

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA III

CURSO DE 1961

Profesor: Dr. Jorge O. Deferrari

HISTORIA DE LA QUIMICA ORGANICA.

Teorías generales de la química orgánica en la primera mitad del siglo XIX. La teoría estructural y su evolución en la segunda mitad del siglo XIX. Teorías preelectrónicas y electrónicas. Su evolución en el siglo XX. Clasificación general de los reactivos y de las reacciones orgánicas. Relaciones de la Química Orgánica con la física, la fisicoquímica y la química biológica. Evolución de la química orgánica aplicada.

RELACIONES ENTRE LAS PROPIEDADES FISICAS Y LA ESTRUCTURA QUIMICA DE LAS SUSTANCIAS ORGANICAS.

Puntos de fusión, puntos de ebullición; volúmenes molares. Relaciones con la estructura en series homólogas. Momentos dipolares. Teoría general. Aplicaciones a problemas estereoquímicos simples. Relaciones entre constantes de disociación y estructura. Ionización de ácidos carboxílicos, fenoles y aminas. Efectos polares y estéricos de sustituyentes. Disociación de compuestos moleculares de adición. Ejemplos. Espectroscopía de absorción. Conceptos generales. Absorción en el ultravioleta. Aplicaciones a la determinación de estructuras. Ejemplos. Absorción en el visible. Grupos determinantes de la absorción en esta región del espectro. Cromóforos y auxocromos. Ejemplos. Absorción en el infrarrojo. Aplicaciones generales. Sustancias colorantes. Clasificación. Colorantes nitrosados y nitrosados. Indaminas, indofenoles, indoanilinas. Colorantes quinónicos del difenilmetano. Cetona y hidrol de Michler. Colorantes de la serie del trifenilmetano; rosanilina, aurina. Ftaleínas, fluoresceína. Colorantes derivados de la antraquinona, alizarina, quinizarina y purpurina. Mordentado. Indigo y colorantes similares. Azul de indantreno. Colorantes derivados del pireno; naranja de indantreno. Benzantrona. Colorantes derivados del perileno; violantrona e isoviolantrona. Teñido a la cuba. Blanqueadores ópticos.

SUSTANCIAS ORGANICAS DE VALENCIA ANORMAL Y VIDA RELATIVAMENTE LARGA.

Estructura y propiedades físicas de los radicales libres. Reacciones químicas de los radicales libres. Clasificación y características generales. Energías de disociación de uniones químicas. Formación de radicales libres por homólisis térmica de uniones químicas, por radiaciones de alta energía y por procesos fotoquímicos o de óxido-reducción. Compuestos de carbono trivalente. Serie del trifenilmetilo. Compuestos con átomos de nitrógeno o de oxígeno con valencia normal. Diarilaminas. Semiquinonas. Rojo y azul de Wiggster. Métodos generales para la medición de disociaciones, equilibrios, velocidades y energías de activación en reacciones homolíticas.

COMPUESTOS MOLECULARES ORGANICOS.

Unión hidrógeno. Unión entre moléculas por electrones pi. Compuestos del ácido pícrico. Quinhidronas. Compuestos de inclusión. Compuestos longitudinales con urea tiourea, ácido desoxicólico y similares. Compuestos cerrados (jaula); clatratos.

ESTEREOQUIMICA.

Tamaño de los átomos y las moléculas. Distancias interatómicas. Métodos para conocerlas. Empleo de modelos para la representación de moléculas. Estructuras espaciales de moléculas con uniones simples. Configuraciones o conformaciones. Análisis conformacional. Uniones axiales y equatoriales. Diferencias de reactividad química entre las mismas. Ejemplos.

Condiciones para la existencia de isómeros ópticos. Moléculas asimétricas que no poseen carbono asimétrico. Alenos. Espiranos, difenilos y derivados. Estereoquímica en la serie alicíclica. Síntesis asimétrica. Métodos para el desdoblamiento de racémicos. Configuración estérica absoluta. Series asimétricas. Nomenclatura. Actividad óptica determinada por átomos asimétricos de otros elementos: nitrógeno, azufre y silicio. Ejemplos.

MÉTODOS PARA EL ESTUDIO DEL MECANISMO DE LAS REACCIONES ORGANICAS.

Clasificación general de las reacciones orgánicas de acuerdo a sus mecanismos. Métodos para su estudio.

Estudio de algunas sustituciones electrofílicas aromáticas. Intercambio de hidrógeno. Formación y reacciones de las sales de diazonio. Copulación y descomposición. Colorantes azoicos; aminoazobenceno; crisoidina; heliantina; rojo congo; naranja I y II.

Hidroximetilación y clorometilación.

Reacciones de sustitución nucleofílica aromática. Ejemplos. Influencia del grupo desplazado, del reactivo nucleofílico y de los sustituyentes. Estudio de sus mecanismos. Influencia del solvente.

Sustitución aromática por radicales libres. Ejemplos.

Reacciones de transposición en la serie aromática. Transposiciones de Claisen y del Fries. Transposiciones bencídnicas y relacionadas. Transposición de Beckmann (oximas). Relación con otras transposiciones en aminas aromáticas sustituidas. Reacciones de la función hidroxilo. Formación y ruptura de éteres. Reacciones de los epóxidos.

Mecanismo de la oxidación de alcoholes por catálisis con alcoholatos y con ácido crómico.

Reacciones de adición nucleofílica a la función carbonilo. Formación de hidratos y acetales. Mutarrotación. Reacciones con reactivos nitrógenados. Condensación benzoinica. Reacción de Cannizzaro.

Esterificación de ácidos e hidrólisis de ésteres. Mecanismo. Catálisis ácida y básica. Formación de amidas. Formación e hidrólisis de ortoésteres.

Tautomería. Enolización. Influencia de la estructura. Hidrógenos ácidos.