

Tópicos en la determinación de mecanismos de reacciones orgánicas

Módulo 1

Carga horaria: 10 horas de clase semanales, durante 8 semanas.

Total: 80 horas.

1. Introducción. Tipos de mecanismos de reacciones orgánicas. Requerimientos termodinámicos y cinéticos de las reacciones orgánicas. Métodos cinéticos. Orden de reacción. Molecularidad. Constante de velocidad. Equilibrios. Termodinámica del estado de transición. Postulado de Hammond.
2. Breve repaso de Teoría de Orbitales Moleculares. Aromaticidad. Efectos orbitales. Efectos estereoelectrónicos. Postulado de Fukui.
3. Ecuación de Arrhenius. Principio de Curtin Hammett. Regla de Cram y relacionadas. Control cinético y termodinámico. Teoría del estado estacionario. Coordenada de reacción. Superficies de energía potencial. Mapas de reacción. Efecto túnel. Teoría del estado de transición. Determinación y detección de intermediarios.
4. Métodos para determinación de mecanismos. Marcación isotópica. Ejemplos. Efecto isotópico primario y secundario. Efecto isotópico del solvente.
5. Acido-base. Teoría de Lewis. Principio "hard-soft". Teoría de Brönsted. Factores que afectan la fuerza de ácidos y bases. Función acidez. pKa en solventes no acuosos. Catálisis ácido-base general y específica. Ley de catálisis de Brönsted.
6. Relaciones extratermodinámicas. Interpretación de los parámetros de activación. Relaciones lineales de energía libre. Efecto de los sustituyentes. Ecuación de Hammett. Modificaciones. Constantes de los sutituyentes: σ_R , σ_I , σ^0 , σ^- , σ^+ , Ecuación de Taft: σ^* . Efecto del Solvente sobre el parámetro ρ . Correlaciones multiparamétricas.
7. Efectos de solvente. Ecuaciones de Kosower, Grunwald-Winstein, Gutman, Dimroth-Reichardt y Taft. Ecuaciones multiparamétricas. Tratamiento de Krygowsky-Fawcett. Ecuaciones de Abboud-Kamlet-Taft. Unión hidrógeno. Solventes HBA y HBD.

Bibliografía:

- Modern Physical Organic Chemistry, Anslyn E. and Dougherty, D. – University Science Books, 2006
- Mechanism and Theory in Organic Chemistry, T. H. Lowry and K. S. Richardson, Harper and Row Eds., 3° Ed. 1987.
- The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms, R. B. Grossman, 2° Ed., Springer Eds., 1999.
- March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms and Structure 7th Edition - Michael B. S, J. March, 2013.
- Advanced Organic Chemistry, F. Carey and R. Sundberg, Springer, 2007.
- Name reactions, Springer, J. J. Li, 3° Ed., 2006
- The Investigation of Organic Reactions and Their Mechanisms - Howard Maskill Eds. – 2006
- Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms, R. Bruckner, Academic Press, 2001.
- Mechanisms in advanced organic chemistry, Narain, New Age International (P) Ltd., Publishers, 2008
- Strategic Applications of Named Reactions in organic Synthesis, L. Kurti and B. Czabo, Elsevier, Academic Press, 2005.

- Reaction Mechanisms In Organic Chemistry, Subrata Sen Gupta, Oxford University Press; 1st edition (2016).
- The Hammett Equation. Part of Cambridge Texts in Chemistry and Biochemistry. C. D. Johnson, 1980.
- Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Fourth Edition. Edited by Christian Reichardt and Thomas Welton, 2011, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Lewis basicity and affinity scales : data and measurement. Christian Laurence, Jean-Francois Gal, 2009, Aptara Inc., New Delhi, India.
- Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Student Edition, Ian Fleming, 2009, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-74660-8.