

QUIMICA ORGANICA A

(Mecanismos de Reacciones Orgánicas)

2° Cuatrimestre 1978

Profesor: Dra. N. Sbarbati Nudelman

Equilibrio (Revisión). Tratamiento estadístico. Ley de distribución de Boltzman. Funciones de partición. Tratamiento termodinámico. Influencia de la temperatura. Relación entre los parámetros termodinámicos y las funciones de partición. Equilibrio en reacciones orgánicas: equilibrio de isomerización. Equilibrio conformacional. Efectos de solvente. Efectos isotópicos. Efectos estéricos. Efectos de los sustituyentes. Relaciones lineales de energía libre. Equilibrio ácido-base. Función de acidez y relacionadas. Cinética (revisión). Tratamiento de los datos cinéticos. Orden y molecularidad. Reacciones complejas. Teoría de colisiones. Efecto jaula. Teoría absoluta de velocidades de reacción. Efecto túnel.

Cinética de reacciones orgánicas. Efectos isotópicos. Efectos estéricos. Cálculo de velocidades de reacción usando parámetros estéricos. Efectos de solvente. Reacciones entre moléculas no polares, entre moléculas dipolares y entre iones. Efectos salinos primarios y secundarios.

Relaciones lineales de energía libre. Ecuación de Hammett. Efectos de cambios en el mecanismo de reacción sobre la relación de Hammett. Relaciones ρ y ρ^+ . Ecuación de Taft. Desviación de la ecuación debido a efectos de resonancia e hidrógeno alfa. Efectos estéricos en reacciones alifáticas. Efecto orto. Sustitución aromática. Relación de Brown.

Catálisis ácido-base general y específica. Ley de Brønsted. Efectos de solvente. Ecuación de Grunwald-Winstein. Efecto del grupo entrante. Ecuación de Swain y Scott. Relación entre basicidad y nucleofiliidad. Efecto de las fuerzas de dispersión. Ecuación de Edwards. Relación entálpico-entrópica. Temperatura isocinética. Tratamiento cuantitativo de las energías potenciales de las distintas etapas. Predicción de la etapa determinante.

Métodos para el estudio de mecanismos de reacción: cinéticos; evidencias de la formación de intermediarios; Uso de isótopos y moléculas marcadas, estereoquímica. Métodos para el estudio de reacciones muy rápidas.

BIBLIOGRAFIA

- RATES AND EQUILIBRIA OF ORGANIC REACTIONS J.E. Leffler y E. Grunwald Wiley (1965)
PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, Wiberg, Wiley (1968)
MECHANISM IN ORGANIC CHEMISTRY, Alder, Baker & Brown, Wiley-Inters. 1974
THE INVESTIGATION OF ORGANIC REACTIONS, Ross, Stewart, Prentice-Hall, 1966
STERIC EFFECTS IN ORGANIC CHEMISTRY, M.S. Newman, Wiley, 1956, cap. 13
AN INTRODUCTION TO PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, Kosower, 1968
PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, Hine, McGraw Hill (1962)
TECHNIQUES IN ORGANIC CHEMISTRY, A. Weissberger, Ed., Vol 8 y 9
"Rates and Mechanism of Reactions, Parte I y II, 1962
STRUCTURAL EFFECTS ON EQUILIBRIA IN ORGANIC CHEMISTRY, J. Hine, Wiley, 1975