

4. CARBENOS Y RADICALES

4.1. Carbenos. Estructura

4.2. Preparación de carbenos

4.2.1. Descomposición de diazocompuestos

4.2.2. Reacciones de α -eliminación

4.3. Reacciones de carbenos

4.3.1. Reacciones de adición a dobles enlaces

4.3.1.1. Reacción de Simmons-Smith

4.3.1.2. Metátesis de olefinas

4.3.2. Reacciones de inserción y transposición de carbenos

4.4. Radicales libres. Estructura. Estabilidad

4.5. Generación de radicales libres

4.6. Reacciones de radicales libres

4.6.1. Reacciones de adición radicálicas

4.6.2. Adición radicalica intramolecular. Ciclación

4.6.3. Condensaciones pinacólica y aciloínica

4.6.4. Reducción de Birch

4.7. Ejercicios

4. CARBENOS Y RADICALES

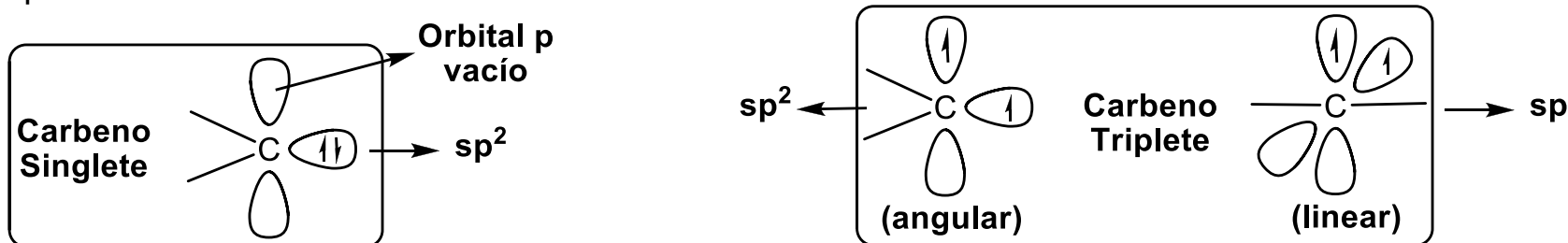
Los principales intermedios de las reacciones orgánicas son los **carbaniones**, **carbocationes**, **carbenos** y **radicales libres**.



En este tema vamos a estudiar la estructura, métodos de síntesis y reactividad de **carbenos** (especie carbonada con seis electrones de valencia) y **radicales libres** (especie carbonada con siete electrones de valencia) como especies deficientes de electrones lo que implica una elevada reactividad de ambos.

4.1. Carbenos

Los **carbenos** son especies neutras con seis electrones de valencia. Contienen un carbono divalente y dos electrones distribuidos en orbitales no enlazantes. Debido a su carácter deficitario en electrones son especies altamente reactivas.



Dependiendo de su estructura (configuración electrónica) existen dos tipos de **carbenos: singlete y triplete**. Los **carbenos singlete** presentan los dos electrones no enlazantes apareados en un orbital sp² y un orbital p vacío. Los **carbenos triplete** tienen los dos electrones no enlazantes desapareados, uno en un orbital sp² y el otro en un orbital p (estructura angular) o bien cada uno en un orbital p con el carbono presentando hibridación sp (estructura lineal).

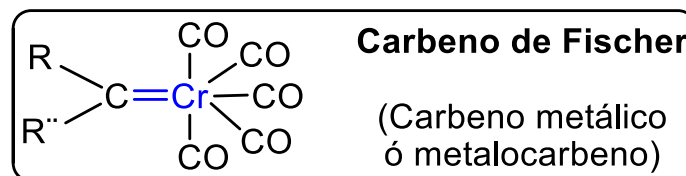
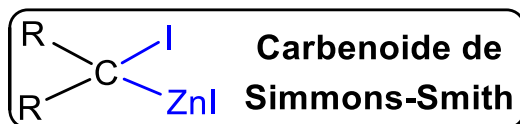
En general, en carbenos con **sustituyentes H ó alquilo es más estable el estado triplete**, mientras que **con sustituyentes dadores de electrones (F, Cl, OR, NR₂) es más estable el estado singlete**, por deslocalización del par de electrones del sustituyente con el orbital p vacío del carbeno.

4. CARBENOS Y RADICALES

4.1. Carbenos

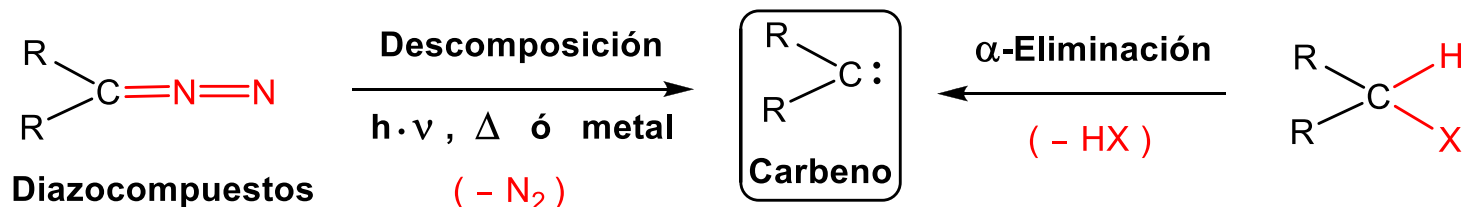
Al tener diferente energía y geometría, los carbenos singlete y triplete van a presentar diferente reactividad y diferente estereoselectividad en sus reacciones. Normalmente los **carbenos singlete** van a dar lugar a **procesos concertados con elevada selectividad**, mientras que los **carbenos triplete**, debido a su estructura de diradical, van a conducir a **procesos no selectivos**.

El término **CARBENOIDE** se aplica a especies que reaccionan como carbenos pero que NO son carbenos libres sino que el carbono se encuentra unido a otros átomos, frecuentemente a un metal de transición



4.2. Preparación de Carbenos

En general, los carbenos se generan a partir de determinados precursores por pérdida de moléculas pequeñas y estables. Los dos métodos principales de síntesis de carbenos implican por una parte la **descomposición fotoquímica, térmica o catalizada por metales de diazoderivados** y por la otra las **reacciones de α -eliminación**.

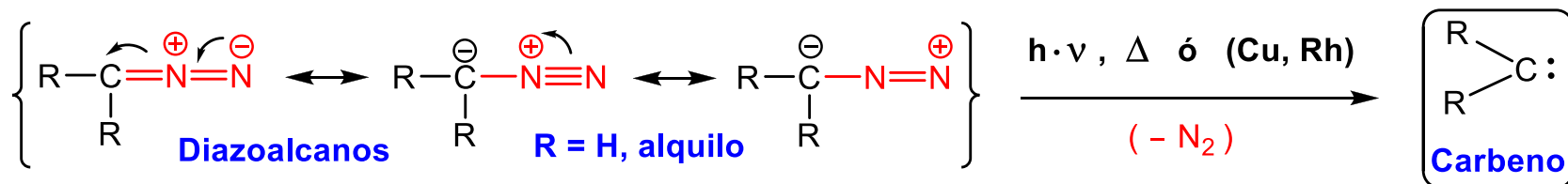


4. CARBENOS Y RADICALES

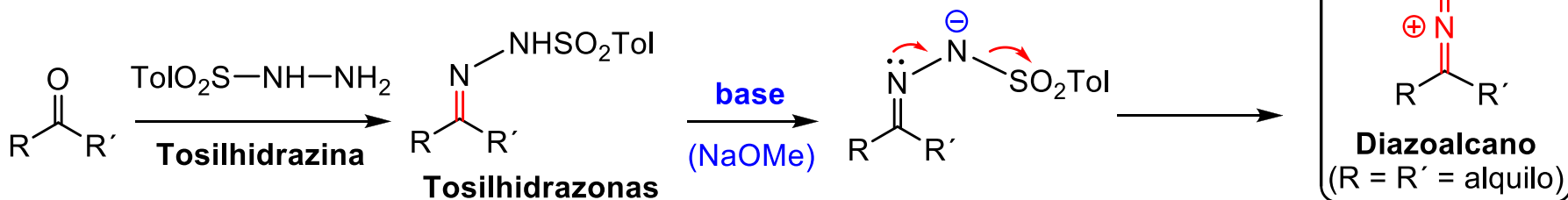
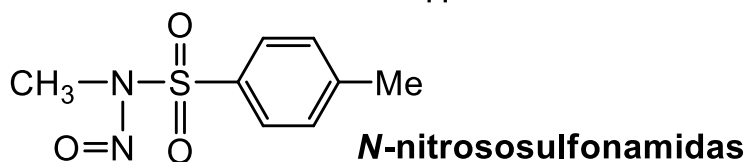
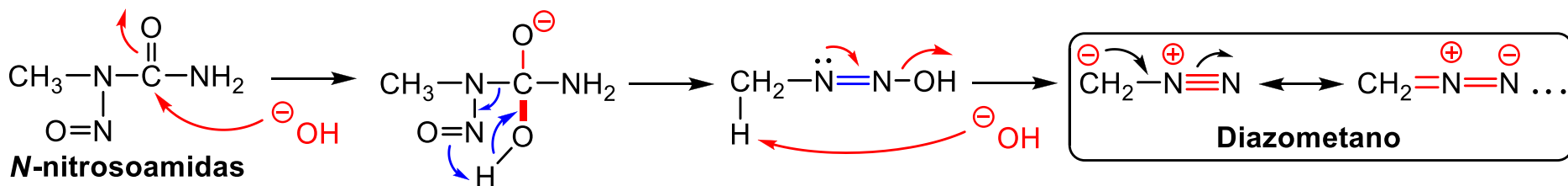
4.2. Preparación de Carbenos

4.2.1. Descomposición de diazocompuestos (diazocalcanos)

Los **diazocalcanos** se descomponen en condiciones **fotoquímicas**, **térmicas** o en presencia de metales (**Cu** ó **Rh**) a los correspondientes **carbenos** que son especies muy reactivas, tóxicas y potencialmente explosivas (hay que prepararlos in situ)



Los **diazocalcanos** se preparan bien por **descomposición de N-nitroso amidas o sulfonamidas** en presencia de base (diazometano) o por **tratamiento básico de tosilhidrazonas** (diazocalcanos).

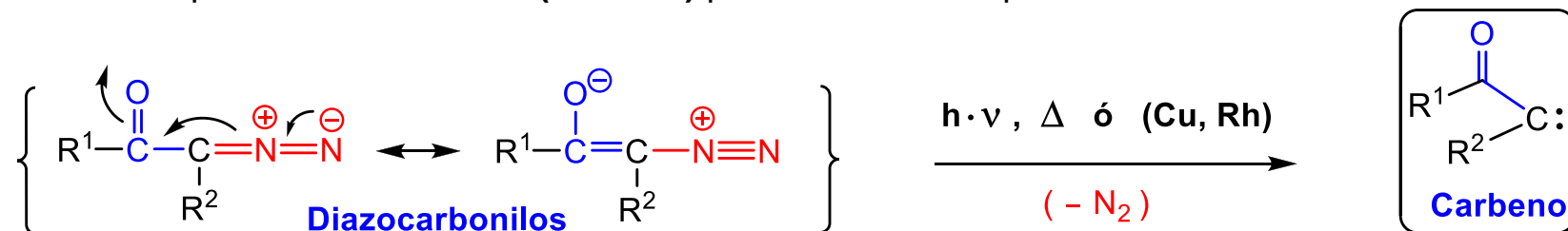


8. CARBENOS Y RADICALES

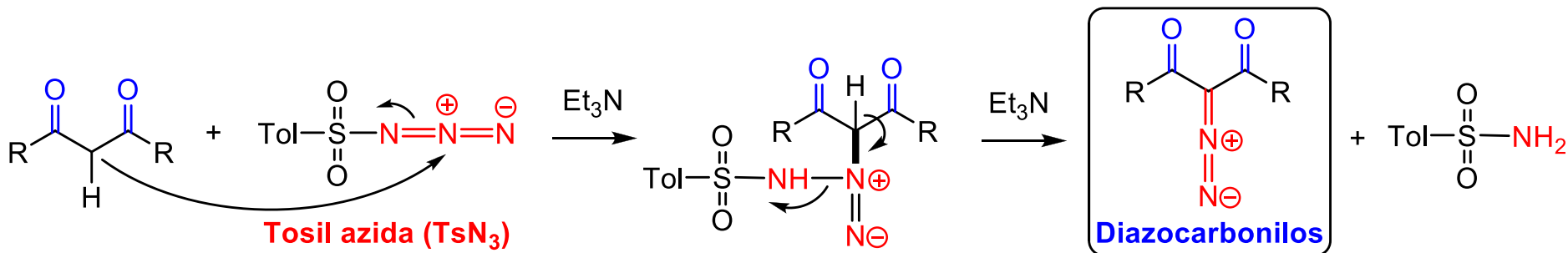
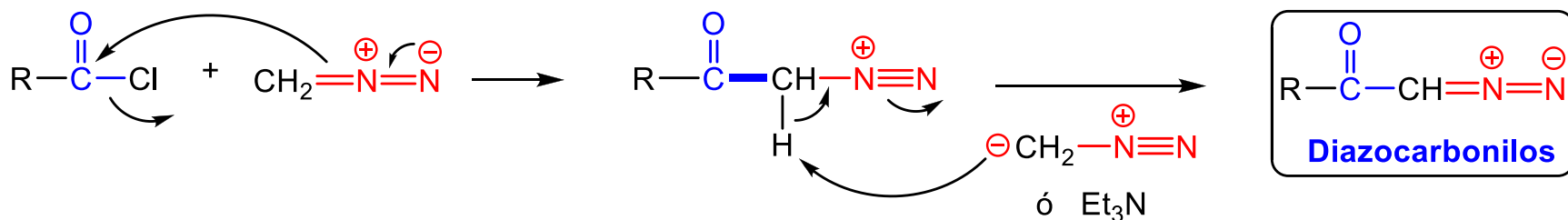
8.2. Preparación de Carbenos

8.2.1. Descomposición de diazocompuestos (diazocetonas y diazoésteres)

Los compuestos **diazocarbonílicos (diazocetonas y diazoésteres)** son más estables que los diazoalcanos debido a la presencia del grupo atractor de electrones y se descomponen en condiciones **fotoquímicas, térmicas** o en presencia de metales (**Cu ó Rh**) para dar los correspondientes **carbenos**



Los compuestos **diazocarbonílicos** se preparan bien por **reacción de cloruros de ácido con diazometano** (en presencia de base) o por **reacción de compuestos β -dicarbonílicos con tosilaída** en medio básico.

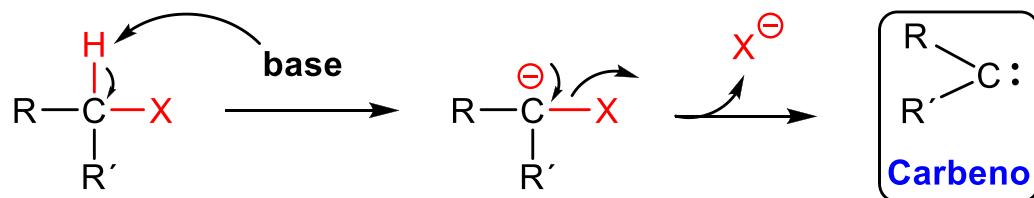


8. CARBENOS Y RADICALES

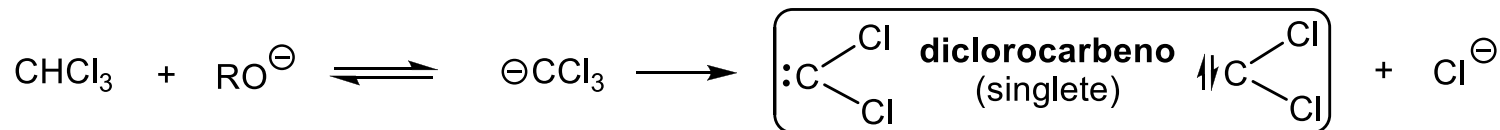
8.2. Preparación de Carbenos

8.2.2. Reacciones de α -eliminación

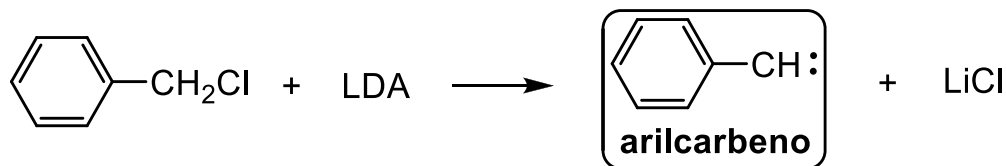
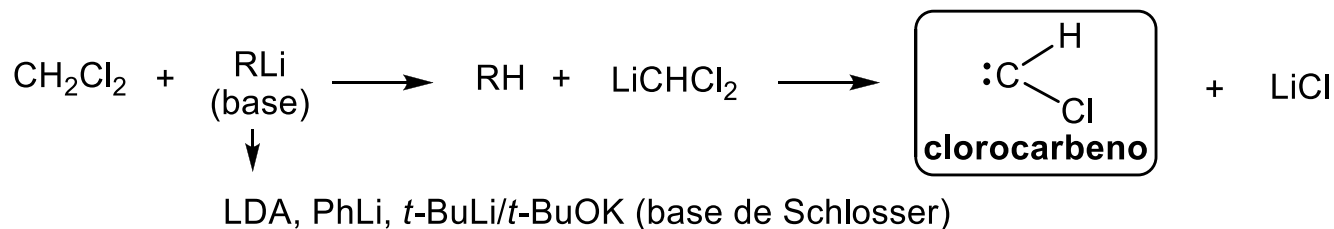
Las **reacciones de α -eliminación** son aquellas en las que los dos grupos que se eliminan (normalmente un protón y un grupo saliente) están unidos al mismo átomo de carbono, dando lugar a un **carbeno**.



Las **reacciones de α -eliminación** sólo tienen lugar en presencia de bases fuertes y su interés está restringido a compuestos que no presenten hidrógenos en posición β .



Aunque hemos dicho que, en general, los carbenos triplete son más estables que los carbenos singlete, algunas veces el carbeno que se forma inicialmente, según el método de síntesis, es el carbeno singlete.



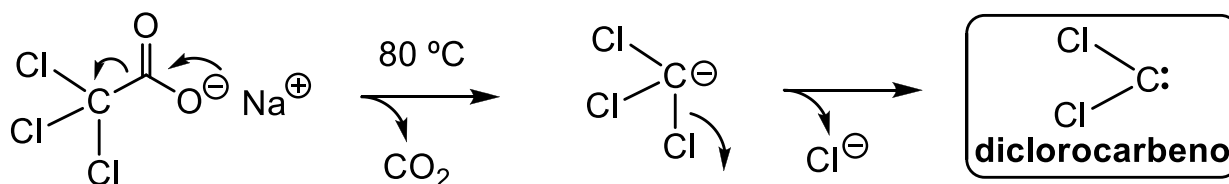
4. CARBENOS Y RADICALES

4.2. Preparación de Carbenos

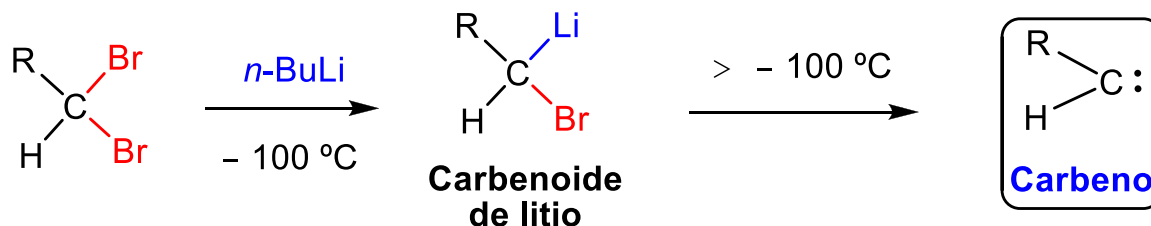
4.2.2. Reacciones de α -eliminación

Como los carbenos formados en las reacciones de α -eliminación son inestables hay que generarlos in situ en presencia del sustrato con el que vayan a reaccionar, y puede ser un problema la utilización de bases fuertes para generar esos carbenos.

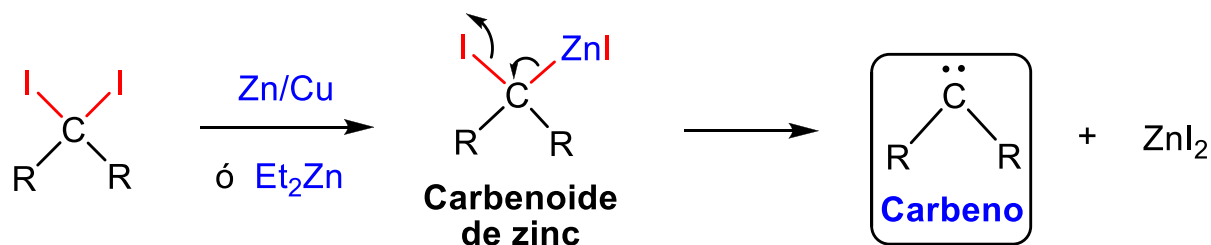
Una **alternativa NO básica** para generar, por ejemplo, el diclorocarbeno, es la descomposición térmica del tricloroacetato sódico que simplemente por calefacción a 80 °C elimina CO_2 y genera el carbeno.



Si un dibromoalcano se trata con $n\text{-BuLi}$ a baja temperatura (-100 °C) se produce un intercambio halógeno-metal formándose un carbenoide de Li, muy inestable, que se descompone al correspondiente carbeno.



Los **carbenoides de Zn (reactivos de Simmons-Smith)** son muy interesantes desde el punto de vista sintético y pueden generarse por tratamiento de diyodo alcanos en presencia de reactivos de Zn.

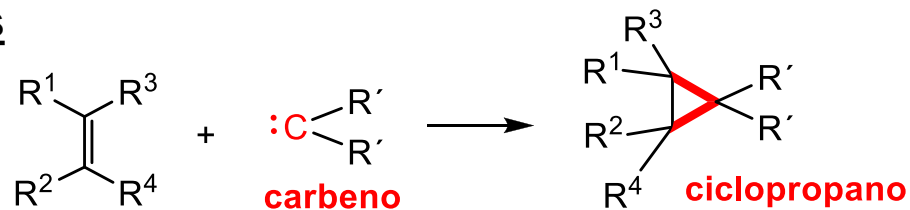


4. CARBENOS Y RADICALES

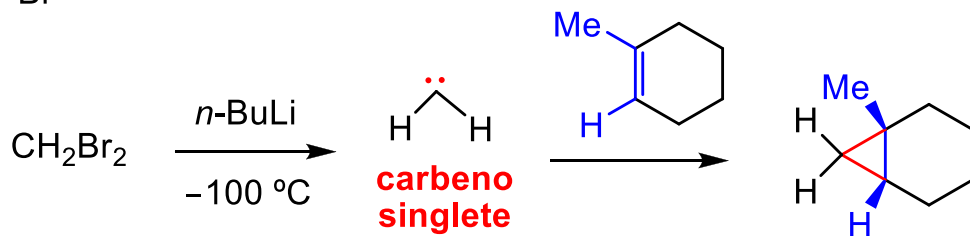
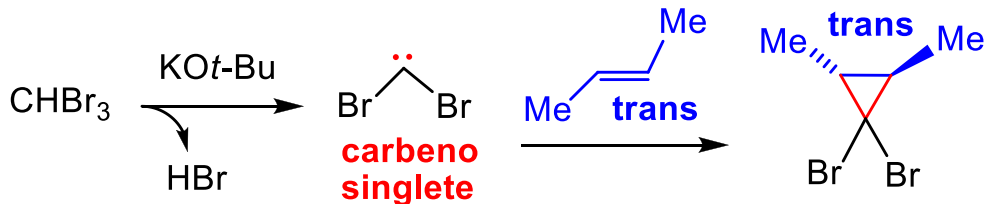
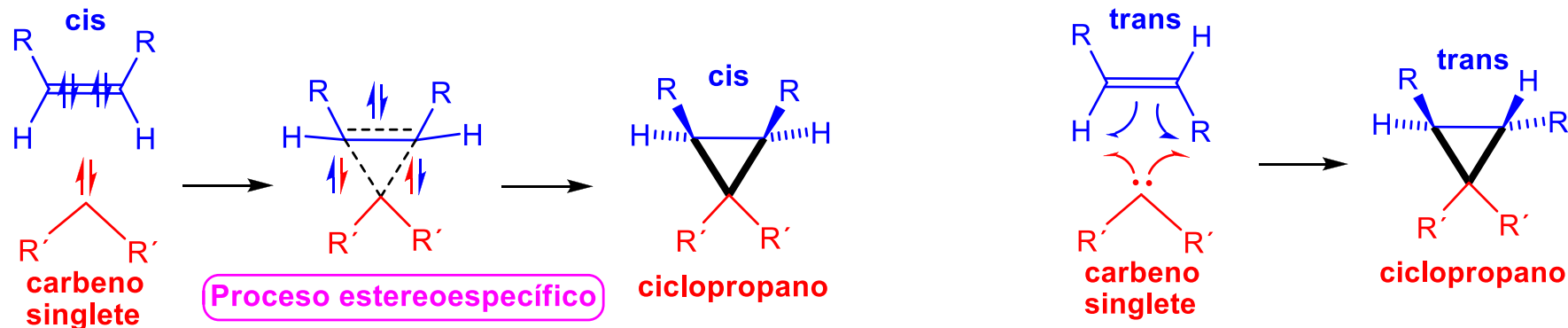
4.3. Reacciones de Carbenos

4.3.1. Reacciones de adición a dobles enlaces

La **reacción de carbenos** más útil desde el punto de vista sintético es la **adición a dobles enlaces** ya que permite la **síntesis de ciclopropanos**.



La **estereoquímica de la adición** va a depender de que el carbeno sea singlete o triplete. La **adición de carbenos singlete** (p. ej. halocarbenos generados por α -eliminación) es **estereoespecífica cis**, es decir, la estereoquímica del doble enlace se mantiene en el ciclopropano debido a que es un **proceso concertado**.

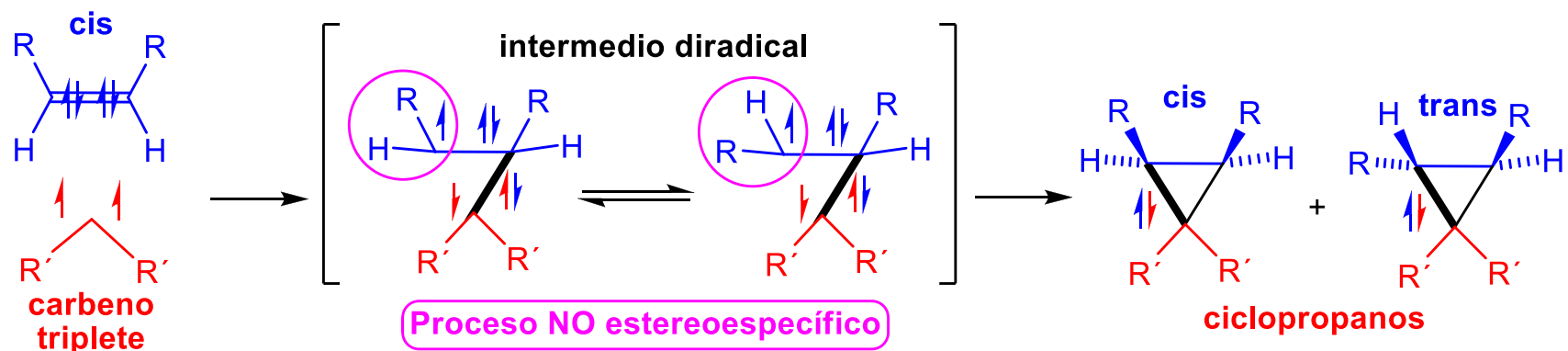


4. CARBENOS Y RADICALES

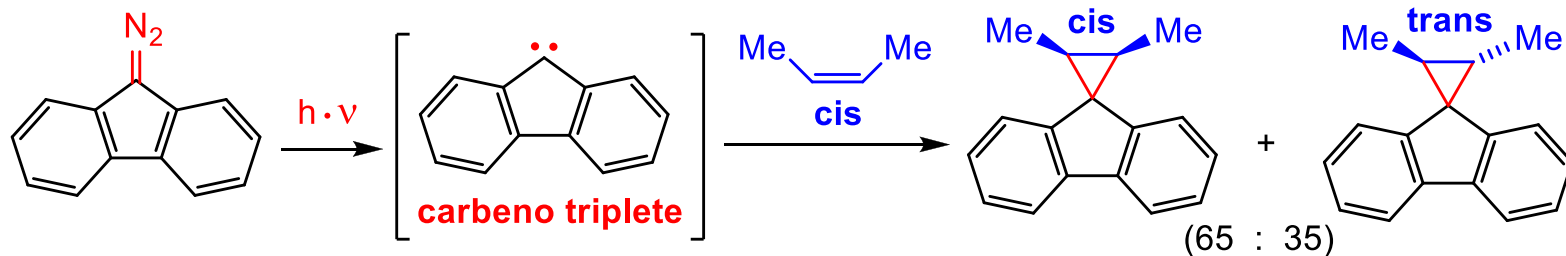
4.3. Reacciones de Carbenos

4.3.1. Reacciones de adición a dobles enlaces

Sin embargo, la **adición de carbenos triplete NO es estereoespecífica**, ya que transcurre a través de un **diradical intermedio** por lo que va a ser un **proceso NO concertado** en dos etapas.



La **generación de carbenos vía fotoquímica** aporta, en general, la energía necesaria para transformar el carbeno singlete, inicialmente formado, en el carbeno triplete más estable, por lo que su adición a un doble enlace conducirá a mezclas de diastereoisómeros.

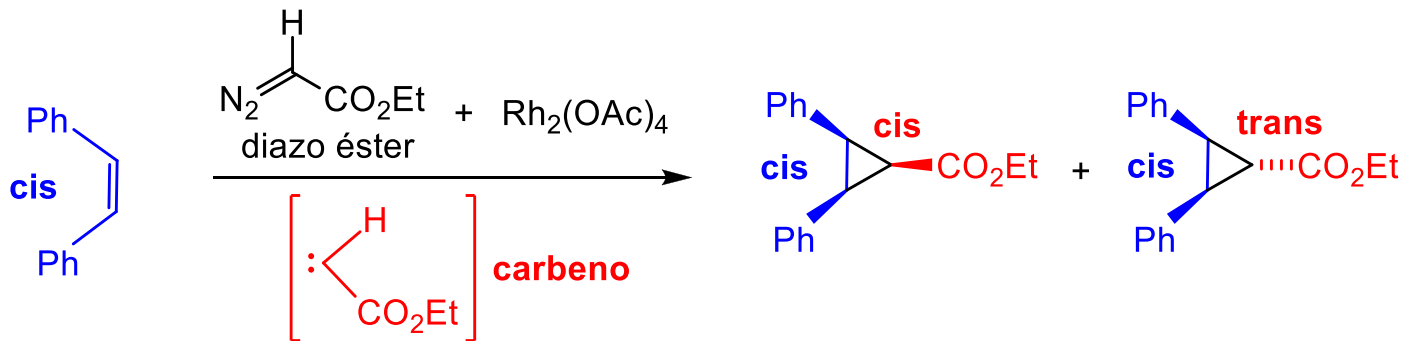


4. CARBENOS Y RADICALES

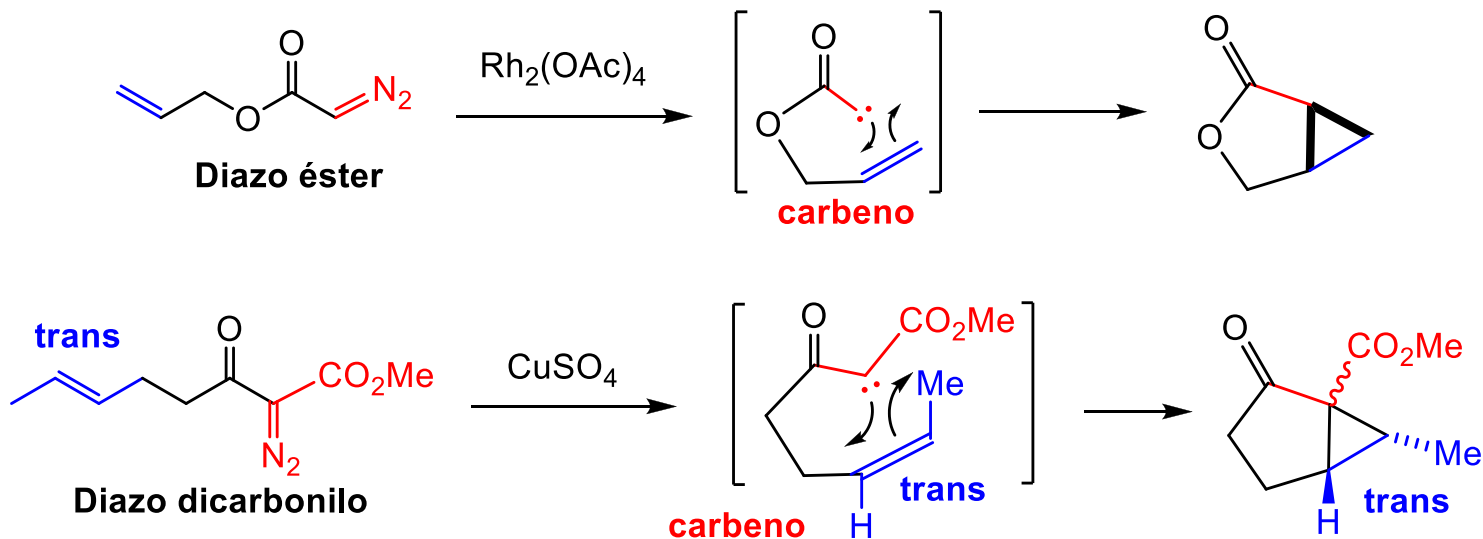
4.3. Reacciones de Carbenos

4.3.1. Reacciones de adición a dobles enlaces

La adición de carbenos, generados a partir de **compuestos diazocarbonílicos** en presencia de catalizadores metálicos como $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ó CuOTf , a dobles enlaces también es estereoespecífica en cuanto a la geometría del alqueno, pero la estereoselectividad cis-trans va a ser baja con respecto a la estructura del carbeno.



La versión intramolecular da acceso a compuestos ciclopropánicos bicíclicos o policíclicos.

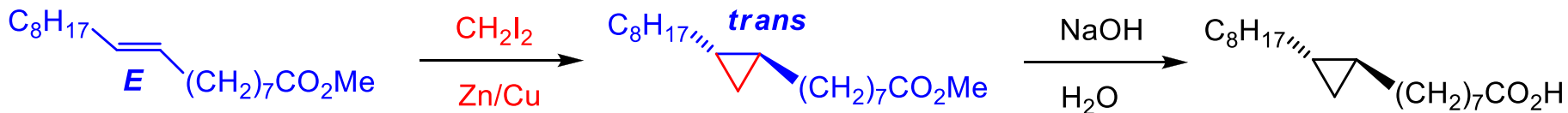
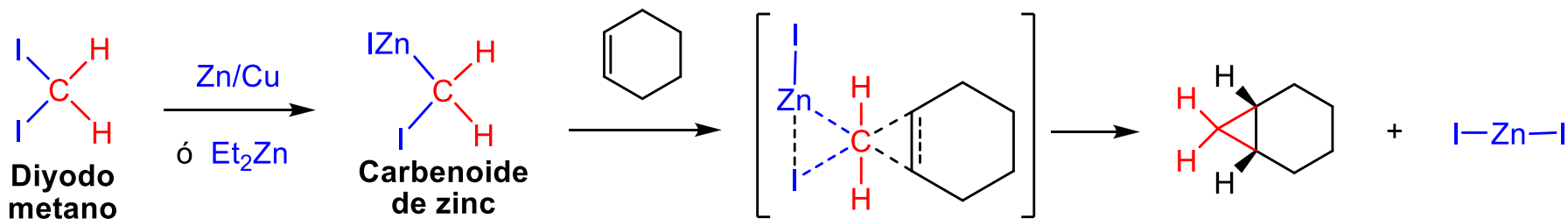


4. CARBENOS Y RADICALES

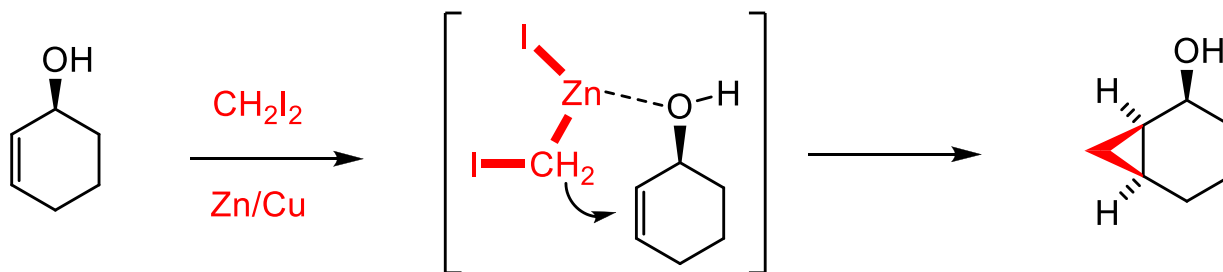
4.3.1. Reacciones de adición de Carbenos a dobles enlaces

4.3.1.1. Reacción de Simmons-Smith

Los **carbenoides de Zn**, generados por tratamiento de diyodo alcanos (**esencialmente diyodometano**) en presencia de reactivos de Zn, reaccionan con alquenos para dar lugar al correspondiente ciclopropano (reacción de Simmons-Smith). La reacción es **estereoespecífica** y tiene lugar por adición cis al alqueno en un proceso concertado en el que la transferencia del carbenoide de zinc al alqueno se produce sin que se desarrollen carbenos libres.



Cuando la reacción de Simmons-Smith se lleva a cabo sobre **alcoholes alílicos**, el grupo metileno se va a transferir por la misma cara del doble enlace en la que se encuentra el grupo OH para dar lugar al ciclopropano con estereoquímica cis respecto del grupo hidroxilo.

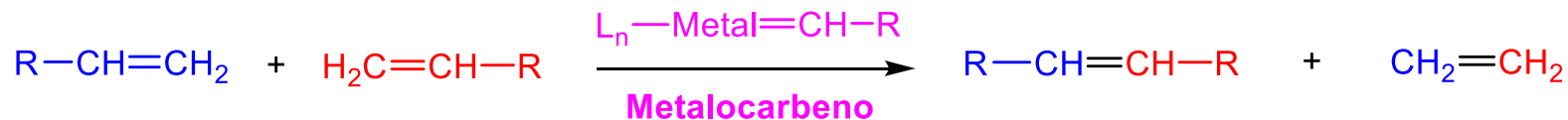


4. CARBENOS Y RADICALES

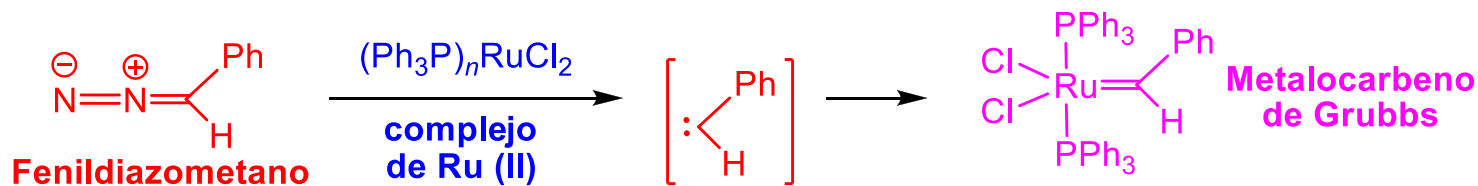
4.3.1. Reacciones de adición de Carbenos a dobles enlaces

4.3.1.2. Reacción de metátesis de olefinas

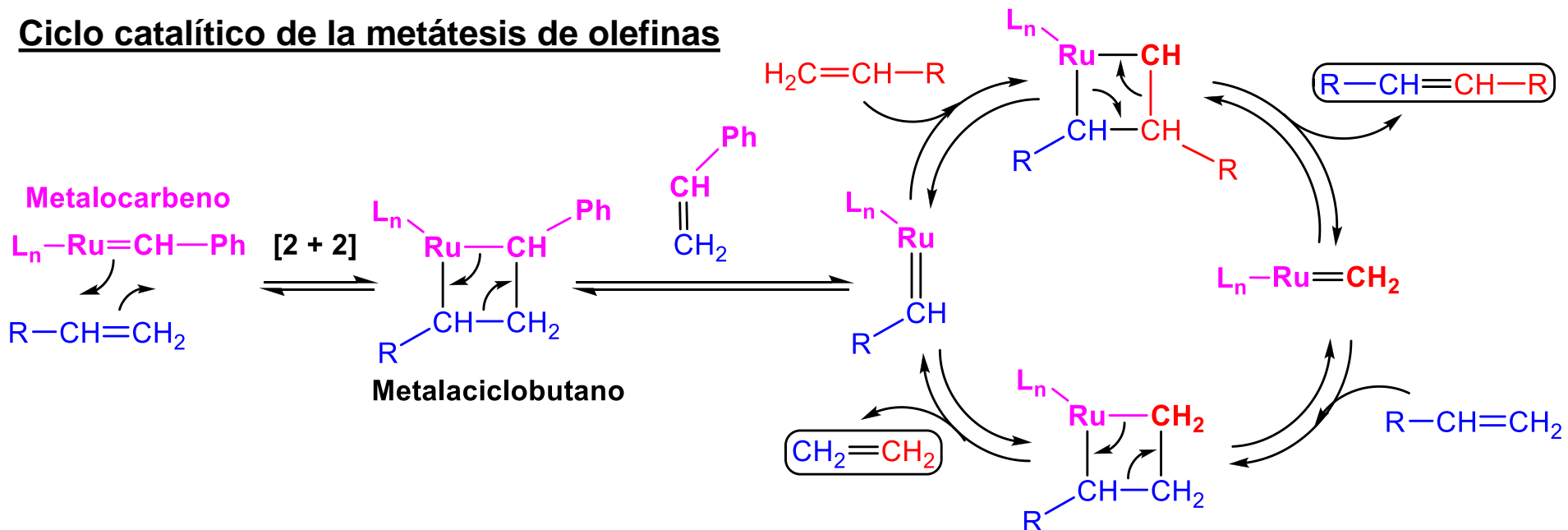
La reacción de **metátesis de olefinas** es un método de síntesis selectiva de alquenos que tiene lugar entre dos olefinas que transponen sus átomos con hibridación sp^2 de forma que se generan dos nuevos alquenos.



La reacción se cataliza con **metalocarbena de metales de transición**, principalmente de Rutenio (**Grubbs**, premio Nobel en 2005) y Molibdeno (**Schrock**).



Ciclo catalítico de la metátesis de olefinas

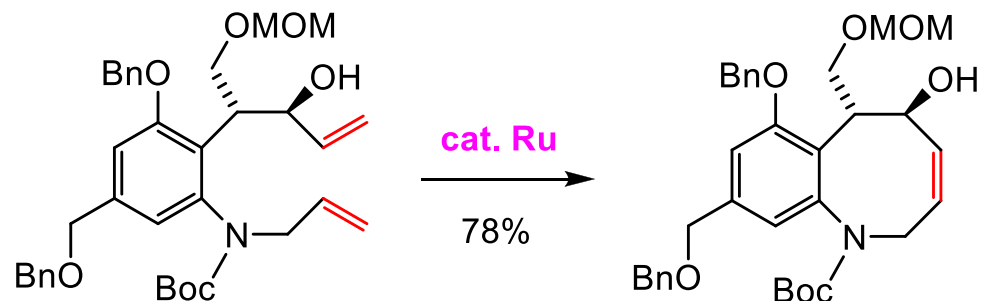
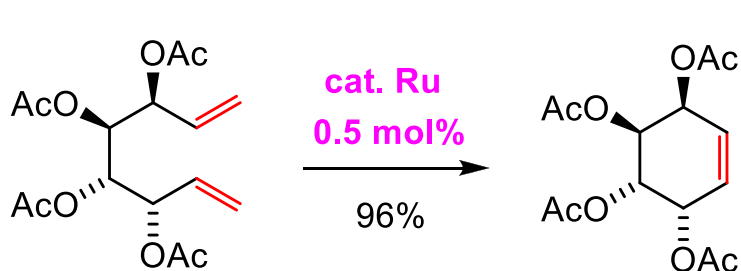
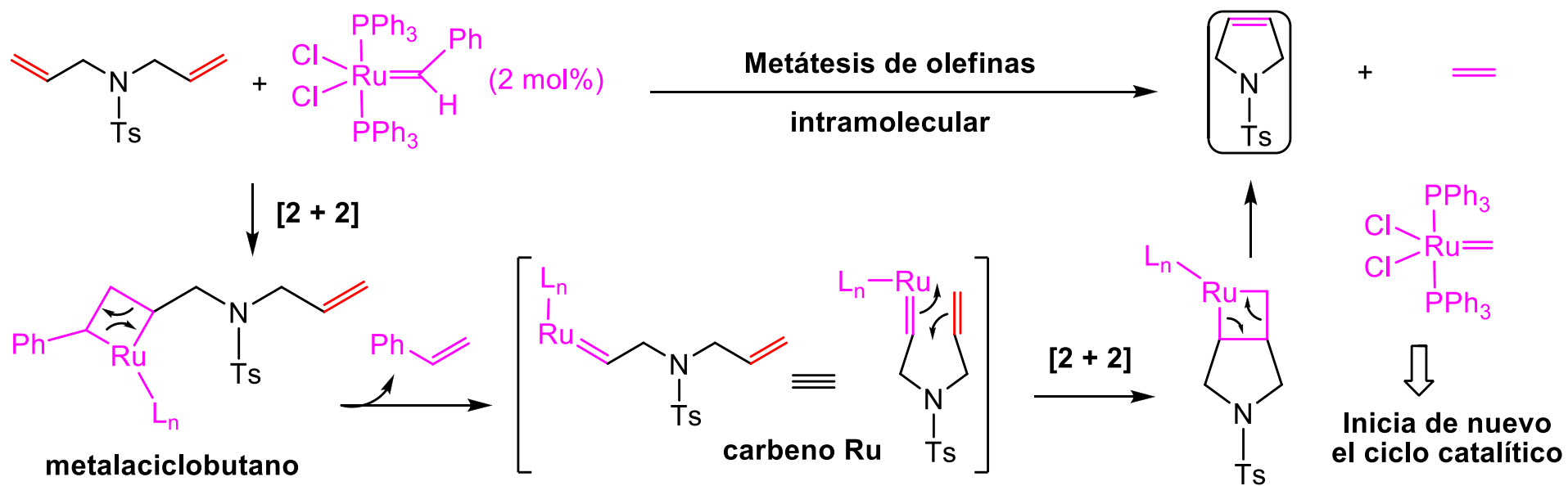


4. CARBENOS Y RADICALES

4.3.1. Reacciones de adición de Carbenos a dobles enlaces

4.3.1.2. Reacción de metátesis de olefinas

Sin embargo, la **metátesis de olefinas intermolecular**, cuando se utilizan alquenos diferentes, suele conducir a mezclas de productos, siendo mucho más útil desde el punto de vista sintético la **versión intramolecular** en la que se preparan olefinas cíclicas de diferentes tamaños a partir de una molécula que contiene dos alquenos en las posiciones terminales.



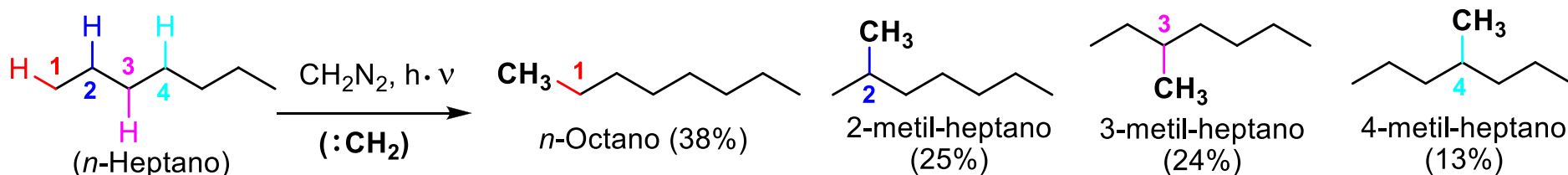
4. CARBENOS Y RADICALES

4.3. Reacciones de Carbenos

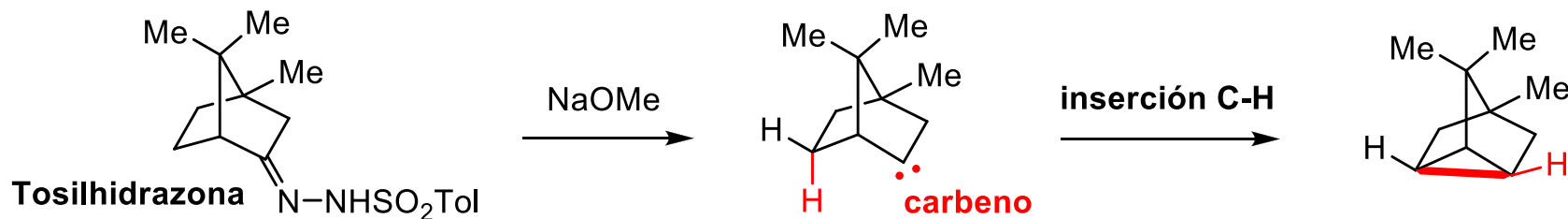
Los **carbenos** son especies muy reactivas y su carácter electrófilo hace que sus reacciones más importantes sean las **de inserción en enlaces C-H, O-H y N-H** y, principalmente, las de **adición a dobles enlaces**.

4.3.2. Reacciones de inserción a enlaces C-H, O-H y N-H

Los **carbenos** dan reacciones de inserción en enlaces de tipo σ como C-H, O-H ó N-H, es decir, se interponen entre esos dos enlaces. La inserción intermolecular en enlaces C-H no es un método de interés desde el punto de vista sintético ya que se forman mezclas de productos.



Puede ser más interesante la versión intramolecular ya que permite acceder a ciclos de diferentes tamaños, difíciles de conseguir por otros métodos, estando favorecida en estructuras geoméricamente rígidas.



Estas **reacciones de inserción** de carbenos pueden darse también en **enlaces O-H y N-H**.

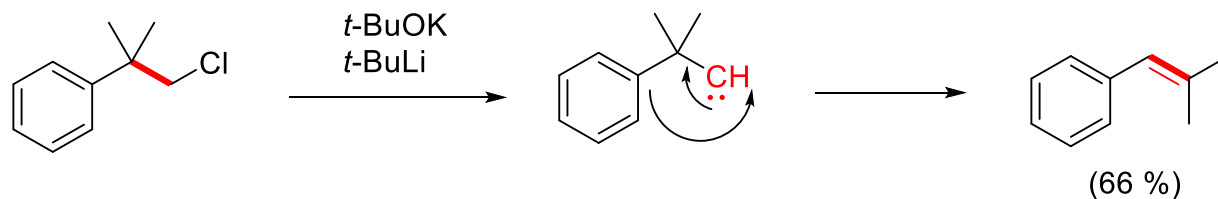


4. CARBENOS Y RADICALES

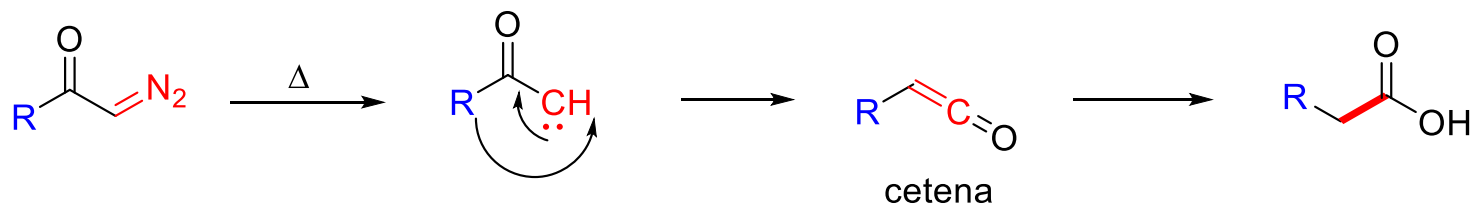
4.3. Reacciones de Carbenos

4.3.2. Reacciones de transposición de carbenos

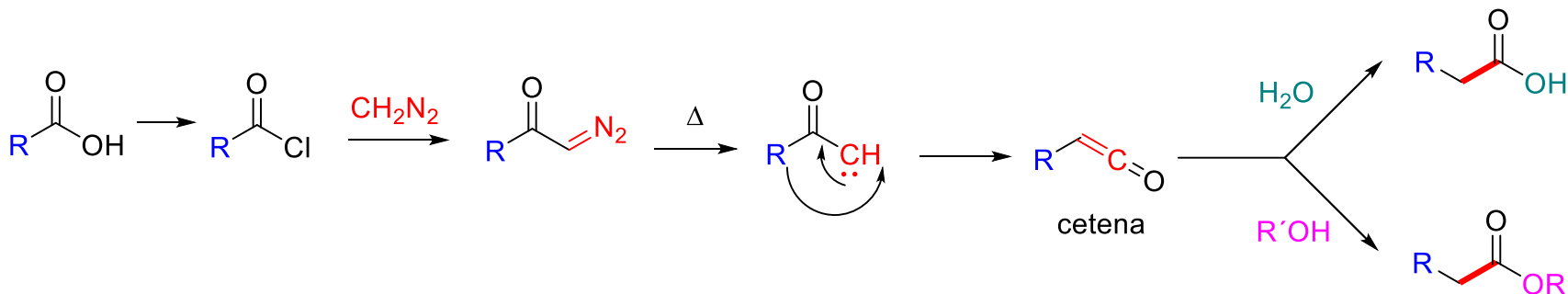
Los **carbenos** que no tienen átomos de H en β y no pueden llevar a cabo la inserción en el enlace C-H, pueden llevar a cabo reacciones de transposición con grupos alquilo o arilo.



El caso más típico es la transposición de un carbeno en posición α a un grupo carbonilo. Esta reacción recibe el nombre de **transposición de Wolff**.



Una importante aplicación de la transposición de Wolff es la **homologación de Arndt-Eistert**, en la que a partir de un cloruro de ácido con diazometano, se obtiene un ácido carboxílico con un átomo de carbono más en la cadena.

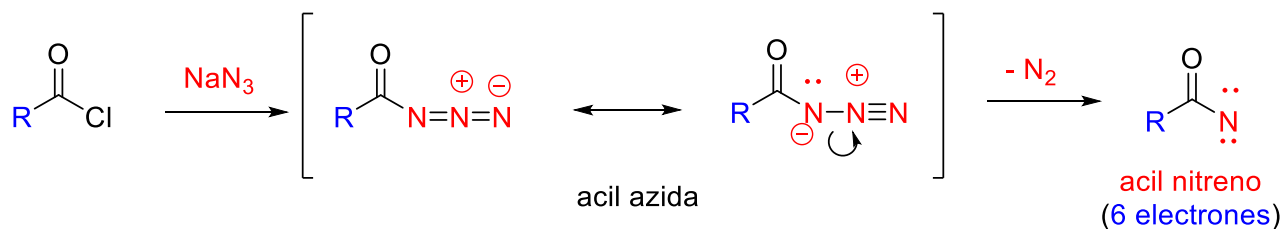


4. CARBENOS Y RADICALES

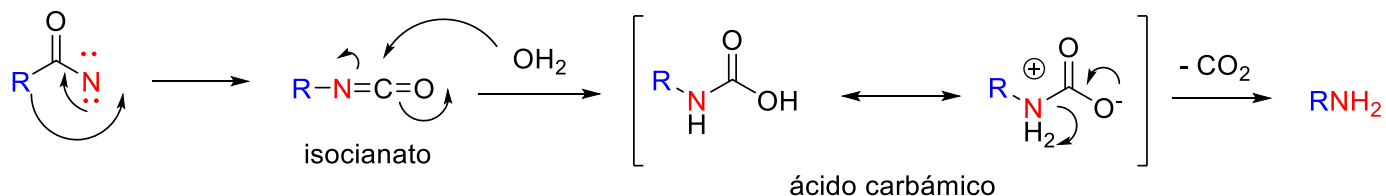
4.3. Reacciones de Carbenos

4.3.2. Reacciones de transposición de carbenos

Una reacción relacionada con la transposición de Wolff es la **transposición de Curtius**, que transcurre a través de un **α acil nitreno**.



Los **nitrenos**, como los carbenos, son muy reactivos y electrófilos y se transponen para formar **isocianatos**.



Una aplicación de la transposición de Curtius es la **transposición de Hofmann**, en la que una amida se convierte en una amina, con pérdida de un átomo de carbono.

