



PRESENTACIÓN

Breve descripción: La asignatura pretende profundizar en el conocimiento de todos los aspectos relacionados con la reactividad química y los mecanismos de reacción, como por ejemplo flujos electrónicos, representación espacial y estudio de estabildades de estados de transición e intermedios de reacción, quimioselectividad, estereoselectividad, etc... Dicho conocimiento permitirá predecir y justificar comportamiento químicos. En el segundo bloque de la asignatura, se profundizará en el diseño de procedimientos de síntesis de moléculas orgánicas de complejidad media, haciendo especial incidencia en los aspectos tratados en los mecanismos de reacción. De especial interés resultarán las síntesis asimétrica y estereoselectivas

- **Titulación:** Grado en Químicas y Doble Grado en Químicas y Bioquímica
- **Módulo/Materia:** Módulo II; Materia IV
- **ECTS:** 6
- **Curso, semestre:** 3er curso; 2º semestre
- **Carácter:** Obligatoria
- **Profesorado:** Daniel Plano Amatriain
- **Idioma:** Castellano
- **Aula, Horario:** Aula 34; Edificio Biblioteca de Ciencias (4 horas semanales)

COMPETENCIAS

Competencias Básicas:

- **CB1:** Que los estudiantes hayan demostrado poseer y comprender conocimientos en un área de estudio que parte de la base de la educación secundaria general, y se suele encontrar a un nivel que, si bien se apoya en libros de texto avanzados, incluye también algunos aspectos que implican conocimientos procedentes de la vanguardia de su campo de estudio.
- **CB2:** Que los estudiantes sepan aplicar sus conocimientos a su trabajo o vocación de una forma profesional y posean las competencias que suelen demostrarse por medio de la elaboración y defensa de argumentos y la resolución de problemas dentro de su área de estudio.
- **CB5:** Que los estudiantes hayan desarrollado aquellas habilidades de aprendizaje necesarias para emprender estudios posteriores con un alto grado de autonomía.

Competencias Generales:

- **CG1:** Planificar y organizar el tiempo y gestionar la propia formación continua, actualizando el conocimiento de las innovaciones del ámbito científico y saber analizar las tendencias de futuro.
- **CG2:** Pensar de forma integrada y abordar los problemas desde diferentes perspectivas. Tener razonamiento crítico. Aportar soluciones a problemas en el ámbito científico.



Universidad de Navarra

- **CG6:** Usar correctamente el método de inducción. Ser capaz de generalizar el conocimiento obtenido en una ocasión a otros casos u ocasiones semejantes que puedan presentarse en el futuro.

Competencias específicas a adquirir por los alumnos en la Materia IV (Química Orgánica) del Módulo II (Fundamentos Teóricos de la Química) que se integra en el Plan de Estudios del Grado de Química:

- **CE1:** Analizar y resolver problemas cualitativos y cuantitativos según modelos previamente desarrollados, así como reconocer nuevos problemas y planificar de estrategias para su resolución.
- **CE2:** Procesar, computar, evaluar, interpretar y sintetizar datos e información Química.
- **CE7:** Conocer los elementos químicos y sus compuestos -orgánicos, inorgánicos y organometálicos- más relevantes, y los grupos funcionales en moléculas orgánicas, así como sus propiedades, aplicaciones y principales vías de obtención o rutas de síntesis.
- **CE10:** Conocer los tipos de reacciones Químicas, además de su cinética y catálisis. Comprender la aplicación de las reacciones a los procedimientos usados en el análisis químico para identificar, caracterizar y determinar los compuestos químicos.

PROGRAMA

I. MECANÍSTICA DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS

TEMA 01. Mecanismos de las reacciones orgánicas. Definición de mecanismo de reacción. Objetivos del estudio de un mecanismo de reacción. Aproximaciones a un mecanismo de reacción y validación del mismo. Aspectos claves en el estudio de un mecanismo de reacción.

TEMA 02. Instrumentos para el estudio de mecanismos de reacción. Utilización de datos cinéticos. Medida experimental. Empleo de isótopos: efectos isotópicos y uso de trazadores. Manejo de datos estereoquímicos como criterio de validación para mecanismos de reacción.

TEMA 03. Estudio de intermedios de reacción. Vida media, estructura, geometría, estabilidad, reactividad y procedimientos de formación de las especies intermedias de reacción: Carbocationes. Carbaniones. Radicales. Carbenos. Nitrenos. Bencinos. Detección de los intermedios. Resonancia de spin electrónico: una técnica instrumental específica para el estudio de radicales. Atrapado de intermedios de reacción.

TEMA 04. Mecanismos de las reacciones de sustitución. Descripción de los procesos de sustitución. Sustitución nucleófila alifática: cinéticas 1 y 2. Repercusiones estereoquímicas del mecanismo de reacción seguido: inversión, retención y racemización. Sustitución electrófila aromática (SEA). Sustitución nucleófila aromática: SN1, SN2, adición-eliminación y eliminación-adición.

TEMA 05. Mecanismos de las reacciones de adición. Descripción de los procesos de adición. Adiciones electrófila y nucleófila a carbonos alifáticos insaturados. Adiciones a carbonilos.

TEMA 06. Mecanismos de las reacciones de eliminación. Descripción de los procesos de eliminación. Clasificación: eliminaciones α , β y γ . Eliminaciones β : E1, E2 y E1cB. Teoría del estado de transición E2 variable. Eliminación de Hofmann. Orientación y estereoquímica en las reacciones de eliminación.



Universidad de Navarra

TEMA 07. Mecanismos de las reacciones vía radical, carbeno y nitreno. Descripción y estudio de algunos casos prácticos.

TEMA 08. Mecanismos de las reacciones de sustitución sobre el acilo. Descripción de los procesos de sustitución en el acilo. Grupos funcionales conteniendo acilo. Mecanismo de adición-eliminación vía intermedio tetraédrico. Mecanismo vía intermedio catión acilo. Mecanismo concertado. Teoría del estado de transición variable.

TEMA 09. Mecanismos de procesos que cursan con transposición. Descripción y estudio de algunos casos prácticos: pinacol-pinacolona, hidroperóxidos, Beckmann, degradación de Hofmann, Wolff, Curtius, dienona-fenol, Baeyer-Villiger.

TEMA 10. Mecanismos de las reacciones de ciclación. Reacciones de ciclación. Dificultades para la ciclación. Reglas de Baldwin. Ciclaciones intramoleculares. Procesos de alquilación, acilación, condensación, sustitución, adición y adición-eliminación. Carbociclos y heterociclos. Ciclaciones radicálicas. Ciclaciones vía carbeno y vía nitreno. Reacciones de apertura de anillos. Procesos de expansión y contracción de ciclos. Estudio de casos prácticos de todos los procesos.

II. SÍNTESIS ORGÁNICA

TEMA 11. Introducción a la Síntesis Orgánica. Planificación de una síntesis. Estudio y aplicación del Análisis Retrosintético. Método de las desconexiones. Sintones. Equivalentes sintéticos. Instrumentos para la planificación de síntesis.

TEMA 12. Estrategias en Síntesis Orgánica. Elección de la secuencia adecuada de pasos. Quimioselectividad. Protección de grupos funcionales para: alcoholes, dioles, ácidos carboxílicos, aminas, compuestos carbonílicos. Grupos protectores soportados sobre polímeros. Regioselectividad. Aspectos estereoquímicos. Estereoselectividad: síntesis asimétricas.

TEMA 13. Reacciones de transferencia de carbaniones mediante compuestos organometálicos. Reactivos de Grignard. Organolíticos. Derivados de organocobre. Derivados de organocadmio. Derivados de organocinc. Acetiluros metálicos. Catalizadores metálicos para reacciones de acoplamiento cruzado.

TEMA 14. Reacciones de sustitución en posición α de un grupo electroatrayente vía carbaniones estabilizados. Características de los hidrógenos en α . Halogenación de compuestos carbonílicos. Formación de enolatos. Alquilación de enolatos. Acilación directa de cetonas, ésteres, nitrilos y nitroderivados. Síntesis malónica. Síntesis acetoacética.

TEMA 15. Reacciones de condensación de carbonos electrófilos con carbaniones estabilizados. Condensación aldólica y aldólica mixta. Condensación de Knoevenagel. Condensación de Claisen y Claisen mixta. Condensación de Dieckman. Condensación de Michael. Reacciones vía enamina (Stork). Ciclación de Robinson. Condensación de Stobbe. Reacción de Darzens. Reacción de Mannich.

TEMA 16. Reacciones vía carbanión estabilizado por heteroátomos. Reacción de Wittig. Formación de iluros. Procesos *umpolung*. Formación de bisticarbaniones.

TEMA 17. Reacciones de formación de enlaces carbono-heteroátomo. Enlace carbono-halógeno. Enlaces carbono-oxígeno y carbono-azufre. Enlace carbono-nitrógeno.



TEMA 18. Reacciones pericíclicas de cicloadición concertada. Definición y descripción. Concepto de suprafacial y antarafacial. Procesos [2+2]: ciclodimerización de eteno. Procesos [4+2]: reacción de Diels-Alder. Estereoquímica y reactividad de Diels-Alder: geometría, inducción y orbitales frontera. Utilidad en síntesis.

TEMA 19. Reacciones de reducción. Sistemas de reducción. Hidrogenación catalítica heterogénea y homogénea. Condiciones experimentales. Hidrogenadores. Grupos funcionales reducibles por hidrogenación catalítica. Mecanismo y estereoquímica. Reducción mediante hidruros metálicos: mecanismo, estereoquímica y grupos funcionales reducibles. Reducción por metales en disolución: mecanismo, estereoquímica y grupos funcionales reducibles. Reducción de Clemensen. Reducción de Birch.

TEMA 20. Reacciones de oxidación. Concepto orgánico de oxidación. Procesos de oxidación. Reactivos oxidantes. Tipos y mecanismos de oxidación. Oxidación de hidrocarburos. Oxidación de funciones oxigenadas. Oxidación de funciones nitrogenadas y azufradas.

III. HETEROCICLOS

TEMA 21. Síntesis de heterociclos de tres y cuatro eslabones. Estructura, propiedades, procedimientos de síntesis y reactividad de aziridinas, oxiranos y tiiranos. Estructura, propiedades, procedimientos de síntesis y reactividad de azetidinas, oxetanos y tietanos.

TEMA 22. Síntesis de heterociclos de cinco eslabones. Estructura, propiedades, procedimientos de síntesis y reactividad de furano, tiofeno, pirrol y sus derivados. Anillos con dos o más heteroátomos: diazoles, oxazoles y tiazoles.

TEMA 23. Síntesis de heterociclos de seis eslabones. Estructura, propiedades, procedimientos de síntesis y reactividad de piridinas y sus derivados. Anillos con dos o más heteroátomos: diazinas, triazinas, oxacinas y tiazinas. Anillos con oxígeno.

ACTIVIDADES FORMATIVAS

- El **programa teórico** se desarrollará fundamentalmente a través de la exposición en clase de los temas aunque intercalando constantemente supuestos de aplicación práctica. Se emplearán audiovisuales y otras metodologías según objetivos. Los apuntes de clase y las presentaciones PowerPoint, que se suministrarán al estudiante, deben completarse con la bibliografía recomendada. Como trabajo personal el estudiante deberá recuperar y revisar su material didáctico del curso anterior de Química Orgánica general estudiado. La asistencia a clase es esencial para facilitar el aprendizaje.
- Los **aspectos prácticos** se tratarán orientándolos al aprendizaje basado en problemas. El esquema didáctico general se estructura hacia la mínima transmisión de conocimientos y la máxima potenciación de las capacidades de análisis, síntesis, deductiva y creatividad que preparen al alumno para la resolución de los problemas profesionales en este área. Los casos prácticos se tratarán en forma de Seminarios de aplicación en los que se describirán la mecánica de resolución de problemas. Los ejercicios resueltos en estas sesiones son totalmente representativos de los que se propondrán en los exámenes. La **asistencia** a estos **Seminarios es recomendable**. Dentro del trabajo personal a realizar por el estudiante está la resolución del mayor número posible de ejercicios del libro de problemas recomendado que no se realicen en los Seminarios o en clase.



EVALUACIÓN

CONVOCATORIA ORDINARIA

Las siguientes indicaciones sirven tanto para la convocatoria ordinaria de mayo como para la extraordinaria de junio. Los estudiantes que repitan la asignatura tendrán la misma consideración que los que la cursan por primera vez.

- Actividades de **evaluación continua**:
 - **Prueba sobre mecanismos de reacción y ejercicios propuestos en clase [20% nota final]**. Resolución de un problema propuesto sobre mecanismos de reacción estudiados mediante examen a realizar a mediados de marzo. Durante las clases se propondrán varios ejercicios para que el alumno resuelva en clase y/o casa y pueda entregar al profesor para su evaluación.
 1. Las pruebas de evaluación continua tienen validez para las dos convocatorias de cada curso pero no para el curso siguiente (repetidores).
 - **Examen final [80% nota final]**. Consecuentemente con lo expuesto en esta Guía, el examen final se orientará mayoritariamente (80%) a valorar la capacidad de resolución de casos prácticos, la creatividad e iniciativa, la interpretación y manejo de datos y la predicción de comportamiento de sistemas químicos definidos. Por otra parte, aunque con una menor incidencia (20%), se controlarán los conocimientos teóricos directos de la asignatura. El examen, en consecuencia, constará de cinco preguntas: una pregunta que contendrá cuatro cuestiones cortas de conocimientos teóricos y cuatro problemas prácticos con la siguiente temática:
 - **1.** Estudio de una reacción orgánica dada en cuanto a aspectos cinéticos, mecanísticos, termodinámicos y/o estereoquímicos. Interpretación y/o predicción de comportamientos y reactividad.
 - **2.** Proposición de un mecanismo de reacción razonable para una transformación química indicada.
 - **3.** Predicción y justificación de productos mayoritarios y secundarios de una serie de reacciones seriadas.
 - **4.** Descripción detallada de análisis retrosintético y síntesis directa para una molécula propuesta.
 - **5.** Cuatro cuestiones cortas de conocimientos teóricos

LAS CINCO PREGUNTAS DEL EXAMEN TIENEN EL MISMO VALOR: **2 PUNTOS**.

PARA APROBAR LA ASIGNATURA ES NECESARIO OBTENER AL MENOS 4 PUNTOS EN EL EXAMEN FINAL (condicionado a que la nota media con las actividades de evaluación continua llegue a 5 puntos).

CONVOCATORIA EXTRAORDINARIA

La convocatoria extraordinaria de junio seguirá las mismas indicaciones recogidas en las convocatorias ordinarias. Los estudiantes que repitan la asignatura tendrán la misma consideración que los que la cursan por primera vez.

HORARIOS DE ATENCIÓN



Dr. Daniel Plano Amatriain (dplano@unav.es)

- Despacho 4E05. Edificio de Ciencias. Planta 4ª
- Horario de tutoría: Martes de 13:00 a 14:00h

BIBLIOGRAFÍA

RECOMENDADA :

- P. Ballesteros, R. M. Claramunt, D. Sanz y E. Teso, 2013. "Química Orgánica Avanzada". UNED. [Localízalo en la Biblioteca](#) (libro electrónico); 1ª ed. 2001 [Localízalo en la Biblioteca](#)
- M.B. Smith "March's advanced organic chemistry : reactions, mechanisms, and structure" 5th edition. 2001 John Wiley and Sons. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- F.A. Carey, R.J. Sundberg, 5th ed. 2007 . "Advanced Organic Chemistry". Part. A [Localízalo en la Biblioteca](#) (libro electrónico); Part. B [Localízalo en la Biblioteca](#) (libro electrónico). 4th edition. 2000. Plenum Press, N.Y. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- V.K. Ahluwalia, 2007. "Organic Reaction Mechanisms". 3th edition. Narosa. India.
- P. Ballesteros, P. Cabildo, R.M. Claramunt y D. Sanz, 1ª ed. 2001. "Síntesis Orgánica". UNED. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- M.B. Smith. "Organic Synthesis". 4th ed. 2017 [Localízalo en la Biblioteca](#) (libro electrónico); 3th Ed. 2011 Academic Press. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- S. Warren, P. Wyatt, 2nd ed. 2008. "Organic Synthesis: The Disconnection Approach". Wiley. [Localízalo en la Biblioteca](#)

COMPLEMENTARIA

- R. Bruckner, 2002. "Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms" Academic Press. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- M.G. Moloney, 2000. "Reaction Mechanisms at a Glance". Blackwell Science. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- P. J. Kocieriski, Corr. ed. 2000. "Protecting Groups". Georg Thieme Verlag. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- S. Esteban, P. Cornago y C. Barthélemy, 1992 "Química Orgánica Heterocíclica". UNED. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- T.L. Gilchrist, 1997. "Heterocyclic Chemistry". 3rd ed. . Addison Wesley Longman. England. [Localízalo en la Biblioteca](#)
- G.S. Zweifel, M.H. Nantz, 2007. "Modern Organic Synthesis: An Introduction". Ed. W.H. Freeman.