



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

**(Programa del año 2009)**

**I - Oferta Académica**

<b>Materia</b>	<b>Carrera</b>	<b>Plan</b>	<b>Año</b>	<b>Período</b>
QUIMICA ORGANICA II	BIOQUIMICA		2009	2° cuatrimestre
QUIMICA ORGANICA II	BIOQUIMICA		2009	2° cuatrimestre
QUIMICA ORGANICA II	LIC. EN BIOLOGIA MOLECULAR		2009	2° cuatrimestre
QUIMICA ORGANICA II	LIC. EN BIOQUIMICA		2009	2° cuatrimestre

**II - Equipo Docente**

<b>Docente</b>	<b>Función</b>	<b>Cargo</b>	<b>Dedicación</b>
CHIARAMELLO, ALEJANDRA ILDA	Prof. Responsable	JTP Exc	40 Hs
KURINA SANZ, MARCELA BEATRIZ	Prof. Responsable	P.Asoc Exc	40 Hs
JUAN HIKAWCZUK, VIRGINIA ELENA	Responsable de Práctico	JTP Exc	40 Hs
ORDEN, ALEJANDRO AGUSTIN	Responsable de Práctico	JTP Exc	40 Hs
AGUIRRE PRANZONI, CELESTE BEAT	Auxiliar de Laboratorio	A.2da Simp	10 Hs

**III - Características del Curso**

<b>Credito Horario Semanal</b>				
<b>Teórico/Práctico</b>	<b>Teóricas</b>	<b>Prácticas de Aula</b>	<b>Práct. de lab/ camp/ Resid/ PIP, etc.</b>	<b>Total</b>
6 Hs	0 Hs	0 Hs	3 Hs	8 Hs

<b>Tipificación</b>	<b>Periodo</b>
B - Teoria con prácticas de aula y laboratorio	2° Cuatrimestre

<b>Duración</b>			
<b>Desde</b>	<b>Hasta</b>	<b>Cantidad de Semanas</b>	<b>Cantidad de Horas</b>
10/08/2009	20/11/2009	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 contribuido, 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 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 <sup>1</sup>H. Desplazamiento químico. Equivalencia química. Integración. Acoplamiento spin-spin. Interpretación de espectros. RMN de núcleos diferentes a H. RMN de <sup>13</sup>C. Fundamentos. Integración. Desacoplamientos. Interpretación. Usos bioquímicos de espectroscopia RMN. 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. Dispersión óptica rotatoria (DOR) y dicroísmo circular (DC): Principios básicos. Análisis configuracional. Aplicación al análisis de biopolímeros.

### TEMA 2.

#### ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS PENTATÓMICOS.

Clasificación. Nomenclatura. Heterocíclicos pentatómicos con un heteroátomo: furano, tiofeno, pirrol. Descripción estructural. Propiedades. Acidez y basicidad. Reactividad frente a SEAr y adiciones. Reacciones. Síntesis. Heterocíclicos pentatómicos con dos ó más heteroátomos.

### TEMA 3.

#### ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS 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.

### TEMA 4.

#### COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO

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. Porphirinas: El anillo de Porphina. Estructura y propiedades. Metalocomplejos. Constitución química del grupo Hem. Transporte de Oxígeno en sistemas biológicos. Citocromos, catalasas y peroxidasas. Clorofilas. Estructura, localización y función biológica.

### TEMA 5.

#### CARBOHIDRATOS: MONOSACÁRIDOS.

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. Elongación de cadena y degradación de monosacáridos. Derivados biológicamente importantes de monosacáridos: ésteres fosfóricos, aminoazúcares, azúcares alcoholes y azúcares ácidos.

**TEMA 6.****CARBOHIDRATOS: GLICÓSIDOS Y OLIGOSACÁRIDOS.**

Glicósidos. Estructura. Nomenclatura. Clasificación. Síntesis de glicósidos. 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.

**TEMA 7.****CARBOHIDRATOS: 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, mureopéptido. Sustancia intersticial de tejidos animales. Exoesqueletos. Glucoproteínas. Métodos químicos de estudio de sus estructuras: Permetilaciones e hidrólisis. Degradación de Smith.

**TEMA 8.****LIPIDOS.**

Clasificación y estructura. Ácidos grasos saturados e insaturados. Ácidos 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. Análisis mecanístico de las reacciones enzimáticas. Terpenos, esteroides, carotenoides: Aplicación de métodos cromatográficos y espectroscópicos.

**TEMA 9.****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 esteroideos. 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 10.****PROTEINAS: AMINOÁCIDOS. EL ENLACE PEPTÍDICO.**

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.

**TEMA 11.****PROTEINAS: ESTRUCTURA PRIMARIA. SÍNTESIS DE PÉPTIDOS.**

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 selectivo químicos y enzimáticos. Degradación secuencial de Edman. Tratamiento y localización de enlaces disulfuro. Ordenamiento de los fragmentos peptídicos. Síntesis química de péptidos: Grupos protectores. Reacciones de activación y acoplamiento. Método en fase sólida de Merrifield. Método del anhídrido mixto.

**TEMA 12.****PROTEINAS: 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. Termodinámica y cinética del plegado proteico. Estructura terciaria de proteínas globulares. Estructuras cuaternaria: Hemoglobina. Consideraciones estructurales y funcionales.

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

### **TEMA 13.**

#### **NUCLEÓSIDOS FOSFATO. BIOENERGÉTICA**

Bases púricas y pirimídicas. Estructura, nomenclatura y química de nucleósidos y nucleótidos. 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. Fosfógenos.

### **TEMA 14.**

#### **ACIDOS NUCLEICOS: QUIMICA DE LOS ACIDOS NUCLEICOS. ESTRUCTURA DE ADN.**

Estructuras covalente de los ácidos nucleicos: Acidos ribo y desoxiribonucleicos. Representaciones. Nomenclatura. Hidrólisis ácida, básica y enzimática. Apareamiento de bases. 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.

### **TEMA 15.**

#### **ACIDOS NUCLEICOS: ESTRUCTURA DE RNA. SECUENCIAMIENTO DE ADN.**

Estructura de ARN mensajero, ARN de transferencia y ARN ribosómico. Mecanismos de reacción implicados en la replicación de ADN, en el metabolismo del ARN y en la síntesis proteica. Aspectos químicos y estructurales en procesos de mutación. Secuenciamiento de ADN.

### **TEMA 16.**

#### **VITAMINAS.**

Caracteres generales. Clasificación. Vitaminas liposolubles e hidrosolubles. Vitaminas A. Estructuras. Provitaminas. Rol biológico: mecanismo de la visión. Vitaminas D. Provitaminas. Irradiación de esteroides. Vitaminas D2 y D3. Metabolitos activos. Estructuras y funciones. Vitaminas E (tocoferoles). Rol biológico. Estructuras y mecanismos. Vitaminas K. Estructuras. Actividad antihemorrágica.

### **TEMA 17.**

#### **VITAMINAS**

Vitaminas y coenzimas. Coenzimas de las oxidoreductasas: Nucleótidos de nicotinamida. Nucleótidos de flavinas (Vitamina B2). Estructuras y mecanismos. Ubiquinona (Vitamina Q). Mecanismos de la oxidoreducción. Citocromos. Vitamina C.

### **TEMA 18.**

#### **VITAMINAS**

Vitaminas y coenzimas. Coenzimas del metabolismo de C1. Adenosilmetionina. "Metilo activo". Tetrahidrofolato. Mecanismos de reacción. Biotina. Proceso de carboxilación. Vitamina B12. Coenzimas del metabolismo de C2. Pirofosfato de tiamina (Vitamina B1). Mecanismo de reacción. Participación en la transferencia de grupos acilo y en las transcetolasas. Acido lipoico. Coenzima A: reacciones del grupo carboxilo y del grupo metilo. Otras coenzimas transportadores de grupos. Difosfato de uridina. Difosfato de citidina. Fosfato de piridoxal (Vitamina B6). Mecanismo de acción.

## **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  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

Lab 2: ESTRUCTURA Y QUÍMICA DE LOS COMPUESTOS HETEROCICLICOS: Transformaciones químicas del anillo furano.

Lab 3: COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO: Extracción, purificación y caracterización de cafeína a partir de sus fuentes naturales.

Lab 4: COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO: Extracción y purificación de clorofila a partir de fuentes naturales obtención de feofitina. Caracterización por espectroscopía UV.

Lab 5: COMPUESTOS HETEROCÍCLICOS DE INTERÉS BIOLÓGICO: Reducción de cetonas mediada por alcoholdehidrogenasas dependientes de NAD(P)H. Análisis por CG-FID.

Lab 6: CARBOHIDRATOS: Reacciones sobre monosacáridos. Hidrólisis de almidón.

Lab 7: LÍPIDOS: Extracción, purificación y caracterización de estrógenos y pregnandiol a partir de orina humana.

Lab 8: ACIDOS NUCLEICOS: Extracción, purificación e hidrólisis de ácidos nucleicos a partir de fuentes naturales.

Lab 9: PROTEÍNAS: Titulación de aminoácidos. Caracterización de aminoácidos por técnicas cromatográficas. Hidrólisis química de proteínas. Electroforesis de proteínas séricas.

## VIII - Regimen de Aprobación

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 examinación escrita, que deberá aprobar para poder realizar el trabajo.

Cada alumno será citado a tres (3) Examinaciones Parciales.

Se establece como requisito para poder rendir una examinación parcial que el alumno haya aprobado la totalidad de los Trabajos Prácticos de Laboratorio objeto de esa examinación.

Para dar por satisfechos los trabajos prácticos de la materia, los alumnos deberán aprobar el 100 % del plan respectivo, tanto en lo que hace a la realización de los mismos como a la aprobación de las examinaciones parciales fijadas.

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.

Examinación final: La examinación final será oral y/o escrita, a determinar oportunamente. En caso de evaluación oral se sortearán dos bolillas, que constan de dos temas cada una de acuerdo al programa de examen descripto a continuación, para iniciar la evaluación. Los temas sorteados no son excluyentes respecto del resto del programa de la Asignatura.

### PROGRAMA DE EXAMEN

Bolilla 1: Tema 1

Bolilla 2: Tema 2, Tema 3 y Tema 4

Bolilla 3: Tema 5, Tema 6 y Tema 7

Bolilla 4: Tema 8 y Tema 9

Bolilla 5: Tema 10, Tema 11 y Tema 12

Bolilla 6: Tema 13, Tema 14 y Tema 15

Bolilla 7: Tema 16, Tema 17 y Tema 18

## IX - Bibliografía Básica

[1] ORGANIC CHEMISTRY. 2da. Edition. G. Marc LOUDON. Editorial Benjamin

[2] -QUIMICA ORGANICA. 2da. Edición. Andrew STREITWIESER. Ed. Interamericana

[3] -ORGANIC CHEMISTRY. J. Mc MURRY. 3ra Edición 1994. Ed Interamericana

[4] -QUIMICA ORGANICA. Francis Carey •3 Edición 1999. Ed. Mc Graw Hill.

[5] -ORGANIC CHEMISTRY J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, and P. Wothers, 2000. Oxford University Press.

[6] -BIOCHEMISTRY. Lubert STRYER 3 Edition 1998. Ed. Freeman

[7] -BIOQUÍMICA. D. y J. Voet 1992. Ed. Omega

[8] -BIOQUIMICA. Albert L. LEHNINGER. 2da. Ed. Ediciones Omega

[9] -PRINCIPIOS DE BIOQUIMICA. Albert L. LEHNINGER. Ediciones Omega

[10] -BIOQUIMICA. Mathews, C and Van Holde, K E. Ed. McGraw- Hill Interamericana. Segunda edición. 1998.

[11] -QUIMICA ORGANICA. ESTRUCTURA Y FUNCION. Vollhardt, P and Schore, N. Ed. Omega. 3ra Edición, 2000.

## X - Bibliografía Complementaria

[1] -ADVANCE ORGANIC CHEMISTRY. Jerry MARCH. 3era. Ed. Wiley –Interamericana

[2] -THE ORGANIC CHEMISTRY OF PEPTIDES. Harry D-LAW. Ed. Wiley

[3] -RODD'S CHEMISTRY OF ORGANIC COMPOUNDS. Second Edition. Vol I, Part F. Ed. S Coffey

[4] -BIOORGANIC CHEMISTRY Hermann Dugas. 3rd Edition 1996. Springer Verlag

[5] -ORGANIC CHEMISTRY OF SECONDARY PLANT METABOLISM. T.A. Geisman, D.H.G. Crout. Freeman, Cooper

- [6] -THE BIOSYNTHESIS OF SECONDARY METABOLITES. Richard B. HERBERT. 2nd. Edition. Chapman and Hall
- [7] -ORGANIC STRUCTURE DETERMINATION. D.J. Pasto, C.R. Johnson. Prentice-Hall-INC
- [8] -IDENTIFICACION ESPECTROMETRICA DE COMPUESTOS ORGANICOS. R.M. SILVERSTEIN, G.C. BASSLER Y T.C. MORILL Ed. Diana
- [9] -STRUCTURE ELUCIDATION OF NATURAL PRODUCTS BY MASS ESPECTROMETRY, Vol. I, Vol.II. H. BUDZIKIEWICZ, C. DJERASSI Y D.H. WILLIAMS.Holden-Day , INC
- [10] -OPTICAL ROTATORY DISPERSION AND CIRCULAR DICHROISM IN ORGANIC CHEMISTRY. G. Snatzke. Ed. Heyden and Son limited, 1967.

## XI - Resumen de Objetivos

- Completar la formación básica en mecanismos de reacción estructura y métodos analíticos de la química orgánica (heterocíclica y métodos espectroscópicos).
- Consolidar el conocimiento de la relación estructura y propiedades físicoquímicas de moléculas simples (monosacáridos, aminoácidos, nucleótidos, ácidos grasos) que forman parte de sistemas estructurales de interés biológico.
- 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). Interpretar el mecanismo químico de reacciones enzimáticas.

## XII - Resumen del Programa

- Tema 1: Introducción al empleo de técnicas espectroscópicas en la dilucidación de estructuras orgánicas.
- Tema 2: Estructura y química de los compuestos heterocíclicos pentatómicos.
- Tema 3: Estructura y química de los compuestos heterocíclicos hexatómicos.
- Tema 4: Compuestos heterocíclicos de interés biológico.
- Tema 5: Carbohidratos. Monosacáridos.
- Tema 6: Carbohidratos. Glicósidos.
- Tema 7: Carbohidratos. Polisacáridos
- Tema 8: Lípidos: Ácidos grasos. Lípidos Complejos. Terpenoides. Carotenoides
- Tema 9: Lípidos: Esteroides. Estructuras. Análisis conformacional y reacciones
- Tema 10: Proteínas. Aminoácidos. El enlace peptídico
- Tema 11: Proteínas. Estructura primaria. Síntesis de péptidos
- Tema 12: Proteínas: Arquitectura. Estructura secundaria, terciaria y cuaternaria.
- Tema 13: Nucleótidos. Bioenergética
- Tema 14: Ácidos nucleicos. ADN. Estructura y propiedades.
- Tema 15: Ácidos nucleicos. ARN. Mecanismos. Secuenciamiento de ADN.
- Tema 16: Vitaminas liposolubles. A, D, E y K.
- Tema 17: Vitaminas y coenzimas de oxido-reducción.
- Tema 18: Vitaminas y coenzimas transportadoras de grupos.

## XIII - Imprevistos

## XIV - Otros