

Mecanismes de reacció

Codi 20568

1er semestre

Professor: C. Jaime, J. Marquet

Requisits: Química física II (aprovada), Química orgànica I (aprovada), Química orgànica II (aprovada)

- 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.
- 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.
- Mètodes no cinètics en l'estudi de mecanismes de reacció.
Anàlisi de productes. Marcatge isotòpic. Estereoquímica.
- Reaccions polars I.
Substitució nucleòfila sobre carboni saturat. Parells iònics. Transposicions sobre centres catiónics. Addició electròfila a enllaços múltiples. Substitució aromàtica electròfila.
- 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.
- 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 $S_{RN}1$.
- Carbens i nitrens.
Estructura electrònica, Formació i detecció. Reaccions característiques: addicions a dobles enllaços, insercions, transposicions.
- 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.
- 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.