

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA II

CARRERA: LICENCIATURA EN CIENCIAS QUIMICAS

CARACTER: Obligatoria

DURACION DE LA MATERIA: 1 cuatrimestre

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. b) Prácticas 10 hs. c) Totales: 17 hs.
Problemas: 3 hs.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Trabajos Prácticos de Química Orgánica I.

PROGRAMA

1 - ALDEHIDOS Y CETONAS, REACCIONES DE ADICION NUCLEOFILICA AL GRUPO

CARBONILO.

Nomenclatura de aldehidos y cetonas. Estructura del grupo carbonilo.
Propiedades físicas y espectroscópicas.

Métodos de preparación generales a partir de alcoholes y de alquenos. Métodos para aldehidos: reducción de ácidos carboxílicos, oxidación de metilbencenos, formilación de compuestos aromáticos.

Métodos para cetonas: a partir de cloruros de ácidos, acilación de compuestos aromáticos.

Aldehidos y cetonas de importancia industrial: formaldehido, acetaldehido, acetona.

Reacciones: enolización, sustituciones en el carbono alfa.

Reacciones de adición nucleofílica al grupo carbonilo. Adición de agua, alcoholes, bisulfito de sodio, derivados del amoníaco. Adición de hidruro: reducción por hidruros metálicos y alcóxidos, reacción de Cannizzaro. Adición de carbaniones: cianuro de hidrógeno, compuestos organometálicos, condensación aldólica y relacionadas. Reacciones de oxidación y reducción.

Aldehidos y cetonas α, β -no saturados: reacciones de adición conjugadas.

Quinonas. Estructura. Métodos de preparación. Propiedades: Potencial de oxido-reducción, semiquinonas y quinhidronas; adiciones conjugadas.

2 - Acidos carboxílicos y funciones derivadas. Reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo carbonilo.

Acidos carboxílicos. Nomenclatura. Estructura del grupo carboxilo y del anión carboxilato. Relaciones entre constantes de disociación

y estructura. Propiedades físicas y espectroscópicas. Métodos de preparación: oxidación de alquenos, alcoholes, aldehidos y alquilbencenos y metilcetonas; carbonatación de derivados de Grignard; hidrólisis de funciones derivadas. Acidos de importancia industrial: fórmico, acético.

Reacciones: sustitución en el carbono alfa, descarboxilación.

Reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo carbonilo.

Sustitución por grupos con heteroátomos: síntesis de los derivados de ácidos; Halogenuros de ácidos, anhídridos, ésteres, amidas:

Propiedades e hidrólisis de los mismos. Sustitución por hidruro: reducciones con hidruros metálicos, otras reducciones. Sustitución por carbaniones: reacciones con compuestos organometálicos, condensación de Claisen y reacciones relacionadas.

Reacciones de los compuestos β -dicarbonílicos: éster malónico y acetilacético. Otras reacciones.

Acidos con otra función: doble unión carbono-carbono, hidróxilo, carbonilo, carboxilo. Métodos de síntesis; interacciones entre los grupos funcionales.

Derivados funcionales del ácido carbónico.

3 - Funciones nitrogenadas

Aminas. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Basicidad. Relaciones entre basicidad y estructura. Sales de amonio. Métodos de preparación: alquilación del amoníaco, reducción de nitrocompuestos, aminación reductiva, reducción de amidas y nitrilos, degradación de amidas. Aminas de importancia industrial: anilina. Reacciones: formación de sales, alquilación, acilación, eliminación de Hofmann, reacciones con ácido nitroso. Sales de diazonio: estructura, reacciones.

Iminas, enaminas.

Nitrilos. Estructura. Métodos de obtención, Reacciones de adición nucleofílica; adición de agua, alcoholes, hidruro, carbaniones. Reacciones de sustitución en el carbono alfa.

Nitrocompuestos alifáticos y aromáticos.

N- nitrosaminas, diazoalcanos, azocompuestos.

4 - Compuestos heterocíclicos

Definición y clasificación.

Heteroparafinas: ciclos con oxígeno, azufre y nitrógeno. Características generales.

Heteroaromáticos. Características generales, clasificación.

Heteroaromáticos \uparrow deficientes: núcleos principales, ejemplos de síntesis. Propiedades físicas y espectroscópicas. Reacciones: sustitución electrofílica, sustitución nucleofílica, adición.

Heteroaromáticos \uparrow excesivos: núcleos principales, ejemplos de síntesis. Propiedades físicas y espectroscópicas. Reacciones: acción de ácidos y bases, sustitución electrofílica, sustitución nucleofílica, adiciones.



Heteroolefinas. Características generales. Derivados hidrogenados de heteroaromáticos. Ciclos hexatómicos con oxígeno; pirano y derivados. Productos naturales heterocíclicos: pigmentos biliares, porfirinas y clorofilas; alcaloides; flavonoides.

5- TEMAS ESPECIALES

- I - Polímeros sintéticos. Clasificación. Unidad estructural y unidad repetitiva. Monómeros. Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. Copolímeros. Polimerización por condensación; mecanismos. Polimerización por adición; mecanismos. Configuración de las cadenas poliméricas; polímeros estereoespecíficos.
- II- Reacciones pericíclicas. Definición. Orbitales moleculares; combinación lineal de orbitales atómicos. Conservación de la simetría orbital. Reacciones electrocíclicas. Reacciones de cicloadición. Reacciones sigmatrópicas.
- III- Síntesis orgánica. Planeamiento de una síntesis: camino retrosintético, sintones. Materias primas. Construcción del esqueleto carbonado: reacciones de formación de uniones carbono-carbono. Reacciones de modificación de grupos funcionales. Estereoquímica. Ejemplos.

6- PRODUCTOS NATURALES

- I - Lípidos. Glicéridos. Constitución, principales ácidos grasos. Hidrólisis; jabones, detergentes. Grasas no saturadas; aceites secantes. Fosfolípidos.
- II - Hidratos de carbono. Definición y clasificación. Monosacáridos: propiedades generales. Estructura del ciclo hemiacetalico. Glicósidos; mutarrotación; carbono anomérico. Reacciones de los monosacáridos. Estereoisomería; análisis conformacional. Principales representantes. Aminoazúcares. Desoxiazúcares. Disacáridos: estructura, propiedades. Polisacáridos: clasificación y propiedades. Almidón. Celulosa y sus ésteres y éteres. Acidos nucleicos, nucleótidos y nucleótidos. Estructuras.
- III - Aminoácidos, péptidos y proteínas. Aminoácidos: definición y clasificación. Estructuras de los principales α -aminoácidos naturales. Configuración absoluta. Iones dipolares. Punto isoeléctrico. Métodos de preparación. Péptidos. Definición. Unión peptídica. Determinación de la estructura. Síntesis. Métodos de protección y activación de los grupos amino y carboxilo. Proteínas. Estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria. Desnaturalización. Punto isoeléctrico.



IV - Isoprenoides. Definición y clasificación. Regla isoprénica. Monoterpenoides acíclicos y mono- y bicíclicos. Estructuras fundamentales. Estereoquímica, análisis conformacional. Reordenamiento de Wagner-Meerwein. Sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos: ejemplos importantes. Tetraterpenos: carotenoides, licopeno; estructuras. Politerpenos: caucho, gutapercha.

Esteroides. Colesterol: estructura, configuración, conformación. Ácidos biliares; hormonas.

BIBLIOGRAFIA

- "Química Orgánica", Morrison y Boyd, Fondo Educativo Interamericano, 1976.
- "Química Orgánica", Allinger y otros. Ed. Reverté, 1973.
- "Organic Chemistry", Hendrickson, Cram, Hammond, 3a. edición, McGraw-Hill - Kogakusha, 1970.
- "Química de los Compuestos Orgánicos", Noller, Ed. Médico Quirúrgica. 1968.
- "Basic Principles of Organic Chemistry", Roberts y Caserio, Benjamin. 1965.
- "Fundamentos de Química Orgánica", Gutsche y Pasto, Ed. Reverté 1979

Fecha..... 30 JUN 1982

Firma Profesor.....

A handwritten signature in black ink, appearing to be "J. B. M.", written over a horizontal line.

Firma Director.....