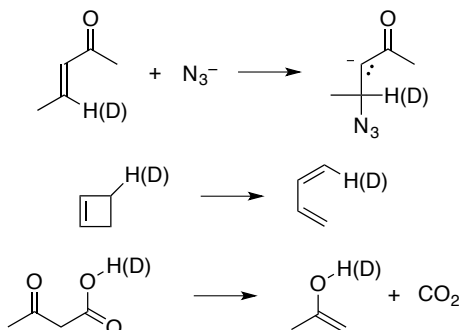


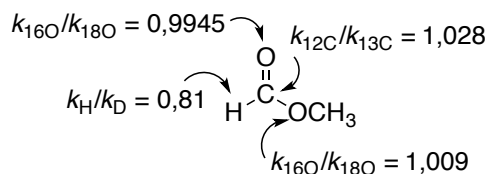
QFL5920 – MECANISMOS DAS REAÇÕES ORGÂNICAS

1. Indique se as reações abaixo apresentam efeito isotópico cinético (EIC). O efeito será normal ou inverso, primário ou secundário? Justifique.

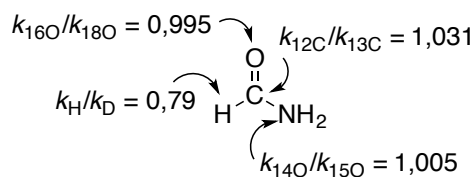


2. A partir dos valores de efeito isotópico cinético abaixo indique as etapas lentas das hidrólises de ésteres e amidas nas condições apresentadas.

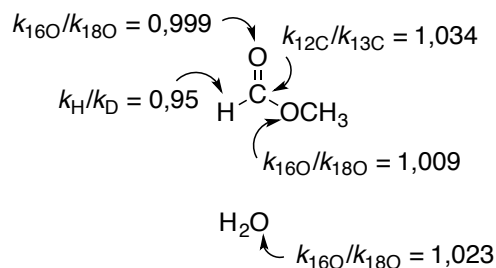
CATÁLISE ÁCIDA



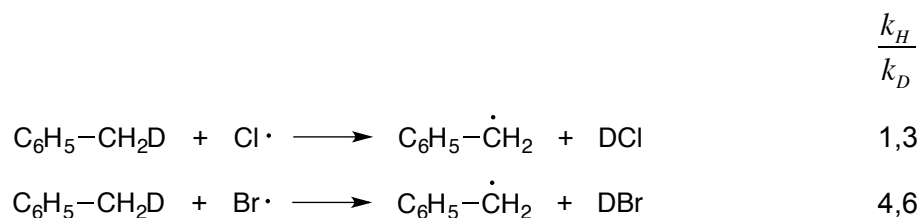
CATÁLISE ÁCIDA



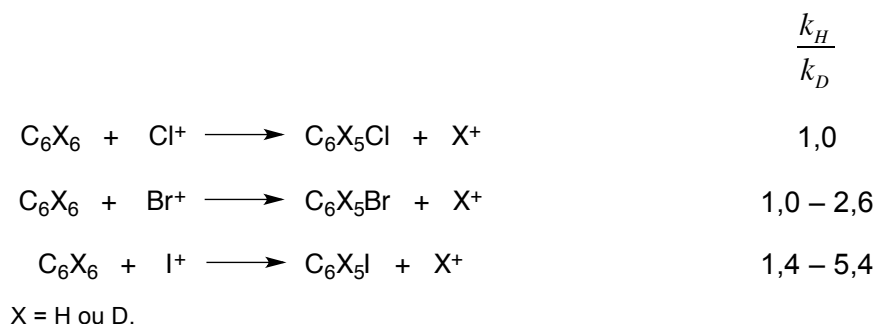
CATÁLISE BÁSICA



3. Foram determinados os seguintes EICs na halogenação radicalar do tolueno:



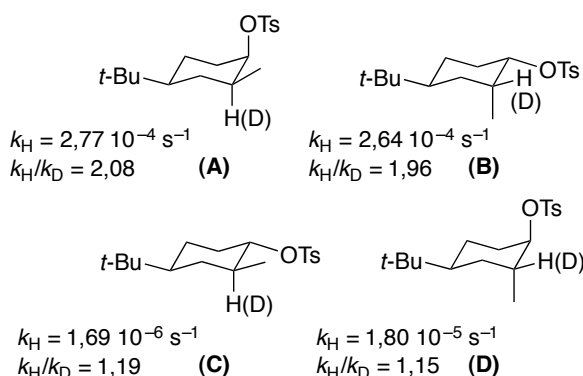
Contudo, os valores de EIC para a halogenação eletrofílica de benzeno e benzeno-d6 são:



- a) Apresente o mecanismo geral da halogenação radicalar de tolueno e da halogenação eletrofílica de benzeno.
- b) Apresente três motivos possíveis para um valor baixo de k_H/k_D .
- c) Discuta os resultados acima e justifique o aumento de k_H/k_D com o aumento do número atômico do halogênio. Considere que a reação com iodo é sujeita a catálise básica geral.

Referências: Wiberg and Slaugh, *JACS* **80**: 3033 (1958);

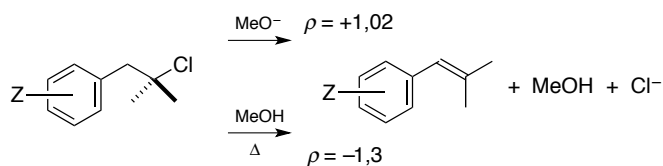
4. As velocidades e os efeitos isotópicos para a solvólise de tosilatos de cicloexila substituídos determinados em etanol 70% a 40 °C são apresentados abaixo.



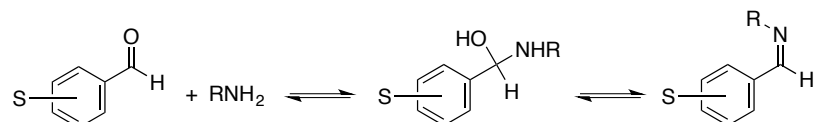
- a) Por que os resultados de k_H/k_D diferem para A e B quando comparados a C e D?
- b) Qual é provavelmente a melhor geometria para a participação do hidrogênio na saída do tosilato?
- c) Qual efeito conformacional pode ser usado para explicar o alto valor de k_H/k_D para B?

References: Pankova *et al.*, *J Chem Soc B* 365 (1968); Tichy *et al.*, *Tetrahedron Lett* 3739 (1969).

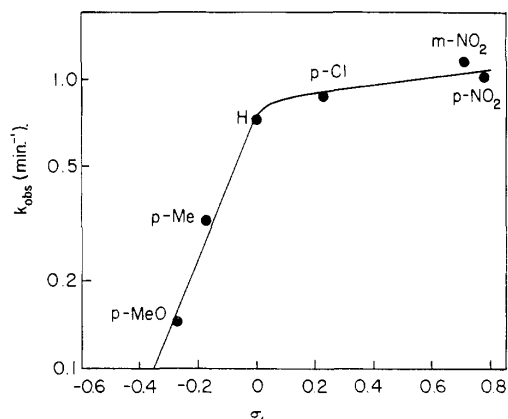
5. Explique os resultados abaixo considerando os valores de ρ .



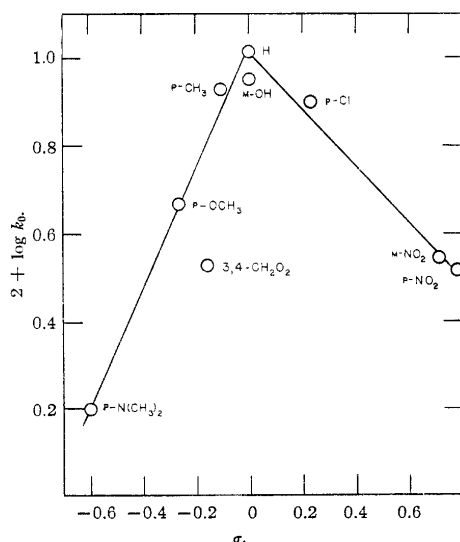
6. Para a reação de formação de semicarbazonas com a reação de benzaldeídos substituídos com semicarbazida em pH = 3,9



foi obtida a seguinte relação entre k_{obs} e a função σ de Hammett:



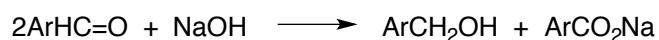
Na reação não catalisada de formação de n-butil iminas a partir de benzaldeídos substituídos em metanol, o perfil observado é o seguinte:



Explique os resultados considerando os possíveis mecanismos das reações.

Referências: Ammal et al., JOC 68:7772 (2003), Santerre et al. JACS 80, 1254 (1958).

7. A reação de Cannizzaro é um desproporcionamento (dismutação) que ocorre em meio fortemente alcalino e converte aldeídos aromáticos ao álcool benzílico e ao benzoato correspondentes:

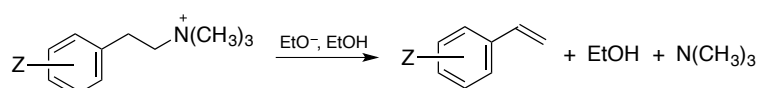


Muitos mecanismos foram postulados para esta reação e todos envolvem uma transferência de hidreto como passo chave. Formule um ou mais mecanismos que sejam consistentes com os dados apresentados abaixo e indique a importância de cada uma das observações.

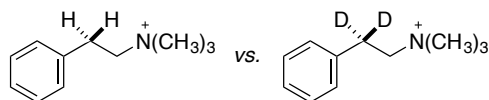
- I. Quando a reação é feita em D_2O , o álcool benzílico não contém deutério no grupo metilênico.
- II. Quando a reação é feita em H_2^{18}O , tanto o álcool benzílico e o benzoato de sódio contém ^{18}O .
- III. A lei de velocidade é: $v = k_{\text{obs}}[\text{PhHCO}]^2[\text{HO}^-]$.
- IV. A reação com aldeídos substituídos apresenta $\rho = +3,76$.
- V. O efeito isotópico de solvente $k_{\text{D}_2\text{O}} / k_{\text{H}_2\text{O}} = 1,90$.

Referência: Swain *et al.*, *JACS* **101**:3576 (1979).

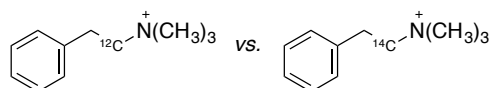
8. Abaixo são apresentados dados experimentais para diversos exemplos para a eliminação de íons quaternários de amônio promovida por base (eliminação de Hofmann). Postule um mecanismo que não possa ser descartado considerando-se estes dados e indique como cada informação contribui especificamente para inferir este mecanismo.



$\rho = +3,58$ para uma série de substituintes Z usando σ .



$$k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 3,23.$$



$$k_{(12)\text{C}}/k_{(14)\text{C}} = 1,044.$$

