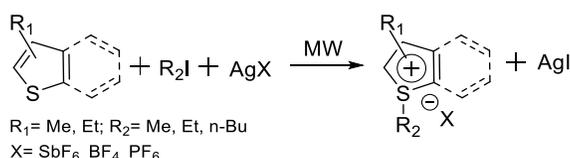


SÍNTESIS DE NUEVOS MATERIALES IÓNICOS A PARTIR DE FURANO Y TIOFENO, ASISTIDA POR ULTRASONIDO/MICROONDAS. APLICACIÓN ANALÍTICA DE MÉTODOS DE PRECONCENTRACIÓN Y EXTRACCIÓN EN SISTEMAS LÍQUIDO-LÍQUIDO Y SÓLIDO-LÍQUIDO

Tesista: **Ayelén Schiel. Área II y III**

Directores: **Dr. Gustavo Silbestri. Área II y Dra. Claudia Domini. Área III. Departamento de Química. UNS.**

En este periodo se finalizó la síntesis y caracterización de sales de tiofenio promovida por microondas, en presencia de sales de plata (esquema 1).^[1]



Esquema 1 Síntesis promovida por microondas de sales de S-alquiltiofenio.

Las condiciones óptimas (25 min, 50 °C, 200 W), halladas a través de un diseño de experimentos central compuesto^[2] fueron aplicadas a la reacción entre distintos tiofenos, agentes alquilantes y sales de plata, obteniéndose resultados muy dispares (de excelentes a muy malos).

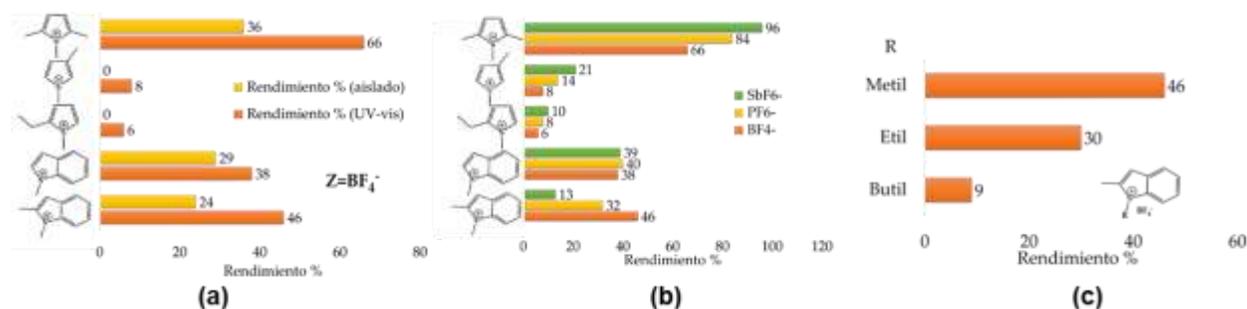


Gráfico 1. Rendimiento de la síntesis de diferentes sales de tiofenio; **(a)** efecto del grado y tipo de sustitución; **(b)** efecto del anión; **(c)** efecto de la longitud de la cadena alquilante.

En términos generales, puede observarse que el tipo y grado de sustitución del anillo de tiofenio tiene una influencia importante en el rendimiento de la reacción (gráfico 1 a): cuando las dos posiciones α al azufre están sustituidas, los rendimientos son mayores y las sales son más estables, sobre todo cuando se trata de anillos fusionados. Por otra parte, el efecto del anión es el esperable (gráfico 1 b): las sales conteniendo el anión más voluminoso (SbF_6^-) se obtienen entre un 20 y 40% más que con PF_6^- , que, a su vez, se obtiene entre 12 y 30% más que con el

más pequeño BF_4^- . Por último, la longitud de la cadena tiene un efecto también muy marcado (gráfico 1 c). No solo las sales de metilo se obtienen en mayores rendimientos que las de etilo y butilo, sino que estas últimas son también mucho menos estables, no pudiendo aislarse ni mantenerse en disolución por más de unas horas sin que se solvolicen.

Teniendo en cuenta este comportamiento tan heterogéneo se llevó a cabo, en el marco de una estancia predoctoral,^[3] un estudio teórico de la síntesis mediante métodos DFT. Los principales hallazgos pertinentes al mecanismo de reacción muestran que el anión forma un complejo intermediario con la cadena alquílica (Figura 1 a) que luego es transferida al azufre del tiofeno mediante un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, promoviendo un cambio de geometría en el átomo de S (figura 1 b). Tanto las energías de activación, como los ΔG° de reacción calculados están en concordancia con los datos encontrados experimentalmente: el grupo alquilo se transfiere más fácilmente cuando el anión es más voluminoso, y la reacción es más favorable para los tiofenos disustituídos en α al azufre. Por otra parte, el estudio de solvólisis de los cationes (llevado a cabo en medio básico, neutro y en metanol) mostró que la ruptura del enlace S-alquilo se da a través de un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$, con el orden de reactividad esperado en cuanto al grado de sustitución en el anillo (siendo más estables las sales derivadas de los benzotiofenos y 2,5-dimetiltiofeno), pero al evaluar la longitud de la cadena, se observa que para etilo y butilo las energías de activación son

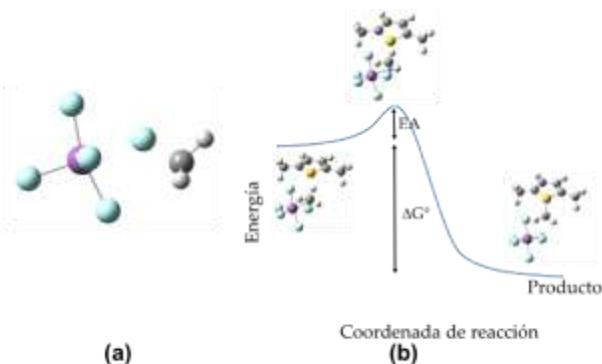


Figura 1. (a) complejo intermediario entre SbF_6^- y CH_3^+
(b) Mecanismo de cuaternización de 2,5-dimetiltiofeno

algo menores que para los cationes metilados (contrario a lo que cabría esperar teniendo en cuenta los factores estéricos). Finalmente, múltiples estudios de aromaticidad mostraron que los cationes tiofeno pierden totalmente la aromaticidad con respecto a los tiofenos de partida, pero en el caso de los benzotiofenos, el anillo fusionado de seis miembros retiene sus características aromáticas.

Finalmente, un grupo de sales de S-metilbenzotiofeno está siendo utilizada para la extracción promovida por ultrasonidos, y determinación de metales pesados biodisponibles en sedimentos. Hasta el momento se han obtenido recuperaciones del 60%. Se continúa optimizando mediante diseño experimental.

- [1] M. Schiel, C. Domini, A. Chopa, G. Silbestri, *Synthesis*. **2018**, DOI 10.1055/s-0037-1609934.
 [2] F. D. Avila Orozco, A. C. Sousa, C. E. Domini, M. C. Ugulino Araujo, B. S. Fernández Band, *Ultrason. Sonochem.* **2013**, *20*, 820–825.
 [3] Supervisión del Dr. Pedro Cintas, Universidad de Extremadura, España.