

Resumen de la tesis. Nuevas reacciones de acoplamiento cruzado de alquenos terminales altamente regioselectivas y catalizadas por paladio.

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo un estudio de nuevas reacciones orgánicas de interés catalizadas por diferentes especies de paladio, tanto clústeres como complejos metálicos.

En primer lugar, se ha estudiado la reacción intramolecular regioirregular de Mizoroki-Heck catalizada por clústeres de paladio en disolución, donde se han puesto en conflicto las propiedades electrónicas y estéricas de la reacción de Mizoroki-Heck, obteniendo la reacción de ciclación con una regioselectividad inversa. También se han realizado estudios mecanísticos mediante experimentos cinéticos y computacionales.

También se ha desarrollado un catalizador sólido basado en una zeolita, concretamente la zeolita X, que tras intercambiar los cationes de compensación de carga e introducir el Pd, cataliza la reacción intermolecular de Mizoroki-Heck regioirregular. Se ha conseguido obtener un centro activo en la zeolita con las condiciones tanto estéricas como electrónicas óptimas para realizar la reacción intermolecular regioirregular de Mizoroki-Heck entre estirenos y iodobencenos, con buenos rendimientos y selectividades.

Por otro lado, se ha estudiado una nueva ruta de síntesis de una fragancia comercial, la deshidromuscona, donde se obtiene un rendimiento global de síntesis mayor que el obtenido actualmente en la industria, todo ello en un menor número de pasos. Se ha llevado a cabo un estudio más intenso sobre el paso donde se realiza la macrociclación en alta concentración, para poder ser viable industrialmente.

Mediante la reacción de Mizoroki-Heck estudiada arriba, se ha llevado a cabo un estudio de macrociclación a alta concentración donde, a partir de unos sustratos modelo, se realiza la reacción de macrociclación catalizada por clústeres de paladio en disolución, y se obtienen los macrociclos con buenos rendimientos en una concentración de hasta 1M. También se han realizado estudios mecanísticos tanto computacionales como cinéticos.

Por último, se ha realizado la síntesis de dos fosfinas voluminosas basadas en una fragancia, y su posterior estudio de coordinación con el paladio y su alcance catalítico en reacciones orgánicas de interés, como son la telomerización de isopreno, y las reacciones de acoplamiento Buchwald-Hartwig y Suzuki con cloroderivados, donde se comprueba la capacidad catalítica de los complejos formados con nuestras fosfinas y el paladio.