



Ministerio de Cultura y Educación
Universidad Nacional de San Luis
Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia
Departamento: Química
Area: Qca Organica

(Programa del año 2006)
(Programa en trámite de aprobación)
(Presentado el 13/11/2006 10:56:30)

I - Oferta Académica

Materia	Carrera	Plan	Año	Período
QUIMICA ORGANICA II	FARMACIA	11/90	2	2c

II - Equipo Docente

Docente	Función	Cargo	Dedicación
GIANELLO, JOSE CARLOS	Prof. Responsable	P.TIT EXC	40 Hs
DONADEL, OSVALDO JUAN	Prof. Colaborador	P.ADJ EXC	40 Hs
CHIARAMELLO, ALEJANDRA ILDA	Auxiliar de Práctico	JTP EXC	40 Hs

III - Características del Curso

Credito Horario Semanal				
Teórico/Práctico	Teóricas	Prácticas de Aula	Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.	Total
Hs	4 Hs	2 Hs	2 Hs	8 Hs

Tipificación	Periodo
B - Teoria con prácticas de aula y laboratorio	2 Cuatrimestre

Duración			
Desde	Hasta	Cantidad de Semanas	Cantidad de Horas
07/08/2006	10/11/2006	14	120

IV - Fundamentación

En este segundo curso, el alumno completa la formación básica recibida en Química Orgánica I, particularmente sobre mecanismos de reacción, estructura y métodos analíticos de la Química Orgánica.

Su dictado se realiza previo a un Curso de Química Biológica para alumnos de la Carrera de Farmacia. Los temas comprenden, además de los capítulos básicos de la Química Orgánica no abordados en el primer curso, el estudio de los compuestos heterocíclicos, su química y reacciones, el estudio estructural de biomoléculas como hidratos de carbono, péptidos y proteínas, lípidos y esteroides, ácidos nucleicos, vitaminas y coenzimas, terpenoides, alcaloides y derivados de interés farmacéuticos, y una introducción al estudio de los métodos espectroscópicos en Química Orgánica. También se consideran aspectos básicos de bioenergética y mecanismos de reacción en moléculas de interés biológico.

V - Objetivos

Completar la formación básica en mecanismos de reacciones, estructura, síntesis orgánica y métodos espectroscópicos.

Introducir al conocimiento de moléculas simples (monosacáridos, aminoácidos, ácidos grasos, nucleótidos), que forman parte de los sistemas estructurales de interés biológico.

Conocer las estructuras de componentes y principios activos abundantes en la naturaleza (terpenoides, esteroides, alcaloides) y de aquellos que actúan formando parte de catalizadores biológicos.

Conocer las estructuras químicas componentes de la materia viva y comprender su interacción para originar estructuras supramoleculares organizadas (hidratos de carbono, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos).

Comprender la relación entre la estructura y la función biológica e interpretar mecanísticamente las reacciones involucradas en rutas metabólicas.

VI - Contenidos

Tema 1. Compuestos organometálicos. El enlace carbono-metal. Nomenclatura de los organometálicos. Compuestos organosódicos y organolíticos. Propiedades generales y preparación. Revisión sobre compuestos organomagnesianos. Reactivos de Grignard. Síntesis de alcoholes. Análisis retrosintético. Reactivos organocúpricos y organocínicos. Síntesis de alcanos y cicloalcanos. Carbenos y carbenoides. Derivados orgánicos del mercurio. Oximercuración y desmercuración de alcanos. Química de los compuestos orgánicos con silicio, fósforo y boro.

Tema 2. Compuestos heterocíclicos. Clasificación. Nomenclatura. Heterocíclicos pentatómicos con un heteroátomo: furano, tiofeno y pirrol. Estructura. Propiedades. Reactividad. Reacciones. Síntesis. Heterocíclicos pentatómicos condensados: benzofurano, benzotiofeno, benzopirrol (indol). Estructura. Propiedades. Reactividad. Reacciones. Síntesis. Heterocíclicos pentatómicos con dos o más heteroátomos: oxazol, tiazol, imidazol, isoxazol, isotiazol, pirazol. Estructura. Propiedades. Reactividad. Reacciones. Síntesis. Hipnóticos imidazolónicos.

Tema 3. Compuestos heterocíclicos. Heterocíclicos hexatómicos con un heteroátomo: pirano, tiopirano, piridina. Estructura. Propiedades. Reactividad. Piridina: reactividad, derivados. Reacciones de sustitución electrófila y nucleófila aromática. Heterocíclicos hexatómicos condensados: quinoleína, isoquinoleína. Estructura. Propiedades. Reacciones. Síntesis. Heterocíclicos hexatómicos con dos o más heteroátomos. Diazinas: piridazina, pirimidina, pirazina. Estructura. Propiedades. Reacciones. Síntesis. Sistemas heterocíclicos condensados con dos o mas heteroátomos: purinas, pteridinas, isoaloxazinas. Estructura. Propiedades. Derivados de importancia biológica.

Tema 4. Carbohidratos. Monosacáridos. Generalidades. Clasificación. Composición, constitución, configuración. Estereoisómeros. Síntesis de Kiliani-Fisher. Degradación de Ruff y de Whol. Oxidación y reducción de monosacáridos. Estructuras cíclicas. Formación de hemiacetales. Estructuras furanósicas y piranósicas. Representación. Anómeros. Mutarrotación. Análisis conformacional de carbohidratos. Formación de cetales y acetales cíclicos. Glicósidos. Síntesis de Koenigs-Knorr. Hidrólisis ácida de glicósidos. Mecanismos. Derivados importantes de monosacáridos. Alditales, aminoazucares, desoxiazucares, azucares ácidos, ácido murámico, ácido neuramínico, anhidrozucares.

Tema 5. Carbohidratos. Oligosacáridos. Disacáridos. Generalidades. Análisis del tipo de unión y distintas formas de representarlas. Nomenclatura. Métodos generales de determinación de estructuras. Estructura de maltosa, celobiosa, lactosa, trehalosa. Sacarosa. Trisacáridos. Rafinosa. Hidrólisis química y enzimática. Polisacáridos. Glicanos. Clasificación. Composición. Rol biológico. Polisacáridos de reserva. Almidón. Glucógeno. Hidrólisis enzimática. Polisacáridos estructurales. Celulosa. Inulina. Quitina. Determinación de estructuras de polisacáridos. Método de Hakamori. Análisis vía oxidación, reducción e hidrólisis. Método de degradación de Smith. Componentes de paredes celulares bacterianas y de sustancia intersticial de tejidos animales. Mucopolisacáridos ácidos. Acido hialurónico.

Tema 6. Aminoácidos, péptidos y proteínas. Estructura de los aminoácidos aislados de proteínas y miembros importantes naturales. Estereoquímica. Estructura polar de los aminoácidos. Punto isoeléctrico. Curva de titulación. Reacción de aminoácidos. Reacción con ninhidrina. Síntesis de aminoácidos. Síntesis de Gabriel. Síntesis amidomalonica. Síntesis de Strecker. Péptidos. Nomenclatura. Isomería secuencial. Péptidos naturales. Determinación de la estructura de péptidos. Hidrólisis química y enzimática de péptidos. Análisis de aminoácidos. Hidrólisis parcial. Síntesis de péptidos. Método de Bergman-Zervas. Grupo protectores. Reactivos de activación y acoplamiento. Métodos en fase sólida. Síntesis de Merrifield. Síntesis utilizando anhídridos N-carboxi- y aminoácidos.

Tema 7. Proteínas. Estructura primaria de proteínas. Métodos de estudio. Determinación de aminoácidos terminales. Determinación de secuencia: hidrólisis parcial, degradación de Edman, clivajes químicos selectivos, hidrólisis enzimática. Estructura secundaria, terciaria y cuaternaria de proteínas. Factores que determinan la conformación de un polipéptido. Estructura de las proteínas fibrosas. Estructura en hoja plegada de -queratinas. Estructura en -hélice. Estructura en hélice de tres hebras de colágeno. Estructura de proteínas globulares. Tipos de

uniones en las estructuras secundaria y terciaria. Mioglobina y hemoglobina. Estructura cuaternaria. Desnaturalización.

Tema 8. Lípidos. Generalidades. Clasificación. Ácidos grasos. Ácidos grasos esenciales. Ceras, grasas y aceites. Propiedades físicas y químicas. Biosíntesis de ácidos grasos. Hidrólisis. Mecanismos. Jabones. Triacilglicéridos. Glucoacilglicéridos. Fosfoglicéridos. Esfingolípidos. Estructura. Glucoesfingolípidos neutros y ácidos. Prostaglandinas. Rol biológico. Biosíntesis de ácidos grasos.

Tema 9. Ácidos nucleicos. Generalidades. Bases púricas y pirimídicas. Pentosas. Nucleósidos. Nucleótidos. Nucleósidos 5'-difosfatos y 5'-trifosfatos. Otros nucleótidos. Ácidos nucleicos. Clasificación. Estructura. Ácido ribonucleico (RNA). Estructura. Conformación. RNA-mensajero, ribosómico y transferencial. Rol biológico. Ácido desoxirribonucleico (DNA). Estructura. Representaciones. El modelo de Watson y Crick. Distintas conformaciones del DNA: B-DNA; A-DNA y Z-DNA. Ácidos nucleicos y herencia. Replicación, transcripción y traducción. Propiedades del DNA en disolución: viscosidad, sedimentación, efecto hipercrómico, punto de fusión, desnaturalización.

Tema 10. Polímeros sintéticos. Generalidades. Clasificación. Preparación de polímeros. Polimerización de alquenos por radicales. Polimerización catiónica. Polimerización aniónica. Ramificación de la cadena durante la polimerización. Estereoquímica y propiedades. Catálisis de Ziegler Natta. Polimerización de dienos. Cauchos naturales y sintéticos. Vulcanización. Copolímeros. Polimerización en etapas. Poliamidas. Poliésteres. Poliuretanos. Propiedades físicas y estructura de los polímeros.

Tema 11. Terpenoides. Estado natural. Propiedades generales. Clasificación. La regla biogenética del isopreno. Biosíntesis de terpenos. Monoterpenos monocíclicos, acíclicos y bicíclicos. Relaciones estructurales. Isomerías. Principales términos. Sesquiterpenos monocíclicos, acíclicos y bicíclicos. Lactonas sesquiterpénicas. Diterpenos bicíclicos, tricíclicos y tetracíclicos. Triterpenos. Escualeno. Politerpenos.

Tema 12. Alcaloides. Caracteres generales. Obtención e identificación. Clasificaciones. Aminoácidos precursores de alcaloides. Hechos estructurales salientes de los siguientes tipos de alcaloides: derivados de aminas alifáticas y aromáticas, de nucleos pirrólicos, pirídicos, púricos, quinoleínicos y piperidínicos. Alcaloides con nucleos del tropano. Alcaloides de la corteza de la quina. Quinina, quinidina, cinconina y cinconidina. Estereoisomería.

Tema 13. Esteroides. Caracteres generales. Rasgos estructurales diferenciales dentro del grupo. Estereoisomerías. Nomenclatura. Análisis conformacional. Curso estérico de las reacciones. Epimerización en C-3. Velocidad de esterificación y oxidación de alcoholes esteroidales. Ácidos biliares. Principales términos. Rol biológico. Hormonas esteroidales. Hormonas sexuales: estrógenos y andrógenos. Progesterona. Estructura química y funciones. Hormonas de la corteza suprarrenal: mineralocorticoides y glucocorticoides. Estructura química y funciones. Principios cardioactivos: cardenólidos y bufadienólidos. Estructura química y actividad farmacológica.

Tema 14. Vitaminas. Caracteres generales. Rol biológico. Clasificación. Provitaminas. Vitaminas liposolubles e hidrosolubles. Vitamina A. Provitaminas A. Rol biológico. Isomerías. Vitaminas D. Vitaminas D₂ y D₃. Provitaminas D. Rol biológico. Vitaminas E. Rol biológico. Vitaminas K. Actividad antihemorrágica. Vitamina C. Caracteres generales del grupo vitamínico B. Coenzimas. Coenzima A: reacciones de acilación. S-adenosilmetionina; reacciones de alquilación. Uridíndifosfoglucosa: reacciones de glicosidación. Piridoxal y fosfato de piridoxal: reacciones de transaminación y descarboxilación de aminoácidos. Tiamina y fosfato de tiamina: reacciones de descarboxilación de α-cetoácidos. Oxidorreductasas: nucleótidos de flavinas y de nicotinamida. Ubiquinona. Mecanismos de la oxidorreducción.

Tema 15. Colorantes y materias colorantes naturales. Relaciones entre constitución y color. Teoría de Witt del color. Grupos cromóforos, auxocromos, batocromos e hipsocromos. Naturaleza de las fibras textiles y métodos de tinción. Clasificación de los colorantes de acuerdo a su aplicación a fibras. Clasificación estructural de los colorantes. Colorantes naturales. Carotenoides. Caracteres generales. Clasificación: β -carotenos. Licopenos. Isomería cis-trans. Derivados oxigenados. Derivados de β -ionol y β -ionol; pironas. Cumarinas. Cromonas. Flavonoides. Antocianinas y antocianidinas. Porfirinas. Hemoglobinas. Estructura y transformaciones. Clorofilas. Clorofila A y B. Estructura y función biológica.

Tema 16. Introducción al uso de métodos espectroscópicos en Química Orgánica. 2da. Parte. Generalidades. Radiación electromagnética y espectroscopía de absorción. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear. Número de señales, equivalencia de protones, multiplicidad de señales, interacción spin-spin, constantes de acoplamiento. Nociones de ^{13}C -RMN. Espectrometría de masas. Fundamentación general. Ión molecular, fragmentaciones y reordenamientos. Pico base y altura relativa de los picos. Fragmentaciones características de algunos tipos de compuestos. Problemas.

Nota: Al tratar cada una de las series de compuestos incluidos en este Programa, el alumno deberá considerar en todos los casos, además de los tópicos específicos, los siguientes aspectos: caracteres generales, diversos tipos, clasificación, nomenclatura (IUPAC y trivial, ineludible por su uso), principales términos y su descripción por métodos de la resonancia y orbitales moleculares, relaciones entre su estructura y propiedades. En cuanto a los métodos espectroscópicos se hace especial referencia a los utilizados como herramientas de caracterización y determinación estructural, haciendo énfasis en aquel o aquellos procedimientos que resultan de mayor aplicabilidad en cada caso particular.

VII - Plan de Trabajos Prácticos

1. Trabajos Prácticos de Aula

- Resolución de ejercicios y problemas vinculados con los temas del Programa.
- Nomenclatura
- Espectroscopía. Resolución de problemas e interpretación de espectros.

2. Trabajos Prácticos de Laboratorio

- Hidroxiácidos aromáticos. Ácido salicílico. Preparación de aspirina.
- Colorantes azoicos. Preparación de anaranjado de metilo.
- Heterocíclicos. Obtención y purificación de cafeína de té.
- Aminoácidos. Propiedades anfotéricas de los aminoácidos. Titulación de glicina.
- Lípidos. Saponificación de una grasa animal. Separación de ácidos grasos.
- Fosfolípidos. Extracción de lecitina de yema de huevo (ovolecitina).
- Ácidos nucleicos. Obtención y caracterización de los constituyentes del ácido nucleínico de la levadura.
- Carbohidratos. Reacciones de oxidación con ácido nítrico y con ácido periódico. Formación de osazonas. Hidrólisis del almidón. Obtención de acetato de celulosa.
- Carotenoides. Obtención de carotenos y licopeno de pasta de zanahoria. Análisis e identificación por espectroscopía ultravioleta visible.
- Porfirinas. Obtención de clorofilas a partir de hojas verdes. Análisis por espectroscopía ultravioleta visible. Reacciones. Obtención de feofitinas.

VIII - Regimen de Aprobación

EXAMINACIONES PARCIALES. Cada alumno será citado a tres exámenes parciales escritos. Se establece como

requisito, para poder rendir una examinación parcial que el alumno haya aprobado la totalidad de los trabajos prácticos de laboratorio y aula. Se ofrecerán a los alumnos posibilidades de recuperación, tanto en lo referente a la realización de los trabajos prácticos de laboratorio, como a las examinaciones parciales, en un todo de acuerdo a la Ordenanza 13/03-CS y a la Reglamentación correspondiente de la Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia. Serán contempladas las excepciones de dicha ordenanza.

EXAMINACION FINAL. La examinación final será oral. Previo a la misma se sortearán dos Bolillas de acuerdo al siguiente Programa de examen.

PROGRAMA DE EXAMEN.

Bolilla 1: Tema 9: Ácidos Nucléicos

Tema 10: Polímeros sintéticos

Bolilla 2: Tema 1: Compuestos organominerales

Tema 6: Aminoácidos, péptidos y proteínas.

Bolilla 3: Tema 8: Lípidos

Tema 14: Vitaminas y Coenzimas

Bolilla 4: Tema 2: Heterocíclicos Pentatómicos

Tema 13: Esteroides

Bolilla 5: Tema 3: Heterocíclicos Hexatómicos

Tema 12: Alcaloides

Bolilla 6: Tema 4: Carbohidratos. Monosacáridos

Tema 11: Terpenoides

Bolilla 7: Tema 5: Carbohidratos. Oligo- y Polisacáridos

Tema 15: Colorantes.

Bolilla 8: Tema 7: Proteínas. Estructura primaria, secundaria, etc. alfa y beta-queratinas, colágenos.

Tema 16: Introducción a los métodos espectroscópicos.

IX - Bibliografía Básica

- [1] - Vollhardt, K.P.C. y Schore, N.E. Química Orgánica. 3ra. Ed. Editorial Omega. 2000.
- [2] - Mc Murry J., Química Orgánica, 2da. Ed., Editorial Grupo Iberoamericana.
- [3] - Loudon M.G., Organic Chemistry, Addison Wesley Publishing Company.
- [4] - Rawn, David J., Bioquímica, Vol. I y II, Ed. Iberoamericana
- [5] - Mathews C.K. y Van Holde K.E., Bioquímica, Ed. Mc Graw-Hill, 2da. Ed.
- [6] - Stryer L., Bioquímica, Ed. Reverté, 4ta. Ed., Tomos I y II.
- [7] - Lehninger A.L., Nelson D.L. y Cox M.M., Principios de Bioquímica, Ed. Omega.
- [8] - Solomon G.T.W., Química Orgánica, 3ra. Ed., Ed. Fondo Educativo.
- [9] - Morrison y Boyd, Química Orgánica, 5ta. Ed., Ed. Addison Wesley Longman.
- [10] - Barker R., Organic Chemistry of Biological Compounds, Ed. Prentice Hall.
- [11] - Lehninger A.L., Bioquímica, 2da. Ed., Editorial Omega.
- [12] - Law Harry D., The Organic Chemistry of Peptides, Ed. Wiley Interscience.
- [13] - Allinger L.W., Cava M.P., De Jongh D.C., Química Orgánica, Ed. Reverté.
- [14] - March J., Advances Organic Chemistry, 3th. Ed., Wiley Interscience Publ.
- [15] - Pasto J.D. y Johnson C.R., Determinación de Estructuras Orgánicas, Ed. Reverté
- [16] - Silvertin, Bassler and Morril, Spectroscopy of Organic Compounds, Ed. P. Hall.
- [17] - Perez Osorio A., Mecanismos de las Reacciones Orgánicas, Ed. Grijalbo.
- [18] - Dyer J., Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds., P. Hall.
- [19] - Sykes P., Mecanismos de reacción en Química Orgánica, Ed. Grijalbo.

- [20] - Gould, Mecanismos de reacción en Química Orgánica, Ed. Kapeluz.
 [21] - Breshlow, Organic Reactions Mechanism, Ed. Benjamín.
 [22] - Kausbsack, Experimental Organic Chemistry, Ed. Ally-Bacon.
 [23] - Vogel, Practical organic Chemistry, Ed. Longmans.
 [24] - Wertheim A., A Laboratory Guide for Organic Chemistry, Ed. Blakston.
 [25] - Shiner, Fuson and Curtis, The Systematic Identification for Organic Chemistry, Ed. Willey Interscience.
 [26] - Handbook of Chemistry and Physics, Edited by Hodgman, Ed. Chem Rubber Co.
 [27] - Wiberg, Técnicas de Laboratorio en Química Orgánica, Ed. Kapeluz.
 [28] - Brewster, Vander Wert and Mc Ewen, Curso Práctico de Química Orgánica, Ed. Alhambra.
 [29] - Fieser L.F. and Williamson K.L., Organic Experiments, 3th. Ed., Ed. Heath and Co.
 [30] - Bossert G.R. and Brode R.W., Laboratory Text for Organic Chemistry, 4th. Ed., Ed. Willey Interscience.

X - Bibliografía Complementaria

[1]

XI - Resumen de Objetivos

Completar la formación básica en mecanismos de reacciones, estructura, síntesis orgánica y métodos espectroscópicos. Introducir al conocimiento de moléculas simples (monosacáridos, aminoácidos, ácidos grasos, nucleótidos), que forman parte de los sistemas estructurales de interés biológico.

Conocer las estructuras de componentes y principios activos abundantes en la naturaleza (terpenoides, esteroides, alcaloides) y de aquellos que actúan formando parte de catalizadores biológicos.

Conocer las estructuras químicas componentes de la materia viva y comprender su interacción para originar estructuras supramoleculares organizadas (hidratos de carbono, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos).

XII - Resumen del Programa

PROGRAMA SINTETICO

Tema 1. Compuestos organometálicos.
 Tema 2. Compuestos heterocíclicos I
 Tema 3. Compuestos heterocíclicos II
 Tema 4. Carbohidratos I
 Tema 5. Carbohidratos II
 Tema 6. Aminoácidos, péptidos y proteínas.
 Tema 7. Proteínas.
 Tema 8. Lípidos.
 Tema 9. Acidos nucleicos.
 Tema 10. Polímeros sintéticos.
 Tema 11. Terpenoides.
 Tema 12. Alcaloides.
 Tema 13. Esteroides.
 Tema 14. Vitaminas.
 Tema 15. Colorantes y materias colorantes naturales.
 Tema 16. Introducción al uso de métodos espectroscópicos en Química Orgánica.

XIII - Imprevistos

ELEVACIÓN y APROBACIÓN DE ESTE PROGRAMA	
	Profesor Responsable
Firma:	
Aclaración:	
Fecha:	