

Reações de Radicais

Substituição Radicalar

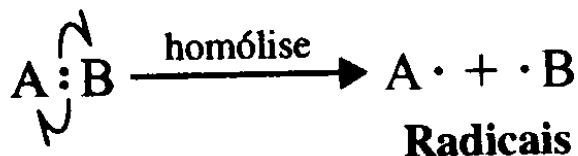
Formação de Radicais

Halogenação e Combustão:

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

Clivagem Homolítica:

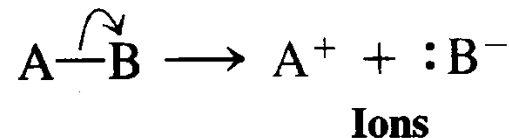
Em uma homólise cada átomo fica com um elétron da ligação covalente:



Clivagem Heterolítica:

Resulta na formação de íons:

Heterolytic Cleavage



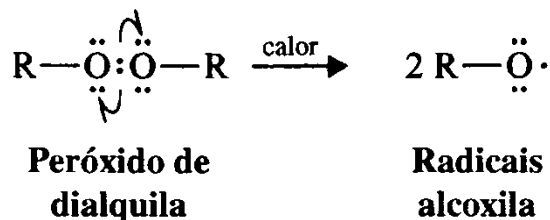
Exemplo? Em que tipo de solvente ocorre?

Formação de Radicais

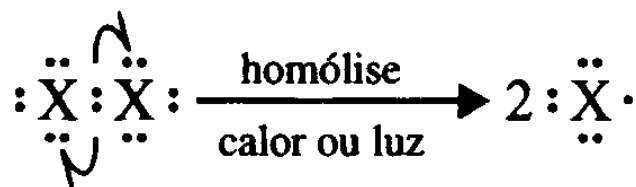
Radicais são formados pela quebra homolítica de reações relativamente fracas.

Exemplos:

a) Peróxidos:



b) Halogênios:



Setas:

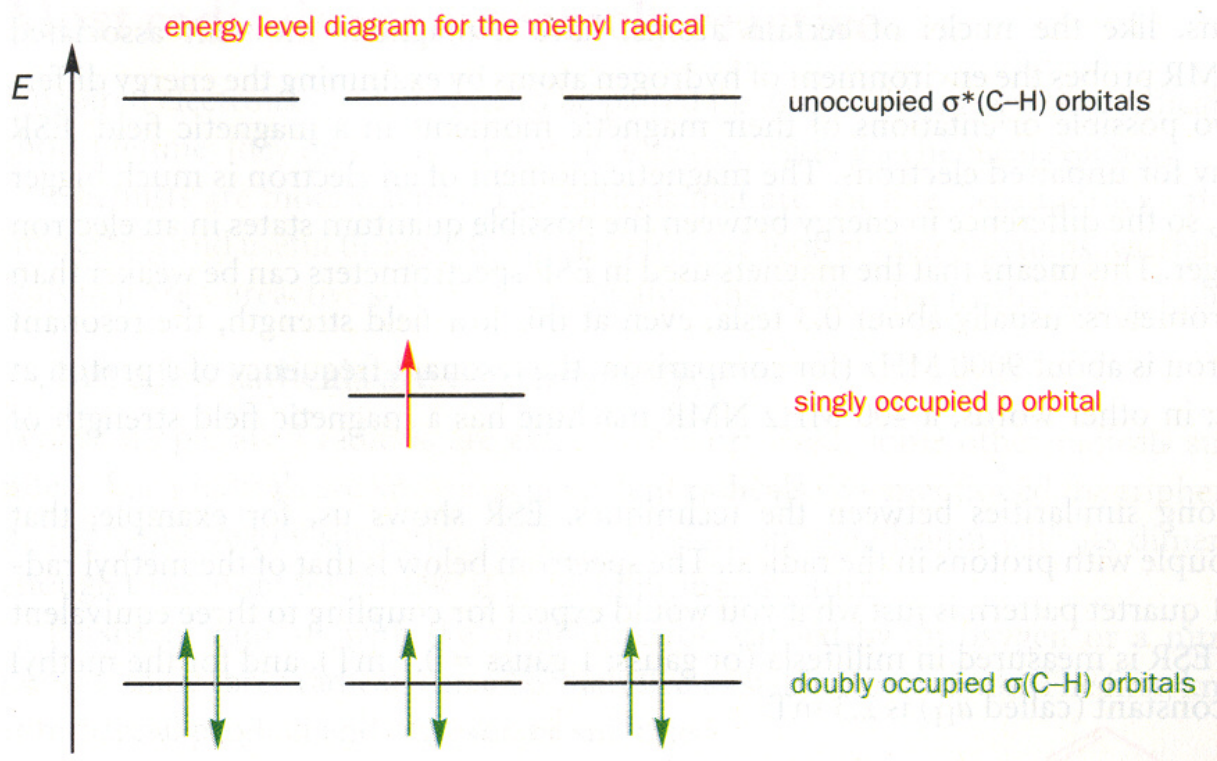
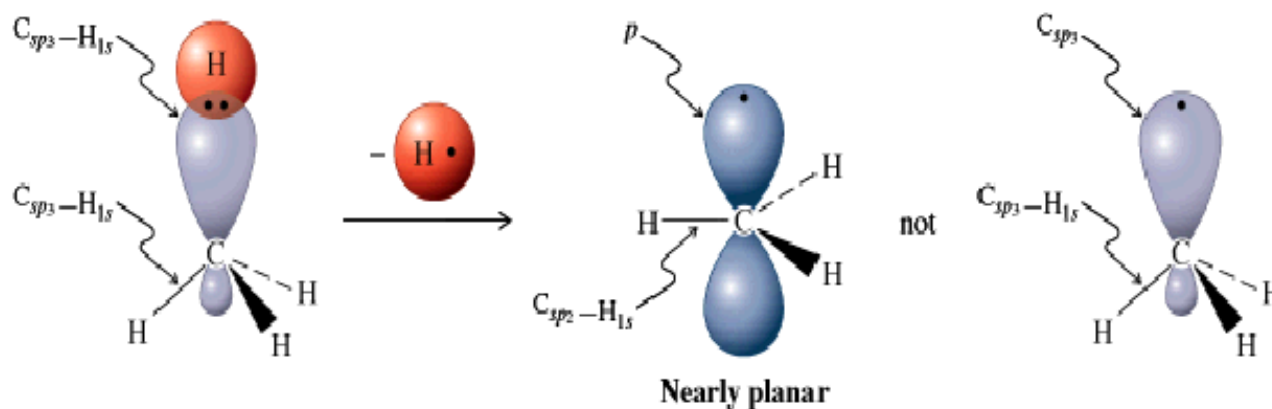
1. Setas $\curvearrowright$ ou $\curvearrowleft$ sempre mostram a direção do movimento dos elétrons.
2. A seta com uma só farpa $\curvearrowright$ mostra o ataque (ou o movimento) de um elétron não-emparelhado.
3. Setas com duas farpas $\curvearrowright$ mostram o ataque (ou movimento) de um par de elétrons.

Algumas Características dos Radicais:

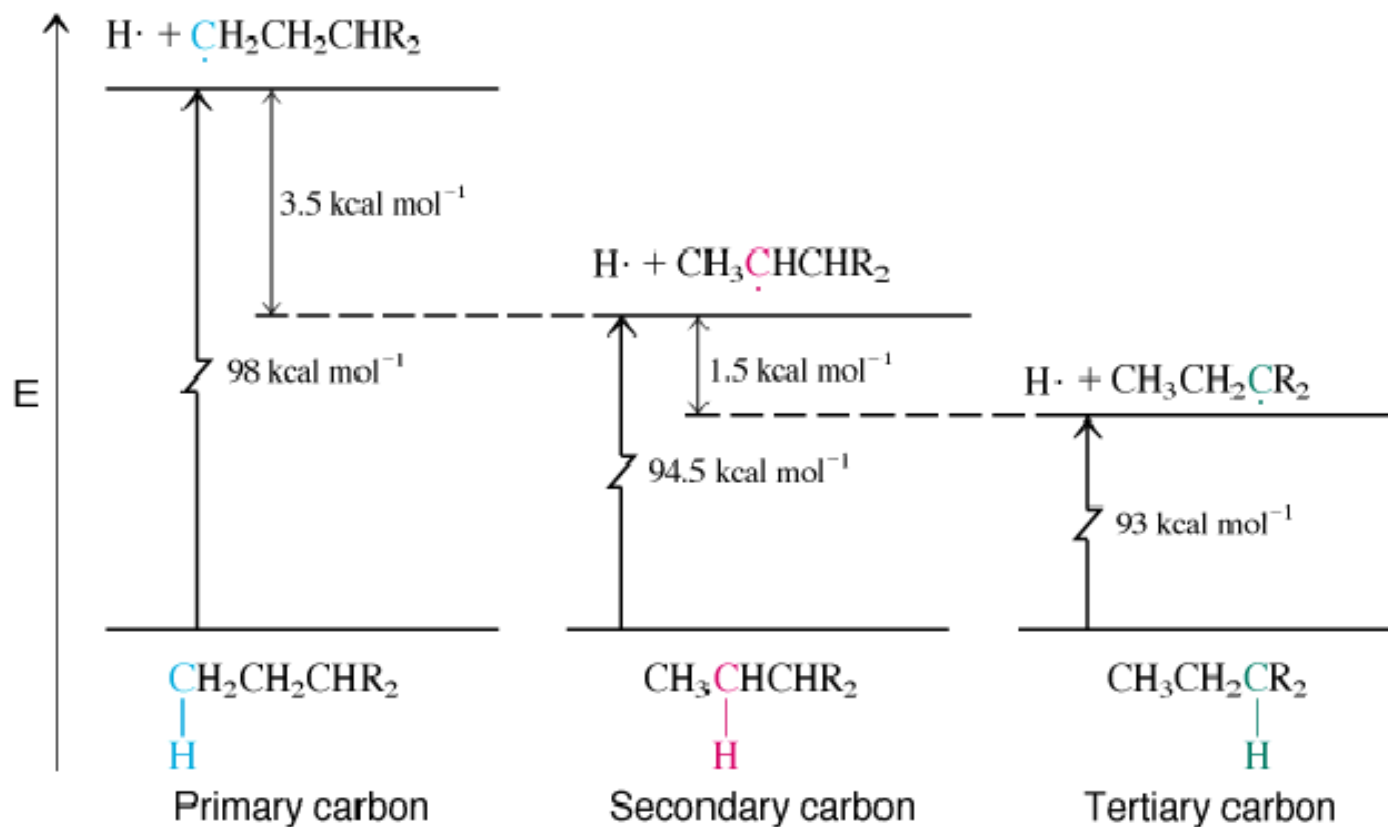
- i) Átomo ou grupo de átomos com um elétron desemparelhado.
- ii) Representado por um ponto.
- iii) Altamente reativos. Não podem ser normalmente isolados.
- iv) Intermediários em diversas reações orgânicas

Estrutura dos Radicais

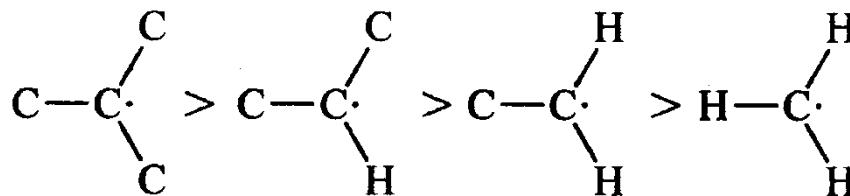
Os radicais formados dos alcanos possuem uma estrutura trigonal planar (sp^2):



Estabilidade Relativa dos Radicais

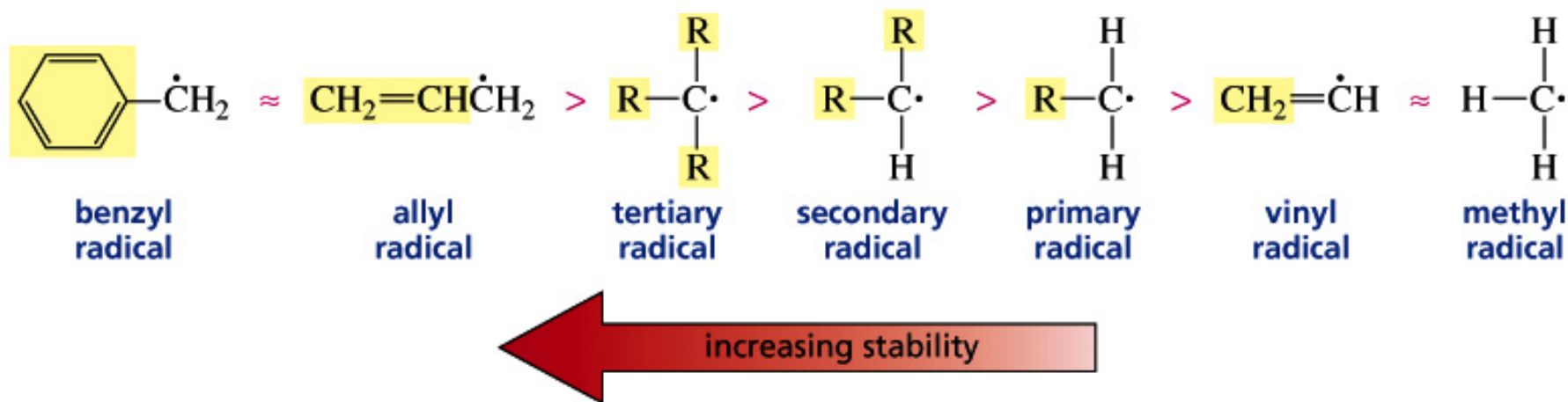


Terciário > Secundário > Primário > Metila

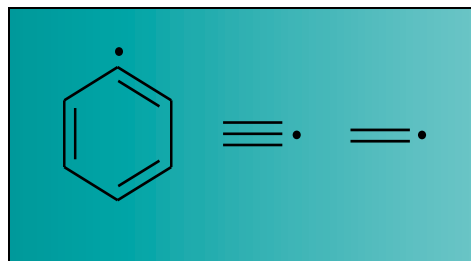


Estabilidade Relativa de Radicais de Carbono

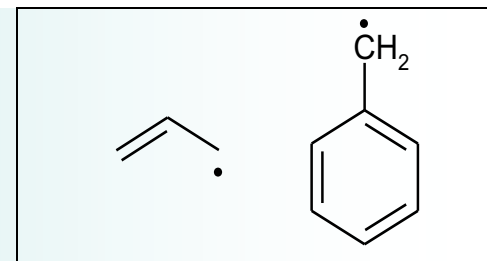
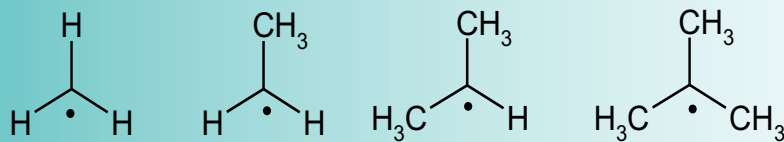
Estabilidade Relativa de Radicais



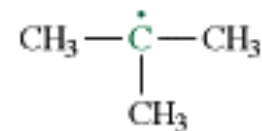
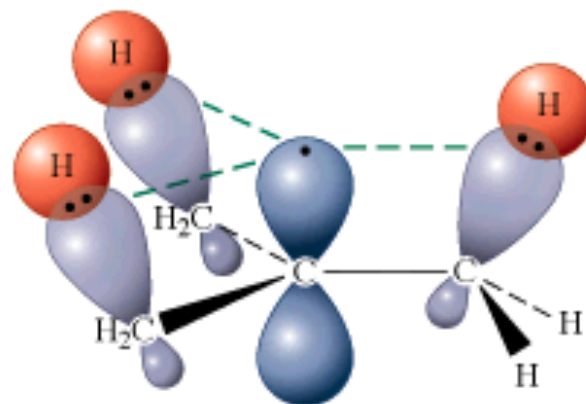
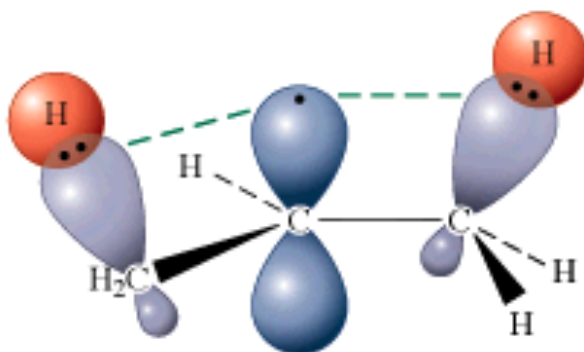
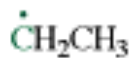
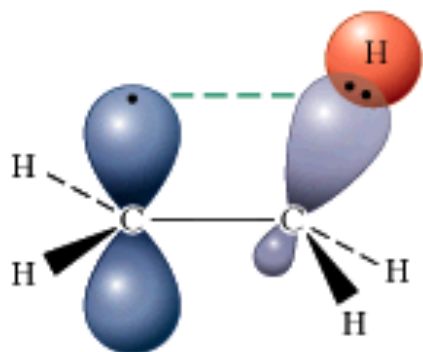
Estabilidade Relativa de Radicais de Carbono



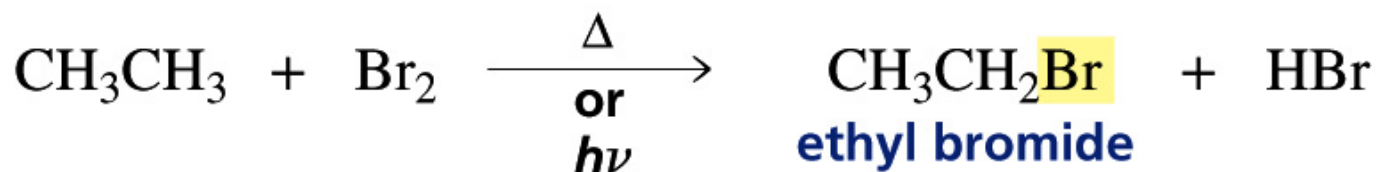
*menos estáveis
que radicais alquil*



*mais estáveis
que radicais alquil*



Reação de Alcanos com Halogênios



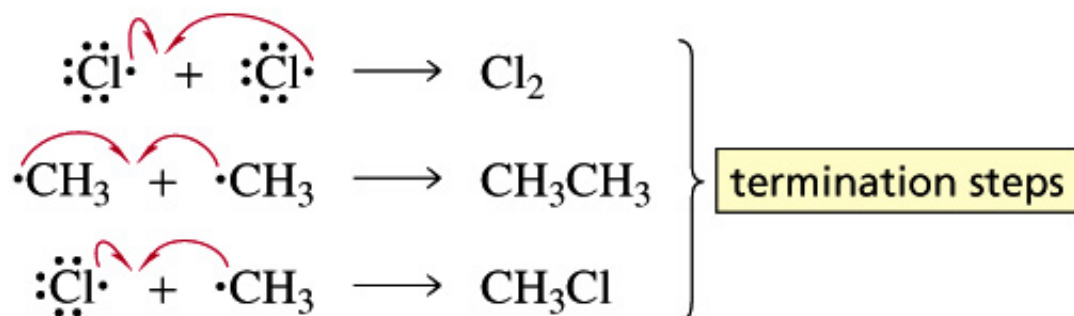
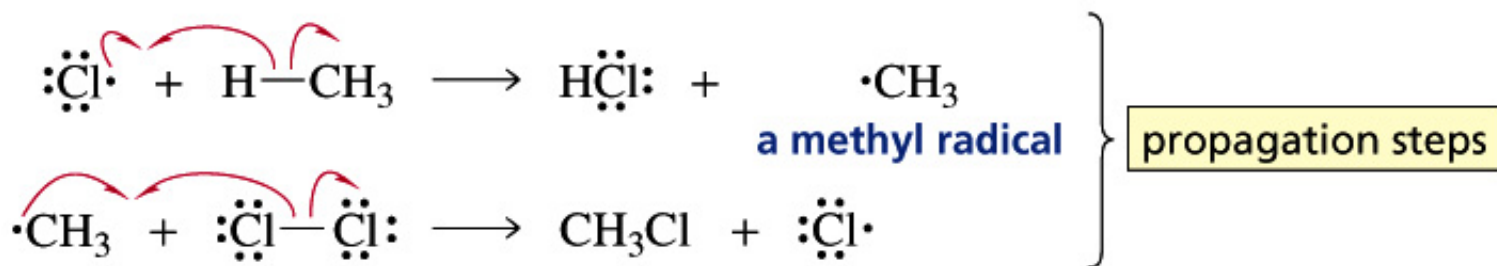
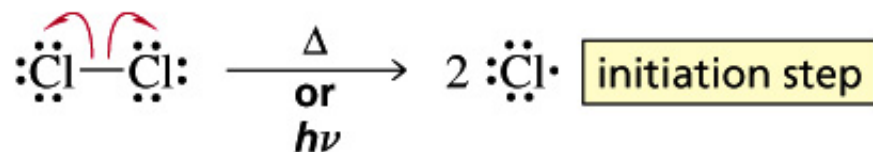
Alcanos são compostos muito pouco reativos, pois têm somente fortes ligações σ e átomos sem carga parcial (são nem eletrófilos nem nucleófilos). Entretanto, alcanos reagem com Cl_2 e Br_2 .

Reação de Alcanos com Halogênios

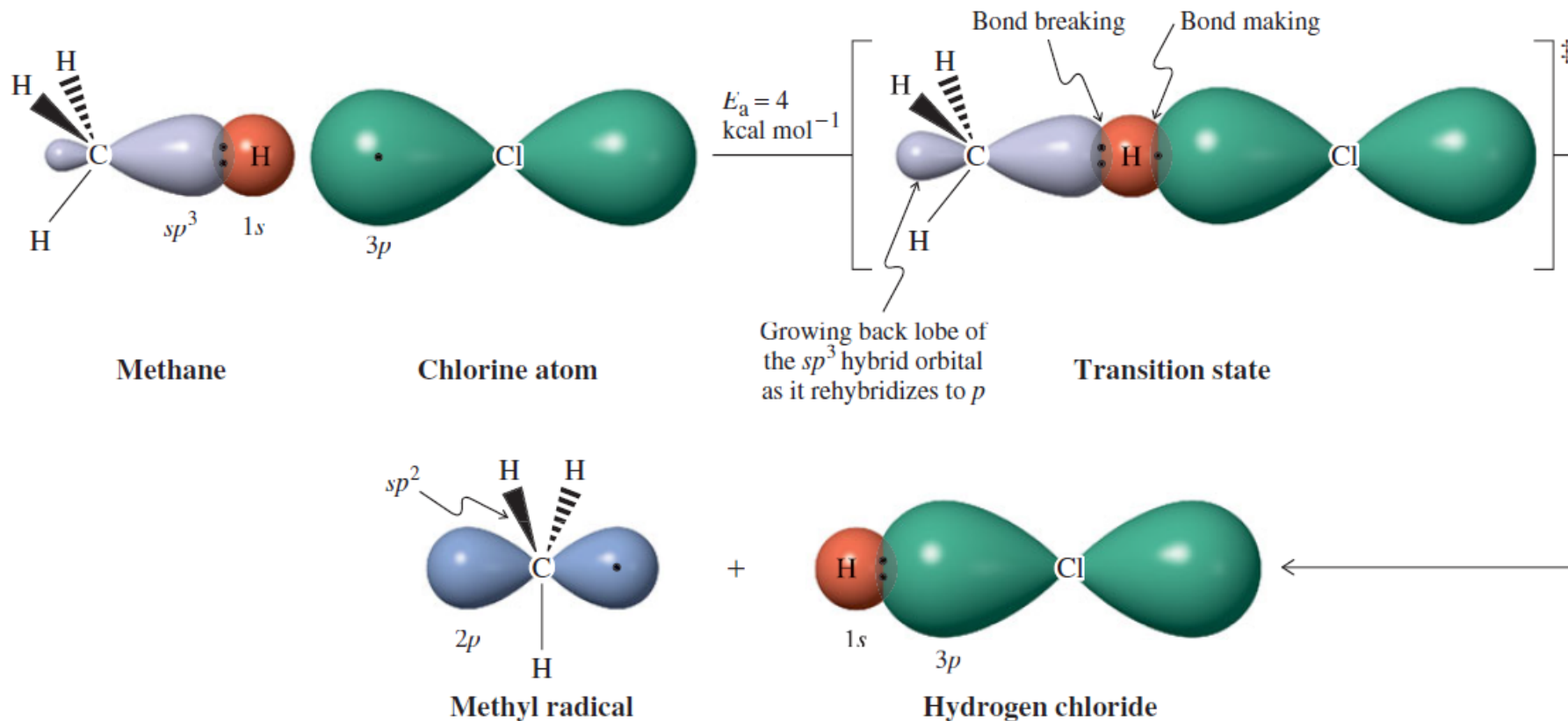
Como podemos imaginar que estas reações acontecem?

Reação de Alcanos com Cl₂ ou Br₂

Mecanismo para a cloração de metano:

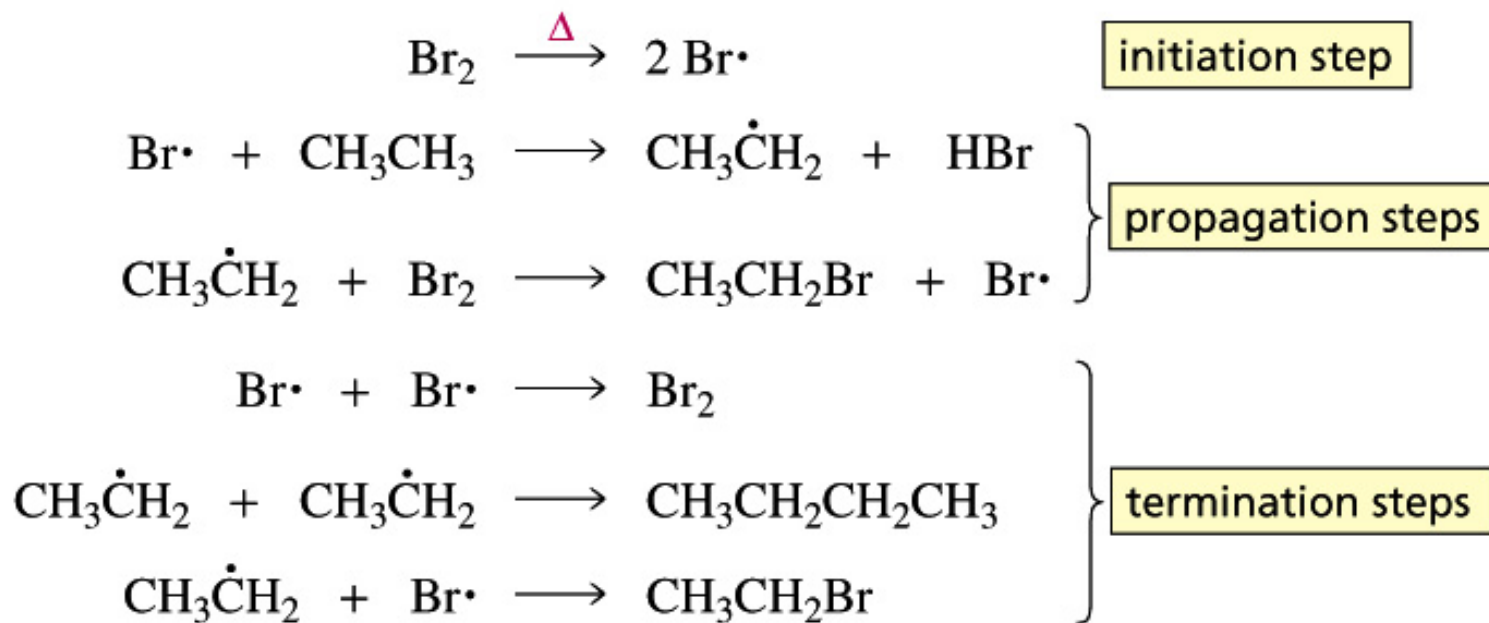


Mecanismo da reação do átomo de Cl com metano



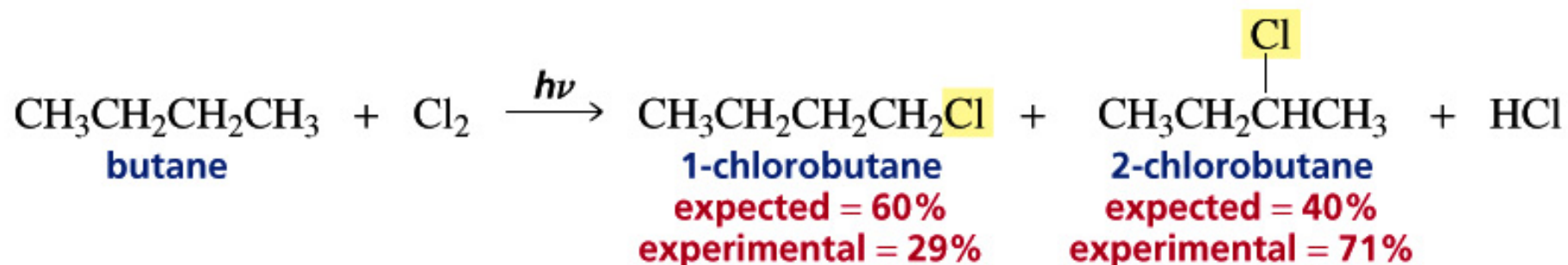
Reação de Alcanos com Cl₂ ou Br₂

Mecanismo para a bromação de etano:



Reação de Alcanos com Cl₂ ou Br₂

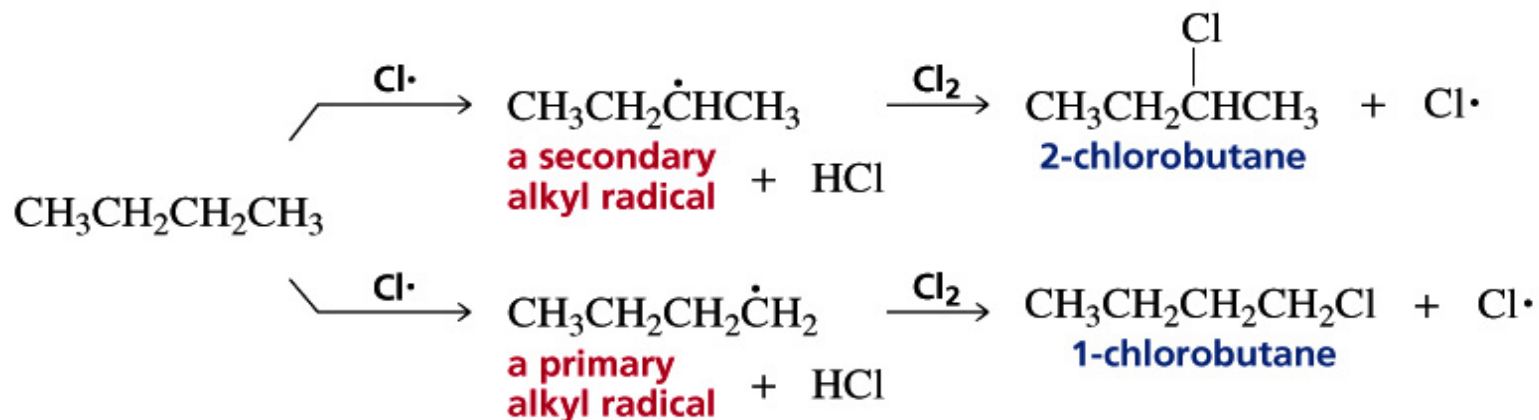
Quais produtos são formados na reação de n-butano



O que determina a distribuição de produtos ?

ATIVIDADE DOS ALUNOS: Formular a reação para a formação de cada produto.

Reação de Alcanos: Distribuição de Produtos



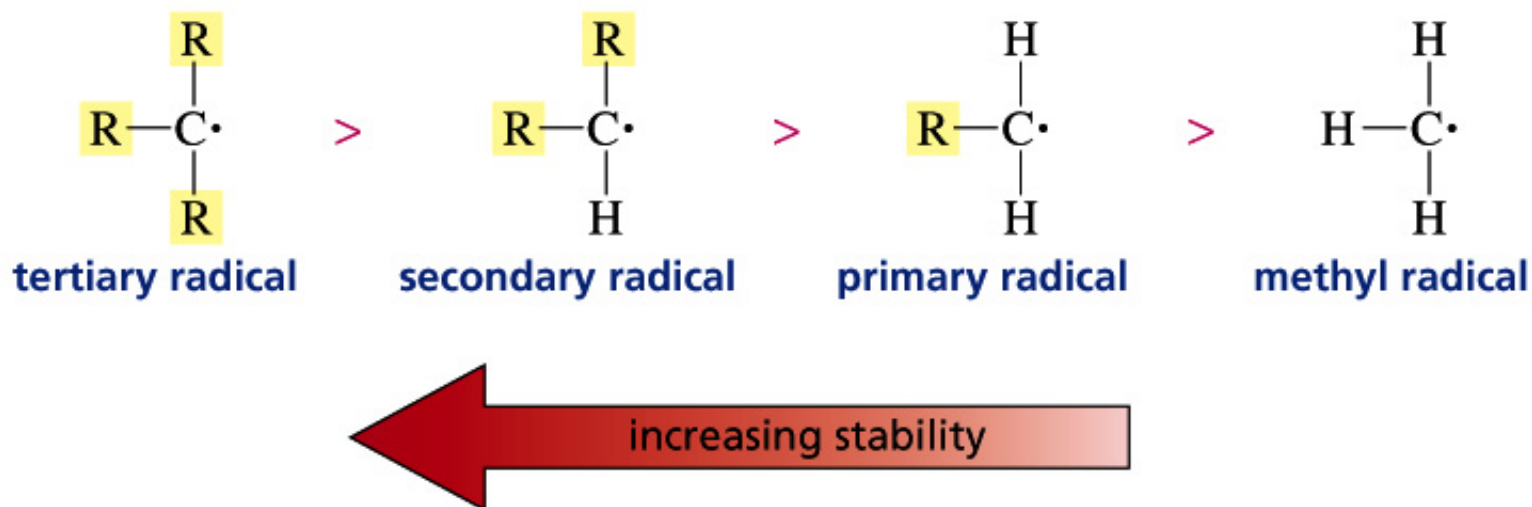
Velocidade Relativa de Formação de Radicais Alquila com Radical Cl a TA:

tertiary > secondary > primary
5.0 3.8 1.0



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; consequentemente este é o produto principal na cloração do butano.

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

$$\text{number of hydrogens} \times \text{reactivity} \\ 6 \times 1.0 = 6.0$$

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

relative amount of 2-chlorobutane

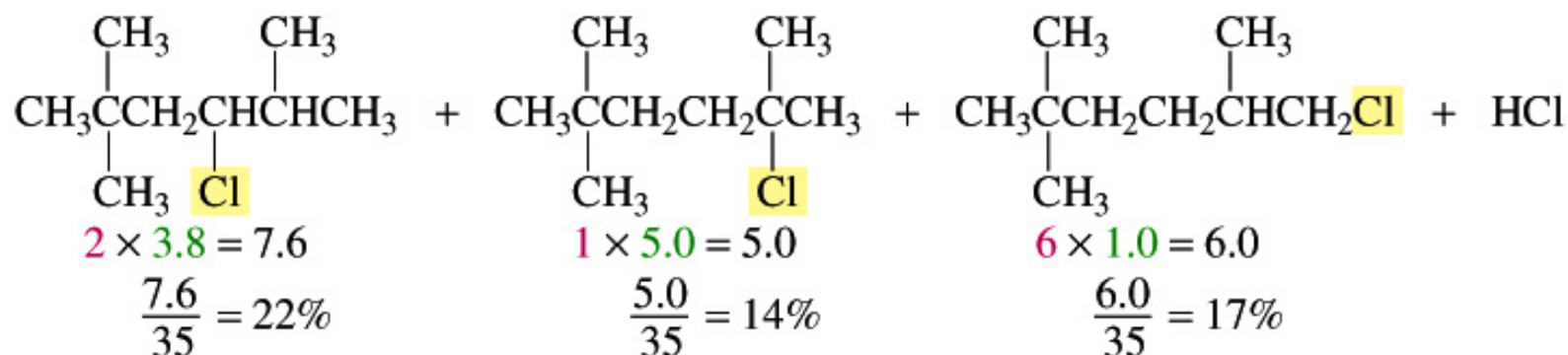
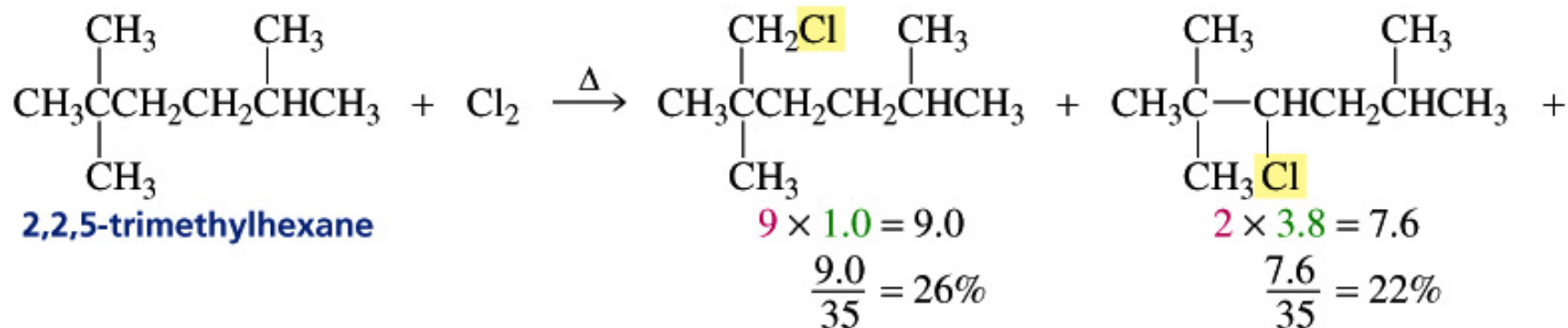
$$\text{number of hydrogens} \times \text{reactivity} \\ 4 \times 3.8 = 15$$

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

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

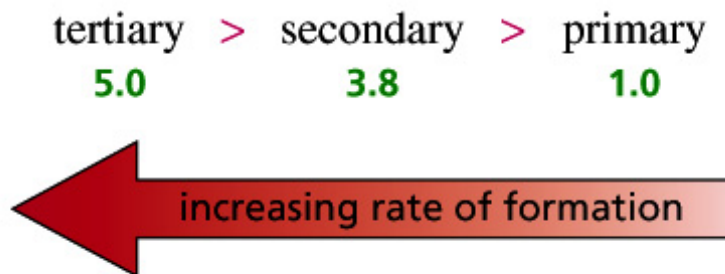
reatividade: a velocidade relativa com que um hidrogênio em particular é abstraído

Distribuição de Produtos da Cloração

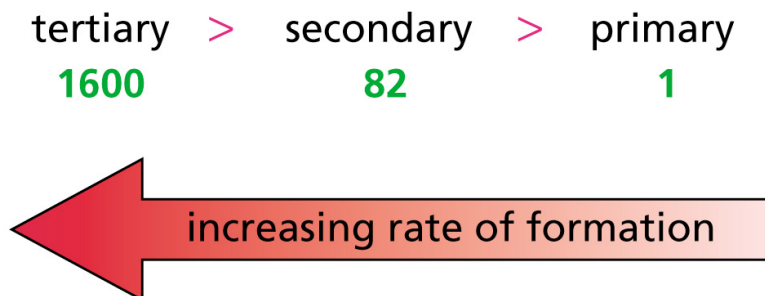


Princípio da Reatividade-Seletividade

Velocidade relativa de formação de radicais alquila com radical **cloro** a 25 °C:



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



O radical **bromo** é **menos reativo e mais seletivo** do que o radical **cloro**.

Reatividade-Seletividade na Cloração e Bromação

Como podemos entender a maior seletividade e menos reatividade do radical bromo comparado com o radical cloro?

Calcule as entalpias de reação de cloro e bromo com hidrogênios primários, secundários e terciários.

Quais dados precisamos: Entalpias de ligação

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

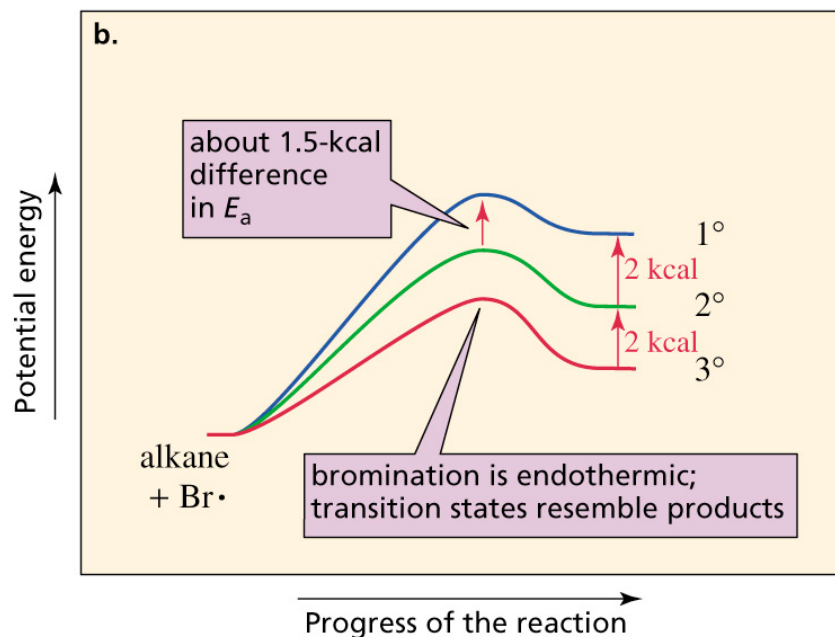
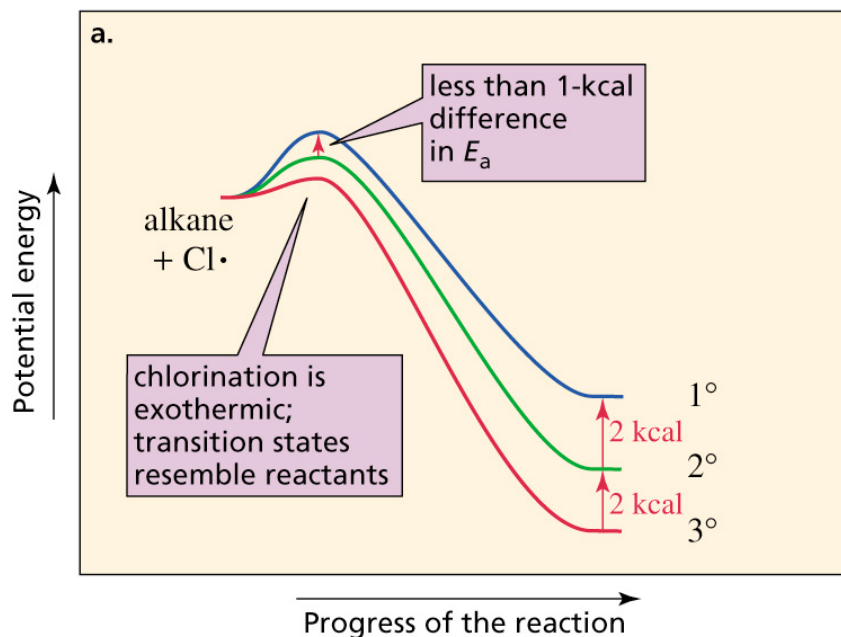
DH°			DH°		
Bond	kcal/mol	kJ/mol	Bond	kcal/mol	kJ/mol
CH_3-H	105	439	$H-H$	104	435
CH_3CH_2-H	101	423	$F-F$	38	159
$CH_3CH_2CH_2-H$	101	423	$Cl-Cl$	58	242
$(CH_3)_2CH-H$	99	414	$Br-Br$	46	192
$(CH_3)_3C-H$	97	406	$I-I$	36	150
			$H-F$	136	571
CH_3-CH_3	88	368	$H-Cl$	103	432
$CH_3CH_2-CH_3$	85	355	$H-Br$	87	366
$(CH_3)_2CH-CH_3$	84	351	$H-I$	71	298
$(CH_3)_3C-CH_3$	80	334			
			CH_3-F	108	451
$H_2C=CH_2$	174	728	CH_3-Cl	84	350
$HC\equiv CH$	231	966	CH_3CH_2-Cl	82	343
			$(CH_3)_2CH-Cl$	81	338
$HO-H$	119	497	$(CH_3)_3C-Cl$	79	330
CH_3O-H	104	435	CH_3-Br	70	294
CH_3-OH	92	387	CH_3CH_2-Br	69	289
			$(CH_3)_2CH-Br$	68	285
			$(CH_3)_3C-Br$	63	264
			CH_3-I	57	239
			CH_3CH_2-I	55	230

Princípio da Reatividade-Seletividade:

Reação de Alcanos com Radicais de Cl e Br

			<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 ĊCH(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 ĊCH(CH ₃)CH ₃ + HBr	97 – 87 = 10	42

Princípio da Reatividade-Seletividade



Cloro: reação exergônica – ET similar aos reagentes

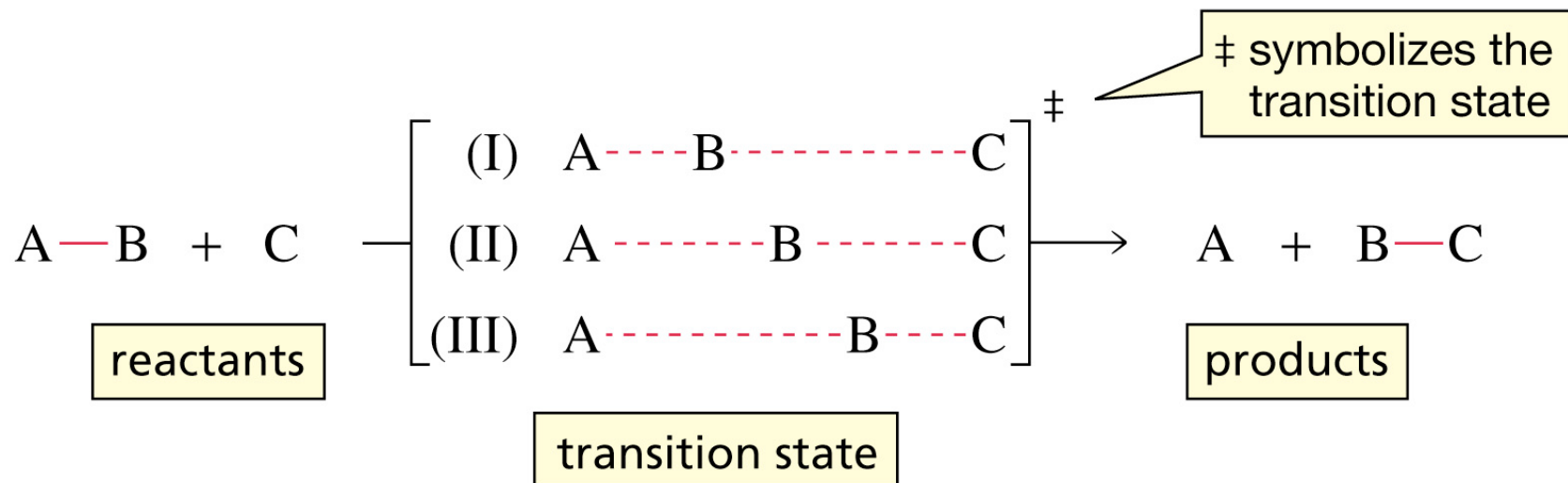
Bromo: reação endergônica – ET similar aos produtos

(Postulado de Hammond)

Quanto maior a reatividade, menor a seletividade

Postulado de Hammond

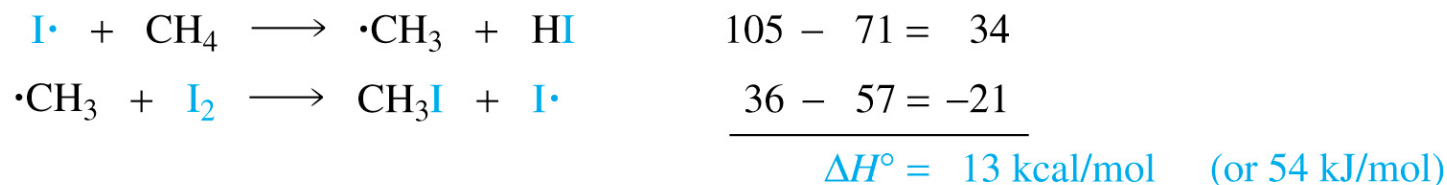
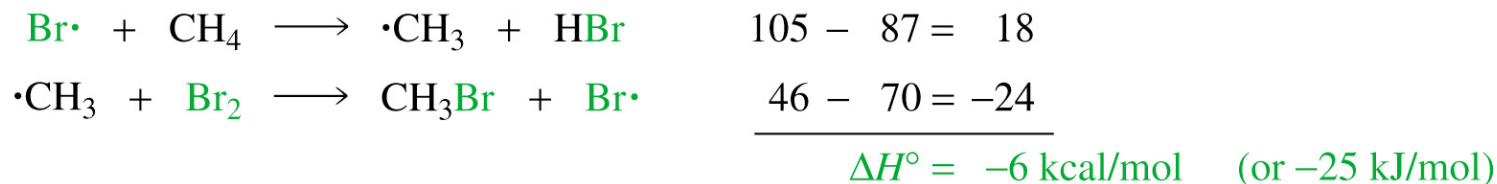
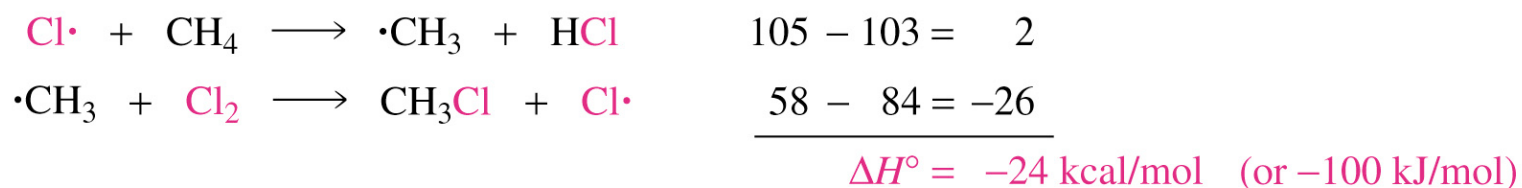
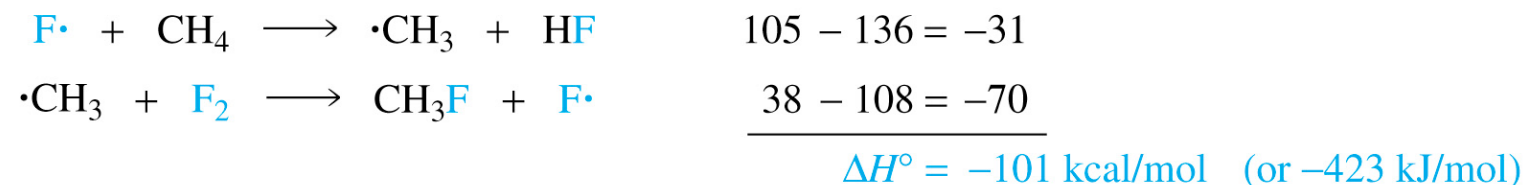
O estado de transição será mais similar à espécie mais próxima dele energeticamente



Reação exergônica: estado de transição precoce
Reação endergônica: estado de transição tardio

Fluoração e Iodação de Alcanos

Termodinâmica das Transformações:

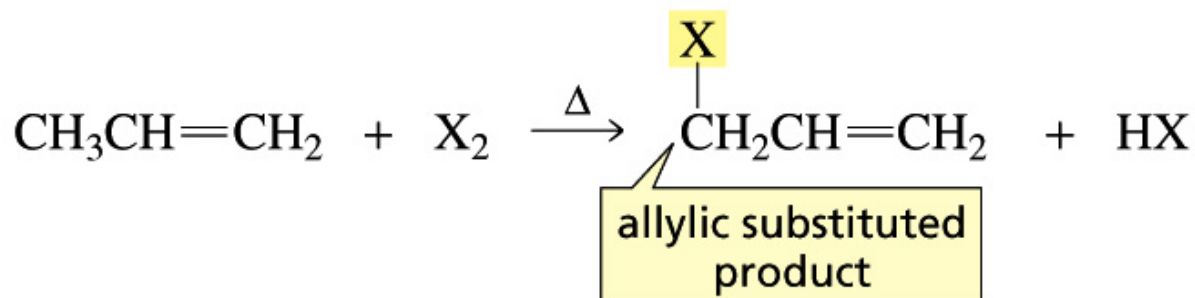
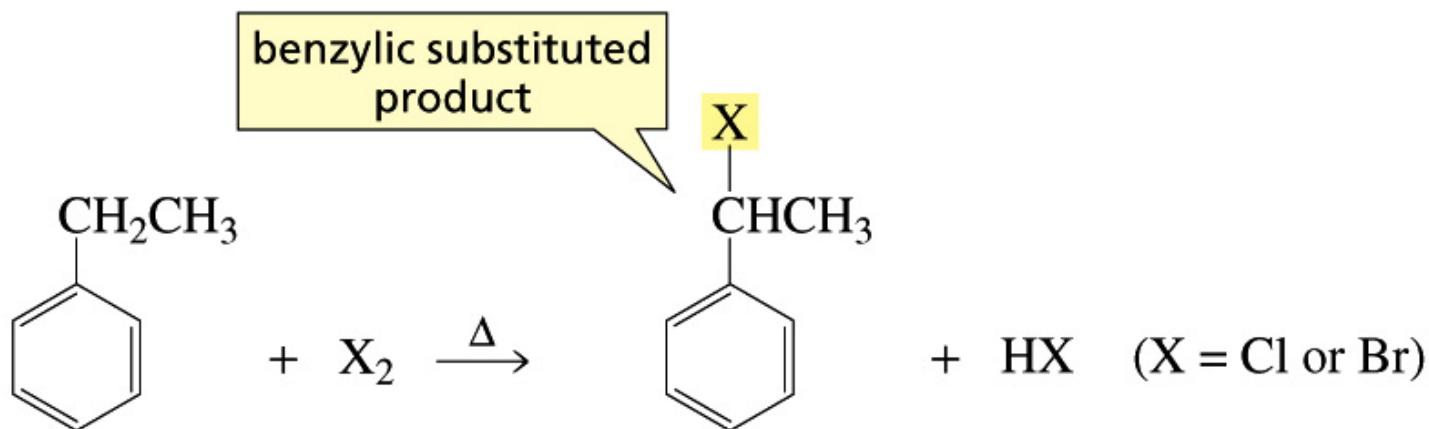


A fluoração é uma reação muito violenta para ser utilizada na síntese.

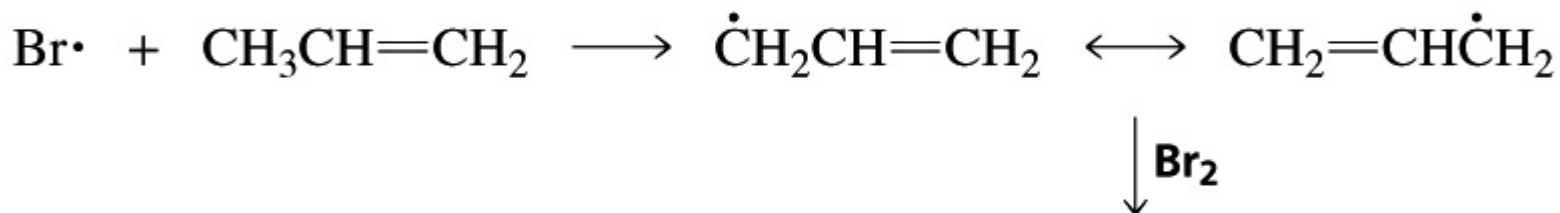
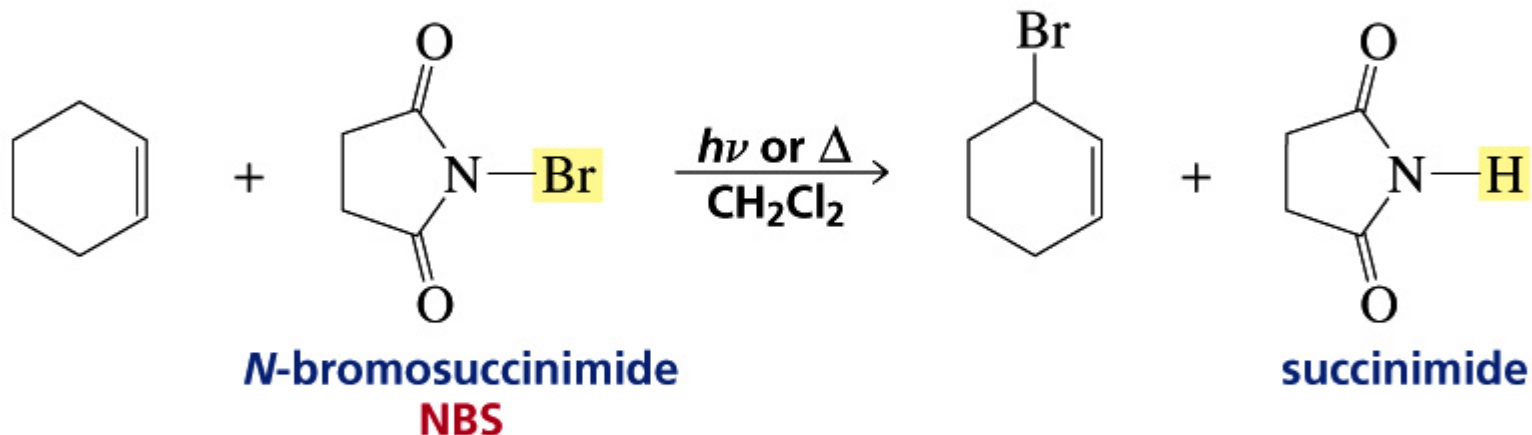
Alcanos sofrem (fluoração), cloração e bromação, mas não iodação, porque a reação total na iodação é endotérmica.

Substituição Radicalar de Hidrogênios Benzílicos e Alílicos

Formação Preferencial dos Radicais mais estáveis:



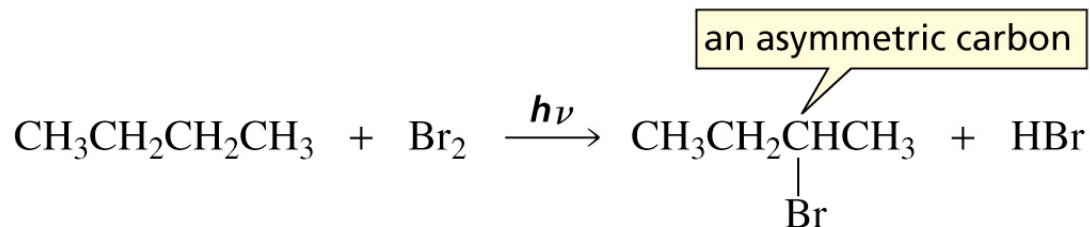
Bromação Alílica e Benzílica com NBS



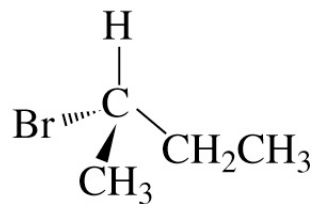
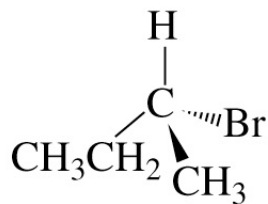
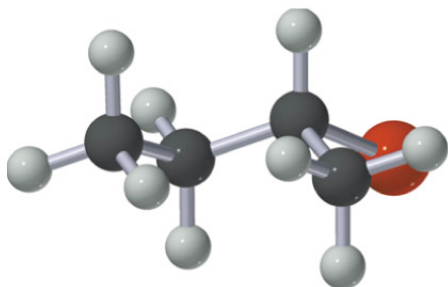
Vantagem: a baixa concentração de Br_2 e HBr presentes torna pouco provável a reação de adição de Br_2 à dupla



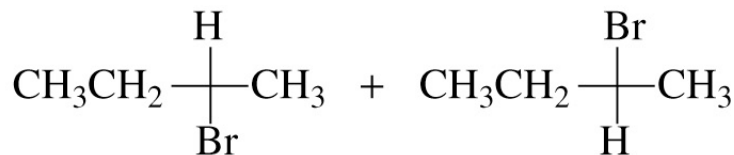
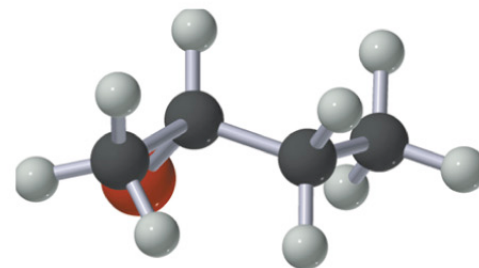
Estereoquímica de Reações de Substituição Radicalar



Configuração dos Produtos

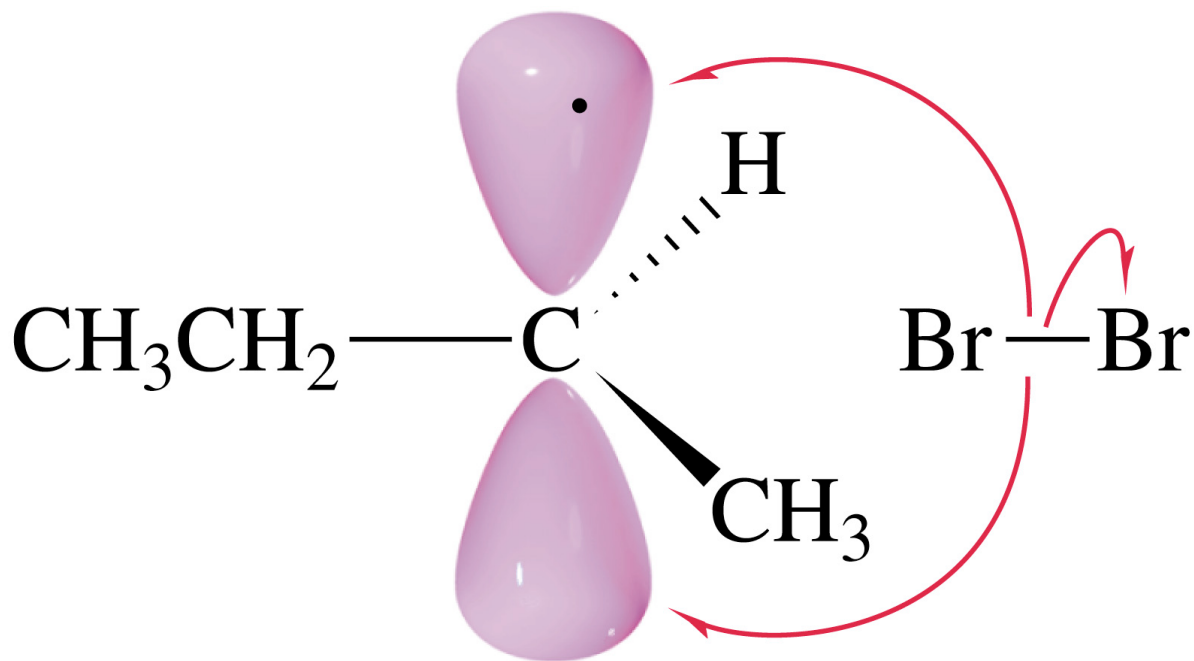


a pair of enantiomers
perspective formulas



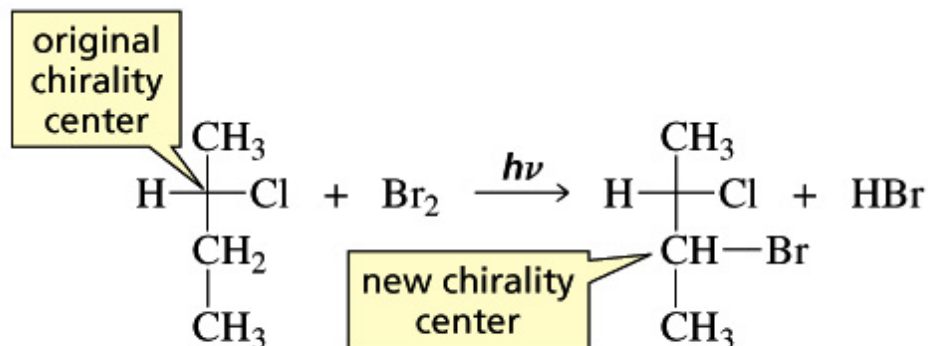
a pair of enantiomers
Fischer projections

Estereoquímica de Reações de Radicais



a radical intermediate

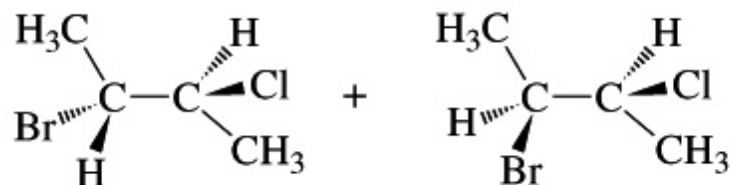
Estereoquímica de Reações de Substituição Radicalar com Reagentes Quirais



Estereoquímica do Produto:



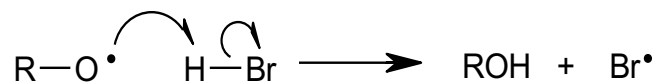
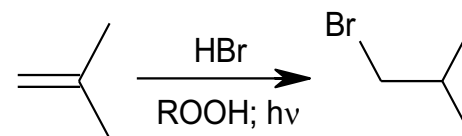
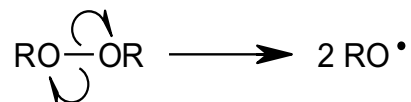
a pair of diastereomers
Fischer projections



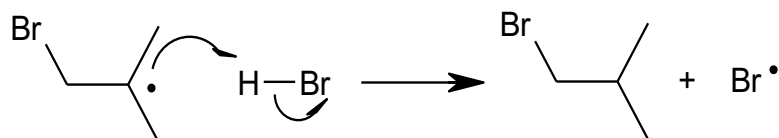
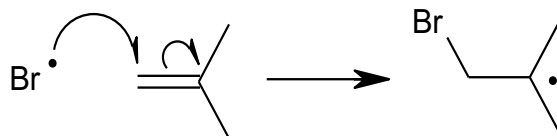
a pair of diastereomers
perspective formulas

Adição de HBr a C=C via Radicalar

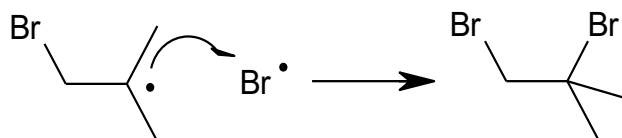
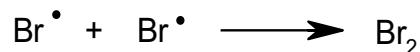
Iniciação



Propagação



Terminação

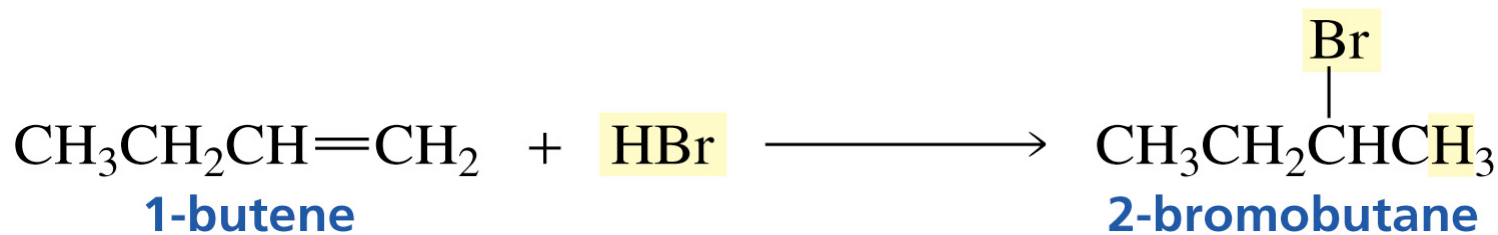


Adição de HBr a Alquenos:

O Efeito de Peróxidos

Adição iônica de HBr: Adição Markovnikov

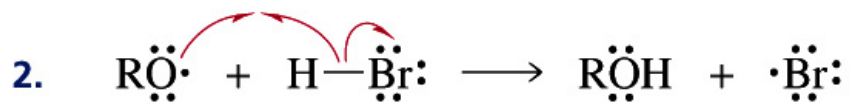
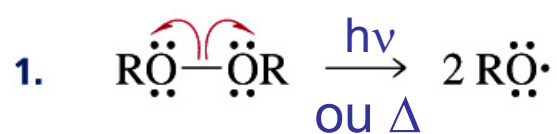
formação de 2-bromobutano



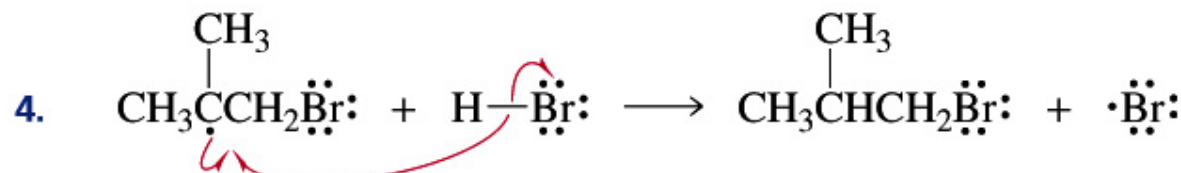
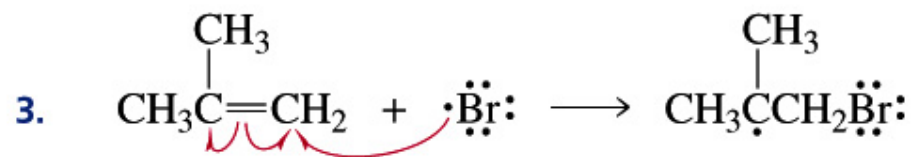
Na presença de peróxido: adição **radicalar** de HBr

Adição Anti-Markovnikov: formação de 1-bromobutano.

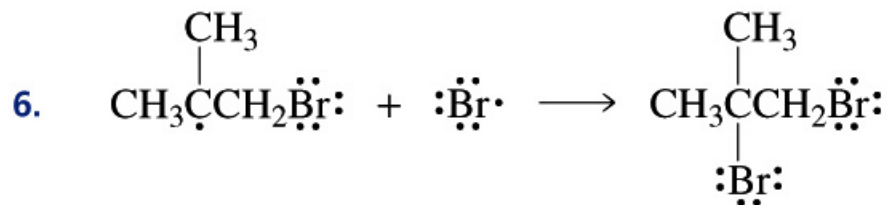
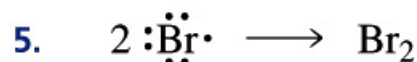
Mecanismo da Adição Radicalar de HBr à Alquenos



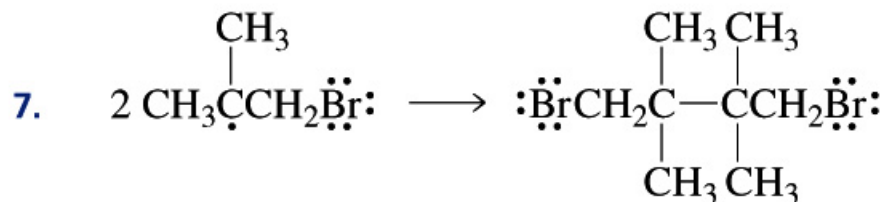
initiation steps



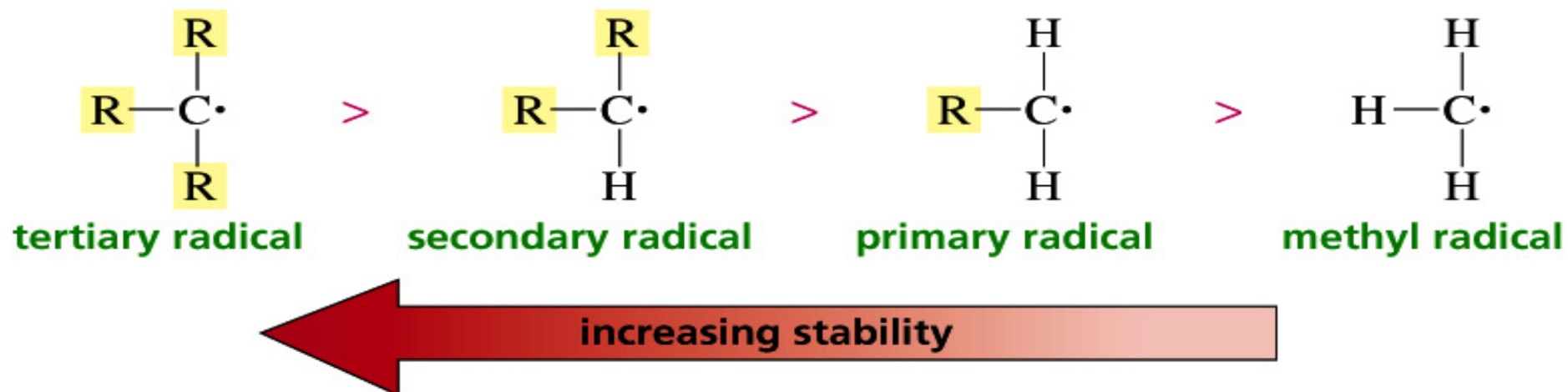
propagation steps



termination steps

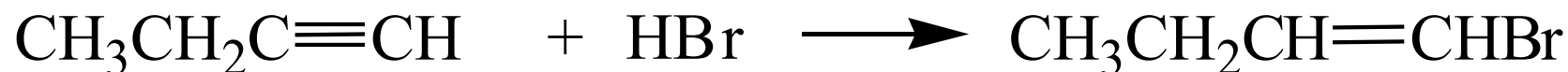


Estabilidade Relativa de Radicais de Alquila

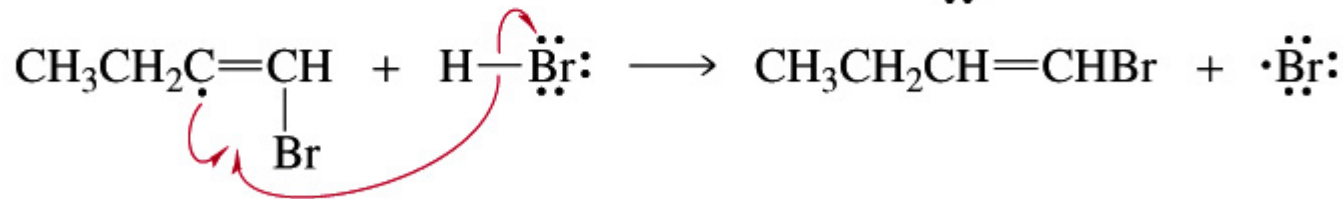
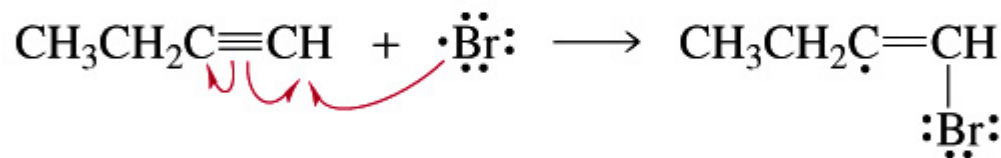
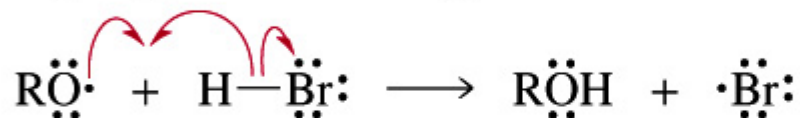
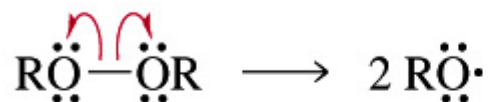


Reação de HBr com alquinos na presença de peróxidos

peróxido



Mecanismo da adição de HBr na presença de peróxidos

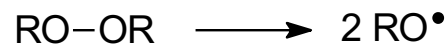


Formação de Radicais

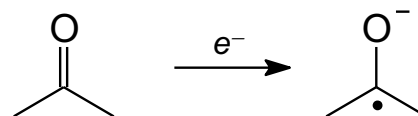
Métodos de formação de radicais

Formados a partir de moléculas com elétrons emparelhados

homólise de ligações σ fracas

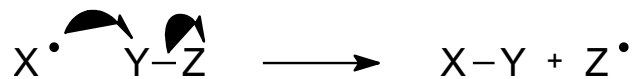


transferência de elétron

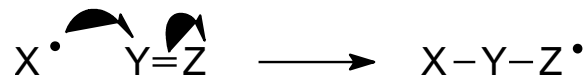


Formados a partir de outros radicais

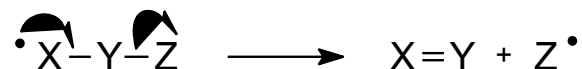
substituição (abstração)



adição

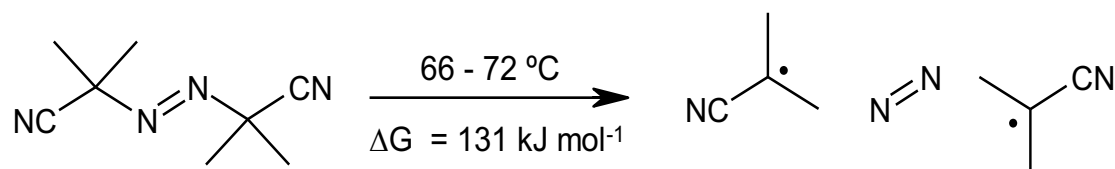
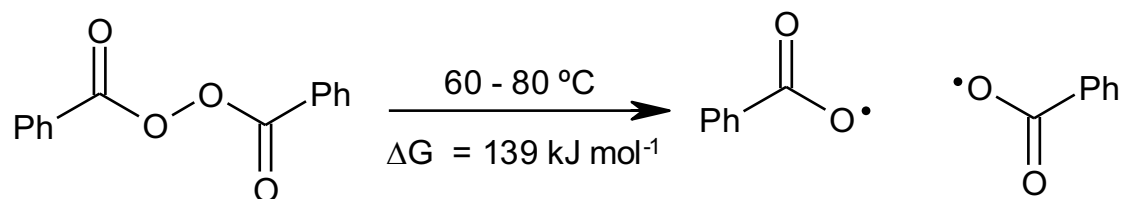


eliminação (homólise)

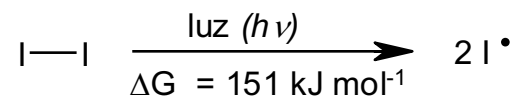
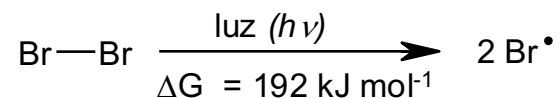
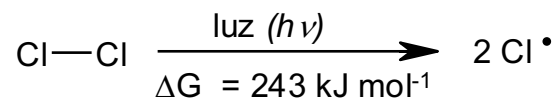


Formação de Radicais

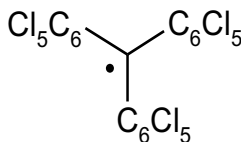
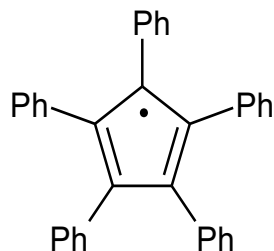
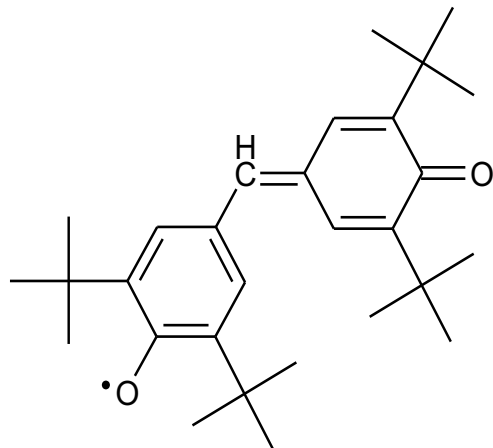
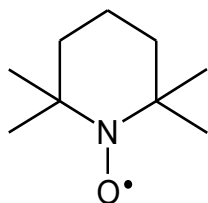
Homólise de ligações σ fracas



Fotólise de Halogêneos

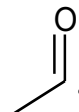
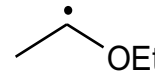
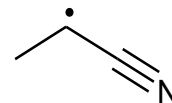
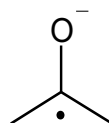


Radicais Estáveis



Fatores Principais

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



Efeito de Substituintes

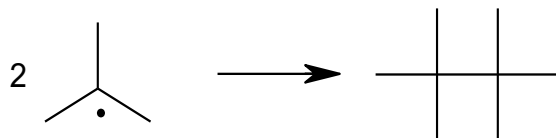
grupos elétron-atraentes

grupos elétron-doadores (incluindo hiperconjugação)

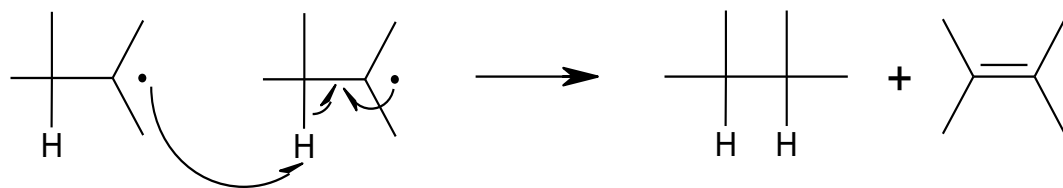
grupos conjugados

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

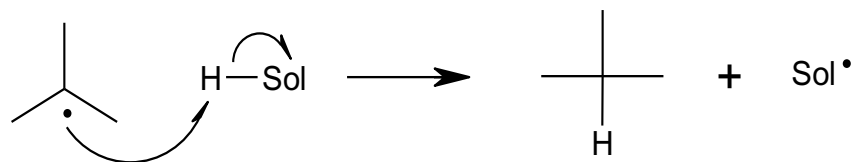
Principais Reações de Radicais



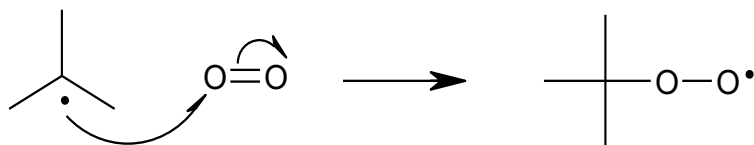
dimerização



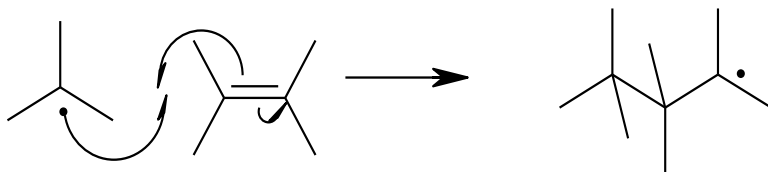
disproporcionamento



abstração de H



adição de O_2 triplete



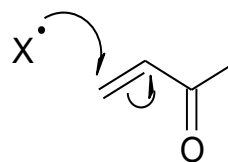
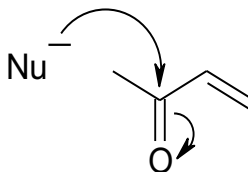
adição a insaturados

Principais Reações de Radicais

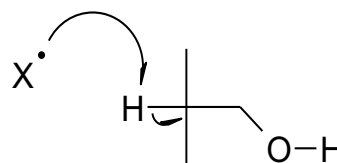
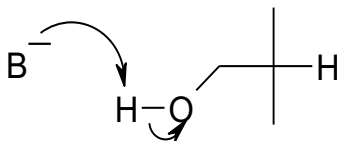
*Reações típicas
com Nucleófilos polares*

*Reações típicas
com Radicais*

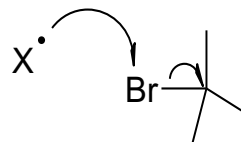
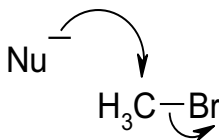
*Compostos C=O
insaturados*



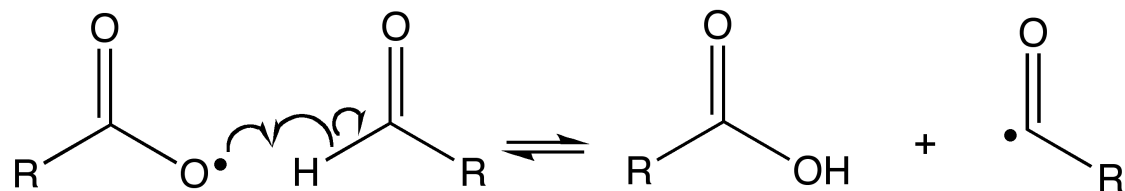
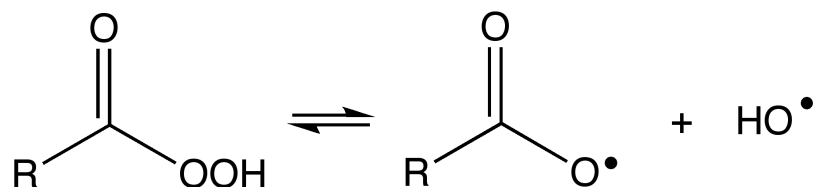
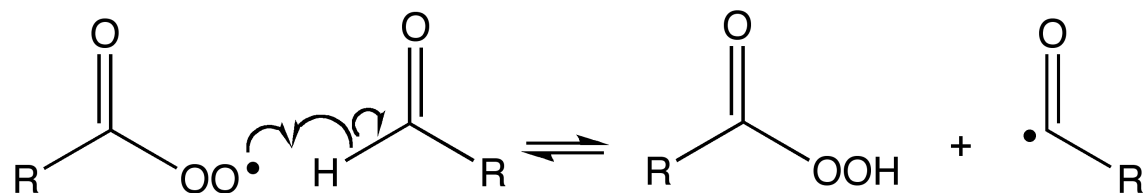
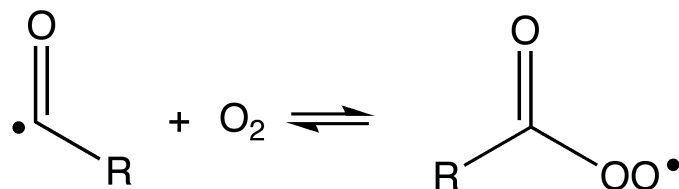
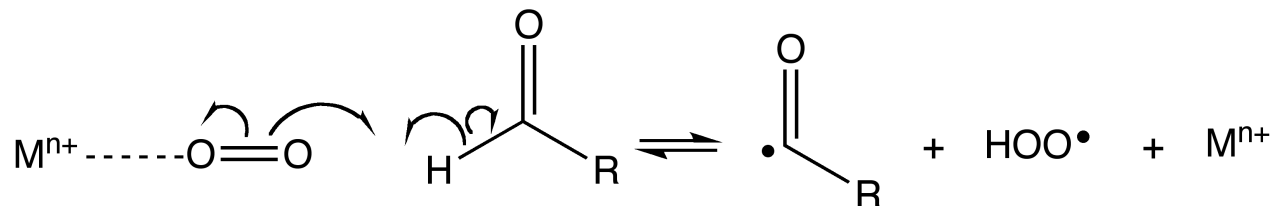
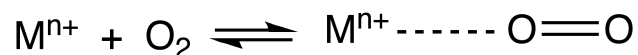
Ligações X-H



*Haletos de
alquila*

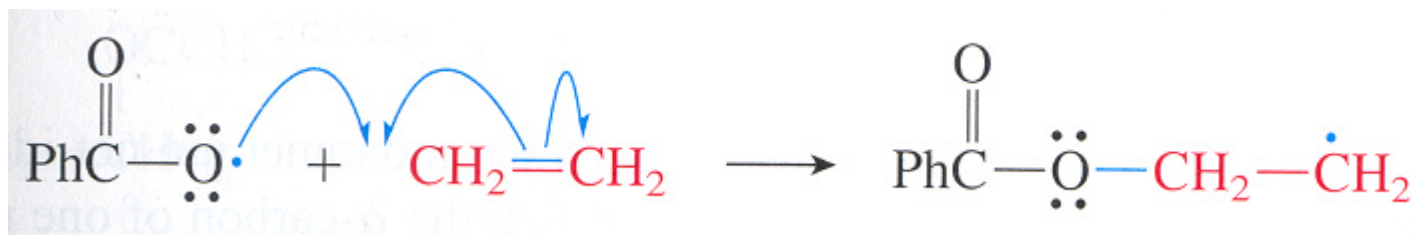
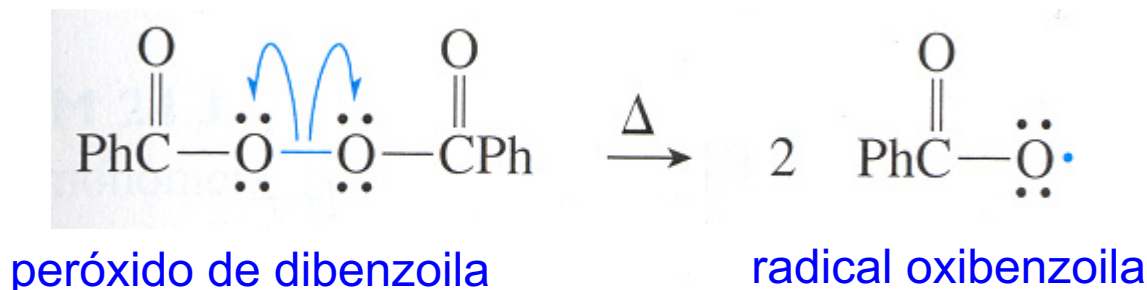


Autoxidação de Aldeídos



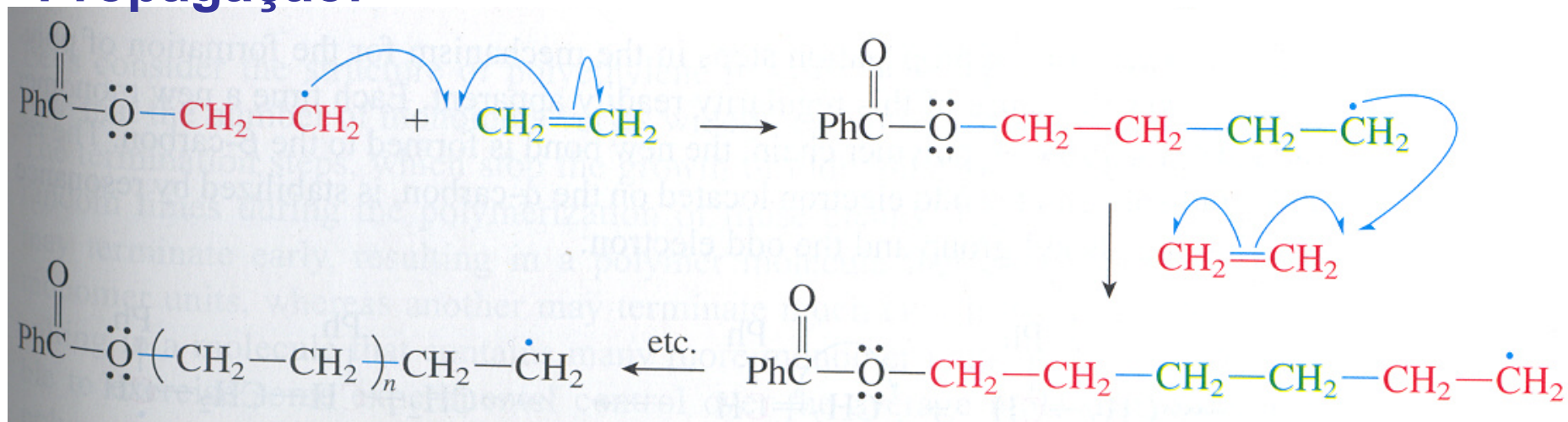
Polimerização Radicalar

Iniciação:

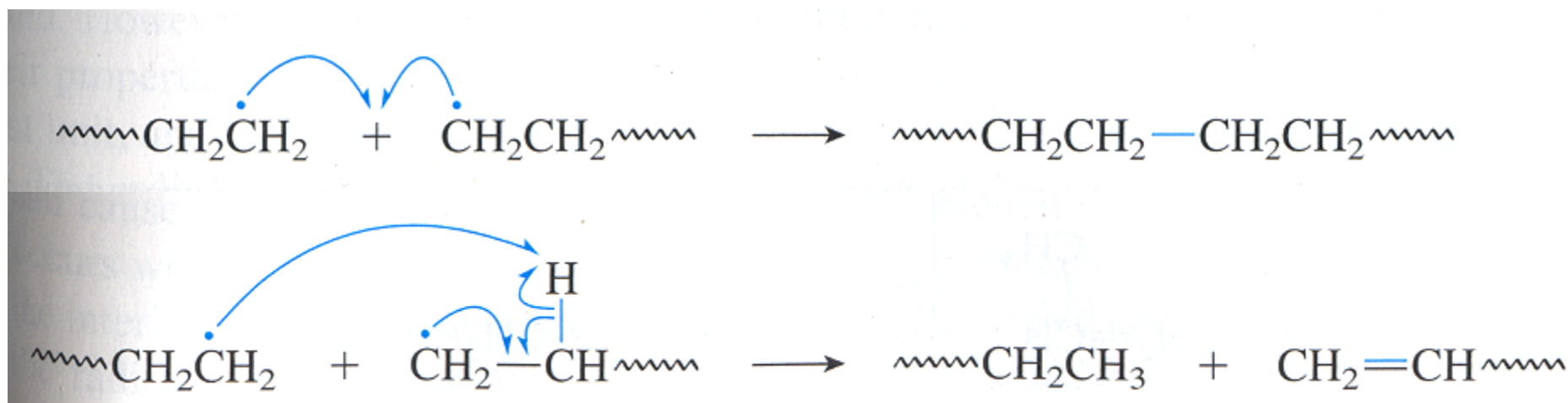


Uma característica dos iniciadores radicalares é uma ligação relativamente fraca para quebra homolítica. São utilizados em cerca de 0.005% (peso).

Propagação:



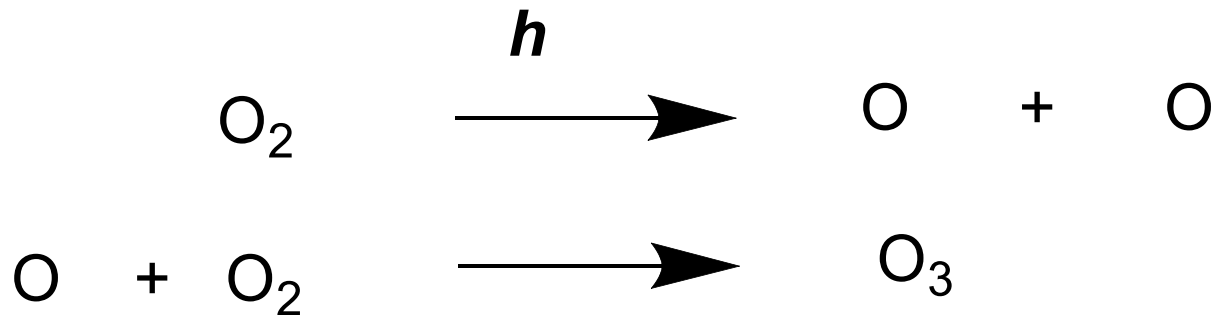
Terminação:



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

Radicais e Ozônio Estratosférico

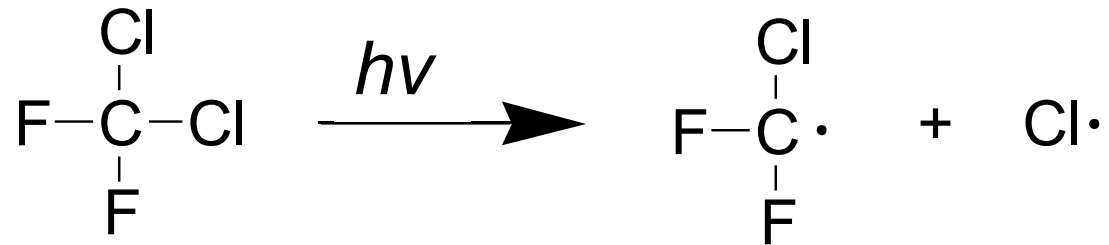
- o ozônio é o constituinte principal do “smog”
- o ozônio protege a Terra de radiação UV letal (UV-C < 290 nm)



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

