

12. QUÍMICA ORGÁNICA I

Contenidos mínimos

Relación entre estructura y propiedades en la química del carbono. Enlaces. Estereoquímica. Grupos funcionales: clasificación, características generales, reacciones y aplicaciones. Polímeros sintéticos orgánicos. Espectroscopía UV-visible e infrarroja aplicada a la determinación de estructuras de compuestos orgánicos. Procesos unitarios en química orgánica: destilación, recristalización, extracción y cromatografía. Seguridad en el laboratorio de química orgánica.

Unidades temáticas

Unidad 1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS. Generalidades. Teoría estructural de la Química Orgánica. Uniones químicas en los compuestos del carbono. Teoría electrónica y uniones químicas. El enlace covalente. Longitud y fuerza de enlace. Polaridad de enlace. Moléculas polares y no polares. Efectos de polarización. La teoría de orbitales y la unión covalente. Hibridación del carbono. Ángulos de enlace e hibridación. Orbitalización de moléculas orgánicas sencillas. Resonancia. Reglas de la resonancia. Estructuras resonantes, ejemplos. Acidez y basicidad: ácidos y bases orgánicos según las teorías de Brønsted-Lowry y de Lewis. Propiedades físicas y estructura molecular. Fuerzas intermoleculares. Relación entre los puntos de fusión y ebullición con la estructura de los compuestos orgánicos. Factores estructurales modificantes: polaridad, unión hidrógeno intra e intermolecular. Solubilidad.

Unidad 2. ANÁLISIS CONFORMACIONAL. Libre rotación C-C. Concepto de conformación. Análisis conformacional de alcanos. Tensión torsional. Repulsión de Van der Waals. Confórmeros. Interacciones dipolo-dipolo y conformación: 1,2-dibromoetano. Unión de hidrógeno y conformación: 1,2-dihidroxietano. Cicloalcanos: nomenclatura. Estabilidad relativa de los cicloalcanos. Tensión anular, tensión angular y tensión torsional. Conformaciones de cicloalcanos: ciclopropano, ciclobutano, ciclopentano y ciclohexano. Uniones axiales y ecuatoriales en el ciclohexano. Equilibrio de confórmeros. Interacciones 1,3-diaxiales. Isomería geométrica en cicloalcanos disustituidos. Estabilidad de los confórmeros.

Unidad 3. ESTEREOISOMERIA. Estereoisomería. Conceptos de constitución y configuración. Tipos de estereoisómeros. Quiralidad. Centro quiral. Enantiómeros. Pronóstico de la enantiomería. Configuración. Especificación de la configuración: Sistema R/S. Proyecciones de Newman, caballete y de Fischer. Propiedades de los enantiómeros: actividad óptica. Rotación específica. Modificaciones racémicas. Moléculas con más de un carbono quiral: diastereoisómeros. Nomenclatura R/S. Compuestos meso. Propiedades de los diastereoisómeros. Resolución de mezclas racémicas. Estereoisomería en cicloalcanos disustituidos. Isomería geométrica. Libre rotación impedida. Isomería geométrica en alquenos. Nomenclatura cis/trans y Z/E. Propiedades físicas de los diastereoisómeros. Isomería geométrica en ciclos.

Unidad 4. MECANISMOS DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS. Introducción al estudio de mecanismos de reacción. Diagramas de energía. Tipos de reacciones orgánicas: reacciones radicalarias y polares. Activación de moléculas: rupturas homo y heterolíticas. Energía de disociación de enlace. Clasificación de reactivos y reacciones. Intermediarios reactivos: generalidades.

Unidad 5. ALCANOS. Nomenclatura. Propiedades físicas de los alcanos. Series homólogas. Reactividad de alcanos. Reacciones radicalarias. Estructura, formación y estabilización de radicales libres por hiperconjugación y resonancia. Halogenación de alcanos. Mecanismo de la reacción. Diagramas de energía. Selectividad y orientación de la halogenación.

Unidad 6. HIDROCARBUROS INSATURADOS. Alquenos. Nomenclatura. La adición electrofílica al doble enlace C=C. Mecanismos de las adiciones electrofílicas vía carbocationes: adición de agua, haluros de hidrógeno. Estabilidad y reordenamiento de los carbocationes. Regla de Markovnikov. Reacciones regioselectivas. Estereoquímica de las reacciones: estereoespecificidad y estereoselectividad. Reacciones de adición *syn* y *anti*. Adición de halógenos en agua y en tetracloruro de carbono. Reacciones de hidrobromación-oxidación y de oximercuración-reducción. Hidrogenación catalítica. Mecanismos. Estabilidad de alquenos: calor de hidrogenación. Oxidación de alquenos: dihidroxilación, epoxidación y ruptura oxidativa. Diagnóstico de la no saturación. Reacciones de alquenos que transcurren a través de radicales libres: adición de ácido bromhídrico (efecto peróxido). Mecanismo. Principales aplicaciones sintéticas. **Alquinos.** Nomenclatura. Propiedades químicas de alquinos: adición de hidrógeno y halógenos. Estereoquímica. Adición de haluros de hidrógeno y agua. Reacción de hidrobromación-oxidación. Mecanismos. Acidez de los alquinos terminales: formación de acetiluros. Principales aplicaciones sintéticas. **Dienos.** Tipos y nomenclatura. Dienos conjugados: estructura. Conjugación: resonancia y descripción orbital. Adiciones electrofílicas: 1,2 (simple) vs. 1,4 (conjugada). Mecanismos. Control cinético y termodinámico de las reacciones.

Unidad 7. HIDROCARBUROS AROMÁTICOS. Aromaticidad. El fenómeno de aromaticidad. Estructura del benceno. Estabilidad del anillo bencénico. Resonancia. Bases físicas. Energía de resonancia. Calores de hidrogenación. Longitudes de enlace C-C en el benceno. Descripción orbital del benceno. Reacciones características del benceno. La regla de Hückel. Compuestos aromáticos no bencenoides. Compuestos anti-aromáticos y no aromáticos. Reacciones típicas del benceno y sus derivados. Nomenclatura de los derivados del benceno. Reacciones de sustitución electrofílica aromática. Mecanismos. Diagramas de energía. Clasificación y efecto de los sustituyentes: reactividad y orientación. Halogenación, nitración y sulfonación del benceno. Reacciones de Friedel-Crafts de alquilación y acilación. Alquilbencenos: reacciones en el núcleo y en las cadenas laterales. Oxidación. Aplicaciones sintéticas. Reacciones de sustitución nucleofílica aromática. Mecanismos.

Unidad 8. DERIVADOS HALOGENADOS. Nomenclatura. Sustitución nucleofílica alifática. Reacciones S_N1 y S_N2. Mecanismos. Cinética de reacción. Diagramas de energía. Factores que afectan las velocidades de las reacciones S_N1 y S_N2. Estereoquímica de las reacciones S_N1 y S_N2. Las reacciones de eliminación E₁ y E₂. Regla de Saytzeff. Mecanismos. Estereoquímica. Sustitución vs. eliminación. Aplicaciones sintéticas de los derivados halogenados. Derivados halogenados de hidrocarburos no saturados: vinílicos y alílicos.

Reactividad del halógeno y estructura. Derivados halogenados aromáticos. Estructura y reactividad de los haluros de arilo. Sustitución nucleofílica aromática: desplazamientos bimoleculares de halógenos activados. Mecanismo.

Unidad 9. COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS. Alcoholes. Nomenclatura. Propiedades físicas. Alcoholes saturados y no saturados. Alcoholes alílicos y bencílicos. Reacciones de los alcoholes que involucran la ruptura de la unión C-O. Reacciones con hidrácidos (mecanismos S_N1 y S_N2 con catálisis ácida), haluros de ácidos inorgánicos. Deshidratación de alcoholes: mecanismo E_1 y E_2 . Reacciones que involucran la ruptura de la unión O-H: reacción con metales y con haluros de sulfonilo. Oxidación. Aplicaciones sintéticas de los alcoholes. Glicoles. **Fenoles.** Estructura y nomenclatura. Acidez. Efectos de los sustituyentes sobre la acidez. **Éteres.** Nomenclatura. Propiedades físicas. Reacciones de los éteres. Ruptura de la unión C-O por ácidos. Mecanismos. Éteres cíclicos. Epóxidos. Apertura del anillo oxiránico. Aplicaciones sintéticas. **Aldehídos y cetonas.** Nomenclatura. Principales métodos de síntesis. Reacciones de los compuestos carbonílicos: adiciones nucleofílicas. Reactividad de los distintos compuestos carbonílicos. Adición de ácido cianhídrico y reactivos organometálicos. Adición de agua y alcoholes. Importancia de los acetales y cetales como grupos protectores. Reacción con aminas, hidroxilamina y arihidracinas. Aplicaciones. Reacción de Wittig. Mecanismos. Reacciones que involucran hidrógenos α : carbanión-enolato como intermediario. Condensación aldólica. Halogenación de cetonas promovida por bases. Mecanismos. Tautomería ceto-enólica. Halogenación catalizada por ácidos. Reacciones de reducción. Reducción a alcoholes (catalítica y por reductores químicos) y a hidrocarburos (reducción de Clemmensen y Wolf-Kishner). Reacciones de oxidación: aplicaciones sintéticas y de diferenciación de aldehídos y cetonas. Reactivos de Tollens y Fehling. Reacción del haloformo: aplicaciones. Aldehídos y cetonas α , β -no saturados. Propiedades: reducciones y oxidaciones selectivas, adiciones nucleofílicas y electrofílicas.

Unidad 10. ACIDOS CARBOXILICOS Y DERIVADOS. Ácidos carboxílicos. Nomenclatura. Propiedades físicas: punto de ebullición y de fusión. Solubilidad. Propiedades químicas. Acidez: formación de sales. Relación acidez-estructura. Acidez comparativa de compuestos orgánicos. El grupo carboxilato como nucleófilo: obtención de ésteres y de anhídridos de ácido. Esterificación en medio ácido: mecanismo y efectos que desplazan el equilibrio. Formación de haluros de ácidos. Reacciones de reducción. Ácidos α -halogenados: síntesis de Hell-Volhard-Zelinsky. Reactividad y aplicaciones sintéticas. Ácidos dicarboxílicos. Propiedades químicas: acción del calor según su número de carbonos. Ácidos α , β -no saturados. Hidroxiácidos: propiedades químicas. Comportamiento de los α , β , δ y γ -hidróxiácidos frente al calor. **Derivados de ácidos carboxílicos.** Haluros de acilo, anhídridos, ésteres, amidas y nitrilos. Estructura y nomenclatura. Agentes acilantes. Reacciones de sustitución nucleofílica de acilo. Mecanismo. Reactividad comparada de los derivados de ácido. Aplicaciones sintéticas de los ácidos carboxílicos y sus derivados.

Unidad 11. COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS. Aminas. Estructura, clasificación y nomenclatura. Propiedades físicas. Estereoquímica del nitrógeno: inversión piramidal. Propiedades químicas. Basicidad, relación con la estructura. Basicidad comparativa de compuestos orgánicos. Reacciones de las aminas con agentes acilantes y alquilantes. Reacción con ácido nitroso. Ensayos de

caracterización. Test de Hinsberg. Métodos de síntesis de aminas. Bases de amonio cuaternario. Eliminación de Hofmann. Obtención y reactividad de sales de diazonio. Reacción de Sandmeyer y otras aplicaciones: reacciones de copulación y reducción. **Nitrilos y amidas**. Estructura y nomenclatura. Síntesis. Propiedades químicas.

Unidad 12. POLÍMEROS SINTÉTICOS ORGÁNICOS. Polímeros de adición y de condensación. Polímeros de crecimiento en cadena: polimerización de alquenos y dienos. Ejemplos. Polimerización por radicales libres y polimerización iónica. Homopolímeros y copolímeros. Ejemplos. Polímeros de crecimiento en etapas. Estructura y propiedades físicas.

Unidad 13. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE E INFRARROJA APLICADA A LA DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS. **Espectroscopía electrónica visible y ultravioleta.** Fundamento. Transiciones electrónicas: tipos. Intensidad de la absorción. Efecto de la conjugación sobre las transiciones. Efectos batocrómico e hipsocrómico. Grupos cromóforos y auxocromos. Aplicación de la espectroscopía UV y visible al estudio de las moléculas conjugadas. **Espectroscopia infrarroja.** Fundamentos. Distintos tipos de vibraciones. Frecuencia de estiramiento y de deformación de los principales grupos funcionales. Identificación de compuestos: "huella digital". Análisis de los factores que influyen a la absorción del grupo carbonilo. Efecto de la conjugación en la absorción IR. Aplicaciones en la caracterización estructural e identificación de grupos funcionales.

Unidad 14. EL TRABAJO EN EL LABORATORIO DE QUÍMICA ORGÁNICA. Seguridad en el laboratorio de química orgánica. Síntesis, aislamiento y purificación de compuestos orgánicos. Operaciones unitarias: recristalización, destilación, cromatografía y extracción.

Descripción de las actividades teóricas y prácticas

Teóricos

Introducción a la Química Orgánica

Características Generales de los Compuestos Orgánicos

Nomenclatura e Isomería Estructural

Espectroscopía Infrarroja

Mecanismos de las Reacciones Orgánicas

Análisis Conformacional

Esteroisomería Conformacional

Esteroisomería Configuracional

Hidrocarburos Saturados: Alcanos

Hidrocarburos Insaturados: Alquenos

Hidrocarburos Insaturados: Alquinos y Dienes

Hidrocarburos Aromáticos: Aromaticidad

Compuestos Aromáticos I

Compuestos Aromáticos II

Derivados Halogenados I

Derivados Halogenados II

Compuestos Orgánicos Oxigenados: Alcoholes - Éteres - Epóxidos

Acidez y Basicidad

Aldehídos y Cetonas I

Aldehídos y Cetonas II

Aldehídos y Cetonas III

Aminas I

Aminas II

Ácidos Carboxílicos

Derivados de Ácidos Carboxílicos

Polímeros Sintéticos Orgánicos

Espectroscopia UV-Visible aplicada a la determinación estructural de compuestos orgánicos

Espectroscopía Infrarroja aplicada a la determinación estructural de compuestos orgánicos

Seminarios teóricos y resolución de problemas.

Introducción a la nomenclatura e isomería de los compuestos orgánicos

Análisis configuracional y análisis conformacional. Uso de modelos moleculares

Análisis conformacional y configuracional de cicloalcanos y derivados

Alquenos y alquinos

Hidrocarburos aromáticos

Derivados halogenados

Alcoholes, éteres y epóxidos

Acidez y basicidad

Compuestos aromáticos

Aldehídos y cetonas I

Aldehídos y cetonas II

Ácidos carboxílicos

Derivados de ácidos carboxílicos

Aminas

Espectroscopía de absorción: IR y UV-visible

Trabajos Prácticos

Trabajo Práctico 1: Recristalización. Fundamento y aplicaciones de la técnica. Ensayos de solubilidad. Elección del solvente de recristalización. Purificación de una muestra sólida por recristalización. Punto de fusión como criterio de pureza e identidad.

Trabajo Práctico 2: Destilación. Fundamentos y aplicaciones de la técnica. Aislamiento y purificación. Destilación simple. Destilación fraccionada. Destilación a presión reducida. Destilación por arrastre con vapor.

Trabajo Práctico 3: Extracción. Extracción ácido-base. Fundamentos y aplicaciones. Propiedades ácido-base de los compuestos orgánicos. Aislamiento de compuestos orgánicos a partir de una mezcla de tres componentes. Extracción continua líquido-líquido y sólido-líquido. Fundamento y aplicaciones.

Trabajo Práctico 4: Cromatografía. Fundamentos. Distintos tipos de cromatografía. Aplicaciones. Fases estacionarias y móviles. Cromatografía preparativa en columna. Cromatografía analítica en capa delgada.

Trabajo Práctico 5: Síntesis orgánica I. Aislamiento, purificación y caracterización química y espectroscópica del compuesto sintetizado.

Trabajo Práctico 6: Síntesis orgánica II. Aislamiento, purificación y caracterización química y espectroscópica del compuesto sintetizado.

Metodología de la enseñanza

Distribución de horas de clases teóricas y clases prácticas semanales.

Total de horas semanales: 9

3 horas de clases teóricas no obligatorias dictadas en dos sesiones de 1.30 horas cada una.

6 horas de clases obligatorias dictadas en dos sesiones de 2 horas de Seminarios de resolución de problemas y 4 horas de Trabajos Prácticos en el laboratorio o como tareas de aula.

Cantidad de trabajos Prácticos en el laboratorio: 6 sesiones de 4 horas cada uno y realizados en forma individual.

Carga horaria total en el cuatrimestre: 126 horas

Metodología de evaluación

Número total de exámenes de regularidad: 4, escritos.

Forma de Regularización: se obtiene aprobando tres de las cuatro evaluaciones que se toman a lo largo del cuatrimestre, con un mínimo de 50 % del examen correcto y la asistencia al 75% de las clases obligatorias (seminarios y TP).

La aprobación de sólo dos evaluaciones permite la posibilidad de regularizar la materia mediante un examen Recuperatorio Puntual y/o General.

Recuperatorio Puntual: el alumno puede dar una o las dos evaluaciones desaprobadas. Para obtener la condición de regular deberá aprobar por lo menos una de ellas, cumplimentando las tres evaluaciones aprobadas requeridas.

Recuperatorio General: se llega a esta instancia si no se rinde o no se regulariza la cursada con el examen Recuperatorio Puntual. El alumno rendirá una evaluación con todos los temas de la cursada. La aprobación de la misma implica la regularización de la cursada.

Aprobación de la materia: la materia se aprueba a través de exámenes finales (calificación cuatro o superior) o por dos exámenes parciales promocionales (no obligatorios) requiriéndose nota promedio de siete puntos.

Para aprobar el examen final de la materia, deberá contestar correctamente más del 50% del examen. Para rendir examen final y promocional los alumnos deben tener aprobada Química General e Inorgánica.

Bibliografía

“Química Orgánica”. Francis A. Carey. 6° Edición. Ed. Mc Graw-Hill, 2014.

“Química Orgánica”, Paula Yurkanis Bruice. 5° Edición. Ed. Pearson, 2008.

“Química Orgánica”, David Klein. Ed. Panamericana, 2013.

“Química Orgánica”, L. G. Wade Jr. 7° Edición. Ed. Pearson, 2014.

“Fundamentos Teóricos Prácticos para el laboratorio”. Lydia Galagovsky. Ed. Eudeba.

“Handbook of Chemistry and Physics”. CRC Press.