



UNIVERSIDAD DE BELGRANO

Las tesis de Belgrano

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Carrera Licenciatura en Ciencias Químicas

Reacciones radicalarias de perfluoralquilación
de alquenos y alquinos en agua iniciadas
fotoquímicamente

N° 494

Mariel Pamela Slodowicz

Tutor: José Alberto Postigo

Departamento de Investigaciones
2011

Universidad de Belgrano
Zabala 1837 (C1426DQ6)
Ciudad Autónoma de Buenos Aires - Argentina
Tel.: 011-4788-5400 int. 2533
e-mail: invest@ub.edu.ar
url: <http://www.ub.edu.ar/investigaciones>

Agradecimientos

Al Dr. Postigo por elegirme y ayudarme en la realización de esta tesina, y por haberme guiado y corregido durante todo el transcurso de la misma.

A mis padres.

A mi hermano.

A todos los que me apoyaron y me ayudaron en el desarrollo y culminación de este trabajo.

Índice

| | |
|---|----|
| Objetivos..... | 10 |
| 1. Introducción..... | 11 |
| 1.1 Historia de la química radicalaria..... | 11 |
| 1.2 Reacciones radicalarias..... | 12 |
| 1.2.1 Mecanismo de las reacciones radicalarias..... | 15 |
| 1.2.1.1 Fase de iniciación..... | 15 |
| 1.2.1.2 Fase de propagación..... | 17 |
| 1.2.1.3 Fase de terminación..... | 17 |
| 1.2.2 Reacciones en cadena..... | 18 |
| 1.3 Clasificación de las reacciones radicalarias..... | 19 |
| 1.3.1 Reacciones de sustitución..... | 19 |
| 1.3.2 Reacciones de adición..... | 20 |
| 1.4 Reacciones radicalarias en agua..... | 20 |
| 1.4.1 La velocidad de las reacciones radicalarias en agua..... | 21 |
| 1.4.2 Formación radicalaria de enlaces carbono-carbono en agua..... | 21 |
| 1.4.3 Reacciones de hidrosililación de dobles enlaces en agua. Formación radicalaria de enlaces carbono-silicio en agua..... | 24 |
| 1.4.4 Reacciones de hidrosililación de alquinos en agua..... | 27 |
| 1.5 Compuestos perfluoralquílicos..... | 30 |
| 1.5.1 Radicales fluorados..... | 31 |
| 1.5.2 Estructura de los radicales perfluorados..... | 32 |
| 1.5.3 Propiedades termoquímicas de los radicales fluorados..... | 33 |
| 1.5.3.1 Estabilidad..... | 33 |
| 1.5.3.2 Electrofilicidad..... | 33 |
| 1.5.4 Reactividad de los radicales fluorados..... | 33 |
| 1.5.4.1 Reacción de adición a alquenos..... | 34 |
| 1.5.4.2 Reacción de abstracción de átomos de hidrógeno..... | 34 |
| 1.5.4.3 Ioduros de perfluoralquilo..... | 35 |

| | |
|--|----|
| 1.6 Reacciones de iodoperfluoralquilación..... | 36 |
| 1.7 Reacciones de perfluoralquilación en agua..... | 41 |
| 2. Materiales y metodología general..... | 46 |
| 2.1 Materiales..... | 46 |
| 2.2 Metodología general..... | 47 |
| 3. Resultados..... | 49 |
| 3.1 Derivados del alcohol propargílico..... | 52 |
| 3.2 Derivados del cloruro de propargilo..... | 54 |
| 3.3 Derivados de la <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 58 |
| 3.4 Derivados del 1-hexino..... | 62 |
| 3.5 Derivado del alcohol alílico..... | 67 |
| 3.6 Derivado del cloruro de alilo..... | 70 |
| 3.7 Derivados del acrilonitrilo..... | 73 |
| 3.8 Derivados del crotononitrilo..... | 75 |
| 4. Discusión..... | 78 |
| 5. Conclusión..... | 83 |
| Apéndice 1..... | 84 |
| Acrónimos y Abreviaturas..... | 84 |

Listado de Figuras

| | |
|--|----|
| 1. Estructura planar y/o piramidal de radicales centrados en carbono..... | 13 |
| 2. El carácter <i>s</i> de los radicales aumenta de izquierda a derecha..... | 13 |
| 3. Estabilidad de los radicales alquilo decrece de izquierda a derecha..... | 13 |
| 4. Deslocalización del electrón no apareado en el radical alílico..... | 14 |
| 5. Deslocalización del electrón no apareado en el radical bencílico..... | 14 |

| | |
|--|----|
| 6. Halogenación radicalaria de alcanos iniciada fotoquímicamente..... | 14 |
| 7. Iniciadores radicalarios más comunes y sus modos de acción..... | 17 |
| 8. Etapas de la cloración del metano..... | 18 |
| 9. Reacción de sustitución radicalaria..... | 19 |
| 10. Reacción de adición radicalaria..... | 20 |
| 11. Reacción de adición de cloro al tetracloroetano..... | 20 |
| 12. Formación de enlaces C-C intermoleculares por medio de la transferencia atómica radicalaria de halógenos..... | 22 |
| 13. Ciclación <i>endo</i> versus <i>exo</i> de los radicales 5-hexenilo..... | 23 |
| 14. Pasos de generación de radicales y de propagación de la cupla tiol/silano..... | 25 |
| 15. Aductos radicalarios <i>Z</i> σ vinilo sililados y <i>E</i> σ vinilo sililados..... | 28 |
| 16. Mecanismo de la reacciones de hidrosililación de triples enlaces C-C en agua, iniciadas fotoquímicamente..... | 29 |
| 17. Estructura de los radicales alquílicos y los radicales perfluorados..... | 32 |
| 18. Producción y propagación de los radicales iodoperfluoralquilados..... | 35 |
| 19. Espectro UV- visible del $^{n}\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ en CH_2Cl_2 | 36 |
| 20. Mecanismo radicalario posible de perfluoralquilación de alquinos mediante la irradiación con lámpara de xenón..... | 38 |
| 21. Reacción del 1,6-heptadieno con $^{n}\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ en BTF mediante la irradiación con luz visible..... | 38 |
| 22. El efecto polar en la transferencia de un átomo de iodo..... | 39 |
| 23. Mecanismo radicalario de perfluoralquilación de alquenos..... | 40 |
| 24. Reacción de adición de radicales perfluorados a alquenos con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ como dador de H, en solvente orgánico..... | 42 |
| 25. Rendimientos obtenidos de las reacciones de distintos alquenos con $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ en agua, e iniciadas con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ /oxígeno..... | 42 |
| 26. Rendimientos obtenidos de las reacciones entre el 1-hexeno con R_fI y R_fBr en agua, e iniciadas con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ /oxígeno..... | 43 |
| 27. Rendimientos obtenidos de las reacciones de alquenos con secuencias de R_fBr en agua, con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ /oxígeno e iniciadas con ACCN..... | 43 |
| 28. Mecanismo de perfluoralquilación intermolecular de alquenos en agua mediada por $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ | 44 |
| 29. Reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquinos en agua iniciadas fotoquímicamente..... | 49 |

| | |
|--|----|
| 30. Reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquenos en agua iniciadas fotoquímicamente..... | 49 |
| 31. Mecanismo propuesto de las reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquinos en agua iniciadas fotoquímicamente..... | 78 |
| 32. Mecanismo propuesto de las reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquenos en agua iniciadas fotoquímicamente..... | 78 |
| 33. Mecanismo propuesto para la formación de los alquenos <i>E</i> perfluoralquil-sustituídos en agua..... | 80 |
| 34. Formación de los productos 57 y 58 a partir del crotononitrilo..... | 81 |
| 35. Radicales primarios y secundarios a partir del acrilonitrilo..... | 82 |
| Apéndice 2..... | 86 |
| 36. Alcohol propargílico..... | 86 |
| 37. Alcohol alílico..... | 86 |
| 38. Cloruro de propargilo..... | 86 |
| 39. Cloruro de alilo..... | 86 |
| 40. Acrilonitrilo..... | 87 |
| 41. 1-Hexino..... | 87 |
| 42. Crotononitrilo..... | 88 |
| 43. <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 88 |
| Apéndice 3..... | 8 |
| 44. Espectro UV del cloruro de propargilo..... | 89 |
| 45. Espectro UV del cloruro de alilo..... | 89 |
| 46. Espectro UV del alcohol propargílico..... | 90 |
| 47. Espectro UV del alcohol alílico..... | 90 |
| 48. Espectro UV del acrilonitrilo..... | 91 |
| 49. Espectro UV del crotononitrilo..... | 91 |
| 50. Espectro UV del 1-hexino..... | 92 |

| | |
|--|-----|
| Apéndice 4..... | 93 |
| 51. CG/MS del (2 <i>E</i>)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno-1-ol, 49 | 93 |
| 52. CG/MS del (2 <i>Z</i>)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno-1-ol, 49 | 94 |
| 53. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) de los compuestos 50(E) y 50(Z) | 95 |
| 54. Espectro RMN ¹⁹ F en CDCl ₃ (376,17 MHz) de los compuestos 50(E) y 50(Z) | 97 |
| 55. Espectro RMN ¹³ C en CDCl ₃ (100,54 MHz) de los compuestos 50(E) y 50(Z) | 99 |
| 56. CG/MS del (2 <i>Z</i>)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno, 50(E) y 50(Z) | 100 |
| 57. CG/MS del (2 <i>E</i>)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno, 50(E) y 50(Z) | 101 |
| 58. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) del compuesto, 53 | 102 |
| 59. Espectro RMN ¹⁹ F en CDCl ₃ (376,17 MHz) del compuesto, 53 | 105 |
| 60. Espectro RMN ¹³ C en CDCl ₃ (100,54 MHz) del compuesto, 53 | 106 |
| 61. CG/MS del 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodoheptan-1-ol, 53 | 107 |
| 62. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) del compuesto, 54 | 108 |
| 63. Espectro RMN ¹⁹ F en CDCl ₃ (376,17 MHz) del compuesto 54 | 111 |
| 64. Espectro RMN ¹³ C en CDCl ₃ (100,54 MHz) del compuesto 54 | 111 |
| 65. CG/MS del 7-cloro-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodoheptano, 54 | 112 |
| 66. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) de los compuestos 52(E) y 52(Z) | 113 |
| 67. Espectro RMN ¹⁹ F en CDCl ₃ (376,17 MHz) de los compuestos 52(E) y 52(Z) | 116 |
| 68. Espectro RMN ¹³ C en CDCl ₃ (100,54 MHz) de los compuestos 52(E) y 52(Z) | 117 |
| 69. CG/MS del (5 <i>E</i>)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodo-5-deceno, 52(Z) | 118 |
| 70. CG/MS del (5 <i>Z</i>)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodo-5-deceno, 52(E) | 119 |
| 71. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) de los compuestos 51(E) y 51(Z) | 120 |
| 72. Espectro RMN ¹⁹ F en CDCl ₃ (376,17 MHz) de los compuestos 51(E) y 51(Z) | 122 |
| 73. Espectro RMN ¹³ C en CDCl ₃ (100,54 MHz) de los compuestos 51(E) y 51(Z) | 123 |
| 74. CG/MS de la (2 <i>E</i>)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo- <i>N,N</i> -dimetil-2-hepten-1-amina 51(E) y 51(Z) | 124 |
| 75. CG/MS de la (2 <i>Z</i>)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo- <i>N,N</i> -dimetil-2-hepten-1-amina 51(E) y 51(Z) | 125 |
| 76. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) de los compuestos 55 y 56 | 126 |

| | |
|--|-----|
| 77. CG/MS del 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-heptanonitrilo..... | 129 |
| 78. Espectro RMN ¹ H en CDCl ₃ (400 MHz) de los compuestos 57 y 58 | 130 |
| 79. CG/MS del 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluor-2-(1-iodo etil) hexanonitrilo, 57 | 133 |
| 80. CG/MS del 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-3-metil heptanonitrilo, 58 | 134 |

Listado de Tablas

| | |
|--|----|
| 1. Productos de hidrosililación de enlaces múltiples de sustratos solubles en solventes orgánicos y sustratos hidrofílicos (10mM), en agua desoxigenada con (Me ₃ Si) ₃ SiH (12 mM) bajo distintas formas de iniciación (ACCN y <i>hν</i>)..... | 27 |
| 2. Reacciones de hidrosililación de triples enlaces C-C bajo diferentes condiciones de iniciación de sustratos solubles en solventes orgánicos y de sustratos hidrofílicos (10 mM) con (Me ₃ Si) ₃ SiH (12 mM) | 30 |
| 3. Reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquinos y alquenos en agua, iniciadas fotoquímicamente con luz ultravioleta..... | 50 |
| 4. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del alcohol propargílico..... | 52 |
| 5. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del alcohol propargílico..... | 53 |
| 6. Análisis del espectro RMN ¹ H de los derivados del cloruro de propargilo..... | 54 |
| 7. Análisis del espectro RMN ¹⁹ F de los derivados del cloruro de propargilo..... | 54 |
| 8. Análisis del espectro RMN ¹³ C de los derivados del cloruro de propargilo..... | 55 |
| 9. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del cloruro de propargilo..... | 56 |
| 10. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del cloruro de propargilo..... | 56 |
| 11. Análisis del espectro RMN ¹ H de los derivados de la <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 58 |
| 12. Análisis del espectro RMN ¹⁹ F de los derivados de la <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 59 |
| 13. Análisis del espectro RMN ¹³ C de los derivados de la <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 59 |
| 14. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado de la <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 60 |
| 15. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado de la <i>N,N</i> -dimetil propargil amina..... | 61 |
| 16. Análisis del espectro RMN ¹ H de los derivados del 1-hexino..... | 62 |
| 17. Análisis del espectro RMN ¹⁹ F de los derivados del 1-hexino..... | 63 |

| | |
|---|-----|
| 18. Análisis del espectro RMN ^{13}C de los derivados del 1-hexino..... | 64 |
| 19. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del 1-hexino..... | 65 |
| 20. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del 1-hexino..... | 65 |
| 21. Análisis del espectro RMN ^1H del derivado del alcohol alílico..... | 67 |
| 22. Análisis del espectro RMN ^{19}F del derivado del alcohol alílico..... | 67 |
| 23. Análisis del espectro RMN ^{13}C del derivado del alcohol alílico..... | 68 |
| 24. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del alcohol alílico..... | 68 |
| 25. Análisis del espectro RMN ^1H del derivado del cloruro de alilo..... | 70 |
| 26. Análisis del espectro RMN ^{19}F del derivado del cloruro de alilo..... | 70 |
| 27. Análisis del espectro RMN ^{13}C del derivado del cloruro de alilo..... | 71 |
| 28. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del cloruro de alilo..... | 71 |
| 29. Análisis del espectro RMN ^1H de los derivados del acrilonitrilo..... | 73 |
| 30. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del acrilonitrilo..... | 73 |
| 31. Análisis del espectro RMN ^1H de los derivados del crotononitrilo..... | 75 |
| 32. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del crotononitrilo..... | 75 |
| 33. Análisis del espectro de masas del compuesto derivado del crotononitrilo..... | 76 |
| Referencias..... | 135 |

Objetivos

- Explorar las reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquenos y alquinos en agua, mediante la iniciación fotoquímica con luz ultravioleta, y empleando la transferencia atómica radicalaria como mecanismo de reacción.
- Llevar a cabo los análisis de Cromatografía Gaseosa acoplada a la Espectrometría de Masas, los de Resonancia Magnética Nuclear de hidrógeno (^1H), flúor (^{19}F) y carbono (^{13}C) de los productos de reacción obtenidos, a partir de los sustratos y condiciones de reacción propuestos, para lograr identificar dichos compuestos irrevocablemente y calcular los rendimientos obtenidos.
- Comparar los rendimientos alcanzados y la relación de isómeros obtenidos en este trabajo (cuando fuera posible), de algunos de los productos sintetizados, con reportes anteriores de otros autores, los cuales consiguieron obtener compuestos similares en otras condiciones y/o con diferentes mecanismos de reacción.

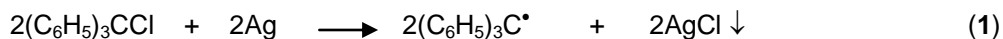
1. Introducción

1.1 Historia de la química radicalaria

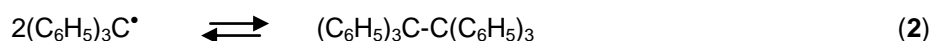
El término “radical” estuvo involucrado en una serie de avances y retrocesos en la comprensión de los problemas químicos. El concepto de los radicales fue introducido por Lavoisier en su teoría de los ácidos, en el cual creía que éstos eran compuestos del oxígeno, y, en consecuencia, designó como un “radical” al elemento o al grupo de elementos que se combinaba con oxígeno. [1] La teoría del oxígeno de los ácidos no prosperó, pero la palabra “radical” era frecuentemente empleada para describir a un grupo de elementos que mantenían su identidad a través de una serie de reacciones, por ejemplo, un radical metilo. [2]

El principio del siglo XIX, experimentó los descubrimientos de numerosos radicales. La idea de la existencia de radicales libres orgánicos se encontraba fuera de armonía con aquellas que se estaban desarrollando en esa época sobre la estructura. La mayoría de las fórmulas estructurales podían escribirse por medio de la asignación de valencias a los elementos. [2] Kekulé era un fuerte partidario de la teoría de la tetravalencia del carbono, que llevó a la racionalización de las fórmulas de muchos compuestos orgánicos que estaban siendo estudiados. Este punto de vista ganó terreno hasta mediados del siglo XX, donde casi todos los químicos creían que el carbono sólo poseía la valencia cuatro. [2] Más tarde, Nef criticó esta teoría diciendo que el carbono podía tener otros estados de oxidación, como el dos en el monóxido de carbono, además del cuatro. Empleó el concepto de valencia dual del carbono para explicar mecanismos de reacciones orgánicas. [1]

El descubrimiento de Gomberg del trifenilmetilo surgió inesperadamente en el 1900. Además, se propuso realizar la preparación del hexafeniletano por medio de la reacción del cloruro del trifenilmetilo con plata en benceno (**ec. 1**). [2] El producto que obtuvo tenía un comportamiento muy distinto al esperado del hexafeniletano, ya que rápidamente se oxidaba en aire y reaccionaba a la vez con halógenos. En base a la evidencia, Gomberg propuso que el compuesto era de hecho un radical libre trifenilmetilo. [1]



Esta conclusión no fue fácilmente aceptada por los químicos en general, y el concepto de radical libre fue atacado cuando la determinación crioscópica demostró que el compuesto tenía un peso molecular cercano al hexafeniletano. [1] Sin inmutarse, Gomberg explicó esta observación postulando una mezcla de equilibrio en solución (**ec. 2**). [2]



A medida que pasaban los años, más y más químicos comenzaron a interesarse en compuestos que se disociaban en radicales libres. Esto condujo a numerosas variantes del

tipo del hexafeniletano. Los estudios demostraron que la disociación podría esperarse sólo cuando los átomos de carbono del etano estaban muy sobrecargados. [1]

La importancia de los radicales libres en las reacciones orgánicas se reconoció rápidamente, y se propusieron radicales intermediarios para numerosas reacciones en fase gaseosa durante los años de la década de 1930. Se publicaron libros que hablaban sobre radicales, y otros que explicaban mecanismos, por medio de radicales libres, de reacciones en solución. [2]

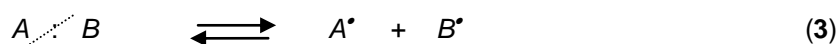
Durante estos últimos tiempos, los radicales libres ganaron un status respetable en los círculos de la química. El extenso y cuidadoso trabajo de Gomberg y los de otros ejercidos en ese campo, junto al trabajo iniciado por Paneth de radicales libres en fase gaseosa, lideró un cuerpo de evidencia experimental para radicales libres estables y para los de corta duración. No es sorprendente que químicos como Kharasch, comenzaran a introducir hipótesis sobre radicales libres en sus mecanismos de reacción. [1]

Con la disposición creciente para la aceptación de los radicales libres, se empezó a prestar más atención a la aplicación de técnicas analíticas para la detección de la presencia de los mismos. Más aún, comenzó un interés por el papel que los radicales libres podrían desempeñar en el manejo teórico y práctico de los problemas. [1]

Muchos campos se inclinaron hacia el enfoque de los radicales libres. Si bien no significa que sea una solución a todos los problemas, éstos figuran como actores principales en las reacciones orgánicas de sustitución, adición y polimerización. [1]

1.2 Reacciones radicalarias

Los *radicales libres* son los productos del proceso en el cual los enlaces de compuestos covalentes se rompen en forma homolítica, en donde cada uno de los electrones del par ligante se va con cada uno de los átomos (**ec. 3**). [3]



Estos radicales pueden ser átomos o grupos de átomos que tienen electrones no apareados. Las reacciones que comprenden este proceso ocurren por un *mecanismo de radicales libres*. [3]

Los radicales libres son especies deficientes en electrones, y usualmente no poseen carga, por lo tanto, su química es muy diferente con respecto a la química de especies como los carbocationes y los carbaniones. [4] En pocas palabras, los radicales libres son especies que tienen un número impar de electrones. Todos los electrones en las especies radicalarias libres se consideran apareados, a excepción de un orbital que contiene un único electrón. El orbital molecular que describe la distribución de este electrón impar se denomina único orbital molecular ocupado (SOMO, de su sigla en inglés). [5]

Los radicales alquílicos R_3C^\bullet , son especies con siete electrones en lugar de ocho. [6] La cuestión que surge de estos radicales simples es si acomodan el electrón desapareado en un orbital p (1, *Figura 1*) o en un orbital híbrido sp^3 (2, *Figura 1*), o si la forma está en un lugar dentro de los dos. [4]

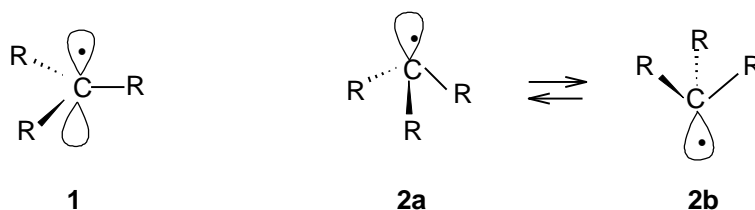


Figura 1. Estructura planar y/o piramidal de radicales centrados en carbono. [4]

Según muestran estudios diversos, el radical CH_3^\bullet se considera principalmente planar, ya que posee muy poco carácter s , siendo este orbital el lugar donde se acomoda el electrón desapareado. [4] El carácter s se encontró que aumenta según la serie de la *Figura 2*, siendo esencialmente sp^3 en CF_3^\bullet , donde este último radical es piramidal. [4]

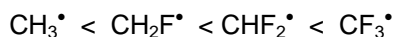


Figura 2. El carácter s de los radicales aumenta de izquierda a derecha. [4]

La estabilidad realtiva de los radicales alquilo sigue la secuencia de la *Figura 3*.

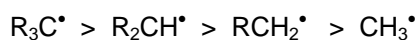


Figura 3. Estabilidad de los radicales alquilo decrece de izquierda a derecha. [4]

Esto refleja la facilidad relativa con que un enlace C-H del precursor alcano podrá experimentar una ruptura homolítica y, particularmente la estabilización decreciente, a medida que se recorre la serie. [4]

Los radicales del tipo alílico, $RCH=CHCH_2^\bullet$, y bencílico, $PhC^\bullet HR$, son más estables y menos reactivos que los radicales simples alquílicos, debido a la deslocalización del electrón no apareado en el sistema del orbital π en cada caso (*Figuras 4 y 5*). [4]

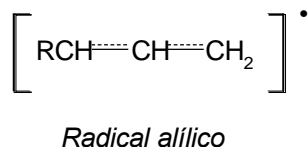


Figura 4. Deslocalización del electrón no apareado en el radical alílico. [4]

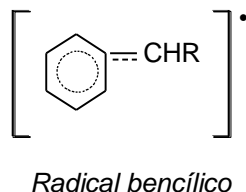


Figura 5. Deslocalización del electrón no apareado en el radical bencílico. [4]

La estabilidad del radical crece a medida que el grado de deslocalización se incrementa. En consecuencia, el radical $\text{Ph}_2\text{CH}^{\bullet}$ es más estable que el PhCH_2^{\bullet} , y el $\text{Ph}_3\text{C}^{\bullet}$ es muy estable. [4]

Las reacciones radicalarias son muy frecuentes en fase gaseosa: así, la combustión de un compuesto orgánico es casi siempre un proceso radicalario. Además, son importantes en procesos industriales y en numerosas rutas biológicas. [7] Este tipo de reacciones también se verifica en disolución, particularmente si son llevadas a cabo en solventes no polares, y si son catalizadas por luz o la descomposición simultánea de sustancias que producen radicales. [4] Los radicales, una vez formados en la disolución, son menos selectivos en sus ataques sobre otras especies (o sobre otras posiciones de la misma especie), que los iones carbonio y los carbaniones. Otra característica de este tipo de reacciones son su gran rapidez, ya que una vez que son iniciadas, progresan por la formación de cadenas de reacciones rápidas y de escasa demanda energética. [4] Un ejemplo, es el caso de la halogenación de alcanos (*Figura 6*).

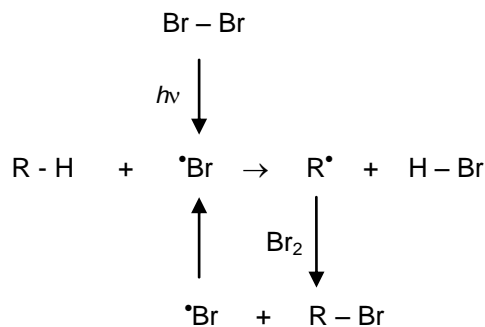


Figura 6. Halogenación radicalaria de alcanos iniciada fotoquímicamente. [4]

En este caso, el radical obtenido fotoquímicamente, un átomo de bromo Br^\bullet , genera otro, R^\bullet , mediante la reacción con el R-H. Este radical, reacciona a su vez con otra molécula neutra, Br_2 , generando Br^\bullet una vez más: el ciclo continua sin la necesidad de otra generación fotoquímica de Br^\bullet . [4]

Lo característico de estas reacciones radicalarias, es que pueden ser inhibidas por la introducción de sustancias que reaccionan fácilmente con los radicales, llamadas *inhibidores*, como quinonas fenoles, difenilamina y iodo. Éstas y otras sustancias similares, también, pueden emplearse para finalizar o terminar a una reacción radicalaria en progreso (*terminadores*). [4]

1.2.1 Mecanismo de las reacciones radicalarias

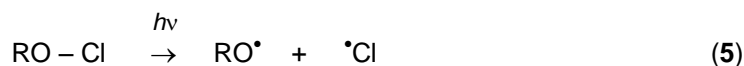
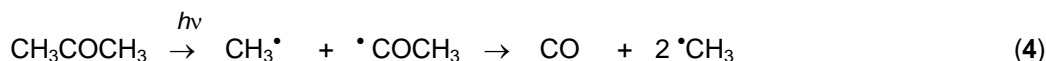
Una reacción radicalaria consta de varias fases o etapas.

1.2.1.1 Fase de Iniciación

Esta etapa se caracteriza por la ruptura de los enlaces atómicos y la formación de radicales libres. Hay varias maneras de generación de radicales a partir de moléculas neutras; las más importantes son: (a) *fotólisis*, (b) *termólisis* y (c) *reacciones redox* (a través de iones inorgánicos, metales o electrólisis), donde se involucra la transferencia de un electrón. [4]

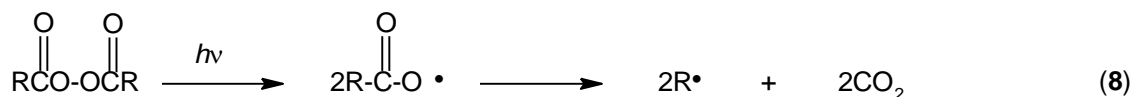
(a) *Fotólisis*

El prerrequisito de este método es que la molécula en cuestión tenga la capacidad de absorber la radiación en el rango ultravioleta o visible. Así, por ejemplo, la acetona en fase vapor, los hipocloritos de alquilo, nitritos y los halógenos se descomponen fotoquímicamente según las siguientes ecuaciones (**ec. 4-7**). [4]



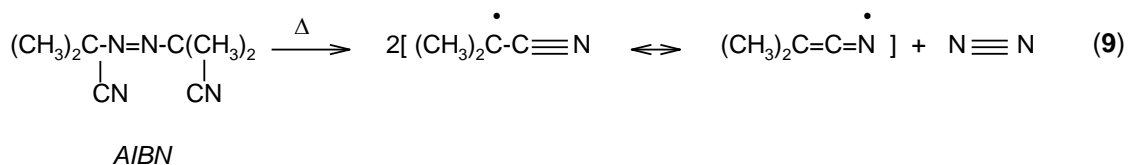
Las dos mayores ventajas de la fotólisis sobre la termólisis para la generación de radicales son: que es posible la ruptura de enlaces fuertes que no se rompen fácilmente o que no se pueden disociar a temperaturas razonables, y que la energía sólo es transferida a un nivel

particular de una molécula, así que es un método más específico para efectuar la homólisis. [4] La ruptura de los diacilperóxidos ocurre de manera limpia en la fotólisis, (**ec. 8**), mientras que la termólisis, en numerosos casos, da lugar a otras reacciones secundarias. [4]

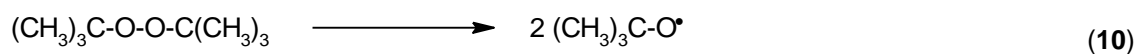


(b) Termólisis

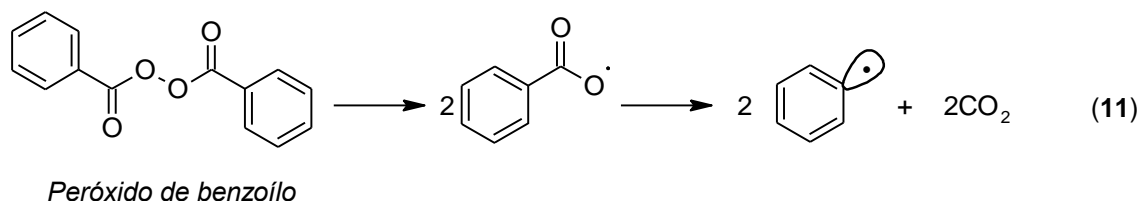
Los radicales se pueden generar en solución de solventes orgánicos, así como también en fase vapor, a través de la termólisis de enlaces lo suficientemente débiles, por ejemplo, con una energía de disociación menor a $\approx 165 \text{ kJ (40 kcal) mol}^{-1}$. [4] Estos enlaces, muy a menudo, involucran uniones distintas al carbono-carbono, y por lo tanto, la mayor fuente de radicales en solución es a partir de la termólisis de peróxidos adecuados (R-O-O-R) y azocompuestos (R-N=N-R). [4] Los azocompuestos alquílicos simples son muy estables para sufrir termólisis a temperaturas razonables, pero pueden transformarse en una fuente útil de radicales por medio de la introducción de sustituyentes convenientes (**ec. 9**). [4]



En general, los compuestos más utilizados para la iniciación térmica radicalaria son los peróxidos, como los peróxidos de *terc*-butilo y de benzoilo, y los azocompuestos como el ACCN (1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo)) y el AIBN (2',2'-azobisisobutironitrilo) (*Figura 7*). [8]



Peróxido de tercbutilo



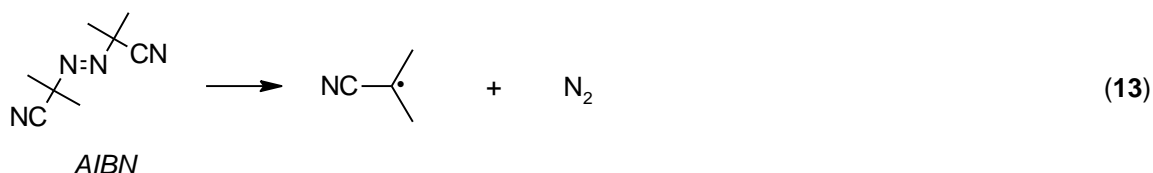
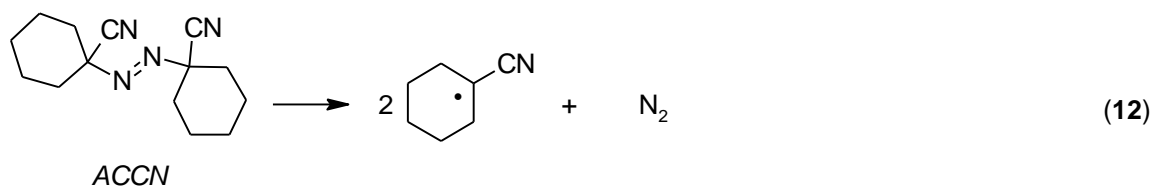
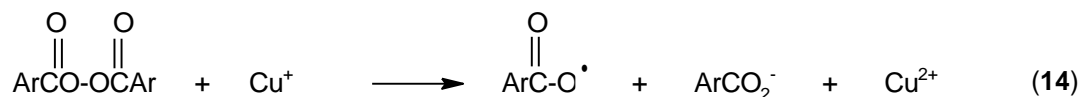


Figura 7. Iniciadores radicalarios más comunes y sus modos de acción. [4, 8]

(c) Reacciones redox

Todas estas reacciones involucran la transferencia de un electrón para la generación del radical, y generalmente se encuentran participando iones metálicos como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. Se encontró que los iones Cu^+ aceleran en gran medida la descomposición de los acilperóxidos (ec. 14). [4]



Esto constituye un método útil para la generación de ArCO_2^\cdot , y al igual que en la termólisis, hay peligro de que ocurra una descomposición adicional de $\text{Ar}^\cdot + \text{CO}_2$. [4]

1.2.1.2 Fase de Propagación

Los radicales libres son fuertemente reactivos, y pueden originar nuevos radicales, en una reacción en cadena y por medio de la transferencia de electrones. [9] (Ver Figura 6)

1.2.1.3 Fase de terminación

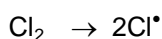
Es el conjunto de etapas que ocurre cuando dos radicales libres colisiona entre sí formando un enlace covalente y deteniendo la cadena de reacciones, [10] dando como resultado una dimerización o desproporción sin la producción de un nuevo radical. [4] La concentración de los radicales en la mezcla de reacción es muy pequeña comparada con las concentraciones de los

otros reactivos, por lo que el exceso favorece enormemente la colisión entre un radical y una molécula de reactivo sobre la colisión entre dos radicales. Por lo tanto, las etapas de propagación son mucho más frecuentes que las etapas de terminación. [10]

1.2.2 Reacciones en cadena

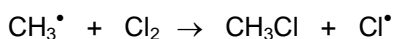
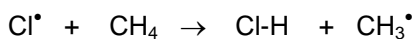
Una reacción en cadena comprende varios pasos, cada uno de los cuales genera una sustancia reactiva que genera el paso siguiente. Aunque las reacciones en cadena pueden variar mucho en sus detalles, todas tienen ciertas características en común. [11] Este tipo de reacciones está ilustrada con la reacción radicalaria en cadena de la cloración del metano (Figura 8). [12]

Iniciación



} Paso iniciador de la cadena (15)

Propagación

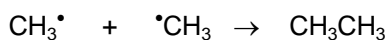


} Pasos propagadores de la cadena (16)
(17)

Terminación



o bien



o bien



} Pasos finalizadores de la cadena (18)
(19)
(20)

Figura 8. Etapas de la cloración del metano. [12]

El primero de la cadena de reacciones es el **paso iniciador**, durante el cual se absorbe energía y se genera una partícula reactiva; en la reacción considerada se trata de la ruptura del cloro gaseoso en átomos de cloro (**ec. 15**). [11]

Hay uno o más **pasos propagadores**, cada uno de los cuales consume una partícula reactiva y genera otra; en este caso se trata de la reacción de átomos de cloro con metano y de radicales metilo con cloro, (**ec. 16 y 17**). [11]

Por último se tiene los **pasos finalizadores**, en los que se consumen partículas reactivas, pero no se generan; en la cloración del metano éstos serían la unión de dos de las partículas reactivas o la captura de una de ellas, (**ec. 18-20**) . [11]

1.3 Clasificación de las reacciones radicalarias

Las reacciones radicalarias se pueden clasificar de varias formas. Una de ellas es desde el punto de vista del radical en sí mismo: *reacciones unimoleculares*, por ejemplo, fragmentaciones, reordenamientos; *reacciones bimoleculares* entre radicales, como la dimerización y la desproporción; y *reacciones bimoleculares entre radicales y moléculas* como la adición, de desplazamiento o *sustitución*, y abstracción de átomos (por lo general H). [4]

Es importante enfatizar que en cualquier reacción de un radical con una molécula neutra, se producirá un radical nuevo, estableciéndose una reacción en cadena que no requiere una agregado adicional de iniciadores radicalarios para sostenerla. [4]

1.3.1 Reacciones de sustitución

Un radical puede adquirir un octeto en la capa de valencia de varias maneras. Por ejemplo, el radical podría abstraer un átomo y un electrón de enlace de otro reactivo, dejando un nuevo radical, y el resultado neto es una reacción de sustitución de radicales (*Figura 9*). [7]

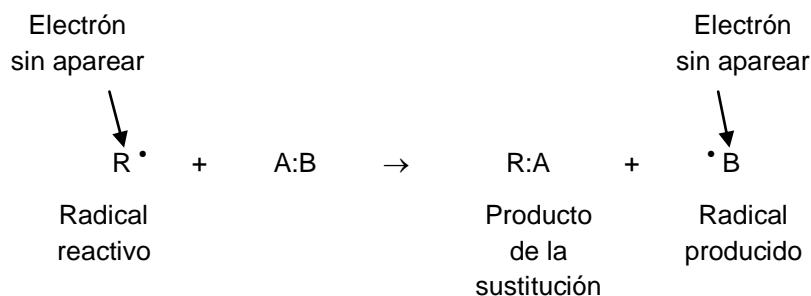


Figura 9. Reacción de sustitución radicalaria. [7]

1.3.2 Reacciones de adición

Cuando se adiciona un radical reactivo a un doble enlace, tomando un electrón de este enlace, como resultado se produce un nuevo radical o aducto radicalario. El resultado neto es una reacción de adición por radicales (*Figura 10*). [7]

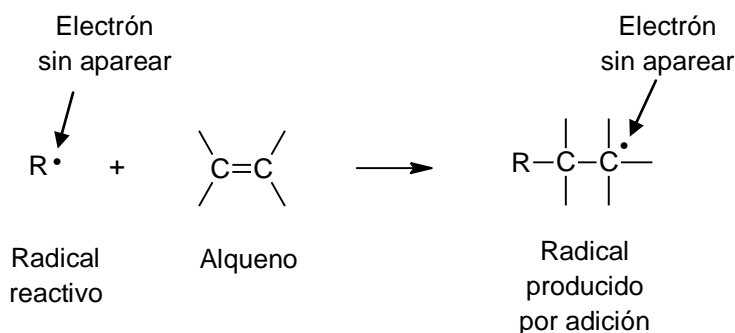


Figura 10. Reacción de adición radicalaria. [7]

Un ejemplo de reacciones de adición es la halogenación de alquenos, como en el caso de la adición de cloro al tetracloroeteno, donde está involucrada una reacción en cadena (*Figura 11*). [4]

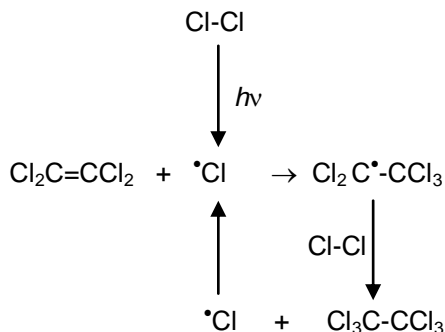


Figura 11. Reacción de adición de cloro al tetracloroeteno. [4]

Cada molécula de cloro, en presencia de luz, da origen a dos átomos de cloro, en este caso radicales, donde cada uno es capaz de iniciar una reacción en cadena continua. [4]

1.4 Reacciones radicalarias en agua

Los químicos están dejando de lado los solventes orgánicos volátiles, dañinos y perjudiciales para el ambiente. [13] El agua, con su bajo costo y alta disponibilidad, se está empleando cada vez más como reemplazo de los solventes con las características mencionadas al comienzo.

Los recientes avances de la química radicalaria en medio acuoso, expandieron la flexibilidad y versatilidad de las reacciones de formación de nuevos enlaces carbono-carbono. [13] Esto es debido a que, cuando se realizaron reacciones radicalarias en este medio, se encontraron muchas ventajas con respecto a los solventes orgánicos, entre ellas figuran la aceleración de la velocidad de reacción, la estereoselectividad y la regioselectividad. [14] Además, puesto que la energía de disociación de la unión H-OH es 114 Kcal/mol, esto impide que radicales centrados en carbono abstraigan átomos de hidrógeno del agua, convirtiendo a este medio en óptimo para realizar reacciones radicalarias con radicales centrados en carbono. [14]

1.4.1 La velocidad de las reacciones radicalarias en agua

La polaridad del solvente puede tener efectos importantes en la cinética de las reacciones, afectando a las especies cargadas en solución. [14] Por otro lado, las reacciones de radicales neutros son menos sensibles a los efectos de la polaridad del solvente. Esto se debe, principalmente, a que no participan especies cargadas y, no hay un cambio significativo en el momento dipolar en el transcurso del avance de la reacción de los reactivos hacia el estado de transición. [14] Sin embargo, otras propiedades como la viscosidad o la presión interna pueden tener influencia en la velocidad de ciertas reacciones radicalarias; estos efectos del solvente son muchos más difíciles de detectar en reacciones polares porque están enmascarados por el efecto abrumador de la polaridad del disolvente. Como consecuencia, las instancias donde el solvente afecta dramáticamente la velocidad o la selectividad de las reacciones que involucran radicales neutros, son raras y notables. [14]

1.4.2 Formación radicalaria de enlaces carbono-carbono en agua

Las reacciones radicalarias de transferencia de átomo implican la transferencia simultánea de un átomo de halógeno o hidrógeno radicales y un radical centrado en carbono hacia un aceptor radicalario, como puede ser un enlace múltiple carbono-carbono o carbono-heteroátomo, para dar un producto de adición tanto del halógeno (o hidrógeno) como del radical centrado en carbono. [14] La formación de enlaces carbono-carbono intermoleculares en agua por medio de la transferencia atómica radicalaria de halógenos (HAT, de su sigla en inglés) fue extensamente estudiada, y ampliamente usada en síntesis orgánicas. [14] La adición de un enlace carbono-halógeno a través de un doble enlace fue realizado inicialmente por Kharasch y proporciona nuevos enlaces carbono-carbono y carbono-halógeno en una sola operación (*Figura 12*). [14] La elección del halógeno que se transfiere en la reacción es crucial para el éxito de las adiciones de transferencia atómica. [14]

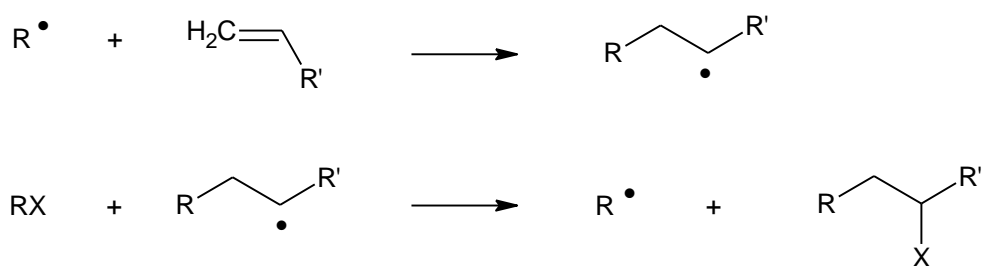
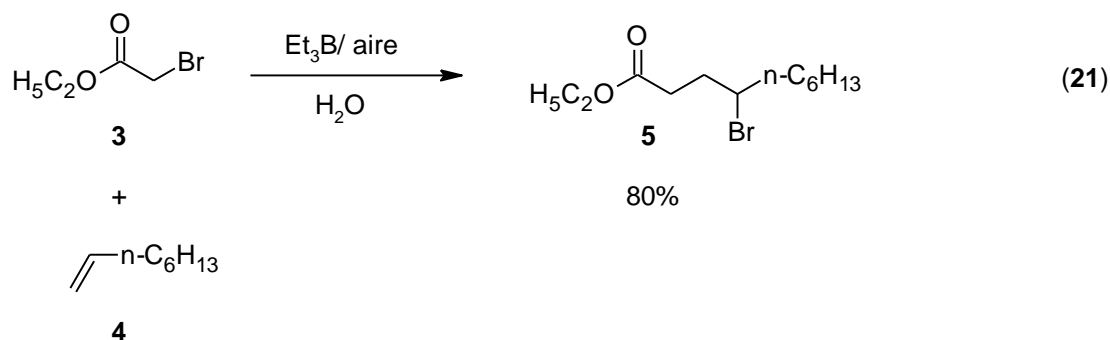


Figura 12. Formación de enlaces C-C intermoleculares por medio de la transferencia atómica radicalaria de halógenos. [14]

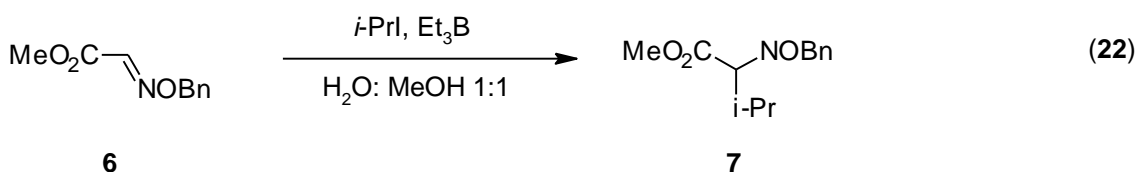
Un ejemplo es la reacción del trietilborano (Et_3B) con una suspensión de bromoacetato de etilo **3** y 1-octeno **4** en agua bajo atmósfera de argón (introduciendo aire lentamente), con lo cual se logra obtener el 4-bromodecanoato **5** con un 80% de rendimiento (**ec. 21**). Otros bromuros, además del bromoacetato de etilo, sufren una adición radicalaria. [14]



En la formación radicalaria de enlaces carbono-carbono en agua a partir de iminas, el doble enlace carbono-nitrógeno de una imina actúa como aceptor radicalario y por lo tanto, se pueden disponer de numerosas reacciones de formación de enlaces carbono-carbono sintéticamente útiles. [14]

Naito y colaboradores utilizaron oximas, éteres de oxima, hidrazonas y nitronas como aceptores radicalarios para la construcción de nuevos enlaces carbono-carbono. [14]

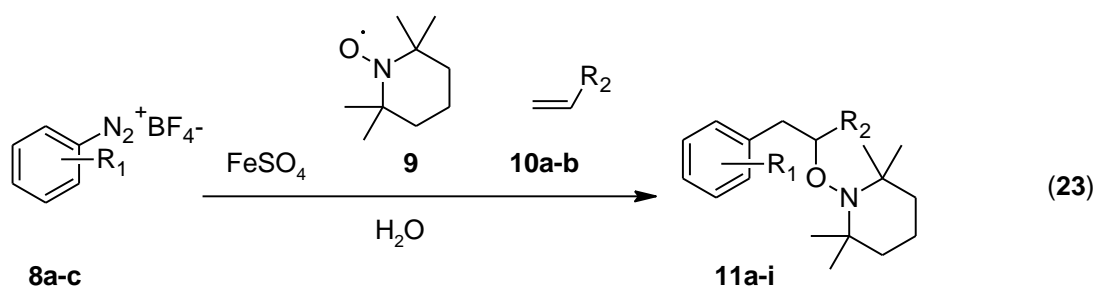
En el caso del éter de la oxima glicoxílica **6** cuando se adiciona al yoduro de *isopropilo* en una mezcla de metanol/agua y con Et_3B como iniciador, se obtiene una conversión cuantitativa de **7** (**ec. 22**). [14]



La formación de enlaces carbono-carbono a través de un camino de radicales libres dio lugar a una variedad de aplicaciones útiles en síntesis orgánicas, como en el caso de la reacción de Knoevenagel en medio acuoso. [14]

En las reacciones de carboaminohidroxilación de olefinas en agua, Ingold y Luszyk señalaron que los solventes acuosos son elementos críticos para controlar las reacciones radicalarias de los radicales arilo. [15]

Por ejemplo, cuando las sales de arildiazonio **8**, el radical oxiltetrametilpiperidina **9** y varias olefinas **10** se hacen reaccionar en DMSO-agua, se obtiene el aducto **11** (**ec. 23**). En todos los casos, los rendimientos de las reacciones demostraron que el método es sintéticamente útil. [16]



Sal de diazonio **8**

Olefinas **10**

8a R₁ = *p*-OMe
8b R₁ = *p*-F
8c R₁ = *o*-CO₂Me

10a R₂ = CO₂Et
11a (68%)
11c (62%)
11g (63%)

10b R₂ = OAc
11b (60%)
11f (62%)
11h (48%)

Los radicales 5-hexenilo son intermediarios sintéticamente más útiles para las ciclaciones radicalarias, porque la reacción es extremadamente rápida y *endo* selectiva. Aunque el radical *exo* es termodinámicamente menos estable que el *endo*, la ciclación más rápida *exo* es racionalizada por un mejor solapamiento orbital en la transición *exo* tipo silla (*Figura 13*). [14]

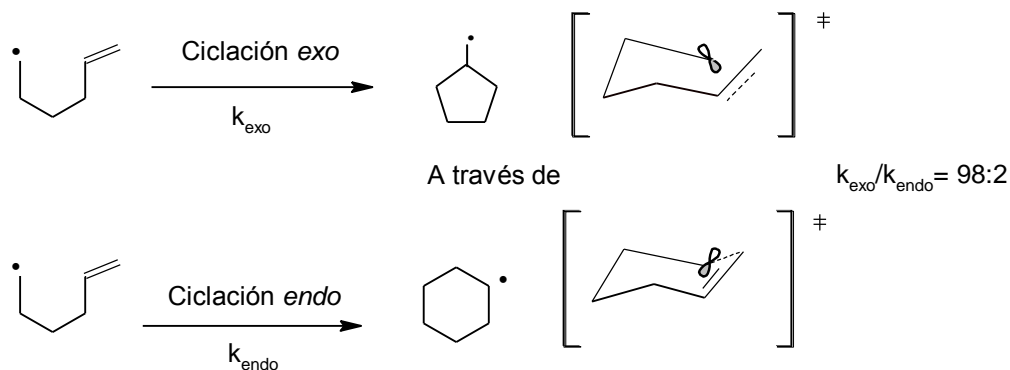


Figura 13. Ciclación *endo* versus *exo* de los radicales 5-hexenilo. [14]

1.4.3 Reacciones de hidrosililación de dobles enlaces en agua. Formación radicalaria de enlaces carbono-silicio en agua

La mayoría de las reacciones orgánicas radicalarias que emplean radicales centrados en silicio tienen lugar en solventes orgánicos, en ausencia de solvente y en superficies químicas; el agua, ha sido utilizada como medio conveniente de reacción para estos radicales sólo en los últimos tiempos. [17]

El desarrollo de técnicas novedosas sobre compuestos organosililados solubles en agua, y sus aplicaciones en reacciones radicalarias, acaparan mucha atención para la producción de transformaciones orgánicas radicalarias efectivas en medio acuoso, como en el caso de las reducciones de haluros orgánicos hidrofílicos. [17]

Como se mencionó en la sección 1.2.1.1, en el proceso radicalario en cadena, los radicales sililo son generados mediante alguna forma de iniciación. El iniciador más popular es el 2',2'-azobisisobutironitrilo (AIBN), con una vida media de 1 hora a 81 °C, generando los radicales iniciales que comienzan la reacción en cadena. [17] Además, se utilizan otros azocompuestos así como también la descomposición térmica del di-*tert*-butilperóxido y el trietilborano (Et₃B), dependiendo de las condiciones de reacción. También recientemente se ha informado sobre las reacciones iniciadas con aire. [17]

La iniciación fotoquímica radicalaria de las reacciones de hidrosililación en agua se puede lograr directamente con luz (lámpara de Hg a baja presión, 254 nm), en ausencia de un precursor químico radicalario, donde la mayor parte de la luz es absorbida por el *tris*(trimetilsilil)silano, (Me₃Si)₃SiH. [20]

Recientemente, Postigo y Chatgillaloglu probaron el agente reductor (Me₃Si)₃SiH en agua y observaron su alta estabilidad en medios acuosos desaireados y a elevadas temperaturas. [20] Ellos sometieron una serie de haluros orgánicos a la reducción con (Me₃Si)₃SiH en agua con diferentes iniciadores, azocompuestos y Et₃B. Los iniciadores que brindaron los mejores rendimientos de reducción con (Me₃Si)₃SiH fueron el 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dihidrocloruro (AAPH) y el 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (ACCN, soluble en solvente orgánico). [20]

En solventes orgánicos, el (Me₃Si)₃SiH es un agente de reducción eficiente para haluros orgánicos y la metodología de catálisis de polaridad reversa, está bien documentada en esos medios. [20, 22] La cupla tiol/silano muestra no sólo una sinergia eficiente para la producción de radicales y su regeneración, pero además se puede emplear para el uso de un tiol anfílico para mejorar la actividad radicalaria en la superficie. Para la reducción de un haluro orgánico (RX) por medio de la cupla (Me₃Si)₃SiH/HOCH₂CH₂SH bajo condiciones radicalarias, se esperan los pasos de propagación de la *Figura 14*. [20, 22]

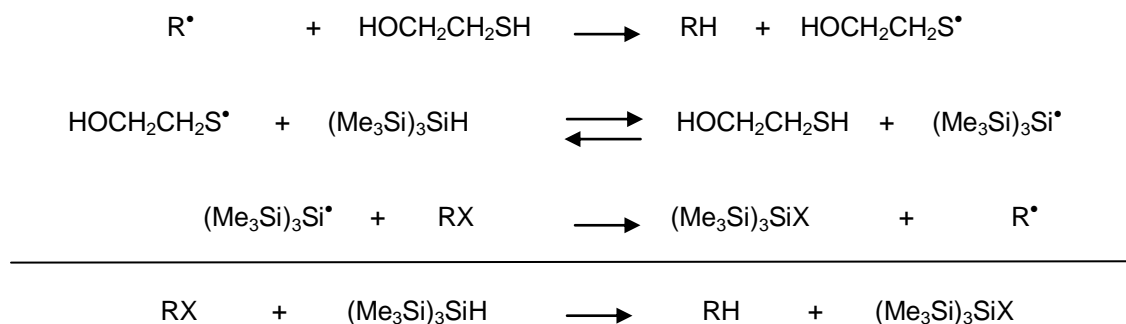
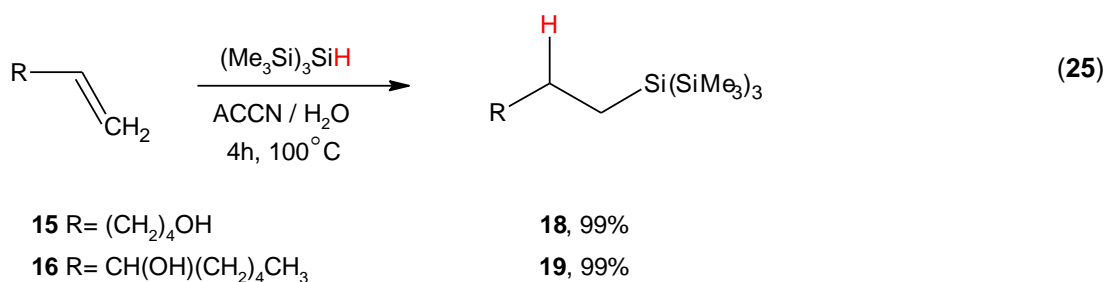
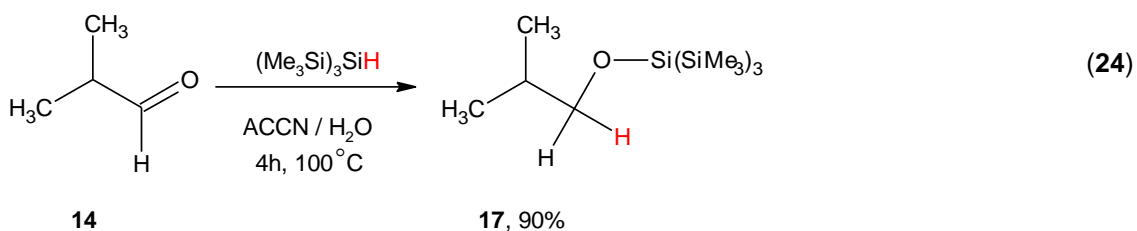


Figura 14. Pasos de generación de radicales y de propagación de la cupla tiol/silano. [20, 22]

Los radicales alquilo abstraen un hidrógeno del tiol, y los radicales resultantes abstraen un hidrógeno del silano, así, el tiol es regenerado a lo largo de la cadena transportadora de los radicales sililo para un dado RX. [20, 22]

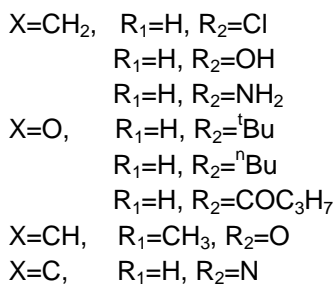
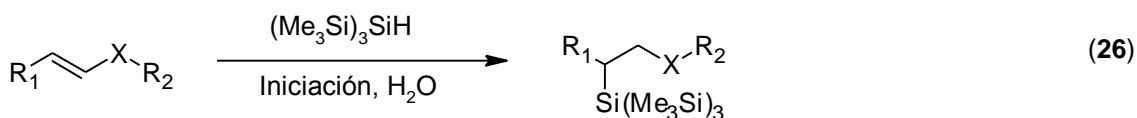
Postigo y colaboradores efectuaron la reacción de hidrosililación de enlaces insaturados en agua, empleando diferentes compuestos hidrofóbicos, como aldehídos **14** y alquenos **15**, **16**, bajo las mismas condiciones de reacción (**ec. 24** y **25**). [17]



La eficiencia de las reacciones fue muy buena en todos los casos, incluso se logró una formación cuantitativa de los productos de hidrosililación. Los resultados muestran que la naturaleza del medio de reacción no juega un papel importante en la influencia de la eficiencia de la transformación radicalaria, o en la habilidad de disolver a los reactantes. [17] Los autores atribuyen el éxito de estas transformaciones radicalarias del material insoluble en agua suspendido en el medio acuoso, a la agitación vigorosa creada por un vórtex eficiente y a la dispersión. Probablemente, la iniciación radicalaria se beneficia con el aumento del contacto de las pequeñas gotas que contienen el $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ y el ACCN. [17]

La hidrosililación de compuestos hidrosolubles con enlaces múltiples en agua, también fue estudiada por otros autores. En este caso, como el referido anteriormente, se emplea el sistema reductor $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ / $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ de la *Figura 14*. [17] El tiol anfifílico es empleado exitosamente para reacciones radicalarias en el sistema heterogéneo de suspensión de vesículas, y se obtuvieron excelentes resultados en la hidrosililación de enlaces múltiples por medio de la adición del mismo al sistema. El tratamiento de los sustratos hidrofílicos en agua tiene la ventaja adicional de una separación fácil de los subproductos del silano por medio de la partición entre el agua y las fases orgánicas. [17]

Más recientemente, Calandra, Postigo y colaboradores realizaron la reacción de hidrosililación de una serie de alquenos en agua con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ iniciadas térmicamente y fotoquímicamente, y obtuvieron muy buenos resultados respecto a los rendimientos de los productos de los alcanos hidrosililados (**ec. 26**). [17, 20]



En la *Tabla 1*, se dan los rendimientos de los productos de hidrosililación derivados de las reacciones de alquenos iniciadas por medio de ACCN e iniciadas con luz. [17]

Tabla 1. Productos de hidrosililación de enlaces múltiples de sustratos solubles en solventes orgánicos y sustratos hidrofílicos (10mM), en agua desoxigenada con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (12 mM) bajo distintas formas de iniciación (ACCN y $h\nu$). [17]

| Entrada | Sustrato | $h\nu$ (250nm) Rendimiento, % | ACCN (100°C, 2h) Rendimiento, % |
|----------------|-------------------------------|---|--|
| 1 | 3-cloroprop-1-eno | - | 65 ^a 35 ^b |
| 2 | <i>tert</i> -butil vinil éter | 60 ^a | 74 ^a |
| 3 | <i>n</i> -butil vinil éter | 31 ^a | 99 ^a |
| 4 | metilenciclobutano | 54 ^a | 68 ^a |
| 5 | acrilonitrilo | 82 ^a | 80 ^a |
| 6 | butirato de vinilo | 88 ^a | 99 ^a |
| 7 | prop-2-en-1-ol | 99 ^{a,c} | 99 ^{a,c} |
| 8 | prop-2-en-1-amina | 50 ^{b,c,d} | 15 ^{b,c,d} |
| 9 | crotonaldehído | 50 ^{b,c,d} 90 ^{a,c} | 85 ^{b,c,d} 75 ^{a,c} |

^a Producto aislado

^b Producto relativo aislado

^c Se adicionó $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (0,3 equivalentes) como transportador de cadena

^d Producto global aislado; 65%

1.4.4 Reacciones de hidrosililación de alquinos en agua

Se conoce bien que la hidrosililación de alquinos en solventes orgánicos tiene lugar eficientemente bajo la iniciación térmica con AIBN, y los productos de hidrosililación aislados se obtienen con un alto rendimiento, aunque en distintas proporciones de los isómeros *E:Z*. [17] Sin embargo, la hidrosililación de alquinos en agua es muy eficiente y estereoselectiva bajo condiciones de iniciación térmica. Por ejemplo, la relación *E:Z* para los productos de hidrosililación derivados del 1-ciclohexilacetileno cambia de 45:55 en tolueno (80 °C) a 74:26 en agua a 100 °C. Además, la iniciación con AIBN tiene lugar eficientemente pero con una estereoselectividad pobre, mientras que en agua, es preferible usar el iniciador ACCN que permite una mayor estereoselectividad. [17]

En la hidrosililación de los alquinos mediante la iniciación fotoquímica, a partir de la homólisis del enlace Si-H (a una $\lambda = 254$ nm) del $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (**ec. 27**), se obtienen los isómeros *Z* de los productos de los alquenos en mucha mayor proporción que los isómeros *E*. [17, 20] Esto se podría explicar postulando que la mayor estereoselectividad del isómero *Z*, bajo las condiciones experimentales, se debe a que juegan factores adicionales en agua. Se podría postular que, el impedimento al acercamiento del silano voluminoso hacia los aductos radicalarios podría estar influenciado por la organización del material orgánico disperso en el medio acuoso. [17] Es decir, la elevada estereoselectividad *Z* observada en la adición de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ a los triples

enlaces, está racionalizada en términos de que los aductos σ radicalarios *E* vinilo sililados están más impedidos estéricamente para la abstracción de hidrógeno por parte de $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ que los radicales σ *Z* vinilo sililados (*Figura 15*). [17]

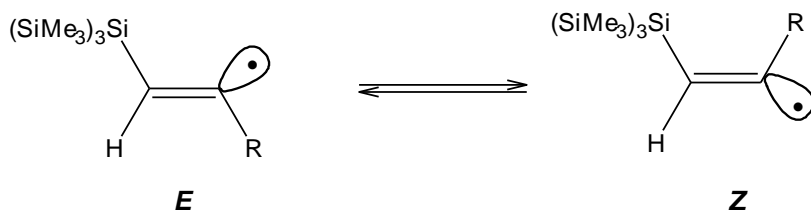
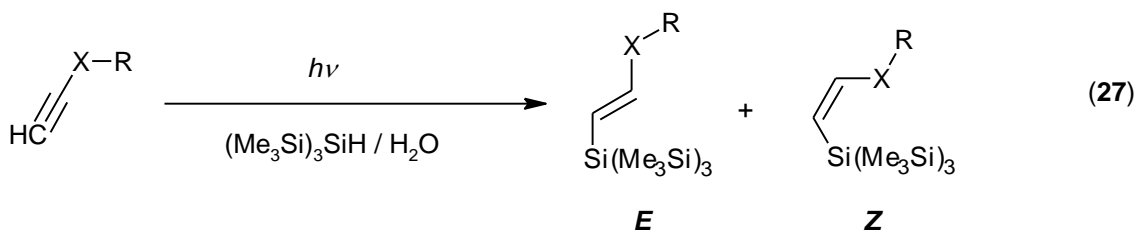


Figura 15. Aductos radicalarios *Z* σ vinilo sililados y *E* σ vinilo sililados. [17]



| | |
|--------------------------------------|-------------------|
| X= CO | R=OH |
| X= CH ₂ | R=Cl |
| X= CH ₂ | R=OH |
| X= (CH ₂) ₆ | R=H |
| X= C ₆ H ₁₁ | |
| X= C ₆ H ₄ | R=H |
| X= CH ₂ | R=NH ₂ |
| X= 4-C ₆ H ₄ | R=Cl |
| X= 4-C ₆ H ₄ | R=Me |
| X= 3.4-C ₆ H ₄ | R=Me |
| X= 4-C ₆ H ₄ | R=F |
| X= 4-C ₆ H ₄ | R=MeO |

Un mecanismo posible para la reacción de hidrosililación radicalaria de alquinos en agua mediante la iniciación fotoquímica, se muestran en la *Figura 16*. [17]

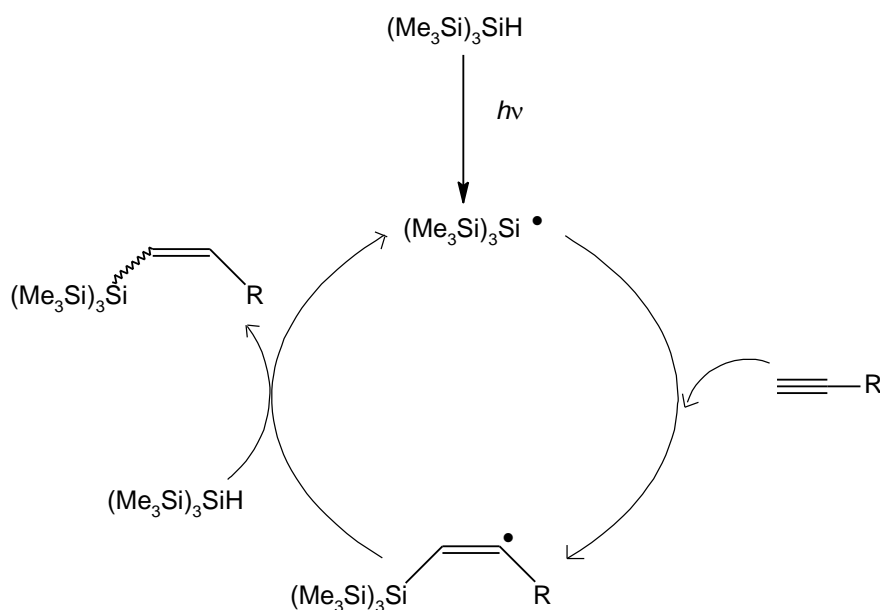


Figura 16. Mecanismo de las reacciones de hidrosililación de triples enlaces C-C en agua, iniciadas fotoquímicamente. [17]

Bajo la acción de la luz ultravioleta (254 nm), se generan los radicales $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\cdot$ y $\text{H}\cdot$ debido a la ruptura homolítica del enlace Si-H, (energía de disociación de la unión Si-H = 393 kJ/mol [19]), del $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$. Luego, el $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\cdot$ se adiciona al alquino para dar como resultado el aducto radicalario del compuesto insaturado, que por abstracción de un átomo de H del $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$, da como producto el alqueno hidrosililado *Z* ó *E*. [17]

Si bien se estableció que la descomposición térmica del ACCN es un excelente método para la iniciación de la reacción de hidrosililación radicalaria de compuestos orgánicos insaturados en agua, la temperatura elevada necesaria para la descomposición del iniciador (ACCN, 70-100 °C) impide el tratamiento de sustratos térmicamente lábiles y compromete la estabilidad de los productos. [17]

Además, la naturaleza del alquino estudiado en cuestión puede comprometer la iniciación fotoquímica, ya que sólo se puede emplear alquinos con bajas absorptividades a 254 nm. [17]

La fotoestabilidad de los alquenos hidrosililados a la longitud de onda de irradiación es también comprometedor, y un factor limitante en la elección de esta última técnica de iniciación. [17]

En la *Tabla 2* se muestran las reacciones de hidrosililación de triples enlaces C-C bajo diferentes condiciones de iniciación. [20]

Tabla 2. Reacciones de hidrosililación de triples enlaces C-C bajo diferentes condiciones de iniciación de sustratos solubles en solventes orgánicos y de sustratos hidrofílicos (10 mM) con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ (12 mM). [20]

| Entrada | Sustrato | <i>hν</i> Rendimiento aislado, % (relación Z:E) | ACCN Rendimiento aislado, % (relación Z:E) |
|----------------|----------------------------|--|---|
| 1 | ácido propiólico | 95 (97:3) | 95 (99:1) |
| 2 | 3-cloroprop-1-ino | 95 (93:7) | 89 (89:11) |
| 3 | prop-2-in-1-ol | 99 (95:5) | 98 (88:12) |
| 4 | fenilacetileno | 98 (75:25) | 93 (70:30) |
| 5 | prop-2-in-1-amina | 99 (91:9) | 89 (88:12) |
| 6 | 1-cloro-4-etilbenceno | 91 (79:21) | 90 (71:29) |
| 7 | 4-etinil tolueno | 83 (79:21) | 90 (85:15) |
| 8 | 3,4-dimetil-etinil benceno | 67 (66:34) | 71 (80:20) |
| 9 | 1-etinil-4-fluorobenceno | 80 (85:15) | 85 (87:13) |
| 10 | 4-etinil anisol | 90 (79:21) | 89 (85:15) |

^a Se adicionó $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ (0,3 equivalentes) como transportador de cadena.

^b Se empleó $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ 24 mM, 4h de tiempo de reacción. Producto aislado.

Los radicales realizan una bien conocida reacción de adición a los triples enlaces C-C. [17]

Los radicales vinílicos σ no conjugados se conocen por tener una hibridación sp^2 y por poder invertirse con facilidad. Si bien los radicales $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}^\bullet$ demostraron que isomerizan alquenos, no se observa la post-isomerización del aducto de la hidrosililación debido al impedimento estérico. [17]

La mayor estereoselectividad *Z* observada bajo la iniciación con oxígeno en agua (comparada con la iniciación con luz o la térmica) está relacionada a la estabilidad de los sustratos y productos bajo las condiciones experimentales. En la iniciación fotoquímica, la luz es parcialmente absorbida por el sustrato. [17]

1.5 Compuestos perfluoralquílicos

Los compuestos perfluoralquílicos atrajeron mucha atención durante los últimos veinte años por sus extensos usos en diferentes campos de la química, como en las síntesis orgánicas y en las ciencias de los materiales. [23] La química del flúor va más allá de la química orgánica tradicional, fijando su camino hacia otros aspectos como la química supramolecular, biología y medicina. Entre las aplicaciones actuales y más importantes, se encuentran la catálisis bifásica, la síntesis de productos naturales, la purificación de oligonucleótidos, la caracterización peptídica y el tratamiento de enfermedades pulmonares, como el síndrome de dificultad respiratoria. [21] Los compuestos perfluoralquílicos y los fluorocarbonados sirven para la fabricación de implantes neonatales vasculares, como anestésicos inhalatorios, propelentes de aerosoles y se emplean como componentes sustitutos de la sangre. [21] Los compuestos perfluoralquílicos son biológicamente inertes, hidrofóbicos y tienen la capacidad para disolver el oxígeno. Una de las principales características de los compuestos fluorados es que se pueden

utilizar como marcadores fluorescentes, donde se adhieren a zonas o dominios no fluorados de las moléculas, de forma permanente o temporaria, dependiendo de la aplicación que se requiera. [21] Asimismo, estos componentes no solo poseen la reactividad química de sus análogos hidrocarbonados, sino que también, se disuelven preferentemente en solventes fluorados en lugar de solventes orgánicos o agua. Esta combinación de propiedades, demostró ser de gran utilidad para las extracciones líquido-líquido y en fase sólida. Por ejemplo, los marcadores fluorados en las catálisis permiten la disolución en la fase fluorada, facilitando así la separación de productos que son más solubles en alguna otra fase. [21]

La síntesis de los compuestos perfluoralquílicos no puede lograrse a través de sustituciones nucleofílicas clásicas de halogenuros perfluoralquílicos, R_fX , ya que estos sustratos están impedidos para reaccionar por el mecanismo S_N1 a causa de la baja estabilidad de los carbocationes, y no pueden someterse a sustituciones S_N2 debido a la repulsión de los pares electrónicos libres de los átomos de flúor al ataque posterior de los nucleófilos. [22] Sin embargo, compuestos que poseen el enlace perfluoralquílico R_f-C , han sido sintetizados por diferentes caminos. Uno de esos caminos involucra la adición de radicales R_f^\bullet a dobles enlaces. Los radicales perfluoralquílicos provenientes de ioduros y bromuros de perfluoralquilo, son precursores convenientes en presencia de iniciadores radicalarios para las realizaciones de este tipo de síntesis. [22]

1.5.1 Radicales fluorados

Los radicales fluorados tienen reactividades que difieren bastante con respecto de sus homólogos hidrocarbonados. [5]

Los sustituyentes dan lugar a una perturbación de cualquier sistema “estándar”, ya sea de un intermediario reactivo, como un radical, o de una molécula de valencia completa. Los efectos de un sustituyente se pueden dividir, en general, en efectos *estéricos* y efectos *polares* (o *electrónicos*), donde estos últimos pueden subdividirse en efectos *inductivos* σ y *conjugativos* π (*resonancia*). [5] Aunque no es una regla inflexible, debido al pequeño tamaño del flúor como sustituyente y la naturaleza relativa no demandante de los estados de transición para la mayoría de los tipos de reacciones radicalarias, la influencia de los sustituyentes fluorados sobre la estructura y la reactividad de los radicales está usualmente determinada por la naturaleza electrónica del flúor. [5] El flúor es el átomo más electronegativo, por lo tanto, exhibe un potente efecto inductivo σ atractor de electrones en todos los casos. Es un potente donador de electrones π a sistemas de carbono π , debido a la buena coincidencia de tamaño de los pares libres de los orbitales $2p$ del flúor con los del carbono. La efectividad de esta interacción conjugativa es una función de la separación energética de los orbitales que interactúan, como también del grado de solapamiento, ambos de los cuales están influenciados significativamente por la fuerte naturaleza inductiva atractora del sustituyente flúor. [5]

Los efectos combinados de múltiples sustituyentes de átomos de flúor no son aditivos, y no pueden ser fácilmente derivados de la comprensión del efecto de un único átomo de flúor sustituyente. [5]

1.5.2 Estructura de los radicales perfluorados

Los sustituyentes flúor tienen un gran impacto sobre la estructura de los radicales alquilo, siendo estos últimos planares. Por otra parte, los radicales fluorados tienen un carácter piramidal creciente, siendo el radical trifluorometilo (CF_3^\bullet) esencialmente tetraédrico, con una considerable barrera a la inversión (*Figura 17*). [5]



Figura 17. Estructura de los radicales alquílicos y los radicales perfluorados. [5]

La fuerte influencia de los átomos de flúor en la geometría de un radical puede ser entendida en gran medida por la influencia del efecto inductivo σ del flúor, como sustituyente sobre la termodinámica del enlace. Hay una ventaja termodinámica para las uniones en los orbitales de carbono sobre los de flúor, porque tienen un alto carácter p . [5] El orbital que contiene el electrón sin aparear en un radical fluorometilado tiene un carácter s decreciente a medida que el número de átomos de flúor aumenta. También, se ha sugerido que los efectos conjugativos pueden contribuir significativamente a la piramidalización, si bien el efecto inductivo es el mayor responsable de las tendencias conformacionales observadas. [5]

Los sustituyentes flúor, siendo los más electronegativos, tienen la influencia más fuerte en la no planaridad. Los sustituyentes metilo también inducen algo de flexión junto con los radicales etilo, *isopropilo* y *terbutilo*, volviéndose cada vez más piramidales. Pero a diferencia de los sustituyentes de flúor, estos radicales tienen funciones de energía potencial más baja con pequeñas barreras para la inversión. Colocando los sustituyentes de flúor en la posición β , se da lugar a preferencias conformacionales que parecen tener menor consecuencia estructural en los radicales. [5]

Para resumir la considerable información estructural disponible sobre los sustituyentes de flúor, se puede concluir que los radicales de carbono no conjugados que poseen al menos dos flúor como sustituyentes serán marcadamente piramidales, radicales σ , mientras que los sustituyentes fluorados en la posición β parecen tener poca influencia en la geometría del

radical. El fuerte carácter σ de los radicales CF_3 , CHF_2 y los perfluoralquilados tiene una influencia considerable en la reactividad. [5]

1.5.3 Propiedades termoquímicas de los radicales fluorados

1.5.3.1 Estabilidad

La influencia de los sustituyentes fluorados en la estabilización de los radicales alquílicos deriva de la misma interacción compleja de los efectos inductivos y de resonancia que afectan sus estructuras. [5] La teoría simple de interacción orbital predice que los sustituyentes del tipo $-\text{X}$: (esto es, sustituyentes electronegativos que tienen pares de electrones libres) deberían desestabilizar inductivamente en virtud de sus grupos electronegativos, y estabilizar por resonancia en función de su capacidad para deslocalizar al electrón impar. Los sustituyentes fluorados en α y β desestabilizan inductivamente al radical. [5]

Los valores relativos de energías de disociación de enlace, (BDEs, de su sigla en inglés) se han empleado tradicionalmente para evaluar la estabilidad radicalaria. Además, en base a las BDEs del enlace C-H, se llega a la conclusión de que la estabilidad de los radicales hidrocarbonados decrece según: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3$. [5] En el caso de los sustituyentes fluorados, un único flúor sustituyente en la posición α o dos sustituyentes fluorados en α proveen una pequeña estabilización relativa a un radical metilo, mientras que el trifluorometilo es desestabilizado. [5] Aunque los datos experimentales no son completos, parecería que los sustituyentes fluorados en posición β también darían lugar a la desestabilización del radical relativo al radical etilo. El efecto inductivo, incluso de un único sustituyente fluorado en β , es suficiente para desestabilizar a un radical etilo. [5]

1.5.3.2 Electrofilicidad

Los estudios de reactividad demuestran que la electrofilicidad de los radicales perfluoroalquilados crece según: $\text{CF}_3 \approx 1^\circ < 2^\circ < 3^\circ$, siendo el radical terciario el más electrofílico. [5]

1.5.4 Reactividad de los radicales fluorados

Para los radicales libres, los tipos de reacciones fundamentales más importantes son aquellas relacionadas con la adición a enlaces π , particularmente la adición a alquenos, y las reacciones de abstracción de hidrógeno. [5]

1.5.4.1 Reacción de adición a alquenos

Se ha realizado un considerable esfuerzo por entender los factores que gobiernan las reacciones bimoleculares de radicales centrados en carbono. De los estudios en fase líquida y gaseosa, se pudo concluir que las reacciones de adición derivan de una compleja interacción de términos estéricos, polares y de fuerza de enlace, que está muy influenciada por la naturaleza y la posición de los sustituyentes tanto en el radical como en el alqueno. [5] De estos trabajos, se obtuvieron las siguientes conclusiones: (1) los sustituyentes presentes en el átomo de carbono del alqueno que no es atacado (sustituyentes β), ejercen predominantemente efectos polares en las velocidades de reacción; (2) los sustituyentes en el átomo de carbono del alqueno que es atacado (sustituyentes α), ejercen efectos polares y estéricos; (3) los sustituyentes en el centro de ataque del radical, ejercen efectos polares y estéricos en la velocidad de adición a alquenos. [5]

Las adiciones de radicales centrados en carbono a alquenos son generalmente fuertemente exotérmicas, ya que un enlace σ es formado a expensas de un enlace π . Estas reacciones deberían tener primero estados de transición que involucran una pequeña formación de enlaces o ruptura de los mismos. [5]

En los radicales fluorados, se espera que sus electrofilidades deriven enteramente del efecto inductivo del flúor. Se pensaría que la reactividad de los radicales perfluor-*n*-alquilados difiere significativamente de los radicales hidrocarbonados, ya que estos últimos son ricos en electrones y planos, mientras que los primeros son pobres en electrones y no planos. [5] Los radicales perfluor-*n*-alquilados son mucho más reactivos que los hidrocarbonados, particularmente en la adición a alquenos ricos en electrones, y la elevada electrofilicidad de los mismos sería el factor dominante de esa elevada reactividad. También, es importante la naturaleza σ de estos radicales, ya que aparentemente es requerido un plegamiento sustancial en el estado de transición para la adición de radicales alquilo a alquenos. Por lo tanto, en los radicales perfluoralquilados podría esperarse que tengan una ventaja energética intrínseca sobre un radical (planar) alquilo en reacciones de adición. [5]

Sin embargo, los efectos estéricos inhiben aparentemente la adición de cualquier radical a alquenos que están sustituidos en ambos lados del doble enlace, y se espera que cuanto más grande es el radical atacante, mayor sea el impacto estérico sobre la velocidad de adición. [5]

1.5.4.2 Reacción de abstracción de átomos de hidrógeno

Las velocidades de abstracción de átomos de hidrógeno por medio de radicales están sujetas a los mismos factores que controlan las velocidades de adición de alquenos. Los factores polares y de entalpía son muy importantes en la determinación de las velocidades de abstracción de hidrógeno. [5] Las consideraciones sobre la entalpía son importantes en el proceso de abstracción, ya que será más rápido cuando (a) más baja sea la energía de

disociación de enlace de la molécula de la cual se va a abstraer el H, y (b) cuando sea más fuerte el enlace C-H formado. Los factores polares serán importantes cuando la polaridad del radical abstractor sea significativamente diferente del grupo que comprende al donador de H. [5]

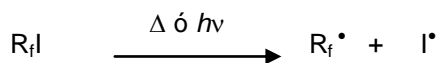
Los radicales perfluor-*n*-alquilados son buenos abstractores de hidrógeno. Debido a su elevada electronegatividad, deberían exhibir una mayor reactividad sobre las abstracciones de H que sus análogos hidrocarbonados. Además, el proceso es más exotérmico, en consecuencia, los hace más reactivos frente a los dadores de átomos de H. [5]

Como conclusión, los radicales perfluoralquilados exhiben una extraordinaria reactividad frente a los procesos de abstracción de H y en las reacciones de adición a alquenos, en comparación con los radicales hidrocarbonados. [5] Esta reactividad puede ser atribuida parcialmente a la mayor exotermicidad de estas reacciones, cuando es comparada con los radicales hidrocarbonados en reacciones similares, y también, por el hecho de que los radicales perfluoralquilados son radicales σ . Sin embargo, la mayor causa de la reactividad de los radicales perfluoralquilados 1°, 2°, 3° es por la elevada electronegatividad, que da lugar a la estabilización de la polarización del estado de transición de estas adiciones radicalarias y en las abstracciones de átomos de hidrógeno. [5]

1.5.4.3 Ioduros de perfluoralquilo

Los ioduros de perfluoralquilo quizás comprenden la fuente más importante y comúnmente usada de radicales perfluoralquilados. La producción de estos radicales se realiza generalmente por homólisis del enlace C-I mediante la acción del calor o la luz (*Figura 18*). No obstante, se requieren altas temperaturas para el proceso termolítico y tiempos de fotólisis largos para el método fotolítico. [5]

Iniciación



Propagación

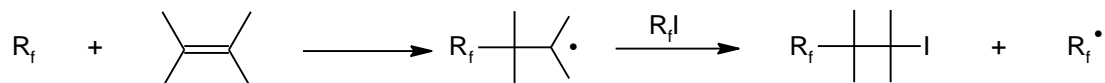
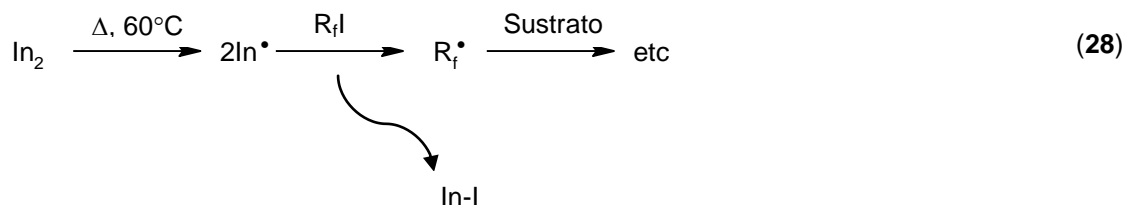


Figura 18. Producción y propagación de los radicales iodoperfluoralquilados. [5]

El uso de iniciadores radicalarios en estas reacciones puede ser muy útil. Éstos permiten que las reacciones ocurran a temperaturas muchos menores, y generalmente, las hace más eficientes (**ec. 28**). [5]



Los ioduros de perfluoralquilo ($\text{R}_f\text{-I}$) son reactivos perfluoralquilantes representativos para varias moléculas orgánicas, y pueden actuar no sólo como electrófilos hacia varios nucleófilos, sino también, como precursores radicalarios en presencia de iniciadores radicalarios. Además, a estos compuestos, se los suelen emplear para llevar a cabo reacciones de transferencia de átomos de iodo. [23]

1.6 Reacciones de iodoperfluoralquilación

Los ioduros de perfluoralquilo exhiben una absorción elevada en las regiones UV (ultravioleta) y UV cercano (*Figura 19*). [23]

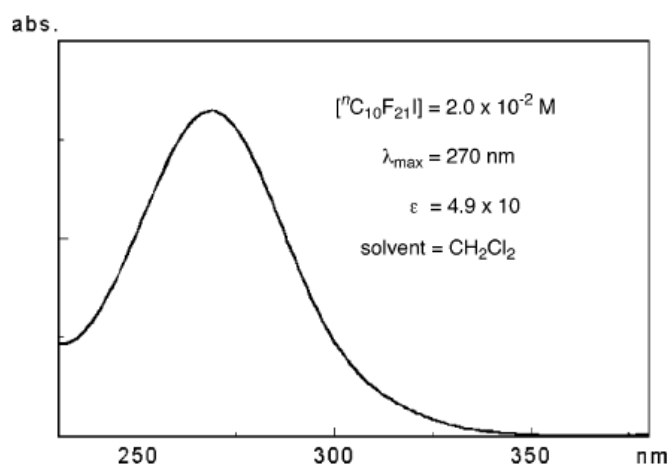
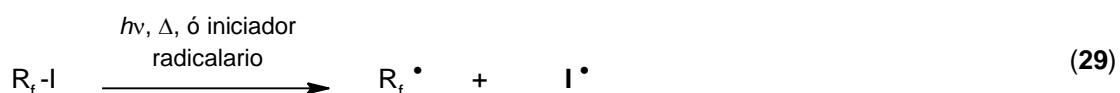


Figura 19. Espectro UV- visible del $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ en CH_2Cl_2 . [23]

En consecuencia, la fotoiniciación basada en la disociación homolítica de los $\text{R}_f\text{-I}$, es aplicable para la iodoperfluoralquilación de compuestos insaturados con $\text{R}_f\text{-I}$ (**ec. 29**). [23]

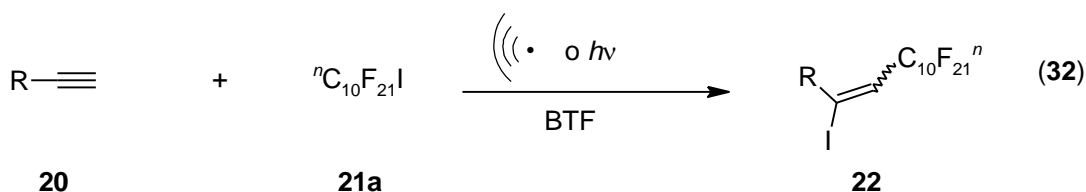


La irradiación con lámpara de xenón, bajo la irradiación a través de Pyrex, induce satisfactoriamente, con alta eficiencia, la iodoperfluoroalquilación de una amplia variedad de compuestos insaturados, como alquenos y alquinos, con $\text{R}_f\text{-I}$ (**ec. 30 y 31**). [23]



Además, una variedad de productos perfluoroalquilados pueden sintetizarse convenientemente mediante el empleo de lámparas de xenón como método de irradiación, sin la formación de productos de polimerización de los compuestos insaturados mencionados previamente. [23]

El intento de iodoperfluoroalquilación de **20a** o **20b** (*Figura 20*) mediante la irradiación con una lámpara de tungsteno a través de Pyrex, en BTF (benzotrifluoruro) como solvente, dio como resultado la formación de los productos iodoperfluoroalquilados deseados con muy bajos rendimientos. Esto es porque la intensidad de la luz de la lámpara de tungsteno es muy débil en la región de longitud de ondas de 300 y 350 nm. En contraste, la irradiación con lámpara de xenón favorece la adición radicalaria requerida de $\text{R}_f\text{-I}$ a **20** (**ec. 32**). [23]



Un mecanismo radicalario podría ser el de la *Figura 20*. Con la irradiación de una luz cercana a la UV, el ${}^n\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$ **21** experimenta una disociación homolítica para generar el ${}^n\text{C}_{10}\text{F}_{21}\cdot$ y $\text{I}\cdot$, y el primer radical (${}^n\text{C}_{10}\text{F}_{21}\cdot$) ataca al carbono terminal de los alquinos regioselectivamente, produciendo un radical vinílico como intermediario **23**; el radical vinílico reacciona con un átomo de iodo (proveniente del ${}^n\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$) para producir el producto iodoperfluoroalquilado **22**. [23] En este mecanismo, es importante conocer la velocidad de extracción del átomo de iodo por parte del radical alquílico del ${}^n\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{I}$. Es necesario señalar

que, en este caso, Ogawa *et al* [23] postulan un mecanismo de transferencia de átomo, donde un radical I^\bullet reacciona con el aducto radicalario perfluoralquilado **23** para dar el producto correspondiente final (en este caso, **22a** y **22b**). [23]

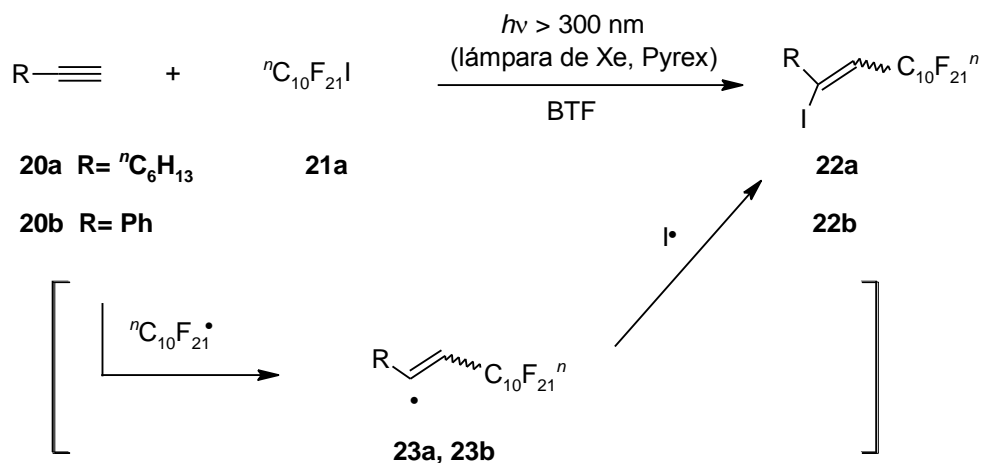


Figura 20. Mecanismo radicalario posible de perfluoralquilación de alquinos mediante la irradiación con lámpara de xenón. [23]

En otro caso, la reacción del 1,6-heptadieno **24** con ${}^n C_{10}F_{21}I$ en BTF mediante la irradiación con luz visible, dio como resultado los aductos cíclicos y acíclicos **25**, **26** y **27** en la proporción de 21/27/7, respectivamente (*Figura 21*). [23]

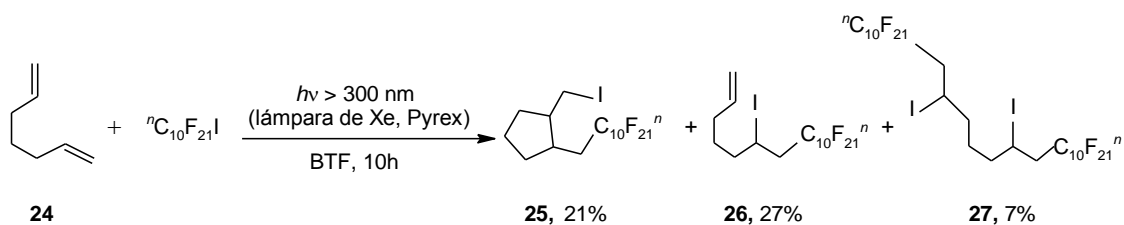
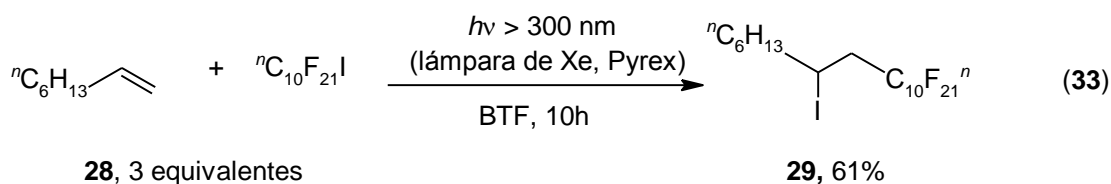


Figura 21. Reacción del 1,6-heptadieno con ${}^n C_{10}F_{21}I$ en BTF mediante la irradiación con luz visible. [23]

En la reacción fotoinducida del 1-octeno **28** con el ioduro heneicosafuor-*n*-decilo, la reacción tuvo lugar de manera exitosa para dar lugar al producto perfluoralquilado **29** (**ec. 33**). [23]



De forma similar, las iodoperfluoralquilaciones del alcohol alílico y de la 5-hexen-2-ona dieron como resultado los productos deseados con un 28% y 34% de rendimiento, respectivamente. Prolongando los tiempos de reacción se obtienen mayores rendimientos (en este caso 18 horas) de los productos (alcohol alílico, 45% y 5-hexen-2-ona, 56%). [23]

En el caso de la iodoperfluoralquilación de alquenos deficientes en electrones, como el acrilonitrilo o el etil acrilonitrilo, la reacción resultó en la polimerización de los alquenos. [23]

La adición radicalaria en cadena de alquenos es un proceso bien conocido, (**ec. 34 y 35**). [25]



El hecho de que la adición sea efectiva, sugiere que la reacción (**ec. 35**) debe ser lo suficientemente rápida; probablemente el efecto polar juega un papel favorable en la transferencia del átomo de yodo (*Figura 22*). [25]

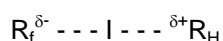
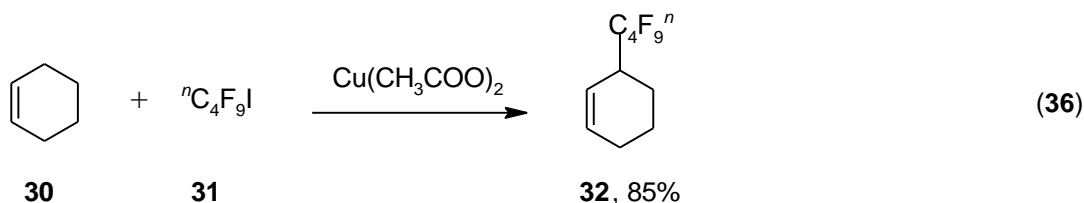


Figura 22. El efecto polar en la transferencia de un átomo de yodo. [25]

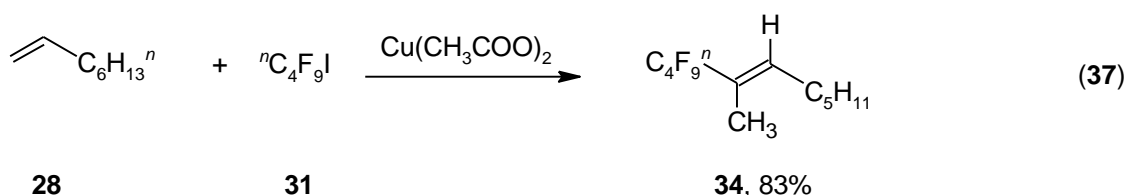
Se desarrollaron nuevas estrategias sintéticas para la perfluoralquilación de alquenos bajo condiciones más suaves. Algunos ejemplos son la *n*-perfluorbutilación del ciclohexeno y del 1-octeno. Estas reacciones se llevaron a cabo mediante el reflujo de los reactivos con una solución de ácido acético a 116 °C, utilizando: (i) peróxido de benzoílo y adicionando en algunos casos como catalizador el acetato de cobre ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), y (ii) peróxido de *terc*butilo (*t*-BuOOH), y sales de Fe(III). [25]

En el caso del ciclohexeno **30**, con el procedimiento (i), el producto principal obtenido fue el 3-(perfluorbutil)ciclohexeno **32** con un 85% de rendimiento (**ec. 36**). El *n*-perfluorbutilciclohexano fue el único subproducto significativo (15%) en esta reacción. Sin

embargo, este último, pasa a ser el producto más importante en ausencia del catalizador $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. El procedimiento (ii) permitió obtener el producto **32** con un 83% de rendimiento. [25]



De igual forma, con (i) el 1-octeno **28** dio como resultado la formación del *trans*-1-(*n*-perfluorbutil)-2-octeno **34** como producto principal en un 83%, en presencia de $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (**ec. 37**). El isómero *cis* y el 1-(*n*-perfluorbutil)-1-octeno fueron los únicos subproductos significativos (16 y 2 %, respectivamente). [25]



El mecanismo de perfluoralquilación de alquenos se muestra en la *Figura 23*. [25]

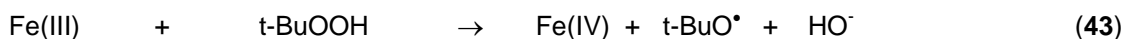
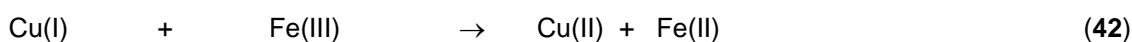
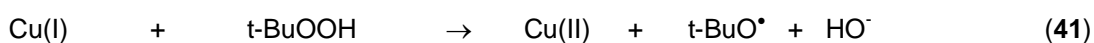
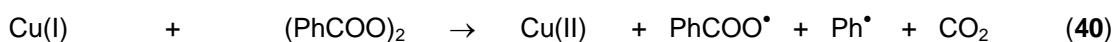
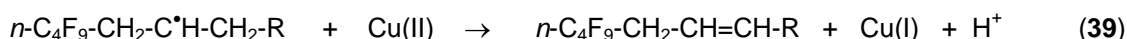
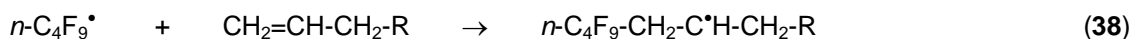


Figura 23. Mecanismo radicalario de perfluoralquilación de alquenos. [25]

La reacción (*Figura 23*) comienza con la adición del radical perfluoralquílico al doble enlace (**ec. 38**) y la oxidación del aducto radicalario por la sal de Cu(II) (**ec. 39**). La sal de Cu(I) cataliza la descomposición del peróxido de benzoílo (**ec. 40**), generando una cadena de reacciones redox. El radical ciclohexadienilo, es rápida y selectivamente oxidado por las dos sales de Cu(II) y de

Fe(III), mientras que el aducto del radical alquílico es oxidado por Cu(II), y también, es reducido a $C_4F_9CH_2CH_2CH_2R$ mediante la abstracción de hidrógeno del gran exceso de solvente, en presencia de Fe(III). [25] Además, los radicales alquílicos son rápidamente y selectivamente oxidados con sales de Cu(II), pero no son oxidados con sales de Fe(III). La reacción es particularmente exitosa porque el alto potencial de oxidación de los radicales perfluoralquílicos previenen la oxidación por medio de las sales de Cu(II). La misma reacción no puede aplicarse a los radicales alquílicos, ya que la oxidación por Cu(II) es mucho más rápida que la adición a alquenos. [25]

1.7 Reacciones de perfluoralquilación en agua

Las reacciones intermoleculares radicalarias de formación de enlaces carbono-carbono, como por ejemplo, las reacciones en cadena, requieren un diseño de síntesis cuidadoso para lograr los productos de acoplamiento carbono-carbono con considerables buenos rendimientos. [24] El paso clave en estas reacciones consecutivas generalmente involucra la adición intermolecular de radicales R^\bullet a un aceptor con enlaces múltiples de carbono. Cuando está involucrada una cadena de hidruros transportadora, se deben tomar precauciones para asegurar que la velocidad efectiva de adición radicalaria sea superior a la velocidad de transferencia de átomos hidrógeno. [24]

Cuando se utilizan radicales centrados de silicio, para un proceso en cadena eficiente, es importante que (i) los radicales R'_3Si^\bullet reaccionen más rápido con RZ (precursor del radical R^\bullet) que con el alqueno, y (ii) que el radical alquílico reaccione más rápido con el alqueno (para formar el aducto radicalario) que con el hidruro de silicio. [24] La etapa de donación del hidrógeno controla la secuencia radicalaria, y a menudo, la concentración de hidruro de silicio sirve como variable por el cual se puede influenciar la distribución del producto. La mayoría de las reacciones radicalarias en cadena que emplean silanos como mediadores para la formación de enlaces intermoleculares carbono-carbono, utilizan el trimetilsilil silano, $(Me_3Si)_3SiH$, en solventes orgánicos. [24]

Las reacciones de transferencia atómica intermolecular de formación de enlaces carbono-carbono en agua, fueron investigadas en detalle por muchos autores. [24]

Dolbier *et al.* [26] encontraron que los radicales perfluorados eran muchos más reactivos que sus análogos hidrocarbonados en la adición a alquenos ricos en electrones como el 1-hexeno (40.000 veces más reactivo) en solventes orgánicos, y que la transferencia de un H del $(Me_3Si)_3SiH$ a un radical perfluor-*n*-alquilo como el $n-C_7F_{15}CH_2CH^\bullet C_4H_9$ era 110 veces más rápida que los radicales hidrocarbonados análogos (*Figura 24*). [22, 24]

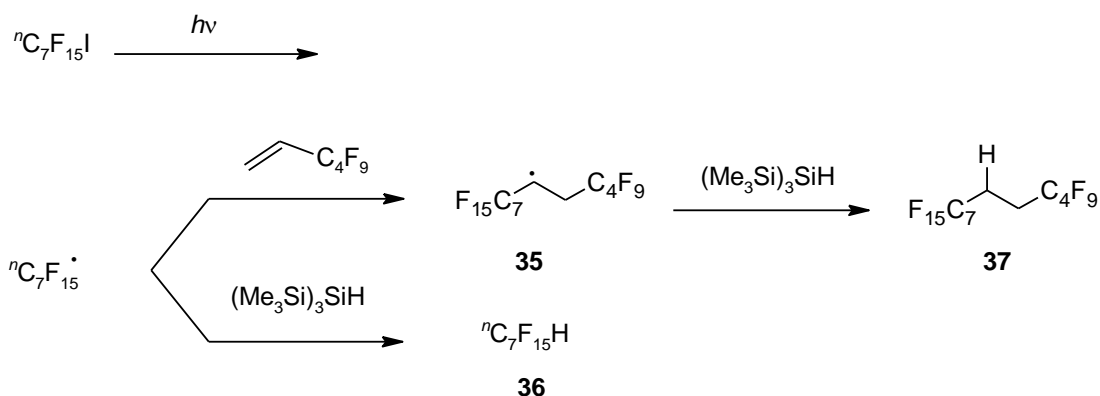
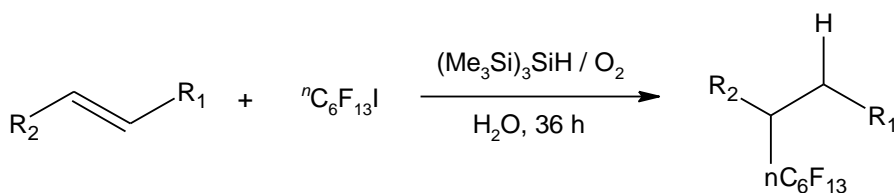


Figura 24. Reacción de adición de radicales perfluorados a alquenos con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ como dador de H, en solvente orgánico. [22, 24]

Dados los efectos conocidos de la aceleración de la velocidad en las reacciones radicalarias en agua, Postigo y colaboradores realizaron el estudio de las reacciones de perfluoralquilación de alquenos ricos en electrones y de alquenos con grupos deficientes en electrones, para explorar las aplicaciones y limitaciones de las reacciones de adición intermolecular de radicales perfluoralquílicos con alquenos en agua, mediadas por $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$. Los iniciadores empleados fueron azocompuestos y oxígeno, que hasta ahora, dieron los mejores resultados en estudios anteriores. [22, 24]

Los rendimientos de las reacciones de los distintos alquenos empleados en las síntesis con el *n*-1-iodoperfluorhexano, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$, en agua, iniciado por $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ /oxígeno, se muestran en la *Figura 25*. [22, 24]



| | |
|---|-----|
| $\text{R}_1 = \text{C}_4\text{H}_9, \text{R}^2 = \text{H}$ | 65% |
| $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_{13}, \text{R}^2 = \text{H}$ | 71% |
| $\text{R}_1 = \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{R}^2 = \text{H}$ | 74% |
| $\text{R}_1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}$ | 54% |
| $\text{R}_1 = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4, \text{R}^2 = \text{H}$ | 63% |
| $\text{R}_1 = \text{CN}, \text{R}^2 = \text{H}$ | 77% |
| $\text{R}_1 = \text{CHO}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$ | 59% |
| $\text{R}_1 = \text{COOMe}, \text{R}^2 = \text{H}$ | 75% |
| $\text{R}_1 = \text{COMe}, \text{R}^2 = \text{H}$ | 76% |

Figura 25. Rendimientos obtenidos de las reacciones de distintos alquenos con $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ en agua, e iniciadas con $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ /oxígeno. [22, 24]

Además, se efectuó el estudio de las reacciones empleando el alqueno rico en electrones 1-hexeno con una serie de haluros perfluoroalquilados (ioduros y bromuros) en agua, bajo las mismas condiciones radicalarias. Los resultados se muestran en la *Figura 26*. [22, 24]

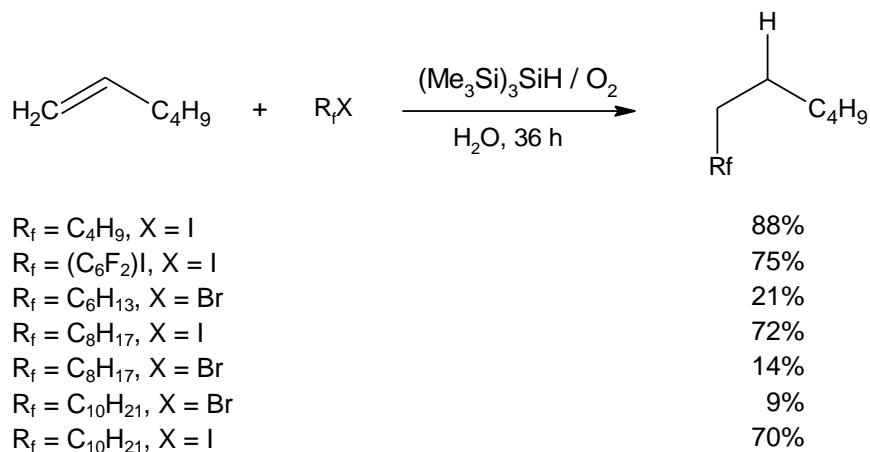


Figura 26. Rendimientos obtenidos de las reacciones entre el 1-hexeno con R_fI y R_fBr en agua, e iniciadas con (Me₃Si)₃SiH/oxígeno. [22, 24]

Para analizar la eficiencia de las reacciones en cadena con oxígeno, se desarrollaron las reacciones con una secuencia de R_fBr, (Me₃Si)₃SiH/oxígeno y con ACCN como iniciador. Los resultados obtenidos se muestran en la *Figura 27*. [24]

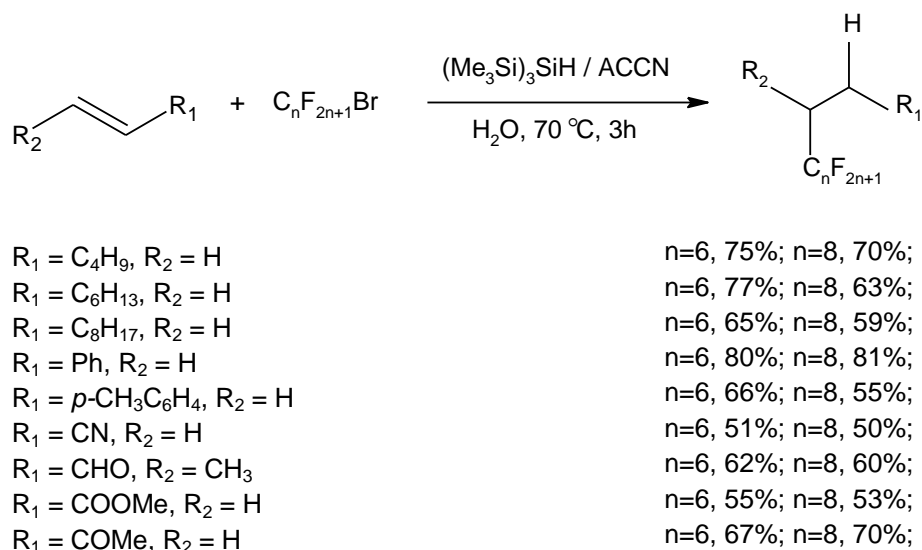


Figura 27. Rendimientos obtenidos de las reacciones de alquenos con secuencias de R_fBr en agua, con (Me₃Si)₃SiH/oxígeno e iniciadas con ACCN. [24]

La serie de experimentos anteriores revela que los rendimientos más bajos obtenidos con los bromoperfluoralkanos y alquenos en agua, bajo la iniciación con oxígeno, que aquellos conseguidos con ACCN como iniciador, pueden ser atribuidos a una iniciación más lenta en los primeros en vez de a un retraso en las etapas de propagación debido a las diferencias en la BDE de los enlaces $R_f\text{-Br}$ y $R_f\text{-I}$; sin embargo, debería considerarse la participación de la BDE de los $R_f\text{-Br}$ versus $R_f\text{-I}$. [24]

Puede deducirse que todo el material insoluble en agua (sustratos y reactivos) suspendido en el medio acuoso, puede interactuar debido a la vigorosa agitación creada por un vórtex eficiente y a la dispersión. En la iniciación con oxígeno, el mecanismo en cadena probablemente se beneficia por el mayor contacto superficial de las pequeñas gotas que contienen $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ y oxígeno. [22, 24]

El mecanismo de perfluoralquilación intermolecular de alquenos en agua mediada por $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ se puede observar en la *Figura 28*. [22, 24]

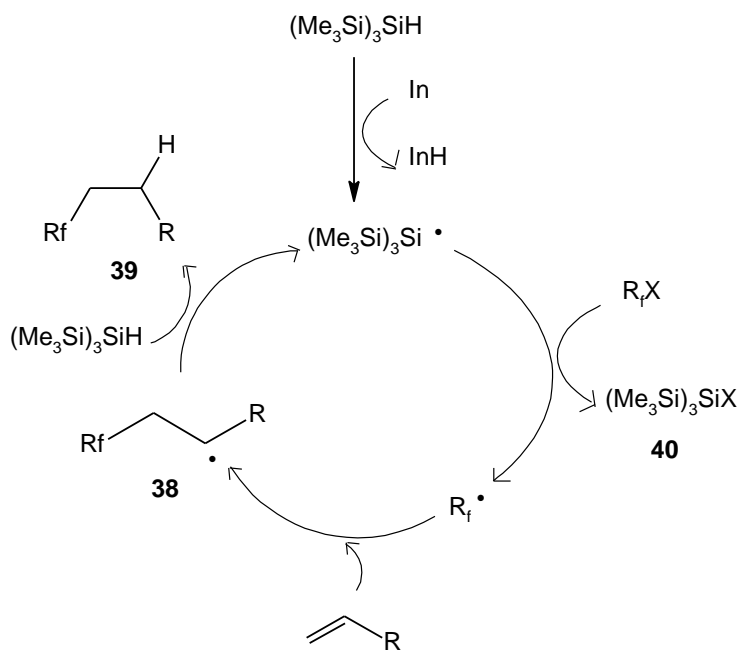


Figura 28. Mecanismo de perfluoralquilación intermolecular de alquenos en agua mediada por $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$. [22, 24]

El radical $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}\cdot$ (producido por la iniciación con oxígeno o por la descomposición térmica del ACCN) en agua extrae un átomo de halógeno (iodo o bromo) del R_fX . Este radical $\text{R}_f\cdot$ reacciona más rápido con el alqueno que con el hidruro de silicio, proporcionando el aducto **38** del radical perfluoralquilado. El aducto **38** del radical perfluoralquilado extrae un hidrógeno del silano, obteniéndose el alcano sustituido perfluoralquilado **39**, regenerando el radical sililo, y por lo tanto, propagando la cadena. [22, 24]

La electrofilicidad de los radicales R_f^\bullet es el factor dominante que da lugar a su alta reactividad. El enlace carbono-carbono que se produce cuando los radicales R_f^\bullet se adicionan a un alqueno es más fuerte que cuando se adicionan los radicales R^\bullet , y en consecuencia, constituye la fuerza impulsora para la adición radicalaria (cuanto mayor sea la energía exotérmica de adición radicalaria de los R_f^\bullet , se espera que disminuya la energía de activación). Se ha observado, en solventes orgánicos, que las velocidades de adición de los radicales R_f^\bullet sobre los alquenos tienen correlación con el potencial de ionización (IP) del alqueno. [22, 24] En consecuencia, las velocidades de adición de radicales R_f^\bullet a alquenos deficientes en electrones son más lentas que las de adición a alquenos ricos en electrones (como fue observado en solventes orgánicos). De estos resultados, sin embargo, se vuelve aparente que en agua la reactividad para los alquenos ricos en electrones y los deficientes en electrones para la adición radicalaria R_f^\bullet podrían ser comparables. Estudios posteriores parecen indicar que las reactividades de los alquenos ricos en electrones y la de los alquenos deficientes en electrones, frente a los radicales R_f^\bullet en agua, se estabilizan. [22, 24]

2. Materiales y metodología general

2.1 Materiales

Los sustratos alcohol propargílico (2-propin-1-ol) **41**, cloruro de propargilo (3-cloro-1-propino) **42**, *N,N*-dimetil propargil amina (*N,N*-dimetil-2-propen-1-amina) **43**, 1-hexino **44**, alcohol alílico (2-propen-1-ol) **45**, cloruro de alilo (3-cloro-1-propeno) **46**, acrilonitrilo (2-propenenitrilo) **47**, crotononitrilo (2-butenonitrilo) **48**, (*Tabla 3*) y el ioduro de *n*-perfluorbutilo que se emplearon en las experiencias fueron adquiridos comercialmente.

El cloruro de propargilo, la *N,N*-dimetil propargil, el crotononitrilo y el 1-hexino fueron destilados previamente a su uso. Los dos primeros sustratos, fueron destilados a presión atmosférica normal, mientras que los dos últimos, a presión reducida, respectivamente.

Los solventes de extracción y cromatografía en capa delgada (CCD), hexano, *n*-heptano, *n*-pentano, metanol, acetato de etilo y éter etílico eran de calidad analítica o HPLC y, el sulfato de sodio anhidro empleado para el secado de los extractos, era de uso comercial.

Para la realización de estas reacciones, se empleó agua desionizada y desoxigenada con una corriente de argón 99,99%.

Los volúmenes de reactivos se midieron con jeringas de 100 μ L.

Las reacciones se desarrollaron en celdas de fluorescencia de cuarzo (3,5mL de capacidad) provistas de un álmico (o buzo) magnético con tapas a rosca y septas de goma. Los reactivos fueron introducidos mediante jeringas, a través del septum, para evitar la entrada de aire.

La pureza de los reactivos y la eficacia de la reacciones se controlaron recurriendo a la técnica cromatográfica en capa delgada (CCD), utilizando placas de sílica gel con marcadores fluorescentes. Las corridas cromatográficas se efectuaron en el sistema de elución de fase móvil adecuado para cada sustrato.

Los espectros UV-visible del *Apéndice 3* se desarrollaron en un espectrómetro UV-Vis *Shimadzu 1700 Pharma Spec*.

Los análisis de cromatografía gaseosa acoplada a un detector con un espectrómetro de masas (CG/MS) de los compuestos derivados del crotononitrilo y acrilonitrilo (*Apéndice 4*) se efectuaron en un equipo *Shimadzu QP-5000*, con fuente de ionización de impacto electrónico a 70 eV y analizador cuadrupolo, en la Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica (UMyMFOR), perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (FCEyN). Los CG/MS de los derivados de los compuestos restantes (*Apéndice 4*), se mandaron a realizar al Istituto per la Sintesi Organica e la Fotorreattività (ISOF), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Bologna, Italia. Se empleó el método estándar interno para el análisis cuantitativo por CG mediante el uso de muestras auténticas, cuando se disponían de las mismas, y algunas de las siguientes columnas capilares: HP-5 (30 m x 0,28 mm de diámetro) o HP-1 (30 m x 0,32 mm de diámetro). El

programa de calentamiento de la columna fue el siguiente: se comenzó con una temperatura de 50 ° C durante 5 minutos, seguido de un aumento de 5 grados min / hasta 250 ° C.

Los espectros de RMN ^1H de los productos derivados del acrilonitrilo y crotononitrilo (*Apéndice 4*) se registraron a 500 MHz, en un equipo *Bruker Avance II*. Estos análisis espectrales se llevaron a cabo en la Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica (UMyMFOR), perteneciente a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad de Buenos Aires (FCEyN).

Los espectros de RMN ^1H de los productos derivados del alcohol alílico, cloruro de alilo, *N,N*-dimetil propargil amina, 1-hexino y cloruro de propargilo se registraron a 400 MHz; los análisis de RMN ^{19}F se registraron a 376,17 MHz; y los de RMN ^{13}C se midieron a 100,54 MHz (*Apéndice 4*). Estos espectros de RMN mencionados en este último párrafo, fueron realizados en el Istituto per la Sintesi Organica e la Fotorreattività (ISOF), Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Bologna, Italia.

2.2 Metodología general

Las reacciones se procedieron a realizar en las celdas de cuarzo (mencionadas en la sección 2.1) añadiendo 3 mL de agua desionizada y el buzo magnético. Luego, se tapa la celda y se comienza la desoxigenación del agua durante aproximadamente 15 minutos con una corriente constante de argón y una cánula de salida. Después de transcurrido ese lapso de tiempo, se introducen los sustratos (los alquinos ó alquenos y el ioduro de *n*-perfluorbutilo) dentro de la misma mediante el empleo de jeringas, midiendo el volumen correspondiente de cada reactivo. En las distintas reacciones, se colocaron 0,5 mmoles de cada sustrato (0,5 mmoles del alquino ó alqueno, según corresponda, y 0,5 mmoles del ioduro de *n*-perfluorbutilo). Cuando está finalizada la etapa anterior, se procede a la irradiación de la mezcla de reacción, durante 2 horas, con lámparas UV de 254 nm y 40 W, manteniendo una agitación continua con el empleo de un agitador magnético; las reacciones se efectúan a temperatura ambiente (25°C).

Es necesario destacar, que la mayor parte de la luz proveniente de la lámpara UV es absorbida por el sustrato perfluoralquílico, ya que se emplearon alquenos y alquenos que tienen baja absorbancia a esa longitud de onda de irradiación (ver espectros UV del *Apéndice 3*).

Finalizado el tiempo de reacción, se interrumpe la irradiación. A continuación, se efectúan las extracciones de los productos con los solventes correspondientes. Para casi todos los sustratos insaturados, la extracción se realizó con *n*-pentano como solvente, a excepción del alcohol propargílico y el alcohol alílico, en donde se empleó el éter etílico, debido a que éstos últimos son pocos solubles en *n*-pentano. Después, los extractos orgánicos se secan, para

eliminar restos de agua, pasándolos a través de una columna pequeña que tiene como relleno sulfato de sodio anhidro.

Los productos de reacción (extractos secos) se analizaron por CCD, con las fases móviles adecuadas (*Apéndice 2*), haciendo correr paralelamente el sustrato insaturado (previamente diluido a la décima parte en *n*-pentano). El ioduro de *n*-perfluorbutilo no pudo ser revelado en las CCD. Los reveladores empleados fueron luz UV o una solución de $\text{KMnO}_4 / \text{K}_2\text{CO}_3$. Este último revelador fue preparado mezclando 40g de K_2CO_3 y 6g de KMnO_4 , y disolviendo estas sales en 600 mL de agua destilada con el agregado adicional de 5 mL de NaOH 10%. Para revelar las placas con esta disolución, se deben sumergir en la misma, y luego, se calientan a una temperatura cercana a los 90 °C, hasta observar las manchas correspondientes a los compuestos eluidos.

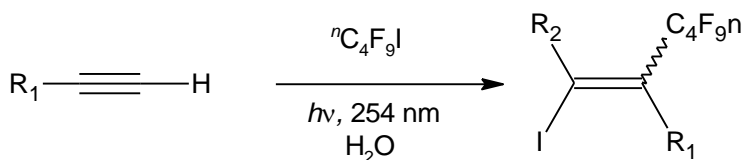
También, se desarrolló un análisis cromatográfico gaseoso acoplado a un detector de masa (CG/MS), para verificar la presencia de los productos esperados.

Realizados los análisis anteriores, se procedió a la evaporación del solvente de extracción mediante el burbujeo moderado de las muestras con gas argón hasta sequedad.

Se completó la caracterización de los productos crudos de las reacciones, recurriendo al análisis de RMN (Resonancia Magnética Nuclear), realizando el RMN ^1H , RMN ^{13}C y RMN ^{19}F de los compuestos obtenidos. Para esto, los productos se disolvieron en cloroformo deuterado CDCl_3 y se traspasaron a tubos especiales para análisis de RMN.

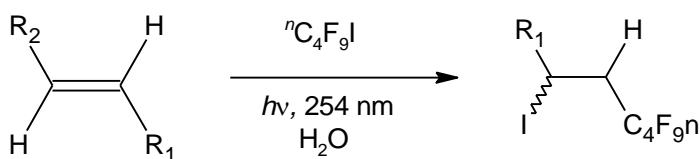
3. Resultados

Las reacciones realizadas en este trabajo se encuentran en la Figuras 29 y 30.



| Sustratos | | Productos | | Reacción N° |
|-----------|--|-----------|--|-------------|
| 41 | R ₁ = CH ₂ OH | 49 | R ₁ = CH ₂ OH (Z) y (E) | (44) |
| 42 | R ₁ = CH ₂ Cl | 50 | R ₁ = CH ₂ Cl (Z) y (E) | (45) |
| 43 | R ₁ = CH ₂ -N-(CH ₃) ₂ | 51 | R ₁ = CH ₂ -N-(CH ₃) ₂ (Z) y (E) | (46) |
| 44 | R ₁ = CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ | 52 | R ₁ = CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃ (Z) y (E) | (47) |

Figura 29. Reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquinos en agua iniciadas fotoquímicamente con luz ultravioleta.

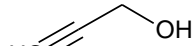
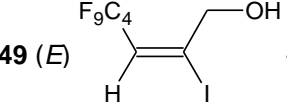
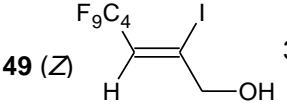

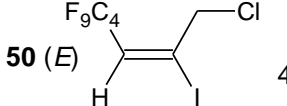
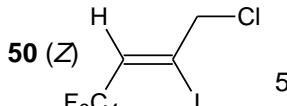
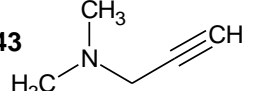
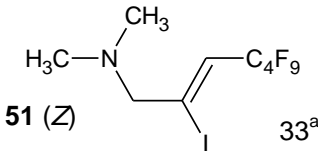
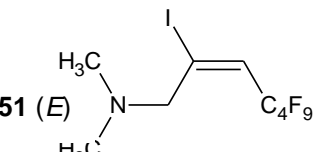
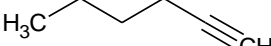
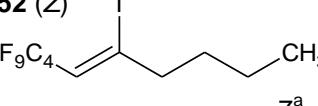
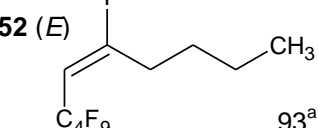


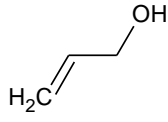
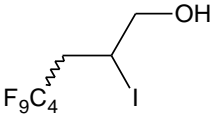
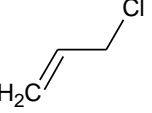
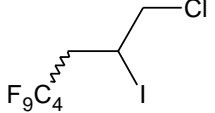
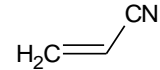
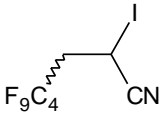
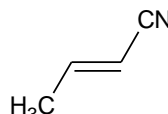
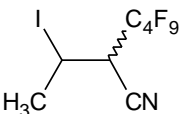
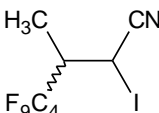
| Sustratos | | Productos | | Reacción N° |
|-----------|--|-----------|--|-------------|
| 45 | R ₂ = CH ₂ OH R ₁ = H | 53 | R ₂ = CH ₂ OH R ₁ = H | (48) |
| 46 | R ₂ = CH ₂ Cl R ₁ = H | 54 | R ₂ = CH ₂ Cl R ₁ = H | (49) |
| 47 | R ₂ = CN R ₁ = H | 55 | R ₂ = CN R ₁ = H | (50) |
| | | 56 | R ₂ = H R ₁ = CN | (50) |
| 48 | R ₂ = CN R ₁ = CH ₃ | 57 | R ₂ = CH ₃ R ₁ = CN | (51) |
| | | 58 | R ₂ = CN R ₁ = CH ₃ | (51) |

Figura 30. Reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquenos en agua iniciadas fotoquímicamente con luz ultravioleta.

Los rendimientos de las reacciones realizadas se ilustran en la *Tabla 3*.

Tabla 3. Reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquinos y alquenos en agua, iniciadas fotoquímicamente con luz ultravioleta.

| Sustratos | Productos | Rendimientos (%) |
|---|--|-------------------------|
| 41  <i>Alcohol propargílico</i> | 49 (E)  70 ^a 49 (Z)  30 ^a | 84 ^c |
| 42  <i>Cloruro de propargilo</i> | 50 (E)  45 ^a 50 (Z)  55 ^a | 94 ^c |
| 43  <i>N,N-dimetil propargil amina</i> | 51 (Z)  33 ^a 51 (E)  67 ^a | 67 ^c |
| 44  <i>1-Hexino</i> | 52 (Z)  7 ^a 52 (E)  93 ^a | 98 ^c |

| | | |
|---|--|-----------------|
| <p>45 </p> <p><i>Alcohol alílico</i></p> | <p>53 </p> | 84 ^c |
| <p>46 </p> <p><i>Cloruro de alilo</i></p> | <p>54 </p> | 75 ^c |
| <p>47 </p> <p><i>Acrilonitrilo</i></p> | <p>55  88^b</p> | 66 ^d |
| <p>48 </p> <p><i>Crotonitrilo</i></p> | <p>56 12^b</p> | 58 ^d |
| | <p>57  3^b</p> <p>58  97^b</p> | |

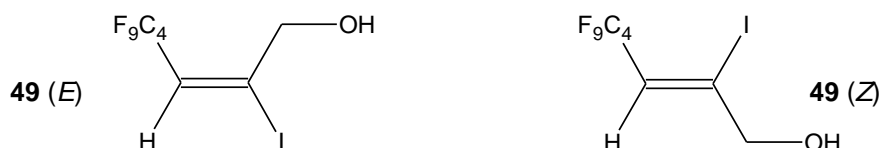
^a Porcentaje de isómeros de los productos aislados obtenidos en la reacción calculados a partir de las áreas de los picos obtenidos por CG/MS.

^b Porcentaje de isómeros de los productos aislados obtenidos en la reacción calculados por integración de los espectros de RMN ¹H.

^c Rendimiento relativo calculado a partir de las áreas de los picos obtenidos por CG/MS.

^d Rendimiento relativo calculado por integración de los espectros de RMN ¹H.

3.1 Derivados del alcohol propargílico: (2E)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-2-hepteno-1-ol, 49(E) y (2Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-2-hepteno-1-ol, 49(Z).



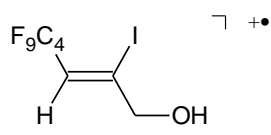
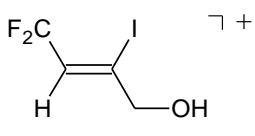
La caracterización espectral (RMN ^1H y ^{19}F) de estos compuestos ya fue reportada previamente en otros trabajos (ver referencia [27]).

Tabla 4. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del alcohol propargílico **49(E)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|---|----------------------------|--------------------------------|
| 402 ($\text{M}^{+\bullet}$) | | 5 |
| 69 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{F}_6\text{H}_2\text{OI}^*$) | CF_3^+ | 54 |
| 274 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{I}^*$) | | 1 |
| 127 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_7\text{F}_9\text{OH}_4^*$) | I^+ | 20 |
| 231 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_3\text{F}_7^*$) | | 40 |
| 203 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_3\text{F}_7^* - \text{C}_2\text{H}_4$) | - | 100 (pico base) |

^a Ver espectro Apéndice 4.

Tabla 5. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del alcohol propargílico **49(Z)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|--|------------------------------------|
| 402 (M ⁺) |  | 42 |
| 69 (M ⁺ - C ₆ F ₆ H ₂ OI [*]) | CF ₃ ⁺ | 100 (pico base) |
| 127 (M ⁺ - C ₇ F ₉ OH ₄ [*]) | I ⁺ | 18 |
| 231 (M ⁺ - C ₃ F ₇ [*]) |  | 73 |
| 203 (M ⁺ - C ₃ F ₇ [*] - C ₂ H ₄) | - | 73 |

^a Ver espectro Apéndice 4.

La proporción de isómeros (Z):(E) (30:70) de los compuestos **49(E)** y **49(Z)**, y el rendimiento de la reacción **44** (84%) fueron calculados a partir del CG/MS (Apéndice 4), considerando en el cromatograma que el pico con menor tiempo de retención, corresponde al derivado E (debido a su punto de ebullición más bajo con respecto al Z, a causa de su mayor estabilidad termodinámica), mientras que el pico con mayor tiempo de retención, pertenece al isómero Z.

3.2 Derivados del cloruro de propargilo: (2E)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-2-hepteno, 50(E) y (2Z)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-2-hepteno, 50(Z).

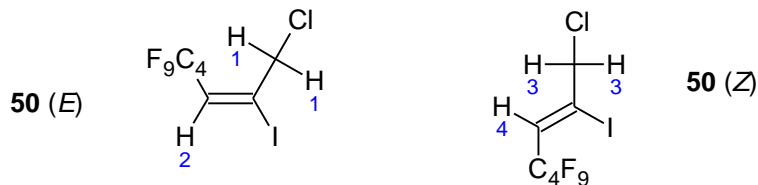


Tabla 6. Análisis del espectro RMN ^1H (400 MHz, cloroformo-D) de los derivados del cloruro de propargilo 50(E) y 50(Z).^a

| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | J (Hz) Calculada ^b | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | 4,53 | Doblete | 4,64 | Doblete | - | 2 | CH ₂ |
| 2 | 6,79 | Triplete | 6,95 | Triplete | 14,5 | 1 | CH |
| 3 | 4,44 | Singulete | 4,38 | Singulete | - | 2 | CH ₂ |
| 4 | 6,45 | Triplete | 6,52 | Triplete | - | 1 | CH |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H .

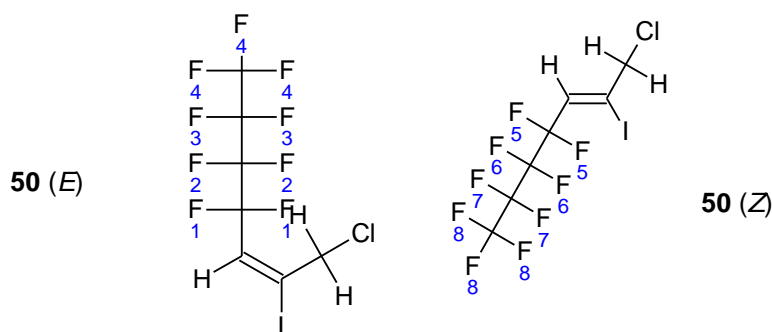


Tabla 7. Análisis del espectro RMN ^{19}F (376,17 MHz, cloroformo-D) de los derivados del cloruro de propargilo 50(E) y 50(Z).^a

| Posición del F | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de F |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | -109,70 | -113,73 | CF ₂ |
| 2 | -124,22 | -121,68 | CF ₂ |
| 3 | -126,20 | -126,32 | CF ₂ |
| 4 | -81,36 | -81,48 | CF ₃ |
| 5 | -109,70 | -113,73 | CF ₂ |

| | | | |
|---|---------|---------|-----------------|
| 6 | -124,22 | -121,68 | CF ₂ |
| 7 | -126,20 | -126,32 | CF ₂ |
| 8 | -81,36 | -81,48 | CF ₃ |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹⁹F.

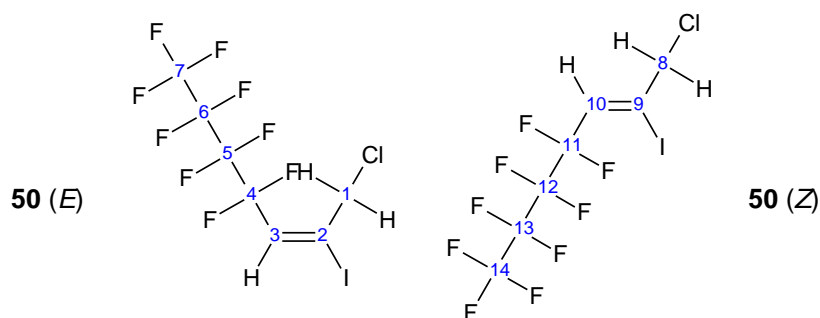


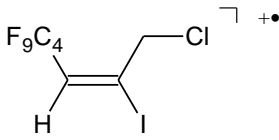
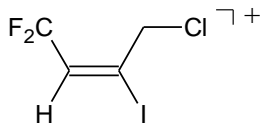
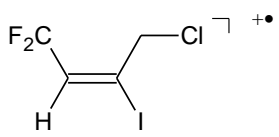
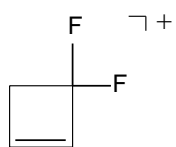
Tabla 8. Análisis del espectro RMN ¹³C (100,54 MHz, cloroformo-D) de los derivados del cloruro de propargilo **50(E)** y **50(Z)**.^a

| Posición del C | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de C |
|----------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|
| 1 | 53,93 | 49,35 | CH ₂ |
| 2 | - | 109,80 | C |
| 3 | - | 133,48 | CH |
| 4 | - | 119,10 | CF ₂ |
| 5 | - | 120,98 | CF ₂ |
| 6 | - | 105,83 | CF ₂ |
| 7 | - | 117,89 | CF ₃ |
| 8 | 39,60 | 40,99 | CH ₂ |
| 9 | 77,22 | 89,55 | C |
| 10 | - | 139,14 | CH |
| 11 | - | 127,78 - 130,77 | CF ₂ |
| 12 | - | 120,07 | CF ₂ |
| 13 | - | 105,40 | CF ₂ |
| 14 | - | 117,89 | CF ₃ |

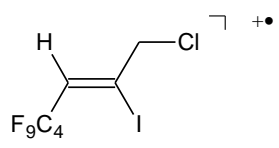
^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹³C.

Tabla 9. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del cloruro de propargilo **50(E)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|---|--------------------------------|
| 420 (M ⁺) |  | 60 |
| 69 (M ⁺ - C ₆ F ₆ HClI ⁺) | CF ₃ ⁺ | 47 |
| 251 (M ⁺ - C ₃ F ₇ ⁺) |  | 100 (pico base) |
| 124 (M ⁺ - C ₃ F ₇ ⁺ - I ⁺) |  | 66 |
| 89 (M ⁺ - C ₃ F ₇ ⁺ - I ⁺ - Cl ⁺) |  | 59 |

^a Ver espectro Apéndice 4.**Tabla 10.** Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del cloruro de propargilo **50(Z)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|---|--------------------------------|
| 420 (M ⁺) |  | 24 |
| 69 (M ⁺ - C ₆ F ₆ HClI ⁺) | CF ₃ ⁺ | 91 |

| | | |
|---|--|-----------------|
| 251 ($M^{+\bullet} - C_3F_7^{\bullet}$) | | 84 |
| 124 ($M^{+\bullet} - C_3F_7^{\bullet} - I^{\bullet}$) | | 88 |
| 89 ($M^{+\bullet} - C_3F_7^{\bullet} - I^{\bullet} - Cl^{\bullet}$) | | 100 (pico base) |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

La relación de isómeros (*E*):(*Z*) (45:55) de los compuestos **50(E)** y **50(Z)**, y el rendimiento de la reacción **45** (94%) se calcularon a partir del área de los picos de los CG/MS (*Apéndice 4*), teniendo en cuenta que el pico del derivado *E*, tiene un tiempo de retención menor que el isómero *Z* en el cromatograma.

Los espectros de RMN (*Apéndice 4*) se realizaron sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV, sin la separación posterior de los dos isómeros. En el RMN 1H , se pudo observar cuatro señales características de los dos derivados (*E*) y (*Z*) (*Tabla 31*). La de los dos hidrógenos alílicos en cada compuesto, H1 en **50(E)** y H3 en **50(Z)**, que tienen un desplazamiento químico δ de 4,53 y 4,44 ppm; y la de H2 y H4, que están más desprotegidos y salen a campos más bajos con un δ de 6,45 y 6,79 ppm, respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{19}F (*Apéndice 4*), se observaron las señales que corresponden a las cuatro clases de flúor presentes en los dos isómeros, es decir, a los tres grupos CF_2 y al CF_3 , que provienen de la adición radicalaria del $n-C_4F_9I$.

En el caso del espectro de RMN de ^{13}C (*Apéndice 4*), no se pudieron asignar todas las señales de los diferentes tipos de carbono en ambos compuestos, siendo evidentes las señales del C1 y C8, que corresponden al grupo CH_2 de los dos derivados, y la del C9 del grupo metino de **50(Z)**. Una de las causas principales de esta escasa asignación, es por el fuerte acoplamiento existente debido a la presencia del enlace C-F.

3.3 Derivados de la N,N-dimetil propargil amina: (2E)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-N,N-dimetil-2-hepten-1-amina, 51(E) y (2Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-N,N-dimetil-2-hepten-1-amina, 51(Z) .

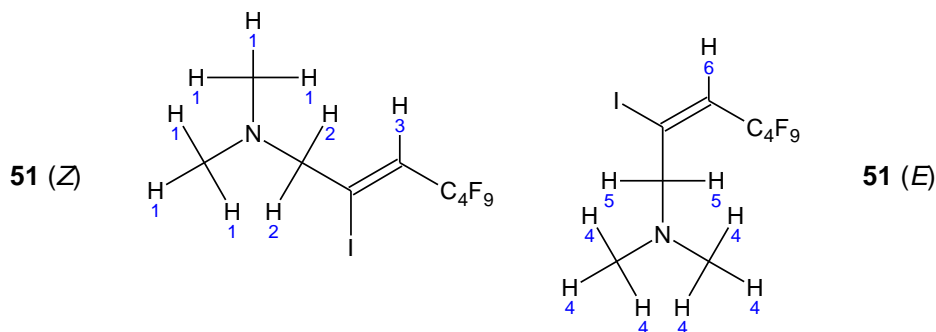


Tabla 11. Análisis del espectro RMN ^1H (400 MHz, cloroformo-D) de los derivados de la N,N-dimetil propargil amina **51(Z)** y **51(E)**.^a

| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | J (Hz) Calculada ^b | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | 2,30 | Singulete | 2,24 | Singulete | - | 3 | CH ₃ |
| 2 | 3,31 | Singulete | 3,68 | Singulete | - | 2 | CH ₂ |
| 3 | 6,54 | Triplete | 6,90 | Triplete | 14,5 | 1 | CH |
| 4 | 2,28 | Singulete | 2,23 | Singulete | - | 3 | CH ₃ |
| 5 | 3,12 | Singulete | 3,67 | Singulete | - | 2 | CH ₂ |
| 6 | 6,79 | Triplete | 6,86 | Triplete | 14,5 | 1 | CH |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H .

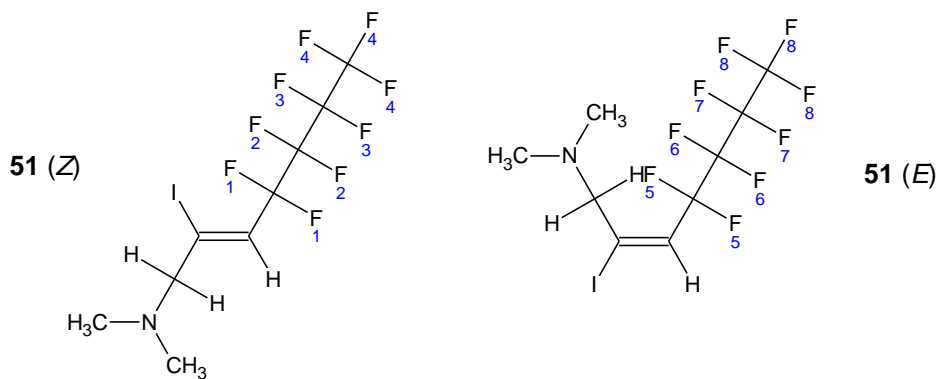
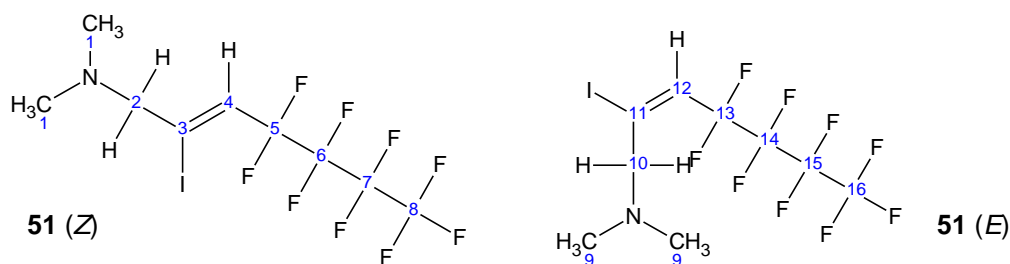


Tabla 12. Análisis del espectro RMN ^{19}F (376,17 MHz, cloroformo-D) de los derivados de la N,N-dimetil propargil amina **51(Z)** y **51(E)**.^a

| Posición del F | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de F |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | -104,46 | -113,73 | CF ₂ |
| 2 | -124,27 | -121,68 | CF ₂ |
| 3 | -126,21 | -126,32 | CF ₂ |
| 4 | -81,43 | -81,48 | CF ₃ |
| 5 | -104,46 | -113,73 | CF ₂ |
| 6 | -124,27 | -121,68 | CF ₂ |
| 7 | -126,21 | -126,32 | CF ₂ |
| 8 | -81,46 | -81,48 | CF ₃ |

^a Ver espectro Apéndice 4.^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^{19}F .**Tabla 13.** Análisis del espectro RMN ^{13}C (100,54 MHz, cloroformo-D) de los derivados de la N,N-dimetil propargil amina **51(Z)** y **51(E)**.^a

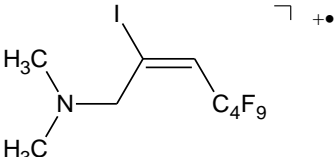
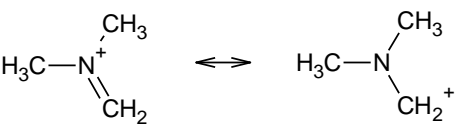
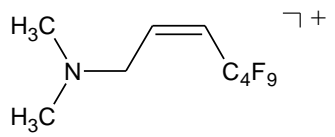
| Posición del C | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de C |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | 44,93 | 46,22 | CH ₃ |
| 2 | 73,59 | 70,12 | CH ₂ |
| 3 | - | 108,23 | C |
| 4 | - | 123,16 | CH |
| 5 | - | 120,56 | CF ₂ |
| 6 | - | 125,14 | CF ₂ |
| 7 | - | 105,83 | CF ₂ |
| 8 | 114,39 | 115,05 | CF ₃ |

| | | | |
|----|--------|--------|-----------------|
| 9 | 44,93 | 46,22 | CH ₃ |
| 10 | 64,20 | 63,72 | CH ₂ |
| 11 | - | 108,23 | C |
| 12 | 128,95 | 128,66 | CH |
| 13 | - | 125,14 | CF ₂ |
| 14 | - | 120,56 | CF ₂ |
| 15 | - | 105,83 | CF ₂ |
| 16 | 114,39 | 115,05 | CF ₃ |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

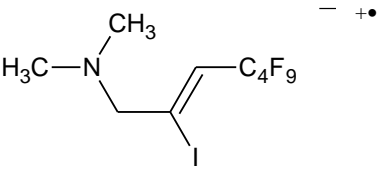
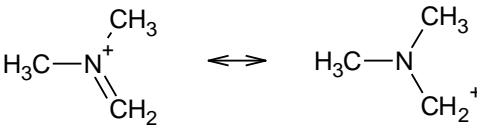
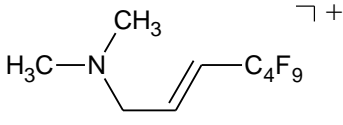
^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹³C.

Tabla 14. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado de la N,N-dimetil propargil amina **51(E)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|---|--|-------------------------|
| 429 (M ⁺⁺) |  | 34 |
| 69 (M ⁺⁺ - C ₉ F ₆ H ₉ I [*]) | CF ₃ ⁺ | 43 |
| 58 (M ⁺⁺ - C ₆ F ₉ HI [*]) |  | 100 (pico base) |
| 302 (M ⁺⁺ - I [*]) |  | 20 |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

Tabla 15. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado de la N,N-dimetil propargil amina **51(Z)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|--|-------------------------|
| 429 (M ^{•+}) |  | 5 |
| 69 (M ^{•+} - C ₉ F ₉ H ₉ I [•]) | CF ₃ ⁺ | 28 |
| 58 (M ^{•+} - C ₆ F ₉ HI [•]) |  | 100 (pico base) |
| 302 (M ^{•+} - I [•]) |  | 5 |
| 127 (M ^{•+} - C ₉ F ₉ H ₉ N [•]) | I ⁺ | 10 |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

La relación de isómeros (*E*):(*Z*) (67:33) de los compuestos **51(Z)** y **51(E)**, y el rendimiento de la reacción **46** (67%) se calcularon a partir del área de los picos de los CG/MS (*Apéndice 4*), considerando que el pico del derivado *E* se observa a un tiempo de retención menor en el cromatograma, con respecto al isómero *Z*.

Los espectros de RMN (*Apéndice 4*) se realizaron sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV, sin la separación posterior de los dos isómeros. En el RMN ¹H, se pudo observar seis señales características de los dos derivados (*E*) y (*Z*) (*Tabla 11*). La de los H4 en **51(E)** y H1 en **51(Z)**, que tienen un δ de 2,30 y 2,28 ppm; la de los H2 y H5, que salen a campos más bajos con un δ de 3,31 y 3,12 ppm; y los H3 y H6, que son los más desprotegidos y tienen los mayores δ de 6,79 y 6,54 ppm, respectivamente.

En el espectro de RMN de ¹⁹F (*Apéndice 4*), se observaron las señales que corresponden a las cuatro clases de flúor presentes en los dos isómeros, es decir, a los tres grupos CF₂ y al CF₃, que provienen de la adición radicalaria del *n*-C₄F₉I.

En el caso del espectro de RMN de ^{13}C (Apéndice 4), no se pudieron asignar todas las señales de los diferentes tipos de carbono en ambos compuestos, una de las causas es por el fuerte acoplamiento existente, debido a la presencia del enlace C-F. Solamente se asignaron las señales de los C1 y C9, correspondientes a los grupos CH_3 ; las de los C2 y C10, de los CH_2 ; y las del C8 y C16, de los CF_3 .

3.4 Derivados del 1-hexino: (5Z)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-6-iodo-5-deceno, 52(Z) y (5E)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-6-iodo-5-deceno, 52(E).

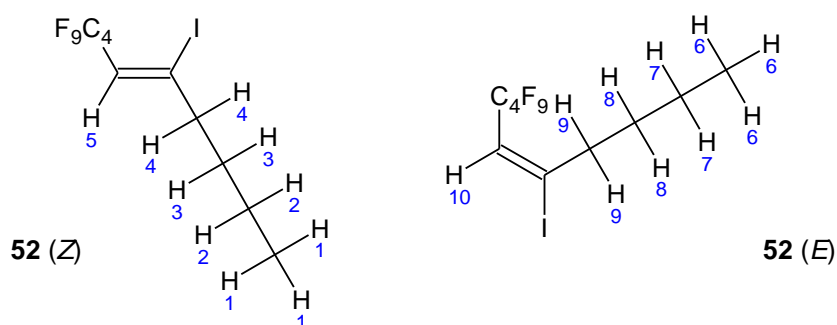


Tabla 16. Análisis del espectro RMN ^1H (400 MHz, cloroformo-D) de los derivados del 1-hexino 52(Z) y 52(E).^a

| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | J (Hz) Calculada ^b | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|---------------|
| 1 | 0,93 | Triplete | 0,89 | Triplete | 8,0 | 3 | CH_3 |
| 2 | 1,33 | Multiplete | 1,32 | Multiplete complejo | - | 2 | CH_2 |
| 3 | 1,39 | Multiplete | 1,34 | Multiplete complejo | - | 2 | CH_2 |
| 4 | 2,63 | Triplete | 2,65 | Triplete complejo | - | 2 | CH_2 |
| 5 | 6,31 | Triplete | 6,38 | Triplete complejo | 14,5 | 1 | CH |
| 6 | 0,93 | Triplete | 0,89 | Triplete | - | 3 | CH_3 |
| 7 | 1,54 | Multiplete | 1,32 | Multiplete complejo | - | 2 | CH_2 |

| | | | | | | | |
|----|------|------------|------|---------------------|---|---|-----------------|
| 8 | 1,57 | Multiplete | 1,34 | Multiplete complejo | - | 2 | CH ₂ |
| 9 | 2,67 | Triplete | 2,65 | Triplete complejo | - | 2 | CH ₂ |
| 10 | 6,23 | Triplete | 6,85 | Triplete complejo | - | 1 | CH |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹H.

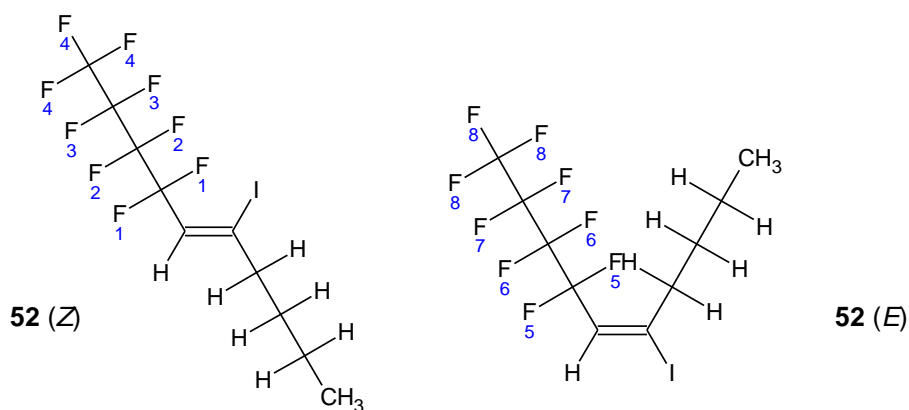


Tabla 17. Análisis del espectro RMN ¹⁹F (376,17 MHz, cloroformo-D) de los derivados del 1-hexino **52(Z)** y **52(E)**.^a

| Posición del F | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de F |
|----------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|
| 1 | -106,09 | -113,73 | CF ₂ |
| 2 | -124,64 | -121,68 | CF ₂ |
| 3 | -126,25 | -126,32 | CF ₂ |
| 4 | -81,50 | -81,48 | CF ₃ |
| 5 | -106,09 | -113,73 | CF ₂ |
| 6 | -124,64 | -121,68 | CF ₂ |
| 7 | -126,25 | -126,32 | CF ₂ |
| 8 | -81,50 | -81,48 | CF ₃ |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ¹⁹F.

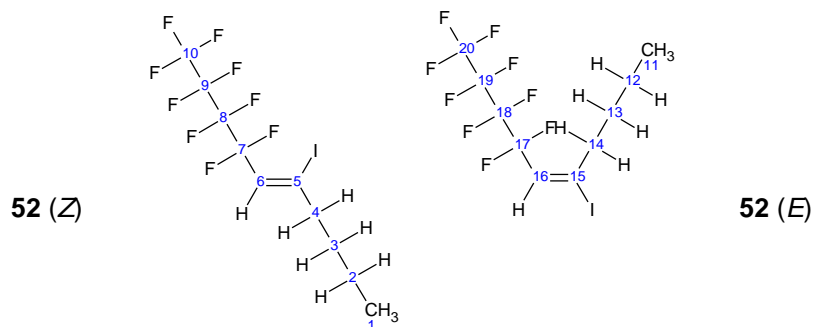


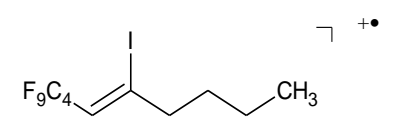
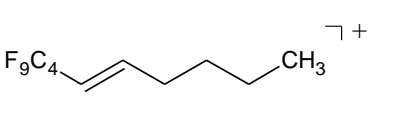
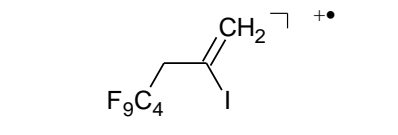
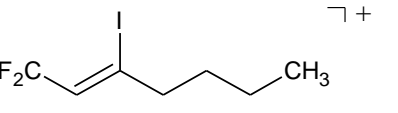
Tabla 18. Análisis del espectro RMN ^{13}C (100,54 MHz, cloroformo-D) de los derivados del 1-hexino **52(Z)** y **52(E)**.^a

| Posición del C | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de C |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | 13,77 | 13,83 | CH ₃ |
| 2 | 21,63 | 22,61 | CH ₂ |
| 3 | 29,74 | 30,84 | CH ₂ |
| 4 | 48,16 | 49,48 | CH ₂ |
| 5 | 123,09 | 123,60 | C |
| 6 | 118,50 | 120,03 | C |
| 7 | 123,09 | 124,69 | CF ₂ |
| 8 | 118,50 | 118,55 | CF ₂ |
| 9 | - | 105,83 | CF ₂ |
| 10 | 114,34 | 116,47 | CF ₃ |
| 11 | 13,77 | 13,84 | CH ₃ |
| 12 | 21,63 | 22,61 | CH ₂ |
| 13 | 29,74 | 30,84 | CH ₂ |
| 14 | 40,93 | 43,08 | CH ₂ |
| 15 | 123,04 | 124,58 | C |
| 16 | 126,15 | 125,53 | C |
| 17 | - | 117,09 | CF ₂ |
| 18 | 118,50 | 118,55 | CF ₂ |
| 19 | - | 105,83 | CF ₂ |
| 20 | - | 116,47 | CF ₃ |

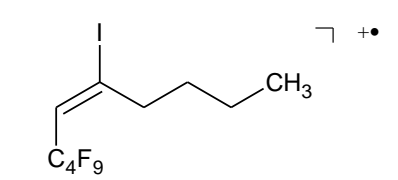
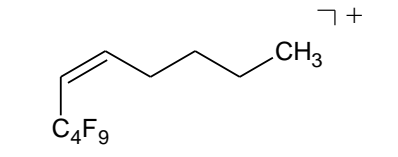
^a Ver espectro Apéndice 4.

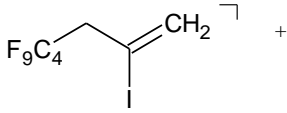
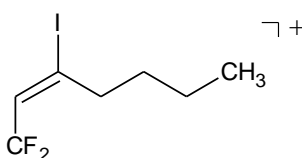
^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^{13}C

Tabla 19. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del 1-hexino **52(Z)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|--|--------------------------------|
| 428 (M ^{+•}) |  | 5 |
| 69 (M ^{+•} - C ₉ F ₆ H ₁₀ I ⁺) | CF ₃ ⁺ | 100 (pico base) |
| 301 (M ^{+•} - I ⁺) |  | 41 |
| 386 (M ^{+•} - C ₃ H ₆) |  | 92 |
| 259 (M ^{+•} - C ₃ F ₇ ⁺) |  | 69 |

^a Ver espectro Apéndice 4.**Tabla 20.** Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del 1-hexino **52(E)**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|--|--------------------------------|
| 428 (M ^{+•}) |  | 6 |
| 69 (M ^{+•} - C ₉ F ₆ H ₁₀ I ⁺) | CF ₃ ⁺ | 34 |
| 301 (M ^{+•} - I ⁺) |  | 25 |

| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| 386 ($M^{+\bullet} - C_3H_6$) |  | 100 (pico base) |
| 259 ($M^{+\bullet} - C_3F_7^+$) |  | 34 |

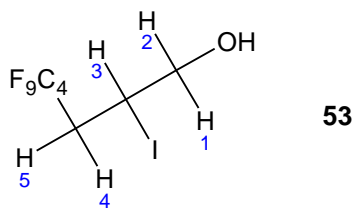
^a Ver espectro *Apéndice 4*.

La relación de los isómeros (*E*):(*Z*) (97:3) de los compuestos **52(E)** y **52(Z)** y el rendimiento de la reacción **47** (98%) se calcularon a partir del área de los picos de los CG/MS (*Apéndice 4*), teniendo en cuenta que el derivado *E*, sale con un tiempo de retención menor que el isómero *Z* en el cromatograma (por su mayor estabilidad termodinámica).

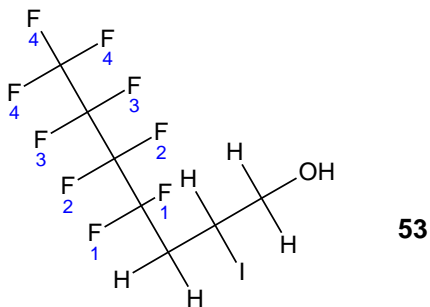
Los espectros de RMN (*Apéndice 4*) se realizaron sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV, sin la separación posterior de los dos isómeros. En el RMN 1H , se pudo observar diez señales características de los dos derivados (*E*) y (*Z*) (*Tabla 16*). La de los H6 en **52(E)** y H1 en **52(Z)** metílicos, con un δ de 0,93 ppm; la de los H2, H7, H3 y H8 metilénicos con un δ de 1,32-1,35 ppm; los H4 y H9, un poco menos protegidos, con un δ de 2,63 y 2,67 ppm; y los H5 y H10, que son los más desprotegidos y aparecen a campos más altos, tienen los mayores δ de 6,31 y 6,23 ppm, respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{19}F (*Apéndice 4*), se observaron las señales que corresponden a los cuatro tipos de flúor presentes en los dos isómeros, es decir, a los tres CF_2 y al CF_3 , que provienen de la adición radicalaria del $n-C_4F_9I$.

En el caso del espectro de RMN de ^{13}C (*Apéndice 4*), se asignaron casi todas las señales de los diferentes tipos de carbono en ambos compuestos, es decir, los carbonos olefínicos, los que corresponden a la unión C-F y los del enlace C-H.

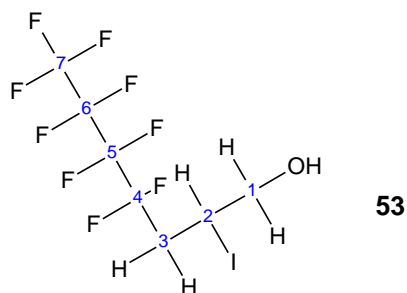
3.5 Derivado del alcohol alílico: 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodoheptan-1-ol, **53**.**Tabla 21.** Análisis del espectro RMN ^1H (400 MHz, cloroformo-D) del derivado del alcohol alílico **53**.^a

| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | J (Hz) Calculada ^b | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | 3,78 | Multiplete | 3,70 | Doble doblete | - | 1 | CH ₂ |
| 2 | 3,86 | Multiplete | 3,80 | Doble doblete | - | 1 | CH ₂ |
| 3 | 4,40 | Multiplete | 4,26 | Multiplete | - | 1 | CH |
| 4 | 2,81 | Multiplete | 2,81 | Multiplete | 6,3 1,5 | 1 | CH ₂ |
| 5 | 3,01 | Multiplete | 2,99 | Multiplete | 6,3 1,5 | 1 | CH ₂ |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H .**Tabla 22.** Análisis del espectro RMN ^{19}F (376,17 MHz, cloroformo-D) del derivado del alcohol alílico **53**.^a

| Posición del F | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de F |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | -114,41 | -116,48 | CF ₂ |
| 2 | -124,92 | -122,17 | CF ₂ |
| 3 | -126,34 | -126,32 | CF ₂ |
| 4 | -81,49 | -81,48 | CF ₃ |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^{19}F .



53

Tabla 23. Análisis del espectro RMN ^{13}C (100,54 MHz, cloroformo-D) del derivado del alcohol alílico **53**.^a

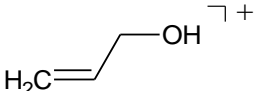
| Posición del C | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de C |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | 77,22 | 73,52 | CH ₂ |
| 2 | 21,80 | 22,97 | CH |
| 3 | 37,60 | 37,42 | CH ₂ |
| 4 | - | 118,21 | CF ₂ |
| 5 | - | 115,86 | CF ₂ |
| 6 | - | 108,66 | CF ₂ |
| 7 | - | 118,83 | CF ₃ |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^{13}C .

Tabla 24. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del alcohol alílico **53**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|------------------------------|-------------------------|
| 404 (M ^{•+}) | | 0,9 |
| 69 (M ^{•+} - C ₆ F ₆ H ₆ OI [*]) | CF ₃ ⁺ | 79 |
| 277 (M ^{•+} - I [*]) | | 100 (pico base) |

| | | |
|--|---|----|
| 57 (M ^{••} - I [•] - C ₄ F ₉ [•] - H [•]) |  | 54 |
| 127 (M ^{••} - C ₇ F ₉ OH ₆ [•]) | I [•] | 51 |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

El rendimiento de la reacción **48** (84%) se calculó a partir del área de los picos del CG/MS (*Apéndice 4*).

Los espectros de RMN (*Apéndice 4*) se realizaron sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV. En el RMN ¹H, se pudo observar cinco señales características del derivado **53** (*Tabla 21*). La del H5 y H4, con un δ de 3,01 y 2,81 ppm; la de los H1 y H2 metilénicos, que se encuentran menos apantallados por la presencia del grupo OH, con un δ de 3,78 y 3,86 ppm; y el H3, siendo el más desprotegido debido al átomo de yodo, tiene un δ de 4,40 ppm, respectivamente.

En el espectro de RMN de ¹⁹F (*Apéndice 4*), se observaron las señales que corresponden a los cuatro tipos de flúor presentes en el derivado **53**, es decir, a los tres CF₂ y al CF₃, que provienen de la adición radicalaria del *n*-C₄F₉I.

En el caso del espectro de RMN de ¹³C (*Apéndice 4*), no se pudieron asignar todas las señales de los diferentes tipos de carbono de este compuesto, una de las causas es por el fuerte acoplamiento existente, debido a la presencia del enlace C-F. Sólo se observaron las señales de los carbonos C1, C2 y C3, que corresponden a los grupos CH₂ de **53** (*Tabla 23*).

3.6 Derivado del cloruro de alilo: 7-cloro-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluoro-6-iodoheptano, 54.

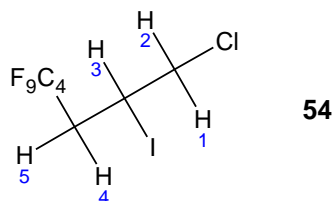


Tabla 25. Análisis del espectro RMN ^1H (400 MHz, cloroformo-D) del derivado del cloruro de alilo 54.^a

| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | J (Hz) Calculada ^b | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | 4,03 | Multiplete complejo | 3,99 | Multiplete complejo | - | 1 | CH ₂ |
| 2 | 3,83 | Multiplete complejo | 3,96 | Multiplete complejo | - | 1 | CH ₂ |
| 3 | 4,43 | Doble doblete | 4,41 | Doble doblete | 12,0 8,5 | 1 | CH |
| 4 | 3,18 | Doble doblete | 3,24 | Doble doblete | 11,7 4,4 | 1 | CH ₂ |
| 5 | 2,70 | Multiplete | 3,06 | Multiplete | 12,6 8,2 4,5 | 1 | CH ₂ |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H .

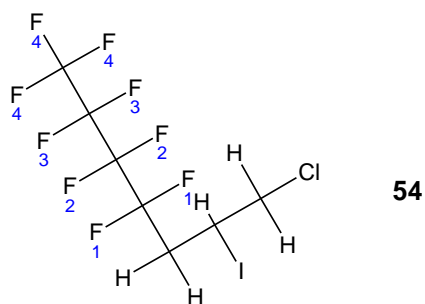


Tabla 26. Análisis del espectro RMN ^{19}F (376,17 MHz, cloroformo-D) del derivado del cloruro de alilo 54.^a

| Posición del F | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de F |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | -114,30 | -116,48 | CF ₂ |
| 2 | -124,96 | -122,17 | CF ₂ |
| 3 | -126,30 | -126,32 | CF ₂ |
| 4 | -81,42 | -81,48 | CF ₃ |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^{19}F

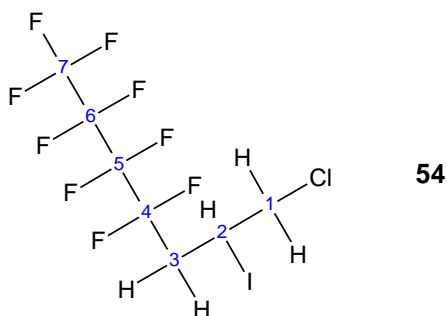


Tabla 27. Análisis del espectro RMN ^{13}C (100,54 MHz, cloroformo-D) del derivado del cloruro de alilo **54**.^a

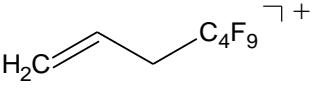
| Posición del C | δ (ppm) Observado | δ (ppm) Calculado ^b | Clase de C |
|----------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| 1 | 50,26 | 54,70 | CH ₂ |
| 2 | 31,93 | 35,96 | CH ₂ |
| 3 | 37,89 | 38,15 | CH ₂ |
| 4 | - | 121,18 | CF ₂ |
| 5 | - | 112,78 | CF ₂ |
| 6 | - | 111,24 | CF ₂ |
| 7 | - | 117,41 | CF ₃ |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^{13}C .

Tabla 28. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del cloruro de alilo **54**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|---|------------------------------|-------------------------|
| 422 (M ^{+•}) | | 1 |
| 69 (M ^{+•} - C ₆ F ₆ H ₅ ClI ⁺) | CF ₃ ⁺ | 87 |
| 295/297 (M ^{+•} - I [•]) | | 72 |

| | | |
|------------------------------------|---|-----------------|
| 259 ($M^{+•} - I^{•} - HCl$) |  | 100 (pico base) |
| 127 ($M^{+•} - C_7H_5F_9Cl^{•}$) | I^{+} | 51 |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

El rendimiento de la reacción **49** (75%) se calculó a partir del área de los picos del CG/MS (*Apéndice 4*).

Los espectros de RMN (*Apéndice 4*) se realizaron sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV. En el RMN 1H , se pudo observar cinco señales características del derivado **54** (*Tabla 25*). La del H5 y H4, con un δ de 3,18 y 2,70 ppm; la de los H1 y H2 metilénicos, que se encuentran menos apantallados por la presencia del grupo Cl, con un δ de 4,03 y 3,83 ppm; y el H3, siendo el más desprotegido debido al átomo de iodo, tiene un δ de 4,43 ppm, respectivamente.

En el espectro de RMN de ^{19}F (*Apéndice 4*), se observaron las señales que corresponden a los cuatro tipos de flúor presentes en el derivado **54**, es decir, a los tres CF_2 y al CF_3 , que provienen de la adición radicalaria del *n*- C_4F_9 .

En el caso del espectro de RMN de ^{13}C (*Apéndice 4*), no se pudieron observar todas las señales de los diferentes tipos de carbono de este compuesto, sólo se efectuó la asignación de los carbonos C1, C2 y C3, que corresponden a los grupos CH_2 de **54** (*Tabla 27*). Una de las causas principales es por el fuerte acoplamiento existente, debido a la presencia del enlace C-F.

3.7 Derivados del acrilonitrilo: 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-2-(iodo metil) hexanonitrilo, 56 y 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodoheptanonitrilo, 55.

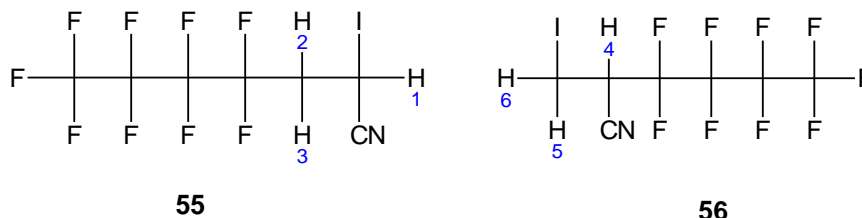


Tabla 29. Análisis del espectro RMN ^1H (500 MHz, cloroformo-D) de los derivados del acrilonitrilo **55** y **56**.^a

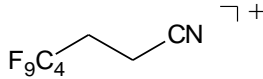
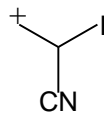
| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | 5,12 | Multiplete complejo | 5,30 | Multiplete | 1 | CH |
| 2 | 2,36 | Multiplete complejo | 3,16 | Multiplete | 1 | CH ₂ |
| 3 | 2,52 | Multiplete complejo | 3,35 | Multiplete | 1 | CH ₂ |
| 4 | 4,50 | Multiplete complejo | 3,75 | Multiplete | 1 | CH |
| 5 | 2,87 | Multiplete complejo | 3,67 | Multiplete | 1 | CH ₂ |
| 6 | 3,10 | Multiplete complejo | 3,65 | Multiplete | 1 | CH ₂ |

^a Ver espectro Apéndice 4.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H .

Tabla 30. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del acrilonitrilo **55**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|--|---------------------|-------------------------|
| 399 ($\text{M}^{+\bullet}$) | | 25 |
| 69 ($\text{M}^{+\bullet} - \text{C}_6\text{F}_6\text{H}_3\text{NI}^*$) | CF_3^+ | 100 (pico base) |

| | | |
|---|---|----|
| 272 ($M^{+\bullet} - I^{\bullet}$) |  | 23 |
| 180 ($M^{+\bullet} - C_4F_9^{\bullet}$) |  | 15 |
| 127 ($M^{+\bullet} - C_7F_9H_3N^{\bullet}$) | I^{\bullet} | 35 |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

La relación de los isómeros posicionales **55** y **56** (88%, **55** y 12%, **56**) y el rendimiento de la reacción **50** (66%) se calcularon a partir del espectro RMN de 1H (*Apéndice 4*). El espectro de RMN 1H (*Apéndice 4*) se realizó sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV, sin la separación posterior de los dos isómeros. Se pudo observar seis señales de los dos derivados **55** y **56** (*Tabla 29*). La del compuesto **55**, los H2 y H3, a 2,36 y 2,52 ppm, respectivamente; y la del H1, que se encuentra más desprotegido por el átomo de yodo, con un δ de 5,12 ppm. En el compuesto **56**, la de los H5 y H6 con un δ de 2,87 y 3,10 ppm, respectivamente; y la del H4, apareciendo a campos más bajos, con un δ de 4,50 ppm.

Para obtener la proporción de isómeros, se procedió a calcular el área total de las señales de los H1 y H4 (5,12 y 4,50 ppm, respectivamente) se las sumó y luego, se obtuvo el porcentaje de los dos derivados por cálculo. En el caso del rendimiento, se buscó una señal en el espectro de 1H correspondiente al sustrato acrilonitrilo que sea similar a una señal presente en ambos derivados (para este caso, se empleó la señal de los H1 y H4), se obtuvo el área del pico, y se hizo una relación entre el área de las señales de los productos sobre la del sustrato.

En el CG/MS de los productos de la reacción **50**, sólo se detectó la presencia de un isómero posicional, el cual debería corresponder al compuesto **55**, que es el más abundante en la mezcla de reacción.

3.8 Derivados del crotononitrilo: 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluoro-2-(1-iodo etil) hexanonitrilo, 57 y 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluoro-2-iodo-3-metil heptanonitrilo, 58.

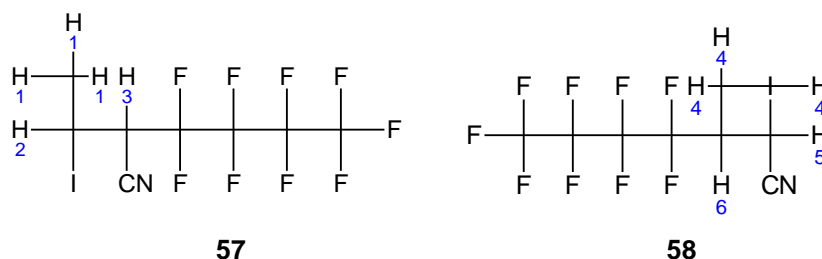


Tabla 31. Análisis del espectro RMN ^1H (500 MHz, cloroformo-D) de los derivados del crotononitrilo **57** y **58**.^a

| Posición del H | δ (ppm) Observado | Multiplicidad Observada | δ (ppm) Calculado ^b | Multiplicidad Esperada | J (Hz) Calculada ^b | Integración | Clase de H |
|----------------|--------------------------|-------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|-----------------|
| 1 | 1,60 | Doblete | 2,10 | Doblete | 6,9 | 3 | CH ₃ |
| 2 | 4,88 | Multiplete | 4,05 | Multiplete | - | 1 | CH |
| 3 | 4,66 | Doblete | 4,98 | Multiplete | 2,3 | 1 | CH |
| 4 | 1,47 | Doblete | 1,37 | Doblete | 6,9 | 3 | CH ₃ |
| 5 | 4,81 | Doblete | 5,34 | Doblete | 3,2 | 1 | CH |
| 6 | 2,77 | Multiplete | 3,08 | Multiplete | - | 1 | CH |

^a Ver espectro *Apéndice 4*.

^b ACD-Program. University of Toronto, Canada. RMN de ^1H .

Tabla 32. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del crotononitrilo **57**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|-----------------------------------|---------------------|-------------------------|
| 413 (M ⁺) | | 15 |

| | | |
|---|---------------|-----------------|
| 286 ($M^{+\bullet} - I^{\bullet}$) | | 45 |
| 266 ($M^{+\bullet} - I^{\bullet} - HF$) | | 12 |
| 195 | $C_4H_6N + I$ | 3 |
| 68 | C_4H_6N | 100 (pico base) |

^a Ver espectro Apéndice 4.

Tabla 33. Análisis del espectro de masas (ionización electrónica, 70 eV) del compuesto derivado del crotononitrilo **58**.^a

| Masa del ión /ión radical (u.m.a) | Estructura probable | Abundancia relativa (%) |
|---|----------------------------|--------------------------------|
| 413 ($M^{+\bullet}$) | | 18 |
| 286 ($M^{+\bullet} - I^{\bullet}$) | | 43 |
| 266 ($M^{+\bullet} - I^{\bullet} - HF$) | | 16 |
| 68 | C_4H_6N | 100 (pico base) |

^a Ver espectro Apéndice 4.

La relación de los isómeros posicionales **57** y **58** (3%, **57** y 97%, **58**) y el rendimiento de la reacción **51** (58%) se calcularon a partir del espectro RMN de ^1H (*Apéndice 4*). El espectro de RMN ^1H (*Apéndice 4*) se realizó sobre la mezcla de reacción luego de irradiar con luz UV, sin la separación posterior de los dos isómeros. Se pudo observar seis señales de los dos derivados **57** y **58** (*Tabla 31*). La del compuesto **57**, los H1, a 1,60 ppm; el H3, a campos más bajos con un δ de 4,66 ppm; y el del H2, que se encuentra más desprotegido por el átomo de iodo, con un δ de 4,88 ppm. En el compuesto **58**, la de los H4 con un δ de 1,47 ppm; el H6, a 2,77 ppm; y la del H5, apareciendo a campos más bajos por el menor apantallamiento, con un δ de 4,81 ppm.

Para obtener la proporción de isómeros, se procedió a calcular el área total de las señales de los H1 y H4 metílicos (1,60 y 1,47 ppm, respectivamente) se las sumó y luego, se obtuvo el porcentaje de los dos derivados por cálculo. En el caso del rendimiento, se buscó una señal en el espectro de ^1H correspondiente al sustrato crotononitrilo que sea similar a una señal presente en ambos derivados (para este caso, se empleó la señal de los H1 y H4), se obtuvo el área del pico, y se hizo una relación entre el área de las señales de los productos sobre la del sustrato.

4. Discusión

Los posibles mecanismos de las reacciones radicalarias realizadas en este trabajo se encuentran descritos en las *Figuras 31 y 32*.

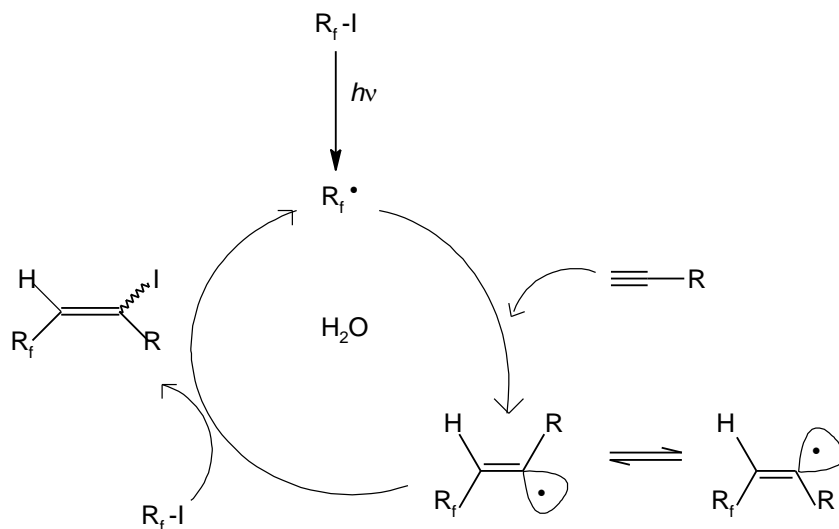


Figura 31. Mecanismo propuesto de las reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquinos en agua iniciadas fotoquímicamente.

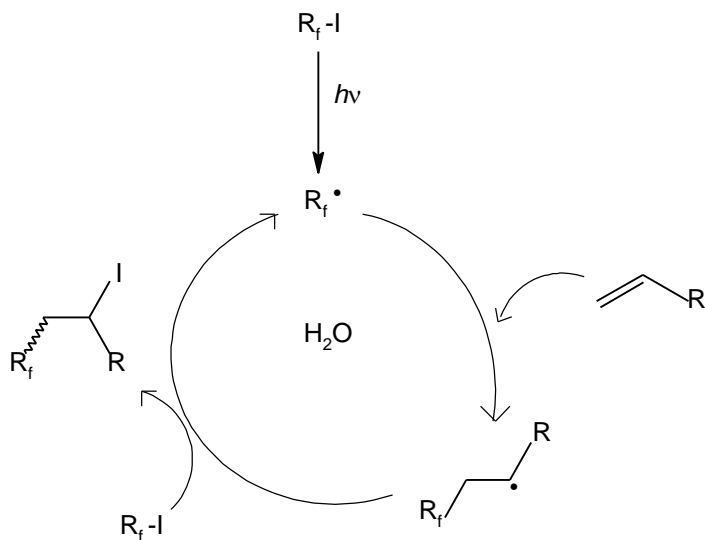


Figura 32. Mecanismo propuesto de las reacciones radicalarias de perfluoralquilación de alquenos en agua iniciadas fotoquímicamente.

La irradiación con luz ultravioleta lleva a cabo la ruptura homolítica del compuesto iodoperfluoralquílico R_f-I , generando los radicales R_f^\bullet y I^\bullet . Luego, el radical perfluoralquílico R_f^\bullet ataca al alquino ó alqueno correspondiente, según cada caso (ver *Figuras 31 y 32*), produciéndose un aducto radicalario por medio de la adición del radical R_f^\bullet al enlace insaturado. Por último, este aducto abstrae un átomo de iodo del R_f-I dando como resultado el compuesto iodoperfluoralquilado, y generando, en consecuencia, más radicales R_f^\bullet que atacarán a más sustrato insaturado, propagando la cadena.

La electroficidad de los radicales R_f^\bullet es el factor dominante que da lugar a su elevada reactividad. La fuerza impulsora de la adición radicalaria, es la responsable de la formación de un enlace carbono-carbono más fuerte cuando los radicales R_f^\bullet versus R^\bullet se adicionan a un alqueno, ya que se espera que la mayor exortemicidad de los radicales R_f^\bullet en la adición radicalaria, baje la energía de activación del proceso. [5]

Según los resultados obtenidos en este trabajo, se pone en evidencia que la reactividad de los alquenos ricos en electrones y los deficientes en electrones frente a la adición de los radicales R_f^\bullet en agua, parecen ser similares. Esta tendencia, también fue observada en la reacción de perfluoralquilación radicalaria consecutiva de alquenos en agua mediada por $(Me_3Si)_3SiH$. [24]

En informes anteriores, se observó que las reacciones de hidrosililación radicalaria en agua de sustratos hidrosolubles se llevaron a cabo de manera eficiente, con la ayuda del compuesto anfifílico 2-mercaptoetanol, el cual actúa como transportador de cadena. [19] Esto es debido a que los radicales sililo, siendo hidrofóbicos, necesitan la asistencia de los radicales tiolos anfifílicos (como el $^{\bullet}SCH_2CH_2OH$) para poder realizar la reacción en cadena en el medio acuoso, donde se disuelve el sustrato soluble en agua.

De manera interesante, los sustratos solubles en solventes orgánicos y los sustratos hidrosolubles, experimentan las reacciones de perfluoralquilación radicalaria en agua sin la ayuda de una cadena transportadora. Esta observación podría ser interpretada en vista de la distinta reactividad de los radicales R_f^\bullet en agua, antes que a la diferente hidrofobicidad de los R_f^\bullet , en comparación con los radicales sililo. En este caso, se podría invocar un carácter anfifílico diferente de los R_f^\bullet .

Ogawa y sus colaboradores, demostraron que el aducto radicalario perfluoralquilado que se forma en la adición de los R_f^\bullet a alquenos y alquinos está seguida por la adición de un átomo de iodo para dar el compuesto iodoperfluoralquilado. Para que haya una reacción en cadena, es probable que ocurra el mecanismo de la *Figura 33*. El aducto radicalario (en este caso, el aducto sustituido derivado del alquino) abstrae un átomo de iodo del C_4F_9I , dando el producto de adición final y el radical $C_4F_9^\bullet$, que continua la reacción en cadena. El alqueno *E* está más

favorecido que el isómero *Z*, como se ve en la *Figura 33*. El aducto radicalario formado en la adición del radical R_f^\bullet al alqueno, que es un equilibrio entre los isómeros *E* y *Z*, abstraerán un átomo de iodo del aducto radicalario menos impedido estéricamente, el de la configuración *Z*, dando como producto final el alqueno *E* (*Figura 33*).

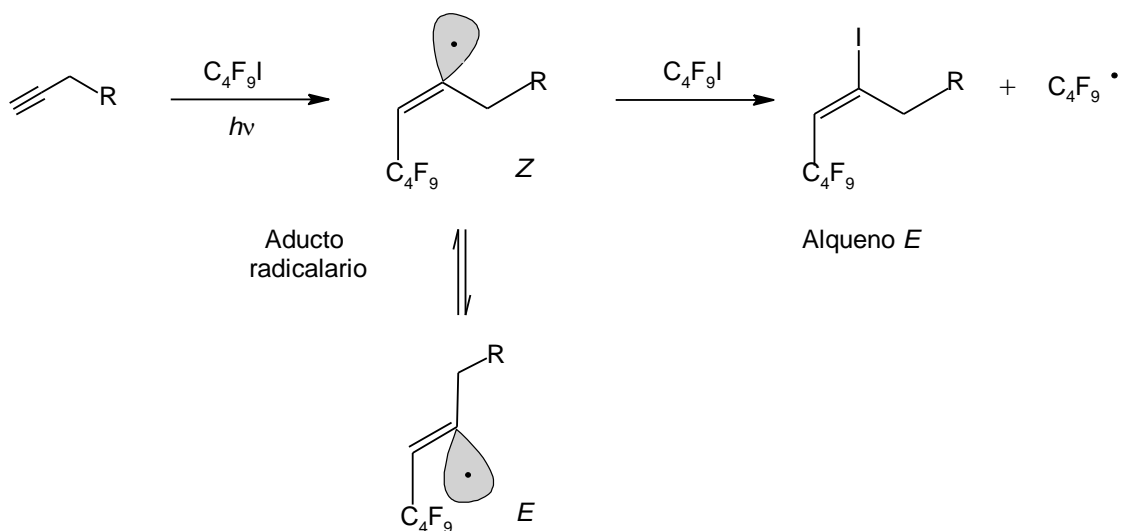


Figura 33. Mecanismo propuesto para la formación de los alquenos *E* perfluoralquil-sustituidos en agua.

La prevalencia del isómero *Z* proveniente de la adición radicalaria del cloruro de propargilo (productos **50 E** y **50 Z**, *Tabla 3*), es debido a un proceso de postisomerización del isómero *E* formado previamente. Esto fue confirmado al analizar alícuotas a tiempos más cortos de fotólisis, donde la mezcla estaba enriquecida en el isómero *E*.

La presencia de los dos productos **57** y **58** (*Tabla 3*) obtenidos de la iodoperfluoralquilación radicalaria del crotononitrilo **48** en agua, es notoria. Es conocido, que los alquenos no terminales, son muchos menos reactivos que los alquenos terminales, en las reacciones de alquilación e hidrosililación radicalarias en solventes orgánicos y en agua. [29]. Los intermediarios **57a** y **58b** (*Figura 34*), son capaces de abstraer un átomo de iodo del $\text{C}_4\text{F}_9\text{I}$ para dar los respectivos productos **57** y **58**. La proporción de los productos **57** y **58** (3:97), está reflejada en la proporción de los radicales intermediarios **57a** y **58b**, siendo el radical intermediario secundario metil-sustituido **57a** menos estable que el radical intermediario secundario ciano-sustituido **58b**, el cual está estabilizado por resonancia.

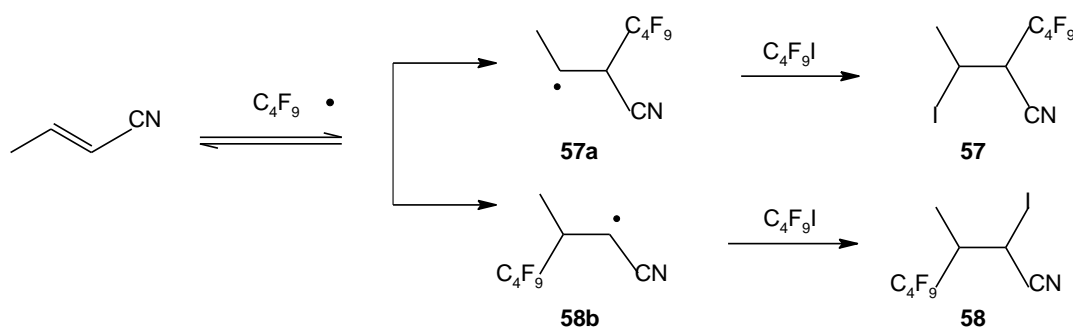


Figura 34. Formación de los productos **57** y **58** a partir del crotonitrilo.

La relación de productos **55** y **56** (*Tabla 3*) obtenida (88:12) está de acuerdo con la estabilidad de los radicales involucrados (los radicales secundarios **55d** están mejor estabilizados que los radicales primarios **56c**, *Figura 35*), y se encuentra en concordancia con el carbono terminal sp² del acrilonitrilo, donde éste está menos impedido estéricamente para el ataque de los radicales R_f[•] que los carbonos centrales sp².

Es apreciable el hallazgo de los productos **53**, **54** y **49(E)** y **49(Z)** (*Tabla 3*), derivados del alcohol alílico, cloruro de alilo y alcohol propargílico, respectivamente. En el caso de los alcoholes, R-OH, los radicales carbonados (R_f) pueden abstraer un átomo de hidrógeno H del grupo O-H, o uno de los átomos de H del grupo R. La primera abstracción, es unas pocas kcal/mol más endotérmica que la segunda, debido a las fuerzas de enlaces relativas de las uniones O-H y C-H. Se podría esperar, que los radicales R_f abstraigan H de la posición alílica de los sustratos **53** y **54** para dar los intermediarios alílicos que reaccionarían con el C₄F₉I. Sin embargo, no se observaron los productos de sustitución en las mezclas de reacción. Tampoco se observó la abstracción de H a partir del OH de los alcoholes **41** y **45** (*Tabla 3*).

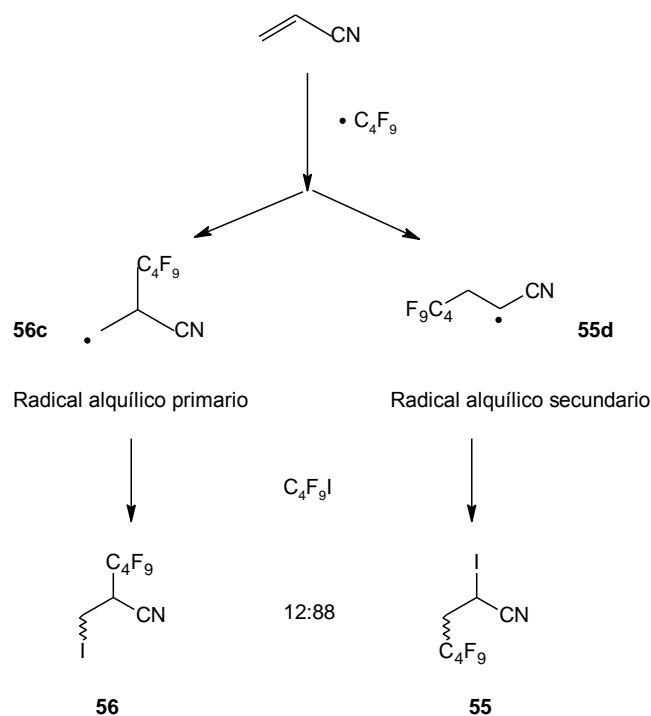


Figura 35. Radicales primarios y secundarios a partir del acrilonitrilo.

Los derivados del alcohol propargílico [27], cloruro de propargilo [27] y 1-hexino [27, 28] son compuestos conocidos (*Tabla 3*), y fueron sintetizados por otros autores, bajo otras condiciones y/o mecanismos de reacción.

Los compuestos (2*E*)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno-1-ol **49(E)** y (2*Z*)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno-1-ol **49(Z)** fueron sintetizados fotoquímicamente, en ausencia de iniciadores radicalarios y de solvente, por Habibi y Mallouk [27], los cuales alcanzaron un rendimiento del 98%, con una proporción de (*Z*):(*E*) de 41:57. En este trabajo, el rendimiento de la reacción fue del 84%, con una relación de isómeros de (*Z*):(*E*) de 30:70 (*Tabla 3*). Los (2*E*)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno **50(E)** y (2*Z*)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno **50(Z)**, y los (5*Z*)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodo-5-deceno **52(Z)** y (5*E*)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodo-5-deceno **52(E)** también fueron sintetizados bajo las mismas condiciones de reacción [27]. Los primeros derivados (**50(E)** y **50(Z)**), se reportaron con un rendimiento del 97%, y con una proporción de isómeros (*Z*):(*E*) de 44:53. Por otra parte, aquí se logró obtener un rendimiento del 94%, con una relación de isómeros (*Z*):(*E*) de 55:45 (*Tabla 3*). En el caso de los segundos productos (**52(E)** y **52(Z)**), se informó un rendimiento del 98%, solo del isómero (*Z*) [27], mientras que en esta tesina, se obtuvo un rendimiento del 98% con una proporción (*Z*):(*E*) de 7:93 (*Tabla 3*). Además, los derivados del 1-hexino (*Z*) y (*E*) fueron obtenidos a través de otro método sintético que consiste en la perfluorbutilteluración a partir de 1-hexino, PhTeNa y C₄F₉I, alcanzándose un rendimiento del 81% y una proporción (*Z*):(*E*) de 25:75 [28].

5. Conclusión

Las reacciones radicalarias de transferencia de átomo (como las estudiadas en este trabajo), son ejemplos clásicos de la eficiencia atómica en las Síntesis Orgánicas dedicadas a la reducción de residuos. La falta de un donador de hidrógeno (por ejemplo, el $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$) en los medios de reacción, facilita la reacción de Transferencia del Átomo de Halógeno (HAT, de su sigla en inglés), proporcionando los respectivos ioduros perfluoralquilados de alquilo y de alqueno, con buenos rendimientos.

Es interesante el hecho de que los sustratos solubles en solventes orgánicos y los sustratos hidrosolubles reaccionan bien con el $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en agua, sin la necesidad del agregado de un transportador de cadena como el 2-mercaptoetanol ($\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$).

Este trabajo ofrece un método versátil y conveniente para lograr las reacciones de perfluoralquilación de alquenos y alquinos en agua, y obtener los haloalcanos y alquenos perfluoralquilados como intermediarios para la síntesis de fluoróforos y otros materiales fluorados. Además, este es el primer reporte donde alcanos y alquenos iodoperfluoralquil-sustituídos son sintetizados a través de las reacciones de formación radicalaria intermolecular de enlaces carbono-carbono en agua, inducidas por luz.

Apéndice 1

Acronismos y abreviaturas

| | |
|--------------------------------------|--|
| λ | Longitud de onda |
| Δ | Calor |
| δ | Desplazamiento químico |
| $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ | <i>tris</i> (trimetilsilil)silano |
| Ac | Acetato |
| ACCN | 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) |
| AIBN | 2',2'-azobis/isobutironitrilo |
| APPH | 2,2'-azobis (2-amidinopropano) dihidrocloruro |
| Ar | Aromático |
| BDE | Energía de Disociación de Enlace, de su sigla en inglés |
| BTF | Benzotrifluoruro |
| CCD | Cromatografía en Capa Delgada |
| CG/MS | Cromatografía Gaseosa acoplada a un Detector de Masas |
| CH_2Cl_2 | Cloruro de metileno |
| CNR | Consiglio Nazionale delle Ricerche |
| Et | Etilo |
| Et_3B | Trietilborano |
| FCEyN | Facultad de Ciencias Exactas y Naturales |
| GC | Cromatografía Gaseosa, de su sigla en inglés |
| HAT | Transferencia del Átomo de Halógeno, de su sigla en inglés |
| HPLC | Cromatografía Líquida de Alta Presión, de su sigla en inglés |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ | 2-mercaptoetanol |
| $h\nu$ | Luz |
| In | Iniciador |
| IP | Potencial de Ionización |
| ISOF | Istituto per la Sintesi Organica e la Fotorreattività |

| | |
|-------------------------------------|--|
| k | Constante de velocidad |
| kJ | Kilo Joule |
| K_2CO_3 | Carbonato de potasio |
| KMnO_4 | Permanganato de potasio |
| Me | Metilo |
| MHz | Mega Hertz |
| Mmol | Milimol |
| MS | Espectrometría de Masas, de su sigla en inglés |
| NaOH | Hidróxido de sodio |
| $n\text{-C}_6\text{F}_{13}\text{I}$ | n -1-iodoperfluorhexano |
| $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ | Ioduro de n -perfluorbutilo |
| Nm | Nanómetro |
| Ph | Fenilo |
| PhTeNa | Teleruro de fenilo y sodio |
| Ppm | Partes por millón |
| Pr | Propilo |
| R^\bullet | Radical carbonado |
| R_f^\bullet | Radical perfluoralquilado |
| R_fI | Ioduro de perfluoralquilo |
| R_fX | Halogenuro de perfluoralquilo |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| $\text{S}_\text{N}1$ | Sustitución Nucleofílica Unimolecular |
| $\text{S}_\text{N}2$ | Sustitución Nucleofílica Bimolecular |
| SOMO | Único Orbital Molecular Ocupado, de su sigla en inglés |
| UMyMFOR | Unidad de Microanálisis y Métodos Físicos Aplicados a Química Orgánica |
| UV-vis | Ultravioleta-Visible |
| W | Watt |
| X | Átomo de Halógeno |

Apéndice 2

Fotografías de las placas de CCD

S = sustrato insaturado; **M_R** = productos obtenidos de reacción luego de irradiar con luz UV

Figura 36. Alcohol propargílico

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano : acetato de etilo (50:50)
Revelador: $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$



S M_R

Figura 37. Alcohol alílico

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano : acetato de etilo (50:50)
Revelador: $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$



S M_R

Figura 38. Cloruro de propargilo

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Hexano con 1-3 μL de metanol
Revelador: $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$

Figura 39. Cloruro de alilo

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano: acetato de etilo (70:30)
Revelador: luz UV, $\lambda = 254 \text{ nm}$

M_R**Figura 40.** Acrilonitrilo

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano: acetato de etilo (90:10)
Revelador: KMnO₄/K₂CO₃

S M_RS M_R**Figura 41.** 1-Hexeno

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano: acetato de etilo (90:10)
Revelador: luz UV, $\lambda = 254$

S M_R

Figura 42. Crotononitrilo

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano: acetato de etilo (90:10)
Revelador: $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$



S M_R

Figura 43. *N,N*-dimetil propargil amina

Fase Orgánica
Sistema de elusión;
Heptano: acetato de etilo (70:30)
Revelador: $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$



S M_R

Apéndice 3

Espectros UV

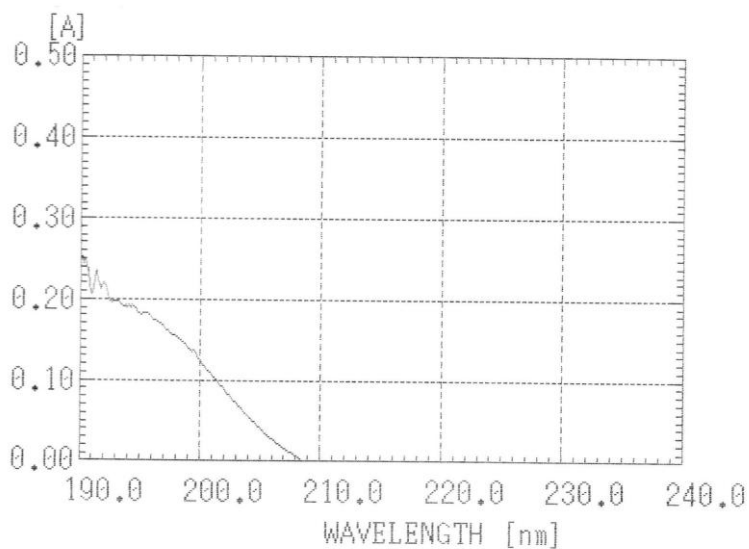


Figura 44. Espectro UV del cloruro de propargilo (solución 0,5 mM en pentano como solvente)

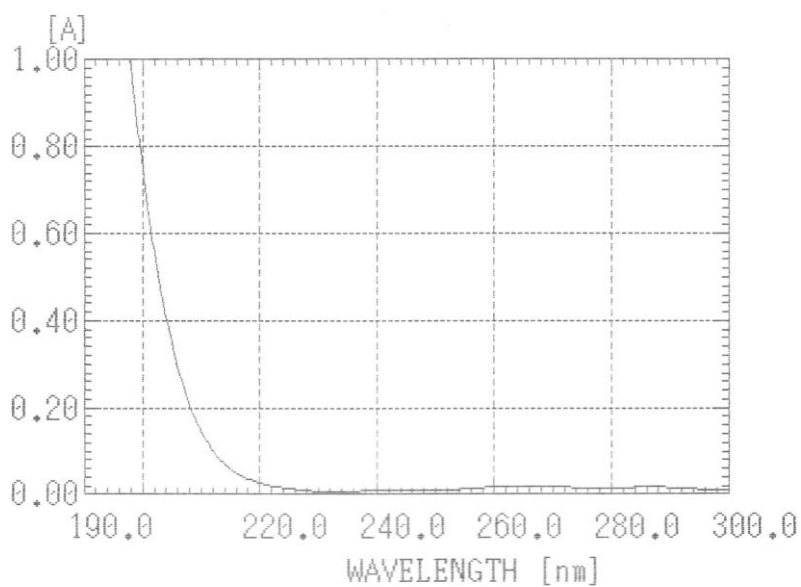


Figura 45. Espectro UV del cloruro de alilo (solución 2 mM en pentano como solvente)

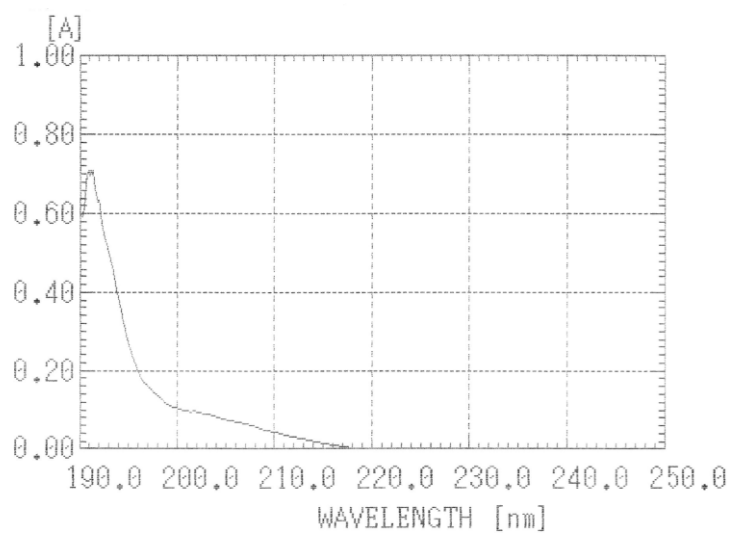


Figura 46. Espectro UV del alcohol propargílico (solución 2 mM en pentano como solvente)

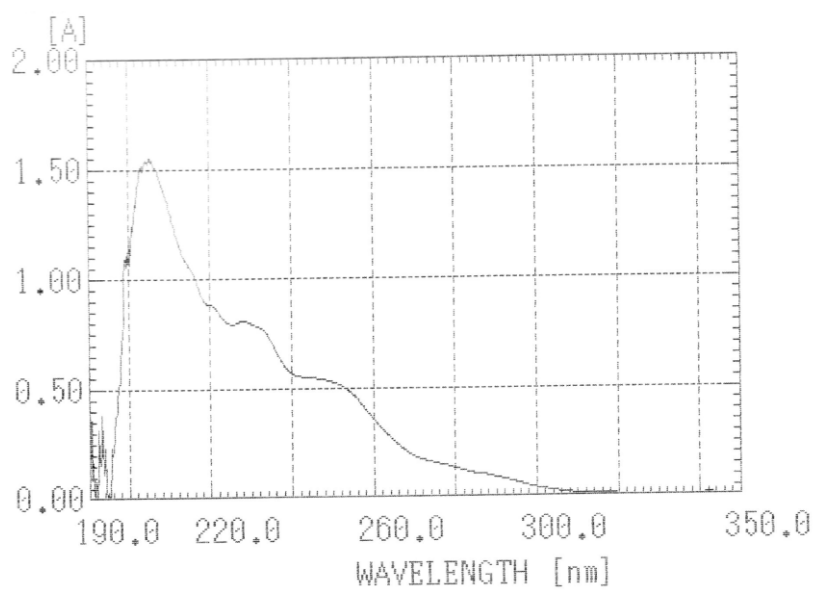


Figura 47. Espectro UV del alcohol alílico (solución 2 mM en pentano como solvente)

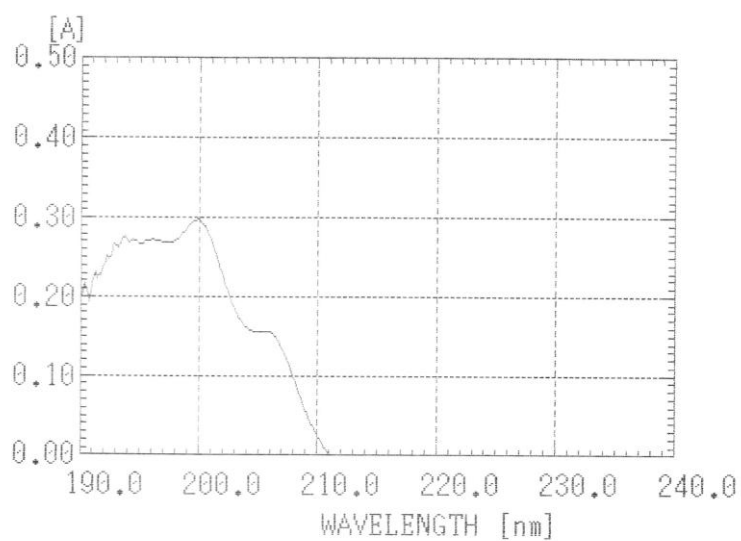


Figura 48. Espectro UV del acrilonitrilo (solución 0,10 mM en pentano como solvente)

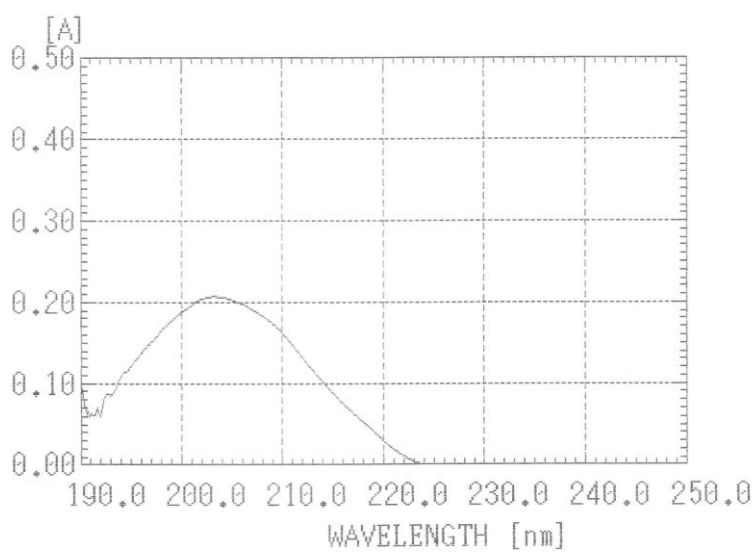


Figura 49. Espectro UV del crotonitrilo (solución 0,15 mM en pentano como solvente)

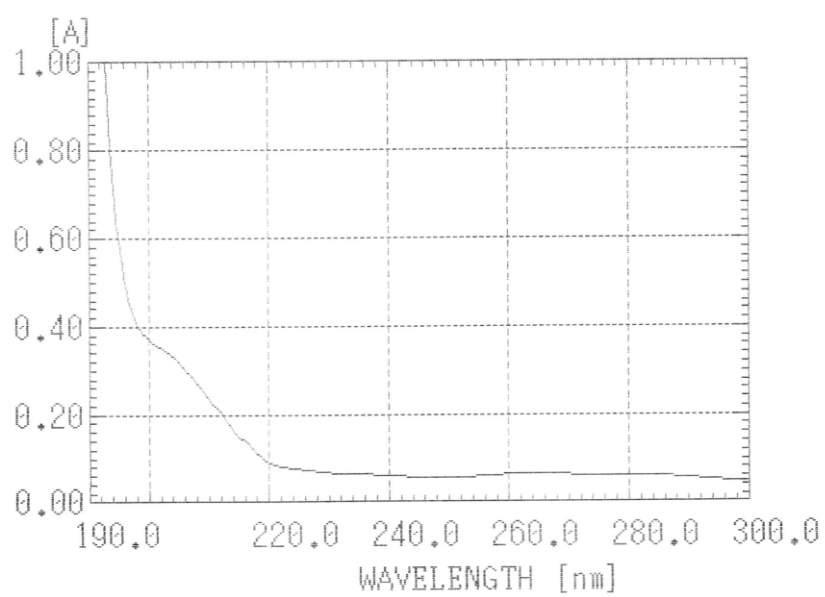
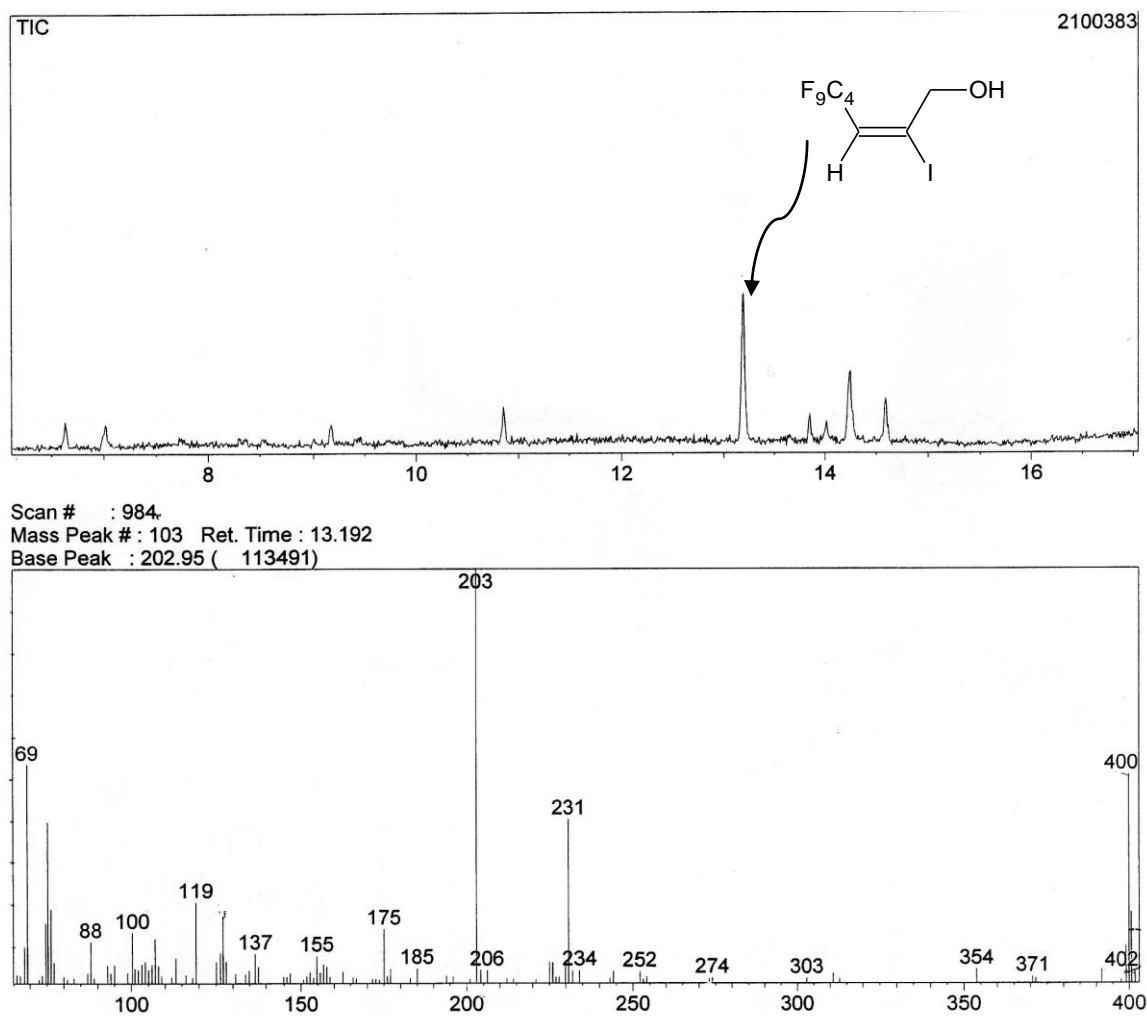


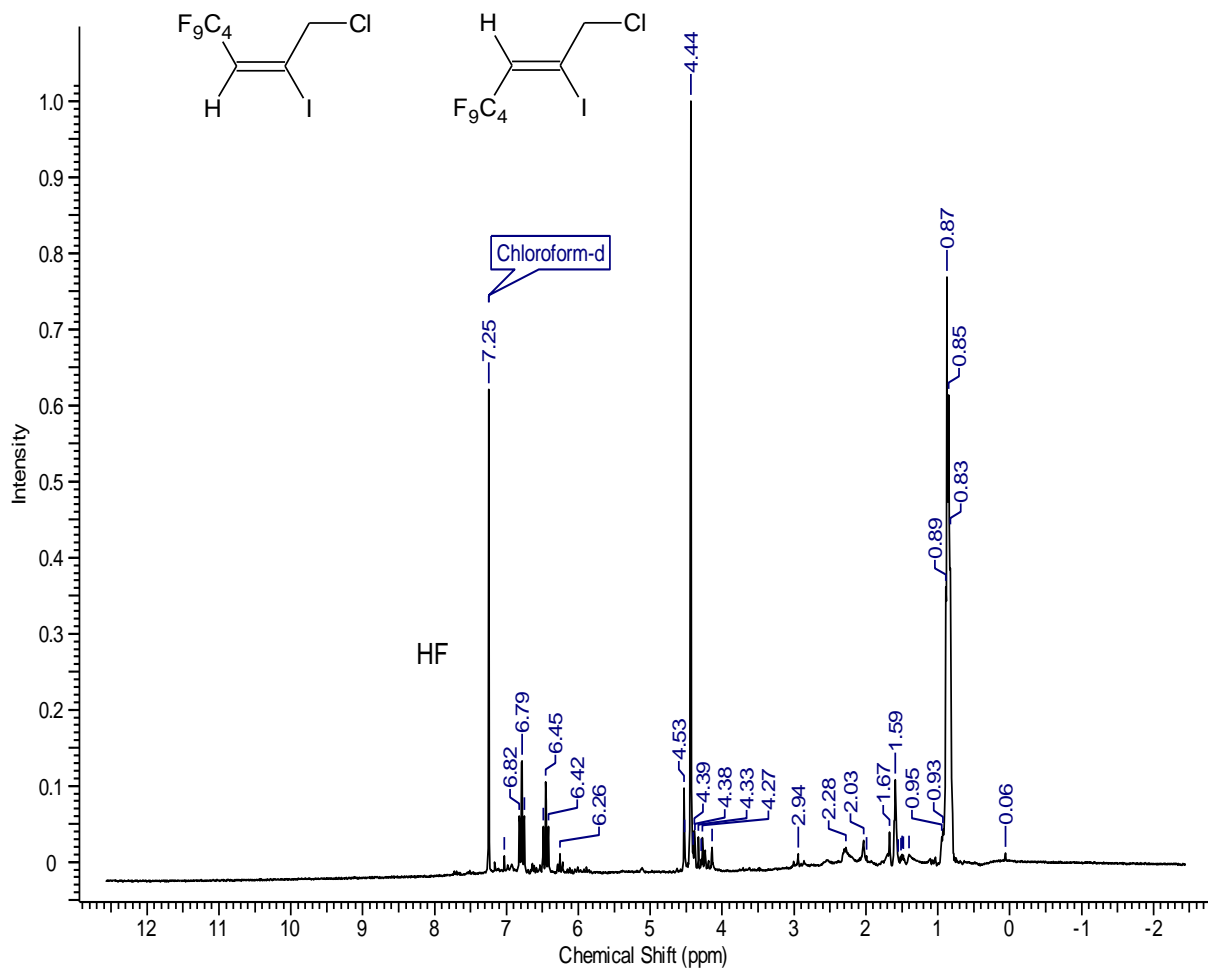
Figura 50. Espectro UV del 1-hexino (solución 2 mM en pentano como solvente)

Apéndice 4

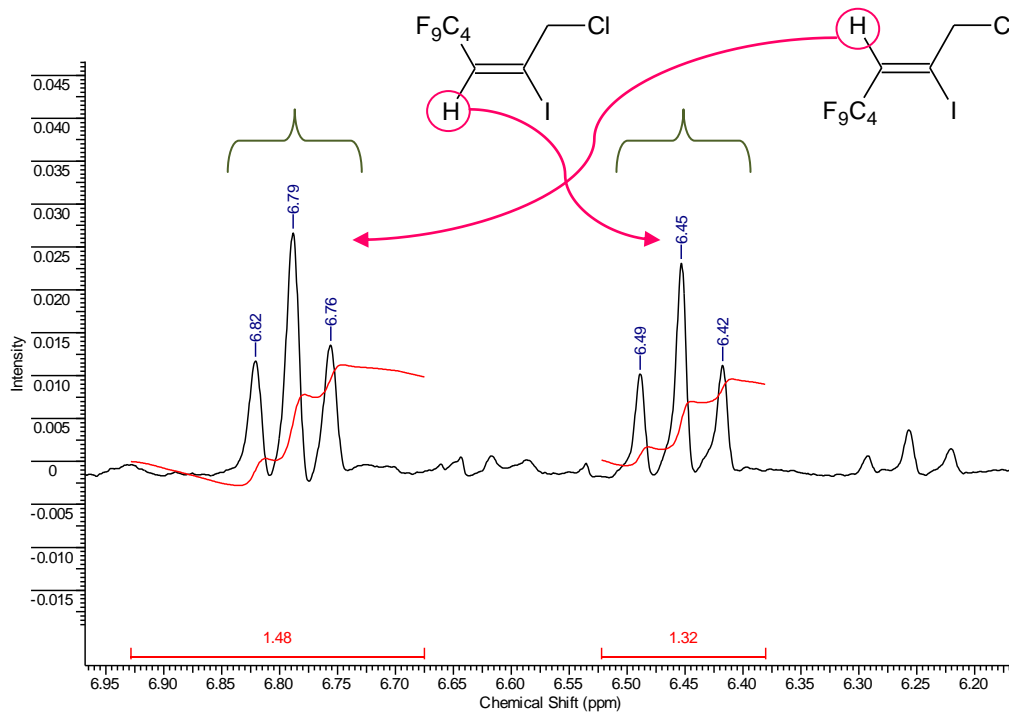
Análisis de la mezcla de reacción del alcohol propargílico con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV

Figura 51. CG/MS del (2E)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno-1-ol **49(Z)**, reacción (44).



Análisis de la mezcla de reacción del cloruro de propargilo con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV**Figura 53.** Espectro RMN ^1H en CDCl_3 (400 MHz) de los compuestos **50(E)** y **50(Z)**, reacción (45).

Ampliación del espectro de la *Figura 53* (región 6,20 a 6,95 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 53* (región 3,5 a 5,5 ppm)

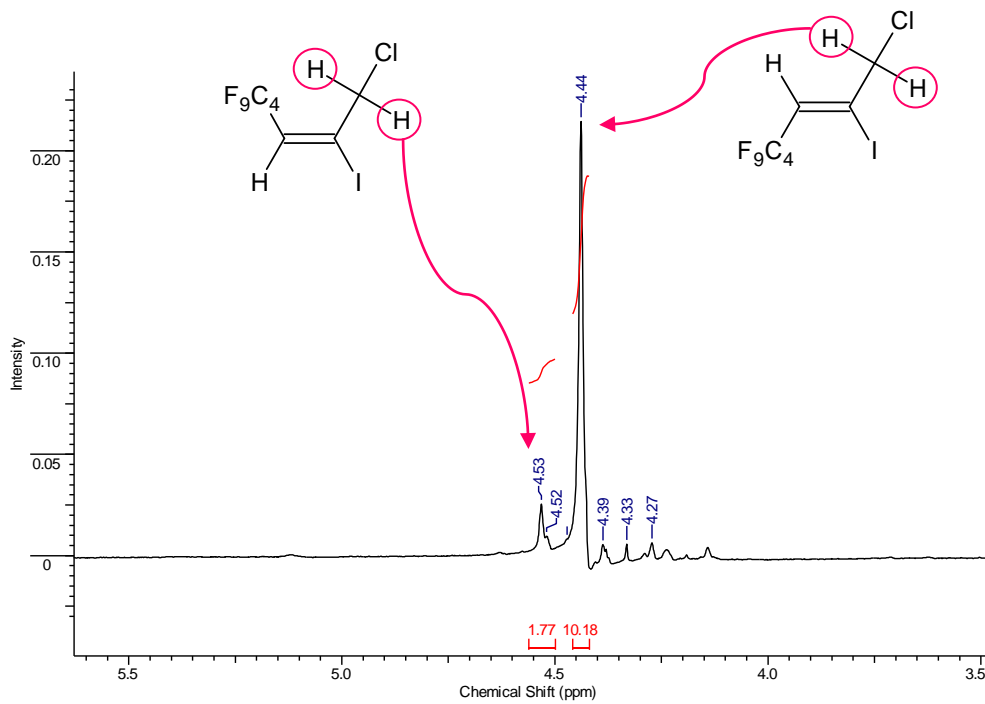
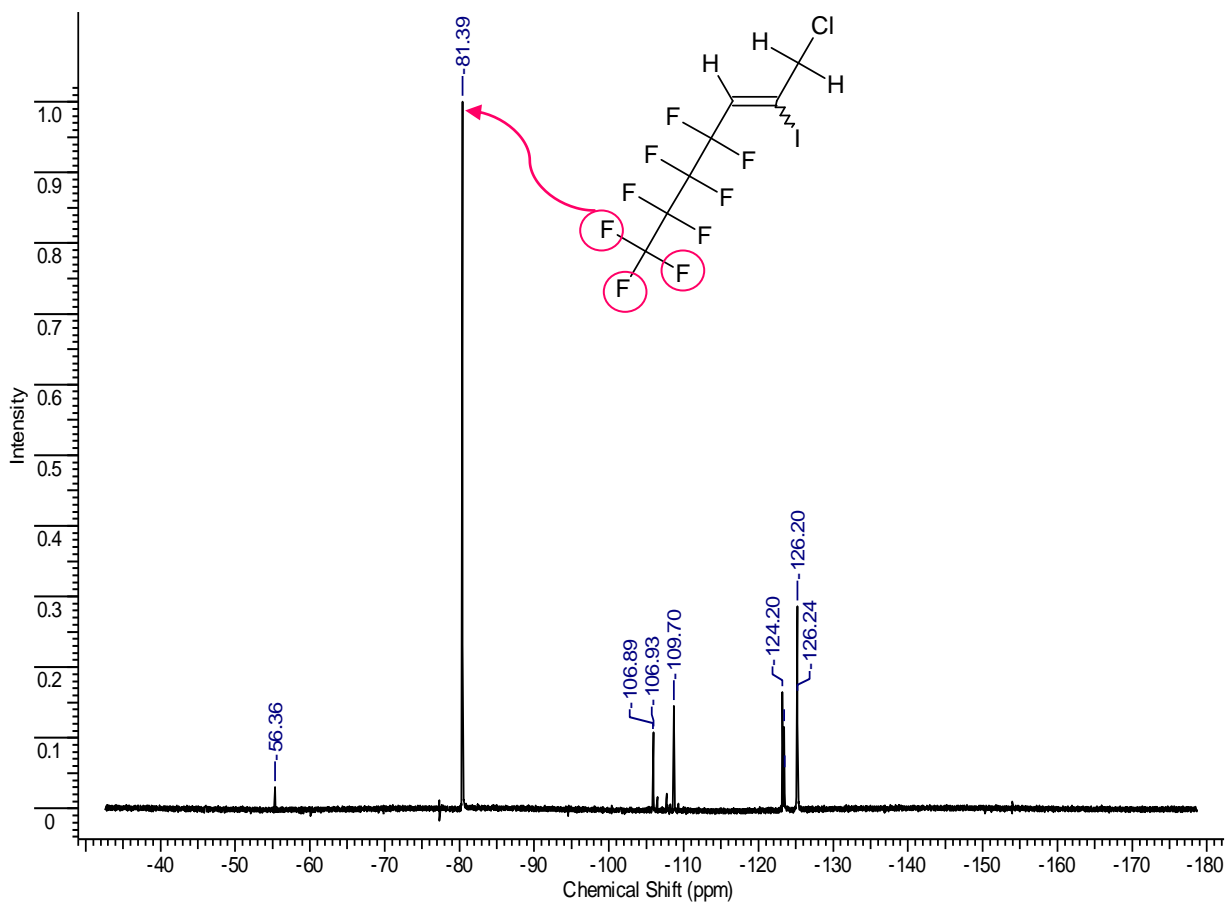
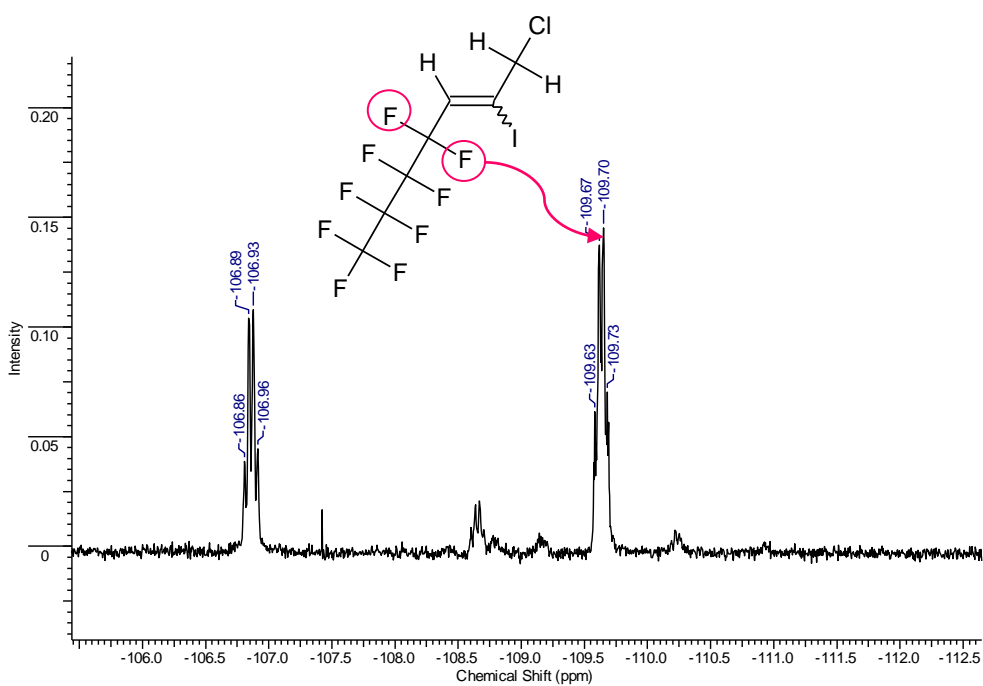


Figura 54. Espectro RMN ^{19}F en CDCl_3 (376,17 MHz) de los compuestos **50(E)** y **50(Z)**, reacción (45).



Ampliación del espectro de la Figura 54 (región -112,5 a -106,0 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 54* (región -132 a -120 ppm)

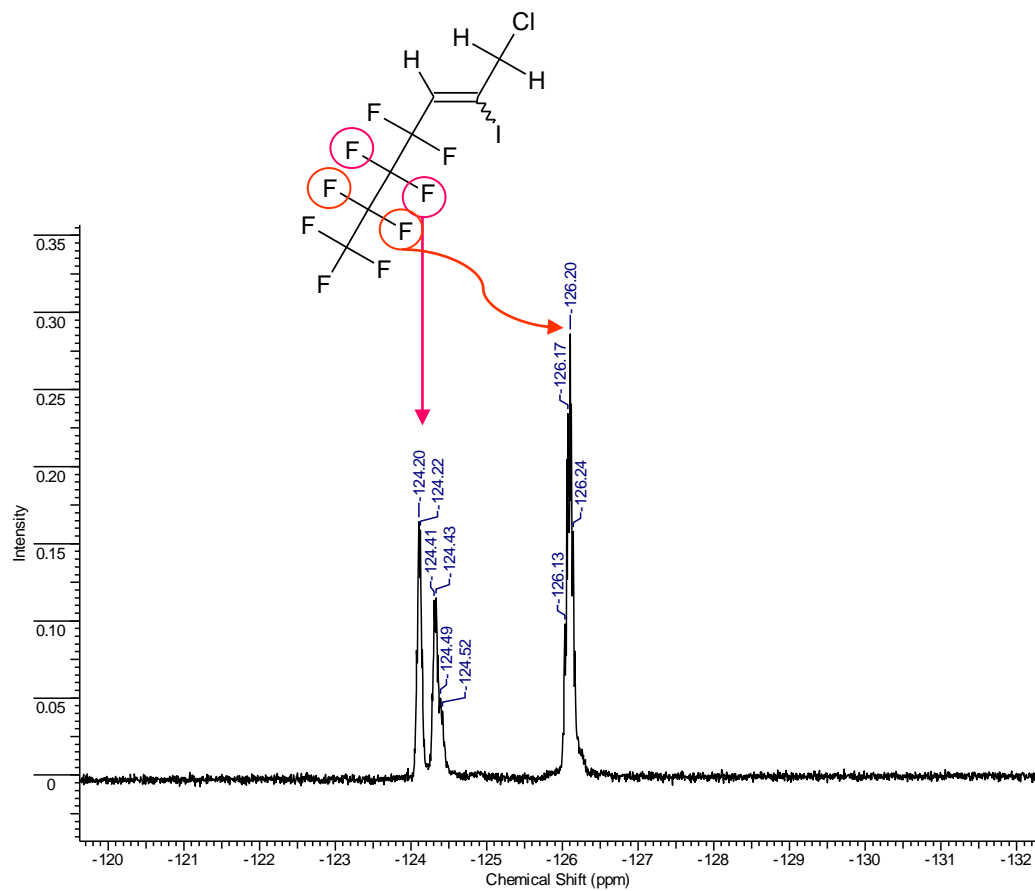


Figura 55. Espectro RMN ^{13}C en CDCl_3 (100,54 MHz) de los compuestos **50(E)** y **50(Z)**, reacción (45).

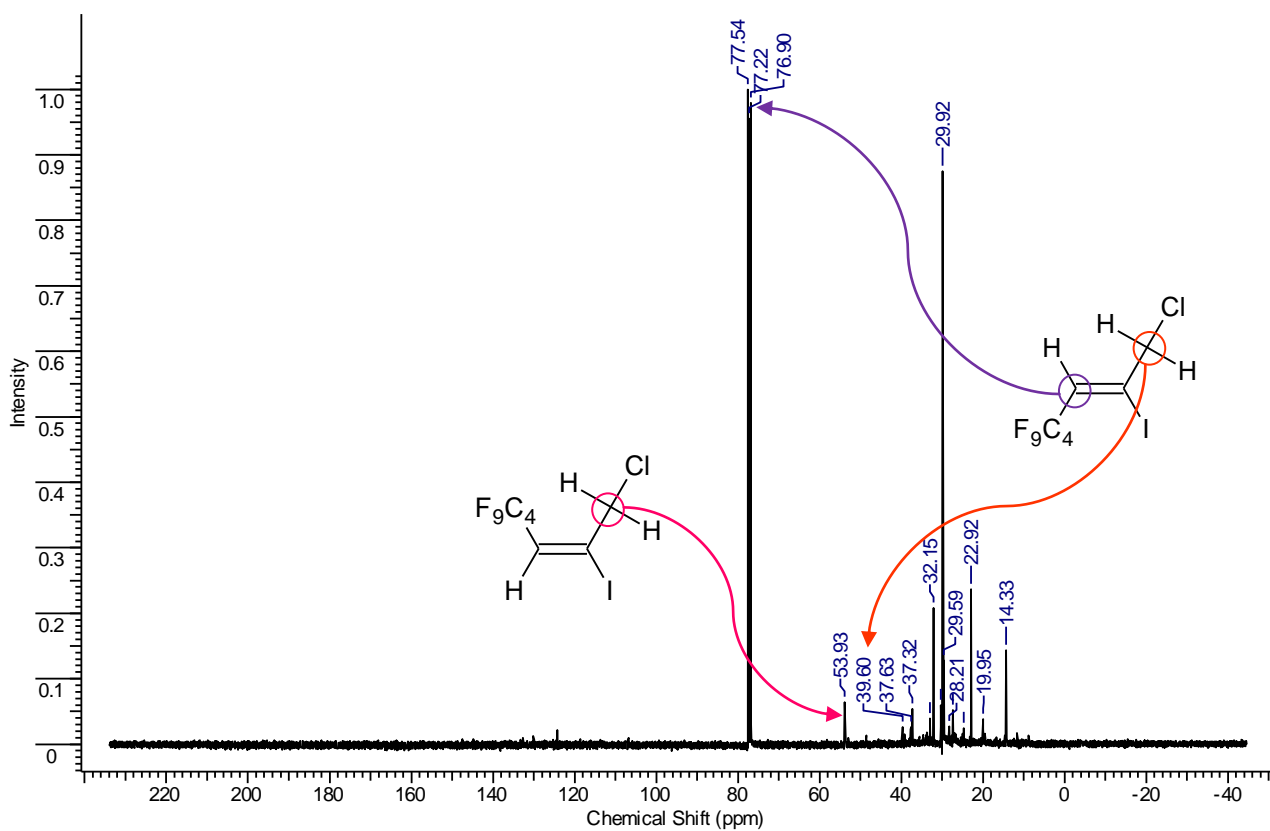


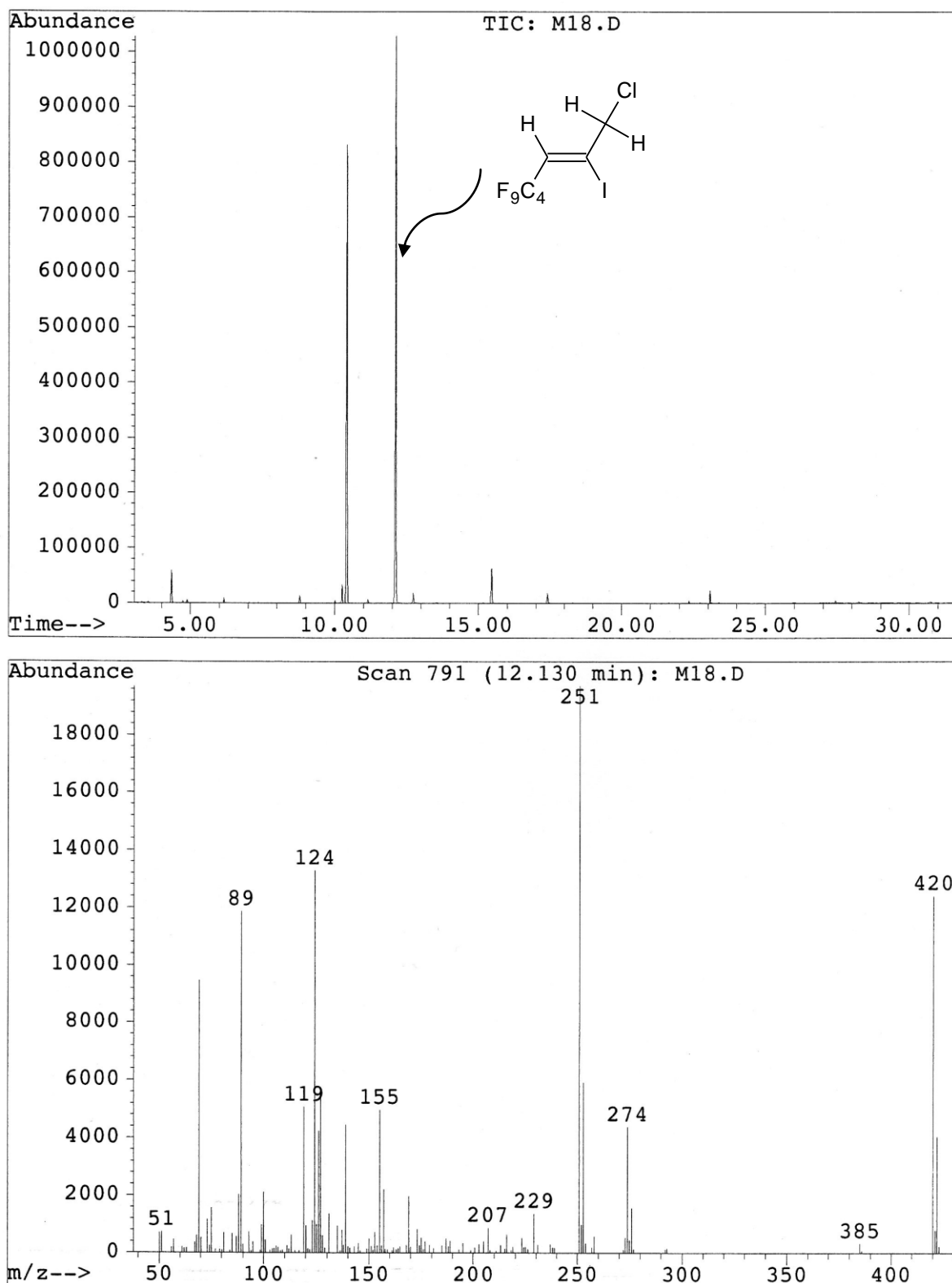
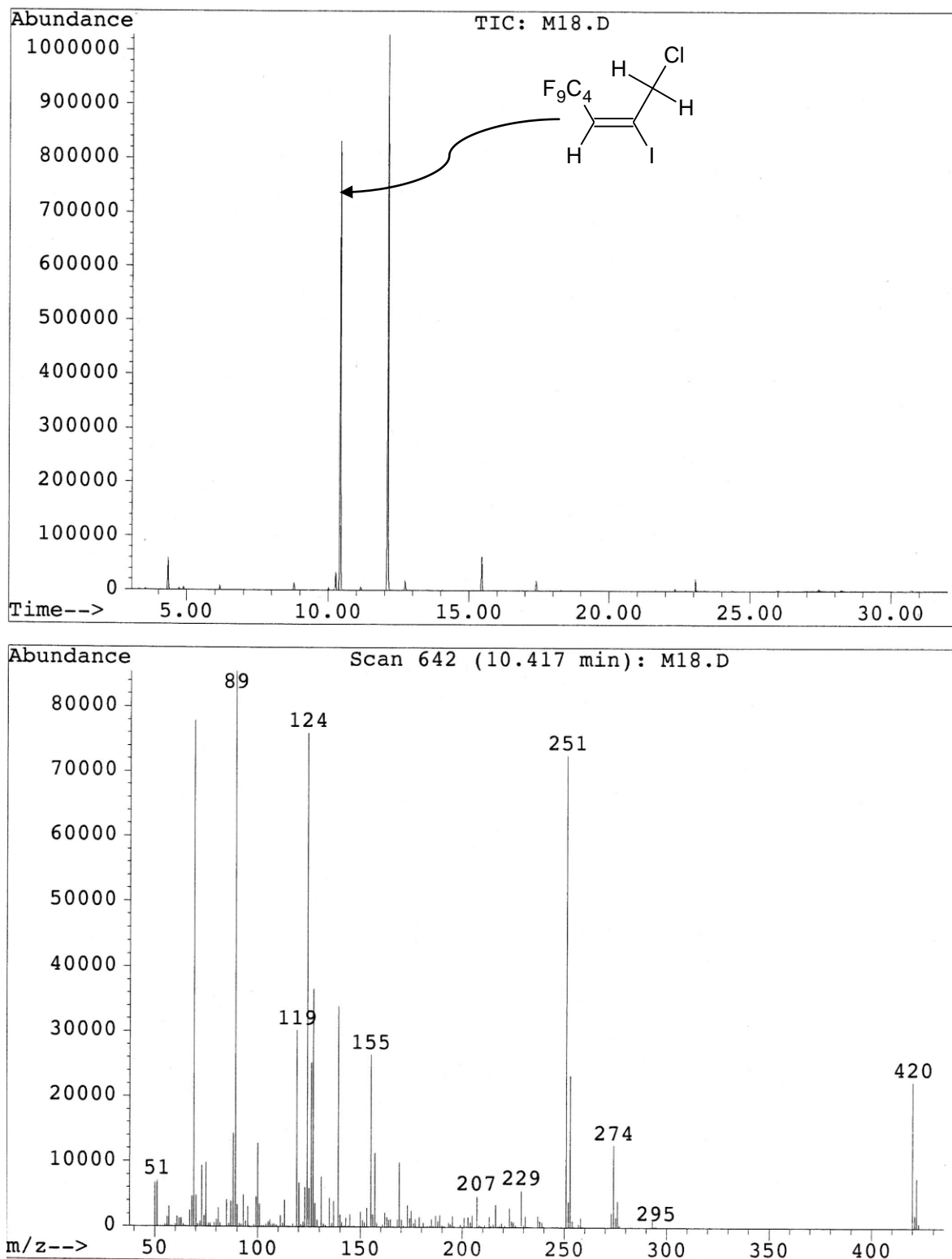
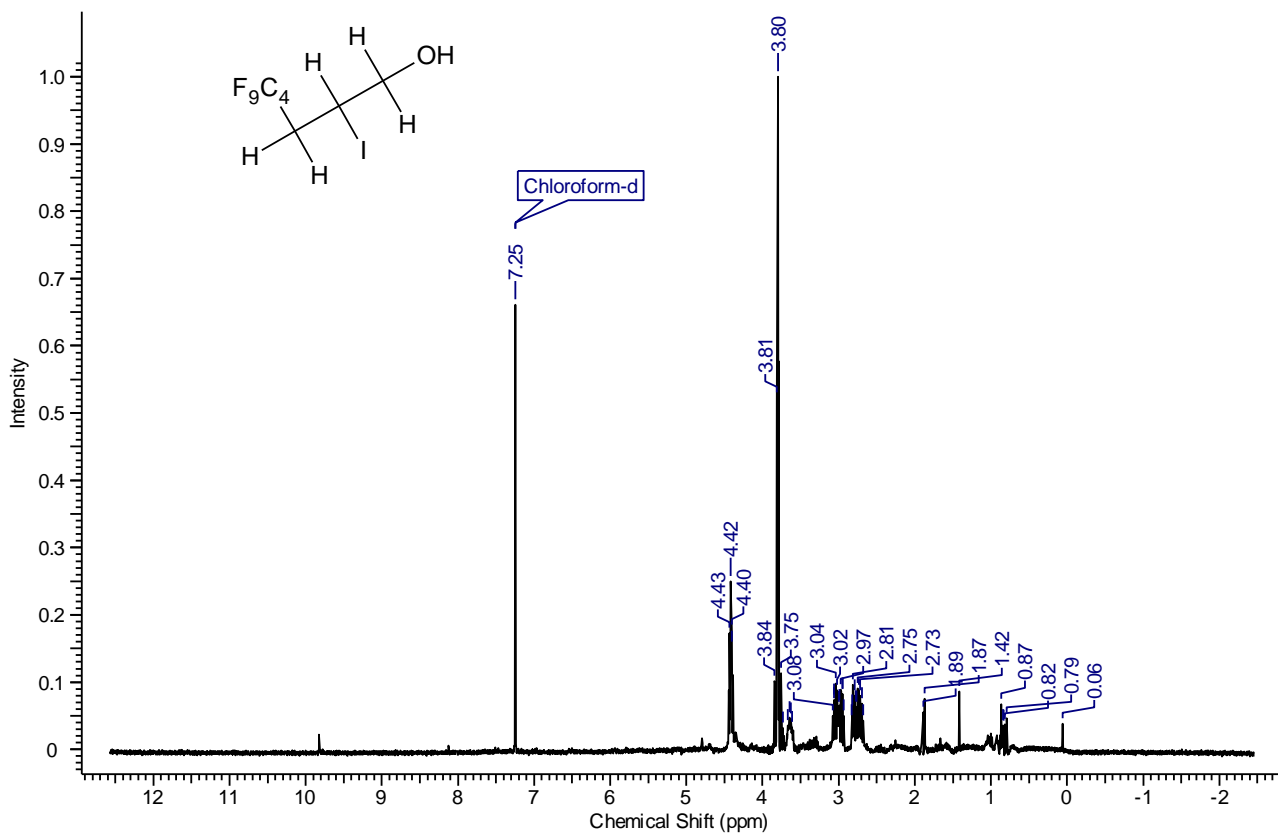
Figura 56. CG/MS del (2Z)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno **50(E)**, reacción (45).

Figura 57. CG/MS del (2*E*)-1-cloro-4,4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-2-hepteno **50(Z)**, reacción (45).

Análisis de la mezcla de reacción del alcohol alílico con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV**Figura 58.** Espectro RMN ^1H en CDCl_3 (400 MHz) del compuesto **53**, reacción (48).

Ampliación del espectro de la *Figura 58* (región 3,3 a 4,2 ppm)

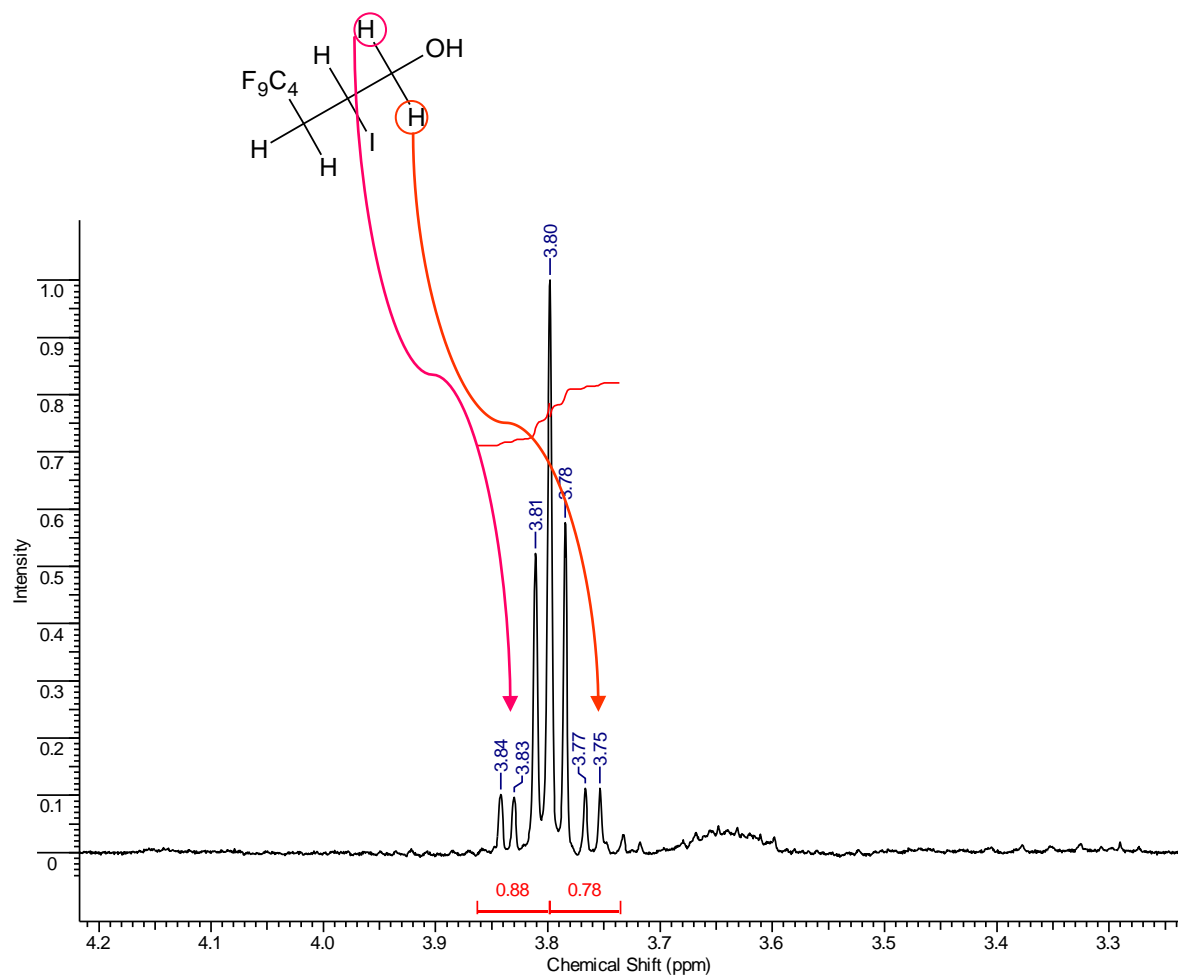
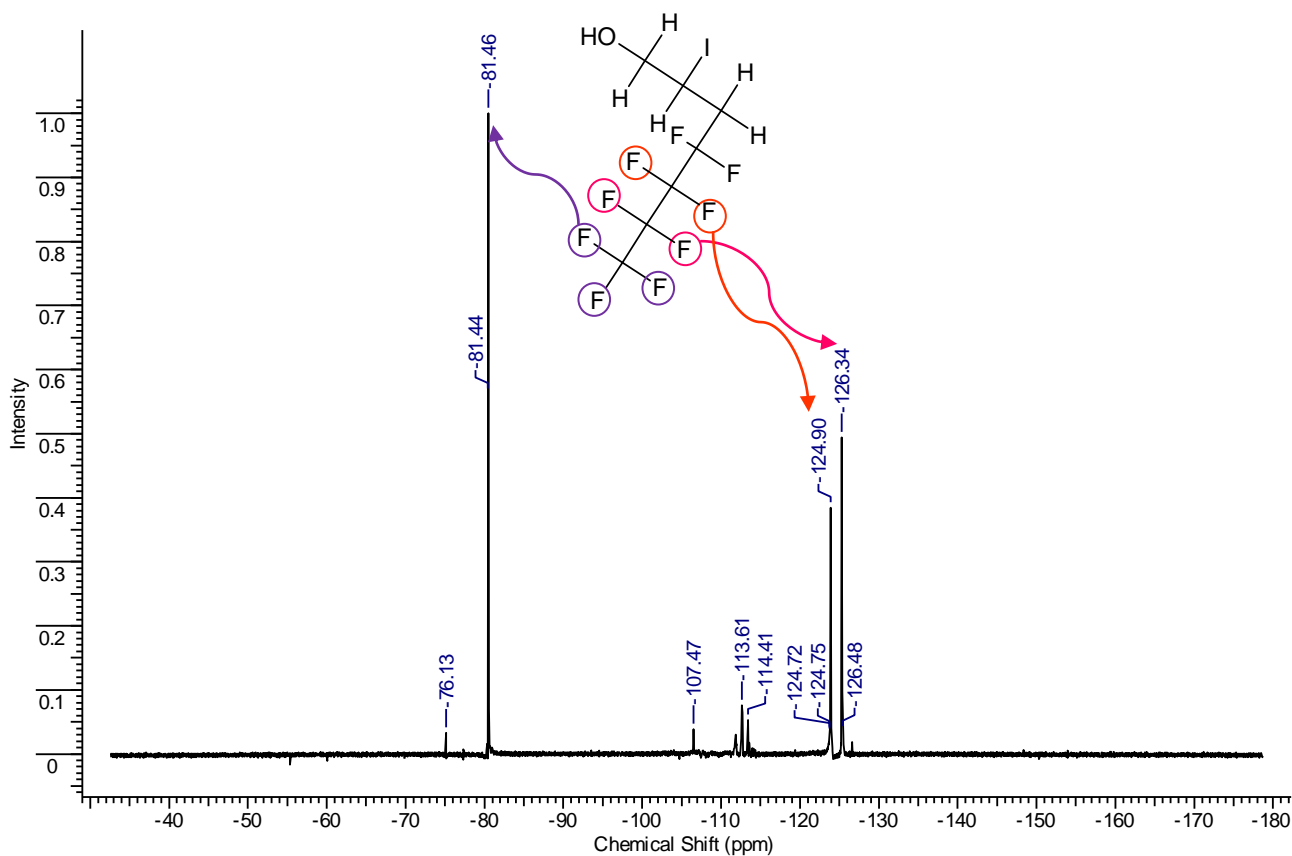


Figura 59. Espectro RMN ^{19}F en CDCl_3 (376,17 MHz) del compuesto **53**, reacción (48).



Ampliación del espectro de la *Figura 59* (región -119 a -110 ppm)

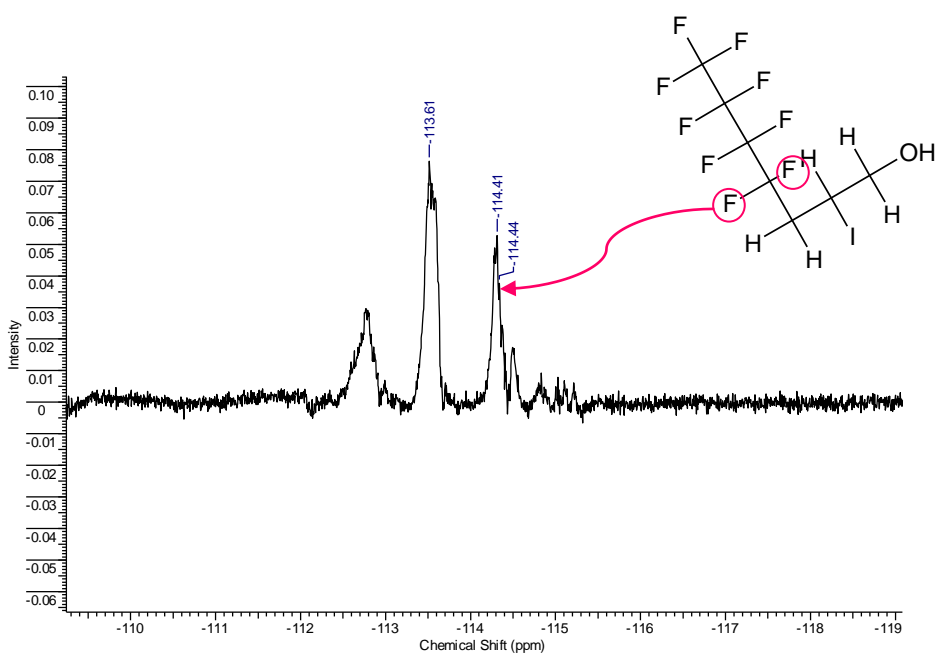


Figura 60. Espectro RMN ^{13}C en CDCl_3 (100,54 MHz) del compuesto **53**, reacción (48).

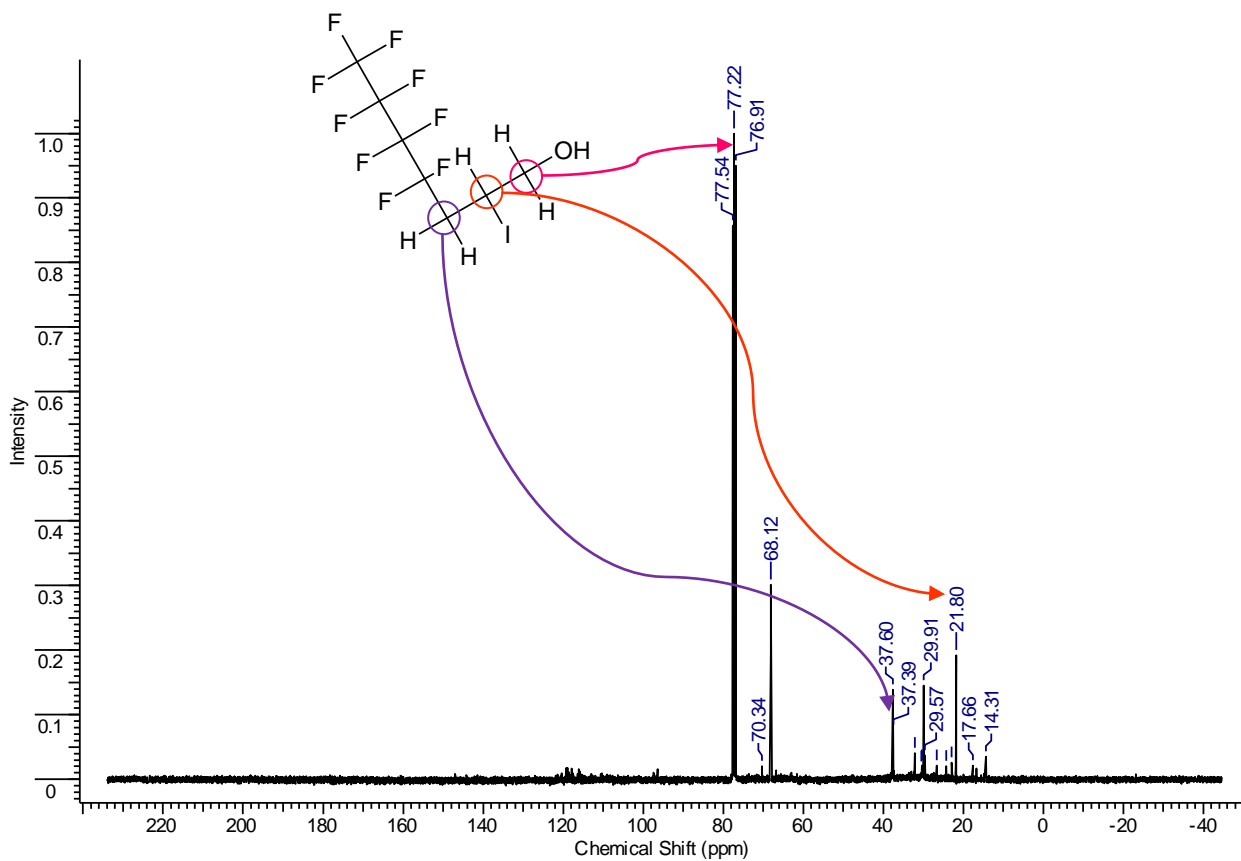
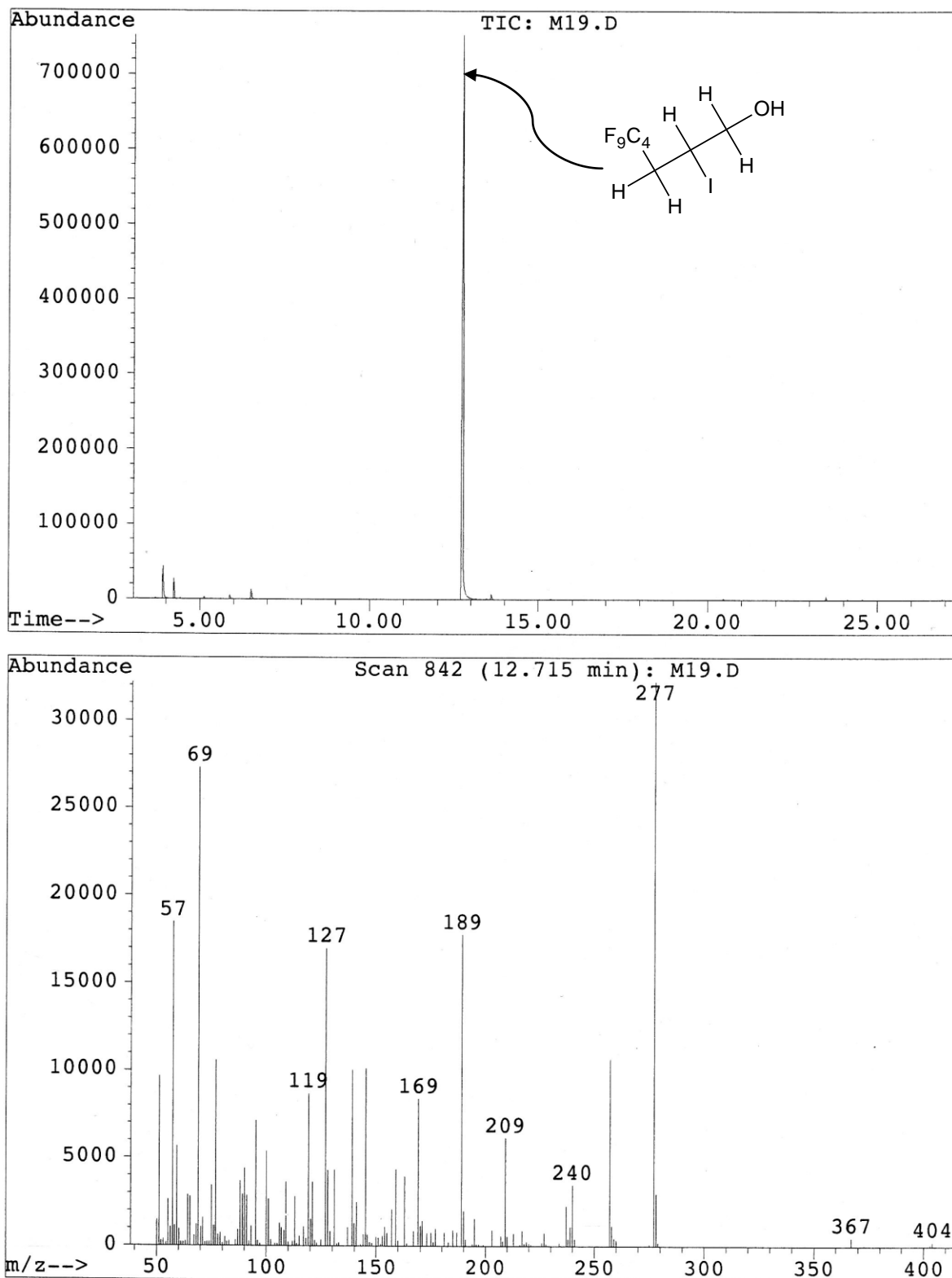
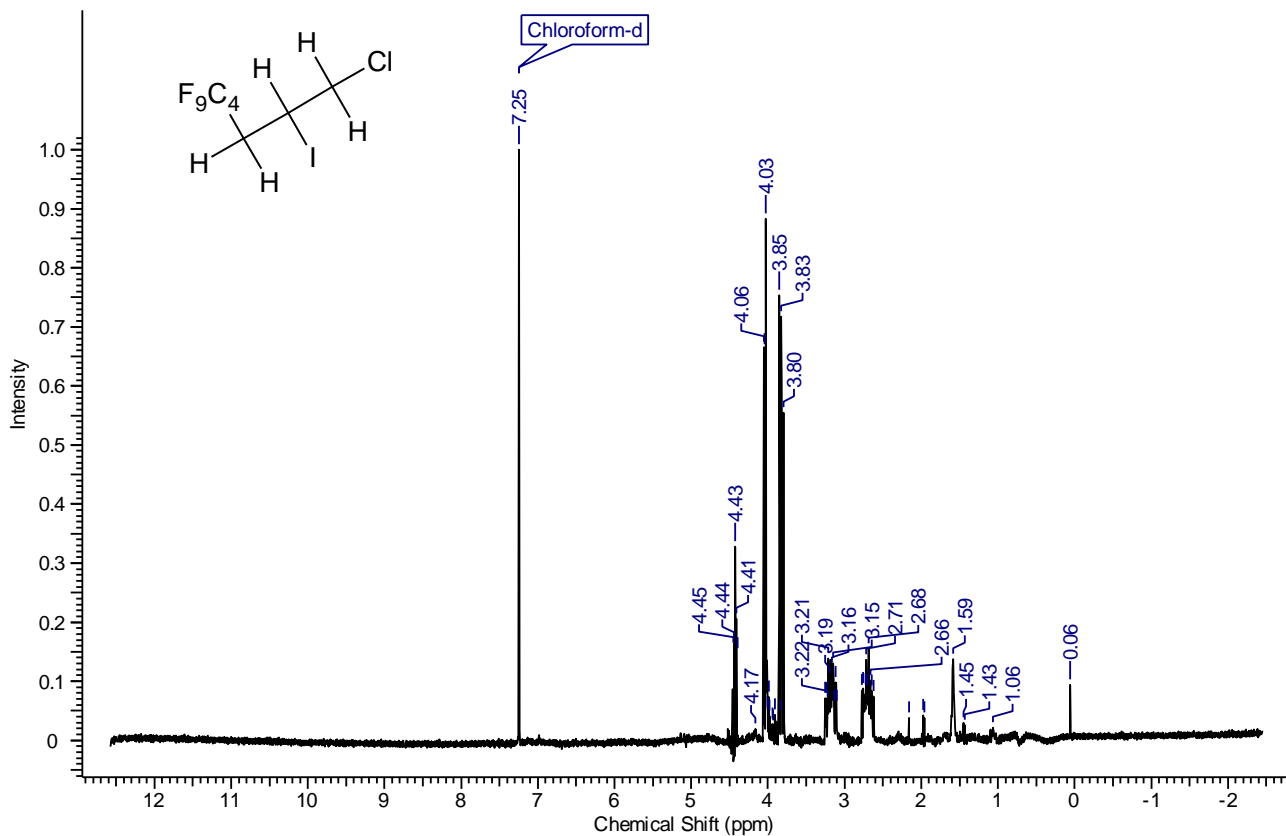
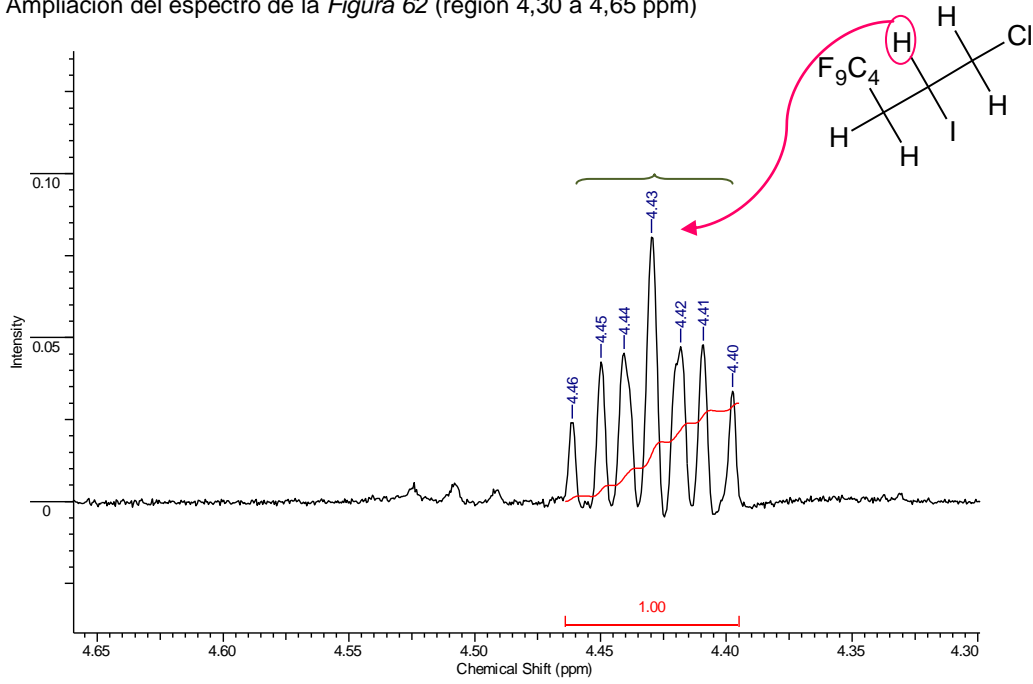


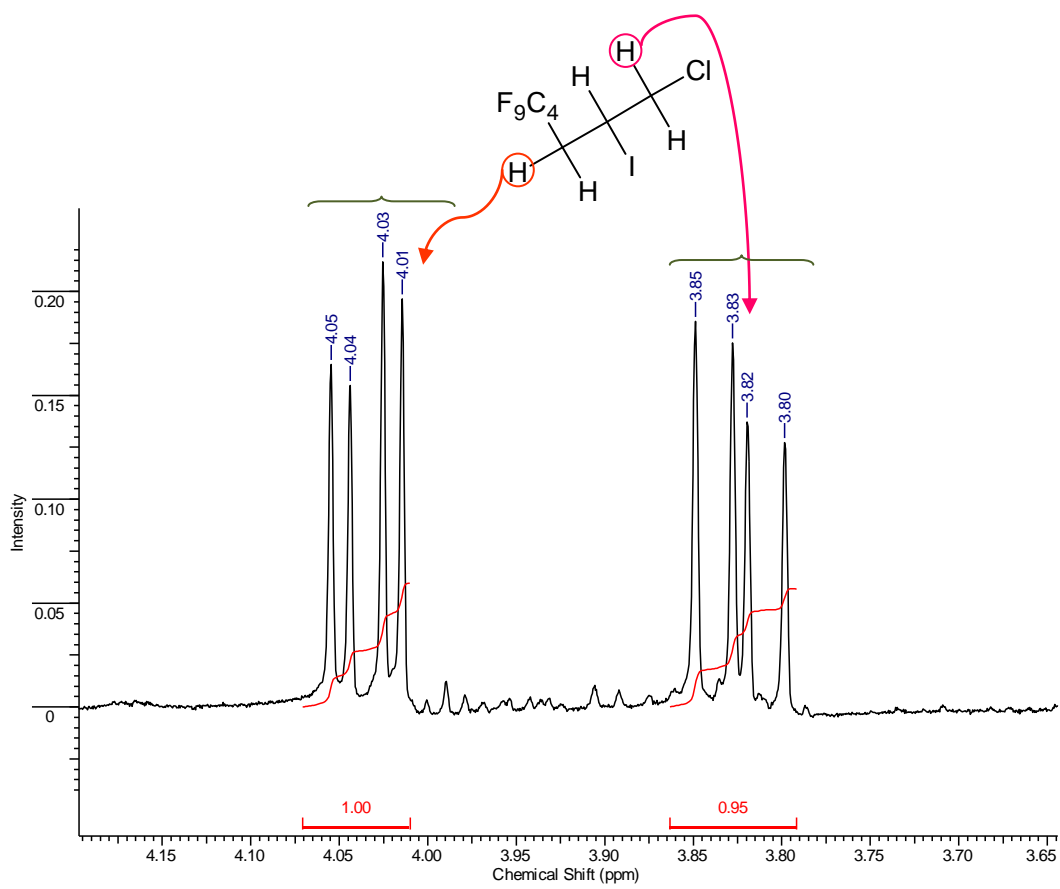
Figura 61. CG/MS del 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodoheptan-1-ol **53**, reacción (48).

Análisis de la mezcla de reacción del cloruro de alilo con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV**Figura 62.** Espectro RMN ^1H en CDCl_3 (400 MHz) del compuesto **54**, reacción (49).

Ampliación del espectro de la *Figura 62* (región 4,30 a 4,65 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 62* (región 3,65 a 4,15 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 62* (región 2,5 a 3,5 ppm)

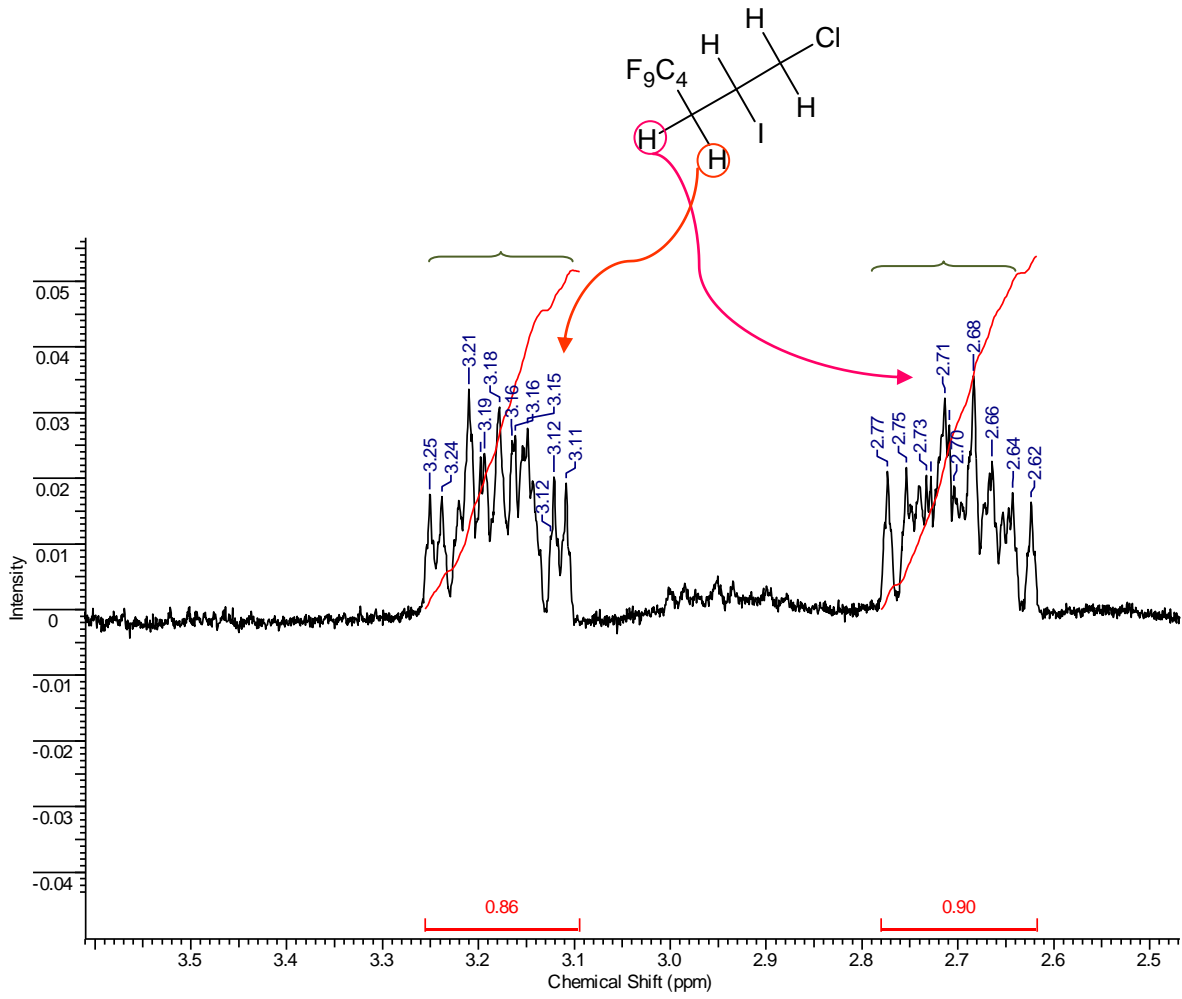


Figura 63. Espectro RMN ¹⁹F en CDCl₃ (376,17 MHz) del compuesto **54**, reacción (49).

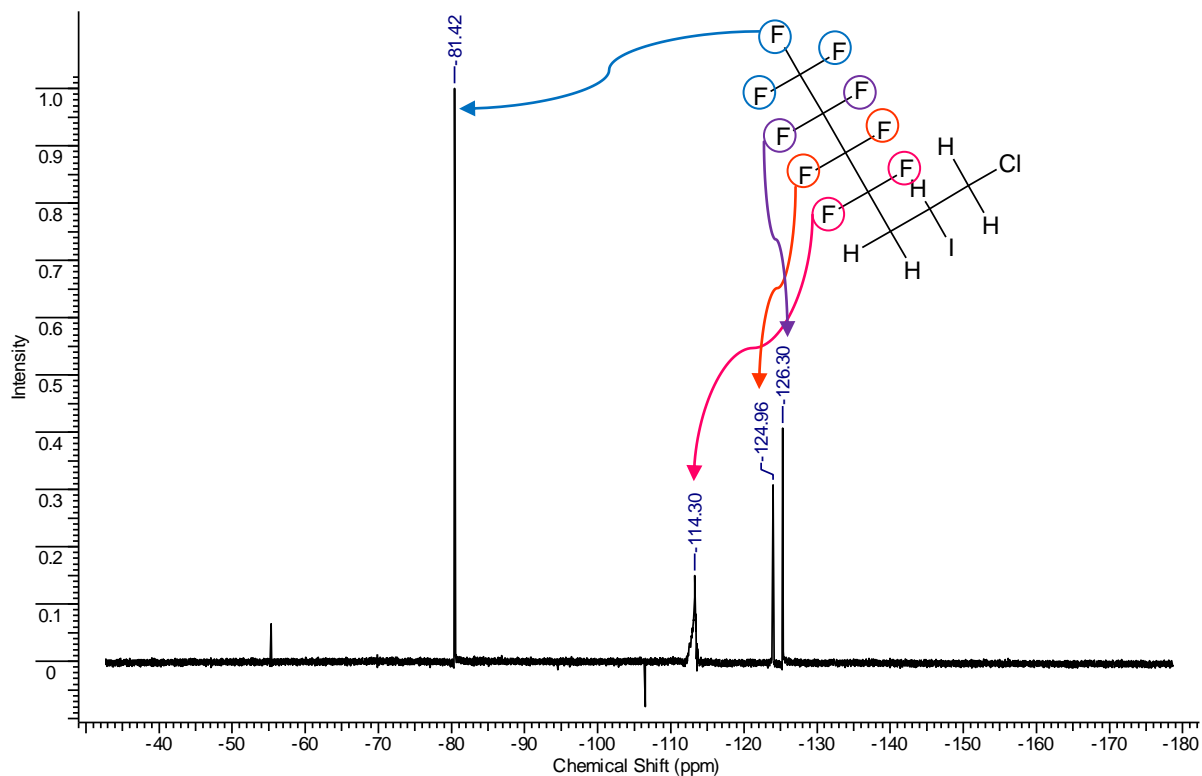


Figura 64. Espectro RMN ¹³C en CDCl₃ (100,54 MHz) del compuesto **54**, reacción (49).

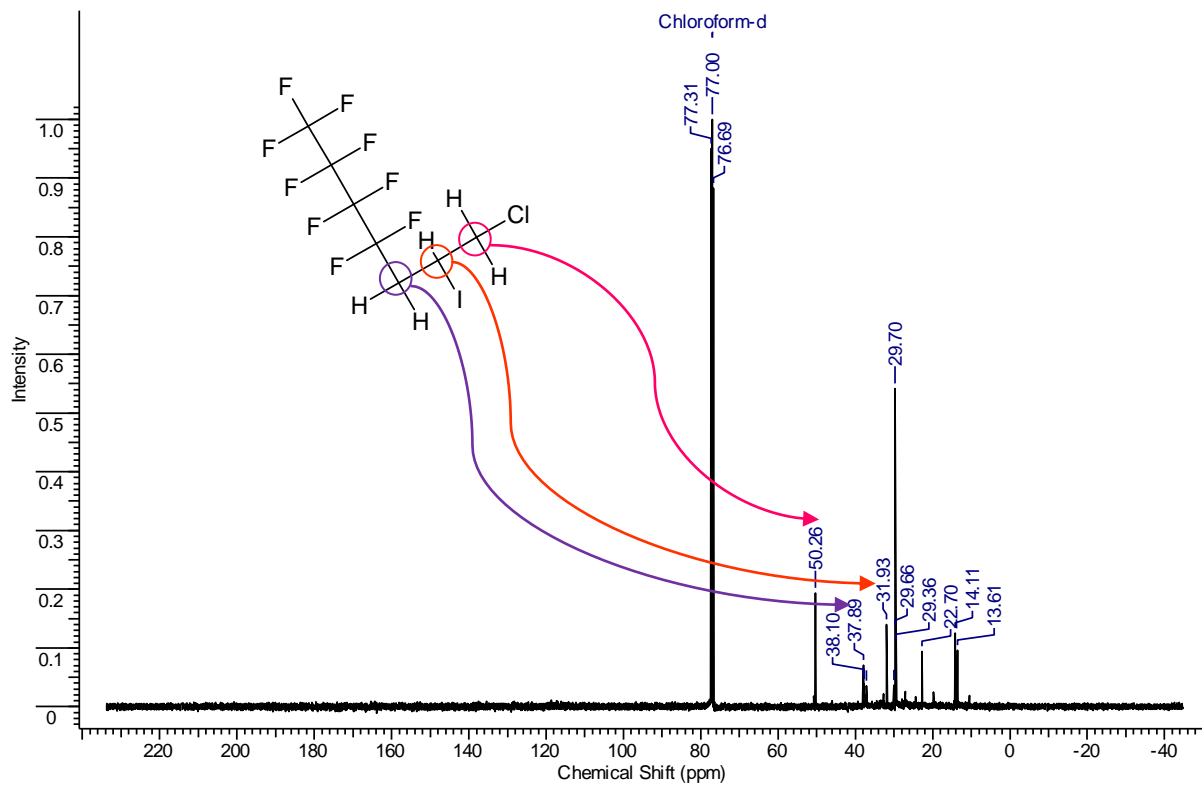
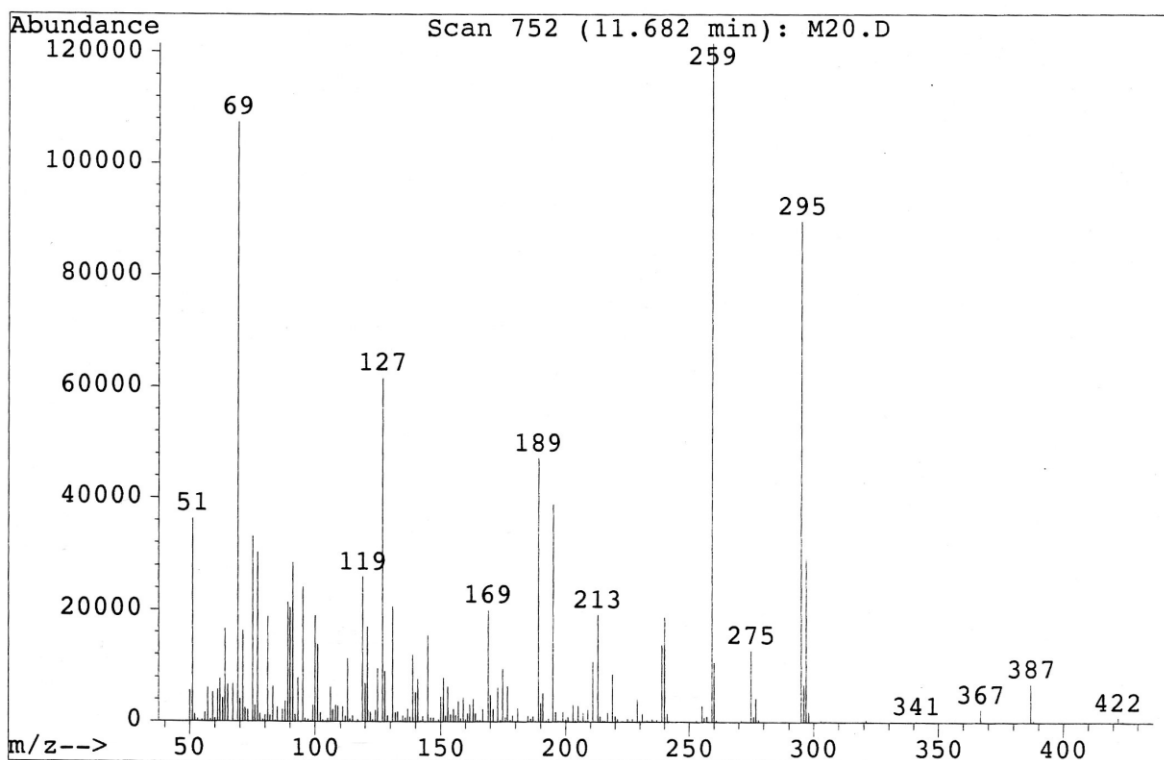
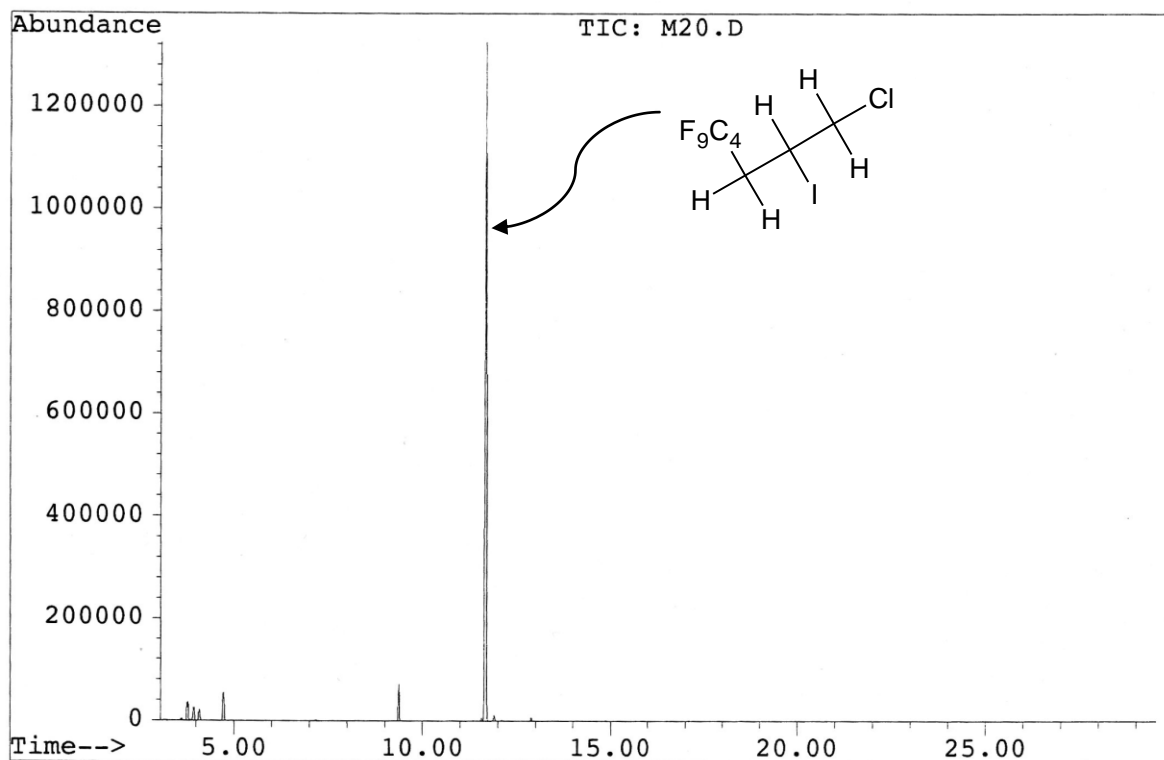
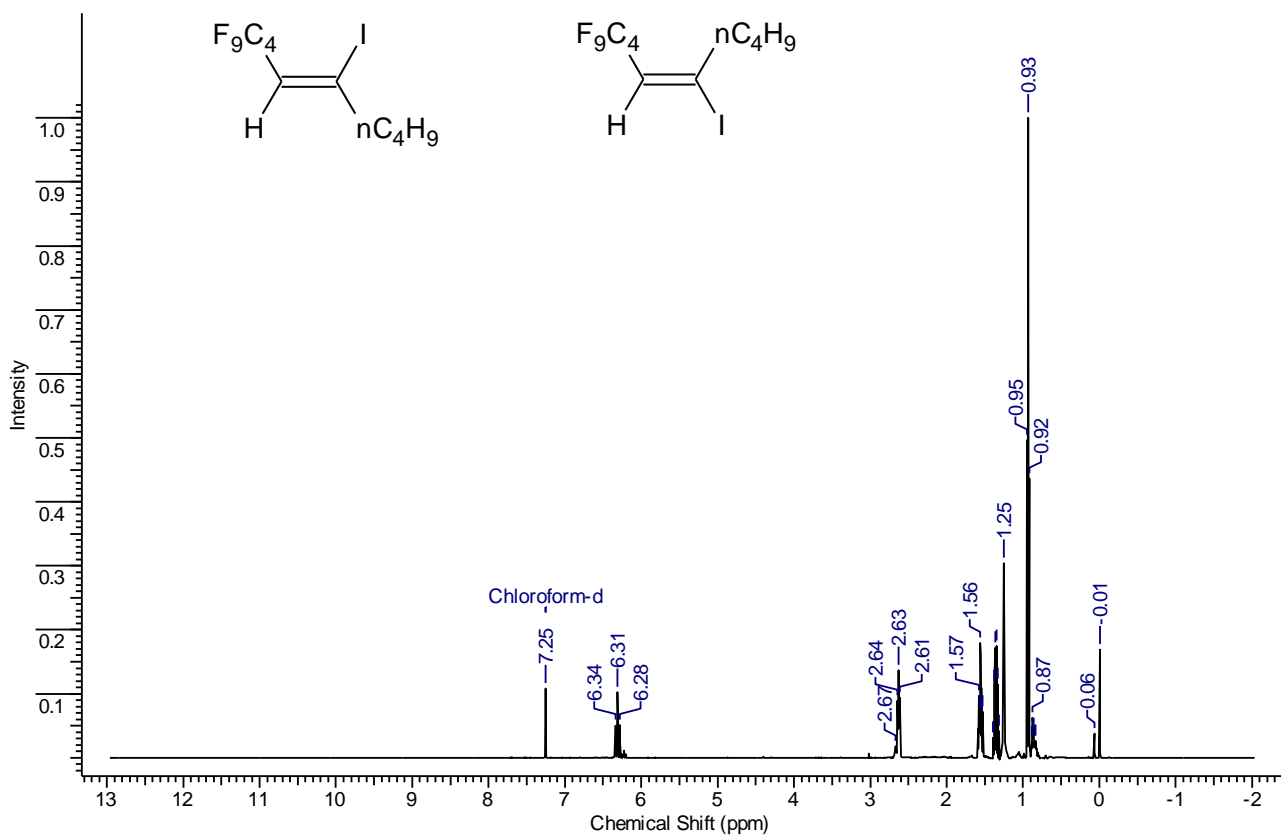
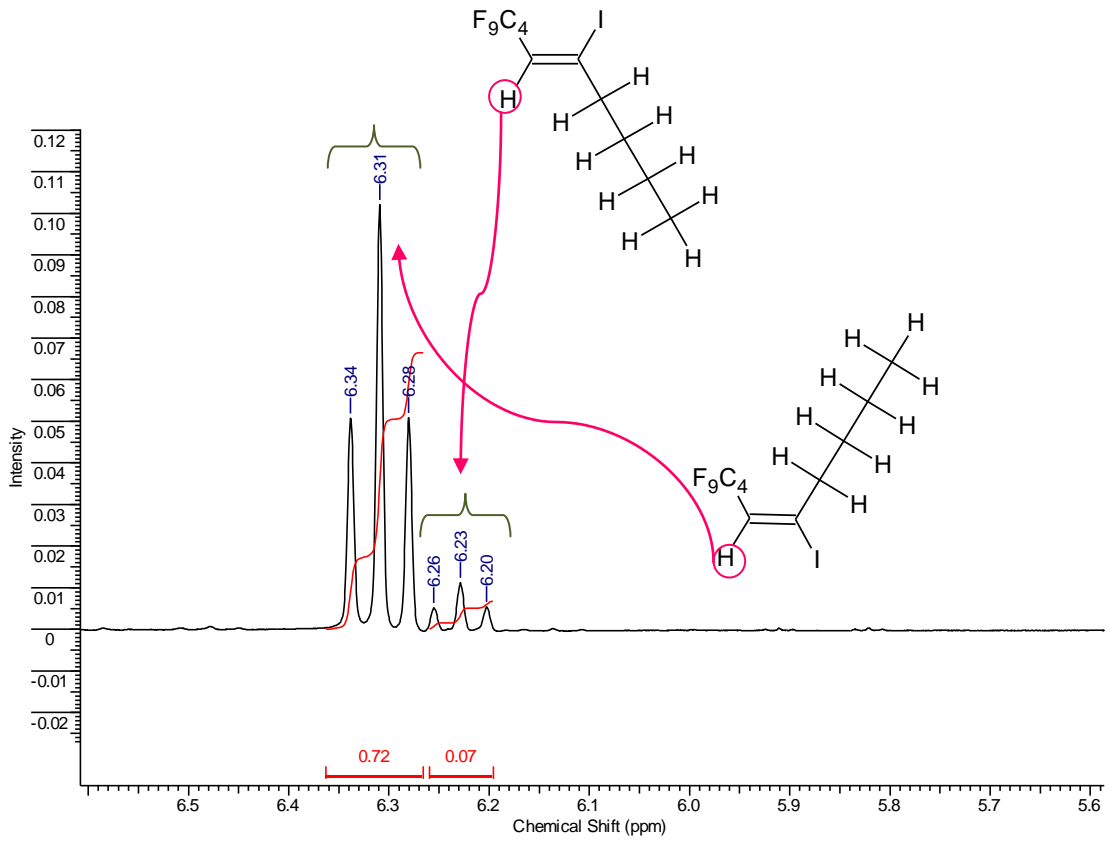


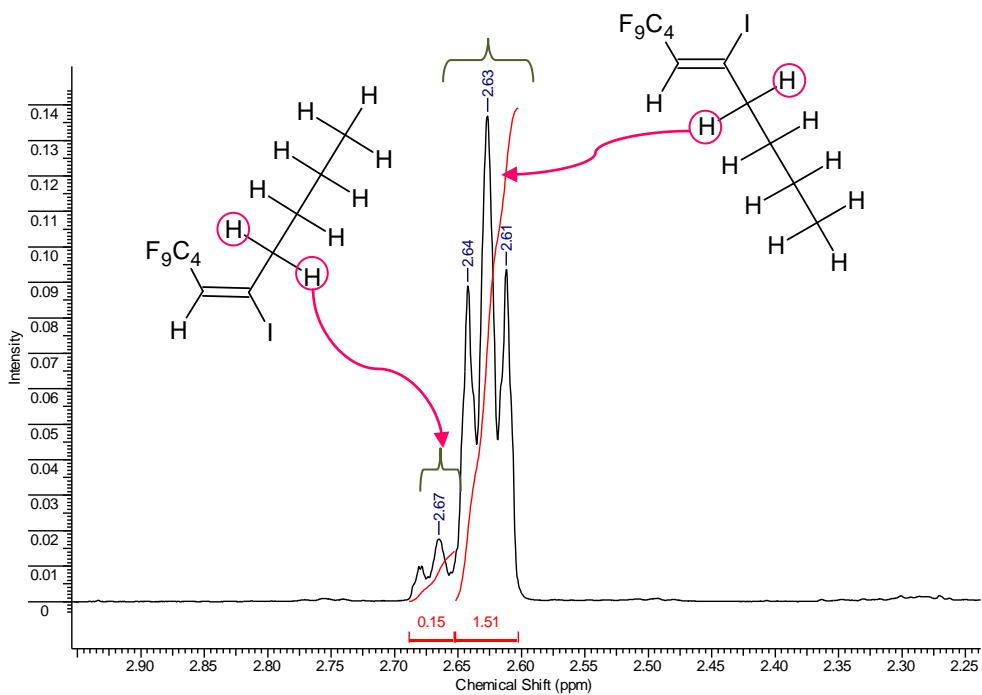
Figura 65. CG/MS del 7-cloro-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodoheptano **54**, reacción (49).

Análisis de la mezcla de reacción del 1-hexino con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV**Figura 66.** Espectro RMN ^1H en CDCl_3 (400 MHz) de los compuestos **52(E)** y **52(Z)**, reacción (47).

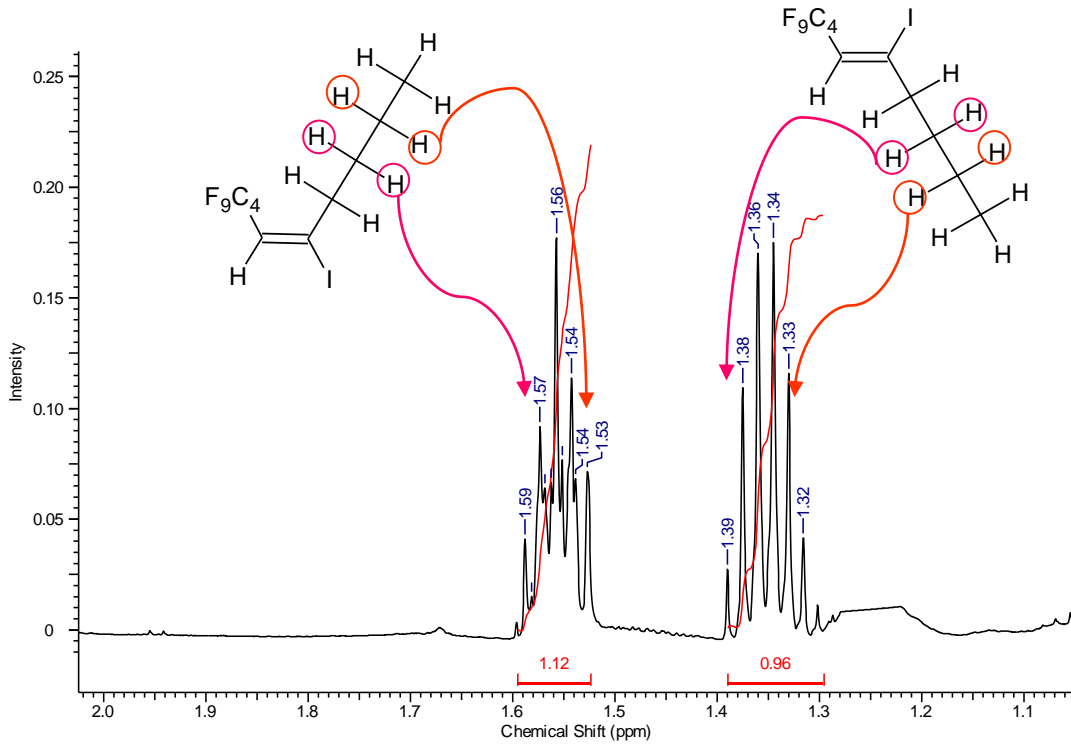
Ampliación del espectro de la *Figura 66* (región 5,6 a 6,5 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 66* (región 2,25 a 2,90 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 66* (región 1,1 a 2,0 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 66* (región 0,80 a 1,10 ppm)

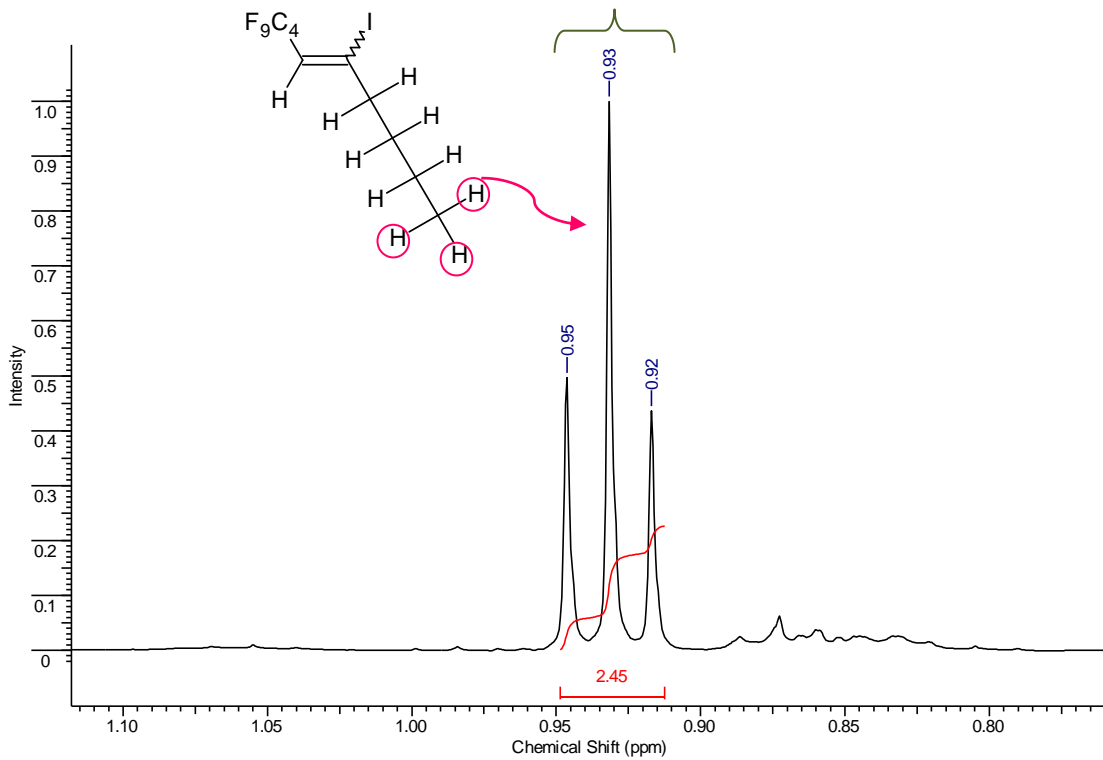


Figura 67. Espectro RMN ^{19}F en CDCl_3 (376,17 MHz) de los compuestos **52(E)** y **52(Z)**, reacción (47).

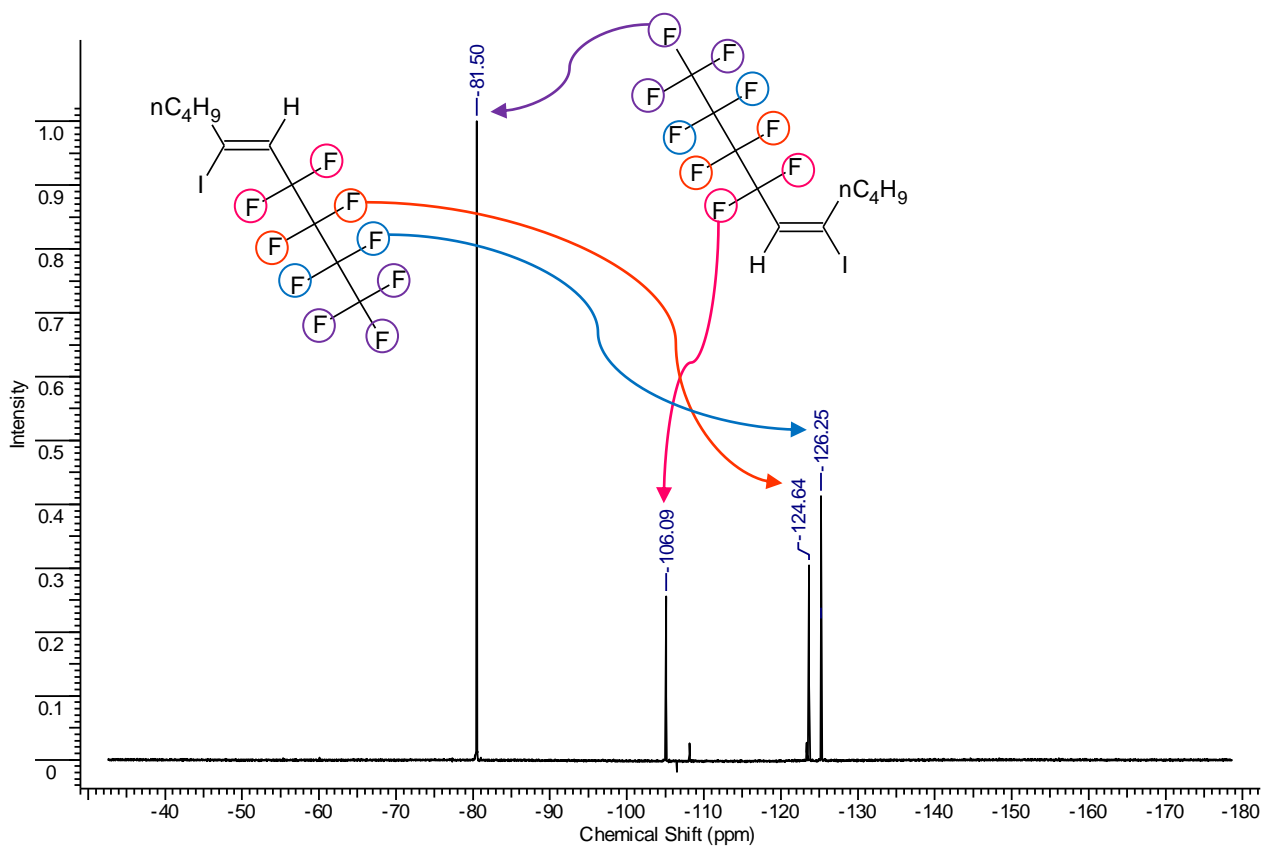


Figura 68. Espectro RMN ^{13}C en CDCl_3 (100,54 MHz) de los compuestos **52(E)** y **52(Z)**, reacción (47).

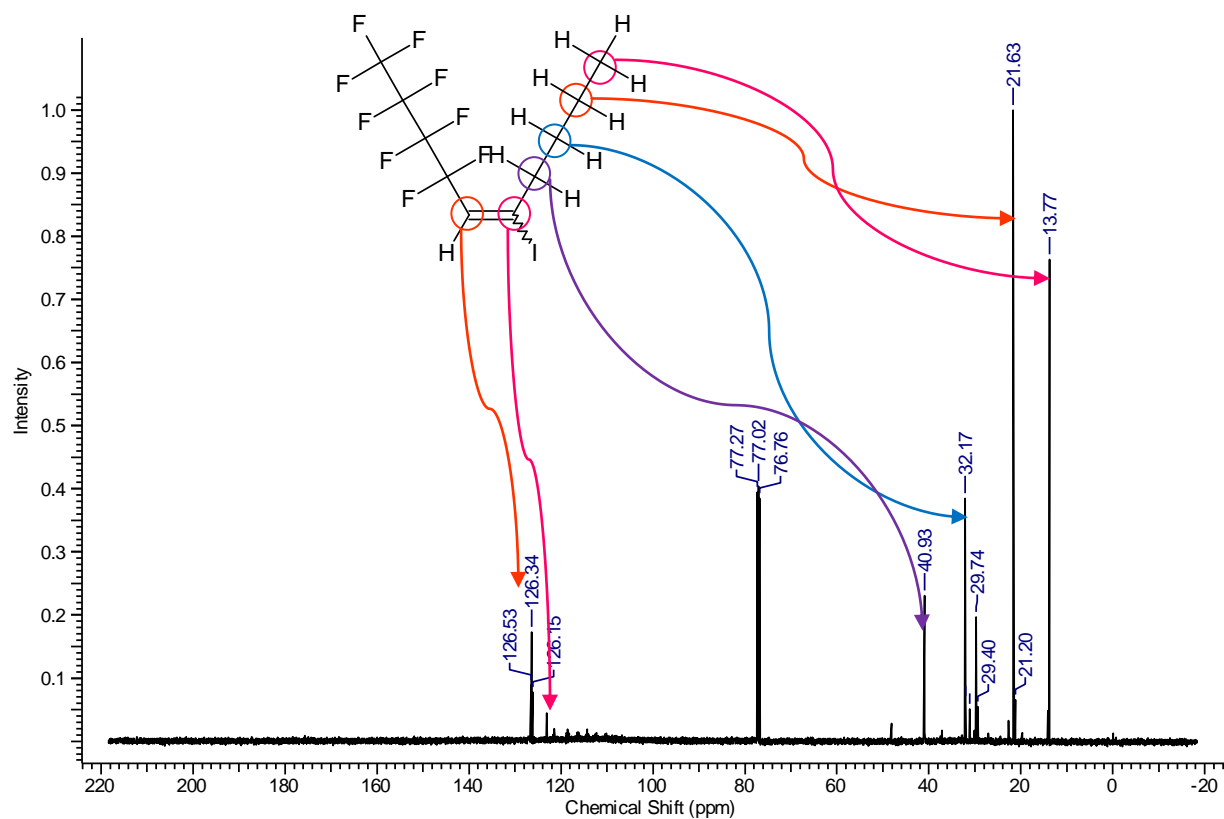


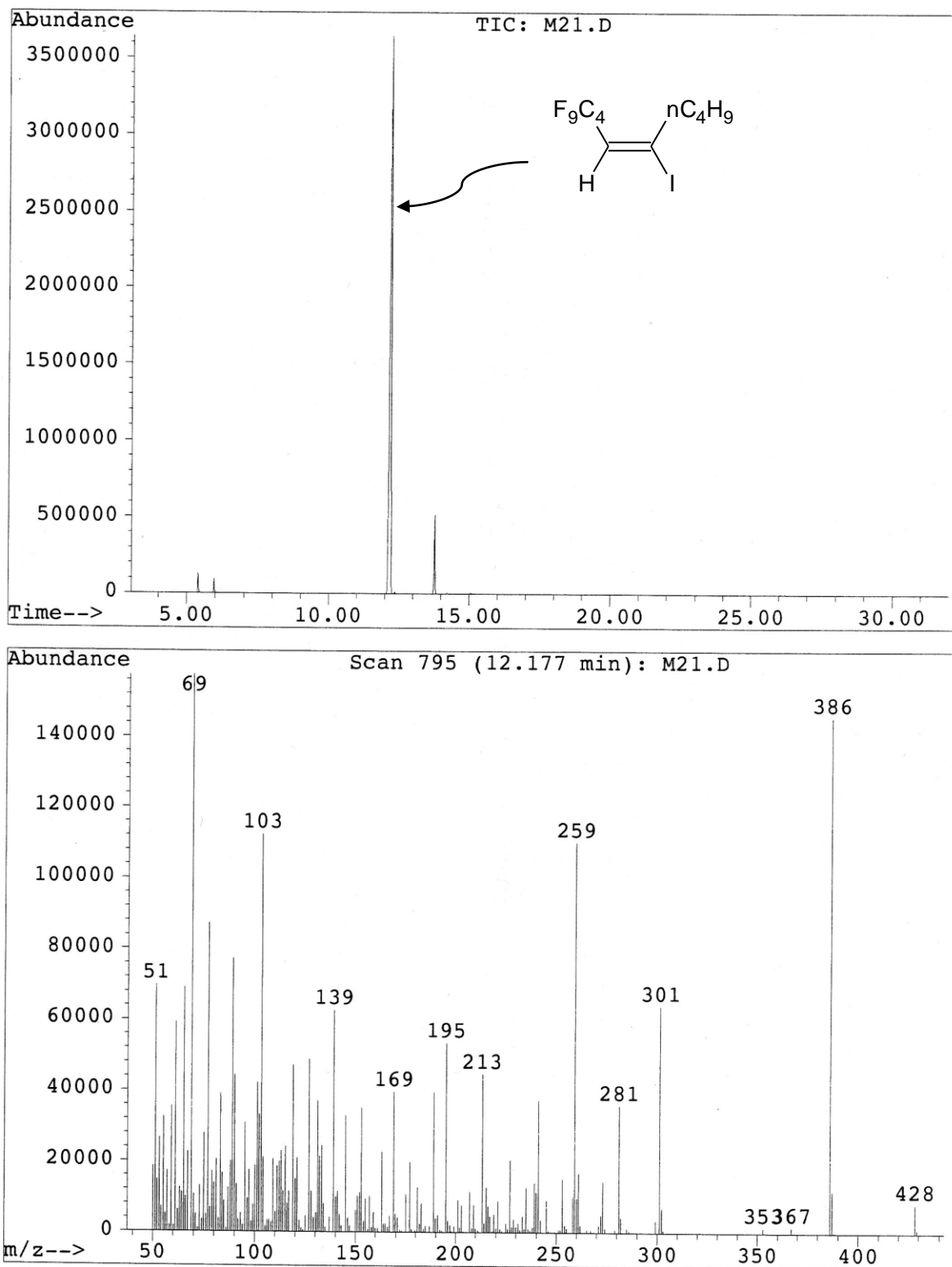
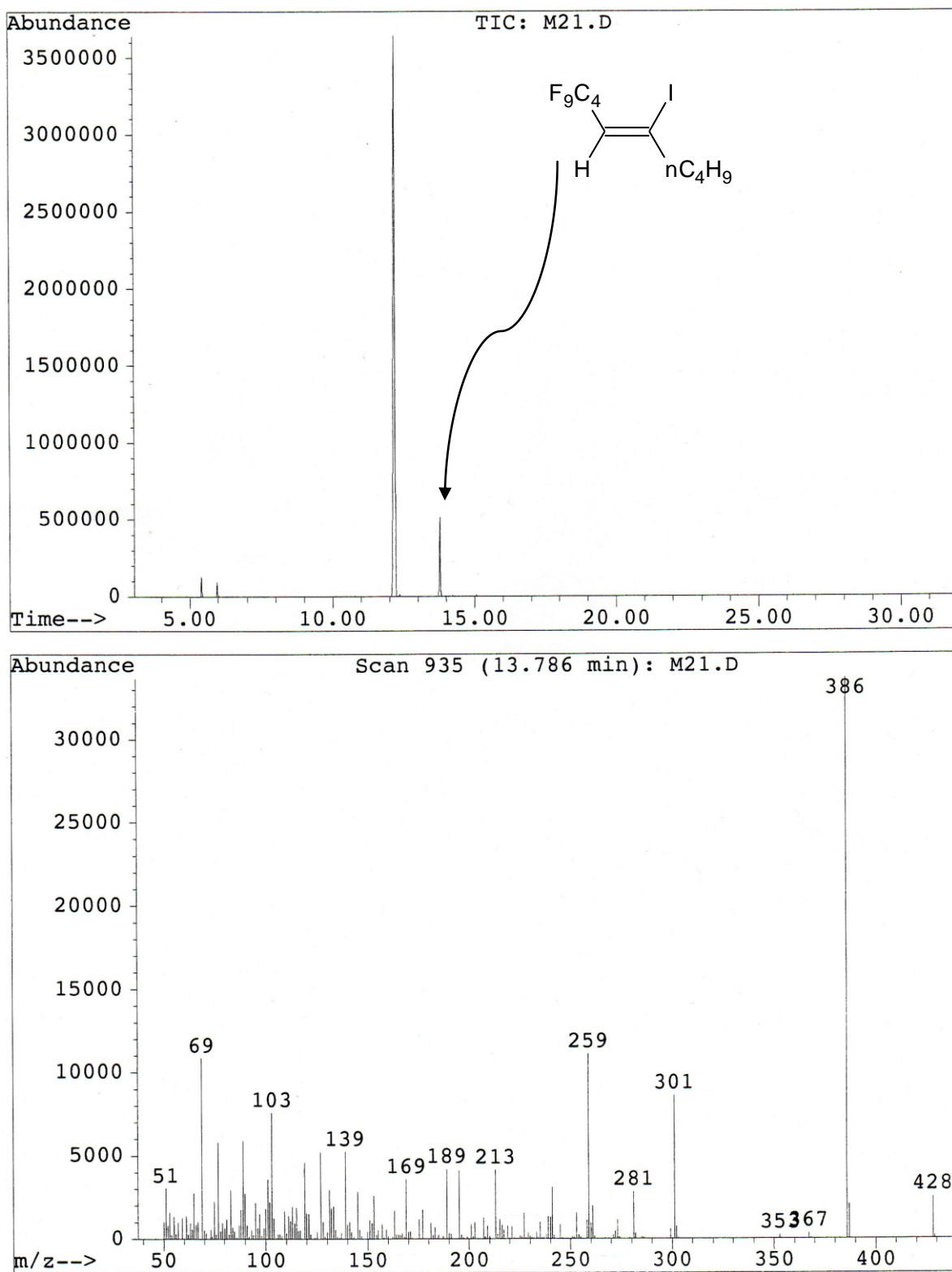
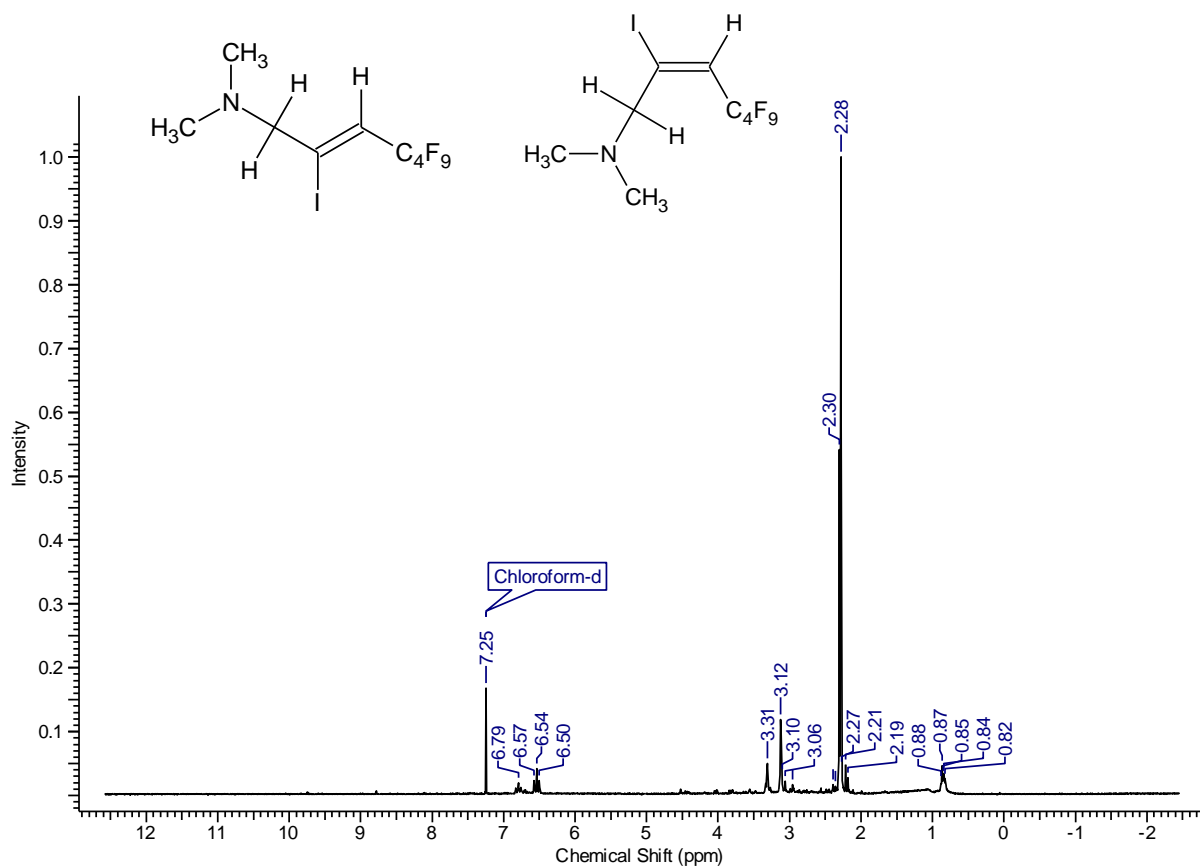
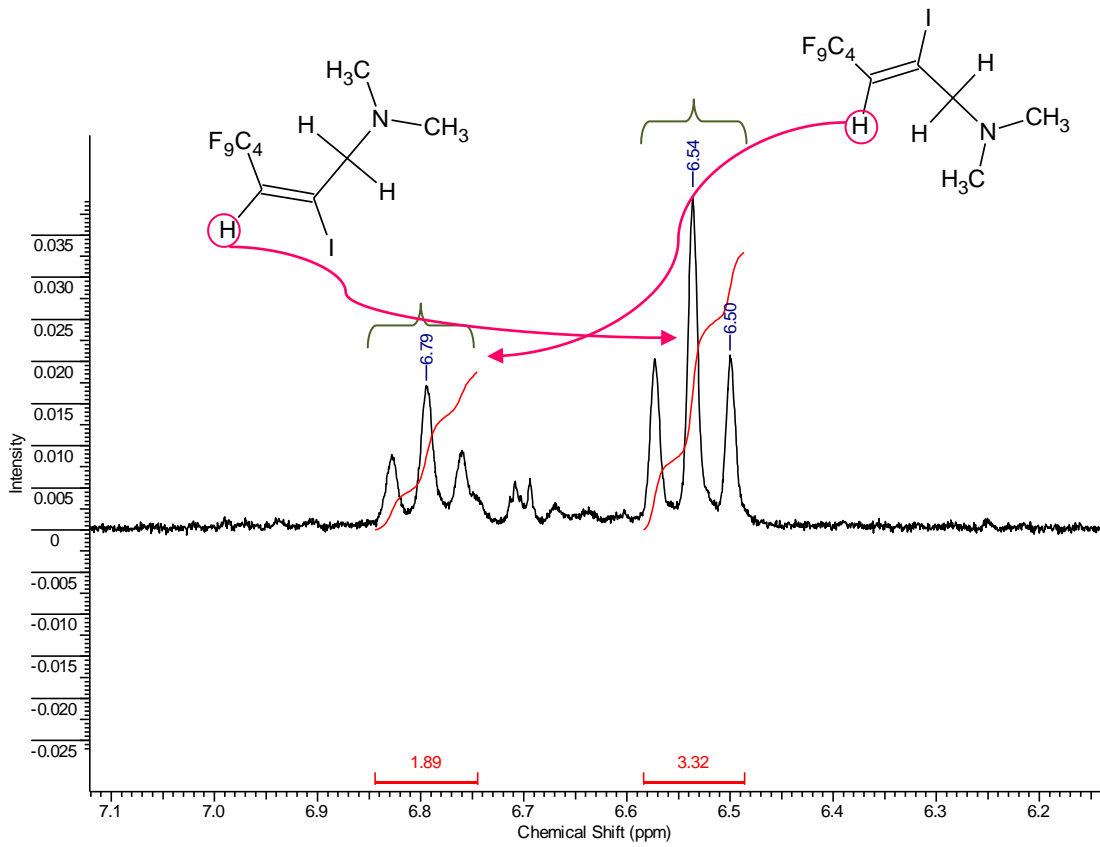
Figura 69. CG/MS del (5E)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodo-5-deceno **52(Z)**, reacción (47).

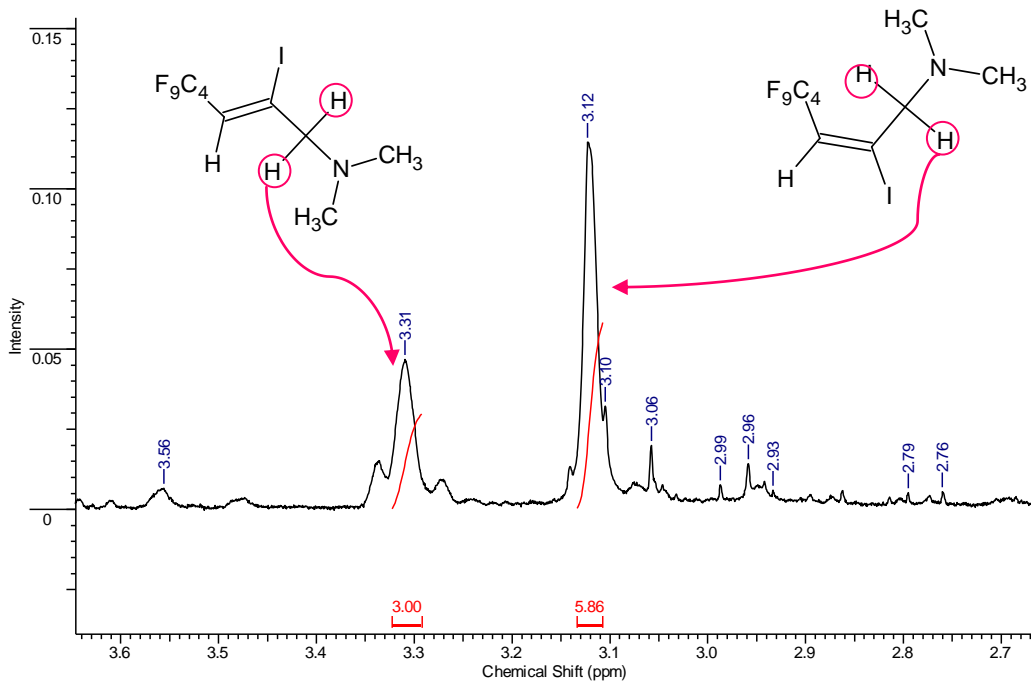
Figura 70. CG/MS del (5Z)-1,1,1,2,2,3,3,4,4-nonafluor-6-iodo-5-deceno **52(E)**, reacción (47).

Análisis de la mezcla de reacción de la *N,N*-dimetil propargil amina con *n*-C₄F₉I en H₂O, luego de irradiar con luz UV**Figura 71.** Espectro RMN ¹H en CDCl₃ (400 MHz) de los compuestos **51(E)** y **51(Z)**, reacción (46).

Ampliación del espectro de la Figura 71 (región 6,2 a 7,1 ppm)



Ampliación del espectro de la Figura 71 (región 2,7 a 3,6 ppm)



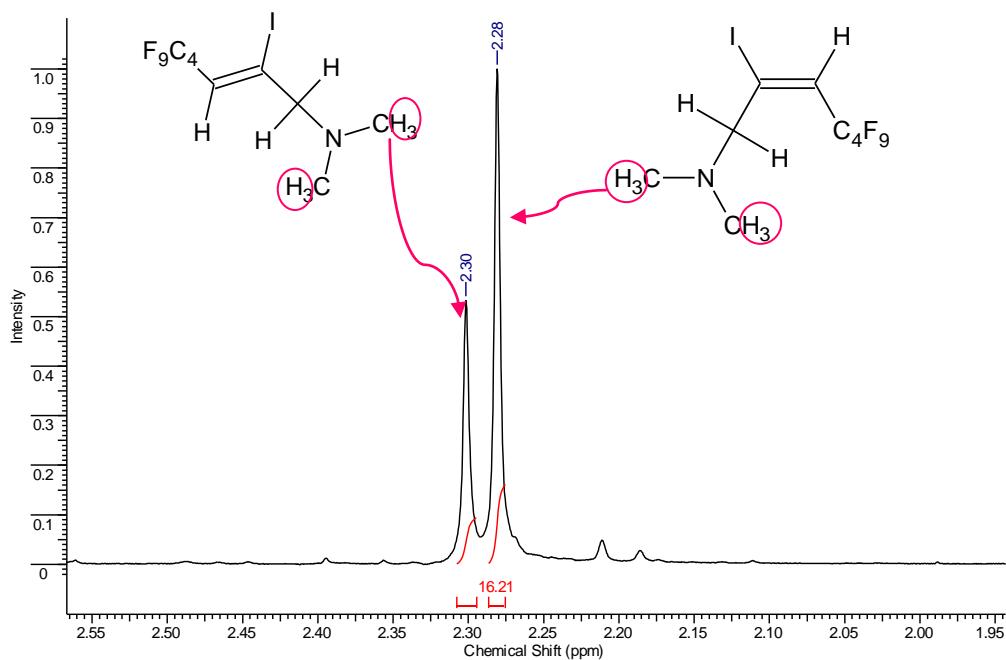
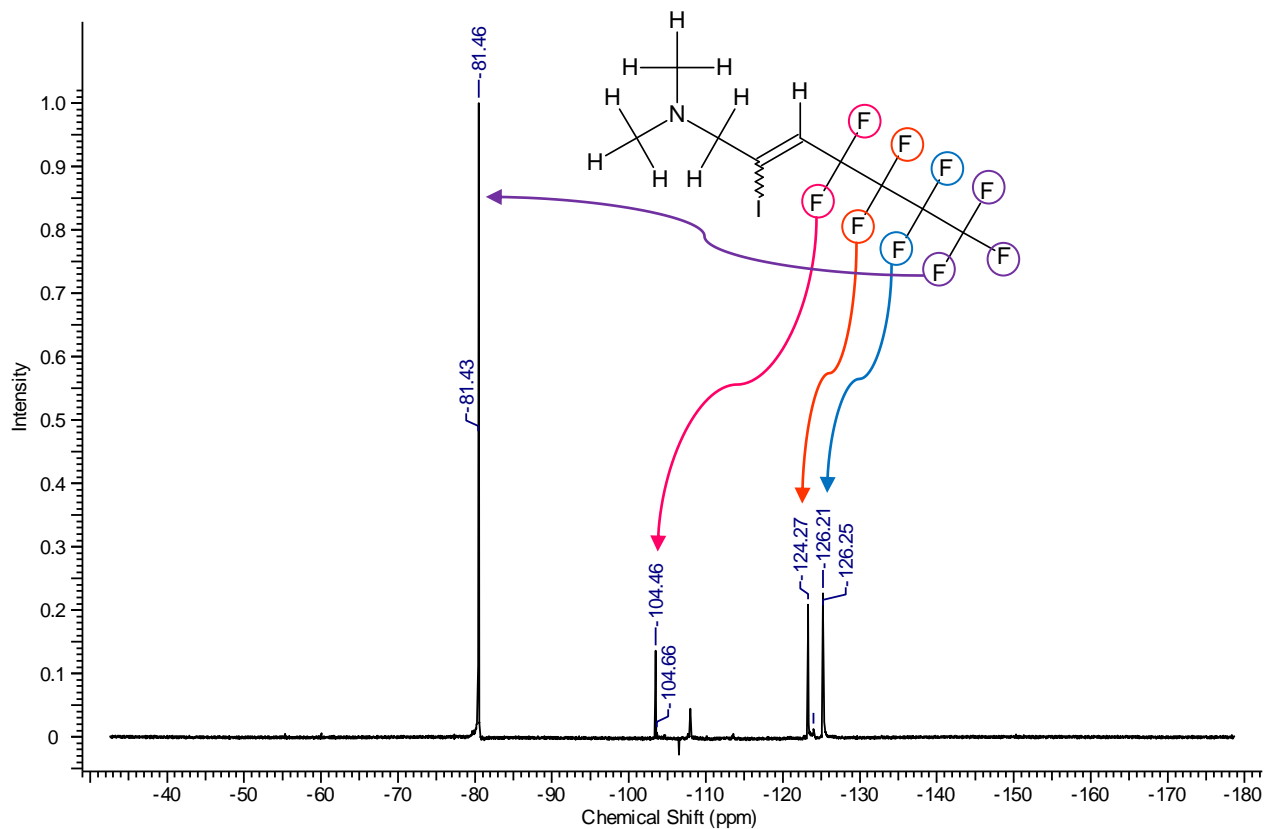
Ampliación del espectro de la *Figura 71* (región 1,95 a 2,55 ppm)**Figura 72.** Espectro RMN ^{19}F en CDCl_3 (376,17 MHz) de los compuestos **51(E)** y **51(Z)**, reacción (46).

Figura 73. Espectro RMN ^{13}C en CDCl_3 (100,54 MHz) de los compuestos **51(E)** y **51(Z)**, reacción (46).

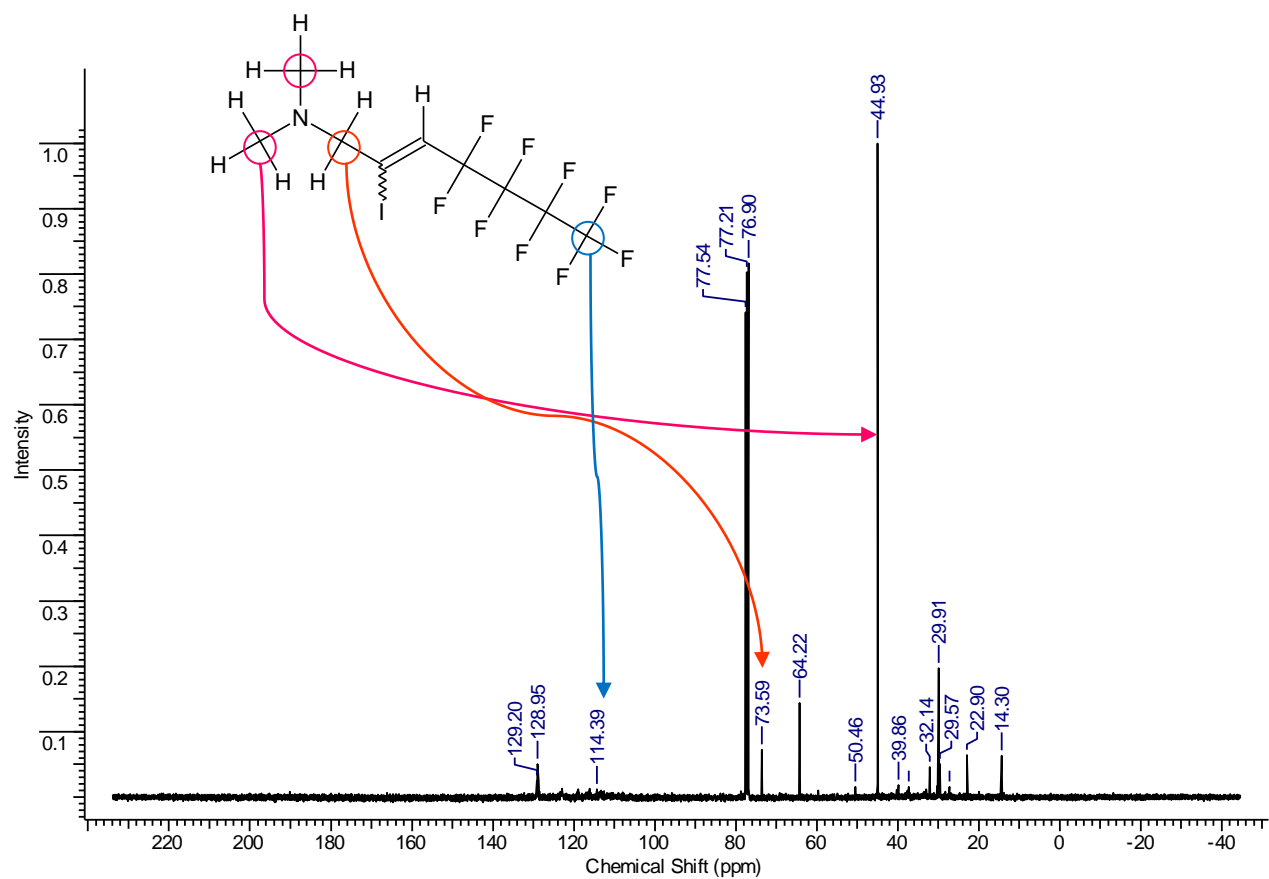


Figura 74. CG/MS de la (2E)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-N,N-dimetil-2-hepten-1-amina **51(Z)**, reacción (46).

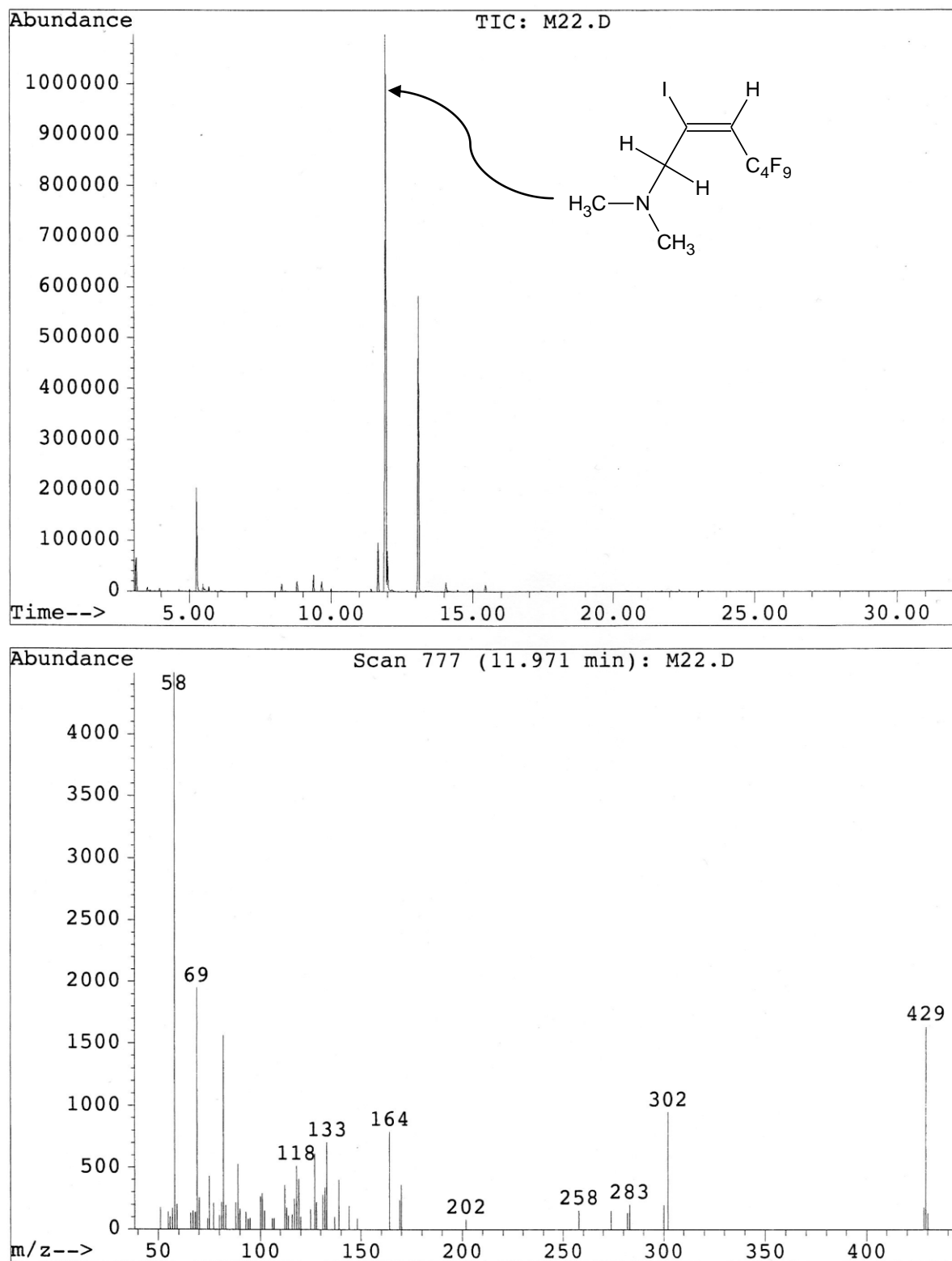
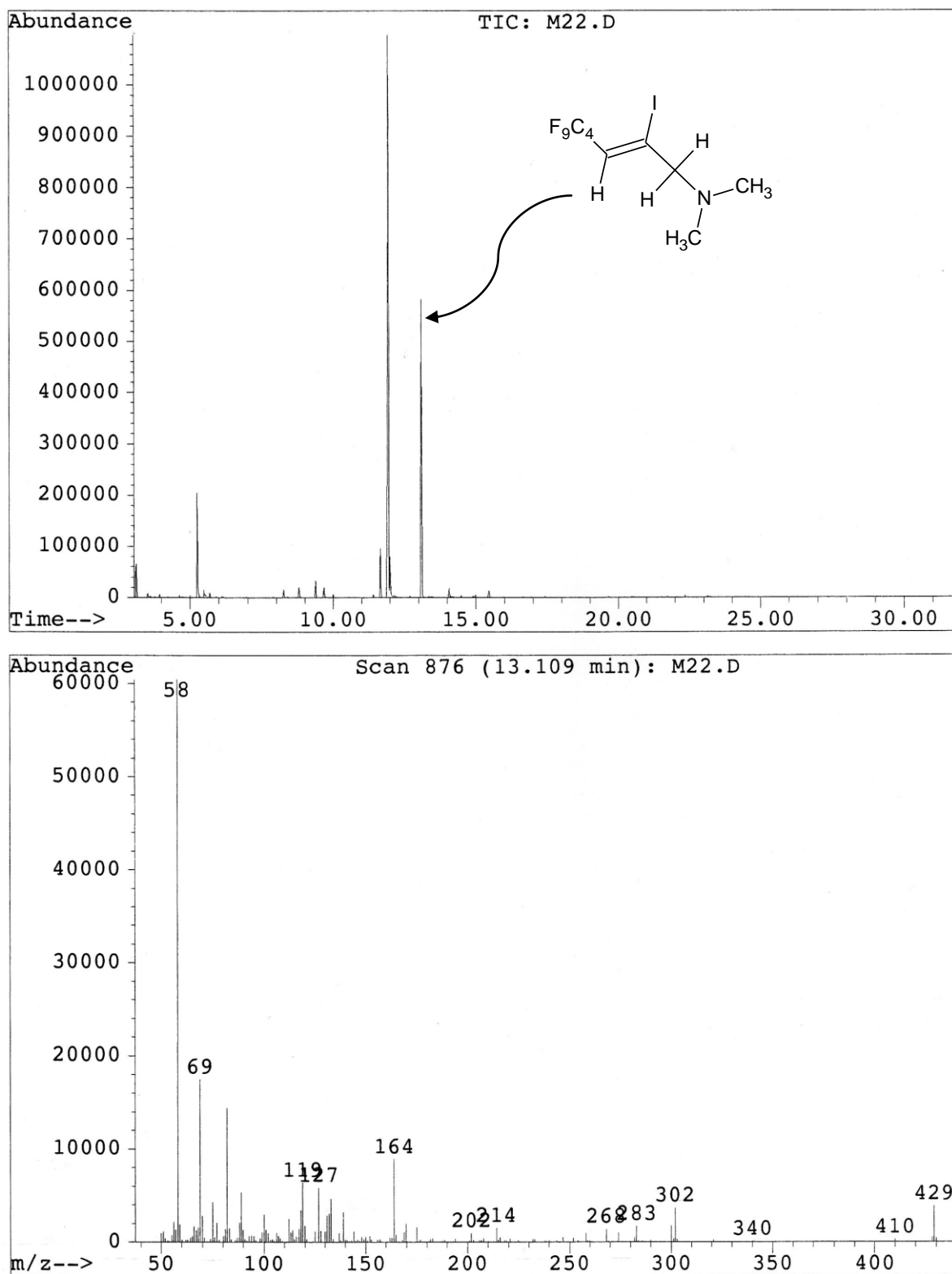
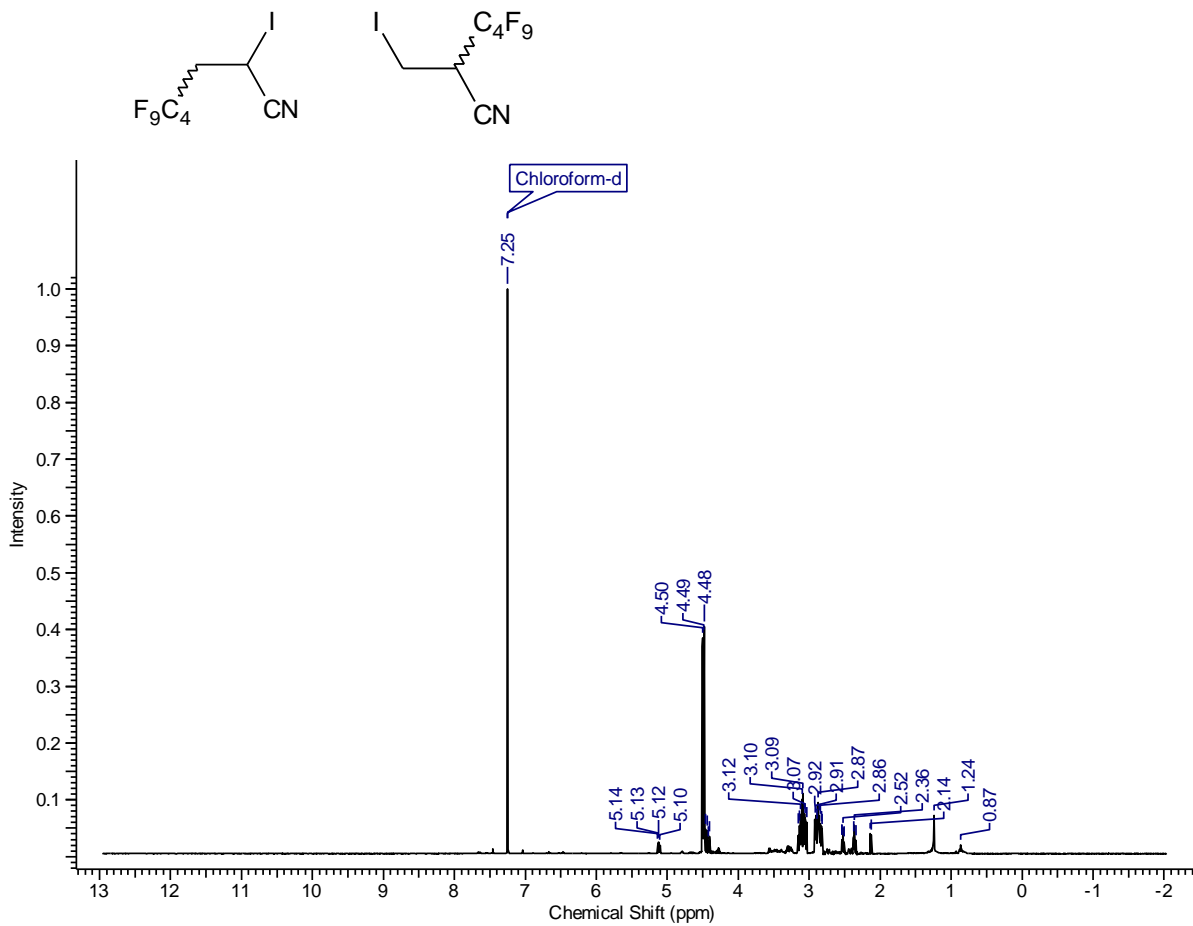
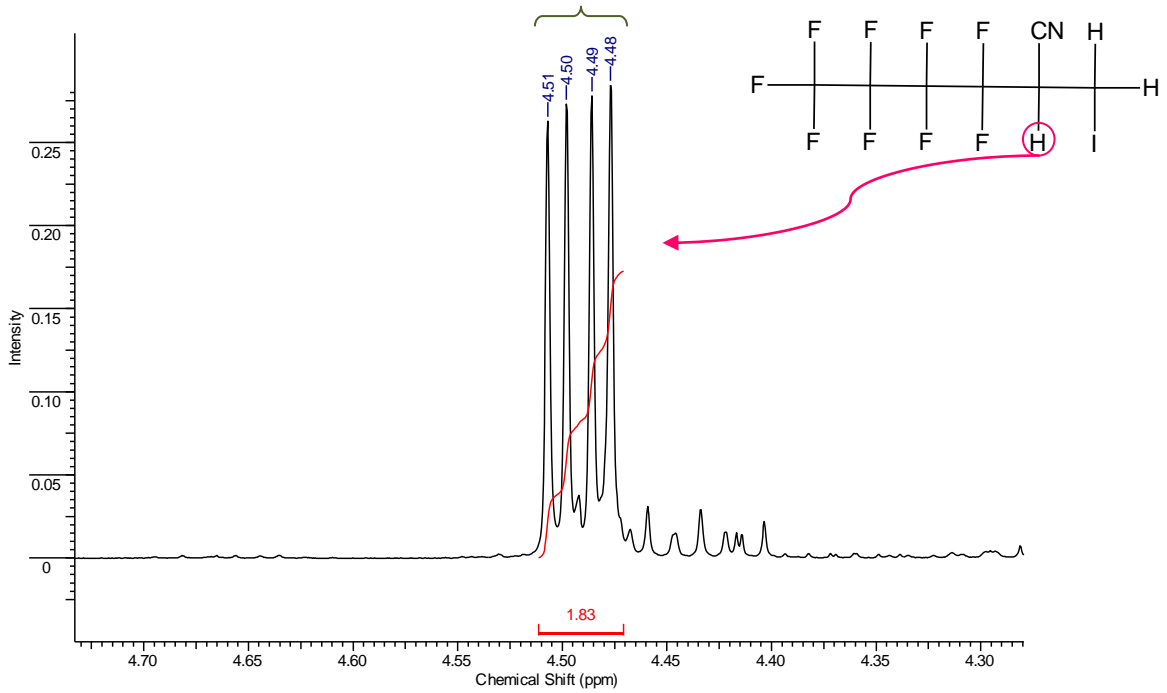


Figura 75. CG/MS de la (2Z)-4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-N,N-dimetil-2-hepten-1-amina **51(E)**, reacción (46).

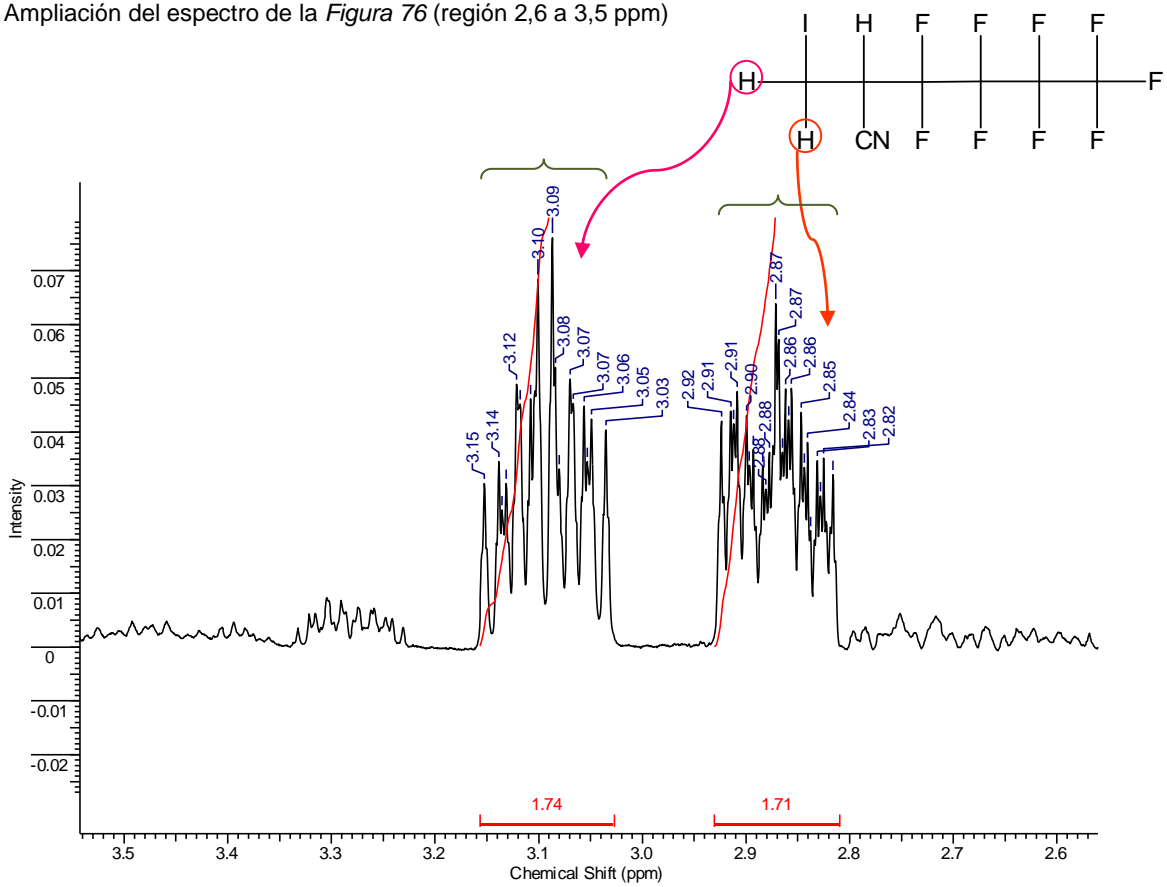


Análisis de la mezcla de reacción del acrilonitrilo con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV**Figura 76.** Espectro RMN ^1H en CDCl_3 (400 MHz) de los compuestos **55** y **56**, reacción (50).

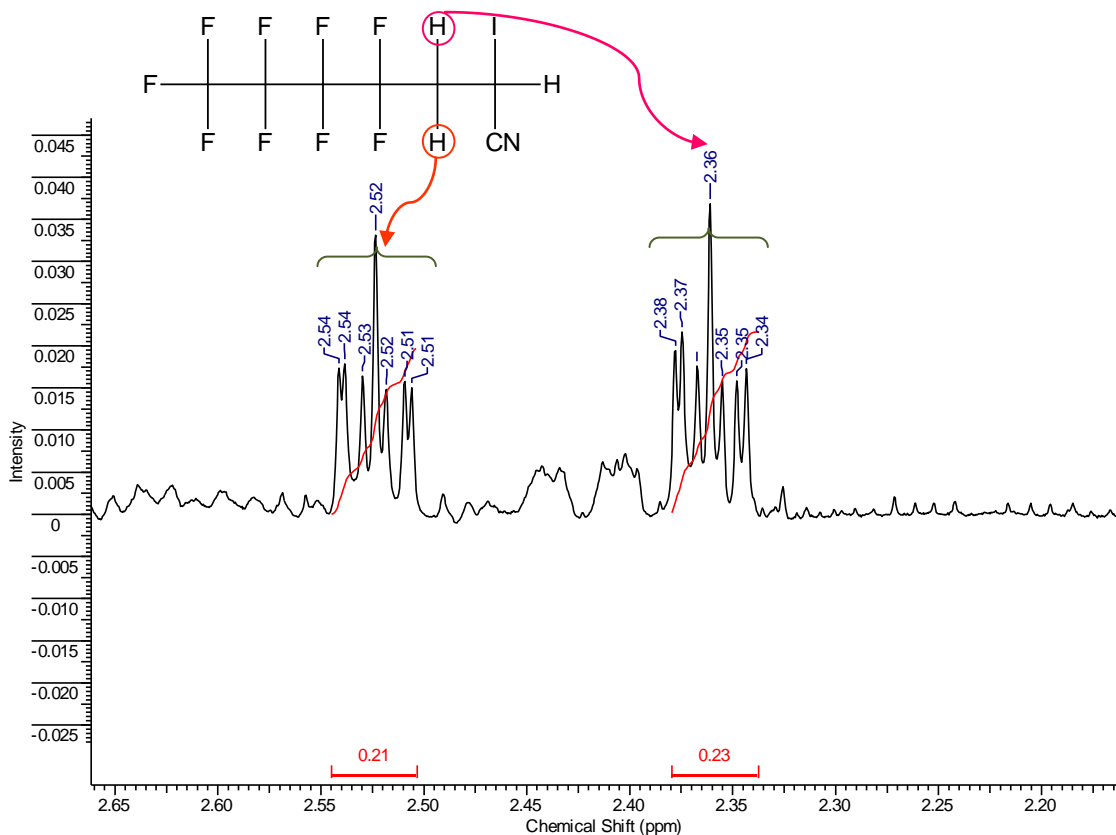
Ampliación del espectro de la *Figura 76* (región 4,30 a 4,70 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 76* (región 2,6 a 3,5 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 76* (región 2,20 a 2,65 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 76* (región 5,04 a 5,19 ppm)

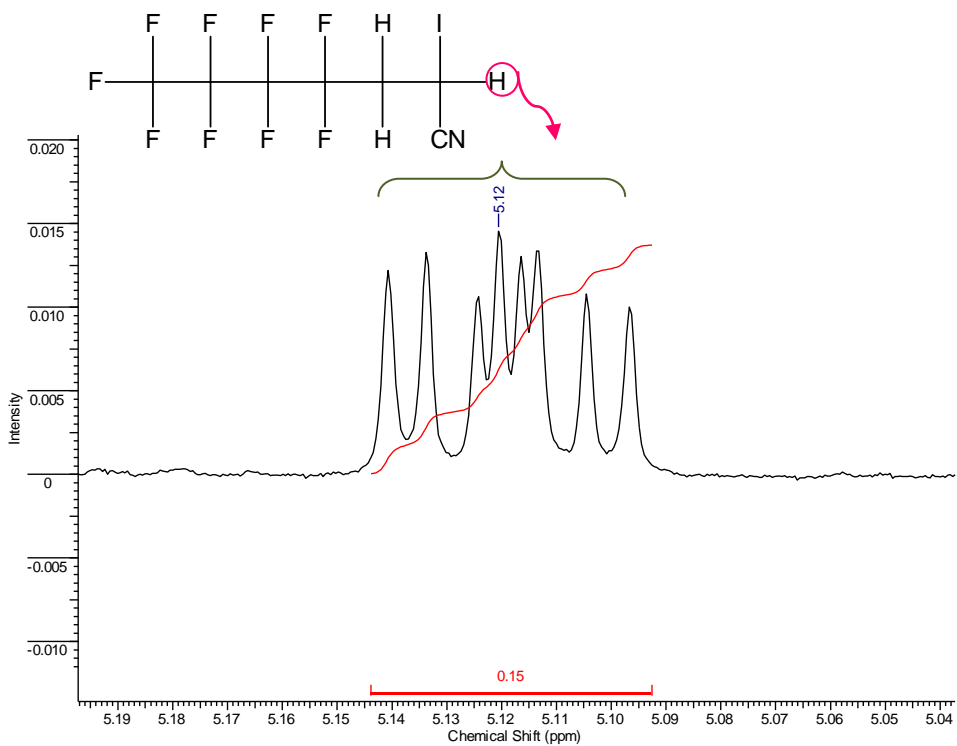
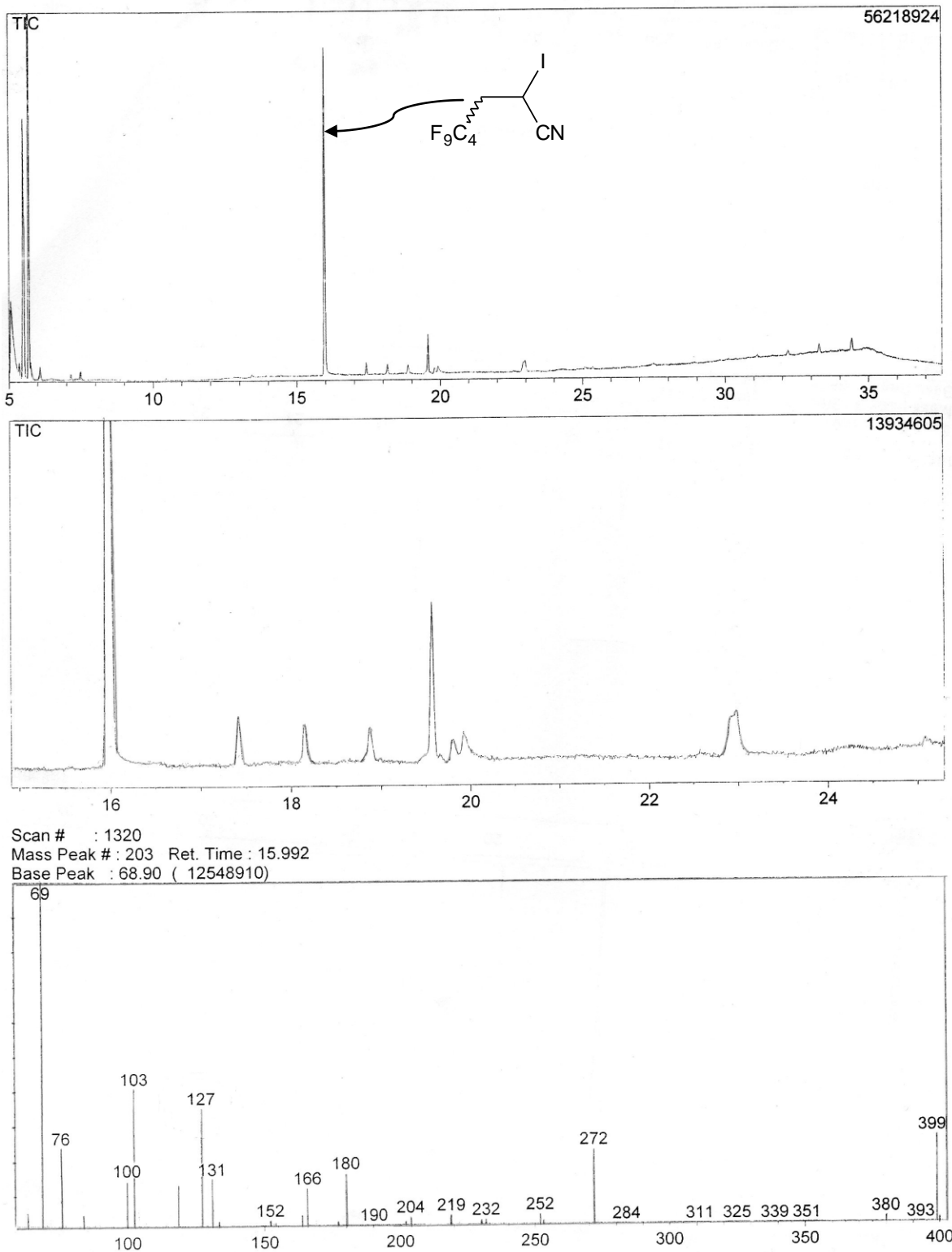
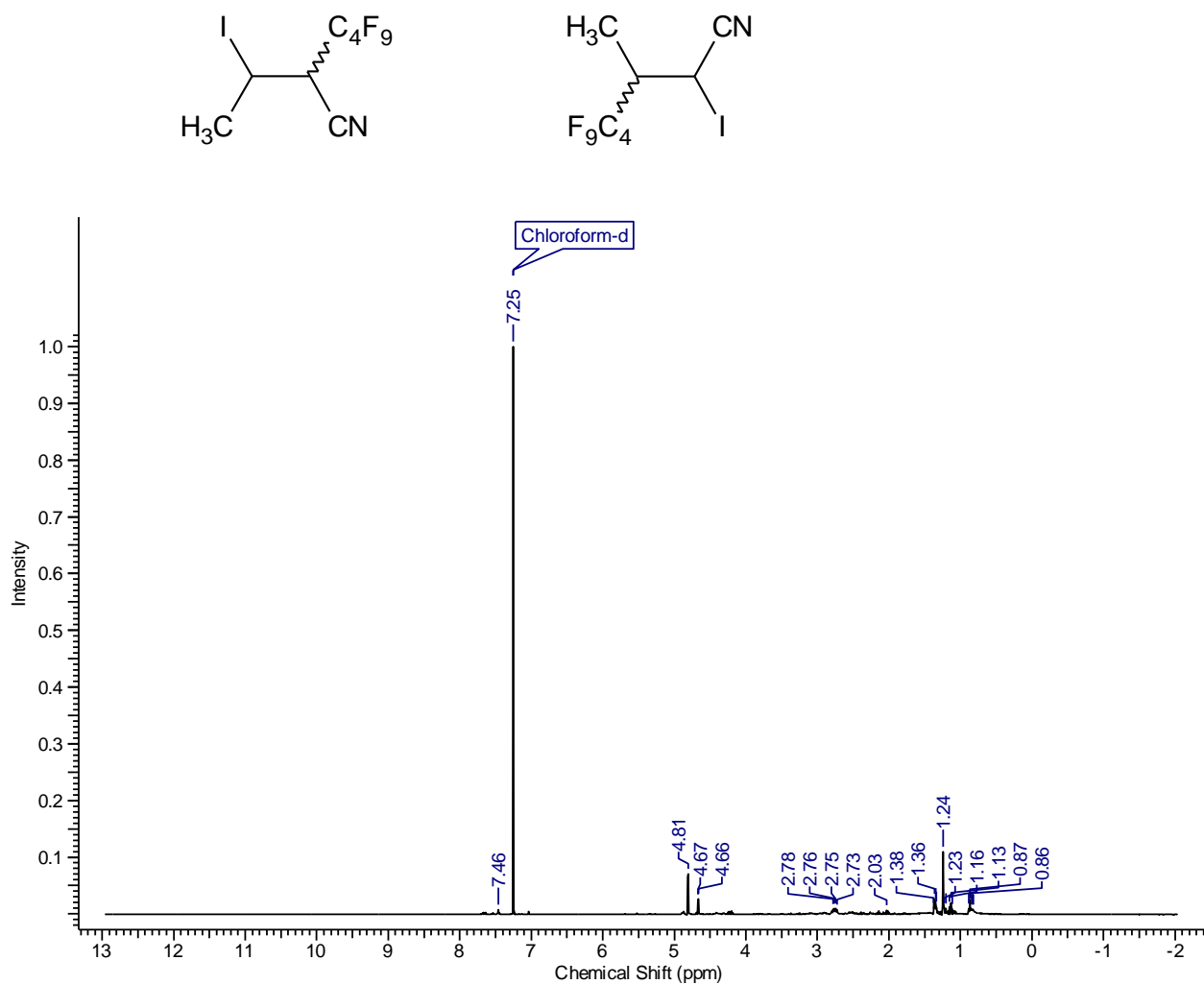
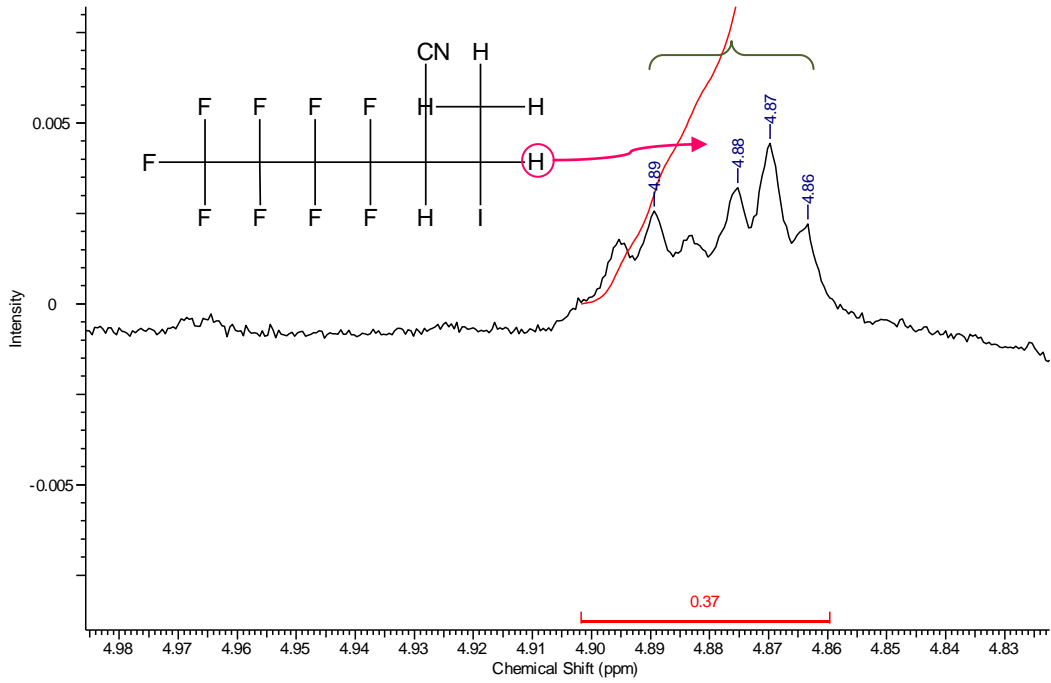


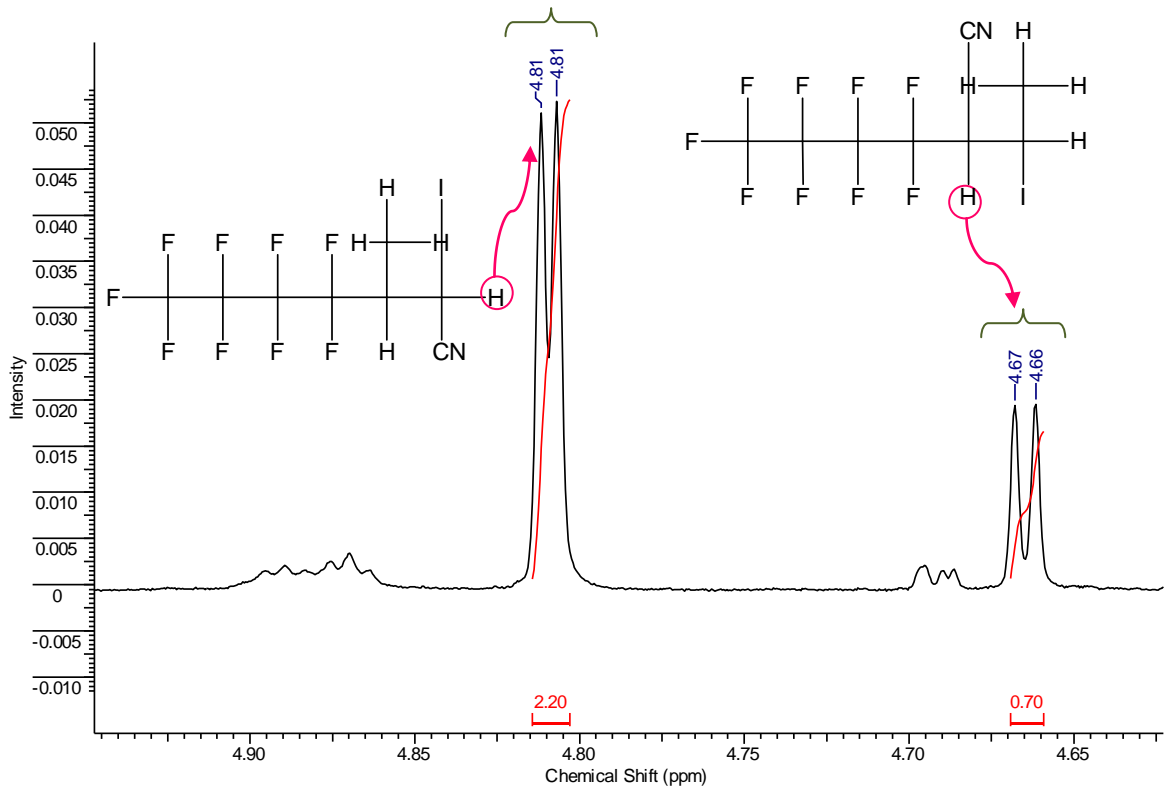
Figura 77. CG/MS del 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-heptanonitrilo **56**, reacción (50).

Análisis de la mezcla de reacción del crotononitrilo con $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{I}$ en H_2O , luego de irradiar con luz UV**Figura 78.** Espectro RMN ^1H en CDCl_3 (400 MHz) de los compuestos **57** y **58**, reacción (51).

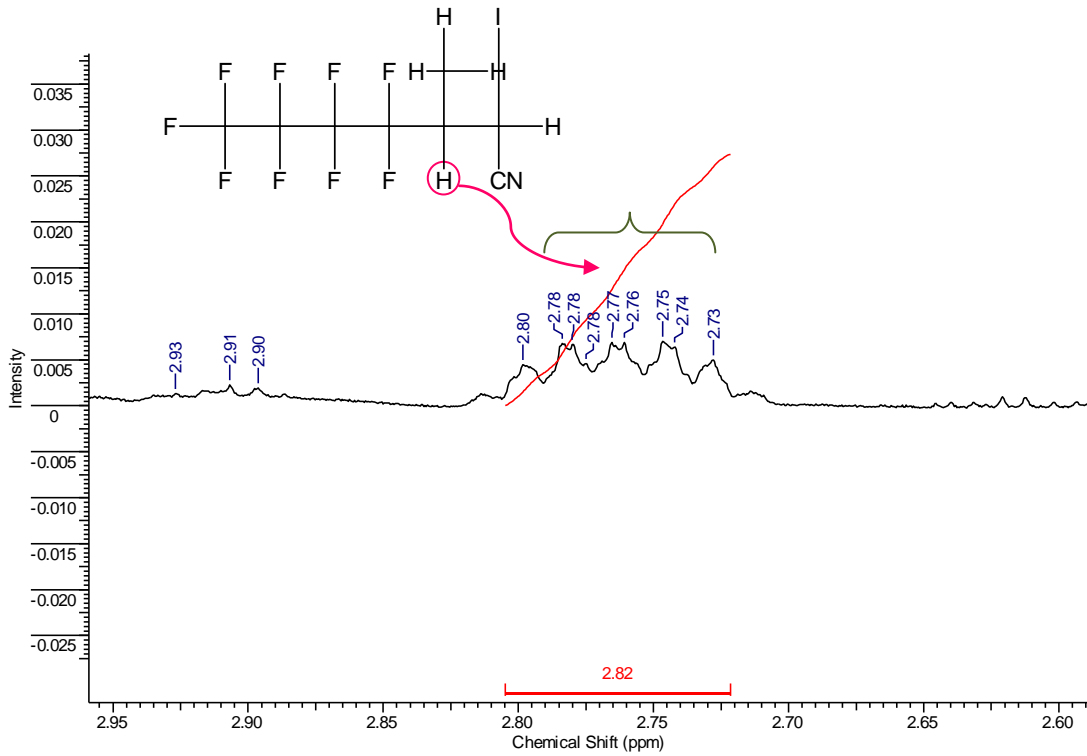
Ampliación del espectro de la *Figura 78* (región 4,83 a 4,98 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 78* (región 4,65 a 4,90 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 78* (región 2,60 a 2,95 ppm)



Ampliación del espectro de la *Figura 78* (región 1,45 a 1,80 ppm)

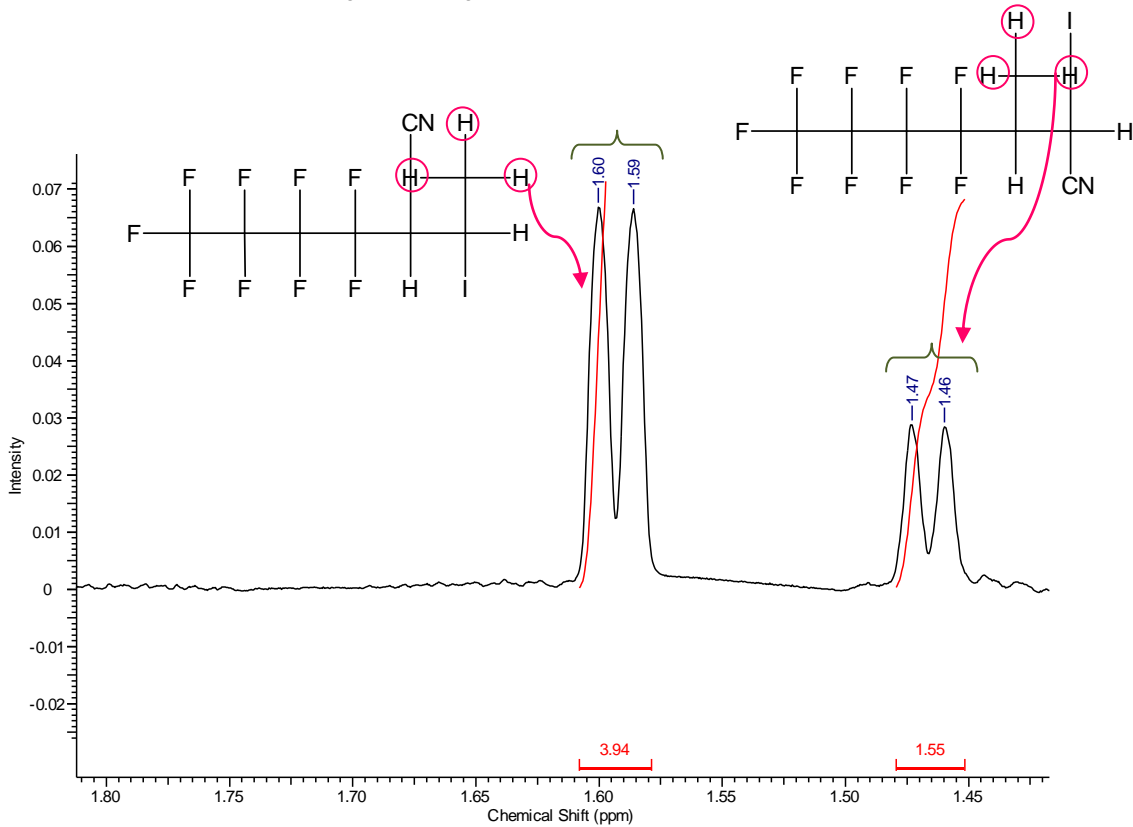


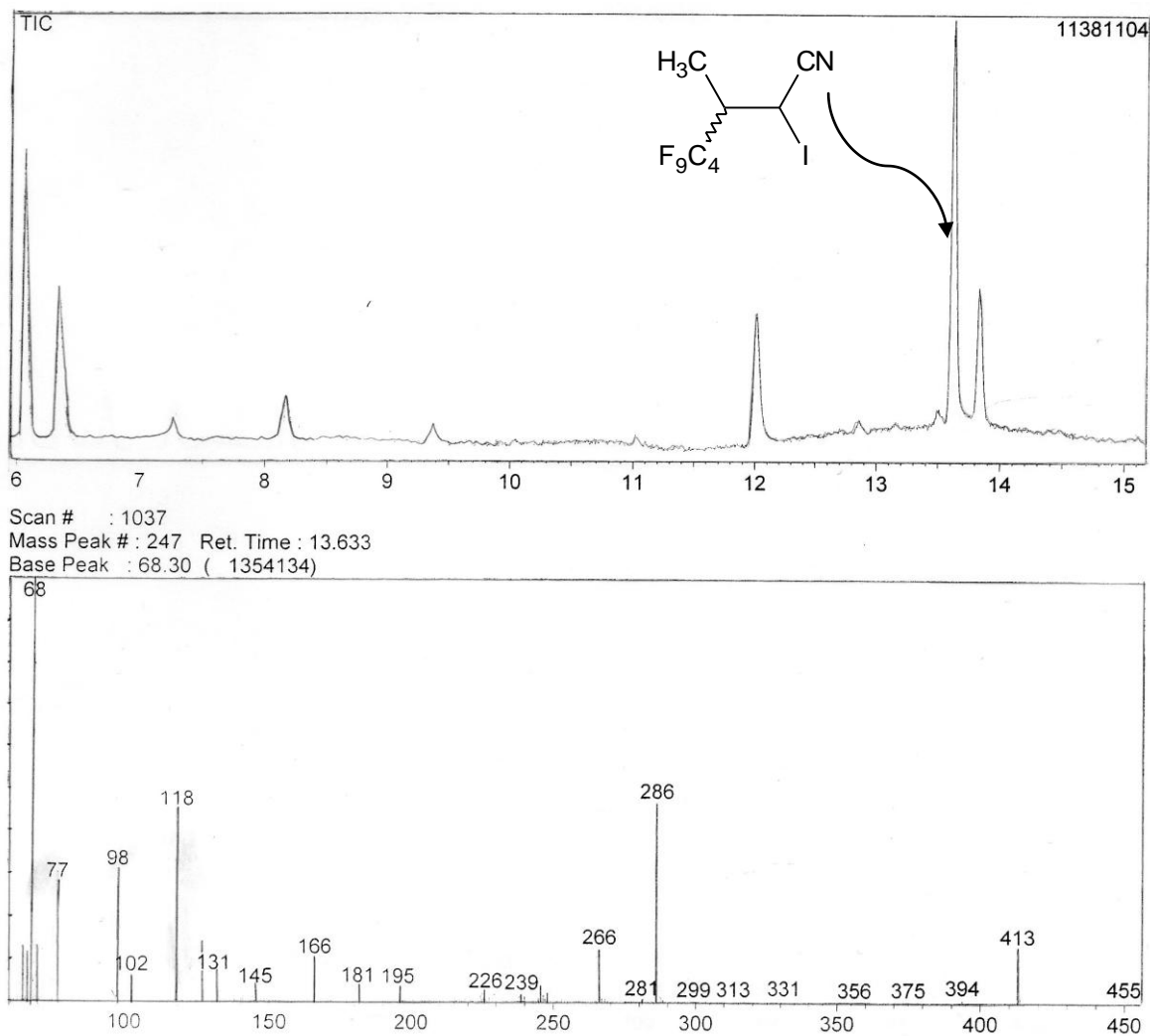
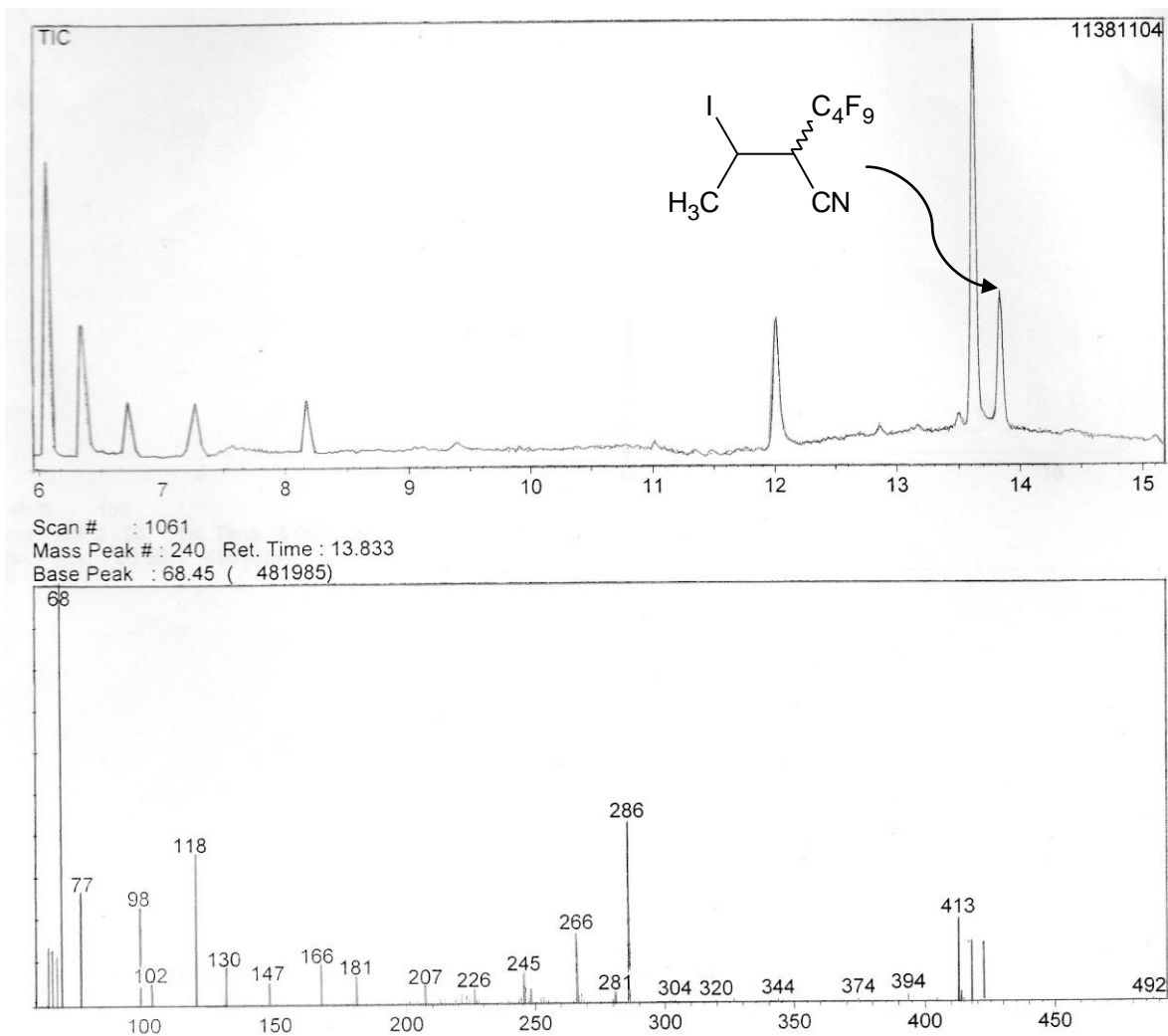
Figura 79. CG/MS del 3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluor-2-(1-iodo etil) hexanonitrilo **57**, reacción (51).

Figura 80. CG/MS del 4,4,5,5,6,6,7,7,7-nonafluor-2-iodo-3-metil heptanonitrilo **58**, reacción (51).

Referencias

- [1] Ihde, A; “*The History of free radicals and Moses Gomberg’s Contributions*”; **1967**.
- [2] Nonhebel, D.C; Walton J,C; “*Free Radical Chemistry*”; Syndics of the Cambridge University Press; **1974**; 1ª Edición; págs 1-4.
- [3] Noller, C.R. ; “*Química de los compuestos orgánicos*”; López Libreros Editores S.R.L; **1968**; 2ª Edición; pág 58.
- [4] Sykes, P; “*A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*”; Editorial Longman Scientific and Technical; **1985** ; 6ª Edición; págs 299-315.
- [5] Dolbier, W.R Jr.; “*Structure, Reactivity, and Chemistry of Fluoroalkyl Radicals*”; Chem. Rev, **1996**; 96; 1557-1584.
- [6] <http://www.chem.uky.edu/courses/che230/FL/chapter%2011.pdf>
- [7] McMurry, J; “*Química Orgánica*”; Editorial Cengage Learning; **2008**; 7ª Edición; pág 140.
- [8] Bruckner, R; “*Advanced Organic Chemistry, Reactions Mechanisms* ”; Ed Harcourt/ Academic Press; **2002**; 2ª Edición; págs 33 y 35.
- [9] Repetto, M; “*Toxicología Fundamental*”; Editorial Díaz de Santos; **1997**; 3ª Edición; pág 138.
- [10] Ege, S; “*Química Orgánica, Estructura y Reactividad* ” (tomo 2); Editorial Reverté; **2000**; 1ª Edición; pág 893.
- [11] Morrison, R.B; Boyd, R.N; “*Química Orgánica*”; Editorial Pearson; **1998**; 5ª Edición; pág 49.
- [12] Allinger, N.L; “*Química Orgánica*” (volumen II); Editorial Reverté; **1976**; 3ª Edición; pág 901.
- [13] Lykakis, I.N; Perchyonok, V.T; “*Classical Synthetic Free Radical Transformations in Alternative Media: Supercritical CO₂, Ionic Liquids and Fluorous Media*”, capítulo 4; Organic Radical Reactions in Water and Alternative Media; Nova Science Publishers, Inc; Editor: Postigo, A, pp; **2011**; ISBN 978-1-61209-648-3.
- [14] Postigo, A; “*Carbon and Sulfur Centered Radicals in Water*”, capítulo 1; Organic Radical Reactions in Water and Alternative Media; Nova Science Publishers, Inc; Editor: Postigo, A, pp; **2011**; ISBN 978-1-61209-648-3.
- [15] Garden, S.J.; Avila, D.V.; Beckwith, A.L.J.; Bowry, V.W.; Ingold, K.U.; Lusztyk, J. “*Absolute Rate Constant for the Reaction of Aryl Radicals with Tri-n-butyltin Hydride*”, Journal of Organic Chemistry; **1996**; 61; págs 805-809.

- [16] Heinrich, H.R.; Wetzel, A.; Kirschstein, M.; “*Intermolecular Radical Carboaminohydroxylation of Olefins with Aryl Diazonium Salts and TEMPO*”; *Org.Lett*; **2007**; 9; págs 3833-3835.
- [17] Postigo, A; “*Silyl Radicals in Water*”, capítulo 2; *Organic Radical Reactions in Water and Alternative Media*; Nova Science Publishers, Inc; Editor: Postigo, pp; **2011**; ISBN 978-1-61209-648-3.
- [18] Calandra, J; Postigo, A; Russo, D; Sbarbati Nudelman, N; Tereñas, J.J; “*Different radical initiation techniques of hydrosilylation reactions of multiple bonds in water: thermal and photochemical initiation*”; *Journal of Physical Organic Chemistry*; **2010**; 23; págs 944–949.
- [19] <http://www.sartep.com/chem/chartsandtools/bondenergy.cfm>
- [20] Postigo, A; Sbarbati Nudelman, N; “*Different radical initiation techniques of hydrosilylation reactions of multiple bonds in water: dioxygen initiation*”; *Journal of Physical Organic Chemistry*; **2010**; 23; págs 910–914.
- [21] Freemantle, M; “*Fluorous begins to flourish. Symposium spotlights diverse range of fluorous technologies spanning chemistry and biology*”; *C&EN: Science & Technology*; **2005**; 83; págs 39-42.
- [22] Barata-Vallejo, S; Sbarbati Nudelman, N; Postigo, A; “*Organic Synthesis in Water Mediated By Silyl Radicals*”; *Current Organic Chemistry*; **2011**; 11; 1826-1842.
- [23] Tsuchii, K; Imura, M; Kamada, N; Hirao, T; Ogawa, A; “*An Efficient Photoinduced Iodoperfluoroalkylation of Carbon-Carbon Unsaturated Compounds with Perfluoroalkyl Iodides*”; *Journal of Organic Chemistry*; **2004**; 69; 6658-6665.
- [24] Barata-Vallejo, S; Postigo, A; “*(Me₃Si)₃SiH-Mediated Intermolecular Radical Perfluoroalkylation Reactions of Olefins in Water*”; *Journal of Organic Chemistry*; **2010**; 75; 6141-6148.
- [25] Bravo, A; Bjørsvik, H.R; Fontana, F; Liguori, L; Mele, A; Minisci, F; “*New Methods of Free-Radical Perfluoroalkylation of Aromatics and Alkenes. Absolute Rate Constants and Partial Rate Factors for the Homolytic Aromatic Substitution by n-Perfluorobutyl Radical*”; *Current Organic Chemistry*; **1997**; 62; 7128-7136.
- [26] Rong, X.X.; Pan, H.Q.; Dolbier, W.R Jr.; “*Reactivity of Fluorinated Alkyl Radicals in Solution. Some Absolute Rates of Hydrogen-atom Abstraction and Cyclization*”; *Journal American Chemistry Society*; **1994**; 116; 4521-4522.
- [27] Habibi, M.H; Mallouk, T.E; “*Photochemical Addition of Perfluoro-n-butyl Iodide to Alkynes and Olefins*”; *Journal of Fluorine Chemistry*; **1991**; 53; 53-60.

[28] Ueda, Y; Kanai, M; Uneyama, K; "*Perfluoroalkyl-Chalcogenation of Alkynes*"; The Chemical Society of Japan; **1994**; 67; 2273-2277.

[29] C. Chatgililoglu; "*Organosilanes in Radical Chemistry*"; John Wiley & Sons, Ltd. Chichester; **2004**; 143-184.