

Asignatura: Ampliación de mecanismos de reacción

Plan	Código	Tipo	Curso	Créditos (Teóricos+Prácticos)	Periodos de docencia
Ldo. Químicas	57241	Optativa	Quinto	6	1º cuatrimestre

Equipo docente

Dr. Julián Rodríguez López

Objetivos

El contenido del programa se enmarca dentro del campo de los Mecanismos de Reacción. Es continuación de la asignatura de 4º curso "Química Orgánica Avanzada II".

El objetivo esencial de la asignatura es proporcionar al alumno una visión global e integrada de los mecanismos de las reacciones orgánicas. Se estudian, por tanto, en profundidad aspectos mecanísticos de los principales tipos de reacciones orgánicas con el objetivo principal de consolidar los conocimientos aprendidos en la asignatura del curso anterior: 1) el significado de "mecanismo" de una reacción 2) qué significa "proponer" o "escribir" un mecanismo y 3) cómo se puede decidir si un mecanismo es o no "razonable".

Temario

Tema 1. Técnicas para la investigación de mecanismos

Principios básicos. Informaciones de los productos. Estudios cinéticos. Intermedios de reacción. Otros métodos. Resumen

Tema 2. Sustitución nucleófila alifática

El mecanismo S_N2 . El mecanismo S_N1 . Pares iónicos. Solvolisis de sustratos alquílicos. Reacciones de sustratos bencílicos primarios. Efectos estéricos en la sustitución nucleófila. Sustitución y eliminación. Influencia del nucleófilo. Influencia del grupo saliente. Efecto de la estructura del sustrato. Participación de grupos vecinos: heteroátomos con electrones desapareados, anillos aromáticos, enlaces π y σ (cationes no clásicos). Otros mecanismos S_N : el mecanismo S_{Ni} ; transposiciones alílicas, el mecanismo S_N' .

Tema 3. Reacciones de eliminación

Características de los mecanismos E2 y E1. Características del mecanismo E1cB. El estado de transición de las eliminaciones bimoleculares. Estereoquímica de las eliminaciones: E2, E1 y E1cB. Orientación del doble enlace. Efecto de la estructura del sustrato. Efecto de la naturaleza y concentración de la base. Efecto del grupo saliente. Influencia del medio de reacción. Influencia de la temperatura. El mecanismo E2C

Tema 4. Adición a dobles enlaces C=C

Adición electrófila: adición de bromo, cloro, cloruro de hidrógeno y bromuro de hidrógeno; orientación: la regla de Markownikov. Adiciones electrófilas a dobles enlaces conjugados. Adición radicalica. Hidroboración

Tema 5. Adición a dobles enlaces C=O

Adición simple. Adición seguida de sustitución: acetales. Reacciones de adición-eliminación; iminas.

Tema 6. Sustitución alifática radicalica

Características de las reacciones radicalicas. Las reacciones S_H2. Cinética de la halogenación alifática. Reacciones de abstracción de hidrógeno: estructura del sustrato, efecto del radical atacante, interacciones polares entre radical y sustrato, efectos del disolvente.

Tema 7. Reacciones pericíclicas

Reacciones electrocíclicas. Transposiciones sigmatrópicas. Desplazamientos [1,j], [3,3] y [2,3] sigmatrópicos, transposiciones sigmatrópicas de sistemas cargados. Reacciones de cicloadición: cicloadiciones Diels-Alder, 1,3 dipolares y [2+2]. Reacciones énicas. Reacciones de eliminación térmica unimolecular: eliminaciones quelotrópicas, descomposición de azocompuestos cíclicos, β-eliminaciones con estados de transición cíclicos. Periselectividad en reacciones pericíclicas.

Tema 8. Transposiciones moleculares

Migraciones a centros electrodeficientes: desplazamientos 1,2 en carbocationes (transposiciones de Wagner-Meerwein), la naturaleza del grupo migrante, competencia con otras reacciones, estructuras que favorecen la transposición de carbocationes, migraciones a carbonos carbonílicos, migraciones a átomos de nitrógeno y oxígeno. Transposición de carbaniones: desplazamientos sigmatrópicos en aniones hidrocarbonados, mecanismos adición-eliminación.

Tema 9. Reacciones fotoquímicas

Estados electrónicos excitados. Fotoquímica del doble enlace carbono-carbono: isomerización geométrica, reacciones pericíclicas fotoquímicas, la transposición di- π -metano. Fotorreacciones de compuestos carbonílicos: ruptura del enlace C-C, cicloadiciones. Fotoquímica de compuestos aromáticos: fotosustituciones en el anillo aromático, fototransposición de Fries, isomerizaciones de valencia, fotocicloadiciones.

Bibliografía

-básica

- *Advanced Organic Chemistry (Part A): Structure and Mechanisms*, 5th ed.; F. A. Carey, R. J. Sundberg; Springer, 2007.
- *Modern Physical Organic Chemistry*, 1st ed.; E. V. Anslyn, D. A. Dougherty; University Science Books, 2006.

Libros de problemas

- *Problemas de Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*, 1^a ed.; F. Cabrera, I. Rovira; Alhambra, 1988.
- *Problems in Physical Organic Chemistry*; A. R. Butler; John Wiley & Sons, 1972.
- *Organic Reaction Mechanisms. 40 Solved Cases*, M. Gómez Gallego, M. A. Sierra; Springer, 2004.

-complementaria

- *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, 2nd ed.; R. A. Y. Jones; Cambridge University Press, 1984.
- *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd ed.; T. H. Lowry, K. S. Richardson; Harper & Row, 1987.
- *Physical Organic Chemistry*, 2nd ed.; N. S. Isaacs; Benjamin/Cummings, 1995.
- *A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry*, 6th ed.; P. Sykes; Pearson, 1986. (Traducción castellana de la 5^a ed.: *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*, Reverté, 1985).
- *Mecanismos de Reacciones Orgánicas*, R. Breslow; Reverté, 1987.
- *Understanding Organic Reaction Mechanisms*; A. Jacobs; Cambridge University Press, 1997.
- *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms*, 2nd ed.; R. Grossman; Springer, 2007.
- *Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, 2nd ed.; A. Miller, P. H. Solomon; Academic Press, 2000.
- *Advanced Organic Chemistry: Reaction and Mechanisms*, 2nd ed.; B. Miller; Pearson Education, Inc., 2004.
- *The Physical Basis of Organic Chemistry*, 1st ed.; H. Maskill; Oxford University Press,

1986.

- *Mechanisms of Organic Reactions*, H. Maskill; 1st ed.; Oxford University Press, 1996.
- *Teoría Orbital de las Reacciones Químicas*, J. Castells; Alhambra, 1983.
- *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, I. Fleming; John Wiley & Sons, 2002.
- *March's Advanced Organic Chemistry*, 6th ed.; M. B. Smith, J. March; Wiley, 2007.

Libros de problemas

- *Organic Reaction Mechanisms. Selected Problems and Solutions*, W. P. Groutas; Wiley, 1999. (Traducción castellana: *Mecanismos de Reacción en Química Orgánica*, McGraw-Hill Interamericana, 2002).
- *Advanced Problems in Organic Reaction Mechanisms*, 1st ed.; A. McKillop; Elsevier, 1997.
- *Modern Physical Organic Chemistry. Solution Manual*, M. B. Sponsler, E. V. Anslyn, D. A. Dougherty; University Science Books, 2006.

Una ampliación y actualización de la bibliografía sobre mecanismos de reacción puede obtenerse en la siguiente dirección de internet:

<http://jchemed.chem.wisc.edu/JCEWWW/Features/CERS/index.html>

Metodología docente

El curso está orientado al aprendizaje basado en problemas. Por eso, solo entre un 20-25% de las clases serán "clases magistrales". El resto, entre el 75-80% de las clases, serán de seminario. Debido al bajo número de alumnos que suele tener esta asignatura no se distingue entre seminario y tutoría obligatoria.

Los alumnos dispondrán de los apuntes de la asignatura desde el primer día de curso. El profesor se los proporcionará a través de Campus Virtual.

También se hará llegar al alumno a través de esta vía una colección extensa de ejercicios. El profesor indicará de manera periódica qué ejercicios deberá trabajar el alumno. Todos ellos se resolverán posteriormente en las clases de seminario presenciales por parte del propio alumno, en la pizarra. De esta manera se intenta fomentar y facilitar su participación en la clase.

Será conveniente que el alumno haya cursado con anterioridad las siguientes asignaturas:

Química Orgánica (2º curso)

Ampliación de Química Orgánica (3º curso)

Introducción a la Experimentación en Química Orgánica (3º curso)

Química Orgánica Avanzada I (4º curso)

Química Orgánica Avanzada II (4º curso)

Programación docente prevista

La asignatura se imparte en el primer cuatrimestre de curso. Se disponen de 35 horas presenciales a lo largo del curso, más las horas de tutorías.

Cada tema se iniciará con una pequeña explicación por parte del profesor de los conceptos nuevos, básicos y más importantes que aparecen en el mismo, identificándolos claramente. Esos conceptos teóricos se complementarán a continuación con las clases de Seminario, en las que se describirán las estrategias de resolución de problemas. En ellas se hará resolver al alumno una serie de problemas relacionados con el tema. El profesor se preocupará, en este punto, por averiguar si los conceptos explicados han sido entendidos, aclarándolos en caso necesario. Los ejercicios resueltos en estas sesiones serán totalmente representativos de los que se propondrán en los exámenes.

Cada tres o cuatro semanas se realizará un pequeño examen de lo estudiado hasta el momento, que sirva de autoevaluación al alumno y de test para el profesor, con el fin de comprobar el nivel de aprendizaje.

Evaluación

Diversos pequeños exámenes a lo largo del curso (cuatro) y un examen final. Consecuentemente con el plan de trabajo, la evaluación de los alumnos se orientará a valorar su capacidad de resolución de casos prácticos, su creatividad e iniciativa, la interpretación y manejo de datos y la predicción de comportamiento de sistemas químicos definidos. También, aunque con una menor incidencia, se controlarán los conocimientos teóricos directos de la asignatura. El examen final, en consecuencia, constará básicamente de problemas prácticos. Las preguntas de los pequeños exámenes que se realizarán a lo largo del curso serán de las mismas características y dificultad que las del examen final de enero, lo que servirá al alumno para familiarizarse con este tipo de pruebas.

Otras indicaciones

Será conveniente que el alumno haya cursado y aprobado con anterioridad las siguientes asignaturas:

Química Orgánica (2º curso)

Ampliación de Química Orgánica (3º curso)

Introducción a la Experimentación en Química Orgánica (3º curso)

Química Orgánica Avanzada I (4º curso)

Química Orgánica Avanzada II (4º curso)

Se recomienda un seguimiento continuado de la materia del curso, realizar semanalmente los ejercicios y problemas propuestos, así como la realización de los diferentes exámenes.