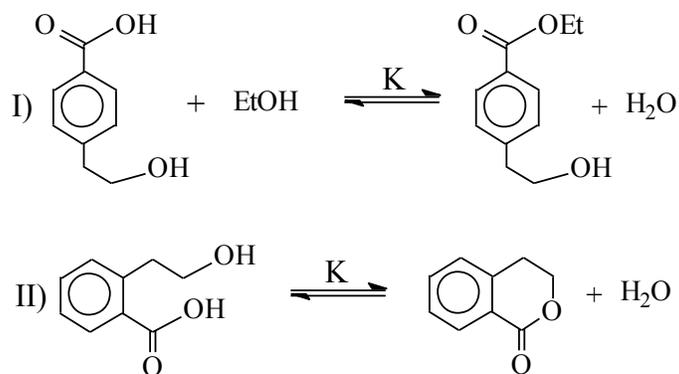


QFL 2345 Mecanismos de Reações Orgânicas - 2011
Prof. J. Wilhelm Baader
Exercícios 01

01. Uma reação química leva a dois produtos A e B, a relação dos quais depende das condições de reação. A $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ os rendimentos são de 80% em A e 20% em B são formados. Entretanto, à temperatura ambiente, 25% de A e 75% de B são formados. Além disso, ao aquecer a mistura de produtos obtidos a temperatura baixa para $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a relação de produtos muda para 25% em A e 75% em B. Explique estes resultados experimentais com base termodinâmica e cinética, utilizando-se diagramas energéticos de reação.

02. Sabendo-se que $\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$ e que ΔH° apresenta um valor praticamente constante para reações de esterificação *inter* e *intramoleculares*, justifique os seguintes fatos experimentais:

- a) A reação intermolecular (**I**) apresenta uma constante de equilíbrio $K \sim 1$;
 b) A reação intramolecular (**II**) apresenta uma constante de equilíbrio $K \gg 1$.



03. A cinética da reação de cloreto de *t*-butila com água foi determinada através da titulação de alíquotas, retiradas após vários tempos de reação, do HCl produzido. As condições eram: $[\text{RCl}]_0 = 0,03\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}] = 0,1\text{ M}$, em THF a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

- a) Formule a equação da reação e descreva, detalhadamente, a metodologia.
 b) Com os dados expostos na tabela, determine a ordem desta reação e calcule o valor da constante de velocidade.

$[\text{OH}^-]$ (mM)	1,5	3,0	4,5	6,0
t (s)	16,5	34	52	79

- c) Este resultado está de acordo com a sua "intuição química"? Qual comportamento você esperaria no caso do $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$?

QFL 2345 Mecanismos de Reações Orgânicas - 2011
Prof. J. Wilhelm Baader
Exercícios 01

04. A cinética da reação de CH_3I com $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ foi determinada através da titulação de várias alíquotas de 10mL da base restante, retiradas após vários tempos, com ácido padronizado ($[\text{HClO}_4] = 0,054 \text{ M}$). $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-]_0 = 0,0404 \text{ M}$, $[\text{CH}_3\text{I}] = 0,0576 \text{ M}$, em etanol a 25°C .

- a) Formule a equação da reação e descreva, detalhadamente, a metodologia.
b) Com os dados expostos na tabela, determine a ordem desta reação e calcule o valor da constante de velocidade.

Dica: Da quantidade de HClO_4 utilizado calcula-se a quantidade de base restante a cada tempo. Conhecendo-se a estequiometria pode-se, então, calcular a $[\text{CH}_3\text{I}]$, fazendo-se o gráfico para a ordem de reação esperada (qual?) e calcular a constante de velocidade.

HClO₄ (mL)	7,48	7,06	6,65	6,30	6,00
t(min)	0,0	15,25	30,46	45,25	59,35

HClO₄ (mL)	5,71	5,45	5,24	5,03	4,83
T(min)	73,45	90,15	104,4	119,25	134,4

- c) Como poderia ser determinada a constante de velocidade desta reação de maneira mais simples, só utilizando cinética de primeira ordem?

05 a) Compare a bromação alílica de 1,3-pentadieno e de 1,4-pentadieno. Qual das reações ocorre mais rapidamente? Compare a mistura de produtos em ambos os casos e indique o(s) produto(s) principal(ais).

- b) Compare a adição de H^+ a 1,3-pentadieno e 1,4-pentadieno e coloque um diagrama de energia. Qual reação é mais rápida e qual resulta no produto mais estável?

06. Nos compostos carbonílicos abaixo indique o próton mais ácido, cuja abstração por base leva ao enolato cinético, e mostre o enolato mais estável, que se forma preferencialmente sob controle termodinâmico:

- a) 2-metilciclo-hexanona; b) butanona; c) 2,4-pentanodiona; d) 2,4-hexanodiona.

QFL 2345 Mecanismos de Reações Orgânicas - 2011
Prof. J. Wilhelm Baader
Exercícios 01

07. A reação de bromo com propeno pode prosseguir de duas maneiras diferentes, dependendo das condições de reação: *a)* Formule as duas equações de reação e especifique as condições experimentais em cada caso. *b)* Utilizando os valores da tabela de energia de ligação, calcular o valor de ΔH^0 para cada reação. *c)* Para a reação de adição, ΔS^0 é cerca de $-35 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e para a reação de substituição, o ΔS^0 é praticamente zero. Explique o porquê desta diferença. *d)* Calcular ΔG^0 para cada destas reações para 25°C e 600°C . *e)* As duas reações apresentam valores de E_a suficientemente baixos de modo que as reações se processam a temperatura ambiente. No entanto, E_a para a reação de adição é menor que para a reação de substituição. Baseado no exposto acima comente a relação dos produtos de adição e substituição a 25°C e a 600°C .

Ligação	C-C	C=C	C-H	Br-Br	H-Br	C-Br
$E_{\text{Ligação}}$ (kcal/mol)	83	146	99	46	87	68

08. A adição de HCl a butadieno a 25°C leva a formação de 80% de 3-cloro-1-buteno e de 20% de 1-cloro-2-buteno, entretanto, a 80°C a relação dos produtos é invertida. Explique, mostrando diagramas de energia.

09 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 mono clorados 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 cadeias de carbono mais curtas. Explique.

(Dados: C-H: prim. 98, sec. 94,5, terc. 91; F_2 : 38; Cl_2 : 58; Br_2 : 46; HF:136; HCl:103; HBr: 87,5; C-F: 105; C-Cl: 80; C-Br: 67; C-C: 85, dados em kcal/mol).