

2 Q.O
1982

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA/ "B"

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas PL, vigente

CARACTER: Obligatoria

DURACION DE LA MATERIA: 1 cuatrimestre (1er cuatrimestre 1982)

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. semanales Problemas: 4 hs sem.
Prácticas: 12 hs. " Totales: 16 hs sem.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: ORGANICA III -

PROGRAMA

1 Introducción: Filosofía de la síntesis orgánica. Aproximación alé y camino retrosintético. Transformación de grupos funcionales. Aumento o disminución de un átomo en una cadena carbonada. Concept de grupo protector. Adición de cadenas laterales. Alquilación de carbaniones. Adición de carbaniones. Reacciones de construcción de sistemas carbocíclicos. Reacciones de ruptura. Reacciones de clefina, reacciones de Wittig, metátesis. Reacciones de reducción: Hidruro de aluminio y litio, borohidruro de sodio y reducción catalítica.

2 Síntesis estereoselectiva y estereoespecífica. Factores que determinan un resultado estereoquímico, ejemplos. Estereoespecificidad y estereoselectividad. Tipos de reacciones. Revisión de las reacciones clásicas.

Reacciones que forman enlace carbono-carbono. Adiciones a grupos carbonilos simples y a grupos carbonilos α,β -no saturados. Adición a doble enlace. Reacciones de desplazamiento. Modificaciones de grupos funcionales, tipos de reacciones. Grupos funcionales y sus propiedades más importantes. Alquilación de organoboranos: con halógenos de alquilo, con diazoalcanos y con olefinas.

Reacciones de grupos funcionales. Reacciones del hidroxilo alcohólico. Preparación de halogenuros de alquilo, métodos generales. Reacciones del doble enlace etilénico. Deshidratación de alcoholes. Deshidrohalogenación. Basicidad y nucleofilicidad. Oxidación de alcoholes, métodos generales y particulares. Oxidación de alcoholes alílicos y bencílicos. Oxidación de 1,2-glicoles. Aplicaciones a la diagnosis estructural y aplicaciones sintéticas.

SH

Reacciones del grupo carbonilo. Halogenación de cetonas: α -halocarbonilos, α -haloaldehídos. Haloácidos y haloésteres. Reacciones de construcción. Enolatos derivados de ésteres, lactonas, lactamas y nitrilos. Enolatos derivados de ácidos carboxílicos. Inversión del grupo carboxilo. Transformaciones del grupo nitro. Reducción del grupo carbonilo.

3

Síntesis con compuestos organometálicos:

- a) Compuestos con metales representativos: métodos generales de preparación: a partir de halogenuros; a partir de compuestos con hidrógenos activos; a partir de compuestos insaturados; a partir de otros organometálicos.
- Compuestos organometálicos de los grupos IA y II A: organolíticos y organomagnésicos; su preparación; formación de enlaces C-C con ellos, formación de enlaces C-heteroátomo. Otras aplicaciones sintéticas.
 - Compuestos organobóricos y organoaluminicos.
 - Compuestos organoestánicos: preparación y reacciones.
 - Compuestos organometálicos de mercurio, talio y plomo: preparación y reacciones.

b) Compuestos con metales de transición:

Estructura, hibridización, ligandos. Regla de los 18 electrones. Métodos generales de síntesis. Reactividad: tipos de reacciones, adición oxidante, inserción, metátesis, eliminación reductora. Ejemplo de un ciclo catalítico haciendo uso de estos tipos de reacción. Estereoquímica de estas reacciones. Metalocarbonos; reactividad y reacciones. Organometálicos de Cu, Ni, Pd, Co y Fe. Aplicación a la síntesis orgánica, reactividad y reacciones. Compuestos de rhodio. Descarboxilación.

4

Síntesis orgánica por computación. Análisis sintético. Criterio y enfoques existentes. Metodologías. El árbol sintético. Síntesis retrospectiva. Algoritmos y estrategias posibles. Programas "multi-step" y "one-step".

El proyecto OCSS y el LHASA. Heurística de Corey. Terminología. Uniones estratégicas. Apéndices de anillo y de cadena. Técnicas de desconexión y reconexión de apéndices. Grupos funcionales. Estrategia. FGI y FCA.

Implementación. Lenguajes. Representación de una estructura molecular en memoria unidimensional. Tabla de conexión. Percepción y categorización de grupos funcionales, anillos, simetría, etc. Organización y uso de los datos. Puntaje de cada uno de los transformadores. Selección de estrategia. Evaluación: sus estadios. Inspección de los resultados finales. Partes componentes de LHASA. Uso del programa en la enseñanza de Q.O.

- 5) Diversas síntesis totales de productos naturales ejemplificando lo visto en los puntos 2,3 y 4.

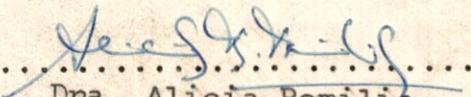
BIBLIOGRAFIA:

- 1) Advanced Organic Chemistry - Reactions, mechanisms and structure, J. March, Ed. Mc Graw Hill (1976)
- 2) The Chemistry of Organolithium, B.J. Wakefield, Ed. Pergamon Press (1976)
- 3) Modern Synthetic Reactions, H.O. House
- 4) Organometallics in Organic Synthesis, Vol. I, Ei-ichi Negishi, Ed. Wiley-Interscience (1980)
- 5) Organic Reactions, Ed. John Wiley and Sons: Vol. 18, pág. 1-98 (compuestos organolíticos con ácidos), (1970) Vol. 19, pág. 1-114 (compuestos organocúpricos) (1972) Vol. 19, pág. 115-198 (compuestos de alilníquel) (1972)
- 6) Organometallics in Organic Synthesis, J.M. Swan y D.S.C. Black, Ed. Chapman and Hall (1974)
- 7) Publicaciones periódicas cuyas referencias se darán en el curso.

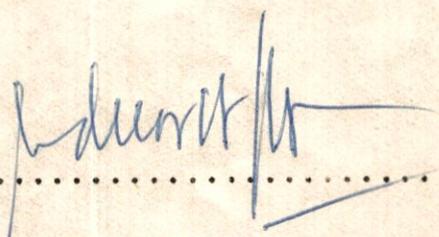
20 NOV 1981

Fecha

Firma Profesor.....


Dra. Alicia Pomilio

Firma Director


Dr. EDUARDO G. GROS
Director Dto. Química Orgánica

Aprobado por Resolución CA 118/82