

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA I

Primer cuatrimestre de 1966

Dr. J. O. Deferrari

La Química Orgánica. Definición y evolución histórica. Los métodos de aislamiento y purificación de las sustancias orgánicas: cristalización y destilación. Métodos cromatográficos. Otros métodos. Criterios de pureza y constantes de las sustancias aisladas, punto de fusión y punto de ebullición. Espectros de absorción en el ultravioleta e infrarrojo. Resonancia magnética nuclear.

Bases del análisis elemental orgánico cualitativo y cuantitativo. Determinación de la fórmula mínima y fórmula molecular. El problema de la estructura: fórmulas estructurales. Isomería.

Estructura electrónica de las sustancias orgánicas. El átomo de carbono. Su posición en la tabla periódica. Estructura electrónica, hibridación. Orientación espacial de las valencias. Las diferentes uniones-carbono-carbono, la unión carbono-hidrógeno. Orbitales moleculares sigma y pi.

Clasificación funcional de las sustancias orgánicas. Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos. Hidrocarburos alicíclicos y aromáticos. Compuestos heterocíclicos. Derivados halogenados. Alcoholes y fenoles. Eteres. Aminas y otras funciones nitrogenadas. Aldehidos y cetonas. Ácidos carboxílicos y funciones derivadas. Series homólogas. Estructura de los grupos funcionales, relaciones genéticas entre los mismos. Principios de nomenclatura.

Alcanos: Libre rotación entre carbonos. Conformaciones. Isomería de posición. Acción del calor; isomerización, deshidrogenación y pirólisis. Oxidación y combustión. Halogenación, nitración.

Alquenos. Impedimento de la libre rotación. Isomería cis-trans o geométrica. Reacciones de adición a la doble ligadura: adición de hidrógeno halógenos, hidrácidos, etc. Hidrogenación catalítica. Oxidación, ozonización y otros métodos. Compuestos con dos dobles ligaduras: acumuladas (aleno) conjugadas (butadieno e isopreno); aisladas (dialilo). Reacciones diferenciales. Polienos.

Alquinos. Clasificación. Carácter ácido. Reacciones de adición

Halogenuros de alquilo. La unión carbono-carbono. Reacciones de sustitución nucleofílica y de eliminación. Halogenuros de alilo y de vinilo. Reacciones con metales: Uniones sigma metal-carbono. Derivados magnesiamos: reactivo de Grignard. Derivados de otros metales: zinc, plomo, metales alcalinos, etc.

Hidrocarburos alicíclicos. Clasificación. Análisis conformacional. Ciclohexano: uniones axiales y ecuatoriales. Otros ejemplos. Comportamiento químico diferencial según el número de átomos de carbono y de su conformación.

Hidrocarburos aromáticos. El benceno. El problema de su estructura. Estabilidad, igualdad de los átomos de carbono y número de isómeros de sustitución. Estructura electrónica del benceno (método de la mesomería (resonancia) y de los orbitales moleculares. Síntesis de homólogos del benceno, reacciones de Wurtz-Fittig y de Friedel-Crafts. Reacciones del benceno. Hidrogenación y oxidación. La sustitución electrofílica. Orientación en bencenos monosustituídos. Efectos inductivo y mesomérico de los sustituyentes. Halogenación, nitración y sulfonación. Homólogos del benceno. Oxidación de las cadenas laterales. Derivados nitrados y halogenados en el núcleo y en la cadena lateral.

Hidrocarburos en la naturaleza. Petróleo. Bases químicas de los métodos tecnológicos de producción de hidrocarburos a partir del petróleo, de la hidrogenación del carbón y del óxido de carbono. Destilación seca de la hulla. Producción industrial de hidrocarburos en particular: metano, etileno, butileno, acetilenos, benceno, tolueno, xileno, etc. El negro de carbón.

Resumen sobre mecanismos de las reacciones orgánicas.

Ruptura y formación de las uniones químicas. Reacciones homolíticas y heterolíticas. Las entidades o especies reactivas: reactivos nucleofílicos, electrofílicos y radicales libres, carbenos. Tipos de reacciones: sustitución, eliminación, adición y transposición o reordenamiento. Catálisis.

Mecanismo elemental de las reacciones orgánicas. Teoría del estado de transición. El complejo activado. Perfil (ordenada) de una reacción. Control cinético y termodinámico. Existencia de compuestos intermedios en reacciones que ocurren en varias etapas. Factores que modifican la reactividad: efectos electrónicos. El fenómeno de conjugación. Hiperconjugación. Efectos estéricos. Compresión e impedimento estérico.

Aplicaciones: Reacciones de sustitución nucleofílica sobre carbono saturado; reacciones competitivas de eliminación. Reglas de Saytzeff y de Hoffmann. Sustitución nucleofílica aromática bimolecular, monomolecular, mecanismo de eliminación-adición (benceno).

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales

Reacciones de adición a la doble ligadura aislada y conjugada. Regla de Markownikoff. Efecto peróxido.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos.

Condensados, naftaleno, antraceno, fenantreno, Reacciones de sustitución electrofílica, orientación. No condensados, difenilo. Hexafenilo: disociación. Radicales de vida media larga.

Alcoholes. Unión oxígeno-carbono y oxígeno e hidrógeno. Asociación molecular. Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Alcoholes alifáticos principales: metanol, etanol, propanoles y butanoles. Alcoholes superiores. Reacciones de sustitución eliminación y oxidación. Polialcoholes: glicoles, glicerina y tetritas. Alcoholes alicíclicos: ciclohexanol.

Isomería óptica. Estructura (o constitución), configuración y conformación. El átomo de carbono asimétrico, Condiciones de disimetría molecular. Enantiómeros o antípodas ópticos. Modificaciones racémicas. Métodos de resolución. Configuración relativa y absoluta. El aldehído D-(+)-glicérico. Proyección de Fischer.

Sustancias con más de un átomo de carbono asimétrico: análisis conformacional de las mismas. Mesofórmulas. Compuestos orgánicos con átomos asimétricos diferentes del carbono. Sustancias ópticamente activas sin carbono asimétrico: alenos y espiranos. Actividad óptica por impedimento a la libre rotación (difenilos) y por apretujamiento molecular (hexaheliceno).

Fenoles. Fenol homólogos. Polifenoles, naftoles. Acidez, Sustitución electrofílicas en los fenoles.

Eteres. Síntesis de Williamson y deshidratación de alcoholes. Tiofenoles. Productos de oxidación. Compuestos sulfónicos. Sulfóxidos y sulfonas. Ácidos sulfónicos.

Propiedades físicas y estructura. Asociación y disociación de moléculas orgánicas. Interacciones intermoleculares. Unión hidrógeno. Compuestos de inclusión. Propiedades aditivas refracción molecular volumen molar. Propiedades constitutivas: punto de fusión y de ebullición y su variación en series homólogas. Momento dipolar, caracteres generales momento mesomérico, problemas estereoquímicos. Espectros de absorción en el ultravioleta y en el visible. Conceptos generales sobre

Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas
y Naturales

transiciones electrónicas. Cromóforos y auxocromos.
Resonancia y color. Espectros en el infrarrojo. Vibraciones fundamentales y características. Espectros de resonancia magnética nuclear y electrónica paramagnética. Detección y estructura de radicales libres. Utilidad de los métodos espectroscópicos en la determinación estructural.

Nota: Para cada tipo de compuestos se discutirá la nomenclatura, propiedades y métodos de preparación.-