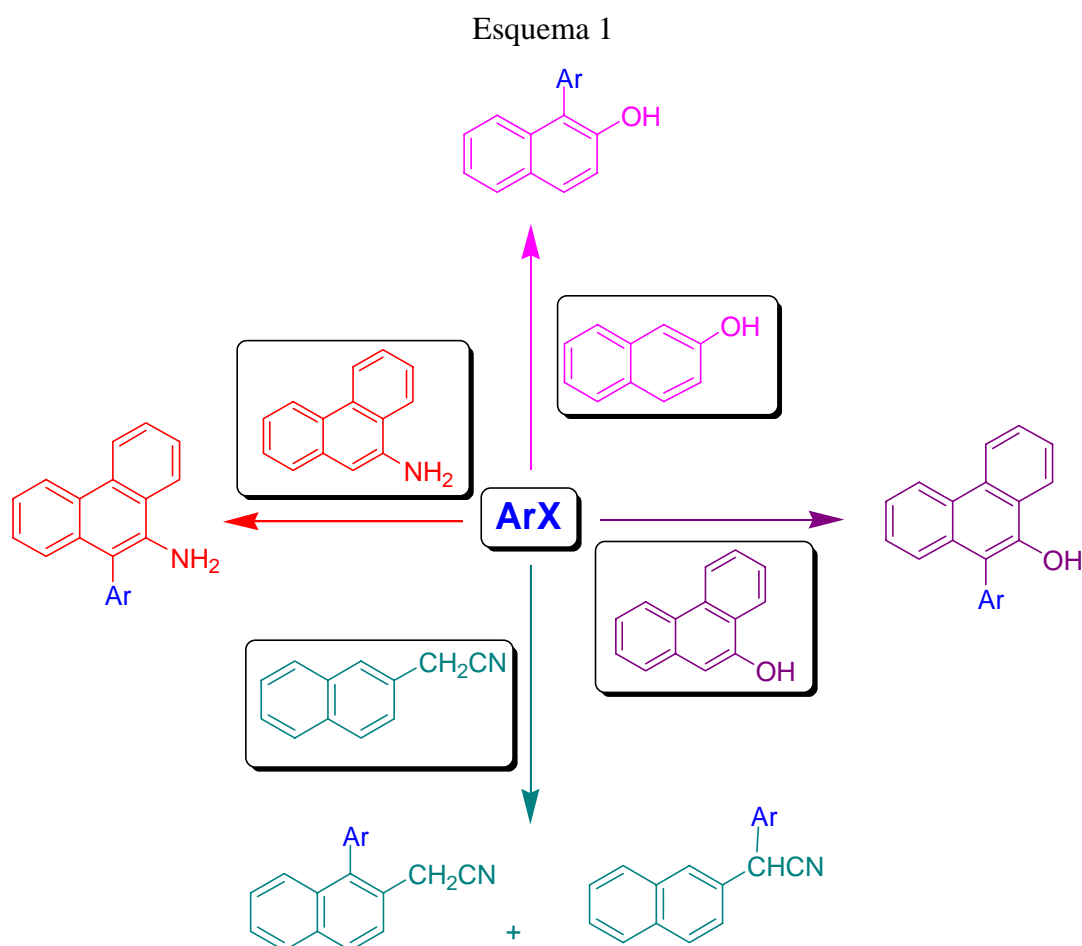


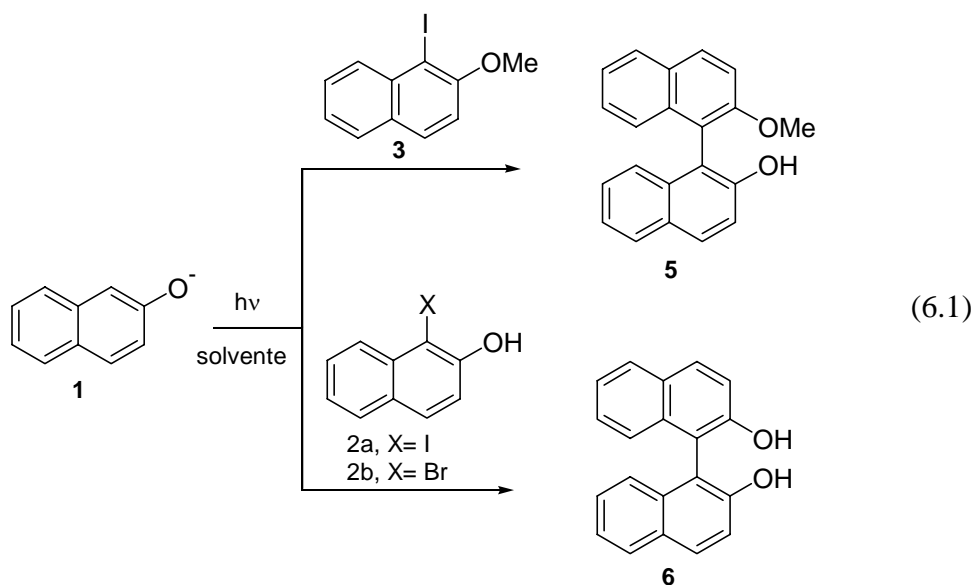
6. CONCLUSIONES GENERALES

6.1 CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de tesis se realizaron las reacciones de los aniones bidentados derivados del: 2-naftol, 9-fenantrilamina, 9-fenantról y 2-naftilacetonitrilo con diferentes sustratos haloaromáticos, logrando sintetizar una serie de biarilos mono y disustituídos (Esquema 1). Del análisis mecanístico de dichas reacciones se estableció que las mismas ocurren vía transferencia de electrones, detectando radicales y radicales aniones en el medio de reacción.

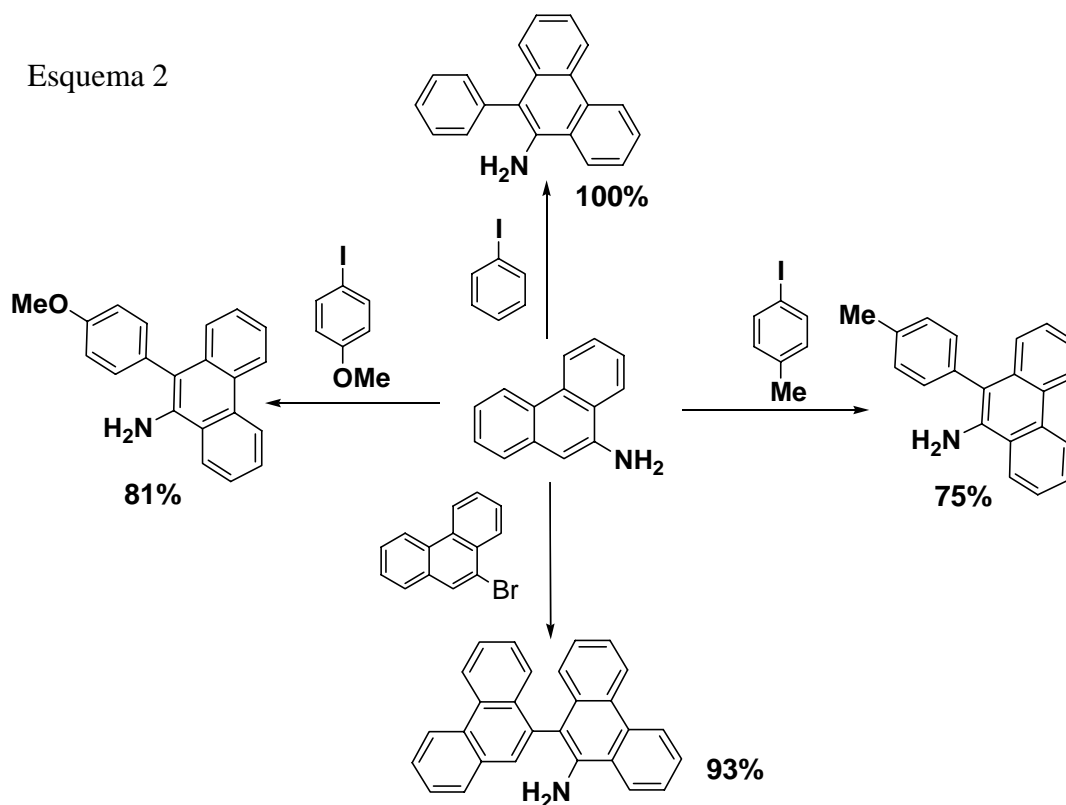


Para los diferentes aniones bidentados estudiados se observó que dependiendo del sustrato utilizado la reactividad y la regioquímica de la reacción varía. En las reacciones del anión naftóxido **1** con los sustratos **2a**, **2b** y **3**, se obtuvo sustitución sobre carbono 1 del anillo naftalénico, dándonos los correspondientes binaftilos bifuncionalizados **5** y **6** (ec. 6.1).

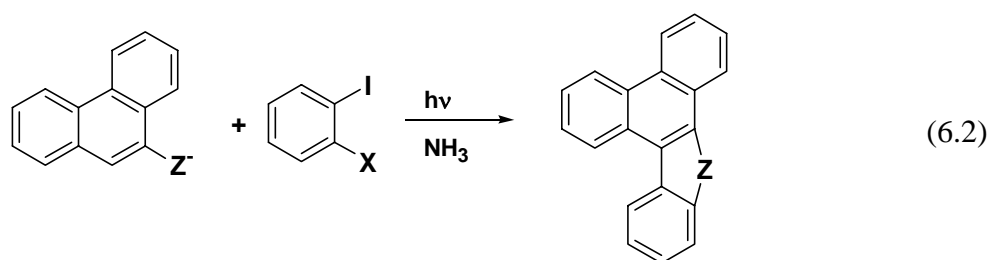


Es necesario destacar que este es el primer ejemplo de reacciones de este tipo en H_2O y además, que la obtención de **6** se realizó en un solo paso a partir de reactivos comerciales, en condiciones suaves de reacción.

Por otra parte en las reacciones de los aniones de la 9-fenantrolamina **29** y el 9-fenantroóxido (**36**) observamos específicamente sustitución sobre C10 del anillo fenantrénico; generamos así distintos 10-aryl-9-Z-fenantrenos ($Z = NH_2, OH$): **31, 32, 33, 35** y **37** (Esquema 2).

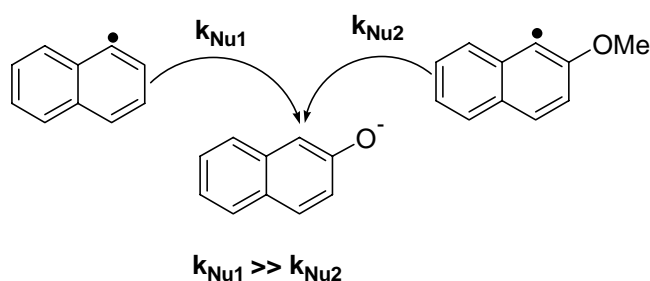


En función de la regioquímica observada para estos nucleófilos se los hizo reaccionar con sustratos *o*-dihaloaromáticos (ec. 6.2). Obtuvimos pentaciclos planos con rendimientos moderados en un solo paso a partir de reactivos comerciales. Además demostramos que dichos compuestos se generan a partir de una transferencia de electrones intramolecular en el paso de propagación y un posterior cierre de anillo intramolecular.



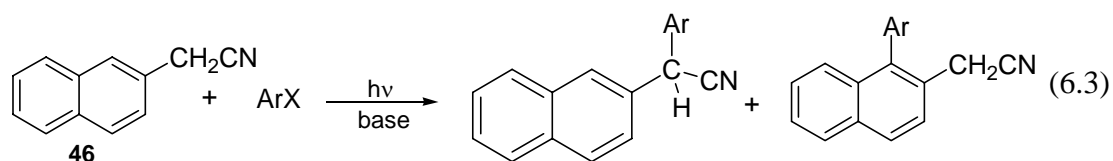
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para estos aniones bidentados, se analizó cuantitativamente el efecto estérico en la etapa de acople del radical con el nucleófilo (Esquema 3), determinándose las constantes de velocidad de acople (k_{Nu}) para las reacciones del 2-naftol con los sustratos **18**, **19**, **14**, **20** y **3**; cuyos valores se correlacionan con el grado de impedimento que presentan cada uno de los sustratos.

Esquema 3



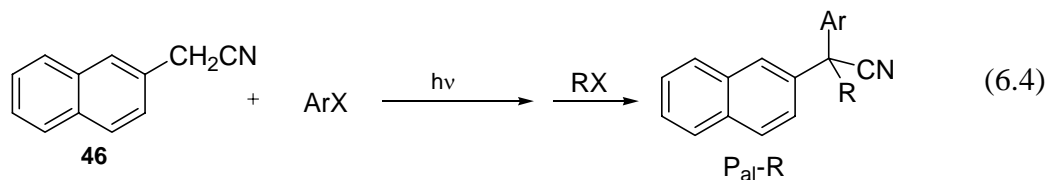
También se determinó la reactividad relativa del sustrato **3** vs los sustratos **18**, **19**, **14** y **20** en reacciones de competencia con el 2-naftol, las cuales concuerdan con las determinaciones de las constantes de velocidad de acople. Hasta el presente solo se habían realizado estudios cualitativos del efecto estérico; por ello este es el único trabajo realizado hasta el momento que mide dicho impedimento en este tipo de reacciones.

En las reacciones del 2-naftilacetonitrilo **46** con los correspondientes sustratos aromáticos (ec. 6.3), se observó que con los sustratos impedidos (sustituidos en posición *orto* al centro radicalario) se obtiene regioespecíficamente sustitución sobre C-alifático dando los productos **48**, **49** y **50**, generando un nuevo centro quiral.



Mientras que con los sustratos de menor impedimento se obtuvo sustitución sobre C-alifático (mayoritario) y sustitución sobre C1 del anillo naftalénico (productos **51**, **52**, **53**, **54**, **55**, **56**, **57** y **58**).

Se incorporó un cuarto sustituyente ($R = \text{CH}_3$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ y CH_2Ph) distinto de hidrógeno (ec. 6.4), por una reacción clásica posterior a la fotoestimulación obteniendo un centro quiral con cuatro sustituyentes diferentes .



Finalmente todos estos resultados experimentales fueron racionalizados con cálculos teóricos los cuales muestran una buena correlación con los mismos.