

UNIVERSIDAD DE BURGOS

ESCUELA DE DOCTORADO

TESIS DOCTORALES

TÍTULO:	O-(ALQUINIL) ESTIRENOS Y 1,3-DIEN-5-INOS: INFLUENCIA DE LA SUSTITUCIÓN DEL ALQUENO EN CICLACIONES CATALIZADAS POR COMPLEJOS DE ORO
AUTORA:	VIRUMBRALES ORTIZ, CINTIA
PROGRAMA DE DOCTORADO:	QUÍMICA AVANZADA.
FECHA LECTURA:	25/10/2019
HORA:	11:30
CENTRO LECTURA:	SALÓN DE ACTOS DE LA FACULTAD DE CIENCIAS. (UNIVERSIDAD DE BURGOS).
DIRECTOR:	ROBERTO SANZ DÍEZ
TRIBUNAL:	JOSÉ PÉREZ SESTELO SAMUEL VICENTE SUÁREZ PANTIGA AITOR LANDA ÁLVAREZ DELIA MIGUEL ÁLVAREZ MARTA MARÍN LUNA

RESUMEN:

En las últimas décadas, las reacciones catalizadas por complejos de Au(I) han suscitado gran interés ya que permiten desarrollar estrategias sintéticas más sencillas y seguras, económicamente viables y respetuosas con el medio ambiente así como acceder a compuestos que no es posible sintetizarlos mediante reacciones convencionales.

En este campo de la química del oro, nuestro grupo de investigación fue pionero en lograr la síntesis de indenos a partir de *o*-(alquinil)estirenos que presentan un alquino interno y una olefina β,β -disustituida mediante una ciclación selectiva 5-*endo*. Desde entonces, hemos descrito nuevas reactividades interesantes en derivados de 1,3-dien-5-inos, prestando especial atención a la influencia del patrón de sustitución del sustrato de partida. Con el fin de seguir obteniendo nuevos resultados seleccionamos como objeto de estudio los *o*-(alquinil)estirenos β -monosustituidos y los 1,3-dien-5-inos 1-monosustituidos y estudiamos sus reacciones de cicloisomerización y adición nucleofílica inter e intramolecular obteniendo unos resultados muy interesantes.

Por una parte, las reacciones de cicloisomerización y adición nucleofílica en *o*-(alquinil)estirenos β -monosustituidos dan lugar a benzofulvenos e indenos funcionalizados a través de una ciclación selectiva 5-*endo*. En cuanto a las cicloisomerizaciones observamos que el proceso era estereoselectivo conduciendo a la formación mayoritaria de un diastereoisómero del correspondiente benzofulveno. Sin embargo, la reacción de metoxiciclación es diastereoespecífica, es decir, la estereoquímica del sustrato de partida determina la estereoquímica del indeno metoxifuncionalizado final. Además esta reacción tolera otros nucleófilos tales como agua, otros alcoholes, compuestos 1,3-dicarbonílicos y compuestos aromáticos ricos los cuales dan lugar de forma estereoespecífica, en la mayoría de los casos, a indenos hidroxilados y alcoxifuncionalizados y 1-diaril-1*H*-indenos. Cabe destacar que la presencia de

nucleófilos internos tales como grupos ariltio o arilselenio como sustituyentes del triple enlace dan lugar a dihidroindeno[2,1-*b*]tio(seleno)cromenos de forma estereoselectiva.

Por otro lado, los 1,3-dien-5-inos 1-monosustituídos experimentan un tipo de reactividad diferente a la de los *o*-(alquini)estirenos. En ausencia de nucleófilos, se obtienen los derivados bencénicos procedentes de una ciclación formal 6-*endo*, cuando se parte de mezclas de los isómeros geométricos de los sustratos de partida, proceso que continúa siendo investigado en nuestro grupo.

Finalmente, las reacciones de metoxiciclación dan lugar, diastereoselectivamente, a alquilidenciclopentenos a través de una ciclación 5-*exo*. Esta reacción también es compatible con otros alcoholes primarios dando lugar a una familia de alcoxidociclopentenos de forma diastereoselectiva. Es destacable que esta reacción constituye el primer ejemplo general de una ciclación 5-*exo* en 1,5-eninos con triples enlaces internos. Además, la estereoquímica de la olefina terminal del sustrato de partida influye en la selectividad del proceso. El isómero *E* evoluciona mediante un cierre 5-*exo* con incorporación de metanol mientras que el isómero *Z* experimenta una ciclación 5-*endo* y una posterior apertura del ciclopropil carbeno que conduce a productos derivados de un cierre formal 6-*endo* sin incorporación de metanol.

- **Palabras clave:** oro, catálisis, ciclación, 1,5-eninos, *o*-(alquini)estirenos,

- **Keywords:** Gold, Catalysed reactions, Cyclization, 1,5-enynes, *o*-(alkynyl)styrenes