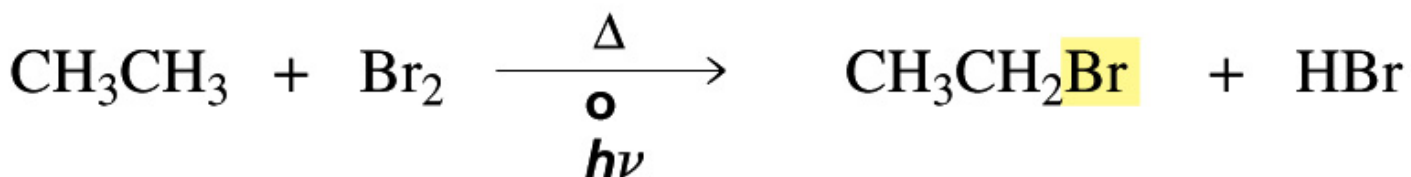
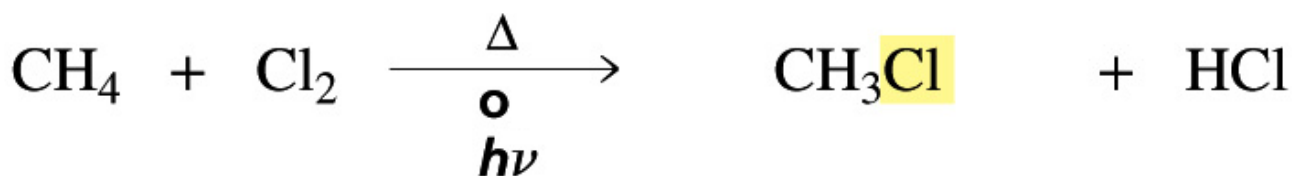


Reazioni Radicaliche

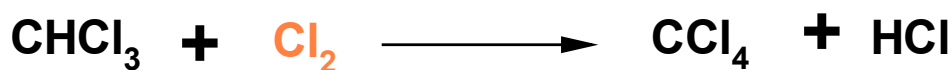
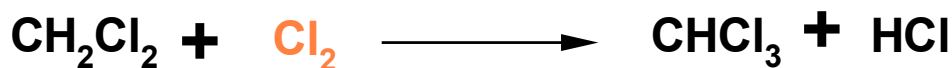
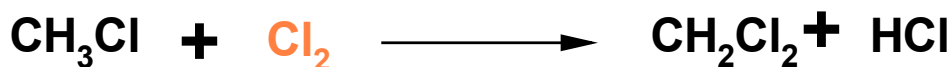
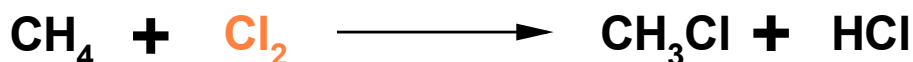
Preparazione di alogenoalcani: alogenazione di alcani

Gli alcani sono composti molto poco reattivi a causa del fatto che gli atomi che li costituiscono formano legami forti e praticamente non polarizzati

Tuttavia sono in grado di reagire (per riscaldamento o irradiazione con luce visibile o ultravioletta) con F_2 , Cl_2 and Br_2 (reazioni esotermiche)



In presenza di un eccesso di alogeno la reazione di sostituzione prosegue per dare luogo ad una miscela di composti polialogenati

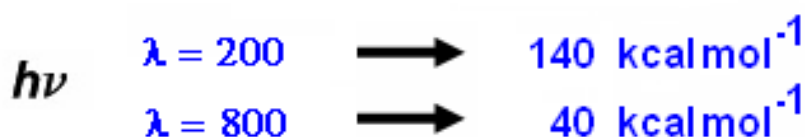
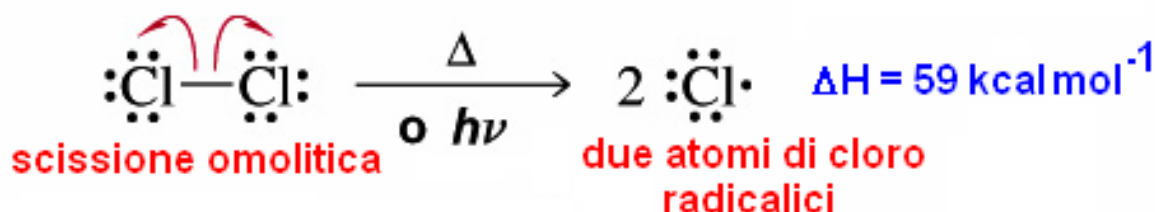


Per ottenere il composto monoalogenato oppure quello perialogenato occorre lavorare in eccesso di alcano, nel primo caso, e in eccesso di alogeno nel secondo caso

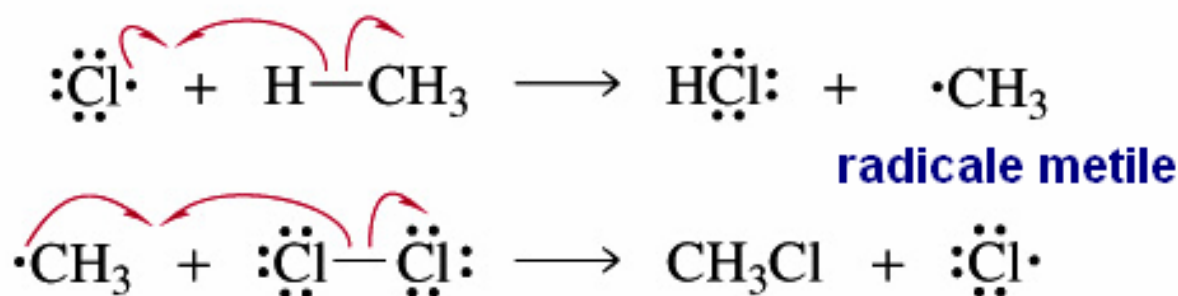
Meccanismo della sostituzione: radicalico a catena

meccanismo della monoclorurazione del metano

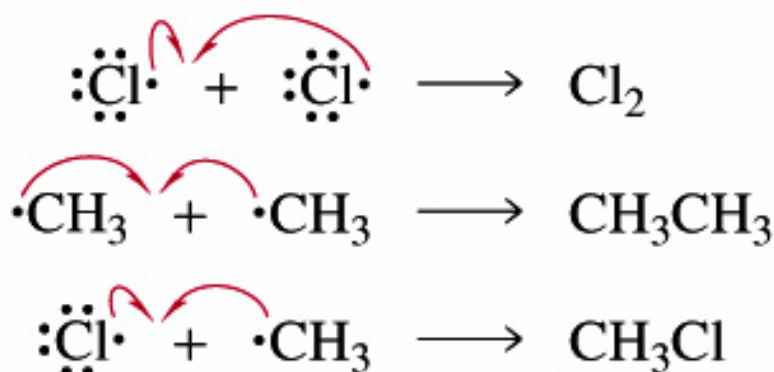
primo stadio



stadio di propagazione

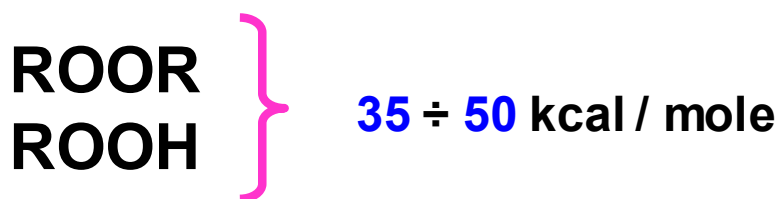


stadio di terminazione

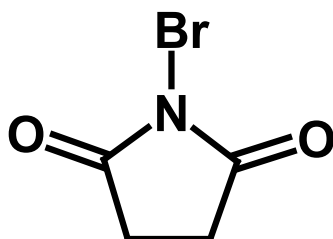


La scissione omolitica del legame tra atomi di alogeno può essere anche ottenuta per riscaldamento a temperature superiori a 350°C

Altri legami caratterizzati da energie compatibili con quelle di radiazioni elettromagnetiche nel campo dell'ultravioletto sono quelli formati tra atomi di ossigeno nei perossidi:

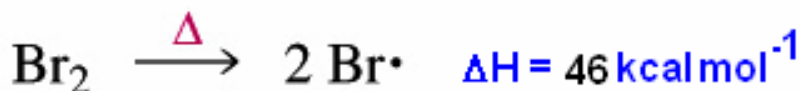


Sensibile alla luce è anche il legame N-Br nella bromo succinimide, composto che si configura come un ottimo agente bromurante capace di agire in condizioni blande (la scissione del legame può anche avere luogo a temperatura poco più alta di quella ambiente).

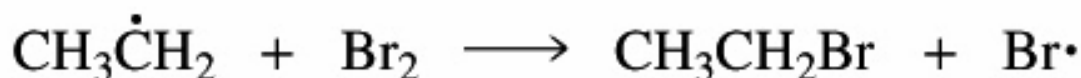
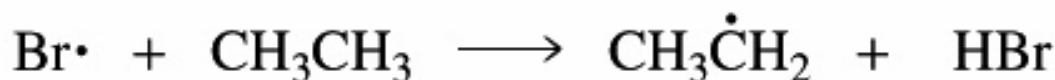


meccanismo della monobromurazione dell'etano

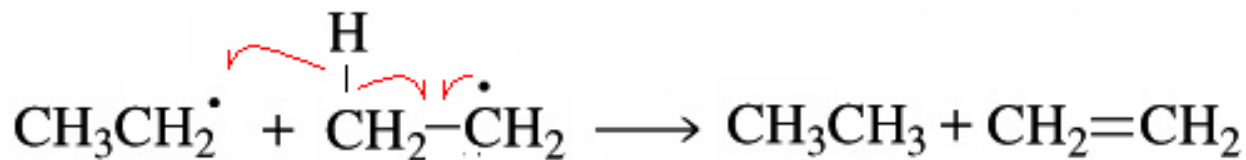
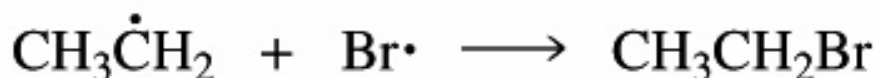
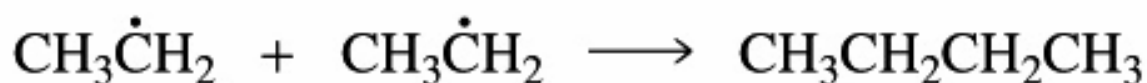
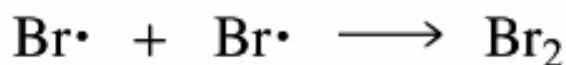
primo stadio



stadio di propagazione



stadio di terminazione

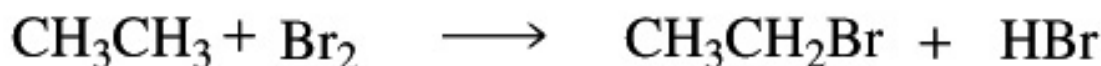
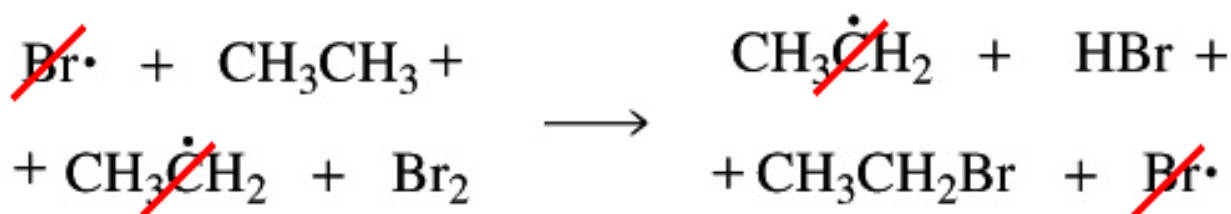
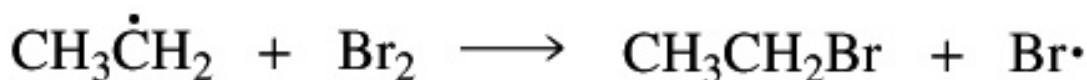
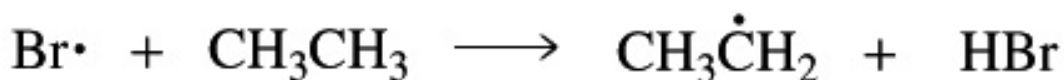


Lo stadio lento in questo tipo di reazioni è l'estrazione dell'idrogeno che avviene nella fase di propagazione

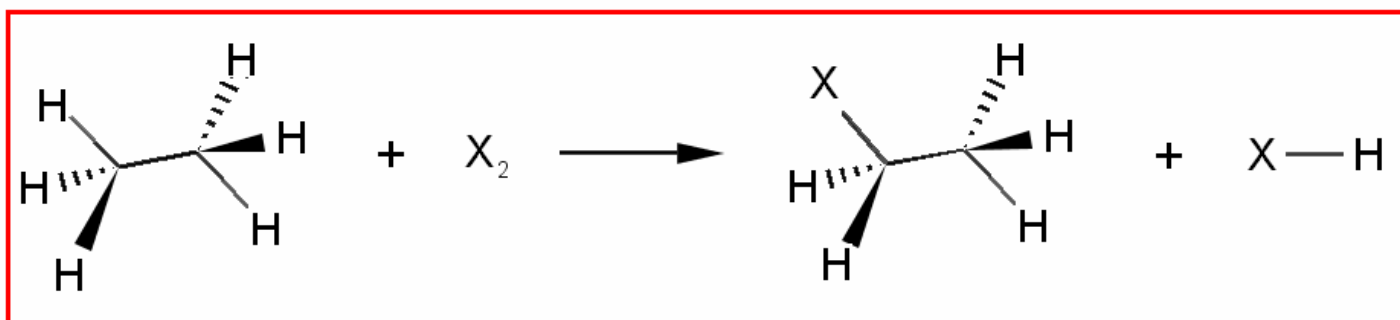
La somma degli stadi di propagazione della catena fornisce l'equazione stechiometrica della reazione complessiva

meccanismo della monobromurazione dell'etano

stadio di propagazione



**Riassumendo, il
meccanismo della alogenazione radicalica
di alcani
è esemplificabile come rappresentato nella
seguente animazione:**

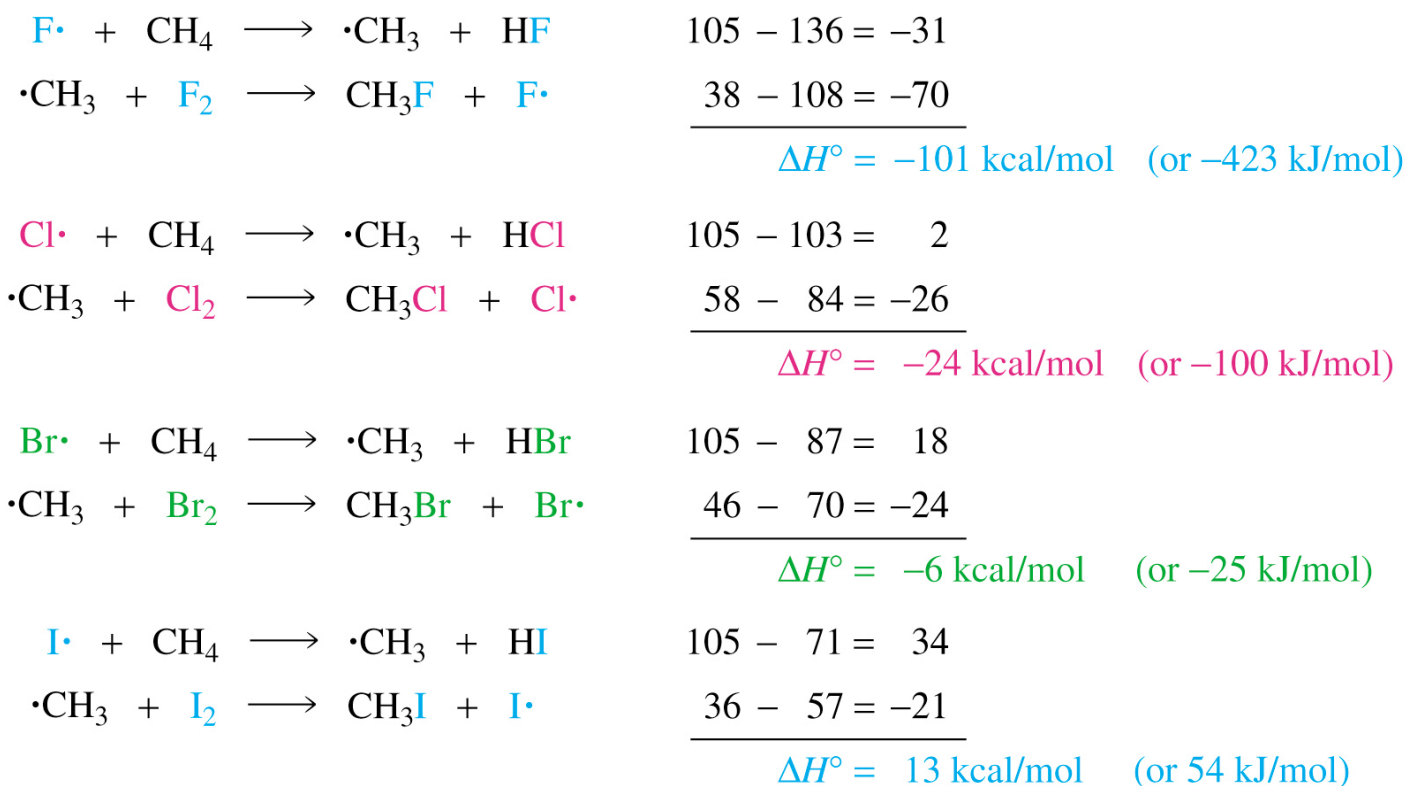


**Meccanismo della reazione di alogenazione radicalica di alcani
(sostituzione di un atomo di idrogeno)**

La reazione con F_2 è difficile da controllare perchè fortemente esotermica e può provocare esplosioni

La reazione con I_2 , invece è endotermica e l'equilibrio di sostituzione è spostato verso l'alcano e lo iodio che non hanno reagito.

I calcoli delle entalpie di reazione relative ai singoli stadi delle reazioni di sostituzione considerate possono essere svolti tenendo conto delle energie di dissociazione tabellate dei legami C-H, C-X, X-X e H-X contenuti nelle specie presenti nelle equazioni di reazione, essendo X un atomo di alogeno.



Velocità di formazione di radicali alchilici generati da un atomo (radicale) di cloro o bromo

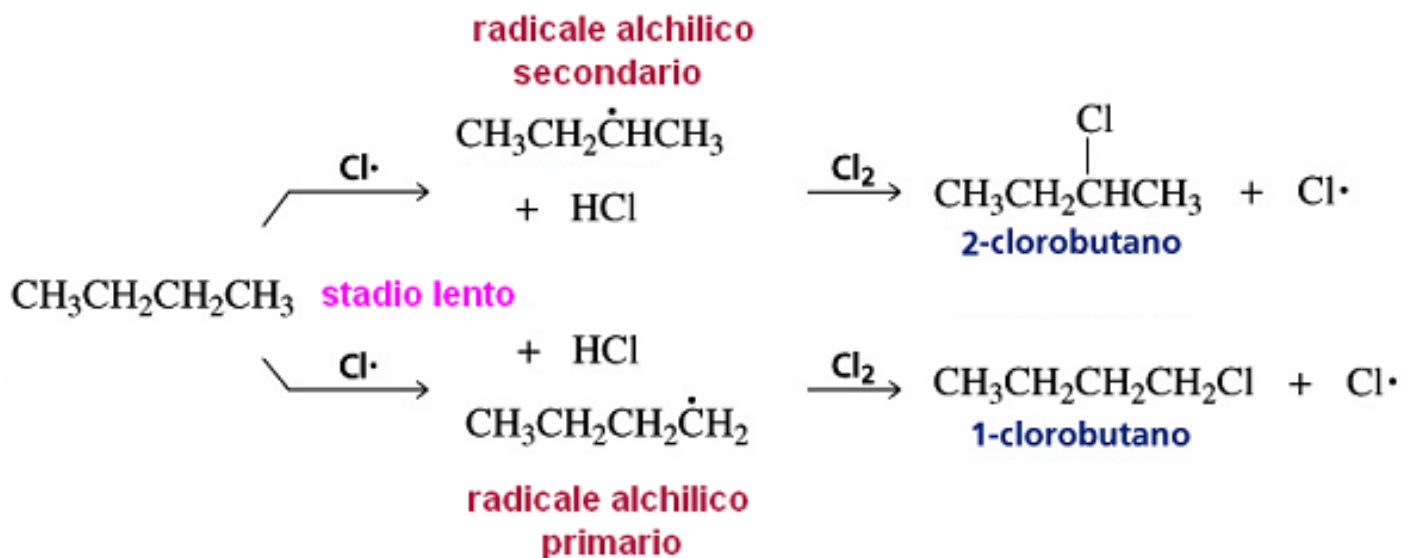
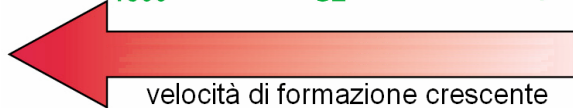
Cl

terziario > secondario > primario
 5.0 3.8 1.0



Br

terziario > secondario > primario
 1600 82 1



Fattore probabilistico

4 idrogeni (sui gruppi CH₂)
 in grado di portare al 2-clorobutano

6 idrogeni (sui gruppi CH₃)
 in grado di portare al 1-clorobutano

$$\frac{\text{2-clorobutano}}{\text{1-clorobutano}} = \frac{40}{60}$$

Fattore legato alla reattività

idrogeni secondari 3.8 volte
 più reattivi degli idrogeni primari

$$\frac{\text{2-clorobutano}}{\text{1-clorobutano}} = \frac{79}{21}$$

sperimentale

$$\frac{\text{2-clorobutano}}{\text{1-clorobutano}} = \frac{71}{29}$$

Calcolo delle rese relative di regioisomeri monoalogenati

Esempio 1

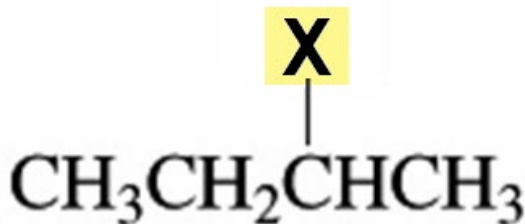
Calcolo del Numeratore della frazione:



Numero di idrogeni x reattività

$$6 \times 1.0 = 6.0 \text{ se } \text{X} = \text{Cl}$$

$$6 \times 1.0 = 6.0 \text{ se } \text{X} = \text{Br}$$



Numero di idrogeni x reattività

$$4 \times 3.8 = 15.2 \text{ se } \text{X} = \text{Cl}$$

$$4 \times 82 = 328 \text{ se } \text{X} = \text{Br}$$

Calcolo del Denominatore della frazione:

$$\text{se } \text{X}=\text{Cl} : 6.0 + 15.2 = 21.2 \quad \text{se } \text{X}=\text{Br} : 6.0 + 328 = 334$$

quantità relativa di
1-alogenobutano

Resa
percentuale

$$\frac{6.0}{21} \times 100 = 29\%$$

$$\frac{6}{334} \times 100 = 2\%$$

se $\text{X}=\text{Cl}$

se $\text{X}=\text{Br}$

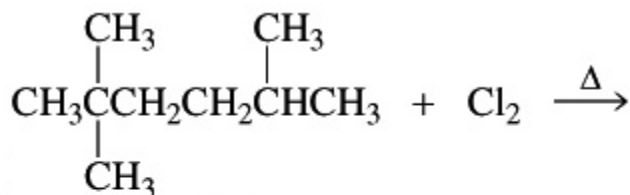
quantità relativa di
2-alogenobutano

Resa
percentuale

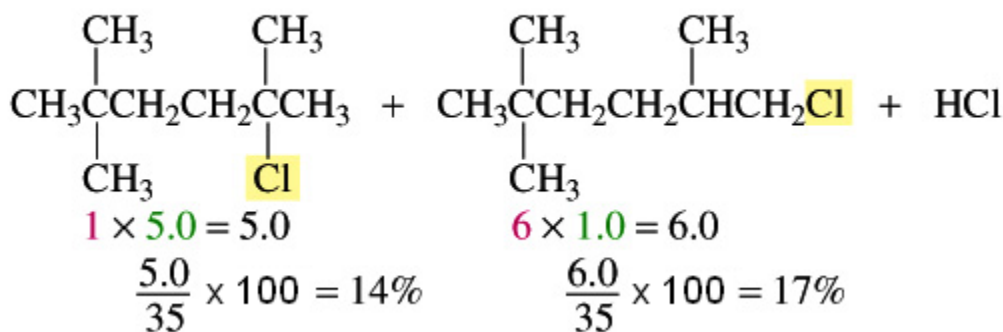
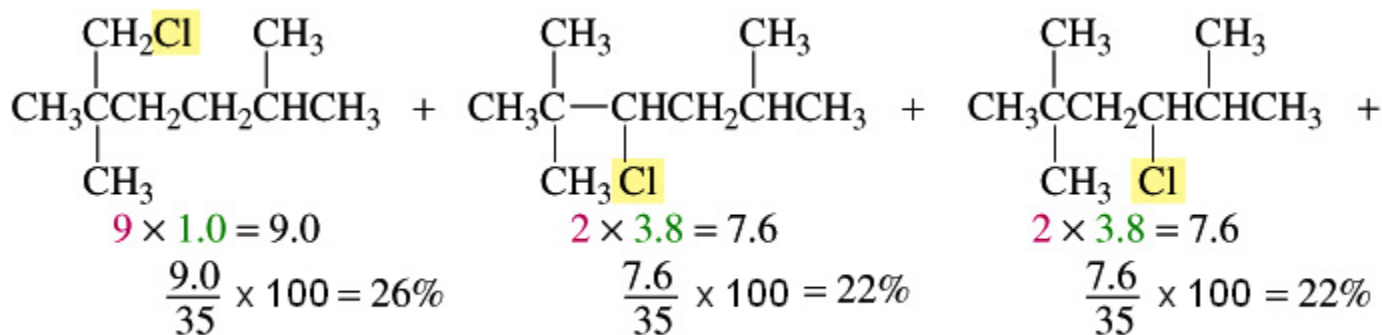
$$\frac{15}{21} \times 100 = 71\%$$

$$\frac{328}{334} \times 100 = 98\%$$

Esempio 2



2,2,5-trimetilesano



Principio della reattività-selettività

Come visto in precedenza il bromo radicalico è meno reattivo (reagisce più lentamente) e più selettivo del cloro radicalico

Come regola generale, più una specie è reattiva meno è selettiva.

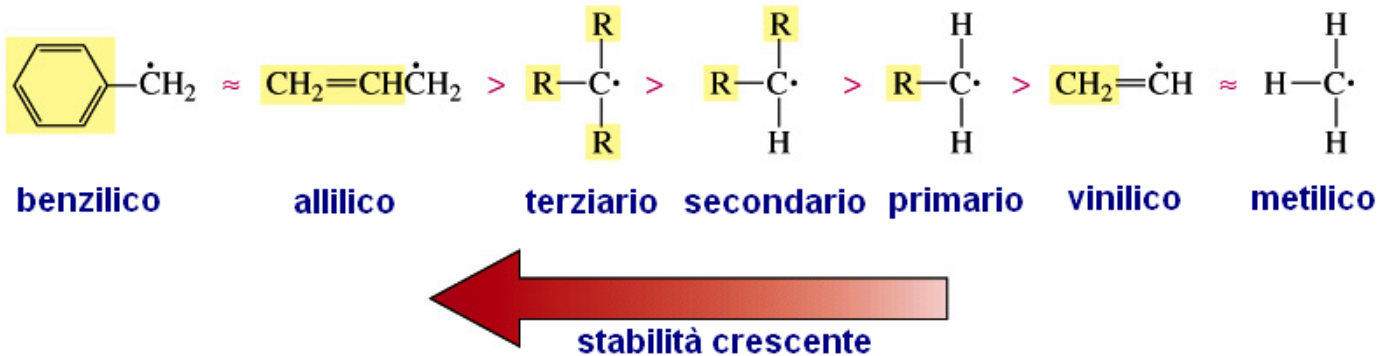
Nel caso della reazione di alogenazione radicalica questo deriva dal fatto che la stabilità dello stato di transizione riflette abbastanza fedelmente (Br) oppure no (Cl) quella del rispettivo radicale in via di formazione

Entalpia di formazione di radicali alchilici 1^o, 2^o e 3^o nel corso di una reazione di clorurazione e bromurazione

	ΔH° (kcal/mol)	ΔH° (kJ/mol)
$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{HCl}$	101 - 103 = -2	-8
$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 + \text{HCl}$	99 - 103 = -4	-17
$\text{Cl}\cdot + \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\dot{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{HCl}$	97 - 103 = -6	-25
	ΔH° (kcal/mol)	ΔH° (kJ/mol)
$\text{Br}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{HBr}$	101 - 87 = 14	59
$\text{Br}\cdot + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 + \text{HBr}$	99 - 87 = 12	50
$\text{Br}\cdot + \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\dot{\text{C}}}\text{CH}_3 + \text{HBr}$	97 - 87 = 10	42

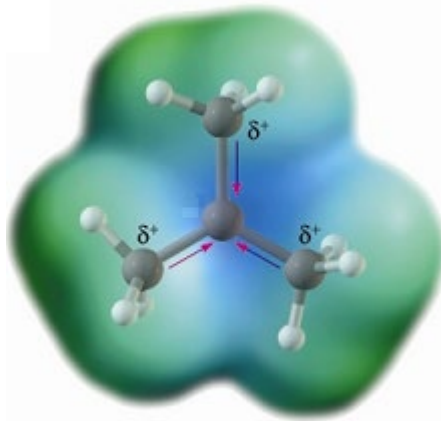
Stabilità relativa di radicali alchilici

radicale:

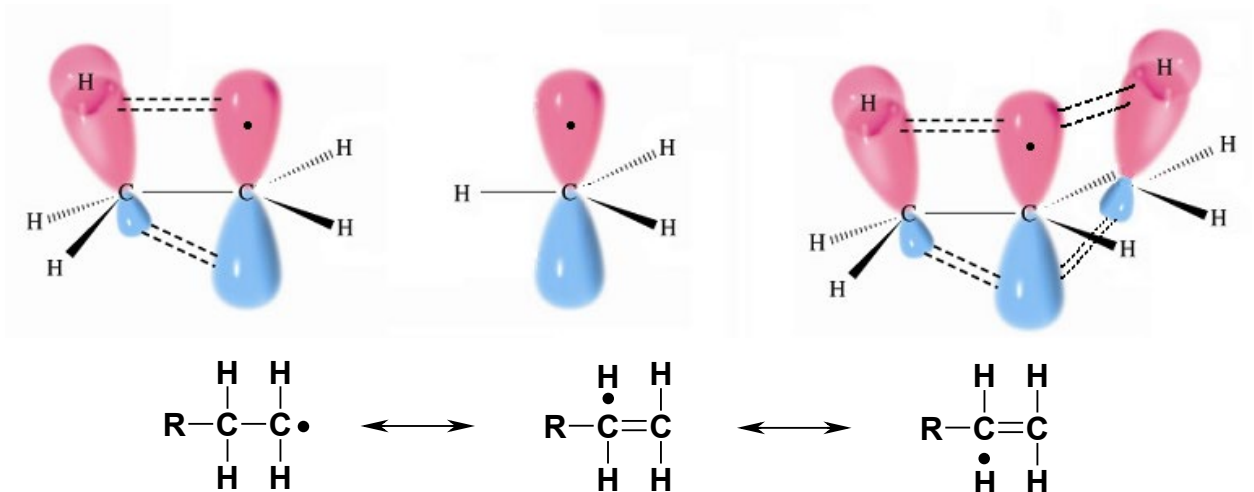


La stabilità può essere valutata considerando effetti di tipo **induttivo** dei gruppi sostituenti e di **iperconiugazione**

Effetto induttivo



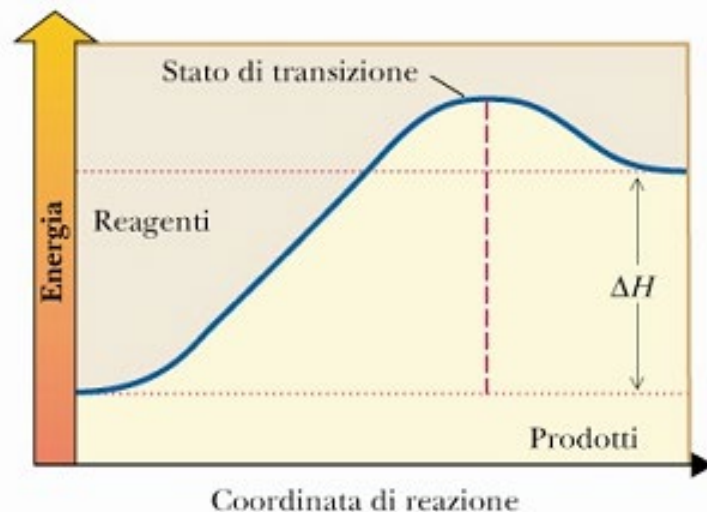
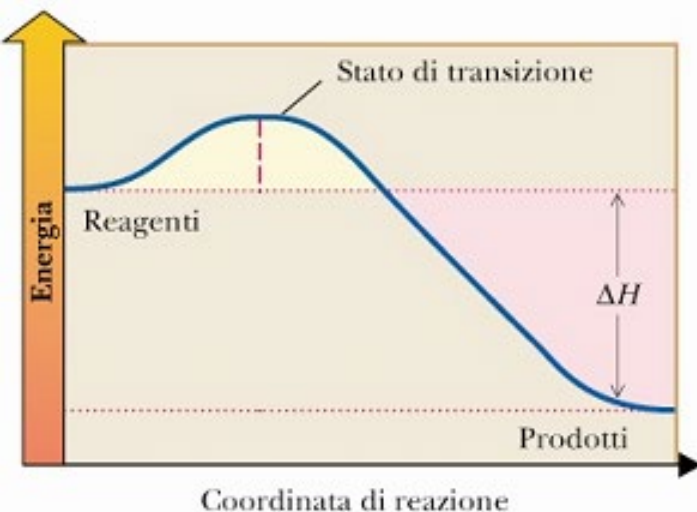
Iperconiugazione



Postulato di Hammond

Reazione esotermica

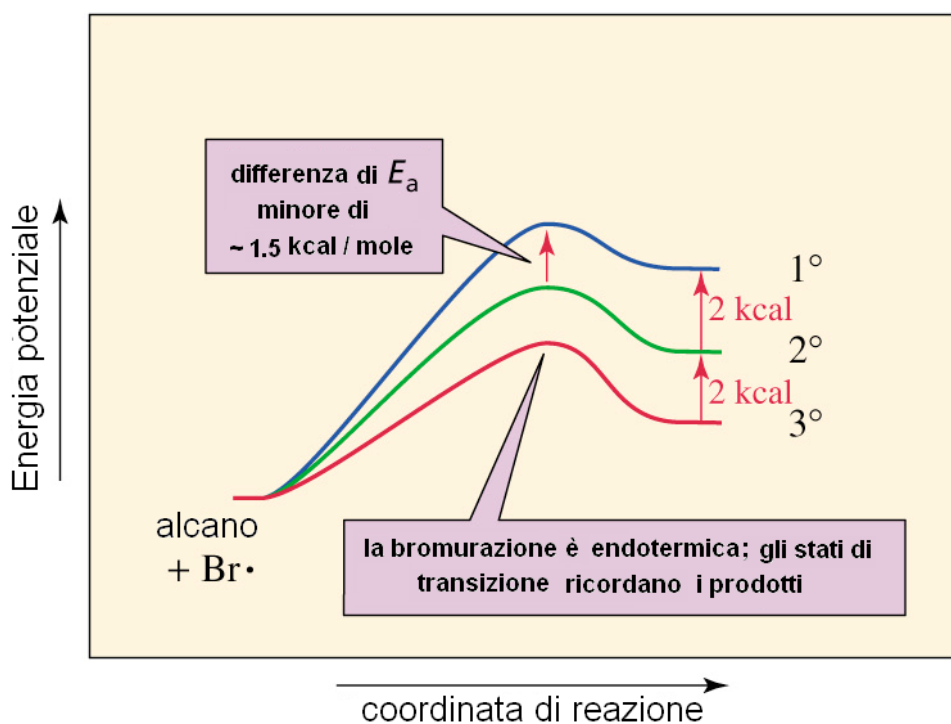
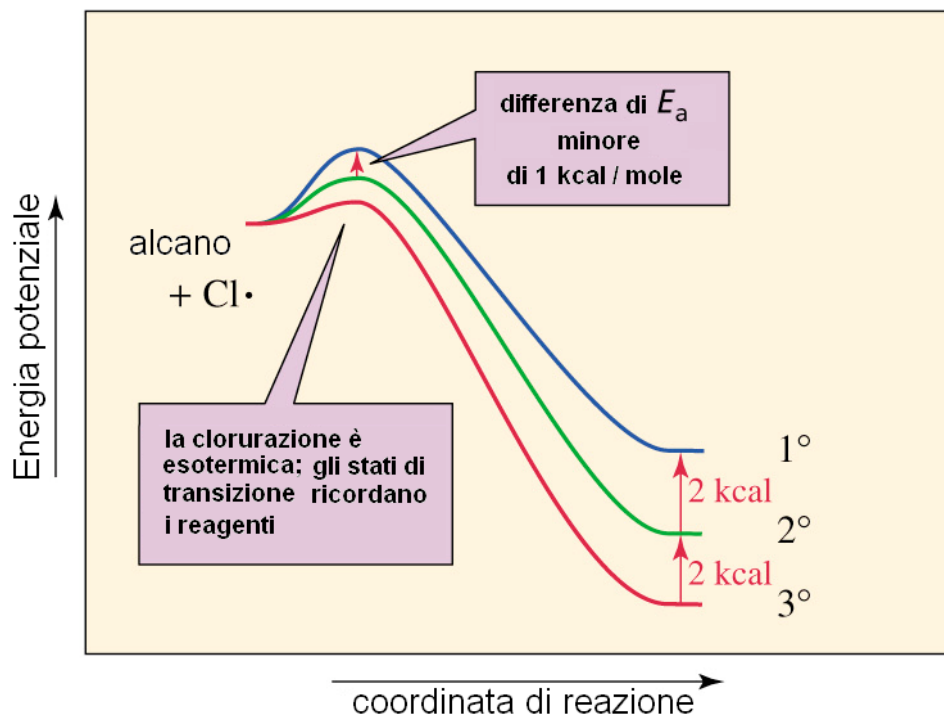
lo stato di transizione si trova presto lungo le coordinate di reazione e la sua struttura somiglia a quella dei reagenti.



Reazione endotermica

lo stato di transizione si trova tardi lungo le coordinate di reazione e la sua struttura somiglia a quella dei prodotti.

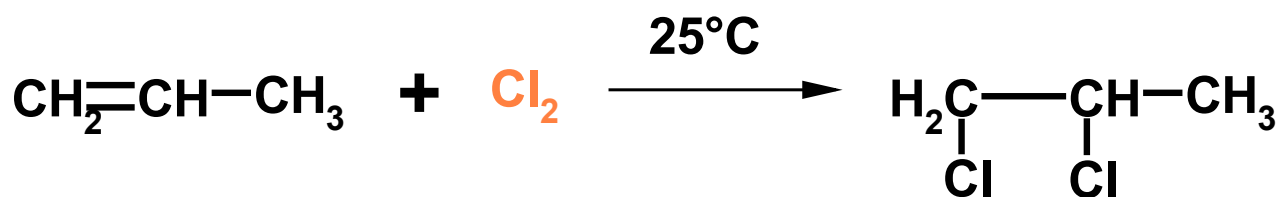
Applicazione del postulato di Hammond alla reazione di formazione di radicali alchilici 1° , 2° , 3° per intervento dei radicali di Cl e Br: interpretazione della diversa selettività



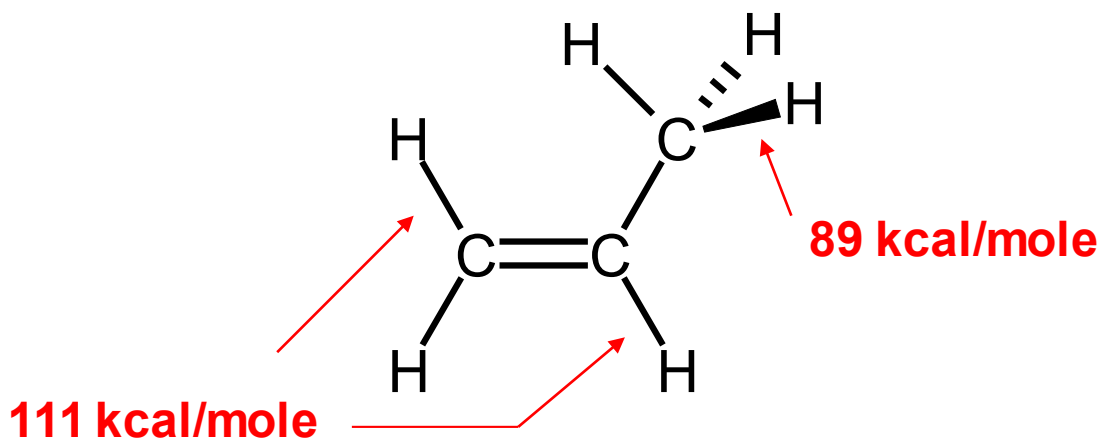
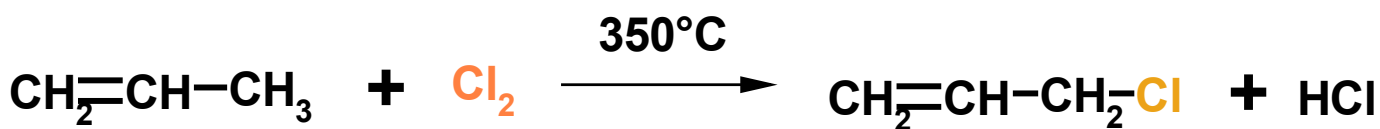
Sostituzione radicalica di idrogeni allilici

I sistemi allilici reagiscono con gli alogeni seguendo vie sintetiche completamente diverse in funzione della temperatura impostata per la reazione.

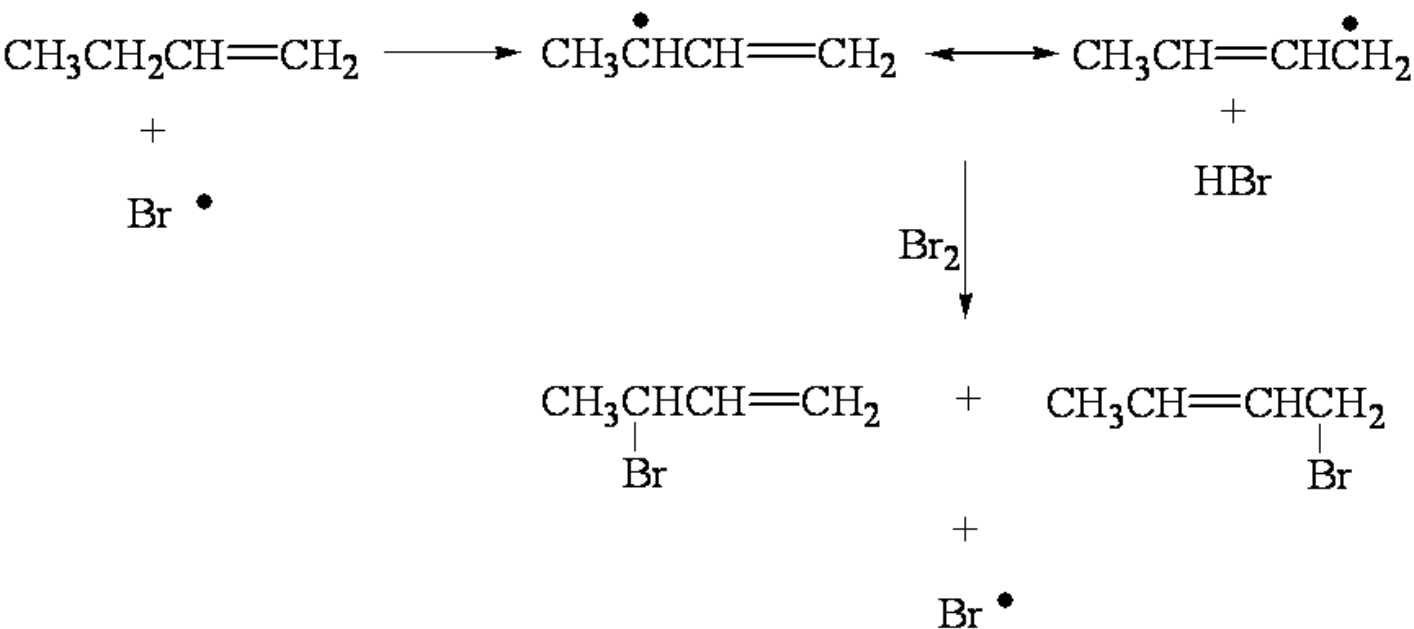
A temperatura ambiente l'alogeno si addiziona al doppio legame:



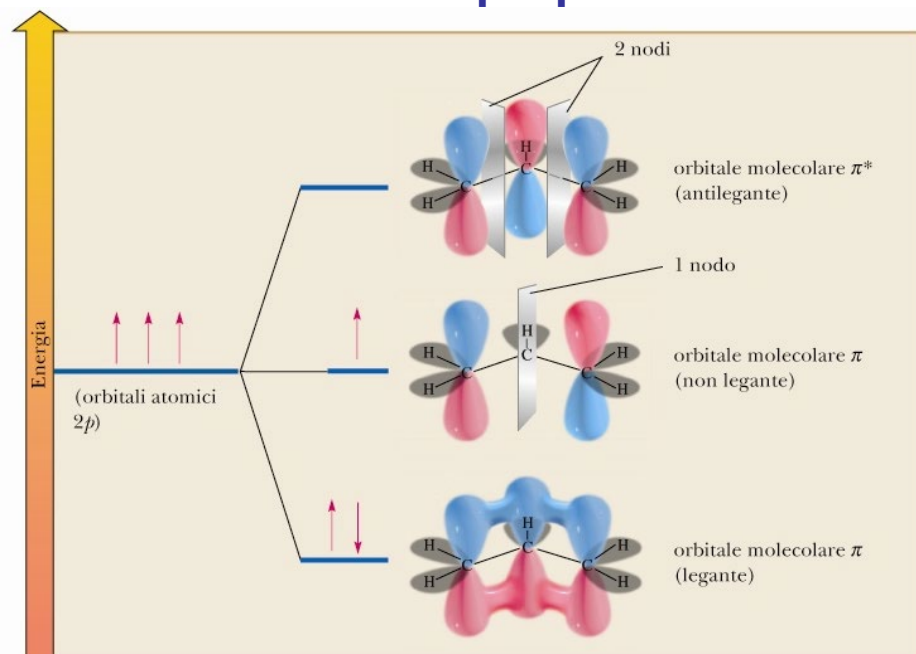
Ad alta temperatura l'alogeno sostituisce l'idrogeno allilico:



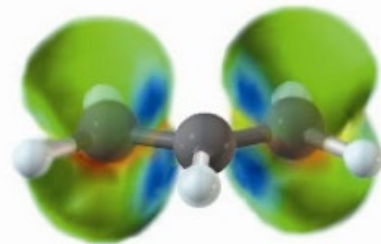
Il radicale allilico può essere rappresentato da due forme risonanti di equivalente stabilità che giustificano il minor dispendio energetico coinvolto nella scissione omolitica del legame C-H allilico.



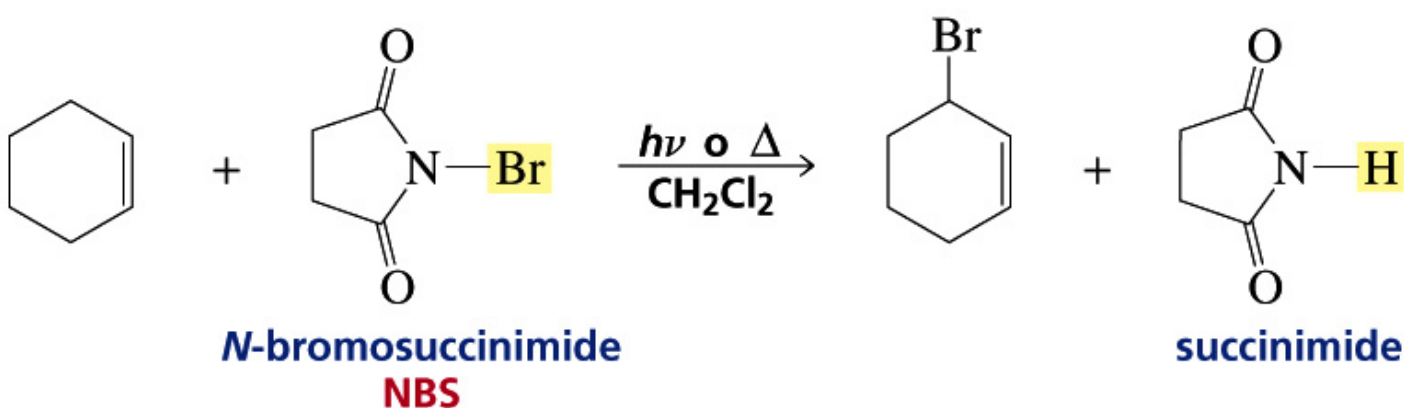
Orbitali molecolari π -generalizzati del radicale propilico



Mappa di densità di spin di elettroni spaiati del radicale allilico.

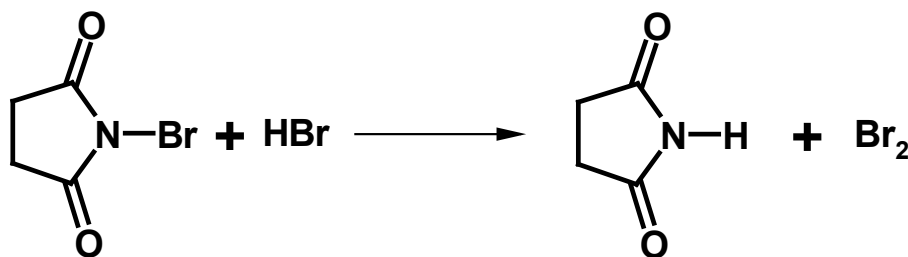


Come conseguenza della elevata reattività dell'idrogeno alilico, la sostituzione può essere effettuata in condizioni blande (a temperatura appena superiore a quella ambiente o per irraggiamento) grazie all'impiego di un reattivo specifico, la **N-bromosuccinimide**



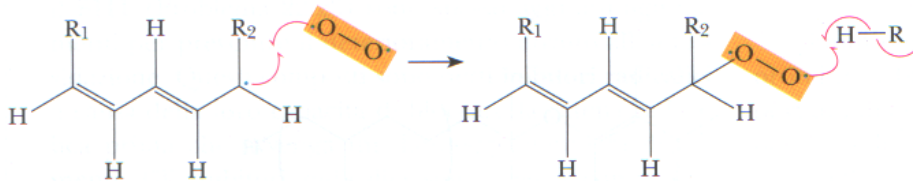
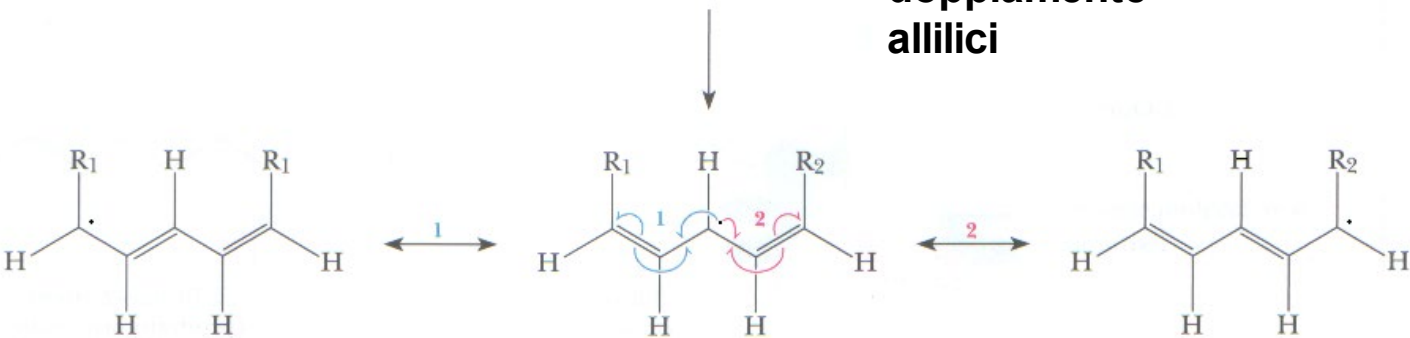
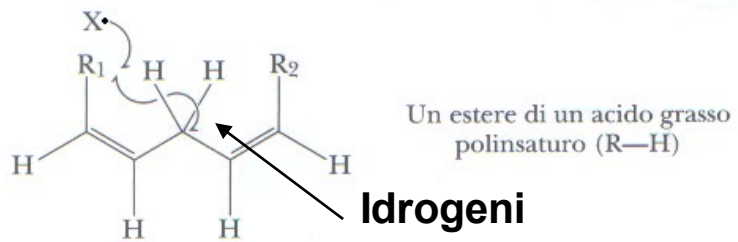
Nonostante in questo caso le condizioni risultino potenzialmente adeguate perché l'addizione di bromo possa competere con la sostituzione, l'addizione non ha luogo. I motivi sono i seguenti:

1. La velocità delle reazioni tra radicali sono molto più alte di quelle che coinvolgono specie polari;
2. La concentrazione di alogeno formatosi nell'ambiente di reazione è molto bassa

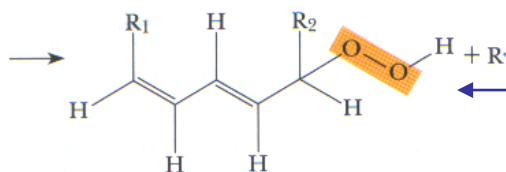


Autossidazione radicalica

E' comune negli alimenti e, in generale, nei sistemi viventi. E' richiesta la presenza di ossigeno ed agisce su sistemi contenenti raggruppamenti 1,4-dienici. Il meccanismo è radicalico e molto simile a quello implicato dal sistema allilico e si innesca per la presenza di impurezze perossidiche attivate dalla luce o eventualmente dal riscaldamento



Perossi radicale



Un idroperossido

Azione potenzialmente dannosa per gli organismi viventi

**Riassumendo, il
meccanismo della alogenazione radicalica
di alcheni nella posizione allylica
è esemplificabile come rappresentato nella
seguente animazione:**

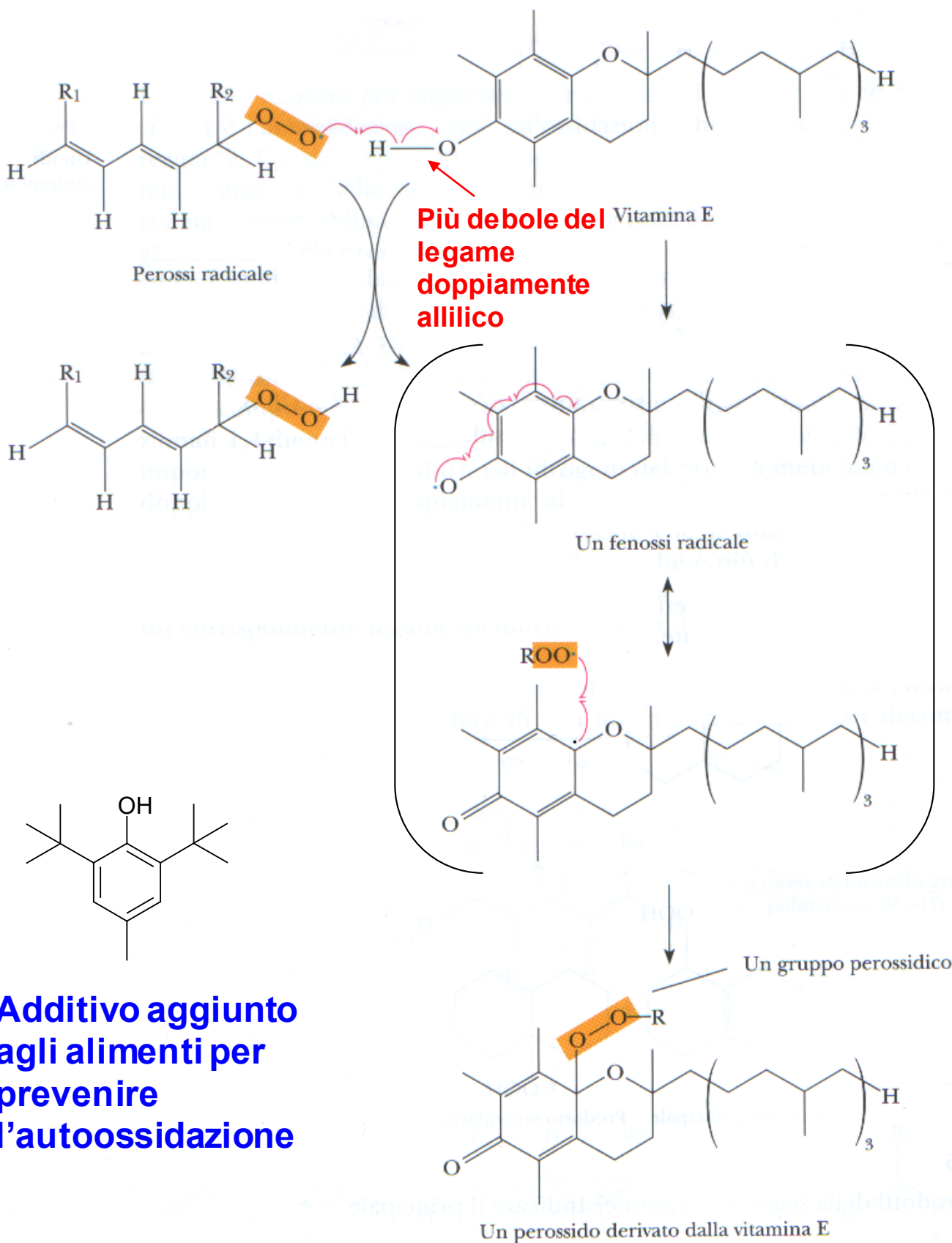
**Reazione di alogenazione allylica:
sostituzione radicalica di idrogeni allylici**



X = alogeno:

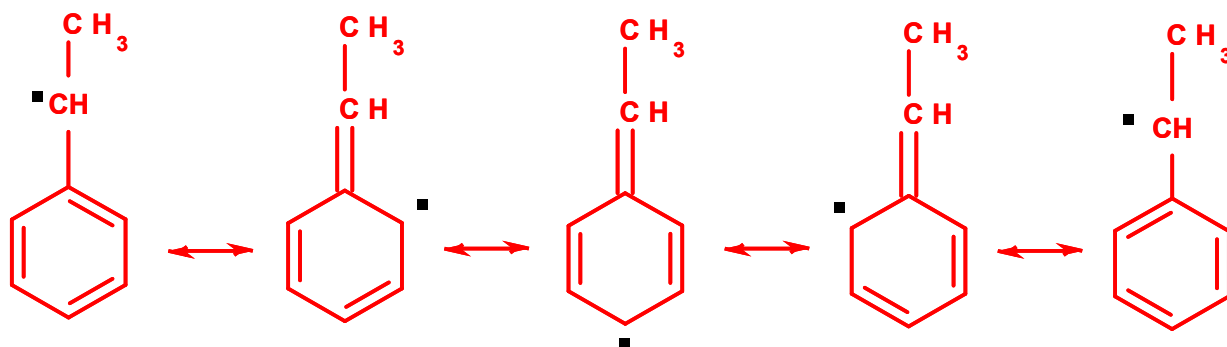
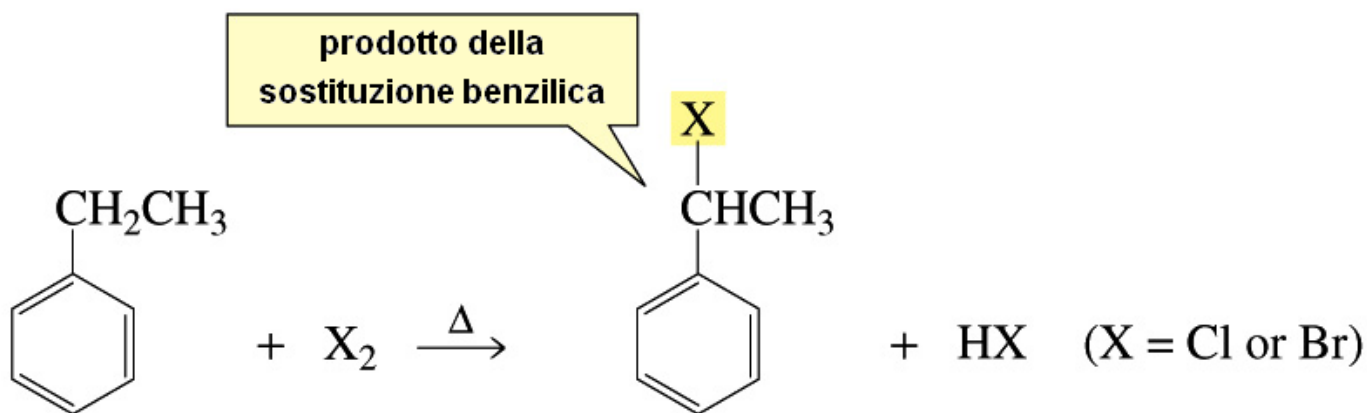
F
Cl
Br
I

Azione antiossidante della vitamina E e, in generale, di molecole a struttura fenolica



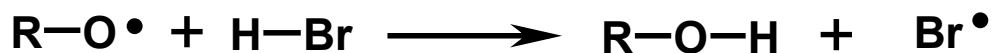
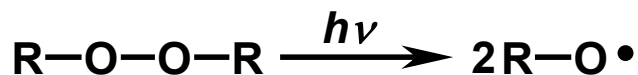
Sostituzione radicalica di idrogeni benzilici

Analogamente a quanto riportato nel caso della sostituzione allilica anche per gli alchilbenzeni è riscontrata facilità di alogenazione. La sostituzione riguarda l'idrogeno benzilico ed è giustificata dalla possibilità di stabilizzazione del corrispondente radicale per effetto della risonanza

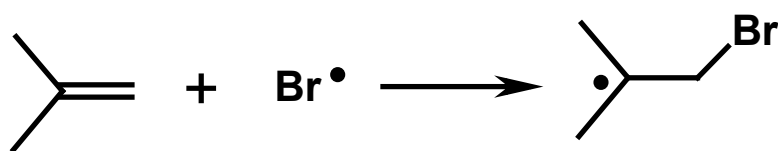


Addizione radicalica di HBr agli alcheni (addizione anti-Markovnikov)

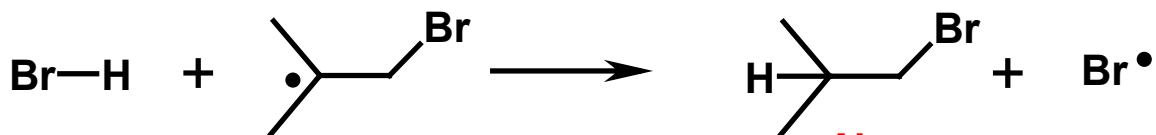
primo stadio



stadio di propagazione

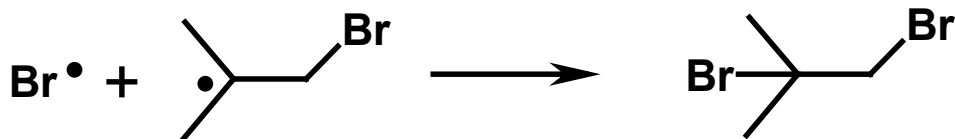


Radicale più
sostituito



Alogenuro meno
sostituito

stadio di terminazione



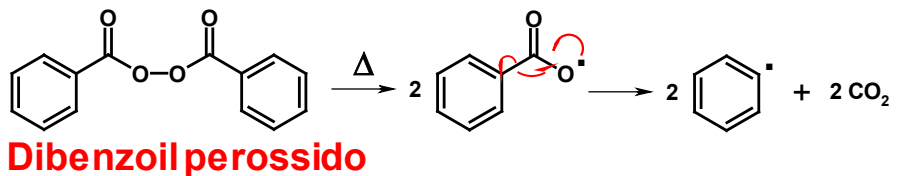
Polimerizzazione radicalica

Numerosi polimeri sono ottenuti da reazioni a catena radicaliche coinvolgenti etilene o importanti derivati dell'etilene, come quelli riportati nella tabella sottostante

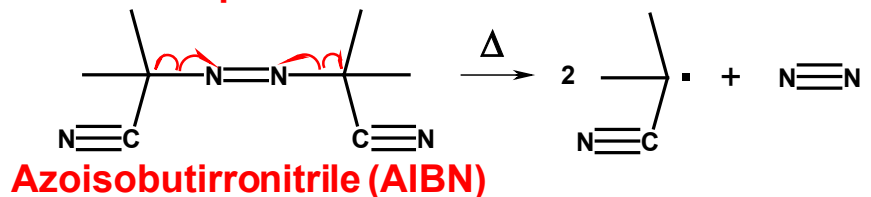
Polimeri derivati da etileni sostituiti		
Formula del monomero	Nome comune	Nome(i) del polimero e usi comuni
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etilene	Polietilene, Politene: contenitori infrangibili, imballaggi
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	Propilene	Polipropilene, Herculon: fibre tessili e per moquette
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Cloruro di vinile	Poli(vinil cloruro), PVC: tubature
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Dicloroetilene	Poli(1,1-dicloroetilene), Saran: imballaggi per alimenti
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Acrilonitrile	Poliacrilonitrile, Orlon: acrilici e acrilati
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Tetrafluoroetilene	Poli(tetrafluoroetilene), Teflon: rivestimenti antiaderenti
$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	Stirene	Polistirene, Styrofoam: materiali isolanti
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$	Etile acrilato	Poli(etile acrilato): vernici ad acqua
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COOCH}_3$	Metil metacrilato	Poli(metil metacrilato), Lucite, Plexiglas: sostituti del vetro

Gli iniziatori radicalici utilizzati sono:

1. Diacil perossidi

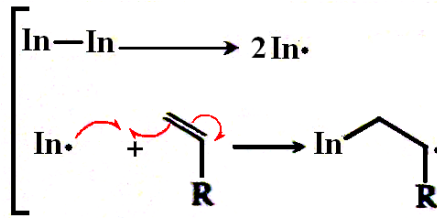


2. Azo derivati

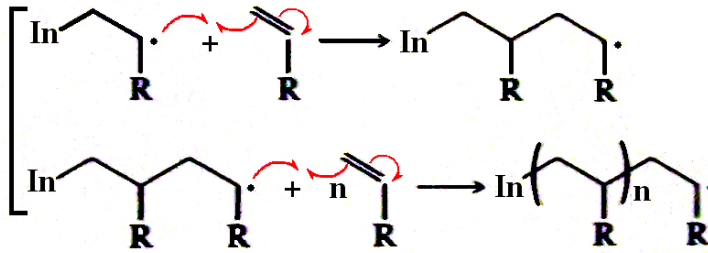


Meccanismo della polimerizzazione radicalica di un etilene sostituito:

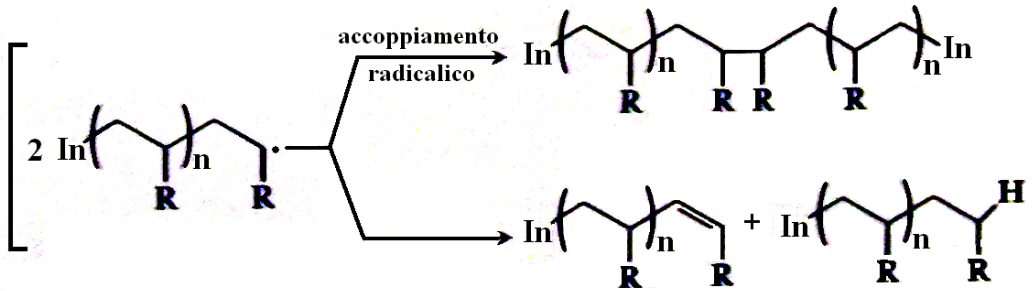
iniziazione



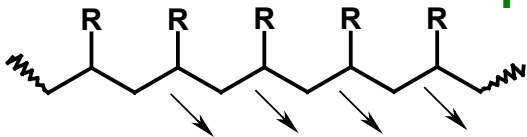
propagazione



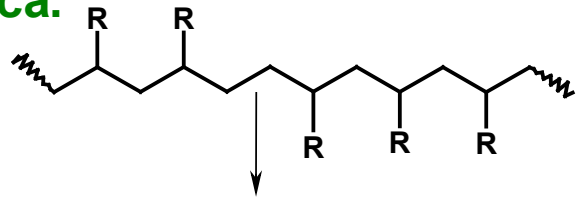
terminazione



Nella fase di propagazione si forma il radicale più stabile, cioè quello più sostituito. Perciò le polimerizzazioni di monomeri vinilici danno polimeri con legami testa-coda, mentre il legame testa-testa si forma solo in misura sporadica.



legami testa-coda

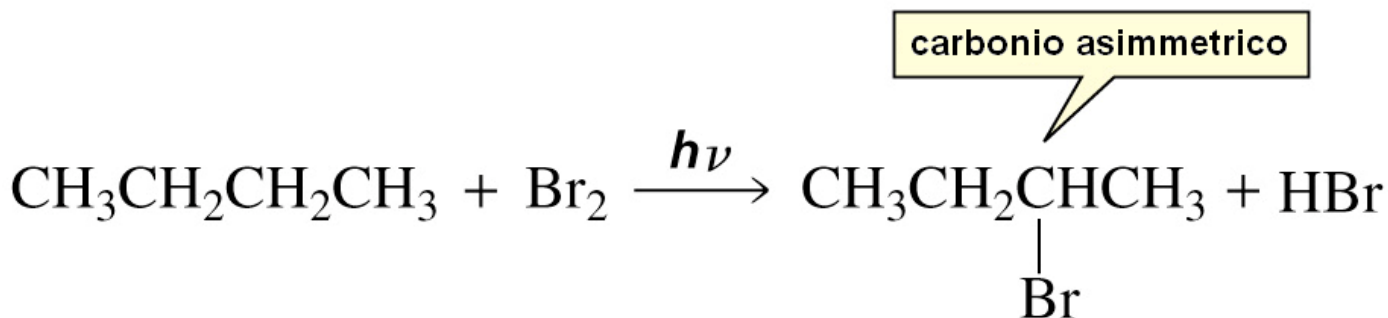


legame testa-testa

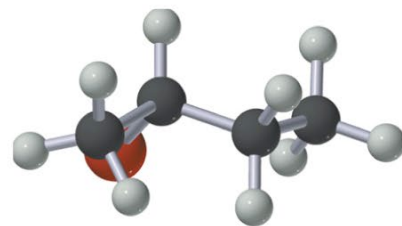
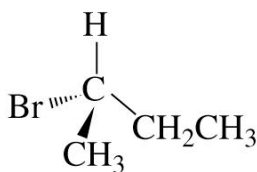
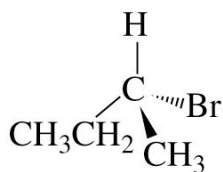
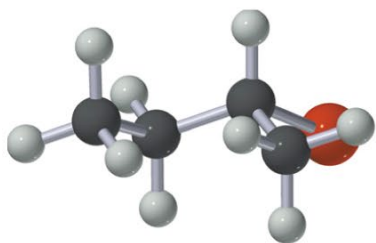
Come reazioni secondarie coinvolgenti i radicali formati nella fase di propagazione, possono essere generate ramificazioni della catena in crescita (**reazioni di trasferimento di catena**):



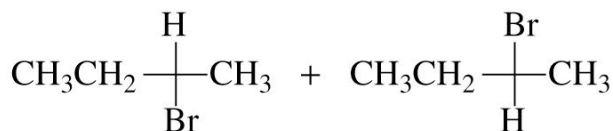
Stereochimica della reazione di sostituzione radicalica



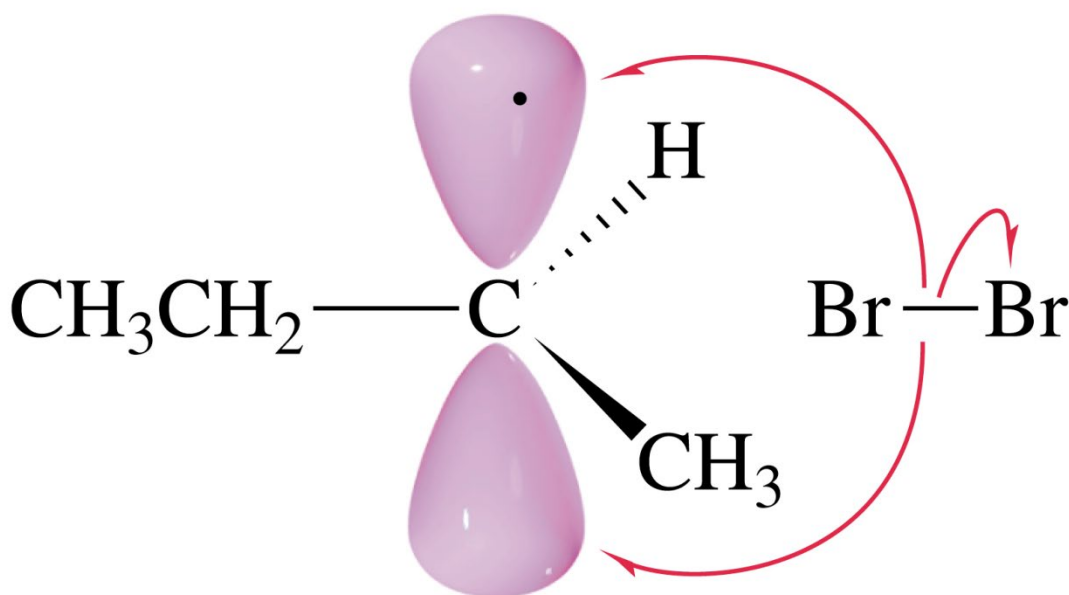
Quando la sostituzione porta alla formazione di atomi di carbonio asimmetrici il o i prodotti di reazione sono ottenuti in forma racemica



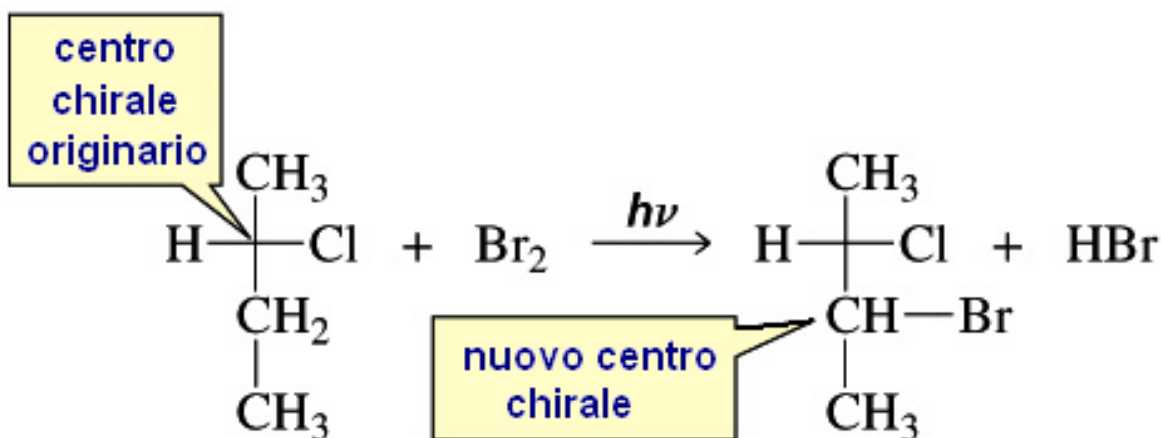
coppia di enantiomeri



Il motivo dell'ottenimento di enantiomeri in forma racemica è dovuto all'ibridazione sp^2 del carbonio radicalico, che rende simmetrica la possibilità di attacco della molecola di alogeno alle due facce opposte del medesimo carbonio



Se nella molecola reagente è già presente un centro asimmetrico la sostituzione che porta alla formazione di un nuovo centro chirale determinerà la generazione di diastereomeri



stereochemica dei prodotti



coppia di diastereomeri

