

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

PROGRAMAS DE ESTUDIO
QUINTO SEMESTRE

Asignatura QUÍMICA ORGÁNICA III	Ciclo FUNDAMENTAL DE LA PROFESIÓN	Área QUÍMICA	Departamento QUÍMICA ORGÁNICA
--	--	-------------------------------	--

HORAS/SEMANA/SEMESTRE

OBLIGATORIA	Clave: 1506	TEORÍA 3 h/48 h	PRÁCTICA 4 h/64 h	CRÉDITOS 10
--------------------	-------------	-----------------	-------------------	-------------

Tipo de asignatura:	TEÓRICO-PRÁCTICA
Modalidad de la asignatura:	CURSO

ASIGNATURA PRECEDENTE: Seriación obligatoria con Química Orgánica II.

ASIGNATURA SUBSECUENTE: Seriación obligatoria con Química Orgánica IV.

OBJETIVOS:

Al finalizar el curso, los alumnos:

1. Se expresarán, usando un vocabulario correcto sobre diversos aspectos relacionados con la estructura de los nitrocompuestos, las aminas, las sales de diazonio, los compuestos orgánicos contenido azufre, los aldehídos y las cetonas.
2. Conocerán las propiedades físicas y químicas de los nitrocompuestos, las aminas, las sales de diazonio, los compuestos orgánicos contenido azufre, los aldehídos y las cetonas.
3. Realizarán experimentalmente algunas prácticas relacionadas con la síntesis o bien las propiedades químicas de los nitrocompuestos, las aminas, las sales de diazonio, los compuestos orgánicos contenido azufre, los aldehídos y las cetonas.

UNIDADES TEMÁTICAS

NÚMERO DE HORAS POR UNIDAD	UNIDAD
7 T - 10 P 17 H	<p>1. NITROCOMPUESTOS.</p> <p>1.1. Nomenclatura de los nitrocompuestos.</p> <p>1.2. Métodos de síntesis: Nitración de alcanos. Sustitución nucleofílica sobre haluros de alquilo. Nitración de compuestos aromáticos. Compuestos polinitrados aromáticos.</p> <p>1.3. Acidez de los hidrógenos en el carbono α a un grupo nitro, pK_a's de hidrógenos ácidos en compuestos orgánicos. Estabilidad de carbaniones por grupos electroatractores.</p> <p>1.4. Formación de carbaniones en el carbono α en nitrocompuestos alifáticos y su uso en síntesis. Reacción de Henry.</p> <p>1.5. Transformación de nitrocompuestos alifáticos en aldehídos y cetonas. Reacción de Nef.</p> <p>1.6. Reacciones de SEA. Explosivos. Reducción de nitrocompuestos: catalítica, química y electroquímica.</p> <p>1.7. Reducción de nitrocompuestos aromáticos y alifáticos. Reducción con un metal en ácido, reducción con LiAlH_4 y reducción con $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$.</p> <p>1.8. Desplazamiento de halógenos en nitrobencenos: SNA a través del bencino y a través del intermediario de Meisenheimer (adición-eliminación).</p>
12 T - 14 P 26 H	<p>2. AMINAS.</p> <p>2.1. Nomenclatura. Fuentes naturales e importancia farmacológica (alcaloides).</p> <p>2.2. Hibridación del nitrógeno. Basicidad de aminas aromáticas y alifáticas. Pares electrónicos libres. Heterociclos aromáticos con nitrógeno (pirrol, piridina, imidazol). Grupos funcionales con nitrógeno (aminas, amidas, hidroxilaminas, iminas, sales cuaternarias de amonio, oximas, ácidos hidroxámicos, hidracinas).</p>

	<p>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.</p> <p>2.4. Reacciones principales de las aminas alifáticas y aromáticas. Basicidad. Propiedades nucleofílicas. Alquilación. Acilación. Formación de iminas, de oximas y de <i>N</i>-óxidos.</p> <p>2.5. Aminas alifáticas: Eliminaciones de Hofmann y de Cope (oxidación de aminas).</p> <p>2.6. Aminas aromáticas: Sustitución electrofílica aromática.</p> <p>2.7. Desplazamiento de halógenos: SNA a través del bencino y a través del intermediario de Meisenheimer (adicción-eliminación).</p> <p>2.8. Obtención de anilinas mediante acoplamientos con Pd (Hartwig).</p>
6 T – 10 P 16 H	<p>3. SALES DE DIAZONIO.</p> <p>3.1. Método de síntesis: a partir de aminas aromáticas por medio de la reacción de nitrosación.</p> <p>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.</p>
8 T – 12 P 20 H	<p>4. QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTENIENDO AZUFRE.</p> <p>4.1. Hibridación y grupos funcionales con azufre. Importancia de compuestos de azufre en la naturaleza y como fármacos.</p> <p>4.2. Tioles y tioéteres. Métodos de síntesis: a partir de haluros de alquilo: por reacción con bisulfuro de sodio; con tiourea; con tiosulfato de sodio; con ditiocarbonato de O-alquilo (a partir de sales de diazónio 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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>4.5. Sulfonas. Síntesis: oxidación de tioéteres y sulfóxidos. Reacciones: Alquilación de sulfonas. Eliminación reductiva.</p> <p>4.6. Ácidos sulfónicos. Síntesis: sulfonación de compuestos aromáticos. Detergentes. Dodecilbencensulfonato de sodio.</p> <p>4.7. Derivados de ácidos sulfónicos: ésteres sulfónicos. Utilidad como grupos salientes en reacciones de sustitución nucleofílica. Cloruros de sulfonilo. Clorosulfonación. Sulfonamidas.</p> <p>4.8. Xantatos. Síntesis a partir de alcoholes y reacción de Chugaev.</p>
15 T – 18 P 33 H	<p>5. ALDEHÍDOS Y CETONAS.</p> <p>5.1. Grupo carbonilo y sus grupos funcionales. Estructura de los aldehídos y las cetonas.</p> <p>5.2. Nomenclatura de los aldehídos y las cetonas.</p> <p>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.</p> <p>5.4. Reacciones de los aldehídos y las cetonas.</p> <p>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).</p> <p>5.4.2. Adiciones nucleofílicas al grupo carbonilo irreversibles: reactivos de Grignard, organolitiados y acetiluros. Reacciones de reducción: reducción con hidruros metálicos, Wolff-Kishner, Clemmensen, reacción</p>

- 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 aldehido 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. Aldehidos 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 aminas.

SUMA: 48 T – 64 P = 112 H

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA:

1. Wade, L. G. Jr.; Simek, J. W.; *Química Orgánica*, Vol. 1 y Vol. 2, 9^a Edición, Pearson Educación, México, 2016.
2. McMurry, J.; *Química Orgánica*, 8^a Edición, Cengage Learning, México, 2012.
3. Fox, M. A. y Whitesell, J. K., *Química Orgánica*, 2^a. Edición, México, Ed. Pearson Educación, 2000.
4. Carey, F. A., Giuliano, R. M.; *Química Orgánica*, 9^a Edición, McGraw-Hill, México, 2014.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA:

1. Sorrell, T.N., *Organic Chemistry*; Sausalito, 2nd Ed., California, Ed. University Science Books, 2006.
2. Carey, F. A.; Sundberg, R. J.; *Advanced Organic Chemistry, Parts A and B*, 5th Edition, Springer, 2008.
3. Clayden, J., Greeves, N. and Warren, S., 2nd Ed., *Organic Chemistry*, New York, N.Y., Ed. Oxford University Press, 2012.
4. Groutas, W. C., *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*, México, Ed. McGraw-Hill, 2003.
5. Bruice, P. Y., *Organic Chemistry*, 7th Ed., New Jersey, Ed. Prentice Hall, 2013.
6. Miller, A. and Solomon, P. H., *Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, 2nd. Ed., San Diego, California, Harcourt Academic Press, 2000.
7. Morrison, R. T. y Boyd, R. N., *Química Orgánica*, 5^a. Edición, México, Ed. Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V., 1998.

SUGERENCIAS DIDÁCTICAS

Resolución de tareas y series de problemas de apoyo que incluyan los conceptos básicos que se tratan en el curso.

Uso del material didáctico incluido en los libros de texto como CD-ROM e información en línea.

FORMA DE EVALUAR

Parte teórica: 60%, evaluada a través de 3 exámenes parciales, uno de ellos Departamental, y resolución de series de problemas.

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

PERFIL PROFESIOGRÁFICO DE QUIENES PUEDEN IMPARTIR LA ASIGNATURA

El profesorado deberá tener una licenciatura del área de la Química y preferentemente estudios de Maestría o Doctorado en Ciencias Químicas, con una formación orientada hacia la Química Orgánica.