

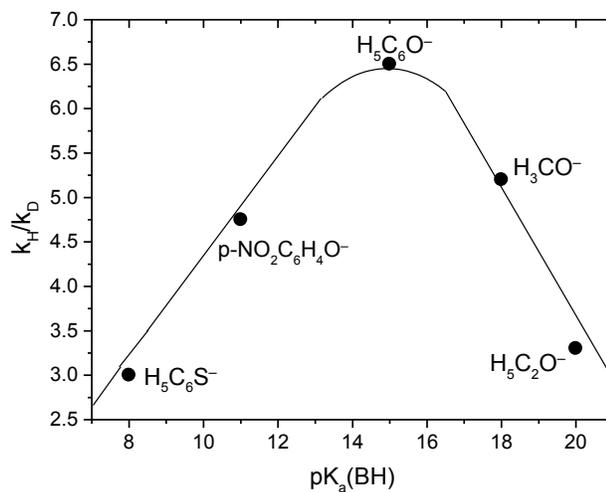
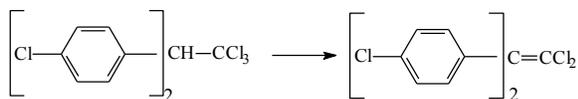
**QFL 5920 - QFL 1503**  
**Mecanismos de Reações Orgânicas**  
**Prof. J. Wilhelm Baader**  
**Exercícios EI - Hammett**

1. A reação de substituição com  $\text{Br}_2$  de acetona, catalisada por ácido, mostra a seguinte equação cinética:  $v = k [\text{acetona}] [\text{H}^+]$ . Além disso, foi observado um efeito isotópico de  $k_H/k_D = 7,2$ .

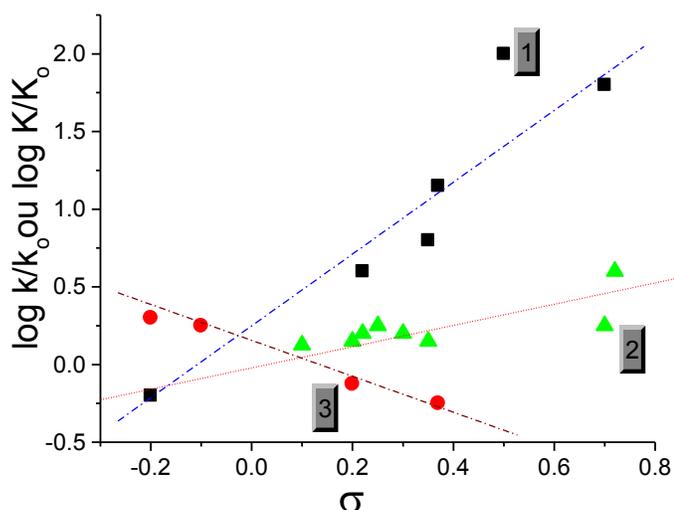
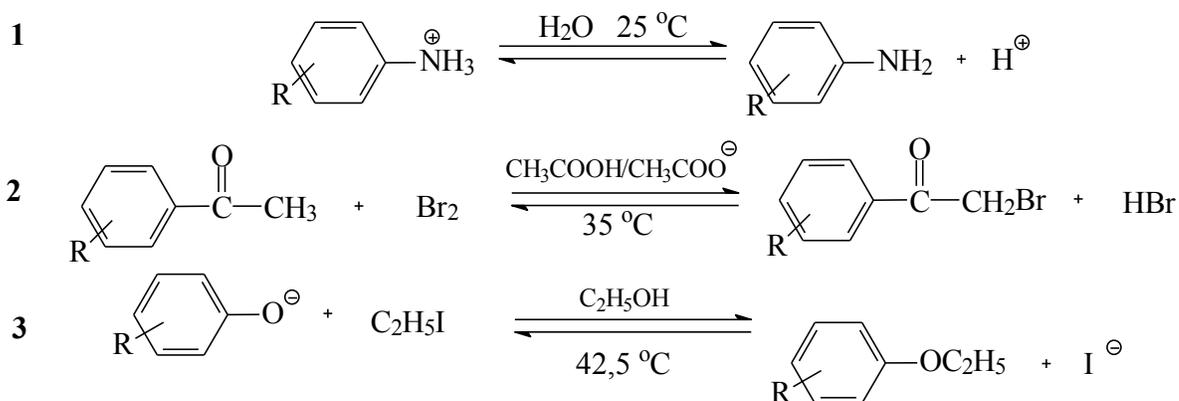
- Formule um mecanismo para esta reação compatível com os resultados experimentais e indique a etapa lenta.
- Explique como se determina o efeito isotópico neste caso.
- Qual tipo de efeito isotópico se trata. Explique a origem do efeito observado.

2. A reação de desidrohalogenação de **DDT\***, catalisada por base, mostra um efeito isotópico que depende do  $\text{pK}_a$  da base (vide figura). Explique, mostrando o estado de transição para cada caso?

\*Diclorodifeniltricloroetano ou 2,2-bis(4-clorofenil)-1,1,1-tricloroetano.



3. O gráfico abaixo mostra a relação de **Hammett** para as reações indicadas.

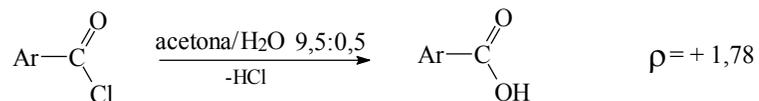
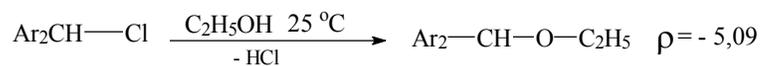
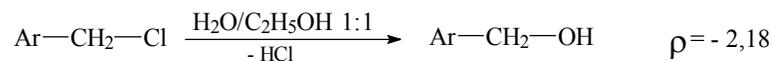
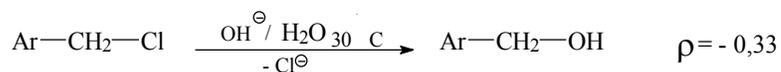


a) A partir do gráfico, determinar os valores de  $\rho$  para cada reação. Comentar o sinal desta grandeza.

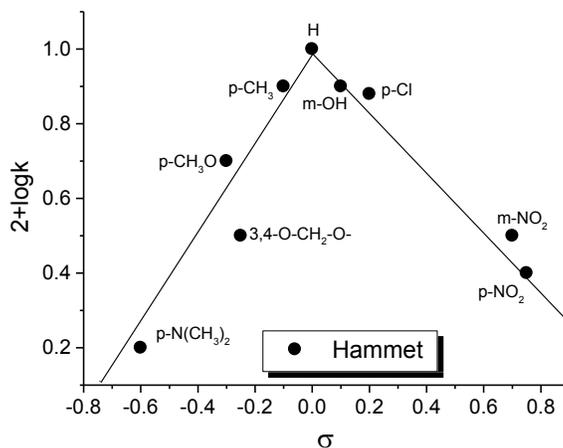
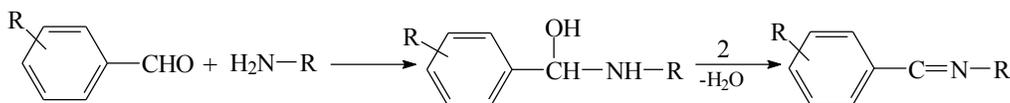
b) Discuta em cada caso os valores de  $\rho$  obtidos no item a e as conclusões a respeito do mecanismo envolvido (estado de transição).

c) Além de  $\sigma$  de Hammett, existem ainda outras duas escalas,  $\sigma^+$  e  $\sigma^-$ . Comentar o uso das três escalas.

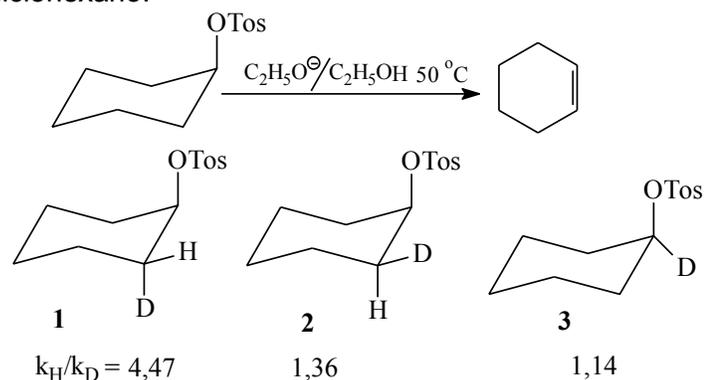
4. Explique os valores de  $\rho$  obtidos nas reações abaixo, mostrando o estado de transição do passo lento em cada caso.



5. Discuta o gráfico de **Hammett** obtido para a reação abaixo e indique os estados de transição para ambos os passos.



6. Explique os efeitos isotópicos observados na eliminação  $\beta$  dos seguintes derivados de tosil-ciclohexano.



7. As reações de adição a *trans*-estilbeno ( $C_6H_5CH=CHC_6H_5$ ), com os reagentes abaixo, mostram os seguintes efeitos isotópicos:

Reagente	KMnO <sub>4</sub> / acetona	OsO <sub>4</sub> /éter	Perácido/ CHCl <sub>3</sub>	O <sub>3</sub> /etanol
$k_H/k_D$	0,82	0,88	0,89	0,93

- Formule as reações envolvidas e mostre o estado de transição.
- Explique o efeito isotópico observado e discuta a validade da sua proposta mecanística.
- Explique por que se pode observar este efeito isotópico e discuta a posição relativa do estado de transição nos quatro exemplos.

8. O rearranjo de **4**, catalisado, por ácido mostra um efeito isotópico intramolecular de 0,87. Com base no mecanismo exposto abaixo, mostre qual é a etapa lenta desta reação. Qual é o efeito isotópico esperado para cada etapa (**A**, **B**, **C**).

