

Mètodes Sintètics

Codi: 102527

Crèdits: 6

Titulació	Tipus	Curs	Semestre
2502444 Química	OB	3	1

Professor/a de contacte

Nom: Marta Figueredo Galimany

Correu electrònic: Marta.Figueredo@uab.cat

Utilització d'idiomes a l'assignatura

Llengua vehicular majoritària: català (cat)

Grup íntegre en anglès: No

Grup íntegre en català: Sí

Grup íntegre en espanyol: No

Altres indicacions sobre les llengües

La bibliografia recomenada i el material docent pot ser en anglés

Equip docent

Roser Pleixats Rovira

Joan Pau Bayón Rueda

Prerequisits

Donat que el contingut d'aquesta assignatura és una continuació i ampliació de l'assignatura d'Estructura i Reactivitat dels Compostos Orgànics (ERCO), es recomana fortament que s'hagi aprovat aquesta assignatura de segon curs abans de matricular-se a Mètodes Sintètics.

Objectius

Aprofundir en l'estudi de la reactivitat dels compostos orgànics, considerant els següents aspectes:

1. Estudi de nous mètodes per a la formació d'enllaços carboni-carboni i carboni-heteroàtom i per a la interconversió entre grups funcionals.
2. Estudi dels mecanismes de reacció: eines cinètiques i no cinètiques i models teòrics.
3. Estudi de la influència de les condicions de reacció en la selectivitat i el rendiment.
4. Dotar d'eines metodològiques als alumnes per tal que puguin ser capaços de dissenyar la síntesi de nous compostos orgànics a partir de precursors senzills i comercials.

Competències

- Adaptar-se a noves situacions.
- Aplicar els coneixements químics a la resolució de problemes de naturalesa quantitativa o qualitativa en àmbits familiars i professionals.
- Aprendre de manera autònoma.
- Comunicar-se oralment i per escrit en la llengua pròpia.

- Demostrar iniciativa i esperit emprenedor.
- Demostrar motivació per la qualitat.
- Demostrar que es comprenen els conceptes, els principis, les teories i els fets fonamentals de les diferents àrees de la química.
- Gestionar l'organització i la planificació de tasques.
- Gestionar, analitzar i sintetitzar informació.
- Mantenir un compromís ètic.
- Mostrar sensibilitat en qüestions mediambientals.
- Obtenir informació, incloent-hi la utilització de mitjans telemàtics.
- Proposar idees i solucions creatives.
- Raonar de forma crítica.
- Resoldre problemes i prendre decisions.
- Tenir destresa per al càlcul numèric.
- Treballar en equip i cuidar les relacions interpersonals de treball.
- Utilitzar la informàtica per al tractament i presentació d'informació.

Resultats d'aprenentatge

1. Adaptar-se a noves situacions.
2. Aprendre de manera autònoma.
3. Comunicar-se oralment i per escrit en la llengua pròpia.
4. Demostrar iniciativa i esperit emprenedor.
5. Demostrar motivació per la qualitat.
6. Descriure els diferents tipus d'isomeria en compostos orgànics.
7. Descriure els mecanismes de les principals reaccions orgàniques, així com els diversos factors que els afecten.
8. Descriure les metodologies sintètiques més rellevants per a la interconversió de grups funcionals i la formació d'enllaços carboni-carboni senzills i múltiples.
9. Determinar i representar la configuració dels centres quirals en compostos orgànics.
10. Gestionar l'organització i la planificació de tasques.
11. Gestionar, analitzar i sintetitzar informació.
12. Identificar els grups funcionals dels principals productes naturals orgànics i les seves reaccions més importants.
13. Identificar la reactivitat bàsica associada als diversos grups funcionals orgànics.
14. Identificar la relació d'isomeria entre diferents estructures de compostos orgànics.
15. Mantenir un compromís ètic.
16. Mostrar sensibilitat en qüestions mediambientals.
17. Obtenir informació, incloent-hi la utilització de mitjans telemàtics.
18. Predir la reactivitat dels diversos grups funcionals orgànics davant de determinades condicions de reacció, així com l'estructura dels productes que s'hi obtindran.
19. Proposar idees i solucions creatives.
20. Proposar mecanismes de reacció en processos en què intervenen compostos orgànics.
21. Proposar vies sintètiques senzilles per a l'obtenció de determinats compostos orgànics a partir de certs reactius.
22. Raonar de forma crítica.
23. Resoldre problemes i prendre decisions.
24. Tenir destresa per al càlcul numèric.
25. Treballar en equip i cuidar les relacions interpersonals de treball.
26. Utilitzar la informàtica per al tractament i presentació d'informació.

Continguts

Tema 1. Formació d'enllaços C-C a partir de compostos amb un grup metilè activat: Formació d'enolats. Regioselectivitat. Control cinètic i termodinàmic. Elements que afecten a aquest procés (tipus de base -contracatió-, dissolvent). Reactivitat per C o O. Formació d'enolats de liti, èters d'enol de silici, enamines i

azaenolats; aplicació en reaccions d'alquilació. Addicions aldòliques dirigides i acilacions. Reacció de Knoevenagel. Alquilació d'aldehids utilitzant ditians. Reacció de Mannich. Addicions conjugades. Anel·lació de Robinson.

Tema 2. Formació d'enllaços C-C amb intervenció de reactius organometàl·lics: Conceptes generals sobre organolitiats i organomagnesians. Model de Felkin-Ahn. Organocuprats. Reacció de Reformatsky. Reacció de Heck.

Tema 3. Formació d'enllaços C=C: β -Eliminacions tèrmiques: piròlisi de xantats, eliminació de Hofmann i de Cope, eliminació de selenòxids. Reacció de Wittig: tipus d'ilurs, preparació, reactivitat i estereoselectivitat de la reacció. Reacció de Horner-Wardsworth-Emmons. Ilurs de sofre: tipus, preparació i reactivitat. Reacció de metàtesi d'alquens.

Tema 4. Formació d'enllaços C-C mitjançant reaccions concertades: Orbitals frontera. Regles de selecció de Woodward-Hoffman. Reaccions electrocícliques. Cicloaddicions [2+2] tèrmiques i fotoquímiques. Reacció de Diels-Alder: regio i estereoselectivitat. Transposicions sigmatròpiques [3,3] de Cope i de Claisen.

Tema 5. Reaccions amb intermedis deficitaris en electrons d'elevada reactivitat: Intermedisradicalaris: addició de tiols a alquens, ciclacions, formació de pinacols. Intermedis catiónics: transposicions de Wagner-Meerwein, ciclacions, transposició pinacolínica. Carbens: preparació i reactivitat, ciclopropanació, reacció de Simmons-Smith, transposició de Wolff, homologació d'Arndt-Eistert. Nitrens: preparació i reactivitat, transposicions de Curtius, Schmidt, Hofmann i Beckmann.

Tema 6. Reaccions de reducció: Hidrogenació: catàlisi heterogènia i homogènia. Hidrogenòlisi. Utilització d'hidrurs de bor i alumini: selectivitat. Aminació reductiva. Reducció de Meerwein-Ponndorf-Verley. Reducció amb hidrur de tributilestany. Reducció amb metalls alcalins en dissolució: reaccions de Birch i Bouveault-Blanc, condensació acilolínica, deshalogenació. Desoxigenació: reaccions de Clemmensen i Wolff-Kishner. Desulfuració de ditians.

Tema 7. Reaccions d'oxidació: Oxidació d'alcohols: reactius de Cr(VI), MnO_2 , oxidació de Swern, oxidació de Dess-Martin. Oxidació d'alquens: KMnO_4 , OsO_4 , peròxids i peràcids, epoxidació asimètrica de Sharpless, trencament oxidatiu. Oxidació d'aldehids i cetones: a àcids carboxílics, alfa-carbonílica, reacció de Baeyer-Villiger, reacció de l'haloform. Oxidació al·lílica.

Tema 8. Mètodes de determinació de mecanismes de reacció. Efecte de l'estructura molecular en la reactivitat: Dades cinètiques i termodinàmiques. Principi de Curtin-Hammett. Efecte cinètic d'isòtop. Introducció de correlacions de Hammett. Mètodes no cinètics: identificació de productes; marcatge isotòpic; experiments d'encreuament; dades estereoquímiques; detecció/atrapat d'intermedis.

Tema 9. Síntesi orgànica: Introducció a l'anàlisi retrosintètica. Concepte de sintó. Síntesi lineal i síntesi convergent. Químio-, regió- i estereoselectivitat. Protecció de grups funcionals.

Metodologia

S'utilitzarà el Campus Virtual per lliurar als alumnes tot el material que el professor consideri necessari pel procés d'aprenentatge: programa de l'assignatura, problemes per resoldre, còpia de les presentacions, etc.

Al llarg del curs l'alumne haurà de participar de diferents activitats formatives per tal d'assolir els coneixements i competències establerts. Es realitzaran tres tipus d'activitats:

1.- Classes magistrals

Durant les classes magistrals el professor transmetrà fonamentalment els coneixements bàsics de la matèria, que s'hauran de treballar individualment consultant la bibliografia corresponent. Durant les classes s'intentarà fer participar als estudiants proposant qüestions que s'hauran de resoldre.

2.- Classes de problemes

Durant el curs s'entregarà als alumnes uns fulls d'exercicis que hauran de resoldre. A les classes de problemes es discutiran les solucions proposades pels alumnes, a partir del seu treball autònom. Es farà especial èmfasi en la participació activa dels alumnes.

3.- Preparació d'exercicis a lliurar (treball individual)

Al llarg del curs els professors distribuïran diferents exercicis que l'alumne haurà de resoldre i lliurar en la data indicada.

3.- Seminaris

Es disposarà de dues hores presencials prèvies als exàmens per repassar conceptes i/o aclarir dubtes.

Activitats formatives

Títol	Hores	ECTS	Resultats d'aprenentatge
Tipus: Dirigides			
Classes de Teoria	38	1,52	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 25, 26
Classes de problemes	12	0,48	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26
Seminaris	2	0,08	
Tipus: Autònomes			
Estudi, resolució de problemes	80	3,2	
Preparació d'exercicis per lliurar	4	0,16	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26

Avaluació

L'avaluació d'aquesta assignatura es farà de forma continuada, per tal de potenciar el treball sostingut dels alumnes, afavorint així el seu aprenentatge. Aquesta metodologia dona també informació al professor sobre l'assimilació dels continguts i la capacitat d'aplicar-los en la resolució de problemes per part dels alumnes. L'avaluació es farà de forma individual.

Lliurament d'exercicis:

Al llarg del curs, a mida que el professor ho consideri oportú, els alumnes hauran de preparar alguns exercicis que hauran de lliurar en els terminis prèviament establerts. El contingut dels exercicis pot incloure matèria de les assignatures de Química Orgànica de cursos precedents. També es podran realitzar petites proves a classe. Aquest treball tindrà un pes en la nota global de l'avaluació continuada del 10%.

Al llarg del curs es faran dos exàmens parcials per tal d'avaluar els coneixements relacionats amb els continguts de les classes de teoria adquirits pels alumnes, així com la seva capacitat de resoldre problemes.

Primer examen parcial

Aquest avaluarà els continguts d'aproximadament un 50% del temari global de l'assignatura. Aquest examen pot contenir tant preguntes teòriques com pràctiques (resolució de problemes) i tindrà un pes del 45% de la nota global de l'avaluació continuada. A l'examen s'ha de treure un mínim de 5 punts sobre 10 per tal de fer mitjana amb les altres notes de l'avaluació.

Segon examen parcial

Aquest avaluarà els continguts d'aproximadament un 50% del temari global de l'assignatura. Aquest examen pot contenir tant preguntes teòriques com pràctiques (resolució de problemes) i tindrà un pes del 45% de la nota global de l'avaluació continuada. A l'examen s'ha de treure un mínim de 5 punts sobre 10 per tal de fer mitjana amb les altres notes de l'avaluació.

Per aprovar l'assignatura en primera instància, s'han de treure 5 punts sobre 10 després de fer la mitjana amb totes les notes resultants de l'avaluació continuada (2 exàmens i lliurament d'exercicis).

Examen de recuperació

Si els alumnes no superen l'assignatura mitjançant el mètode de l'avaluació continuada, tindran l'opció de presentar-se a un examen de recuperació, el qual constarà de dues parts, corresponents a la matèria del primer examen parcial i el segon examen parcial, respectivament. * Per aprovar, la nota de cadascuna de les dues parts de l'examen de recuperació haurà de ser superior a 5 punts sobre 10 i la nota final de l'assignatura, en aquest cas, serà la mitjana ponderada entre la nota d'aquest examen, amb un pes del 45% per a cadascuna de les parts, i la nota dels exercicis lliurats, amb un pes del 10%.

* Els alumnes que no aprovin per curs, però hagin obtingut una nota mínima de 6 punts sobre 10 en algun dels exàmens parcials quedaran exempts de fer la recuperació de la part corresponent i se'ls hi mantindrà aquesta nota a efectes de fer la mitjana amb les altres notes de l'avaluació.

Per participar a la recuperació l'alumnat ha d'haver estat prèviament avaluat en un conjunt d'activitats el pes de les quals equivalgui a un mínim de dues terceres parts de la qualificació total de l'assignatura. Per tant, serà imprescindible realitzar els dos exàmens parcials per tenir dret a la recuperació de qualsevol d'ells.

Activitats d'avaluació

Títol	Pes	Hores	ECTS	Resultats d'aprenentatge
Exàmens parcials i recuperació	90 %	10	0,4	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26
Lliurament d'exercicis	10 %	4	0,16	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 25, 26

Bibliografia

Llibres de text:

Organic Chemistry (2nd Ed) de J. Clayden, Nick Greeves, S. Warren i P. Wothers. Oxford U. P. Oxford New York, 2012.

Organic Chemistry (11th Ed) de T.W. G. Solomons i C. B. Fryhle. John Wiley & Sons, Inc. New York, 2013.

Organic Chemistry: Structure and function (6th Edition) de K.P.C. Vollhardt i N.E.Schore, W.H. Freeman and Company New York, 2010.

Advanced Organic Chemistry (6th Edition) de M.B. Smith and J. March. John Wiley & Sons, INC. New York, 2013.

Enllaços web:

Diccionari de Terminologia Química: <http://goldbook.iupac.org/>

Nomenclatura i Estructures: <http://www.freechemsketch.com/>

ChemDraw: <http://sitelicense.cambridgesoft.com/sitelicense.cfm?sid=1111>

adreça: xxx@campus.uab.es

Organic Chemistry Portal: www.organic-chemistry.org