

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

Codi	44706
Nom	Síntesi orgànica
Cicle	Màster
Crèdits ECTS	4.0
Curs acadèmic	2023 - 2024

Titulació/titulacions

Titulació	Centre	Curs	Període
2226 - M.U. en Química Orgànica	Facultat de Química	1	Anual

Matèries

Titulació	Matèria	Caràcter
2226 - M.U. en Química Orgànica	2 - Síntesi orgànica	Obligatòria

Coordinació

Nom	Departament
DEL POZO LOSADA, CARLOS	325 - Química Orgànica

RESUM

Aquesta assignatura juntament amb Síntesi Orgànica Avançada pretén abastar els mètodes de síntesi orgànica més rellevants amb un balanç equilibrat entre les metodologies clàssiques que tenen vigència com a mètodes eficaços per a la preparació de compostos orgànics, i els nous mètodes que s'han anat incorporant al bagatge de la síntesi orgànica en les últimes dècades.

En aquest sentit es discuteixen inicialment els mètodes d'oxidació més significatius de diversos tipus de molècules orgàniques prestant especial atenció, per la seua importància dins de la síntesi orgànica, als alcohols i les olefines. S'incorporen tant els mètodes clàssics d'oxidació com els més moderns i actuals tant en la seua versió racèmica com quiral. Els mètodes de reducció tant en fase heterogènia com a homogènia s'aborden en segon lloc amb la idea que l'alumne adquirisca un coneixement el més ampli possible en aquest important camp tant des del punt de vista industrial com fonamentalment acadèmic.

La química de radicals és un altre dels punts clau que es van a estudiar. Un coneixement detallat de les reaccions d'abstracció i addició de radicals van a permetre a l'estudiant incorporar-se a un aspecte diferent però significatiu dins del context de la síntesi orgànica actual. També s'estudiarà la generació i les reaccions de carbens i nitrens. Un altre dels aspectes a considerar es la utilització de grups protectors. La incompatibilitat de grups funcionals en la síntesi de molècules complexes ha persistit al llarg dels temps. La utilització de grups protectors soluciona en part la majoria d'aquests problemes. En aquest apartat s'estudiaran els principals grups protectors i la seua utilitat en la síntesi de molècules més complexes



considerant de manera especial la seua utilitat en la síntesi de pèptids.

En la segona part d'aquesta assignatura s'introdueixen els principis de l'anàlisi retrosintètica com una eina fonamental en el disseny de síntesi orgànica. Es desenvolupen les desconnexions C-X i C-C d'un i dos grups, fent especial recalcament en els conceptes de polaritat natural i polaritat invertida. Es desenvolupen els principals mètodes sintètics de formació d'enllaços C-C associats amb les desconnexions considerades

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

Essencials:

Són requisits essencials: coneixements bàsics de Química Orgànica avançada i de Síntesi Orgànica bàsica.

Recomanables:

Són requisits recomanables: coneixements bàsics de Cinètica, Termodinàmica Química i química farmacèutica.

COMPETÈNCIES

2226 - M.U. en Química Orgànica

- 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.
- Que els estudiants posseïsquen les habilitats d'aprenentatge que els permeten continuar estudiant d'una forma que haurà de ser en gran manera autodirigida o autònoma.
- Posseir i comprendre coneixements que aportin una base o oportunitat de ser originals en el desenvolupament i / o aplicació d'idees, sovint en un context de recerca.
- Utilitzar les diferents tècniques d'exposició-oral, escrita, presentacions, panells, etc-per comunicar els seus coneixements, propostes i posicions.



- Ser capaços d'accedir a ferramentes d'informació en altres àrees del coneixement i utilitzar-les apropiadament.
- Saber participar en debats i discussions, dirigir-los i coordinar-los i ser capaços de resumir-los i extraure d'ells les conclusions més rellevants i acceptades per la majoria.
- Posseir habilitats socials, un bon nivell de comunicació oral i escrita, així com capacitat per a treballar en equip i amb persones de diferents procedències.
- Competències de gestió com ara la capacitat per a la planificació i gestió de temps i recursos, així com per a dirigir i prendre decisions.
- Ser capaços de valorar la necessitat de completar la seua formació científica, en llengües, en informàtica, assistint a conferències o cursos i/o realitzant activitats complementàries, autoavaluant l'aportació que la realització d'estes activitats suposa per a la seua formació integral.
- Aprofundir en el coneixement de la síntesi orgànica.
- Conèixer els mètodes disponibles per a la generació dels distints tipus d'enllaços així com per a la interconversió de grups funcionals.

RESULTATS DE L'APRENENTATGE

Els resultats a aconseguir en aquesta assignatura es resumeixen en els següents punts:

- Que l'estudiant adquireisca els principis fonamentals en els quals es basa la síntesi orgànica.
- Que l'estudiant conega els recursos disponibles per a la generació dels diferents tipus d'enllaç així com per a la interconversió de grups funcionals
- Que l'alumne conega els diferents grups protectors i adquireisca criteris per a la seua selecció.
- Que l'alumne adquireisca una visió de conjunt de les metodologies, de la seua evolució històrica i de la seua adaptació a les noves demandes de la societat actual. D'una manera més específica: que puga utilitzar els coneixements adquirits en el disseny de síntesis eficaces de productes amb valor afegit.
- Substituir reactius tòxics per altres menys perillosos per a la salut humana i menys contaminants (ODS 3-salut i benestar i ODS 6-aigua neta i sanejament).
- Dissenyar seqüències sintètiques segons els principis de la química verda amb els principis d'estalvi energètic, selectivitat i eficiència atòmica, disminuint la producció de residus (ODS 12-producció i consums responsables).
- Seleccionar productes de partida assequibles per convertir-los en productes d'alt valor afegit (ODS 9-indústria, innovació i infraestructura i ODS 12-producció i consums responsables).
- Dissenyar síntesis que faciliten la recuperació, reutilització i reciclatge de reactius químics i dissolvents evitant el seu abocament a l'atmosfera o les aigües (ODS 12-producció i consums responsables).



DESCRIPCIÓ DE CONTINGUTS

1. Oxidació en síntesi

Canvis en els estats d'oxidació de les molècules orgàniques: Concepte de nombre d'oxidació. Oxidació d'alcohols: Reactius de crom i manganés, oxidació amb dimetil sulfòxid via sals de alcoxisulfoni, reactius de iode hipervalent, ions oxoamoni, oxidació de Oppenauer. Oxidació d'alquens: Epoxidació amb peràcids, hidroperòxids i dioxirans. Dihidroxilació d'alquens amb tetròxid d'osmi. Oxidació de cetones: Reacció de Baeyer-Villiger. Oxidació al·lítica: diòxid de seleni i òxid cròmic. Mètodes biològics d'oxidació

2. Reducció en Síntesi

Introducció. Hidrogenacions catalítiques homogènies i heterogènies d'alquens i altres grups funcionals. Reducció amb metalls en dissolució: Reacció de Birch, reducció i acoblament reductiu de compostos carbonílics. Reduccions amb hidrurs metàl·lics: Quimioselectivitat en la reducció de compostos carbonílics. Reducció de Meerwein-Ponndorf-Verley. Reduccions a través de diacens: Reacció de Wolf-Kishner, reacció de Shapiro. Altres agents reductors: Iodur de samari. Transferència d'hidrur d'origen biològic.

3. Radicals, carbens i nitrens

Aspectes generals: Estabilitat de radicals, característiques de les reaccions radicalaries. Mètodes de generació de radicals. Reaccions de substitució radicalaria: Halogenació, autooxidació, reduccions amb hidrur de tributilestany. Reaccions d'addició radicalaria: Hidrohalogenació radicalaria d'alquens, addició de radicals acil. Reaccions de transferència d'H intramoleculars: Reacció de Hoffman-Loeffer, fotòlisi de nitrits (reacció de Barton). Reaccions radicalaries tàndem i en cascada. Reaccions de transposició i fragmentació radicalaries. Carbens: estructura electrònica i generació de carbens. Reaccions de ciclopropanació. Reaccions d'inserció en enllaç C-H. Transposició de Wolf. Nitrens: estructura electrònica i generació de nitrens. Reaccions d'addició i inserció de nitrens. Reaccions a través de nitrogen deficient en electrons: Transposició de Curtius, transposició de Hofmann, transposició de Beckmann

4. Grups protectors

Característiques dels grups protectors. Mètodes de protecció/desprotecció de grups funcionals. Protecció ortogonal. Protecció temporal. Grups protectors en la síntesi de pèptids

5. Anàlisi retrosintètica. Desconnexions C-X

Conceptes bàsics: Desconnexió, interconversió de grups funcionals, sintó, reactiu. Desconnexions en compostos aromàtics: l'ordre dels successos. Desconnexions C-X d'un grup: en alcohols i derivats, en àcids carboxílics i derivats. Desconnexions C-X de dos grups: Compostos 1,3-, 1,2 i 1,1-difuncionalitzats

**6. Desconnexions C-C d'un grup**

Desconnexions 1,1-: síntesi d'alcohols i síntesis de compostos carbonílics. Desconnexions 1,2-: Síntesi d'alcohols i síntesis de compostos carbonílics. Desconnexions 1,3-: síntesi de compostos carbonílics.

7. Desconnexions C-C de dos grups: Relacions imparelles

Desconnexions en compostos 1,3-difuncionalitzats: compostos -hidroxicarbonílics i compostos 1,3-dicarbonílics. Desconnexions en compostos 1,5-dicarbonílics

8. Desconnexions C-C de dos grups: Relacions parelles

Desconnexions en compostos 1,2-difuncionalitzats. Desconnexions en compostos 1,4-difuncionalitzats. Desconnexions en compostos 1,6-difuncionalitzats. Reconexions

VOLUM DE TREBALL

ACTIVITAT	Hores	% Presencial
Classes de teoria	20,00	100
Seminaris	20,00	100
Estudi i treball autònom	40,00	0
Preparació d'activitats d'avaluació	10,00	0
Preparació de classes pràctiques i de problemes	10,00	0
TOTAL	100,00	

METODOLOGIA DOCENT

L'assignatura està estructurada de la següent manera:

- Clases teòriques (presencials).- Les classes es dedicaran a discutir amb els estudiants els aspectes més complicats o aquells en els quals hagen tingut més dificultat en l'estudi previ del material facilitat. Aquestes classes es complementen amb el temps d'estudi i treball autònom.
- Clases de problemes.- En aquestes classes es durà a terme l'aplicació específica dels coneixements que els estudiants hagen adquirit en les classes de teoria. Els estudiants hauran de, prèviament, haver treballat els problemes que es van a resoldre. La resolució d'aquests problemes es durà a terme alternativament pel professor o pels alumnes, bé en grup, bé de forma individualitzada.
- Treballs.- Una possibilitat addicional, que serà duta a terme opcionalment pel professor, serà la realització d'un treball relacionat amb algun dels temes del programa i descrit en una publicació científica.



AVALUACIÓ

L'avaluació de l'assignatura es durà a terme d'una forma contínua per part del professor al llarg del curs i constarà dels següents apartats.

- **Avaluació directa del professor.** Un 15% de la nota procedirà de l'avaluació directa del professor en les classes teòriques i de problemes i en les tutories. En aquesta avaluació es tindran en compte diferents aspectes, entre els quals cal destacar:

- Assistència i participació raonada i clara en les discussions plantejades.

- Resolució de problemes i plantejament de dubtes.

- Esperit crític.

- Lliurament d'exercicis o treballs.

- **Avaluació del treball realitzat per l'estudiant.** Es tindrà en compte tant el contingut com la forma. A aquest apartat li correspondrà un 25% de la nota final.

- **Exàmens i proves escrites.** Un 60% de la nota s'obtindrà a partir dels resultats de les proves escrites.

- Exàmens presencials d'estil tradicional tant de qüestions teòriques com de problemes, i de continguts relacionats amb la matèria. Aquestes qüestions i problemes seran de tal naturalesa que obliguen a l'estudiant a relacionar aspectes diferents que apareguen en diferents temes de l'assignatura o també, si el professor ho considera oportú, en diferents assignatures de la matèria.

- Exàmens no presencials en els quals el professor lliura directament, o bé envia mitjançant correu electrònic, una sèrie de qüestions que hauran de ser resoltes pels estudiants, ja siga individualment o en grup, a discreció del professor. L'estudiant/grup haurà d'enviar les respostes al professor pel mateix conducte abans esmentat i en el termini que el professor establisca.

REFERÈNCIES

Bàsiques

- 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

Complementàries

- Protective Groups, Kociensky, P.J. Georg Thieme Verlag Stuttgart 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.