

LA SUSTITUCION ELECTROFILICA AROMATICA

Clasificación general de las reacciones de sustitución electrofili-
ca. Ejemplos. Factores determinantes de la sustitución electrofili-
ca aromática. La nitración aromática. Influencia de la estructura
de los sustituyentes sobre la orientación y la proporción de los isó-
meros formados. Velocidad relativa y factores de reacción parcial.
Método de competencia. Ejemplos y resultados experimentales. Orien-
tación competitiva de grupos. Influencia de los efectos estéricos.
Ejemplos.

Estudio cuantitativo de la nitración de compuestos con sustituyen-
tes iónicos, dipolares y con pares de electrones conjugables. Clasi-
ficación polar de los sustituyentes. Ejemplos.

Influencia de la composición de la mezcla nitrante, y del solvente
sobre la proporción de los isómeros formados en la nitración aromáti-
ca. Aplicaciones de interés para la síntesis orgánica. Nitración de
derivados bencénicos, del naftaleno, de la piridina y de la quinolina.
Ejemplos.

Principio de aditividad del efecto orientador conjunto de dos sus-
tituyentes en el núcleo bencénico. Ejemplos. Predicción de la orien-
tación en la nitración de los cloronitrotoluenos y cloronitrobencenos.
Control experimental del principio de aditividad. Estudio del meca-
nismo de la nitración aromática. Antecedentes históricos. Estructu-
ra de las mezclas nitrantes. Portadores del ión nitronio. Mezclas
sulfonítricas. Equilibrios iónicos en el ácido nítrico puro y en so-
luciones de ácido nítrico en solventes orgánicos. Equilibrios ióni-
cos en soluciones acuosas de ácido nítrico y de mezclas sulfonítricas.

Basicidad de los compuestos orgánicos en mezclas nitrantes de fuer-
te acidez.

Métodos crioscópicos, espectrofotométricos y de difracción con
rayos X empleados en el estudio de mezclas nitrantes. Resultados ex-
perimentales. Aplicación en el estudio de la nitración aromática de
los métodos cinéticos. Interpretación de los resultados. Efectos
isotópicos en la sustitución electrofílica aromática. Trabajos de
Melander y colaboradores. Nitración comparada de derivados del bence-
no y de deuterobencenos. Interpretación de los resultados.

BIBLIOGRAFIA

- H. Holleman, Chem. Revs., 1, (1925), 218
C.K. Ingold, Chem. Revs., 15, (1934), 225
P.B.D. de la Mare y J.H. Ridd, "Aromatic substitution", cpa. 4, 5 y 6
J.H. Ridd, en "Annual Reports on the Progress of Chemistry", por 1959,
The Chemical Society, Londres, 1960, págs. 160 a 168
Lars Melander, "Isotope effects on reaction rates", The Ronald Press
Co., New York, 1960, págs. 107 a 122.

LA SUSTITUCION NUCLEOFILICA EN ATOMOS DE CARBONO SATURADO

Clasificación general de las sustituciones nucleofílicas en átomos de carbono saturado. Ejemplos. Estudio general de la sustitución nucleofílica. Mecanismos. Métodos cinéticos y estereoquímicos para su determinación. La teoría del estado de transición. Intermediarios metaestables. Mecanismos bimolecular, monomolecular e intermedios. Ejemplos. Influencia de la estructura del nucleófilo y del sustrato. Influencia de los grupos alquilo; longitud y ramificación de la cadena de átomos de carbono. Efecto hiperconjugativo. Ejemplos. Reacciones de solvolisis; su estudio cinético. Empleo de solventes y reactivos mixtos en la determinación del mecanismo. Ejemplos. Reacciones nucleofílicas competitivas de cationes carbonio terciarios. Estabilidad relativa de cationes carbonio. Estudio estereoquímico de las sustituciones nucleofílicas en átomos de carbono saturado. Reglas S_N1 y S_N2 . La inversión de Walden. Ejemplos. Reacciones nucleofílicas de derivados alílicos. Influencia de la estructura del sustrato en el mecanismo monomolecular. Influencia de sustituyentes sobre sustituciones monomoleculares en carbono. Cationes carbonio compensados. Participación de elementos de los grupos V, VI y VII de la tabla periódica, del hidrógeno y de grupos alquilo y arilo en el mecanismo monomolecular. Ejemplos. Reacciones de transposición; relaciones estereoquímicas en compuestos con dos centros asimétricos vecinos. Influencias del solvente en la sustitución nucleofílica. Teoría de Hughes. Ingold. Su estudio experimental. Ecuación de Winstein-Grünwald. Aplicaciones.

BIBLIOGRAFIA

- P.B.D. de la Mare y W.A. Waters en "Annual Reports on the Progress of Chemistry" for 1953, The Chemical Society, Londres, 1954, pág. 131 a 142.
 STREITWIESER, A. (Jr.) - Chem. Revs., 56, (1956), 573.
 WOLFE, E.H. de y YOUNG, W.G. - Chem. Revs., 56, (1956), 755.
 INGOLD, C.K. - Quarterly Revs., II, (1957), 1
 LIEFFLER, J.E. - "The reactive intermediate of Organic Chemistry", Cap. 6.
 CRAM, D. - "Steric effects in Organic Chemistry", (M. Newman editor) Cap. 5.

REACCIONES DE ELIMINACION

Clasificación general de las reacciones de eliminación. Ejemplos. Mecanismos bi y unimoleculares. Empleo de bases y de compuestos isotópicamente marcados para el estudio. Influencia de factores constitutivos. Reglas de Hofmann y de Saytzeff. Ejemplos. Relaciones entre las velocidades específicas de sustitución y de eliminación en los mecanismos uni y bimolecular. Ejemplos.

SUSTITUCION NUCLEOFILICA AROMATICA

Clasificación general de las sustituciones nucleofílicas aromáticas. Ejemplos. Mecanismos uni y bimolecular. Sustituciones nucleofílicas en sales de diazonio; influencia de los efectos polares de los sustituyentes en estas reacciones. Estudio experimental del mecanismo bimolecular. Complejos de Meisenheimer; efectos cinéticos de los grupos sustituidos; catálisis básica.

Efectos polares y estéricos de sustituyentes; grupos activantes y desactivantes. Efectos estéricos primarios y secundarios. La relación orto; para en la sustitución nucleofílica activada. Influencia del solvente. Sustituciones nucleofílicas activadas por heteroátomos. Ejemplos. Relaciones entre la basicidad y la reactividad de los reactivos nucleofílicos. Su determinación experimental.