

ADIÇÃO RADICALAR

ADIÇÃO RADICALAR

- Favorecida por:
 - luz
 - iniciador de radicais
 - solventes apolares
 - reação no estado gasoso

Adição radicalar a C=C

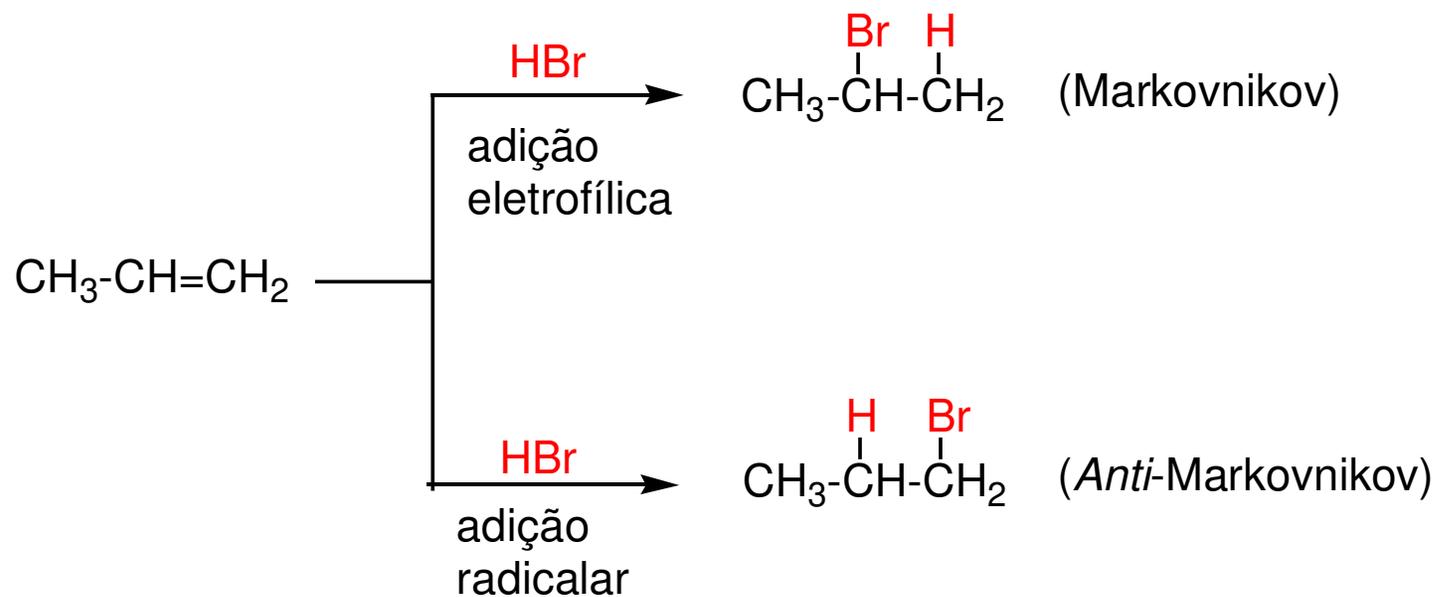
Adição de halogênios

- reatividade: $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$
- com F_2 é rápida demais para ter utilidade preparativa

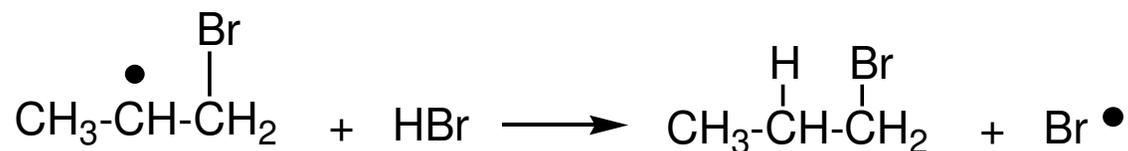
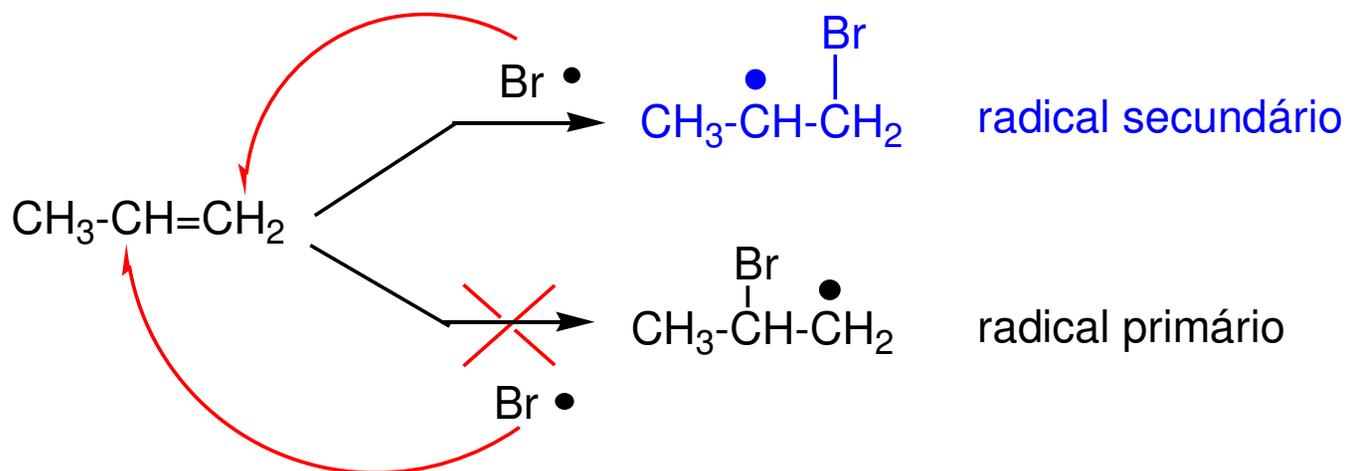
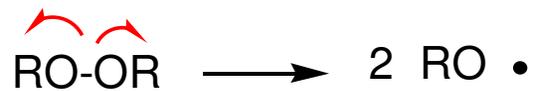
Adição de HBr

- adição *anti*-Markovnikov

Ex.



- Adição radicalar é feita na presença de peróxidos



etc...

- As adições radicalares são mais rápidas do que as eletrofílicas

- As adições radicalares são mais rápidas do que as eletrofílicas
- Se o produto desejado for o de uma adição eletrofílica, é preciso adicionar um inibidor de radicais (antioxidante)

- As adições radicalares são mais rápidas do que as eletrofílicas
- Se o produto desejado for o de uma adição eletrofílica, é preciso adicionar um inibidor de radicais (antioxidante)
- As adições radicalares de HX são feitas, normalmente, só com HBr (único HX com as duas etapas de propagação exotérmicas):

- As adições radicalares são mais rápidas do que as eletrofílicas
- Se o produto desejado for o de uma adição eletrofílica, é preciso adicionar um inibidor de radicais (antioxidante)
- As adições radicalares de HX são feitas, normalmente, só com HBr (único HX com as duas etapas de propagação exotérmicas):

X (no HX)	$X\bullet + CH_2=CH_2 \rightarrow$ $XCH_2-CH_2\bullet$ (ΔH, kcal/mol)	$XCH_2-CH_2\bullet + HX \rightarrow$ $XCH_2-CH_3 + X\bullet$ (ΔH, kcal/mol)
F	-45	+37
Cl	-26	+5
Br	-5	-11
I	+7	-27

Hidrogenação catalítica

Hidrogenação catalítica

- Muito importante na indústria petroquímica

Hidrogenação catalítica

- Muito importante na indústria petroquímica
- Usa-se pressões de 1 a 100 atm e temperaturas de 0 a 275 °C

Hidrogenação catalítica

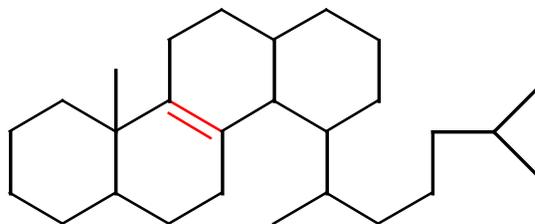
- Muito importante na indústria petroquímica
- Usa-se pressões de 1 a 100 atm e temperaturas de 0 a 275 °C
- É possível hidrogenar 99 % das olefinas

Hidrogenação catalítica

- Muito importante na indústria petroquímica
- Usa-se pressões de 1 a 100 atm e temperaturas de 0 a 275 °C
- É possível hidrogenar 99 % das olefinas
- Quanto menos ramificado for o alceno, mais fácil hidrogená-lo

Hidrogenação catalítica

- Muito importante na indústria petroquímica
- Usa-se pressões de 1 a 100 atm e temperaturas de 0 a 275 °C
- É possível hidrogenar 99 % das olefinas
- Quanto menos ramificado for o alceno, mais fácil hidrogená-lo
- Olefinas com ligações duplas entre anéis são muito difíceis de hidrogenar



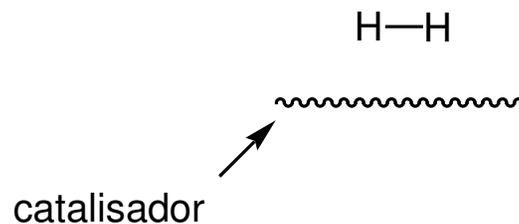
- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.

- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.
- Se tiver enxofre ocorre a desativação do catalisador (envenenamento)

- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.
- Se tiver enxofre ocorre a desativação do catalisador (envenenamento)
- A distância dos átomos no metal (cat.) tem que ser compatível com a distância de ligação da olefina ∴ tem regiões que funcionam (sítio ativo) e outras não

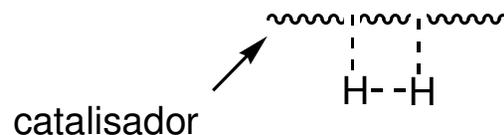
- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.
- Se tiver enxofre ocorre a desativação do catalisador (envenenamento)
- A distância dos átomos no metal (cat.) tem que ser compatível com a distância de ligação da olefina ∴ tem regiões que funcionam (sítio ativo) e outras não

Mecanismo (1934):



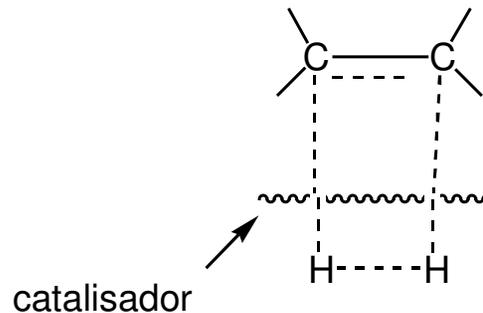
- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.
- Se tiver enxofre ocorre a desativação do catalisador (envenenamento)
- A distância dos átomos no metal (cat.) tem que ser compatível com a distância de ligação da olefina ∴ tem regiões que funcionam (sítio ativo) e outras não

Mecanismo: (1934)



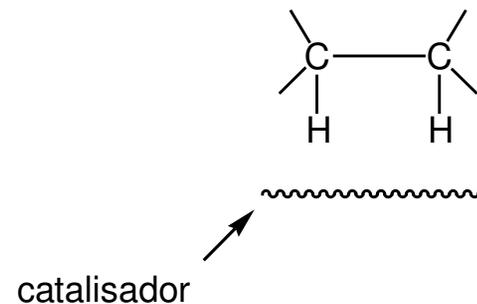
- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.
- Se tiver enxofre ocorre a desativação do catalisador (envenenamento)
- A distância dos átomos no metal (cat.) tem que ser compatível com a distância de ligação da olefina ∴ tem regiões que funcionam (sítio ativo) e outras não

Mecanismo: (1934)



- Catalisadores usados: Ni, PtO₂, Ru, Rh, Pd sobre carvão.
- Se tiver enxofre ocorre a desativação do catalisador (envenenamento)
- A distância dos átomos no metal (cat.) tem que ser compatível com a distância de ligação da olefina ∴ tem regiões que funcionam (sítio ativo) e outras não

Mecanismo: (1934)



- alceno é pouco adsorvido pelo catalisador; alceno resultante não é adsorvido

Polimerização vinílica

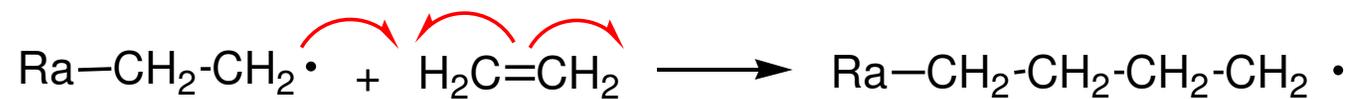
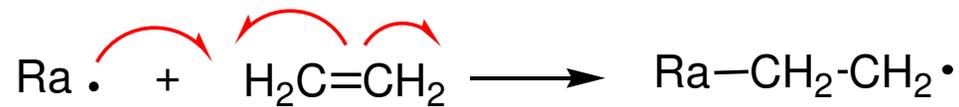
- Reação genérica possível com muitos compostos insaturados

Polimerização vinílica

- Reação genérica possível com muitos compostos insaturados
- É uma das reações radicalares mais estudadas \Rightarrow formação de polímeros:

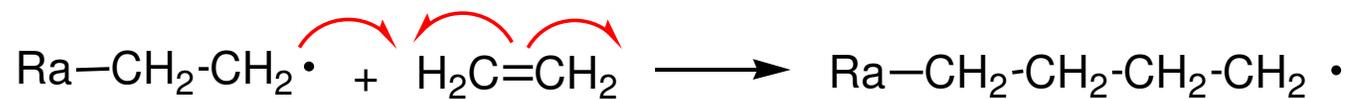
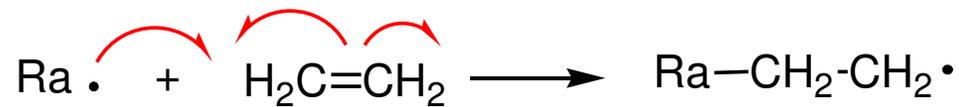
Polimerização vinílica

- Reação genérica possível com muitos compostos insaturados
- É uma das reações radicalares mais estudadas \Rightarrow formação de polímeros:



Polimerização vinílica

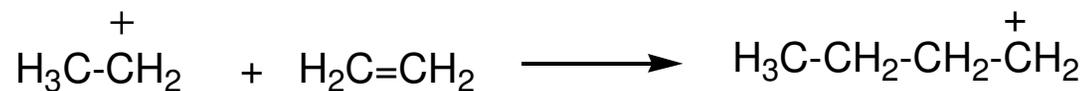
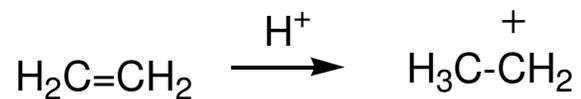
- Reação genérica possível com muitos compostos insaturados
- É uma das reações radicalares mais estudadas \Rightarrow formação de polímeros:



e assim por diante até formar o polímero

- A polimerização acima poderia ocorrer também cationicamente (via ataque eletrofílico de H^+ , por exemplo)

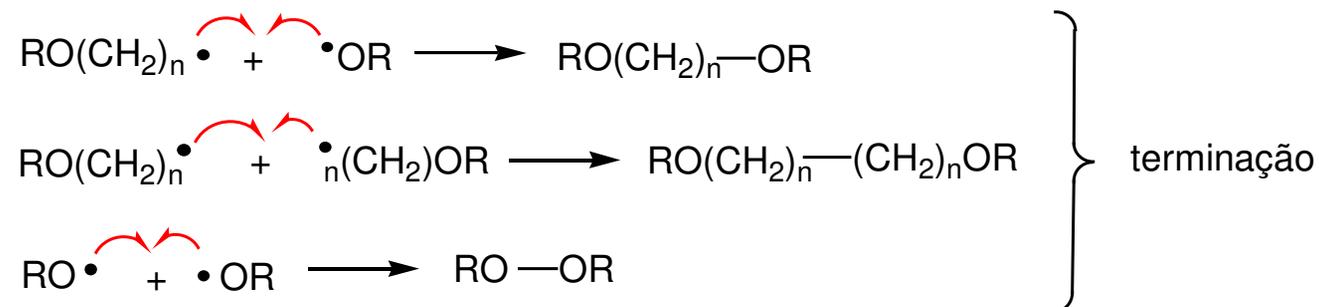
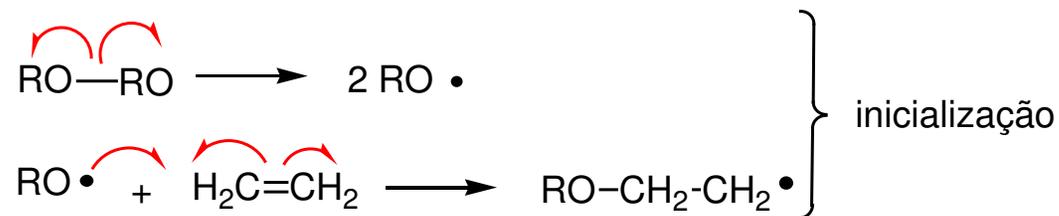
- A polimerização acima poderia ocorrer também cationicamente (via ataque eletrofílico de H^+ , por exemplo)



etc.....

- A polimerização acima poderia ocorrer também cationicamente (via ataque eletrofílico de H^+ , por exemplo)
- Cadeias de massa molar média maior são obtidas por via radicalar
⇒ maior importância

- A polimerização acima poderia ocorrer também cationicamente (via ataque eletrofílico de H^+ , por exemplo)
- Cadeias de massa molar média maior são obtidas por via radicalar \Rightarrow maior importância
- O mecanismo genérico completo seria:



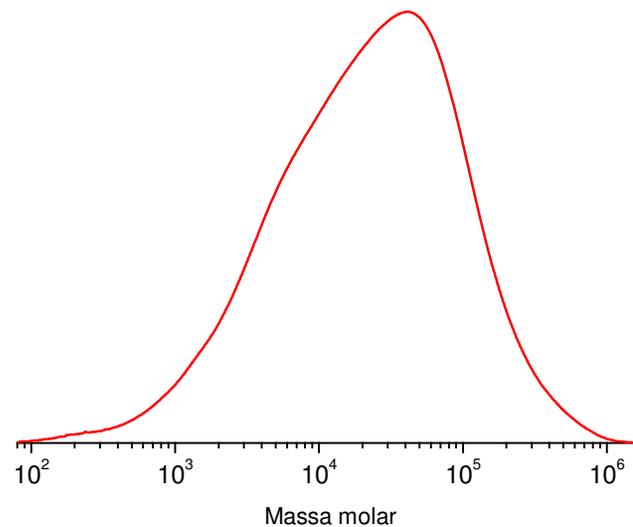
- Como iniciadores podem ser usados peróxidos

- Como iniciadores podem ser usados peróxidos
- Auto-oxidação do monômero pode levar a polimerização indesejada
- Adicionar no monômero pequena quantidade de inibidor \Rightarrow evita auto-oxidação

- Como iniciadores podem ser usados peróxidos
- Auto-oxidação do monômero pode levar a polimerização indesejada
- Adicionar no monômero pequena quantidade de inibidor \Rightarrow evita auto-oxidação
- As condições de polimerização afetam o perfil de distribuição das massas molares

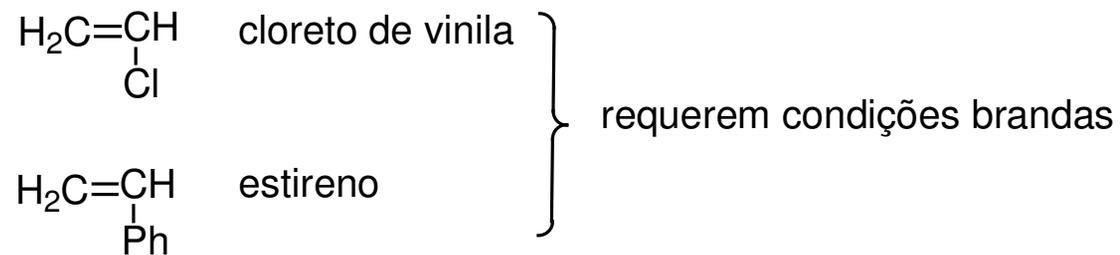
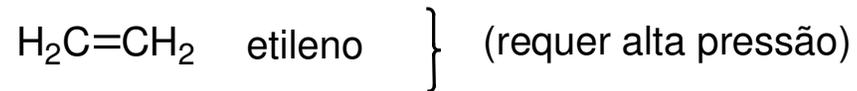
- Como iniciadores podem ser usados peróxidos
- Auto-oxidação do monômero pode levar a polimerização indesejada
- Adicionar no monômero pequena quantidade de inibidor \Rightarrow evita auto-oxidação
- As condições de polimerização afetam o perfil de distribuição das massas molares
- O perfil pode ser analisado por GPC (SEC)

Ex.:

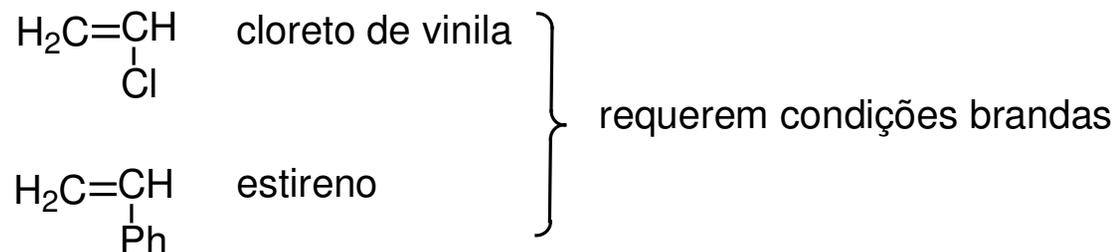
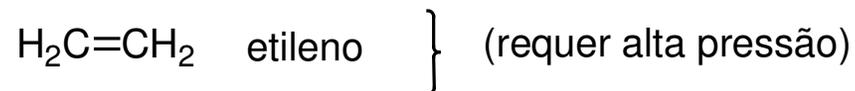


- Da curva, obtêm-se M_w , M_n , M_w/M_n

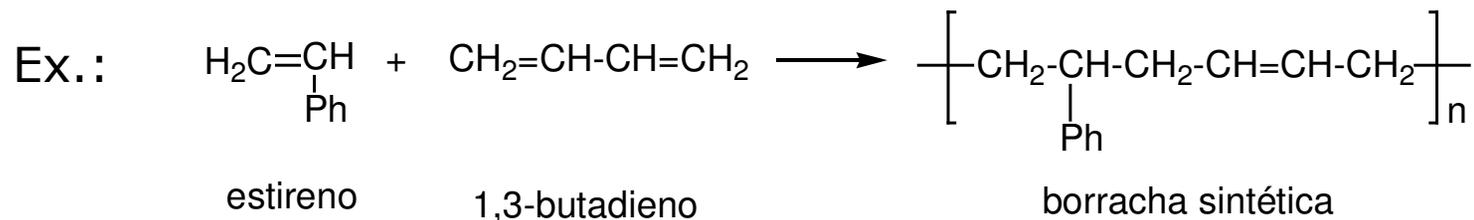
- Da curva, obtêm-se M_w , M_n , M_w/M_n
- As condições necessárias para iniciar a polimerização dependem muito do monômero. Assim, p. ex.:



- Da curva, obtêm-se M_w , M_n , M_w/M_n
- As condições necessárias para iniciar a polimerização dependem muito do monômero. Assim, p. ex.:



- Misturando dois ou mais monômeros \Rightarrow obtêm-se copolímeros



Adição radicalar a C=C-C=C

Adição de halogênios

Adição radicalar a C=C-C=C

Adição de halogênios

- Análoga à adição eletrofílica

Adição radicalar a C=C-C=C

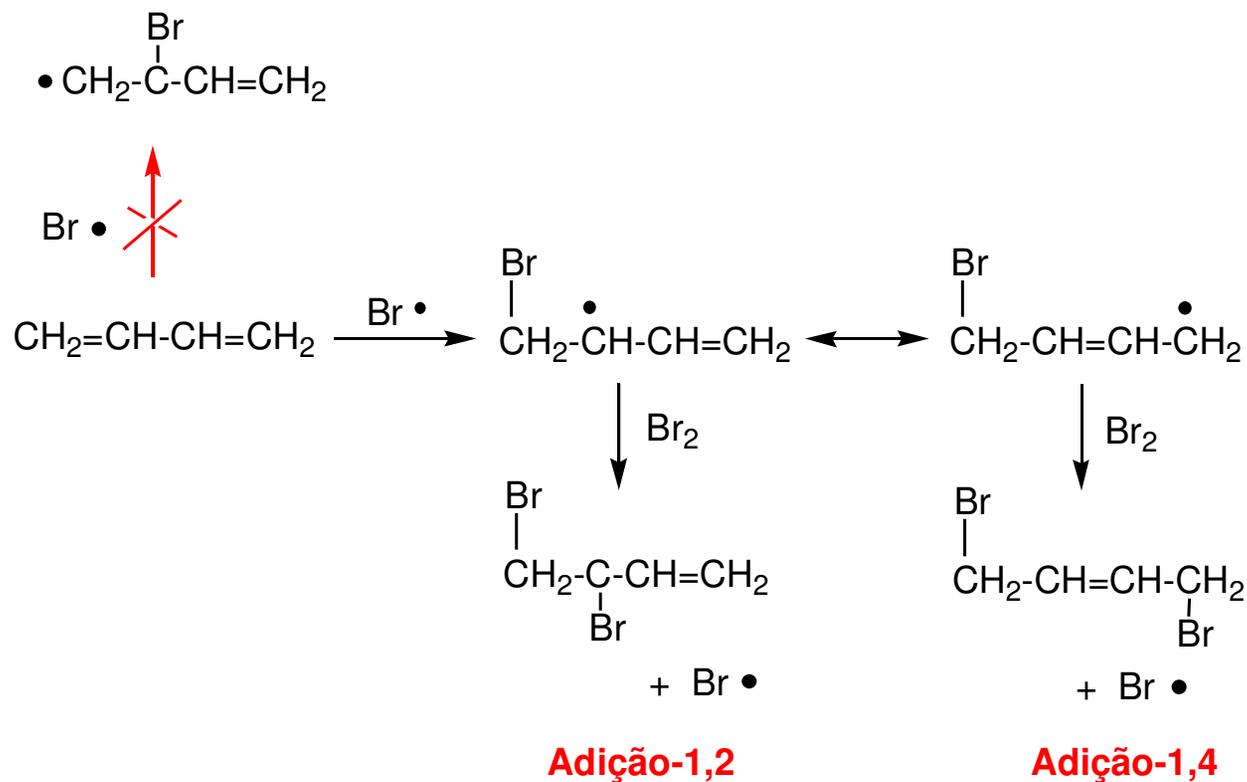
Adição de halogênios

- Análoga à adição eletrofílica
- Forma-se o radical mais estabilizado

Adição radicalar a C=C-C=C

Adição de halogênios

- Análoga à adição eletrofílica
- Forma-se o radical mais estabilizado



Adição de HBr

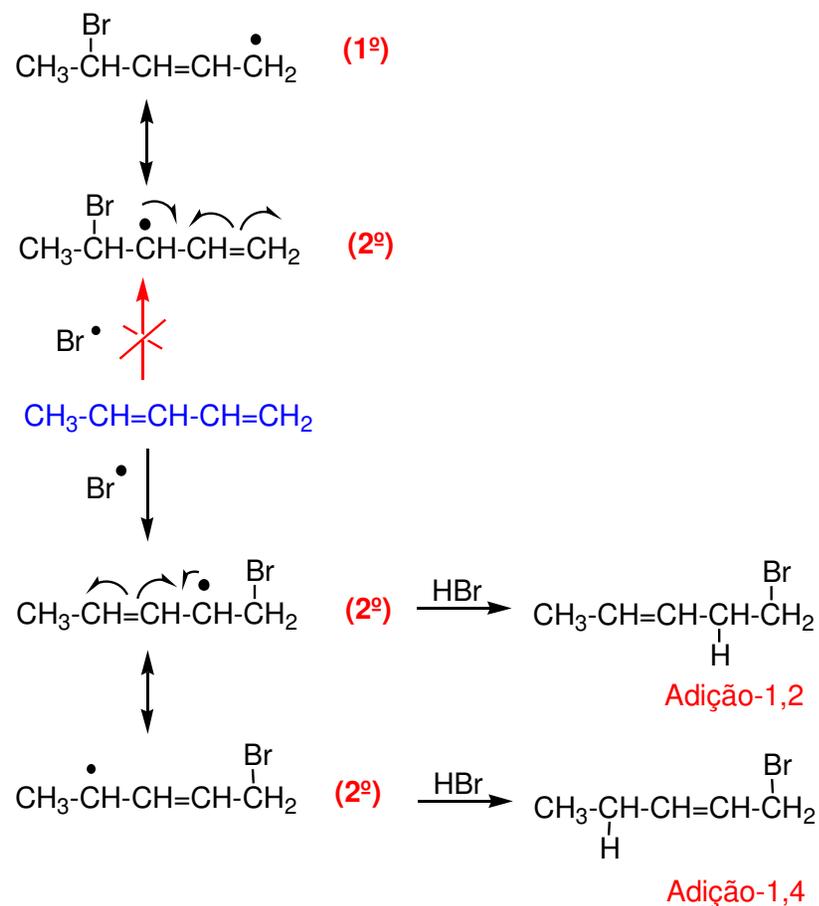
- O(s) produto(s) que se forma(m) é (são) aquele(s) oriundo(s) do(s) radical(ais) intermediário(s) mais estável(eis)

Adição de HBr

- O(s) produto(s) que se forma(m) é (são) aquele(s) oriundo(s) do(s) radical(ais) intermediário(s) mais estável(eis)
- Considere o seguinte exemplo:

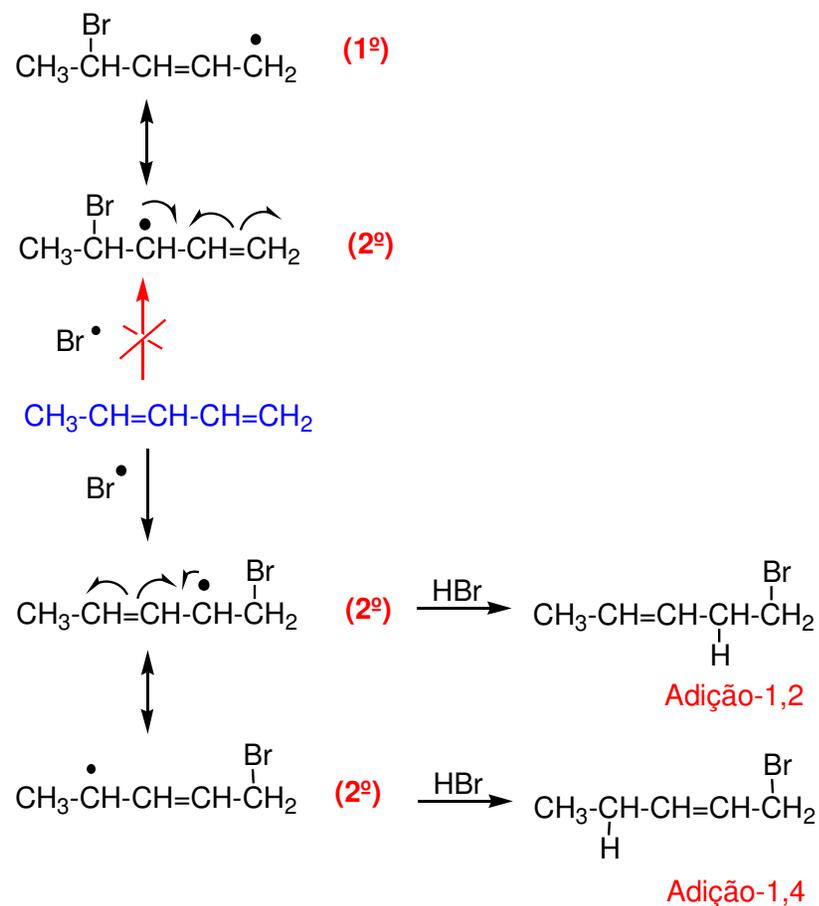
Adição de HBr

- O(s) produto(s) que se forma(m) é (são) aquele(s) oriundo(s) do(s) radical(ais) intermediário(s) mais estável(eis)
- Considere o seguinte exemplo:



Adição de HBr

- O(s) produto(s) que se forma(m) é (são) aquele(s) oriundo(s) do(s) radical(ais) intermediário(s) mais estável(eis)
- Considere o seguinte exemplo:



- Repare que nos dois casos a orientação é *anti*-Markovnikov

Reações de Polimerização

Reações de Polimerização

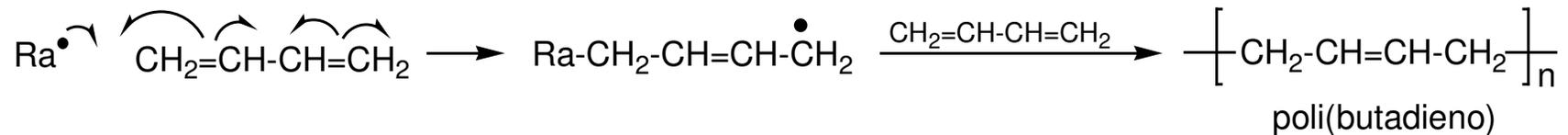
- Em princípio, semelhante ao que vimos para C=C

Reações de Polimerização

- Em princípio, semelhante ao que vimos para C=C
- A diferença é que o polímero contém ligações C=C residuais

Reações de Polimerização

- Em princípio, semelhante ao que vimos para C=C
- A diferença é que o polímero contém ligações C=C residuais
- p. ex.:



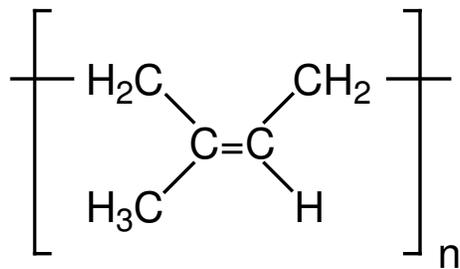
- As duplas residuais permitem fazer ligações cruzadas (“cross-linking”)

- As duplas residuais permitem fazer ligações cruzadas (“cross-linking”)
- No caso da borracha essas “pontes” são feitas com unidades dissulfeto (-S-S-) e o processo se chama vulcanização

- As duplas residuais permitem fazer ligações cruzadas (“cross-linking”)
- No caso da borracha essas “pontes” são feitas com unidades dissulfeto (-S-S-) e o processo se chama vulcanização
- a vulcanização torna o material mais elástico e, se em grande extensão, mais rígido

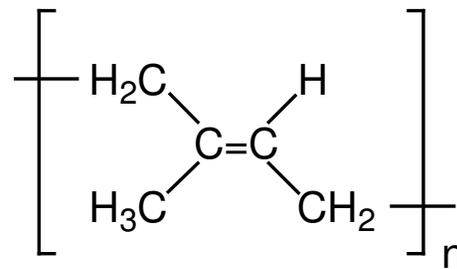
- As duplas residuais permitem fazer ligações cruzadas (“cross-linking”)
- No caso da borracha essas “pontes” são feitas com unidades dissulfeto (-S-S-) e o processo se chama vulcanização
- a vulcanização torna o material mais elástico e, se em grande extensão, mais rígido
- a presença de C=C no polímero também implica em maior probabilidade de oxidação (degradação) e variações nas propriedades em função da estereoquímica. Por exemplo: no poli(isopreno)

- As duplas residuais permitem fazer ligações cruzadas (“cross-linking”)
- No caso da borracha essas “pontes” são feitas com unidades dissulfeto (-S-S-) e o processo se chama vulcanização
- a vulcanização torna o material mais elástico e, se em grande extensão, mais rígido
- a presença de C=C no polímero também implica em maior probabilidade de oxidação (degradação) e variações nas propriedades em função da estereoquímica. Por exemplo: no poli(isopreno)



cis

borracha
(pegajosa)



trans

guta percha
(dura e quebradiça)

Reações de Diels-Alder

Reações de Diels-Alder

- Não é exatamente uma adição radicalar mas tem semelhanças

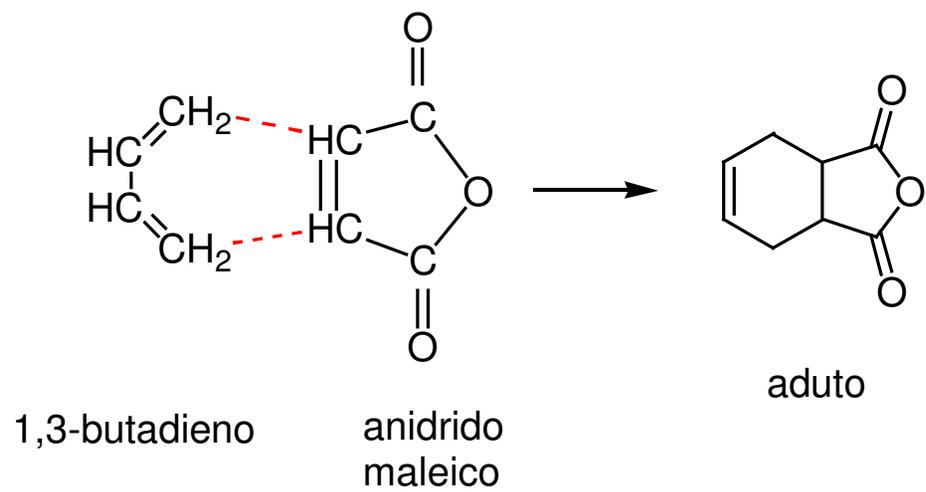
Reações de Diels-Alder

- Não é exatamente uma adição radicalar mas tem semelhanças
- Uma das reações mais estudadas em química orgânica

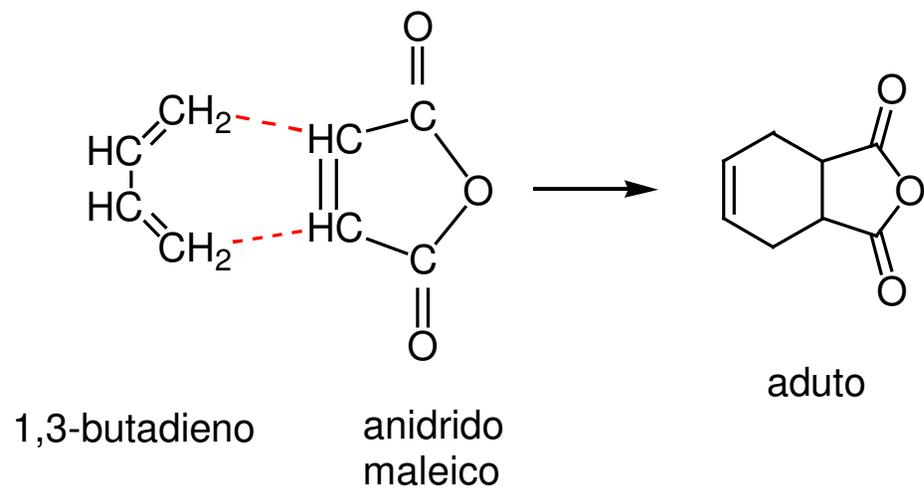
Reações de Diels-Alder

- Não é exatamente uma adição radicalar mas tem semelhanças
- Uma das reações mais estudadas em química orgânica
- Permite a formação de anéis e tem escopo muito amplo

Ex.:



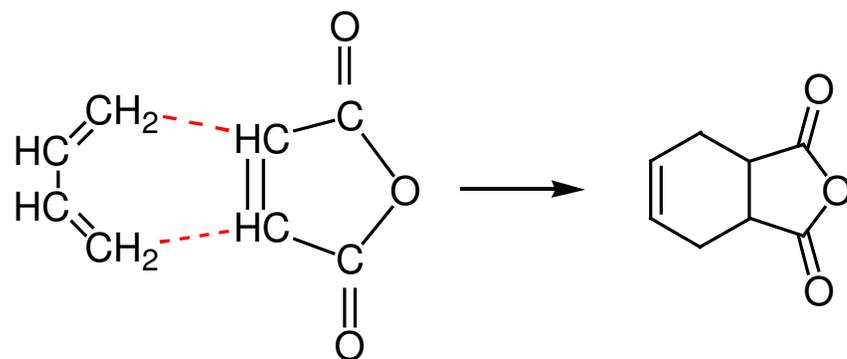
Ex.:



DIENO

(geralmente, com grupos elétron-doadores)

Ex.:



1,3-butadieno

anidrido
maleico

aduto

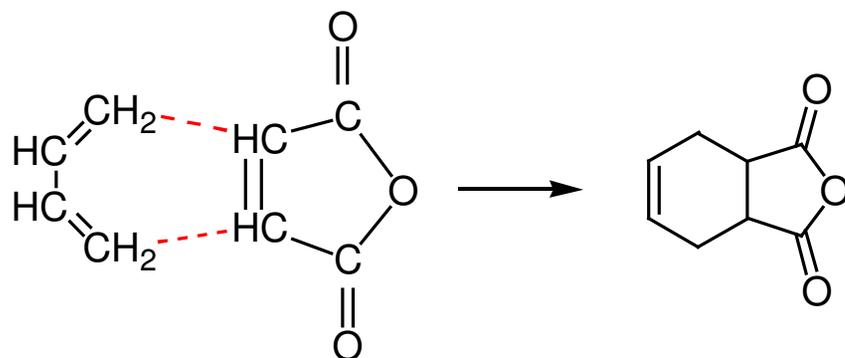
DIENO

(geralmente, com
grupos elétron-
doadores)

DIENÓFILO

(geralmente, com
grupos elétron-
atraentes)

Ex.:



1,3-butadieno

anidrido
maleico

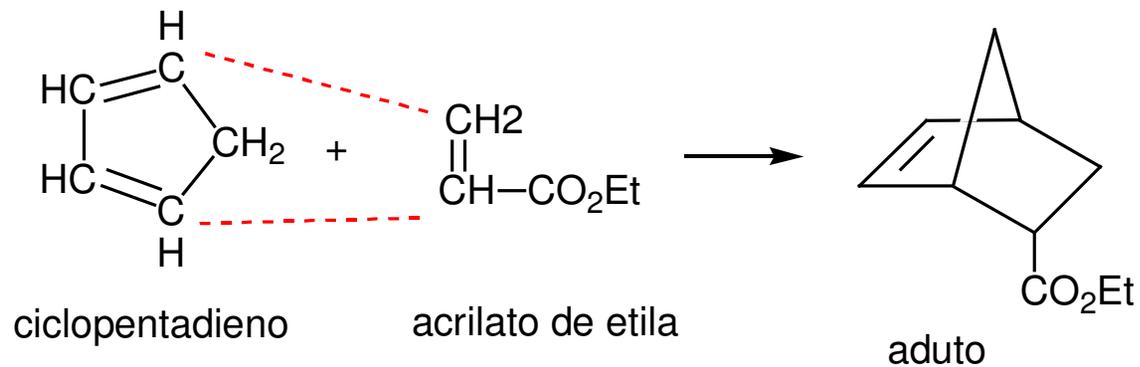
aduto

DIENO

DIENÓFILO

(geralmente, com
grupos elétron-
doadores)

(geralmente, com
grupos elétron-
atraentes)



ciclopentadieno

acrilato de etila

aduto

Adição radicalar a C=C (aromático)

Adição radicalar a C=C (aromático)

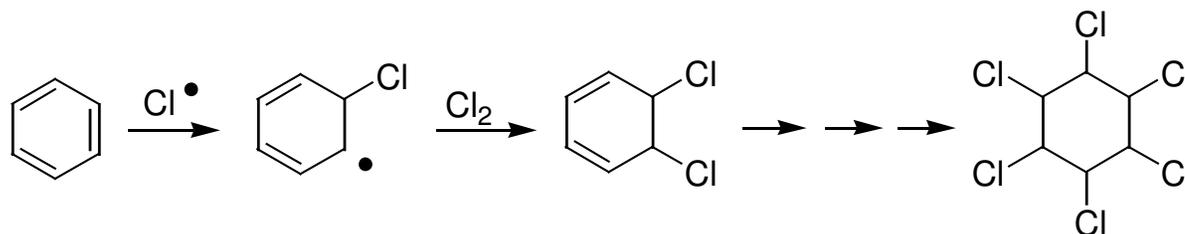
- Com halogênios, aromáticos geralmente reagem por substituição

Adição radicalar a C=C (aromático)

- Com halogênios, aromáticos geralmente reagem por substituição
- Se não tiver ácido de Lewis e as condições forem favoráveis à formação de radicais, adição pode ocorrer. P. ex.:

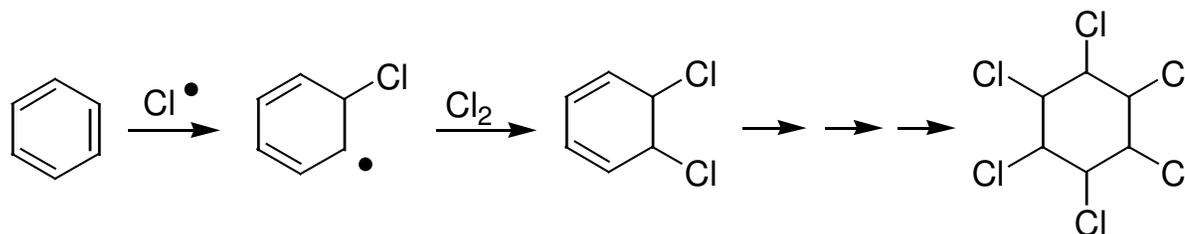
Adição radicalar a C=C (aromático)

- Com halogênios, aromáticos geralmente reagem por substituição
- Se não tiver ácido de Lewis e as condições forem favoráveis à formação de radicais, adição pode ocorrer. P. ex.:

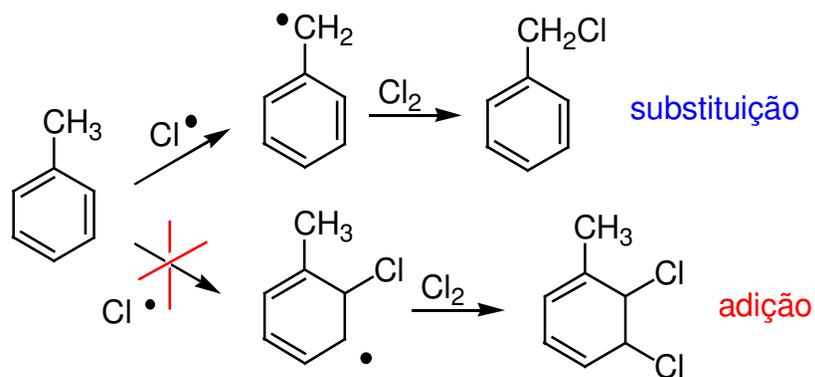


Adição radicalar a C=C (aromático)

- Com halogênios, aromáticos geralmente reagem por substituição
- Se não tiver ácido de Lewis e as condições forem favoráveis à formação de radicais, adição pode ocorrer. P. ex.:

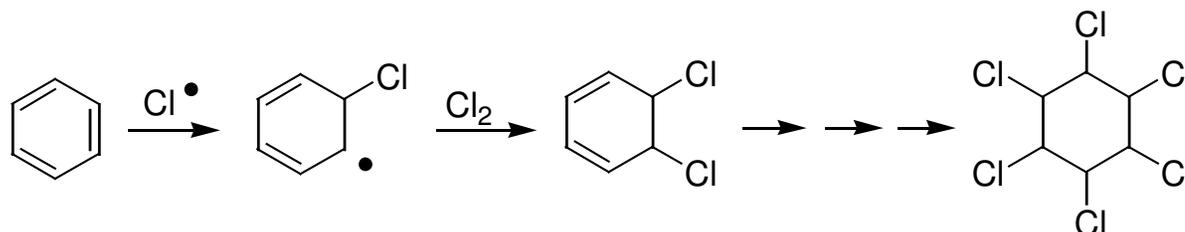


- Se tiver grupo lateral:

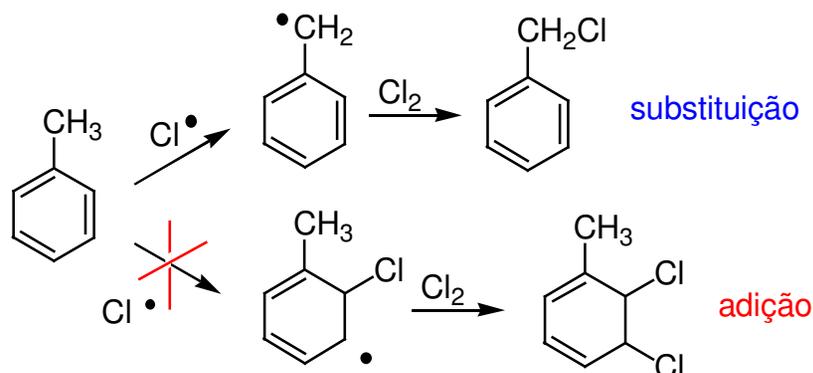


Adição radicalar a C=C (aromático)

- Com halogênios, aromáticos geralmente reagem por substituição
- Se não tiver ácido de Lewis e as condições forem favoráveis à formação de radicais, adição pode ocorrer. P. ex.:



- Se tiver grupo lateral:



- A substituição ocorre preferencialmente, pois não há perda de aromaticidade

Adição radicalar a $C\equiv C$

Adição radicalar a $C\equiv C$

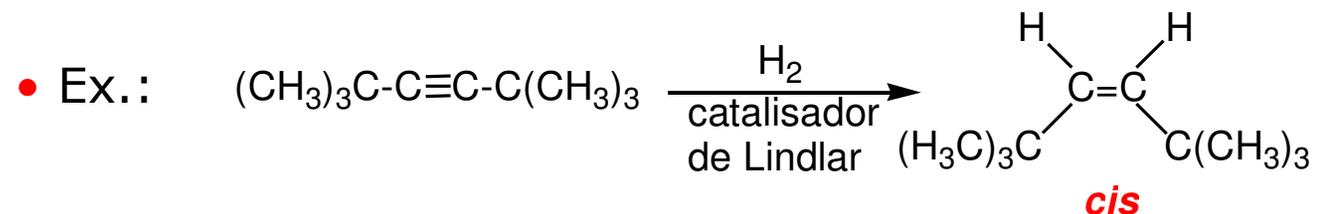
- A maioria das reações radicalares vista para $C=C$ se aplica para $C\equiv C$

Adição radicalar a $C\equiv C$

- A maioria das reações radicalares vista para $C=C$ se aplica para $C\equiv C$
- Particular interesse para a hidrogenação parcial de alcinos

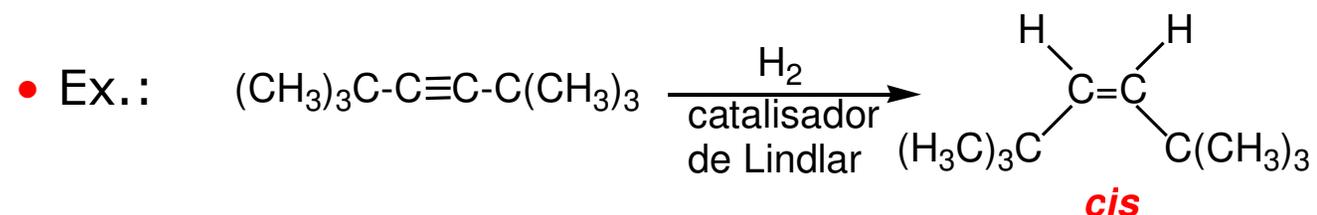
Adição radicalar a C≡C

- A maioria das reações radicalares vista para C=C se aplica para C≡C
- Particular interesse para a hidrogenação parcial de alcinos



Adição radicalar a C≡C

- A maioria das reações radicalares vista para C=C se aplica para C≡C
- Particular interesse para a hidrogenação parcial de alcinos



- Catalisador de Lindlar: paládio em pó fino, envenenado com sais de chumbo para diminuir a sua atividade, pois, caso contrário, obtém-se o alceno

FIM