

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**FACULTAD DE QUÍMICA**

**PROGRAMAS DE ESTUDIO**  
**QUINTO SEMESTRE**

<b>Asignatura</b> QUÍMICA ORGÁNICA III	<b>Ciclo</b> FUNDAMENTAL DE LA PROFESIÓN	<b>Área</b> QUÍMICA	<b>Departamento</b> QUÍMICA ORGÁNICA
---	---	------------------------	---

**HORAS/SEMANA/SEMESTRE**

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

<b>Tipo de asignatura:</b>	<b>TEÓRICO-PRÁCTICA</b>
<b>Modalidad de la asignatura:</b>	<b>CURSO</b>

**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 conteniendo 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 conteniendo 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 conteniendo azufre, los aldehídos y las cetonas.

**UNIDADES TEMÁTICAS**

<b>NÚMERO DE HORAS POR UNIDAD</b>	<b>UNIDAD</b>
7 T - 10 P  17 H	<b>1. NITROCOMPUESTOS.</b> 1.1. Nomenclatura de los nitrocompuestos. 1.2. Métodos de síntesis: Nitración de alcanos. Sustitución nucleofílica sobre haluros de alquilo. Nitración de compuestos aromáticos. Compuestos polinitrados aromáticos. 1.3. Acidez de los hidrógenos en el carbono $\alpha$ 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 $\alpha$ 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 $S_EA$ . 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 $n-Bu_3SnH$ . 1.8. Desplazamiento de halógenos en nitrobenzenos: $S_NA$ a través del bencino y a través del intermediario de Meisenheimer (adición-eliminación).
12 T - 14 P  26 H	<b>2. AMINAS.</b> 2.1. Nomenclatura. Fuentes naturales e importancia farmacológica (alcaloides). 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><b>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.</b></p> <p><b>2.4. Reacciones principales de las aminas alifáticas y aromáticas. Basicidad. Propiedades nucleofílicas. Alquilación. Acilación. Formación de iminas, de oximas y de N-óxidos.</b></p> <p><b>2.5. Aminas alifáticas: Eliminaciones de Hofmann y de Cope (oxidación de aminas).</b></p> <p><b>2.6. Aminas aromáticas: Sustitución electrofílica aromática.</b></p> <p><b>2.7. Desplazamiento de halógenos: S<sub>N</sub>A a través del bencino y a través del intermediario de Meisenheimer (adición-eliminación).</b></p> <p><b>2.8. Obtención de anilinas mediante acoplamientos con Pd (Hartwig).</b></p>
<p><b>6 T – 10 P</b></p> <p><b>16 H</b></p>	<p><b>3. SALES DE DIAZONIO.</b></p> <p><b>3.1. Método de síntesis: a partir de aminas aromáticas por medio de la reacción de nitrosación.</b></p> <p><b>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.</b></p>
<p><b>8 T – 12 P</b></p> <p><b>20 H</b></p>	<p><b>4. QUÍMICA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS CONTENIENDO AZUFRE.</b></p> <p><b>4.1. Hibridación y grupos funcionales con azufre. Importancia de compuestos de azufre en la naturaleza y como fármacos.</b></p> <p><b>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 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.</b></p> <p><b>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.</b></p> <p><b>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.</b></p> <p><b>4.5. Sulfonas. Síntesis: oxidación de tioéteres y sulfóxidos. Reacciones: Alquilación de sulfonas. Eliminación reductiva.</b></p> <p><b>4.6. Ácidos sulfónicos. Síntesis: sulfonación de compuestos aromáticos. Detergentes. Dodecilbencensulfonato de sodio.</b></p> <p><b>4.7. Derivados de ácidos sulfónicos: ésteres sulfónicos. Utilidad como grupos salientes en reacciones de sustitución nucleofílica. Cloruros de sulfonilo. Clorosulfonación. Sulfonamidas.</b></p> <p><b>4.8. Xantatos. Síntesis a partir de alcoholes y reacción de Chugaev.</b></p>
<p><b>15 T – 18 P</b></p> <p><b>33 H</b></p>	<p><b>5. ALDEHÍDOS Y CETONAS.</b></p> <p><b>5.1. Grupo carbonilo y sus grupos funcionales. Estructura de los aldehídos y las cetonas.</b></p> <p><b>5.2. Nomenclatura de los aldehídos y las cetonas.</b></p> <p><b>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.</b></p> <p><b>5.4. Reacciones de los aldehídos y las cetonas.</b></p> <p><b>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 cianhidras, adición de aminas y derivados (hidrazinas, hidroxilaminas).</b></p> <p><b>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</b></p>

de Cannizzaro. Reacción de Wittig.

5.4.3. Tautomería ceto-enol, pKa de hidrógenos  $\alpha$  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  $\alpha,\beta$ -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, 9ª Edición, Pearson Educación, México, 2016.
2. McMurry, J.; Química Orgánica, 8ª Edición, Cengage Learning, México, 2012.
3. Fox, M. A. y Whitesell, J. K., *Química Orgánica*, 2ª. Edición, México, Ed. Pearson Educación, 2000.
4. Carey, F. A., Giuliano, R. M.; *Química Orgánica*, 9ª 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*, 5ª. 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.