

## TEORIA DE LAS REACCIONES ORGANICAS

- 1.- Objetivo de los mecanismos de Reacción.- Perfiles de Reacción.- Principio de la Reversibilidad Microscópica.- Controles Cinético y Termodinámico.- Cinética Química.- Teoría de las Colisiones.- Teoría del Estado de Transición.- Significado Químico de  $\Delta H^\ddagger$  y de  $\Delta S^\ddagger$ .- Catálisis.
- 2.- Métodos de Determinación de los Mecanismos de Reacción.- Establecimiento de la Estructura de los Productos y de sus Rendimientos.- Etiquetado Isotópico.- Cruzamientos.- Evidencia de subproductos y mezclas de Productos.- Determinación de la relación "velocidad-concentraciones".: conexión entre el Mecanismo y la Cinética Experimental.- Efecto Cinético de Isotopo.- Intermedios de Reacción: Carbocationes.- Carbaniones.- Radicales.- Carbenos.- Carbinos.- Arinos.- Intermedios tetrahédricos.- Nitrenos.
- 3.- Acidos y Bases.- Evaluación Cuantitativa de la Acidez. Catálisis General Ácida y Básica.- Ley de Bronsted de la Catálisis.- Acidos y Bases de Lewis.- Electrófilos y Nucleófilos.- Acidos y Bases Duros y Blandos.
- 4.- Relaciones Estructura- Reactividad I.- Efectos Polares.- Diferenciación entre Inducción y Efecto de Campo. II: Efectos de Resonancia y Efectos Estéricos.- Aplicaciones.- III: Relaciones lineales de Energía libre.- Ecuación de Hammet.- Valores  $\sigma$  y  $\rho$ .- Modificaciones de la Ecuación de Hammet.- Valores  $\sigma^+$  y  $\sigma^-$ .- Valores  $\sigma'$ .- Relaciones de  $\sigma$  con Parámetros Espectroscópicos.
- 5.- Sustitución Nucleofílica alifática, I: Sustitución Nucleofílica Bimolecular ( $S_N2$ ).- Sustitución Nucleofílica en Sistemas alílicos ( $S_N2'$ ). II: Sustitución Nucleofílica Unimolecular ( $S_N1$ ).- Participación de Grupos Vecinos.- Sustitución Nucleofílica Interna ( $S_{Ni}$ ).
- 6.- Eliminaciones y Adiciones.- Eliminaciones Unimoleculares (E1).- Eliminaciones Bimoleculares (E2).- Requerimientos y Factores que Afectan a la Reactividad.- Eliminaciones Unimoleculares sobre la Base Conjugada ( $E1_{cB}$ ).- Eliminación vs Sustitución.- Reacciones de Adición 1,1<sup>cB</sup> a Dobles Enlaces.
- 7.- Sustitución Aromática.- Aromaticidad.- Sustitución Aromática Electrófila.- Influencia de los Sustituyentes.- Factores de Velocidad Parcial.- Correlaciones de Hammet de los Sustituyentes.- Complejos de Transferencia de Carga: Complejos  $\sigma$  y Complejos  $\pi$ .- Sustitución Aromática Nucleofílica.
- 8.- Conservación de la Simetría de los Orbitales.- Reacciones Electrocíclicas.- Cicloadiciones: Reacción de Diels-Alder y de los 1,3-dipolos.- Reglas de Woodward-Hoffmann aplicadas a estas Reacciones.
- 9.- Transposiciones.- Transposiciones en Iones Carbenio: Transposición de Wagner-Meerwein.- Transposiciones Heterocationicas: Transposición de Beckman.- Transposiciones Concertadas.- Transposiciones Sigmatrópicas: Transposición de Cope.- Transposición de Claisen.

- 10.- Reacciones Radicalarias.- Radicales Orgánicos; Entalpías de Enlace.- Reacciones en Cadena.- Polimerización, Sustitución, Adición y Transposiciones.- Radicales Orgánicos estables.
- 11.- Fotoquímica.- Fotoisomerizaciones.- Foto-oxidación.- Foto-reducción.- Fotocicloaciones.

BIBLIOGRAFIA:

"Mechanism and Structure in Organic Chemistry", E.S. Gould. Holt International 1969.

"Mechanism in Organic Chemistry", R.W. Alder, R. Baker y J. M. Brown; John Wiley, 1971.

"Mecanismos en Química Orgánica", Peter Sykes; Ed. Reverté.

"Organic Reaction Mechanisms", R. Breslow; Benjamin, 1966.

"The Search for Organic Reaction Pathways", S. Sykes; Longman, 1972.