

RESUMEN

El presente trabajo resume los resultados obtenidos en una serie de trabajos de investigación relacionados con la síntesis de nuevos derivados orgánicos de estaño, el estudio de sus reacciones y de algunas aplicaciones sintéticas de los mismos.

Así, se llevó a cabo un estudio sobre la síntesis de dihidruro de dineofilestaño a través de diversos caminos sintéticos. El mismo permitió establecer la ruta más conveniente para la obtención de este nuevo hidruro organoestánnico.

Luego, se investigó la síntesis de derivados arilpoliestannilados a través de reacciones mediadas por ultrasonido de polibromuros de arilo y de heteroarilo con óxido de bis(tri-*n*-butilestaño) y cloruro de tri-*n*-butilestaño. Así, se pudieron determinar las mejores condiciones experimentales para la obtención de los correspondientes derivados arilpolitri-*n*-butilestannilados, y también establecer los sustratos más convenientes para estas reacciones.

Posteriormente se estudiaron las reacciones de transmetalación Sn/B entre compuestos arilpolitrimestannilados y borano en tetrahidrofurano. Las mismas permitieron la síntesis, con muy buenos rendimientos, de ácidos arilpoliborónicos. Los mismos se utilizaron para obtener hidrocarburos aromáticos policíclicos con buenos rendimientos a través de reacciones de acoplamiento Suzuki.

Se estudió el efecto de los ligandos voluminosos neofilo sobre la estereoquímica de la hidroestannación de alquinos mono- y disustituídos. Los divinilestannanos resultantes fueron obtenidos con muy buena estereoselectividad. Los mismos fueron utilizados para llevar a cabo la síntesis estereoselectiva de 4-oxo-2,5-dienos con buenos rendimientos *via* reacciones de Stille con cloruros de ácidos α,β -insaturados.

A través del equilibrio entre dihidruro de dineofilestaño y dibromuro de dineofilestaño se obtuvo el nuevo bromohidruro de

dineofilestaño. Haciendo uso del mismo se llevó a cabo la hidroestannación estereoselectiva de alquenos *Z*-trisustituídos.

Todos los compuestos de la presente tesis fueron caracterizados por sus espectros FT-IR, ^1H -, ^{13}C - y ^{119}Sn RMN, así como por Espectrometría de Masa, y análisis elemental C, H en el caso de los compuestos nuevos.

ABSTRACT

This thesis describes the results obtained in investigations connected with the synthesis of new organotin derivatives, the study of some of their reactions as well as some synthetic applications of them.

Thus, it is reported a study on the synthesis of dineophyltin dihydride *via* various synthetic routes. This study enabled to establish the most convenient route in order to obtain this new organotin dihydride.

The synthesis of aryl- and heteroarylpolytri-*n*-butylstannyl compounds *via* ultrasound-mediated reactions of aryl- and heteroarylpoly bromides with bis(tri-*n*-butyltin) oxide and tri-*n*-butyltin chloride is also described. The best experimental reaction conditions for obtaining the aryl- and heteroaryltri-*n*-butyltin derivatives were determined as well as the more convenient starting substrates in order to carry out these reactions.

Transmetallation Sn/B reactions between arylpolytrimethyltin compounds and borane in tetrahydrofuran were also studied. These reactions enabled the synthesis of the corresponding arylpolyboronic acids in very good yields. The polyboronic acids were used as substrates for the synthesis of polycyclic aromatic hydrocarbons *via* Suzuki-coupling reactions.

The effect of bulky neophyl groups on the stereochemistry of the hydrostannation of mono- and disubstituted alkynes was also studied. The divinylstannanes were obtained in good to excellent yields and then were used as starting materials for the synthesis of 4-oxo-2,5-dienes *via* Stille-coupling reactions with α,β -unsaturated acid chlorides.

The equilibrium between dineophyltin dihydride and dineophyltin dibromide enabled to prepare dineophyl bromohydride. Making use of this new bromohydride, the stereoselective hydrostannation of *Z*-trisubstituted was carried out.

All the compounds of this thesis were characterized by FT-IR spectroscopy, ^1H -, ^{13}C -, and ^{119}Sn NMR spectrometry, Mass spectrometry, and elemental analyses (C,H).

PUBLICACIONES SURGIDAS DE LA PRESENTE TESIS DOCTORAL:

- “Stereoselective synthesis of 4-oxo-2,5-dienes and conjugated dienes by Stille cross coupling reactions of vinylstannanes”, Pablo M. Fidelibus, Darío C. Gerbino, Sandra D. Mandolesi, Julio C. Podestá, *Arkivoc*, **iv** (2007) 1.
- “Three Steps Synthesis of Arylpolyboronic Acids from Phenols via Organotin Compounds”, Pablo M. Fidelibus, Gustavo F. Silbestri, María T. Lockhart, Sandra D. Mandolesi, Alicia B. Chopa y Julio C. Podestá, *Appl. Organometal. Chem.*, **21** (2007) 682
- “Synthesis of dineophyltin dihydride and stereoselective hydrostannation of alkynes and (E)-trisubstituted alkenes”, Adriana E. Zúñiga, Pablo M. Fidelibus, Sandra D. Mandolesi, Julio C. Podestá, *J. Organomet. Chem.*, en Prensa, [doi:10.1016/j.jorganchem.2010.12.033](https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2010.12.033)