

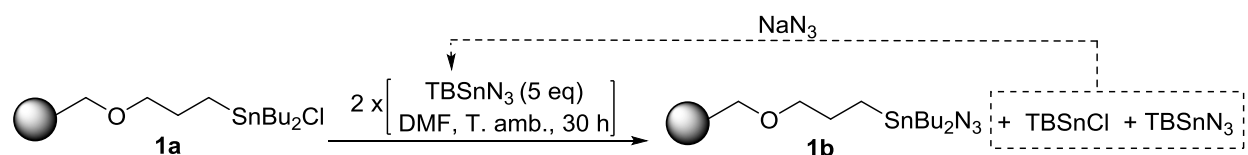
SÍNTESIS DE REACTIVOS ORGANOESTÁNNICOS INMOVILIZADOS SOBRE SOPORTES POLIMÉRICOS Y ESTUDIO DE SUS APLICACIONES EN REACCIONES DE CICLOADICIÓN 1,3-DIPOLAR

Tesista: **Leonela Godoy Prieto. Área II**

Director: **Dra. María Teresa Lockhart. Área II. Departamento de Química. UNS**

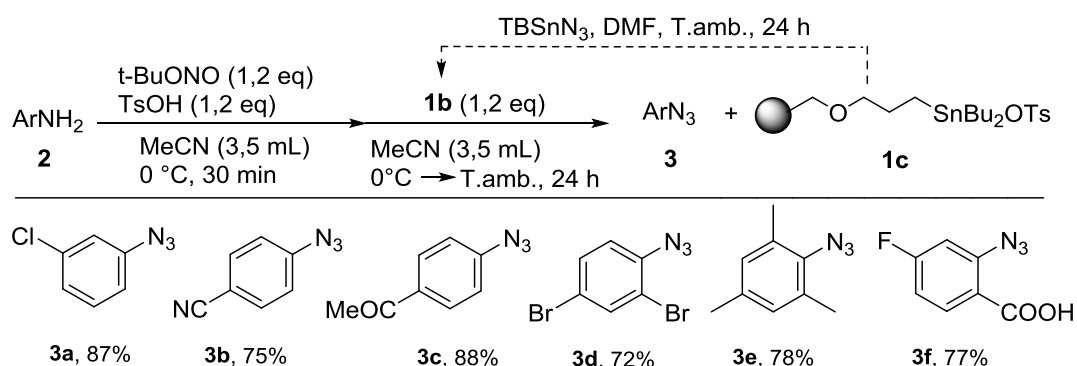
Los compuestos organoestánnicos desempeñan un rol trascendental en el desarrollo de numerosas metodologías en síntesis orgánica, participando en la obtención de diversos productos con aplicaciones muy variadas. Sin embargo, debido a su polémica toxicidad y a las dificultades asociadas con su completa eliminación de los productos finales, ocupan una posición sensiblemente desfavorable bajo la óptica de la química sustentable. Por otro lado, es sabido que la química en fase sólida y la química en solución empleando reactivos anclados a un soporte sólido, constituyen valiosas estrategias que permiten simplicidad en las etapas de aislamiento y purificación y facilitan la recuperación de reactivos. En conciliación con los principios antes mencionados, el objetivo global de mi tesis consiste en la preparación de reactivos de estaño unidos a soportes poliméricos y el estudio de su efectividad, como 1,3-dipolos, en reacciones de cicloadición [3+2] dirigidas hacia la síntesis de tetrazoles y pirazoles, así como su posible aplicación en reacciones de azidación de compuestos aromáticos.

Primeramente, se llevó a cabo la síntesis de diversas aril azidas en solución a partir de anilinas, empleando tributilestannil azida (TBSnN₃) como agente de transferencia del grupo azida en una metodología *one-pot* de diazotación-azidación secuencial.¹ Con el propósito de facilitar el proceso de purificación y reducir el contenido de estaño en los productos finales, se estudió la efectividad de dibutilestannil azida anclada a un soporte polimérico como agente de azidación bajo las condiciones previamente optimizadas en solución. Dicho reactivo se obtuvo mediante la reacción de cloruro de dibutilestaño anclado a una resina de Merrifield **1a** con TBSnN₃ en DMF a temperatura ambiente (**Esquema 1**). Mediante el tratamiento de las soluciones de filtrado con NaN₃ se logró la reconversión de cloruro de tributilestaño (TBSnCl), generado como subproducto, en TBSnN₃, la cual fue empleada en reacciones posteriores sin cambios significativos en los resultados obtenidos.



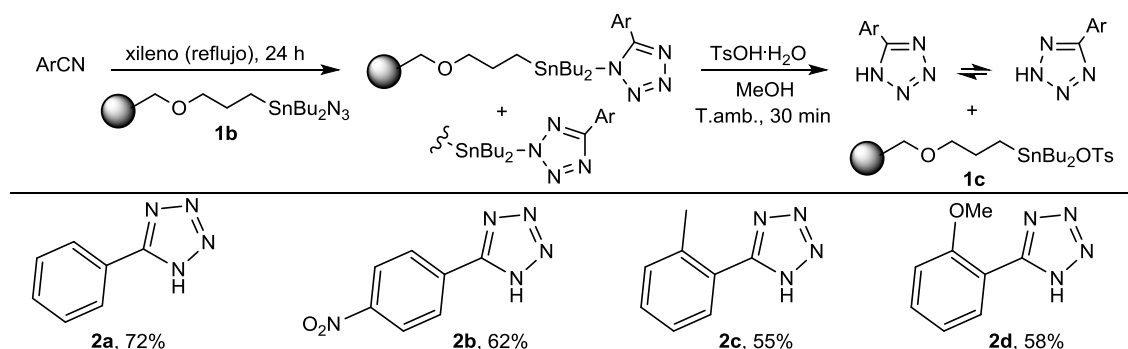
Esquema 1. Síntesis de dibutilestannil azida soportada sobre una resina de Merrifield.

El método implementado permitió obtener diversas aril azidas con rendimientos de buenos a excelentes (72-88%) (**Esquema 2**). Los productos se obtuvieron por filtración de las mezclas de reacción y no requirieron pasos de purificación adicionales, presentando muy bajo contenido de estaño (ICP, 47 ppm). Además, mediante tratamiento de la resina **1c** resultante con TBSnN_3 , se logró la regeneración de **1b**, la cual fue empleada en varias reacciones futuras sin cambios significativos en los resultados obtenidos.¹



Esquema 2. Síntesis de aril azidas a partir de anilinas

Posteriormente, tomando como referencia condiciones previamente establecidas en solución,² se llevaron a cabo reacciones de cicloadición, empleando dibutilestannil azida soportada frente a distintos arilnitrilos (**Esquema 3**). Hasta el momento, fue posible la síntesis de cuatro *1H-5*-ariltetrazoles espectroscópicamente puros con buenos rendimientos (55-72%). Al mismo tiempo, al igual que en la síntesis de aril azidas, fue posible la recuperación y reutilización del subproducto de estaño soportado.³



Esquema 3. Síntesis de *1H-5*-ariltetrazoles.

¹Godoy Prieto L., Lo Fiego, M., Chopa A., Lockhart, M.T., *J. Organomet. Chem.* DOI: 10.1016/j.jorganchem.2016.11.037

²McMurray, J.S.; Khabashesku, O.; Birtwistle, J.S.; Wang, W. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6555.

³Síntesis de *1H-5*-ariltetrazoles mediante cicloadición de arilnitrilos empleando una estannil azida anclada a un soporte polimérico. Godoy Prieto, L., Lo Fiego M., Badajoz, M., Chopa, A., Lockhart, M.T. XXXI Congreso Argentino de Química – 2016.