

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA

8 Q. Org
1979
82

Profesora Encargada: Dra. Inge M.E. Thiel
Profesores Asistentes: Dra. A. Fernández Cirelli
Dra. A.M. Porto

QUIMICA ORGANICA II

(Programa Analítico)

2º Cuatrimestre 1979

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.-

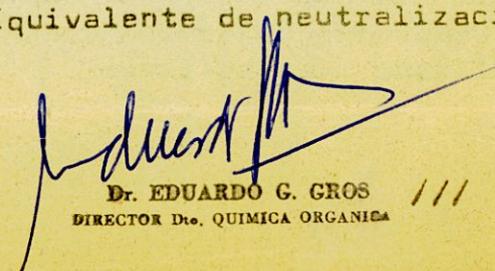
Adición de compuestos organometálicos e iluros.- Condensación aldólica y relacionadas.- Reacciones en carbono alfa: halogenación, alquilación. Reacciones de oxidación: reactivos de Fehling y Tollens; Baeyer-Villiger, reacción halofórmica.- Reacción de Cannizzaro; transformación de compuestos carbonílicos en halogenuros.- Reducción a alcoholes e hidrocarburos. Aldehidos y cetonas α, β -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 CARBOXILICOS: 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.- 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 ácidos. Descarboxilación por calentamiento: reacción de Hunsdiecker; electrólisis de Kolbe. Reducción a alcoholes primarios.- Reacción con peróxido de hidrógeno. Halogenación en carbono α : Hell-Volhard-Zelinsky. Análisis de ácidos carboxílicos. Equivalente de neutralización.-


Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR Dto. QUIMICA ORGANICA

ACIDOS NO SATURADOS: Obtencion. Accion de ácidos y álcalis. Adición a ácidos α, β -no saturados.

Acidos Hidroxilados: Clasificación. Métodos de preparación; síntesis de Reformatzky - Reacciones: deshidratación.

α y β -cetoácidos

Acidos 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. Acidos dicarboxílicos alifáticos saturados: oxálico, malónico, succínico, glutárico y adípico.- Reacciones, características.-

Acidos dicarboxílicos no saturados; maleico y fumárico.

Acidos dicarboxílicos hidroxilados: ácidos tartáricos.- Estereoisomería

Acidos 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 órgano-cádmicos.-

Anhídridos 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 órgano-metálicos. Condensaciones catalizadas por bases: condensación de Claisen y de Dieckmann, condensación acilolónica. Éster malónico y éster acetilacético: su empleo en síntesis orgánica.-

Lactonas.

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 aldehidos 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 hidracina; Azo-compuestos.-

COMPUESTOS HETEROCICLICOS: Definición y clasificación de los mismos.

Núcleos pentaatómicos con un heteroátomo: furano, pirrol y tiofeno.

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.-

Piridina: estructura y reacciones: sustitución electrofílica; sustitución nucleofílica; basicidad.-

Núcleos condensados. Quinolina: síntesis de Skraup. Isoquinolina:

Síntesis de Bischler-Napieralski. Reacciones.

Compuestos naturales con núcleos pirrólicos. Pigmentos biliares, porfirinas, clorofilas.-

--J--

POLIMEROS SINTETICOS: 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.- Estereoisomería 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.- Ácidos nucleicos: Nucleósidos y nucleótidos.- Estructuras.

AMINOACIDOS: Definición y clasificación. α - aminoácidos; estructuras.

Propiedades. Ionización de los grupos funcionales: iones dipolares, punto isoeléctrico. Métodos de preparación: amonólisis de ácidos α -halogenados, síntesis de Gabriel; síntesis aminomalónica, síntesis de Strecker, síntesis de azlactonas. Aminoácidos naturales- Configuración absoluta.- Reacción con ninhidrina. Otros aminoácidos. Reacciones diferenciales según la posición del grupo funcional. Lactamas. 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.-

ISOPRENOIDES: Definición y clasificación. Monoterpenoides acíclicos. Citrals (Iononas). Regla isoprénica. Monoterpenoides mono y bicíclicos. Estructuras fundamentales. Limoneno, terpineoles, alcanfor.- Problemas estereoquímicos. Conformaciones. Reordenamiento de Wagner-Meerwein. Sesquiterpenos. Farnesol, bisaboleno y cadineno.- Diterpenos. Fitol, vitamina A, ácido abietico.- Triterpenos acíclicos. Escualeno. Triterpenos tetracíclicos. Lanosterol.- Carotenoides, licopeno.- Métodos degradativos para la determinación de sus estructuras.- Caucho y gutapercha. Esteroles. Nomenclatura. Colesterol. Determinación clásica de los principales aspectos estructurales.- Conformación. Configuración.- Nociones sobre productos relacionados.-

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. Grupo de la morfina.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- 1 - "Química Orgánica" R.T. Morrison y R.N. Boyd, Fondo Educativo Interamericano - 1976 -
- 2 - "Química de los compuestos orgánicos" C.R. Noller. Editorial Médico Quirúrgica --1968 -
- 3 - "Química Orgánica" N.L. Allinger y otros. Ed. Reverté. 1973
- 4 - "Basic Principles of Organic Chemistry" J.D. Roberts y M.C. Caserio Benjamin, 1965 -
- 5 - "Fundamentos de Química Orgánica" C.D. Gutsche y D.J. Pasto. Ed. Reverté S.A. 1979 -
- 6 - "Organic Chemistry" T.W. Graham Solomon - J. Wiley - 1976 -

BIBLIOGRAFIA ESPECIALIZADA PARA CONSULTAS

Compuestos heterocíclicos:

- A. Albert "Heterocyclic Chemistry" The Athlone Press - 1968 -
G.M. Badger "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" Academic Press. 1961.
R.C. Elderfield "Heterocyclic Compounds" - Wiley - 1957 -

Hidratos de Carbono:

- R.D. Guthrie y J. Honeyman "An introduction to the chemistry of the Carbohydrates" Clarendon Press - 1968 -
S. Coffey "RODD'S Chemistry of Carbon Compounds" Vol.1 parte F.. "Penta- and higher polyhydric alcohols. Their oxidation products and derivatives. Saccharides". Elsevier Pub. Co. 1967 -
W. Pigman "The Carbohydrates, Chemistry, Biochemistry, Physiology" Academic Press Inc. - 1957 -
J. Stanek y otros "The Monosaccharides" Academic Press - 1963
J. Stanek y otros "The Oligosaccharides" Academic Press - 1965
D. Pigman y D. Horton "The Carbohydrates" Academic Press 1970

Aminoácidos y Proteínas

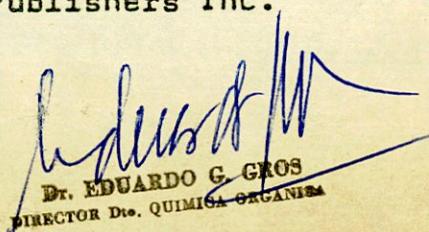
- L.F. Fieser y M. Fieser "Química Orgánica Superior" Grigalbo 1966
R. Barker "Organic Chemistry of Biological Compounds" Prentice Hall - 1971 -

Isoprenoides

- P. de Mayo - "Mono- and Sesquiterpenoids" Interscience Publishers Inc. 1959 -
P. de Mayo "The higher Terpenoids" Interscience Publisher Inc. 1959 -
J.L. Simonsen "The Terpenes" Cambridge University Press - 1949 -

Alcaloides:

- K.W. Bentley "The Alkaloids" Interscience Publishers Inc.


Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR Dto. QUÍMICA ORGÁNICA