

Universidad de Buenos Aires
FACULTAD DE AGRONOMIA



PROGRAMA

DE

QUIMICA ORGANICA (AGRONOMIA)

Prof. titular: Dr. RAUL A. CADENAS



Buenos Aires
BIBLIOTECA CENTRAL

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA – ESCUELA DE AGRONOMIA

Nota: al tratar cada una de las series homólogas, deberá considerarse además de los tópicos indicados, los siguientes: clasificación y nomenclatura; relación entre estructura y propiedades físicas; principales métodos de preparación; reacciones químicas más importantes; ejemplos de miembros más importantes de cada serie.

La Química Orgánica. Definición y evolución histórica.

La estructura de las sustancias orgánicas. Fórmula mínima y fórmula molecular. Isomería. Distintos tipos. El átomo de carbono. Estructura electrónica, hibridación y orientación espacial de las valencias. Las diferentes uniones carbono-carbono, orbitales moleculares sigma y pi.

Clasificación funcional de las sustancias orgánicas. Principales grupos funcionales. Serie homóloga.

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

Alcanos. Isomería de posición. Rotación libre de las uniones carbono-carbono. Conformaciones.

Alquenos. Impedimento de la libre rotación en la unión doble carbono-carbono. Isomería geométrica. Reacciones de adición. Reacciones de oxidación. Alquenos con dos ligaduras dobles. Dobles uniones conjugadas. Reacciones de adición. Polimerización.

Alquinos. Carácter ácido de los 1-alquinos. Reacciones de adición.

Hidrocarburos alicíclicos. Estabilidad y comportamiento químico. Diferencial de acuerdo con el número de átomos de carbono en el ciclo. Conformaciones. Uniones axiales y ecuatoriales.

Hidrocarburos aromáticos. Estructura del benceno. Aromaticidad. Sustitución electrofílica aromática. Orientación de bencenos monosustituídos. Efectos inductivos y mesomérico de los sustituyentes. Alquilbencenos.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Naftaleno. Antraceno. Fenantreno. Sustitución electrofílica.

Fuentes industriales de hidrocarburos. Gas natural. Petróleo y hulla. Destilación. Cracking.

Mecanismos de las reacciones orgánicas. Reacciones homolíticas y heterolíticas. Reactivos nucleofílicos, electrofílicos y radicales libres. Tipo de reacciones orgánicas: adición, sustitución, eliminación. Control cinético y termodinámico.

Compuestos halogenados. Reactividad de los halogenuros de alilo y vinilo. Reactivo de Grignard. Compuestos polihalogenados. Haloformos.

Alcoholes. Asociación molecular por puente de hidrógeno. Polialcoholes.

Eteres y epóxidos

Aldehídos y cetonas. Estructura electrónica del grupo carbonilo. Reacciones de adición nucleofílica. Quinonas naturales. Colorantes antraquinónicos.

Ácidos carboxílicos. Constantes de disociación, efecto de los sustituyentes. Estructura electrónica del ion carboxilato.

Funciones derivadas: halogenuros de ácido, anhídridos, amidas, nitrilos. Ácidos dicarboxílicos. Síntesis malónica. Ácidos ftálicos. Hidroxiácidos. Ácidos etilénicos. Ácidos cetónicos. Ácidos fenólicos. Síntesis de Kolbe. Derivados de importancia terapéutica.

Esteres. Hidrólisis. Grasas y aceites. Saponificación. Hidrogenación de aceites. Ceras.

Fenoles. Acidez. Efecto de los sustituyentes. Polifenoles. Fenoles naturales.

Aminas. Aminas primarias, secundarias y terciarias. Sales y bases de amonio. Aminas aromáticas. Ácido sulfanílico. Sulfonamidas. Sales de diazonio. Estructura. Colorantes azoicos.

Aminoácidos, péptidos y proteínas. Aminoácidos naturales. Configuración. Aminoácidos con o iones dipolares. Unión peptídica. Péptidos. Proteínas; estructura primaria, secundaria y terciaria.

Hidratos de carbono. Monosacáridos. Estructuras. Mutarrotación. Configuración. Conformaciones. Osazonas. Disacáridos. Polisacáridos.

Compuestos heterocíclicos. Ciclos pentaatómicos (furano, tiofeno y pirrol) y hexaatómicos (piridina, pirimidina). Heterocíclicos condensados (quinolina, isoquinolina y purina). Nucleósidos, nucleótidos y ácidos nucleicos. Núcleo de la porfina; derivados naturales. Alcaloides; principales grupos estructurales.

Isoprenoides. Terpenos acíclicos, monocíclicos y bicíclicos. Sesquiterpenos. Diterpenos. Triterpenos. Esteroides. Carotencidos. Politerpenos.

QUIMICA ORGANICA (Programa Analítico)

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. Configuración electrónica de los elementos de los dos primeros periodos de la Tabla Periódica. Orbitales, números cuánticos. El átomo de carbono. Estructura electrónica. Hibridación. 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.

Nociones sobre espectros de resonancia magnética nuclear. Utilidad de los espectros en el análisis y en la determinación de las estructuras de las sustancias orgánicas.

Alcanos. Nomenclatura. Sistemas I.U.P.A.C. y derivado. Grupos alquilo. Libre rotación de la unión carbono-carbono. Conformaciones del etano. Métodos de representación gráfica. Propiedades físicas de los alcanos. Métodos de preparación: hidrogenación catalítica de alquenos; reacción de Wurtz; reacción de Grignard.

Propiedades químicas: combustión; halogenación; nitración. Mecanismo de la halogenación de alcanos.

Alquenos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Impedimento de la libre rotación de la unión doble carbono-carbono. Isomería geométrica. Métodos de preparación: eliminación de halógenos de carbonos vecinales. Mecanismos de estas reacciones. Propiedades químicas: reacciones de adición de halógenos, hidrógenos y de moléculas asimétricas. Adición de agua e hidrácidos; regla de Markownikow, efecto peróxido. Reacciones de oxidación: hidroxilación; ozonólisis. Polimerización. Alquenos con dos dobles ligaduras. Reacciones de adición a dienos conjugados. Butadieno. Isopreno.

Alquinos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Acetilenos mono y disustituídos. Métodos de preparación: de hidrogenación de dihaluros vecinales; a partir de tetrahalogenuros; a partir de otros alquinos. Reacciones de adición: adición de hidrógeno, hidrácido y halógeno. Hidratación. Carácter ácido de los alquinos.

Hidrocarburos alicíclicos. Nomenclatura. Propiedades físicas. Preparación a partir de dihalogenuros terminales. Estabilidad y comportamiento químico diferencial de acuerdo con el número de átomos de carbono del ciclo. Conformaciones del ciclo-hexano. Uniones axiales y ecuatoriales.

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 los bencenos monosustituídos. Efectos inductivo y mesomérico de los sustituyentes. Alquil bencenos. Obtención mediante la reacción de Friedel y Crafts y por el método de Wurtz-Fittig. Reacciones de alquil bencenos: oxidación; halogenación. Hidrocarburos aromáticos policíclicos: naftaleno, antraceno, fenantreno.

Fuentes naturales de hidrocarburos. Gas natural. Petróleo y hulla. Origen y composición. Fraccionamiento. Propiedades y usos de las distintas fracciones. Cracking.

Derivados halogenados. Propiedades físicas. Métodos de preparación: halogenación de alcanos; adición a dobles ligaduras, sustitución de hidroxilos alcohólicos. Derivados halogenados no saturados: halogenados de vinilo y alilo. Propiedades químicas: reacciones de sustitución nucleofílica monomolecular (S_N1) y bimolecular (S_N2). Reacciones competitivas de eliminación, mecanismos E_1 y E_2 . Derivados halogenados aromáticos. Sustitución nucleofílica de átomos de halógeno activados.

Alcoholes. Clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas. Asociación molecular por puente de hidrógeno. Métodos de preparación: síntesis de Grignard, empleo de aldehídos, cetonas, ésteres y óxido de etileno. Hidrólisis de halogenuros de alquilo. Hidratación de alquenos. Reducción de compuestos carbonílicos. Métodos industriales para la preparación de etanol y metanol. Propiedades químicas: propiedades ácidas y básicas. Reacción con metales. Formación de ésteres. Reacción con hidrácidos: diferente reactividad de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Deshidratación. Oxidación. Polialcoholes: etilenglicol; glicerol; inositoles.

Eteres y epóxidos. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: ruptura por ácidos; sales de amonio. Epóxidos. Métodos de preparación: a partir de halohidrinas y por peroxidación de dobles ligaduras. Reacciones 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; descarboxilación de ácidos. Métodos industriales para la preparación de formaldehído, acetaldehído y acetona. Propiedades químicas. Reacciones de adición: adición de reactivos de Grignard de ácido cianhídrico, de bisulfito de sodio y de amoníaco. Reacción con alcoholes, formación de acetales. Reacciones de condensación carbono-nitrógeno: hidrazonas, oximas. Reacciones de condensación carbono-carbono: condensación aldólica, deshidratación de aldoles. Reacciones de oxidación, reducción y oxido-reducción (Cannizaro). Reacción del haloformo.

Quinonas. Estructura. Preparación. Propiedades químicas: adición 1-4; reacción de Diels - Alder. Quinonas naturales. Colorantes antraquinónicos.

Isomería óptica. Condiciones de disimetría molecular. Sustancias con un carbono asimétrico. Poder rotatorio. Enantiómeros. Racémicos. Configuraciones absoluta y relativa. Nomenclatura configuracional. Sustancias con más de un carbono asimétrico. Diastéreoisómeros. Mesoformas.

Acidos carboxílicos. Estructura electrónica del carboxilo y del anión carboxilato. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: oxidación de alcoholes hidrólisis de nitrilos, reacción de Grignard. Acidos 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, alcoholólisis. Anhídridos de ácido. Preparación. Reacciones de hidrólisis, amonólisis y alcoholólisis. Amidas. Métodos de preparación. Reacciones: hidrólisis; acción del ácido nitroso. Acidos dicarboxílicos: oxálico; malónico; succínico; adípico. Poliamidas. Acidos ftálicos. Hidroxiácidos. Métodos de preparación. Acidos láctico, málico y tartáricos; configuración. Acido cítrico. Acidos no saturados. Acidos maleico y fumárico. Acidos oleico, linoleico y linolénico. Acidos cetónicos: pirúvico, y acetil acético. Reacciones.

Esteres. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación. Mecanismos de las reacciones de esterificación e hidrólisis. Propiedades químicas: amonólisis, transesterificación, reacción con reactivos de Grignard, reducción. Grasas y aceites. Indices más importantes. Saponificación. Jabones y detergentes. Ceras.

Fenoles. Estructura electrónica. Propiedades físicas. Métodos de preparación: hidrólisis de halogenuros de arilo, fusión alcalina de sulfonatos, hidrólisis de sales de diazonio. Fenol: síntesis industriales. Reacciones químicas: acidez efecto de los sustituyentes; eterificación; esterificación. Reacciones de sustitución electrofílica. Polifenoles. Fenoles naturales. Acidos fenólicos. Acido salicílico, síntesis de Kolbe. Derivados de importancia terapéutica.

Aminas. Clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: método de Hofmann; métodos por reducción de compuestos nitrogenados no saturados; método de degradación de amidas. Propiedades químicas. Reacciones de acilación; reacción con ácido nitroso. Reacciones de sustitución en el anillo de la anilina. Ácido sulfanílico. Sulfonamidas.

Sales de diazonio. 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 naturales. Configuración. Métodos de preparación: síntesis de Strocker y a partir de ácidos alfa halogenados. Constantes de disociación. Punto isoelectrico. Unión peptídica. Péptidos. Proteínas: estructura.

Hidratos de carbono. Clasificación. Nomenclatura. Monosacáridos. Propiedades y constitución. Configuraciones. Estructuras de cadena abierta y cíclicas. Formas piranósica y furanósica. Mutarrotación. Glicósidos. Conformaciones. Reacciones de las aldosas: Acilación, formación de osazonas, reacción con ácido cianhídrico. Oxidación: formación de ácidos glicónicos, glicurónicos y glicáricos. Disacáridos: estructura de los más importantes. Polisacáridos. Clasificación. Almidón. Celulosa. Glucógeno. Estructuras y propiedades.

Compuestos heterocíclicos. Ciclos pentaatómicos. Furano. Tiofeno. Pirrol. Reacciones de sustitución electrofílica. Sustancias naturales con estructura porfínica. Ciclos hexaatómicos. Piridina. Reacciones. Pirimidina. Pirimidinas de los ácidos nucleicos. Piranos y pironas. Sales de pirilio. Antocianos y flavonas. Compuestos heterocíclicos condensados. Quinolina. Isoquinolina. Purina. Nucleóxidos, nucleótidos y ácidos nucleicos. Alcaloides: principales grupos estructurales. Ejemplos.

Isoprenoides. Definición y clasificación. Terpenos acíclicos: citral, geraniol; nerol. Su importancia como precursores biogénicos de los terpenos cíclicos. Terpenos monocíclicos: limoneno; terpineoles. Terpenos bicíclicos. Grupo del pinano. Alfa y beta pinenos. Grupo del canfano: alcanfor, síntesis. Sesquiterpenos. Farnesol. Diterpenos. Fitol. Vitamina A. Triterpenos. Escualeno. Carotenoides: alfa, beta y gamma carotenos. Politerpenos: caucho.