



FACULTAT DE
FARMÀCIA



UNIVERSITAT DE BARCELONA

U

B

QUÍMICA ORGÀNICA II



Curs
2008-09

Ensenyament de Farmàcia

 UNIVERSITAT DE BARCELONA 	Pla docent de l'assignatura QUÍMICA ORGÀNICA II
--	--

Dades generals de l'assignatura

Nom de l'assignatura: Química Orgànica II

Codi de l'assignatura: 243017

Curs acadèmic: 2008-2009

Coordinació: MARIA LUISA BENNASAR FELIX

Departament: Dept. Farmacologia i Química Terapèutica

Crèdits: 6



Recomanacions

Es recomana haver cursat i superat prèviament les assignatures:

- Química Orgànica I
- Química Inorgànica

Competències que es desenvolupen en l'assignatura

L'assignatura "Química Orgànica II", plantejada com a continuació de l'assignatura precedent "Química Orgànica I", aprofundeix en l'estudi dels compostos orgànics, els quals constitueixen la base del medicament. Un cop superada l'assignatura, els alumnes haurien de ser capaços de:

- Definir i emprar correctament el vocabulari i la terminologia específica de la Química Orgànica bàsica
- Dibuixar representacions estructurals de les molècules orgàniques
- Escriure mecanismes raonables per a les principals transformacions que afecten als grups funcional bàsics

- Emprar consideracions estereoquímiques quan s'analitzin mecanismes i transformacions

Objectius d'aprenentatge de l'assignatura

Referits a coneixements

- Conèixer els aspectes estructurals característics dels compostos orgànics que contenen enllaços múltiples.
- Racionalitzar les propietats i reactivitat bàsica dels compostos orgànics amb enllaços múltiples.
- Conèixer globalment els processos implicats en les transformacions dels compostos orgànics i la seva aplicació a la síntesi orgànica bàsica.
- Conèixer la química bàsica d'heterocicles.

Blocs temàtics de l'assignatura

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'hidrògens i hidratació. Regioselectivitat. Reactivitats relatives dels alquens enfront de la hidrogenació i l'addició electròfila. Addició d'halogen. Estereoespecificitat. Formació d'halohidríns. 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'imes, 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

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

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'hemiacetals cíclics. Representacions de Haworth i formes de cadira. Mutarotació. Anòmers. La química polifuncional dels carbohidrats. Oxidació. Reducció. Formació d'osazones. 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 i organització general de l'assignatura

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) seran 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 acreditativa dels aprenentatges de l'assignatura

Un cop finalitzat el bloc temàtic 2 es realitzarà una prova-control de 50 minuts de durada, a l'hora de classe i a la mateixa aula on s'imparteix la classe. Aquesta prova serà valorada amb una puntuació màxima d'1,5 punts (15 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 8,5 punts (85% 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 4 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.

Data màxima per acollir-se a l'avaluació única: 10 d'octubre

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.

Fonts d'informació bàsiques de l'assignatura

Llibres

- VOLLHARDT KPC, SCHORE, NE. Química orgánica. Estructura y función. 5a ed. Barcelona: Omega, cop. 2007. ➔
- VOLLHARDT, K.P.C.; SCHORE, N. E. Organic chemistry: structure and function, 5th ed. New York: W. Freeman; 2007. ➔
- Lloc web d'acompanyament ➔
- WADE Jr LG. Química orgánica. 5a Ed. Madrid: Pearson Educación, cop.; 2004. ➔
- EGE, S. Química orgánica estructura y reactividad. 2 vol. Barcelona: Reverté, 1997. ➔



- CAREY, F.A. Química Orgánica. 6a Ed. Madrid: McGraw-Hill/Interamericana, cop.; 2006. ↗
- CAREY, F.A. Organic chemistry. 7th Ed. Boston: McGraw-Hill Higher Education, [2007], cop. 2008 ↗
- BENNASAR, M. L.; ROCA, T. Química orgànica II exercicis. Barcelona: Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona, 2004. Col. Textos docents; 282. ↗
- SCHORE N.E. Study guide and solutions manual for organic chemistry. 4th ed. New York: Freeman cop. 2003 ↗
- ATKINS, R.C.; CAREY, F.A. Study guide and solutions manual to accompany organic chemistry. Ed. New York: McGraw -Hill, cop. 2006. ↗
- QUIÑOÁ E, RIGUERA R. Cuestiones y ejercicios de química orgánica una guía de estudio y autoevaluación. 2a ed. McGraw-Hill/Interamericana de España cop. 2004 ↗