

Q. O. 2000
3

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
U.B.A.

- 1.- DEPARTAMENTO de QUIMICA ORGANICA
- 2.- CARRERA DE: POSTGRADO/DOCTORADO
- 3.- 2do. CUATRIMESTRE Año : 2000
- 4.- N° DE CODIGO DE CARRERA : 51
- 5.- MATERIA: "RADICALES LIBRES EN SINTESIS ORGANICA"

N° DE CODIGO:-----

- 6.- PUNTAJE PROPUESTO : 2 Puntos
- 7.- PLAN DE ESTUDIO Año : 1987
- 8.- CARACTER DE LA MATERIA : optativa
- 9.- DURACION : Una semana

10.-HORAS DE CLASE :

- | | | | |
|-------------------------|----------|--------------------------|---------|
| a) Teóricas y seminario | : 30 Hs. | d) Seminarios | :-- Hs. |
| b) Problemas | : -- Hs. | e) Problemas/Laboratorio | :-- Hs. |
| c) Laboratorio | : -- Hs. | d) Tórico-Práctico | :-- Hs. |

g) Totales : 30 Hs.

- 11.-CARGA HORARIA TOTAL : 30 hs.
- 12.-ASIGNATURAS CORRELATIVAS :---
- 13.-FORMA DE EVALUACION : Examen final
- 14.-PROGRAMA ANALITICO : Se adjunta
- 15.-BIBLIOGRAFIA : Se adjunta

Radicales libres en síntesis orgánica

1. Introducción

Radicales en síntesis

Ventajas de las reacciones radicalicas en cadena

Reducción de haluros orgánicos con hidruros de estaño

Importancia de la concentración del estannano

2. Generación de radicales con hidruros de estaño

Orden de reactividad de haluros con hidruros de estaño

Empleo de PhSe, PhS, grupos nitro etc.

Quimioselectividad en la generación de radicales

3. Desoxigenación de hidroxilos de Barton (Crich, *Chem. Rev.* 1989, 89, 1413)

Mecanismo

Etapa de fragmentación

Grupos hidroxilo, primario, secundario, terciario

Ejemplos de desoxigenación

Monodesoxigenación de dioles

3.1 Reacciones de eliminación de esteres tiocarbonílicos funcionalizados en beta

Grupos salientes radicalicos

Liberación de tensión de anillo

Epóxidos

Ciclopropanos

Aziridinas

3.2 Formación de enlaces carbono-carbono a partir de esteres tiocarbonílicos

Reacción intramolecular del aducto inicial

Formación de tiolactonas

Reacción intramolecular del radical generado por fragmentación

Reacción intermolecular del radical generado por fragmentación

4. Ciclaciones radicalicas intramoleculares (Generalidades, anillos de 5 miembros)

Efectos estericos, adición intra- *versus* intermolecular

Efectos polares, adición intra- *versus* intermolecular

Otros agentes de transferencia de hidrógeno (n-Bu₃GeH, TTMSS)

5. Formación de ciclos de 5 miembros: Ciclación 5-exo-trigonal

Estereoquímica, Modelo de Beckwith

6. Formación de ciclos de 6 miembros

6.1. Ciclación 6-exo-trigonal de radicales 6 heptenilo

Importancia de la activación

Estereoquímica

6.2. Ciclación ~~6-endo-trigonal~~ de radicales 5-hexenilo

Importancia de la sustitución 3n C-5



7. Formación de Heterociclos

Efecto de un átomo de oxígeno en diferentes posiciones del anillo

8. Sustituyentes acelerantes de ciclaciones radicalicas

Formación de ciclobutanos por ciclación 4-exo-trigonal

9. Macro ciclación radicalica

Macro ciclación de Porter

Tandem Macro ciclación-Ciclación transanular

10. Estereoselectividad en adiciones radicalicas intermoleculares en sistemas cíclicos

Selectividad- ρ

Reacciones en carbohidratos

Selectividad- ρ

Selectividad- α

Regla de Giese (axial-axial, ecuatorial-ecuatorial)

Radical en C-1 de carbohidratos. Efecto radical anomérico

Síntesis estereoselectiva de α -C-glicósidos

Explicación para la selectividad axial

Aplicaciones sintéticas

Síntesis de β -C-glicósidos

Síntesis de β -mano-glicósidos

11. Método del haloacetal mixto de Stork

Introducción

Ejemplos

Homologación de 1 átomo de carbono. Empleo de Silicio en el apéndice

12. Ciclaciones radicalicas consecutivas. Síntesis de Poliquinanos

Síntesis de triquinanos lineales

Formación consecutiva de anillos a partir de un precursor acíclico

Ciclación transanular

Formación consecutiva de anillo a partir de un precursor cíclico

Síntesis de triquinanos anulares

Aproximación de ciclopenteno

Aproximación de ciclopentadieno

Síntesis de triquinanos de tipo propelano

Estrategia de Adición-eliminación

Empleo de una aproximación transanular

13. Síntesis de productos naturales a partir de carbohidratos

Incluye varias síntesis del grupo de Fraser-Reid

15.- BIBLIOGRAFIA

- W.B. Motherwell and D.Crich, Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis, Academic Press, London, 1992.
- DP Curran, (The Design and applications of free radical chair reactions in organic synthesis), Synthesis, 417,489, 1988.

FECHA: 22 AGO. 2000

FIRMA PROFESOR.....

FIRMA DIRECTOR.....

Dr. OSCAR VARELA
DIRECTOR DEPTO. QUÍMICA ORGÁNICA

Aclaración firma.....

Dr. A.A. Ghini

Sello aclaratorio.....