

# **QUIMICA ORGANICA II**

## **GUIA DE SEMINARIOS Y TRABAJOS PRACTICOS**

**Elaborada por:**

**Dr. Edgardo Calandri  
Dra. Florencia V. Grasso  
Ing. Patricia A. Montoya**

**- 2021 -**

## **BIBLIOGRAFIA**

- Brukner, R. *Advanced Organic Chemistry: reactions mechanisms*. Elsevier (2002).
- Chang, R. – *Fisicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos*, Ed. Cecsca (1986).
- Carey, F. *Organic Chemistry*, 4<sup>o</sup> Edición. Mc. Grw Hill (2001).
- *Journal of Chemical Education* – American Chemical Society.
- Mc Murry, J. *Química Orgánica*, 5<sup>o</sup> Edición. Thomson Internacional (2000).
- Morrison, W. Y Boyd, R. – *Química Orgánica*, Fondo Educativo Interamericano (1985).
- Noller, C. – *Química de los Compuestos Orgánicos*, Ed. El Ateneo (1978).
- Solomons, T.W.G. – *Fundamentals of Organic Chemistry*, Ed. Limusa (2000).
- Streiwieser, A. – *Química Orgánica*, Ed Mc. Graw-Hill (1990).
- Wade, L.C – *Química Orgánica*, 5<sup>o</sup> Edición. Mc. Graw-Hill (2004).

## • PROGRAMA ANALITICO

El presente programa se ajusta a los objetivos y contenidos mínimos aprobados para el curso de Química Orgánica II de la carrera de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (U.N.C.).

### **UNIDAD 1 REACCIONES DE SUSTITUCION**

- 1.1 - Sustitución nucleofílica: ecuación general. Nucleófilos.
- 1.2 - Sustitución nucleofílica en el carbono sp<sup>3</sup>.
- 1.3 - Sustitución nucleofílica en el carbono carbonílico.
- 1.4 - Mecanismos de reacción unimolecular y bimolecular.
- 1.5 - Sustitución electrofílica: ecuación general. Electrófilos.
- 1.6 - Sustitución electrofílica aromática: efecto de sustituyentes. Reactividad relativa y orientación. Mecanismo.

### **UNIDAD 2 REACCIONES DE ELIMINACION**

- 2.1 - Ecuación general.
- 2.2 - Reacciones que involucran átomos de carbono adyacentes.
- 2.3 - Mecanismos unimolecular y bimolecular.
- 2.4 - Eliminación vs. sustitución.

### **UNIDAD 3 REACCIONES DE ADICION**

- 3.1 - Adición nucleofílica: ecuación general.
- 3.2 - Adición al grupo carbonilo.
- 3.3 - Reacciones de adición-eliminación.
- 3.4 - Adición electrofílica: ecuación general.
- 3.5 - Alquenos y alquinos como sustrato.

### **UNIDAD 4 REACCIONES DE OXIDO-REDUCCION**

- 4.1 - Combustión de sustancias orgánicas.
- 4.2 - Cambio del estado de oxidación del carbono en las reacciones.
- 4.3 - Oxidación del doble enlace carbono-carbono.
- 4.4 - Oxidación de alcoholes y aldehídos.
- 4.5 - Reacciones de reducción más comunes.

### **UNIDAD 5 REACCIONES RADICALARIAS**

- 5.1 - Formación de radicales libres.
- 5.2 - Reacciones de sustitución por radicales libres.

---

5.3 - Reacciones de adición por radicales libres.

## **UNIDAD 6 POLIMEROS**

- 6.1 - Polímeros y polimerización.
- 6.2 - Mecanismos. Tipos distintos.
- 6.3 - Copolimerización.
- 6.4 - Estructura y propiedades de los polímeros.

## **UNIDAD 7 BIOMOLECULAS**

### **6.1 Lípidos**

- 6.1.1 - Lípidos simples. Clasificación.
- 6.1.2 - Ácidos grasos. Reacciones.
- 6.1.3 - Grasas y aceites. Reacciones.
- 6.1.4 - Jabones y detergentes.
- 6.1.5 - Ceras. Fosfolípidos. Esteroides.

### **6.2 Carbohidratos**

- 6.2.1 - Monosacáridos: Aldohexosas y cetoheptosas.
- 6.2.2 - Reacciones.
- 6.2.3 - Configuración. Estereoisómeros.
- 6.2.4 - Estructura cíclica.
- 6.2.5 - Disacáridos.
- 6.2.6 - Polisacáridos. Derivados.

### **6.3 Aminoácidos y Proteínas**

- 6.3.1 - Estructura de los aminoácidos.
- 6.3.2 - Clasificación. Reacciones.
- 6.3.3 - Proteínas. Clasificación y función.
- 6.3.4 - Estructura.
- 6.3.5 - Enzimas. Teoría de actividad enzimática.

## **UNIDAD 7 ABSORCION DE LA LUZ**

- 7.1 - Espectros de absorción.
- 7.2 - Tipos de transiciones electrónicas.
- 7.3 - Grupos cromóforos. Grupos auxocromos.
- 7.4 - Estructura de los colorantes.

# **GUIA DE SEMINARIOS**

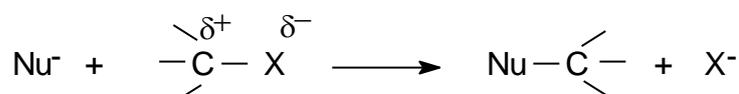
Seminario 1:

**Reacciones de Sustitución  
Nucleofílica**

En las reacciones de sustitución un nuevo átomo o grupo de átomos reemplaza a algún átomo o grupo de átomos del producto de partida. Las reacciones de sustitución se clasifican en nucleofílicas y electrofílicas.

Las reacciones de sustitución nucleofílica involucran el ataque de una especie rica en electrones (nucleófilo) sobre un átomo de carbono deficiente en electrones y la pérdida de un átomo o grupo de átomos ubicados en ese carbono.

Especies estables tales como el ion yoduro ( $I^-$ ) son fácilmente desplazadas, es decir son buenos grupos salientes.



1) Escriba la reacción que ocurriría si las siguientes sustancias son mezcladas:

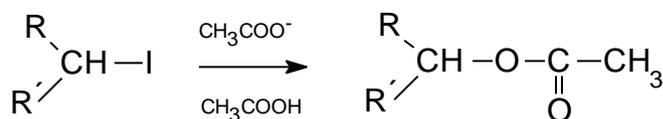
- a - 1-propanol y yoduro de sodio.
- b - etóxido de sodio y 1-yodobutano.
- c - anilina y yodometano.

2) Listar los siguientes compuestos en orden de reactividad para SN1: 1-bromobutano; 2-bromobutano; 2-bromo-2-metilpropano. Explique.

3) Escribir la estructura del producto esperado cuando 2-bromopentano es mezclado con:

- a - yoduro de sodio en acetona.
- b - fenóxido de sodio
- c -  $(H_3COOC)_2 CH^- Na^+$
- d - KCN en acetona
- e - NaOH diluido
- f - amoníaco
- g -  $H_3C-C \equiv C^- Na^+$  en amoníaco

4) Un yoduro secundario ópticamente puro (rotación =  $+20^\circ$ ) es convertido en el acetato correspondiente en una solución 0,1 M de acetato de sodio en ácido acético:

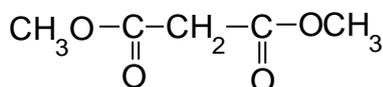


Se aísla el acetato y se determina que tiene una rotación de  $-12^\circ$ . Se sabe que el acetato ópticamente puro tiene una rotación de  $-16^\circ$ . Cuando el yoduro secundario se hace reaccionar en una solución de acetato de sodio 1,0 M, el producto que se obtiene resulta con una rotación de  $-16^\circ$ . Explique esta diferencia en las rotaciones ópticas de los productos formados en soluciones de acetato de sodio en ácido acético 0,1 M y 1,0 M.

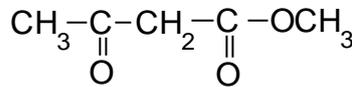
5) El bromuro de alquilo bicíclico que se representa a continuación resiste la sustitución por el mecanismo SN1, como por el SN2. Explique.



6) Las uniones alifáticas C-H generalmente no son lo suficientemente ácidas como para permitir la formación de aniones. Explique porqué a partir del éster malónico y del éster acetoacético es posible obtener buenos nucleófilos.



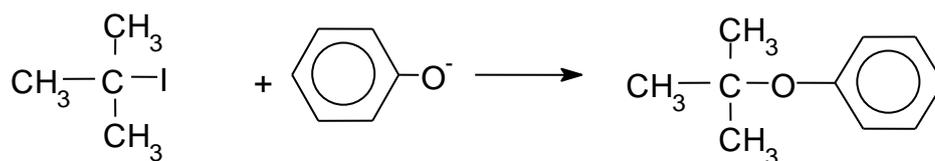
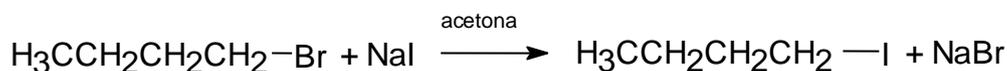
éster malónico



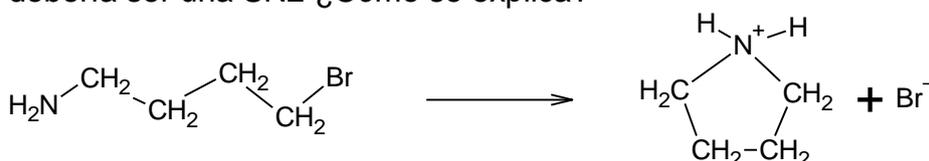
éster acetoacético

7) Cuando el 1-bromo-2,2dimetilpropano es hervido en etanol se obtiene un solo producto. Explique detalladamente el mecanismo involucrado y dibuje la estructura del producto.

8) Identifique las siguientes reacciones como SN1 ó SN2 y explique.



8) ¿Cuál es el mecanismo? La cinética de la siguiente reacción es de primer orden, como una SN1. Sin embargo, el grupo saliente está en carbono 1º: debería ser una SN2 ¿Cómo se explica?



De acuerdo con el análisis que usted hace de esta reacción ¿podemos decir que siempre la cinética de una reacción nos revela con claridad su mecanismo?

Seminario 2:

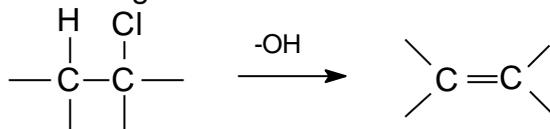
**Reacciones de Eliminación**

Definiremos como reacción de eliminación un proceso en el cual el resultado total es la separación de átomos o grupos de átomos (sustituyentes) a partir de dos átomos adyacentes ubicados en una molécula, con la formación de un enlace entre esos dos átomos. El nuevo enlace es de tipo  $\pi$ . La formación de un enlace  $\pi$  implica necesariamente que los átomos adyacentes donde se produjo la eliminación se unen ahora mediante un doble o triple enlace, según si el sustrato poseía simple o doble enlace en el sitio de reacción.

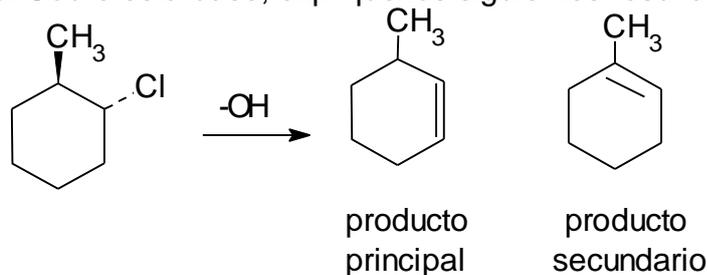
1) La deshidrogenación de 2- bromobutano con ion etóxido conduce a una mezcla de 2- buteno y 1- buteno.

- a. La reacción es E1 ó E2. Explique.
- b. ¿Cuál de los productos predomina?
- c. El 2- buteno formado en la reacción es una mezcla de cis 2- buteno y trans 2- buteno. ¿Cuál de estos isómeros predomina?

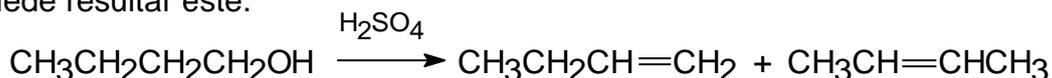
2) Cuando se trata un halogenuro de alquilo con base fuerte, se convierte en olefina de acuerdo con la siguiente reacción:



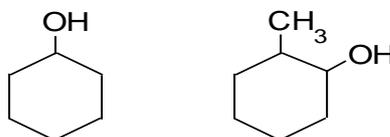
Para que esta reacción se realice con facilidad, la molécula debe adoptar una conformación tal que el hidrógeno y el cloro saliente tengan un arreglo antiparalelo. Sobre esta base, explique los siguientes resultados:



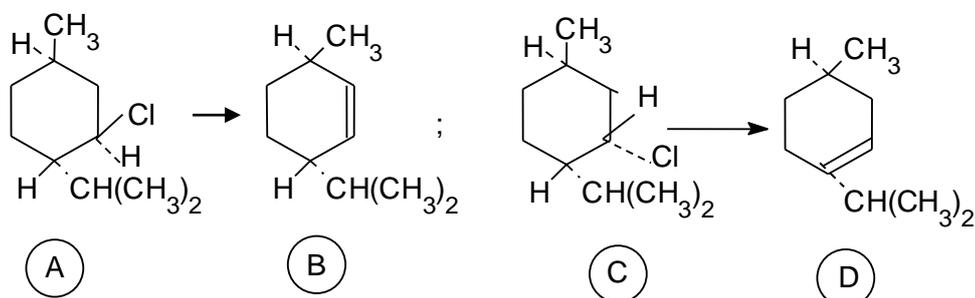
3) Una de las principales desventajas de la deshidratación de alcoholes con ácido fuerte es que, a menudo se obtienen olefinas isómeras. Es así como en la deshidratación del 1- butanol es posible aislar algo del 2- buteno. Explique cómo puede resultar éste.



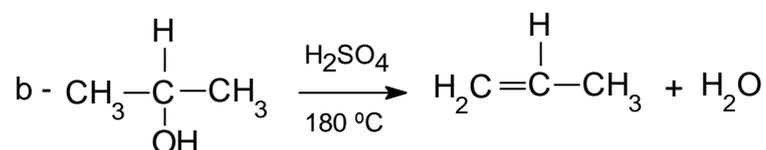
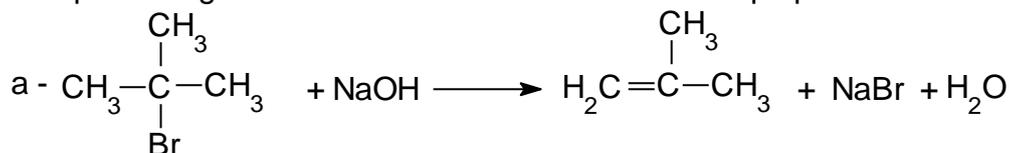
¿Por qué no es de importancia esta reacción colateral en el caso de los ciclohexanoles siguientes?



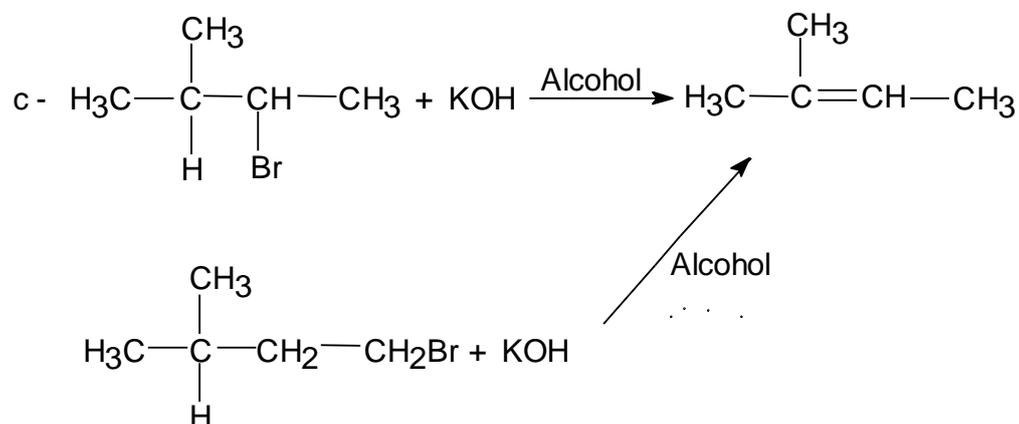
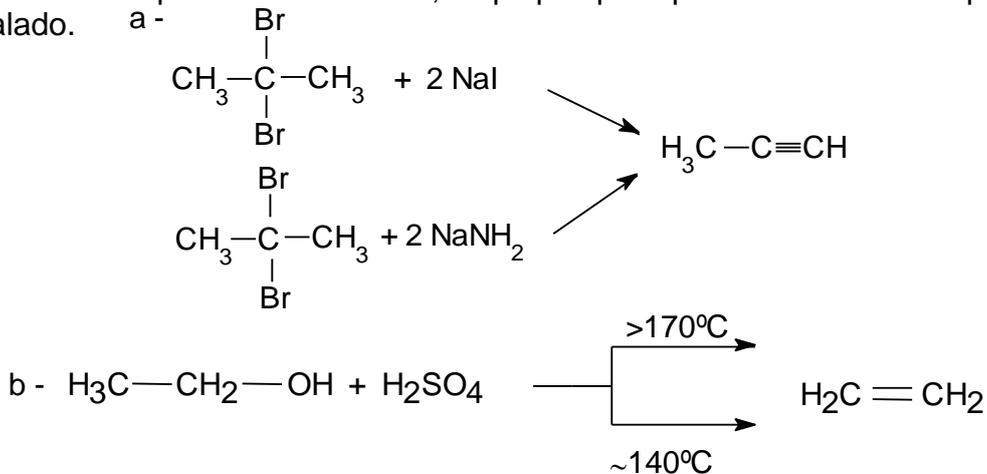
4) Cuando se trata el cloruro de mentilo A con hidróxido de potasio en alcohol caliente resulta la olefina B. En cambio, bajo las mismas condiciones, el cloruro de neomentilo C da D. Considere las estructuras tridimensionales de A y C y sugiera una explicación para estos resultados.



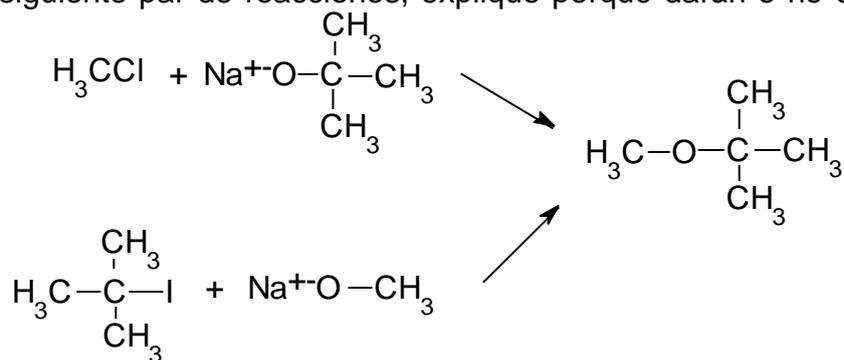
5) Identifique las siguientes reacciones como E1 ó E2. Explique.



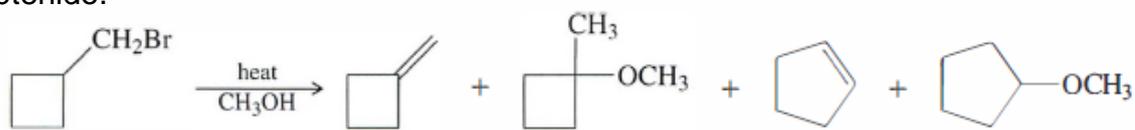
6) Para cada par de reacciones, explique por qué darán o no el producto señalado.



7) Para el siguiente par de reacciones, explique porqué darán o no el producto señalado.



8) Cuando el siguiente compuesto es calentado en metanol se forman distintos productos. Explique a través del mecanismo la formación de cada producto obtenido.



**Reacciones de Adición**

La unión  $\pi$  (Pi) es más débil que la mayoría de los enlaces entre átomos de carbono y otros elementos. No sólo la unión  $\pi$  es más débil que una unión  $\sigma$  (Sigma) sino que también los electrones de la misma están más expuestos que los electrones de una unión  $\sigma$  y están sujetos al ataque por reactivos electrofílicos o nucleofílicos. En este aspecto la unión  $\pi$  se asemeja a un par no compartido de electrones.

El reactivo atacante simétrico o asimétrico se polariza frente a la nube de electrones  $\pi$ ; una porción del mismo aparece como adicionado en un átomo de carbono y la otra porción al átomo restante de carbono si se trata del grupo C=C o al oxígeno si se trata del grupo C=O. Por esta razón, estas reacciones se conocen con el nombre de "reacciones de adición" y se dice que el reactivo se adiciona a la doble ligadura. La doble ligadura C=O es más polarizada que un doble enlace C=C. Por consiguiente, el grupo carbonilo (C=O) reacciona más fácilmente y con una mayor variedad de reactivos.

**Seminario 3:**

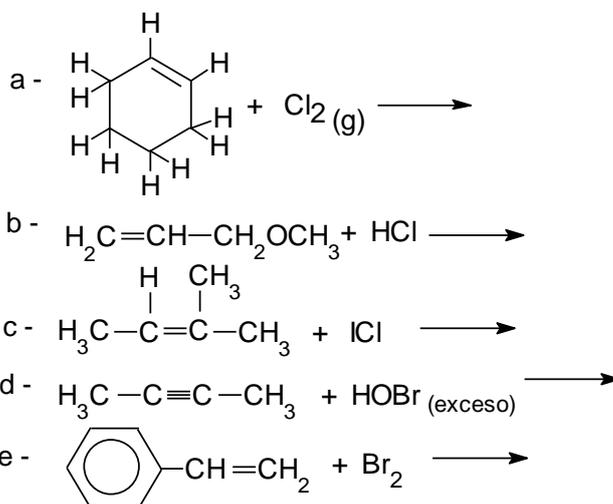
**Reacciones de Adición  
Electrofílica**

1) Escriba una ecuación para la reacción de 2-buteno con cada uno de los siguientes compuestos:

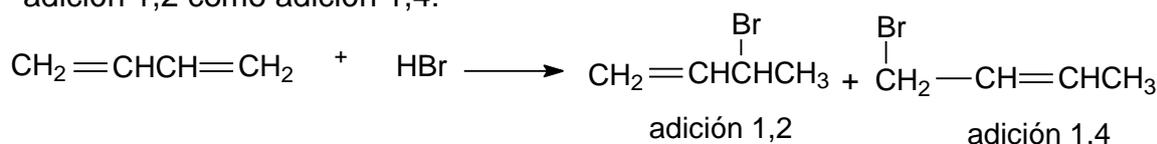
- a -  $\text{Br}_2$
- b -  $\text{HCl}$
- c -  $\text{H}_2\text{O}$  (en presencia de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc.)
- d -  $\text{HOCl}$  (halohidrinás)

2) Compare la adición electrofílica de ácido sulfúrico concentrado a eteno con la reacción de ácido sulfúrico concentrado con etanol. ¿Qué tienen en común ambas reacciones? Suponga que se agrega ácido sulfúrico concentrado y caliente a  $180^\circ\text{C}$  a eteno. ¿Qué producto se formaría? Luego se agrega lentamente etanol a la mezcla. ¿Qué cambio se produce?

3) Complete las siguientes reacciones:



4) El bromuro de hidrógeno se adiciona a dienos conjugados para dar tanto adición 1,2 como adición 1,4:

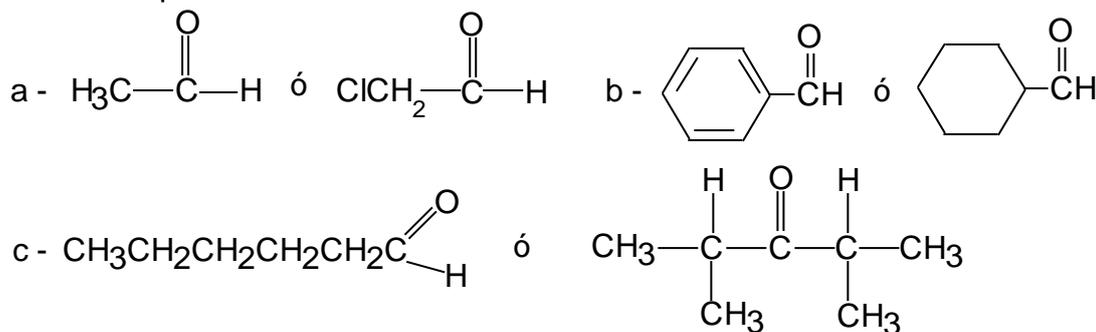


Indique con el mecanismo cómo pueden resultar ambos productos. El producto de adición 1,2 se forma predominantemente a bajas temperaturas, mientras que a temperaturas más elevadas predomina el isómero que resulta de la adición 1,4. ¿Cuál de los productos es más estable? ¿Por qué se forma más rápidamente el producto 1,2 que el 1,4?

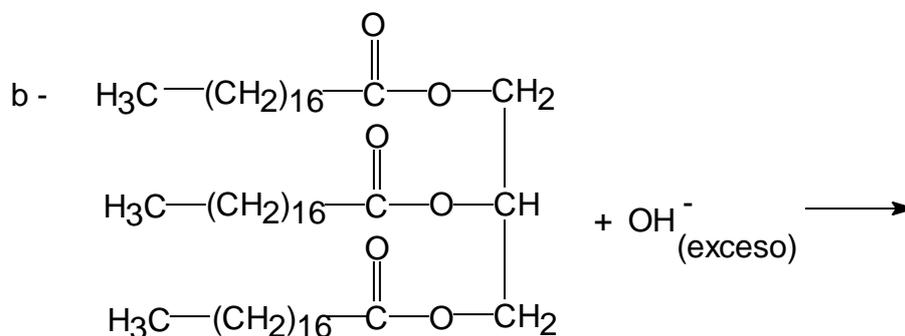
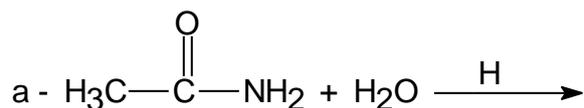
**Seminario 4:**

**Reacciones de Adición Nucleofílica**

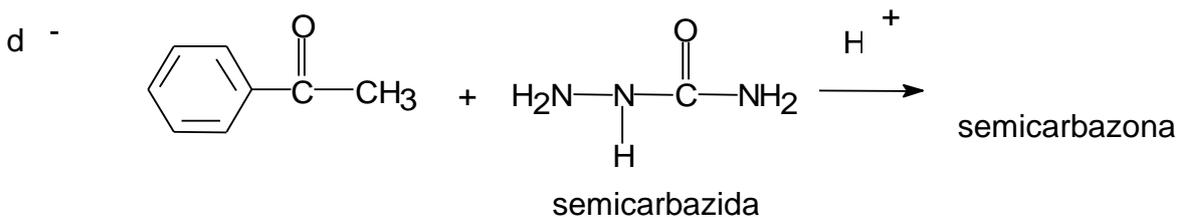
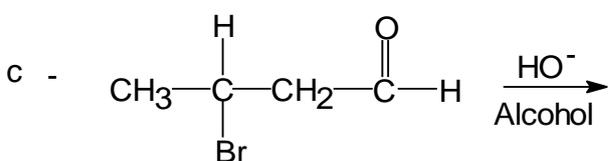
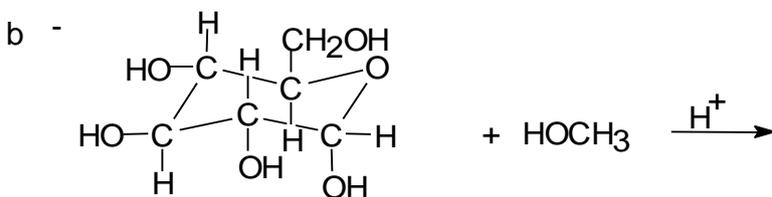
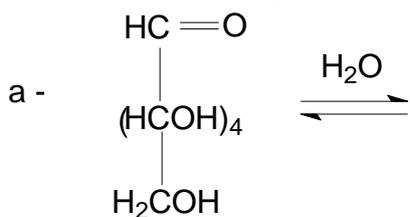
1) En cada uno de los siguientes pares de compuestos, seleccione el sustrato más reactivo para la adición nucleofílica. JSR.



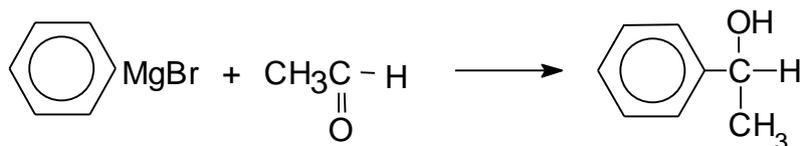
2) Complete las siguientes reacciones. Explique.



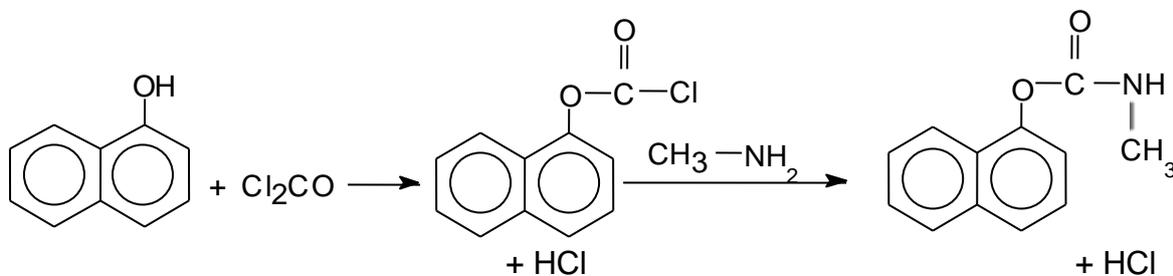
3) Complete las siguientes reacciones y explique:



4) Un químico no informado trato de preparar (+)- $\alpha$ -feniletanol, haciendo reaccionar bromuro de fenil-magnesio con acetaldehído, pero no tuvo éxito. Obtuvo, en cambio, una mezcla racémica, 50% (+) y 50%(-)- $\alpha$ -feniletanol. Explique.



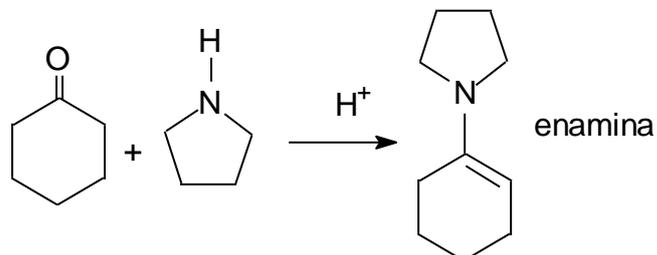
5) La síntesis del insecticida Carbaryl ocurre por los siguientes <sup>racémico</sup> pasos:



a - Indicar en cada paso el tipo de reacción que tiene lugar.

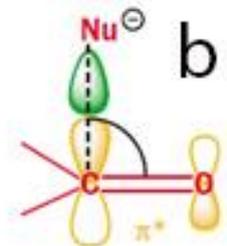
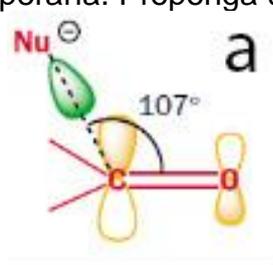
b - Identificar los grupos funcionales y señalar los grupos responsables de la reactividad en cada etapa.

6) La reacción de una cetona con una amina produce una imina. La reacción de una cetona con una amina secundaria produce un compuesto conocido como "enamina".



Escriba un mecanismo para esta reacción.

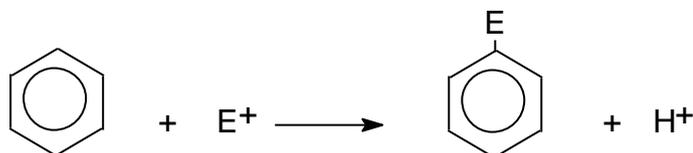
7) Bürgi y Dunitz demostraron, mediante estudios cristalográficos, que el ataque de un nucleófilo a un carbonilo ocurre en un ángulo de  $107^\circ$  (a) y no en  $90^\circ$  (b) como se esperaría. Proponga una explicación para dicha comprobación.



Seminario 5:

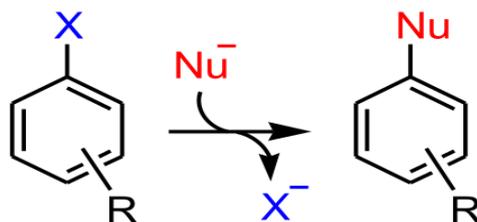
**Reacciones de Sustitución  
Electrofílica y Nucleofílica  
aromáticas**

El proceso de sustitución electrofílica involucra el ataque por un electrófilo y la liberación de un protón. Este no es un proceso simultáneo ya que involucra la formación de un intermediario.



La nube electrónica por encima y por debajo del anillo bencénico lo protege del ataque de nucleófilos y lo hace susceptible al ataque de electrófilos (especies deficientes en electrones). Además, la estabilidad de los compuestos aromáticos debida a la deslocalización de los electrones explica por qué las reacciones características de éstos son de sustitución más que de adición.

En el caso de sustratos aromáticos que posean sustituyentes que atraen electrones, pueden también ocurrir reacciones de sustitución nucleofílica. Estas reacciones se efectúan por un mecanismo de adición-eliminación: el nucleófilo se adiciona al anillo aromático formando un intermediario que luego produce eliminación, restableciendo la aromaticidad del compuesto.

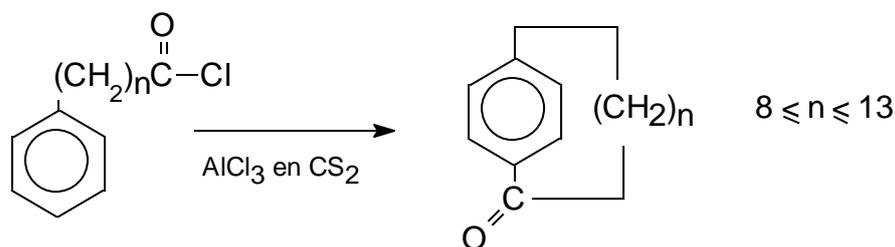


1) Plantee el mecanismo de la nitración del benceno, incluyendo la formación del electrófilo.

2) Prediga el efecto orientador de los siguientes grupos:

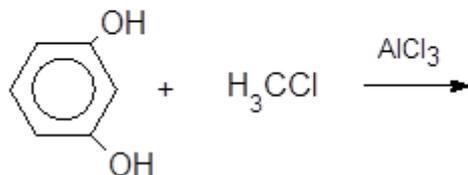
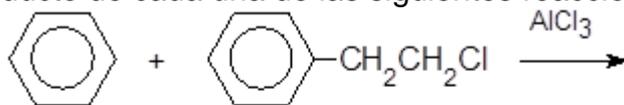
- |                 |                    |                |
|-----------------|--------------------|----------------|
| a) $-C\equiv N$ | b) $-P^+-(CH_3)_3$ | c) $-SO_3H$    |
| d) $-N=O$       | e) $-C=NR$         | f) $-O$ -Fenol |

3) Los compuestos de ambas posiciones para de un anillo bencénico unidas por una cadena larga se conocen como paraciclofanos. Una de las primeras síntesis de estas sustancias comprende una acilación intramolecular de Friedel-Crafts.



Esta reacción procede con buen rendimiento sólo si el cloruro de ácido se encuentra muy diluido. Explique.

4) Indique el producto de cada una de las siguientes reacciones:



5) Explique las siguientes observaciones:

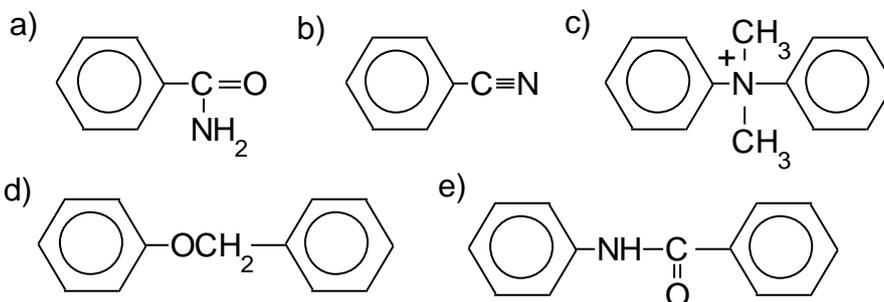
a - Hay un cambio marcado en la proporción orto-para en la sulfonación del tolueno a 100 °C en comparación a la misma reacción realizada a 0 °C.

0 °C:	orto = 43%	100 °C:	orto = 13%
	para = 53%		para = 79 %
	meta = 4%		meta = 8%

b - La nitración del clorobenceno da un 30% de sustitución en orto, mientras que la nitración del fluorobenceno sólo da un 12%.

c - La nitración del ácido p-nitrobenzoico da ácido 2,4-dinitrobenzoico en vez del 3,4-dinitrobenzoico.

7) Marcar en las siguientes estructuras las posiciones favorecidas para la sustitución electrofílica aromática.



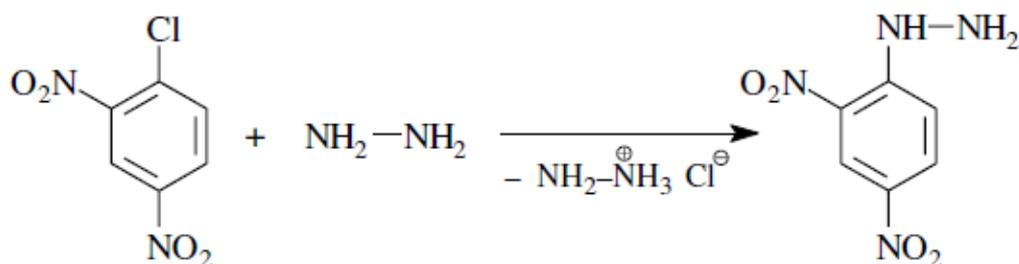
8) Dibuje un diagrama de energía vs. avance de la reacción para las siguientes reacciones de monosustitución electrofílica. Suponga que todos los reactivos tienen el mismo estado energético inicial y que todos los productos tienen el mismo estado energético final. Aclare la posición de la sustitución para cada uno de los productos.

a - Benceno con el grupo  $\text{NO}_2^+$

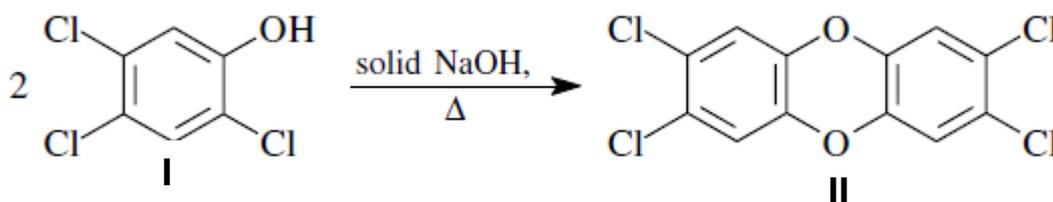
b - Fenol con el grupo  $\text{NO}_2^+$

c - Nitrobeneno con el grupo  $\text{NO}_2^+$

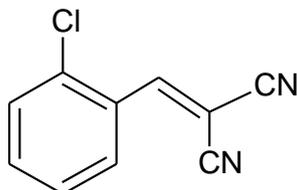
9) La 2,4 dinitrofenilhidrazina es un reactivo muy útil en la identificación de hidratos de carbono y se obtiene por reacción de 2,4-dinitroclorobenceno con hidracina. Escriba el mecanismo a través del cual se la obtiene.



10) En 1976 una planta química en Seveso, Italia, sufrió una explosión en el sector donde se fabricaba el herbicida ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético, conocido como 2,4,5-T. Para sintetizar este herbicida se emplea el 2,4,5 triclorofenol (I) y el 2-cloroacetato de sodio. Durante el accidente el compuesto (I) entró en contacto con NaOH sólido y caliente, generándose la toxina 2,3,7,8-tetraclorodibenzodioxina (II). Proponga un mecanismo para su formación.



11) El gas denominado CS ((2-clorobenciliden)propanodinitrilo) es un componente habitual de los gases lacrimógenos. Al tomar contacto con la humedad propia de los ojos sufre una reacción liberando ácido clorhídrico ¿Cuál es esa reacción? Proponga un mecanismo que la explique.



(2-clorobenciliden)propanodinitrilo

12) Desarrolle el mecanismo de obtención de fenol a partir de clorobenceno con solución concentrada de hidróxido de sodio. ¿Qué condiciones deben tenerse en cuenta para que la reacción se produzca?

Seminario 6:

**Reacciones Radicalarias**

Las reacciones polares ocurren en la mayoría de las reacciones de laboratorio y de sistemas biológicos, sin embargo, hay otra clase de reacciones que involucran electrones desapareados en los procesos de ruptura y formación de enlaces. Estos tipos de reacciones son llamadas de radicales libre o reacciones radicalarias.

Un radical libre es un átomo o molécula con un electrón desapareado. Ejemplos comunes de radicales libres son:

radical cloro: $\text{Cl}\cdot$	radicales alquil ó aril oxi: $\text{RO}\cdot$
radical bromo: $\text{Br}\cdot$	radical hidropoxido: $\text{HOO}\cdot$
radicales alquílicos: $\text{R}\cdot$	radical hidrosulfurilo: $\text{HS}\cdot$
radical hidroxilo: $\text{HO}\cdot$	radicales alquil ó aril sulfurilo: $\text{RS}\cdot$
radicales alquil ó aril peróxido: $\text{ROO}\cdot$	

La ruptura homolítica de enlaces requiere energía que puede ser suministrada de tres fuentes diferentes: irradiación, calentamiento o reacción con sustancias reactivas. Estas sustancias formadoras de radicales pueden ser otros radicales o los llamados iniciadores, por ejemplo, metales pesados.

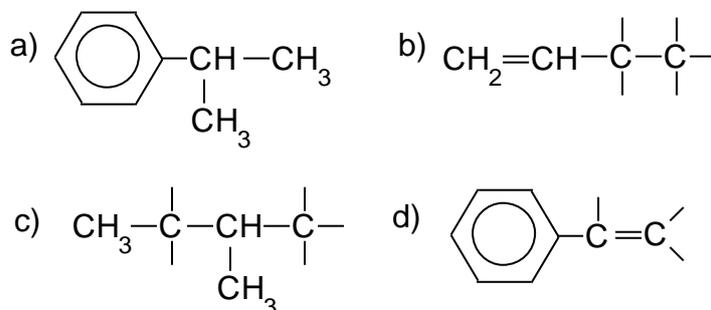
Las reacciones radicalarias pueden ser de sustitución o de adición y ocurren a través de mecanismos en cadena:

- 1 - Etapa de Iniciación: son reacciones de formación de radicales libres.
- 2 - Etapa de Propagación: son una serie de reacciones que resultan en la formación de un nuevo radical y una nueva especie molecular.
- 3 - Etapa de Terminación: son reacciones entre dos radicales para formar especies moleculares.

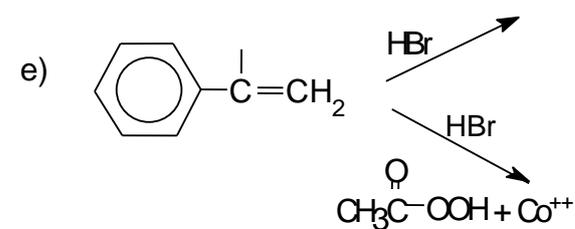
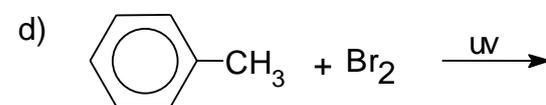
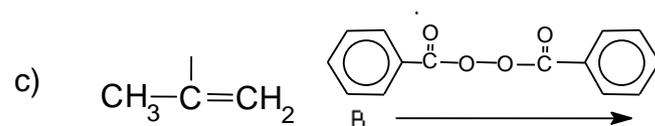
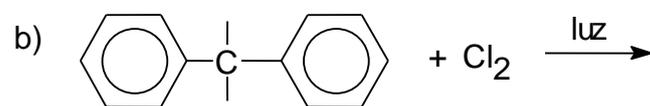
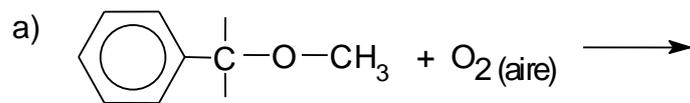
1) Escriba el mecanismo de reacción en cadena de las siguientes reacciones. Muestre los pasos de iniciación, propagación y terminación posibles.

- a - Bromación de etilbenceno.
- b - Adición de HBr a fenileteno.

2) En los siguientes compuestos señale el hidrógeno más susceptible al ataque por un radical libre.



3) Complete las siguientes reacciones:



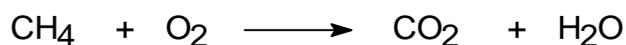
## Seminario 7:

**Reacciones de Oxidación-Reducción**

En los conceptos de oxidación y reducción con respecto a sustancias inorgánicas definen que oxidación es la "pérdida" de electrones y reducción la "ganancia" de electrones.

En relación con los compuestos orgánicos, la ganancia o pérdida de electrones es algunas veces difícil de observar.

Resulta contradictorio hablar de pérdida de electrones cuando el átomo comienza con cuatro uniones covalentes y rodeado de ocho electrones y termina con cuatro uniones covalentes y rodeado de ocho electrones. Es por eso que el concepto de ganancia y pérdida de electrones resulta poco claro. Consideremos la reacción del metano con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua:



La llamamos reacción de oxidación simplemente porque el metano reaccionó con el oxígeno. El carbono del metano se ha oxidado. El átomo de carbono comienza con cuatro uniones covalentes en el metano y termina con cuatro uniones covalentes en el dióxido de carbono. Aparentemente no hay ganancia ni pérdida de electrones. No obstante ello, hay un cambio en el estado de oxidación del carbono, debido a que en un comienzo el carbono está unido covalentemente al hidrógeno y finalmente al oxígeno que es más electronegativo que aquel. Ello implica pérdida de electrones por parte del carbono, o sea que el carbono se ha oxidado.

A pesar de que la pérdida o ganancia de electrones no son muy evidentes en las reacciones orgánicas, tienen lugar lo mismo que en las reacciones inorgánicas.

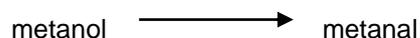
1) Un método para asignar el estado de oxidación a los átomos de carbono en un compuesto orgánico está basado en los grupos unidos: un enlace a hidrógeno (o a alguno menos electronegativo que el carbono) lo hace a él -1, un enlace a oxígeno, nitrógeno o halógeno (o a uno más electronegativo que el carbono) lo hace a él +1, y un enlace a otro carbono lo hace 0.

Luego, al carbono del metano (CH<sub>4</sub>) se le asigna un estado de oxidación de -4 y al del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) +4.

a) Use este método para asignar el estado de oxidación al carbono en: metanol, ácido metanoico y metanal.

b) Ordene los compuestos: metano, dióxido de carbono, metanol, ácido metanoico y metanal en orden de incremento de su estado de oxidación.

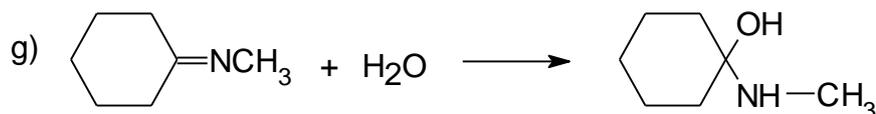
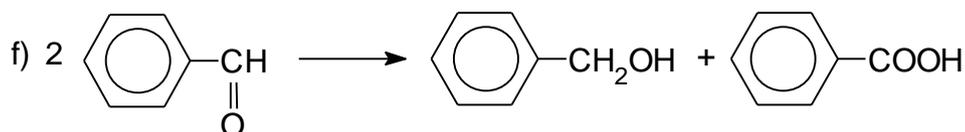
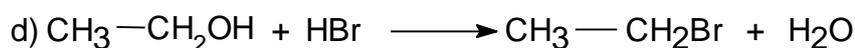
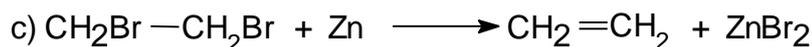
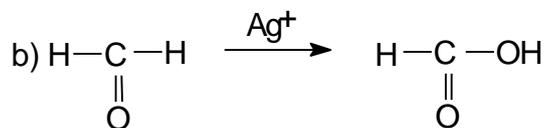
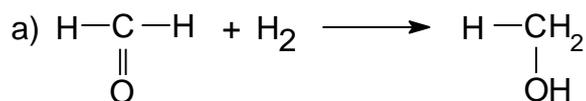
c) ¿Qué cambio en el estado de oxidación acompaña la reacción:



¿Es ésta una oxidación o una reducción?

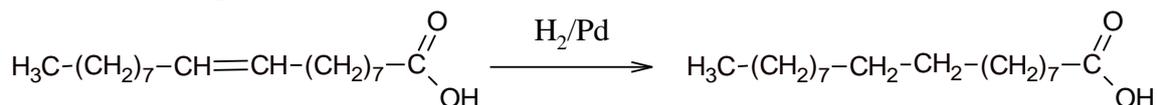
2) Use el método descrito en el problema anterior para asignar estados de oxidación a cada carbono del etanol y del acetaldehído.

3) Clasificar cada reacción como: adición, eliminación, sustitución, oxidación y/o reducción del material orgánico de partida.

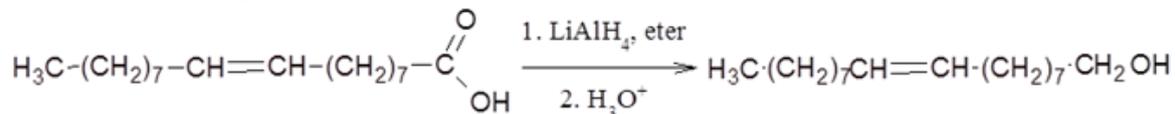


4) En la hidrogenación de un alqueno mediante catálisis heterogénea ¿Cuál es la acción del catalizador? ¿Es estereoespecífica?

5) En la siguiente reacción:

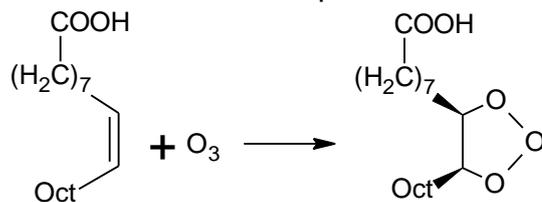


El enlace se reduce, pero el carboxilo no es afectado; sin embargo, en la reacción que sigue ocurre lo contrario.



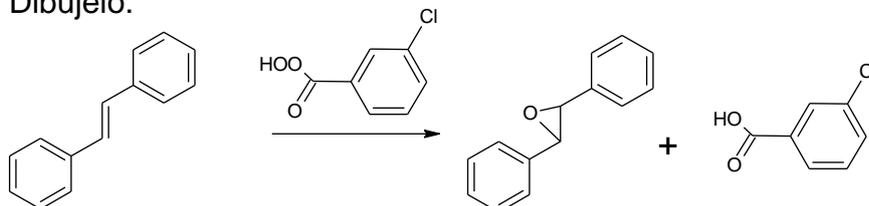
Explique estos resultados diferentes a partir de los mecanismos involucrados en uno y otro caso.

7) La oxidación de olefinas con ozono produce un ozónido cíclico como el que se muestra:

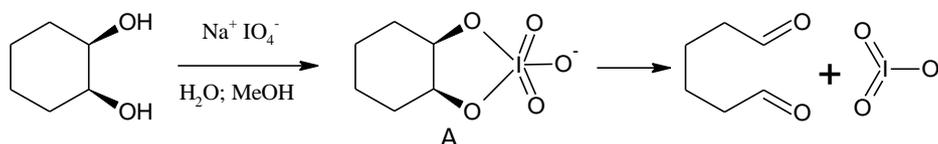


Como puede apreciarse, su estereoquímica es exclusivamente cis. Proponga un mecanismo que lo explique, indicando mediante flechas el movimiento electrónico que debería ocurrir.

8) La siguiente reacción ocurre a través de un mecanismo concertado en donde cuatro pares de electrones se movilizan, simultáneamente, en su estado de transición. Dibújelo.



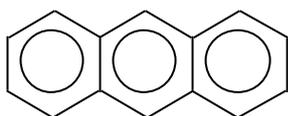
9) El peryodato de sodio es capaz de oxidar glicoles a los dialdehídos correspondientes, a través de una reacción que transcurre por un intermediario como (A). Señale mediante flechas el movimiento electrónico que debería darse en A, para llegar al producto de la reacción.



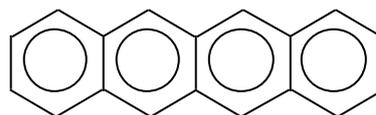
Seminario 8:

**Absorción de la luz por los compuestos orgánicos**

- 1) El espectro ultravioleta de la  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  muestra dos señales: una a  $\lambda_{\text{máx}}$  280nm y otra a  $\lambda_{\text{máx}}$  190nm. Identifique la transición electrónica correspondiente a cada una de las señales.
- 2) Obtenga conclusiones sobre la relación entre el valor de la  $\lambda_{\text{máx}}$  y la estructura de la molécula absorbente.
  - a) 2,4 y 1,4 - hexadieno
  - b) Benceno y Antraceno
  - c) 2,4-hexadieno y beta-Caroteno.
- 3) Dados tres polienos: uno de color rojo, otro de color naranja y un tercero de color amarillo, explique brevemente cuál es el que tiene mayor número de enlaces conjugados.
- 4) Explique qué efectos produce la presencia de un cromóforo y un auxocromo en una estructura orgánica con un sistema insaturado conjugado, dando los ejemplos correspondientes.
- 5) La trimetilamina tiene un máximo de absorción a 2270 Å en solución acuosa que desaparece al adicionar ácido al medio. Explique.
- 6) El antraceno es incoloro pero el tetraceno es de color naranja brillante. Explique este hecho.



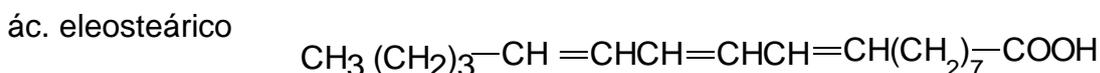
antraceno



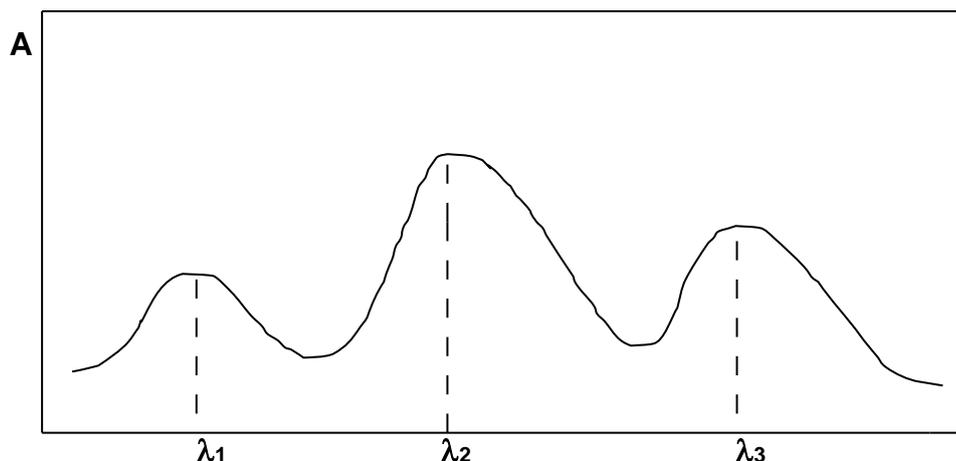
tetraceno

- 7) Una forma de identificar y cuantificar lípidos cuyos radicales grasos tengan dobles enlaces, es hacerlo mediante espectrofotometría UV. Las longitudes de onda en las cuales se producen los máximos de absorción varían en función de las insaturaciones.

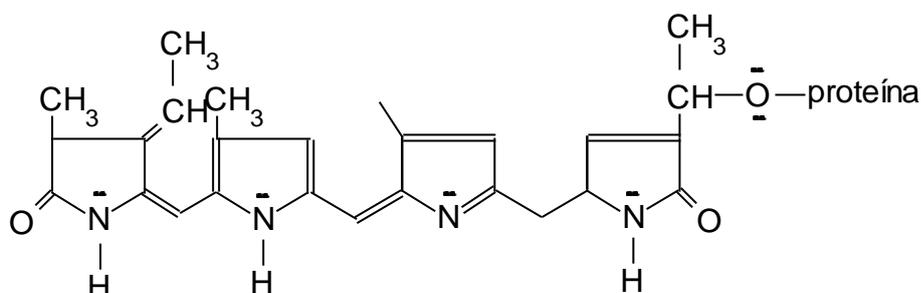
Dados tres lípidos que tengan los siguientes ácidos grasos como componentes:



Diga a cuál corresponde cada uno de los máximos de absorción del siguiente espectro. Explique.

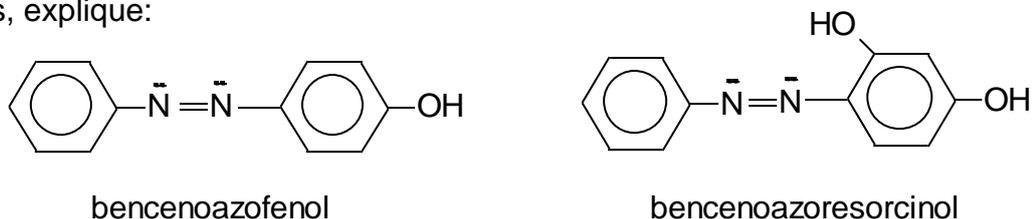


8) Se realizaron experiencias para verificar la influencia de la radiación en la germinación de un tipo de semilla. La molécula responsable de la absorción es un colorante azul llamado fitocromo, cuya estructura es la siguiente:



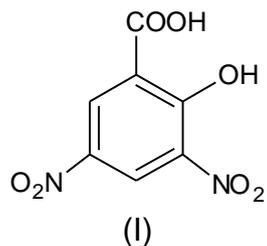
a) Señale los grupos responsables de la absorción de la luz.  
 b) Algunas frecuencias de la banda de la luz roja inducen la germinación y otras de la misma banda la detienen. De las dos radiaciones rojas siguientes: de longitud de onda 660 nm y 730 nm., explique cuál será la efectiva, sabiendo que el proceso se produce a la mayor energía posible.

9) Los colorantes azoicos constituyen una de las variedades más importantes de colorantes por su fácil separación y gran estabilidad. Dados los siguientes ejemplos, explique:



a) ¿Cuál de ellos es amarillo y cuál es anaranjado, teniendo en cuenta que si el color visual es anaranjado, la  $\lambda$  absorbida es 480 nm, y si es amarillo, la  $\lambda$  absorbida es 450 nm?  
 b) ¿Cuáles son los grupos responsables de la absorción de la luz?  
 c) ¿Cuáles son las transiciones electrónicas que se llevan a cabo?

10) El ácido 3,5 dinitrosalicílico (I) posee color amarillo. En presencia de un azúcar reductor y calor se reduce a ácido 3-amino, 5-nitrosalicílico, que posee color rojo.



- a. Escriba la estructura del ácido 3-amino, 5-nitrosalicílico
- b. Escriba la reacción redox balanceada, utilizando un azúcar reductor de su elección
- c. Explique brevemente porqué la diferencia de colores entre ambos ácidos
- d. ¿Cuál es el grupo funcional que se reduce en (I) y por qué?

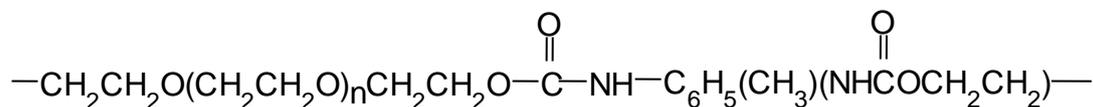
Seminario 9:

**Macromoléculas: Polímeros-Polimerización**

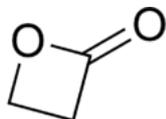
1) Explique el hecho de que independientemente del mecanismo - por radicales libres, catiónica o aniónica - la polimerización vinílica da producto en los cuales la disposición de las unidades es casi exclusivamente de "pies a cabeza".

2) Como otros productos oxigenados, los alcoholes también se disuelven en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y frío. En el caso de algunos alcoholes secundarios y terciarios, sigue a la disolución una separación gradual de un líquido insoluble de elevado punto de ebullición. Explique este comportamiento y justifique porqué no ocurriría para alcoholes primarios.

3) Desarrollar todos los pasos para una posible síntesis del siguiente polímero, empezando con materiales no poliméricos.



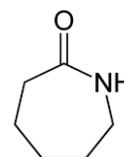
4) Al tratar beta-propilactona con una base, se obtiene un polímero. Dar una estructura para dicho polímero y mostrar un posible mecanismo para el proceso. ¿Es un ejemplo de polimerización por reacción en cadena o por reacción en etapas?



Beta-Propilactona

5) ¿Cuál es la estructura del nylon-6 obtenido por polimerización alcalina de caprolactama? Sugerir un mecanismo para este proceso. ¿Es una polimerización por reacción en cadena o reacción en etapas?

Caprolactama

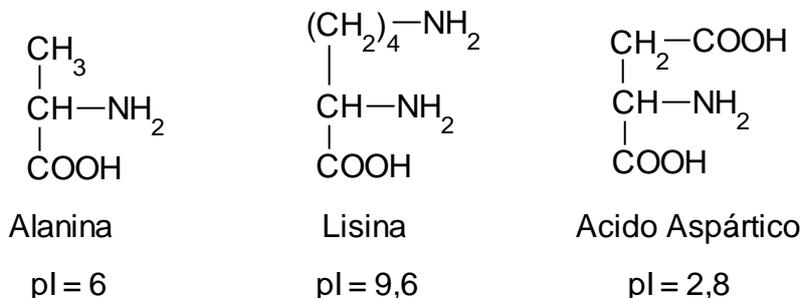


6) Las fibras de alta resistencia a la tensión se producen mediante reacciones como la que ocurre entre el ácido terftálico (ácido benceno-1,4-dicarboxílico) y p-fenilendiamina. La composición isomérica del monómero es de importancia fundamental: a mayor concentración del isómero para, mayor será el punto de fusión, menor la solubilidad del polímero y más fuertes serán las fibras. Explicar estos efectos.

Seminario 10:

**Macromoléculas: Proteínas**

1) A una solución que contenía alanina, lisina y ácido aspártico a pH 6, se le hizo pasar una corriente eléctrica. Un aminoácido migró hacia el ánodo, otro hacia el cátodo y el tercero permaneció estacionario. Haga corresponder cada comportamiento con el aminoácido correcto, explicando cada uno de los casos.



2) ¿Por qué las proteínas mantienen y estabilizan el pH de los seres vivos?

3) Un fragmento octapeptídico de una proteína dio:

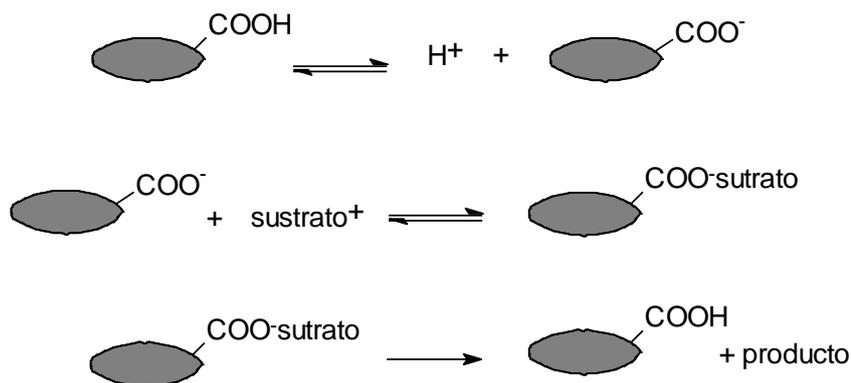
- Por hidrólisis total: alanina (ala), ácido glutámico (glu), glicina (gli), leucina (leu), metionina (met), valina (val) y dos moléculas de cisteína (cis).

- Por hidrólisis parcial: gli-cis; leu-val-gli; cis-glu; cis-ala; cis-glu-met y met-cis.

Deduzca la secuencia de aminoácidos o estructura primaria en el octapéptido.

4) Entre los componentes de la leche de vaca se encuentran proteínas, tales como la caseína (pI 4,6); lactoalbúmina (pI 5,1) e inmunoglobulina (pI 6). Explique un procedimiento para separar estas proteínas desde la leche.

5) Una enzima contiene en su estructura un grupo carboxílico en su sitio activo. Se sabe que para que haya reacción catalítica este grupo debe estar dissociado (es decir, como  $-\text{COO}^-$ ). El sustrato tiene carga neta positiva. El esquema de la reacción puede representarse de la siguiente manera:



a - Para lograr una actividad enzimática máxima, ¿En qué medio debería encontrarse la enzima: ácido, básico o neutro?

b - Una forma de suspender el proceso enzimático es provocar la desnaturalización de la enzima (que es una proteína). Explique qué agentes desnaturalizantes utilizaría y cuál sería su efecto?

6) En una solución muy alcalina, un aminoácido contiene dos grupos básicos  $\text{NH}_2$  y  $\text{COO}^-$ . ¿Cuál es el más básico? ¿A qué grupo se unirá preferentemente un protón si a la solución se le agrega ácido?

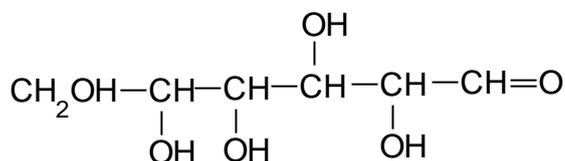
7) En una solución muy ácida un aminoácido contiene dos grupos ácidos  $-\text{NH}_3^+$  y  $-\text{COOH}$ . ¿Cuál es el más ácido? ¿Qué grupo entrega un protón con más facilidad si a la solución se le agrega base?

8) El carbono carbonílico, el nitrógeno y los átomos ligados a ellos se encuentran en un plano en la unión peptídica. Justifique esta afirmación.

Seminario 11:

**Macromoléculas: Hidratos de Carbono**

1) Dada la molécula de un carbohidrato (glucosa), explique:

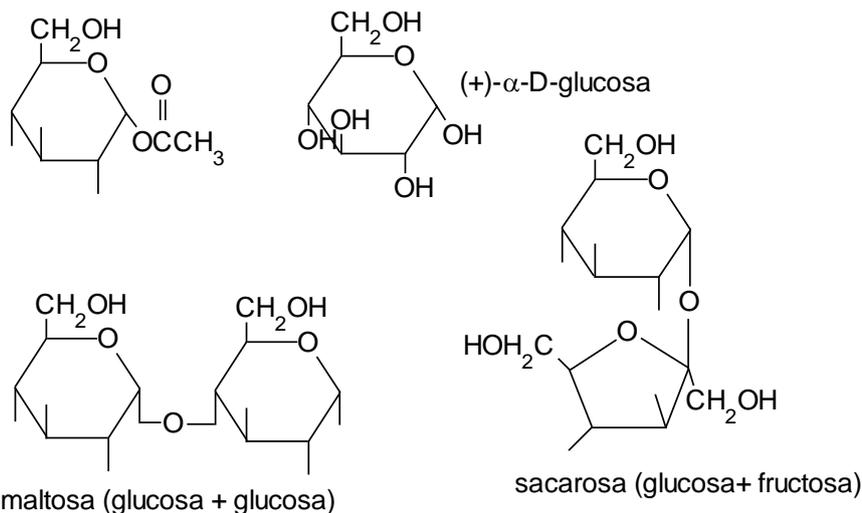


a- En base a los grupos funcionales, los tipos de reacciones que pueden producirse con los reactivos adecuados.

b- Capacidad reductora de la misma.

2) La formación del hemiacetal genera un nuevo carbono asimétrico. Justifique.

3) Analizando la capacidad reductora de cada uno de los siguientes hidratos de carbono, explique cuál o cuáles reducirán al reactivo de Fehling.



4) Explique el significado de cada uno de los términos involucrados en el nombre del compuesto del ejercicio anterior:

(+) - α - D - glucosa

5) ¿Por qué la sacarosa no sufre mutarrotación? (Mutarrotación: cambio de rotación de la luz polarizada de las soluciones de azúcar debido al equilibrio de las formas α y β.

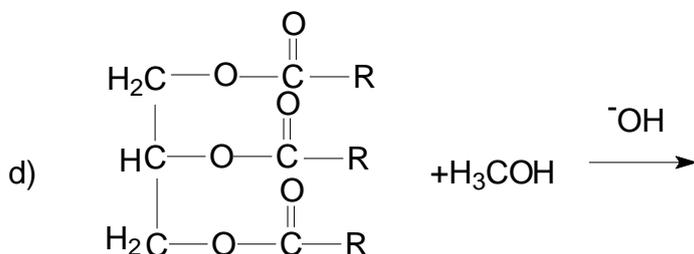
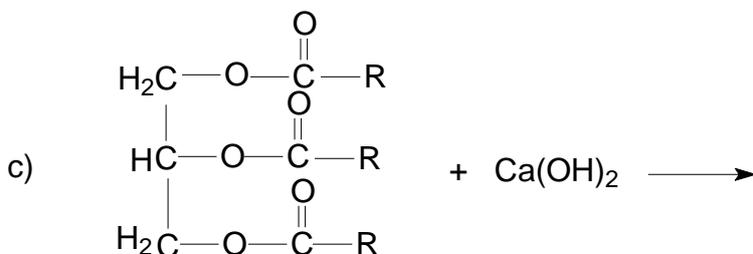
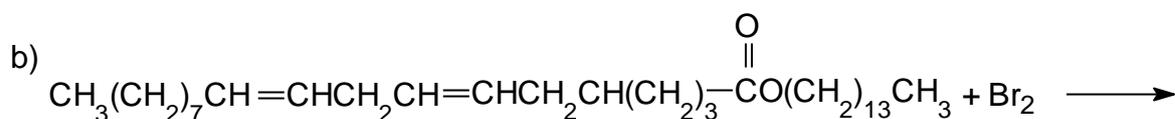
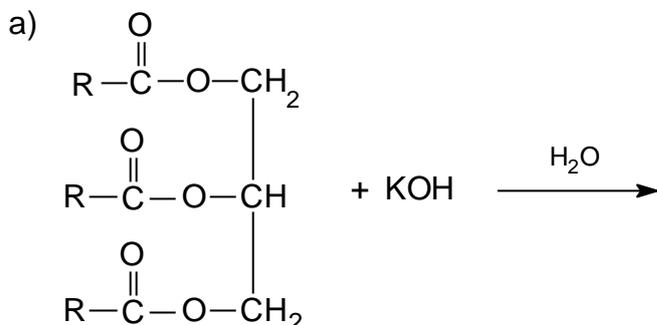
6) La epimerización y la tautomería cetoenolica son dos reacciones que dan productos diferentes, pero surgen del mismo intermediario: el anión enolato. Explique las diferencias y similitudes de ambas tomando como ejemplo la glucosa.

7) Discuta la siguiente afirmación “debido a que el almidón es insoluble en agua, será soluble en hexano”. La glucosa que es soluble en agua. ¿Cómo se comporta en hexano?

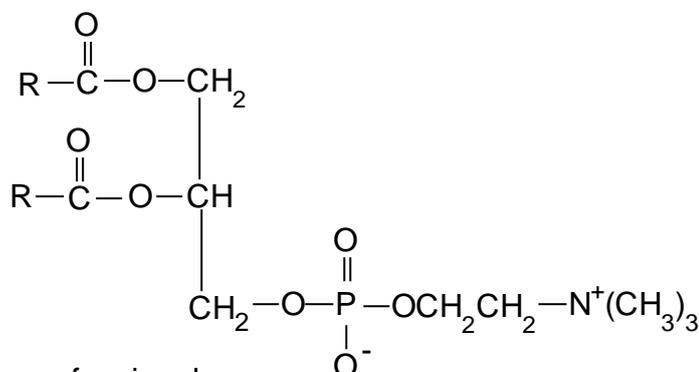
Seminario 12:

**Macromoléculas: Lípidos**

1) Clasifique cada una de las siguientes reacciones de acuerdo al tipo de mecanismo y complételas.



2) Los fosfolípidos son biomoléculas que poseen acción emulsificante, es decir, posibilitan la mezcla de sustancias inmiscibles entre sí, como lo son el agua y el aceite. Uno de los fosfolípidos que contiene la lecitina de soja es la fosfatidilcolina. Teniendo en cuenta su fórmula general:



a- Reconozca grupos funcionales.

b- Explique a qué atribuye la acción emulsificante de la misma.

c- De acuerdo a la estructura, qué tipo de reacciones podrá sufrir.

3) Dados los siguientes lípidos:

	Ind. de Iodo	% ác. grasos insat.	% ác. grasos sat.
Lípido de palma	53,6	52,7	47,3
Lípido de cacao	36,6	40	60

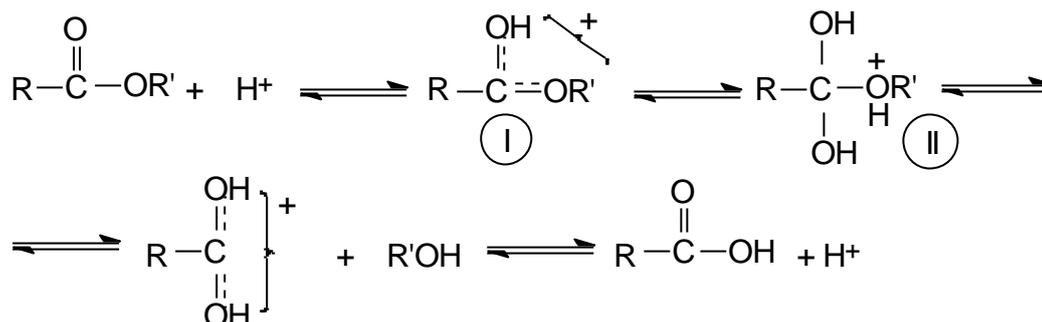
a) Explique cuál de ellos es un aceite.

b) ¿Cómo determinaría el grado de insaturación de un ácido graso. Ejemplifique.

4) En pinturas el aceite de tung seca más rápido que el de linaza. Sugiera una explicación para este hecho.

	Ácidos grasos (%)				
	C16:0 Palmítico	C18:1 Oleico	C18:2 Linoleico	C18:3 Eleosteárico	C18:3 Linolénico
Aceite de tung	5,5	4	8,5	82,0	-
Aceite de linaza	5,5	23	20,5	-	47,5

5) El mecanismo de hidrólisis ácida de los ésteres está contenido en los siguientes equilibrios:



Considere en fosfatidilcolina o etanolamina porque no se hidroliza el grupo fosfórico con hidróxido acuoso, pero a medida que aumenta la acidez del medio la velocidad de hidrólisis crece.

6) El grado de insaturación en lípidos de membranas en las patas del reno es mayor en las células cercanas a los cascos que en las cercanas al cuerpo. ¿Qué valor tiene este gradiente de insaturación para la supervivencia?

<b>PROBLEMAS DE APLICACION</b>
--------------------------------

1) El proceso de fermentación de la glucosa consiste en la descomposición de la misma en CO<sub>2</sub> y alcohol etílico por la acción catalítica de una enzima llamada zimasa (presente en la levadura de cerveza).



La reacción continúa hasta que la concentración de alcohol en el medio es de aproximadamente el 12%. En este punto, el proceso se detiene porque la enzima se desnaturaliza.

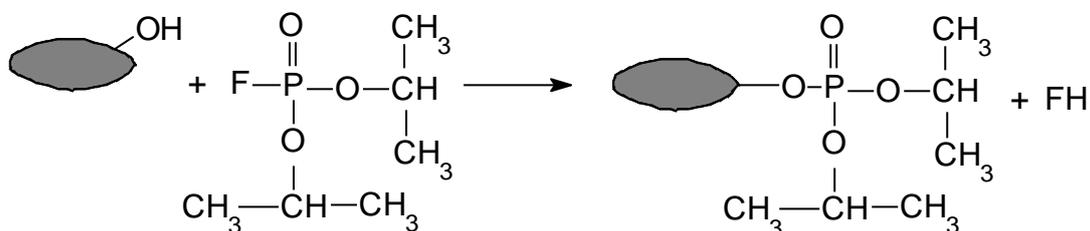
- a- ¿Qué tipo de reacción ocurre? Explique.  
b- ¿En qué consiste la desnaturalización de la enzima?

2) La acetilcolina es un neurotransmisor cuyo exceso provoca convulsiones y parálisis. La eliminación de dicho escaseo tiene lugar por la acción catalítica de la enzima acetilcolinesterasa.



a - Analizar tipo de reacción y grupos funcionales presentes. Por otra parte, ciertos gases neurotóxicos inhiben en forma irreversible la reacción anterior a través de su interacción con la enzima.

b - Explicar que tipo de reacción ocurre.



4) Distinga las diferencias estructurales entre:

- a) una grasa y un aceite.  
b) un disacárido reductor y un disacárido no reductor.  
c) un aminoácido básico y un aminoácido ácido.

5) La composición química de una lecitina purificada es la siguiente:

- Fosfolípidos 97%.
- Triglicéridos 2%.
- Carbohidratos + proteínas 1%.

El 1% de los carbohidratos y proteínas pueden determinarse mediante un ensayo conocido como insolubles en benceno.

Explique cuál es la fracción que precipita en benceno y analice el comportamiento (solubilidad) de cada uno de los componentes.

6) El ácido aspártico tiene una carga de +1 a un pH = 1. El grupo carboxilo de la cadena lateral tiene menor fuerza ácida que el otro grupo carboxilo de la molécula. Escriba las ecuaciones que muestren lo que sucede a medida que se produce un cambio de pH desde 1 hasta 14.



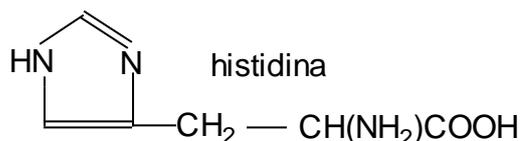
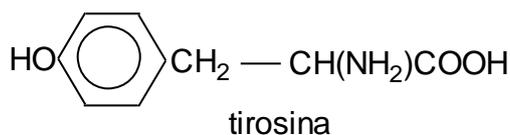
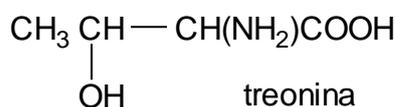
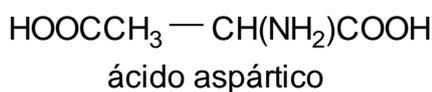
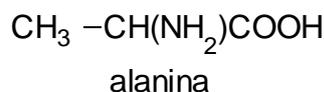
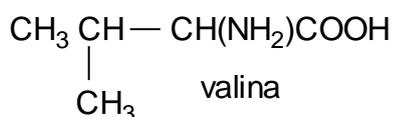
7) Dé una explicación del hecho de que los triacilglicéridos poliinsaturados tienen en promedio un punto de fusión inferior a los triacilglicéridos saturados. Esquematizar.

8) ¿Qué fuerzas intermoleculares y que estructuras de las proteínas se alteran cuando éstas se exponen a cada uno de los siguientes agentes?

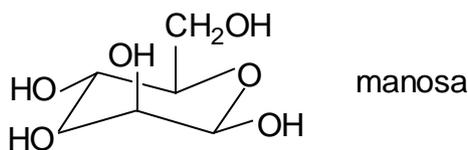
a - ácidos.    b - solventes orgánicos apolares.

c - calor.    d - sales de metales pesados.

9) ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares se podrían encontrar entre las cadenas laterales de cada uno de los siguientes pares de aminoácidos dentro de una cadena peptídica?



10) La (-) manosa es un monosacárido con un PM = 180 que funde y se descompone a 132 °C y tiene una rotación específica de -17 °. ¿Cuál será la masa molecular, el punto de fusión y la rotación específica de (+) manosa? Explique.



11) En cada uno de los siguientes pares, identifique el mejor sustrato para SN2, respetando el orden en que están escritos:

- 1) 2-etil-1-iodopropano o ioduro de *t*-butilo
- 2) bromuro de ciclohexilo o 1-bromo-1-metilciclohexano
- 3) 2-metil-2-bromobutano o bromuro de isopropilo
- 4) 2,2-dimetil-1-clorobutano o 2-clorobutano

A – izquierda, izquierda, derecha, izquierda.

B – derecha, izquierda, derecha, izquierda.

C – izquierda, derecha, izquierda, derecha.

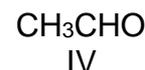
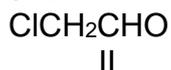
D – izquierda, izquierda, derecha, derecha.

E – derecha, derecha, derecha, izquierda.

12) Predecir los productos de eliminación en las siguientes reacciones, respetando el orden en que están escritos:

- bromuro de sec-butilo +  $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$
  - 3-bromo-3-etilpentano + metanol
  - 2-bromo-3-etilpentano +  $\text{NaOCH}_3$
  - bromociclohexano +  $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$
- a- 1-buteno; 3-etilbuteno2; 3-etilpenteno2; ciclohexeno.  
 b- 2-buteno; 2-etilbuteno3; 2-etilpenteno3; ciclohexeno.  
 c- 2-buteno; 3-etilbuteno2; 3-etilpenteno; ciclohexeno.  
 d- 2-buteno; 3-etilbuteno2; 2-etilpenteno3; ciclohexeno  
 e- 1-buteno; 2-etilbuteno3; 2-etilpenteno3; ciclohexeno.

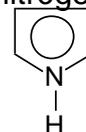
13) **Clasificar los compuestos carbonílicos siguientes en orden creciente de reactividad para la hidratación:**



- a - III < I < II < IV  
 b - I < II < III < IV  
 c - III < I < IV < II  
 d - III < IV < II < I  
 e - IV < III < II < I

14) **El pirrol es una molécula aromática:**

- a - A pesar de esto, no puede sufrir sustitución electrofílica porque es un heterociclo.  
 b - Puede sufrir sustitución electrofílica sobre el hidrógeno del nitrógeno.  
 c - Puede sufrir sustitución electrofílica en la posición orto.  
 d - Puede sufrir sustitución electrofílica en la posición 2.  
 e - Puede sufrir sustitución electrofílica en la posición 3.



15) **Un químico desea producir monocloroetano, a partir de cloro y etano. Si quiere evitar otros productos de cloración. Debería usar:**

- a- una mezcla equimolecular de etano y cloro.  
 b- un exceso de cloro.  
 c- un exceso de etano.  
 d- las proporciones que desea ya que la sustitución siempre da el compuesto monoclorado.  
 e- con cualquier proporción se obtiene siempre el 1,2-dicloro etano.

16) **La sulfonación es una reacción de sustitución electrofílica con frecuencia reversible. Cuando se sulfona tolueno se obtienen diferentes relaciones de productos según la temperatura.**

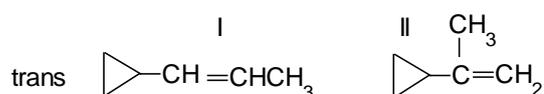
- a- A bajas temperaturas las proporciones de los isómeros orto y para son similares debido al control cinético ya que ambos intermediarios poseen energías similares.  
 b- A altas temperaturas las proporciones de los isómeros orto y para son similares debido al control cinético ya que ambos intermediarios poseen energías similares.  
 c - A bajas temperaturas predomina el isómero más estable que es el meta.  
 d - A bajas temperaturas predomina el isómero más estable que es el para.

e - A altas temperaturas las proporciones de los isómeros orto y para son similares debido al control cinético ya que ambos intermediarios poseen energías similares.

17) **¿Cuáles de las siguientes reacciones ocurren fácilmente?**

- a- si, no, no, si **I** -  $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$   
 b- no, si, no, si **II** -  $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
 c- no, si, si, no **III** -  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^- \text{Na}^+$   
 d- si, si, si, no **IV** -  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3 + \text{Br}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COBr} + \text{CH}_3\text{O}^-$   
 e- si, no, si, no

18) **Las velocidad de hidratación de los dos alquenos mostrados difieren por un factor de más de 7000 a 25°C. El isómero más reactivo es:**



- a- El reactivo I porque en la adición indistintamente se formarán carbocationes secundarios.  
 b- El reactivo I porque en el reactivo II se presenta impedimento estérico entre el anillo y el metilo.  
 c- La afirmación es incorrecta, ambos reactivos presentan iguales velocidades de hidratación.  
 d- El reactivo II porque genera un carbocatión terciario.  
 e- El reactivo II porque se cumple la regla de Saytzeff.

19) **Si se recristaliza la D(+) glucosa por técnicas ordinarias, se obtiene un producto que posee punto de fusión igual a 146 °C, pero si se recristaliza a alta temperatura, el producto tiene un punto de fusión de 150°C.**

- a) El producto en el primer caso es D(+)glucosa y en el segundo caso es D(-)glucosa.  
 b) El producto en el primer caso es D(+)glucosa y en el segundo caso es maltosa.  
 c) El producto en el primer caso es D(+)glucosa y en el segundo caso  $\alpha$ -D(+)glucosa.  
 d) El producto en el primer caso es  $\alpha$ -D-(+)glucosa y en el segundo caso  $\beta$ -D(+)glucosa.  
 e) El producto en el primer caso es  $\beta$ -D(+)glucosa y en el segundo caso es  $\alpha$ -D(+)glucosa.

20) **La desnaturalización destruye la actividad fisiológica de las proteínas:**

- a - Los cationes de metales pesados forman sales insolubles con los grupos  $\text{COO}^-$  libres.  
 b - Los ácidos y las bases fuertes interrumpen la estructura primaria de las proteínas.  
 c - El calor produce conformaciones más ordenadas destruyendo la estructura secundaria.  
 d - Los agentes reductores no producen cambios en la estructura tridimensional de las proteínas.

e - Los solventes orgánicos como tolueno, modifican en forma irreversible, la estructura secundaria.

21) **La hidrólisis ácida completa de un aceite dá como productos:**

- a - 1 mol de glicerol y 3 moles de sales de ácidos grasos saturados.
- b - 1 mol de glicerol y 3 moles de sales de ácidos grasos, algunos insaturados.
- c - 1 mol de monoglicérido y 2 moles de ácidos grasos, algunos insaturados.
- d - 1 mol de diglicérido y 1 mol de ácido graso saturado o insaturado.
- e - 1 mol de glicerol y 3 moles de ácidos grasos, algunos insaturados.

22) **Dos triglicéridos se hidrolizan a 1 mol de  $C_{17}H_{33}COOH$  (A) y 2 moles de  $C_{17}H_{35}COOH$  (B). La reducción de B forma alcohol n-esterílico  $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$ . El compuesto A adiciona 1 mol de  $H_2$  y se fragmenta con  $O_3$  para formar nonanal  $CH_3(CH_2)_7CHO$  y ácido 9/oxo/nonanoico  $OH(CH_2)_7COOH$ . Cuáles son las estructuras de los triglicéridos isómeros?**

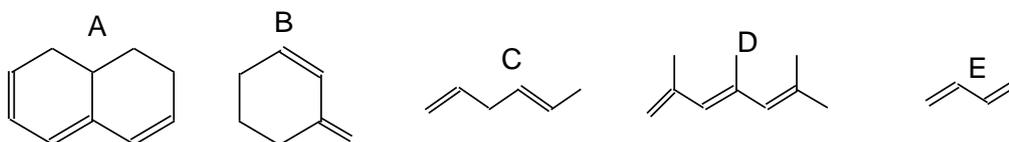
- a - OEE y EOE.
- b - PEP y PPE.
- c - Existe un sólo isómero OEE.
- d - LOL y LLO.
- e - Existen tres isómeros OEE, OEO y OOE.

Símbolos  
 O ácido oleico, C18:1  
 E ácido esteárico, C18:0  
 L ácido láurico, C12:0  
 P ácido palmítico, C16:0

23) **Considerando los mecanismos de polimerización:**

- a - Los polímeros son aquellas moléculas formadas por el enlace de unidades idénticas repetidas llamadas monómeros.
- b - Los polímeros de adición son los que resultan de la reacción entre dos moléculas con la pérdida de una molécula pequeña.
- c - Los polímeros de condensación tienen crecimiento por etapas porque crecen por pasos.
- d - Todos los polímeros de adición se producen por mecanismo radicalaria.
- e - Para que se produzca la polimerización catiónica se emplean bases como iniciadores.

24) **Las siguientes moléculas presentan picos de absorción en la región ultravioleta. El orden creciente de longitudes de onda de estos máximos será:**



- a -  $C < E < B < D < A$
- b -  $E < C < B < A < D$
- c -  $A < D < B < E < C$
- d -  $C < D < E < A < B$
- e -  $A < B < E < D < C$

25) **Para que un compuesto sea ópticamente activo es necesaria la presencia de un carbono quiral.**

Acido oleico C18:1

Acido Esteárico C18:0

Acido Mirístico C14:0

- a - La triestearina y la trioleína son triglicéridos ópticamente activos.

- b- Un triglicérido con 2 equivalentes de ácido mirístico y 1 equivalente de ácido oléico siempre es ópticamente inactivo.
- c- Un triglicérido con 2 equivalentes de ácido mirístico y 1 equivalente de ácido oléico puede ser ópticamente inactivo dependiendo de la distribución de los ácidos grasos.
- d- Todos los triglicéridos son ópticamente inactivos.
- e- Todos los triglicéridos son ópticamente activos cualquiera sea su distribución en ácidos grasos.

# **TRABAJOS PRACTICOS**

## TRABAJO PRACTICO N° 1

### Tema: EXTRACCION.

Una parte importante de las operaciones en ingeniería química se encaminan a separar los componentes de una sustancia. Las separaciones pueden ser mecánicas, como la filtración, o con transferencia de masa cuando cambia la composición de los materiales tratados. Este último tipo se puede clasificar en:

gas-líquido: por ejemplo destilación.

gas-sólido: la más común es el secado.

líquido-líquido: extracción líquido-líquido.

líquido-sólido: cristalización y lixiviación o extracción por solventes.

La extracción por solventes es la disolución preferencial de uno o más componentes de una mezcla sólida por contacto con un disolvente líquido.

Muchos productos orgánicos naturales, como por ejemplo carbohidratos, lípidos y proteínas, se pueden separar de sus estructuras originales mediante lixiviación. A partir del análisis integral de la estructura molecular de estos compuestos es posible elegir los solventes más adecuados para solubilizar estos materiales.

El éxito de una lixiviación depende del pretratamiento que se realice sobre el sólido. Los cuerpos vegetales y animales tienen una estructura celular y los productos naturales que se van a separar a partir de estos materiales se encuentran generalmente dentro de las células. Si las paredes celulares permanecen intactas durante la exposición con el solvente, entonces la lixiviación es muy lenta. Moler el material lo suficientemente pequeño como para liberarlo de las células y aumentar la superficie de contacto es lo adecuado para acelerar la extracción, debido a que las porciones solubles se hacen más accesibles al solvente.

En cuanto a la temperatura de trabajo, se realiza a las temperaturas más altas posibles. Las temperaturas elevadas aumentan la solubilidad del principio activo a extraer. En el caso de productos naturales, la temperatura excesiva conduce a la extracción de productos indeseables o al deterioro químico del sólido.

Las operaciones de lixiviación se realizan en lotes, semilotes o en condiciones totalmente continuas. Se utilizan además dos técnicas de manejo: goteo del líquido sobre el sólido o la inmersión del sólido en el líquido.

### TECNICA EXPERIMENTAL

- Extracción de semillas de maní: se utiliza para este ensayo un equipo Butt. Se muelen las semillas y se pesan 5 g aproximadamente. Se colocan las mismas en un cartucho de papel de filtro y éste dentro de la cámara de extracción. Se adiciona al balón n-hexano como solvente extractor. Para determinaciones de materia grasa el equipo debe operar por 12 hs, según técnicas oficiales.

- Extracción de leche: se utiliza dos equipos de extracción líquido/líquido. Se cargan las cámaras de extracción con leche fluida y se adiciona n-hexano y cloroformo a los balones para cada tipo de dispositivo empleado.
- Extracción de soja: se utiliza un equipo de extracción sólido/líquido Soxhlet. Se colocan 5 g de muestra pulverizada dentro de un cartucho de papel de filtro. Se introduce el mismo dentro de la cámara de extracción y se adiciona n-hexano en el balón del aparato. Se ensamblan las partes del mismo, balón, cámara de extracción y refrigerante, y se pone a funcionar el equipo. Para determinaciones de materia grasa el equipo debe operar por 12 hs, según técnicas oficiales.

**TRABAJO PRACTICO N° 2****Tema: CROMATOGRAFIA**

En muchas ocasiones, para realizar un análisis químico es necesario eliminar previamente los interferentes de la muestra y/o el constituyente de interés debe ser separado y concentrado antes de ser analizado. Existen numerosas técnicas de separación, pero la cromatografía es la más completa y ampliamente usada.

El proceso cromatográfico implica la distribución diferencial de los componentes de la muestra entre dos fases. Los componentes de la mezcla se transportan a través de una fase estacionaria por medio de una fase móvil que fluye; las separaciones se basan en las diferencias de velocidad de migración entre los componentes de la muestra.

La velocidad de movimiento de un soluto depende de su solubilidad relativa entre las fases, lo que se puede resumir en el llamado *coeficiente de reparto K*. Se define como el cociente de la concentración del soluto en una fase móvil A y su concentración en la fase estacionaria B, una vez alcanzado el equilibrio a una temperatura determinada.

$$K = \frac{A \text{ (móvil)}}{B \text{ (estacionaria)}}$$

En la tabla 1 se muestra una clasificación de los métodos cromatográficos comunes de acuerdo a la naturaleza de las fases estacionaria y móvil.

**CROMATOGRAFIA PLANA**

Los principios generales de la cromatografía se aplican igualmente para estos métodos. Existe una repetida transferencia de soluto entre la fase estacionaria y la fase móvil. La velocidad de migración del soluto depende de su  $K_d$ . Es común describir la trayectoria de un soluto particular en función de su factor de retardo  $R_f$ , que se define como:

$$R_f = \frac{\text{Distancia recorrida por el soluto}}{\text{Distancia recorrida por el disolvente}}$$

Para compensar las variables incontroladas, esta distancia se compara con la de una sustancia patrón en idénticas condiciones. El cociente entre estas distancias se denomina  $R_{std}$  (estándar).

La cromatografía plana tiene dos modalidades: en la cromatografía en capa delgada la separación se produce sobre una capa de un sólido finamente dividido que se ha fijado sobre una superficie plana y en la cromatografía en papel se utiliza como medio de separación una tira de papel. Estos métodos constituyen medios sencillos y de bajo costo para separar e identificar los componentes de pequeñas muestras de sustancias inorgánicas, orgánicas y bioquímicas. Especialmente la cromatografía en capa delgada, permiten una cuantificación razonablemente precisa de la concentración de los componentes de estas mezclas.

En la cromatografía plana, se coloca una gota de la solución que contiene la muestra, en algún punto de la superficie plana constituida por la fase estacionaria. Después de evaporar el disolvente, se desarrolla el cromatograma dentro de una cuba, por medio del flujo de la fase móvil a través de la superficie; el movimiento del disolvente se debe a fuerzas capilares. El desarrollo puede ser ascendente, descendente o radial. El equilibrio en el cual se basa la cromatografía plana es, en la mayoría de los casos, del tipo líquido/líquido, aunque también existen interacción del tipo líquido/sólido y de intercambio iónico.

### **Cromatografía en capa delgada (thin layer chromatography, TLC)**

Este método cromatográfico utiliza adsorbentes en forma laminar. El adsorbente se suspende en agua y se deposita sobre una placa de vidrio, metal o material plástico. Esta capa de 0,1 a 2 mm de espesor se utiliza en forma similar a una hoja de papel. La separación depende de las propiedades adsorbentes de la capa. También se pueden adquirir placas preparadas por diferentes fabricantes.

- **Adsorbentes:** en la tabla 2 figuran algunos de los adsorbentes más comunes para cromatografía en capa delgada. La sustancia que más se utiliza es el gel de sílice, también se usan resinas de intercambio iónico y geles Sephadex. Para seleccionar un adsorbente se deben tener en cuenta las características de las sustancias que se desean separar, tales como acidez, basicidad, carácter iónico, solubilidad y posibilidad de reacción con la capa o con el disolvente.
- **Sistemas de disolventes:** se pueden usar una gran variedad de disolventes puros, mezclas y también disolventes totalmente acuosos, totalmente orgánicos, acuoso-orgánicos e iónicos. Si un disolvente no separa bien la mancha, se ensayan mezclas de disolventes que contengan uno que la desplace mucho y otro que no la mueva. Al usar mezclas, se debe tener presente que variaciones pequeñas en la composición tienen gran influencia sobre los valores de  $R_f$  y la resolución de la separación.
- **Localización e identificación:** una vez sembradas las muestras en la placa cromatográfica, se procede al desarrollo de la misma en una cuba que contiene el/los disolventes de corrida. Este proceso puede durar desde 10 minutos a varias horas dependiendo del sistema. Una vez finalizado este proceso, hay que visualizar las manchas de la cromatopla. Las técnicas de visualización pueden ser o no destructivas. Las manchas de compuestos orgánicos no volátiles se pueden localizar por carbonización con un alambre caliente o por rociado con yodo o ácido sulfúrico. Los compuestos fluorescentes se localizan inspeccionando la capa bajo luz ultravioleta. Las manchas radiactivas se localizan explorando la placa con un contador de radiaciones o bien por autoradiografía. Las sustancias incoloras se revelan mediante el uso de agentes cromógenos. Las manchas se identifican comparando la migración con la de compuestos de referencia autenticados, por espectroscopía ultravioleta e infrarroja y hasta espectroscopía de masas del material eluido. Las manchas separadas pueden rasparse de la placa de TLC y eluirse con un disolventes.

NOMBRE	TIPO DE FASE MOVIL	TIPO DE FASE ESTACIONARIA	METODO DE FIJACION DE LA FASE ESTACIONARIA
Gas -líq.	Gas	Líquido	Adsorbida sobre un sólido poroso sostenido en un tubo o adsorbida en la superficie interna de un tubo capilar sostenido en una columna tubular.
Gas - líq.	Gas	Sólido	Adsorbida en un sólido poroso sostenido en una columna tubular.
Partición	Líquido	Líquido	
Adsorción	Líquido	Sólido	Sostenida en una columna tubular.
Papel	Líquido	Líquido	Sostenida en los poros de un papel grueso.
Capa delgada	Líquido	Líquido o sólido	Sólido finamente dividido sostenido sobre una placa de vidrio; el líquido puede adsorberse sobre las partículas.
Gel	Líquido	Líquido	Sostenida en los intersticios de un polímero sólido.
Intercambio iónico	Líquido	Sólido	Resina de intercambio iónico finamente dividida sostenida en una columna tubular.

Figura 1: CLASIFICACION DE LOS METODOS CROMATOGRAFICOS

NOMBRE	PROVEEDOR
Gel de sílice G	Merk
Gel de sílice N	Merk
Gel de sílice H	Merk
Gel de sílice 7G	Baker
Gel de sílice D y DS	Gelman
Gel de sílice	Woelm
Gel de sílice SG41	Reeve Angel
Gel de sílice TLC	Mallinckrodt
Gel de sílice Bio-silo	Bio-Rad
Gel de sílice AD	Applied Science
Oxido de aluminio G	Merck
Oxido de aluminio H	Merck
Oxido de aluminio P	Merck
Oxido de aluminio D	Gelman
Oxido de aluminio AG	Bio-Rad
Celulosa 300 y 300G	Merck
Celulosa CC41	Whatman
Celulosa P	Bio-Rad
Poliamida G, perlón, caprolactama,	Merck
Kieselgur G	Merck

Figura 2: ADSORBENTES UTILIZADOS EN TLC

## **TECNICA EXPERIMENTAL**

### **1. SEPARACION DE LOS COMPONENTES DE UN ACEITE**

- Placas de sílica gel G (1,5 g + 4 ml de agua destilada).
- Solvente de corrida: éter de petróleo/éter sulfúrico/ácido acético (45:10:1,5).
- Solvente de muestra: n-hexano.
- Muestra: aceite vegetal sin purificar al 5%.
- Reactivos de detección: vapores de yodo, luz ultravioleta.

## TRABAJO PRACTICO N° 3

### Tema: OBTENCION DE ASPIRINA

El extracto de hojas y corteza de sauce se utilizaba en la antigüedad por sus propiedades analgésicas y antipiréticas. A finales del siglo XIX se descubrió que el principio activo en estos extractos era el **ácido salicílico** (ácido ortohidroxibenzoico).

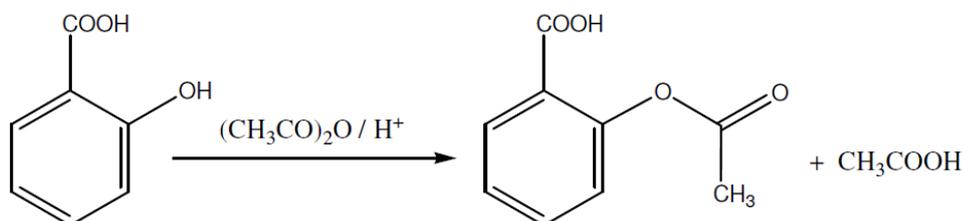
Esta sustancia, que puede ser producida de forma sintética con bajo coste y en grandes cantidades, presenta limitaciones en su aplicación farmacológica debido a su carácter ácido (irrita la membrana gástrica). En 1893 el químico alemán Felix Hofmann sintetizó el derivado acetilado del ácido salicílico, que demostró poseer las mismas propiedades medicinales con un menor grado de irritación de las membranas gástricas. El **ácido acetilsalicílico** fue comercializado por Bayer con el nombre de Aspirina, llegando a ser uno de los medicamentos más consumidos en el mundo. Además del ácido acetilsalicílico se han sintetizado otros muchos derivados del ácido salicílico, familia de los salicilatos, que presentan propiedades farmacológicas similares (antiinflamatorio, analgésico, antipirético).

Como antipirético el ácido acetilsalicílico ejerce su efecto a dos niveles: aumenta la disipación térmica mediante vasodilatación (acción poco significativa) y actúa sobre el termostato hipotalámico, que es el centro regulador de la temperatura del organismo. Como antiinflamatorio posee efecto inhibitor de la síntesis de prostaglandinas a partir del ácido araquidónico. El efecto analgésico del ácido acetilsalicílico parece deberse a efectos indirectos sobre el sistema nervioso central, al disminuir la síntesis de prostaglandinas, la aspirina reduce la percepción del dolor. También posee propiedades antitrombóticas, al bloquear de forma irreversible la síntesis de tromboxano en las plaquetas humanas.

Su vía de administración es oral, ya que se absorbe bien por el tracto gastrointestinal. Sus principales efectos secundarios son:

- 1) Irritación de la mucosa gástrica, por lo que está contraindicado en pacientes con úlcera.
- 2) Disminución de la capacidad de coagulación de la sangre.

La síntesis se realizará por reacción de ácido salicílico con anhídrido acético en medio ácido.



### TECNICA EXPERIMENTAL

En balón colocar respetando el orden: 2,5 g de ácido salicílico, 5 mL de anhídrido acético y 4 gotas de ácido sulfúrico concentrado. Agregar plato poroso

y llevar a baño maría y reflujo a una temperatura entre 50°C y 60°C, durante 10 minutos. MANTENER LA TEMPERATURA ENTRE ESTOS VALORES. Enfriar el balón a temperatura ambiente y observar. Agregar 25 mL de agua fría para un lavado inicial y filtrar con vacío.

### Purificación

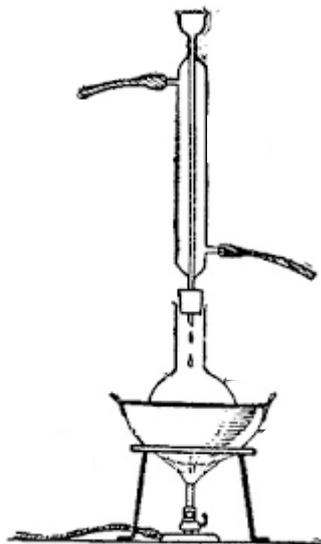
Los productos que se pueden presentar en la aspirina bruta son ácido salicílico sin reaccionar, productos de hidrólisis y productos de polimerización.

#### *Primer etapa: purificación por neutralización*

A la aspirina bruta añadir 25 mL de solución saturada de bicarbonato de sodio. Continuar el agregado de bicarbonato sólido en pequeñas porciones hasta que el burbujeo de dióxido de carbono cese. Filtrar bajo vacío y conservar el filtrado. Verter el filtrado en un vaso de precipitados y agregar gota a gota ácido clorhídrico concentrado sin dejar de agitar desde inicio hasta que no precipite mas la aspirina. Enfriar en baño de hielo y recoger el sólido por filtración bajo vacío. Lavar cuidadosamente con porciones de 5 mL de agua enfriada.

#### *Segunda etapa: recristalización*

Colocar el producto obtenido en erlenmeyer de 100 ml, añadir 6 mL de etanol y calentar en baño de agua (45°C - 50°C) hasta que el sólido se disuelva. Añadir lentamente 15 mL de agua caliente (45-50°C) y filtrar. Dejar enfriar la solución a temperatura ambiente y continuar en baño de hielo durante 10 minutos para completar la cristalización. Filtrar a vacío en Büchner. Lavar el filtrado con agua previamente enfriada en baño de hielo y colocar los cristales a secar sobre un papel de filtro. Pesar el producto.



*Reconocimiento de pureza:* La impureza más común es el propio ácido salicílico que proviene de una acetilación incompleta o de la hidrólisis del producto durante su aislamiento. La presencia de producto hidrolizado se detecta fácilmente por el olor a ácido acético. La presencia de ácido salicílico se puede analizar mediante ensayo con  $\text{FeCl}_3$  (ensayo de fenoles). La mayoría de los fenoles dan disoluciones vivamente coloreadas (azul, verde, violeta, etc) al tratarlos con  $\text{FeCl}_3$ .

### **Cuestionario**

- 1) Calcular el rendimiento del proceso de síntesis.
- 2) Desarrolle el mecanismo de reacción de obtención.
- 3) Identificar los contaminantes de la reacción.
- 4) Discutir que se elimina en cada etapa de la purificación.
- 5) Explique porqué se emplea ácido sulfúrico concentrado.

---

## TRABAJO PRACTICO N° 4

### Tema: PROTEINAS

Las proteínas son moléculas de gran tamaño, complejidad y diversidad, y la fuente de aminoácidos esenciales y no esenciales necesarios para el crecimiento y sustento del hombre. Estas macromoléculas, que se caracterizan por contener nitrógeno, están íntimamente relacionadas con distintos procesos asociados a la vida y además también poseen función estructural.

Algunas proteínas tienen función biocatalizadora (enzimas y hormonas) de reacciones químicas y procesos fundamentales, tales como el crecimiento, digestión, metabolismo, etc. También intervienen en los procesos inmunológicos, ya que los anticuerpos son proteínas plasmáticas modificadas.

Como se ha comentado, las proteínas tienen diversas funciones, estructuras y propiedades y algunas de ellas se alteran por acción de pequeñas modificaciones ambientales. Por lo tanto, se requiere un conocimiento amplio de los alimentos, especialmente de las proteínas, en cuanto a su estructura y propiedades, para poder aplicar los procesos técnicos más adecuado.

Los aminoácidos son las unidades estructurales de las proteínas. Se caracterizan fundamentalmente por contener un grupo ácido: carboxílico y otro básico: amino. A pH neutro y en solución acuosa ambos grupos están ionizados, por ello la molécula posee características de dipolo. Cuando el grupo amino de un aminoácido reacciona con el grupo ácido de otro, se forma un enlace peptídico con liberación de una molécula de agua. Las proteínas están formadas por centenares de aminoácidos unidos entre sí por este tipo de enlaces.

#### 1. Extracción de proteínas

La extracción de proteínas a partir de productos desengrasados se puede realizar según tres métodos que difieren entre sí esencialmente en el paso inicial de la extracción. El primer proceso usa alcohol acuoso, el cual disuelve los azúcares y algunos componentes menores, dejando las proteínas y los polisacáridos de las paredes celulares, los cuales son insolubles. Luego del secado se obtiene un concentrado de proteínas. El segundo método emplea ácido acético diluido con un pH de 4,5 para disolver los azúcares, en tanto que las proteínas, por estar en su punto isoeléctrico, son insolubles, lo mismo que los polisacáridos. El concentrado húmedo se neutraliza antes de secarlo, con el fin de volver solubles las proteínas. En el tercer proceso el material a extraer es sometido a la acción de vapor con el fin de desnaturalizar por calor e insolubilizar las proteínas. El lavado posterior con agua remueve los azúcares y el concentrado se obtiene luego del secado.

*Técnica para extracción de proteínas de la leche:* Medir 80 ml de leche descremada en un beacker. Calentar a 40 °C y agregar gota a gota ácido acético diluido (1 volumen de ácido acético glacial + 10 volúmenes de agua). Se agita la mezcla continuamente con varilla hasta que no precipite más caseína. Filtrar el precipitado de caseína apretándolo de tal modo que se elimine la mayor cantidad posible del líquido que la humedece. Hervir el líquido filtrado durante aproximadamente 10 minutos, a fin de obtener completa precipitación de las albúminas. Filtrar nuevamente.

*Precaución: evitar agregar ácido en exceso porque se pueden resolubilizar las proteínas.*

## 2. Punto isoeléctrico

Es el valor de pH en el cual la proteína tiene carga neutra, en presencia de un campo eléctrico no migra y en solución acuosa precipita.

*Procedimiento:* se colocan 5 mL de leche descremada en un tubo. Se agrega ácido clorhídrico diluido muy lentamente hasta observar un precipitado. Se suspende el agregado de ácido y se estima el pH de la solución con una tira de papel pH.

## 3. Ensayo de Biuret

Este es una prueba que permite determinar de forma selectiva la presencia de enlaces peptídicos, en proteínas y polipéptidos.

*Procedimiento:* se colocan en dos tubos porciones pequeñas de los concentrados proteicos obtenidos y se los diluye en agua. A uno de ellos se le agrega 1 ml de ácido clorhídrico 1N y se lo lleva a Baño María durante 15 minutos. Luego se agrega a cada tubo 1 ml de solución 1N de hidróxido de sodio y 1 gota de sulfato de cobre al 10 %.

## 4. Reacción xanto-proteica

Este ensayo permite reconocer la presencia de aminoácidos aromáticos. Se trata de una reacción de sustitución electrofílica, en la cual los anillos aromáticos presentes dan derivados nitrogenados de color amarillo.

*Procedimiento:* Se coloca en un tubo de ensayo una porción del concentrado de proteínas obtenido en el punto 1 y se los diluye con agua. Se agrega con cuidado 1 ml de ácido nítrico concentrado. Se calienta a baño maría.

## 5. Reacciones de pardeamiento

La química de los compuestos del aroma y del sabor es bastante compleja. El pardeamiento de la mayoría de los productos horneados es debido a reacciones del tipo Maillard. El primer paso de estas reacciones es la condensación de los grupos amino libres de las proteínas, con el grupo carbonilo de los azúcares reductores. Como el agua se elimina en la reacción, la misma se favorece por condiciones deshidratantes. Después de la condensación, hay un número de reordenamientos que conducen a pigmentos marrones.

*Procedimiento:* en un tubo de ensayo se coloca una porción del concentrado obtenido en el punto 1 suspendida en agua, se le adiciona unos 2mL de solución de glucosa y 1mL de NaOH (1N). Se lleva la mezcla a Baño María.

## TRABAJO PRACTICO N° 5

### Tema: HIDRATOS DE CARBONO

Los hidratos de carbono proporcionan la principal fuente de calorías en las dietas de la mayoría de los pueblos del mundo. Los hidratos de carbono favorecen la movilización de las grasas y reducen el gasto de proteínas. Aparte de su valor nutritivo y económico, contribuyen de manera muy importante a que los alimentos sean apetecibles y de aspecto más agradable. El sabor dulce de los azúcares es apreciado universalmente. Los aromas que se originan en los alimentos cocidos por la caramelización y las reacciones de pardeamiento no enzimático convierten a una serie de alimentos crudos poco apetecibles en otros de sabor delicioso.

Los hidratos de carbono no sólo son fundamentales en la dieta, sino que representan el más importante almacenamiento de energía utilizable a partir de la energía solar. En el ciclo del carbono en la naturaleza se producen anualmente millones de toneladas de hidratos de carbono gracias a la fotosíntesis de las plantas que utilizan oxígeno. Todos los animales reciben, directa o indirectamente, la energía de este abastecimiento exterior.

Los carbohidratos comprenden azúcares, almidón, lactosa, glucógeno, etc. Químicamente varían desde moléculas tales como glucosa, fructosa o sacarosa hasta aquellas conocidas como polímeros más grandes tales como amilopectina y amilosa. Se pueden clasificar en:

- Azúcares sencillos: llamados monosacáridos, son aldehídos y cetonas de 5 ó 6 átomos de carbono. La mayoría son azúcares reductores que se oxidan rápidamente.
- Oligosacáridos: son polímeros hidrosolubles de unos pocos monosacáridos condensados. Su grado de polimerización va de 2 a 10 aproximadamente.
- Polisacáridos: son cadenas largas de sacáridos, la cadena principal suele estar constituida por uno o dos tipos de monosacárido. Las cadenas laterales pueden ser de azúcares diferentes de los de la cadena principal con iguales o distintos tipos de enlaces glicosídicos. Algunas de estas entidades de alto peso molecular son construidas a partir de azúcares simples, por ejemplo, la fracción amilopectina del almidón está constituida esencialmente de glucosa.

Otros carbohidratos complejos consisten en compuestos que pueden contener moléculas que no son azúcares, tales como proteínas, lípidos o fenoles.

### Propiedades del almidón.

El almidón es la entidad predominante en los alimentos. Cuando es calentado con un exceso de agua sufre una transición desde una forma ordenada a una desordenada, lo cual es llamado gelatinización. La temperatura a la cual ocurre la gelatinización depende de la fuente de almidón. Generalmente se habla de un rango de temperaturas de gelatinización más que de una temperatura específica. El almidón calentado a su temperatura de gelatinización forma una pasta, la cual se transforma en gel cuando se enfría. Este gel resulta de enlaces puente hidrógeno entre el agua y las moléculas de almidón solubles.

El término gelatinización es utilizado frecuentemente para describir todos los cambios que ocurren cuando el almidón es calentado con agua. Esos cambios pueden ser mejor descritos como solubilización. Cuando el almidón se solubiliza completamente estamos a alrededor de 120°C. Como la mayoría de los alimentos son calentados a temperaturas inferiores a 100°C y con limitada cantidad de agua, el alimento cocido posee una mezcla de almidón soluble e insoluble. El cocimiento del almidón en agua, conduce a un incremento de la viscosidad del producto cocido. Este incremento rápido de la viscosidad puede ser el resultado de dos factores: los gránulos de almidón toman agua produciendo un descenso de la cantidad de agua remanente en el sistema o el almidón es solubilizado en una menor cantidad de agua, resultando entonces en un sistema más viscoso.

### Hidrólisis

El almidón puede hidrolizarse para producir unidades individuales de glucosa. En sistemas acuosos y a temperaturas no tal altas, los carbohidratos y particularmente el almidón pueden ser hidrolizados. La cantidad de energía requerida es particularmente dependiente del pH. A pH bajo, el almidón hidroliza con una velocidad razonable a temperatura ambiente. Cerca de la neutralidad, la hidrólisis es lenta aún a temperaturas altas.

*Procedimiento:* Se colocan en tres tubos de ensayo 5 ml de suspensión de almidón. Se agrega 1 ml de ácido clorhídrico diluido y se los coloca a Baño María. Luego de 10 minutos se retira uno de los tubos. Se agrega al mismo dos gotas de yodo. Se retiran sucesivamente los dos tubos restantes cada 10 minutos y se repite el procedimiento. Se toma un cuarto tubo sólo con almidón y se le adicionan dos gotas de yodo.

*Precaución:* antes de adicional el reactivo de Lugol enfriar los tubos.

### **Reacciones de oxidación.**

Este tipo de reacciones se utilizan para diferenciar los azúcares reductores de los no reductores. Se emplean diferentes tipos de reactivos, pero los más usados son el de Tollens y de Fehling. Los azúcares reductores poseen un oxhidrilo llamado hemiacetálico que se oxida en presencia de estos agentes dando lugar a ácido glucónico.

### Licor de Fehling

*Procedimiento:* Se colocan en un tubo de ensayo 2 ml de solución de glucosa al 1%. Se adicionan 0,5 ml de licor de Fehling A y 0,5 ml de reactivo B. Se calienta a la llama y se observa. En un segundo tubo se colocan 2 ml de solución de sacarosa al 1%. Se repite el procedimiento anterior. El ensayo se realiza también con almidón y con lactosa.

### Reactivo de Tollens

*Procedimiento:* En un tubo de ensayo se colocan 2ml de solución de AgNO<sub>3</sub> al 5%, se agrega una gota de NaOH al 10% y se agita. Luego se adiciona gota a gota una solución de NH<sub>3</sub> diluida con agitación hasta que el precipitado gris marrón del óxido de plata se disuelva. A este tubo de ensayo se le agregan unas

gotas de solución de glucosa. Agitar y entibiar el tubo suavemente en un baño de agua. Repetir el ensayo para almidón y sacarosa.

### **Deshidratación de carbohidratos.**

Cuando se calientan lo suficiente los azúcares, como productos sólidos, jarabes o incluso en soluciones ácidas diluidas, se elimina agua por reacciones de deshidratación. En los sólidos y en los jarabes, también se elimina agua por reacciones de condensación. A diferencia de las reacciones de condensación, en que los azúcares se mantienen saturados, en las de deshidratación se convierten en productos insaturados y altamente reactivos. Las reacciones de deshidratación ocurren frecuentemente durante la desecación de los alimentos a temperaturas superiores a las ambientales. Las reacciones de deshidratación de los azúcares comienzan con la supresión de los componentes del agua unidos a los átomos de carbono  $\alpha$  y  $\beta$  adyacentes al grupo carbonilo de la forma abierta. Debido a una serie de reacciones posteriores, las pentosas y hexosas pierden tres moléculas de agua y originan furaldehído e hidroximetilfurfural (HMF).

*Procedimiento:* se coloca en un tubo de ensayo 1 ml de solución de miel al 5% y se le agrega 1 ml de reactivo resorcinol (resorcina en HCL fumante al 1%). Se calienta a la llama hasta obtener algún cambio.

## Tema: LIPIDOS

Los alimentos grasos están constituidos por glicéridos (grasas y aceites), los lípidos de naturaleza más simple (ésteres de glicerol con ácidos grasos de diverso peso molecular, carbono 4 a carbono 24, saturados o insaturados), que predominan ampliamente sobre los otros lípidos (esteroles, por ejemplo, contenidos en el insaponificable de aquellos; lecitinas asociadas a glicéridos, como componentes menores, etc.); son también vehículos de las vitaminas liposolubles, A, D, E y K y de las provitaminas A y D. La clasificación de los lípidos permite distinguir varios grupos:

1. Lípidos sencillos (o neutros): ésteres de ácidos grasos con alcoholes.
  - a) *Grasas*: ésteres de ácidos grasos con glicerol.
  - b) *Ceras*: ésteres de ácidos grasos con otros alcoholes.
2. Lípidos compuestos: sustancias que, además del grupo éster de la unión del ácido graso y el alcohol, poseen otras funciones químicas.
  - a) *Fosfolípidos* (fosfátidos): ésteres que contienen ácidos grasos, ácido fosfórico y otros grupos, generalmente nitrogenados.
  - b) *Cerebrósidos* (glicolípidos): compuestos que contienen ácidos grasos, nitrógeno y una parte formada por un hidrato de carbono, pero que carecen de ácido fosfórico.
  - c) *Otros lípidos compuestos*: esfingolípidos y sulfolípidos.
3. Compuestos derivados de los lípidos sencillos o de los compuestos, pero que, sin embargo, mantienen las propiedades generales del grupo.
  - a) *Ácidos grasos*.
  - b) *Alcoholes*, normalmente de cadena larga, y esteroles.
  - c) *Hidrocarburos*.

Por su estado físico a temperatura normal se divide a los glicéridos neutros en grasas y aceites, los primeros sólidos en esas condiciones y los segundos líquidos. Las grasas son, en general, de origen animal y los aceites de origen vegetal.

Las grasas y aceites son alimentos de alto valor energético (recordamos que en promedio dan en combustión 9 Kcal/g) constituyendo en consecuencia productos valiosos por su aporte calorífico para el organismo.

### Hidrólisis alcalina. Saponificación.

Los triacilglicéridos o glicéridos neutros dan como producto, por hidrólisis tanto ácida como alcalina, una mezcla de ácidos grasos y glicerol. Si la hidrólisis es el medio alcalino, los ácidos grasos obtenidos reaccionan con la base formando sales. Esta mezcla de sales de ácidos grasos es el jabón. Este producto tiene la propiedad de formar emulsiones en agua y a este comportamiento se debe el poder limpiador de los jabones

*Procedimiento*: Colocar en un trípode un baño de agua calentando a ebullición. Disolver 2,5g de hidróxido de sodio en 5 ml de agua destilada y 10 ml de etanol al 95 %. Agregar la solución alcalina a 5g de la muestra grasa contenida en un beacker de 100 ml. Tapar el mismo con un vidrio de reloj y calentar la mezcla en el baño de agua. Agitar constantemente para prevenir salpicaduras y mantener constante el volumen de la solución mediante el agregado de pequeñas cantidades de alcohol puro. (precaución: el agregado de alcohol se debe hacer

alejado de la llama del mechero.) La reacción se completa cuando el aceite o la grasa fundida está disuelta, dando una solución clara y homogénea (tarda alrededor de 1 hora). Extraer una alícuota del producto de hidrólisis y colocar en un tubo de ensayo con agua. Agitar.

### Sales metálicas de los ácidos grasos.

Cuando los jabones se suspenden en aguas duras (aguas con alto contenido de sales de calcio y magnesio) no se produce espuma y se observa un precipitado. La reacción que ocurre es el reemplazo del sodio por calcio o magnesio en las moléculas de jabón.

*Procedimiento:* A una porción de 10 ml de una solución jabonosa se agrega 1 ml de solución diluida de cloruro de calcio. Agitar vigorosamente y observar.

### Precipitación del jabón.

A 10 ml de una solución jabonosa agregue ácido clorhídrico diluido hasta que la solución sea ácida al papel de tornasol. Observe la turbidez formada.

### Acidez.

Se expresa en porcentaje de ácidos grasos libres o como número de miligramos de hidróxido de potasio necesarios para neutralizar 1 g de muestra (índice de ácido). Determinar por titulación con un álcali estándar usando como disolvente etanol o isopropanol neutros, y como indicador usual fenolftaleína (timolftaleína y azul de timol para productos oscuros).

*Procedimiento:* se disuelve una cantidad pesada de grasa o aceite, normalmente 1 ó 2 g, en alcohol neutralizado a la fenolftaleína y se valora la acidez con solución de HOK ó HONa 0,1N. La acidez puede expresarse como ácido oleico por ciento o como índice de ácido:

$$\text{Índice de ácido} = \frac{\text{ml de álcali} \times N \times 56}{\text{peso de la muestra en g}}$$

Los factores de los ácidos para 0,01 N de base son:

Ácido láurico	0,00200
Ácido palmítico	0,00256
Ácido oléico	0,00282

### Ensayo de insaturación.

El ensayo de insaturación es una medida de la presencia de dobles ligaduras en las cadenas de los ácidos grasos de un triglicérido. Esta medida es una característica de cada grasa o aceite y es útil para la apreciación de pureza, operaciones de elaboración de jabón e hidrogenación, etc. La reacción es una adición de yodo sobre los carbonos con dobles enlaces.

*Procedimiento:* se disuelve una cantidad pesada de muestra (4 a 6 gotas) de aceite en 5 mL de tetracloruro de carbono. Se añaden 10 mL de la solución de Wijs y se mezcla bien. Se tapa con tapón de algodón humedecido con solución al 10% de KI. Se deja en reposo en la oscuridad durante 30 minutos. Se añaden 10 mL de disolución de KI al 10 % y 50 mL de agua destilada. Se agita y se valora enseguida con tiosulfato 0,1N. Conducir un blanco paralelo. El índice de iodo se calcula según:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(\text{mL blanco} - \text{mL muestra}) \times 0,01269 \times 100}{\text{Masa de muestra}}$$

Solución de Wijs: Se disuelven 8 g de tricloruro de iodo en 200 mL de ácido acético glacial y se mezclan con una disolución de 9 g de iodo en 300 mL de tetracloruro de carbono. La mezcla se diluye a 1 L con ácido acético glacial.