

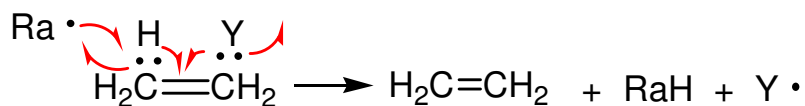
ELIMINAÇÃO RADICALAR

Eliminação formando C=C

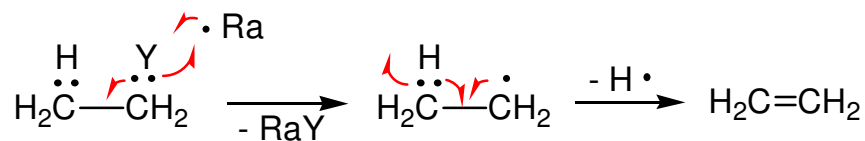
- Os radicais necessários podem ser gerados pelos métodos usuais já estudados (termólise, fotólise, oxirredução)
- Os solventes devem ser apolares
- Deve haver ausência de nucleófilos ou de eletrófilos

Mecanismos possíveis

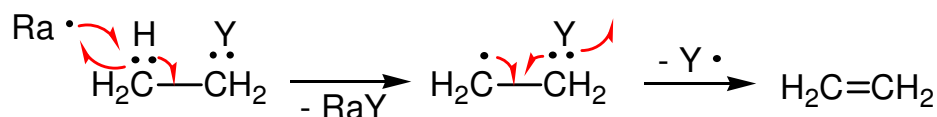
- Semelhante aos observados em eliminação induzida por base (E1, E2, E1cB); depende da seqüência em que as ligações são quebradas. Ex.:
- Tipo E2



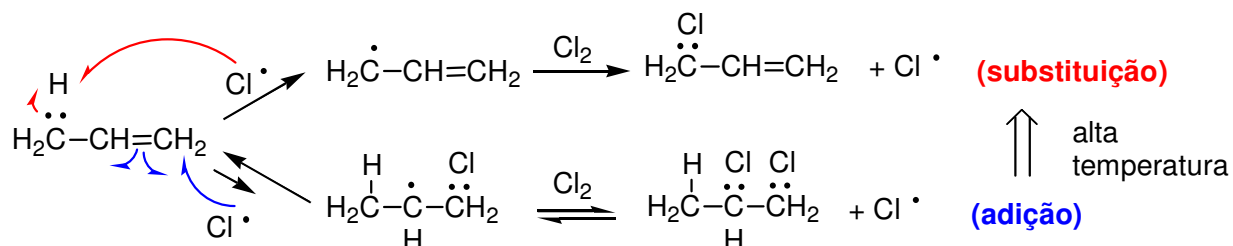
- Tipo E1



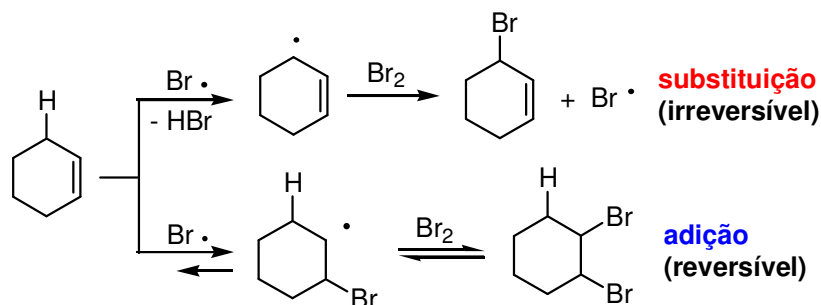
- Tipo E1cB



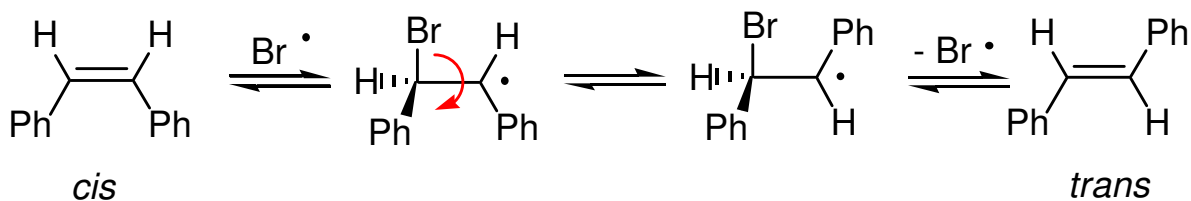
Reversão da adição de halogênios



- Em altas temperaturas predomina a reação de substituição
- Reparar que substituição é irreversível, enquanto a adição é reversível
- No caso do uso de NBS ocorre o mesmo:



- Isto explica por que NBS é mais utilizada para substituição alílica (e benzílica)
- Pode-se também fazer isomerização *cis-trans* por via radicalar:

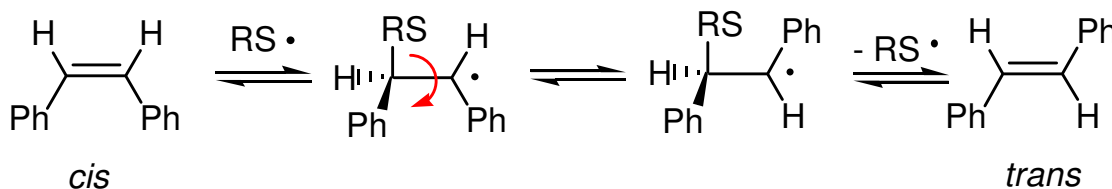


- Essa reação é geralmente feita com traços de bromo (Br_2) e luz UV ($\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}\cdot$)
- A composição final depende da relação entre a estabilidade do isômero *cis* e a do *trans*
- Grupos volumosos tendem a tornar estruturas *trans* mais estabilizadas do que *cis*

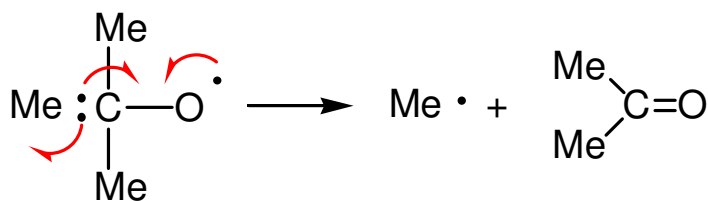
Reações de fragmentação

- São reações inversas à adição radicalar a $\text{C}=\text{X}$
- A isomerização *cis-trans* acima é um exemplo
- Essas reações são também conhecidas por “reações de cisão- β ”
- Podem envolver vários tipos de radicais como por ex.:

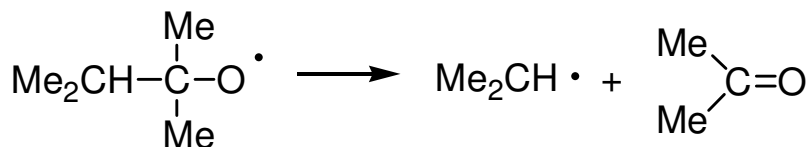
Tiila ($\text{RS}\cdot$)



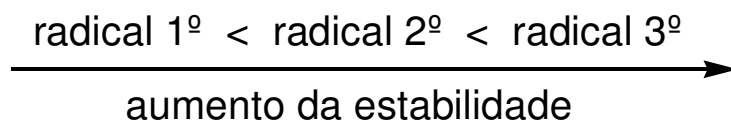
Alcóxi $\text{RR}'\text{R}''\text{CO}$



- O radical acima pode ser obtido pela termólise de $\text{Me}_3\text{CO-Cl}$ ou $\text{Me}_3\text{CO-OCMe}_3$
- Já no caso de:

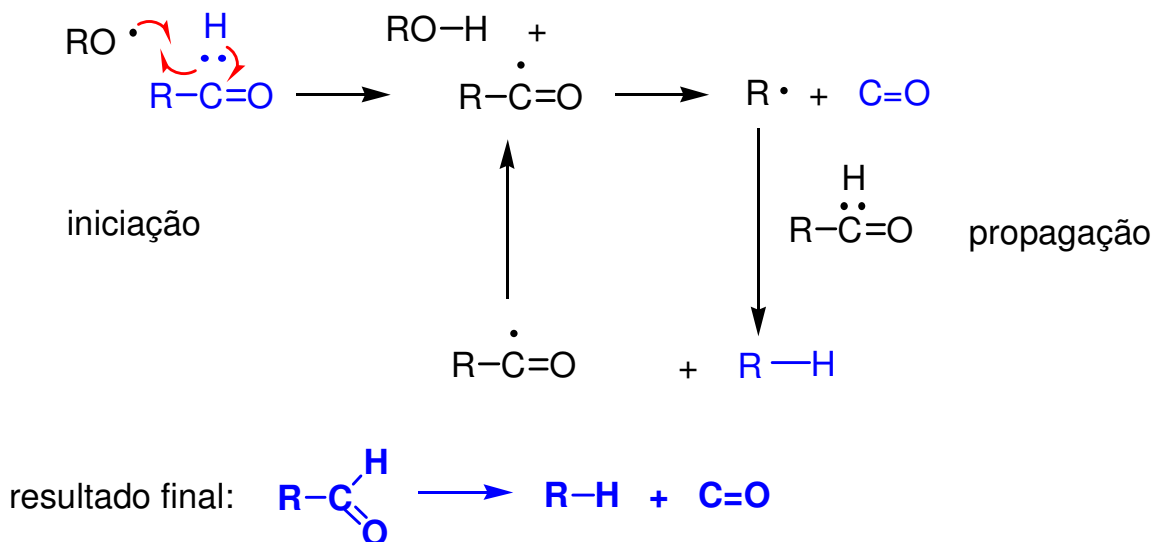


Forma-se o radical mais estabilizado! Lembrar que:



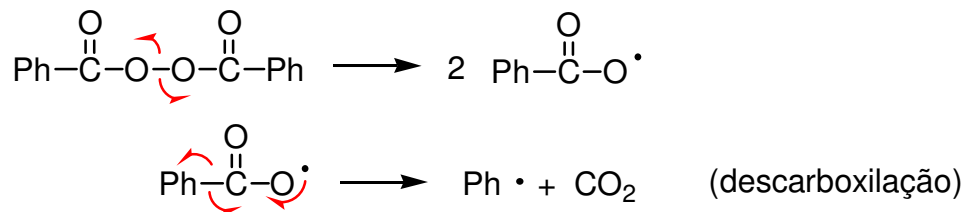
Acila $\text{RC}\cdot=\text{O}$

- Aldeídos alifáticos (RCHO) podem sofrer descarbonilação iniciado por peróxidos (RO-OR):

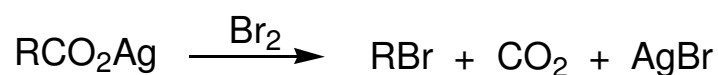


Acilóxi RCO₂ •

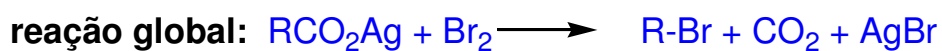
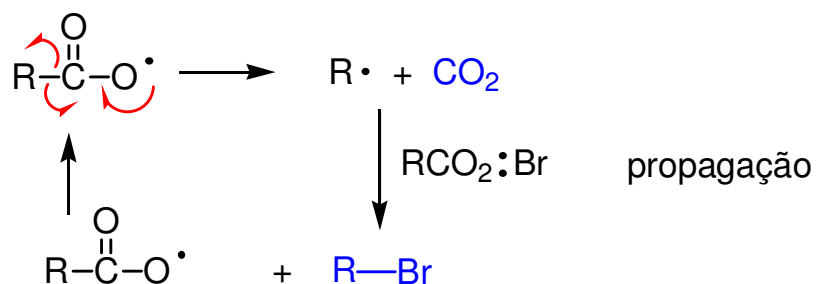
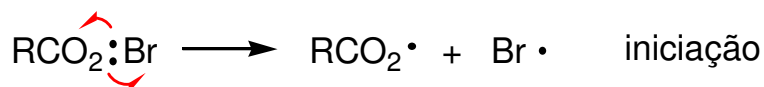
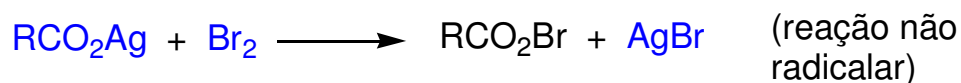
- Já vimos um exemplo na parte 04:



- Reação de Hunsdiecker



mecanismo:

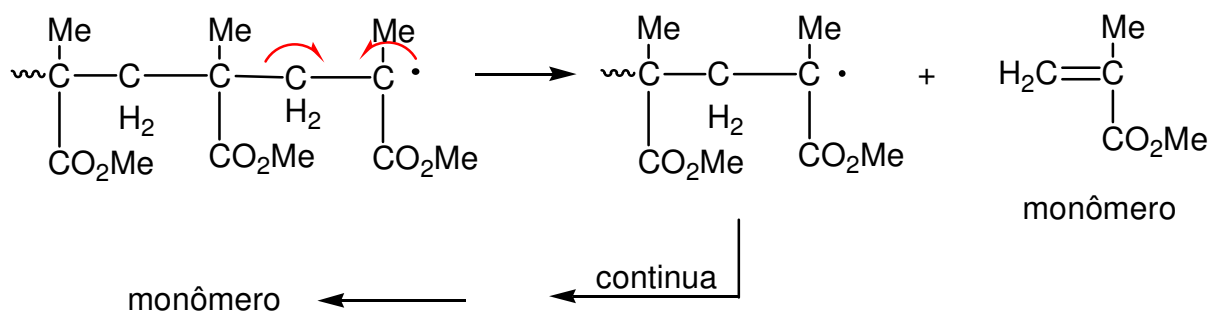


- É importante lembrar que já foi vista uma reação de descarboxilação não radicalar: eliminação nucleofílica (parte 08, pg. 104)

Reações de despolimerização

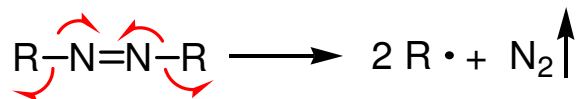
- É o inverso da polimerização (vista na parte 06, Adição Radicalar)
- Pode ocorrer quando se eleva muito a temperatura em reações de polimerização
- Há, portanto, uma "temperatura teto", acima da qual ocorre despolimerização ao invés do crescimento da cadeia
- Por exemplo:

Poli(metacrilato de metila) acima de 190 ° C (ou 130 ° C sob irradiação de luz)



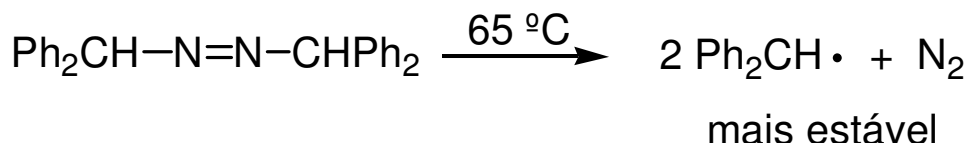
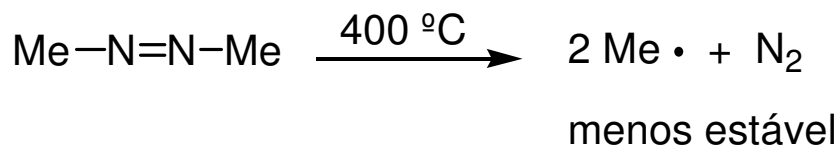
Azoalcanos R-N=N-R

Podem ser termolisados, resultando em radicais R•

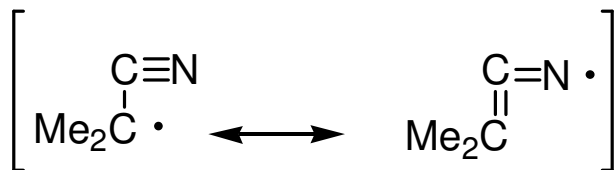
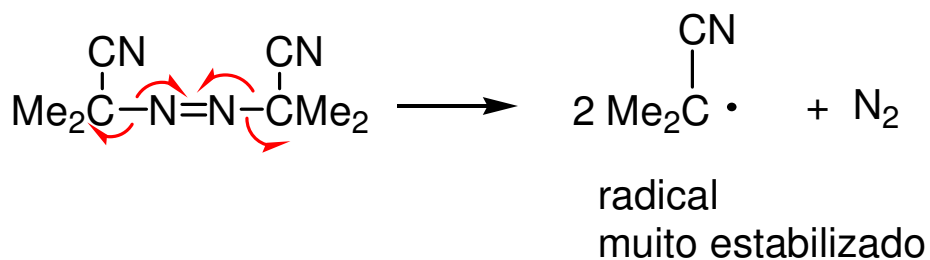


- A força motriz é a formação de N₂ (gás)

- A temperatura necessária para a reação depende da estabilidade do radical R• formado. Exemplos:



- A fissão de azocompostos é usada como fonte de radicais → iniciação de polimerizações radiculares
- Um exemplo importante: azoisobutironitrila (AIBN)

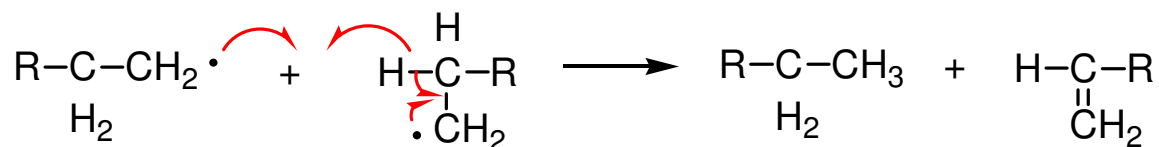


Reações de desproporcionamento

- Foi visto que o encontro de dois radicais \Rightarrow terminação de uma reação em cadeia:



- Há outra forma de terminação. Por ex.:



- Reparar que o hidrogênio que sai está na posição β ao radical
- Este tipo de reação é denominado "desproporcionamento"
- Outro exemplo:

