

QUÍMICA ORGÁNICA RADICALARIA

PROGRAMA ANALÍTICO

Unidad 1:

Radicales libres, estructura, reacciones y velocidades. Aspectos generales de síntesis con radicales. Reacciones entre radicales. Reacciones entre un radical y un no-radical. Reactividad y selectividad. Entalpía. Entropía. Efectos estéricos y electrónicos. Polaridad. Pasos de reacciones elementales. Radicales y moléculas neutras. Reacciones de radicales. Reacciones de radicales libres en cascada. Reactividad y selectividad radicalaria. Problemas y ejercitación.

Unidad 2:

Principios de fotoquímica. Diagrama de Jablonski. Estados excitados de compuestos orgánicos. Fluorescencia y fosforescencia.

Unidad 3:

Definición electrónica de radical catión y radical anión. Transferencia electrónica espontánea y fotoinducida. Estados triplete y singulete. Ecuación de Rehm Weller. Procesos fotoquímicos y fotofísicos. Potenciales de oxidación y reducción. Problemas y ejercitación.

Unidad 4:

Efecto del solvente y transformaciones de radicales libres. Métodos para generar radicales libres. Cracking térmico. Homólisis de peróxidos y compuestos azo. Transferencia electrónica. Abstracción de átomo de hidrógeno y átomo de halógeno. Configuración de radicales libres. Problemas y ejercitación.

Unidad 5:

Reacciones radicalarias de reducción e iniciación inducidas por hidruros de estaño, silicio, germanio y tioles. Organoboranos como iniciadores. Reacciones radicalarias de adición de tioles a alquenos y alquinos. Reacciones radicalarias libres de estaño mediadas por compuestos organoboranos. Organoboranos como iniciadores: en procesos de reducción. Reducción de halogenuros. Compuestos organoboránicos como fuente de radicales centrados en carbono. Problemas y ejercitación.

Unidad 6:

Reacciones radicalarias de adición, de sustitución, de eliminación, de reordenamiento y de ciclación. Reacciones de transferencia electrónica-terminación. Problemas y ejercitación. Radicales centrados en oxígeno, nitrógeno, azufre, silicio, estaño. Problemas y ejercitación.

Unidad 7:

Reacciones SRN1. Mecanismos y ejemplos. Reacciones de arilación. Arilaciones radicalarias SRN1. Sustituciones aromáticas homolíticas intramoleculares. Arilaciones usando radicales centrados en carbonos electrofílicos. Reacciones de migraciones radicalarias. Reacciones de sustitución aromática homolítica intermolecular. Reacciones de arilaciones radicalarias con radicales centrados en carbonos nucleofílicos. Sustituciones ipso intermoleculares. Arilación de Meerwein. Ciclaciones usando radicales arilos. Problemas y ejercitación.

Unidad 8:

Catalisis. Catalisis homogénea basada en metales. reducciones y oxidaciones en agua catalizadas por metales. formación de uniones C-C por vías radicalarias catalizadas por

metales. ciclizaciones radicalarias catalizadas por metales en agua. reacciones de reformatzky catalizadas por metales de transición en agua. alquilación, alilación de grupos carbonilos, iminas por radicales mediados por metales reacción de mannich y pinacolonicas.

Unidad 9:

Reacciones Fotocatalizadas con luz visible. Reacciones fotocatalizadas en agua y mezclas acuosas. Unidad 10:

transformaciones sintéticas por radicales libres en medios alternativos: CO₂ supercrítico, líquidos iónicos y medios fluorosos. reacciones radicalarias en fluidos supercríticos, y en líquidos fluorosos. reacciones radicalarias en líquidos iónicos. reacciones inducidas por trietilborano. adiciones radicalarias de tioles a alquenos y alquinos en líquidos iónicos. formación de radicales por oxidación de sales de metales de transición. oxidaciones con Mn(III) y líquidos iónicos. oxidación

EVALUACIÓN FINAL

ORGANIZADORES

Departamento: Ciencias Químicas Cátedra: Química Orgánica I

Fecha de presentación: 31 de Octubre 2024

Dr. Yerien Damian Emilio _____