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

**(Programa del año 2010)**
**(Programa en trámite de aprobación)**
**(Presentado el 08/09/2010 10:03:57)**

## I - Oferta Académica

| Materia | Carrera | Plan | Año | Período |
|---|---|---|---|---|
| QUIMICA ORGANICA II | BIOQUIMICA | 24/96 | 2010 | 2° cuatrimestre |
| QUIMICA ORGANICA II | LIC. EN BIOLOGIA MOLECULAR | 11/06 | 2010 | 2° cuatrimestre |
| QUIMICA ORGANICA II | LIC. EN BIOQUIMICA | 3/04 | 2010 | 2° cuatrimestre |

## II - Equipo Docente

| Docente | Función | Cargo | Dedicación |
|---|---|---|---|
| KURINA SANZ, MARCELA BEATRIZ | Prof. Responsable | P.Tit. Exc | 40 Hs |
| AGUIRRE PRANZONI, CELESTE BEAT | Responsable de Práctico | JTP Simp | 10 Hs |
| JUAN HIKAWCZUK, VIRGINIA ELENA | Responsable de Práctico | JTP Exc | 40 Hs |
| ORDEN, ALEJANDRO AGUSTIN | Responsable de Práctico | JTP Exc | 40 Hs |
| PUNGITORE, CARLOS RODOLFO | Responsable de Práctico | JTP Exc | 40 Hs |
| MASCOTTI, MARIA LAURA | Auxiliar de Práctico | JTP Simp | 10 Hs |
| RETA, GUILLERMO FEDERICO | Auxiliar de Laboratorio | A.2da Simp | 10 Hs |
| SANCHEZ, CECILIA | Auxiliar de Laboratorio | A.2da Simp | 10 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 | 2º Cuatrimestre |

| Duración | | | |
|---|---|---|---|
| **Desde** | **Hasta** | **Cantidad de Semanas** | **Cantidad de Horas** |
| 09/08/2010 | 19/11/2010 | 15 | 120 |

## IV - Fundamentación

La necesidad e interés de conocer las estructuras que conforman a los organismos vivos e interrelacionan con ellos, determina que la Química y particularmente la Química Orgánica sea una disciplina dinámica como su objeto de estudio. Los avances en la aplicación de metodologías analíticas de alta tecnología, principalmente los métodos espectroscópicos, espectrométricos y computacionales, han contribuído, en las últimas décadas, con el vertiginoso desarrollo del conocimiento en este campo y su proyección a otras disciplinas. Se ha consolidado así el conocimiento estructural y se ha podido abordar el estudio de los mecanismos de las reacciones químicas y bioquímicas. Al ingresar a este curso, el alumno ha recibido una formación básica de química orgánica habiendo alcanzado un adecuado nivel de conocimientos de la relación estructura-propiedades físicoquímicas y mecanismos de reacción de los compuestos orgánicos esenciales. Su dictado se realiza previo al primer curso de química biológica donde se integrarán los conocimientos adquiridos al estudio de las rutas metabólicas. Los temas comprenden capítulos básicos de la química orgánica tales como el estudio de los compuestos heterocíclicos, su química y reacciones y una introducción al estudio de los métodos espectroscópicos no comprendidos en el primer curso de química orgánica. Además abarca el estudio estructural de biomoléculas como hidratos de carbono, péptidos y proteínas, lípidos,

terpenoides, materias colorantes naturales, ácidos nucleicos, vitaminas y coenzimas. Así mismo considera aspectos básicos de bioenergética y mecanismos químicos de reacciones enzimáticamente catalizadas.

## V - Objetivos / Resultados de Aprendizaje

• Completar la formación básica en mecanismos de reacción estructura y métodos analíticos de la química orgánica (heterocíclica y métodos espectroscópicos).
• Introducir al conocimiento de moléculas simples (monosacáridos, aminoácidos, nucleótidos, ácidos grasos) que forman parte de sistemas estructurales de interés biológico.
• Conocer las estructuras de componentes abundantes en la naturaleza (terpenoides, alcaloides, esteroides, colorantes naturales) y de aquellos que actúan formando parte de los catalizadores biológicos.
• Conocer las estructuras químicas componentes de la materia viva y comprender su interacción para dar origen a 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 diferentes rutas metabólicas.
• Aplicar los conocimientos a la realización de Trabajos Prácticos de Laboratorio y a la resolución de problemas.

## VI - Contenidos

**TEMA 1.**
INTRODUCCIÓN AL EMPLEO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN LA DILUCIDACIÓN DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS.
Introducción a la espectroscopia de Resonancia Magnética nuclear (RMN). RMN de 1H. Desplazamiento químico. Equivalencia química. Integración. Acoplamiento spin-spin. Interpretación de espectros. RMN de núcleos diferentes a H. RMN de 13C. Fundamentos. Integración. Desacoplamientos. Interpretación. Introducción a la espectrometría de masas (EM). El espectrómetro de masas. El espectro de masas. Determinación del peso molecular. Esquemas de fragmentación en moléculas orgánicas. EM de alta resolución.

**TEMA 2.**
ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS
Clasificación. Nomenclatura. Heterocíclicos pentatómicos con un heteroátomo: furano, tiofeno, pirrol. Descripción estructural. Propiedades. Acidez y basicidad. Reactividad frente a SEAr y adiciones. Reacciones. Heterocíclicos pentatómicos con dos ó más heteroátomos. Heterocíclicos hexatómicos: Piridina. Descripción estructural. Propiedades. Basicidad. Reactividad frente a SEAr y SNAr. Derivados: N-óxidos de piridina y sales de piridinio. Pirano y tiopirano. Heterocíclicos hexatómicos con dos ó más heteroátomos. Uso de métodos espectroscópicos.
Sistemas heterocíclicos condensados con dos ó más heteroátomos: Estructura, propiedades y reacciones de algunos ejemplos de interés biológico. Bases nitrogenadas. Alcaloides.
Pironas. Propiedades y reactividad. Ión flavilio. Flavonoides. Derivados de interés biológico.
Porfirinas: El anillo de Porfina. Estructura y propiedades. Metalocomplejos. Constitución química del grupo Hem. Transporte de Oxígeno en sistemas biológicos. Clorofilas. Estructura, localización y función biológica. Citocromos.

**TEMA 3.**
ESTRUCTURA Y QUIMICA DE LOS CARBOHIDRATOS
Generalidades. Clasificación. Nomenclatura. Isomería: estereoisómeros, epímeros. Hemiacetales cíclicos: estructuras furanósicas y piranósicas. Representaciones. Anómeros. Análisis conformacional. Efecto anomérico. Mutarrotación. Análisis espectroscópico. Química polifuncional de los monosacáridos. Oxidaciones: ácidos aldónicos, aldáricos y urónicos. Ruptura oxidativa de azúcares. Alditoles. Condensación con derivados nitrogenados: formación de fenilosazonas. Formación de ésteres y éteres derivados de monosacáridos. Derivados biológicamente importantes de monosacáridos: ésteres fosfóricos, aminoazúcares, azúcares alcoholes y azúcares ácidos.
Glicósidos. Estructura. Nomenclatura. Clasificación. Síntesis e hidrólisis química de glicósidos. Análisis mecanístico. Disacáridos y trisacáridos. Generalidades. Ejemplos. Clasificación. Análisis estructural. Aplicación de métodos químicos, enzimáticos, cromatográficos y espectroscópicos. Estructuras de celobiosa, maltosa, lactosa y sacarosa.
Polisacáridos. Clasificación. Caracteres generales. Rol biológico. Polisacáridos de reserva: almidón y glucógeno. Descripción estructural. Análisis químico comparativo. Degradación de glucógeno. Polisacáridos estructurales: componentes de paredes celulares: celulosa, muropéptido. Sustancia intersticial de tejidos animales. Exoesqueletos.

Métodos químicos de estudio de sus estructuras.

**TEMA 4.**

ESTRUCTURA Y QUIMICA DE LIPIDOS

Clasificación y estructura de lípidos complejos. Acidos grasos saturados e insaturados. Acidos grasos esenciales. Propiedades físicas y químicas. Triacilglicéridos. Glucoacilglicéridos. Fosfoglicéridos. Esfingolípidos. Glucoesfingolípidos neutros y ácidos. Ceras. Derivados de ácidos grasos biológicamente importantes. Aplicación de métodos cromatográficos y espectroscópicos.

Terpenos. Clasificación. Estructura y función de Coenzima A. Biosíntesis de ácido mevalónico. Mono-, sesqui-, di-triterpenos y carotenoides: Aplicación de métodos cromatográficos y espectroscópicos.

Esteroides. Caracteres generales. Rasgos estructurales diferenciales del grupo. Estereoisomerías. Nomenclatura. Análisis conformacional. Aplicaciones a los núcleos de colestano, colano, pregnano y androstano. Curso estérico de las reacciones. Epimerización en C3. Velocidad de esterificación y oxidación de alcoholes esteroidales. Hidrogenación de esteroides. Esteroles. Caracteres generales. Colesterol. Ácidos biliares. Hormonas de tipo esteroide. Estructura de los principales términos. Aplicación de métodos cromatográficos y espectroscópicos.

**TEMA 5. ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE LOS AMINOÁCIDOS Y LAS PROTEÍNAS**

Composición y tamaño de la molécula proteica. Estructura de los aminoácidos proteicos y no proteicos. Estereoquímica, propiedades generales y reacciones características. Propiedades iónicas. Curvas de titulación. El enlace peptídico. Descripción Diagramas conformacionales. Formulación covalente de péptidos. Nomenclatura. Hidrólisis de la unión peptídica. Hidrólisis química. Mecanismo y velocidades de hidrólisis. Hidrólisis enzimática.

Niveles de Organización estructural de las proteínas. Estructura primaria. Métodos generales de estudio y manipulación proteica. Desnaturalización proteica. Determinación de estructura primaria de proteínas. Identificación de restos amino y carboxilo terminales. Métodos de clivaje selectivos. Degradación secuencial de Edman. Tratamiento y localización de enlaces disulfuro.

Síntesis química de péptidos: Método en fase sólida de Merrifield. Grupos protectores. Reacciones de activación y acoplamiento.

Arquitectura proteica. Estructura secundaria, terciaria y cuaternaria. Factores que determinan la conformación de un polipéptido. Diagrama de Ramachandran. Estructura secundaria: Modelos: alfa-Hélice, hoja beta y giros beta Descripción y estabilización. Métodos espectroscópicos de análisis. Estructuras y propiedades de las proteínas fibrosas: alfa y beta queratinas, colágeno y elastina. Estructura terciaria de proteínas globulares. Estructura supersecundaria y dominios. Temodinámica y cinética del plegado proteico. Estructura terciaria de proteínas globulares. Estructuras cuaternaria: Hemoglobina. Consideraciones estructurales y funcionales.

**TEMA 6. ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE LOS NUCLEÓTIDOS Y LOS ÁCIDOS NUCLEICOS**

Bases púricas y pirimídicas. Estructura, nomenclatura y química de nucleósidos y nucleótidos. Apareamiento de bases. Bioenergética. Compuestos con enlace fosfato. Ciclo de los nucleósidos fosfato. Variación de energía libre de las reacciones bioquímicas. Bases estructurales. Potencial de transferencia de grupo fosfato. Reacciones acopladas. Fosfágenos.

Estructuras covalente de los ácidos nucleicos: Acidos ribo y desoxiribonucleicos. Representaciones. Nomenclatura. Hidrólisis ácida, básica y enzimática. Constitución y estructura del ADN: Modelo de Watson y Crick. ADN “A”,“B” y “Z”. Propiedades del ADN en disolución: Desnaturalización, etapas. Efecto hipercrómico y punto de fusión.

Estructura de ARN mensajero, ARN de transferencia y ARN ribosómico. Aspectos químicos y estructurales en procesos de mutación. Secuenciamiento de ADN.

**TEMA 7. MECANISMOS QUÍMICOS DE REACCIONES ENZIMÁTICAS**

Análisis de los sitios activos y mecanismos catalíticos de enzimas hidrolíticas: esterasas, quimotripsina, lisozima y ribonucleasa.

Mecanismos de reacción implicados en la replicación de ADN, en el metabolismo del ARN y en la síntesis proteica.

Oxidoreductasas. Coenzimas. Nucleótidos de nicotinamida. Nucleótidos de flavinas (Vitamina B2). Citocromos. Estructuras y mecanismos. Ubiquinona (Vitamina Q). Vitamina C.

Metabolismo de C1. Adenosilmetionina. Tetrahidrofolato. Biotina. Proceso de carboxilación. Vitamina B12.

Metabolismo de C2. Pirofosfato de tiamina (Vitamina B1). Participación en la transferencia de grupos acilo y en las transcetolasas. Acido lipoico. Coenzima A: reacciones del grupo carboxilo y del grupo metilo.

Transaminaciones: Fosfato de piridoxal (Vitamina B6).

Mecanismos involucrados en la actividad y activación de vitaminas liposolubles: Vitaminas A. Estructuras. Provitaminas. Rol

biológico: mecanismo de la visión. Vitaminas D. Provitaminas. Irradiación de esteroles. Vitaminas D2 y D3. Metabolitos activos. Estructuras y funciones. Vitaminas E (tocoferoles).Rol biológico. Vitaminas K. Actividad antihemorrágica.

## VII - Plan de Trabajos Prácticos

Lab 1: INTRODUCCIÓN AL EMPLEO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS EN LA DILUCIDACIÓN DE ESTRUCTURAS ORGÁNICAS. Resolución de espectros de RMN de 1H y 13C.
Lab 2: COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO: Extracción, purificación y caracterización de cafeína a partir de sus fuentes naturales.
Lab 3: COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO: Extracción y purificación de clorofila a partir de fuentes naturales. Obtención de feofitina. Caracterización por espectroscopía UV.
Lab 4: COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO/ MECANISMOS QUÍMICOS DE REACCIONES ENZIMÁTICAS: Reducción de cetonas mediada por alcohol-deshidrogenasas dependientes de NAD(P)H. Análisis por CG-FID.
Lab 5: CARBOHIDRATOS: Reacciones sobre monosacáridos. Hidrólisis de almidón.
Lab 6: LÍPIDOS: Extracción, purificación y caracterización de estrógenos y pregnandiol a partir de orina humana.
Lab 7: PROTEÍNAS: Titulación de aminoácidos. Caracterización de aminoácidos por técnicas cromatográficas. Hidrólisis química de proteínas. Electroforesis de proteínas séricas.
Lab 8: ACIDOS NUCLEICOS: Extracción, purificación e hidrólisis de ácidos nucleicos a partir de fuentes naturales.

## VIII - Regimen de Aprobación

La asignatura Química Orgánica II para las carreras de Licenciatura en Bioquímica y Licenciatura en Biología Molecular, tendrá la modalidad de clases Teórico-Prácticas y Trabajos Prácticos de Laboratorio.

Las clases Teórico-Prácticas requerirán para su aprobación el 80 % de asistencia a las mismas.

En cuanto a los Trabajos Prácticos de Laboratorio el alumno conocerá con anticipación el trabajo o grupo de trabajos a realizar, que estarán indicados en el avisador de la Cátedra (Se recomienda la observación periódica del mismo)y en la base de datos de la UNSL (www.bd.unsl.edu.ar).
Antes de concurrir al laboratorio a realizar un trabajo práctico se habrá dictado la teoría que complementada con los textos sugeridos en el programa en vigencia de la asignatura y los protocolos de laboratorio, han de constituir el material que deberá estudiarse previo a la realización de los mismos.
Se tendrá como exigencia fundamental que el alumno vaya al laboratorio a realizar un trabajo con un mínimo de conocimientos del mismo en la doble faz de ejecución y fundamentación, lo que se comprobará sometiendo al alumno, previo al trabajo, a una breve evaluación escrita sobre la temática a desarrollar, que deberá aprobar para poder realizar el trabajo de laboratorio.
Están previstas tres recuperaciones móviles para las examinaciones de trabajos prácticos de laboratorio y serán contempladas sólo las excepciones previstas en la Reglamentación Vigente (Ordenanza 13/03-CS).

Cada alumno será citado a tres (3) Examinaciones Parciales.
Se establece como requisito para poder rendir un examen parcial que el alumno haya aprobado la totalidad de los Trabajos Prácticos de Laboratorio objeto de esa examinación.
Recuperaciones: De acuerdo a la Reglamentación Vigente (Ordenanza 13/03-CS), cada uno de los parciales se podrá recuperar una vez y solo se podrá acceder a la segunda instancia de recuperación en uno de ellos.
Serán contempladas las excepciones previstas en dicha Reglamentación.

Para regularizar la signatura los alumnos deberán aprobar el 100 % del plan respectivo, tanto en lo que hace a trabajos prácticos de laboratorio como a la aprobación de las examinaciones parciales fijadas.

Examen final: La examen final será oral y/o escrito, a determinar oportunamente. En caso de evaluación oral se sorberán dos temas de acuerdo al programa vigente, para iniciar la evaluación. Los temas sorteados no son excluyentes respecto del resto del programa de la Asignatura.

## IX - Bibliografía Básica

**[1]** -QUÍMICA ORGÁNICA. Marye Anne Fox; James K. Whitesell. The University of Texas. Addison. 1999.
**[2]** -QUÍMICA ORGÁNICA. Vollhardt, K.P.C. / Schore, N.E. Editorial Omega 2008
**[3]** -QUÍMICA ORGÁNICA. N. E. Schore, K. Peter C. Vollhardt Editorial Omega 3ra Edición. 2000.
**[4]** -QUÍMICA ORGÁNICA. John McMurry Paraninfo. 2004.
**[5]** -QUIMICA ORGANICA. Francis Carey •6 Edicion Ed. Mc Graw Hill. 2003
**[6]** -ORGANIC CHEMISTRY. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers, Oxford University Press. 2000
**[7]** -ORGANIC CHEMISTRY. Loudon, G. Marc Oxford University Press. 4 edición. 2002.
**[8]** -QUIMICA ORGANICA..Andrew STREITWIESER. Ed. Interamericana. 2da. Edición.
**[9]** -QUIMICA ORGANICA. L.G. Wade, Jr. Pearson Educación. 2 edición. 1993.
**[10]** -BIOQUIMICA. Albert L. LEHNINGER. 2da. Ed. Ediciones Omega 1997.
**[11]** -BIOQUIMICA. Lubert Stryer, Jeremy M. Berg, John L. Tymoczko Editorial Reverté. 5 Edición. 2004.
**[12]** -BIOQUÍMICA. Voet Judith G., Donald Voet Ediciones Omega. 1992.
**[13]** -BIOQUIMICA. Kevin Ahern, Kai Eduards Van Holde, Christopher Mathews. Addison Wesley. 3ra Ed. 2002.
**[14]** -LEHNINGER: PRINCIPIOS DE BIOQUÍMICA. Cox, M.M. - Nelson, D.L. Editorial Omega. 1ª ed., 1ª imp. 2009.
**[15]** -LEHNINGER: PRINCIPIOS DE BIOQUÍMICA. David L. Nelson; Michael M. Cox Omega, S.A Edición: 4ta. 2005
**[16]** -PRINCIPIOS DE BIOQUÍMICA H. Robert Horton ; Laurence A. Moran K. Gray Scrimgeour ; Marc D. Perry ; J. David Rawn. Prentice Hall. 4 edición. 2007.
**[17]** -BIOQUÍMICA. Cristopher Maathews Ed. McGraw-Hill. 2 edición.1998.
**[18]** -BIOQUÍMICA. H. Robert Horton - Laurence A. Moran - Raymond S. Ochs - David Rawn - K. Gray Scrimgeour. Prentice Hall. 1993.
**[19]** -BIOQUÍMICA. L. STRYER, Standford University, California, EE.UU. Editorial Reverté cuarta edición (2 vols.)

## X - Bibliografia Complementaria

**[1]** ADVANCED ORGANIC CHEMISTRY. Sundberg; Carey. Springer Publishing Map. 5th ed. Edición
**[2]** -ADVANCE ORGANIC CHEMISTRY. Jerry MARCH. 3era. Ed. Wiley –Interamericana
**[3]** -THE ORGANIC CHEMISTRY OF PEPTIDES. Harry D-LAW. Ed. Wiley
**[4]** -RODD'S CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS. Second Edition. Vol I, Part F. Ed.S Coffey
**[5]** -BIOORGANIC CHEMISTRY Hermann Dugas. 3rd Edition 1996. Springer Verlang
**[6]** -ORGANIC CHEMISTRY OF SECONDARY PLANT METABOLISM. T.A. Geisman, D.H.G. Crout. Freeman, Cooper
**[7]** -THE BIOSYNTHESIS OF SECONDARY METABOLITES. Richard B. HERBERT. 2nd. Edition. Chapman and Hall
**[8]** -ORGANIC STRUCTURE DETERMINATION. D.J. Pasto, C.R. Johnson. Prentice-Hall-INC
**[9]** -IDENTIFICACION ESPECTROMETRICA DE COMPUESTOS ORGANICOS. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER Y T.C. MORILL Ed. Diana
**[10]** -STRUCTURE ELUCIDATION OF NATURAL PRODUCTS BY MASS ESPECTROMETRY, Vol. I, Vol.II. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI Y D.H. WILLIAMS.Holden-Day , INC

## XI - Resumen de Objetivos

• Completar la formación básica en mecanismos de reacción estructura y métodos analíticos de la química orgánica (heterocíclica y métodos espectroscópicos y espectrométricos).
• Consolidar el conocimiento de la relación estructura y propiedades fisicoquímicas de moléculas simples (monosacáridos, aminoácidos, nucleótidos, ácidos grasos) que forman parte de sistemas estructurales de interés biológico.
• Conocer las estructuras químicas componentes macromoleculares de la materia viva (hidratos de carbono, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos).Brindar herramientas para la interpretación química de los mecanismos de las reacciones enzimáticas.

## XII - Resumen del Programa

Introducción al empleo de técnicas espectroscópicas en la dilucidación de estructuras orgánicas. Estructura y química de los compuestos heterocíclicos pentatómicos y hexatómicos. Compuestos heterocíclicos de interés biológico. Estructura y química

de Carbohidratos: Monosacáridos, Glicósidos y Polisacáridos. Estructura y química de Lípidos: Ácidos grasos, Lípidos Complejos, Terpenoides, Carotenoides, Esteroides. Estructura y química de Proteínas: Aminoácidos. El enlace peptídico, Estructura primaria, Síntesis de péptidos, Arquitectura proteica. Estructura secundaria, terciaria y cuaternaria. Estructura y química de Nucleótidos. Bioenergética. Ácidos nucleicos: ADN y ARN. Estructura, propiedades y métodos de estudio. Mecanismos de reacciones enzimáticamente catalizadas: reacciones hidrolíticas, reacciones redox, coenzimas transportadoras de grupos. Acción biológica de vitaminas liposolubles.

## XIII - Imprevistos

## XIV - Otros

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