

1955

1955

PROGRAMA DE QUÍMICA ORGÁNICA-Primer Curso

Profesor Titular: Dr. Enrique V. Zappi

AB 10/10/55

- BOLILLA 1.-** Introducción histórica. Obtención y purificación de las sustancias orgánicas. Constantes de pureza. Análisis cualitativo. Desaje de C, H, O, N y otros elementos. Fórmulas centesimal empírica y molecular. Naturaleza del carbono: su valencia; igualdad de esas valencias. Encadenamiento de los átomos del carbono; uniones homo y heteropolares. Isomería y polimería. Evolución de las fórmulas de estructura. Radicales; función soporte y funciones derivadas. Establecimiento de las fórmulas de constitución. Divisiones de la Química Orgánica.
- BOLILLA 2.-** Hidrocarburos saturados. Definición. Estado natural de los hidrocarburos parafínicos. Métodos de preparación. Procedimiento de reducción catalítica de Sabatier-Senderens. Bergius y Fischer. Síntesis de Würtz y su interpolación. Procedimiento de Grignard. Método de Kolbe. Propiedades físicas. Homología. Isomería. Principios generales de nomenclatura. Propiedades químicas. Acción de los halógenos. Oxidación y combustión. Acción del calor: cracking. Metano. Gas de alumbrado. Etano y parafinas superiores. Petróleo y derivados. Teoría sobre su formación. Elaboración del petróleo. Liquidación del carbón.
- BOLILLA 3.-** Hidrocarburos no saturados. Definición y nomenclatura. Hidrocarburos etilénicos. Preparación. Deshidratación de los alcoholes. Métodos de metilación completa. Propiedades físicas. Exaltación de la refracción molecular. Propiedades químicas. Actividad, acción de los halógenos y ácidos. Hidratación y oxidación. Ozónidos. Polimerización. Naturaleza de la doble ligadura y estructura de las olefinas. Etileno y sus homólogos. Hidrocarburos con dos o más enlaces dobles. Ateno. Butadieno. Sistemas conjugados de Thiele. Isopreno; su importancia y su síntesis. Dialillo; mircono y escualeno.
- BOLILLA 4.-** Acetileno y sus homólogos. Constitución y nomenclatura. Preparación y propiedades características: acetilylos; polimerización e hidratación. Derivados halogenados de los hidrocarburos saturados. Disimulación del halógeno en la molécula hidrocarbonada; su relatividad. Cloruros, bromuros y yoduros alquílicos. Derivados dihalogenados del etileno, etileno y homólogos. Derivados polihalogenados: yoduro de metileno. Cloroformo, bromoformo y yodoformo. Tetracloruro de carbono. Halogenuros del acetileno, del propargilo y del alileno. Tricloro-etileno; tetra y hexa cloroetano.
- BOLILLA 5.-** Alcoholes primarios, secundarios y terciarios. Estado natural, preparación y síntesis. Isomería, nomenclatura. Propiedades físicas. Propiedades químicas: alcoholatos; oxidación y esterificación. Alcohol metílico. Alcohol etílico, su obtención. Fermentación alcohólica. Su interpretación por Neuberg. Aplicaciones: bebidas alcohólicas; carburantes y alcohol desnaturalizado. Alcoholes propílicos: butílicos y amílicos. Actividad óptica: esteroisomería. Teorías de Le Bel y Vant'Hoff: carbono asimétrico; formas enantiomórfas y antípodas ópticas. Alcoholes superiores. Alcoholes no saturados: vinílico y alílico. Alcoholes terpenicos; citronelol, geraniol y linalol. Alcohol propargílico.
- BOLILLA 6.-** Eteres óxidos. Formación; propiedades físicas y químicas. Eteres simples y éteres mixtos. Eter común. Eter amílico. Compuestos de "oxonio". Peróxidos. Tioalcoholes y meroaptanes. Tioesteres o sulfuros alquílicos. Eteres sales o esteres de los ácidos minerales. Del ácido hipocloroso. Del ácido sulfúrico; sulfatos neutros de metilo y de etilo. Del ácido sulfúrico; su isomería con los esteres sulfónicos. De los ácidos nítrico y nitroso. Nitro y nitrosoderivados. Ácidos nitrónicos. Nitroles y pseudo nitroles. Ácidos nitrólicos. Esteres de los ácidos fosfóricos. Bórico y silícico.
- BOLILLA 7.-** Aminas. Constitución; nomenclatura e isomería. Aminas primarias, secundarias y terciarias; bases amonio. Formación y síntesis. Métodos de preparación según Wurtz y Hofman. Procedimientos por reducción según Zinin y Curtius. Propiedades físicas y químicas. Separación de las a-

minas. Bases de amonio y óxidos de aminas con actividad óptica. Aminas halogenadas. Nitro y nitroso aminas. Tioaminas.; ácidos sulfámicos. Hidracinas y dreivados. Hidroxilaminas alfa y beta. Azo y diazometano. Tetrazonas. Dimetiltriazeno y diazoaminometano.

BOLILLA 8.- Derivados orgánicos de los metaloides y de los metales. Fosfinas; óxidos de trialquifosfinas. Arsinas; cacodilo y ácido cacodílico; ácido monometilarásinico. Arrhenal. Estibinas y Bismutinas. Derivados del silicio. Silicononano; silanoles. Compuestos del estaño bi y tetravalentes; estanonas, ácidas estannicos y estananos. Combinaciones ópticamente activas del estaño. Derivados organoplumbicos; tetraetilplomo; triciclo-hexilplomo; bifenilplomo. Compuestos del boro y del aluminio. Derivados organomagnesianos. Reactivo de Grignard. Estructura. Su importancia en la síntesis orgánica. Compuestos del zinc y del mercurio. Derivados orgánicos de los metales alcalinos: su gran reactividad.

BOLILLA 9.- Aldehidos. Fórmula general. Nomenclatura Modos de formación. Propiedades. Oxidabilidad de los aldehidos. Reacción de Schiff. Metanal y etanal. Polimerización: para y metaldehido; paraftimaldehido, trioximetileno. Condensación; aldoles, reacción de Cannizaro. Derivados halogenados: cloral. Acetales. Combinaciones bisulfíticas; sulfoxilatos y decolorantes industriales. Reacción de las cianhidrinas. Condensaciones con el amoniaco. Urotropina. Aldoximas. Semicarbazonas. Hidrazonas. Aldehidos no saturados: acroleína; citronelal y cital. Tioldehídos, polímero.

BOLILLA 10.- Cetonas. Clasificación: simples y mixtas. Nomenclatura. Síntesis y preparación. Acetona y butanona. Propiedades físicas y químicas. Diferencias con los aldehidos. Reacciones de condensación. Óxido de mesitilo; forona y mesitileno. Reducción de las cetonas. Pinacona. Transposiciones pinacolínica y retropinacólica. Oximas y su isomería estereoquímica. Cetazinas e hidrazonas. Semicarbazonas. Cloretonas. Derivados amoniacales. Triacetonaminas. Tioacetonas; mercaptoles; Sulfonal; trional y tetroinal. Methylheptenona. Pseudoiononas.

BOLILLA 11.- Ácidos. Constitución. Estado natural y síntesis. Ácido fórmico. Ácido acético. Vinagre; fermentación acética. Destilación de la madera. Ácido butírico; valeránico y homólogo. Ácidos grasos superiores; ácidos palmiticos; esteárico, et. Degradación de los ácidos grasos; ácidos no saturados. Isomerías. Ácidos crotónicos; oleico y elaidínico. Labilidad de la doble ligadura. Ácido ricinoleido. Ácido linólico y linoleínico. Ácidos acetilénicos. Esteres: éteres de fruta; ceras; grasas y aceites. Glicéridos y fosfáticos. Estado natural. Obtención y síntesis. Límite y velocidad de esterificación. Hidrólisis. Saponificación de las grasas. Jabones.

BOLILLA 12.- Derivados de los ácidos por sustitución en el carboxilo. Halogenuros de ácidos; cloruros, bromuros y yoduros. Anhidridos. Cetenas; aldo y cetocetenas; su reactividad. Amidas; su tautomería. Amido éteres. Amidinas. Aminoximas o hidroxamoximas. Ácidos hidroxámicos. Hidrazidas; hidrazinas. Azidas. Tioácidos; tioamidas e imidotioéteres. Ácido cianhídrico. Cianógeno y sus halogenuros. Cianuros simples y complejos. Ferro y ferricianuros. Nitroprusiato. Nitrilos e isonitrilos o carbilaminas. Síntesis y propiedades diferenciales.

BOLILLA 13.- Alcoholos bivalentes o glicoles. Formación. Etanodiol y homólogos. Óxidos de etileno: su reactividad característica. Dioxano. Derivados halogenados: halohidrinas; dicloropentano. Glicoles sulfurados, sulfuros de etileno y de dicloroetileno. Derivados sulfínicos y sulfónicos; ácido isetiónico; taurina. Aminoglicoles; colamina, colina y neurina. Diaminas: putrescina y cadaverina. Etilen-iminas. Aminoaldehídos: muscarina. Derivados de oxidación de los glicoles: aldoles y cetoles; sus estructuras. Glicoxal. Dicetonas, diacetilo, Acetilacetona. Oximas: hidrazonas y osazonas, dimetilglicoxima.

BOLILLA 14.- Ácidos alcoholos. Clasificación e isomerías. Síntesis y propiedades. Ácido glicólico; ácidos lácticos. Lactidas y lactonas. Ácidos halogenados. Ácidos aminados. Estado natural. Síntesis y propiedades. Glicocol, sarcosina y betaina. Alanina, leucina e iso-leucina. Lactamas y lactimas. Ácidos diaminados; ornitina y lisina. Oxiaminados: serina. Tioaminados; cistina y cisteína. Proteínas, composición y caracteres principales. Productos de hidrólisis. Dipéptidos, polipéptidos y estructura

de la molécula proteica. Ácido aspártico y asparagina. Estereoquímica de los aminoácidos; transposición de Walden. Ácido diazoacético y sus ésteres. Su empleo en la síntesis.

BOLILLA 15. Ácidos aldehídicos y cetónicos. Ácido glicoxílico. Ácido pirúvico. Acetilacetato de etilo. Preparación. Desmotropía. Reacciones de condensación y de desdoblamientos cetónico y acídico. Interpretación y aplicaciones. Ácido levulinílico. Ácidos bibásicos. Métodos generales de preparación y - propiedades. Ácido oxálico; sus amidas. Ácido malónico y sus ésteres. La bilitud del hidrógeno metilénico y formación de derivados soldados. Reacciones sintéticas y su interpretación. Ácido succínico; anhidridos; amidas y compuestos cíclicos. Ácidos glutárico; adípico; pimélico y subérico

BOLILLA 16. Oxiácidos bibásicos. Ácidos tartrónico y mesoxálico; málico y oxalacético. Ácidos maleico y fumárico. Alloisomería. Ácidos tartáricos: destrogiro y levógiro; racémico y mesotartárico. Sistemas inactivos: conglomerados y racematos. Su desdoblamiento espontáneo, biológico o químico. Síntesis asimétrica. Ácido cítrico y poliacídos, polialcoholes. Glicerina; obtención y propiedades. Principales derivados. Glicerofosfatos. Nitroglicerina, - glicerosa. Eritritas. Pentitas: adonita, arabita y xilita. Hexitas: talita, sorbita, manita, idita y dulcita. Sus derivados. Cálculos de isómeros en compuestos con varios átomos de carbono asimétricos.

BOLILLA 17. Glúcidos o hidratos de carbono: su clasificación. Propiedades generales de las monosas. Su constitución. Síntesis y degradación de los azúcares. Transformación de un azúcar en otro. Mutarrotación. Glucósidos; acción de las enzimas. Estructura del ciclo hexaacetálico; piranosas y furanosas. Estereoquímica de las monosas. Su representación por fórmulas de proyección y fórmulas de perspectiva. Glicolosa, glicerosa y eritrosa; arabinoza y xilosa. Glumosa y fructosa; su obtención industrial. Galactosa y manosa. Azúcares de alcoholes más elevados. Aminoazúcares; quitina.

BOLILLA 18. Oxidos: holósidos y heterósidos. Propiedades de los disacáridos. Disacáridos no reductores: trehalosa y sacarosa. Fabricación del azúcar. Disacáridos reductores: gencianosa, celobiosa, maltosa y lactosa. Constitución de los disacáridos. Tri y tetrasacáridos. Polisacáridos: su clasificación. Propiedades generales y estructura. Polisacáridos de reserva: almidón, glicógeno e inulina. Polisacáridos de sostén: celulosa; lignina. Materias pecticas: gomas. Derivados industriales: almidones y dextrinas. Pasta de madera: papel. Esteres de la celulosa. Nitrocelulosas; algodón, pólvora; colodión y celuloide. Explosivos. Sedas artificiales.

BOLILLA 19. Derivados del ácido carbónico. Fósfeno. Carbonatos y ortocarbonatos. Ácido carbámico; ureas. Urea;; constitución e isomerías. Ureinas y ureidas. Ácido hidantoico e hidantoinas. Biuret. Carbohidrazida y semicarbazida. Carbazidas. Cianamida, Diciandiamida y guanidina; glicociamina; creatrina y creatinina; arginina. Ácidos cianico e isociánico; cianúrico e isociánurico. Ciamelida. Ácido fulmínico y fulminatos. Derivados del ácido sulfo carbónico. Tiofósfeno. Ácidos xantogénicos y tiocarbámicos. Tiourea. Ácido sulfocianico e isosulfocianico. Sulfocianógeno. Senevoles.

BOLILLA 20. Ureidas de ácidos bibásicos. Ácidos parabánico y babíturico; veronal. Uracilo, timina y citosina. Ácido dialúrico. Aloxana y alantoina. Aloxitina, murexida y ácido purpúrico. Ácido úrico. El núcleo de la purina. Constitución y nomenclatura. Síntesis de los principales derivados. Hipoxantina y adenina. Xantina y guanina. Cafeína, teofilina y teobromina.

TRABAJOS PRACTICOS

PARTE GENERAL

Aislamiento de especies químicas al estado puro. Cristalización y destilación fraccionada.

1º) Determinación del punto fusión en una substancia orgánica impura y purificación por cristalización hasta obtener el punto fusión de la substancia pura (dos muestras).

2º) Análisis elemental cualitativo. Investigación de los elementos C, H, N, S, y halógenos (dos muestras).

3º) Dosage de C y H en una substancia por combustión.

- a) Substancia no nitrogenada sólida (dos muestras).
- b) Substancia no nitrogenada líquida (una muestra).
- c) Substancia nitrogenada sólida (una muestra).

4º) Dosage de nitrógeno por el metodo de Dumas (dos muestras).

PARTE ESPECIAL

Preparación de las principales funciones que se indican en el programa -- teórico.

Deberán ejecutarse, de acuerdo con las indicaciones del Jefe de Trabajos -- Prácticos, una preparación químicamente pura de cada una de las siguientes - funciones:

1º Derivados halogenados. - 2º Alcoholes. - 3º Aldehidos o cetonas. - 4º Acidos. - 5º Esteres. - 6º Cloruros y anhídridos de acido. 7º Amidas. - 8º Nitritos. - 9º Derivados nitrados. - 10º Aminas. - 11º Amino ácidos. - 12º Preparaciones especiales

NORMAS QUE REGIRAN LA EJECUCION DE LOS TRABAJOS

PRACTICOS DE QUIMICA ORGANICA

1ra. Las preparaciones irán precedidas de un informe teórico general y de un estudio bibliográfico de la reacción, efectuado en lo posible sobre los trabajos originales.

2da. Una vez preparadas las substancias se tratará de aislarlas en su estado de pureza, determinando sus constantes y ensayando sus reacciones de -- función característica.

La preparación determinada deberá entregarse acompañada de un estudio crítico del procedimiento seguido, estableciéndose el rendimiento y costo del producto en las distintas fases de la operación, por ejemplo: para el producto bruto, purificado y purísimo.

Se estudiarán las causas que pudieran haber hecho variar los rendimientos calculados (velocidad de reacción, equilibrio químico, etc.), se hará la crítica de las operaciones y se expondrán las modificaciones sugeridas por la experiencia.

3ra. Como se desprende de estas directivas generales, los alumnos se verán esforzados para obtener de cada preparación no sólo el máximo de rendimiento material sino también de enseñanzas, aplicando o intentando aplicar los conocimientos teóricos que tienden a hacer de la Química una ciencia exacta.

TRABAJOS PRACTICOS

PARTES GENERALES

Aislamiento de especies químicas al estado puro. Cristalización y destilación fraccionada.

1º) Determinación del punto fusión en una substancia orgánica impura y purificación por cristalización hasta obtener el punto fusión de la substancia pura (dos muestras).

2º) Análisis elemental cualitativo. Investigación de los elementos C, H, N, S, y halógenos (dos muestras).

3º) Dosaje de C y H en una substancia por combustión.

a) Substancia no nitrogenada sólida (dos muestras).

b) Substancia no nitrogenada líquida (una muestra).

c) Substancia nitrogenada sólida (una muestra).

4º) Dosaje de nitrógeno por el método de Dumas (dos muestras).

PARTES ESPECIALES

Preparación de las principales funciones que se indican en el programa teórico.

Deberán ejecutarse, de acuerdo con las indicaciones del Jefe de Trabajos Prácticos, una preparación químicamente pura de cada una de las siguientes funciones:

1º Derivados halogenados. - 2º Alcoholes. - 3º Aldehídos o cetonas. - 4º Ácidos. - 5º Esteres. - 6º Cloruros y anhidridos de ácido. 7º Amidas. - 8º Nitritos. - 9º Derivados nitrados. - 10º Aminas. - 11º Ácidos ácidos. - 12º Preparaciones especiales

REGLAS QUE REGIRAN LA EJECUCION DE LOS TRABAJOS

PRACTICOS DE QUIMICA ORGANICA

1ra. Las preparaciones irán precedidas de un informe teórico general y de un estudio bibliográfico de la reacción, efectuado en lo posible sobre los trabajos originales.

2da. Una vez preparadas las substancias se tratará de aislarlas en su estado de pureza, determinando sus constantes y ensayando sus reacciones de función característica.

La preparación determinada deberá entregarse acompañada de un estudio crítico del procedimiento seguido, estableciéndose el rendimiento y costo del producto en las distintas fases de la operación, por ejemplo: para el producto bruto, purificado y purísimo.

Se estudiarán las causas que pudieran haber hecho variar los rendimientos calculados (velocidad de reacción, equilibrio químico, etc.), se hará la crítica de las operaciones y se expondrán las modificaciones sugeridas por la experiencia.

3ra. Como se desprende de estas directivas generales, los alumnos se verán esforzados para obtener de cada preparación no sólo al máximo de rendimiento material sino también de enseñanzas, aplicando e intentando aplicar los conocimientos teóricos que tienden a hacer de la Química una ciencia exacta.