

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

P. Aug 7  
1978 512

Profesora Encargada: Dra. Rosa Lederkremer  
Profesores Asistentes: Dra. A. Fernández Cirelli  
Dra. A. M. Porto

QUIMICA ORGANICA II  
(Programa Analítico)

2° Cuatrimestre 1978.-

Aldehidos y cetonas: estructura del grupo carbonilo: la unión doble carbono-oxígeno. Nomenclatura. Propiedades físicas y espectroscópicas. Métodos de preparación de aldehidos y cetonas: deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios, oxidación de alcoholes, ozonólisis de alquenos, ruptura oxidativa de glicoles, hidroformilación de alquenos. Métodos especiales para la preparación de aldehidos: reducción de ácidos carboxílicos; a partir de compuestos organometálicos; formilación de compuestos aromáticos (Reimer-Tiemann; Gattermann, Gattermann-Koch); oxidación de toluenos. Métodos especiales para la preparación de cetonas: carbonilación de alquil-boranos; reacción de cloruros de ácido con compuestos organometálicos, hidratación de acetilenos, acilación de Friedel-Crafts. Reacciones de adición al grupo carbonilo: agua, alcoholes, sulfuro de hidrógeno y tioles, cianuro de hidrógeno (condensación benzoinica), bisulfito de sodio. Adición de amoníaco y sus derivados; formación de bases de Schiff; enaminas; oximas; estereoquímica; transposición de Beckmann; hidrazonas; semicarbazonas. Adición de compuestos organometálicos e iluros. Condensación aldólica y relacionadas. Reacciones en carbono alfa: halogenación, alquilación. Reacciones de oxidación: reactivos de Fehling y Tollens; Baeyer-Villiger, reacción haloformica. Reacción de Cannizzaro; transformación de compuestos carbonílicos en halogenuros. Reducción a alcoholes e hidrocarburos. Aldehidos y cetonas  $\alpha, \beta$ -no saturados: interacción de grupos funcionales; adición nucleofílica y electrofílica.

Quinonas. Estructura. Preparación: oxidación de aminas y fenoles. Potencial de óxido, reducción: influencias estructurales. Las quinonas como agentes deshidrogenantes. Semiquinonas y quinhidronas. Reacciones de las quinonas: adición 1,4; Reacción de Diels-Alder. Quinonas naturales. Colorantes quinónicos.

Acidos carboxílicos. Nomenclatura. Estructura del grupo carboxilo y del anión carboxilato. Relación entre constante de disociación y estructura: efectos eléctricos y estéricos. Ecuación de Hammett. Propiedades físicas, influencia de la asociación molecular. Propiedades espectroscópicas. Métodos de preparación. Métodos oxidativos: oxidación de alcoholes primarios, aldehidos y homólogos del benceno. Síntesis a partir de reactivos de Grignard. Hidrólisis de derivados de ácido. Síntesis malónica y acetilacética. Reacción del haloformo. Síntesis de Arndt-Eistert.

EE

Oxidación de olefinas. Reacción de Cannizzaro. Métodos industriales para la preparación de los ácidos más importantes. Reacciones de ácidos carboxílicos. Formación de sales. Obtención de derivados de ácido. Descarboxilación: por calentamiento; reacción de Hunsdiecker; electrólisis de Kolbe. Reducción a alcoholes primarios. Reacción con peróxido de hidrógeno. Halogenación en carbono  $\alpha$ : Hell-Volhard-Zelinsky. Análisis de ácidos carboxílicos. Equivalente de neutralización. Ácidos no saturados. Obtención-Acción de ácidos y álcalis.

Adición a ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$  - no saturados. Ácidos hidroxilados. Clasificación. Métodos de preparación: síntesis de Reformatzky. Reacciones: deshidratación.

$\alpha$  y  $\beta$  - cetoácidos. Ácidos dicarboxílicos. Relación entre constante de disociación y distancia entre los grupos carboxilo: efectos inductivos y de campo. Propiedades físicas: alternancia de los puntos de fusión. Ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados: oxálico, malónico, succínico, glutárico y adípico. Reacciones. características.

Ácidos dicarboxílicos no saturados: maleico y fumárico. Ácidos dicarboxílicos hidroxilados: ácidos tartáricos. Estereoisomería. Ácidos dicarboxílicos aromáticos: ácidos ftálicos.

Funciones derivadas del grupo carboxilo. Estructuras. Propiedades espectroscópicas. Reactividades comparadas: sustituciones nucleofílicas en el grupo acilo.

Halogenuros de ácido. Nomenclatura. Métodos de preparación. Sustitución nucleofílica en el grupo acilo. Reducción. Reacción de Friedel-Crafts. Reacción con derivados organo-cádmicos.

Anhidridos de ácido. Nomenclatura. Métodos de preparación.

Esteres. Nomenclatura. Métodos de preparación. Hidrólisis: catálisis ácida y básica. Transesterificación y amonólisis. Reacciones de reducción: hidrogenación catalítica y por agentes químicos. Reacción con compuestos organo-metálicos. Condensaciones catalizadas por bases: condensación de Claisen y de Dieckmann; condensación acilofónica.

Ester malónico y éster acetilacético: su empleo en síntesis orgánica. Los ésteres naturales. Aceites, grasas y ceras. Clasificación e índices más importantes. Hidrogenación. Jabones. Detergentes sintéticos

Amidas. Nomenclatura. Métodos de preparación. Acidez y basicidad. Reacciones: hidrólisis, deshidratación, reducción, reacción con ácido nitroso. Reacción con reactivos de Grignard.

Funciones nitrogenadas.

Aminas. Estructura. Basicidad. Métodos de obtención. Reacciones: formación de sales; alquilación; formación de amidas; reacción de Schotten-Baumann; reacción con ácido nitroso; reacción con aldehídos y cetonas; oxidación; eliminación de Hoffmann. Sustitución en el anillo de aminas aromáticas. Sales de diazonio: estructura, síntesis y reacciones. Iminas, enaminas. Estructura.

Nitrilos. Estructura. Métodos de obtención. Reacciones: hidrólisis, alcoholisis, reacción con reactivos de Grignard; reducción; reacciones de H en C-Alfa; ciclación de Thorpe.

Nitrocompuestos aromáticos: reducción, reacciones.

Nitrocompuestos alifáticos: acidez

Otros compuestos nitrogenados: N-nitrosamidas; diazoalcanos; derivados de la hidracida; azo-compuestos.

Compuestos heterocíclicos. Definición y clasificación de los mismos. Núcleos pentaatómicos con un heteroátomo: furano, pirrol y trofeno. Estructura. Basicidad. Síntesis. Reacciones de cada núcleo y comparación con los compuestos aromáticos. Núcleos condensados: indol, síntesis y reacciones. Compuestos con núcleos pentaatómicos con dos heteroátomos.

Núcleos hexatómicos con un heteroátomo.

Puridina: estructura y reacciones: sustitución electrofílica; sustitución nucleofílica; basicidad.

Núcleos condensados. Quinolina: síntesis de Skraup. Isoquinolina: síntesis de Bischler-Napierawski. Reacciones.

Polímeros sintéticos. Clasificación. Unidad estructural y unidad repetitiva. Monómeros. Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. Copolímeros.

Polimerización por condensación: mecanismos

Polimerización por adición: mecanismos.

Ejemplos de importancia industrial.

Configuración de las cadenas poliméricas. Polímeros estereoespecíficos.

Hidratos de carbono: definición y clasificación.

Monosacáridos: propiedades generales. Estructura del ciclo hemiacetalico. Glicósidos. Mutarrotación. Carbono anomérico. Reacciones de los azúcares: formación de ésteres, éteres, reducción (alditoles) y oxidación. (ácidos aldónicos, urónicos y aldáricos). Osazonas.

Oxidación con periodato de sodio y tetraacetato de plomo.

Alargamiento y degradación de la cadena carbonada. Epimerización.

Esteroisomería de los monosacáridos: fórmulas de proyección de Fischer

fórmulas de Haworth y conformacionales.

Principales representantes glucosa, fructosa; manosa; galactosa, arabinosa, xilosa, ribosa.

Aminoazúcares, desoxiazúcares.

Disacáridos: maltosa, celobiosa, lactosa y sacarosa. Estructura, propiedades.

Polisacáridos: clasificación y propiedades: almidón, glucógeno y celulosa. Ésteres y éteres de la celulosa.

Aminoácidos. Definición y clasificación  $\alpha$ -aminoácidos. Estructuras. Propiedades. Ionización de los grupos funcionales; iones dipolares, punto isoeléctrico. Métodos de preparación: amonólisis de ácidos

$\alpha$ -halogenados, síntesis de Gabriel; síntesis aminomalónica, síntesis de Strecker, síntesis de azlactonas.

Aminoácidos naturales. Configuración absoluta. Reacción con ninhidrina.

Péptidos y proteínas. Definición. Unión peptídica. Determinación de la estructura de péptidos: composición en aminoácidos; determinación de aminoácidos N-terminales y C-terminales; establecimiento de la secuencia de aminoácidos.

Síntesis de péptidos: Métodos de protección y activación de aminos y carboxilos.

Proteínas. Estructuras primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria.

Desnaturalización. Punto isoeléctrico. Electroforesis.

Nucleósidos y nucleótidos. Estructuras. Ácidos nucleicos.

Nociones sobre Terpenos y productos naturales relacionados.  
Clasificación. Regla del isopreno.

Compuestos naturales conteniendo la estructura del ciclopentano  
perhidrofenantreno. Esteroides y derivados.

BIBLIOGRAFIA

"Química Orgánica", Allinger y otros, Ed. Reverté, 1973

"Química de los compuestos orgánicos", Noller, Editorial Médico-quirúrgica 1968.

"Basic Principles of Organic Chemistry", Roberts y Caserio, Benjamin 1965

"Organic Chemistry", T.W. Graham Solomon, John Wiley, 1976.

"Química Orgánica", Morrison y Boyd, Fondo Educativo Interamericano, 1976.

*te*

*Judicial / w*