

Radicales en química orgánica

Autor: Jaime Martin Franco

Agradecimientos	21
Introducción	23
Capítulo 1 Aspectos generales, historia, perspectivas, ventajas	25
1.1 Introducción, aspectos generales.....	25
1.2 Desarrollo histórico.....	26
1.3 Perspectivas.....	33
Capítulo 2 Definición, radicales centrados en carbono, generación. Energías de disociación, homólisis vs heterólisis. Naturaleza de los radicales Radicales centrados en otros elementos	35
2.1 Radicales centrados en carbono.....	37
2.2 Generación de radicales.....	38
2.2.1 Radicales obtenidos de azocompuestos, peróxidos y boranos.....	38
2.2.2 Metodologías redox.....	42
2.3 Estabilidad relativa de los radicales centrados en carbono.....	44
2.4 Homólisis vs heterólisis.....	48
2.4.1 Ventajas de las reacciones llevadas a cabo bajo condiciones de radicales.....	49
2.5 Radicales 'σ' y 'π' centrados en carbono.....	50
2.6 Naturaleza de los radicales, clasificación en nucleofílicos, electrofílicos y ambifílicos.....	52
2.6.1 Radicales centrados en otros elementos.....	53
Capítulo 3 Detección directa y caracterización de los radicales por espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica –EPR–	57
3.1 Breve historia.....	57

3.2 Principios generales de la técnica EPR.....	59
3.3 Análisis por EPR de algunos radicales.....	65
3.4 Polarización Nuclear Dinámica Inducida Químicamente –PNDIQ–.....	69
Capítulo 4 Estabilidad y persistencia de los radicales, naturaleza y reactividad, estructura, estereoquímica. Radicales aniónicos y catiónico.....	73
4.1 Reactividad de los radicales, Interacción del SOMO-radical con el HOMO y el LUMO de olefinas.....	76
4.2 Reacciones elementales de los radicales.....	77
4.3 Reacciones de dimerización.....	79
4.3.1 Interferencia del solvente, análisis cinético.....	80
4.5 Radicales con carga: aniónicos y catiónicos.....	84
4.6 Radicales cíclicos, efecto anomérico.....	86
Capítulo 5 Estudio de reacciones con participación de radicales intermediarios.....	89
5.1 Consideraciones Generales.....	89
5.2 Factores que gobiernan las reacciones por radicales.....	89
5.3 Efectos del medio y de la temperatura. Estereoselectividad.....	90
5.4 Estructura y reactividad de los radicales centrados en carbono.....	92
5.5 Reacciones típicas de los radicales.....	94
5.6 Comparación de las reacciones vía radicales con reacciones por metodología iónica.....	96
Capítulo 6 Mecanismos de reacción reacciones por radicales.....	99
6.1 Mecanismos de reacción en cadena y no cadena.....	99
6.1.1 Reacciones conducidas por metodología en cadena, generalidades.....	99
6.1.2 Reacciones conducidas por mecanismo en no-cadena. Acople radical-radical, oxidaciones, reducciones.....	114
6.2 Reacciones clásicas vía radicales por mecanismo en cadena.....	117
6.2.1 Reacciones de fragmentación, participación de alil tri-n-butilestannanos.....	117
6.2.2 Reacciones con transferencia de átomo o de grupo.....	119
6.2.3 Reacción de Barton McCombie. descarboxilaciones, desoxigenaciones. desaminaciones. Aplicación en azúcares.....	123
6.2.4 Reacciones de reducción, haluros de alquilo, cetonas.....	127
6.3 Aspectos Cinéticos generales de las reacciones vía radicales.....	131
6.3.1 Cálculo de la constante de velocidad.....	133
6.3.2 Inhibidores de las reacciones por radicales.....	136
Capítulo 7 Reacciones de adición a olefinas.....	137
7.1 Reacciones intermoleculares de adición. Reacción tipo Michael.....	137
7.2 Reacciones Intramoleculares de Adición.....	144
7.2.1 Reacciones de Ciclación.....	145

7.2.2 Modelo de Beckwith-Houk, Efectos polares, estéreolectrónicos. Regioselectividad y estereoselectividad en reacciones de ciclación por radicales.....	149
7.2.3 Atrapamiento intramolecular de radicales sisilvinilo o sisiloxi alquilo por dobles enlaces.....	156
7.2.4 Ciclaciones con la Función Nitrilo como Aceptora de Radicales.....	159
Capítulo 8 Reacciones de sustitución.....	163
8.1 Sustitución nucleofílica de primer orden vía radicales SNR.....	163
8.2 Sustitución aromática homolítica.....	166
Capítulo 9 Participación de otros hidruros metálicos en reacciones por radicales....	169
Capítulo 10 Reacciones especiales vía radicales.....	171
10.1 Rearreglos.....	171
10.2 Formación de anillos pequeños.....	172
10.3 Apertura y cierre de anillos.....	172
10.4 Transferencia 1,2 de grupo.....	174
10.5 Transferencia 1,5 de hidrógeno.....	175
Capítulo 11 Procesos Redox.....	179
11.1 Procesos de transferencia electrónica, formación de radicales por oxidación con sales de metales de transición.....	181
11.2 Oxidaciones con presencia de Mn III y Cu II.....	183
11.3 Oxidaciones con otros metales.....	184
11.4 Transferencia electrónica con presencia de compuestos orgánicos reductores.....	185
11.5 Reacciones con sales de diazonio.....	187
Referencias Citadas.....	189
Índice analítico.....	203
El Autor.....	207