

**FITXA IDENTIFICATIVA****Dades de l'Assignatura**

Codi	44606
Nom	Química orgànica avançada
Cicle	Màster
Crèdits ECTS	5.0
Curs acadèmic	2022 - 2023

Titulació/titulacions

Titulació	Centre	Curs	Període
2218 - M.U. en Química	Facultat de Química	1	Primer quadrimestre

Matèries

Titulació	Matèria	Caràcter
2218 - M.U. en Química	1 - Química avançada	Obligatòria

Coordinació

Nom	Departament
GAVIÑA COSTERO, PABLO	325 - Química Orgànica

RESUM

L'assignatura de "Química orgànica avançada" està dissenyada per complementar i ampliar els coneixements adquirits per l'estudiant durant el grau en aquesta àrea de la química. Els objectius que es volen aconseguir en l'assignatura es poden resumir en els punts següents:

- Conèixer els aspectes cinètics i termodinàmics de les reaccions orgàniques.
- Estudiar els mètodes bàsics que s'utilitzen per establir mecanismes de reacció raonables.
- Ampliar els conceptes estereoquímics característics de les molècules i les reaccions orgàniques.
- Reconèixer les diverses interaccions més febles que les covalents que entren en joc en els processos de reconeixement molecular.



- Estudiar els diferents tipus de catàlisis que s'empren en les reaccions orgàniques.
- Conèixer les reaccions que tenen lloc amb activació tèrmica o fotoquímica així com els processos que involucren espècies no carregades.

CONEIXEMENTS PREVIS

Relació amb altres assignatures de la mateixa titulació

No heu especificat les restriccions de matrícula amb altres assignatures del pla d'estudis.

Altres tipus de requisits

Es requereixen uns coneixements amplis de química orgànica general en els seus aspectes sintètic, mecanístic i estructural.

COMPETÈNCIES

2218 - M.U. en Química

- Que els estudiants sàpiguen aplicar els coneixements adquirits i la seua capacitat de resolució de problemes en entorns nous o poc coneguts dins de contextos més amplis (o multidisciplinaris) relacionats amb la seua àrea d'estudi.
- Que els estudiants siguen capaços d'integrar coneixements i afrontar la complexitat de formular judicis a partir d'una informació que, sent incompleta o limitada, incloga reflexions sobre les responsabilitats socials i ètiques vinculades a l'aplicació dels seus coneixements i judicis.
- Que els estudiants sàpiguen comunicar les conclusions (i els coneixements i les raons últimes que les sustenten) a públics especialitzats i no especialitzats d'una manera clara i sense ambigüitats.
- Ser capaç de resoldre problemes complexos de química, siga en l'àmbit acadèmic, de la investigació o de l'aplicació industrial a nivell d'especialització o màster
- Fomentar, en contextos acadèmics i professionals de l'àmbit de la política econòmica, l'avanç tecnològic, social o cultural dins d'una societat basada en el coneixement i en el respecte a: a) els drets fonamentals i d'igualtat d'oportunitats entre hòmens i dones, b) els principis d'igualtat d'oportunitats i accessibilitat universal de les persones amb discapacitat i c) els valors propis d'una cultura de pau i valors democràtic.
- Ser capaços de dissenyar, realitzar, analitzar i interpretar experiències i dades complexes en l'entorn de la química a nivell d'especialització.
- Adquirir coneixements avançats que permeten valorar la importància de la química en la salut, el medi ambient, nous materials i energia.



RESULTATS DE L'APRENTATGE

En acabar l'assignatura, l'estudiant ha de ser capaç de:

Saber obtenir i interpretar dades cinètiques rellevants de reaccions químiques, a partir de mecanismes proposats.

Descriure i identificar els tòpics relacionats amb la estereoquímica de les molècules orgàniques i l'estereoselectivitat de les reaccions orgàniques.

Descriure i exposar amb profunditat els aspectes fisicoquímics de les reaccions orgàniques.

Aprofundir en l'estudi dels mecanismes de reacció i la funció dels catalitzadors, a més de diferenciar catàlisi homogènia de catàlisi heterogènia, en les reaccions orgàniques.

Correlacionar estructura molecular i supramolecular dels materials orgànics amb les seues propietats físiques i/o químiques.

Estudiar processos amb activació tèrmica o fotoquímica, així com processos en què intervinguen espècies no carregades com a intermedaris reactius.

DESCRIPCIÓ DE CONTINGUTS

1. Estudi dels mecanismes de reacció en química orgànica

Aspectes termodinàmics i cinètics que defineixen un procés químic. Eines per determinar els mecanismes de reacció: identificació dels productes de reacció; determinació dels intermedaris; experiments dencreuament (crossover); marcatge isotòpic; estudis estereoquímics; efectes del dissolvent sobre la velocitat de reacció. Estudis cinètics en la determinació de mecanismes: equacions de velocitat. Teories cinètiques: equació dArrhenius i teoria de les col·lisions; teoria de l'estat de transició i equació dEyring. Principi de microreversibilitat. Control cinètic i control termodinàmic: principi de Curtin-Hammett. Naturalesa de l'estat de transició: postulat de Hammond. Efectes isotòpics cinètics primaris i secundaris.

2. Estereoquímica, estereoselectivitat i efectes estereoelectrònics

Simetria de les molècules: elements de simetria i operacions de simetria (eixos, plans, centres i eixos de rotació-reflexió). Concepte de quiralitat: molècules quirals. Elements quirogènics o generadors de quiralitat. Centre estereogènic: nomenclatura de la configuració, configuració absoluta i relativa, molècules amb diversos centres estereogènics, conformació i quiralitat. Eix estereogènic: condicions de quiralitat en molècules amb eixos estereogènics, descriptors R_a/S_a, cumulens, espirans, alquilidencicloalcans, catenans, bifenils orto, orto'-tetrasubstituïts, atropisòmers. Pla estereogènic: descriptors R_p/R_s, ciclooctens, ciclofans, metalocens. Helicitat com a element quirogènic. Topisme: homotopia i heterotopia, enantiotopia i diastereotopia. Proestereogenicitat i proquiralitat. Nomenclatura de lligands i cares proquirals i/o proestereogèniques: estereodescriptors pro-R/pro-S, Re/Si, pro-E/pro-Z. Origen de la reactivitat dels grups homotòpics, enantiotòpics i diastereotòpics enfront de reactius quirals i aquirals.

Efectes estereoelectrònics: relació amb la interacció electrònica, aspectes bàsics de la interacció entre orbitals. Efectes sobre la conformació: efecte anomèric, efecte gauche, efectes sobre els centres sp². Efectes sobre la reactivitat: efectes a través denllaços, efectes a través de l'espai, Regles de Baldwin. Control de la reactivitat pels efectes estereoelectrònics: reaccions de substitució sobre carboni saturat,



reaccions daddició a enllaços pi, reaccions deliminació, reaccions de transposició i fragmentació.

3. Química supramolecular. Interaccions no covalents i reconeixement molecular

Definició i desenvolupament de la química supramolecular. Relació receptor-hoste. Efecte quelat i efecte macrocicle. Preorganització i complementarietat. Selectivitat cinètica i termodinàmica. Naturalesa de les interaccions supramoleculares: ió-dipol, dipol-dipol, enllaç dhidrogen, interaccions pi-catió, pi-pi apilament (stacking), interaccions hidrofòbiques, interaccions de Van del Waals. Exemples. Arquitectures supramoleculares complexes: molècules pinça, autoassemblatge via enllaços dhidrogen, interruptors moleculars.

4. Processos catalítics

Principis generals de catàlisi: reacció catalítica, catalitzadors homogenis i heterogenis. Interacció del catalitzador amb el substrat i amb lestat de transició; diagrames de coordenada de reacció; anàlisi dun cicle termodinàmic; unió i efectes de proximitat. Catàlisi per àcids i bases de Bronsted: catàlisi àcida específica i general, catàlisi bàsica específica i general. Catàlisi electrofílica: interaccions electrostàtiques, catàlisi per ions metàl·lics. Catàlisi nucleofílica: reacció de Baylis-Hillman, substitució electrofílica en derivats dàcid carboxílic catalitzada amb derivats de piridina. Catàlisi covalent: organocatàlisi, activació enamina-imino. Tensió i distorsió. Catàlisi mitjançant transferència de fase (PTC): mecanisme de la PTC, sals damoni i fosfoni quaternàries, aplicacions pràctiques de la PTC, reaccions de alquilació. Catàlisi enzimàtica: equació de Michaelis-Menten.

5. Processos de sistemes insaturats amb activació tèrmica o fotoquímica. Processos amb intermediaris de reacció no carregats

Reaccions tèrmiques de sistemes insaturats conjugats. La reacció de Diels-Alder: interès sintètic. Mecanisme. Estereoselectivitat i regioselectivitat. Efectes dels àcids de Lewis en les reaccions de Diels-Alder. Reaccions de cicloadició [3+2]: síntesi de compostos heterocíclics. Mecanismes de les reaccions de cicloadició [3+2]. Reaccions electrocícliques de sistemes insaturats conjugats. Reaccions sigmatròpiques: migració denllaços senzills C-C i H-C. Les reaccions de Cope i de Claisen. Processos de tautomerització. Principis generals de fotoquímica. Fotoquímica de sistemes insaturats: isomerització cis/trans dalquens. Reaccions de cicloadició [2+2] activades fotoquímicament. Fotoquímica del grup carbonil. Reaccions de cicloadició de compostos carbonílics amb alquens: la reacció de Patern-Buchi. Intermediaris de reacció no carregats. Radicals lliures: estructura, estabilitat i mètodes de generació. Radicals lliures estables i persistents. Reaccions dels radicals lliures: substitució, addició, oxidació i reducció. Reaccions intramoleculars. Carbens: estructura, generació i reactivitat. Reaccions dels carbens. Nitrens: estructura, generació i reactivitat. Reaccions dels nitrens.

**VOLUM DE TREBALL**

ACTIVITAT	Hores	% Presencial
Classes de teoria	40,00	100
Tutories reglades	5,00	100
Seminaris	5,00	100
Elaboració de treballs individuals	15,00	0
Estudi i treball autònom	30,00	0
Lectures de material complementari	10,00	0
Preparació d'activitats d'avaluació	20,00	0
TOTAL	125,00	

METODOLOGIA DOCENT

Classes teòriques: lliçó magistral participativa.

Classes amb activitat pràctica dirigida (classes de problemes)

Seminaris participatius.

Utilització de l'Aula Virtual, espai virtual on es disposa tota la informació que es considere oportuna per al desenvolupament de les diferents matèries, teories, problemes, etc.

AVALUACIÓ**Primera convocatòria**

Proves (exàmens) orals i/o escrites basades en els resultats de l'aprenentatge i dels objectius de cada assignatura, en la seua part teòrica i/o pràctica. Suposen el 80 % de la nota. Per aprovar l'assignatura, es requereix una nota mínima en aquest apartat de 4,5 (sobre 10).

- Avaluació contínua de l'activitat desenvolupada per l'estudiant mitjançant l'assistència participativa, exposició de treballs, resolució de problemes, etc. Aquest apartat suposa un 20 % de la nota global.

Segona convocatòria

La qualificació de l'assignatura en segona convocatòria és la de l'examen corresponent.



REFERÈNCIES

Bàsiques

- 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