



# **QFL0342 - Reatividade dos Compostos Orgânicos**

## **Aula 9. Reações Radicalares**

**Cassius V. Stevani**



# Literatura

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

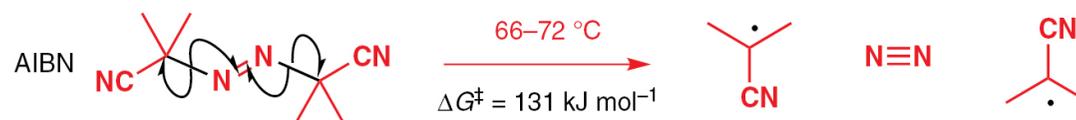


## Radicais

- $\Delta H$  de ligação menores indicam a possibilidade de clivagem homolítica.

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

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

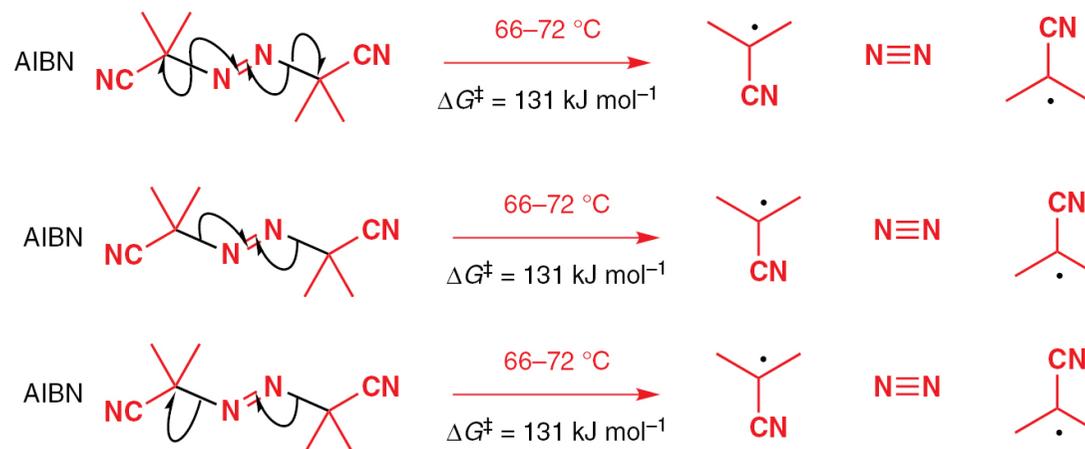




# Reações Radicalares

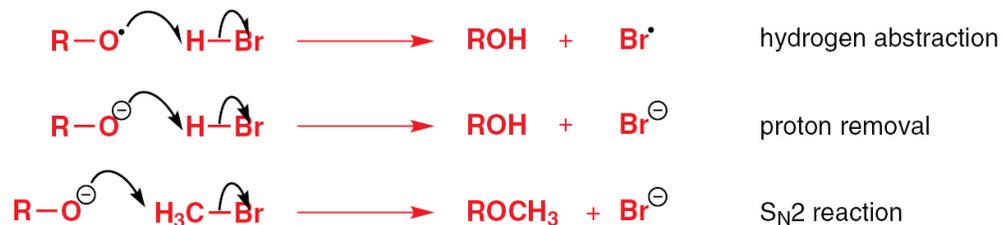
## Radicais

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

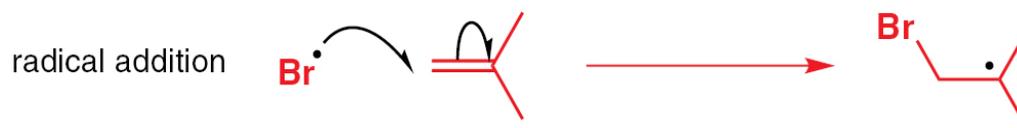


## Tipos de reação com radicais

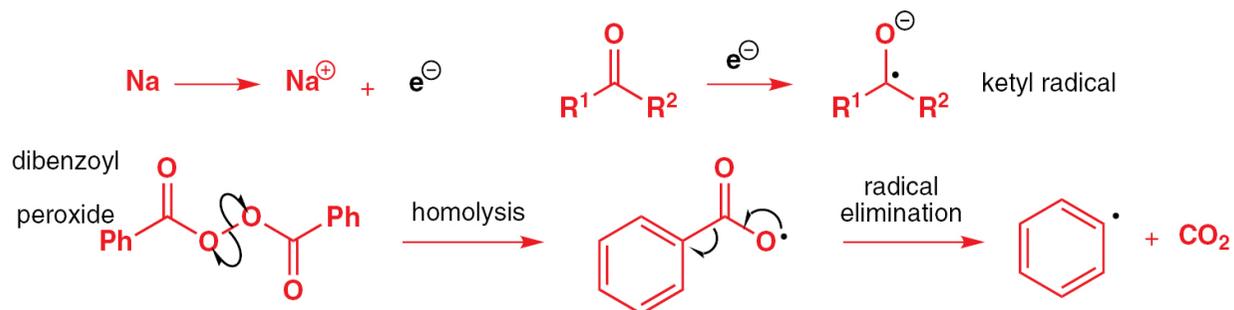
- Radicais podem abstrair hidrogênio.



- 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.

Radicals form from spin-paired molecules by:

- homolysis of weak  $\sigma$  bonds, e.g.



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



Radicals form from other radicals by:

- substitution (abstraction)



- addition

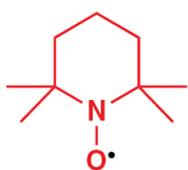
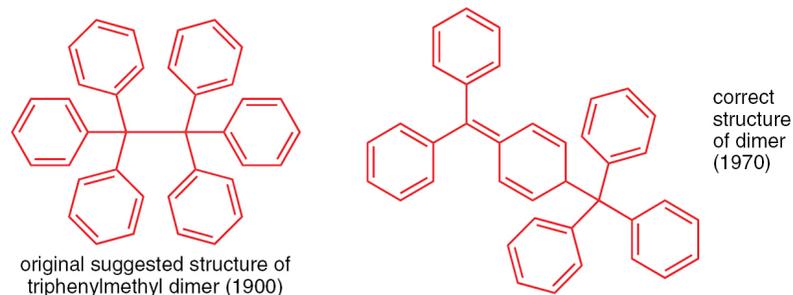
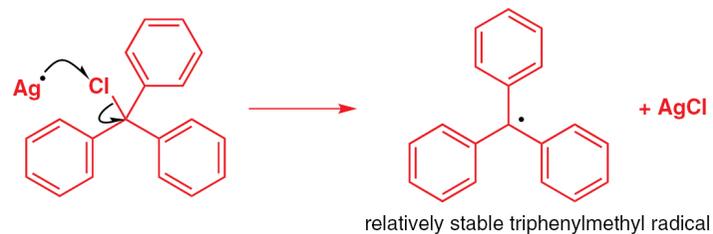


- elimination (homolysis)

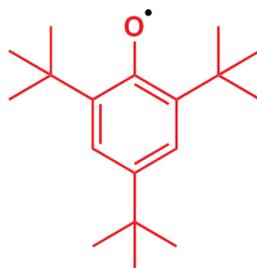


## Estabilidade de radicais

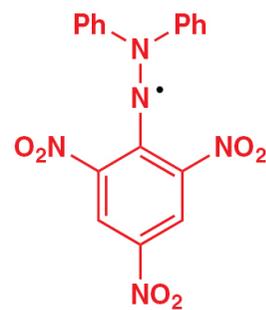
- A maioria dos radicais é instável, mas nem todos.



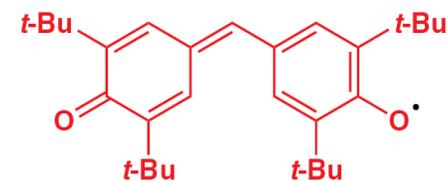
TEMPO  
tetramethylpiperidine *N*-oxide  
m.p. 36–38 °C



dark blue solid  
m.p. 97 °C



violet crystals



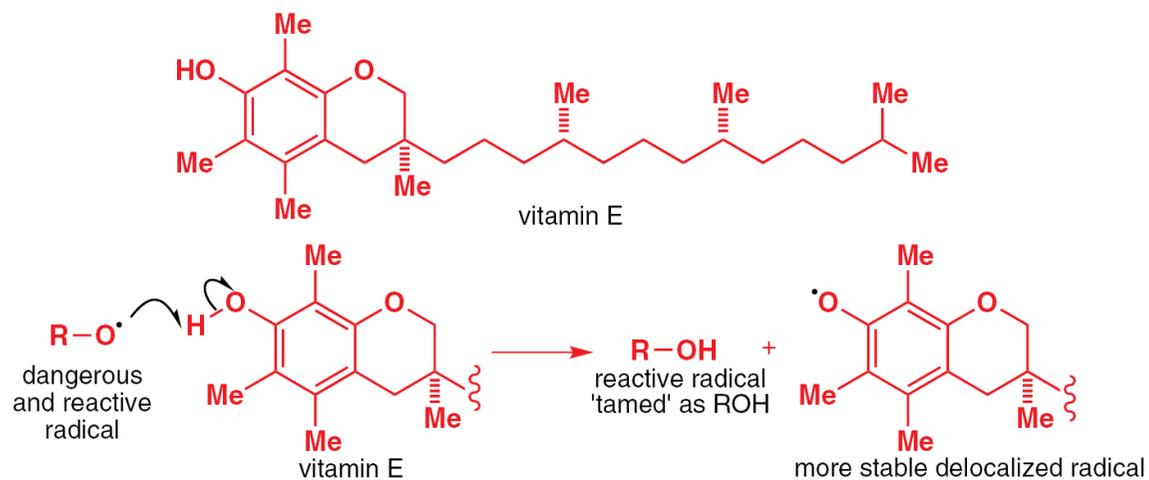
galvinoxyl  
m.p. 158–189 °C



# Reações Radicalares

## Estabilidade de radicais

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

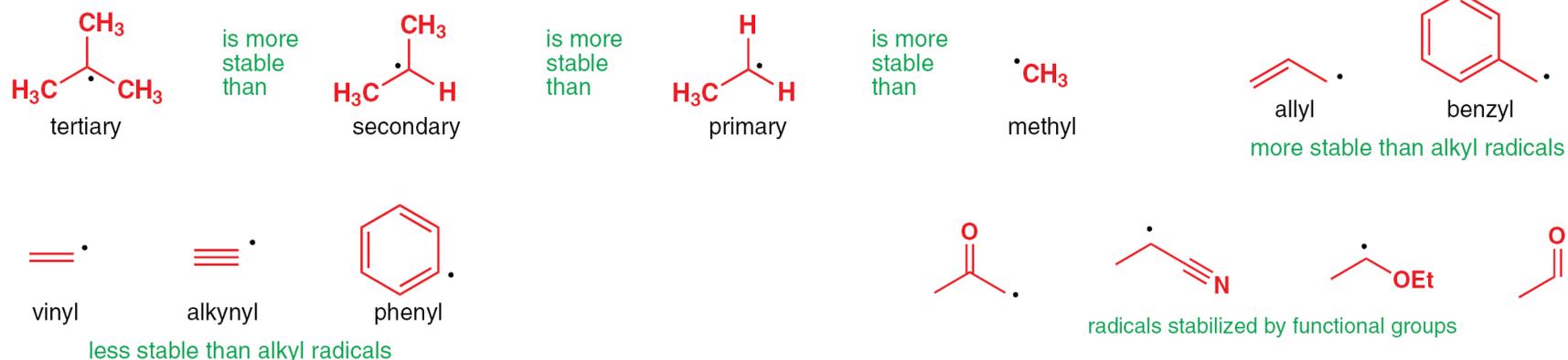




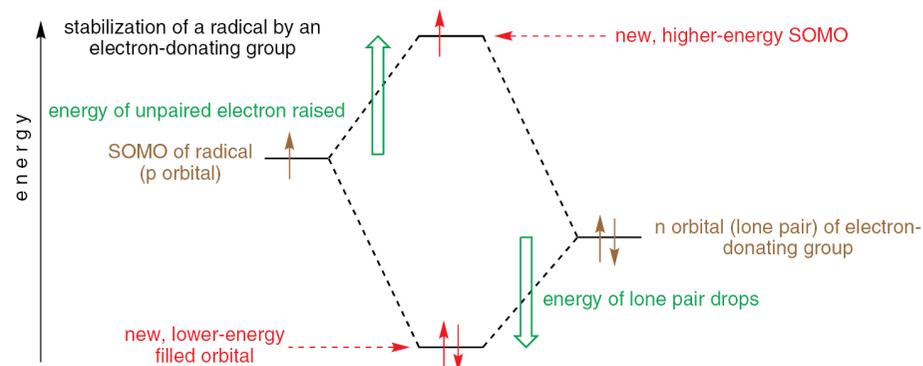
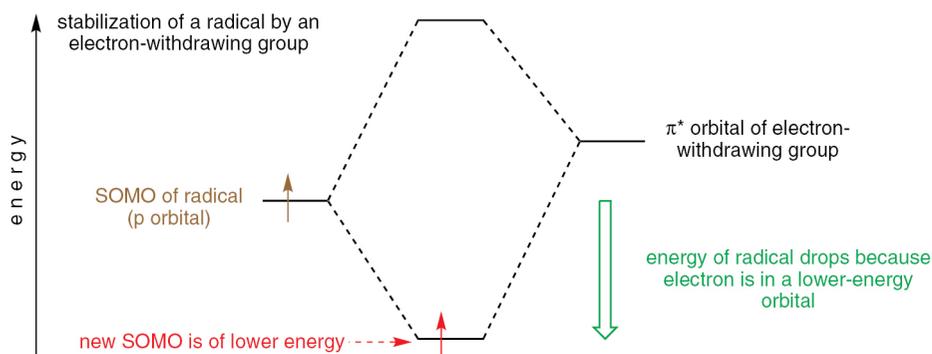
# Reações Radicalares

## Estabilidade de radicais

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



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



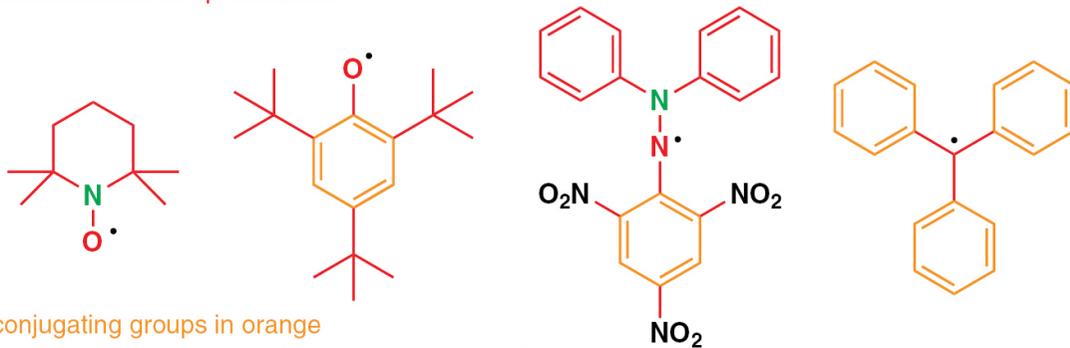


# Reações Radicalares

## 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





# Reações Radicalares

## Como radicais reagem?

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



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

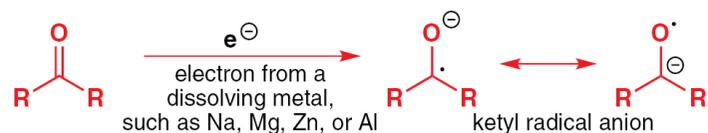
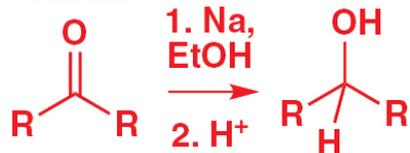


- radical  $\rightarrow$  new radical + spin-paired molecule

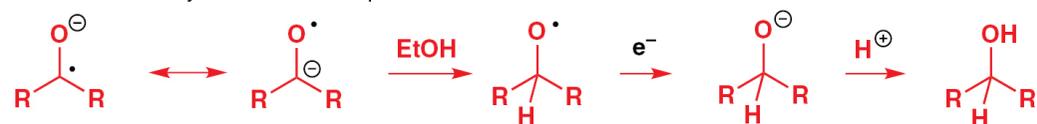


- Exemplo.

overall:

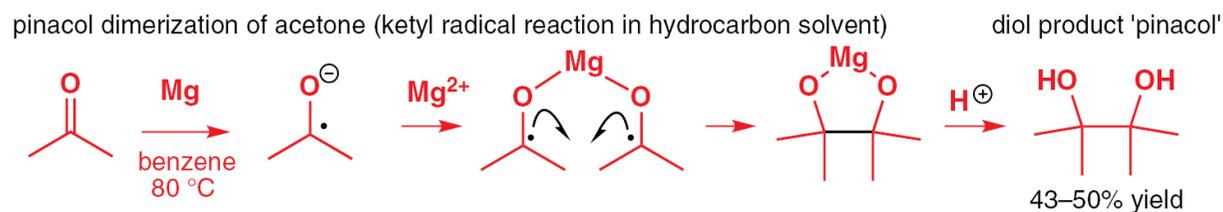


reaction of the ketyl radical anion in protic solvents

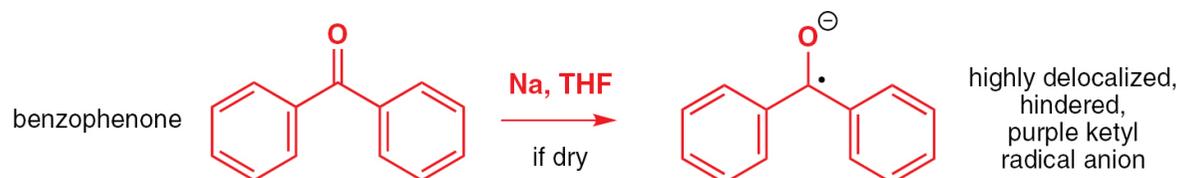


## Como radicais reagem?

- Exemplos.



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

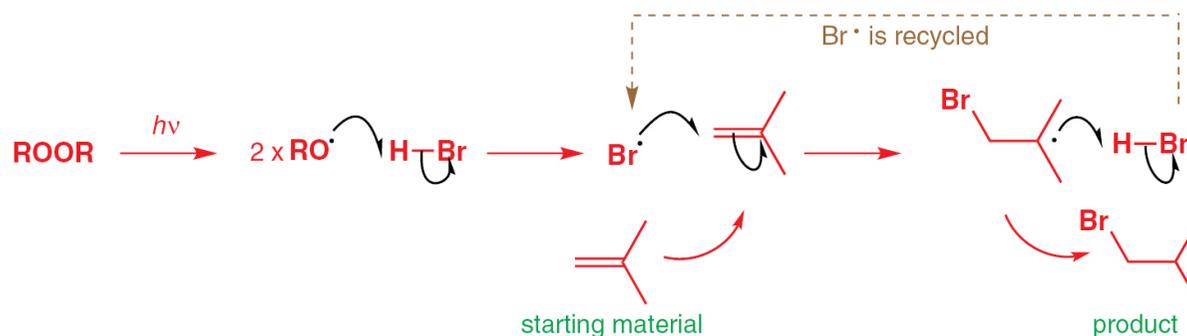
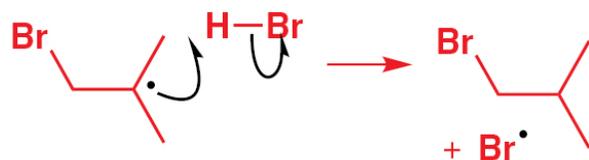
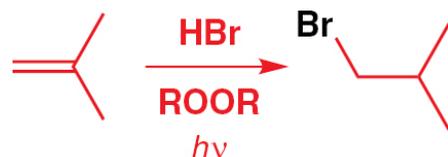




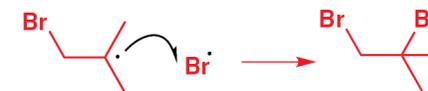
# Reações Radicalares

## Como radicais reagem?

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



possible radical-radical chain termination steps

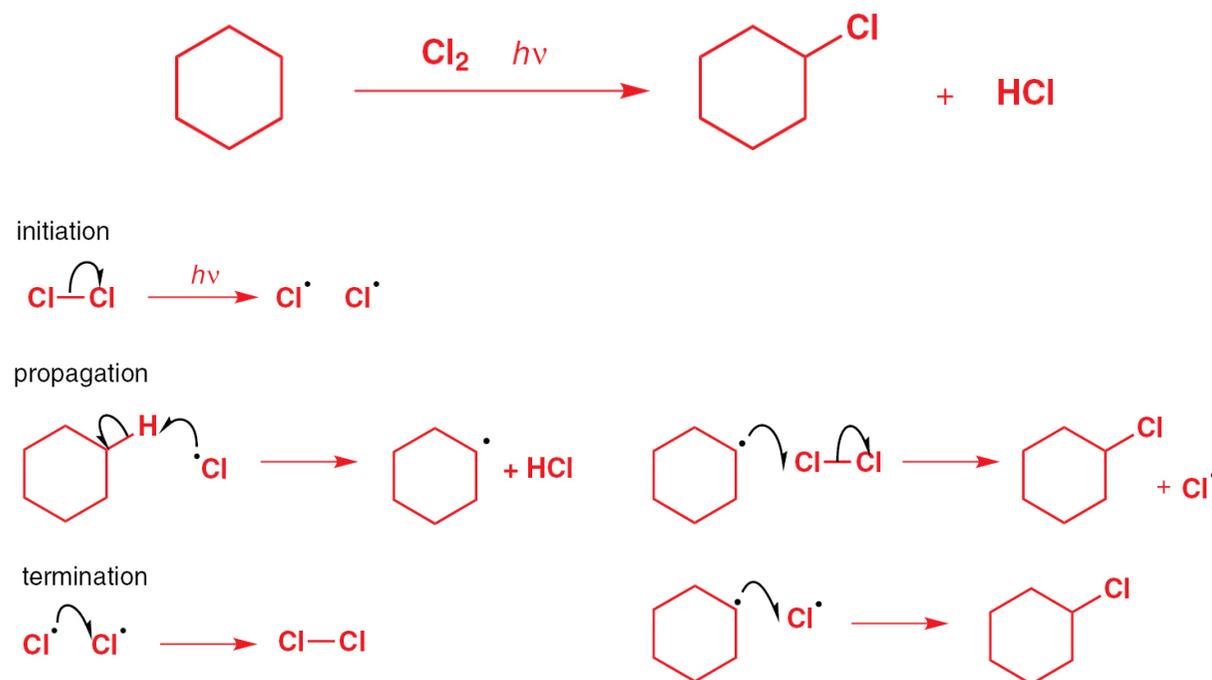




# Reações Radicalares

## Como radicais reagem?

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

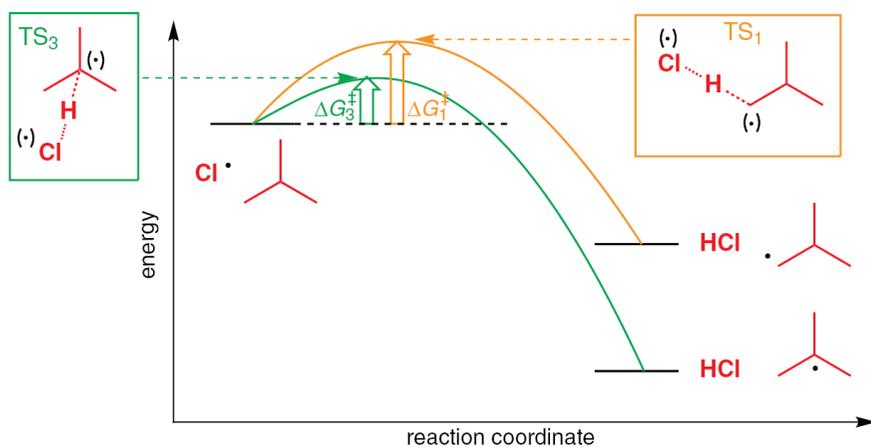
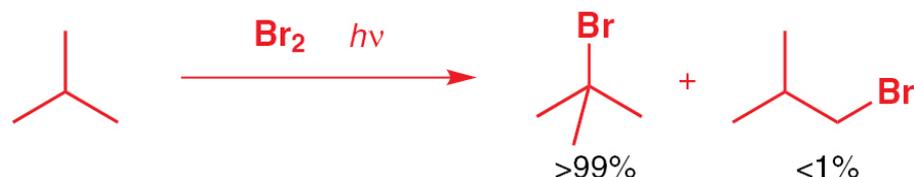


## Como radicais reagem?

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



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



abstraction of primary hydrogen		abstraction of secondary hydrogen	
one H-Cl bond formed	- 431	one H-Cl bond formed	- 431
one primary C-H bond broken	+ 423	one secondary C-H bond broken	+ 410
total	- 8	total	- 21

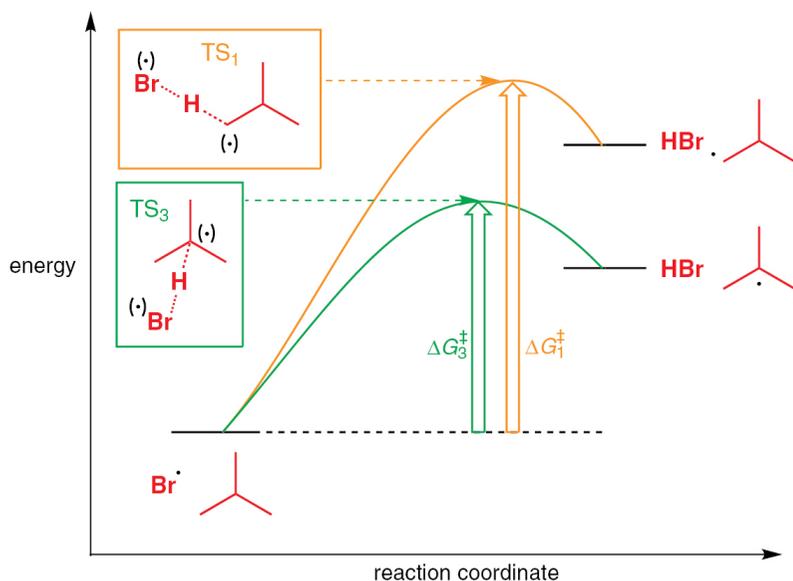
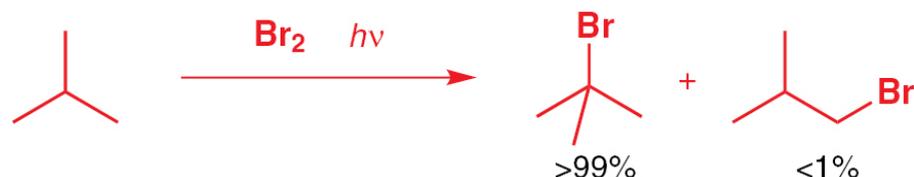
A reação de abstração de hidrogênio é **exotérmica**: ET é parecido com reagente, logo, a estabilização do produto, não influencia muito no ET.

## 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.



abstraction of primary hydrogen

$$\text{Br}^\bullet + \text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2 \longrightarrow \text{H}-\text{Br} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$$

	$\Delta H, \text{ kJ mol}^{-1}$
one H-Br bond formed	- 366
one primary C-H bond broken	+ 423
total	+ 57

abstraction of tertiary hydrogen

$$\text{Br}^\bullet + \text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \longrightarrow \text{H}-\text{Br} + \cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$$

	$\Delta H, \text{ kJ mol}^{-1}$
one H-Br bond formed	- 366
one tertiary C-H bond broken	+ 397
total	+ 31

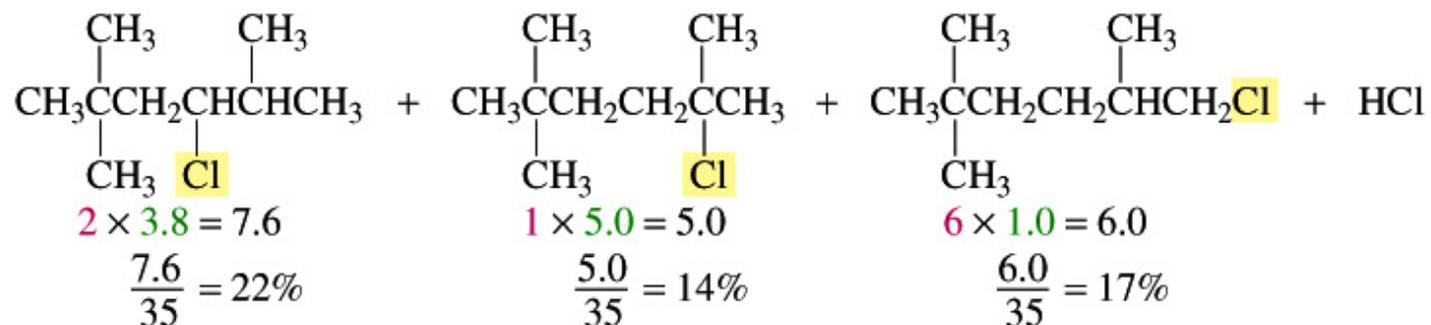
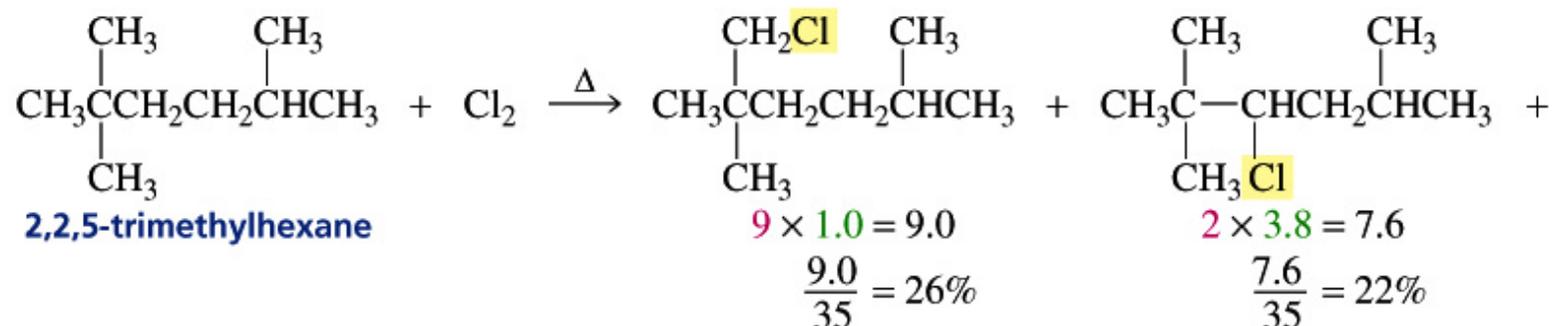
A reação de abstração de hidrogênio é endotérmica: ET é parecido com produto, logo, a estabilização do produto, diminui a energia do ET.





# Reações Radicalares

## Como radicais reagem?





# 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

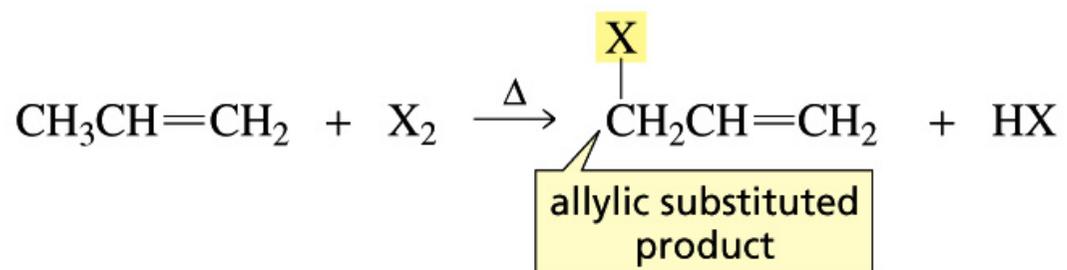
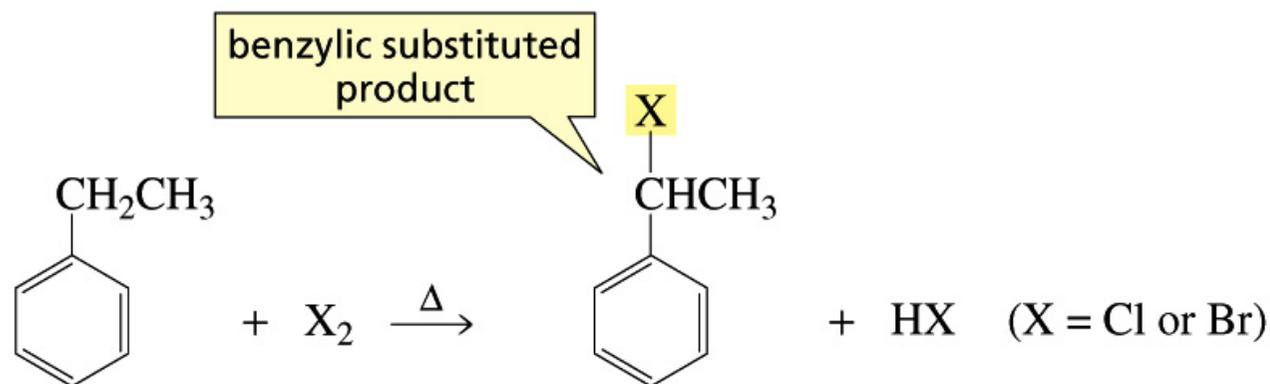




# Reações Radicalares

## Bromação radicalar

- O Br<sub>2</sub> pode ser usado diretamente para bromações na posição benzílica e alílica.

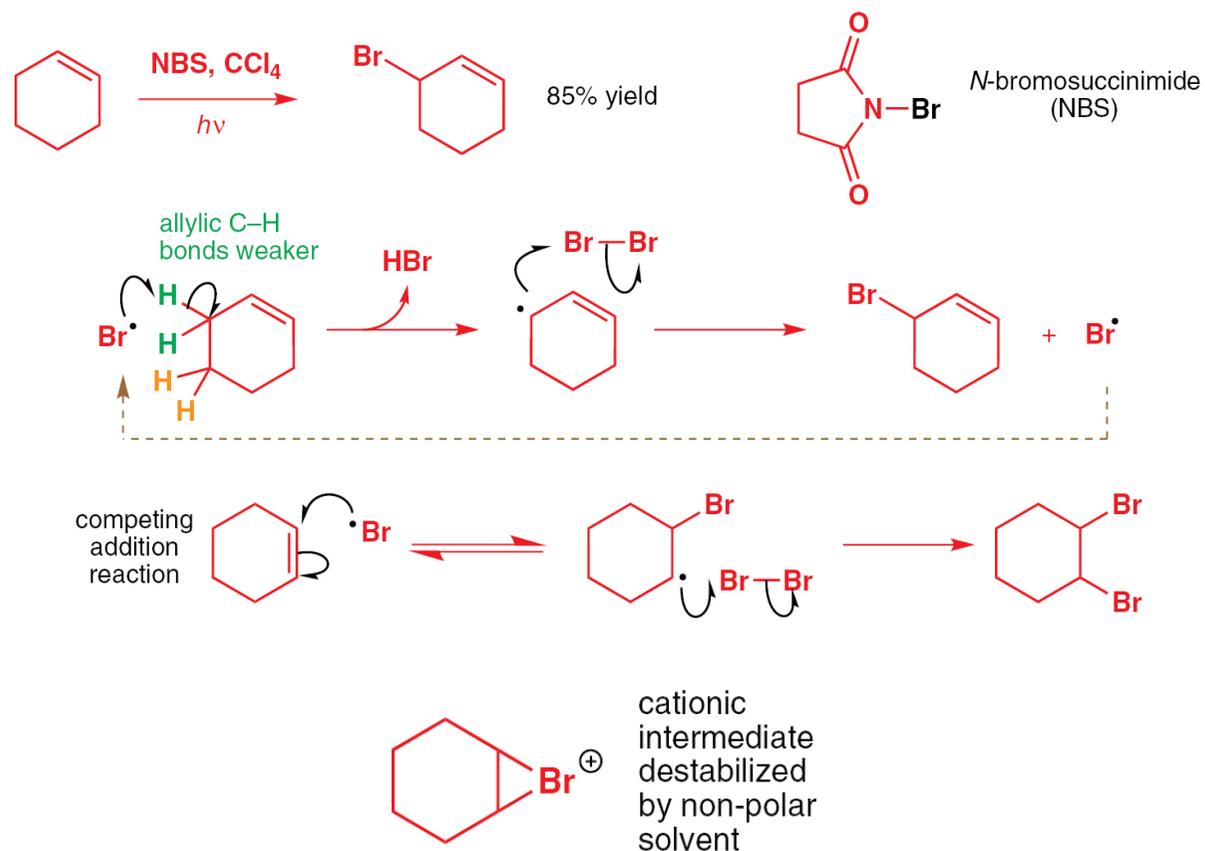




# Reações Radicalares

## Bromação radicalar com NBS

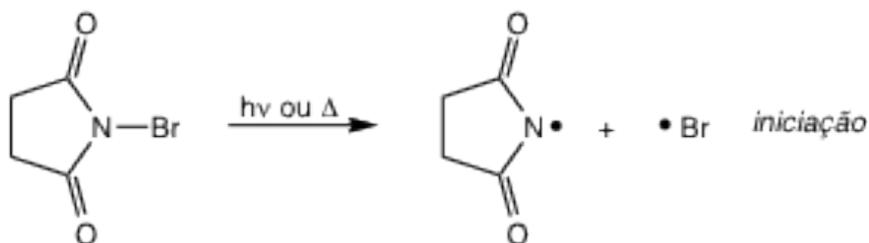
- O NBS é um excelente reagente para bromação radicalar. Não há formação de muito HBr, nem Br<sub>2</sub>, que poderiam atacar a dupla, caso se utilizasse Br<sub>2</sub>.



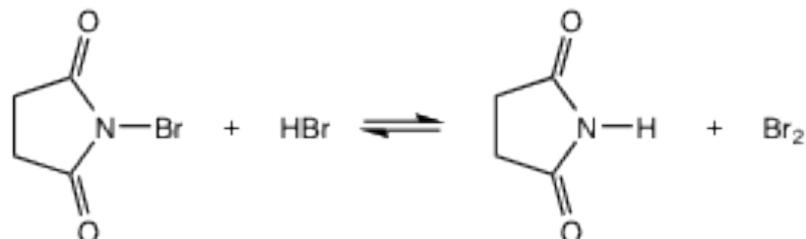
## Bromação radicalar com NBS

- O NBS é um excelente reagente para bromação radicalar. Não há formação de muito HBr, nem Br<sub>2</sub>, que poderiam atacar a dupla, caso se utilizasse Br<sub>2</sub>.

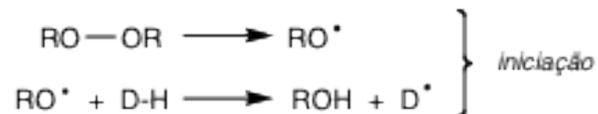
### Iniciado por luz ou calor



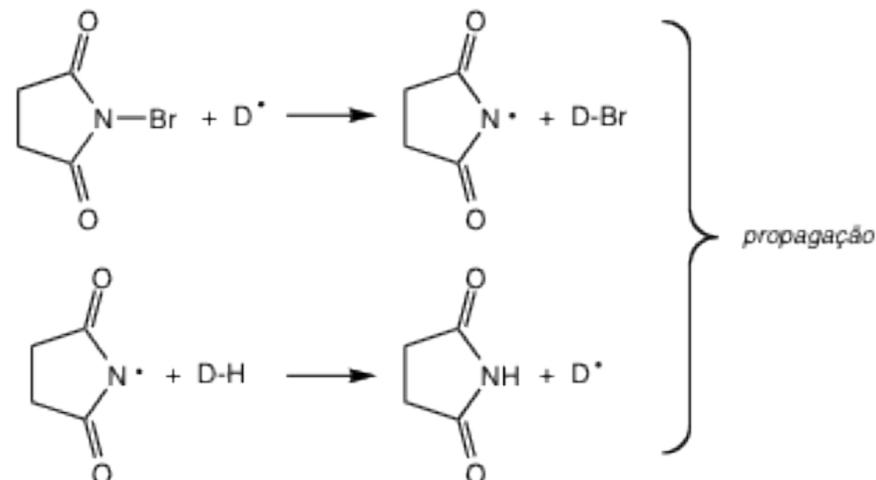
D-H: doador de hidrogênio



### Iniciado peróxidos



D-H: composto orgânico doador de hidrogênio





# Reações Radicalares

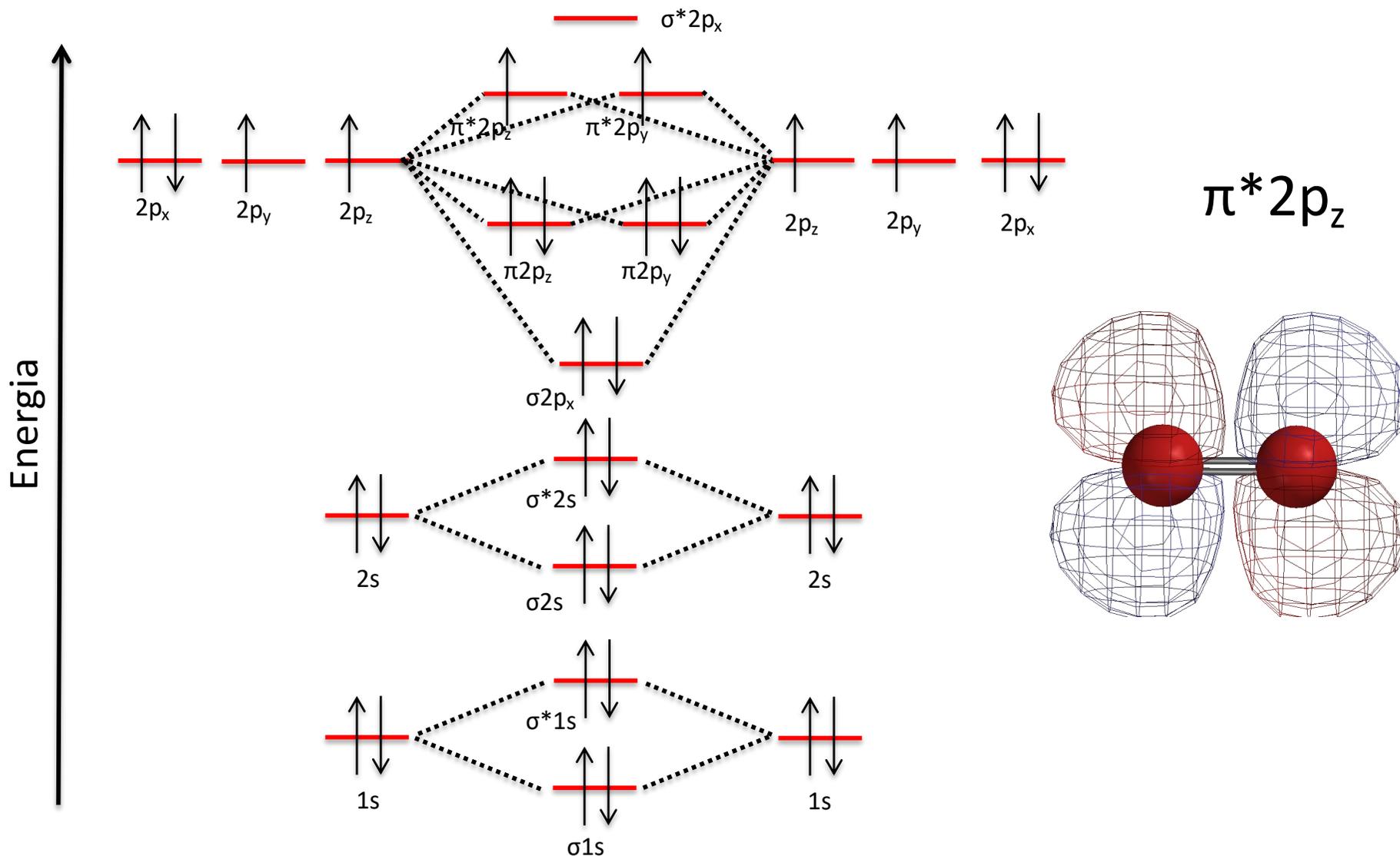
## Processos ambientais e bioquímicos

- Reações radicalares estão envolvidas em diversos processos, como em: a) remediação de solos contaminados por hidrocarbonetos, b) reações de polimerização, c) reações na atmosfera, d) degradação de lignina por fungos, e) diversos processos bioquímicos e fisiológicos, como lipoperoxidação, estresse oxidativo, envelhecimento, mutações e doenças.



# Reações Radicalares

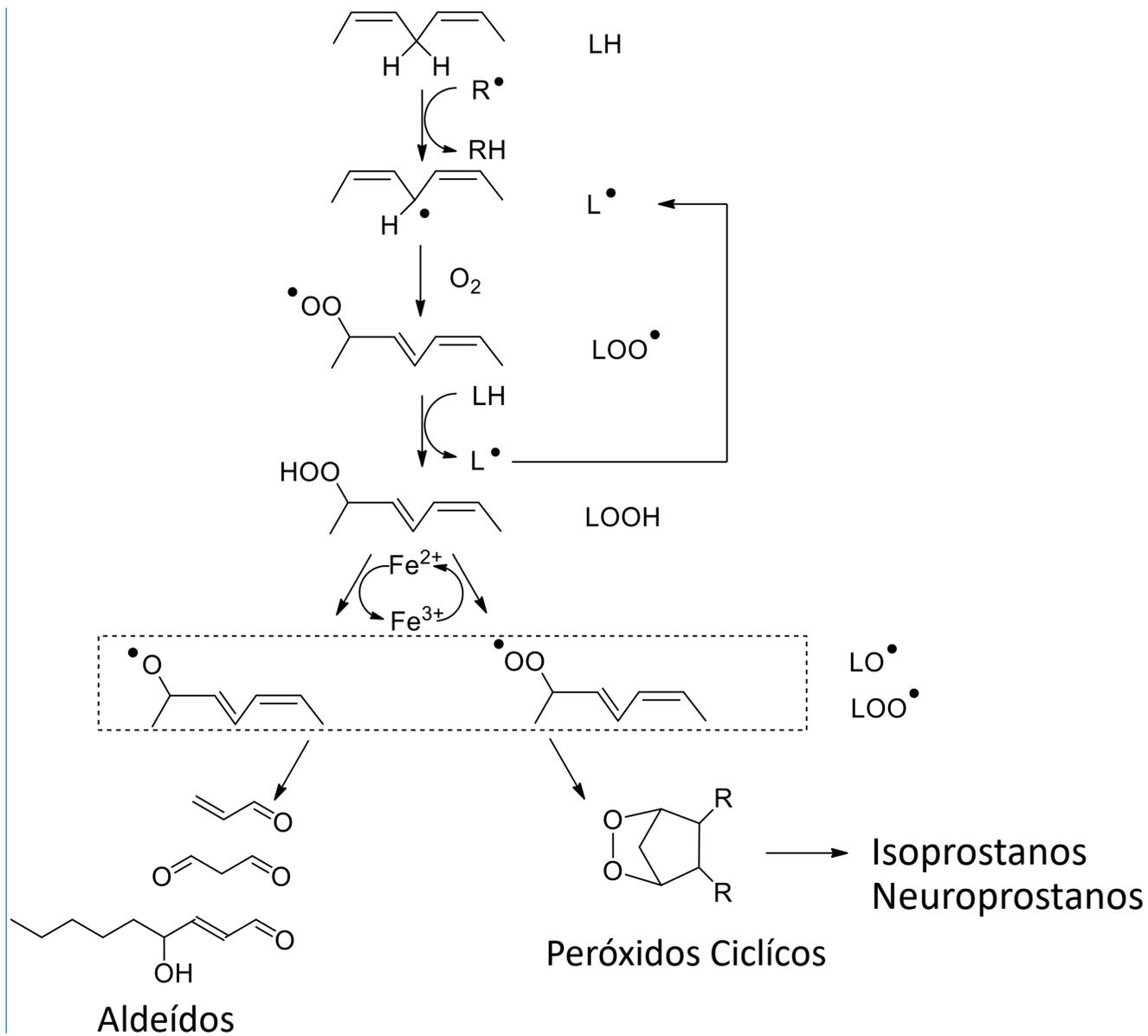
## Distribuição eletrônica do O<sub>2</sub>, um birradical





# Reações Radicalares

## Lipoperoxidação





# Reações Radicalares

## Formação de Smog fotoquímico

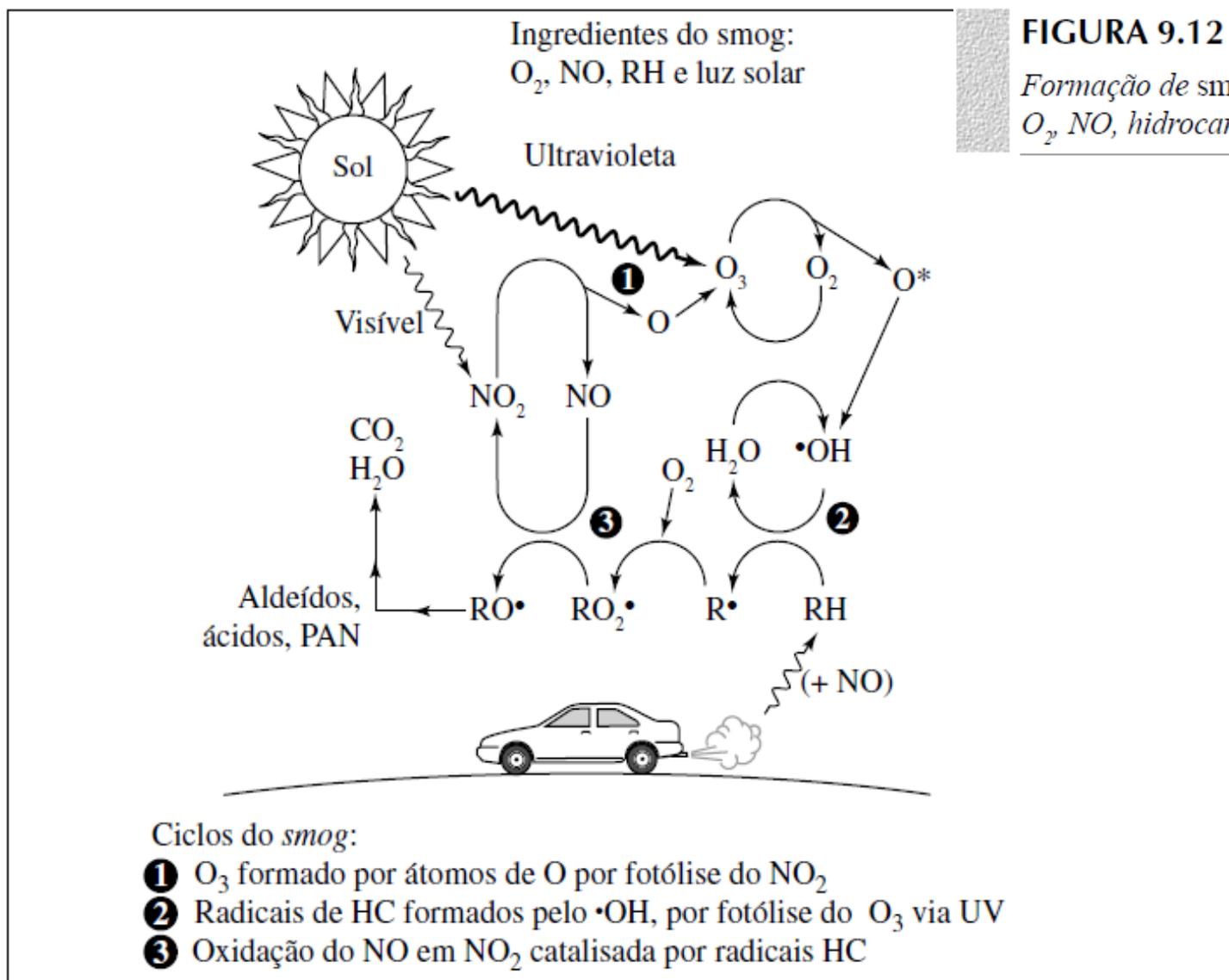


FIGURA 9.12

Formação de smog com origem em  $O_2$ , NO, hidrocarboneto e luz solar.