



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

“CICLIZACIÓN INTRAMOLECULAR DE XANTATOS INDUCIDA  
ELECTROQUÍMICAMENTE PARA LA SÍNTESIS DE BENZO[d]-1,3-DITIOLEN-2-ONAS  
COMO PRECURSORES DE DIBENZOTETRATIAFULVALENOS (DBTTF's)”

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. ÁLVARO VINICIO TERÁN ALCOCER

DR. BERNARDO A. FRONTANA URIBE

INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM, CCIQS UAEMÉX-UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 29 de mayo de 2023



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

“CICLIZACIÓN INTRAMOLECULAR DE XANTATOS INDUCIDA ELECTROQUÍMICAMENTE  
PARA LA SÍNTESIS DE BENZO[d]-1,3-DITIOLEN-2-ONAS COMO PRECURSORES DE  
DIBENZOTETRATIAFULVALENOS (DBTTF's)”

**T E S I S**

**PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

**P R E S E N T A**

Q. ÁLVARO VINICIO TERÁN ALCOCER

**ASESOR**

DR. BERNARDO A. FRONTANA URIBE

INSTITUTO DE QUÍMICA UNAM, CCIQS UAEMÉX-UNAM



Ciudad de México, 29 de mayo de 2023

---

## Agradecimientos

En primer lugar les agradezco a mis padres, Lucía y Álvaro, que siempre me han brindado su apoyo incondicional para así poder cumplir mis objetivos y a mi hermano Mateo impulsándome siempre a perseguir mis metas.

A mi querida Cinthya por su apoyo y por siempre creer en mí, dándome su fuerza.

Al Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe por su asesoría, apoyo y conocimiento que me permitieron desarrollar de la mejor manera el proyecto.

Agradezco a todos los técnicos académicos por el apoyo otorgado al realizar los diversos análisis, a la M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia, M. en C. Alejandra Núñez Pineda, M. en C. Lizbeth Triana Cruz y L.I.A. María Citlalit Martínez Soto.

A los integrantes del jurado por su atención y apoyo brindado durante la revisión de este documento:

Dr. Víctor Manuel Ugalde Saldívar

Dr. Fernando Sartillo Piscil

Dr. Héctor García Ortega

Dr. Erick Cuevas Yáñez

Dr. Alejandro Cordero Vargas

Al programa dirigido a estudiantes de posgrado: Beca CONACYT Nacional, con N° de CVU: 1177986.

Este trabajo se realizó en el laboratorio de Electroquímica y Electrosíntesis del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) y contó con apoyo económico parcial del proyecto Ciencia Básica CONACYT A1-S-18230 y se reconoce su apoyo para culminarlo.

---

## Índice de contenidos

Agradecimientos .....	III
Índice de contenidos .....	IV
Índice de figuras .....	VI
Índice de tablas .....	X
Símbolos y abreviaturas.....	XI
Resumen .....	XIII
Parte I. Antecedentes.....	14
Capítulo 1. Introducción.....	14
1.1. Sales de bencendiazonio .....	15
1.2. Sales de tetrafluoroborato de bencendiazonio .....	17
1.3. <i>S</i> -aril- <i>O</i> -etilditiocarbonatos .....	19
1.4. Tetratriafulvalenos como compuestos orgánicos conductores.....	20
1.4.1. Características de los dibenzotetratriafulvalenos.....	24
1.5. 1,3-ditiole-2-onas/tionas, intermediarios clave en síntesis de tetratriafulvalenos ..	26
1.6. Rutas de síntesis reportadas para dibenzotetratriafulvalenos.....	28
1.6.1. Acoplamiento de BDTO/DBTT a través de fosfitos .....	31
1.7. Electrosíntesis orgánica .....	32
1.8. Técnicas electroquímicas.....	34
1.8.1. Voltamperometría cíclica .....	34
Capítulo 2. Problemática, objetivos e hipótesis .....	37
2.1. Planteamiento del problema .....	37
2.2. Objetivos.....	37
2.2.1. General.....	37
2.2.2. Específicos.....	37
2.2.3. Hipótesis .....	38
Parte II. Resultados y discusión.....	39
Capítulo 3. Síntesis de <i>S</i> -aril- <i>O</i> -etilditiocarbonatos via formación de sales de diazonio <i>in situ</i>	39
Capítulo 4. Síntesis de sales de tetrafluoroborato de arildiazonio .....	42
Capítulo 5. Síntesis de <i>S</i> -aril- <i>O</i> -etilditiocarbonatos .....	47
Capítulo 6. Análisis electroquímico de <i>S</i> -aril- <i>O</i> -etilditiocarbonatos .....	53

---

---

6.1.	Oxidación de <i>O</i> -etil- <i>S</i> -fenilditiocarbonato con distintos electrodos de trabajo en ACN .....	53
6.1.1.	Electrodo de carbono vítreo (GC) .....	54
6.2.	Reacciones en competencia y uso de codisolvente para estabilización del radical catión .....	59
6.3.	Electroanálisis de <i>O</i> -etil- <i>S</i> -fenilditiocarbonato 4a con GC y Pt como electrodos de trabajo en HFIP/ACN (25:75) .....	62
Capítulo 7.	Síntesis de benzo[d]-1,3-ditiofen-2-ona (BDTO) .....	70
Capítulo 8.	Perspectivas .....	76
Capítulo 9.	Conclusiones .....	77
Apéndice A.	Estudios electroquímicos de 4a en ACN. E.T.: Pt, BDD, Au. ....	79
6.1.2	Electrodo de platino (Pt) .....	79
6.1.3	Electrodo de diamante dopado con boro (BDD) .....	82
6.1.4	Electrodo de oro (Au) .....	85
Anexos	.....	87
Referencias	.....	111

---

## Índice de figuras

Figura 1. Estructuras canónicas en la estabilización de sales de bencendiazonio. ....	15
Figura 2. Mecanismo de reacción en la formación de sales de diazonio. ....	16
Figura 3. Nucleofilicidad de amina con respecto a grupos funcionales donadores y atractores. .	16
Figura 4. Aplicabilidad sintética de ditiocarbonatos en formación de ciclos obtenido de ref. 57.	19
Esquema 1. Reacciones electroquímicas de <i>S</i> -fenacil- <i>O</i> -etilditiocarbonatos y <i>S</i> -aril- <i>O</i> - etilditiocarbonatos. ....	20
Figura 5. Fechas importantes en el descubrimiento de metales orgánicos. ....	21
Figura 6. Tipos de complejos de transferencia de carga. ....	22
Figura 7. Moléculas conjugadas, planas, a) aceptoras de electrones $\pi$ , b) dadoras de electrones $\pi$ . .....	23
Figura 8. Estabilización de los iones radicales del TCNQ por aromatización de los anillos. ....	23
Figura 9. Estabilización de los iones radicales por aromatización de los anillos para el TTF. ....	24
Esquema 2. Estructura general de dibenzotetraiafulvaleno. ....	24
Figura 10. Derivados de ftalocianina anulados con tetraiafulvalenos y formando complejos con moléculas C <sub>60</sub> para uso en electrónica orgánica obtenida de ref 87. ....	25
Figura 11. Heterociclos de cinco miembros con dos átomos de azufre y tres átomos de carbono. .....	26
Figura 12. Clasificación de 1,3-ditioleños. ....	26
Figura 13. Rutas sintéticas para la formación de 1,3-ditioleño-2-onas/tionas, tomado de ref. 94..	27
Figura 14. Rutas sintéticas para la formación de TTF's, obtenido de ref 94 . ....	28
Figura 15. Ruta sintética de Hurlley y Smiles. ....	28
Figura 16. Ruta sintética de Nakayama y colaboradores. ....	29
Figura 17. Ruta sintética de Rasheed y Warkentin. ....	29
Figura 18. Ruta sintética de Sun, Krawiec y Watson. ....	30
Figura 19. Ruta sintética de Inayoshi y Ono. ....	30
Figura 20. Síntesis de Kuropatov y colaboradores. ....	31
Figura 21. Hitos en la Electrosíntesis orgánica. ....	33
Figura 22. a) Programa de potencial aplicado para un ciclo completo. b) Voltamperograma cíclico típico para especies electroactivas reversibles. ....	34

---

---

Esquema 3. Ruta sintética planteada para la síntesis de dibenzotetraiafulvalenos (DBTTF's)...	38
Esquema 4. Subreacciones en la síntesis de <i>S</i> -aril- <i>O</i> -etilditiocarbonatos.....	39
Esquema 5. Mecanismo propuesto por Hölzle <sup>162</sup> para la formación de subproductos en reacciones con xantogenato y sales de arildiazonio.....	40
Esquema 6. Montaje experimental para la síntesis de sílice SSA.....	40
Figura 23. Sílice SSA, <b>sx1</b> obtenida con mortero y <b>sx2</b> obtenida via agitación magnética.....	41
Figura 24. Celda de reacción. ....	43
Figura 25. Espectro de compuesto <b>ddsa</b> , a) <sup>1</sup> H-RMN en la zona de señales aromáticas, b) <sup>13</sup> C-RMN. ....	48
Figura 26. Espectro de masas de alta resolución de compuesto <b>ddsa</b> . ....	48
Esquema 7. Mecanismo propuesto por Tournier y Zard <sup>167</sup> para la formación de arilxantatos con xantogenato de potasio y sales de arildiazonio. ....	49
Esquema 8. Propuesta de mecanismo para la formación de compuesto <b>ddsa</b> .....	51
Figura 27. Celda electroquímica utilizada con arreglo de 3 electodos. ....	53
Figura 28. VC de <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en ACN, 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0 \text{ V}$ . ....	54
Figura 29. VC de <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en ACN en la zona de reducción, 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = -1.95 \text{ V}$ . ....	55
Figura 30. VC's para la oxidación del compuesto <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en ACN, $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino. Inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ .....	56
Figura 31. Utilizando E.T.: carbono vítreo en ACN: a) relación entre el $\ln(i_p)$ y $\ln(\nu)$ , b) dependencia de $E_p$ de oxidación con el $\ln(\nu)$ , c) relación entre $\ln(i_p)$ y $(E_p - E^{\circ})$ .....	58
Esquema 9. Reacción en competición y formación de micro dominios a través del codisolvente HFIP. ....	60
Figura 32. VC's del compuesto <b>4a</b> para evaluar su comportamiento con diferentes mezclas de HFIP/ACN: a) 100:0, b) 75:25, c) 50:50, d) 25:75, $\nu = 100$ y $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0 \text{ V}$ .....	61

---



---

Figura 33. Respuesta de corriente de pico con respecto a la concentración de HFIP como codisolvente con ACN del compuesto <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ), $\nu = 100\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0$ V.....	62
Figura 34. VC de <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en 25:75 (HFIP/ACN), 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , $\nu = 100$ mV·s <sup>-1</sup> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0$ V.....	63
Figura 35. VC's para la oxidación del compuesto <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en 25:75 (HFIP/ACN), $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ V·s <sup>-1</sup> , 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino. Inseto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ . ....	64
Figura 36. Utilizando E.T.: carbono vítreo en 25:75 (HFIP/ACN): a) relación entre el $\ln(i_p)$ y $\ln(\nu)$ , b) dependencia de $E_p$ de oxidación con el $\ln(\nu)$ , c) relación entre $\ln(i_p)$ y $(E_p - E^o)$ . ....	65
Figura 37. VC de <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en 25:75 (HFIP/ACN), 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , $\nu = 100$ mV·s <sup>-1</sup> , E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0$ V.....	66
Figura 38. VC's para la oxidación del compuesto <b>4a</b> (0.5 mmol·L <sup>-1</sup> ) en 25:75 (HFIP/ACN), $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1$ V·s <sup>-1</sup> , 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino. Inseto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ .....	67
Figura 39. Utilizando E.T.: platino en 25:75 (HFIP/ACN): a) relación entre el $\ln(i_p)$ y $\ln(\nu)$ , b) dependencia de $E_p$ de oxidación con el $\ln(\nu)$ , c) relación entre $\ln(i_p)$ y $(E_p - E^o)$ .....	68
Figura 40. VC de 0.5 mmol·L <sup>-1</sup> de <i>S</i> -(3-clorofenil)- <i>O</i> -etiliditiocarbonato ( <b>4b</b> ) en 25:75 (HFIP/ACN), 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , $\nu = 100$ mV·s <sup>-1</sup> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0$ V. ....	70
Figura 41. Celda de reacción dividida, con arreglo de tres electrodos, a 20 °C y atmósfera inerte. ....	70
Figura 42. a) <sup>1</sup> H-RMN en la zona de señales aromáticas. ....	71
Figura 43. Reacción de eliminación de Chugaev, la cual requiere condiciones de temperatura superior a 200 °C. ....	72
Figura 44. Reacción análoga a la reacción de Chugaev llevada a cabo a temperatura ambiente. ....	73
Figura 45. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de compuesto <b>5a</b> .....	74
Figura 46. Reacción de oxidación y ciclación para el compuesto <b>5b</b> . ....	75
Figura 47. Estructuras canónicas par compuesto a) <b>5b1</b> , b) <b>5b2</b> . ....	75
Figura 48. Síntesis de <i>S</i> -arilditiocarbamatos en fase sólida. ....	76

---

---

Figura 49. Reacción de ciclación electroquímica de xantato con grupos voluminosos.....	76
Figura 50. VC de <b>4a</b> ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0 \text{ V}$ .....	79
Figura 51. VC's para la oxidación del compuesto <b>4a</b> ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino. Inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ .....	80
Figura 52. Utilizando E.T.: platino en ACN: a) relación entre el $\ln(i_p)$ y $\ln(\nu)$ , b) dependencia de $E_p$ de oxidación con el $\ln(\nu)$ , c) relación entre $\ln(i_p)$ y $(E_p - E^{\circ'})$ .....	81
Figura 53. VC de <b>4a</b> ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: BDD, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = 0 \text{ V}$ .....	82
Figura 54. VC de <b>4a</b> ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, en la zona de reducción, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: BDD, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, $E_i = -2.15 \text{ V}$ .....	83
Figura 55. VC's para la oxidación del compuesto <b>4a</b> ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: BDD, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino. Inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ .....	84
Figura 56. Utilizando E.T.: BDD en ACN: a) relación entre el $\ln(i_p)$ y $\ln(\nu)$ , b) dependencia de $E_p$ de oxidación con el $\ln(\nu)$ , c) relación entre $\ln(i_p)$ y $(E_p - E^{\circ'})$ .....	85
Figura 57. <b>4a</b> ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: Au, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino, a) VC de -3 V a 2 V con $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , $E_i = 0 \text{ V}$ , b) varios VC's con $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Inserto: relación de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ .....	86
Figura 58. Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino en ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ , b) relación entre $E_p$ vs $\log(\nu)$ .....	108
Figura 59. Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino en ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ , b) relación entre $E_p$ vs $\log(\nu)$ .....	109
Figura 60. Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: BDD, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino en ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ , b) relación entre $E_p$ vs $\log(\nu)$ .....	109

---

---

Figura 61. Ferroceno (1 mmol·L <sup>-1</sup> ), 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino en 25:75 HFIP/ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ , b) relación entre $E_p$ vs $\log(\nu)$ . ....	110
Figura 62. Ferroceno (1 mmol·L <sup>-1</sup> ), 0.1 mol·L <sup>-1</sup> NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub> , E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag <sup>+</sup> , C.E.: platino en 25:75 HFIP/ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de $i_p$ con $\nu^{1/2}$ , b) relación entre $E_p$ vs $\log(\nu)$ . ....	110

## Índice de tablas

Tabla 1. Optimización de la síntesis de arilxantatos a través de sales de diazonio generadas <i>in situ</i> . .....	42
Tabla 2. Alcance de la reacción de diazotización en ACN. ....	44
Tabla 3. Alcance de la reacción de diazotización en H <sub>2</sub> O.....	45
Tabla 4. Análisis elemental por combustión de compuesto ddsa.....	48
Tabla 5. Reacción de formación de S-fenilxantato en varios disolventes.....	50
Tabla 6. Alcance de la reacción de formación de S-aril-O-etilditiocarbonatos en H <sub>2</sub> O, 70 °C, 1 h. .....	52
Tabla 7. Potenciales de oxidación y reducción del compuesto <b>4a</b> y parámetros cinéticos de la oxidación en 1.54 V.....	59
Tabla 8. Potenciales de oxidación y reducción del compuesto <b>4a</b> en HFIP/ACN y parámetros cinéticos de la oxidación en 1.54 V.....	69
Tabla 9. Parámetros de optimización para la reacción de oxidación del compuesto <b>4a</b> . ....	72

---

## Símbolos y abreviaturas

TTF	Tetratriafulvaleno
TCNQ	Tetracianoquinodimetano
CTC	complejo de transferencia de carga
DBTTF	dibenzotetratriafulvaleno
<i>S</i> -arilxantatos	<i>S</i> -aril- <i>O</i> -etilditiocarbonatos
$S_NAr$	sustitución nucleofílica aromática
$S_EAr$	sustitución electrofílica aromática
DTO	1,3-ditiolen-2-ona
DTT	1,3-ditiolen-2-tiona
BDTO	benzo[d]-1,3-ditiolen-2-ona
BDTT	benzo[d]-1,3-ditiolen-2-tiona
VC	voltamperometría cíclica
$E_\lambda$	potencial de inversión
$I_p$	corriente de pico
$E_p$	potencial de pico
$E^{o'}$	potencial formal redox
$E_i$	potencial inicial
$\alpha$	coeficiente de transferencia
$k^\circ$	constante de velocidad heterogénea estándar
E.T.	electrodo de trabajo
E.R.	electrodo de referencia
C.E.	contraelectrodo
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
ACN	acetonitrilo
HFIP	1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol
GC	carbóno vítreo (por sus siglas en inglés)
Pt	platino

---

---

BDD	diamante dopado con boro (por sus siglas en inglés)
Au	oro
$v$	velocidad de barrido
$A$	área electroactiva
$D$	coeficiente de difusión
$C^*$	concentración en el seno de disolución
$F$	constante de Faraday
$R$	constante de gases ideales
$T$	temperatura
$n$	electrones transferidos
RPE	resonancia paramagnética electrónica
RAFT	transferencia de cadena con fragmentación por adición reversible (por sus siglas en inglés)

---

## Resumen

En los últimos años, ha habido un creciente interés en el campo de la electrosíntesis, así como en la exploración de nuevos materiales conductores. No obstante, a pesar de sus importantes características eléctricas al formar complejos de transferencia de carga, moléculas como los dibenzotetrafulvalenos siguen siendo un reto sintético. Por lo tanto, este estudio se enfoca en el desarrollo de una ruta sintética para la obtención de derivados benzo[d]-1,3-ditiofen-2-onas (BDTO) ya que estos compuestos son precursores directos de dibenzotetrafulvalenos. La formación de benzo[d]-1,3-ditiofen-2-onas ocurre mediante ciclación a través de radicales tiolo provenientes de *S*-aril-*O*-etil-ditiocarbonatos, los cuales son obtenidos a partir de sales de diazonio y activados electroquímicamente.

---

## Parte I. Antecedentes

### Capítulo 1. Introducción

La molécula de tetratíafulvaleno (TTF) y sus derivados han atraído la atención de los científicos desde principios de los años 70 por sus interesantes propiedades como material conductor.<sup>1-3</sup> Se clasifica como un metal orgánico ya que presenta una conductividad de  $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 59 K cuando forma un complejo de transferencia de carga con la molécula de tetracianoquinodimetano (TTF-TCNQ).<sup>4,5</sup> El dibenzotetratíafulvaleno (DBTTF) representa una gran alternativa a los TTF's por su capacidad de modular su potencial redox mediante la introducción de grupos funcionales. Sus aplicaciones son innumerables y juega un papel importante como sitios redox en diferentes áreas como sensores,<sup>6</sup> materiales de partida para sistemas electrónicos orgánicos,<sup>7</sup> interruptores redox moleculares, como bloque de construcción en arquitecturas supramoleculares<sup>8</sup> y muchos otros. Sin embargo, el desarrollo de estos materiales ha estado limitado por una ruta de síntesis complicada<sup>9</sup> de sus materiales de partida como los benzo[d]-1,3-ditiolen-2-onas.

Durante la última década, ha habido un renovado interés en la electrosíntesis, no solo porque permite el acceso a funcionalidades y reactividad inusuales sino también logra direccionar a la química a una síntesis más ecológica y sostenible.<sup>10-13</sup> Es así que este trabajo se centra en el desarrollo de una ruta sintética para la obtención de derivados benzo[d]-1,3-ditiolen-2-onas (BDTO's) a partir de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos (abreviado como *S*-arilxantatos) vía ciclización electroquímica.

En este trabajo se aborda la desafiante y poco estudiada electroquímica de xantatos como precursores sintéticos radicalarios. En este contexto, se busca obtener benzo[d]-1,3-ditiolen-2-onas de manera simple, rápida y directa a través de intermediarios *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos activados electroquímicamente, lo que permite desarrollar una amplia gama de derivados. Por lo anterior, las sales de diazonio provenientes de anilina y sus derivados, son la herramienta perfecta dado que las anilinas son precursores ampliamente disponibles para la síntesis orgánica.

---

## 1.1. Sales de bencendiazonio

En síntesis orgánica existen reactivos de gran importancia debido a su utilidad y versatilidad química, uno de estos son las sales de diazonio.<sup>14</sup> Estos compuestos poseen una fórmula general  $R - N_2^+X^-$ , donde R puede ser un grupo alquilo o arilo y  $X^-$  es un anión como cloruro, bromuro o sulfato, entre otros.<sup>15,16</sup>

El tratamiento de una amina primaria con ácido nitroso da como resultado la formación de sal de diazonio, pero como el ácido nitroso es inestable se genera *in situ* mediante el uso de nitrito de sodio con un ácido fuerte.<sup>17</sup> Sin embargo, hay que destacar que, las sales de diazonio provenientes de aminas primarias alifáticas son extremadamente inestables, incluso a bajas temperaturas y tienden a descomponerse en cuanto se forman, generando un carbocatión y nitrógeno.<sup>18,19</sup> Por lo tanto, la diazotización (nombre que se le da a la formación de sales de diazonio) de estas aminas no es muy útil en términos sintéticos.

En cambio, las sales de diazonio provenientes de aminas aromáticas primarias son más estables y solo se descomponen si la temperatura excede los 5 °C.<sup>20</sup> Esta alta estabilidad frente a su contraparte alifática se debe a la capacidad del sistema  $\pi$  del anillo para deslocalizar la carga positiva del nitrógeno, lo que aumenta su estabilidad (figura 1).<sup>21</sup>

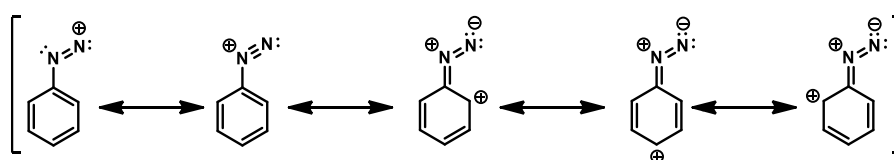


Figura 1. Estructuras canónicas en la estabilización de sales de bencendiazonio.

El mecanismo de diazotización empieza con la formación de ácido nitroso, el cual reacciona en medio ácido, libera agua y genera una especie muy reactiva, el catión nitrosonio. Este catión electrofílico es atacado por la amina nucleófila y la desprotonación genera la *N*-nitrosamina. En presencia de un exceso de ácido, este compuesto se convierte en un diazohidróxido que se protona y se elimina agua para dar el ion aril diazonio (figura 2).<sup>22</sup>

---



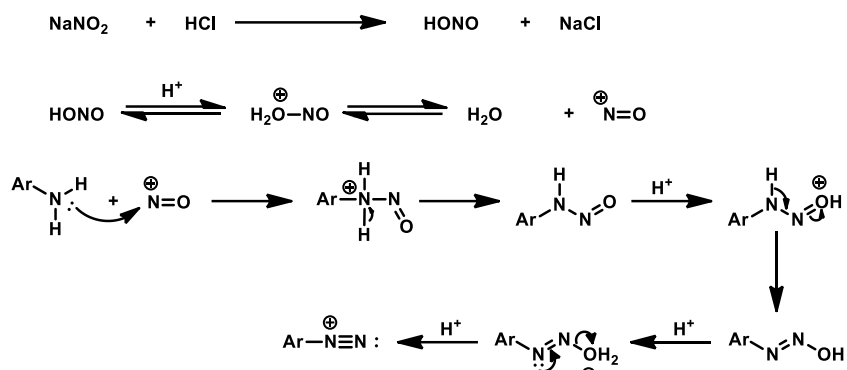


Figura 2. Mecanismo de reacción en la formación de sales de diazonio.

Es importante señalar que la reacción depende de la nucleofilia de la amina. En presencia de una amina con un grupo electroatractor, la nucleofilia disminuye y se dificulta la diazotización. Un ejemplo es la *p*-nitroanilina, la cual es un nucleófilo débil en comparación con la anilina debido al efecto mesomérico (-M) e inductivo (-I) del grupo nitro. Por otro lado, una amina con grupo electrodonador aumenta su nucleofilidad obteniéndose mayores rendimientos en el proceso de diazotización (figura 3).

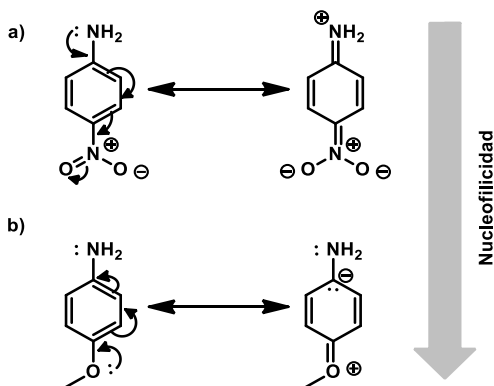


Figura 3. Nucleofilidad de amina con respecto a grupos funcionales donadores y atractores.

La utilidad sintética de las sales de diazonio es amplia y presenta innumerables reacciones, las cuales se pueden clasificar en dos grandes grupos; reacciones en las que el grupo diazo ha sido sustituido por otro grupo funcional y reacciones en las que se retiene el grupo diazo. En el primer caso, las sales de diazonio se han utilizado como reactivo en reacciones de Stille,<sup>23</sup> Heck<sup>24</sup> y Suzuki.<sup>25</sup> Otras reacciones como la formación de halobenzenos con reacciones de Gatterman<sup>26</sup> y Balz-Schiemann,<sup>27</sup> o cianuros de arilo mediante la reacción de Sandmeyer,<sup>28</sup> entre otros.

---

Para el segundo caso, se encuentran reacciones como acoplamientos de imidazoles,<sup>29,30</sup> acoplamientos de fosfinas<sup>31</sup> y formación de colorantes azoicos.<sup>32,33</sup> Cabe mencionar que la reacción con sales de diazonio puede ocurrir tanto a través de una ruta homolítica que involucra radicales arilo, como mediante una ruta heterolítica, que puede ser una sustitución nucleofílica aromática ( $S_NAr$ ) o sustitución electrofílica aromática ( $S_EAr$ ) dependiendo de factores como catalizador, pH del medio, naturaleza del nucleófilo y disolvente.<sup>34-36</sup>

## 1.2. Sales de tetrafluoroborato de bencendiazonio

Las sales de bencendiazonio con contraiones como tetrafluoroborato<sup>37</sup> o sales dobles con contraión tetracloruro de zinc<sup>38</sup>  $[(ArN_2)_2(ZnCl_4)]$  son estables a temperatura ambiente y son convenientes en casos donde el nucleófilo con el que reaccionará la sal es sensible. Estas sales se presentan como compuestos cristalinos incoloros con propiedades similares en todos sus derivados.<sup>39</sup> Normalmente se oscurecen al exponerse al aire y algunas explotan al ser calentadas o golpeadas, por lo que se prefiere su preparación *in situ*.<sup>40</sup>

Para la preparación de estas sales, los procedimientos más utilizados son la diazotización con nitrito de sodio y ácido clorhídrico acuoso o ácido sulfúrico seguida de la precipitación de la sal con adición de ácido tetrafluorobórico o su sal correspondiente.<sup>41</sup>

Si las aminas aromáticas no se disuelven en ácidos minerales acuosos, se puede utilizar nitrito de *tert*-butilo en un disolvente orgánico como acetonitrilo o acetato de etilo.<sup>42,43</sup> La sal de tetrafluoroborato de bencendiazonio se puede almacenar durante largos periodos de tiempo a temperaturas bajas en atmósfera inerte y en la oscuridad, pero se descompone cuando se expone a la luz solar directa.<sup>27</sup> Es posible recrystalizarla en agua caliente o en mezcla de acetonitrilo y éter etílico.<sup>44</sup>

En cuanto a su reactividad, las sales de diazonio pueden transformarse en compuestos azoicos mediante la adición de un nucleófilo y en varios derivados de benceno funcionalizados debido al desplazamiento de nitrógeno molecular.<sup>45,46</sup>

---

Cuando se trabaja con estos compuestos se requieren precauciones adicionales, ya que se han reportado incidentes industriales y de laboratorio causados por su inadecuado manejo. Por esta razón, Sheng y colaboradores<sup>47</sup> han propuesto doce reglas cardinales para su correcta manipulación, las cuales se describen a continuación:

1. Usar solo una cantidad estequiométrica de nitrito de sodio al generar sales de diazonio, evitando el exceso de nitrito de sodio.
2. Comprobar el exceso de ácido nitroso mediante papeles de almidón-yoduro de potasio y neutralizarlo.
3. Minimizar la presencia de ácido nitroso combinando primero la amina con el ácido y luego agregando el nitrito de sodio.
4. Mantener la temperatura por debajo de 5 °C.
5. Ventilar siempre los gases generados.
6. Determinar la estabilidad térmica de los compuestos de diazonio en su sistema.
7. Comprender las propiedades explosivas de las sales de diazonio. Si se desconoce, suponga siempre que son explosivos.
8. Nunca permitir la precipitación no deseada de sales de diazonio fuera de la disolución.
9. Analizar los compuestos diazo residuales en el producto final, especialmente para las nuevas condiciones de proceso.
10. Apagar las sales de diazonio restantes antes de cualquier otro tratamiento.
11. Aislar no más de 0,75 mmol de sales de diazonio explosivas a la vez; considere también la adición de un material inerte para estabilizar las sales de diazonio.
12. Utilizar una espátula de plástico cuando manipule el sólido. El polvo seco no debe "rayarse" con una espátula de metal ni molerse finamente.

### 1.3. S-aril-O-etilditiocarbonatos

Los ditiocarbonatos, también llamados xantatos o carbonoditioatos, se conocen desde hace dos siglos. Las primeras sales de xantato fueron reportadas en 1822 por Zeise;<sup>48</sup> sin embargo, en comparación con otros grupos funcionales, su química permaneció mucho tiempo sin ser explorada. Uno de los mayores usos que se le ha dado a los xantatos es como colector de flotación de pirita.<sup>49</sup> La primera aproximación como precursor sintético se dio con la eliminación de Chugaev<sup>50</sup> y posteriormente con la desoxigenación por radicales libres de Barton-McCombie.<sup>51</sup>

Por mucho tiempo se analizó la reacción de aminólisis de diversas variedades de ditiocarbonatos para la obtención de ditiocarbamatos. Esto debido a que los ditiocarbamatos tienen una gran diversidad de aplicaciones como componente para fase estacionaria en cromatografía de intercambio de ligandos,<sup>52</sup> catalizadores en síntesis de propargilaminas<sup>53</sup> o como agente RAFT en polimerización entre otros.<sup>54</sup>

Con el tiempo, la utilidad sintética de los ditiocarbonatos creció. Una de las más importantes aplicaciones que se le han dado es en la construcción de carbociclos de seis miembros. Frecuentemente, los ciclopentanos son fácilmente accesibles mediante el rápido cierre de anillos por medio de una ciclación 5-*exo*.<sup>55,56</sup> En cambio, la formación directa de ciclohexanos es una transformación lenta; sin embargo, los xantatos permiten sobrepasar esta cinética lenta y dan paso a la formación de ciclohexanos por varias vías (figura 4).<sup>57</sup>

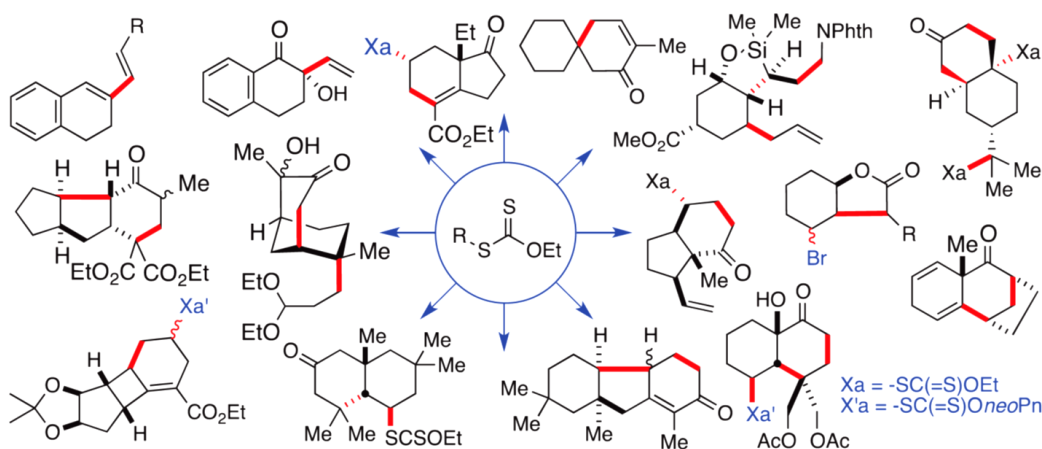
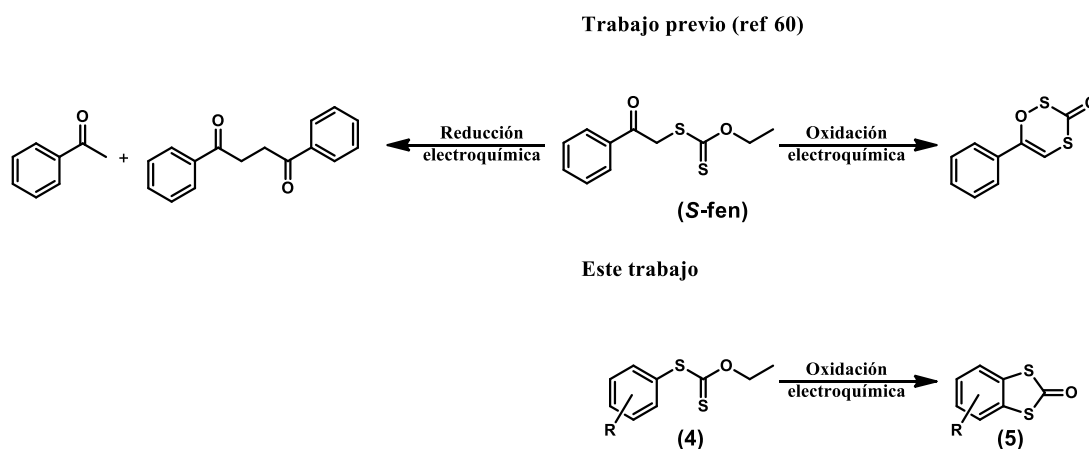


Figura 4. Aplicabilidad sintética de ditiocarbonatos en formación de ciclos obtenido de ref. 57.

En general, las aplicaciones mencionadas hablan de xantatos con grupos R alquílicos unidos al átomo de azufre por donde ocurre una ruptura homolítica que desencadena una serie de reacciones radicalarias. No obstante, los *S*-arilditiocarbonatos, no tienen este comportamiento, puesto que la formación de un radical fenilo es desfavorecida debido a la inestabilidad del radical arilo. Estos *S*-arilxantatos en su mayoría han sido utilizados en los estudios de aminólisis y no es hasta los últimos años que los científicos han tomado interés en estos derivados organosulfurados.<sup>58,59</sup>

Sin embargo, no existen hasta la fecha estudios acerca de las propiedades electroquímicas o el uso en electrosíntesis de estos *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos. La aproximación más cercana a este tema se ha dado en el laboratorio de electroquímica y electrosíntesis del grupo del Dr. Frontana, donde se han realizado estudios electroquímicos de *S*-fenacil-*O*-etil-xantatos<sup>60</sup> (**S-fen**) y ahora se busca estudiar los *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos (**4**) como precursores sintéticos de benzo[d]-1,3-ditiole-2-onas (**5**) (esquema 1).



**Esquema 1.** Reacciones electroquímicas de *S*-fenacil-*O*-etilditiocarbonatos y *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos.

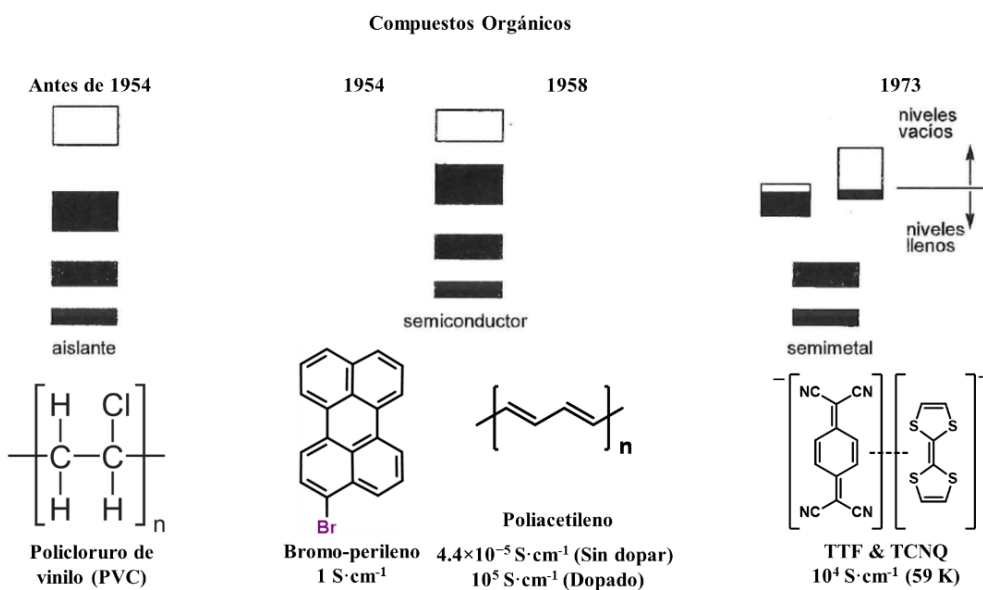
#### 1.4. Tetratífulvalenos como compuestos orgánicos conductores

Actualmente se conoce un gran número de sólidos orgánicos metálicos y superconductores.<sup>61,62</sup> En general se puede identificar un material conductor o aislante analizando su banda prohibida, la cual es la energía necesaria para promover una elección de la banda de valencia a la energía vacía o banda conductora.<sup>63</sup>

Los metales tienen espacios de banda cero, mientras que los aislantes como el polietileno tienen grandes espacios de banda, lo que significa que se necesita mucha energía para promover un electrón a una banda vacía.<sup>64</sup> Los semiconductores tienen brechas de banda pequeñas donde los electrones de valencia se pueden mover hacia la banda de conductancia mediante la aplicación de energías potenciales relativamente pequeñas.<sup>65-67</sup>

Antes de 1954, los compuestos orgánicos habían sido considerados tradicionalmente como aislantes, como el policloruro de vinilo.<sup>68,69</sup> Sin embargo, en 1954 se descubre un complejo de bromo-perileno con comportamiento de semiconductor inorgánico que presentaba una conductividad de  $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , pasando a ser el primer compuesto denominado como “metal orgánico”.<sup>70</sup> Así mismo, en 1958, Giulio Natta sintetizó por primera vez poliacetileno lineal, con alto peso molecular y alta cristalinidad, dando paso a los primeros polímeros conductores.<sup>71</sup>

Posteriormente, en 1973, con el descubrimiento del complejo de transferencia de carga (CTC) que forman el tetratíafulvaleno (TTF) y tetracianoquinodimetano (TCNQ) (con conductividad de tipo metálico con un máximo de  $10^4 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 59 K) se intensificó la búsqueda de los metales orgánicos.<sup>72</sup> En general, los denominados “metales orgánicos” se suelen clasificar en cuatro tipos fundamentales, polímeros conjugados, metalomacrociclos, fullerenos y complejos y sales de transferencia de carga.



**Figura 5.** Fechas importantes en el descubrimiento de metales orgánicos.

Los complejos de transferencia de carga se componen de matrices altamente ordenadas de especies donantes y aceptoras, donde una o ambas deben ser un ion radical termodinámicamente estable. Estos compuestos pueden ser conductores de una sola cadena, por ejemplo, sales de TMTSF de fórmula general  $(\text{TMTSF})^+ \text{X}^-$  (figura 6a), donde el anión es una especie de capa cerrada,<sup>73</sup> o conductores de dos cadenas, por ejemplo, el complejo de carga  $\text{TTF}^+ \cdot \text{TCNQ}^- \cdot$ , en los que ambos componentes son especies de capa abierta (figura 6b).<sup>74</sup>

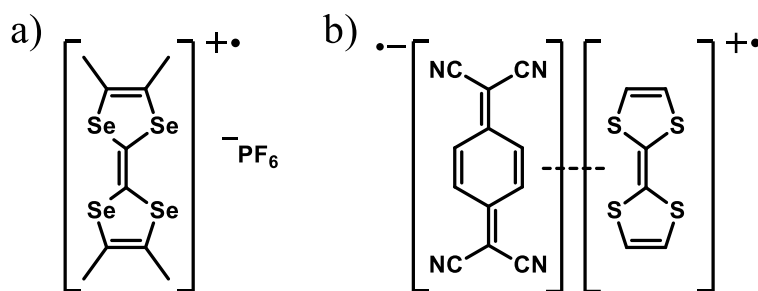


Figura 6. Tipos de complejos de transferencia de carga.

La molécula de la cual se transfiere la carga se denomina como donante de electrones y la especie que recibe a los electrones se llama aceptor de electrones. Estas asociaciones forman un cristal de tipo iónico. El arquetipo de complejo de transferencia de carga es el TTF-TCNQ.<sup>75</sup> Dicho complejo presenta una estructura cristalina en la que las unidades de (TTF) y (TCNQ) se disponen paralelamente formando pilas separadas de moléculas dadoras y aceptoras.<sup>76</sup>

Estos complejos formados por compuestos orgánicos son de tipo conductor y superconductor, se caracterizan por ser moléculas conjugadas planas, dadoras o aceptoras de electrones  $\pi$ .<sup>68,77</sup> Ambas estructuras (dadoras y aceptoras) presentan deslocalización electrónica por encima y por debajo del plano medio de la molécula, de forma que, en la estructura cristalina, las nubes  $\pi$  de moléculas contiguas se solapan y proporcionen una vía para la movilidad de los electrones desapareados a través de los apilamientos,<sup>78</sup> varios ejemplos de dadores y aceptores de electrones  $\pi$  se observan en la figura 7.

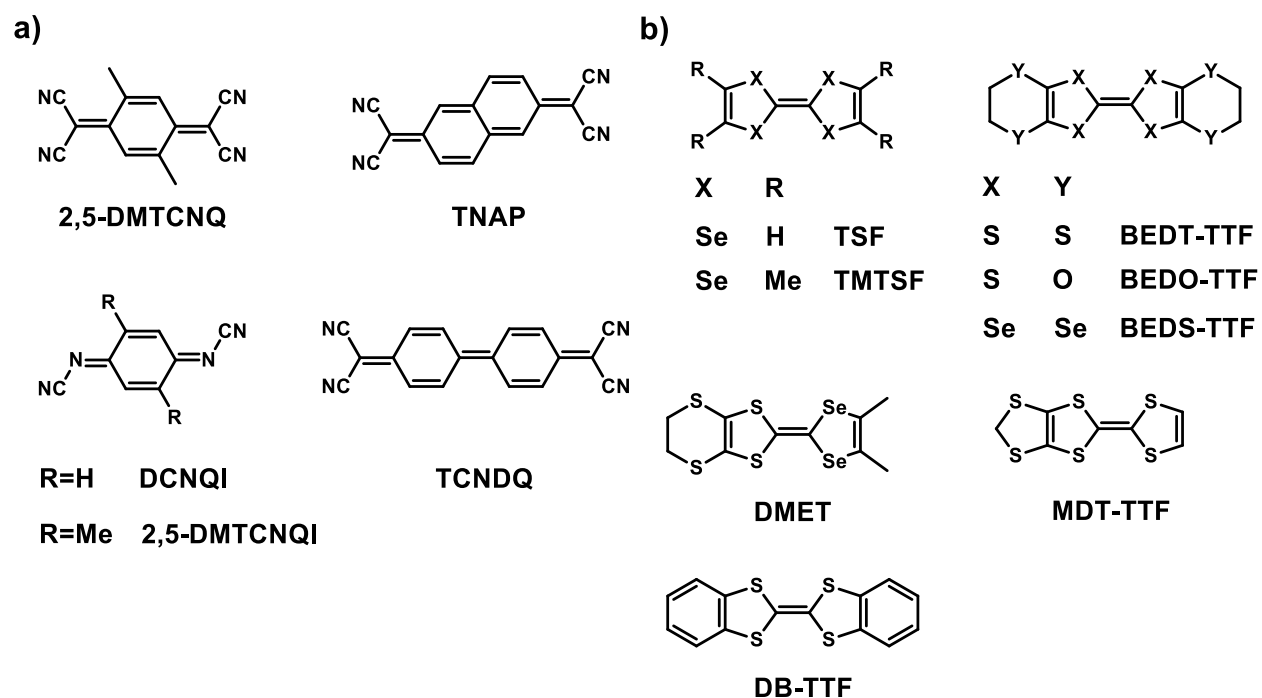


Figura 7. Moléculas conjugadas, planas, a)ceptoras de electrones  $\pi$ , b) dadoras de electrones  $\pi$ .

Los aceptores de electrones  $\pi$  presentan en su mayoría, una estructura análoga al tetracianoquinodimetano (TCNQ). Una característica importante para estas moléculas es presentar un bajo potencial de reducción para así favorecer la transferencia electrónica desde el dador. La reducción de TCNQ da como resultado la aromatización del anillo central.

Los sustituyentes juegan un papel fundamental ya que modulan la capacidad de aceptar electrones, pudiendo afectar la transferencia de carga de tal forma que sea total, con la consiguiente pérdida del complejo de valencia mixta.<sup>79,80</sup> Los dadores de electrones  $\pi$ , por su parte, presentan bajo potencial de oxidación, lo que favorece la formación de su radical estable, estabilizada por una estructura resonante aromática (de Hückel) (figura 8).<sup>81</sup>

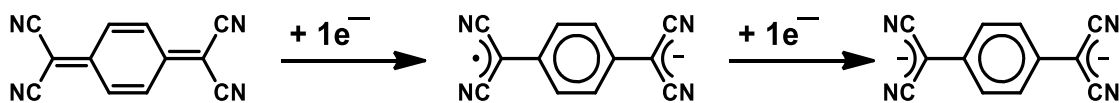
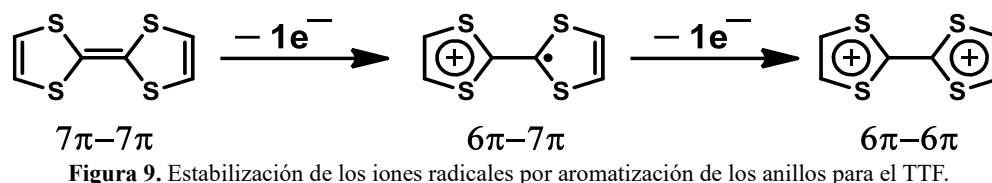


Figura 8. Estabilización de los iones radicales del TCNQ por aromatización de los anillos.

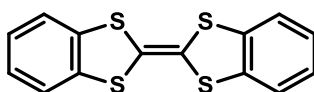


El TTF neutro presenta una estructura electrónica en la que cada anillo alberga 7 electrones de tipo  $\pi$ . La oxidación consecutiva da lugar a un dicatión, con dos anillos aromáticos (figura 9).<sup>82</sup>



#### 1.4.1. Características de los dibenzotetrafulvalenos

El dibenzotetrafulvaleno (DBTTF) fue sintetizado originalmente en 1926,<sup>83</sup> y desde entonces sus propiedades electrónicas, así como su estructura cristalina han sido estudiadas en gran medida.



**DB-TTF**

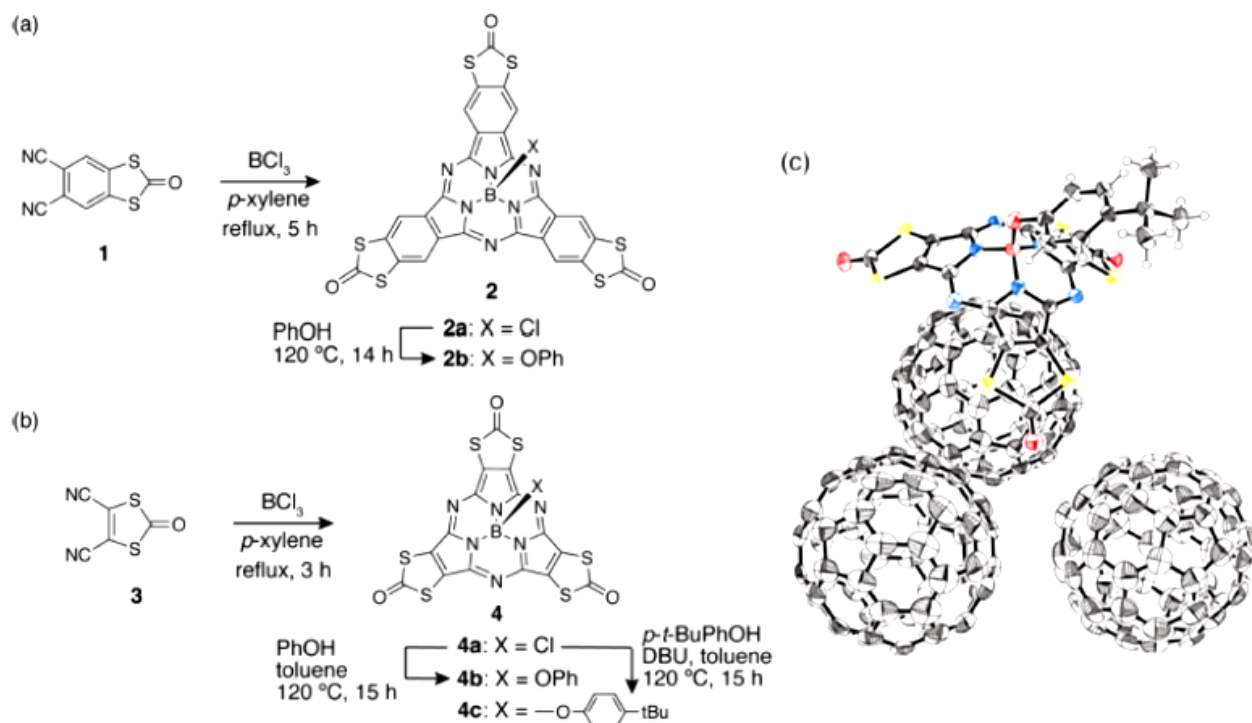
**Esquema 2.** Estructura general de dibenzotetrafulvaleno.

Brillante y colaboradores<sup>84</sup> describieron que el DBTTF, en condiciones ambientales, presenta varias estructuras polimórficas. Una de las fases es monoclinica ( $\alpha$ ) con  $a = 12.092 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.984 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.580 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 114.27^\circ$ , grupo espacial  $P2_1/c$  y dos moléculas centro-simétricas por celda unitaria. También presenta una segunda estructura monoclinica ( $\beta$ ) con cuatro moléculas, parámetros de celda  $a = 15.154 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.571 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.027 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111.637^\circ$  y grupo espacial  $Cc$ .

Las propiedades de transporte de carga se estudian cuando el DBTTF se encuentra como complejo de transferencia de carga. Goetz y colaboradores<sup>85</sup> reportaron las propiedades del complejo DBTTF-TCNQ, el cual también es polimorfo y en ambas fases tiene un comportamiento ambipolar. En la fase  $\alpha$ , el transporte de electrones es dominante, siendo la movilidad promedio de electrones  $\mu_{e\alpha} = 0.4 \pm 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  un orden de magnitud mayor que la movilidad promedio de huecos en los mismos cristales,  $\mu_{h\alpha} = 0.04 \pm 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por otro lado, el polimorfo  $\beta$  muestra un comportamiento contrario y favorece el transporte de huecos con movilidades de  $\mu_{h\beta} = 0.1 \pm 0.07 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  y  $\mu_{e\beta} = 0.03 \pm 0.02 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Otro estudio realizado por Cavara y colaboradores<sup>86</sup> a través de RPE señala dos constantes de acoplamiento, cada una de un conjunto de cuatro protones ( $a_H = 0.049 \pm 0.001$  y  $0.015 \pm 0.001$  mT) y también se identifica una constante de acoplamiento  $^{33}\text{S}$  ( $a_s = 0.410 \pm 0.005$  mT).

Por otro lado, Wang y colaboradores<sup>87</sup> muestran las aplicaciones de los DBTTF's como bloques de construcción en macroestructuras. En la investigación desarrollaron derivados de ftalocianina anulados con TTF y DBTTF. Estos se complejan con moléculas  $\text{C}_{60}$  para aplicaciones en electrónica orgánica debido a sus destacadas propiedades ópticas y electroquímicas como donante de electrones con propiedades redox multielectrónicas que surgen del sistema conjugado de electrones  $14\pi$ .



**Figura 10.** Derivados de ftalocianina anulados con tetraiafulvalenos y formando complejos con moléculas  $\text{C}_{60}$  para uso en electrónica orgánica obtenida de ref 87.

La importancia de esta molécula de DBTTF radica en su capacidad de donación de electrones, así como su potencial redox, que se pueden ajustar con precisión mediante la introducción de grupos funcionales en los anillos aromáticos.

Sin embargo, por su alta complejidad de síntesis, son pocos los complejos de transferencia de carga y las sales de cationes radicales con derivados de este compuesto que se han desarrollado.<sup>88-91</sup> Por esta razón, la búsqueda de rutas de síntesis para la obtención de dibenzotetratiafulvalenos es fundamental.

### 1.5. 1,3-ditiolen-2-onas/tionas, intermediarios clave en síntesis de tetratiafulvalenos

Los heterociclos de azufre de cinco miembros que contienen dos átomos de azufre y tres átomos de carbono incluyen tipos saturados e insaturados. Además, los átomos de azufre pueden estar ubicados en las posiciones 1,2 o 1,3. Si el compuesto es de tipo insaturado y ambos átomos de azufre están presentes de manera adyacente con un doble enlace entre C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> y se conocen como 1,2-ditioleño, mientras que su contraparte saturada se llama 1,2-ditiolano.

Por otro lado, un compuesto con átomos de azufre presentes en las posiciones 1,3 del anillo con un doble enlace entre C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> se conoce como 1,3-ditioleño, mientras que la contraparte saturada se designa como 1,3-ditiolano.<sup>92</sup>



Figura 11. Heterociclos de cinco miembros con dos átomos de azufre y tres átomos de carbono.

Los compuestos de 1,3-ditioleño incluyen cationes de 1,3-ditioililio (a), 1,3-ditioleño-2 ona/tiona (b), 1,3-ditioleño (c) y tetratiafulvaleno (TTF) (d).

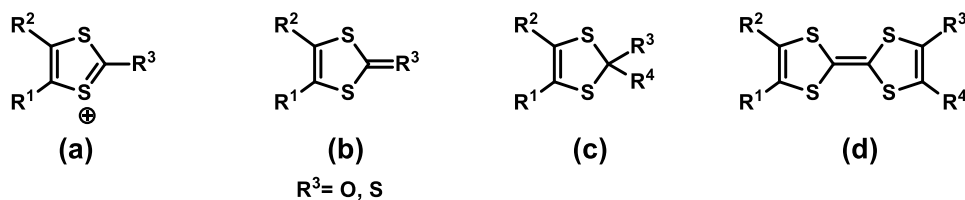


Figura 12. Clasificación de 1,3-ditioleños.

Las DTO/DDT han recibido gran atención debido a que son el principal precursor para la síntesis de TTF's.<sup>93</sup> Para poder tener derivados de TTF's y modular sus propiedades, es necesario el desarrollo de estos compuestos. Existen innumerables rutas para la síntesis de DTO's/DDT's como lo reportan G. Schukat, Richter y Fanghänel en su artículo de revisión (figura 13).<sup>94</sup>

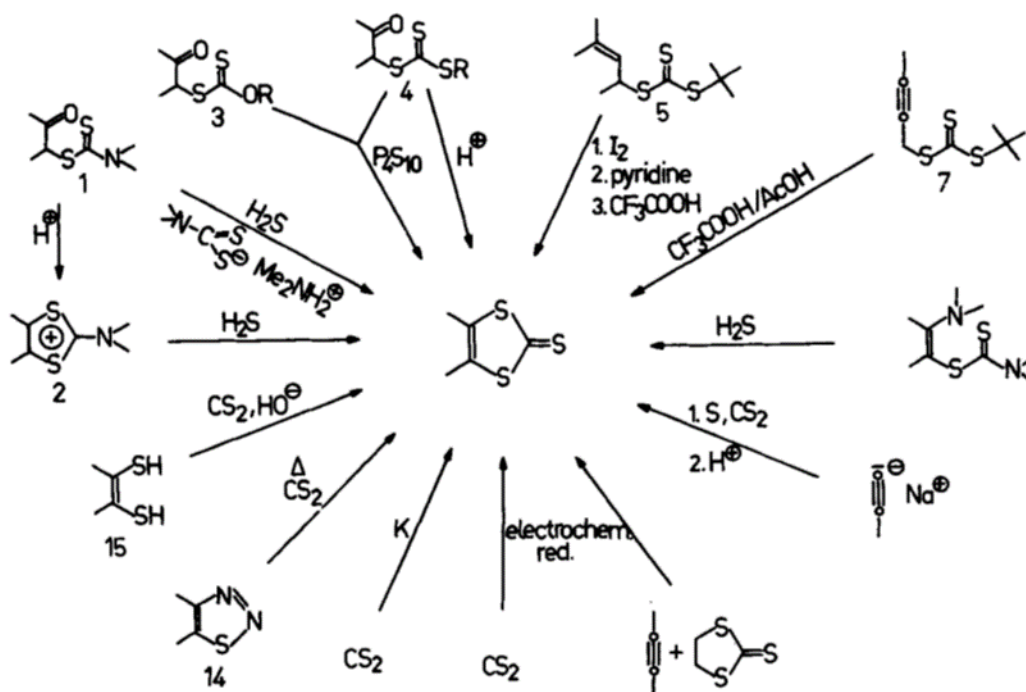


Figura 13. Rutas sintéticas para la formación de 1,3-ditiolen-2-onas/tionas, tomado de ref. 94.

Sin embargo, la benzo[d]-1,3-ditiolen-2-ona/tiona (BDTO/BDTT) y sus derivados se encuentran con menor frecuencia en la literatura<sup>9,91,95-97</sup> (a diferencia de otras ditiolen-2-onas, sin anillo aromático), debido a la dificultad de síntesis, a pesar de sus amplias ventajas ya mencionadas. La complejidad de síntesis de las BDTO/BDTT se ve reflejado en las rutas sintéticas para la obtención de DBTTF'. De las pocas opciones disponibles de síntesis, varias rutas usan otro tipo de intermediarios en vez de BDTO's como intermediarios directos.<sup>83,98-100</sup> Por tal motivo, el desarrollo de precursores BDTO's, es un campo casi inexplorado, con un potencial enorme para el desarrollo de derivados dibenzotetraiafulvalenos.

## 1.6. Rutas de síntesis reportadas para dibenzotetratiafulvalenos

Así como en el caso de las DTO/DTT, la síntesis de tetratiafulvalenos ha sido ampliamente explorada (figura 14).<sup>94</sup>

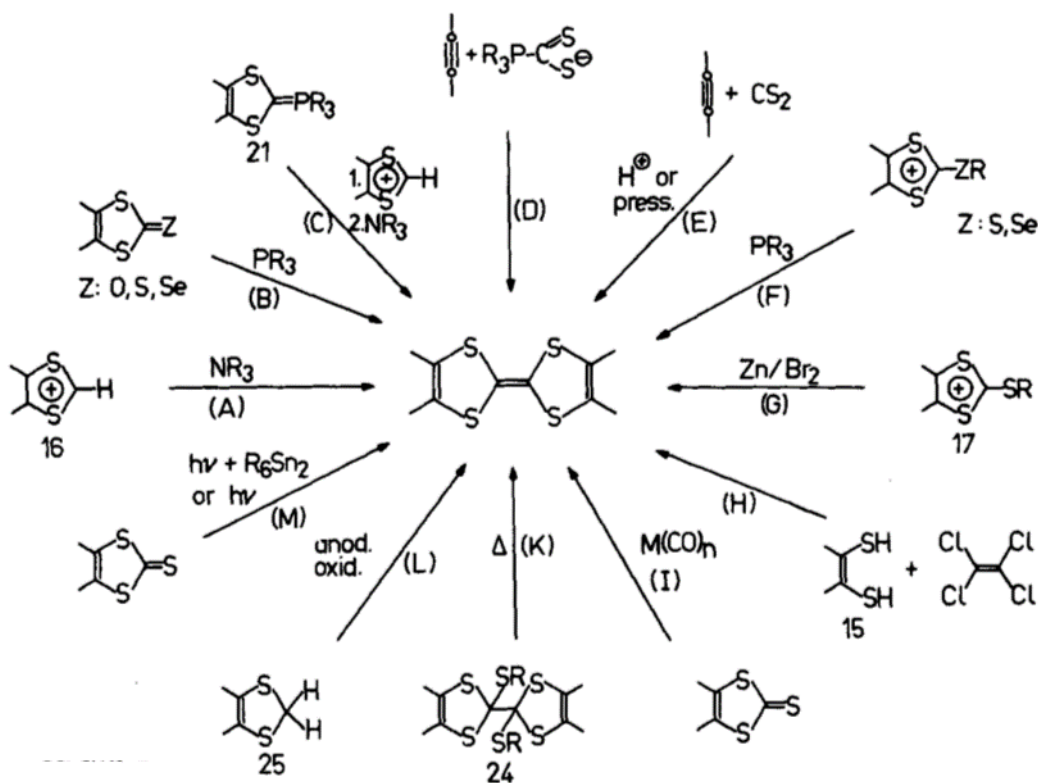


Figura 14. Rutas sintéticas para la formación de TTF's, obtenido de ref 94 .

Por otra parte, las rutas de síntesis de DBTTF's son muy escasas. En 1926 Hurtley y Smiles<sup>83</sup> encontraron que el 1,2-bencenoditiol (7) reacciona con tetracloroetileno en condiciones básicas con trietilamina para dar dibenzotetratiafulvaleno (6).

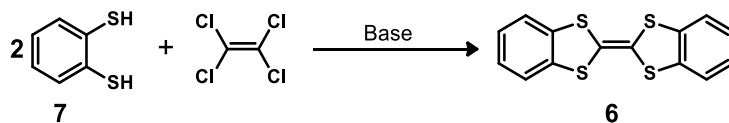


Figura 15. Ruta sintética de Hurtley y Smiles.

Por su parte, Nakayama y colaboradores<sup>98</sup> presentaron tres metodologías para llegar a **(6)** via el carbeno **(10)**. La primera involucra la disociación térmica de 2-isopentiloxi-1,3-benzoditioil **(8)**. El segundo método se trata de la deprotonación del 1,3-benzoditioilio tetrafluoroborato **(9)** por tratamiento con base. Mientras que en el último método ocurre la cicloadición de bencino con disulfuro de carbono. Finalmente, el compuesto **10**, reacciona con azufre elemental para obtener el intermediario BDTT y este compuesto con fosfito de trietilo forma el dibenzotetrafulvaleno.

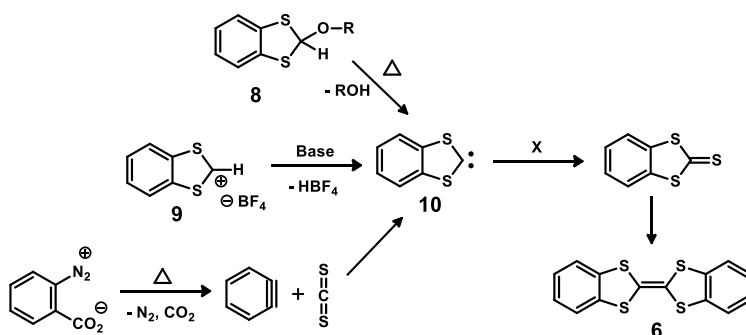


Figura 16. Ruta sintética de Nakayama y colaboradores.

Rasheed y Warkentin<sup>100</sup> utilizaron clorodinitrobenenos con ácido *terc*-butiltritiocarbónico que da como resultado BDTT's **12a** y **12b** a 80 °C durante 1 h (figura 17).

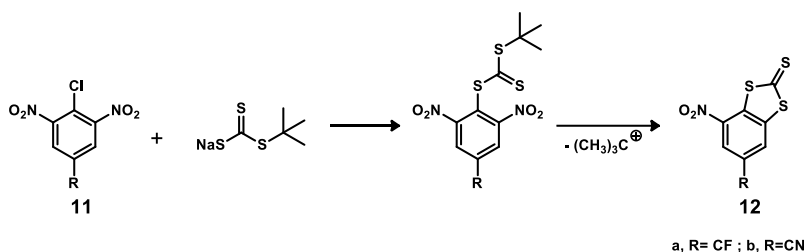


Figura 17. Ruta sintética de Rasheed y Warkentin.

Sun, Krawiec y Watson<sup>101</sup> sintetizaron derivados de dibenzotetrafulvalenos con benzoquinona, la cual hicieron reaccionar con una sal de ditiocarbamato para producir el compuesto **13**, que luego se oxidó a la sal de acetato **(14)** y cloruro **(15)** con benzoquinona. Estas sales se convirtieron en el correspondiente BDTT **(16)** y BDTO **(17)**. El compuesto **16** se acetiló para dar **18**. También se oxidó y se convirtió en cetona por oxidación con acetato de mercurio para dar **19**, la cual reacciona con fosfito de trietilo esterificando los átomos de oxígeno de la quinona antes del acoplamiento de los restos 1,3-ditiole-2-ona. Además, mencionan que el compuesto **17** se acopla directamente para dar el tetrafulvaleno **20**.

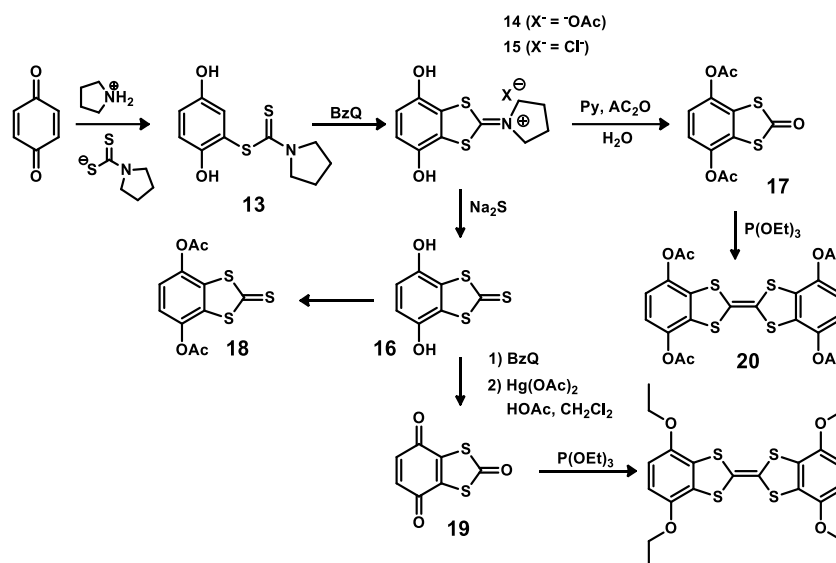


Figura 18. Ruta sintética de Sun, Krawiec y Watson.

En el año 2000, Inayoshi y Ono<sup>102</sup> desarrollaron otra ruta; partieron del compuesto **21** (con sustituyentes 1,2-dimetoxibenceno o 1,4-benzodioxano) que reacciona con bromo para dar el compuesto **22**, el cual se puso a refluxo con *N*-butilmercaptido cuproso obteniendo **23**. El compuesto **24** se obtuvo a través de una reacción de Birch de **23**. El ditiol **24** reaccionó en presencia de hidróxido de sodio y disulfuro de carbono para dar **25**. El subsecuente acoplamiento con fosfito de trietilo genera el derivado de DBTTF.

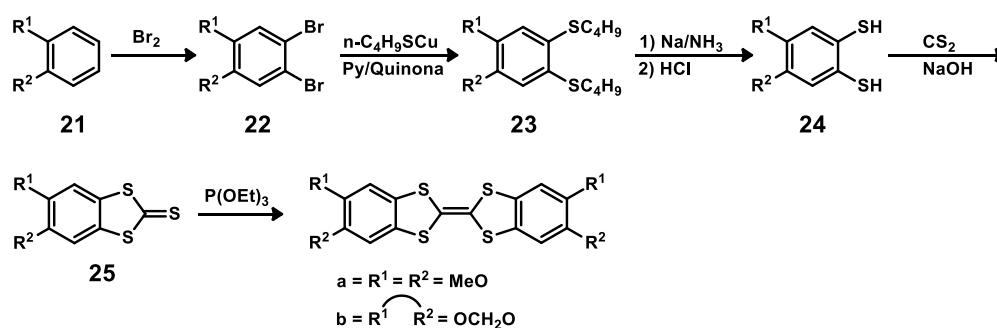


Figura 19. Ruta sintética de Inayoshi y Ono.

Síntesis más recientes como la de Kuropatov y colaboradores<sup>96</sup> en 2010, utilizaron tetratiooxalato de sodio con dos equivalentes de la quinona **26**. El intermediario **27** no se aisló porque ocurre la ciclación para dar la quinona-catecol **28**, la cual oxidan obteniendo el producto **29**.

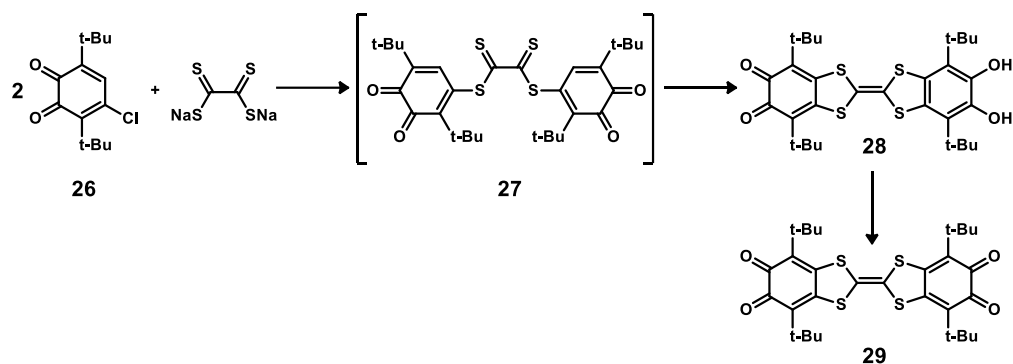


Figura 20. Síntesis de Kuropatov y colaboradores.

Como se observó, existen pocas rutas para la obtención de DBTTF's, muchas utilizan reactivos muy peligrosos como tetratiooxalato de sodio, el cual reportan en artículo de Kuropatov y colaboradores, que explotó, dañando un baño de ultrasonido. En otras síntesis parten de intermediarios avanzados y reactivos como 1,2-bencenoditiol son muy costos. Sin embargo, hasta la fecha, no hay una ruta sintética que realice un proceso electroquímico para la obtención de los compuestos clave, derivados de 1,3-ditiolen-2-onas.

En la actualidad es necesario formular nuevas metodologías ecológicas que cumplan con las normas y la legislación ambiental para la transformación de moléculas<sup>103</sup>, es por ello que este proyecto busca desarrollar una nueva ruta sintética utilizando métodos electroquímicos, que permitan el desarrollo de una química más verde, con alta eficiencia energética y alta economía atómica.

### 1.6.1. Acoplamiento de BDTO/DBTT a través de fosfitos

El primer acoplamiento cruzado de dos 1,3-ditiolen-2-tionas con fosfitos fue realizada en 1970 por Hartzler,<sup>104</sup> y desde entonces ha sido ampliamente utilizado para la preparación de tetratriafulvalenos.<sup>105-109</sup> El éxito de la reacción de acoplamiento parece depender de la naturaleza de los sustituyentes, si bien se producen con éxito los auto-acoplamientos, cuando se utiliza el grupo benzo también se obtienen productos de acoplamiento cruzado.<sup>110</sup> Desde entonces y hasta la fecha, los tetratriafulvalenos que se sintetizan a través de 1,3-ditiolen-2-tionas tanto asimétricos como simétricos utilizan fosfitos.<sup>7,111-114</sup>



---

Goldenberg y colaboradores<sup>115</sup> utilizaron fosfito de trimetilo en atmósfera de argón y se llevó a ebullición por tiempos de 5 min a 4 horas. Así mismo Papavassiliou<sup>116</sup> realizó el acoplamiento de fosfito de trietilo en atmósfera de nitrógeno en algunos casos y en otros se adicionó benceno. Por su parte, Konoike y colaboradores<sup>117</sup> mantienen el uso de fosfito de trietilo y fijan la temperatura en 90 °C. Tian y colaboradores<sup>118</sup> realizaron el acoplamiento con fosfito de trietilo en hexano con reflujo. Bryce y colaboradores<sup>119</sup> mantienen el reflujo y el fosfito de trietilo pero cambian el disolvente y realizan el acoplamiento en tolueno. Incluso se ha utilizado 1-cloronaftaleno como disolvente.<sup>87</sup> Lo que no cambia a lo largo de los estudios es el uso de fosfitos y altas temperaturas en atmósfera inerte, tan solo el disolvente varía y en muchos casos se omite su uso.<sup>62,91,97,101,102,120-128</sup>

## 1.7. Electrosíntesis orgánica

En los últimos años, ha surgido un gran interés por la electrosíntesis orgánica entre los químicos orgánicos.<sup>129</sup> Esta área de investigación ha permitido un rápido desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis de moléculas cada vez más complejas, alineándose con la química verde y buscando la eficiencia atómica y la sostenibilidad.<sup>130-132</sup>

La electrosíntesis es una técnica que reemplaza reactivos oxidantes/reductores, tóxicos o peligrosos, lo que reduce el consumo de energía y se puede utilizar para la producción *in situ* de reactivos inestables y peligrosos.<sup>133</sup> Es importante destacar que la electroquímica de los compuestos orgánicos se ha construido a lo largo del siglo XX con los estudios del siglo XIX.<sup>134</sup>

En la figura 21 se observa varios de los eventos más importantes en el desarrollo de la electrosíntesis orgánica. Esta rama de la química comenzó a mediados del siglo XIX con las investigaciones de Faraday<sup>135</sup> y Kolbe.<sup>136</sup> A finales del siglo XIX, Tafel contribuyó con su reacción de trasposición.<sup>137</sup> La polarografía con electrodo de gota de mercurio, descubierto por Heyrovsky a principios de la década de 1920, junto con el potencióstato de Hickling, brindó herramientas para el desarrollo de nuevas técnicas electroquímicas.<sup>138</sup>

En la segunda mitad del siglo XX, se lograron procesos escalables mediante electroquímica, como el proceso de fluoración de Simons<sup>139</sup> y los procesos de síntesis de adiponitrilo de Monsanto.<sup>140,141</sup> Yoshida introdujo el concepto de electroauxiliares para reducir los potenciales electroquímicos de las moléculas de interés, lo que permite una regio y quimioselectividad.<sup>142</sup> Steckhan formalizó los principios de la electrólisis indirecta en la década de 1980.<sup>143,144</sup> Little contribuyó con métodos robustos para la reducción catódica en reacciones de formación de anillos que, de otro modo, requerirían reductores metálicos sensibles de un solo electrón.<sup>145,146</sup> Schäfer desarrolló una serie de reacciones en cascada iniciadas por la electrólisis de Kolbe.<sup>147</sup> Moeller analizó el acoplamiento anódico de olefinas.<sup>148</sup> BASF indagó sobre la electrólisis apareada<sup>149</sup> y Yoshida desarrolló el concepto de piscina de cationes.<sup>11,150</sup>

Todos estos hitos sentaron las bases de lo que es la electrosíntesis orgánica. En la actualidad, la electrosíntesis orgánica sigue en desarrollo y apunta a generar procesos cada vez más limpios, con transformaciones más directas y menos pasos sintéticos. La accesibilidad de la electroquímica para obtener polaridades inversas genera nuevas metodologías y posibilidades sintéticas.

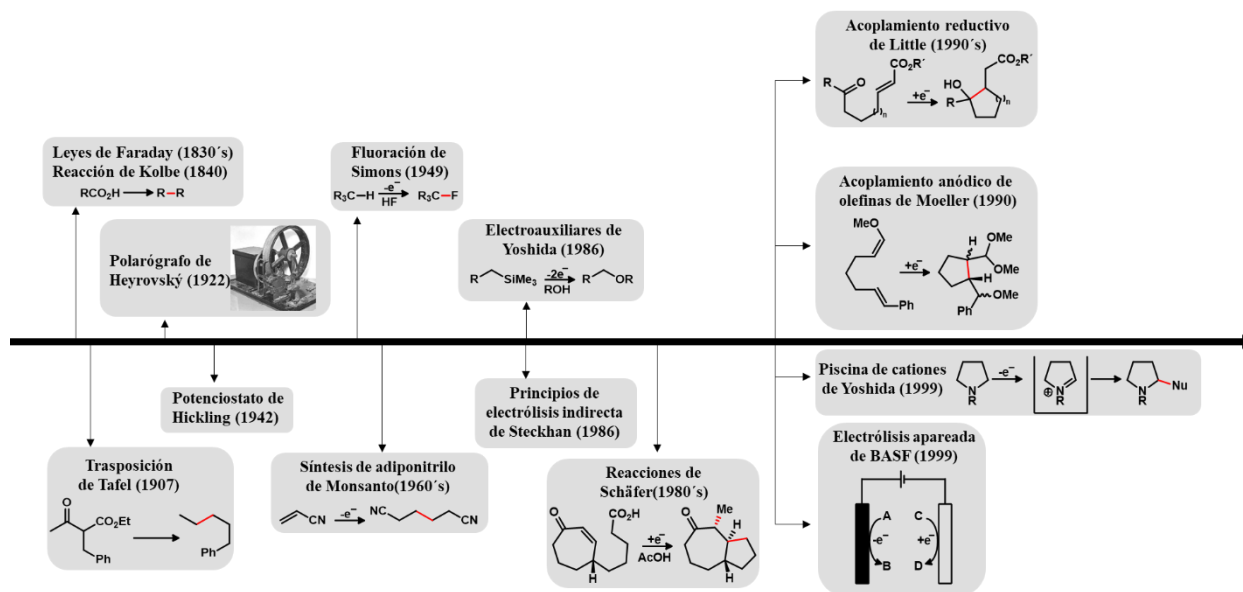


Figura 21. Hitos en la Electrosíntesis orgánica.

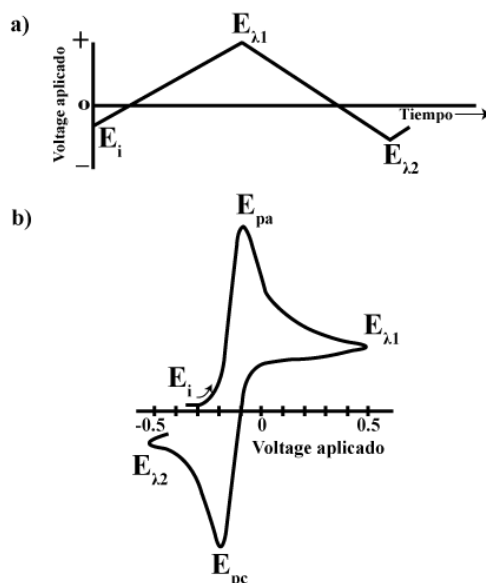
---

## 1.8. Técnicas electroquímicas

En las mediciones voltamperométricas, la corriente medida consta de dos componentes: corriente faradaica y corriente no faradaica o capacitiva. La corriente faradaica se origina en reacciones electroquímicas y es proporcional a la concentración del analito.<sup>151</sup> Sin embargo, la corriente capacitiva no es una señal analítica, se forma cuando la doble capa en el electrodo de trabajo se carga o se descarga cuando se cambia el potencial del electrodo.<sup>152</sup>

### 1.8.1. Voltamperometría cíclica

Se han utilizado diferentes técnicas voltamperométricas con el fin de detectar y caracterizar moléculas orgánicas, pero la voltamperometría cíclica (VC) es la más común en electrosíntesis orgánica. La VC consiste en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo hasta un valor determinado en el que se invierte el barrido ( $E_{\lambda}$ ).<sup>153</sup> El potencial de este electrodo de trabajo se controla frente a un electrodo de referencia<sup>154</sup>. La señal aplicada para VC es una forma de onda triangular (figura 22a), donde la frecuencia de exploración se observa como la pendiente de la curva. El voltamperograma se obtiene midiendo la señal de respuesta frente al potencial (figura 22b). Esta señal analítica es la corriente en el electrodo de trabajo durante la exploración de potencial.<sup>155</sup> Los parámetros importantes son las magnitudes de las corrientes de pico anódicas, catódicas y de los potenciales de pico.<sup>156</sup>



**Figura 22.** a) Programa de potencial aplicado para un ciclo completo. b) Voltamperograma cíclico típico para especies electroactivas reversibles.

---

El coeficiente de transferencia de masa en la voltamperometría de barrido lineal y la voltamperometría cíclica es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido  $v^{1/2}$ . En consecuencia, la reversibilidad aparente de una reacción de transferencia de electrones en condiciones voltamperométricas está determinada por el valor del parámetro adimensional  $\Lambda = k^o \sqrt{RT/FDv}$  y las zonas cinéticas se pueden especificar de la siguiente manera:

Reversible  $\Lambda > 15$   
Cuasireversible:  $15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1-\alpha)}$   
Irreversible  $\Lambda < 10^{-2(1-\alpha)}$

La corriente máxima para un sistema reversible se describe mediante la ecuación de Randles-Seveik:

$$i_p = (2.69 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (1.1)$$

Donde  $i_p$  es la corriente máxima,  $n$  son los electrones intercambiados en la reacción,  $A$  es el área electroactiva ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ),  $C$  es la concentración ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido ( $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La relación con la concentración es particularmente importante en aplicaciones analíticas y en estudios de mecanismos de electrodos. Sin embargo, la relación de las corrientes pico puede verse significativamente influenciada por reacciones químicas acopladas al proceso del electrodo.<sup>157</sup>

Por otra parte, un sistema irreversible tiene la condición de que la reacción del electrodo sea unidireccional en todo el intervalo de potencial de observación. Se requiere un amplio sobrepotencial y se inhibe por completo la reacción inversa. La dependencia lineal de la corriente máxima frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se expresa como en el caso reversible pero la constante es diferente:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot C \cdot v^{1/2} \quad (1.2)$$

---

Se pueden identificar tres diagnósticos útiles, en la determinación de estos procesos:<sup>158</sup>

**a) Separación pico a pico  $\Delta E_p$**

En el límite reversible  $\Delta E_p \approx 57 \text{ mV}$  (a 298 K) y es independiente de la velocidad de barrido. En condiciones cuasi- e irreversibles,  $\Delta E_p$  es mayor y depende de la velocidad de barrido.

**b) Corriente de pico,  $i_p$**

En ambos límites, la corriente máxima varía con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, pero con un coeficiente de proporcionalidad diferente. La dependencia no se cumple en el límite cuasi-reversible.

**c) Forma de onda del pico**

Esto se puede caracterizar por medio de la diferencia entre el potencial  $E_p$ , correspondiente al potencial de la corriente de pico y  $E_{p/2}$ , que corresponde al potencial de la mitad de la corriente de pico.

Para un sistema reversible,

$$|E_p - E_{p/2}| = 2.218 \frac{RT}{F}, \quad (1.3)$$

Mientras que para un proceso irreversible,

$$|E_p - E_{p/2}| = 1.857 \frac{RT}{\alpha F}, \quad (1.4)$$

El potencial de la corriente de pico también se puede relacionar de manera lineal con la velocidad de barrido, de acuerdo con Nicholson y Shain<sup>159</sup>, para un proceso irreversible se tiene:

$$E_p = E^{o'} + \frac{RT}{\alpha n F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^o} \right) + \ln \left( \left( \frac{\alpha n F v}{RT} \right)^{1/2} \right) \right] \quad (1.5)$$

---

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia,  $k^o$  la constante de velocidad heterogénea estándar,  $n$  el número de electrones transferidos,  $\nu$  la velocidad de barrido,  $E^o'$  el potencial formal redox,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  la constante de gases ideales,  $T$  corresponde a la temperatura y  $D$  es el coeficiente de difusión. En cualquier sistema totalmente irreversible,  $k^o$  es muy pequeño; por lo tanto, el segundo término entre corchetes hace que  $E_p$  sea muy diferente en relación con  $E^o'$ , lo que manifiesta un gran sobrepotencial de activación y del tercer término entre corchetes se observa que  $E_p$  depende de la velocidad de barrido.<sup>157,160</sup>

## Capítulo 2. Problemática, objetivos e hipótesis

### 2.1. Planteamiento del problema

En los últimos años el interés por la electrosíntesis ha crecido;<sup>161</sup> sin embargo, moléculas como dibenzotetrafulvalenos no han visto un desarrollo ni mejora en su síntesis, menos aún aproximaciones electroquímicas. Es así que este trabajo se centra en el desarrollo de una ruta sintética para la síntesis de derivados benzo[d]-1,3-ditiofen-2-onas obtenidas via ciclación electroquímica de *S*-arilxantatos debido a que son intermediarios clave en la formación de DBTTF's. Las BDTO's normalmente requieren de varios pasos, pero gracias a la electroquímica son accesibles de manera simple y rápida.

### 2.2. Objetivos

#### 2.2.1. General

Preparar compuestos BDTO y sus derivados a partir de ciclación electroquímica de *S*-aril-*O*-etilditioarbonatos como una ruta nueva y directa para su posterior uso como precursor en reacciones sintéticas como el acoplamiento para obtención de dibenzotetrafulvalenos (DBTTF's).

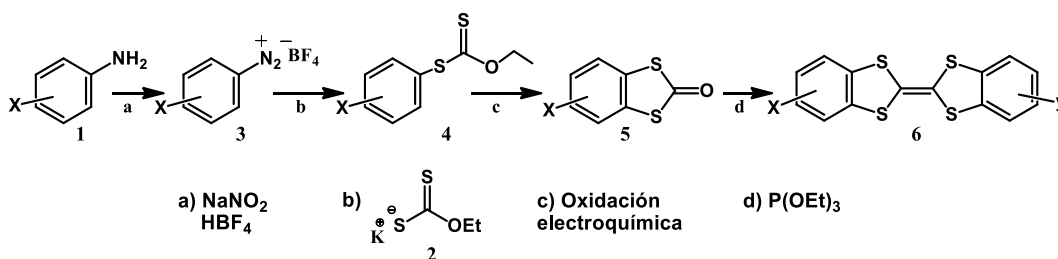
#### 2.2.2. Específicos

- a. Preparar *S*-aril-*O*-etilditioarbonatos con grupos electroattractores y electrodonadores a partir de las sales de arildiazonio correspondientes.

- b. Estudiar los *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos electroquímicamente para determinar sus potenciales redox.
- c. Llevar a cabo las reacciones de ciclación oxidativa buscando maximizar el rendimiento de la reacción cambiando las condiciones de reacción electroquímica como disolvente, densidad de corriente y material de electrodo.
- d. Generar dibenzotetratiafulvalenos simétricos y asimétricos a través de la reacción de acoplamiento inducido con fosfito de trietilo.

### 2.2.3. Hipótesis

La reacción de ciclación electroquímica de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos (**4**), obtenidos a partir de sales de bencendiazonio, generará los productos benzo[d]-1,3-ditiofen-2-onas (**5**), compuestos clave en la preparación de dibenzotetratiafulvalenos (**6**).

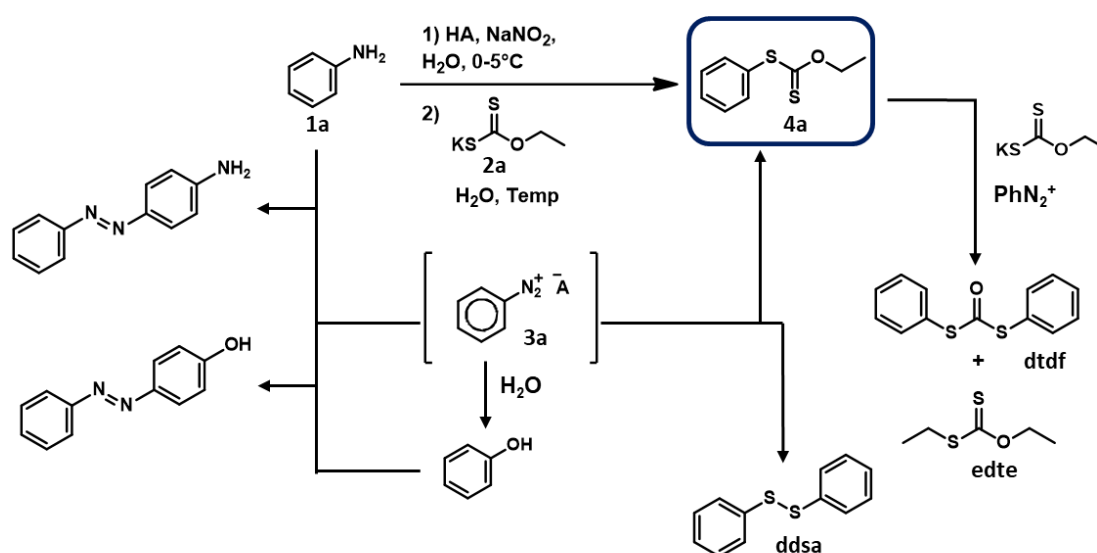


**Esquema 3.** Ruta sintética planteada para la síntesis de dibenzotetratiafulvalenos (DBTTF's).

## Parte II. Resultados y discusión

### Capítulo 3. Síntesis de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos via formación de sales de diazonio *in situ*

La primera aproximación hacia la obtención del intermediario clave *S*-aril-*O*-etilditiocarbonato se llevó a cabo a través de la formación de sales de arildiazonio *in situ* en una reacción tipo Leuckart. Se utilizó anilina (**1a**) y *O*-etilxantogenato de potasio (**2a**) como reactivos modelo. 0.5 mL de anilina (1 equiv.) fueron disueltos en agua, se adicionó HCl 6 mol·L<sup>-1</sup> (2.2 equiv.) y se enfrió a 0 °C. Se agregó una disolución fría de nitrito de sodio (1.1 equiv.) y se agitó por 20 min, generando una sal de cloruro de bencendiazonio. En otro matraz se calentó una disolución de **2a** (1.1 equiv.) a 25 °C y se adicionó lentamente la disolución de sal de diazonio, luego se dejó en agitación por una hora. La purificación se llevó a cabo a través de cromatografía en columna, obteniendo el compuesto **4a** con rendimiento del 5%. Junto con el producto deseado se encontraron otros subproductos (esquema 4) como fenol, productos de acoplamiento azoico y disulfuro de difenilo.

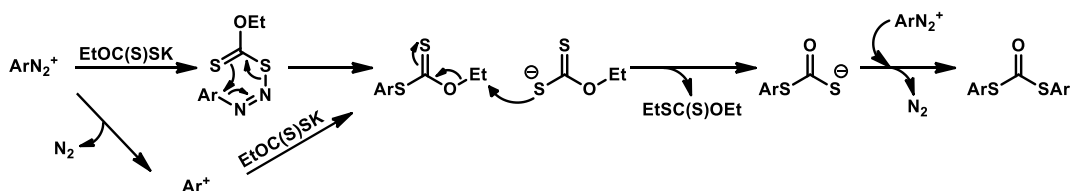


Esquema 4. Subreacciones en la síntesis de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos.

Hölzle<sup>162</sup> además reportó la formación de ditiocarbonato de *S,S*-difenoilo (**dtdf**) y etilditiocarbonato de etilo (**edte**), junto con la obtención de *S*-arilxantatos. En esta reacción el compuesto **dtdf** fue obtenido y aislado, el cuál fue identificado por RMN y espectrometría de masas.



En el mecanismo (esquema 5) Hölzle propone el ataque de una segunda molécula de etilxantogenato de potasio al producto deseado, que desencadena una serie de reacciones donde se obtienen los dos subproductos mencionados. Por tal razón, se mantuvo en 1.1 equivalentes, la cantidad de etilxantogenato de potasio que se utilizó a lo largo de la optimización.



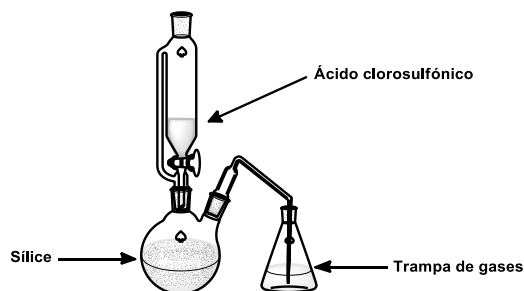
**Esquema 5.** Mecanismo propuesto por Hölzle<sup>162</sup> para la formación de subproductos en reacciones con xantogenato y sales de arildiazonio.

El aumento de la temperatura de 25 °C a 70 °C mejoró el rendimiento a un 10%. Posterior a ello se realizó la reacción en presencia de cobre (I), asemejando las condiciones de la reacción de Sandmeyer,<sup>28</sup> pero el rendimiento cayó a menos del 5%, debido a que en este caso el cobre junto con elevadas temperaturas descompone el xantato en etilfeniltioéter y sulfuro de carbonilo.<sup>163</sup>

Por otra parte, el disolvente parece estar contribuyendo a la formación de subproductos, por lo que se procedió con una reacción en fase sólida, para ello se utilizó sílice modificada SSA (sílice de ácido sulfúrico), la cual actúa como soporte y como ácido en vez de HCl. La reacción de formación de la sílice SSA es la siguiente:



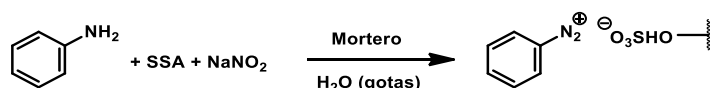
El montaje experimental se observa a continuación:



**Esquema 6.** Montaje experimental para la síntesis de sílice SSA.

---

Se colocó 60 g de sílice en el balón de dos vías y se agregó gota a gota 0.2 mol de ácido clorosulfónico por 30 min a temperatura ambiente. Tras terminar la adición se dejó agitar por otros 30 min. Se obtuvo 83.3 g de sílice funcionalizada, lográndose un rendimiento de 92%. Una vez obtenida la sílice SSA se procedió con la siguiente reacción:



Se realizaron dos experimentos en simultáneo, con la diferencia en la agitación, ya que en el primer caso se utilizó mortero (**sx1**) y en el segundo caso agitación magnética (**sx2**). Para ambos casos los pasos fueron los mismos. Se agregó anilina (1 equiv.),  $\text{NaNO}_2$  (1.1 equiv.) a la sílice SSA y se homogeneizó, para iniciar la reacción se agregaron unas gotas de agua y se mezcló por 30 min. Se observó una coloración verde para el crudo **sx1** y un color rosa para el crudo **sx2** (figura 23).



Figura 23. Sílice SSA, **sx1** obtenida con mortero y **sx2** obtenida via agitación magnética.

Posteriormente se agregó el xantogenato de potasio (1.1 equiv) y se mezcló por 40 min, obteniendo rendimientos del 15% (mortero) y 11% (agitación magnética). El rendimiento menor en el segundo caso puede deberse a una mala agitación que genera productos de acoplamiento azoico y disminuye el rendimiento de la sal de diazonio al igual que del producto final. Es importante recalcar que todos los experimentos a excepción de la reacción en fase sólida fueron llevados a cabo en condiciones libres de luz, ya que tanto la anilina como el xantogenato de potasio son sensibles a la misma.

---

En la tabla 1 se observan las distintas condiciones exploradas, mostrándose rendimientos bajos debido a que la formación *in situ* de la sal de diazonio genera muchos intermediarios no deseados que disminuyen el rendimiento global de la reacción.

**Tabla 1.** Optimización de la síntesis de arilxantatos a través de sales de diazonio generadas *in situ*.

<b>Entrada</b>	<b>HA</b>	<b>Disolvente</b>	<b>Reac</b>	<b>Temp (°C)</b>	<b>4a (%)</b>
1	HCl	H <sub>2</sub> O	----	25	5
2	HCl	H <sub>2</sub> O	----	70	10
3	HCl	H <sub>2</sub> O	Cu <sub>2</sub> O	70	<5
4	—Si-OSO <sub>3</sub>	----	----	20	15 (11) <sup>a</sup>

**a** Rendimiento de 15% con mortero y 11% con agitación magnética

Con el fin de poder incrementar los rendimientos se optó por cristalizar la sal de bencendiazonio, para tener menos intermediarios que interactúen con el xantogenato de potasio al momento de la sustitución nucleofílica aromática. El siguiente capítulo abordará la reacción de cristalización de las sales y su optimización.

#### **Capítulo 4. Síntesis de sales de tetrafluoroborato de arildiazonio**

Para aislar la sal de diazonio se utilizó tetrafluoroborato como contraión, ya que este tipo de sales, en general, se obtienen como sólidos cristalinos que se pueden almacenar en oscuridad a bajas temperaturas.<sup>40</sup> Dependiendo de la estructura de la sal puede almacenarse durante un mes, llegando a mantenerse en buenas condiciones hasta años en atmósfera de nitrógeno.<sup>27,164</sup> Sin embargo, se descompone rápidamente al ser expuesta a la luz solar, por lo que se debe trabajar con matraces cubiertos con papel aluminio y controlando la temperatura.

Cabe mencionar que, a pesar de la presunta estabilidad de este tipo de sales de diazonio, es necesario tomar las medidas pertinentes tanto en el proceso de almacenamiento como al momento de su utilización. Para tener un mejor control de las condiciones en la síntesis de estas sales, se utilizó una celda electroquímica no dividida (con capacidad de 50 mL) y enchaquetada de cinco entradas como celda de reacción química.

---

Esta celda fue recubierta con aluminio y los orificios se taparon usando tapones abatibles con el fin de tener un ambiente libre de luz y cuando sea necesario un sistema con atmósfera inerte y con control de temperatura. La figura 24 muestra la celda utilizada en los distintos experimentos.



Figura 24. Celda de reacción.

Debido a que la anilina y muchos de sus derivados son poco solubles en agua se utilizó acetonitrilo como disolvente. Se agregaron 0.5 mL del reactivo modelo anilina (**1a**), en 5 mL de acetonitrilo, se adicionó ácido tetrafluorobórico (2.1 equiv.) y se enfrió a 0 °C. Además, se trabajó en atmósfera de nitrógeno para evitar la posible degradación de la sal, ya que esta, al descomponerse genera N<sub>2</sub>, por lo que por el principio de Le Châtelier, la atmósfera de nitrógeno desplaza la reacción al reactivo, en este caso la sal de diazonio. Debido a que el nitrito de sodio no es soluble en acetonitrilo, se utilizó nitrito de *tert*-butilo (1.1 equiv.), el cual fue disuelto en 5 mL de acetonitrilo y enfriado a 0 °C. Dicha disolución fue adicionada lentamente a la disolución de anilina y se agitó por 1 h. El precipitado que se obtiene fue filtrado y recrystalizado. Se utilizó acetona para disolver la sal de diazonio y se probaron distintos disolventes en los que la sal es insoluble, entre ellos hexano, agua, éter etílico y THF. Los más altos rendimientos posterior a la recrystalización se obtuvieron con éter y THF, obteniéndose en ambos casos 30%.

Se sintetizaron varios derivados (tabla 2), los rendimientos de los productos **3a**, **3b**, **3c** y **3j** fueron menores al 35%. Además, no se observó el precipitado correspondiente a la sal de arildiazonio en el caso de **3g** y **3h**. En vez del sólido esperado se observaron dos fases líquidas, una correspondiente al disolvente y la otra a un subproducto que no corresponde a la sal de arildiazonio. A pesar de adicionarse THF y/o éter a la mezcla inmiscible, no se observó una recrystalización, por lo que se concluye que no se formó la sal de arildiazonio correspondiente.

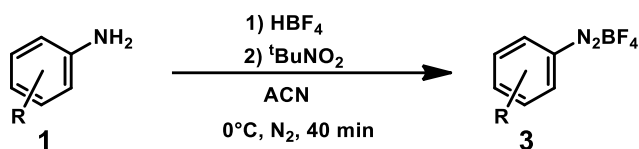
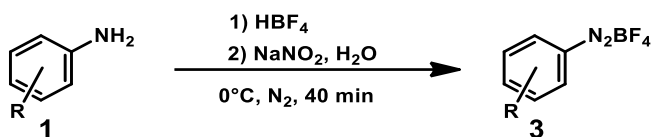


Tabla 2. Alcance de la reacción de diazotización en ACN.

Entrada	Reactivo	Producto	Rendimiento (%)	Sistema recristalización
1			30	acetona/éter o acetona/THF
2			32	acetona/éter o acetona/THF
3			28	acetona/éter o acetona/THF
4			---	---
5			---	---
6			35	acetona/éter o acetona/THF

En varios estudios<sup>39,165,166</sup> se han sintetizado sales de diazonio en agua, por lo que se decidió utilizar nitrito de sodio y agua. En la celda de reacción se agregó 0.5 mL de anilina (1 equiv.) y se adicionó ácido tetrafluorobórico (2.1 equiv.) formándose un precipitado blanco correspondiente a la sal de anilino. La temperatura de la celda se mantuvo en todo momento a 0 °C y en atmósfera de nitrógeno. Se agregó muy lentamente una disolución fría de nitrito de sodio (1.1 equiv.) en agua y se agitó por 40 min. El precipitado se recristalizó rápidamente en acetona-éter y acetona-THF, en ambos casos dando el producto **3a** con rendimientos de 83%.

Con este resultado, se continuó con la preparación de varios derivados, los cuales se muestran en la tabla 3:



**Tabla 3.** Alcance de la reacción de diazotización en H<sub>2</sub>O.

Entrada	Reactivo	Producto	Rendimiento (%)	Sistema recristalización
1			83	acetona/éter o acetona/THF
2			91	acetona/éter o acetona/THF
3			89	acetona/éter o acetona/THF
4			92	acetona/éter o acetona/THF
5			90	acetona/éter o acetona/THF
6			88	acetona/éter o acetona/THF
7			80	acetona/THF/éter
8			85	acetona/THF/éter
9			92	acetona/THF/éter

---

Se pueden observar buenos rendimientos en todos los casos, pero, es importante señalar que, si no se realiza la reacción en atmósfera de nitrógeno, los rendimientos decaen a menos del 15%. Además, cuando se usa el sistema acetona/éter la cristalización es muy rápida, en cuanto se adiciona el éter, mientras que en el sistema acetona/THF la cristalización es más lenta, se agrega THF y se agita hasta que la sal precipita.

Sin embargo, hay casos donde, tanto el sistema acetona/éter como acetona/THF no funcionan adecuadamente en las recristalizaciones, como es el caso de tetrafluoroborato de 4-acetilbencenodiazonio (**3g**), en donde ninguno de los dos sistemas produce un precipitado libre de impurezas. En el caso del sistema acetona/éter, forma un precipitado de color, el cual depende del derivado, en este caso un color anaranjado, debido a que las impurezas no son solubles en éter y cristalizan junto con la sal. Además, este sólido queda adherido al fondo del cristizador. Por otro lado, con el sistema acetona/THF, la sal no precipita o si lo hace, genera una mínima cantidad. Por tal razón es necesario utilizar un sistema de tres disolventes acetona/THF/éter.

Con la mínima cantidad necesaria de acetona (algunos derivados son muy solubles y requieren muy poca cantidad, incluso gotas, mientras que otros solubilizan con una cantidad mucho mayor de acetona) se disuelve la sal cruda (la cual está coloreada debido a las impurezas), se agrega THF en una la misma cantidad que acetona utilizada. Dependiendo de la cantidad de impurezas, la disolución se torna transparente o ligeramente colorida (según el derivado, el color puede ir de amarillo hasta rojo, con distintas tonalidades), luego de ello se agrega éter lentamente hasta que se observa que no precipita más sal. De esta forma se obtiene un sólido (blanco en la mayoría de los casos, pero en ciertos derivados con una ligera tonalidad, así mismo variando desde amarillo a rojo) que no se adhiere a las paredes.

En todos los casos, se secó la sal al vacío y se almacenó en frascos ámbar con atmósfera de nitrógeno a 3 °C. De los nueve derivados sintetizados, todos han permanecido en buenas condiciones por periodos de hasta 6 meses, a excepción del tetrafluoroborato de 4-nitrobencenodiazonio (**3f**), el cuál presentó una notable coloración rojiza. Sin embargo, una rápida recristalización permite tener nuevamente la sal libre de impurezas, perdiéndose un 3% de sal que se descompuso.

---

---

## Capítulo 5. Síntesis de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos

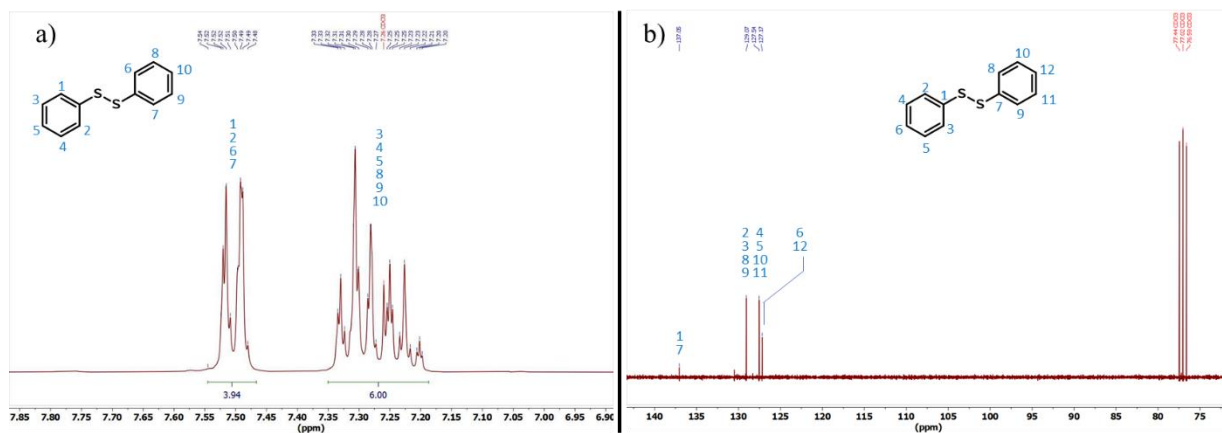
Para la síntesis de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos se utilizó la misma celda que en las reacciones del capítulo 4, debido a que tanto la sal de diazonio como el xantogenato de potasio son sensibles a la luz y pueden descomponerse; sin embargo, las reacciones no se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno debido a que en este caso, la reacción de sustitución nucleofílica aromática tiene como uno de sus productos nitrógeno gas, por lo que la reacción se favorece al no estar en atmósfera de nitrógeno.

Para la optimización de esta parte de la síntesis se utilizó tetrafluoroborato de bencendiazonio (**3a**) y *O*-etilxantogenato de potasio (**2a**) como reactivos modelo. Se estableció la temperatura de la celda a 45 °C y se disolvieron 460 mg (2.87 mmol, 1.1 equiv) de **2a** en una mezcla H<sub>2</sub>O/ACN (1:2) con un volumen total de 6 mL. En otro matraz se disolvieron 100 mg de **3a** (0.52 mmol, 1 equiv.) en una mezcla de disolventes con la proporción y volumen antes mencionada. Se utilizó dicha mezcla debido a la baja solubilidad del xantogenato de potasio en la mayoría de los disolventes orgánicos. La disolución con el compuesto **3a** fue agregada muy lentamente a la celda de reacción y se dejó en agitación por una hora. La posterior purificación en columna dio como resultado un rendimiento del 30%. Además, se aisló un interesante subproducto en forma de un sólido cristalino, denominado **ddsa**.

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN (figura 25a) reveló dos señales en la región de los protones aromáticos [<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.55 – 7.45 (m, 4H), 7.37 – 7.18 (m, 6H)], mostrando que el fragmento de etilo no se encontraba presente en la molécula, pero los fragmentos aromáticos sí. Por otro lado, el espectro de <sup>13</sup>C-RMN reveló cuatro señales en δ 127.17, 127.54, 129.07 y 137.05 (figura 25b). Esto llevó a pensar en una posible degradación del xantato, donde se forma tiofenol; sin embargo, el tiofenol es un líquido blanco incoloro muy maloliente, por lo que era más probable la formación de un radical fenilo y un acoplamiento entre sí para dar lugar al compuesto 1,1'-bifenilo. Para continuar con la identificación del compuesto se realizó un análisis elemental por combustión, el cuál reveló la presencia de azufre en la estructura (tabla 4) y el espectro de masas de alta resolución (figura 26) mostró finalmente una fórmula molecular de C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>.



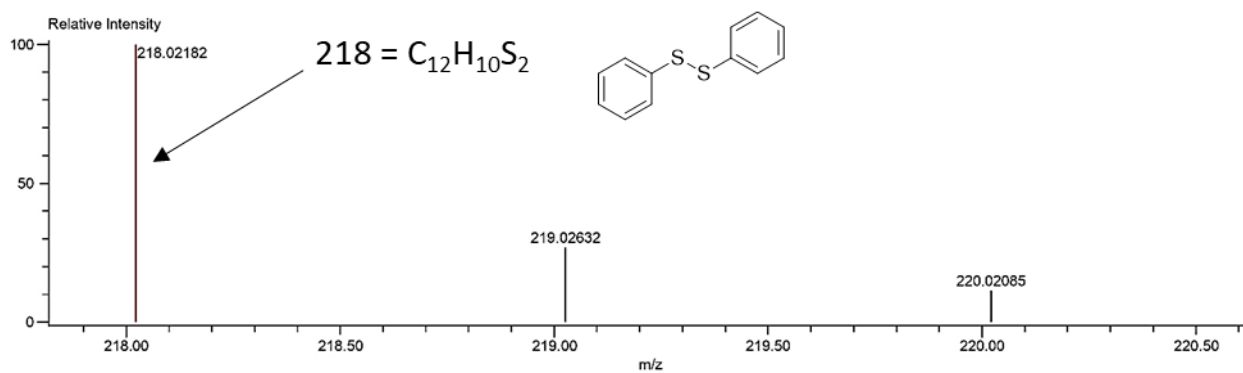
Con los distintos resultados se llegó a la conclusión de que el compuesto denominado **ddsa** corresponde al disulfuro de difenilo.



**Figura 25.** Espectro de compuesto **ddsa**, a)  $^1\text{H}$ -RMN en la zona de señales aromáticas, b)  $^{13}\text{C}$ -RMN.

**Tabla 4.** Análisis elemental por combustión de compuesto **ddsa**.

	N [%]	C [%]	H [%]	S [%]
Teórico	0.00	66.01	4.62	29.37
Experimental	0.0000	65.37	4.67	29.13

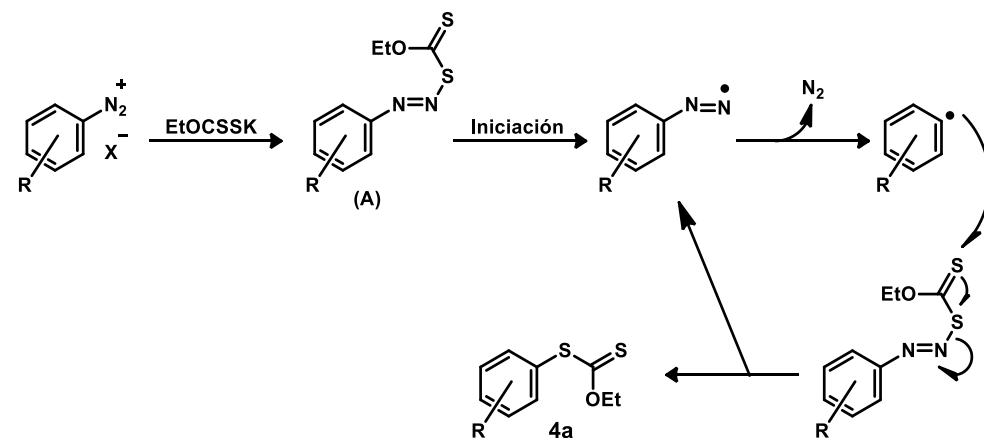


**Figura 26.** Espectro de masas de alta resolución de compuesto **ddsa**.

---

Este compuesto fue clave en el desarrollo de la propuesta de mecanismo de reacción entre la sal de arildiazonio y xantogenato de potasio, debido a que este compuesto no se puede formar por vía iónica sino únicamente radicalaria.

De acuerdo con Hölzle,<sup>162</sup> como se observa en el esquema 5, la reacción procede via intermediarios iónicos; sin embargo, de acuerdo con Tournier y Zard<sup>167</sup> la reacción procede de forma radicalaria (esquema 7).

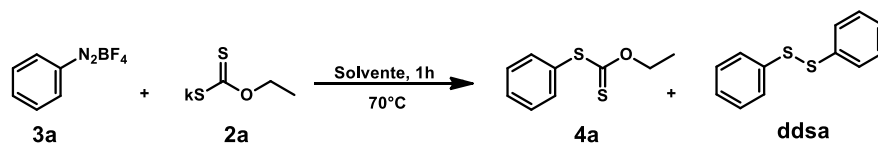


**Esquema 7.** Mecanismo propuesto por Tournier y Zard<sup>167</sup> para la formación de arilxantatos con xantogenato de potasio y sales de arildiazonio.

La diferencia en ambas propuestas radica en el disolvente utilizado. Mientras que Hölzle utiliza agua, Tournier y Zard proponen una reacción en dos fases con agua y ciclohexano debido a que se plantea que el intermediario (A) es poco soluble en agua, por lo que en medio orgánico y con presencia de luz procede preferentemente por vía radicalaria, aunque también se menciona una posible ruptura homolítica por descomposición espontánea de la sal de diazonio.

La reacción en esta investigación se realizó en mezcla ACN/H<sub>2</sub>O, por lo que, con base en lo reportado anteriormente, se espera que la reacción proceda tanto de forma iónica como radicalaria debido a la miscibilidad entre los disolventes utilizados. Para observar dicho comportamiento se realizó la reacción en diferentes disolventes. En todos los casos el experimento se condujo sin presencia de luz.

En la tabla 5 se presentan los resultados de las distintas reacciones. La mezcla acetonitrilo agua que se utilizó como parámetro inicial presenta ambos productos **4a** (30%) y **ddsa** (25%); sin embargo, cuando la reacción se realiza netamente en agua, el producto **4a** aumenta su rendimiento hasta un 55% y el subproducto **ddsa** disminuye hasta un 4%.



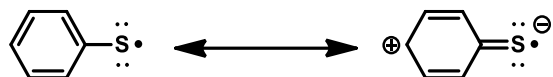
**Tabla 5.** Reacción de formación de S-fenilxantato en varios disolventes.

Entrada	Disolvente	Rendimiento producto <b>4a</b> (%)	Rendimiento producto <b>ddsa</b> (%)
1	H <sub>2</sub> O/ACN	30	25
2	H <sub>2</sub> O	55	4
3	ACN	20	30
4	DMSO	12	36
5	THF	3	41

Por otra parte, en los experimentos 3, 4, 5, con distintos disolventes orgánicos de diferentes polaridades, se observa un incremento en el rendimiento de **ddsa** hasta un 41% y el rendimiento de **4a** disminuye hasta un 3%. Estos datos conducen a pensar que el intermediario en la formación del compuesto **ddsa** es el radical feniltiilo.

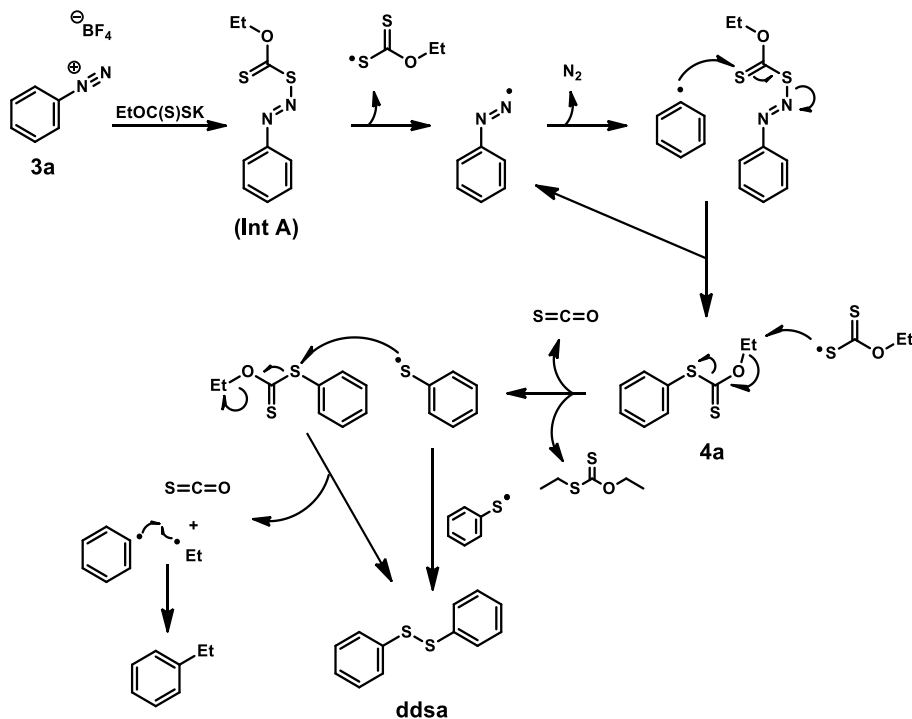
Se suele considerar a los radicales libres neutros como insensibles al efecto del disolvente; sin embargo, hay casos particulares como el radical tiilo donde el disolvente cambia drásticamente la reactividad del radical influyendo en el resultado del proceso.<sup>168</sup> Ito y colaboradores<sup>169</sup> estudiaron el radical *p*-aminobencentiilo. La investigación procedió mediante el seguimiento de la banda de absorción UV-vis de los intermediarios radicales tiilo demostrando una mayor estabilización a medida que la polaridad del disolvente aumenta. Encontraron que la constante de velocidad de recombinación disminuye al aumentar la polaridad del disolvente.<sup>170</sup> En esta investigación se observa una tendencia parecida, puesto que la combinación de radicales tiilo disminuye a medida que se aumenta la polaridad del disolvente como se observa en la entrada 2 de la tabla 5. El agua no solo favorece la reacción de formación de *S*-arilxantato via iónica, sino también disminuye la fragmentación homolítica que da lugar a la cascada de reacciones radicalarias.

El agua como disolvente evita la combinación de los radicales tiilo debido a la estabilización de estos a través de la contribución de la forma canónica dipolar:



A esta estabilización se suma otro fenómeno muy importante, el cual es la transferencia de átomo de hidrógeno, el cual es muy favorecido en sistemas acuosos.<sup>171</sup> Por lo tanto, la combinación entre radicales tiilo que puedan ocurrir en el medio acuoso está sumamente desfavorecida, lo que se refleja en rendimientos bajos para el compuesto **ddsa** de 4% (tabla 5). Esto demuestra que el mecanismo predominante cambia de acuerdo con el disolvente utilizado. Por tal razón, se seleccionó al agua como disolvente, puesto que el mecanismo iónico impera y se genera en mayor rendimiento el compuesto deseado **4a**.

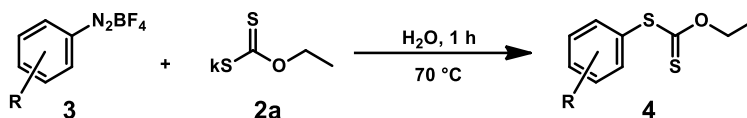
Aunque la reacción de interés es la formación del *S*-fenilxantato, es importante destacar la reacción de formación de disulfuro de difenilo (**ddsa**) puesto que están claramente en competición. Por lo que con base en lo analizado acerca de los intermediarios radicalarios presentes en la reacción, se propone el siguiente mecanismo para la formación del compuesto **ddsa** (esquema 8).



Esquema 8. Propuesta de mecanismo para la formación de compuesto **ddsa**.

En el esquema anterior se observa que el xantogenato de potasio forma el intermediario (int A) con la sal de bencendiazonio, produciendo una ruptura homolítica que en cadena forma N<sub>2</sub> y un radical fenilo que reacciona con otra molécula de int A para dar lugar al compuesto **4a**. Un radical xantogenato centrado en azufre genera una cascada de reacciones que culmina en la formación del radical tiilo, esta reacción está favorecida ya que también se forma el gas sulfuro de carbonilo y *O*-etil-*S*-etilxantato. El radical formado puede interactuar con otra molécula de sí mismo o con el compuesto **4a**, para dar nuevamente sulfuro de carbonilo y el compuesto **dds**.

Una vez escogido el disolvente se procedió a evaluar otras condiciones. Se varió el tiempo de la reacción a treinta minutos, una hora y dos horas. Se observó que el rendimiento disminuye a menor tiempo, pero no hay cambios significativos posterior a una hora. Además, se realizó la reacción a distintas temperaturas, 25 °C, 45 °C y 70 °C, obteniéndose rendimientos de 30%, 43% y 55% respectivamente. Con las condiciones óptimas establecidas para la reacción, se continuó con varios derivados, los cuales se muestran en la tabla 6.



**Tabla 6.** Alcance de la reacción de formación de *S*-aril-*O*-etil ditiocarbonatos en H<sub>2</sub>O, 70 °C, 1 h.

Entrada	Reactivo	Producto	Rendimiento (%)
1			55
2			60
3			61

Los rendimientos para los tres ditiocarbonatos sintetizados son moderados a buenos cuando se compara con otros descritos en la literatura, llegando hasta 61% para el caso del compuesto **3c**. Con estos compuestos se efectuará la ciclación electroquímica, pero para ello primero es necesario realizar su correspondiente análisis electroquímico.

---

## Capítulo 6. Análisis electroquímico de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos

Una vez obtenidos los derivados de *O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato es necesaria la optimización de los parámetros de electrólisis para la síntesis del compuesto BDTO y sus derivados. Para ello, se debe analizar el comportamiento electroquímico de los ditiocarbonatos. El compuesto *O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato (**4a**) se utilizó como reactivo modelo y como electrodo de trabajo se valoraron distintas posibilidades como carbono vítreo (GC), platino (Pt), diamante dopado con boro (BDD) y oro (Au). Además, se evaluó la respuesta del compuesto frente a una mezcla de disolventes acetonitrilo y 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP), como estabilizar de intermediarios radicalarios para favorecer la reacción posterior sobre las demás.

### 6.1. Oxidación de *O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato con distintos electrodos de trabajo en ACN

Para esta parte de la síntesis se utilizó el compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en una celda de 5 mL y un arreglo de tres electrodos (figura 27) donde se usó alambre de platino como contraelectrodo, de referencia un electrodo de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) como electrolito soporte en una concentración  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en acetonitrilo y como electrodo de trabajo se alternó entre carbono vítreo (GC), platino (Pt), diamante dopado con boro (BDD) y oro (Au). La compensación por caída óhmica, para cada uno de los casos, se aplicó entre un 80 y 85 % de la resistencia de la disolución. En la sección de anexos se encuentra el método que se manejó para la compensación utilizando como sistema estándar ferroceno para asegurar que se realizó una adecuada compensación

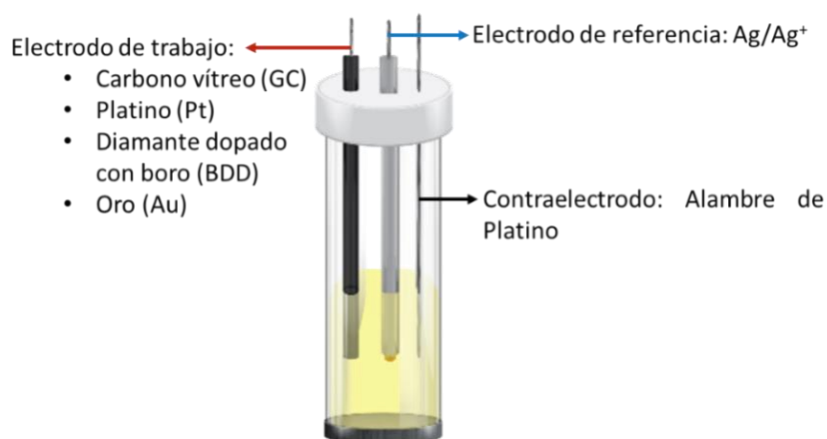
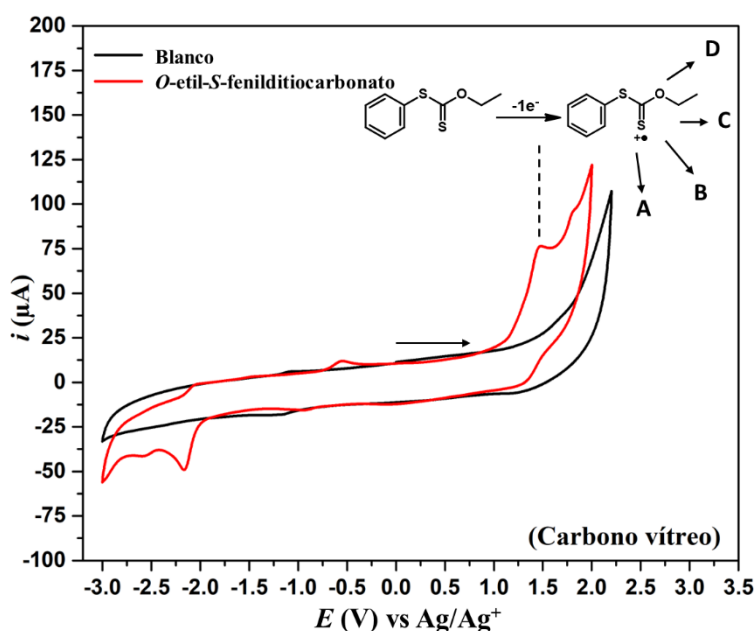


Figura 27. Celda electroquímica utilizada con arreglo de 3 electrodos.

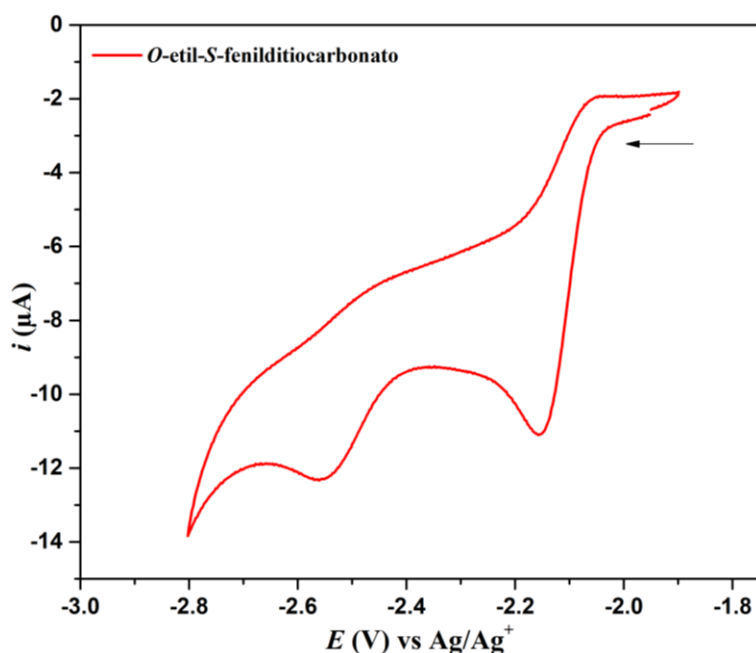
### 6.1.1. Electrodo de carbono vítreo (GC)

El comportamiento electroquímico del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) se estudió por voltamperometría cíclica. El voltamperograma (figura 28), con potencial de inicio de 0 V, con sentido positivo (hacia oxidación) reveló que el compuesto **4a**, en el intervalo -3 V a 2 V presenta una señal de oxidación bien definida en 1.54 V y otra señal en 1.84 V, ambas irreversibles. Así mismo, en la zona de reducción se observan dos señales en -2.17 V y -2.6 V, que también exhiben un comportamiento irreversible. El experimento se realizó en sentido negativo (hacia reducción) en el intervalo -1.9 V a -2.8 V y se observan las señales antes mencionadas en -2.17 V y -2.6 V. Esto demuestra que las señales en la zona de reducción corresponden al compuesto **4a** y no a especies intermediarias generadas en oxidación (figura 29).



**Figura 28.** VC de **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

La oxidación del compuesto **4a** forma un radical catión, el cual a través de una reacción química genera varios productos, de los cuales, uno de ellos es la ciclación intramolecular. Por lo que el enfoque de este capítulo se centra en la señal de oxidación de 1.54 V, con el fin de entender este proceso con miras a la electrosíntesis.



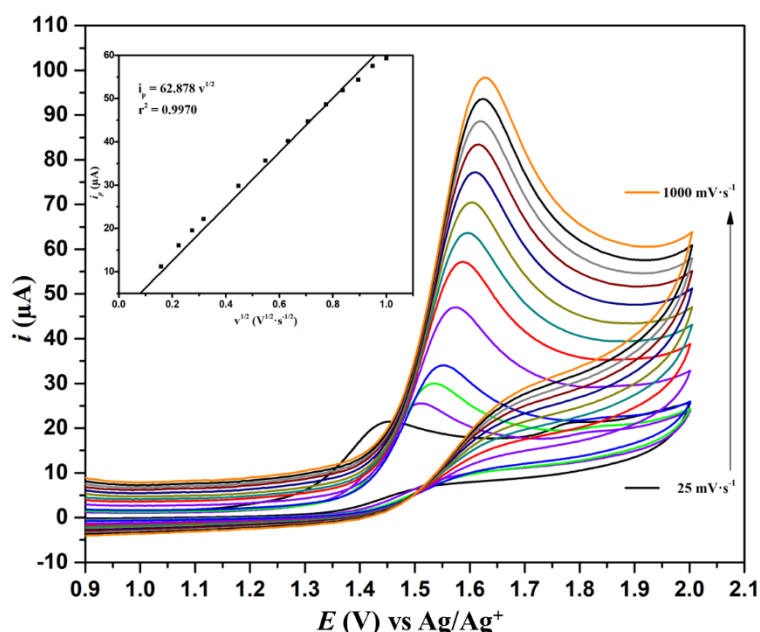
**Figura 29.** VC de **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN en la zona de reducción,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = -1.95 \text{ V}$ .

Para obtener más información del mecanismo electroquímico se estudió la relación de la corriente de pico con la velocidad de barrido de la oxidación de **4a** realizando voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (figura 30). La resistencia de la disolución fue de  $100 \Omega$  y se realizó una compensación de caída óhmica (al 80%) de  $80 \Omega$  (la fiabilidad del método usando GC y ferroceno como sistema estándar en ACN se observa en la figura 58 en la sección de Anexos). La señal a  $0.025 \text{ V s}^{-1}$  presenta un desplazamiento mayor a lo observado en las demás velocidades de barrido, como se compensó por caída óhmica, se presume que el desplazamiento puede ocurrir debido a la modificación de la superficie del electrodo debido a una de las especies que se generan después de la oxidación del xantato.

La influencia de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido sobre la corriente de pico mostró una relación lineal en el intervalo de  $0.025$  a  $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (inserto figura 30), por lo que este intervalo se tomó para todos los análisis, que muestran un proceso típico controlado por difusión,<sup>157</sup> y la ecuación puede ser expresada como:

$$i_{pa}(\mu A) = 62.878 v^{1/2} (\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}), (r^2 = 0.9970) \quad (6.1)$$





**Figura 30.** VC's para la oxidación del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en ACN,  $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino. Inseto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ .

La gráfica de logaritmo de la corriente de pico anódica frente al logaritmo de la velocidad de barrido dio una línea recta con una pendiente de 0.448 (figura 31a), que está cerca del valor teórico de 0.5 para un proceso controlado por difusión<sup>172</sup> lo que ratifica que el proceso difusivo donde la especie electroactiva **4a** difunde desde el seno de la disolución a la superficie de electrodo plano. El ajuste de datos genera la ecuación,

$$\ln(i_{pa}(\mu A)) = 0.448 \ln(\nu (V \cdot s^{-1})) + 4.115, (r^2 = 0.9982) \quad (6.2)$$

El potencial del pico de oxidación también depende de la velocidad de barrido y se observó un cambio del potencial a valores más positivos al aumentar la velocidad de barrido, lo que confirma la irreversibilidad del proceso de oxidación. Además, la relación lineal entre el potencial de pico y el logaritmo de la velocidad de barrido (figura 31b) se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$E_p(V) = 0.032 \ln(\nu (V \cdot s^{-1})) + 1.618, (r^2 = 0.9942) \quad (6.3)$$

---

Según Nicholson & Shain,<sup>159</sup> en un sistema de oxidación irreversible, el potencial de pico se define mediante la siguiente ecuación:

$$E_p = E^{o'} + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^o} \right) + \ln \left( \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \right) \right] + \frac{RT}{2(1-\alpha)nF} \ln(\nu) \quad (6.4)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de transferencia,  $k^o$  la constante de velocidad heterogénea estándar,  $n$  el número de electrones transferidos,  $\nu$  la velocidad de barrido,  $E^{o'}$  el potencial formal redox,  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  la constante de gases ideales  $T$  corresponde a la temperatura y  $D$  es el coeficiente de difusión.

Utilizando la pendiente de la ecuación 6.3 se puede determinar el valor de  $(1-\alpha)n$ . En este sistema el valor de la pendiente es 0.032, tomando  $T = 298$  K,  $R = 8.314$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> y  $F = 96480$  C·mol<sup>-1</sup>. Se calculó el valor de  $(1-\alpha)n$  como 0.401. Según Bard y Faulkner<sup>157</sup>,  $\alpha$  se puede determinar de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{47.7 \text{ (mV)}}{E_p - E_{p/2}} \quad (6.5)$$

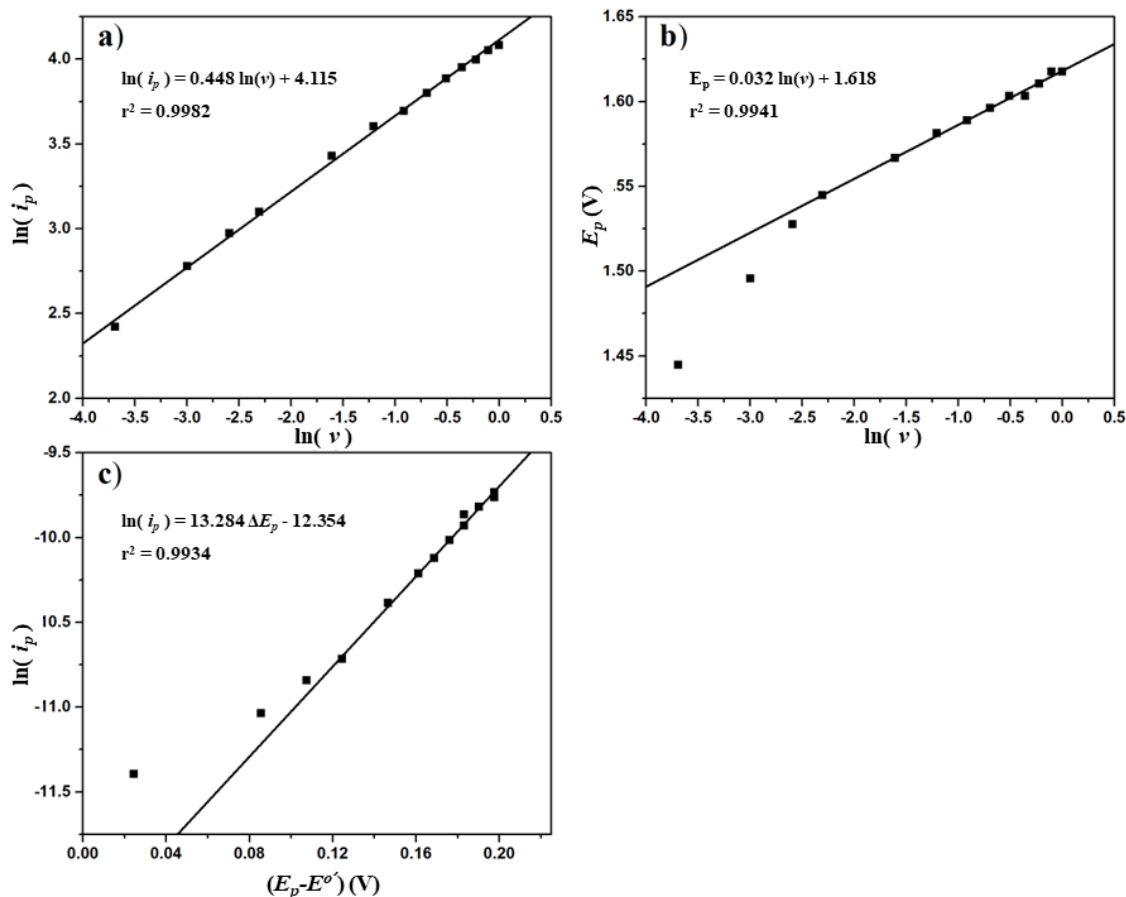
Donde  $E_{p/2}$  es el potencial en que la corriente está a la mitad del valor de pico. Utilizando la ecuación 6.5 se determinó  $\alpha$  con un valor de 0.62. Por lo tanto, el número de electrones ( $n$ ) transferidos fue 1.06, que aproxima a 1 electrón transferido. Por otra parte, el valor de  $k^o$  es proporcional al intercepto en la ecuación resultante de la relación entre el logaritmo de la corriente de pico y la diferencia entre el potencial de pico y potencial formal estándar ( $E_p - E^{o'}$ ):

$$\ln(i_{pa}) = \ln(0.227 FAC^*k^o) + \frac{(1-\alpha)F}{RT} (E_p - E^{o'}) \quad (6.6)$$

Donde  $A$  (cm<sup>2</sup>) es el área del electrodo y  $C^*$  (mol·cm<sup>3</sup>) la concentración en el seno de la disolución, las demás variables tienen sus significados habituales. Sin embargo, se debe conocer el valor de  $E^{o'}$  para aplicar la relación. De acuerdo con Laviron,<sup>173</sup> para un sistema irreversible, si no se conoce el valor de  $E^{o'}$  se puede determinar por extrapolación de la curva  $nE = f(\nu)$ . Por lo que el ajuste de datos genera la ecuación:

$$E_p(V) = 1.462 \nu(V \cdot s^{-1}) + 1.419, (r^2 = 0.989) \quad (6.7)$$


---



**Figura 31.** Utilizando E.T.: carbono vítreo en ACN: a) relación entre el  $\ln(i_p)$  y  $\ln(v)$ , b) dependencia de  $E_p$  de oxidación con el  $\ln(v)$ , c) relación entre  $\ln(i_p)$  y  $(E_p - E^{o'})$ .

La extrapolación a  $v = 0$ , da como resultado el valor de  $E^{o'} = 1.42$  V. Conociendo el valor de  $E^{o'}$ , se observa una relación lineal entre  $\ln(i_p)$  vs  $(E_p - E^{o'})$  (figura 31c), con la siguiente ecuación como resultado:

$$\ln(i_{pa}(A)) = 13.284 \Delta E_p(V) - 12.354, (r^2 = 0.9934) \quad (6.8)$$

Del intercepto de la ecuación 6.8 se obtiene la constante de velocidad heterogénea estándar con un valor  $k^o = 5.59 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La Tabla 7 resume los parámetros cinéticos obtenidos para los distintos electrodos de trabajo que se emplearon. Los cálculos, análisis y gráficas para cada uno de ellos se pueden encontrar en el Apéndice A. Estudios electroquímicos de **4a** en ACN. E.T.: Pt, BDD, Au.

Después de analizar el comportamiento del compuesto **4a**, en los cuatro electrodos (GC, Pt, BDD, Au), se observa que la constante de velocidad heterogénea estándar es muy similar en los tres primeros casos, sin embargo la barrera electroquímica puede afectar la electrólisis, por tal razón se determinó que tanto el electrodo de carbono vítreo como el de platino pueden ser utilizados como electrodos de trabajo en la síntesis de BDTO y sus derivados via oxidación electroquímica. Por otra parte, el electrodo de BDD se descarta puesto que se trabaja en un potencial de barrera por lo que la degradación del disolvente puede afectar a la reacción. Así mismo, el electrodo de Au fue descartado porque presenta un comportamiento anómalo, donde la corriente de pico no incrementa en relación con el aumento de la velocidad de barrido, sino que disminuye. La razón de este fenómeno se cree que puede deberse a la formación de una monocapa de tiol en la superficie, evitando así la oxidación del compuesto **4a**.

Por otra parte, se observa que la constante de velocidad heterogénea estándar, en los tres electrodos, presenta un valor mayor a lo esperado para un proceso irreversible, por lo que se atribuye este comportamiento a un sistema reversible acoplado a una reacción química (mecanismo EC), cuya constante de velocidad debe ser mucho mayor a la constante de velocidad heterogénea estándar.

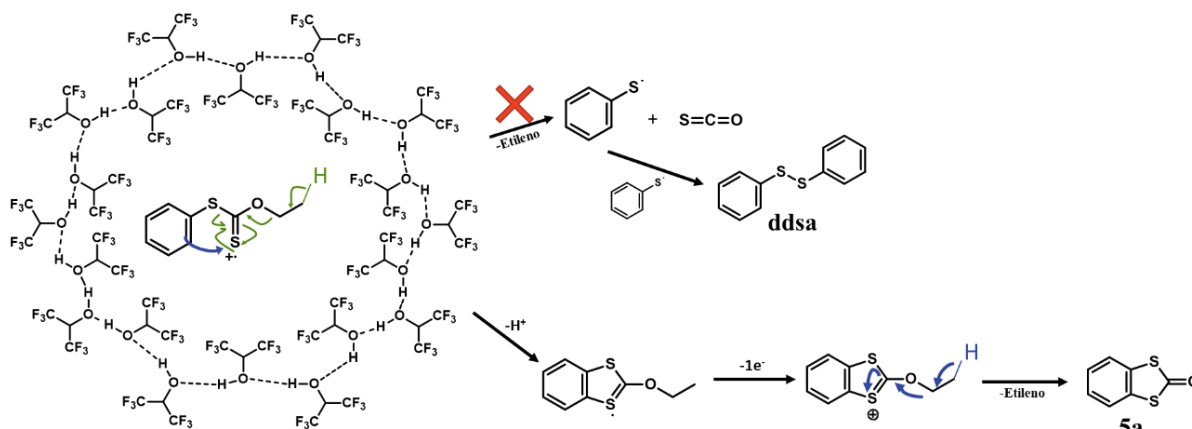
**Tabla 7.** Potenciales de oxidación y reducción del compuesto **4a** y parámetros cinéticos de la oxidación en 1.54 V.

Electrodo	$E_{pa1}$ (V)	$E_{pa2}$ (V)	$E_{pc1}$ (V)	$E_{pc2}$ (V)	$E^{o'}$ (V)	$\alpha$	$n$	$k^o \times 10^{-3}(\text{cm}\cdot\text{s}^{-1})$
GC	1.54	1.84	-2.17	-2.6	1.42	0.62	1	5.59
Pt	1.67	----	----	----	1.64	0.5	1	1.30
BDD	1.65	----	-2.4	----	1.58	0.67	1	8.26

## 6.2. Reacciones en competencia y uso de codisolvente para estabilización del radical catión

Una electrólisis de 100 mg de xantato **4a**, utilizando carbono vítreo como electrodo de trabajo, electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , contraelectrodo de platino y  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en 5 mL de ACN, reveló la formación de múltiples productos de electrólisis; sin embargo, dos de ellos eran mayoritarios, siendo uno de ellos, el producto deseado BDTO (**5a**) y el otro el producto el compuesto **ddsa**, obtenido en reacciones previas y caracterizado en el capítulo 5.

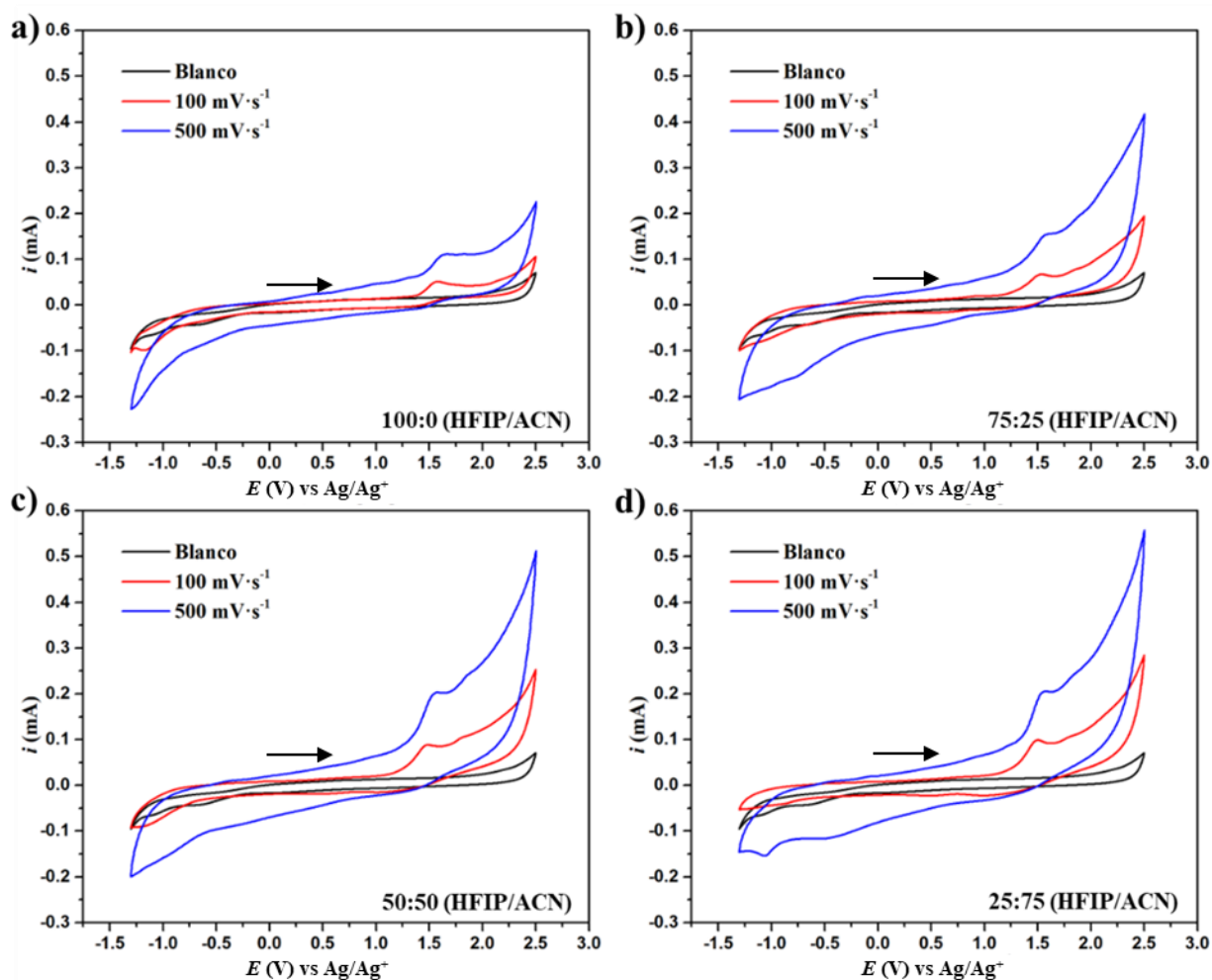
Luego de la formación del intermediario radical catión, se propone una ciclación intramolecular 5-endo-trig, con la correspondiente recuperación de la aromaticidad del anillo y posteriormente una segunda oxidación que da lugar a la formación del compuesto **5a**. Por otra parte, en competencia se encuentra una eliminación de etileno que da lugar a una cascada de reacciones dando como resultado sulfuro de carbonilo y disulfuro de difenilo (**ddsa**). Sin embargo, como se observa en el esquema 9, se propuso la utilización de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP), el cual genera micro dominios que actúan como un estabilizador del radical catión.<sup>174,175</sup> Lo que se espera es un clúster capaz de evitar la reacción de eliminación, con lo que se favorece la ciclación.



Esquema 9. Reacción en competencia y formación de micro dominios a través del codisolvente HFIP.

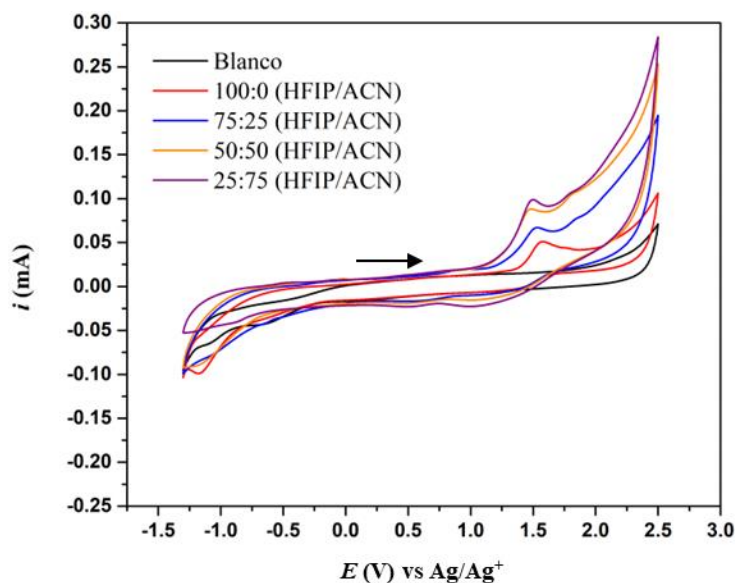
El HFIP por sí solo es volátil, ligeramente corrosivo y afecta a las vías respiratorias,<sup>176</sup> por lo que, para entrar en el marco de los principios de la química verde, en particular con el uso de disolventes seguros, uso de procesos catalíticos homogéneos y síntesis químicas menos peligrosas, es importante su uso minoritario como codisolvente para reducir significativamente los riesgos.

Por tal motivo, se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas del compuesto **4a** con diferentes mezclas de HFIP/ACN con el fin de encontrar la mínima concentración de HFIP que favorezca la reacción. En la figura 32a-d se presentan voltamperogramas con distintas proporciones de una mezcla de acetonitrilo y HFIP, variando desde 100 % hasta 25% de HFIP, además se observa el comportamiento a 100 y 500  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 32.** VC's del compuesto **4a** para evaluar su comportamiento con diferentes mezclas de HFIP/ACN: a) 100:0, b) 75:25, c) 50:50, d) 25:75,  $\nu = 100$  y  $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

En presencia de HFIP en 25% la señal de oxidación se mantiene en 1.54 V. Por otra parte, hay un cambio significativo en la corriente de pico, a medida que la concentración de HFIP disminuye, la corriente del pico de oxidación aumenta. La figura 33 muestra este cambio en la corriente de pico, donde a partir de la relación 50:50 (HFIP/ACN) la corriente deja de aumentar significativamente.



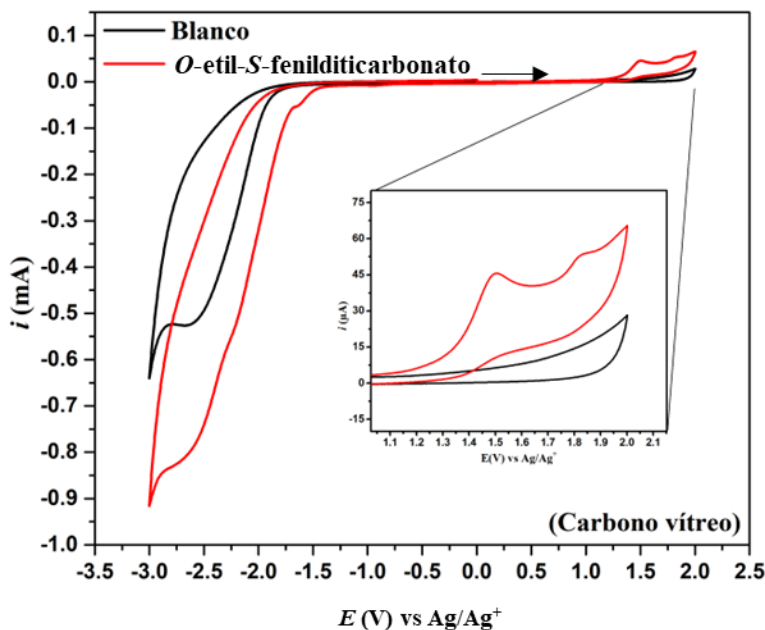
**Figura 33.** Respuesta de corriente de pico con respecto a la concentración de HFIP como codisolvente con ACN del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

Este cambio se debe a la viscosidad del HFIP que es de  $1.65 \text{ cP}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que el acetonitrilo presenta una viscosidad de  $0.35 \text{ cP}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y debido a que la viscosidad está relacionada a la difusión que a su vez es proporcional a la corriente de pico, es evidente que la mezcla disminuye la viscosidad y favorece la difusión. Con estos resultados se optó por utilizar una mezcla de 25:75 (HFIP/ACN). Una vez determinada la relación de disolvente y codisolvente se procedió a evaluar el comportamiento del compuesto **4a** con los electrodos de trabajo seleccionados anteriormente (GC y Pt).

### 6.3. Electroanálisis de *O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato **4a** con GC y Pt como electrodos de trabajo en HFIP/ACN (25:75)

Para el análisis del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en la mezcla de disolventes 25:75 HFIP/ACN se utilizó una celda de  $5 \text{ mL}$  y un arreglo de tres electrodos. Como contraelectrodo se usó un alambre de platino, de referencia un electrodo de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ) como electrolito soporte en una concentración  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  y como electrodo de trabajo carbono vítreo (GC) y platino (Pt). El voltamperograma (figura 34) mostró que el compuesto **4a**, en el intervalo  $-3 \text{ V}$  a  $2 \text{ V}$  presenta una señal de oxidación bien definida en  $1.54 \text{ V}$  y otra señal en  $1.84 \text{ V}$ , ambas irreversibles. Los potenciales de oxidación son iguales a la respuesta en 100% acetonitrilo.

Sin embargo, para la zona de reducción, las señales en -2.17 V y -2.6 V vistas anteriormente en acetonitrilo (figura 28), no son apreciables debido a la intensa señal de reducción del disolvente HFIP, el cual puede generar H<sub>2</sub> mediante la reducción de los protones ácidos (pK<sub>a</sub> = 9.3) de esta molécula. Por tal motivo, la ventana electroquímica disminuye en reducción, por lo que el intervalo óptimo de trabajo, para no degradar el disolvente va aproximadamente de -1.75 V a 2 V.



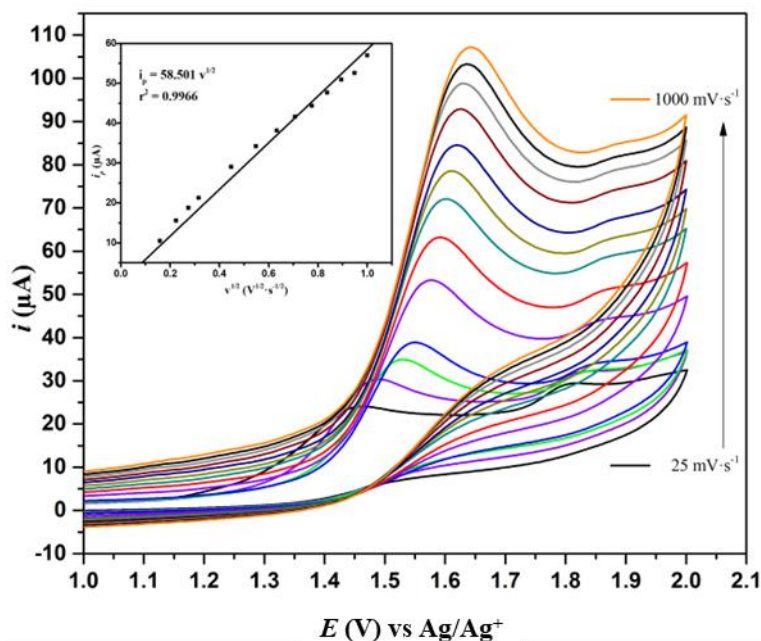
**Figura 34.** VC de **4a** (0.5 mmol·L<sup>-1</sup>) en 25:75 (HFIP/ACN), 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>,  $\nu$  = 100 mV·s<sup>-1</sup>, E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino,  $E_i$  = 0 V.

Para determinar si el mecanismo electroquímico cambió con la mezcla de disolventes se estudió la relación de la corriente de pico con la velocidad de barrido, por lo que se realizaron voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido (figura 35). La resistencia de la disolución fue de 185.36  $\Omega$  y se realizó una compensación de caída óhmica (al 82 %) de 152  $\Omega$  (la fiabilidad del método usando GC y ferroceno como sistema estándar en 25:75 (HFIP/ACN) se observa en la figura 61 en la sección de Anexos).

La relación lineal observada entre la raíz cuadrada de la velocidad de barrido sobre la corriente de pico se mantuvo en el intervalo de 0.025 a 1 V·s<sup>-1</sup> (inserto figura 35). Se observa un proceso típico controlado por difusión con una ecuación expresada como:

$$i_{pa}(\mu A) = 58.501 v^{1/2} (V^{1/2} \cdot s^{-1/2}), (r^2 = 0.9966) \quad (6.19)$$





**Figura 35.** VC's para la oxidación del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en 25:75 (HFIP/ACN),  $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino. Inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ .

La gráfica de logaritmo de la corriente de pico anódica frente al logaritmo de la velocidad de barrido presenta una tendencia lineal con pendiente de 0.437 (figura 36a), que está cerca del valor teórico de 0.5 para un proceso controlado puramente por difusión. El ajuste de datos genera la ecuación,

$$\ln(i_{pa}(\mu A)) = 0.437 \ln(\nu (V \cdot s^{-1})) + 4.036, (r^2 = 0.9932) \quad (6.20)$$

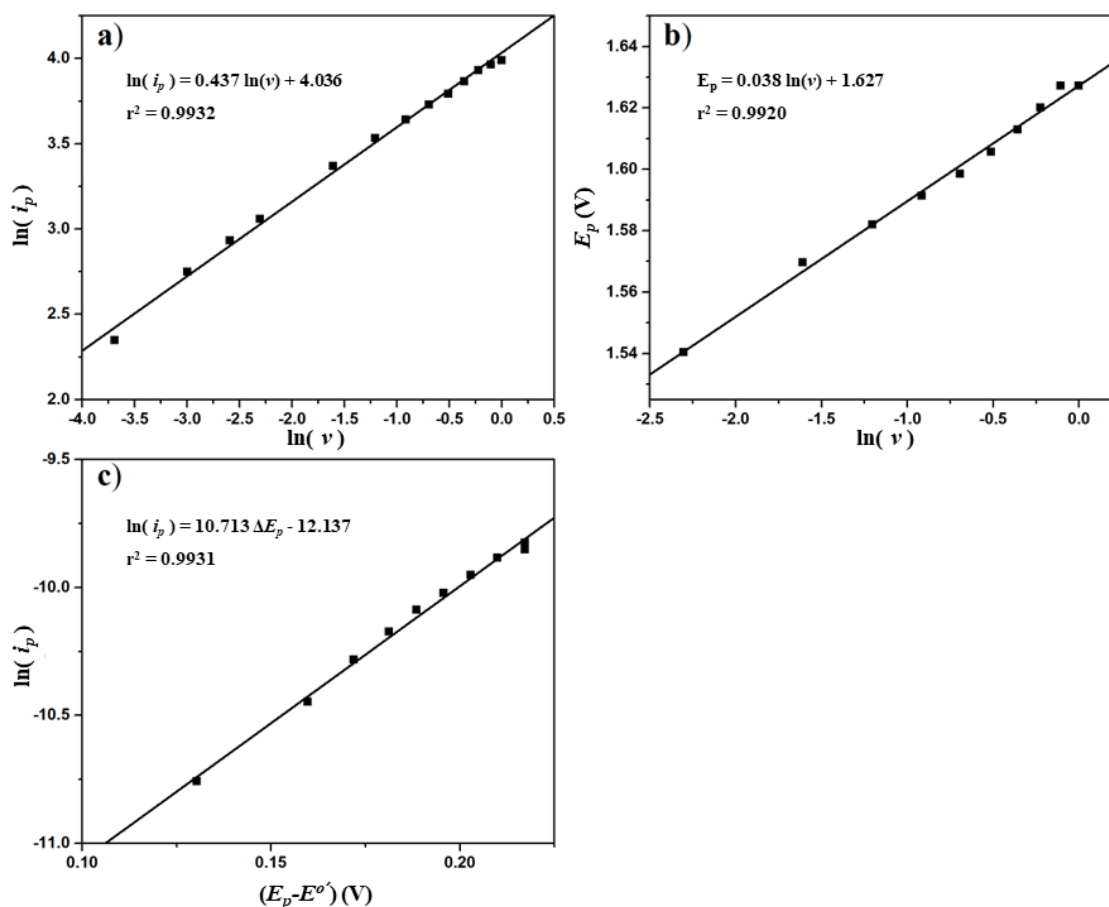
El potencial del pico de oxidación varía a valores más positivos de manera lineal frente al aumento del logaritmo de la velocidad de barrido (figura 36b) y se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$E_p(V) = 0.038 \ln(\nu (V \cdot s^{-1})) + 1.627, (r^2 = 0.9920) \quad (6.21)$$

El valor del coeficiente de transferencia fue de  $\alpha = 0.688$ , obtenido con la ecuación 6.5. A partir de ecuación 6.21 se determinó el número de electrones transferidos ( $n$ ), que resultó ser 1.08 que aproxima a 1 electrón transferido.

El valor de  $E^{o'}$  obtenido a partir de la gráfica de  $nE = f(v)$  dio un valor de 1.41 V y el ajuste de datos genera la ecuación:

$$E_p(V) = 1.512 v(V \cdot s^{-1}) + 1.41, (r^2 = 0.982) \quad (6.22)$$



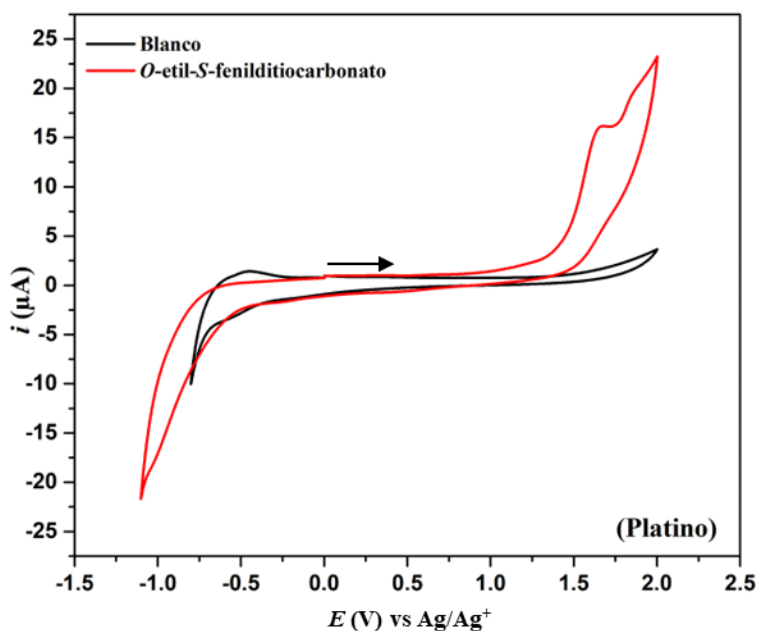
**Figura 36.** Utilizando E.T.: carbono vítreo en 25:75 (HFIP/ACN): a) relación entre el  $\ln(i_p)$  y  $\ln(v)$ , b) dependencia de  $E_p$  de oxidación con el  $\ln(v)$ , c) relación entre  $\ln(i_p)$  y  $(E_p - E^{o'})$ .

Con este valor de potencial formal estándar y la relación lineal entre el logaritmo de la corriente de pico frente a la diferencia de potencial (figura 36c), con la ecuación dada,

$$\ln(i_{pa}(A)) = 10.713 \Delta E_p(V) - 12.137, (r^2 = 0.9931) \quad (6.23)$$

Y el intercepto de la ecuación 6.23, se determinó la constante de velocidad heterogénea estándar con un valor  $k^o = 6.98 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

El comportamiento del compuesto **4a** con el electrodo de platino en la mezcla de disolventes fue bastante parecido al estudio en acetonitrilo, se observa una señal de oxidación irreversible en 1.63 V. Por otro lado, en la zona de reducción, el compuesto **4a**, no presenta electroactividad. El sistema exhibe una ventana electroquímica menor con un intervalo de -1.1 V a 2 V (figura 37).



**Figura 37.** VC de **4a** ( $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) en 25:75 (HFIP/ACN),  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\nu = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , E.T.: platino, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

La figura 38 muestra los voltamperogramas de la señal de oxidación a distintas velocidades de barrido. La resistencia de la disolución fue de  $200 \Omega$  y se realizó una compensación de caída óhmica (al 80 %) de  $160 \Omega$  (la fiabilidad del método usando Pt y ferroceno como sistema estándar en 25:75 (HFIP/ACN) se observa en la figura 62 en la sección de Anexos). El tratamiento de datos seguido en el análisis con acetonitrilo se efectuó para este caso de mezcla HFIP/ACN, con las siguientes ecuaciones como resultado:

$$i_{pa}(\mu\text{A}) = 9.253 \nu^{1/2} (\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}), (r^2 = 0.9937) \quad (6.24)$$

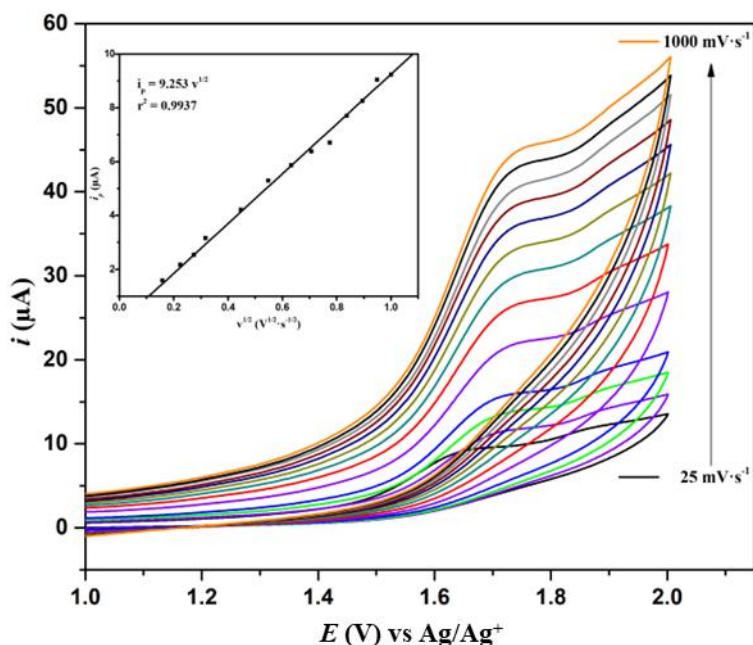
$$\ln(i_{pa}(\mu\text{A})) = 0.462 \ln(\nu (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})) + 2.178, (r^2 = 0.9967) \quad (6.25)$$

$$E_p(\text{V}) = 0.043 \ln(\nu (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})) + 1.796, (r^2 = 0.9936) \quad (6.26)$$

$$E_p(V) = 2.148 v(V \cdot s^{-1}) + 1.58, (r^2 = 0.988) \quad (6.27)$$

$$\ln(i_{pa}(A)) = 48.138 \Delta E_p(V) - 18.382, (r^2 = 0.9914) \quad (6.28)$$

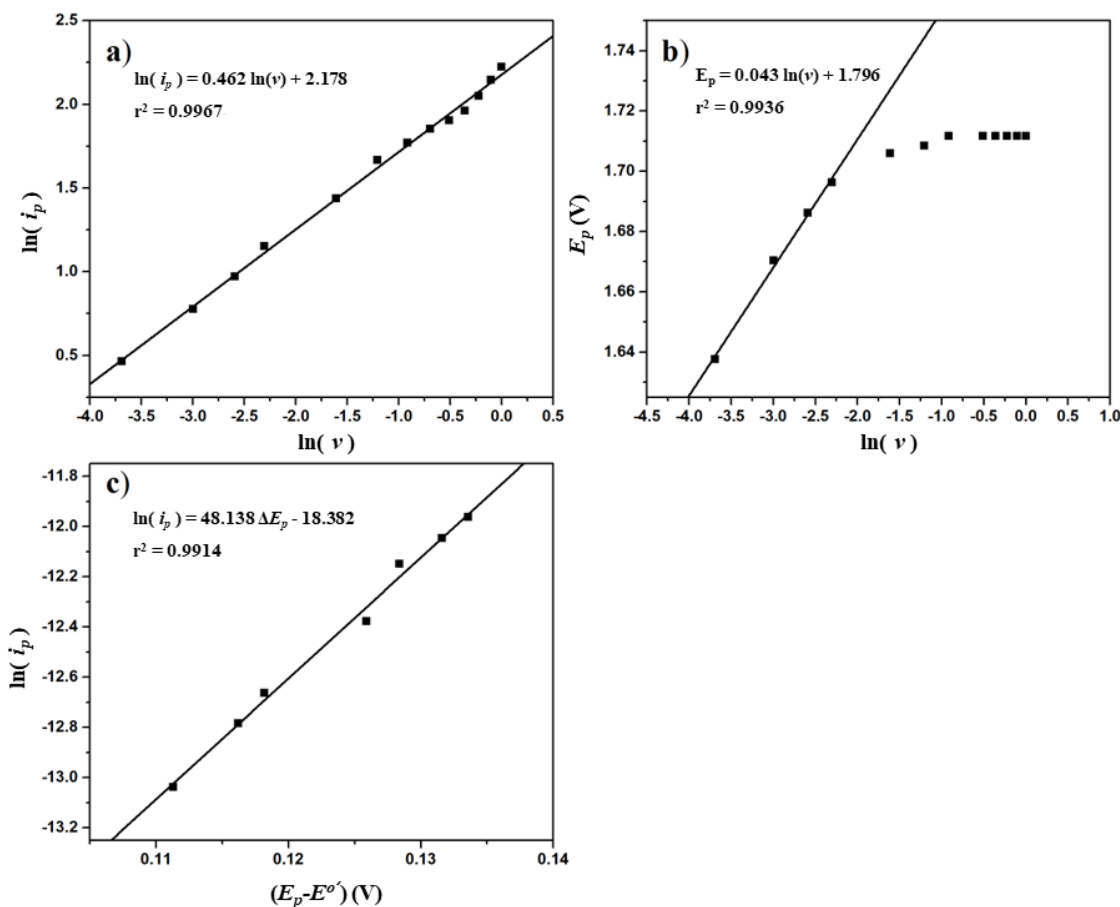
El ajuste lineal de la corriente de pico frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (inserto de figura 38) tiene un intervalo de 0.025 a 1 V·s<sup>-1</sup> y refleja un proceso controlado por difusión; además la ecuación 6.25 corrobora dicha afirmación con una pendiente de 0.462, muy cercana al valor teórico.



**Figura 38.** VC's para la oxidación del compuesto **4a** (0.5 mmol·L<sup>-1</sup>) en 25:75 (HFIP/ACN),  $v = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, E.T.: platino, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino. Inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $v^{1/2}$ .

Utilizando la ecuación 6.5, se determinó que el coeficiente de transferencia tiene un valor  $\alpha = 0.643$ . Dato que permitió calcular el número de electrones transferidos ( $n$ ) mediante la ecuación 6.26 (figura 39b), que resultó ser 0.84 que aproxima a 1 electrón transferido.

El valor de  $E^{o'}$  calculado a partir de la ecuación 6.27 fue de 1.58 V y la ecuación 6.28 mediante el tratamiento de datos (figura 39c), utilizando la teoría de Nicholson & Shain, permitió determinar la constante de velocidad heterogénea con un valor  $k^o = 1.36 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .



**Figura 39.** Utilizando E.T.: patino en 25:75 (HFIP/ACN): a) relación entre el  $\ln(i_p)$  y  $\ln(v)$ , b) dependencia de  $E_p$  de oxidación con el  $\ln(v)$ , c) relación entre  $\ln(i_p)$  y  $(E_p - E^o)$ .

En la tabla 8 se resume los potenciales y parámetros cinéticos de los distintos electrodos empleados con la mezcla de disolventes 25:75 (HFIP/ACN). En el caso de carbono vítreo, comparando el disolvente puro y la mezcla, los resultados muestran un ligero cambio en el coeficiente de transferencia de 0.62 a 0.688. Así mismo, la constante de velocidad heterogénea difiere en  $1.39 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Por otro lado, se observan cambios significativos con el electrodo de platino, la constante de transferencia cambia de 0.5 a 0.688 y la constante de velocidad heterogénea de  $1.30 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  a  $1.36 \times 10^{-5} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ . Este último valor está en el orden de magnitud para un proceso totalmente irreversible, observándose un cambio significativo en la cinética de la reacción. Además si se observa el desplazamiento del potencial de pico en ACN (figura 51) y en mezcla (figura 38); para el primer caso casi no se observa un desplazamiento, mientras que en el segundo caso, los valores de potencial de pico para velocidades de barrido bajas se desplazan considerablemente.

Esto puede atribuirse a la modificación de la superficie después del primer barrido de potencial. Se propone que el HFIP estabiliza el radical catión, lo que se traduce en un mayor tiempo de vida del radical, lo que puede dar paso a un intermediario que se adhiere a la superficie del electrodo de platino, lo cual no ocurre en acetonitrilo puro, ya que el radical catión no genera el intermediario que se adhiere.

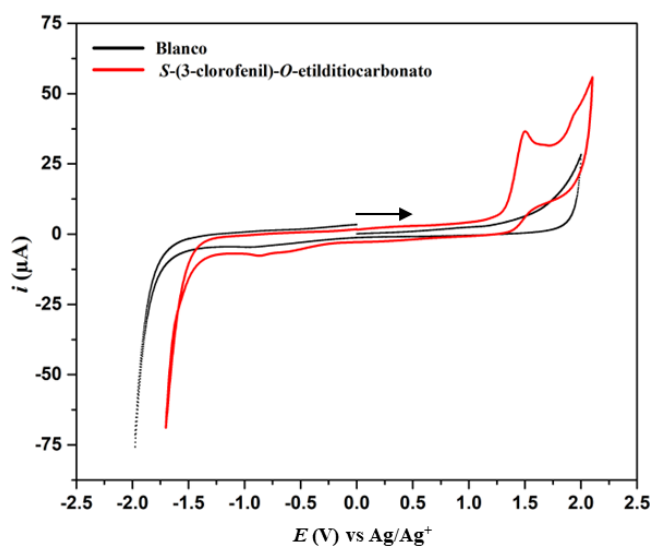
Entonces, se escogió el electrodo de carbono vítreo para continuar con el resto de los estudios porque su sistema se mantiene similar en el caso de acetonitrilo, así como en mezcla; además el carbono vítreo es más barato y fácil de reproducir en otros laboratorios de química orgánica y se dejó el electrodo de platino para futuros estudios.

**Tabla 8.** Potenciales de oxidación y reducción del compuesto 4a en HFIP/ACN y parámetros cinéticos de la oxidación en 1.54 V.

Electrodo	$E_{pa1}$ (V)	$E_{pa2}$ (V)	$E^{0'}$ (V)	$\alpha$	$n$	$k^o$ (cm $\cdot$ s $^{-1}$ )
GC	1.54	1.84	1.42	0.688	1	6.98x10 $^{-3}$
Pt	1.63	----	1.64	0.643	1	1.36x10 $^{-5}$

Con las condiciones establecidas se analizó el compuesto *S*-(3-clorofenil)-*O*-etil-ditiocarbonato **4b** (0.5 mmol $\cdot$ L $^{-1}$ ). Se utilizó el compuesto **4b** en una celda de 5 mL y un arreglo de tres electrodos con un alambre de platino como contraelectrodo, de referencia un electrodo de Ag/Ag $^{+}$ , hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (NBu $_4$ PF $_6$ ) como electrolito soporte en una concentración 0.1 mol $\cdot$ L $^{-1}$  en 25:57 (HFIP/ACN) y carbono vítreo como electrodo de trabajo. El voltamperograma (figura 40) reveló que el compuesto **4b**, en el intervalo -1.65 V a 2 V presenta una señal de oxidación bien definida en 1.49 V, con un comportamiento irreversible y no se observan señales en reducción.

El potencial de oxidación varía en 0.05 mV con respecto al compuesto *O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato, este resultado es importante ya que se espera que cada derivado (dependiendo del grupo funcional) presente un potencial cercano pero diferente y que sus productos de ciclación sigan este patrón.



**Figura 40.** VC de  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de *S*-(3-clorofenil)-*O*-etilditiocarbonato (**4b**) en 25:75 (HFIP/ACN),  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

## Capítulo 7. Síntesis de benzo[d]-1,3-ditiofen-2-ona (BDTO)

A partir de los resultados de voltamperometría cíclica, se escogió carbono vítreo como electrodo de trabajo y contraelectrodo, hexafluorofosfato de tetrabutylamonio como electrolito soporte y la mezcla de 25:75 (HFIP/ACN) como disolventes para proceder con la síntesis de benzo[d]-1,3-ditiofen-2-ona y sus derivados. Las electrólisis se efectuaron tanto a potencial constante como corriente controlada. Para ello se utilizó el compuesto *O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato (**4a**) como reactivo modelo en una celda dividida tipo H, la cual fue sumergida en un recipiente de cristal con anticongelante que circula constantemente y mantiene la temperatura estable a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se utilizó un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ . En cada reacción se desgasificaron ambos lados por 15 min, posterior a ello se mantuvo la reacción en atmósfera inerte para evitar una posible interacción con  $\text{O}_2$ .



**Figura 41.** Celda de reacción dividida, con arreglo de tres electrodos, a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y atmósfera inerte.

La primera aproximación, se realizó en acetonitrilo para explorar los productos de reacción, de entre ellos el compuesto ciclado benzo[d]-1,3-ditiofen-2-ona (**5a**) se obtuvo como producto mayoritario con un rendimiento de 30% y el compuesto **ddsa** con rendimiento de 15 %, otras cinco impurezas se observaron en el crudo de la reacción, pero no se identificaron al presentarse en trazas. El producto **5a** fue identificado por 1H-RMN, ya que presentan señales muy características: (300 MHz)  $\delta$  7.49 (dd, J = 5.9, 3.4 Hz, 2H), 7.32 (dd, J = 5.9, 3.3 Hz, 2H). Las dos señales son dobles de dobletes simétricos.

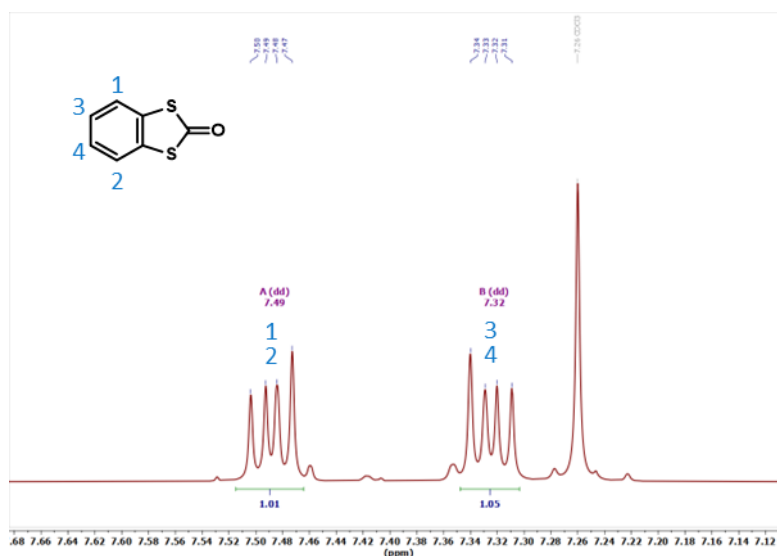
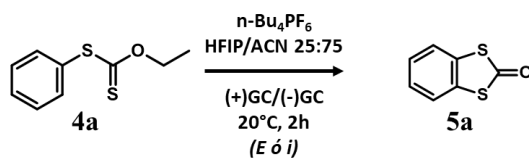


Figura 42. a) 1H-RMN en la zona de señales aromáticas.

Como se explica en el capítulo 6, el uso del codisolvente HFIP sirve para estabilizar el radical catión lo que favorece la reacción de ciclación debido a que, en condiciones normales según Baldwin, una ciclación 5-endo-trig no es muy favorecida. El HFIP puede formar microdominios alrededor del ditiocarbonato para evitar que se produzca la eliminación de etileno y se desencadenen reacciones no deseadas. Se esperaba que el compuesto **ddsa** no se formara y por tanto el rendimiento del compuesto **5a** incremente de manera notable, lo que no ocurrió, puesto que el rendimiento del compuesto **ddsa** 15% disminuyó a 11%, por lo tanto la reacción de eliminación sigue presente como reacción competitiva frente a la reacción de ciclación. Además el rendimiento de **5a** incrementó nada más de 30% a 35%.

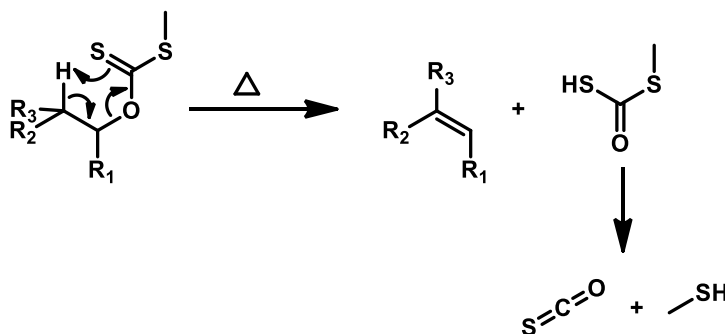




**Tabla 9.** Parámetros de optimización para la reacción de oxidación del compuesto **4a**.

Entrada	Disolvente	Potencial E(V)	Corriente i(mA)	Rendimiento (%)
1	ACN	1.55	----	30
2	HFIP/ACN	1.55	----	35
3	HFIP/ACN	----	5	0
4	HFIP/ACN	----	10	0

La reacción no se favorece por lo que da indicios del mecanismo de reacción, debido a que se asumía que una base externa toma el protón en el fragmento etilo, lo que produce una eliminación de etileno y desencadena la formación del compuesto **dds**, pero el microdominio protege al ditiocarbonato de bases externas lo que implica una transferencia de átomo de hidrógeno intramolecular. Este comportamiento ya se ha reportado antes, con la reacción de eliminación de Chugaev (figura 43)<sup>177</sup> El hecho de que esta reacción se logra a 20 °C puede explicarse mediante un proceso activado por la transferencia electrónica, similar al que ocurre en la reacción de Newman-Kwart descrita recientemente, donde el intermediario radical catión favorece la reacción que generalmente se obtiene a temperaturas mayores a 300 °C.<sup>178</sup>

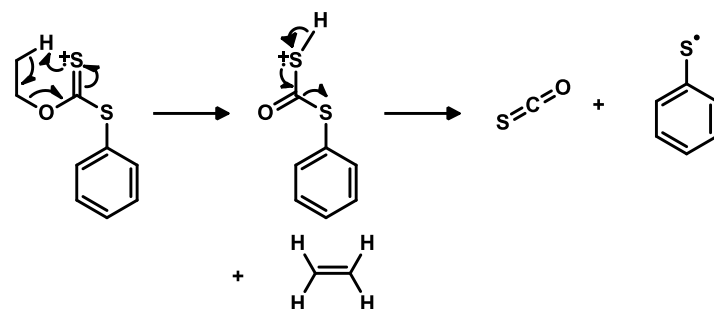


**Figura 43.** Reacción de eliminación de Chugaev, la cual requiere condiciones de temperatura superior a 200 °C.

Esta reacción es análoga a la eliminación de Chugaev; sin embargo, ocurre a temperatura ambiente lo que elimina las limitaciones de la reacción original, puesto que se tiene un intermediario radical catión, que favorece la transferencia de átomo de hidrógeno.

---

Con esto, se propone que la eliminación ocurre de la siguiente forma:



**Figura 44.** Reacción análoga a la reacción de Chugaev llevada a cabo a temperatura ambiente.

Con el objetivo de continuar con la exploración de la optimización de la reacción se realizó la electrólisis a corriente controlada. En este caso se observa una mayor eficiencia faradaica, debido a que se generan tres productos a diferencia de los siete observados a potencial constante; sin embargo, el compuesto **5a** no se forma, presuntamente debido a que la reacción al estar en presencia de mayor energía y ser más rápida en comparación al proceso con potencial constante, desfavorece aún más una ciclación 5-endo-trig, que está en competencia con una eliminación que genera entre otras cosas un gas (sulfuro de carbonilo). Esto se comprueba con la obtención de compuesto **dds a** con mayor rendimiento (55%) y la ausencia del producto deseado.

Se evaluaron valores de corriente de 5 mA y 10 mA. Se observaron productos de electrólisis que fueron diferentes al variar la corriente, pero en ninguno de los casos se observó el producto deseado **5a**. También se hicieron pruebas en celda no dividida pero tampoco se observó la formación de **5a**. Esto puede indicar un cambio en la estabilidad de radical catión, al haber más energía disponible a corriente controlada, el radical se desestabiliza y reacciona mucho más rápido, lo que no da tiempo para que ocurra la ciclación que es un proceso más lento. Los productos de electrólisis a corriente controlada no se elucidaron ya que los  $R_f$  en las placas de cromatografía eran muy diferentes al producto deseado por lo que se priorizó aquellos experimentos donde **5a** esté presente.

Analizando el mecanismo completo que se propone de la electrotransformación para obtener **5a** (figura 45); esta procede con la oxidación del compuesto **4a** que genera el radical catión.

---

Como se ha mencionado en este punto dan lugar las reacciones en competencia de ciclación frente a la eliminación. Posterior a ello, el producto de eliminación genera un radical tiilo que forma el producto **ddsa** y por otro lado el producto ciclado sufre una segunda oxidación, lo que da paso a la eliminación de etileno y formación del compuesto **5a**.

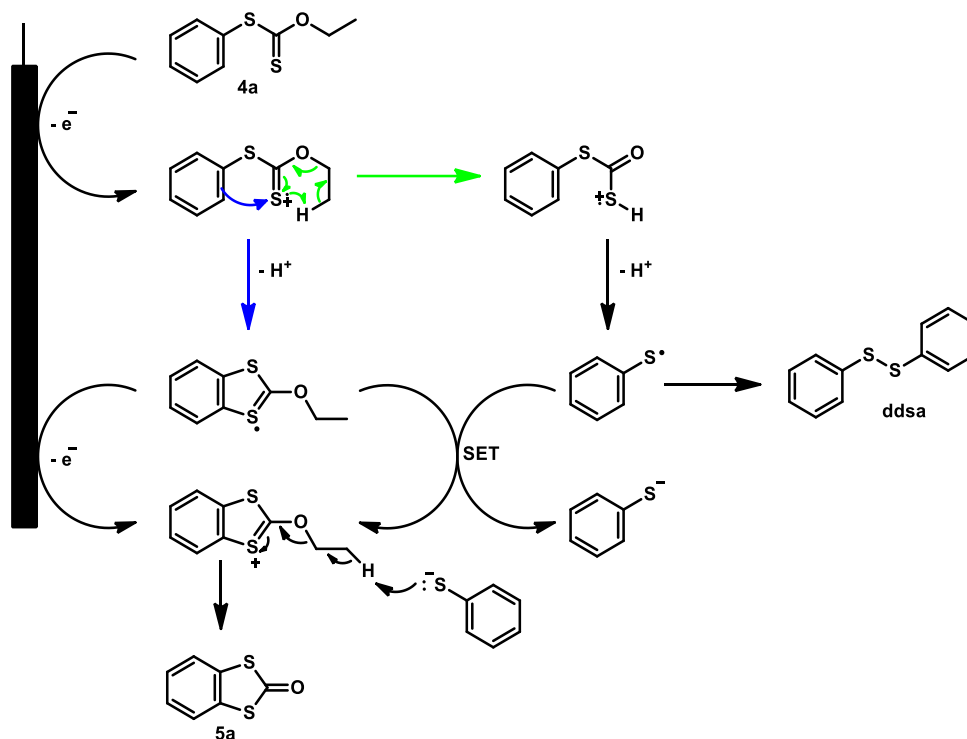


Figura 45. Propuesta de mecanismo de reacción para la formación de compuesto **5a**.

Se propone además que el radical tiilo del intermediario ciclado realiza una transferencia de electrón (SET) al radical del tiofenol lo que genera el intermediario cation y tiofenóxido que puede actuar posteriormente como base, lo que da como resultado el producto ciclado BDTO (**5a**), etileno y tiofenol. Esto explicaría por qué, a pesar de que la reacción de eliminación inicial está favorecida sobre la ciclación, no se obtiene en mayor rendimiento el disulfuro de difenilo, ya que parte de los radicales bencentiilo formados, participan en la reacción SET.

Posterior a esto, se realizó la reacción con el compuesto *S*-(3-clorofenil)-*O*-etilditiocarbonato (**4b**). Se observa un rendimiento similar para 4-chlorobenzo[d]-1,3-dithiolen-2-ona (**5b1**) y 5-chlorobenzo[d]-1,3-dithiolen-2-ona (**5b2**).

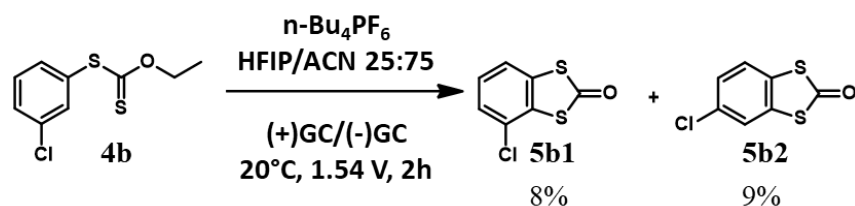


Figura 46. Reacción de oxidación y ciclación para el compuesto 5b.

Por la naturaleza del compuesto **4b**, se tiene un menor rendimiento, esto debido a que tiene un grupo electroattractor, que ralentiza la reacción, desfavoreciéndola aún más. Esto se debe al efecto inductivo (-I), que atrae a los electrones lejos del anillo aromático y resulta en rendimientos bajos. El compuesto **5b1** y **5b2** se obtienen con rendimientos similares debido a que en ambos casos la estabilización del intermediario es similar. Este grupo electroattractor es *-orto*, *-para* director y se observa la estabilización a través de las siguientes estructuras canónicas (figura 47):

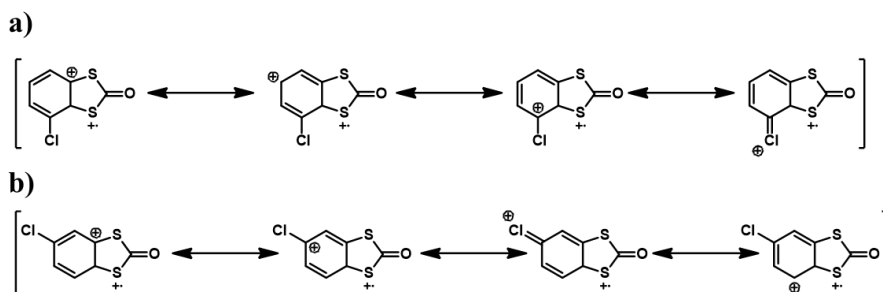


Figura 47. Estructuras canónicas par compuesto a) 5b1, b) 5b2.

Cabe destacar que el efecto inductivo (-I) predomina con respecto al mesomérico, por tal razón los rendimientos son menores en comparación al producto **5a** donde no hay presencia de grupos funcionales.

Para favorecer el rendimiento se pueden utilizar compuestos con grupos electrodonadores en la posición 3 del anillo de benceno. Esto debería favorecer la ciclación, ya que la reacción de sustitución electrofílica aromática con estos grupos funcionales es mucho más rápida. Sin embargo, se observarán dos productos, por la sustitución en *-orto* y *-para*. De entre las sales de diazonio sintetizadas se pueden usar los compuestos **3c** y **3i** que presentan grupos donadores en la posición 3. Por otro lado, si se busca un solo producto se pueden utilizar grupos electro-attractores en la posición 4 del anillo de benceno, con esto se favorece la sustitución en la posición *-meta*.

Sin embargo, los rendimientos decaerán puesto que estos grupos desactivan el anillo aromático. Compuestos sintetizados que se pueden utilizar en este caso son el **3f** y **3g**, los cuales cuentan con las características mencionadas. Por la limitación del tiempo ya no fue posible evaluar otras sales sintetizadas. Pero la hipótesis de que es posible acceder al anillo BDTO fue probada con la obtención de los compuestos ciclados.

## Capítulo 8. Perspectivas

Dentro de los pasos de reacción para la formación de BDTO, hay aspectos que se pueden mejorar aún más. En el caso de formación de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos hasta el momento se utilizó agua como el disolvente para favorecer el mecanismo iónico; sin embargo, el disolvente puede estar participando como reactivo y puede dar lugar a productos no deseados.

Se plantea el realizar la reacción sin disolvente, basados en el trabajo reportado por Mukherjee y colaboradores,<sup>179</sup> donde utilizan sales de tetrafluoroborato de derivados de bencendiazonio con un ditiocarbamato para formar *S*-arilditiocarbamatos sin disolvente y con rendimientos entre 77 y 88%. Por lo que se prevé que la reacción puede dar buenos resultados.

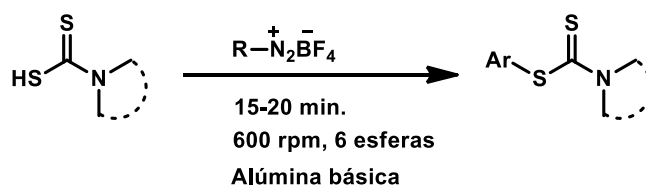


Figura 48. Síntesis de *S*-arilditiocarbamatos en fase sólida.

Por otra parte, en la ciclación electroquímica se observó una competición con la reacción de eliminación, donde se demostró que ocurre una eliminación intramolecular, por lo que formar clústeres que impidan el ataque nucleofílico no funciona. Es así que se busca modificar el xantogenato para agregar grupos voluminosos como grupos fenilo para evitar que se logre una conformación óptima para la eliminación intramolecular.

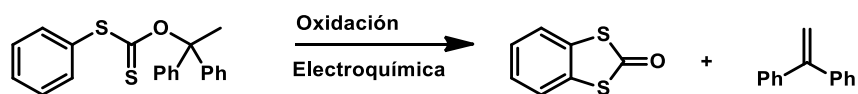


Figura 49. Reacción de ciclación electroquímica de xantato con grupos voluminosos.

---

La electrólisis aún está en proceso de estudio y se busca lograr buenos rendimientos en electrodos como grafito para volverla más accesible, por lo que es importante encontrar las condiciones adecuadas a corriente controlada.

## Capítulo 9. Conclusiones

Se sintetizó con éxito sales de tetrafluoroborato de bencendiazonio con rendimientos buenos de hasta 92% como precursores directos de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos. En el proceso se observó que la recristalización de estas sales requiere un tratamiento adecuado para cada derivado, puesto que no todas las sales precipitan de la manera adecuada sin el uso de éter y THF.

En la síntesis de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos se observó una clara dependencia del mecanismo de reacción con respecto al disolvente, obteniendo buenos resultados en agua donde se favorece un proceso con intermediarios iónicos. En este caso la temperatura también desempeña un papel importante, ya que se requiere de altas temperaturas para obtener mejores resultados, pero así mismo las sales de tetrafluoroborato se pueden fluorar de acuerdo con lo descrito en la reacción de Balz–Schiemann,<sup>27</sup> por lo que se requieren condiciones que jueguen con dichos equilibrios. El proceso con intermediarios radicalarios desfavorece la formación de *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos a medida que la polaridad del disolvente disminuye y por otro lado favorece la formación del compuesto disulfuro de difenilo.

El estudio electroquímico reveló que los *S*-aril-*O*-etilditiocarbonatos tienden a presentar potenciales irreversibles tanto en oxidación (con valores próximos a 1.5 V), como en reducción (con valores aproximados de -2.4 V). Estos potenciales se modifican en función del electrodo de trabajo con variaciones de hasta casi 100 mV, sin embargo, el comportamiento irreversible se mantiene como una constante en todos los electrodos. En carbono vítreo, platino y BDD se observa que el proceso está controlado por difusión, mientras que en oro hay un fuerte proceso de adsorción donde la película que se forma no es conductora y la señal disminuye con las medidas, lo que indica una modificación en la superficie.

---

Se sintetizó con éxito benzo[d]-1,3-ditiofen-2-onas, con rendimientos moderados de hasta 35%, los cuales se atribuyen a un proceso en competencia entre la ciclación electroquímica y una transferencia de hidrógeno intramolecular que resulta en la eliminación de etileno, la cual se identificó debido al uso de codisolventes, en particular HFIP que forma clústeres y evita el ataque de bases externas.

La eliminación está favorecida con respecto a la ciclación puesto que es una 5-endo-trig; sin embargo, el producto mayoritario es el ciclado. La explicación para este fenómeno resulta de la formación de tiofenóxido a partir del radical fenil tiilo el cual se reduce a través de una reacción SET por la transferencia de un electrón por parte del radical del intermediario ciclado, lo cual genera por un lado tiofenóxido y por otro un carbocatión estabilizado que forma la benzo[d]-1,3-ditiofen-2-ona a través de una eliminación de etileno. El acoplamiento para la formación de dibenzotetrafulvalenos a través de fosfitos es una reacción robusta, bien estudiada y con buenos rendimientos; por lo anterior, una nueva ruta de síntesis formal de los DBTTF ha sido desarrollada con éxito al obtener los intermediarios BDTO con rendimientos moderados de hasta 35% en solo tres pasos de reacción y con un rendimiento global de 20%.

---

## Apéndice A. Estudios electroquímicos de 4a en ACN. E.T.: Pt, BDD, Au.

### 6.1.2 Electrodo de platino (Pt)

Continuando con el estudio del comportamiento electroquímico del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en distintos electrodos, se utilizó el electrodo de platino. El voltamperograma (figura 50) en el intervalo comprendido entre  $-1.5 \text{ V}$  a  $2 \text{ V}$  exhibe una señal de oxidación en  $1.67 \text{ V}$  con un comportamiento irreversible y no se observan señales en reducción.

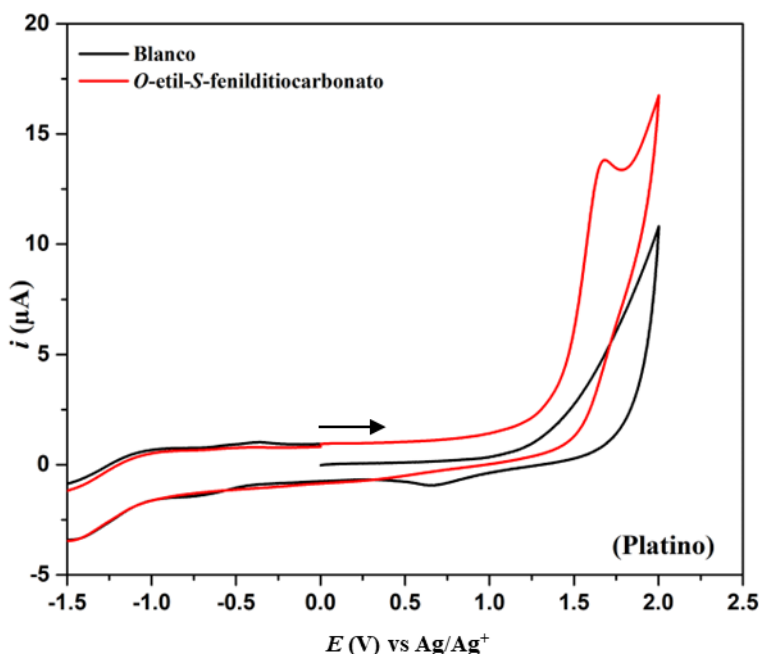


Figura 50. VC de **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: platino, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

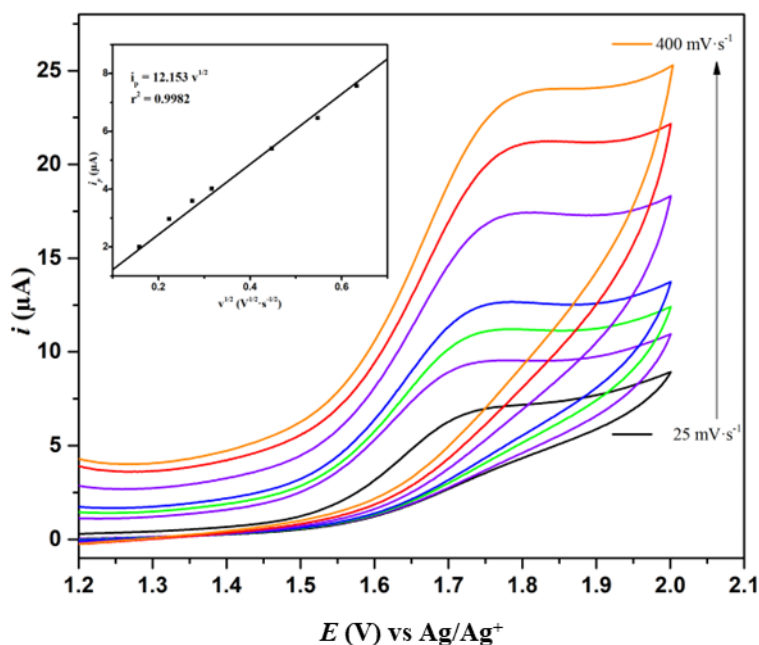
La figura 51 muestra los voltamperogramas a distintas velocidades de barrido en acetonitrilo. La resistencia de la disolución fue de  $111 \Omega$  y se realizó una compensación de caída óhmica (al 84 %) de  $93 \Omega$  (la fiabilidad del método usando Pt y ferroceno como sistema estándar en ACN se observa en la figura 59 en la sección de Anexos). De los datos obtenidos se observa una relación lineal de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y la corriente de pico en el intervalo de  $0.025$  a  $0.4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (inserto de figura 51). El fenómeno observado se atribuye a un proceso controlado por difusión,<sup>157</sup> y la ecuación puede ser expresada como:

$$i_{pa}(\mu\text{A}) = 12.153 v^{1/2} (\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}), (r^2 = 0.9982) \quad (6.9)$$



Además, otra confirmación para atribuir un proceso de difusión la da la pendiente de la gráfica de logaritmo de la corriente de pico anódica frente al logaritmo de la velocidad de barrido con valor de 0.473 (figura 52a), muy cercano al valor teórico de 0.5. Del ajuste de los datos se obtiene como resultado la siguiente ecuación,

$$\ln(i_{pa}(\mu A)) = 0.462 \ln(v (V \cdot s^{-1})) + 2.444, (r^2 = 0.9932) \quad (6.10)$$



**Figura 51.** VC's para la oxidación del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN,  $v = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ .  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: platino, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino. Inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $v^{1/2}$ .

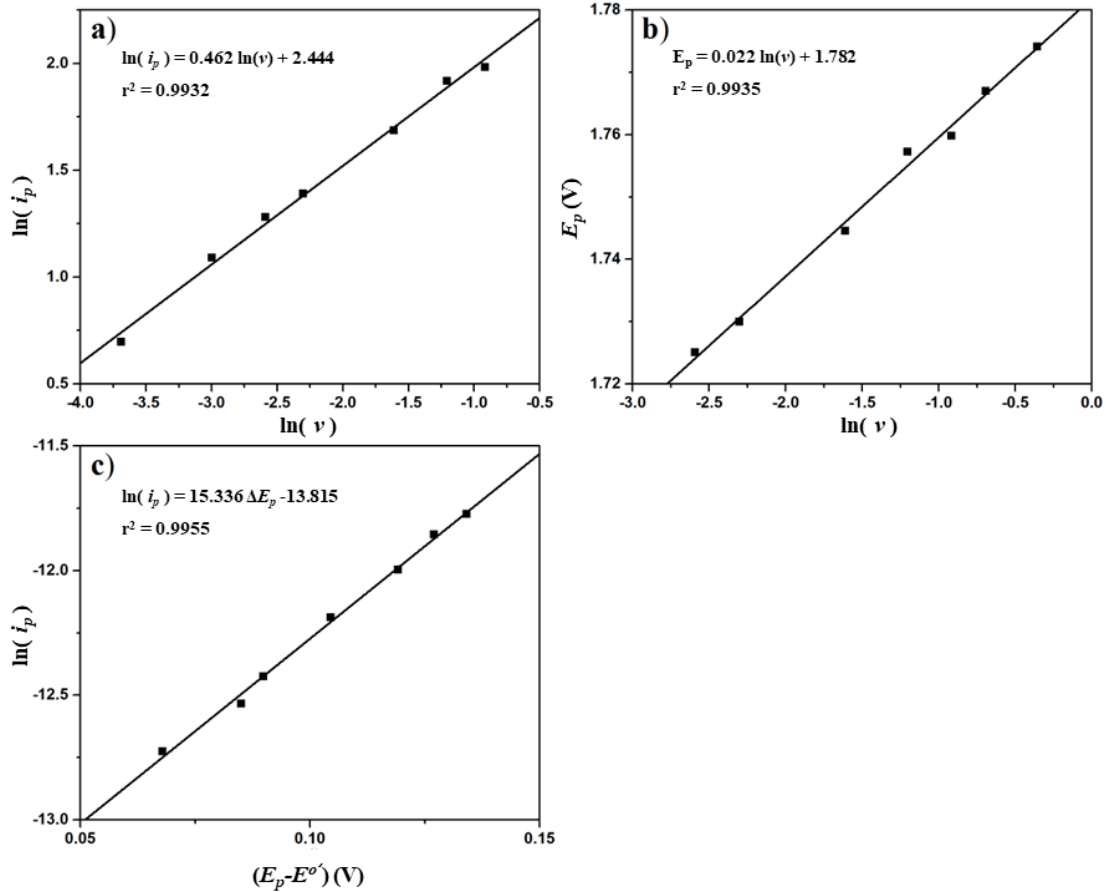
La irreversibilidad del proceso se observa en la respuesta del sistema que no genera señal de reducción, pero también en el cambio del potencial a valores más positivos al aumentar la velocidad de barrido. La relación lineal entre el potencial de pico y el logaritmo de la velocidad de barrido (figura 52b) se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E_p(V) = 0.022 \ln(v (V \cdot s^{-1})) + 1.782, (r^2 = 0.9935) \quad (6.11)$$

Utilizando la ecuación 6.5 se determinó el coeficiente de transferencia con un valor  $\alpha = 0.5$ . A partir de ecuación de Nicholson & Shain y la pendiente de la ecuación 6.11 se pudo obtener el número de electrones transferidos ( $n$ ), que resultó ser 1.16 que aproxima a 1 electrón transferido.

El valor de  $E^{o'}$  se determinó por extrapolación de la curva  $nE = f(v)$ . Por lo que el ajuste de datos genera la ecuación:

$$E_p(V) = 1.118 v(V \cdot s^{-1}) + 1.641, (r^2 = 0.9882) \quad (6.12)$$



**Figura 52.** Utilizando E.T.: platino en ACN: a) relación entre el  $\ln(i_p)$  y  $\ln(v)$ , b) dependencia de  $E_p$  de oxidación con el  $\ln(v)$ , c) relación entre  $\ln(i_p)$  y  $(E_p - E^{o'})$ .

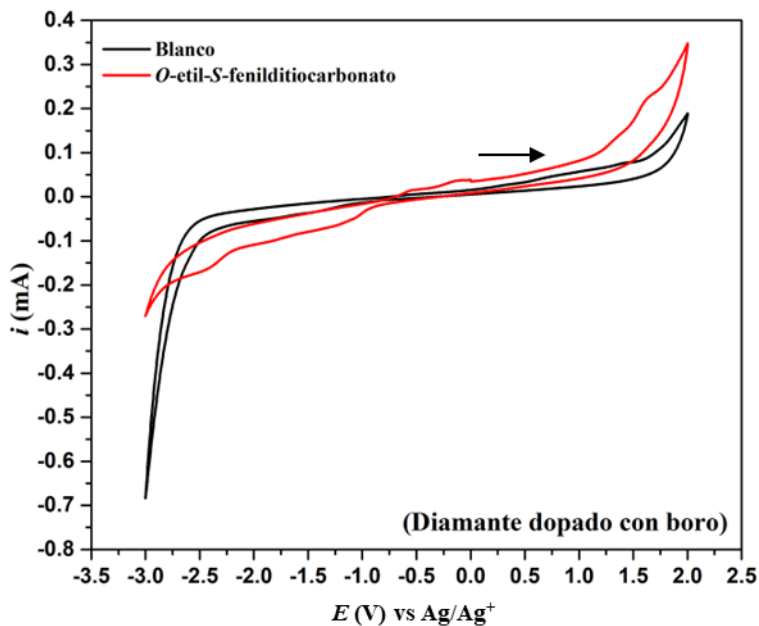
Con  $v = 0$ , da como resultado el valor de  $E^{o'} = 1.64$  V. Con este valor de potencial formal estándar se graficó el logaritmo de la corriente de pico y la diferencia entre el potencial de pico y potencial formal estándar ( $E_p - E^{o'}$ ) (figura 52c), dando una ecuación igual a:

$$\ln(i_{pa}(A)) = 15.336 \Delta E_p(V) - 13.815, (r^2 = 0.9955) \quad (6.13)$$

Del intercepto de la ecuación 6.13 se obtiene la constante de velocidad heterogénea estándar con un valor  $k^o = 1.30 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

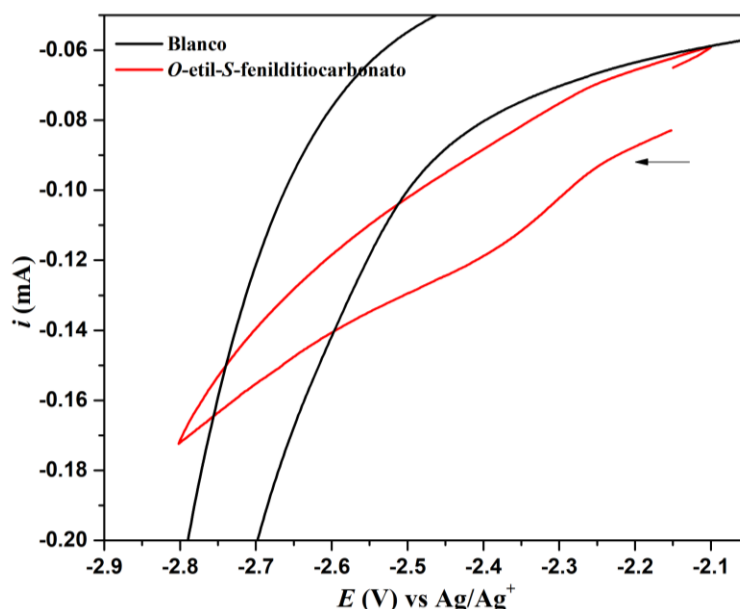
### 6.1.3 Electrodo de diamante dopado con boro (BDD)

El compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) también fue analizado electroquímicamente con el electrodo de BDD (figura 53). El experimento se realizó en sentido positivo (hacia oxidación) desde 0 V, en un intervalo de -3 V a 2.1 V, donde se puede observar una señal irreversible de oxidación en 1.65 V y una señal de reducción irreversible en -2.4 V.



**Figura 53.** VC de **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: BDD, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino,  $E_i = 0 \text{ V}$ .

La medición también se realizó en sentido negativo (hacia reducción) en el intervalo -2.1 V a -2.8 V y se observa una señal en -2.4 V. Esto demuestra que la señal en la zona de reducción corresponde al compuesto **4a** y no a especies intermediarias generadas en oxidación (figura 54).



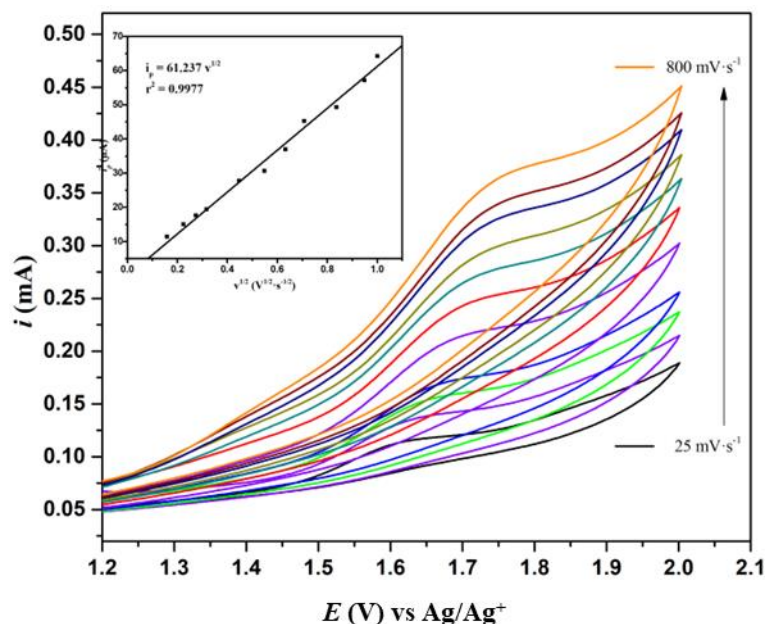
**Figura 54.** VC de **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN, en la zona de reducción,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>,  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , E.T.: BDD, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino,  $E_i = -2.15 \text{ V}$ .

Del mismo modo que con los otros electrodos, se graficó la señal de oxidación del compuesto **4a** a distintas velocidades de barrido. La resistencia de la disolución fue de  $107 \Omega$  y se realizó una compensación de caída óhmica (al 83 %) de  $89 \Omega$  (la fiabilidad del método usando BDD y ferroceno como sistema estándar en ACN se observa en la figura 60 en la sección de Anexos). Con cada aumento de la velocidad, la corriente de pico también crece y el potencial se desplaza positivamente. Se observa una buena relación lineal entre la corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (inserto de figura 55) que puede describirse mediante la siguiente ecuación:

$$i_{pa}(\mu\text{A}) = 61.237 v^{1/2} (\text{V}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1/2}), (r^2 = 0.9977) \quad (6.14)$$

Lo que sugiere que el sistema está controlado por difusión en el intervalo de  $0.025 \text{ V}$  a  $0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Por otro lado, la pendiente de la relación lineal entre el logaritmo de la corriente de pico y el logaritmo de la velocidad de barrido (figura 56a) mostró un valor de 0.42, próximo al valor teórico de 0.5 atribuido a un proceso controlado por difusión. La ecuación obtenida es la siguiente:

$$\ln(i_{pa}(\mu\text{A})) = 0.420 \ln(v (\text{V} \cdot \text{s}^{-1})) + 3.947, (r^2 = 0.9949) \quad (6.15)$$



**Figura 55.** VC's para la oxidación del compuesto **4a** ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) en ACN,  $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: BDD, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino. Inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ .

Con el electrodo de BDD se observa un proceso irreversible descrito con la relación lineal entre el potencial de pico y el logaritmo de la velocidad de barrido (figura 56b) expresada mediante la siguiente ecuación:

$$E_p(V) = 0.038 \ln(\nu (V \cdot s^{-1})) + 1.738, (r^2 = 0.9975) \quad (6.16)$$

El coeficiente de transferencia se determinó mediante la ecuación 6.5, obteniendo un valor  $\alpha = 0.67$ . Con la ecuación de Nicholson & Shain y los resultados de la ecuación 6.16 se determinó el número de electrones transferidos ( $n$ ), que resultó ser 1.02 que aproxima a 1 electrón transferido. El valor de  $E^{o'}$  se determinó por extrapolación de la curva  $nE = f(\nu)$ . Por lo que el ajuste de datos genera la ecuación:

$$E_p(V) = 0.691 \nu(V \cdot s^{-1}) + 1.584, (r^2 = 0.9922) \quad (6.17)$$

Con  $\nu = 0$ , da como resultado el valor de  $E^{o'} = 1.58 \text{ V}$ . Graficando el logaritmo de la corriente de pico y la diferencia entre el potencial de pico y potencial formal estándar ( $E_p - E^{o'}$ ) (figura 56c) se calcula el valor de  $k^o$ . El ajuste de datos dio la ecuación:

$$\ln(i_{pa}(A)) = 11.356 \Delta E_p(V) - 11.613, (r^2 = 0.9951) \quad (6.18)$$

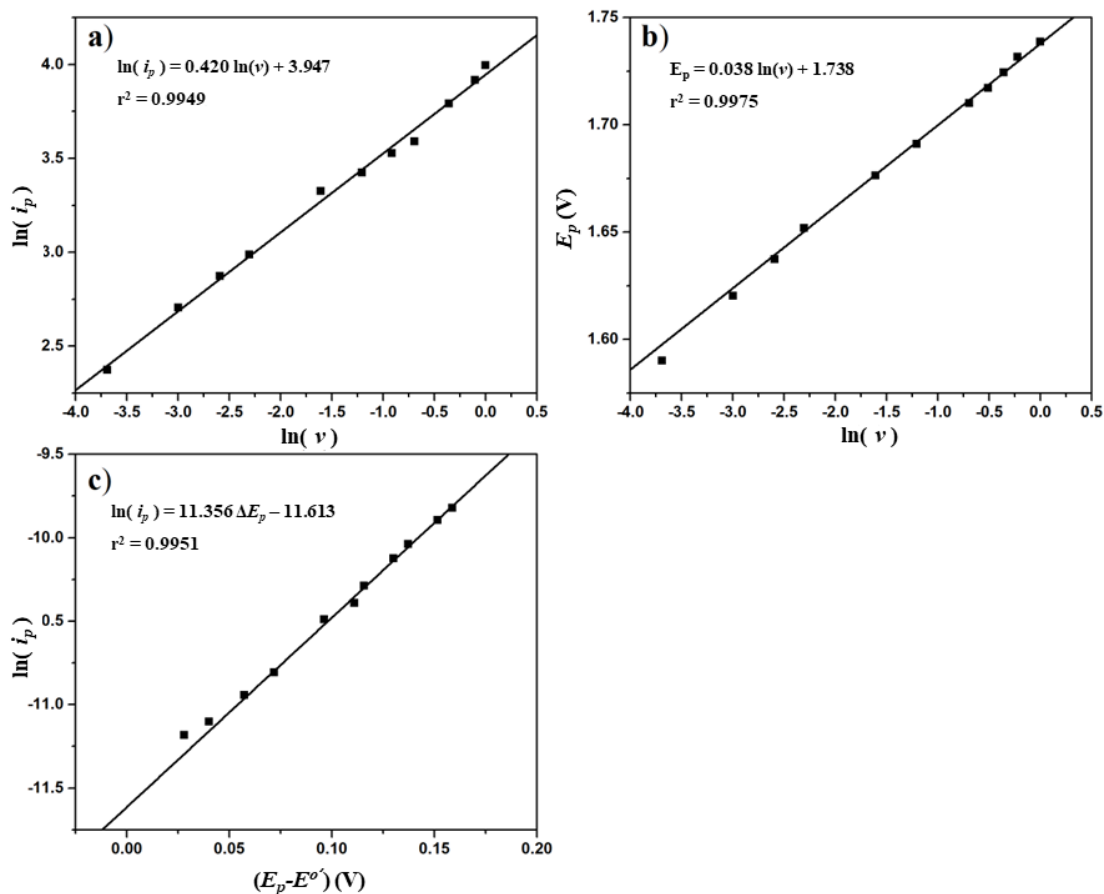
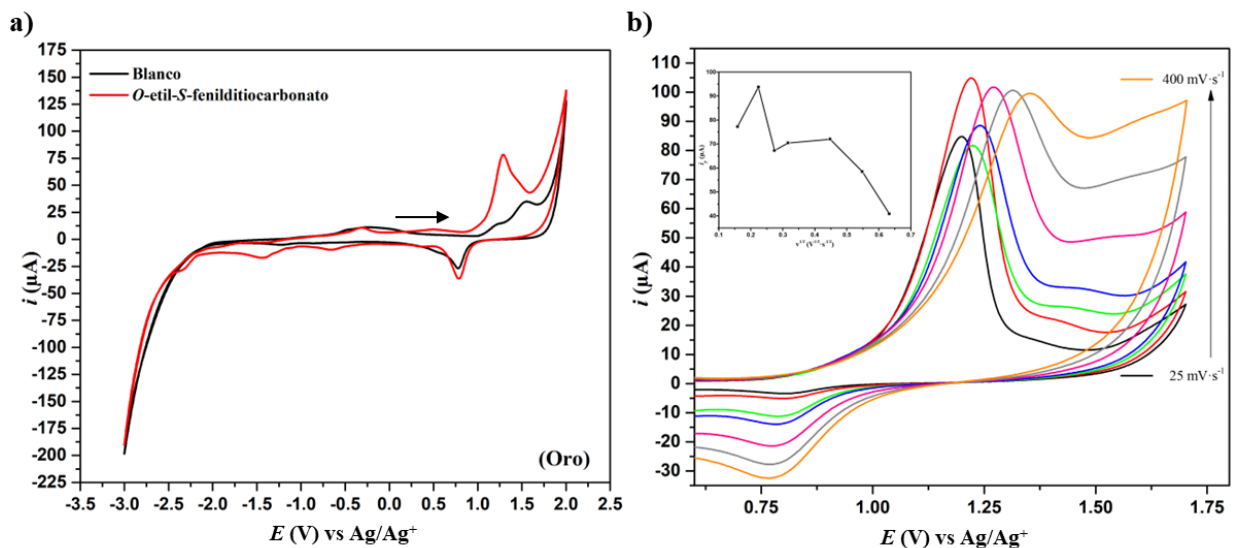


Figura 56. Utilizando E.T.: BDD en ACN: a) relación entre el  $\ln(i_p)$  y  $\ln(v)$ , b) dependencia de  $E_p$  de oxidación con el  $\ln(v)$ , c) relación entre  $\ln(i_p)$  y  $(E_p - E^{\circ'})$ .

Del intercepto de la ecuación 6.18 se obtiene la constante de velocidad heterogénea estándar con un valor  $k^o = 8.26 \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### 6.1.4 Electrodo de oro (Au)

El último de los electrodos que se utilizó para analizar el comportamiento electroquímico del compuesto **4a** fue el electrodo de oro. Se determinó una compensación de caída óhmica de  $96 \Omega$  debido a que la resistencia de la solución era de  $120 \Omega$ . El voltamperograma (figura 57a) revela un pico de oxidación en  $1.28 \text{ V}$ , el cual presenta un comportamiento irreversible.

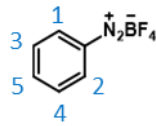


**Figura 57. 4a** (0.5 mmol·L<sup>-1</sup>) en ACN, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, E.T.: Au, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino, a) VC de -3 V a 2 V con  $\nu = 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $E_i = 0 \text{ V}$ , b) varios VC's con  $\nu = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Inserto: relación de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ .

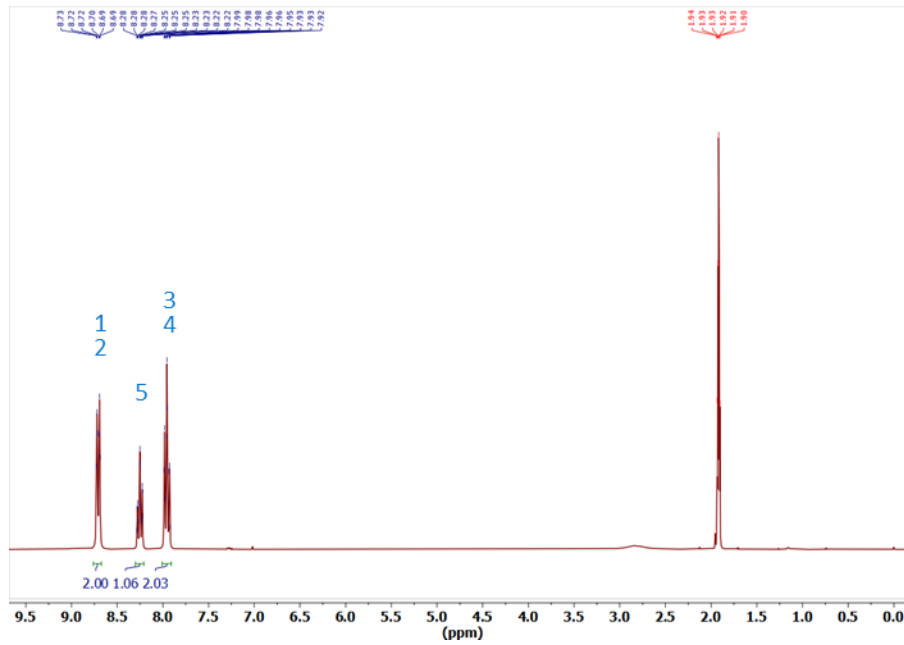
Al analizar su dependencia con la velocidad de barrido se observa un comportamiento irregular (figura 57b), donde no hay una relación lineal en ningún intervalo entre la corriente de pico y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (inserto de figura 57b). Tampoco se observa una linealidad entre el logaritmo de la corriente de pico y el logaritmo de la velocidad de barrido. Más aún, se observa un decrecimiento en la corriente, lo que puede ser atribuido a un proceso de adsorción, donde la especie oxidada genera un producto que queda adherido, presuntamente podría generarse una monocapa de tiofenol en la superficie, lo cual disminuye el área electroactiva del sistema.

# Anexos

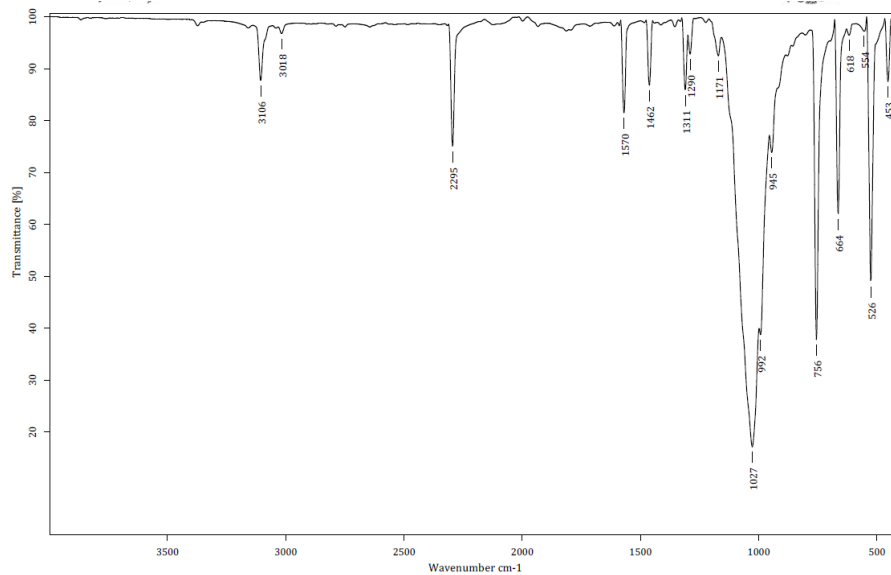
## Tetrafluoroborato de bencendiazonio



### <sup>1</sup>H-RMN



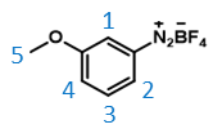
### IR



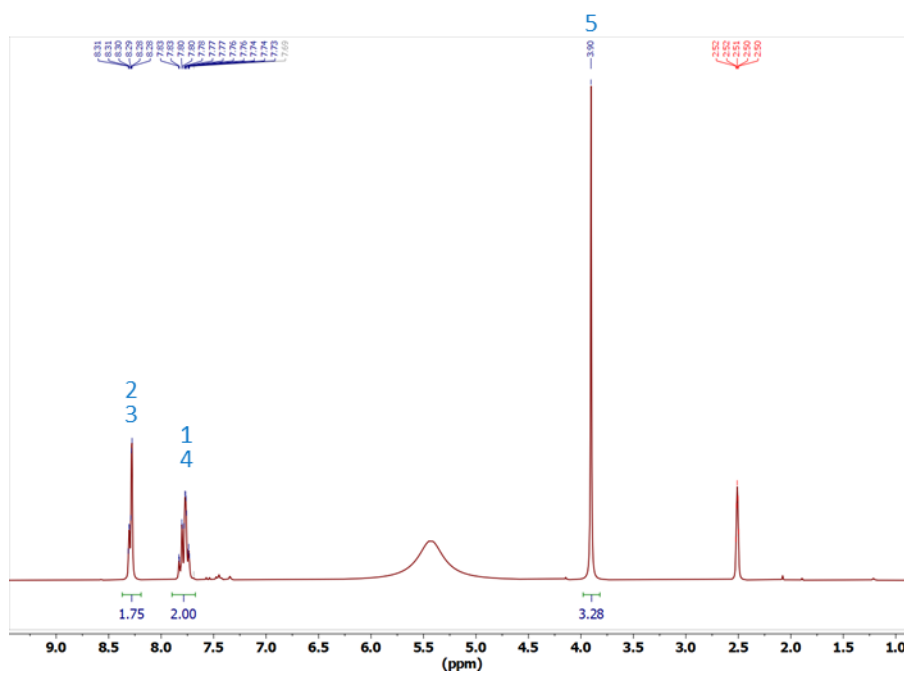




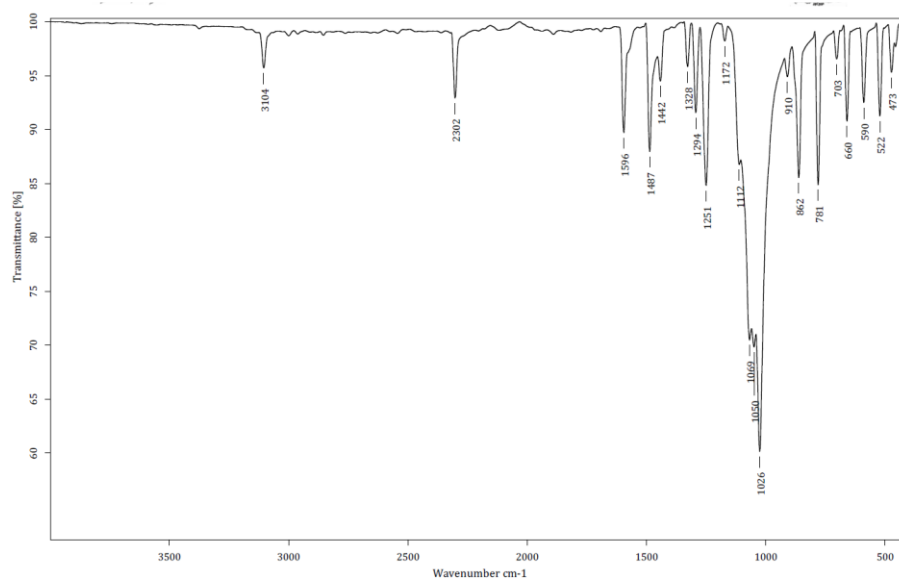
## Tetrafluoroborato de 3-metoxibencidiazonio



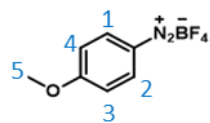
### $^1\text{H-RMN}$



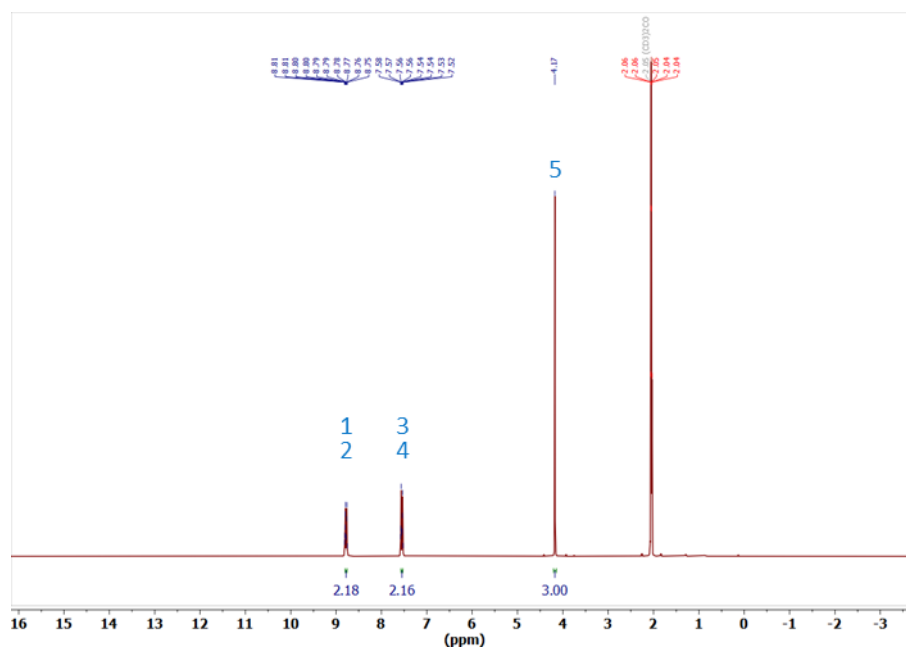
### IR



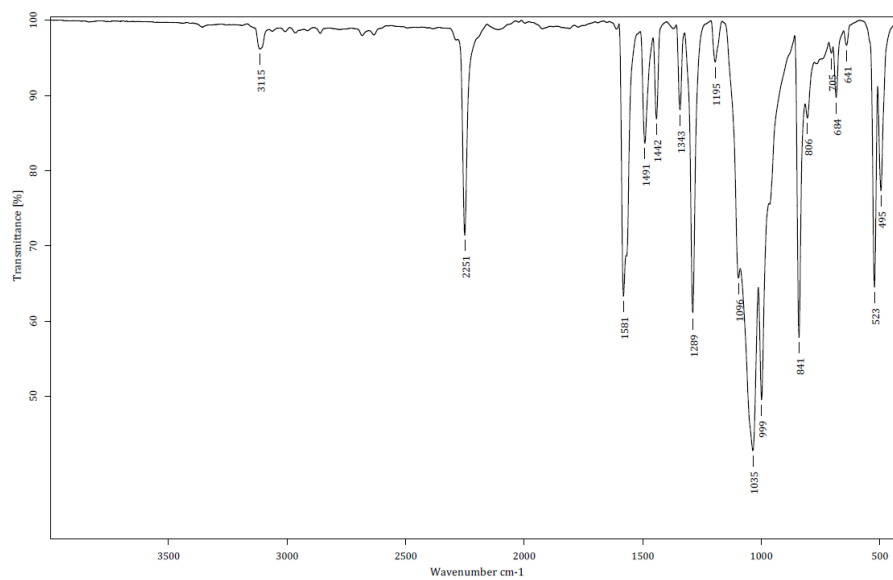
# Tetrafluoroborato de 4-metoxibencidiazonio



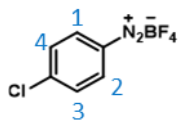
## <sup>1</sup>H-RMN



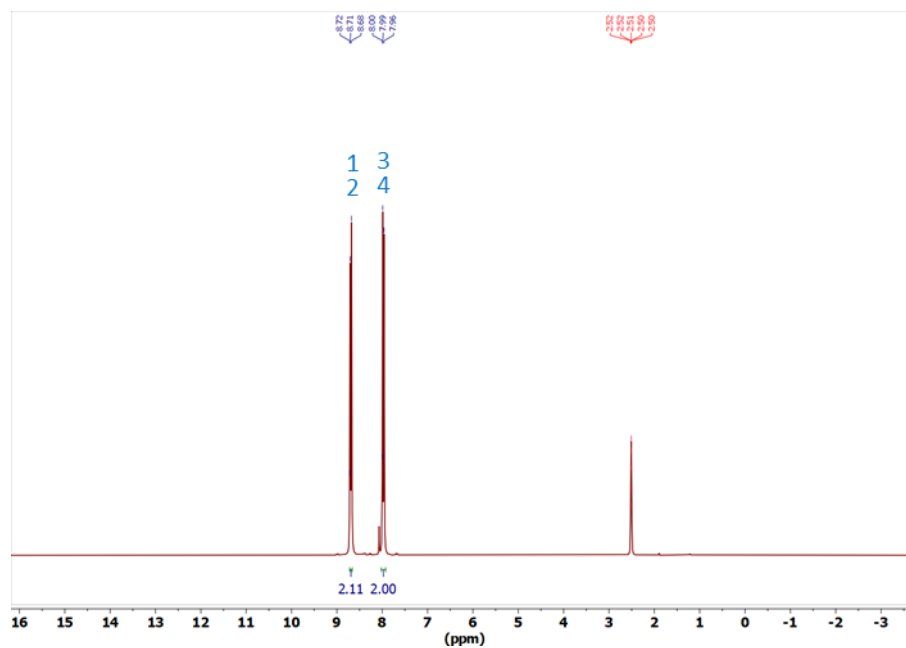
## IR



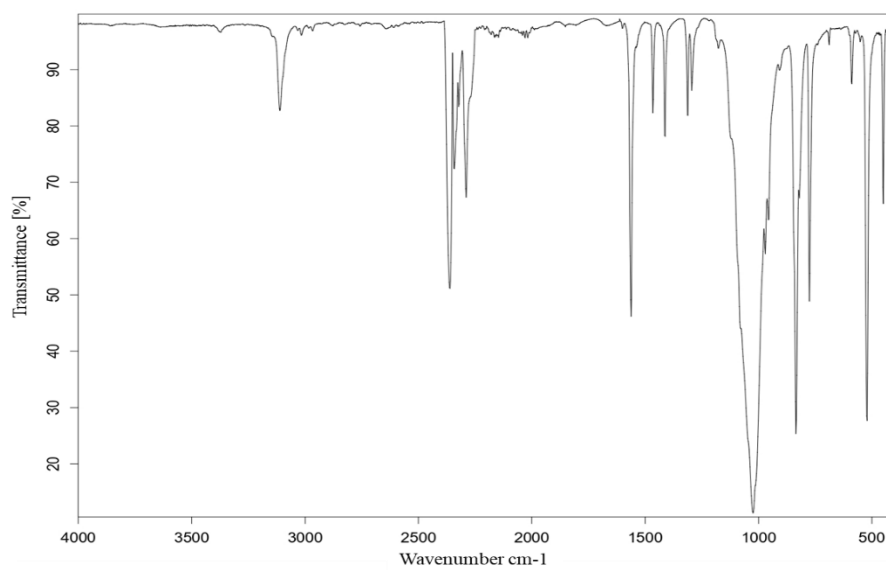
# Tetrafluoroborato de 4-clorobencendiazonio



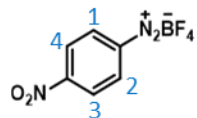
## <sup>1</sup>H-RMN



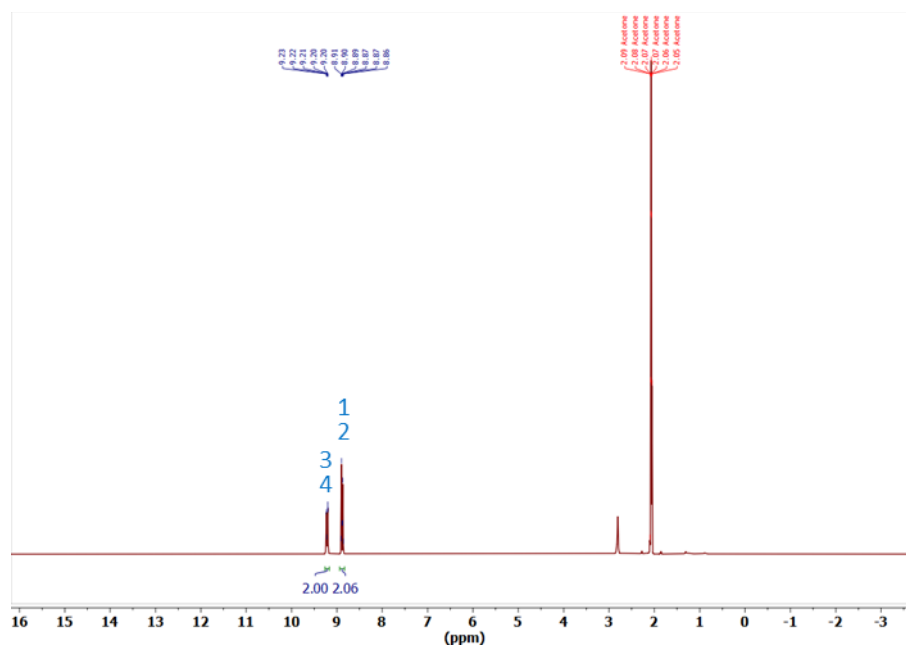
## IR



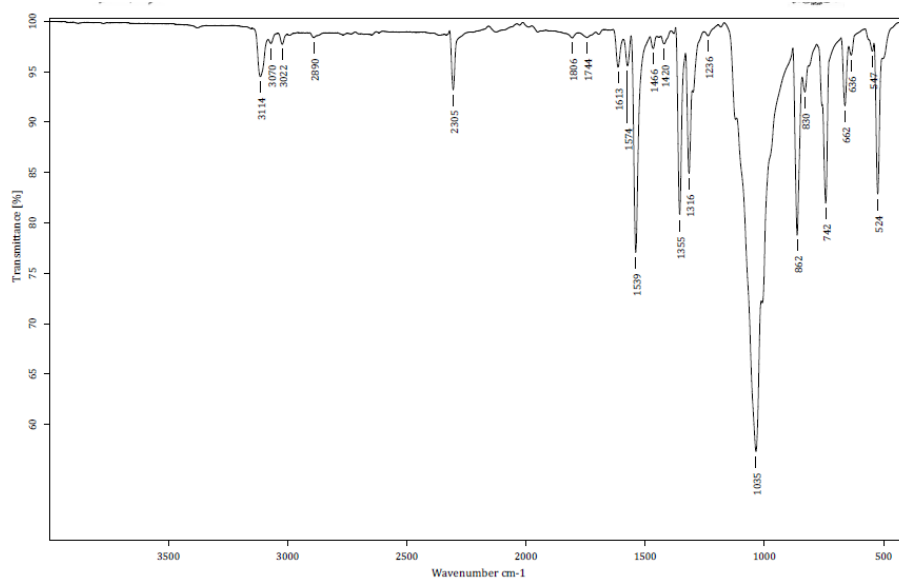
## Tetrafluoroborato de 4-nitrobenzendiazonio



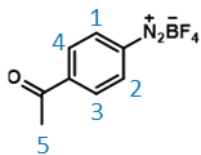
### $^1\text{H-RMN}$



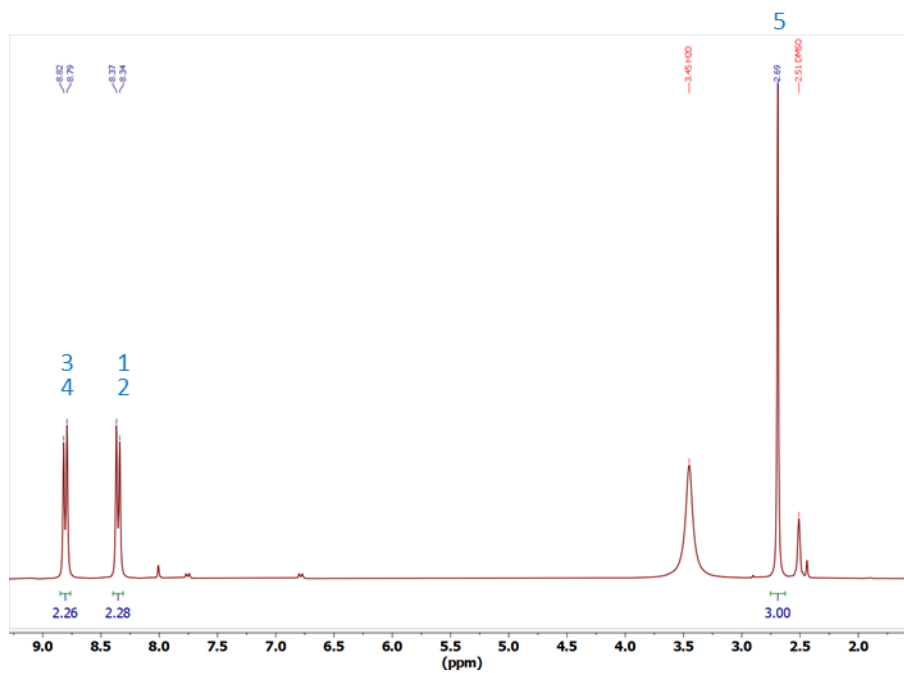
### IR



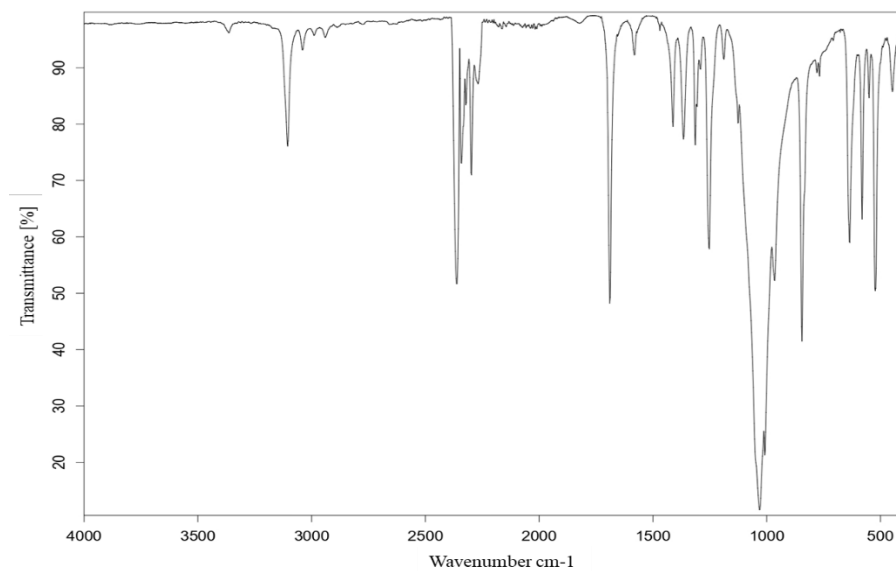
## Tetrafluoroborato de 4-acetilbencendiazonio



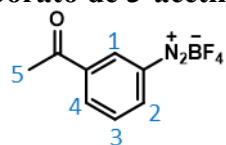
### $^1\text{H-RMN}$



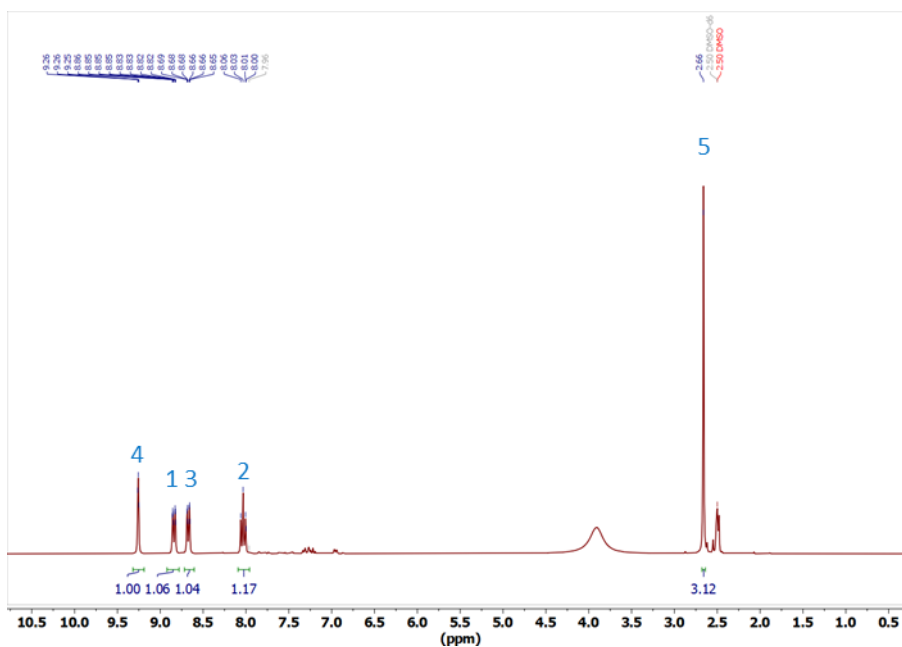
### IR



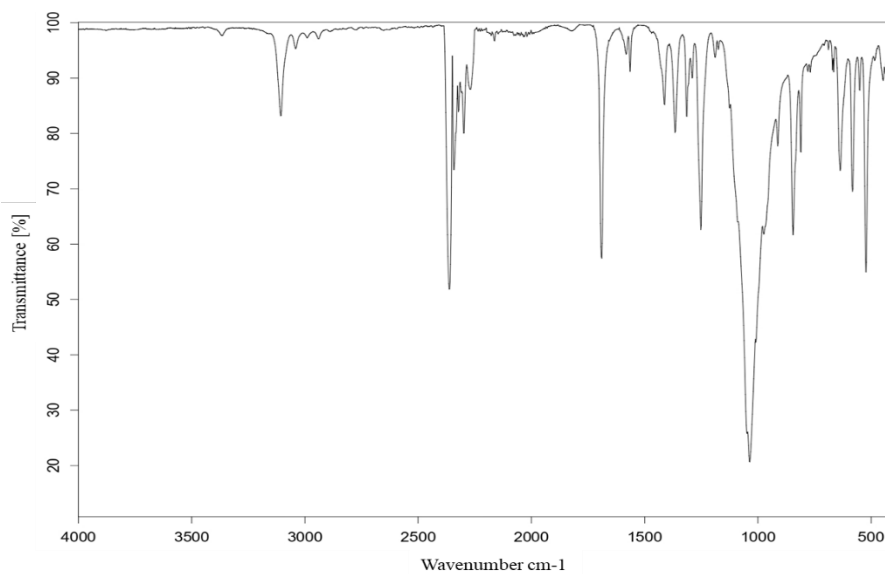
### Tetrafluoroborato de 3-acetilbencendiazonio



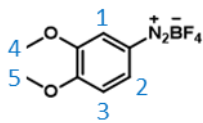
### <sup>1</sup>H-RMN



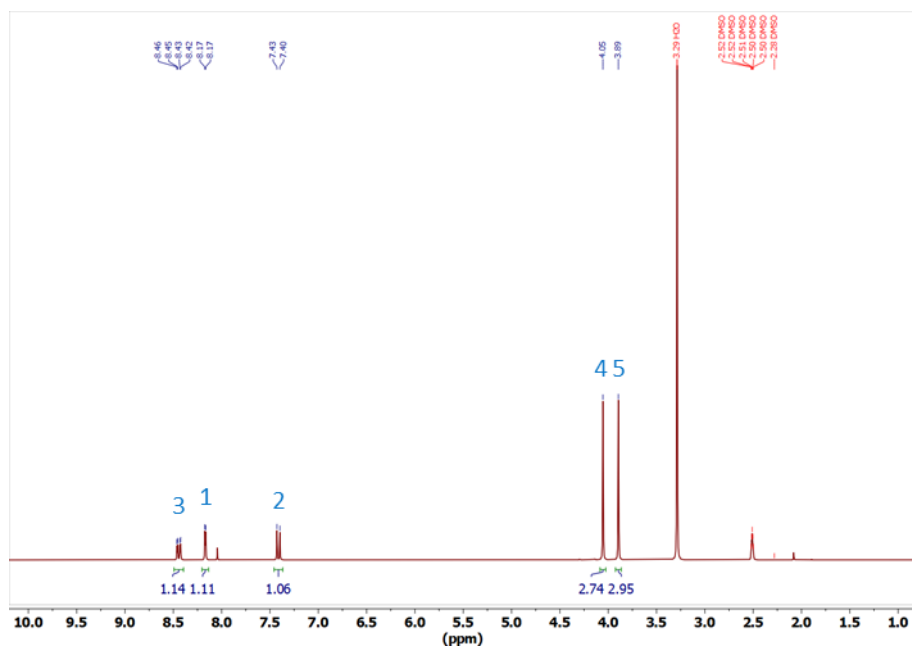
### IR



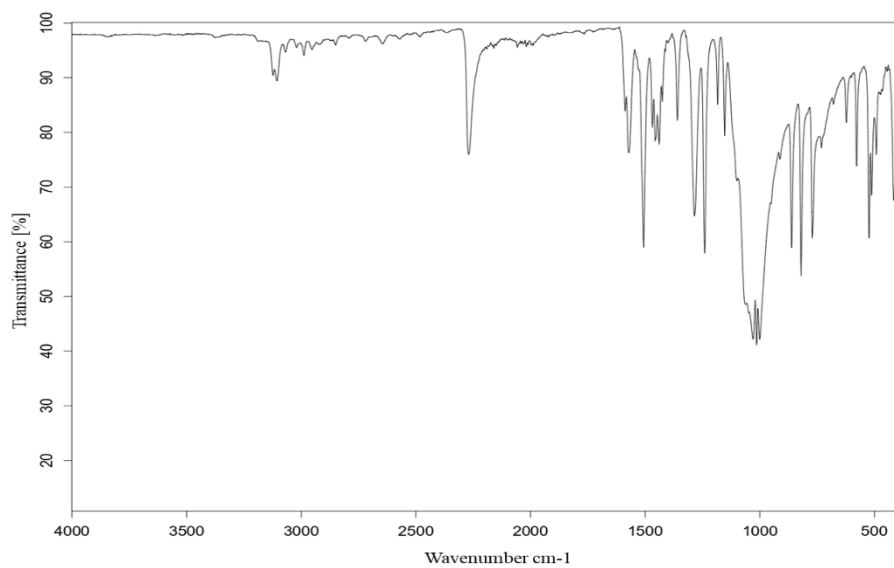
## Tetrafluoroborato de 3,4-dimetoxibencendiazonio



### $^1\text{H-RMN}$

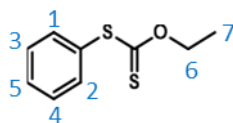


### IR

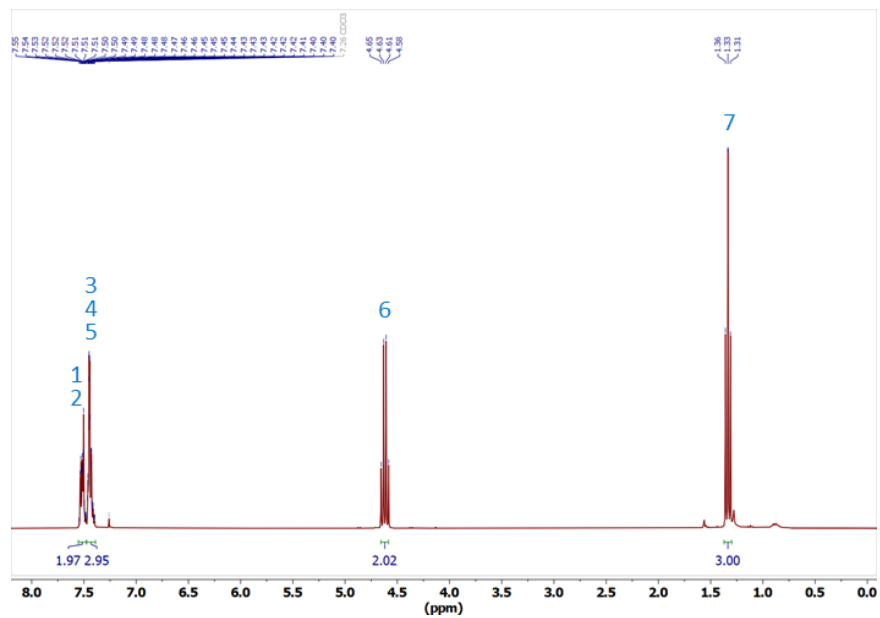




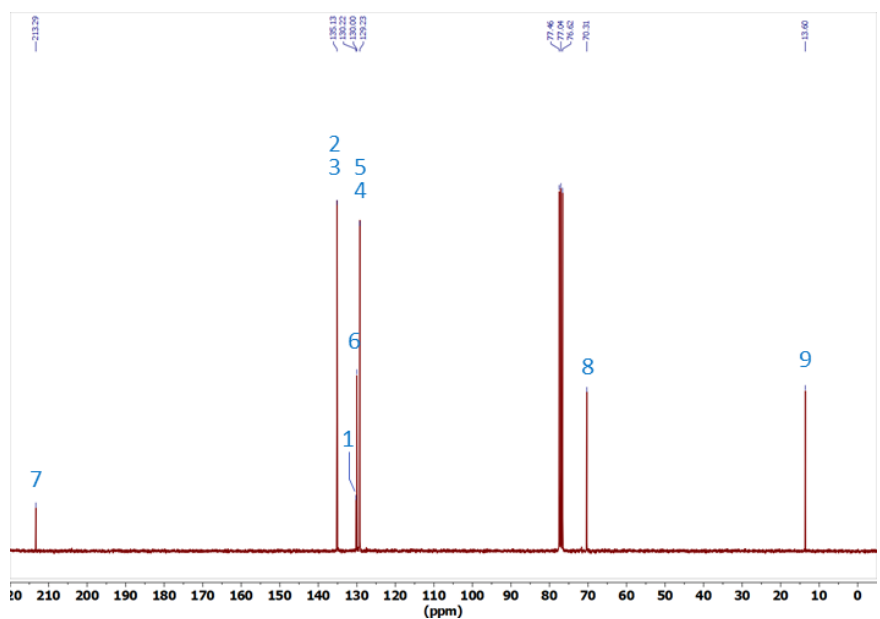
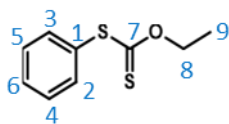
*O*-etil-*S*-fenilditiocarbonato



<sup>1</sup>H-RMN

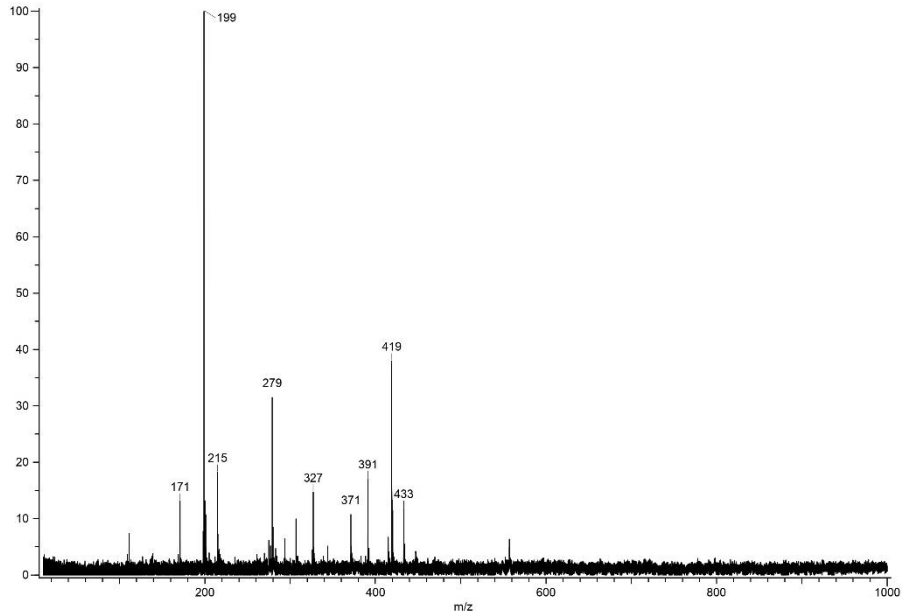


<sup>13</sup>C-RMN

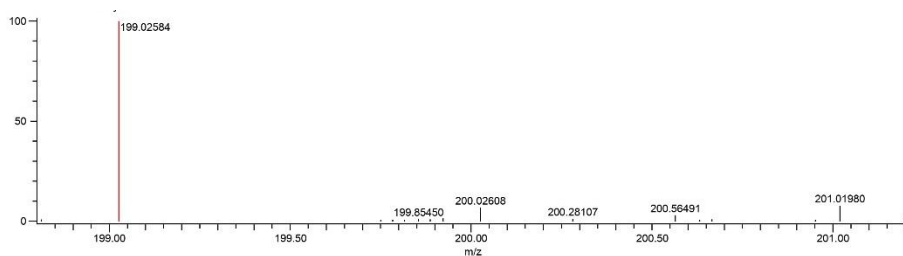


---

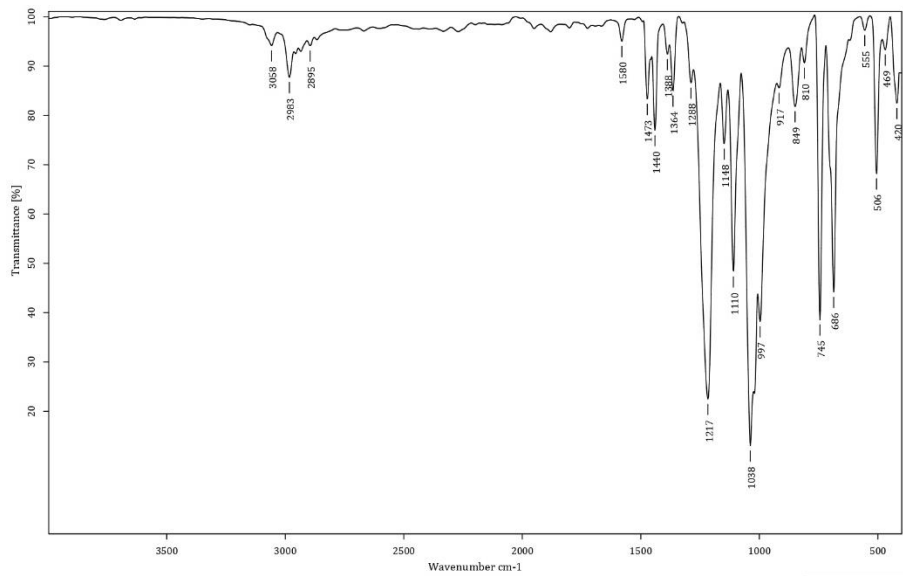
### Masas DART+



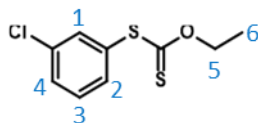
### Masas ESI+



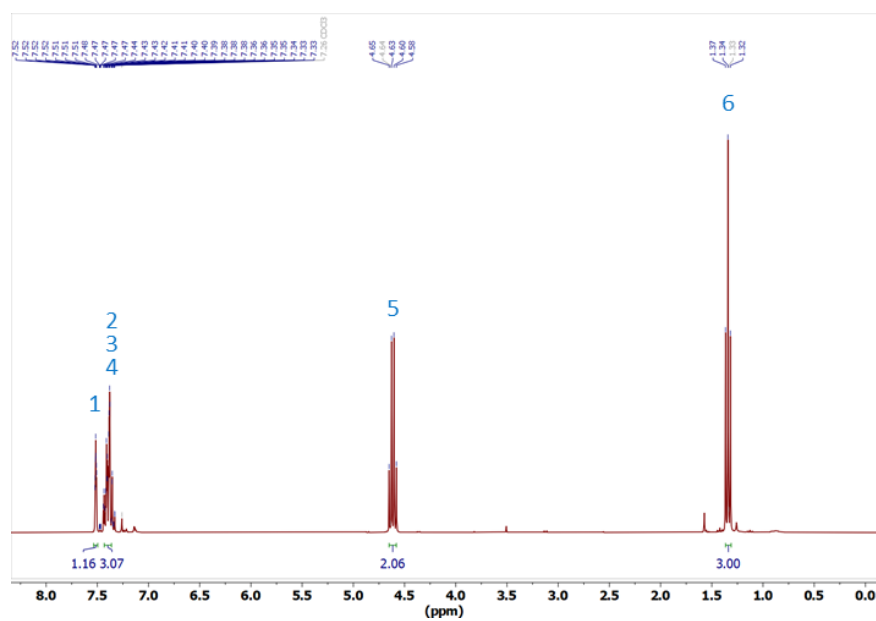
### IR



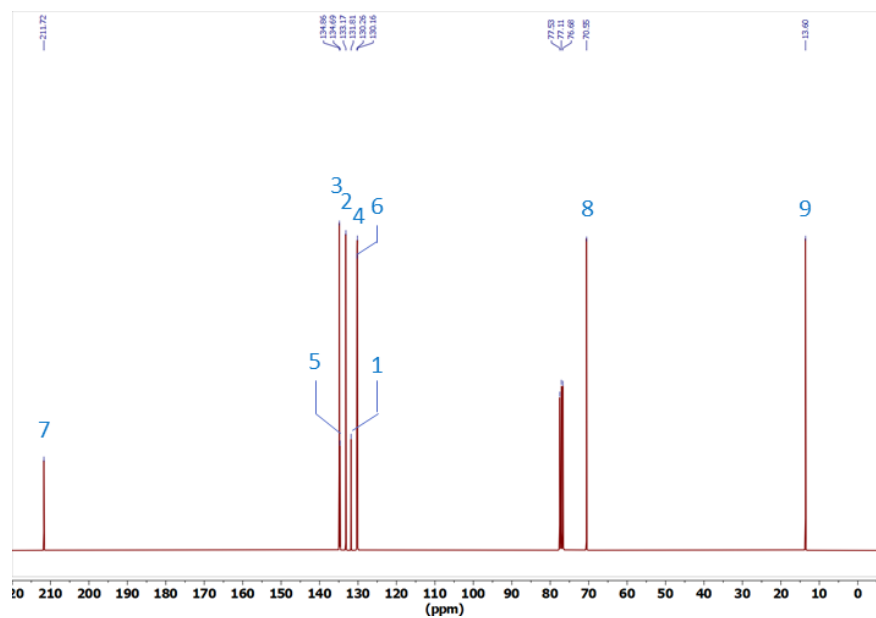
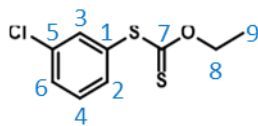
### S-(3-clorofenil)-O-etilditiocarbonato



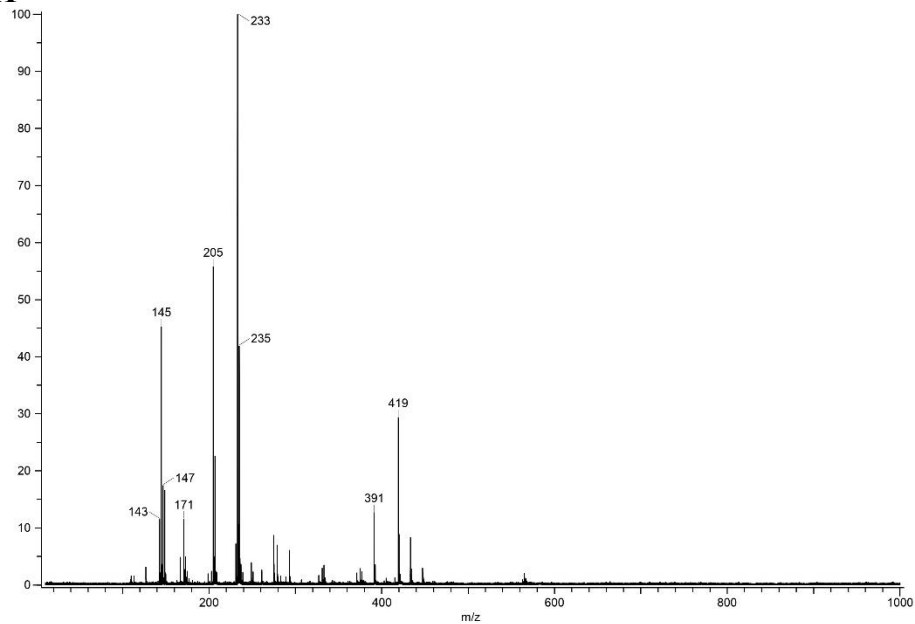
### <sup>1</sup>H-RMN



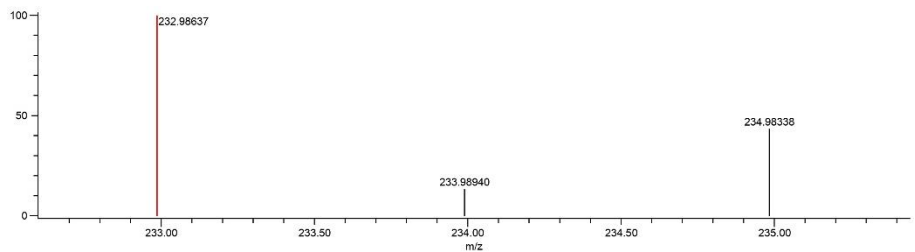
### <sup>13</sup>C-RMN



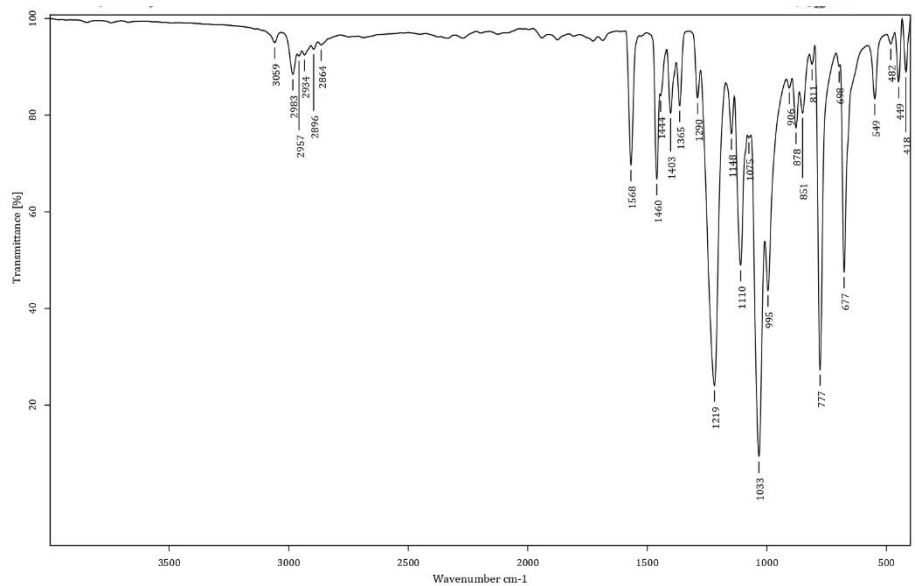
**Masas DART+**



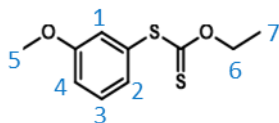
**Masas ESI+**



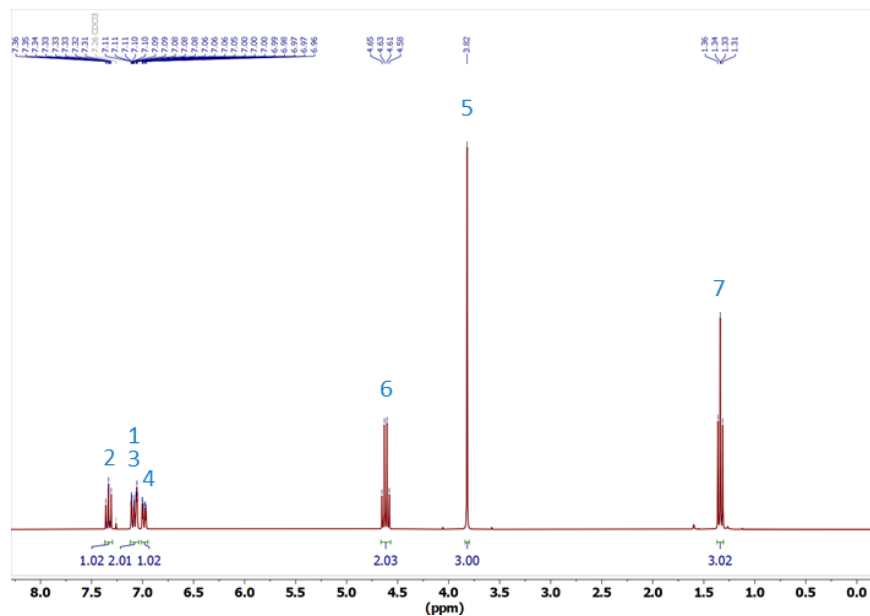
**IR**



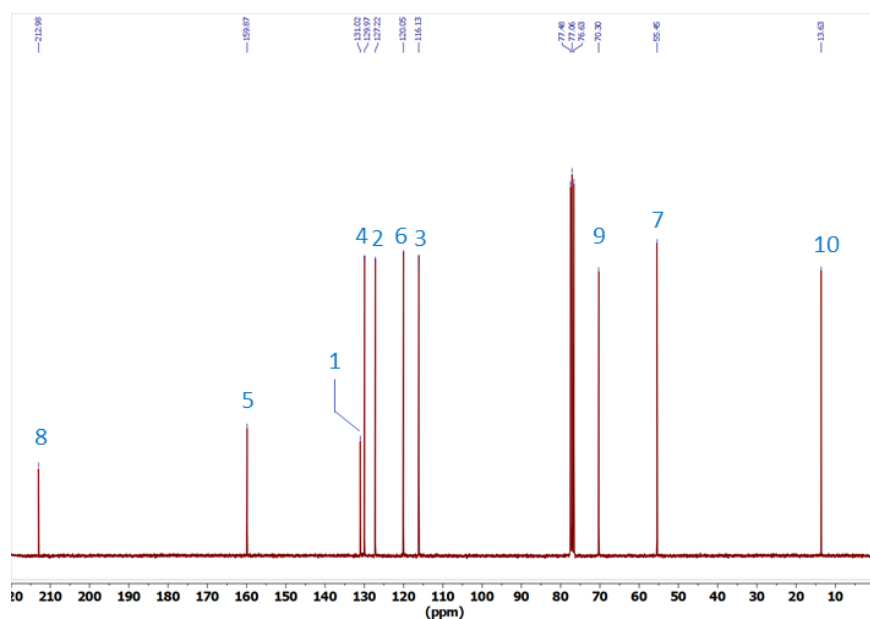
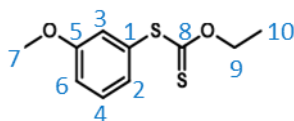
***O*-etil-*S*-(3-metoxifenil)ditiocarbonato**



**<sup>1</sup>H-RMN**

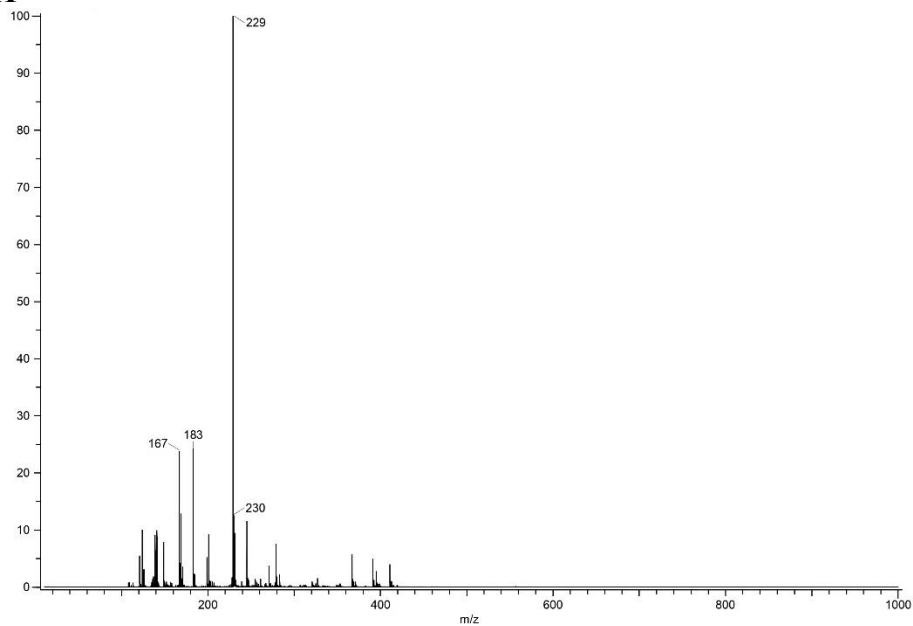


**<sup>13</sup>C-RMN**

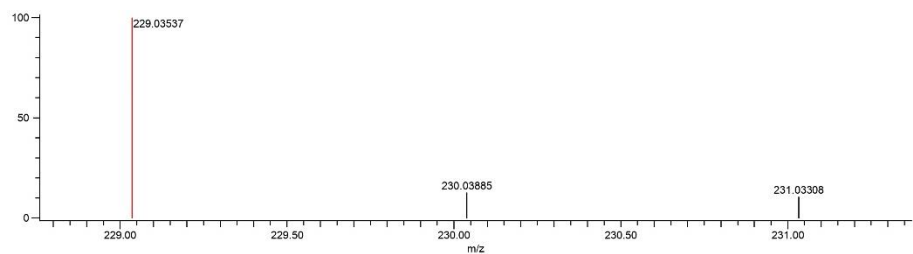


---

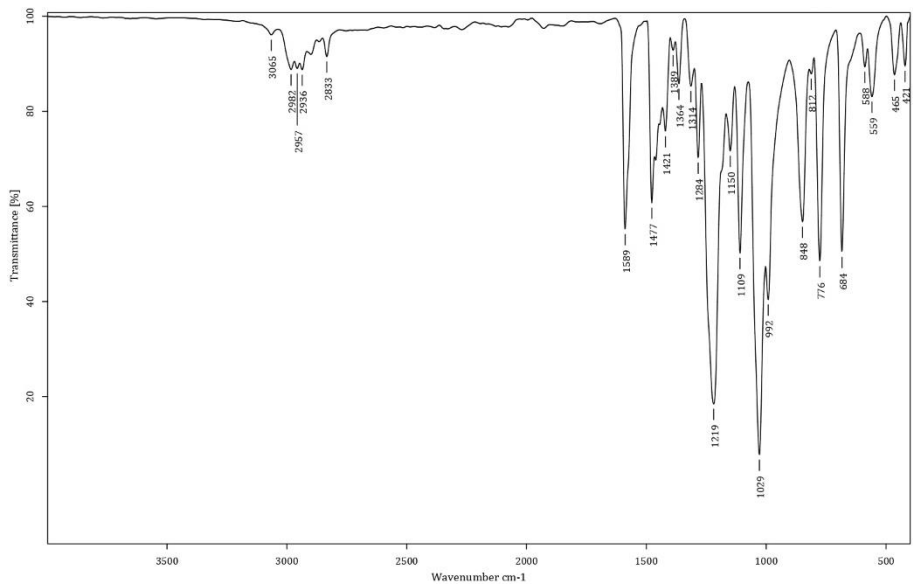
### Masas DART+



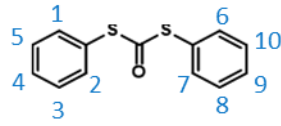
### Masas ESI+



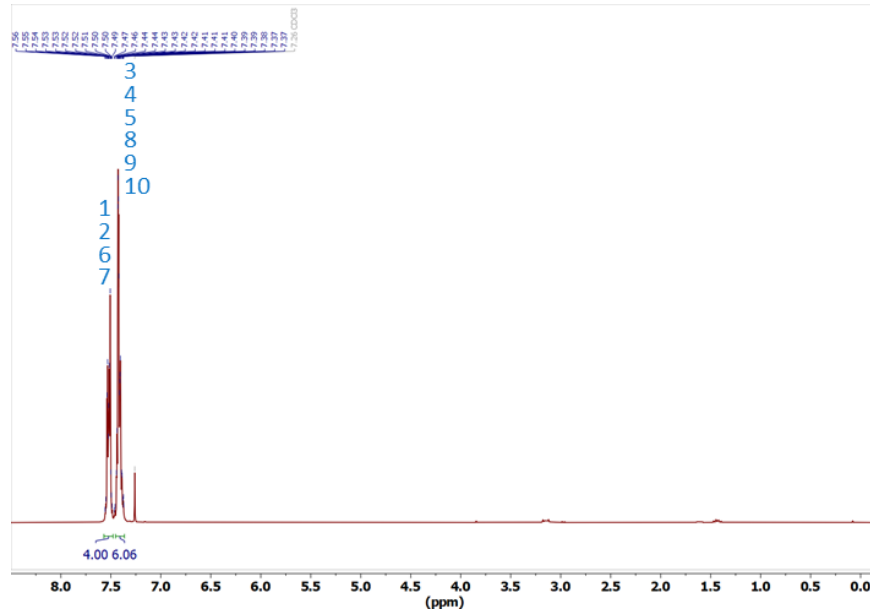
### IR



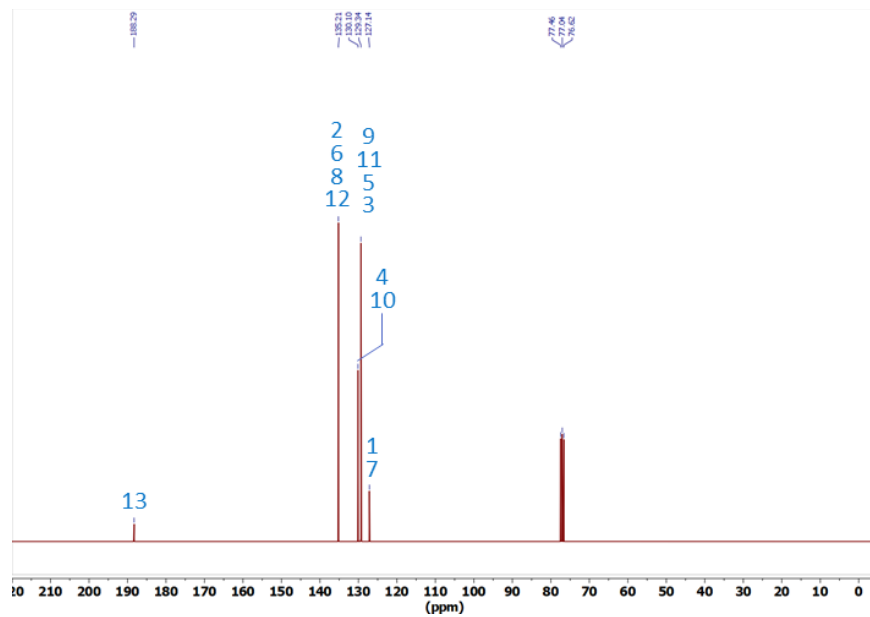
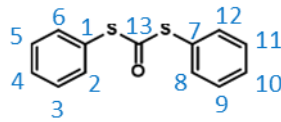
***S,S*-difenilditiocarbonato**



**<sup>1</sup>H-RMN**

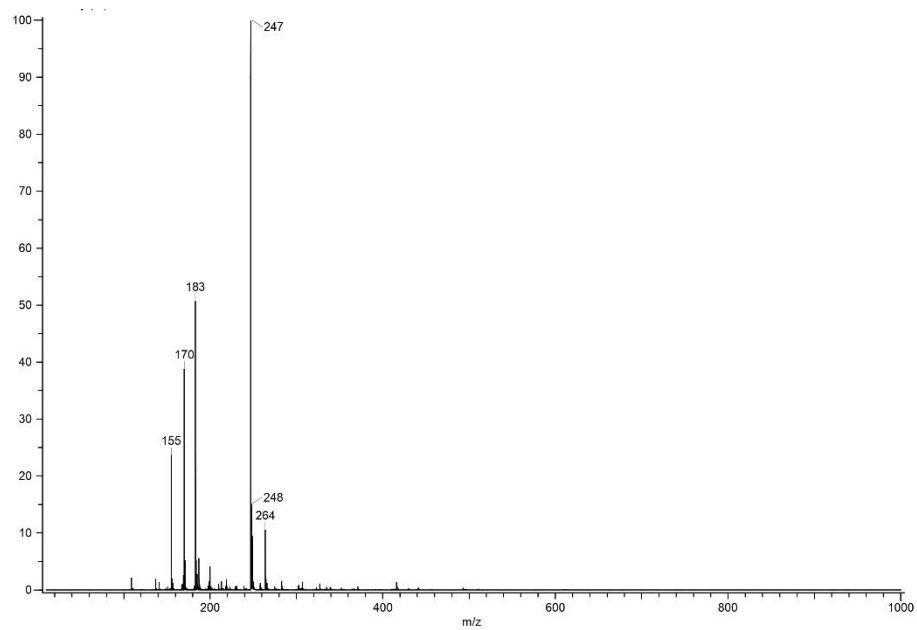


**<sup>13</sup>C-RMN**

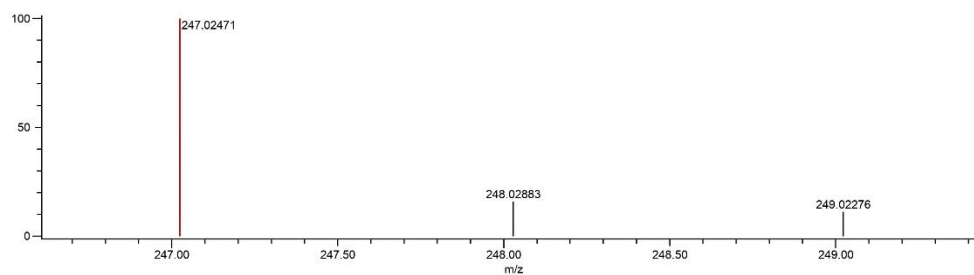


---

## Masas DART+

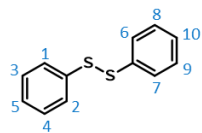


## Masas ESI+

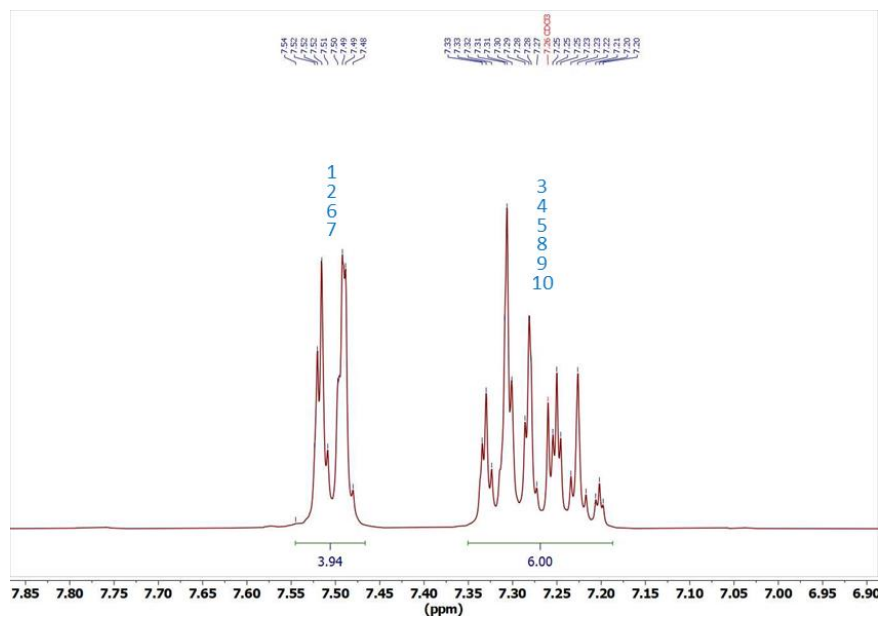




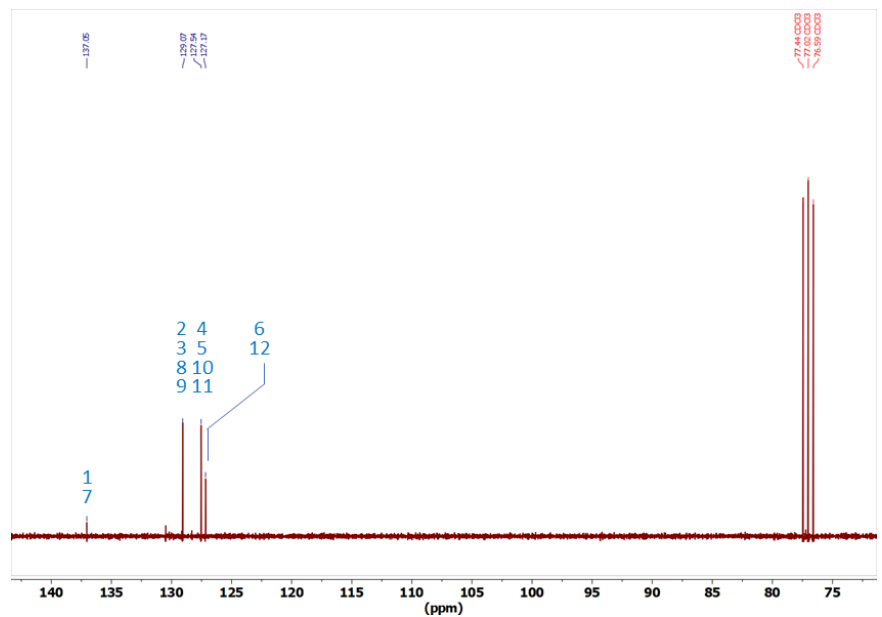
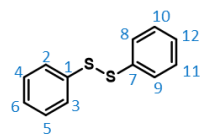
## disulfuro de difenilo



### <sup>1</sup>H-RMN

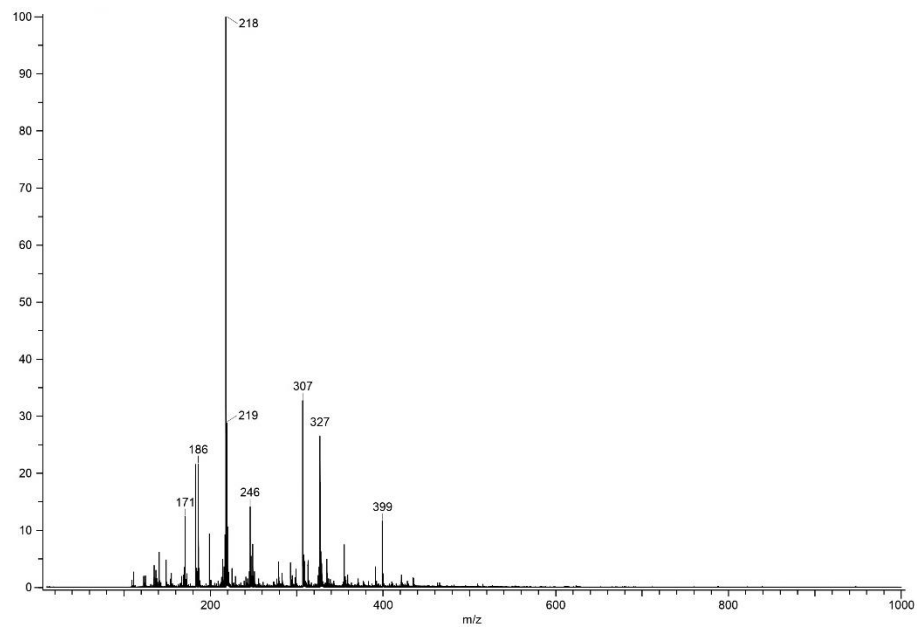


### <sup>13</sup>C-RMN

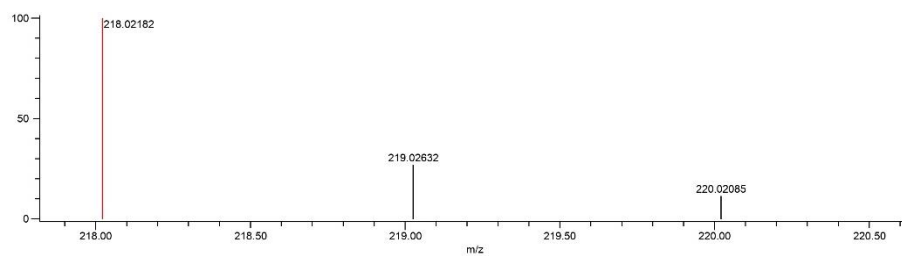


---

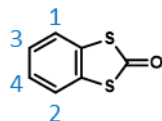
## Masas DART+



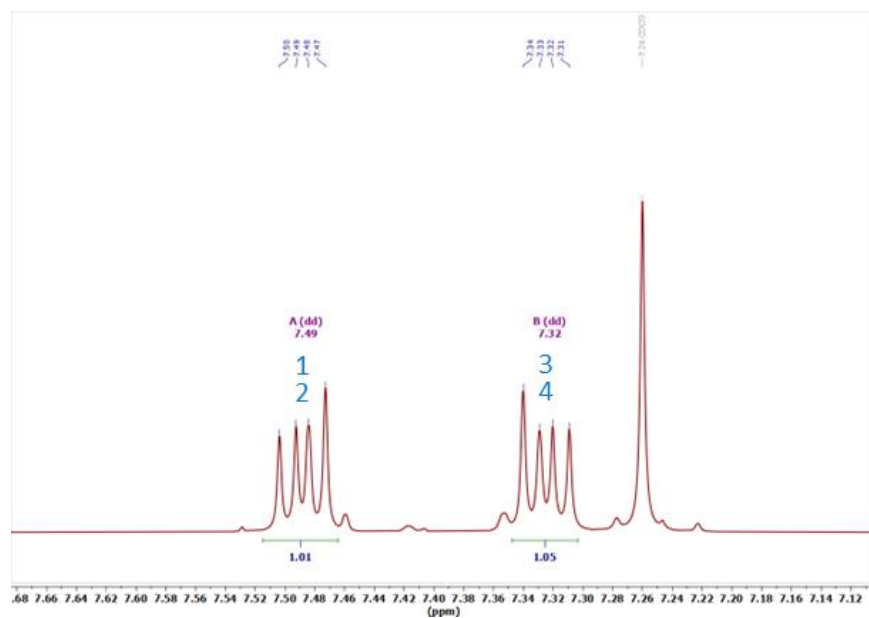
## Masas ESI+



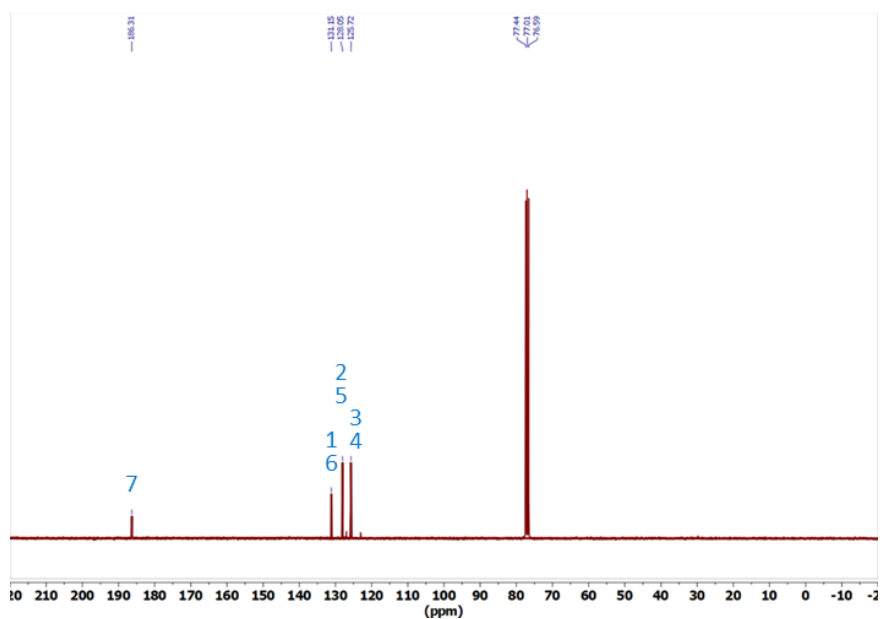
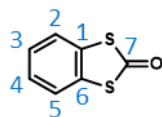
# benzo[d]-1,3-dithiolen-2-ona



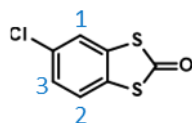
## <sup>1</sup>H-RMN



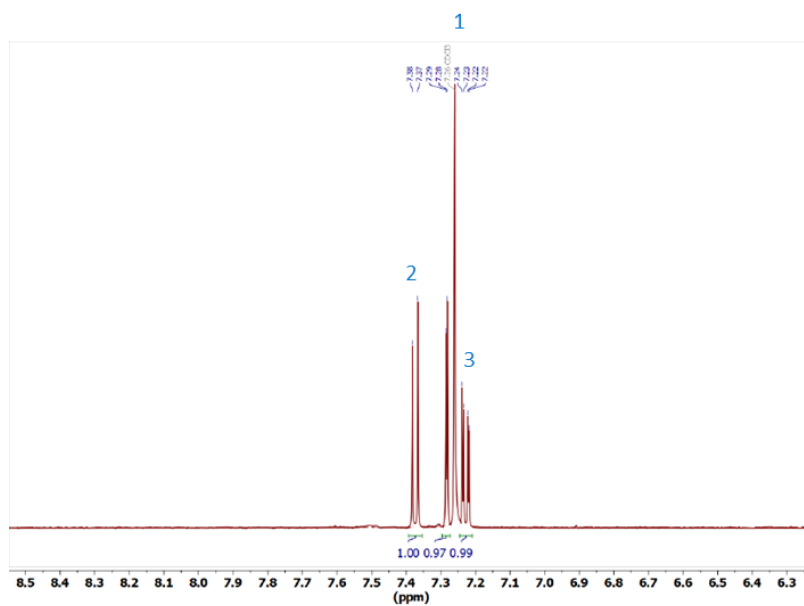
## <sup>13</sup>C-RMN



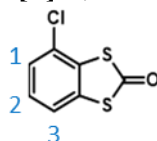
### 5-clorobenzo[d]-1,3-ditiolen-2-ona



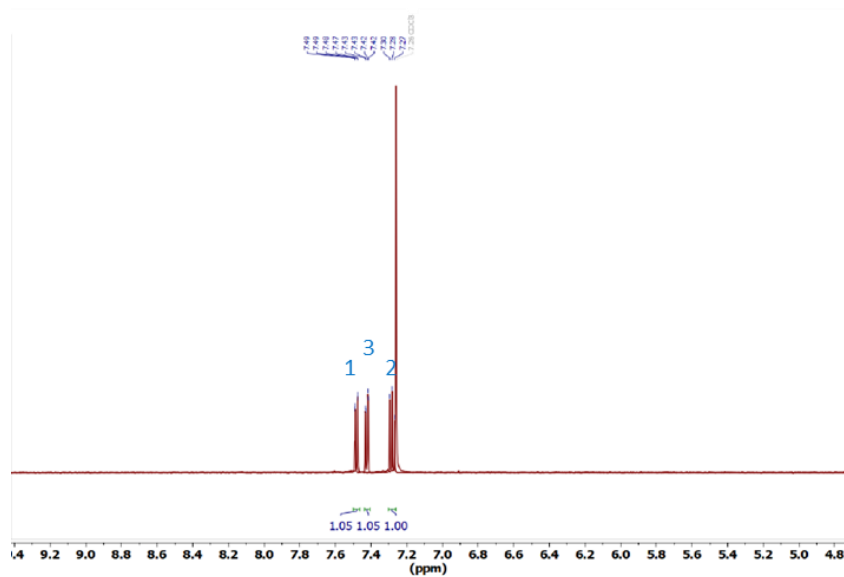
<sup>1</sup>H-RMN



### 4-clorobenzo[d]-1,3-ditiolen-2-ona



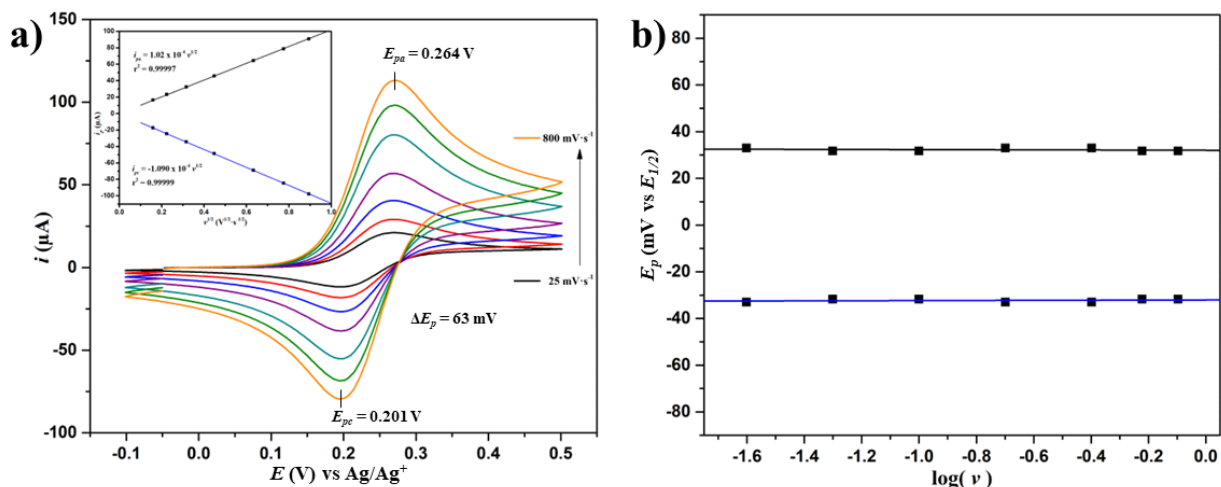
<sup>1</sup>H-RMN



### Voltamperometrías cíclicas utilizando ferroceno:

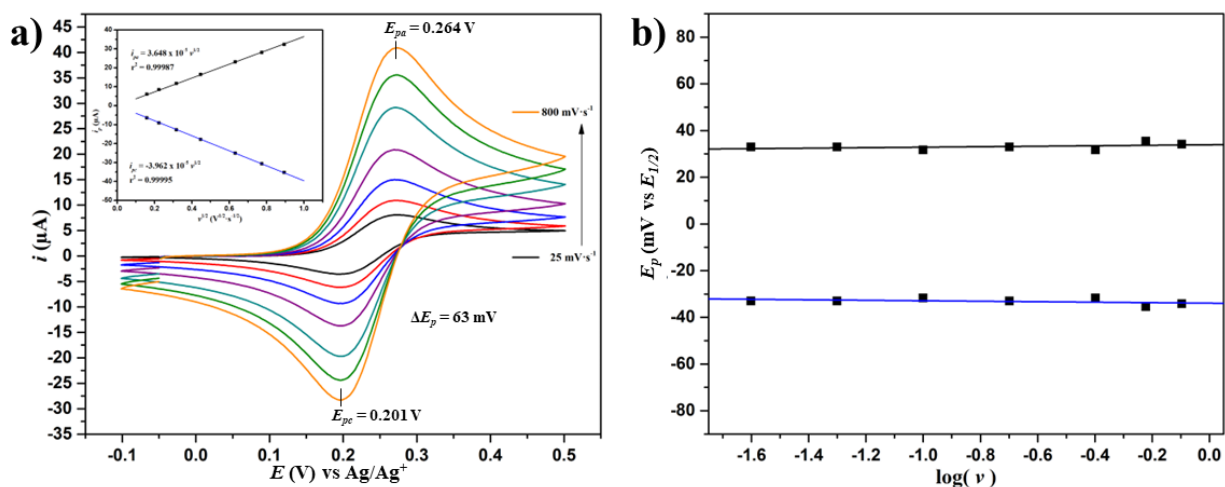
Para validar el método de compensación de caída óhmica se utilizó un sistema estándar como ferroceno. Con el potenciostato Autolab, modelo PGSTAT302N, se determinó la resistencia de la disolución a través de la función *i*-interrupt, posterior a ello se compensó a través de la función Positive feedback entre el 80% y 85% del valor de resistencia de la disolución, los resultados con cada electrodo (GC, Pt, BDD) en ACN y HFIP/ACN se muestran a continuación:

Para todos los casos se utilizó un electrodo de referencia de Ag/Ag<sup>+</sup> y platino como contraelectrodo, 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> como electrolito soporte y velocidades de barrido  $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ . En el caso del electrodo de carbono vítreo como electrodo de trabajo en ACN, se observa una diferencia de potencial de picos de 63 mV, además la gráfica de  $E_p$  vs  $\log(\nu)$  muestra que el potencial de pico se mantiene a lo largo de las distintas velocidades de barrido en el intervalo de 0.025 a 0.8 V·s<sup>-1</sup> (figura 58).



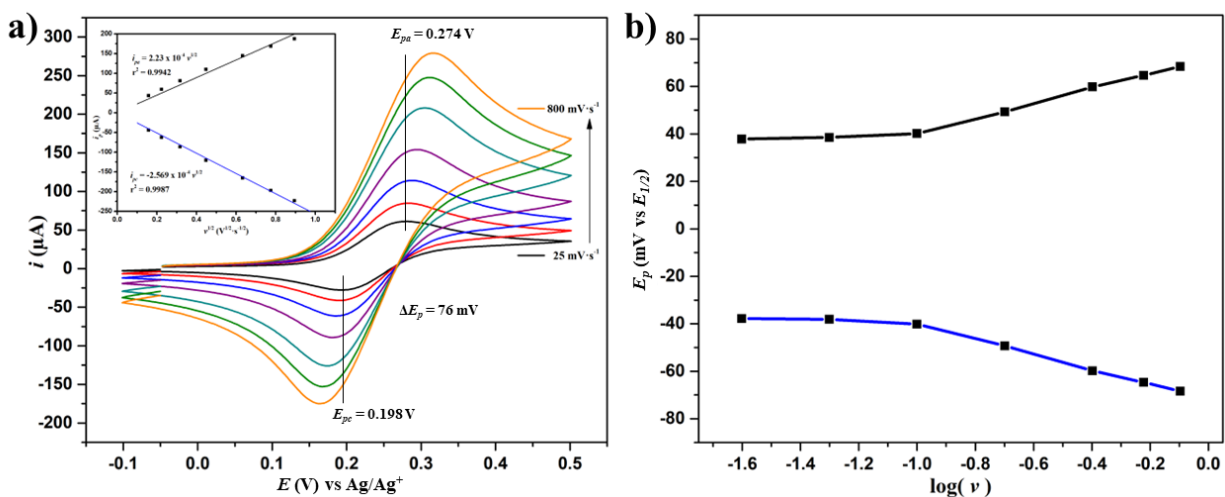
**Figura 58.** Ferroceno (1 mmol·L<sup>-1</sup>), 0.1 mol·L<sup>-1</sup> NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>, E.T.: carbono vítreo, E.R.: Ag/Ag<sup>+</sup>, C.E.: platino en ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido  $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ , b) relación entre  $E_p$  vs  $\log(\nu)$ .

Por otro lado, en el caso de platino como electrodo de trabajo en ACN, se observa una diferencia de potencial de picos de 63 mV. Así mismo, la gráfica de  $E_p$  vs  $\log(\nu)$  muestra que el potencial de pico se mantiene a lo largo de las distintas velocidades de barrido en el intervalo de 0.025 a 0.8 V·s<sup>-1</sup> (figura 59).



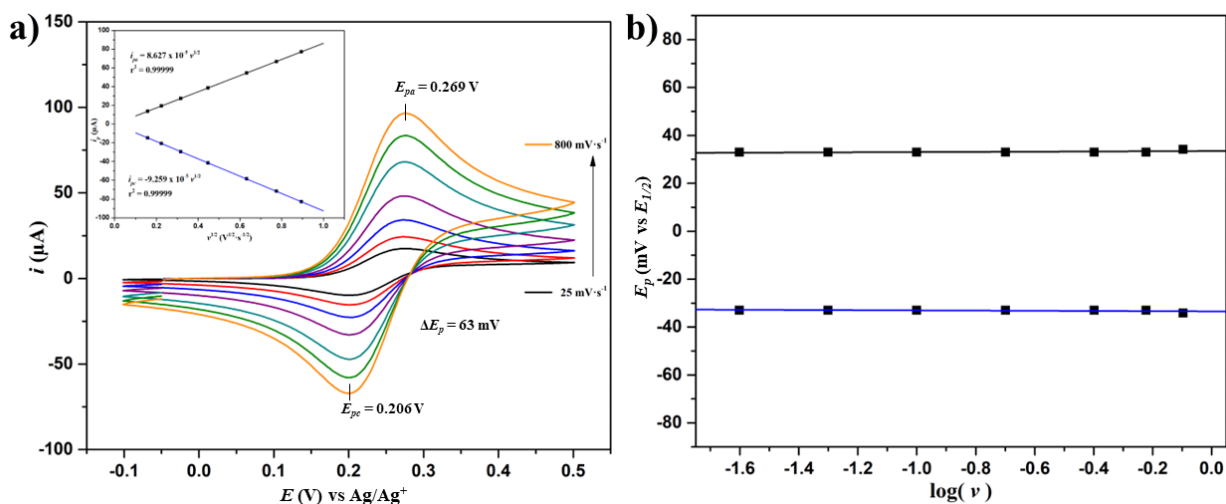
**Figura 59.** Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: platino, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino en ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido  $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ , b) relación entre  $E_p$  vs  $\log(\nu)$ .

Utilizando el electrodo de BDD en ACN, la gráfica de  $E_p$  vs  $\log(\nu)$  muestra que el potencial de pico se mantiene a lo largo de las distintas velocidades de barrido en el intervalo de  $0.025$  a  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (figura 60). La diferencia de potencial de picos en dicho intervalo es de  $76 \text{ mV}$ .



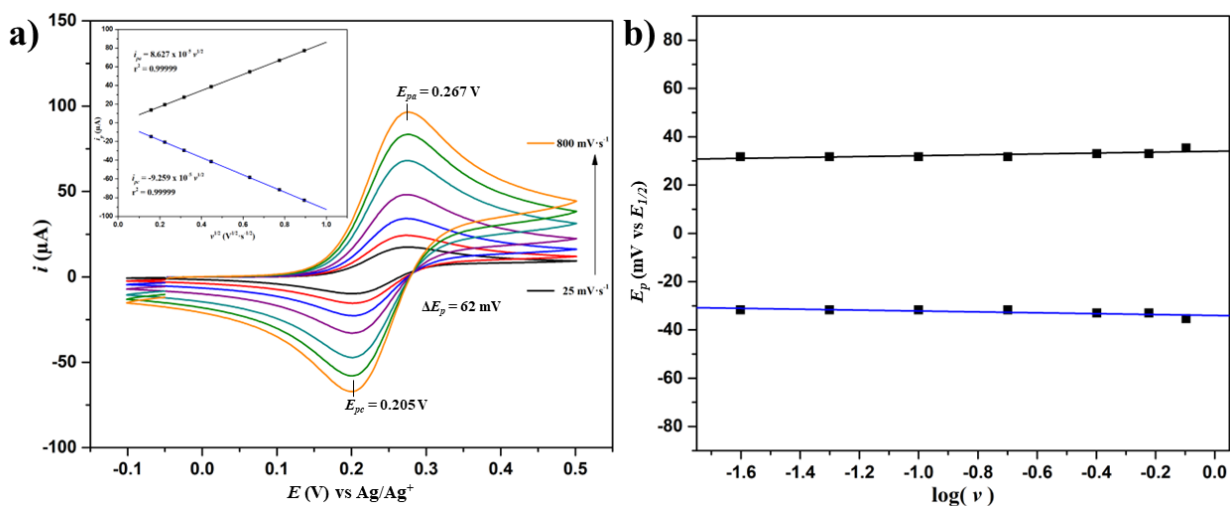
**Figura 60.** Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: BDD, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino en ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido  $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ , b) relación entre  $E_p$  vs  $\log(\nu)$ .

Para los siguientes casos el disolvente es una mezcla de 25:75 HFIP/ACN. En el caso del electrodo de carbono vítreo se observa una diferencia de potencial de picos de 63 mV, con un intervalo lineal de 0.025 a 0.8  $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (figura 61) en la gráfica de  $E_p$  vs  $\log(\nu)$ .



**Figura 61.** Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: carbono vítreo, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino en 25:75 HFIP/ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido  $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ , b) relación entre  $E_p$  vs  $\log(\nu)$ .

El electrodo de platino en la mezcla de disolventes presenta una diferencia de potencial de picos de 62 mV y la gráfica de  $E_p$  vs  $\log(\nu)$  muestra que el potencial de pico se mantiene a lo largo de las distintas velocidades de barrido en el intervalo de  $0.025$  a  $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  (figura 62).



**Figura 62.** Ferroceno ( $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ , E.T.: platino, E.R.:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ , C.E.: platino en 25:75 HFIP/ACN, a) VC's a distinta velocidad de barrido  $\nu = 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ , inserto: relación lineal de  $i_p$  con  $\nu^{1/2}$ , b) relación entre  $E_p$  vs  $\log(\nu)$ .

---

## Referencias

- (1) Andrieux, A.; Schulz, H. J.; Jerome, D.; Bechgaard, K. Conductivity of the One-Dimensional Conductor Tetrathiafulvalene-Tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ) near Commensurability. *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *43* (3), 227–230. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.227>.
- (2) Yoneda, S.; Kawase, T.; Yasuda, Y.; Yoshida, Z. New Syntheses of Tetrathiafulvalene. *J. Org. Chem.* **1979**, *44* (10), 1728–1729. <https://doi.org/10.1021/jo01324a038>.
- (3) Melby, L. R.; Hartzler, H. D.; Sheppard, W. A. An Improved Synthesis of Tetrathiafulvalene. *J. Org. Chem.* **1974**, *39* (16), 2456–2458. <https://doi.org/10.1021/jo00930a043>.
- (4) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Perlstein, J. H. Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95* (3), 948–949. <https://doi.org/10.1021/ja00784a066>.
- (5) Metz, W. D. Organic Crystals: Hints of Extraordinary Conductivity. *Sci.* **1973**, *180* (4090), 1041–1042. <https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1041>.
- (6) Balandier, J. Y.; Belyasmine, A.; Sallé, M. Tetrathiafulvalene-Imine-Pyridine Assemblies for Pb<sup>2+</sup> Recognition. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *2008* (2), 269–276. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200700705>.
- (7) Gao, X.; Wu, W.; Liu, Y.; Qiu, W.; Sun, X.; Yu, G.; Zhu, D. A Facile Synthesis of Linear Benzene-Fused Bis(Tetrathiafulvalene) Compounds and Their Application for Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Commun.* **2006**, No. 26, 2750–2752. <https://doi.org/10.1039/b603632e>.



- 
- (8) Jana, A.; Ishida, M.; Park, J. S.; Bähring, S.; Jeppesen, J. O.; Sessler, J. L. Tetrathiafulvalene- (TTF-) Derived Oligopyrrolic Macrocycles. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (4), 2641–2710. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00375>.
- (9) Gao, X.; Wang, Y.; Yang, X.; Liu, Y.; Qiu, W.; Wu, W.; Zhang, H.; Qi, T.; Liu, Y.; Lu, K.; Du, C.; Shuai, Z.; Yu, G.; Zhu, D. Dibenzotetrathiafulvalene Bisimides: New Building Blocks for Organic Electronic Materials. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (19), 3037–3042. <https://doi.org/10.1002/adma.200700007>.
- (10) Francke, R.; Little, R. D. Redox Catalysis in Organic Electrosynthesis: Basic Principles and Recent Developments. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (8), 2492–2521. <https://doi.org/10.1039/c3cs60464k>.
- (11) Yan, M.; Kawamata, Y.; Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemical Methods since 2000: On the Verge of a Renaissance. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (21), 13230–13319. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00397>.
- (12) Jiang, Y.; Xu, K.; Zeng, C. Use of Electrochemistry in the Synthesis of Heterocyclic Structures. *Chem. Rev.* **2018**, *118* (9), 4485–4540. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00271>.
- (13) Wiebe, A.; Gieshoff, T.; Möhle, S.; Rodrigo, E.; Zirbes, M.; Waldvogel, S. R. Electrifying Organic Synthesis. *Angew. Chem. Int.* **2018**, *57* (20), 5594–5619. <https://doi.org/10.1002/anie.201711060>.
- (14) Habraken, E. R. M.; Jupp, A. R.; Slootweg, J. C. Diazonium Salts as Nitrogen-Based Lewis Acids. *Synlett* **2019**, *30* (8), 875–884. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1612109>.
- (15) Kölmel, D. K.; Jung, N.; Bräse, S. Azides - Diazonium Ions - Triazenes: Versatile Nitrogen-Rich Functional Groups. *Aust. J. Chem.* **2013**, *67* (3), 328–336. <https://doi.org/10.1071/CH13533>.
-

- 
- (16) Mo, F.; Qiu, D.; Zhang, Y.; Wang, J. Renaissance of Sandmeyer-Type Reactions: Conversion of Aromatic C-N Bonds into C-X Bonds (X = B, Sn, P, or CF<sub>3</sub>). *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (2), 496–506. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.7b00566>.
- (17) Mo, F.; Dong, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Recent Applications of Arene Diazonium Salts in Organic Synthesis. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11* (10), 1582–1593. <https://doi.org/10.1039/c3ob27366k>.
- (18) O’Leary, P. Product Class 23: Arenediazonium Salts. In *Science of Synthesis: Houben–Weyl Methods of Molecular Transformations*; 2016; pp 1361–1400. <https://doi.org/10.1055/sos-sd-031-01557>.
- (19) Friedman, L.; Jurewicz, A. T.; Bayless, J. H. Influence of Solvent on Diazoalkane-Alkyldiazonium Ion Equilibria in Amine Deaminations. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (7), 1795–1799. <https://doi.org/10.1021/ja01035a032>.
- (20) Beckwith, A. L. J.; Gara, W. B. Some Intramolecular Reactions of Ortho-Substituted Aryl Radicals. *J. Chem. Soc., Perkin trans.2.* **1975**, No. 6, 593–600. <https://doi.org/10.1039/P29750000593>.
- (21) Wade, L. G. Introduction and Review. In *Organic chemistry*; Pearson Education Inc., 2013; pp 14–18.
- (22) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. Conjugate Addition and Nucleophilic Aromatic Substitution. In *Organic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, 2012; pp 520–523.
- (23) Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles [New Synthetic Methods (58)]. *Angew. Chem. Int.* **1986**, *25* (6), 508–524. <https://doi.org/10.1002/anie.198605081>.
-

- 
- (24) Heck, R. F. The Mechanism of Arylation and Carbomethoxylation of Olefins with Organopalladium Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91* (24), 6707–6714. <https://doi.org/10.1021/ja01052a029>.
- (25) Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20* (36), 3437–3440. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)95429-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)95429-2).
- (26) Gattermann, L.; Berchermann, W. Synthese Aromatischer Oxyaldehyde. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, *31* (2), 1765–1769. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310281>.
- (27) Balz, G.; Schiemann, G. Über Aromatische Fluorverbindungen, I.: Ein Neues Verfahren Zu Ihrer Darstellung. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60* (5), 1186–1190. <https://doi.org/10.1002/cber.19270600539>.
- (28) Sandmeyer, T. Ueber Die Ersetzung Der Amidgruppe Durch Chlor in Den Aromatischen Substanzen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17* (2), 1633–1635. <https://doi.org/10.1002/cber.18840170219>.
- (29) Fulmer Shealy, Y.; Krauth, C. A.; Montgomery, J. A. Imidazoles. I. Coupling Reactions of 5-Diazoimidazole-4-Carboxamide. *J. Org. Chem.* **1962**, *27* (6), 2150–2154. <https://doi.org/10.1021/jo01053a060>.
- (30) Sadtchikova, E. V.; Mokrushin, V. S. Interaction of Diazoimidazoles and Their Diazonium Salts with Primary and Secondary Amines. *Mendeleev Commun.* **2002**, *12* (2), 70–71. <https://doi.org/10.1070/mc2002v012n02abeh001570>.
- (31) Habraken, E. R. M.; van der Zee, L. J. C.; van de Vrande, K. N. A.; Jupp, A. R.; Nieger, M.; Ehlers, A. W.; Slootweg, J. C. Facile Synthesis of Tuneable Azophosphonium Salts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019* (11), 1594–1603. <https://doi.org/10.1002/ejic.201801546>.
-

- 
- (32) Merrington, J.; James, M.; Bradley, M. Supported Diazonium Salts—Convenient Reagents for the Combinatorial Synthesis of Azo Dye. *Chem. Commun.* **2002**, 2 (2), 140–141. <https://doi.org/10.1039/b109799g>.
- (33) Qiu, J.; Tang, B.; Ju, B.; Xu, Y.; Zhang, S. Stable Diazonium Salts of Weakly Basic Amines—Convenient Reagents for Synthesis of Disperse Azo Dyes. *Dyes Pigm.* **2017**, 136, 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.08.026>.
- (34) Patai, S. General and Theoretical Aspects of the Diazonium and Diazo Groups. In *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups: Part 1*; John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, 2010; Vol. 1, pp 1–69. <https://doi.org/10.1002/9780470771549>.
- (35) Zollinger, H. Kinetics and Mechanism of Diazotization. In *Diazo Chemistry I*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 1994; pp 39–64. <https://doi.org/10.1002/3527601724>.
- (36) Galli, C. Radical Reactions of Arenediazonium Ions: An Easy Entry into the Chemistry of the Aryl Radical. *Chem. Rev.* **1988**, 88 (5), 765–792. <https://doi.org/10.1021/cr00087a004>.
- (37) Zhu, G. D.; Schaefer, V.; Boyd, S. A.; Okasinski, G. F. Synthesis and Mode of Action of 125I- and 3H-Labeled Thieno[2,3-c]Pyridine Antagonists of Cell Adhesion Molecule Expression. *J. Org. Chem.* **2002**, 67 (3), 943–948. <https://doi.org/10.1021/jo016171j>.
- (38) Trimmer, R. W.; Stover, L. R.; Skjold, A. C. Solid-State Aromatic S<sub>N</sub>2 Reactions: Displacement of the Nitro Moiety in Arenediazonium Salts. *J. Org. Chem.* **1985**, 50 (19), 3612–3614. <https://doi.org/10.1021/jo00219a033>.
- (39) Colleville, A. P.; Horan, R. A. J.; Tomkinson, N. C. O. Aryldiazonium Tetrafluoroborate Salts as Green and Efficient Coupling Partners for the Suzuki-Miyaura Reaction: From Optimisation to Mole Scale. *Org. Process Res. Dev.* **2014**, 18 (9), 1128–1136. <https://doi.org/10.1021/op5002353>.
-

- 
- (40) Firth, J. D.; Fairlamb, I. J. S. A Need for Caution in the Preparation and Application of Synthetically Versatile Aryl Diazonium Tetrafluoroborate Salts. *Org. Lett.* **2020**, *22* (18), 7057–7059. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c02685>.
- (41) Roe, A. Preparation of Aromatic Fluorine Compounds from Diazonium Fluoborates. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011; pp 198–206. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or005.04>.
- (42) Khaligh, N. G. Telescopic Synthesis of Azo Compounds via Stable Arenediazonium Bis(Trifluoromethane)Sulfonimide Salts by Using Tert-Butyl Nitrite. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 556–560. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.11.058>.
- (43) Dahiya, A.; Sahoo, A. K.; Alam, T.; Patel, B. K. Tert-Butyl Nitrite (TBN), a Multitasking Reagent in Organic Synthesis. *Chem. Asian J.* **2019**, *14* (24), 4454–4492. <https://doi.org/10.1002/asia.201901072>.
- (44) Bockman, T. M.; Kosynkin, D.; Kochi, J. K. Isolation and Structure Elucidation of Transient (Colored) Complexes of Arenediazonium with Aromatic Hydrocarbons as Intermediates in Arylations and Azo Couplings. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* (17), 5811–5820. <https://doi.org/10.1021/jo970540n>.
- (45) Jackson, A. H.; Lynch, P. P. Electrophilic Substitution in Indoles. Part 14. Azo-Coupling of Indoles with p-Nitrobenzenediazonium Fluoroborate. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2.* **1987**, No. 10, 1483–1488. <https://doi.org/10.1039/P29870001483>.
- (46) Meijs, G. F.; Beckwith, A. L. Formation of Functionalized Dihydrobenzofurans by Radical Cyclization. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108* (19), 5890–5893. <https://doi.org/10.1021/ja00279a038>.
- (47) Sheng, M.; Frurip, D.; Gorman, D. Reactive Chemical Hazards of Diazonium Salts. *J. Loss Prev. Process Ind.* **2015**, *38*, 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2015.09.004>.
-

- 
- (48) Zard, S. Z. On the Trail of Xanthates: Some New Chemistry from an Old Functional Group. *Angew. Chem. Int.* **1997**, *36* (7), 672–685. <https://doi.org/10.1002/anie.199706721>.
- (49) Wang, X. H.; Eric Forssberg, K. S. Mechanisms of Pyrite Flotation with Xanthates. *Int. J. Miner. Process.* **1991**, *33* (1–4), 275–290. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(91\)90058-Q](https://doi.org/10.1016/0301-7516(91)90058-Q).
- (50) Nace, H. R. The Preparation of Olefins by the Pyrolysis of Xanthates. The Chugaev Reaction. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2011; pp 58–83. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or012.02>.
- (51) Hartwig, W. Modern Methods for the Radical Deoxygenation of Alcohols. *Tetrahedron* **1983**, *39* (16), 2609–2645. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91972-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91972-6).
- (52) Chia-Fu, Y.; Sun-Dsong, C.; Wei-Shi, C.; Jia-Der, F.; Chuen-Ying, L. Application of Dithiocarbamate Resin-Metal Complexes as Stationary Phases in Gas Chromatography. *J. Chromatogr. A* **1993**, *630* (1–2), 275–285. [https://doi.org/10.1016/0021-9673\(93\)80464-J](https://doi.org/10.1016/0021-9673(93)80464-J).
- (53) Aghbash, K. O.; Alamgholiloo, H.; Pesyan, N. N.; Khaksar, S.; Rostamnia, S. Gold Nanoparticle Stabilized Dithiocarbamate Functionalized Magnetite Carbon as Promise Clean Nanocatalyst for A3-Coupling Organic Transformation. *Mol. Catal.* **2021**, *499*, 111252. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111252>.
- (54) Uchiyama, M.; Satoh, K.; Kamigaito, M. Stereospecific Cationic RAFT Polymerization of Bulky Vinyl Ethers and Stereoblock Poly(Vinyl Alcohol) via Mechanistic Transformation to Radical RAFT Polymerization of Vinyl Acetate. *Giant* **2021**, *5*, 100047. <https://doi.org/10.1016/j.giant.2021.100047>.
- (55) Gilmore, K.; Alabugin, I. V. Cyclizations of Alkynes: Revisiting Baldwin's Rules for Ring Closure. *Chem. Rev.* 2011, pp 6513–6556. <https://doi.org/10.1021/cr200164y>.
-

- 
- (56) Giese, B.; Kopping, B.; Göbel, T.; Dickhaut, J.; Thoma, G.; Kulicke, K. J.; Trach, F. Radical Cyclization Reactions. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 1996; pp 303–317. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or048.02>.
- (57) Zard, S. Z. The Xanthate Route to Six-Membered Carbocycles. *J. Chem. Res.* **2022**, *46* (2), 17475198221088194. <https://doi.org/10.1177/17475198221088194>.
- (58) Volkov, A. A.; Bugaenko, D. I.; Bogdanov, A. V.; Karchava, A. V. Visible-Light-Driven Thioesterification of Aryl Halides with Potassium Thiocarboxylates: Transition-Metal Catalyst-Free Incorporation of Sulfur Functionalities into an Aromatic Ring. *J. Org. Chem.* **2022**, *87* (12), 8170–8182. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c00913>.
- (59) Zhang, M.; Wang, B.; Cao, Y.; Liu, Y.; Wang, Z.; Wang, Q. Visible-Light-Driven Synthesis of Aryl Xanthates and Aryl Dithiocarbamates via an Electron Donor–Acceptor Complex. *Org. Lett.* **2022**, *24* (48), 8895–8900. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.2c03736>.
- (60) López-López, E. E.; López-Jiménez, S. J.; Barroso-Flores, J.; Rodríguez-Cárdenas, E.; Tapia-Tapia, M.; López-Téllez, G.; Miranda, L. D.; Frontana-Uribe, B. A. Electrochemical Reactivity of S-Phenacyl-O-Ethyl-Xanthates in Hydroalcoholic (MeOH/H<sub>2</sub>O 4:1) and Anhydrous Acetonitrile Media. *Electrochim. Acta.* **2021**, *380*, 138239. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138239>.
- (61) Nagakubo, J.; Ashizawa, M.; Kawamoto, T.; Tanioka, A.; Mori, T. Stabilization of Organic Field-Effect Transistors by Tert-Butyl Groups in Dibenzotetrathiafulvalene Derivatives. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (32), 14370–14377. <https://doi.org/10.1039/c1cp21507h>.
- (62) Reddy Kotla, S.; Kakumanu, S.; Williams, D.; Kharel, K.; Günaydın-Şen, Ö.; Mague, J. T.; Chandrasekaran, P. Synthesis and Characterization of an Acenaphthene–Fused,  $\pi$ -Extended Tetrathiafulvalene Derivative. *Synth. Met.* **2018**, *242*, 49–54. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.05.003>.
-

- 
- (63) Delhaes, P.; Drillon, M. Molecular Metals and Superconductors: BEDT-TTF Radical Salts. In *Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials*; Springer Science & Business Media: Berlin, 2013; Vol. 168, pp 219–229.
- (64) Segura, J. L.; Martn, N. New Concepts in Tetrathiafulvalene Chemistry. *Angew. Chem. Int.* **2001**, *40* (8), 1372–1409. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010417\)40:8<1372::AID-ANIE1372>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010417)40:8<1372::AID-ANIE1372>3.0.CO;2-I).
- (65) Kazheva, O. N.; Chudak, D. M.; Shilov, G. V.; Kravchenko, A. V.; Kosenko, I. D.; Sivaev, I. B.; Abashev, G. G.; Shklyaeva, E. V.; Starodub, V. A.; Buravov, L. I.; Bregadze, V. I.; Dyachenko, O. A. First Radical Cation Salts Based on Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) with Metallacarborane Anions: Synthesis, Structure, Properties. *J. Organomet. Chem.* **2020**, *930*, 121592. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121592>.
- (66) Reine, M. B. Semiconductor Materials: Mercury Cadmium Telluride. In *Encyclopedia of Modern Optics, Five-Volume Set*; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2004; pp 392–402. <https://doi.org/10.1016/B0-12-369395-0/00639-4>.
- (67) Martín, N. Tetrathiafulvalene: The Advent of Organic Metals. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (63), 7025–7027. <https://doi.org/10.1039/c3cc00240c>.
- (68) Huth, M. Organic Charge Transfer Systems: The Next Step in Molecular Electronics? In *Beilstein Bozen Symposium on Molecular Engineering and Control May 14th–18th*; 2012; p 121.
- (69) Thabet, A.; Mobarak, Y. The Effect of Cost-Fewer Nanoparticles on the Electrical Properties of Polyvinyl Chloride. *Electr. Eng.* **2017**, *99* (2), 625–631. <https://doi.org/10.1007/s00202-016-0392-3>.
- (70) Akamatu, H.; Inokuchi, H.; Matsunaga, Y. Electrical Conductivity of the Perylene-Bromine Complex [6]. *Nature* **1954**, *173* (4395), 168–169. <https://doi.org/10.1038/173168a0>.
-



- 
- (71) Roth, S.; Filzmoser, M. Conducting Polymers—Thirteen Years of Polyacetylene Doping. *Adv. Mat.* **1990**, *2* (8), 356–360. <https://doi.org/10.1002/adma.19900020804>.
- (72) Anderson, P. W.; Lee, P. A.; Saitoh, M. Remarks on Giant Conductivity in TTF-TCNQ. *Solid State Commun.* **1973**, *13* (5), 595–598. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(73\)80020-1](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(73)80020-1).
- (73) Bryce, M. R. Current Trends in Tetrathiafulvalene Chemistry: Towards Increased Dimensionality. *J. Mat. Chem.* **1995**, *5* (10), 1481–1496. <https://doi.org/10.1039/jm9950501481>.
- (74) Foster, R. Electron Donor-Acceptor Complexes. *J. Phys. Chem.* **1980**, *84* (17), 2135–2141. <https://doi.org/10.1021/j100454a006>.
- (75) Goetz, K. P.; Vermeulen, D.; Payne, M. E.; Kloc, C.; McNeil, L. E.; Jurchescu, O. D. Charge-Transfer Complexes: New Perspectives on an Old Class of Compounds. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2* (17), 3065–3076. <https://doi.org/10.1039/c3tc32062f>.
- (76) Day, P. BEDT-TTF Charge-Transfer Salts: New Structures, New Functionalities. *C. R. Chim.* **2003**, *6* (3), 301–308. [https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00044-4).
- (77) Van Krevelen, D. W.; Te Nijenhuis, K. Electrical Properties. In *Properties of polymers: Their Correlation with Chemical Structure. Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier ltd.: Amsterdam, 2009; pp 319–354. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00011-X>.
- (78) Časar, Z.; Leban, I.; Majcen-le Marechal, A.; Piekara-Sady, L.; Lorcy, D. Charge Transfer Complexes and Cation Radical Salts of Azino-Diselenadiazafulvalene. *C. R. Chim.* **2009**, *12* (9), 1057–1065. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.08.013>.
-

- 
- (79) Yang, S.; Pop, F.; Melan, C.; Brooks, A. C.; Martin, L.; Horton, P.; Auban-Senzier, P.; Rikken, G. L. J. A.; Avarvari, N.; Wallis, J. D. Charge Transfer Complexes and Radical Cation Salts of Chiral Methylated Organosulfur Donors. *CrystEngComm* **2014**, *16* (19), 3906–3916. <https://doi.org/10.1039/c3ce42539h>.
- (80) Otero, R.; Vázquez de Parga, A. L.; Gallego, J. M. Electronic, Structural and Chemical Effects of Charge-Transfer at Organic/Inorganic Interfaces. *Surf. Sci. Rep.* **2017**, *72* (3), 105–145. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2017.03.001>.
- (81) Ouahab L; Yagubskii E. Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics. In *Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to Molecular Electronics*; 2004. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-1027-6>.
- (82) Mori, T.; Mori, T. Charge-Transfer Complexes. In *Electronic Properties of Organic Conductors*; springer science & business media: Berlin, 2016; pp 253–310. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-55264-2\\_7](https://doi.org/10.1007/978-4-431-55264-2_7).
- (83) Mizuno, M.; Cava, M. P. Organic Metals. A Study of the Hurltley-Smiles Tetrathiafulvalene Synthesis. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (3), 416–418. <https://doi.org/10.1021/jo00397a008>.
- (84) Brillante, A.; Bilotti, I.; Della Valle, R. G.; Venuti, E.; Milita, S.; Dionigi, C.; Borgatti, F.; Lazar, A. N.; Biscarini, F.; Mas-Torrent, M.; Oxtoby, N. S.; Crivillers, N.; Veciana, J.; Rovira, C.; Leufgen, M.; Schmidt, G.; Molenkamp, L. W. The Four Polymorphic Modifications of the Semiconductor Dibenzo-Tetrathiafulvalene. *CrystEngComm* **2008**, *10* (12), 1899–1909. <https://doi.org/10.1039/b810993a>.
- (85) Goetz, K. P.; Tsutsumi, J.; Pookpanratana, S.; Chen, J.; Corbin, N. S.; Behera, R. K.; Coropceanu, V.; Richter, C. A.; Hacker, C. A.; Hasegawa, T.; Jurchescu, O. D. Polymorphism in the 1:1 Charge-Transfer Complex DBTTF–TCNQ and Its Effects on
-

- 
- Optical and Electronic Properties. *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2* (10), 1600203. <https://doi.org/10.1002/aelm.201600203>.
- (86) Cávara, L.; Gerson, F.; Cowan, D. O.; Lerstrup, K. An ESR Study of the Radical Cations of Tetrathiafulvalene (TTF) and Electron Donors Containing the TTF Moiety. *Helv. Chim. Acta.* **1986**, *69* (1), 141–151. <https://doi.org/10.1002/hlca.19860690117>.
- (87) Wang, Y.; Uchihara, K.; Mori, S.; Furuta, H.; Shimizu, S. 1,3-Dithiole-2-One-Fused Subphthalocyanine and Subporphyrzine: Synthesis and Properties Arising from the 1,3-Dithiole-2-One Units. *Org. Lett.* **2019**, *21* (9), 3103–3107. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00752>.
- (88) Tanaka, M. Reflection Spectra of (DBTTF)<sub>4</sub> · (BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · EtOH Complex. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59* (11), 3439–3442. <https://doi.org/10.1246/bcsj.59.3439>.
- (89) Starodub, V. A.; Drushlyak, T. B.; Sleta, L. A. Electron–Phonon Coupling Detection in Infrared Spectra of Ion–Radical Salts Based on Dibenzotetrathiofulvalen. *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *24* (2), 149–159. <https://doi.org/10.1002/qua.560240203>.
- (90) Kato, R.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Sasaki, Y. Crystal Structure of a New Molecular Conductor (DBTTF)[Ni(Dmit)<sub>2</sub>]. *Chem. Lett.* **1985**, *14* (1), 131–134. <https://doi.org/10.1246/cl.1985.131>.
- (91) Kimura, T.; Watanabe, D.; Namauo, T. Preparation and Optical and Electrochemical Properties of Octaethylphthalocyanines Fused with Several Tetrathiafulvalene Units. *Heteroat. Chem.* **2011**, *22* (5), 599–677. <https://doi.org/10.1002/hc.20694>.
- (92) Ji Ram, V.; Sethi, A.; Nath, M.; Pratap, R. Five-Membered Heterocycles. In *The Chemistry of Heterocycles*; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2019; pp 149–478. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-101033-4.00005-x>.
-

- 
- (93) Narita, M.; Pittman, C. U. Preparation of Tetrathiafulvalenes (TTF) and Their Selenium Analogs-Tetraselenafulvalenes (TSeF). In *Synthesis*; Thieme E-Books & E-Journals, 1976; Vol. 1976, pp 489–514. <https://doi.org/10.1055/s-1976-24099>.
- (94) Schukat, G.; Richter, A. M.; Fanghänel, E. Synthesis, Reactions, and Selected Physico-Chemical Properties of 1,3- and 1,2-Tetrachalcogenafulvalenes. *Sulfur reports* **1987**, *7* (3), 155–231. <https://doi.org/10.1080/01961778708082503>.
- (95) Geng, Y.; Pfattner, R.; Campos, A.; Wang, W.; Jeannin, O.; Hauser, J.; Puigdollers, J.; Bromley, S. T.; Decurtins, S.; Veciana, J.; Rovira, C.; Mas-Torrent, M.; Liu, S. X. HOMO Stabilisation in  $\pi$ -Extended Dibenzotetrathiafulvalene Derivatives for Their Application in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (50), 16672–16679. <https://doi.org/10.1002/chem.201404508>.
- (96) Kuropatov, V.; Klementieva, S.; Fukin, G.; Mitin, A.; Ketkov, S.; Budnikova, Y.; Cherkasov, V.; Abakumov, G. Novel Method for the Synthesis of Functionalized Tetrathiafulvalenes, an Acceptor-Donor-Acceptor Molecule Comprising of Two o-Quinone Moieties Linked by a TTF Bridge. *Tetrahedron* **2010**, *66* (38), 7605–7611. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.07.038>.
- (97) Fanghänel, E.; Wegner, R.; Beye, N.; Peters, K.; Müllen, K. Peralkylthio-substituierte Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) Aus Benzolhexathiolat. *J. Praktis. Chem. Chem. Zeitung* **1995**, *337* (1), 299–306. <https://doi.org/10.1002/prac.19953370161>.
- (98) Nakayama, J.; Sugiura, H.; Hoshino, M. Reaction of 1,3-Benzodithiol-2-Ylidenes with Elemental Sulfur and Selenium: A Convenient Preparation of 2-Thioxo- and 2-Selenoxo-1,3-Benzodithioles. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24* (25), 2585–2588. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)81988-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)81988-7).
-

- 
- (99) Yoshino, T.; Shibata, K.; Wada, H.; Bando, Y.; Ishikawa, K.; Takezoe, H.; Mori, T. Organic Field-Effect Transistors Based on Solution-Processible Dibenzotetrathiafulvalene Derivatives. *Chem. Lett.* **2009**, *38* (3), 200–201. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.200>.
- (100) Warkentin, J. D.; Rasheed, K. Cyclization of Dinitrophenyl Tert-Butyl Trithiocarbonates. A Novel Synthesis of Nitro-1,3-Benzodithiole-2-Thiones. *J. Org. Chem.* **1980**, *45* (20), 4041–4044. <https://doi.org/10.1021/jo01308a020>.
- (101) Sun, D.; Krawiec, M.; Watson, W. H. Benzoquinone Derived 1,3-Dithiole-2-Ones and Thiones. *J. Chem. Crystallogr.* **1997**, *27* (9), 515–526. <https://doi.org/10.1007/bf02576442>.
- (102) Senga, T.; Kamoshida, K.; Kushch, L. A.; Saito, G.; Inayoshi, T.; Ono, I. Peculiarity of Ethylenedioxy Group in Formation of Conductive Charge-Transfer Complexes of Bis(Ethylenedioxy)-Dibenzotetrathiafulvalene (BEDO-DBTTF). In *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section A: Molecular Crystals and Liquid Crystals*; Taylor & Francis, 1997; Vol. 296, pp 97–143. <https://doi.org/10.1080/10587259708032316>.
- (103) Fontana Uribe, B. A. Síntesis Orgánica Electrolizando Moléculas. *Química Central* **2017**, *3* (2), 33–42. <https://doi.org/10.29166/quimica.v3i2.1210>.
- (104) Hartzler, H. D. Nucleophilic 1,3-Dithiolium Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (5), 1412–1413. <https://doi.org/10.1021/ja00708a058>.
- (105) Otsubo, T.; Aso, Y.; Takimiya, K. Dimeric Tetrathiafulvalenes: New Electron Donors. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (3), 203–211. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080303>.
- (106) Simonsen, K. B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mørk, P.; Kristensen, G. J.; Becher, J. Sequential Functionalisation of Bis-Protected Tetrathiafulvalene-Dithiolates. *Synthesis (Stuttg)* **1996**, No. 3, 407–418. <https://doi.org/10.1055/s-1996-4216>.
-

- 
- (107) Nakamura, T.; Iwasaka, S.; Nakano, H.; Inoue, K.; Nogami, T.; Mikawa, H. Syntheses of Bis(Vinylenedithio)Tetrathiafulvalene and Bis(Methylvinylenedithio)Tetrathiafulvalene. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60* (1), 365–368. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.365>.
- (108) Yoneda, S.; Kawase, T.; Inaba, M.; Yoshida, Z. I. Syntheses of Electronegative Substituted Tetrathiafulvalene Derivatives. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (4), 595–598. <https://doi.org/10.1021/jo00398a015>.
- (109) Fabre, J. M. Synthesis Strategies and Chemistry of Nonsymmetrically Substituted Tetrachalcogenafulvalenes. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11), 5133–5150. <https://doi.org/10.1021/cr0306440>.
- (110) Gonnella, N. C.; Cava, M. P. Organic Metals: A General Synthesis of Unsymmetrical Tetrathiafulvalenes. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (2), 369–370. <https://doi.org/10.1021/jo00396a052>.
- (111) Varma, K. S.; Bury, A.; Harris, N. J.; Underhill, A. E. Improved Synthesis of Bis(Ethylenedithio)Tetrathiafulvalene (BEDT-TTF):  $\pi$ -Donor for Synthetic Metals. *Synthesis (Stuttg)* **1987**, *1987* (9), 837–838. <https://doi.org/10.1055/s-1987-28095>.
- (112) Marcovicz, C.; Ferreira, R. C.; Santos, A. B. S.; Reyna, A. S.; de Araújo, C. B.; Malvestiti, I.; Falcão, E. H. L. Nonlinear Optical Behavior of Two Tetrathiafulvalene Derivatives in the Picosecond Regime. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *702*, 16–20. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.04.053>.
- (113) Becher, J.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. Tetrathiafulvalenes: From Heterocyclic Chemistry to Molecular Devices. *Synth. Met.* **2003**, *133–134*, 309–315. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00379-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00379-X).
- (114) Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Gomar-Nadal, E.; Surin, M.; Uji-i, H.; Mamdouh, W.; Veciana, J.; Lemaire, V.; Rovira, C.; Cornil, J.; Lazzaroni, R.; Amabilino, D. B.; De Feyter, S.; De
-

- 
- Schryver, F. C. Self-Assembly of Tetrathiafulvalene Derivatives at a Liquid/Solid Interface - Compositional and Constitutional Influence on Supramolecular Ordering. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (43), 4601–4615. <https://doi.org/10.1039/b509336h>.
- (115) Gol'denberg, L. M.; Aldoshina, M. Z.; Lyubovskaya, K. N.; Chibisova, T. A.; Rodionov, V. Y.; Khodorkovskii, V. Y.; Neiland, O. Y. Tetramethyldibenzotetrathiafulvalene and Asymmetric Ethylenedithiodithiadiheterafulvalenes. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1985**, *34* (9), 1934–1936. <https://doi.org/10.1007/BF00953938>.
- (116) Papavassiliou, G. C. Tetraheterafulvalenes as Precursors of Conducting Materials. *MRS Proc.* **1992**, *247*, 523. <https://doi.org/10.1557/proc-247-523>.
- (117) Konoike, T.; Namba, K.; Shinada, T.; Sakaguchi, K.; Papavassiliou, G. C.; Murata, K.; Ohfuné, Y. Efficient Synthesis of EDO-S,S-DMEDT-TTF, a Potent Organic-Donor for Synthetic Metals. *Synlett* **2001**, No. 9, 1476–1478. <https://doi.org/10.1055/s-2001-16806>.
- (118) Tian, X.; Qian, F.; Wu, M.; Liang, X.; Zhang, F.; Li, D.; Guo, K.; Liu, Z.; Li, J. Synthesis and Properties of Triphenylamine Functionalized Tetrathiafulvalene. *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61* (23), 151949. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2020.151949>.
- (119) Bryce, M. R.; Moore, A. J.; Batsanov, A. S.; Chesney, A.; Wood, C. L.; Howard, J. A. K. Functionalized Tetrathiafulvalene Derivatives and Their Radical Cation Salts: Synthesis and X-Ray Crystal Structures. In *Materials Research Society Symposium - Proceedings*; 1997; Vol. 488, pp 483–488. <https://doi.org/10.1557/proc-488-483>.
- (120) Ignatenko, E. A.; Gorbunov, A. A.; Shklyayeva, E. V.; Abashev, G. G. New Tetrathiafulvalenes Containing Carbazole and 1,3,5-Triazine Fragments: Synthesis, Electro-Chemical and Optical Properties. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2014**, *50* (5), 691–698. <https://doi.org/10.1007/s10593-014-1522-3>.
-

- 
- (121) Engler, E. M.; Patel, V. V.; Andersen, J. R.; Schumaker, R. R.; Fukushima, A. A. Organic Metals. Systematic Molecular Modifications of Hexamethylenetetraheterofulvalene Donors. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (12), 3769–3776. <https://doi.org/10.1021/ja00480a019>.
- (122) Suzuki, T.; Yamochi, H.; Srdanov, G.; Hinkelmann, K.; Wudl, F. Bis(Ethylenedioxy)Tetrathiafulvalene: The First Oxygen-Substituted Tetrathiafulvalene. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (8), 3108–3109. <https://doi.org/10.1021/ja00190a079>.
- (123) Charlton, A.; Underhill, A. E.; Williams, G.; Kalaji, M.; Murphy, P. J.; Hibbs, D. E.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. 4,4',5,5'-Tetrakis(2-Thienyl)Tetrathiafulvalene [TT-TTF]: Synthesis and First X-Ray Crystal Structure of a Thiophene-Substituted TTF Electron Donor. *Chem. Commun.* **1996**, No. 21, 2423–2424. <https://doi.org/10.1039/CC9960002423>.
- (124) Gompper, R.; Hock, J. 4,4'(5')-Bis(2-Thienyl)- and 4,4'(5')-Bis(2-Phenothiazinyl)-Tetrathiafulvalene. *Synth. Met.* **1997**, *84* (1–3), 339–340. [https://doi.org/10.1016/s0379-6779\(97\)80771-0](https://doi.org/10.1016/s0379-6779(97)80771-0).
- (125) Camerel, F.; Jeannin, O.; Yzambart, G.; Fabre, B.; Lorcy, D.; Fourmigué, M. Redox-Active Proligands from the Direct Connection of 1,3-Dithiol-2-One to Tetrathiafulvalene (TTF): Syntheses, Characterizations and Metal Complexation. *New J. Chem.* **2013**, *37* (4), 992–1001. <https://doi.org/10.1039/c3nj41097h>.
- (126) Kobayashi, Y.; Suzuki, A.; Yamada, Y.; Saigo, K.; Shibue, T. Synthesis, Characterization, and Dc Conductivity of Hydrogen-Bonding Dibenzotetrathiafulvalene (DBTTF) Based Salts. *Synth. Met.* **2010**, *160* (7–8), 575–583. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.12.007>.
- (127) Inayoshi, T.; Ono, I. Syntheses, Properties and Crystal Structures of New Symmetrical DBTTF Derivatives: TMO-DBTTF and BMDO-DBTTF. *Synth. Met.* **2000**, *110* (2), 153–163. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00293-3](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00293-3).
-



- 
- (128) Inayoshi, T.; Sanada, M.; Matsumoto, S. DBTTF Derivative with Bis(Propylenedioxy) (BPDO) Groups: Synthesis, Electrochemical Properties, Conductivity, and Crystal and Band Structures of Salts. *Synth. Met.* **2016**, *220*, 174–186. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2016.06.005>.
- (129) Margarita, C.; Lundberg, H. Recent Advances in Asymmetric Catalytic Electrosynthesis. *Catal.* **2020**, *10* (9), 982. <https://doi.org/10.3390/catal10090982>.
- (130) Bryan, M. C.; Dillon, B.; Hamann, L. G.; Hughes, G. J.; Kopach, M. E.; Peterson, E. A.; Pourashraf, M.; Raheem, I.; Richardson, P.; Richter, D.; Sneddon, H. F. Sustainable Practices in Medicinal Chemistry: Current State and Future Directions. *J. Med. Chem.* **2013**, *56* (15), 6007–6021. <https://doi.org/10.1021/jm400250p>.
- (131) Kuttruff, C. A.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. Natural Product Synthesis in the Age of Scalability. *Nat. Prod. Rep.* **2014**, *31* (4), 419–432. <https://doi.org/10.1039/c3np70090a>.
- (132) Horn, E. J.; Rosen, B. R.; Baran, P. S. Synthetic Organic Electrochemistry: An Enabling and Innately Sustainable Method. *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2* (5), 302–308. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00091>.
- (133) Frontana-Urbe, B. A.; Little, R. D.; Ibanez, J. G.; Palma, A.; Vasquez-Medrano, R. Organic Electrosynthesis: A Promising Green Methodology in Organic Chemistry. *Green Chem.* **2010**, *12* (12), 2099–2119. <https://doi.org/10.1039/c0gc00382d>.
- (134) Surucu, O.; Abaci, S. Organic Electrochemistry: Basics and Applications. *Int. J. Biosen. Bioelectron.* **2017**, *3* (3), 270–271. <https://doi.org/10.15406/ijbsbe.2017.03.00063>.
- (135) Faraday, M. VI. Experimental Researches in Electricity.-Seventh Series. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **1834**, *124*, 77–122. <https://doi.org/10.1098/rstl.1834.0008>.
-

- 
- (136) Kolbe, H. Untersuchungen Über Die Elektrolyse Organischer Verbindungen. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 69 (3), 257–294. <https://doi.org/10.1002/jlac.18490690302>.
- (137) Leipzig, B. Über Stufenweise Reduktion Des Nitrobenzols Mit Begrenztem Kathodenpotential. *Z. Elektrotech. Elektrochem.* **1898**, 4 (22), 506–514. <https://doi.org/10.1002/bbpc.18980042204>.
- (138) Hickling, A. Studies in Electrode Polarisation. Part IV. - The Automatic Control of the Potential of a Working Electrode. *Trans. Faraday Soc.* **1942**, 38, 27–33. <https://doi.org/10.1039/TF9423800027>.
- (139) Simons, J. H. Production of Fluorocarbons. *J. Electrochem. Soc.* **1949**, 95 (2), 47. <https://doi.org/10.1149/1.2776733>.
- (140) Baizer, M. M. Recent Developments in Organic Synthesis by Electrolysis. *Tetrahedron* **1984**, 40 (6), 935–969. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)91232-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)91232-3).
- (141) Zhu, C.; Ang, N. W. J.; Meyer, T. H.; Qiu, Y.; Ackermann, L. Organic Electrochemistry: Molecular Syntheses with Potential. *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7 (3), 415–431. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01532>.
- (142) Yoshida, J. ichi; Murata, T.; Isoe, S. Electrochemical Oxidation of Organosilicon Compounds I. Oxidative Cleavage of Carbon-Silicon Bond in Allylsilanes and Benzylsilanes. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27 (29), 3373–3376. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)84799-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)84799-1).
- (143) Steckhan, E. Indirect Electroorganic Syntheses—A Modern Chapter of Organic Electrochemistry [New Synthetic Methods (59)]. *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25 (8), 683–701. <https://doi.org/10.1002/anie.198606831>.
-

- 
- (144) Steckhan, E. Organic Syntheses with Electrochemically Regenerable Redox Systems. In *Steckhan, E. (eds) Electrochemistry I. Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, 1987; Vol. 142, pp 1–69. [https://doi.org/10.1007/3-540-17871-6\\_11](https://doi.org/10.1007/3-540-17871-6_11).
- (145) Little, R. D.; Schwaebe, M. K. Reductive Cyclizations at the Cathode. In *Steckhan, E. (eds) Electrochemistry VI Electroorganic Synthesis: Bond Formation at Anode and Cathode. Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, 1997; Vol. 185, pp 1–48. [https://doi.org/10.1007/3-540-61454-0\\_69](https://doi.org/10.1007/3-540-61454-0_69).
- (146) Daniel Little, R.; Fox, D. P.; Van Hijfte, L.; Dannecker, R.; Sowell, G.; Wolin, R. L.; Moëns, L.; Baizer, M. M. Electroreductive Cyclization. Ketones and Aldehydes Tethered to  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Esters (Nitriles). Fundamental Investigations. *J. Org. Chem.* **1988**, 53 (10), 2287–2294. <https://doi.org/10.1021/jo00245a029>.
- (147) Schäfer, H.-J. Recent Contributions of Kolbe Electrolysis to Organic Synthesis. In *Steckhan, E. (eds) Electrochemistry IV. Topics in Current Chemistry*; Springer: Berlin, 2005; Vol. 152, pp 91–151. <https://doi.org/10.1007/bfb0034365>.
- (148) Moeller, K. D. Synthetic Applications of Anodic Electrochemistry. *Tetrahedron* **2000**, 56 (49), 9527–9554. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(00\)00840-1](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(00)00840-1).
- (149) Paddon, C. A.; Atobe, M.; Fuchigami, T.; He, P.; Watts, P.; Haswell, S. J.; Pritchard, G. J.; Bull, S. D.; Marken, F. Towards Paired and Coupled Electrode Reactions for Clean Organic Microreactor Electrosyntheses. *J. Appl. Electrochem.* **2006**, 36 (6), 617–634. <https://doi.org/10.1007/s10800-006-9122-2>.
- (150) Yoshida, J. I.; Suga, S.; Suzuki, S.; Kinomura, N.; Yamamoto, A.; Fujiwara, K. Direct Oxidative Carbon-Carbon Bond Formation Using the “cation Pool” Method. 1. Generation of Iminium Cation Pools and Their Reaction with Carbon Nucleophiles. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (41), 9546–9549. <https://doi.org/10.1021/ja9920112>.
-

- 
- (151) Lenik, J. Cyclodextrins Based Electrochemical Sensors for Biomedical and Pharmaceutical Analysis. *Curr. Med. Chem.* **2016**, *24* (22), 2359–2391. <https://doi.org/10.2174/0929867323666161213101407>.
- (152) Stuve, E. M. Overpotentials in Electrochemical Cells. In *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*; Springer Science & Business Media: Berlin, 2014; pp 1445–1453. [https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5\\_330](https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6996-5_330).
- (153) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 702. <https://doi.org/10.1021/ed060p702>.
- (154) Mabbott, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60* (9), 697. <https://doi.org/10.1021/ed060p697>.
- (155) Kawagoe, K. T.; Zimmerman, J. B.; Wightman, R. M. Principles of Voltammetry and Microelectrode Surface States. *J. Neurosci. Methods.* **1993**, *48* (3), 225–240. [https://doi.org/10.1016/0165-0270\(93\)90094-8](https://doi.org/10.1016/0165-0270(93)90094-8).
- (156) Henstridge, M. C.; Laborda, E.; Rees, N. V.; Compton, R. G. Marcus-Hush-Chidsey Theory of Electron Transfer Applied to Voltammetry: A Review. *Electrochim. Acta.* **2012**, *84*, 12–20. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.026>.
- (157) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition. In *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons Ltd.: Hoboken, 2001; pp 394–402.
- (158) Compton, R. G.; Banks, C. E. Cyclic Voltammetry at Macroelectrodes. In *Understanding Voltammetry*; World Scientific Publishing Company, 2007; pp 126–148. <https://doi.org/10.1142/6430>.
-

- 
- (159) Nicholson, R. S.; Shain, I. Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems. *Anal. Chem.* **1964**, *36* (4), 706–723. <https://doi.org/10.1021/ac60210a007>.
- (160) Zoski, C. G. Fundamentals. In *Handbook of Electrochemistry*; Elsevier Ltd.: Amsterdam, 2007; pp 3–28. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9>.
- (161) Yuan, Y.; Lei, A. Is Electrosynthesis Always Green and Advantageous Compared to Traditional Methods? *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 802. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14322-z>.
- (162) Hölzle, K. 235. Über Die Reaktionsprodukte von Diazotiertem 5,8-Dichlor-1-Naphthylamin Mit Kaliumxanthogenat. Ein Beitrag Zur Kenntnis Der Leuckart' Schen Xanthogenatmethode . *Helv. Chim. Acta.* **1946**, *29* (6), 1883–1888. <https://doi.org/10.1002/hlca.19460290657>.
- (163) Leuckart, R. Eine Neue Methode Zur Darstellung Aromatischer Mercaptane. *J. Prakt. Chem.* **1889**, *41* (1), 179–224. <https://doi.org/10.1002/prac.18900410114>.
- (164) Zollinger, H. Diazotization of Amines and Dediazonation of Diazonium Ions. In *PATAI'S Chemistry of Functional Groups*; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, 2009; pp 2–14. <https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0083>.
- (165) Liu, Q.; Sun, B.; Liu, Z.; Kao, Y.; Dong, B. W.; Jiang, S. Da; Li, F.; Liu, G.; Yang, Y.; Mo, F. A General Electrochemical Strategy for the Sandmeyer Reaction. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (46), 8731–8737. <https://doi.org/10.1039/c8sc03346c>.
- (166) Yu, J.; Zhang, L.; Yana, G. Metal-Free, Visible Light-Induced Borylation of Aryldiazonium Salts: A Simple and Green Synthetic Route to Arylboronates. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (14–15), 2625–2628. <https://doi.org/10.1002/adsc.201200416>.
-

- 
- (167) Tournier, L.; Zard, S. Z. A Practical Variation on the Leuckart Reaction. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (6), 971–973. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2004.12.042>.
- (168) Tanko, J.; Kamrudin, N. Solvent Effects in the Reactions of Neutral Free Radicals. In *Energetics of Organic Free Radicals*; Springer Science & Business Media: Berlin, 1996; pp 224–293. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0099-8>.
- (169) Ito, O.; Matsuda, M. Solvent Effect on Rates of Free-Radical Reactions. 2. Addition of the *p*-(Dimethylamino)Benzenethiyl Radical to  $\alpha$ -Methylstyrene. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88* (5), 1002–1005. <https://doi.org/10.1021/j150649a031>.
- (170) Ito, O.; Matsuda, M. Solvent Effects on Rates of Free-Radical Reactions. Addition of the *p*-Aminobenzenethiyl Radical to Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (2), 568–572. <https://doi.org/10.1021/ja00366a033>.
- (171) Tronche, C.; Martinez, F. N.; Horner, J. H.; Newcomb, M.; Senn, M.; Giese, B. Polar Substituent and Solvent Effects on the Kinetics of Radical Reactions with Thiols. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37* (33), 5845–5848. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)01241-5](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)01241-5).
- (172) Beck, F. A Survey of Electrochemical Mechanisms. In *Cyclic voltammetry—simulation and analysis of reaction mechanisms.*; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, 1995; Vol. 7, pp 71–103. <https://doi.org/10.1002/elan.1140070324>.
- (173) Laviron, E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems. *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.* **1979**, *101* (1), 19–28. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(79\)80075-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(79)80075-3).
- (174) Fioroni, M.; Burger, K.; Mark, A. E.; Roccatano, D. Model of 1,1,1,3,3,3-Hexafluoro-Propan-2-ol for Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (44), 10967–10975. <https://doi.org/10.1021/jp012476q>.
-

- 
- (175) Yoshida, K.; Yamaguchi, T.; Adachi, T.; Otomo, T.; Matsuo, D.; Takamuku, T.; Nishi, N. Structure and Dynamics of Hexafluoroisopropanol-Water Mixtures by x-Ray Diffraction, Small-Angle Neutron Scattering, NMR Spectroscopy, and Mass Spectrometry. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (12), 6132–6142. <https://doi.org/10.1063/1.1602070>.
- (176) ECHA. *"1,1,1,3,3,3-hexafluoropropan-2-ol Substance Information*. <https://echa.europa.eu/registration-dossier/-/registered-dossier/21690/6/2/4>.
- (177) Tschugaeff, L. Ueber Das Thujen, Ein Neues Bicyclisches Terpen. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33* (3), 3118–3126. <https://doi.org/10.1002/cber.19000330363>.
- (178) Roesel, A. F.; Ugandi, M.; Huyen, N. T. T.; Májek, M.; Broese, T.; Roemelt, M.; Francke, R. Electrochemically Catalyzed Newman-Kwart Rearrangement: Mechanism, Structure-Reactivity Relationship, and Parallels to Photoredox Catalysis. *J. Org. Chem.* **2020**, *85* (12), 8029–8044. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.0c00831>.
- (179) Mukherjee, N.; Chatterjee, T.; Ranu, B. C. Reaction under Ball-Milling: Solvent-, Ligand-, and Metal-Free Synthesis of Unsymmetrical Diaryl Chalcogenides. *J. Org. Chem.* **2013**, *78* (21), 11110–11114. <https://doi.org/10.1021/jo402071b>.