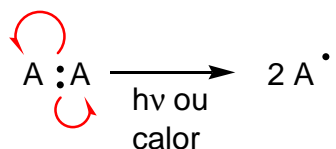


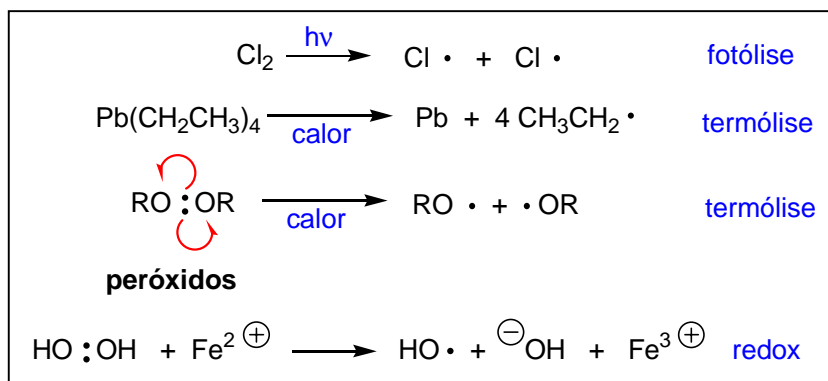
SUBSTITUIÇÃO RADICALAR

Formação de radicais

- Cisão homolítica



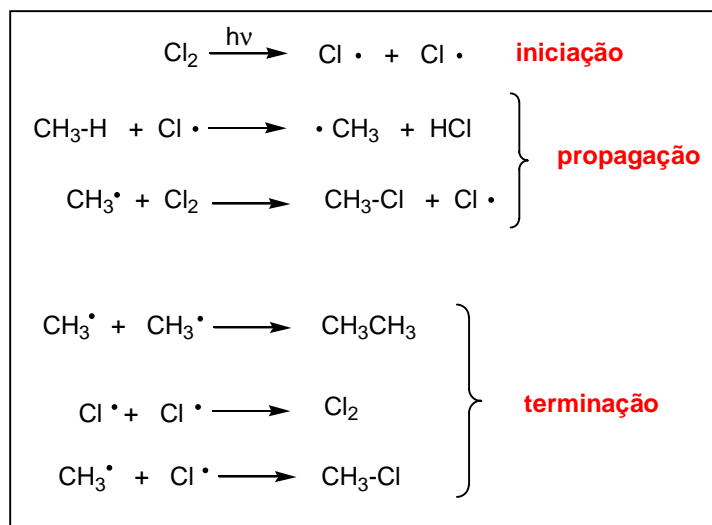
Ex.:



- Muitas vezes ocorrem em fase gasosa
- A principal reação de radicais com compostos orgânicos é a abstração de H de ligações C-H

Reações de substituição

Halogenação



- "turn-over" de cada $\text{Cl}\cdot \approx 2 \times 10^6$
- necessita de luz constante devido às reações de terminação

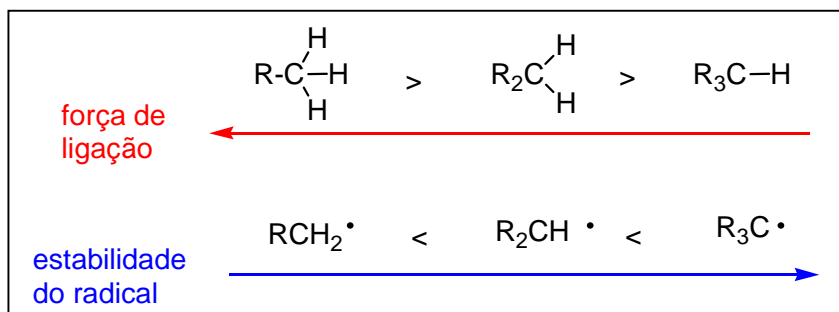
Seletividade:

	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}_2\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{R}_3\text{C}-\text{H}$
	H primário	H secundário	H terciário
reatividade relativa	1	4,4	6,7

∴ H terciário é mais reativo!

Isto é função {

- da força de ligação C-H
- da estabilidade relativa dos três tipos de radicais formados

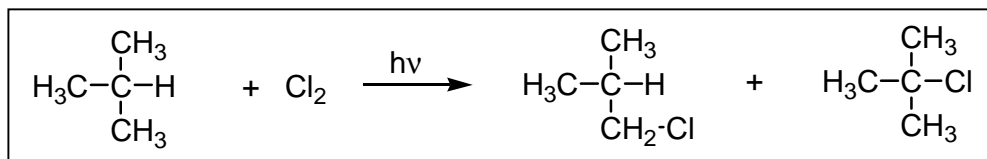


∴ os efeitos somam-se nesta série

para prever a composição dos produtos levar em conta {

- fator reatividade
- fator estatístico

por ex.:



Fator reatividade	1	6,7
Fator estatístico	9	1
Relação calculada (9: 6,7)	57 %	43 %
Relação observada	65 %	35 %

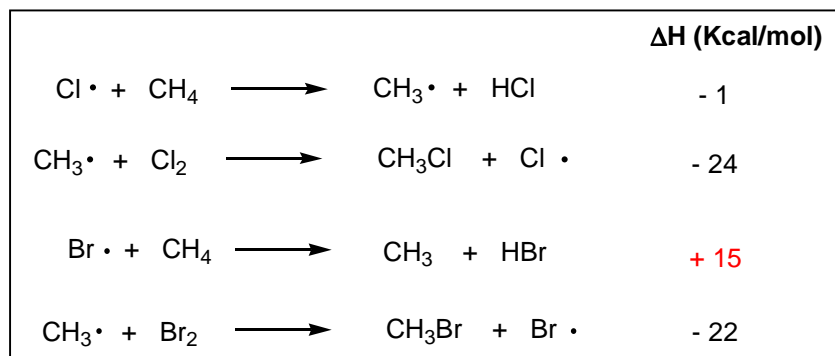
Efeito do halogênio

- Há diferenças significativas na reatividade

Ex.:

- F₂ reage violentamente (lig. F-F é fraca)
- Cl₂ reage na presença de luz
- Br₂ reage lentamente
- I₂ não reage

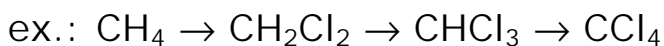
- Energética da halogenação de alcanos:



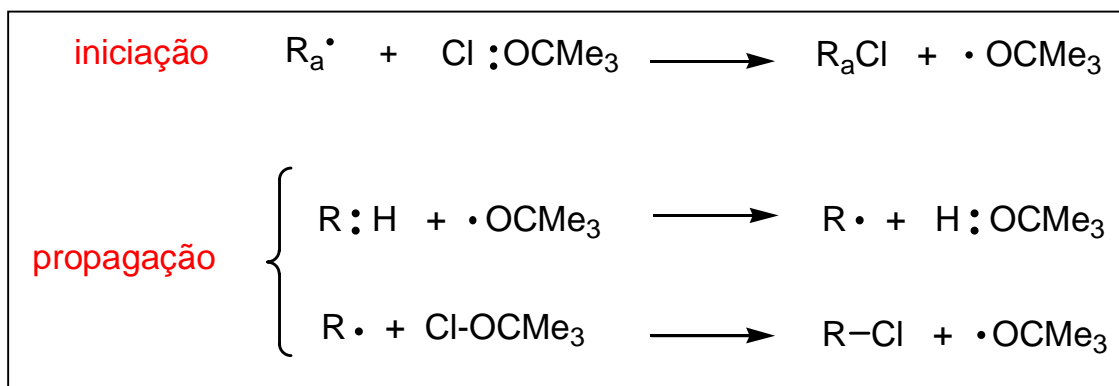
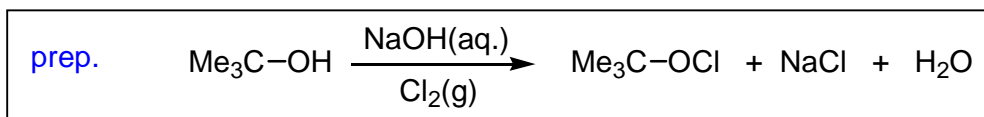
- Na bromação o 1° passo é endotérmico ∴ lento ⇒ maior seletividade!
- O ET é mais semelhante ao intermediário (princípio de Hammond) ∴ o fato de o radical ser 1°, 2° ou 3° influi muito:

	R-CH ₃	R ₂ CH ₂	R ₃ CH	
Cl	1x	4,4x	6,7x	x >> y
Br	1y	80y	1600y	

- A cloração pode ocorrer diversas vezes levando a misturas de produtos policlorados:

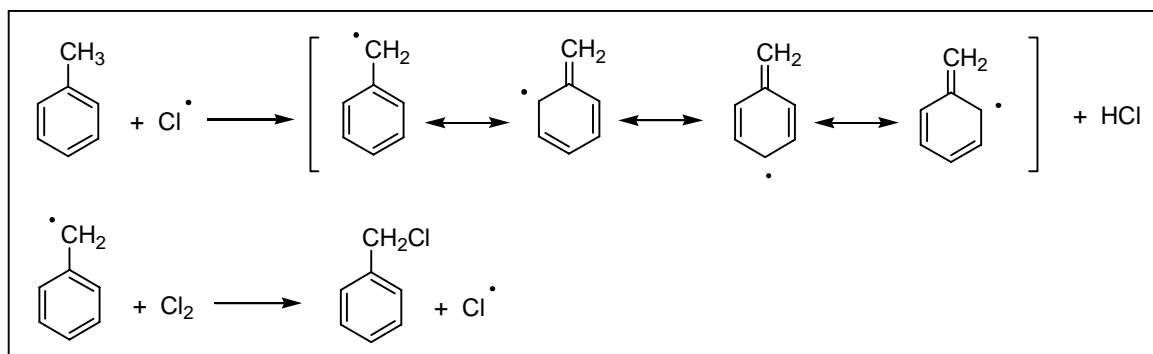
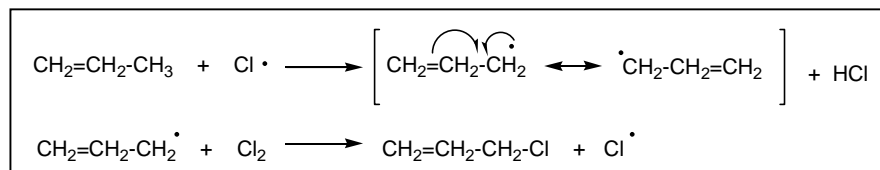


- Hipocloritos de alquila ⇒ maior seletividade



Me₃CO• é mais seletivo ao abstrair H (como acontece c/ Br•)

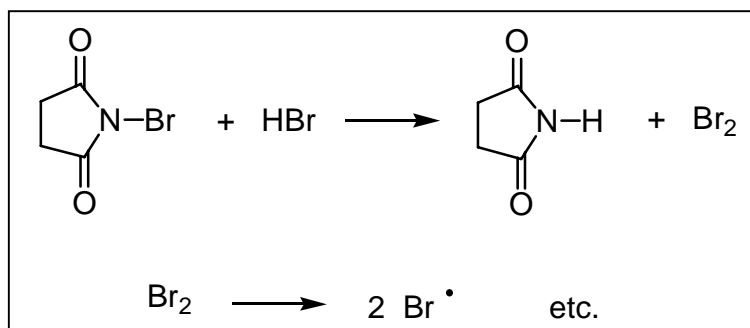
- Halogenação alílica (e benzílica)



Pode-se também usar:

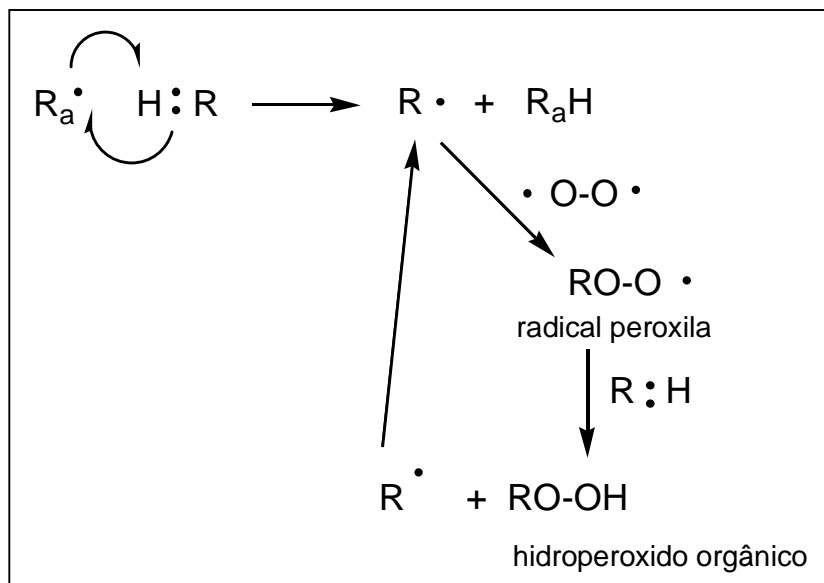
Me_3COCl , NBS, etc.

N-bromossuccinimida (NBS) \Rightarrow \uparrow seletividade p/ posições alílicas e benzílicas

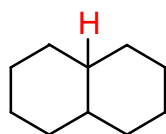


Auto-oxidação

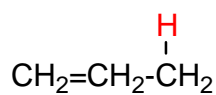
- Hidrocarboneto + O₂ (ar) $\xrightarrow{\Delta}$ CO₂ + H₂O (combustão)
- Há oxidações menos "radicais"



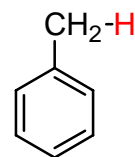
- R-OO• são relativamente pouco reativos \Rightarrow mais seletivos
- R-OO• atacam, preferencialmente, os H que formam radicais mais estáveis:



terciário



alílico



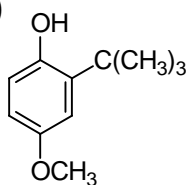
benzílico

- A auto-oxidação ocorre espontaneamente em muitos processos:
 - Endurecimento de tintas e vernizes \Rightarrow formação de filmes protetores (por polimerização)
 - Processos de envelhecimento (“ageing”):
 - Gorduras \Rightarrow ficam rançosas
 - Borrachas \Rightarrow perdem elasticidade
 - Deterioração de plásticos
 - Danos ao DNA \Rightarrow câncer (?)
- A auto-oxidação é iniciada fotoquimicamente (luz) ou por traços de metais (íons), calor, etc.
- Proteção: usar antioxidantes \Rightarrow substâncias “captadoras” (“traps”) de radicais \Rightarrow formam espécies pouco reativas \Rightarrow interrompem o ciclo reacional
- Fenóis e aminas aromáticas são usadas para essa finalidade

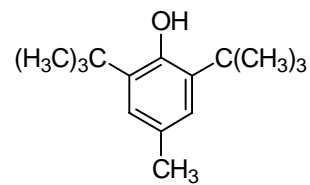
Ex.:

BHA (“**h**idroxianisol **b**utilado”)

BHT (“**h**idroxitolueno **b**utilado”)



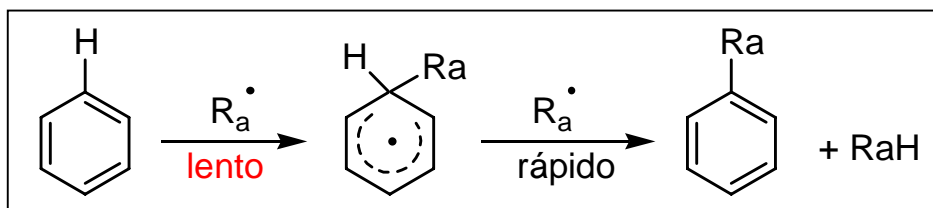
BHA



BHT

Substituição aromática

- Aromáticos podem reagir por adição com radicais \Rightarrow será visto posteriormente



- A saída de H^\bullet não é espontânea a requer ataque de mais um Ra^\bullet \therefore não é uma reação em cadeia!
- A reação em benzeno substituído é sempre mais rápida que em benzeno, pois o radical intermediário é estabilizado pelo substituinte.

Ph-Y	Y =	H	MeO	Cl	Br	CH ₃	CN	NO ₂
Vel. Rel.		1,0	1,2	1,4	1,7	1,7	3,7	4,0

($Ra^\bullet = Ph^\bullet$)

- Não há dirigência *o*-, *p*- ou *m*-, \Rightarrow pode ocorrer nas três posições

- Há predominância do ataque em *o*-

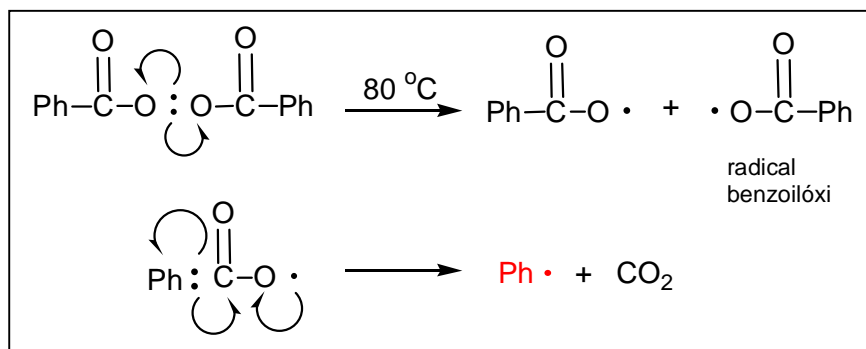
Ex.: Ph•

Y	% <i>o</i> -	% <i>p</i> -	% <i>m</i> -
NO ₂	63	10	27
Me	61	16	23
Cl	59	25	16
MeO	52	30	18

Dois casos importantes de subst. aromáticas radicalares:

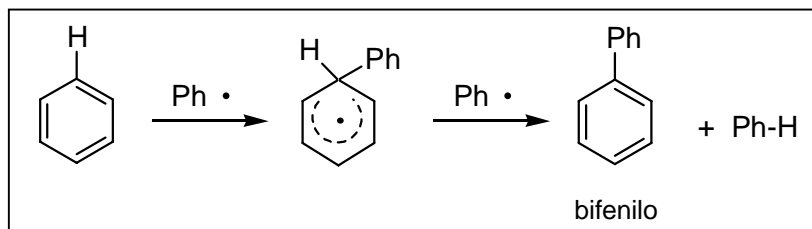
Fenilação

- Ph• pode ser gerado de peróxido de benzoíla:

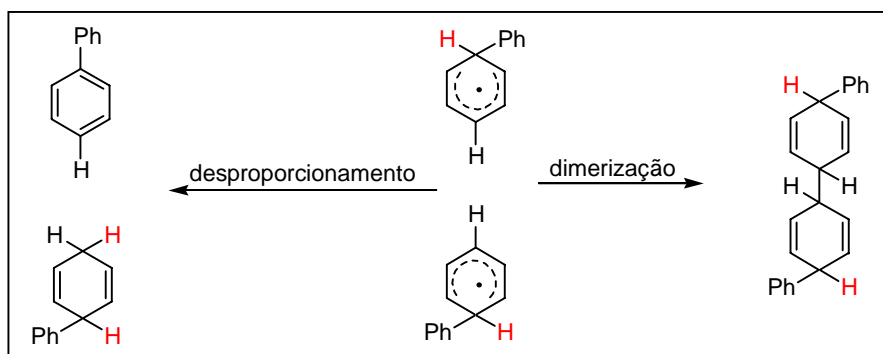


- 80 °C garante a segunda etapa

- A reação com benzeno leva a bifenilo:



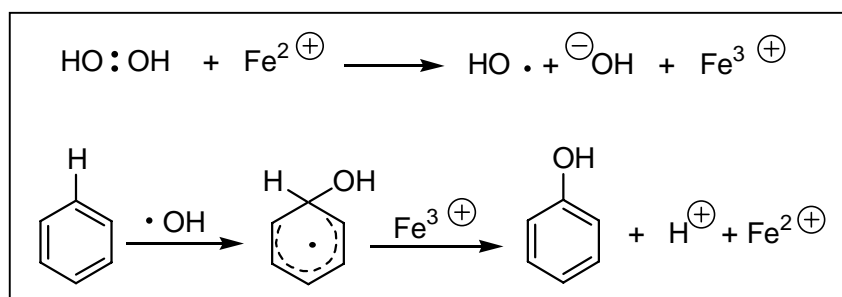
- Reações paralelas:



- Em geral, se obtém misturas \Rightarrow deixa a desejar como método sintético

Hidroxilação

- Permite introduzir OH no anel
- HO• pode ser obtido via reagente de Fenton:



- Abstração oxidativa de $\text{H}\bullet$ na forma de H^+ pelo Fe^{3+}
- O processo tem importância biológica: hidroxilação de benzeno e derivados \Rightarrow mais solúveis em água \Rightarrow eliminação (desintoxicação)