

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**

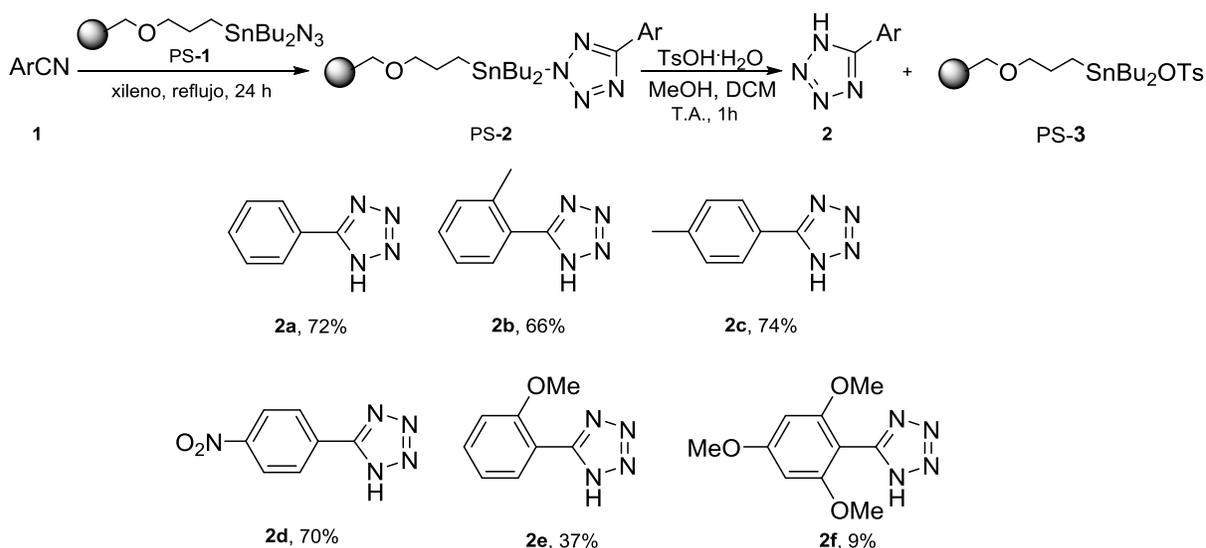
Director: **Dra. María Teresa Lockhart. Área II. Departamento de Química. UNS**

Los compuestos organoestánnicos desempeñan un rol trascendental en el desarrollo de numerosas metodologías en síntesis orgánica. 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 constituye una valiosa estrategia que permite simplicidad en las etapas de aislamiento y purificación y facilita la recuperación de reactivos.

En conexión con nuestro continuo interés en extender los límites de las aplicaciones sintéticas de los compuestos organoestánnicos y, teniendo en cuenta la reconocida importancia de los derivados tetrazólicos, en el último año de mi tesis doctoral nos propusimos estudiar la efectividad de dibutilestannil azida soportada sobre una resina de Merrifield¹ en la reacción de cicloadición 1,3-dipolar con nitrilos orgánicos, enfocándonos especialmente en: 1) la simplificación de las etapas de aislamiento y purificación; 2) la máxima reducción del nivel de residuos de estaño en los productos finales y 3) la recuperación y posterior reutilización de la estannil azida soportada.

En primer lugar, se llevó a cabo la búsqueda de las condiciones óptimas de reacción para la secuencia de cicloadición e hidrólisis utilizando benzonitrilo como sustrato modelo. Así, luego de un arduo estudio, las condiciones de reacción optimizadas se aplicaron en la síntesis de 5-ariltetrazoles a partir de un grupo de aril nitrilos de diferente demanda estérica y electrónica (**Esquema 1**). Analizando los resultados, podemos observar que, comparando los rendimientos obtenidos para los aril tetrazoles **2a**, **2c** y **2d**, no se observa un efecto marcado de la naturaleza electrodonora o electroattractora de los sustituyentes presentes en el núcleo aromático del nitrilo de partida. Sí resulta evidente la influencia perjudicial del factor estérico, siendo incipiente para el producto **2b**, marcada para **2e** pero preponderante en el caso de **2f**. Estos dos últimos ejemplos pondrían de manifiesto cierta limitación en nuestra propuesta ya que la implementación de condiciones de reacción más severas, que favorezcan el proceso de cicloadición, también provoca la disociación parcial de restos estannilados en las resinas involucradas. De todos modos, los rendimientos alcanzados para los tetrazoles **2a-d** son

buenos, comparables a los de la literatura, y con la ventaja de no requerir procedimientos adicionales de purificación. Además, aunque no se dispone de información previa que permita un análisis comparativo con la alternativa en solución, el contenido de estaño residual, determinado por ICP en los productos **2a** (17 ppm), **2b** (15 ppm) fue prácticamente despreciable.



Esquema 1. Síntesis de 5-aril-1(2H)-tetrazoles a partir de aril nitrilos y la resina PS-1

Por otro lado, utilizando como reacción testigo la síntesis del tetrazol **2b**, estudiamos la capacidad de reutilización de PS-1 mediante ciclos sucesivos de recuperación de PS-3, regeneración de PS-2 y síntesis de **2b** (Tabla 1). Los resultados obtenidos demuestran que la resina PS-1 podría ser reutilizada al menos cuatro veces, sin que se produzca una reducción significativa en su capacidad de carga ni en su reactividad.

Ciclo	PS-1 (mmol)	Carga (mmol N ₃ /gr) ^a	Rendimiento (%) ^b
1	1,0	0,96	68
2	0,7	0,90	61
3	0,6	0,87	55
4	0,5	0,83	53

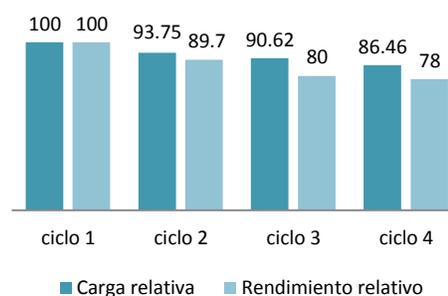


Tabla 1. Reciclabilidad de la dibutilestannil azida PS-1 en la síntesis de 5-(*o*-tolil)-1(2H)-tetrazol (2b**).**

^aDeterminada por análisis elemental. ^bRendimiento de producto aislado luego de la elaboración usual.

¹ Godoy Prieto L., Lo Fiego, M., Chopa A., Lockhart, M.T., *J. Organomet. Chem.* **2017**, 830, 26-32.