

QFL 1322 – Reatividade de Compostos Orgânicos – 2020

Lista 04 – Reações Radicalares

1. a) Quando o 2-metilbutano sofre uma cloração a 300 °C, obtêm-se os seguintes produtos: 36% de 1-cloro-2-metilbutano, 18% de 2-cloro-2-metilbutano, 28% de 2-cloro-3-metilbutano e 18% de 1-cloro-3-metilbutano. Quais os valores obtidos para a facilidade de remoção de hidrogênios de carbono terciários, secundários e primários, pelo radical cloro sob estas condições experimentais?

b) A 600° C a relação entre as velocidades relativas de formação de radicais de carbono terciário, secundário e primário, pelo radical cloro é de 2,6:2,1:1. A partir desta informação, calcule a quantidade relativa dos produtos formados e explique a mudança de regioselectividade, comparada com a reação 300 °C.

2. O iodo (I₂) não reage com o etano, apesar de ele clivar mais fácil homoliticamente do que outros halogênios. Por quê?

3. Dê todos os possíveis produtos de mono-halogenação das reações abaixo, sem considerar estereoisômeros. Indique os produtos formados em maior quantidade.

a) 3-metilhexano com Br₂/hν;

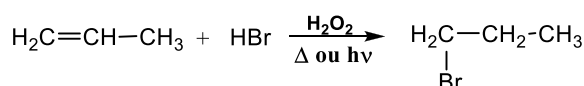
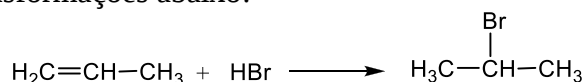
b) ciclohexano com Cl₂/hν;

c) 3-metilciclohexeno com NBS, peróxido e calor;

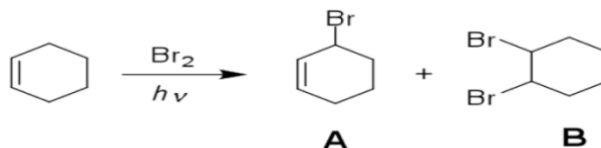
d) etilbenzeno com NBS, peróxido e calor;

NBS: N-bromosuccinimida

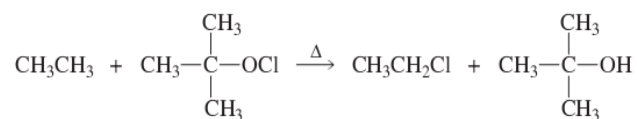
4. Explique as transformações abaixo:



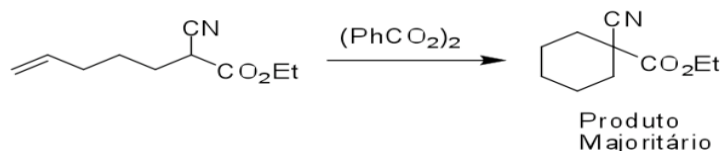
5. Um dos problemas da reação de bromação radicalar de alcenos é a adição do bromo a dupla ligação formando o produto B conforme mostrado abaixo. Descreva o mecanismo de obtenção de cada produto (A e B). Sugira uma reação alternativa para a obtenção do brometo de alila A unicamente ou em grande excesso. Descreva condições de reação para a obtenção preferencial do produto de adição B.



6. Proponha um mecanismo para a reação abaixo.



7. Proponha um mecanismo para a reação descrita abaixo. Mostre qual seria o produto minoritário.



8. a) Mostre o mecanismo da cloração radicalar de 2-metilbutano para a formação de 2-cloro-2-metilbutano. Indique os passos de iniciação, propagação e terminação.

b) Mostre todos os produtos monoclorados possíveis e calcule as suas quantidades relativas, baseando-se na reatividade relativa dos hidrogênios primário, secundário e terciário: 1:2:5, respectivamente. Explique esta reatividade relativa.

c) Explique a maior seletividade do bromo em comparação com o cloro, considerando-se a energia das reações de propagação. Mostre diagramas de energia para o(s) passo(s) importante(s) nas reações com cloro e bromo.

d) Na fluoração de 2-metilbutano encontram-se na mistura de reação, além de 2-metilbutanos fluorados, compostos com cadeia de carbono mais curta. Explique.

(Dados: C-H: prim. 98, sec. 94,5, terc. 91; F₂: 38; Cl₂: 58; Br₂: 46; HF:136; HCl:103; HBr: 87,5; C-F: 105; C-Cl: 80; C-Br: 67; C-C: 85, dados em kcal/mol).

9. Mostre o mecanismo para a formação de um segmento de poli(cloreto de vinila), contendo três unidades de cloreto de vinila (cloroeteno), que se iniciou através de peróxido de hidrogênio.

10. A polimerização radicalar do 1,3-butadieno gera moléculas contendo as unidades apresentadas abaixo, sendo que a proporção exata depende da temperatura. Explique detalhadamente a formação dos dois tipos de unidades.

