

Tema 11

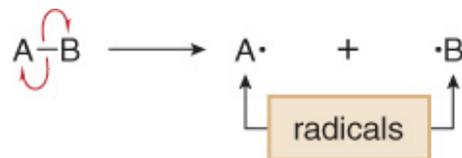
Reacciones radicalarias

Generalidades. Halogenación de alcanos. Halogenación alílica. Adición radicalaria de HBr a alquenos

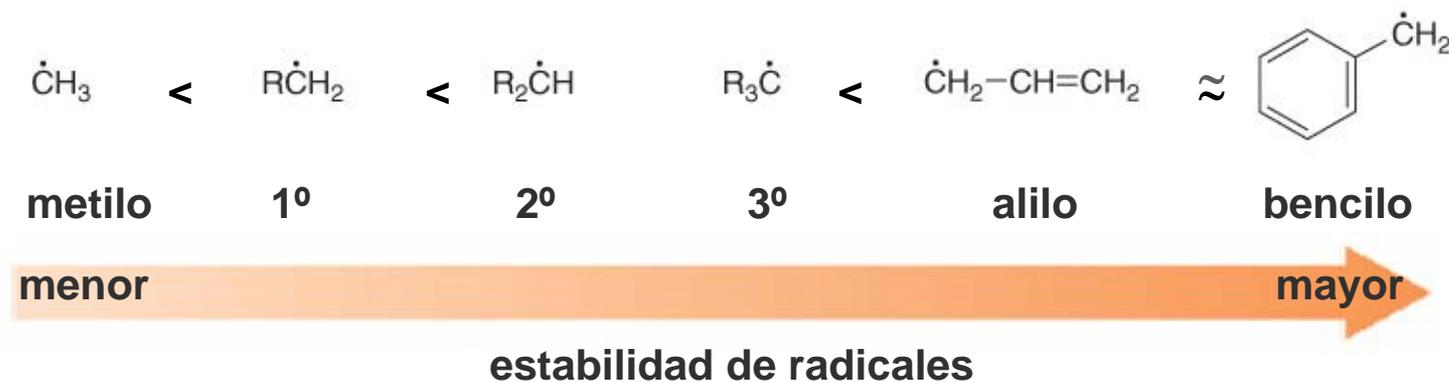
Reacciones radicalarias

Recordemos:

- Un **radical** es un intermedio reactivo con un único electrón desapareado, formado por homólisis de un enlace covalente.



- El carbono radicalario presenta hibridación sp^2 y geometría trigonal plana.
- El orbital p no hibridado contiene el electrón.
- El carbono radicalario tiene el octeto incompleto.



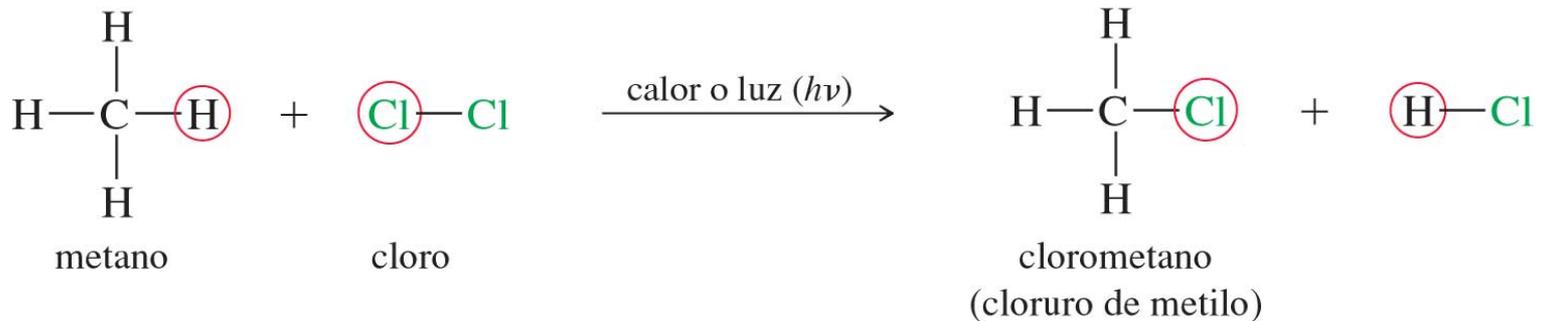
Reacciones radicalarias

Generalidades:

- Los Radicales se forman por ruptura de enlaces covalentes por acción del calor (Δ) o de la luz (ν).
- Algunas reacciones radicalarias se producen en presencia de **iniciadores**.
- Un iniciador contiene un enlace especialmente débil que sirve como fuente de radicales.
- Los peróxidos son un tipo de compuestos de estructura general RO—OR, que se utilizan normalmente como iniciadores en procesos radicalarios.
- Cuando un peróxido se calienta o se somete a la luz se produce la ruptura homolítica del enlace O—O, formándose dos radicales RO•.
- Los radicales pueden reaccionar con enlaces σ o adicionarse a enlaces π .

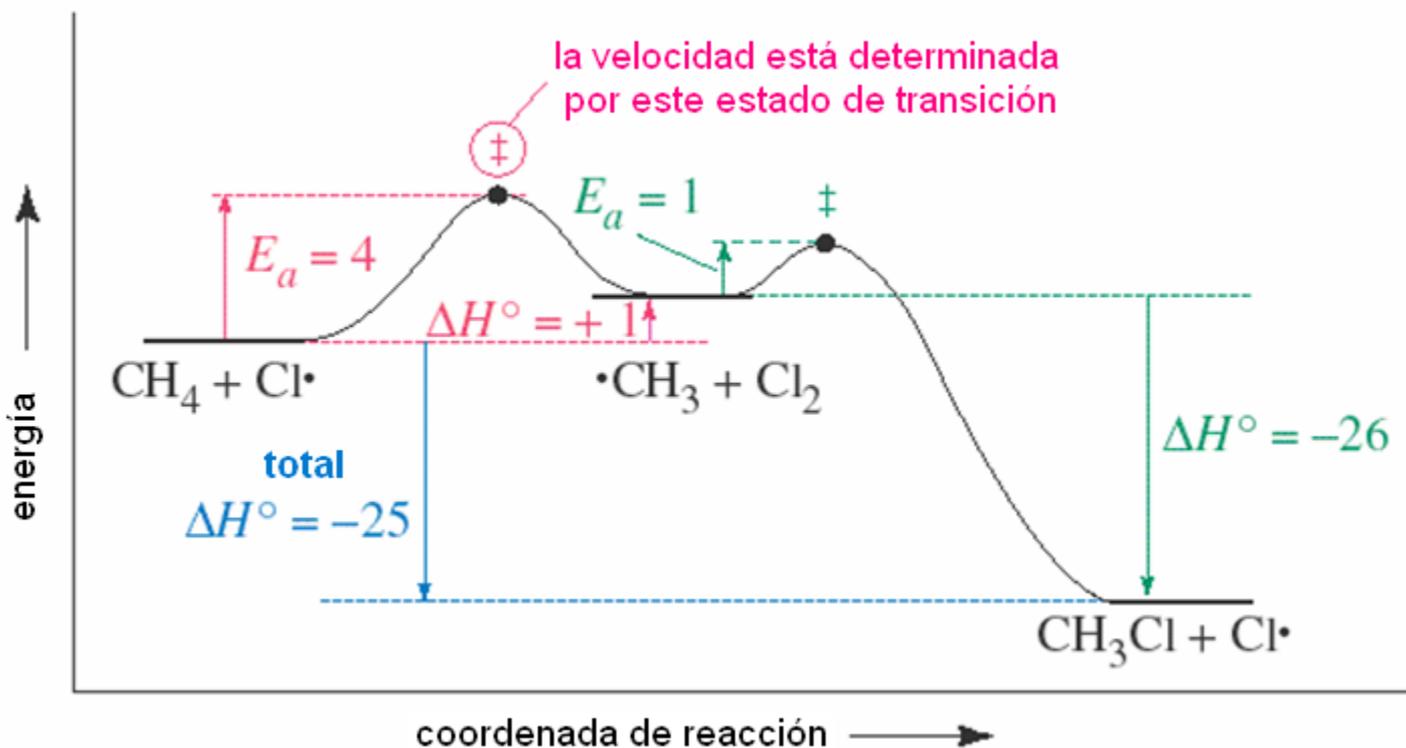
Reacción de halogenación

- Es una reacción de sustitución.
- Es exotérmica, pero no espontánea, necesita luz o calor para producirse.



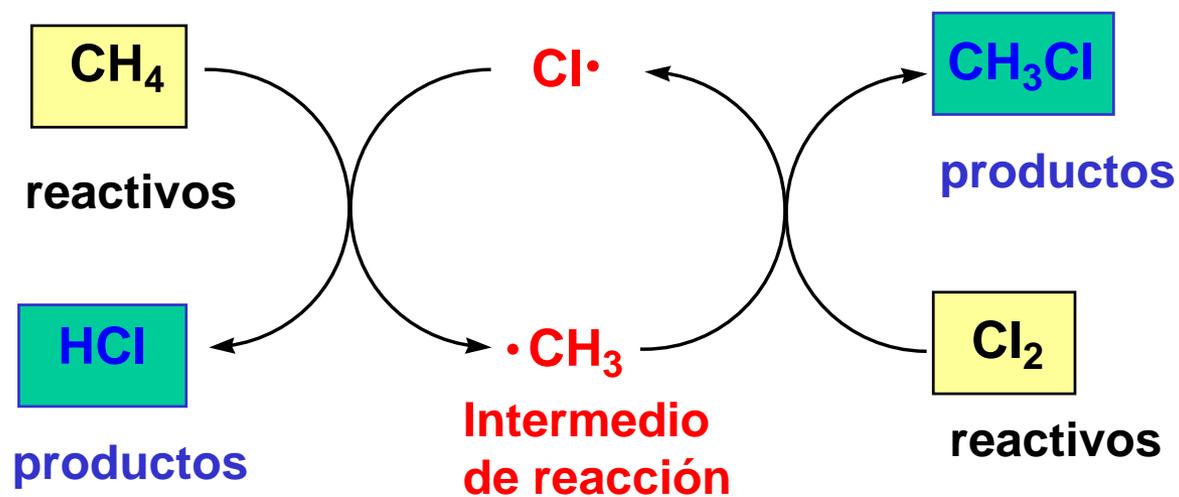
Reacción de halogenación: Mecanismo

Perfil energético de la etapa de propagación



Reacción de halogenación: Mecanismo

Propagación:

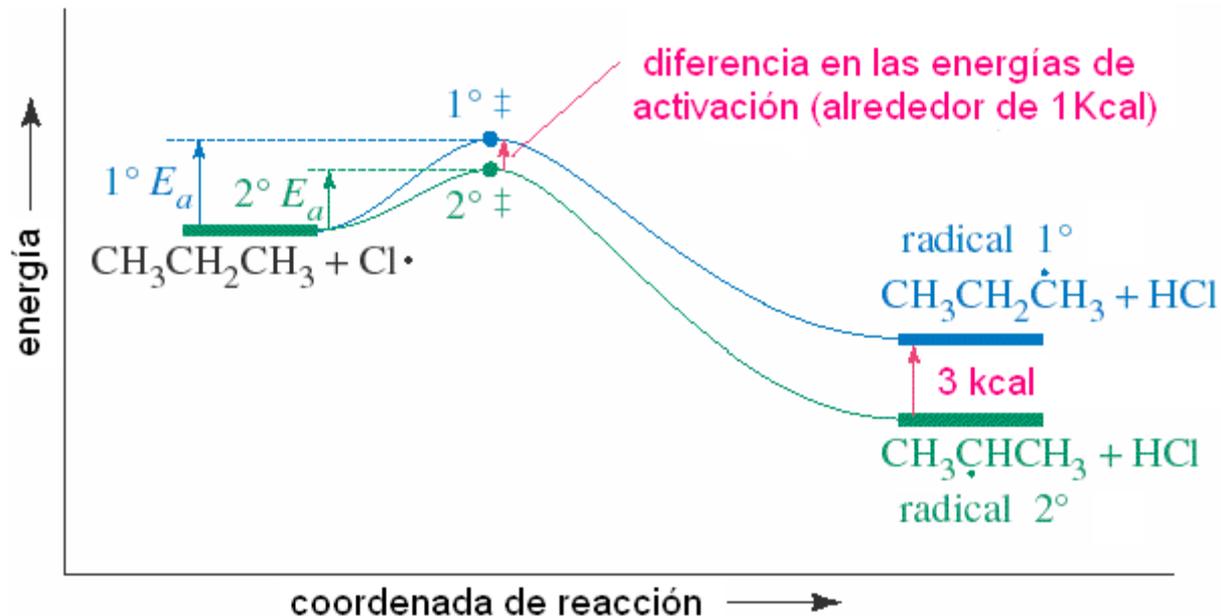


Cloración del propano



Proporción estadística	75%	25%
Proporción experimental	43%	57%

Perfil energético de la etapa de propagación para ambas reacciones competitivas



Energías de disociación de enlace para la formación de radicales libres

Formación de un radical metilo



Energía de disociación de enlace

$$\Delta H^\circ = 104 \text{ kcal (435 kJ)}$$

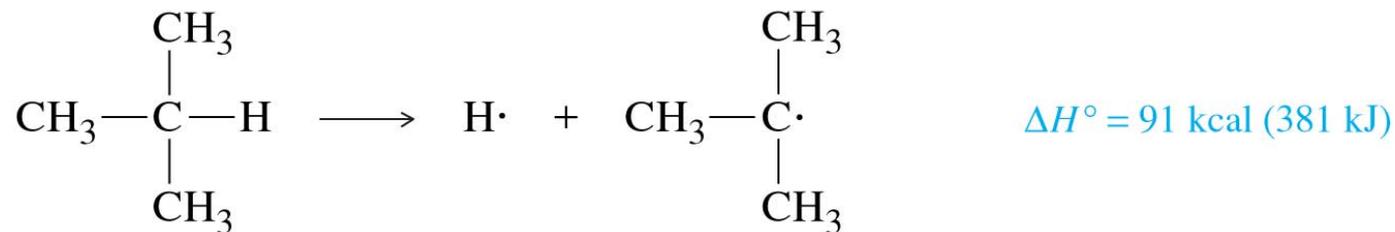
Formación de un radical primario (1°)



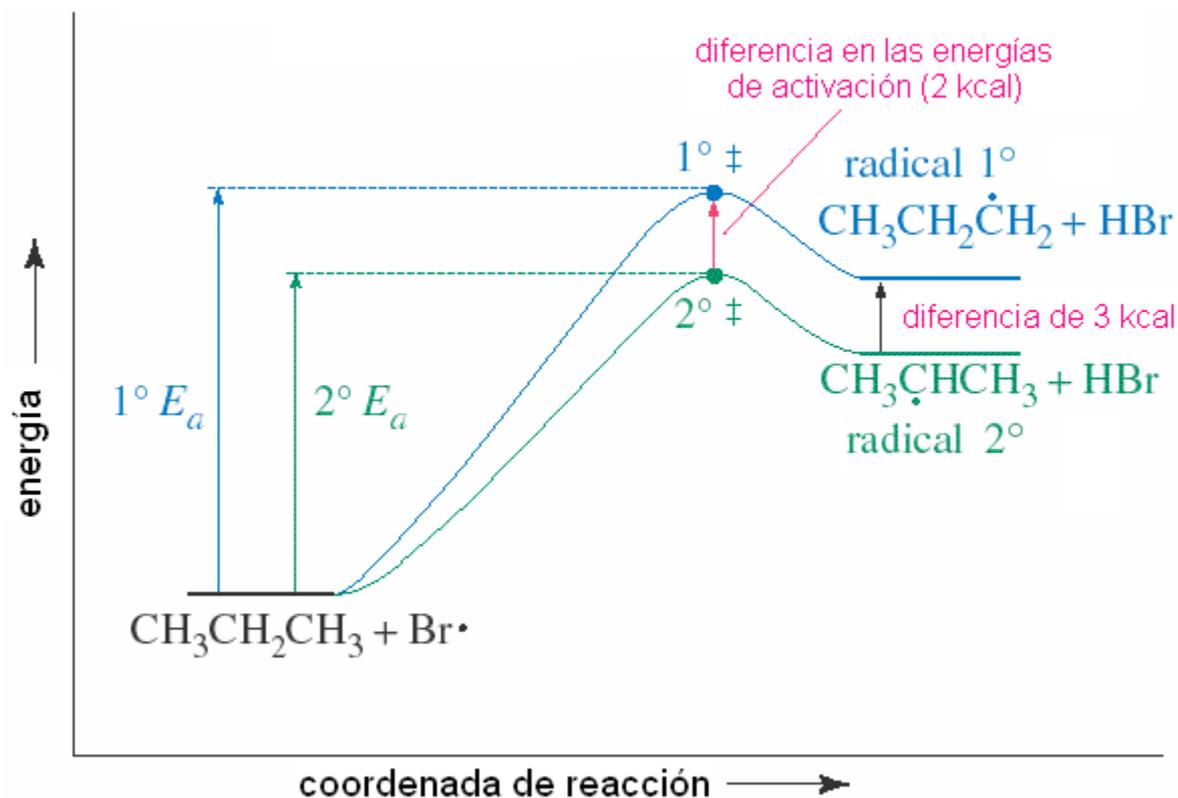
Formación de un radical secundario (2°)



Formación de un radical terciario (3°)



Perfil energético de la etapa de propagación para ambas reacciones competitivas

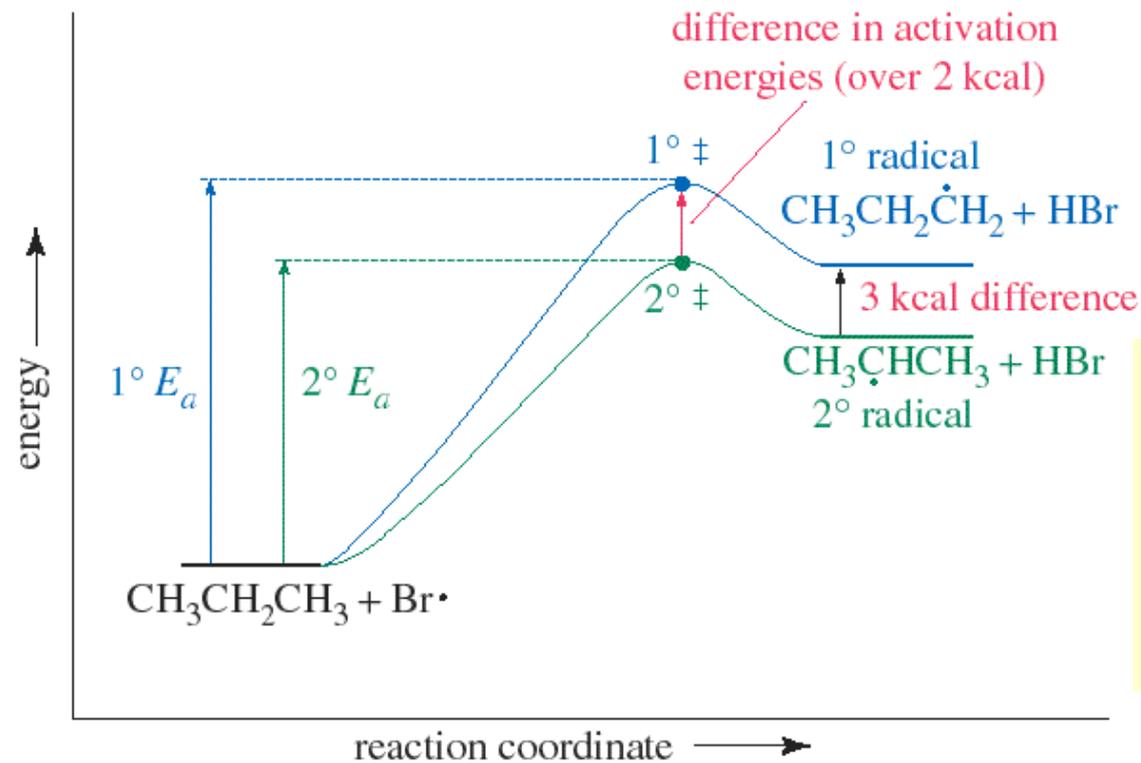
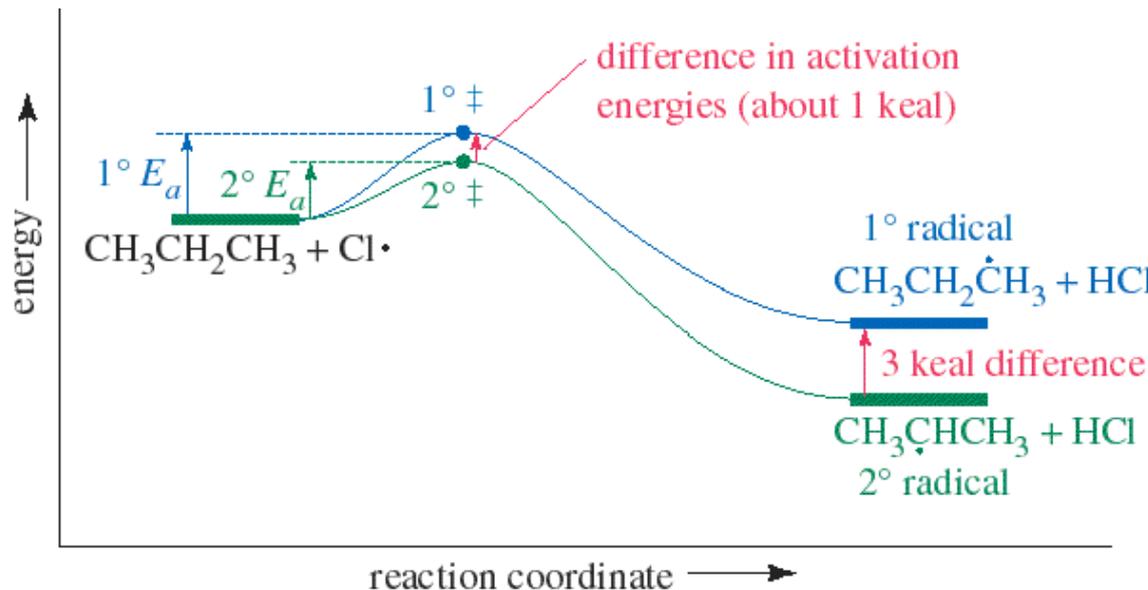


Cloración frente a bromación

$$\Delta H^{\circ} = \Sigma (\text{EDE enlaces rotos}) - \Sigma (\text{EDE enlaces formados})$$

H—Cl	103 kcal/mol
H—Br	88 kcal/mol
CH ₃ —H	104 kcal/mol
CH ₃ CH ₂ —H	98 kcal/mol
(CH ₃) ₂ CH—H	95 kcal/mol
(CH ₃) ₃ C—H	91 kcal/mol

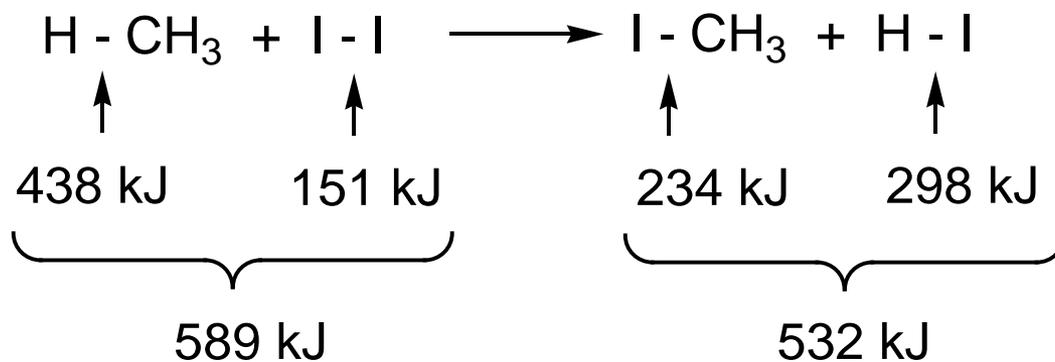
EDE (+) ruptura y (-) formación



Reactividad relativa	Cloración	Bromación
CH ₃ -H	1	1
RCH ₂ -H	250	500
R ₂ CH-H	1100	40000
R ₃ C-H	1800	850000

Yodación y fluoración

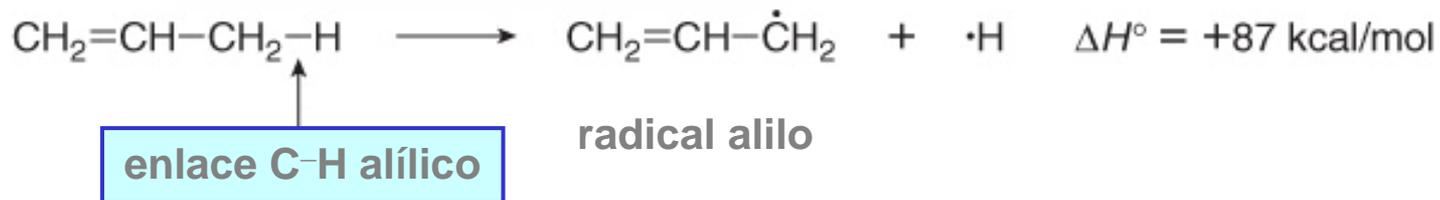
- Iodo reacciona lento
- Flúor demasiado rápido



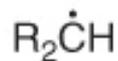
$$\Delta H = + 438 + 151 - 234 - 298 = +57 \text{ kJ}$$

ENDOTERMICO!!!

Radicales alílicos



estabilidad
relativa



1°

2°

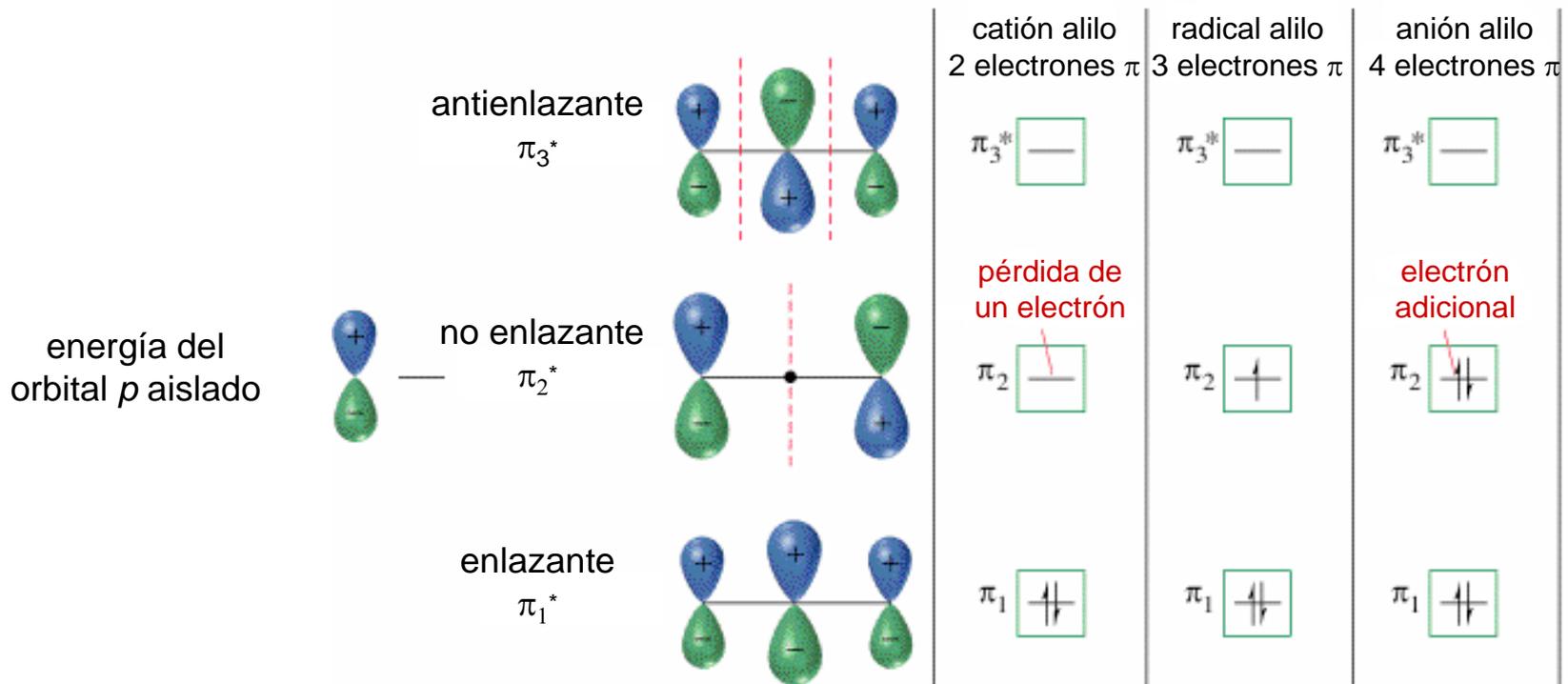
3°

radical alilo

incremento de la estabilidad

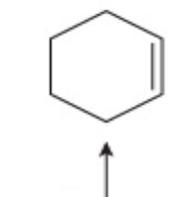
Comparación de la estructura electrónica del catión alilo y del anión alilo con el radical alilo

- Combinación impar de OM: la mitad **enlazantes** y la otra mitad **antienlazantes** y el intermedio es **no enlazante**

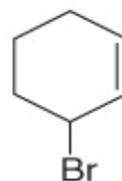


Reacción de halogenación alílica

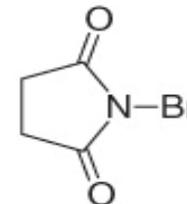
la sustitución ocurre sólo en el carbono alílico



C alílico

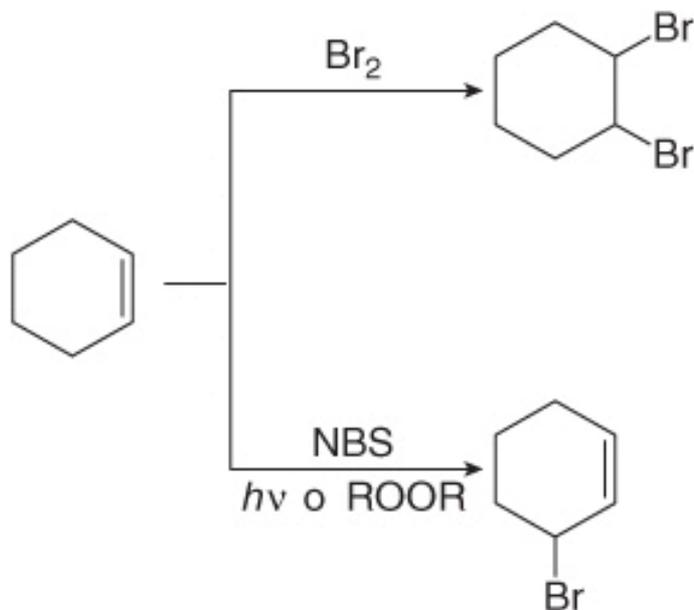


haluro alílico



N-bromosuccinimida
NBS

Competencia adición/sustitución alílica

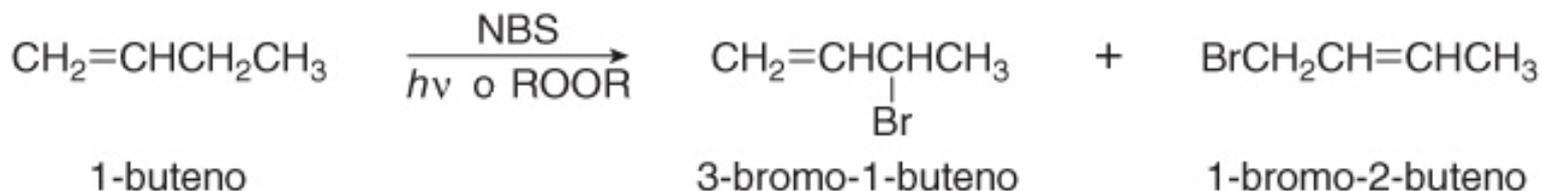


Adición
vía intermedios iónicos

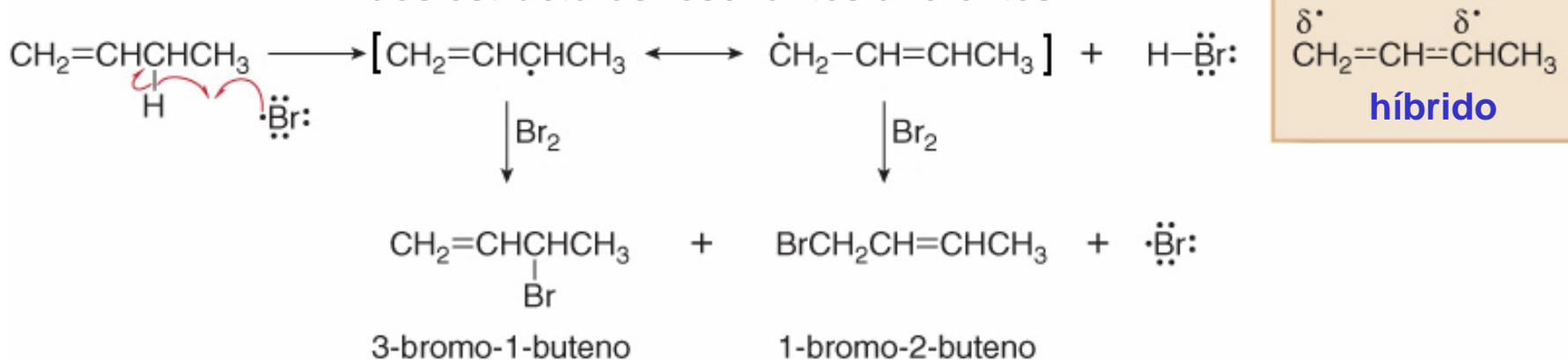
Sustitución
vía intermedios radicálicos

Reacción de halogenación alílica

- Las halogenaciones alílicas a veces proporcionan mezclas de productos

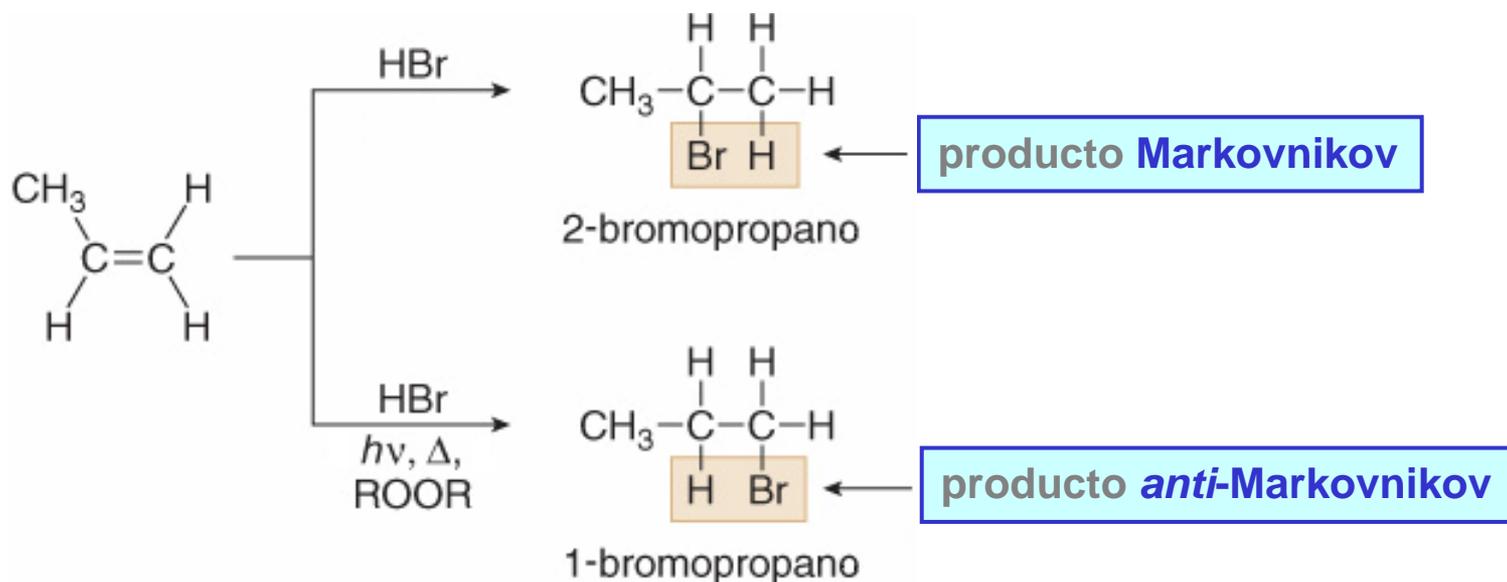


dos estructuras resonantes diferentes

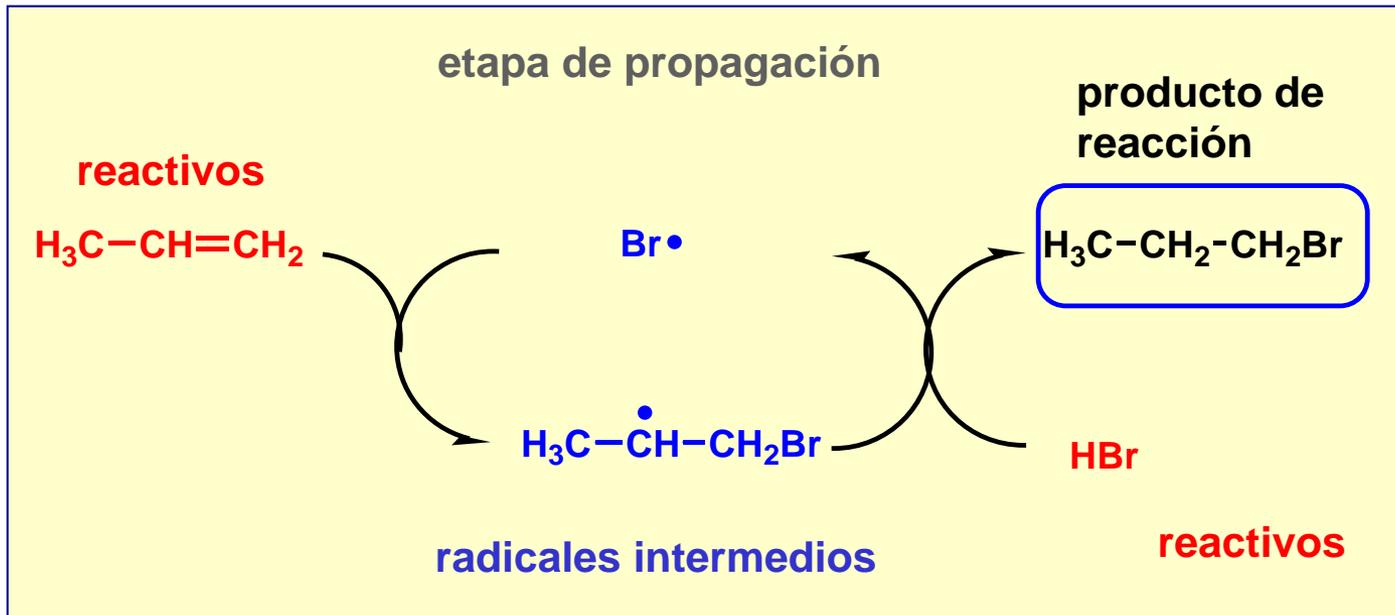


Adición radicalaria de HBr a alquenos

En 1933, M. S. Kharasch y F. W. Mayo mostraron que cuando se añadía HBr en presencia de peróxidos a un alqueno se obtenía el producto **anti-Markovnikov**. Esto no ocurre con HCl ni con HI



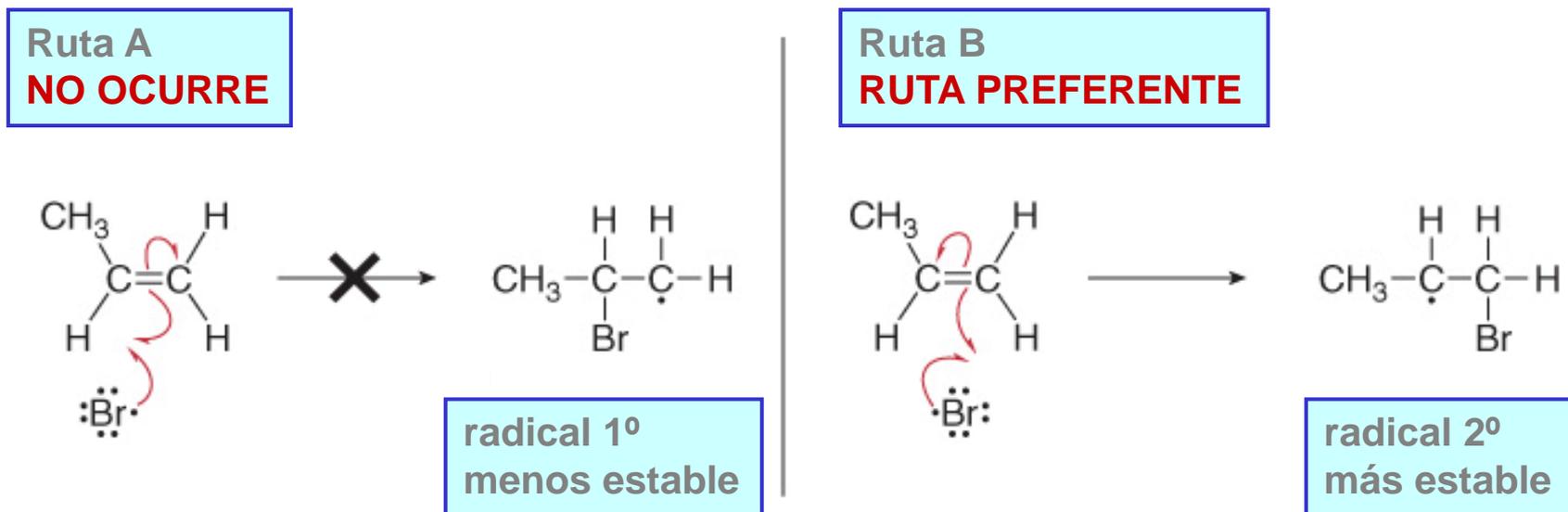
Mecanismo de la adición radicalaria de HBr a alquenos



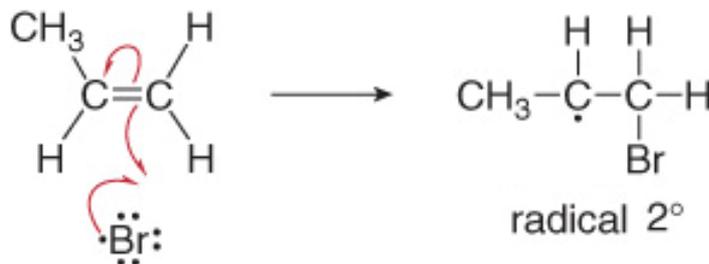
Adición radicalaria de HBr a alquenos no simétricos

En el primer paso de la propagación, la adición del Br• al doble enlace puede ocurrir de dos maneras:

1. Formando el radical 1º, menos estable, Ruta [A]
2. Formando el radical 2º, más estable, Ruta [B]

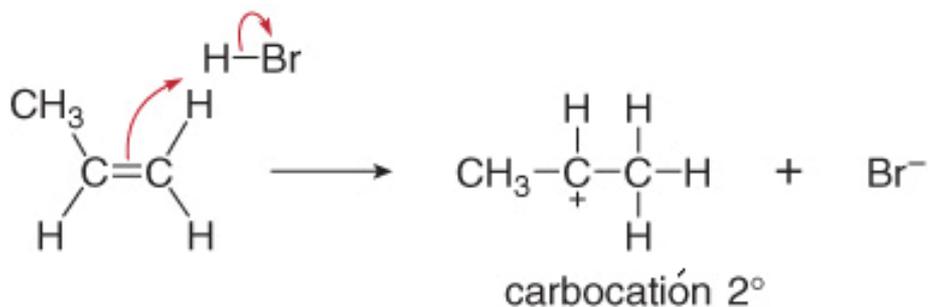


adición radicalaria



El Br se une al carbono menos sustituido

adición iónica



El H se une al carbono menos sustituido

- En la adición radicalaria (HBr con luz, calor y ROOR), primero se adiciona el Br· para generar el radical más estable
- En la adición iónica (sólo HBr), lo que primero se adiciona es el H⁺ para generar el carbocación más estable