



Ministerio de Cultura y Educación
Universidad Nacional de San Luis
Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia
Departamento: Química
Area: Qca Organica

(Programa del año 2006)
(Programa en trámite de aprobación)
(Presentado el 20/06/2006 17:27:52)

I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA I	BIOQUIMICA	22/95	2	1c

II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
TONN, CARLOS EUGENIO	Prof. Responsable	P.TIT EXC	40 Hs
DONADEL, OSVALDO JUAN	Prof. Colaborador	P.ADJ EXC	40 Hs
CIFUENTE, DIEGO ALBERTO	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs
GARCIA, EDUARDO EDMUNDO	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs
PUNGITORE, CARLOS RODOLFO	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs
ORDEN, ALEJANDRO AGUSTIN	Auxiliar de Laboratorio	A.1RA EXC	40 Hs
PURINO, MARTIN ALEJANDRO	Auxiliar de Laboratorio	A.2DA SIM	10 Hs

III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
Hs	6 Hs	Hs	3 Hs	9 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoria con prácticas de aula y laboratorio	1 Cuatrimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
13/03/2006	16/06/2006	14	126

IV - Fundamentación

Dentro de las Ciencias Químicas la Química Orgánica resulta ser una disciplina que se encuentra en un continuo cambio. Esta dinámica es una consecuencia del objeto de estudio de la misma: los compuestos que contienen al carbono como átomo fundamental. Su origen se encuentra en el interés del hombre por conocer las estructuras que conforman los seres vivos y sus productos y, desde ese punto de partida, su desarrollo ha sido continuo impactando prácticamente en todos los aspectos de nuestra vida cotidiana. Su espectacular desarrollo durante las últimas décadas, ha obedecido al avance de los métodos instrumentales de análisis, particularmente los espectroscópicos, a la consolidación del conocimiento en cuanto a los mecanismos de las reacciones y al descubrimiento de nuevas moléculas de origen natural. La interacción con otras ramas de la Química ha dado lugar al desarrollo de nuevos reactivos organometálicos que han tenido un impacto singular en la síntesis enantio y diastereoselectiva como así también en reacciones catalizadas y la interacción con la biología ha dado lugar a la Química Bio-Orgánica. Este primer curso de Química Orgánica trata desde las moléculas mas sencillas como son los hidrocarburos hasta moléculas de cierta complejidad de tipo polifuncionales. El desarrollo de la misma se sustenta en un conocimiento lo más completo posible de la estructura molecular y las propiedades que de ella derivan. Los mecanismos de reacción permitirán generalizar ciertos comportamientos moleculares bajo determinadas condiciones de reacción, buscando establecer esquemas de razonamiento lógico y evitando, en lo posible, la memorización de las transformaciones planteadas. En cada caso se aplicarán los métodos espectroscópicos de UV e IR, como auxiliares en la identificación de estructuras. El

estudio de los diversos grupos de compuestos orgánicos se llevará a cabo siguiendo el clásico esquema de propiedades de grupos funcionales, buscando alcanzar conceptos generales que permitan decidir sobre el comportamiento químico de una molécula determinada. Finalmente, una aproximación a la síntesis orgánica, proponiendo precursores que mediante una serie de reacciones permitan alcanzar un objetivo molecular determinado, servirá de núcleo integrador de los conocimientos adquiridos.

V - Objetivos

Son objetivos de la Asignatura:

- 1.-Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos.
- 2.-Alcanzar un adecuado manejo de la nomenclatura de los mismos.
- 3.-Dominar en forma amplia e integrada los principales mecanismos de reacción que operan en las moléculas orgánicas.
- 4.-Integrar los datos experimentales con las teorías del enlace químico y mecanismos de reacción.
- 5.-Brindar la formación básica necesaria para la propuesta de esquemas de síntesis orgánica sencillos.

VI - Contenidos

PROGRAMA ANALITICO Y DE EXAMEN:

TEMA N°1.- ESTRUCTURA ELECTRONICA, ENLACES Y PROPIEDADES Revisión de las teorías del enlace químico; estructuras de Lewis. Enlace en moléculas orgánicas. El enlace covalente. Geometría molecular. Moléculas polares y no polares. Carga formal. Hidrocarburos: generalidades, enlaces simples y múltiples. Cálculo del número de insaturaciones y ciclos. Teoría de la resonancia: postulados y condiciones. Una introducción a los sistemas conjugados. Efectos derivados de desplazamientos electrónicos: Efecto inductivo y de resonancia; características.- Repaso de la Teoría de Orbitales Moleculares con especial aplicación en la Química Orgánica. Orbitales atómicos y moleculares; enlaces y solapamiento, orbitales híbridos. Estructura de las moléculas y propiedades físicas.

TEMA N° 2.- LAS MOLECULAS ORGANICAS Y SUS REACCIONES Grupos funcionales, presentación.
Introducción a los distintos tipos de reacciones. Distintas modalidades de ruptura y formación de enlaces covalentes.
Acidos y bases: reacciones en medio acuoso y no acuoso; definiciones de Bronsted-Lowry y Lewis. Solventes próticos y no próticos. Equilibrios, cinética, mecanismos y perfiles de reacción: Sustituciones, Adiciones, Eliminaciones.
Concepto de Estado de Transición e Intermedios. Estabilidad de carbocationes: mecanismos electrónicos que participan. Transposiciones en carbocationes. Postulado de Hammond.

TEMA N° 3.- ALCANOS Y CICLOALCANOS I Estructura del metano. Series homólogas. Isomería. Análisis conformacional de etano y n-butano. Estructuras caballete y Newman, barreras rotacionales, rotámeros. Estructura de cicloalcanos, calores de formación, análisis conformacional, tensión de anillo, estabildades relativas. Cicloalcanos mono y bisustituídos, isomería, análisis conformacional. Compuestos bicíclicos, configuraciones y conformaciones en el sistema decalina. Conformaciones en moléculas policíclicas. Reactividad de carbociclos. Síntesis de alcanos y cicloalcanos.

TEMA N° 4.- ALCANOS Y CICLOALCANOS II Energía de disociación de enlaces, reacciones homolíticas; radicales libres: estabildades relativas. Reactividad de halógenos frente a metano, cambios de energía, mecanismo. Halogenación de alcanos superiores. Reactividad y selectividad, balance energético. Pirólisis de alcanos; combustión.

TEMA N° 5.- ESTEREOISOMERIA Isomería: Distintos tipos. Quiralidad. Actividad óptica y enantiómeros. Configuración R,S. Racematos. Compuestos con más de un centro estereogénico, distereómeros. Estereoisomería en compuestos cíclicos. Reacciones químicas y estereoisomería; enantiofases y carbonos proquirales. Resolución de mezclas racémicas por formación de diastereómeros y por métodos cinéticos, resolución por vía enzimática. Determinación de sistemas homotópicos, enantiotópicos y diasterotópicos; propiedades físicas y químicas asociadas. Quiralidad en átomos distintos a carbono. Concepto de síntesis estereoselectiva. Isomería en olefinas, nomenclatura E,Z.

TEMA N° 6.- HALUROS DE ALQUIL0. REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILA ALIFATICA Y DE ELIMINACION Estructuras, propiedades, conformación. Preparación de derivados halogenados de hidrocarburos, usos y propiedades químicas. SN2: mecanismo, cinética, estereoquímica; efecto de la naturaleza del sustrato, nucleófilo, grupo saliente y solvente. E2 : mecanismo, cinética, efecto isotópico, competencia con SN2, regioselectividad, naturaleza de la base, estereoquímica. Reacciones de eliminación y conformación en derivados de ciclohexano. SN1: mecanismo, cinética, estabilidad de intermedios, reordenamientos, efecto del solvente, estereoquímica. Competencia entre SN1 y E2 . SNi. Velocidades relativas en la formación de ciclos. Eliminación de Hofmann: factores que determinan la regioselectividad. Carbaniones: estructura, reactividad.

EMA N° 7.- ALQUENOS Estructura. Isomería, nomenclatura cis/trans y E/Z. Estabilidad. Preparación y síntesis: Cracking de alcanos, deshidratación de alcoholes, deshidrohalogenación; mecanismos. Reacciones de adición electrófila de alquenos, evidencias del mecanismo, transposición de carbocationes. Adición de haluros de hidrógeno a olefinas: Regla de Markovnikov: Justificación. Adición de agua. Solvomercuración-demercuración. Formación de halohidrinas. Hidroboración-oxidación. Adición de halogenos, compromiso estereoquímico. Ozonólisis, epoxidación; apertura de anillos oxirano: regio y estereoselectividad. Alenos: Estructura, estereoquímica.

TEMA N° 8.- SISTEMAS CONJUGADOS Sistemas alílicos: cationes, aniones y radicales alílicos. Dienes conjugados: preparación, estructura y estabilidad. Adición- 1,2 y 1,4. Control cinético y termodinámico. Reacción de Diels-Alder, dienos y dienófilos; consideraciones estereoquímicas. Carbocationes y radicales bencilicos, estabilidad, reactividad. Adición de Michael: Mecanismo, aplicaciones.

TEMA N° 9.- INTRODUCCION AL USO DE LA ESPECTROSCOPIA EN QUIMICA ORGANICA El espectro electromagnético. Espectroscopía de ultravioleta y visible: transiciones electrónicas. Coeficiente de extinción. Grupos cromóforos. Espectroscopía de infrarrojo: bases físicas, frecuencia de grupo. Aspectos experimentales. Interpretación de espectros.

TEMA N° 10.- ALQUINOS Estructura. Preparación y síntesis a partir de carburos metálicos, por reacciones de sustitución nucleófila, por reacciones de eliminación. Reacciones de alquinos: acidez, iones alquinuro como nucleófilos, condiciones de preparación. Reducción mediante catalizador de Lindlar y por metales en amoníaco líquido, mecanismo y estereoquímica. Adiciones electrófilas y nucleofílicas, hidroboración. Haluros de vinilo, obtención y usos.

TEMA N° 11.- BENCENO Y AROMATICIDAD El benceno: estructura, modelo de Kekulé; propiedades asociadas al carácter aromático, resonancia. Descripción de benceno según Teoría de Orbitales Moleculares. Regla de Huckel: bases electrónicas. Iones aromáticos. Hidrocarburos aromáticos polinucleares, propiedades, reactividad comparativa. Introducción a los heterociclos aromáticos: piridina y pirrol.

TEMA N° 12.- SUSTITUCIONES AROMATICAS Sustitución aromática electrófila: mecanismo general, nitración, sulfonación, halogenación, reacciones de alquilación y acilación de Friedel-Crafts. Factores que influyen en la velocidad y orientación. Utilidad sintética. Sustitución aromática nucleófila: mecanismos de adición-eliminación y eliminación-adición. Bencino. Factores que influyen en mecanismo y velocidad. Utilidad sintética.

TEMA N° 13.- ALCOHOLES Y ETHERES Alcoholes: acidez preparación, reacciones de deshidratación, oxidación, ésteres inorgánicos; reordenamiento pinacol. Eteres: Preparación, síntesis de Williamson; reacciones. Eteres corona ("crown ethers"), usos. Epóxidos: preparación, reacciones de apertura del anillo oxirano, compromiso estereoquímico. Tioles.

TEMA N° 14.- ALDEHIDOS Y CETONAS. ADICION A GRUPO CARBONILO Propiedades físicas y preparación de aldehídos y cetonas. Reacciones de adición nucleófila a grupo carbonilo (AdN): Mecanismo general, estereoquímica. Formación de acetales y cetales, adición nucleófila de reactivos organometálicos, adición de cianuro, reducción con hidruros metálicos, mecanismo, condiciones operativas. Reacción con aminas: formación de iminas y enaminas. Reducción de carbonilo a metileno. Reacción de Wittig, aspectos estereoquímicos. Enolización: Iones enolato, control cinético y termodinámico en su formación. Reacciones de condensación catalizadas por bases (reacciones aldólicas simples e intramoleculares), racemización. Enaminas como agentes alquilantes.

TEMA N° 15.- ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS Acidos carboxílicos: estructura; acidez: factores determinantes; síntesis y reacciones. Esteres: estructura, mecanismos de esterificación a hidrólisis: reacciones. Amidas, halogenuros y anhídridos ácidos: estructura, síntesis, reacciones. Sustitución acil-nucleófila: mecanismo, factores que afectan el curso del mismo. Acidos alfa y beta-halogenados, ácidos dicarboxílicos. Lactonas, lactamas.

TEMA N° 16.- COMPUESTOS beta-DICARBONILICOS Síntesis beta-cetoésteres. Condensaciones de Claisen y Dieckmann. Reacción de Michael. Síntesis del éster aceto-acético. Síntesis malónica. Enaminas. Aplicaciones sintéticas. Anelación de Robinson.

TEMA N° 17.- FENOLES Y QUINONAS Fenoles: propiedades físicas. Métodos de preparación y síntesis. Acidez. Derivados. Quinonas: benzoquinonas, preparación, propiedades y reacciones. Adición-aromatización. Quinhidronas, poliquinonas.

TEMA N° 18.- AMINAS Y SALES DE DIAZONIO Estructura, propiedades, basicidad de aminas. Métodos de obtención, reacciones, sales de amonio cuaternario: usos. Sales de diazonio: preparación, reacciones de copulación con aminas y fenoles. Mecanismos. Compuestos azoicos. Colorantes sintéticos. Reacciones con pérdida de nitrógeno: hidrólisis, reacción de Sandmeyer.

TEMA N° 19. INTRODUCCION A LA SINTESIS ORGANICA Consideraciones sobre el diseño de una síntesis. Concepto de retrosíntesis: sintones y equivalentes sintéticos. Retrosíntesis en alcoholes, olefinas, compuestos carbonílicos, etc. Aumento y disminución de una cadena carbonada. Uso de intermediarios carbaniónicos. Sistemas carbocíclicos. Reacciones de transposición. Concepto de grupo protector: protección de hidroxilos, carbonilos, aminogrupos. Disolventes en síntesis orgánica.-

VII - Plan de Trabajos Prácticos

PROGRAMA DE TRABAJOS PRACTICOS:

A) Trabajos Prácticos de Laboratorio:

- 1- Obtención de bromuro de etilo. Propiedades y reacciones.-
- 2- Obtención de etanal. Propiedades y reacciones.-
- 3- Obtención de yodoformo. Propiedades y reacciones.-
- 4- Obtención de acetileno. Propiedades y reacciones.-
- 5- Cromatografía en capa delgada y columna. Separación de aminoácidos. Separación de colesterol y acetato de colesterol.-
- 6- Hidrocarburos bencénicos. Propiedades y reacciones.-
- 7- Fenoles. Propiedades y reacciones.

- 8- Obtención de nitrobenzeno.-
- 9- Aminas. Propiedades y reacciones.
- 10- Síntesis de anaranjado de metilo
- 11- Síntesis de acetanilida

B) Trabajos Prácticos de Aula

Los mismos consisten en la resolución de ejercicios y problemas relacionados con el desarrollo teórico de la asignatura. Se abordarán ejercicios de nomenclatura, aplicación de los mecanismos de las reacciones y propiedades químicas de los distintos grupos funcionales. Se proveerá de una cartilla con ejercicios de aula que deberán ser resueltos por el alumno en las clases dedicadas al efecto o bien durante su estudio personal.

VIII - Regimen de Aprobación

Reglamento de la Asignatura:

- 1) Toda comunicación oficial se realizará a través de la Cartelera del Area de Química Orgánica, ubicada en el segundo piso, ala Oeste del edificio El Barco.
- 2) El alumno conocerá con suficiente antelación el Trabajo o Grupos de Trabajos a realizar.
- 3) Antes de asistir a un Trabajo Práctico de Aula o Laboratorio, el alumno deberá conocer la fundamentación teórica indispensable para una adecuada comprensión de los mismos. A los efectos, el personal docente desarrollará las temáticas correspondientes, tanto en las clases teóricas programadas como en las explicaciones previas a los Trabajos Prácticos.
- 4) Se tendrá como exigencia fundamental que el alumno concurra al laboratorio a realizar un Trabajo Práctico con un mínimo de conocimientos sobre el mismo, en la doble faz de ejecución y fundamentación, lo que se comprobará mediante evaluaciones. Las mismas podrán realizarse antes, durante o después de la ejecución de los mismos, y consistirán en cuestionarios (orales o escritos), exposiciones, coloquios, o cualquier otro recurso que se juzgue académicamente conveniente. El objetivo de la evaluación es verificar si el alumno posee los conocimientos mínimos y se ajustará a las normas generales vigentes.
- 5) La Asignatura, como norma, requerirá a los alumnos que lleven un cuaderno o legajo de informes, relativo a los Trabajos Prácticos Laboratorio. Esta documentación será visada por el JTP y constituirá un requisito para aprobación del Trabajo Práctico. Además, el alumno deberá ingresar al Práctico de Laboratorio munido de guardapolvo, protección ocular y repasador.
- 6) Cada alumno será citado a tres Examinaciones Parciales correspondientes a los trabajos prácticos de aula y/o de laboratorio. El alumno tendrá derecho a cuatro recuperaciones según el régimen académico vigente (Ord. 13/03-CS). Se establece como requisito para poder rendir una examinación parcial que el alumno haya aprobado los correspondientes Prácticos de Laboratorio objeto de esa examinación. Los alumnos que trabajan y las alumnas que son madres tendrán derecho a una recuperación extraordinaria. La aprobación de los Trabajos Prácticos, además de la aprobación de las Examinaciones Parciales, exige la aprobación y ejecución del 100 % de los Trabajos Prácticos de Laboratorio, debiendo aprobar en primera instancia el 70 % de los mismos. Por otra parte, la asistencia mínima a Clases de Trabajos Prácticos de Aula es al 70 % de las mismas.-

EXAMINACION FINAL: La examinación final será oral y/o escrita, a determinar oportunamente. En caso de evaluación oral se sortearán dos Temas del Programa de la Asignatura, para iniciar la evaluación. Los temas sorteados no son excluyentes respecto del resto del Programa de la asignatura.

IX - Bibliografía Básica

- [1] -Loudon M.G.; Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company.-
- [2] -Mc Murry J.; Organic Chemistry, 2da. Ed., Brooks Cole.-
- [3] -Solomons G.T.W.; Química Orgánica, Ed. Limusa.-
- [4] -Morrison y Boyd; Química Orgánica, Ed. Fondo Educativo Interamericano.-
- [5] -Streitwieser A. y Heathcock C.H.; Química Orgánica, 3er. Ed., Interamericana-Mc. Graw-Hill.-
- [6] -Allinger, Cava, De Jongh, Johnson, Level y Stevens; Química Orgánica, Tomos 1 y 2; Ed. Reverté.-
- [7] -Roberts, Stewart y Caserio, Química Orgánica; Ed. Fondo Educativo Interamericano.-
- [8] -Fieser y Fieser; Química Orgánica Superior, Tomos 1 y 2; Ed. Grijalbo.-
- [9] -Vollhardt, K.P.C. and Schore, N.E.; Química Orgánica. Ed. Omega S.A. 2da. edición.

X - Bibliografía Complementaria

- [1] -March; Advanced Organic Chemistry; Ed. Mc. Graw-Hill.
[2] -Eliel; Elementos de Estereoquímica; Ed. Limusa.
[3] -Sykes P.; Mecanismos de Reacción en Química Orgánica; Ed. Reverté.-
[4] -Greene, T. Protective groups in Organic Synthesis Wiley-Interscience. 1981.
[5] -Warren, S. Organic Synthesis: The disconnection approach John Wiley & Sons. 1982.
[6] -Carey, F.A. and Sundberg, R.J. Advanced Organic Chemistry Plenum Press. 1981.
[7] -Pérez A. Ossorio; Mecanismos de las Reacciones Orgánicas, Tomos 1 y 2; Ed. Alhambra.-

XI - Resumen de Objetivos

Son objetivos de la Asignatura:

- 1.-Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos.
- 2.-Alcanzar un adecuado manejo de la nomenclatura de los mismos.
- 3.-Dominar en forma amplia e integrada los principales mecanismos de reacción que operan en las moléculas orgánicas.
- 4.-Integrar los datos experimentales con las teorías del enlace químico y mecanismos de reacción.
- 5.-Brindar la formación básica necesaria para la propuesta de esquemas de síntesis orgánica sencillos.

XII - Resumen del Programa

Estructura electrónica, enlaces y propiedades. Estructura y propiedades físicas. Las moléculas orgánicas y sus reacciones. Alcanos y Cicloalcanos, partes I y II. Estereoisomería y Estereoquímica. Haluros de alquilo y compuestos organometálicos. Reacciones de Sustitución Nucleófila Alifática y de Eliminación. Alquenos. Sistemas conjugados. Introducción al uso de los métodos espectroscópicos (IR – UV). Alquinos. Benceno y Aromaticidad. Sustituciones Aromáticas. Alcoholes y Eteres. Aldehídos y Cetonas. Ácidos Carboxílicos y derivados (anhídridos de ácidos, amidas, ésteres, lactonas, lactamas, halogenuros de acilo, ácidos halogenados). Compuestos-b-dicarbonílicos. Iones enolato, su aplicación en síntesis orgánica. Fenoles y Quinonas. Aminas y Sales de diazonio. Introducción a la Síntesis Orgánica: método del sintón, retrosíntesis, grupos protectores.

XIII - Imprevistos

--

ELEVACIÓN y APROBACIÓN DE ESTE PROGRAMA

Profesor Responsable

Firma:

Aclaración:

Fecha: