

QUIMICA ORGANICA

Orientación: Ciencias Biológicas

(Programa Analítico)

1974

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. Clasificación general de 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 halogenos 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; $HOCl$, $HOBr$: adición electrófila trans de ácidos hipohalogenosos; adición de H_2SO_4 : producción comercial de etanol; adición de HBr : efecto peróxido. Ensayos cualitativos.

Alquinos. Nomenclatura. Acidos y bases. Acidez de los protones acetilínicos terminales. Preparación: acetileno a partir de materias primas naturales, deshidrohalogenación de dihalogenuros

vecinales, deshidrogenación de dihalogenuros germinales, reacción de los halogenuros de alquilo primarios con acetilenos metálicos. Reacciones: reacciones con H_2 , X_2 , HX , O_3 y $KMnO_4$; reacciones con HCN y H_2O : tautomería. Ensayos cualitativos.

Dienos. 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 las reacciones de 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 en 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 ester. Preparación: hidrólisis de halogenuros de alquilo: esquemas $SN1$ 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 aldehidos, síntesis de alcoholes terciarios a partir de cetonas y ésteres. Ensayos cualitativos: sodio metálico, el ensayo de Lucas, formación de acetatos.

Fenoles. Nomenclatura. Preparación: fusión de las sales de ácidos sulfónicos, desplazamientos de hidrocarburos activados. Reacciones: acidez, formación de éter, formación de ester, 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 HBr 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 polimétricas, conceptos fundamentales ilustrados con aminoácidos, configuración absoluta, convención 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 apilamiento molecular: trifenilos ópticamente activos. Estereoespecificidad de las reacciones químicas: síntesis asimétrico.

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 dialquilcadmio, acilación de Friedel y Crafts. Reacciones de aldehidos y cetonas: reducción, adiciones nucleófilos al grupo carbonilo; reacciones con amoníaco y moléculas relacionadas con el amoníaco,

-4-

preparación de derivados sólidos de los compuestos carbonílicos; reacción del haloformo. Reacciones de condensación de aldehídos 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, P_H y P_{K_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 grupos metileno activos: 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. Esteres. Nomenclatura. Preparación: esterificación de Fischer, esterificación de ácidos con impedimento estérico, esterificación de fenoles, ésteres a partir de sales de ácido y halogenuros de alquilo, ésteres metílicos vía diazometano. Reacciones: hidrólisis y saponificación, amonólisis, transesterificación, reducción a alcoholes, la reacción de Grignard. Halogenuros de ácido. Nomenclatura y preparación. Reacciones: hidrólisis, formación de anhídridos, formación de amidas, alcoholisis, reducción de Rosenmund, cetonas vía compuestos de dialquilcadmio, acilaciones de Friedel y Crafts. Ensayos cualitativos. Anhídridos. Química de los anhídridos.

Amidas. Nomenclatura. Preparación: a partir de 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. Nitrocompuestos aromáticos. Preparación. Reacciones. Complejos dador-aceptor. Aminas. Nomenclatura. Basicidad. Preparación: reducción de nitrocompuestos, reducción de nitrilos y amidas, aminación reductora de aldehídos y cetonas, alquilación del amoníaco o aminas con halogenuros, síntesis de Gabriel con ftalimida. Reacciones de aminas con ácido nitroso. Sustitución electrófila aromática. Análisis cualitativo: ensayo de Hinsberg.

Aminoácidos y proteínas. Nomenclatura y estructura. Síntesis de aminoácidos: amonólisis de ácidos α . 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 protegido, 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 carboxilo 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.

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

Esteroides. Nomenclatura y estructura. Esteroles. Ácidos biliares. Hormonas sexuales. Otros esteroides. Biosíntesis del colesterol.

Alcaloides. Alcaloides pirrolidínicos: higrina, hiosciamina, escopolamina y cocaína; síntesis de alcaloides del tropano. Alcaloides piperidínicos: piperina, conina y peletierinas; nicotina y otros alcaloides del tabaco. Alcaloides quinoleínicos e isoquinoleínicos: cinconina y quinina, mescalina y papaverina; alcaloides del opio; alcaloides de la morfina. Alcaloides indólicos: estricina y brucina; alcaloides del cornezuelo, ácido lisérgico.

BIBLIOGRAFIA

TEXTO: "QUIMICA ORGANICA MODERNA". R.W.Griffin,
Ed. REVERTE S.A. (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. REVERTE, S.A.(1973)

"Elementos de Química Orgánica", J.H. Richards, D.J.Cram,
G. Hammond. Ed. Mc.Graw-Hill Book Company (1968)

"Fundamentos de Química Orgánica", T.A.Geissman, Ed.REVERTE
S.A. (1966)