

390
1985

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

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA

SINTESIS ORGANICA

CARRERA: Licenciatura en Ciencias Químicas PLAN: vigente

CARACTER: Obligatoria

DURACION DE LA MATERIA: 1 cuatrimestre (~~1er. cuatrimestre 1983~~)

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

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: ORGANICA III

PROGRAMA

1 Introducción: Filosofía de la síntesis orgánica. Aproximación relé y camino retrosintético. Transformación de grupos funcionales. Aumento o disminución de un átomo en una cadena carbonada. Concepto de grupo protector. Adición de cadenas laterales. Alquilación de carbaniones. Adición de carbaniones. Reacciones de construcción de sistemas carbocíclicos. Reacciones de ruptura. Reacción de Wittig. Reacciones de reducción y oxidación.

Síntesis orgánica por computación. Análisis sintético. Criterios 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 FGA.

Aprobado por Resolución: DNU 177/86

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. Adiciones a doble enlace. Reacciones de desplazamiento. Modificaciones de grupos funcionales, tipo de reacciones. Grupos funcionales y sus propiedades más importantes. Alquilación de organoboranos: con halogenuros de alquilo, con diazoalcano y con olefinas.

Reacciones de grupos funcionales. Reacciones de hidróxido 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 estructurales y aplicaciones sintéticas. Protección de grupos funcionales. Reactivos especiales.

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

Reacciones de olefinas. Ene reacciones, metatesis. Aplicaciones industriales. Reacción de Wittig.

Síntesis totales. Aplicación de los métodos precedentes a las síntesis totales de algunos productos naturales.



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.

Síntesis con compuestos organometálicos. Compuestos organometálicos de los grupos I A y II A. Estructura. Métodos de preparación. Uso de litio metálico. Metalación. Intercambio. Transmetalación. Propiedades. Efectos de solvente.

Uso de organolíticos en síntesis. Reacciones de adición: a doble enlace $C = C$; a doble enlace $C = N$; heterociclos; a nitrilos e isonitrilos; a isocianatos; isotiocianatos y cetonas; a aldehidos y cetonas; a otros derivados carbonílicos; a CO_2 y carboxilatos. Reacciones de alquilación: en alifáticos y aromáticos. Reacciones de carbenos y arinos. Cicloadición.

Síntesis con otros compuestos organometálicos. Regioselectividad y estereoselectividad. Organocúpricos. Uso de agentes complejantes. Reactivos cuprolíticos. Homo y heterocupratos. Reactivos organozínicos. Estereoquímica de adición. Reactivos organotálicos. Oxidación de estirenos. Expansión regioselectiva de anillos. Compuestos organometálicos de boro, aluminio, mercurio y plomo.

Organometálicos de transición. Estructura. Hibridización. Ligandos. Regla de 18 electrones. Síntesis orgánica usando carbonilos metálicos. Regioespecificidad en la carbonilación de olefinas. Inserción simultánea de $C = C$ y acetileno. Reacciones de acoplamiento de los complejos alil-níquel. Metalocarbenos. Decarbonilación con organometálicos de transición. Uso de los compuestos de Rhodio. Síntesis asimétrica usando fosfinas quirálicas organometálicas de transición.



BIBLIOGRAFIA:

March, J. "Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structures", Mc Graw-Hill, 1976

Ei-ichi Negishi, "Organometallics in Organic Synthesis" Vol. I. Wiley (1980)

Green, Th. "Protective Groups in Organic Synthesis" Wiley (1981)

Ireland, R.E. Procesos sintéticos en Química Orgánica

Wakefield, B.J. "The Chemistry of Organolithium"

House, H.O. "Modern Synthetic Reactions"

Fleming, I. "Selected Synthesis"

Bindra y Bindra "Creativity in Organic Synthesis"

Publicaciones periódicas cuyas referencias se dan en el curso.

Fecha 1º Cuatr. /85.

Firma Profesor

Firma Director

MARIA N. MAZZINI
SECRETARIA ACAD. INT.
DPTO. QUIMICA ORGANICA