

QUÍMICA

Primer curs de la llicenciatura de Veterinària
Dr. Josep Font i Dra. Adelina Vallribera

OBJETIU de l'assignatura

Aquesta assignatura tracta la química orgànica de manera molt senzilla; s'hi estudien els grups funcionals des d'un punt de vista més estructural que no pas mecanístic, i s'hi presenten les reaccions típiques de cadascun d'ells, amb especial atenció a les reaccions que tinguin una importància en la química dels éssers vius.

Els objectius són:

1. Donar una cultura general de la química orgànica al voltant nostre. Es parla de detergents, fibres tèxtils, polímers, materials i, en general, exemples de la química de la vida diària i la seva incidència en el nostre estil de vida. Es discuteix la dependència del petroli i del gas natural.
2. Donar una visió estructural dels grups funcionals, incloent-hi geometries i característiques electròniques de les molècules, tot d'una manera molt simplificada.
3. Exposar exemples de reaccions senzilles però molt importants, recordant quins tipus de reaccions tenen lloc en els sistemes vius.
4. Exposar les estructures de les proteïnes, greixos, carbohidrats i àcids nucleics, facilitant la comprensió de la seva funció, tema que ha de ser tractat en altres assignatures.

MÈTODE D'AVUACIÓ

Examen únic. L'assistència a les classes pràctiques es obligatoria.

CONSULTES DELS ALUMNES: Hores convingudes.

PROGRAMA DE QUÍMICA Curs 1998-99

1r curs de Veterinària Dra. Adelina Vallribera
Dr. Josep Font

Tema 1.- Introducció a la química orgànica

Introducció a l'enllaç. Enllaços del carboni: senzills i múltiples. Estabilitat cinètica i termodinàmica de les cadenes carbonades. Classificació dels compostos orgànics: grau d'oxidació i grups funcionals. Nucleòfils i electròfils. Isomeria estructural.

Tema 2.- Hidrocarburs

Nomenclatura. Propietats físiques i químiques. Conformacions dels alcans. Hidrocarburs insaturats. Reaccions. Polimerització. Isomeria *cis-trans*.

Tema 3.- Estereoquímica

Constitució, configuració i conformació. Enantioisomeria. Compostos quirals i la seva importància en els sistemes vius. Activitat òptica. Diastereoisomeria.

Tema 4.- Halurs d'alquil, alcohols, èters i tiols

Halurs d'alquil. Alcohols: reaccions dels alcohols. Oxidació dels alcohols en els éssers vius. Èters. Tiols: la seva reactivitat.

Tema 5.- Aldehids i cetones

Estructura i reactivitat del grup carbonil. Oxidació i reducció del grup carbonil. Reaccions d'addició nucleòfila. Condensació aldòlica. Aldehids i cetones α,β -insaturats.

Tema 6.- Àcids carboxílics i els seus derivats

Estructura electrònica i caràcter àcid. Esters, tioesters i anhídrids d'àcid. Propietats dels àcids i dels seus derivats. Síntesi i hidròlisi d'esters en els éssers vius. Condensació de Claisen. L'àcid fosfòric i els seus derivats.

Tema 7.- Compostos orgànics nitrogenats

Amines: estructura electrònica i basicitat. Reactivitat. Ions amoni. Amides. Característiques de l'enllaç amida.

Tema 8.- Compostos aromàtics

El benzè: estructura electrònica: ressonància, aromaticitat. Reaccions de substitució electròfila. Els compostos aromàtics en la naturalesa.

Tema 9.- Compostos heterocíclics aromàtics

Descripció de sistemes aromàtics heterocíclics: furan, pirrole, piridina i pirimidina. Sistemes fusionats: purines.

Tema 10.- Metabòlits primaris

Carbohidrats: classificació i nomenclatura. Monosacàrids: estructura hemiacetàlica. Glicòsids. Disacàrids i polisacàrids. Lípids: àcids grassos i triglicèrids. Aminoàcids: configuració, acidesa i basicitat. Pèptids i proteïnes. Nucleòsids, nucleòtids i àcids nucleics.

Bibliografia

Adaptats a les necessitats del curs:

- 1.- Holum, J.R. *Elements of General, Organic and Biological Chemistry*, 9th Ed., 1995, John Wiley & Sons Publishing.
- 2.- Holum, J.R. *Fundamentals of General, Organic and Biological Chemistry*, 5th Ed., 1994, John Wiley & Sons Publishing.

Química orgànica general:

- 1.- K.P.C. Vollhardt: *Organic Chemistry*, Ed. W.H. Freeman & Co., 1987.
- 2.- T.W.G. Solomons: *Organic Chemistry* (5th edition); Ed. John Wiley & Sons, 1992.

Una curiosa aproximació a les ciències de la vida, però amb molt poca química orgànica:

J. Saña Vilaseca: *Química per a les Ciències de la Naturalesa i de l'Alimentació*; Ed. Vicens Vives, 1993.

Full 1.- Enllaços i estructures de Lewis

1.- Indiqueu quin és l'extrem positiu i quin és el negatiu dels dipols dels següents enllaços. En cas de dubte podeu consultar les taules d'electronegativitat de Pauling.

- a) C-Mg;
- b) C-Br;
- c) C-O;
- d) C-Cl;
- e) C-H; C-B

Quins enllaços creieu que són més propensos a experimentar un trencament heterolític?

2.- Ordeneu les següents llistes de compostos, per ordre de polaritat creixent:

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; C_6H_6

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$

3.- Assigneu la càrrega apropiada als següents ions (en a i b es donen tots els electrons, però no en c-h)

- a) : C N
- b) : C CH
- c) CH_2OH
- d) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$
- e) $(\text{CH}_3)_3\text{C}$
- f) NH_2 g) NH_2 h) anió acetat

Com podeu veure pot haver-hi més d'un ió contenint l'agrupació NH_2 . Pot passar el mateix amb alguna altra agrupació d'àtoms dels apartats anteriors? Quan hi hagi més d'una solució, pregunteu a la vostra intuïció quina sembla més lògica.

4.- Assigneu les càrregues i poseu tots els parells electrònics no compartits sobre els àtoms apropiats, en les següents estructures:

- a) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3$
- b) $\text{CH}_3-\text{C N}-\text{O}$
- c) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{N}-\text{O}$
- d) $\text{O}-\text{N}=\text{N}=\text{O}$
- e) $(\text{CH}_3)_2\text{S}-\text{O}$

Aquest darrer producte s'anomena dimetilsulfòxid i segurament l'heu emprat alguna vegada. Quines altres estructures constitueixen un producte i quines no?

5.- Considereu les molècules següents: triclorur de bor, dietilamina i acetaldehid.

a) Prediu-ne la geometria, representeu-ne la fórmula de Lewis i descriuiu-ne els enllaços que contenen.

b) Indiqueu quina reactivitat cal esperar d'aquestes molècules i raoneu quines de les següents espècies reaccionarien amb elles: H^+ ; $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$; AlCl_3 ; CH_4 ; Cl^-

Full 2.- Hidrocarburs

1.- Existeixen nou isòmers estructurals de fórmula C_7H_{16} (heptans). Doneu les fórmules desenvolupades i els noms de tots ells.

2.- Dibuixeu les conformacions alternades (perspectiva cavallera) i la projecció de Newman de l'1-bromo-2-fenil-1,1-difluoroetà.

3.- Dibuixeu les conformacions previsibles del *trans*-1,2-dimetilciclohexà.

4.- Dibuixeu, en tres dimensions, tots els isòmers que corresponguin a la fórmula 1-*tert*-butil-x-metilciclohexà. Esbrineu per cada x (2,3,4) si l'isòmer *cis* és més o menys estable que el *trans*.

5.- Escriviu les reaccions del 2-metil-1-pentè amb els següents reactius:

- a) Br_2
- b) HCl
- c) H_2 / Pd cat.
- d) H_2O / H_2SO_4 cat.

6.- Escriviu les reaccions de l'1,3-dimetil-1-ciclohexè amb els següents reactius:

- a) H_2 /Pd cat.
- b) HBr
- c) H_2O / H_3PO_4 cat.

7.- Completeu el següent esquema:

Full 3.- Enantioisomeria i diastereoisomeria

1.- Quines de les següents molècules tenen àtoms de carboni quirals? Escriviu els dos enantioisòmers, especificant-ne la configuració.

- a) 2-Clorobutà;
- b) $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$;
- c) *p*-Dibromobenzè;
- d) $\text{Br}-\text{CH}(\text{COOH})_2$;
- e) $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{COOH}$

2.- Dibuixeu en perspectiva i en projecció de Fischer els següents compostos:

- a) (*R*)-2-Bromo-2-clorobutà;

- b) (S)-2-Bromopentanal;
- c) L-2-Hidroxiopropanal;
- d) D-1,2-Propandiol;
- e) Àcid (R)-2-aminopropanoic

Indiqueu quina configuració *R* o *S* tenen els productes dels que s'ha emprat la designació D i L

3.- Existeixen tres alcohols secundaris amb la fórmula C₅H₁₂O.

Dibuixeu-ne les fórmules estructurals. Identifiqueu els que tinguin centres quirals i dibuixeu-ne els estereoisòmers possibles, indicant-ne les configuracions.

4.- Considereu les molècules d'àcid làctic representades en les fórmules I i II

- a) Dibuixeu la projecció de Fischer d'I;
- b) Indiqueu si I i II representen el mateix isòmer configuracional;
- c) Quin dels dos isòmers (*R* o *S*) està representat en I;
- d) Podeu predir l'activitat òptica d'I?

5.- Determineu quants isòmers configuracionals són possibles amb les estructures indicades. Escriviu-los.

- a) HO-CH₂-CH₂-C(OH)(CH₃)-CH₂-COOH. Àcid mevalònic
- b) (CH₃)₂C=CH-CH₂-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-CH₂-C(CH₃)=CH-CH₂-OH. Farnesol

Els productes a) i b) són intermedis en la biosíntesi del colesterol

- c) CH₃-(CH₂)₇-CH=CH-(CH₂)₁₂-CH(OH)-COOH. Àcid oxinervònic, que es troba en alguns lípids.

De cada cas, només un dels isòmers és el producte anomenat. Busqueu en un llibre aquesta dada.

6.- L'esfingosina té la següent fórmula. Es troba en els lípids cerebrals en forma combinada. Identifiqueu-ne els centres quirals i assigneu-los-hi el descriptor de configuració. Quants estereoisòmers (isòmers configuracionals) poden existir de l'esfingosina? Escriviu un d'ells i comproveu si és l'enantiòmer o un diastereoisòmer.

Full 4.- Enantioisomeria i diastereoisomeria

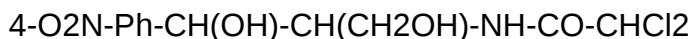
1.- Dibuixeu fórmules tridimensionals i projeccions de Fischer de tots els estereoisòmers dels següents compostos. Indiqueu les formes *meso* i les relacions d'enantioisomeria i de diastereoisomeria. Quins isòmers tindran activitat òptica i quins no?

- a) Ph-CH(NH₂)-CH(OH)-CH₃

- b) $\text{CH}_3\text{-CH(OH)-CH(OH)-CH}_3$
c) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH(OH)-CH}_3$

2.- Determineu la relació estereoquímica entre les següents parelles de fórmules:

3.- Escriviu els isòmers configuracionals de fórmula:



Un d'ells és l'antibiòtic cloramfenicol. Busqueu-ne l'estructura, en un llibre.

Full 5.- Halurs d'alquil, alcohols, èters i tiols

1.- Escriviu els productes de les reaccions següents:

2.- Recordant el mecanisme de la substitució nucleòfila bimolecular, expliqueu el que segueix:

3.- Quins reactius són necessaris per convertir l'1-butanol en els següents compostos? (pot ser que es necessiti més d'un pas)

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHO}$;
b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$;
c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$;
d) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;
e) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Full 6.- Halurs d'alquil, alcohols, èters i tiols

1.- Completeu els següents esquemes:

- a)
b)

2.- Raoneu la variació observada en els punts d'ebullició dels següents compostos:

Pes molecular Punt d'ebullició (°C)

1-Propanol 60 98
Etanol 46 78
Èter metil etílic 60 8
Èter dimetílic 46 -25
Propà 44 -45

3.- Indiqueu de quina manera l'etanol pot convertir-se en el laboratori en els següents compostos (en alguns casos es pot necessitar més d'una etapa):

- a) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (alternativa a l'etilè des de biomassa (etanol de fermentació))
- b) $\text{CH}_3\text{-CHO}$ (És també aquesta una reacció natural?)
- c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$
- d) Àcid acètic
- e) Acetat d'etil

Full 7.- Aldehids i cetones

1.- Completeu les següents reaccions:

2.- A partir d'acetaldehid doneu mètodes per obtenir:

- a) Etanol;
- b) Àcid acètic;
- c) $\text{CH}_3\text{-CH=N-C}_6\text{H}_5$;
- d) 1-Butanol;
- e) 1-Metoxietanol (hemiacetal metílic de l'acetaldehid): $\text{CH}_3\text{-CH(OH)(OCH}_3\text{)}$

3.- A partir de butanal sintetitzeu:

- a) 2-Etil-3-hidroxihexanal
- b) 2-Etil-2-hexenal
- c) 2-Etil-1-hexanol
- d) 2-Etil-2-hexen-1-ol
- e) 2-Etil-1,3-hexandiol

Full 8.- Àcids carboxílics i els seus derivats

1.- Completeu les següents reaccions:

2.- Completeu el següent esquema:

Full 9.- Compostos orgànics nitrogenats

1.- Completeu les següents reaccions:

2.- Un d'aquests productes es dissol en solució aquosa d'hidròxid sòdic i l'altre en àcid clorhídric diluït. Quins mostren aquest comportament? Si tinguessiu una barreja dels tres productes dissolta en cloroform, com podríeu separar-los?

- a) Àcid benzoic;
- b) Anilina (Ph-NH_2);
- c) Hexadecà

3.- Quins seran els productes finals al tractar l'amida $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO-N(C}_4\text{H}_9\text{)}_2$

- a) amb una solució aquosa d'àcid sulfúric en calent

b) amb una solució aquosa d'hidròxid sòdic en calent

4.- Com separaríeu una barreja d'anilina i d'acetanilida (Ph-NH-CO-CH_3)? Com obtendríeu la segona a partir de la primera?

5.- Quin àtom de nitrogen és més nucleòfil, el de la metilamina o el de la *N*-metilacetamida? Per què?

Full 10.- Metabòlits primaris

1.- La treosa i l'eritrosa són les dues aldotetrose de la sèrie L. Per tant, només difereixen en la configuració de l'àtom de carboni C-2. Dibuixeu-les. Imagineu que existeix un mètode d'oxidar el grup aldehid de C-1 i l'alcohol primari de C-4 fins a àcid carboxílic sense tocar per res els grups funcionals del C-2 i C-3 (Aquest mètode existeix). Per saber quina fórmula correspon a la treosa i quina a l'eritrosa es fa la següent observació que heu d'interpretar: el diàcid que prové de l'eritrosa és òpticament inactiu i el que prové de la treosa és òpticament actiu. Assigneu les fórmules que heu escrit abans.

2.- Escriviu en quina forma es troba l'alanina ($\text{CH}_3\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$) a:

- a) pH 1;
- b) pH 12;
- c) en una dissolució aquosa d'alanina.

3.- Un dipèptid es tracta amb hidròxid sòdic aquós en calent. D'aquesta hidròlisi s'aïllen dos aminoàcids: glicina ($\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-COOH}$) i alanina ($\text{H}_2\text{N-CH(CH}_3\text{)-COOH}$). Quines fórmules són possibles pel dipèptid?

4.- Busqueu en un llibre la fórmula de la D-ribose i amb l'ajuda de models moleculars dibuixeu les seves formes furanòsiques.

5.- Quines reaccions tenen lloc entre L-alanina i cadascun dels següents reactius?

- a) $\text{CH}_3\text{OH/H}_2\text{SO}_4$;
- b) Ph-CHO a pH 8 (l'amina està lliure);
- c) Anhídrid acètic a pH 8

Per què en la reacció de l'apartat a) es necessita més d'un equivalent d'àcid sulfúric i no n'hi ha prou amb una quantitat catalítica?

6.- El producte indicat pertany a la família dels monogalactosildiacilglicèrids. Identifiqueu les parts constituents que es podrien obtenir per hidròlisi. Quins grups funcionals lliguen aquestes parts?.

7.- Identifiqueu els grups funcionals dels compostos i les seves unitats constitutives. Completeu els electrons que hi manquen. Identifica els centres electròfils i els nucleòfils o bàsics de l'alcaloide Hiosciamina.