

TERCER CURS DE QUÍMIQUES  
Curs 1990-91

QUÍMICA ORGÀNICA  
Programa

- 1.- ENQUADRAMENT DE LA QUÍMICA ORGÀNICA. Generalitats. Cadenes carbonades. Propietats físiques dels compostos orgànics. Tetravalència del carboni. Direccionalitat dels enllaços del carboni. Els compostos orgànics com a suport material de la vida.
- 2.- L'ENLLAC COVALENT EN LES MOLECULES ORGÀNIQUES. Configuració electrònica del carboni. Orbitals de l'àtom de carboni: hibridació. Orbitals moleculars i enllaços covalents: enllaços  $\sigma$  i enllaços  $\pi$ . Ressonància. Electronegativitat: polaritat dels enllaços covalents. Energies d'enllaç. Efectes electrònics i estèrics.
- 3.- ELS PRINCIPALS GRUPS FUNCIONALS. El grup funcional com a accident molecular. Principals grups funcionals. Nomenclatura bàsica. Sèries homòlogues. Constitució. Isomeria estructural. Estructures de Lewis. Nombre d'oxidació i càrrega formal.
- 4.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL. Aïllament, separació i purificació. Cromatografies. Criteris de puresa. Caracterització química: pes molecular, anàlisi elemental, derivatització, degradació, correlació. Caracterització física: espectroscòpies, difracció de raigs X.
- 5.- LES REACCIONS ORGÀNIQUES. Classificació: substitucions, addicions, eliminacions, transposicions. Processos homolítics i processos heterolítics. Reaccions elementals i reaccions per etapes. Termodinàmica i equilibri; cinètica i mecanisme. Coordinada i perfil de reacció: estats de transició, intermedis de reacció. Processos polars: nucleòfils i electròfils.
- 6.- ALCANS. Classes. Sèries homòlogues. Isomeria constitucional. Propietats físiques. Conformacions de l'età i del n-butà. Cicloalcans. Tensió anular. Conformacions del ciclohexà. Isomeria cis-trans ciclànica. Obtenció d'alcans. Halogenació i combustió d'alcans. Radicals lliures: energies de dissociació d'enllaç i estabilitat.
- 7.- ALQUENS. Estructura electrònica. Isomeria Z-E. Propietats físiques. Hidrogenació catalítica: estabilitat i calors d'hidrogenació. Reaccions d'addició: iòniques, radicalàries, concertades. Addició electròfila: intermedis catiónics, regla de Markovnikov, addició trans, exemples. Reaccions radicalàries: addicions anti-Markovnikov, halogenació al·lilica. Addicions concertades: cicloaddicions. Preparació d'alquens: reaccions d'eliminació, regles de Saytzeff i de Hoffmann.
- 8.- DIENS I POLIENS. Al·lens i cumulens: estructura electrònica. El sistema al·lílic: catió, radical, anió. Diens i poliens conjugats: addicions 1,2 i addicions 1,4. Polimerització. La reacció de Diels-Alder.
- 9.- ALQUINS. Estructura electrònica. Acidesa dels acetilens terminals. Etiliació. Reaccions d'addició sobre el triple enllaç: addicions electròfiles, addicions nucleòfiles. Hidrogenació d'alquins. Preparació d'alquins.

- 10.- ISOMERIA OPTICA. Activitat òptica: poder rotatori. Quiralitat molecular: el centre quiral. Configuració: la seva especificació i representació. Enantiòmers. Racèmics. Diastereòmers. Formes meso. Resolució de racèmics.
- 11.- REACCIONS DE SUBSTITUCIO NUCLEOFILA. Substitució nucleòfila sobre carboni saturat: cinètica i mecanisme. Reaccions  $S_N1$  i  $S_N2$ : efectes electrònics, estèrics, del grup sortint i del solvent. Estereoquímica: inversió vs racemització. Reaccions competitives: eliminacions.
- 12.- DERIVATS HALOGENATS I COMPOSTOS ORGANOMETAL.LICS. Halurs d'alquil: estructura, propietats, obtencions. Halurs de vinil, d'aril, de benzil i d'al.lil. La reacció  $S_N2'$ . Derivats polihalogenats. Compostos organometàl.lics. Reactius de Grignard i organolítics: propietats, preparació, aplicació en síntesi orgànica. Esmement dels dialquilcuprats de liti.
- 13.- ALCOHOLS I ETERS. Estructura i propietats físiques dels alcohols: acidesa, associació molecular. Reaccions d'obtenció. Reaccions en l'enllaç O-H, l'enllaç C-O i l'enllaç  $\alpha$ -C-H. Alcohols al.lílics, glicols i poliols. Eters: propietats físiques i químiques. Preparació i reaccions. Eters cíclics: epòxids.
- 14.- ALDEHIDS I CETONES. El grup carbonil: estructura i propietats. Obtenció d'aldehids i cetones. Oxidació i reducció del grup carbonil: reacció de Cannizzaro. Reaccions d'addició: hemiacetals, acetals, cianohidrines, imines, etc. Condensació benzoínica. Enolització i tautomeria ceto-enòlica. Reaccions sobre el carboni  $\alpha$ : halogenació, condensació aldòlica, alquilació d'ions enolat. Compostos carbonílics  $\alpha,\beta$ -insaturats: addició de Michael. Compostos  $\beta$ -dicarbonílics: C-alquilació vs O-alquilació.
- 15.- ACIDS CARBOXILICS I DERIVATS. Estructura electrònica i caràcter àcid. Mètodes d'obtenció. Reaccions sobre el carboni carboxílic: esters, anhídrids, halurs, amides, peroxiàcids. Cetenes i nitrils. Reaccions sobre el carboni  $\alpha$  d'àcids i derivats:  $\alpha$ -halogenació, condensació de Claisen.  $\beta$ -Cetoesters i  $\beta$ -diesters: enolització, síntesi acetoacètica i síntesi malònica. Condensació de Knoevenagel. Àcids dicarboxílics i derivats: reaccions tèrmiques, condensació de Dieckmann, condensació aciloínica. Àcid carbònic i derivats.
- 16.- DERIVATS NITROGENATS. Amines: estructura electrònica, acidesa i basicitat. Reaccions d'obtenció. Sals d'amoni, òxids d'amina, sals de diazoni. Amides: degradació de Hoffmann i reaccions relacionades. Esmement de: imides, imines, enamines, oximes, hidrazines, hidrazones; azines, azoderivats, azoxiderivats, diazoalcans, azides. Nitroalcans.
- 17.- DERIVATS DE SOFRE, FOSFOR I SILICI. Comparació de sofre, fòsfor i silici amb oxigen, nitrogen i carboni. Compostos de sofre: tiols, sulfurs, sulfòxids i sulfones. Tioacetals. Àcids del sofre. Derivats tiocarbonílics. Sals i ilurs de sulfoni. Compostos del fòsfor: fosfines, òxids de fosfina, sals i ilurs de fosfoni. La reacció de Wittig. Àcids del fòsfor. Compostos de silici: silans, clorosilans, silicones. Silil éters.
- 18.- HIDROCARBURS AROMATICS. Benzè: característiques estructurals. Ressonància i orbitals moleculars. Criteris d'aromaticitat. Substitució electrofílica aromàtica. Efectes dels substituents: reactivitat i orientació. Nitració, sulfonació i halogenació. Alquilació i acilació de Friedel-Crafts. Alquilbenzens. El sistema benzil: catió, radical i anió. Reaccions d'alquilbenzens: al nucli i a la cadena lateral. Alquenilbenzens. Compostos aromàtics polinuclears.

- 19.- DERIVATS FUNCIONALS AROMÀTICS. Nitroderivats: reducció. Àcids sulfònics i sulfonamides. Amines: basicitat i reaccions. Sals de diazoni: reaccions de copulació. Halurs d'aril. Substitució nucleofílica aromàtica. Fenols: acidesa, fenil èters. Derivats polihidroxilats, quinones. Derivats funcionalitzats a la cadena lateral.
- 20.- COMPOSTOS HETEROCICLICS AROMÀTICS. Aromaticitat en sistemes heterocíclics. Pirrole, furan, tiofè. Reaccions d'addició i reaccions de substitució. Piridina: reaccions sobre el nitrogen i reaccions sobre el carboni. Compostos amb dos heteroàtoms. Esmert de sistemes heterocíclics fusionats.
- 21.- TECNiques ESPECTROSCOPiques. Caracterització i identificació de compostos orgànics mitjançant tècniques espectroscòpiques. Ultraviolat-visible i sistemes conjugats. Infraroig i grups funcionals. Espectres de masses i fragments moleculars. Ressonància magnètica nuclear de  $^{13}\text{C}$  i comptatge de carbonis: el desplaçament químic. Ressonància magnètica nuclear de  $^1\text{H}$ : desplaçament químic i tipus de protons; integració i comptatge de protons; constants d'acoblament i seqüències de protons.
- 22.- METABOLITS PRIMARIS. Carbohidrats: monosacàrids, disacàrids, polisacàrids. Aldoses i cetoses. Configuracions D i L. Mutarrotació. Glicòsids. Lípids: àcids grassos saturats i insaturats. Triglicèrids. Aminoàcids: configuració, acidesa i basicitat, formes betainiques, punt isoelèctric. L'enllaç peptídic: pèptids i proteïnes. Nucleòsids, nucleòtids i àcids nucleics: DNA i RNA.
- 23.- PETROLEOQUIMICA I POLIMERS. Gas natural i petroli. Fraccions del petroli. Cracking i reforming. Arilació d'olefines. Polímers d'addició. Polímers de condensació. Tacticitat i propietats. Copolímers. Biopolímers.

#### BIBLIOGRAFIA

- R.T. Morrison, R.N. Boyd: "Organic Chemistry (Fifth Edition)", Allyn and Bacon Inc., Boston, 1987. ISBN 0-205-08453-2.
- T.W.G. Solomons: "Organic Chemistry (Third Edition)", John Wiley and Sons, New York, 1984. ISBN 0-471-87032-3.
- A. Streitwieser Jr., C.H. Heathcock: "Introduction to Organic Chemistry (Third Edition)", Macmillan Publishing Co., Inc. ISBN 0-02-418140-4.