

27Q
dep
REF

QUIMICA ORGANICA

Orientación: Ciencias Biológicas

(Programa Analítico)

1972

La Química Orgánica. Definición y evolución histórica.

La Estructura de las sustancias orgánicas. Fórmula mínima y fórmula molecular. Isomería. Distintos tipos. La unión química. Teoría electrónica de la valencia. Estructura electrónica de los elementos de los dos primeros períodos de la Tabla Periódica. Orbitales, números cuánticos. El átomo de carbono. Estructura electrónica. Las diferentes uniones carbono-carbono. Unión simple, doble y triple. Orbitales moleculares sigma y pi.

Clasificación funcional de las sustancias orgánicas. Principales grupos funcionales. Series homólogas.

Espectroscopía de sustancias orgánicas. Nociones de espectroscopía de absorción en el ultravioleta visible e infrarrojo. Espectros de resonancia magnética nuclear. Utilidad de los espectros en la identificación y la determinación de estructuras de sustancias orgánicas.

Alcanos. Clasificación de los hidrocarburos. Nomenclatura. Sistemas IUPAC y derivado. Grupos alquilo. Isomería de posición. Rotación libre de la unión carbono-carbono. Conformaciones del etano y butano. Métodos de representación gráfica (método de Newmann y de los caballitos). Propiedades físicas. Métodos de síntesis: reacciones de Wurtz y de Grignard. Acción del calor: pirólisis. Combustión. Halogenación. Nitración.

Alquenos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Impedimento de la libre rotación en la unión doble carbono-carbono. Isomería geométrica. Métodos de preparación: deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo; deshidratación de alcoholes; eliminación de halógenos de carbonos vecinales. Mecanismos. Reacciones de adición: adición de halógenos; adición de hidrógeno (noción sobre catálisis heterogénea). Adición de moléculas formadas por átomos distintos: adición de agua; adición de hidrácidos. Regla de Markovnikov, efecto peróxido; adición de ácido hipocloroso; adición de alcanos (alquilación). Reacciones de oxidación: combustión, hidroxilación, ozonólisis. Polimerización iónica y por radicales libres. Alquenos con dos dobles ligaduras. Clasificación. Reacción. Reacciones de adición a dienos conjugados. Butadieno. Isopreno. Polimerización.

- 2 -

Alquinos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Acetileno; preparación. Acetilenos mono y disustituidos. Método de preparación: dehidrohalogenación de dihalogenuros vecinales y dihalogenuros geminales; a partir de tetrahalogenuros; alquilación de alquinos terminales.

Reacciones de adición: adición de hidrógeno, hidrácido y halógeno. Hidratación. Carácter ácido de los alquinos terminales.

Hidrocarburos alicílicos. Nomenclatura. Propiedades físicas. Preparación a partir de dihalogenuros terminales. Estabilidad y comportamiento químico diferencial de acuerdo al número de átomos de carbono en el ciclo. Teoría de tensiones. Interpretación en términos de orbitales moleculares. Conformaciones del ciclohexano.

Hidrocarburos aromáticos. Estructura del benceno. Fórmula de Kekulé. Estructura electrónica. Método de la resonancia y método de los orbitales moleculares. Nomenclatura de los derivados del benceno. Sustitución electrofílica aromática: nitración, sulfonación, halogenación. Mecanismos. Orientación y reactividad en bencenos monosustituidos. Efectos inductivos, mesoméricos, hiperconjugativos y estéricos de los sustituyentes. Alquil bencenos: obtención por la reacción de Friedel y Crafts y por el método de Wurtz-Fittig. Reacciones de alquilbencenos: oxidación, halogenación.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Naftaleno. Antraceno. Fenotreno. Estructura. Reacciones de sustitución electrofílica. Reducción. Oxidación.

Tecnología de los hidrocarburos. Las fuentes naturales. Gas natural, petróleo y hulla. Origen y composición. Destilación. Propiedades y usos de las distintas fracciones. Cracking. Isomerización.

Derivados halogenados. Propiedades físicas. Métodos de preparación: halogenación de alcanos; adición a dobles ligaduras; sustitución de hidroxilos alcohólicos. Derivados halogenados no saturados; halogenuros de alilo y vinilo. Propiedades químicas: reacciones de sustitución nucleofílica S_N1 y S_N2 . Reacciones de eliminación, mecanismos $E1$ y $E2$.

Derivados halogenados aromáticos. Sustitución nucleofílica de átomos de halógenos activados.

Reactivo de Grignard: preparación, estructura.

Mecanismos de las reacciones orgánicas. Las entidades reactivas: reactivos nucleofílicos, electrofílicos y radicales libres. Reacciones homolíticas y heterolíticas. Tipos de reacciones orgánicas: adición, sustitución, eliminación y transposición. Control cinético y termodinámico de las reacciones orgánicas.

Alcoholes. Clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas: asociación molecular por puente de hidrógeno.

Métodos de preparación: síntesis de Grignard; empleo de aldehídos cetonas y óxido de etilino; hidrólisis de halogenuros de alquilo; hidratación de alquenos; reducción de compuestos carbonílicos. Métodos industriales para la preparación de metanol y etanol. Propiedades químicas: propiedades ácidas y básicas. Reacción con metales. Formación de ésteres. Reacción con hidrácidos: diferente reactividad de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Reacción con haluros de fósforo. Deshidratación. Oxidación. Polialcoholes: etilenglicol y glicerol. Inositoles.

Fenoles. Estructura electrónica. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: hidrólisis de halogenuros de arilo; fusión alcalina de sulfonatos; hidrólisis de sales de diazonio. Fenol: síntesis industriales. Propiedades químicas: acidez, efecto de los sustituyentes; eterificación; esterificación. Reacciones de sustitución electrofílica. Polifenoles. Fenoles naturales.

Estereoquímica. Isomería conformacional. Análisis conformacional de alcanos y cicloalcanos: etano, butano, ciclohexano. Isomería geométrica. Determinación de la configuración de los isómeros.

Isomería óptica. Condiciones de disimetría molecular. Sustancias con un carbono asimétrico, poder rotatorio. Enantiómeros. Recímos. Configuraciones absoluta y relativa. Nomenclatura configuracional. Sustancias con más de un carbono asimétrico. Diastereoisómeros. Mesoformas. Ácidos tartáricos.

Eteres y epóxidos. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: síntesis de Williamson; deshidratación de alcoholes.

Reacciones químicas: ruptura por ácidos; sales de oxonio.

Epóxidos. Métodos de preparación: a partir de halohidrinas y por oxidación de dobles ligaduras. Propiedades químicas: ruptura catalizada por ácidos o por bases. Óxido de etileno.

Aldehídos y cetonas. Estructura electrónica del grupo carbonilo. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: oxidación de alcoholes. Métodos especiales para aldehídos; reducción de cloruros de ácido (método de Rosenmund). Métodos especiales para cetonas: acilación de Friedel y Crafts; reacción de cloruros de ácido con compuestos de alquilcadmio; descarboxilación parcial de sales de ácidos carboxílicos. Métodos industriales para la preparación de: formaldehido, acetaldehídos y acetona.

Propiedades químicas. Reacciones de adición nucleofílica: adición de reactivos de Grignard, de ácido cianhídrico, de bisulfito de sodio y de amoniaco. Reacción con alcoholes (acetalos). Reacciones de condensación carbono-nitrógeno: hidrazonas, somicarbazonas y

oximas. Reacciones de condensación carbono-carbono: condensación aldólica, deshidratación de aldoles, reacciones de condensación de Perkin. Reacciones de oxidación, reducción y óxido-reducción (Cannizzaro). Reacción de haloformo.

Quinonas. Estructura. Preparación. Reacciones químicas: adición 1.4; reacción de Diols-Alder. Quinonas naturales. Colorantes antraquinónicos.

Ácidos carboxílicos. Estructura electrónica del carboxilo y del anión carboxilato. Nomenclatura, Propiedades físicas. Métodos de preparación: oxidación de alcoholes, hidrólisis de nitrilos; reacción de Grignard.

Ácidos aromáticos más importantes: ácido benzoico
Propiedades químicas. Halogenación en carbono alfa. Relación entre estructura y constantes de disociación. Derivados funcionales de ácidos carboxílicos. Halogenuros de ácido. Métodos de preparación. Propiedades químicas; hidrólisis, amonólisis y alcohólisis. Anhidridos de ácido. Métodos de preparación. Propiedades químicas: hidrólisis, amonólisis, alcohólisis. Amidas. Métodos de preparación. Propiedades químicas: hidrólisis y acción del ácido nitroso.

Ácidos dicarboxílicos y ácidos con otra función en la molécula.
Ácido oxálico. Ácido malónico. Síntesis malónica. Ácido succínico. Ácido adipico, poliamidas. Ácidos ftálicos. Reacciones de ácidos dicarboxílicos: acidez, acción del calor. Hidroxiácidos. Ácidos lácticos, málico y tartáricos: configuración. Ácido cítrico. Ácidos no saturados. Ácidos maleico y fumárico: configuración. Ácidos oleico, linoleico y linolenico.

Ácidos cetónicos. Ácido pirúvico. Ácido acetilacético.

Condensación de Claisen. Síntesis acetoacética de cetonas y de ácidos.

Ácidos fenólicos. Ácidos salicílicos. Síntesis de Kolbe.
Derivados de importancia terapéutica.

Esteres. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación. Mecanismos de la reacción de esterificación e hidrólisis. Propiedades químicas: amonólisis, transesterificación, reacción con reactivos de Grignard, reducción.

Órasas y aceites. Índices más importantes. Saponificación, jabones y detergentes. Ceras.

Aminas. Clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de la preparación: métodos de Hofmann; métodos de obtención por reducción de compuestos nitrogenados no saturados; método de degradación de amidas según Hofmann; síntesis de Gabriel. Propiedades químicas. Constantes de disociación; efectos inductivos mesoméricos y estéricos. Reacciones: acilación, oxidación, reac-

ción con ácido nitroso. Método de Hinsberg para separación de aminas. Compuestos de amonio cuaternario. Reacciones de sustitución en el anillo de la anilina. Ácido sulfánilico. Sulfonamidas. Estructura. Nomenclatura. Preparación. Reacciones de sustitución: sustitución por hidroxilo; por hidrógeno y por halógeno. Reducción de sales de diazonio a hidrazinas. Reacciones de copulación. Colorantes azoicos. Ejemplos.

Aminoácidos, péptidos y proteínas. Aminoácidos: Definición y clasificación. Aminoácidos naturales; configuración. Iones dipolares; punto isoeléctrico. Constantes de disociación. Métodos de preparación: amonolisis de ácidos alfa-halogenados, síntesis de Gabriel y síntesis de Strecker.

Péptidos y Proteínas: Definiciones, unión peptídica. Determinación de la composición de aminoácidos. Determinación de la secuencia de aminoácidos. Métodos de síntesis de la unión peptídica. Métodos de protección y activación de amíños y carboxilos.

Estructuras primarias, secundarias y terciarias de proteínas.

Hidratos de carbono: Definición y clasificación. Monosacáridos: estructura, configuraciones, estructuras cíclicas (diferentes representaciones) mutarrotación, formación de glicósidos. Formas piranósica y furanósica. Determinación del tamaño del ciclo: metilación y oxidación. Configuración, conformaciones. Reacciones de monosacáridos: formación de osazonas; oxidación; ácidos glicónicos, glicáricos y urónicos.

Disacáridos: Disacáridos reductores - lactosa, maltosa y celobiosa. Disacáridos no-reductores: sacarosa.

Demostración de la estructura.

Polisacáridos: almidón, celulosa, glucógeno. Estudio de sus estructuras.

Compuestos heterocíclicos. Ciclos pentaatómicos. Furano. Tiof Pirrol. Reacciones de sustitución electrofilica. Ciclos hexaátomos. Piridina. Reacciones de sustitución electrofilica y nucleofílica. Pirimidina. Pirimidinas de ácidos nucleicos. Compuestos heterocíclicos condensados. Quinolina. Síntesis de Skraup, Isoquinolina. Purina. Purinas de ácidos nucleicos. Nucleósidos, nucleótidos y ácidos nucleicos. Núcleo de la porfina; derivados naturales. Alcaloides. Principales grupos estructurales. Ejemplos.

Isopronoides. Definición y clasificación. Terpenos acíclicos. Central. Terpenos monocíclicos. Limoneno. Mentol. Terpenos bicíclicos. Grupo del pinano: alfa y beta pinenos. Grupo del canfano: alcanfor. Sesquiterpenos. Farnesol. Diterpenos. Fitol, vitamina A. Triterpenos acíclicos. Escualeno. Esteroides. Carotenoides: alfa, beta y gamma carotenos. Politerpenos: caucho. Noción de biosíntesis de terpenos.

BIBLIOGRAFIA

R.Q.Brewster y W.E. McEwen.
QUIMICA ORGANICA, Editorial Médico Quirúrgica.
(Edición en inglés: Organic Chemistry. Prentice Hall, Inc.)

T.A. Geissman
PRINCIPIOS DE QUIMICA ORGANICA. Editorial Reverté.
(Edición en inglés: Principles of Organic Chemistry.
W.H. Freeman Co.)

D.J. Cram y G.S. Hammond.
QUIMICA ORGANICA. Editorial Mc.Graw Hill.
(Edición en inglés: Organic Chemistry. McDraw-Hill)

R.T. Morrison y R.N. Boyd
ORGANIC CHEMISTRY. Allyn and Bacon Inc., 1966.

Textos más avanzados:

C.R. Noller.
QUIMICA DE LOS COMPUESTOS ORGANICOS. Editorial Médico Quirúrgica
Buenos Aires, 1968

L.F. Fieser y M. Fieser
QUIMICA ORGANICA SUPERIOR. Editorial Nrijalbo S.A.
Barcelona 1966

J.D. Roberts y M.C. Caserio.
MODERN ORGANIC CHEMISTRY. W.A. Benjamin Inc. N.York, 1967.