

Q. 1967
3 77
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
FOJA
13
- 1970

A

QUIMICA ORGANICA I

Primer Cuatrimestre 1967.

Dr. Jorge Sproviero

QUIMICA DE LOS POLIMEROS SINTETICOS.

- 1) Conceptos básicos de la química de los polímeros. Polímero- Monómero. Unidad repetitiva y unidad estructural. Grado de polimerización. Procesos de polimerización. Polimerización por adición y por condensación. Peso molecular, magnitud y distribución. Peso molecular medio numérico y medio ponderal. Polímeros lineales, ramificados y entrecruzados. Punto de gel.
- 2) Configuración y conformación en las macromoléculas. El estado cristalino en los polímeros, su relación con las propiedades físicas. Transición vítrea. Fuerzas de unión secundarias, diferentes tipos. Su importancia en las propiedades físicas de las macromoléculas. Energía cohesiva.
- 3) Clasificación de los polímeros. Características de los polímeros de condensación. Tipos de monómeros. Los parámetros termodinámicos en la síntesis de polímeros de condensación y adición. Variación de entalpía y de entropía. Reactividad química en las series homólogas de compuestos monómeros. Teoría sobre la reactividad de las grandes moléculas. Reactividad intrínseca.
- 4) Cinética de las polimerizaciones por condensación. Poliésteres. Cálculo del grado de polimerización medio numérico para polímeros lineales. Alcohólisis de poliésteres. Reacciones de intercambio, en poliésteres y poliamidas. Nylon 6 y 66. Influencia del agua sobre el peso molecular de un poliéster, desplazamiento del equilibrio. Peso molecular de los polímeros de condensación lineal. Influencia del exceso de uno de los monómeros sobre la magnitud del peso molecular. Ejemplos de polímeros de condensación, paraformaldehído, resinas urea-formaldehído y urea-melamina,. Policarbonatos, polibenzimidazoles. Formación de anillo versus polimerización en cadena. Constante de ciclización. Policondensación interfásial.



- 5) Polimerización de monómeros no saturados por mecanismo de radicales libres. Condiciones termodinámicas para la polimerización de monómeros vinílicos. Ejemplos de monómeros vinílicos y los mecanismos más generales para su polimerización. Iniciadores, tipos. Fotoactivación. Evidencias del mecanismo por radicales libres. Esquema cinético de la polimerización en presencia de un iniciador. Naturaleza de las reacciones de terminación. Velocidad de iniciación su dependencia con la concentración del iniciador. Velocidad de polimerización ecuaciones. Eficacia del iniciador, métodos para su determinación. Autoaceleración. Longitud de la cadena cinética y el grado de polimerización. Transferencia de cadena. Cinética y mecanismo de las reacciones de transferencia. Retardadores. Agentes de transferencia. Constante de transferencia. Reguladores. Inhibidores. Mecanismo de acción de los mismos.
- 6) Copolimerización. Diferentes tipos de copolímeros para sistemas de 2 monómeros. Cinética de la copolimerización. Ecuaciones. Copolimerización ideal. Relaciones entre las velocidades específicas. Azeotropos de copolimerización, características. Reactividades relativas de los monómeros, con relación a su estructura. Estructura y reactividad de los radicales. Fenómenos de alternancia.
- 7) Copolímeros de bloque y de injerto. Definición. Métodos de obtención. Propiedades. Sistemas físicos de polimerización. Polimerización en masa, en solución, en suspensión y en emulsión. Ventajas e inconvenientes de cada uno de estos sistemas. Estudio comparativo de la polimerización en suspensión y en emulsión.
- 8) Polimerización estereoespecífica. Nomenclatura de los polímeros estereoregulares, a partir de monómeros vinílicos mono y disustituídos. Desarrollo de los polímeros estereoregulares. Catalizadores heterogéneos. Ejemplos de catalizadores de Ziegler-Natta, constitución de los mismos. Condiciones de reacción. Catalizadores modificados, objeto de los mismos. Naturaleza cristalina de los haluros

..//..

Aldehidos y cetonas aromáticas. Métodos especiales de síntesis. Benzaldehido, cetona y benzafenona. Aldehidos fenólicos. Aldehidos salicílico, vainillina. Bases químicas de los métodos tecnológicos de obtención de aldehidos y cetonas importantes y de sus derivados. Aldehído fórmico y sus derivados (urotropina). Acetaldehido, vainillina. Acetona, butanona. Quinonas. Métodos de síntesis. Propiedades químicas principales. Quinonas derivadas del benceno, naftaleno y fenantreno. Semiquinonas.

- Aminas. Unión carbono-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 Leuckert. Reacción de Manich. Diaminas alifáticas: etilendiamina. Aminas aromáticas. Anilina. Preparación por reducción. Nitrosobenceno y fenilhidroxilamina. Productos de condensación. Azo, azoxi y hidrazobenceno. Transposición bencidínica. Hidracinas sustituidas disociadas. Radicales con nitrógeno devalente. Diarilaminas. Rojo y azul de Würter. Zotación de las aminas. Sales de diazonio: estructura. Algunas reacciones simples de las sales de diazonio. Reacciones de descomposición. Reacciones de copulación.

BIBLIOGRAFIA

- 1- C.R.Noller - Química de los Compuestos del Carbono- Bs.As. 1961
- 2- Fr. Klager - Texto de Química Orgánica Barcelona 1961.
- 3- I.L.Finar - Química Orgánica Vol. I y II, Madrid 1960.
- 4- L.F.Fieser y M.Fieser - Química Orgánica Méjico 1960.
- 5- R.Q.Brewster - Química Orgánica Bs. As. (Para alumnos de Ciencias Biológicas).

Para el estudio de mecanismos de reacciones:

P.Syker A Guide Book to Mechanism in Organic Chemistry-
London 1961.



de los metales de transición, su importancia.

Propiedades de los derivados alquil alumínicos. Reacciones de los compuestos organometálicos con los derivados de los metales de transición. Complejos.

Reacciones de polimerización, importancia de los fenómenos de transferencia sobre la propagación de la cadena de los polímeros estereoregulares. Ambito de distribución del peso molecular.

Cinética de la polimerización heterogénea de α -olefinas. Ejemplos.

Mecanismo de la polimerización con catalizadores de Ziegler-Natta.

Mecanismo de inserción iónica coordinada, monometálico y bimetálico.

Métodos para determinación de tacticidad.

BIBLIOGRAFIA.

- 1) Principles of Polymer Chemistry, P.J. Flory (1953). Cornell University Press.
- 2) Textbook of Polymer Science, F. W. Billmeyer (1962).
- 3) Grundriss der Makromolekularen Chemie, B. Wollmert-Springer Verlag (1962).
- 4) Organic Chemistry of Synthetic High Polymers, R. W. Lenz-Interscience Publs. (1967).