

Exercício #11

Isabella B. — 11810773

1. Do primeiro artigo, conseguimos notar que em 1927 o peso atômico fora determinado com um espectrometro de massas, confirmando o valor experimental aceito na química. Então, em 1929 descobriu-se que havia uma distribuição de oxigênio com outros isótopos, o que indicava a existência de um isótopo do hidrogênio.

Em 1932, Urey, Brickwedde e Murphy tinham encontrado evidências que indicavam a existência desse isótopo (um hidrogênio pesado) em uma pequena amostra de hidrogênio concentrado por meio de destilação.

Ainda nesse ano, Washburn e Urey realizaram o enriquecimento do hidrogênio em água por meio de eletrólise, e outra dupla de cientistas conseguiram isolar uma pequena amostra de água pesada.

Devido à alta disponibilidade do isótopo deutério, sua aplicação em diversos estudos foi rápida, e em 1934 já haviam diversos artigos à respeito disso.

Quando confirmado que o deutério de fato existia, também previu-se que este deveria reagir a uma taxa diferente daquela do hidrogênio, o que foi, então, verificado, e levou esse isótopo a ser bastante valorizado em experimentos por conta dessa propriedade.

- 2.
3. Na figura do artigo, vemos o gráfico mostrando uma superfície que indica a energia potencial da reação estudada. Verifica-se, a partir desta, que os caminhos dinâmicos típicos convergem para o primeiro produto (em sua maioria), de tal forma que esse produto é mais abundante. Essa seletividade é uma forma de efeito isotópico, e não se relaciona com o efeito usual das energias do ponto zero nas barreiras.

De acordo com o artigo, esse efeito ocorre por conta da assimetridade inerente aos modos vibracionais dos compostos marcados isotopicamente. Devido à serem não-harmônicos, o comprimento médio de sua ligações carbono-hidrogênio é maior que das ligações entre o carbono e outros compostos. Dessa forma, uma perturbação assimétrica mínima pode levar as trajetórias em torno do VRI para a formação preferencial de um produto.

4. No artigo os autores resolvem o problema por meio de efeitos isotópicos. Isso se dá graças à substituição do composto O-metila crítico por um grupo O-trideuteriometil. Em seu experimento, os autores precisarem somente utilizar um reagente de metilação deuterado ao invés de um sulfato de dimetilo previamente adotado e, como usualmente o grupo sililo seria removido e o naftol metilado com o sulfato de dimetilo, agora fez-se

necessário tratar o naftol com o d3 p-toluenossulfonatel e hidreto de sódio. Após estas trocas, o experimento continua como planejado e, por fim, o grupo fenilselênio foi introduzido por meio do éter sililénico.

Ao ser tratado nas condições padrão (utilizando benzeno de refluxo) com hidreto de uifenilestano e AIBN, o seleneto deuterado formou compostos espirocíclicos com alto rendimento e quase nenhum material indesejado. A proporção 31:32 (quase 1:1) torna-se agora 9:7:1, o que é uma melhora significativa em relação à série não deuterada, o que não é propriamente explicado no artigo, infelizmente.