

AMPLIACIÓN DE QUÍMICA ORGÁNICA GUÍA DOCENTE CURSO 2014-15

| | | | | | |
|---|--------------------------------|----------------------------|-------|---|-----------|
| Titulación: | Grado en Química | | | 702G | |
| Asignatura: | Ampliación de química orgánica | | | 520 | |
| Materia: | Química Orgánica | | | | |
| Módulo: | Fundamental | | | | |
| Carácter: | Obligatoria | Curso: | 3 | Duración: | Semestral |
| Créditos ECTS: | 6,00 | Horas presenciales: | 60,00 | Horas estimadas de trabajo autónomo: | 90,00 |
| Idiomas en que se imparte la asignatura: | Español | | | | |
| Idiomas del material de lectura o audiovisual: | Inglés | | | | |

DEPARTAMENTOS RESPONSABLES DE LA DOCENCIA

| | |
|----------------------------|---|
| QUÍMICA | R112 |
| Dirección: | C/ Madre de Dios, 51 Código postal: 26004 |
| Localidad: | Logroño Provincia: La Rioja |
| Teléfono: | 941299620 Fax: 941299621 |
| Correo electrónico: | |

PROFESORADO PREVISTO

| | | | | |
|------------------|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--|
| Profesor: | Avenzoza Aznar, Alberto | Responsable de la asignatura | | |
| Teléfono: | 941299655 | Correo electrónico: | alberto.avenzoza@unirioja.es | |
| Despacho: | 1219 | Edificio: | EDIFICIO CIENTÍFICO TECNOLÓGICO | Tutorías: Consultar |
| Profesor: | Corzana López, Francisco | | | |
| Teléfono: | 941299632 | Correo electrónico: | francisco.corzana@unirioja.es | |
| Despacho: | 1116 | Edificio: | EDIFICIO CIENTÍFICO TECNOLÓGICO | Tutorías: Consultar |

DESCRIPCIÓN DE LOS CONTENIDOS

- Estructura y enlace en las moléculas orgánicas.
- Principios de estereoquímica.
- Efectos conformacionales, estéricos y estereoelectrónicos.
- Estudio y descripción de los mecanismos de las reacciones orgánicas.
- Metodología sintética. Análisis retrosintético.
- Manejo de fuentes bibliográficas primarias y secundarias en Química Orgánica.

REQUISITOS PREVIOS DE CONOCIMIENTOS Y COMPETENCIAS PARA PODER CURSAR CON ÉXITO LA ASIGNATURA

Recomendados para poder superar la asignatura.

Es altamente recomendable tener aprobada la asignatura Química Orgánica de segundo curso del Grado

Asignaturas que proporcionan los conocimientos y competencias:

- Química orgánica
- Química orgánica experimental

CONTEXTO

Esta asignatura se imparte en el segundo cuatrimestre del 3^{er} curso del Grado de Química y sus contenidos completan la formación básica en Química Orgánica de los estudiantes de Química de la Universidad de La Rioja. El curso está organizado centrandose la atención en la formación de los distintos tipos de enlaces, estudiando las reacciones necesarias para su acceso y haciendo hincapié, principalmente, en los métodos dirigidos a la formación del enlace sigma carbono-carbono. No se olvidan tampoco los estudios mecanísticos, el análisis conformacional, la estereoquímica y la interrelación existente entre la química orgánica física y la síntesis. Asimismo, esta asignatura servirá de puente hacia asignaturas que, el Área de Química Orgánica, impartirá en el 4^o curso del Grado en Química.

COMPETENCIAS

Competencias generales

CGIT01: Ser capaz de analizar y sintetizar información.

CGIT02: Mostrar capacidad de organización y planificación.
CGIT03: Comunicar información de manera oral y escrita.
CGIT04: Comprender textos escritos en una segunda lengua relacionados con la propia especialidad.
CGIT05: Usar las tecnologías de información y comunicación.
CGIT06: Resolver problemas.
CGIT07: Ser capaz de tomar decisiones.
CGIP01: Trabajar en equipo.
CGIP03: Adquirir y aplicar el compromiso ético.
CGIP04: Razonar de manera crítica.
CGS01: Mostrar sensibilidad en temas medioambientales y sostenibilidad.
CGS02 Realizar un aprendizaje autónomo.
CGS04: Mostrar creatividad.

Competencias específicas

CE01: Conocer la terminología química, nomenclatura, convenios y unidades.
CE04: Identificar los principales tipos de reacciones químicas y sus características.
CE08: Identificar las propiedades de los compuestos orgánicos, inorgánicos y organometálicos y conocer su reactividad.
CE09: Identificar y describir las principales técnicas de caracterización estructural.
CE12: Relacionar las propiedades macroscópicas y propiedades de átomos y moléculas individuales, incluyendo macromoléculas (naturales y sintéticas), polímeros, coloides y otros materiales.
CE16: Demostrar el conocimiento y la comprensión de los hechos esenciales, conceptos, principios y teorías relacionadas con las áreas de la Química.
CE17: Resolver problemas cualitativos y cuantitativos según modelos previamente desarrollados.
CE18: Reconocer y analizar nuevos problemas y plantear estrategias para solucionarlos.
CE19: Evaluar, interpretar y sintetizar datos e información química.
CE27: Reconocer y valorar los procesos químicos en la vida diaria.
CE28: Relacionar la Química con otras disciplinas.

RESULTADOS DEL APRENDIZAJE

- Manejar la terminología de la Química Orgánica y la formulación de los compuestos químicos orgánicos de acuerdo con las reglas estándares de la IUPAC así como la nomenclatura tradicional más común.
- Conocer y aplicar los conceptos fundamentales de la estereoisomería, haciéndolos extensivos a los procesos químicos estereoselectivos más representativos.
- Reconocer los distintos grupos funcionales y relacionarlos con los distintos tipos de reacciones.
- Saber diseñar estrategias sintéticas sencillas, que conduzcan a la obtención selectiva de distintos tipos de compuestos orgánicos.
- Conocer los mecanismos de las reacciones más representativas de las distintas familias de compuestos orgánicos aplicando los conocimientos adquiridos sobre la estabilidad relativa de los intermedios de reacción.
- Conocer las herramientas básicas de identificación y determinación estructural de compuestos orgánicos.
- Ser capaz de establecer conexiones entre las reacciones estudiadas y procesos en los seres vivos, procesos cotidianos, industriales y medioambientales.

TEMARIO

1.- FORMACION DEL ENLACE SIGMA C-C.

1.0.- INTRODUCCIÓN.

Perspectiva Histórica. Clasificación de la Síntesis Orgánica. Análisis Retrosintético. Sintón. Retrón. Operaciones de Transformación. Retrosíntesis del Enlace C-C.

1.1.- ALQUILACIÓN DE NUCLEÓFILOS DE CARBONO.

1.1.1.- Introducción

Conceptos de acidez y basicidad. Tablas de pKa. Efectos que influyen en el pKa. Tablas de Bordwell. Basicidad de amidas y amidinas: DBU. Basicidad de guanidinas. Basicidad de heterociclos nitrogenados.

1.1.2.- Introducción a la química de enolatos. Aldehídos y cetonas enolizables. Compuestos metilénicos doblemente activados. Generación de carbaniones por desprotonación. Formas resonantes en enolatos. Resonancia vs Tautomería.

a) Alquilaciones de enolatos metálicos de cetonas cíclicas y acíclicas no simétricas:

- Métodos indirectos de alquilación. Enolatos de litio por reducción de cetonas alfa,beta-insaturadas con litio en amoniaco líquido.
- Formación regioselectiva de enolatos. LDA. Basicidad y nucleofilia. Agregados de litio.
- Factores que influyen sobre la reactividad de enolatos de cetona saturada.
- Geometría del enolato. Proquiralidad. Caras enantiotópicas y diastereotópicas. - Modelo del estado de transición tipo-Ireland. Estereoquímica de la enolización. Requerimientos estereoelectrónicos.
- Reacción de alquilación : Mecanismo S_N2 . Otras reacciones con mecanismo S_N2 . Estereoquímica de la sustitución

nucleófila. Nucleofilia. Efectos de los disolventes. Efectos de los grupos salientes. Conversión de alcoholes en agentes alquilantes: sulfonatos, halogenuros... Reacción de Mitsunobu. Efectos estéricos y de tensión. Efectos de los sustituyentes sobre la reactividad. Participación de los grupos vecinos.

- Agentes alquilantes: C- vs O- alquilación. Ecuación de Klopman y Salem. Principio HSAB.

- Equilibración de enolatos y polialquilación.

- Regioselectividad en la formación del enolato. Control cinético y control termodinámico. Alquilación regioselectiva utilizando silileno éteres: Mecanismo S_N1 .

- Alquilación regioselectiva en cetonas alfa,beta-insaturadas.

- Estereoselectividad de la alquilación. Selectividad Pi-facial. Trayectoria de Bürgi-Dunitz. Análisis conformacional del ciclohexano y ciclohexeno. Postulado de Hammond.

b) Reacciones de cicloalquilación de cetonas saturadas. Cinética del cierre de ciclo. Efecto Thorpe-Ingold. Reglas de cierre de ciclos de Baldwin.

1.1.3.- Generación y alquilación de dianiones.

1.1.4.- Alquilación de aldehídos, ésteres, ácidos, nitrilos y amidas. Alquilación diastereoselectiva de enolatos empleando oxazolidinonas de Evans como auxiliares quirales. Estados de transición enantioméricos y diastereoméricos. Definición de exceso enantiomérico y diastereomérico. Determinación de pureza óptica. Reacciones enantioselectivas: Catálisis quiral.

1.1.5.- Procedimientos alternativos al uso de enolatos para la alquilación de compuestos carbonílicos y derivados de ácidos carboxílicos.

a) Alquilación de enaminas y reacciones relacionadas. Regioselectividad.

b) Alquilación de iminas metaladas o metaloenaminas.

c) Alquilación de N,N-dialquilhidrazonas. SAMP y RAMP.

1.2.- REACCIONES DE NUCLEÓFILOS CARBONADOS CON GRUPOS CARBONILO.

1.2.1.- Condensación aldólica y reacciones relacionadas.

a) Mecanismo y cinética. Catálisis ácida y básica. Reversibilidad de la reacción. Mecanismos de eliminación E1cB y E1. Condensación aldólica cruzada. Control termodinámico y cinético.

b) Condensación aldólica dirigida de Mukaiyama. Fuerza dirigente. Diastereoselectividad simple. Diastereómeros "syn"/"anti".

c) Enolatos de litio. Mukaiyama: Enolatos de boro. Serendipia. Control de la regio y estereoquímica de la reacción. Modelos de Zimmerman-Traxler. Reacción de Ivanov. Sililenoéteres.

d) Enolatos de éteres. Enolatos de Zinc: Reacción de Reformatsky.

e) Condensación aldólica estereoselectiva: a) Enolatos quirales. b) Aldehídos quirales. Modelos de Cram y Felkin-Ahn. Efecto estereoelectrónico. c) Catalizadores quirales. d) Enolatos y aldehídos quirales: Doble estereodiferenciación.

e) Condensación aldólica intramolecular. Regla de Bredt.

1.2.2.- Reacción de Henry o nitroaldólica. Reacción de Nef. "Umpoled synthons".

1.2.3.- Condensación de Knoevenagel. Condensación de Stobbe.

1.2.4.- Condensación de Perkin. Síntesis de Erlenmeyer.

1.2.5.- Condensación de Darzens. Aromas y fragancias.

1.2.6.- Reacción de Mannich. Síntesis de un análogo de la Nisoxetina. Conversión de alcoholes en agentes alquilantes: sulfonatos, halogenuros... Introducción de grupos funcionales por sustitución nucleofílica en carbonos saturados. Ruptura nucleofílica del enlace C-O. Alcaloides.

1.3.- ALQUILACIÓN DE COMPUESTOS CARBONÍlicos POR ADICIÓN CONJUGADA DE NUCLEÓFILOS CARBONADOS.

1.3.1.- Introducción. La naturaleza del nucleófilo: "duro" o "blando".

1.3.2.- Mecanismo.

1.3.3.- Regio y estereoquímica.

1.3.4.- Adición conjugada en medio ácido.

1.3.5.- Utilización de enoles, silileno éteres y enaminas en la adición conjugada.

1.3.6.- Anulación de Robinson y reacciones relacionadas.

1.3.7.- Organometálicos de cobre como nucleófilos. Prostaglandinas.

1.4.- REACCIONES DE ACILACION DE CARBANIONES.

1.4.1.- Condensación de Claisen y reacciones relacionadas. Mecanismo.

1.4.2.- Reacciones de acilación con cloruros de ácido y anhídridos.

1.4.3.- Reacciones de acilación con imidazolidas. Agentes de acoplamiento.

Interconversión de derivados de ácidos carboxílicos.

a) Preparación de ésteres.

b) Preparación de amidas. Síntesis de péptidos en fase sólida.

1.5.- REACCIONES DE ACOPLAMIENTO.

1.5.1.- Introducción. Formalismos.

1.5.2.- Química básica de los complejos de metales de transición y sus reacciones más características. Ciclo catalítico.

1.5.3.- Compuestos organometálicos de paladio.

- a) Reacción de Heck.
- b) Reacción de Sonogashira.
- c) Reacción de acoplamiento de Negishi.
- d) Reacción de acoplamiento de Suzuki.
- e) Reacción de acoplamiento de Stille.

1.5.4.- Reacciones de complejos p-alilo.

1.6.- FORMACION DEL ENLACE C-C UTILIZANDO INTERMEDIOS ELECTRONICAMENTE DEFICIENTES.

1.6.1.- Reacciones que implican intermedios carbocatiónicos. Mecanismo polimerización catiónica. Ciclación de polienos. Esteroides. Transposiciones: Pinacolínica, Tiffeneau-Demjanov, Favorskii.

1.6.2.- Carbenos: singlete y triplete. Generación de carbenos. Reacciones que implican carbenos y carbenoides. Estereoespecificidad en la adición a alquenos.

1.6.3.- Reacciones que implican nitrenos. Transposiciones de Hofmann y Curtius. Transposición de Beckmann.

1.6.4.- Formación de radicales. Estabilidad de radicales. Reacciones que implican radicales libres como intermedios. Mecanismo radicalario.

2.- FORMACIÓN DEL DOBLE ENLACE CARBONO-CARBONO

2.1.- REACCIONES DE BETA-ELIMINACIÓN.

2.1.1.- Introducción.

2.1.2.- Eliminaciones pirolíticas "syn". Eliminación de Cope. Eliminación de sulfóxidos y selenóxidos. Adiciones electrófilas a alquenos. Descomposición pirolítica de ésteres. Reacción de Chugaev.

2.1.3.- Otras reacciones de eliminación (Shapiro, Corey-Winter,...).

2.2.- LA REACCIÓN DE WITTIG Y REACCIONES RELACIONADAS.

2.2.1.- Reacción de olefinación de Wittig y sus modificaciones.

2.2.2.- Reacción de olefinación de Peterson.

2.2.3.- Reacción de olefinación de Julia y Ramberg-Bäcklund.

2.2.4.- Reacción de acoplamiento reductivo (McMurray).

2.2.5.- Reacciones de metilación (Tebbe, Oshima-Lombardo, Johnson,...).

2.2.6.- Reactividad de los iluros de azufre.

2.3.- REACCIONES DE FRAGMENTACIÓN.

3.- REACCIONES DE CICLOADICION y TRANSPOSICIÓN

3.1.- LA REACCIÓN DE DIELS-ALDER Y REACCIONES RELACIONADAS.

3.1.1.- Estudio de su regio y estereoquímica.

3.1.2.- Dienófilos.

3.1.3.- Dienos.

3.1.4.- Reacciones de Diels-Alder Intramoleculares.

3.1.5.- La reacción eno.

3.2.- REACCIONES DE CICLOADICION 1,3-DIPOLAR.

3.3.- REACCIONES DE CICLOADICION [2+2].

3.4.- REACCIONES DE TRANSPOSICIÓN SIGMATRÓPICA.

3.4.1.- Transposiciones sigmatrópicas [3,3]: Transposiciones de Cope y Claisen.

3.4.2.- Transposiciones sigmatrópicas [2,3]: Transposición de Wittig.

4.- OXIDACIONES

4.1.- OXIDACIÓN DE ALCOHOLES A ALDEHÍDOS, CETONAS O ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

4.2.- OXIDACIÓN DE ALQUENOS.

4.3.- OXIDACIÓN DE CETONAS Y ALDEHÍDOS.

5.- REDUCCIONES

5.1.- HIDROGENACIÓN CATALÍTICA.

5.2.- REDUCCIÓN CON REACTIVOS QUE TRANSFIEREN HIDRUIOS.

BIBLIOGRAFÍA

| Tipo: | Título |
|--------|--|
| Básica | Some modern methods of organic synthesis W. Carruthers, Iain Coldham-- 4th ed-- Cambridge : Cambridge University Press, 2004 ISBN 0-521-77830-1 Absys Biba |
| Básica | Advanced organic chemistry / Francis A. Carey and Richard J. Sundberg-- 5th ed-- New York : Springer, [2007] 2 v. ; 25 cm Contiene: v.1. Structure and mechanisms -- v.2. Reactions and synthesis Absys Biba |
| Básica | Advanced organic chemistry : reaction mechanisms Reinhard Bruckner-- San Diego [etc.] : Harcourt/Academic Press, [2001] XXI, 636 p. ; 24 cm-- (Advanced organic chemistry series) ISBN 0-12-138110-2 Absys Biba |
| Básica | Advanced organic chemistry : reactions and mechanisms Bernard Miller-- 2nd ed-- Upper Saddle River (New Jersey) : Prentice Hall, cop. 2004 XVI, 411 p. ; 24 cm ISBN 978-0-13-065588-2 ISBN |

| | |
|----------------|---|
| | 0-13-065588-0 Absys Biba |
| Básica | March's advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure / Michael B. Smith, Jerry March-- 6th ed-- Hoboken (New Jersey) : John Wiley & Sons, 2007 XX, 2357 p. : gráf. ; 24 cm ISBN 978-0-471-72091-1 ISBN 0-471-72091-7 Absys Biba |
| Básica | Organic chemistry / Jonathan Clayden... [et al.]-- Oxford ; New York : Oxford University Press, 2001 1508 p. ; 27 cm ISBN 0-19-850346-6 Absys Biba |
| Complementaria | Handbook of reagents for organic synthesis-- Chichester : John Wiley & Sons, 1999-<2008> v. <1-8> ; 29 cm [1] Reagents, auxiliaries, and catalysts for C-C bond formation / edited by Robert M. Coates and Scott E. Denmark, 0-471-97924-4 Absys |
| Complementaria | Modern carbonyl olefination / Takeshi Takeda (ed.)-- Weinheim : Wiley-VCH, [2004] XVI, 349 p. : il. ; 25 cm ISBN 3-527-30634-X Absys |
| Complementaria | Reductions by alumino- and borohydrides in organic synthesis / Jacqueline Seyden-Penne-- 2nd ed-- New York [etc.] : Wiley-VCH, cop. 1997 XIV, 224 p. ; 24 cm ISBN 0-471-19036-5 Absys |
| Complementaria | Conjugate Additions Reactions in Organic Synthesis". P. Permuttler. Tetrahedron Organic Chemistry Series, Vol. 9. . Ed. Pergamon Press. 1992. |
| Complementaria | Cycloaddition reactions in organic synthesis / W. Carruthers-- 1st ed., repr-- Oxford [etc.] : Pergamon Press, 1991 VIII, 373 p. ; 25 cm-- (Tetrahedron Organic Chemistry ; 8)(Tetrahedron organic chemistry series ; 8) ISBN 0-08-034712-6 Absys |
| Complementaria | Cycloaddition reactions in organic synthesis / edited by Shoshichi Kobayashi and Karl Anker Jorgensen-- Weinheim : Wiley-VCH, [2002] XII, 332 p. ; 24 cm ISBN 3-527-30159-3 Absys |
| Complementaria | Modern aldol reactions / Rainer Mahrwald (ed.)-- Weinheim : Wiley-VCH, [2004] 2 v. : il. ; 25 cm Contiene: Vol. 1. Enolates, organocatalysis, biocatalysis and natural product synthesis -- Vol. 2. Metal catalysis ISBN 3-527-30714-1 (o.c.) Absys |
| Complementaria | Modern oxidation methods / edited by Jan-Erling Bäckvall-- Weinheim : Wiley-VCH, [2004] XIV, 336 p. : il. ; 24 cm ISBN 3-527-30642-0 Absys |
| Complementaria | Preparation of alkenes : a practical approach / edited by Jonathan M. J. Williams-- Oxford : Oxford University Press, 1996 XIV, 253 p. : il. ; 24 cm-- (The practical approach in chemistry series) ISBN 0-19-855794-9 Absys |
| Complementaria | The Diels-Alder reaction : selected practical methods / Francesco Fringuelli, Aldo Taticchi-- Chichester : John Wiley & Sons, cop. 2002 XVI, 340 p. ; 24 cm ISBN 0-471-80343-X Absys |

Recursos en Internet

METODOLOGÍA

Modalidades organizativas

Clases teóricas
 Seminarios y talleres
 Clases prácticas
 Estudio y trabajo en grupo
 Estudio y trabajo autónomo individual

Métodos de enseñanza

Método expositivo - Lección magistral
 Estudio de casos
 Resolución de ejercicios y problemas

ORGANIZACIÓN

| Actividades presenciales | Tamaño de grupo | Horas |
|--|-----------------|---------------|
| Clases prácticas de aula | Reducido | 15,00 |
| Clases teóricas | Grande | 45,00 |
| Total de horas presenciales | | 60,00 |
| Trabajo autónomo del estudiante | | Horas |
| Estudio autónomo individual o en grupo. | | 60,00 |
| Resolución individual de ejercicios, cuestiones u otros trabajos, actividades en biblioteca o similar. | | 20,00 |
| Tareas propuestas por el profesor. | | 10,00 |
| Total de horas de trabajo autónomo | | 90,00 |
| Total de horas | | 150,00 |



EVALUACIÓN

| Sistemas de evaluación | Recuperable | No Recup. |
|---|-------------|-----------|
| Pruebas de ejecución de tareas reales y/o simuladas | | 20% |
| Pruebas escritas | 70% | |
| Técnicas de observación | | 5% |
| Escalas de actitudes | | 5% |
| Total | 100% | |

Comentarios

Para los estudiantes a tiempo parcial (reconocidos como tales por la Universidad), las actividades de evaluación no recuperable podrán ser sustituidas por otras, a especificar en cada caso. Esta posibilidad se habilitará siempre y cuando la causa que le impida la realización de la actividad de evaluación programada sea la que ha llevado al reconocimiento de la dedicación a tiempo parcial.

Criterios críticos para superar la asignatura