

PROGRAMA DE LA ASIGNATURA QUÍMICA ORGANICA I CIBEX

2004 eu



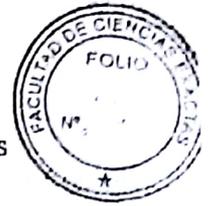
Introducción y generalidades.

Estructuras de Lewis. Estructura geométrica. Estructuras resonantes. Orbitales atómicos. Configuraciones electrónicas de los átomos. Enlaces y solapamiento. Orbitales híbridos y enlaces. Modelos moleculares. Cargas formales. Electronegatividad. Momento dipolar. Grupos funcionales. Formas de las moléculas. Determinación de las estructuras orgánicas. Solubilidad. Acidez y basicidad. Panorama general de las reacciones orgánicas: Tipos de reacciones orgánicas. Ejemplo de reacción orgánica: equilibrios. Cinética de la reacción. Perfiles y mecanismos de reacción. Intermediarios. Catálisis. Reacciones competitivas. Velocidades relativas. Efectos isotópicos sobre las velocidades de reacción.

Hidrocarburos. Conformaciones

Alcanos. N-alcanos: propiedades físicas y barreras de rotación. Alcanos de cadena ramificada. Fuentes naturales y preparación. Cicloalcanos: calores de formación. La tensión en el anillo. Análisis conformacional. Conformaciones y estabilidad de los cicloalcanos: Teoría de la tensión de Baeyer. Conformaciones de ciclobutano, ciclopropano y ciclohexano, enlaces axiales y ecuatoriales. Análisis conformacional de ciclohexanos disustituídos. Ciclohexano en la conformación bote. Reacciones de los alcanos. Oxidación. Isomerización. Deshidrogenación. Energías de disociación de enlace. Pirólisis de los alcanos: craqueo. Halogenación de alcanos. Ejemplo de reacción por radicales libres: cloración del metano. Combustión de alcanos. Energías promedio de enlace. Alquenos. Estructura electrónica. Nomenclatura. Propiedades físicas. Isomería geométrica. Requisitos estructurales para la isomería cis/trans de alquenos. Nomenclatura E, Z, reglas de secuencia. Cálculo del número de insaturaciones. Estabilidades relativas de los alquenos: calores de formación. Preparación. Propiedades dadoras de electrones de los enlaces π . Reacciones. Adiciones al doble enlace carbono/carbono. Hidrogenación de alqueno. Adiciones electrófilas a alquenos. Regla de Markovnikov. Estructura y estabilidad de los carbocationes. Postulado de Hammond. Evidencia del mecanismo: transposiciones del carbocatión. Adiciones de radicales libres (anti Markovnikov). Hidroboración de alquenos. Alcoximercuración oxidativa. Formación de epóxidos. Hidroxilación y ozonólisis. Adiciones a los dienos. Adiciones conjugadas. Cicloaddiciones que originan ciclopropanos. Alquinos. Estructura





electrónica. Nomenclatura. Acidez de los alquinos. Preparación. Adiciones a los alquinos. Reducciones. Hidratación. Hidroboración oxidativa de alquinos.

Aromaticidad. Descripción de los orbitales moleculares del alilo y el butadieno. Orbitales moleculares del benceno. Aromaticidad. Regla de Huckel. Compuestos antiaromáticos. Aproximación a la reactividad mediante el método de perturbación de orbitales moleculares. El benceno: estabilidad. Bencenos sustituidos. Resonancia en los derivados del benceno. Momentos dipolares en los derivados del benceno. Reacciones de la cadena lateral. Reducción. Estados de transición aromáticos. Sustitución electrofílica aromática mecanismo: Halogenación. Nitración. Sulfonación. Reacciones de Friedel-Crafts. Reactividad de los anillos aromáticos. Efectos de los sustituyentes. Orientación en la SEA. Utilidad sintética de la SEA. Reacciones de reducción de compuestos aromáticos. Sustitución nucleofílica aromática. Mecanismo de adición/eliminación y eliminación-adición. Bencino, evidencias de su presencia.

Isomería

Isomería. Definición. Isomería plana. Estereoisomería. Quiralidad y enantiómeros. Barrera frente a la interconversión de estereoisómeros. Clasificación de estereoisómeros. Predicción del número total de estereoisómeros. Propiedades físicas de los enantiómeros: actividad óptica. Nomenclatura de los enantiómeros: reglas de secuencia. Proyecciones de Fisher. Formas racémicas, racemización y resolución. Compuestos que contienen más de un estereocentro: diastereómeros. Compuestos meso. Relaciones estereoisoméricas en compuestos cíclicos. Configuraciones y su correlación por métodos físicos. Reacciones químicas y estereoisomería. Estereoisomería y quiralidad en ciclohexanos sustituidos.

Derivados nitrados y halogenados de hidrocarburos.

Haluros de alquilo. Estructura. Propiedades físicas. Obtención. Conformaciones. Aplicaciones. Bromación alílica de alquenos. Estabilidad del radical alilo. Resonancia. Reacciones de los haluros de alquilo: reactivos de Grignard. Reacciones con nucleófilos y con bases. El mecanismo SN2. El mecanismo SN1. Participación de los grupos vecinos. Efecto de la estructura del grupo alquilo. Nucleofilidad y efecto del solvente. Grupos salientes. Reacciones de eliminación. El mecanismo E1. El mecanismo E2. Eliminación en sistemas cíclicos. Reducción de los halogenuros orgánicos. Nitroalcanos. Nitroarenos. Reacciones de los nitroarenos.





Métodos espectroscópicos.

El espectro electromagnético. Introducción a la espectroscopia. Espectroscopia infrarroja. Vibración molecular. Vibraciones características de los grupos funcionales. La utilización de la espectroscopia infrarroja en la solución de problemas estructurales. Espectroscopia ultravioleta. Espectros de absorción electrónicos. Tipos de transiciones electrónicas. Grupos cromóforos. Sistemas conjugados y aromáticos. Estados excitados. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear. Orientación de un núcleo en un campo magnético externo. Apantallamiento de los núcleos de hidrógeno. El desplazamiento químico. Acoplamiento spin-spin. Apantallamiento de enlaces múltiples: anisotropía magnética. Sistemas dinámicos. Intercambio químico de hidrógenos unidos a átomos de oxígeno. Espectroscopia de RMN de carbono. Resolución de problemas espectrales. Espectrometría de Masa. Introducción. Instrumentación. El ion molecular: fórmula molecular. Fragmentaciones. Resolución de problemas.

Alcoholes, fenoles y éteres.

Introducción. Estructura. Alcoholes. Nomenclatura. Propiedades físicas. Acidez y basicidad. Reacciones de los alcoholes. Oxidación. Protección de alcoholes. Preparación. Éteres: Nomenclatura. Propiedades físicas. Síntesis de Williamson. Alcóxidos y fenóxidos. Formación de éteres. Éteres cíclicos: epóxidos. Conversión de alcoholes en halogenuros de alquilo. Participación de grupos vecinos. Conversión de alcoholes en ésteres. Deshidratación. Conversión de alcoholes en alquenos y en éteres. Oxidación. Reacciones de los éteres. Reacciones de los epóxidos. La transposición de Claisen. Reacciones que afectan el enlace C/H en alfa. Éteres cíclicos. Fenoles: Nomenclatura. Preparación y propiedades de fenoles y éteres fenólicos. Reacciones de los iones fenolato. Reacciones de fenoles y éteres.

Compuestos azufrados.

Tioles. Sulfuros y disulfuros. Sulfóxidos y sulfonas. Sales de sulfonio. Preparación. Reacciones. Esteres sulfónicos. Ácidos sulfónicos. Carbaniones estabilizados por azufre. Compuestos tiocarbonílicos.



Aldehidos y cetonas.



Naturaleza del grupo carbonilo. Reacciones generales de los compuestos carbonílicos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Síntesis. Reacciones de adición nucleofílica de aldehidos y cetonas: de agua, cianhídrico, reactivos de Grignard, hidruro (reducción) aminas (formación de iminas y enaminas) hidrazina (reacción de Wolff-Kishner), de alcoholes (formación de acetales) de tioles y de tioacetales) de iluros de fósforos (reacción de Wittig). Reactividad relativa de aldehidos y cetonas. Enolización. condensación benzoinica. Adición de hidrógeno sulfito de sodio. Condensación con amoníaco y derivados. Transformación de compuestos carbonílicos en halogenuros. Adición de compuestos organometálicos. Adición de iluros. Reducción a alcoholes y a hidrocarburos. Halogenación. Adiciones aldólicas. Alquilación de enolatos. Oxidación de aldehidos y cetonas. Aldehidos y cetonas α , β -insaturados. Reacciones de adición al carbonilo. Adición de agua, de alcoholes. Polimerización. Adiciones de sulfuro de hidrógeno y tioles., de cianuro de hidrógeno y Adición de los nucleófilos del oxígeno y del nitrógeno. Adición de nucleófilos del carbono. Oxidación y reducción. Tautomería ceto-enólicas. Reactividad de enoles. Mecanismo de las reacciones de sustitución α .

Acidos y derivados de ácidos.

Acidos carboxílicos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Acidez. Síntesis. Efectos de los sustituyentes en la acidez. Reacciones: reducción, descarboxilación. Derivados de ácido: estructura. Efectos electrónicos y estéricos de los sustituyentes en los derivados de ácido. Nomenclatura. Propiedades físicas. Basicidad del oxígeno carbonílico. Reacciones de sustitución nucleofílica nucleofílica en el acilo de los ácidos carboxílicos. Otras reacciones de sustitución nucleofílica. Reducción. Acidez de los protones en α . Reacciones de las amidas que tienen lugar sobre el nitrógeno.



[Handwritten signature]
DRA

PATRICIA E.
ALLEGRETTI

Trabajos prácticos a realizar:

- 1- *Caracterización de hidrocarburos.*
- 2- *Separación de hidrocarburos de petróleo por destilación fraccionada*
- 3- *Bromación de hidrocarburos aromáticos.*
- 4- *Reacción de síntesis de un halogenuro de alquilo, utilizando métodos de aislamiento y purificación.*
- 5- *Nitración de naftaleno*
- 6- *Oxidación de alcoholes con permanganato.*
- 7- *Síntesis de iodoformo*

BIBLIOGRAFÍA

Teórica

- “Química Orgánica”, Stretwieser y C. H. Heathcock, Tercera Edición, 1986. Ed. Sudamericana, Madrid.
- “Química Orgánica”, S. L. Pine, J. b. Hendrickson, J. Cram y G. S. Hammond. Cuarta Edición, 1982, Mc Graw-Hill, México.
- “Química Orgánica”, T. W. Graham-Solomons, 1979, Ed. Limusa, México.
- “Química Orgánica”, N. L. Allinger et al., Ed. Reverté, Argentina, 1976.
- “Química Orgánica”, John McMurry, Quinta Edición, International Thomson Editores, 2000.
- “Química Orgánica”, Morrison y Boyd,

Práctica

- IUPAC, “Nomenclature of organic chemistry”, Sección A, B, C, D, E, F, H.
- Pasto y Johnson, “Determinación de estructuras orgánicas”
- Brewster, “Curso Práctico de Química Orgánica”
- Vogel, “A text-book of practical organic chemistry”
- Cis, “Semimicro experimental organic chemistry”
- Fieser, “Experimentos de química orgánica”
- Abbot y Andrews, “Introducción a la cromatografía”
- Lederer y Lederer, “Cromatografía”



Dr. P. E. Amegretti