

INDICE**CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN**

1.1 Reacciones de sustitución	3
1.2 Sustitución Radicalaria Nucleofílica Unimolecular $S_{RN}1$	4
1.2.1 Mecanismo	4
1.2.2 Iniciación	6
1.2.3 Iniciación catalítica en cadena (entrainment)	7
1.2.4 Nucleófilos	8
1.2.4.1 Nucleófilos bidentados	8
1.2.5 Sustratos o electrófilos	9
1.2.6 Evidencias del mecanismo	10
1.2.7 Reacciones de cierre de anillo	11
1.3 Aspectos teóricos	13
1.3.1 Regioquímica y reactividad del acople	14
1.3.1.1 Reactividad de los radicales	17
1.3.1.2 Regioselectividad en las reacciones de acople	17
1.3.2 Superficie de energía potencial	18
1.4 Objetivos generales	19
1.4 Referencias	20

CAPITULO 2: SÍNTESIS DE BIARILOS FUNCIONALIZADOS

2.1 Introducción	25
2.2. Síntesis de biarilos vía sustitución nucleofílica radicalaria $S_{RN}1$	26
2.2.1 Reacciones fotoestimuladas del anión 2-naftóxido con 1-iodo-2-metoxinaftaleno	28
2.2.2 Reacciones del anión 2-naftóxido con 1-iodo-2-naftol y 1-bromo-2-naftol. Obtención de Binol	32
2.3 Síntesis de biarilos vía Stille	34
2.3.1 Obtención del 1-trimetilestañil-2-metoxi naftaleno	35
2.3.2 Síntesis del 2,2'-dimetoxi-1,1'-binaftaleno vía Stille	36

2.3.3 Reacciones del 2-metoxi-1-trimetilestañilnaftaleno con haloarilos.	37
Síntesis de biarilos.	
2.4 Conclusiones	39
2.5 Referencias	40

CAPITULO 3: ESTUDIO DEL EFECTO ESTÉRICO. DETERMINACIÓN DE CONTANTES DE VELOCIDAD DE ACOPLA

3.1 Introducción	44
3.2 Reacciones fotoestimuladas del anión 2-naftóxido con sustratos haloaromáticos sustituidos	46
3.2.1 Acople vs. Reducción. Determinación indirecta de la constante de velocidad absoluta para el acople del anión 2-naftóxido con radicales arilo	46
3.2.1.1 Determinación de las condiciones de reacción	48
3.2.1.2 Determinación de las constantes de velocidad de acople	52
3.2.2 Reacciones de competencia entre sustratos. Reacciones del anión 1 con el sustrato 3 vs. sustratos 14, 18, 19 y 20 .	54
3.3 Regioquímica y reactividad. Cálculos teóricos	56
3.4 Conclusiones	61
3.5 Referencias	62

CAPITULO 4: REACCIONES DE LOS ANIONES DERIVADOS DEL 9-FENANTROL Y DE LA 9-FENANTRILAMINA

4.1 Introducción	66
4.2 Reacciones con haloaromáticos. Regioselectividad de los nucleófilos de 9-fenantrilamina y 9-fenantrol	67
4.2.1 Síntesis de 9-fenantrilamina	67
4.2.2 Reacciones del anión de la 9-fenantrilamina	68
4.2.3 Reacciones del anión del 9-fenantrol	71
4.2.4 Análisis teórico de las reacciones de los aniones fenantrénicos	72
4.3 Reacciones de cierre de anillo por $S_{RN}1$	75

4.3.1 Reacciones de los aniones del 9-fenantrol y de la 9-fenantrilamina con sustratos dihaloaromáticos	76
4.3.2 Estudio teórico	79
4.4 Conclusiones	81
4.5 Referencias	82

**CAPITULO 5: REGIOSELECTIVIDAD DE LAS REACCIONES
FOTOESTIMULADAS DEL ANIÓN DEL
2-NAFTILACETONITRILLO CON RADICALES**

5.1 Introducción	86
5.2 Reacciones del 2-naftilacetónitrilo con sustratos haloaromáticos	89
5.2.1 Reacciones con sustratos impedidos	90
5.2.2 Reacciones con sustratos no impedidos	93
5.2.3 Reacciones del anión del 2-naftilacetónitrilo con 1-cloro-4-nitrobenzono	97
5.3 Reacciones del 2-naftilacetónitrilo con sustratos alifáticos	98
5.4 Reacción de decianación	99
5.5 Disustitución	100
5.5.1 Reacción de $S_{RN}1$	101
5.5.2 Sustitución clásica	101
5.6 Estudio Teórico	102
5.7 Conclusiones	106
5.8 Referencias	107

CAPITULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

6.1 Conclusiones generales	110
----------------------------	-----

CAPITULO 7: PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Instrumental	116
7.2 Reactivos utilizados	118
7.2.1 Compuestos comerciales	118

7.2.2 Compuestos sintetizados	118
7.3 Reacciones- Metodología general	121
7.4 Identificación de compuestos	122
7.4.1 Capítulo 2	122
7.4.2 Capítulo 3	124
7.4.3 Capítulo 4	124
7.4.4 Capítulo 5	126
7.5 Referencias	130
