

QUIMICA ORGANICA I

- I) Definición y desarrollo de la química orgánica. Clasificación de los compuestos orgánicos. Métodos de obtención, purificación e identificación de las especies químicas orgánicas: cristalización; destilación; sublimación; cromatografía; intercambio iónico. Constantes de pureza: punto de fusión, punto de ebullición,  $R_f$  (relación de frentes), distribución en contracorriente y espectros de absorción.

Análisis elemental orgánico cualitativo y cuantitativo. Fórmula mínima, molecular y estructural.

Naturaleza del átomo de carbono y de la unión química. Orbitales atómicos y moleculares. El átomo de carbono tetraédrico, orbitales híbridos. Covalencia y valencia iónica.

- II) Hidrocarburos saturados alifáticos. Definición, clasificación y nomenclatura. Estado natural. Naturaleza de la unión carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Libre rotación. Métodos de preparación; síntesis de Wurtz, su mecanismo; rupturas homolítica y heterolítica. Radicales. Hidrogenación industrial del carbón. Propiedades físicas; serie homóloga; isomería de posición. Propiedades químicas: combustión, sustitución, estabilidad y cracking.

- III) Hidrocarburos no saturados. Definición, Clasificación y nomenclatura. Estado natural. ~~Grupo funcional e función química.~~ Hidrocarburos etilénicos. Naturaleza de la unión carbono-carbono; orbitales moleculares  $\sigma$  y  $\pi$ ; impedimento de la libre rotación. Isomerías cis-trans. Hidrocarburos acetilénicos; naturaleza de la unión carbono-carbono; métodos de preparación de los hidrocarburos etilénicos y acetilénicos. Etileno y acetileno. Propiedades físicas y químicas; Hidrogenación catalítica; catalizadores más usuales; paladio, platino, níquel, níquel-raney; actividad; venenos; teoría de la hidrogenación catalítica. Adición de halógenos a la doble y triple ligadura, Compuestos con varias dobles ligaduras; enlaces doble conjugados; su naturaleza y comportamiento químico. Butadieno; isopreno; dialilo.

- IV) Hidrocarburos alicíclicos: definición y nomenclatura, obtención y propiedades. Conformaciones: uniones axiales y ecuatoriales. Terpenos: definición y clasificación. Terpenos monocíclicos: mircenos. Terpenos monocíclicos; nomenclatura; limoneno; terpineoles; terpinina e hidrato de terpinina, eucalipto; sus estructuras. Terpenos bicíclicos: diversos grupos. Grupo del pinano:  $\alpha$  y  $\beta$ -pinenos: su estructura. Grupo del canfano: bornileno y canfeno.

- V) Hidrocarburos aromáticos. Definición y clasificación. Estado natural. El benceno: problema de su estructura clásica. Isómeros de sustitución en el núcleo bencénico; igualdad de sus átomos de hidrógeno y posiciones equivalentes. El problema de su estabilidad y teoría actual del mismo. Síntesis de homólogos del benceno; reacción de Wurtz-Fittig; reacciones de ciclización de parafinas. Talueno y acilenos. Sustitución en el núcleo aromático: mecanismos, efectos polares de los sustituyentes: efecto inductivo y efecto mesomérico; reactivos nucleofílicos y electrofílicos. Reglas de sustitución. Halogenación, nitración y sulfonación;

Crafts

reacción de Friedel y Crafts. Sustitución de las cadenas laterales.

VII) Hidrocarburos aromáticos policíclicos no condensados. Métodos de preparación y propiedades químicas de los principales representantes: difenilo, difenilmetano y trifenilmetano. Radicales libres de carbono trivalente: trifenilmetilo: explicación de su estabilidad y reactividad.

Hidrocarburos aromáticos policíclicos condensados lineales: naftaleno y entraceno; su estructura y síntesis. Angulares: fenantreno; su estructura; síntesis de Pschorr. Derivados halogenados, nitrados y sulfonados de los hidrocarburos policíclicos.

VIII) Monohalogenuros de alquilo saturados. Constitución. Nomenclatura. Métodos de preparación. Naturaleza de la unión halógeno-carbono. Propiedades físicas y químicas. Reacciones de sustitución del halógeno. Reacciones de eliminación con formación de olefinas. Nitro y nitrosoderivados. Acidos nítricos. Nitroles y pseudo-nitroles. Acidos nítrólics. Dihalogenuros de alquilo. Adición de halógenos a la doble y triple ligadura: ejemplo:

IX) Alcoholes alifáticos, primarios secundarios y terciarios. Estado natural. Preparación y síntesis. Propiedades físicas y químicas. Teoría de las reacciones de eliminación y de sustitución. Metanol, etanol, propanoles; alcoholes-butílicos y amílicos. Alcoholes superiores. Alcoholes no saturados; Alcohol alílico y propargílico. Carbono asimétrico: estereoisomería; actividad óptica; enantiómeros o antipodas ópticas; diastereómeros: meso-formas, formas racémicas (mezclas racémicas y racematos) desdoblamiento de racémicos. Estereoisomería de sustancias con dos átomos de carbono asimétrico; estereoisomería de los ácidos tartáricos. Síntesis asimétrica. Estereoisomería de sustancias sin carbono asimétrico; derivados del aleno y del bifenilo. Alcoholes alíciclicos: ciclohexanol; borneol y mentol; polialcoholes: glicol y glicerol. Fenoles: definición, estructura y nomenclatura. Métodos de obtención. Fenol y homólogos. Di y trifenoles; fenómenos de tautomería. Naftoles. Esteres fenólicos. Derivados sustituidos de los fenoles: clorofenoles y nitrofenoles.

X) Esteres: constitución y nomenclatura. Métodos de obtención: síntesis deshidratación de alcoholes; síntesis de Williamson: Mecanismos. Propiedades físicas y químicas. Eter etílico. Eteres superiores. Peróxidos. Eteres fenólicos: anisol y guayacol. Tioalcoholes, tioésteres y tiofenoles; sus productos de oxidación: ácidos sulfínicos y sulfénicos; sulfoxidos y sulfenas. Epóxidos: del etileno y propileno; preparación y propiedades.

XI) Aldehidos y cetonas. Clasificación. Estructura, nomenclatura y métodos generales de obtención. Propiedades físicas

y químicas: aldolización crotonización, polimerización. Reacciones de condensación y adición al grupo carbonilo de aldehidos y cetonas; mecanismos. Hexametilentetramina. Reducción de cetonas: pinacol; transposición pinacolínica y retro-pinacolínicas, mecanismos.

Aldehidos no saturados; acroleína y aldehido crotonico. Tioaldehidos y polimeros. Metanal; etanal; propional y butanal. Cetonas alicíclicas; ciclo-pentanona y ciclohexanona; alcanfor, degradación. Aldehidos y cetonas aromáticas; benzaldehido; acetofenona y benzofenona. Aldehidos fenólicos; síntesis; aldehido salicílico y vainillina. Quinonas: definición; clasificación; propiedades físicas y químicas. Métodos de preparación. Quinonas y quinoniminas del benceno. Reacciones. Naftoquinonas. Antraquinonas: tautomería trans-muclear. Fenentrenquinonas.

## QUIMICA ORGANICA II

- I
- XI) **Ácidos alifáticos:** constitución; estado natural y síntesis. Propiedades físicas y químicas. Ácido fórmico, acético, palmítico y esteárico. Ácidos butíricos. Ácidos etilénicos: ácido crotonico, oleico y linoleico; isomerías. Ácidos acetilénicos: ácido propiólico. Ácidos aromáticos; ácido benzoico y derivados de sustitución. Síntesis de Perkin, su mecanismo; ácido cinámico; isomería. Cloruros y anhídridos de ácido: cloruro de acetilo; cloruro de benzoilo; anhídrido acético anhídrido benzoico y peróxido de benzoilo. Esteres: constitución; nomenclatura Esteres de los ácidos orgánicos. Esterificación; estudio de su velocidad y equilibrio. Acetato de etilo. Ortoésteres. Esteres naturales; ceras, grasas y aceites. Saponificación: jabones. Esteres de ácidos minerales oxigenados, sulfatos de metilo y de etilo; nitratos y nitritos de alquilo.
- II
- XII) **Ácidos bibásicos:** constitución y nomenclatura; métodos de obtención; propiedades físicas y químicas; comportamiento diferencial. Ácido oxálico y malónico; sus ésteres: propiedades del hidrógeno metilénico y formación de derivados sustituidos en el metileno; su mecanismo. Ácido succínico y anhídrido succínico. Ácidos ftálicos: preparación y propiedades: ésteres. Anhídrido ftálico. Ácidos alcoholes: constitución y nomenclatura; métodos de obtención: ácido glicólico; ácidos lácticos; lactidos y lactonas. Ácido málico; ácidos tartáricos, ácidos mandélicos; ácido cítrico. Ácidos bibásicos etilénicos, ácido maleico y fumérico. Isomería cis - trans o geométrica.
- III
- XIII) **Ácidos fenólicos:** definición; clasificación; propiedades físicas y químicas. Métodos de preparación. Síntesis de Kolbe. Ácido salicílico y derivados. Ácido gálico. Depsidos. Ácidos cetónicos: ácido pirúvico y acetilacético. Ester acetilacético: preparación; tautomería cetoenólica; desmotropia. Reacciones de condensación y de desdoblamiento cetónico y ácido.

- IV) XIV) Aminas alifáticas, primarias, secundarias y terciarias; bases y sales de amonio: ~~constitución y nomenclatura~~; métodos generales de obtención: alquilación del amoniaco y sus derivados; reducción de nitroderivados y nitrilos; métodos degradativos; ~~eliminación~~ reducción reductiva; reacción de Leuckart y reacción de Manich. Propiedades físicas y químicas. Diaminas alifáticas: etilendiamina. Hidroxilaminas. Aminas aromáticas: anilina y homólogos; diaminobencenos; naftilaminas. Derivados sustituidos de las aminas aromáticas: ácido sulfanilico; aminofenoles. Diferenciación entre aminas alifáticas y aromáticas. Diazoicos: sales de diazonio: estructura. Reacciones de Sandmeyer y de Gattermann; reacciones de copulación. Azoicos: azobenceno; isomería. Colorantes azoicos; heliantina. Reducción de los diazoicos y de los azocompuestos: hidracinas simétricas y asimétricas; hidrazobenceno; transposición bencidínica. Hidracinas dissociables: radicales de nitrógeno bivalente.
- V) XV) Amidas: ~~constitución y nomenclatura~~; métodos generales de obtención; propiedades físicas y químicas. Amidas alifáticas. Amidas de ácido carbónico: ácido carbámico; uretanos y urea; su constitución. Tiourea. Imidoésteres y amidinas. Hidrazidas. Azidas. Ureídos de ácidos bibásicos: ácido barbitúrico y derivados.
- VI) XVI) Aminoácidos: constitución. Métodos generales de síntesis. Glicocola;  $\alpha$  y  $\beta$ -alaninas. Betaínas. Aminoácidos más complejos. Aminoácidos aromáticos: fenilalanina y tirosina. Síntesis de Erlenmeyer. Estereoquímica de los aminoácidos: transposición de Walden. Peptidos: constitución y síntesis. Proteínas, ácido entranfílico.
- VII) XVII) Acido cianhídrico y sus sales. Cianógeno y sus halogenuros. Cianamida y derivados. Guanidina. Nitrilos e isonitrilos: constitución y nomenclatura; naturaleza de la unión carbono y nitrógeno; métodos generales de obtención; propiedades físicas y químicas; propiedades diferenciales. Acido cianico, tiocianico e isómeros; sus sales y derivados. Senevoles.
- VIII) XVIII) Derivados orgánicos de los metales y no metales. ~~Nomenclatura~~. Métodos generales de obtención. Derivados del fósforo y arsénico. Introducción del arsénico en el núcleo aromático: reacciones de Bechamp y de Bart; ácido arsenfílico. Derivados del silicio: siliconas. Derivados del litio: fenillitio. Derivados del plomo: tetraetilplomo. Derivados organomagresianos: reactivo de Grignord; su estructura; reactividad e importancia en la síntesis orgánica. Compuestos del mercurio: distilmercurio. Mercurización del núcleo aromático: acetato de fenilmercurio.
- IX) XIX) Hidratos de carbono: definición y clasificación. Monosacáridos; propiedades generales; constitución. Síntesis y degradación de los mismos; transformación de un monosacárido en otro. Mutarrotación. Glicósidos. Estructura del ciclo hemiacetalico; oxidación con peryodato de sodio y con teraacetato de plomo. Estereoisomería de los monosa.-

caridos: fórmulas de proyección de Fischer; fórmulas de Haworth. Principales representantes: arabinosa; glucosa; galactosa y manosa; fructosa. Pentitas y hexitas correspondientes. Aminoazúcares: glucosamina. Azúcares superiores; nomenclaturas. Holósidos y heterósidos; definición. Disacáridos reductores y no reductores; celobiosa; lactosa y sacarosa. Propiedades y estructura. Polisacáridos: definición, clasificación y propiedades. Almidón, glucógeno y celulosa. Esteres y éteres de la celulosa.

X  
XX) **Compuestos heterocíclicos: definición y clasificación de los mismos. Núcleos pentaatómicos con un heteroátomo: furano y derivados: furfural. Tiofeno y pirrol; métodos generales de síntesis. Reacciones de cada núcleo y comparación con los compuestos aromáticos. Núcleos condensados: indol; síntesis y reacciones. Triptofano. Núcleos pentaatómicos con dos heteroátomos; Tiazol. Pirrazol: antipirina y derivados. Imidazol: histidina. Núcleos hexaatómicos con un heteroátomo; piridina y homólogos. Síntesis del núcleo piridínico; reacciones; superaromaticidad. Núcleos condensados de la piridina: quinolina y homólogos. Síntesis de Skraup. Isoquinolina; síntesis; reacciones.**

XI  
XXI) **Alcaloides: distribución natural; propiedades y métodos de extracción. Clasificación. Aminas simples derivadas de la feniletilamina: eozcalina y adrenalina. Alcaloides de núcleo piridínico: conina, trigonelina y nicotina. Ejemplos de alcaloides de núcleos condensados: papaverina y laudanosina; atropina y cocaína: fenómenos de estereoisomería.-**

Los alumnos de Ciencias Biológicas están eximidos de conocer los aspectos puramente teóricos que se mencionan en el presente programa, tales como mecanismos de reacciones, naturaleza de las diversas uniones químicas, como así también las aplicaciones tecnológicas de algunas reacciones que se mencionan en el desarrollo del curso.

En cambio se dictarán tres ó cuatro clases dedicadas exclusivamente a los alumnos de Ciencias Biológicas, en las que se expondrán algunos temas de entre los siguientes:

a) Derivados de la purina: ácido urico; xantina y derivados; hipoxantina, adenina y guanina.

b) Derivados  $\alpha$  y  $\beta$ -pirónicos: cumarina y oxicumarinas; cromona; flavona y oxiflavonas; flavonoles; flavanonas. Antocianos.

c) Derivados del ciclopentanoperhidrofenantreno, ejemplos de zoosteroles y fitosteroles. Glucósidos digitálicos.

d) Colorante de la sangre: hemoglobina y hemo. Colorante de la bilis: bilirrubina. Colorante verde de las plantas: clorofila.