

Informe final publicable de proyecto

Desarrollo de nuevos fotoswitches derivados del norbornadieno

Código de proyecto ANII: FCE_1_2019_1_155471

Fecha de cierre de proyecto: 01/06/2023

GANCHEFF NEDOR, Jorge Stephan (Responsable Técnico - Científico)

EDUARDO MANTA, Eduardo Manta (Investigador)

RAMOS GRASSO, Juan Carlos (Investigador)

SEOANE MUNIZ, Gustavo (Investigador)

VEIGA RODRÍGUEZ, Jorge Nicolás (Investigador)

DANIEL PACHECO, Daniel Pacheco (Becario)

UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA. FACULTAD DE QUÍMICA (Institución Proponente) \\
FACULTAD DE QUÍMICA. FUNDACIÓN PARA EL PROGRESO DE LA QUÍMICA

Resumen del proyecto

El objetivo general de la presente propuesta es el desarrollo de nuevos compuestos fotosensibles (fotoswitches) derivados del norbornadieno en condiciones de actuar como sistemas moleculares de almacenamiento de energía solar-térmica (MOST). En estos sistemas, la energía solar se almacena a través de reacciones de fotoisomerización en donde una molécula "madre" absorbe la radiación y se convierte en un fotoisómero más energético; la energía almacenada puede ser liberada posteriormente "a demanda" en forma de calor. Una de los ejemplos más prominentes de MOST viene dado por sistemas basados en la cupla norbornadieno-quadrícicloro (NBD-QC), de los cuales, aquellos que involucran NBD sustituidos en un enlace olefínico por un grupo donador y otro aceptor de electrones han mostrado ser muy efectivos. En este proyecto, se prepararán dos nuevos derivados del norbornadieno conteniendo un grupo aceptor de electrones (CN-) en la posición 2 y grupos etinil-derivados (donadores de electrones) en la posición 3 de la estructura del anillo. De esta manera, se obtendrán sistemas conjugados denominados push-pull, lo cual permitirá que los NBD-derivados absorban luz visible. Los nuevos sistemas se estudiarán en términos de la capacidad de absorción de la luz visible, la eficiencia de la fotoisomerización y la ciclabilidad (estabilidad) del proceso de interconversión, lo cual implicará estudiar la isomerización desde un punto de vista luminescente, termodinámico y cinético. Se incluye en la propuesta la realización de cálculos teóricos, lo que permitirá comprender aspectos íntimos de la fotoexcitación, así como complementar los resultados termodinámicos y cinéticos de la interconversión isomérica.

Ciencias Naturales y Exactas / Ciencias Químicas / Química Orgánica / Química de norbornadienos

Palabras clave: Norbornadieno-derivados / Norbornadieno-quadrícicloro / Photoswitches /

Antecedentes, problema de investigación, objetivos y justificación.

La innovación en el campo de las energías renovables en el Uruguay ha logrado un avance significativo en los últimos años a partir de la diversificación de la matriz energética, lo que ha promovido la instalación de parques de aerogeneradores y de plantas solares fotovoltaicas [1-3]. Si bien el aprovechamiento de la energía solar está llamado a desempeñar un rol más importante a futuro, aún persisten algunos desafíos tecnológicos para un posicionamiento más destacado en la oferta energética, desafíos que están asociados con la intermitencia en el suministro y con la nivelación de la carga [4-6]. Para mitigar estos efectos, la investigación en tecnologías de almacenamiento efectivo de la energía solar ha suscitado un creciente y sostenido interés en los últimos tiempos [7,8]. Es así como ha surgido una de las soluciones más atractivas y prometedoras: el almacenamiento de energía solar en enlaces químicos [7-11], lo que representa un método de almacenamiento muy compacto y en el cual, la energía capturada durante el día puede ser utilizada durante la noche o aún después de períodos prolongados de aprovisionamiento. En este contexto, una de las alternativas propuestas implica el almacenamiento energético a través de reacciones de fotoisomerización, lo cual involucra a los denominados sistemas moleculares de almacenamiento de energía solar-térmica (MOST) [7-9, 12-15]. En éstos, una molécula "madre" se convierte por irradiación en un fotoisómero más energético; este fotoisómero es capaz de almacenar la energía por períodos de tiempo relativamente largos y posteriormente, la energía almacenada puede ser liberada a demanda bajo la forma de calor. Una de las opciones más prominentes de MOST viene dado por sistemas basados en la cupla norbornadieno-cuadrícicloro (NBD-QC) (Esquema 1). Si bien diferentes NBD-derivados han sido estudiados como sistemas moleculares para el almacenamiento molecular de la energía solar en la década de los 80-90 [16,17], han despertado un creciente y sostenido interés desde hace muy poco tiempo como una alternativa real para el almacenamiento molecular de la energía solar [11-15, 18].

Para que un sistema molecular pueda ser tenido en cuenta como MOST, se deben cumplir algunos requisitos [véase Ref. 18, a modo de ejemplo]:

- i. debe absorber una parte importante del espectro solar
- ii. la fotoconversión debe proceder con un rendimiento cuántico cercano a uno o igual a uno
- iii. el fotoisómero debe ser estable en el tiempo
- iv. no debe existir solapamiento entre la absorción de la molécula madre y la del fotoisómero
- v. la interconversión isomérica debe poder repetirse durante muchos ciclos
- vi. la energía debe almacenarse por períodos importantes de tiempo ($t_{1/2}$ del QC importante)
- vii. la reacción inversa QC \rightarrow NBD debe presentar un perfil de reacción endergónico con una energía de activación importante [16]

viii. el peso fórmula de la molécula madre debe ser chico, de manera de lograr altas densidades de energía almacenada.

Si bien el sistema NBD-QC cumple con muchos de estos requisitos, el NBD no presenta capacidad de absorción visible. De hecho, esta molécula es capaz de absorber luz por debajo de los 300 nm [16,19] y esto la convierte en inerte a la luz visible. En el desarrollo de nuevos candidatos como MOST es usual que una propiedad se mejore a expensas de otras [18]. Por lo tanto, la búsqueda de nuevos sistemas derivados del NBD (con potencial aplicación como MOST) se convierte en un desafío muy interesante.

Un método por el cual se puede lograr un derivado del NBD que absorba en el visible implica introducir un sustituyente dador de electrones y otro aceptor de electrones en la estructura de la molécula. Esto conlleva obtener un sistema conjugado denominado "push-pull" [17] y de esta manera, se logra un desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción del derivado del NBD. Un aspecto que se debe tener en cuenta en este sentido, es que los sustituyentes a incluir no deben ser demasiado voluminosos pues esto afectaría la densidad de energía almacenada. Se ha demostrado, a través de cálculos teóricos [20], que este parámetro es muy importante y debe optimizarse en la búsqueda de nuevos candidatos derivados del NBD con potencial aplicación como MOST. El desarrollo exitoso de éstos ha implicado la introducción de diferentes grupos donores de electrones en la posición 3 y del grupo ciano (CN-) como aceptor de electrones en la posición 2, dado que este grupo es uno de los más pequeños que se conocen. Entre los donores de electrones, aquellos unidos al anillo a través de un enlace triple -C≡C- han permitido obtener NBD-derivados con características muy promisorias como MOST [18].

El desafío de la presente propuesta radica en preparar nuevos derivados del NBD y estudiar su potencial como MOST (fotoswitches). En ese sentido, se plantea la modificación de la estructura del NBD incorporando CN- en la posición 2 del anillo y dos etinil-derivados (como donores de electrones) en la posición 3 (compuestos NBD1 y NBD2, Figura 1). Se aspira a entender el proceso de interconversión isomérica en detalle y para ello, se propone estudiar el proceso de fotoexcitación desde un punto de vista luminiscente, termodinámico y cinético. A su vez, se postula realizar cálculos teóricos de manera de poder complementar toda la evidencia experimental y tener un conocimiento íntimo de cómo afectan todas las variables electrónicas. Éstos han demostrado ser sumamente valiosos para retroalimentar los resultados experimentales en la búsqueda de nuevos NBD-derivados potenciales MOST [por ejemplos, véase Refs. 13,18,20,21].

Además del nuevo conocimiento que se genere a partir de la preparación y estudio de los nuevos fotoswitches, lo cual tiene un enorme valor en sí mismo, este proyecto permitirá comenzar una nueva línea de investigación en un área de importancia estratégica para el país como lo es el desarrollo de sistemas no-convencionales de almacenamiento de la energía solar. Por otra parte, la incorporación de un becario que desarrollará su tesis de posgrado en la temática asegurará la formación de RRHH muy valiosos en un área de trabajo no explorada a nivel nacional (y regional, hasta donde se sabe). Esto permitirá a su vez, fortalecer y expandir las colaboraciones académicas, así como aportar a la consolidación del país como referente internacional en el área de las energías renovables.

Metodología/Diseño del estudio

La presente propuesta está dividida en dos etapas. En la primera, se realizará la síntesis y caracterización de dos nuevos compuestos derivados del norbornadieno con una conjugación pi importante conteniendo el grupo ciano (CN-, aceptor de electrones) en la posición 2 y dos sustituyentes donores de electrones (grupos conteniendo la unidad etinil) en la posición 3 del anillo. En la segunda etapa, se realizará un estudio luminiscente, termodinámico y cinético del proceso de fotoisomerización que conlleva obtener los quadriciclanos.

En una primera etapa, se sintetizarán dos nuevos derivados del NBD: 2-ciano-3-((4-(dietilamino)fenil)etinil)norbornadieno (NBD1) y 2-ciano-3-((4-(diisopropilamino)fenil)etinil)norbornadieno (NBD2). El grupo aceptor de electrones (CN-) y el grupo donador de electrones (etinil-derivado) en uno de los dobles enlaces conducirá a la obtención de sistemas conjugados denominados "push-pull" [16], lográndose así un corrimiento hacia el rojo del máximo de absorción respecto del NBD no-sustituido; como consecuencia, los nuevos compuestos podrán absorber luz visible. En términos sintéticos, tanto NBD1 como NBD2 se obtendrán empleando una estrategia de reacción "cross-coupling" de Sonogashira [22]. A estos efectos, se partirá del 2-ciano-3-cloronorbornadieno, el cual se sintetizará a través de la ruta de preparación de un solo paso recientemente publicada por Quanta y colaboradores [18], que involucra la reacción entre el cianuro de cobre(I) y el 2-bromo-3-cloronorbornadieno en la presencia de N-metilpirrolidona (NMP) como solvente; el procedimiento sintético se presenta en los Esquemas 2 y 3. Para la caracterización de los productos obtenidos, se realizarán estudios por espectroscopia de RMN de ¹H y ¹³C, análisis elemental de elementos livianos (C, N, H), espectroscopia de absorción UV-vis, espectroscopia vibracional FT-IR y en el caso de obtener cristales adecuados, se empleará análisis por difracción de rayos X. Los trabajos de síntesis se llevarán a cabo en los laboratorios de las Áreas Química Inorgánica y Química Orgánica de la Facultad de Química, los cuales disponen de toda la infraestructura requerida. Por otra parte, todos los estudios de caracterización mencionados también se realizarán en la

Facultad de Química.

Para evaluar el potencial de NBD1 y NBD2 como MOST, se estudiará en una segunda etapa, la capacidad de absorción de la luz visible de NBD1 y NBD2, la eficiencia de la fotoisomerización y la ciclabilidad del sistema (estabilidad). Para estudiar la fotoisomerización del NBD1(NBD2) a QC1(QC2), se procederá a irradiar una solución de los NBD-derivados en tolueno-d8 (o cloroformo-d) con una lámpara LED de 150 W a 365 nm durante 30-50 min y se seguirá el avance de la transformación empleando RMN de ¹H. El avance de esta conversión también se estudiará con espectroscopía UV-Vis, lo cual permitirá obtener la información de la capacidad de absorción del NBD1 y NBD2 y la de los respectivos isómeros QC1 y QC2. Se espera obtener un máximo de absorción ubicado en la región visible para NBD1 y NBD2 con un desplazamiento batocrómico importante respecto al máximo de los fotoisómeros ubicado en la zona media del UV.

El rendimiento cuántico de la isomerización se determinará por actinometría con trisoxalatoferrato(III) de potasio (ferrioxalato de potasio) a 366 nm en un espectrofluorímetro siguiendo el protocolo reportado recientemente por K. Stranius y colaboradores [23]. Estos estudios se llevarán a cabo con el equipamiento disponible en el Laboratorio de Espectroscopia de Materiales Funcionales (LEMaf) del Instituto de Física de San Carlos (USP, Brasil), el cual está a cargo de la Prof. Dra. Andrea S. de Camargo, con quien se viene trabajando en colaboración desde hace algunos años.

Para testear la ciclabilidad y robustez de los nuevos sistemas NBD-QC, se procederá a disolver unos pocos miligramos del NBD1(NBD2) en DMSO-d₆. El estudio de la ciclabilidad en la presencia del solvente implicará irradiar la solución anterior a 365 nm por algunos minutos. A continuación, se activará la isomerización reversa por calentamiento de la muestra a unos 70 oC. La extensión de la conversión, estudio que se repetirá varias veces, se seguirá por RMN de ¹H empleando la resonancia residual del protón del DMSO-d₆ como estándar. El testeo de la estabilidad se realizará sometiendo la muestra a los mismos ciclos de fotoisomerización y conversión térmica anteriores, pero siguiendo el proceso con espectroscopia de absorción UV-Vis.

Para almacenar la energía convertida por períodos importantes de tiempo, el tiempo de vida media ($t_{1/2}$) del fotoisómero QC1(QC2) debe ser el mayor posible, por lo que es importante conocer su valor a temperatura ambiente (25 oC). Para ello, se estudiará la conversión térmica QC1-NBD1 (QC2-NBD2) a diferentes temperaturas; a partir de un análisis de Eyring, se podrá obtener los valores de los parámetros de activación ΔH^\ddagger y ΔS^\ddagger . El valor de $t_{1/2}$ para QC1(QC2) a 25 oC, el cual se espera que esté en el intervalo de las horas, se obtendrá por extrapolación de la curva cinética. Los resultados experimentales estarán complementados con estudios teóricos de los aspectos geométricos, electrónicos y energéticos de los nuevos sistemas NBD-QC. En este sentido, se plantea llevar a cabo cálculos teóricos en el nivel de teoría de los funcionales de la densidad híbridos (B3LYP). A los efectos de simular el comportamiento de los diferentes sistemas en el proceso de absorción de radiación electromagnética, se propone conducir cálculos teóricos DFT dependientes del tiempo (TD-B3LYP), tanto en fase gaseosa como en la presencia del solvente. Dentro de los cálculos teóricos se incluirá una caracterización de la superficie de energía potencial que vincula a los fotoisómeros, así como una exploración de las características del estado excitado, tanto en fase gaseosa como en la presencia del solvente. Los estudios teóricos serán realizados empleando la infraestructura computacional disponible en la Facultad de Química empleando los programas de cálculo GAUSSIAN09 y ORCA.

Resultados, análisis y discusión

1. Síntesis de NBD1 y NBD2

La vía de síntesis planteada para la obtención de NBD1 y NBD2 involucra al precursor 2-bromo-3-cloronorbornadieno. La obtención de este compuesto se ensayó a partir de una vía secuencial de tres pasos (Esquema 4). En el primero, se siguió el protocolo de Lennartson y colaboradores [24], que implica la deprotonación del NBD con una base de Schlosser en THF a muy baja temperatura (?84 °C), y el agregado secuencial de cloruro de tosilo (TsCl) y bromuro de tosilo (TsBr) in-situ para obtener el compuesto 1. Al inicio, se trabajó con escalas más bajas a la publicada (11 % y 25 %), de manera de poder mantener la peligrosidad de la reacción bajo control y así adquirir experiencia con el manejo de los reactivos y las condiciones de trabajo. Tanto en la escala al 11 % como al 25 %, no se pudo obtener el compuesto de interés, pues entre otras cosas, no se pudo lograr el control de temperatura que demanda la técnica reportada. Por lo tanto, se decidió realizar la reacción a una escala 50 % mayor a la reportada usando un reactor de gran volumen que está acoplado a un sistema eficiente de enfriamiento (con una temperatura mínima de trabajo de ?85 °C, según las especificaciones del fabricante) . Este reactor permite conocer la temperatura interna de la mezcla de reacción y cuenta con una agitación adecuada para grandes volúmenes de reacción. Durante el monitoreo de la deprotonación, se detectó un aumento de la temperatura de la mezcla de reacción en torno a los 10 °C con pequeños agregados n-BuLi. Por este motivo, se decidió trabajar de manera tal que los subsecuentes agregados de la base no provocaran un aumento de la temperatura por encima de ?70 °C. Al agregar pequeños volúmenes de las soluciones de TsCl y TsBr, se detectó el mismo aumento de temperatura, por lo que se mantuvieron las

condiciones que permitieron que la temperatura de la mezcla siempre estuviese por debajo de 70 °C.

La reacción en la escala del 50 % dio lugar a un producto que pudo ser detectado por ¹H-RMN, el cual pareció estar en línea con las características del compuesto 1. No se pudo aplicar el método de purificación reportado por no disponer de las condiciones necesarias en el laboratorio (involucra una destilación empleando altos vacíos). Esto derivó en la aplicación de una purificación por cromatografía en columna. Esta no tuvo éxito, y la espectroscopia de ¹H-RMN mostró una cantidad importante de productos secundarios, con lo cual, la obtención del precursor requerido no fue exitosa.

El plan de contingencia mencionado en el proyecto implica, como primer paso, una reacción Diels-Alder entre CPD y el compuesto 6 bajo las condiciones reportadas por Friedrich et al. [25] para la obtención del compuesto 7 del Esquema 5. Debido a la toxicidad del compuesto 6, no se pudo acceder a un proveedor que pudiera enviar el producto al país, y fue por ello que se se consideró sintetizarlo. Para realizar esta síntesis, se encuentra disponible la metodología reportada por Moore y Mehta [26] (descrita en el Esquema 6). Esta vía sintética insume varios pasos y algunos de ellos requieren el manejo de productos peligrosos en cantidades importantes. Así mismo, el producto final es un sólido con una alta tendencia a la polimerización [25,26], por lo que debe sublimarse antes de ser usado. Uno de los compuestos intermediarios es el 2-cloro-2-(diclorometil)malonotrilo, el cual representa un sólido de bajo punto de fusión y que debe purificarse mediante destilación a vacío. La complejidad de la vía preparativa mencionada, así como la de cierto equipamiento que tiene que emplearse y la alta peligrosidad de algunos reactivos, motivaron la búsqueda de una alternativa que no hiciese uso del precursor dihalogenado. Es así como surgió la que fue, al final, la estrategia sintética exitosa. Esta está caracterizada por cuatro pasos de reacción según lo que se describe en los Esquema 2.3 y hace uso de algunas condiciones de reacción reportadas [13,27-30].

- Paso 1. Para la obtención del compuesto 5 se parte de un alquino terminal y se utilizan las condiciones de reacción de Glaser-Hay (con la modificación empleada por Su et al., Ref. 27), cuyo foco está en la promoción del heteroacople entre alquinos terminales. El rendimiento obtenido al usar estas condiciones de reacción fue de un 33 %. Para mejorar el rendimiento, se realizaron algunos cambios (enfocados en los alquinos 5a y 5b, y las demás condiciones se mantuvieron constantes) mostrados en la Tabla 1; se logró mejorar el desempeño de la reacción y así obtener un rendimiento del 57 %.

- Paso 2. Este paso involucra dos etapas. la primera, consiste en la deprotección del compuesto 5 con CsF en metanol (MeOH) [31] y para obtener el compuesto 5c (Esquema 7). Este se logró aislar, pero resultó inestable al remover el solvente; debido a esto, se decidió realizar la deprotección para un obtener un producto que se usa en el siguiente paso sin purificar. La segunda etapa representa una cianación y se usa NaCN como agente cianante en las condiciones reportadas por Liu et al. [30], que se aplica a alquinos terminales. De esta manera, se logró obtener el compuesto 6 (representa un compuesto no reportado) con un rendimiento del 24 %. Para mejorar este valor, se decidió ensayar alguna de las condiciones de reacción incluidas en la referencia considerada (Tabla 2).

El cambio determinante surgió a partir del work-up, ya que se omitió el uso del NH₄OH en base a la experiencia del grupo de investigación procesando este tipo de mezclas de reacción que contienen grupos alquino; ese tipo de grupo insaturado puede ser atacado por bases, así que solo se separó el sólido por filtración a gravedad y se purificó por cromatografía en columna; la estrategia funcionó y el rendimiento resultó ser del 78 %.

- Paso 3. En este paso, se utilizó la metodología reportada por Wang et al. [13] que consiste en una reacción Diels-Alder entre CPD y un alquino con un extremo aromático para-sustituido y en el otro, un grupo ciano. A diferencia de lo reportado por Wang et al., el dienófilo en este trabajo está representado por un dialquino (compuesto 6); por lo tanto, el CPD podría atacar a cualquiera de los dos triples enlaces. El compuesto deseado se obtuvo con un rendimiento del 25 %. Para intentar mejorar el desempeño de esta reacción, se cambiaron las cantidades de los reactivos de manera de obtener una relación equimolar, en lugar de trabajar con la relación molar 1:5 (CPD:dienófilo). Fue así como se logró un cambio en el comportamiento de la reacción y se obtuvo un rendimiento de 55 %.

- Paso 4. En esta instancia, se aplicó la metodología de Qiu [31] que involucra una aminación de Buchwald-Hartwig, diseñada para formar un enlace C-N entre aminas y arilos [33]. Para obtener el compuesto NBD-1, se estudiaron varios cambios respecto al procedimiento reportado. Desde un inicio, se utilizó t-BuOK en lugar de t-BuONa debido al mejor desempeño mostrado por la primera base (según las experiencias del equipo de investigación). El t-BuOK es más soluble que el t-BuONa en solventes orgánicos, y por lo tanto, se puede usar en concentraciones más altas en estos solventes y dar lugar a reacciones más eficientes. Con esto de punto de partida, se usó primeramente la fosfina RuPhos; si bien el compuesto de interés se obtuvo, el rendimiento fue muy bajo (10 %). Algunas determinaciones del punto de fusión del compuesto NBD-1 permitieron determinar que

la temperatura de reacción (120 °C) promueve la descomposición del NBD1, y fue por esto que se decidió utilizar temperaturas más bajas (Tabla 3). Posteriormente, se realizó un cribado de una serie de fosfinas (Tabla 4) y se seleccionaron tres de ellas (DavePhos, XPhos y SPhos) para realizar la reacción a reflujo, en un tubo cerrado y en microondas. Adicionalmente, se estudió el cambio en la cantidad de la amina adicionada, así como en el tiempo de reacción (Tabla 5). La mejor de las combinaciones de parámetros conllevó un aumento significativo del rendimiento de la reacción con un valor de 67 %.

Al usar las condiciones óptimas para la obtención de NBD-1 en la síntesis del otro compuesto de interés (NBD-2), no se tuvo éxito. Ninguna de las fosfinas consideradas, así como el cambio en la forma de calentar la mezcla de reacción, o las distintas temperaturas ensayadas con el producto anterior, permitió detectar la formación de producto alguno. Solo se detectaron trazas de un compuesto similar al NBD-2, cuya estructura puede asignarse a la mostrada en la Figura 2 de acuerdo a la interpretación de las señales observadas por 1H-RMN.

2. Fotoquímica

El potencial del compuesto NBD-1 como MOST fue evaluado a través de espectroscopia de absorción UV-Vis, la eficiencia de la fotoisomerización, la determinación del rendimiento cuántico, la determinación del tiempo de vida media y el estudio de la ciclabilidad del sistema.

Los estudios fotoquímicos en solución se hicieron usando tolueno como solvente. Es oportuno mencionar que fotoswitches similares mostraron una buena estabilidad en este solvente [13]. La espectroscopia de absorción UV-Vis permitió observar un máximo de absorbancia (λ_{max}) en 405 nm; el nuevo norbornadieno absorbe luz visible y en un amplio intervalo de longitudes de onda (a partir de 459 nm). A su vez, se observó un máximo de absorción del su fotosímero QC-1 desplazado hipsocrómicamente 95 nm (Figura 3a). Por lo tanto, el nuevo fotoswitch cumple con las condiciones i) y ii) requeridas para que un compuesto presente un buen potencial como MOST. A su vez, el seguimiento por 1H RMN sirvió para demostrar una fotoconversión NBD1-->QC1 casi cuantitativa (97 %), con ausencia de señales debidas a productos de descomposición (Figura 3b).

En términos de vida media ($t_{1/2}$), el QC-1 mostró un valor similar al reportado para el análogo con R-(NMe₂) [18] con un valor de 5,07 h. Esto da cuenta de otra condición que cumple el nuevo norbornadieno como sistema molecular de almacenamiento energético. La determinación del rendimiento cuántico (Φ) a través de la actinometría con trisoxalatoferrato(III) de potasio dio lugar a un resultado en línea con lo observado en compuestos similares (28 %) [18]. El estudio de la ciclabilidad de la interconversión isomérica se realizó a través del seguimiento de la absorbancia a 405 nm luego de irradiar la muestra (30 μ M, tolueno, Ar) con una lámpara LED a 405 nm (19,2 mW), y activando la conversión reversa con calentamiento a 70 °C. El procedimiento, que se repitió a lo largo de cuarenta ciclos, permitió detectar una gran estabilidad del compuesto con una degradación de 0,11 % por ciclo. Este resultado también resultó concordante con el comportamiento observado para el norbornadieno análogo conteniendo dimetilamino como sustituyente [18].

Finalmente, vale la pena hacer referencia a los estudios realizados en Alemania como parte de la colaboración con el grupo del Prof. Dr. Libuda, los que se refieren al uso de métodos foto-electroquímicos combinado con la espectroscopia infrarroja de reflexión-absorción en tiempo real (TR-PEC-IRRAS; por información general, consúltese la Ref. 32.) para disparar la conversión reversa QC-->NBD con métodos electroquímicos. Esto es parte de los estudios tendientes a desarrollar dispositivos de almacenamiento energéticos con un funcionamiento análogo al de las celdas solares sensibilizadas por colorante. El electrodo HOPG ha mostrado una altísima eficiencia (99,8 %) activando la liberación de la energía almacenada por parte de fotoswitches derivados del norbornadieno [33].

Los primeros estudios PEC-IRRAS se realizaron usando una solución 5 mM de NBD1 en diclorometano (DCM) usando 0,1M Bu₄NClO₄ como electrolito soporte. El electrodo HOPG (highly-oriented-pyrolytic-graphite) se usó como electrodo de trabajo, mientras que grafito y Ag/Ag⁺ se usaron como contraelectrodo y de referencia, respectivamente. El potencial, en todos los casos, está referido a la cupla ferroceno/ferroceno.

Una secuencia PEC-IRRAS típica se muestra en el Esquema 8; se irradia la solución a -0,9 V_{fc} durante 50 s a 405 nm (850 mW) y se registra un espectro antes y otro después de irradiar. A continuación, se incrementa el potencial aplicado escalonadamente de a 0,1 V_{fc} hasta llegar a +1,4V_{fc}, y se registra un espectro a cada potencial. Los resultados obtenidos para el NBD1 se muestran en la Figura 4. Además de las bandas de DCM a ~1430 y por encima de 2300 cm⁻¹, las bandas positivas

(que apuntan hacia arriba) se atribuyen al compuesto NBD1, mientras que las bandas negativas (que apuntan hacia abajo) pertenecen al QC1. La banda en forma de s centrada en 2225 cm⁻¹ (espectro superior) sirve de marcador espectroscópico para seguir la reacción. Tras la irradiación, se observa la formación de una banda positiva (que apunta hacia arriba) en 2205 cm⁻¹ y una banda negativa (hacia abajo) a 2223 cm⁻¹. Esto indica que el NBD1 se convierte en QC1. A partir de -0,2 V_{fc}, se detecta que la banda a 2223 cm⁻¹ (atribuida al QC) disminuye y desaparece. Sin embargo, la banda a 2205 cm⁻¹, atribuida al NBD1 consumido, sólo disminuye ligeramente. Esto indica que la retroconversión activada electroquímicamente se produce sólo con baja selectividad.

El próximo paso fue estudiar el comportamiento electroquímico del NBD1 sobre Au(111), el que ha demostrado ser un catalizador muy efectivo para la conversión reversa [34]. Se irradió una solución 5 mM de NBD1 en acetonitrilo (MeCN) durante 200 s y se registraron espectros IRRAS continuamente durante 1800 s, con una resolución temporal de 10 s por espectro (Figura 5).

Durante la irradiación (t = 101 s y 198 s), se observó la formación de bandas positivas (que apuntan hacia arriba) en 2166 cm⁻¹, 1609 cm⁻¹, 1572 cm⁻¹ y 1518 cm⁻¹ (se atribuyó al consumo de NBD1); fue difícil identificar claramente bandas negativas. La región de frecuencias de la banda ν(CN) (marcador espectroscópico) antes utilizada se solapa con la banda ν(CN) del solvente utilizado (MeCN). Sin embargo, ~1800 s después de la irradiación, las intensidades de las bandas formadas disminuyeron, pero no desaparecieron. La disminución de las bandas podría deberse a una retroconversión muy lenta en Au(111) o a la difusión desde la solución a la capa fina donde tiene lugar la reacción, efectivamente. Sin embargo, no se observó una actividad catalítica clara del Au(111) en la retroconversión de QC1 a NBD1.

Conclusiones y recomendaciones

En primera instancia, se puede concluir que este proyecto dió lugar a un nuevo compuesto derivado del norbornadieno (NBD) con potencial como sistema molecular para el almacenamiento de energía solar-térmica (MOST), entre las que se puede destacar su estabilidad, la ciclabilidad de la interconversión isomérica, así como su capacidad de absorción de radiación en el intervalo visible de la radiación electromagnética. El protocolo sintético detrás de la obtención del nuevo NBD resultó robusto, reproducible, con rendimientos aceptables e independiente de la disponibilidad de precursores. Adicionalmente, la vía sintética permitió identificar algunos problemas asociados con la obtención de otro NBD propuesto como objetivo en este proyecto, lo cual representa una herramienta muy importante en el futuro diseño de nuevos MOST derivados del NBD.

Si bien no estaba incluido en la propuesta original, la colaboración académica con el grupo del Prof. Dr. Libuda (pionero mundial en la temática MOST) conllevó identificar un problema interesante respecto a la estabilidad de derivados del NBD cuando sus isómeros cuadríciclanos son sometidos a corriente para activar la conversión reversa y concomitante liberación de la energía almacenada. Esto permitió disponer de una información sumamente relevante para este grupo de investigación que tiene como objetivo, entre otros tantos, el desarrollo de celdas electroquímicas de almacenamiento energético basados en sistemas MOST.

Se puede concluir también que este proyecto permitió iniciar, exitosamente, una nueva línea de investigación en el país (y a nivel regional, hasta donde se sabe). Los resultados del proyecto permitieron afianzar las estrategias de desarrollo del grupo de investigación detrás de esta nueva línea de trabajo, y esto conllevó el establecimiento de nuevas colaboraciones académicas internacionales con colegas de excelencia a nivel mundial. Este proyecto dió lugar a la primera Tesis de Posgrado en Química en la temática, la formación de nuevos talentos, así como una serie de productos de divulgación científico-tecnológico.

Referencias bibliográficas

1. www.presidencia.gub.uy/comunicacion/comunicacionnoticias/energias-renovables-estrategia-2050-opp-miem-ute. "Presente y futuro de las energías renovables en Uruguay". Presidencia de la República Oriental del Uruguay, 2019.
2. www.energiaeolica.gub.uy/index.php?page=parques-en-uruguay. Programa de Energía Eólica del Ministerio de Industria, Energía y Minería (MIEM).
3. www.energiasolar.gub.uy/index.php/institucional/energia-solar-fotovoltaica. Energía Solar Fotovoltaica, Ministerio de Industria, Energía y Minería (MIEM).
4. D. Lindley. *Nature* 2010, 463, 18.
5. H. S. Chen, T. N. Cong, W. Yang, C. Q. Tan, Y. L. Li, Y. L. Ding. *Prog. Nat. Sci.* 2009, 19, 291.
6. I. Gur, K. Sawyer, R. Prasher. *Science* 2012, 335, 1454.
7. K. Börjesson, A. Lennartson, K. Moth-Poulsen. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2013, 1, 585.
8. A. Lennartson, K. Moth-Poulsen. *Molecular Devices for Solar Energy Conversion and Storage*, cap. 9 (págs. 327-352), H. Tian et al. (eds.), Springer Nature Private Ltd., Singapore, 2018.
9. K. Moth-Poulsen, D. Oso, K. Börjesson, N. Vinokurov, S. K. Meier, A. Majumdar, K. Peter C. Vollhardt, R. A. Segalman. *Energy Environ. Sci.* 2012, 5, 8534.
10. L. Dong, Y. Feng, L. Wang, W. Feng. *Chem. Soc. Rev.* 2018, 47, 7339.
11. K. Jorner, A. Dreos, R. Emanuelsson, O. El Bakouri, I. Fdez. Galván, K. Börjesson, F. Feixas, R. Lindh, B. Zietz, K. Moth-Poulsen, H. Ottosson. *J. Mater. Chem. A* 2017, 5, 12369.
12. C. Schuschke, C. Hohner, M. Jevric, A. Ugleholdt Petersen, Z. Wang, M. Schwarz, M. Kettner, F. Waldhaus, L. Fromm, C. J. Sumbly, A. Görling, O. Brummel, K. Moth-Poulsen, J. Libuda. *Nature Commun.* 2019, 10, 2384.
13. Z. Wang, A. Roffey, R. Losantos, A. Lennartson, M. Jevrics, A. U. Petersen, M. Quant, A. Dreos, X. Wen, D. Sampedro, K. Börjesson, K. Moth-Poulsen. *Energy Environ. Sci.* 2019, 12, 187.
14. M. Jevric, A. U. Petersen, M. Mansø, S. K. Singh, Z. Wang, A. Dreos, C. Sumbly, M. B. Nielsen, K. Börjesson, P. Erhart, K. Moth-Poulsen. *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 12767.
15. M. Mansø, A. U. Petersen, Z. Wang, P. Erhart, M. B. Nielsen, K. Moth-Poulsen. *Nature Commun.* 2018, 9, 1945.
16. Z.-I. Yoshida. *J. Photochem.* 1985, 27, 40.
17. V. A. Bren, A. D. Dubosonov, V. I. Minkin, V. A. Chernoiyanov. *Russ. Chem. Rev.* 1991, 60, 451.
18. M. Quant, A. Lennartson, A. Dreos, M. Kuisma, P. Erhart, K. Börjesson, K. Moth-Poulsen. *Chem. Eur. J.* 2016, 22, 13265.
19. T. J. Kucharski, Y. Tian, S. Akbulatov, R. Boulatov. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 4449.
20. M. J. Kuisma, A. M. Lundin, K. Moth-Poulsen, P. Hyltdgaard, P. Erhart. *J. Phys. Chem. C* 2016, 120, 3635.
21. M. Kuisma, A. Lundin, K. Moth-Poulsen, P. Hyltdgaard, P. Erhart. *ChemSusChem* 2016, 9, 1786.
22. L. Kürti, B. Czako. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Chemistry*, Academic Press, India, 2012, pp. 425-426 (y referencias incluidas).
23. K. Stranius, K. Börjesson. *Sci. Rep.* 2017, 7, 41145.
24. A. Lennartson, M. Quant, K. Moth-Poulsen. *Synlett* 2015, 26, 1501.
25. K. Friedrich, K. Bechtold, L. Willin, H. Fritz. *J. Prakt. Chem.* 2000, 342, 819.
26. J. Moore, P. G. Mehta. *Macromolecules* 1993, 26, 916.
27. L. Su, J. Dong, L. Liu, M. Sun, R. Qiu, Y. Zhou, S. F. Yin. *J. Am. Chem. Soc.* 2016, 138, 12348.
28. J. Zheng, Q. -Y. Chen, K. Sun, Y. Huang, Y. Guo. *Tetrahedron Lett.* 2016, 57, 5757.
29. P. Liu, R. J. Clark, L. Zhu. *J. Org. Chem.* 2018, 83, 5092.
30. D. Qiu, Y. Cheng, L. Wang. *Dalton Trans.* 2009, 3247.
31. Deprotección del ((4-bromofenil)buta-1,3-diin-1-il)trimetilsilano para la obtención de 1-bromo-4-(buta-1,3-diin-1-il)benceno. *C A S M e t h o d N u m b e r 3 1 - 5 2 9 - C A S - 1 6 3 1 5 9 1 4 .* <https://scifinder-n.cas.org/searchDetail/reaction/6470a5127362002a9fa7402c/reactionDetails> (último acceso: 11.05.2023).
32. O. Brummel, F. Waidhas, U. Bauer, Y. Wu, S. Bochmann, H.-P. Steinruck, C. Papp, J. Bachmann, J. Libuda. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 2819.
33. F. Waidhas, M. Jevric, M. Bosch, T. Yang, E. Franz, Z. Lu, J. Bachmann, K. Moth-Poulsen, O. Brummel, J. Libuda. *J. Mater.*

Chem. A 2020, 8, 15658.

34. R. Eschenbacher, T. Xu. E. Franz, R. Löw, T. Moje, L. Fromm, A. Görling, O. Brummel, R. Herges, J. Libuda. Nano Energy 2022, 95, 107007.

Licenciamiento

Reconocimiento 4.0 Internacional. (CC BY)