

Reações de Radicais

Substituição Radicalar

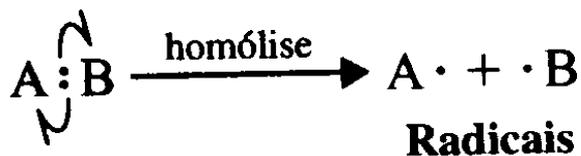
Formação de Radicais

Halogenação e Combustão:

- i) Ocorrem por um mecanismo radicalar.
- ii) Envolvem a quebra homolítica de uma ligação.

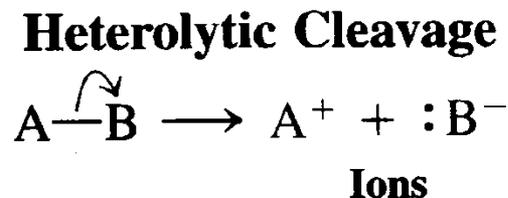
Clivagem Homolítica:

Em uma homólise cada átomo fica com um elétron da ligação covalente:



Clivagem Heterolítica:

Resulta na formação de íons:



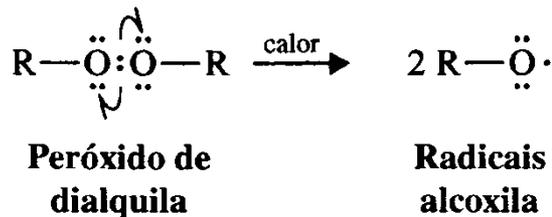
Exemplo? Em que tipo de solvente ocorre?

Formação de Radicais

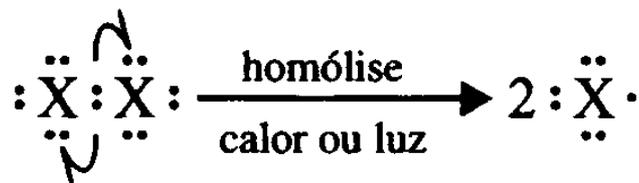
Radicais são formados pela quebra homolítica de reações relativamente fracas.

Exemplos:

a) Peróxidos:



b) Halogênios:



Setas:

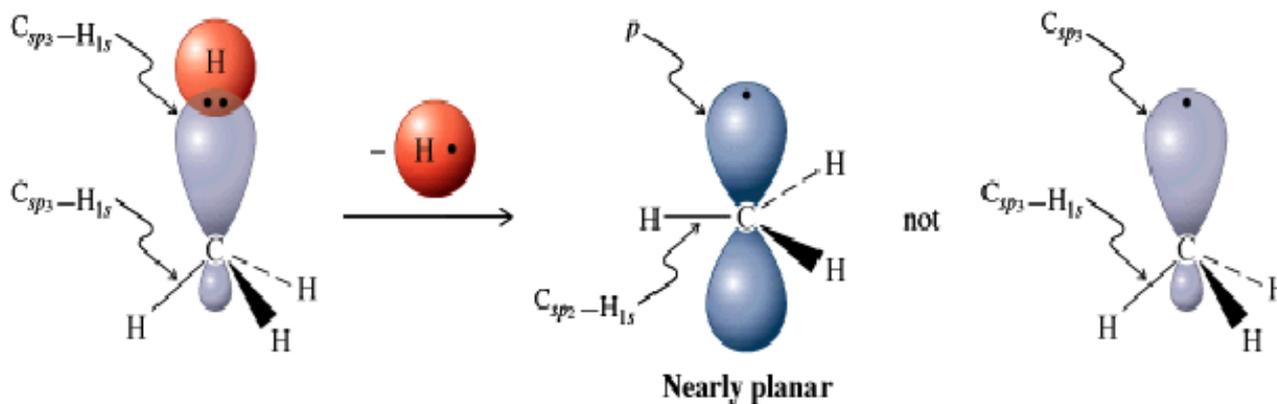
1. Setas \curvearrowright ou \curvearrowleft sempre mostram a direção do movimento dos elétrons.
2. A seta com uma só farpa \curvearrowright mostra o ataque (ou o movimento) de um elétron não-emparelhado.
3. Setas com duas farpas \curvearrowright mostram o ataque (ou movimento) de um par de elétrons.

Algumas Características dos Radicais:

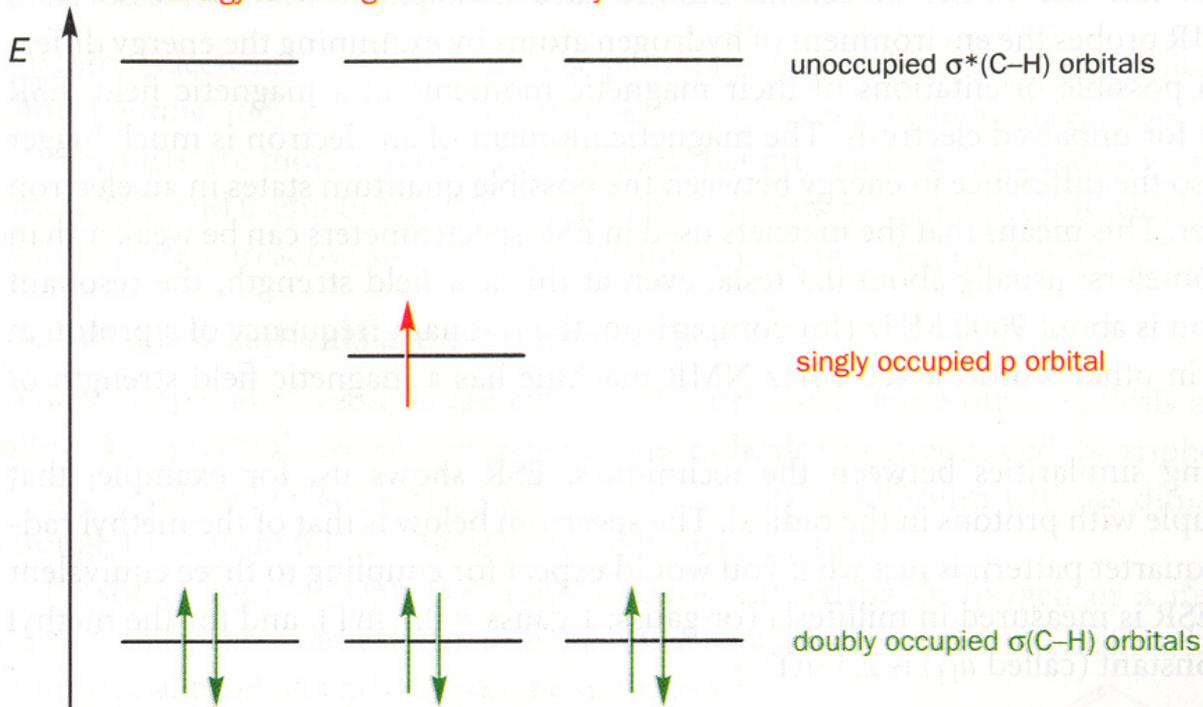
- i) Átomo ou grupo de átomos com um elétron desemparelhado.
- ii) Representado por um ponto.
- iii) Altamente reativos. Não podem ser normalmente isolados.
- iv) Intermediários em diversas reações orgânicas

Estrutura dos Radicais

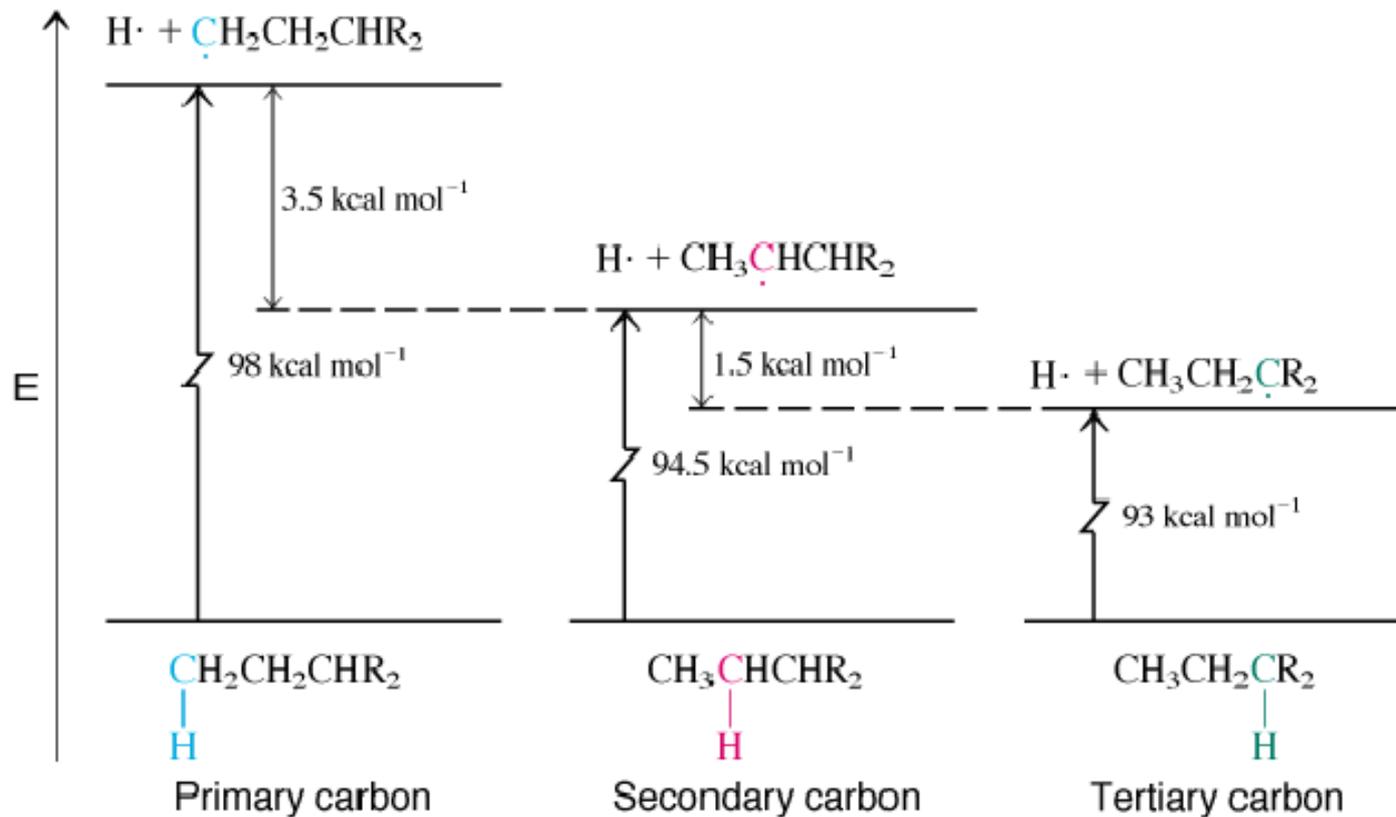
Os radicais formados dos alcanos possuem uma estrutura trigonal planar (sp^2):



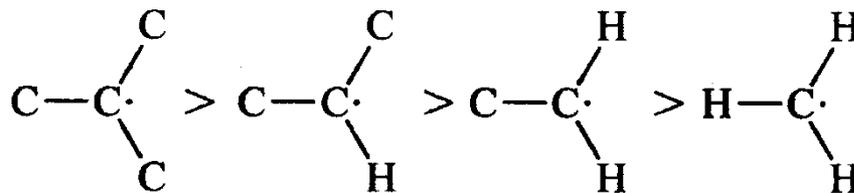
energy level diagram for the methyl radical



Estabilidade Relativa dos Radicais

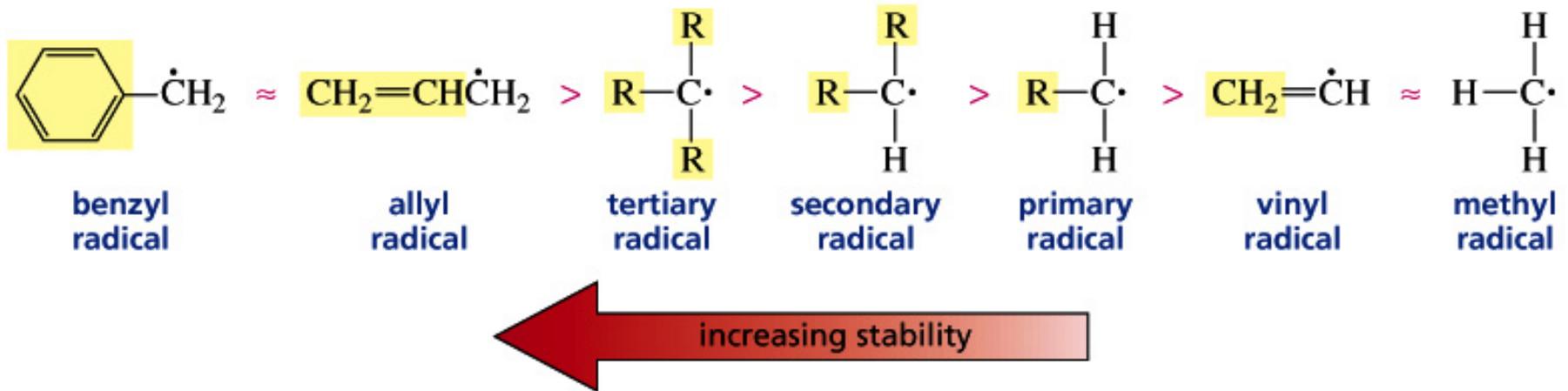


Terciário > Secundário > Primário > Metila

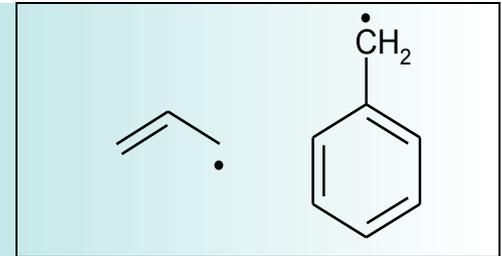
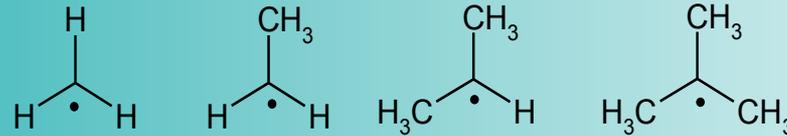
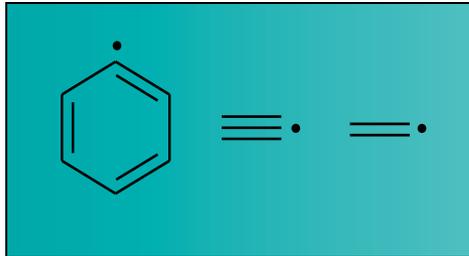


Estabilidade Relativa de Radicais de Carbono

Estabilidade Relativa de Radicais

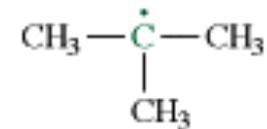
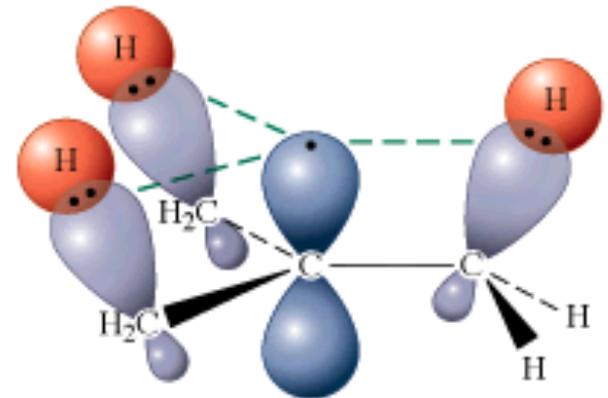
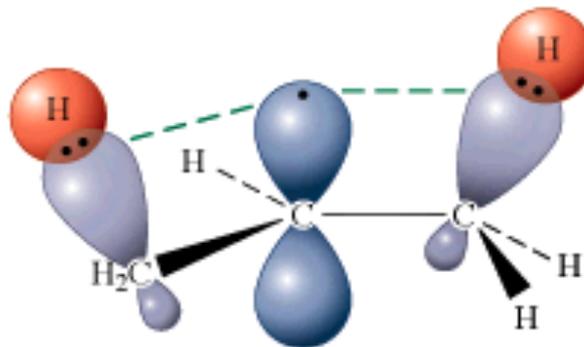
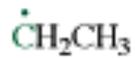
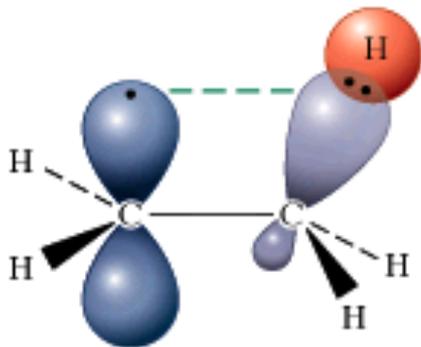


Estabilidade Relativa de Radicais de Carbono

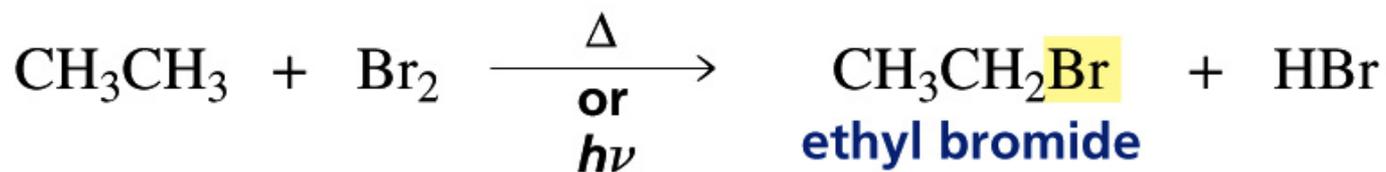
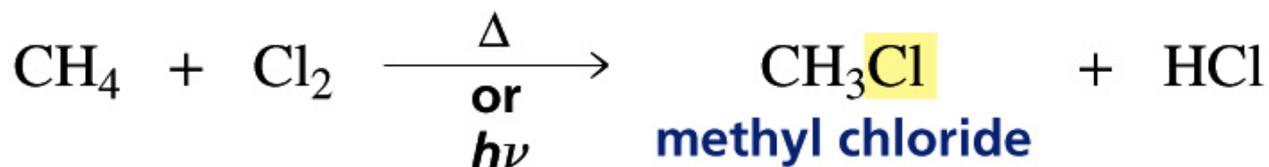


*menos estáveis
que radicais alquil*

*mais estáveis
que radicais alquil*

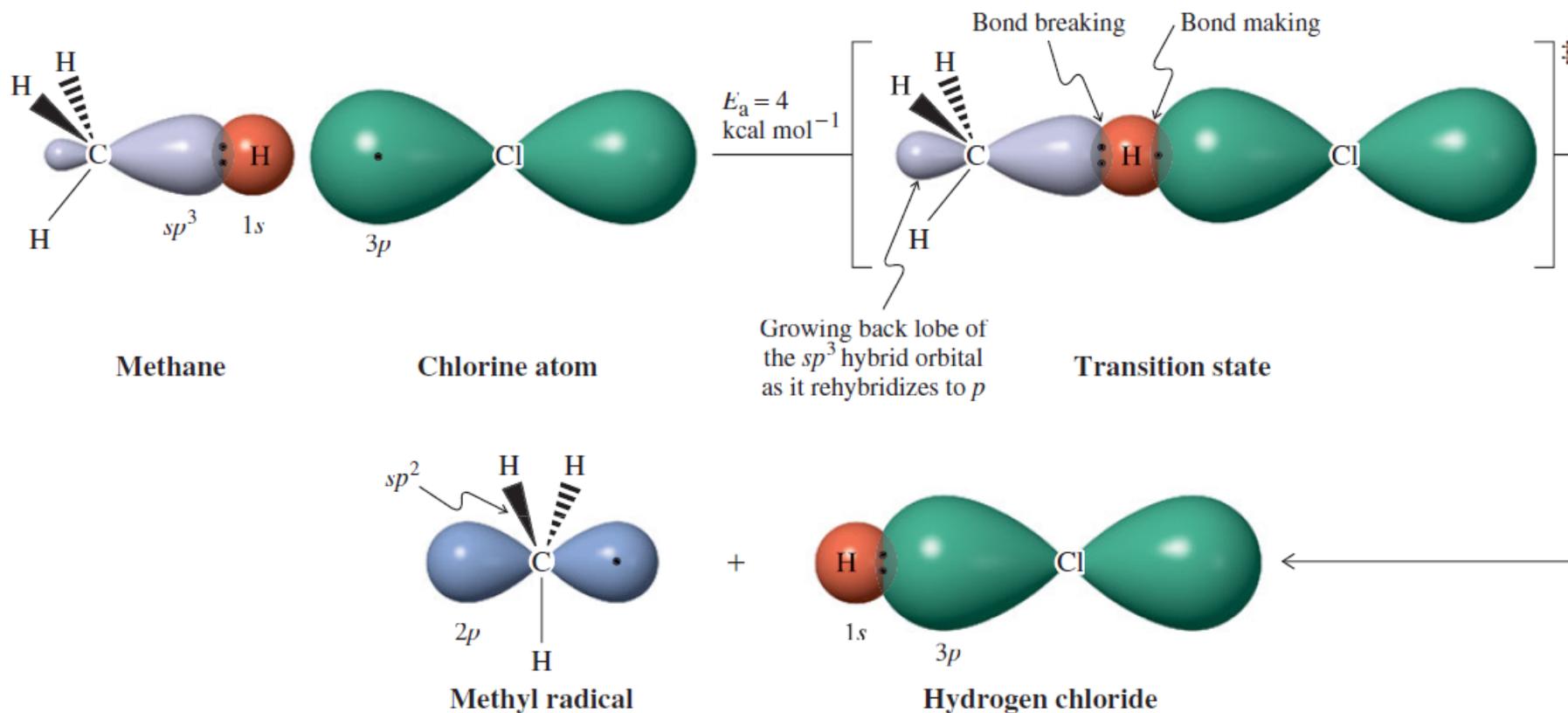


Reação de Alcanos com Halogênios



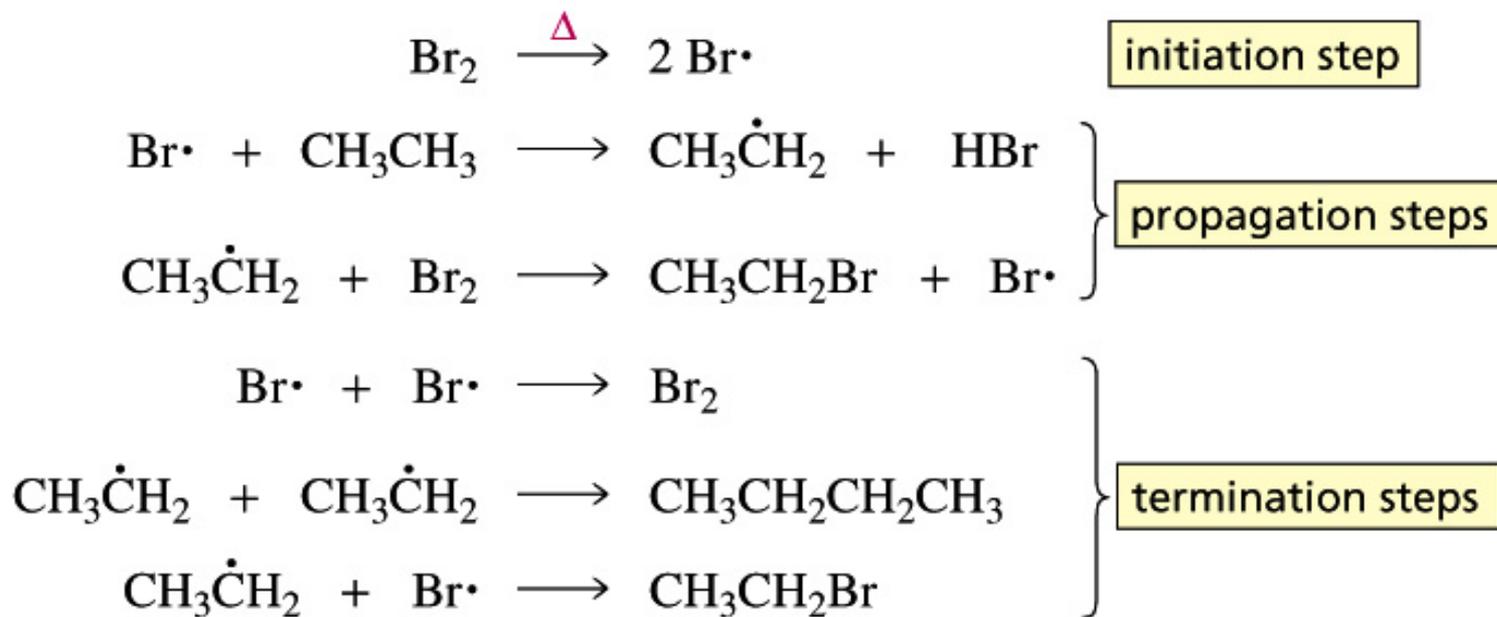
Alcanos são compostos muito pouco reativos, pois têm somente fortes ligações σ e átomos sem carga parcial (são nem eletrófilos nem nucleófilos).
Entretanto, alcanos reagem com Cl_2 e Br_2 .

Mecanismo da reação do átomo de Cl com metano



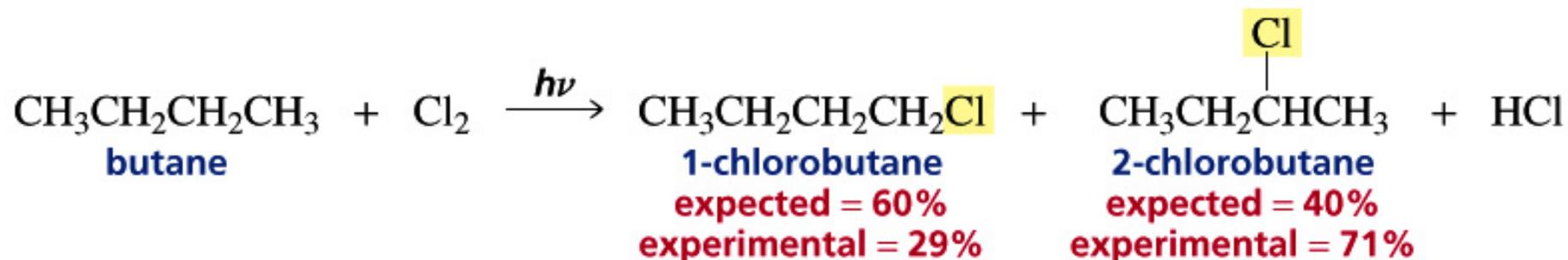
Reação de Alcanos com Cl₂ ou Br₂

Mecanismo para a bromação de etano:



Reação de Alcanos com Cl₂ ou Br₂

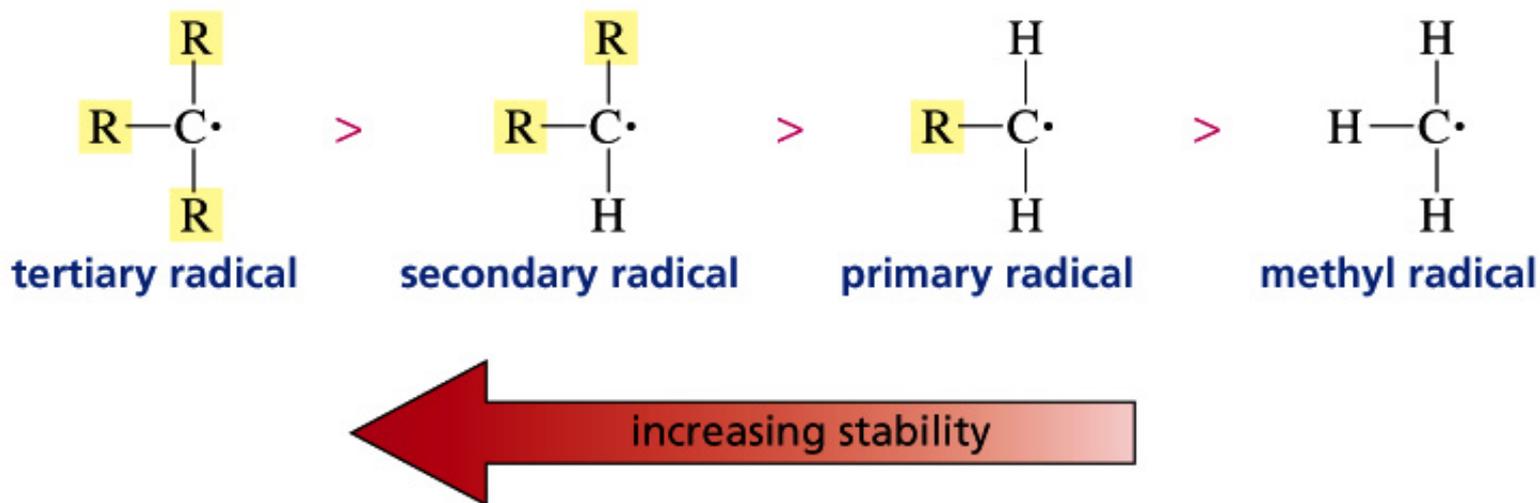
Fatores que determinam a distribuição dos produtos:



A etapa que determina a distribuição de produtos é a abstração de hidrogênio.

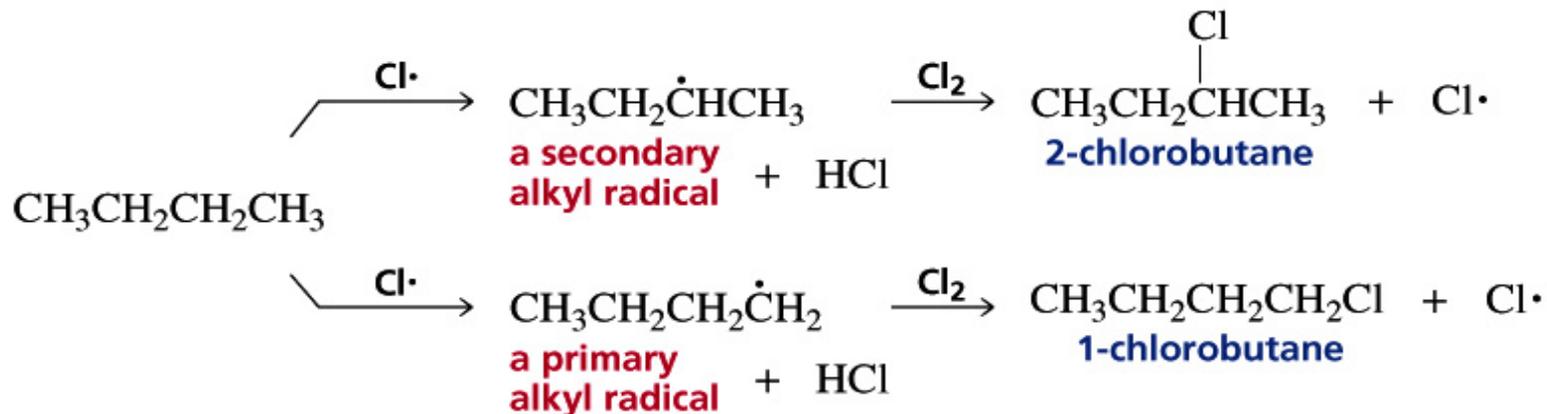
Reação de Alcanos: Estabilidade de Radicais

Estabilidade Relativa de Radicais Alquila:



O radical mais estável é formado mais rapidamente, portanto, o 2-clorobutano é formado mais rapidamente; conseqüentemente este é o produto principal na cloração do butano.

Reação de Alcanos: Distribuição de Produtos



Velocidade Relativa de Formação de Radicais Alquila com Radical Cl a TA:

tertiary > secondary > primary
5.0 3.8 1.0



Distribuição de Produtos da Cloração

Velocidade Relativa: C1° 1,0; C 2° 3,8; C 3° 5,0.

Na determinação das quantidades relativas de produto, obtido devem ser consideradas **fatores de probabilidade e de reatividade.**

relative amount of 1-chlorobutane

number of hydrogens × reactivity

$$6 \times 1.0 = 6.0$$

$$\text{percent yield} = \frac{6.0}{21} = 29\%$$

relative amount of 2-chlorobutane

number of hydrogens × reactivity

$$4 \times 3.8 = 15$$

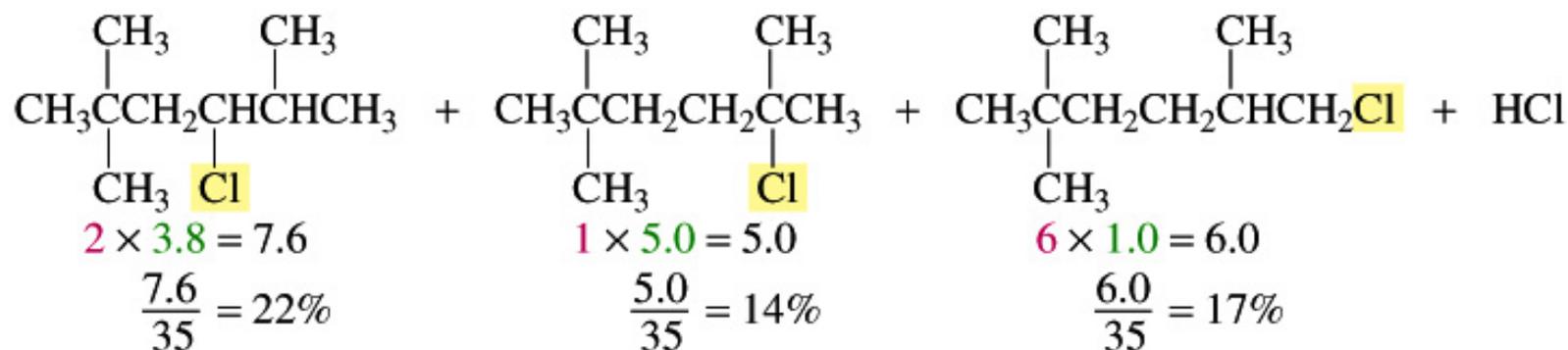
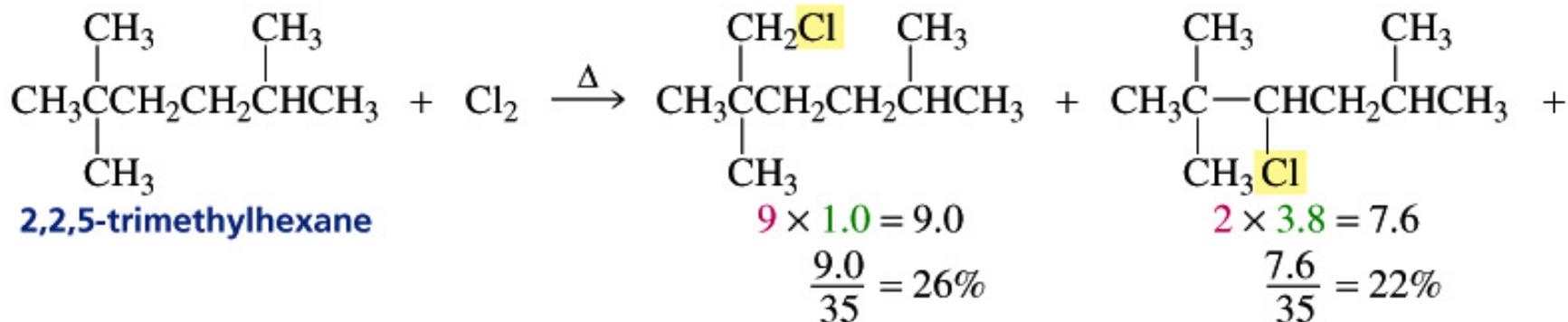
$$\text{percent yield} = \frac{15}{21} = 71\%$$

probabilidade: o número de hidrogênios que podem ser abstraídos, levando à formação de um determinado produto

reatividade: a velocidade relativa com que um hidrogênio em particular é abstraído

Calcule a distribuição de produtos para a cloração de 2,2,5-trimetilhexano

Distribuição de Produtos da Cloração



Princípio da Reatividade-Seletividade

Um radical **bromo** é **menos reativo** e **mais seletivo** do que um radical **cloro**.

Velocidade relativa de formação de radicais alquila com radical **bromo** a 125 °C:

tertiary > secondary > primary
1600 82 1



Velocidade relativa de formação de radicais alquila com radical **cloro** a TA:

tertiary > secondary > primary
5.0 3.8 1.0



Reatividade-Seletividade na Bromação e cloração

Porque o radical **bromo** é **menos reativo** e **mais seletivo** que o radical **cloro**?

- a) Com base nas energias de ligação da tabela a seguir, calcule a energética dos passos de propagação na cloração e bromação de 2-metilbutano para cada um dos tipos de hidrogênio que pode ser substituído pelo halogênio.
- b) Mostre um digrama de energia potencial para a reação de abstração de hidrogênio para cada tipo de hidrogênio por Cl e Br, sabendo-se que a energia de ativação para a abstração do H secundário por Cl é de **1** kcal/mol e por Br é de **14** kcal/mol.
- c) Como a energética das transformações e o Postulado de Hammond podem explicar a seletividade / reatividade na cloração e bromação?

Table 3.1 Homolytic Bond Dissociation Energies $Y-Z \rightarrow Y\cdot + \cdot Z$

DH°			DH°		
Bond	kcal/mol	kJ/mol	Bond	kcal/mol	kJ/mol
CH ₃ —H	105	439	H—H	104	435
CH ₃ CH ₂ —H	101	423	F—F	38	159
CH ₃ CH ₂ CH ₂ —H	101	423	Cl—Cl	58	242
(CH ₃) ₂ CH—H	99	414	Br—Br	46	192
(CH ₃) ₃ C—H	97	406	I—I	36	150
			H—F	136	571
CH ₃ —CH ₃	88	368	H—Cl	103	432
CH ₃ CH ₂ —CH ₃	85	355	H—Br	87	366
(CH ₃) ₂ CH—CH ₃	84	351	H—I	71	298
(CH ₃) ₃ C—CH ₃	80	334			
			CH ₃ —F	108	451
H ₂ C=CH ₂	174	728	CH ₃ —Cl	84	350
HC≡CH	231	966	CH ₃ CH ₂ —Cl	82	343
			(CH ₃) ₂ CH—Cl	81	338
HO—H	119	497	(CH ₃) ₃ C—Cl	79	330
CH ₃ O—H	104	435	CH ₃ —Br	70	294
CH ₃ —OH	92	387	CH ₃ CH ₂ —Br	69	289
			(CH ₃) ₂ CH—Br	68	285
			(CH ₃) ₃ C—Br	63	264
			CH ₃ —I	57	239
			CH ₃ CH ₂ —I	55	230

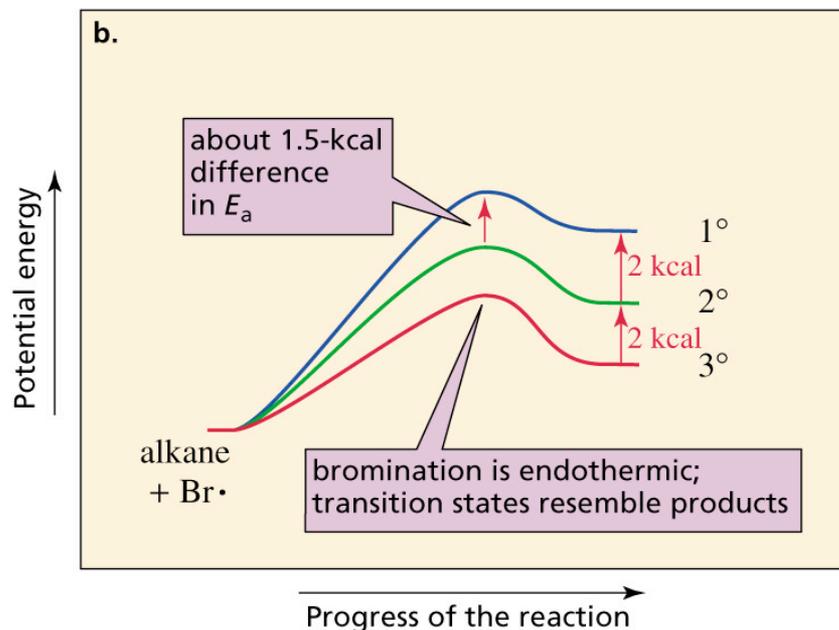
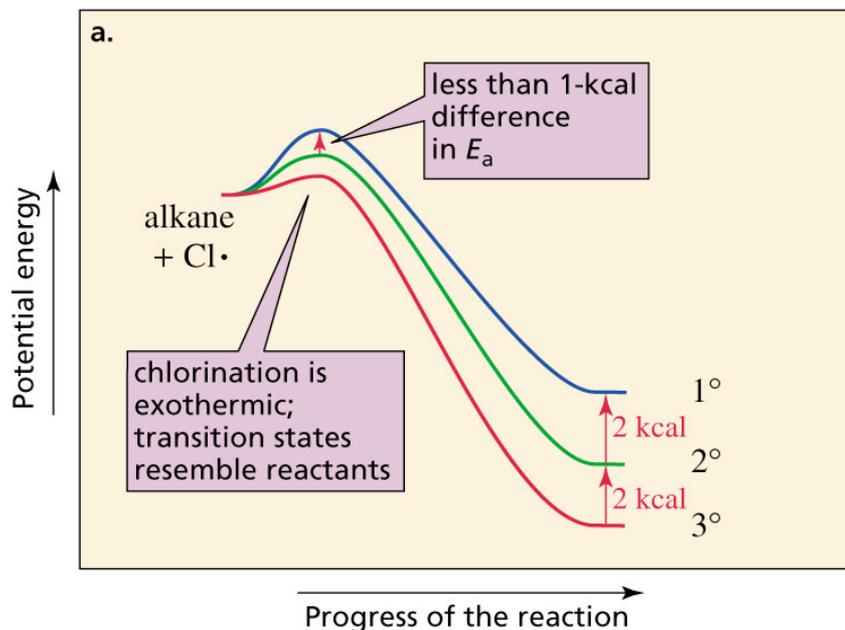
Princípio da Reatividade-Seletividade:

Reação de Propano com Radicais de Cl e Br Aplicação do Postulado de Hammond

			<u>ΔH° (kcal/mol)</u>	<u>ΔH° (kJ/mol)</u>
Cl•	+ CH ₃ CH ₂ CH ₃	→ CH ₃ CH ₂ ĊH ₂ + HCl	101 - 103 = -2	-8
Cl•	+ CH ₃ CH ₂ CH ₃	→ CH ₃ ĊHCH ₃ + HCl	99 - 103 = -4	-17
Cl•	+ CH ₃ CH(CH ₃)CH ₃	→ CH ₃ Ċ(CH ₃)CH ₃ + HCl	97 - 103 = -6	-25
			<u>ΔH° (kcal/mol)</u>	<u>ΔH° (kJ/mol)</u>
Br•	+ CH ₃ CH ₂ CH ₃	→ CH ₃ CH ₂ ĊH ₂ + HBr	101 - 87 = 14	59
Br•	+ CH ₃ CH ₂ CH ₃	→ CH ₃ ĊHCH ₃ + HBr	99 - 87 = 12	50
Br•	+ CH ₃ CH(CH ₃)CH ₃	→ CH ₃ Ċ(CH ₃)CH ₃ + HBr	97 - 87 = 10	42

Quanto maior a reatividade, menor a seletividade

Princípio da Reatividade-Seletividade



Cloro: reação exergônica – ET similar aos reagentes

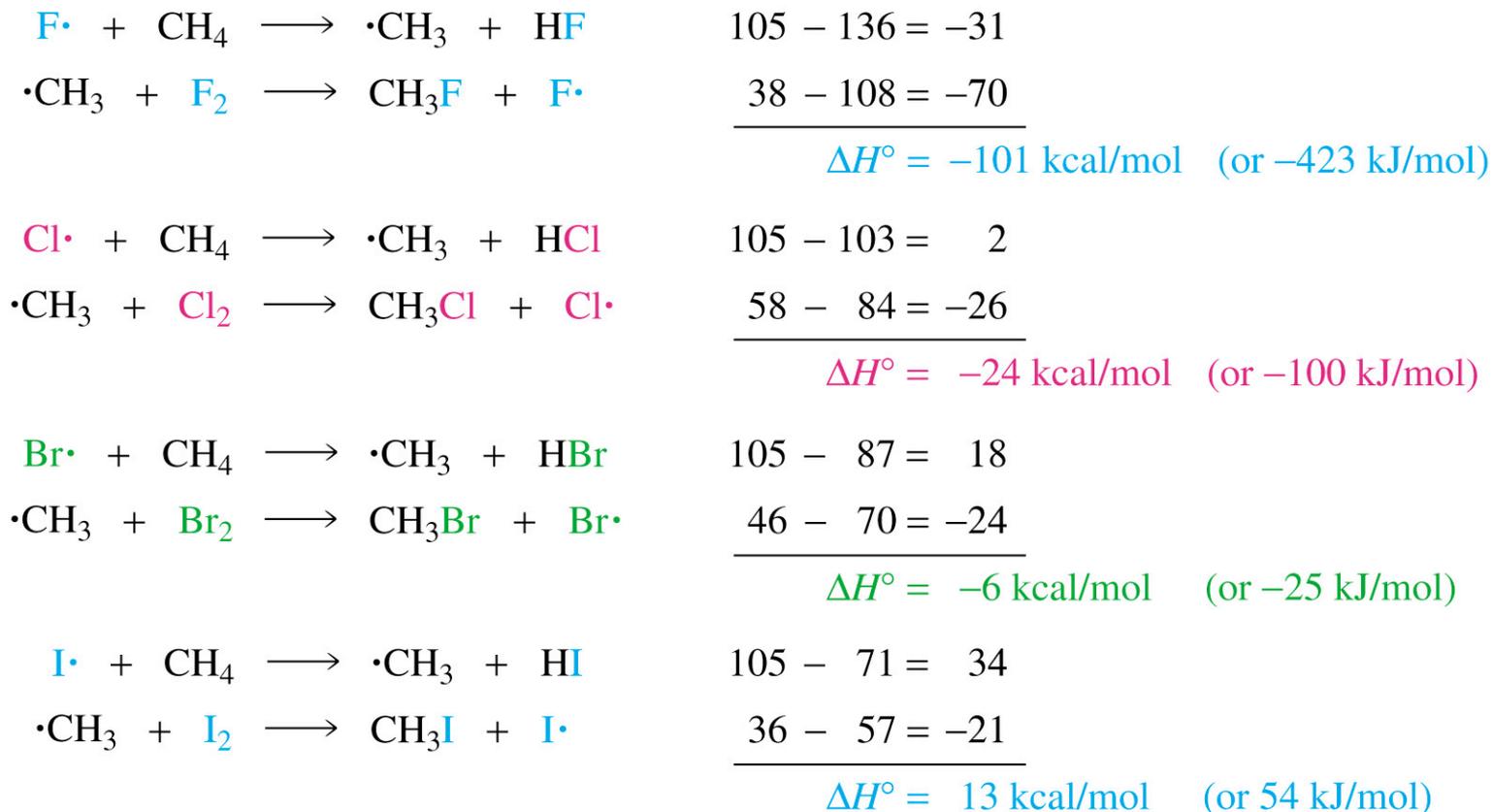
Bromo: reação endergônica – ET similar aos produtos

(Postulado de Hammond)

Quanto maior a reatividade, menor a seletividade

Fluoração e Iodação de Alcanos

Termodinâmica das Transformações:

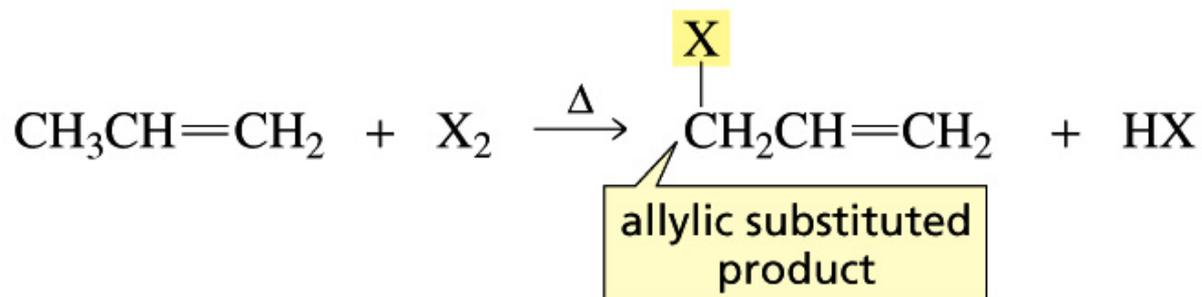
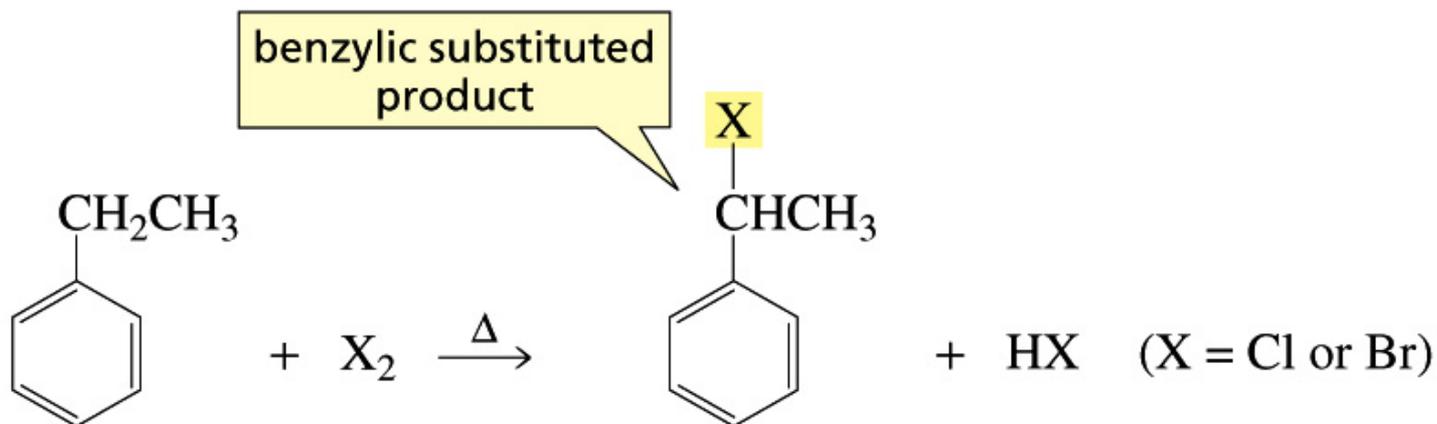


A fluoração é uma reação muito violenta para ser utilizada na síntese.

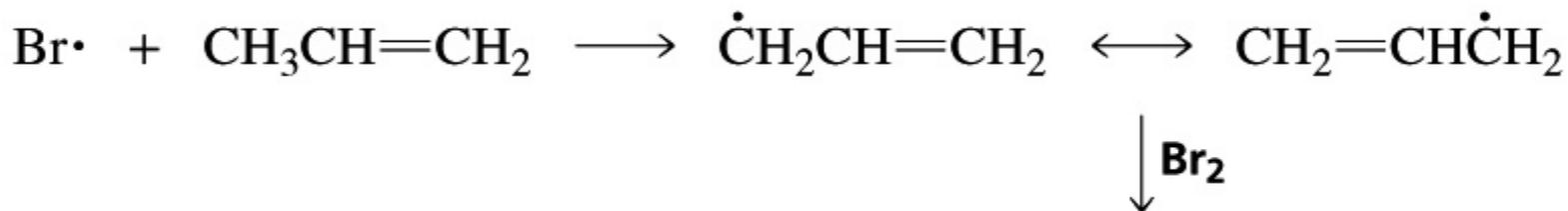
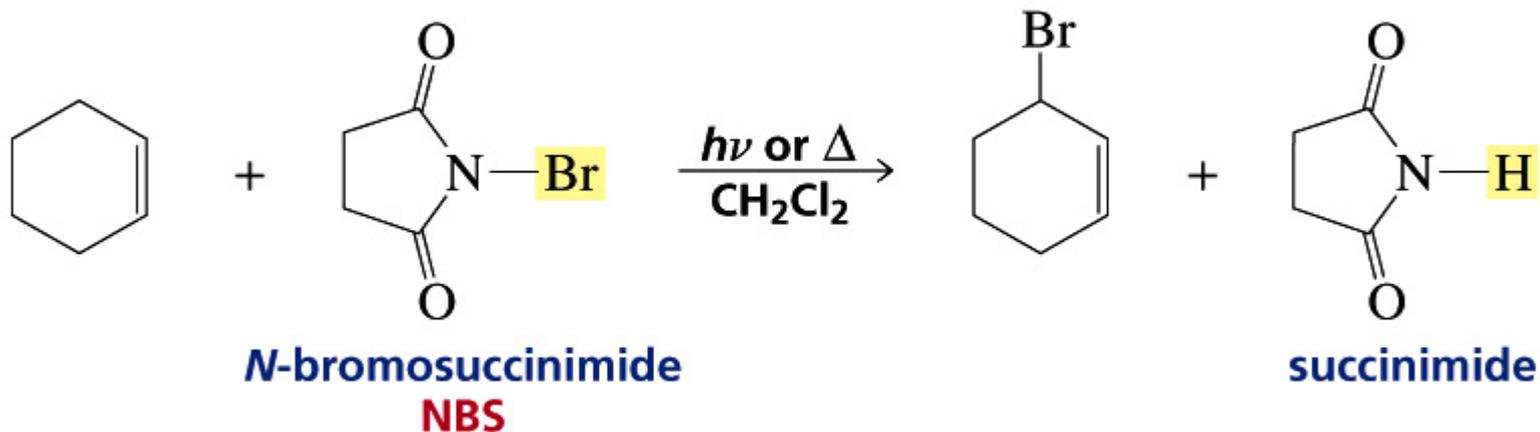
Alcanos sofrem (fluoração), cloração e bromação, mas não iodação, porque a reação total na iodação é endotérmica.

Substituição Radicalar de Hidrogênios Benzílicos e Alílicos

Formação Preferencial dos Radicais mais estáveis:



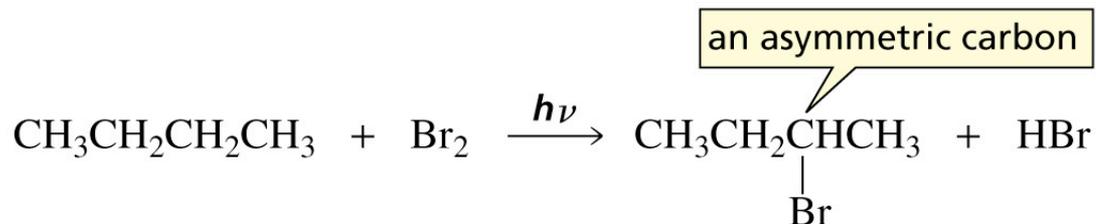
Bromação Alílica e Benzílica com NBS



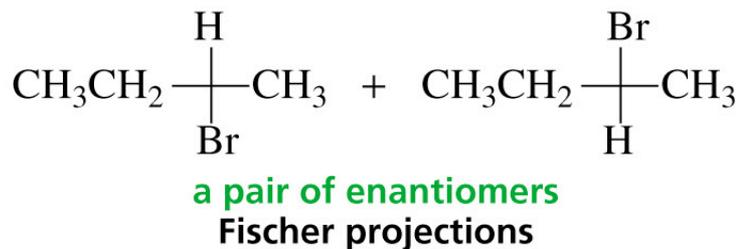
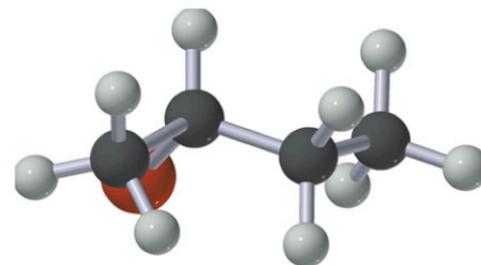
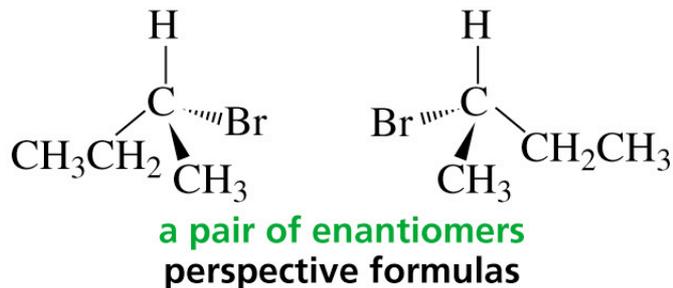
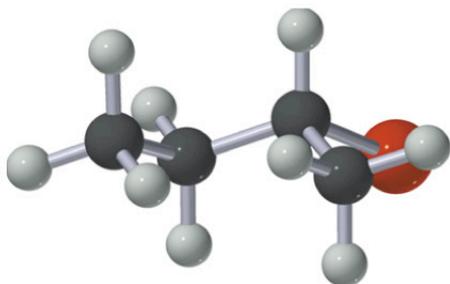
Vantagem: a baixa concentração de Br₂ e HBr presentes torna pouco provável a reação de adição de Br₂ à dupla



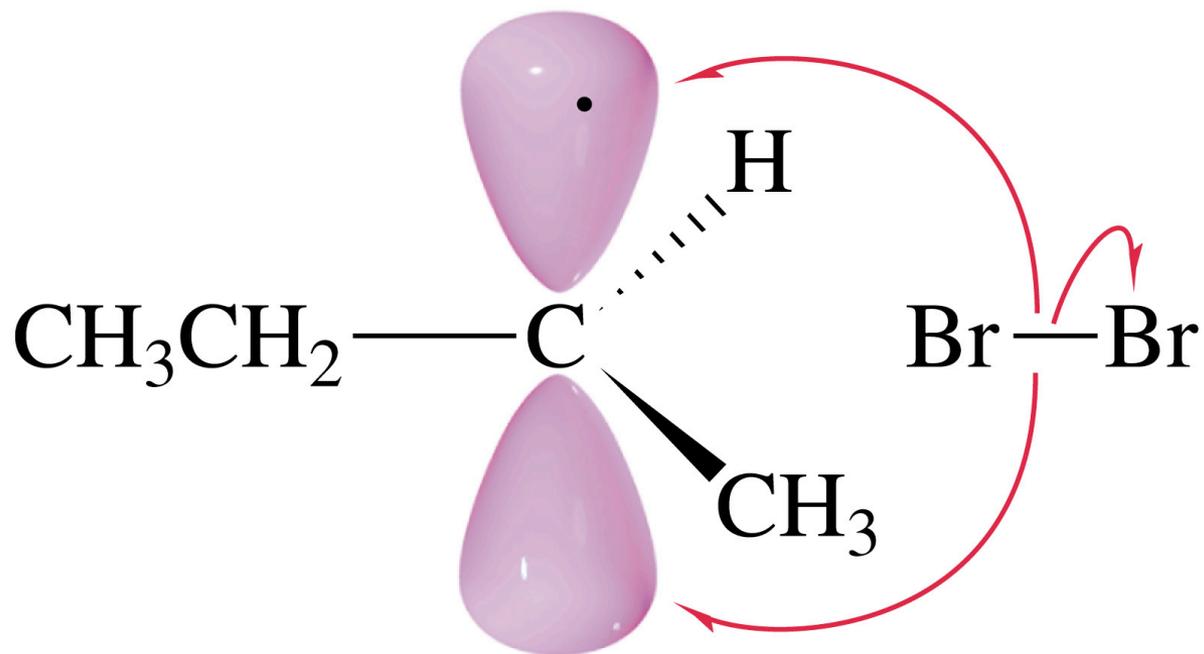
Estereoquímica de Reações de Substituição Radicalar



Configuração dos Produtos

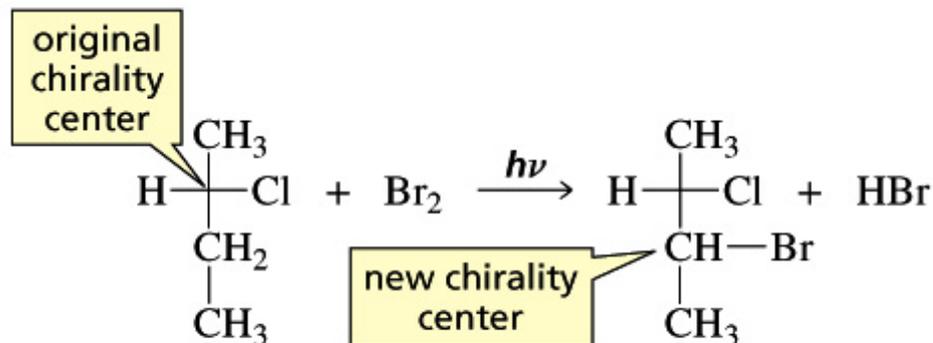


Estereoquímica de Reações de Radicais



a radical intermediate

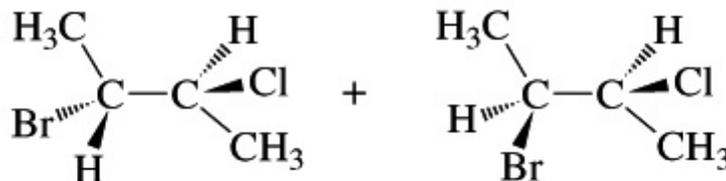
Estereoquímica de Reações de Substituição Radicalar com Reagentes Quirais



Estereoquímica do Produto:



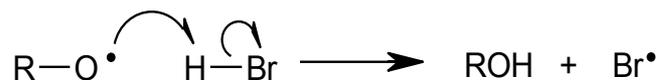
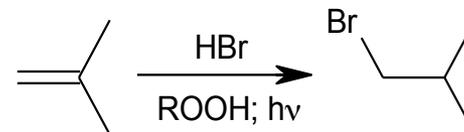
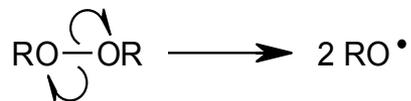
a pair of diastereomers
Fischer projections



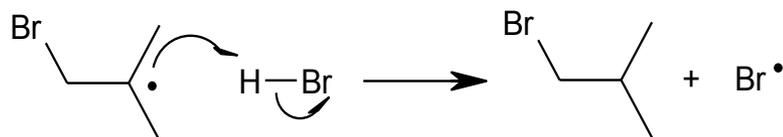
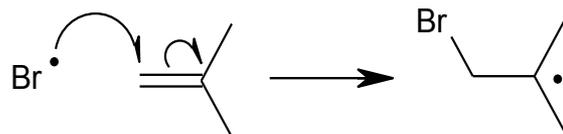
a pair of diastereomers
perspective formulas

Adição de HBr a C=C via Radicalar

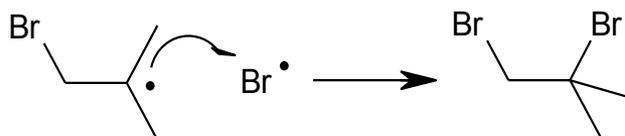
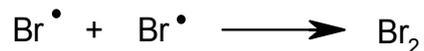
Iniciação



Propagação



Terminação

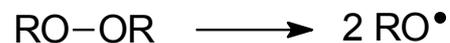


Formação de Radicais

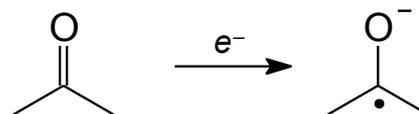
Métodos de formação de radicais

Formados a partir de moléculas com elétrons emparelhados

homólise de ligações σ fracas

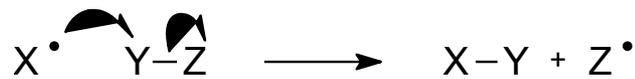


transferência de elétron

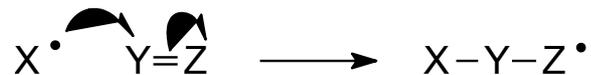


Formados a partir de outros radicais

substituição (abstração)



adição

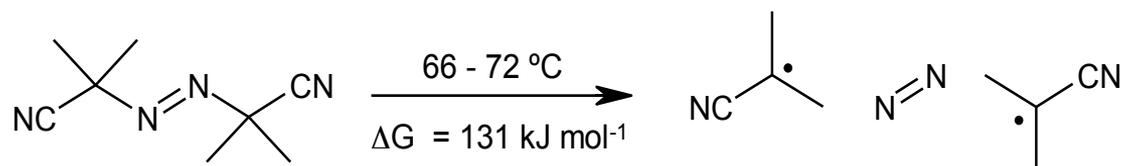
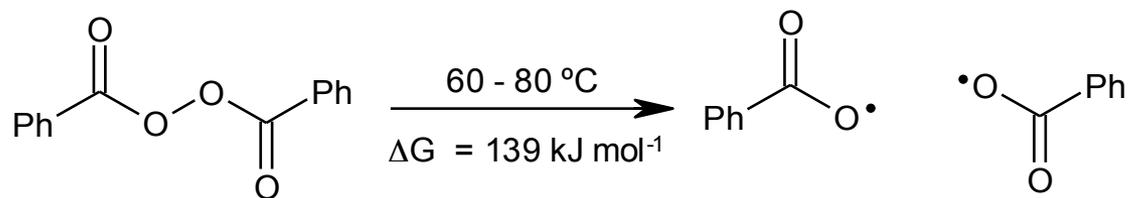


eliminação (homólise)

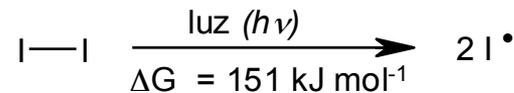
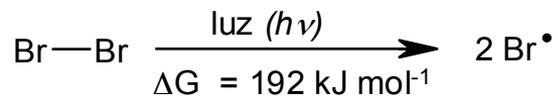
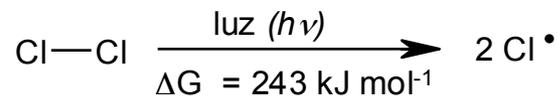


Formação de Radicais

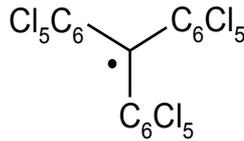
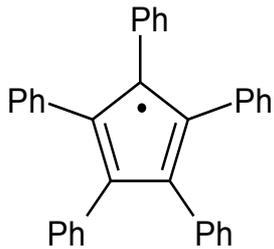
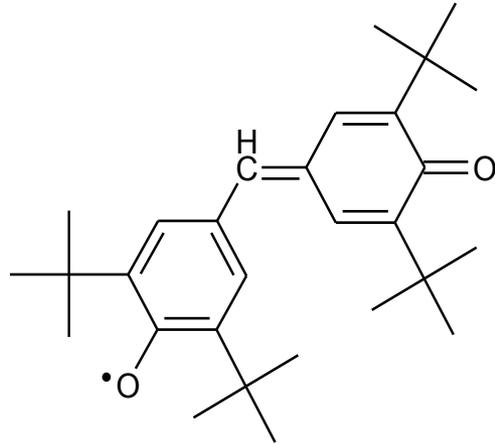
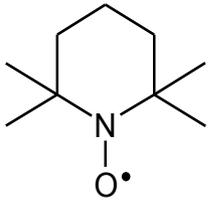
Homólise de ligações σ fracas



Fotólise de Halogêneos

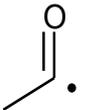
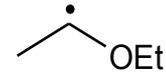
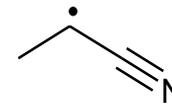
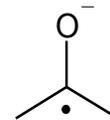


Radicais Estáveis



Fatores Principais

- (i) impedimento estérico (cinético)
- (ii) estabilização eletrônica (termodinâmico)



Efeito de Substituintes

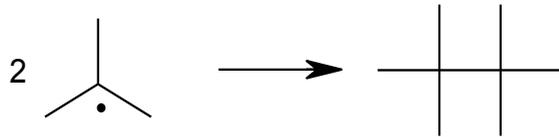
grupos elétron-atraentes

grupos elétron-doadores (incluindo hiperconjugação)

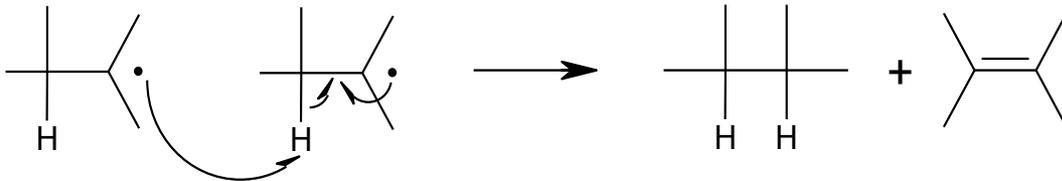
grupos conjugados

mais estáveis
que radicais alquil
efeito de grupos funcionais
 $\pm I, \pm M$

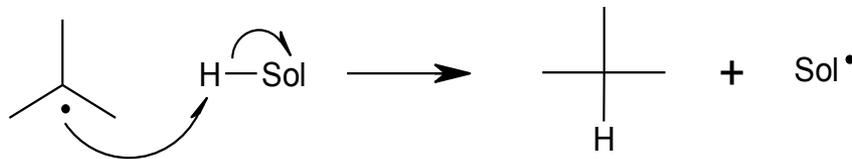
Principais Reações de Radicais



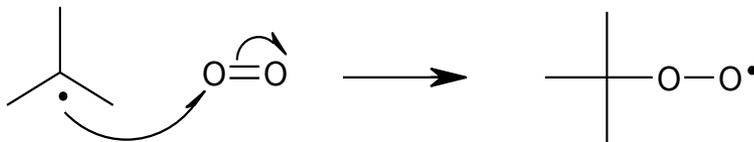
dimerização



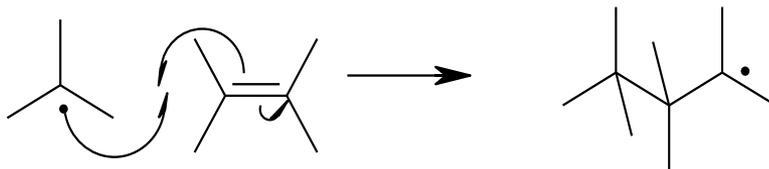
disproporcionamento



abstração de H



adição de O₂ triplete



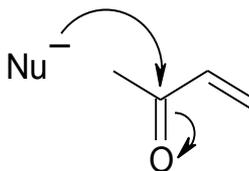
adição a insaturados

Principais Reações de Radicais

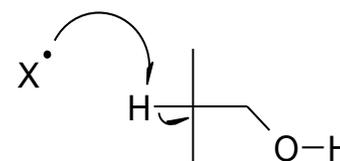
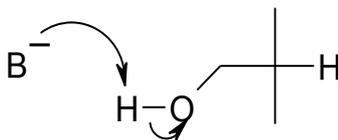
*Reações típicas
com Nucleófilos polares*

*Reações típicas
com Radicais*

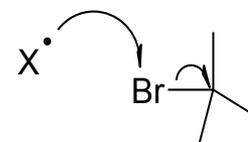
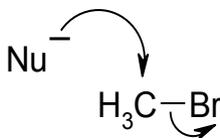
*Compostos C=O
insaturados*



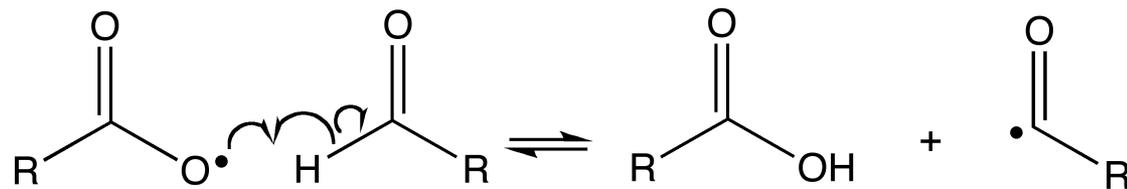
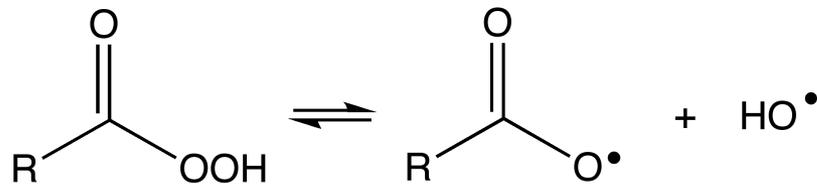
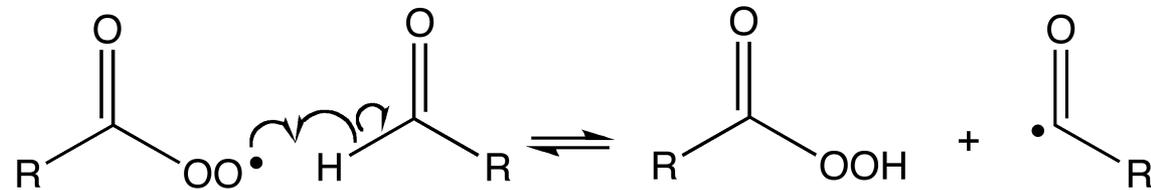
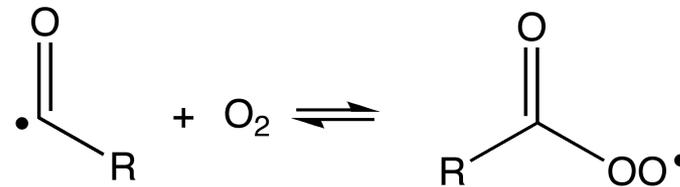
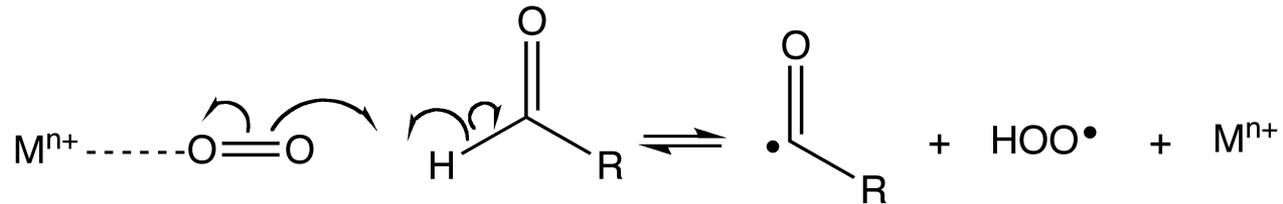
Ligações X-H



*Haletos de
alquila*

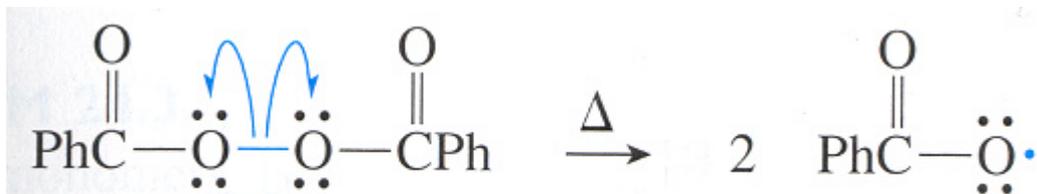


Autoxidação de Aldeídos



Polimerização Radicalar

Iniciação:



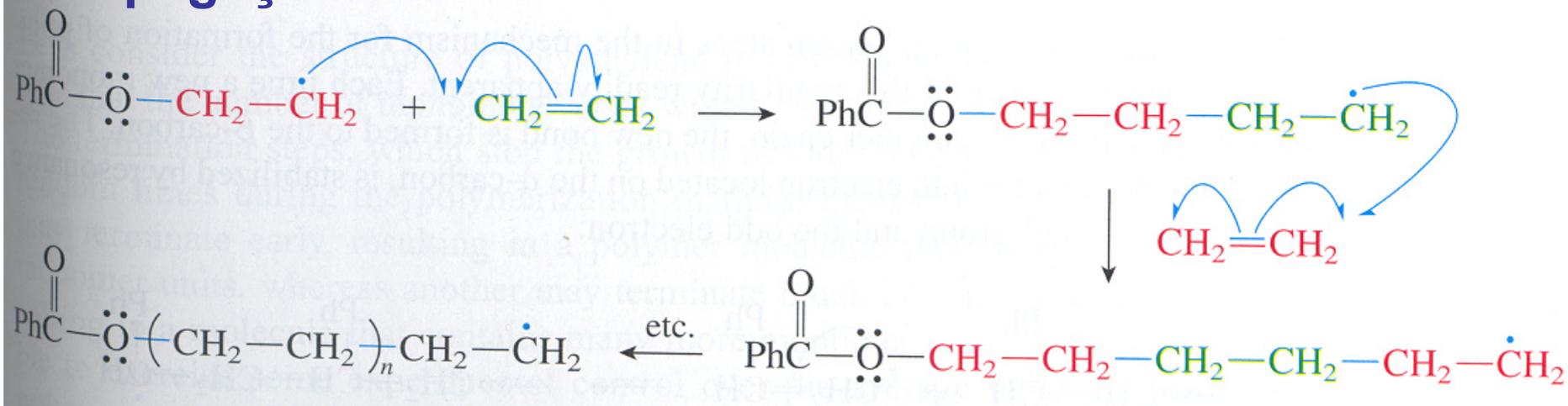
peróxido de dibenzoila

radical oxibenzoila

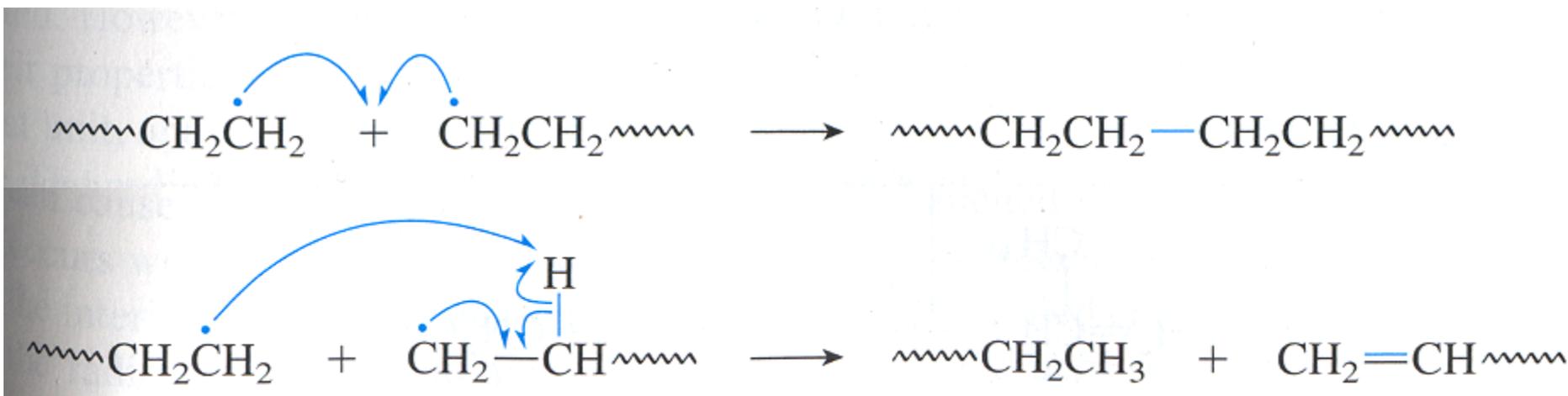


Uma característica dos iniciadores radicalares é uma ligação relativamente fraca para quebra homolítica. São utilizados em cerca de 0.005% (peso).

Propagação:



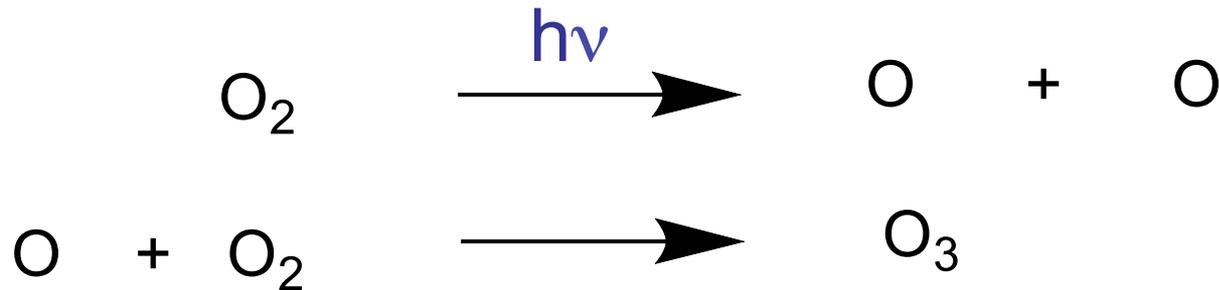
Terminação:



O grupo presente no final do polímero tem influência pequena nas propriedades, sendo normalmente omitido.

Radicais e Ozônio Estratosférico

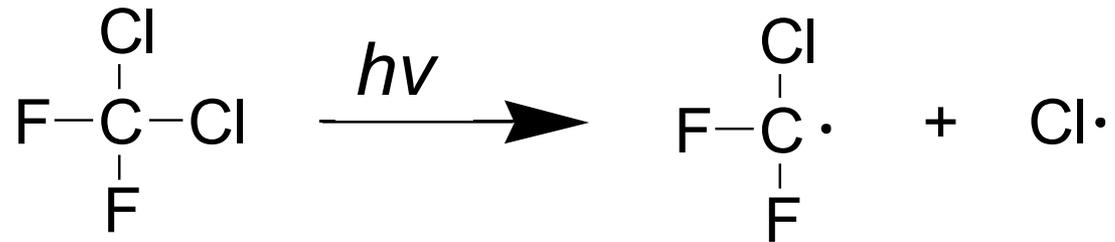
- o ozônio é o constituinte principal do “smog”
- o ozônio protege a Terra de radiação UV letal (UV-C < 290 nm)



Destruição de Ozônio por CFCs

Clorofluorcarbonos permanecem na atmosfera até atingirem a estratosfera.

Formação de radicais cloro dos CFCs com irradiação UV



Reação dos radicais cloro com ozônio

