

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Orgánica

Asignatura: **Química y Aplicaciones Sintéticas de los Hidratos de Carbono.**
Profesores: Dr. Oscar Varela, Dra. Carola Gallo
Carrera: Post-grado
Carácter: Optativo
Carga horaria total: 70 horas

Programa (curso 2023)

1. Monosacáridos. Configuración: Familia configuracional. Nomenclatura de los hidratos de carbono. Conformación de piranosas, furanosas y derivados acíclicos. Efectos estereoelectrónicos: efecto anomérico, efecto exoanomérico, etc. Metodologías para el análisis conformacional, particularmente por espectroscopía de resonancia magnética nuclear.
2. Protección de grupos hidroxilos de un azúcar. Formación de acetales y tioacetales. Control cinético y termodinámico. Desprotección. Fragmentaciones reductivas y oxidativas de acetales. Esterificación. Acilaciones y desprotecciones regioselectivas. Esterificación: bencil, alil, tritil y silil éteres: formación e hidrólisis. Protección de grupo amino en presencia de hidroxilo. Protección del centro anomérico: Glicosidación de Fischer. Control cinético y termodinámico.
3. Transformaciones de grupos hidroxilo de azúcares: reacciones características de oxidación, reducción y sustitución en hidratos de carbono.
4. Reacciones clave para la síntesis de azúcares funcionalizados. Obtención de: i) azúcares desoxihalogenados e insaturados; ii) glicales (endo y exo); iii) anhidroazúcares, aminoazúcares y desoxiazúcares. Reactividad de glicales. Reacciones de adición o radicalarias.
5. Azúcares modificados y glicomiméticos: carbazúcares, iminoazúcares y tioazúcares. S-glicósidos y C-glicósidos.
6. Síntesis de glicósidos. Construcción del enlace glicosídico. Métodos de activación del centro anomérico. Estereocontrol de la síntesis del enlace glicosídico: asistencia anquimérica, anomerización *in situ*, glicosilación con inversión de la configuración, influencia y participación del solvente, etc. Entrega intramolecular de aglicona. Influencia de grupos protectores. Concepto armado-desarmado
7. Síntesis de oligosacáridos y glicoconjugados. Estrategias: convergente, activación selectiva y en dos etapas, glicosidación ortogonal, ajuste de reactividad, one-pot, y otras.

Bibliografía

Handbook of Chemical Glycosylation: Advances in Stereoselectivity and Therapeutic Relevance. A. V. Demchenko Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Federal Republic of Germany 2008.

Selective Glycosylation – Synthetic Methods and Catalysts. Clay S. Bennet Ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2017.

Protecting Groups: Strategies and Applications in Carbohydrate Chemistry Sebastien Vidal Ed. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2019

Glycochemical Synthesis: Strategies and Applications Shang-Cheng Hung & Medel Manuel L. Zulueta Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, 2016.

Reactivity tuning in oligosaccharide assembly B. Fraser-Reid. J. C. López Eds. Springer. Topics in Current Chemistry, vol 301, 2011.

Glycoscience. Chemistry and Chemical Biology. Bertram O. Fraser-Reid, Kuniaki Tatsuta and Joachim Thiem Eds., Second Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2008.

The organic chemistry of sugars. Edited by Daniel E. Levy & Péter Fügedi, CRC Press-Francis & Taylor, Boca Raton-FL, EEUU, 2006.

Organic Synthesis with Carbohydrates, G.-J. Boons and K. J. Hale, Sheffield Academic Press, Sheffield, England, 2000.

Oligosaccharides. Their Synthesis and Biological Roles. H. Osborn, T. Khan, Oxford University Press, Oxford, 2003

Glycochemistry. Principles, Synthesis, and Applications. P. G. Wang, C. R. Bertozzi, Marcel Dekker, New York, 2001.

Carbohydrates. The Sweet Molecules of Life - R. Stick WW. Academic Press, London, 2001

Modern Methods in Carbohydrate Synthesis. S. H. Khan, R. A. O'Neill, Harwood Academic Publishers, Amsterdam, 1996.

Preparative Carbohydrate Chemistry. Stephen Hanessian Ed., Marcel Dekker, New York, 1997.

Carbohydrates Structure and Biology. J. Lehman, Thieme, Stuttgart, 1998.

Modern Carbohydrate Chemistry, R. G. Binkley, Marcel Dekker, New York, 1988.

Hidratos de Carbono, R. M. de Lederkremer, O. Varela, Monografías de OEA, Serie de Química, N° 32, 1988.

The Carbohydrates Chemistry and Biochemistry, W. Pigman, D. Horton, Vol. IB, Second Edition, Academic Press, 1980.

Se emplearán, también entre otras, las siguientes publicaciones periódicas:

Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry.
Carbohydrate Research
Journal of Carbohydrate Chemistry
Journal of Organic Chemistry
Organic Letters
Carbohydrate Chemistry. Proven Synthetic Methods. P. Kovác Ed.; CRC Press,
Boca Raton–FL.