

1864

QUIMICA ORGANICA AVANZADA

Dres. V. Deulofeu, J. Comin y J.O. Deferrari

I- El método de los orbitales moleculares en Química Orgánica.-

Conceptos fundamentales. Mecánica cuántica, ecuación de Schoedinger. El átomo de hidrógeno. Orbitales. Molécula-ión hidrógeno. Orbitales moleculares. Átomos polielec-trónicos. Método de las variaciones.

Moléculas. Combinación lineal de orbitales atómicos. Ecuaciones y determinante secular. Integrales de Coulomb, de superposición y de resonancia. Moléculas diatómicas.

Moléculas poliatómicas no conjugadas y conjugadas. Aproximación de Hückel. Planteo y solución de determinantes y ecuaciones seculares. Cálculo de energías y orbitales.

Índices energético. Índices estructurales: índices de carga, de unión y de valencia libre. Heteroátomos y sustituyentes. Orbitales moleculares no ligantes de radicales alternantes.

Algunas aplicaciones en Química Orgánica. Reactividad química, diversos enfoques. Espectros.

II- Algunos métodos químicos y físicos de aplicación a la deter-minación de estructuras de productos naturales.-

Alcaloides bencil isoquinolínicos y relacionados. Alcaloides bencil isoquinolínicos cuaternarios. Métodos para transformarlos en terciarios. Determinación de la ubicación de los sustituyentes oxigenados.

Espectro de masa. Utilidad. Alcaloides aporfínicos: caracterización y diferenciación por el espectro ultravioleta. El empleo del espectro de resonancia magnética nuclear para establecer la ubicación de los sustituyentes oxigenados. Las bases pro aporfínicas. Transformaciones químicas principales. Alcaloides bis-bencil isoquinolínicos. Tipos estructurales. Ruptura de la unión eterea por metales alcalinos. Productos que se obtienen.

Relación estructural de la emetina con los alcaloides bencil-isoquinolínicos. Su espectro de masa. Empleo para investigar estructuras similares.

...//...
La configuración absoluta de los carbonos asimétricos. Nomenclatura. Configuración absoluta de los alcaloides benzil-isoquinolínicos y de otros estructuralmente relacionados. Métodos de determinación por correlación química. Métodos físicos. Empleo de la dispersión rotatoria.

III- Algunas reacciones de los hidratos de carbono.-

Métodos de degradación de monosacáridos por acortamiento de la cadena carbonada en un átomo de carbono por vez: Degradación de Wohl; degradación de Ruff; degradación de Weerman; degradación por medio de sus sulfonas. La reacción de Hunsdiecker. Mecanismos. Otros métodos de degradación de monosacáridos: oxidación controlada con tetraacetato de plomo y peryodato de potasio; reacción de Nef; oxidación de monosacáridos con hipoclorito y con cloramina T; oxidación electrolítica y otras.

Métodos de síntesis de monosacáridos por alargamiento de la cadena carbonada: Síntesis de monosacáridos por alargamiento de la cadena carbonada: Síntesis de Kiliani; Nitrometano síntesis; diazometano síntesis, mecanismos; métodos enzimáticos; otros métodos. Epimerización del hidróxilo del carbono-2 en monosacáridos y derivados. Inversión de Walden de uno de los carbonos asimétricos. Conversión de aldosas en cetosas por acción de bases. Otros métodos de síntesis de cetosas.

La reacción de transposición de acilos en n derivados acilados de monosacáridos por acción del amoníaco: formación de glicosilaminas y glicosilidendiaminas; mecanismo; influencia del solvente.-