

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA III

Profesor: Dr. Marcelo J. Vernengo

HISTORIA DE LA QUIMICA ORGANICA

Teorías generales de la química orgánica en la primera mitad del siglo XIX. La teoría estructural y su evolución en la segunda mitad del siglo XIX. Teorías preelectrónicas y electrónicas. Su evolución en el siglo XX. Clasificación general de los reactivos y de las reacciones orgánicas. Relaciones de la química orgánica con la física, la físico-química, y la química biológica. Evolución con la química orgánica aplicada.

RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES FISICAS Y LA ESTRUCTURA QUIMICA DE LAS SUSTANCIAS ORGANICAS.

Puntos de fusión, puntos de ebullición; volúmenes molares. Relaciones con la estructura en series homólogas.

Momentos dipolares. Teoría general. Aplicaciones a problemas estereoquímicos simples.

Relaciones entre constantes de disociación y estructuras. Ionización de ácidos carboxílicos, fenoles y aminas. Efectos polares y estéricos de sustituyentes.

Disociación de compuestos moleculares de adición. Ejemplos. Espectroscopia de absorción. Conceptos generales. Absorción en el ultravioleta. Aplicaciones a la determinación de estructuras. Ejemplos. Absorción en el visible. Grupos determinantes de la absorción en esta región del espectro. Cromóforos y auxocromos. Ejemplos. Absorción en el infrarrojo. Aplicaciones generales. Sustancias colorantes. Clasificación. Colorantes nitrosados y nitrados. Indaminas, indofenoles, indoanilinas. Colorantes quinónicos del difenilmetano. Cetona e hidróxido de Michler. Colorantes de la serie del trifenilmetano; rosalina, aurina, ftalizarina, quinizarina y purpurina. Mordentado. Indigo y colorantes similares. Azul de indantreno. Colorantes derivados del pireno. Naranja de indantreno. Benzantrona. Colorantes derivados del perileno. Violantrona e isoviolantrona. Teñido a la cuba. ~~Blanqueadores ópticos.~~ Ftaleinas, fluoresceínas. Colorantes derivados de la antraquinona.

SUSTANCIAS ORGANICAS DE VALENCIA ANORMAL Y VIDA RELATIVAMENTE LARGA

Estructura y propiedades físicas de los radicales libres. Reacciones químicas de los radicales libres. Clasificación química de los radicales libres y características generales. Energías de disociación de uniones químicas. Formación de radicales libres por homólisis térmica de uniones químicas, por radiaciones de alta energía y por procesos fotoquímicos o de oxidación-reducción. Compuestos de carbono trivalente. Serie del trifenilmetilo. Compuestos con átomos de nitrógeno o de oxígeno con valencia anormal. Diarilaminas. Semiquinonas. Rojo y azul de Würster.

COMPUESTOS MOLECULARES ORGANICOS

Unión hidrógeno. Unión entre moléculas por electrones pi. Compuestos del ácido pícrico. Quinidronas. Compuestos de inclusión. Compuestos longitudinales con urea, tiourea, ácido desoxicólico y similares. Compuestos cerrados (Jaula) clatratos.

ESTEREOQUIMICA

Tamaño de los átomos y de las moléculas. Distancias interatómicas. Métodos para conocerlas. Empleo de modelos para la representación de moléculas. Estructuras espaciales de moléculas con uniones simples. Configuraciones o conformaciones. Análisis conformacional. Uniones axiales y ecuatoriales. Diferencias de reactividad química entre las mismas. Ejemplos. Condiciones para la existencia de isómeros ópticos. Moléculas asimétricas, que no poseen carbono asimétrico. Alenos, espiranos, difeniles y derivados. Estereoquímica en la serie alicíclica.

Síntesis asimétrica. Métodos para el desdoblamiento de racémicos. Configuración estérica absoluta. Series asimétricas. Nomenclatura. Actividad óptica determinada por átomos asimétricos de otros elementos: nitrógeno, azufre y silicio. Ejemplo.

MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DEL MECANISMO DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

Clasificación general de las reacciones orgánicas de acuerdo a sus mecanismos. Métodos para su estudio. Estudio de algunas sustituciones electrofílicas aromáticas. Intercambio de hidrógeno. Formación y reacciones de las sales de diazonio. Copulación y descomposición. Colorantes azoicos; aminoazobenceno; crisoidina; heliantina; rojo don go; naranja I y II. ~~Hidroximetilación y clorometilación.~~ Reacciones de sustitución nucleofílica aromática. Ejemplos.

Influencia del grupo desplazado, del reactivo nucleofílico y de los sustituyentes. Estudio de sus mecanismos. Influencia del solvente. Sustitución aromática por radicales libres. Ejemplos. Reacciones de transposición en la serie aromática. Transposiciones de Claisen y de Fries. Transposiciones bencídicas y relacionadas. Transposiciones de Beckmann (oximas). Relación con otras transposiciones en aminas aromáticas sustituidas. ~~Reacciones de la función hidroxilo. Formación y ruptura de éteres. Reacciones de los epóxidos.~~ Mecanismo de la oxidación de alcoholes por catálisis con alcoholato y con ácido crómico. Reacciones de adición, nucleofílica a la función carbonilo. Formación de hidratos y acetales. ~~Mutarrotación.~~ Reacciones con reactivos nitrogenados. Condensación benzoinica. Reacción de Cannizzaro. ~~Esterificación de ácidos e hidrólisis de ésteres. Mecanismos. Catálisis ácida y básica. Formación de amidas. Formación e hidrólisis ortoésteres.~~ Tautomería. Enolización. Influencia de la estructura. Hidrógenos ácidos.

QUÍMICA DE ALGUNOS GRUPOS DE PRODUCTOS NATURALES

Alcaloides: distribución natural, propiedades y métodos de extracción. Clasificación. Aminas simples, derivadas de la feniletilamina; mezcacalina y adrenalina. Alcaloides de núcleo piridínico: conina, trigonelina y nicotina. Ejemplos de alcaloides de núcleos condensados: papaverina y laudanosina, atropina y cocaína; fenómeno de estereoisomería.

Alcaloides quinolínicos: cinchonina y quinina. Estudio de su estructura.

Alcaloides con núcleos furoquinolínicos: fagarina y skimianina. Alcaloides fenantrénicos; alcaloides aporfínicos. Morfina, productos de su transformación. Alcaloides indólicos: estudio de un grupo. Los productos de su transformación. ~~Alcaloides indólicos: estudio de un grupo.~~ Los productos naturales como modelo para la obtención de productos sintéticos. Anestésicos y antimaláricos sintéticos. Terpenos alifáticos y alicíclicos. Citral y su transformación en ionona. Las ironas.

Sesquiterpenos; farnesol, bisaboleno y cadinenol. Diterpenos: fitol y ácido abiético. Triterpenos: amirinas y ácido urzólico. Politerpenos.

Compuestos terpenoides superiores. Carotenoides: estudio de un grupo particular. Vitamina A. Compuestos naturales conteniendo la estructura del ciclopentano fenantreno. Esteroides, ácidos biliares, hormonas sexuales, hormonas de la corteza suprarrenal, digitálicos; saponogeninas esteroides y venenos de sapos. Estudio de un grupo en particular.

C.E.D.Q.