



MÈTODES SINTÈTICS

Programa del Curs 2004-2005

Prof. Adelina Vallribera (despatx C7-418) GRUP 2

web page: <http://einstein.uab.es/mmorenom>

Prof. Albert Virgili (despatx C7- 447) GRUP 1

web page: <http://einstein.uab.es/avirgilim>

1.- Alquilació d'àtoms de carboni nucleòfils. Enolats i enamines.

Compostos amb grups metilè actiu. Formació d'enolats i regioselectivitat, control cinètic i control termodinàmic. Alquilació de cetones no simètriques. Èters d'enol de silici. Enamines: preparació i alquilació. Addicions de Michael i addicions conjugades. Alquilació de ditians i inversió de la reactivitat.

2.- Reaccions d'àtoms de carboni nucleòfils amb grups carbonil.

Condensacions aldòliques dirigides. Equilibri afavorit per deshidratació: reaccions de Claisen-Schmidt i de Knoevenagel. Reacció de Mannich. Altres estratègies: reaccions de Perkin i de Darzens. Condensacions intramoleculars: anel·lació de Robinson. Acilació de carbanions: condensacions de Claisen i de Dieckmann. Ilurs de fòsfor i reacció de Wittig. Ilurs de sofre i reacció de metilenació.

3.- Utilització de compostos organometàl·lics i organoborans per a la formació d'enllaços carboni-carboni.

Compostos de liti i de magnesi (de Barbier-Grignard): preparació i reaccions. Compostos de zinc: reacció de Reformatsky. Compostos de bor: hidroboració d'olefines.

4.- Formació d'enllaços carboni-carboni mitjançant reaccions concertades.

Reacció de Diels-Alder: estereoselectivitat i regioselectivitat. Cicloadicions [2+2] tèrmiques i fotoquímiques. Transposicions sigmatròpiques [3,3] de Cope i de Claisen. β -Eliminacions tèrmiques: piròlisi d'òxids d'amina, de selenòxids, de sulfòxids i de sals d'amoni.

5.- Reaccions amb intermedis electro-deficitaris d'elevada reactivitat.

Intermedis catiónics: transposicions de Wagner-Meerwein i transposició pinacolínica. Carbens i espècies carbenoides: generació i reactivitat. Ciclopropanació. Reacció de Simmons-Smith. Espècies deficitàries basades en nitrogen: transposicions de Curtius, de Hofmann, de Schmidt i de Beckman.

6.- Reaccions de reducció.

Hidrogenació catalítica i hidrogenolisi. Catàlisi heterogènia i homogènia. Reducció de grups carbonil amb hidrurs de bor i d'alumini. Aminació reductiva. Reduccions amb metalls: reducció de Birch. Desoxigenació de compostos carbonílics: reduccions de Clemensen i de Wolff-Kishner; desulfuració de ditians.

7.- Oxidacions.

Oxidació d'alcohols: reactius de Cr(VI). Oxidació d'olefines: reactius de Mn(VII) i Os(VIII); peròxids i peràcids; trencament oxidatiu. Oxidació de glicols. Oxidació de cetones: reacció de Baeyer-Villiger. Oxidació al·lilica.

Bibliografia

Organic Chemistry (7th Ed) de T.W. G. Solomons i C. Fryhle. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2000.

Organic Chemistry (3th Edition) de K.P.C. Vollhardt i N.E.Schore, W.H. Freeman and Company New York, 1998.