

Síntesis directa de alquinos a partir de alquenos con distintos catalizadores metálicos.

En la presente tesis doctoral se estudian dos nuevas rutas sintéticas diseñadas para obtener alquinos directamente a partir de alquenos, utilizando diferentes catalizadores metálicos. Dichos catalizadores han ayudado a obtener condiciones de reacción suaves, en las cuales no se utilizan reactivos que sean muy dañinos con el medio ambiente.

La primera ruta sintética consiste en la inserción de grupos sulfona al doble enlace de los alquenos obteniendo la correspondiente vinilsulfona, para, seguidamente, realizar una reacción de eliminación de dicho grupo y formar así el triple enlace. Para ello, se realiza una reacción de acoplamiento cruzado oxidativo en los cuales derivados de estireno y fenilsulfinito de sodio forman el intermedio vinilsulfona gracias a la acción del TEMPO y de un catalizador de plata. Para obtener un catalizador heterogéneo que catalice la reacción, se desarrolla un nuevo material (MOF) que contiene metales de hierro y plata en el interior de sus canales, los cuales coexisten de forma ordenada y bien definida. Este nuevo material, es capaz de catalizar la reacción sin necesidad de utilizar TEMPO, obteniendo rendimientos mayores a cuando se utilizan los metales como sales inorgánicas. Este sólido también presenta la ventaja de que se puede recuperar al finalizar la reacción, pudiéndose utilizar hasta 6 veces. Esto se debe a que los centros activos permanecen intactos y anclados dentro de los canales del MOF, ya que el material no presenta lixiviación. Una vez obtenidas las vinilsulfonas, se procede a realizar la eliminación del grupo sulfona mediante hidróxido de *tert*-butilo disuelto en THF para obtener los alquinos deseados.

Debido a que la plata es un metal precioso bastante sensible a la luz solar, se decide buscar un metal más robusto que catalice la reacción de acoplamiento cruzado oxidativo entre derivados de estirenos y fenilsulfinito de sodio. Después de probar muchos metales, se averiguó que el cobre, en concreto el carbonato de cobre, podía remplazar a la plata. Por tanto, se preparan catalizadores heterogéneos de cobre insertando dicho metal en los canales de distintas zeolitas, los cuales consiguen obtener rendimientos mayores de vinilsulfona. El problema apareció cuando se descubrió que estos materiales presentaban un gran porcentaje de lixiviación y, por tanto, no se podían reutilizar. Por este motivo, se diseñó un MOF con átomos de Cu^{2+} en el interior de sus canales, con el cual se obtienen rendimientos parecidos a los que se obtienen con las zeolitas y, además, se puede reutilizar hasta seis veces porque no presenta lixiviación.

Una vez optimizado el proceso, se estudian las especies activas de ambos metales cuando se utilizan como catalizadores en la reacción de acoplamiento cruzado oxidativo y se descubre que, mientras la plata necesita formar al menos dímeros para poder catalizar la reacción, el cobre actúa como átomo aislado. También se estudian los mecanismos de reacción para ambos metales, cuando se utilizan las sales inorgánicas y cuando se utilizan soportados sobre el MOF. Se averigua que la etapa limitante de la reacción es diferente dependiendo del metal utilizado.

El inconveniente de la ruta sintética descrita es que solo se puede llevar a cabo con alquenos terminales aromáticos y, además, no se es capaz de obtener los alquinos aislados, sino que se obtienen los correspondientes polímeros. Por tanto, se decide diseñar una nueva ruta sintética que solvante dichos problemas.

La segunda ruta sintética consiste en la inserción de un grupo silano al doble enlace de los alquenos, obteniendo vinilsilanos para, seguidamente, eliminar dicho grupo y obtener los alquinos. Para ello, se realiza una reacción de siliación deshidrogenativa en la cual, se incorpora el grupo trietilsilano a los alquenos gracias a la acción de un complejo de rutenio. Seguidamente,

se produce una deshidroeliminación oxidativa mediante un complejo formado in situ ($\text{PhIO}\cdot\text{BF}_3$) capaz de formar alquinos. Debido al descubrimiento de este nuevo complejo, se decide estudiar su estructura y como este reacciona para formar el alquino a partir de vinilsilanos, es decir, se estudia en detalle el mecanismo de la reacción de deshidroeliminación oxidativa.

Con dicha ruta, se consiguen obtener alquinos a partir de cualquier alqueno terminal y no solo de los aromáticos. El problema aparece en los alquinos internos, que no pueden ser formados debido a que la reacción de sililación deshidrogenativa no es capaz de insertar silanos en alquenos internos bajo nuestras condiciones de reacción. Por tanto, se buscan otras alternativas para conseguirlo. Para ello, se intenta obtener los vinilsilanos internos mediante la reacción de metátesis o de borilación, pero con ninguno de los dos procesos se consigue. Solo se consigue obtener un alquino de un alqueno interno cíclico.

Una vez optimizada la ruta, se estudia el mecanismo de reacción, identificando intermedios de reacción y las especies activas del catalizador. Además, se estudia la estructura del nuevo complejo formado ($\text{PhIO}\cdot\text{BF}_3$) y como actúa en la reacción de deshidroeliminación oxidativa para la formación de alquinos.

Por último, destacar que, aunque es verdad que se ha conseguido obtener alquinos a partir de alquenos terminales, el principal inconveniente surge en que la mayoría de alquinos no se pueden aislar. Esto se debe a las fuertes condiciones de reacción de la etapa de deshidroeliminación oxidativa, en las cuales muchos alquinos forman el aldehído o los polímeros.