

**Título:** DESARROLLO Y ESTUDIOS MECANÍSTICOS DE NUEVOS PROCESOS CATALIZADOS POR SALES DE FE(III). APLICACIÓN EN LA SÍNTESIS DE HETEROCICLOS DE DIVERSO TAMAÑO.

**Nombre:** Purino ---, Martin Alejandro

**Universidad:** Universidad de La Laguna

**Departamento:** Química orgánica

**Fecha de lectura:** 24/05/2013

**Programa de doctorado:** D013 Química e Ingeniería Química

**Dirección:**

- > **Director:** Juan Ignacio Padrón Peña
- > **Codirector:** MIGUEL ANGEL RAMIREZ MUÑOZ
- > **Codirector:** VICTOR SOTERO MARTIN GARCIA

**Tribunal:**

- > **presidente:** JUAN BOSCH CARTES
- > **secretario:** TOMAS MARTIN RUIZ
- > **vocal:** ANTONIO PALENZUELA LOPEZ

**Descriptores:**

- > QUIMICA ORGANICA
- > SINTESIS QUIMICA

**El fichero de tesis** no ha sido incorporado al sistema.

**Resumen:** El presente trabajo aborda el estudio metodológico de nuevos procesos químicos para la formación de enlaces carbono-heteroátomo y carbono-carbono en una misma etapa de reacción y con alta eficiencia. Se describe el uso de sales de Fe(III) como sistema promotor de reacciones de ciclación para la obtención heterociclos oxigenados y nitrogenados de tamaño medio. Se profundiza sobre los mecanismos de reacción que gobiernan las transformaciones químicas bajo estudio a nivel experimental y teórico, obteniendo así un modelo capaz de predecir el comportamiento de estos sistemas y dejando un precedente de vital importancia para futuros estudios.

En el capítulo I del presente manuscrito se desarrolló una nueva metodología para la síntesis de tetrahidrofuranos sustituidos, utilizando cloruro férrico como ácido de Lewis para la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno por medio de la reacción Alqueno Prins-Pinacol. Se consiguió un sistema catalítico para la metodología desarrollada utilizando cantidades catalíticas de cloruro férrico en combinación con cantidades estequiométricas de TMSCl.

Se llevó a cabo el primer estudio teórico sobre la reacción Alqueno Prins-Pinacol con resultados acordes a los resultados experimentales. Se realizó un estudio experimental y teórico de la reacción Alqueno Prins-Pinacol y finalmente se abordó un estudio comparativo con la versión nitrogenada, la reacción Aza-Cope-Mannich, destacando así la influencia de los efectos estereoelectrónicos que ejercen los sustituyentes en la

estereoquímica de los oxa- y aza-heterociclos sintetizados.

En el capítulo II se desarrolló una nueva metodología sintética que permite la obtención de anillos oxigenados de siete miembros, de forma directa y con alta eficiencia, mediante el uso de sales de Fe(III) en cantidades catalíticas y estequiométricas a partir de alcoholes bis-homoalílicos y aldehídos. Se validó la metodología desarrollada mediante la síntesis total del (+)-isolaurepano, representando ésta la síntesis más corta y eficiente descrita hasta el momento en la literatura. Se abordó el estudio mecanístico, tanto experimental como teórico, de la síntesis de oxepanos así como también de sus reacciones de interconversión.

En el capítulo III se desarrolló una metodología sintética para la obtención de anillos nitrogenados de siete miembros a partir de tosilaminas bis-homoalílicas y aldehídos, utilizando sales de Fe(III) en cantidades catalíticas y estequiométricas como sistema promotor de las reacciones. Se estudió el mecanismo de formación de azepanos de forma teórica, permitiendo de esa forma establecer un análisis comparativo con la versión oxigenada descrita en el capítulo II.