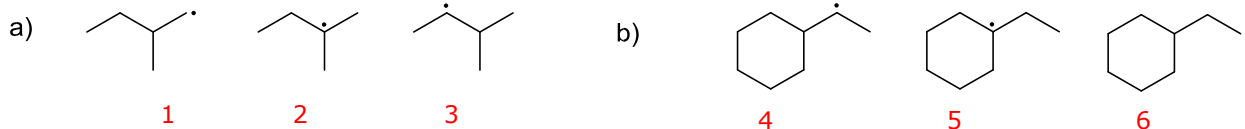


QFL 0342 – Reatividade de Compostos Orgânicos – 2020

Lista– Reações Radicalares

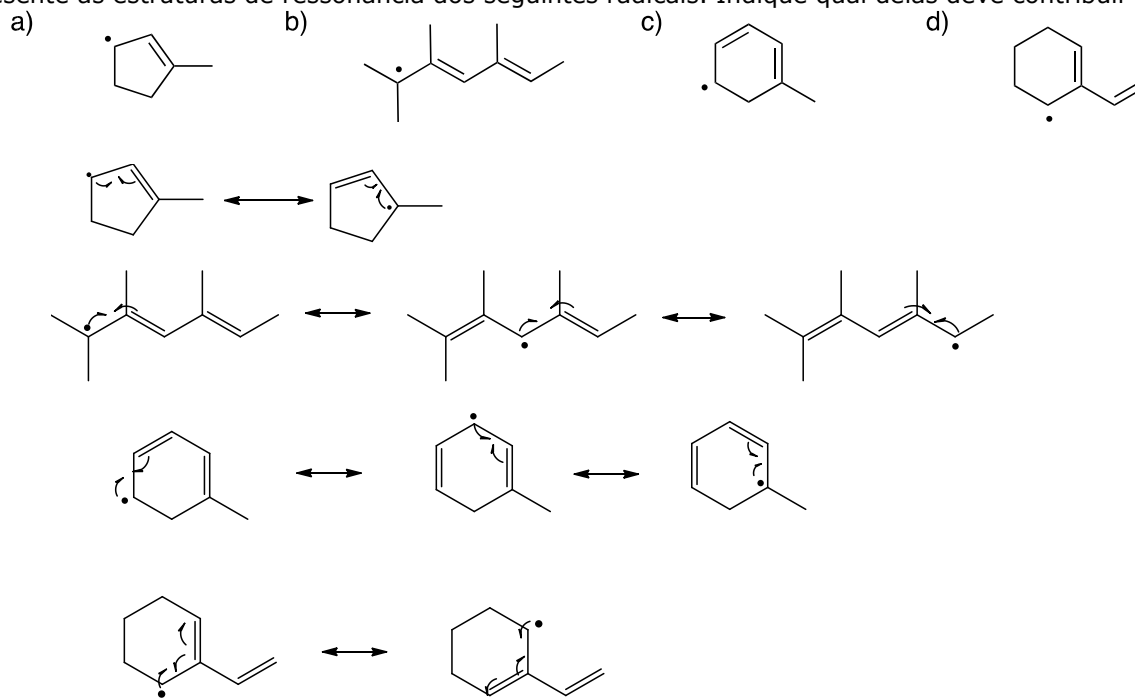
1. Ordene os seguintes radicais em ordem de reatividade.



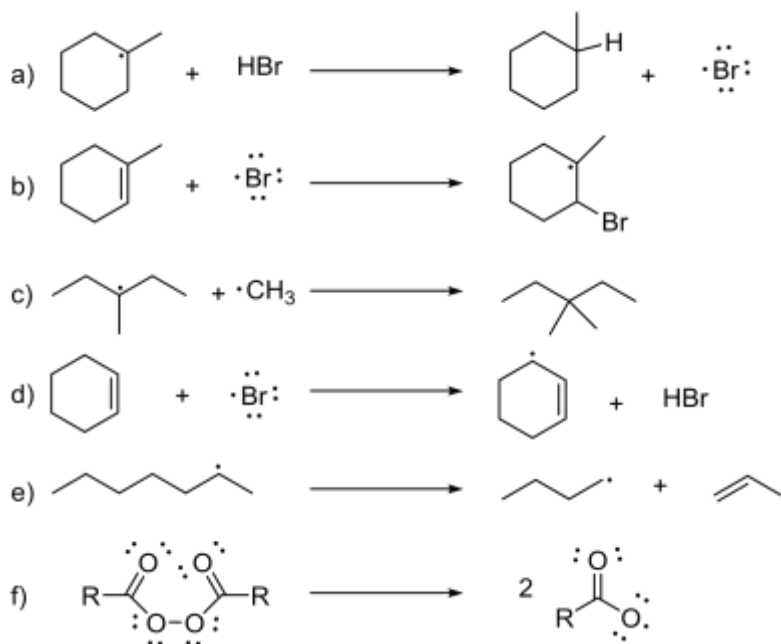
a) Ordem de reatividade 1>3>2

b) ordem de reatividade 6>4>5

2. Represente as estruturas de ressonância dos seguintes radicais. Indique qual delas deve contribuir mais.



3. Para cada uma das reações a seguir identifique o tipo de reação radicalar (adição, substituição, eliminação etc.) envolvido no processo, e desenhe as setas adequadamente.



substituição

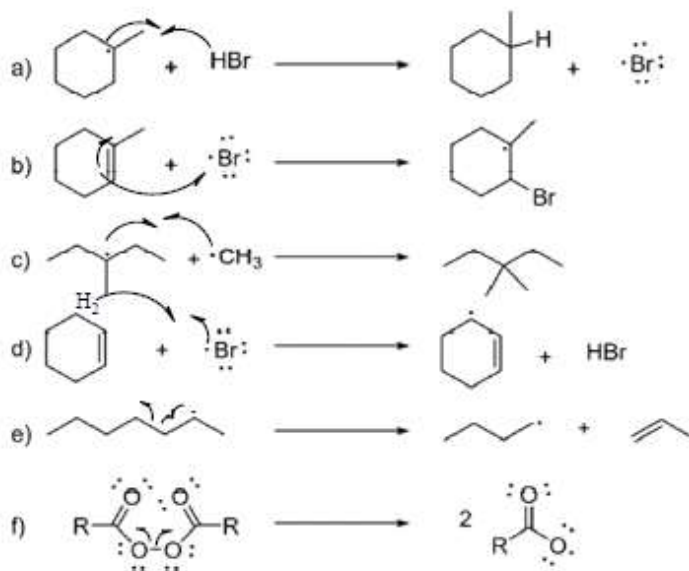
Adição

substituição

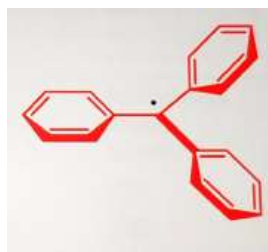
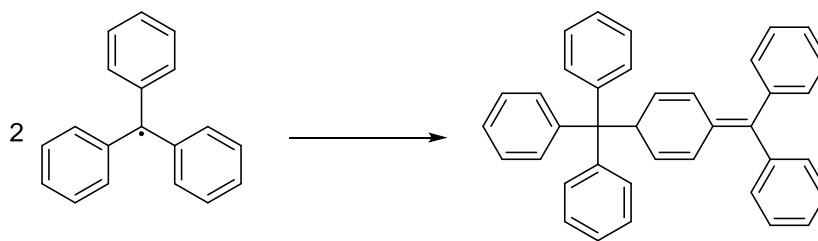
substituição

eliminação

Eliminação (homólise)



4. O radical trifenilmetílico reage com ele mesmo para formar o dímero a seguir. Identifique o tipo de processo radicalar que ocorre e desenhe as setas apropriadas. Por que o radical não se dimeriza diretamente pelo carbono metânico?



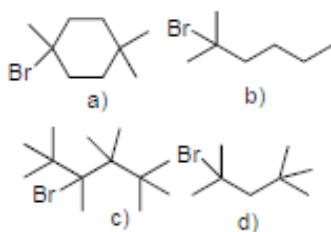
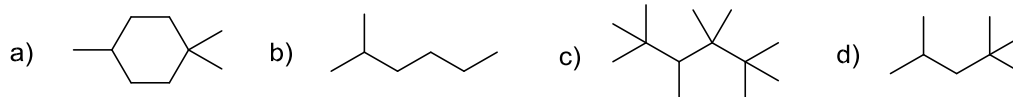
Apesar de ser formado por 3 anéis aromáticos, esse radical não é completamente planar o que impossibilita a aproximação de um outro radical trifenilmetílico idêntico no carbono metânico.

Como é um sistema altamente conjugado existem vários híbridos de ressonância.

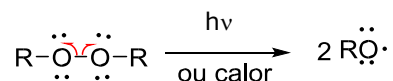
A reação ocorre no híbrido com o radical na posição para do anel aromático que permite a aproximação dos dois radicais para a formação do dímero



5. Preveja o produto majoritário obtido pela bromação radicalar de cada um dos compostos a seguir.



6. A etapa de iniciação para a adição radicalar de HBr é altamente endotérmica ($\Delta H^\circ = \pm 151 \text{ kJ/mol}$):



- a) Explique como essa etapa pode ser termodinamicamente favorável a elevadas temperaturas mesmo sendo endotérmica.

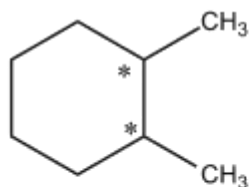
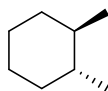
Energia livre de Gibbs = $G = H - TS$

Em altas temperaturas o fator TS pode ser superior ao ΔH tornando a reação espontânea

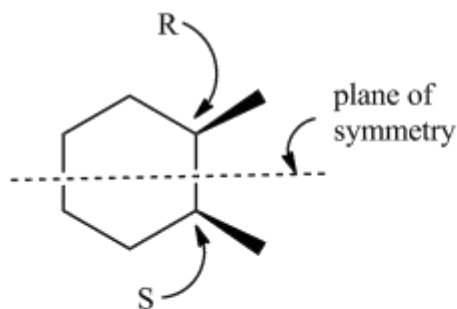
- b) Explique por que essa etapa não é termodinamicamente favorável a baixas temperaturas.

Nesse caso, o fator TS pode ficar inferior ao ΔH , o que não favorece a reação

7. Considere a estrutura do composto a seguir:

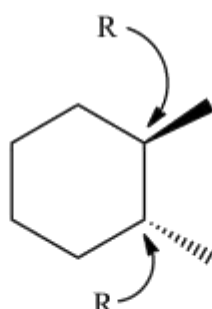


1,2-dimethylcyclohexane

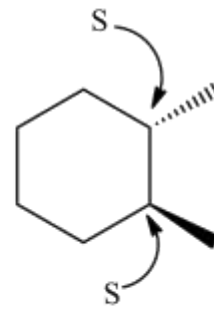


(1R,2S)-1,2-dimethylcyclohexane

Cis - diastereomer



(1R,2R)-1,2-dimethylcyclohexane

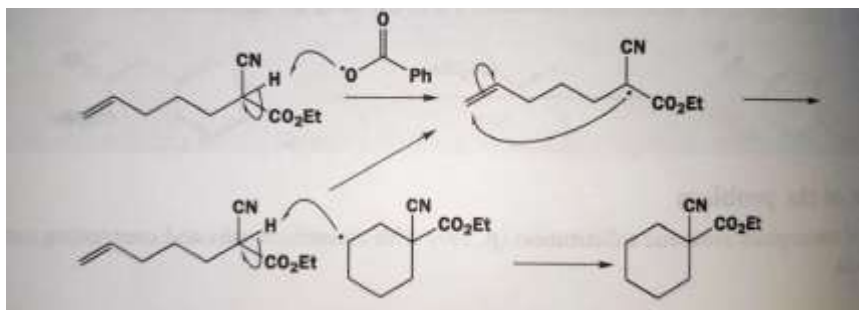
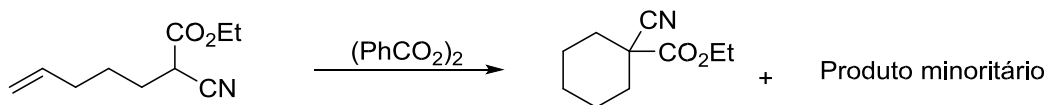


(1S,2S)-1,2-dimethylcyclohexane

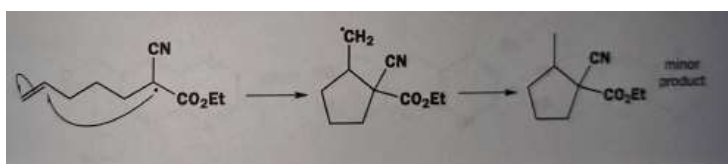
Enantiomers of trans - diastereomer

- a) Quando esse composto é tratado com bromo sob condições que favorecem a monobromação, dois produtos estereoisoméricos são obtidos. Desenhe esses produtos e identifique se eles são enantiômeros ou diastereoisômeros.
- b) Quando esse composto é tratado com bromo sob condições que favorecem a dibromação, três produtos estereoisométricos são obtidos. Desenhe esses produtos e explique por que há apenas a formação de três produtos e não quatro.

8. Sugira um mecanismo para a reação a seguir e comente o tamanho do anel formado. Como deve ser o produto minoritário?



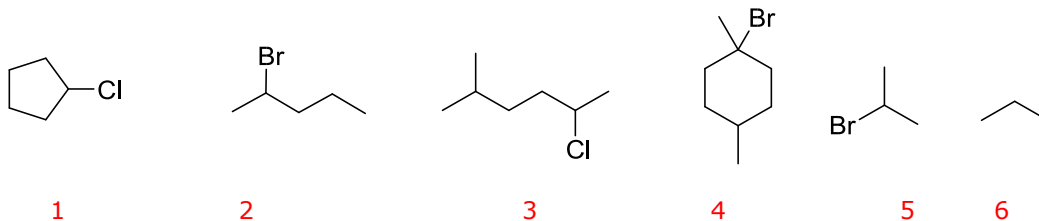
Formação do produto majoritário



Formação do produto minoritário

Em princípio, as razões radiculares intramoleculares são mais favorecidas do que as intermoleculares. Nesse caso, o tamanho da cadeia permite a formação de um anel de 6 membros, isto coloca a dupla terminal à distância de uma ligação do radical formado inicialmente. Adicionalmente, anéis de 6 membros possuem pouca tensão angular pois os ângulos de ligação são os mesmos de um carbono saturado. O produto minoritário foram um anel de 5 membros que também é estável, mas possui um pouco mais de tensão angular que os anéis de 6 membros.

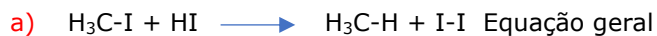
9. Quais dos seguintes compostos podem ser preparados por halogenação via radical com pouca complicação para a formação de produtos secundários isoméricos?



Os compostos que teriam menor chance de formar isômeros são: 1, 4, 5 e 6

Isto se deve ao fato de serem moléculas simétricas ou possuem somente 1 sítio preferencial para a formação do radical

10. Iodometano reage com HI em condições radiculares, fornecendo metano e iodo. a) Escreva a equação geral para esta reação. b) Escreva um mecanismo para este processo, classificando as etapas como iniciação, propagação e terminação. c) Calcule as mudanças de entalpia, associadas com a reação global e com cada uma das etapas. Consulte a tabela do exercício abaixo para encontrar os valores de energia de ligação necessários.



b) mecanismo

Etapa	Reação
Iniciação	Luz (i) $\text{H}_3\text{C-I} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}\cdot + \text{I}\cdot$ (Pela tabela a ligação C-I é a de menor energia)
Propagação	(ii) $\text{H}_3\text{C}\cdot + \text{HI} \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{I}\cdot$ (iii) $\text{I}\cdot + \text{H}_3\text{C-I} \longrightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{I}_2$
Terminação	(iv) $2 \text{I}\cdot \longrightarrow \text{I}_2$ (v) $2 \text{H}_3\text{C}\cdot \longrightarrow \text{H}_3\text{C-CH}_3$ (etano) (vi) $\text{H}_3\text{C}\cdot + \text{I}\cdot \longrightarrow \text{H}_3\text{C-I}$

c) cálculo



$\Delta H^\circ \quad 57 \quad 71 \quad \quad 105 \quad 36$

$\Delta H^\circ = (57+71) - (105+36) = -13 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Energia de dissociação de várias ligações A-B (ΔH° em kcal.mol ⁻¹)							
	B em A-B						
A em A-B	-H	-F	-Cl	-Br	-I	-OH	-NH ₂
H-	104	135	103	87	71	119	107
CH ₃ -	105	110	85	71	57	93	80
CH ₃ CH ₂ -	98	107	80	68	53	92	77
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	98	107	81	68	53	91	78
(CH ₃) ₂ CH-	94.5	106	81	68	53	92	93
(CH ₃) ₃ C-	93	110	81	67	52	93	93