

1960

57

QUIMICA ORGANICA I (1960)

Dr. Venancio Quilófer

- 1) Definición de la química orgánica. Clasificación de los compuestos orgánicos. Los métodos de purificación: cristalización, destilación, sublimación, diferentes tipos de cromatografía; distribución en contracorriente. Métodos para identificar y establecer la pureza de las sustancias orgánicas: puntos de fusión y ebullición. Otras constantes físicas. Espectros de absorción. Principios del análisis elemental orgánico cualitativo y cuantitativo. Fórmula mínima, molecular y estructural.
- 2) El átomo de carbono. Estados de valencia. Orientación espacial de las valencias. Uniones químicas del carbono con los demás elementos: covalencia. Combinaciones del carbono y el hidrógeno. La unión simple carbono - carbono y carbono - hidrógeno. Alcanos: Series homólogas. La libre rotación entre carbonos. Isomería de posición. Métodos de preparación: síntesis de Wurtz. Propiedades químicas: oxidación; acción del calor (isomerización, dehidrogenación, cracking). Halogenación de los alcanos. La unión carbono - halógeno. Halogenuros de alquilo saturados. Definición, nomenclatura y propiedades físicas.
- 3) Alquenos. Naturaleza de la unión doble carbono - carbono. Uniones sigma y pi: dirección de las valencias e impedimento de la libre rotación. Isomería cis - trans. Métodos de síntesis de los alquenos: Reacciones de eliminación. Propiedades químicas principales. Reacciones de adición a la doble ligadura: hidrógeno, hidrácidos, halógenos, etc.. Catálisis de hidrogenación, catalizadores más usuales. Reacciones de los halogenuros de alquilo. Polienos. Compuestos con dos dobles ligaduras: acumuladas (aleno); conjugadas (butadieno); aisladas (dialilo). Reacciones diferenciales. Reacciones de adición. Ozonización. Alquinos. Naturaleza de la triple ligadura. Métodos de preparación. Propiedades químicas. Reacciones de adición. Hidrocarburos alifáticos en la naturaleza. Petróleo, parafinas, minerales. Bases químicas de los métodos tecnológicos de producción de hidrocarburos alifáticos a partir del petróleo, de la hidrogenación del carbón y del óxido de carbono. Producción de algunos hidrocarburos en particular: metano, etileno, propeno, acetileno, butilenos, etc..
- 4) Reacción de los halogenuros de alquilo con metales. Combinaciones metales - carbono. Derivados magnesianos: reactivo de Grignard. Derivados del zinc. Derivados del plomo. Derivados del litio.

- 5) Hidrocarburos alicíclicos. Métodos de preparación. Estabilidad. Ciclohexano. Conformaciones: uniones axiales y ecuatoriales. Propiedades químicas principales.
- 6) Hidrocarburos aromáticos. El benceno como representante clásico de aromaticidad. El problema de su estructura. Condiciones químicas: estabilidad, igualdad de los átomos de carbono y número de isómeros de sustitución. Evolución de la teoría. El método de la mesomería (resonancia). Síntesis de homólogos del benceno: reacciones de Wurtz-Fittig y de Friedel y Crafts. Tolueno, xileno, etc.. Reacciones del benceno. Hidrogenación y oxidación. Sustitución. Mecanismo de la reacción de sustitución. Orientación en bencenos monosustituidos. Teoría: efecto inductivo y efecto mesomérico. Halogenación, nitración, sulfonación. Caso particular del tolueno. Derivados nitrados y nitrosados, alifáticos y de cadenas laterales aromáticas.
- 7) Recapitulación sobre las reacciones de las sustancias orgánicas. Reacciones homolíticas y heterolíticas. Reactivos nucleofílicos, electrofílicos y radicales. Aplicación a la adición en las dobles ligaduras, a las reacciones de eliminación y a la sustitución alifática y aromática. Influencias estructurales. La regla de Markownikow.
- 8) Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Estructura, síntesis y propiedades químicas de algunos hidrocarburos no condensados (difenilo, difenilmetano, trifenilmetano) y condensados (naftaleno, antraceno, fenantreno). Reacciones de sustitución (halogenación, nitración, sulfonación). Hexafeniletano: disociación. Radicales libres con carbono trivalente. Bases químicas de los métodos tecnológicos de obtención de los hidrocarburos aromáticos. Destilación de la hulla y el petróleo como materia prima.
- 9) Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Métodos de síntesis. La reacción de sustitución alifática. Alcoholes principales: Metanol, etanol, propanoles, butanoles y alcoholes amfílicos. Alcoholes superiores. Reacciones químicas más importantes. Carbono asimétrico. Estereoisomería: actividad óptica. Enantiomorfos o antípodas ópticos. Racémicos. Su desdoblamiento. Estereoisomería de sustancias sin carbono asimétrico. Condiciones de asimetría molecular. Alenos y difenilos.
Alcoholes derivados de hidrocarburos alicíclicos: ciclohexanol. Reacciones principales. Polialcoholes: glicoles, glicerina y tetritas. Sustancias con dos carbonos asimétricos. Mesoformas. Fenoles. Métodos de síntesis. Fenol y homólogos. Di- y tri-fenoles. Naftoles. Fenoles sustituidos (cloro y nitrofenoles).

- 10) Eteres. Síntesis de Williamson, deshidratación de alcoholes. Reacciones químicas. Eteres alifáticos y éteres fenólicos. Epóxidos: óxidos de etileno y propileno. Peróxidos orgánicos. Tioalcoholes y tioéteres. Preparación y productos de oxidación: ácidos sulfínicos y sulfónicos, sulfóxidos y sulfonas. Tiofenoles. Preparación y reacciones.
- 11) Aldehidos y cetonas. La unión doble carbono - oxígeno. Métodos de preparación. Reacciones químicas: a) Reacciones del grupo metileno activo: aldolización, crotonización; b) Reacciones del grupo carbonilo: derivados de identificación. Acetales; c) Reacciones de polimerización. Rinacol. Transposición pinacólica y retropinacólica. Mecanismos. Tioaldehidos. Polimerización. Aldehidos no saturados: acroleína y aldehido crotonicos. Cetonas alicíclicas: ciclo pentanona y ciclohexanona. Aldehidos y cetonas aromáticas. Métodos especiales de síntesis. Benzaldehido, aceto- y benzofenona. Aldehidos fenólicos: aldehido salicílico, vainillina. Bases químicas de los métodos tecnológicos de obtención de aldehidos y cetonas importantes y de sus derivados. Aldehido fórmico y sus derivados (urotropina). Acetaldehido, vainillina. Acetona, butanona. Quinonas. Métodos de síntesis. Propiedades químicas principales. Quinonas derivadas del benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno.
- 12) Terpenos. Hidrocarburos terpénicos acíclicos: mirceno. Terpenos monocíclicos: dipenteno y limoneno. Determinación de su estructura. Terpineoles. Terpina. Terpenos bicíclicos: diversos grupos. Pinano: alfa y beta pinenos. Su estructura. Canfano: bornileno. Alcoholes terpénicos: borneol y mentol. Cetonas terpénicas: alcanfor y mentona. Estructuras.
- 13) Aminas. Unión carbono - nitrógeno. Propiedades del nitrógeno unido al carbono. Aminas primarias, secundarias y terciarias y bases de amonio. Métodos generales de síntesis de aminas alifáticas. Métodos particulares de preparación de clases únicas de aminas. Propiedades químicas. Aminación reductiva, reacción de Leuckart. Reacción de Mannich. Diaminas alifáticas: etilendiamina. Aminas aromáticas. Anilina. Preparación por reducción del nitrobenzeno. Productos intermedios de la reducción. Nitrosobenceno y fenil hidroxilamina. Productos de condensación. Azo, azoxi e hidrazobenceno. Transposición bencídínica. Hidracinas substituídas disociables. Radicales con nitrógeno bivalente. Diazotación de las aminas. Sales de diazónico: estructura. Algunas reacciones simples de las sales de diazonio. Diaminas derivadas del benceno y aminas derivadas del naftaleno. Substitución en las aminas aromáticas. Aminofenoles.

- 14) Ácidos carboxílicos. Estructura del grupo carboxílico. Funciones que pueden considerarse derivadas de dicho grupo: halogenuros de ácido, amidas, amidinas, nitrilos e isonitrilos. Funciones éster y orto-éster. Métodos de síntesis de la función carboxílica alifática. Métodos especiales de la serie aromática.
- Ácidos dicarboxílicos alifáticos. Métodos de síntesis. Diferencias en sus reacciones químicas.
- Ácidos carboxílicos aromáticos. Obtención y síntesis de los principales ácidos mono y dicarboxílicos. Bases químicas de los métodos tecnológicos para obtener ácidos carboxílicos.
- Ácidos alifáticos: fórmico, acético, propiónico, butírico, estereárico.
- Ácidos etilénicos: crotonico y oléico, linoléico. Ácidos acetilénicos: ácido propiólico. Ácido oxálico, malónico, adípico. Ácidos aromáticos: ácido benzóico y ácido ftálico.

Para cada grupo de sustancias se discutirá la definición, nomenclatura y propiedades.

Bibliografía para la parte teórica

- (I) Brewster, Química Orgánica, Buenos Aires.
- (I) Fieser y Fieser, Química Orgánica, Mexico.
- (I) Finar, Química Orgánica (2 vols.), Madrid.
- (I) Química de los compuestos del carbono, Buenos Aires.
- Novelli, Química Orgánica, Buenos Aires.

Bibliografía para la parte práctica

- (I) Morton, Técnicas de laboratorio en Química Orgánica, Madrid.
- Vogel, Practical Organic Chemistry, Londres.
- (A) Gattermann - Wieland, Prácticas de laboratorio de química orgánica, Madrid.

NOTA: Traducciones. Las ediciones originales están escritas en inglés (I) o en alemán (A).