



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
FACULTAT DE CIÈNCIES
DEPARTAMENT DE QUÍMICA ORGÀNICA

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE DE BARCELONA
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA

QUART DE QUÍMIQUES. SEGON SEMESTRE.
TEORIA DE LES REACCIONS ORGANIQUES.
Programa

- 1.- Objectius dels mecanismes de reacció. Per què i com te lloc la reacció química. Principi de reversibilitat microscòpica. Cinètica química. Teoria de les colissions. Teoria de l'estat de transició. Catàlisi. Teoria de pertorbacions: orbitals frontera.
- 2.- Mètodes de determinació de mecanismes de reacció. Identificació de productes finals. Marcatge isotòpic. Creuaments. Evidències estereoquímiques. Determinació de la relació velocitat/concentració. Casos típics. Ordre i molecularitat. Mecanisme de reacció i dades cinètiques. Reaccions reversibles. Efecte cinètic d'isòtop.
- 3.- Intermedis de reacció. Tipus principals. Carbanions. Carbocations. Radicals lliures. Carbens. Nitrens. Arins. Carbins.
- 4.- Àcids i bases. Generalitats. Avaluació quantitativa de l'acidesa. Catàlisi general i específica àcida i bàsica. Llei de Brønsted de la catàlisi. Àcids i bases de Lewis. Electròfils i nucleòfils. Àcids i bases durs i tous.
- 5.- Relacions estructura-reactivitat. Força d'àcids i bases. Efectes polars: diferenciació entre efecte inductiu i efecte de camp. Efectes mesomèrics. Efectes estèrics. Acidesa i basicitat en fase gasosa.
- 6.- Relacions lineals d'entalpia lliure. Equació de Hammett: valors σ i ρ . Modificació de l'equació de Hammett: valors σ^+ i σ^- . Valors σ' .
- 7.- Reaccions pericíclics. Introducció. Classificació. Reaccions electrocíclics. Conrotació i disrotació. Diagrames de correlació. Regles de selecció. Aproximació dels orbitals frontera. Aproximació de l'estat de transició aromàtic.
- 8.- Reaccions pericíclics II. Cicloadicions. Deducció de les regles de selecció. Estereoselectivitat. Regioselectivitat. Periselectivitat. Cicloadicions de més de dos components. Cicloadicions 1,3-dipolars..
- 9.- Reaccions pericíclics III. Transposicions sigmatròpiques. Migracions $[1, j]$ d'hidrogen. Migracions $[1, j]$ d'altres grups. Transposicions sigmatròpiques $[3, 3]$: transposicions de Claisen i Cope. Transposicions sigmatròpiques $[2, 3]$ en sistemes anidònics. Reaccions è i retroè (ene, retroene).

- 10.- Fotoquímica orgànica. Introducció. Interacció de la radiació amb les molècules orgàniques. Estats singlet i triplet. Fluorescència i fosforescència. Diagrames de Jablonsky. Fotosensibilitzadors. Estats excitats S_1 i T_1 d'alcanones. Reaccions fotoquímiques corrents.
- 12.- Breu revisió dels tipus principals de reaccions orgàniques: substitució nucleòfila alifàtica. Eliminacions. Substitucions electròfiles i nucleòfiles aromàtiques. Transposicions. Reaccions radicalàries.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- The Search for Organic Reactions Pathways. P. Sykes, Longmans, 1972.
- 2.- Organic Reactions Mechanisms. R. Breslow, W.A. Benjamin Inc. N.Y. 1969, 2^a ed.
- 3.- Mecanismos de las reacciones orgánicas. R. Pérez Alvarez-Osorio, Alhambra números 111 y 112 de la colección Exedra, 1976.
- 4.- Reactive Intermediates in Organic Chemistry. N.S. Isaacs, John Wiley and Sons, Inc. 1974.
- 5.- Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure. J. March, McGraw-Hill Book Co. N.Y. 1977, 2^a ed.
- 6.- Organic Reactions and Orbital Symmetry. T.L. Gilchrist and R.C. Storr, Cambridge University Press, 1972.
- 7.- Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. Ian Fleming, John Wiley and Sons Ltd. London 1976.
- 8.- The Hammett equation. C.D. Johnson, Cambridge University Press, 1972.
- 9.- The conservation of Orbital Symmetry. R.B. Woodward and R. Hoffmann, Verlag Chemie y Academic Press, N.Y. 1969. Traducido por Editorial Alhambra 1972.
- 10.- Correlation analysis in Organic Chemistry: an introduction to linear free energy relationships. J. Shorter, Oxford Chemistry Series. Oxford University Press, 1973.
- 11.- Mechanisms in Organic Chemistry. R. W. Alder, R. Baker y J.M. Brown. Wiley Interscience, London 1971.