FICHA IDENTIFICATIVA

Datos de la Asignatura

Código	44706
Nombre	Síntesis orgánica
Ciclo	Máster
Créditos ECTS	4.0
Curso académico	2023 - 2024

Titulación(es)

Titulación	Centro	Curso	Periodo
2226 - M.U. en Química Orgánica	Facultad de Química	1	Anual

Materias

Titulación	Materia	Carácter
2226 - M.U. en Química Orgánica	2 - Síntesis orgánica	Obligatoria

Coordinación

Nombre	Departamento
DEL POZO LOSADA, CARLOS	325 - Química Orgánica

RESUMEN

Esta asignatura junto con Síntesis Orgánica Avanzada pretende abarcar los métodos de síntesis orgánica más relevantes con un balance equilibrado entre las metodologías clásicas que tienen vigencia como métodos eficaces para la preparación de compuestos orgánicos, y los nuevos métodos que se han ido incorporando al bagaje de la síntesis orgánica en las últimas décadas.

En este sentido se discuten inicialmente los métodos de oxidación mas significativos de varios tipos de moléculas orgánicas prestando especial atención, por su importancia dentro de la síntesis orgánica, a los alcoholes y las olefinas. Se incorporan tanto los métodos clásicos de oxidación como los más modernos y actuales tanto en su versión racémica como quiral. Los métodos de reducción tanto en fase heterogénea como homogénea se abordan en segundo lugar con la idea que el alumno adquiera un conocimiento lo más amplio posible en este importante campo tanto desde el punto de vista industrial como fundamentalmente académico.

La química de radicales es otro de los puntos clave que se van a estudiar. Un conocimiento detallado de las reacciones de abstracción y adición de radicales van a permitir al estudiante incorporarse a un aspecto diferente pero significativo dentro del contexto de la síntesis orgánica actual. También se estudiará la generación y las reacciones de carbenos y nitrenos. Otros de los aspectos a considerar es el empleo de grupos protectores. La incompatibilidad de grupos funcionales en la síntesis de moléculas complejas ha persistido a lo largo de los tiempos. El empleo de grupos protectores soluciona en parte la mayoría de

estos problemas. En este apartado se estudiarán los principales grupos protectores y su utilidad en la síntesis de moléculas más complejas considerando de manera especial su utilidad en la síntesis de péptidos.

En la segunda parte asignatura se introducen los principios del análisis retrosintético como una herramienta fundamental en el diseño se síntesis orgánica. Se desarrollan las desconexiones C-X y C-C de uno y dos grupos, haciendo especial hincapié en los conceptos de polaridad natural y polaridad invertida. Se desarrollan los principales métodos sintéticos de formación de enlaces C-C asociados con las desconexiones consideradas

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

Esenciales:
Son requisitos esenciales: conocimientos básicos de Química Orgánica avanzada y de Síntesis Orgánica básica.

Recomendables:
Son requisitos recomendables: conocimientos básicos de Cinética, Termodinámica Química y química farmacéutica

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

2226 - M.U. en Química Orgánica

- 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.
- Que los/las estudiantes posean las habilidades de aprendizaje que les permitan continuar estudiando de un modo que habrá de ser en gran medida autodirigido o autónomo

- Poseer y comprender conocimientos que aporten una base u oportunidad de ser originales en el desarrollo y/o aplicación de ideas, a menudo en un contexto de investigación.
- Utilizar las distintas técnicas de exposición -oral, escrita, presentaciones, paneles, etc- para comunicar sus conocimientos, propuestas y posiciones.
- Ser capaces de acceder a herramientas de información en otras áreas del conocimiento y utilizarlas apropiadamente.
- Saber participar en debates y discusiones, dirigirlos y coordinarlos y ser capaces de resumirlos y extraer de ellos las conclusiones más relevantes y aceptadas por la mayoría.
- Poseer habilidades sociales, un buen nivel de comunicación oral y escrita, así como capacidad para trabajar en equipo y con personas de diferentes procedencias.
- Competencias de gestión tales como la capacidad para la planificación y gestión de tiempo y recursos, así como para dirigir y tomar decisiones.
- Ser capaces de valorar la necesidad de completar su formación científica, en lenguas, en informática, asistiendo a conferencias o cursos y/o realizando actividades complementarias, autoevaluando la aportación que la realización de estas actividades supone para su formación integral.
- Profundizar en el conocimiento de la síntesis orgánica.
- Conocer los métodos disponibles para la generación de los distintos tipos de enlaces así como para la interconversión de grupos funcionales.

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

Los resultados a conseguir en esta asignatura se resumen en los siguientes puntos:

- Que el estudiante adquiera los principios fundamentales en los que se basa la síntesis orgánica.

- Que el estudiante conozca los recursos disponibles para la generación de los distintos tipos de enlace así como para la interconversión de grupos funcionales

- Que el alumno conozca los distintos grupos protectores y adquiera criterios para su selección.

- Que el alumno adquiera una visión de conjunto de las metodologías, de su evolución histórica y de su adaptación a las nuevas demandas de la sociedad actual. De una manera más específica: que pueda utilizar los conocimientos adquiridos en el diseño de síntesis eficaces de productos con valor añadido

- Sustituir reactivos tóxicos por otros menos peligrosos para la salud humana y menos contaminantes (ODS 3-salud y bienestar y ODS 6-agua limpia y saneamiento).

- Diseñar secuencias sintéticas según los principios de la química verde con los principios de ahorro energético, selectividad y eficiencia atómica, disminuyendo la producción de residuos (ODS 12-producción y consumos responsables).

- Seleccionar productos de partida asequibles para convertirlos en productos de alto valor añadido (ODS 9-industria, innovación e infraestructura y ODS 12-producción y consumos responsables).

- Diseñar síntesis que faciliten la recuperación, reutilización y reciclaje de reactivos químicos y disolventes evitando su vertido a la atmósfera o las aguas (ODS 12-producción y consumos responsables).

DESCRIPCIÓN DE CONTENIDOS

1. Oxidación en síntesis

Cambios en los estados de oxidación de las moléculas orgánicas: Concepto de número de oxidación. Oxidación de alcoholes: Reactivos de cromo y manganeso, oxidación con dimetil sulfóxido vía sales de alcoxisulfonio, reactivos de iodo hipervalente, iones oxoamonio, oxidación de Oppenauer. Oxidación de alquenos: Epoxidación con perácidos, hidroperóxidos y dioxiranos. Dihidroxilación de alquenos con tetróxido de osmio. Oxidación de cetonas: Reacción de Baeyer-Villiger. Oxidación alílica: dióxido de selenio y óxido crómico. Métodos biológicos de oxidación.

2. Reducción en síntesis

Introducción. Hidrogenaciones catalíticas homogéneas y heterogéneas de alquenos y otros grupos funcionales. Reducción con metales en disolución: Reacción de Birch, reducción y acoplamiento reductivo de compuestos carbonílicos. Reducciones con hidruros metálicos: Quimioselectividad en la reducción de compuestos carbonílicos. Reducción de Meerwein-Pondorf-Verley. Reducciones a través de diacenos: Reacción de Wolf-Kishner, reacción de Shapiro. Otros agentes reductores: Ioduro de samario. Transferencia de hidruro de origen biológico.

3. Radicales

Aspectos generales: Estabilidad de radicales, características de las reacciones radicalarias. Métodos de generación de radicales. Reacciones de sustitución radicalaria: Halogenación, autooxidación, reducciones con hidruro de tributilestaño. Reacciones de adición radicalaria: Hidrohalogenación radicalaria de alquenos, adición de radicales acilo. Reacciones de transferencia de H intramoleculares: Reacción de Hoffman-Loefler, fotólisis de nitritos (reacción de Barton). Reacciones radicalarias tándem y en cascada. Reacciones de transposición y fragmentación radicalarias. Carbenos: estructura electrónica y generación de carbenos. Reacciones de ciclopropanación. Reacciones de inserción en enlace C-H. Transposición de Wolf. Nitrenos: estructura electrónica y generación de nitrenos. Reacciones de adición e inserción de nitrenos. Reacciones a través de nitrógeno deficiente en electrones: Transposición de Curtius, transposición de Hofmann, transposición de Beckmann

4. Grupos protectores

Características de los grupos protectores. Métodos de protección /desprotección de grupos funcionales. Protección ortogonal. Protección temporal. Grupos protectores en la síntesis de pétidos

5. Análisis retrosintético. Desconexiones C-X

Conceptos básicos: Desconexión, interconversión de grupos funcionales, sintón, reactivo. Desconexiones en compuestos aromáticos: el orden de los sucesos. Desconexiones C-X de un grupo: en alcoholes y derivados, en ácidos carboxílicos y derivados. Desconexiones C-X de dos grupos: Compuestos 1,3-, 1,2 y 1,1-difuncionalizados

6. Desconexiones C-C de un grupo

Desconexiones 1,1-: síntesis de alcoholes y síntesis de compuestos carbonílicos. Desconexiones 1,2-: Síntesis de alcoholes y síntesis de compuestos carbonílicos. Desconexiones 1,3-: síntesis de compuestos carbonílicos.

7. Desconexiones C-C de dos grupos: Relaciones impares.

Desconexiones en compuestos 1,3-difuncionalizados: compuestos beta-hidroxicarbonílicos y compuestos 1,3-dicarbonílicos. Desconexiones en compuesstos 1,5-dicarbonílicos.

8. Desconexiones C-C de dos grupos: Relaciones pares.

Desconexiones en compuestos 1,2-difuncionalizados. Desconexiones en compuestos 1,4-difuncionalizados. Desconexiones en compuestos 1,6-difuncionalizados. Reconexiones

VOLUMEN DE TRABAJO

ACTIVIDAD	Horas	% Presencial
Clases de teoría	20,00	100
Seminarios	20,00	100
Estudio y trabajo autónomo	40,00	0
Preparación de actividades de evaluación	10,00	0
Preparación de clases prácticas y de problemas	10,00	0
TOTAL	**100,00**	

METODOLOGÍA DOCENTE

La asignatura está estructurada de la siguiente manera:

• Clases teóricas (presenciales).- Las clases se dedicarán a discutir con los estudiantes los aspectos más complicados o aquellos en los que hayan tenido más dificultad en el estudio previo del material facilitado. Estas clases se complementan con el tiempo de estudio y trabajo autónomo.

• Clases de problemas.- En estas clases se llevará a cabo la aplicación específica de los conocimientos que los estudiantes hayan adquirido en las clases de teoría. Los estudiantes deberán, previamente, haber trabajado los problemas que se van a resolver. La resolución de dichos problemas se llevará a cabo alternativamente por el profesor o por los alumnos, bien en grupo, bien de forma individualizada.

• Trabajos.- Una posibilidad adicional, que será llevada a cabo opcionalmente por el profesor, será la realización de un trabajo relacionado con alguno de los temas del programa y descrito en una publicación científica.

EVALUACIÓN

La evaluación de la asignatura se llevará a cabo de una forma continua por parte del profesor a lo largo del curso y constará de los siguientes apartados.

• **Evaluación directa del profesor**. Un 15% de la nota procederá de la evaluación directa del profesor en las clases teóricas y de problemas y en las tutorías. En esta evaluación se tendrán en cuenta distintos aspectos, entre los que cabe destacar:

-Asistencia y participación razonada y clara en las discusiones planteadas.

-Resolución de problemas y planteamiento de dudas.

-Espíritu crítico.

-Entrega de ejercicios o trabajos.

• **Evaluación del trabajo realizado por el estudiante**. Se tendrá en cuenta tanto el contenido como la forma. A este apartado le corresponderá un 25% de la nota final.

• **Exámenes y pruebas escritas.** Un 60% de la nota se obtendrá a partir de los resultados de las pruebas escritas.

- Exámenes presenciales de estilo tradicional tanto de cuestiones teóricas como de problemas, y de contenidos relacionados con la materia. Estas cuestiones y problemas serán de tal naturaleza que obliguen al estudiante a relacionar aspectos diferentes que aparezcan en distintos temas de la asignatura o también, si el profesor lo considera oportuno, en diferentes asignaturas de la materia.

- Exámenes no presenciales en los que el profesor entrega directamente, o bien envía mediante correo electrónico, una serie de cuestiones que habrán de ser resueltas por los estudiantes, ya sea individualmente o en grupo, a discreción del profesor. El estudiante/grupo deberá enviar las respuestas al profesor por el mismo conducto antes mencionado y en el plazo que el profesor establezca.

REFERENCIAS

Básicas

- Organic Chemistry . Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. Oxford University Press, Oxford, 2000
- Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis Carey, F. A.; Sundberg, R. J. 5th edition, 2008.
- Modern Methods of Organic Synthesis. Carruthers, W.; Coldham, I. Cambridge University Press. 2004.
- Organic Synthesis. The Disconnection Approach. Warren, S., Wyatt, P., 2nd edition, 2008, Wiley

Complementarias

- Protective Groups, Kociensky, P.J. Georg Thieme Verlag Sttutgart New York 2000
- Síntesis Totales. Retrosíntesis y Mecanismos. Carda, M., Falomir, E., Universitat Jaume I, Castellón, 2008.
- The Logic of Chemical Synthesis. Corey, E. J., Wiley, New York, 1989.