Módulo 8 - Reações Radicalares

02/10

1. Formação de radicais: cisão homolítica

EX.: ÁCIDOS E BASES

↳ $H-Cl + :OH_2 \longrightarrow H_3O^{\oplus} + :Cl^{\ominus}$

cisão heterolítica — produção de cargas

$HCl_{(g)}$ NÃO DISSOCIA!

↳ $\Delta G = 1347\ kJ\ mol^{-1}$!!

↳ Esquenta até 200°C: dissociação

$H-Cl \longrightarrow H^{\cdot} + {}^{\cdot}Cl \qquad \Delta G = +431\ kJ\ mol^{-1}$

cisão homolítica (homólise) — elétrons desemparelhados! (radicais) — (seta x meia-seta)

- Cisão heterolítica (heterólise): íons
  Cisão homolítica (homólise): radicais

2. Maneiras de se formar radicais:

A Homólise de ligações σ fracas

* podem ser quebradas com Δ (~200°C) ou hν

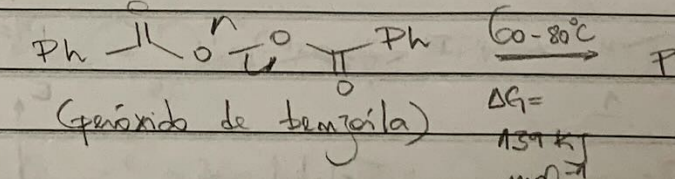
VERMELHA: ~167 kJ mol⁻¹

AZUL: ~ 293 kJ mol⁻¹

UV: ~ 586 kJ mol⁻¹

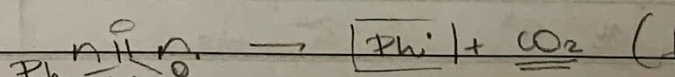
EX.: $X-X$, X = Cl (243), Br (192), I (151)

EX.:



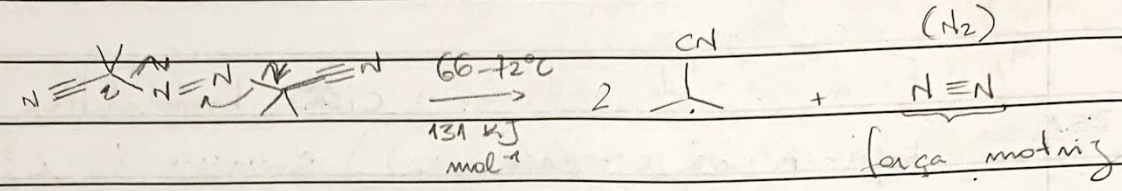
(peróxido de benzoíla) — 60-80°C — ΔG = 139 kJ mol⁻¹

AGIR
Clareada
PLÁSTICOS



(força motriz)

EX.:



[B] Abstração

EX.: $R-O^{\cdot} + H-Br \longrightarrow R-O-H + {}^{\cdot}Br$

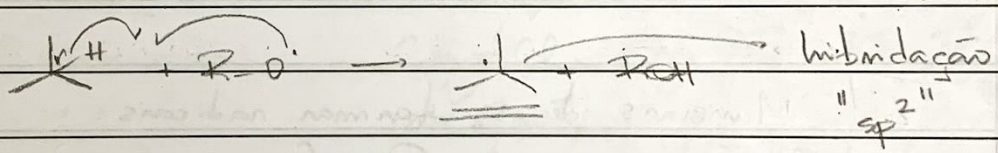
abstração de hidrogênio

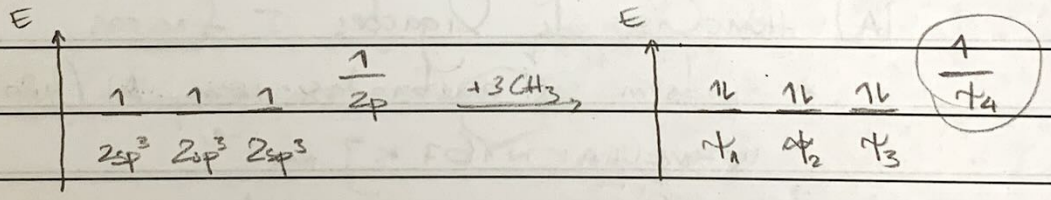
RADICAL + molécula → molécula + radical

[3.] Reatividade / Inércia de radicais

→ Radicais são, na maioria, muito reativos. Bem mais que espécies iônicas.

EX.:

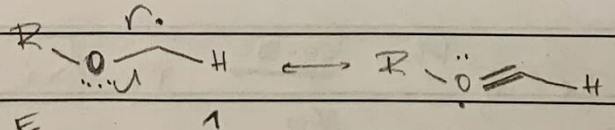


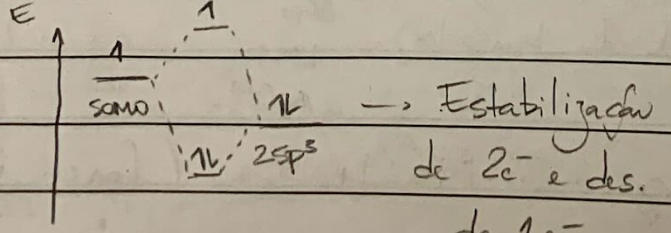


π_4: SOMO (Singly occupied molecular orbital)

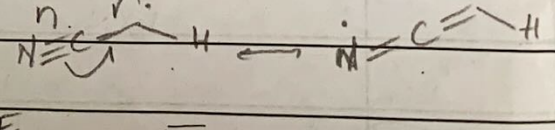
↳ diferente do p vazio do carbocátion!

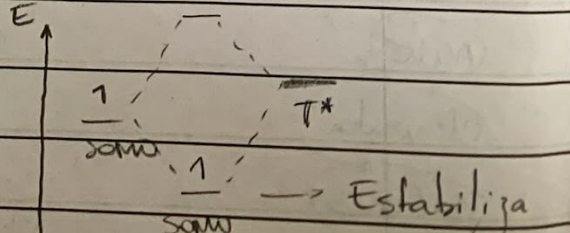
Situação 1:





Situação 2:



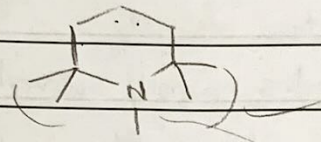


→ hiperconj. também

Ou seja, radicais podem ser estabilizados por grupos doadores ou retiradores por conjugações. Além disso, a interação c/ orbitais cheios E vazios é vantajosa, aumentando sua reatividade!

A reatividade de radicais também tem uma componente espacial / estérica.

EX.:



TEMPO

RADICAL tetrametilpiperidina N-óxido (produto comercial, sólido cristalino, p.f. = 36 a 38°C)

Impedimento espacial diminui a reatividade

estabilização do radical diminui a reatividade

4. Como os radicais reagem?

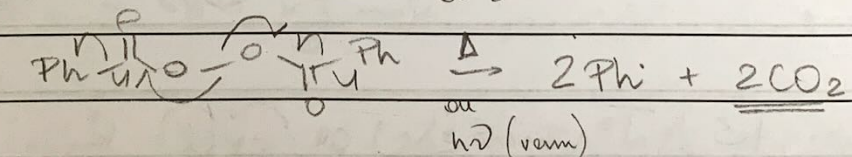
∴ [A] RADICAL + molécula → radical + molécula

ou [B] RADICAL + Radical → molécula

⇒ Reações radicalares / reações em cadeia

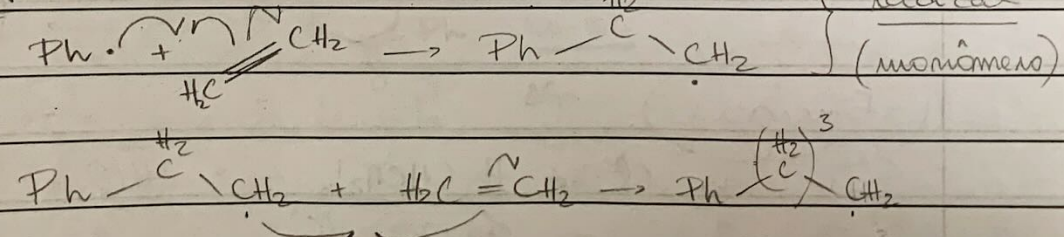
1. Iniciação

EX.:



2. Propagação

EX.:



Repetições: Ph–$(CH_2)_{m+2}$–CH_2· para cada $n\ H_2C=CH_2$

3. Término (Combinação c/ radicais)

Ph–$(CH_2)_{m+2}$–CH_2· + ·H_2C–$(CH_2)_{m+2}$–Ph →

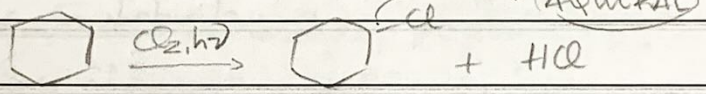
Ph–$(CH_2)_{2m+4}$–Ph → Combinação

→ Iniciadores são usados em quantidades catalíticas

→ Propagação se retro-alimenta

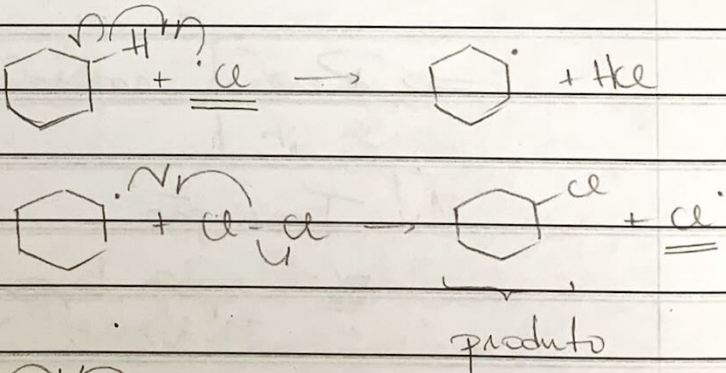
15/100

⟹ Exemplo de reação radicalar: cloração de alcanos



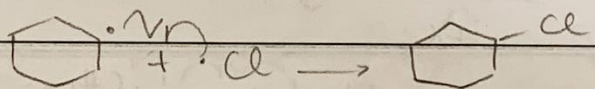
1 Iniciação $Cl-Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot$ (243 kJ mol⁻¹)

2 Propagação



3 Término $Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2$

ou



Energia:

a. $Cl\cdot + \underbrace{H-CHCH_2}_{423\ kJ\ mol^{-1}} \rightarrow \overbrace{HCl}^{-432\ kJ\ mol} + \cdot CH-CH_2$ −9

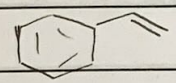
b. $Cl\cdot + H_2C-CH_2 \rightarrow \overbrace{Cl-CH_2}^{-550\ kJ\ mol^{-1}} + \cdot CH_2$ +27

577 kJ mol⁻¹

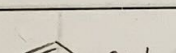
15/10

· Monômenos típicos de reações de poliadição

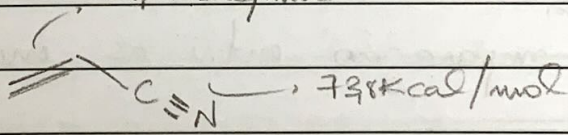
$H_2C=CH_2$ → polietileno

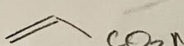
 → poliestireno (isopor)

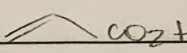
(viniltenzeno)
(estireno)

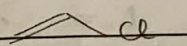
 → poliacrilonitrila (membrana de ultrafiltração e osmose reversa)

* polimerização:



 → polimetil metacrilato (PMMA)
(acrílico) ≃ vidro

 → ácido poli acrílico (carbômeno)
emulsificante / espessante farmacêutico

 → policloreto de vinila (PVC - tubos)

(2)

 → poliacetato de vinila (PVA)

↳ cola

- Fontes alternativas de radicais

a. Radiação γ: $AB \xrightarrow{\gamma} AB^{\cdot +} \xrightarrow{-e^-} A^+ + B^{\cdot}$

b. Radiação β: $AB + e^- \longrightarrow AB^{\cdot -} \longrightarrow A^- + B^{\cdot}$

→ Criação de espécies carregadas!

c. Sistemas redox: $\underbrace{Fe^{2+} + H_2O_2}_{\text{sistema Fentom}} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\cdot}$

↳ Baixa T