

Estudio de Mecanismos de reacciones orgánicas paradigmáticas

Módulo 2

Carga horaria: 10 horas de clase semanales, durante 8 semanas.
Total: 80 horas.

1. Nucleofilia. Mecanismos S_N1 y S_N2 . Mediciones cuantitativas del carácter nucleofílico. Comportamiento comparativo de nucleófilos en fase gaseosa y en solución. Efecto del solvente. Pares iónicos.
2. Carbocationes: carbenios y carbonios. Iones no clásicos. Grupos vecinos participantes (ayuda anquimérica). Efecto salino. Transposiciones. Ejemplos.
3. Sistemas cíclicos. Tensión en cicloalcanos. Reacciones de ciclación. Efecto Thorpe-Ingold. Reglas de Baldwin.
4. Ciclos catalíticos. Reacciones catalizadas por metales. Catálisis en fase homogénea y heterogénea. Metales de transición. Hidrogenación. Hidroformilación. Hidrogenólisis. Reacciones de sustitución. Reacciones de acoplamiento: Heck. Carbonilación. Formación de enlaces C-C y C-X. Reacción de Stille, de Kumada, de Negishi, de Suzuki, de Sonogashira, de Buchwald. Reacción de Tebbe.
5. Reacciones pericíclicas. Reacciones gobernadas por simetría orbital. Cicloadiciones. Reacción de Diels-Alder. Regla de Woodward-Hoffman. Reordenamientos sigmatrópicos. Reacciones electrocíclicas. Reacciones 1,3-dipolares. Reacciones de transferencia de grupo. Reordenamiento de Claisen. Reordenamiento de Cope, oxi-Cope y aza-Cope.
6. Reacciones de transferencia electrónica. Consideraciones teóricas. Evidencias espectroscópicas, electroquímicas y químicas. Reacciones térmicas y fotoinducidas. Modelo de Saveant. Modelo de Marcus y de Rehm-Weller. Efecto del solvente.
7. Intermediarios de reacción. Radicales, carbaniones, carbocationes, aniones y cationes radicales. Algunas técnicas para su determinación. Laser Flash Fotólisis. Electron Spin Resonance (ESR) y Chemical Induced Nuclear Polarization (CIDNP). Quenching de la Emisión Fluorescente. Método de Stern-Volmer.
8. Reacción de S_N1 . Reacciones fotosensibilizadas. Foto oxidación via transferencia electrónica. Fotosensibilizadores. Fotoalquilación. Sustitución Homolítica Aromática (SHA). Perfluoroalquilaciones. Acoplamiento C-C y C-X. Fotocatálisis. Fotoredox.
9. Métodos para diferenciar mecanismos de reacciones.

Bibliografía:

1. Modern Physical Organic Chemistry, Anslyn E. and Dougherty, D. – University Science Books, 2006
2. Mechanism and Theory in Organic Chemistry, T. H. Lowry and K. S. Richardson, Harper and Row Eds., 3^o Ed. 1987.
3. The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms, R. B. Grossman, 2^o Ed., Springer Eds., 1999.
4. The Hammett Equation. Part of Cambridge Texts in Chemistry and Biochemistry. C. D. Johnson, 1980.
5. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Fourth Edition. Edited by Christian Reichardt and Thomas Welton, 2011, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
6. Lewis basicity and affinity scales : data and measurement. Christian Laurence, Jean-Francois Gal, 2009, Aptara Inc., New Delhi, India.
7. The organometallic chemistry of the transition metals, Robert H. Crabtree. Sixth edition. 2014, Printed in the United States of America. ISBN: 9781118138076
8. Understanding Organometallic Reaction Mechanisms and Catalysis Computational and Experimental Tools, Valentine P. Ananikov, 2015, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
9. Homogeneous Catalysis, Mechanisms and Industrial Applications, SUMIT BHADURI, A John Wiley & Sons Publication. ISBN 0-471-37221-8.
8. Homogeneous Catalysis, Piet W.N.M. van Leeuwen, Kluwer Academic Publishers, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands.
10. Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Student Edition, Ian Fleming, 2009, John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-74660-8.
11. Natural products synthesis through pericyclic reactions, Giovanni Desimoni, American Chemical Society, Volumen 180, 1983.
12. Pericyclic Reactions, I. Fleming, Oxford Sci. Publ. Eds., 1998.
13. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules, Nicholas J. Turro; V. Ramamurthy; Juan Scaiano, Editorial: University Science Books, 2010.
14. Photochemistry and Photophysics: Cocepts, Research, Applications, V. Balzani, P. Ceroni, A. Juris, 2014. Wiley VCH.
15. Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice., P. Klan; J. Wirz 2009. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, United Kingdom
16. Advanced Organic Chemistry, F. Carey and R. Sundberg, Plenum Press, 1984.
17. Advanced Organic Chemistry, A. March, 5^o Ed., Wiley-Interscience, 2001.
18. Kinetics and Mechanism, 3^o Ed, J. W. Moore and R. G. Pearson, Wiley, 1981.
19. Name reactions, Springer, J. J. Li, 3^o Ed., 2006
20. Advanced Organic Chemistry: Reaction Mechanisms, R. Bruckner, Academic Press, 2001.