

SESIÓN 8 — Halogenación radicalaria de alcanos

Química III · U1 RAP1 — Mecanismos y reacciones orgánicas (20 sesiones de 1h)

Generado por PDF Project

Datos de la sesión

- Unidad Didáctica 1: Reacciones químicas de compuestos orgánicos
- RAP 1: Explica las reacciones químicas de los hidrocarburos a partir de su estructura
- Duración: 1 hora
- Tema: Reacción de sustitución por radicales libres en alcanos

Objetivos de aprendizaje

Al finalizar la sesión, el estudiante será capaz de:

- Explicar por qué los alcanos son poco reactivos y qué condiciones se requieren para que reaccionen.
- Describir las tres etapas del mecanismo de halogenación radicalaria: iniciación, propagación y terminación.
- Escribir ecuaciones balanceadas de cloración y bromación de alcanos sencillos.
- Predecir el producto mayoritario aplicando el orden de estabilidad de radicales y la selectividad del bromo.
- Valorar el impacto ambiental de los compuestos halogenados (enfoque CTSA).

Cómo arrancar la clase

Inicie preguntando: "¿Por qué el gas LP se guarda en tanques y no reacciona con el aire hasta que le acercamos una chispa?" La respuesta lleva directo a la idea central: los alcanos son estables, pero no inertes; necesitan energía de activación alta. Anote las respuestas en el pizarrón sin corregir todavía.

Activación de conocimientos previos (8 minutos)

Recupere con el grupo tres ideas ya vistas:

- Los alcanos son hidrocarburos saturados: solo enlaces sencillos C–C y C–H, hibridación sp^3 , geometría tetraédrica.
- El enlace C–H es poco polar (diferencia de electronegatividad pequeña), por lo que no hay un sitio con carga parcial que atraiga reactivos iónicos.
- Ruptura homolítica: cada átomo se lleva un electrón y se forman radicales libres. Ruptura heterolítica: un átomo se lleva los dos electrones y se forman iones.

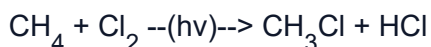
Idea clave: como los alcanos no tienen sitios cargados, no reaccionan con ácidos, bases ni oxidantes suaves en frío. Su química es la de los radicales libres.

Desarrollo (35 minutos)

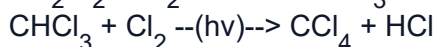
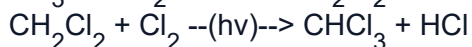
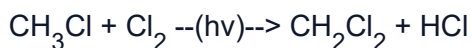
La reacción global

La halogenación es una reacción de sustitución: un átomo de hidrógeno del alcano es reemplazado por un átomo de halógeno. Requiere luz ultravioleta (hv) o calor (250–400 °C).

Cloración del metano:



La reacción no se detiene ahí: el clorometano sigue reaccionando y se obtiene una mezcla.



Etapa de iniciación

1

Se rompe homolíticamente la molécula de halógeno por acción de la luz o el calor. Es la etapa que "enciende" la reacción y consume energía. $\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{(hv)}} 2 \text{Cl}^\bullet$ La energía de disociación del enlace Cl–Cl es de aproximadamente 242 kJ/mol, mucho menor que la del enlace C–H del metano (alrededor de 439 kJ/mol). Por eso se rompe primero el halógeno y no el alcano.

Etapa de propagación

2

Son dos pasos que se repiten en cadena. Cada paso consume un radical y produce otro, de modo que un solo radical inicial puede provocar miles de ciclos. Paso 1: el radical cloro arranca un hidrógeno del alcano. $\text{CH}_4 + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \bullet\text{CH}_3 + \text{HCl}$ Paso 2: el radical metilo ataca una molécula de cloro y regenera el radical cloro. $\bullet\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}^\bullet$ El radical $\text{Cl}^\bullet$ regenerado vuelve al paso 1: por eso se llama reacción en cadena.

Etapa de terminación

3

Ocurre cuando dos radicales se encuentran y se acoplan. Se destruyen portadores de cadena y la reacción se apaga. Son poco frecuentes porque la concentración de radicales es muy baja. $\text{Cl}^\bullet + \text{Cl}^\bullet \rightarrow \text{Cl}_2$



$\bullet\text{CH}_3 + \bullet\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_3$ La aparición de etano entre los productos de la cloración del metano es la prueba experimental de que existen radicales metilo libres.

Estabilidad de radicales

KEY

El orden de estabilidad de los radicales de carbono es: terciario > secundario > primario > metilo Se explica por hiperconjugación y por el efecto donador de electrones de los grupos alquilo, que dispersan la deficiencia electrónica del carbono radicalario. Por eso el hidrógeno que se arranca con más facilidad es el de un carbono terciario.

Selectividad del bromo

Br

El cloro es muy reactivo y poco selectivo: en el propano da mezclas de 1-cloropropano y 2-cloropropano en proporciones comparables. El bromo es menos reactivo pero mucho más selectivo: en el propano da mayoritariamente 2-bromopropano, porque solo alcanza a arrancar el hidrógeno más fácil, el del carbono secundario. $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_3 + \text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{--CHBr--CH}_3 + \text{HBr}$ El flúor reacciona de forma violenta y casi explosiva; el yodo prácticamente no reacciona porque el paso de abstracción de hidrógeno es endotérmico.

Halogenación del 2-metilpropano

Tip aplicado: cuente primero los tipos de hidrógeno

Enunciado: Escriba el producto mayoritario de la bromación del 2-metilpropano con Br_2 y luz UV. Justifique con el mecanismo. Resolución: El 2-metilpropano, $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$, tiene nueve hidrógenos primarios (en los tres metilos) y un solo hidrógeno terciario. Aunque estadísticamente los primarios son nueve veces más abundantes, el bromo es altamente selectivo y ataca el hidrógeno terciario porque genera el radical más estable. Iniciación: $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu} 2 \text{Br}\cdot$ Propagación 1: $(\text{CH}_3)_3\text{CH} + \text{Br}\cdot \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot + \text{HBr}$ Propagación 2: $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot + \text{Br}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{CBr} + \text{Br}\cdot$ Producto mayoritario: 2-bromo-2-metilpropano, con más del 99 % de rendimiento relativo frente al isómero primario. Ecuación global: $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{HBr}$

Enfoque CTSA

Los derivados halogenados fueron muy usados en el siglo XX: el tetracloruro de carbono como extintor y desengrasante, el cloroformo como anestésico y los clorofluorocarbonos (CFC) como refrigerantes y propelentes. Hoy sabemos que los CFC liberan radicales cloro en la estratósfera por acción de la radiación UV, y esos radicales destruyen el ozono en un proceso en cadena muy parecido al que acabamos de estudiar. El Protocolo de Montreal (1987) prohibió su producción. El tetracloruro de carbono, además, es hepatotóxico y cancerígeno.

Conexión: el mismo mecanismo de radicales que sirve para sintetizar en el laboratorio explica un problema ambiental global.

Cierre y resumen (10 minutos)

Pida a tres estudiantes que pasen al pizarrón, uno por etapa del mecanismo, y reconstruyan la cloración del etano. Cierre con estas ideas:

- Los alcanos reaccionan por sustitución radicalaria, no por mecanismos iónicos.

- El mecanismo tiene tres etapas: iniciación (formación de radicales), propagación (cadena de dos pasos) y terminación (acoplamiento de radicales).
- La reactividad de los halógenos sigue el orden $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$; la selectividad es inversa.
- La estabilidad de radicales ($3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{metilo}$) determina el producto mayoritario.
- Los compuestos halogenados tienen usos industriales pero también riesgos ambientales y de salud documentados.

Tarea sugerida: escribir el mecanismo completo de la monocloración del ciclohexano e indicar cuántos productos monoclorados distintos se pueden formar.