

390  
Eg

QUIMICA ORGANICA B  
SINTESIS ORGANICA

1er cuatrimestre 1979.-

Profesores: Dres. E.G. Gros y N.S. Nudelman

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.

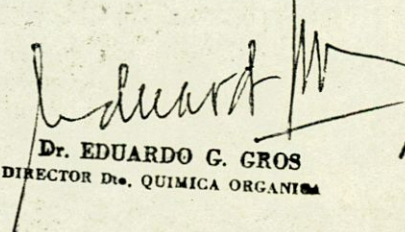
Síntesis orgánica por computación. Análisis sintético. Criterios y enfoques existentes. Metodologías. El árbol sintético. Síntesis retrospectiva. Algoritmos y estrategias posibles. Programas multi-step y one-step.

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.

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. Reactivos organolíticos Estructura. Preparación  
Uso de litio metálico. Metalación. Intercambio. Transmetalación. Propiedades. Efecto de solvente.

Uso de organolíticos en síntesis. Reacciones de adición: a doble enlace C = C; a doble enlace; C = N; heterociclos; a nitrilos; a isonitrilos; a isocianatos; isotiocianatos y cetonas; a aldehidos y cetonas; a otros derivados carbonílicos; a CO<sub>2</sub> y carboxilatos. Reacciones de alquilación: en alifáticos y aromáticos. Reacciones de carbenos y arinos. Ciclo-adición.

  
Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR DE QUIMICA ORGANICA

1.1...

Síntesis con otros compuestos organometálicos. Regioselectividad y estereoselectividad. Organcúpricos. Uso de agentes complejantes. Reactivos cupro-líticos. Homo y heterocupratos. Reactivos organozíncicos. Estereoquímica de adición. Reactivos organotálicos. Oxidación de estirenos. Expansión regioselectiva de anillos.

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=O y acetileno. Reacciones de acoplamiento de los complejos alil-níquel. Decarbonilación con organometálicos de transición. Uso de los compuestos de Rhodio. Síntesis asimétrica usando fosfinas quirálicas organometálicas de transición.

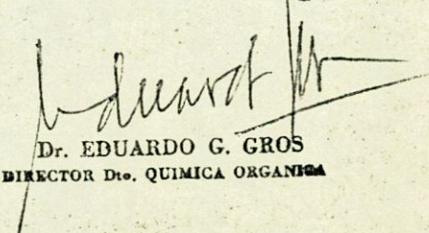
Síntesis estereoselectiva y estereoespecífica. Factores que determinan un resultado estereoquímico, ejemplos. Estereoespecificidad y estereoselectividad. Tipos de reacciones. Revisión de las reacciones clásicas.

Reacciones que forman enlace carbono-carbono. Adiciones a grupos carbonilos simples y a grupos carbonilos no saturados. Adiciones a doble enlace. Reacciones de desplazamiento. Modificaciones de grupos funcionales, tipo de reacciones. Grupos funcionales y sus propiedades más importantes.

Reacciones de grupos funcionales. Reacciones delhidroxilalcohólico. Preparación de halogenuros de alquilo, métodos generales. Reacciones del doble enlace etilénico. Deshidratación de alcoholes. Deshidrohalogenación. Basicidad u 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.

Reacciones del grupo carbonilo. Halogenación de cetonas halo-carbonilos, - haloaldehidos. Haloácidos y haloésteres, Reacciones de construcción. Enolatos derivados de ésteres, lactonas, lactomas y nitrilos. Enolatos derivados de ácidos carbocíclicos. Inversión del grupo carboxilo. Transformaciones del grupo nitro.

Reacciones de olefinas. Ene reacciones. Metatesis. Aplicaciones industriales. Reacción de Wittig.

  
Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR Dto. QUIMICA ORGANICA

Bibliografía:

Ireland, R.E. Procesos sintéticos en Química Orgánica

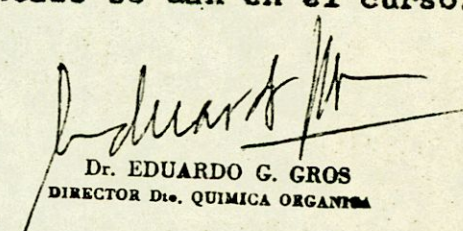
Wakefield B.J. The Chemistry of Organolithium

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.



Dr. EDUARDO G. GROS  
DIRECTOR Dpto. QUÍMICA ORGÁNICA