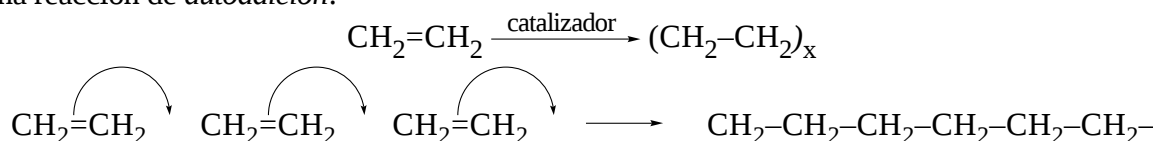
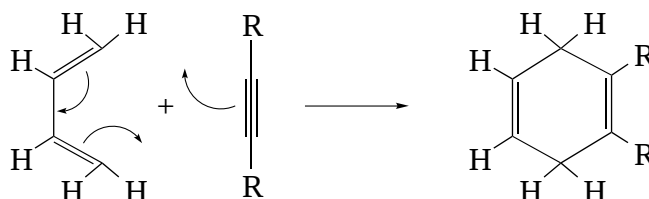


La diferencia se justifica suponiendo que, en presencia de peróxidos, la adición no sigue un mecanismo de adición electrófila sino uno más complejo por radicales libres.

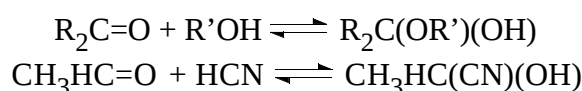
Reacciones de polimerización. Una reacción de polimerización de un alqueno puede ser considerada como una reacción de *autoadición*:



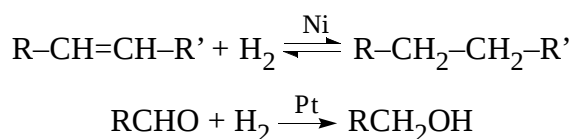
Reacciones de cicloadición. Un ejemplo típico son las reacciones de Diels–Alder:



Reacciones de adición sobre grupos carbonilo. En una adición sobre el grupo carbonilo, el electrófilo se une al oxígeno y el nucleófilo al carbono:



Reacciones de hidrogenación. La reacción más simple del doble enlace es su saturación con hidrógeno. La hidrogenación requiere un catalizador:

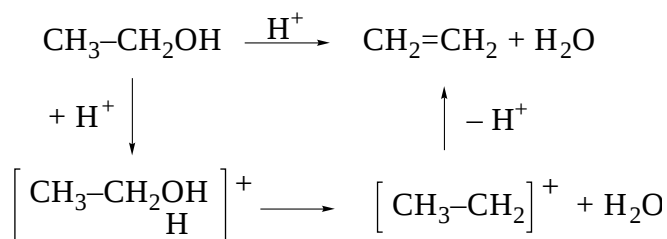


18.2 Reacciones de eliminación

Las reacciones de eliminación son las reacciones inversas a las de adición. Normalmente requieren de alguna sustancia que cambie el sentido espontáneo de la reacción. Así en la siguiente reacción, la precipitación de KI actúa como fuerza conductora de la reacción:



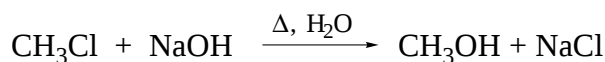
La siguiente reacción precisa de la presencia de un deshidratante como H_2SO_4 , que retire el agua producida:



18.3 Reacciones de sustitución

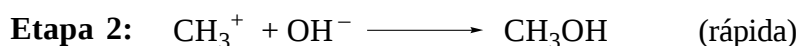
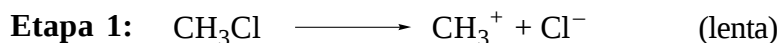
Las reacciones de sustitución son aquellas en las que se sustituye un átomo o grupo atómico de una molécula por otro. Se pueden clasificar como reacciones de sustitución por radicales libres, de sustitución nucleófila o de sustitución electrófila.

Reacciones de sustitución en haloalcanos. La siguiente adición es de sustitución nucleófila en el sentido en que el nucleófilo (OH^-) el que ataca al clorometano produciendo la sustitución.



Se pueden considerar dos mecanismos para esta reacción:

Mecanismo de disociación heterolítica (S_N1):



Ley de velocidad esperada:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}]$$

Mecanismo concertado (S_N2):



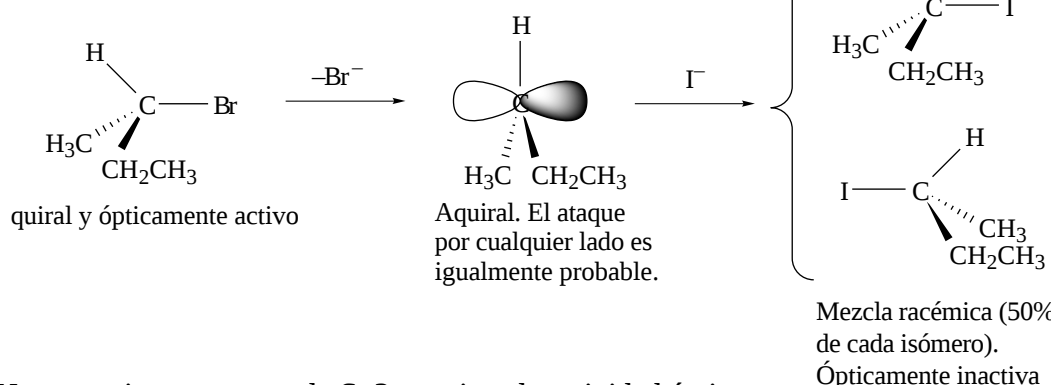
Ley de velocidad esperada:

$$v = k[\text{CH}_3\text{Cl}][\text{OH}^-]$$

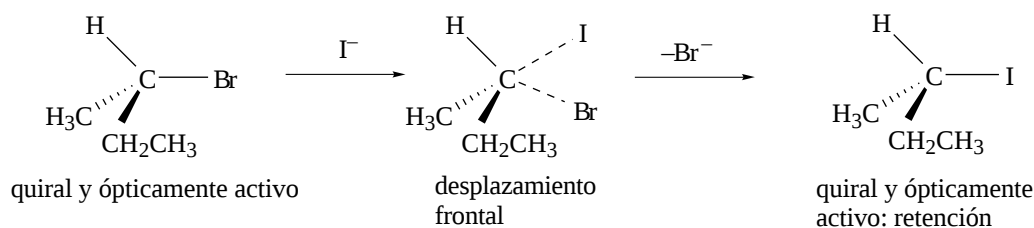
Como en todos los casos se ha encontrado que las cinéticas de reacción entre el clorometano y el ion hidróxido son de segundo orden, se puede concluir que el mecanismo de esta sustitución es de tipo S_N2 (S de sustitución, N de nucleófila y 2 de segundo orden).

El mecanismo de una reacción de sustitución nucleofílica afecta a su estereoquímica. En una reacción S_N2 el ataque puede ser dorsal o lateral y se puede diferenciar entre ellos si se utiliza un reactivo ópticamente activo:

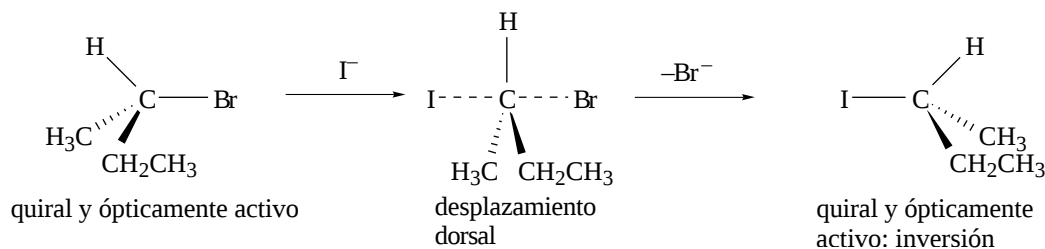
Un mecanismo de disociación heterolítica S_N1 conduce a mezclas racémicas:



Un mecanismo concertado S_N2 mantiene la actividad óptica, con retención de la configuración si el desplazamiento es frontal:

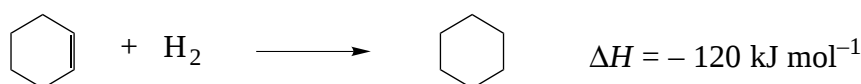


o con inversión de la configuración si el desplazamiento es dorsal:

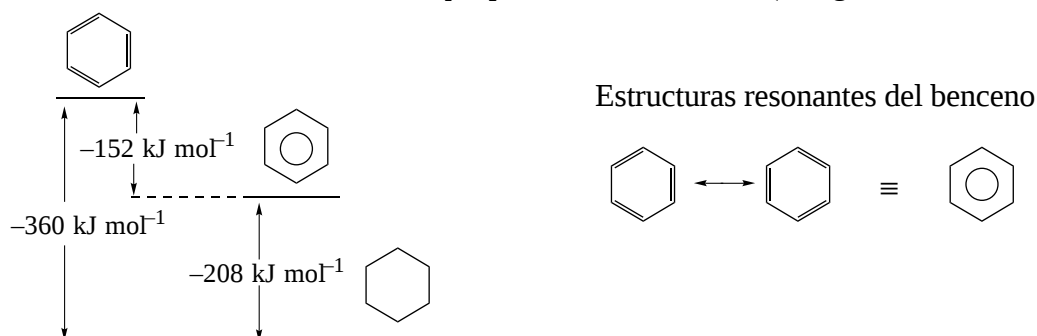


Se ha encontrado que para este proceso, y otros procesos S_N2 , se produce inversión de configuración, lo que apoya como mecanismo probable el de desplazamiento dorsal.

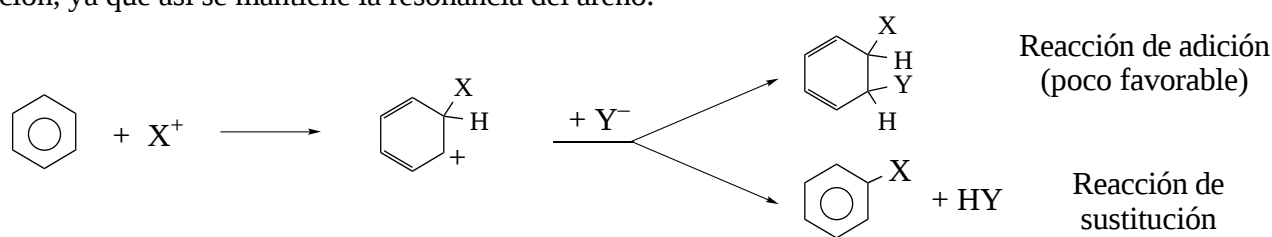
Reacciones de sustitución en arenos. Los cicloalquenos, como los alquenos, dan reacciones de adición.



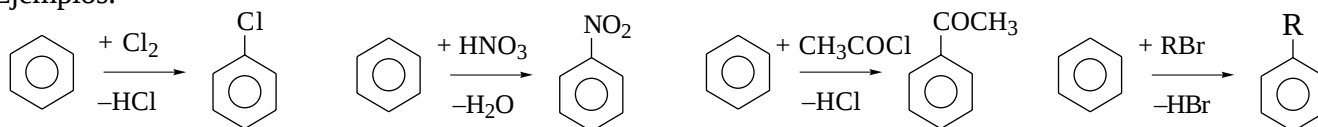
La entalpía esperable para la hidrogenación del benceno, considerando que posee tres enlaces dobles, es de $3 \times (-120) = -360 \text{ kJ mol}^{-1}$. En realidad, la entalpía medida experimentalmente es de -208 kJ mol^{-1} . Esta diferencia se debe a que el benceno es en realidad un híbrido de resonancia de dos formas canónicas y los 152 kJ mol^{-1} de diferencia es la estabilización que produce la resonancia (energía de resonancia).



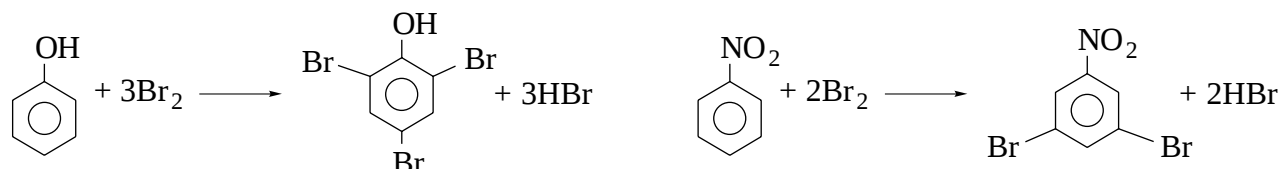
El benceno, y en general todos los arenos, dan preferentemente reacciones de sustitución frente a las de adición, ya que así se mantiene la resonancia del areno.



Ejemplos:

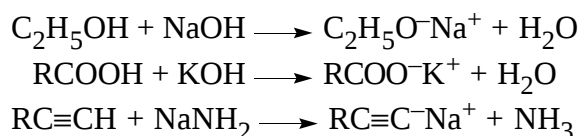


El ataque inicial en una reacción de sustitución es un ataque electrófilo sobre la densidad electrónica π del anillo. Por ello, la segunda sustitución en bencenos ya sustituidos se realizará en las posiciones con mayor densidad electrónica π . Los sustituyentes con efecto +M aumentan la densidad electrónica π del anillo, sobretodo en las posiciones *orto*- y *para*-, en las que se realizarán preferentemente las posteriores sustituciones. Los sustituyentes con efecto -M disminuyen la densidad electrónica π del anillo pero menos en las posiciones *meta*-, en las que se realizarán preferentemente las posteriores sustituciones.

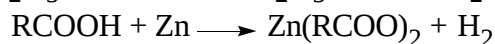


18.4 Reacciones entre ácidos y bases

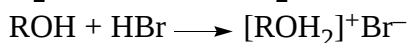
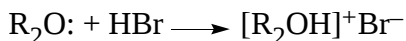
Aunque menos habituales que en química inorgánica, muchas reacciones orgánicas entran dentro de esta categoría. Los ácidos carboxílicos, alcoholes y acetilenos terminales son algunos ejemplos de sustancias que pueden comportarse como ácidos, disminuyendo en el orden mencionado su fuerza ácida. Así pueden reaccionar con bases:



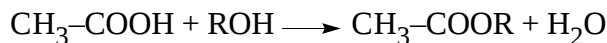
Estos ácidos también pueden oxidar a los metales:



Éteres y alcoholes pueden comportarse como bases:



La reacción entre un ácido carboxílico y un alcohol (*esterificación de Fischer*) puede también considerarse una reacción ácido-base:

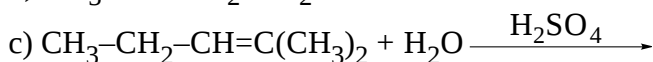
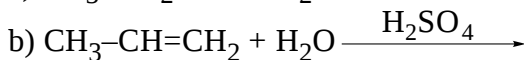
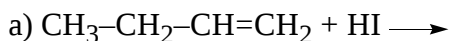


Bibliografía

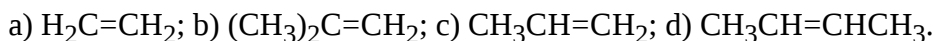
Atkins, págs. 839–896 (para temas 17 y 18); Dickerson, págs. 833–853; Russell, págs. 771–831.

Seminarios

18.1 Utiliza la regla de Markovnikoff para completar las siguientes reacciones de adición:



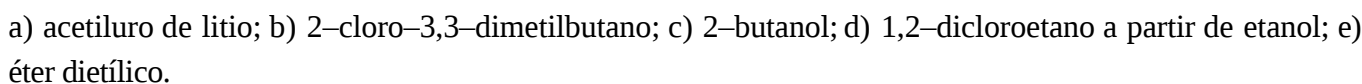
18.2 Indica los productos de reacción de HCl frente a



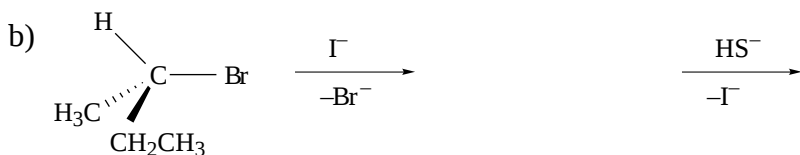
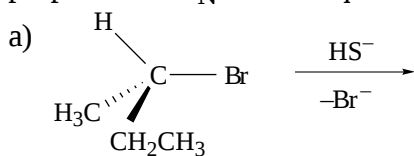
18.3 Indica los reactivos y el orden de adición necesario para obtener a partir de benceno



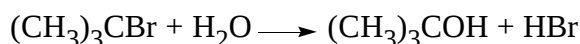
18.4 Da un método razonado de preparación de



18.5 Dibuja el producto de las siguientes reacciones de sustitución teniendo en cuenta que el mecanismo propuesto es $\text{S}_\text{N}2$ con ataque dorsal:



18.6 a) La ley de velocidad de la hidrólisis del 2-bromo-2-metilpropano es $v = k[(\text{CH}_3)_3\text{CBr}]$.



Sugiere un mecanismo para dicha reacción.

b) La hidrólisis de 3-bromo-3-metilhexano, que posee dos enantiómeros, se produce por el mismo mecanismo. Si se parte de uno de los dos enantiómeros, ¿se obtendrá un compuesto ópticamente activo o una mezcla racémica?

Soluciones a los seminarios

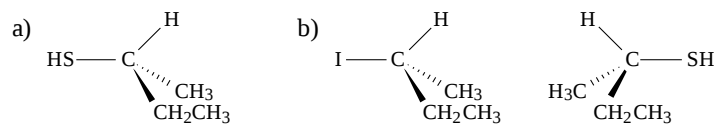
18.1 a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHI-CH}_3$; b) $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COH(CH}_3)_2$.

18.2 a) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$; b) $(\text{CH}_3)_2\text{CCl-CH}_3$; c) $\text{CH}_3\text{CHCl-CH}_3$; d) $\text{CH}_3\text{CHCl-CH}_2\text{CH}_3$.

18.3 a) Primero Cl_2 , luego HNO_3 ; b) primero CH_3Br , luego Cl_2 ; c) primero CH_3Br , luego H_2SO_4 .

- 18.4 a) $\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{Li}$; b) $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$; c) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en medio ácido;
 d) Primer paso: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ en $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{conc})$, 2º paso: $+ \text{Cl}_2$; e) 1º paso: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Na} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$, 2º
 paso: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.

18.5



- 18.6 a) La ley de velocidad sugiere un mecanismo $\text{S}_{\text{N}}1$; b) una mezcla racémica.