

590
1984

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: QUIMICA ORGANICA

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA A (Mecanismos de Reacciones Orgánicas)

CARRERA: Lic. en Ciencias Químicas ORIENTACION Química Orgánica

PLAN: anterior

CARACTER: Optativa

DURACION DE LA MATERIA: cuatrimestral

HORAS DE CLASE: a) Teóricas .4.bs. b) Problemas.4.bs..
c) Laboratorio.....

ASIGNATURAS CORRELATIVAS QUIMICA ORGANICA III, FISICA I

PROGRAMA

Cinética (revisión) Tratamiento de los datos cinéticos. Orden y molecularidad. Reacciones complejas. Teoría de colisiones. Efecto jaula. Teoría absoluta de velocidades de reacción. Efecto túnel.

Cinética de reacciones orgánicas. Efectos isotópicos. Efectos estéricos. Efectos de solvente. Reacciones entre moléculas no polares, entre moléculas dipolares y entre iones. Efectos salinos primarios, secundarios.

Relaciones lineales de energía libre. Ecuación de Hammett. Efectos de cambios en el mecanismo de reacción sobre la relación de Hammett. Relaciones ρ y ρ^+ . Ecuación de Taft. Desviación de la ecuación debido a efectos de resonancia e hidrógeno alfa. Efectos estéricos en reacciones alifáticas. Efecto orto. Sustitución aromática. Relación de Brown.

Función de acidez

Catálisis ácido-base general y específica. Ley de Brønsted. Efectos de solvente. Ecuación de Grunwald-Winstein. Efecto del grupo entrante. Ecuación de Swain y Scott. Relación entre basicidad y nucleofilicidad. Efecto de las fuerzas de dispersión. Ecuación de Edwards. Relación entálpico-entrópica. Temperatura isocinética.

Métodos para el estudio de mecanismos de reacción: cinéticos; evidencias de la formación de intermediarios. Uso de isótopos y moléculas marcadas, estereoquímica. Métodos para el estudio de reacciones muy rápidas.

Aprobado por resolución DN 984/84

La técnica de polimerización en emulsión, su importancia tecnológica. Otras técnicas. Caucho sintético y látices. Polímeros y sus propiedades. Polímeros sintéticos. Idea de su preparación. Cinética de crecimiento por peso y cinética de crecimiento por pasos y cinética de crecimiento en cadena.

Polimerización en emulsión. Ventajas de esta técnica. Imagen del proceso. Micelas, concepto y significado. Peso molecular de los polímeros obtenidos en emulsión. La reacción de transferencia de cadena. Recetas para la preparación de caucho sintético. Sistemas de iniciación, más comúnmente empleados en la polimerización en emulsión. Mecanismo de formación de radicales libres. Peróxidos, hidroperóxidos y sistemas redox.

Cinética y mecanismo de la descomposición del persulfato de potasio en medio acuoso. Efecto de distintas sustancias sobre la descomposición térmica del persulfato de potasio en agua. Mecanismos de la iniciación por iones persulfato. Efecto de la concentración del persulfato sobre la velocidad de polimerización.

Sustancias formadoras de micelas. El c.m.c. Solubilización de líquidos hidrofóbicos por micelas. Cinética de la polimerización en emulsión. Mecanismo de Harkins. Teoría de Smith y Ewart. Reacción de polimerización "compartimentada". Teoría de la nucleación homogénea.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- RATES AND EQUILIBRIA OF ORGANIC REACTIONS J.E. Leffler y E. Grunwald Wiley (1965)
 - PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, Hine, McGraw Hill (1962)
 - PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, Wiberg, Wiley (1968)
 - MECHANISM IN ORGANIC CHEMISTRY, Alder, Baker & Brown, Wiley-Inters (1971)
 - THE INVESTIGATION OF ORGANIC REACTIONS, Ross, Stewart, Prentice Hall.
 - STERIC EFFECTS IN ORGANIC CHEMISTRY, M.S. Newman, Wiley, 1956, cap. 13
 - AN INTRODUCTION TO PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, Kosower, 1968
 - TECHNIQUES IN ORGANIC CHEMISTRY, A. Weissberger, Ed. Vol. 8 y 9
 - "RATES AND MECHANISM OF REACTIONS, Parte I y II, 1962
 - STRUCTURAL EFFECTS ON EQUILIBRIA IN ORGANIC CHEMISTRY, J Hine, Wiley 1975
- 2.- EMULSION POLYMERIZATION Bovey, Kolthoff, Medalia y Mechan (Collection of High Polymers)
 - EMULSION POLYMERIZATION. THEORY AND PRACTICE. D.C. Blackley Applied Science Publishers, London 1975
 - MACROMOLECULAR CHEMISTRY Vol. 1. The Royal Society of Chemistry 1980. Specialist Periodical Reports

JUL 1984

Fecha.....

Firma Profesor *[Handwritten Signature]*.....

Firma Director.....

[Handwritten Signature]
Dra. N. BARBATTI NUDELMAN
DIRECTOR INT. QUIMICA ORGANICA