



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

(Programa del año 2007)

### I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA II	LIC. QUIMICA	24/84	4	2c
QUIMICA ORGANICA II	PROF. EN QUIMICA	24/84	4	2c

### II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
ROSSOMANDO, PEDRO CLEMENTE	Prof. Responsable	P.TIT EXC	40 Hs

### III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
140 Hs	Hs	Hs	Hs	10 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoría con prácticas de aula y laboratorio	2 Cuatrimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
06/08/2007	09/11/2007	14	140

### IV - Fundamentación

--

### V - Objetivos

Son objetivos de la Asignatura:

Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos.

Profundizar los métodos espectroscópicos de análisis en química orgánica.

Completar la formación básica en mecanismos de reacción que operan en las moléculas orgánicas.

Introducir al conocimiento de moléculas simples que forman parte de sistemas estructurales de interés biológico.

Introducción a la química macromolecular de origen industrial.

Introducción en la síntesis orgánica, con énfasis en las principales reacciones generales. Proponer los sintones adecuados para la síntesis de moléculas sencillas.

Proponer grupos protectores adecuados para aplicar a un esquema retrosintético determinado.

Comprender la relación entre la estructura y la función biológica e interpretar las reacciones involucradas en rutas metabólicas.

### VI - Contenidos

**Tema 1. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUIMICA ORGANICA. Resonancia Magnética Nuclear. Introducción. Fundamentos. Espectros de RMN. Desplazamiento químico e integración. Acoplamientos. Multiplicidad**

de señales. Resonancia de grupos funcionales. Uso de deuterio. Interpretación de espectros. RMN de carbono-13. Resolución de problemas estructurales. RMN bidimensional. Introducción. Espectros de correlación homonuclear y heteronuclear. Interpretación de espectros. Espectrometría de Masas. Introducción. El espectro de masas. Picos isotópicos. Fragmentación. Ión molecular. Ejercitación.

**Tema 2. REACCIONES PERICÍCLICAS.** Introducción. Orbitales moleculares de sistemas  $\pi$  conjugados: alquenos, iones y radicales conjugados. Estados excitados. Interacciones entre orb. moleculares. Reacciones electrocíclicas: estereoquímica, estado excitado, reglas de selección y principio de reversibilidad microscópica. Ciclación de Nazarov. Reacciones de cicloadición. R. de Diels-Alder. Conceptos de suprafacial y antarafacial. Reglas de selección. Adiciones 1,3-dipolares: cicloadición de compuestos que contienen nitrógeno y oxígeno. Reacciones de carbenos. Reacciones sigmatrópicas. Clasificación y estereoquímica. Reordenamientos sigmatrópicos [1,3] y [1,5]. Reordenamientos [3,3]: Cope, Claisen e Ireland-Claisen. Reglas de selección. Reacciones de transferencia de grupo. Reacciones eno y retroeno. Moléculas fluxionales. Reacciones pericíclicas en biología: vitamina D. Ejercitación.

**Tema 3. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS PENTATÓMICOS.** Introducción. Nomenclatura. Estructura y Aromaticidad. Energías de resonancia. Basicidad y acidez de heterociclos nitrogenados. Síntesis de heterociclos por reacción de nucleófilos con cpts. carbonílicos. Het. de cinco miembros con uno y dos heteroátomos. Química de furano, pirrol y tiofeno. Sustitución electrofílica aromática (SEA). Reacciones de adición a furano. Reacciones en cadena lateral. Química de indol, benzofurano y benzotiofeno. SEA. Síntesis de indoles. Heterociclos de cinco miembros de importancia biológica. Heterociclos azufrados: vitamina B1. Heterociclos nitrogenados: porfirinas. Alcaloides derivados del tropano y del indol. Ejercitación.

**Tema 4. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS HEXATÓMICOS.** Nomenclatura. Estructura y Aromaticidad. Energías de resonancia. Basicidad y acidez de heterociclos nitrogenados. Síntesis de heterociclos por reacción de nucleófilos con cpts. Carbonílicos. Het. de seis miembros. Química de piridina y quinolina. SEA. Sustitución Nucleófila Aromática (SNA). Reacción de Chichibabin. Sales de piridilio y sus reacciones. Reacciones en cadena lateral de derivados de piridina. Síntesis de quinolinas. Pirimidinas, purinas y piridinas de importancia biológica. Bases púricas y pirimidínicas. Nucleósidos y nucleótidos. Ácidos ribonucleico y desoxirribonucleico. Código genético. Modificación de ADN y carcinogénesis química. Alcaloides derivados de la isoquinolina. Ejercitación.

**Tema 5. AMINOÁCIDOS, PÉPTIDOS Y PROTEÍNAS.** Estructura y propiedades de aminoácidos. Aminoácidos como ácidos y bases. Síntesis y biosíntesis de aminoácidos. Reacciones. Péptidos. Nomenclatura. Hidrólisis. Análisis del extremo terminal. Degradación enzimática. Síntesis de péptidos. Protección de grupos funcionales. Activación del grupo carboxilo. Síntesis en fase sólida. Conformación de péptidos y estructura de proteínas. Quimiotripsina. Ejercitación.

**Tema 6. CARBOHIDRATOS.** Introducción. Monosacáridos. Estereoquímica y configuración. Estructura cíclica: furanósica y piranósica. Mutarrotación. Reacciones como compuestos carbonílicos. Formación de glicósidos. Efecto anomérico. Formación de glicosilaminas. Interconversión catalizada por bases. Formación de osazonas. Reacciones como alcoholes. Esterificación. Esteres del ácido fosfórico. Formación de éteres. Reacciones de oxidación. Azúcares reductores. Ácidos aldónicos. Ácidos aldáricos. Determinación de la estructura y la configuración del anillo. Transformaciones sintéticas. Síntesis Kiliani-Fischer. Degradación de Ruff y Wohl. Síntesis de compuestos quirales. Disacáridos. Lactosa. Maltosa y celobiosa. Sacarosa. Ácido ascórbico. Glicósidos cardíacos. Carbohidratos ácidos biológicamente importantes. Ejercitación.

**Tema 7. QUÍMICA MACROMOLECULAR.** Macromoléculas de importancia industrial. Propiedades especiales de las macromoléculas. Polimerización por crecimiento de cadena. Reacciones radicalarias, aniónicas y catiónicas. Copolímeros al azar. Copolímeros de bloque. PTFE. Poli electrolitos. Ionómeros. Poli carbonatos. Reacciones con la estereoquímica controlada. Tacticidad. Catálisis heterogénea: catalizador de Ziegler-Natta. Polimerización catalizada

por metallocenos. Mecanismo de Cossee-Arman. Polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW) Polimerización de crecimiento por etapas. Poliamidas (nylons, Kevlar, Nomex) y poliésteres. Poliuretanos. Reacciones de condensación del formaldehído. Resinas epoxi. Fibra de carbono. Macromoléculas naturales. Caucho y gutapercha. Cauchos sintéticos. Ejercitación.

**Tema 8. INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS ORGÁNICA.** El método de la desconexión. Concepto de análisis retrosintético. Sintón y equivalente sintético. Desconexiones de un grupo C-X. Síntesis de ésteres y amidas. Síntesis de éteres y compuestos relacionados. Desconexiones de dos grupos C-X. Compuestos 1,3-difuncionalizados. Sintones con inversión de polaridad. Quimioselectividad.

**Tema 9. INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS ORGÁNICA.** Función del disolvente. Concepto de enlace secundario. Grupos protectores. Protección de aldehídos y cetonas. Protección de ác. Carboxílicos, alcoholes y aminas. Estéreo selectividad: reacciones estéreo específicas. Reacciones estéreo selectivas. Control en las reacciones estéreo selectivas. Reacción de Sharpless. Estéreo especificidad, estéreo selectividad y regioselectividad en la reacción de Diels-Alder.

**Tema 10. INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS ORGÁNICA.** Desconexiones de un grupo C-C. Síntesis de alcoholes. Reactivos para los sintones de tipo carbanión. Desconexiones 1,1 C-C: síntesis de aldehídos y cetonas. Desconexiones 1,2 C-C: síntesis de alcoholes y de compuestos carbonílicos Síntesis de compuestos carbonílicos: desconexiones 1,1 C-C. Desconexiones 1,2: alquilación de enoles y enolatos. Desconexiones 1,3: adiciones de Michael. Regioselectividad en las reacciones de adición de Michael.

**Tema 11. INTRODUCCIÓN A LA SÍNTESIS ORGÁNICA.** Compuestos 1,3-difuncionalizados y compuestos carbonílicos &#61537;&#61484;&#61538;-insaturados. Control en las condensaciones carbonílicas. Reacciones de Mannich, Knoevenagel, Wittig y Reformatsky. Empleo de enaminas. Compuestos 1,5-difuncionalizados. Reacción de adición de Michael y reacción de anillamiento de Robinson. Utilización de enaminas en la reacción de condensación de Michael. Síntesis de anillos de seis miembros mediante las reacciones de anillamiento de Robinson y Diels-Alder. Síntesis de anillos de seis miembros mediante la reducción de compuestos aromáticos: reducción de Birch.

**Tema 12. LA QUÍMICA ORGÁNICA EN SISTEMAS BIOLÓGICOS.** Formación de enlaces C-C. Reacción de alquilación: S-adenosilmetionina. Reacciones aldol y Claisen: enaminas. Coenzima A. Biosíntesis de ácidos grasos. Acoplamiento oxidativo de fenoles: biosíntesis de morfina. Inversión de polaridad: co-factor tiamindifosfato. Transaminación: conversión de aminoácidos en &#61537;-cetoácidos. Fosfato de piridoxal (PLP). Descarboxilación. Reducción: enzimas reductasas. NADH y NADPH. Oxidación. Ejercitación.

**Tema 13. PETRÓLEO Y DERIVADOS.** Reacciones térmicas. Procesos de refinación. Obtención de materias primas. Preparación industrial de derivados halogenados. Cloración. Cloruro de vinilo. Amonoxidación. Acrilonitrilo. Piridinas. Derivados oxigenados. Preparación industrial. Alcoholes. Éteres. Fenoles. Cetonas.

## VII - Plan de Trabajos Prácticos

En Aula se desarrollan todos los temas de la Asignatura, resolviendo problemas adecuados.

Trabajos Prácticos de laboratorio

1. Síntesis del anhídrido 5,6-endo-norborneno a través de una reacción Diels-Alder.
2. Síntesis de pirroles de Knorr. Preparación de 2,4-dietoxicarbinol-3,5-dimetilpirrol.
3. Extracción, purificación e identificación de cafeína del té.

4. Extracción e identificación del alcaloide piperina de pimienta negra.
5. Análisis conformacional de azúcares mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN.
6. Cromatografía gaseosa. Aplicaciones en el campo de los hidratos de carbono.
7. Reducción de alcanfor a isoborneol con borohidruro de sodio.
8. Reacción de Knoevenagel. Obtención de ácido cinámico.

### VIII - Regimen de Aprobación

Régimen Regular: Examinaciones Parciales Escritas. Examen Final Oral.

Régimen Promocional: Examinaciones Escritas Continuas.

### IX - Bibliografía Básica

- [1] Ege S. Química Orgánica. Estructura y reactividad. Tomo 2. Ed. Reverté S.A.
- [2] Loudon M.G.; Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co. 2nd Ed. 1988.
- [3] Mc Murry J.; Química Orgánica, Brooks Cole 2da Ed. 1992.
- [4] Streitwieser A. y Heathcock C.H.; Química Orgánica, Mc. Graw Hill-Interam. 3er Ed, 1989.
- [5] Solomons G.T.W.; Química Orgánica, Ed. Limusa.

### X - Bibliografía Complementaria

- [1] March; Advanced Organic Chemistry; Ed. Mc. Graw-Hill.
- [2] Carey F. A. & Sundberg R.J.; Advanced Organic Chemistry, Part B, Plenum, 2nd Ed. 1990.
- [3] Mackie R. K., Smith D. M. & Aitken R. A.; Guidebook to Organic Synthesis, Longman Sc. & Techn. Ed., 2nd Ed. 1982.
- [4] Carey F. A. Química Orgánica. 3ra. Ed.. Mc Graw Hill. Interamericana de España, S.A.U., 1999.
- [5] Vogel; Practical Organic Chemistry; Ed. Longmans.
- [6] Fieser y Fieser; Experimentos en Química Orgánica; Ed. Reverté.

### XI - Resumen de Objetivos

Son objetivos de la Asignatura:

Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos.

Profundizar los métodos espectroscópicos de análisis en química orgánica.

Completar la formación básica en mecanismos de reacción que operan en las moléculas orgánicas.

Introducir al conocimiento de moléculas simples que forman parte de sistemas estructurales de interés biológico.

Introducción a la química macromolecular de origen industrial.

Introducción en la síntesis orgánica, con énfasis en las principales reacciones generales. Proponer los sintones adecuados para la síntesis de moléculas sencillas.

Proponer grupos protectores adecuados para aplicar a un esquema retrosintético determinado.

Comprender la relación entre la estructura y la función biológica e interpretar las reacciones involucradas en rutas metabólicas.

### XII - Resumen del Programa

Tema 1. Metodos Espectroscopicos en Quimica Organica.

Tema 2. Reacciones Periciclicas.

Tema 3. Compuestos Heterocíclicos Pentatómicos.

Tema 4. Compuestos Heterocíclicos Hexatómicos.

Tema 5. Aminoácidos y Péptidos y Proteínas.

Tema 6. Carbohidratos.

Tema 7. Química Macromolecular.

Tema 8. Introducción a la Síntesis Orgánica.

Tema 9. Introducción a la Síntesis Orgánica.

Tema 10. Introducción a la Síntesis Orgánica.

Tema 11. Introducción a la Síntesis Orgánica.

Tema 12. La Química Orgánica en Sistemas Biológicos.

**XIII - Imprevistos**