

2265-80
7 Q.O.
1983

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

DEPARTAMENTO: QUIMICA ORGANICA
ASIGNATURA: QUIMICA ORGANICA A (PRODUCTOS NATURALES)
CARRERA/S Licenciatura en Ciencias Químicas
ORIENTACION.....PLAN: vigente.....
CARACTER: Optativa
DURACION DE LA MATERIA. cuatr.
HORAS DE CLASE: a) Teóricas....4..... b) Problemas....3.....
c) Laboratorio.10..... d) Seminarios.....
Totales.....17.....

ASIGNATURAS CORRELATIVAS: QUIMICA ORGANICA III. QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA

PROGRAMA

- 1.- Métodos físicos. Cromatografía Gas-Líquido. Empleo de las columnas capilares en el aislamiento y caracterización de productos naturales. Su combinación con la espectroscopía infrarroja. Cromatografía líquida de alta presión. Fundamento y principio. Parámetros, capacidad, eficiencia, Separación, resolución y selectividad. Control instrumental sobre los parámetros. Métodos de cromatografía, adsorción, intercambio iónico, fase invertida. Mecanismos. Fases móviles, modificadores, pH. Rellenos y columnas. Sistema por compresión radial.
- 2.- Terpenoides. Definición. Clasificación. Nomenclatura. Monoterpenoides, acíclicos, monocíclicos y bicíclicos. Ejemplos. Determinación de la estructura, métodos químicos y métodos físicos. Mirceno y ocimeno. Citronelol, geraniol y nerol. Citral. Monoterpenoides monocíclicos. Derivados del ciclohexano, ciclopentano y ciclopropano. Derivados del p-mentano, limoneno estructura y reacciones. Terpinenos y felandrenos. Alcoholes, mentol y terpineoles. Monoterpenoides bicíclicos, ejemplos. Grupo del pinano, y α -pineno. Sesquiterpenos, bisaboleno. Alcoholes sesquiterpenoides, farnesol. Diterpenoides ácido abiético y ácido dehidroabiético. Alcoholes diterpénicos, fitol

ph
12

- 3.- Prostaglandinas. Antecedentes. Estructura y nomenclatura de prostaglandinas. Algunos aspectos de la biosíntesis de prostaglandinas a partir de ácidos grasos esenciales. Vías de síntesis de prostaglandinas a partir de intermediarios simétricos y a partir de precursores acíclicos. Idea sobre la importancia biológica de los prostanooides.
- 4.- Métodos generales de aislamiento y purificación. Cromatografía de mallas moleculares, cromatografía de afinidad, cromatografía de interacción hidrofóbica. Cromatografía líquida de alta presión. Determinación de homogeneidad. Electroforesis en gel de poliacrilamida.
- 5.- Polisacáridos. Métodos de determinación de estructuras de polisacáridos. Hidrólisis ácida total y parcial; análisis de los azúcares componentes. Determinación de las configuraciones anoméricas por el uso de enzimas específicas y oxidación con trióxido de cromo. Análisis por metilación. Metilación exhaustiva, hidrólisis de polisacáridos metilados y análisis de los productos c.g.l.-e.m. Análisis conformacional de polisacáridos. Predicción de formas de moléculas. Cálculo de energía conformacional. Conformación de uniones y conformación de cadenas. Orden y desorden. Cadenas del tipo periódico con unidades sencillas. Familias conformacionales. Ocurrencia, propiedades y función de la familia "hélice vacía". Cadenas con uniones más flexibles.
- 6.- Glicoconjugados. Glicoproteínas, glicolípidos, lipopolisacáridos y proteoglicanos. Ocurrencia, estructuras y funciones.
- 7.- Introducción a las diversas familias de metabolitos secundarios de origen vegetal. Pruebas químicas preliminares. Métodos generales de extracción, aislamiento y purificación. Análisis estructural.
- 8 - Flavonoides. Clasificación. Análisis estructural por métodos espectroscópicos. O-glicósidos y C-glicósidos. Flavonoides acilados naturales. Cumarinas. Diferenciación de los distintos tipos de flavonoides por métodos espectroscópicos (UV-IR ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y EM)
- 9 - Alcaloides. Análisis de las diversas clasificaciones. Alcaloides piridínicos, piperidínicos, pirrolidínicos, quinolínicos, isoquinolínicos, bencilisoquinolínicos, quinolizidínicos e indólicos. Feniletilaminas. Compuestos de amonio cuaternarios. Ejemplos de cada tipo. Reacciones. Elucidación estructural por métodos espectroscópicos (UV-IR ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y EM) y degradativos.

- 10.- Esteroides. Definición. Nomenclatura. Estructura y geometría de las moléculas esteroidales. Idea sobre la estereoquímica de los esteroides. Conformaciones de núcleos esteroidales. Determinación de la estructura química. Estereoquímica de los sustituyentes nucleares. Métodos de aislamiento y purificación. Cromatografía Gas-Líquido y HPLC. Estructura y propiedades físicas. Rotación óptica, espectrofotometría UV e IR. Resonancia magnética nuclear ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Espectrometría de masa. Reacciones coloreadas. Ejemplos de algunas de las principales reacciones de los esteroides. Ejemplos de esteroides biológicamente importantes. Colesterol y hormonas adrenocorticales.

BIBLIOGRAFIA:

Cromatografía líquida de alta presión. Introduction to modern liquid chromatography L.R. Snyder and J.J. Kirkland, John Wiley (1974).

Liquid Chromatography Report-Methods, development Guide-Scientific and Process Instruments Division, Dupont, Wilmington-Delaware, (USA)

Terpenoides: Rodd's Chemistry of carbon compounds Vol. II, Part. B - 1st. Edition, Elsevier Pub. Comp. (1953). Rodd's Chemistry of carbon compounds, Vol. II, Part. B - 2nd. Edition, Edited by S. Coffey, Elsevier Pub. Comp. (1968)

The Terpenes, Vol. I, II y III. by J.L. Simonsen and L.N. Owen, Cambridge Univ. Press (1947). Conformational Analysis, Eliel, Allinger, Angyal and Morrison, Interscience (1966)

Prostaglandinas. The prostaglandins, B. Samuelson, Angew. Chem. Internat. Edit. 4 (5) 410 (1965). Prostaglandins, W. Bartmann, Angew. Chem. Internat. Edit. 14 (5) 337 (1975). Prostaglandins, Thromboxanes PGX: Biosynthetic products from arachidonic acid, K.H. Gibson, Chem. Soc. Rev. 6, 489 (1977).

The Synthesis of Prostaglandins, A. Mitra, John Wiley (1977). Chemistry, Biochemistry and Pharmacological Activity of Prostanoids, Edited by S.M. Roberts and F. Scheinmann, Pergamon Press (1979). Prostaglandins, R.F. Newton and S.M. Roberts, in Annual Reports on the Progress of Chemistry, 78, 347 (1981), Sect. B. Organic Chemistry, The Royal Society of Chemistry.

Bibliografía
cont.

Polisacáridos y glicoconjugados. The Carbohydrates, Chemistry and Biochemistry, Pigman W. y Horton D., ed. Academic Press, 1972.
Polysaccharide Shapes. D.A. Rees, Outline Studies in Biology, Chapman and Hall (London) 1977.

Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 5 (Whistler, R. ed.) Academic Press, 1965.

Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry - Tipson R.S. y Horton D., eds. Vol. 11, 13, 15, 24, 25, 26, 28.

The glycoconjugates. Vol. I and II. Horowitz M.I. y Pigman W., eds. Academic Press, Inc. 1977.

Flavanoides. The Chemistry of flavonoid compounds, Editado por T.A. Geissman, The Mac Millan Company (1962)

The Systematic Identification of Flavonoids, T.J. Mabry, K.R. Markham & M.B. Thomas, Springer-Verlag (1970)

Comparative Biochemistry of the Flavonoids, J.B. Harborne, Academic Press (1967)

Structure Elucidation of Natural Products by mass spectrometry. Vol. II Steroids, terpenoids and sugars. H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, Holden Day. (1964)

Alcaloides. Rodd. Chemistry of carbon compounds. 2nd. Ed. Edited by S. Coffey Elsevier Pub. Comp. (1968) Vol. IV C

The alkaloids, edit. por R.H.F. Manske, Academic Press, Vol. I a XIII A. Handbook of Alkaloids and Alkaloid Containing Plants, R.F. Raffauf, John Wiley, New York (1970)

S.W. Pelletier: Chemistry and the Alkaloids - Van Nostrand 1969

D. Barton: Alkaloid Biosynthesis Vol. V 1981

Structure Elucidation of Natural Products by mass spectrometry. Vol. I: Alkaloids, H. Budzikiewicz, C. Djerassi, D.H. Williams, Holden-Day (1964)

M. Hesse- H.O. Bernhard - Progress in Mass Spectrometry. Vol. 3 (Alkaloids) Verlag Chemie 1980

Métodos separativos - Biosíntesis:

X.A. Dominguez Métodos de Investigación Fitoquímica - Lima 1973

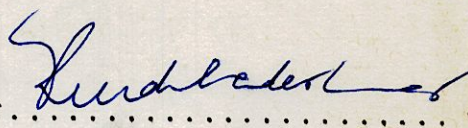
T.A. Geissman, D.H.G. Crout: Organic Chemistry of Plant Metabolism - Freeman, Cooper GCO 1969

Bibliografía
cent.

Esteroides. Steroids, L.F. Fieser and M. Fieser, Reinhold (1959)
Rodd' Chemistry of Carbon Compounds, Part. D. (1970), Elsevier Pub.
Conformational Analysis, Eliel...
Applications of NMR spectroscopy in organic Chemistry, illustrations
from the steroid field, N.S. Bhacca and D.H. Williams, Holden-Day,
Inc. (1964)
¹³C-NMR spectroscopy, E. Breitmaier and W. Voelter, Verlag Chemie (1974)
Carbon-¹³ Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists, G.C. Levy
and G.L. Nelson, Wiley-Interscience (1972)

Fecha... 10/6/83.....

Firma Profesor... 
Dra. I.M.E. Thiel

Firma Director... 
Dra. ROSA M. de LEDERKRE
SUBDIRECTOR DTO. QUIMICA ORGA

Aprobado por Resolución EA1095/B3