

10

QUIMICA ORGANICA AVANZADA

1er. Cuatrimestre 1968

Primera Parte -Dr. Venancio Deulofeu

- 1) Alcaloides. Protoalcaloides; pseudoalcaloides.  
Protoalcaloides relacionados con los alcaloides isoquinolínicos. Tipos principales. Determinación química en su estructura.  
Síntesis. Espectros. Protoalcaloides con carbono asimétrico. Estereoquímica, quiralidad.  
Biogénesis.
- 2) Alcaloides isoquinolínicos simples. Tipos principales. Distribución. Determinación de su estructura por métodos químicos. Síntesis: reacciones de Pictet-Spengler; Bischler-Napieralski y Pomeranz-Fritsch. Reacciones en el C-1. Estereoquímica, quiralidad. Empleo de la dispersión rotatoria. Espectros ultravioleta, infrarrojo, de resonancia magnética protónica y de masa.  
El alcaloide pilocereina, ruptura de ésteres fenílicos.  
Biogénesis.
- 3) Alcaloides benzilisoquinolínicos. Determinación de su estructura por métodos químicos. Síntesis. Variantes para introducir el bencilo en el átomo de carbono 1. Quiralidad; correlación con aminoácidos y entre sí. Dispersión rotatoria. Espectros ultravioleta, infrarrojo, de resonancia magnética protónica (conformaciones) y de masa.  
Biogénesis.  
Algunas reacciones químicas propias de la laudanosina y la papaverina.  
La sendaverina. Estructura y síntesis.
- 4) Alcaloides que pueden derivar de la oxidación de bases benzilisoquinolínicas.
  - 4a) Alcaloides del grupo de la argemonina. El problema de la determinación de su estructura por vía química. Configuración, correlación con los aminoácidos. Espectros: ultravioleta, infrarrojo, de resonancia magnética protónica y de masa. Utilidad para diagnosticar las bases de este grupo.  
Biogénesis.

Química Orgánica Avanzada  
1a. parte- Dr. V. Deulofeu.  
1er. Cuatrimestre 1968.-

- 4b) Alcaloides proaporfínicos. Obtención sintética por oxidación de bases fenólicas bencilisoquinolínicas.  
Estructura: espectros ultravioleta, infrarrojo, de resonancia magnética nuclear y de masa. Transposición dienona-fenol: bases que se producen.  
Reducción de los alcaloides proaporfínicos a alcoholes, acción de los ácidos sobre estos últimos. Transformación en alcaloides bencilisoquinolínicos.  
Alcaloides bencilisoquinolínicos.  
Alcaloides pro-homosporfínicos, transformación dienona-fenol en este grupo.
- 4c) Alcaloides aporfínicos. Determinación química de su estructura. Métodos de síntesis: químicos, fotoquímicos. Alcaloides aporfínicos tetrasustituídos. Espectro ultravioleta (cromóforos y diagnóstico de la posición de los sustituyentes), espectro infrarrojo, espectro de resonancia magnética protónica (diagnóstico de posición de sustituyentes), espectro de masa.  
Determinación de la quiralidad mediante la medida de dispersión rotatoria, efecto en los sustituyentes.

-----

Luz polarizada linealmente, circularmente y elípticamente. Poder rotatorio específico y poder rotatorio molecular. Medida del poder rotatorio. Resultados obtenidos con luz de la línea D del sodio (inconvenientes); medida de la dispersión rotatoria. Curvas simples y curvas con efecto Cotton. Nomenclatura de estas últimas. Bandas de absorción que presentan dicroísmo circular. Utilidad de la dispersión rotatoria y del dicroísmo circular para determinar la quiralidad de las sustancias orgánicas.-

2a. parte-Dr. J. Comin.

1) El método de los orbitales moleculares en Química Orgánica.

Conceptos fundamentales. Mecánica cuántica, ecuación de Schoedinger. El átomo de hidrógeno. Orbitales. Molécula-i<sup>o</sup>n hidrógeno. Orbitales moleculares. Átomos polieletrónicos. Método de las variaciones.

2a.parte-Dr. J.Comin  
ler. Cuatrimestre 1968.-

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.

Indices energético. Indices estructurales: indices 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.