

CURSO: Current Topics in Advanced Organic Chemistry: a selective overview

Programa

Modalidad: 5 encuentros virtuales de 6 hs cada uno. Las 10 hs restantes se emplearán para evaluaciones y consultas (Total 40 hs).

Requisitos:

Destinado a estudiantes de posgrado de carreras afines

Tener aprobado un curso o asignatura de Química Orgánica durante la Carrera de Grado.

I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Año	Período
Current Topics in Advanced Organic Chemistry: <i>a selective overview</i>	POSTGRADO	2021	1° cuatrimestre

II - Equipo Docente

Docentes	Función	Cargo	Dedicación
GARRO, Hugo Alejandro	Prof. Responsable	Prof .Adj.	40 Hs
SAMBROTTA, Luis.	Prof. Co-Responsable	Prof .Adj.	40 Hs

III - Fundamentación

Durante el curso, el alumno recibirá una formación actualizada de química orgánica pudiendo alcanzar un adecuado nivel de conocimientos de la relación estructura/propiedades físicoquímicas y mecanismos de reacción de los compuestos orgánicos esenciales. Construirá herramientas teórico-prácticas integrando y expandiendo el marco teórico en una práctica continua. Se desarrollarán temas basados en química y reacciones de compuestos heterocíclicos aromáticos, mecanismos de reacciones concertadas, espectroscopía y varios temas relativos a introducción a la síntesis orgánica.

IV - Objetivos

Son objetivos del Curso:

Alcanzar un aceptable conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos con un enfoque en reacciones *diastero*, *estéreo*, *químio* y *regio*-selectivas.

Introducir los métodos espectroscópicos de análisis en química orgánica. Completar la formación básica en mecanismos de reacción que operan en las moléculas orgánicas. Introducir al conocimiento de moléculas simples que forman parte de sistemas estructurales de interés biológico. Comprender la relación entre la estructura y la función biológica e interpretar las reacciones involucradas en rutas metabólicas.

V - Contenidos

Tema 1. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS PENTA y HEXATOMICOS. Estructura y Aromaticidad. Energías de resonancia. Basicidad y acidez de heterociclos nitrogenados. Sales de piridinio y sus reacciones. Bases púricas y pirimidínicas. Nucleósidos y nucleótidos. Ácidos ribonucleico y desoxirribonucleico. Modificación de ADN y carcinogénesis química.

Tema 2. QUIMIOSELECTIVIDAD Y ADICION CONJUGADA: reacciones selectivas y de protección. Selectividad. Agentes reductores. Reducciones con metales disueltos. Quimioselectividad cinética y termodinámica. Agentes oxidantes. ADICION CONJUGADA. Polarización de alquenos conjugados. Orbitales Moleculares. ¿Adición conjugada o adición directa? Factores estructurales. Naturaleza del nucleófilo. Organocupratos.

Tema 3. ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN DE ENOLATOS. Reactividad de los grupos carbonilo. Elección del electrófilo. Enolatos de litio. Alquilación de compuestos beta-dicarbonílicos. Alquilación de cetonas: problemas con la regioselectividad. Reacción aldol en cetonas asimétricas. Control de la reacción aldol. ACILACIÓN. La acilación en la naturaleza. Adición conjugada de enolatos. Control termodinámico.

Tema 4. REACCIONES PERICÍCLICAS. Introducción. Orbitales moleculares de sistemas pi conjugados. Interacciones entre orb. moleculares. Reacciones electrocíclicas: estereoquímica, estado excitado, reglas de selección y principio de reversibilidad microscópica. Reacciones de cicloaddición. R. de Diels-Alder. Conceptos de suprafacial y antarafacial. Reglas de selección. Adiciones 1,3-dipolares: cicloaddición de compuestos que contienen nitrógeno y oxígeno. Reacciones de carbenos. Moléculas fluxionales. Reacciones pericíclicas en biología: vitamina D.

Tema 5. ESTEREOSELECTIVIDAD. Reacciones estereoselectivas de compuestos cíclicos. Control estereoquímico en anillos de seis miembros. Control conformacional en anillos de seis miembros. Estereoquímica de compuestos bicíclicos. Reacciones con intermedios o estados de transición cíclicos. DIASTEREOSELECTIVIDAD. Reacciones estereoespecíficas de alquenos. Reacciones estereoselectivas. Proquiralidad. Diastereoselectividad en adiciones a grupos carbonilo. Conformación de un aldehído quiral. Efecto de átomos electronegativos. Efecto de la complejación. Reacciones estereoselectivas en alquenos acíclicos. Epoxidación estereoselectiva. Estereoselectividad en reacciones aldólicas.

Tema 6. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUÍMICA ORGÁNICA. Resonancia Magnética Nuclear. Introducción. Fundamentos. Espectros de RMN. Desplazamiento químico e integración. Acoplamientos. Multiplicidad de señales. Resonancia de grupos funcionales. Uso de deuterio. Interpretación de espectros. RMN de carbono-13. Resolución de problemas estructurales. RMN bidimensional. Introducción. Espectros de correlación homonuclear y heteronuclear. Interpretación de espectros. Espectrometría de Masas. Introducción. El espectro de masas. Picos isotópicos. Fragmentación. Ión molecular. Métodos suaves de ionización: ESI y MALDI-TOF.

VI – Modalidad de Evaluación

La Modalidad de evaluación consistirá de un examen escrito al final de la cursada con resolución de problemas y preguntas dentro del marco teórico. Requiriéndose un 80% de asistencia para acceder a dicha evaluación la cual solo tendrá una sola instancia de recuperación en caso de no aprobar (70% será la cota de aprobación).

VII – Actividades Prácticas

Las actividades prácticas contemplarán principalmente resolución de ejercicios de aula. Esto es debido a que la modalidad del Curso es Teórico-practico. Esto implica el desarrollo de problemas claves para la comprensión de mecanismos de reacción con una mirada centrada en la selectividad.

Al final de la cursada se contempla la realización de un Práctico de Laboratorio concerniente a la determinación de estructuras orgánicas que presenten diferentes isoformas geométricas como de posición mediante espectroscopia de RMN de ^1H y ^{13}C en sus modos uni- y bidimensionales. Estas actividades se llevarán a cabo dentro del Laboratorio de Biofísica Molecular del Max Planck-UNR Rosario dentro del predio de la Universidad Nacional de Rosario.

VIII - Bibliografía Básica

- [1] Ege S. Química Orgánica. Estructura y reactividad. 3ra Ed. Ed. Reverté S.A. 2004.
- [2] Clayden, Greeves, Warren and Wothers; Organic Chemistry; Oxford University Press. 2011.
- [3] Loudon M.G.; Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co. 6th Ed. 2016.
- [4] Solomons G.T.W.; Química Orgánica, Ed. Limusa. 2014
- [5] Miller A.; Solomon P.; Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Academic Press. 2nd Ed., 2000

IX - Bibliografía Complementaria

- [1] March; Advanced Organic Chemistry; Ed. Mc. Graw-Hill. 2010.
- [2] Carey F. A. & Sundberg R.J.; Advanced Organic Chemistry, Part B, Plenum, 5th Ed. 2008
- [3] Vollhardt QUÍMICA ORGÁNICA, 5ta Ed. 2006
- [4] Carey F. A. Química Orgánica. 7ma. Ed.. Mc Graw Hill. Interamericana de España, S.A.U., 2016.
- [5] Crabtree R. H. The organometallic chemistry of the transition metals. 2da. Ed. John Wiley & Sons, 1994.
- [6] Fleming; Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions. Wiley. 2009.
- [7] Vogel; Practical Organic Chemistry; Ed. Longmans. 2007.
- [8] Gold-catalyzed cycloisomerizations of functionalized cyclopropyl alkynes: the cases of carboxamides and alcohols. Jesús M. Fernández-García, Hugo A. Garro, Laura Fernández-García, Patricia García-García, Manuel A. Fernández-Rodríguez, Isabel Merino and Enrique Aguilar*. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 359 (17) (2017) 3035-3051.

VIII - Resumen de Objetivos

Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos. Métodos espectroscópicos. Estudio de familias de compuestos de interés biológico logrados por métodos *químico*, *regio* y *diastereo*-selectivos.