



Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Química
Unitat de Química Orgànica

Edifici Cn
08193 Bellaterra (Barcelona). SPAIN

Llicenciatura de Bioquímica Estereoquímica i Mecanismes de Reacció (Codi: 20165)
Curs 2005-2006 (Segon Semestre)

Dra Roser Pleixats (C7/431). Horari consultes: a convenir

1. La reacció química. Relació entre estructura i reactivitat. Dades termodinàmiques i dades cinètiques. La coordenada de reacció. L'estat de transició. Principi de reversibilitat microscòpica. Postulat de Hammond. Principi de reactivitat-selectivitat. Control cinètic i termodinàmic de la reacció. Us de les velocitats de reacció. Factors estèrics, electrònics i estereoelectrònics. Efectes del dissolvent.

2. Estereoquímica estàtica. Relació entre configuració i reactivitat. Definicions prèvies. Simetria molecular. Enantioisomeria i diastereoisomeria. Mescles racèmiques i racemització. Designacions configuracionals: els sistemes D,L i R,S. Enantioisomeria deguda a àtoms diferents de carboni. Diferenciació entre enantiòmers: creació de relacions diastereoisomèriques. Estereoespecificitat biològica i efecte Ogston. Proquiralitat tetragonal: grups homotòpics, enantiotòpics i diastereotòpics. Designacions proquirals. Diferenciació bioquímica entre grups enantiotòpics i entre grups diastereotòpics. Proquiralitat trigonal: sistema *re/si*; exemples d'estereoespecificitat biològica.

3. Estereoquímica dinàmica. Relació entre conformació i reactivitat. Flexibilitat molecular. Interaccions febles. Anàlisi conformacional de molècules acícliques: consideracions energètiques, relació conformació-reativitat. Principi de Curtin-Hammett. Inducció asimètrica. Anàlisi conformacional de molècules cícliques: derivats ciclohexànics, relació conformació-reativitat.

4. Catàlisi homogènia. Catàlisi àcida i bàsica. Catàlisi nucleòfila. Catàlisi electròfila.

5. Propietats fonamentals dels compostos heteroaromàtics. Aromaticitat i reactivitat: generalitats. Divisió electrònica dels compostos heteroaromàtics. Heteroaromàtics de cinc membres amb un i amb dos heteroàtoms. Heteroaromàtics de sis membres amb un i amb dos heteroàtoms. Bases constituents dels àcids nuclèics. Descripció mecanística de l'acció catalítica del pirofosfat de tiamina i del fosfat de piridoxal.

6. Radicals. Aspectes generals de la química de radicals. Generació de radicals. Reaccionabilitat: orbitals frontera. Processos en cadena. Autooxidació. Visió mecanística de l'acció de la vitamina B₁₂.

7. La química dels estats excitats. Fotoquímica. Aspectes fonamentals. Processos representatius. Transferència energètica i transferència electrònica. Fotoreduccions i fotooxidacions. Visió mecanística de la fotosíntesi.

Bibliografia

ALWORTH, W.L. Estereoquímica y su aplicación en bioquímica. Alhambra, 1980.

STAUNTON, J. Primary Metabolism: a Mechanistic Approach. Oxford University Press, 1978.
NEWKOME, G.R.; PAUDLER, W.W. Contemporary Heterocyclic Chemistry. Wiley & Sons, 1982.
ISAACS, N.S. Physical Organic Chemistry. Longman Ed., 1987.

Estructuració de l'assignatura: s'imparteixen dues hores de teoria i dues de problemes per setmana.

Professor de Problemes: Ursula Balduzzi (C7/419). Horari consultes: a convenir

Mètode d'avaluació: examen al final del semestre.