

QUIMICA ORGANICA II
(Programa Analítico)

1969

Aldehídos y cetonas. Estructura del grupo carbonilo: la unión doble carbono-oxígeno. Nomenclatura. Propiedades físicas y espectroscópicas. Métodos generales de preparación de aldehídos y cetonas: deshidrogenación de alcoholes primarios y secundarios; oxidación de alcoholes primarios y secundarios, oxidación de Oppenauer; ozonólisis de alquenos; hidroformilación de alquenos.

Métodos especiales para la preparación de aldehídos: reducción de derivados de ácidos carboxílicos (cloruros, amidas y nitrilos); reacción del ortoformiato de etilo con el reactivo de Grignard. Aldehídos aromáticos: reacción de Gattermann-Koch; síntesis cianhídrica; reacción de Reimer-Tiemann.

Métodos especiales para la preparación de cetonas: reacción de cloruros de ácido con derivados organometálicos (magnesio y cadmio). Cetonas aromáticas: acilación de compuestos aromáticos.

Reacciones de adición a la doble ligadura carbono-oxígeno: hidrógeno, reactivo de Grignard, ácido cianhídrico, bisulfito de sodio, agua, alcoholes, amoníaco.

Reacciones de condensación carbono-nitrógeno. Aminas; bases de Schiff, enaminas. Hidroxilaminas: oximas, estereoquímica, transposición de Beckman.

Reacciones de condensación carbono-carbono: condensación aldólica, reacciones de Perkin, Claisen, Knoevenagel, Darzens. Condensación benzoinica; transposición benzilica.

Reacciones de oxidación. Comportamiento diferencial entre aldehídos y cetonas: reactivos de Fehling y Tollens. Oxidación por peroxiácidos: reacción de Baeyer-Villiger. Acción de otros oxidantes (bióxido de cromo, permanganato de potasio). Autooxidación.

Reacción de reducción: hidrogenación catalítica. Metales activos. Formación de pinacoles; transposición pinacol-pinacolona.

Hidruros metálicos. Reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley.

Reducción del grupo carbonilo a metileno: métodos de Clemmensen y de Wolff-Kishner.

Oxido-reducción intermolecular: reacciones de Cannizzaro y de Tishchenko.

Reacciones de sustitución. Halogenación; reacción del haloformo.

Quinonas. Estructura fundamental. Métodos de preparación: oxidación de aminas y fenoles. Potencial de óxido-reducción; influencias estructurales; empleo de quinonas como agentes deshidrogenantes. Semiquinonas y quinhidrenas. Reacciones de las quinonas. Adición 1-4. Adición etilénica: reacción de Diels-Alder. Reacciones de sustitución en el núcleo quinónico. Colorantes quinónicos: alizarina. Colorantes de indantreno. Quinonas naturales, ejemplos.

Ácidos carboxílicos. Estructura del grupo carboxilo y del anión carboxilato. Relación entre constante de disociación y estructura: efectos eléctricos y estéricos. Ecuación de Hammett. Nomenclatura. Propiedades físicas, influencia de la asociación molecular; propiedades espectroscópicas. Métodos generales de preparación. Métodos oxidativos: oxidación de alcoholes primarios, de aldehídos y de homólogos del benceno. Síntesis a partir de reactivos de Grignard. Hidrólisis de amidas, nitrilos y ésteres. Métodos industriales para la preparación de los ácidos más importantes. Reacciones de ácidos carboxílicos. Formación de sales. Métodos de esterificación: reacción con alcoholes, con diazometano y con olefinas. Formación de amidas. Reducción a alcoholes primarios. Reacción con peróxido de hidrógeno. Halogenación en carbono alfa. Reacciones de sales de ácidos: electrólisis, deshidratación de sales de amonio, formación de ésteres, reemplazo del grupo carboxilato por halógeno. Ácidos no saturados. Métodos de preparación, síntesis malónica. Reacciones: adición a ácidos alfa, beta-no saturados; isomerización y ruptura por acción de álcalis. Ácidos hidroxilados. Clasificación. Métodos de preparación: síntesis de Reformatskii. Reacciones: deshidratación, distintos productos. Ácidos fenólicos, síntesis de Kolbe. Ácidos alfa-beta-cetónicos, preparación. Reacciones: descarboxilación.

Ácidos dicarboxílicos. Relación entre constante de ionización y distancia entre los grupos carboxilos; efectos inductivo y de campo. Propiedades físicas; alternancia de los puntos de fusión. Ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados: oxálico, malónico, succínico, glutárico y adípico; métodos de preparación y reacciones características. Usos industriales. Ácidos dicarboxílicos no saturados: maleico y fumárico. Métodos de preparación y reacciones. Reacción de Diels-Alder. Ácidos dicarboxílicos aromáticos: ácido ftálico, métodos de

preparación, reacciones, usos industriales.
Ácidos dicarboxílicos hidroxilados: ácidos tartáricos,
estereoisomería.

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

- a- Halogenuros de ácido. Nomenclatura. Métodos de preparación.
Reacciones de sustituciones nucleofílicas en el grupo acilo.
Reacciones de sustitución sobre el carbono alfa: reacción
de Hell-Volhard-Zelinsky. Reducción a alcoholes y aldehídos.
Reacción de Arndt-Eistert. Reacción de Friedel-Crafts.
Reacción con derivados órgano-cádmicos.
- b- Anhidridos de ácido. Nomenclatura. Métodos de preparación.
Reacciones de sustitución nucleofílica en el grupo acilo.
Reacción de Friedel-Crafts.
- c- Esteres. Nomenclatura. Métodos de preparación. Reacciones
de esterificación e hidrólisis: clasificación y mecanismos.
Transesterificación y amonólisis. Reacciones de reducción:
hidrogenación catalítica y agentes químicos. Reacción con
compuestos órgano-metálicos. Condensaciones catalizadas por
bases; condensación de Claisen y de Dieckmann; condensación
acilónica.
Reacciones de "grupos metílenos activados". Ester malónico,
diferentes reacciones, su empleo en síntesis orgánica.
Ester acetilacético, diferentes reacciones, desdoblamiento
cetónico y acídico. Los ésteres naturales. Aceites, grasas
y ceras. Clasificación e índices más importantes.
Hidrogenación. Jabones, poder detergente. Detergentes
sintéticos.

Funciones nitrogenadas. Ácidos. Nomenclatura. Principales
métodos de preparación. Propiedades espectroscópicas,
características. Acidez y basicidad. Propiedades químicas:
hidrólisis, deshidratación, reducción, reacción con ácido
nitroso. Hidrazidas y azidas. Transposición de Hofmann y
relacionadas, mecanismos. Nitrilos e isonitrilos; métodos de
preparación: alquilación de cianuros metálicos, reactivos
nucleofílicos ambidentados. Diazometano. Métodos de preparación.
Su empleo en síntesis orgánica. Mecanismos de reacción.
Carbenos. Urea. Síntesis industrial. Basicidad. Condensación
con formaldehído. Resinas de urea. Ureidos, barbituratos.
 Guanidinas, basicidad. Isocianatos, métodos de preparación.
Propiedades. Poliuretanos.
Aminas: Estructura, estereoquímica del nitrógeno. Clasificación
y nomenclatura. Propiedades físicas y espectroscópicas.

Relaciones entre estructura y basicidad. Efectos inductivo y mesomérico. Efectos estéricos. Efectos de solvente. Métodos generales de preparación: reacción de halogenuros de alquilo con amoníaco o aminas, síntesis de Gabriel, aminación reductiva, reducción de uniones múltiples carbono-nitrógeno, reducción de nitrocompuestos, degradaciones de Hofmann y Schmidt y reordenamiento de Curtius. Reacciones de las aminas. Formación de sales. Acilación. Reacciones con el ácido nitroso. Oxidación. Sustitución en el núcleo en las aminas aromáticas. Análisis de aminas, método de Hinsberg. Compuestos de amonio cuaternarios. Propiedades, estereoisomería. Reacción de eliminación de Hofmann, mecanismo. Sales de diazonio. Estructura y nomenclatura. Preparación: mecanismo de la diazotación. Reacciones de las sales de diazonio. Sustitución del nitrógeno por halógenos, reacción Sandmeyer. Sustitución por hidroxilo y por hidrógeno. Diazotatos. Reacciones de copelación. Compuestos azoicos, colorantes. Reducción de sales de diazonio, hidrazinas, transposición benzidínica. Productos intermedios en la reducción de nitrocompuestos: nitroso derivados, hidroxilaminas, azo, azoxi e hidrazo-compuestos.

Compuestos heterocíclicos.

Definición y clasificación: heteroparafinas, heterocolefinas, compuestos heteroaromáticos pi excesivos y pi deficientes.

Heteroparafinas: propiedades generales, basicidad.

Compuestos heteroaromáticos pi excesivos. Generalidades.

Núcleos pentatómicos con un heteroátomo: furano, tiofeno y pirrol. Estructura, configuración electrónica, propiedades físicas y reactividad.

Métodos generales de síntesis.

Derivados. Compuestos naturales con núcleos pirrólicos: pigmentos biliares, porfirinas, clorofilas. Núcleos condensados: indol, síntesis y reacciones. Ptalocianinas. Carbazol. Núcleos pentatómicos con dos heteroátomos: pirrazol, imidazol y derivados; tiazol, oxazol.

Compuestos heteroaromáticos pi deficientes. Generalidades.

Núcleos hexatómicos con un heteroátomo: piridina. Estructura, configuración electrónica, propiedades físicas, reactividad.

Métodos generales de síntesis del núcleo piridínico. Núcleos condensados. Quinolina e isoquinolina. Síntesis y reacciones.

Colorantes del grupo de las cianinas. Núcleos hexatómicos con dos o más heteroátomos. Tipos principales. Pirimidinas.

Núcleos condensados: purinas, pteridinas.

Heterocolefinas. Pirano, sales de pirilio, pironas, estructura, configuración electrónica, propiedades físicas, reactividad.

Núcleos condensados, cumarinas, cromoanas. Productos naturales relacionados: flavonas, flavonoles, flavononas. Determinación de sus estructuras y síntesis. Antocianidinas. Tipos principales. Catequinas. Taninos catéquicos. Xantonas.