



**MEC-UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
DECANATO DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**

PROGRAMA ANALÍTICO

DISCIPLINA

**CÓDIGO IC –1302
CRÉDITOS – 6/ 90T**

NOME: Química Orgânica Avançada

Cada crédito corresponde a 15h / aula

**UFRRJ-INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS -
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica**

OBJETIVO DA DISCIPLINA: Permitir ao aluno o conhecimento e o entendimento mais elaborado dos mecanismos e processos das reações.

EMENTA:

1. Estereoquímica (12h)
2. Acidez e Basicidade (10h)
3. Mecanismos Radicalares (10h)
4. Orbitais Moleculares / Reações Pericíclicas (12h)
5. Substituição Nucleofílica ao Carbono Saturado (10h)
6. Eliminações (6h)
7. Adições a Alcenos (6h)
8. Compostos Carbonílicos: Reações de Adição e de Substituição Nucleofílica Acíclica (14h)
9. Substituição Eletrofílica Aromática; Substituição Nucleofílica Aromática (10h)

PROGRAMA ANALÍTICO:

1. **Estereoquímica:** Introdução; geometria molecular; estereoisomerismo; análise conformacional; proquiralidade.
2. **Acidez e Basicidade:** Introdução; efeitos estereo-eletrônicos e estatísticos; comparação qualitativa de ácidos e bases; dureza e moleza de ácido e bases; relações lineares de energia livre aplicadas a equilíbrio.
3. **Mecanismos Radicalares:** Formação e caracterização dos radicais livres; relação estrutura-atividade e as características dos mecanismos que envolvem os intermediários radicalares; principais reações: substituição, adição, reações intramolecular e rearranjos.
4. **Orbitais moleculares/Reações Pericíclicas:** Introdução; equação de Schrödinger; aproximação de Born - Oppenheimer e estados de energia; método Hückel (HMO); aromaticidade; análise crítica da teoria da ressonância. **Reações Pericíclicas.** Reações eletrocíclicas: fechamento conrotatório e disrotatório. Elementos de simetria. Diagramas de correlação. Reações térmica e fotoquimicamente permitidas. Estereoquímica das reações eletrocíclicas. Reações de Cicloadição. Simetria e diagramas de correlação. Modos de fechamento em reações de cicloadição: supra-supra; antara-antara; antara-supra e antara-antara. Método do orbital de fronteira: HOMO e LUMO. Reações sigmatrópicas. Migração de hidrogênio. Migração de carbono: inversão e retenção em carbono assimétrico. Migrações supra e antarafacial.
5. **Substituição nucleofílica alifática ao Carbono Saturado:** Reações de substituição monomolecular e bimolecular. Fatores que afetam as reações de substituição nucleofílica alifática: estrutura do reagente, grupo de saída, nucleófilo e solvente. Efeito de catálise. Efeito de sal. Outros mecanismos de substituição nucleofílica: rearranjo alílico, SN1, SNi, e SN2'. O mecanismo "push-pull". O envolvimento de par de íons em reações de substituição nucleofílica alifática.
6. **Reações de Eliminações.** Mecanismo da eliminação E2: grupo de saída, volume de base e volume do substituinte. Mecanismo E1cb. Efeito eletrônico e isotópico cinético. Mecanismo E1: comparação com SN1. Orientação em E1. Outras reações de eliminação. Desalogenação induzida por reagentes nucleofílicos e formação de alquinos.
7. **Adição eletrofílica a alquenos.** Hidratação de olefinas: complexos e íon carbênio. Adição de HX a olefinas. Equação cinética. Regra de Markovnikov: correlação com estabilidade de íons carbênio. Estereoespecificidade da adição. Mecanismo geral: íons halogenônio ou íons carbênio como dependência do meio.

8. **Compostos Carbonilados: Reações de Adição e de Substituição Nucleofílica Acíclica a carbonila e a grupos funcionais relacionados:** Estereoquímica do ataque por parte do nucleófilo. Reatividade da carbonila. Reações de condensação com compostos de tipo Z-NH₂. Adição de alquil-lítio e reagentes de Grignard. Redução por hidretos metálicos. Condensação aldólica. Reação de Reformatskii. Reação de Cannizzaro. Reação de Wittig. Adição conjugada. Catálise ácida. Adição de Michael. Substituição nucleofílica em ácidos carboxílicos e derivados.
9. **Substituição Eletrofílica Aromática:** Mecanismo. Efeito isotópico cinético primário. Orientação e Reatividade. Ataque ipso. Reações de nitração, halogenação, sulfonação, alquilação, acilação e arilação de Friedel-Crafts. Acilação intramolecular. Acoplamento com sal de diazônio. Reação de Sandmeyer.
10. **Substituição Nucleofílica Aromática:** Mecanismo. Efeito do grupo de saída. Efeito de Substituinte. Mecanismo via Benzino. Reatividade e efeito da estrutura do substrato.

BIBLIOGRAFIA

1. D.J. Cram, G. S. Hammond e J. Hendrickson. *Organic Chemistry* - 3ª ed. e edições posteriores, McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA, 1981.
2. Jerry March. *Advanced Organic Chemistry*, 4ª ed., John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 1992.
3. R.W. Alder, R. Baker e J.M. Brown. *Mecanism in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 1971.
4. N.S. Isaacs. *Reactive Intermediates*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 1974.
5. F.A. Carey e R. J. Sundberg. *Advanced Organic Chemistry*, 3ª ed. Plenum Press, Nova Iorque, EUA, 1993. Parte A e Parte B.
6. J. Harris e C. Wamser. *Fundamentals of Organic Reaction Mechanisms*, John Wiley & Sons, Nova Iorque, EUA, 1976.
7. Peter Sykes. *Mechanism in Organic Chemistry*, 6ª ed., Longman, Londres, 1986.
8. N.S. Isaacs. *Physical Organic Chemistry*, Longman, Londres, 1987.
9. C.D. Gutsche. *Química de Compostos Carbonílicos*, Ed. Edgard Blucher, 1969, S. Paulo.
10. L.M. Stock. *Reações de substituição Aromática*, Ed. Edgard Blucher, 1969, S. Paulo.
11. W. Saunders, Sr. e A. F. Cockerill. *Mechanisms of Elimination Reactions*, J. Wiley and Sons - N.Y., 1983.
12. P. de Mayo. *Molecular Rearrangements*, 1º vol. - J. Wiley and Sons, N. Y., 1963
13. H.J. Shine. *Aromatic Rearrangements*, Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 1967.
14. W.A. Pryor. *Introdução ao Estudo de Radicais Livres*, Ed. Edgard Blucher, S. Paulo, 1969.
15. R.B. Woodward e R. Hoffman. *The Conservation of Orbital Symetry*, Academic Press, N. Y., 1979.
16. R.E. Lehr e A. P. Marchand. *Orbital Symmetry*, Academic Press, N.Y., 1972.
17. Christian Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Orgânic Chemistry*, second edition. VCH, German; 1990.
18. T. H. Lowry e K. S. Richardson. *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, segunda edição. Harper & Row, Publishers, Nova Iorque, EUA, 1981.