



PLAN DE ESTUDIOS 2002

ASIGNATURA: **QUÍMICA ORGÁNICA II**
CÓDIGO **U905**
ESPECIALIDAD/ES: **Ingeniería Química**

Contenidos Analíticos:

PARTE TEÓRICA

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

Aspectos generales de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Nomenclatura de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Propiedades físicas y organolépticas de los ácidos carboxílicos y sus derivados (comparación entre si y con otras familias de compuestos orgánicos). Propiedades espectroscópicas de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Acidez de los ácidos carboxílicos. Resonancia en el ion carboxilato. Efecto de la estructura sobre la acidez. Reactividad de ácidos carboxílicos y derivados de ácido. Sustitución nucleofílica sobre el carbono acílico. Mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica sobre C-acílico (comparación con la adición nucleofílica al C carbonílico de aldehídos y cetonas). Reactividad relativa de los ácidos carboxílicos y sus derivados. Reducción de ácidos carboxílicos y derivados de ácido. Conversión de ácidos en cloruros de ácidos. Conversión de ácidos en anhídridos de ácido. Conversión de ácidos en ésteres. Esterificación de Fischer. El mecanismo de la esterificación catalizada por ácido. Lactonas. Conversión en amidas e imidas. Hidrólisis de derivados de ácidos. Saponificación. Haluros de acilo y anhídridos de ácidos como agentes acilantes. Activación de los H en α al grupo carboxilo: ácidos y haluros de acilo α -halogenados. Reacciones con pérdida del grupo carboxílico (descarboxilación). Obtención de los ácidos carboxílicos: oxidación de alcoholes primarios y aldehídos, oxidación de cadenas laterales en compuestos aromáticos, reacción de Reactivos de Grignard con CO_2 , hidrólisis de nitrilos. Obtención y usos de los ácidos carboxílicos de mayor interés industrial. Algunos ácidos clorados de interés. Ésteres de mayor interés industrial.

ÁCIDOS SULFÓNICOS Y DERIVADOS DE ÁCIDOS SULFÓNICOS.

Aspectos generales de los ácidos sulfónicos y sus derivados. Nomenclatura. Acidez de los ácidos sulfónicos (comparación con ácidos carboxílicos). Preparación industrial de ácidos sulfónicos. Obtención de derivados. Acidez de las sulfonamidas. Aplicaciones de los ácidos sulfónicos y sus derivados (catalizadores ácidos, intermediarios en la industria de colorantes sintéticos, medicamentos antibacterianos, industria de los detergentes). Industria de los detergentes: tipos de detergentes sulfonados y sulfúricos (detergentes aniónicos). Fabricación industrial. Composición de detergentes domésticos.

AMINAS Y SALES DE DIAZONIO.

Definición. Clasificación. Nomenclatura. Estructura de aminas alifáticas y aromáticas (Teoría de valencia y CLOA-TOM). Propiedades físicas (comparación con otras familias de compuestos ya desarrolladas). Características espectroscópicas de las aminas. Estereoquímica del N. Preparación de aminas (obtención de



hexametilendiamina). Reactividad química: características de su reactividad. Basicidad – comparación de basicidad de aminas y amidas; propiedades nucleofílicas de las aminas. Obtención del repelente de insectos “off” y del antipirético acetanilida. Diferenciación química de aminas primarias, secundarias y terciarias. Sustitución anular en aminas aromáticas (SEA). Oxidación de aminas. Reacciones de las aminas con ácido nitroso en presencia de un ácido fuerte. Aminas de interés industrial. Diazotación (sales de diazonio). Reacciones de las sales de arenodiazonio: reemplazo y copulación o acoplamiento diazoico – compuestos azoicos. Empleo de compuestos de diazonio en síntesis.

COLORANTES Y PIGMENTOS ORGÁNICOS.

Revisión de espectros electrónicos (UV y VIS). Color, colorantes y teñido. Origen del color. Luz blanca. Motivos por los cuales la luz puede ser coloreada. Color observado y color complementario. Relación entre estructura y color. Grupos cromóforos y auxocromos. Definición de colorante o tinte. Teñido. Clasificación de los colorantes (método de aplicación y estructura química). Indicadores ácido-base: síntesis, interpretación del mecanismo de reacción, cambio de color y estructura con el pH del medio. Colorantes para alimentos, drogas y cosméticos (FDA). Pigmentos. Definición (diferencia con colorantes). Clasificación de los pigmentos orgánicos (tintes y lacas). Principales usos. Industria de los colorantes (textil, pinturas, plásticos): materias básicas, compuestos intermedios, procesos que utiliza la industria de los colorantes. Instalaciones industriales.

COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS.

Definición. Heteroátomos más comunes. Diferencias químicas estructurales entre heterociclos y sus análogos carbocíclicos. Clasificación. Nomenclatura. Heterociclos saturados: anillos de 3, 5 y 6 miembros. Estabilidad y reactividad química de oxiranos y aziridinas. Comparación del comportamiento químico de los compuestos nitrogenados, oxigenados y azufrados de 5 y 6 miembros con sus análogos aminas, éteres y sulfuros. Heterociclos aromáticos. Monoheterociclos de 5 miembros: furano, tiofeno y pirrol. Fuentes comerciales de obtención. Estructura electrónica. Momento dipolar. Reactividad química: SEA (comparación con el benceno): reactividad y orientación. Acidez y basicidad del pirrol. Furanos, tiofenos y pirroles en media ácido acuoso. Otros heterociclos de 5 miembros: azoles: estructura electrónica, basicidad del imidazol. Monoheterociclos aromáticos de 6 miembros con N: Piridina. Fuentes comerciales de obtención. Estructura electrónica, comparación con benceno. Momento dipolar. Reactividad química: basicidad y nucleofilicidad. Resistencia a la oxidación. Reacciones de sustitución: SNA. Dificultad para experimentar SEA (comparación con el benceno). Quinolina e isoquinolina. Picolinas (acidez de *a*- y *g*-metilpiridinas). Monoheterociclos de 6 miembros con O: Derivados del *g*-pirano – ion pirilio, *a*- y *g*-pironas. Productos naturales y sintéticos de importancia.

GLÚCIDOS.

Introducción. Importancia. Definición. Clasificación. Criterios: por su comportamiento frente a la reacción de hidrólisis y frente al reactivo de Fehling. Monosacáridos: definición, clasificación. Quiralidad en los monosacáridos. Series configuracionales D y L. Configuración absoluta R y S. Epímeros. Estructuras cíclicas, hemiacetálicas de monosacáridos. Carbono anomérico, anómeros. Fórmulas de proyección de Fischer y de Haworth (manipulación de la fórmula de proyección de Fischer de la D-glucosa para colocar el grupo OH de C5 en posición adecuada para la ciclación hasta la forma



hemiacetálica en el papel y con modelos moleculares). Mutarrotación. Estructura piranosa y furanosa. Conformaciones de las piranosas. Reactividad química: Formación de éteres y ésteres. Reducción de los monosacáridos. Oxidación de monosacáridos. Formación de acetales (glicósidos) a partir de monosacáridos. El enlace glicosídico como clave para comprender la estructura de los oligosacáridos y polisacáridos. Determinación del tamaño del anillo hemiacetálico mediante la oxidación con ácido periódico. Nociones: Aminoazúcares, desoxiazúcares, azúcares fosforilados, Acido ascórbico (vitamina C). Oligosacáridos: Disacáridos: definición. Ejs.: maltosa, celobiosa, lactosa y sacarosa. Estudio estructural. Inversión de la sacarosa, azúcar invertido. Proceso de extracción y purificación de sacarosa (azúcar de mesa) desde caña de azúcar. Polisacáridos: Definición. Estructura. Ejemplos: almidón (amilosa y amilopectina, fuentes comerciales de almidón, aprovechamiento del maíz: aceite de maíz, gluten, almidón), glucógeno, celulosa. Derivados de la celulosa de importancia comercial.

AMINOÁCIDOS, PÉPTIDOS Y PROTEÍNAS.

Aminoácidos: Definición. Características comunes de los aminoácidos de origen natural. Configuración: Series configuracionales, Configuración absoluta. Clasificación. Nomenclatura. Métodos generales de obtención: a) de fuentes naturales y b) síntesis (partiendo de un ácido halogenado, producción comercial). Propiedades físicas: p_f , solubilidad, momento dipolar. Propiedades químicas: Propiedades ácido-base (anfoterismo). Estructura de zwitterion (sal interna), punto isoeléctrico. Titulación de aminoácidos. Reacciones de la función $-\text{COOH}$, de la función $-\text{NH}_2$, reacciones de ambas funciones. Los aminoácidos en la determinación de la edad de restos fósiles y dientes. Tecnología de los aminoácidos: producción industrial. Obtención actual del ácido L-glutámico. Obtención de aminoácidos por biosíntesis bacteriana. Péptidos: Definición. Unión peptídica. Clasificación. Nomenclatura. Estructura y geometría. Síntesis de péptidos y proteínas. Objetivos de la síntesis. Polimerización y Síntesis racional (no automatizada – cuidadosa estrategia de trabajo: protección de grupo amino, activación del grupo carboxilo y automatizada - ventajas del método). Determinación de la estructura de polipéptidos y proteínas: composición: determinación cuali y cuantitativa. Análisis de la mezcla de aminoácidos. Análisis de residuos terminales. Hidrólisis parcial (ruptura selectiva de enlaces peptídicos). Algunos péptidos de origen natural. Proteínas: Definición. Estructura de proteínas. Desnaturalización de proteínas. Clasificación - diferentes criterios. Producción industrial de proteínas: sectores que integran la industria, proteínas industriales para alimentación: sustratos usados. Tema especial: Estructura y función de una enzima, ingeniería genética.

LÍPIDOS, JABONES Y DETERGENTES.

Definición. Clasificación (diferentes criterios). Obtención a partir de productos naturales. Grasas y aceites: definición. Clasificación. Propiedades físicas de los glicéridos. Ácidos grasos comúnmente presentes en las grasas y aceites: características. Características químicas: Hidrólisis. Saponificación de grasas y aceites. Jabones. Índices. Utilidades. Rancidez: definición, enranciamiento. Hidrogenación de aceites vegetales. Ventajas y desventajas del proceso de endurecimiento, poliinsaturación y salud. Elaidificación y su importancia en control de calidad. Descomposición térmica de grasas y aceites. Aceites secantes, pinturas y barnices. Extracción de las grasas y su refinamiento. Procedimiento de análisis de los ácidos grasos que componen una grasa. ¿Cómo actúan los jabones?. Detergentes



sintéticos: aniónicos, catiónicos, neutros y anfóteros. Nociones sobre Lípidos complejos: importancia biológica, clasificación: fosfolípidos, glicolípidos, esfingolípidos. Ceras: Definición. Ejemplos. Usos. Terpenos y terpenoides: Definición. Regla del isopreno. Métodos industriales de obtención y purificación de aceites esenciales. Usos. Clasificación. Carotenoides. Caucho natural, envejecimiento, vulcanización. Esteroides: Importancia. Definición. Estructura: sustituyentes, grado de saturación, estereoquímica de las uniones anulares y de los sustituyentes. Series configuracionales. Clasificación.

POLÍMEROS SINTÉTICOS.

Introducción. Clasificación. Polimerización: vías radicalaria, catiónicas aniónica. Polímeros estereoregulares. Polímeros de dienos: Cauchos sintéticos (referencia a caucho natural). Copolímeros. Polimerización en etapas: dacrón y Nylon. Polímeros degradables. Aroamidas: recientes poliamidas.

PARTE PRÁCTICA:

- a- Seminario práctico: "Cromatografía".
- b- La cromatografía como técnica analítica:
 - i) "Separación de una mezcla de aminoácidos a fin de determinar su composición: Cromatografía en Papel".
 - ii) "Control de pureza de sólidos: cromatografía en capa delgada".
 - iii) "Identificación de una muestra sólida pura: Cromatografía en capa delgada".
- c- Seminario práctico: "Cromatografía" (continuación).
- d- La cromatografía preparativa: "Separación de productos desde una mezcla de reacción".
- e- Seminario práctico: Bibliografía y búsqueda bibliográfica en química orgánica.
- f- Síntesis de un producto líquido: Propanona: obtención, aislamiento, purificación, control de pureza (CG), caracterización (qca. e IR), identificación (comparación con muestra auténtica). (Nota: el práctico particular puede modificarse).
- g- Síntesis de un producto sólido: p-Bromoanilina a partir de anilina. Protección del grupo amino: acetanilida. Halogenación de acetanilida: p-bromoacetanilida. Eliminación del grupo protector: p-Bromoanilina. (Nota: el práctico particular puede modificarse).

BIBLIOGRAFÍA GENERAL:

Parte Teórica:

- 1) "Química Orgánica". H. Hart y J. Hart. Editorial: Mc Graw Hill. 1995. Biblioteca DIQ, Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas, ejemplar de la profesora.
- 2) "Química Orgánica". T.W.Graham y Solomon. Editorial: Limusa. 1979. Biblioteca DIQ, Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas, ejemplar de la profesora.
- 3) "Química Orgánica". Morrison y Boyd. Editorial: Prentice Hall. Cuarta Edición, 1994 (ó similar). Biblioteca DIQ, Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas.
- 4) "Química Orgánica". J. Mc Murry. Editorial: Sudamericana. Tercera Edición, 1994 (ó similar). Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas, biblioteca DIQ.
- 5) "Química Orgánica". A.Streitweiser y C.H. Heathcock.. Editorial: Sudamericana.



Tercera Edición, 1988 (ó similar). Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas, ejemplar pertenencia personal de la profesora.

6) "Química Orgánica Básica y Aplicada (de la molécula a la industria)". Eduardo Primo Yúfera. Tomos I y II. Editorial: Reverté. 1996. Biblioteca DIQ.

7) "Química Orgánica". Francis A. Carey. Editorial: Mc Graw Hill. Tercera edición, 1999. Ejemplar pertenencia personal de la profesora.

8) "Química Orgánica". Mary A. Fox, James K. Whitesell. Editorial: Pearson Educación. Segunda edición, 2000. Ejemplar pertenencia personal de la profesora.

Parte Práctica:

1) "Técnicas de laboratorio de Química Orgánica". Wiberg. Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas.

2) "Curso Práctico de Química Orgánica". Brewster, Vanderwert y Mcven. Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas.

3) "Fundamentos teórico-prácticos del laboratorio". L.Galagovsky y Kurman. Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas, en la cátedra.

4) "Determinación de estructuras Orgánicas". Pasto y Johson. Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas.

5) "Practical Organic Chemistry". Vogel. Biblioteca Central Fac. Cs. Exactas.

6) "Cromatografía de gases". H.M.McNair. Monografía No 23 de la OEA. 1981. Biblioteca Central de la Fac. de Cs. Exactas, biblioteca INIFTA, ejemplar personal de la profesora.

7) "Cromatografía en papel y capa delgada". X.A.Dominguez S.. Monografía No 16 de la OEA. Biblioteca Central de la Fac. de Cs. Exactas, biblioteca INIFTA, ejemplar personal de la profesora.

8) "Cromatografía líquida de alta presión". H.M.McNair y B.Esquivel H.. Monografía No 10 de la OEA. Biblioteca Central de la Fac. de Cs. Exactas, biblioteca INIFTA, ejemplar personal de la profesora.

9) "Introducción a la cromatografía". D.Abbott y R.S.Andrews. Biblioteca Fac. Cs. Exactas. Biblioteca INIFTA.