

**FICHA IDENTIFICATIVA****Datos de la Asignatura**

Código	44606
Nombre	Química orgánica avanzada
Ciclo	Máster
Créditos ECTS	5.0
Curso académico	2022 - 2023

Titulación(es)

Titulación	Centro	Curso	Periodo
2218 - Máster Universitario en Química	Facultad de Química	1	Primer cuatrimestre

Materias

Titulación	Materia	Caracter
2218 - Máster Universitario en Química	1 - Química avanzada	Obligatoria

Coordinación

Nombre	Departamento
GAVIÑA COSTERO, PABLO	325 - Química Orgánica

RESUMEN

La asignatura de Química Orgánica Avanzada está diseñada para complementar y ampliar los conocimientos adquiridos por el estudiante durante el grado en esta área de la Química. Los objetivos que se pretenden conseguir en la asignatura se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Conocer los aspectos cinéticos y termodinámicos de las reacciones orgánicas.
- Estudiar los métodos básicos empleados para establecer mecanismos de reacción razonables.
- Ampliar los conceptos estereoquímicos característicos de las moléculas y las reacciones orgánicas.
- Reconocer las distintas interacciones más débiles que las covalentes que entran en juego en los procesos de reconocimiento molecular.
- Estudiar los distintos tipos de catálisis que se emplean en las reacciones orgánicas
- Conocer las reacciones que se llevan a cabo con activación térmica o fotoquímica así como los procesos que involucran especies no cargadas.



CONOCIMIENTOS PREVIOS

Relación con otras asignaturas de la misma titulación

No se han especificado restricciones de matrícula con otras asignaturas del plan de estudios.

Otros tipos de requisitos

Se requieren unos conocimientos amplios de química orgánica general en sus aspectos sintético, mecanístico y estructural.

COMPETENCIAS (RD 1393/2007) // RESULTADOS DEL APRENDIZAJE (RD 822/2021)

2218 - Máster Universitario en Química

- Que los/las estudiantes sepan aplicar los conocimientos adquiridos y su capacidad de resolución de problemas en entornos nuevos o poco conocidos dentro de contextos más amplios (o multidisciplinares) relacionados con su área de estudio.
- Que los/las estudiantes sean capaces de integrar conocimientos y enfrentarse a la complejidad de formular juicios a partir de una información que, siendo incompleta o limitada, incluya reflexiones sobre las responsabilidades sociales y éticas vinculadas a la aplicación de sus conocimientos y juicios.
- Que los/las estudiantes sepan comunicar sus conclusiones y los conocimientos y razones últimas que las sustentan a públicos especializados y no especializados de un modo claro y sin ambigüedades.
- Ser capaz de resolver problemas complejos de química, sea en el ámbito académico, de la investigación o de la aplicación industrial a nivel de especialización o máster
- Fomentar, en contextos académicos y profesionales del ámbito de la política económica, el avance tecnológico, social o cultural dentro de una sociedad basada en el conocimiento y en el respeto a: a) los derechos fundamentales y de igualdad de oportunidades entre hombres y mujeres, b) los principios de igualdad de oportunidades y accesibilidad universal de las personas con discapacidad y c) los valores propios de una cultura de paz y valores democrático.
- Ser capaces de diseñar, realizar, analizar e interpretar experiencias y datos complejos en el entorno de la química a nivel de especialización.
- Adquirir conocimientos avanzados que permitan valorar la importancia de la química en la salud, el medio ambiente, nuevos materiales y energía.

RESULTADOS DE APRENDIZAJE (RD 1393/2007) // SIN CONTENIDO (RD 822/2021)



Al finalizar la asignatura el estudiante deberá ser capaz de:

Saber obtener e interpretar datos cinéticos relevantes de reacciones químicas, a partir de mecanismos propuestos.

Describir e identificar los tópicos relacionados con la estereoquímica de las moléculas orgánicas y la estereoselectividad de las reacciones orgánicas.

Describir y exponer con profundidad los aspectos físico-químicos de las reacciones orgánicas.

Profundizar en el estudio de los mecanismos de reacción y la función de los catalizadores a la vez que diferenciar catálisis homogénea de catálisis heterogénea, en las reacciones orgánicas.

Correlacionar estructura molecular y supramolecular de los materiales orgánicos con sus propiedades físicas y/o químicas.

Estudiar procesos con activación térmica o fotoquímica así como procesos en los que intervengan especies no cargadas como intermedios reactivos.

DESCRIPCIÓN DE CONTENIDOS

1. Estudio de los mecanismos de reacción en química orgánica

Aspectos termodinámicos y cinéticos que definen un proceso químico. Herramientas para determinar los mecanismos de reacción: identificación de los productos de reacción; determinación de los intermedios; experimentos de cruzamiento (crossover); marcaje isotópico; estudios estereoquímicos; efectos del disolvente sobre la velocidad de reacción. Estudios cinéticos en la determinación de mecanismos: ecuaciones de velocidad. Teorías cinéticas: ecuación de Arrhenius y teoría de las colisiones; teoría del estado de transición y ecuación de Eyring. Principio de microrreversibilidad. Control cinético y control termodinámico: principio de Curtin-Hammett. Naturaleza del estado de transición: postulado de Hammond. Efectos isotópicos cinéticos primarios y secundarios.

2. Estereoquímica, estereoselectividad y efectos estereoelectrónicos

Simetría de las moléculas: elementos de simetría y operaciones de simetría (ejes, planos, centros y ejes de rotación-reflexión). Concepto de quiralidad: moléculas quirales. Elementos quirogénicos o generadores de quiralidad. Centro estereogénico: nomenclatura de la configuración, configuración absoluta y relativa, moléculas con varios centros estereogénicos, conformación y quiralidad. Eje estereogénico: condiciones de quiralidad en moléculas con ejes estereogénicos, descriptores R_a/S_a , cumulenos, espiranos, alquilidencicloalcanos, catenanos, bifeniles orto, orto'-tetrasustituídos, atropoisómeros. Plano estereogénico: descriptores R_p/R_s , ciclooctenos, ciclofanos, metalocenos. Helicidad como elemento quirogénico. Topismo: homotopía y heterotopía, enantiotopía y diastereotopía. Proestereogenicidad y Proquiralidad. Nomenclatura de ligandos y caras proquirales y/o proestereogénicas: estereodescriptores pro R/pro S, Re/Si, pro E/pro Z. Origen de la reactividad de los grupos homotópicos, enantiotópicos y diastereotópicos frente a reactivos quirales y aquirales. Efectos estereoelectrónicos: relación con la interacción electrónica, aspectos básicos de la interacción entre orbitales. Efectos sobre la conformación: efecto anomérico, efecto gauche, efectos sobre los



centros sp². Efectos sobre la reactividad: efectos a través de enlaces, efectos a través del espacio, Reglas de Baldwin. Control de la reactividad por los efectos estereoelectrónicos: reacciones sustitución sobre carbono saturado, reacciones de adición a enlaces pi, reacciones de eliminación, reacciones de transposición y fragmentación.

3. Química Supramolecular. Interacciones no covalentes y reconocimiento molecular

Definición y desarrollo de la química supramolecular. Relación receptor-huésped. Efecto quelato y efecto macrociclo. Preorganización y complementariedad. Selectividad cinética y termodinámica. Naturaleza de las interacciones supramoleculares: ion-dipolo, dipolo-dipolo, enlace de hidrógeno, interacciones pi-cación, pi-pi stacking, interacciones hidrofóbicas, interacciones de Van del Waals. Ejemplos. Arquitecturas supramoleculares complejas: moléculas pinza, autoensamblaje vía enlaces de hidrógeno, interruptores moleculares.

4. Procesos catalíticos

Principios generales de catálisis: Reacción catalítica, catalizadores homogéneos y heterogéneos. Interacción del catalizador con el sustrato y con el estado de transición; diagramas de coordenada de reacción; análisis de un ciclo termodinámico; unión y efectos de proximidad. Catálisis por ácidos y bases de Bronsted: Catálisis ácida específica y general, catálisis básica específica y general. Catálisis electrofílica: Interacciones electrostáticas, catálisis por iones metálicos. Catálisis nucleofílica: Reacción de Baylis-Hillman, sustitución electrofílica en derivados de ácido carboxílico catalizada con derivados de piridina. Catálisis covalente: organocatálisis, activación enamina-iminio. Tensión y distorsión. Catálisis mediante transferencia de fase (PTC): Mecanismo de la PTC, sales de amonio y fosfonio cuaternarias, aplicaciones prácticas de la PTC, reacciones de alquilación. Catálisis enzimática: Ecuación de Michaelis-Menten.

5. Procesos de sistemas insaturados con activación térmica o fotoquímica. Procesos con intermedios de reacción no cargados

Reacciones térmicas de sistemas insaturados conjugados. La reacción de Diels-Alder: interés sintético. Mecanismo. Estereoselectividad y regioselectividad. Efectos de los ácidos de Lewis en las reacciones de Diels-Alder. Reacciones de cicloadición [3+2]: síntesis de compuestos heterocíclicos. Mecanismos de las reacciones de cicloadición [3+2]. Reacciones electrocíclicas de sistemas insaturados conjugados. Reacciones sigmatrópicas: migración de enlaces sencillos C-C y H-C. Las reacciones de Cope y de Claisen. Procesos de tautomerización. Principios generales de fotoquímica. Fotoquímica de sistemas insaturados: isomerización cis/trans de alquenos. Reacciones de cicloadición [2+2] activadas fotoquímicamente. Fotoquímica del grupo carbonilo. Reacciones de cicloadición de compuestos carbonílicos con alquenos: la reacción de Paterno-Buchi. Intermedios de reacción no cargados. Radicales libres: estructura, estabilidad y métodos de generación. Radicales libres estables y persistentes. Reacciones de los radicales libres: sustitución, adición, oxidación y reducción. Reacciones intramoleculares. Carbenos: estructura, generación y reactividad. Reacciones de los carbenos. Nitrenos: estructura, generación y reactividad. Reacciones de los nitrenos.

**VOLUMEN DE TRABAJO**

ACTIVIDAD	Horas	% Presencial
Clases de teoría	40,00	100
Tutorías regladas	5,00	100
Seminarios	5,00	100
Elaboración de trabajos individuales	15,00	0
Estudio y trabajo autónomo	30,00	0
Lecturas de material complementario	10,00	0
Preparación de actividades de evaluación	20,00	0
TOTAL	125,00	

METODOLOGÍA DOCENTE

Clases teóricas: lección magistral participativa.

Clases con actividad práctica dirigida (clases de problemas)

Seminarios participativos.

Utilización del Aula Virtual, espacio virtual donde se deposita toda la información que se considere oportuna para el desarrollo de las distintas materias, teorías, problemas, etc....

EVALUACIÓN**Primera convocatoria:**

Pruebas (exámenes) orales y/o escritas basadas en los resultados del aprendizaje y de los objetivos de cada asignatura, en su parte teórica y/o práctica. Supondrán el 80 % de la nota. Para aprobar la asignatura se requiere una nota mínima en este apartado de 4,5 (sobre 10).

-Evaluación continua de la actividad desarrollada por el estudiante mediante la asistencia participativa, exposición de trabajos, resolución de problemas, etc... Este apartado supondrá un 20 % de la nota global.

Segunda convocatoria:

La calificación de la asignatura, en segunda convocatòria serà la del examen correspondiente.



REFERENCIAS

Básicas

- Felix A. Carroll Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 2010
- Francis. A. Carey, Richard J. Sundberg Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms, 5th Edition, Springer, 2007
- Ángel Manuel Montaña Pedrero Química Orgánica Estructural. Volumen II, Estereoquímica y propiedades moleculares. 2a edició. Editorial Pearson, Madrid, 2012
- A. J. Kirby Stereoelectronic Effects. Oxford Chemistry Primers, núm. 36. Oxford University Press, New York, 1996
- A. J. Kirby Stereoelectronic Effects. Oxford Chemistry Primers, núm. 36. Oxford University Press, New York, 1996
- J. W. Steed, J. L. Atwood Supramolecular Chemistry. John Wiley & Sons, 2009
- E. V Anslyn, D. A. Dougherty Modern Physical Organic Chemistry, University Science Books, Sausalito, California, 2005
- P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith Supramolecular Chemistry. Oxford University Press, 1999
- Mc.QUARRIE, D. A. Statistical Mechanics, University Science Books, Sausalito, 2000
- J. Clayden, N. Greeves, S. Warren Organic Chemistry, 2nd Edition, Oxford University Press, 2012