

7 Q.O.
1984

ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA I

CARRERA: Lic. en Ciencias Químicas

PLAN: Vigente

CARACTER: Obligatoria

DURACION DE LA MATERIA: 1 Cuatrimestre

HORAS DE CLASE: a) Teóricas 4 hs. sem. Problemas: 3 hs. sem.

b) Prácticas: 9 hs. sem.

c) Totales: 16 hs. sem.

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: Química General e Inorgánica II.

PROGRAMA.1. Introducción.

Química Orgánica: definición. Panorama histórico y actual. Métodos de separación, purificación y caracterización de las sustancias orgánicas. Fórmula mínima y molecular. Estructura, isómeros estructurales.

2. Uniones químicas.

El átomo de hidrógeno: funciones de onda, orbitales, números cuánticos. Átomos polielectrónicos. El átomo de carbono. Hibridación. Orbitales moleculares. Las uniones carbono, carbono simple, doble y triple. Electronegatividad y dipolos. Energías de unión.

3. Grupos funcionales.

Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos, alquinos. Hidrocarburos alicíclicos. Hidrocarburos aromáticos. Derivados halogenados. Grupos funcionales que contienen oxígeno: alcoholes, fenoles, éteres, aldehidos, cetonas, ácidos, ésteres. Grupos funcionales que contienen nitrógeno: aminas, nitro compuestos, nitrilos, amidas. Compuestos heterocíclicos.

4. Estereoquímica.

Estereoisomería. Estructura, configuración, conformación. Análisis conformacional: rotación alrededor de uniones simples carbono-carbono; conformaciones de los alcanos. Diagrama de energía. Proyecciones de Neumann y fórmulas de caballete.

Isomería geométrica: rotación impedida alrededor de uniones de carbonos carbonos-carbono. Nomenclatura, E-Z. Estabilidad relativa.
Isomería óptica: disimetría molecular. Alcanos, espiranos, difenilos, carbono asimétrico. Poder rotatorio. Sustancias con más de un carbono asimétrico. Diastereoisómeros; forma meso y formas eritro y treo. Modificaciones racémicas: racemización, epimerización; resolución. Configuración absoluta y relativa. Representación plana de configuraciones, convención de Fischer. Nomenclatura configuracional.

5. Propiedades físicas y estructura.

Interacciones intermoleculares: fuerzas de van der Waals, London, dipolo-dipolo, unión hidrógeno. Correlaciones entre algunas propiedades físicas y estructura.

6. Tipos de reacciones.

Clasificación: reacciones de sustitución, adición y eliminación. Reacciones homolítica y heterolíticas. Intermediarios de reacción. Reactivos nucleofílicos y electrofílicos. Energías de reacción. Teoría del estado de transición. Diagramas de energía. Control cinético y termodinámico.

7. Alcanos. Substitución homolítica.

Estructura. Nomenclatura. Grupos alquilo. Isomería de posición. Propiedades físicas. Métodos de síntesis: hidrogenación de alquenos; reducción de halogenuros de alquilo; reducción de cetonas: reacción de Wurtz; método de Kolbe. Reacciones: combustión, isomerización, cracking, deshidrogenación, halogenación, nitración. Reacciones de sustitución homolítica; estabilidad de los radicales libres.

8. Cicloalcanos.

Estructura. Nomenclatura. Análisis conformacional. Tensión de los anillos: teoría de Baeyer; métodos de obtención: ciclación de dehalogenuros; adición de carbenos. Reacciones de ciclopropano, ciclobutano y cicloalcanos mayores: hidrogenación, reacción con bromo e hidrácidos.

9. Alquenos. Adición electrofílica y homolítica.

Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo, deshidratación de alcoholes, deshalogenación de dihalogenuros vecinales, reducción de alquilos. Reacciones de adición electrofílica trans: halogenación, hidrohalogenación, hidratación, formación de halohidridos, polimerización. Mecanismo; orientación; estereoquímica. Adiciones cis: Hidroboración, epoxidación, oxidación con tetróxido de osmio y permanganato de potasio, adición de carbenos. Reacciones de adición homolítica: adición de bromuro de hidrógeno, polimerización. Hidrogenación catalítica. Cicloadiciones: reacción de Diels-Alder. Sustitución alílica. Dienos: Clasificación. Doble enlace conjugados: estabilización. Adición 1,2 y 1,4: control cinético y termodinámico.

10. Alquinos.

Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Método de preparación: deshidrohalogenación de hidrocarburos vecinales y geminales; alquilación de alquilos terminales. Reacciones de adición: hidrogenación, halogenación, hidrohalogenación, hidratación, hidrobromación. Carácter ácido, formación de sales. Transposición de la triple ligadura.

11. Hidrocarburos aromáticos. Aromaticidad. Sustitución electrofílica aromática.

Benceno. El problema de su estructura. Fórmula de Kekulé. Estructura electrónica. Método de los orbitales moleculares y de la resonancia. Aromaticidad: regla de Huckel, ejemplos. Nomenclatura de los derivados del benceno.

Sustitución electrofílica aromática: nitración, halogenación, sulfonación, alquilación, acilación. Efectos de los sustituyentes: orientación, activación, desactivación.

Mecanismos. Derivados polisustituídos. Oxidación de cadenas laterales. Reducción de compuestos aromáticos.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos. No condensados: bifenilo.

Arilalcanos: hexafeniltano: disociación. Condensados: naftaleno, antraceno, fenantreno. Estructuras. Reacciones de sustitución electrofílica: reactividad de los distintos carbonos. Reducción, oxidación y adición.

12. Hidrocarburos de importancia industrial.

Hidrocarburos en la naturaleza: gas natural, petróleo, esquistos bituminosos. Bases químicas de los métodos tecnológicos de producción de hidrocarburos a partir del petróleo y por destilación de la hulla. Hidrogenación del carbón y del óxido de carbono. Metano, etileno, propileno, butenos, acetileno, benceno, tolueno. Polímeros de hidrocarburos no saturados. Nociones de los principales procesos petroquímicos.

13. Análisis estructural. Métodos espectroscópicos.

Determinación de estructuras de las sustancias orgánicas: principios; métodos clásicos y modernos. Espectros ultravioleta y visible: niveles electrónicos, correlaciones. Espectros infrarrojos: vibraciones moleculares. Tablas. Espectros de resonancia magnética nuclear. Desplazamientos químicos. Acoplamiento de spin. Espectros de masa: ion molecular, fragmentaciones. Determinación de estructuras mediante el empleo de los métodos espectroscópicos.

14. Derivados halogenados. Sustitución nucleofílica y reacciones de eliminación.

Halogenuros de alquilo. La unión carbono-halógeno. Propiedades físicas. Métodos de obtención: a partir de alcanos, alquenos, alcoholes, cetonas, alquinos. Obtención de ioduros.

Sustitución nucleofílica en carbono saturado: mecanismos S_N1 y S_N2 . Reactividad, estereoquímica. Reacciones competitivas.

Eliminación: mecanismos $E1$ y $E2$. Reactividad, orientación, estereoquímica. Halogenuros de arilo. Sustitución nucleofílica aromática. Mecanismo bimolecular, activación. Mecanismo eliminación-

adición: bencenos. Reactividades relativas de halogenuros de alquilo, vinilo, alilo, bencilo y arilo. Reducción de halogenuros. Compuestos organometálicos: reacciones de los compuestos organosódicos (Wurtz): obtención de difenilos. Compuestos organomagnésicos: reactivos de Grignard, preparación, estructura, importancia en síntesis.

15. Alcoholes y fenoles. Reacciones de transposición.

Alcoholes. Estructura. Nomenclatura. Clasificación. Propiedades físicas: unión hidrógeno. Métodos de preparación: a partir de alquenos (adición de agua, hidrobioración), a partir de compuestos carbonílicos (reducción, adición de reactivos de Grignard), a partir de halogenuros de alquilo, de ácidos carboxílicos y ésteres, de epóxidos. Alcoholes de importancia industrial, metanol, propanoles, butanoles; métodos de producción. Reacciones. Propiedades ácidas y básicas. Formación de éteres, epóxidos y ésteres. Oxidación. Conversión en halogenuros de alquilo. Deshidratación. Polialcoholes: 1,2 glicoles. Preparación. Ruptura oxidativa. Formación de derivados cíclicos. Etilenglicol, glicerina. Reacciones de transposición, tipos principales, mecanismos, transposición pinacolínica y retropinacolínica. Fenoles. Estructura electrónica. Propiedades físicas. Métodos de preparación: fusión alcalina de ácidos sulfónicos. Hidrólisis de sales de diazonio. Métodos industriales. Reacciones químicas: acidez, esterificación, eterificación, oxidación, sustitución en el anillo, condensación con aldehidos: resinas fenólicas. Polifenoles: miembros más importantes.

16. Eteres y epóxidos.

Eteres: estructura y propiedades físicas. Métodos de obtención: Síntesis de Williamson, deshidratación de alcoholes, metilaciones con diazometano. Reacciones: sales de oxonio ruptura por ácidos, oxidación. Epóxidos: métodos de obtención: deshidrohalogenación y oxidación de dobles ligaduras. Oxido de etileno. Reacciones: apertura catalizada por ácidos y bases. Reacción de Grignard. Otros éteres cíclicos.

Bibliografía.

- "Química Orgánica"; Morryson y Boyd, Fondo Educativo Interamericano, 1976.
- "Química Orgánica"; Slomons T.W.G., Ed. Limusa, 1979.
- "Química Orgánica"; Allinger y otros, Ed. Reverté, 1973.
- "Organic Chemistry"; Hendrickson, Cram. Hammond, 3a. ed. Mc Graw-Hill, Kogakusha, 1970.
- "Química de los Compuestos Orgánicos"; Noller, Ed. Médico Quirúrgica, 1968.

Profesor Coordinador: Dr. Jorge H. COMIN

Profesoras: Dra. Alicia SELDES
Dra. María Nélica MAZZINI
Dra. Ana María PORTO