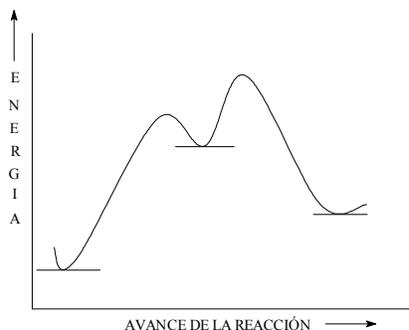
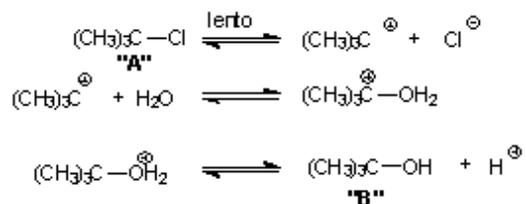


Ejercicios para el seminario de Mecanismos de Reacción.

1. Para el siguiente diagrama de reacción, indique:



- ¿Cuántas etapas tiene la reacción?
 - ¿Cuál es la etapa determinante de la velocidad?
 - ¿Cuántos estados de transición hay? Señálelos.
 - Señale la energía de activación.
 - Señale la variación de entalpía.
 - ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?
 - ¿El ΔG° de la reacción es negativo o positivo?
 - ¿La reacción es espontánea a 25 °C?
 - ¿La K_{eq} es mayor, menor o igual a 1? Indique si éste equilibrio está desplazado hacia los reactantes o hacia los productos.
2. Dibuje un diagrama de energía potencial vs coordenada de reacción donde se represente una reacción que transcurre en dos etapas, donde la primera es la determinante de la velocidad; además, la reacción es lenta y endotérmica.
3. Para la preparación de cloroformo (CHCl_3) por reacción de diclorometano (CH_2Cl_2) y Cl_2 en presencia de luz.
- Escriba los pasos de Iniciación y Propagación que llevan a la formación del producto.
 - Dibuje el perfil de Energía v/s Coordenada de Reacción sólo para el paso de Propagación, indicando claramente en él; reactantes, productos, intermediarios y energía de activación.
 - Calcule el ΔH° de este paso (Propagación), indicando si la reacción es endo- o exotérmica.
Energías de enlace (Kcal / mol):
 $\text{C} - \text{H} = 104$; $\text{Cl} - \text{Cl} = 58$; $\text{C} - \text{Cl} = 84$; $\text{H} - \text{Cl} = 103$
 - ¿Es espontánea la reacción a 25 °C?
4. La solvólisis del cloruro de *terc*-butilo (**A**) para formar *terc*-butanol (**B**) es una reacción exotérmica que transcurre a través del siguiente mecanismo:



- Dibuje un perfil de energía para la reacción, señalando en él las diferentes etapas, los estados de transición y los intermediarios.
 - ¿La formación del intermediario carbocatiónico ocurre a través de un estado de transición temprano o tardío? Justifique su respuesta.
 - ¿Tendrá el estado de transición un alto o un bajo carácter de carbocatión? ¿Por qué?
 - ¿De qué paso depende la velocidad de la reacción de hidrólisis del cloruro de *terc*-butilo? ¿Por qué?
5. La halogenación del 2-metilpentano se lleva a cabo con éxito en presencia de luz ultravioleta. En la cloración se obtiene una mezcla de cinco productos, mientras que en la bromación se obtiene prácticamente un solo derivado halogenado.
- Plantee las dos reacciones químicas anteriormente descritas y nombre los productos.
 - ¿Cuáles son las diferencias fundamentales entre las reacciones de cloración y bromación de alcanos? Justifique haciendo énfasis en el Postulado de Hammond.
 - Calcule la variación de entalpía para la bromación utilizando las energías de disociación de enlace. Datos de EDE en Kcal/mol: Br – Br: 46; C – H: 91; C – Br: 65; H – Br: 88.
 - Plantee la estructura del intermediario fundamental de la reacción de bromación.
 - Plantee el mecanismo de la reacción de bromación y construya un diagrama energético que incluya los pasos de iniciación y propagación. Señale en este diagrama la energía de activación, los estados de transición de cada paso, la posición de los intermediarios y la variación de entalpía del proceso.
6. Como resultado de la bromación del 3,3-dimetilciclohexeno en presencia de luz ultravioleta se obtiene un solo producto, el 6-bromo-3,3-dimetilciclohexeno.
- Plantee el mecanismo de la reacción indicando claramente cuál es el paso lento.
 - ¿Cuál es el intermediario de la reacción? ¿Qué tipo de radical es?
 - Calcule la variación de entalpía en el paso lento de la reacción. Diga si este paso es exotérmico o endotérmico. Haga un análisis semejante para la cloración del mismo sustrato y compare los resultados. Indique qué tipo de estado de transición se obtiene para la bromación y qué tipo para la cloración.
 Datos de EDE (Kcal / mol):
 CH=CH-CH – H: 89; H – Cl: 103; H – Br: 88.

- d. ¿Por qué se obtiene un solo producto? Discuta brevemente la estabilidad relativa de este radical frente a los otros que pudiesen formarse. Apóyese en los cálculos de ΔH° para el paso lento, utilizando la EDE con los datos que a continuación brindamos. Refiérase también a la característica del estado de transición en la reacción de bromación de alcanos.

Datos de EDE (Kcal / mol)

CH=CH-CH – H: 89; CH₂-CH – H: 95; H – Br: 88.

- e. Construya un diagrama de energía potencial vs avance de la reacción que incluya los pasos de iniciación y propagación. Especifique en él reactantes, productos, intermediarios y estados de transición.