Capítulo 7

CONCLUSIONES GENERALES Y PROYECCIONES

7.1. Conclusiones generales.

Los resultados obtenidos durante el este trabajo de tesis doctoral, que se describen en los capítulos precedentes 3, 4, 5 y 6, nos permitieron concluir sobre la reactividad de heterociclos tritiona frente a carbenos de Fischer y sobre las propiedades fisicoquímicas tanto de los sustratos como de los productos obtenidos (anillos DTF).

En primer lugar se comprobó la necesidad de la utilización de complejos organometálicos para estabilizar la funcionalidad carbénica, debido a la baja quimioselectividad de los carbenos libres frente a nucleófilos polifuncionales.

Se encontró que de los complejos carbeno de Fischer evaluados frente a los nucleófilos derivados de 3*H*-1,2-ditiol-3-tiona, los aminocarbenos mostraron ser los menos reactivos.

Los alcoxicarbenos de Fischer evaluados mostraron interesantes diferencias de reactividad. Los alquenil complejos y complejos sin insaturaciones en la cadena lateral, se acoplaron a tritionas a través de reacciones de inserción del carbono carbénico en el puente disulfuro del anillo. Por otro lado, los alquinil complejos carbeno de Fischer, mostraron ser mucho mas reactivos en la posición β al carbono carbénico, obteniéndose como resultado, heterocicloadiciones de tipo [3+2] asincrónicas, completamente estereoespecíficas al *isómero Z* del producto.

Los complejos ditiafulvenos obtenidos, pudieron ser desacomplejados del resto metálico, para lo cual se desarrolló un método novedoso, sencillo y de muy buenos rendimientos.

Tanto los complejos precursores como los DTF libres del resto metálico, son moléculas de interesante aplicación no sólo en el área de la síntesis orgánica como sintones en la construcción de semiconductores tales como los tetratiafulvenos, sino que también revisten interés en si mismos por sus aplicaciones en el campo de la óptica no lineal y por sus propiedades de coordinación frente a distintos metales.

En el estudio de las propiedades fisicoquímicas de los heterociclos 1,3-ditiol-2-ilideno (DTF), se encontró que poseen cierta tendencia a la autoagregación en solventes orgánicos tales como el cloroformo. Sumado a esto, los DTF libres del resto metálico, cristalizan selectivamente al isómero *E* por simple evaporación del solvente, mientras que en solución se obtiene la isomerización hacia la mezcla de isómeros. Este proceso reversible implica la posibilidad de controlar la velocidad de

isomerización a través de un acomplejamiento a distintos metales por ejemplo, y de este modo desarrollar un sistema de tipo *switch* molecular.

Las tritionas y los complejos tritiona, mostraron interesantes propiedades solvatocrómicas, siendo éstas de interés para determinar la polaridad de distintos microentornos organizados, tales como micelas orgánicas. Sumado a esto presentan la ventaja, frente a otras sondas utilizadas, de ser moléculas pequeñas y neutras por lo que perturban en menor medida el sistema a medir.

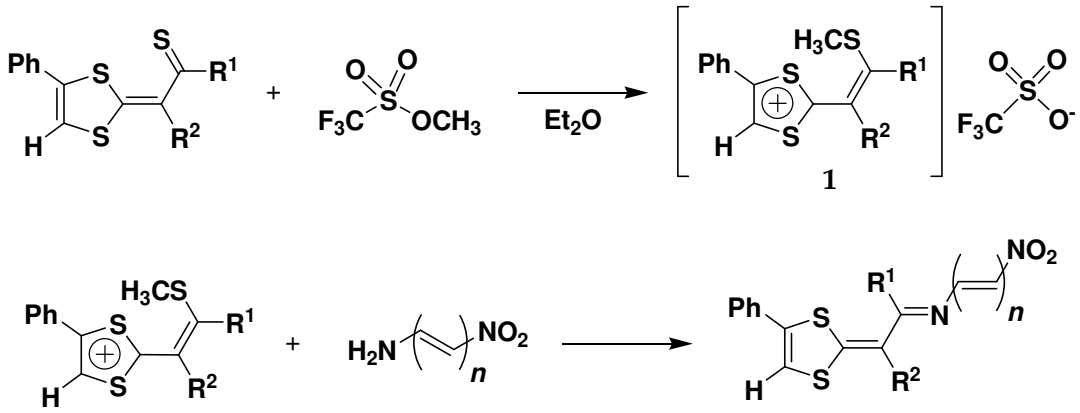
Por último, se estudió por resonancia magnética nuclear la isomerización de los DTF libres del resto metálico y el fenómeno de agregación, encontrándose que aquellos derivados con grupos funcionales tioalquilo, presentan una mayor tendencia a la autoorganización, que los derivados tioarilo o tiocetona. En cuanto a las velocidades del proceso, las variaciones en la sustitución del DTF, no mostraron ser tan relevantes, como la tendencia a la autoagregación de cada uno de los derivados.

7.2. Proyecciones del trabajo de tesis.

7.2.1 Proyecciones en síntesis.

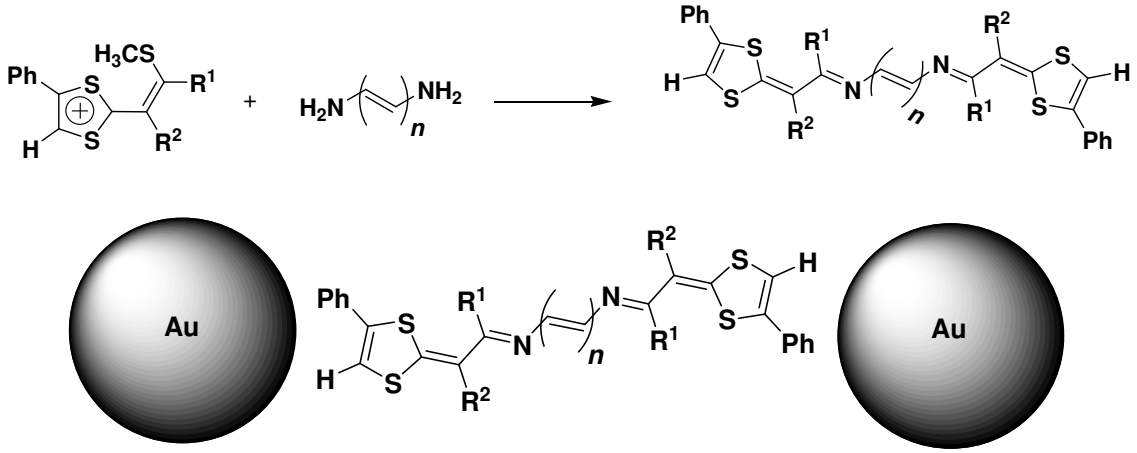
La obtención de heterociclos DTF, capaces de producir fenómenos de ONL, y de coordinar metales de manera eficiente establece la necesidad de derivatizar los anillos obtenidos, los cuales presentan una importante funcionalización.

Durante el presente trabajo de tesis doctoral se encontró que los DTF libres del resto metálico reaccionan frente a electrófilos fuertes tales como el triflato de metilo (trifluorometano sulfonato), para dar las correspondientes estructuras tipo enol de los heterociclos (**1**). También durante esta tesis se comprobó la reactividad de estas especies frente a aminas como nucleófilos, por lo que nos parece importante utilizar esta vía de síntesis para obtener por ejemplo, productos con mejores propiedades en el campo de la ONL. Es decir moléculas asimétricas pero de conjugación extendida más importante (**Esquema 7.1**)



Esquema 7.1

Por otro lado, la capacidad de coordinar metales de éstos heterociclos azufrados, podría ser utilizada junto a su reactividad para construir puentes o moldes para nanopartículas metálicas (**Esquema 7.2**)



Esquema 7.2

7.2.1 Proyecciones en los estudios de las propiedades fisicoquímicas de los heterociclos DTF obtenidos.

Por su estructura con importante movilidad electrónica y asimetría los DTF, constituyen moléculas útiles en el área de la ONL, como se mencionó con anterioridad, por lo que sería de interés la determinación de la magnitud en que son capaces de producir este fenómeno. Es decir la determinación de la susceptibilidad de óptica no lineal o hiperpolarizabilidad β para éstos derivados.

Publicaciones realizadas durante el presente trabajo de Tesis Doctoral

- *"Disconnection of the organic moiety in cromium and tungsten complexes [(Dithiin)M(CO)$_5$]"*.

Autores: Alejandro M. Granados, Jerónimo Kreiker, Alejandro Fracaroli, Rita H. de Rossi. *J. Phys. Org. Chem*. 19 (**2006**), 823.

- *"Synthesis of 5-(alkylthio or arylthio)-3H-1,2-dithiol-3-ona derivatives"*.

Autores: Alejandro Fracaroli, Jerónimo Kreiker, Alejandro M. Granados, Rita H. de Rossi. *ARKIVOC*, 4 (**2007**), 279. Número homenaje al Prof. Joan Bosch.

- *"Alkynyl Fischer carbene complex as a traceless directing group for the regioselective cycloaddition of dithiolethiones to arylacetilene: Synthesis of E-dithiafulvene thione and dithioesters"*.

Autores: Alejandro M. Granados, Alejandro M. Fracaroli, Rita H. de Rossi, Pedro Fuertes, Tomás Torroba. *Chem. Commun*. (**2008**), 483.

- *"3H-1,2-Dithiole-3-thione derivatives as novel solvatocromic dyes"*.

Autores: Alejandro M. Fracaroli, Fernando O. Silva, Alejandro M. Granados, Rita H. de Rossi. *J. Phys. Org. Chem*. 21 (**2008**), 1007.

- *"E-Z Isomerization and Aggregation Phenomena of Dithiafulvenes in $CHCl_3$"*.

Autores: Alejandro M. Fracaroli, Alejandro M. Granados, Rita H. de Rossi. *J. Org. Chem*. 74 (**2009**), 2114.

- *"Michael type addition in alkynyl Fischer carbene complex. Synthesis of new imine derivatives"*.

Autores: Alejandro M. Fracaroli, Alejandro M. Granados, Mino Caira, Rita H. de Rossi. (**2009**), en redacción.