

Mecanismos de Reações Orgânicas

Créditos: 04

Carga Horária: 60 horas

Ementa: Propostas para Mecanismos das Reações Orgânicas: Caracterização de Intermediários de Reação. Estudo com Isótopos nas propostas Mecanísticas. Controle Cinético *versus* Termodinâmico. Principais Mecanismos de Reação: Reações Pericíclicas Térmicas. Reações Pericíclicas Térmicas. Mecanismo das Reações Fotoquímicas. Mecanismo das Reações Radicalares. Mecanismo de Reações Organometálicas.

Programa:

1-Propostas para Mecanismos das Reações Orgânicas

- A Lógica nas Propostas dos Mecanismos de Reação: O "Fluxo de Elétrons";
- Intermediários de Reação: Carbocátions, Carbânions, Radicais Livres, Carbenos e Nitrenos;
- Caracterização de Intermediários de Reação: Métodos Espectrométricos Espectroscópicos, e captura de Intermediários via Reações Químicas;
- Estudo com Isótopos nas propostas Mecanísticas;
- Controle Cinético *versus* Termodinâmico, Postulado de Hammett, Princípio de Curtin- Hammett;
- Princípios da Físico-química Orgânica: Equação de Hammett e de Taft na Determinação da Velocidade controladora Reacional;
- Efeito Cinético dos Isótopos na Determinação da Etapa Lenta: Efeitos Primários e Secundários.

2-Principais Mecanismos de Reação.

- Aspectos de Similaridade entre os Mecanismos via Substituição Nucleofílica. (S_N1 , S_N2 , Par Iônico, Par Iônico Solvatado), Eliminação (E_1 , E_2 , E_{1cb}), Adição às Ligações $C=C$, $C=C-C=C$, $C=O$, $C=C-C=O$ (Ad) e S_N acíclica S.E.A., S.N.A., Reações via Benzino;
- Reações Pericíclicas Térmicas (Concertadas): Uma Abordagem pela Teoria dos Orbitais de Fronteira (HOMO e LUMO);
- Aspectos computacionais ajudando a Proposta para o Estado de Transição;
- Mecanismo das Reações Fotoquímicas;
- Mecanismo das Reações Radicalares;
- Mecanismo de Reações Organometálicas: Reação de Acoplamento Heck e similares.

Referências Bibliográficas:

- Carey F. e Sundberg R., **Advanced Organic Chemistry – Structure and Mechanism-Part A**, 4ª ed., Plenum Press, New York, 2000.
- Smith M.B. e March, **Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanism, and Structure**, 5ª ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Costa Ferreira, E. e Vasconcellos M., **Ácidos e Bases em Química Orgânica**, 1ª ed., Bookman, 2005.
- Miller B., **Advanced Organic Chemistry: Reactions and Mechanisms**, Prentice Hall, New York, 1998.

- Eliel E.E. e Wilen S.H., **Stereochemistry of Organic Compounds**, 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1994.
- Maskill H., **The Physical Basis of Organic Chemistry**, Oxford Science Publications, 1993.
- Reichardt C., **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**, 2^a ed., VCH, 1990.
- Fleming Ian, **Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions**, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- Rauk A., **Orbital Interaction Theory of Organic Chemistry**, 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
- Sykes P., **Guidebook to Mechanism of Organic Chemistry**, 6^a ed., Cambridge, 1985.
- Costa, Pilli, Pinheiro e Vasconcellos, **Substâncias Carboniladas e Derivados**, Bookman, 2003.
- Kirby A.J., **Stereoelectronic Effects**, Oxford Science Publications, number 36, 1996.
- Maskill H., **Mechanism of Organic Reactions**, Oxford Science Publications, number 45, 1996.
- Maskill H., **Structure and Reactivity in Organic Chemistry**, Oxford Science Publications, number 81, 1999.
- Fleming Ian, **Pericyclic Reactions**, Oxford Science Publications, number 67, 1999.
- Artigos recentes da literatura.