

# SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS ORGANOESTÁNNICOS CON LIGANDOS FUNCIONALIZADOS. DESARROLLO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA SU DETECCIÓN Y/O ESPECIACIÓN.

Tesista: **Lorena Cardozo Rivas. Área II**

Director: **Liliana C. Koll. Área II. Departamento de Química. UNS**

Director: **Marcelo F. Pistonesi. Área III. Departamento de Química. UNS**

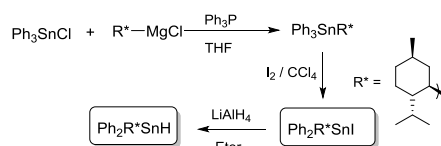
Continuando con los estudios desarrollados en el grupo de trabajo, en esta tesis se estudia el efecto de los ligandos quirales sobre la estereoselectividad de las hidroestannaciones de ésteres  $\alpha,\beta$ -insaturados, tanto por simple como doble inducción asimétrica, empleando para ello los ésteres de (-)-mentol e hidruros organoestánnicos aquirales ó quirales, con ligando (-)-mentilo. Se estudia también la formación de nanopartículas y complejos entre haluros organoestánnicos y diferentes bases. De acuerdo a lo anterior, hasta el presente, se realizaron los siguientes estudios:

- **Síntesis de Olefinas quirales:**

Se realizó la síntesis de olefinas trisustituídas quirales para las investigaciones propuestas, por reacción entre los ácidos acrílicos trisustituídos y (-)-mentol<sup>1</sup>.

- **Síntesis de Hidruros organoestánnicos:**

Se sintetizaron hidruros organoestánnicos con ligandos aquirales,  $R_3SnH$ , y quirales, (-)-Men $R_2SnH$ . Éstos últimos se obtienen por conversión del (-)-mentol en cloruro de mentilo, reacción de su correspondiente reactivo de Grignard, (-)MenMgCl, con  $R_3SnCl$  en presencia de trifenilfosfina en algunos casos para evitar la epimerización<sup>2</sup>, posterior intercambio alquil/halógeno y reducción con hidruro de litio y aluminio (Esquema 1). En todos los casos, el proceso fue llevado a cabo con la correspondiente separación, purificación e identificación de los compuestos obtenidos.

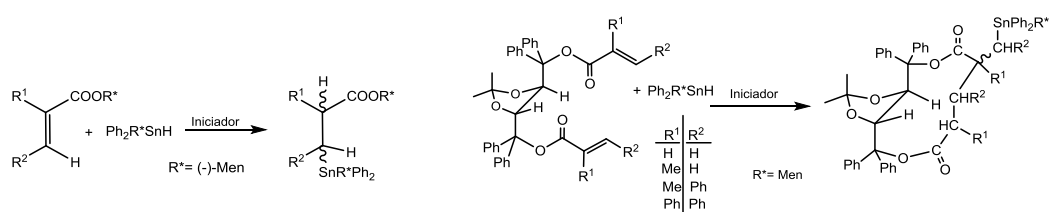


Esquema 1

- **Estudio de la hidroestannación de olefinas quirales**

Se iniciaron los estudios de adición de hidruro de trifenil estaño y de hidruro de difenil(-)-mentil estaño a metacrilato de (-)-mentilo, en condiciones radicalarias y en solución

diluída (buscando condiciones que puedan trasladarse a la metodología Flow-Batch<sup>3</sup>) bajo atmósfera inerte, por: a) iniciación térmica, a 75 °C, y usando ABIN (azo-bis-isobutironitrilo) como iniciador radicalario; b) iniciación por irradiación ultravioleta a temperatura ambiente con AIBN; c) iniciación por ultrasonido, con ABIN; d) iniciación con Et<sub>3</sub>B; e) iniciación por microondas, con ABIN. En todos los casos se determinaron las condiciones de reacción óptimas para obtener los mejores rendimientos, menor tiempo de reacción, y la mayor estereoselectividad, trabajando en microescala. A su vez se está estudiando la adición de estos hidruros quirales a diésteres insaturados de (4*R*,5*R*)-2,2-dimetil- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrafenildioxolano-4,5-dimetanol ((4*R*,5*R*)-TADDOL), a fin de determinar si es posible mejorar la estereoselectividad en las ciclohidroestannaciones radicalarias (Esquema 2).



- **Síntesis de Complejos y Nanopartículas organometálicas**

Paralelamente se está estudiando la formación de complejos entre los haluros organoestánnicos sintetizados y diferentes bases. En el caso de (-)MenPh<sub>2</sub>SnI; por medio de ultrasonido, se logró obtener un complejo con HMPA, (-)MenPh<sub>2</sub>SnI•HMPA., el cual fue caracterizado por espectroscopía IR, RMN multinuclear y rayos X.

Se llevaron a cabo estudios de formación de nanopartículas del complejo obtenido, aplicando la metodología de re-precipitación en agua. El análisis por espectroscopía UV permitió detectar el plasmón característico, y se está analizando el radio hidrodinámico, la distribución y el tamaño de las partículas obtenidas en función de las variables de preparación (dilución, temperatura, velocidad de agregado y de agitación) por Dispersión dinámica de luz (DLS) y su morfología a través de micrografías SEM y TEM.

<sup>1</sup> Liliana C. Koll, tesis de Doctora en Química, Universidad Nacional del Sur, **1986**.

<sup>2</sup> Faraoni, M.B.; Ayala, A.D.; Vetere, V.; Casella, M.L.; Ferretti, O.A.; Podestá, J.C. *App. Organomet. Chem.*, **2005**, *19*, 465-472.

<sup>3</sup> Lima, M. B.; Andrade, Stéfani; Harding, D.; Pistonesi, M. F.; Band, B. S.; U. Araújo, M. C., *Talanta*, **2012**, *88*, 717.