

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

CURSO DE QUIMICA ORGANICA I

Programa correspondiente al año 1961

Profesor: Dr. Jorge A. Brioux

- 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, deshidrogenación, 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 (de hidrógeno, hidrácidos y halógenos). Hidrogenación catalítica, catalizadores más usuales. Reacciones de los halogenuros de alquilo. Polienuenos. 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, aceites 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. Uniones metal - 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 la 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 de sustitución. Orientación en bencenos monosustituídos. Teoría: efectos inductivo y mesomérico de los sustituyentes. 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 libres. Aplicación a la adición en las dobles ligaduras, a las reacciones de eliminación y a las sustituciones alifáticas y aromáticas. Influencias estructurales. La regla de Markownikow.
- 8) Hidrocarburos aromáticos policíclicos. Estructuras, síntesis y propiedades químicas de algunos hidrocarburos no condensados (naftaleno, antraceno, fenantreno). Reacciones de sustitución (halogenación, nitración, sulfonación). Hexafeniletanol disociación. Radicales libres con carbono trivalente. Clasificación y propiedades generales. Formación de radicales libres por homólisis térmica de uniones químicas. Bases químicas de los métodos tecnológicos de obtención de los hidrocarburos aromáticos. Destilación de la hulla; el petróleo como materia prima.
- 9) Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Métodos de síntesis. Alcoholes principales: metanol, etanol, propanoles, butanoles y alcoholes amílicos. Alcoholes superiores. Reacciones químicas más importantes. Carbono asimétrico. Estereoisomería: actividad óptica. Enantiomorfos o antípodos ópticos. Racematos. 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) Aldehídos y cetonas. La unión doble carbono-oxígeno. Métodos de preparación. Reacciones del grupo metileno activado: aldolización, crotonización. Reacciones del grupo carbonilo: derivados de identificación, acetales. Reacciones de polimerización. Pinaacol. Transposiciones pinacólica y retropinacólica. Mecanismos. Tioaldehídos. Polimerización.
Aldehídos no saturados: acroleína y aldehídos.
Cetonas alicíclicas: ciclo pentanona y ciclohexanona. Aldehídos y cetonas aromáticas. Métodos especiales de síntesis. Benzaldehído, aceto - y benzofenona. Aldehídos fenólicos: aldehído salicílico, vainillina. Bases químicas de los métodos tecnológicos de obtención de aldehídos y cetonas importantes y de sus derivados. Aldehído fórmico y sus derivados (urotropina).

- Acetaldehído, vainillina. Acetona, butanona. Quinonas. Métodos de síntesis. Propiedades químicas principales. Quinonas derivadas del benceno, naftaleno, antraceno y fenantreno. Semiquinonas.
- 12) Terpenos. Hidrocarburos terpénicos acíclicos; mirceno. Caucho, reacciones y estructura. Cauchos sintéticos. Terpenos monocíclicos: dipenteno y limoneno. Determinación de su estructura. Terpeneoles. Terpina. Terpenos bicíclicos: diversos grupos. Pinano; alfa y beta pinenos. Su estructura. Canfeno: bornileno. Alcoholes terpénicos: borneol y mentol. Cetonas terpénicas: alcanfor y mentona. Estructuras.
- 13) Aminas. Unión carbono - nitrógeno. Propiedades del carbono unido al nitrógeno. Aminas primarias, secundarias y terciarias; sales y bases de amonio. Métodos generales de síntesis de aminas alifáticas. Métodos particulares de preparación de aminas puras. Propiedades químicas. Aminación reductiva, reacción de Leuckart. Reacción de Manich. Diaminas alifáticas: etilendiamina. Aminas aromáticas. Anilina. Preparación por reducción del nitrobenzoceno. Productos intermedios de la reducción. Nitrosobenzoceno y fenil hidroxilamina. Productos de condensación. Azo, azoxi e hidrazobenzoceno. Transposición benzidínica. Hidrazinas sustituidas disociables. Radicales con nitrógeno bivalente. Diarilaminas. Rojo y azul de Würster. Diazotación de las aminas. Sales de diazonio: estructura. Algunas reacciones simples de las sales de diazonio. Reacciones de descomposición. Reacciones de Sandmeyer, de Gattermann y de Bart. Reacciones de copulación. Colorantes azoicos; aminoazobenzoceno; crisoidina; heliantina; Rojo Congo; Naranjas I y II. Diaminas derivadas del benceno y aminas derivadas del naftaleno. Substitución en las aminas aromáticas. Aminofenoles. Acido sulfanílico.
- 14) Acidos carboxílicos. Estructura del grupo carboxílico. Funciones que pueden considerarse derivadas de dicho grupo: halogenuros de ácido, anhídridos, amidas, amidinas, nitrilos e isonitrilos. Funciones éster y orto-éster. Métodos de síntesis de la función carboxílica alifática. Métodos especiales de la serie aromática. Acidos carboxílicos aromáticos. Obtención y síntesis de los principales ácidos mono y dicarboxílicos. Bases químicas de los métodos tecnológicos para obtener ácidos carboxílicos. Acidos alifáticos: fórmico, acético, propiónico, butírico, esteárico. Acidos etilénicos: crotónico, oléico, linoléico. Acidos acetilénicos: ácido propiólico. Acidos aromáticos: ácido benzoico y ácido ftálico. Síntesis de Perkin. Mecanismo. Acido cinámico; isomería.

Nota: Para cada grupo de sustancias se discutirán definiciones, nomenclatura, métodos de síntesis y propiedades generales.