

## MECANISMES DE REACCIÓ

Grup 01  
Dr. Jordi Marquet

Lliçó 1.- ASPECTES ENERGÈTICS DE LA REACCIÓ QUÍMICA. Introducció. Dades termodinàmiques. Dades cinètiques. Teoria de l'estat de transició. Paràmetres d'activació. Principi de Bell-Evans-Polanyi. Control cinètic i control termodinàmic. Principi de Curtin-Hammett. Reaccions multietapa. La aproximació de l'estat estacionari.

Lliçó 2.- FACTORS QUE GOVERNEN LA REACTIVITAT ( $\Delta G^\ddagger$ ). Efecte cinètic d'isotop. Efectes cinètics estèrics. Efectes cinètics electrònics, equació de Hammett. Efectes cinètics del dissolvent. Escales de polaritat.

Lliçó 3.- MÉTODES NO CINÈTICS EN L'ESTUDI DE MECANISMES DE REACCIÓ. Anàlisi de productes. Marcatge isotòpic. Estereoquímica.

Lliçó 4.- REACCIONS POLARS I. Substitució nucleòfila sobre carboni saturat. Parells iònics. Transposicions sobre centres catiònics. Addició electròfila a enllaços múltiples. Substitució aromàtica electròfila.

Lliçó 5.- REACCIONS POLARS II. Reaccions dels compostos carbonílics. Catàlisi àcida i bàsica, general i específica. Reaccions d'addició: condensació aldòlica. Reaccions d'addició-eliminació: hidròlisi d'esters. Substitució aromàtica nucleòfila. Reaccions d'eliminació.

Lliçó 6.- REACCIONS RADICALÀRIES. Detecció de radicals lliures. Reaccions homolítiques. Reaccions en cadena. Iniciadors radicalaris. Reaccions radicalàries característiques: reaccions d'addició a dobles enllaços, reaccions de substitució aromàtica, etc. Processos de transferència electrònica: generació de radicals, reacció de Sandmeyer, reacció SRN1.

Lliçó 7.- CARBENS I NITRENS. Estructura electrònica, Formació i detecció. Reaccions característiques: addicions a dobles enllaços, insercions, transposicions.

Lliçó 8.- REACCIONS PERICÍCLIQUES. Orbitalis frontera. Teoria de les perturbacions en la reactivitat. L'equació de Klopman-Salem. Cicloaddicions, reaccions electrocícliques i transposicions sigmatròpiques. Interacció d'orbitalis frontera. Regles de selecció generalitzades de Woodward-Hoffman. La reacció de Diels Alder.

Lliçó 9.- REACCIONS FOTOQUÍMIQUES. Formació d'estats electrònics excitats. Tipus d'estats excitats, estats triplets, rendiment quàntic, transferència d'energia, desactivació i fotosensibilització. Reaccions dels estats excitats.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- F.A. Carey, R.J. Sundberg, "Advanced Organic Chemistry, Part A, Structure and Mechanisms". 3<sup>a</sup> Edició. Plenum Press, New York 1990.
- 2.- T.H. Lowry, K.S. Richardson, "Mechanism and Theory in Organic Chemistry" 3<sup>a</sup> edició. Harper and Row 1987.
- 3.- J. March, "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure" 4<sup>a</sup> edició. Wiley 1992.
- 4.- J.M. Harris, C.C. Wamser, "Fundamentals of Organic Reaction Mechanisms". Wiley, 1976.
- 5.- I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley 1976.
- 7.- C. Wentrup, "Reactive Molecules", Wiley 1984.