

Ministerio de Cultura y Educación Universidad Nacional de San Luis Facultad de Ouímica, Bioquímica y Farmacia **Departamento: Quimica**

Area: Qca Organica

I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA I	FARMACIA	11/90	2	1c

(Programa del año 2008)

II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
SAAD, JOSE ROBERTO	Prof. Responsable	P.TIT EXC	40 Hs
GIANELLO, JOSE CARLOS	Prof. Colaborador	P.TIT EXC	40 Hs
CARRERAS, CARLOS RODOLFO	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs
CHIARAMELLO, ALEJANDRA ILDA	Responsable de Práctico	JTP EXC	40 Hs
AGUIRRE PRANZONI, CELESTE BEAT	Auxiliar de Laboratorio	A.2DA SIM	10 Hs
GARRO, HUGO ALEJANDRO	Auxiliar de Laboratorio	A.2DA SIM	10 Hs
MORERA, LUIS PEDRO	Auxiliar de Laboratorio	A.2DA SIM	10 Hs
RETA, GUILLERMO FEDERICO	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	Hs	Hs	Hs	Hs

Tipificación	Periodo	

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas

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 contínuo 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 estereoselectiva 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 más 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

- 1.-Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular, propiedades fisico-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.-Proponer los sintones adecuados para la síntesis de moléculas sencillas utilizando reacciones generales.
- 6.-Proponer grupos protectores adecuados para aplicar a un esquema retrosintético determinado.

VI - Contenidos

Tema 1: Estructura electrónica y propiedades. Configuración electrónica. Revisión de las teorías del enlace químico. Enlace en la molécula orgánica. El enlace covalente. Concepto orbital del enlace covalente. Geometría molecular. Moléculas polares y no polares. Carga formal. Orbitales atómicos y moleculares. Hibridación de orbitales. Hibridación tetraédrica (sp3): estructura de metano y etano. Hibridación trigonal (sp2): estructura de etileno. Hibridación digonal (sp): estructura de acetileno. Polaridad de los enlaces. Efecto Inductivo.

Tema 2: Estructuras y propiedades físicas. Interacciones no enlazantes entre moléculas. Interacciones dipolo-dipolo. Interacciones de Van der Waals. Enlace puente hidrógeno. Correlación entre estructura y propiedades físicas. Acidos y Bases. Acidos y bases de Bronsted y de Lewis. Teoría de Bronsted-Lowry sobre ácidos y bases. Reacciones de compuestos orgánicos como bases. Grupos funcionales. Grupos funcionales con enlaces simples: haluros de alquilos; alcoholes; éteres; tioles; aminas alifáticas. Grupos funcionales con enlaces múltiples: Grupo Carbonilo: aldehídos y cetonas; ácidos carboxílicos y derivados. Compuestos aromáticos. Derivados halogenados, nitrados y sulfonados. Fenoles. Quinonas. Aminas aromáticas; diazo- y azocompuestos.

Tema 3: Hidrocarburos. Hidrocarburos saturados. Alcanos y Cicloalcanos. Estructura. Nomenclatura. Isomería. Fuentes naturales de alcanos. Propiedades. Reacciones. Halogenación fotoquímica. Alquenos. Estructura. Nomenclatura. Isomería. Método de obtención: deshidrohalogenación de haluros de alquilo; deshidratación de alcoholes; reducción de alquinos. Propiedades de los alquenos: reacciones de adición: hidratación, hidroboración y oximercuración; adición halógenos, de hidrácidos. La regla de Markonikov. Hidrogenación. Epoxidación.. Polimerización de alquenos. Alenos: Estructura, estereoquímica.

Tema 4: Alquinos. Estructura. Nomenclatura. Obtención de alquenos: deshidrohalogenación de dihaluros vecinales. Propiedades químicas. Reacciones de adición: hidratación de alquinos; adición de halógenos; adición de hidrácidos. Acidez de los hidrógenos acetilénicos. Reducción mediante catalizador de Lindlar y por metales en amoníaco líquido, mecanismos y estereoquímica. Haluros de vinilo, obtención y usos

Tema 5: Concepto y teoría de la Resonancia. Efectos derivados de desplazamientos electrónicos: efectos permanentes y circunstanciales, características. Teoría de la Resonancia. Postulados y condiciones. Sistemas conjugados insaturados. Sistemas alicíclicos: cationes, aniones y radicales libres. Descripción por teoría de la resonancia y por orbitales moleculares. Dienos y polienos. Estructura y estabilidad. Reacciones de adición 1,2- y 1,4- Control cinético y termodinámico. Reacciones de Diels Alder. Dienos y Dienófilos. Estereoquímica.

Tema 6: Isomería (1° parte). Distintos tipos. Isomería plana y estructural. Tipos de isomería plana: isómeros de cadena; de posición; de función. Isomería espacial o estereoisomería. Isómería en olefinas, nomenclatura E, Z. Propiedades. Estereoisomería en compuestos cíclicos. Isomería óptica. Quiralidad. Poder rotatorio. Actividad óptica y enantiómeros. Carbonos proquirales. Regla de secuencias para especificar la configuración. Racematos. Compuestos con más de un centro quiral. Diastereómeros.

Tema 7: Isomería (2° parte). Estereoquímica de alcanos y cicloalcanos. Análisis conformacional. Rotaciones alrededor de enlaces simples carbono-carbono. Conformaciones de compuestos alifáticos: etano; propano; butano y otras moléculas. Tensión estérica. Conformación de cicloalcanos: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano. Tensión torsional. Repulsiones de Van der Waals. Conformaciones de ciclohexanos disustituidos. Estereoquímica y quiralidad en cicloalcanos sustituidos.

Tema 8: Introducción al uso de la espectroscopia en Química Orgánica. El espectro electromagnético. Espectroscopia de ultravioleta y visible: transiciones electrónicas. Coeficiente de extinción. Grupos cromóforos. Espectroscopia de infrarrojo:bases físicas, frecuencia de grupo. Aspectos experimentales. Interpretación de espectros.

Tema 9: Mecanismos de reacción. Clasificación de las reacciones. Reacciones homolíticas y heterolíticas. Reactivos nucleofílicos y electrofílicos. Sustitución nucleófila en carbono saturado. Sustituciones unimoleculares (SN1) y bimoleculares (SN2). SNi, Mecanismos. Reactividad. Estereoquímica de las reacciones de sustitución. Reacciones de eliminación. Eliminaciones unimoleculares (E1) y bimoleculares (E2). Mecanismos. Reactividad, orientación y estereoquímica de las reacciones de eliminación. Competencia entre sustitución y eliminación. Eliminación de Hofmann.

Tema 10: Halogenuros de alquilo. Estructura. Nomenclatura. Preparación de derivados halogenados de hidrocarburos. Usos y propiedades químicas. Estructura y derivados organominerales de litio, magnesio y cobre. Reactivos de Grignard. Carbaniones. Reacciones de halogenuros de alquilo. Sustituciones nucleofílicas y eliminaciones. Mecanismos.

Tema 11: Benceno y la química aromática. El benceno: estructura, carácter aromático, resonancia. Descripción de benceno según teoría de orbitales moleculares. Regla de Huckel. Isomería. Compuestos aromáticos. Diversos tipos. Iones aromáticos. Reacciones de benceno y homólogos. Sustitución aromática electrofílica. Mecanismo general. Halogenación, nitración, sulfonación, alquilación y acilación. Factores que influyen en la velocidad y orientación. Efectos de los sustituyentes: reactividad y orientación. Aditividad de los efectos.

Tema 12: Sustitución Nucleófila Aromática. Mecanismos de adición-eliminación y de eliminación-adición con formación de bencino como intermedio. Oxidación de los compuestos aromáticos. Oxidación y halogenación de cadenas laterales de alquilbencenos. Carbocationes y radicales bencílicos. Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Hidrocarburos de núcleos no condensados. Bifenilos y derivados. Derivados con Isomería óptica. Fenilmetanos. Radical trifenilmetilo. Hidrocarburos con núcleos condensados. Naftaleno, antraceno y fenantreno. Estructura, propiedades y reacciones. Hidrocarburos policíclicos carcinogénicos.

Tema 13: Alcoholes, Eteres y Tioles. Estructura. Nomenclatura. Isomería. Propiedades de los alcoholes. Acidez y basicidad. Preparación de alcoholes: Hidratación de alquenos: hidroboración y oximercuración. Dioles. Obtención de alcoholes por reducción de compuestos carbonílicos: aldehidos, cetonas, esteres, ácidos carboxílicos y reactivos de Grignard. Reacciones de los alcoholes: deshidratación, oxidación, conversión de haluros de alquilo y tosilados. Tioles (mercaptanos). Estructura, obtención y propiedades. Eteres. Nomenclatura. Estructura y propiedades. Obtención y

reacciones de los éteres.

Tema 14: Aldehidos y Cetonas. Naturaleza de grupo carbonilo. Estructura. Propiedades físicas. Nomenclatura. Preparación de aldehidos y cetonas. Propiedades químicas. Reacciones de adición nucleófila a grupo carbonilo. Mecanismo general. Estereoquímica. Formación de acetales y cetales. Adición nucleófila de reactivos organometálicos. Adición de cianhídrico; reducción con hidruros metálicos. Reacción con aminas: formación de iminas. Tautomería ceto-enol. Enolización: iones enolatos, reacciones de condensación aldólica. La reacción de Cannizzaro. Oxidación de aldehidos y cetonas.

Tema 15: Acidos carboxílicos. Nomenclatura. Estructura y propiedades físicas. Reacciones de disociación. Efecto de los sustituyentes en la acidez. Métodos de obtención. Reacciones de reducción y descarboxilación. Reacciones de sustitución nucleófila en el acilo. Reactividad relativa de los derivados de ácidos carboxílicos. Reacciones de formación y química de cloruros de acido, anhidridos de ácido, esteres, amidas y nitrilos. Acidos dicarboxílicos. Lactonas. Lactamas

Tema 16: Compuestos beta-dicarbonílicos. Síntesis de betocetoésteres. Condensación de Claisen y Dieckmann. Reacción de Michael. Síntesis del éster aceto-acético. Síntesis malónica. Enaminas. Aplicaciones sintéticas.

Tema 17: Fenoles y Quinonas. Estructura, propiedades físicas. Métodos de preparación y síntesis. Acidez. Reacciones de sustitución electrófila aromática. Derivados alquilados. Acidos y esteres fenólicos. Quinonas. Benzoquinonas. Métodos de preparación y síntesis. Reacciones de óxido-reducción.

Tema 18: Aminas y Sales de Diazonio. Aminas alifáticas. Nomenclatura. Estructura y enlace. Propiedades físicas. Basicidad. Síntesis. Reacciones. Arilaminas Basicidad. Síntesis. Reacciones de arilaminas. Sustitución electrofílica aromática. Sales de diazonio: Reacción de Sandmeyer. Reacciones de acoplamiento de sales de diazonio. Colorantes.

Tema 19. Introducción a la Síntesis Orgánica. 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 estabilizados. Sistemas carbocíclicos. Reacciones de transposición. Concepto de grupo protector:protección de hidroxilos, carbonilos, aminogrupo, disolventes en síntesis orgánica.

VII - Plan de Trabajos Prácticos

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 colesterol y acetato de colesterol.-
- 6- Hidrocarburos bencénicos. Propiedades y reacciones.-
- 7- Fenoles. Propiedades y reacciones.
- 8- Obtención de nitrobenceno.-
- 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 académicas generales.
- 5.-La Asignatura, como norma, requerirá a los alumnos que lleven un cuaderno o legajo de informes, relativo a los Trabajos Prácticos de 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 (gafas de seguridad), repasador y vestimenta adecuada para un trabajo de laboratorio. Se recomienda especialmente, leer con antelación las Normas de Seguridad en el Laboratorio impresas en la Guía de Trabajos Prácticos. En la primera jornada de trabajo recibirá instrucciones respecto a las salidas de emergencia, ubicación de lavaojos y comportamiento en caso de accidentes.
- 6.-Cada alumno será citado a tres Examinaciones Parciales correspondientes a los trabajos prácticos de aula y/o de laboratorio. Cada Examinación Parcial tiene una recuperación y una de ellas puede ser recuperada en dos oportunidades. 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 de examinaciones parciales.
- 7.-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.
- 8.-Dado que la asignatura se aprueba por examen final, la asistencia a clases teóricas no es obligatoria.

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. Los alumnos que rinden en condición de Libres deberán aprobar exámenes escritos sobre Trabajos Prácticos de Aula y de Laboratorio. Cumplida esta exigencia rendirán el examen final en las mismas condiciones que un alumno regular.

IX - Bibliografía Básica

- [1] [1] -Loudon M.G.; Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Company.
- [2] [2] -Mc Murry J.; Organic Chemistry, 2da. Ed., Brooks Cole.-
- [3] [3] -Ege Seyhan.; Química Orgánica (1977)Ed. Reverte
- [4] [4] -Wade, L.G. Jr. Química Orgánica Quinta Ed. (2004) Pearson Prentice Hall.
- [5] [5] -Fox, M.A.; Whitese, J.K.; Química Orgánica. Segunda Ed. (2000)
- [6] [6] -Solomons G.T.W.; Química Orgánica, Ed. Limusa.-
- [7] [7] -Morrison y Boyd; Química Orgánica, Ed. Fondo Educativo Interamericano.-
- [8] [8] -Streitwieser A. y Heathcock C.H.; Química Orgánica, 3er. Ed., Interamericana-Mc. Graw-Hill.-

- [9] [9] -Allinger, Cava, De Jongh, Johnson, Level y Stevens; Química Orgánica, Tomos 1 y 2; Ed. Reverté.-
- [10] [10] -Roberts, Stewart y Caserio, Química Orgánica; Ed. Fondo Educativo Interamericano.-
- [11] [11] -Noller C.R.; Química de los Compuestos Orgánicos; López Libreros Editores.-
- [12] [12] -Fieser y Fieser; Química Orgánica Superior, Tomos 1 y 2; Ed. Grijalbo.-
- [13] [13] -Pérez A. Ossorio; Mecanismos de las Reacciones Orgánicas, Tomos 1 y 2; Ed. Alhambra.-
- [14] [14] -Vollhardt, K.P.C. and Schore, N.E.; Química Orgánica. Ed. Omega S.A. 2da. edición.

X - Bibliografia Complementaria

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

XI - Resumen de Objetivos

- 1.-Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular, propiedades fisico-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.-Proponer los sintones adecuados para la síntesis de moléculas sencillas utilizando reacciones generales.
- 6.-Proponer grupos protectores adecuados para aplicar a un esquema retrosintético determinado.

XII - Resumen del Programa

Programa de Exámen

Bolilla 1.

Tema 1. Estructura electrónica y propiedades.

Tema 19. Introducción a la Síntesis Orgánica.

Bolilla 2.

Tema 2. Estructuras y propiedades físicas. Grupos funcionales.

Tema 18. Aminas y Sales de Diazonio. Aminas alifáticas.

Bolilla 3

Tema 3: Hidrocarburos.. Alcanos y Cicloalcanos. Alquenos.

Tema 17: Fenoles y Quinonas..

Bolilla 4

Tema 4: Alquinos

Tema 16: Compuestos beta-dicarbonílicos.

Bolilla 5

Tema 5: Concepto y teoría de la Resonancia..

Tema 15: Acidos carboxílicos.

Bolilla 6

Tema 6: Isomería (1° parte).

Tema 14: Aldehidos y Cetonas.

Bolilla 7

Tema 7: Isomería (2° parte).
Tema 13: Alcoholes, Eteres y Tioles.

Bolilla 8
Tema 8: Introducción al uso de la espectroscopia en Química Orgánica.
Tema 12: Sustitución Nucleófila Aromática.

Bolilla 9
Tema 9: Mecanismos de reacción.
Tema 11: Benceno y la química aromática.

Bolilla 10
Tema 10: Halogenuros de alquilo.
Tema 11: Benceno y la química aromática.

Tema 1: Estructura electrónica y propiedades.

Tema 2: Estructuras y propiedades físicas. Grupos funcionales.

Tema 3: Hidrocarburos.. Alcanos y Cicloalcanos. Alquenos.

Tema 4: Alquinos

Tema 5: Concepto y teoría de la Resonancia..

Tema 6: Isomería (1° parte).

Tema 7: Isomería (2° parte).

Tema 8: Introducción al uso de la espectroscopia en Química Orgánica.

Tema 9: Mecanismos de reacción.

Tema 10: Halogenuros de alquilo.

Tema 11: Benceno y la química aromática.

Tema 12: Sustitución Nucleófila Aromática.

Tema 13: Alcoholes, Eteres y Tioles.

Tema 14: Aldehidos y Cetonas.

Tema 15: Acidos carboxílicos.

Tema 16: Compuestos beta-dicarbonílicos.

Tema 17: Fenoles y Quinonas..

Tema 18: Aminas y Sales de Diazonio. Aminas alifáticas.

Tema 19. Introducción a la Síntesis Orgánica.

XIII - Imprevistos