

QUIMICA ORGANICA

PROGRAMA ANALÍTICO TENTATIVO

1- **Estructura y Propiedades.**

Unión química. Hibridación. Enlaces simples, dobles y triples. Geometría y energía de unión. Forma tridimensional de las moléculas. Grupos funcionales oxigenados y nitrogenados. Nomenclatura. Unión C-metal. Compuestos organometálicos. Dobles enlaces conjugados. Resonancia. Interacciones no-covalentes. Fuerzas inter-moleculares. Ligandos. Correlación entre estructura y propiedades físicas.

2- **Isomería y estereoisomería.**

Isomería. Isómeros estructurales. Alcanos. Calor de combustión. Índice de octano. Configuración y conformación. Conformaciones de alcanos. Diagramas de energía potencial. Proyecciones de Newman. Cicloalcanos: calor de formación. Tensión anular. Conformaciones silla, bote y twist.

Estereoisomería. Isomería geométrica. Nomenclatura E-Z. Estabilidad relativa. Isomería geométrica de compuestos cíclicos. **Isomería óptica:** asimetría molecular. Carbono quiral. Poder rotatorio. Diastereómeros y Enantiómeros. Formas meso y mezclas racémicas. Configuración absoluta y relativa. Representación plana de configuraciones. Convención de Fischer. Nomenclatura. R,S. Consecuencias biológicas de la asimetría molecular: modelo del receptor. Fármacos y esencias.

3- **Mecanismos e intermediarios de reacciones.**

Velocidad de reacción. Catálisis. Energía y entropía de activación. Reacciones concertadas y en etapas. Reacciones consecutivas: velocidad de la etapa limitante. Orden y molecularidad. Reacciones competitivas. Intermediarios reactivos: carbocationes, carbaniones, carbenos, radicales libres, iones radicales.

Formación y estabilidad. Efectos electrónicos. Hiperconjugación. Efectos estéricos

4- **Reacciones de adición.**

Alquenos y alquinos: propiedades. Etileno y Propeno: su importancia industrial. Reacciones de adición electrofílica. Orientación y estereoquímica. Adiciones a alquenos. Mecanismos Markovnikov y anti-Markovnikov. Oxidación y ozonólisis. Adiciones conjugadas. Control cinético y termodinámico. Adiciones a alquinos. Reacciones de adición nucleofílica. Mecanismos y ejemplos de adición al grupo carbonilo.

5- **Métodos espectroscópicos.**

Transiciones electrónicas en compuestos orgánicos. Espectros ultravioleta. Vibraciones de unión y esqueléticas. Espectros de infrarrojo. Espectros de

resonancia magnética nuclear: desplazamientos químicos y acoplamiento de spin. Espectrometría de masa: ión molecular y fragmentaciones más importantes. Uso combinado de métodos espectroscópicos. Aplicación a la determinación de estructuras de sustancias orgánicas.

6- Mecanismos de reacciones de desplazamiento.

Mecanismos de sustitución nucleofílica en carbono saturado: S_N1 y S_N2 . Haluros de alquilo. Reactividades relativas. Halocarbonos. Impacto atmosférico. Disolventes policlorados: medidas de seguridad y protección ambiental.

Mecanismos de reacciones de eliminación: $E1$ y $E2$. Orientación y estereoquímica. Cinética. Perfiles de energía. Haluros de alquilo: reactividad. Reacciones de sustitución y eliminación: competitividad.

7- Reacciones de compuestos con enlace simple C-O

Alcoholes: Estructuras, propiedades físicas y químicas. Preparación. Reacciones de sustitución y eliminación (deshidratación). Reacciones de transposición.

Eteres y epóxidos: preparación y reacciones. Eteres corona. Secuestrantes específicos para metales. **Fenoles:** acidez y reacciones características. Ácido pícrico. Agente naranja y dioxinas.

8- Sistemas aromáticos.

Aromaticidad. Estabilidad. Regla de Huckel. Mecanismos de sustitución electrofílica aromática. Orientación. Sistemas aromáticos policíclicos. (PAH's). Hidrocarburos policlorados (PCB). Pesticidas clorados y fosforados. Estructuras y persistencia ambiental. Fullerenos

Sustitución nucleofílica aromática: mecanismos bimolecular, bencino y $S_{RN}1$. Ejemplos.

9- Funciones nitrogenadas. Aminas. Relación entre basicidad y estructura. Reacciones de las aminas y de sus sales de diazonio. Colorantes. Estructuras y propiedades. Fármacos "sulfa". Eliminación de Hoffmann. Nitrilos. Acrilonitrilo. Poliácido de metilo Nitrocompuestos alifáticos y aromáticos.

10- Reacciones radicalarias. Polímeros

Iniciadores e inhibidores. Reacciones en cadena: Mecanismos. Estereoisomería. Halogenación de alcanos. Reacciones de transferencia electrónica. Reacciones de polimerización. Polimerización por condensación y por adición: mecanismos. Copolímeros. Configuración de las cadenas poliméricas: polímeros estereoespecíficos (catalizadores de Ziegler-Natta). Polímeros atácticos y sindiotácticos.

11- Funcionalización e interconversión de grupos funcionales. Reacciones de oxidación y reducción de alcoholes y compuestos carbonílicos. Reacciones específicas. Ácidos carboxílicos y derivados: halogenuros de acilo, cetenas,

anhidridos, ésteres. Hidrólisis. Saponificación. Reactividad de los distintos derivados. Amidas. Polímeros de condensación: Poliamidas y poliésteres.

- 12- Compuestos heterocíclicos** Sistemas aromáticos π -excesivos (pirrol, furano, tiofeno) y π -deficientes (piridina) y sus análogos saturados. Basicidad y reacciones. Anillos benzocondensados (indol, quinolina, etc.). Importancia industrial. Antimaláricos.
- 13- Compuestos bio-orgánicos.** Hidratos de Carbono. Glicósidos. Determinación estructural de oligosacáridos y polisacáridos. Acidos Nucleicos. Acidos grasos y lípidos. Aceites: saturados y poli-insaturados Jabones, surfactantes y tensioactivos. Lípidos complejos. Aminoácidos. Propiedades físicas. Punto isoelectrico. Unión peptídica. Determinación estructural de péptidos. Proteínas. Estructura terciaria y cuaternaria.
- 14- Introducción a la síntesis orgánica.** Síntesis: parcial, convergente, total. Análisis retro-sintético. Estrategias de conexión y desconexión. Reacciones de formación de uniones C-C (aldólica, Michael, Grignard). Síntesis asimétrica. Auxiliares quirales. Reacciones poderosas de anelación (Diels-Alder, Robinson, etc). Estereoquímica. Producción de "fine chemicals". Principios de Síntesis Orgánica Sustentable. Síntesis Combinatoria.

BIBLIOGRAFIA GENERAL

- . F. C: Carey "Química Orgánica", 3ª. Ed. Mac-graw-Hill , 1999.
- . M.A. Fox y J. K. Whitesell, "Química Orgánica", 2ª. Ed, Reverté, 2001
- . K. P. C. Vollhardt, N.E Shore, "Química Orgánica", Ediciones Omega S.A., 2da. ed. 1996 (3ra. edición en inglés, 1998)
- . R. T. Morrison y R. N. Boyd, "Química Orgánica", Addison Wesley Iberoamericana, 5ta.Ed. 1996.
- . A. Streitwieser ,C. H. Heathcock, E. Kosower, "Introduction to Organic Chemistry", Prentice-hall, 3rd.Ed., 1999.