



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

Las tesinas de Belgrano

**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Carrera de Licenciatura en Ciencias Químicas**

**Reacciones de Hidrosililación Radicalaria en
Agua de Compuestos Orgánicos con Enlaces
Múltiples Iniciadas Térmicamente.**

Nº 415

Julia Elena Calandra

Tutor: José Alberto Postigo

Departamento de Investigaciones
Octubre 2010

Agradecimientos

Quiero agradecer a todas las personas que estuvieron, están y continúan a mi lado.

A mi mamá y a mi papá porque supieron que decirme en todo momento, por darme su apoyo y comprensión.

A mi hermana Ana quién estuvo a mi lado durante toda la carrera dándome consejos, aliento y apoyo incondicional.

A mi hermanita María Luz por haberme acompañado en todo momento.

Al Dr. Alberto Postigo, por haberme abierto las puertas de su laboratorio y haberme guiado tanto en la realización de éste trabajo como en mi proyección como profesional.

A Juanjo por estar y haber estado siempre, pero también por ser un gran amigo y compañero.

A Kari que con su amistad y generosidad siempre estuvo dispuesta a ayudarme y escucharme.

A Chachi que se preocupó y ocupó de brindarme siempre la positividad necesaria para seguir adelante.

A todas las personas con las que he compartido muchos momentos lindos a lo largo de la carrera y que fueron un pilar fundamental en ésta etapa: Ligia, Cele, Ale, Cristian, Diana, Carla y Carolina.

A todos quiero dedicarles éste trabajo que tanto esfuerzo y dedicación requirió, porque sus satisfacciones también pertenecen a ustedes.

Índice

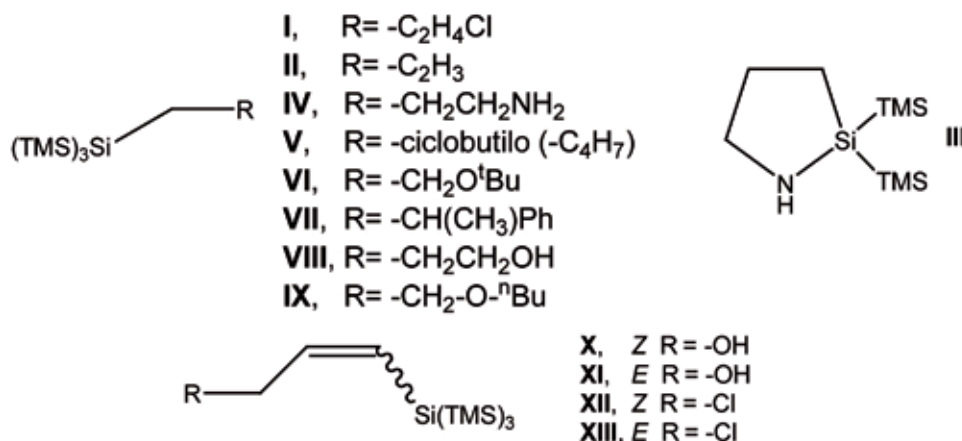
RESUMEN.....	7
CAPÍTULO 1.....	7
CAPÍTULO 1: Introducción.....	7
1.1 Descubrimiento e Historia de los Radicales Libres.....	7
1.2 Radicales Libres: Características y Reacciones.....	9
1.3 Iniciadores Radicalarios más Comunes.....	10
1.4 Agentes Reductores más Utilizados en las Reacciones Radicalarias.....	12
Tris(trimetilsilil)silano.....	13
1.5 Radicales Centrados en Silicio o Radicales Sililos.....	13
Formación.....	13
Propiedades Estructurales de los Radicales Sililos.....	13
Termoquímica.....	14
CAPÍTULO 2.....	16
CAPÍTULO 2: Reacciones de Hidrosililación de Enlaces Múltiples.....	16
2.1. En Solventes Orgánicos.....	16
Formación de los Aductos Provenientes de la Reacción de Radicales Sililos con Alquenos.....	16
Hidrosililación de Alquenos.....	17
Formación de los Aductos Provenientes de la Reacción de Radicales Sililo con Alquinos.....	17
Hidrosililación de Alquinos.....	17
2.2. El Agua Como Solvente en Síntesis Orgánica.....	18
2.3. Reacciones de Hidrosililación de Enlaces Múltiples en Agua.....	19
CAPÍTULO 3.....	21
CAPÍTULO 3: Resultados y Discusión.....	21
3.1. Parte Experimental.....	21
Metodología General de Hidrosililación de Compuestos Orgánicos con Enlaces Múltiples Mediante la Iniciación Térmica.....	21
Hidrosililación de sustratos en agua.....	22
Cloruro de Alilo (15).....	22
n-Butil vinil éter (16).....	26
Alilamina (17).....	28
Metilenciclobutano (18).....	33
t-Butil vinil éter (19).....	34
Alcohol alílico (20) Análisis de la Fase Orgánica.....	36
2-Fenilpropeno (21).....	38
Anetol (22).....	40
3-Metil-estireno (23).....	40
Alcohol Propalgílico (24) Análisis del extracto de la Fase Orgánica.....	40
Cloruro Propalgílico (25).....	43
En la Tabla 29 se Detallan los Rendimientos de Productos Sintetizados Mediante la Hidrosililación de Compuestos con Enlaces Múltiples en Agua.....	45
Integración de Datos de Resonancia Magnética Nuclear (1H y 13C) de Productos Sintetizados Mediante la Hidrosililación Radicalaria de Compuestos Olefínicos en Agua.....	46
Integración de Datos de Resonancia Magnética Nuclear (1H y 13C) de Productos Sintetizados Mediante la Hidrosililación Radicalaria de Compuestos Derivados de Acetilenos en Agua.....	47
APÉNDICES.....	49
APÉNDICE 1.....	49
Listado de Esquemas.....	49
APÉNDICE 2.....	49
Listado de Tablas.....	49

APÉNDICE 3	50
Unidades y Fórmulas.....	50
APÉNDICE 4	51
Acronismos.....	51
APÉNDICE 5	52
Fotografías	52
Figura N°1	52
Figuras N°2	53
Placas de Sílica Gel	53
Figura N°3 Cloruro de Alilo.....	53
Figura N°4 nButil Vinil Éter.....	53
Figuras N°5 Alilamina.....	54
Figuras N°6 Metilenciclobutano.....	54
Figuras N°7 t-Butil Vinil Éter.....	55
Figuras N°8 Alcohol Alílico	56
Figura N°9 2-Fenilpropeno	56
Figuras N°10 Anetol	57
Figura N°11 3-Metil Estireno.....	58
Figuras N°12 Alcohol Propalgílico.....	59
Figura N°13 Cloruro de Propalgílo	59
APÉNDICE 6	60
Espectros RMN 1H.....	60
Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Alilo con TTMSS en H ₂ O (15).....	60
Análisis del Crudo de Reacción del n-Butil vinil éter con TTMSS en H ₂ O (16)	62
Análisis del Crudo de Reacción de la Alilamina con TTMSS en H ₂ O (17).....	63
Análisis del Crudo de Reacción del Metilenciclobutano con TTMSS en H ₂ O (18).....	65
Análisis del Crudo de Reacción del t-Butil vinil éter con TTMSS en H ₂ O (19)	67
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Alílico con TTMSS en H ₂ O (20).....	69
Análisis del Crudo de Reacción del 2-fenilpropeno con TTMSS en H ₂ O (21).....	71
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Propalgílico con TTMSS en H ₂ O (22).....	73
Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Propalgílo con TTMSS en H ₂ O (23).....	75
APÉNDICE 7	77
Espectros RMN 13C.....	77
Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Alilo con TTMSS en H ₂ O (15).....	77
Análisis del Crudo de Reacción del n-Butil vinil éter con TTMSS en H ₂ O (16)	78
Análisis del Crudo de Reacción de la Alilamina con TTMSS en H ₂ O (17).....	79
Análisis del Crudo de Reacción del Metilenciclobutano con TTMSS en H ₂ O (18).....	80
Análisis del Crudo de Reacción del t-Butil vinil éter con TTMSS en H ₂ O (19)	81
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Alílico con TTMSS en H ₂ O (20).....	82
Análisis del Crudo de Reacción del 2-fenilpropeno con TTMSS en H ₂ O (21).....	83
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Propalgílico con TTMSS en H ₂ O (22).....	84
Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Propalgílo con TTMSS en H ₂ O (23).....	85
REFERENCIAS	86

Resumen

El objetivo del presente trabajo es sintetizar compuestos organosilánicos mediante la hidrosililación radicalaria de compuestos orgánicos con dobles y triples enlaces en agua. Los radicales centrados en silicio se generaron a partir de la descomposición térmica de compuestos azo e hidruros del silicio (el tris(trimetilsilil)silano, $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, probadamente estables en agua).

Los productos sintetizados, identificados por espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN ^1H y RMN ^{13}C) fueron los siguientes: 2-(3-cloropropil)-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (44%) (**I**); 2-allyl-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (56%) (**II**); 2,2-bis(1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano-2-il)-1,2-azasilolidina (85%) (**III**); 3-(1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano-2-il)propan-1-amina (15%) (**IV**); 2-(ciclobutilmetil)-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (68%) (**V**); 2-(2-terc-butoxietil)-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (74%) (**VI**); 1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(2-fenilpropil)-2-(trimetilsilil)trisilano (**VII**); 3-(1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano-2-il)propan-1-ol (99%) (**VIII**); 2-(2-butoxietil)-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (78%) (**IX**); (Z)-3-(1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano-2-il)prop-2-en-1-ol (25%) (**X**); (E)-3-(1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano-2-il)prop-2-en-1-ol (75%) (**XI**); (Z)-2-(3-cloroprop-1-enil)-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (50%) (**XII**), (E)-2-(3-cloroprop-1-enil)-1,1,1,3,3,3-hexametil-2-(trimetilsilil)trisilano (50%) (**XIII**).



Esta tesina contribuye con ejemplos adicionales del método de hidrosililación radicalaria, en agua, de compuestos con enlaces múltiples iniciadas térmicamente, comprobándose la utilidad y versatilidad del método previamente descrito. Los resultados expuestos en la presente tesina han sido publicados en el libro de resúmenes del XVII Simposio Nacional de Química Orgánica (SINAQO).

“Cada día sabemos más y entendemos menos.” **Albert Einstein**

Capítulo 1: Introducción

1.1 Descubrimiento e Historia de los Radicales Libres.

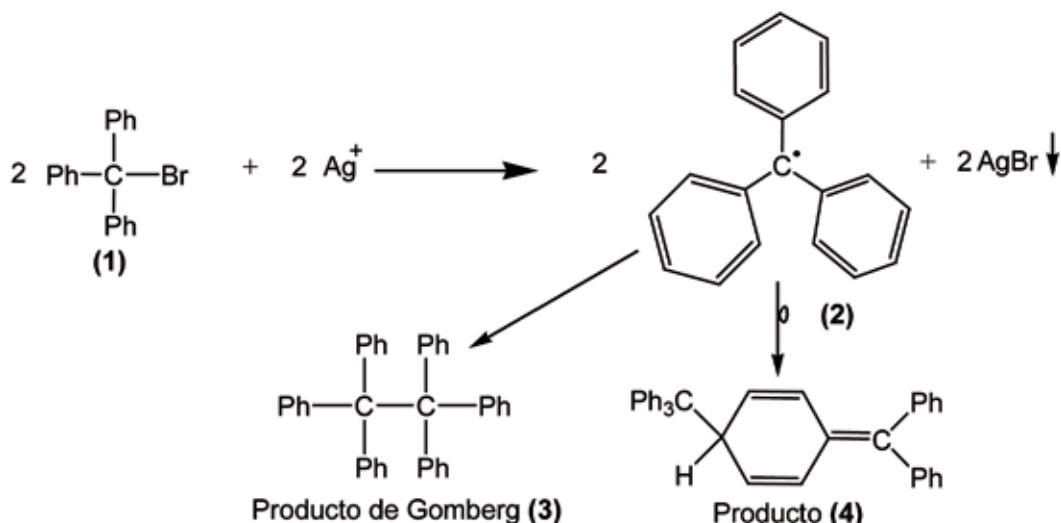
Lavoisier fue el primero en utilizar el término “radical” en 1789 cuando definió a los ácidos como compuestos formados por oxígeno y una entidad llamada radical. Aún luego de que Davy demostrara que podía haber compuestos ácidos que no contengan oxígeno, el término persistió. Los químicos orgánicos presentaron una cantidad de nombres para ayudar a clasificar grupos orgánicos (por ejemplo CH_3 y CH_3CH_2 eran conocidos como radicales metilo y etilo respectivamente). Sin embargo, el problema surgía al momento de querer calcular la fórmula molecular. Por ejemplo, en 1849, Kolbe describió al producto obtenido de una electrólisis de acetato de potasio (etanoato) como “radical metilo” con una fórmula CH_3CH_2 . Hoy en día sabemos que el producto es C_2H_6 (etano), y que actualmente se produce por la unión de dos radicales metilos (dimerización).[1]

En 1847, Faraday fue el primero en demostrar que el oxígeno está rodeado por un campo magnético (es un diradical triplete), y ésta es la causa por la que sea fuertemente paramagnético. Actualmente asociamos al paramagnetismo con las moléculas (o iones) que tienen electrones desapareados, ya que

este electrón se comporta como un pequeño imán y con su giro hace que la molécula se vea envuelta en un campo magnético.[1]

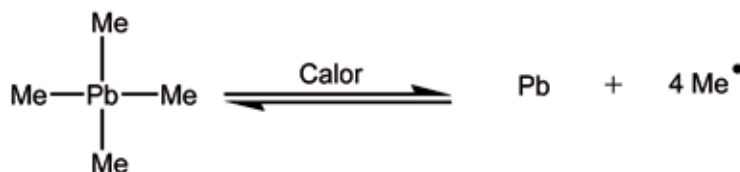
Víctor Meyer demostró más adelante que la molécula de yodo (I_2) puede disociarse en dos átomos o radicales iodo (I^\cdot). Sin embargo, la clave del adelanto llegó en 1900 cuando Gomberg investigó la reacción del bromuro de trifenilmetilo (**1**) con plata. En ausencia de oxígeno la reacción dió un sólido cristalino sumamente reactivo, y cuando se lo disolvía generaba una solución amarilla. Gomberg propuso que era el hexafeniletano (**3**), que en solución estaba en equilibrio con el radical trifenilmetilo (**2**) que es coloreado. La presencia de un radical ayudaba a explicar por qué el producto reaccionaba tan rápidamente con otros radicales, incluyendo al oxígeno. Ese fue el mayor descubrimiento, ya que a partir de ese momento los químicos comenzaron a creer que los radicales podían existir realmente.[1]

Para 1911, la evidencia experimental del radical trifenilmetilo (**2**) fue tan abrumadora que el caso de los radicales libres se estableció firmemente. Lo curioso es, ¿por qué Gomberg podía ver a este radical en concreto? Ésta respuesta se encuentra observando que parte de la estabilidad del radical trifenilmetilo (**2**) es generada por los tres voluminosos anillos bencénicos. Ellos protegen al átomo de carbono central de comportarse como un radical y disminuyen las posibilidades de cualquier reacción. Basándonos en este argumento, podríamos esperar que el hexafeniletano (**3**), que es sumamente voluminoso, tenga dificultades para formarse. Ese es, de hecho, el caso es que hoy en día sabemos que la unión de dos radicales, como el radical trifenilmetilo (**2**), da un producto con menos congestión estérica (**4**). Y ese es precisamente el producto que aisló Gomberg.[1]



ESQUEMA 1. Experiencia de Gomberg.

Luego la formación de radicales menos estables y mas reactivos continuó. En 1929, Paneth mostró que el tetrametilplomo (Me_4Pb) podía producir un espejo de plomo metálico, calentándolo en un tubo de vidrio a altas temperaturas (200°C) en presencia de una corriente de gas inerte. Se demostró, en varios experimentos, la existencia momentánea de radicales metilos (en la fase gaseosa) que podían combinarse entre ellos, para dar etano, o destruir el espejo de plomo para generar el compuesto original (sustrato). Se obtuvieron resultados similares con el tetraetilplomo (Et_4Pb), donde hay una ruptura homolítica del enlace C-Pb que da como productos radicales etilo y plomo.[1]



REACCIÓN 1. Formación de Radicales Metilo a Partir del Calentamiento del Tetrametilplomo.

Recién en 1937 se reconoció a los radicales como los intermediarios de una gran variedad de reacciones químicas. El mecanismo propuestos por Hey y Waters para explicar las formación de bifenilos (resultados de la reacción entre compuestos aromáticos y peróxido de benzoílo) y el mecanismo que

propuso Kharasch para explicar la orientación de adición del HBr a alquenos asimétricos (en presencia de peróxidos), ambos incluían intermediarios radicalarios e involucraban el uso de peróxidos (RO-OR) .[1]

El término peróxido se emplea para describir la adición anti-Markovnikoff de HBr a dobles enlaces, más que la iniciación con compuestos peróxidos. Éste trabajo también demostró el hecho de que las reacciones (radicalarias) se producen en cadena, en la que un radical A[·] reacciona para dar un segundo radical B[·], el cual reacciona para dar radicales C[·], D[·], etc. El proceso termina por combinación de dos radicales, por ejemplo A[·] y B[·], para dar productos no radicales, que en este caso podrían ser A-B.[1]

Las sucesivas investigaciones de las reacciones radicalarias con alquenos, para dar polímeros, continuaron con el estudio de los mecanismos de reacción involucrados. Mayo, Walling y Lewis[1] investigaron las polimerizaciones mediadas por radicales utilizando dos alquenos diferentes como monómeros. Los monómeros A y B podían reaccionar para dar polímeros alternados del tipo ABABABAB, etc. y pudieron explicar esos resultados a través de la presencia de intermediarios radicalarios. Demostraron también que no todos los radicales centrados en carbono son iguales, que tienen características diversas y por lo tanto reaccionan de diferente manera. Este es un importante concepto que permite predecir y explicar reacciones radicalarias selectivas.

No fue hasta entre 1950 y 1970 que los fisicoquímicos orgánicos comenzaron a cuantificar reacciones radicalarias y a determinar velocidades de reacción absolutas en solución. Luego, con la llegada de una nueva técnica se revolucionó la manera de realizar dichos estudios, la técnica llamada Resonancia de Spin Electrónico (REE), que ofreció un método muy sensible para detectar e identificar hasta aquellos radicales de vida muy corta. La formación y desaparición de una variedad de radicales se pudo, a partir de ese momento, monitorear y también obtener información muy importante respecto de las estructuras de estos radicales.

En esa época los investigadores comenzaron a explorar y proponer mecanismos para la degradación de las grasas, aceites y otros alimentos en presencia de oxígeno. Se mostró que los intermediarios radicalarios estaban involucrados, y se propuso el término autooxidación para describir dicho proceso. El descubrimiento provocó que se comenzaran a diseñar moléculas, llamadas antioxidantes o inhibidores, que podían retrasar o hasta detener estas indeseables reacciones.

Con un conocimiento sobre velocidades de reacción, los químicos pudieron comenzar a explorar el uso de radicales no sólo para la preparación de polímeros sino que también para moléculas más pequeñas. Desde 1970, se ha desarrollado un importante número de reacciones radicalarias y se han sintetizado una gran cantidad de moléculas nuevas. Hoy en día, cuando los químicos planean síntesis de moléculas bastante complejas, pueden usar reacciones radicalarias específicas y eficientes que pueden dar muchas más ventajas que el uso de los tradicionales métodos polares (involucrando iones y cationes).

Vale destacar que las reacciones radicalarias no tiene lugar únicamente en los laboratorios de investigación. El proceso por el cual el benzaldehído es oxidado a ácido benzóico en presencia de aire realizada en el laboratorio, puede pensarse como el mismo tipo de reacción radicalaria que conduce a la descomposición de los alimentos, el envejecimiento del caucho sin procesar, y el secado de pinturas y barnices.

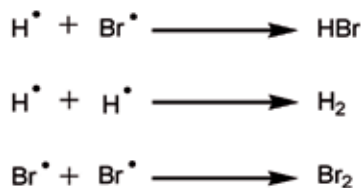
1.2 Radicales Libres: Características y Reacciones.

Se puede definir a los radicales como átomos o compuestos que contienen un electrón desapareado y a la vez considerarlo un intermediario de reacción. Los ejemplos existentes tienen un número impar de electrones tales como átomos de hidrógeno y de bromo (que tienen 1 y 7 electrones respectivamente en su última capa de valencia).

El electrón desapareado de cada átomo se representa con un punto, además todos los radicales pueden ser descriptos como *radicales libres*, ya que existen de forma independiente, lo que significa es que, están libres del soporte de cualquier especie. Son generalmente muy inestables y considerados de alta reactividad (junto con carbocationes, carbaniones, carbenos) aunque poseen una carga neutra.

Se puede catalogar a los radicales como electrófilos; su reactividad se debe al electrón desapareado, que se encuentra ávido de formar un par con un segundo electrón y alcanzar a completar la última capa.

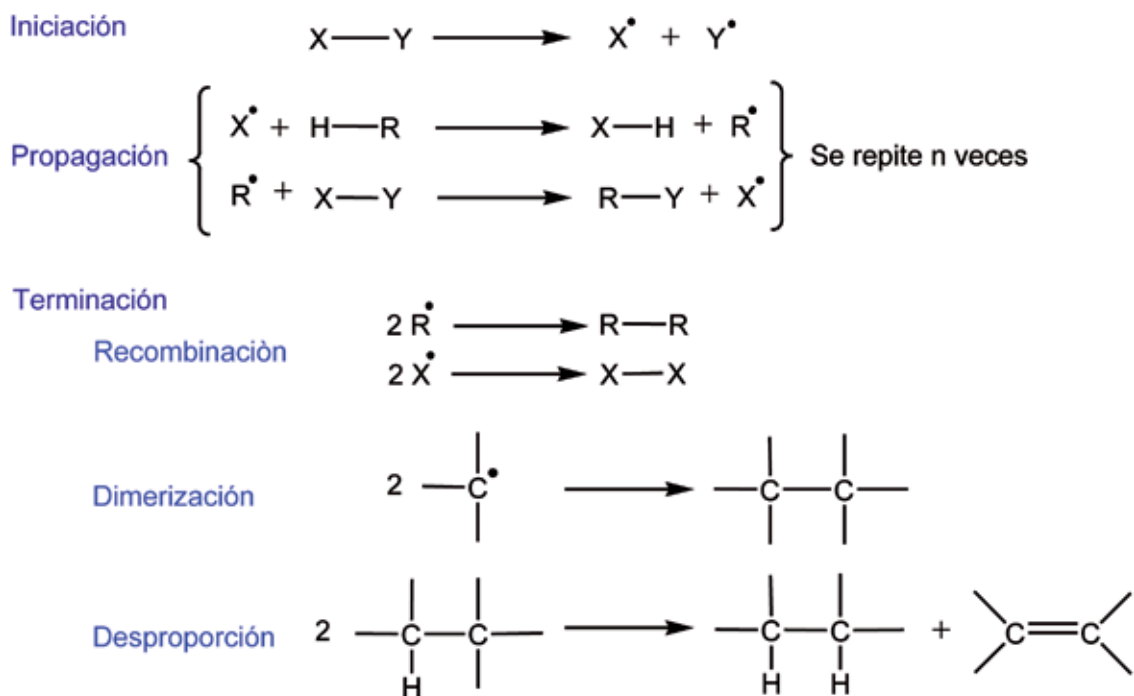
Volviendo al ejemplo inicial, podríamos suponer que los electrones externos en el hidrógeno y bromo pueden unirse y producir bromuro de hidrógeno, o dos átomos de hidrógeno y dos átomos de bromo pueden combinarse (dimerizar) para dar H₂ y Br₂ respectivamente. La fuerza conductora en cada caso, es la formación de un enlace covalente.


ESQUEMA 2. Combinación de Radicales Hidrógenos y Radicales Bromo.

Para producir radicales es necesario romper un enlace σ aplicando energía. En este tipo de ruptura cada átomo se queda con un electrón y se la conoce como homólisis. Este proceso se puede llevar a cabo a través de métodos fotoquímicos, térmicos o redox.0

Está comprobado que a menudo las reacciones de los radicales libres, son reacciones en cadena. Lo que significa que el producto de una etapa es el reactivo en la siguiente. Esto se basa en el hecho de que una vez que es generado un radical, la reacción de éste con una entidad no radical, dará como resultado otro radical.

Todas las reacciones en cadena se caracterizan por tener una secuencia de tres etapas,[3][4] a saber: **Iniciación:** el primer radical producido (In: iniciador), por disociación de algún precursor o del sustrato, actúa como disparador para aumentar considerablemente el número de radicales y así iniciar la cadena. [4] **Propagación:** el nuevo radical puede sufrir una serie de reacciones como; sustitución homolítica de segundo orden o adición a múltiples enlaces. Esto depende de las condiciones de reacción.[3][4] Un parámetro de gran importancia es el tiempo de reacción, ya que nos da una idea del número de reacciones que se llevan a cabo en la fase de propagación.[5] **Terminación:** Etapa en la que la reacción en cadena se detiene por la combinación, dimerización o desproporción de dos sustratos radicales que dan como resultado un producto no radical.[3][4]


ESQUEMA 3. Etapas de las Reacciones Radicalarias en Cadena.

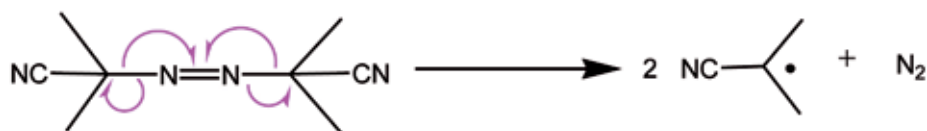
1.3 Iniciadores Radicalarios más Comunes.

Como no todas las reacciones radicalarias suponen una iniciación de la reacción por disociación del sustrato, muchas veces es necesario el agregado de compuestos auxiliares llamados iniciadores, que son los responsables de generar el primer radical.[6]

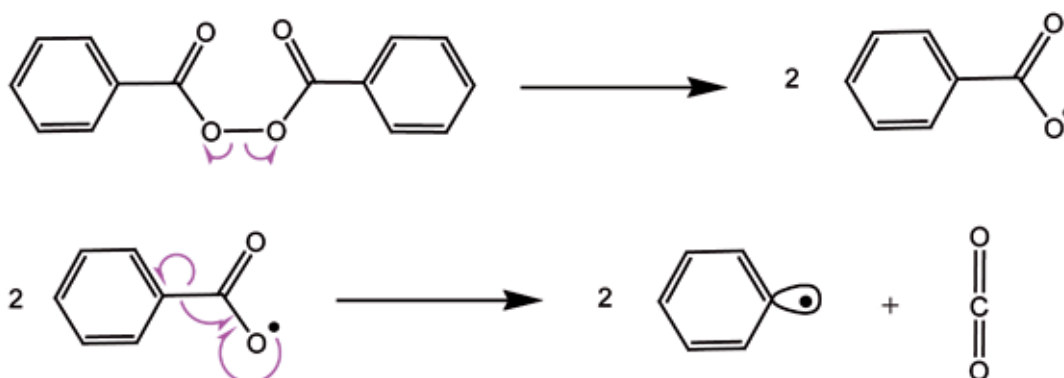
La causa fundamental por la cual son necesarios estos iniciadores es que muchos compuestos son estables a altas temperaturas (<400 K) debido a sus fuertes enlaces químicos, por lo que desfavorece su descomposición por calentamiento, además, por lo general tienen una energía de disociación de enlace (BDE) de entre ~350 - 500 KJ mol⁻¹. [7]

Los iniciadores se caracterizan por ser compuestos térmicamente lábiles, esto significa que se descomponen en radicales al aplicarles un calentamiento moderado, dado que tienen enlaces bastante débiles (BDE de entre ~100 - 200 KJ mol⁻¹)[7]. Los compuestos más frecuentemente utilizados como iniciadores son el 2',2'-azobisisobutironitrilo (AIBN) con una vida media de 1 h a 81 ° C y el peróxido de dibenzoilo con una vida media de 1 h a 95 ° C.[5][6]

Azobisisobutironitrilo (AIBN). Iniciador radicalario



Dibenzoil peróxido. Iniciador radicalario



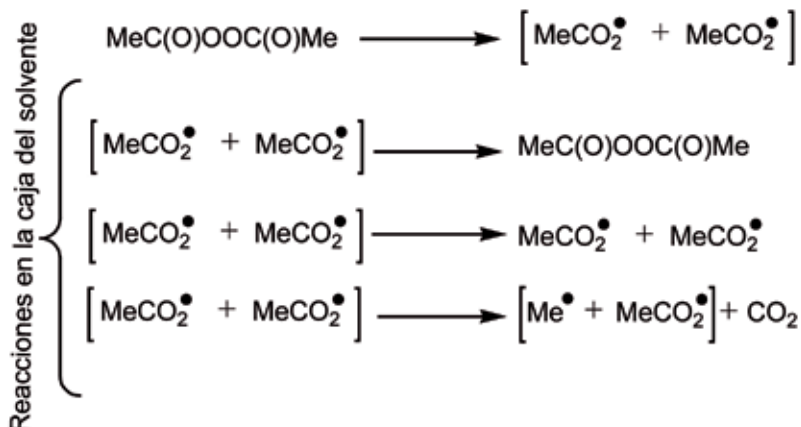
ESQUEMA 4. Los Iniciadores Radicalarios y su Modo de Acción.

Los compuestos azo son capaces de formar radicales tanto por aplicación de energía térmica como fotoquímica (está probado que el isómero *cis* es mucho más térmicamente lábil que el isómero *trans*);[5] y dan como resultado dos radicales alquílicos (cuyas estructuras dependen de la naturaleza del compuesto azo elegido) y nitrógeno molecular.[7]



REACCIÓN 3. Descomposición de los Compuestos Azo.

Los diacil peróxidos sufren una descomposición térmica a través de la ruptura del enlace más débil que es el O-O, para dar radicales alcoxilos que son muy inestables, que luego sufren una cascada de reacciones en la caja del solvente (descarboxilan y dan como producto un radical alquílico más reactivo) pero esto puede controlarse o disminuirse de acuerdo al solvente utilizado (la cantidad de productos de reacciones en la caja del solvente aumentan al aumentar la viscosidad del solvente). De todas maneras estos iniciadores son utilizados cuando se necesitan especies de iniciación muy reactivas.[7]



ESQUEMA 5. Reacciones de Descomposición de los Diacilperóxidos.

Además de los iniciadores mencionados previamente, también pueden utilizarse peroxiésteres, alquilhidroperóxidos, N-nitroanilidas, alquil-boranos, etc.[5] a los que, de acuerdo a las condiciones de reacción, se pueden recurrir.

1.4 Agentes Reductores más Utilizados en las Reacciones Radicalarias.

La aplicación de reacciones radicalarias en la síntesis de nuevos compuestos se incrementó drásticamente a mediados de los '80, como fue mencionado anteriormente. El hidruro de tributilestano (Bu_3SnH) fue el agente reductor más comúnmente usado, sin embargo luego se demostró que estos compuestos son muy tóxicos y altamente contaminantes, y además es difícil separarlos de los productos no polares.[7] Esto último fue lo que evidenció lo inapropiado del uso de esos agentes cuando el objetivo de la síntesis estaba ligado a la química medicinal. Luego los investigadores se vieron obligados a encontrar agentes reductores que no tuvieran tales desventajas pero con propiedades reductoras tan buenas como las de los hidruros de estaño.

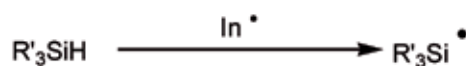
Cuando se utilizan reacciones radicalarias en síntesis orgánica todo comienza con la reducción de un grupo funcional. La reacción que se ve más abajo representa la reducción de un grupo funcional por un hidruro de silicio.



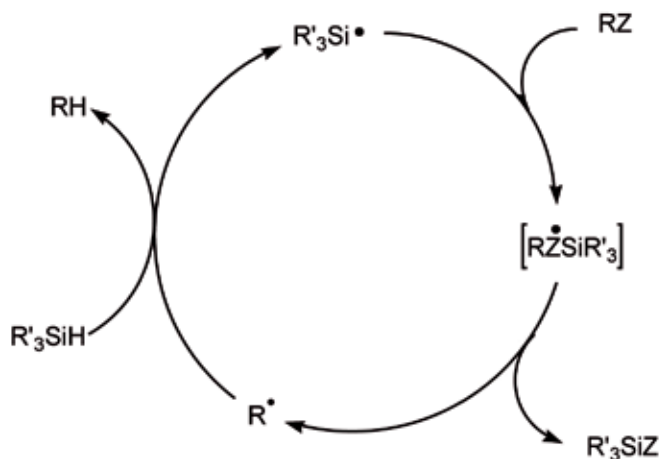
REACCIÓN 4. Reducción de un Grupo Funcional por un Hidruro de Silicio.

El hidruro de silicio está también asociado a las especies radicalarias en todos los pasos que se suceden, si la reacción se lleva a cabo por un proceso en cadena.

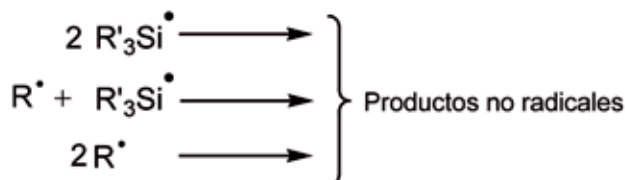
Pasos de iniciación



Pasos de propagación



Pasos de terminación



ESQUEMA 6. Mecanismo para una Reacción en Cadena con Remoción de un Grupo Funcional Halógeno por un Hidruro de Silicio.

En términos cinéticos, para que la reacción en cadena sea eficiente, la velocidad de transferencia entre los pasos en los que se ven involucrados radicales y compuestos iniciales debe ser mucho más grande que aquella en la que se relacionan los pasos de terminación y los radicales. Utilizando la vasta información disponible acerca del paso de abstracción del hidrógeno del hidruro de silicio y acerca de

la eliminación del grupo Z por el radical sililo, se pueden elegir las condiciones más efectivas para las reducciones radicalarias.[7]

Generalmente, las reacciones radicalarias en cadena se llevan a cabo en solventes no polares aunque los efectos de los solventes en los pasos de propagación son poco comunes. Aparte de la polaridad, es mucho más importante en la elección del solvente adecuado, tener en cuenta que éste sea inerte para con los radicales involucrados en los pasos de propagación de la cadena.[7]

Tris(trimetilsilil)silano

Los trialquilsilanos son pobres dadores de hidrógenos lo que queda evidenciado por la ineficiencia como agentes reductores en los procesos radicalarios en cadena. Aunque los trialquilsilanos son compuestos muy reactivos para un gran número de grupos funcionales, son pobres dadores de H hacia los radicales alquílicos. Luego de sucesivas investigaciones se descubrió que la capacidad de donar H se podía ajustar cambiando los sustituyentes en el átomo de silicio.[9-15]

Se comprobó que el tris(trimetilsilil)silano, $(\text{TMS})_3\text{SiH}$, es una buena alternativa para reemplazar el uso de los estannanos para una gran cantidad de reacciones.[7] Éste entre otras de las ventajas no es tóxico ni contaminante, por lo que se puede utilizar en la síntesis de productos destinados a la salud, dichas características hacen que sea una buena opción a la hora de elegir un agente reductor para reacciones radicalarias.

1.5 Radicales Centrados en Silicio o Radicales Sililos

Formación

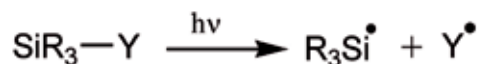
La forma más importante para generar radicales sililo es a través de la reacción de un radical con un hidruro de silicio.[16][17] Los radicales (R^\cdot) pueden estar centrados, más comúnmente, en C, N, O ò S.



REACCIÓN 5. Formación de Radicales Sililos.

Los radicales centrados en carbono tienen gran importancia en las transformaciones químicas en condiciones reductoras, donde el silano apropiado es a la vez un agente reductor y el medio para formar un nuevo enlace. Los hidruros de silicio tienen grandes habilidades como dadores de hidrógenos para con una gran cantidad de radicales.

Existen muchos métodos para generar radicales sililos, varios usando la interacción directa del silano con luz, sin embargo ninguno de ellos son de aplicación general, sino que están limitados por algunas aplicaciones específicas.[18]



REACCIÓN 6. Generación de un Radical Sililo por Interacción con la Luz.

Propiedades Estructurales de los Radicales Sililos.

Los radicales centrados en carbono trisustituídos, aparecen representados químicamente como estructuras planares del tipo π (**5**) (Esquema 7), sin embargo, estudios espectroscópicos demostraron que la planaridad se mantiene solo para el radical metilo, el cual tiene una barrera energética mínima para la inversión planar muy pequeña, y también para radicales deslocalizados como los alílicos y bencílicos. Los etílicos, *isopropílicos*, *terc-butílicos* y todos los demás radicales de esas características tienen una barrera energética mínima para la inversión piramidal de aproximadamente 300-500 cal, debido a esto la inversión es muy rápida aún a bajas temperaturas.[8] Por otra parte, los radicales centrados en carbono con sustituyentes electronegativos, como alcóxidos y flúor refuerzan la no planaridad, y el efecto es acumulativo si hay más de un sustituyente. Esto se atribuye a los enlaces $\text{n}\sigma^*$, debido a la interacción entre los electrones n en el heteroátomo y el enlaces del otro sustituyente. El grado de desvío de la planaridad también aumenta por la tensión generada en presencia de un anillo, como sucede en los radicales ciclopropilos u oxiranilos, mientras que las especies centrada en carbono no sustituidas como vinilo o acilo, están más cerca de ser radicales tipo σ . [19]



ESQUEMA 7. Estructura de los Radicales de Carbono y de Silicio.

Por largo tiempo, ese conocimiento sobre los radicales centrados en carbono ha llevado al análisis erróneo de los datos espectroscópicos obtenidos para radicales sililo. La principal diferencia entre los radicales centrados en carbono y aquellos centrados en silicio radica en el hecho que los primeros, pueden usar solo los orbitales 2s y 2p para acomodar los electrones de valencia, mientras que los radicales sililos pueden usar los orbitales 3s, 3p y 3d. La forma de los radicales sililo se considera que está fuertemente desviada del plano, o sea que tiene una estructura del tipo σ (6) (Esquema 7).[16] En los últimos años se ha demostrado que los sustituyentes tienen gran influencia en la geometría de los radicales sililo justificada por la racionalización de datos experimentales y no solo en base a la extrapolación de los conocimientos sobre los radicales alquílicos.

La estructura de los radicales sililos ($R_3Si\cdot$) es piramidal, y se indicó, luego de analizar los resultados obtenidos en estudios de quiralidad realizados sobre compuestos ópticamente activos que contenían silicio asimétrico (todos sus sustituyentes son distintos).[8]

También estudios teóricos, al nivel UMP2/DZP (Ver Apéndice 4), evidenciaron que el arreglo de los átomos alrededor del silicio es esencialmente tetraédrico para una variedad de radicales sililos α -sustituidos ($X_3Si\cdot$, donde $X=H, CH_3, NH_2, OH, F, SiH_3, PH_2, SH, Cl$), excepto para el $X=SiH_3$ [20][21] y como se esperaba, la longitud de los enlaces disminuyó de acuerdo a la electronegatividad de los sustituyentes.

Ha aumentado el interés respecto de la estabilidad de los radicales sililo, desde que se supo que los mismos sustituyentes tienen influencias casi opuestas para con los radicales sililos que para con los radicales centrados en carbono. Cuando los grupos voluminosos alquílicos o arílicos hacen que los radicales centrados en carbono sean más estables, para con los radicales sililos tienen un efecto mucho más débil. Un ejemplo es la alta reactividad del $Ph_3Si\cdot$ contra la gran estabilidad del $Ph_3C\cdot$. [22-24]

Por otro lado, sustituyentes como los trialkilsililos aumentan sustancialmente la estabilidad y persistencia de los radicales sililos, por efecto estérico, y al aumentar la voluminosidad de ellos se refuerza la perdurabilidad del radical. Tanto es así que el radical $(t-Bu_2MeSi)_3Si\cdot$ se puede aislar en forma cristalina.[8]

Termoquímica

En fase gaseosa, la entalpía de disociación homolítica (DH) relaciona las propiedades termoquímicas de las moléculas con las de sus radicales mientras que los potenciales de ionización (IP) y la afinidad electrónica (EA) relacionan la termoquímica de especies neutras con la de sus correspondientes iones.

Los valores de DH se extrapolan de la fase gaseosa a solución sin tener en cuenta los efectos del solvente. También se aplica dicha extrapolación a los organosilanos desde que se observó una gran concordancia entre los DH de la fase líquida y los de la fase gaseosa.[8]

Entalpías de Disociación de Enlaces.

Siempre se consideró fundamental para entender la cinética y los mecanismos de los radicales libres, el conocimiento de las entalpías de disociación (DH). Es porque éstas ofrecen parámetros para el análisis de la estabilidad de los radicales.

El estudio de la cinética del equilibrio químico de la Reacción 7 ha provisto información termodinámica muy exacta de la serie $Me_{3-n}SiH_{n+1}$ (siendo n de 0 a 3).[25-27]



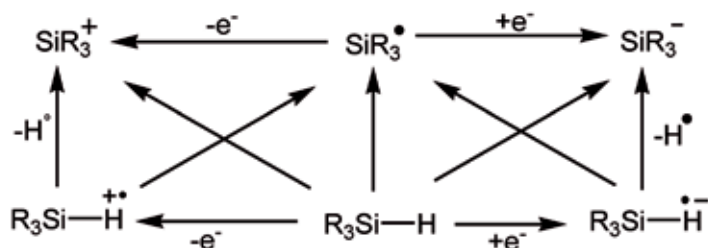
REACCIÓN 7. Disociación del Enlace Si-H por un Radical Bromo.

De los resultados obtenidos en ese análisis, surgió que cuando un grupo Me reemplaza un átomo de H, la fuerza del enlace Si-H aumenta significativamente y el efecto es acumulativo en sucesivos reemplazos. Cabe destacar que en los hidrocarburos el efecto es totalmente opuesto.[28] Esto se basa en el hecho que el C es más electronegativo que el Si, y la deficiencia electrónica en el átomo de C está estabilizada

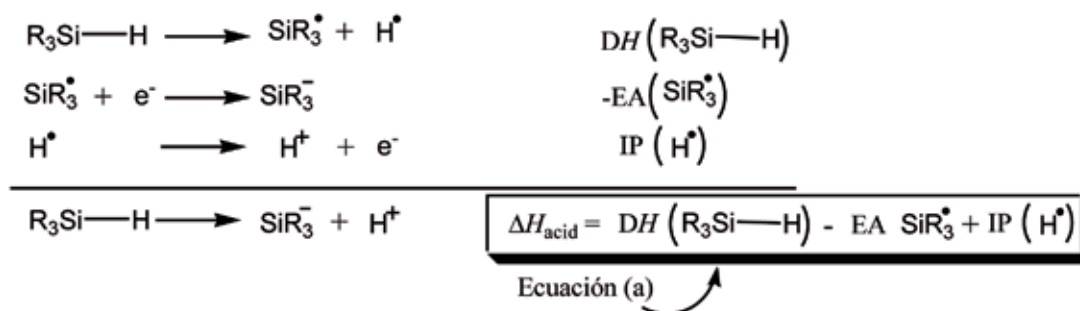
por los grupos metilos que son dadores de electrones, mientras que en el átomo de Si se desestabiliza y descentraliza al electrón (por efecto inductivo).

La calorimetría fotoacústica es un método termodinámico que mide la fuerza de enlace en solución. [29] Con esta técnica se midieron las entalpías de disociación de varios silanos. Los resultados obtenidos demostraron que el enlace Si-H se debilita dramáticamente al ir sustituyendo al (R₃) de R₃Si-H con grupos Me₃Si, y se observa también al ir reemplazando los grupos alquílicos por metiltioles.

Se puede obtener información termoquímica de especies neutras a partir de mediciones hechas en sus iones. En el siguiente ciclo termoquímico se relaciona la acidez (ΔH_{acid}) del silano en fase gaseosa con la entalpía de disociación del Si-H, la afinidad electrónica (AE) del radical sililo y el potencial de ionización (PI) de un átomo de hidrógeno. Con la ecuación (a) se pueden calcular los parámetros restantes utilizando los ya conocidos.[30][31]



ESQUEMA 8. Ciclo Termoquímico.



ESQUEMA 9. Reacciones del Ciclo Termoquímico.

De los resultados obtenidos del análisis y cálculo de estos parámetros en varios silanos (con diversos sustituyentes) se concluyó que el silano (Me₃Si)₃Si-H es de todos el que tiene una entalpía de disociación del enlace Si-H menor, 351,5 kJ/mol.[29]

“La ciencia más útil es aquella cuyo fruto es el más comunicable.” Leonardo Da Vinci

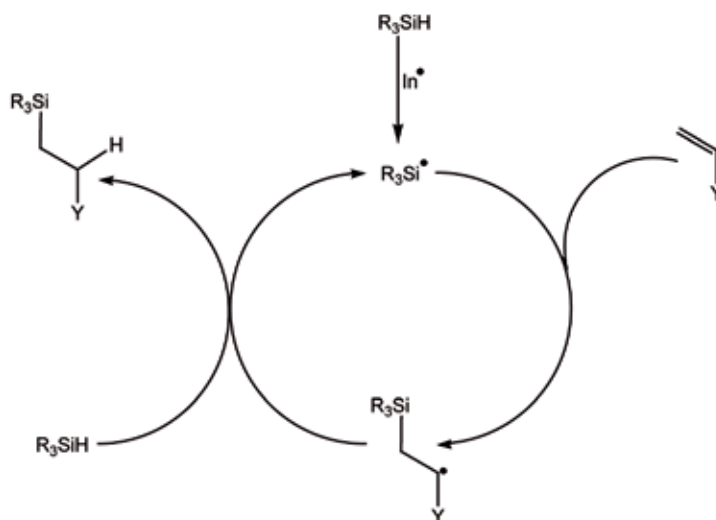
Capítulo 2: Reacciones de Hidrosililación de Enlaces Múltiples.

2.1. En Solventes Orgánicos.

Hidrosililación es un término que describe la adición de un hidruro de silicio, orgánico o inorgánico, a enlaces múltiples C-C o heteroátomo-carbono. En el año 1947 se informó el primer antecedente de una hidrosililación a un doble enlace carbono-carbono mediante un proceso radicalario[32] y fue un hecho importante para la producción de compuestos organosilánicos durante los años '50 y '60, tanto para los laboratorios de investigación como para la industria.[33]

En un principio, se evaluó la utilización de silanos alquil y aril sustituidos para este tipo de reacciones, y se concluyó que eran ineficientes porque son pobres dadores de hidrógenos frente a radicales alquílicos.[34] Luego se recurrió a la catálisis con metales de transición (hidrosililación catalítica) para reemplazar la metodología basada en radicales únicamente.[33], [35], [Sin embargo, durante la década de 1990, la introducción de una gran variedad de organosilanos con diversas propiedades respecto a su capacidad de donar hidrógeno, hizo que la hidrosililación radicalaria prospere no como una alternativa a los métodos catalíticos, sino como un método complementario. Además durante los últimos años se ha estudiado intensivamente la hidrosililación radicalaria de superficies sililadas debido a su gran importancia tecnológica.[8]

Los pasos de iniciación y propagación en la hidrosililación de dobles enlaces carbono-carbono se puede ver en el Esquema 10:[37] los radicales generados inicialmente (In^{\bullet}) abstraen el hidrógeno del R_3SiH , el radical R_3Si^{\bullet} se adiciona al doble enlace dando un aducto radicalario, que luego reacciona con el hidruro de silicio dando el producto adicionado final junto con nuevos radicales R_3Si^{\bullet} para continuar la cadena. La reacción en cadena puede terminar por re-combinación o desproporción, como ya hemos visto anteriormente.

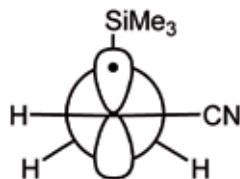


ESQUEMA 10. Hidrosililación Radicalaria de Enlaces Múltiples, Iniciación y Propagación.

La información que brinda este esquema puede aplicarse también para reacciones de hidrosililación a enlaces múltiples entre carbono-heteroátomo, heteroátomo-heteroátomo, y carbono-carbono triple enlace.[8]

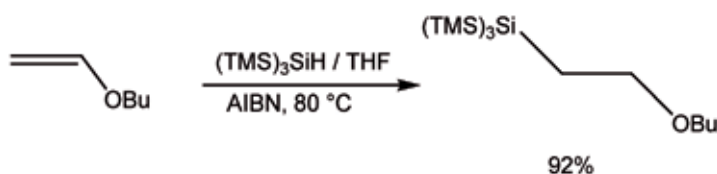
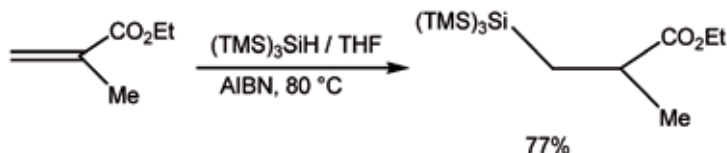
Formación de los Aductos Provenientes de la Reacción de Radicales Sililos con Alquenos

Se efectuaron exámenes utilizando Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) a una gran cantidad de aductos radicales, provenientes de la adición de radicales sililo a diversos alquenos, lo que llevó a información estructural muy importante en cuanto a la estructura del aducto intermediario.[38],[39] Los radicales alquílicos sustituidos con grupos β -trialquilsililos adquieren una conformación eclipsada con una barrera rotacional considerable. La mayor población de aductos con una conformación eclipsada está compuesta por aquellos radicales que tienen sustituyentes del tercer periodo, como el silicio. Un ejemplo gráfico es el siguiente aducto, proveniente de la adición del radical Me_3Si^{\bullet} al acrilonitrilo.[40]


ESQUEMA 11. Aducto Formado por Adición de un Radical Sililo a un Alqueno.

Hidrosililación de Alquenos.

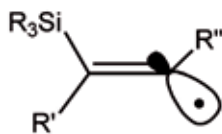
La hidrosililación de olefinas monosustituidas y *gem*-disustituidas son procesos muy eficientes y hay evidencia de que ocurren con gran regioselectividad (*anti*-Markovnikov) en cualquier caso, ya sea en olefinas ricas o pobres electrónicamente,[38] como se puede ver en las reacciones más abajo.


REACCIÓN 8. Hidrosililación de un Alqueno Monosustituido.

REACCIÓN 9. Hidrosililación de un Alqueno *gem*-Disustituido.

Formación de los Aductos Provenientes de la Reacción de Radicales Sililo con Alquinos.

En los alquinos, al igual que en alquenos, el paso clave de la hidrosililación es la adición del radical sililo al triple enlace.[38][39]

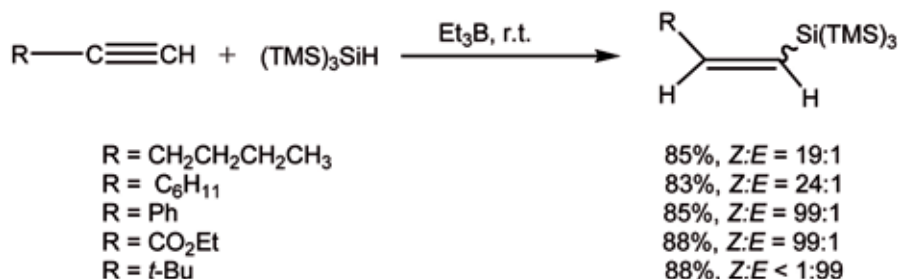
Luego del estudio de RPE se obtuvieron los siguientes resultados: en los alquinos disustituidos (como se puede ver más abajo) el radical tiene generalmente una estructura tipo σ , con un grado de inclinación y una barrera de inversión que depende básicamente de las características del sustituyente α sobre el carbono centro radical.[40]


ESQUEMA 12. Aducto Formado por Adición de un Radical Sililo a un Alquino.

Hidrosililación de Alquinos.

Se ha estudiado en detalle la adición del $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ a una variedad de acetilenos monosustituidos,[41]-[43] cuyos resultados se pueden observar más abajo. Estas reacciones son altamente regioselectivas (*anti*-Markovnikov) y dan alquenos sustituidos con $(\text{TMS})_3\text{Si}$ con buenos rendimientos. Dependiendo de la naturaleza del sustituyente, de la unión acetilénica se observa una alta estereoselectividad *cis* o *trans*. Normalmente se forman los alquenos (*Z*). Esto es porque en los radicales tipo- σ (**7**) y (**8**), que están en equilibrio, el grupo $(\text{TMS})_3\text{Si}$ voluminoso impide el ataque *syn* (Esquema 13).

A diferencia de lo anteriormente explicado, en el caso del *tert*-butilacetileno el producto obtenido es el alqueno (*E*), lo que sugiere que el radical (**7**) está tan tensionado que sólo el radical (**8**) puede tener algo que ver en el paso de abstracción del hidrógeno[43] (Esquema 13).


REACCIÓN 10. Adición del (TMS)₃SiH a Diversos Acetilenos Monosustituídos

ESQUEMA 13. Equilibrio del Radical Tipo σ .

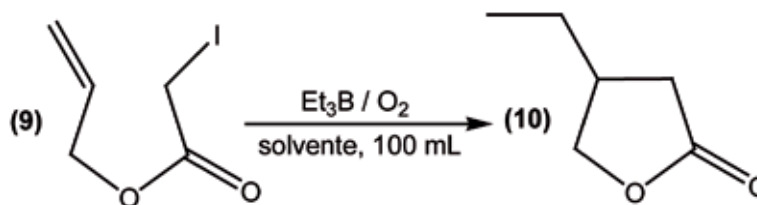
2.2. El Agua Como Solvente en Síntesis Orgánica.

Cuando se utiliza agua como solvente en síntesis orgánica significa primero que por lo menos el agua debe solubilizar parcialmente los agentes propensos a reaccionar, y segundo el agua no puede ser una especie reactiva en el proceso. De hecho las transformaciones químicas que ocurren en sistemas vivos se dan principalmente en un medio acuoso. Sin embargo, se redescubrió al agua como solvente en la síntesis orgánica recién en los años '80, y en los '90 fue expandiéndose su uso.[44]

Dentro de la variedad de ventajas que existen al usar agua como solvente podemos enumerar: i, es económica y no es tóxica; ii, las suaves condiciones bajo las cuales las reacciones llevadas a cabo en agua, conducen a mejoras en términos de rendimientos y selectividad; iii. pasos de protección-desprotección pueden evitarse en casos particulares como en la química de carbohidratos, péptidos o nucleósidos; iv, el agua puede facilitar las reacciones catalizadas por metales de transición; v. catalizadores solubles en agua se pueden reusar luego de extraer, decantar o filtrar los productos insolubles.[44]

Una característica destacable de este tipo de reacciones es que los reactivos necesitan ser moderadamente solubles en agua y la mayor parte del tiempo los efectos del agua ocurren en condiciones bifásicas. Si los reactivos no son los suficientemente solubles, se pueden usar co-solventes miscibles como surfactantes o agentes de transferencia de fases (hidrofilicos).[44]

La importancia que ha adquirido el uso del agua como solvente en reacciones radicalarias, se puede ver en el Esquema 14; donde se puede comparar el efecto que tiene el solvente utilizado, sobre la transferencia radicalaria en reacciones de ciclación.[45]



Solvente	Rendimiento %	Solvente	Rendimiento %
Hexano	0	Acrilonitrilo	13
Benceno	0	DMF	13
Diclorometano	0	DMSO	37
Metanol	6	H2O	78

ESQUEMA 14. Estereoselectividad Encontrada en Diversos Solventes Incluida el Agua para la Formación de Lactonas.

En este esquema se ve como el tratamiento del alilyodoacetato (**9**) en agua con trietilborano (Et_3B), un iniciador radicalario, da como producto su correspondiente lactona (**10**) con un 78% de rendimiento en agua. Cuando la reacción radicalaria se realiza en solventes orgánicos los rendimientos son muy bajos.[45]

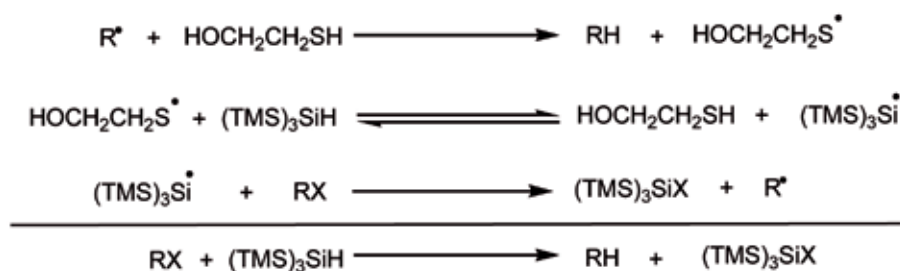
2.3. Reacciones de Hidrosililación de Enlaces Múltiples en Agua.

La mayoría de las reacciones radicalarias que involucran radicales centrados en silicio tienen lugar en solventes orgánicos y solo recientemente se ha usado agua como medio de reacción conveniente para esos radicales.[45]

Se pone mucha atención actualmente en el desarrollo de compuestos organosilanos solubles en agua y sus aplicaciones en reacciones radicalarias en agua, ya que se pretende utilizarlos como medio para producir transformaciones radicalarias de compuestos orgánicos en agua, como puede ser la reducción de haluros orgánicos hidrofílicos.[45]

Se sabe que en solventes orgánicos el tris(trimetilsilil)silano, $(\text{TMS})_3\text{SiH}$, es un agente reductor de haluros orgánicos muy eficiente. También hay mucha información documentada en relación a la catálisis de polaridad inversa en solventes orgánicos. La cupla tiol/silano mostró no solo que tiene una eficiente correlación en la producción y regeneración de radicales, sino que también, utilizando un tiol ambifílico, se puede mejorar la reactividad de los radicales en la interfase.[45]

En el Esquema 15 se pueden observar los pasos de propagación de la reducción de un haluro orgánico (RX) por la cupla $(\text{TMS})_3\text{SiH}/\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ bajo condiciones radicalarias. El radical alquílico abstrae el hidrógeno del tiol, y el radical tiolo abstrae el hidrógeno del silano y así es como el tiol se regenera a lo largo de la cadena, llevando radicales sililo hacia el RX (la interfase).[8],[46]



ESQUEMA 15. Catálisis de Polaridad Invertida de Silanos Con Tioles.

Recientemente Postigo y Chatgialloglu[47] probaron la estabilidad del agente reductor $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ en agua y observaron una gran estabilidad a altas temperaturas en medio acuoso desoxigenado.[45] También evaluaron la reducción de una serie de haluros con el $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ utilizando diferentes iniciadores.

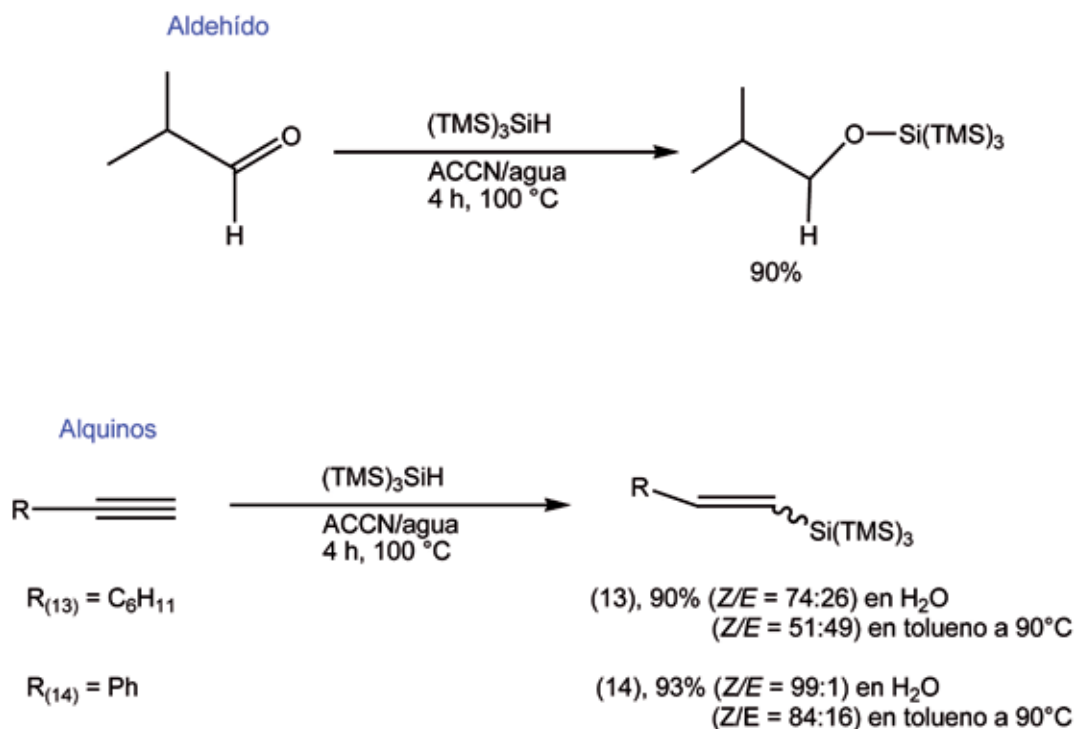
Los iniciadores que condujeron a mejores rendimientos de reducción, con el silano antes mencionado, fueron el 2,2'-azobis(2-amidinopropano)dihidrocloruro (AAPH) y el 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (ACCN); el primero de ellos es más soluble en agua que el segundo. La vida media del ACCN a 100 °C es de 2,23 horas, mientras que la del AAPH a 73 °C es de 1,1 hora (Ver Apéndice 3).

La reducción radicalaria en agua del ácido 4-iodobutírico (hidrofílico) y del 5-iodouracil (hidrofóbico), mediante $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ dieron los correspondientes productos reducidos en rendimientos de >90%, con los dos iniciadores.

Al realizar la reducción del ácido (1S)-bromocamfor-10-sulfónico (hidrofílico) y la 5-bromouridina, bajo condiciones similares, usando el AAPH, las reacciones dieron los siguientes resultados: en el caso del derivado de camfor no ocurrió reacción, mientras que con la 5-bromouridina se obtuvo uridina con un 82% de rendimiento (sobre un 17% de sustrato convertido). Sin embargo, cuando se usa ACCN (3mM) ambos condujeron a rendimientos del 90% de los correspondientes productos de reducción, aunque la conversión del material inicial fue del 10%. Cabe destacar que aumentando la cantidad de ACCN la desaparición del sustrato aumenta a favor del producto de reducción.[47]

Finalmente, se informaron dos métodos para usar $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ en agua,[48] dependiendo de las características hidrofóbicas o hidrofílicas de los sustratos.

Se han realizado reacciones de hidrosililación a enlaces insaturados en agua, usando diferentes compuestos hidrofóbicos, como aldehídos, alquenos y alquinos dando como resultado los productos que se pueden ver en el Esquema 16, más abajo. [48]



ESQUEMA 16. Reacciones de Hidrosililación Radicalaria de Enlaces Múltiples en Agua Usando (TMS)₃SiH.

Las reacciones demostraron nuevamente ser muy eficaces, y se logró en todos los casos un buen porcentaje de formación de los productos. También vale destacar la alta estereoselectividad *cis* que se observó en agua, comparándola con aquella obtenida en tolueno.[45]

Estos resultados mostraron que la naturaleza del medio de reacción no juega un rol importante ni con respecto a la eficiencia de la transformación radicalaria ni con la habilidad para disolver los reactivos. Los autores [45] atribuyen el éxito de estas transformaciones radicalarias de compuestos hidrofóbicos suspendidos en medio acuoso a la agitación vigorosa que crea una dispersión y vórtex muy eficaces. Probablemente se mejora la superficie de contacto entre las pequeñas gotas que contienen (TMS)₃SiH y ACCN, beneficiando así la iniciación radicalaria.[48]

Para sustratos solubles en agua, la hidrosililación de enlaces múltiples propuesta [45] varía levemente. En estos casos, el sistema reductor usado es la cupla (TMS)₃SiH/HOCH₂CH₂SH. El tiol ambifílico ha dado resultados excelentes para reacciones radicalarias en sistemas heterogéneos que previamente ha sido burbujeado con argón.[49] La ventaja adicional que tiene el uso de sustratos hidrofílicos es la fácil separación de los subproductos del silano por partición entre la fases orgánica y acuosa.[45]

Capítulo 3: Resultados y Discusión.

3.1. Parte Experimental.

Metodología General de Hidrosililación de Compuestos Orgánicos con Enlaces Múltiples Mediante la Iniciación Térmica.

El cloruro de alilo (**15**), *n*-Butil vinil éter (**16**), alilamina (**17**), metilencilobutano (**18**), *t*-Butil vinil éter (**19**), alcohol alílico (**20**), 2-fenil propeno (**21**), anetol (**22**), 3-metil estireno (**23**), alcohol propalgílico (**24**), cloruro propalgílico (**25**) fueron adquiridos comercialmente de BDH ó Aldrich Chemical Co., y destilados previo a su uso. Los solventes de extracción y cromatografía en capa delgada (CCD), hexano, *n*-heptano, pentano, metanol, acetato de etilo, ácido acético son de calidad analítica o HPLC y usados sin purificación ulterior.

La reacción se realiza en un vial WHEATON® con tapa a rosca, de capacidad de 2,5 mL (Ver Apéndice 3), que contiene un agitador magnético (Ver Figura 1 del Apéndice 5). Se le agrega el 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo), ACCN, ($7,5 \times 10^{-6}$ moles, 1,83 mg, 0,3 equiv.); luego se añade el agua desionizada (2,5 mL). Se somete a desoxigenación mediante una corriente de Ar durante 10 min. Se adiciona el tris(trimetilsilil) silano, TTMSS, (3×10^{-5} moles, 9,25 μ L, 1,2 equiv.) y por último el sustrato ($2,5 \times 10^{-5}$ moles, 1 equiv). En el caso de los sustratos hidrosolubles es necesario emplear un tiol ambifílico, el 2-mercaptoetanol, ME, (1 μ L, 0,3 equiv).

Se cierra herméticamente el vial y se lo coloca en un baño de aceite previamente termostatzado a 100 °C y se deja reaccionar bajo agitación magnética vigorosa durante 2 horas.

Luego de transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar el vial hasta llegar a temperatura ambiente (éste proceso puede acelerarse con un baño de hielo en agua). Se realizan tres extracciones con *n*-pentano (~10 mL) se separan las fases y se hace pasar la fase orgánica por una pequeña columna que contenga Na₂SO₄ anhidro para eliminar residuos acuosos. De esta manera se obtiene el producto de reacción solubilizado en la fase orgánica (en el caso que se haya utilizado un sustrato lipofílico). En el caso de emplearse un sustrato hidrofílico, el crudo de reacción se extrae con pentano tres veces (para eliminar compuestos en la fase orgánica) y la fase acuosa se evapora y se procede a cromatografiar.

La purificación consiste en una cromatografía en columna de sílica gel para los sustratos lipofílicos, y en el caso de sustratos hidrofílicos, cromatografía en columna con fase reversa. En la mayoría de los casos presentes, los extractos evaporados fueron de pureza suficiente para su identificación mediante métodos espectroscópicos (RMN ¹H y RMN ¹³C)

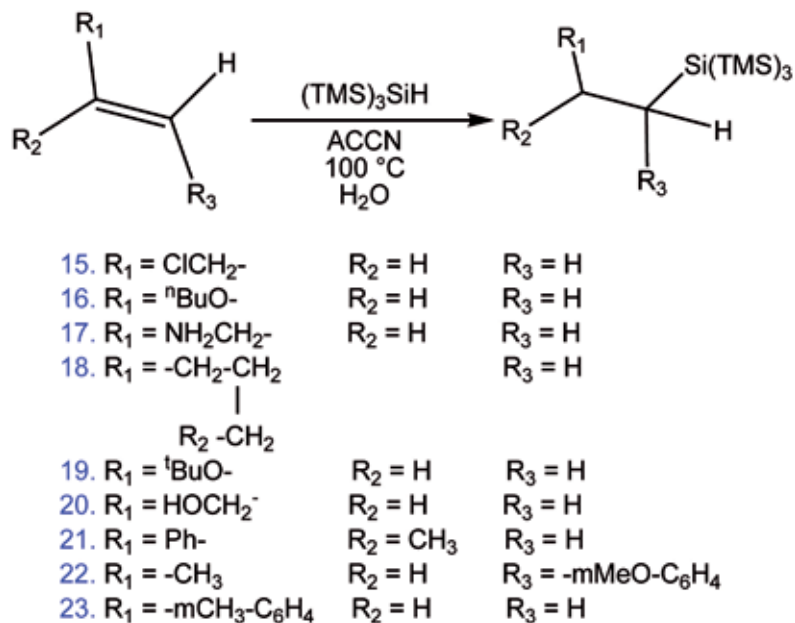
La eficacia de la reacción se controla recurriendo a la técnica cromatográfica en capa delgada (CCD), se utilizan placas de sílica gel con marcadores fluorescentes y la corrida se efectúa en el sistema de elución adecuado para cada sustrato. En esta fase del análisis se verifica la presencia de sustrato o silano junto al producto de reacción obtenido.

Los reveladores que se utilizan dependen básicamente de la naturaleza del sustrato empleado, entre ellos se encuentran: lámpara UV (254 nm), cámara de I₂ y solución de KMnO₄/Na₂CO₃.

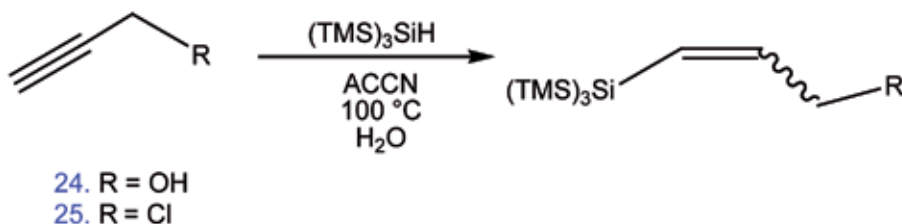
Para preparar la muestra para el análisis espectral, se evapora el solvente destilando a *presión reducida*, y por último la elucidación estructural se llevó a cabo mediante el análisis por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y de ¹³C (servicios arancelados en el UMyMFOR (ver Apéndice 4) del departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires). Los espectros de RMN se obtuvieron en un *Espectrómetro de RMN 500 MHz multinuclear, Bruker Advance II 500* ó en un *Espectrómetro de RMN 200 MHz, Bruker AC-200 con consola Tecmag*. Los espectros de ¹³C se corrieron a una frecuencia de 125 MHz (Bruker Avance II 500) ó 50 MHz (Bruker AC-200). El uso de uno u otro se especifica en cada caso particular.

Los análisis se realizaron en solventes deuterados, según el caso se utilizó: cloroformo deuterado (CDCl₃) o metanol deuterado (CD₃OD). Se indican y referencian con el pico del solvente residual, para el CDCl₃ 7,26 ppm y para el CD₃OD 3,35 ppm, en el espectro de RMN ¹H y en el espectro de RMN ¹³C 77 ppm para el CDCl₃ y 47,5 ppm para el CD₃OD.

Los sustratos estudiados son 15 – 25, según se ilustra en los Esquemas 17 y 18



ESQUEMA 17. Reacción General de Hidrosililación Radicalaria de Alquenos en Agua (Iniciación Térmica) por Descomposición del ACCN.



ESQUEMA 18. Reacción General de Hidrosililación Radicalaria de Alquinos (Iniciación Térmica) en Agua por Descomposición del ACCN.

Hidrosililación de sustratos en agua.

Cloruro de Alilo (15)

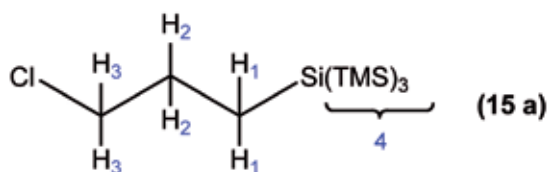
Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel; como solventes de desarrollo se usa una mezcla heptano : acetato de etilo (70:30) revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. Se procedió a la purificación del mismo. Se realizó una destilación simple recogiendo un fracción principal a 44-46 °C (Punto de Ebullición de bibliografía (PE) del sustrato 45,1 °C[50]). Luego se verificó (mediante CCD en placas de sílica gel, utilizando una mezcla de elución 50:50 (heptano : acetato de etilo) como sistema de desarrollo; revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$) se comprobó que el sustrato, producto del destilado, tiene la pureza necesaria para utilizarlo ($R_f \sim 0,8$).

Se siguieron las especificaciones detalladas en la metodología general de la parte experimental, y se controló el progreso de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. El sistema de desarrollo usado para seguir la mezcla de reacción es un sistema de heptano : acetato de etilo (70:30). El revelado de la placa cromatográfica evidenció dos manchas (Ver Figura N° 3 del Apéndice 5). Se asumió que, de las dos señales reveladas, aquella de menor R_f ($\sim 0,69$) pertenece al producto/s de reacción y se observa también un remanente del silano (Ver Figura N° 3 del Apéndice 5).

Se obtuvo un rendimiento relativo (basado en un 100% de conversión del sustrato) por integración del espectro de RMN ^1H , para el producto (**15 a**) del 56% y para el producto (**15 b**) del 44 % (Ver Tabla 29).

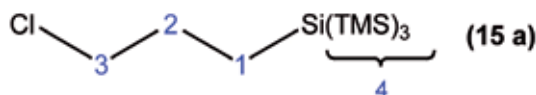
Los productos obtenidos, **15 a** y **15 b**, no fueron separados de la mezcla de reacción, sino identificados en la misma mediante técnicas de RMN.

Los resultados obtenidos en el análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se detallan en las Tablas 1 - 4:

Para el producto (15 a)

TABLA 1. Análisis del Espectro de RMN ¹H del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Alilo (15 a).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	0,99	triplete	(³ J ¹⁻²)^(³ J ^{2,1}) 7,5	0,45	triplete	(³ J ¹⁻²)^(³ J ^{2,1}) 6,57	2	CH ₂
2	1,40 -1,50	multiplete		1,47	multiplete	(³ J ^{2,3}) 6,57 ^ (³ J ^{3,1}) 6,89	2	CH ₂
3	3,42	triplete	(³ J ^{3,4})^(³ J ^{4,3}) 6,25	3,11	triplete	(³ J ^{3,4})^(³ J ^{4,3}) 6,89	2	CH ₂
4	0,17	singulete		0,17	singulete		27	CH ₃

^aACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.


TABLA 2. Análisis del Espectro de RMN ¹³C del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Alilo (15 a).

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	1,1	1,29	CH ₂
2	24,77	25,68	CH ₂
3	48,02	47,39	CH ₂
4	-0,6	2,37	CH ₃

^aACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

El producto (**15 a**) es aquel que se espera principalmente en base a los antecedentes experimentales respecto de la hidrosililación de dobles enlaces.[36] De las señales observadas en el espectro, se desprende que la reacción fue exitosa, por la presencia de la señal de resonancia de los hidrógenos y carbonos de los metilos del silano, que en el espectro de RMN ¹H resuena a 0,17 ppm y en el de ¹³C a -0,6 ppm respectivamente, y según los cálculos se esperaban a 0,45 ppm y a 2,37 ppm respectivamente. También se puede observar que las señales de los hidrógenos en posiciones 1, 2 y 3 (0,99; 1,40-1,50; 3,42 respectivamente) van resonando de campos más altos hacia campos bajos por el efecto de desapantallamiento

que se genera sobre los núcleos debido a la cercanía al átomo de Cl (electronegativo). Lo mismo sucede con las señales calculadas a 0,45; 1,47; 3,12 ppm para el H 1, 2 y 3 respectivamente (Ver Apéndice 6).

En el espectro de RMN ^{13}C se puede observar el mismo efecto de desapantallamiento en las señales de los carbonos por la cercanía al átomo de Cl; los carbonos en las posiciones 1, 2 y 3 resuenan a 1,1, 24,77 y 48,08 ppm respectivamente. Las señales calculadas tienen los valores, que concuerdan con la evidencia experimental observada (Ver Apéndice 7).

Por otro lado los valores de las constantes de acoplamiento que se pudieron medir en el espectro de RMN ^1H , 7,5 Hz para el triplete del protón en posición 1 y 6,25 Hz para el triplete del protón en posición 3, dan indicio de que ambos tipos de hidrógenos tienen únicamente acoplamientos vecinales tal y como lo indica la magnitud de sus J y la estructura propuesta (Ver Apéndice 6).

Para el producto (15 b)

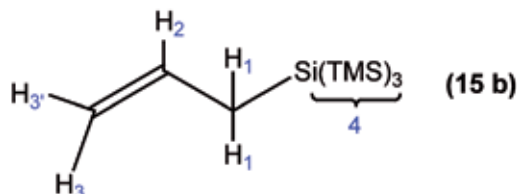


TABLA 3. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Sustitución del Halógeno por tris (trimetilsilil)sililo, TTMSS, en el Cloruro de Alilo (15 b).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	3,51 ^ 3,61	dos tripletes	$(^3J^{1,2}) \wedge (^3J^{2,1})$ 6,25	1,35 ^ 1,36	Dos doble-dobletes	$(^3J^{1,2}) \wedge (^3J^{2,1})$ 6,66 $(^3J^{2,3})$	2	CH_2
2	5,8 - 5,9	multiplete	$(^3J^{2,3})$ 9,78, $(^3J^{2,1})$ 7,61, $(^3J^{2,3})$ 16,31	5,52 - 5,60	multiplete	10,44; $(^3J^{2,1})$ 6,66; $(^3J^{2,3})$ 17,32	1	CH
3'	4,78	dos cuatripletos	$(^3J^{3',2})$ 17,39	4,98 - 5,01	dos cuatripletos	$(^3J^{3',2})$ 17,32	1	CH_2
3	4,85	dos cuatripletos	$(^3J^{3,2})$ 9,78	5,03 - 5,07	dos cuatripletos	$(^3J^{3,2})$ 10,44	1	CH_2
4	0,21	singulete		0,18	singulete		27	CH_3

^aACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

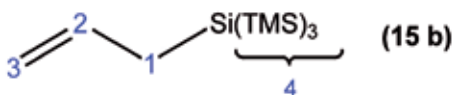


TABLA 4. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Sustitución del Halógeno por TTMSS en el Cloruro de Alilo (15 b).

Posición del C	δ (ppm) Observado ^a	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	7,7	7,1	CH_2
2	138,48	136,3	CH
3	118,35	134,12	CH_2
4	1,16	2,7	CH_3

^aACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

En el caso del producto (**15 b**) la reacción que se llevó a cabo no fue una adición como es el caso del producto (**15 a**) sino que se produjo una sustitución. La presencia de este producto se justifica con la aparición de todas las señales a campos más bajos que aquellas correspondientes al producto (**15 a**), lo que indica la presencia de un grupo atractor de electrones, como lo es el enlace doble. Se verifica el producto de reacción (**15 b**) a través de la presencia de las señales de los hidrógenos y carbonos de los metilos del silano a 0,21 y 1,16 ppm respectivamente, en los espectros respectivos de RMN ^1H y ^{13}C .

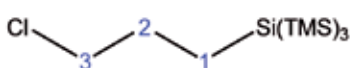
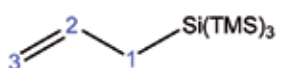
Las señales claves son los hidrógenos en posición **1** que dan dos tripletes muy desapantallados (3,51 y 3,61 ppm respectivamente) y también lo son los hidrógenos del doble enlace (**3** y **3'**) y por lo tanto dan un conjunto de señales similares (ambos dan dos cuatripletos) pero separadas a diferentes desplazamientos químicos (4,85 ppm para el protón **3** y 4,78 ppm para el protón **3'**), ya que cada uno tiene una interacción diversa con su entorno (Ver Apéndice 6) evidenciada por distintas constantes de acoplamiento.

El hidrógeno en la posición **2** es otra de las señales claves en la elucidación de la estructura propuesta, ya que su desplazamiento se encuentra dentro del área de aparición de las señales que pertenecen a hidrógenos etilénicos. Las constantes de acoplamiento observadas y calculadas coinciden favorablemente (dentro del margen de error de los cálculos). Particularmente la 3J del hidrógeno en la posición **2** con el hidrógeno en la posición **3** es de un valor que concuerda con la magnitud de la constante de acoplamiento vicinal entre los hidrógenos de enlaces etilénicos (Ver Apéndice 6 y Tablas 3 y 4).

Las señales observadas en el espectro de RMN ^{13}C siguen el mismo patrón de desapantallamiento que sus respectivos protones, esto sería que los carbonos en las posiciones **1**, **2** y **3** resuenan a 7,7; 138,48 y 118,35 ppm respectivamente (Ver Apéndice 7).

Integración de Datos de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C) de los Productos Sintetizados a Partir del Cloruro de Alilo y TTMSS en Agua.

TABLA 5: Resonancias Magnéticas Nucleares (^1H / ^{13}C) δ (ppm) Comparativos de los Productos **15 a** y **15 b**.

Posición del núcleo	 (15 a)	 (15 b)
	δ ^1H (RMN) / δ ^{13}C (RMN)	δ ^1H (RMN) / δ ^{13}C (RMN)
1	0,99 / 1,1	3,51 ^ 3,61 / 7,7
2	1,4 -1,5 / 24,77	5,8-5,9 / 138,48
3	3,42 / 48,02	4,78 ^ 4,85 / 118,35

Con la comparación de los desplazamientos químicos de los núcleos presentes en las mismas posiciones en el producto **15 a** y en el producto **15 b**, se puede extraer información muy interesante respecto de la influencia estructural sobre dichos desplazamientos.

Como se puede apreciar en los valores expuestos en la Tabla 5, las resonancias que refieren a los núcleos del producto **15 b** tienen desplazamientos a δ mayores (resuenan a campos más bajos) que aquellas que refieren a núcleos del producto **15 a**. Esto se debe principalmente a la presencia del doble enlace C-C en el producto **15 b** que tiene un efecto de desapantallamiento sobre los carbonos e hidrógenos presentes en este compuesto.

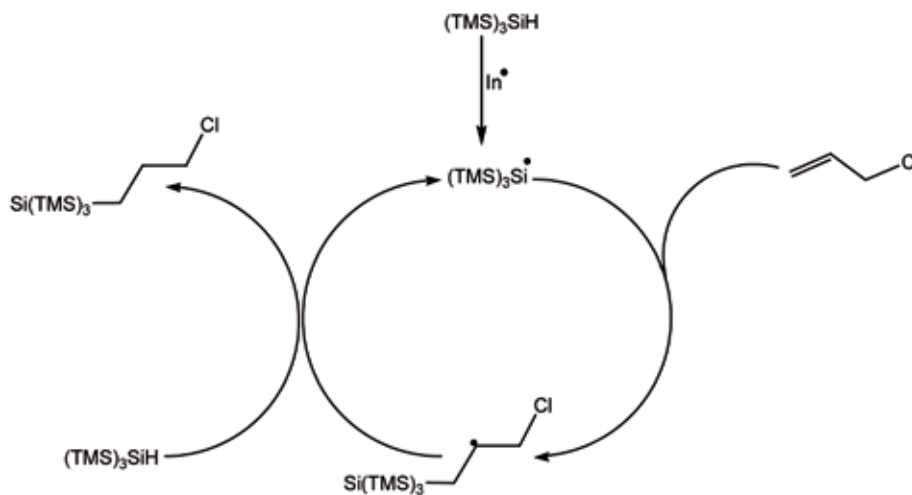
En el caso de los hidrógenos y carbonos en la posición **1**, se puede observar cómo, además de la naturaleza de los grupos presentes (que generan un desapantallamiento de los núcleos), la cercanía a dicho grupo altera de manera diversa los desplazamientos. Es por éste motivo que los hidrógenos y el carbono en la posición **1** (en el compuesto **15 b**) resuenan a 3,51 y 3,61 ppm, y a 7,7 ppm; y los hidrógenos y el carbono en posición **1** (del compuesto **15 a**) resuenan a 0,99 ppm y a 1,1 ppm.

Los hidrógenos y carbonos en las posiciones **2** y **3**, también ven afectados los desplazamientos químicos de sus resonancias por cercanía al grupo desprotector. Mas particularmente en el producto **15 b** los carbonos e hidrógenos resuenan a campos más bajos porque pertenecen al grupo olefinicos (en la posición **2** el carbono resuena a 138,5 ppm y los hidrógenos a 5,8-5,9 ppm; y en la posición **3** los carbonos resuenan a 118,35 ppm y los hidrógenos a 4,78 y 4,85 ppm).

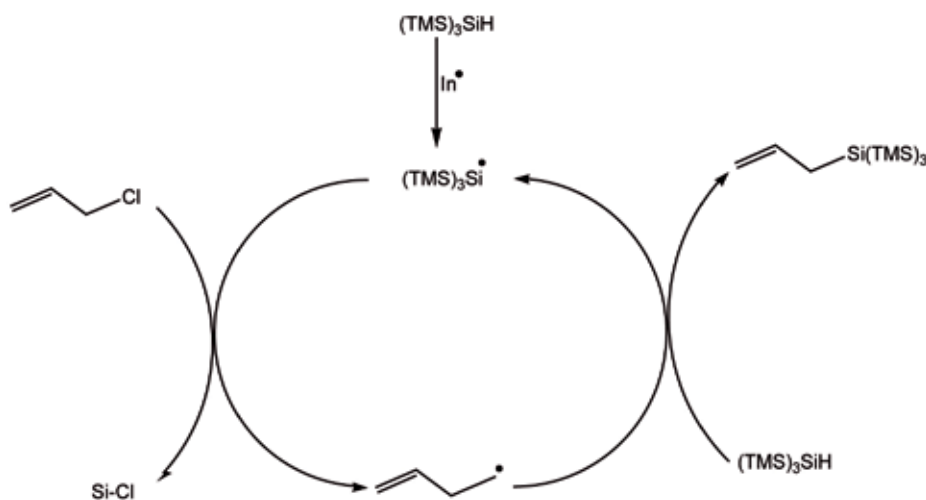
En el producto **15 a** se puede apreciar que el efecto que tiene el átomo de cloro sobre los desplazamientos químicos de los carbonos e hidrógenos en las posición **3**, es más intenso que el efecto que tiene sobre los núcleos en la posición **2**. Los valores de las resonancias para los hidrógenos en la posición **2**

son 1,4 -1,5 ppm y para los carbonos 24,77 ppm y en la posición 3 los desplazamientos químicos son 3,42 ppm y 48,02 ppm respectivamente

Los mecanismos de formación que siguieron ambos compuestos (**15 a** y **15 b**) se proponen más abajo en los Esquemas 18 y 19; con el objetivo de contribuir a la justificación de que ambos están presentes en la mezcla de reacción.



ESQUEMA 19. Mecanismo de Hidrosililación Radicalaria del Cloruro de Alilo.



ESQUEMA 20. Mecanismo de Sustitución Radicalaria en el Cloruro de Alilo.

n-Butil vinil éter (**16**)

Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel, pero al no encontrar un revelador adecuado para este sustrato se procedió a la purificación del mismo. Se realizó una destilación simple a presión atmosférica, destilando la fracción principal a $\sim 93^\circ\text{C}$ siendo el PE de bibliografía del sustrato 94°C . [50]

Se siguieron las especificaciones descritas en la metodología general de la parte experimental, y se controló la eficacia de la reacción (sobre la fase orgánica extraída) mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y utilizando como solvente de desarrollo heptano 100%. Debido a que no se pudo encontrar un revelador adecuado para el sustrato, se procedió a sembrar la mezcla de reacción, que mostró una mancha con cola ($R_f \sim 0,25$), característica, que no pudo mejorarse con el uso de otros sistemas de elución. Se intentó verificar la presencia de un exceso de sustrato realizando una siembra superpuesta (spike) del testigo del sustrato y de producto, pero no hubo cambios significativos en la mancha revelada. Por este motivo se asumió la presencia de uno o varios productos de reacción (Ver Figura 4 del Apéndice 5) en mezcla con el sustrato.

Se obtuvo un rendimiento aislado (Ver Tabla 29). Este resultado es comparable con el obtenido de la misma reacción realizada en solvente orgánico informado en la literatura, [8] con AIBN como iniciador e incubación a 80°C , de la cual se informa un rendimiento del 92%.

Los resultados obtenidos del análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se muestran en las Tablas 6 y 7:

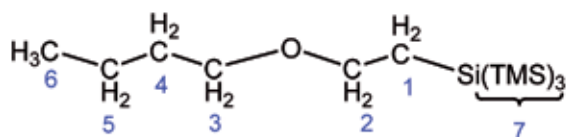


TABLA 6. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del n -Butil vinil Éter.

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	0,92	triplete	$(^3J^{1,2})(^3J^{2-1})$ 7,8	0,72	triplete	$(^3J^{1,2})(^3J^{2-1})$ 6,9	2	CH_2
2	3,37 - 3,51	compleja		3,23	triplete	$(^3J^{2-1})$ 6,9	2	CH_2
3	3,37 - 3,51	compleja		3,4	triplete	$(^3J^{3,4})$ 6,4	2	CH_2
4	1,16 - 1,53	compleja		1,35 - 1,40	multiplete	$(^3J^{4,3})$ 6,4; $(^3J^{4,5})$ 7,5	2	CH_2
5	1,16 - 1,53	compleja		1,43 - 1,48	multiplete	$(^3J^{5,4})$ 7,5; $(^3J^{5,6})$ 7,1	2	CH_2
6	1,16-1,53	compleja		0,79	triplete	$(^3J^{6,7})$ 7,1	3	CH_3
7	0,17	singulete		0,19	singulete		27	CH_3

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

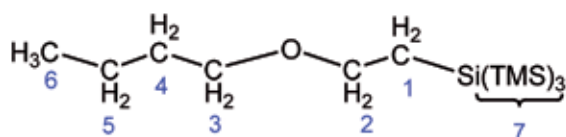


TABLA 7. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del n -Butil vinil Éter.

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	1,1	0,08	CH_2
2	70,77	79,69	CH_2
3	70,24	70,04	CH_2
4	31,95	32,12	CH_2
5	19,44	19,29	CH_2
6	13,98	13,77	CH_3
7	-0,36	2,74	CH_3

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

Debido a la baja resolución (200 MHz para ^1H y 50 MHz para ^{13}C) de los espectros obtenidos, la asignación de las señales se realizó en forma tentativa, aunque de todos modos, se pudieron identificar señales claves que nos permiten inferir la presencia del producto esperado en este caso (Ver Apéndices 6 y 7). Entre esas señales se encuentran las resonancias que pertenecen a los grupos metilos del TTMS en el espectro de RMN ^1H y en el de ^{13}C de los protones y carbonos, los primeros aparecen a 0,17 ppm como

un singulete y los segundos aparecen a $-0,36$ ppm (no se identificó en ninguno de los dos espectros, ^1H y ^{13}C , la presencia de reactivo TTMSS). Se encuentran en concordancia con las señales calculadas (dentro del margen de error del cálculo) (un singulete a $0,19$ ppm para el protón y a $2,47$ ppm para el carbono).

Además se puede observar que el desplazamiento de los hidrógenos y de los carbonos, en el producto varía de forma similar (el mismo efecto causa la presencia del oxígeno en los diferentes núcleos de análisis (Ver Tablas 6 y 7)).

Los hidrógenos en posición **1** resuenan a $0,92$ ppm, los hidrógenos en posiciones **2** y **3** resuenan en un conjunto de señales entre $3,37$ y $3,51$ ppm, y los hidrógenos en las posiciones **4**, **5** y **6** resuenan en otro conjunto de señales entre $1,16$ y $1,53$ ppm. Estas asignaciones se verificaron con los desplazamientos respectivos de los C en los espectros de RMN ^{13}C . Para el carbono en posición **1** a $1,1$ ppm, para los de las posiciones **2** y **3** son $70,77$ y $70,24$ ppm respectivamente y para aquellos en las posiciones **4**, **5** y **6** son $31,95$, $19,44$ y $13,98$ ppm respectivamente, lo que coincide con el efecto de desapantallamiento que genera el oxígeno y que va disminuyendo al aumentar la distancia entre éste átomo y el núcleo analizado.

Por último la constante de acoplamiento del triplete del hidrógeno en posición **1**, que fue la única distinguible, ($7,8$ Hz), también da un valor cercano al valor de la ^3J calculada ($6,29$ Hz).

Allilamina (17)

Se evaluó la pureza del sustrato usando la técnica de CCD en placas de sílica gel; el sistema de desarrollo consiste en MeOH 100% con una gota de ácido acético (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$). En base a los resultados obtenidos se procedió a la purificación del mismo. Se realizó una destilación simple a presión atmosférica y se recogió una fracción principal a ~ 53 °C, PE de bibliografía es de $53,3$ °C.[50] Luego se verificó (mediante CCD en placas de sílica gel, cuyo sistema de desarrollo consistió en MeOH 100% con una gota de ácido acético (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$) siendo el R_f del sustrato $\sim 0,33$) que el sustrato (producto del destilado), tiene la pureza necesaria para utilizarlo.

Se siguieron las especificaciones descritas en la metodología general de la parte experimental, pero considerando que el sustrato es soluble en agua se utilizó 2-mercaptoetanol (ME) como catalizador de polaridad reversa, para favorecer el rendimiento del producto de la reacción y la transferencia de la cadena radicalaria.

Luego se controló la eficacia de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (Ver Figuras 5 del Apéndice 5). En la placa 1 se utilizó como solvente de desarrollo acetato de etilo : ácido acético (90:10) mas $1\mu\text{L}$ de MeOH. En el análisis de ésta se concluye la presencia de producto/s en la fase orgánica, ya que ésta es la fase evaluada, donde se pueden ver dos manchas que revelan en el camino de elución del producto, una con $R_f = 0,65$ y otra con un $R_f = 0,83$, las cuales no coinciden ni con el testigo del TTMSS ni con el del ME. En otras dos placas, la placa 2 y la 3 (Ver Apéndice 5) (se usa como solvente de desarrollo MeOH con una gota de ácido acético) se descarta que cualquiera de estas dos manchas sea sustrato. Vale destacar que los productos obtenidos en esta reacción, a diferencia del sustrato, son liposolubles (Ver Figuras 5 del Apéndice 5).

También se evaluó el extracto de la fase acuosa con la misma técnica solo que en este caso el solvente de elución fue MeOH. En esta placa se puede ver que un exceso de sustrato y el catalizador de polaridad reversa están disueltos en esta fase (Ver Figuras 5 del Apéndice 5).

Se obtuvo un rendimiento relativo (basado en un 100% de conversión del sustrato) por integración del espectro de RMN ^1H , para el producto (**17 a**) del 85 % y para el producto (**17 b**) del 15 % (Ver Tabla 29).

Ambos productos de reacción, **17 a** y **17 b**, no fueron separados, sino identificados en la mezcla de ambos dos por técnicas de RMN.

Los resultados obtenidos en el análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se detallan en las Tablas 8-11:

Para el producto (17 a)

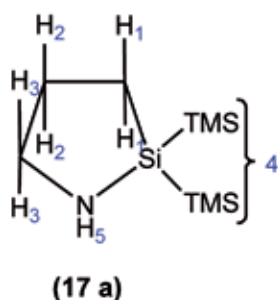
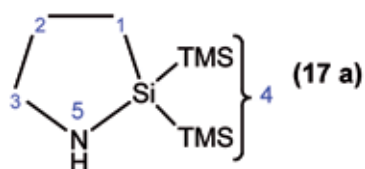


TABLA 8. Análisis del Espectro de RMN ¹H del Producto de la Hidrosililación Seguida por una Ciclación de la Alilamina del producto (17 a).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	0,81 – 0,85	multiplete complejo		0,46-0,58	multiplete complejo		2	CH ₂
2	1,54 - 1,70	multiplete complejo		1,34-1,51	multiplete complejo		2	CH ₂
3	2,85	triplete	(³ J ^{4,3}) 6,6	2,90-2,97	multiplete complejo	(³ J ^{4,3}) 6,7	2	CH ₂
4	0,21	singulete		0,16	singulete		18	CH ₃
5	5,5	singulete		6,57	singulete		1	NH

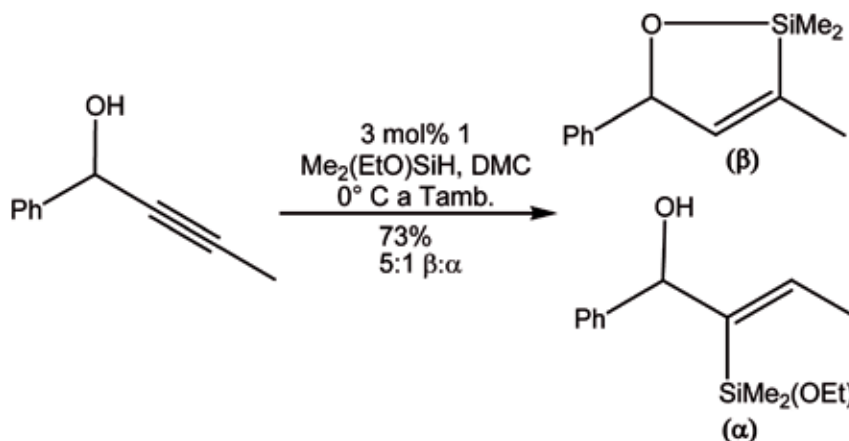
^aACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.


TABLA 9. Análisis del Espectro de RMN¹³C del Producto de la Hidrosililación Seguida por una Ciclación de la Alilamina (17 a).

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	4,37	4,12	CH ₂
2	28,39	32,56	CH ₂
3	50,92	48,59	CH ₂
4	-1,59	-0,21	CH ₃

^aACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

La formación de este compuesto no era esperada, pero respecto del mecanismo por el cual se forma se encontraron evidencias bibliográficas de formación de ciclos con estructuras similares, solo que con grupos funcionales de otros heteroátomos; se puede ver un ejemplo en el Esquema 21.[51]

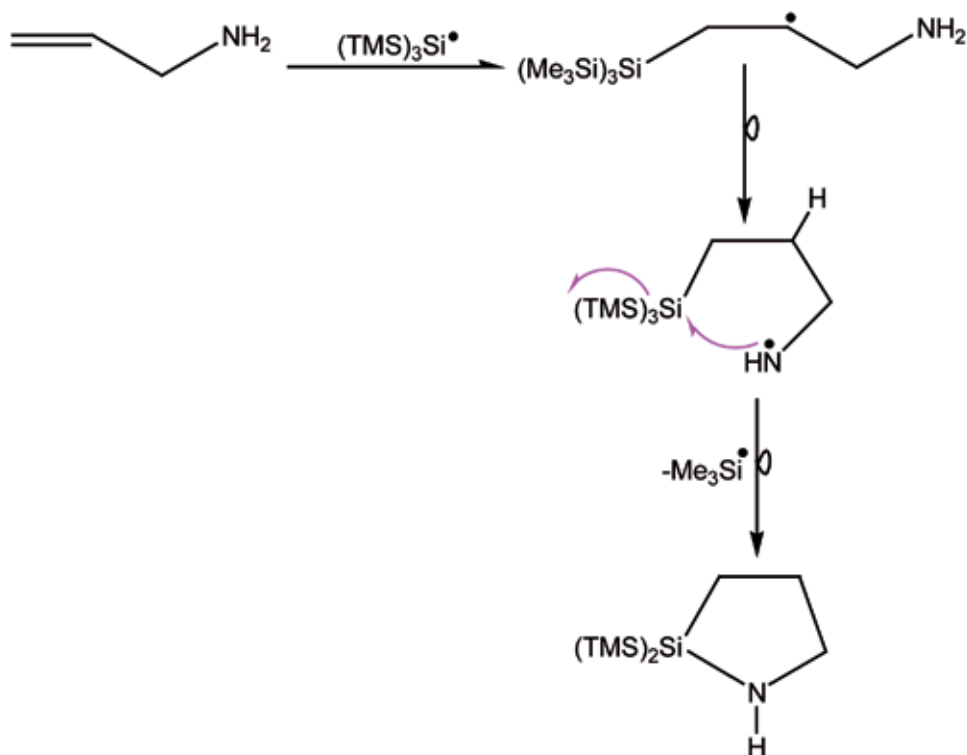

ESQUEMA 21. Productos de la Hidrosililación de un Derivado del Alcohol Propargílico.

Los datos espectroscópicos analizados que verifican la presencia del producto (**17 a**) (Ver Apéndices 6 y 7), son principalmente la señal del hidrógeno en posición **5** que es un singulete y resuena a 5,5 ppm (que según cálculos se esperaría a 6,57 ppm), además integra para un protón lo que nos lleva a la conclusión que, por el efecto que genera el átomo de nitrógeno al que se encuentra unido, es de esperar que el desplazamiento de esta señal se encuentre a campos más bajos que el resto de las señales. Lo mismo les sucede a los hidrógenos en posición **3** que por su cercanía al átomo de nitrógeno su señal resuena a 2,85 ppm, lo que se debe principalmente al desapantallamiento producido por el heteroátomo (que calculada es un multiplete entre 2,90 y 2,97 ppm), al igual que los protones la señal del carbono que resuena a 50,92 ppm es la de aquel carbono que está inmediatamente unido al nitrógeno.

Para los hidrógenos en posición **1**, el efecto de desapantallamiento generado por el nitrógeno es menor, pero se puede ver con claridad que el efecto de apantallamiento que genera el silicio sobre ellos es significativo ya que su señal se encuentra entre 0,81 y 0,85 ppm; las resonancias calculadas están entre 0,46 y 0,58 ppm. Algo similar sucede con el carbono que está inmediatamente unido al átomo de silicio que resuena a 4,37 ppm (según cálculos el valor esperado es de 4,12 ppm) y es la consecuencia del mismo efecto.

El átomo de carbono en posición **2** y los hidrógenos en posición **2** no tienen peculiaridades significativas en sus resonancias; ellas resuenan a 28,39 y entre 1,54-1,70 ppm respectivamente.

Por último, la única 3J que pudo medirse fue la constante de acoplamiento vecinal del H en la posición **3** que es igual 6,6 Hz y calculada es 6,75 Hz (Ver Apéndice 6).



ESQUEMA 22. Mecanismo de Formación del Producto Ciclado por Hidrosililación de la Alilamina en Agua (**17 a**).

Para el producto (17 b)

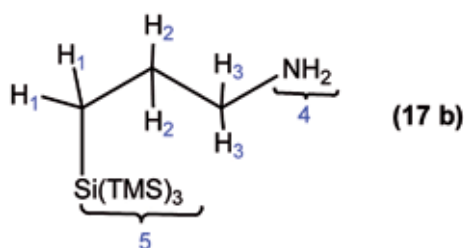
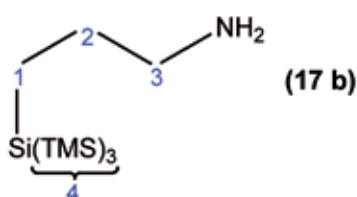


TABLA 10. Análisis del Espectro de RMN ¹H del Producto de la Hidrosililación de la Alilamina (17 b).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada	Integración	Tipo de H
1	0,95	triplete	(³ J ¹⁻²)(³ J ²⁻¹) 7,89	0,48	triplete	(³ J ¹⁻²) 6,57	2	CH ₂
2	1,15	triplete	(³ J ²⁻¹)(³ J ²⁻³) 7,89	1,14	quintuplete	(³ J ²⁻¹)6,57; (³ J ²⁻³) 6,8	2	CH ₂
3	2,72	triplete	(³ J ³⁻²) 5,26	2,35	triplete	(³ J ³⁻²) 6,8	2	CH ₂
4	1,31	singulete	(³ J ⁴⁻³) 6,58	1,15	singulete	(³ J ⁴⁻³) 6,75	2	NH ₂
5	0,24	singulete		0,17	singulete		27	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

**TABLA 11. Análisis del Espectro de RMN ¹³C del Producto de la Hidrosililación de la Alilamina (17 b).**

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	-3,03	0,61	CH ₂
2	40,74	36,13	CH ₂
3	52,88	49,6	CH ₂
4	0,01	2,37	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

La presencia de éste producto de hidrosililación de la alilamina (Ver Apéndices 6 y 7) se verifica por las señales de los hidrógenos y carbonos de los metilos del silano, que resuenan a 0,24 y 0,01 ppm respectivamente. Hubo concordancia con los valores que se calcularon para aquellas resonancias que fueron 0,17 para los hidrógenos y 2,37 ppm para los carbonos de los metilos del silano respectivamente.

La influencia en el desplazamiento de las señales con relación al desapantallamiento de los núcleos (que produce el átomo de nitrógeno) o al apantallamiento (que produce el silicio), puede observarse tanto en la aparición de las señales de los hidrógenos como en aquella de los carbonos. En ambos espectros se sigue un mismo patrón, que se debe fundamentalmente a la cercanía o lejanía del núcleo en cuestión con el heteroátomo.

Para los hidrógenos en posición 1 se observó un triplete a 0,95 ppm (calculado como un triplete a 0,48 ppm) éstos protones son los más cercanos al átomo de silicio por lo que se justifica la aparición de su señal a campos más altos que el resto. El carbono al que estos protones están unidos sufre el mismo efecto y su señal se observó a -0,31 ppm (se calculó que resonarían a 0,61 ppm).

Para los hidrógenos en posición 2 se observó un triplete a 1,15 ppm (se calculó un triplete a 1,14 ppm) y para el carbono al que estos están unidos se observó una señal a 40,74 ppm (calculada a 36,13 ppm).

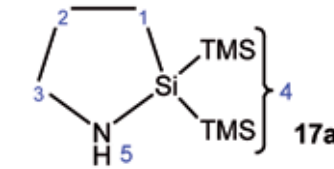
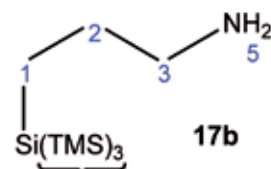
Para los hidrógenos en posición 3 se observó un triplete a 2,72 ppm (se calculó un triplete a 2,35 ppm) estos núcleos son los más cercanos al átomo de nitrógeno por lo que es de esperar que su señal resuene a campos más bajos que el resto de las señales. El mismo resultado provocado por el desapantallamiento para con el carbono que está directamente unido al heteroátomo, condujo a un valor de 52,88 ppm y se calculó a 49,6 ppm (Ver Apéndices 6 y 7)

La señal de los hidrógenos unidos directamente al nitrógeno resuena a 1,31 ppm y se calcularon a 1,15 ppm.

Todas las constantes de acoplamiento calculadas y observadas son coincidentes con la estructura propuesta.

Integración de Datos de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C) de los Productos Sintetizados 17a y 17b a Partir de la Alilamina.

TABLA 12. Comparación de las Resonancias Magnéticas Nucleares (^1H / ^{13}C) δ (ppm) de los productos 17 a y 17 b.

Posición del Núcleo		
	δ ^1H (RMN) / δ ^{13}C (RMN)	δ ^1H (RMN) / δ ^{13}C (RMN)
1	0,81 – 0,85 / 4,37	0,95 / -3,03
2	1,54 – 1,70 / 28,39	1,15 / 40,74
3	2,85 / 50,92	2,72 / 52,88
4	0,21 / -1,6	0,24 / 0,01
5	5,5 / -	1,31 / -

Realizando un análisis comparativo entre los desplazamientos químicos de los hidrógenos en las posiciones 1, 2 y 3 de los productos 17 a y 17 b, se puede estimar que en ambas estructuras (siendo a cíclica y b lineal) existen diversas influencias en sus desplazamientos químicos.

En el producto 17 a se observa una potenciación tanto sobre el desapantallamiento que genera el átomo de nitrógeno, como en el apantallamiento que genera el silicio.

Los hidrógenos en la posición 1 en ambas estructuras están influenciados mayormente por el silicio, y los desplazamientos de dichos protones son 0,81-0,85 y 0,95 ppm para el producto a y b respectivamente. Los hidrógenos en posición 2 y 3 deben analizarse juntos, ya que ambas posiciones se ven afectadas principalmente por el efecto de desapantallamiento que ejerce el átomo de nitrógeno; para el producto a dichos hidrógenos resuenan a 1,54-1,7 y 2,85 ppm respectivamente y para el producto b resuenan a 1,15 y 2,72 ppm

Por esta evidencia, se asume que la estructura cíclica genera un entorno de influencia mucho más fuerte sobre los núcleos analizados, y que en otras estructuras (lineales o no cíclicas) esta influencia puede disminuir con más facilidad.

Respecto a los hidrógenos y carbonos en la posición 4, se puede ver que no hay una diferencia significativa en sus desplazamientos químicos tanto en aquellos del producto 17 a como en aquellos del producto 17 b, y esto se debe a que su entorno químico es muy similar.

Los hidrógenos en la posición 5, que están unidos al átomo de nitrógeno, resuenan en el producto 17 b a 1,31 ppm y en el producto 17 a resuena a 5,5 ppm. La diferencia entre ambos desplazamientos químicos se debe a que en la estructura cíclica (17 a) se ve aumentado el efecto desapantallante que genera el átomo de nitrógeno y por la ortogonalidad del par de electrones libres sobre en N.

Al realizar una comparación entre las señales obtenidas en los espectros de RMN ^{13}C , del producto 17 a y 17 b, se puede inferir que el desplazamiento químico de este tipo de núcleos evaluados está influenciado principalmente por los átomos que se encuentran inmediatamente adyacentes a él en las estructuras lineales, y en las estructuras cíclicas por un efecto resultante del entorno.

La premisa anterior surge de la evaluación de los desplazamientos químicos de los carbonos en las posiciones 1, 2 y 3 de ambos productos.

Los carbonos en posiciones 2 y 3 son ejemplos de la influencia localizada por el átomo vecino que se ve aumentada en las estructuras no cíclicas como la del producto b, ya que ambos resuenan a 40,74 y a 52,88 ppm respectivamente; cuando en el producto a resuenan a 28,39 y 50,92 ppm respectivamente.

El carbono en posición **1**, en el producto **a** resuena a 4,37 ppm y en el producto **b** a -3,03 ppm, este carbono en particular tiene mayor apantallamiento en el producto **b** porque la estructura de silicio que está presente en él (diferente a aquella presente en el producto **a**) tiene un efecto de protección mayor.

Metilenciclobutano (18)

Se siguieron las especificaciones descritas en la metodología general de la parte experimental, pero en éste caso se utilizaron $2,5 \cdot 10^{-2}$ moles de sustrato, $3 \cdot 10^{-3}$ moles de TTMSS y $6 \cdot 10^{-5}$ moles de ACCN; se dejó reaccionar por 2 y 1/2 horas a 70 °C.

Se controló la eficacia de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y como solvente de desarrollo se empleó decalina en una placa, en ésta se puede diferenciar al producto de reacción ($R_f \sim 0,85$) del testigo del TTMSS ($R_f \sim 0,88$) debido a que revelan distinto. Cuando se usa *iso*-octano como solvente de desarrollo, la mancha revelada por el producto de reacción ($R_f \sim 0,77$) no coincide con la mancha que revela el testigo de sustrato (sobre la línea de siembra) (Ver Figuras 6 del Apéndice 5).

Se obtuvo un rendimiento (basado en un 100% de conversión del sustrato) por integración del espectro de RMN ^1H , cuantitativo (Ver Tabla 29).

Los resultados obtenidos del análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se describen en las Tablas 13 y 14:

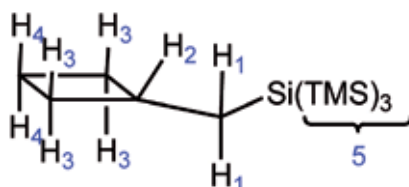
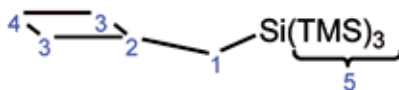


TABLA 13. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Metilenciclobutano.

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	1	doblete	$(^3J^{1-2})(^3J^{2-1})$ 10,53	0,39 - 0,63	doble doblete	$(^3J^{1-2})(^3J^{2-1})$ 9,62^4,32	2	CH_2
2	2,3	multiplete	$(^3J^{2-1})$ 10,53, $(^3J^{2-3})$ 7,89	3,23	multiplete complejo	$(^3J^{2-1})$ 9,62^4,32; $(^3J^{2-3})$ 7,75	1	CH
3	1,77^2,14	dos multipletes complejos	$(^3J^{3-2})$ 7,89	2,33 ^ 2,96	dos multipletes complejos	$(^3J^{3-2})$ 7,75; $(^3J^{3-4})$ 7,88; $(^2J^{3-3})$ 11,85	4	CH_2
4	1,59	multiplete complejo		1,93	multiplete complejo	$(^3J^{4-3})$ 7,88	2	CH_2
5	0,18	singulete		0,17	singulete		27	CH_3

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

**TABLA 14.** Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del Metilenciclobutano.

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	1,81	4,4	CH ₂
2	36,25	46,36	CH ₂
3	32,34	34,56	CH ₂
4	17,49	17,72	CH ₂
5	1,25	2,37	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

Entre las señales diagnósticas que identifican el producto de esta reacción figuran (Ver Apéndices 6 y 7), como ya se mencionó anteriormente, aquellas correspondientes a los protones y los carbonos pertenecientes a los grupos metilos del silano adicionado. Se observó las de los hidrógenos en posición 5 a 0,18 ppm (según los cálculos a 0,17 ppm), y la señal de los carbonos en posición 5 resuena a 1,25 ppm (según los cálculos aproximadamente a 2,37 ppm). Hubo concordancia (teniendo en cuenta el margen de error de los cálculos) entre las señales observadas y las calculadas, y afortunadamente esto se aplica al resto de las señales.

Para los hidrógenos en posición 1, la señal observada se sitúa a 1 ppm y se la esperaba según cálculos entre 0,39 y 0,63 ppm, y la del carbono en posición 1 se observó a 1,8 y se la había predicho según cálculos a 4,4 ppm. Como se podría haber anticipado las señales de ambos núcleos son las que aparecen a campos más altos por el efecto protector que produce el silano (apantallamiento).

La señal del hidrógeno en posición 2 resuena a 2,3 ppm y según cálculos debe esperarse a 3,23 ppm, y la señal de su carbono (el carbono en posición 2) se observa a 36,25 ppm mientras que la calculada es a 46,36 ppm.

Los hidrógenos en posición 3 aparecen a ~1,77 ppm y a ~2,14 ppm, según cálculos sus señales resonarían a ~2,33 ppm y a ~2,96 ppm. El carbono al que están unidos estos protones es el carbono en posición 3 y su señal se observa a 32,34 ppm (calculado a 34,56 ppm).

Los hidrógenos en posición 4 resuenan en el espectro a ~1,59 ppm (calculado a ~1,93 ppm) y el carbono en posición 4 resuena a 17,49 ppm (calculado a 17,72 ppm).

Como en los espectros anteriores también se sigue un patrón de resonancia similar entre las señales de los protones con relación a la resonancia de las señales de los carbonos a los que están unidos.

Las constantes de acoplamiento vecinal que se pudieron medir se acercan (en sus magnitudes) favorablemente a los valores obtenidos a través de cálculos, factor que ratifica la presencia del producto propuesto.

^tButil vinil éter (19)

Se evaluó la pureza del sustrato usando la técnica de CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$; usando como solvente de desarrollo acetato de etilo : heptano (80:20) revelaron tres manchas una con un $R_f = 0,25$; otra alargada con un $R_f = 0,5$ y la última con un $R_f = 0,8$; en base a los resultados obtenidos se procedió a la purificación del mismo.

Se realizó una destilación simple a presión atmosférica; se recogió una fracción principal entre 75 y 76 °C, PE de bibliografía del sustrato 75 °C[50]. Luego se verificó (con la misma técnica, la única mancha revelada en este caso tiene un $R_f = 2,5$) que el sustrato, producto del destilado, tiene la pureza necesaria para utilizarlo.

Se siguieron las especificaciones descriptas en la metodología general de la parte experimental, y se controló la eficacia de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y el solvente de desarrollo usado es heptano 100%. El revelado de esta placa elucida que hay posiblemente dos productos, el primero tiene un $R_f = 0,24$ y el segundo un $R_f = 0,49$. La diferencia notable entre sus R_f nos indicaría que la naturaleza de los productos es diversa. (Ver Figuras 7 del Apéndice 5).

En este caso se puede estimar un rendimiento relativo por integración del espectro de RMN ^1H (Ver

Tabla 29), a pesar de que se presume la existencia de otros productos (además del propuesto más abajo) que debido a una limitación relacionada con el instrumental necesario para elucidarlos y separarlos cromatográficamente no pudieron ser expuestas en este trabajo. Dificultades en la etapa de purificación impidieron una separación adecuada de los productos en la mezcla de reacción.

Los resultados obtenidos del análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se detallan en las Tablas 15 y 16:

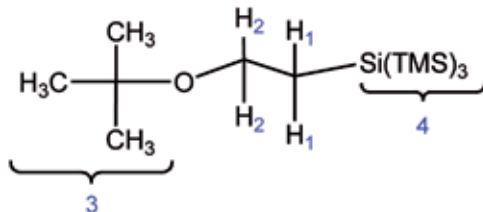


TABLA 15. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del t Butil vinil Éter.

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	0,90	triplete	($^3J^{1-2}$) 6,86	0,89	triplete	($^3J^{1-2}$) 6,92	2	CH_2
2	3,4	complejo		3,26	triplete	($^3J^{2-1}$) 6,92	2	CH_2
3	1,24	singulete		1,13	singulete		9	CH_3
4	0,24	singulete		0,19	singulete		27	CH_3

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

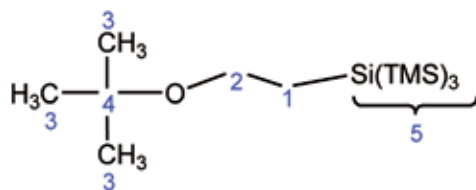


TABLA 16. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del t Butil vinil Éter.

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	0,41	0,88	CH_2
2	74,42	74,43	CH_2
3	27,70	27,47	CH_3
4	72,70	69,44	C
5	1,1	2,74	CH_3

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

El producto propuesto para esta reacción es aquel que se esperaría de una hidrosililación tradicional del t Butil vinil éter, vale aclarar como anteriormente se ha mencionado, que en base a señales identificadas en el espectro de RMN ^1H se asume la existencia de más de un producto. Estas señales no pudieron ser

elucidadas por lo que tentativamente se analizaron las señales relacionadas con el producto propuesto en la mezcla de reacción (Ver Apéndice 6).

La señal del hidrógeno en posición 4 a 0,24 ppm y la del carbono en posición 5 a 1,1 ppm que se observaron y coinciden con los desplazamientos calculados a 0,19 ppm y 2,74 ppm respectivamente, perteneciendo estas señales a los grupos metilos del silano (Ver Apéndices 6 y 7).

El hidrógeno en posición 2 al encontrarse más cerca al átomo de oxígeno, su señal aparece a campos más bajos como se lo esperaría, y resuena a 3,4 ppm, mientras que la señal calculada es de 3,26 ppm. Lo mismo sucede con los dos carbonos a los que está unido el oxígeno, el carbono en posición 2 y el carbono en posición 4 que al encontrarse desapantallado casi por igual sus señales aparecen a 74,42 y a 72,70 ppm respectivamente y según los cálculos las señales se esperaban a 74,43 para el carbono en posición 2 y a 69,44 ppm para el carbono en posición 4 (Ver Apéndices 6 y 7).

Por último los hidrógenos en posición 3 y los carbonos en posición 3, que pertenecen al esqueleto ^tBu, tienen señales a 1,24 ppm y a 27,70 ppm para el carbono, respectivamente; cuando según cálculos se esperan resuenen a 1,13 ppm y a 27,47 ppm respectivamente (Ver Apéndices 6 y 7).

El hidrógeno en posición 1 y el carbono en posición 1 sufren más influencia por el átomo de silicio (apantallamiento) que el desapantallamiento ocasionado por el átomo de oxígeno, por lo que sus señales se observan a 0,90 ppm para el hidrógeno en posición 1 y a 0,41 ppm para el carbono en posición 1; y sus valores calculados fueron 0,89 ppm y 0,88 ppm respectivamente. También para la señal del hidrógeno en posición 1 se midió la constante de acoplamiento vecinal que es de 6,86 Hz y el calculado es igual a 6,92 Hz (Ver Apéndices 6 y 7).

Alcohol alílico (20) Análisis de la Fase Orgánica

Se evaluó la pureza del sustrato usando la técnica de CCD en placas de sílica gel; como solvente de desarrollo se usa mezcla heptano : acetato de etilo ((50:50) revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$) concluyéndose que éste tiene la pureza necesaria para utilizarlo ($R_f \sim 0,45$ y $0,78$).

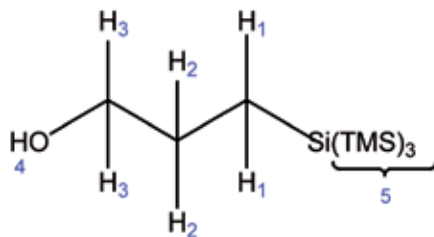
Se siguieron las especificaciones detalladas en la metodología general de la parte experimental, pero considerando que el sustrato es soluble en agua se utilizó 2-mercaptoetanol como catalizador de polaridad reversa, para favorecer el rendimiento del producto de la reacción.

Se controló el progreso de la reacción (tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa) mediante CCD en placas de sílica gel; revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$; el sistema de desarrollo usado para seguir la mezcla de reacción (en la fase orgánica) fue una solución de heptano : acetato de etilo (50:50). Al realizar una siembra superpuesta (spike) del crudo de reacción y el testigo del sustrato se verificó la presencia de producto/s de reacción. (Ver Figuras 8 del Apéndice 5).

Para seguir la mezcla de reacción extraída de la fase acuosa, se usa como solvente de desarrollo una solución de heptano : acetato de etilo (20:80), y no se encontró producto en esta fase (Ver Figuras 8 del Apéndice 5)

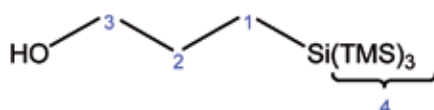
Se obtuvo un rendimiento cuantitativo (basado en un 100% de conversión del sustrato) por integración del espectro de RMN ¹H (Ver Tabla 29).

Los resultados obtenidos del análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se muestran en las Tablas 17 y 18:


TABLA 17. Análisis del Espectro de RMN ¹H del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Alílico.

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	0,76	Multiplete complejo	-0,23	triplete	(³ J ¹⁻²) 6,57	2	CH ₂
2	1,6	Multiplete complejo	1,44	quintuplete	(³ J ²⁻¹) 6,57 (³ J ²⁻³) 6,47	2	CH ₂
3	3,57	Triplete	3,31	triplete	(³ J ³⁻²) 6,47	2	CH ₂
4	5,3	Singulete	4,21	singulete		1	OH
5	0,16	Singulete	0,17	singulete		27	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.


TABLA 18. Análisis del Espectro de RMN ¹³C del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Alílico.

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	1,1	0,56	CH ₂
2	32,2	35,15	CH ₂
3	66,02	67,17	CH ₂
4	3,17	2,37	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

El producto de reacción obtenido es aquel que se esperaba, y su presencia se justifica primeramente por las resonancias de los hidrógenos y carbonos pertenecientes a los metilos del grupo sililo adicionado (Ver Apéndices 6 y 7). Los hidrógenos en posición 5 resuenan a 0,16 ppm (calculado 0,17 ppm) y los carbonos en posición 4 resuenan a 3,17 ppm (según cálculos a 2,37).

La señal del hidrógeno en posición **1** resuena a 0,76 ppm como un multiplete complejo, y según cálculos aparecería a -0,23 ppm como un triplete; el carbono en posición **1** resuena a 1,1 ppm, mientras que la calculada es a 0,56 ppm.

Los hidrógenos en posición **2** y **3** resuenan a 1,16 (multiplete complejo) y 3,57 (triplete) ppm respectivamente, y según los cálculos a 1,44 (quintuplete) y 3,57 (triplete) ppm. En el caso de los carbonos en las posiciones **2** y **3**, éstos resuenan a 32,2 y 66,02 ppm respectivamente y según cálculos su resonancia se esperaba a 35,15 y a 67,17 ppm respectivamente.

El hidrógeno hidroxílico (hidrógeno en posición **4**) resuena a 5,3 ppm y según cálculos deberá resonar a 4,21 ppm.

Como en los espectros de los productos anteriores de reacción, en este caso se puede apreciar nuevamente el efecto de apantallamiento que genera el silano sobre aquellos núcleos que se encuentran más cerca de él (hidrógenos en posiciones **1** y **5**; y carbonos en posiciones **1** y **4**) y el efecto de desapantallamiento causado por el átomo de oxígeno sobre los hidrógenos y carbonos en posición **3**. En el caso de los hidrógenos y carbono en posición **2** el efecto tanto del silano como el del oxígeno se ven cancelados por la distancia entre ambos, por eso es que ellos resuenan con un desplazamiento químico intermedio. Con estas influencias encontradas se crea un patrón en los desplazamientos químicos de las resonancias que coincide tanto en los hidrógenos como en los carbonos.

2-Fenilpropeno (21)

Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel; el sistema de desarrollo consiste en heptano 100% (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ó en cámara de I_2) observando una pureza adecuada para utilizarlo ($R_f \sim 0,65$).

Se siguieron las especificaciones descriptas en la metodología general de la parte experimental, y se controló la eficacia de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ y el solvente de desarrollo usado es heptano 100%. En el revelado de ésta placa (Ver Figura 9 del Apéndice 5) se asume que los productos obtenidos en esta reacción corresponden a las manchas que revelan en la línea de siembra y aquella que tiene un $R_f \sim 0,91$ (mínimamente mayor a la mancha del testigo del silano y además ambas revelan de manera diversa por lo que no se la adjudica a un excedente de silano).

Se identificó tentativamente la presencia del producto de hidrosililación del 2-fenilpropeno en agua, a partir de los espectros de RMN del crudo de reacción.

Los resultados obtenidos en el análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se detallan en las Tablas 19 y 20:

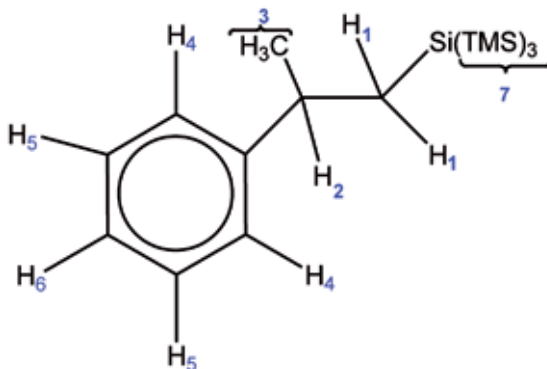


TABLA 19. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del 2-Fenilpropeno.

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	J (Hz) Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	0,04	Doble doblete		0,55-0,59 ^ 0,76-0,79	Dos doble-dobletes	$(^3J^{1-2})$ 4,94^9,21	2	CH_2
2	2,15	Multiplete complejo		2,24 ^ 2,31	Multiplete complejo	$(^3J^{2-1})$ 4,94^9,21; $(^3J^{2-3})$ 7	1	CH

3	1,28	Doblete	1,24 – 1,25	doblete	$(^3J^{3-2})$ 7	3	CH ₃
4	7,1 - 7,3	Multiplete complejo	7,4	Multiplete complejo	$(^3J^{4-5})$ 7,17; $(^5J^{4-5})$ 1; $(^4J^{4-6})$ 1,23	2	CH
5	7,1 - 7,3	Multiplete complejo	7,03 – 7,07	Multiplete complejo	$(^3J^{5-6})$ 7,05; $(^3J^{5-4})$ 7,17 $(^5J^{5-4})$ 1; $(^4J^{5-5})$ 1,39	2	CH
6	7,1 - 7,3	Multiplete complejo	7,05 – 7,09	Multiplete complejo	$(^3J^{6-5})$ 7,05; $(^4J^{6-4})$ 1,23	1	CH
7	0,14	Singulete	0,17	singulete		27	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

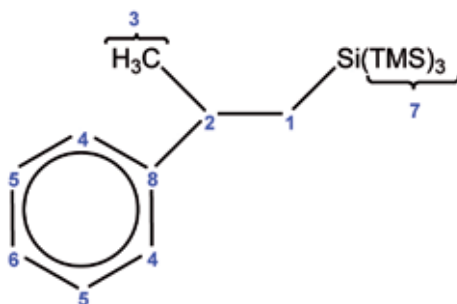


TABLA 20. Análisis del Espectro de RMN ¹³C del Producto de la Hidrosililación del 2-Fenilpropeno.

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	-	7,63	CH ₂
2	46,3	46,66	CH
3	24,76	24,98	CH ₃
4	125,8	125,48	CH
5	128,4	127,96	CH
6	126,4	125,61	CH
7	1,33	2,37	CH ₃
8	-	144,09	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H y ¹³C.

Las señales diagnósticas que indican que se obtuvo un producto de reacción son aquellas pertenecientes a los hidrógenos y carbonos en posición 7, ya que son las señales de los metilos del silano adicionado (Ver Apéndices 6 y 7). Los hidrógenos resuenan a 0,14 ppm (calculado a 0,17 ppm) y los carbonos a 1,33 ppm.

Luego entre las señales más importantes se encuentran las de los hidrógenos en posiciones 1, 2 y 3; estas resuenan a 0,04 (doble-doblete); 2,15 (multiplete complejo) y 1,28 ppm (doblete) respectivamente.

Los carbonos en las posiciones 1, 2 y 3 también son las más importantes entre las señales observadas en el espectro de este núcleo (por falta de acumulación de señales al realizarse el análisis, hay señales que no pueden identificarse), de ellas se observaron la del carbono en posición 2 que resuena a 46,3 ppm (calculado a 46,66 ppm) y la del carbono en posición 3 que resuena a 24,76 ppm (calculado a 24,98 ppm).

Los hidrógenos de las posiciones 4, 5 y 6 se observan dentro de un “cluster” de señales entre 7,1 y 7,3 ppm, que son aquellos que pertenecen al anillo aromático. Para las señales de los carbonos en las

posiciones 4, 5, 6 y 8 se pudieron identificar las primeras tres para quienes sus desplazamientos químicos fueron 125,8 ppm (calculado a 125,48 ppm); 128,4 ppm (calculado a 127,96 ppm) y 126,4 ppm (calculado a 125,61 ppm) respectivamente

Anetol (22)

Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel, usando como solvente de desarrollo hexano con dos gotas de metanol (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ó en cámara de I_2) observando que tiene la pureza necesaria para utilizarlo ($R_f = 0,6$).

Se siguieron las especificaciones detalladas en la metodología general de la parte experimental, y se controló la eficacia de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, usando como solvente de desarrollo hexano con dos gotas de metanol (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$) concluyéndose que no hay presencia de ningún producto de hidrosililación (Ver Figura 10 del Apéndice 5).

3-Metil-estireno (23)

Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel, usando como solvente de desarrollo hexano 100% (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ó en cámara de I_2) y se concluye que tiene la pureza necesaria para utilizarlo ($R_f = 0,7$).

Se siguieron las especificaciones detalladas en la metodología general de la parte experimental, y se controló la eficacia de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel, usando como solvente de desarrollo hexano 100% (revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$). Se puede visualizar que hay una serie de productos, que debido a las limitaciones separativas no se pudieron identificar (Ver Figura 11 del Apéndice 5).

Alcohol Propalgílico (24) Análisis del extracto de la Fase Orgánica.

Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel; como solvente de desarrollo se usa mezcla heptano : acetato de etilo (50:50) revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. En base a los resultados obtenidos se procedió a la purificación del mismo. Se realizó una destilación fraccionada a presión reducida, colectándose una fracción de PE 108-109 °C (se utilizó una bomba que redujo la presión a ~20mmHg), dado que el PE de bibliografía a presión atmosférica es 113.6 °C[50], Luego se verificó (mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$) que, el producto del destilado, tiene la pureza necesaria para utilizarlo. El sistema de desarrollo usado es una solución de heptano : acetato de etilo (50:50) y el sustrato reveló con un $R_f = 0,5$.

Se siguieron las especificaciones detalladas en la metodología general de la parte experimental, pero considerando que el sustrato es soluble en agua se utilizó 2-mercaptoetanol como catalizador de polaridad reversa, para favorecer el rendimiento del producto de la reacción.

Se controló el progreso de la reacción (tanto en la fase orgánica como en la fase acuosa) mediante CCD en placas de sílica gel, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. El sistema de desarrollo usado para seguir la mezcla de reacción (en la fase orgánica) fue una solución de heptano : acetato de etilo (50:50), se verificó la presencia de producto/s de reacción por una mancha revelada con un $R_f = 0,77$ (Ver Figuras 12 del Apéndice 5).

Para seguir la mezcla de reacción en la fase acuosa, se usa como solvente de desarrollo del extracto acuoso evaporado una solución de heptano : acetato de etilo (50:50) (revelando con una solución de $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$). No se encontró producto en esta fase.

Se obtuvo un rendimiento cuantitativo (basado en un 100% de conversión del sustrato) por integración del espectro de RMN ^1H , para el isómero *cis* del 25% y para el isómero *trans* del 75% (Ver Tabla 29). Los isómeros *cis* y *trans* se identificaron como únicos productos de la mezcla de reacción en forma conjunta. No fue posible la separación de ambos.

Los resultados obtenidos del análisis espectroscópico de la mezcla de isómeros *E* y *Z* (usando como solvente CDCl_3) se detallan en las Tablas 21 - 24:

Para el isómero *cis*

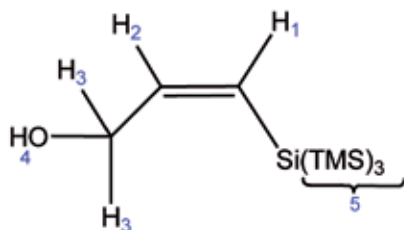


TABLA 21. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propargílico (*cis*).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	5,76 ^ 5,79	Doble-triplete	5,24 ^ 5,26	Doble-triplete	$(^3J^{1-2})$ 14,85	1	CH
2	6,16 ^ 6,19	Doble-triplete	6,82 ^ 6,85	Doble-triplete	$(^3J^{2-1})$ 14,85; $(^3J^{2-3})$ 5,04	1	CH
3	4,15	Doble-doblete	3,78	Doble-doblete	$(^3J^{3-2})$ 5,04	2	CH ₂
4	5,34	singulete	4,44	singulete		1	OH
5	0,17	singulete	0,17	singulete		27	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

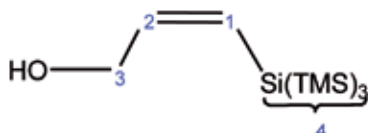


TABLA 22. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propargílico (*cis*).

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	124,9	119,58	CH
2	146,4	146,93	CH
3	66,4	70,13	CH ₂
4	0,77	-1,38	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

Para el isómero *trans*

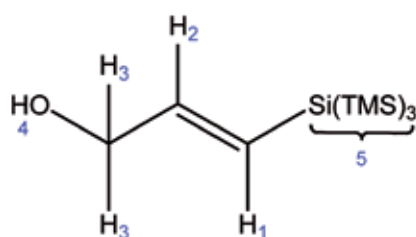


TABLA 23. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propargílico (*trans*).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	5,76 ^ 5,79	Doble-triplete	5,51 ^ 5,54	Doble-triplete	$(^3J^{1-2})10,2$	1	CH
2	5,82 ^ 5,85	Doble-triplete	5,91 ^ 5,94	Doble-triplete	$(^3J^{2-1})10,2; (^3J^{2-3}) 5,76$	1	CH
3	4,15	Doble-doblete	3,67	Doble-doblete	$(^3J^{3-2}) 5,76$	2	CH ₂
4	5,34	singulete	4,44	singulete		1	OH
5	0,17	singulete	0,17	singulete		27	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

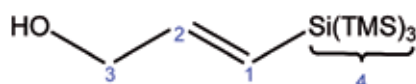


TABLA 24. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propargílico (*trans*).

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	122,8	118,29	CH
2	146,2	145,59	CH
3	65	66,45	CH ₂
4	0,77	-1,38	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

Quando se realizó el análisis espectral de la mezcla de reacción se establecieron como señales diagnósticas de la presencia de un nuevo producto de hidrosililación, a aquellas que pertenecen a los hidrógenos y carbonos de los metilos del grupo sililo adicionado, que tanto para el isómero *cis* como para el *trans* tienen igual desplazamientos químicos (Ver Apéndices 6 y 7). Son los hidrógenos en posición 5 que resuenan a 0,17 ppm (calculado a 0,17 ppm) y los carbonos en posición 4 que resuenan a 0,77 ppm (calculado a -1,38 ppm).

Las señales que evidenciaron la presencia de ambos isómeros geométricos fueron los dos pares de tripletes pertenecientes a los hidrógenos en posición **2**; en el isómero *cis* estos resuenan a 6,16 ppm y a 6,19 ppm (calculados a 6,82 y a 6,85 ppm), y en el isómero *trans* resuenan a 5,82 y a 5,85 ppm (calculados a 5,91 y 5,94 ppm) respectivamente.

A los hidrógenos que se encuentran en las demás posiciones se les asignaron señales estimativas, que se asume coinciden en desplazamiento en ambos isómeros.

En el espectro de RMN ^{13}C se pudieron identificar todas las señales, tanto para el isómero *cis* como para el *trans* lo que confirma la presencia de ambos como productos de reacción en la mezcla. En el isómero *cis*, el carbono en posición **1** resuena a 124,9 ppm (calculado a 119,58 ppm), y en el *trans* resuena a 122,8 (calculado a 118,29 ppm).

El carbono en posición **2**, del isómero *cis* resuena a 146,4 ppm (calculado a 146,93 ppm) y en el isómero *trans* resuena a 146,2 ppm (calculado a 145,59 ppm). En el isómero *cis*, el carbono en posición **3** resuena a 66,4 ppm (calculado a 70,13 ppm) mientras que para el isómero *trans* resuena a 65 ppm (calculado a 66,45 ppm).

Se puede observar que tanto el hidrógeno como el carbono en la posición **2**, son los núcleos más desprotegidos, y esto se debe a la presencia del doble enlace C-C que produce este efecto.

Cloruro Propalgílico (25)

Se evaluó la pureza del sustrato, usando la técnica de CCD en placas de sílica gel; como solvente de desarrollo se usa mezcla heptano : acetato de etilo (90:10) revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. En base a los resultados obtenidos se procedió a la purificación del mismo. Se realizó una destilación fraccionada a 56-58 °C, siendo el PE[50] de bibliografía 58 °C. Luego se verificó (mediante CCD en placas de sílica gel, con el mismo sistema de elución, revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$) que el sustrato, producto del destilado, tiene la pureza necesaria para utilizarlo.

Se siguieron las especificaciones detalladas en la metodología general de la parte experimental; se controló el progreso de la reacción mediante CCD en placas de sílica gel; revelando con $\text{KMnO}_4/\text{Na}_2\text{CO}_3$. El sistema de desarrollo usado para seguir la mezcla de reacción es una solución de heptano : acetato de etilo (90:10), se verificó la presencia de producto/s de reacción por una mancha revelada a un $R_f = 0,36$, que no coincide ni con la mancha que revela el TTMSS ni con el testigo del sustrato (Ver Figuras 13 del Apéndice 5).

Se obtuvo un rendimiento cuantitativo (basado en un 100% de conversión del sustrato) por integración del espectro de RMN ^1H , para el isómero *cis* del 50% y para el isómero *trans* del 50% (Ver Tabla 29).

Los isómeros *cis* y *trans* no fueron separados de la mezcla de reacción, siendo identificados en los espectros de RMN.

Los resultados obtenidos del análisis espectroscópico (usando como solvente CDCl_3) se detallan en las Tablas 25 - 28:

Para el isómero *cis*

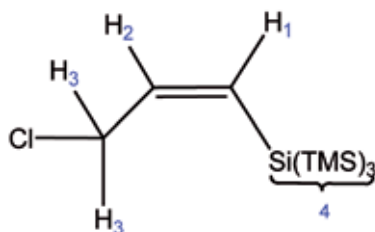
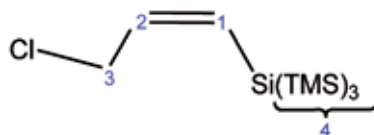


TABLA 25. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propalgilo (*cis*).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	^3J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	4,2	Multiplete complejo	5,25^5,27	Doble-triplete	($^3\text{J}^{1-2}$)10,02	1	CH
2	7,7	multiplete	6,7^6,72	Doble-triplete	($^3\text{J}^{2-1}$)10,02; ($^3\text{J}^{2-3}$) 7,55	1	CH
3	3,9	Doble-doblete	3,74	Doble-doblete	($^3\text{J}^{3-2}$) 7.55	2	CH ₂
4	0,16	singulete	0,17	singulete		27	CH ₃

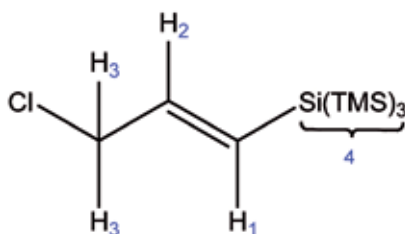
^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .


TABLA 26. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propargilo (*cis*).

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	128,8	121,36	CH
2	130,9	143,40	CH
3	38,7	47,76	CH ₂
4	1,18	-1,38	CH ₃

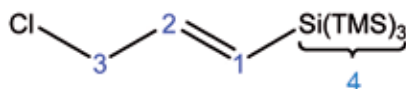
^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

Para el isómero *trans*


TABLA 27. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propargilo (*trans*).

Posición del H	δ (ppm) Observado	Multiplicidad Observada	δ (ppm) Calculado ^a	Multiplicidad Esperada	^3J (Hz) Calculada ^a	Integración	Tipo de H
1	4,2	Multiplete complejo	5,67^5,7	Doble-triplete	($^3\text{J}^{1-2}$)14,85	1	CH
2	7,5	multiplete	6,01^6,04	Doble-triplete	($^3\text{J}^{2-1}$)14,85; ($^3\text{J}^{2-3}$)6,68	1	CH
3	3,6	Doble-doblete	3,7	Doble-doblete	($^3\text{J}^{3-2}$)6,68	2	CH ₂
4	0,16	singulete	0,17	singulete		27	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .


TABLA 28. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propargilo (*trans*).

Posición del C	δ (ppm) Observado	δ (ppm) Calculado ^a	Tipo de C
1	128,8	120,07	CH
2	130,9	143,02	CH
3	38,7	47,76	CH ₂
4	1,18	-1,38	CH ₃

^a ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H y ^{13}C .

Del análisis espectral del crudo de reacción se establecieron como señales diagnósticas la presencia de un nuevo producto de hidrosililación, siendo aquellas que pertenecen a los hidrógenos y carbonos de los metilos del silano adicionado, que tanto para el isómero *cis* como para el *trans* tienen iguales desplazamientos químicos (Ver Apéndices 6 y 7). Son los hidrógenos en posición 5 que resuenan a 0,16 ppm (calculado a 0,17 ppm) y los carbonos en posición 4 que resuenan a 1,18 ppm (calculado a -1,38 ppm).

Las señales que evidenciaron la presencia de ambos isómeros geométricos fueron los dos multipletes pertenecientes a los hidrógenos en posición 2, y los dos dobles-dobletes pertenecientes a los hidrógenos en posición 3.

Aquellos hidrógenos en la posición 2 en el isómero *cis* resuenan a 7,7 ppm (calculados como un doble-triplete a 6,7 y 6,72 ppm), y en el isómero *trans* resuenan a 7,5 ppm (calculado como un doble-triplete a 6,01 y a 6,04 ppm). Para el isómero *cis*, los hidrógenos en la posición 3 resuenan a 3,9 ppm como un doble-doblete (calculados como un doble-doblete a 3,74 ppm), y en el isómero *trans* resuenan a 3,6 ppm (calculado como un doble-doblete a 3,7 ppm).

A los hidrógenos que se encuentran en la posición 1 se les asignaron señales estimativas, que se asume coinciden en desplazamiento en ambos isómeros.

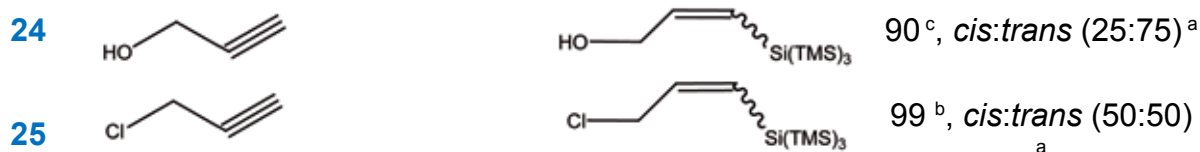
En el espectro de RMN ^{13}C no se pudieron identificar todas las señales para ambos isómeros geométricos; tanto para el isómero *cis* como para el *trans* se asignaron las mismas señales para los mismos carbonos.

En éste análisis espectral se puede observar que tanto el hidrógeno como el carbono en la posición 2, son los núcleos más desprotegidos, y esto se puede deber a la presencia del doble enlace C-C, y a la presencia de un átomo electronegativo como lo es el Cl en posición α .

En la Tabla 29 se Detallan los Rendimientos de Productos Sintetizados Mediante la Hidrosililación de Compuestos con Enlaces Múltiples en Agua.

TABLA 29. Hidrosililación de Compuestos Orgánicos Conteniendo Enlaces Múltiples C-C, en H₂O Mediante Iniciación Térmica y sus Rendimientos.

SUSTRATO	PRODUCTO	RENDIMIENTO (%)
15		44 ^a 99 ^c
16		56 ^a
17		99 ^b 85 ^a 15 ^a 99 ^b
18		68 ^c
19		74 ^c
20		99 ^b
21		78 ^c



^a rendimiento relativo calculado por integración de los espectros de RMN¹H, considerando en todos los casos la conversión total del sustrato.

^b rendimiento aislado.

^c rendimiento de producto identificado por integración de los espectros de RMN¹H, considerando en todos los casos la conversión total del sustrato.

Como se puede apreciar en la Tabla 29, los rendimientos obtenidos en todos los casos superan el 65% y la media es del 89% (índice de la efectividad del método aplicado), lo que permite concluir que la técnica utilizada produce rendimientos altamente eficientes.

Integración de Datos de Resonancia Magnética Nuclear (¹H y ¹³C) de Productos Sintetizados Mediante la Hidrosililación Radicalaria de Compuestos Olefínicos en Agua.

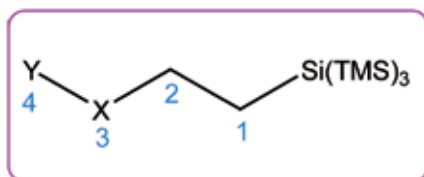


TABLA 30. Comparación de las RMN de (¹H / ¹³C) δ (ppm) de Algunos Productos de Hidrosililación Radicalaria de Compuestos Olefínicos en Agua.

Compuesto	δ ¹ H / δ ¹³ C Observados		
	Posición 1	Posición 2	Posición 3
15 X = CH ₂ ; Y = Cl	0,99 / 1,1	1,4 – 1,5 / 24,77	3,42 / 48,02
16 X = O; Y = ⁿ -Bu	0,92 / 1,1	3,37 – 3,51 / 70,77	-
17 X = CH ₂ ; Y = NH ₂	0,95 / -3,03	1,15 / 40,74	2,72 / 52,88
19 X=O; Y= ^t Bu	0,9 / 0,41	3,4 / 74,42	-
20 X = CH ₂ ; Y = OH	0,76 / 1,1	1,6 / 32,2	3,57 / 66,02

Comparando los desplazamientos químicos de los hidrógenos de la misma posición, en diferentes productos de reacción, se pueden obtener información muy interesante.

Comenzando con el análisis de los hidrógenos en la posición **1**, se puede decir que el efecto de apantallamiento generado por el silano tiene una intensidad similar en todas las estructuras analizadas; independientemente de los sustituyentes X e Y.

Los hidrógenos en la posición **2** muestran un patrón de desplazamientos químicos que condice con la influencia que generan en ellos los sustituyentes, más o menos electronegativos, presentes en el compuesto. Como se puede observar, las dos estructuras cuyos hidrógenos resuenan a campos más bajos, son las que en la posición **3** tienen un átomo de oxígeno (responsable de este desapantallamiento) (sustratos **16** y **19**). La diferencia entre ambos desplazamientos se debe a la estructura del grupo alquílico (que cada una tiene) en la posición **4**, si es ramificada (compuesto **19**) tiene un efecto dador de electrones mayor y por lo tanto se atenúa la intensidad del desapantallamiento que genera el átomo de oxígeno sobre los hidrógenos en la posición **2**; y si es lineal (producto del compuesto **16**) el efecto dador de electrones hacia el átomo de oxígeno es débil, por lo que no se aprecia una disminución en la intensidad del efecto desapantallante que se genera sobre el núcleo analizado. En las demás estructuras los desplazamientos de sus hidrógenos en la posición **2** es bastante similar.

La evaluación de los hidrógenos en la posición **3**, nos da una pauta de la intensidad del efecto de desapantallamiento con diferentes sustituyentes, en el compuesto **15** es el Cl, en el compuesto **17** es

el NH_2 y en el compuesto **20** es el OH. Según la evidencia, el grupo con una intensidad mayor de desapantallamiento sobre los hidrógenos en posición **3** es el NH_2 , seguido por el OH, quedando como (de los tres) el menos intenso, el Cl.

Al analizar las resonancias de los carbonos en las posiciones **1**, **2** y **3** de los productos contenidos en la Tabla 31, se concluye que las causas que influyen en los desplazamientos de los hidrógenos en las mismas posiciones (**1**, **2** y **3**) afectan de manera similar a los desplazamientos químicos de los carbonos.

Para los carbonos en la posición **1**, no hay una diferencia significativa en los desplazamientos químicos de éstos núcleos en las diferentes estructuras estudiadas.

Los desplazamientos químicos de los carbonos en la posición **2** se ven afectados tanto por la presencia del silano (efecto apantallante) como por los grupos sustituyentes en la posición **4** (de los compuestos **15**, **17** y **20**) y en la posición **3** (de los compuestos **16** y **19**) que tienen un efecto desapantallante.

Con respecto a la influencia que reciben los carbonos de los compuestos **15**, **17** y **19**, se puede observar que el grupo más desapantallante es el NH_2 , ya que su carbono es, de éstos tres, el que resuena a campos más bajos (40,74 ppm), seguido por el carbono en posición **2** del compuesto **20** (32,2 ppm) que resuena a campos más altos que el carbono en la posición **2** del compuesto **15** (24,77 ppm). Al analizar las resonancias de los carbonos en posición **2** de los compuestos **16** y **19**, se observa que las señales de los carbonos de ambos compuestos resuenan a campos más bajos que las de los demás compuestos y esto se debe a que en la posición **3** tienen un átomo de oxígeno que al estar unido directamente al carbono (en posición **2**) ejercen un efecto de desapantallamiento muy fuerte.

Por último al comparar los desplazamientos químicos de los carbonos en posición **3**, se puede observar como los grupos en la posición **4** tienen un efecto de desapantallamiento más o menos intenso, en el caso de los compuestos **15**, **17** y **20**, los grupos NH_2 y OH son aquellos que tienen un efecto más fuerte de desapantallamiento para con el carbono analizado (52,8 y 66 ppm respectivamente), comparados con el efecto que tiene el átomo de Cl (donde el carbono en posición **3** resuena a 48 ppm).

Integración de Datos de Resonancia Magnética Nuclear (^1H y ^{13}C) de Productos Sintetizados Mediante la Hidrosililación Radicalaria de Compuestos Derivados de Acetilenos en Agua. Compuestos **Z** y **E**.

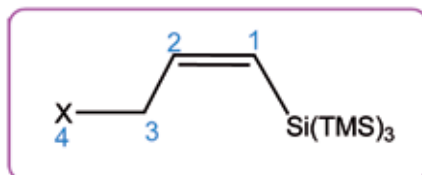


TABLA 31. Comparación de las RMN de (^1H / ^{13}C) δ (ppm) de Algunos Productos Acetilénicos (*cis*) (**Z**).

Compuesto	δ ^1H / δ ^{13}C Observados			
		Posición 1	Posición 2	Posición 3
24 X = OH	5,76 ^ 5,79 / 124,9	6,16 ^ 6,19 / 146,4	4,15 / 66,4	
25 X = Cl	4,2 / 128,8	7,7 / 130,9	3,9 / 38,7	

Relacionando las resonancias de los hidrógenos y carbonos en las posiciones **1**, **2** y **3** de los productos obtenidos de la hidrosililación radicalaria en agua de compuestos acetilénicos, se puede observar un patrón en los desplazamientos químicos. Esto es, que tanto los hidrógenos como los carbonos de ambos productos cumplen con un orden de aparición similar. Los carbonos e hidrógenos en la posición **2** resuenan a campos más bajos; para el producto **24** a 6,16 y 6,19 ppm, y a 146,4 ppm respectivamente; y para el producto **25** a 7,7 ppm y a 130,9 ppm respectivamente.

Los hidrógenos y carbonos en posición **1**, para el producto **24** resuenan a 5,79 y 5,79 ppm y a 124,9 ppm respectivamente; y para el producto **25** resuenan a 4,2 y a 128,8 ppm respectivamente.

Los hidrógenos y carbonos en las posiciones **1** y **2** son aquellos con desplazamientos químicos mayores porque pertenecen a un enlace olefínico, por lo que los núcleos están bastante desprotegidos y

particularmente en el caso de los carbonos e hidrógenos en la posición 2 el efecto de desapantallamiento se profundiza por la presencia (en la posición 4) del átomo de Cl o del grupo hidroxilo. Lo opuesto sucede en los núcleos de la posición 1, que ven atenuada su desprotección por el efecto de apantallamiento del silano.

Por último, los hidrógenos y carbonos en posición 3 son aquellos que resuenan a campos más altos en los espectros respectivos. Para el producto **24** los hidrógenos resuenan a 4,15 ppm y los carbonos resuenan a 66,4 ppm; y para el producto **25** resuenan a 3,9 ppm y a 38,7 ppm respectivamente.

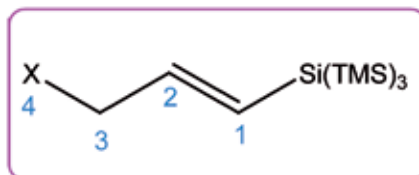


TABLA 32. Comparación de las RMN de (^1H / ^{13}C) δ (ppm) de Algunos Productos Acetilénicos (*trans*) (*E*).

Compuesto	X	δ ^1H / δ ^{13}C Observados		
		Posición 1	Posición 2	Posición 3
24	X = OH	5,76 ^ 5,79 / 122,8	5,82 ^ 5,85 / 146,2	4,15 / 65
25	X = Cl	4,2 / 128,8	7,5 / 130,9	3,6 / 38,7

En el isómero *trans* se cumple el mismo patrón de desplazamientos químicos de las resonancias. De campos altos a campos bajos resuenan primero los hidrógenos y carbonos en posición 3, luego aquellos en posición 1 y por último los que se encuentran en posición 2. Las causas que justifican este orden en los desplazamientos químicos de los núcleos analizados, son las mismas que para los desplazamientos químicos de los núcleos análogos en el isómero *cis*.

Realizando una evaluación de los desplazamientos químicos en ambos isómeros se concluye que, la mayoría los desplazamientos de las señales del isómero *cis* resuenan a campos más altos que aquellas que pertenecen al isómero *trans*, del núcleo en la misma posición. En el caso de los hidrógenos y carbonos en la posición 2 se puede ver claramente.

Para el compuesto **24**, el hidrógeno en posición 2 del isómero *cis* resuena a 6,16 y 6,19 ppm respectivamente y el del isómero *trans* resuena a 5,82 y 5,85 ppm; el carbono de la posición 2 del isómero *cis* resuena a 146,4 ppm y aquel del isómero *trans* resuena a 146,2 ppm.

Lo mismo sucede para el compuesto **25** donde, el hidrógeno en posición 2 del isómero *cis* resuena a 7,7 ppm y el del isómero *trans* resuena a 7,5 ppm; el carbono de la posición 2 no pudo asignarse de manera irrevocable por falta de acumulación de señal en el momento de realizado el análisis de RMN ^{13}C por lo que se asignó la misma señal para ambos isómeros, la señal que resuena a 130,9 ppm.

"Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: La voluntad." Albert Einstein

Apéndice 1. Listado de Esquemas

Experiencia de Gomberg.....	Pág. 5
Combinación de Radicales Hidrógenos y Radicales Bromo	Pág. 7
Etapas de las Reacciones Radicalarias en Cadena.....	Pág. 8
Los Iniciadores Radicalarios y su Modo de Acción	Pág. 9
Reacciones de Descomposición de los Diacilperóxidos	Pág. 10
Mecanismo para una Reacción en Cadena con Remoción de un Grupo Funcional Halógeno por un Hidruro de Silicio	Pág. 12
Estructura de los Radicales de Carbono y de Silicio.....	Pág. 14
Ciclo Termoquímico	Pág. 16
Reacciones del Ciclo Termoquímico	Pág. 17
Hidrosililación Radicalaria de Enlaces Múltiples, Iniciación y Propagación	Pág. 19
Aducto Formado por Adición de un Radical Sililo a un Alqueno	Pág. 19
Aducto Formado por Adición de un Radical Sililo a un Alquino.....	Pág. 20
Equilibrio del Radical Tipo σ	Pág. 21
Estereoselectividad Encontrada en Diversos Solventes Incluida el Agua para la Formación de Lactonas	Pág. 22
Catálisis de Polaridad Invertida de Silanos Con Tioles	Pág. 23
Reacciones de Hidrosililación de Enlaces Múltiples Usando $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ en H_2O	Págs. 24-25
Reacción General de Hidrosililación Radicalaria de Alquenos en agua (Iniciación Térmica) por Descomposición del ACCN	Pág. 27
Reacción General de Hidrosililación Radicalaria de Alquinos (Iniciación Térmica) en agua por Descomposición del ACCN	Pág. 28
Mecanismo de Hidrosililación Radicalaria del Cloruro de Alilo.....	Pág. 34
Mecanismo de Sustitución Radicalaria en el Cloruro de Alilo	Pág. 35
Productos de la Hidrosililación de un Derivado de Alcohol Propalílico	Pág. 40
Mecanismo de Formación del Producto Ciclado por Hidrosililación de la Alilamina en Agua (17 a)	Pág. 42

Apéndice 2. Listado de Tablas

1. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Alilo (15 a)	29
2. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Alilo (15 a)	29
3. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Sustitución del Halógeno por el tris (trimetilsilil)sililo en el Cloruro de Alilo (15 b).....	30
4. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Sustitución del Halógeno en el Cloruro de Alilo (15 b).....	32
5. Resonancias Magnéticas Nucleares ($^1\text{H} / ^{13}\text{C}$) δ (ppm) Comparativos de los Productos 15 a y 15 b	33
6. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del n -Butil vinil Éter.....	36
7. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación del n -Butil vinil Éter	37
8. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación Seguida por una Ciclación de la Alilamina (17 a)	39
9. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación Seguida por una Ciclación de la Alilamina (17 a)	40
10. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación de la Alilamina (17 b)	43
11. Análisis del Espectro de RMN ^{13}C del Producto de la Hidrosililación de la Alilamina (17 b)	44
12. Comparación de las Resonancias Magnéticas Nucleares ($^1\text{H} / ^{13}\text{C}$) δ (ppm) de los Productos 17 a y 17 b	45
13. Análisis del Espectro de RMN ^1H del Producto de la Hidrosililación del Metilenciclobutano.....	48

14. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del Metilenciclobutano	49
15. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del ^t Butil vinil Éter	51
16. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del ^t Butil vinil Éter	51
17. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Alílico	53
18. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Alílico	54
19. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del 2-Fenilpropeno	56
20. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del 2-Fenilpropeno	57
21. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propalgílico (<i>cis</i>)	60
22. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propalgílico (<i>cis</i>)	60
23. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propalgílico (<i>trans</i>)	61
24. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del Alcohol Propalgílico (<i>trans</i>)	61
25. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propalgílico (<i>cis</i>)	63
26. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propalgílico (<i>cis</i>)	64
27. Análisis del Espectro de RMN ¹ H del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propalgílico (<i>trans</i>)	64
28. Análisis del Espectro de RMN ¹³ C del Producto de la Hidrosililación del Cloruro de Propalgílico (<i>trans</i>)	65
29. Hidrosililación de Compuestos Orgánicos Conteniendo Enlaces Múltiples C-C, en H ₂ O Mediante Iniciación Térmica y sus Rendimientos	66
30. Comparación de las RMN de (¹ H / ¹³ C) δ (ppm) de Algunos Productos de Hidrosililación Radicalaria de Compuestos Olefínicos en Agua	67
31. Comparación de las RMN de (¹ H / ¹³ C) δ (ppm) de Algunos Productos Acetilénicos (<i>cis</i>) (<i>Z</i>)	69
32. Comparación de las RMN de (¹ H / ¹³ C) δ (ppm) de Algunos Productos Acetilénicos (<i>trans</i>) (<i>E</i>)....	70

Apéndice 3.

Unidades y Fórmulas

MHz	Mega Hertz
mL	mililitro
mg	miligramo
min	minuto
h	hora
mM	milimoles / milimolar
μL	microlitros
equiv.	equivalentes
$t_{1/2} = \ln 2/\lambda = \ln 2$	Vida Media de iniciador

Apéndice 4.

Acronismos

UMP2/DZP	Unrestricted Moeller-Plesset Second Order / Dunning-Huzinaga double-zeta basis
REE	Resonancia de Spin Electrónico
RPE	Resonancia Paramagnética Electrónica
BDE	Energía de Disociación de Enlace
DH	Entalpía de Disociación Homolítica
EA	Afinidad Electrónica
Δ Hacid	Entalpía de Disociación Protónica / Acidez
AAPH	2,2'-azobis(2-amidinopropano)dihidrocloruro
ACCN	1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo)
CCD	Cromatografía en Capa Delgada
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
PE	Punto de Ebullición
UMyMFOR	Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica
AIBN	1,1'-azobisisobutironitrilo
(TMS) ₃ SiH	tris(trimetilsilil)silano
TTMSS	tris(trimetilsilil)silano
ME	2-mercaptoetanol
EtO	Etóxido / Etoxilo
DCM	Diclorometano
t-Bu	terc-Butilo
n-Bu	n-Butilo
Me	Metilo
Et	Etilo
Ph	Fenilo
Pr	Propilo
MeO	Metóxido / Metoxilo

TMS	Trimetilsililo
Et ₃ B	Trietilborano
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CD ₃ OD	Metanol Deuterado
J	Constante de Acoplamiento
THF	Tetrahidrofurano
T _{amb}	Temperatura Ambiente
λ	constante de decaimiento
$\bar{\tau}$	vida promedio
$t_{1/2}$	vida media

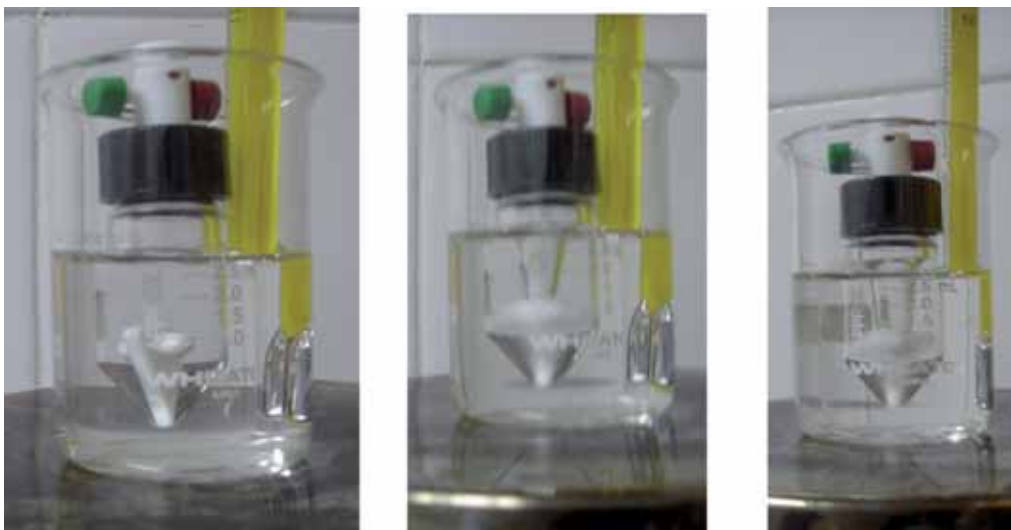
Apéndice 5

Fotografías

Figura N°1



Figuras N°2



Placas de Sílica Gel

Referencias:

P= producto de reacción

S= testigo del sustrato

TTMSS= testigo del tris(trimetilsilil)silano

ME= testigo de 2-mercaptoetanol

Figura N°3 Cloruro de Alilo

Fase Orgánica

Sistema de elución; 70:30 (heptano :acetato de etilo)



P – TTMSS - S

Figura N°4 nButil Vinil Éter

Fase Orgánica
Sistema de elusión; 100% heptano



P – P+S – TTMSS

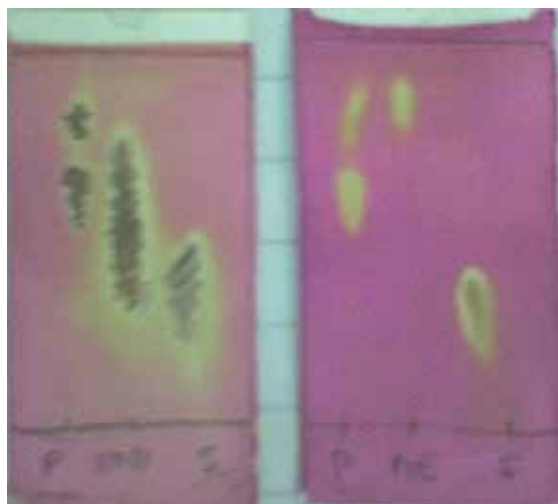
Figuras N°5 Alilamina



P – TTMSS – ME

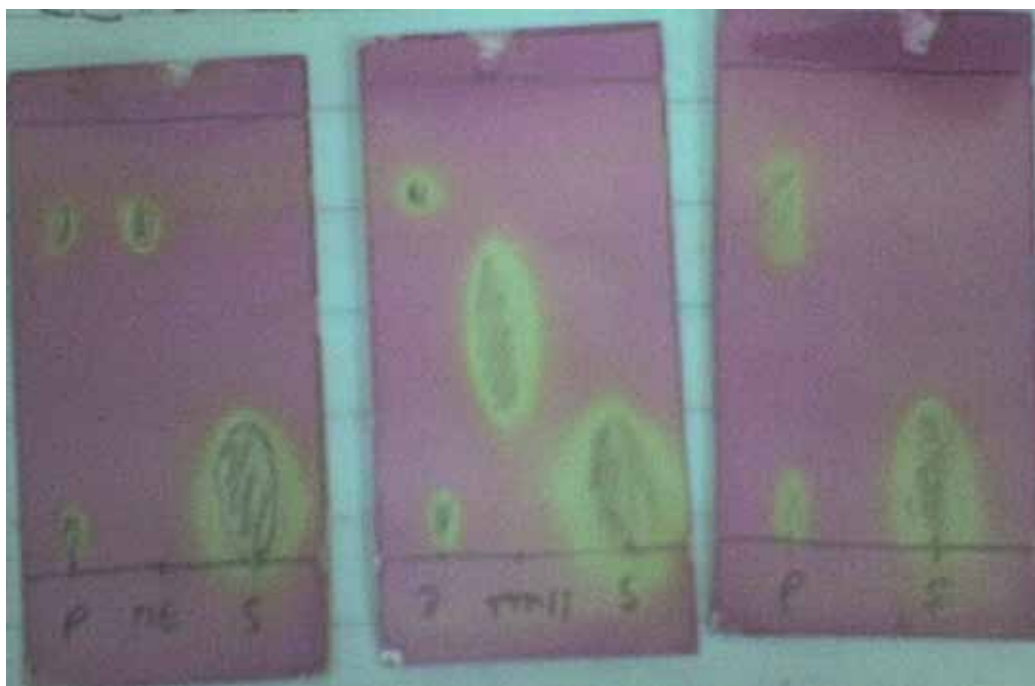
←Sistema de elusión; 90:10 (acetato de etilo : ácido acético) + 1μL MeOH

Sistema de elusión; 100% MeOH + 1 gta. de ácido acético.→



P-TTMSS – S / P-ME-S

Fase Acuosa
Sistema de elusión; 100% MeOH



P-ME-S / P-TTMSS-S / P-S

Figuras N°6 Metilenciclobutano

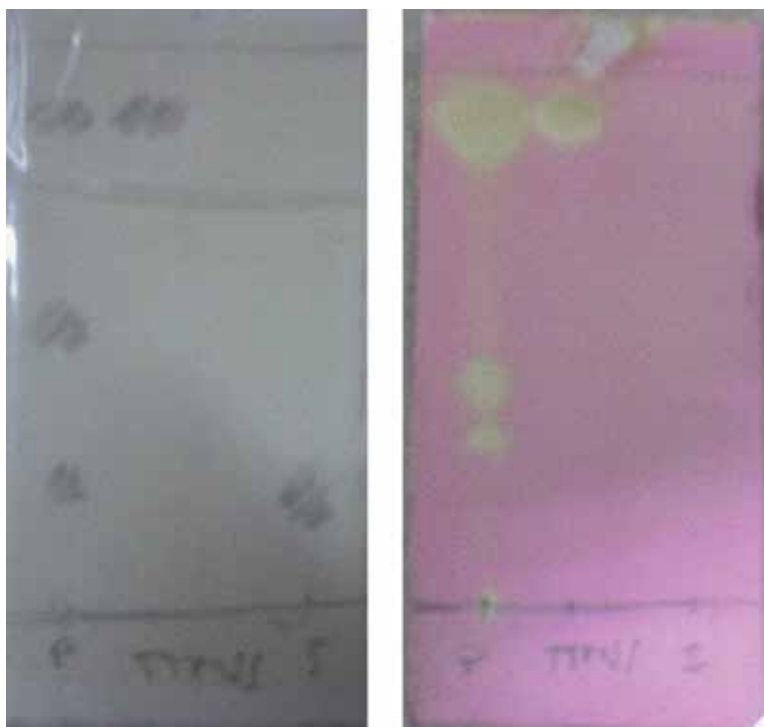
Fase Orgánica
Sistema de elusión;
100% decalina 100% *iso*-octano 100% *iso*-octano



P-TTMSS-(P+TTMSS) / P-TTMSS-(P+TTMSS) / S-TTMSS-P

Figuras N°7 t-Butil Vinil Éter

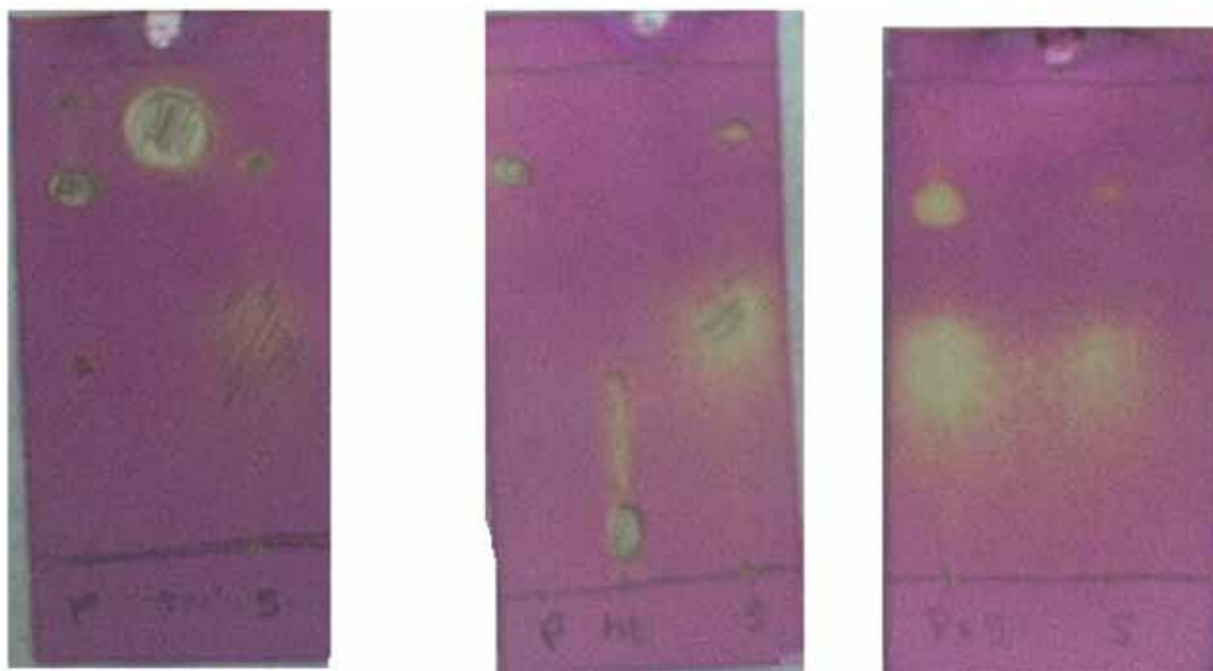
Fase Orgánica
Sistema de elusión;
100% heptano 90:10 (heptano : acetato de etilo)



P – TTMSS – S P – TTMSS - S

Figuras N°8 Alcohol Alílico

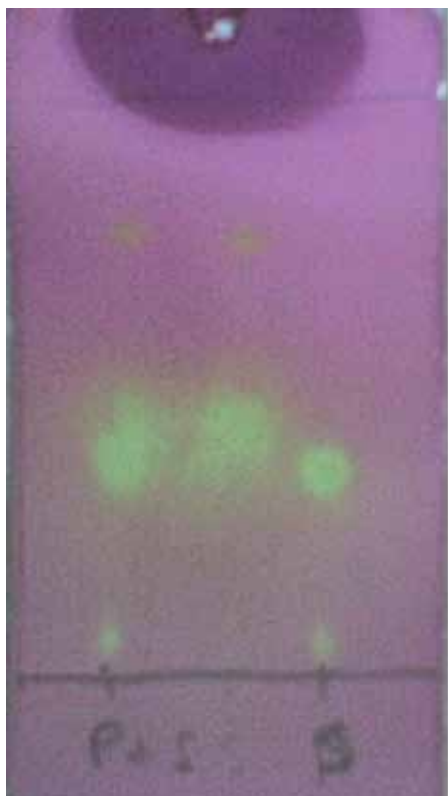
Fase Orgánica
Sistema de elusión; 50:50 (heptano : acetato de etilo)



P – TTMSS – S P – ME – S P+S - S

Fase Acuosa

Sistema de elusión; 20:80 (heptano : acetato de etilo)



P+S - S

S - P - ME

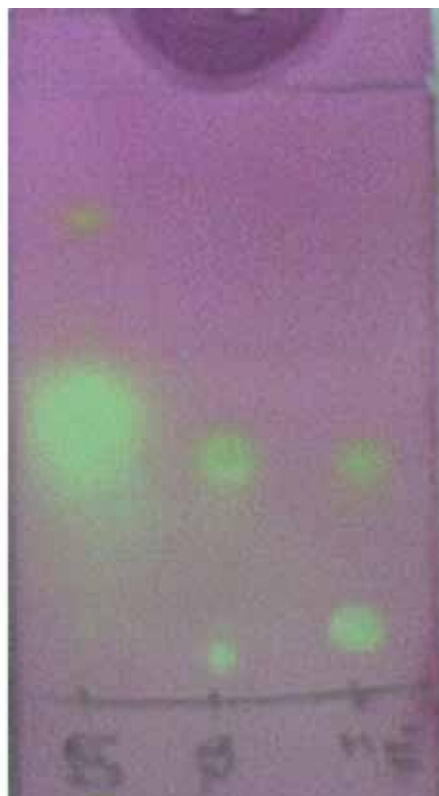


Figura N°9 2-Fenilpropeno

Fase Orgánica

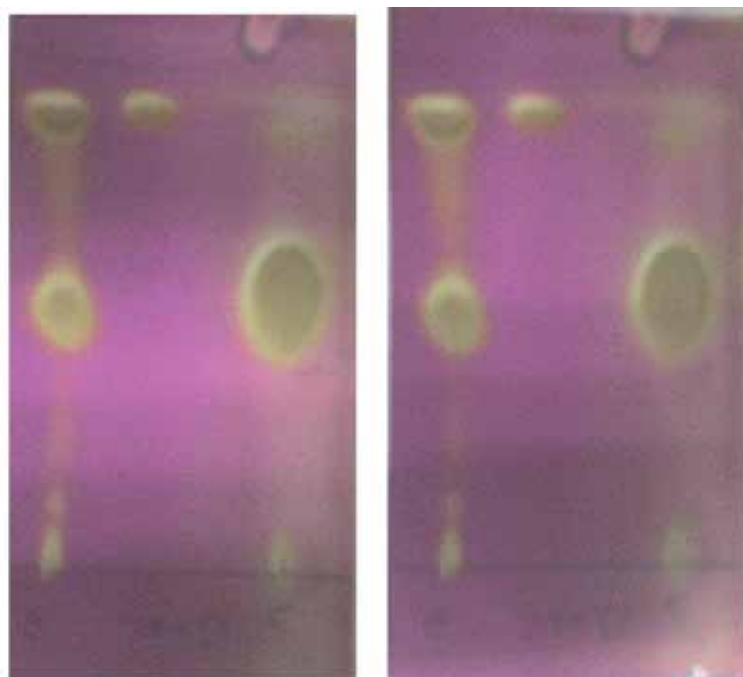
Sistema de elusión; 100% heptano



P - TTMSS - S

Figuras N°10 Anetol

Fase Orgánica
Sistema de elusión; hexano + 2 gts. de MeOH



P - TTMS - S P - TTMS - S

Figura N°11 3-Metil Estireno

Fase Orgánica
Sistema de elusión; 100% hexano

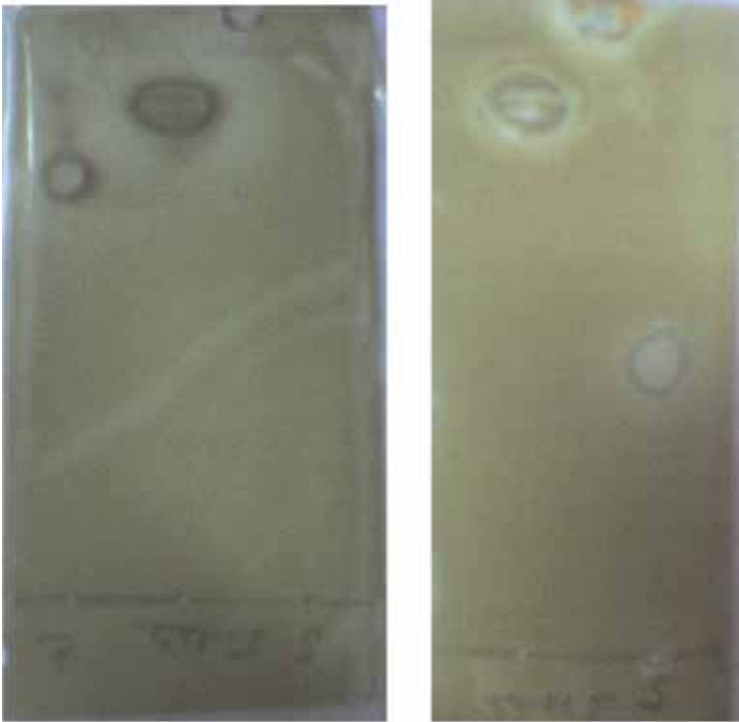


P - TTMS - S

Figuras N°12 Alcohol Propalgílico

Fase Orgánica

Sistema de elusión; 50:50 (acetato de etilo : heptano)



P - TTMSS - S

TTMSS - S

Figura N°13 Cloruro de Propalgilo

Fase Orgánica

Sistema de elusión; 90:10 (heptano : acetato de etilo)

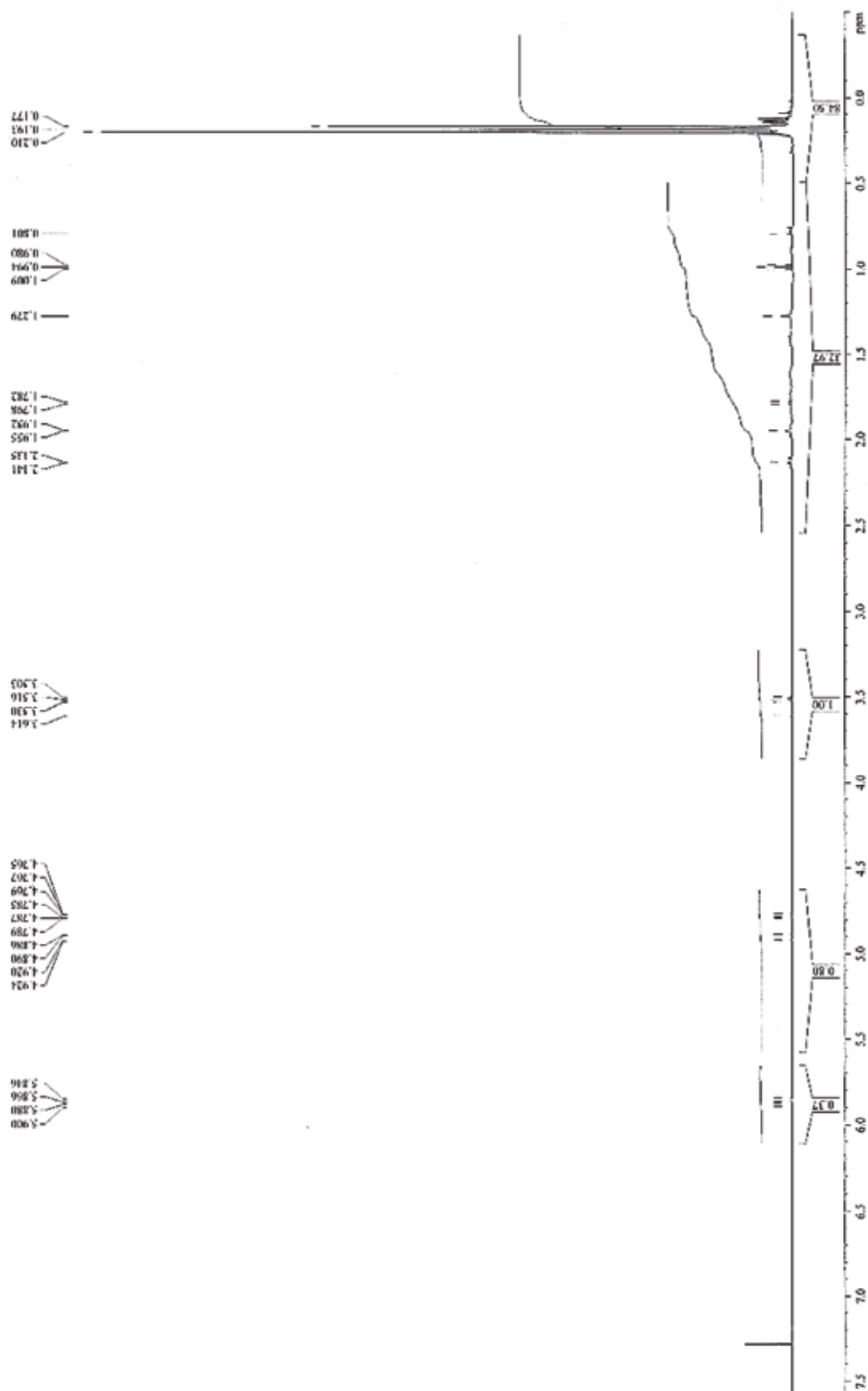


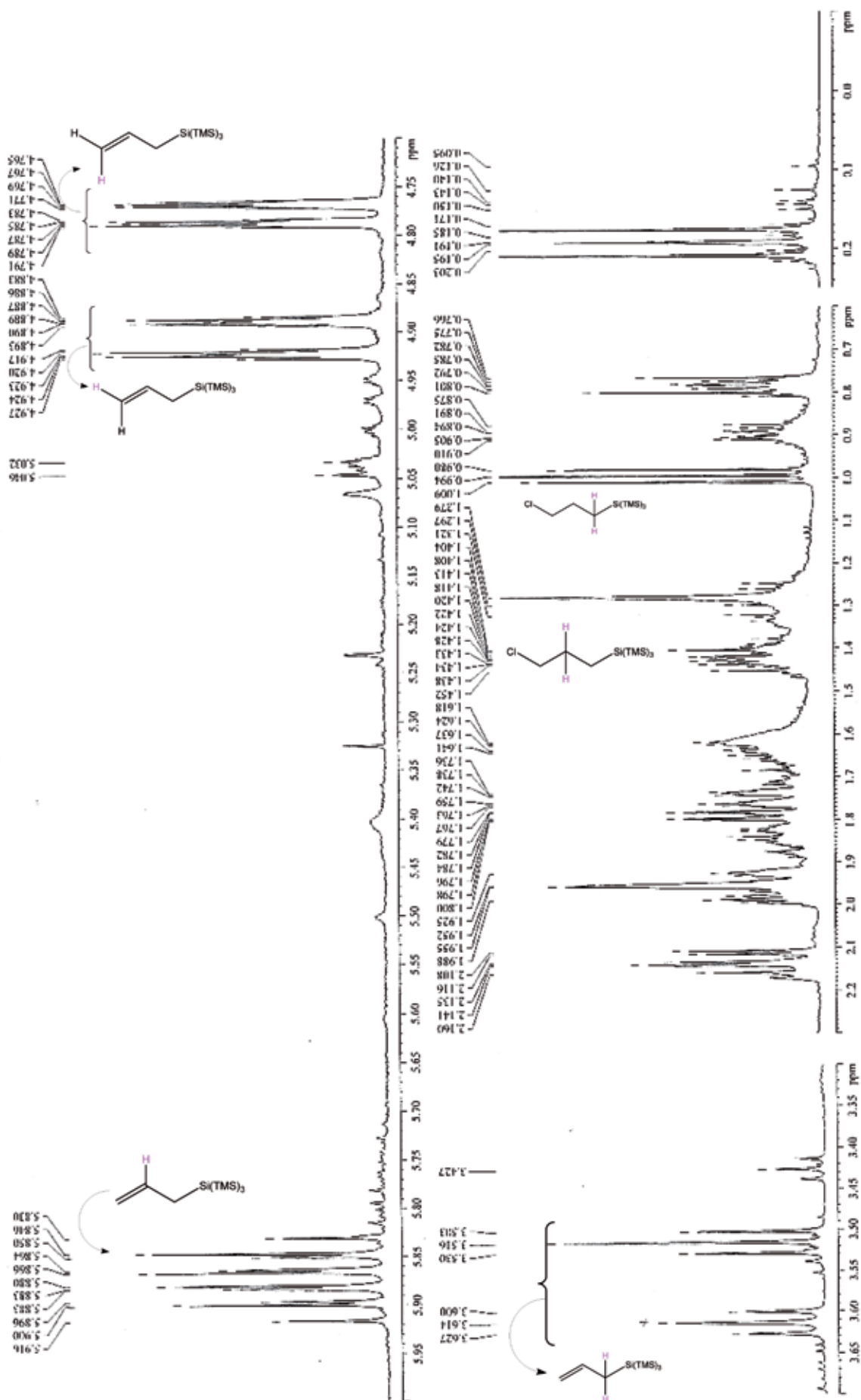
P - TTMSS - S

Apéndice 6

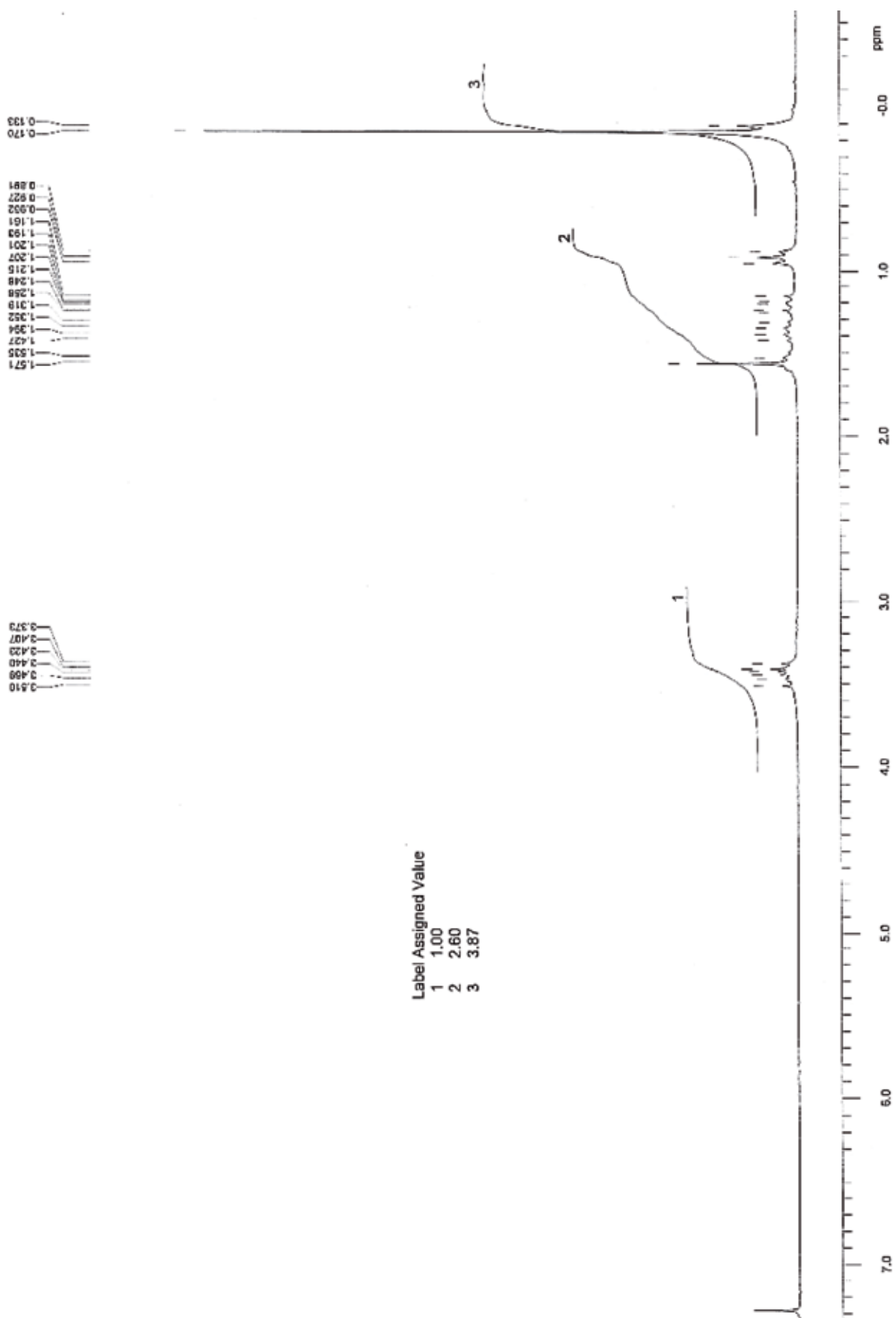
Espectros RMN ¹H

Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Alilo con TTMSS en H₂O (15)

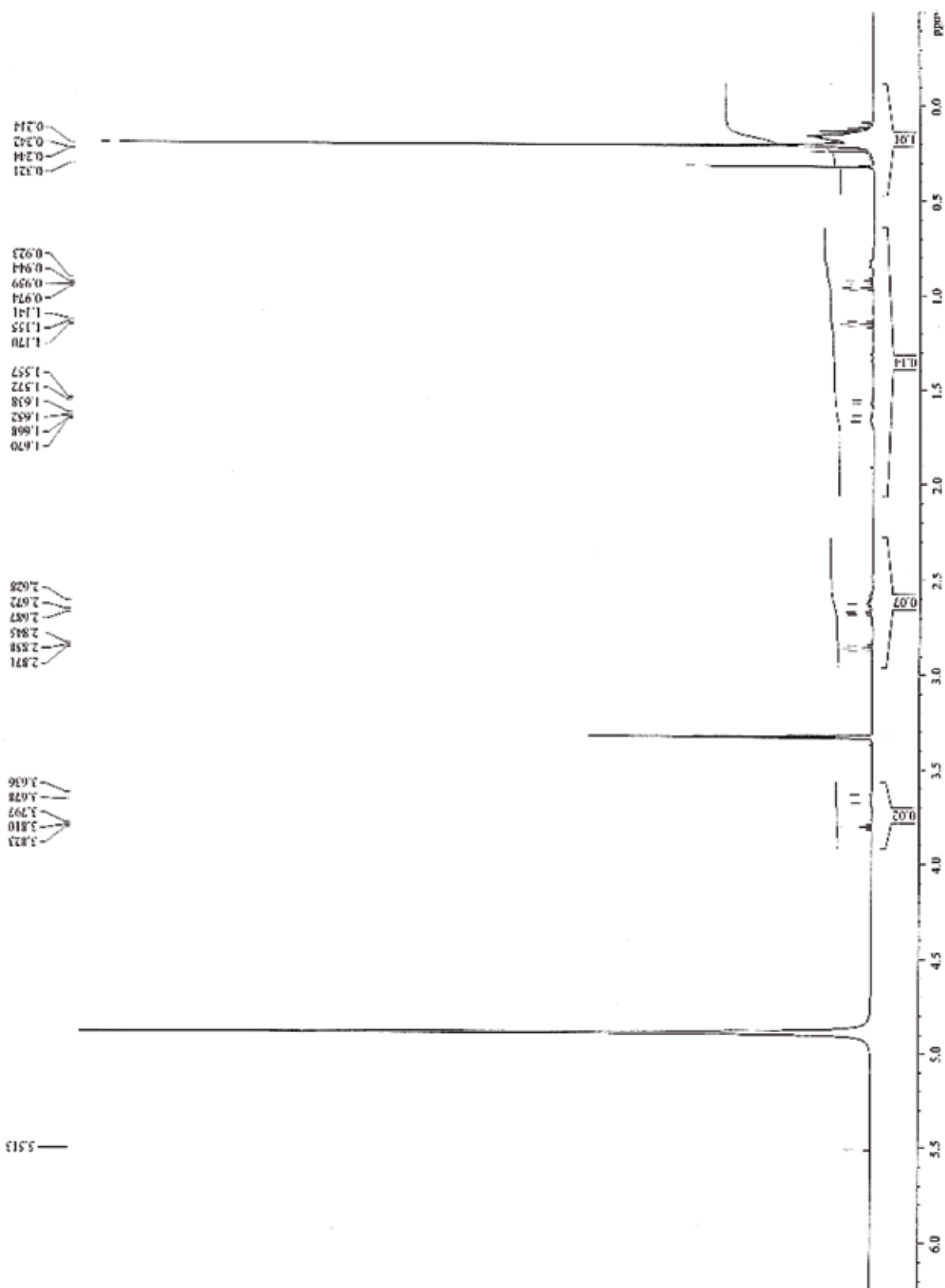


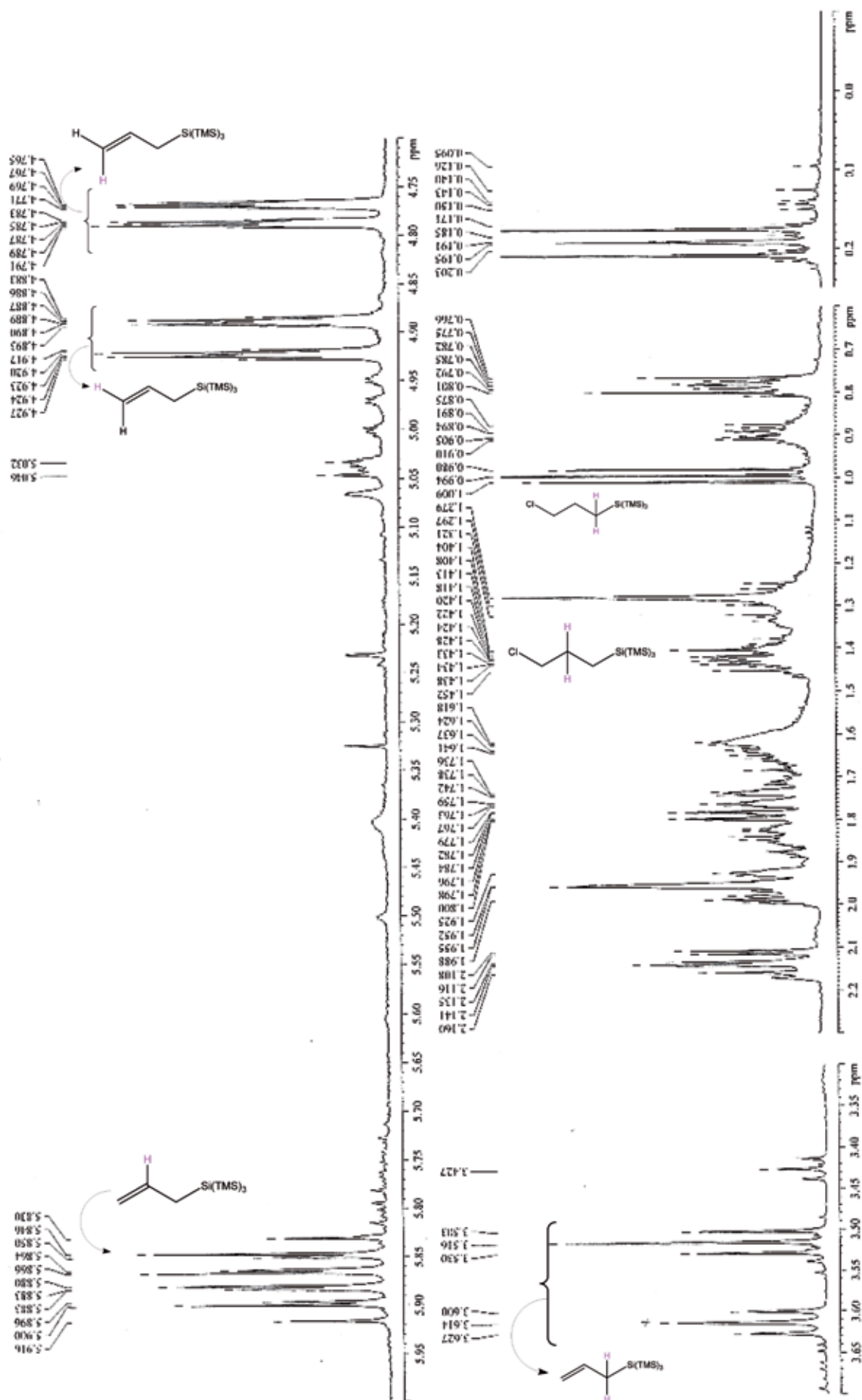


Análisis del Crudo de Reacción del *n*-Butil vinil éter con TTMSS en H₂O (16)

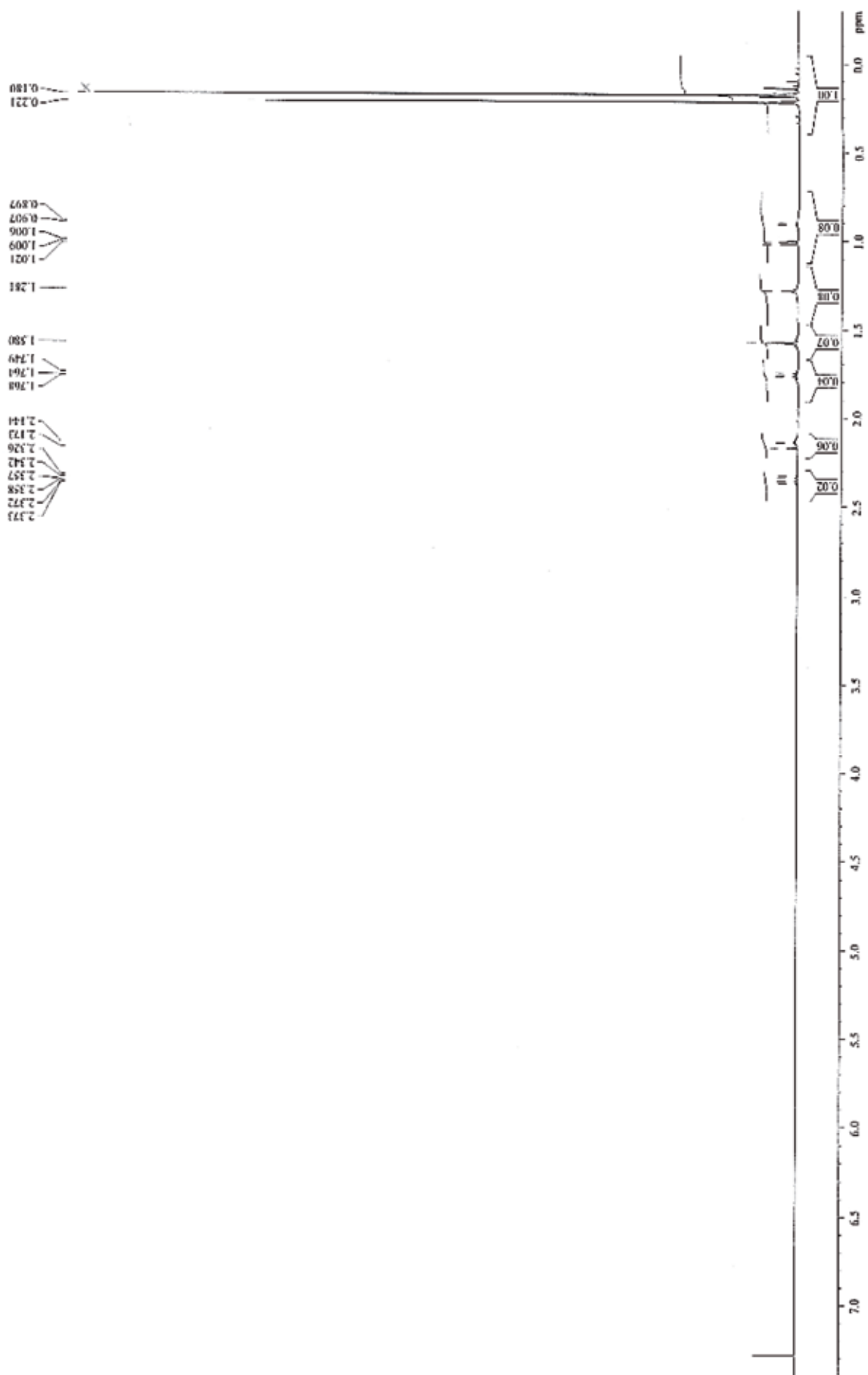


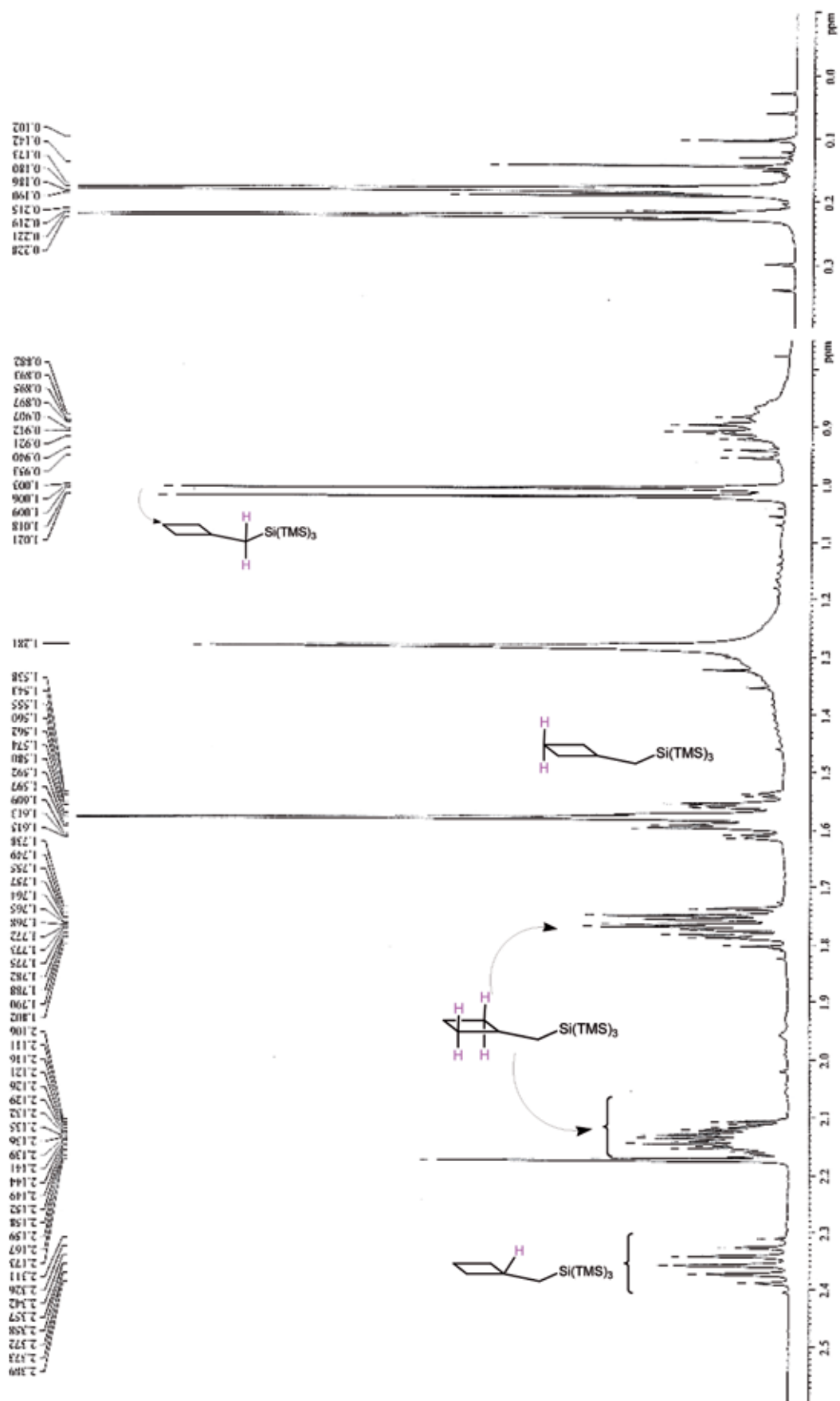
Análisis del Crudo de Reacción de la Alilamina con TTMSS en H₂O (17)



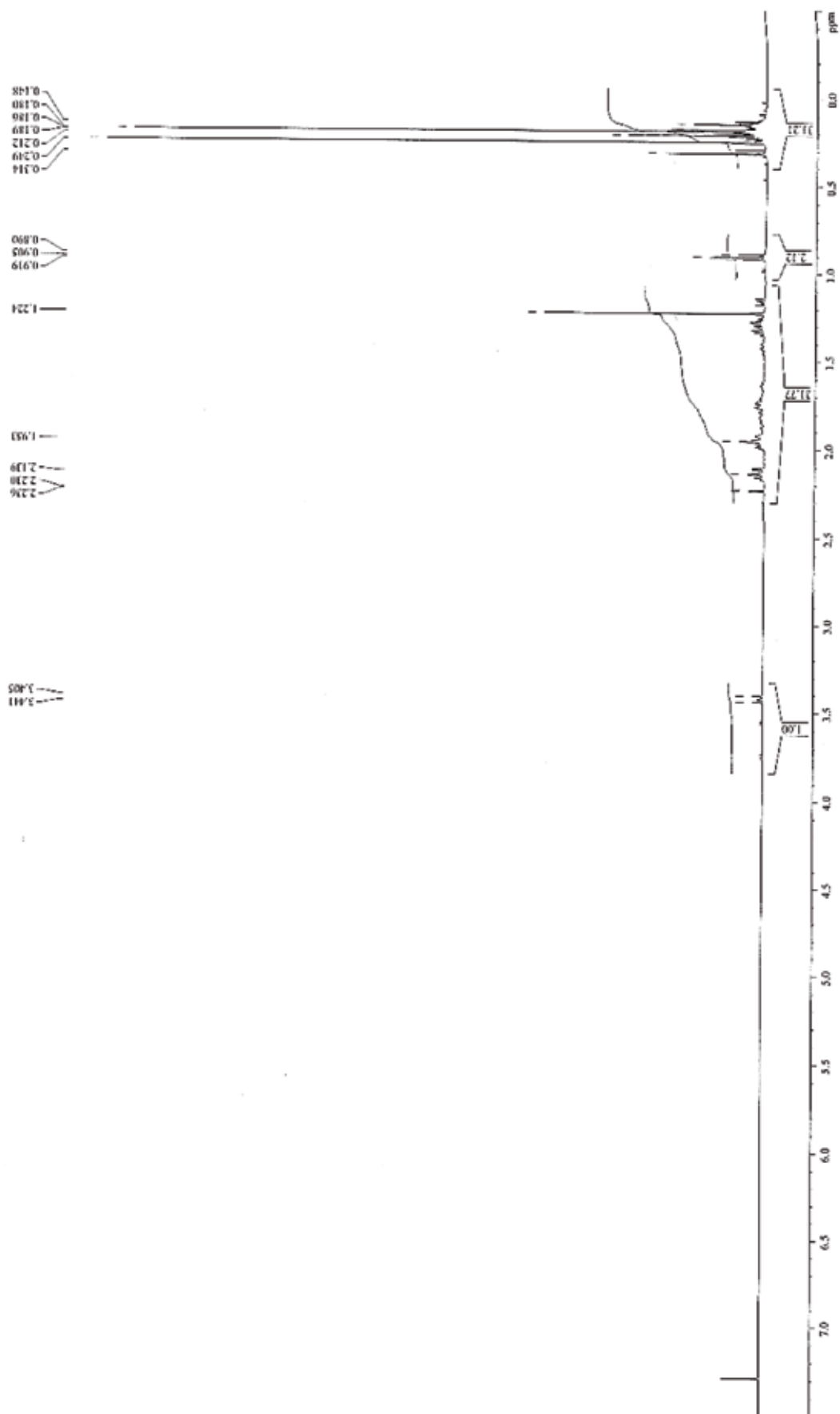


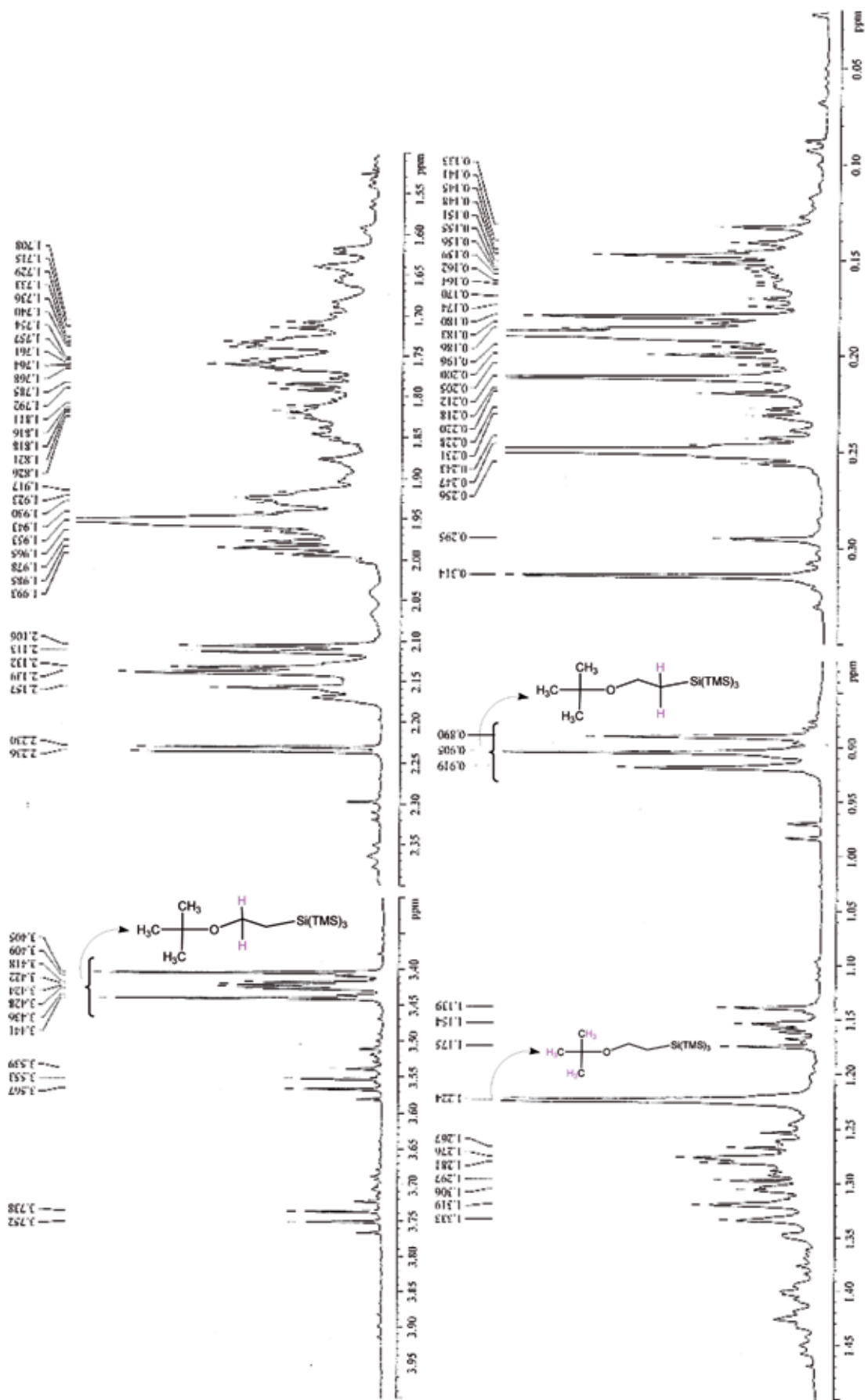
Análisis del Crudo de Reacción del Metilenciclobutano con TTMSS en H₂O (18)



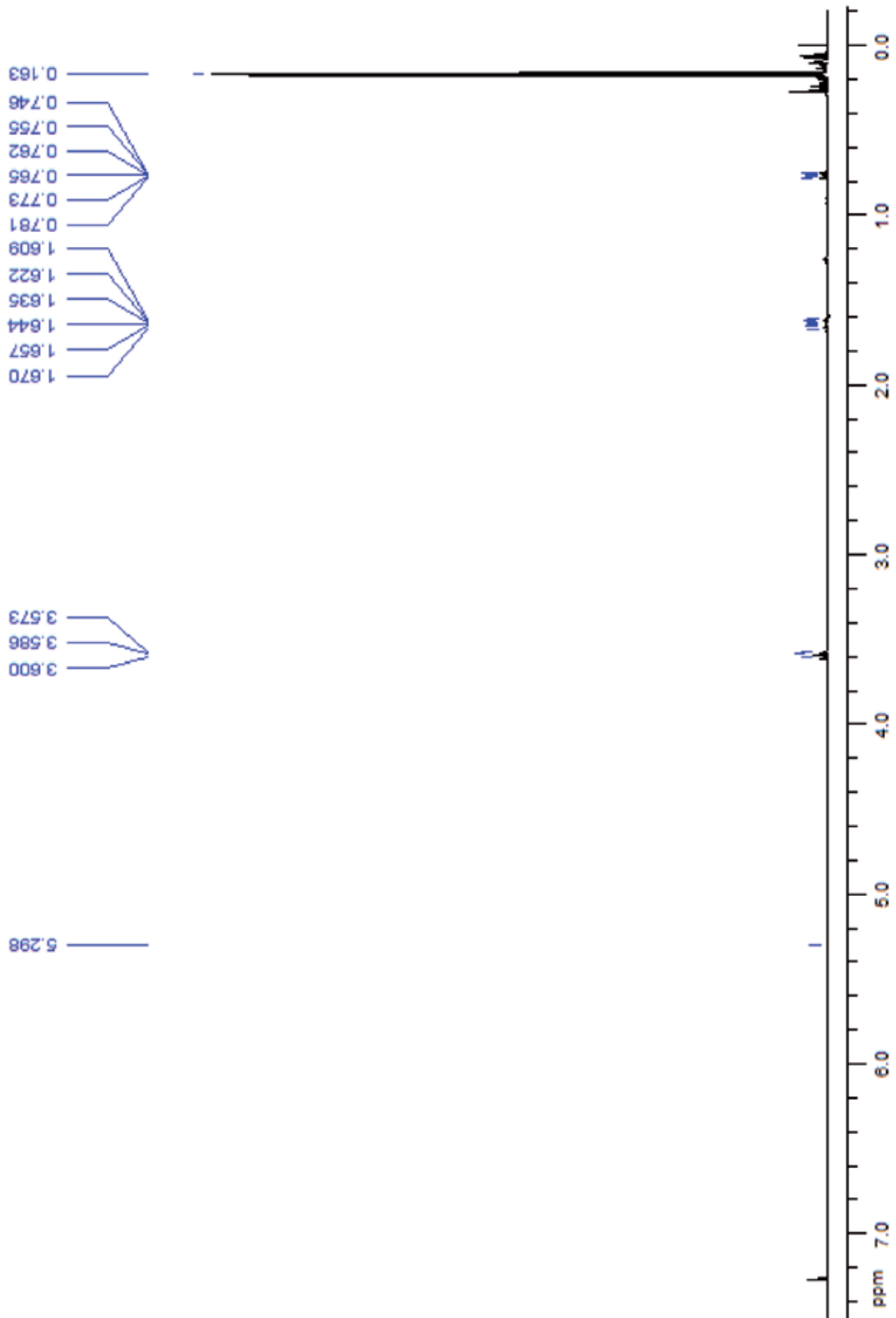


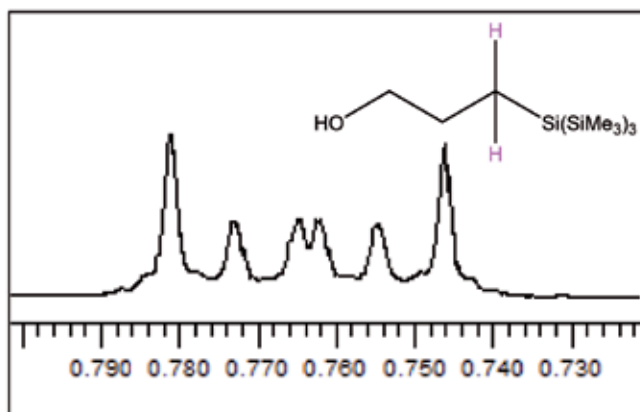
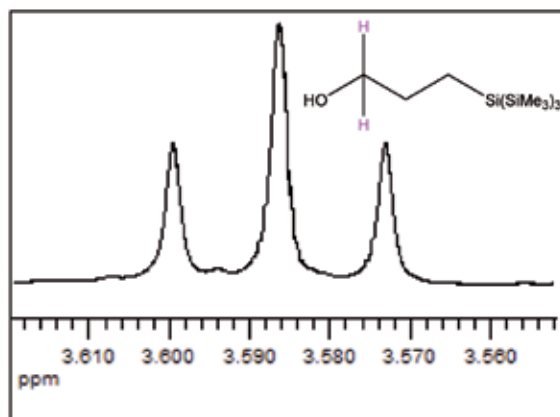
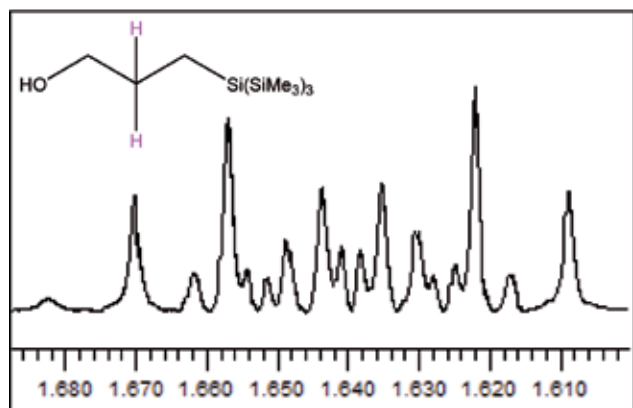
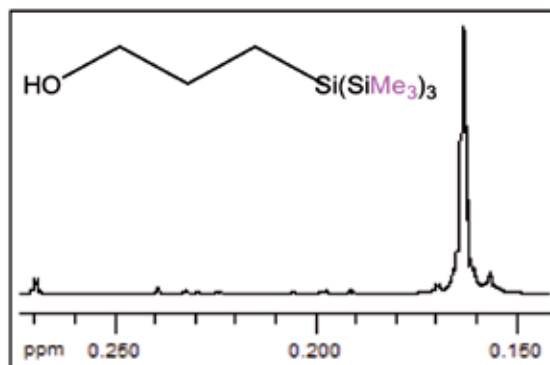
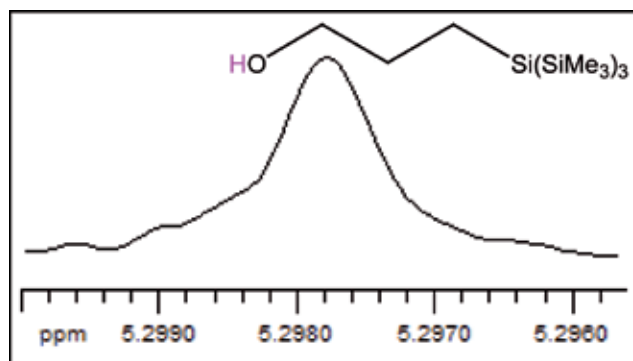
Análisis del Crudo de Reacción del ^tButil vinil éter con TTMSS en H₂O (19)



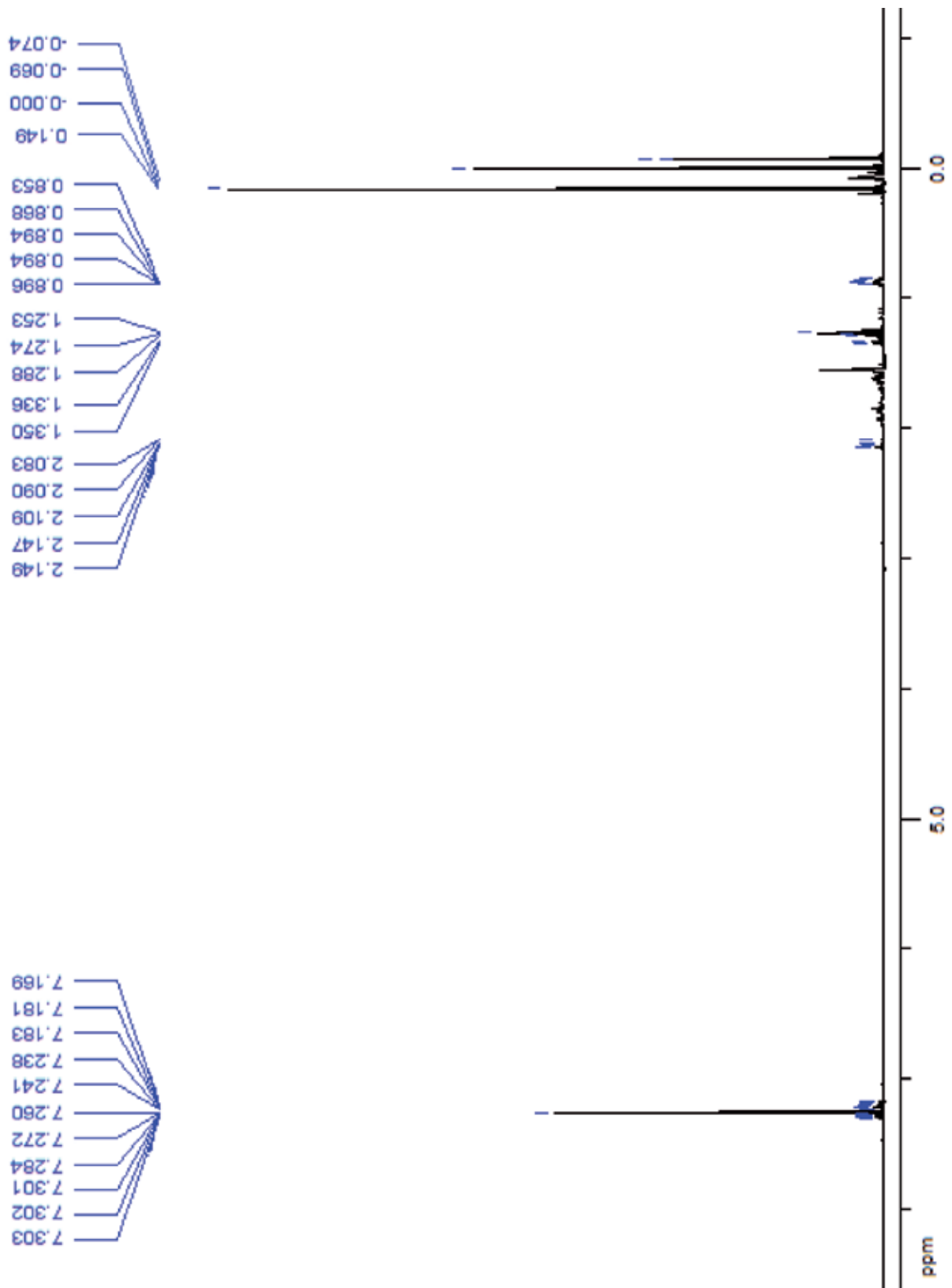


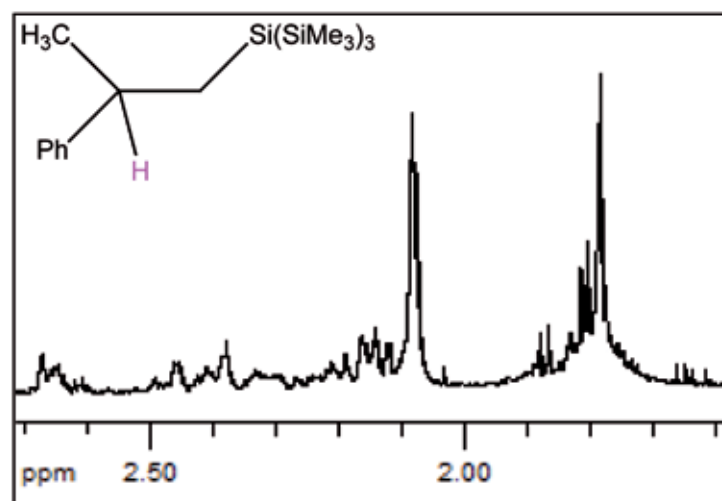
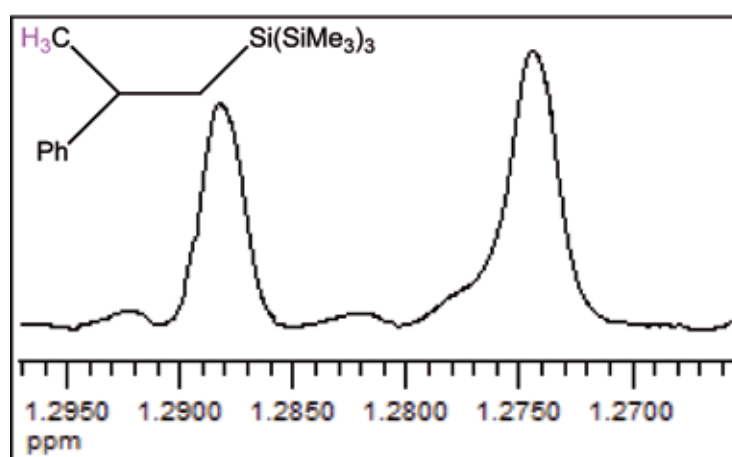
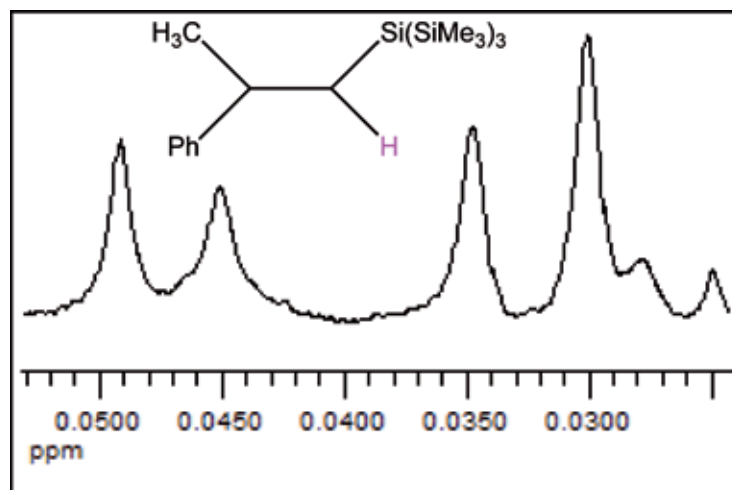
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Alílico con TTMS en H₂O (20)



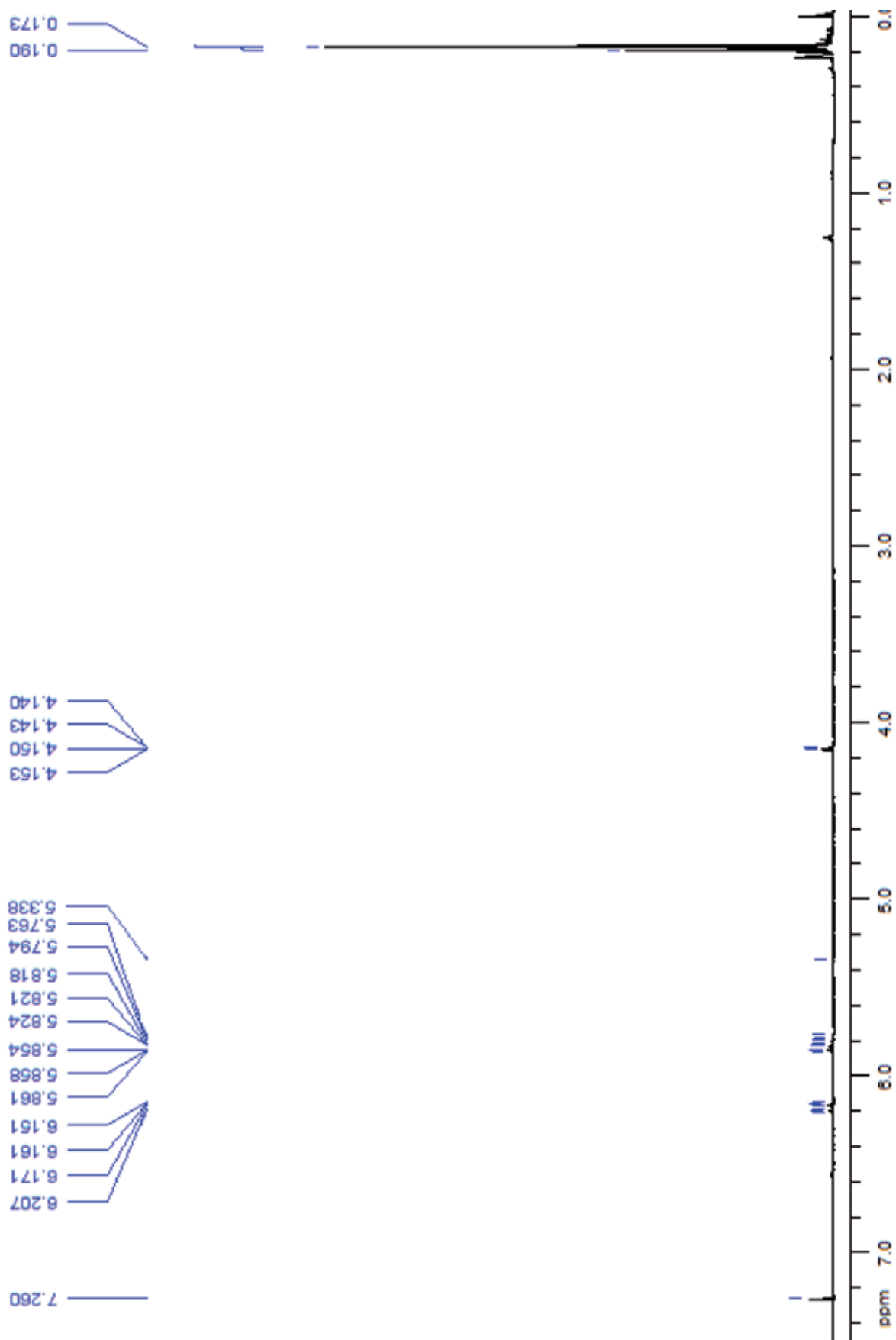


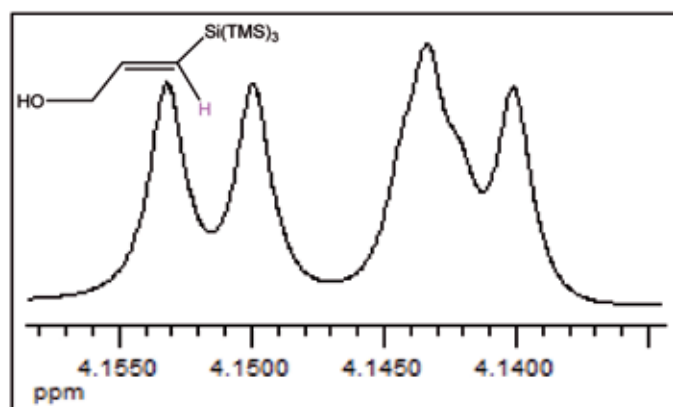
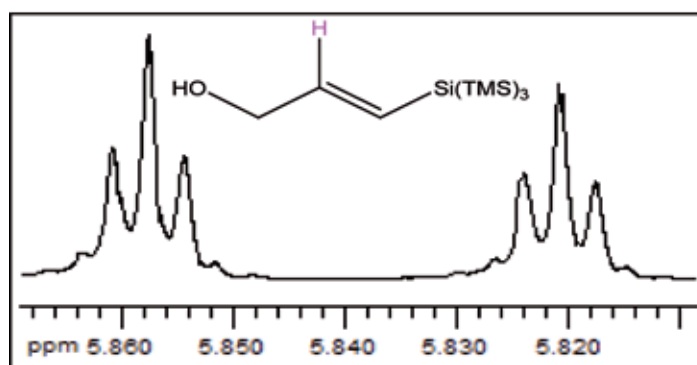
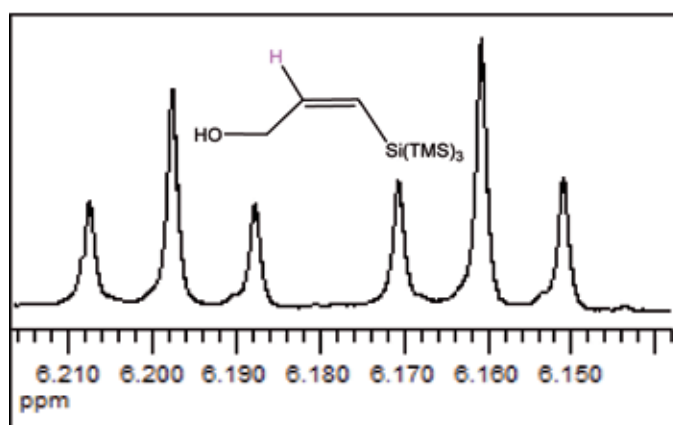
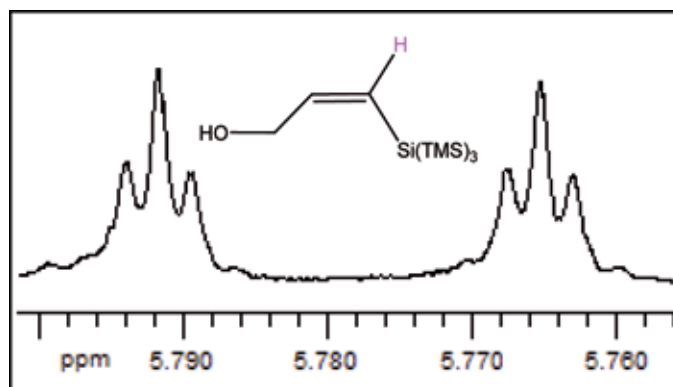
Análisis del Crudo de Reacción del 2-fenilpropeno con TTMSS en H₂O (21)



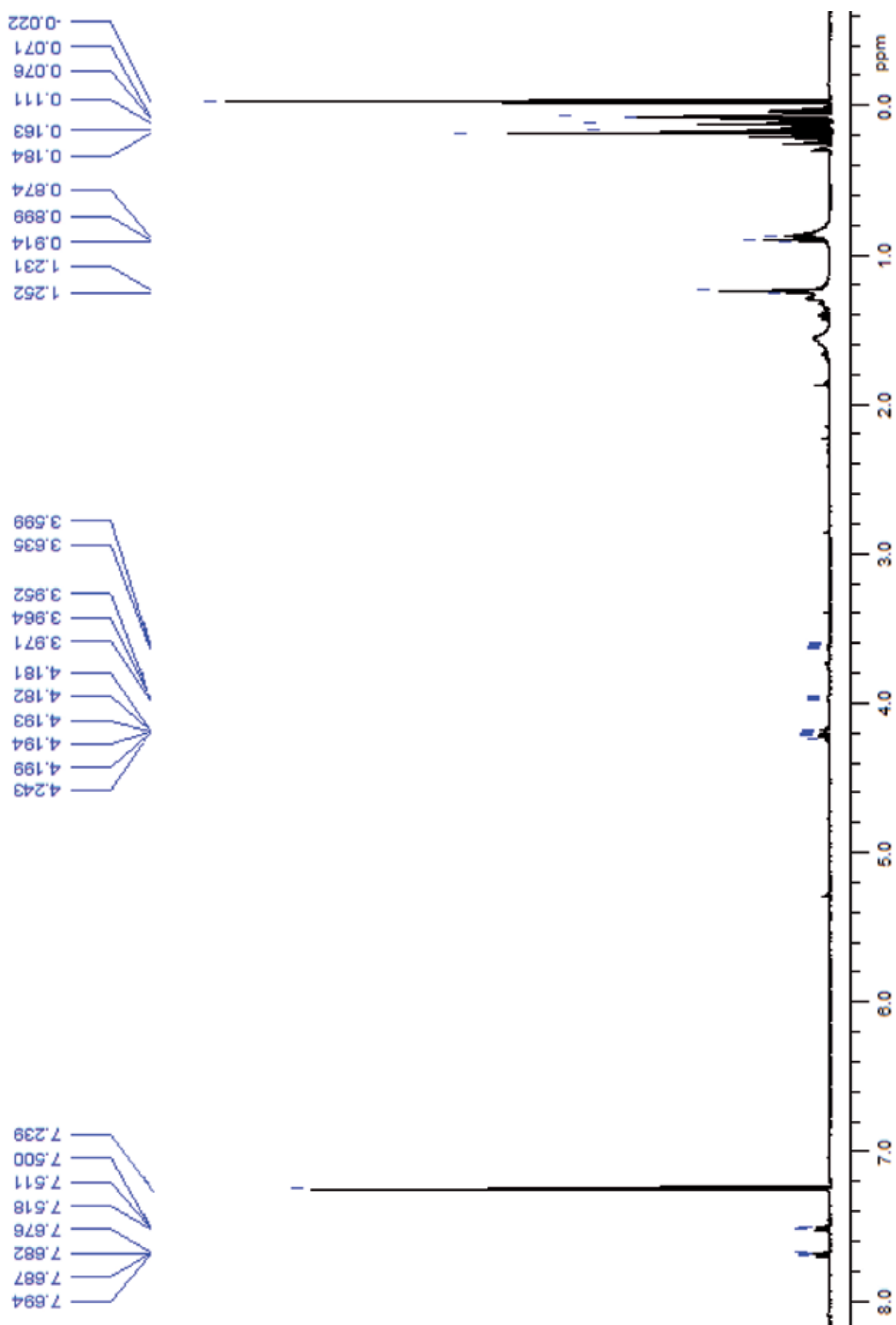


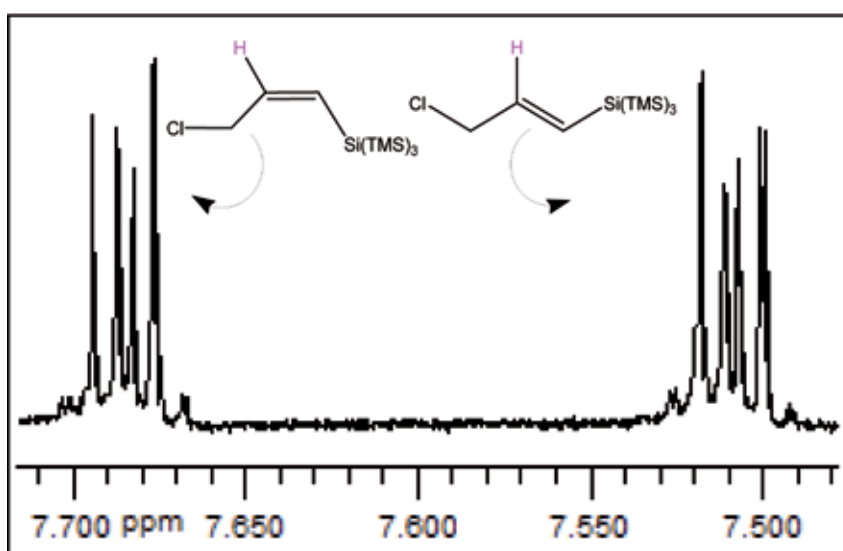
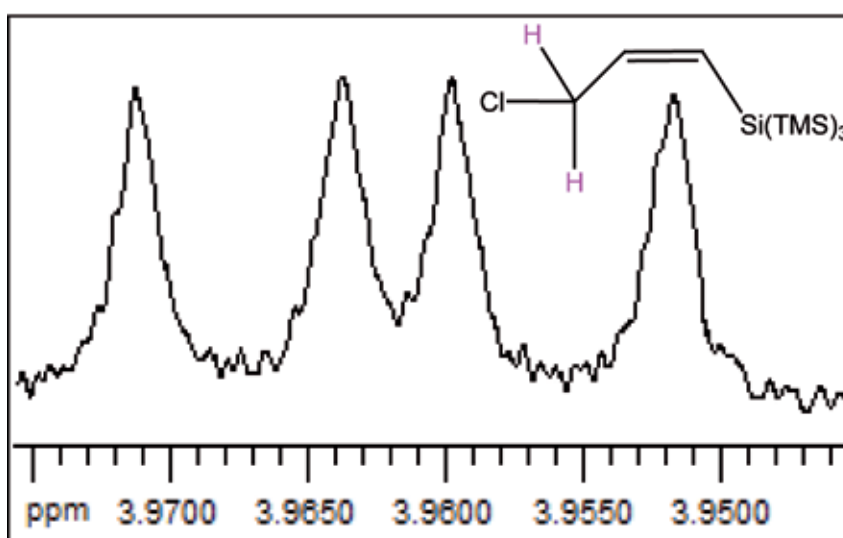
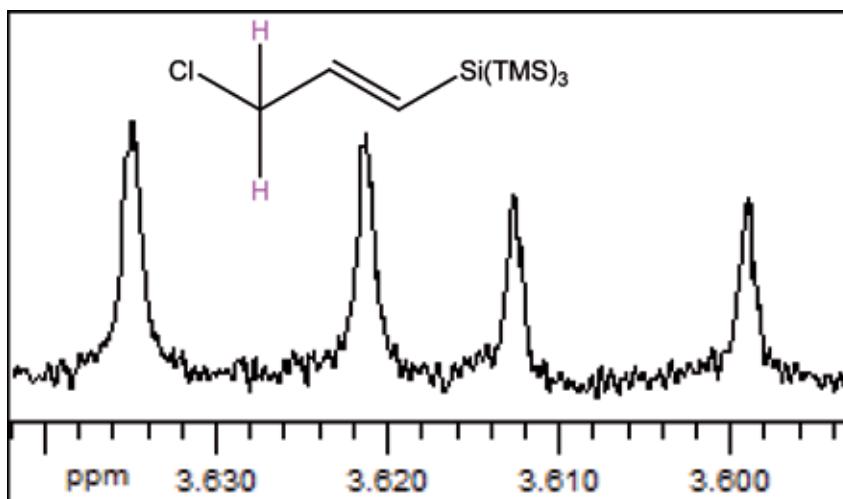
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Propargílico con TTMSS en H₂O (22)





Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Propalgilo con TTMSS en H₂O (23)

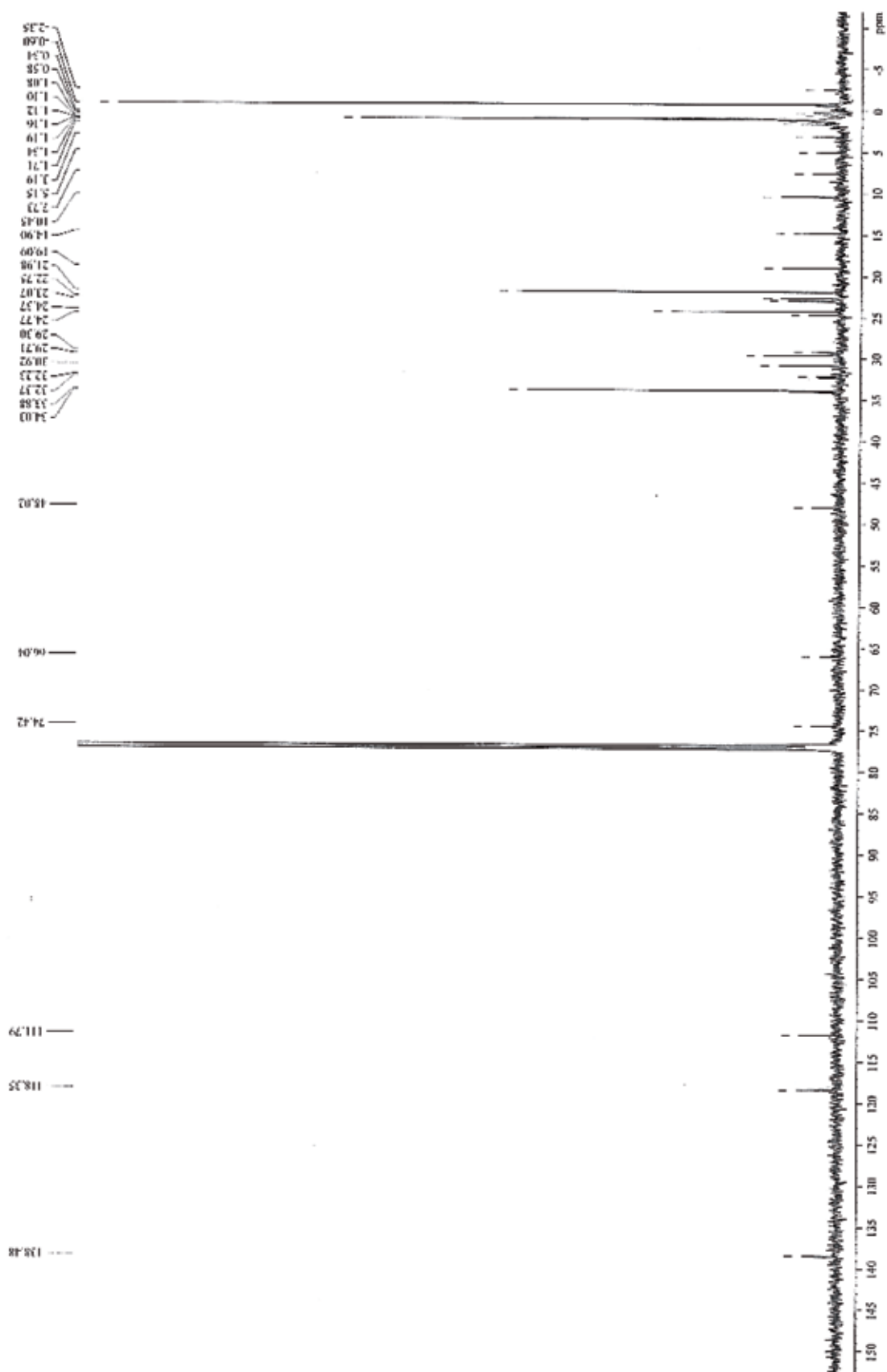




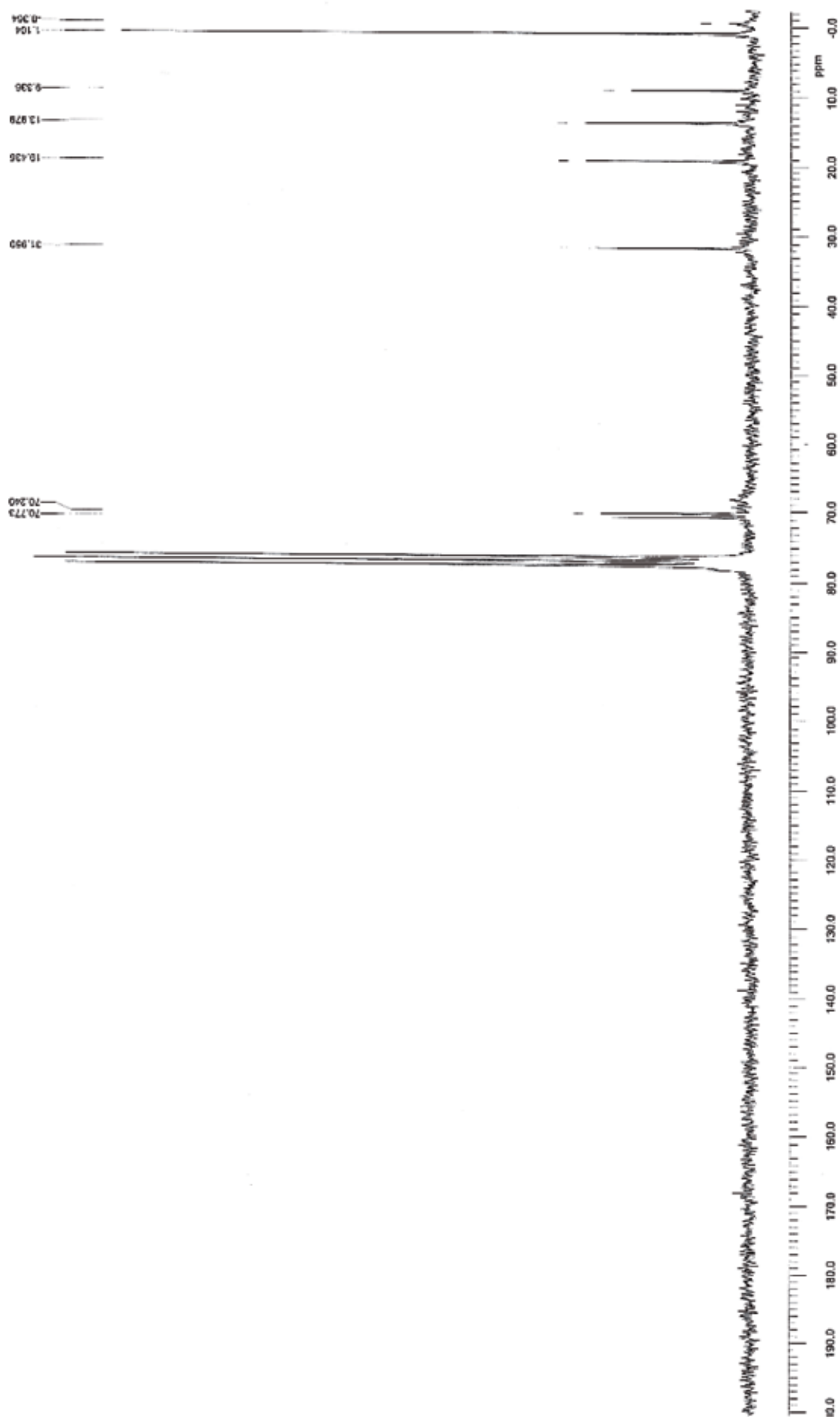
Apéndice 7

Espectros RMN ¹³C

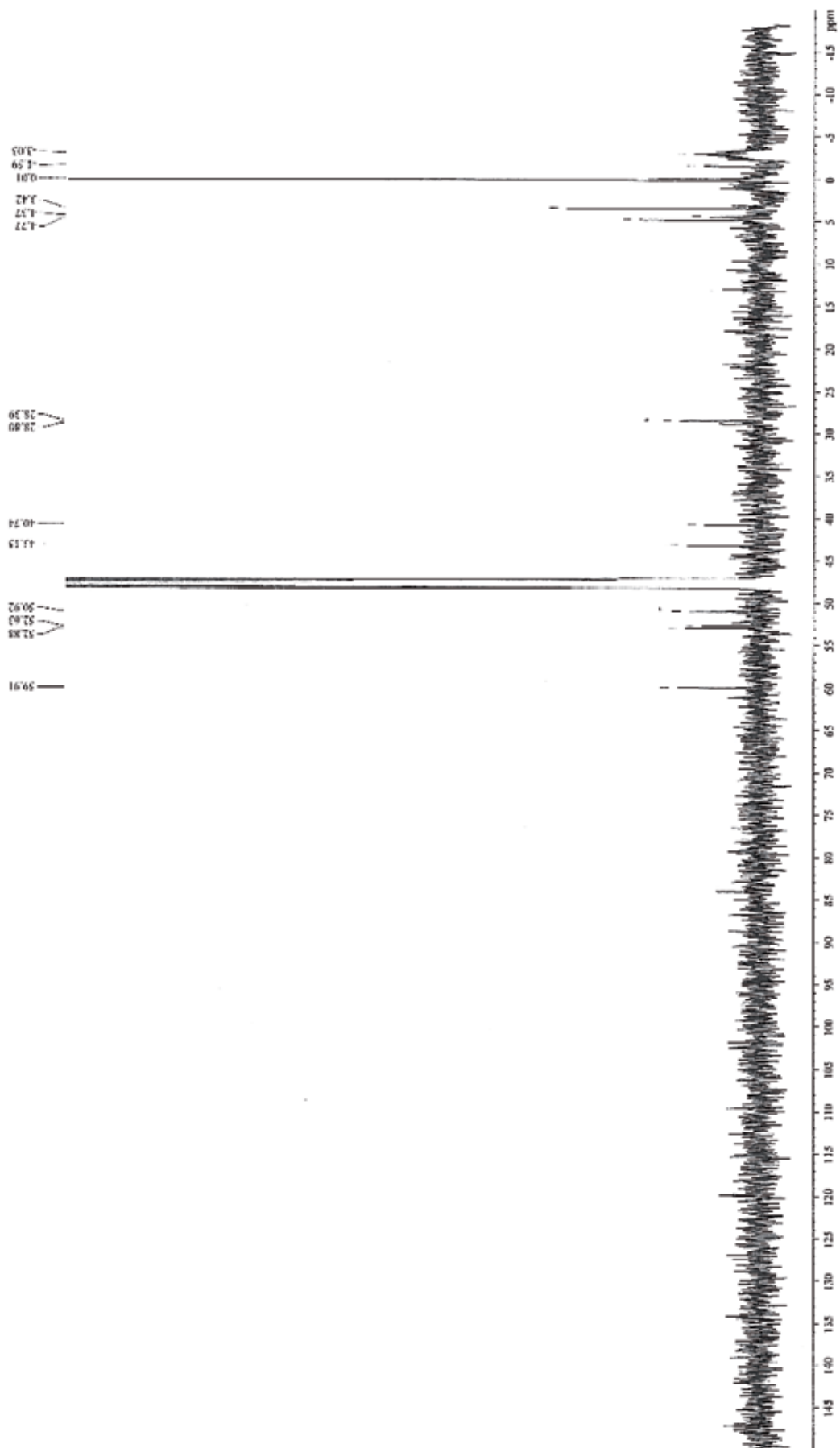
Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Alilo con TTMS en H₂O (15)



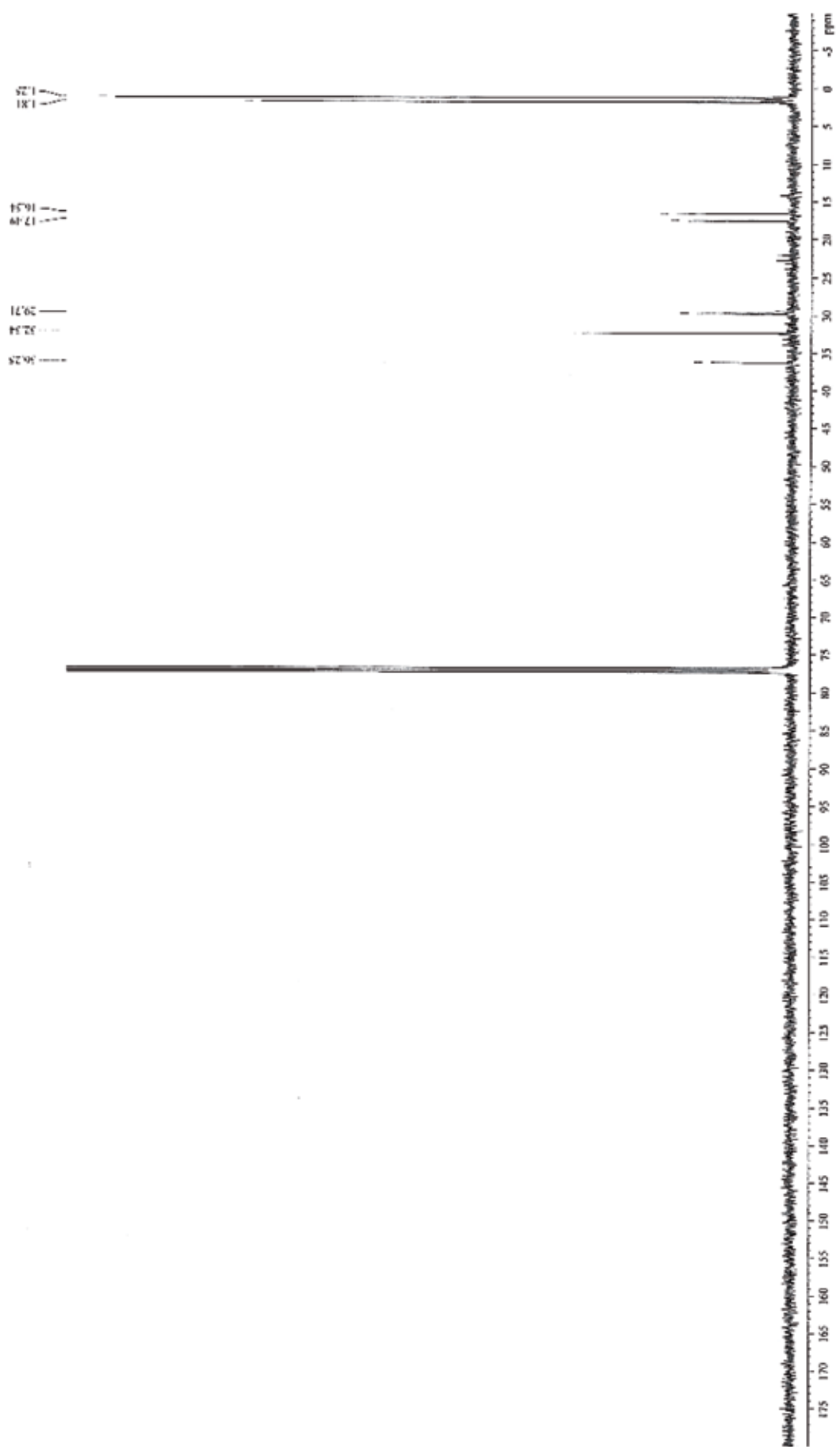
Análisis del Crudo de Reacción del *n*-Butil vinil éter con TTMSS en H₂O (16)



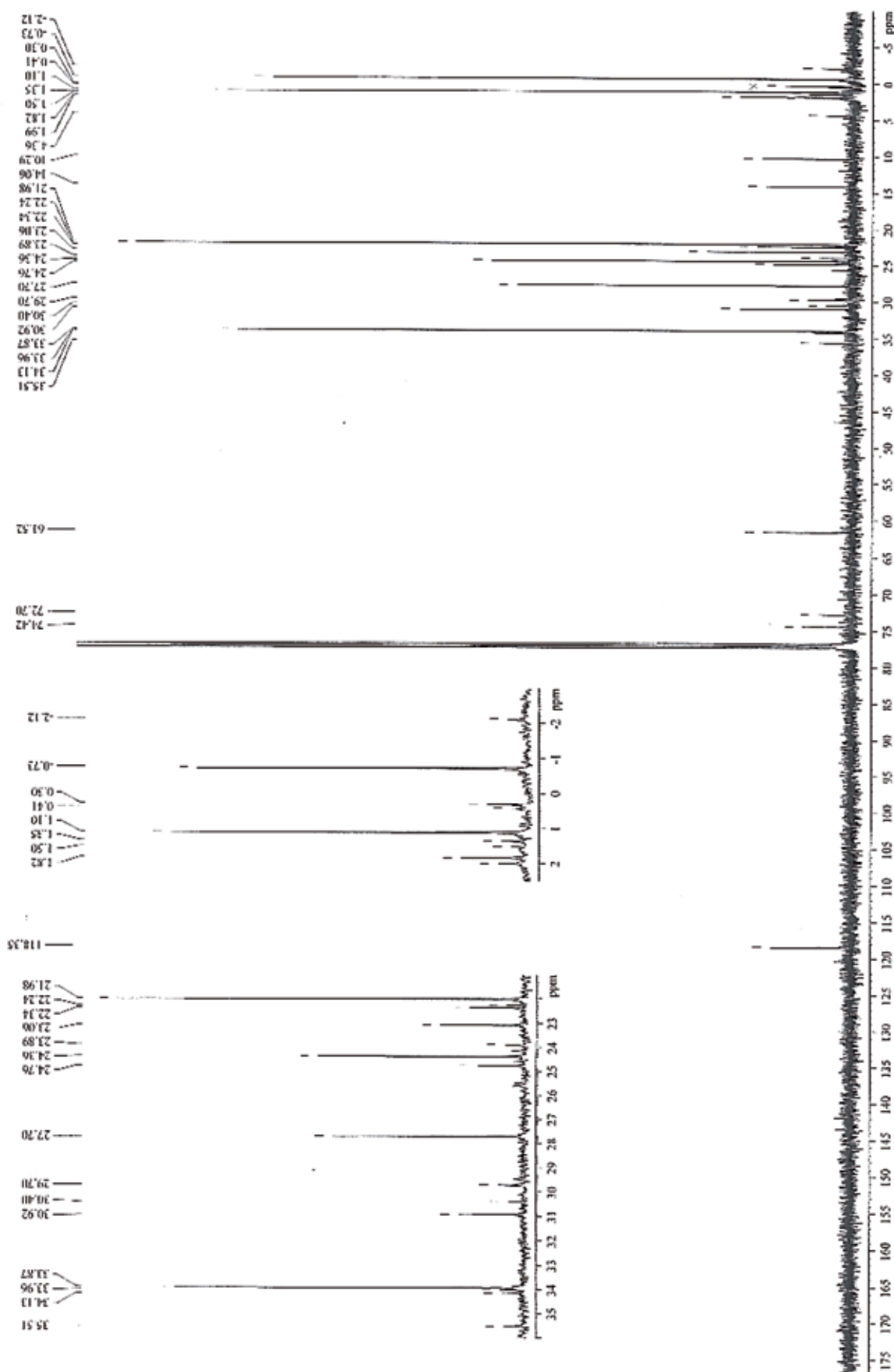
Análisis del Crudo de Reacción de la Alilamina con TTMSS en H₂O (17)



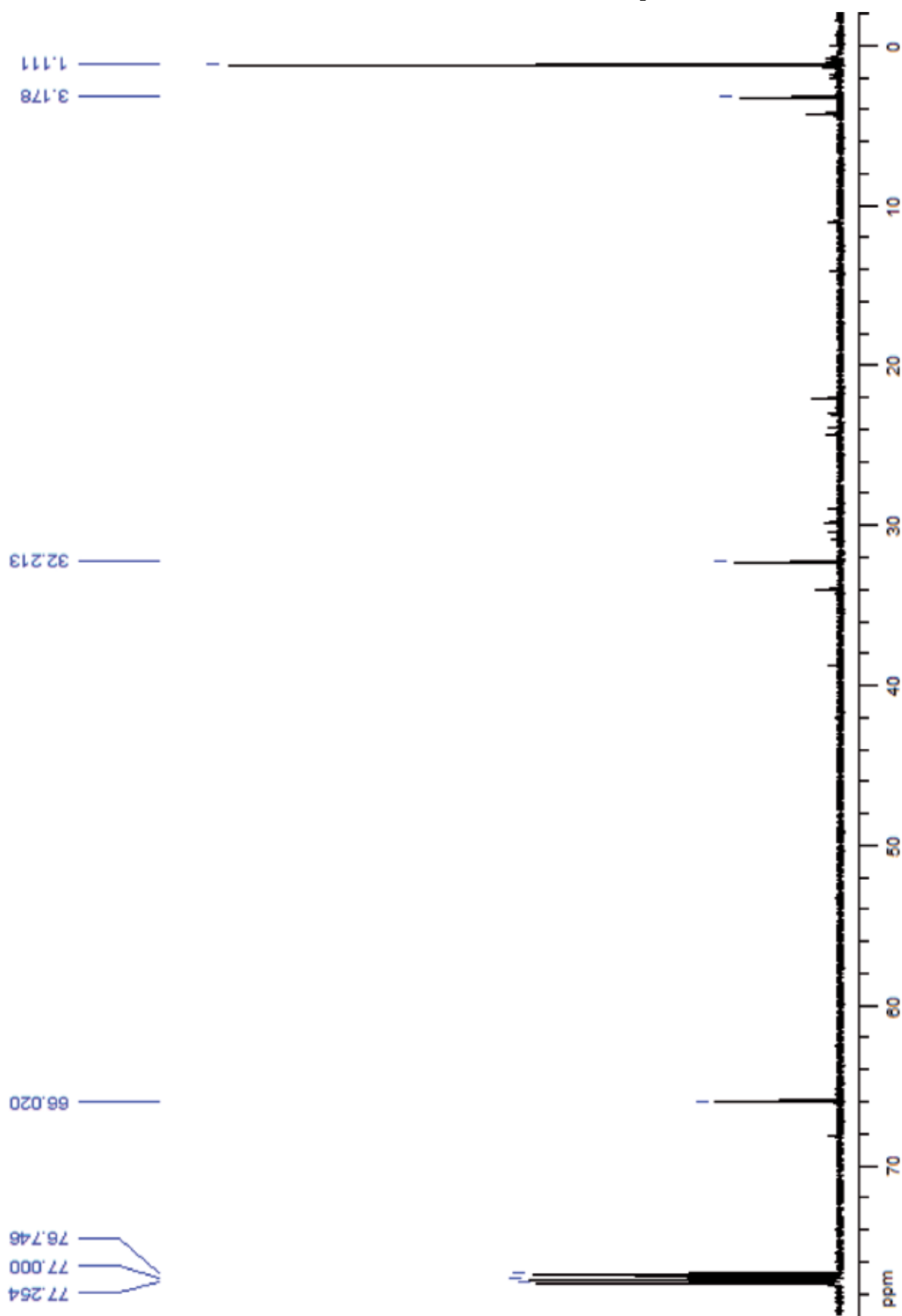
Análisis del Crudo de Reacción del Metilenciclobutano con TTMSS en H₂O (18)



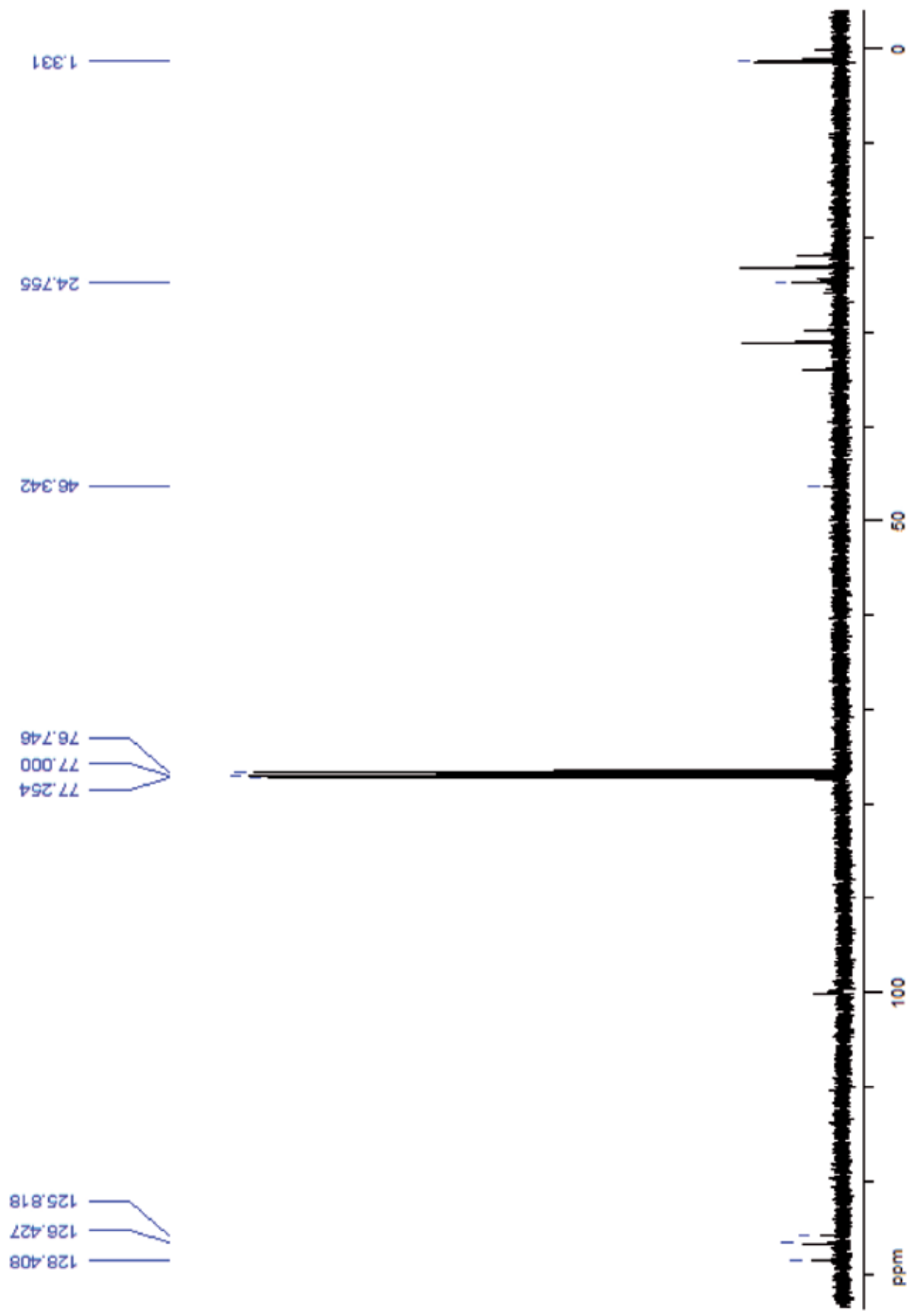
Análisis del Crudo de Reacción del ^tButil vinil éter con TTMS en H₂O (19)



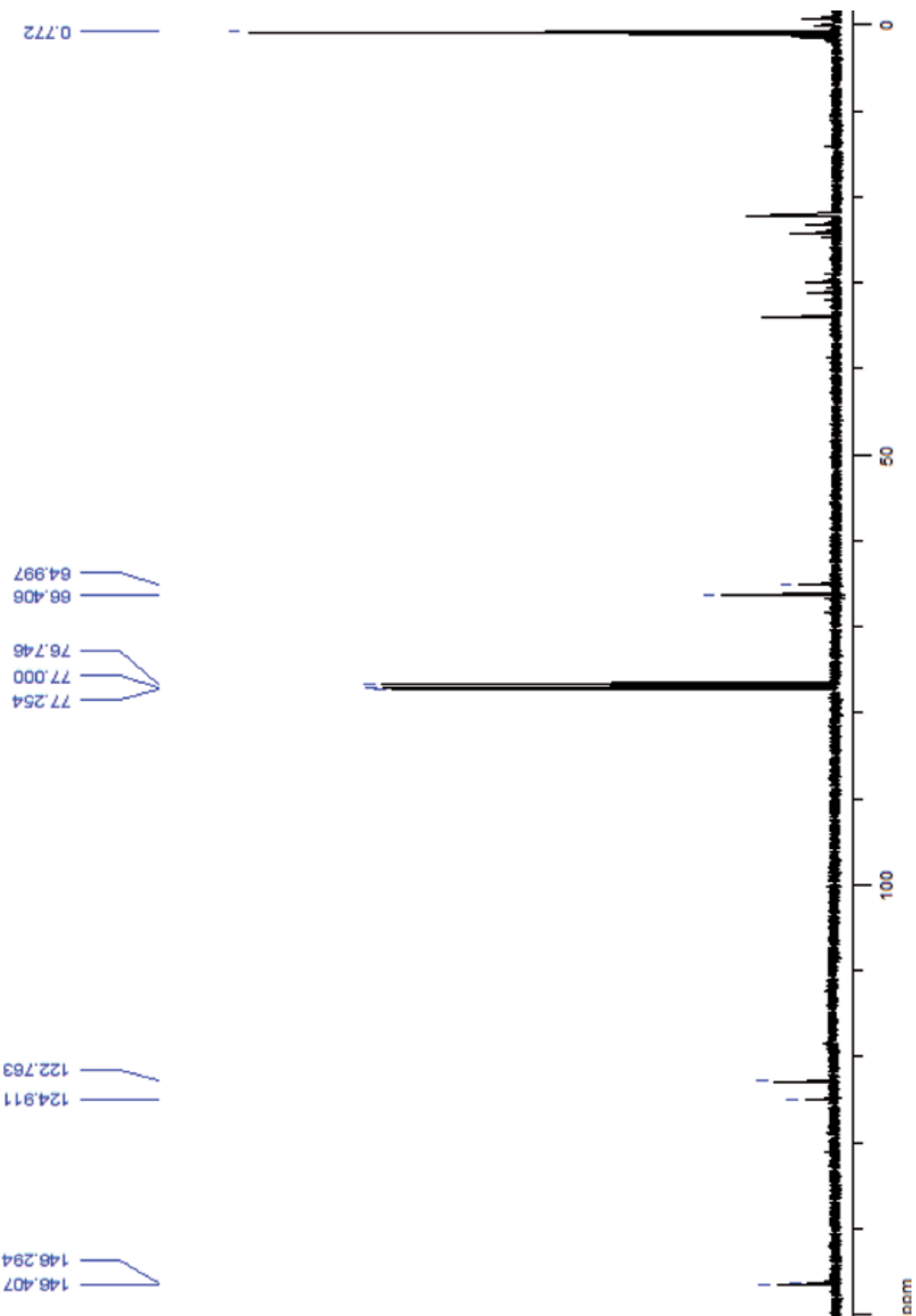
Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Alílico con TTMSS en H₂O (20)



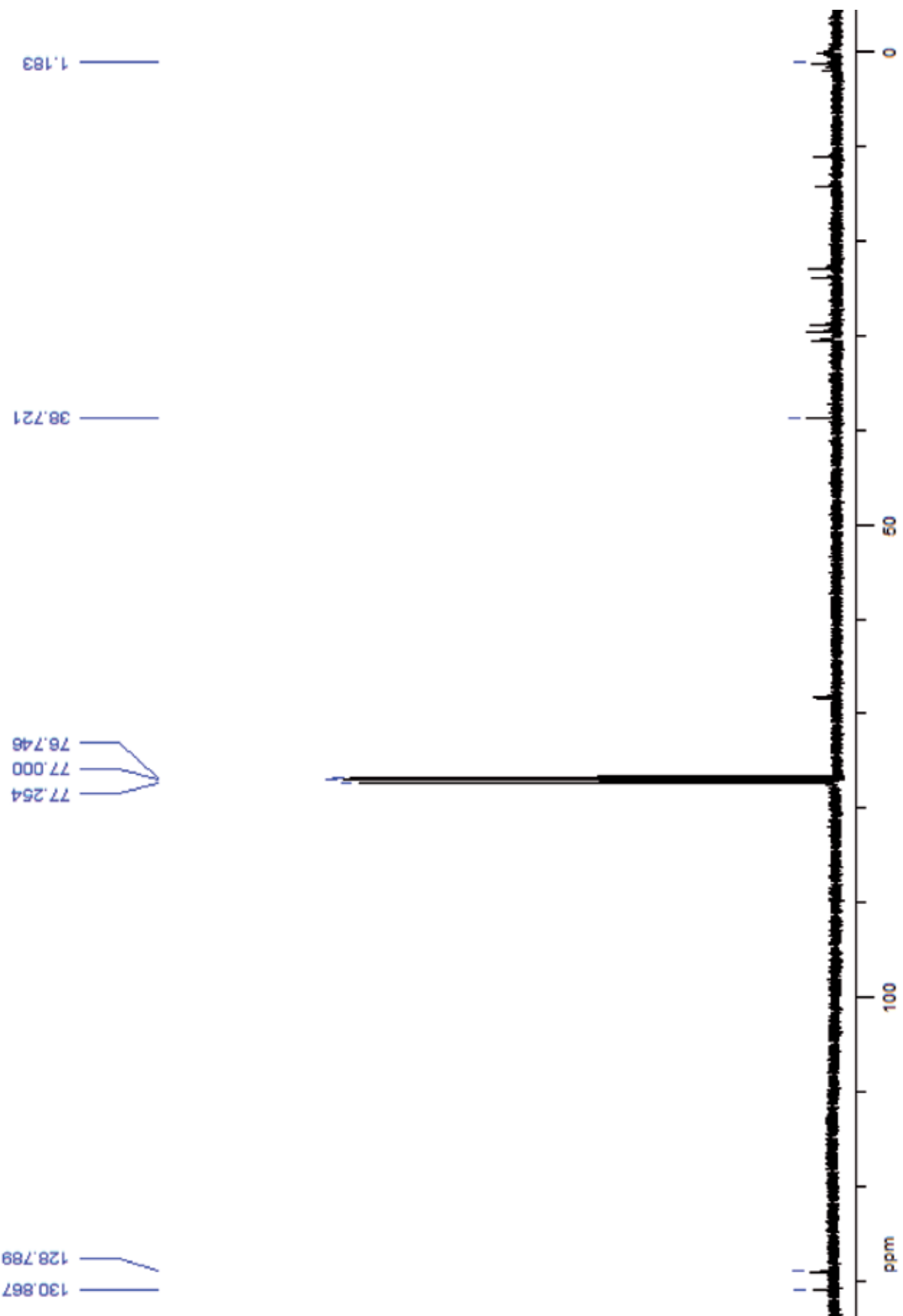
Análisis del Crudo de Reacción del 2-fenilpropeno con TTMSS en H₂O (21)



Análisis del Crudo de Reacción del Alcohol Propargílico con TTMSS en H₂O (22)



Análisis del Crudo de Reacción del Cloruro de Propalgilo con TTMSS en H₂O (23)



Referencias

- Pearsons A.F. En *An Introduction to Free Radical Chemistry*, Blackwell Science, 2000, 3rd ed., pp. 1-5.
- Carruthers W., y Coldham I. En *Modern Methods of Organic Synthesis*, Cambridge University Press, 2004, 4th ed., pp. 268-269.
- Ege S. En *Química Orgánica, Estructura y Reactividad. Tomo 2*, Reverté S.A., 1998, Capítulo 20, 890.
- Zard S.Z. En *Radical Reactions in Organic Synthesis*, Oxford University Press, 2003, 12.
- Carey F.A., y Sundberg R.J. En *Advanced Organic Chemistry. Part A. Structure and Mechanisms*, Springer, 2007, 5th ed., Capítulo 11, 979.
- Bruckner R. En *Advanced Organic Chemistry. Reaction Mechanisms*, Elsevier, 2002, p. 15.
- Denisov E.T., Denisova T.G., y Pekidova T.S. En *Handbook of Free Radical Initiators*, Wiley-Interscience, Moscow, 2003, Capítulos 1, 5 y 7..
- Chatgililoglu C. En *Organosilanes in Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, Chichester, 2004, Capítulos 1, 2, 4 y 5.
- Chatgililoglu, C., *Acc. Chem. Res.*, 1992, **25**, 188.
- Chatgililoglu, C., *Chem. Rev.*, 1995, **25**, 1229.
- Chatgililoglu, C., Ferreri, C., y Gimisis, T. En *Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Z. Rappoport, y Y. Apeloig (Eds), Wiley, Chichester, 1998, 1539.
- Baguley, P.A., y Walton, J.C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1998, **37**, 3072.
- Chatgililoglu, C. En *Radical in Organic Synthesis*, Volumen 1, P.Renaud, y M.P. Sibi (Eds), Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 28.
- Gilberet, B.C., y Parson, A.F., *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2002, **2**, 367.
- Studer, A., y Amrein, S., *Synthesis*, 2002, 835.
- Chatgililoglu, C., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1229.
- Chatgililoglu, C., y Newcomb, M., *Adv. Organomet. Chem.*, 1999, **44**, 67.
- Steinmetz, M.G., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 1527.
- Symons, M.C.R., *Chemical and Biochemical Aspects of Electro-Spin Resonance Spectroscopy*, Van Nostrand Reinhold, Melbourne, 1978.
- Guerrero, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 11926.
- Guerrero, M., *Chem. Phys. Lett.*, 1995, **246**, 251.
- Power, P.P., *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 789.
- Griller, D., e Ingold, K.U., *Acc. Chem. Res.*, 1976, **8**, 13.
- Griller, D., e Ingold, K.U., *Acc. Chem. Res.*, 1980, **13**, 193.
- Seetula, J.A., Feng, Y., Gutman, D., Seakins, P.W., y Pilling, M.J., *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 1658.

- Goumri, A., Yuan, W.-J., y Marshall, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2539. Kalinovski, I.J., Gutman, D., Krasnoperov, L.N., Goumri, A., Yuan, W.-J., Marshall, P., *J. Chem. Phys.*, 1994, **98**, 9551.
- Ding, L., y Marshall, P., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1993, **89**, 419.
- Berkowitz, J., Ellison, G.B., y Gutman, D., *J. Phys. Chem*
- Laarhoven, L.J.J., Mulder, P., y Wayner, D.D.M., *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 342.
- Saliber, M., y Fujii, T., *Chem. Rev.*, 2002, **102**, 2855.
- Ervin, K.M., *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 391.
- Sommer, L.H., Pietrusza, E.W., y Whitmore, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 188. Burkhard, C.A., y Krieble, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2687. Barry, A.J., De Pree, L., Gilkey, J.W., y Hook, D.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2916.
- *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, Marciniak, B. (Ed.), Pergamon, Oxford, 1992.
- El-Durini, N.M.K., y Jackson, R.A., *J. Organomet. Chem.*, 1982, **232**, 117.
- Speier, J.L., *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, **17**, 407.
- Ojima, I. En *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Patai, S. y Rappoport, Z. (Eds.), Wiley, Chichester, 1989, 1479.
- Sakurai, H. En *Free Radicals*, Volume II, J.K. Kochi (Ed.), Wiley, New York, 1973, 741.
- Alberti, A. y Pedulli, G.F., *Rev. Chem. Intermed.*, 1987, **8**, 207.
- Dohnmaru, T. En *Chemical Kinetics of Small Organic Radicals*, Volumen III, Z.B. Alfassi (Ed.), CRC Press. Boca Raton, FL, 1998, 165.
- Sakurai, H., Kyushin, S., Nakadaira, Y., y Kira, M., *J. Phys. Org. Chem.*, 1998, **1**, 197.
- Kopping, B., Chatgililoglu, C., Zehnder M., y Giese, B., *J. Org. Chem.*, 1992, **57**, 3994.
- Chatgililoglu, C., y Ferreri, C. En *Suplement C2: The Chemistry of Triplet-Bonded Functional Group*, Patai S. (Ed.), Wiley, Chichester, 1994, 917.
- Miura, K., Oshima, K., y Utimoto, K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, **66**, 2356.
- Knochel, P. En *Modern Solvents in Organic Synthesis*, Volumen. 206, Lubineau, A. y Augé, J. *Water as Solvent in Organic Synthesis*, Springer, Berlín, 1999, p.3.
- Postigo, A. En *Current Organic Chemistry, Synthetic Organometallic Radical Chemistry in Water*, 2009, **13**, 1683.
- Roberts, B.P. *Chem. Soc. Rev.*, 1999, **28**, 25.
- Postigo, A., Ferreri, C., Navacchia, M.L., Chatgililoglu, C. *Synlett*, 2005, 2854.
- Postigo, A., Kopsov, S., Ferreri, C., Chatgililoglu, C. *Org. Lett.*, 2007, **9**, 5159
- Chatgililoglu, C., Ferreri, C., Mulazzani, Q.C., Ballestri, M., Landi, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4593.
- *CRC Handbook Chemistry and Physics*, Lide, D.R. (Ed), Taylor & Francis, 2006-2007, 87th.

- Trost, B.M., Ball, Z.T. y Laemmerhold, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10028.