



**Programa de la asignatura
QUÍMICA GENERAL AVANZADA
Curso académico 2010/2011**

Identificación y características de la asignatura				
Denominación	QUÍMICA GENERAL AVANZADA	Código	113718	
Créditos (T+P)	9 (6 +3)			
Titulación	BIOQUÍMICA			
Centro	FACULTAD DE VETERINARIA			
Curso	4.º	Temporalidad	1.º cuatrimestre	
Carácter	Obligatoria diferencial			
Descriptor (BOE)	Teorías atómicas y de enlace químico. Termodinámica química. Cinética y mecanismos de las reacciones químicas. Estudio de los compuestos de carbono. Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos. Aromaticidad. Estereoquímica.			
Profesor/es	Nombre	Despacho	Correo-e	Página web
	Guadalupe Silvero Enríquez	n.º 15	gsilvero	
	Carlos Fernández Marcos	n.º 16	cfernan	
Área de conocimiento	Química Orgánica			
Departamento	Química Orgánica e Inorgánica			
Profesor coordinador (si hay más de uno)	Guadalupe Silvero Enríquez			

FACULTAD DE VETERINARIA
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
 ORGÁNICA E INORGÁNICA



Objetivos y/o competencias

1. Conocer los principios y teorías de la estructura de la materia.
2. Adquirir el conocimiento de los conceptos principales, propiedades físico-químicas y leyes que rigen los procesos químico-orgánicos.
3. Conocer la metodología científica de la Química Orgánica.
4. Conocer la importancia biológica de los principios químicos estudiados.
5. Aplicar los principios de la Química en la resolución de casos concretos.
6. Introducir al alumno en la experimentación en Química Orgánica.
7. Aplicar técnicas experimentales en el trabajo de laboratorio.
8. Lograr la interpretación y explicación de resultados experimentales.

Temas y contenidos

(especificar prácticas, teoría y seminarios, en su caso)

PROGRAMA TEÓRICO

TEMA 1: Estructura atómica.

Primeras teorías atómicas. Modelo atómico de Rutherford. Discontinuidad de la energía: Espectros atómicos. Modelo atómico de Bohr. Modelo de Sommerfeld. Los números cuánticos. Principio de exclusión de Pauli. Reglas de selección. Limitación de estos modelos. Dualismo onda-corpúsculo. Principio de incertidumbre.

TEMA 2: Teoría del enlace químico.

Introducción a la mecánica cuántica. Interpretación física de la ecuación de ondas. Ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. Distribución electrónica. Enlace covalente. Orbitales moleculares. Condiciones de formación del enlace. Energía y simetría de los orbitales moleculares. Polaridad de enlace. Teoría del enlace de valencia. Comparación de teorías. Enlace químico en moléculas poliatómicas. Hibridación. Los enlaces del carbono. El concepto de carbono tetraédrico. Concepto general de isomería. Estructura electrónica y enlace en los compuestos orgánicos. Estructuras de Lewis. Orbitales atómicos y moleculares. Hibridación. Enlaces σ y π . Fuerzas intra- e intermoleculares. Interacciones no covalentes.

TEMA 3: Análisis conformacional y estereoquímica.

Representación espacial de las moléculas. Representación planar de las moléculas tridimensionales. Concepto de conformación. Barreras rotacionales. Proyecciones de Newman. Conformaciones del ciclohexano y ciclopentano. Isomería *cis-trans* en cicloalcanos. Concepto de configuración frente a conformación. Estereoisomería. Moléculas quirales. Actividad óptica y simetría molecular. Enantiómeros y mezclas racémicas. Notación *R/S*. Diastereoisomería. Formas *meso*. Resolución de mezclas racémicas y separación de diastereoisómeros. Rotación restringida en torno al doble enlace: isomería *Z/E*.

TEMA 4: Introducción a la Química Orgánica.

Concepto actual de la Química Orgánica. El carbono como soporte de la vida.



Clasificación de los compuestos orgánicos. Grupos funcionales. Clasificación de las reacciones orgánicas. Definición de electrófilo y nucleófilo. Acidez y basicidad; concepto de pK_a .

TEMA 5: Estudio termodinámico de las reacciones químicas.

Principios de la termodinámica clásica. Primer Principio de la Termodinámica. Estado de un sistema. Variables y ecuaciones de estado. Cambios de estado. Condiciones de equilibrio y espontaneidad. Termodinámica química. Entalpía. Calor de reacción. Ley de Hess. Calor de formación. Ciclo de Born-Haber. Entropía. Entropías de cambio de estado. Entropía de reacción. El tercer principio. Equilibrio químico. Potencial químico y sentido de una reacción química. Energía libre. Condición general de equilibrio químico. K_p y K_c . Constante de equilibrio y energía libre de Gibbs. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura. Principio de Le Châtelier.

TEMA 6: Termodinámica de los equilibrios físicos.

Estados de agregación de la materia. Ley de las fases. Aplicación a sistemas de un componente. Ecuación de Clausius-Clapeyron. La disolución ideal. Equilibrio líquido-vapor en sistemas ideales. Ley de Henry. Ley de Raoult. Sistemas binarios. Equilibrio líquido-líquido. Destilación. Equilibrio sólido-líquido. Equilibrio sólido-gas. Sistemas ternarios. Tensión superficial. Aplicaciones bioorgánicas y bioquímicas de los equilibrios físicos.

TEMA 7: Estudio cinético de las reacciones químicas.

Velocidad de reacción. Orden de reacción y ecuación de velocidad. Métodos experimentales para determinar la velocidad de reacción. Ecuaciones integradas de velocidad. Determinación del orden de reacción. Variación de la velocidad de reacción con la temperatura. Teoría de Arrhenius. El complejo activado. Teoría de colisiones. Teoría del estado de transición. Catálisis.

TEMA 8: Reacciones de los alcanos.

Fuerza de los enlaces de los alcanos: pirólisis. Estructura de los radicales alquilo e hiperconjugación. Combustión de alcanos. Halogenación de alcanos. Aspectos sintéticos de las reacciones radicalarias. Reacción orgánica y equilibrio químico. Cinética de reacción. Mecanismo de reacción e intermedio de reacción: rupturas homolíticas y heterolíticas; aniones, cationes, radicales y carbenos. Estado de transición y energía de activación. Diagramas de perfil de energía. Concepto de control cinético y control termodinámico. Postulado de Hammond. Tensión anular en los cicloalcanos. Reacciones de apertura de ciclopropanos y ciclobutanos.

TEMA 9: Reacciones de haloalcanos: sustitución nucleofílica bimolecular.

Sustitución nucleofílica. Primera aproximación al mecanismo de la sustitución nucleofílica: cinética. ¿Ataque frontal o dorsal? Estereoquímica de la reacción SN_2 . Consecuencias químicas de la inversión en las reacciones SN_2 . Efecto de la estructura del grupo saliente sobre la velocidad de desplazamiento nucleófilo. Efecto de la naturaleza y estructura del nucleófilo en la velocidad de desplazamiento nucleófilo. Efecto de la naturaleza del sustrato sobre la velocidad de desplazamiento nucleófilo. Efecto de los disolventes apróticos.

TEMA 10: Reacciones adicionales de los haloalcanos: sustitución unimolecular y eliminación. Reactivos organometálicos.

Solvólisis de haloalcanos terciarios. Mecanismos: sustitución nucleofílica unimolecular. Efecto de la estructura del sustrato sobre la velocidad de reacción SN_1 ; estabilidad de los carbocationes. Eliminaciones unimoleculares E_1 . Eliminación bimolecular E_2 . Compuestos organometálicos con litio y magnesio: fuentes de carbono nucleófilo. Cupratos. Aplicaciones sintéticas e industriales de los haloalcanos: disolventes halogenados; extintores; freones; polímeros fluorados; pesticidas clorados.



Importancia ambiental de los compuestos organohalogenados.

TEMA 11: Reacciones de los alcoholes y de los éteres.

Síntesis de alcoholes. Reactivos organometálicos con magnesio y litio en la síntesis de alcoholes. Obtención industrial de alcoholes y su utilización. Alcoholes de importancia fisiológica: glicerina, colesterol. Propiedades ácido-básicas de los alcoholes y reactividad. Preparación de alcóxidos y carbocationes. Transposiciones de carbocationes. Oxidación de alcoholes: preparación de aldehídos y cetonas. Desplazamientos nucleófilos con el oxígeno de los alcoholes: síntesis de Williamson y otras síntesis de éteres. Reacciones de los oxaciclopropanos. Análogos con azufre de alcoholes y éteres: tioles y sulfuros. Éteres y glicoles usados como disolventes. Los éteres corona. Resinas epoxi. Fenoles. Comparación entre alcoholes y fenoles.

TEMA 12: Reacciones de los alquenos.

Características químicas del doble enlace. Estabilidad relativa de los dobles enlaces: calores de hidrogenación. Preparación de alquenos a partir de haloalcanos y sulfonatos de alquilo: revisión de la E_2 . Preparación de alquenos por deshidratación de alcoholes. Reacciones de los alquenos. Reacciones de adición. Hidrogenación catalítica de los alquenos. Funcionalización regioselectiva y estereoespecífica de alquenos mediante hidrobromación. Oxidación de alquenos con oxidantes electrofílicos. Adiciones radicalarias sobre los alquenos: formación del producto anti-Markovnikov. Alenos y polienos. Polienos de interés biológico. Polímeros poliénicos. Cicloadiciones y reacciones electrocíclicas. La reacción de Diels-Alder. Estereoquímica de las reacciones electrocíclicas.

TEMA 13: Alquinos: el triple enlace carbono-carbono.

Estructura y enlace en los alquinos. El triple enlace y su influencia sobre los hidrógenos de los alquinos. Formación de aniones acetiluro y sus reacciones. Estabilidad del triple enlace. Preparación de alquinos. Reacciones de los alquinos: reactividad relativa de dos enlaces π . La industria del acetileno. Obtención y uso del acetileno.

TEMA 14: Hidrocarburos aromáticos.

Benceno. Síntesis de derivados del benceno: sustitución electrofílica aromática. Halogenación del benceno. Nitración y sulfonación del benceno. Reacciones de Friedel-Crafts. Activación y desactivación del anillo bencénico. Efecto dirigente de los sustituyentes alquilo. Efectos orientadores de los sustituyentes que pueden interactuar con el anillo bencénico por resonancia. Ataque electrofílico en bencenos disustituídos. Sustitución nucleófila aromática. Hidrocarburos aromáticos con dos o más ciclos. Anillos aromáticos con heteroátomos. Heterociclos aromáticos más importantes. Usos industriales de los hidrocarburos aromáticos. Importancia ambiental y sanitaria de los hidrocarburos aromáticos policíclicos.

TEMA 15: Aldehídos y cetonas: el grupo carbonilo y la adición nucleófila.

Preparación de aldehídos y cetonas. Reactividad del grupo carbonilo: mecanismo de la adición nucleófila. Aldehídos y cetonas adicionan agua y alcoholes para formar hidratos y acetales. Formación de iminas. Adición de carbonos nucleófilos a aldehídos y cetonas. Oxidaciones a ácidos carboxílicos. Reacción de Cannizzaro. Oxidación de Baeyer-Villiger. Reducciones de aldehídos y cetonas. Adición de hidruro. Reducción a alcoholes. Reducción a grupos metileno. Reducción de Clemmensen. Reducción de Wolf-Kishner. Acidez de los hidrógenos en α de aldehídos y cetonas: iones enolato. Equilibrios ceto-enol. α -Halogenación de aldehídos y cetonas: mecanismo y orientación. Reacción del haloformo. Condensación aldólica.

TEMA 16: Reacciones de los ácidos carboxílicos y sus derivados.

Espectroscopia infrarroja de ácidos carboxílicos y sus derivados. Acidez y basicidad



de los ácidos carboxílicos. Preparación de ácidos carboxílicos. Reactividad del grupo carboxilo: el mecanismo de adición-eliminación. Transformación de ácidos carboxílicos en sus derivados: haluros de alcanoílo (acilo) y anhídridos. Síntesis de ésteres. Síntesis de amidas. Reacciones de los ácidos carboxílicos y sus derivados con reactivos organolíticos y magnesianos. Reducción: hidruro de aluminio y litio; otros hidruros. Reactividad relativa de los derivados de ácidos carboxílicos. Química de los haluros de alcanoílo. Química de los anhídridos carboxílicos: análogos de los haluros de acilo. Reacciones de los ésteres. Amidas: los derivados de ácidos carboxílicos menos reactivos. Alcanonitrilos. Preparación y reacciones de los nitrilos. Distribución y papel de los ácidos carboxílicos y sus derivados en la naturaleza.

TEMA 17: Las aminas y sus derivados.

Acidez y basicidad de las aminas. Formación de amiduros. Síntesis de aminas. Reacciones de las aminas. Alquilación. Reacción con carbonilos: iminas y enaminas. Sales de imonio. Aminación reductora. Los compuestos de amonio cuaternario. Eliminación de Hofmann. Aminas de interés industrial. Anilinas. Resinas de intercambio iónico. Sales de amonio como catalizadores de transferencia de fase. Grupos funcionales que contienen enlaces nitrógeno-nitrógeno o nitrógeno-oxígeno. Nitrocompuestos y nitrosocompuestos. Isocianatos. Oxidación de aminas: hidroxilaminas y *N*-óxidos. Eliminación de Cope. Oximas. Hidrazinas e hidrazonas. Reacción de Shapiro. *N*-nitrosocompuestos. Azocompuestos. Sales de diazonio aromáticas. La industria de los colorantes azóicos y pigmentos orgánicos. Diazoalcanos. Generación de carbenos. Transposición de Wolff. Azidas. Transposición de Curtius y relacionadas. Óxidos de nitrilo, nitronas y nitronatos. Reacciones 1,3-dipolares.

SEMINARIO: Determinación de estructuras en Química Orgánica.

Métodos experimentales de determinación de la masa molecular. Análisis de combustión. Punto de fusión y pruebas de grupo funcional. Técnicas espectroscópicas. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón: fundamentos. Espectroscopia infrarroja: fundamentos. Espectrometría de masas. Espectroscopia ultra-violeta. Cristalografía de rayos X.

PROGRAMA DE PRÁCTICAS

Práctica 1: Síntesis del analgésico fenacetina. Transformación en el edulcorante dulcina.

Práctica 2: Preparación del ácido 4-vinilbenzoico por reacción de Wittig.

Práctica 3: Adición nucleofílica al carbonilo. Síntesis de ciclohexanoxima.

Práctica 4: Sustitución aromática electrofílica. Síntesis por pasos de la 4-bromo-2-nitroanilina.

Nota: Estas prácticas podrán ser sustituidas por otras de similares características.

FACULTAD DE VETERINARIA
 DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
 ORGÁNICA E INORGÁNICA
 Avenida de la Universidad
 06006 BADAJOS, ESPAÑA

[Firma manuscrita]



Criterios de evaluación

- Para aprobar la asignatura deben aprobarse independientemente las partes **teórica y práctica**.
- La evaluación de la **TEORÍA** se realizará mediante un Examen Final, que podrá constar de cuestiones teóricas y problemas. La calificación de este examen contribuirá un 90% a la nota final.
- LA ASISTENCIA A **PRÁCTICAS** ES OBLIGATORIA.
- La evaluación de las **PRÁCTICAS** (que contribuirá un 10% a la nota final) tendrá en cuenta el grado de conocimiento y destreza demostrado por el alumno durante su realización, así como un informe final, que cada alumno deberá presentar obligatoriamente finalizado el período de prácticas.
- Los alumnos que no superen las **PRÁCTICAS** en la convocatoria ordinaria de febrero, podrán hacer, en las convocatorias de junio o septiembre en las que estén matriculados, un Examen Práctico, que consistirá en el diseño y realización con éxito de un experimento propuesto por el profesor, similar a los contenidos en el Programa.

Bibliografía

TEXTOS BÁSICOS RECOMENDADOS:

- L. G. Wade, Jr. Química Orgánica, 5ª Ed. Pearson - Prentice Hall, 2004. Versión en castellano de la 5ª edición inglesa: L. G. Wade, Jr. Organic Chemistry, 5th Ed. Prentice Hall. New Jersey, 2002.
- John McMurry. Organic Chemistry, 6th edition. Brooks-Cole Pub. Co., 2004. Versión en castellano de la 5ª edición inglesa: John McMurry. Química Orgánica. Thomson Editores, 2000.

TEXTOS ALTERNATIVOS Y/O COMPLEMENTARIOS:

- Tinoco y otros. Physical Chemistry. Principles and Applications in Biological Sciences. 4th Edition. Prentice Hall. 2002.
- P. Atkins, J. De Paula. Physical Chemistry for the Life Sciences. Oxford University Press. 2006.
- P. Atkins, J. De Paula. Atkins, Physical Chemistry, 7th Edition. Oxford University Press. 2002.
- N. Price, R. A. Dwek, R. G. Ratcliffe, M. R. Wormald. Principles and Problems in Physical Chemistry for Biochemists, 3rd Edition. Oxford University Press. 2001.
- N. Levine. Fisicoquímica, 4ª Edición. McGraw-Hill. 1996.
- K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore. Organic Chemistry. Structure and Function; 4th edition. W. H. Freeman & Company; 2003. Versión en castellano: K. P. C Vollhardt, N. E. Schore. Química Orgánica, 3ª edición. Omega. Barcelona, 2000.
- Paula Y. Bruice. Organic Chemistry, 4th edition. Prentice Hall. New Jersey; 2004. T. W. Solomons. Organic Chemistry, 8th Ed. John Wiley



& Sons. 2003. Versión en castellano de la 5ª inglesa: T. W. Solomons. Química Orgánica. Limusa-Wiley. 1999.

- F. A. Carey. Organic Chemistry, 5th Ed. McGraw-Hill. 2003. Versión en castellano: F. A. Carey. Química Orgánica, 3ª Ed. McGraw-Hill. 1999.
- Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower. Introduction to Organic Chemistry, 3th edition. MacMillan Publishing Company; 1992. Versión en castellano: A. Streitwieser, C. H. Heathcock. Química Orgánica. 3ª edición. Interamericana; 1986.
- R. T. Morrison, R. N. Boyd. Organic Chemistry. 6th edition. Prentice Hall; 1992. Versión en castellano: R. T. Morrison, R. N. Boyd. Química Orgánica. 5ª edición. Fondo Educativo Interamericano; 1990.
- E. Primo Yúfera. Química Orgánica Básica y Aplicada. De la Molécula a la Industria. Reverté. Barcelona, 1996, vols. 1 y 2

Tutorías: Guadalupe Silvero Enríquez

	Horario	Lugar
Lunes		
Martes	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 15
Miércoles	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 15
Jueves	10 a 12 horas	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 15
Viernes		

Tutorías: Carlos Fernández Marcos

	Horario	Lugar
Lunes		
Martes	10-12	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 16
Miércoles	10-12	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 16
Jueves	10-12	Dpto. Química Orgánica e Inorgánica. Despacho nº 16
Viernes		

FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA
Avenida de la Universidad
CÁCERES, E-10071 (ESPAÑA)

G. Silvero