

PROGRAMA DE QUIMICA ORGANICA I

Carrera: Licenciatura en Óptica Ocular y Optometría, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.

Duración : Cuatrimestral

Ubicación en el plan vigente : Cuarto cuatrimestre

Docente a cargo : Dra. Magalí Pasqualone

Tema 1: Introducción y generalidades

Estructuras de Lewis. Estructuras geométricas. 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

Tema 2: Hidrocarburos alifáticos. Conformaciones

Alcanos. Nomenclatura. 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. Breve descripción de Isomería geométrica. Requisitos estructurales para la isomería cis/trans de alquenos. Cálculo del número de insaturaciones. Estabilidades relativas de los alquenos: calores de formación. Preparación. Propiedades del enlace

Reacciones. Adiciones al doble enlace. Hidrogenación cis y trans de alquenos. Adiciones electrofílicas 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. Bromación arílica de alquenos. Estabilidad del radical alilo. Adiciones a los dienos. Adiciones conjugadas. Cicloadiciones. Alquinos. Estructura electrónica. Nomenclatura. Acidez de los alquinos. Preparación. Adiciones a los alquinos. Reducciones. Hidratación. Hidroboración oxidativa de alquinos. Homologación de alquinos.

Tema 3: Hidrocarburos aromáticos y aromaticidad

Descripción de los orbitales moleculares del alilo y el butadieno. Orbitales moleculares del benceno. Calores de hidrogenación del ciclohexeno, ciclohexadieno, hipotético ciclohexatrieno y benceno. Aromaticidad. Regla de Huckel. Compuestos antiaromáticos. Resonancia.

El benceno: estabilidad. Bencenos sustituidos. Resonancia de los derivados del benceno. Momentos dipolares en los derivados del benceno. Reacciones de la cadena lateral. Especies aromáticas y antiaromáticas cargadas.

Tema 4: Isomería

Isomería. Definición. Isomería plana. Estereoisomería. Isomería geométrica en alquenos y cicloalcanos. Nomenclatura E, Z, reglas de secuencia. 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.

Tema 5: Derivados halogenados de hidrocarburos. Reactivos de Grignard

Haluros de alquilo. Estructura. Propiedades físicas. Obtención y principales reacciones. Reactivos de Grignard: preparación, cuidados; reacción con agua, alcoholes, alquinos terminales, cetonas, aldehídos y ésteres; reacción con epóxidos simétricos y asimétricos.

Tema 6: Mecanismos I

Mecanismo SN2. Mecanismo SN1. Participación de los grupos vecinos. Efecto de la estructura del grupo alquilo. Nucleofilicidad y efecto del solvente. Grupos salientes. Reacciones de eliminación. Mecanismo E1. Mecanismo E2. Eliminación en α . Sistemas cíclicos. Efectos isotópicos que confirman los mecanismos de eliminación.

Tema 7: Derivados de hidrocarburos aromáticos

Halogenación, sulfonación, alquilación, acilación, nitración y reacciones de Friedel & Crafts sobre derivados bencénicos. Catalizadores de Friedel & Crafts. Isomerización en alquilaciones. Comparación del comportamiento con alquenos.

Tema 8: Mecanismos II

Sustitución electrofílica aromática (SEAr) 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. Sustitución nucleofílica aromática (SNAr). Mecanismo de adición/eliminación y eliminación-adición. Bencino, evidencias de su presencia.

Tema 9: Métodos espectroscópicos

El espectro electromagnético. Introducción a la espectroscopia. Espectroscopia infrarroja (IR): vibración molecular, vibraciones características de los grupos funcionales. La utilización de la espectroscopia infrarroja en la solución de problemas estructurales. Identificación. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS): espectros de absorción electrónicos, tipos de transiciones electrónicas.

Grupos cromóforos. Sistemas conjugados y aromáticos. Estados excitados. Percepción de color, intensidad de color. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (^1H -RMN). 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. Resolución de problemas espectrales. Espectrometría de Masa (EM): Introducción, instrumentación. El ión molecular: fórmula molecular. Fragmentaciones características: gama, alfa, inductiva. Reordenamiento en sitios cargados, reordenamiento de Mc Lafferty. Resolución de problemas.

Tema 10: 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, tetrahidrofurano (THF) y 1,4-dioxano. Reacciones de los 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. La transposición de Claisen en alil-feniléteres. Fenoles: Nomenclatura. Preparación y propiedades de fenoles y éteres fenólicos. Acidez comparada de alcoholes y fenoles. Reacciones de los iones fenolato: O-alkilación. Reacciones de SEAr en fenoles: reacción de Kolbe.

Tema 11: Aldehidos y cetonas

Naturaleza del grupo carbonilo. Reacciones generales de los compuestos carbonílicos. Estructura. Nomenclatura. Propiedades físicas. Síntesis. Reacciones de adición nucleofílica de aldehídos 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 detioacetales), de iluros de fósforos (reacción de Wittig). Reactividad relativa de aldehidos y cetonas. Enolización. Condensación benzoínica. Adición de bisulfito de sodio. Condensación con amoníaco y amina. 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. Adición de nucleófilos del carbono. Oxidación y reducción. Tautomería ceto-enólica. Reactividad de enoles. Mecanismo de las reacciones de sustitución α .