



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

(Programa del año 2017)

### I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA I	TECNIC. UNIV. LABOR. BIOLÓGICO	15/12	2017	1° cuatrimestre
QUIMICA ORGANICA I	LIC. EN BIOLOGIA MOLECULAR	11/06	2017	1° cuatrimestre
QUIMICA ORGANICA I	LIC. EN BIOQUIMICA	11/10 -CD	2017	1° cuatrimestre

### II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
DONADEL, OSVALDO JUAN	Prof. Responsable	P.Tit. Exc	40 Hs
AGUIRRE PRANZONI, CELESTE BEAT	Responsable de Práctico	JTP Exc	40 Hs
GARRO, HUGO ALEJANDRO	Responsable de Práctico	JTP Exc	40 Hs
RETA, GUILLERMO FEDERICO	Responsable de Práctico	JTP Exc	40 Hs
BRUNA HAUPT, EZEQUIEL FABRICIO	Auxiliar de Laboratorio	A.2da Simp	10 Hs
MARTIN MOLINERO, GLENDA DANIELA	Auxiliar de Laboratorio	A.2da Simp	10 Hs

### III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
5 Hs	Hs	Hs	3 Hs	8 Hs

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

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
13/03/2017	23/06/2017	15	120

### 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, en su 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 / Resultados de Aprendizaje

Son objetivos de la Asignatura:

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

## VI - Contenidos

### PROGRAMA ANALÍTICO Y DE EXAMEN:

#### TEMA N°1.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA, 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. Teoría de la Resonancia: postulados y condiciones. Una introducción a los sistemas conjugados. Efectos derivados de desplazamientos electrónicos: Efectos 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. La fórmula molecular, información que provee: Cálculo del número de insaturaciones y anillos.

#### TEMA N° 2.- LAS MOLÉCULAS ORGÁNICAS Y SUS REACCIONES

Ácidos y bases: reacciones en medio acuoso y no acuoso; definiciones de Bronsted-Lowry y Lewis. Solventes próticos y no próticos, propiedades. Introducción a los mecanismos de reacción. Equilibrios, cinética, mecanismos y perfiles de reacción. Concepto de Estado de Transición e Intermedios. Postulado de Hammond. Efecto de la temperatura. Distintas modalidades de ruptura y formación de enlaces covalentes. Reacciones de Sustitución, Adición, Eliminación, reacciones pericíclicas, reacciones de transposición. Estabilidad de carbocationes: mecanismos electrónicos que participan. Hiperconjugación.

#### TEMA N° 3.- ALCANOS Y CICLOALCANOS

Estructura de metano. Series homólogas. Isomería. Análisis conformacional de etano y n-butano. Estructuras caballete y Newman, la tensión torsional y tensión estérica. Barreras rotacionales, rotámeros. Conformación en haloetanos. Estructura de cicloalcanos, calores de formación, análisis conformacional, tensión de anillo, estabildades relativas. Cicloalcanos mono y bisustituídos, isomería, análisis conformacional, la interacción 1,3-diaxial, interacciones "gauche". Compuestos bicíclicos, configuraciones y conformaciones en el sistema decalina. Conformaciones en moléculas policíclicas. Reactividad de carbociclos. Regla de Bredt. Síntesis de alcanos y cicloalcanos. 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° 4.- ESTEREOISOMERIA

Isomería: Distintos tipos. Quiralidad. Actividad óptica y enantiómeros. Configuración R,S. Racematos. Compuestos con más de un centro estereogénico, distereómeros. Quiralidad en átomos distintos a carbono. Estereoisomería en compuestos cíclicos. Reacciones químicas y estereoisomería: enantiofasas 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 diastereotópicos; propiedades físicas y químicas asociadas. Disimetría molecular sin centros quirales. Concepto de síntesis estereoselectiva. Estereoisomería en olefinas: nomenclatura E,Z.

### **TEMA N° 5.- HALUROS DE ALQUIL0. REACCIONES DE SUSTITUCIÓN NUCLEOFILA ALIFÁTICA Y DE ELIMINACIÓN**

Estructuras, propiedades. 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 (olefinas de Saitzev y Hofmann), naturaleza de la base, estereoquímica. Mecanismo Ecb. 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, Reglas de Baldwin. Eliminación de Hofmann: factores que determinan la regioselectividad. Estructura y preparación de compuestos organominerales de litio, magnesio y cobre. Carbaniones: estructura, reactividad.

### **TEMA N° 6.- ALQUENOS**

Estructura. Isomería, nomenclatura cis/trans y E/Z. Estabilidad. Preparación y síntesis: Cracking de alcanos, deshidratación de alcoholes, deshidrohalogenación; mecanismos. Hidrogenación catalítica de alquenos; control estereoquímico por sustrato y uso de catalizadores quirales; distintos tipos de catalizadores. Reacciones de adición electrofílica de alquenos, evidencias del mecanismo. transposiciones en carbocationes: reordenamientos de Wagner-Meerwein. Adición de haluros de hidrógeno a olefinas: Regla de Markovnikov: Justificación. Adición de agua. Solvomercuración-demercuración. Formación de halohidrinas. Hidroboración-oxidación. Adición de halógenos, compromiso estereoquímico. Ozonólisis, epoxidación. Apertura de anillos oxirano: regio y estereoselectividad. Reacciones de inserción de carbenos; formación de carbenos, mecanismo. Alenos: Estructura, estereoquímica.

### **TEMA N° 7.- SISTEMAS CONJUGADOS**

Dienos conjugados: preparación, estructura y estabilidad. Adición- 1,2 y 1,4. Control cinético y termodinámico. Reacción de Diels-Alder, dienos y dienófilos; consideraciones estereoquímicas. Reactividad en sistemas alílicos: cationes, aniones y radicales alílicos. Carbocationes y radicales bencílicos: estabilidad, reactividad. Adición de Michael: Mecanismo, aplicaciones. El espectro electromagnético. Espectroscopía de ultravioleta y visible: transiciones electrónicas. Coeficiente de extinción. Grupos cromóforos. Aspectos experimentales. Interpretación de espectros.

### **TEMA N°8.- ALQUINOS**

Estructura. Preparación y síntesis a partir de carburos metálicos, por reacciones de sustitución nucleófila, por reacciones de eliminación. Reacciones de alquinos: acidez, iones alquino como nucleófilos, condiciones de preparación. Reducción mediante catalizador de Lindlar y por metales alcalinos en amoníaco líquido: mecanismo y estereoquímica. Adiciones electrofílicas: halogenación, hidratación, hidroboración-oxidación. Haluros de vinilo, obtención y usos. Espectroscopía de infrarrojo: bases físicas, frecuencia de grupo. Aspectos experimentales. Interpretación de espectros.

### **TEMA N° 9.- 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 al estudio de los heterociclos aromáticos: piridina y pirrol.

### **TEMA N° 10.- SUSTITUCIONES AROMÁTICAS**

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. Benceno. Factores que influyen en mecanismo y velocidad. Utilidad sintética.

### **TEMA N° 11.- ALCOHOLES Y ETÉRES**

Alcoholes: propiedades físicas, acidez, preparación, reacciones de deshidratación, oxidación, ésteres inorgánicos; reordenamiento pinacol. Éteres: Preparación, síntesis de Williamson; reacciones. Eteres corona ("crown ethers"), usos. Epóxidos: preparación, reacciones de apertura del anillo oxirano, compromiso estereoquímico. Concepto de epoxidación asimétrica en alcoholes alílicos. Tioles.

## **TEMA N° 12.- ALDEHÍDOS Y CETONAS. ADICIÓN A GRUPO CARBONILO**

Propiedades físicas y preparación de aldehídos y cetonas. Reacciones de adición nucleófila a grupo carbonilo (AdN): Mecanismo general, estereoquímica, enantiofase re y si, Regla de Cram. 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° 13.- ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS**

Ácidos 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 de la reacción. Ácidos alfa y beta-halogenados, hidroxiácidos, ácidos dicarboxílicos. Lactonas, lactamas.

## **TEMA N° 14.- COMPUESTOS Beta-DICARBONILICOS**

Síntesis de beta-cetoésteres: Condensaciones de Claisen y Dieckmann. Reacción de Knoevenagel. Síntesis del éster aceto-acético. Síntesis malónica. Aplicaciones sintéticas. Anelación de Robinson: aplicaciones.

## **TEMA N° 15.- 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° 16.- 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, influencia del medio. Mecanismos. Compuestos azoicos. Colorantes sintéticos. Reacciones de sales de diazonio con pérdida de nitrógeno: hidrólisis, reacción de Sandmeyer.

## **TEMA N° 17. 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 intermedios 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 PRÁCTICOS:**

A) Normas de Seguridad en el Laboratorio: En la primera jornada de trabajo el alumno recibirá instrucciones respecto de las salidas de emergencia, cartelería de seguridad, ubicación del lavaojos, manta apagallamas, ducha anti-incendio, manejo de solventes y comportamiento en caso de accidentes personales o siniestro en el laboratorio. Los alumnos serán evaluados periódicamente respecto de las normas de seguridad a aplicar en su tarea experimental.

B) Actividades del Plan de Trabajos Prácticos de Laboratorio:

- 1.- Seguridad en el laboratorio de química orgánica.-
- 2.- Manejo de material de vidrio y equipamiento de laboratorio. Preparación de soluciones. Medidas volumétricas.
- 3.- Obtención de acetileno. Propiedades y reacciones.-
- 4.- Cromatografía en capa delgada y columna. Separación de compuestos orgánicos.
- 5.- Obtención de bromuro de etilo. Propiedades y reacciones.-
- 6.- Obtención de etanal. Propiedades y reacciones.-
- 7.- Fenoles. Propiedades y reacciones. Síntesis de anaranjado de metilo.
- 8.- Aminas. Propiedades y reacciones. Síntesis de acetanilida y derivados.

### C) Actividades del Plan de 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 (112 items) que deberán ser resueltos por el alumno en las clases dedicadas al efecto o bien durante su estudio personal.

## VIII - Regimen de Aprobación

- 1) Toda comunicación oficial se realizará a través de la Cartelera del Área 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. En la Guía de Trabajos Prácticos el alumno dispone de la fundamentación teórica básica, que será apoyada por clases de consulta.
- 4) Se tendrá como exigencia 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 adecuada, repasador de algodón y vestimenta apropiada para un trabajo de laboratorio. Se recomienda especialmente leer con antelación, previo a la concreción de cada laboratorio, las Normas de Seguridad en el Laboratorio impresas en la Guía de Trabajos Prácticos, Trabajo práctico de laboratorio número 1. Los alumnos serán evaluados periódicamente respecto de las normas de seguridad a aplicar en su tarea experimental.
- 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 dos recuperaciones para cada uno de ellas, según el régimen académico vigente. Se establece como requisito para poder rendir una examinación parcial que el alumno haya aprobado los correspondientes Trabajos Prácticos de Laboratorio objeto de esa examinación. Para alcanzar la Regularidad en la asignatura, además de la aprobación de las Examinaciones Parciales, es necesaria 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 Obligatorias es del 70 %.

**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. Para rendir un examen final en condición de Libre se requiere haber aprobado todos los Trabajos Prácticos de Laboratorio y no haber alcanzado la regularidad por parciales no aprobados no más allá del año anterior a la fecha del examen. El alumno deberá presentar al momento de rendir el Cuaderno de Informes visado por el personal docente de la Asignatura.

## IX - Bibliografía Básica

- [1] Vollhardt, K.P.C. and Schore, N.E.; Química Orgánica. 3ra. Ed.; Ed. Omega S.A. 2000.
- [2] Wade, L.G., Jr. Química Orgánica; 7ma. Ed.; Pearson Educación, México, 2011.
- [3] Mc Murry, J.; "Organic Chemistry", 7ma. Ed., Cengage Learning Editores, S.A. 2008.
- [4] Carey, F. A. Química orgánica. 6ta Ed. McGRAW-HILL/Interamericana Editores, S.A. DE C.V. 2006.
- [5] YURKANIS BRUCE, PAULA. Química orgánica. 5ta Ed. Pearson Educación, México, 2008.
- [6] Loudon, M.G.; "Organic Chemistry", 5th Ed. Addison-Wesley Publishing Company.2009.
- [7] Morrison, R.T. y Boyd, R.N.; Organic Chemistry 6th Ed. Prentice-Hall International. 1992.
- [8] Solomons, G.T.W.; Química Orgánica, Ed. Limusa.1995.
- [9] Streitwieser, A. y Heathcock, C.H.; Química Orgánica, 3er. Ed., McGRAW-HILL/Interamericana Ed. 1986.
- [10] Ege. S.; "Química Orgánica. Estructura y Reactividad". Ed. Reverté. 2008.

## X - Bibliografía Complementaria

- [1] Carey, F.A. and Sundberg, R.J. ; "Advanced Organic Chemistry". 3th Ed. Plenum Press. 1990.  
[2] Eliel, E.L. and Wilen, S.H. ; "Stereochemistry of Organic Compounds". John Wiley & Sons. 1993.  
[3] Greene, T.; "Protective groups in Organic Synthesis" Wiley-Interscience. 1981.  
[4] March, J.; "Advanced Organic Chemistry"; Ed. Mc. Graw-Hill. 1992.  
[5] Warren, S. Organic Synthesis: The disconnection approach John Wiley & Sons. 1982.

## XI - Resumen de Objetivos

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

## XII - Resumen del Programa

Alcanos y Cicloalcanos. 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-beta-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, síntesis de moléculas polifuncionales sencillas.

## XIII - Imprevistos

-

## XIV - Otros