

Química orgánica III
Clave 1506
Grupo 03
Carrera química
SEMESTRE 2024-1

Dr. Fernando León Cedeño
Departamento de Química Orgánica
División de Estudios de Posgrado, Edificio B, PB.
Laboratorio 203

fernando.león@química.unam.mx



PROGRAMA

UNIDAD	TEMA
1	NITROCOMPUESTOS
2	AMINAS
3	SALES DE DIAZONIO
4	QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTENIENDO AZUFRE
5	ALDEHÍDOS Y CETONAS



PROGRAMA

UNIDAD	TEMA
1	NITROCOMPUESTOS
2	AMINAS
3	SALES DE DIAZONIO
4	QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTENIENDO AZUFRE
5	ALDEHÍDOS Y CETONAS





NITROCOMPUESTOS

AMINAS

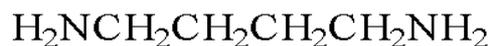
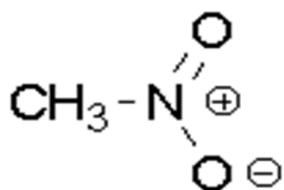
SALES DE DIAZONIO



QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

CONTENIENDO AZUFRE

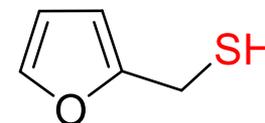
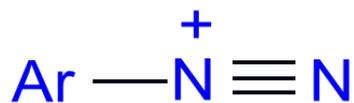
ALDEHÍDOS Y CETONAS



Putrescina



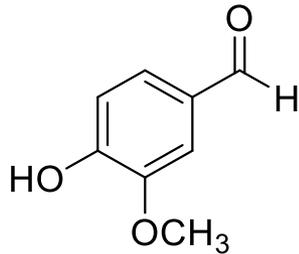
Cadaverina



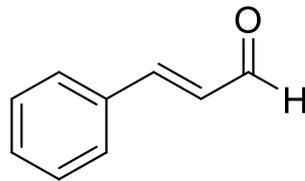
FURFURIL MERCAPTANO



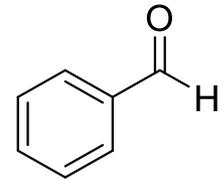
ALDEHÍDOS Y CETONAS



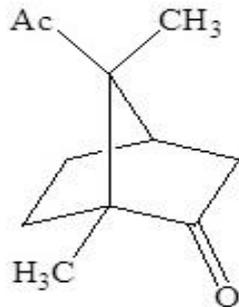
Vainillina
(Semilla de la vainilla)



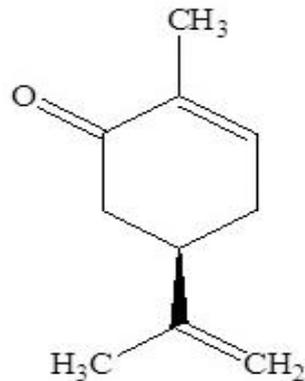
Cinalmaldehído
(Corteza de la canela)



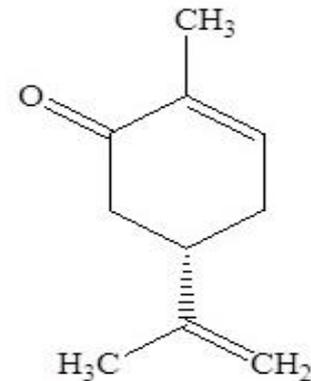
Benzaldehído
(almendras amargas)



(se encuentra en la
madera del
árbol Alcanforero *Cin
namomum camphora*,



(*R*)-Carvona
(aceite de menta
verde)



(*S*)-Carvona
(aceite de las
semillas de
alcaravea)

1. NITROCOMPUESTOS.

1.1. Nomenclatura de los nitrocompuestos.

SÍNTESIS

1.2. Métodos de síntesis: Nitración de compuestos aromáticos. Compuestos polinitrados aromáticos. Nitración de alcanos. Sustitución nucleofílica sobre haluros de alquilo.

REACCIONES

1.3. Acidez de los hidrógenos en el carbono α a un grupo nitro, pKa's de hidrógenos ácidos en compuestos orgánicos. Estabilidad de carbaniones por grupos electroattractores.

1.4. Formación de carbaniones en el carbono α en nitrocompuestos alifáticos y su uso en síntesis. Reacción de Henry.

1.5. Transformación de nitrocompuestos alifáticos en aldehídos y cetonas. Reacción de Nef.

1.6. Reacciones de SEA. Explosivos. Reducción de nitrocompuestos: catalítica, química y electroquímica.

1.7. Reducción de nitrocompuestos aromáticos y alifáticos. Reducción con un metal en ácido, reducción con LiAlH_4 y reducción con $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$.

1.8. Desplazamiento de halógenos en nitrobenzenos: SNA a través del bencino y a través del intermediario de Meisenheimer (adición-eliminación).



2. AMINAS.

- 2.1. Nomenclatura. Fuentes naturales e importancia farmacológica (alcaloides).
- 2.2. Hibridación del nitrógeno. Basicidad de aminas aromáticas y alifáticas. Pare de electrones libre. Heterociclos aromáticos con nitrógeno (pirrol, piridina, imidazol). Grupos funcionales con nitrógeno (aminas, amidas, hidroxilaminas, iminas, sales cuaternarias de amonio, oximas, ácidos hidroxámicos, hidracinas).
- 2.3. Aminas alifáticas. Métodos de síntesis: Alquilación de amoniaco y aminas. Síntesis de Gabriel. Reducción de nitrilos, de oximas, de amidas, aminación reductiva. Por transposiciones moleculares: Hofmann, Curtius, Schmidt, Lossen.
- 2.4. Reacciones principales de las aminas alifáticas y aromáticas. Basicidad. Propiedades nucleofílicas. Alquilación. Acilación. Formación de iminas, de oximas y de N-óxidos.
- 2.5. Aminas alifáticas: Eliminaciones de Hofmann y de Cope (oxidacion de aminas).
- 2.6. Aminas aromáticas: Sustitución electrofílica aromática.
- 2.7. Desplazamiento de halógenos: SNA a través del bencino y a través del intermediario de Meisenheimer (adición-eliminación).
- 2.8. Obtención de anilinas mediante acoplamientos con Pd (Hartwig).



3. SALES DE DIAZONIO.

3.1. Método de síntesis: a partir de aminas aromáticas por medio de la reacción de nitrosación.

3.2. Reacciones principales: Reacciones de sustitución. Reacción de Sandmeyer y reacción de Schiemann. Reacción con agua, obtención de fenoles. Reacciones de reducción: Con hidruros y con el ácido hipofosforoso. Reacciones de copulación: con fenoles y anilinas. Formación de colorantes azoicos



4. QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTENIENDO AZUFRE.

- 4.1. Hibridación y grupos funcionales con azufre. Importancia de compuestos de azufre en la naturaleza y como fármacos.
- 4.2. Tioles y tioéteres. Métodos de síntesis: a partir de haluros de alquilo: por reacción con bisulfuro de sodio; con tiourea; con tiosulfito de sodio; con ditiocarbonato de O-alquilo (a partir de sales de diazonio y xantatos). Propiedades químicas: Propiedades ácido-base de los tioles. Reacciones de alquilación. Tioéteres. Formación de sales de sulfonio. Iluros de sulfonio, preparación de oxiranos.
- 4.3. Tioacetales. Síntesis a partir de compuestos carbonílicos. Reacciones: Hidrogenólisis con níquel-Raney. Inversión de la polaridad (umpolung). Reacciones de alquilación. Hidrólisis. Obtención de compuestos carbonílicos.
- 4.4. Sulfóxidos. Síntesis: Oxidación de tioéteres y a partir de sulfinatos de alquilo. Reacciones: Eliminación. Sales de sulfoxonio, iluros de sulfoxonio y preparación de epóxidos. Reacción de Pummerer.
- 4.5. Sulfonas. Síntesis: oxidación de tioéteres y sulfóxidos. Reacciones: Alquilación de sulfonas. Eliminación reductiva.
- 4.6. Ácidos sulfónicos. Síntesis: sulfonación de compuestos aromáticos. Detergentes. Dodecibencensulfonato de sodio.
- 4.7. Derivados de ácidos sulfónicos: ésteres sulfónicos. Utilidad como grupos salientes en reacciones de sustitución nucleofílica. Cloruros de sulfonilo. Clorosulfonación. Sulfonamidas.
- 4.8. Xantatos. Síntesis a partir de alcoholes y reacción de Chugaev.



5. ALDEHÍDOS Y CETONAS.

- 5.1. Grupo carbonilo y sus grupos funcionales. Estructura de los aldehídos y las cetonas.
- 5.2. Nomenclatura de los aldehídos y las cetonas.
- 5.3. Métodos generales para preparar los aldehídos y las cetonas. Oxidación de alcoholes (reactivos de cromo, DMP, TPAP, Swern). Reducción de derivados de ácido (amida de Weinreb). Acilación de sistemas aromáticos (Friedel-Crafts, Vilsmeier-Haack). Reducción de nitrilos.
- 5.4. Reacciones de los aldehídos y las cetonas.
 - 5.4.1. Adiciones nucleofílicas al grupo carbonilo reversibles: adición de agua, adición de alcoholes (formación de acetales e hidrólisis de los mismos), formación de cianhidrinas, adición de aminas y derivados (hidrazinas, hidroxilaminas).
 - 5.4.2. Adiciones nucleofílicas al grupo carbonilo irreversibles: reactivos de Grignard, organolitios y acetiluros. Reacciones de reducción: reducción con hidruros metálicos, Wolff-Kishner, Clemmensen, reacción de Cannizzaro. Reacción de Wittig
 - 5.4.3. Tautomería ceto-enol, pKa de hidrógenos α al grupo carbonilo. Enolatos cinético y termodinámico. Condensación aldólica: Condensación de aldehído y cetona, condensación aldólica cruzada. Condensación de cetonas sencilla y mixta. Condensaciones aldólicas intramoleculares. Condensación de Claisen y de Dieckmann. Reacción de Knoevenagel. Reacción de Perkin. Síntesis acetoacética. Reacción de Mannich.
 - 5.4.4. Aldehídos y cetonas α,β -insaturados, adición 1,2 vs. 1,4. Adición de organocupratos de litio. Reacción de Michael. Anillación de Robinson.
 - 5.4.5. Organocatálisis en compuestos carbonílicos con amina



BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

1. Wade, L. G. Jr., Química Orgánica, México, 2 Volúmenes, 7ª. Edición, Ed. Pearson, 2011.
2. McMurry, J., Química Orgánica, 8a Edición, Ed. Cengage Learning, 2012.
3. Fox, M. A. y Whitesell, J. K., Química Orgánica, 2ª. Edición, México, Ed. Pearson Educación, 2000.
4. Carey, F. A., Química Orgánica, 6ª. Edición, México, Ed. McGraw-Hill, 2006.
5. Paula Yurkanis Bruice, P. Y.; Química Orgánica, México, Ed. Pearson, 2007



BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

1. Sorrell, T.N., Organic Chemistry; Sausalito, California U.S.A., Ed. University Science Books, 1999.
2. Carey, F. A. and Sundberg, R. J., Advanced Organic Chemistry, Parts A and B, 4rd. Ed., New York, N.Y., Ed. Kluwer Academic, 2001.
3. Clayden, J., Greeves, N., Warren, S. and Wothers, P., Organic Chemistry, New York, N.Y., Ed. Oxford University Press, 2001.
4. Groutas, W. C., Mecanismos de Reacción en Química Orgánica, México, Ed. McGrawHill, 2002.
5. Bruice, P. Y., Organic Chemistry, 3rd. Ed., New Jersey, Ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, 2001.
6. Miller, A. and Solomon, P. H., Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, 2nd. Ed., San Diego, California, Harcourt Academic Press, 2000.
7. Ono, N.; The Nitro Group in Organic Synthesis, Ed, Wiley-VCH, 2001. USA-Canada



Bibliografía específica Unidad 1, Nitrocompuestos
Unidad 4, Compuestos con S

Temas Selectos de Química Orgánica

Autor(es)

Pérez Cendejas, Gloria

León Cedeño, Fernando

ISBN

978-607-30-3784-6

Entidad o dependencia

Facultad de Química

Año de publicación

2020



EVALUACIÓN

60% la parte teórica, evaluada a través de cuatro exámenes parciales y resolución de series de problemas.

40% la parte experimental, evaluada a través de los resultados obtenidos en el laboratorio, exámenes semanales e informe semanal.

TEORÍA

1	NITROCOMPUESTOS	1er. EXAMEN
2	AMINAS	
3	SALES DE DIAZONIO	2º. EXAMEN
4	QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTENIENDO AZUFRE	3er. EXAMEN
5	ALDEHÍDOS Y CETONAS	4º. EXAMEN

EXAMENES ACABANDO CADA TEMA



EXAMEN DEPARTAMENTAL = 1 EXAMEN PARCIAL

1) SE DEBE PRESENTAR PARA PODER EXENTAR LA PARTE DE TEORIA

2) PARA PRESENTAR EXAMEN FINAL SE DEBE PRESENTAR EL EXAMEN DEPARTAMENTAL



CURSO DE TEORIA

5 EXAMENES PARCIALES (INCLUÍDO EL EXAMEN DEPARTAMENTAL)

Calificación parcial:

Calificación del examen teórico + 1.5 puntos por tareas y serie de problemas

Las tareas se entregan a la siguiente sesión y se regresan a la siguiente calificadas

NO SE ACEPTAN TAREAS FUERA DEL TIEMPO DE ENTREGA ESTIPULADO



EXENTOS

SOLO TOMO EN CUENTA LA PARTE DE TEORÍA CON 8.0

(LO QUE DE EL PROGRAMA EXCEL SIN CIFRAS SIGNIFICATIVAS, 7.5)

EVALUACIÓN (ACTA)

60% la parte teórica, evaluada a través de cuatro exámenes parciales y resolución de series de problemas.

40% la parte experimental, evaluada a través de los resultados obtenidos en el laboratorio, exámenes semanales e informe semanal.



Cada unidad:

Se revisa en clase por medio de presentaciones de Power Point

Estas se encuentran en la página AMYD:

amyd.quimica.unam.mx

En la misma página, por unidad (o tema) en archivos pdf:

Presentación de Power Point del tema

Series de problemas

Artículos

Calificaciones

