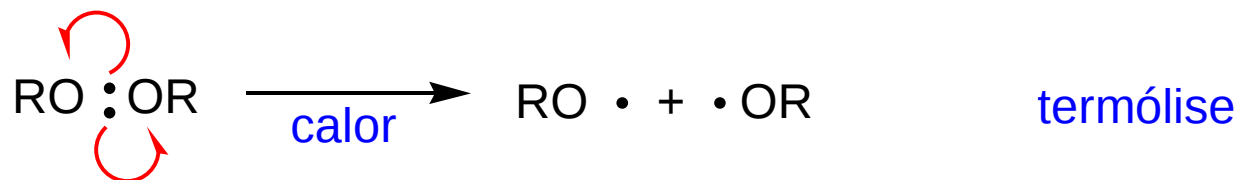
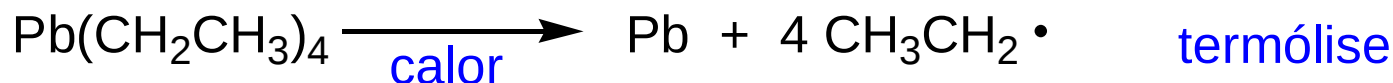
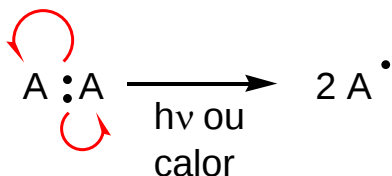


SUBSTITUIÇÃO RADICALAR

Formação de radicais

- Cisão homolítica



peróxidos

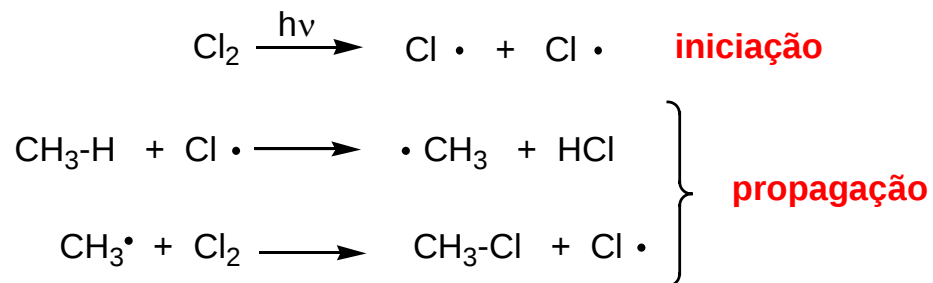


reação de Fenton

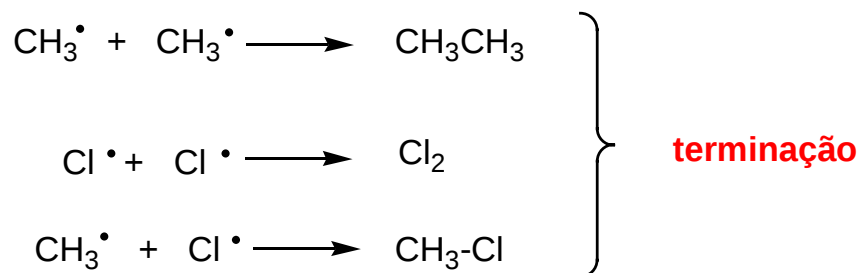
SUBSTITUIÇÃO RADICALAR

- 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

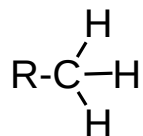


Halogenação

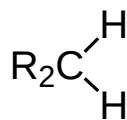


- “turn-over” de cada $\text{Cl}\cdot \approx 2 \times 10^6$
- necessita de luz constante devido às reações de terminação

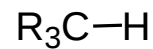
Seletividade:



H primário



H secundário



H terciário

reatividade
relativa

1

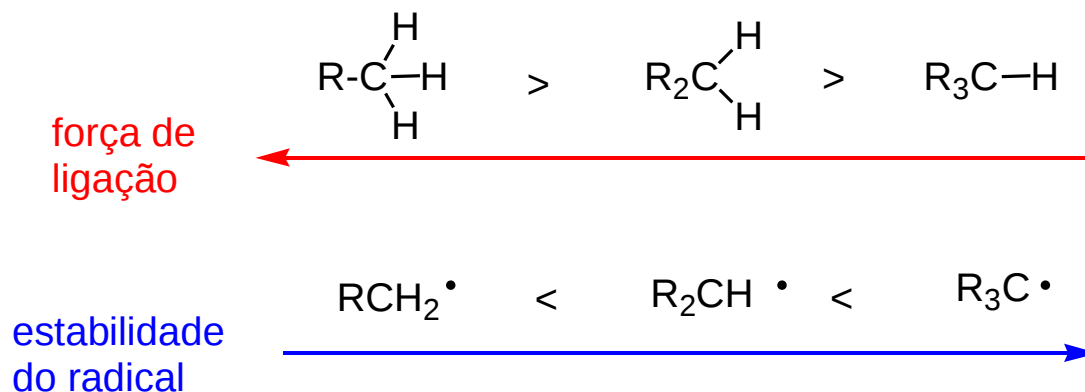
4,4

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

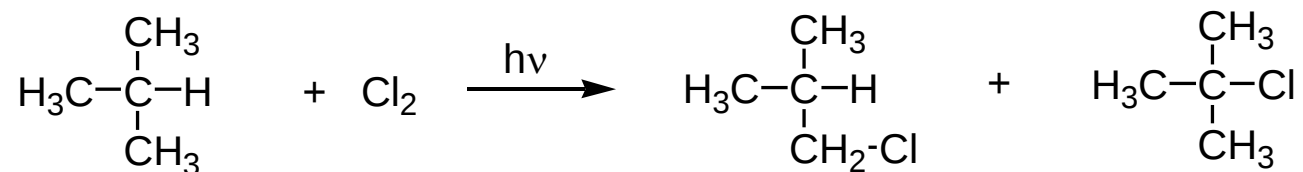


∴ os efeitos se somam nesta série

- 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 %

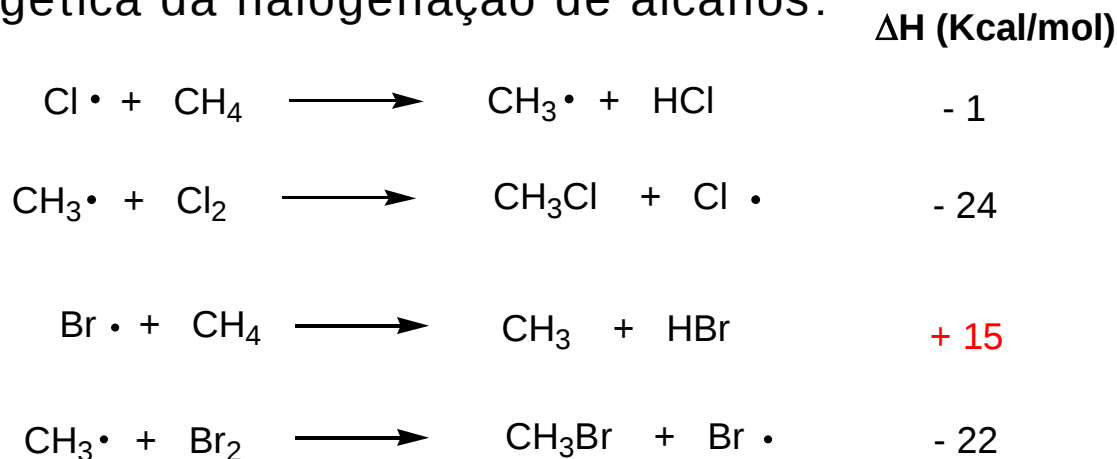
Efeito do halogênio

- Há diferenças significativas na reatividade

Ex.:

- F_2 reage violentamente (lig. F-F é fraca)
- Cl_2 reage na presença de luz
- Br_2 reage lentamente
- I_2 não reage

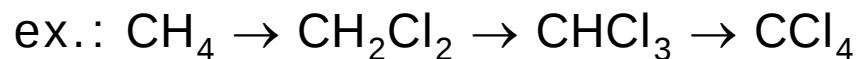
- Energética da halogenação de alcanos:



- Na bromação o 1º passo é endotérmico $\therefore$ lento $\Rightarrow$ **maior seletividade!**

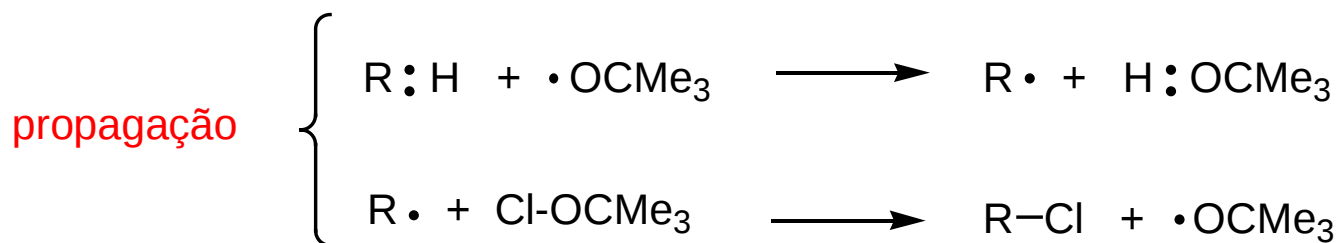
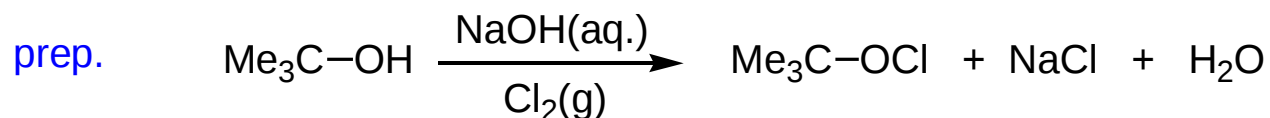
	R-CH ₃	R ₂ CH ₂	R ₃ CH	
Cl	1x	4,4x	6,7x	
Br	1y	80y	1600y	x >> y

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



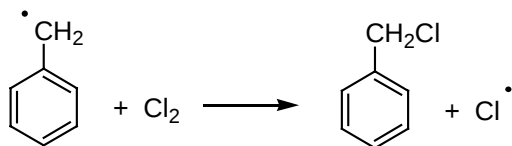
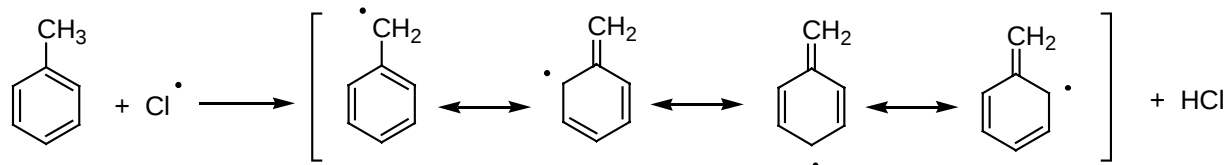
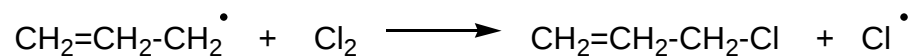
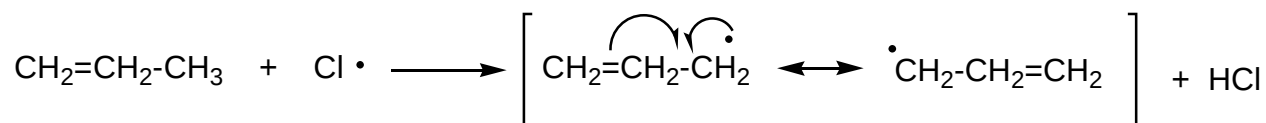
- Hipocloritos de alquila $\Rightarrow$ maior seletividade

ex.: Me_3COCl (hipoclorito de *t*-butila)



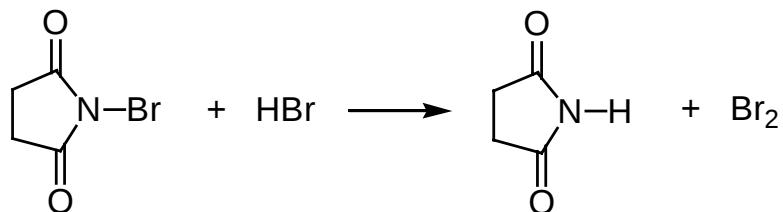
$\text{Me}_3\text{CO}\cdot$ é mais seletivo ao abstrair H (como acontece c/ $\text{Br}\cdot$)

- Halogenação alílica (e benzílica)



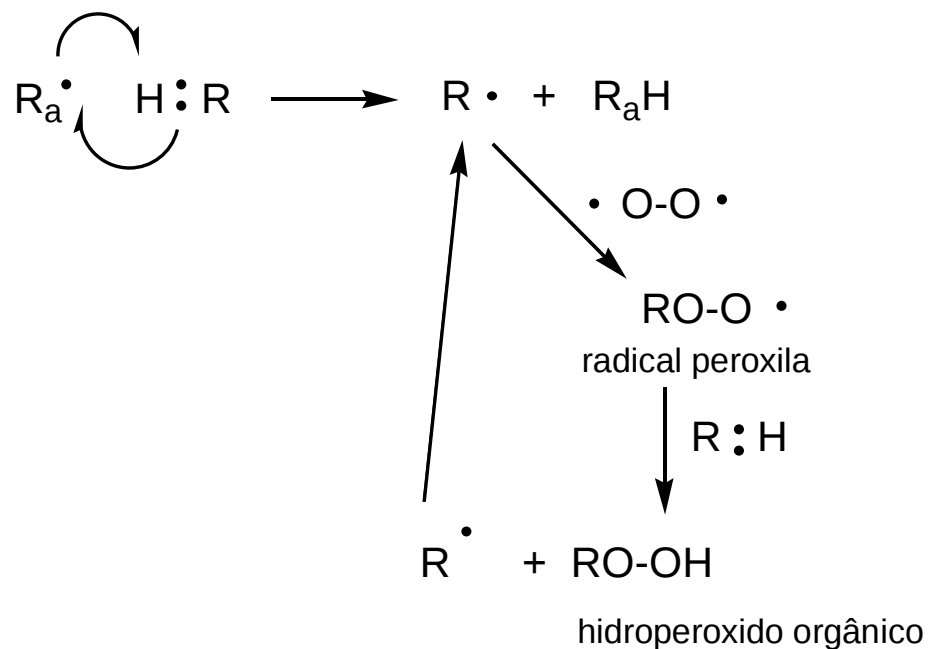
Pode-se também usar: Me_3COCl , NBS, etc.

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



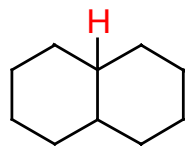
Auto-oxidação

- Hidrocarboneto + O_2 (ar) $\xrightarrow{\Delta}$ CO_2 + H_2O (combustão)
- Há oxidações menos “radicais”

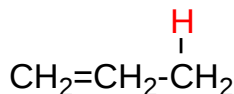


- $R-OO\cdot$ são relativamente pouco reativos $\Rightarrow$ mais seletivos

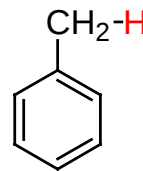
- R-OO• atacam, preferencialmente, os H que formam radicais mais estáveis:



terciário



alílico



benzílico

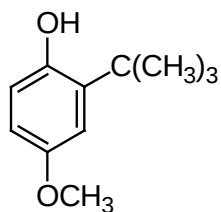
- A auto-oxidação ocorre espontaneamente em muitos processos:
 - Endurecimento de tintas e vernizes $\Rightarrow$ formação de filmes protetores (por polimerização)
 - Processos de envelhecimento (“ageing”):
 - Gorduras $\Rightarrow$ ficam rançosas
 - Borrachas $\Rightarrow$ perdem elasticidade
 - Deterioração 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

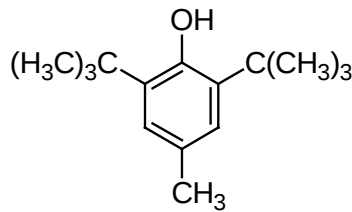
Ex.:

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

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

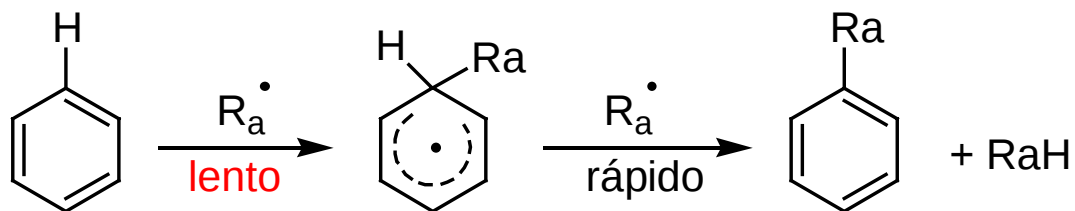


BHA



BHT

Substituição radicalar aromática



- 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*-

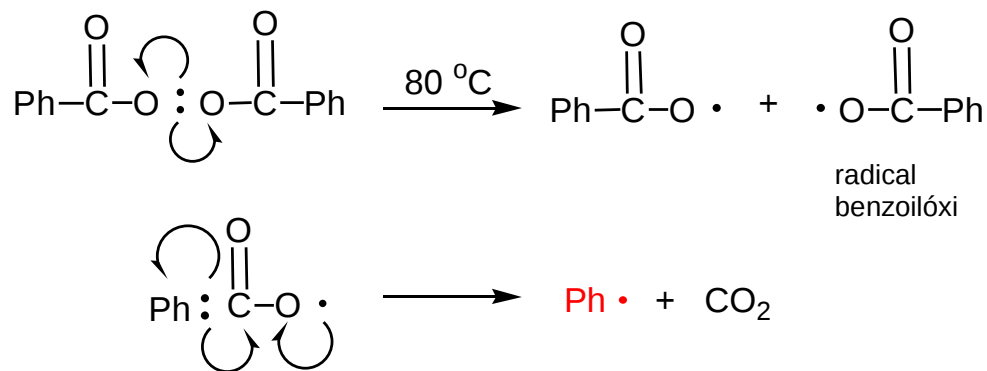
Ex.: Ph●

Y	% <i>o</i> -	% <i>p</i> -	% <i>m</i> -
NO₂	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:

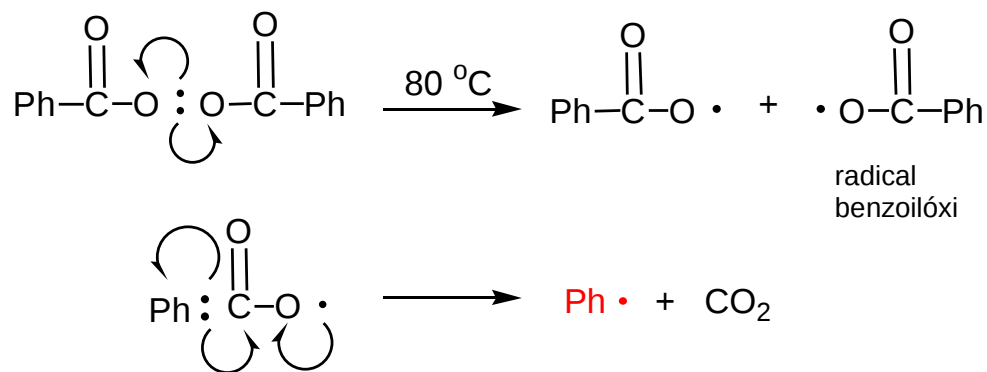


- 80 °C garante a segunda etapa

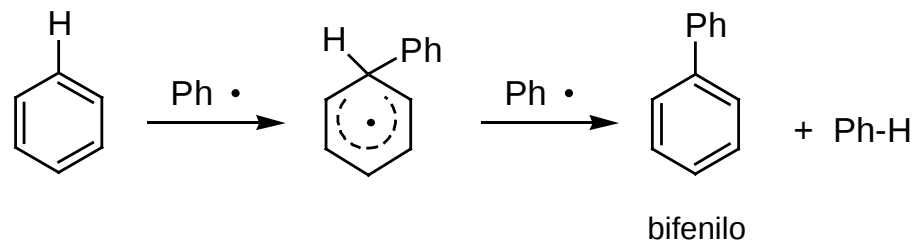
- Dois casos importantes de subst. aromáticas radicalares:

Fenilação

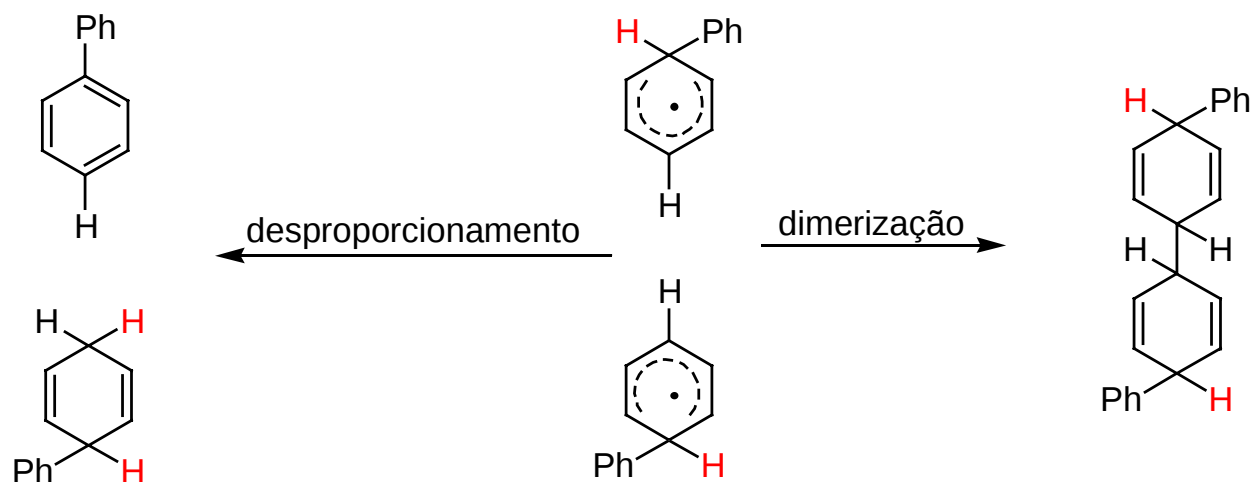
- Ph• pode ser gerado de peróxido de benzoíla:



- 80 °C garante a segunda etapa
- A reação com benzeno leva a bifenilo:



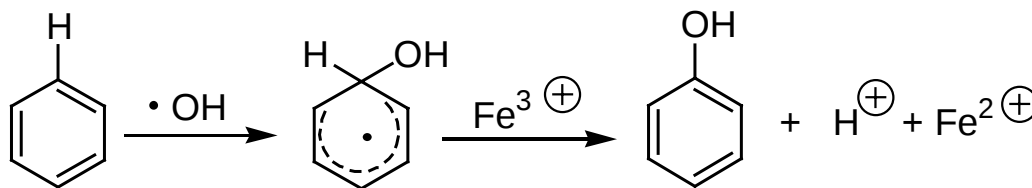
- Reações paralelas:



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

Hidroxição

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



- Abstração oxidativa de H• 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)

FIM