



QFL1322 - Reatividade dos Compostos Orgânicos

Aula 10. Reações Radicalares e Diels-Alder

Cassius V. Stevani



Literatura

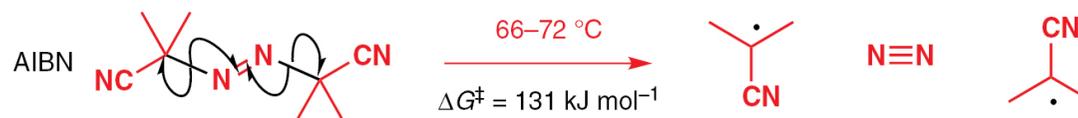
Leitura recomendada. Clayden, Greeves, Warren, Wothers, 2ª edição, cap. 34 e 37

Radicais

- ΔH de ligação menores indicam a possibilidade de clivagem homolítica.

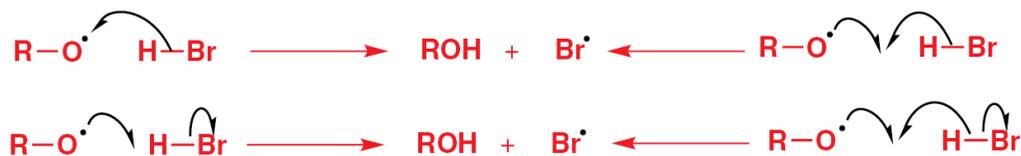
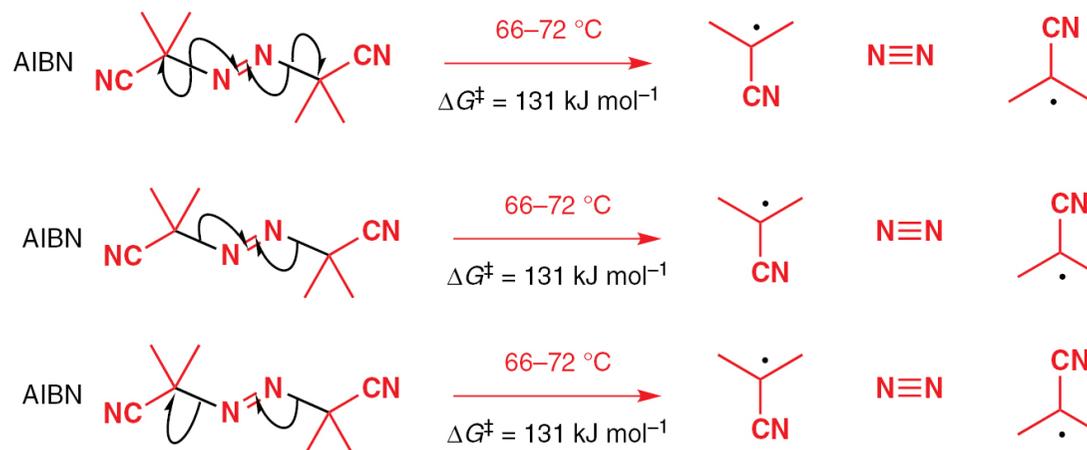
Bond X-Y	ΔG for X-Y $\rightarrow X^\bullet + Y^\bullet$, kJ mol^{-1}	Bond X-Y	ΔG for X-Y $\rightarrow X^\bullet + Y^\bullet$, kJ mol^{-1}
H-OH	498	CH ₃ -Br	293
H ₃ C-H	435	CH ₃ -I	234
H ₃ C-OH	383	Cl-Cl	243
H ₃ C-CH ₃	368	Br-Br	192
H-Cl	431	I-I	151
H-Br	366	HO-OH	213
H-I	298	MeO-OMe	151
CH ₃ -Cl	349		

- Reações radicalares podem ser iniciadas por clivagem homolítica de iniciadores, como o peróxido de dibenzoíla e AIBN, dentre outros.



Radicais

- A seta de radical é diferente da de fluxo do par de elétrons.

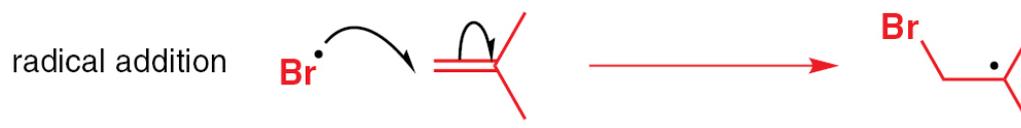


Tipos de reação com radicais

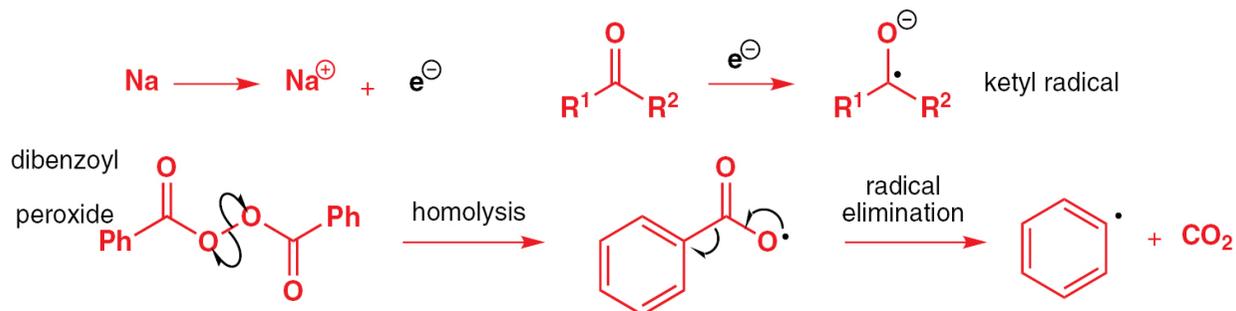
- Radicais podem abstrair hidrogênio.



- Radicais são eletrófilos e podem adicionar à dupla.



- Radicais podem ser formados através de reações de transferência de elétron, por clivagem térmica ou fotoquímica.





Reações Radicalares

Tipos de reação com radicais

- Em resumo.

Radicais form from spin-paired molecules by:

- homolysis of weak σ bonds, e.g.



- electron transfer, that is, reduction (addition of an electron), e.g.



Radicais form from other radicals by:

- substitution (abstraction)



- addition

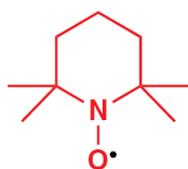
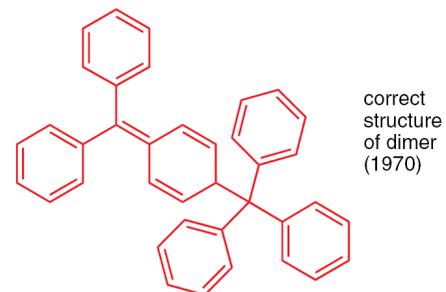
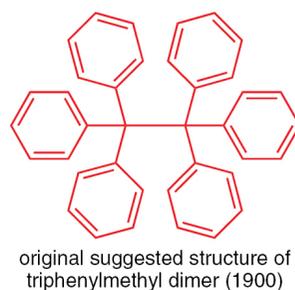
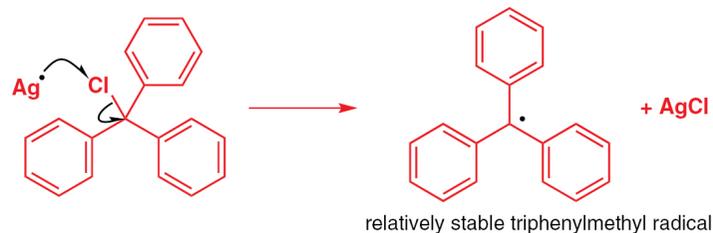


- elimination (homolysis)

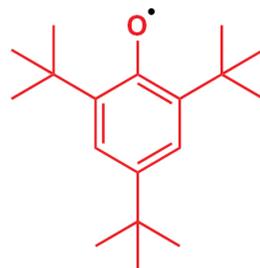


Estabilidade de radicais

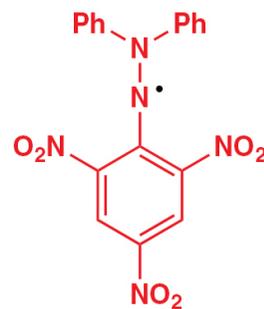
- A maioria dos radicais é instável, mas nem todos.



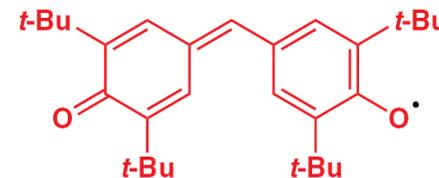
TEMPO
tetramethylpiperidine *N*-oxide
m.p. 36–38 °C



dark blue solid
m.p. 97 °C



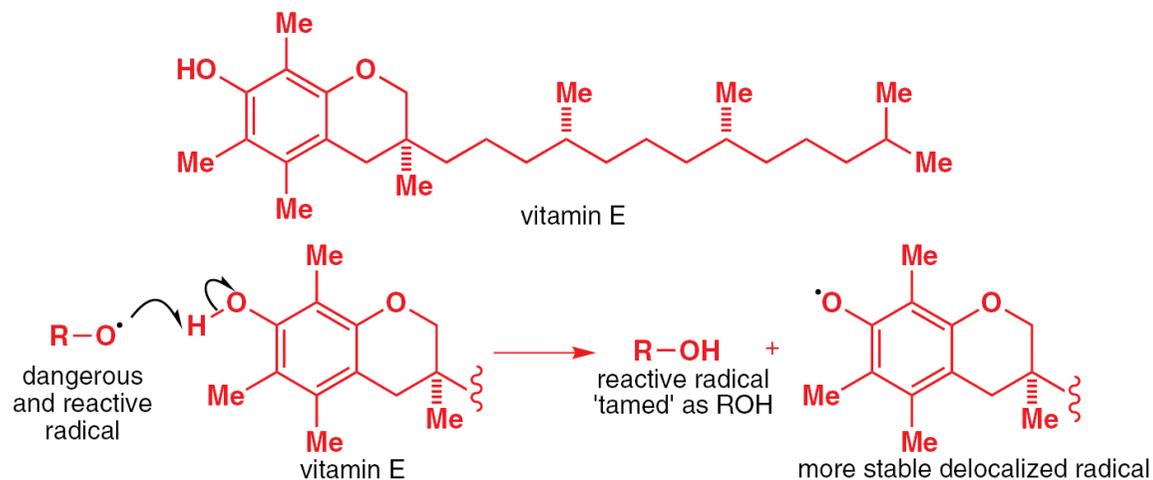
violet crystals



galvinoxyl
m.p. 158–189 °C

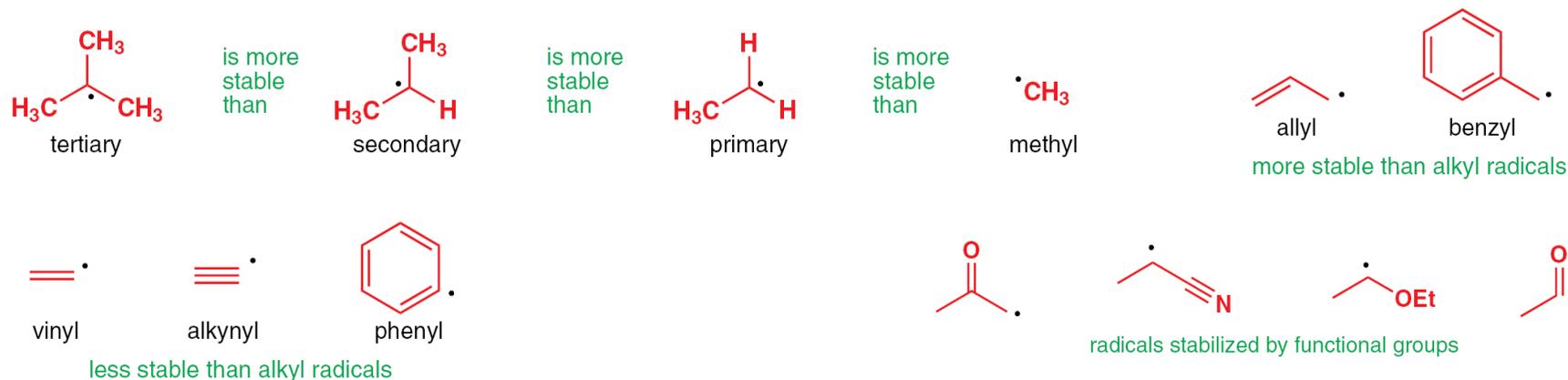
Estabilidade de radicais

- A vitamina E é uma substância antioxidante, pois reage com espécies radicalares, formando um radical estável.

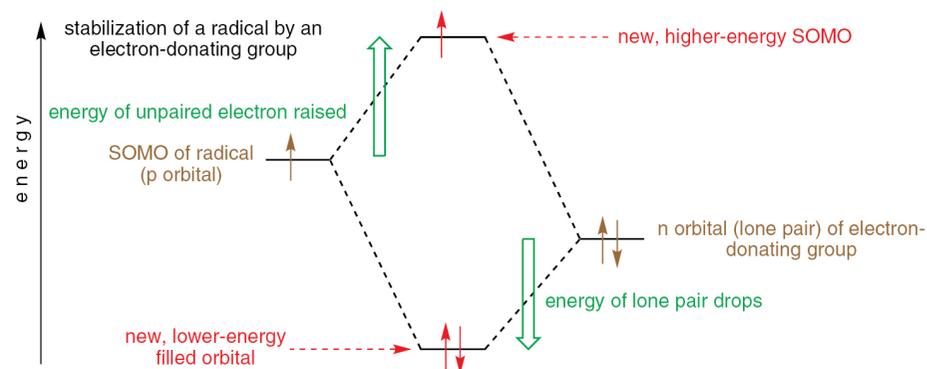
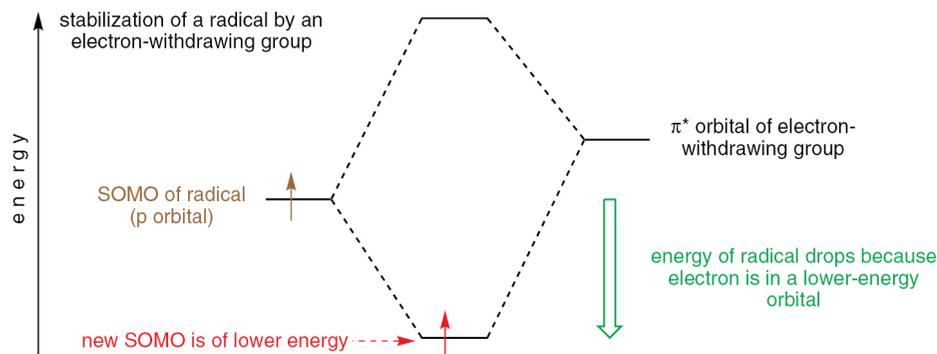


Estabilidade de radicais

- A estabilidade de radicais é similar a de carbocátions - hiperconjugação.



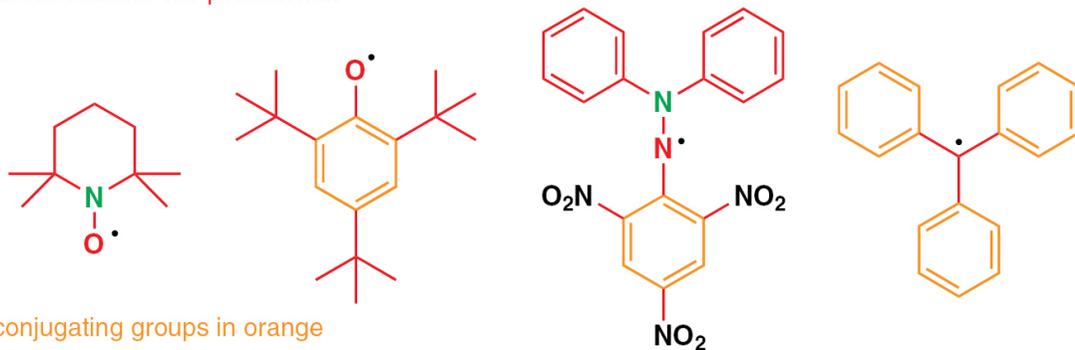
- Porém, podem ser estabilizados por grupos sacadores ou doadores de elétrons.



Estabilidade de radicais

- Grupos volumosos deixam os radicais mais estáveis.

these radicals are persistent...



conjugating groups in orange

electron-donating groups in green electron-withdrawing groups in black

...while these radicals are reactive



Como radicais reagem?

- radical + radical \rightarrow spin-paired molecule



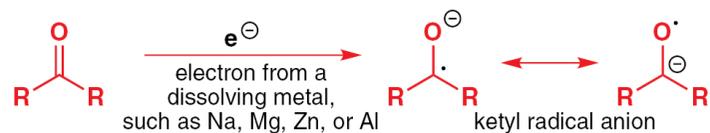
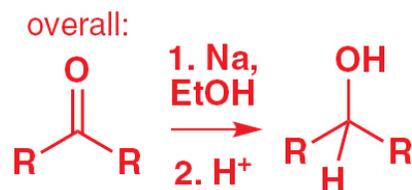
- radical + spin-paired molecule \rightarrow new radical + new spin-paired molecule



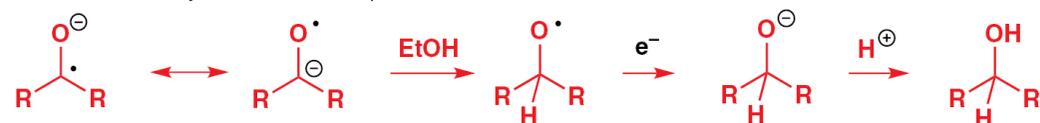
- radical \rightarrow new radical + spin-paired molecule



- Exemplo.

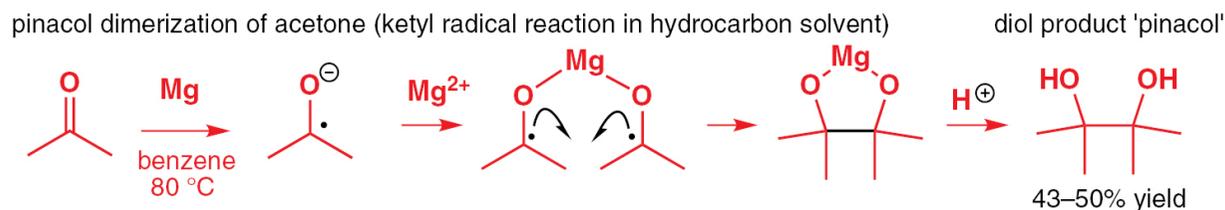


reaction of the ketyl radical anion in protic solvents

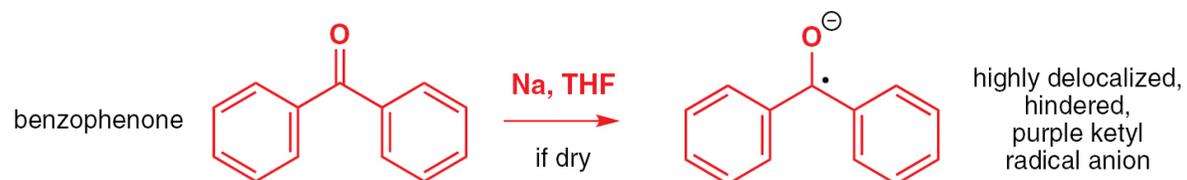


Como radicais reagem?

- Exemplos.



- Benzofenona é usada como indicador de umidade para garantir que éteres estão anidros.

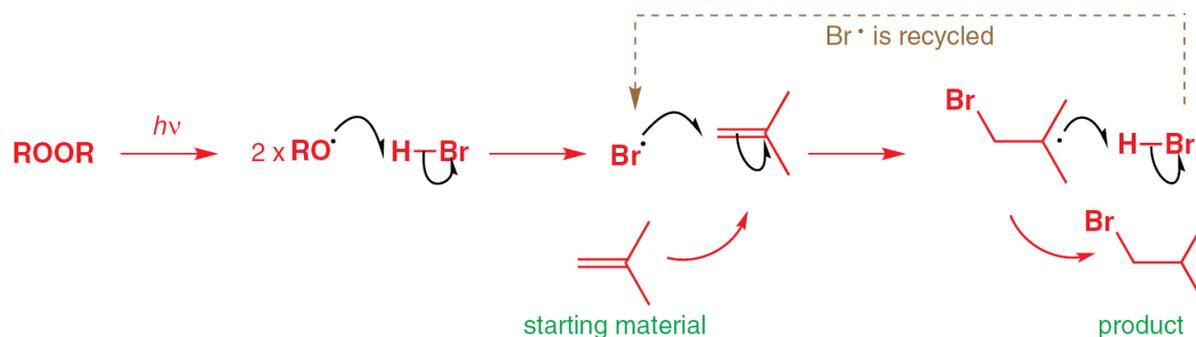
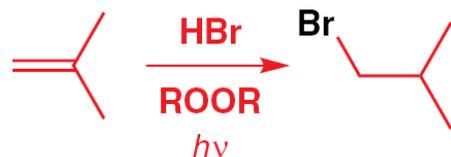
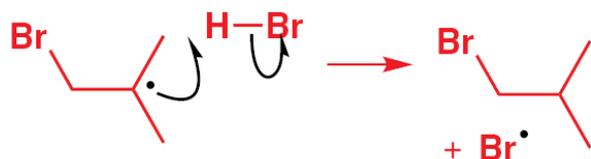




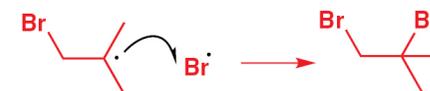
Reações Radicalares

Como radicais reagem?

- Reações em cadeia acontecem através das etapas de iniciação, propagação e término.



possible radical-radical chain termination steps



Como radicais reagem?

- Reações em cadeia acontecem através das etapas de iniciação, propagação e término.



initiation



propagation



termination

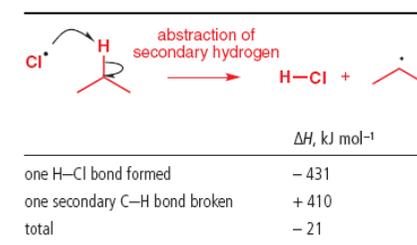
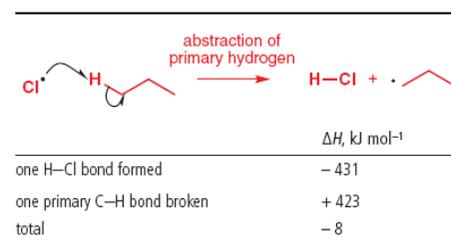
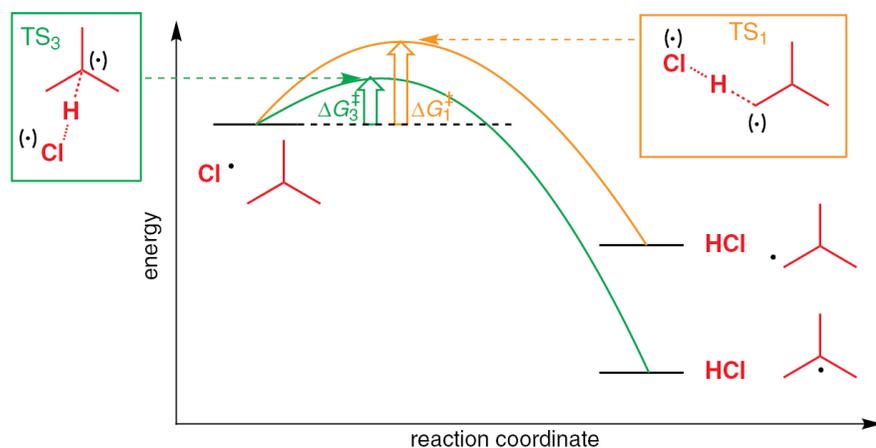
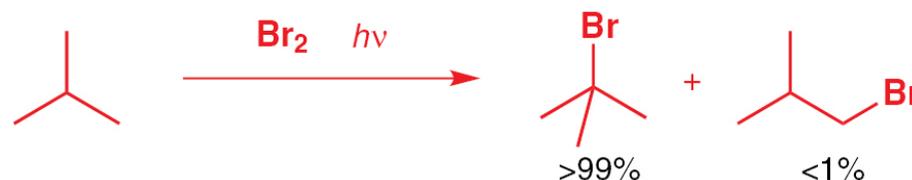


Como radicais reagem?

- A halogenação radicalar de alcanos pode levar à diversos compostos.



- A bromação radicalar de alcanos é mais seletiva do que a cloração.



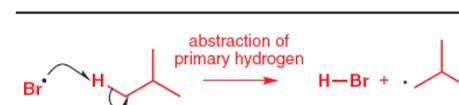
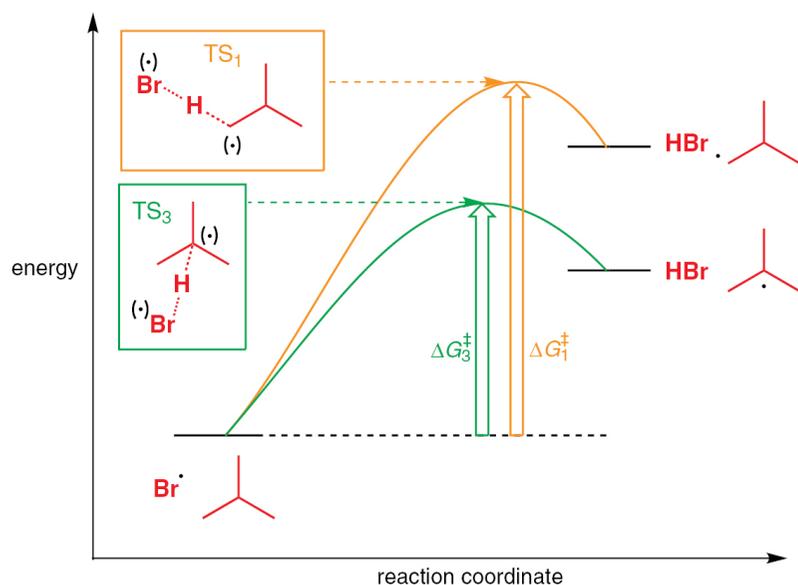
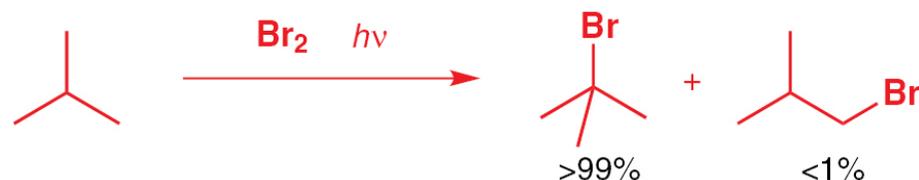
A reação de abstração de hidrogênio é **exotérmica**: ET é parecido com reagente, logo, a estabilização do produto, não influencia muito no ET.

Como radicais reagem?

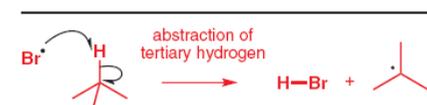
- A halogenação radicalar de alcanos pode levar à diversos compostos.



- A bromação radicalar de alcanos é mais seletiva do que a cloração.



	ΔH , kJ mol ⁻¹
one H-Br bond formed	- 366
one primary C-H bond broken	+ 423
total	+ 57



	ΔH , kJ mol ⁻¹
one H-Br bond formed	- 366
one tertiary C-H bond broken	+ 397
total	+ 31

A reação de abstração de hidrogênio é endotérmica: ET é parecido com produto, logo, a estabilização do produto, diminui a energia do ET.



Reações Radicalares

Como radicais reagem?

- A halogenação radicalar de alcanos pode levar à diversos compostos.

relative rates of radical formation by a bromine radical at 125 °C

tertiary > secondary > primary
1600 82 1



relative rates of alkyl radical formation by a chlorine radical at room temperature

tertiary > secondary > primary
5.0 3.8 1.0

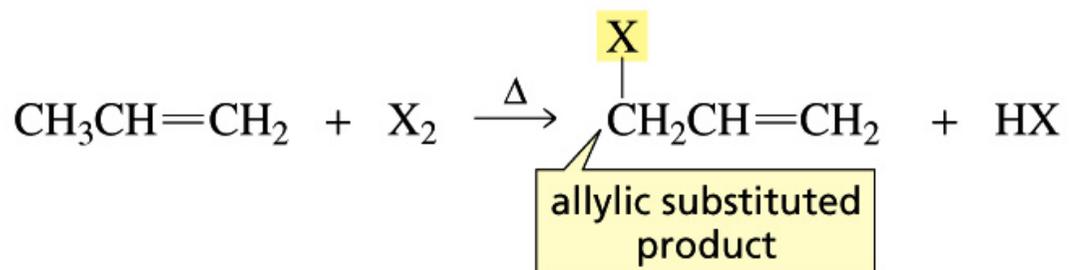
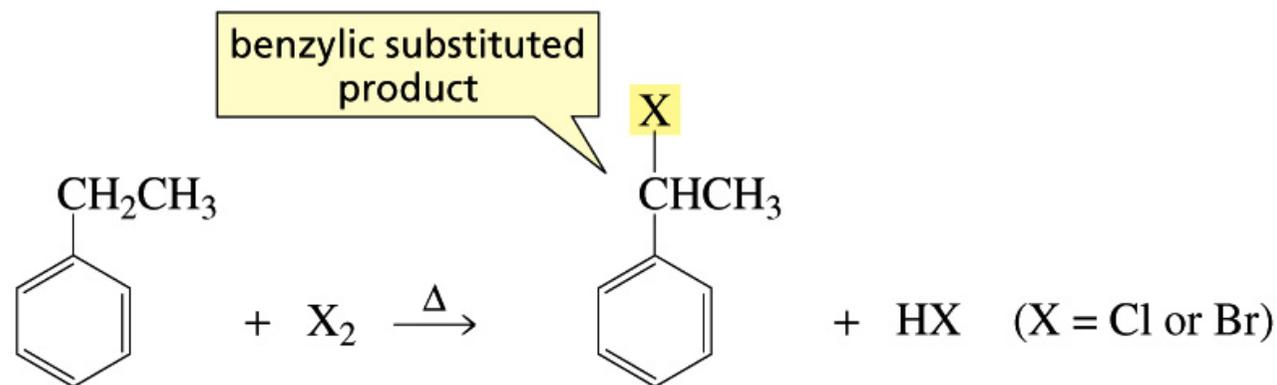




Reações Radicalares

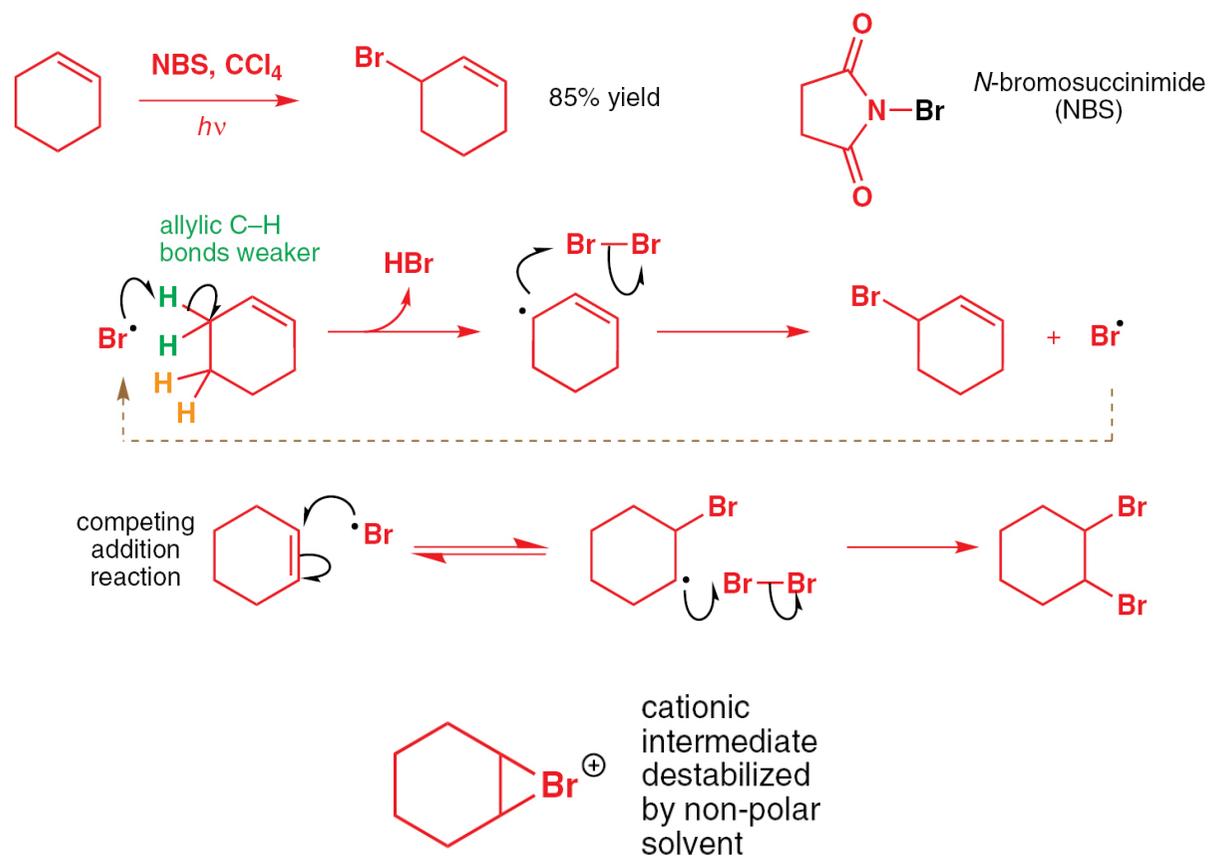
Bromação radicalar

- O Br₂ pode ser usado diretamente para bromações na posição benzílica e alílica.



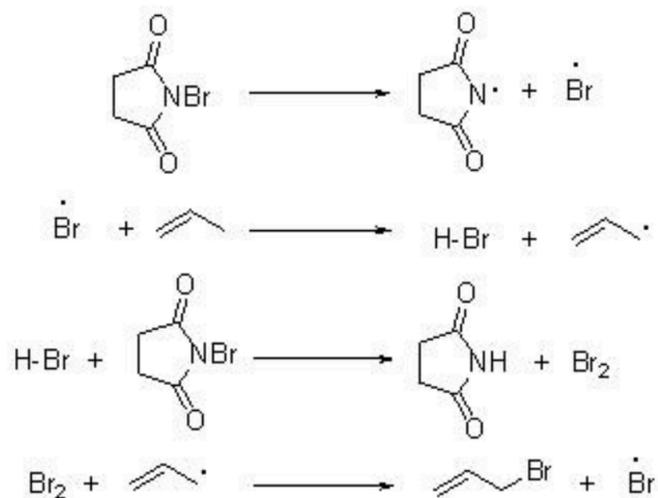
Bromação radicalar com NBS

- O NBS é um excelente reagente para bromação radicalar. Não há formação de muito HBr, nem Br₂, que poderiam atacar a dupla, caso se utilizasse Br₂.



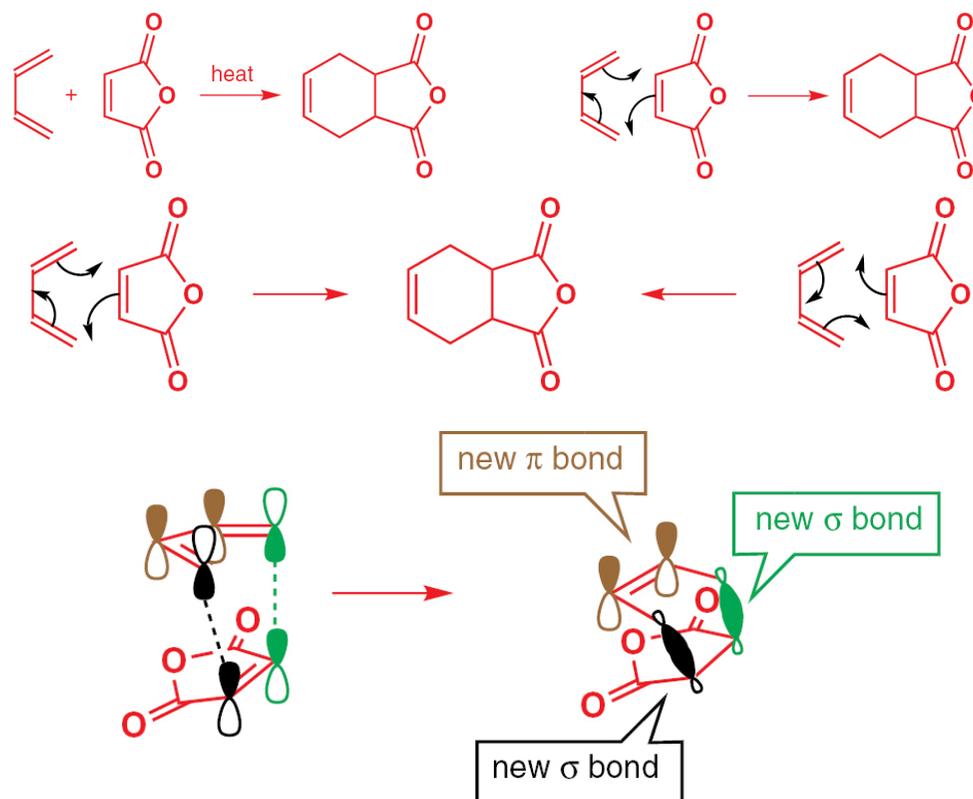
Bromação radicalar com NBS

- O NBS é um excelente reagente para bromação radicalar. Não há formação de muito HBr, nem Br₂, que poderiam atacar a dupla, caso se utilizasse Br₂.



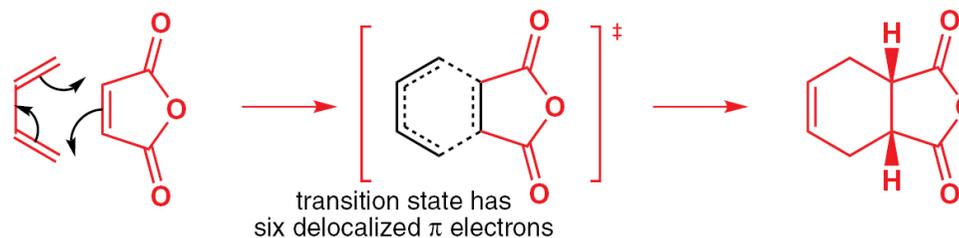
Reação Diels-Alder – Adição [4+2]

- A reação de Diels-Alder é uma reação pericíclica, na qual ligações químicas são quebradas e formadas de uma vez só, sem envolvimento de cargas e intermediários. Estas reações são inteiramente explicadas por orbitais moleculares.

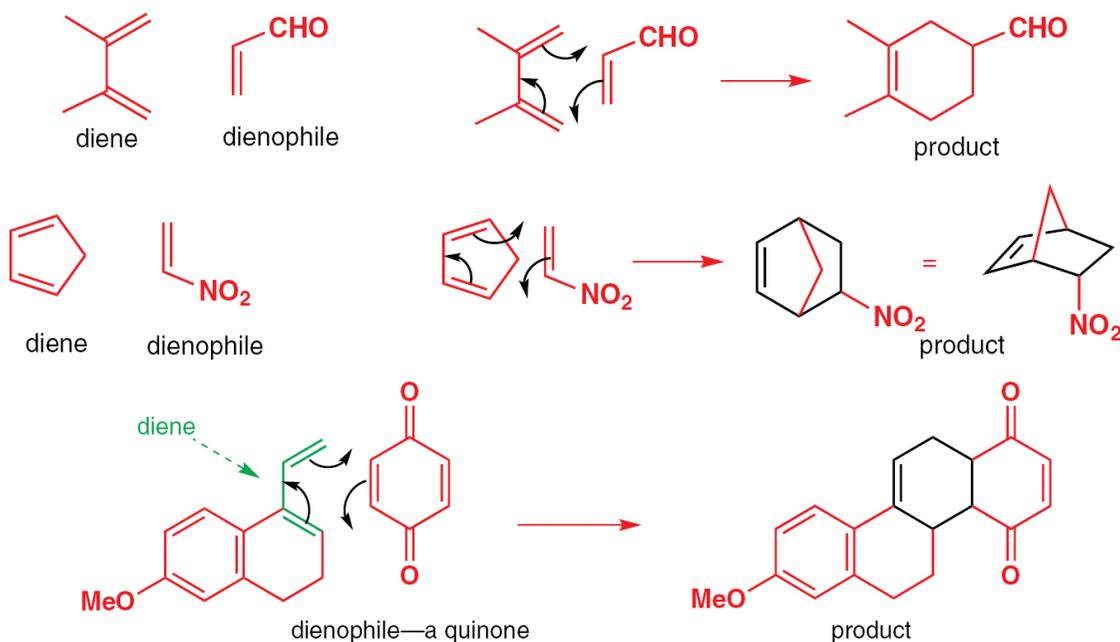
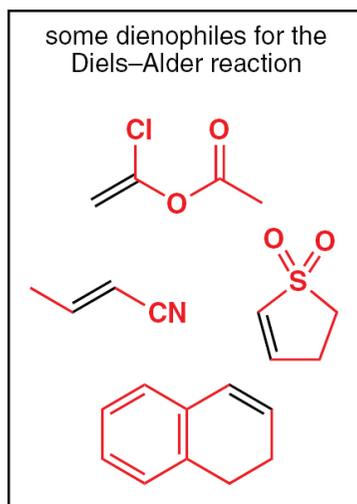


Reação Diels-Alder

- O estado de transição é aromático.

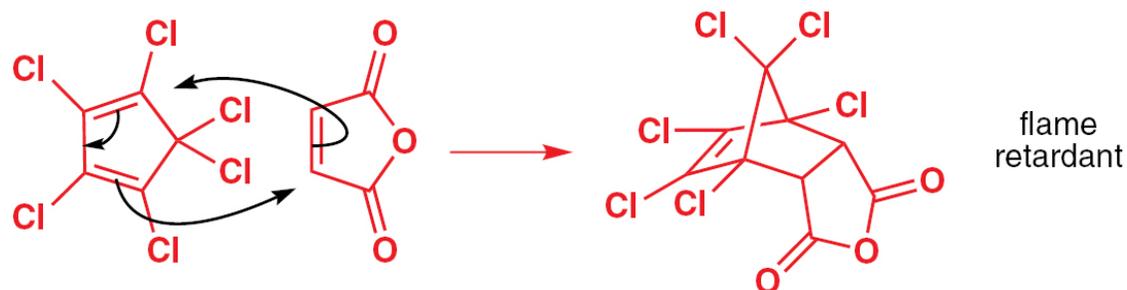
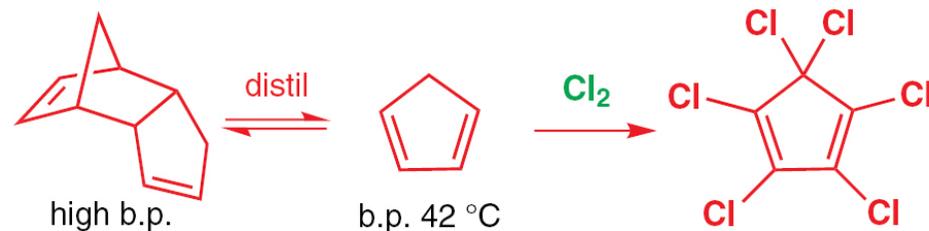
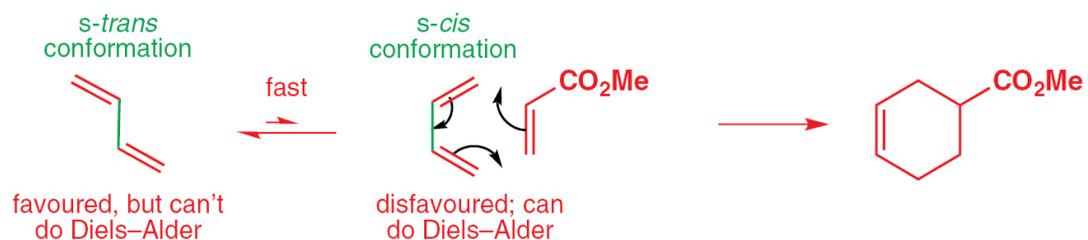
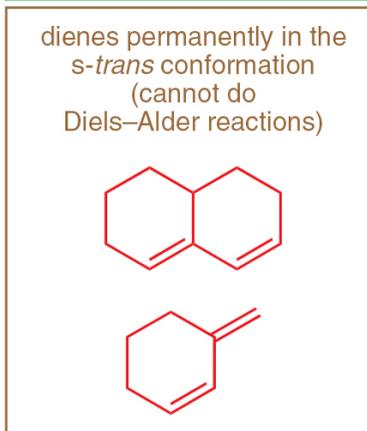
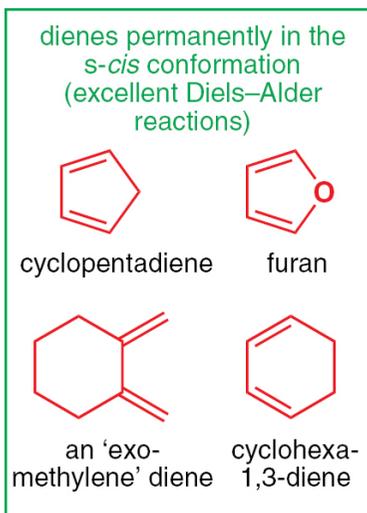


- Esta reação acontece entre um dieno e um dienófilo. Bons dienófilos possuem grupos sacadores de elétrons ligados.



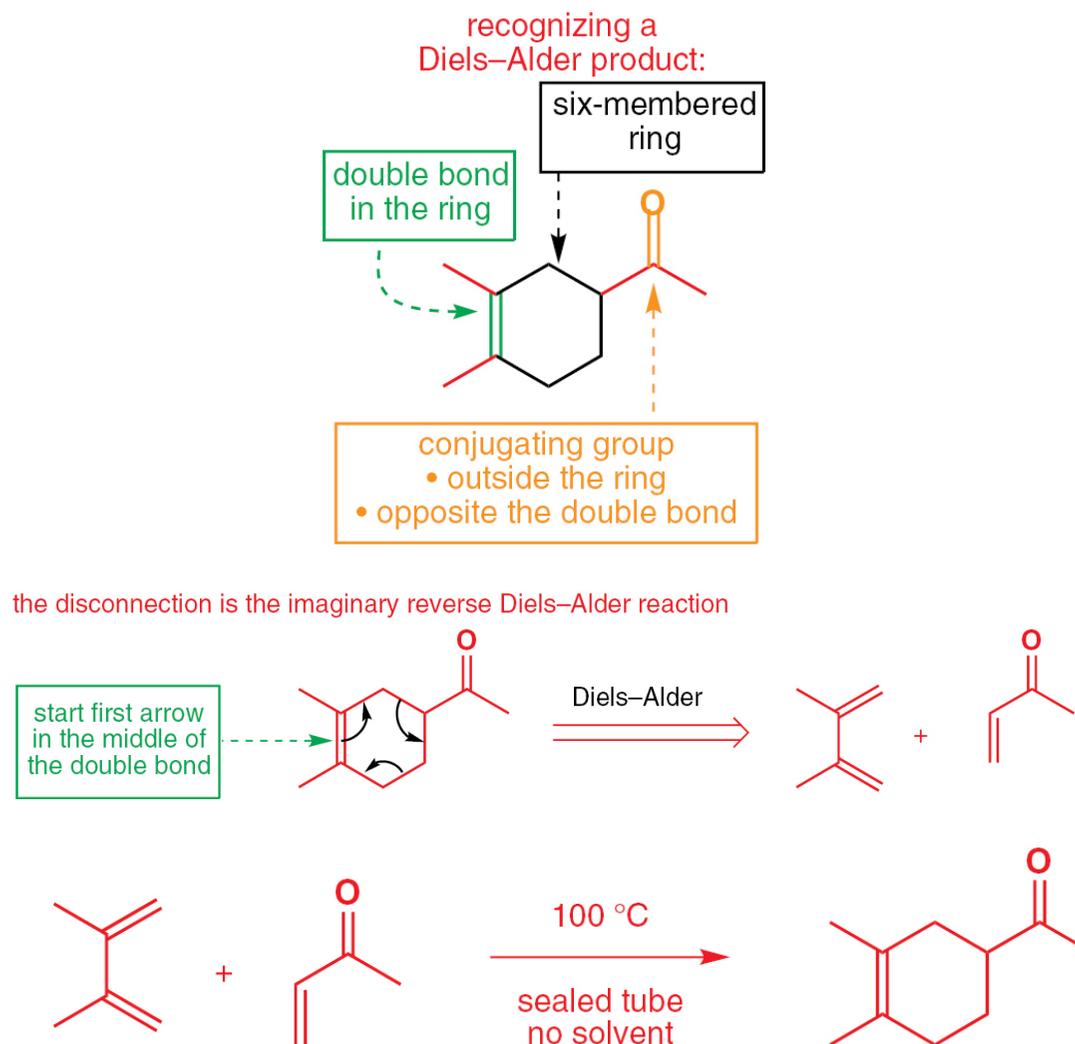
Reação Diels-Alder

- Dienos *s-cis* são necessários para a reação.



Reação Diels-Alder

- Como pensar na síntese?

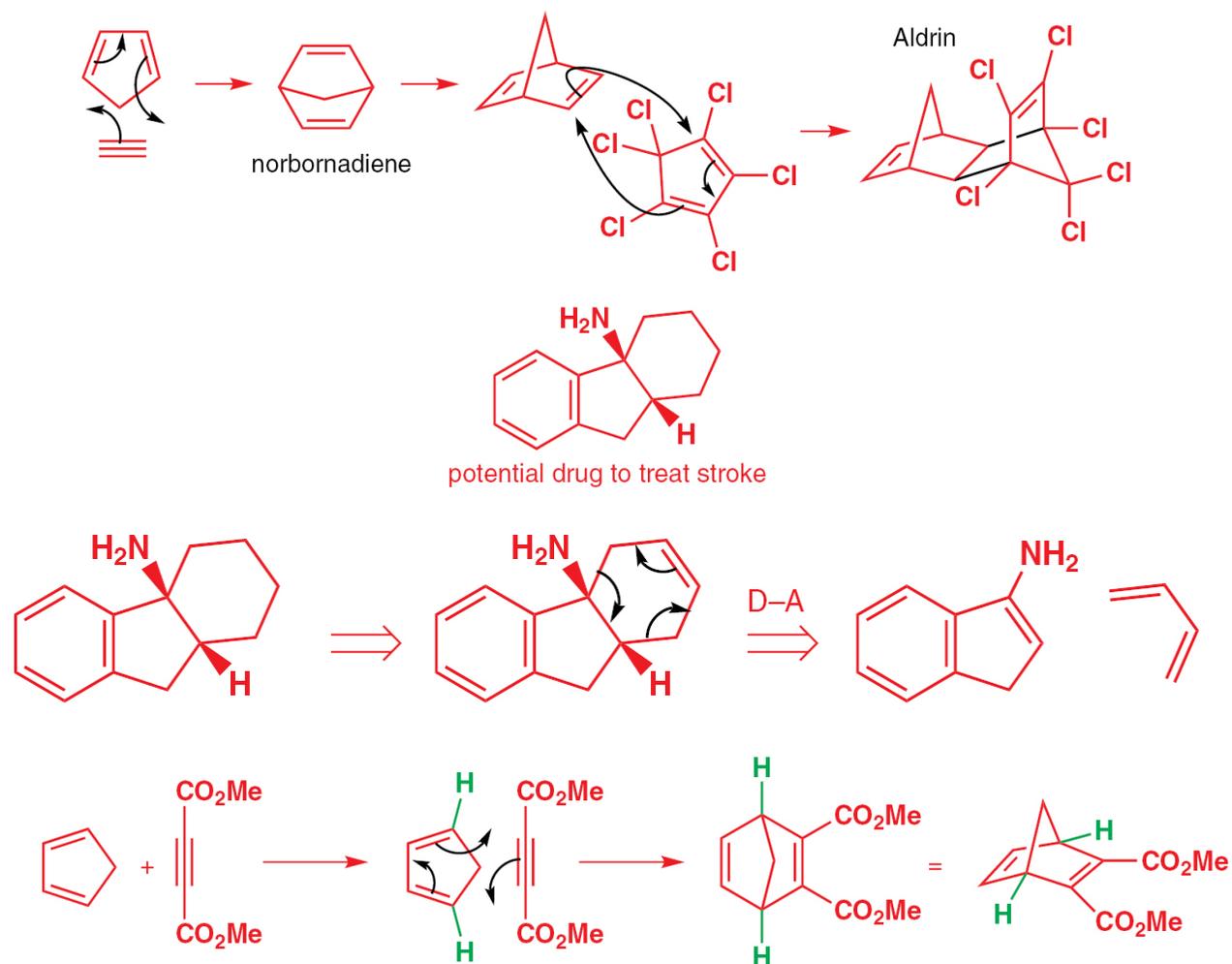




Reação de Diels-Alder

Reação Diels-Alder

- Mais exemplos

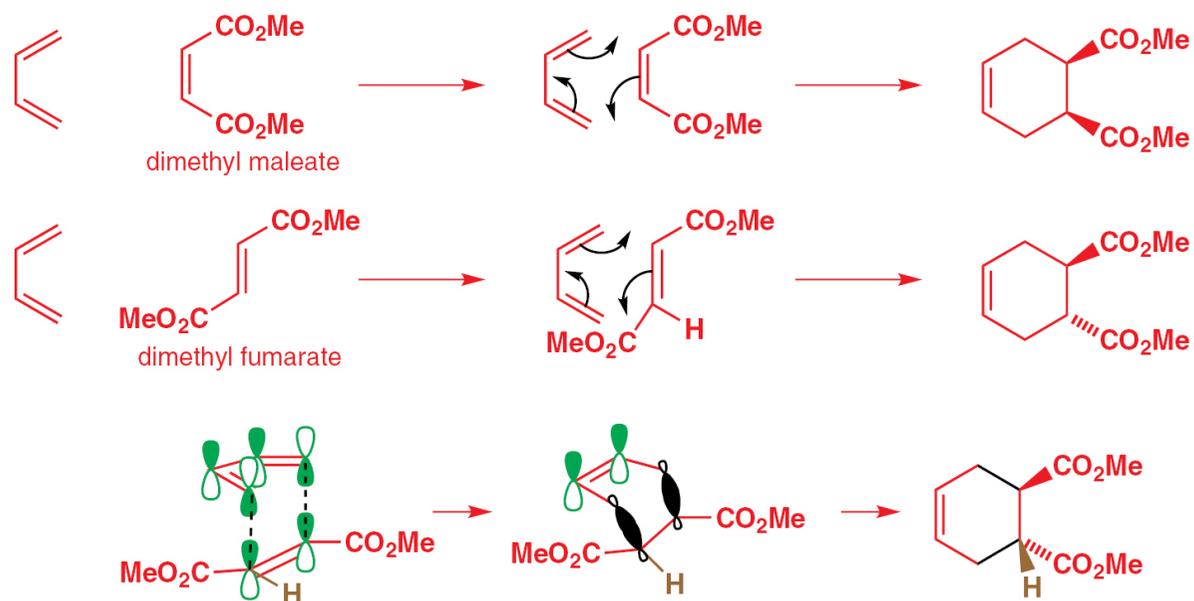




Reação de Diels-Alder

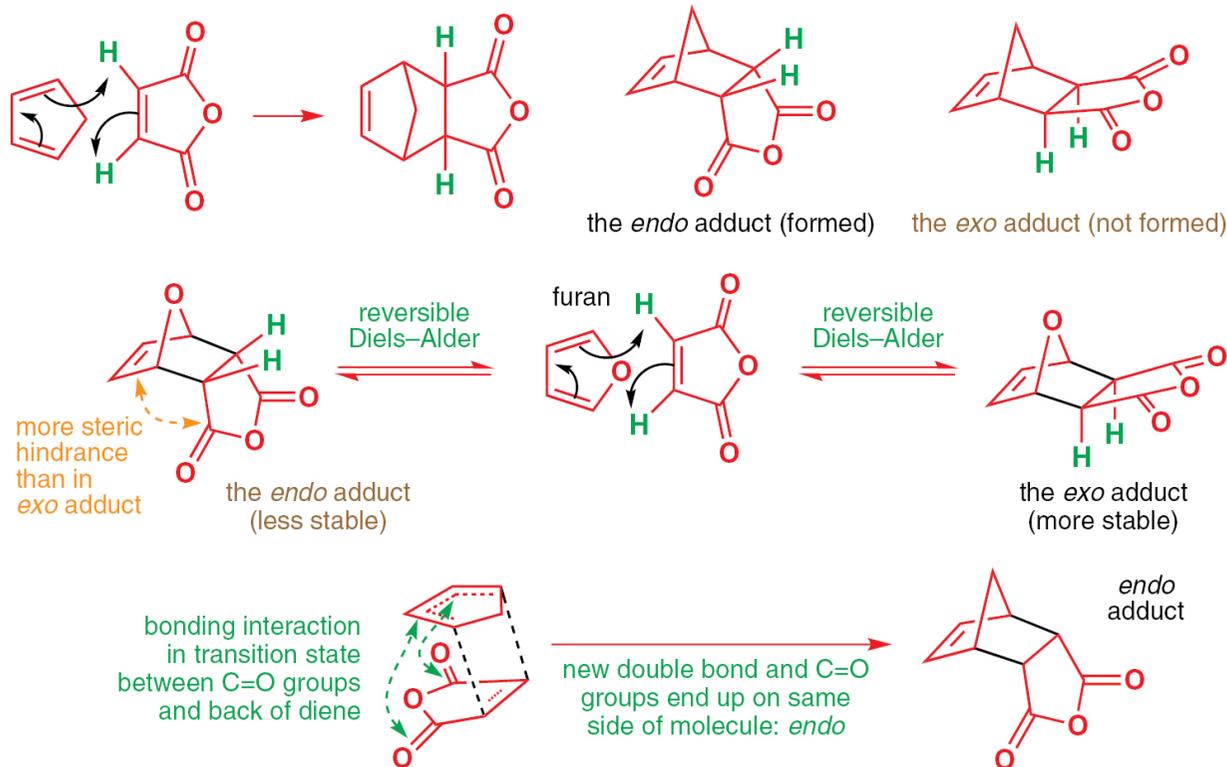
Reação Diels-Alder | Estereoquímica

- A reação de Diels-Alder é estereoespecífica, ou seja, partindo de um reagente com estereoquímica definida, somente um dos possíveis estereoisômeros é produzido.



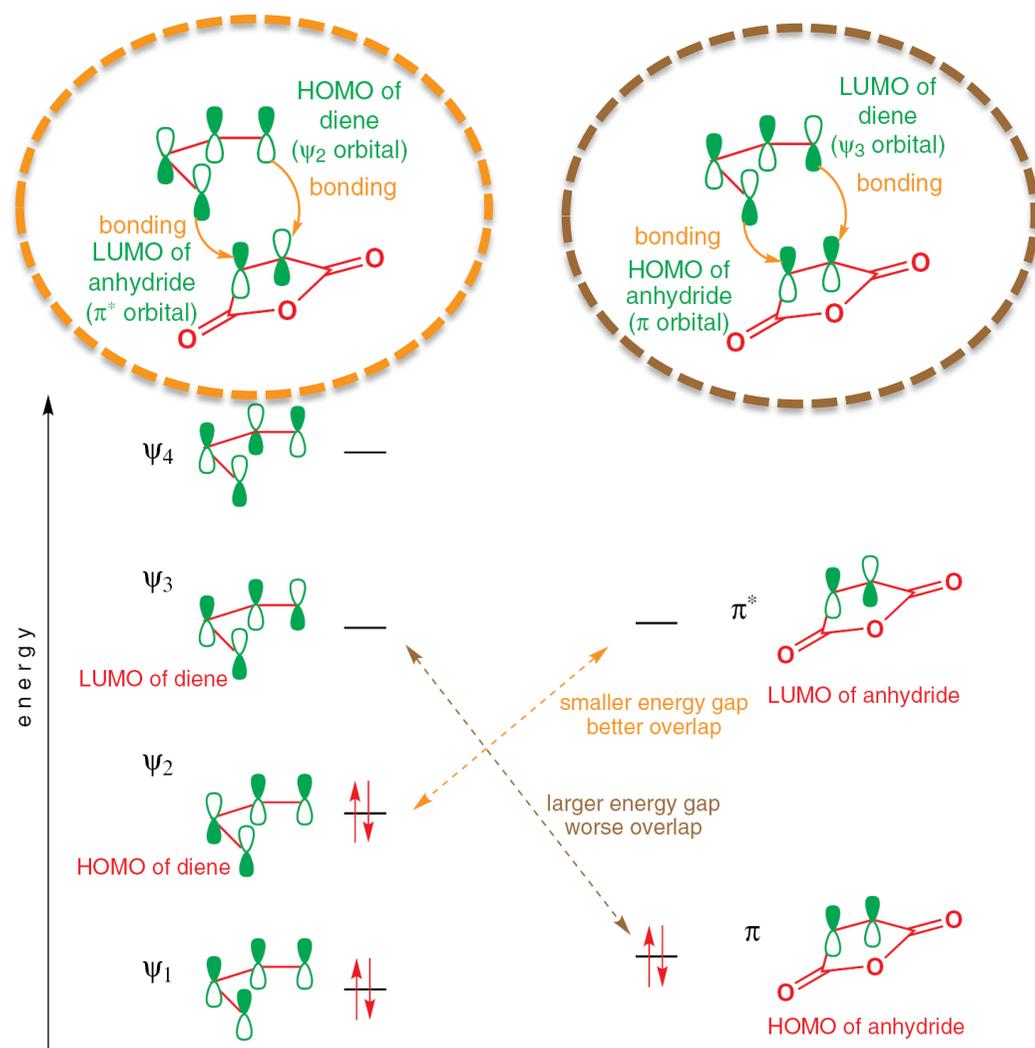
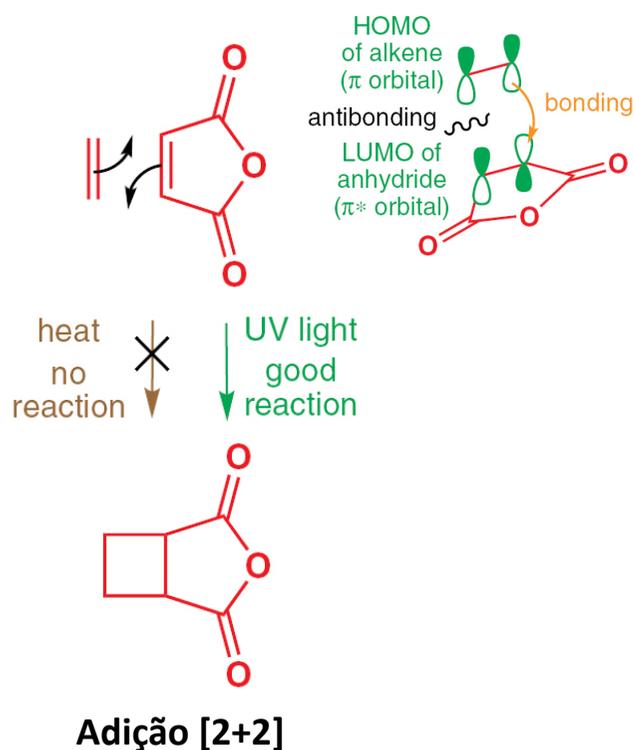
Reação Diels-Alder | Regra *endo*

- A reação de Diels-Alder forma o produto *endo* (menos estável e produto cinético) e não o *exo* (mais estável e produto termodinâmico).



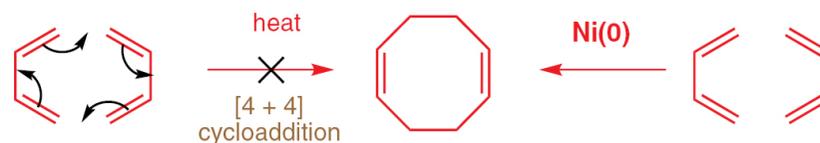
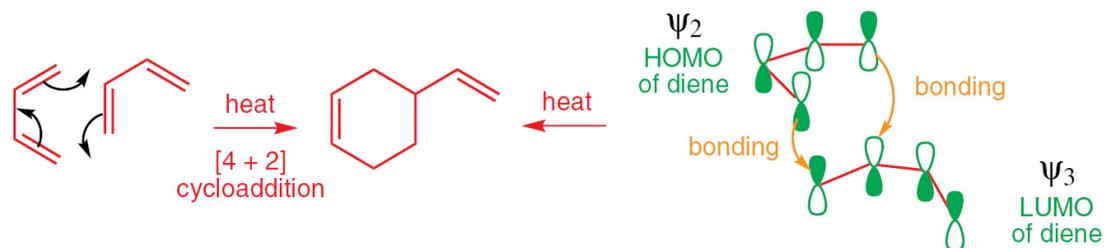
Reação Diels-Alder | Orbitais de Fronteira

- Por que a reação de Diels-Alder funciona tão bem? Por que deve haver um grupo conjugado ao dienófilo? Como a estereoquímica é tão previsível? Por que o produto cinético é preferencial?



Reação Diels-Alder | Orbitais de Fronteira

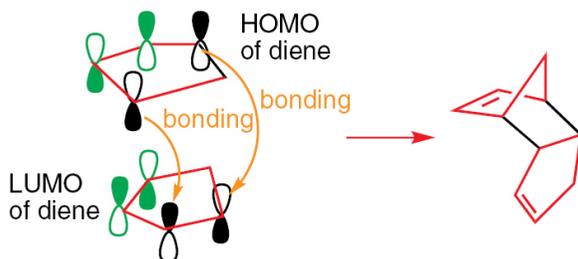
- Explicação sobre a função: cicloadição térmica [4+2].



- Explicação da regra *endo*:



orbital interactions leading to new bonds



orbital interactions favouring *endo* product

