</sub>), 9.14 (s ancho, 1 H, H<sub>7</sub>).

E.M. *m/z* (%): 344 (M<sup>+</sup> + 2, 8), 342 (M<sup>+</sup>, 100), 316 (3).

U.V. λ<sub>máx</sub> (log ε): 688 (3.09), 352 (4.39), 310 (4.13), 276 (4.02), 268 (3.99), 241 (4.24).

*N,N'*-Diciano(1,3-dimetilbenzo)[b]nafto[2,3-*e*][1,4]oxatiin-6,11-quinodiimina (60d)

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 77 %.

Análisis elemental (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>OS): C, 67.42 % (calc. 67.41); H, 3.45 % (3.37); N, 15.65 % (15.73).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2180, 1610, 1600, 1560, 1540, 1470, 1350, 1340, 1270, 1220, 1200, 1130, 900, 860, 790.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 2.21 (s, 3 H, Me), 2.44 (s, 3 H, Me), 6.62 (s, 1 H, ArH), 6.80 (s, 1 H, ArH), 7.76-7.85 (m, 2 H, H<sub>8</sub>-H<sub>9</sub>), 8.36 (s, 1 H, H<sub>10</sub>), 9.07 (s ancho, 1 H, H<sub>7</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 717 (3.18), 352 (4.49), 306 (4.20), 276 (4.10), 267 (4.10), 242 (4.43).

Productos de monocondensación obtenidos:

*6*-Cianiminobenzo[b]nafto[2,3-*e*][1,4]ditiin-11-ona (62a)

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 69 %.

Análisis elemental (C<sub>17</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>OS<sub>2</sub>): C, 63.68 % (calc. 63.73); H, 2.59 % (2.52); N, 8.65

% (8.74).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2170, 1650, 1590, 1570, 1530, 1480, 1300, 770, 700.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 7.0-7.4 (m, 4 H, ArH), 7.75 (m, 2 H,  $\text{H}_8$ - $\text{H}_9$ ), 8.17 (m, 1 H,  $\text{H}_{10}$ ), 9.0 (s ancho, 1 H,  $\text{H}_7$ ).

*6-Cianimino(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-11-ona y 11-Cianimino(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]ditiin-6-ona (62b)*

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 57 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{OS}_2$ ): C, 64.68 % (calc. 64.65); H, 2.99 % (3.02); N, 8.45 % (8.37).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2170, 1650, 1590, 1570, 1530, 1480, 1300, 770, 700.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):\* 2.3 (d, 3 H, Me), 7.1-7.3 (m, 3 H, ArH), 7.8 (m, 2 H,  $\text{H}_8$ - $\text{H}_9$ ), 8.2 (m, 1 H,  $\text{H}_7$  y  $\text{H}_{10}$ ), 8.9 (s ancho, 1 H,  $\text{H}_7$  y  $\text{H}_{10}$ ).

\* Las señales aparecen desdobladas ya que hay mezcla de isómeros.

*6-Cianiminobenzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-11-ona y 11-cianimino-benzo[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6-ona (63a)*

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 41 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{17}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ): C, 67.08 % (Calc. 67.10); H, 2.59 % (2.63); N, 9.15 % (9.22).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2170, 1650, 1600, 1550, 1480, 1300, 770, 700.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):\* 6.8-7.2 (m, 4 H, ArH), 7.7 (m, 2 H,  $\text{H}_8$ - $\text{H}_9$ ), 8.1-8.3 (m, 1 H,  $\text{H}_7$  y  $\text{H}_{10}$ ), 9.1 (s ancho, 1 H,  $\text{H}_7$  y  $\text{H}_{10}$ ).

\* Las señales aparecen desdobladas ya que hay mezcla de isómeros.

*6-Cianimino(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-11-ona y 11-cianimino(2-metilbenzo)[b]nafto[2,3-e][1,4]oxatiin-6-ona (63b)*

P.F. > 300 °C (Me-CN) Rdto.: 33 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ): C, 68.68 % (calc. 68.79); H, 2.99 % (3.18); N, 8.85 % (8.92).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 2170, 1650, 1590, 1570, 1530, 1480, 1300, 770, 700.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):\* 1.4 (d, 3 H, Me), 7-7.4 (m, 3 H, ArH), 7.8 (m, 2 H,  $\text{H}_8$ - $\text{H}_9$ ), 8.3 (m, 1 H,

H<sub>7</sub> y H<sub>10</sub>), 9.1 (s ancho, 1 H, H<sub>7</sub> y H<sub>10</sub>).

\* Las señales aparecen desdobladas ya que hay mezcla de isómeros.

#### 5.2.2.3.2 Condensación de *N*-metilbenzo[*b*]fenoxazin-6,11-diona con BTC

Se disuelve, a temperatura ambiente y en atmósfera de argón, la *N*-metilbenzo[*b*]fenoxazin-6,11-diona (0.277 g, 1 mmol) en 50 mL de cloruro de metileno anhidro. A continuación se añade, gota a gota, 0.46 mL (4.2 mmol) de tetracloruro de titanio seguido de la adición de 0.94 mL (3.5 mmol) de la *bis*(trimetilsilil)carbodiimida (BTC). Tras 24 horas de reacción se añaden otros 0.46 mL (4.2 mmol) de tetracloruro de titanio y 0.94 mL (3.5 mmol) de BTC. La reacción se deja estar con agitación durante 24 horas, pasadas las cuales se añaden otros 0.46 mL de tetracloruro de titanio y 0.94 mL de BTC, dejando la agitación otras 24 horas. Transcurrido este tiempo no se observa evolución de la reacción por cromatografía de capa fina.

A continuación se añaden 100 mL de cloruro de metileno y se vierte la mezcla de reacción sobre 100 g de hielo picado, dejándola con agitación vigorosa hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se separan las dos fases. La fase orgánica se lava varias veces con agua y se seca sobre sulfato magnésico. Se concentra hasta un volumen aproximado de 10 mL y se añade un volumen análogo de hexano, observándose la formación de un precipitado (0.240 g) que resulta ser el correspondiente derivado dicianimínico.

#### *6,11-Dicianimino-12-metilbenzo[*b*]fenoxazina (61)*

P.F. > 300 °C

Rdto.: 68 %

Análisis elemental (C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O): C, 70.18 % (calc. 70.15); H, 3.50 % (3.39); N, 21.32 % (21.54).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2180, 1625, 1570, 1525, 1495, 1470, 1440, 1360, 1300, 1285, 1250, 1130, 970, 760, 685.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 3.40 (s, 3H, Me), 6.77 (d, 1 H, ArH), 6.99 (m, 3 H, ArH), 7.75 (m, 2H, ArH), 8.26 (s a, 1 H, H<sub>7</sub> ó H<sub>10</sub>), 8.62 (s a, 1 H, H<sub>7</sub> ó H<sub>10</sub>).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 759 (3.40), 389 (4.16), 351 (4.45), 343 (4.43), 307 (4.21), 274 (4.08), 261 (4.12), 250 (4.13), 241 (4.14).

E.M. *m/z* (%): 327 (M<sup>+</sup> + 2, 4), 325 (M<sup>+</sup>, 19), 285 (10), 178 (11), 154 (35), 153 (13), 152 (14), 129 (31), 102 (69), 76 (100), 63 (63), 50 (78).

Cuando se intenta purificar este producto mediante cristalización de hexano/butanol o mediante cromatografía de media presión con soporte de sílica gel, se observa la descomposición del producto de dicondensación. Se aísla así el producto de monocondensación, que se recristaliza en la mezcla hexano/butanol.

Asimismo, cuando se somete al producto a una cromatografía en columna con soporte de florisil se observa nuevamente la descomposición del producto de dicondensación, obteniéndose únicamente el producto de monocondensación (0.155 g).

#### *11-Cianimino-12-metilbenzo[b]fenoxazin-6-ona (64)*

P.F. > 300 °C (hexano/BuOH) Rdto.: 52 %.

Análisis elemental (C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>): C, 71.65 % (calc. 71.76); H, 3.41 % (3.65); N, 13.78 % (13.95).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2160, 1670, 1620, 1590, 1570, 1525, 1500, 1360, 1280, 1245, 1125, 1050, 960, 760.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 3.40 (s, 3 H, Me), 6.59 (dd, 1 H, J=7.8, J=1.8, ArH), 6.77-6.89 (m, 3 H, ArH), 7.60-7.70 (m, 2 H, H<sub>8</sub> y H<sub>9</sub>), 7.92-7.96 (m, 1 H, H<sub>7</sub>), 8.08-8.13 (s ancho, 1 H, H<sub>10</sub>).

E.M. *m/z* (%): 302 (M<sup>+</sup> + 1, 32), 301 (M<sup>+</sup>, 100), 287 (21), 286 (92), 272 (15), 102 (29).

U.V. (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>máx</sub> (log ε): 715 (3.42), 381 (3.77), 314 (4.15), 308 (4.15), 253 (4.05), 241 (4.03).

### 5.3 OBTENCION DE DERIVADOS DE TTF

#### *5.3.1 Reacciones de eterificación*

##### *2,3-Dimetil-1,4-dimetoxibenceno (71)*

**Método a:**<sup>41</sup> Se disuelven 2.13 g de sodio en 125 mL de etanol, bajo atmósfera de argón. A la disolución de etóxido sódico resultante se añaden 5 g (0.036 moles) de 2,3-dimetilhidroquinona y se calienta hasta alcanzar la temperatura de reflujo. A continuación se añade, gota a gota, durante un periodo de 10 minutos, 5.7 mL (0.092 moles) de yoduro de metilo. La reacción se deja estar a reflujo durante 5 horas y a continuación se deja que

alcance temperatura ambiente. Se vierte la disolución sobre 125 mL de disolución de NaOH 1 N formándose un sólido blanquecino que se filtra y se recristaliza de etanol.

P.F.: 82 °C (etanol) (Bibl: 82 °C)<sup>41</sup>

**Método b:**<sup>42</sup> Se añaden 8.96 g de KOH (0.16 mol) a 40 mL de DMSO agitándose la disolución durante 5 minutos. A continuación se añaden 2.76 g (0.02 moles) de 2,3-dimetilhidroquinona seguida, inmediatamente, de 4.98 mL (0.08 moles) de yoduro de metilo. Se continúa la agitación durante 10 minutos, pasados los cuales la mezcla se vierte en agua (400 mL) y se extrae tres veces con 400 mL de cloruro de metileno. Se combinan los extractos orgánicos, se lava 5 veces con 200 mL de agua y se seca sobre sulfato magnésico. Finalmente se elimina a vacío el disolvente obteniéndose un sólido blanco que se recristaliza de etanol.

P.F.: 82 °C (Etanol) (Bibl: 82 °C)<sup>42</sup>

#### *1,4-Dihexiloxi-2,3-dimetilbenceno (78)*

Se disuelve, bajo atmósfera de argón, 3.42 g (149 mmol) de sodio en 203 mL de etanol anhidro y seguidamente se añaden 8 g (58 mmoles) de 2,3-dimetilhidroquinona. La disolución se calienta hasta alcanzar la temperatura de reflujo y, a continuación, se añaden 8 g (58 mmoles) de bromohexano durante un periodo de 10 minutos. La reacción se deja estar a reflujo durante 5 horas y pasado este tiempo se deja que alcance la temperatura ambiente. El disolvente se elimina a sequedad y sobre el sólido blanquecino obtenido se vierten 200 mL de NaOH al 5 %. Se extrae 5 veces con 200 mL de éter, se lava la fase etérea con agua y se seca sobre sulfato sódico. El disolvente se elimina a vacío obteniéndose un aceite rojizo que se purifica mediante cromatografía de media presión utilizando hexano como eluyente. Se obtienen 9 g de un aceite incoloro cuyas características espectroscópicas coinciden con las bibliográficas.<sup>43</sup>

#### **5.3.2 Reacciones de bromación:**

**Procedimiento general:** Se disuelven 33 mmol. de la hidroquinona dimetilada correspondiente en 100 mL de CCl<sub>4</sub> y a continuación se añaden 12 g (67.4 mmol) de *N*-bromosuccinimida (NBS) en porciones de 400 mg. Se añade una pequeña cantidad de  $\alpha, \alpha'$ -azobisisobutironitrilo (AIBN) antes de cada adición de NBS (la solución debe quedar prácticamente incolora antes de cada nueva adición de AIBN y NBS). Una vez añadida

toda la NBS (unas 2 horas), se filtra la succinimida y el disolvente se evapora. El residuo sólido se recristaliza de etanol.

*2,3-Di(bromometil)-1,4-dihexiloxibenceno (79)*

P.F.: 39 °C (etanol) (Bibl: 39 °C)<sup>43</sup>

*2,3-Di(bromometil)-1,4-dimetoxibenceno (64)*

P.F.: 149-151 °C (Etanol) Rdto.: 80 %.

Análisis elemental (C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 37.40 % (calc. 37.17); H, 3.78 % (3.73).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2980, 1590, 1480, 1430, 1265, 1215, 1160, 1090, 1060, 960, 820, 720.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 3.857 (s, 6 H, 2 Me), 4.742 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.837 (s, 2 H, ArH)

**5.3.3 Reacciones de condensación de la ditiapendiona**

*Δ<sup>2,2'</sup>-Bis-(5-oxo-1,3,4,6-tetratiapentaleno (ditiapendiona) (75)<sup>44</sup>*

Se disuelve 0.1 mol de tiapendiona en 10 mL tolueno anhidro bajo atmósfera de argón. La reacción se calienta hasta alcanzar la temperatura de reflujo y a continuación se añaden 0.2 mol de P(OMe)<sub>3</sub>, observándose casi inmediatamente la aparición de un precipitado verdoso. La reacción se deja estar a reflujo durante 24 horas y pasado este tiempo se filtra, en caliente, el precipitado. Las características espectroscópicas del sólido obtenido coinciden con las descritas en la bibliografía.<sup>44</sup>

P.F. > 300 °C (Bibl.: >360 °C).<sup>44</sup>

*Condensación de ditiapendiona (75) con 2,3-di(bromometil)-1,4-dihexiloxibenceno (79)*

En atmósfera de argón, se disuelven 36 mg (1.56 mmol) de sodio en 25 mL de etanol anhidro y a continuación se añaden 100 mg (0.26 mmol) de ditiapendiona. La solución se somete a reflujo durante 3 horas, pasadas las cuales se añaden 360 mg (0.78 mmoles) de 1,4-dihexiloxi-2,3-di(bromometil)benceno. La reacción se deja estar 24 horas a reflujo y pasado este tiempo se deja que alcance la temperatura ambiente observándose la formación de un precipitado pardo que se filtra y se recristaliza de hexano.

P.F.: 184 °C (Bibl.: 184 °C)<sup>43</sup> Rdto: 45 %.

#### 5.3.4 Preparación de derivados de 4,5-(*o*-xililenditio)-2-tioxo-1,3-ditioal

**Procedimiento general:** Una disolución del zincato **65** (3.7 g, 5.13 mmol) en 100 mL de THF/acetona (7:3) se añade, gota a gota, a una disolución de 10 mmol de los correspondientes di(bromometil) derivados en 100 mL de THF con agitación vigorosa y durante un periodo de dos horas. La agitación se mantiene a temperatura ambiente durante 12 horas. A continuación el disolvente se evapora y el residuo sólido se agita en metanol/agua (4:1) para eliminar los componentes inorgánicos.

#### [1,3]Ditiolo[4,5-*b*]-1,4-dihexiloxibenzo[2,3-*ff*][1,4]-5,8-dihidroditiocin-2-tiona (**66**)

Su síntesis se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general. La posterior purificación se consigue por recristalización de dimetilformamida.

P.F.: 305-307 °C (DMF) Rdto.: 54 %.

Análisis elemental (C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>5</sub>): C, 43.52 % (Calc. 43.33); H, 3.38 % (3.33).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 2010, 2950, 2850, 1600, 1490, 1440, 1270, 1200, 1175, 1060, 960, 800, 725.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 3.815 (s, 6 H, MeO), 4.420 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.811 (s, 2 H, ArH)

#### [1,3]Ditiolo[4,5-*b*]-1,4-dimetoxibenzo[2,3-*ff*][1,4]-5,8-dihidroditiocin-2-tiona (**81**)

Su síntesis se lleva a cabo siguiendo el procedimiento general. La posterior purificación se realiza por cromatografía de media presión en sílica gel, utilizando cloruro de metileno como eluyente.

P.F. 98-99 °C (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (Bibl.: 99 °C)<sup>43</sup>

#### Bis(2-tioxo-1,3-ditioal-4,5-ditioalato)zincato de bis-tetraetilamonio (**65**)

A una disolución a reflujo de 180 mL de sulfuro de carbono y 23 g de sodio, se añade, durante 30 minutos, 200 mL de DMF. A continuación se mantiene a reflujo durante 2 horas. La solución roja resultante se lleva a sequedad a rotavapor (sin que la temperatura pase de 40 °C) y la sal resultante se trata con 600 mL de MeOH y 300 mL de agua, filtrándose la solución resultante.

El filtrado se trata con una mezcla de 500 mL de MeOH y 500 mL de disolución acuosa de amoníaco en la que previamente se han disuelto 20 g de ZnCl<sub>2</sub>. A continuación se añade gota a gota una disolución de 53 g de bromuro de tetraetilamonio en 250 mL de

agua. Se deja estar una noche precipitando el producto como un sólido microcristalino de color rojo.

P.F. 200-203 °C (Bibl.: 200-205 °C)<sup>45</sup>

### 5.3.5 Reacciones de oxidación:

#### 5.3.5.1 Oxidación de 2,3-di(bromometil)-1,4-alquinoxibenceno

##### *2,3-Di(bromometil)-1,4-benzoquinona (76)*

Se disuelven 1.62 g (5 mmol) de 2,3-di(bromometil)-1,4-dimetoxibenceno en 100 mL de acetonitrilo. A continuación se añade, gota a gota, durante 5 minutos, una disolución de 8.22 g (0.015 moles) de nitrato amónico de cerio en 13 mL de agua. La mezcla se deja con agitación, a temperatura ambiente, durante media hora. Pasado este tiempo la mezcla de reacción se extrae con cloroformo, se lava abundantemente con agua y se seca sobre sulfato magnésico. El disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose un aceite rojizo que se purifica mediante cromatografía de media presión utilizando como eluyente hexano-AcOEt (9:1).

P.F.: 76-78 °C.

Rdto.: 93 %.

Análisis elemental (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): C, 33.00 % (calc. 32.87); H, 2.10 % (2.05).

IR (KBr) cm<sup>-1</sup>: 1660, 1600, 1310, 1220, 1115, 1025, 855, 840, 780.

δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 4.39 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.89 (s, 2 H, CH)

Cuando esta reacción se lleva a cabo utilizando el 2,3-di(bromometil)-1,4-hexiloxibenceno como producto de partida, se obtiene igualmente el producto de oxidación pero con un rendimiento del 65 %.

#### 5.3.5.2 Oxidación del derivado dihexilado del 4,5-(*o*-xililenditio)-2-tioxo-1,3-ditio 81.

Se llevan a cabo tres intentos de oxidación del derivado dihexilado (**81**).

##### *Oxidación con nitrato amónico de cerio.*

Se disuelven 0.25 g (0.5 mmoles) del dihexiloxiderivado **81** en 22 mL de acetonitrilo y se somete la disolución a reflujo. A continuación se añade, gota a gota, durante 10 minutos, una disolución de 0.822 g (1.5 mmoles) de nitrato amónico de cerio (CAN) en 1.3 mL de agua.

La reacción se deja estar con agitación, a reflujo, durante 2 horas. Pasado este

tiempo se deja enfriar la reacción. Se extrae con cloroformo y la fase orgánica se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico y el disolvente se elimina a presión reducida obteniéndose 142 mg de un sólido amarillo que cristaliza de acetonitrilo (tras enfriar a  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y que resulta ser **82** (producto de nitración en el anillo bencénico con el grupo tiocarbonilo hidrolizado al correspondiente carbonilo):

P.F.: 116-117  $^{\circ}\text{C}$  (Me-CN) Rdto.: 54 %.

Análisis elemental ( $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_3\text{S}_5$ ): C, 52.34 % (calc. 52.14); H, 5.65 % (5.90); N, 2.67 % (2.64).

IR (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3100, 2950, 2920, 2860, 1670, 1525, 1460, 1345, 1255, 1230, 1090, 1030, 950, 890.

$\delta_{\text{H}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 0.919 (t, 6 H, Me), 1.25-1.6 (m, 12 H, alq.), 1.830 (m, 4 H, alq.), 3.943 (t, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.012 (t, 2 H, O- $\text{CH}_2$ ), 4.413 (s, 4 H, S- $\text{CH}_2$ ), 7.3 (s, 1 H, AsH).

$\delta_{\text{C}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 14.14, 14.16, 22.67, 22.70, 25.47, 25.82, 29.00, 30.09, 31.48, 31.68, 32.18, 32.55, 69.46, 76.88, 107.69, 130.72, 132.76, 143.13, 144.36, 148.30, 150.05, 152.11, 188.20.

E.M.  $m/z$  (%): 531 ( $\text{M}^+ + 2$ , 4), 529 ( $\text{M}^+$ , 19), 469 (10), 381 (20), 380 (26), 296 (24), 181 (38), 55 (17), 43 (100).

#### *Oxidación con $\text{MnO}_2/\text{HNO}_3$*

Una mezcla de 275 mg (0.55 mmol) del derivado dihexilado y 885 mg de dióxido de manganeso impregnado en ácido nítrico se agita, a temperatura ambiente, en 20 mL de cloruro de metileno. A continuación se mantiene 24 horas a temperatura de reflujo y, pasado este tiempo, se añade una segunda fracción de 885 mg de  $\text{MnO}_2/\text{HNO}_3$  y se deja estar a reflujo otras 24 horas. Se deja enfriar la reacción, se elimina a vacío el disolvente, y el sólido obtenido se purifica mediante cromatografía de media presión en sílica gel utilizando como eluyente hexano. El producto obtenido coincide en sus datos espectroscópicos y P.F. con el obtenido al hacer la reacción con CAN (**82**).

P.F.: 116-117  $^{\circ}\text{C}$  Rdto.: 30 %.

#### *Preparación de dióxido de manganeso impregnado en ácido nítrico<sup>46</sup>*

Se añaden, gota a gota, 100 mL de metanol sobre una disolución fría ( $5 - 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) de permanganato potásico (30 g) en agua (100 mL). La mezcla se agita durante 3 horas.

El sólido formado se filtra y se lava con agua (500 mL), acetona (3 x 100 mL) y a continuación se deja secar al aire durante 1 día.

El dióxido de manganeso obtenido anteriormente se añade a una disolución de ácido nítrico concentrado (50 mL) en agua (150 mL). La suspensión se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. A continuación se filtra la suspensión y la masa húmeda se deja estar al aire durante 4 días obteniéndose 42 g de un sólido negro.

#### *Oxidación con AgO*

100 mg (0.2 mmol) de derivado dihexilado, 100 mg (0.8 mmol) de AgO y 2 mL de dioxano redestilado sobre sodio, se someten, bajo atmósfera de argón a agitación con ultrasonidos hasta formar una dispersión uniforme de oxidante. A continuación se añaden 0.2 mL de ácido nítrico 6 N y se deja estar la reacción hasta que se consume todo el óxido de plata. La reacción se concluye por adición de cloroformo/agua (8:2). Se separan las fases y se lava la fase orgánica con otros 2 mL de agua. Finalmente, el extracto clorofórmico se seca sobre sulfato sódico y a continuación se elimina el disolvente a sequedad. Se obtienen 100 mg de un sólido rojizo que se purifica por cromatografía de media presión en sílica gel utilizando hexano como eluyente. El producto obtenido concide en sus datos espectroscópicos y punto de fusión con los obtenidos en los dos anteriores intentos de oxidación (82).

P.F.: 116-117 °C

Rdto.: 38 %.

#### ***5.3.6 Reacción de condensación del derivado dihexilado del 4,5-(o-xililenditio)-2-tioxo-1,3-ditio 81 con el tritiocarbonato de vinileno.***

En atmósfera de argón, se disuelven 3 mmol. de derivado dihexilado (81) y 9 mmol de tritiocarbonato de vinileno en 11 mL de tolueno anhidro. A continuación se añaden a la disolución 2.036 g de dicobalto octacarbonilo. La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas. A continuación se deja alcanzar la temperatura ambiente y se filtra el residuo negro pirofórico que se forma. Se elimina a presión reducida el disolvente del filtrado obteniendo 1 g de un sólido negro altamente insoluble en el que se identifican mediante su  $R_f$  en cromatografía de capa fina los dos productos de acoplamiento simétricos TTF y (80) junto con otro producto con un  $R_f$  intermedio. Asimismo, mediante

espectrometría de masas se detectan los picos correspondientes a los productos de acoplamiento simétrico (936 y 204) junto con el correspondiente producto de acoplamiento asimétrico (570).

E.M. 938 (18), 937 (20), 936 (40), 572 (8), 570 (12), 392 (77), 390 (81), 303 (100), 204 (6).

**Bibliografía:**

- 1.- a) J.J.P. Stewart, *J. Compt. Chem.*, **10**, 209 (1989); b) J.J.P. Stewart, *J. Compt. Chem.*, **10**, 221 (1989).
- 2.- J.J.P. Stewart. *MOPAC: A General Molecular Orbital Package (Version 6.0)*, *Q.C.P.E.*, **10**, 455 (1990).
- 3.- M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899 (1977).
- 4.- M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
- 5.- J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- 6.- a) J.V. McIver, A. Komornicki, *Chem. Phys. Lett.*, **10**, 303 (1971); b) J.W. McIver, A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2625 (1972).
- 7.- a) G. Nicolas, Ph. Durand, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2020 (1979); b) G. Nicolas, Ph. Durand, *J. Chem. Phys.*, **72**, 453 (1980); c) J.M. André, L.A. Burke, J. Delhalle, G. Nicolas, Ph. Durand, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 283 (1979); d) J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas, Ph. Durand, *J. Chem. Phys.*, **75**, 255 (1981).
- 8.- a) J.M. André, J.L. Bredas, J. Delhalle, D.J. Vanderveken, D.P. Vercauteren, J.G. Fripiat, en *Modern Techniques in Computational Chemistry: MOTTECC-90*, E. Clementi (Ed.), Escom: Leiden, The Netherlands, 745 (1990); b) J.L. Brédas, B. Thémans, J.M. André, *J. Chem. Phys.*, **78**, 6137 (1983).
- 9.- a) E. Ortí, J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.*, **89**, 1009 (1988); b) E. Ortí, J.L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.*, **164**, 247 (1989); c) E. Ortí, J.L. Brédas, C. Clarisse, *J. Chem. Phys.*, **92**, 1228 (1990); d) E. Ortí, M.C. Piqueras, R. Crespo, J.L. Brédas, *Chem. Mater.* **2**, 110 (1990).
- 10.- R. Viruela-Martín, P.M. Viruela-Martín, E. Ortí, *J. Chem. Phys.*, **96**, 4474 (1992).
- 11.- W.F. Jarvis, M.D. Hoey, A.L. Finocchio, D.C. Dittmer, *J. Org. Chem.*, **53**, 5750 (1988).
- 12.- J. Deschamps, A. Cohen, *Compt. Rend.*, **254**, 4080 (1962).
- 13.- D. Schelz, M. Priester, *Helv. Chim. Acta*, **58**, 2563 (1975).
- 14.- H.J. Teuber, W. Ran, *Chem. Ber.*, **86**, 1036 (1953).
- 15.- H. Zimmer, D.C. Laukin, S.W. Horgan, *Chem. Rev.*, **71**, 229 (1970).

- 16.- H. Ishii, T. Hanaoka, T. Asaka, Y. Harada, N. Ikeda, *Tetrahedron*, **32**, 2693 (1976).
- 17.- A. Fischer, G.N. Henderson, *Synthesis*, 641 (1985).
- 18.- J.Y. Savoie, P. Brassard, *Can J. Chem.*, **44**, 2867 (1966).
- 19.- R.C. Atkinson, P.B. Mare, D.S. Larsen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, 271 (1983).
- 20.- K. Fickentscher, *Chem. Ber.*, **102**, 1739 (1969).
- 21.- A. Borgman, *Liebigs Ann. Chem.*, **152**, 249 (Beilstein, H, 7, 651c).
- 22.- A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, 142 (1986).
- 23.- G. Cascarano, G. Giacobozzo, Dipartimento Geomineralogico, Universidad de Bari; M.G. Burla, G. Polidori, Dipartimento di Scienze de la Terra, Universidad de Perugia; M. Camalli, R. Spagna, Istituto Strutturale Chimia CNR, Monterredondo Stazione, Roma; D. Viterbo, dipartimento di Chimica, Universidad de la Calabria, Consenza, SIR88 (1988).
- 24.- M. Martínez-Ripoll, F.H. Cano, PESOS, Un programa de ordenador para el tratamiento automático de esquemas de pesada. Instituto Rocasolano CSIC Serrano, 119. 28006, Madrid. España.
- 25.- *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, vol. 4 (1974).
- 26.- S.R. Hall, J.M. Stewart, XTAL System, Universidad de Wesrtern-Australia (1990).
- 27.- J.M. Stewart, F.A. Kundell, J.C. Baldwin, The X-Ray 76 Computer Science Center, Universidad de Maryland, College Park, Maryland, EEUU (1976).
- 28.- J. Fayos, M. Martínez Ripoll, HSEARCH. Un programa de ordenador para los cálculos geométricos de las coordenadas de los átomos de H. Instituto Rocasolano, CSIC, Serrano 119. 28006, Madrid (1978).
- 29.- M. Nardeli, PARST, *Comput. Chem.*, **7**, 95 (1973).
- 30.- T. Czekanski, M. Hanack, J.Y. Becker, J. Bernstein, S. Bittner, L. Kaufman-Orenstein, D. Peleg, *J. Org. Chem.*, **56**, 1569 (1991).
- 31.- C. Djerassi, M. Gorman, F.X. Markley, E.M. Oldenburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 568 (1955).
- 32.- F.N. Mamedov, Sh. R. Aliev, Monsum-Zade, *Tezisy Dokl Nauchn. Sess. Khim.*

- Tekhnol. Org. Soedin. Sery Sermistykh Neftei*, **13**, 113 (1974).
- 33.- E.B. Hottelling, R.J. Windgassen, E.P. Preivic, M.B. Neuworth, *J. Org. Chem.*, **24**, 1598 (1959).
- 34.- K. Kurita, *Chem. Ind.*, 345 (1974).
- 35.- F. Ullman, M. Ettisch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **54**, 259 (1921).
- 36.- Y. Nishi, Y. Hatada, K. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 1482 (1983).
- 37.- K. Fries, F. Kerkov, *Liebigs Ann. Chem.*, 281 (1922).
- 38.- G.W. Anderson, F. Bell, *J. Chem. Soc.*, 2668 (1949).
- 39.- The Dirdif Program System. P.T. Beurskens, G. Admiral, M. Behm, G. Beurskens, W.P. Bosman, S. García-Granda, R.O. Gould, C. Smykalla. *Zeitschrift für Kristallographie*, **4**, 99 (1990).
- 40.- N. Walker, D. Stuart, DIFABS, An empirical method for correcting diffractometer data for absorption corrections. *Acta Cryst.*, **A39**, 158 (1983).
- 41.- D. McHale, P. Mamalis, S. Marcinkiewicz, J. Green, *J. Chem. Soc.*, 3358 (1959).
- 42.- R.A.W. Johnstone, M.E. Rose, *Tetrahedron*, **35**, 2169 (1979).
- 43.- J. Röhrich, K. Müllen, *J. Org. Chem.*, **57**, 2374 (1992).
- 44.- R.R. Schumaker, E.M. Engler, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5521 (1977).
- 45.- G. Steimecke, H.J. Sieler, R. Kirmse, E. Moyer, *Phosphorus & Sulphur*, **7**, 49 (1979).
- 46.- R. Cassis, J.A. Valderrama, *Synth. Commun.*, **13**, 347 (1983).

## **6. CONCLUSIONES**



El trabajo experimental llevado a cabo para la realización de la presente Tesis Doctoral ha permitido obtener las siguientes conclusiones:

1.- Se han sintetizado una amplia variedad de moléculasceptoras de electrones derivados del DCNQI, observándose que la extensión del sistema  $\pi$  conduce a una disminución de la repulsión intramolecular de tipo Coulomb.

2.- La presencia del grupo cianimino en lugar del dicianometileno permite, a diferencia de los análogos de TCNQ, preservar la planaridad de la molécula. Este hecho se ha confirmado mediante estudios de modelización molecular con PCmodel.

3.- Existe un importante efecto de los sustituyentes en las posiciones 2 y 3 de los derivados de *N,N'*-diciano-1,4-antraquinodiimina sobre los potenciales de reducción de las mismas y este efecto puede correlacionarse con las constantes  $\sigma$  de Hammett.

4.- Los potenciales de reducción de los derivados de DCNQI se hacen más positivos al disminuir la extensión del sistema  $\pi$ .

5.- Las moléculas con tres anillos aromáticos no forman CTC con TTF ni sales anión radical con yoduro de cobre debido, probablemente, a sus bajos potenciales de reducción.

6.- Los derivados de DCNQI y benzoDCNQI con varios átomos de cloro como sustituyentes forman complejos de transferencia de carga con TTF y sales anión radical cobre. Algunos de estos CTC y sales anión radical muestran un comportamiento semiconductor. Las estequiometrías de los CTC obtenidos son variables, no siendo posible predecir las mismas con anterioridad. Por el contrario, la estequiometría de las sales anión radical-cobre es idéntica en todos los casos y está de acuerdo con los precedentes bibliográficos.

7.- Se han sintetizado sistemas de tipo D-A-D derivados de TCNQ y DCNQI, con los fragmentos dador (D) y aceptor (A) separados por grupos metilenos.

8.- La introducción de mayores cadenas hidrocarbonadas entre los fragmentos dadores y aceptores en los sistemas de tipo D-A-D no conduce a modificaciones significativas en su estructura molecular, comportándose dichos compuestos, en disolución, como simples derivados de TCNQ y DCNQI.

9.- Se han sintetizado una amplia variedad de sistemas dador-aceptor (D-A) separados por heteroátomos (S-S; O-S; O-N), cuyas subunidades estructuralesceptoras son derivados de TCNQ y DCNQI.

10.- Las estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X de los complejos dador-aceptor intramoleculares unidos por puentes heteroatómicos muestran que estos compuestos están bastante distorsionados con respecto de la planaridad. Las mayores distorsiones con respecto de la planaridad corresponden a los derivados de TCNQ como consecuencia de la mayor interacción estérica con los hidrógenos en posiciones *peri* del grupo dicianometileno comparado con el dicianimino. La conformación adoptada por los derivados de TCNQ en el cristal se ha explicado mediante un estudio de cálculos teóricos utilizando el método semiempírico PM3.

11.- En el espectro electrónico de las moléculas D-A unidos por puentes heteroatómicos se ha observado una banda de transferencia de carga intramolecular que se ha podido explicar mediante un estudio teórico utilizando el método semiempírico VEH. Este método predice que la densidad de carga en el HOMO está localizada fundamentalmente en el fragmento dador de la molécula mientras que en el LUMO está localizada principalmente en el fragmento aceptor. La transición HOMO → LUMO corresponde, por lo tanto, a una transferencia electrónica desde el fragmento dador al fragmento aceptor corroborando la naturaleza intramolecular de la banda de absorción de menor energía observada experimentalmente.

12.- Los sistemas quinónicos precursores de las moléculas D-A muestran, igualmente, una banda de transferencia electrónica aunque desplazada hipsocrómicamente.

13.- Se ha estudiado la estabilidad de los compuestos oxidado y reducido en los sistemas D-A mediante el cálculo de la evolución de la geometría y estructura electrónica, encontrándose que ambos inducen una clara presencia de aromaticidad. Estos resultados obtenidos justifican la obtención de una onda de dos electrones para formar el dianión en el proceso de reducción.

14.- La dependencia de la conductividad con la temperatura para alguno de estos compuestos muestra un comportamiento semiconductor. La conductividad aumenta linealmente con la temperatura hasta llegar a valores de la conductividad de  $\sigma = 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$  a 180 °C siendo este valor de la conductividad eléctrica bastante alto para un compuesto orgánico monocomponente.

15.- No ha sido posible, por el momento, llevar a cabo la síntesis de sistemas TCNQ-TTF-TCNQ y DCNQI-TTF-DCNQI como consecuencia de la elevada insolubilidad de los intermedios de reacción en los disolventes orgánicos habituales. Sin embargo, el estudio realizado ha permitido acceder a nuevos derivados de TTF.