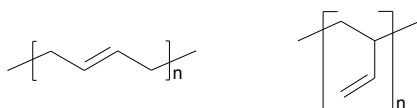
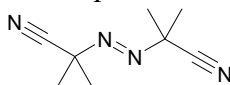


QFL-2349 Reatividade de Compostos Orgânicos II – 2016
Exercícios 06 – Polímeros

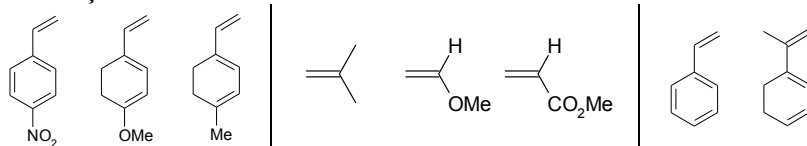
1. Sabendo que etilenos monosubstituídos possuem uma preferência a formar acoplamentos cabeça-cauda, por um processo de polimerização radicalar, prediga qual desses polímeros poderia conter mais acoplamentos cabeça-cabeça incomuns: poli(cloreto de vinila) ou poliestireno? Desenhe também um segmento de poliestireno com acoplamentos incomuns cabeça-cabeça e cauda-cauda.
2. Mostre o mecanismo para a formação de um segmento de poli(cloreto de vinila), contendo três unidades de cloreto de vinila, que se iniciou através de peróxido de hidrogênio.
3. Polietileno pode ser usado para a produção de cartelas de ovos e brinquedos. Quais destes artigos são feitos com o polímero que mais se ramificou? Justifique. Desenhe um segmento ramificado de poliestireno, mostrando os acoplamentos.
4. 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.



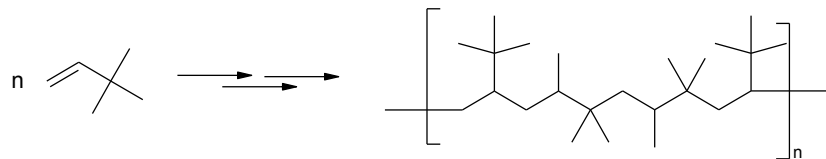
5. Apesar de ambos os polímeros serem preparados por processos radicalares, poli(cloreto de vinila) é um material amorfo e poli(cloreto de vinilideno), que é formado do 1,1-dicloroeteno é altamente cristalino. Como você explica essa diferença?
6. Azobisisobutironitrila (AIBN, estrutura apresentada abaixo) é utilizado em hidrohalogenações de alcenos, quando é desejado se obter o produto de adição anti-Markovnikov. Tendo essa informação, formule o mecanismo pelo qual estireno polimeriza, para um segmento com três monômeros do mesmo. Quais são as possíveis reações de terminação para a molécula de poliestireno formada?



7. Monômeros convencionais para a formação de polímeros por um mecanismo de polimerização catiônica são éteres vinílicos, o estireno e alcenos 1,1-disubstituídos. Demonstre o porquê dessa reatividade, para os monômeros citados, quando a reação é iniciada por um ácido de Lewis. Porque a reação não levaria ao produto de polimerização desses monômeros se o ácido adicionado na etapa de iniciação fosse, por exemplo, HCl?
8. Coloque os monômeros apresentados abaixo em ordem decrescente de reatividade frente à polimerização catiônica.



9. Demonstre como um copolímero “randômico”, demonstrado abaixo, é formado pela polimerização catiônica de 3,3-dimetilbuteno.

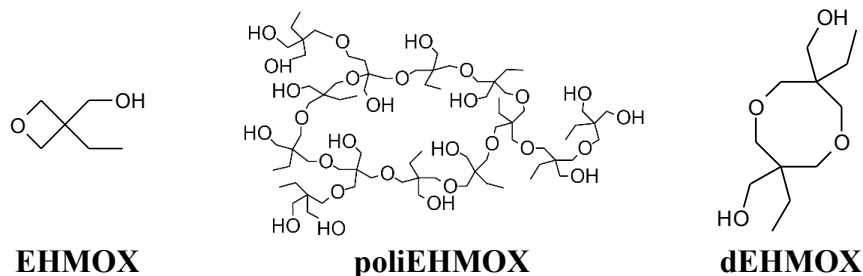


10. Demonstre as cinco possíveis unidades de repetição formadas na polimerização catiônica de 4-metilpenteno.

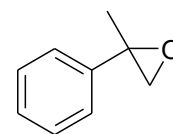
11. 3-Etil-3-hidroximetiloxetano (EHMOX) e seus derivados são capazes de formar poliéteres por um mecanismo de polimerização catiônica quando na presença de ácido (H^+). Em uma primeira etapa, uma molécula de EHMOX é protonada, sofrendo em seguida um ataque nucleofílico por uma segunda molécula de EHMOX com a concomitante abertura do anel oxetânico. Esse ataque nucleofílico pode ocorrer através de dois sítios diferentes da molécula de hidróximetiloxetano.

a) Formule as etapas mecanísticas da transformação descrita acima, para os dois possíveis ataques nucleofílicos da segunda molécula de EHMOX.

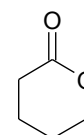
b) Após diversas reações de propagação, ocorre uma substituição nucleofílica *intramolecular* do poliéter até então formado, dando origem a uma molécula de poliEHMOX. Com isso em mente, formule o mecanismo para a formação *hipotética* do diéter cíclico dEHMOX, na reação entre dois monômeros de EHMOX em meio ácido. Demonstre claramente como os dois produtos de substituição nucleofílica levam à formação da mesma molécula de dEHMOX.



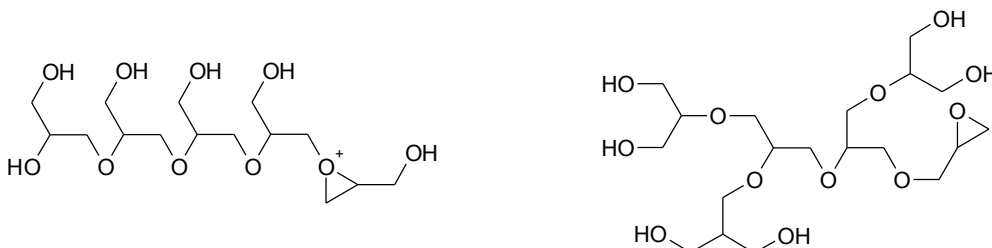
12. A reação de polimerização de 2-metilpropeno pode ser efetuada utilizando-se alfa-metilestireno (ao lado) e $TiCl_4$ como iniciadores. Em uma primeira etapa o alfa-metilestireno, na presença de $TiCl_4$, forma um intermediário que em seguida sofre um ataque eletrofílico pela molécula de 2-metilpropeno, o que dá início a reação em cadeia de polimerização. Entretanto, uma reação lateral, que leva à formação de um poliéter, é responsável pela redução dos rendimentos de formação do polímero de 2-metilpropeno. Formule o mecanismo para esse sistema, demonstrando a formação dos produtos principal e lateral.



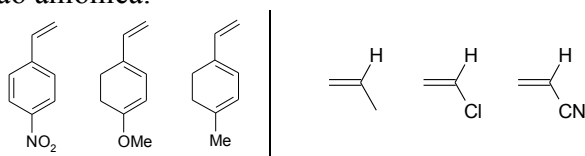
13. Lactonas, como a delta-valerolactona (ao lado) são amplamente aplicadas na síntese de poliésteres. Formule o mecanismo de polimerização para a delta-valerolactona, iniciada por um ácido orgânico na presença de BF_3 . Ainda em relação a essa reação, explique os rendimentos de 2, 33 e 60% de polimerização quando se utiliza como ácido orgânico CH_3CO_2H , CCl_3CO_2H e CF_3CO_2H , respectivamente à ordem apresentada de rendimentos.



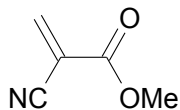
14. Partindo de glicidol (2-hidroximetiloxirano), demonstre como é possível se formar os dois oligômeros apresentados abaixo, por uma reação de polimerização catiônica na presença de um ácido orgânico HX genérico (onde X⁻ é uma base não nucleofílica).



15. Coloque os monômeros apresentados abaixo em ordem decrescente de reatividade frente à polimerização aniônica.



16. Dado o monômero da chamada “Super Glue” (estrutura apresentada abaixo), proponha um mecanismo para a polimerização aniônica do mesmo, sugerindo um motivo para a polimerização ser tão fácil. Lembre que o tubo da cola contém apenas o monômero na forma pura.



17. Explique porque óxido de propileno, quando polimerizado por uma via aniônica, sofre ataque nucleofílico no carbono menos substituído do epóxido, mas quando em condições de polimerização catiônica a substituição nucleofílica ocorre no carbono mais substituído.