

CURSO/SEMESTRE	Química Industrial
DISCIPLINA	Mecanismos de Reações Orgânicas
CARÁTER DA DISCIPLINA	Optativa de Química
PRÉ-REQUISITO	Química Orgânica II (0170041)
CÓDIGO	
DEPARTAMENTO	CCQFA
CARGA HORÁRIA TOTAL	68 Horas/Semestre
CRÉDITOS	4 Créditos 4-0-0
NATUREZA DA CARGA HORÁRIA ANO/SEMESTRE	68 Horas Teóricas/Semestre
PROFESSOR RESPONSÁVEL	Eder João Lenardão e Raquel Guimarães Jacob
OBJETIVOS	Geral: Aprofundar o estudo dos mecanismos das reações orgânicas através dos seus aspectos cinéticos e termodinâmicos. Específicos: Descrever os métodos mais usados na determinação de mecanismos de reações orgânicas. Apresentar e discutir novas propostas mecanísticas.
EMENTA	CONCEITOS FUNDAMENTAIS ASSOCIADOS AO ESTUDO DOS MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS, ABORDANDO OS ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DOS PRINCIPAIS TIPOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS ENVOLVENDO CARBOCÁTIONS, CARBÂNIONS E RADICAIS LIVRES. FATORES QUE AFETAM AS VELOCIDADES DAS REAÇÕES. CONTROLE CINÉTICO E TERMODINÂMICO DAS REAÇÕES. INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE MECANISMOS. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE MECANISMOS ATUAIS ENVOLVENDO NOVOS INTERMEDIÁRIOS.
PROGRAMA	UNIDADE 1 – ASPECTOS TERMODINÂMICOS E CINÉTICOS DOS MECANISMOS DE REAÇÕES ORGÂNICAS: 1.1. Parâmetros Termodinâmicos: Energia livre de Gibbs; Reações endergônicas e exergônicas; Influência dos fatores entálpico e entrópico na energia livre. 1.2. Parâmetros cinéticos: Teoria do estado de transição. Energia livre de ativação: Influência da entalpia e da entropia de ativação na velocidade da reação. 1.3. Mecanismos Concertados; Mecanismos multietapas: Etapa determinante da velocidade; Estabilidade de intermediários. Diagramas de energia. Controle cinético e termodinâmico das reações orgânicas. Postulado de Hammond. O Princípio da Reversibilidade Microscópica. Catálise. Descrição dos mecanismos dos principais tipos de reações orgânicas: substituições, adições a ligações múltiplas, eliminações e rearranjos. Noções sobre o uso de setas (movimento de dois elétrons, movimento de um elétron, Prototropia, sentido das setas, etc). 1.4. Introdução aos métodos de determinação de mecanismos: A natureza dos produtos, evidências cinéticas, detecção de intermediário, estudo de efeitos catalíticos, o uso de isótopos, efeito do solvente e evidências estereoquímicas. UNIDADE 2- MECANISMOS ENVOLVENDO CARBOCÁTIONS E ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E NITROGÊNIO DEFICIENTES DE ELÉTRON. 2.1. Métodos de formação e estabilidade de carbocátions. 2.2. Reações envolvendo carbocátions e rearranjos de carbocátions (Rearranjo alílico; Rearranjo Wagner-Meerwein; Rearranjo pinacol-pinacolona; Rearranjo de Wolff). 2.3. Migrações para o átomo de nitrogênio deficiente de elétrons: Reações de Hofmann, Curtius, Lossen e Schmidt. Rearranjo de Beckmann. 2.4. Migrações para o átomo de oxigênio deficiente de elétrons: Oxidação Bayer-Villiger de cetonas; Rearranjo de peróxidos.

	UNIDADE 3- MECANISMOS ENVOLVENDO CARBÂNIONS. 3.1. Métodos de formação, estabilização e configuração de carbânions. 3.2. Carbânions e tautomerismo: mecanismo de interconversão; velocidade, estrutura e posição do equilíbrio. 3.3. Reações envolvendo carbânions: Reações de adição; reações de deslocamento (alquilação, reações de compostos organometálicos, reação de Wurtz, reação Reimer-Tiemann); reações de eliminação; reações de descarboxilação; reações envolvendo rearranjo de carbânion; oxidação; Halogenação de cetonas. UNIDADE 4 – MECANISMO ENVOLVENDO RADICAIS LIVRES 4.1. Formação, detecção, estrutura e estabilidade de radicais livres. 4.2. Reações envolvendo radicais: Adição (halogênios e brometo de hidrogênio); Substituição (halogenação, auto-oxidação e substituição aromática) e rearranjos. 4.3. Reações envolvendo birradicais. UNIDADE 5 - MECANISMO DE REAÇÕES DE ACOPLAMENTO COM METAIS DE TRANSIÇÃO 5.1 – Reação de Heck; 5.2 – Reação de Sonogashira; 5.3 – Reação de Suzuki; 5.4 – Reação de Stille; 5.5 – Reação de Negishi; 5.6 – Reação de Kumada; 5.7 – Reação de Hartwig-Buchwald.
Bibliografia Básica	1- Bruice, P. Y.; Química Orgânica - vol. 1 e 2, 4ª ed., Pearson - Prentice Hall, São Paulo, 2006. 2- Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; Química Orgânica, 10a ed., vol.1 e 2, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, 2012. 3- Sykes, P.; A Guidebook to Mechanism in Organic Chemistry; 6th ed., Longman Singapore Publishers, Singapore, 1992. 4- Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Organic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 2012.
Bibliografia Complementar	1- Jacobs, A.; Understanding Organic Reaction Mechanisms; 1st ed., Cambridge University Press, New York, 1997. 2- McMurry, J.; Química Orgânica, 7a ed. Combo, Cengage Learning, São Paulo, 2011. 3- Morrison, R. T.; Boyd, R. N.; Organic Chemistry, 7th ed., Prentice Hall, New Jersey, 1997. 4- Negishi, E.; Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis, 1st ed., John Wiley & Sons, New York, 2002. 5- Carey, F. A.; Química Orgânica, 7a ed., vol 1 e 2, AMGH Editora Ltda, Porto Alegre, 2011.