

ELIMINAÇÃO RADICALAR

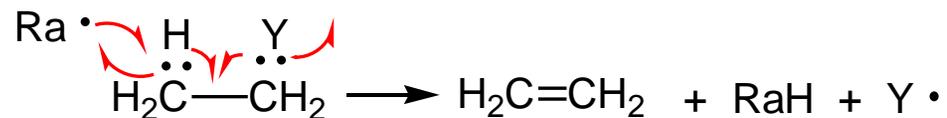
Eliminação formando C=C

- 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

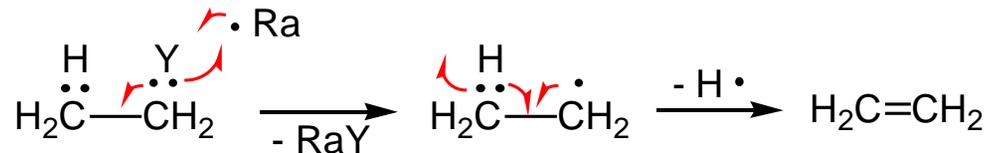
Mecanismos possíveis

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

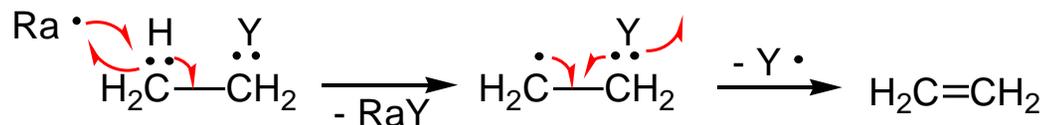
- Tipo E2



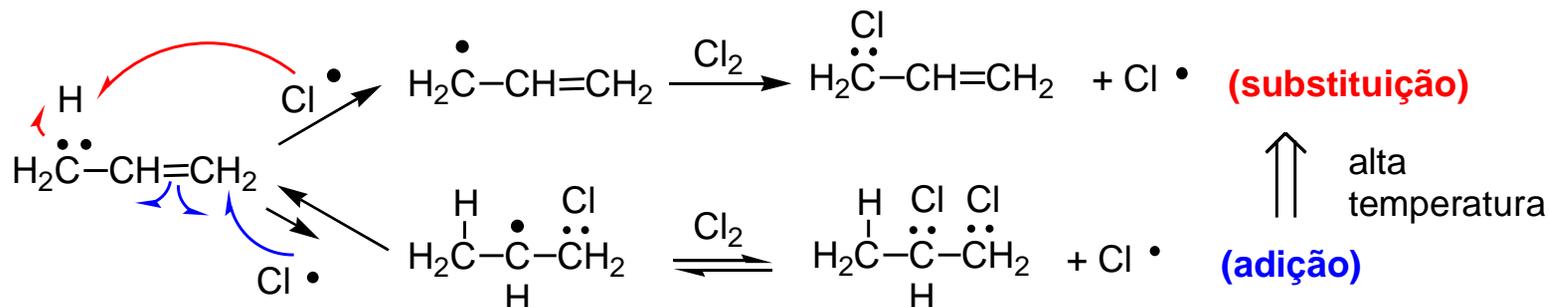
- Tipo E1



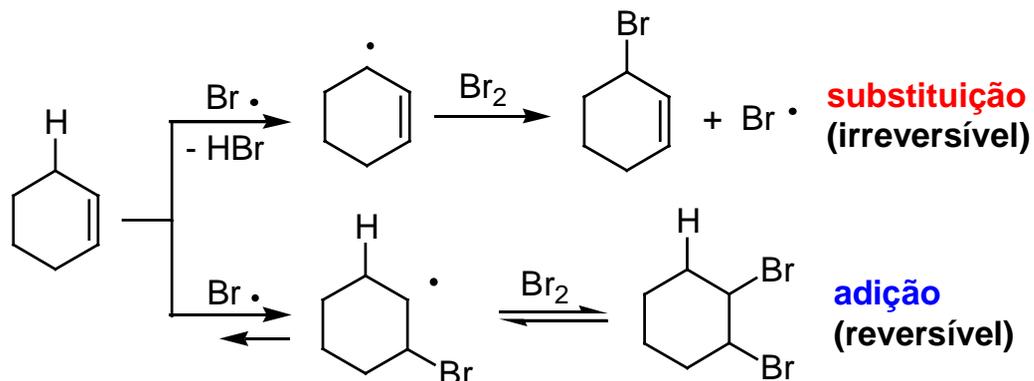
- Tipo E1cB



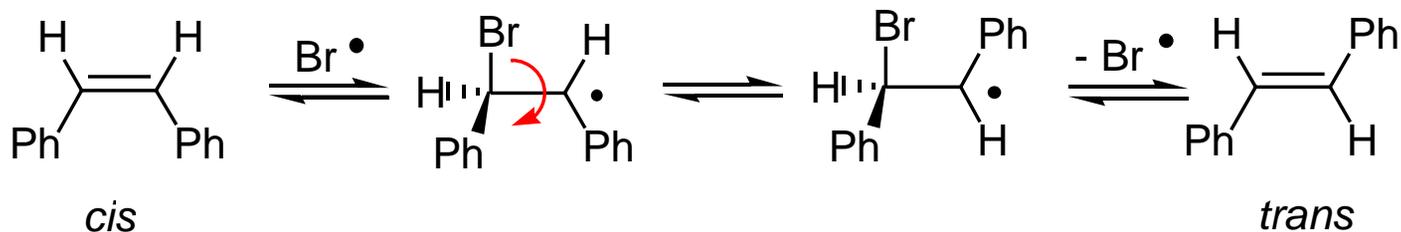
Reversão da adição de halogênios



- 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:

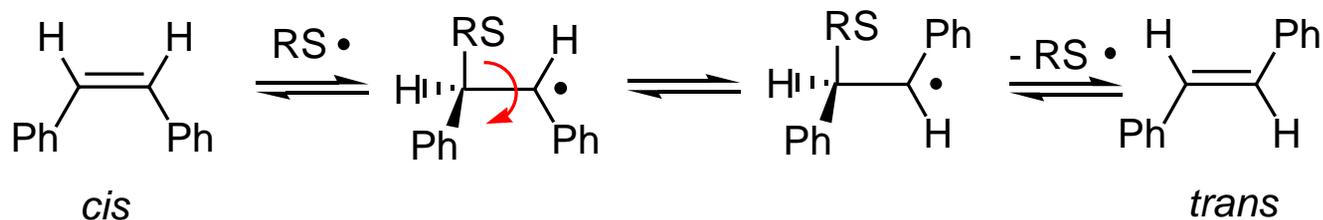


- Essa reação é geralmente feita com traços de bromo (Br_2) e luz UV ($\text{Br}_2 \rightarrow 2 \text{Br}\bullet$)
 - A composição final depende da relação entre a estabilidade do isômero *cis* e a do *trans*
 - Grupos volumosos tendem a tornar estruturas *trans* mais estabilizadas do que *cis*

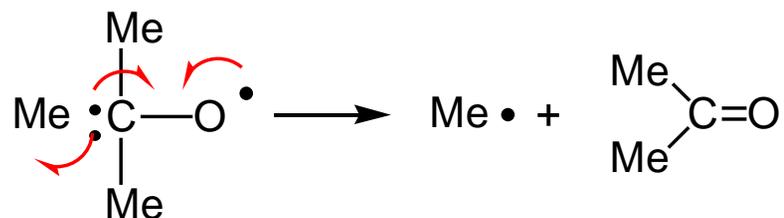
Reações de fragmentação

- São reações inversas à adição radicalar a C=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 (RS•)

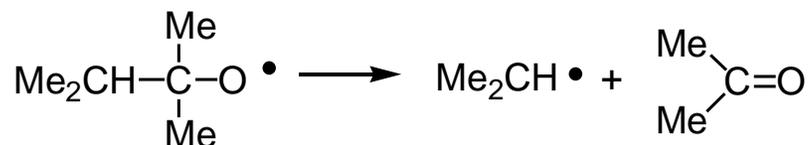


Alcóxi RR'R''CO

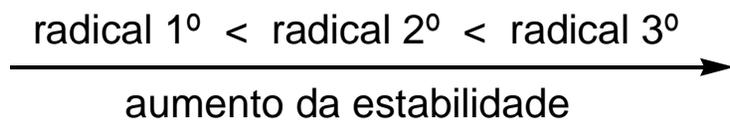


- O radical acima pode ser obtido pela termólise de $\text{Me}_3\text{CO-Cl}$ ou $\text{Me}_3\text{CO-OCMe}_3$

- Já no caso de:

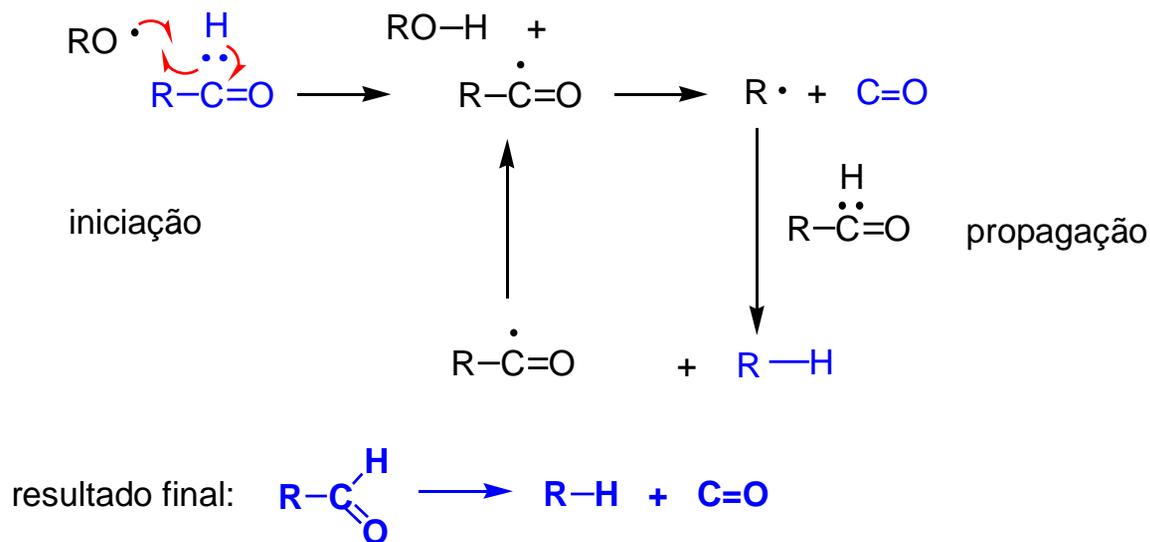


Forma-se o radical mais estabilizado! Lembrar que:



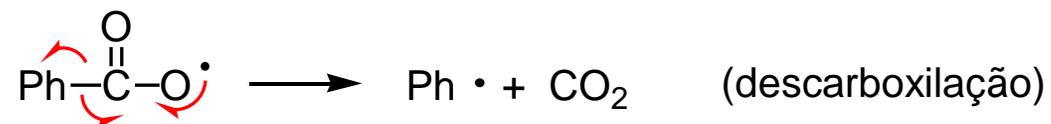
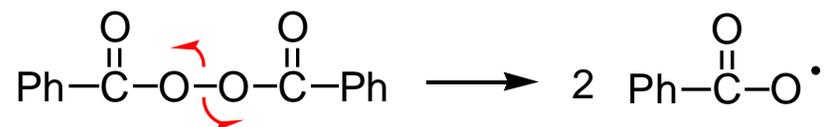
Acila $\text{RC}\cdot=\text{O}$

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



Acilóxi $\text{RCO}_2 \cdot$

- Já vimos um exemplo na parte 04:

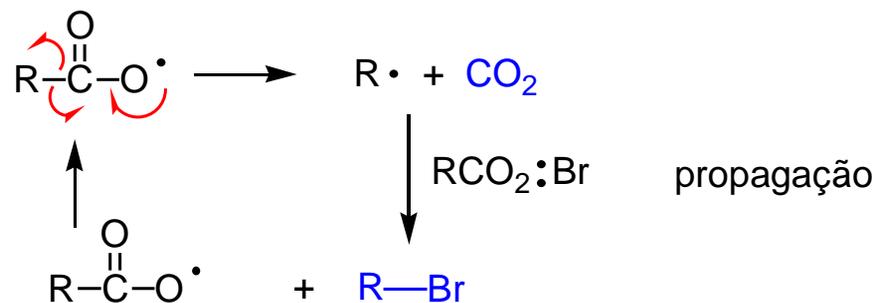
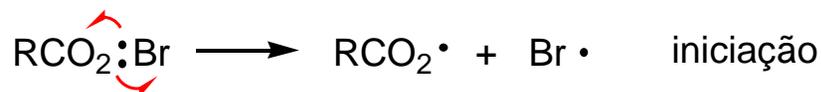


Acilóxi RCO_2 •

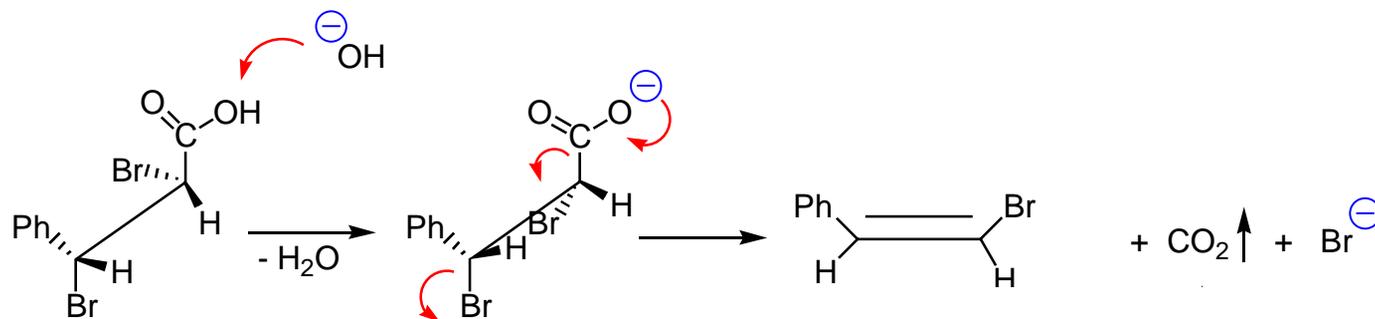
- Reação de Hunsdiecker



mecanismo:



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



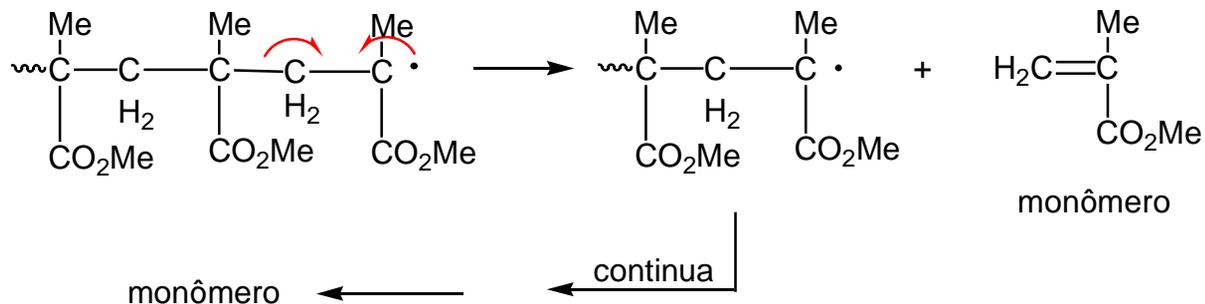
Reações de despolimerização

- 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

Reações de despolimerização

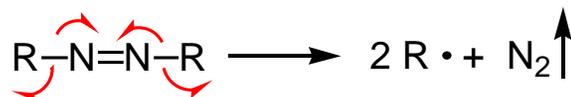
- É o inverso da polimerização (vista na parte 06, Adição Radicalar)
- Pode ocorrer quando se eleva muito a temperatura em reações de polimerização
- Há, portanto, uma “temperatura teto”, acima da qual ocorre despolimerização ao invés do crescimento da cadeia
- Por exemplo:

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

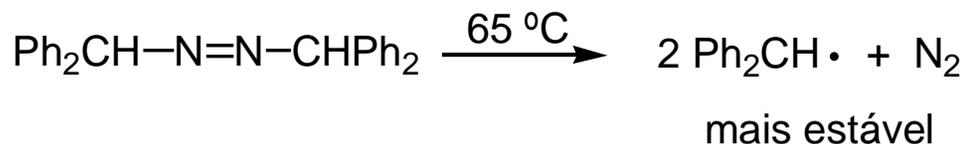
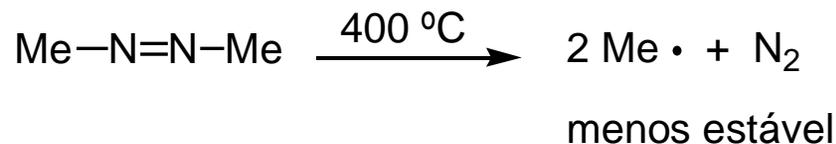


Azoalcanos R-N=N-R

Podem ser termolisados, resultando em radicais R•

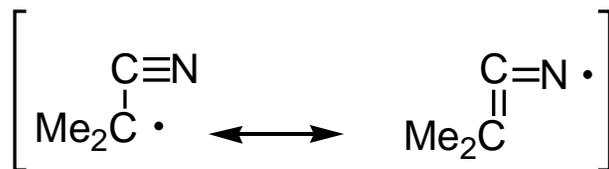
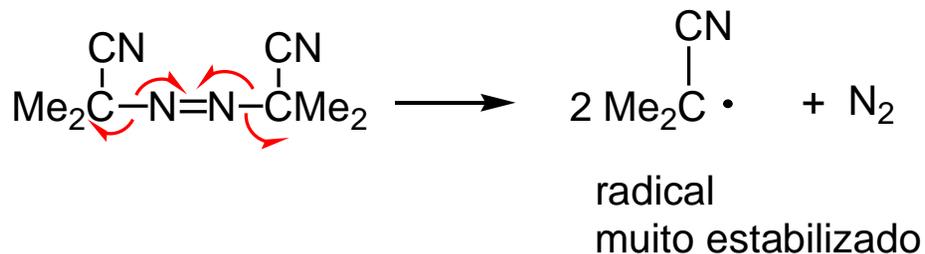


- A força motriz é a formação de N₂ (gás)
- A temperatura necessária para a reação depende da estabilidade do radical R• formado. Exemplos:



- A fissão de azocompostos é usada como fonte de radicais → iniciação de polimerizações radiculares

- Um exemplo importante: azoisobutironitrila (AIBN)

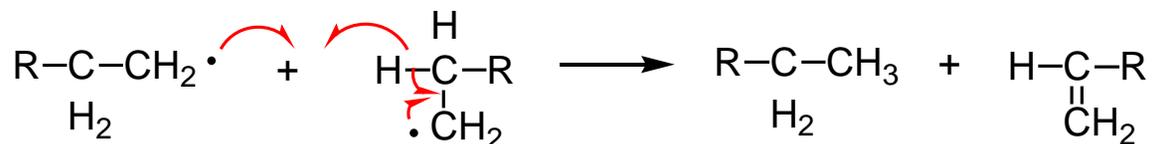


Reações de desproporcionamento

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

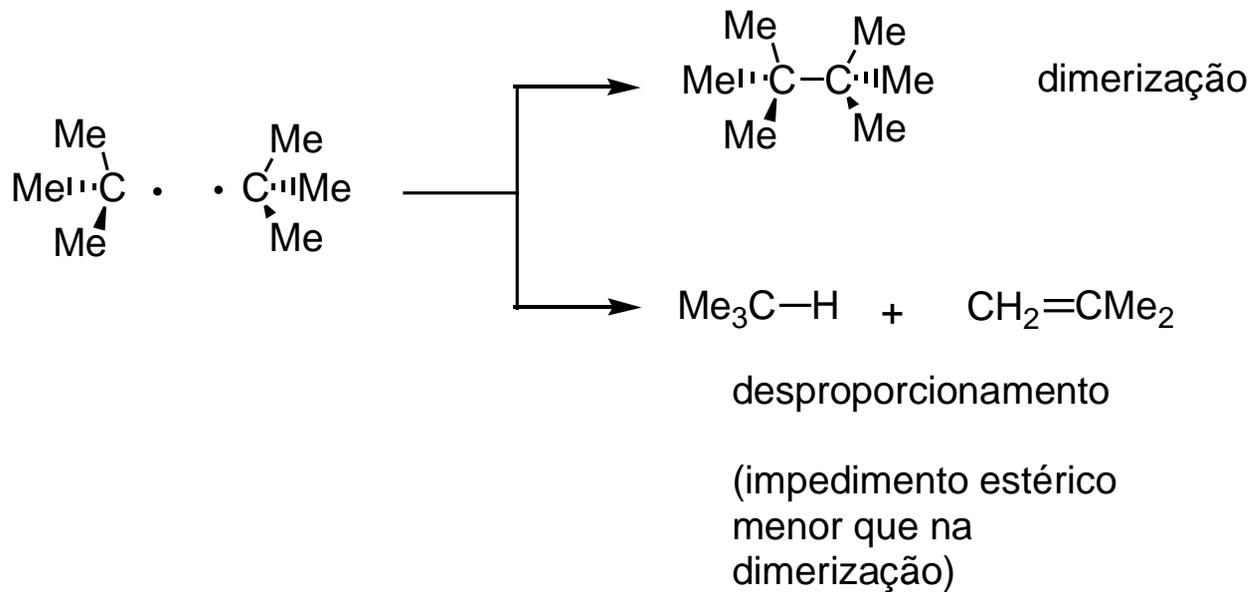


- Há outra forma de terminação. Por ex.:



- Reparar que o hidrogênio que sai está na posição β ao radical

- Outro exemplo:



FIM