



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Q.O.: 2
1978
E2
Profesores: Dr. A. Cerezo
Dra. A. Seldes
Dr. R. Portal

QUÍMICA ORGÁNICA (Ciencias Biológicas)

(Programa Analítico)

2º Cuatrimestre 1978.-

Principios básicos. Estructura electrónica de los átomos. Enlaces en las moléculas: iónico y covalente. Electronegatividad y polaridad del enlace. Estructuras de Lewis. Resonancia. Orbitales moleculares del carbono en los compuestos orgánicos.

Alcanos. Estructura. Nomenclatura. Reglas de nomenclatura IUPAC. Propiedades físicas. Reacciones O₂: análisis por combustión: O₂, Sr: halogenación y fotoquímica, mecanismo radicalario de la halogenación fotoquímica. Preparación: la reacción de Grignard, reducción de halogenuros de alquilo, hidrogenación de alquenos y alquianos, la reacción de Wurtz, reacción de Wurtz-Fittig, descarboxilación de ácidos y sus sales. Análisis cualitativo.

Cicloalcanos. Nomenclatura. Estructuras conformacionales. Reacciones. Preparación de ciclopropanos: reacción de Simmons-Smith.

Alquenos. Nomenclatura. Preparación: deshidratación de alcoholes y estabilidad de iones carbonio, deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo, deshalogenaciones con zinc o ion yoduro. Reacciones: H₂: hidrogenación catalítica: Cl₂, Br₂; adición electrófila de halógenos en trans MnO₄K: oxidación de alquenos; ozonólisis; adición de halogenuros de hidrógeno: regla de Markownikoff; MOCl, HOBr: adición electrófila trans de ácidos hipohalogenosos; adición de SO₂H₂: producción comercial de etanol; adición de HBr: efecto peróxido. Ensayos cualitativos.

Alquinos. Nomenclatura. Ácidos y bases. Acidez de los protones acetilénicos terminales. Preparación: acetileno a partir de materias primas naturales, deshidrohalogenación de dihalogenuros vecinales, deshidrogenación de dihalogenuros geminales, reacción de los halogenuros de alquilo primarios con acetilenos metálicos. Reacciones: reacciones con H₂X₂, O₃ y KMnO₄; reacciones con HCN y H₂O: tautomería. Ensayos cualitativos.

Dienos. Dobles enlaces aislados. Alenos. Dobles enlaces acumulados. Dobles enlaces conjugados. La reacción de Diels-Alder.

Hidrocarburos aromáticos y sustitución electrófila aromática. Descripción del benceno según el orbital molecular y los enlaces de valencia. Nomenclatura. Estabilidad y energías de resonancia según los clóres de hidrogenación. Reacciones de adición y sustitución aromática. Sustitución electrófila aromática: Cloración y bromación, Nitración, sulfonación, alquilación de Friedel-Crafts, acilación de Friedel-Crafts. Dirección y facilidad de la sustitución aromática. Correlación entre reacciones de

///2



sustitución aromática. Efectos inductivo y de resonancia. Efectos estereos. Estabilidad del aronio intermedio. Resumen de los efectos de los grupos funcionales. Principios fundamentales de la polisustitución. Métodos indirectos de síntesis. Sustratos activados.

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Halogenuros. Nomenclatura y estructura. Aplicaciones. Preparación: adición de halógenos y de halogenuros de hidrógeno a los enlaces múltiples. Halogenación de hidrocarburos, empleo de la N-bromosuccinimida, halogenuros a partir de alcoholes, aldehídos y cetonas, cambio de halogenuros mecanismos S_N2 y S_N1 . Reacciones: hidrólisis en base diluida, reacciones generales S_N2 de los halogenuros, el reactivo de Grignard, sustitución nucleofila aromática de sustratos activados. Análisis cualitativo.

Alcoholes. Nomenclatura. Enlace de hidrógeno. Reacciones: reacciones con metales, halogenuros de ácido inorgánico, de fósforo y azufre, halogenuros de hidrógeno, deshidratación de alcoholes, oxidación de alcoholes, formación de éter. Preparación: hidrólisis de halogenuros de alquilo: esquemas S_N1 y S_N2 ; reducción de los compuestos carbonílicos con hidruros metálicos. La reacción de Grignard: preparación de reactivos alquilicos de Grignard, preparación de reactivos aromáticos de Grignard, reacciones secundarias con el aire durante la preparación de Grignard, estructura del reactivo de Grignard, síntesis de alcoholes primarios, síntesis de alcoholes secundarios a partir de cetonas y ésteres. Ensayos cualitativos: sodio metálico, el ensayo de Lucas, formación de acetatos.

Fenoles. Nomenclatura, Preparación; fusión de las sales de ácidos sulfónicos, desplazamientos de hidrocarburos activados. Reacciones: acidez, formación de éter, formación de éster, sustitución electrófila aromática. Ensayos cualitativos.

Eteres. Nomenclatura. Preparación: síntesis de Williamson, éteres simétricos a partir de alcoholes, alquil, aril, éteres a partir de sulfatos de alquilo, apóxidos. Reacciones: ruptura por BrH y IH, sustitución aromática de los éteres fenólicos. (Los éteres como disolventes).

Isomería óptica. Actividad óptica y centros de asimetría; cristales asimétricos, el polarímetro, medidas polarimétricas, conceptos fundamentales ilustrados con aminoácidos, configuración absoluta, conversión de Cahn-Ingold-Prelog, proyecciones de Fischer, compuestos con más de un carbono asimétrico diferente, compuestos con átomos de carbono asimétricos iguales. Conceptos adicionales ilustrados con azúcares. Resolución y recamización, separación mecánica, formación de sales o derivados diastereoisómeros. resolución enzimática, recomización. Actividad óptica de cicloalcanos: consideraciones generales, ejemplos específicos de cicloalcanos (C_3 a C_6) sustituidos. Actividad óptica de anulenos. Actividad óptica debida a apilamiento molecular: bifenilos ópticamente activos. Estereoespecificidad de las reacciones químicas: síntesis asimétrica.

Aldehidos y cetonas. Nomenclatura. Preparación de aldehidos: oxidación de alcoholes primarios, hidrólisis de dihalogenuros geminales terminales reducción de Rosemund (cloruros de ácido). Preparación de cetonas: hidrólisis de dihalogenuros geminales internos, cetonas cíclicas con cinco y seis eslabones, obtención de cetonas a partir de cloruros de ácido y compuestos de dialquilcadmio, acilación de Friedel y Crafts. Reacciones



de aldehídos y cetonas: reducción, adiciones de nucleófilos al grupo carbonílico, reacciones con amoníaco y moléculas relacionadas con el amoníaco, protonación de derivados sólidos de los compuestos carbonílicos; reacción del haloformo. Reacciones de condensación de aldehídos y cetonas, condensación aldólica y condensación aldólica mixta, reacción de Cannizzaro y reacción de Cannizzaro cruzada. Ensayos cualitativos: reacciones de oxidación bisulfito sódico, derivados sólidos.

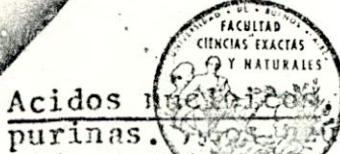
Ácidos Carbonílicos. Nomenclatura. Acidez: constantes de ionización. PH y PK_a ; efecto de la resonancia sobre la acidez, efectos inductivos, transmisión de efectos inductivos. Preparación: reactivos de Grignard, hidrólisis de nitrilos. Síntesis con compuestos con grupo metileno activados: síntesis malónica, formación del anión malonato. Reacciones: reducción con hidruro doble de aluminio y litio, reacción de Hell-Volhardt-Zelinski.

Derivados de los ácidos carbonílicos. Esteres. Nomenclatura. Preparación: esterificación de Fischer, esterificación de ácidos con impedimento estérico, esterificación de fenoles, ésteres a partir de sales de ácido y halogenuro de alquilo, ésteres metílicos vía diazometano. Reacciones: hidrólisis y saponificación, amonólisis, transesterificación, reducción de alcoholes, la reacción de Grignard. Halogenuros de ácido. Nomenclatura y preparación. Reacciones: hidrólisis, formación de anhidridos, formación de amidas, alcoholisis, reducción de Rosenmund, cetonas vía compuestos de dialquilcadmio, acilaciones de Friedel y Crafts. Ensayos cualitativos. Anhídridos. Química de los anhídridos. Amidas. Nomenclatura. Preparación: a partir de los derivados de ácido, hidrólisis de nitrilos. Reacciones, hidrólisis, nitrilos por deshidratación de amidas, reducción a aminas, reacción de Hofmann, saponificación y reacción con ácido nítrico. Nitrilos. Nomenclatura. Preparación y reacciones de nitrilos.

Nitrocompuestos aromáticos y aminas. Nitro compuestos aromáticos. Preparación. Reacciones. Complejos dador-acceptor. Aminas. Nomenclatura. Basicidad. Preparación: reducción de nitrocompuestos, reducción de nitrilos y amidas, aminación reductora de aldehídos y cetonas, alquilación del amoníaco o aminas con halogenuros. Síntesis de Gabriel con ftalimida. Reacciones de aminas con ácido nítrico. Sustitución electrofílica aromática. Análisis cualitativo: ensayo de Hinsberg.

Aminoácidos y proteínas: Nomenclatura y estructura. Síntesis de aminoácidos: amonólisis de ácidos halogenados, síntesis de la ftalimida de Gabriel, síntesis de Strecker. Resolución de aminoácidos. Síntesis de péptidos: protección del grupo amino, protección del grupo carboxilo, activación del grupo carbonilo de los aminoácidos o péptidos con N-protectidos, formación de enlace peptídico, eliminación del grupo protector de la función amina. Síntesis peptídica automatizada. Estructura física de las proteínas. Determinación estructural: hidrólisis total y parcial, análisis de grupos amino terminales, análisis de grupos carboxilos terminales hidrólisis enzimática.

Hidratos de carbono. Nomenclatura y estructura. Configuración absoluta. Formación de ésteres cíclicos. Glucósidos. Análisis conformacional. Reacciones de los azúcares: reducción, oxidación, alargamiento de la cadena carbonada, decrecimiento de la cadena carbonada. Ensayos cualitativos: Derivados ésteres, éteres, fenilhidrazonas, osezonas, Acetónidos, Disacáridos: sacarosa, lactosa, maltosa, celobiosa. Polisacáridos: almidón, glucógeno, celulosa.



Acidos nucleicos. Composición de los ácidos nucleicos. Pirimidinas y purinas. Nucleobases en los ácidos nucleicos. Nucleósidos. Nucleótidos. Acidos desoxirribonucleicos. Estructura del DNA, estado natural y composición. Biosíntesis del DNA, función celular. Acidos ribonucleicos. Estado natural, composición y tipos del RNA. Estructura, biosíntesis, función biológica del RNA. El código genético. Virus.

BIBLIOGRAFIA:

TEXTO: "QUIMICA ORGANICA MODERNA" R.W. Griffin, Ed. REVERETE SA. (1972)

LIBROS DE CONSULTA:

"Química Orgánica", N.L. Allinger, M.P. Cava, R.C. de Jongh, C.R. Johnson N.A. Lebel, C.L. Stevens. Ed. REVERETE S.A. (1973)

"Elementos de química orgánica", J.M. Richards, D.J. Cram, G. Hammond Ed. Mc Graw-Hill Book Company (1968)

"Fundamentos de Química Orgánica". T.A. Geismann, Ed. Reverté, S.A. 1966).

Medurst