

4116-PO
411465-9-A
(1989)

DEPARTAMENTO: Química Orgánica

ASIGNATURA: ANÁLISIS CONFORMACIONAL

CARRERA: Ciencias Químicas, Post Grado ORIENTACION: Química Orgánica

PLAN: Vigente

CARACTER: Optativa

DURACION DE LA MATERIA: 7 semanas

HORAS DE CLASE: a) Teóricas: 6 hs

c) Laboratorio: ---

e) Totales: 10 hs

b) Problemas: 2 hs

d) Seminarios: 2 hs

CORRELATIVAS: ---

PROGRAMA:

- . Tensiones estéricas. Influencia en la conformación de moléculas acíclicas. Estabilidad relativa de conformeros acíclicos. Equilibrio conformacional. Parámetros termodinámicos del equilibrio.
- . Conformaciones de derivados del ciclohexano. Principios del análisis conformacional. Formas silla, bote y flexibles (skew). Ciclohexanos monosustituídos: preferencias conformacionales. Valor "A". Ciclohexanos di- y polisustituídos.
- . Métodos físicos de Análisis Conformacional: cristalografía de Rayos X. La Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear aplicada al estudio del equilibrio conformacional.
- . Conformación de compuestos carbocíclicos distintos del ciclohexano: ciclopentano: Pseudorrotación. Otros compuestos cíclicos de tamaño pequeño y medio.
- . Conformación de compuestos heterocíclicos que contiene uno o más heteroátomos: tetrahidropirano, piperidina y tiano; dioxanos, ~~ditianos~~ ditianos y sus análogos de cinco miembros.
Compuestos heterocíclicos sustituidos: efectos estereoelectrónicos: efecto anomérico y exo-anomérico. Efectos de palos de hockey. Influencia de los mismos en la conformación. Efecto del solvente.
- . Conformación de compuestos cíclicos que contienen carbonos sp^2 : ciclohexeno, compuestos carbonílicos, lactonas.
- . Constantes de acoplamiento del espectro de 1H -RMN de señales de H-vecinos en función del ángulo diedro entre ellos: Ecuación de Karplus. Influencia de la electronegatividad de los sustituyentes: Ecuación de Karplus generalizada.

MS

EG

- Ecuación de Altona. Estimación del ángulo diedro por el método de las relaciones entre constantes de acoplamiento (DAERM).
- . Conformación de derivados de azúcares piranósicos, furanósicos y de cadena abierta.
 - . Efectos conformacionales en la reactividad química. Control conformacional. El principio de Curtin-Hammett.

BIBLIOGRAFIA

- . Recent studies on Conformational Analysis and Steric effects, J.J. Seeman, Pure y Appl. Chem. 1987, 59, 1661
- . Advanced Organic Chemistry, F.A. Carey and R.J. Sundberg, Cap. 2 y 3, Parte A, Plenum Press, New York y Londres, 1984
- . Stereoelectronic effects in Organic Chemistry, P. Deslongchamps, Pergamon Press, New York, 1983
- . Conformational Analysis, E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angyal, G.A. Morrison, J. Wiley & Sons, New York 1965, Reprinted by The Am.Chem.Soc., Washington DC, 1981
- . Se utilizará material reciente de las siguientes publicaciones periódicas: Top. Stereochem., J. Am. Chem. Soc., J. Org. Chem., J. Chem. Soc., Tetrahedron, etc.
- . Anomeric effect, Origins and consequences, W.A. Szarek and D. Horton, ACS Symposium Series, Am.Chem.Soc., Washington D.C., Vol. 87, 1979
- . Conformational analysis of sugars and their Derivatives P.L. Durette and D. Horton, Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 1971, 26, 49
- . Conformational Analysis, G. Chiurdoglu (ed.) plenary lectures, IUPAC, 1971

EE

Dr. EDUARDO B. BROS
DIRECTOR DIO QUIMICA ORGANICA

Oscar Varela

Dr. OSCAR VARELA