

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

DENOMINACION DEL CURSO : QUIMICA ORGANICA II

CARRERA: LICENCIATURA

PLAN : Vigente

CARACTER : Obligatorio

2° CUATRIMESTRE/85.

A DICTARSE EN : Departamento de Química Orgánica

RESPONSABLE/S: Dra. Rosa M. de Lederkremer

*Dr. Alberto S. Ceizo*

HORAS DE CLASE a) Teóricas: 4 hs. semanales

b) Prácticas : 9 hs. semanales

c) Problemas: 3 hs. semanales

Totales: 16 hs. semanales

CONDICIONES DE INGRESO: Trabajos prácticos de Química Orgánica I

NUMERO DE ALUMNOS - MINIMO -- - MAXIMO : 180

FORMA DE EVALUACION exámenes parciales - examen final

N° DE CODIGO: 4001

#### PROGRAMA

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

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

Métodos de preparación generales a partir de alcoholes y de alquenos.

Métodos para aldehídos: reducción de ácidos carboxílicos, oxidación de metil bencenos, formilación de compuestos aromáticos.

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

Aldehídos y cetonas de importancia industrial: formaldehído, acetaldehído, acetona.

Reacciones: enolización, sustituciones en el carbono alfa.

Reacciones de adición nucleofílica al 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.

Aldehídos y cetonas  $\alpha, \beta$  no saturados: reacciones de adición conjugadas.

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

### 2.- ACIDOS CARBOXILICOS Y FUNCIONES DERIVADAS. REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILICA 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, aldehídos 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  $\beta$ -dicarbonílicos: éster malónico y acetyl acético. Otras reacciones.  
Acidos con otra función: doble unión carbono-carbono, hidroxilo, 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 HETEROCICLICOS

Definición y clasificación.

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

Heteroaromáticos. Características generales, clasificación.

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

Heteroaromáticos 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 PRODUCTOS NATURALES

I - Aminoácidos, péptidos y proteínas. Aminoácidos: definición y clasificación. Estructuras de los principales aminoácidos naturales. Configuración absoluta. Iones dipolares. Punto isoeléctrico. Métodos de preparación. Péptidos. Definición. Unión péptidica. 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.

- II- Hidratos de carbono. Definición y clasificación. Monosacáridos propiedades generales. Estructura del ciclo hemiacetalico Glicósidos mutarrotación; carbono anómero. Reacciones de los monosacáridos Estereoisomería; análisis conformacional. principales representantes Aminoazúcares. Desoxiazúcares. Disacidos: estructura, propiedades Polisacáridos: clasificación y propiedades. Almidón, Celulosa y sus ésteres y éteres.  
Acidos nucleicos, nucleósidos y nucleótidos. Estructuras .
- III- Lípidos. Glicéridos. Constitución, principales ácidos grasos Hidro lisis; jabones, detergentes. Grasas no saturadas; aceites secantes Fosfolípidos.
- IV- Isoprenoides. Definición y clasificación. Regla isoprénica Monoter penoides acíclicos y mono- y bicíclicos. Estructuras fundamentales Estereoquímica, análisis conformacional. Reordenamiento de Wagner Meerwein. Sesquiterpenos, diterpenos, triterpenos: ejemplos impor tantes. Tetraterpenos: carotenoides, licopeno; estructuras Politer penos: caucho, gutapercha.  
Esteroides. Colesterol: estructura, configuración, conformacion Acidos biliares; hormonas.

## 6. TEMAS ESPECIALES

- I- Síntesis orgánica. Planeamiento de una síntesis: camino retrosinte tico, sintones. Materias primas. Construcción del esqueleto carbona do: reacciones de formación de uniones carbono-carbono- Reacciones de modificación de grupos funcionales. Estereoquímica Ejemplos
- II- Reacciones pericíclicas. Definición. Orbitales moleculares combina ción lineal de orbitales átómicos Conservación de la simetria orbi tal. Reacciones electrocíclicas. Reacciones de cicloadición Reaccio nes sigmatrópicas.
- III- Polímeros sintéticos. Clasificación. Unidad estructural y unidad repetitiva. Monómeros. Polímeros lineales, ramificados y entrecruza dos. Copolímeros.  
Polimerización por condensación; mecanismos. Polimerización por adi ción; mecanismos.  
Configuración de las cadenas poliméricas; polímeros estereoespecifi cos.

BIBLIOGRAFIA

- "Química Orgánica", Morrison y Boyd, Fondo Educativo Interamericano, 1976.
- "Química Orgánica", Allinger y otros, Ed. Reverté, 1973.
- "Química Orgánica", T. W. Graham Solomons, Ed. Limusa, 1981.
- "Química Orgánica", A. Streitwieser y C. H. Heathcock, Ed. Interamericana, 1979.
- "Organic Chemistry", Hendrickson, Cram, Hammond, 3a. edición, Mc Graw-Hill- Kogakusha, 1970.
- "Química de los Compuestos Orgánicos", Noller, Ed. Médiso Quirúrgica, 1968
- "Basic Principles of Organic Chemistry", Roberts y Caserio, Benjamin, 1965.
- "Fundamentos de Química Orgánica", Gutsche y Pasto, Ed. Reverté, 1979.
- "Identificación sistemática de compuestos orgánicos", Shriner, Fuson y Curtin, Ed. Limusa, 1979
- "Semimicro Qualitative Organic Analysis", Cheronis y Entrikin, Ed. Interscience, 1957