

219

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
Departamento de Química Orgánica

1er. cuatrimestre 1973
Dres. Frasca y Nudelman

QUIMICA ORGANICA A-2

Parte I - Dr. Frasca

REACCIONES FOTOQUIMICAS DE COMPUESTOS ORGANICOS

Generalidades. Técnicas de irradiación de soluciones. Tipos de lámparas, recipientes, etc. Unidades. Origen de una reacción fotoquímica. Rendimiento cuántico. Principales características de las reacciones térmicas y fotoquímicas.

Orbitales moleculares. Cambios de configuración electrónica por absorción de luz. Procesos fotofísicos. Diagramas de niveles energéticos. Reglas de selección. Conservación de la simetría orbital en la reacción etileno-ciclobutano.

Energía potencial de los diferentes estados. Origen de los espectros ultravioleta. Espectros moleculares de absorción. Asignación de transiciones electrónicas. Transiciones prohibidas. Factores que las posibilitan.

Espectros moleculares de emisión. Fluorescencia del azuleno. Acoplamiento spin-orbital. Su relación con la emisión. El efecto de complejos de transferencia de carga. Transiciones no-emisivas. Cálculo de constantes cinéticas. Espectroscopía flas.

Desactivación de estados excitados. Ecuación de STERN-VOLMER. Transferencia de energía intermolecular. Transferencia de energía por resonancia-excitación. Métodos físicos para la detección de transferencia de energía. Transferencia de energía por colisión. Transferencia de energía intramolecular.

Procesos fotoquímicos primarios. Foto-reacciones de compuestos carbonílicos. Mecanismos de reducción de la benzofenona y derivados. Reacciones de Norrish. Reducciones intramoleculares.

Reordenamiento de CICLOHEXADIENONAS. Reacciones fotoquímicas del 1,2-dibenzoil-etileno. Reordenamiento de compuestos heterocíclicos pentaatómicos.

Isomería cis-trans de estilbenos. Mecanismo.

Reacciones de Paterno-BUCHI.

Reacciones electrocíclicas térmicas y fotoquímicas.

Oxígeno singulete. Propiedades y formas de reacción.

Quimioluminiscencia. Condiciones. Algunos sistemas.

QUIMICA ORGANICA A-2

2///.

Parte II - DRa. Nudelman

FISICO-QUIMICA ORGANICA

Equilibrio (Revisión). Tratamiento estadístico. Ley de distribución de Boltzmann. 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 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 tunel.

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.

Efectos de sustituyentes. 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 r 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. Efectos de las fuerzas de dispersión. Ecuación de Edwards. Relación entálpico-entrópica. Temperatura isocinética. Relación entre basicidad y nucleofilicidad. 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

Parte I:

- 1- MOLECULAR PHOTOCHEMISTRY, N.J.Turro, Ed.W.A.Benjamin Inc.(1967)
- 2- PHOTOCHEMISTRY, J.G.Calvert, J.N.Pitts, J.Wiley and Sons Inc. (1967).

///3.

QUIMICA ORGANICA A-2

3///4

- 3- ADVANCES IN PHOTOCHEMISTRY, W.A.Noyes, O.S.Nammond, J.N.Pitts, New York Interscience.
- 4- PREPARATIVE ORGANIC PHOTOCHEMISTRY, A.Schönberg, C.O.Shenck, Springer Verlag (1968).
- 5- PHOTOCHEMISTRY SPECIALIST PERIODICAL REPORTS, Vol. 1 y 2, The Chemical Society, Londres (1970-71).
- 6- THE CONSERVATION OF ORBITAL SIMMETRY, R.B.Woodward, R.Hoffmann Verlag Chemie (1970), Academic Press.

Parte II:

- 7- RATES AND EQUILIBRIA OF ORGANIC REACTIONS, J.E.Leffler y E.Grunwald Wiley (1963).
- 8- PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, R.E.Wiberg, Wiley (1964).
- 9- THE INVESTIGATION OF ORGANIC REACTIONS, Ross, Steart, Prentice-Hall (1966).
- 10- Steric Effects in Organic Chemistry, M.S.Newman (Editor), Wiley (1956) - Capitulo 13.
- 11- AN INTRODUCTION TO PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, E.M.Kosower, Wiley (1968).
- 12- TECHNIQUES IN ORGANIC CHEMISTRY", A.Weissberger, Ed., Vol. 8 y 9, "Rates and Mechanisms of Reactions, Parte I y II, (1962).
- 13- PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY, J.Hine, McGraw Hill (1962).

#####