

QUIMICA ORGANICA I
(Programa Análítico)

1972

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 la 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 pi. 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.

Espectroscopía de sustancias orgánicas. Espectros electrónicos; transiciones electrónicas más importantes ($n - \pi^*$; $\pi - \pi^*$, etc.) Influencia de la conjugación de los electrones pi. 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: ión molecular, esquemas de fragmentación. Espectroscopía de rayos X: fundamentos. Utilidad de los diferentes espectros en la

QUIMICA ORGANICA I (pag.2).

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 Markownikof; 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 ligaduras. 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 generales de alquinos: deshidrohalogenación de dihalogenuros vecinales y de dihalogenuros geminales; alquilación de alquinos 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.

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 pi. 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.