

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR					1/5	
BAHIA BLANCA					ARGENTINA	
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA						
PROGRAMA DE:				CÓDIGO:		
ESTRUCTURA y MECANISMOS EN QUÍMICA ORGÁNICA				ÁREA NRO: II		
HORAS DE CLASE				PROFESORA RESPONSABLE		
TEÓRICAS		PRÁCTICAS		Dr. Raúl O. Garay		
Por semana	Por cuatrimestre	Por semana	Por cuatrimestre			
4	60	3	44			
ASIGNATURAS CORRELATIVAS				PRECEDENTES		
APROBADAS				CURSADAS		
				DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS		
<u>DESCRIPCION /OBJETIVOS</u>						
<p>Se trata de manera integrada las interacciones físicas y químicas entre las moléculas orgánicas en fase condensada. Para ello se analiza: a) la estructura y reactividad de moléculas orgánicas aisladas mediante enfoques cualitativos de la teoría de enlaces de valencia y de orbitales moleculares, b) como las interacciones específicas y no-específicas en fase sólida y en solución junto con la arquitectura molecular afectan tanto la morfología como la reactividad respectivamente, c) la metodología experimental y los principios organizativos para estudiar mecanismos de reacción heterolíticos, homolíticos y concertados, d) mediante ejemplos seleccionados, el modo en que la arquitectura molecular e interacciones intermoleculares definen propiedades de interés para su aplicación en materiales orgánicos.</p> <p>Se apunta a que el alumno: a) relacione las propiedades estructurales de la moléculas polifuncionales con su reactividad y organización supramolecular, b) reconozca las distintas arquitecturas moleculares e identifique el origen de las variadas morfologías moleculares y supramoleculares, c) adquiera conocimiento de la metodología utilizada en el análisis de los mecanismos de reacciones orgánicas y en la formulación de mecanismos de reacción razonables, d) establezca relaciones entre estructura, propiedades y las potenciales aplicaciones de éstas en diversos campos.</p>						
<u>PROGRAMA SINTÉTICO</u>						
<p><u>ESTRUCTURA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS</u>: Teoría de enlaces de valencia. Teoría de orbitales moleculares. Teoría de la perturbación de orbitales. Orbitales frontera y reactividad química. <u>INTERACCIONES INTERMOLECULARES</u>. Interacciones específicas y no-específicas. Morfología. Fases anisotrópicas autoensambladas. Clasificación de solventes. Solvatación y reactividad química. <u>ARQUITECTURAS MOLECULARES</u>. Cristales y vidrios moleculares orgánicos. Monómeros, oligómeros, dendrones y polímeros. Materiales orgánicos estructurales y funcionales. <u>ARQUITECTURAS SUPRAMOLECULARES</u>. Fases anisotrópicas autoensambladas. Cristales líquidos, liotrópicos y termotrópicos. Microsegregación. <u>RELACIONES ESTRUCTURA-REACTIVIDAD</u>. Acidez y basicidad. El principio de Pearson. Nucleofilicidad y electrofilicidad. Estudio y descripción de mecanismos de reacciones orgánicas. Tipos de reacciones y mecanismos. Postulación de mecanismos razonables. Evidencia termodinámica y cinética. Relaciones lineales de energía libre. Efectos isotópicos. <u>REACCIONES POLARES EN MEDIO BASICO</u>: Sustitución nucleofílica alifática. Efectos estereoelectrónicos. Eliminaciones. Sustitución y adición nucleofílica en átomos de carbono trigonales. Sustituciones intramoleculares. <u>REACCIONES POLARES EN MEDIO ACIDO</u>: Generación, detección espectroscópica y estabilidad de carbocationes. Sustitución nucleofílica y eliminación unimoleculares. Participación de grupos vecinos. Reordenamientos. Adición electrofílica alifática. Sustitución electrofílica aromática.</p>						
VIGENCIA AÑOS	2022					

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR						2/5	
BAHIA BLANCA		ARGENTINA					
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA							
PROGRAMA DE: ESTRUCTURA y MECANISMOS EN QUÍMICA ORGÁNICA					CÓDIGO:		
					ÁREA NRO: II		
<p><u>REACCIONES RADICALARIAS:</u> Reacciones radicalarias de sustitución y de adición. Aniones radicales. Sustitución radicalaria nucleofílica. <u>REACCIONES PERICICLICAS:</u> Reacciones térmicas y fotoquímicas. Análisis mediante orbitales frontera. Reacciones electrocíclicas, sigmatrópicas y de cicloadición. <u>RELACIONES ESTRUCTURA-PROPIEDADES.</u> Luminiscencia y electroluminiscencia de compuestos conjugados. Quimiosensores. Diodos emisores de luz orgánicos. Estimulación electroóptica de cristales líquidos.</p>							
<u>PROGRAMA ANALÍTICO</u>							
<p><u>Tema 1. ESTRUCTURA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS.</u> Enlace químico. Enfoque cualitativo de la teoría de enlaces de valencia. Hibridación y resonancia. Geometría y energía molecular: energía de tensión. Electronegatividad y dipolos. Polaridad y polarizabilidad. Efectos de campo, inductivo y mesomérico. Efecto hiperconjugativo. Aromaticidad y antiaromaticidad. Reactividad. Enfoque cualitativo de la teoría de orbitales moleculares. Teoría de la perturbación de orbitales. Enlaces homonucleares y heteronucleares. Teoría de orbitales moleculares de Hückel. Sistemas conjugados extendidos. Orbitales frontera y reactividad química. Modelado molecular.</p>							
<p><u>Tema 2. INTERACCIONES INTERMOLECULARES.</u> Interacciones no-específicas. Interacciones específicas: unión puente hidrógeno y complejos de transferencia de carga. Interacciones intermoleculares anisotrópicas. Clasificación de solventes: apolares, polares próticos y polares apróticos. Solvatación y reactividad química. Teoría cuantitativa de efectos del solvente sobre la reactividad química: Reglas de Hughes-Ingold.</p>							
<p><u>TEMA 3. ARQUITECTURAS MOLECULARES.</u> Moléculas calamíticas, estrella, tetrahédricas y espiro. Morfología: cristales orgánicos y vidrios moleculares. Monómeros, oligómeros, dendrones y polímeros. Macromoléculas: lineales, ramificadas, estrella y dendriméricas. Redes: entrecruzamiento. Materiales orgánicos estructurales y funcionales.</p>							
<p><u>TEMA4. ARQUITECTURAS SUPRAMOLECULARES.</u> Moléculas anfipáticas. Fases anisotrópicas autoensambladas. Relación entre estructura química y propiedades mesomórficas. Cristales líquidos liotrópicos y termotrópicos. Cristales líquidos nemáticos, colestéricos, esmécticos y columnares. Microsegregación. Moléculas tipo Janus. Cristales líquidos poliméricos.</p>							
<p><u>Tema 5. RELACIONES ESTRUCTURA-REACTIVIDAD.</u> Acidez y basicidad de hidrocarburos. pKa. Efecto de la estructura. Efecto del medio. Ácidos y bases de Lewis. Ácidos y bases duros y blandos: el principio de Pearson. Nucleofilicidad y electrofilicidad. Regioselectividad. Nucleofilos bidentados. Estudio y descripción de mecanismos de reacciones orgánicas. Paso elemental. Tipos de mecanismos. Tipos de reacciones. Postulación de mecanismos razonables. Evidencia cinética. Postulado de Hammond. Parámetros de activación de Eyring. Relaciones lineales de energía libre: ecuación de Hammett. Valores de sigma y rho. Conjugación directa: variación de sigma. Efectos isotópicos cinéticos primario y secundario.</p>							
VIGENCIA AÑOS		2022					

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE:

ESTRUCTURA y MECANISMOS EN QUÍMICA ORGÁNICA

CÓDIGO:

ÁREA NRO: II

Tema 6. REACCIONES POLARES EN MEDIO BÁSICO. Sustitución nucleofílica alifática. Efecto de la estructura, solvente, nucleófilo y el grupo saliente. Efectos estereoelectrónicos. Sustituciones intramoleculares. Reglas de Baldwin. Eliminaciones bimoleculares. Estereoquímica y regioespecificidad. Sustitución y adición nucleofílica en átomos de carbono alifáticos sp³. Enlaces C=C activados. Adición de Michael. Reacciones del grupo carbonilo. Sustitución nucleofílica aromática en sustratos activados y no activados.

Tema 7. REACCIONES POLARES EN MEDIO ÁCIDO. Generación y estabilidad de carbocationes. Sustitución nucleofílica y eliminación unimoleculares. Participación de grupos vecinos. Reordenamientos: desplazamientos de hidruros y grupos alquilo. Reforming. Reacción de electrofilos con sistemas pi.

Tema 8. REACCIONES RADICALARIAS. Estructura, generación y estabilidad. Reacciones radicalarias en cadena. Mecanismo. Iniciadores, inhibidores y agentes de transferencia de cadena. Factibilidad termodinámica de reacciones radicalarias. Sustitución y adiciones radicalarias. Efectos estereoelectrónicos. Prototipo: polietileno de baja densidad. Aniones radicales. Sustitución radicalaria nucleofílica.

Tema 9. REACCIONES PERICÍCLICAS. Reacciones electrocíclicas. Análisis mediante orbitales frontera. Movimiento conrotatorio y disrotatorio. Interacciones suprafaciales y antarafaciales. Reacciones térmicas y fotoquímicas. Luz solar y desarrollo cancerígeno. Reacciones sigmatrópicas. Generación corporal de vitamina D₂. Reacciones de cicloadición. Estereo- y regioselectividad. Demanda electrónica inversa. Heterodienos y heterodienofilos. Cicloadiciones dipolares 1,3. Química "Click".

Tema 10. RELACIONES ESTRUCTURA-PROPIEDADES. Estructura electrónica y propiedades electroópticas. Oxidación y electroafinidad de compuestos aromáticos. Niveles y bandas electrónicas. Luminiscencia y electroluminiscencia de compuestos conjugados. Arquitectura molecular, morfología y efecto fotovoltaico. Quimiosensores. Diodos emisores de luz orgánicos. Asociación molecular: agregados moleculares y excímeros. Organización supramolecular: estimulación electroóptica de cristales líquidos.

PROGRAMA DE TRABAJOS PRÁCTICOS

Se plantea la resolución de 100 problemas en clases de consulta.

Tema 1: ESTRUCTURA DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

Tema 2: INTERACCIONES INTERMOLECULARES.

Tema 3: ARQUITECTURAS MOLECULARES.

Tema 4: ARQUITECTURAS SUPRAMOLECULARES.

Tema 5: RELACIONES ESTRUCTURA-REACTIVIDAD.

Tema 6: REACCIONES POLARES EN MEDIO BASICO.

Tema 7: REACCIONES POLARES EN MEDIO ACIDO.

Tema 8: REACCIONES RADICALARIAS.

Tema 9: REACCIONES PERICICLICAS.

Tema 10: RELACIONES ESTRUCTURA-PROPIEDADES.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE:
ESTRUCTURA y MECANISMOS EN QUÍMICA ORGÁNICA

CÓDIGO: 6388

ÁREA NRO: II

METODOLOGÍA DE LA ENSEÑANZA

Mediante clases teóricas interactivas se explican los fundamentos teóricos con ayuda de diapositivas, modelos moleculares y, ocasionalmente, programas computacionales de modelado molecular o demostraciones durante la clase. Una copia de todas las diapositivas usadas en el curso se pone a disposición de los alumnos al inicio del mismo. Dado que se consideran bases fundamentales para el estudio razonado:

- a) se estimula la integración de los contenidos con conocimientos adquiridos en otras asignaturas,
- b) se promueve la integración de conceptos de química orgánica enfatizando que un conocimiento de las características estructurales (forma, tamaño, polaridad, anfipaticidad) y las interacciones intermoleculares son las bases para entender tanto la reactividad química como la formación de distintas morfologías y organizaciones supramoleculares.
- c) se resalta que la diversidad de las reacciones orgánicas, y su aparente complejidad, se origina en la combinación de un número limitado de pasos elementales.
- d) se desalienta la visualización esquemática de la reactividad basada exclusivamente en el enfoque de grupo funcional; para ello se trata permanentemente de situar al alumno frente al problema concreto y de utilizar sustratos polifuncionales, este tipo de análisis se ve facilitado por la elección de tratar todas las reacciones heterolíticas en dos temas, ya sea básico o ácido el tipo de reactivo/medio involucrado.
- e) se hace incapié en el eje conceptual: estructura molecular→propiedad molecular→propiedad en fase condensada→requerimientos de la aplicación de interés.

Muchos de los ejemplos de reactividad dados en la teoría o en los problemas planteados en la Guía de Problemas, provienen de la síntesis de fármacos, o de la síntesis industrial en general, lo que da una perspectiva real al alumno acerca de la aplicación de estas reacciones cuando se hace un uso práctico de la síntesis química en beneficio de la fabricación de estructuras de interés. Además, el estudio de los temas de aplicaciones potenciales de materiales orgánicos ayuda a completar una visión actualizada de la importancia de los otros temas desarrollados.

En las clases de consulta, que no son obligatorias, se analizan todos los problemas de la guía de manera secuencial. Los alumnos presentes deben presentar en el pizarrón su resolución, o intento de ella, de uno de los problemas de la guía y discutir las distintas alternativas con el resto de los alumnos presentes. Esta discusión es inducida, moderada, dirigida y/o corregida por el docente presente. El docente controla además la alternancia periódica de los alumnos expositores a fin de garantizar una participación activa de todos ellos.

FORMA DE EVALUACIÓN

La materia se aprueba por promoción. Para ello los alumnos deben sumar 180 sobre 300 puntos en tres exámenes parciales de 3 horas. El mismo examen permite cursar la asignatura si se reúnen entre 130 y 180 puntos y luego rendir el tradicional examen final. En los parciales y en el examen final se testean habilidades adquiridas mediante problemas de aplicación de conceptos teóricos a casos concretos, similares a los planteados en la guía de problemas. Así se promueve la aplicación de los conceptos en la resolución de problemas antes que solicitar la repetición de los mismos.

BAHIA BLANCA	ARGENTINA
--------------	-----------

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE:
ESTRUCTURA y MECANISMOS EN QUÍMICA ORGÁNICA

CÓDIGO:
ÁREA NRO: II

BIBLIOGRAFIA BÁSICA

- F. A. Carey and R. J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms", 5th edition, Springer Verlag. 2007.
- P. Ballesteros García. "Química Orgánica Avanzada" UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2013.
- A. Miller and P. H. Solomon, "Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry", Elsevier Science & Technology Books. 1999.
- K. A. Savin. "Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry". Academic Press, 2014.
- P. E. Collings and M. Hird "Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics" CRC Press, 2017.
- P. E. Collings and M. Hird. "Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics", Taylor & Francis, Inc. 1998.
- J. M. G. Cowie and V. Arrighi. "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials", 3rd Edition. CRC Press, 2007.
- I.M. Ward "Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials, by JMG Cowie and V. Arrighi: Scope: textbook. Level: undergraduate." 2009.
- T. J. J. Muller and U. H. F. Bunz (Eds.), "Functional Organic Materials. Syntheses, Strategies and Applications", WILEY-VCH Verlag. 2007.
- Franky So (Ed.), "Organic electronics. Materials, Processing, Devices and Applications" Taylor and Francis Group, LLC. 2010.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

- M. B. Smith and J. March, "Advanced Organic Chemistry", 6th edition, 2007, J. Wiley & Sons.
- T. M. Lowry and K. S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry", Third Ed., 1987, Harper & Row.
- I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", 1976, J. Wiley & Sons.
- Artículos científicos recientes (reviews), accesibles a través de la Biblioteca Electrónica de Ciencia y Tecnología.

AÑO	PROFESORA RESPONSABLE (firma aclarada)	AÑO	PROFESORA RESPONSABLE (firma aclarada)
2022	Dr. Raúl O. Garay		

V I S A D O

COORDINADORA/ÁREA	SECRETARIO/A ACADÉMICO/A	DIRECTOR/A -DECANO/A
FECHA:	FECHA:	FECHA: