

UNIVERSIDAD DE BURGOS

ESCUELA DE DOCTORADO

TESIS DOCTORALES

- TÍTULO:** SÍNTESIS DE CICLOPENTENONAS Y HETEROCICLOS OXIGENADOS A PARTIR DE INONAS Y GLICOLES VÍA REACCIONES TÁNDEM CATALIZADAS POR COMPLEJOS DE ORO.
- AUTORA:** SOLAS LUERA, MARTA
- PROGRAMA DE DOCTORADO:** QUÍMICA AVANZADA
- ACTO Y FECHA DE LECTURA:** EL ACTO PÚBLICO DE DEFENSA DE TESIS SE DESARROLLARÁ EL DÍA 24 DE FEBRERO DE 2023, A LAS 11:00 HORAS, EN EL SALÓN DE ACTOS DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE BURGOS.
- DIRECTOR:** D. ROBERTO SANZ DÍEZ
- TRIBUNAL:** DÑA. MAR GÓMEZ GALLEGO
D. SAMUEL SUÁREZ PANTIGA
D. LUIS ÁNGEL LÓPEZ GARCÍA
D. ALBERTO MARTÍNEZ CUEZVA
DÑA. MARÍA TOMÁS GAMASA
- RESUMEN:** El desarrollo de procesos sostenibles en Síntesis Orgánica que utilicen materias primas biorenovables baratas, no-tóxicas y fácilmente accesibles constituye un reto fundamental al que se enfrenta la comunidad científica.. Es por ello que, en las últimas décadas, nuestro grupo de investigación ha estado centrado en el desarrollo de nuevas metodologías en Síntesis Orgánica, que se basan en procesos catalíticos y estrategias sintéticas más sencillas, económicamente viables y respetuosas con el medio ambiente.
- Por otro lado, la catálisis homogénea de oro ha experimentado un elevado crecimiento en los últimos años, reconociéndose como una herramienta muy útil en Síntesis Orgánica para la preparación de compuestos complejos que no se obtienen fácilmente por las metodologías convencionales. En este campo, nuestro grupo de investigación ha sido pionero en la publicación de nuevas estrategias relacionadas con procesos de migración a partir de propargilindoles y diferentes reactividades de o-(alquínil)estirenos catalizados por complejos de Au(I).
- En el primer Capítulo de esta Tesis se ha puesto a punto un método medioambientalmente benigno para la síntesis de diinonas empleando el lactato de etilo como sintón del grupo carbonilo. Este proceso implica la ruptura oxidante de los correspondientes 1,1-dialquínil dioles, los cuales se obtienen por adición de acetiluros al lactato de etilo, sustituyéndose los disolventes clorados y el THF típicamente usados en este tipo de transformaciones por alternativas más verdes. Además, se ha descrito una nueva valorización del lactato de etilo consistente en la síntesis de 2,4-diinonas mediante

la transposición [1,3] de las diinonas simétricas en presencia de cantidades catalíticas de un complejo de Au(I).

El segundo Capítulo está centrado en la búsqueda de las condiciones óptimas para la síntesis regiodivergente, catalizada por complejos catiónicos de oro(I), de 4-pironas y 3(2H)-furanonas a partir de las mismas diinonas simétricas y asimétricas, mediante una reacción tándem que implica la hidratación inicial de uno de los alquinos, seguida de una oxaciclación 6-endo. Se ha demostrado que la hidratación del alquino es la etapa clave del proceso y puede tener lugar de forma Michael o anti-Michael dependiendo del sistema catalítico utilizado. Y así, en función del ligando del complejo, así como de la sal de plata empleada para la formación del complejo catiónico de oro, y su contranión, se pueden obtener selectivamente ambos tipos de heterociclos oxigenados.

A lo largo del tercer Capítulo, se ha desarrollado un nuevo proceso catalizado por oro(I) para la preparación de ciclopentacromanonas a partir de eninonas, sustratos fácilmente accesibles. Se trata de una nueva reactividad de eninonas funcionalizadas que se inicia con una hidroarilación anti-Michael del alquino para generar un intermedio alqueniloro, el cual experimenta una ciclación Nazarov que permite obtener ciclopentenonas con una gran variedad de sustituyentes. Además, se ha podido llevar a cabo la síntesis enantioselectiva de estas ciclopentenonas, utilizando como catalizadores complejos de oro con ligandos quirales. Las reacciones transcurren a temperatura ambiente y en cortos periodos de tiempo, con muy buenos rendimientos y excelentes enantioselectividades.

Por último, se ha desarrollado una ruta sintética, catalizada por complejos de oro(I), para la síntesis de furanil y pirrolilcromenos a partir de glicoles y aminoalcoholes bispropargílicos mediante un proceso en cascada que se inicia con una heterociclodeshidratación del sustrato, seguida de una hidroarilación del éter propargílico presente en la molécula. La reacción tolera una gran variedad de grupos funcionales, lo que permite acceder a una gran variedad de compuestos con dos anillos heterocíclicos en su estructura que, además, pueden ser posteriormente funcionalizados.

PALABRAS CLAVE: Lactato de etilo, Catálisis de oro, Química verde, Hidroarilación, Inonas.

KEYWORDS: Ethyl lactate, Gold-catalysis, Green chemistry, Hydroarylation, Yrones