

## Nivel 3. Contenidos.

### Temario completo del Nivel 2.

**SERIE Nº 1: Hidrocarburos alifáticos: Alcanos.** Propiedades físicas. Libre rotación en torno al enlace simple carbono-carbono. Conformaciones. Tensión torsional. Repulsión de van der Waals. Reacciones: oxidación, calor de combustión; halogenación, reacciones en cadena.

**Hidrocarburos no saturados: Alquenos.** Estructura y Propiedades. Reactividad. Adición electrofílica. Mecanismo. Adición de bromuro de Hidrógeno. Adición de ácido sulfúrico. Adición de agua. Transposiciones. Adición de halógenos. Ozonólisis oxidativa y reductiva.

**Alquinos.** Estructura y Propiedades. Reactividad. Adición electrofílica. Reacciones de hidratación: Tautomería. Reacciones de acetiluros metálicos

**Cicloalcanos.** Ciclopropano, ciclobutano. Teoría de tensiones de Baeyer. Ciclohexano. Conformaciones *silla* y *bote*. Factores que afectan la estabilidad de las conformaciones. Enlaces *ecuatoriales* y *axiales*.

**Química Analítica:** Unidades de concentración. Diluciones. Ácidos y bases fuertes. Cálculo de pH. Neutralización de ácidos fuertes con bases fuertes.

**SERIE Nº 2: Isomería:** Isómeros estructurales. Estereoisomería. Nomenclatura *cis-trans* y *E-Z*. Actividad óptica. Quiralidad. Enantiómeros. Modificación racémica. Configuración. Nomencladores R y S. Reglas secuenciales (Cahn, Ingold y Prelog). Diastereómeros. Estructura meso. Especificación de la configuración para compuestos con más de un centro quiral. Reacciones que involucran estereoisómeros.

#### Mecanismos de reacción.

**Sustitución nucleofílica alifática.** Reacción  $S_N2$ : mecanismo y cinética. Estereoquímica, inversión configuracional. Reactividad. Impedimento estérico. Reacción  $S_N1$ : mecanismo y cinética. Etapa determinante de la velocidad de reacción. Reactividad. Estereoquímica. Carbocationes: estabilidad relativa, transposiciones.

$S_N2$  y  $S_N1$ : estudios comparativos.

**Eliminación.** Reacción  $E2$ : Mecanismo. Orientación y reactividad. Reacción  $E1$ : Evidencias. Orientación

$E2$  y  $E1$ . Estudios comparativos.

Competencia Eliminación / Sustitución. Influencia del solvente, base, temperatura, etc..

**Halogenuros de alquilo.** Reactividad de los mismos para las reacciones de sustitución y eliminación. Propiedades y reacciones. Reactivos de Grignard y alquil-litio. Reacciones de adición nucleofílica.

**Química Analítica:** Ácidos y bases monopróticos débiles. Sales de aniones o cationes hidrolizables. Cálculo de pH. Neutralización de ácidos débiles con bases fuertes. Neutralización de bases débiles con ácidos fuertes. Grado de disociación. Indicadores ácido-base.

**SERIE Nº 3: Compuestos aromáticos.** Nomenclatura. Estabilidad del anillo bencénico. Calores de hidrogenación y de combustión. Carácter aromático. Regla de Hückel.

**Sustitución electrofílica aromática.** Efectos de grupos sustituyentes. Determinación de orientación (regioselectividad). Determinación de la reactividad relativa. Clasificación de los sustituyentes. Orientación en bencenos disustituídos. Reacciones de nitración, halogenación, alquilación, acilación. Halogenación de cadenas laterales. Oxidación de cadenas laterales. Aplicaciones sintéticas

**Sustitución nucleofílica aromática.** Mecanismo. Grupos activantes. Mecanismo bencino.

**Grupos funcionales y reacciones características.**

**Alcoholes.** Estructura y propiedades. Clasificación. Test de Lucas. Preparación. Reacciones de oxidación. Aplicaciones sintéticas.

**Aldehídos y cetonas.** Estructura y propiedades. Reacciones de reconocimiento: Test de Fehling, Tollens, Iodoformo, 2,4-dinitrofenilhidracina. Preparación. Oxidación. Reducción. Adición nucleofílica de: reactivos de Grignard, cianuro, derivados de amoníaco, alcoholes; formación de cetales. Acidez del hidrógeno en  $\alpha$ . Reacciones que implican carbaniones. Condensaciones aldólicas. Empleos sintéticos. Reacción de Wittig. Reacción de Cannizzaro. Aplicaciones sintéticas.

**Química Analítica:** Soluciones reguladoras de pH, preparación, características y propiedades. Ecuación de Henderson. Equilibrio de precipitación. Constante del producto de solubilidad (Kps). Relación entre la solubilidad y Kps. Precipitación fraccionada.

**SERIE Nº 4: Ácidos carboxílicos.** Estructura y propiedades. Reacciones de reconocimiento. Ionización de los ácidos carboxílicos. Constante de acidez. Equilibrio. Efecto de sustituyentes sobre la acidez. Reducción de ácidos a alcoholes. Ácidos dicarboxílicos. Equivalente de neutralización. Ácidos grasos. Sustitución nucleofílica del acilo.

**Derivados de ácidos carboxílicos.**

**Cloruros de ácidos.** Estructura y propiedades. Reacciones de reconocimiento. Aplicaciones sintéticas.

**Ésteres y Lactonas:** Estructura y propiedades. Reacciones de reconocimiento. Aplicaciones sintéticas. Condensación de Claisen. Hidrólisis ácida y alcalina (saponificación).

**Anhídridos.** Estructura y propiedades. Reacciones de reconocimiento. Aplicaciones sintéticas.

**Amidas.** Estructura y propiedades. Reacciones de reconocimiento. Reacciones

**Compuestos nitrogenados.** Estructura. Clasificación. Propiedades físicas de las aminas. Sales de aminas. Reacciones de reconocimiento: Ensayo de Hinsberg. Métodos de obtención: Reducción de nitrocompuestos. Amonólisis de halogenuros. Aminación reductiva. Degradación de amidas según Hofmann. Aminas heterocíclicas. Basicidad de aminas. Efectos de sustituyentes sobre la basicidad. Reacciones de aminas con ácido nitroso. Sales de diazonio.

**Productos naturales.** Lípidos, hidratos de carbono y proteínas. Propiedades físicas y reactividad química.

**Química Analítica:** Soluciones de ácidos débiles polipróticos. Neutralización de ácidos débiles polipróticos con bases fuertes. Soluciones reguladoras. Efecto de ion común en los equilibrios de solubilidad. **Equilibrios múltiples en sistemas acuosos:** Solubilidad y pH; Solubilidad y formación de iones complejos.

#### **Bibliografía:**

*Química Orgánica*, J. Mc Murray, Grupo Editorial Iberoamericana, 7ma Edición (2009).

*Química Orgánica*, R.T. Morrison y R. N. Boyd, 5ª edición; Addison Wesley Iberoam. (1990).

*Química Orgánica*, Paula Yurkanis Bruice, 5ta Edición

*Química Orgánica*, Wade 7ma Ed. 2012 Volumen I y II

*Química Orgánica*, Francis A. Carey 6ta Ed. 2006

*Química Orgánica*, Mary Ann Fox y J. K. Whitesell, 2º Ed. 2000

*Química Orgánica*, K. P. C. Vollhardt y N.E. Schore, Editorial Omega, 5ta Edición, 2006.

*Química*. Raymond Chang. Ed. Mc. Graw Hill. 2007

*Química General, Principios y Aplicaciones Modernas*, R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura, C. Bissonnette, Pearson Educación S.A., 10ª Edición (2011).

## Laboratorio (sólo en el Certamen Nacional)

Manipulación de material común de laboratorio: Material de vidrio y porcelana (pipetas graduadas y aforadas, probetas, matraces aforados, bureta, aparatos de destilación, embudos comunes, embudos Hirsch y Buchner, vasos de precipitados, Erlenmeyer, balones, etc.). Material de hierro (pinzas, nueces, agarraderas comunes y Fischer, pies, mecheros Buchner y Mecker, trípodes, telas de calentamiento, etc.). Pera de succión y propipeta. Etc.

Síntesis sencillas de compuestos inorgánicos y orgánicos.

Preparación de soluciones y diluciones.

Técnicas de separación y purificación: precipitación, filtración por gravedad y por succión, recristalización, extracción, destilación (fraccionada y por arrastre), cromatografía en columna, secado por calor y secado sobre plato poroso.

Técnicas de identificación: punto de fusión, cromatografía en placa delgada y en papel, preparación de derivados.

Técnicas analíticas: Volumetrías ácido-base (ácidos mono y polipróticos, bases mono y polihidroxiladas), por formación de complejos (EDTA como ligando) y rédox (iodimetría, dicromatovolumetría, permanganimetría).

Conocimiento de las reacciones básicas involucradas en cada tipo de volumetría. Selección y uso de indicadores ácido-base, metalocrómicos y rédox. Procedimientos directos y por retorno. Cálculos.

\* Los contenidos experimentales aquí enunciados son de carácter general y no exhaustivos. En el Examen Experimental podrían utilizarse procedimientos y técnicas no enunciadas aquí, que serán debidamente aclaradas en el instructivo entregado a los estudiantes.