17-18

GRADO EN QUÍMICA
TERCER CURSO

GUÍA DE ESTUDIO COMPLETA

SÍNTESIS ORGÁNICA Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

CÓDIGO 61033077

UNED

17-18

SÍNTESIS ORGÁNICA Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

CÓDIGO 61033077

ÍNDICE

PRESENTACIÓN Y CONTEXTUALIZACIÓN
REQUISITOS Y/O RECOMENDACIONES PARA CURSAR LA ASIGNATURA
EQUIPO DOCENTE
TUTORIZACIÓN Y SEGUIMIENTO
COMPETENCIAS QUE ADQUIERE EL ESTUDIANTE
RESULTADOS DE APRENDIZAJE
CONTENIDOS
METODOLOGÍA
PLAN DE TRABAJO
SISTEMA DE EVALUACIÓN
BIBLIOGRAFÍA BÁSICA
BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA
RECURSOS DE APOYO Y WEBGRAFÍA
GLOSARIO
TUTORIZACIÓN EN CENTROS ASOCIADOS

Nombre de la asignatura	SÍNTESIS ORGÁNICA Y DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL
Código	61033077
Curso académico	2017/2018
Departamento	QUÍMICA ORGÁNICA Y BIO-ORGÁNICA
Títulos en que se imparte	GRADO EN QUÍMICA (grado seleccionado)
Curso	TERCER CURSO
Tipo	OBLIGATORIAS
Nº ETCS	6
Horas	150.0
Periodo	SEMESTRE 2
Idiomas en que se imparte	CASTELLANO

PRESENTACIÓN Y CONTEXTUALIZACIÓN

“Síntesis Orgánica y Determinación Estructural” pertenece al conjunto de asignaturas que constituyen la materia "Química Orgánica" del Grado y se integra dentro del módulo de "Materias Fundamentales" de carácter obligatorio.
Desde que Wöhler sintetizó la urea en 1828, millones de moléculas orgánicas, de mayor o menor complejidad, han sido sintetizadas hasta nuestros días. El proceso sintético puede considerarse como un arte o como una ciencia. Así, Woodward (Premio Nobel de Química en 1965) lo describió como una fuente de emoción, provocación y aventura, atribuyéndole el calificativo de «arte noble». Por el contrario, Corey (Premio Nobel de Química en 1990) considera que la síntesis orgánica es una actividad esencialmente lógica y racional.
En la actualidad, y según el Profesor Nicolaou de los prestigiosos Institutos Scripps de La Jolla, la investigación y el desarrollo de la síntesis orgánica contiene dos enfoques principales que se encuentran interrelacionados: la preparación de moléculas y el desarrollo de nuevos métodos de síntesis.
El trabajo sintético está íntimamente ligado al análisis orgánico que permite elucidar las estructuras obtenidas en el proceso sintético. La determinación de estructuras en Química Orgánica se hace con técnicas espectroscópicas como son: Espectroscopía Ultravioleta-visible (UV); Resonancia Magnética Nuclear (RMN); Espectroscopía Infrarroja (IR) y Espectrometría de Masas (MS). Los métodos espectroscópicos tienen mucha importancia en Química Orgánica, y pueden ser bastante específicos a la hora de elucidar la estructura de los componentes de una mezcla y su proporción relativa.

REQUISITOS Y/O RECOMENDACIONES PARA CURSAR LA ASIGNATURA

Es recomendable que antes de cursar esta asignatura se tengan superadas las asignaturas de primer curso que forman parte de la materia “Química”, así como las asignaturas "Química Orgánica I" y "Química Orgánica II", de segundo curso del grado en Química. Es aconsejable cursar las asignaturas que comprenden cada materia de acuerdo al orden presentado en el plan de estudios.

EQUIPO DOCENTE

Nombre y Apellidos	DOLORES SANTA MARIA GUTIERREZ
Correo Electrónico	dsanta@ccia.uned.es
Teléfono	91398-7336
Facultad	FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento	QUÍMICA ORGÁNICA Y BIO-ORGÁNICA

Nombre y Apellidos	MARIA DE LOS ANGELES FARRAN MORALES
Correo Electrónico	afarran@ccia.uned.es
Teléfono	91398-7325
Facultad	FACULTAD DE CIENCIAS
Departamento	QUÍMICA ORGÁNICA Y BIO-ORGÁNICA

TUTORIZACIÓN Y SEGUIMIENTO

El equipo docente tutorizará y seguirá el aprendizaje de los estudiantes a través del Curso Virtual de la asignatura en la plataforma aLF de forma telemática, que será la principal herramienta de comunicación entre el estudiante y el equipo docente. En dicho curso podrán desarrollarse tutorías virtuales.

Por otro lado, los profesores tutores intercampus también atenderán, a través de los foros creados para ello, a las dudas sobre los contenidos de las grabaciones que han realizado en sus tutorías virtuales.

La forma de contactar con el equipo docente será utilizando el curso virtual, bien a través del correo de equipo docente para consultas privadas, o bien a través de los foros para consultas públicas. También podrán realizar consultas en el horario de guardia de la asignatura en la Sede Central, excepto en períodos de vacaciones, días no lectivos y semanas de celebración de exámenes.

El profesorado se encuentra en la Sede Central cuya dirección es:

Facultad de Ciencias de la UNED

Paseo Senda del Rey, 9

28040 Madrid

HORARIO DE ATENCIÓN DEL EQUIPO DOCENTE

Profesorado	Horario de atención	Teléfono	Correo electrónico
Mª de los Ángeles Farrán Morales	Lunes y Miércoles 15:00-17:00 h	91 3987325	afarran@ccia.uned.es
Dolores Santa María Gutiérrez	Martes 15:00-19:00 h	91 3987336	dsanta@ccia.uned.es

COMPETENCIAS QUE ADQUIERE EL ESTUDIANTE

Competencias genéricas

•Planificación y organización.
•Manejo adecuado del tiempo.
•Análisis y síntesis.
•Aplicación de los conocimientos a la práctica.
•Razonamiento crítico.
•Toma de decisiones.
•Motivación por la calidad.
•Comunicación y expresión escrita.
•Comunicación y expresión matemática, científica y tecnológica.
•Competencia en el uso de las TIC.
•Competencia en la búsqueda de información relevante.
•Competencia en la gestión y organización de la información.
•Competencia en la recolección de datos, el manejo de bases de datos y su presentación.
•Iniciativa y motivación.

Competencias específicas

•Conocimiento y comprensión de los hechos esenciales, conceptos, principios y teorías relacionadas con las áreas de la Química.
•Conocimiento de la terminología química: nomenclatura, términos, convenios y unidades.
•Conocimiento de los principales elementos y compuestos orgánicos e inorgánicos, así como biomoléculas, sus rutas sintéticas y su caracterización.
•Una base de conocimientos que posibilite continuar los estudios en áreas especializadas de Química o áreas multidisciplinares y en múltiples dominios de aplicación, tanto tradicionales como nuevos.
•Capacidad de aplicar los conocimientos de Química a un desarrollo sostenible en los contextos industrial, económico, medioambiental y social.
•Habilidad para evaluar, interpretar y sintetizar datos e información química.
•Capacidad para relacionar la Química con otras disciplinas.
•Conocimiento de los principios fisicoquímicos fundamentales que rigen la Química.

RESULTADOS DE APRENDIZAJE

•Planificar y realizar una síntesis orgánica de un modo racional. ´

•Aplicar el análisis retrosintético y evaluar la reactividad e interconversión de grupos funcionales.

•Utilizar los mecanismos de reacción como instrumento para explicar, predecir y controlar las reacciones orgánicas.

•Comprender las correlaciones entre la estructura molecular y las características espectroscópicas.

•Comprender y predecir el comportamiento y reactividad de grupos funcionales y moléculas a partir del análisis de su estructura obtenida mediante datos espectroscópicos.

•Desarrollar habilidades para la aplicación de las técnicas espectroscópicas a la elucidación estructural de los compuestos orgánicos.

CONTENIDOS

BLOQUE TEMÁTICO 1. SÍNTESIS ORGÁNICA

El programa de la asignatura está dividido en dos bloques temáticos; el primero de ellos, constituido por seis temas, está dedicado al estudio de la Síntesis Orgánica. En ellos se presentan los conceptos y métodos que permiten la aplicación del análisis retrosintético, la evaluación de la reactividad e interconversión de grupos funcionales, las estrategias para la formación de enlaces carbono-carbono y carbono-heteroátomo, etc.
El programa de este bloque se encuentra recogido en el texto "Síntesis Orgánica", editado por la UNED, que se indica en la bibliografía básica. Así mismo, todos los temas de este bloque estarán a disposición del estudiante en el curso virtual.

TEMA 1. Concepto y estrategias en Síntesis Orgánica

Contenidos

1.1. Concepto de Síntesis Orgánica
1.2. Síntesis de moléculas complejas.
1.2.1. Secuencias lineales
1.2.2. Secuencias convergentes
1.3. Tipos de síntesis
1.3.1. Síntesis total o parcial

1.3.2. Síntesis combinatorias
1.4. Estereoquímica de la síntesis
1.4.1. Síntesis estereoselectivas
1.4.2. Síntesis estereoespecíficas
1.5. Diseño de planes de síntesis.
1.5.1. Análisis retrosintético
1.5.2. Método de las desconexiones
1.6. Grupos protectores
1.6.1. Protección de alcoholes
1.6.2. Protección de dioles
1.6.3. Protección de ácidos carboxílicos
1.6.4. Protección de grupos amino
1.6.5. Protección de grupos carbonilo

Planteamiento del Tema

Para una elaboración racional de un plan de síntesis se deben considerar dos aspectos fundamentales y relacionados: la construcción del esqueleto carbonado y la manipulación de los grupos funcionales. Además, cualquier plan realista tendrá en cuenta todos los problemas y factores estereoquímicos implicados en el mismo. La síntesis de cualquier molécula orgánica que contenga uno o más de un elemento estereogénico deberá planearse de modo que resulte lo más estereoselectiva posible. Como ejemplo se puede citar la molécula del antibiótico monensina, poliéter que contiene diecisiete centros estereogénicos. Se entiende por síntesis estereoselectiva aquella que da lugar a un estereoisómero en proporción considerablemente superior a todos los demás posibles. Cuando los estereoisómeros son enantiómeros se habla de síntesis enantioselectiva, si por el contrario son diastereómeros se denomina síntesis diastereoselectiva. La presencia en la molécula de un centro estereogénico puede actuar como elemento de control en la creación de un nuevo centro y que predomine uno de los diastereómeros: inducción estereoslectiva. Por el contrario, la síntesis asimétrica supone la síntesis de moléculas quirales a partir de moléculas no quirales en las que se produce una inducción estereoselectiva mediante un auxiliar quiral, resultando la formación predominante de uno de los enantiómeros.

Para la elaboración de un plan de síntesis, debe procederse en sentido inverso al que se seguirá en el laboratorio: análisis retrosintético (estudiar los apartados 1.4. de tema 1 del Texto Síntesis Orgánica y el 13.5 del Texto Química Orgánica Avanzada editados por la UNED). Se empieza por el producto final y se va retrocediendo hasta los posibles productos de partida. Corey denomina este proceso antitético, introduciendo el término transformación en contraposición a reacción que da lugar a los sintones mediante un proceso de desconexiones. Este análisis, que parte del producto final, llega a un conjunto lógico limitado

de estructuras que pueden ser transformadas repetidas veces en sus productos de partida, formando así el árbol de síntesis de Corey. La evaluación de cada uno de los caminos alternativos resulta algunas veces casi inmediata, pero en otras puede ser muy complicada. En estos casos, el uso de computadoras facilita enormemente la tarea.

Grupos protectores. Cuando el químico orgánico se propone la síntesis de moléculas polifuncionalizadas, se encuentra con el problema de la Quimioselectividad, que consiste en la reactividad selectiva de un sólo grupo funcional en moléculas que contienen dos o más grupos funcionales iguales o distintos. Considerando como ejemplo más sencillo aquellas moléculas que contienen sólo dos grupos funcionales, se pueden presentar las siguientes circunstancias:

1. Reactividad relativa de dos grupos funcionales distintos: a) Reaccionará siempre el grupo más reactivo, b) Cuando se quiera hacer reaccionar el menos reactivo pueden seguirse dos estrategias: Cambiar las condiciones para exaltar la reactividad del grupo menos reactivo o utilizar grupos protectores que bloquean el grupo más reactivo.
2. Reacción de sólo un grupo de dos grupos funcionales idénticos: a) Solamente reaccionará un grupo cuando el producto de la reacción sea menos reactivo que el producto inicial, b) Utilización de un equivalente de reactivo y c) Utilización de derivados que sólo puedan reaccionar una vez.

Grupos Protectores (GP): Son aquellos grupos que una vez introducidos adecuadamente en una molécula permiten solucionar el problema de la quimioselectividad.

Propiedades de un Grupo Protector: 1. Facilidad de incorporación y eliminación; 2. Resistencia a la mayor variedad de reactivos, principalmente a aquellos que van a reaccionar con el grupo funcional desprotegido. 3. No deberán contener funcionalizaciones adicionales que puedan dar lugar a reacciones secundarias y 4. No generarán nuevos centros quirales.

La preparación de compuestos protegidos mediante la utilización de reactivos soportados sobre polímeros ha encontrado gran aplicabilidad en síntesis, especialmente de polipéptidos. Se ha utilizado para proteger grupos -COOH terminales formando enlaces de tipo éster: RCOOR' -P, alcoholes como P-tritiléteres y 1,2 y 1,3-dioles como P-fenilboronatos (apartado 17.4 del Tema 17 del Texto Síntesis Orgánica editado por la UNED).

TEMA 2. Formación de enlaces carbono-carbono I: reacciones de compuestos organometálicos

Contenidos

2.1. Concepto de compuesto organometálico

2.2. Reactivos de Grignard
2.2.1. Reacciones de alquilación
2.2.2. Reacciones con compuestos carbonílicos
2.2.3. Reacciones con iminas, oximas, isocianatos y nitrilos
2.2.4. Reacciones con derivados carbonílicos conjugados con un doble enlace
2.3. Organolíticos
2.3.1. Preparación
2.3.2. Reacciones
2.4. Derivados de organocadmio y de organocinc
2.4.1. Preparación
2.4.2. Reacciones
2.5. Derivados de organocobre (I)
2.5.1. Reacciones de organocupratos de Litio: R_2CuLi
2.5.2. Reacciones de organocobre (I): RCu
2.6. Reacciones de compuestos organometálicos derivados de alquinos terminales
2.6.1. Derivados de sodio, litio y magnesio
2.6.2. Derivados de alquinilcobre (I)

Planteamiento del Tema

En general en el término compuesto organometálico están incluidas no sólo aquellas moléculas cuyos grupos alquilo o arilo están unidos directamente al metal, sino también los alcóxidos, los arilóxidos, las sales metálicas de los ácidos orgánicos y una gran variedad de compuestos de coordinación.

En este tema se estudiarán solamente aquellos organometálicos que presentan interés en la formación de enlaces carbono-carbono. En concreto los compuestos de Grignard y su adición a dobles y triples enlaces; los organolíticos con su preparación y sus diferentes reacciones; los derivados de organocadmio, de organocinc y organocobre y finalmente, los derivados organometálicos de alquinos terminales.

TEMA 3. Formación de enlaces carbono-carbono II: carbaniones estabilizados por grupos atrayentes de electrones

Contenidos

3.1. Carbaniones estabilizados por dos grupos atrayentes de electrones
3.1.1. Reacciones de alquilación con haluros de alquilo, alilo y bencilo
3.1.2. Hidrólisis de los productos alquilados

3.1.3. Reacciones de acilación
3.1.4. Reacciones de condensación
3.1.5. Reacciones con compuestos carbonílicos alfa-beta no saturados
3.2. Carbaniones estabilizados por un grupo atrayente de electrones
3.2.1. Reacciones de alquilación
3.2.2. Reacciones de acilación
3.2.3. Rutas indirectas para preparar aldehídos y cetonas alquilados en posición alfa
3.2.3.1. Rutas para preparar aldehídos alfa-alquilados
3.2.3.2. Rutas para preparar cetonas alfa-alquiladas: “enolatos específicos”
3.2.4. Reacciones de condensación
3.2.4.1. Autocondensación de aldehídos y cetonas
3.2.4.2. Condensaciones mixtas
3.2.5. Reacción de Michael

Planteamiento del Tema

Se estudiarán las reacciones de aquellos carbaniones que se encuentran estabilizados por grupos atrayentes de electrones (-M), también conocidos como enolatos. Los grupos $-CH_2-$ y -CH- unidos a grupos atrayentes de electrones presentan carácter ácido (consultar tabla 6.1 del Tema 6 del texto Síntesis Orgánica publicado por la UNED) y se desprotonan en medio básico para originar los correspondientes enolatos. La acidez de los enlaces C-H es debida a la combinación del efecto inductivo atrayente de electrones y a la estabilización por resonancia del anión formado. El orden de activación de los grupos -M es el siguiente: NO_2 >COR >SO_2R >CO_2R >CN >C_6H_5. La formación del anión enolato tiene lugar mediante una reacción de equilibrio entre el compuesto con grupos -M y la base en el que el disolvente interviene en un equilibrio competitivo con el enolato. Hay que tener la seguridad de que existe la concentración adecuada del enolato por lo que el disolvente y el ácido conjugado de la base deben ser mucho más débiles que el compuesto metilénico activado. Por ejemplo, el metóxido sódico se utilizará en metanol (pKa = 18 y no en agua (pKa = 16), o el amiduro sódico en amoniaco líquido (pKa = 9,25) y no en metanol (pKa =18).
Los compuestos que contienen un sólo grupo atrayente de electrones (Tema 7 del texto Síntesis Orgánica publicado por la UNED) tienen un carácter ácido mucho menor (pKa = 19-27) que aquellos que se encuentran estabilizados por dos grupos (pKa = <13) (Tema 6 del texto Síntesis Orgánica publicado por la UNED).

TEMA 4. Formación de enlaces carbono-carbono III: carbaniones estabilizados por fósforo, azufre y silicio

Contenidos

4.1. Carbaniones estabilizados por fósforo. Reacción de Wittig

4.1.1. Iluros no estabilizados.

4.1.2. Iluros estabilizados

4.1.3. Control estérico de la reacción de Wittig

4.1.4. Reacción de Wadsworth-Emmons-Horner

4.2. Carbaniones estabilizados por dos átomos de azufre

4.2.1. Reacciones de alquilación

4.3. Carbaniones estabilizados por silicio: Reacción de Peterson

Planteamiento del Tema

Carbaniones estabilizados por fósforo. Los carbaniones formados por desprotonación de las sales de alquiltrifenifosfonio conducen a iluros que están estabilizados en forma de fosforanos. Los iluros son nucleófilos muy fuertes que pueden ser C-alquilados o C-acilados por una gran variedad de reactivos. La reacción que tiene una mayor relevancia en síntesis es aquella que transcurre con aldehídos y cetonas denominada, reacción de Wittig, para producir alquenos y óxido de trifenilfosfina (Tema 8 del texto Síntesis Orgánica publicado por la UNED).

Dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes del haluro de alquilo que forma la sal de fosfonio, los iluros producidos pueden considerarse estabilizados o no. Así los que contienen hidrógenos o grupos alquilo pequeños requieren bases muy fuertes como butil-litio o fenil-litio para desprotonarse. El iluro formado, no estabilizado, es tanto de carácter básico como nucleófilo muy fuerte, semejante a los reactivos de Grignard.

Los iluros estabilizados presentan grupos atrayentes de electrones (efecto mesómero -M) y requieren para formarse un medio básico débil. El iluro es lo suficientemente estable para ser aislado, sin embargo, su carácter nucleófilo es menor y reacciona con dificultad con grupos carbonílicos con baja electrofília. Este es el caso de los carbaniones estabilizados derivados de ésteres de fosfonato que se utilizan, en algunos casos, como método alternativo a la reacción de Wittig parala formación de alquenos.

Carbaniones estabilizados por azufre. Los carbaniones estabilizados por dos átomos de azufre de mayor utilidad sintética son los 1,3-ditianos y sus 2-alquil derivados. Los 1,3-ditianos son ditioacetales por lo que son fácilmente hidrolizados a aldehídos y cetonas. La alquilación con electrófilos conduce al final del proceso a compuestos carbonílicos alquilados en el carbono carbonílico. Esta reacción sería imposible con el grupo C=O libre por lo que este proceso se conoce cono de polaridad inversa (Umpolung).

Carbaniones estabilizados por silicio. El silicio estabiliza carbocationes en posición ßdebido a su carácter electropositivo. Así, los orbitales del enlace silicio-carbono se encuentran

polarizados y pueden solaparse con el orbital *p* vacío del átomo de carbono.

TEMA 5. Formación de enlaces carbono-carbono IV

Contenidos

5.1. Alquenos, arenos y heteroarenos nucleófilos
5.1.1. Reacciones de alquilación
5.1.2. Reacciones de acilación
5.1.3. Reacciones de adición y condensación con compuestos carbonílicos
5.2. Formación de ciclos
5.2.1. Ciclación intramolecular por interacción electrófilo-nucleófilo. Reacción de Dieckmann
5.2.1.1. Adición de Michael en procesos de formación de anillos. Anelación de Robinson
5.2.2. Reacciones de cicloadición de Diels-Alder

Planteamiento del Tema

Especies nucleófilas neutras. En el tema 4 se han analizado los métodos de formación de enlaces carbono-carbono con carbaniones, sin embargo existen otro tipo de especies nucleófilas que no tienen carga neta negativa sino que son especies neutras. En el apartado 8.3 del Tema 8 del texto Síntesis Orgánica publicado por la UNED, se estudian los alquenos, arenos y heteroarenos nucleófilos. Entre estos destacamos las enaminas por su importancia en la alfa-alquilación indirecta de aldehídos y cetonas.

Formación de ciclos. Otro grupo muy importante de reacciones para la formación de enlaces carbono-carbono es aquel que conduce a la formación de ciclos y se clasifican en: reacciones intramoleculares; reacciones intermoleculares y reacciones electrocíclicas. En este Tema solo se estudiarán las más representativas de las dos primeras.

En el apartado 10.2. del tema 10 del Texto Síntesis Orgánica editado por la UNED se presentan ejemplos de ciclaciones intramoleculares por interacción electrófilo-nucleófilo entre las que destacan: la acilación intramolecular de Claisen, conocida como la reacción de Dieckman, que conduce a cetonas cíclicas; y la anelación de Robinson muy utilizada en la síntesis de esteroides y terpenos que incluyan unidades de ciclohexenonas.

Entre las reacciones intermoleculares se verá la reacción de Diels-Alder. Se trata de una cicloadición [4+2] térmicamente permitida y fotoquímicamente prohibida y está presentada en detalle en el apartado 11.1.1. del Tema 11 del Texto Síntesis Orgánica editado por la UNED. Es una reacción estereoespecífica *sin* respecto al dieno y al filodieno, por lo que la configuración de los productos de partida es retenida en el producto final.

TEMA 6. Formación de enlaces carbono-heteroátomo

Contenidos

6.1. Enlaces carbono-halógeno

6.2. Enlaces carbono-oxígeno y carbono-azufre

6.3. Enlaces carbono-nitrógeno

Planteamiento del Tema

En los temas anteriores se han estudiado las diferentes reacciones que permiten la formación de enlaces carbono-carbono, es decir los esqueletos carbonados. Sin embargo, muchas moléculas orgánicas contienen otros elementos diferentes del carbono como halógenos, nitrógeno, oxígeno, azufre y otros. En este tema se analizarán los procesos que conducen a enlaces carbono-heteroátomo.

En general, los halógenos se consideran principalmente como sustituyentes en vez de átomos integrantes de la estructura fundamental del compuesto orgánico. Los átomos de oxígeno y azufre, a diferencia de los halógenos, pueden unirse covalentemente a un carbono mediante dos enlaces en una molécula neutra e incorporarse así al esqueleto carbonado. La formación de enlaces carbono-nitrógeno es todavía más complicada. Un átomo de nitrógeno sin carga puede estar unido por enlaces sencillos a tres átomos diferentes como es el caso de las aminas; puede estar unido por un doble enlace y uno sencillo como en el caso de las iminas; puede estar integrado en un anillo aromático recordando al benceno como en el caso de la piridina o sustituyendo a grupo -CH=CH- como es el caso del pirrol. El proceso más importante para la formación de un enlace carbono-nitrógeno consiste en la acción de un carbono electrófilo sobre un nitrógeno nucleófilo. El amoniaco y las aminas son excelente nucleófilos debido al par de electrones libres que reaccionan fácilmente con electrófilos en alquilaciones, acilaciones y reacciones de condensación.

BLOQUE TEMÁTICO 2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

El segundo bloque temático, también constituido por seis temas, está dedicado al estudio de las técnicas espectroscópicas más utilizadas en Química Orgánica. En ellos se pretende dar una visión general de cada una de estas técnicas: Espectroscopía Infrarroja (IR), Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectrometría de Masas (EM), discutiendo en primer lugar los principios teóricos para, posteriormente, estudiar su aplicación a ejemplos concretos que permitan comprender con facilidad la correlación

espectro-estructura.
El programa de este bloque se encuentra recogido en el texto "Análisis Orgánico", editado por la UNED, que se indican en la bibliografía básica. Dado que no todo el contenido del texto recomendado en la bibliografía básica será objeto de estudio de esta asignatura, en cada uno de los temas se han indicado los apartados de dicho texto que constituyen el programa y, para cada apartado, las páginas del texto básico donde se estudiarán los contenidos.

TEMA 7. Espectroscopía Infrarroja: conceptos básicos y aplicación al análisis cualitativo

Contenidos

7.1. Teoría de la absorción IR (págs. 101-106)
7.2. Absorción y tipos de vibraciones (págs.106-110)
7.3. Frecuencias características (págs.131-138)
7.3.1. Región de las vibraciones de tensión X-H
7.3.2. Región de las vibraciones de tensión del triple enlace
7.3.3. Región de las vibraciones de tensión del doble enlace
7.3.4. Región de la huella dactilar
7.4. Influencia del entorno químico y de los sustituyentes sobre las frecuencias de absorción (págs.138-153)
7.5. Identificación de grupos funcionales (págs.155-182)

Planteamiento del Tema

Este tema, en primer lugar, tratará de dar una visión general del fundamento físico de la Espectroscopía Infrarroja, los modos de vibración que pueden experimentar los enlaces de una molécula, su relación con la posición e intensidad de las bandas de absorción a que dan lugar y la información que proporciona la técnica con vistas a la determinación estructural de compuestos orgánicos.
En segundo lugar se abordará la aplicación práctica de los conceptos básicos al análisis cualitativo de compuestos orgánicos, aspecto este muy relevante en esta parte de la asignatura. Así, se estudiarán las diferentes regiones de la zona que abarca el espectro infrarrojo donde absorben, dando lugar a bandas características, los diferentes tipos de enlaces constituyentes de los principales grupos funcionales.
En el apartado 7.4. se estudiarán los efectos estereoelectrónicos debidos al entorno químico y sustituyentes sobre las frecuencias de absorción de los diferentes enlaces. Este es un aspecto importante, ya que estos efectos permiten obtener cierta información acerca de

características estructurales de la molécula estudiada. Por ejemplo, poder determinar si un grupo carbonilo es aldehídico, cetónico, pertenece a un éster, cloruro de ácido, etc. Es muy importante, para la comprensión de todos estos conceptos, que el estudiante examine con detenimiento los espectros IR del benzaldehído, acetofenona y cloruro de benzoílo (págs. 140-141) (efecto inductivo), fenilacetona y propiofenona (pág. 145) (efecto conjugativo), ciclohexanona, ciclopentanona y ciclobutanona (pág. 148) (efecto de la tensión de enlaces y tamaño de anillo) y etanol a dos diferentes concentraciones (págs. 151-152) (efecto de la concentración sobre la asociación).

Finalmente, el apartado 7.5. es el de carácter más práctico de este tema. Con su estudio, y aplicando los conceptos aprendidos en los apartados anteriores, el estudiante estará en condiciones de identificar los grupos funcionales presentes en una molécula, así como algunas características estructurales de ésta. Incluso podrá elucidar la estructura de moléculas sencillas si se le suministran datos como fórmula molecular, número de insaturaciones o alguna pista acerca del esqueleto hidrocarbonado. Con objeto de asimilar y aplicar de manera práctica lo estudiado en este apartado, el estudiante deberá examinar con detenimiento los espectros IR que se muestran en las págs. 164-165 (2-metil-2-buteno, ciclohexano y fenilacetileno), 171 (fenol, éter etílico y anilina) y 180-181 (butanal, acetato de etilo, ácido benzóico, acetamida y anhídrido propiónico).

Aspectos importantes a destacar, a modo de conclusiones, son: la espectroscopía infrarroja proporciona información, fundamentalmente, acerca de la funcionalidad de una molécula. Determinados grupos funcionales, como los halógenos, no pueden caracterizarse con seguridad mediante esta técnica, siendo mucho más adecuada para ellos la Espectrometría de Masas.

Además de los resultados de aprendizaje generales que se persiguen con el estudio de este Bloque Temático, los resultados de aprendizaje asociados a este Tema son:

- Comprender los diferentes tipos de vibraciones (tensión, deformación, flexión) que pueden experimentar los enlaces de una molécula por absorción de energía en el espectro electromagnético del infrarrojo.
- Relacionar la posición o intervalo de las bandas que se originan con la fortaleza de un enlace.
- Identificar la posición de las bandas de absorción (vibraciones de tensión, flexión, deformación, etc.) características de los diferentes grupos funcionales.
- Determinar los grupos funcionales presentes en una molécula, así como algunas características estructurales relevantes de moléculas sencillas.

TEMA 8. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear: fundamentos físicos y desplazamientos químicos de protón

Contenidos

8.1. Introducción (págs. 205-206)
8.2. El fenómeno de la resonancia magnética nuclear (págs. 206-214)
8.2.1. Fundamentos físicos
8.2.2. Espín nuclear y momento magnético
8.3. Espectrómetro de RMN (págs. 214-216)
8.4. Metodología de pulsos y transformada de Fourier (págs. 327-331)
8.4.1. Resonancia de una muestra macroscópica. Adquisición y procesamiento de datos.
8.5. Desplazamiento químico (págs. 220-227)
8.5.1. Factores que afectan al desplazamiento químico
8.6. Desplazamientos químicos de protón y estructura (págs. 227-235)

Planteamiento del Tema

La Resonancia Magnética Nuclear (RMN) es una de las técnicas de análisis más moderna y que más información proporciona. Constituye la más potente herramienta de que dispone el químico a la hora de elucidar la estructura de una molécula. El principal objetivo de este tema será estudiar el fenómeno de la RMN. Concretamente, se estudiará el fundamento físico y se relacionará el fenómeno de la resonancia con el momento magnético de los núcleos, así como con el número cuántico de espín nuclear, presente únicamente en aquellos núcleos que posean número atómico (Z) y número másico (A) impares o bien uno de ellos. Sólo los núcleos que cumplan esta condición presentarán el fenómeno de la Resonancia Magnética Nuclear.

El objetivo más importante que se persigue con el estudio de esta técnica es que los estudiantes sean capaces de extraer e interpretar la valiosa información que proporciona, a la vista de los espectros. Aunque no es de estudio obligado, se recomienda que lean el apartado 8.3, donde se esquematiza el espectrómetro de RMN. Es de destacar que en la actualidad, y dado el espectacular desarrollo de esta técnica, todos los equipos que se utilizan están constituidos por imanes superconductores, que proporcionan campos magnéticos muy intensos, habiendo quedado obsoletos los espectrómetros de imanes permanentes o electroimanes, muy limitados en cuanto a la intensidad del campo.

Debido también al espectacular desarrollo que han experimentado la electrónica y la informática en las dos últimas décadas, todos los espectrómetros de RMN en la actualidad son del tipo de transformada de Fourier y utilizan generadores de pulsos de radiofrecuencia de elevada intensidad con objeto de excitar simultáneamente todos los núcleos y abarcar

todas sus frecuencias de resonancia. La adquisición de datos se lleva a cabo aplicando la transformada de Fourier al espectro inicial, dependiente del tiempo (FID = free induction decay), cuya señal analógica se digitaliza y almacena en un computador. Por medio de la transformada de Fourier se interconvierten los datos dependientes del tiempo al dominio de las frecuencias, registrándose así el típico espectro RMN. Estos conceptos serán objeto de estudio en el apartado 8.4.

Una vez estudiados el fundamento físico de la RMN y el proceso de adquisición de datos y registro del espectro, el tema continua con el primer parámetro importante para la interpretación de un espectro de RMN, el desplazamiento químico. Este se define como la posición de una señal en el espectro, expresada en función de una sustancia patrón tomada como referencia.

La frecuencia de resonancia de un núcleo aislado depende de la envoltura electrónica, es decir, de la estructura en que se halla inserto. Por tanto, es obvio que, como dicha frecuencia viene expresada por el desplazamiento químico, éste se verá afectado por diversos factores. Aquí se considerarán solamente los más importantes: a) efectos inductivos, b) sustitución e hibridación y c) enlaces de hidrógeno.

La asignación de estructuras a partir de un espectro RMN requiere el conocimiento de la relación entre el desplazamiento químico de un determinado tipo de núcleos (por ejemplo, protones) y el grupo o grupos funcionales en los que se hallan insertos o a los que están unidos. Al final de tema se estudian estas relaciones, donde se analizará brevemente el efecto de la funcionalidad sobre diferentes tipos de protones.

Además de los resultados de aprendizaje generales que se persiguen con el estudio de este Bloque Temático, los resultados de aprendizaje asociados a este Tema son:

- Comprender el fenómeno físico y fundamento teórico de la Resonancia Magnética Nuclear.
- Conocer qué tipo de núcleos experimentarán el fenómeno de la RMN en función de su número cuántico de spin y, por tanto, de sus números atómico y másico.
- Conocer el procedimiento de adquisición de datos y registro de un espectro en el dominio de las frecuencias, por aplicación de la transformada de Fourier.
- Conocer el tipo de información que suministra un espectro RMN.
- Conocer el concepto de desplazamiento químico, los factores electrónicos y estructurales que afectan a su valor.
- Relacionar los valores de los desplazamientos químicos de los núcleos de protón con la estructura de la molécula.

TEMA 9. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear: acoplamientos protón-protón y sistemas de espines

Contenidos

9.3. Multiplicidad de las señales (págs. 235-240)
9.4. Constante de acoplamiento (págs. 241-242)
9.4.1. Constante de acoplamiento ^{1}H-^{1}H geminal (^{2}J) (págs. 300-302)
9.4.2. Constante de acoplamiento ^{1}H-^{1}H vecinal (^{3}J) (págs. 302-310)
9.5. Interacción espín-espín. Núcleos equivalentes (págs. 263-267)
9.6. Espectros de primer orden (págs. 267-271)
9.7. Sistemas de dos o más espines (págs. 271-284)
9.8. Aplicación de la RMN de protón a la elucidación estructural (págs. 346-351)

Planteamiento del Tema

En este tema, se estudiará otro aspecto muy importante para la elucidación de la estructura de una molécula: la multiplicidad de las señales. En la mayoría de los espectros RMN las señales no salen como singletes, sino como multipletes, es decir, desdobladas. Este desdoblamiento se origina por interacción de los estados de espín de un tipo de protones con los de otros y viceversa (interacciones espín-espín), de manera que la separación entre los picos de una señal se llama constante de acoplamiento, se representa por J y es independiente del campo aplicado. Así pues, se estudiará: la constante de acoplamiento geminal y vecinal entre protones; la equivalencia de núcleos; los espectros de primer orden; y los sistemas de dos o más spines. Para una mejor comprensión de estos conceptos es imprescindible que el estudiante examine con detenimiento (y lea las explicaciones dadas en el texto para ellos) los espectros RMN que se muestran como ejemplos en las págs. 236 (etanol), 274 (5-metilfurfural), 277 (fenilacetaldehído), 279 (óxido de estireno), 281 (ácido 2,3-dicloropropiónico) y 283 (*p*-metoxiacetofenona).
Finalmente, en el apartado 9.8. se presentan dos ejemplos prácticos de aplicación de la ^{1}H-RMN a la elucidación estructural. El estudiante deberá examinar con detalle los espectros problema que se muestran en las páginas 347 y 349 y leer con detenimiento el procedimiento de análisis de éstos (asignación de señales en base a desplazamiento químico y multiplicidad, relación de protones dada por la integral, cálculo teórico del desplazamiento químico de acuerdo con las tablas, etc.) con objeto de aprender a extraer la máxima información posible de ellos para poder elucidar la estructura de las moléculas estudiadas.

TEMA 10. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13. Elucidación estructural

Contenidos

10.1. Introducción (págs. 371-372)
10.2. Técnicas de desacoplamiento. Efecto NOE (págs 373-378)
10.2.1. Efecto NOE
10.2.2. Desacoplamiento de banda ancha
10.2.3. Desacoplamiento parcial (off-resonance)
10.3. Correlaciones desplazamiento-estructura (págs 378-390)
10.3.1. Alcanos
10.3.2. Compuestos alicíclicos
10.3.3. Alquenos y alquinos
10.3.4. Compuestos aromáticos
10.3.5. Compuestos carbonílicos
10.4. Constantes de acoplamiento ^{13}C-^{1}H (págs 390-392)
10.5. Aplicación de la RMN de carbono-13 a la elucidación estructural (págs 392-397)

Planteamiento del Tema

Las espectroscopías de protón y carbono-13 son dos técnicas complementarias cuyo conocimiento y aplicaciones conjuntas constituyen la columna vertebral del análisis estructural.

Se inicia el tema exponiendo las ventajas e inconvenientes que presenta la sspectroscopía de ^{13}C frente a la de ^{1}H. Entre las ventajas, pueden citarse: a) proporciona una información más directa sobre el esqueleto hidrocarbonado de la molécula; b) el intervalo de aparición de las señales en la escala es mucho mayor (>200 ppm), lo que minimiza el problema de la isocronía casual, frecuente en ^{1}H-RMN; c) permite el reconocimiento directo de algunos grupos funcionales. Sin embargo, también presenta algunos inconvenientes: a) no permite diferenciar la posición relativa de los carbonos entre sí, pues debido a la baja abundancia del ^{13}C no se observan acoplamientos entre carbonos; b) no proporciona información segura sobre conformaciones moleculares; c) la intensidad de las señales de ^{13}C es menor, debido a que la constante giromagnética también lo es, así como la abundancia relativa del isótopo.

A continuación, se explica el efecto nuclear Overhauser (NOE) que está íntimamente relacionado con las técnicas de desacoplamiento que se utilizan para el registro de un espectro de carbono-13.

La técnica de desacoplamiento parcial (off-resonance) permite observar los acoplamientos entre los núcleos de ^{13}C y los protones unidos directamente a ellos y, por tanto, hace posible diferenciar carbonos cuaternarios (singletes), terciarios (dobletes), secundarios (tripletes) y primarios (cuadrupletes) en base a su multiplicidad. A este respecto, es muy importante que el estudiante examine con detenimiento los espectros del etilbenceno

mostrado en la pág. 378.

Un aspecto muy importante de este tema lo constituyen las correlaciones entre el desplazamiento químico de las señales correspondientes a los núcleos de ^{13}C y la estructura molecular, ya que su conocimiento permite la aplicación práctica a casos concretos de determinación estructural. Estas correlaciones, tomando como base series de alcanos y derivados, compuestos alicíclicos, alquenos, alquinos, compuestos aromáticos y compuestos carbonílicos, serán también objeto de estudio.

Al igual que ocurría en espectroscopía de RMN de ^{1}H, junto con los desplazamientos químicos, las constantes de acoplamiento de los átomos de carbono con los de hidrógeno, unidos directamente a ellos o a través de varios enlaces, proporcionan una información muy valiosa tanto desde el punto de vista teórico como del analítico. Por ello, se estudiarán los factores que afectan al valor de las constantes de acoplamiento ^{13}C-^{1}H.

Finalmente, se estudiarán dos ejemplos prácticos de elucidación estructural en los que se explicarán detalladamente los pasos a seguir para la interpretación de un espectro de ^{13}C-RMN. Es muy importante que el estudiante lea con detenimiento estos pasos y examine con detenimiento los espectros problema que se muestran en las págs. 393 y 396.

Además de los resultados de aprendizaje generales que se persiguen con el estudio de este Bloque Temático, los resultados de aprendizaje asociados a este Tema son:

- Conocer las principales ventajas e inconvenientes de la Espectroscopía de ^{13}C frente a la de ^{1}H.
- Conocer el tipo de información estructural que proporciona la Espectroscopía de ^{13}C.
- Comprender el establecimiento de correlaciones espectro-estructura.
- Aplicar de manera práctica los conocimientos adquiridos a la elucidación estructural de moléculas sencillas.

TEMA 11. Espectrometría de masas: fundamentos y tipos de fragmentos

Contenidos

11.1. Introducción, fundamentos y desarrollo histórico (págs. 419-423)

11.2. Registro del espectro y tipo de información que suministra el espectro de masas (págs. 442-444)

11.3. Tipos de fragmentos

11.3.1. Iones positivos y negativos (págs. 449-452)

11.3.2. Iones moleculares (págs. 455-458)

11.3.3. Picos isotópicos (págs. 459-467)

11.3.4. Fragmentos neutros (págs. 475-476)

11.4. Tipos de reacciones de fragmentación (págs. 476-482)
11.4.1. Roturas de enlace C-C
11.4.2. Roturas de enlace C-heteroátomo
11.4.3. Fragmentaciones concertadas
11.4.4. Fragmentaciones con transposición

Planteamiento del Tema

La Espectrometría de Masas (EM) es un método analítico consistente en la separación y medida de las masas de los iones resultantes de la fragmentación de una molécula neutra a la que se ha suministrado energía. Quizá uno de los datos más valiosos de que puede disponer el químico cuando elucida la estructura de un compuesto es el peso molecular del mismo. Así, un examen previo del espectro de masas facilita considerablemente el análisis del resto de los espectros.

El estudio de este Tema comienza con la introducción a la técnica, sus fundamentos y desarrollo histórico.

A continuación se estudia el registro de un espectro de masas mediante la técnica de impacto electrónico y el tipo de información que proporciona el espectro de masas.

Posteriormente se dedica un apartado al estudio de los diferentes tipos de iones que pueden generarse a partir de los iones moleculares formados por interacción de moléculas neutras con radiación ionizante. Toda molécula orgánica posee número par de electrones, de manera que dicha radiación puede dar lugar a la emisión de un electrón, generándose un ión molecular positivo, o a la captación de un electrón, formándose un ión molecular negativo, ambos con número impar de electrones (se trata de iones-radicales). Dichos iones moleculares, si poseen un exceso de energía suficiente, sufren posteriores reacciones de fragmentación eliminando un radical y transformándose en un ion, o bien una molécula neutra, transformándose en un nuevo radical- catión o anión. En este curso sólo se estudiarán iones positivos. Los iones moleculares y sus características también se revisarán. El conocimiento de estos aspectos es fundamental a la hora de interpretar espectros de masas.

El análisis de conjuntos de picos isotópicos es de importancia fundamental en EM, ya que permite reconocer la presencia de determinados elementos y el número de átomos de éstos en una molécula orgánica (ejemplos muy típicos son los halógenos Cl y Br y el azufre). Por ello, el apartado dedicados a ellos debe estudiarse con especial atención.

Otra asignación importante, cuando se estudia un espectro de masas, es la determinación de especies neutras eliminadas por fragmentación del ión molecular, sobre todo aquellas de pequeña masa como M-15 (pérdida de metilo), M-18 (pérdida de agua), M-28 (pérdida de CO, $H_2C{=}CH_2$ óN_2), etc. Ello será objeto de estudio en el apartado 11.7.

Al final del tema se dedicará un apartado al estudio de los diferentes y más comunes tipos de fragmentación que experimentan los iones moleculares, tales como roturas de enlaces C-C, de C-heteroátomo, fragmentaciones concertadas y fragmentaciones con transposición. Además de los resultados de aprendizaje generales que se persiguen con el estudio de este Bloque Temático, los resultados de aprendizaje asociados a este Tema son:

- Conocer los fundamentos de la Espectrometría de masas y el tipo de información que suministra.
- Conocer el tipo de iones y fragmentos que se forman por ionización de una molécula.
- Conocer el significado y utilidad de los picos isotópicos.
- Conocer los principales tipos de reacciones de fragmentación.

TEMA 12. Elucidación estructural por espectrometría de masas

Contenidos

12.1. Análisis del espectro de masas (págs. 499-503)
12.2. Sustancias con función C-Z. Fragmentación (págs. 504-545)
12.2.1. Alcoholes y éteres
12.2.2. Tioles y tioéteres
12.2.2. Aminas
12.2.3. Derivados halogenados
12.3. Sustancias con función C=Z (pág. 565)
12.4. Fragmentación en y de orden superior (págs. 565-568)
12.4.1. Fragmentación
12.4.2. Transposición de Mc Lafferty
12.4.3. Fragmentación gamma
12.5. Aldehídos y cetonas (págs. 568-583)
12.5.1. Aldehídos alifáticos
12.5.2. Cetonas alifáticas y alicíclicas
12.6. Ácidos carboxílicos y derivados (págs. 583-604)
12.6.1.Ácidos carboxílicos
12.6.2. Anhídridos
12.6.3. Ésteres
12.6.4. Amidas
12.6.5. Nitrilos
12.6.6. Nitrocompuestos
12.7. Hidrocarburos saturados (págs. 623-629)

12.7.1. Alcanos lineales
12.7.2. Alcanos ramificados
12.8. Alquenos (págs. 631-636)
12.9. Alquinos (págs. 636-637)
12.10. Compuestos aromáticos (págs. 637-661)
12.10.1. Hidrocarburos aromáticos
12.10.2. Fenoles y éteres aromáticos
12.10.3. Aminas aromáticas
12.10.4. Derivados halogenados aromáticos
12.10.5. Compuestos carbonílicos aromáticos
12.10.6. Nitrocompuestos aromáticos

Planteamiento del Tema

Identificar moléculas sencillas a partir de su espectro de masas puede resultar más fácil que de espectros de otro tipo. A medida que aumenta su complejidad (muchas veces en función del peso molecular), el espectro de masas se hace más complicado. No obstante, la operación más sencilla que puede realizarse al examinar un espectro de masas es un análisis aritmético de éste. El aspecto general puede proporcionar datos importantes, como existencia de halógenos, azufre o nitrógeno. En general, un análisis preliminar del espectro de masas puede dar una rápida información sobre peso molecular, presencia de determinados elementos por observación de perfiles isotópicos, presencia o ausencia de nitrógeno, presencia de oxígeno, etc. Todo ello se recoge en el primer apartado de este tema.

En los siguientes apartados, se procede al análisis sistemático de espectros de masas y racionalización de los principales mecanismos de fragmentación representativos de los diferentes grupos funcionales.

La función C-Z está presente en numerosos compuestos orgánicos, como alcoholes, éteres, aminas y derivados halogenados. La fragmentación más característica de este grupo de compuestos es la denominada fragmentación alfa, que consiste en la rotura homolítica de los enlaces en alfa respecto del grupo funcional.

Otra función presente en muchos compuestos orgánicos es la C=Z. Ejemplos son los aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos carboxílicos, amidas, etc. En estos compuestos también es muy importante la fragmentación alfa, con la que el estudiante estará ya familiarizado; pero además aparecen otras importantes como la fragmentación beta, transposición de Mc. Lafferty (fragmentación beta con transposición de hidrógeno) y fragmentación gamma. Aunque no poseen la función C=Z se han incluido en este apartado los nitrilos y nitrocompuestos.

A continuación serán objeto de estudio los hidrocarburos (alcanos, alquenos y alquinos). Nuevamente, aquí se indican los mecanismos de fragmentación más relevantes objeto de estudio.

Finalmente, se dedica un apartado a los mecanismos de fragmentación más relevantes en los compuestos aromáticos.

Finalmente, una vez estudiadas todas las técnicas espectroscópicas objeto de este curso, el estudiante encontrará en las páginas 677-699 una serie de problemas integrados, es decir, que contienen la información que proporcionan todos los espectros (IR, EM, ^{1}H-RMN y ^{13}C-RMN). Se recomienda encarecidamente a los alumnos que traten de resolver dichos problemas, pues así aprenderán a hacer uso de la complementariedad de las diferentes técnicas. Las soluciones a dichos problemas se encuentran en la página 699. Se recomienda, asimismo, que traten de resolver los problemas sin consultar la solución de éstos.

Además de los resultados de aprendizaje generales que se persiguen con el estudio de este Bloque Temático, los resultados de aprendizaje asociados a este Tema son:

- Aprender a obtener una primera información del espectro de masas por análisis aritmético de éste y observación de características significativas (ion molecular, picos isotópicos, pérdida de fragmentos neutros pequeños, etc).
- Conocer los principales tipos de fragmentaciones representativas de los diferentes grupos funcionales.
- Racionalizar los principales mecanismos de fragmentación por análisis detallado de los iones presentes en el espectro.
- Contrastar la información suministrada por el espectro con la obtenida por las técnicas de IR y RMN.

METODOLOGÍA

La metodología de estudio de la asignatura "Síntesis Orgánica y Determinación Estructural" está basada en la modalidad de enseñanza a distancia de carácter virtual. El estudiantado dispondrá de la plataforma de e-Learning, aLF, para el aprendizaje y la colaboración a través de internet, proporcionando la adecuada interfaz para la interacción entre el estudiante, el equipo docente y el profesor tutor.

Los contenidos de esta asignatura se encuentran recogidos en unidades didácticas editadas por la UNED, además se le suministrarán al estudiante, a través del curso virtual, lecturas complementarias relacionadas con la materia.

Esta asignatura es de carácter teórico y para llevar a cabo su aprendizaje es necesario realizar una serie de actividades formativas que se distribuyen en dos grupos:

- Actividades relativas al trabajo autónomo del estudiante.

•Actividades relativas a la interacción del estudiante en entornos virtuales.

TRABAJO AUTÓNOMO
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos recogidos en el texto base.
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años.
Realización de Pruebas de Evaluación Continua (de carácter voluntario).
Realización de la Prueba Presencial.
INTERACCIÓN EN ENTORNOS VIRTUALES (CURSO VIRTUAL)
Lectura de contenidos del curso virtual.
Visionado de grabaciones audiovisuales (webconferencias elaboradas por los tutores intercampus): contenidos teóricos de los temas, ejercicios y resolución de exámenes. Interacción con el Equipo Docente y con el Profesor Tutor por medio de los foros establecidos para ello y por correo electrónico. Interacción con otros estudiantes en el foro de estudiantes. Realización de actividades en línea.

Para el estudio de cada tema es recomendable seguir las siguientes etapas:

1. Estudiar los contenidos teóricos.
2. Realizar los ejercicios de autocomprobación sin ayuda del texto y consultar las soluciones que vienen a continuación para comprobar su nivel de aprendizaje.
3. Complementar el estudio, en caso necesario, con la consulta de la bibliografía recomendada o textos complementarios que se indiquen en el curso virtual .
4. Para la resolución de las dudas, el estudiante puede recurrir al curso virtual, en el foro del equipo docente-guardia virtual, donde el equipo docente le responderá oportunamente.

PLAN DE TRABAJO

En el cómputo de horas se incluyen el tiempo dedicado a las horas lectivas, horas de estudio, tutorías, seminarios, trabajos, prácticas o proyectos, así como las exigidas para la preparación y realización de exámenes y evaluaciones.

TEMA: Concepto y estrategias en Síntesis Orgánica - 11,3 Horas

Trabajo autónomo:

Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 8.5 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Formación de enlaces carbono-carbono I: Reacciones de compuestos organometálicos - 11,3 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 8.5 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Formación de enlaces carbono-carbono II: Carbaniones estabilizados por grupos atrayentes de electrones - 11,3 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 8.5 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Formación de enlaces carbono-carbono III: Carbaniones estabilizados por fósforo, azufre y silicio - 6,6 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 4.0 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):

Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.6 h

TEMA: Formación de enlaces carbono-carbono IV - 6,6 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 4.0 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.6 h

TEMA: Formación de enlaces carbono-heteroátomo - 4,2 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 2.0 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.2 h

TEMA: Espectroscopíaa Infrarroja: Conceptos básicos y aplicación al análisis cualitativo - 11,3 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 8.5 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear: fundamentos físicos y desplazamientos químicos de protón - 11,3 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 8.5 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear: acoplamientos protón-protón y sistemas de espines - 13,8 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 11.0 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de carbono-13. Elucidación estructural - 6,8 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 4.0 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Espectrometría de masas: fundamentos y tipos de fragmentos - 11,3 Horas

Trabajo autónomo:

Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 8.5 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 1.8 h

TEMA: Elucidación estructural por espectrometría de masas - 29,2 Horas

Trabajo autónomo:
Lectura y comprensión de los contenidos teóricos: 26 h
Resolución de ejercicios, problemas, exámenes de otros años: 1.0 h
Interacción en entornos virtuales (Curso Virtual):
Actividades en línea (visionado webconferencia, lectura material complementario, interacción con el equipo docente, tutor y estudiantes a través de los foros, visitas páginas web, etc.): 2.2 h

PEC: Pruebas de Evaluación Continua - 13 Horas

Trabajo Autónomo
Realización de dos Pruebas de Evaluación Continua:
Primera Prueba de Evaluación Continua: 6.5 h
Segunda Prueba de Evaluación Continua: 6.5 h

PRUEBA PRESENCIAL: 2 horas

Total Horas ECTS introducidas aquí : 150

SISTEMA DE EVALUACIÓN

TIPO DE PRUEBA PRESENCIAL

Tipo de examen	Examen de desarrollo
Preguntas desarrollo	4
Duración del examen	120 (minutos)
Material permitido en el examen	

SE PERMITE EXCLUSIVAMENTE LA UTILIZACIÓN DE LOS DOS TEXTOS SIGUIENTES:

GARCÍA FRAILE, A.; TESO VILAR, E.: *Análisis Orgánico* Editorial UNED. 1991. ISBN: 84-362-2804-9

PRETSCH, E.; BÜHLMANN, P.; AFFOLTER, C.; HERRERA, A. y MARTÍNEZ, R.: "*Determinación estructural de compuestos orgánicos*", Elsevier-Masson, 2005, ISBN13: 978844581215-0. En su lugar, se puede utilizar cualquier versión de tablas de PRETSCH, E. para la determinación de compuestos orgánicos

Criterios de evaluación

El examen constará de cuatro preguntas y lo más habitual es que cada una contabilice con 2.5 puntos a la nota global. No obstante, podrá ocurrir que la contribución sea distinta y, en este caso, la puntuación se indicará entre paréntesis al lado de cada enunciado.

El total de preguntas relativas a los temas de Síntesis Orgánica contabilizarán con cinco puntos, al igual que las relativas a los temas de Determinación Estructural que contribuirán con los cinco puntos restantes.

% del examen sobre la nota final	100
Nota del examen para aprobar sin PEC	5
Nota máxima que aporta el examen a la calificación final sin PEC	10
Nota mínima en el examen para sumar la PEC	4

Comentarios y observaciones

Para la realización de la Prueba Presencial se aconseja:

Tranquilidad y concentración.

Una primera lectura de todas las preguntas para conocer el contenido total de la Prueba.

Empezar por la primera pregunta e ir contestando aquellos apartados para los que sabe la respuesta. En aquellos en los que tenga que hacer un mayor esfuerzo porque no recuerda muy bien los contenidos a los que hace referencia y, por tanto, va a necesitar invertir más tiempo del necesario, dejarlos sin contestar y pasar al siguiente apartado y si fuera necesario, a la siguiente pregunta.

Finalmente, volver a los apartados que dejó sin contestar e intentar de nuevo resolverlos teniendo siempre presente el tiempo que le queda para entregar el examen y haciendo un buen uso del mismo dedicándose principalmente a aquellas cuestiones a las que cree tener más posibilidades de llegar a una respuesta correcta.

PRUEBAS DE EVALUACIÓN CONTINUA (PEC)

¿Hay PEC?

Descripción

Las Pruebas de Evaluación Continua (PEC) tienen carácter voluntario, es decir, cada estudiante podrá decidir si quiere realizarlas para ser evaluado de forma continua. Las PEC consistirán en la resolución de ejercicios similares a los ejercicios de autocomprobación del texto base y a los de la Prueba Presencial.
Hay dos PEC que estarán disponibles en el Curso Virtual para su descarga. La PEC-1 consistirá en ejercicios y problemas relacionados con los temas 1-6 del programa (Bloque de Síntesis Orgánica) y la PEC-2 sobre los temas 7-12 (Bloque de Determinación Estructural).

Criterios de evaluación

Tanto la corrección como la calificación de las PEC serán realizadas por las/os tutoras/es intercampus que son los encargados de la evaluación y que accederán, a través de este curso virtual, a los archivos con las respuestas de los estudiantes que tienen asignados.
La nota obtenida en las dos PEC se sumará a la nota final, máximo 1 punto (0,5 puntos por PEC), siempre y cuando sean entregadas en las fechas indicadas y se obtenga una calificación igual o superior a 4 puntos en la Prueba Presencial.

Ponderación de la PEC en la nota final	Máximo 1 punto
Fecha aproximada de entrega	10/04/2018 y 10/05/2018

Comentarios y observaciones

Es muy aconsejable que una vez estudiados los temas y realizados los ejercicios de autocomprobación del texto base, se inicie el repaso de dichos temas para posteriormente resolver la correspondiente PEC.
Como para responder a las preguntas será necesario dibujar estructuras químicas, a no ser que se disponga de un escáner, las respuestas no podrán escribirse a mano. Por ello, en el Curso Virtual se pondrá, para su descarga y ejecución, el software gratuito para dibujar estructuras químicas llamado Chem Sketch. Es muy probable que la mayor parte de estudiantes ya lo tengan instalado en su ordenador porque lo habrán utilizado para la asignatura de primer curso "*Principales Compuestos Químicos*". El formato del documento final de entrega de las PEC debe ser word.

OTRAS ACTIVIDADES EVALUABLES

¿Hay otra/s actividad/es evaluable/s?

Descripción

No hay otras actividades evaluables

Criterios de evaluación

No aplica

Ponderación en la nota final	No aplica
Fecha aproximada de entrega	No aplica

Comentarios y observaciones

No aplica

¿CÓMO SE OBTIENE LA NOTA FINAL?

Para aquellos estudiantes que no opten por la evaluación continua, la calificación final de la asignatura vendrá dada únicamente por la nota obtenida en la Prueba Presencial (PP).

Si el estudiante opta por la evaluación continua realizando las dos PEC, la calificación final será aditiva, es decir, la nota (máximo 0,5 puntos por PEC) se sumará a la obtenida en la Prueba Presencial, siempre y cuando ésta última sea igual o superior a un 4.

Aún en el caso de no realizar alguna de las dos PEC, la puntuación que se haya obtenido en la PEC entregada se sumará a la calificación obtenida en la Prueba Presencial (PP).

Por otro lado, si el estudiante no aprobara en la convocatoria ordinaria de junio, la nota obtenida en las PEC se le guardará para la convocatoria extraordinaria de septiembre y será sumada siempre y cuando se obtenga una calificación igual o superior a 4 puntos en la PP de septiembre. El equipo docente quiere hacer hincapié en que la fecha límite para entregar las PEC será única, la establecida para la convocatoria ordinaria y no se podrá entregar en ninguna otra fecha posterior.

TABLA RESUMEN

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

ISBN(13):9788436227048
Título:SÍNTESIS ORGÁNICA (1ª)
Autor/es:Cabildo Miranda, Mª Del Pilar ; Sanz Del Castillo, Dionisia ; Ballesteros García, Paloma ; Claramunt Vallespí, Rosa Mª ;
Editorial:U.N.E.D.

ISBN(13):9788436228045
Título:ANÁLISIS ORGÁNICO (1ª)
Autor/es:Teso Vilar, Enrique ; García Fraile, Amelia ;
Editorial:U.N.E.D.

ISBN(13):9788445812150
Título:DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS (reimp.)
Autor/es:Pretsch, E. ;
Editorial:MASSON

Aunque se recomiendan los dos textos, no todos los temas incluidos en estos libros forman parte del programa de la asignatura. En la sección "Contenidos" se indican los temas y apartados de los mismos que constituyen el temario de la asignatura.

Para la realización de problemas de Determinación Estructural es imprescindible que el estudiante consulte el libro de tablas:

•Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Affolter, C.; Herrera, A.; Martínez, R.: **Determinación estructural de compuestos orgánicos** (Libro + CD-ROM). Ed. Masson, 2002, (2005 reimpresión). ISBN: 9788445812150.

O su versión en inglés:

•Pretsch, E.; Bühlmann, P.; Badertscher, M.: **Structure Determination of Organic Compounds.** Tables of Spectral Data. 4th edition. Ed. Springer, 2009. ISBN: 978-3540938095. Disponible en e-Book.

BIBLIOGRAFÍA COMPLEMENTARIA

Los textos editados por la UNED que se indican en la Bibliografía básica son autosuficientes, pero si el estudiante quisiera consultar bibliografía complementaria, el equipo docente recomienda los siguientes textos:

•BALLESTEROS, P.; CLARAMUNT, R. M.; SANZ, D. y TESO, E.: *Química Orgánica Avanzada.* 1ª ed. UNED, 2002, 09424UD11.

•BALLESTEROS, P.; LÓPEZ, P. y ZADERENKO, P.: *Ejercicios resueltos de Síntesis Orgánica*. Cuadernos de la UNED, 1.ª ed. 2005, 35262CU01A01.

•CARRUTHERS, W.: *Some Modern Methods of Organic Synthesis*. 4ª ed. Cambridge University Press, 2004.

•HESSE, M.; MEIER, H. y ZEEH, B.: *Métodos espectroscópicos en Química Orgánica,* 2ª ed. Editorial Síntesis, 2005.

•HOUSE, H. O.: *Modern Synthetic Reactions*. 2ª ed. Benjamin. 1972.

•MARCH, J.: *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. 5ª ed. John Wiley, 2001.

•NORMAN, R. O. C.: *Principles of Organic Synthesis*. 2ª ed. Chapman and Hall, 1993.

•SMITH, M. B. y MARCH, J.: *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure*. 6ª ed. John Wiley, 2007.

•SMITH, M. B.: *Organic Synthesis*. 2ª ed. McGraw-Hill, 2001.

•WARREN, S.: *Organic Synthesis. The Disconnection approach*. 1ª ed. repr. Ed. John Wiley, 1996.

•STUART, B. H.: *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley. New York, 2004. ISBN: 978-0-470-85428-0.

•FRIEBOLIN, H.: *Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, 5ª ed. Wiley, New York, 2011. ISBN: 978-3-527-32782-9.

• McLAFFERTY, F. W.: *Interpretation of Mass Spectra.* University Science Books, Hill Valley. California, 1993. ISBN 978-0-935702-25-5.

•SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X. y KIEMLE, D.: *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7ª ed. Wiley, New York, 2005. ISBN: 978-0-471-39362-7.

•FIELD, L. D.; STERNHELL, S. y KALMAN, J. R.: *Organic Structures from Spectra.* 4ª ed. Wiley-VCH, New York, 2008. ISBN: 978-0-470-31927-7

RECURSOS DE APOYO Y WEBGRAFÍA

RECURSOS DE APOYO

Los principales medios materiales de apoyo que podrán utilizar los estudiantes de esta asignatura son los siguientes:

Curso Virtual

El Curso Virtual de esta asignatura, disponible en la plataforma aLF, será la principal herramienta de comunicación entre el profesorado (Equipo Docente y Profesor Tutor Intercampus) y los estudiantes a través de los distintos foros**.** Además, en dicho Curso Virtual se podrán encontrar recursos didácticos complementarios para el estudio de la asignatura y el Equipo Docente informará a sus estudiantes de los cambios y/o novedades que vayan surgiendo. Cada estudiante tendrá asignado un Profesor Tutor Intercampus responsable de la corrección de la Pruebas de Evaluación Continua siempre.

Además, en el Curso Virtual el estudiante podrá descargarse las dos Pruebas de Evaluación Continua.

Por todo expuesto anteriormente, el Curso Virtual constituye un recurso de apoyo fundamental, siendo imprescindible su uso.

Biblioteca

El estudiante podrá disponer de los fondos bibliográficos tanto en la Biblioteca Central como en las Bibliotecas de los Centros Asociados de la UNED. A través de la web de la biblioteca podrá hacer uso de los recursos online.

WEBGRAFÍA

Síntesis Orgánica

Nomenclatura IUPAC (en inglés)

Animaciones en 3D de mecanismos de reacción
Reacciones orgánicas junto con su mecanismo
Portal Química Orgánica.org
Portal Química Orgánica.net
Glosario de nombres de compuestos orgánicos e intermedios de reacción
Mecanismos de las reacciones orgánicas con animación

GLOSARIO

A

acetal	Producto de adición nucleófila de dos moléculas de alcohol o un diol a un aldehído o cetona.
acilación	Reacción en la que un grupo acilo (R-CO-) se une a alguna unidad estructural de una molécula. Algunos ejemplos son la acilación de Friedel-Crafts y la conversión de aminas en amidas.
acilación de Friedel-Crafts	Sustitución electrófila aromática en la que un compuesto aromático reacciona con un cloruro de ácido o un anhídrido de ácido en presencia de cloruro de aluminio. Un grupo acilo queda unido al anillo.
actividad óptica	Capacidad de una sustancia para desviar el plano de la luz polarizada. Para que sea ópticamente activa debe ser quiral y un enantiómero debe estar en exceso con respecto al otro.
adición 1,2	Adición de reactivos del tipo X-Y a dienos conjugados, en la cual X e Y se adicionan a los carbonos del doble enlace.
adición 1,4	Adición de reactivos del tipo X-Y a dienos conjugados, en la cual X e Y se adicionan a los extremos del sistema diénico.
adición anti	Reacción de adición en la que los dos componentes del reactivo X-Y se adicionan a caras opuestas del doble enlace.

adición anti-Markovnikov	Reacción de adición en la que la regioselectividad es opuesta a la que predice la regla de Markovnikov.
adición de Michael	Adición conjugada de un carbanión (normalmente un enolato) a un compuesto carbonílico alfa,beta-insaturado.
adición sin	Reacción de adición en la que las dos partes de un reactivo que se adicionan a un enlace múltiple lo hacen por la misma cara.
alquilación	Proceso en el que en una molécula orgánica se introduce un grupo alquilo.
alquilación de Friedel-Crafts	Sustitución electrófila aromática en la cual un compuesto aromático reacciona con un halogenuro de alquilo en presencia de cloruro de aluminio. Un grupo alquilo queda unido al anillo.
aminación reductora	Método para la preparación de aminas en el que un aldehído o cetona se trata con amoníaco o una amina bajo condiciones de hidrogenación catalítica.
análisis conformacional	Estudio de las conformaciones posibles de una molécula, su estabilidad relativa y el papel que juegan en las propiedades de la molécula.
átomo de carbono quiral	Un carbono que está enlazado a cuatro sustituyentes diferentes. También llamado un átomo de carbono asimétrico. Un término más actual es centro estereogénico.
B	
bencino	Se forma como reactivo intermedio en la reacción de haluros de arilo con bases muy fuertes como el amiduro potásico.
C	
carbanión	Anión donde la carga negativa se encuentra en un carbono. Un ejemplo es el ion acetiluro.

carbocatión	Ion positivo en el que la carga reside en un carbono. Los carbocationes son especies inestables, que aunque normalmente no pueden aislarse, son intermedios en determinadas reacciones.
carbono bencílico	Carbono que se une directamente a un anillo bencénico. Un hidrógeno unido a un carbono bencílico es un hidrógeno bencílico. Un carbocatión en donde el carbono bencílico está cargado positivamente es un carbocatión bencílico. Un radical libre donde el carbono bencílico porta el electrón desapareado es un radical bencílico.
centro estereogénico	Átomo que tiene cuatro grupos no equivalentes unidos a él. Anteriormente los centros estereogénicos se han llamado centros asimétricos o centros quirales.
centro quiral	véase centro estereogénico
cicloadición	Adición, como la reacción de Diels-Alder, en la que se forma un anillo a través de un estado de transición cíclico.
cis-	Prefijo estereoquímico que indica que dos sustituyentes están del mismo lado de un anillo o de un doble enlace.
condensación de Claisen	Reacción de formación de un b-cetoéster por condensación de dos moléculas de un éster en presencia de una base.
condensación de Claisen-Schmidt	Condensación aldólica cruzada en la que participa el enolato de una cetona con un aldehído aromático o una cetona aromática.
configuración absoluta	Disposición tridimensional de los átomos o grupos de un centro estereogénico.
configuración relativa	Configuración estereoquímica sobre una base comparativa, más que absoluta. La configuración relativa viene descrita con términos tales como D,L, eritro, treo, alfa o beta.

conformaciones	Diferentes representaciones de una molécula generadas por rotación alrededor de enlaces simples.
confórmeros	Diferentes conformaciones de una única molécula.
D	
desplazamiento de hidruro	Migración de hidrógeno con un par de electrones (H:) de un átomo a otro. Los desplazamientos de hidrógeno se observan en las transposiciones de carbocationes.
diastereoisómeros	Estereoisómeros que no son enantiómeros. Estereoisómeros que no son imágenes especulares entre sí.
E	
efecto inductivo	Efecto electrónico transmitido por polarización sucesiva de los enlaces sigma dentro de una molécula o un ion.
electrófilo	Especie (ion o compuesto) que puede actuar como un ácido de Lewis, o aceptor de pares de electrones, un "buscador de electrones". Los carbocationes son electrófilos.
enantiómeros	Estereoisómeros que se relacionan como un objeto y su imagen especular no superponible.
epímeros	Diastereoisómeros que difieren solamente en la configuración de uno solo de sus centros estereogénicos.
eritro	Término que se aplica a la configuración relativa de dos centros de quiralidad dentro de una molécula. El estereoisómero *eritro* tiene los sustituyentes semejantes en el mismo lado de una Proyección de Fischer.
estereoisómeros	Isómeros que tienen la misma constitución pero son diferentes con respecto a la ordenación de sus átomos en el espacio. Los estereoisómeros pueden ser enantiómeros o diastereoisómeros.

exceso enantiomérico	Diferencia entre el porcentaje del enantiómero mayoritario presente en una mezcla y el porcentaje de su imagen especular (el otro enantiómero). Un material ópticamente puro tiene un exceso enantiomérico del 100%. Una mezcla racémica tiene un exceso enantiomérico cero.
G	
grupo protector	Una alteración provisional en la naturaleza de un grupo funcional para hacerlo inerte bajo las condiciones en que se efectúa la reacción en otro lugar de la molécula. Para ser de utilidad en síntesis orgánica, un grupo protector debe ser estable bajo un conjunto determinado de condiciones de reacción y, sin embargo, debe incorporarse y eliminarse con facilidad.
grupo saliente	El grupo, normalmente ion haluro, que sale de un carbono en una sustitución nucleófila o eliminación.
H	
hemiacetal	Producto de adición nucleófila de una molécula de alcohol a un aldehído o cetona.
hidroboración-oxidación	Secuencias de reacciones en el que se da un paso de hidroboración y una oxidación en el siguiente paso. En la etapa de hidroboración, el diborano se adiciona a un alqueno para dar un alquilborano. En el paso de oxidación, el alquilborano es oxidado con peróxido de hidrógeno para dar un alcohol. El producto de reacción es el alcohol antiMarkonikov.
hidrocarburo policíclico	Un hidrocarburo en el que dos átomos de carbono son comunes a dos o más anillos.
I	

iluro	Molécula neutra en la que dos átomos con cargas opuestas, cada uno con su octete de electrones, están directamente unidos entre sí.
impedimento estérico	Un efecto sobre la estructura o reactividad que depende de las fuerzas de van der Waals de repulsión.
inversión de Walden	Originalmente, una secuencia de reacción, desarrollada por Paul Walden, en donde una sustancia de partida quiral se transforma en su enantiómero por una serie de reacciones estereoespecíficas. Su uso común es más general y se refiere a la inversión de la configuración que se da en una sustitución nucleófila bimolecular.
ion enolato	La base conjugada de un enol. Los iones enolato están estabilizados por deslocalización electrónica.
isómeros constitucionales	Isómeros que difieren entre sí en el orden en que los átomos están conectados. Butano e isobutano son un ejemplo de isómeros constitucionales.
M	
mecanismo	Secuencia de etapas que describe cómo ocurre una reacción química; descripción de los intermedios y estados de transición que están involucrados durante la transformación de los reactivos en productos.
mezcla racémica	Mezcla que contiene partes iguales de enantiómeros.
N	
NBS	Abreviatura para la N-bromosuccinimida. Agente utilizado para la bromación alílica (en el carbono contiguo a un doble enlace) y también en bromaciones bencílicas (en el carbono unido al anillo bencénico).

nucleófilo	Átomo que tiene un par de electrones sin compartir que puede utilizarlos para formar un enlace con un carbono. Los nucleófilos son bases de Lewis.
O	
ópticamente puro	Término que describe una sustancia quiral en la que sólo está presente uno de los enantiómeros.
oxidación de Baeyer-Viliger:	Oxidación de un aldehído o, más comúnmente, una cetona con peroxiácido. El producto de oxidación de Baeyer Villiger de una cetona es un éster.
ozonólisis	Rotura de un doble o triple enlace carbono-carbono inducida por ozono.
P	
proyección de caballete	Fórmula en perspectiva que indica la disposición espacial de los enlaces de dos átomos de carbono adyacentes. El enlace entre los dos átomos se representa por una línea diagonal; en el extremo inferior se sitúa el átomo más próximo al observador y en el extremo superior, el más lejano.
proyección de Fischer	Método para la representación de relaciones estereoquímicas. Los cuatro enlaces de un carbono estereogénico se representan por una cruz. Los enlaces en la horizontal se consideran que están proyectados hacia el observador y los enlaces en la vertical se alejan del observador.
proyección de Newman	Método para describir las conformaciones en el que la molécula se observa a través de un enlace carbono-carbono y se representa el carbono de delante por un punto y el carbono de detrás por un círculo.
Q	
quiral	Término que describe a un objeto que no es superponible con su imagen especular.

R

reacción concertada	Reacción que ocurre en una sola etapa.
reacción controlada cinéticamente	Aquella en la que el producto mayoritario es el que se forma más rápidamente.
reacción controlada termodinámicamente	Es aquella en la que las condiciones de reacción permiten que dos o más productos se equilibren, dando predominantemente el producto más estable.
reacción de condensación	Reacción donde dos moléculas se combinan para dar un producto acompañado de la eliminación de alguna molécula pequeña y estable (tal como agua). Un ejemplo es la formación de éter (ROR) a partir de dos moléculas de alcohol (ROH) y catalizada por ácido.
reacción de Diels-Alder	Adición conjugada de un alqueno a un dieno conjugado para dar un derivado del ciclohexeno. Las reacciones de Diels-Alder son sumamente útiles en síntesis.
reacción de Wittig	Método para la síntesis de alquenos por reacción de un aldehído o una cetona con un iluro de fósforo.
reacción estereoespecífica	Reacción en la que productos de partida estereoisómeros dan productos estereoisómeros. Expresiones tales como adición "sin", eliminación "anti" e "inversión de la configuración" describen a las reacciones estereoespecíficas.
reacción estereoselectiva	Reacción en la que un determinado producto de partida tiene la capacidad de formar dos o más estereoisómeros, sin embargo se forma uno de ellos en mayor proporción. Expresiones del tipo "adición a una cara menos impedida" describe la estereoselectividad.
reactivo de Grignard	Compuesto organomagnésico del tipo RMgX formado por reacción del magnesio con un halogenuro de alquilo o arilo.

regioselectiva	Término que describe a una reacción que puede dar dos (o más) isómeros constitucionales, pero que da uno de ellos en mayor cantidad que el otro. Una reacción que es 100% regioselectiva se denomina regioespecífica.
regla de Markovnikov	Un reactivo no simétrico se adiciona a un doble enlace no simétrico de manera que la parte positiva del reactivo se sitúa en el carbono del doble enlace que contiene mayor número de hidrógenos.
regla de Saytzeff	Cuando dos o más alquenos pueden formarse por una reacción de eliminación, el que tiene el doble enlace más sustituido (el alqueno más estable) es el producto mayoritario.
resolución	Separación de una mezcla racémica en sus constituyentes enantiómeros.
resonancia	Método por el cual puede mostrarse la deslocalización de electrones utilizando las estructuras Lewis. La distribución verdadera de los electrones en una molécula se considera como un híbrido de las distintas estructuras de Lewis que pueden escribirse para una molécula.
rotámero	Sinónimo de confórmero.
S	
síntesis acetilacética	Método de síntesis para la preparación de cetonas en donde la alquilación del enolato del acetoacetato de etilo es la etapa clave de la formación del enlace carbono-carbono.
síntesis de éteres de Williamson	Método de preparación de éteres que implica una reacción SN2 entre un ion alcóxido y un halogenuro de alquilo primario.
síntesis enantioselectiva	Reacción que convierte un material de partida aquiral o racémico en un producto quiral, en el cual un enantiómero está presente en exceso con respecto al otro.

síntesis malónica	Método de síntesis para la preparación de ácidos carboxílicos que implica la alquilación del enolato del malonato de dietilo como paso clave en la etapa de formación de un enlace carbono-carbono.
sustitución electrófila aromática	Reacción fundamental que presentan los compuestos aromáticos. Un electrófilo ataca a un anillo aromático y sustituye a uno de los sustituyentes hidrógeno.
sustituyente activante	Un grupo que cuando está en lugar de un hidrógeno provoca que una determinada reacción vaya más rápidamente. El término se aplica frecuentemente a los sustituyentes que incrementan la velocidad de la sustitución electrófila aromática.
sustituyente desactivante	Un grupo que cuando está en lugar de un hidrógeno provoca que una determinada reacción vaya más lenta. El término se aplica frecuentemente a los sustituyentes que disminuyen la velocidad de la sustitución electrófila aromática.
T	
tautomería	Proceso por el cual dos isómeros se interconvierten por un movimiento formal o real de un átomo o grupo. La enolización es una forma de tautomería.
trans-	Prefijo estereoquímico que indica que dos sustituyentes están en lados contrarios de un anillo o de un doble enlace.
transposición	Migración intramolecular de un átomo, grupo o un enlace desde un átomo a otro.
transposición de Hofmann	Reacción en la cual una amida reacciona con una disolución básica de bromo para dar una amina primaria con un carbono menos que la amida.

treo	Término que se aplica a la configuración relativa de dos centros de quiralidad dentro de una molécula. El estereoisómero *treo* tiene los sustituyentes semejantes en lados opuestos de una Proyección de Fischer.

TUTORIZACIÓN EN CENTROS ASOCIADOS

En coherencia con el valor asumido de la igualdad de género, todas las denominaciones que en esta Guía hacen referencia a órganos de gobierno unipersonales, de representación, o miembros de la comunidad universitaria y se efectúan en género masculino, cuando no hayan sido sustituido por términos genéricos, se entenderán hechas indistintamente en género femenino o masculino, según el sexo del titular que los desempeñe.