Heterólise e homólise de ligações carbono: carbocátions e carbânions.

NEQUIMED

Composição química do petróleo

Fração	número de carbonos	Faixa da temperatura de ebulição
Gasolina natural (leve)		
Gás natural	C_1 - C_4	menor que a temperatura ambiente
Destilados leves		
Éter de petróleo	C_5 - C_6	0 - 60 °C
Ligroína	C_6 - C_7	60 - 100 °C
Gasolina	C_7 - C_{12}	50 - 200 °C
Querosene	C_{12} - C_{18}	175 - 325 °C
Destilados médios		
Óleos combustíveis	> C_{18}	300 - 500 °C
Óleo diesel		
Gasóleos		
Destilados pesados		
Óleos minerais pesados	> C_{30}	destilação à vácuo a temperaturas maiores que 400 °C
Ceras		
Óleos lubrificantes		

Componentes da Gasolina

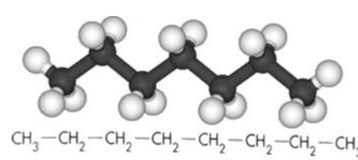
Brainly

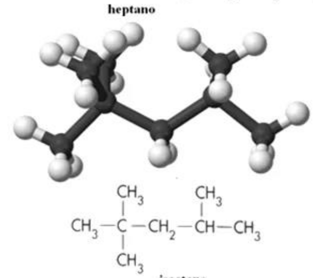
A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos com 6 a 10 átomos de carbono.

Sample	Molecular formula	Boiling point (°C)
Water	H_2O	100.0
Ethanol	C_2H_6	78.3
Pentane	C_5H_{12}	36.0
Hexane	C_6H_{14}	69.0
Heptane	C_7H_{16}	99.0
Octane	C_8H_{18}	126.0
Decane	$C_{10}H_{22}$	174.0
Dodecane	$C_{12}H_{26}$	216.4
Isooctane	C_8H_{18}	99.3

Timár, Pavol et al. 2014

Menos resistente à compressão: 0 octanas





Mais resistente à compressão: 100 octanas

...doing science for better health!

Combustão

Combustion	$C_mH_nO_p + (m + n/4 - p/2)O_2 \rightarrow mCO_2 + (n/2)H_2O + heat$
water vapor generated	$\begin{cases} CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O\,(g) + 802.5kj \\ C_8H_{18} + 12.5O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O\,(g) + 5063.8kj \\ CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O\,(g) + 638.5kj \end{cases}$

(kj = kJ)

Partial Oxidation	$C_mH_nO_p + (m/2)\,O_2 \rightarrow (m-p)\,CO + pCO_2 + (n/2)\,H_2 + heat$
	$CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2 + 39.0kj$
	$C_8H_{18} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2 + 649.8kj$
	$CH_3OH + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2 + 154.6kj$

Frano Barbir, in PEM Fuel Cells, 2005

...doing science for better health!

Combustão

$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$ $\Delta H^o = -192$ kcal mol^{-1}

calor de combustão do metano

$H_3CCH_2CH_2CH_3 + 6\ 1/2\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$ $\Delta H^o = -687{,}5$ kcal mol^{-1}

Butano

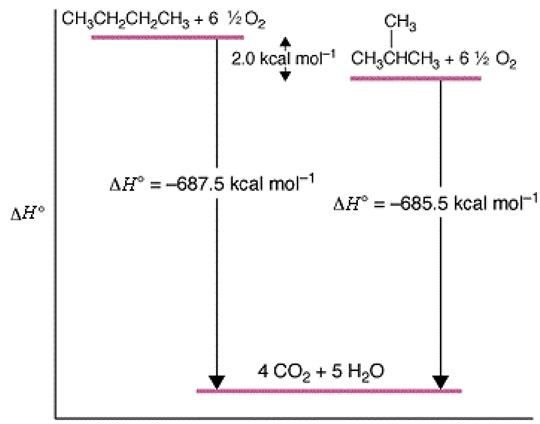
$H_3CCH(CH_3)CH_3 + 6\ 1/2\ O_2 \rightarrow 4\ CO_2 + 5\ H_2O$ $\Delta H^o = -685{,}5$ kcal mol^{-1}

isobutano

Isobutano: 2,2 kcal mol^{-1} mais estável do que o butano

...doing science for better health!

Diagrama de energia ilustrando a diferença de energia de combustão do butano e do isobutano.



...doing science for better health!

Calores de combustão do

heptano (1.169,7 kcal mol^{-1})

e do

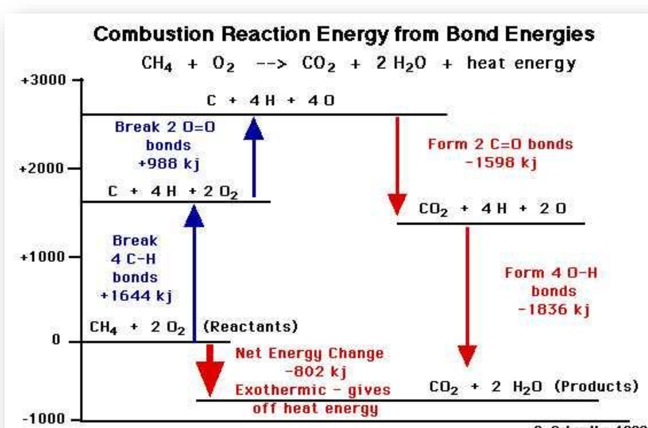
isooctane (1.209,5 kcal mol^{-1})

…doing science for better health!

“Queima” de combustível

…doing science for better health!

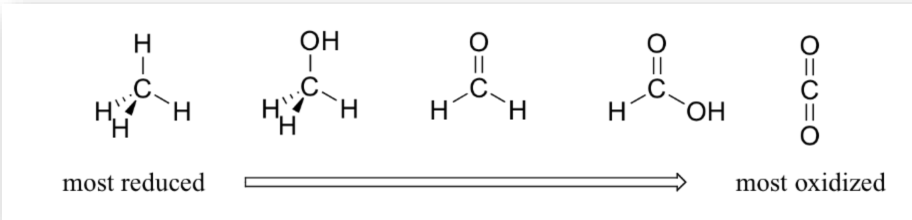
Combustão: radical livre



Mudança de energia líquida: - 192 kcal mol^{-1}

...doing science for better health!

O metano, com quatro ligações carbono-hidrogênio, é altamente reduzido.
O dióxido de carbono na outra extremidade é altamente oxidado

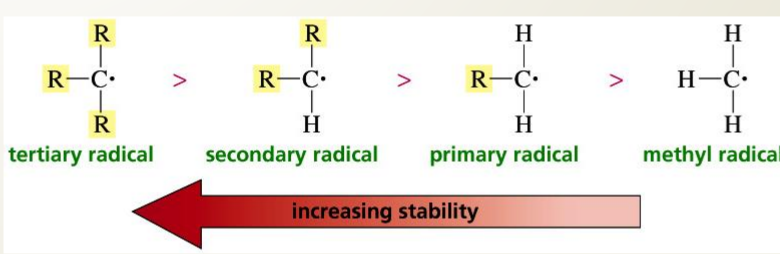


Reações radicalares

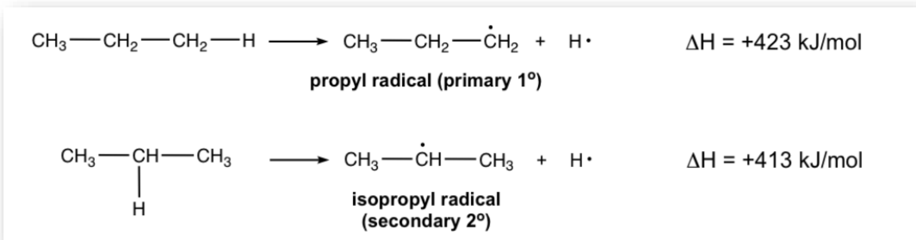
Lembrando...

Estabilidade de radicais de carbono

- Por serem espécies desprovidas de 1 elétron, apresentam deficiência eletrônica, e sua estabilidade é perfeitamente análoga à dos carbocátions.



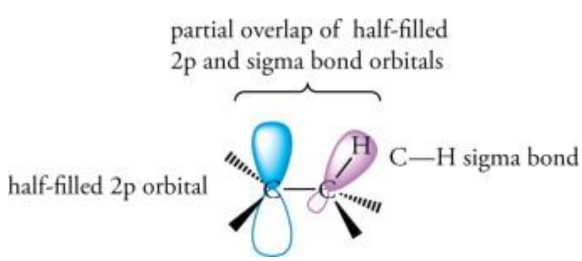
Comparação da energia de dissociação de ligação homolítica



Hiperconjugação

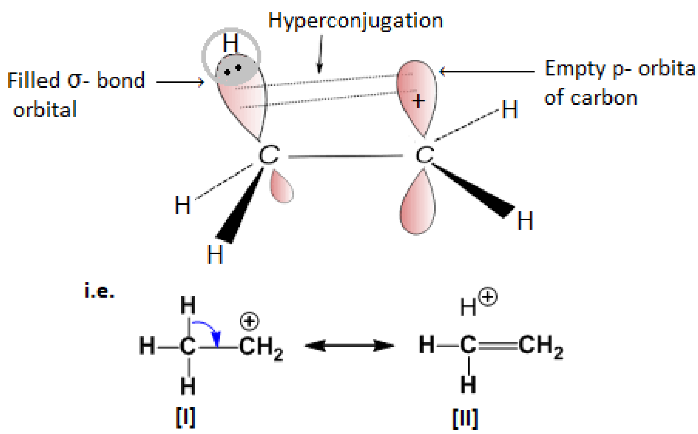
...O conceito de hiperconjugação é aplicado [...] a íons carbênio e radicais, em que há interação entre ligações σ e orbitais π ou p não preenchidos ou parcialmente preenchidos...

IUPAC Gold book



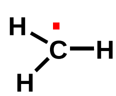
Hiperconjugação: carbocátions & radicais

Hyperconjugation in ethyl carbocation($CH_3 - \overset{\oplus}{C}H_2$) :

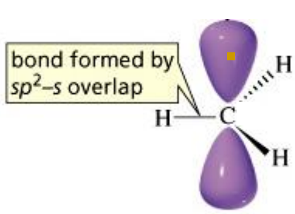


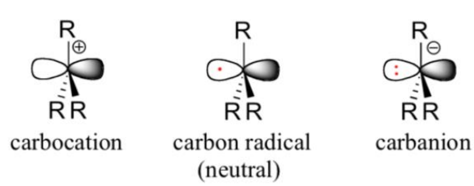
Intermediários de Reações Orgânicas - Radicais

Hibridização sp^2 do radical metila

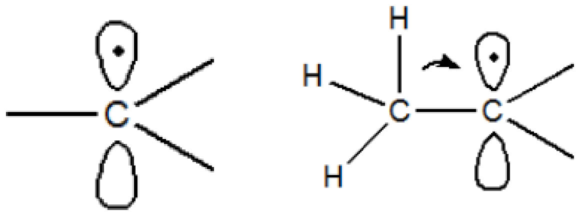


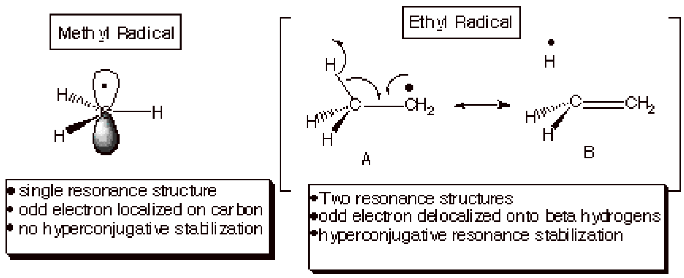
Formado pela quebra homolítica de uma ligação C-H ou C-X (X = Cl, Br ou S). Estrutura sp^2 similar à dos carbocátions



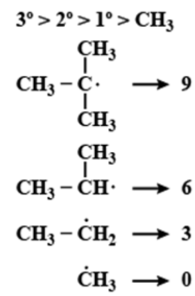


Geometria trigonal plana





Hiperconjugações

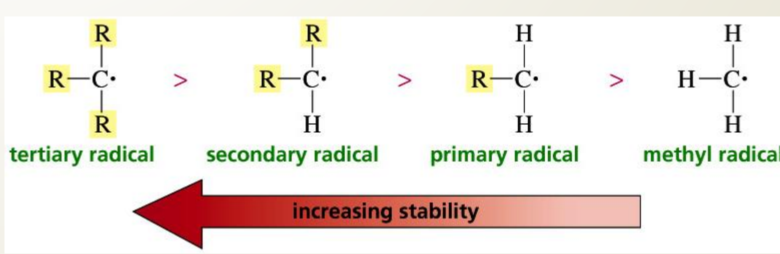


Reações radicalares

Lembrando...

Estabilidade de radicais de carbono

- Por serem espécies desprovidas de 1 elétron, apresentam deficiência eletrônica, e sua estabilidade é perfeitamente análoga à dos carbocátions.

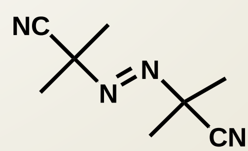


Intermediários de Reações Orgânicas - Radicais

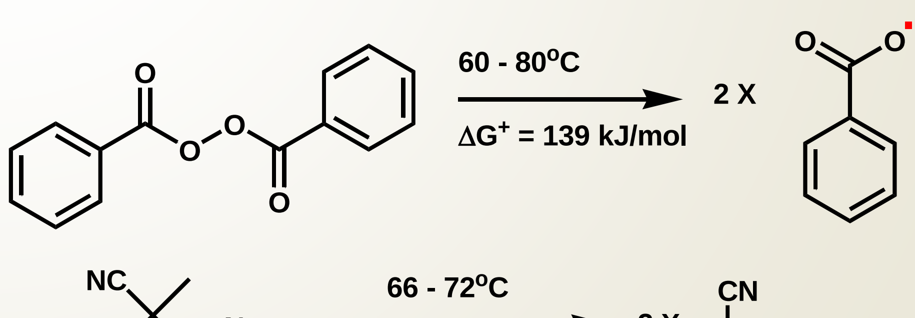
Formação de radicais de carbono

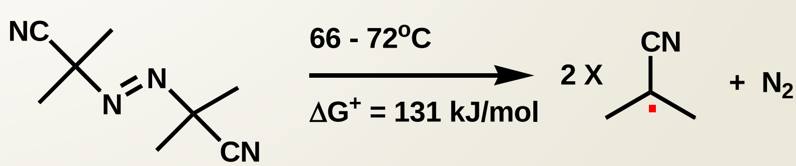
Reagentes para a formação de radicais de carbono

Peróxido de hidrogênio (H_2O_2)
Peróxidos de alquila (R-O-O-R)
Luz
Reagentes sulforados (RSH)
Outros (p. ex., azoisobutironitrila, AIBN)



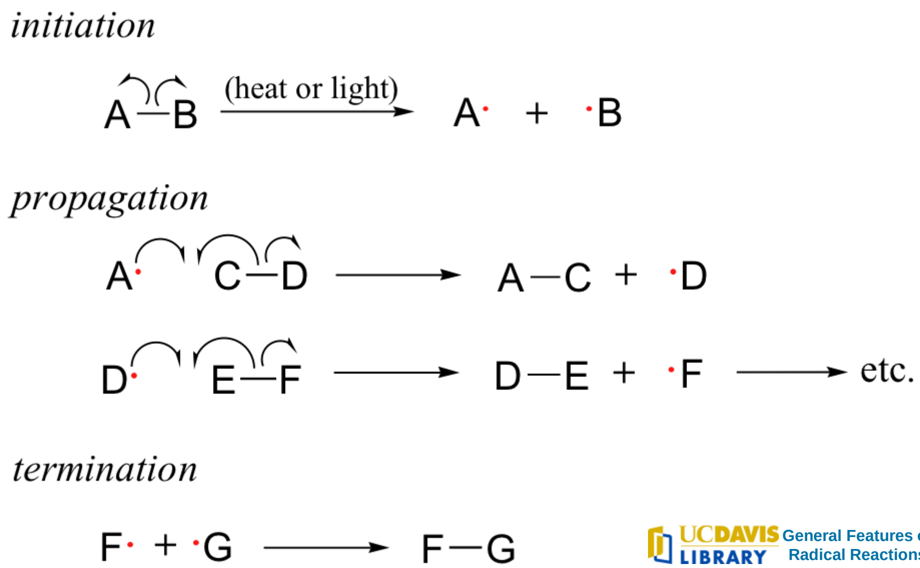
Intermediários de Reações Orgânicas - Radicais





...doing science for better health!

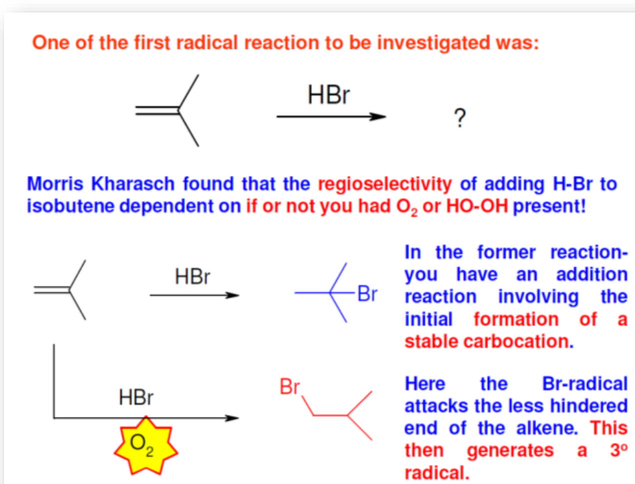
Reações radicalares



UCDAVIS LIBRARY General Features of Radical Reactions

...doing science for better health!

Reações radicalares



Thorfinnur Gunnlaugsson, School of Chemistry. Trinity College Dublin

...doing science for better health!

Reações radicalares

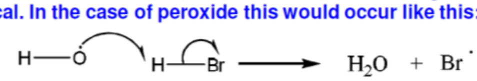
Overall this reaction is as following:

$$O_2 \longrightarrow 2O^{\cdot}$$

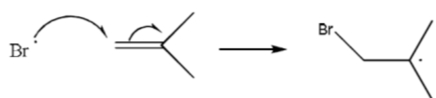
or

$$H_2O_2 \longrightarrow 2OH^{\cdot}$$

These radicals then 'help' break the H-Br bond to generate a new radical. In the case of peroxide this would occur like this:



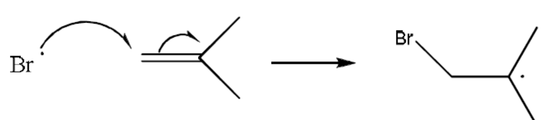
This is a 'radical abstraction' by the peroxide radical. And we use the 'fish-hook' to describe the movement of the 'single electron'



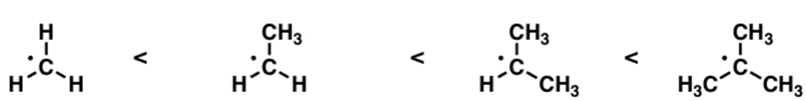
We have now generated a carbon centred radical, by using a radical addition reaction. This radical will then react further.

...doing science for better health!

Reações radicalares



Radical stability increases in the order methyl < primary < secondary < tertiary

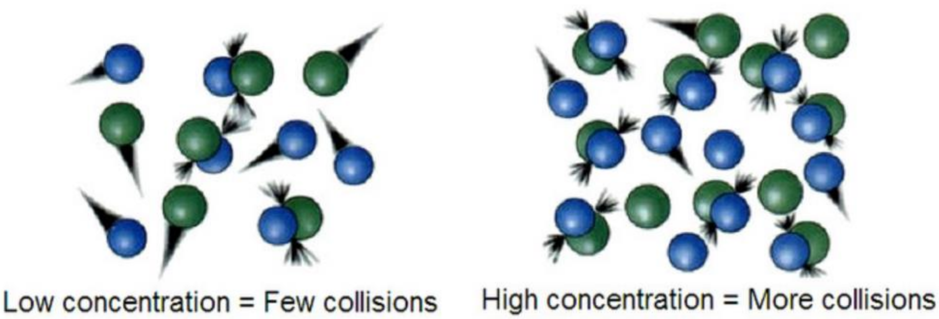


Methyl radical	Primary radical	Secondary radical	Tertiary radical
Least stable			Most stable

...doing science for better health!

Teoria da Colisão

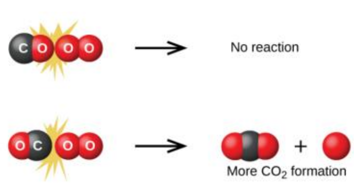
$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

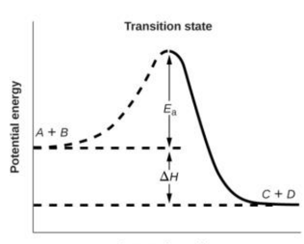


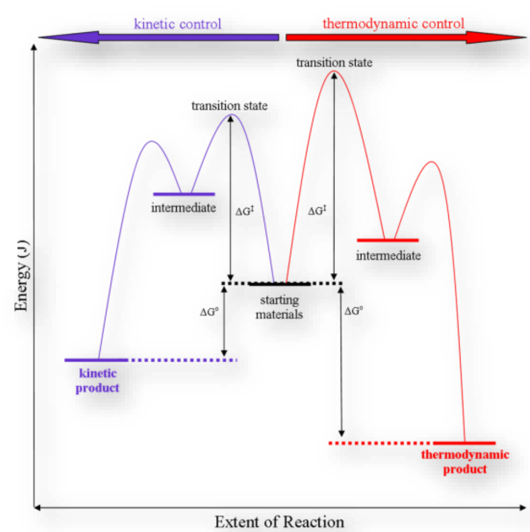
...doing science for better health!

Controle cinético & Controle termodinâmico

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$







From Wikipedia, the free encyclopedia

Reações de Alcenos
Reações radicalares
Regiosseletividade anti-Markovnikov

Adição eletrofílica – iônica – regiosseletividade Markovnikov

$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH_2CH(Br)CH_3$$

1-butene → 2-bromobutane

Reação radicalar – regiosseletividade anti-Markovnikov

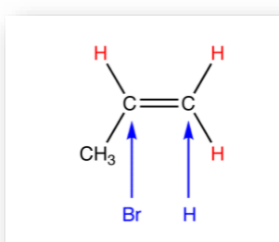
$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{\text{peroxide}} CH_3CH_2CH_2CH_2Br$$

1-butene → 1-bromobutane

...doing science for better health!

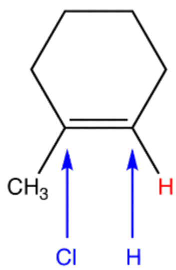
Regra de Markovnikov

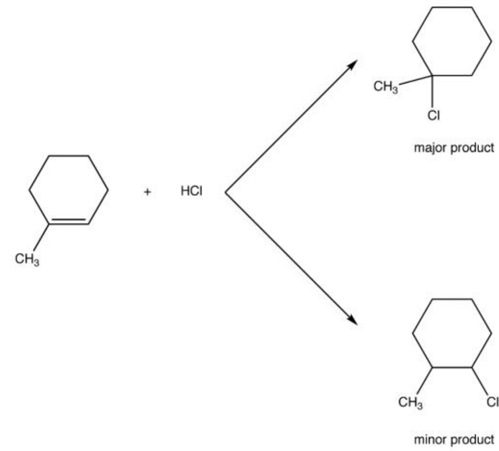
$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \longrightarrow CH_3CH(Br)CH_3$$



28

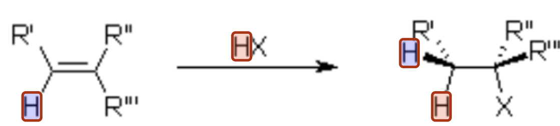
...doing science for better health!





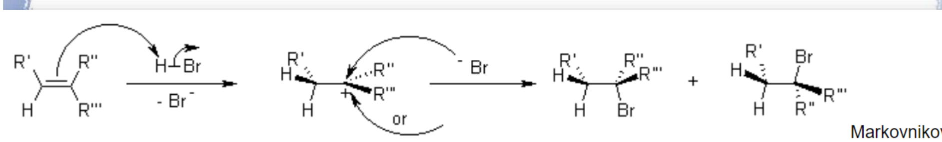
...doing science for better health!

Markovnikov's Rule



A regra de Markovnikov ***prevê*** a regioquímica da adição de HX a alcenos substituídos assimetricamente.

Mecanismo:

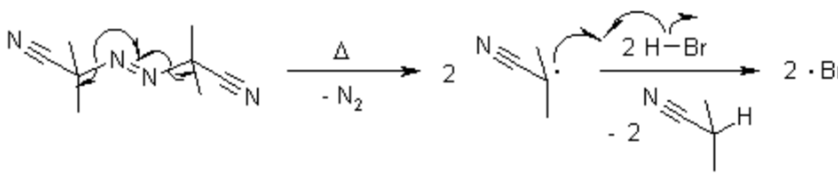


O próton é adicionado primeiro à ligação dupla C=C.
O mais substituído forma o carbocátion (nome específico: carbênio) mais estável.
O ataque do íon brometo ocorre em uma segunda etapa

...doing science for better health!

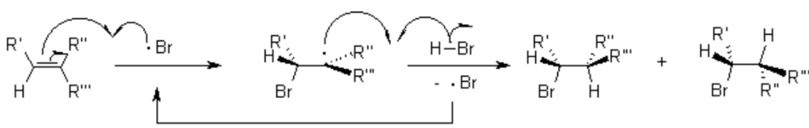
***Anti*-Markovnikov**

Mecanismo:



As reações radicalares requerem uma etapa de **iniciação**.
Neste exemplo, um radical bromo é formado.

...doing science for better health!



Anti-Markovnikov

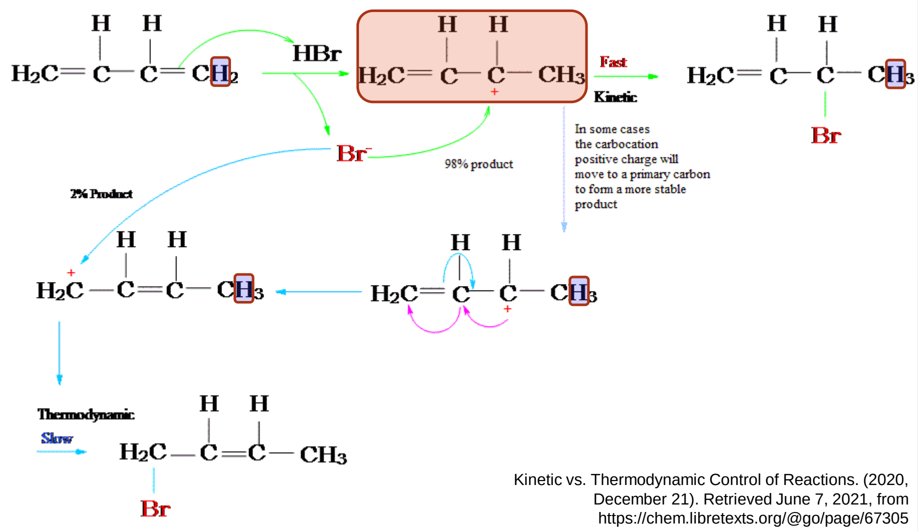
A reversão da regioquímica de adição é o resultado da reversão da ordem em que os dois componentes somam-se ao alceno.

A adição do radical leva à formação do radical mais estável, que reage com o HBr para dar o produto e um novo radical bromo.

https://www.organic-chemistry.org/

...doing science for better health!

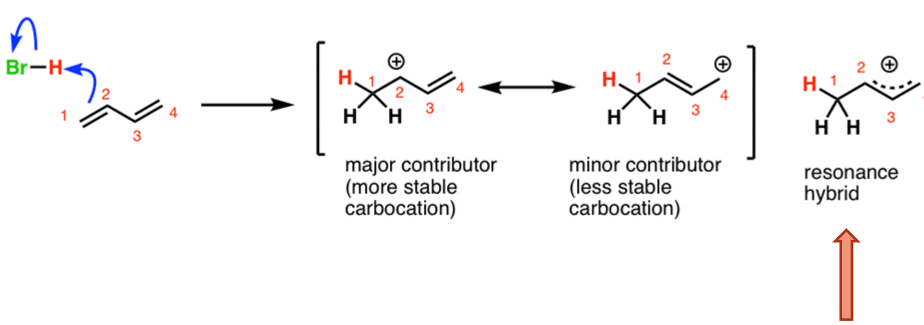
Controle TD vs Cinético



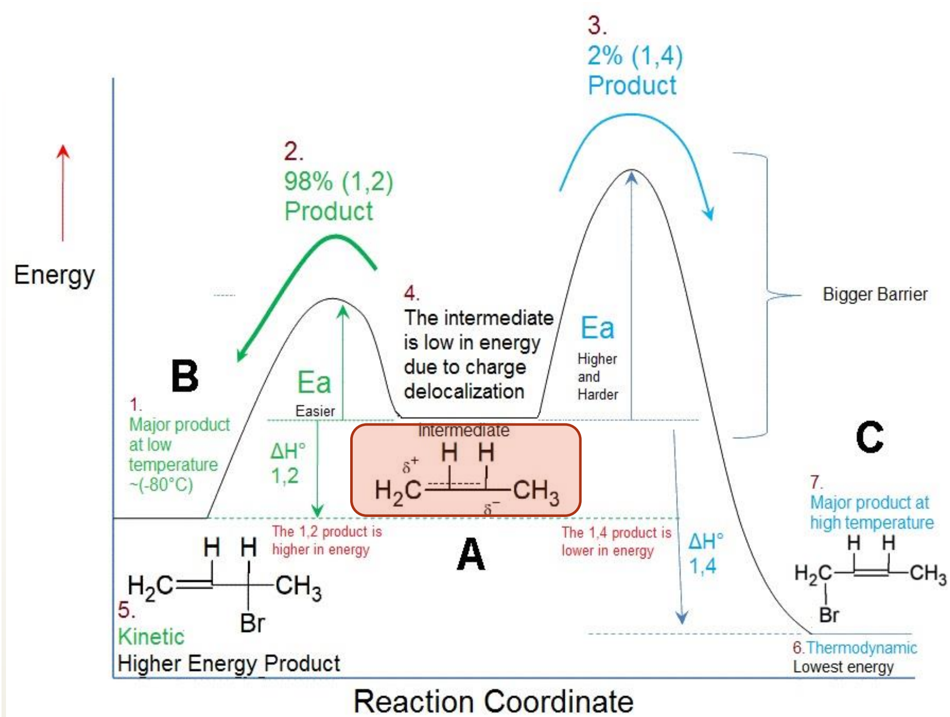
Kinetic vs. Thermodynamic Control of Reactions. (2020, December 21). Retrieved June 7, 2021, from https://chem.libretexts.org/@go/page/67305

...doing science for better health!

A protonação do butadiento produz um carbocátion estabilizado por conjugação (ressonância)

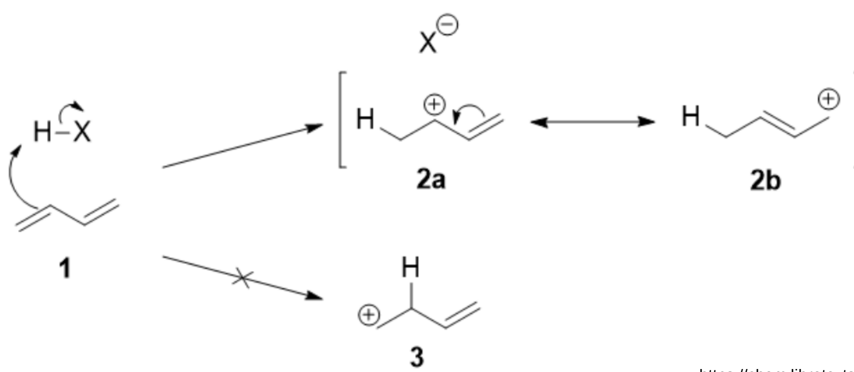


Intermediário



Temperature	Kinetic or Thermodynamically Controlled	Speed of Reaction	1,2-adduct : 1,4-adduct Ratio
-15 °C	Kinetic	Fast	70:30
0 °C	Kinetic	Fast	60:40
40 °C	Thermodynamic	Slow	15:85
60 °C	Thermodynamic	Slow	10:90

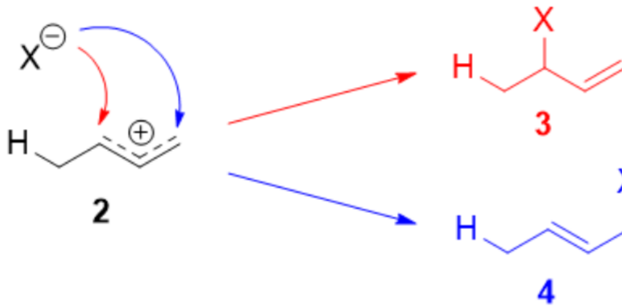
Mas, por que há um produto TD e outro cinético?



https://chem.libretexts.org/

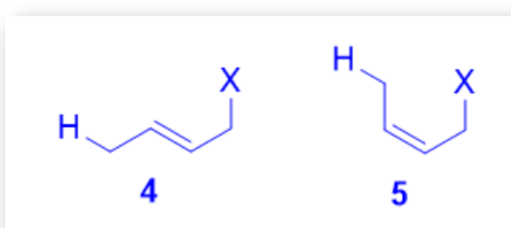
...doing science for better health!

O cátion mais estável não é **apenas secundário**, mas também **alílico** e, portanto, desfruta de estabilização por ressonância (ou conjugação)



...doing science for better health!

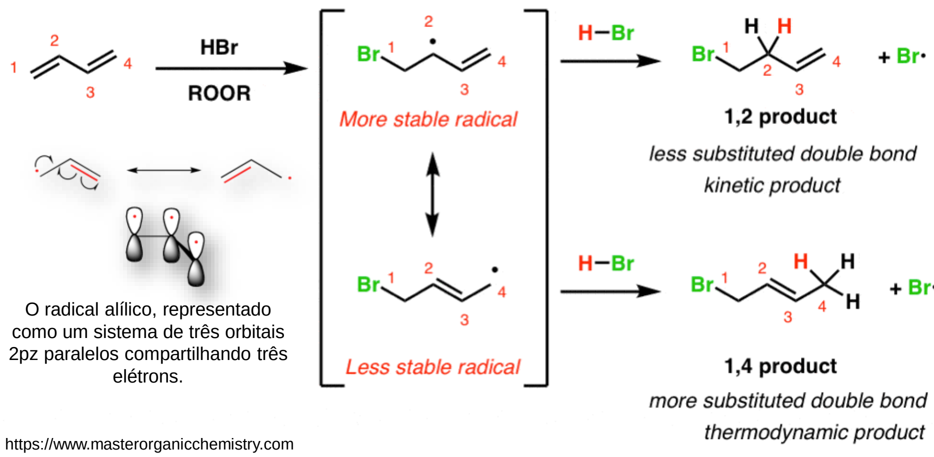
O produto termodinâmico: *trans*-1-bromobut-2-eno (4)



...doing science for better health!

Em condições de formação de radical livre...

1,2 and 1,4 addition of HBr to butadiene under free-radical conditions



https://www.masterorganicchemistry.com