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

(Programa del año 2021)
(Programa en trámite de aprobación)
(Presentado el 17/11/2021 12:44:06)

I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA II	PROF.EN QUÍMICA	6/04	2021	2° cuatrimestre

II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
GARRO, HUGO ALEJANDRO	Prof. Responsable	P.Asoc Exc	40 Hs
PUNGITORE, CARLOS RODOLFO	Prof. Colaborador	P.Asoc Exc	40 Hs
GODOY, AGUSTIN ALEJANDRO	Responsable de Práctico	JTP Exc	40 Hs
SILVESTRI, GABRIELA EMILIA	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
0 Hs	4 Hs	4 Hs	2 Hs	10 Hs

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

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
23/08/2021	08/12/2021	14	140

IV - Fundamentación

Durante el curso, el alumno recibirá una formación básica de química orgánica pudiendo alcanzar un adecuado nivel de conocimientos de la relación estructura/propiedades físicoquímicas y mecanismos de reacción de los compuestos orgánicos esenciales. Construirá los conocimientos teórico-prácticos integrando y expandiendo el marco teórico en una práctica continua. Se desarrollan temas basados en química y reacciones de compuestos heterocíclicos aromáticos, mecanismos de reacciones concertadas, espectroscopía y varios temas relativos a introducción a la síntesis orgánica

V - Objetivos / Resultados de Aprendizaje

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.

El dictado de esta materia se realiza en forma teórico - práctica, a través de estudio dirigido. El objetivo de esta modalidad es que además de comprender e incorporar los contenidos de la materia, los alumnos se entrenen en dos actividades consideradas como centrales en la formación de cualquier profesional: el manejo de la bibliografía y la adopción de criterios y modos de razonamiento que les permitan enfrentar por sí mismos nuevas problemáticas.

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. Ciclización 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 cptos. 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 cptos. 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. Acidos ribonucleico y desoxirribonucleico. Código genético. Modificación de ADN y carcinogénesis química. Alcaloides derivados de la isoquinolina. Ejercitación.

Tema 5. QUIMIOSELECTIVIDAD Y ADICION CONJUGADA: reacciones selectivas y protección. Selectividad. Agentes reductores: reducción de grupos carbonilo. Hidrogenación catalítica. Eliminación de grupos funcionales. Reducciones con metales disueltos. Quimioselectividad cinética y termodinámica. Agentes oxidantes. ADICION CONJUGADA. reactividad del grupo carbonilo conjugado. Polarización de alquenos conjugados. adiciónconjugada: OM. Adición conjugada en aminas. Adición conjugada de alcoholes. adición conjugada o adición directa? Factores estructurales. Naturaleza del nucleófilo. Organocupratos.

Tema 6. ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN DE ENOLATOS. Reactividad de los grupos carbonilo. Consideraciones sobre la alquilación. Alquilación de nitrilos y nitroalcanos. Elección del electrófilo. Enolatos de litio. Alquilación de compuestos beta-dicarbonílicos. Alqulación de cetonas: problemas con la regioselectividad. Enonas. Reacciones de enolatos con aldehídos y cetonas: reacción aldólica. La reacción aldol. Reacción aldol en cetonas asimétricas. Condensaciones cruzadas. Control de la reacción aldol. Equivalentes enoles. Equivalentes enoles específicos para

derivados de ác. carboxílicos. Equivalentes enoles específicos paraaldehídos. Equivalentes enoles específicos para cetonas. Reacción de Mannich. Reacciones aldólicas intramoleculares. ACILACIÓN. Condensación de Claisen.

Problemas en la acilación. Acilación de enolatos por ésteres. Reacción de Dieckmann. Condensaciones cruzadas. Condensaciones cruzadas intramoleculares: Claisen. Acilación directa de enoles y enolatos. Acilación de enaminas. Acilación de carbonos nucleofílicos. La acilación en la naturaleza. Adición conjugada de enolatos. Control termodinámico.

Tema 7. ANÁLISIS RETROSINTÉTICO. Química creativa. Análisis retrosintético: la síntesis hacia atrás. Desconexiones. Sintones. Interconversión de grupo funcional. Desconexiones de dos grupos. Desconexiones 1,3. Desconexiones C-C. Desconexiones C-C 1,2. Sintones donores y aceptores. Compuestos 1,3 difuncionalizados. Grupos funcionales 1,5 relacionados. Reactividad natural y "umpolung". Compuestos 1,2 y 1,4 difuncionalizados. CONTROL DE LA GEOMETRÍA EN DOBLES ENLACES. Introducción. Reacciones de eliminación. Olefinación de Julia. Reacción de Peterson. Reacción de Wittig. Adición estereoselectiva a alquinos y alquenos.

Tema 8. ESTEREOSELECTIVIDAD Y REORDENAMIENTOS. Reacciones estereoselectivas de compuestos cíclicos. Introducción. Control estereoquímico en anillos de seis miembros. Control conformacional en anillos de seis miembros. Estereoquímica de compuestos bicíclicos. Bicíclos fusionados y espirocíclicos. Reacciones con intermedios o estados de transición cíclicos. Azufre como ancla. DIASTEREOSELECTIVIDAD. Reacciones estereoespecíficas de alquenos. Reacciones estereoselectivas. Proquiralidad. Diastereoselectividad en adiciones a grupos carbonilo. Conformación de un aldehído quiral. Efecto de átomos electronegativos. Efecto de la complejación. Reacciones estereoselectivas en alquenos acíclicos. Epoxidación estereoselectiva. alquilación estereoselectiva de enolatos. Estereoselectividad en reacciones aldólicas. REORDENAMIENTOS. Participación de grupos vecinos. Reordenamiento de Payne. Migraciones. Carbocationes. Expansión de anillos. Reordenamiento pinacol-pinacolona. Reordenamiento fenol-dienona. Reordenamiento de Favorskii. Reacción de Baeyer-Villiger. Reordenamiento de Beckmann. Síntesis asimétrica.

Tema 9. 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. Acidos aldónicos. Acidos 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 10. 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. Ejercitación.

Tema 11. 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. Polielectrolitos. Ionómeros. Policarbonatos. Reacciones con la estereoquímica controlada. Tacticidad. Catálisis heterogénea: catalizador de Ziegler-Natta. Polimerización catalizada por metalocenos. Mecanismo de Cossee-Arlman. 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. Introducción a la Química Supramolecular Ejercitación.

Tema 12. MECANISMOS EN QUÍMICA BIOLÓGICA. NADH o NADPH. Aminación reductiva. Condensación enólica natural. Coenzima A y tiolésteres. Fosfoenolpiruvato. Acido pirúvico y acetilCoA. Pirofosfato de tiamina. Reordenamientos.

VII - Plan de Trabajos Prácticos

En Aula, a partir de un marco teórico escueto, los alumnos desarrollan todos los temas de la Asignatura, resolviendo

problemas adecuados que facilitan la comprensión de la teoría. En este proceso están acompañados por el Profesor Responsable y un JTP.
Trabajos Prácticos de laboratorio.
Previo a cada TP Laboratorio y en Aula el JTP brinda una Explicación del correspondiente TPL. (una hora para c/TP. Total ocho horas)

1. Seguridad en el Laboratorio de Química Orgánica. (cuatro horas)

2. Extracción, purificación e identificación de cafeína del té. Alternativa: extracción de bebidas colas o energizantes. (cuatro horas)
3. Extracción e identificación del alcaloide piperina de pimienta negra. (cuatro horas)
4. Reacciones y propiedades de carbohidratos. (cuatro horas)

VIII - Regimen de Aprobación

Régimen Regular: Examinaciones Parciales Escritas. Examen Final Oral. Tres Examinaciones, con dos recuperaciones por cada examinación.

Régimen Promocional: Examinaciones Escritas Continuas. Tres examinaciones parciales, con dos recuperaciones por cada examinación.
Régimen Libre: Examinación escrita sobre temas teórico-prácticos. Aprobada la instancia anterior el alumno accede a una examinación oral.
IMPORTANTE: accederán a la instancia de Régimen Libre solamente los alumnos que habiendo cursado la materia, hayan quedado libres por parciales.

IX - Bibliografía Básica

[1] [1] [1] Ege S. Química Orgánica. Estructura y reactividad. 3ra Ed. Ed. Reverté S.A. 2004.
[2] [2] [2] Clayden, Greeves, Warren and Wothers; Organic Chemistry; Oxford University Press. 2011.
[3] [3] [3] Loudon M.G.; Organic Chemistry, Addison-Wesley Publishing Co. 2nd Ed. 1988.
[4] [4] [4] Mc Murry J.; Química Orgánica, Brooks Cole 2da Ed. 1992.
[5] [5] [5] Streitwieser A. y Heathcock C.H.; Química Orgánica, Mc. Graw Hill-Interam. 3er Ed, 1989.
[6] [6] [6] Solomons G.T.W.; Química Orgánica, Ed. Limusa.
[7] [7] [7] Miller A.; Solomon P.; Writting Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, Academic Press. 2nd Ed., 2000

X - Bibliografia Complementaria

[1] [1] [1] March; Advanced Organic Chemistry; Ed. Mc. Graw-Hill.
[2] [2] [2] Carey F. A. & Sundberg R.J.; Advanced Organic Chemistry, Part B, Plenum, 2nd Ed. 1990.
[3] [3] [3] Mackie R. K., Smith D. M. & Aitken R. A.; Guidebook to Organic Synthesis, Longman Sc. & Techn. Ed., 2nd Ed. 1982.
[4] [4] [4] Carey F. A. Química Orgánica. 3ra. Ed.. Mc Graw Hill. Interamericana de España, S.A.U., 1999.
[5] [5] [5] Crabtree R. H. The organometallic chemistry of the transition metals. 2da. Ed. John Wiley & Sons, 1994.

[6] [6] [6] Fleming; Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions. Wiley. 2009.
[7] [7] [7] Vogel; Practical Organic Chemistry; Ed. Longmans.
[8] [8] [8] Fieser y Fieser; Experimentos en Química Orgánica; Ed. Reverté.

XI - Resumen de Objetivos

Alcanzar un adecuado conocimiento de la relación estructura molecular: propiedades físico-químicas de los compuestos orgánicos. Métodos espectroscópicos. Reacciones y propiedades de compuestos heterocíclicos. Mecanismos de reacciones concertadas. Introducción a la síntesis orgánica. Estudio de familias de compuestos de interés biológico. Macromoléculas industriales.

XII - Resumen del Programa

Tema 1. MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS EN QUIMICA ORGANICA
Tema 2. REACCIONES PERICÍCLICAS.
Tema 3. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS PENTATÓMICOS.
Tema 4. COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS HEXATÓMICOS.
Tema 5. QUIMIOSELECTIVIDAD Y ADICION CONJUGADA.
Tema 6. ALQUILACIÓN Y ACILACIÓN DE ENOLATOS.
Tema 7. ANÁLISIS RETROSINTÉTICO.
Tema 8. ESTEREOSELECTIVIDAD Y REORDENAMIENTOS
Tema 9. CARBOHIDRATOS.
Tema 10. AMINOÁCIDOS, PÉPTIDOS Y PROTEÍNAS.
Tema 11. QUÍMICA MACROMOLECULAR.
Tema 12. MECANISMOS EN QUÍMICA BIOLÓGICA.

XIII - Imprevistos

XIV - Otros

ELEVACIÓN y APROBACIÓN DE ESTE PROGRAMA	
	Profesor Responsable
Firma:	
Aclaración:	
Fecha:	