

**FITXA IDENTIFICATIVA****DADES DE L'ASSIGNATURA****Codi:** 44706**Nom:** Síntesi orgànica**Cicle:** Màster Universitari Oficial**Crèdits ECTS:** 4**Curs acadèmic:** 2025-26**TITULACIONS**

Titulació	Centre	Curs	Període
2226 - Màster Universitari en Química Orgànica	Facultat de Química	1	Anual

**MATÈRIES**

Titulació	Matèria	Caràcter
2226 - Màster Universitari en Química Orgànica	Síntesi orgànica	OBLIGATÒRIA

**COORDINACIÓ**

BLAY LLINARES GONZALO

**RESUM**

Aquesta assignatura juntament amb Síntesi Orgànica Avançada pretén abastar els mètodes de síntesi orgànica més rellevants amb un balanç equilibrat entre les metodologies clàssiques que tenen vigència com a mètodes eficaços per a la preparació de compostos orgànics, i els nous mètodes que s'han anat incorporant al bagatge de la síntesi orgànica en les últimes dècades.

En aquest sentit es discuteixen inicialment els mètodes d'oxidació més significatius de diversos tipus de molècules orgàniques prestant especial atenció, per la seua importància dins de la síntesi orgànica, als alcohols i les olefines. S'incorporen tant els mètodes clàssics d'oxidació com els més moderns i actuals tant en la seua versió racèmica com quiral. Els mètodes de reducció tant en fase heterogènia com a homogènia s'aborden en segon lloc amb la idea que l'alumne adquirisca un coneixement el més ampli possible en aquest important camp tant des del punt de vista industrial com fonamentalment acadèmic.

La química de radicals és un altre dels punts clau que es van a estudiar. Un coneixement detallat de les reaccions d'abstracció i addició de radicals van a permetre a l'estudiant incorporar-se a un aspecte diferent però significatiu dins del context de la síntesi orgànica actual. També s'estudiarà la generació i les reaccions de carbens i nitrens. Un altre dels aspectes a considerar es la utilització de grups protectors. La incompatibilitat de grups funcionals en la síntesi de molècules complexes ha persistit al llarg dels temps. La utilització de grups protectors soluciona en part la majoria d'aquests problemes. En aquest apartat s'estudiaran els principals grups protectors i la seua utilitat en la síntesi de molècules més complexes



considerant de manera especial la seua utilitat en la síntesi de pèptids.

En la segona part d'aquesta assignatura s'introdueixen els principis de l'anàlisi retrosintètica com una eina fonamental en el disseny de síntesi orgànica. Es desenvolupen les desconnexions C-X i C-C d'un i dos grups, fent especial recalcament en els conceptes de polaritat natural i polaritat invertida. Es desenvolupen els principals mètodes sintètics de formació d'enllaços C-C associats amb les desconnexions considerades

## CONEXIMENTS PREVIS

### RELACIÓ AMB ALTRES ASSIGNATURES DE LA MATEIXA TITULACIÓ

No s'ha especificat restriccions de matrícula amb altres assignatures del pla d'estudis.

### ALTRES TIPUS DE REQUISITS

Essencials:

Són requisits essencials: coneixements bàsics de Química Orgànica avançada i de Síntesi Orgànica bàsica.

Recomanables:

Són requisits recomanables: coneixements bàsics de Cinètica, Termodinàmica Química i química farmacèutica.

## COMPETÈNCIES / RESULTATS D' APRENENTATGE

-

Aprofundir en el coneixement de la síntesi orgànica.

Competències de gestió com ara la capacitat per a la planificació i gestió de temps i recursos, així com per a dirigir i prendre decisions.

Conèixer els mètodes disponibles per a la generació dels distints tipus d'enllaços així com per a la interconversió de grups funcionals.

Posseir habilitats socials, un bon nivell de comunicació oral i escrita, així com capacitat per a treballar en equip i amb persones de diferents procedències.

Posseir i comprendre coneixements que aportin una base o oportunitat de ser originals en el desenvolupament i / o aplicació d'idees, sovint en un context de recerca.

Que els estudiants posseïsquen les habilitats d'aprenentatge que els permeten continuar estudiant d'una forma que haurà de ser en gran manera autodirigida o autònoma.

Que els estudiants sàpiguen aplicar els coneixements adquirits i la seua capacitat de resolució de problemes en entorns nous o poc coneguts dins de contextos més amplis (o multidisciplinaris) relacionats



amb la seua àrea d'estudi.

Que els estudiants sàpiguen comunicar les conclusions (i els coneixements i les raons últimes que les sustenten) a públics especialitzats i no especialitzats d'una manera clara i sense ambigüitats.

Que els estudiants siguen capaços d'integrar coneixements i afrontar la complexitat de formular judicis a partir d'una informació que, sent incompleta o limitada, incloga reflexions sobre les responsabilitats socials i ètiques vinculades a l'aplicació dels seus coneixements i judicis.

Saber participar en debats i discussions, dirigir-los i coordinar-los i ser capaços de resumir-los i extraure d'ells les conclusions més rellevants i acceptades per la majoria.

Ser capaços d'accedir a ferramentes d'informació en altres àrees del coneixement i utilitzar-les apropiadament.

Ser capaços de valorar la necessitat de completar la seua formació científica, en llengües, en informàtica, assistint a conferències o cursos i/o realitzant activitats complementàries, autoavaluant l'aportació que la realització d'estes activitats suposa per a la seua formació integral.

Utilitzar les diferents tècniques d'exposició-oral, escrita, presentacions, panells, etc-per comunicar els seus coneixements, propostes i posicions.

## DESCRIPCIÓ DE CONTINGUTS

### 1. Oxidació en síntesi

Canvis en els estats d'oxidació de les molècules orgàniques: Concepte de nombre d'oxidació. Oxidació d'alcohols: Reactius de crom i manganés, oxidació amb dimetil sulfòxid via sals de alcoxisulfoni, reactius de iode hipervalent, ions oxoamoni, oxidació de Oppenauer. Oxidació d'alquens: Epoxidació amb peràcids, hidroperòxids i dioxirans. Dihidroxilació d'alquens amb tetròxid d'osmi. Oxidació de cetones: Reacció de Baeyer-Villiger. Oxidació al·lílica: diòxid de seleni i òxid cròmic. Mètodes biològics d'oxidació

### 2. Reducció en Síntesi

Introducció. Hidrogenacions catalítiques homogènies i heterogènies d'alquens i altres grups funcionals. Reducció amb metalls en dissolució: Reacció de Birch, reducció i acoblament reductiu de compostos carbonílics. Reduccions amb hidrurs metàl·lics: Quimioselectivitat en la reducció de compostos carbonílics. Reducció de Meerwein-Ponndorf-Verley. Reduccions a través de diacens: Reacció de Wolf-Kishner, reacció de Shapiro. Altres agents reductors: Iodur de samari. Transferència d'hidrur d'origen biològic.



### 3. Radicals, carbens i nitrens

Aspectes generals: Estabilitat de radicals, característiques de les reaccions radicalaries. Mètodes de generació de radicals. Reaccions de substitució radicalaria: Halogenació, autooxidació, reduccions amb hidrur de tributilestany. Reaccions d'addició radicalaria: Hidrohalogenació radicalaria d'alquens, addició de radicals acil. Reaccions de transferència d'H intramoleculares: Reacció de Hoffman-Loefer, fotòlisi de nitrils (reacció de Barton). Reaccions radicalaries tàndem i en cascada. Reaccions de transposició i fragmentació radicalaries. Carbens: estructura electrònica i generació de carbens. Reaccions de ciclopropanació. Reaccions d'inserció en enllaç C-H. Transposició de Wolf. Nitrens: estructura electrònica i generació de nitrens. Reaccions d'addició i inserció de nitrens. Reaccions a través de nitrogen deficient en electrons: Transposició de Curtius, transposició de Hofmann, transposició de Beckmann

### 4. Grups protectors

Característiques dels grups protectors. Mètodes de protecció/desprotecció de grups funcionals. Protecció ortogonal. Protecció temporal. Grups protectors en la síntesi de pèptids

### 5. Anàlisi retrosintètica. Desconnexions C-X

Conceptes bàsics: Desconnexió, interconversió de grups funcionals, sintó, reactiu. Desconnexions en compostos aromàtics: l'ordre dels successos. Desconnexions C-X d'un grup: en alcohols i derivats, en àcids carboxílics i derivats. Desconnexions C-X de dos grups: Compostos 1,3-, 1,2 i 1,1-difuncionalitzats

### 6. Desconnexions C-C d'un grup

Desconnexions 1,1-: síntesi d'alcohols i síntesis de compostos carbonílics. Desconnexions 1,2-: Síntesi d'alcohols i síntesis de compostos carbonílics. Desconnexions 1,3-: síntesi de compostos carbonílics.

### 7. Desconnexions C-C de dos grups: Relacions imparelles

Desconnexions en compostos 1,3-difuncionalitzats: compostos  $\beta$ -hidroxicarbonílics i compostos 1,3-dicarbonílics. Desconnexions en compostos 1,5-dicarbonílics



## 8. Desconnexions C-C de dos grups: Relacions parelles

Desconnexions en compostos 1,2-difuncionalitzats. Desconnexions en compostos 1,4-difuncionalitzats. Desconnexions en compostos 1,6-difuncionalitzats. Reconexions

### VOLUM DE TREBALL (HORES)

#### ACTIVITATS PRESENCIALS

Activitat	Hores
Teoria	20,00
Seminari	20,00
<b>Total hores</b>	<b>40,00</b>

#### ACTIVITATS NO PRESENCIALS

Activitat	Hores
Assistència a altres activitats	0,00
Elaboració de treballs individuals o en grup	0,00
Estudi i treball autònom	40,00
Preparació de classes	10,00
Preparació d'activitats d'avaluació	10,00
Resolució de casos pràctics	0,00
<b>Total hores</b>	<b>60,00</b>

### METODOLOGIA DOCENT

L'assignatura està estructurada de la següent manera:

**Classes teòriques (presencials).**- Les classes es dedicaran a discutir amb els estudiants els aspectes més complicats o aquells en els quals hagen tingut més dificultat en l'estudi previ del material facilitat. Aquestes classes es complementen amb el temps d'estudi i treball autònom.

**Classes de problemes.**- En aquestes classes es durà a terme l'aplicació específica dels coneixements que els estudiants hagen adquirit en les classes de teoria. Els estudiants hauran de, prèviament, haver treballat els problemes que es van a resoldre. La resolució d'aquests problemes es durà a terme alternativament pel professor o pels alumnes, bé en grup, bé de forma individualitzada.

**Treballs.**- Una possibilitat addicional, que serà duta a terme opcionalment pel professor, serà la realització d'un treball relacionat amb algun dels temes del programa i descrit en una publicació científica.



## AVALUACIÓ

Les parts de "Mètodes en Síntesi" (Temes 1-4) i "Estratègia Sintètica" (Temes 5-8) s'avaluaran **per separat** seguint el mateix esquema d'avaluació que es mostra a continuació. La nota final de l'assignatura serà la mitjana de la nota de les dues parts. Per superar l'avaluació serà obligatori obtenir una **nota mínima global de 4 a cada part i una nota final de l'assignatura igual o superior a 5**.

L'avaluació global de cada part es durà a terme de manera contínua pel professor al llarg de tot el curs i constarà de les seccions següents:

**1. Avaluació directa del professor.** El 20% de la nota correspondrà a l'avaluació directa del professor. Es consideraran els aspectes següents:

- Assistència i participació clara i raonada a les classes.
- Resolució de problemes i qüestions a classe.
- Esperit crític.

**2. Avaluació del treball de l'estudiant.** El 20% de la nota final correspondrà a la resolució i lliurament d'exercicis que seran enviats pel professor a través de l'Aula Virtual o per correu electrònic per tal que siguin resolts pels estudiants, en grup o individualment a discreció del professor. L'estudiant/grup haurà d'enviar les respostes pel canal indicat (Aula Virtual, correu electrònic) dins del període establert pel professor.

**3. Exàmens.** El 60% de la nota final s'obtindrà d'un examen escrit presencial de caràcter tradicional. Per superar l'avaluació de cada part caldrà obtenir una **puntuació mínima de 4/10 a l'examen corresponent**. L'examen constarà de qüestions teòriques i pràctiques relacionades amb el contingut de la matèria i hauran de ser de tal naturalesa que obliguen l'estudiant a relacionar la matèria desenvolupada als diferents temes del curs o amb continguts impartits en cursos anteriors del grau.

## BIBLIOGRAFIA



- Organic Chemistry . Clayden, J., Greeves, N., Warren, S., Wothers, P. Oxford University Press, Oxford, 2000
- Advanced Organic Chemistry: Part B: Reaction and Synthesis Carey, F. A.; Sundberg, R. J. 5th edition, 2008.
- Modern Methods of Organic Synthesis. Carruthers, W.; Coldham, I. Cambridge University Press. 2004.
- Organic Synthesis. The Disconnection Approach. Warren, S., Wyatt, P., 2nd edition, 2008, Wiley
- Protective Groups, Kociensky, P.J. Georg Thieme Verlag Stuttgart New York 2000
- Síntesis Totales. Retrosíntesis y Mecanismos. Carda, M., Falomir, E., Universitat Jaume I, Castellón, 2008.
- The Logic of Chemical Synthesis. Corey, E. J., Wiley, New York, 1989.