

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

- 1.- DEPARTAMENTO de QUÍMICA ORGANICA
2.- CARRERA DE: POSTGRADO/DOCTORADO
3.- 2do. CUATRIMESTRE Año : 2004
4.- N° DE CODIGO DE CARRERA : 51
5.- MATERIA: "RADICALES LIBRES EN SÍNTESIS ORGANICA"

N° DE CODIGO:

- 6.- PUNTAJE PROPUESTO : 3 Puntos
7.- PLAN DE ESTUDIO Año : 1987
8.- CARACTER DE LA MATERIA : ----
9.- DURACION : DOS SEMANAS
10.- HORAS DE CLASE :

Teóricas y Seminarios : 60 Hs

- 11.-CARGA HORARIA TOTAL : 60 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

9.0. 2004

3

A

15.- BIBLIOGRAFIA

- W.B. Motherwell and D.Crich, Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis, Academic Press, London, 1992.
- D.P. Curran, N.A. Porter and B. Giese, Stereochemistry of Radical Reactions, VCH : Weinheim, 1996

FECHA: 15/09/2004

FIRMA PROFESOR..........FIRMA DIRECTOR.....

Aclaración firma.....**AA. G.H.M.**.....Sello aclaratorio.....
Dr. GERARDO BURTON
DIRECTOR
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

- 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. Macrociación radicalica
Macrociación de Porter
Tandem Macrociación-Ciclación transanular
- 10. Estereoselectividad en adiciones radicalicas intermoleculares en sistemas cíclicos
Selectividad-p
Reacciones en carbohidratos
Selectividad-p
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 haloacetil 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





Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Referencia Expte. N° 480.949/04

Buenos Aires, 29 NOV 2004

VISTO

la nota de fecha 15/09/2004 presentada por el Dr. Gerardo Burton, Director del Departamento de Química Orgánica, mediante la cual eleva la Información y el Programa Analítico del Curso de Postgrado "**RADICALES LIBRES EN SINTESIS ORGANICA**", que será dictado durante el segundo cuatrimestre de 2004 (desde el 21/10/04 al 05/11/04), bajo la responsabilidad del Dr. Alberto Ghini y del Dr. J. Cristobal Lopez Perez,

CONSIDERANDO:

Lo actuado en la Comisión de Doctorado,
lo actuado por la Comisión de Investigación, Publicaciones y Postgrado,
lo actuado por este cuerpo en Sesión Ordinaria realizada en el día de la fecha,
en uso de las atribuciones que le confiere el Artículo N° 113° del Estatuto Universitario,

EL CONSEJO DIRECTIVO DE LA FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
RESUELVE:

Artículo 1°: Autorizar el Dictado del Curso de Postgrado "**RADICALES LIBRES EN SINTESIS ORGANICA**", de 60 hs. de duración.

Artículo 2°: Aprobar el Programa Analítico del Curso de Postgrado "**RADICALES LIBRES EN SINTESIS ORGANICA**".

Artículo 3°: Autorizar al Dr. J. Cristobal Lopez Perez a colaborar en el dictado del Curso de Posgrado "**RADICALES LIBRES EN SINTESIS ORGANICA**".

Artículo 4°: Aprobar un puntaje de tres (3) puntos para la carrera del Doctorado.

Artículo 5°: Aprobar un Arancel de 20 Módulos. Disponer que los montos recaudados serán utilizados conforme a lo dispuesto por Resolución CD N° 072/03.

Artículo 6°: Elévese a la Universidad de Buenos Aires, comuníquese al Director del Departamento de Química Orgánica, a la Biblioteca de la FCEyN y a la Subsecretaría de Postgrado (con fotocopia del programa incluida).

Artículo 7°: Comuníquese a la Dirección de Alumnos, a la Dirección de Presupuesto y Contabilidad y a la Tesorería de la FCEyN (sin fotocopia del programa analítico).

Resolución CD N°

2243

Dra. ERA BRUDNY
SECRETARÍA ACADÉMICA ADJUNTA

Dr. PABLO MIGUEL JACOVIETTS
DEBANO