

Universidad Nacional de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Orgánica
Centro de Estudiantes del Doctorado en Química

1964
70

CURSO DE QUIMICA ORGANICA B

Segundo Cuatrimestre 1964

Prof. : Dr. Jorge A. Brioux

CLASIFICACION GENERAL DE LAS REACCIONES Y REACTIVOS ORGANICOS.

Los procesos de óxido-reducción en las reacciones orgánicas. Reactivos nucleofílicos y electrofílicos. Radicales libres. Definiciones y ejemplos. Medición comparada de la reactividad nucleofílica. Clasificación de las reacciones orgánicas. Reacciones homo y heterolíticas. Ejemplos. Clasificación general de las sustituciones nucleofílicas, y de las sustituciones electrofílicas.

Estudio general de las sustituciones nucleofílicas en derivados halogenados, éteres y sales cuaternarias de elementos de los grupos V y VI de la Tabla Periódica.

Sustituciones electrofílicas en hidrocarburos aromáticos, aminas y alcoholes. Clasificación general.

Ejemplos de dualidad y simultaneidad de mecanismos.

Clasificación general de las reacciones de adición. Adiciones nucleofílicas en átomos de carbono no saturados y en sistemas conjugados.

Adiciones 1, 2. Formación de halohidrinas, hidratos de carbonilo, acetales y cetales, compuestos bisulfíticos, aldehidatos de amoníaco, cianhidrinas, aldeos. Reducciones con hidruros.

Etilaciones. Adiciones del reactivo de Grignard sobre grupos carbonilo.

Condensaciones de Claisen, de Perkin y benzoínica.

Adiciones en cetenas e isocianatos. Adiciones 1, 4- en sistemas conjugados de unión carbono-carbono, grupo car-

bonilo (quinonas, derivados acíclicos, etc.). Adiciones electrofílicas. Ejemplos.

MECANISMOS DE LAS REACCIONES DE SUSTITUCION

La teoría del estado de transición. Estructura del estado de transición. Métodos generales para la investigación de los mecanismos de las reacciones orgánicas.

SUSTITUCIONES ELECTROFILICAS

Clasificación general. Sustituciones electrofílicas aromáticas. Clasificación y ejemplos.

La nitración aromática:

Clasificación de los mecanismos. Mezclas sulfonítricas, ácido nítrico anhidro; mezclas nitrantes binarias y terciarias acuosas, mezclas nitrantes en solventes orgánicos. Métodos para el estudio de su estructura. Efectos de los sustituyentes conjugados con el núcleo aromático. Velocidad relativas y factores de reactividad parcial. Su determinación experimental.

Estudio cuantitativo de las relaciones $\frac{1}{2}m:p$ y $\frac{1}{2}o:p$ en la nitración aromática.

Influencia de los efectos de polarización permanente de la molécula y de los efectos de polarizabilidad. Efectos inductivos y mesoméricos. Influencia de los factores estéricos. Nitración de halógenobenceno.

Estudio detallado de los efectos de los sustituyentes. Sustituyentes con cargas positivas; sustituyentes conjugados con el núcleo aromático por uniones dobles o triples. Sustituyentes con efectos inductivos y/o hiperconjugativos.

Hiperconjugación catiónica y aniónica. Ejemplos.

Funciones de acidez. Definición de la función H_o de Hammett. Su determinación experimental. Aplicaciones.

SUSTITUCIONES NUCLEOFILICAS EN ATOMOS DE CARBONO SATURADO

Dualidad de mecanismos en la sustitución nucleofílica en átomos de carbono saturado.

Molecularidad de la reacción. El mecanismo S_N2 . Evidencia experimental. El mecanismo S_N1 . Reacciones de solvólisis. El mecanismo S_{Ni} .

Efectos estructurales de los reactivos y del solvente

Grupos alquilo, cicloalquilo, arilo, alilo y etilo. Otros sustituyentes. Formación de iones carbonio en compuestos de tri-aril metilo, en haluros de arilmetilo y en haluros de alquilo. Reacciones de cationes carbonio con aniones y con el solvente. Efecto hiperconjugativo.

Iones carbonio no clásicos

Clasificación. Asistencia anquimérica de carbaniones; del nitrógeno; del azufre; del oxígeno (aniónico, hidroxílico y de alcoxigrupos); de ésteres y aniones carboxilatos de grupos no saturados (arilo, uniones etilénicas, etc.).

Efectos de solvatación

Ecuación de Grönwald-Winstein. Influencia de la fuerza iónica del medio, de la catálisis electrofílica y de la catálisis ácida. Efectos del solvente. Teoría cualitativa de Hughes-Ingold. Funciones de energía libre. Reacciones en mezclas de solventes. Métodos para medir la polaridad del solvente. Solventes dipolares apróticos y de baja constante dieléctrica.

Esterioquímica

La inversión de Walden. Aspectos estereoquímicos de los mecanismos uni y bimolecular de la sustitución nucleofílica en átomos de carbono saturado. Influencia de los factores estructurales y del solvente.

Reacciones de eliminación

Mecanismos de las reacciones de -eliminación; mecanismos uni- y bi- moleculares; mecanismos intermedios. Influencias del medio sobre el mecanismo de la eliminación. Influencia de la base y de su concentración; efectos del solvente, efectos de la temperatura.

Reglas de orientación. Las reglas de Hoffman y de Zaytzeff. Influencias estéricas.

LA ECUACION DE HAMMET

Planteo general. Parámetros σ y ρ . Interpretación y modificación de estos parámetros. Aplicaciones. Separación de efectos estéricos, conjugativos e inductivos mediante funciones de energía libre.

SUSTITUCION NUCLEOFILICA AROMATICA

Clasificación general. Ejemplos. Mecanismos uni y bimolecular. **Sustituciones nucleofílicas en sales de diazonio.**

El mecanismo bimolecular

Evidencia preparativa; los compuestos de Meisenheimer. Mediciones electroquímicas y crioscópicas con polinitrobenenos. Reacciones con alcóxidos y con aminas. Estudios cinéticos. Reacciones de segundo orden y de orden superior. Reacciones con aminas primarias y secundarias. Catálisis por bases y por aminas. Efectos isotópicos de aminas deuteradas. Catálisis por ácidos. El "efecto elemento". Orden de reactividad de los halógenos. La relación orto: para.

Efectos polares y estéricos de los sustituyentes. Aplicación de ecuaciones de energía libre a su estudio. Sustituciones nucleofílicas activadas por heteroátomos.

Mecanismo bencino

Ejemplos. Reacciones en halogenuros, C^{14} . Trabajos de Roberts, Huisgen y Bunnett. Sustitución del cloro con hidróxido de sodio a elevadas temperaturas en el cloroben

ceno y los clorotoluenos. Estabilización de halógeno, aril-
litios. Trabajos de Gilman.

BIBLIOGRAFIA

- J. W. BAKER "Hyperconjugation", Clarendon Press,
Oxford, 1952.
- S. W. BENSON "The foundations of chemical kinetics",
Mac Graw Hill Co., New York, 1960.
- R. P. BELL "The proton in Chemistry", Methuen
and Co., London, 1959.
- J. G. BURR "Tracer applications for the study of
organic reactions", Interscience Pub.
Inc., 1957.
- E. A. BRAUDE y
F. C. NACHOD "Determination of organic structures
by physical methods", Academic Press
N. Y., 1955.
- E. CARTWELL y
G. W. FOWLES "Valency and molecular structure", But-
ter-worths Sc. Pub., London, 1956.
- P. B. D. de la MARE
y J. H. RIDD "Aromatic Substitution" (nitration and
halogenation), Butterworths. Pub. ,
Londres, 1959.
- A. A. FROST y
R. G. PEARSON "Kinetics and mechanism". J. Wiley
and Sons, N. Y., 1960.
- A. E. GILLAM y
E. S. STERN "An introduction to electronic absorp-
tion spectroscopy in organic chemis-
try". E. Arnold, Londres, 1954.
- I. GLASSTONE, K. J. LAIDLER
y H. EYRING "The theory of rate processes". Mac
Graw Hill Co., New York, 1941.

- E. S. GOULD "Mechanism and structure in Organic Chemistry". H. Holt and Co., N. Y. 1959
- G. W. GRAY "Steric effects in conjugated systems".
(editor) Butterworths Sc. Pub., Londres, 1958.
- L. P. HAMMETT "Physical Organic Chemistry". Mac
Graw Hill Co., N. Y., 1940.
- J. HINE "Physical Organic Chemistry". Mac
Graw Hill Co., N. Y., 1956.
- Sir C. N. HINSHEL-
WOOD "The kinetics of chemical change". Cla
rendon Press, Oxford, 1940.
- Sir C. N. HINSHEL-
WOOD "The structure of physical chemistry".
Clarendon Press, Oxford, 1959.
- Sir C. K. INGOLD "Structure and mechanism in organic
chemistry". Cornell Univ. Press, Itha
ca, 1953.
- J. MATHIEU y
A. ALLAIS "Principes de synthese organique". In-
troduction au mecanisme des reac-
tions. Masson et Cie., Paris, 1957.
- L. MELANDER "Isotope effects on reaction rates", The
Ronald Press Co., N. Y., 1960.
- E. A. MOELWYN-
HUGHES "The kinetics of reactions in solution"
Clarendon Press, Oxford, 1947.
- M. NEWMANN "Steric effects in Organic Chemistry".
(editor) John Wiley and Co., N. Y., 1956.
- G. PORTER "Progress in reaction kinetics"(Vol. I)
Pergamon Press, Oxford, 1961.
- A. E. REMICK "Electronic interpretations of Organic
Chemistry", John Wiley and Co., N. Y.
1949.
- A. STREITWIESER, Jr. "Molecular orbital theory for organic
chemists". John Wiley and Co., N. Y.,
1961.
- J. VENE "Chimie Organique Générale", Mason

- H. ZEISS
(editor) et Cie, Paris, 1957.
"Organometallic Chemistry", A. C. S.
Monograph N° 147, Reinhold Pub. Co.
N. Y., 1960.
- M. J. S. DEWAR "Hyperconjugation", The Ronald Press,
N. York.
- J. LEFFLER y
E. GRUNWALD "Rates and equilibria in Organic Reac
tions". J. Wiley and Sons, N. Y., 1963.
- K. WIBERG "Physical Organic Chemistry", John
Wiley and Sons, N. Y., 1963.

REACCIONES DE SUSTITUCION NUCLEOFILICA

- P. B. D. de la MARE y
W. A. WATERS En "Annual Reports on the Progress
of Chemistry" for 1953, The Chemical
Society, Londres, 1954, pag. 131 a 142.
- A. STREITWIESER Jr. "Chem. Revs., 56, (1956), 573.
- R. deWOLFE y
W. YOUNG "Chem. Revs., 56, (1956), 755.
- C. K. INGOLD Quaterly Revs., II, (1957), 1
- J. E. LEFFLER "The reactive intermediate of Organic
Chemistry", Cap. 6.
- D. CRAM "Steric effects in Organic Chemistry",
(M. Newman, editor), Cap. 5.
- C. K. INGOLD "Structure and Mechanism in Organic
Chemistry", Cap. 15.
- J. F. BUNNETT y
ZAHLER, R. E. Chem. Revs., 49, (1951), 273.
- J. F. BUNNETT Quaterly Revs. (London) XII, (1958), 1
- J. MILLER Rev. Pure Appl. Chem. 1, (1951), 171.
- R. HUISGEN "Organometallic Chemistry", edited by
Harold Zeiss, A. C. S. Monograph N°
147, Reinhold Pub. Co. N. Y., 1960;
Cap. 2º, pág. 36.
- A. STREITWIESER "Solvolytic Displacement Reactions",
Mac **Graw**Hill Co., N. Y., 1962.

C. A. BUNTON

"Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom", Elsevier 1963

REACCIONES DE SUSTITUCION ELECTROFILICA

H. HOLLEMAN

"Chem.Revs. 1, (1925), 218

C. K. INCOLD

"Chem.Revs. 15, (1934), 225

P. B. D. de la MARE

y J. H. RIDD

"Aromatic substitution", cap.4,5 y 6

J. H. RIDD

"Annual Reports on the Progress of Chemistry", 1959. The Chemical Society, Londres, 1960, p. 160/6

LARS MELANDER

"Isotope effects on reaction rates", The Ronald Press, Co., N. Y., 1960 pág. 107 a 122.

REACCIONES DE ELIMINACION

D. V. BANTHORPE

"Elimination Reaciones", Elsevier Londres, 1963.