

1er cuatrimestre 1973

Dr. Jorge Osvaldo Deferrari

QUIMICA ORGANICA III

(Programa analítico)

Macromoléculas sintéticas. Clasificación. Unidad estructural, unidad repetitiva. Homómeros. Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. Copolímeros. Pesos moleculares, definiciones y determinación. Polimerización por condensación: mecanismos. Ejemplos de importancia industrial: poliésteres, poliamidas, resinas fenol-formaldehído y urea-formaldehído, polialquilsulfuros y poliuretanos. Resinas epoxi. Polimerización por adición: mecanismos. Copolímeros. Tipos de copolímeros. Utilidad de la copolimerización. Configuración de las cadenas poliméricas. Polímeros estereoespecíficos. Proceso de polimerización con catalizadores heterogéneos.

Hidratos de carbono. Definición y clasificación. Monosacáridos: estructura, configuraciones. Mutarrotación y formación de glicósidos. Estructuras cíclicas: diferentes representaciones. Determinación del tamaño del ciclo, métodos por metilación y oxidación con periodato. Anómeros. Conformaciones, factores de inestabilidad. Reacciones de las aldosas: acción de ácidos y álcalis, formación de osazonas, éteres y ésteres. Oxidación: ácidos glicónicos, glicáridos, urónicos. Aminoazúcares: glucosamina. Conversión de un azúcar en otro por alarjamiento o degradación de la cadena o por epimerización. Oligosacáridos. Disacáridos reductores y no reductores: celobiosa, maltosa y sacarosa. Aplicación de los métodos estudiados a la determinación de sus estructuras. Polisacáridos. Definición. Clasificación. Almidón y celulosa, estudio de sus estructuras. Ejemplos de otros tipos de polisacáridos (glucógeno, pectinas, heparina).

Aminoácidos. Definición y clasificación. Alfa-aminoácidos: estructuras. Propiedades: ionización de los grupos funcionales, iones dipolares, punto isoelectrico. Betaínas. Formación de dicetopiperacinas. Reacción con la nitróhidrina, mecanismo. Métodos generales de síntesis: la amonólisis de ácidos alfa-halogenados y sus variantes (síntesis de Gabriel y aminomalónica). Empleo de aldehídos: síntesis de Strecker, síntesis de azlactonas y variantes. Otros aminoácidos: reacciones diferenciadas según la posición de los grupos funcionales. Lactamas. Aminoácidos naturales, tipos principales. Configuración. Relación con la configuración del aldehído glicérico.

Péptidos y proteínas. Definiciones. Unión peptídica. Determinación de la composición en aminoácidos: método hidrolítico; otros métodos. Determinación de aminoácidos N-terminales y C-terminales. Establecimiento de la secuencia de los aminoácidos. Métodos por hidrólisis parcial y por separación sucesiva de aminoácidos. Aplicación de los métodos anteriores a la determinación de la estructura de un péptido sencillo. Método de síntesis de la unión peptídica. Métodos de protección y activación de aminos y carboxilos. Ejemplo de síntesis de un péptido sencillo.

Proteínas. Estructura primaria. Estructuras secundaria y terciaria: factores que determinan las mismas.

Nucleósidos y nucleótidos. Estructuras. Nucleótidos naturales importantes Adenosin trifosfato (ATP) \times coenzima A \times

Ácidos nucleicos. Aislamiento. Determinación de la composición. Secuencia de nucleótidos. Conformación helicoidal; complementariedad.

Isoprenoideos. Definición y clasificación.

Monoterpenos acíclicos. Citrals; síntesis de iononas. Importancia biogénica. Regla isoprénica. Empleo estructural de teorías biogénicas. Monoterpenos mono y bicíclicos. Estructuras fundamentales. Limoneno, terpineoles; alcanfor, su síntesis. Problemas estereoquímicos. Conformaciones. Reordenamiento de Wagner-Meerwein, iones carbonio clásicos y no clásicos.

Sesquiterpenos. Farnesol, bisaboleno y cadineno.

Diterpenos. Fitol, vitamina A, ácido abético.

Triterpenos acíclicos escualeno. Triterpenos tetracíclicos, laosterol. Triterpenos pentacíclicos, alfa- y beta-amirina, lupeol.

Carotenoides, licopeno. Métodos degradativos para la determinación de su estructura. Transformación de caroteno en vitamina A.

Caucho. Estructura. Cauchos sintéticos.

Estéroles. Nomenclatura. Colesterol, determinación clásica de los principales aspectos estructurales. Conformación.

Configuración. Nociones sobre productos naturales relacionados: ácidos biliares, glicósidos cardiotónicos, hormonas corticales y sexuales, etc. Ejemplos de síntesis parciales en el campo de los esteroides.

Alcaloides. Definición. Grupos principales. Estado natural.

Métodos de extracción y purificación. Técnicas degradativas clásicas: Hofmann, von Braun y Emde. Aplicación de métodos físicos al estudio de estructuras.

Estudio de algunos grupos de alcaloides: determinación de la estructura de la quinina, estereoquímica, síntesis total de la quinina. Grupo de la morfina: morfina, codeína y tebaina.

Alcaloides del grupo aspidoesperma; estudio espectroscópico del grupo de la aspidoespermina.

BIBLIOGRAFIA

Textos

C.R.Noller, Chemistry of Organic Compounds, 3a. Edición, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1965. Traducción al castellano. Química de los compuestos de carbono. Editorial Médico Quirúrgica Buenos Aires, 1968.

J.D.Roberts y M.C.Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, W.A.Benjamin Inc., New York, 1955.

R.P.Morrison y R.N.Bord, Organic Chemistry, 2a. Edición, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1966.

D.J.Cram y C.S.Hammond, Organic Chemistry, 2a. Edición, McGraw Hill Co., New York, 1966.

L.O.Smith y S.J.Cristol, Organic Chemistry, Reinhold, New York, 1966.

I.L.Finar, Química Orgánica, Vol.II, Alhambra, Madrid, 1960.

Libros de consulta

L.F.Fieser y M.Fieser, Advanced Organic Chemistry, Reinhold Public Co., New York, 1961. Traducción al castellano. Química Orgánica Superior, Editorial Grijalbo, Mexico, 1966.

F.Klages, Tratado de Química Orgánica, Reverté, Buenos Aires, 1960, 4 volúmenes.

E.H.Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1951-1962, 10 volúmenes (Segunda edición en curso de publicación).