

Empleo de TGA para la elección de condiciones de reacción en síntesis orgánica

María F. Rozas¹, Julyleth P. Jiménez Macías¹, Edgardo A. Fertitta^{1,2}, Mauro J. Banera^{1,3}, María V. Mirífico^{1,3*}

¹ Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA, CCT La Plata-CONICET), Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, UNLP, Argentina.

² Comisión de Investigaciones Científicas Pcia. Bs. As. (CIC PBA)

³ Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química, UNLP, La Plata, Argentina.

*Email: mirifi@inifta.unlp.edu.ar

Resumen

En investigaciones previas el grupo de trabajo encontró que derivados 3,4-disustituidos de 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (*T*) son de interés en el campo de los semiconductores orgánicos tipo-n. Con el fin de modificar la estructura de un compuesto conocido para mejorar las propiedades de interés para el campo en cuestión, se realizó la nitración de fenantro[9,10-c]-1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido (*TR*) siguiendo dos procedimientos (A y B). A) Vía convencional ($H_2SO_4 + HNO_3 + Ac_2O$, a 60 °C), y B) en ausencia de solvente y empleando un agente nitrante (AN: nitrato de potasio (NP) y nitrato de torio (IV) (NT)) y un catalizador ácido fuerte ($H_4PMo_{11}VO_{40}.nH_2O$ soportado sobre nanosílice, *HPAsop*) sólidos, a 150 °C. Por el procedimiento A, se obtienen tres compuestos nitrados, 5-nitrofenantro (*TRN1*), 7-nitrofenantro (*TRN2*), y 5,10-dinitrofenantro[9,10-c][1,2,5]tiadiazol 1,1-dióxido (*TRN3*), siendo el rendimiento molar global 89 %, valor mayor que los valores generalmente informados en la literatura (ca. 60%) para nitraciones convencionales de aromáticos. El procedimiento B resulta más selectivo. Se investiga el efecto del AN, del pretratamiento térmico del catalizador sólido y de la relación molar $R = HPAsop/TR$. Para AN = NT, $R = 0,06$ y el catalizador pretratado térmicamente a 300 °C (24 h), se forma *TRN3* con rendimiento molar del 86%, trazas de *TRN1* y otros no identificados. Despertó la atención el hecho de tener que agregar el NT en gran exceso y en porciones frescas cada 2 h para que la reacción de síntesis en ausencia de solvente sea completa. En un intento de explicar lo observado y también porque la reacción no ocurre cuando se usa NP y si con NT, surgió el estudio por TGA del comportamiento térmico de ambos AsNs. Los resultados obtenidos muestran que el NP no se descompone a la temperatura de reacción, mientras que si lo hace el NT. Se estudió la estabilidad térmica de otros posibles AsNs, e.g. nitrato de lantano (III) (NL) y nitrato de cobre (II) (NC). El NL se descompone a temperaturas mayores que 400°C, mientras que el NC es térmicamente lábil a 112°C. Se midió que *TR* se descompone entre 200-300 °C. Se estudió por TGA el comportamiento de: *HPAsop*, (AN + *HPAsop*) y (AN + *HPAsop* + *TR*). Los experimentos TGA se realizaron bajo atmósfera de N_2 seco y de O_2 seco. Se concluye que para que ocurra la reacción, es necesario que el AN se descomponga lentamente a ca. la temperatura de reacción. El empleo de TGA permite establecer la temperatura óptima de reacción, el intervalo de tiempo en que hay que incorporar nuevas porciones de AN para que la reacción se complete y el tiempo del pretratamiento térmico del *HPAsop*.

Palabras clave: TGA; agente nitrante; heteropoliácido; 1,2,5-tiadiazol 1,1-dióxido

Presentación oral corta: NO

Presentación poster: SI