

# A 45 AÑOS DEL NACIMIENTO DE UNA NUEVA REACCIÓN EN QUÍMICA ORGÁNICA

**Palabras clave:** SRN1; transferencia de electrones; radicales; heterociclos; fotoquímica.  
**Key words:** SRN1; electron transfer; radicals; heterocycles; photochemistry.

## ■ Roberto A. Rossi

INFIQC, Departamento de Química Orgánica,  
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad  
Nacional de Córdoba, Haya de la Torre y Medina  
Allende  
X5000HUA Córdoba, Argentina

rossi@fcq.unc.edu.ar

Cuando recibí la invitación de escribir una reseña de mis actividades me tomó de sorpresa, nunca había pensado en escribir algo así. Acepté sin pensarlo mucho, después de pensarlo me dije “¡¡...en que te has metido...!!”. Al empezar a escribir me di cuenta que al pensar en las cosas del pasado te traen recuerdos, emociones, que con la labor cotidiana y con la concentración de desarrollar los planes del futuro, no hay tiempo de meditar y hacer un balance de toda tu actuación. Al hacer esta reseña, al final concluyo que en el balance de acciones positivas y negativas, estoy satisfecho, porque generalmente he conseguido mis propósitos. Debo aclarar que entre mis principales aciertos fue elegir al Profesor Joseph F. Bunnett para realizar mi trabajo posdoctoral, que después explicaré por qué, y que lamentablemente ha fallecido este año. Otros aciertos fue tener como estudiantes doctorales a gente dedicada, empeñosa y que confiaron en que los guiara. Algunos

siguieron como posdoctorales, investigadores y luego como colegas, y otros siguieron distintos rumbos.

### ■ 1. NIÑEZ

Como muchos argentinos provengo de descendiente de italianos por mi padre (José B. Rossi) y de vascos por mi madre (Lyda F. Unzú). Mi padre trabajaba en Vialidad Nacional y recorría los caminos haciendo o reparando rutas. Cuando estaba trabajando en la Ruta Nacional Nro. 19, allí conoció a mi madre, que vivía en un campo cerca de un pequeño pueblo llamado Tránsito, que queda a poca distancia de Arroyito, Provincia de Córdoba. Mi abuelo Martín Unzú tenía tambo, y disfruté mucho en mi niñez cuando visitábamos el campo.

Mi padre tenía que viajar mucho por su trabajo, y por ese motivo vivimos en mi niñez en varios pueblos de la Provincia de Córdoba. Mi hermana mayor nació en Oliva, y yo en

Jesús María. Cuando vivíamos en Santa Rosa de Calamuchita, mi hermana empezó la escuela primaria, y mis padres decidieron no seguir viajando por los cambios en los colegios, así que compraron una casita en la ciudad de Córdoba en el año 1950, y desde entonces siempre viví en Córdoba.

### ■ 2. EDUCACIÓN EN ARGENTINA

Allí cursé el primario en el Colegio Ramón J. Cárcano, e ingresé en el secundario en la Escuela Normal Superior Dr. Agustín Garzón Agulla. En ese tiempo era una escuela secundaria modelo, y cursábamos en dos turnos, de mañana y de tarde con clases de 45 minutos, con el tiempo incluido para estudiar en el colegio. Como era una escuela Normal se cursaba cinco años para recibirse de bachiller, y con un año más de maestro. La mayoría de mis compañeros eran mujeres, con muy pocos varones. Fue una etapa que fui muy feliz, y disfrutamos mucho

la amistad. Después de recibirnos vino la diáspora de los compañeros, pero quedó una gran amistad que aún perdura, y casi todos los años nos reunimos. Algunos compañeros viven en otros países, y aprovechamos cuando vienen de visita a Córdoba a reunirse.

En esta escuela tuve mi primer contacto con la Química. Tenía un gabinete de química muy bien equipado, y recuerdo que la profesora preparaba soluciones, que al mezclarlas cambiaban de color (no me acuerdo los fundamentos, pero es-timo que cambios de pH e indicadores, formación de complejos con Cu, etc.). Una experiencia que me fascinó fue que al terminar la clase, calentaba un recipiente con sales hasta saturación, y cada alumno ponía un hilo con su nombre, y en la próxima clase recogíamos los hilos llenos de sales que habían cristalizado, y la competencia era quien tenía los mejores cristales, y teníamos una colección de "hilos cristalizados" de diferentes colores. Otra experiencia era que poníamos en el mechero (en ese tiempo se calentaba con mecheros a gas) alambres que habíamos mojado en soluciones con distintas sales para ver los colores que tenían al excitarlas con calor.

Al terminar el secundario vino el drama, decidir qué estudiar, y después de descartar distintas carreras nos quedó con unos compañeros la carrera de Bioquímica (no había en ese entonces Licenciaturas en Química). Posiblemente yo estaba influenciado por la excelente profesora que nos enseñó algunos principios químicos. Con algunos compañeros nos inscribimos en el Instituto de Ciencias Químicas (ICQ), que luego sería Facultad de Ciencias Químicas (FCQ). Comenzamos el cursillo obligatorio de la Universidad Nacional de Córdoba (UNC) al comienzo de Enero de 1961 hasta

los fines de Marzo. Se dictaban tres materias intensivas y muy exigentes, y varios días con turnos de mañana y tarde.

Esa fue la primera experiencia que teníamos con mis compañeros de la Universidad, y había diferencias de nivel que teníamos del secundario. Al terminar el cursillo únicamente quedé yo en esa carrera, los otros compañeros siguieron ¡¡Odontología o Abogacía!! Eso refleja un poco el desconcierto de elegir carreras universitarias cuando no había cursos como ahora de orientación vocacional.

Cuando cursaba el segundo año de la Facultad, falleció mi padre. Mi madre no trabajaba y mi hermana estudiaba Escribanía, yo quise dejar de estudiar para trabajar pero mi madre me impidió hacerlo, así que empecé a preparar alumnos particulares (no existían las academias como ahora), e ingresé más tarde a trabajar como ayudante alumno en el ICQ. Como compañera de estudio conocí a Rita Hoyos, que también era ayudante alumno del Departamento de Fisi-química del ICQ, y que más tarde se convertiría en mi esposa.

Con Rita decidimos que la Profesión como Bioquímicos no nos entusias-maba, sobre todo después de la práctica hospitalaria, que era un trabajo rutinario. El Director del Departamento de Físicoquímica era el Dr. Eduardo Staricco, y nos dijo que podíamos hacer una carrera académica en el ICQ, así que decidimos realizar una tesis en química.

Al recibirnos de Bioquímicos empezamos la tesis en el Departamento de Química Orgánica del ICQ, en el área de Físico Química Orgánica bajo la dirección del Prof. Dr. Héctor E. Bertorello, que recién regresaba de Alemania. Yo obtuve una Beca del Conicet y Rita un cargo de Jefe de Trabajos Prácticos Dedicación Exclusiva (DE) que compartía con un colega del Departamento. Al principio trabajamos en un pequeño laboratorio que el Dr. Staricco le cedió en préstamo al Dr. Bertorello en el Departamento de Físicoquímica. Al poco tiempo el ICQ habilitó un sótano, en donde se instaló el Departamento de Química Orgánica y el Departamento de Farmacia, claramente un lugar no apto para hacer investigaciones en Química Orgánica.



Foto 1: Profesor Joseph F. Bunnett

Cuando se terminó el período de la beca fui promovido a Profesor Adjunto DE en 1968. Trabajamos en el transcurso de la tesis en la química del 1,2-deshidrobenceno (Rossi y Bertorello 1967), 1,4-deshidrobenceno (de Rossi y col. 1970), y 1,3-deshidrobenceno (Bertorello y col. 1970; Rossi y col. 1971).

### ■ 3. EDUCACIÓN EN ESTADOS UNIDOS

Después de terminar el doctorado empecé a buscar profesores en el extranjero para realizar un estudio posdoctoral. Tuve varios profesores que me aceptaban, y ahí tuve una decisión con muy mucha suerte, al

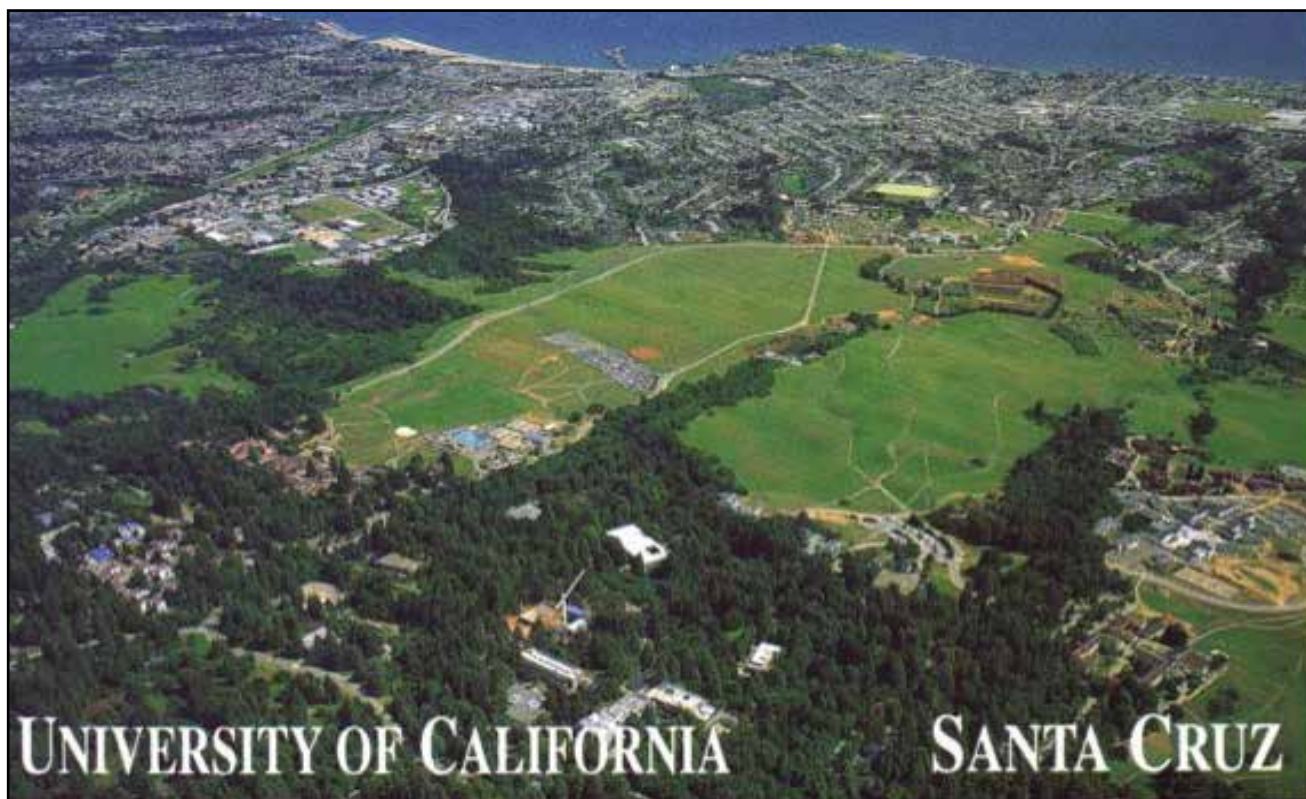
elegir al Prof. Joseph F. Bunnett de la Universidad de California, Santa Cruz, Estados Unidos (Figura 1). Como no existía internet, todas las comunicaciones se hacían por carta, así que nos llevó un año de preparaciones. Al obtener la beca posdoctoral del Conicet, en 1970 partimos para California. A Rita el Prof. Bunnett le pagaba un sueldo como becaria posdoctoral.

A Santa Cruz viajamos con Rita, mis dos hijos, Gabriela (dos años) y Enrique (un año) y mi mamá Lyda, porque íbamos a trabajar los dos y había que cuidar los chicos.

La Universidad de California en Santa Cruz fue fundada en 1965, y se encuentra en un campo con un bosque incluido, que el dueño donó al Estado si construían una Universidad de California en ese predio (Figura 2, 3). Es una Universidad privilegiada, por la hermosura de los campos y de los bosques. La univer-



**Foto 2:** Bosque del Campus de la Universidad de California en Santa Cruz (fuente Internet)



**Foto 3:** Vista aérea del Campus de la Universidad de California en Santa Cruz (fuente Internet)

sidad fue construida en el medio del bosque respetando los árboles. Fue una suerte porque en 1970 recién aceptaban alumnos, todo era nuevo, y el equipamiento de última generación.

El tema que me había dado Bunnett para la solicitud de beca en el Conicet era "estudios de reacciones de eliminación". Pasé un año estudiando reacciones de eliminación, con todos sus mecanismos distintos. ¡¡¡Era un experto en reacciones de eliminación!!!. Cuando llegué a la Universidad tuve el primer encuentro con Bunnett, y empezaron las grandes sorpresas. Él me dijo que creía que ese año (1970) habían encontrado una nueva reacción en Química Orgánica con sustratos aromáticos, que llamó Sustitución Radical Nucleofílica Unimolecular, o  $S_{RN}1$ . Si era real este mecanismo iba a ser un área importante, en cambio el tema de las reacciones de eliminación era bien conocido, y solamente faltaban detalles para completar los conocimientos de las eliminaciones, que era lo que contemplaba mi plan presentado al Conicet. Me dijo que decidiera si trabajaba en eliminaciones como estaba programado, o incursionaba en el mecanismo de  $S_{RN}1$ .

Era viernes y me dijo que a la otra semana hablaríamos de nuevo y me dio bibliografía y material para estudiar, por ejemplo cómo hacer reacciones con el solvente amoníaco líquido (punto de ebullición de  $-33^{\circ}\text{C}$ ), reacciones de transferencia de electrones, electrones solvatados, radicales aniones, etc. que de estos temas ¡¡¡no sabía ni entendía nada!!! Cuando nos reunimos nuevamente, dentro de la irreflexión de joven, le dije a Bunnett que aceptaba el tema de  $S_{RN}1$ , pero si el mecanismo era real yo seguiría con ese tema en Argentina, y él me respondió con una gran generosidad, que si es real el

mecanismo de  $S_{RN}1$  habría un campo amplio para los dos.

Empecé a trabajar repitiendo las reacciones de  $S_{RN}1$  que había realizado el Dr. J. K. Kim como posdoc de Bunnett, y estos estudios me dieron similares resultados: reacciones de halobencenos con nucleófilos derivados de azufre y nitrógeno (Kim y Bunnett 1970a), y reacciones iniciadas por electrones solvatados (Kim y Bunnett 1970b).

Como era todo nuevo, no había otros conocimientos de este tema, teníamos muchas perspectivas y objetivos. En dos años descubrimos varios resultados interesantes, como el estudio de grupos salientes (Rossi y Bunnett 1972a), síntesis de anilinas partiendo de fenoles (Rossi y Bunnett 1972b), incorporamos carbaniones como nucleófilos (Rossi y Bunnett 1973a), y la deshidroxilación de fenoles a partir de ésteres fosfóricos y metales alcalinos (Rossi y Bunnett 1973b). Un descubrimiento muy importante, y que le daría un gran empuje en el futuro a este mecanismo, es que describimos por primera vez que estas reacciones pueden ser iniciadas fotoquímicamente (Rossi y Bunnett 1973c).

A finales de 1972 regresamos a Córdoba, dejando Santa Cruz con la alegría del retorno, pero a su vez con nostalgias. Debo señalar que el Prof. Bunnett aparte de darme muchos consejos como excelente químico que realmente fue, sino también consejos como amigo que así sentía que era.

#### ■ 4. EL REGRESO A CÓRDOBA

La ayuda que recibimos de Bunnett cuando nos establecimos en Córdoba fue muy importante, por ejemplo en hacernos distintos análisis químicos en Santa Cruz de muestras que le enviábamos (nunca nos

cobró, él pagaba los gastos de los análisis), sino también corregirnos el inglés de manuscritos para mandar a publicar, etc. Yo le enviaba los planes de lo que iba a hacer y, viceversa, él me mandaba sus planes para no superponernos. Pero al poco tiempo me aparté de estos temas, y comencé a desarrollar reacciones de  $S_{RN}1$  con sustratos alquílicos y nucleófilos organometálicos, síntesis de heterociclos, reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio, etc., lejos de los temas de investigación de Bunnett.

Ya instalados en el Dpto. de Química Orgánica del FCQ en el sótano (en el cual trabajamos hasta el año 1992, año que nos mudamos a un nuevo edificio en la Ciudad Universitaria, Edificio de Ciencias II), teníamos que armar un laboratorio, y además preparar todo para hacer reacciones en amoníaco líquido, comprar los tubos de amoníaco, nitrógeno, drogas, etc. Afortunadamente la Universidad tenía un Consejo de Investigaciones; en esos momentos el Dr. Ranwel Caputto era el Director, y a nuestra solicitud nos dieron un subsidio, que nos alcanzó para ir parcialmente equipándonos y esperar el subsidio que habíamos solicitado al Conicet.

Mi primera tarea fue terminar un trabajo que había comenzado en Santa Cruz (por supuesto me traje de "contrabando" pequeñas muestras del material necesario para finalizarlo). Afortunadamente todas las reacciones salieron bien y pude completarlo y publicarlo (Rossi y Bunnett 1974).

Al comienzo de nuestro regreso trabajamos Rita y yo en proyectos comunes, pero poco después cada uno siguió con sus temas. Mi primer tesisista fue Antonio F. López. Es un caso atípico para realizar una tesis, porque él trabajaba en un laborato-

rio de la Fuerza Aérea y llegaba al Departamento aproximadamente a las 16 h y trabajaba hasta las 20 o 21 h. Cuando iba a hacer una reacción en amoníaco líquido yo lo esperaba con el solvente ya destilado y seco, sino Antonio no tenía tiempo de hacer la destilación y realizar la reacción.

Con Antonio empezamos a entender los sustratos, con halonaftalenos y distintos nucleófilos (Rossi y col. 1976a). Realizamos el primer trabajo teórico del mecanismo de  $S_{RN}1$ . Este trabajo se pudo realizar en el Centro de Cálculo de la Universidad, ubicado en la Facultad de Ciencias Económicas, y en ese entonces teníamos que perforar las tarjetas, clasificarlas, verificarlas etc. (¡¡la gente joven ni sabrá cómo se introducían los datos en las computadoras antiguas!!).

En 1961 había trabajado unos meses en la compañía IBM (que tuve que abandonar porque no me daban los tiempos de estudiar y trabajar), y una compañera de IBM de entonces estaba trabajando en esos momentos en el Centro de Cómputos de la Facultad Ciencias Económicas, UNC, y nos ayudó mucho en este trabajo teórico (Rossi y col. 1976b).

Con Antonio también estudiamos por qué con unos sustratos las reacciones de  $S_{RN}1$  con iones cianometiluros como nucleófilos se producían fragmentaciones de los intermediarios de la reacción y con otros sustratos no había fragmentaciones (Rossi y col. 1976c).

Antonio se doctoró (1979), y al poco tiempo después dejó la Fuerza Aérea y el FCQ, y se fue como Profesor DE a la Universidad Tecnológica Nacional Filial Córdoba, y llegó a ser Profesor Titular DE, pero en los últimos años se fue al sector productivo de una planta química.

Mi segundo tesista fue Adriana B. Pierini. En esos años había poco dinero en subsidios, y además era muy caro comprar reactivos y también eran difíciles de importarlos. El Depto. tenía un equipo para hacer análisis elementales que estaba en desuso, pero había quedado un frasco con selenio metálico que se usaba como catalizador en estos análisis. Teníamos experiencia con nucleófilos del azufre, pero de selenio no había ningún antecedente (¡¡y ya teníamos el selenio!!). Si el azufre reaccionaba por el mecanismo  $S_{RN}1$ , el selenio que es de la misma familia podría reaccionar de la misma manera, así que preparamos estos nucleófilos derivados del selenio y efectivamente fueron muy buenos (Pierini y Rossi 1978). Si el selenio fue efectivo, probamos el telurio, que es también de la misma familia, y también resultó muy efectivo (Pierini y Rossi 1979a y 1979b).

Cuando estaba en Santa Cruz, había probado nucleófilos del oxígeno, como los iones fenóxidos, pero no funcionaron. Estando ya en Córdoba Bunnett me envió un manuscrito que había enviado a publicar de un trabajo realizado por un posdoc de India, con los resultados de que los iones fenóxidos si reaccionaban. Al poco tiempo recibo una carta de Bunnett que había retirado de la publicación dicho manuscrito (posiblemente hizo repetir las mismas reacciones por otro colaborador de él). Poco tiempo después aparece una publicación del mismo investigador hindú (sin Bunnett como autor) con los mismos resultados. Con Adriana repetimos los experimentos convencidos que eran equivocados, y demostramos que en esas condiciones experimentales los iones fenóxidos no reaccionan (Rossi y Pierini 1980).

Adriana se doctoró en 1979, hizo un posdoctorado en EEUU con

el Prof. M. J. S. Dewar en la Universidad de Austin, Texas, EEUU, y empezó su carrera de cálculos teóricos. Adriana es actualmente Profesora Titular Plenaria del Departamento de Química Orgánica y miembro de la Carrera del Conicet en la categoría Principal.

Rubén Alonso comenzó su tesis e incorporó iones de enolatos de amidas como nuevos nucleófilos (Rossi y Alonso 1980) y reacciones de  $S_{RN}1$  en sistemas bifuncionales (Alonso y Rossi 1980). Aparte de inducir las reacciones de  $S_{RN}1$  fotoquímicamente, desarrollamos la inducción de estas reacciones con amalgama de sodio en amoníaco líquido (Austin y col. 1990, 1991).

Como nos había ido bien con selenio y telurio pensamos en otro grupo de la Tabla Periódica. Considerando que se conocía que los derivados del fósforo eran excelentes nucleófilos en reacciones de  $S_{RN}1$ , iniciamos las reacciones con nucleófilos del mismo grupo con derivados del arsénico, conjuntamente con otra tesista que se había incorporado, la Lic. Sara Palacios (Rossi y col. 1981). Proseguimos con nucleófilos de antimonio, también de la misma familia (Alonso y Rossi 1982). Desarrollamos una metodología para sintetizar triaril fosfinas, arsinas y estibinas, con la colaboración de un nuevo tesista incorporado al grupo, el Lic. Esteban Bornancini (Bornancini y col. 1984).

Alonso se doctoró en 1981, pero se retiró del Departamento para ser Director del Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP), que es un Departamento de la FCQ-UNC relacionado con el sector productivo, y luego se fue de la Facultad para formar parte del CEPROCOR, un organismo Provincial para ayudar al sector productivo.

Con la tesista Sara Palacios estudiamos la reactividad de nucleófilos del azufre, y la diferencias entre sistemas aromáticos y alifáticos (Rossi y Palacios 1981).

Ya habíamos incursionado en reacciones del sistema aromático, empezamos a estudiar sistemas alifáticos simples en los que no había ningún antecedente, y encontramos que reaccionan por el mecanismo  $S_{RN}1$ , como son los sistemas halocabezas de puente (Rossi y col. 1982, Palacios y col. 1984), halociclopropanos (Rossi y col. 1984), halociclohexanos (Palacios y Rossi 1990), y haluros de neopentilo (Pierini y col. 1985).

Sara Palacios se doctoró en 1983; después hizo un posdoc con el Prof. A. L. J. Beckwith de la *Australian National University, Canberra, Australia*, y actualmente es Profesora Titular en la Universidad Católica de Córdoba e investigadora Principal del CONICET.

Otros tesistas ingresan a mi grupo, Alicia Peñeñory y Ana Santiago se doctoraron en 1986 y ambas actualmente son Profesoras de este Departamento e investigadoras del

CONICET. Alicia hizo un posdoc con el Prof. Wilhelm P. Neumann de la Universidad de Dortmund y después con el Dr Waldemar Adam de la Universidad de Würzburg, Alemania, y Ana hizo un posdoc con el Dr Pelayo Camps de la Universidad de Barcelona, España.

En total se realizaron 20 Tesis Doctorales y una Tesis de Maestría bajo mi dirección. Algunos doctores permanecen en el grupo, otros son investigadores de este Departamento, cuatro doctores están en el sector productivo del país y dos doctores en el extranjero, y otros se han insertado como investigadores y docentes en la Universidad Católica de Córdoba, Universidad Nacional de Santiago del Estero y en la Universidad Nacional del Litoral.

Con las bases de lo que ya se conocía del mecanismo de  $S_{RN}1$ , empezamos a diseñar síntesis de heterociclos cuyas estructuras tienen actividades biológicas. Por ejemplo la síntesis de indoles **1** (Baumgartner y col. 1999), indoles fusionados **2** (Barolo y col. 2003), dihidrobenzofuranos **3** y dihidroindoles **4** (Vaillard y col. 2002), isoquinolonas **5** (Guastavino y col. 2006), uracilos

**6** (Bardagí y Rossi 2008), carbazoles **7** (Budén y col. 2009, Guerra y col. 2015), fenantridinas **8** (Budén y col. 2010), benzoxazoles **9** (Vaillard y col. 2012a, 2012b), heterociclos benzofusionados **10** (Guastavino y Rossi 2012), entre otras síntesis de heterociclos (Figura 4).

Recientemente, con mis discípulos los doctores Eugenia Budén y Javier Guastavino también incursionamos en otros sistemas, como la sustitución homolítica aromática (Budén y col. 2013) y desarrollamos una reacción de arilación de alquenos sin metales de transición (Guastavino y col. 2014). Ambos ingresaron al Conicet como Investigadores Asistentes, Eugenia en mi grupo de investigación y Javier en la Universidad Nacional del Litoral.

#### ■ 5. TRABAJOS DE COLABORACION CON INVESTIGADORES NACIONALES

A través de la química he podido hacer trabajos en colaboración con colegas de distintas universidades, que con el tiempo se transformaron en amigos. Con el Dr. Eduardo A. Castro (INIFTA) realizamos estudios teóricos tratando de entender

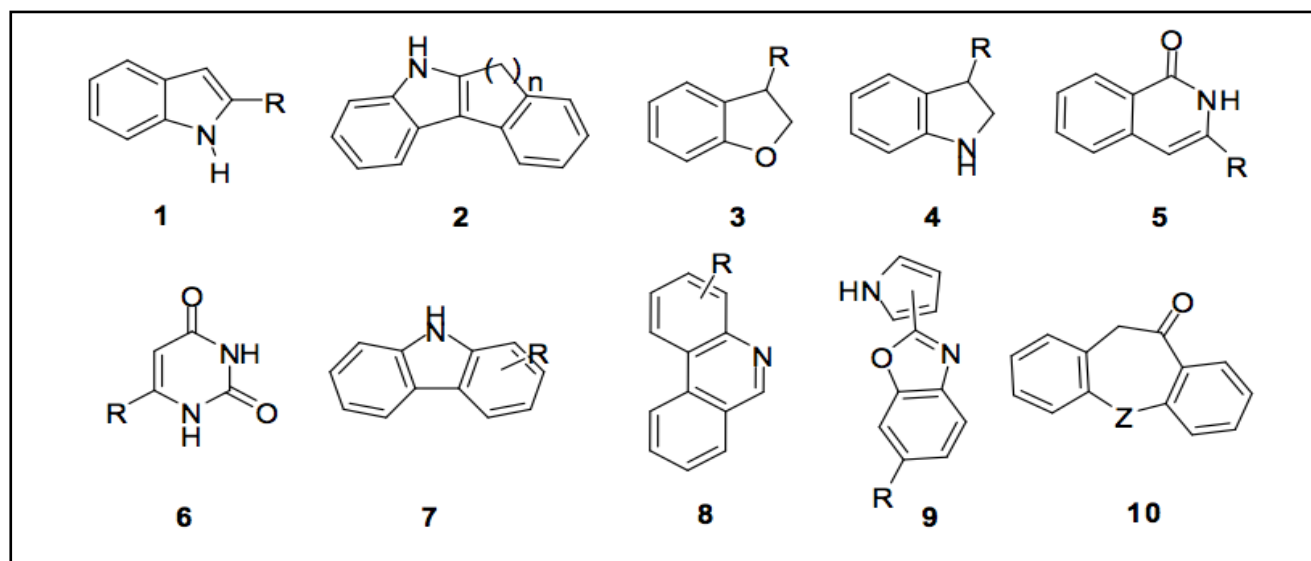


Foto 4: Síntesis de Heterociclos por el Mecanismo de  $S_{RN}1$

la coordenada de reacción del mecanismo de  $S_{RN}1$  (Villar y col. 1982, 1984).

Cuando comenzamos a trabajar con compuestos derivados del estaño, invité al Dr. Julio Podestá (Universidad Nacional del Sur) a participar como jurado de la tesis del Lic. César Yammal, debido a su experiencia con este metal, y logramos hacer estannanos, que luego iban a ser útiles en otras transformaciones (Yammal y col. 1992, 1996; Mandolesi y col. 2002). Con la Dra Alicia Chopa de la misma Universidad realizamos otro trabajo relacionado con el estaño (Lockhart y col. 1999). Con los conocimientos adquiridos en la síntesis de estannanos, empezamos a incursionar con el tesista Eduardo Córscico en reacciones de acoplamiento cruzado de estannanos con electrófilos catalizadas por paladio, procesos conocidos como la Reacción de Stille (Córscico y Rossi 2000a y 2000b, 2002).

En el año 2000 empezamos a trabajar en colaboración con la Dra Sandra E. Martín de nuestro Departamento. Como habíamos adquirido conocimientos con los compuestos estannanos y de las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio, incursionamos con Sandra y con mi tesista Mariana Bonaterra con estannanos derivados del fósforo (Martín y col. 2002), arsénico y antimonio (Bonaterra y col. 2003) y con derivados del selenio (Bonaterra y col. 2006). En estos trabajos se describen por primera vez reacciones de acoplamiento cruzado de estos estannanos con electrófilos y la formación de enlaces carbono-arsénico, carbono-antimonio y carbono-selenio.

## ■ 6. TRABAJOS DE COLABORACIÓN CON INVESTIGADORES DEL EXTRANJERO

Cuando comenzamos a trabajar con sustratos alifáticos cabezas de puente, sintetizamos unos sustratos con unas estructuras relativamente sencillas, el gran desafío era sintetizar sustratos más complejos, o tratar de obtenerlos por asociaciones con otros investigadores (¡¡la segunda opción es mejor!). Viendo la literatura encontramos que el Dr. David G. Morris, de la Universidad de Glasgow del Reino Unido preparaba unos interesantes sustratos cabezas de puente, así que le escribimos para asociarnos en un proyecto, que el Dr. Morris aceptó y nos mandó los sustratos cabeza de puente, que afortunadamente funcionaron muy bien sin grupos funcionales (Santiago y col. 1988a) y con grupos carbonílicos como sustituyentes (Lukach y col. 1995). Conocimos personalmente al Dr. Morris porque vino a Córdoba por un convenio entre el Conicet y la *Royal Society of Chemistry*.

Siempre con la estrategia de asociarnos con investigadores que tenían sustratos interesantes para estudiar, y viendo que esta táctica salió muy bien con el Dr. Morris, vimos en la literatura que el Dr. William Adcock (*The Flinders University of South Australia*, Adelaide, Australia) tenía también interesantes sustratos, y nos pusimos en contacto y elaboramos un proyecto en conjunto y obtuvimos buenos resultados (Santiago y col. 1988b). Con la misma estrategia nos asociamos con el Dr. Ken-ichi Takeuchi de la Universidad de Kyoto, Japón, y encontramos interesantes resultados (Santiago y col. 1991). Después de la 14 IUPAC Conferencia de Físicoquímica Orgánica en 1998 en Florianópolis, Brasil, organicé una post IUPAC Conferencia (*“Post IUPAC Conference Symposium on Recent Advances in Organic Reaction Mechanism”*, Puerto Iguazú, Misiones, Argentina),

y tuvimos la oportunidad de conocer personalmente al Dr. Takeuchi.

Cuando Andrés Lukach terminó su tesis conmigo, consiguió una beca con el Dr. Pelayo Camps, de la Universidad de Barcelona, España, para trabajar en síntesis y reacciones de sustratos cabeza de puente por  $S_{RN}1$ , consiguiendo buenos resultados (Camps y col. 1999 y 2001). El Dr. Camps visitó varias veces a la Argentina para asistir a Congresos Nacionales.

Aparte de sustratos cabezas de puente, también estábamos interesados en la síntesis de heterociclos con probable acción farmacológica. Por tal motivo nos pusimos en contacto con el Dr. J. Ángel Guío, del Laboratorio de Síntesis Orgánica y Diseño de Fármacos. Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela, y en colaboración sintetizamos con éxito dihidroindenoindoles **11** y dihidrobenzocarbazoles **12** (Figura 5) (Barolo y col. 2006a).

Con la misma estrategia nos conectamos con el Dr. Gregory D. Cuny (*Laboratory for Drug Discovery in Neurodegeneration, Brigham & Women's Hospital and Harvard Medical School, Cambridge, EEUU*) y realizamos la síntesis de derivados del alcaloide aporfina **13**, y por primera vez se sintetizó el alcaloide homoaporfina **14** (Barolo y col. 2006b). Después con el Dr. Cuny sintetizamos todas las carbolinas isómeras y carbolinas con distintos sustituyentes **15** (Laha y col. 2011), y posteriormente sintetizamos una serie de piridobenzoimidazoles **16** con buenos resultados (Barolo y col. 2013) (Figura 5).

## ■ 7. DOCENCIA Y GESTIÓN

Similarmente como con la Carre-

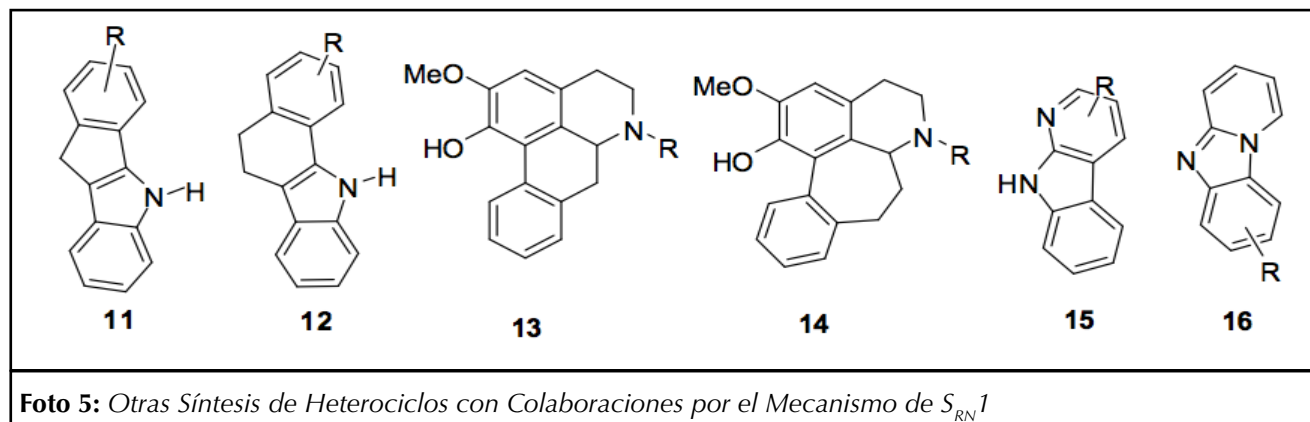


Foto 5: Otras Síntesis de Heterociclos con Colaboraciones por el Mecanismo de  $S_{RN}1$

ra del Investigador del CONICET, en la cual llegué desde becario hasta Investigador Superior (1999), ejercí la docencia en el Departamento de Química Orgánica, en todos los cargos desde Auxiliar docente en 1966, pasando por todas las categorías hasta Profesor Titular Emérito en la actualidad. En el Departamento los profesores van rotando en distintos cursos, así que he dictado cursos en Química Orgánica I y II como cursos básicos, y Química Teórica (en ese entonces era denominada Química Orgánica VI), Química Orgánica Avanzada y Síntesis Orgánica para la carrera de Licenciatura, y varios cursos de doctorado en este Departamento, como también he participado del dictado de cursos de doctorado en la Universidad de Barcelona, España y en la Universidad de Zulia, Maracaibo, Venezuela.

Entre las actividades de gestión más importantes puedo mencionar que he participado en Dirección de Unidades de Investigación, como Director del Centro de Química Aplicada (CEQUIMAP) de la FCQ-UNC (1982-1986), en el cual participé en su creación como integrante del primer Directorio, que estaba compuesto con tres Directores: el Decano de la FCQ, el Dr. Jorge D. Pérez por la Universidad Nacional de Córdoba, conjuntamente con el Ministro de Industria Ing. José Porta por el Gobierno Provincial, y el que suscribe como representante

del Consejo de Investigaciones de la Provincia de Córdoba (CONICOR). La función fundamental del CEQUIMAP era hacer análisis o proyectos de investigación y desarrollo con el sector productivo.

Fui Vicedirector (1994-1998), Director Interino (1998-2002) y Director por Concurso (2002-2011) del Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC convenio UNC-CONICET). He sido Decano Normalizador de la FCQ-UNC (1983-1986). Director del Departamento de Química Orgánica (1988-1990), Director del Departamento de Graduados, FCQ-UNC (1993-1995) y Consiliario Titular del Honorable Consejo Superior, UNC (1996-1998).

He participado en Organismos de Planeamiento y Promoción Científica en la UNC, CONICOR, y comisiones asesoras del CONICET, Presidente del Consejo de Ciencia y Técnica de la UNC (1986-1988) y Miembro de la Comisión Directiva del Centro Científico Tecnológico, UNC-CONICET (2007-2011).

Entre otras actividades es que he sido Vicepresidente (1985-1986) y Presidente de la Sociedad Argentina de Investigadores en Química Orgánica (SAIQO, 1986-1987). Miembro Titular (1983-1987) y Miembro Asociado (1987-1993) de la División de Química Orgánica de la Unión In-

ternacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Soy Miembro Titular de la Academia Nacional de Ciencias desde 1989. Fui electo primero como Miembro Vocal Titular (2005-2008), luego como Prosecretario (2008-2012), y finalmente como Secretario (2012-2016) de la Comisión Directiva.

## ■ 8. DISTINCIONES

En mi carrera como científico tuve la alegría y satisfacción de recibir varias distinciones, entre ellas: Premio "Bernardo Houssay" de la SECyT a la Investigación Científica y Tecnológica - Investigador Consolidado en Química, 2003; Premios Konex 1983 y 2003 con Diplomas al Mérito, y el Premio Konex de Platino 2003, por contribuciones efectuadas a la Química Orgánica Argentina; Premio "Bernardo Houssay" a la Trayectoria de la SECyT a la Investigación Científica y Tecnológica en las Ciencias Exactas y Naturales, 2006; Premio otorgado en 2010 por el *Second Iberoamerican Symposium in Organic Chemistry*, en reconocimiento a las contribuciones realizadas en Química Orgánica, Santiago de Compostela, España. Un premio que me enorgulleció y emocionó fue el Premio otorgado por la SAIQO en reconocimiento a las contribuciones realizadas en Química Orgánica en el año 2011, conjuntamente con otros destacados colegas.



## ■ 9. AGRADECIMIENTOS

Mi sincero reconocimiento a todos los discípulos que he tenido en todos estos años, y a los colegas que han colaborado en mis investigaciones y a los investigadores de otras instituciones del país y del extranjero por lo que he podido llevar a cabo mis proyectos. Un recuerdo muy especial al Dr Bunnett. En esta reseña no he podido nombrar a todos los que han colaborado en mis investigaciones, por lo cual pido mis disculpas, como así también integrantes del Departamento tanto docentes como personal de apoyo administrativo y técnico.

Quiero agradecer al Dr. Miguel Blesa y al Comité Científico de la Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias (AAPC) por darme la oportunidad de relatar mi historia. He descrito los resultados positivos que son los más agradables de contar, pero los sistemas que no funcionaron y los sinsabores de las reacciones que no se pudieron hacer quedan solamente en mi memoria. Los resultados positivos pueden quizás servir a las nuevas generaciones de que las investigaciones en Argentina se pueden realizar, con esfuerzo y sacrificios, pero muy reconfortante por los logros que se van alcanzando.

Quiero agradecer a mi esposa Rita, que como también ella es científica, nos entendemos perfectamente, y a mis hijos por la paciencia de convivir con docentes-investigadores que quizás con poco tiempo para poder compartirlo con ellos, y después darnos los nietos que tanto disfrutamos.

## ■ 10. BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, R. A., Rossi, R. A. (1980) "The  $S_{RN}1$  Mechanism in Bifunctional Systems". Journal of Organic Chemistry **45**, 4760.
- Alonso, R. A., Rossi, R. A. (1982) "Photostimulated Reactions of Diphenylarsenide and Diphenylstibide Ions with Haloarenes. Electron Transfer vs. Fragmentation of the Radical Anion Intermediate". Journal of Organic Chemistry **47**, 77.
- Austin, E., Alonso, R. A., Rossi, R. A. (1990) "sodium-amalgam in Liquid Ammonia. A Novel and Selective Dehalogenation of Aryl Halides". Journal of Chemical Research 190.
- Austin, E., Alonso, R. A., Rossi, R. A. (1991) "Aromatic Nucleophilic Substitution Reactions Catalyzed by Sodium Amalgam in Liquid Ammonia". Journal of Organic Chemistry **56**, 4486.
- Bardagí, J. I., Rossi, R. A. (2008) "A Novel Approach to the Synthesis of 6-Substituted Uracils in Three-Steps, One-Pot Reactions". Journal of Organic Chemistry **73**, 4491.
- Barolo, S. M., Lukach, A. E., Rossi, R. A. (2003) "Synthesis of 2-Substituted Indoles and Fused Indoles by Photostimulated Reactions of *o*-Iodoaniline with Carbanions by the  $S_{RN}1$  Mechanism". Journal of Organic Chemistry **68**, 2807.
- Barolo, S. M., Rosales, C., Angel Guío, J. E., Rossi, R. A. (2006a) "One Pot Synthesis of Substituted Dihydroindenol[1,2-*b*]indoles and Dihydrobenzo[*a*]carbazoles by Photostimulated Reactions of *o*-Iodoaniline with Carbanions by the  $S_{RN}1$  Mechanism". Journal of Heterocyclic Chemistry **43**, 695.
- Barolo, S. M., Teng, X., Cuny G. D., Rossi R. A. (2006b) "Syntheses of Aporphine and Homoaporphine Alkaloids by Intramolecular *ortho*-Arylation of Phenols with Aryl Halides via  $S_{RN}1$  Reactions in Liquid Ammonia". Journal of Organic Chemistry **71**, 8493.
- Barolo, S. M., Wang, Y., Rossi, R. A., Cuny, G. D. (2013) "Synthesis of Pyrido[1,2-*a*]benzimidazoles by Photo-stimulated C-N Bond Formation via  $S_{RN}1$  Reactions". Tetrahedron **69**, 5487.
- Baumgartner, M. T., Nazareno, M. A., Murguía, M. C., Pierini, A. B., Rossi, R. A. (1999) "Reaction of *o*-Iodoaniline with Aromatic Ketones in DMSO. Synthesis of 2-Aryl or Hetaryl Indoles". Synthesis 2053.
- Bertorello, H. E., de Rossi, R. H., Rossi R. A. (1970) "Thermal Decomposition Reactions of Carboxybenzenediazonium Salts. II. 1,3-Dehydroaromatic Compounds from *m*-Carboxybenzenediazonium Salts". Journal of Organic Chemistry **35**, 3332.
- Bonaterrea, M., Martín, S. E., Rossi, R. A. (2003) "One - Pot Palladium-Catalyzed Reactions of Aryl Iodides with Stannyl-arsanes and Stannyl-stibanes". Organic Letters **5**, 2731.
- Bonaterrea, M., Martín, S. E., Rossi, R. A. (2006) "Palladium-Catalyzed Phenyl-Selenylation with *n*-Bu<sub>3</sub>SnSePh in One-Pot Two-Step Reactions". Tetrahedron Letters **47**, 3511.
- Bornancini, E. R. N., Alonso, R. A., Rossi, R. A. (1984) "One Pot Synthesis from the Metals of Symmetrical and Unsymmetrical Triaryl Phosphines, Arsines and Stibines by the  $S_{RN}1$  Mechanism". Journal of Organometallic Chemistry **270**, 177.

- Budén, M. E., Vaillard, V.A., Martin, S. E., Rossi R. A. (2009) "Synthesis of Carbazoles by Intramolecular Arylation of Diarylamide Anions". *Journal of Organic Chemistry* **74**, 4490.
- Budén, M. E., Dorn, V. B., Gamba, M., Pierini, A. B., Rossi, R. A. (2010) "Electron Transfer Mediated Synthesis of Phenanthridines by Intramolecular Arylation of Anions from *N*-(*o*-Halobenzyl) arylamines. Regiochemical and Mechanistic Analysis". *Journal of Organic Chemistry* **75**, 2206.
- Budén, M. E., Guastavino, J. F., Rossi, R. A. (2013) "Room temperature photoinduced direct C-H-arylation via base promoted homolytic aromatic substitution". *Organic Letters* **15**, 1174.
- Camps, P., Pujol, X., Rossi, R. A., Vazquez, S. (1999) "Synthesis of several 8-halopentacyclo[6.4.0.0(2,10).0(3,7).0(4,9)] dodecane derivatives". *Synthesis* 854.
- Camps, P., Lukach, A. E., Rossi, R. A. (2001) "Synthesis of Several Halobisnoradamantane Derivatives and their Reactivity through the  $S_{RN}1$  Mechanism". *Journal of Organic Chemistry* **66**, 5366.
- Córsico, E. F., Rossi, R. A. (2000a) "Reactions of Trimethylstannyl Ions with Mono, Di and Trichloro Substituted Aromatic Substrates by the  $S_{RN}1$  Mechanism". *Synlett*, 227.
- Córsico, E. F., Rossi, R. A. (2000b) "Synthesis of Mono-, Di and Tri- Phenyl Arenes by Sequential Photostimulated  $S_{RN}1$  and Pd(0)-Catalyzed Cross Coupling Reactions on Aryl Halides". *Synlett*, 230.
- Córsico, E. F., Rossi, R. A. (2002) "Sequential Photostimulated Reactions of Trimethylstannyl Anions with Aromatic Compounds Followed by Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Processes". *Journal of Organic Chemistry* **67**, 3311.
- de Rossi, R. H., Bertorello, H. E., Rossi R. A. (1970) "Thermal Decomposition Reactions of Carboxybenzenediazonium Salts. I. 1,4-Dehydroaromatic Compounds from *p*-Carboxybenzenediazonium Salts". *Journal of Organic Chemistry* **35**, 3328.
- Guastavino, J. F., Barolo, S. M., Rossi, R. A. (2006) "One-Pot Synthesis of 3-Substituted Isoquinolin-1-(2H)-one and Fused Isoquinolin-1-(2H)-one via  $S_{RN}1$  Reactions in DMSO". *European Journal of Organic Chemistry* 3898.
- Guastavino, J. F., Budén, M. E., Rossi, R. A. (2014) "Room Temperature and Transition-Metal-Free Mizoroki-Heck-Type Reaction. Synthesis of *E*-Stilbenes by Photoinduced C-H Functionalization". *Journal of Organic Chemistry* **79**, 9104.
- Guastavino, J. F., Rossi, R. A. (2012) "Synthesis of Benzo-Fused Heterocycles by Intramolecular  $\alpha$ -Arylation of Ketone Enolate Anions". *Journal of Organic Chemistry* **77**, 460.
- Guerra, W. D., Rossi, R. A., Pierini, A. B., Barolo, S. M. (2015) "Transition Metal Free" Synthesis of Carbazoles by Photostimulated Reactions of 2'-Halo-[1,1'-biphenyl]-2-amines". *Journal of Organic Chemistry* **80**, 928.
- Kim, J. K., Bunnett, J. F. (1970a) "Evidence for a Radical Mechanism of Aromatic "Nucleophilic" Substitution". *Journal of the American Chemical Society* **92**, 7463.
- Kim, J. K., Bunnett, J. F. (1970b) "Alkali Metal Promoted Aromatic "Nucleophilic" Substitution". *Journal of the American Chemical Society* **92**, 7464.
- Laha, J. K., Barolo, S. M., Rossi, R. A., Cuny, G. D. (2011) "Synthesis of carbolines by photo-stimulated cyclization of anilino-halopyridines". *Journal of Organic Chemistry* **76**, 6421.
- Lockhart M. T., Chopa, A. B., Rossi, R. A. (1999) "Reactions of Haloarenes, Haloheteroarenes and Dihalobenzenes with Triphenylstannyl Anions in DMSO and Acetonitrile". *Journal of Organometallic Chemistry* **582/2**, 229.
- Lukach, A. E., Morris, D. G., Santiago, A. N., Rossi, R. A. (1995) "Intramolecular Electron Transfer Catalyzed Reactions by  $\alpha$ -Oxo and  $\beta$ -Oxo Substituents in the 1-Chlorobicyclo[2.2.1]heptane System". *Journal of Organic Chemistry* **60**, 1000
- Mandolesi, S. D., Vaillard, S. E., Podestá, J. C., Rossi, R. A. (2002) "Synthesis of Benzene- and Pyridinediboronic Acids via Organotin Compounds". *Organometallics* **21**, 4886.
- Martín, S. E., Bonaterra, M., Rossi, R. A. (2002) "One - Pot Palladium-Catalyzed Phosphination of Aryl Iodides with  $Ph_2PSnR_3$ ". *Journal of Organometallic Chemistry* **664**, 223.
- Palacios, S. M., Santiago, A. N., Rossi, R. A. (1984) "Photostimulated Reaction of 1-Haladamantanes and 9-bromotriptycene with Nucleophiles. A Nucleophilic Substitution by the  $S_{RN}1$  Mechanism at

- the Bridgehead Position*". Journal of Organic Chemistry **43**, 4609.
- Palacios, S. M., Rossi R. A. (1990) "Radical Mechanism of Nucleophilic Substitution on Halocyclohexane Systems". Journal of Physical Organic Chemistry **3**, 812 .
- Pierini, A. B., Rossi. R. A. (1978) "Synthesis of Arylphenylselenides by the  $S_{RN}1$  Mechanism" Journal of Organometallic Chemistry, **144**, C12.
- Pierini, A. B., Rossi. R. A. (1979a) "Photo $S_{RN}1$  Reactions of Phenyltelluride Anions with Haloarenes". Journal of Organometallic Chemistry **168**, 163.
- Pierini, A. B., Rossi. R. A. (1979b) "Photostimulated  $S_{RN}1$  Reactions of Phenylselenide and Phenyltelluride Ions with Halo and Dihaloarenes in Liquid Ammonia". Journal of Organic Chemistry **44**, 4667.
- Pierini, A. B., Peñeñory, A. B., Rossi. R. A. (1985) "Reaction of Neopentyl Bromide with Nucleophiles by the  $S_{RN}1$  Mechanism". Journal of Organic Chemistry **50**, 2739.
- Rossi, R. A., H. E. Bertorello (1967) "4-N,N-Dimetilamino-1,2-desidrobenceno" Anales de la Asociacion Quimica Argentina, **55**, 227.
- Rossi, R. A., de Rossi, R. H., Bertorello, H. E. (1971) "Thermal Decomposition Reactions of Carboxybenzenediazonium Salts. III. Attempts to Generate 1,3-Dehidrobenceno in Solution". Journal of Organic Chemistry **36**, 2905.
- Rossi, R. A., Bunnett, J. F. (1972a) "A Principle for Establishing a Carbon Chain on an Aromatic Ring in Place of Nitrogen, Oxygen, Fluorine, Sulfur, Chloride, Bromide, or Iodine Functionality". Journal of the American Chemical Society **94**, 683.
- Rossi, R. A., Bunnett, J. F. (1972b) "A General Conversion of Phenols to Anilines". Journal of Organic Chemistry **37**, 3570.
- Rossi, R. A., Bunnett, J. F. (1973a) "Arylation of Several Carbanions by the  $S_{RN}1$  Mechanism". Journal of Organic Chemistry **38**, 3020.
- Rossi, R. A., Bunnett, J. F. (1973b) "On the Dehydroxylation of Phenols by Cleavage of Their Diethyl Phosphate Esters with Alkali Metals in Liquid Ammonia". Journal of Organic Chemistry **38**, 2314.
- Rossi, R. A., Bunnett, J. F. (1973c) "Photostimulated Aromatic  $S_{RN}1$  Reactions". Journal of Organic Chemistry **38**, 1407.
- Rossi, R. A., Bunnett, J. F. (1974) "The Sense of Cleavage of Substituted Benzenes on Reaction with Solvated Electrons, as Determined by a Product Criterion". Journal of the American Chemical Society **96**, 112.
- Rossi, R. A., de Rossi, R. H., López. A. F. (1976a) "Reaction of 1-Halonaphthalenes with Nucleophiles by the  $S_{RN}1$  Mechanism of Aromatic Substitution" Journal of the American Chemical Society **98**, 1252.
- Rossi, R. A., de Rossi, R. H., López. A. F. (1976b) "A Molecular Orbital Approach to the  $S_{RN}1$  Mechanism of Aromatic Substitution" Journal of Organic Chemistry **41**, 3367.
- Rossi, R. A., de Rossi, R. H., López. A. F. (1976c) "Photostimulated Arylation of Cyanomethyl Anion by the  $S_{RN}1$  Mechanism of Aromatic Substitution". Journal of Organic Chemistry **41**, 3371.
- Rossi, R. A., Pierini A. B., (1980) "The Reactivity of Phenoxide Ion with Aryl Radicals". Journal of Organic Chemistry **45**, 2914.
- Rossi, R. A., Alonso, R.A. (1980) "Photostimulated Reactions of N,N-Disubstituted Amides Enolate Ions with Haloarenes by the  $S_{RN}1$  Mechanism in Liquid Ammonia" Journal of Organic Chemistry **45**, 1239.
- Rossi, R. A., Alonso, R. A., Palacios S. M. (1981) "Photostimulated Reactions of Potassium Diphenylarsenide with Haloarenes by the  $S_{RN}1$  Mechanism". Journal of Organic Chemistry **46**, 2498.
- Rossi, R. A., Palacios S. M. (1981) "Photostimulated Reactions of Alkylthiolate Ions with Haloarenes. Electron Transfer vs. Fragmentation of the Radical Anion Intermediate". Journal of Organic Chemistry **46**, 5300.
- Rossi, R. A., Palacios, S. M. Santiago, A. N. (1982) "Photostimulated Reaction of 1-Bromodamantane with Diphenylphosphide and Diphenylarsenide Ions.  $S_{RN}1$  Reaction at Bridgehead Halocompounds". Journal of Organic Chemistry **47**, 4654.
- Rossi, R. A., Santiago, A. N., Palacios S. M. (1984) "Reaction of 7-Bromonorcarane with Nucleophiles by the  $S_{RN}1$  Mechanism. Novel Nucleophilic Substitution on the Cyclopropane Ring". Journal of Organic Chemistry **49**, 3387.
- Santiago, A. N., Morris, D. G., Rossi. R. A. (1988a) "Disparate Re-

- activity of 4-Tricycyl Iodide and Chloride in the  $S_{RN}1$  Reaction; Bridgehead Revisited". *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication* 220.
- Santiago, A. N., Iyer, S., Adcock, W., Rossi, R. A. (1988b) "Photostimulated Reaction of 1-Halo and 1,4-Dihalobicyclo[2.2.2]Octanes with Diphenylphosphide Ions by the  $S_{RN}1$  Mechanism". *Journal of Organic Chemistry* **53**, 3016.
- Santiago A. N., Takeuchi, K., Ohga, Y., Nishida, M., Rossi, R. A. (1991) "The Reactivity of 11-Chloro-3,3-dimethylbicyclo[2.2.2]octan-2-one in the Radical Mechanism of Nucleophilic Substitution", *Journal of Organic Chemistry* **56**, 1581.
- Vaillard, S. E., Postigo, A., Rossi, R. A. (2002) "Syntheses of 3-Substituted 2,3-Dihydrobenzofuranes, 1,2-Dihydronaphtho(2,1-b)furanes and 2,3-Dihydro-1H-indoles by Tandem Ring Closure -  $S_{RN}1$  Reactions". *Journal of Organic Chemistry* **67**, 8500.
- Vaillard, V. A., Guastavino, J. F., Budén, M. E., Bardagí, J. I., Barolo, S. M., Rossi, R. A. (2012a) "Synthesis of 6-Substituted 2-Pyrrolyl and Indolyl Benzoxazoles by Intramolecular O-Arylation in Photostimulated Reactions". *Journal of Organic Chemistry* **77**, 1507.
- Vaillard, V. A., Rossi, R. A., Argüello J. E. "Photochemical and Photo-physical Behavior of Indolyl Anions in Photostimulated Intramolecular Arylation Reactions". *Organic and Biomolecular Chemistry* **10**, 9255.
- Villar, H. O., Castro, E. A., Rossi, R. A. (1982) "Formation and Decomposition of Radical Anions. A Theoretical Study". *Canadian Journal of Chemistry* **60**, 2525.
- Villar, H. O., Castro, E. A., Rossi, R. A. (1984) "Fragmentation Rates of Aromatic Radical Anions and the  $\zeta^*\pi^*$  Orbital Crossing Point". *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **39**, 49.
- Yammal, C. C., Podestá, J. C., Rossi, R. A. (1992) "Reactions of Triorganostannyl Ions with Haloarenes in Liquid Ammonia. Competition Between HalogenMetal Exchange and Electron Transfer Reactions". *Journal of Organic Chemistry* **57**, 5720.
- Yammal, C. C., Podestá, J. C., Rossi, R. A. (1996) "Synthesis of Aryltin Compounds by Cleavage of Alkyl-tin Bonds with Sodium Metal in Liquid Ammonia Followed by  $S_{RN}1$  Reactions with Chloroarenes". *Journal of Organometallic Chemistry* **509**, 1.