

Química orgánica avanzada

TEMARIO

BIBLIOGRAFÍA

EVALUACIÓN

UNIDAD	TEMA
1	Sustitución y eliminación en carbono saturado
2	Alquilación de enolatos y otros nucleófilos de carbono
3	Reacciones de nucleófilos de carbono sobre enlaces múltiples C=C y C=X
4	Reacciones de adición electrofílica a enlaces C=C.
5	Cicloadiciones concertadas, rearrreglos unimoleculares y eliminaciones térmicas.
6	Reacciones de sustitución en compuestos aromáticos

UNIDAD 1 SUSTITUCIÓN Y ELIMINACIÓN EN CARBONO SATURADO

Mecanismos de sustitución nucleofílica

- Sustitución por el Mecanismo de Ionización SN1
- Sustitución por el Desplazamiento Directo Mecanismo SN2
- Mecanismo SN 2 Descripción mecanicista detallada y mecanismos límite
- Relación entre estereoquímica y mecanismo de sustitución
- Reacciones de sustitución de iones alquildiazonio
- Efectos estructurales y de solvatación sobre la reactividad.
- Características de la nucleofilia
- Efecto de la solvatación sobre la nucleofilia
- Efectos del grupo saliente
- Efectos estéricos y de tensión sobre la sustitución
- y tasas de ionización
- Efectos de la conjugación sobre la reactividad
- Participación de grupos vecinos

Reacciones de eliminación

- Los mecanismos E2, E1 y E1cb
- Regioquímica de las reacciones de eliminación Estereoquímica de las reacciones de eliminación de E2
- Deshidratación de alcoholes
- Eliminaciones Reacciones que no involucran enlaces C-H

UNIDAD 2 ALQUILACIÓN DE ENOLATOS Y OTROS NUCLEÓFILOS DE CARBONO

Carbaniones y otros nucleófilos de carbono

Acidez de los hidrocarburos

Carácter carbanión de compuestos organometálicos

Carbaniones estabilizados por grupos funcionales

Enoles y enaminas

Carbaniones como nucleófilos en reacciones S_N2

Reacciones de sustitución de reactivos organometálicos

Reacciones de sustitución de enolatos

UNIDAD 3. REACCIONES DE NUCLEÓFILOS DE CARBONO SOBRE ENLACES MÚLTIPLES C=C Y C=X

- Reacciones de adición, condensación y sustitución de compuestos carbonílicos
- Reactividad de compuestos carbonílicos hacia la adición. Hidratación y adición de alcoholes a aldehídos y cetonas.
- Reacciones de condensación de aldehídos y cetonas con nucleófilos de nitrógeno
- Reacciones de sustitución de derivados de ácidos carboxílicos (S_NAc)
Hidrólisis e intercambio de ésteres. Aminólisis de ésteres Hidrólisis de amida
- Acilación de grupos nucleofílicos de oxígeno y nitrógeno.
- Catálisis intramolecular de reacciones de sustitución de carbonilo Adición de reactivos organometálicos a grupos carbonilo Cinética de reacciones de adición organometálicas Estereoselectividad de reacciones de adición organometálicas
- Adición de Enolatos y enoles a compuestos carbonílicos: el aldol
Reacciones de adición y condensación. Mecanismos generales Condensaciones aldólicas mixtas con aldehídos aromáticos. Control de Regioquímica y Estereoquímica del Aldol. Reacciones de las cetonas
- Reacciones aldólicas de otros compuestos carbonílicos

UNIDAD 4 REACCIONES DE ADICIÓN ELECTROFÍLICA A ENLACES C=C.

- Adición de haluros de hidrógeno a alquenos
- Hidratación catalizada por ácido y reacciones de adición relacionadas
Adición de halógenos.
- Sulfenilación y selenilación.
Sulfenilación
Selenenilación
- Reacciones de adición que involucran epóxidos
Epóxidos de alquenos y reactivos peroxídicos
Transformaciones posteriores de epóxidos
- Adiciones electrófilas que involucran iones metálicos
Solvomercuración
Argentación: la formación de complejos de plata
- Síntesis y reacciones de alquilboranos.
Hidroboración
Reacciones de organoboranos
Hidroboración enantioselectiva
- Comparación de reacciones de adición electrofílica
- Adiciones a alquinos y alenos
Hidrohalogenación e hidratación de alquinos.
Halogenación de alquinos
Mercuración de alquinos
Descripción general de las adiciones de alquinos
Adiciones a Alenos

UNIDAD 5. CICLOADICIONES CONCERTADAS, REARREGLOS UNIMOLECULARES Y ELIMINACIONES TÉRMICAS.

- Reacciones pericíclicas concertadas
- Reacciones de cicloadición
- La reacción de Diels-Alder
 - Estereoquímica de la reacción de Diels-Alder
 - Efectos de los sustituyentes sobre la reactividad, regioselectividad y estereoquímica
 - Catálisis de reacciones de Diels-Alder mediante ácidos de Lewis
 - Caracterización computacional del estado de transición de la reacción de Diels-Alder
 - Alcance y aplicaciones sintéticas de la reacción de Diels-Alder
 - Reacciones enantioselectivas de Diels-Alder
 - Reacciones intramoleculares de Diels-Alder
 - Reacciones de cicloadición 1,3-dipolar
 - Reactividad relativa, regioselectividad, estereoselectividad, y estructuras del estado de transición
- Alcance y aplicaciones de las cicloadiciones 1,3-dipolares
 - Catálisis de reacciones de cicloadición 1,3-dipolar
 - 2+2 reacciones de cicloadición
 - Reacciones electrocíclicas
 - Descripción general de las reacciones electrocíclicas
 - Base de la simetría orbital para la estereoespecificidad de las reacciones electrocíclicas
 - Ejemplos de reacciones electrocíclicas
 - Reacciones electrocíclicas de especies cargadas.
 - Electrociclación de trienos heteroatómicos
- Reordenamientos sigmatrópicos
 - Descripción general de los reordenamientos sigmatrópicos
 - Desplazamientos sigmatrópicos [1,3]-, [1,5]- y [1,7]-de hidrógeno y grupos alquilo
 - Descripción general de los reordenamientos [3,3] -sigmatrópicos
 - [2,3] -Reordenamientos sigmatrópicos
 - Aplicación de conceptos de DFT a la reactividad y la regioquímica de reacciones de cicloadición

UNIDAD 6 REACCIONES DE SUSTITUCIÓN EN COMPUESTOS AROMÁTICOS

Aromaticidad

Criterios de Aromaticidad El Criterio Energético de Aromaticidad

Criterios estructurales de aromaticidad

Criterios electrónicos de aromaticidad

Relación entre los criterios de aromaticidad energéticos, estructurales y electrónicos

Los anulenos

ciclobutadieno

Benceno

,5,7-ciclooctatetraeno

[10]Anulenos: isómeros de 1,3,5,7,9-ciclodecapentaeno

[12], [14] y [16]Anulenos

[18]Anuleno y anulenos más grandes

Otras estructuras relacionadas

Aromaticidad en anillos cargados

Homoaromaticidad

Sistemas de anillos fusionados

Sistemas heteroaromáticos

Introducción a la sustitución aromática

Reacciones de sustitución aromática electrofílica

Relaciones estructura-reactividad para bencenos sustituidos

Efectos de los sustituyentes sobre la reactividad Interpretación mecanicista de la relación entre Reactividad y Selectividad

Reactividad de compuestos policíclicos y heteroaromáticos.

Reacciones de sustitución electrofílica específicas

Nitración

Halogenación

Protonación e intercambio de hidrógeno.

Alquilación de Friedel-Crafts y reacciones relacionadas

Acilación de Friedel-Crafts y reacciones relacionadas

Sustitución aromática por iones de diazonio

Sustitución de grupos distintos del hidrógeno

Sustitución aromática nucleofílica

Sustitución aromática nucleófila por el mecanismo de adición-eliminación

Sustitución aromática nucleófila por el mecanismo de eliminación-adición

EXAMENES

UNIDAD	TEMA	EXAMEN
1	Sustitución y eliminación en carbono saturado	1er EXAMEN PARCIAL
2	Alquilación de enolatos y otros nucleófilos de carbono	
3	Reacciones de nucleófilos de carbono sobre enlaces múltiples C=C y C=X	2o EXAMEN PARCIAL
4	Reacciones de adición electrofílica a enlaces C=C.	3er EXAMEN PARCIAL
5	Cicloadiciones concertadas, rearrreglos unimoleculares y eliminaciones térmicas.	4o EXAMEN PARCIAL
6	Reacciones de sustitución en compuestos aromáticos	5o EXAMEN PARCIAL

EVALUACIÓN

PROMEDIO DE LA CALIFICACIÓN DE 5 EXÁMENES PARCIALES

Examen parcial + 1.5 puntos por **tareas entregadas**

LAS TAREAS SE ENTREGAN A LA SIGUIENTE CLASE

NO SE ACEPTAN TAREAS YA CALIFICADAS Y ENTREGADAS AL GRUPO

6ª CALIFICACIÓN: PROMEDIO 3 SEMINARIOS SOBRE TEMAS REVISADOS EN CLASE

6ª CALIFICACIÓN FINAL:

85 % PROMEDIO EXÁMENES PARCIALES

15 % PROMEDIO 3 SEMINARIOS SOBRE TEMAS REVISADOS EN CLASE



BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía básica actualizada:

- 1) Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. Organic Chemistry, 2nd Ed. Oxford University Press, 2012, Oxford.
- 2) Carey, F. A.; Sundberg, R. J. Advanced Organic Chemistry: Part B: Structure and Mechanisms, 5th Ed., Ed. Springer, 2007, New York.
- 3) March, J.; Smith, M. B. March's Advanced Organic Chemistry, 5th Ed., Ed. John Wiley & Sons, 2001.

