24
1973

QUIMICA ORGANICA II

(Programa Analítico)

1970 – 1973.

ALDEHIDOS Y CETONAS: Estructura del grupo carbonilo: la unión doble carbono-oxígeno. Nomenclatura. Propiedades físicas y espectroscópicas. Métodos generales de preparación de aldehidos 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 aldehidos: reducción de derivados de ácidos carboxílicos (cloruros, amidas y nitrilos); reacción del ortoformiato de etilo con el reactivo de Gatterman-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-carbono: condensación aldólica, reacciones de Perkin, Claisen, Knoevenagel, Darzeus. Condensación benzoínica transposición bencílica.

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

Reacciones de oxidación. Comportamiento diferencial entre aldehidos y cetonas: Reactivos de Fehling y Tollens. Oxidación por peroxiácidos: Reacción de Baeyer-Villiger. Acción de otros oxidantes (trióxido de cromo, permanganato de potasio). Autooxidación.

Reacciones de reducción: hidrogenación catalítica. Metales activos. Formación de pinacoles; transposición pinacol-pinacolona. Hidruros metálicos. Reducción de Meerwin-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 quinhidronas

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.

ACIDOS CARBOXILICOS: Estructura del grupo carboxilo y del anión carboxilato. Relación entre constantes de disociación y estructura: efectos eléctricos y estéricos. Ecuación de Hammett. Nomenclatura. Propiedades físicas, in-

fluencia de la asociación molecular, propiedades espectroscópicas.

Métodos generales de preparación. Métodos oxidativos: oxidación de alcoholes primarios, de aldehidos 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 los 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.

Acidos no saturados. Métodos de preparación, síntesis malónica. Reacciones: adición a ácidos alfa, beta no saturados; isomerización y ruptura por acción de álcalis.

Acidos hidroxilados. Clasificación. Métodos de preparación; síntesis de Reformatski. Reacciones: deshidratación, distintos productos. Acidos fenólicos, síntesis de Kolbe.

Acidos alfa-beta-cetónicos, preparación. Reacciones; descarboxilación.

ACIDOS DICARBOXILICOS: Relación entre la constante de ionización y distancia entre los grupos carboxilos; efectos inductivo y de campo. Propiedades físicas: alternancia de los puntos de fusión. Acidos dicarboxílicos alifáticos saturados: oxálico, malónico, succínico, glutárico y adípico; métodos de preparación y reacciones características. Usos industriales.

Acidos dicarboxílicos no saturados: maleico y fumárico. Métodos de preparación y reacciones. Reacción de Diels-Alder.

Acidos dicarboxílicos aromáticos: ácidos ftálicos, métodos de preparación, reacciones, usos industriales.

Acidos 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 sustitución sobre el carbono alfa: reacción de Hell-Volhard-Zelinsky. Reducción a alcoholes y aldehidos. 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. Transesterifica-

ción 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 aciloínica.
Reacciones de metilenos activados. Ester malónico, diferentes reacciones, su empleo en síntesis orgánicas. 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. Amidas. Nomenclatura. Principales métodos de preparación. Propiedades espectroscópicas, características. Acidez y basicidad. Propiedades químicas: hidrólisis, deshidratación y reducción, reacción con ácido nitroso. Hidrazidas y azidas. Transposición de Hoffmann 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 formaldehido. 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 inductivos y mesoméricos. Efectos estéricos. Efecto 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, degradaciónes 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 de las aminas aromáticas.

Análisis de las 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 por hidroxilo y por hidrógeno. Diazotatos. Reacciones de copulación. Compuestos azoicos, colorantes. Reducción de sales de diazonio, hidrazinas, transposición bencidínica. Productos intermediarios en la reducción de nitrocompuestos: nitroso derivados, hidroxilaminas, azo, azoxi e hidrazo-compuestos.

COMPUESTOS HETEROCICLICOS:

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

Heteroparafinas: propiedades generales, basicidad.

Compuestos heteroaromáticos pi excesivos: Generalidades. Núcleos pentaatómicos con un heteroátomo: furano, tiofeno y pirrol. Estructura, configuración electrónica, propiedades físicas y reactividad.
Métodos generales de síntesis. Derivados. Compuestos naturales con nú-

cleos pirrólicos: pirrólicos: pigmentos biliares, porfirinas, clorofilas. Núcleos condensados: indol, síntesis y reacciones. Ftalocianinas. Carbazol. Núcleos pentaatómicos con dos heteroátomos: pirrazol, imidazol y derivados: tiazol, oxazol.

Compuestos heteroaromáticos pi deficientes. Generalidades. Núcleos hexaatómicos 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 hexaatómicos con dos o más heteroátomos. Tipos principales. Pirimidinas. Núcleos condensados purinas, pteridinas.

Heteroolefinas: Pirano, sales de pirilio, pironas, estructura, configuración electrónica, propiedades físicas, reactividad. Núcleos condensados cumarinas, cromonas. Productos naturales relacionados: flavonas, flavonoles, flavononas. Determinación de sus estructuras y síntesis. Antocianidinas. Tipos principales. Catequinas, Taninos catóquicos. Xantonas.

-0-0 0-0-0-0-0-