

# Todo lo que siempre quiso saber sobre reactividad orgánica y nunca se atrevió a preguntar

Los reactivos adicionales aparecen en las flechas. Si están entre paréntesis son catalizadores.  
Se deben conocer los siguientes mecanismos (ver reverso):

- Sustitución nucleófila (SN1 y SN2)
- Sustitución radical
- Nitración del benceno, y reducción del nitrobenzeno
- Adición electrófila a alquenos para  $X_2$  y HX

Regla de **Markovnikov**:  
- El H se acomodará al C que más H contenga  
- Si el reactivo no contiene H (ICl, cloruro de iodo), primero reaccionará **el menos electronegativo**, que se acomodará al C con menos H.

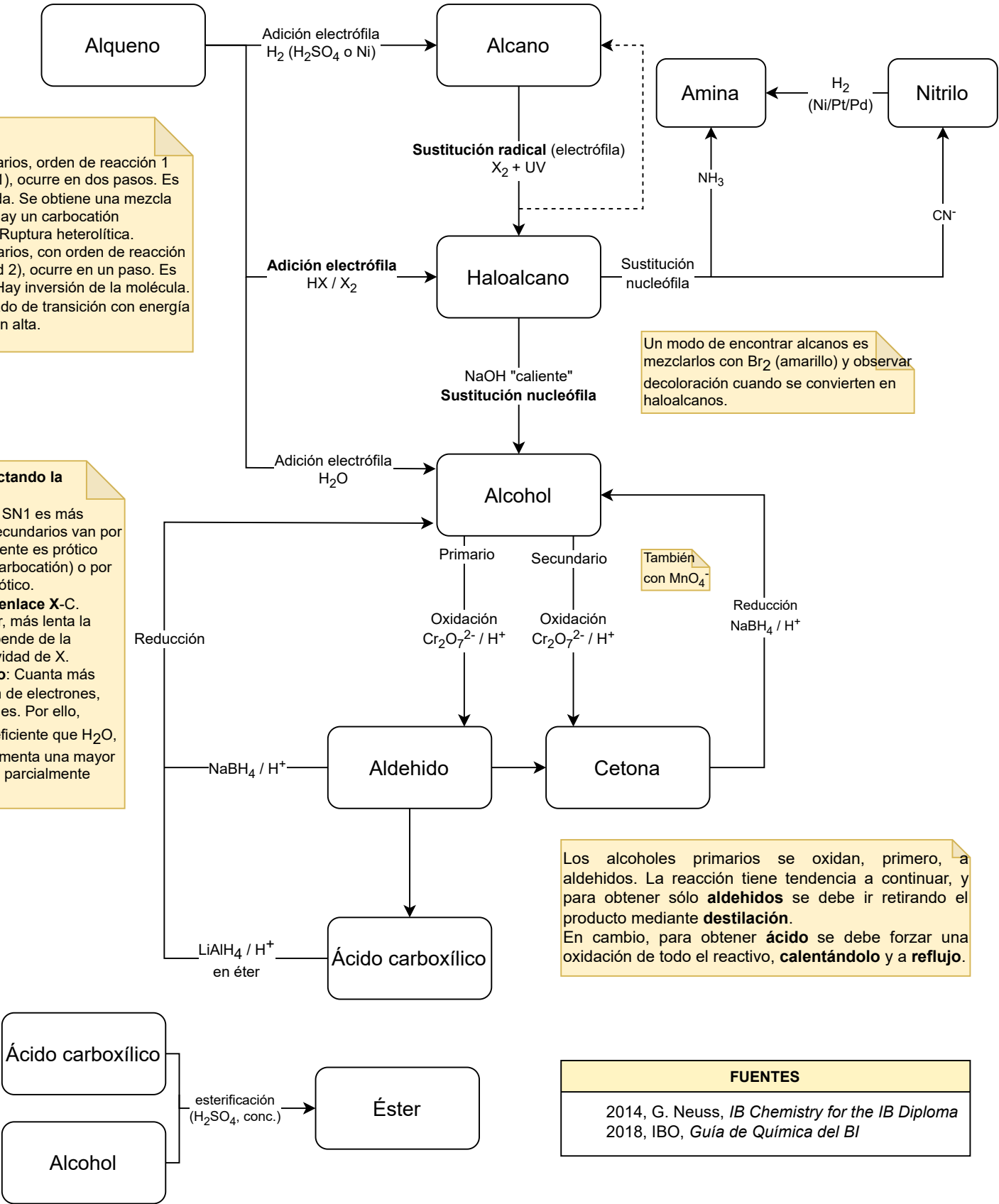
**SN1 y SN2:**  
- SN1: terciarios, orden de reacción 1 (molaridad 1), ocurre en dos pasos. Es la más rápida. Se obtiene una mezcla racémica. Hay un carbocatión intermedio. Ruptura heterolítica.  
- SN2: primarios, con orden de reacción 2 (molaridad 2), ocurre en un paso. Es más lenta. Hay inversión de la molécula. Hay un estado de transición con energía de activación alta.

**Factores afectando la velocidad:**  
- **SN1 o SN2:** SN1 es más rápido. Los secundarios van por SN1 si el solvente es prótico (favorece el carbocatión) o por SN2 si es aprótico.  
- **Energía de enlace X-C.** Cuanto mayor, más lenta la reacción. Depende de la electronegatividad de X.  
- **El nucleófilo:** Cuanta más concentración de electrones, más eficiente es. Por ello,  $OH^-$  es más eficiente que  $H_2O$ , ya que experimenta una mayor atracción al C parcialmente cargado.

Un modo de encontrar alcanos es mezclarlos con  $Br_2$  (amarillo) y observar decoloración cuando se convierten en haloalcanos.

También con  $MnO_4^-$

Los alcoholes primarios se oxidan, primero, a aldehídos. La reacción tiene tendencia a continuar, y para obtener sólo **aldehídos** se debe ir retirando el producto mediante **destilación**. En cambio, para obtener **ácido** se debe forzar una oxidación de todo el reactivo, **calentándolo** y a **reflujo**.



**FUENTES**

2014, G. Neuss, *IB Chemistry for the IB Diploma*  
2018, IBO, *Guía de Química del BI*

## Benceno

Sustitución electrofílica

Cl<sub>2</sub>  
(AlCl<sub>3</sub>)

Clorobenceno

HNO<sub>3</sub> (conc.)  
(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. / 50 °C)

Nitrobenceno

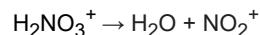
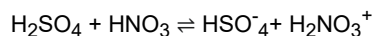
Reducción  
HCl / Sn, reflujo

NaOH

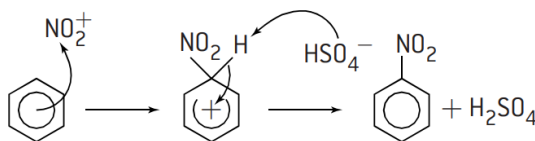
Fenilamina

### Mecanismo: Nitración del Benceno

El electrófilo que se añade al benceno es el ión NO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Este ión se produce a partir de los ácidos nítrico y sulfúrico concentrados. El **sulfúrico** actúa de ácido y **don**a un **pro**tón al nítrico, que hace de base.



El NO<sub>2</sub><sup>+</sup> es atraído al enlace π (rico en electrones) deslocalizado del benceno. Un electrón del **benceno** forma un **enlace** con el ión, formando un intermedio de reacción donde el enlace está parcialmente roto y la carga es positiva. Entonces, el intermediario **pierde un protón**, **que se enlaza con el HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>**, restituyéndose el sulfúrico. El enlace deslocalizado del benceno también se restituye.

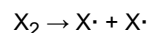


La reacción debe ocurrir a 50 °C, si no el benceno se nitrará aún más (dinitrobenceno)

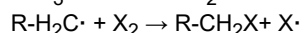
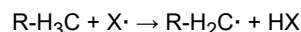
### Mecanismo: Sustitución radical

Se divide en tres fases: **iniciación**, **propagación** y **terminación**.

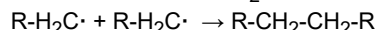
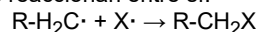
**1. Iniciación:** La luz UV rompe **homolíticamente** el dihaluro (X<sub>2</sub>), produciendo dos radicales.



**2. Propagación:** Los radicales libres contienen un electrón desemparejado que los hace muy reactivos, ya que quieren generar "ese enlace". Al encontrarse con otra molécula, reaccionan para producir otro radical ("roban" un átomo a la molécula).



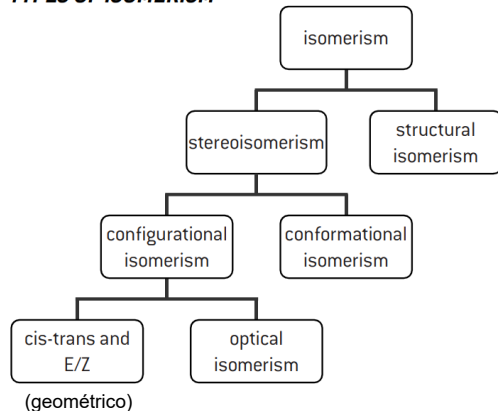
**3. Terminación:** los radicales reaccionan entre sí:



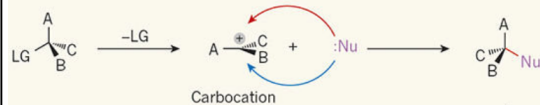
La reacción en cadena puede seguir formando cadenas cada vez más largas. Nótese como **no** se producen radicales H· durante el proceso.

### Isomería: Esquema

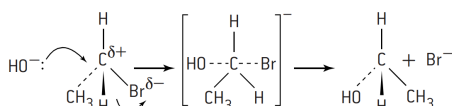
#### TYPES OF ISOMERISM



### SN1 (intermedio de reacción)



### SN2 (estado de transición)

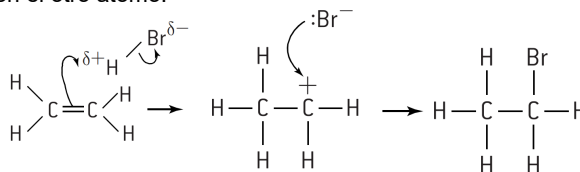


### NOTAS

No aparece el mecanismo, pero también se requiere conocer el de la reducción del nitrobenceno.

### Mecanismo: adición electrofílica

El enlace pi doble es una región de alta densidad electrónica. En moléculas polares como HX o X'X'' (dos haluros distintos), el que tiene menor electronegatividad tiene una carga parcial positiva, por lo que se ve atraída al enlace y se rompe el doble enlace. Uno de los C (el que tiene más H) se enlaza con el átomo. El que queda, se enlaza con el otro átomo.



### Regla de Markovnikov

Tras el primer paso, pueden formarse dos carbocationes. Siempre el carbocatión más sustituido será más estable, por lo que el resultado mayoritario sería el "secondary carbocation". Por tanto, el átomo más **electronegativo se enlazar**á con el **carbono más sustituido**

