

Llicenciatura de Química

Mecanismes de Reacció

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. L'aproximació de l'estat estacionari.

Lliçó 2. Factors que governen la reactivitat. Efecte cinètic d'isòtop. Efectes cinètics estèrics. Efectes cinètics electrònics, equació de Hammett. Efectes cinètics del dissolvent. Escales de polaritat.

Lliçó 3. Mètodes 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 $S_{RN}1$.

Lliçó 7. Carbens i nitrens. Estructura electrònica, Formació i detecció. Reaccions característiques: addicions a dobles enllaços, insercions, transposicions.

Lliçó 8. Reaccions pericícliques. Orbitals frontera. Teoria de les pertorbacions en la reactivitat. L'equació de Klopman-Salem. Cicloadicions, reaccions electrocícliques i transposicions sigmatròpiques. Interacció d'orbitals frontera. Regles de selecció generalitzades de Woodward i Hofmann. 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

CAREY, F.A.; SUDBERG, R.J. *Advanced organic chemistry. Part A. Structure and mechanisms*. 3a ed. Nova York: Plenum Press, 1990.

FLEMING, I. *Frontier orbitals and organic chemical reactions*. Wiley, 1976.

HARRIS, J.M.; WAMSER, C.C. *Fundamentals of organic reaction mechanisms*. Wiley, 1976.

LOWRY T.H.; RICHARDSON, K.S. *Mechanism and theory in organic chemistry*. 3a ed. Harper and Row, 1987.

MARCH, J. *Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure*. 4a ed. Wiley, 1992.

WENTRUP, C. *Reactive molecules*. Wiley, 1984.