

Edifici de Farmàcia, 50 anys

Curs
2007-08

T/22



UNIVERSITAT DE BARCELONA



QUÍMICA ORGÀNICA II



Ensenyament de Farmàcia



Química Orgànica II

- Codi 243017
- Curs 2007-2008
- Departament 5954200 Dept. Farmacologia i Química Terapèutica
- Crèdits 6

Recomanacions

Assignatures prèvies recomanades:

- Química Orgànica I
- Química Inorgànica

Objectius

Referits a coneixements

- Aspectes estructurals característics dels compostos orgànics que contenen enllaços múltiples.
- Racionalització de les propietats i reactivitat bàsica dels compostos orgànics amb enllaços múltiples.
- Coneixement global dels processos implicats en la transformació dels compostos orgànics. Introducció a la síntesi orgànica bàsica.
- Introducció a la química d'heterocicles.

Temari

Bloc 1 Compostos funcionalitzats amb enllaços múltiples carboni-carboni

1 Alquens i alquins

Revisió de l'estructura i enllaç en alquens i alquins. Estereoisomeria E-Z. Propietats físiques. Estabilitat relativa dels dobles enllaços: calors d'hidrogenació. Cicloalquens. Estabilitat del triple enllaç. Acidesa dels alquins terminals. Preparació d'alquens i alquins a través de reaccions d'eliminació.

2 Reaccions dels alquens i els alquins

Reaccions d'addició: aspectes termodinàmics. Hidrogenació catalítica d'alquens. Caràcter nucleòfil de l'enllaç pi. Addicions electròfiles: addició d'hidràcids i hidratació. Regioselectivitat. Reactivitats relatives dels alquens enfront de la hidrogenació i l'addició electròfila. Addició d'halogen.

Estereoespecificitat. Formació d'halohidrines. Hidroboració. Addicions radicalàries. Reaccions d'oxidació: dihidroxilació, epoxidació i ozonòlisi. Reducció d'alquins: (Z)-alquens i (E)-alquens.

Addicions electròfiles a alquins. Hidroboració. Alquilació d'acetilurs.

3 Sistemes pi-deslocalitzats

Ressonància en sistemes al·lílics. Halogenació al·lílica. Substitució nucleòfila en halogenurs d'al·lil. Ressonància en sistemes anàlegs: halogenurs de vinil, èters d'enol i enamines. Grups donadors i grups atraients d'electrons enfront d'un sistema pi. Diens conjugats. Estructura de l'1,3-butadiè. Energia de ressonància. Polièns conjugats i benzè. Reaccions dels diens conjugats: addició 1,2 i addició 1,4. Reacció de Diels-Alder: un exemple de reacció pericíclica.

Bloc 2 Sistemes aromàtics

4 Benzè i aromaticitat

Estructura del benzè. Energia de ressonància. Aromaticitat. Generalització del concepte d'aromaticitat: regla de Hückel. Altres sistemes aromàtics: polièns cíclics. Ions aromàtics. Heterocicles aromàtics. Hidrocarburs benzènics policíclics: naftalè, fenantrè i antracè.

5 Reaccions del benzè. Substitució electròfila aromàtica

Substitució electròfila aromàtica: mecanisme. Halogenació, nitració i sulfonació. Àcids sulfònics i els seus derivats. Sulfonamides. Reaccions de Friedel-Crafts: alquilació i acilació. Substitució electròfila en benzèns monosubstituïts. Efectes activants i desactivants dels substituents. Regioselectivitat. Substitució electròfila en benzèns disubstituïts. Aspectes sintètics de la química del benzè.

6 Altres reaccions del benzè. Benzèns substituïts

Substitució nucleòfila aromàtica: mecanisme d'addició-eliminació. Sistemes benzílics: halogenació benzílica. Substitució nucleòfila en halogenurs benzílics. Oxidació i reducció del benzè i els seus derivats. Fenols: acidesa. Oxidació de fenols: quinones. Anilines: basicitat. Sals d'arildiazoni com a intermediaris de síntesi.

7 Heterocicles aromàtics

Introducció. Heterocicles pi-excedents: furan, tiofè i pirrole. Regioselectivitat en la substitució electròfila. La piridina: un sistema pi-deficient. Basicitat. Sals de piridini i N-òxids. Substitució electròfila i substitució nucleòfila. Sistemes heterocíclics condensats: indole, quinolina i isoquinolina. Heterocicles amb més d'un heteroàtom.

Bloc 3 Compostos carbonílics

8 Aldehids i cetones. Reaccions d'addició nucleòfila

El grup carbonil. Compostos carbonílics. Aldehids i cetones: propietats físiques. Reaccions d'addició nucleòfila: mecanismes. Addició d'aigua: formació d'hidrats. Addició d'alcohols: formació d'hemiacetals i acetals. Els acetals com a grups protectors. Addició de tiols. Addició de cianur d'hidrogen: formació de cianhidrines. Preparació de compostos organometàl·lics. Addició de compostos organometàl·lics: síntesi d'alcohols. Addició d'acetilurs. Addició d'ilurs: reacció de Wittig. Addició d'amines i derivats: formació d'imines, enamines, oximes i hidrazones. Reaccions d'aminació reductora. Reduccions a alcohols i hidrocarburs. Oxidació d'aldehids. Reactius de Tollens i Fehling. Preparació d'aldehids i cetones per oxidació d'alcohols. Reaccions d'oxidació-reducció biològiques.

9 Àcids carboxílics

El grup carboxil. Propietats físiques. Acidesa. Formació de sals. Sabons. L'anió carboxilat com a nucleòfil: formació d'èsters. Esterificació amb diazometà. Reacció del grup carboxil amb nucleòfils: mecanisme d'addició-eliminació. Transformació d'àcids carboxílics en els seus derivats. Esterificació de Fischer. Lactonització. Reacció amb organolítics i amb hidrur d'alumini i liti: atac nucleòfil a l'anió carboxilat.

10 Derivats dels àcids carboxílics. Reaccions de substitució en el grup acil

Característiques estructurals i reactivitat relativa. Reaccions d'addició-eliminació amb nucleòfils. Halurs d'acil: hidròlisi, formació d'èsters i amides. Anhídrids d'àcids carboxílics: preparació i reaccions. Èsters. Èsters d'interès biològic. Hidròlisi i transesterificació. Reaccions de transesterificació biològiques. Formació d'amides i lactams. Reacció dels èsters amb compostos organometàl·lics. Reducció. Amides. Amides d'interès biològic. Hidròlisi i reducció. Nitrils: estructura i enllaç. Reacció amb nucleòfils: hidròlisi i alcohol·lisi. Reacció amb compostos organometàl·lics. Reducció. Extensió de les propietats i reaccions dels derivats dels àcids carboxílics als derivats de l'àcid carbònic: fosgen, carbonats d'alquil. Isocianats. Carbamats, urees, ureids i guanidines. Importància farmacològica d'aquests compostos.

11 Aldehids i cetones. Reaccions sobre la posició alfa

Acidesa dels hidrògens de la posició alfa: ions enolat. Enols. Tautomeria ceto-enol. Halogenació d'enols i enolats. La reacció de l'haloform. Nitrosació. Alquilació d'enolats. Alquilació a través d'enamines. Atac d'enolats sobre el grup carbonil: condensació aldòlica. Importància biològica de la reacció aldòlica. Processos relacionats: nitroalcans. Sals d'imini. Reacció de Mannich.

12 Àcids carboxílics i els seus derivats. Reaccions sobre la posició alfa

Reaccions sobre la posició alfa al grup carboxil: alquilació i halogenació. Acidesa dels hidrògens de la posició alfa en derivats dels àcids carboxílics. Èsters: alquilació d'enolats. Condensació de Claisen i processos relacionats. Ciclació de Dieckmann. Amides: ions enolat i amidat. Alquilació d'imides. Síntesi de Gabriel. Nitrils. Alquilació de la posició alfa.

13 Compostos carbonílics difuncionals

Compostos beta-dicarbonílics: acidesa. Els compostos beta-dicarbonílics com a intermediaris sintètics. Alquilació. Descarboxilació de beta-cetoàcids. Síntesi malònica i acetilacètica. Condensació de Knoevenagel. Compostos carbonílics alfa,beta-insaturats. Addició nucleòfila 1,2 i 1,4. Addicions 1,4 de nucleòfils. Addició de derivats organometàl·lics de coure. Addició de Michael. Anulació de Robinson.

14 Carbohidrats: compostos carbonílics polifuncionals

Nomenclatura i estructura dels carbohidrats. Projeccions de Fischer. Sèries D i L. Formació d'hemicetals cíclics. Representacions de Haworth i formes de cadira. Mutarotació. Anòmers. La química polifuncional dels carbohidrats. Oxidació. Reducció. Formació d'osozones. Alquilació i acilació. Glicòsids. Disacàrids i polisacàrids. Nucleòsids i nucleòtids.

Programa de seminaris

Resolució d'exercicis i problemes referents a:

- Aspectes estructurals dels compostos funcionalitzats amb enllaços múltiples: ressonància, aromaticitat, compostos heterocíclics i compostos carbonílics
- Reaccions orgàniques que afecten els compostos funcionalitzats amb enllaços múltiples
- Síntesis orgàniques senzilles

Metodologia

Les classes teòriques (tres hores a la setmana) s'impartiran a l'aula i seran de tipus magistral. Tanmateix, la discussió de qüestions serà promoguda pel professorat i a instàncies de qualsevol alumne.

Les classes de seminaris (una hora a la setmana) seràn més actives, amb participació directa dels alumnes. Aquestes classes estaran dirigides a consolidar els coneixements adquirits a les classes teòriques mitjançant la resolució d'exercicis i problemes. Es disposarà d'una col·lecció d'exercicis en format paper (Text docent 282, UB).

És important que els alumnes assisteixin a classe i prenguin notes o apunts. Aquestes notes, degudament complementades amb el suport de, com a mínim, un llibre de text (vegeu fonts d'informació), seran fonamentals per a la correcta assimilació de la matèria. Addicionalment, els alumnes haurien d'intentar resoldre exercicis pel seu compte de manera complementària a les classes de seminaris. En qualsevol cas, haurien de ser conscients que el procés d'aprenentatge de la Química Orgànica requereix un programa regular d'estudi actiu, on és molt important no solament "llegir" les pròpies notes o un llibre de text o bé "mirar" una pantalla d'ordinador sinó també "escriure" les diferents estructures, reaccions o mecanismes.

Avaluació

En finalitzar el blocs temàtics 1 i 2 els alumnes disposaran d'un grup d'exercicis i problemes per resoldre a casa que s'hauran de lliurar al professor en un període de temps limitat. Cadascun d'aquest grup d'exercicis serà valorat amb una puntuació màxima d'1 punt (10 per cent de la qualificació final).

Durant el període d'exàmens i en la data que marqui el Consell d'Estudis es realitzarà un examen acumulatiu amb un valor màxim de 8 punts (80% de la qualificació final). L'examen constarà de preguntes curtes, preguntes de raonament i resolució d'exercicis i problemes.

Per superar l'assignatura s'haurà d'assolir una qualificació global mínima de 5 punts, dels quals com a mínim 3,5 han de procedir de l'examen.

Avaluació única

Els alumnes que s'acullin a l'avaluació única realitzaran un examen final dels crèdits tant teòrics com pràctics (seminaris i problemes) en la data que marqui el Consell d'Estudis. L'examen tindrà un valor màxim de 10 punts. Constarà de preguntes curtes, preguntes de raonament i resolució d'exercicis i problemes. Per

superar l'assignatura s'haurà d'assolir una qualificació mínima de 5 punts.

Tots aquells alumnes que no assoleixin la puntuació mínima tant per la modalitat d'avaluació continuada com única, podran superar l'assignatura en segona convocatòria realitzant un examen en la data que marqui el Consell d'Estudis. L'examen tindrà un valor màxim de 10 punts. Constarà de preguntes curtes, preguntes de raonament i resolució d'exercicis i problemes. Per superar l'assignatura s'haurà d'assolir una qualificació mínima de 5 punts.

Data màxima per acollir-se a l'avaluació única: 11 d'octubre

Distribució horària

Tipus	Hores
<i>Hores d'aprenentatge autònom</i>	120
<i>Hores presencials</i>	60
Total	180

Fonts d'informació bàsica

Libres

BENNASAR, M.L.; ROCA, T. *Química Orgànica II. Exercicis*. (Textos docents; 282). Barcelona: Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, cop. 2004.

CAREY, F.A. *Química Orgànica*. 6a Ed. Madrid: McGraw-Hill, cop. 2006.

CAREY, F.A. *Organic Chemistry*. 7th Ed. Boston: McGraw-Hill, cop. 2008.

CAREY, F.A. *Study Guide and Solutions Manual to Accompany Organic Chemistry*, 7th Ed. New York: McGraw-Hill, cop. 2008.

EGE, S. *Química Orgànica. Estructura y Reactividad*. (2 toms). Barcelona: Reverté, cop. 1997 (primer tom) i 1998 (segon tom).

QUIÑOÁ, E.; RIGUERA, R. *Cuestiones y Ejercicios de Química Orgànica. Una Guía de Estudio y Autoevaluación*. 2a Ed. Madrid: McGraw-Hill, cop. 2004.

SCHORE, N.E. *Study Guide and Solutions Manual for Organic Chemistry*. 3rd Ed. New York: W. H. Freeman, cop. 1999.

SOLOMONS, T.W.G. *Química Orgànica*. 2a Ed. México D. F.: Limusa, cop. 1999.

SOLOMONS, T.W.G. *Química Orgánica. Guía de Estudio y Respuestas*. México D. F.: Limusa, cop. 1999.

SOLOMONS, T.W.G. *Fundamentos de Química Orgánica*. 2a Ed. México D. F.: Limusa, cop. 1995.

VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N.E. *Química Orgánica*. 3a Ed. Barcelona: Omega, cop. 2000.

VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N.E. *Organic Chemistry: Structure and Function*. 5th Ed. New York: W. H. Freeman, cop. 2007. Lloc web d'acompanyament: <<http://bcs.whfreeman.com/vollhardtschore5e/>>.

WADE Jr, L.G. *Química Orgánica*. 5a Ed. Madrid: Pearson, cop. 2004.