

ESTEREOQUÍMICA i MECANISMES DE REACCIÓ

3^{er} de Bioquímica, 2^{on} semestre

PROGRAMA

1. LA REACCIÓ QUÍMICA. Estructura i reactivitat.

Dades termodinàmiques i dades cinètiques. La coordenada de reacció i l'estat de transició. El principi de la reversibilitat microscòpica. El postulat de Hammond. Reactivitat i selectivitat. Control termodinàmic i control cinètic de la reacció. Ús de les velocitats de reacció. Factors estèrics, electrònics i estereoelectrònics. Efectes del dissolvent.

2. ESTEREOQUÍMICA ESTÀTICA. Configuració i reactivitat.

Definicions prèvies. Simetria molecular. Enantiosomeria i diastereoisomeria. Formes racèmiques i racemització. Designacions configuracionals absolutes: els sistemes D,L i R,S. Enantiosomeria deguda a àtoms diferents del carboni. Diferenciació d'enantiòmers: creació de relacions diastereoisomèriques. Estereo especificitat biològica i efecte Ogston. Proquiralitat tetragonal: grups homotòpics, enantiotòpics i diastereotòpics, designacions proquirals, diferenciació de grups enantiotòpics i diastereotòpics. Proquiralitat trigonal: sistema *re/si*. Exemples d'estereo especificitat biològica.

3. ESTEREOQUÍMICA DINÀMICA. Conformació i reactivitat.

Flexibilitat molecular. Interaccions febles. Anàlisi conformacional de molècules acícliques: consideracions energètiques, relació conformació-reactivitat. Anàlisi conformacional de molècules cícliques: el sistema ciclohexànic, relació conformació-reactivitat.

4. CATALISI HOMOGÈNEA.

Catalisi àcida i catalisi bàsica. Catalisi nucleòfila. Catalisi electròfila. Relació mecanística amb la catalisi enzimàtica.

5. COMPOSTOS HETEROAROMÀTICS.

Aromaticitat i reactivitat: generalitats. Divisió electrònica dels compostos heteroaromàtics. Heteroaromàtics de cinc membres amb un heteroàtom. Heteroaromàtics de cinc membres amb dos heteroàtoms. Heteroaromàtics de sis membres amb un heteroàtom: piridina. Heteroaromàtics de sis membres amb més d'un heteroàtom: bases constituents dels àcids nucleics. Descripció mecanística de l'acció catalítica de la tiamina i del piridoxal.

6. RADICALS.

Aspectes generals de la química dels radicals. Formació de radicals. Reaccionabilitat: orbitals frontera. Reaccions en cadena. Autooxidació. Visió mecanística de l'acció catalítica 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:

- * *Esterioquímica y su Aplicación en Bioquímica*, W. L. Alworth, Ed. Alhambra, 1972.
- * *Physical Organic Chemistry*, N. S. Isaacs, Longman Ed., 1987.
- * *Primary Metabolism: A Mechanistic Approach*, J. Staunton, Oxford University Press, 1978.
- * *Contemporary Heterocyclic Chemistry*, G. R. Newcome, W. W. Paudler, John Wiley & Sons, 1982.

ESTRUCTURACIÓ DE L'ASSIGNATURA

S'imparteixen dues hores de teoria i dues de problemes a la setmana, per la mateixa professora. L'assignatura no consta de classes pràctiques al laboratori.

MÈTODE D'AVALUACIÓ

Examen al final del semestre.

CONSULTES A LA PROFESSORA

Despatx C7/415 (Torre de Química). Horari a convenir amb els alumnes.