

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR				1
BAHIA BLANCA				5
ARGENTINA				
DEPARTAMENTO DE: QUIMICA				
PROGRAMA DE: QUIMICA ORGANICA IA			CODIGO: 6307	
			AREA NRO: II	
HORAS DE CLASE			PROFESOR RESPONSABLE	
TEORICAS		PRACTICAS		Dra. Sandra D. Mandolesi
Por semana	Por cuatrimestre	Por semana	Por cuatrimestre	
4	64	4	64	
ASIGNATURAS CORRELATIVAS APROBADAS			TIVAS PRECEDENTES CURSADAS	
Química Inorgánica A				
Objetivos:				
<p>El curso de Química Orgánica A comprende los principios básicos de la disciplina. En su parte general se desarrollan tópicos fundamentales tales como los enlaces químicos y su efecto sobre las propiedades físicas y químicas de las moléculas, tipos de reacciones, mecanismos de reacciones orgánicas, distintos tipos de isomería y nociones sobre algunos de los métodos espectroscópicos utilizados para la determinación de la estructura de estas moléculas. En la parte específica de la asignatura se estudian las propiedades físicas y químicas de las moléculas orgánicas ordenadas, para ello, según los distintos grupos funcionales presentes en las mismas. Así, se estudian las propiedades de los hidrocarburos, de los derivados halogenados, alcoholes, fenoles, éteres, epóxidos, aldehídos y cetonas.</p> <p>Para la fijación e integración de los conceptos teóricos se desarrollan problemas con participación activa de los alumnos, así como los procedimientos y técnicas experimentales más importantes para la obtención, aislamiento, purificación e identificación de compuestos representativos, que se desarrollarán en el ámbito de los trabajos prácticos de laboratorio.</p>				
PROGRAMA SINTÉTICO				
TEMA 1. Química Orgánica. Principios fundamentales.				
TEMA 2. Reacciones orgánicas.				
TEMA 3. Isomería y grupos funcionales.				
TEMA 4. Alcanos . Propiedades físicas. Análisis conformacional. Propiedades químicas de los alcanos.				
TEMA 5. Cicloalcanos . Calor de formación Tensión anular. Conformaciones. Configuraciones: isomería geométrica. Propiedades químicas de los alcanos.				
TEMA 6. Estereoisomería óptica . Quiralidad. Enantiómeros. Nomenclatura. Diastereoisómeros. Compuestos meso. Mezclas racémicas y su resolución.				
TEMA 7. Alquenos . Propiedades físicas. Isomería geométrica. Calor de hidrogenación: estabilidad de los alquenos. Propiedades químicas				
TEMA 8. Alquinos . Propiedades físicas y químicas.				
TEMA 9. Determinación de estructuras por métodos espectroscópicos . Espectroscopía infrarroja (IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).				
TEMA 10. Hidrocarburos aromáticos . Propiedades físicas. Energía de resonancia. Aromaticidad. Propiedades químicas. Reactividad y orientación.				
TEMA 11. Halogenuros de alquilo y de arilo . Estructura. Propiedades físicas y químicas. Reacciones.				

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR		2
BAHIA BLANCA ARGENTINA		5
DEPARTAMENTO DE: QUIMICA		
PROGRAMA DE: QUIMICA ORGANICA IA		CODIGO: 6307
		AREA NRO: II
<p>TEMA 12. Alcoholes y fenoles. Estructura. Propiedades físicas y químicas. Reacciones. TEMA 13. Éteres y epóxidos. Estructura. Propiedades físicas y químicas. Reacciones. TEMA 14. Aldehidos y cetonas. Estructura. Propiedades físicas y químicas. Reacciones.</p>		
PROGRAMA ANALITICO		
<p>TEMA 1. Principios fundamentales de la Química Orgánica. Panorama histórico y actual. Enlace químico: iónico y covalente. Átomo de carbono: hibridaciones. Orbitales atómicos y moleculares. Enlaces σ y π. Enlaces carbono-carbono: simple, doble y triple. Factores que afectan a las reacciones químicas: electrónicos y estéricos. Polaridad de las uniones. Polaridad de las moléculas: momento dipolar. Efecto inductivo. Resonancia. Estructura y propiedades físicas: interacciones dipolo - dipolo. Unión puente de hidrógeno. Fuerzas de van der Waals. Puntos de fusión y de ebullición. Solubilidad. Acidos y bases: conceptos de Brønsted – Lowry y Lewis.</p>		
<p>TEMA 2. Reacciones orgánicas. Mecanismos de Reacciones Orgánicas. Clasificación de los reactivos: nucleofilos y electrofilos. Energía de disociación del enlace: homólisis y heterólisis. Intermediarios de reacción: carbaniones, carbocationes, radicales libres y carbenos. Tipos de reacciones: sustituciones, adiciones, eliminaciones y reordenamientos. Cinética química. Definiciones. Constante de equilibrio. Energía de activación. Efecto de la concentración. Velocidad de reacción. Reacciones de primero y de segundo orden. Perfil energético de una reacción. Etapa determinante de la velocidad de una reacción. Estado de transición. Control cinético y termodinámico de una reacción.</p>		
<p>TEMA 3. Isomería y grupos funcionales. Alcanos, alquenos, alquinos, hidrocarburos aromáticos, derivados halogenados, alcoholes, fenoles, tioles, éteres, tioéteres, aldehidos, cetonas, ácidos carboxílicos y sus derivados. Isomería: definiciones. Isomería estructural: de cadena, de posición y de función. Estereoisomería conformacional y configuracional (óptica y geométrica): definiciones. Conformaciones: proyecciones de Newman y caballete. Análisis conformacional: barreras y diagrama de energía. Análisis conformacional del etano, propano. Análisis conformacional de <i>n</i>-butano: conformaciones anti y gauche.</p>		
<p>TEMA 4. Alcanos. Hidrocarburos: clasificación general. Importancia industrial. Calor de combustión de alcanos. Fuentes naturales. Estructura. Serie homóloga. Nomenclatura. Grupos alquilo. Propiedades físicas de los alcanos. Reacciones de los alcanos. Radicales libres: energía de disociación del enlace; estabilidad relativa y facilidad de formación de los radicales. Hiperconjugación. Reacciones de sustitución radicalaria: halogenación de alcanos. Mecanismo. Cloración: metano; mecanismo; perfil energético de la reacción. Bromación de metano: mecanismo; perfil de energía. Cloración y bromación de propano: reactividades relativas de los átomos de hidrógeno unidos a átomos de carbono primarios, secundarios y terciarios. Selectividad de la bromación: bromación de propano. Iodación y fluoración de metano. Pirólisis (cracking) de alcanos: recombinación y desproporción de radicales libres.</p>		
<p>TEMA 5. Cicloalcanos. Estructura, propiedades físicas y nomenclatura. Fuentes industriales y métodos de obtención. Calores de formación. Tensión torsional y angular de los anillos: energía de deformación, ángulos y eclipsamiento de grupos. Ciclopropano. Ciclobutano. Ciclopentano: pseudorotación. Ciclohexano: análisis conformacional; formas silla y bote; hidrógenos axiales y ecuatoriales. Ciclohexanos monosustituídos: análisis conformacional; interacciones diaxiales 1,3; estabildades relativas de los sustituyentes axiales y ecuatoriales. Ciclohexanos disustituídos: análisis conformacional; estereoisomería geométrica (isómeros configuracionales <i>cis</i> y <i>trans</i>); estabildades relativas de los estereoisómeros. Propiedades químicas: reacciones de sustitución radicalaria (halogenación).</p>		
<p>TEMA 6. Estereoisomería óptica. Isómeros configuracionales: quiralidad y enantiómeros. Átomo de carbono asimétrico. Plano de simetría. Propiedades físicas de los enantiómeros; actividad óptica. Rotación específica. Mezcla racémica. Proyecciones de Fischer. Nomenclatura de la configuración: reglas de Cahn, Ingold y Prelog (CIP). Compuestos con dos o más centros asimétricos: diastereoisómeros; nomenclatura. Propiedades físicas de los diastereoisómeros. Compuestos meso. Resolución de mezclas racémicas. Importancia de la obtención de enantiómeros puros.</p>		
VIGENCIA AÑOS	2022	

TEMA 7. Alquenos. Estructura. Nomenclatura. Restricción de la libre rotación alrededor del enlace carbono-carbono: isomería geométrica; nomenclatura tradicional (*cis* y *trans*) y CIP (*Z* y *E*). Propiedades físicas. Obtención industrial de alquenos. Reacciones del doble enlace carbono-carbono. Mecanismo de las adiciones electrofílicas. Estabilidad de los carbocationes intermedios. Orientación y reactividad en las adiciones electrofílicas. Reordenamientos. Hidrogenación de alquenos: calor de hidrogenación. Mecanismo. Calor de hidrogenación y estabilidad de alquenos. Adición de halógenos. Adición de haluros de hidrógeno. Mecanismo. Reacciones de adición homolítica: mecanismo y orientación de la adición radicalaria de bromuro de hidrógeno en presencia de peróxido: efecto peróxido. Mecanismo. Adición de agua. Estereoquímica y mecanismo de las adiciones: adiciones *syn* y *anti*. Adición de halógenos. Formación de halohidrinas; oximercuración de olefinas. Hidrobromación/oxidación de alquenos; formación de glicoles por adición oxidativa de permanganato de potasio y de tetróxido de osmio. Ruptura oxidativa del doble enlace carbono-carbono: reacciones con permanganato de potasio y con ozono. Aplicaciones. Oxidación de alquenos con perácidos orgánicos: formación de epóxidos. Carbocationes y radicales alilo: estabilidad en comparación con los cationes y radicales alquílicos (resonancia). Reacciones de adición electrofílica y de sustitución radicalaria en alquenos: condiciones. Dienes y polienos: estructura y nomenclatura; dienos aislados y conjugados; alenos. Propiedades. Estabilidad de los dienos conjugados: calor de hidrogenación; energía de resonancia. Adición electrofílica a dienos aislados. Adición electrofílica a dienos conjugados: adiciones 1,2 y 1,4. Mecanismo. Control cinético y termodinámico. Ozonólisis de dienos.

TEMA 8. Alquinos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Acidez de los alquinos terminales. Formación de acetiluros de metales pesados y alcalinos. Métodos de obtención en el laboratorio: eliminaciones en dihaloalcanos vecinales y geminales. Alquilación de acetiluros. Propiedades químicas: hidrogenación. Reducción estereoselectiva de alquinos internos a alquenos *Z* y *E*. Adición de halógenos y haluros de hidrógeno. Adición de agua: equilibrio ceto-enólico; tautomería en medio ácido y básico. Ozonólisis y oxidación con permanganato de potasio.

TEMA 9. Determinación de estructuras por métodos espectroscópicos. Espectroscopía infrarroja: Espectro electromagnético. Vibraciones moleculares. Vibraciones características de los grupos funcionales. Interpretación de espectros IR. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear RMN de ^1H y ^{13}C : principios básicos. Desplazamientos químicos. Acoplamientos de spin-spin. Interpretación de espectros RMN.

TEMA 10. Hidrocarburos aromáticos. Clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas. Estructura del benceno: calor de hidrogenación y energía de resonancia. Representación por la teoría de OM. Reglas de la aromaticidad y regla de Hückel. Reacciones del benceno. Comparación de las estabildades relativas de los productos de la sustitución electrofílica con los de la adición electrofílica. Mecanismo general de la sustitución electrofílica aromática (SEA). Nitrición. Alquilación y acilación de Friedel y Crafts. Halogenación. Irreversibilidad. Sulfonación: mecanismo; reversibilidad; algunas propiedades y aplicaciones de los ácidos arenosulfónicos. Segunda sustitución en el ciclo aromático: reactividad y orientación; efecto de los sustituyentes. Tercera sustitución: tendencias generales; aplicación en la planificación de síntesis orgánicas. Hidrogenación del benceno y derivados. Hidrocarburos alquilaromáticos: reacciones de SEA y de sustitución radicalaria. Oxidación de las cadenas laterales. Hidrocarburos aromáticos policíclicos de núcleos nocondensados: biaril- y poliaryl alcanos. Bifenilo: obtención y características estructurales. Hidrocarburos aromáticos policíclicos de núcleos condensados: naftaleno. Estructura y energía de resonancia. Reacciones de SEA: reactividad de las distintas posiciones. Orientación del ataque electrofílico en naftaleno sustituidos. Sulfonación del naftaleno. Oxidación. Reducción con agentes químicos. Hidrogenación catalítica. Antraceno y fenantreno: estructuras y formas de resonancia. Reacciones de SEA.

TEMA 11. Halogenuros de alquilo y de arilo. Halogenuros de alquilo: Estructura y nomenclatura. Características de la unión carbono-halógeno. Propiedades físicas. Métodos de obtención: a partir de alcanos, alquenos, alquinos, alcoholes, cetonas. Aplicaciones. Propiedades químicas: reacciones de sustitución nucleofílica en átomo de carbono saturado. Mecanismos $\text{S}_{\text{N}}2$ y $\text{S}_{\text{N}}1$. Efectos de la estructura del sustrato, del nucleófilo atacante, del grupo saliente y de los solventes. Estereoquímica. Reacciones competitivas. Aplicaciones sintéticas: O-alquilación (éteres), N-alquilación (aminas), C-alquilación (homologación de alquinos), S-alquilación. Eliminaciones: mecanismos E1 y E2. Reactividad, orientación y estereoquímica. Reactividades relativas de halogenuros de alquilo, alilo, bencilo, vinilo y arilo. Reducción de halogenuros. Halogenuros de arilo: sustitución nucleofílica aromática. Mecanismo adición – eliminación y mecanismo eliminación-adición: bencenos. Sustitución nucleofílica radicalaria ($\text{S}_{\text{RN}}1$). Compuestos organometálicos: reactivos de Grignard. Preparación y estructura. Importancia en síntesis.

TEMA 12. Alcoholes y fenoles. Alcoholes: estructura. Nomenclatura. Clasificación. Propiedades físicas. Acidez y basicidad. Métodos de obtención a partir de: alquenos, compuestos carbonílicos, ácidos carboxílicos y derivados, halogenuros de alquilo. Propiedades químicas: ruptura del enlace RO-H y del enlace R-OH. Reacción con haluros de hidrógeno (reactivo de Lucas): obtención de halogenuros de alquilo, alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Carbocationes (reordenamientos). Deshidratación. Reacciones con cloruro de tionilo, con tribromuro de fósforo y con pentacloruro de fósforo. Oxidación. Pruebas de caracterización. Reacción del yodoformo. Dioles y polioles: estructura. Nomenclatura. Etilenglicol y glicerina. Propiedades químicas. Deshidratación. Transposición pinacolínica y retopinacolínica. Deshidratación de dioles 1,4 y 1,5: formación de éteres cíclicos. Sulfatos de alquilo: propiedades y aplicaciones. Fenoles: estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de obtención. Propiedades químicas: acidez. Eterificación; sustitución electrofílica aromática. Oxidación. Polifenoles: miembros más importantes.

TEMA 13. Eteres y epóxidos. Eteres: estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de obtención: deshidratación intermolecular de alcoholes. Alcoximercuración/desmercuración de alquenos, síntesis de Williamson, metilación con diazometano. Propiedades químicas: ruptura por ácidos; oxidación. Epóxidos: estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de obtención. Oxidación de alquenos, deshidrohalogenación de halohidrinas. Propiedades químicas: apertura del ciclo catalizada por ácidos y bases; adición de reactivos de Grignard. Otros éteres cíclicos.

TEMA 14. Aldehídos y cetonas. Estructura del grupo carbonilo: doble enlace carbono-oxígeno. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de obtención de aldehídos y cetonas: oxidación de alcoholes, ozonólisis de alquenos, hidroformilación de alquenos, hidratación de alquinos, acilación de Friedel-Crafts, oxidación de alquilbencenos, reducción de ácidos carboxílicos y sus derivados, formilación de compuestos aromáticos. Propiedades químicas: adición nucleofílica: adición de agua catalizada por ácidos y por bases, adición de alcoholes (acetales y cetales), tioles y sulfuro de hidrógeno, adición de cianuro de hidrógeno. Adición de amoníaco y sus derivados: iminas, enaminas, oximas, hidrazonas y semicarbazonas. Adición de reactivos de Grignard. Enolización. Tautomería en medio ácido y básico. Condensación aldólica y condensación aldólica cruzada. Reacciones en el carbono alfa: halogenación; alquilación. Reacciones de oxidación: diferenciación de aldehídos y cetonas (reactivos de Fehling y Tollens); oxidación con perácidos (Baeyer-Villiger). Reacciones de reducción: hidrogenación catalítica; reducción con agentes químicos. Oxido-reducción intermolecular: reacción de Cannizzaro. Halogenación: reacción del haloformo. Quinonas: estructura. Métodos de obtención: oxidación de aminas y fenoles. Potencial de óxido-reducción. Las quinonas como agentes deshidrogenantes. Semiquinonas y quinhidronas.

PROBLEMAS DE APLICACIÓN

GUÍA DE PROBLEMAS: Cada uno de los temas teóricos tiene asignado una guía de problemas. Las clases de consulta se impartirán de manera dinámica con amplia participación de los alumnos, poniendo a su disposición modelos moleculares y animaciones ocasionales. Previo a los exámenes de cursado/promoción se darán clases de repaso y consulta general.

TRABAJOS PRACTICOS DE LABORATORIO

Trabajo Practico N°1: Normas de seguridad. Material de laboratorio. Cuaderno de laboratorio. Seminarios: Técnicas de Laboratorio.

Trabajo Practico N°2: Operaciones simples de separación. Purificación de compuestos orgánicos: Cristalización, sublimación, extracción con solventes, destilación.

Trabajo Práctico N°3: Determinación de constantes físicas de compuestos orgánicos: Punto de fusión, índice de refracción y rotación óptica.

Trabajo Práctico N°4: Reacciones de Sustitución Nucleofílica en átomo de carbono con hibridación sp³: Obtención de 2-bromopropano a partir de 2-propanol.

Trabajo Práctico N°5: Reacciones de Sustitución Electrofílica Aromática: Síntesis de *m*-nitroacetofenona a partir de acetofenona.

Trabajo Práctico N°6: Reacciones de Oxidación de grupos funcionales: Oxidación de metilcetonas con hipoclorito de sodio. Reacción del Haloformo.

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR		5
BAHIA BLANCA	ARGENTINA	5
DEPARTAMENTO DE: QUIMICA		
PROGRAMA DE: QUIMICA ORGANICA IA		CODIGO: 6307
		AREA NRO: II

BIBLIOGRAFIA BASICA SUGERIDA

- Wade, L.G. Química Orgánica, Prentice Hall, 5° edición 2007 y posteriores.
- McMurry, J. Química Orgánica, Thomson Editores, 6° edición Méjico 2004 y posteriores.
- Fox, M.A. y Whitesell, J .K. Química Orgánica, Prentice Hall, 2° edición Méjico 2000 y posteriores.
- Carey, F. A., Organic Chemistry Mc Graw & Hill, 6° edición 2006 y posteriores.
- Bruice, P. Y. Organic Chemistry, Prentice Hall, 4° edición 2004 y posteriores.
- Ege S., Química Orgánica, Tomos 1 y 2, Ed. Reverté, edición 1998 y posteriores.
- Morrison B.T. y Boyd, R. N. Química Orgánica Prentice Hall edición 1999 y posteriores.

PROGRAMA DE TRABAJOS PRACTICOS

a) Seminarios

1. Nomenclatura.
2. Análisis elemental cuali- y cuantitativo (fórmula mínima y fórmula molecular).

b) Guía de Problemas

La guía de la asignatura está constituida por un set de problemas con un promedio de 20 ejercicios por cada tema teórico del programa.

Metodología de la Enseñanza:

Se imparten clases magistrales ilustradas con transparencias, modelos moleculares y ocasionalmente con animaciones. Las clases teóricas se complementan con clases de consulta semanales. También los alumnos cuentan con material didáctico acorde disponible en la plataforma MOODLE para complementar sus estudios. Previo a los exámenes de promoción se dan clases de repaso y consulta especiales.

Forma de evaluación:

Para aprobar la asignatura por promoción, se deberán rendir tres exámenes y aprobarlos con un promedio de 70 puntos **por examen** sobre 100 puntos totales en cada uno, esto es, obtener un total de 210 puntos como mínimo.

El cursado de la asignatura se alcanza con una **sumatoria** de 180 puntos entre los tres exámenes, **no pudiendo sacar menos de 40 puntos en más de un examen**. Los alumnos que obtengan una sumatoria entre 150 y 179 puntos entre los tres exámenes, deberán rendir un recuperatorio general de la materia al final del cuatrimestre y aprobarlo con 60 puntos como mínimo.

AÑO	PROFESOR RESPONSABLE (firma aclarada)	AÑO	FIRMA (firma aclarada)
2022	Dra. Sandra D. Mandolesi		
V I S A D O			
COORDINADOR AREA		SECRETARIO ACADEMICO	
DIRECTOR DE DEPARTAMENTO			
FECHA:	FECHA:	FECHA:	

