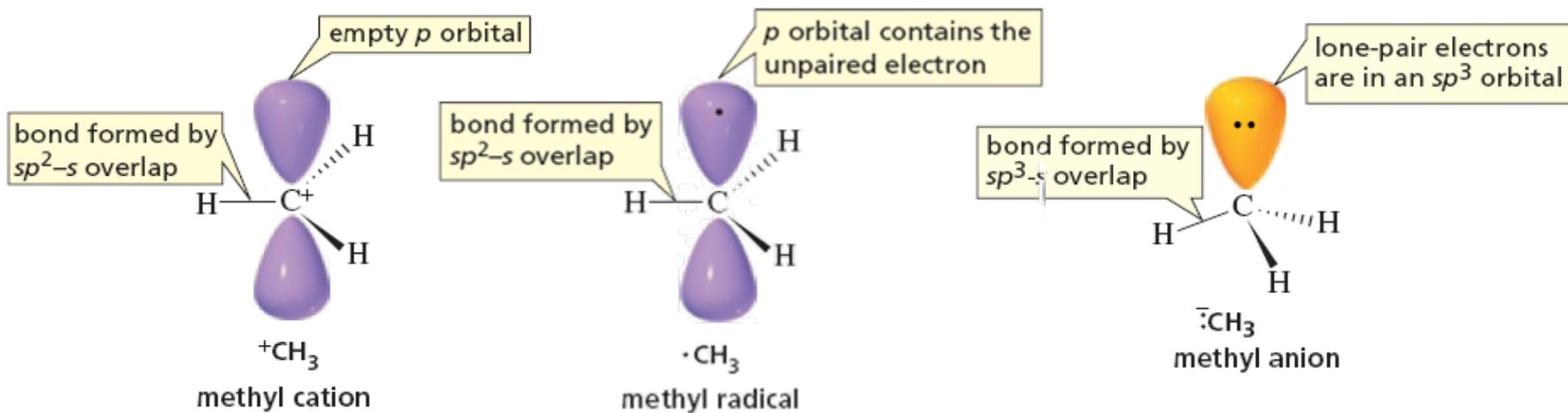


# I radicali

- I radicali sono specie chimiche che contengono un numero dispari di elettroni e quindi possiedono in uno dei loro orbitali un elettrone spaiato.
- Come i carbanioni ed i carbocationi, i radicali sono specie molto reattive
- Hanno vita molto breve in soluzione. Possono vivere più a lungo se bloccati in cristalli o nel vuoto.
- Un radicale stabile è una molecola intrinsecamente stabile
- Un radicale persistente ha un tempo di vita lungo nelle condizioni in cui è generato, ma non è detto sia intrinsecamente stabile
- I radicali possono essere neutri, ma anche carichi (si trovano spesso nei processi ossidoriduttivi, in cui un elettrone è ceduto o strappato ad un composto).
- Un radicale al carbonio ha geometria planare ( $e^-$  spaiato in orbitale p)



# Reazioni di rottura e formazione dei legami covalenti

A seconda di come decorrono (il loro meccanismo) possiamo parlare di:

Rottura omolitica del legame

Rottura eterolitica del legame

Formazione omogenica del legame

Formazione eterogenica del legame

*In ogni reazione si formano  
e/o rompono dei legami*

## Reazioni radicaliche o polari



Rottura omolitica del legame (radicale)  
(un elettrone di ciascun frammento)



Rottura eterolitica del legame (polare)  
(due elettroni restano su uno solo dei frammenti)



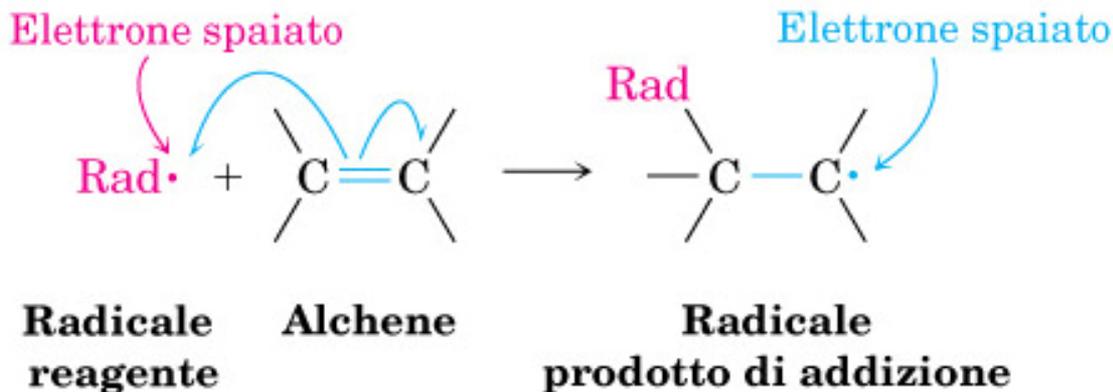
Formazione omogenica del legame (radicale)  
(un elettrone di ciascun frammento)



Formazione eterogenica del legame (polare)  
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)

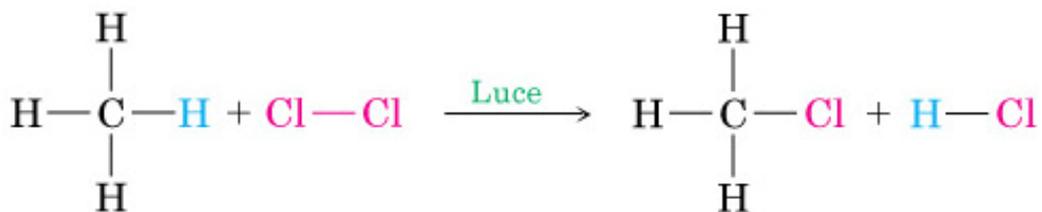


Un radicale strappa un atomo ad un reagente producendo un altro radicale in una reazione di *sostituzione radicalica*



Oppure può addizionarsi ad un alchene generando un nuovo radicale in una *addizione radicalica*

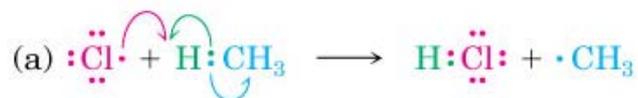
## La clorurazione del metano è un esempio di reazione radicalica



Metano

Cloro

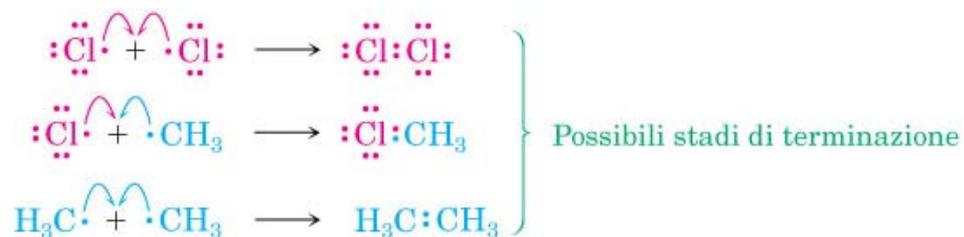
Clorometano



(c) Ripetizione continua degli stadi (a) e (b).

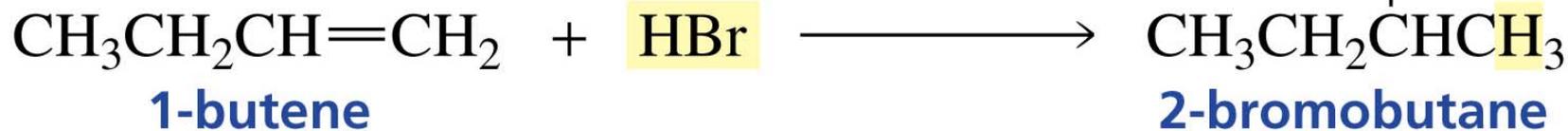
Fasi di una reazione radicalica:

1. Iniziazione
2. Propagazione
3. terminazione

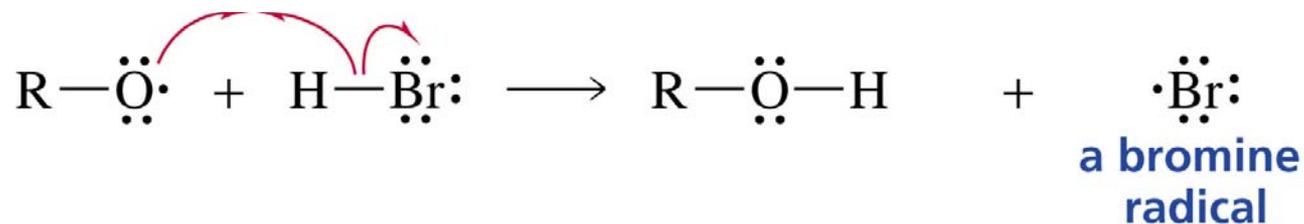
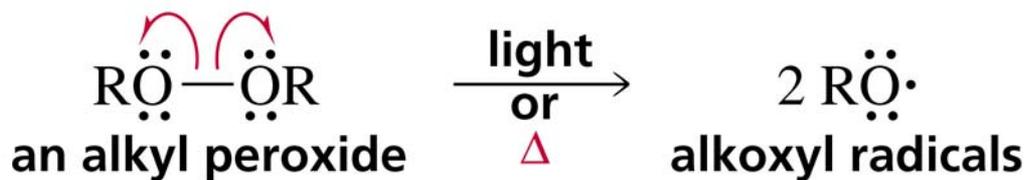




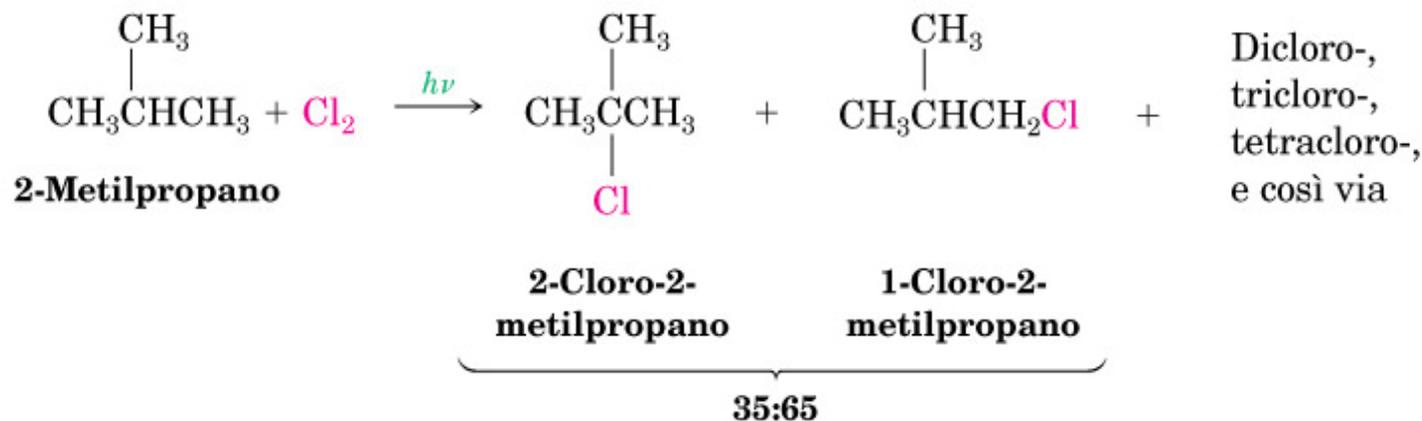
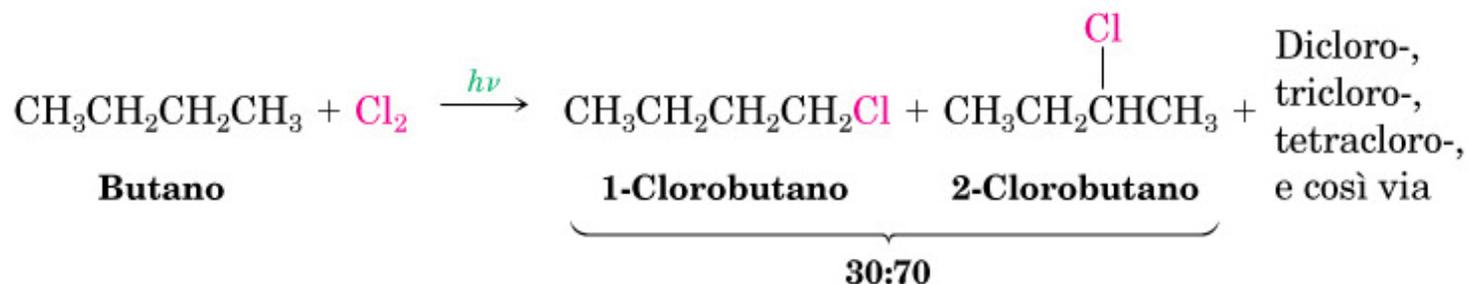
# Sintesi del bromobutano: per via cationica o per via radicalica



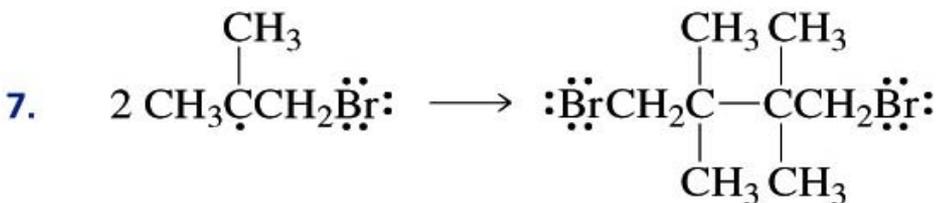
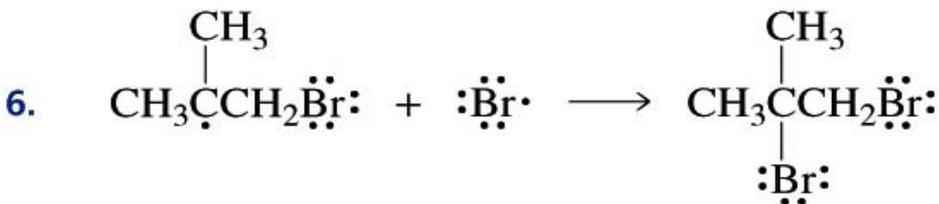
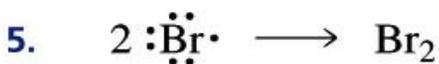
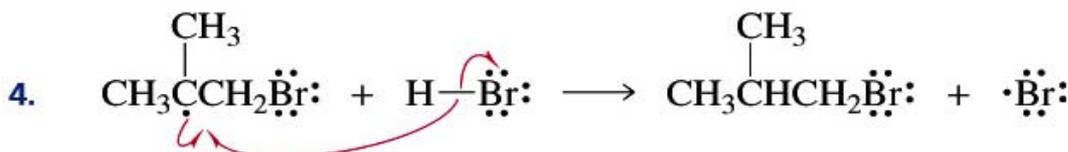
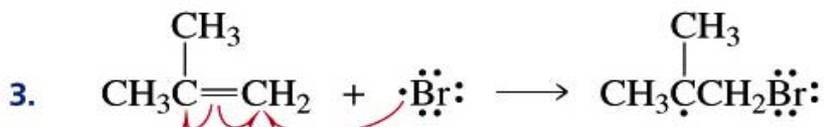
La generazione del radicale Br•



## Miscele di reazione



# Addizione di radicale ad un alchene



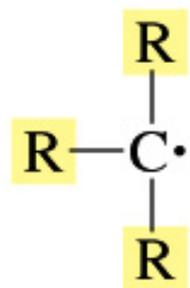
initiation steps

propagation steps

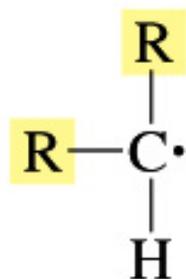
termination steps

Br• più stabile è il propagatore della catena

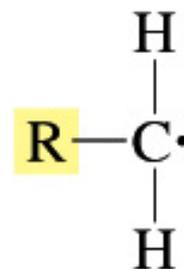
# Stabilità relative dei radicali alchilici



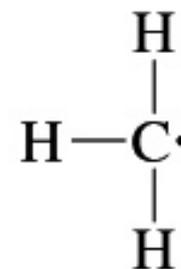
>



>



>



tertiary radical

secondary radical

primary radical

methyl radical



# Stabilità e reattività (ed il postulato di Hammond)

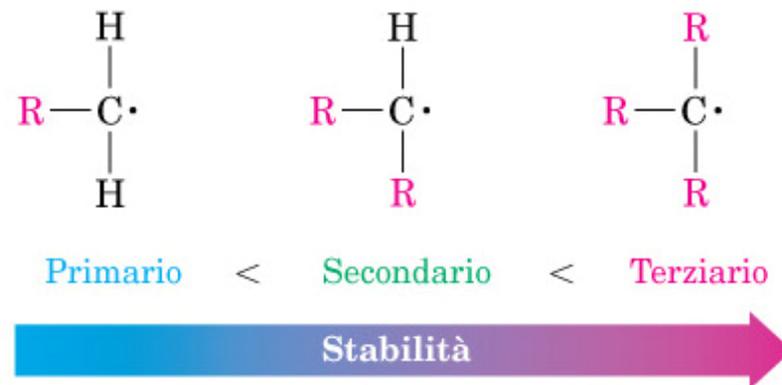
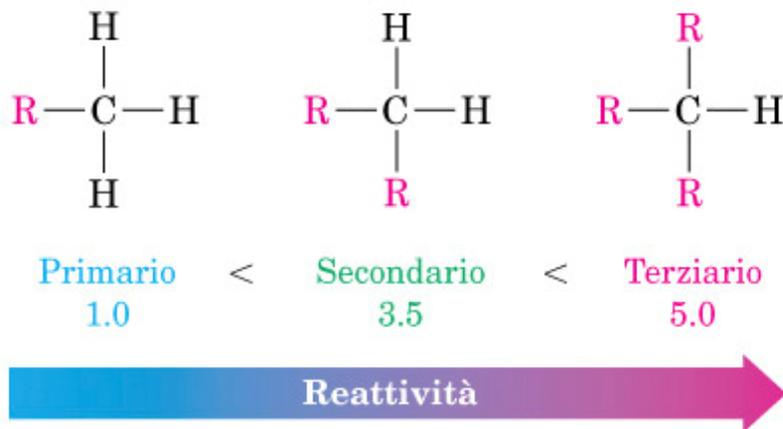
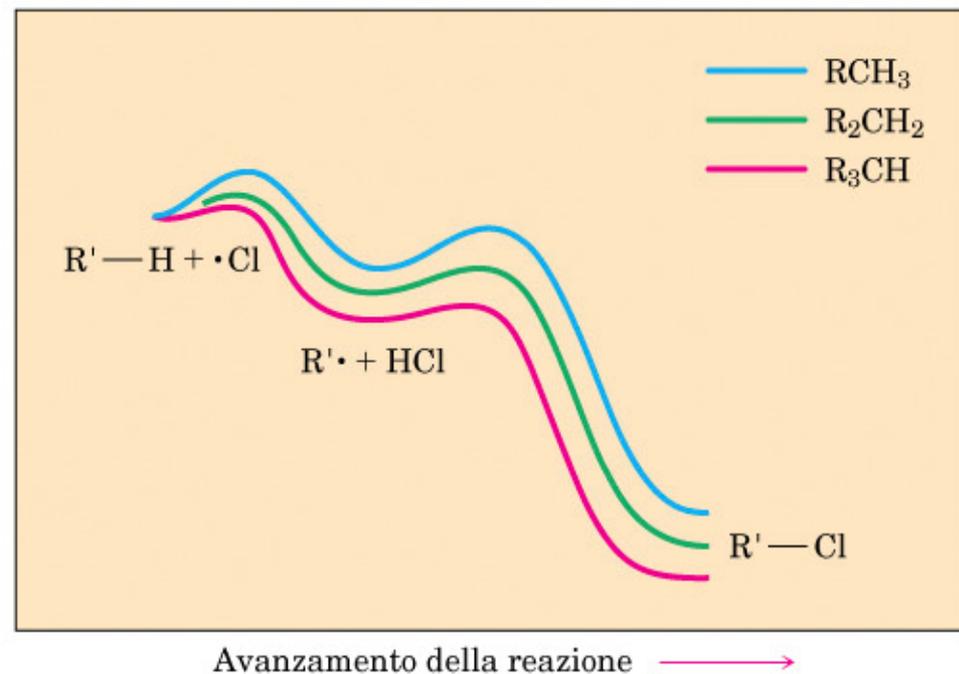
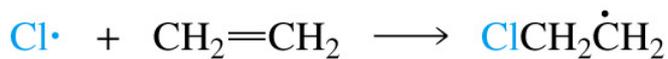


Diagramma energetico di reazione per la clorurazione degli alcani. Le velocità relative di formazione dei radicali terziari, secondari e primari vanno nello stesso senso del loro ordine di stabilità.

Energia

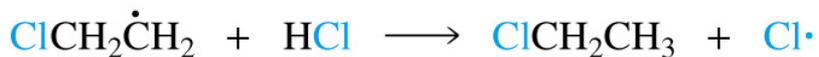



# Calcolo del $\Delta H^\circ$

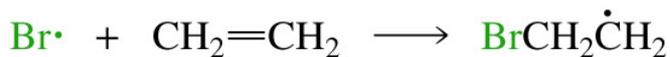


$$\Delta H^\circ = 63 - 82 = -19 \text{ kcal/mol (or } -79 \text{ kJ/mol)}$$

exothermic

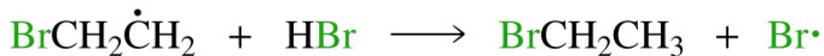


$$\Delta H^\circ = 103 - 101 = +2 \text{ kcal/mol (or } +8 \text{ kJ/mol)}$$



$$\Delta H^\circ = 63 - 69 = -6 \text{ kcal/mol (or } -25 \text{ kJ/mol)}$$

exothermic



$$\Delta H^\circ = 87 - 101 = -14 \text{ kcal/mol (or } -59 \text{ kJ/mol)}$$



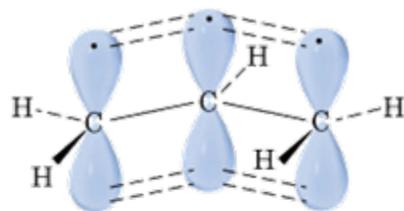
$$\Delta H^\circ = 63 - 55 = +8 \text{ kcal/mol (or } +33 \text{ kJ/mol)}$$



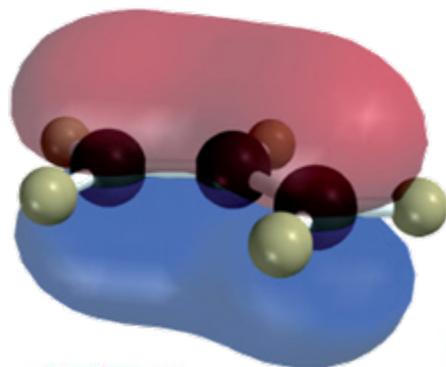
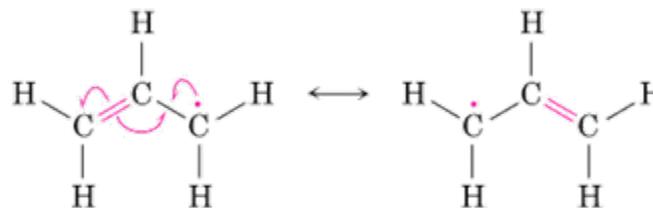
$$\Delta H^\circ = 71 - 101 = -30 \text{ kcal/mol (or } -126 \text{ kJ/mol)}$$

exothermic

Rappresentazione orbitale del radicale allilico. L'orbitale  $p$  sull'atomo di carbonio centrale può sovrapporsi ugualmente bene con un orbitale  $p$  su ognuno degli atomi di carbonio adiacenti, dando luogo a due strutture di risonanza equivalenti.



## Il radicale allilico

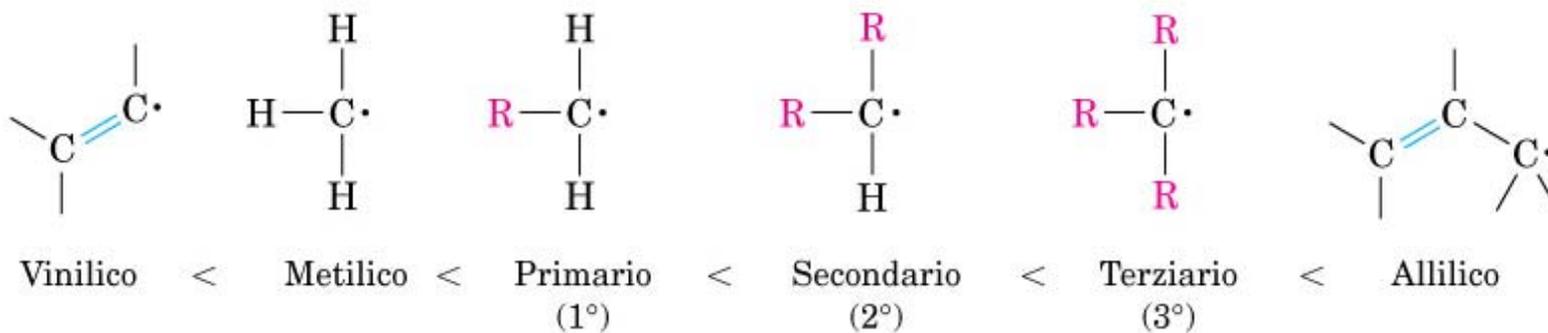


Alchilico

400 kJ/mol (96 kcal/mol)



Possiamo pertanto ampliare l'ordine di stabilità includendo i radicali vinilici ed allilici:

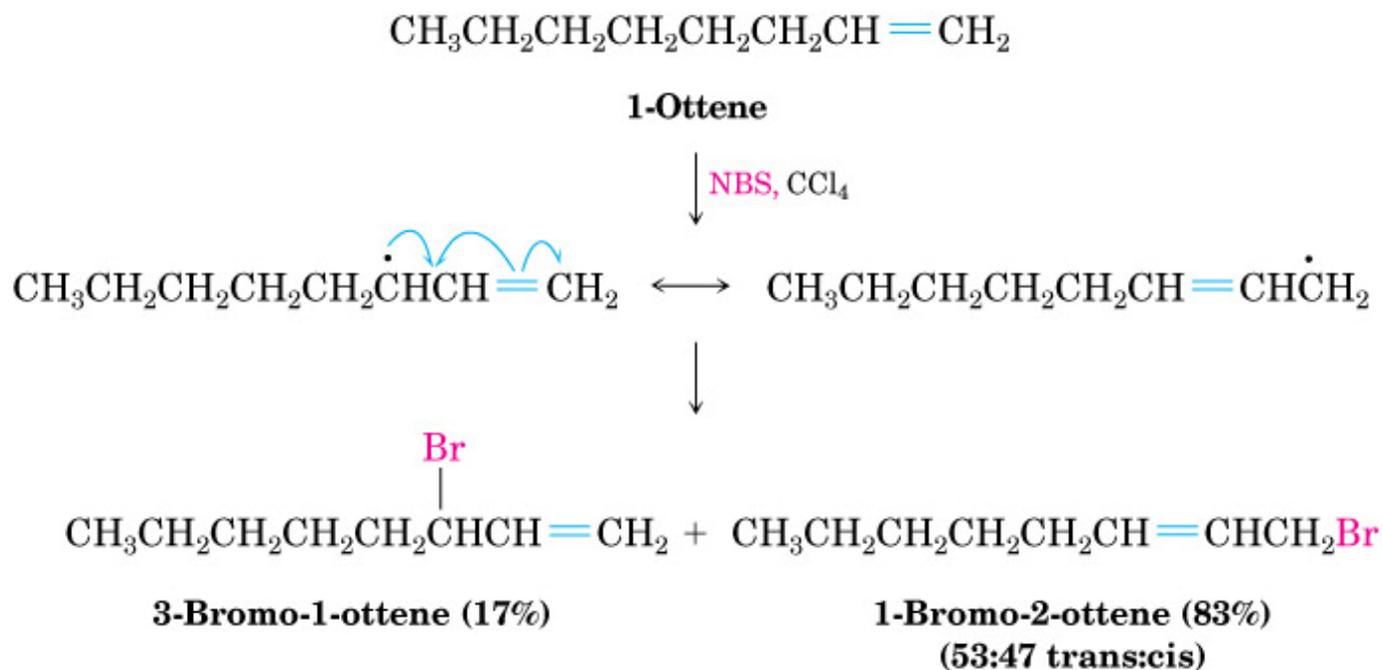


Meno stabile

Stabilità

Più stabile

# La risonanza del radicale allilico spiega il ritrovamento di miscele inattese di prodotti

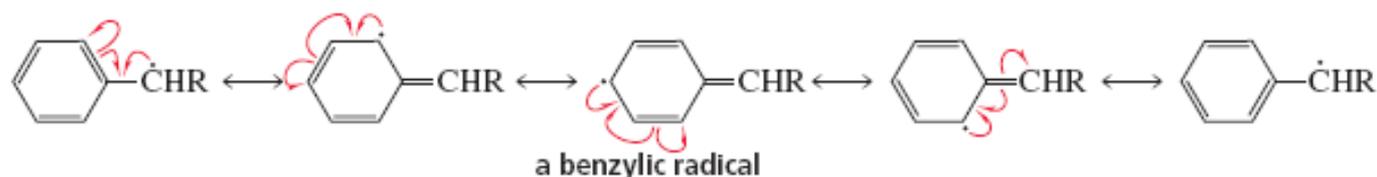


## Stabilità dei radicali alilici e benzilici

An allylic radical has an unpaired electron on an allylic carbon and, like an allylic cation, has two contributing resonance structures.



A benzylic radical has an unpaired electron on a benzylic carbon and, like a benzylic cation, has five contributing resonance structures.



Because of their delocalized electrons, allyl and benzyl radicals are both more stable than other primary radicals. They are even more stable than tertiary radicals.

relative stabilities of radicals

