

CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
INSTITUTO DE QUIMICA ORGANICA

10/2000
EgA
Profesores: Dr. A. Frasca
Dra. A. Pomilio
Dr. C.R. Portal

QUIMICA ORGANICA (Ciencias Biológicas)

Programa Analítico

2º Cuatrimestre 1979...

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 O_2 : análisis por combustión: Cl_2 , Br_2 : halogenación y fotoquímica, mecanismo radicalario de la halogenación fotoquímica. Preparación: la reacción de Grignard, reducción de halogenuros de alquilo, hidrogenación de alquenos y alquinos, 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.

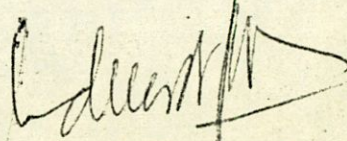
Alquenos. Nomenclatura. Preparación: deshidratación de alcoholes y estabilidad de iones carbonio, deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo, deshalogenaciones con zinc o ion yoduro. Reacciones: H_2 : hidrogenación catalítica: Cl_2 , Br_2 : adición electrófila de halógenos en trans-; MnO_4^- : oxidación de alquenos; ozonólisis; adición de halogenuros de hidrógeno; regla de Markownikoff; HCl , HBr , adición electrófila trans de ácidos hipohalogenosos; adición de $S_2O_8^{2-}$; producción comercial de etanol; adición de HBr : efecto peróxido. Ensayos cualitativos.

Alquinos. Nomenclatura. Ácidos y bases. Ácidos de los protones acetilénicos terminales. Preparación: acetileno a partir de materias primas naturales, deshidrohalogenación de dihalogenuros vecinales, deshidrohalogenación de dihalogenuros geminales, reacción de los halogenuros de alquilo primarios con acetiluros metálicos. Reacciones: reacciones con H^+ , X_2 , O_3 , $KMnO_4$; reacciones con HCN y H_2O : tautomería. Ensayos cualitativos.

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

Hidrocarburos aromáticos y sustitución electrófila aromática. Descripciones del benceno según el orbital molecular y los enlaces de valencia. Nomenclatura. Estabilidad y energías de resonancia según los calores 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

Aprobado por Resolución N° 400/79


Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR DE QUIMICA ORGANICA

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

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, aldehidos y cetonas, cambio de halogenuro: mecanismos S_N2 y S_N1 . Reacciones: hidrólisis con base diluida, reacciones generales S_N2 de los halogenuros, el reactivo de Grignard, sustitución nucleófila 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 alquílicos 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: esodio metálico, el ensayo de Lucas, formación de acetatos.-

Fenoles. Nomenclatura. Preparación; fusión de las sales de ácidos sulfónicos, desplazamientos de hidrocarburos activados.- Reacciones: acidéz, 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, epóxidos. Reacciones: ruptura por BrH y HI, 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 racemización separación mecánica, formación de sales o derivados diastereoisómeros, resolución enzimática, racemización. Actividad óptica de cicloalcanos: consideraciones generales, ejemplos específicos de cicloalcanos (C_3 a C_6) sustituidos. Actividad óptica de anulenos. Actividad óptica debida a epinamiento 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 Rosenmund (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 dialquilmadmio, acilación de Friedel y Crafts. Reacciones de aldehidos y cetonas: reducción, adiciones de nucleófilos al grupo carbonilo; reacciones con amoníaco y moléculas relacionadas con el amoníaco,

preparación de derivados sólidos de los compuestos carbonílicos; reacción del haloformo. Reacciones de condensación de aldehidos 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.-

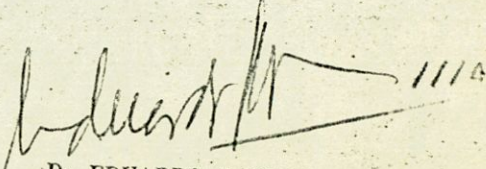
Ácidos Carbonílicos.- Nomenclatura. Acidez: constantes de ionización. pH y pK_a ; efecto de la resonancia sobre la acidez, efectos inductivos, transmisión de efectos inductivos. Preparación: reactivos de Grignard. Hidrólisis de nitrilos. Síntesis con compuestos con grupo metileno activados: Síntesis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

Derivados de los ácidos carbonílicos. Ésteres. 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 metálicos 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 anhídridos, formación de amidas, alcohólisis, reducción de Rosenmund, cetonas vía compuestos de dialquilmadmo, 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 nitroso. Nitrilos Nomenclatura. Preparación y reacciones de nitrilos.-

Nitrocompuestos aromáticos y aminas. Nitro compuestos aromáticos. Preparación. Reacciones. Complejos π -donor-aceptor Aminas. Nomenclatura. Basicidad. Preparación: reducción de nitrocompuestos, reducción de nitrilos y amidas, aminación reductora de aldehidos y cetonas, alquilación del amoníaco o aminas con halogenuros.- Síntesis de Gabriel con ftalimida.- Reacciones de aminas con ácido nitroso.- 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 carboxilo de los aminoácidos o péptidos con N_2 protegidos, 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 éteres 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, osazonas. Acetónidos, Disacáridos: sacarosa, lactosa, maltosa, celobiosa. Polisacáridos: almidón, glucógeno, celulosa.-


Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR Dto. QUÍMICA ORGÁNICA

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

Esteroides.- Nomenclatura y estructura. Esteroles. Ácidos biliares. Hormonas sexuales; otros esteroides.-

Alcaloides.- Alcaloides pirrolidínicos: higrina, hiosciamina, escopolamina y cocaína; Alcaloides piperidínicos: piperina, conina y peltierinas; nicotina y otros alcaloides del tabaco. Alcaloides quinolefínicos e isoquinolefínicos: cinchonina y quinina, mescalina y papaverina; alcaloides del opio; alcaloides de la morfina. Alcaloides indólicos: estricnina y brucina; alcaloides del cornezuelo, ácido lisérgico.-

BIBLIOGRAFIA.

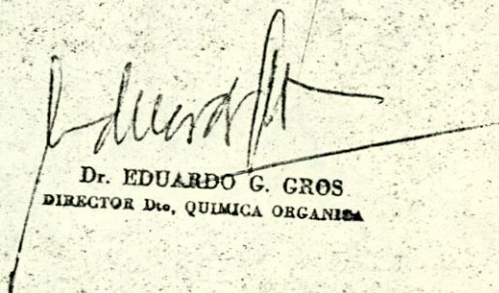
TEXTO.- "QUIMICA ORGANICA MODERNA" R.W. Griffin, et. REVERTÉ SA (1972)

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. REVERTÉ S.A. (1973)

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

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


Dr. EDUARDO G. GROS
DIRECTOR Dto. QUIMICA ORGANICA