

TEMARIO TEÓRICO: QUÍMICA ORGÁNICA

TEMA 1: LECCIONES INTRODUCTORIAS

1.Reacciones orgánicas. Rupturas homolíticas y heterolíticas. Intermedios de reacción: radicales, cationes, aniones y carbenos. Nucleófilos y electrófilos.

Temodinámica y cinética de las reacciones orgánicas. Reacciones competitivas. Control cinético y temodinámico. Efectos estéricos.

2.Métodos de trabajo en Química Orgánica. Criterios de pureza. Análisis elemental. Separación de mezclas. Técnicas cromatográficas.

TEMA II: ALCANOS

3.Alcanos: reactividad y fuentes. Reacciones radicalarias de sustitución. Halogenación. Combustión. Reacciones de adición a ciclos pequeños. Obtención de alcanos.

TEMA III: COMPUESTOS CON ENLACE SIMPLE C-HETEROATOMO (I): HALOALCANOS, ORGANOMETALICOS Y HALUROS DE ARILO

4.Halogenuros de alquilo (I). Obtención. Aplicaciones sintéticas e industriales (disolventes, freones, insecticidas...). Reactividad de los halogenuros de alquilo: sustitución y eliminación. Halocarbenos. Reacción de Simmons-Smith.

5.Halogenuros de alquilo (II): Substitución nucleófila y eliminación. Reacción de desplazamiento.Aspectos cinéticos. Consideraciones generales sobre nucleófilos y grupo saliente. Mecanismo SN1 Y SN2. Aspectos estereoquímicos. Impedimento estérico. Efecto del disolvente. Substitución alílica y bencílica.

Reacciones de eliminación. Reglas de Zaitsev y de Hofmann. Competencia E1 vs. E2. Competencia eliminación-sustitución. Substituciones en sistemas cíclicos.

6.Compuestos organometálicos. Enlace C-metal. Estructura y nomenclatura. Reactivos de Grignard, organolíticos y organocupratos. Organometálicos como nucleófilos. Reacciones secundarias (hidrólisis y oxidación).

TEMA IV: COMPUESTOS CON ENLACE SIMPLE C-HETEROATOMO (II): ALCOHOLES, ÉTERES Y COMPUESTOS NITROGENADOS

7.Alcoholes. Comportamiento ácido-base. Alcóxidos. Obtención de alcoholes a partir de halogenuros de alquilo. Otros métodos de obtención. Substitución de hidroxilo por halógeno. Tratamiento de alcoholes con ácidos minerales. Oxidación. Polialcoholes. Rotura oxidativa de 1,2-dioles. Transposición pinacolínica.

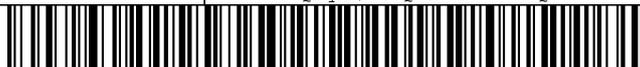
Fuentes industriales y aplicaciones de alcoholes y polialcoholes.

8.Éteres y epóxidos. Preparación de éteres. Síntesis de Williamson. Obtención y apertura de epóxidos. Hidrólisis. Éteres corona y reacciones en transferencia de fase. Éteres alil-arílicos. Reagrupamientos de Claisen.

9.Derivados nitrogenados (I). Carácter ácido-base: amiduros y sales de amonio. Alquilación de aminas. Degradación de Hoffman. Obtención de aminas:

Código Seguro de verificación:QdqjJ/00CQwS45JT6K8uEQ==. Permite la verificación de la integridad de una copia de este documento electrónico en la dirección: <https://verificarfirma.uca.es>  
Este documento incorpora firma electrónica reconocida de acuerdo a la Ley 59/2003, de 19 de diciembre, de firma electrónica.

FIRMADO POR	MARIA DEL CARMEN JAREÑO CEPILLO	FECHA	29/05/2017
ID. FIRMA	angus.uca.es	PÁGINA	1/5



síntesis de Gabriel y reducción de otras funciones nitrogenadas. Hidrazinas. Nitrosación de aminas e hidrazinas alifáticas. Hidroxilaminas. Azidas.

Nitroalcanos. Obtención y aplicaciones. Reducción a aminas. Consideraciones espectroscópicas sobre estos compuestos. Aminas, alcaloides y otros compuestos relacionados en la Naturaleza.

**TEMA V: ALQUENOS Y ALQUINOS**

10. Alquenos. Preparación de alquenos: reacciones de eliminación en haloalcanos y alcoholes y sus requerimientos estereoeléctricos. Hidrogenación catalítica.

Adición de halógenos. Adición de haluros de hidrógeno y de agua. Mecanismo y regla de Markovnikov. Condiciones radicalarias. Halogenación alílica.

Formación de halohidrinas. Oximercuración. Hidroboración. Oxidación de alquenos. Epoxidación. Ruptura oxidativa. Ozonólisis.

11. Dienos y polienos. Alenos. Dienos conjugados. Estructura y estabilidades. Propiedades espectroscópicas. Adiciones electrófilas a dienos conjugados.

Competencia entre las adiciones 1,2 y 1,4. Reacción de Diels-Alder.

12. Alquinos. Obtención. Propiedades ácidas de los acetiluros. Acetiluros. Acetileno: obtención y uso industrial. Reducción de alquinos. Reacciones de adición electrófila. Reacción de acetiluros metálicos.

**TEMA VI: COMPUESTOS AROMÁTICOS**

13. Hidrocarburos aromáticos. Obtención. Reducción de anillos aromáticos. Reacciones de sustitución electrófila aromática en anillos bencénicos: mecanismo.

Nitración. Sulfonación. Halogenación. Reacciones de Friedel-Crafts. Efecto de los sustituyentes sobre la reactividad y orientación. Reacciones de la cadena lateral: oxidación y halogenación. Radical bencilo y trifenilmetilo.

14. Fenoles y compuestos relacionados: Obtención. Acidez. Sustitución electrofílica. Adición a aldehídos. Reacción de Kolbe-Schmitt. reacción de Reinmer Tiemann.

15. Derivados nitrogenados (II): Sustituciones aromáticas en anilinas. Diazotación. Copulación. Azocompuestos y colorantes azoicos. Reacciones de sustitución en sales de diazonio. Transposiciones en anilaminas N-sustituídas, oxidación de anilinas. Fenilhidrazinas. Transposición bencídica.

16. Heterociclos aromáticos. Introducción y nomenclatura. Estructuras del pirrol, furano, tiofeno y piridina. Métodos de obtención. Carácter ácido-base.

Aspectos generales de su reactividad. Otros heterociclos aromáticos. Importancia de los compuestos heterocíclicos.

**TEMA VII: COMPUESTOS CARBONÍLICOS**

17. Aldehídos y cetonas: obtención. Preparación de aldehídos y cetonas. Reactividad general del carbonilo. Acidez de los H en  $\alpha$  al carbonilo. Tautomería cetoenólica. Racemización. Enoles y enolatos.

18. Aldehídos y cetonas: reacciones de adición al carbonilo. Reacciones de adición al carbonilo. Adición de agua y alcoholes. Acetales y cetales. Concepto de

Código Seguro de verificación: QdqjJ/00CQwS45JT6K8uEQ==. Permite la verificación de la integridad de una copia de este documento electrónico en la dirección: <https://verificarfirma.uca.es>  
Este documento incorpora firma electrónica reconocida de acuerdo a la Ley 59/2003, de 19 de diciembre, de firma electrónica.

FIRMADO POR	MARIA DEL CARMEN JAREÑO CEPILLO	FECHA	29/05/2017
ID. FIRMA	angus.uca.es	PÁGINA	2/5



grupo protector. Adición de los iones bisulfito y cianuro. Condensación benzoínica. Adición de reactivos organometálicos. Adición de amoníaco y derivados (hidrazinas, aminas, hidroxilamina). Reacción con iluros.

19. Aldehídos y cetonas: reacciones de oxidación-reducción. Reducción a alcoholes (hidruros, diborano, hidrogenación catalítica, ...). Reducción a metileno

(Clemmensen y Wolf-Kishner). Oxidación de aldehídos y cetonas. Oxidación de Baeyer-Villiger. Reacción de Cannizzaro.

20. Aldehídos y cetonas: reactividad vía enol/enolato. Deuteración en  $\alpha$ . Halogenación en  $\alpha$ . Reacción del haloformo. 2-Haloaldehídos y 2-halocetonas: usos y

reactividad. Transposición de Favorskii. Reacción aldólica y relacionadas. Alquilación de enolatos y enaminas. Aldehídos y cetonas  $\alpha, \beta$  insaturadas.

Adiciones directas y conjugadas. Adición de Michael. Adición de organocupratos.

#### TEMA VIII: ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS

21. Ácidos carboxílicos y ésteres. Preparación de ácidos. Acidez. Formación de sales. Reducción a alcoholes. Esterificación. Lactonas. Hidrólisis de ésteres.

Aminólisis de ésteres. Halogenación en  $\alpha$  de ácidos: reacción de Hell-Volhard-Zelinsky. 2-Haloácidos: reactividad y propiedades. Reacción de ácidos

carboxílicos con organolitados. Descarboxilación. Condensaciones de Claisen y Dieckman. Tautomería ceto-enólica en compuestos 1,3-dicarbonílicos.

Síntesis malónica y acetoacética. Peroxoácidos. Ésteres de ácidos minerales. Reacción aciloínica.

22. Haluros de ácido, anhídridos, amidas y nitrilos: Obtención. Reacción con nucleófilos. Deshidratación de ácidos carboxílicos. Reacción con nucleófilos.

Intercambio anhídrido-ácido carboxílico: formilación. Lactamas; métodos de formación. Transposición de Beckman. Imidas. Nitrilos. Obtención Propiedades químicas.

#### TEMA IX: COMPUESTOS DE SILICIO, FÓSFORO Y AZUFRE

23. Compuestos de silicio. Silil-éteres de enol. Silil-éteres como grupos protectores.

24. Compuestos de fósforo. Nucleofilia de las fosfinas. Iluros de fósforo. Sales de fosfonio. Alquilación de fosfinas. Fosfatos y difosfatos como grupos salientes.

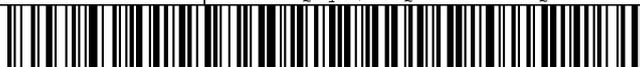
Importancia biológica del fósforo. Los fosfatos en la naturaleza y como fuentes de energía.

25. Compuestos de azufre. Esteroquímica. Preparación y reactividad. Sistema redox tiol-disulfuro. Sulfoxidos y sulfonas. Sulfuros como nucleófilos. Sales de trialquilsulfonio. Iluros de azufre. Adición a carbonilos. Tioácidos y tioésteres. Tioetales. Desulfuración. Acidos sulfónicos. Sulfonatos como grupos salientes.

Detergentes.

Código Seguro de verificación: QdqjJ/00CQwS45JT6K8uEQ==. Permite la verificación de la integridad de una copia de este documento electrónico en la dirección: <https://verificarfirma.uca.es>  
Este documento incorpora firma electrónica reconocida de acuerdo a la Ley 59/2003, de 19 de diciembre, de firma electrónica.

FIRMADO POR	MARIA DEL CARMEN JAREÑO CEPILLO	FECHA	29/05/2017
ID. FIRMA	angus.uca.es	PÁGINA	3/5



Revistas Científicas frecuentemente utilizadas durante el curso:

Natural Products Reports; Phytochemistry; Journal of Chemical Ecology, Planta Medica, Journal of Natural Products; Journal of Organic Chemistry; Tetrahedron; Tetrahedron Lett.; Science; Nature;  
Fitoterapia; Angewandte Chemie; Journal of American Chemical Society; Tetrahedron Asymmetry.

Código Seguro de verificación: Qdqij/00CQws45JT6K8uEQ==. Permite la verificación de la integridad de una copia de este documento electrónico en la dirección: <https://verificarfirma.uca.es>  
Este documento incorpora firma electrónica reconocida de acuerdo a la Ley 59/2003, de 19 de diciembre, de firma electrónica.

FIRMADO POR	MARIA DEL CARMEN JAREÑO CEPILLO	FECHA	29/05/2017
ID. FIRMA	angus.uca.es	PÁGINA	4/5



**BIBLIOGRAFÍA: QUÍMICA ORGÁNICA**

Título: Organic Chemistry (Second Edition)  
Autor/es: Pula Yurkanis Bruice  
Editorial: Prentice Hall Europe, UK 1998.

Título: Organic Chemistry (First International Edition)  
Autor/es: William H. Brown  
Editorial: Saunders College Publishing, Orlando, florida, USA, 1995.

Título: Organic Chemistry (Third Edition)  
Autor/es: L.G. Wade, Jr  
Editorial: Prentice Hall, New Jersey, USA 1995.

Título: Organic Chemistry. Structure and Reactivity (Third Edition)  
Autor/es: Seyhan N. Ege  
Editorial: D.C. Heath and company; Lexington; MA, USA 1994.

Título: Organic Chemistry (Second Edition)  
Autor/es: K. Peter C. Vollhardt and Neil E. Schore  
Editorial: W.H. Freeman and Company, New York, USA 1994.

Título: Organic Chemistry (Sixth Edition)  
Autor/es: Robert Thornton Morrison and Robert Neilson Boyd  
Editorial: Prentice Hall, International Inc., London, UK, 1992.

Título: Introduction to Organic Chemistry (Fourth Edition)  
Autor/es: Andrew Streitwieser, Clayton H. Heathcock and Edward M. Kosower  
Editorial: Macmillan Publishing Company, New York, USA, 1992.

Título: Química Orgánica Estructura y Reactividad (Primera Edición) 2 Tomos  
Autor/es: Seyhan Ege  
Editorial: Editorial Reverté, SA, Barcelona, España, 1998.

Título: Química Orgánica (Segunda Edición)  
Autor/es: K. Peter C. Vollhardt and Neil E. Schore  
Editorial: Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España, 1996.

Título: Química Orgánica (Tercera Edición)  
Autor/es: John McMurry  
Editorial: Grupo Editorial Iberoamérica SA de CV, México DF, México, 1994.

Título: Introducción a la Química Orgánica (Tercera Edición)  
Autor/es: Andrew Streitwieser and Clayton H. Heathcock.  
Editorial: Macmillan Publishing Company, New York, USA, 1990.

Código Seguro de verificación: Qdqij/00CQwS45JT6K8uEQ==. Permite la verificación de la integridad de una copia de este documento electrónico en la dirección: <https://verificarfirma.uca.es>  
Este documento incorpora firma electrónica reconocida de acuerdo a la Ley 59/2003, de 19 de diciembre, de firma electrónica.

FIRMADO POR	MARIA DEL CARMEN JAREÑO CEPILLO	FECHA	29/05/2017
ID. FIRMA	angus.uca.es	PÁGINA	5/5

