

1964

QUIMICA ORGANICA I 1963
(Programa Analítico)

La Química Orgánica. Definición y evolución histórica.
La estructura de las sustancias orgánicas. Fórmula mínima y fórmula molecular. Fórmulas planas y tridimensionales. Empleo de modelos moleculares. Isomería, distintos tipos. Conformación fórmulas conformacionales.

Estructura electrónica de las sustancias orgánicas. El átomo de carbono, su posición en la tabla periódica. Electronegatividad. Serie de electronegatividades del 1º, 2º, y 3º período. El átomo de hidrógeno. Funciones de onda, orbitales, números cuánticos.

Átomos polieletrónicos: estructura electrónica de los elementos del 1º y 2º período. El átomo de carbono, hibridación y orientación espacial de las valencias. Métodos de estudio de la unión química: el método de la unión de valencia y de los orbitales moleculares. La molécula de hidrógeno. Las diferentes uniones carbono-carbono. Unión simple, hibridación sp^3 . Orbitales moleculares sigma. Unión doble, hibridación sp^2 . Unión triple, hibridación sp . Orbitales moleculares p . Energías de unión carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Átomos de nitrógeno y oxígeno. Estructura electrónica, hibridación, distinta ocupación de niveles y orientación de valencias según el tipo de compuestos (caso del oxígeno: alcoholes, compuestos carbonílicos y cationes de oxonio; caso del nitrógeno: aminas, pirrol, piridina y cationes amonio).

Interacciones moleculares. Interacciones electrostáticas (fuerzas de van der Waals): fuerzas de dispersión de London; interacción dipolo-dipolo; unión hidrógeno. Relación entre estructura y propiedades constitutivas: puntos de ebullición, puntos de fusión y solubilidad.

Clasificación funcional de las sustancias orgánicas. Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos. Hidrocarburos alicíclicos y aromáticos. Compuestos heterocíclicos. Derivados halogenados. Alcoholes y fenoles. Eteres. Funciones nitrogenadas. Aldehídos y cetonas. Ácidos carboxílicos y funciones derivadas. Ácidos sulfónicos. Series homólogas. Estructura electrónica de los grupos funcionales. Relaciones genéticas entre los mismos.

La nomenclatura de la química orgánica. Nombres triviales. Sistema de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). Otros sistemas.

Hidrocarburos alicíclicos. Nomenclatura. Propiedades físicas. Calores de combustión: estabilidades relativas. Estabilidad de ciclos pequeños: interpretación en término de orbitales moleculares. Ciclopentano y ciclohexano: conformaciones. Ciclos superiores. Preparación: ciclación de dihalogenuros terminales. Reactividad diferencial de cicloalcanos frente a la hidrogenación catalítica, la adición de bromo e hidrácidos.

Hidrocarburos aromáticos. El problema de la estructura del benceno. Fórmula de Kekulé. Estructura electrónica. Método de la resonancia y método de los orbitales moleculares. Deslocalización de los electrones π . Energía de deslocalización o de resonancia. Aromaticidad. Regla de Hückel. Ejemplos. Nomenclatura de los derivados del benceno. Sustitución electrofílica aromática: nitración, halogenación, sulfonación, alquilación y acilación. Mecanismos. Orientación y reactividad de bencenos monosustituídos. Efectos inductivos, mesoméricos, hiperconjugativos y estéricos (relación orto/para) de los sustituyentes. Estabilidad relativa de los estados de transición. Sustitución nucleofílica aromática. Mecanismo monomolecular: reacciones de sustitución de las sales de diazonio. Mecanismo bimolecular: sustitución de átomos de halógeno activados. Mecanismo bencino: sustitución de halógenos no activados. Reacciones de adición: halogenación, hidrogenación. Homólogos del benceno: métodos de síntesis. Reacciones del núcleo y de la cadena lateral; halogenación y oxidación.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos: Hidrocarburos condensados: naftaleno, antraceno y fenantreno. Estructuras. Reacciones de sustitución electrofílica; reactividad de los distintos carbonos. Reducción. Oxidación. Hidrocarburos no condensados. Bifenilo. Aril-alcenos: ejemplos. Hexafeniletano: disociación, influencias estructurales. Radicales de vida media corta.

Derivados halogenados. La unión carbono-halógeno. Propiedades físicas. Métodos de preparación: halogenación de alcanos, adición a dobles ligaduras, sustitución de hidroxilos alcohólicos. Sustitución nucleofílica: mecanismos S_N1 y S_N2 , factores determinantes. Reacciones de eliminación: mecanismos E 1 y E 2. Reacción de Wurtz. Reducción a hidrocarburos. Reacción con metales: uniones sigma carbono-metal. Derivados del magnesio. Reactivo de Grignard: preparación, estructura, importancia en síntesis. Derivados de otros metales: cinc, cadmio, plomo y litio. Halogenuros de alilo, vinilo y arilo: su reactividad.

Mecanismo de las reacciones orgánicas. Ruptura y formación de las uniones químicas. Homólisis y heterólisis: energías involucradas.

Espectroscopía de sustancias orgánicas. Espectros electrónicos; transiciones electrónicas más importantes ($\pi \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$, etc.). Influencia de la conjugación de los electrones π . Cromóforos. Auxocromos, características electrónicas de estos últimos. Espectros vibracionales; diferentes tipos de vibraciones moleculares. Espectros de resonancia magnética nuclear, teoría elemental para protones, desplazamientos químicos, interacción spin-spin. Espectrometría de masa: ion molecular, esquemas de fragmentación. Espectroscopía de rayos X: fundamentos. Utilidad de los diferentes espectros en la identificación y determinación de estructuras de sustancias orgánicas. Utilización de tablas de correlación en problemas estructurales. Utilidad de los espectros en la caracterización y determinación de sustancias y de grupos funcionales. Aplicación al estudio de reacciones.

Alcanos. Estructura. Nomenclatura. Grupos alquilo. Isomería de posición. Número de isómeros. Propiedades físicas. Rotación libre de la unión carbono-carbono; conformaciones del etano y butano; diagramas de energía. Métodos de representación gráfica (método de Newman y de los caballetes). Métodos de síntesis: reacciones de Wurtz y Grignard. Acción del calor; pirólisis, estabilidad relativa, isomerización, deshidrogenación, influencia de catalizadores; mecanismos elementales. Oxidación de alcanos, calor de combustión.

Alquenos. Estructura, clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas. Impedimento de la libre rotación en la doble unión carbono-carbono. Isomería geométrica. Alquenos con una doble unión. Métodos de preparación: cracking de hidrocarburos; deshidratación de alcoholes; mecanismos de la catálisis ácida; deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo; mecanismos de catálisis básica; eliminación de halógenos de carbonos vecinales. Reacciones de adición: adición de hidrógeno, catálisis heterogénea mecanismo elemental. Adición de halógenos, mecanismo. Adición de hidrácidos: regla de Markownikow; efecto de peróxido. Hidroboración. Reacciones de oxidación: epoxidación, ozonólisis y oxidación con permanganato, utilidad como reacciones de no saturación y en la determinación de la posición de dobles ligadura. Reactividad de la posición alílica; halogenación y oxidación. Polimerización de alquenos: estereoespecificidad, diversos tipos de polímeros.

Alquinos. Estructura, clasificación. Nomenclatura. Propiedades físicas. Acetileno: preparación y propiedades. Síntesis general de alquinos: deshidrohalogenación de dihalogenuros vecinales y de dihalogenuros geminales; alquilación de alquilos terminales. Reacciones de adición: adición de hidrógeno, de halógenos y de halogenuros de hidrógeno. Hidratación. Carácter ácido de alquinos terminales, formación de derivados metálicos. Transposición de la triple ligadura.

influencia de la solvatación. Las entidades reactivas: reactivos nucleofílicos, electrofílicos, radicales libres y carbenos. Ejemplos y estructuras. Reacciones homofíticas y heterolíticas. Equilibrio y cinética de reacciones orgánicas. Magnitudes termodinámicas. Teoría del estado de transición. Complejos activados y compuestos intermedios. Diagrama energético de las reacciones orgánicas. Control cinético y termodinámico. Catálisis: concepto general, diversos tipos. Factores que modifican la reactividad. Efectos electrónicos: efectos inductivo, de campo y mesomérico. Hiperconjugación. Efectos estéricos. Ejemplos. Tipos de reacciones orgánicas: adición, sustitución, eliminación y transposición o reordenamiento. Ejemplos.

Alcoholes. Unión oxígeno-carbono y oxígeno-hidrógeno. Clasificación y nomenclatura. Propiedades físicas: influencia de la asociación molecular. Métodos generales de preparación de alcoholes. Adición de agua a la doble ligadura, catalizadores. Hidroboración. Síntesis de Grignard: empleo de aldehídos, cetonas, ésteres y epóxidos. Hidrólisis de halogenuros de alquilo. Reducción de compuestos carbonílicos y carboxílicos: reducción catalítica, con hidruros y método de Bouveault-Blanc. Métodos industriales para la preparación de metanol, etanol, isopropanol, n-butanol y alcoholes amílicos. Propiedades químicas. Propiedades ácidas y básicas. Intercambio con deuterio. Reacción con metales. Formación de ésteres. Transformación de halogenuros de alquilo: diferente reactividad de los alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Deshidratación. Oxidación. Eterificación. Polialcoholes. 1,2-glicoles. Métodos de preparación. Propiedades químicas: ruptura oxidativa, formación de derivados cíclicos. Etilenglicol: preparación industrial, usos. Glicerol: métodos industriales de obtención. Usos y derivados. Pentaeritritol: síntesis y usos. Fenoles. Estructura electrónica. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación: hidrólisis de sales de diazonio, fusión alcalina de sulfonatos, hidrólisis alcalina de halogenuros de arilo. Fenol: síntesis industriales y usos. Reacciones químicas: acidez, comparación con los alcoholes. Esterificación. Eterificación. Oxidación. Reacciones de sustitución electrofílica. Condensación con aldehídos: resinas fenólicas. Polifenoles: miembros más importantes.

Estereoquímica. Isomería conformacional. Análisis conformacional de alcanos y cicloalcanos: etano, butano, ciclohexanos mono y disustituídos. Diagramas de energía. Reactividad diferencial de grupos axiales y ecuatoriales. Isomería geométrica. Determinación de la configuración de los isómeros: métodos físicos y correlaciones químicas. Interconversión de los isómeros.

Isomería óptica. Poder rotatorio. Condiciones de disimetría molecular (moléculas orgánicas con imágenes especulares no superponibles). Clases más importantes: alenos, espiranos, bifenilos, sustancias con carbono asimétrico. Enantiómeros. Representación plana de configuraciones: convención de Fischer. Nomenclatura configuracional: sistemas D-L y R-S. Configuraciones absoluta y relativa. Sustancias con más de un carbono asimétrico. Diastereoisómeros. Formas eritro y treo. Mesoformas. Ácidos tartáricos. Racémicos: distintos tipos, diagramas térmicos. Resolución de racémicos, distintos métodos. Síntesis asimétrica; regla de Cram.

Eteres. Método de preparación de éteres alifáticos. Síntesis de Williamson. Reacciones de deshidratación de alcoholes; catálisis por ácidos protónicos y de Lewis, alúmina. Competencia con las reacciones E₂. Metilación de alcoholes con diazometano, catálisis con trifluoruro de boro. Éteres aromático-alifáticos: alquilación de fenoles mediante sulfato de alquilo y diazoalcanos. Propiedades físicas. Propiedades químicas: propiedades básicas, sales de oxonio; uniones hidrógeno; ruptura por ácidos, oxidación, formación de peróxidos.

Eteres cíclicos. Éteres 1,2 (epóxidos). Métodos de preparación: métodos por deshidrohalogenación y por oxidación de dobles ligaduras. Propiedades físicas. Propiedades químicas: apertura por ácidos y bases. Reacciones con sustancias con hidrógeno activo. Polimerización. Óxido de etileno: síntesis industrial por oxidación directa del etileno. Otros éteres cíclicos.

Compuestos orgánicos del azufre. La estructura electrónica del átomo de azufre, comparación con el átomo de oxígeno. Ficalcoholes y tiofenoles. Nomenclatura. Métodos de preparación. Propiedades físicas y reacciones químicas, comparación con los correspondientes compuestos oxigenados. Sulfóxidos y sulfonas: estructura y propiedades. Ácidos sulfónicos alifáticos y aromáticos. Nomenclatura. Propiedades físicas. Métodos de preparación. Reacciones químicas. Cloruros de sulfonilo.

Tecnología de los hidrocarburos. Las fuentes naturales: gas natural, petróleo y hulla. Origen y composición. Bases químicas de los métodos tecnológicos de producción de hidrocarburos a partir del petróleo. Destilación: diferentes cortes, propiedades y usos. Combustibles para motores: evaluación, aditivos. Cracking térmico y cracking catalítico. Proceso Reforming. Alquilación. Polimerización. Isomerización. Petroquímica. Producción de los hidrocarburos fundamentales, esquema de su transformación en diversos tipos de sustancias orgánicas. Negro de humo.

Destilación de la hulla, distintos productos. Alquitrán de hulla: destilación, diferentes fracciones, composición. Producción industrial de hidrocarburos por hidrogenación del carbón (proceso Bergius) y del óxido de carbono (proceso Fischer-Tropsch).

BIBLIOGRAFIA

Textos

C.R.Noller, Chemistry of Organic Compounds, 3a. Edición, W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1965. Traducción al castellano. Química de los compuestos de carbono, Editorial Médico Quirúrgica Buenos Aires, 1968.

J.D.Roberts y M.C.Caserio, Basic Principles of Organic Chemistry, W.A.Benjamin Inc., New, York, 1965.

R.P.Morrison y R.N.Boyd, Organic Chemistry, 2a. Edición, Allyn and Bacon Inc., Boston, 1966.

D.J.Cram y G.S.Hammond, Organic Chemistry, 2a. Edición, McGraw Hill Co., New York, 1966.

L.O.Smith y S.J.Cristol, Organic Chemistry, Reinhold, New York, 1966.

Libros de consulta

L.F.Fieser y M.Fieser, Advanced Organic Chemistry, Reinhold Public. Co., New York, 1961. Traducción al castellano. Química Orgánica Superior, Editorial Grijalbo, México, 1966.

F.Klages, Tratado de Química Orgánica, Reverté, Buenos Aires, 1960, 4 volúmenes.

E.H.Rodd, Chemistry of Carbon Compounds, Elsevier, Amsterdam, 1951-1962, 10 volúmenes (Segunda edición en curso de publicación).