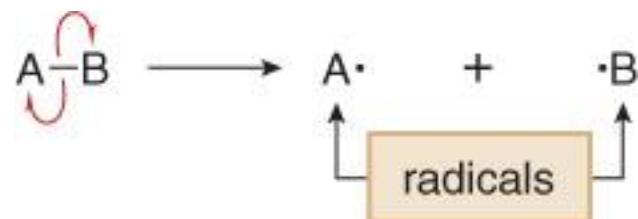


Reazioni Radicaliche

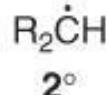
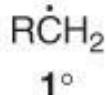
Introduzione

- Un significativo gruppo di reazioni prevede intermedi radicalici.
- Un **radicale** è un intermedio reattivo con un singolo elettrone spaiato, che si forma dall'omolisi di un legame covalente.
- Un radicale contiene un atomo che non ha un ottetto di elettroni.
- Per mostrare il movimento di singoli elettroni nei processi radicalici si usano **frecce a una sola punta**.

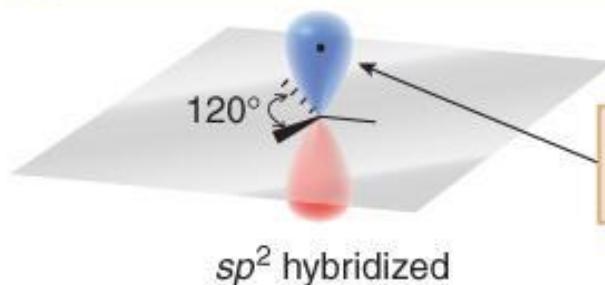


- I radicali del carbonio sono classificati come primari (1°), secondari (2°) o terziari (3°).
- Un carbonio radicalico è **ibridato sp^2** ed è trigonale planare, come i carbocationi ibridati sp^2 .
- L'orbitale non ibrido p contiene un elettrone spaiato e si estende al di sopra e al di sotto del carbonio trigonale planare.

Classification of carbon radicals

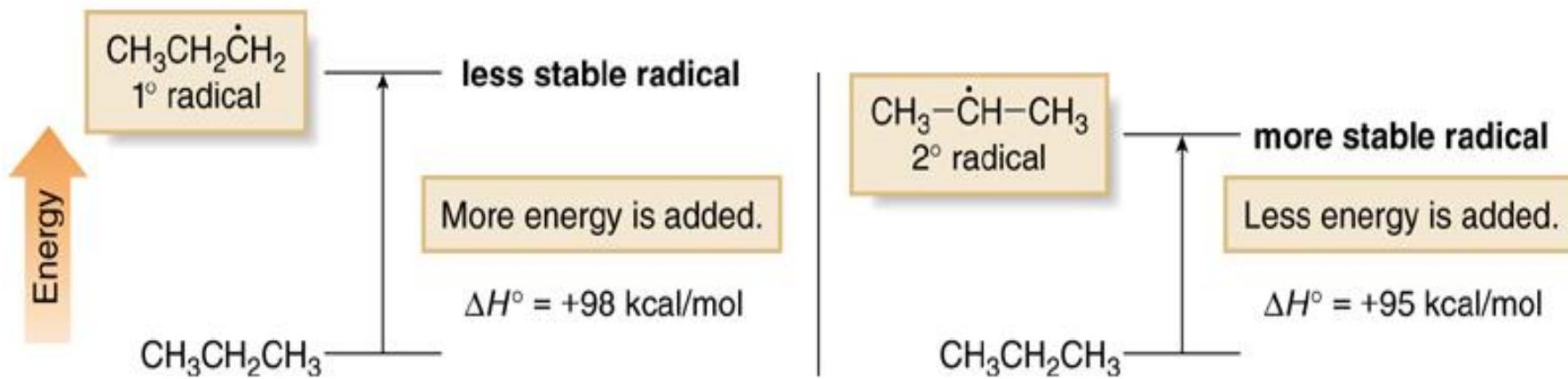


The trigonal planar geometry of a carbon radical



The p orbital contains a single electron.

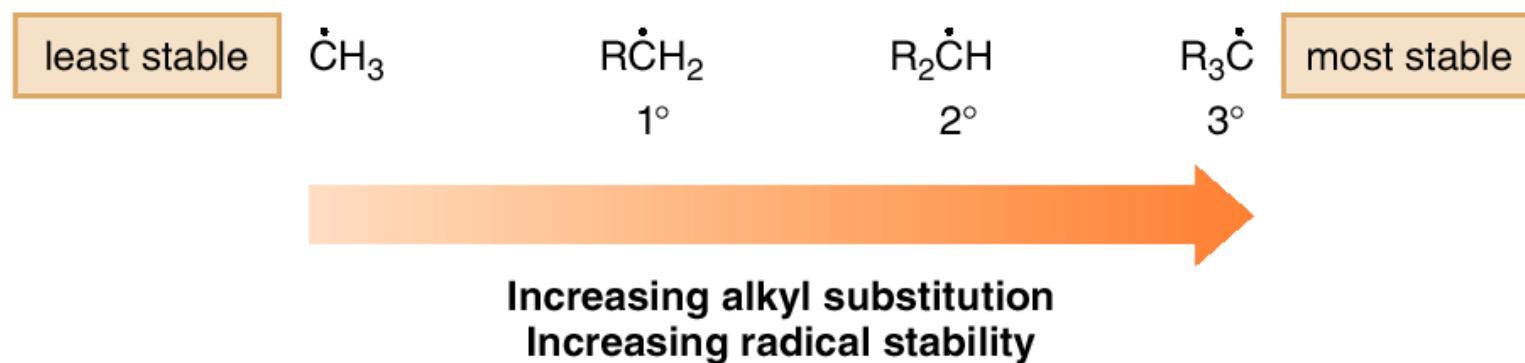
- La rottura del legame C-H primario richiede un'energia maggiore rispetto a quella necessaria per la rottura del legame secondario: quindi il radicale secondario è più stabile.



**La rottura del legame più debole
forma il radicale più stabile**

Stabilità dei radicali

- The stability of a radical increases as the number of alkyl groups bonded to the radical carbon increases.



Caratteristiche generali delle reazioni radicaliche

- I radicali si formano dalla rottura di legami covalenti per aggiunta di energia sotto forma di **calore (Δ) o luce ($h\nu$)**.
- Alcune reazioni radicaliche avvengono in presenza di un **iniziatore radicalico**.
- Gli iniziatori radicalici contengono un legame particolarmente debole che serve come sorgente di radicali.
- I **perossidi**, composti con struttura generale RO—OR, sono gli iniziatori radicalici usati più comunemente.
- Riscaldando un perossido si causa l'omolisi del debole legame O—O, che forma due radicali RO[·].

Due comuni reazioni radicaliche

- I radicali danno due principali tipi di reazione: (1) reagiscono con legami σ , e (2) si addizionano a legami π .

Reazione di un Radicale X[·] con un legame C-H.

- Un radicale X[·] strappa un atomo di idrogeno da un legame σ C—H per formare H—X e un carbonio radicalico.

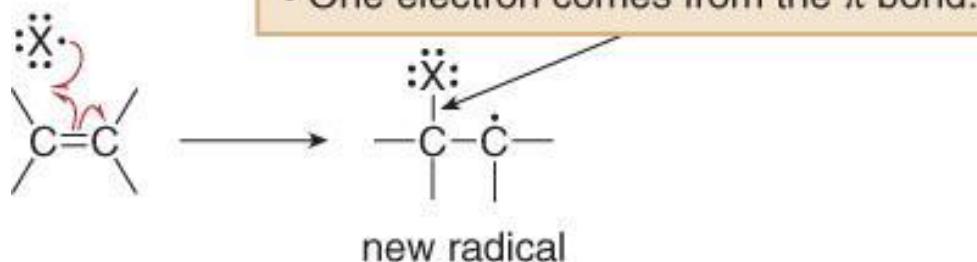
- One electron comes from the radical.
- One electron comes from the C—H bond.



Reazione di un Radicale X[·] con un legame C=C.

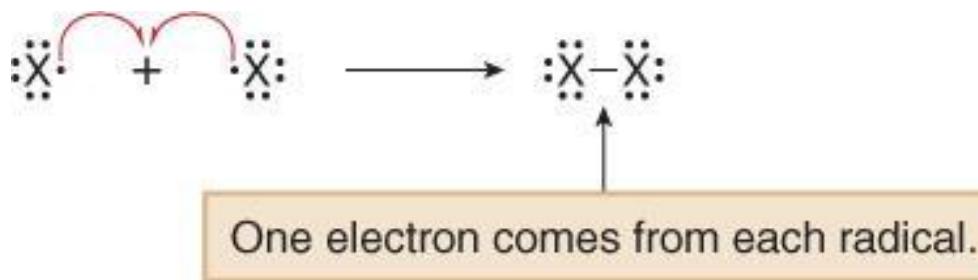
- Un radicale X[·] si può anche addizionare al legame π di un doppio legame carbonio—carbonio.

- One electron comes from the radical.
- One electron comes from the π bond.



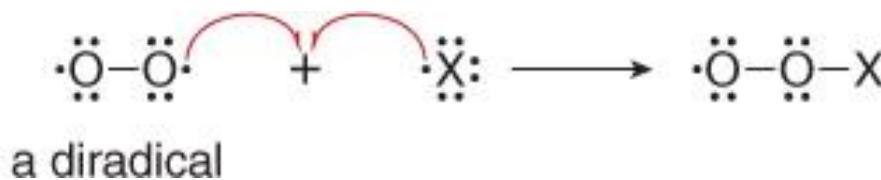
Due radicali che reagiscono l'uno con l'altro

- Un radicale X^\cdot , una volta formato, reagisce rapidamente con qualsiasi specie disponibile, di solito con un legame σ o π stabile.
- Due radicali reagiscono per formare un legame σ .



- La reazione di un radicale con ossigeno (che nella sua configurazione elettronica più stabile è un diradicale) è un altro esempio di due radicali che reagiscono l'uno con l'altro.

O₂ is a radical inhibitor.

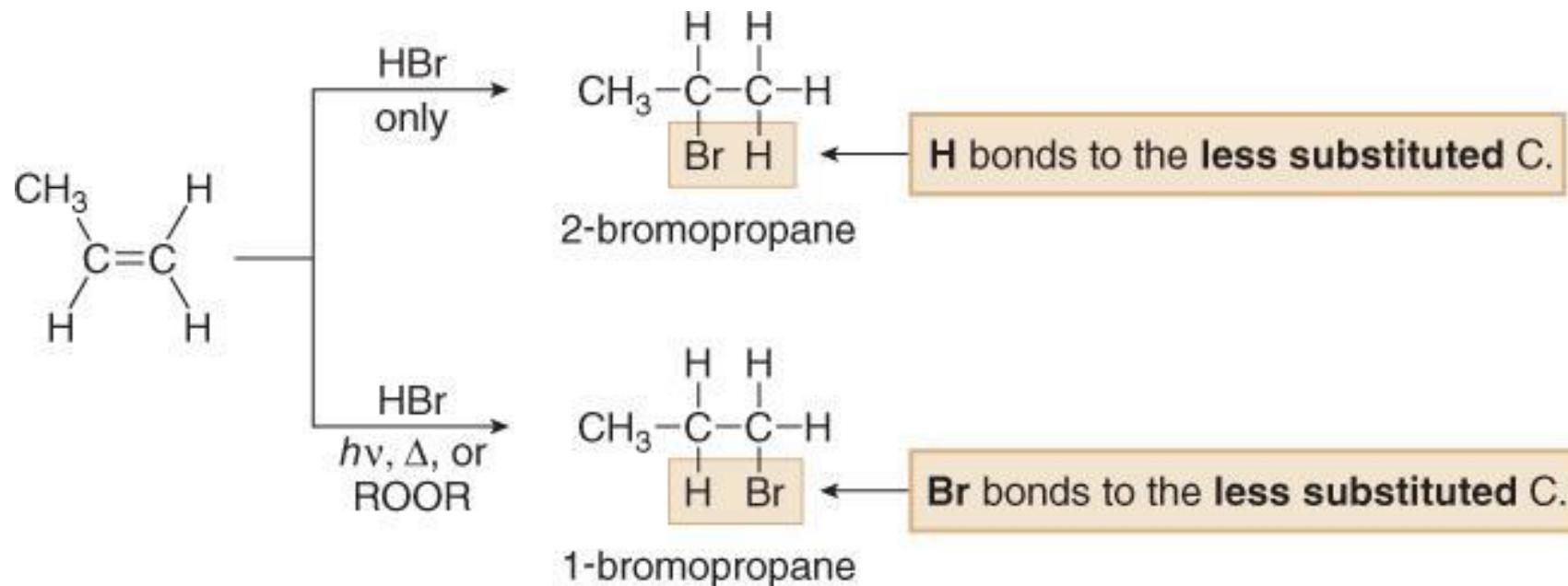


- I composti che impediscono alle reazioni radicaliche di avvenire sono chiamati **inibitori radicalici** o **sequestratori radicalici**. Oltre a O₂, anche la vitamina E e altri composti correlati sono inibitori radicalici.

Addizione radicalica ai doppi legami

Addizione di HBr

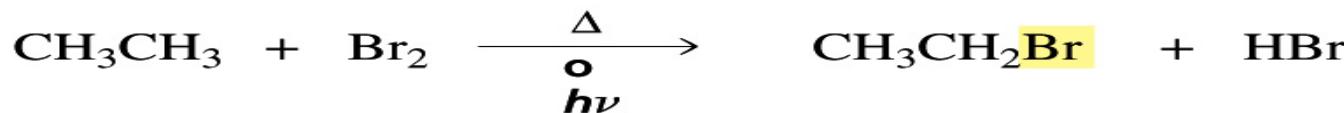
- L'HBr si lega agli alcheni per formare bromuri alchilici in presenza di luce, calore o perossidi.
- La regioselettività dell'addizione ad un alchene asimmetrico è diversa dall'addizione di HBr in assenza di luce, calore o perossidi.



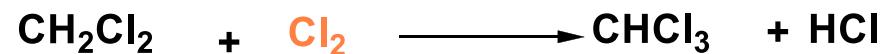
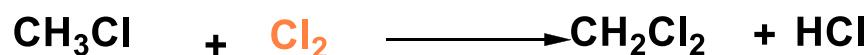
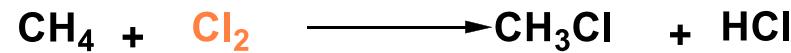
Reazione di alogenazione di ALCANI:

preparazione di alogenoalcani

Gli alcani sono composti molto poco reattivi poichè gli atomi che li costituiscono formano legami forti e 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)



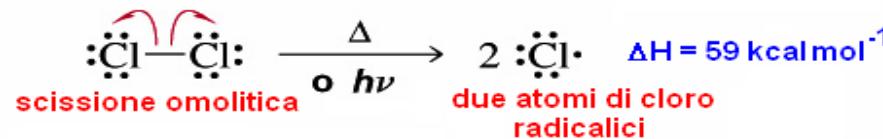
In presenza di un eccesso di alogeno la reazione di sostituzione prosegue per formare una miscela di composti polialogenati. Per ottenere il composto monoalogenato o quello perialogenato occorre lavorare in eccesso di alcano, nel primo caso, e in eccesso di alogeno nel secondo caso



Meccanismo della sostituzione radicalica a catena

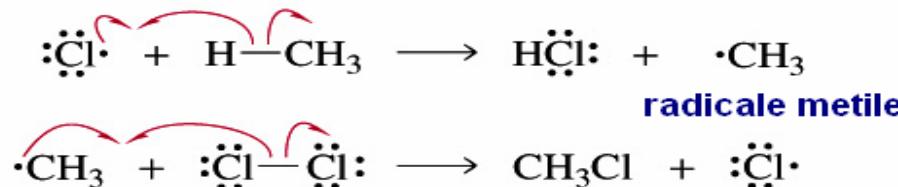
meccanismo della monoclorurazione del metano

primo stadio

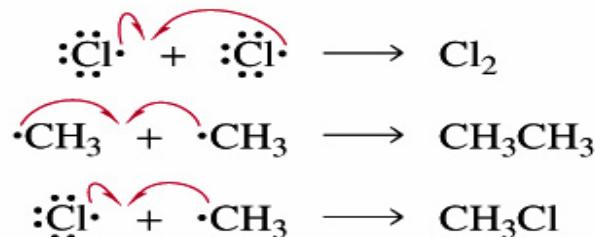


$$\begin{array}{lll} h\nu & \lambda = 200 & \longrightarrow 140 \text{ kcalmol}^{-1} \\ & \lambda = 800 & \longrightarrow 40 \text{ kcalmol}^{-1} \end{array}$$

stadio di propagazione

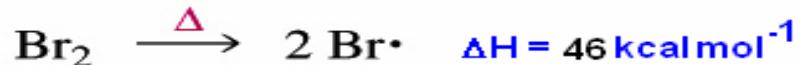


stadio di terminazione

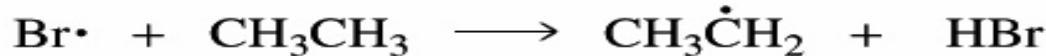


meccanismo della monobromurazione dell'etano

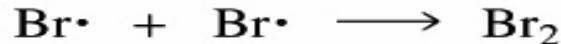
primo stadio



stadio di propagazione



stadio di terminazione

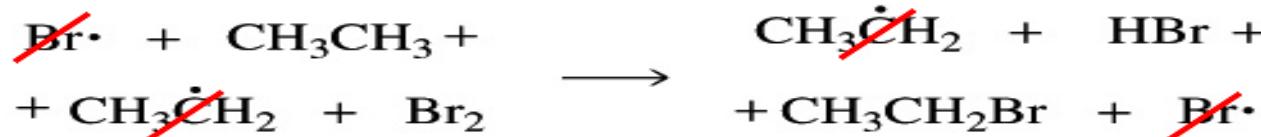
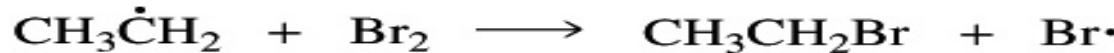
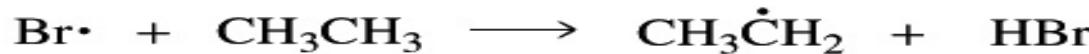


Lo stadio lento in questo tipo di reazioni è l'estrazione dell'idrogeno che avviene nella fase di propagazione

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

meccanismo della monobromurazione dell'etano

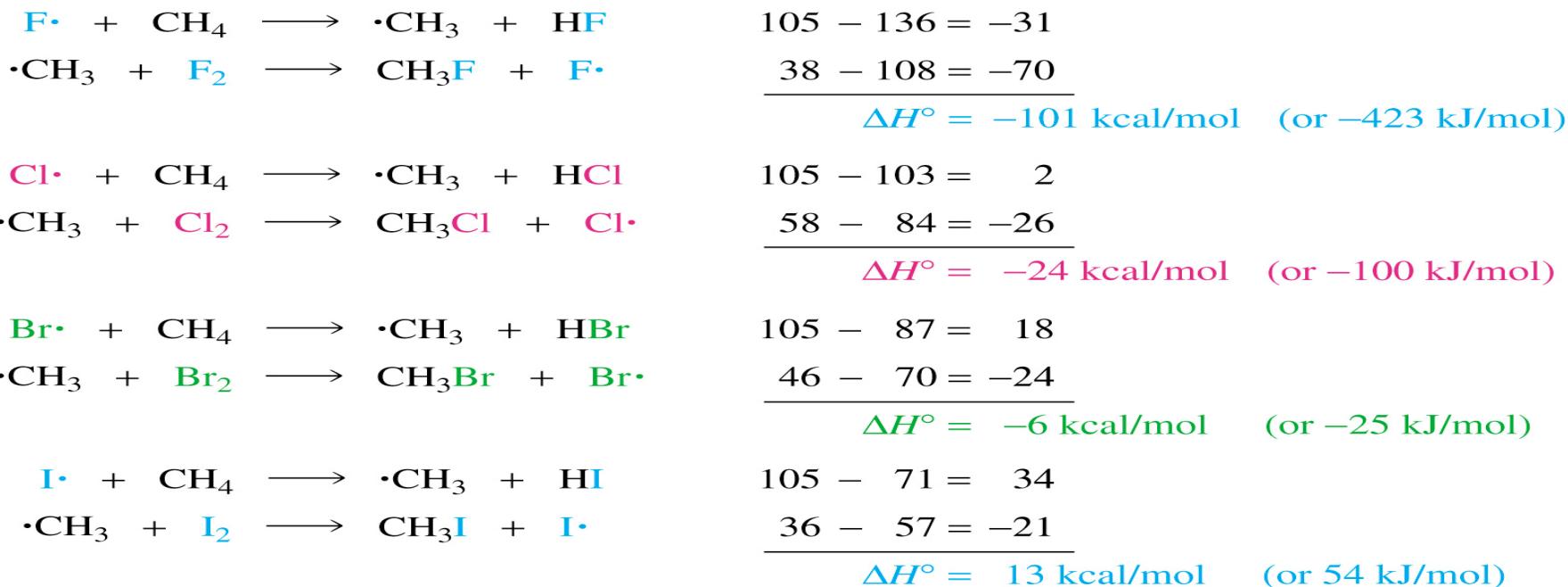
stadio di propagazione



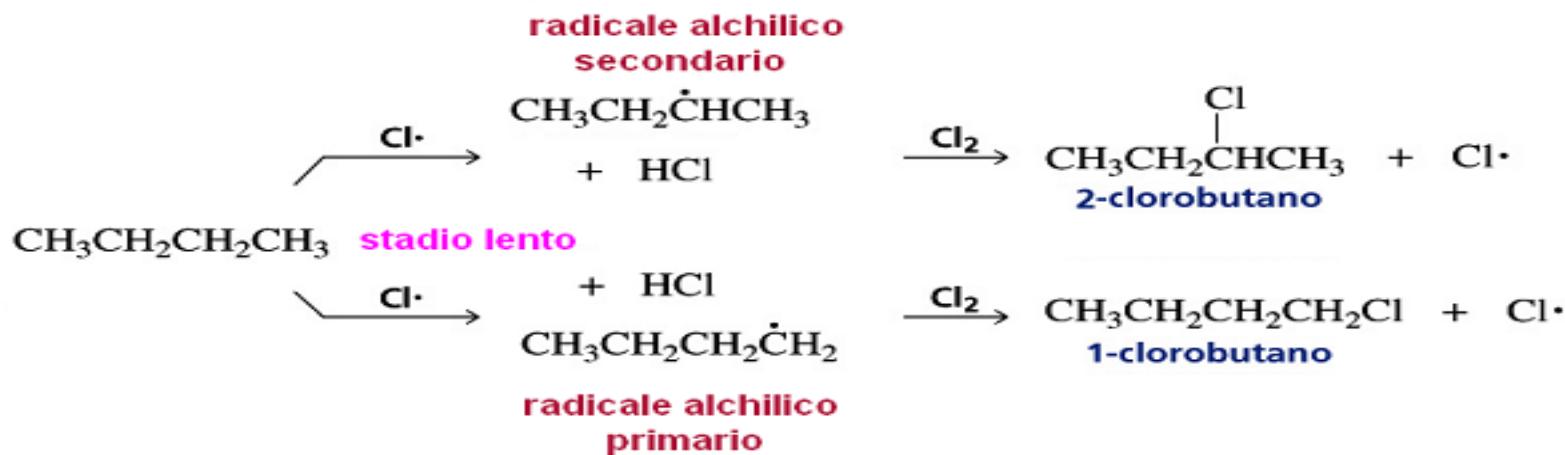
La reazione con F_2 è difficile da controllare perché fortemente esotermica e può provocare esplosioni

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.



Regioselettività della sostituzione



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

Clorurazione

terziario > secondario > primario
 5.0 3.8 1.0



Bromurazione

terziario > secondario > primario
 1600 82 1



Principio della reattività-selettività

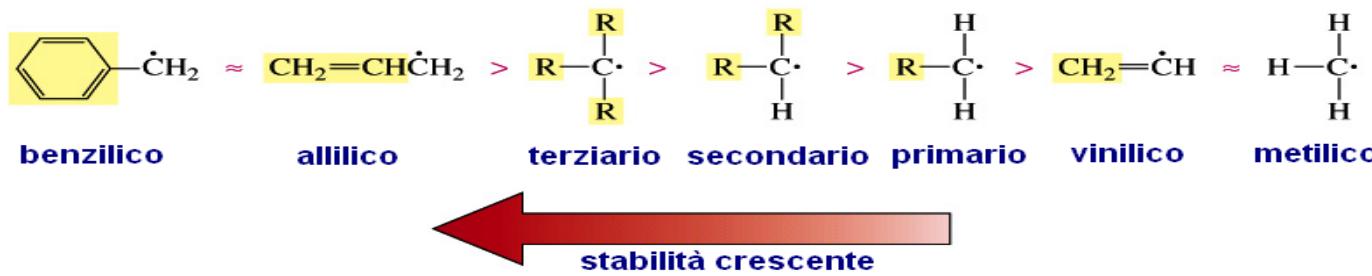
Come visto in precedenza il bromo radicalico è meno reattivo (reagisce più lentamente) e più selettivo del cloro radicalico

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

Nelle reazioni 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

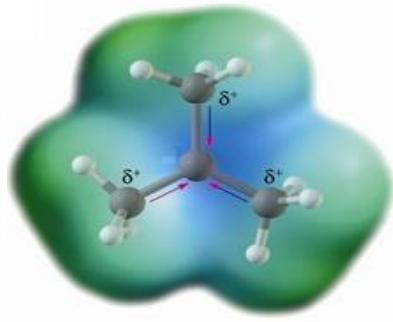
Stabilità relativa di radicali alchilici

radicale:

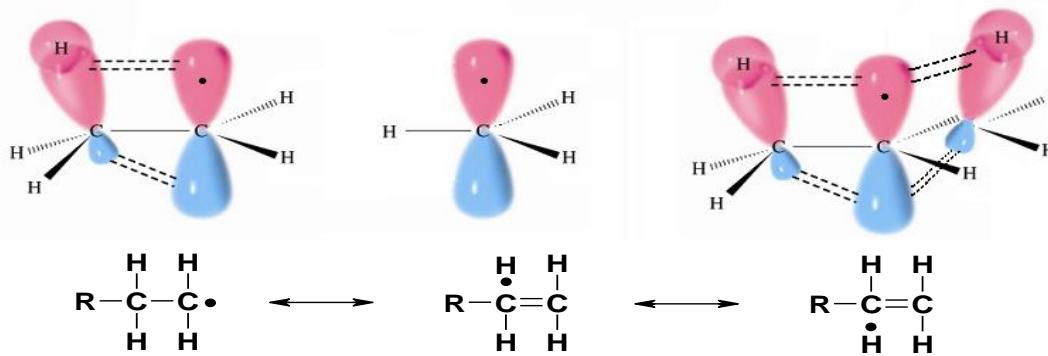


La **stabilità** può essere valutata considerando **effetti di tipo induttivo** dei gruppi sostituenti e di **iperconiugazione**

Effetto induttivo



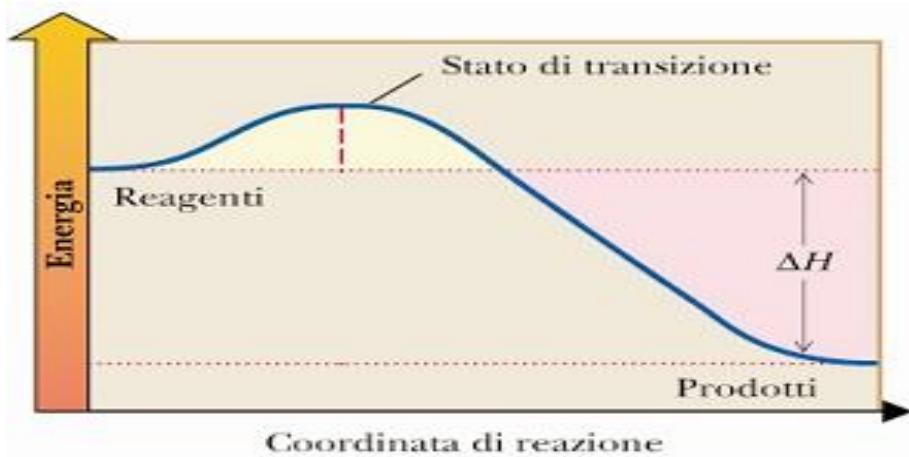
Iperconiugazione



Postulato di Hammond

Reazione Esotermica

Lo stato di Transizione (TS or ST) viene raggiunto presto e la sua struttura assomiglia a quello dei reagenti

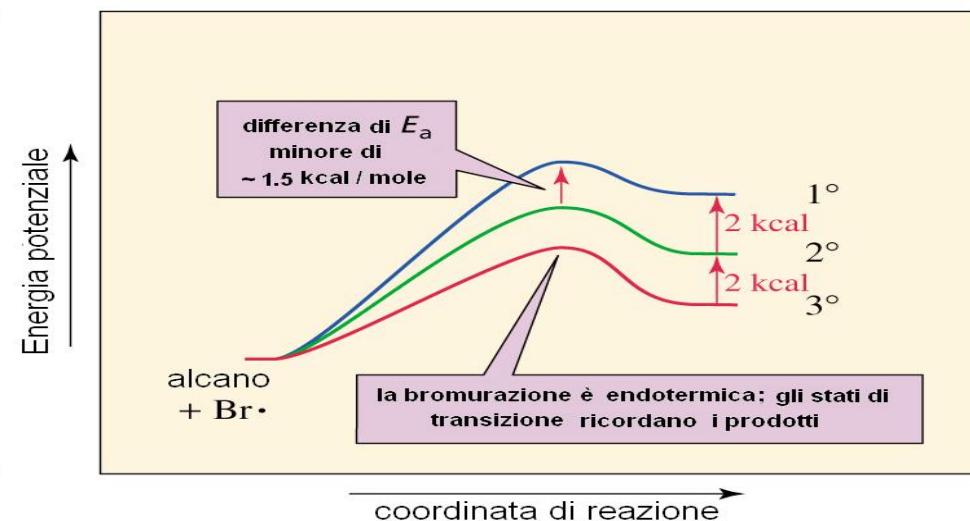
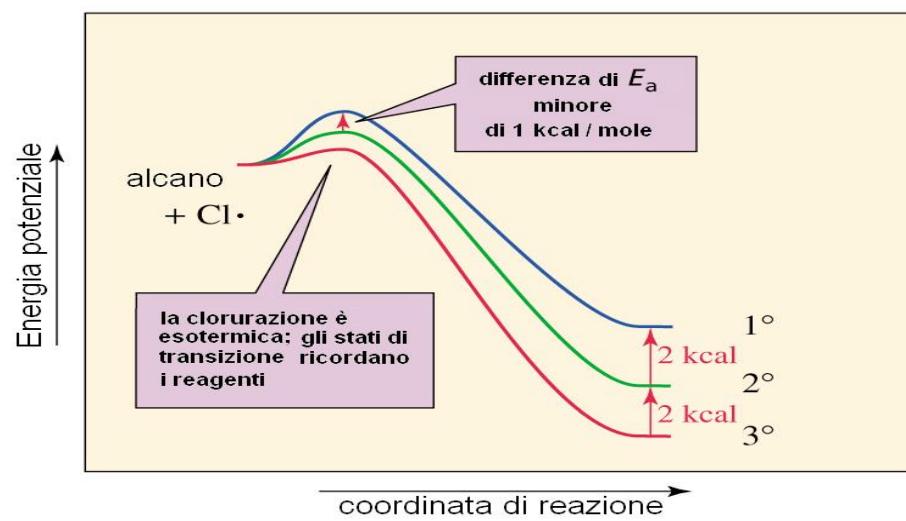


Reazione Endotermica

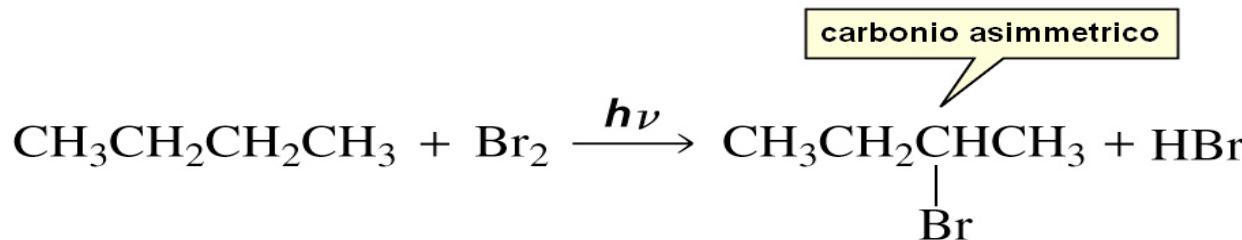
Lo stato di Transizione (TS or ST) viene raggiunto tardi e la sua struttura assomiglia a quello dei prodotti



Applicando il postulato di Hammond alla reazione di formazione di radicali alchilici 1^i , 2^i , 3^i per reazione con i radicali Cl e Br avremo una idea della diversa selettività:



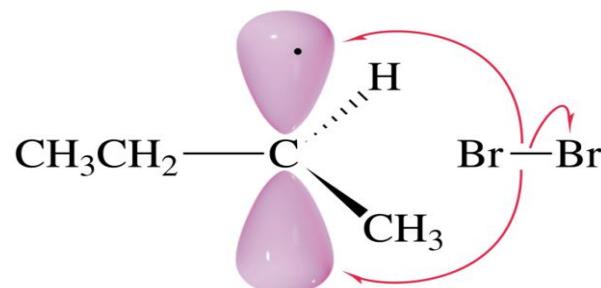
Stereochimica della reazione di sostituzione radicalica



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



Il motivo dell'ottenimento di una miscela racemica è conseguenza dell'ibridazione sp² 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



stereochimica dei prodotti

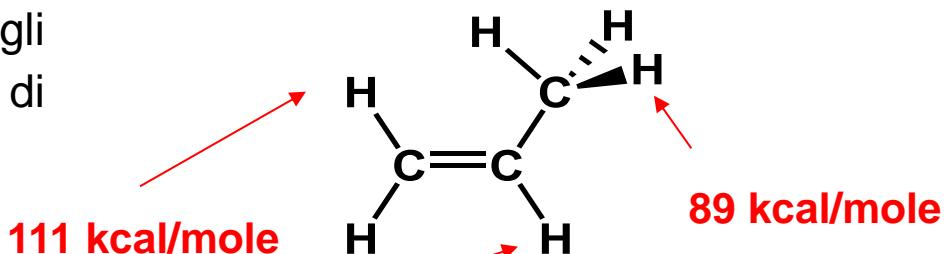


coppia di diastereomeri

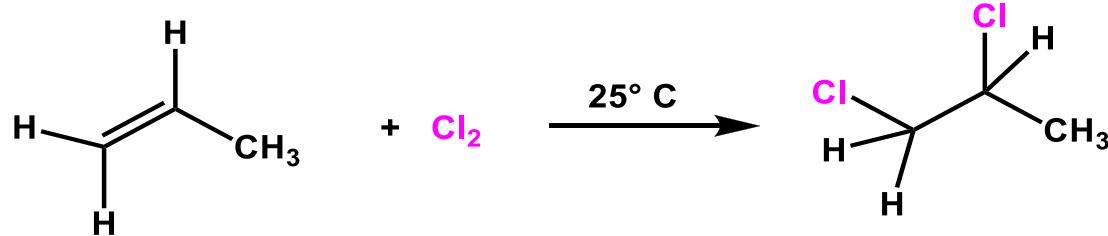


Sostituzione radicalica di IDROGENI ALLILICI

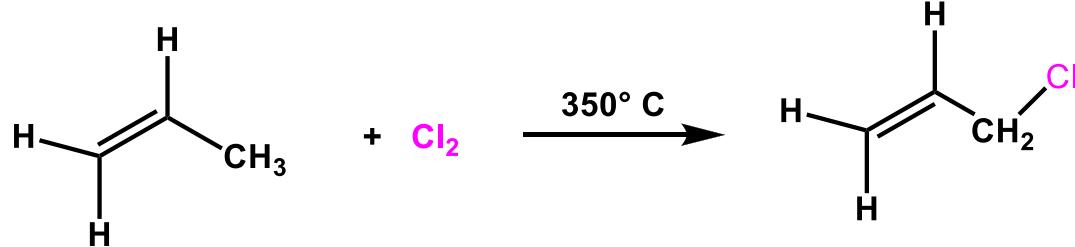
I sistemi allilici reagiscono con gli alogeni in funzione della temperatura di reazione.



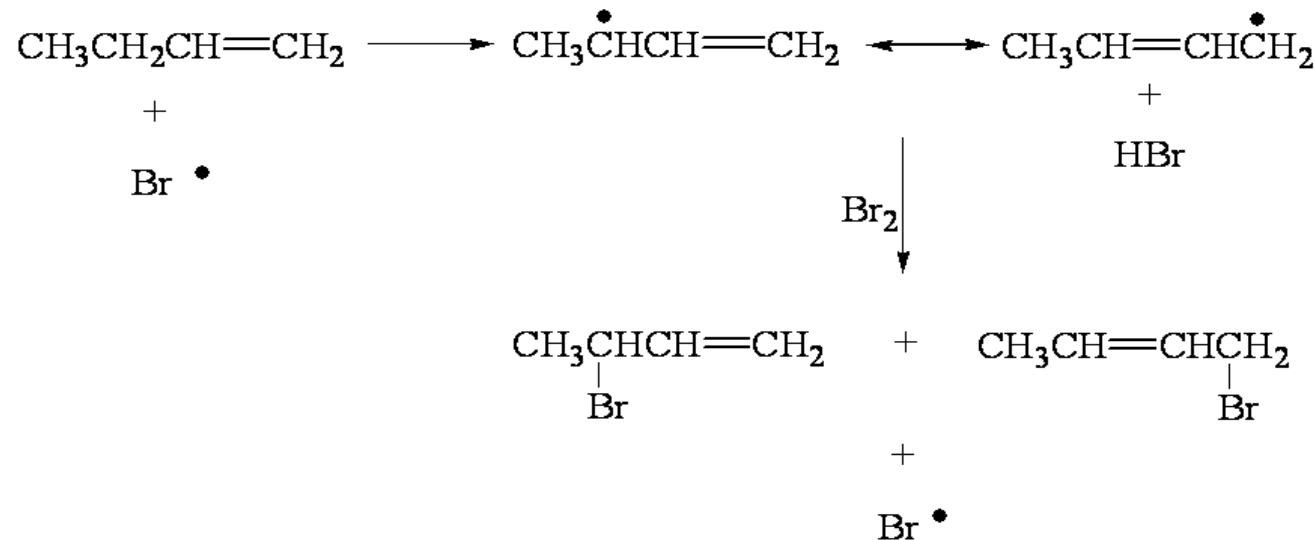
A temperatura ambiente l'halogeno si addiziona al doppio legame:



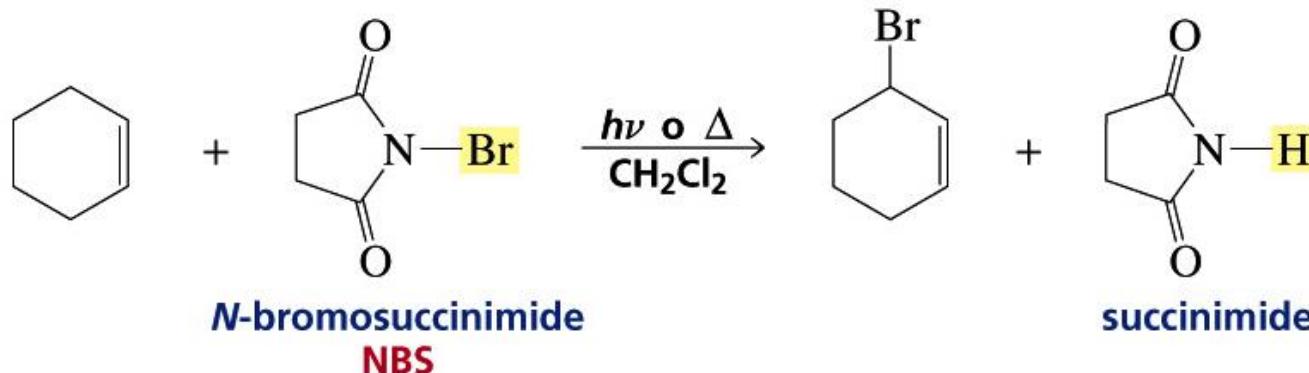
Ad **alta temperatura** l'halogeno sostituisce l'idrogeno allilico:



Il **radicale allilico** è rappresentato da **due forme risonanti** con pari stabilità che giustificano il minor dispendio energetico per la scissione omolitica del legame C-H allilico.

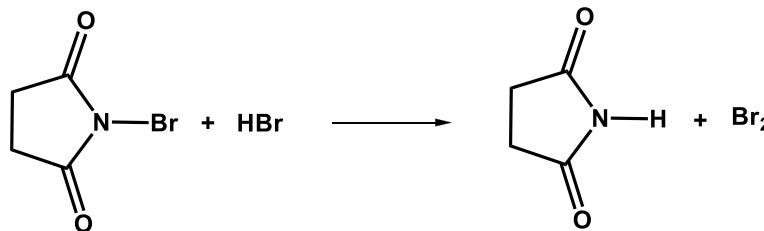


Come conseguenza della **elevata reattività dell'idrogeno allilico**, la sostituzione può essere effettuata in **condizioni blande** (a temperatura appena superiore a quella ambiente o per irraggiamento) grazie all'impiego di un reattivo specifico, la **N-bromosuccinimide**

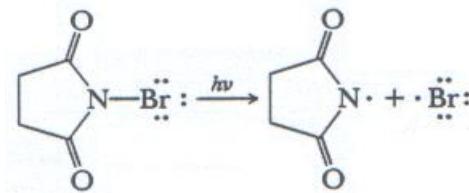


Nonostante in questo caso le condizioni risultino potenzialmente adeguate perché l'addizione di bromo possa competere con la sostituzione, **l'addizione non ha luogo**. I motivi sono i seguenti:

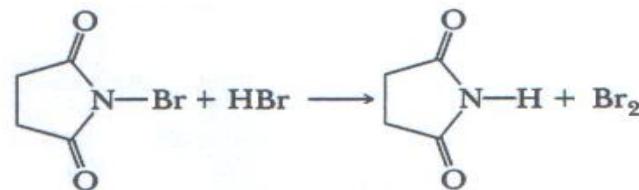
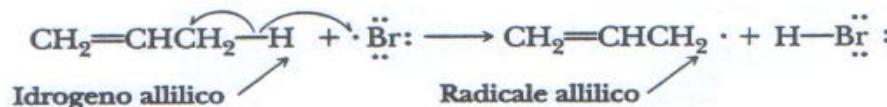
1. La velocità delle reazioni tra radicali sono molto più alte di quelle che coinvolgono specie polari;
2. La concentrazione di alogeno formatosi nell'ambiente di reazione è molto bassa



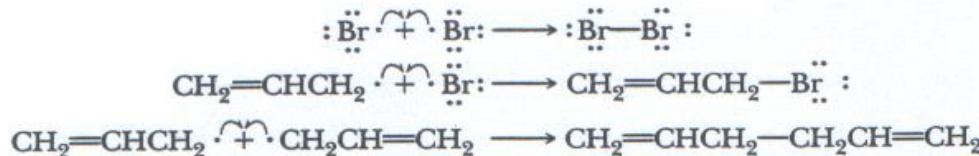
primo stadio



stadio di propagazione



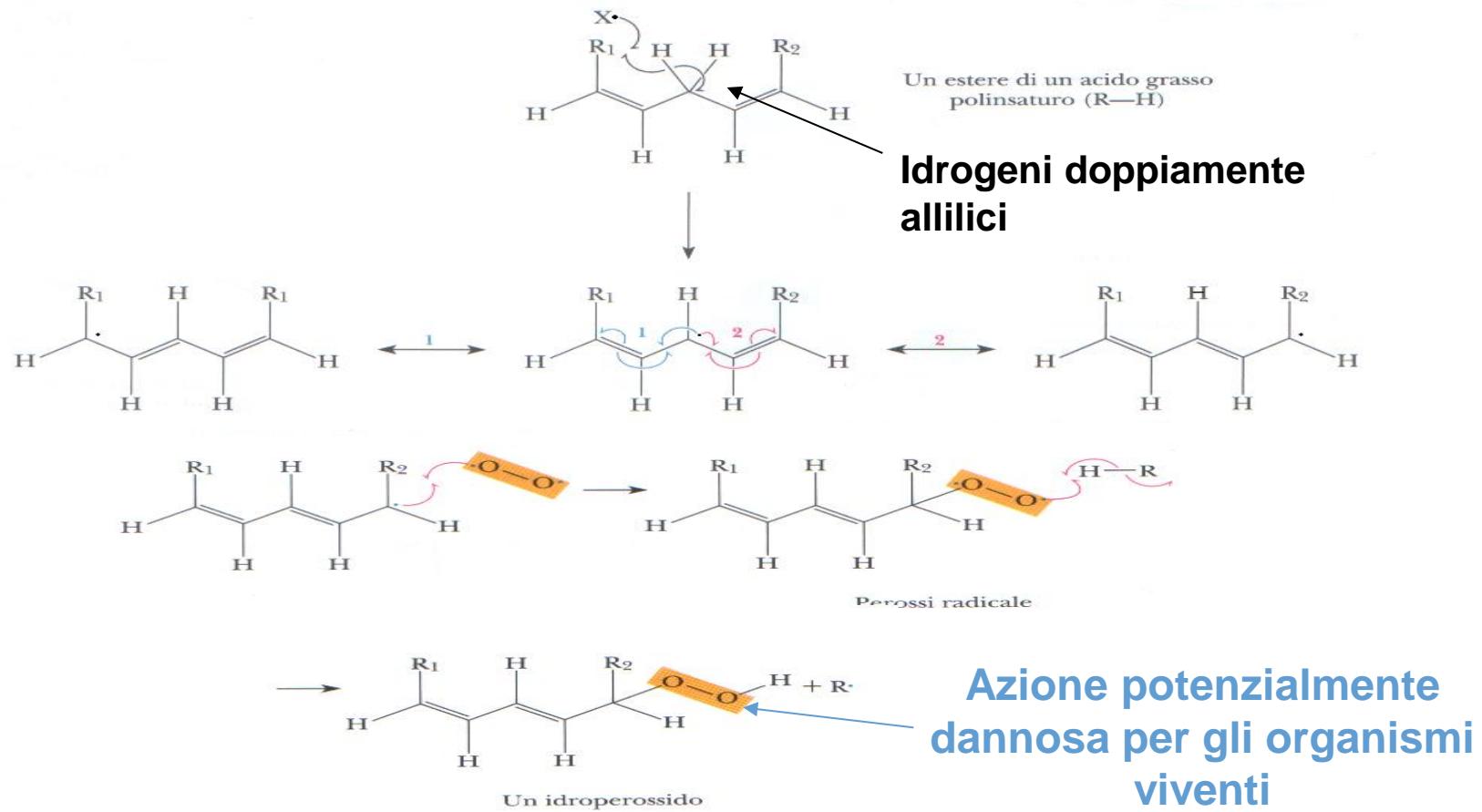
stadio di terminazione



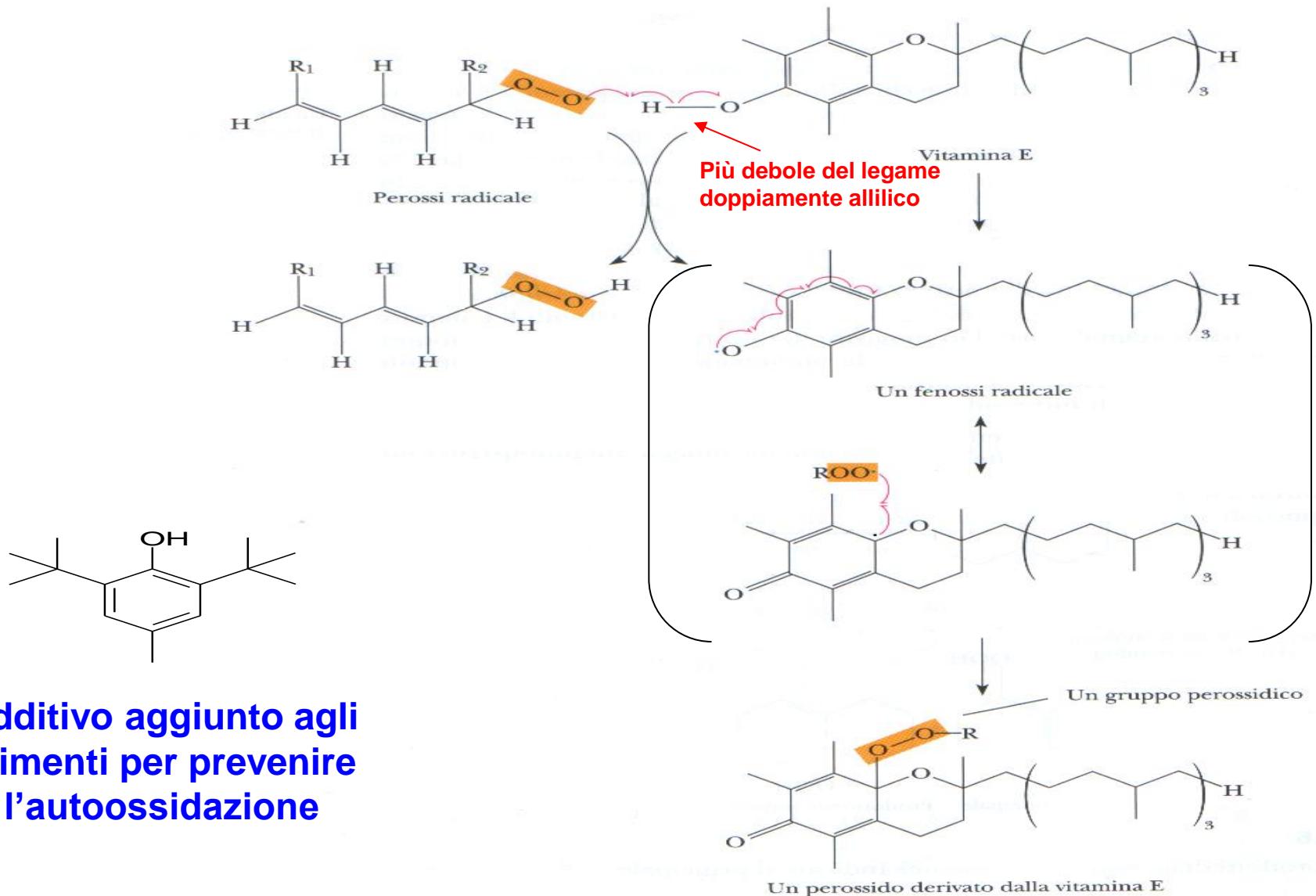
Autossidazione radicalica

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

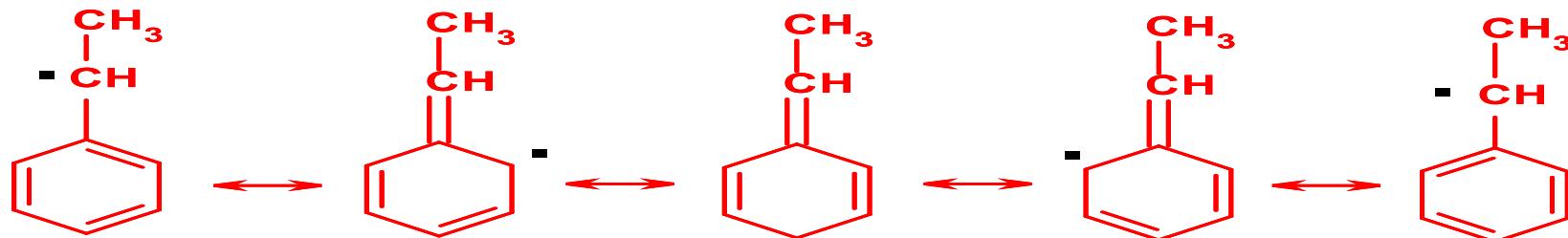
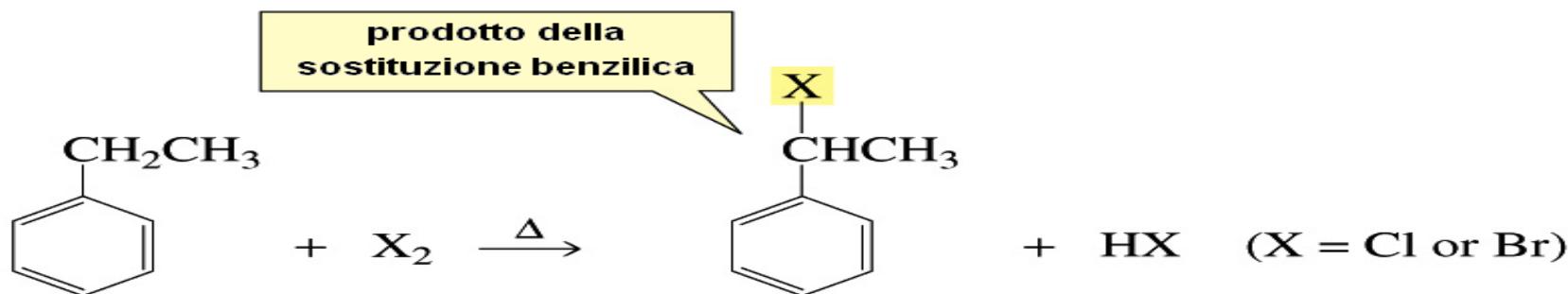


Azione antiossidante della vitamina E e, in generale, di molecole a struttura fenolica



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

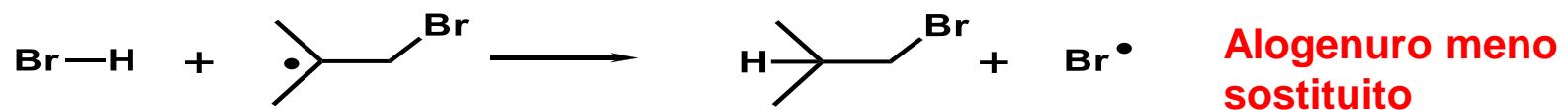
primo stadio



stadio di propagazione



Radicale più sostituito



Alogenuro meno sostituito

stadio di terminazione



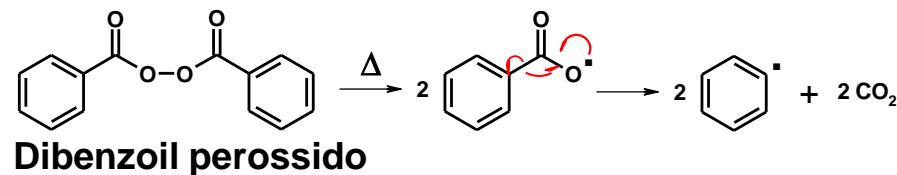
Polimerizzazione radicalica

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

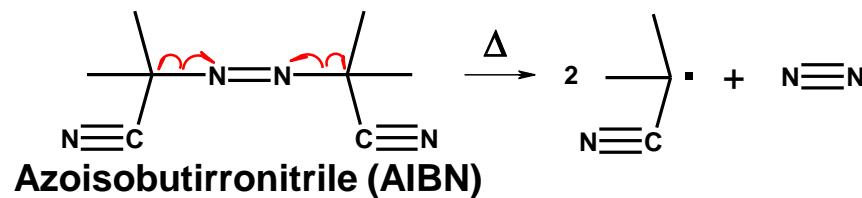
Polimeri derivati da etilene sostituiti		
Formula del monomero	Nome comune	Nome(i) del polimero e usi comuni
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Etilene	Polietylene, Politene: contenitori infrangibili, imballaggi
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	Propilene	Polipropilene, Herculon: fibre tessili e per moquette
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Cloruro di vinile	Poli(vinil cloruro), PVC: tubature
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	1,1-Dicloroetilene	Poli(1,1-dicloetilene), 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
$\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \text{COOCH}_3$	Metil metacrilato	Poli(metil metacrilato), Lucite, Plexiglas: sostituti del vetro

Gli iniziatori radicalici utilizzati sono:

1. Diacil perossidi

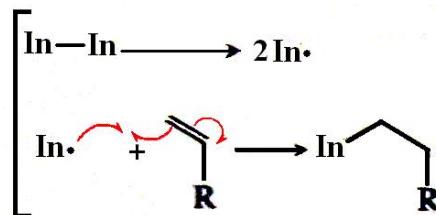


2. Azo derivati

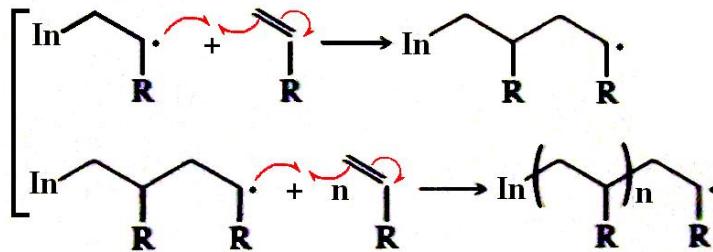


Meccanismo della polimerizzazione radicalica di un etilene sostituito:

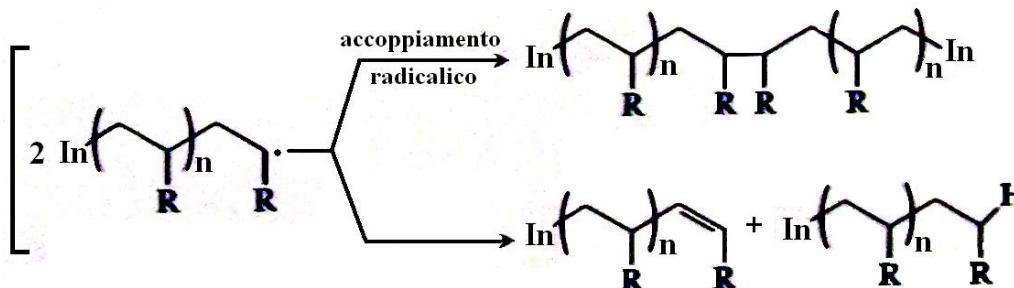
iniziazione



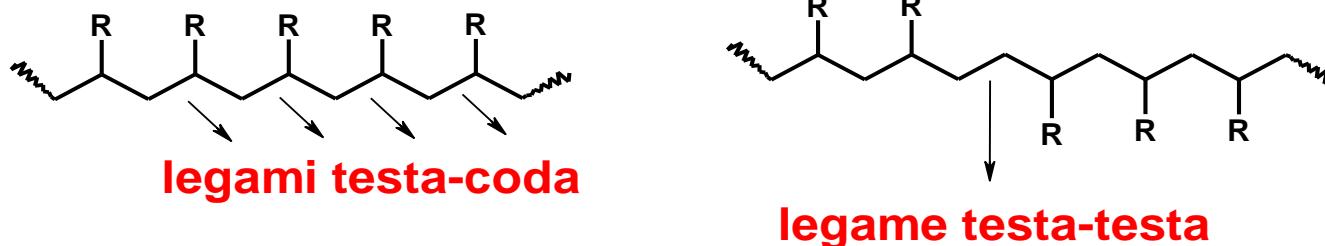
propagazione



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.



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

