

SUSTITUCIÓN

Radicalica (alcanos)

- Iniciación:** formación del radical libre halógeno por ruptura homotática (UV/calor)
- Propagación:** Alcano + H → radical alquilo + halógeno → haluro de alquilo + radical halógeno (reacción en cadena – etapa rápida)
- Terminación:** unión de radicales libres.

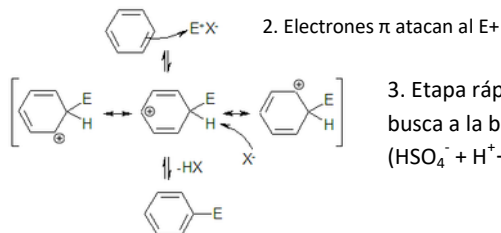
¡ A tener en cuenta:

- $I_2 > Br_2 > Cl_2 > F_2$
- Estabilidad de radicales alquilo: $C3^\circ > C2^\circ > C1^\circ$
- $C2^\circ > C3^\circ$ si está conjugado con doble enlace (posición alílica o benzílica) por efecto I+ o M+

Electrófilica (aromáticos)

- Etapa previa. Formación del electrófilo E^+ (Br^+ , NO_2^+ , SO_3 , R^+ , RCO^+) a menudo gracias a una base.. Ej $HNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NO_2^+ + HSO_4^- + H_2O$

Las cargas + se mueven por el anillo (efecto estabilizante)



- Etapa rápida: el H ácido busca a la base conjugada ($HSO_4^- + H^+ \rightarrow H_2SO_4$ (cat))

>POLISUSTITUCIÓN: Para anillos que ya tienen sustituyentes, éstos pueden ser:

- Activantes** (M+, **ceden** electrones al anillo): orientan a **orto y para**, donde crean cargas – facilitando la unión del E^+ . Ej: $-NH_2$, $-OH$, $-OR$
 - Desactivantes** (M-, **toman** electrones del anillo): orientan a **meta**, crean cargas + en orto y para). Ej. NO_2 , $-COOH$, $-COOR$, $-COR$, $-CN$
- Excepción:** Halógenos son **desactivantes** débiles pero orientan a **orto y para** (M+)

Nucleófila

>A tener en cuenta: **Poder nucleófilo** será mayor cuanto:

- ↑ carga -. Ej: $OH^- > H_2O$, $NH_2^- > NH_3$, $CH_3O^- > CH_3OH$
- ↓ electronegativo (- tendencia a soltar carga). $NH_2^- > OH^-$, $I^- > Br^- > Cl^-$
- ↑ básico: $NH_3 > H_2O$

	SN1	SN2
Cinética	$v = k[RX]$	$V = k[RX][Nu^-]$
Mecanismo	1 etapa (lenta): se forma el carbocatión intermedio al romperse el enlace polar. $RX \rightarrow R^+ + X^-$ 2 etapa (rápida): $R^+ + HNu \rightarrow RNuH \rightarrow RNu + HX$	1 etapa elemental: el Nu- ataca por el lado contrario (se va al δ^+) al R-X y el grupo saliente es expulsado con carga -
C	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (por estabilidad del carbocatión formado)	$1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$ (por impedimento estérico)
Disolvente	Polar prótico (con H^+ : disminuye el poder nucleófilo)	No se favorece en medio polar/ Polar aprótico.
Nu-	No importante, salvo competencia.	Importante.
Transp.	Sí (de H y CH_3)	No.
Estereoqui	Mezcla racémica.	Inversión total. $S \leftrightarrow R$

ELIMINACIÓN: formación de dobles y triples enlaces

	E1	E2
Cinética	Unimolecular (2 etapas) $v = k[RX]$	Bimolecular (1 etapa) $V = k[RX][B]$
Mecanismo	1 etapa (lenta): Formación de carbocatión = SN1 2 etapa (rápida): Formación del alqueno. El Nu- actúa como base y arranca el H^+ β . En caso de transposición arranca el H^+ α 	1 etapa: el nucleófilo (la base) ataca al H^+ $\beta \rightarrow$ mayor densidad electrónica en el $C\alpha \rightarrow$ se forma = y el X- se desprende
C	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (por estabilidad del carbocatión formado). 1° no!! Regla de Saytzeff: se forma el = en el C + sustituido.	
Otros	$Cl > CBr > CCl$ + pequeño átomo \rightarrow ↑ energía de enlace \rightarrow + difícil romperlo \rightarrow - favorable EL.	
Disolvente	Polar prótico (con H^+ : disminuye el poder Nu-)	Polaridad no importante/ Polar aprótico.
Transp.	Sí (de H y CH_3)	No.
Estereoqui	No estereoespecífica	Eliminación anti

SN1	E1	SN2	E2
Nu/B débil (NH_3 , CH_3OH , H_2O)		Nu/B fuerte (OH^- , CH_3O^- , Br^- , NH_2^-)	
$C2^\circ$ y $C3^\circ$ ($C1^\circ$ no!)		$C1^\circ$ y $C2^\circ$	$C3^\circ$ y $C2^\circ$
↑básico o ↑temperatura \rightarrow + se favorece E1 y E2			

ADICIÓN

- Electrófilica** (alquenos y alquinos). La parte electrófila del reactivo inicia el ataque.

- Etapa lenta. E^+ ataca los e^- del doble/triple enlace \rightarrow se forma carbocatión
- Etapa rápida. El Nu- busca cargas +, se adiciona al carbocatión.

Regla de Markovnikov: el E^+ se adiciona en el C – sustituido (para formar el carbocatión + estable).

- Nucleófila** (grupos carbonilo) La parte nucleófila del reactivo inicia el ataque.

MEDIO BÁSICO

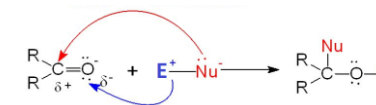
- Etapa lenta. Nu- cede sus e^- al δ^+ del C del grupo carbonilo y los e^- del doble enlace van al O.
- Etapa rápida. El E^+ busca cargas -, se adiciona al O $^-$.

Hidratación. Alqueno + $H_2O \rightarrow$ alcohol

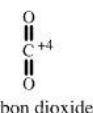
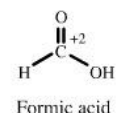
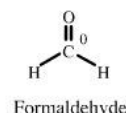
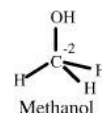
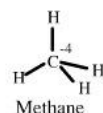
Alqueno + $HCN \rightarrow$ cianhidrina

- MEDIO ÁCIDO** (catalizador ácido)

- El H^+ se adiciona al O
- El Nu- se adiciona al C



REDOX: hay que saber calcular el estado de oxidación de los carbonos!!

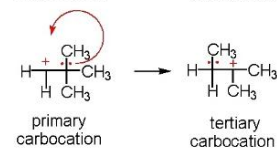
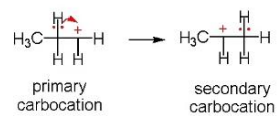
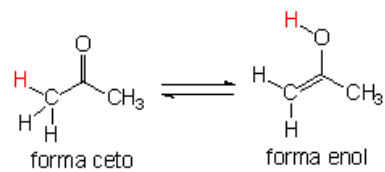


\rightarrow **Agentes oxidantes:** O_3 , MnO_4^- , CrO_3 , $[Cr_2O_7]^{2-}$

\rightarrow **Agentes reductores:** H_2/Pt (cat heterogéneo), $LiAlH_4$, H_2/Zn = hidrógeno nascente)

TRANSPOSICIÓN

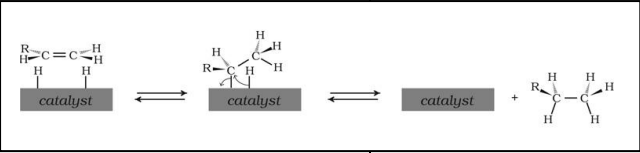
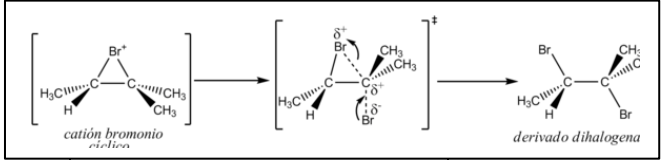
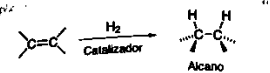
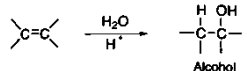
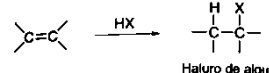
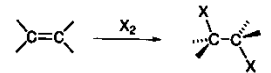
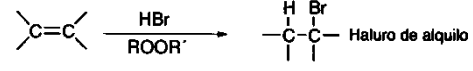
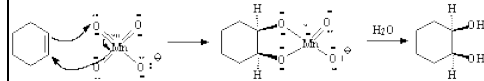
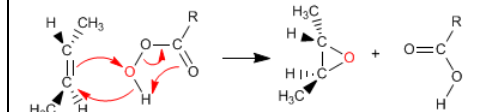
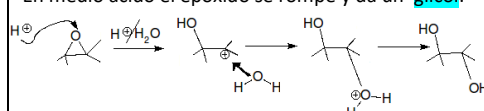
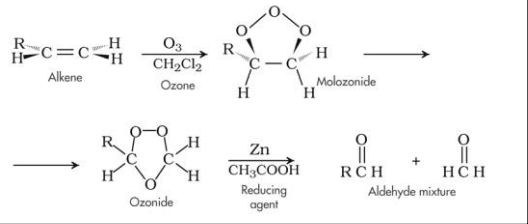
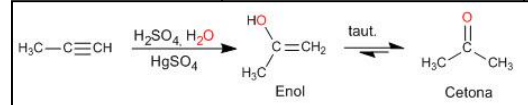

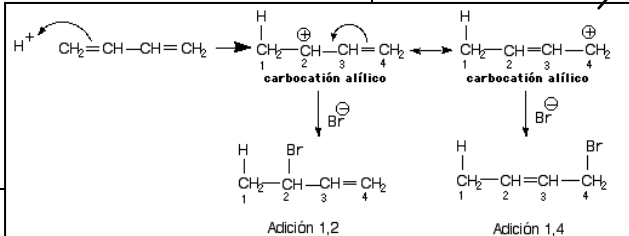
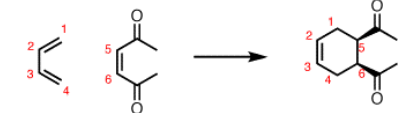
- **De H: (SN1, E1)**
- **De CH3 (SN1, E1)**
- **Tautomería cetoenólica.**

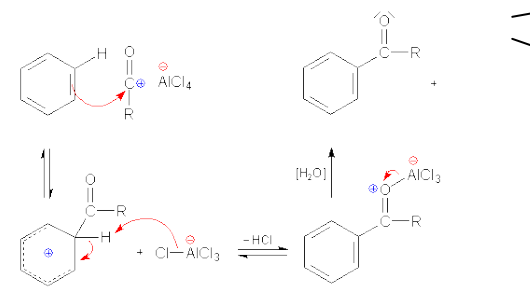
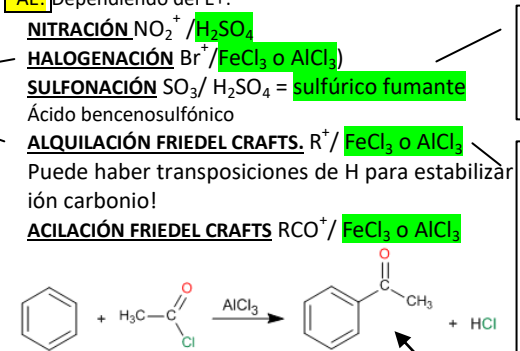
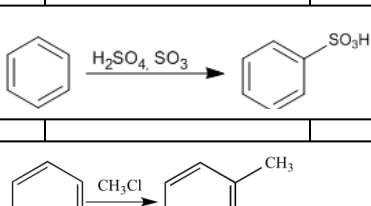
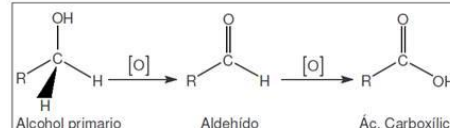
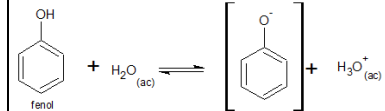
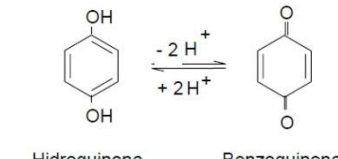


Etino + $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ 2-propenol

⇌eq (+ desplazado a la cetona que es + estable)

Etino + $\text{HgSO}_4 \rightarrow$ 2-propanona

	SUSTITUCIÓN	ELIMINACIÓN	ADICIÓN	REDUCCIÓN	OXIDACIÓN
ALCANOS/ CICLOALCANOS	HALOGENACIÓN: *SR $R-X + X_2 \rightarrow R-X + HX$ $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ *Reactividad relativa		Sólo cicloalcanos de 3 o 4 C (+ inestables): Ciclopropano + $H_2/cat \rightarrow$ propano Ciclobutano + $H_2/cat \rightarrow$ butano		COMBUSTIÓN: $C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O + e$ PIRÓLISIS: descomposición (pérdida de H) $CH_4 \rightarrow C(s) + 2H_2(g)$
ALQUENOS Y CICLOALQUENOS	  <div> Mecanismo para la ozonólisis: 1ª etapa: O_3 y frío. Se forma molozónido \rightarrow ozónido 2ª etapa: - si oxidante \rightarrow ácidos y cetonas - si reductor \rightarrow aldehídos y cetonas </div>		HIDROGENACIÓN: Adición sin. Catalizador: Ni/Pd/Pt  HIDRATACIÓN *AE, Markovnikov: H_2SO_4 diluido  HIDROHALOGENACIÓN *AE, Markovnikov  HALOGENACIÓN *AE, reacción anti Mezcla racémica.  ADICIÓN HX + PERÓXIDO *AR, Antimarkovnikov Peróxido (ROOR)  GRASAS $C=C + O_2 \rightarrow C-C$ (formación epóxidos lenta) $\rightarrow C-C \rightarrow$ reacción en cadena rápida \rightarrow	Reacción exotérmica: los calores de hidrogenación indican la estabilidad relativa del alqueno. \downarrow calor desprendido $\rightarrow \downarrow$ energía tiene el alqueno $\rightarrow \uparrow$ estabilidad del alqueno \uparrow estabilidad cuanto: <ul style="list-style-type: none"> \uparrow sustituido esté el alqueno Trans > cis 	MnO₄ Alqueno + $MnO_4^- \rightarrow$ glicol + MnO_2  MnO₄ / calor y H+ (rotura) C1º \rightarrow CO₂ C2º \rightarrow ácido carboxílico C3º \rightarrow cetona OZONOLISIS: [M*] 2ª etapa se puede usar un reductor (Zn/CH₃COOH o (CH₃)₂S) o un oxidante (H₂O₂): EPOXIDACIÓN. Peroxiácido (ej MCPBA) es el E+ Alqueno + peroxiácido \rightarrow epóxido + ácido  En medio ácido el epóxido se rompe y da un glicol : 
ALQUINOS TERMINALES Y NO TERMINALES			Todas las reacciones de alquenos HIDRATACIÓN. H_2SO_4/H_2O y $HgSO_4$ Tautomería cetoenólica, AE  Alquino + H_2/cat \rightarrow Alqueno \rightarrow alcano Catalizador heterogéneo: Pd/C o Pt Si se quiere sólo formar el alqueno): Alquino + H_2/catalizador Lindlar \rightarrow alqueno cis (adición sin) Cat Lindlar: Pd/BaSO₄- tratado con quinoleína Adición 1, 2: \downarrow Temp (control cinético) Adición 1, 4: \uparrow Temp (control termodinámico) Ya que A1,4 es + estable al estar el = + sustituido pero $E_{a1,2} < E_{a1,4}$ ADICIÓN DE DIELS-ALDERS. Dieno Conjugado + Dienófilo (alqueno o alquino = E+) \rightarrow ciclo o ciclo condensado 		MnO₄ caliente o O_3/H_2O_2 C1º \rightarrow CO₂ + ácido carboxílico C2º \rightarrow aldehído NUNCA CETONA!
SÓLO ALQUINOS TERMINALES	ácidos débiles Alquino terminal + $NH_2 Na^+ \leftrightarrow H^+ +$ alquiluro (Nu- y base muy fuerte!) 		Se facilita la adición: Si en el dieno conjugado hay sustituyentes activantes (M+) Si en el dienófilo hay sustituyentes desactivantes 		

DIENOS CONJUGADOS	El alquilo (Nu-) puede dar reacciones de SN2 (C1º), E2 (C2º/C3º o en el caso que el derivado halogenado esté muy sustituido) o E1.				
DERIVADOS AROMÁTICOS	<p>*SE Los ácidos de Lewis (FeCl₃ o AlCl₃) se utilizan para conseguir el carbocatión/electrófilo: Ej: Cl₂ + AlCl₃ → AlCl₄⁻ + Cl⁺ (tetracloro aluminato y cloronio)</p> 	<p>*AE: Dependiendo del E+:</p> <p>NITRACIÓN NO₂⁺ / H₂SO₄</p> <p>HALOGENACIÓN Br⁺ / FeCl₃ o AlCl₃</p> <p>SULFONACIÓN SO₃ / H₂SO₄ = sulfúrico fumante</p> <p>Ácido benenosulfónico</p> <p>ALQUILACIÓN FRIEDEL CRAFTS, R⁺ / FeCl₃ o AlCl₃</p> <p>Puede haber transposiciones de H para estabilizar ión carbonio!</p> <p>ACILACIÓN FRIEDEL CRAFTS RCO⁺ / FeCl₃ o AlCl₃</p> 			
DERIVADOS HALOGENADOS	<p>SN1 y SN2 + KOH + H₂O → alcohol + CH₃O → éter</p> <p>AMONIOLISIS NH₂⁺ Na⁺ / NH₃ + NH₃ → amina 1ª + NH₂R → amina 2ª + NH₂RR' → amina 3ª</p> <p>+ X⁻ → derivado distinto + H₂O → alcohol + CN⁻ → nitrilo + alquiluro → alquinos (elongación)</p>	<p>DESHIDROHALOGENACIÓN: RX → alqueno E1, E2 KOH / H₂O CH₃OH / H₂O CH₃O / CH₃OH</p> <p>ELIMINACIÓN DE X2 RX + Zn → alqueno E1, E2</p> <p>SINTESIS DE WURTZ RX + Na → 2xR + NaCl Se duplica el nº de carbonos ¡!!! Na metálico (no Na⁺)</p>	<p>Compete con la sustitución: La E se favorece: Si el disolvente es CH₃OH Base o Nu- fuerte (E2) Nu- débil (E1) ↑ Temp (es endotérmica) Cl- sólo da sustituciones Aunque el Nu- sea fuerte, si la base si es débil → SN2</p>	<p>En alquilación el R sustituido por efecto activante favorece nuevas alquilaciones, es difícil de controlar, por lo que se utiliza la acilación que da un compuesto menos reactivo al tener grupos desactivante.</p> <p>Si se quiere obtener el alcano, se trata el producto de la acilación con amalgama de Zn (Zn/Hg) en medio clorhídrico que es un reductor muy fuerte: Metilfenilcetona + Zn/Hg y HCl → propilbenceno</p>	<p>+ alcalino/alcalinotérreo en disolución APOLAR → magnesiano o reactivo de grignard (compuesto organometálico)</p> <p>CH₃Br $\xrightarrow{\text{Mg, éter}}$ CH₃MgBr Bromuro de metilmagnesio</p> <p>Para obtener el alcano se trata con agua: RMgX + H₂O → R + MgOH RMgX + R'X → RR' + X₂Mg</p>
ALCOHOLES	<p>ÁCIDO BASE R-OH + B fuerte → R-O⁻ (alcóxido)</p> <p>Reacción con metales alcalinos: R-OH + Na → R-O⁻ (alcóxido)</p> <p>Formación de ésteres: R-O⁻ + R' → R-O-R' éter</p> <p>SN1, SN2 ROH: + HX → RX + H₂O + PX₃, PX₅ → RX + ácido/H⁺ → éster + H₂O + R'-COX → R'-COOR + Ácido mineral → éter mineral</p>	<p>DESHIDRATACIÓN: INTRAMOLECULAR E1, E2 ROH + H⁺/calor → Alqueno + H₂O INTERMOLECULAR SN2 ROH (exceso) + H⁺ → éter</p>	<p>C1º ↓ Temp → éter (SN2) ↑ Temp → alqueno (E2) C2º y 3º → alqueno (E1)</p>	<p>Alcohol 1º → aldehído → ácido carboxílico Alcohol 2º → cetona</p>	<p>DESHIDROGENACIÓN: Cat: CuO</p> 
FENOLES	<p>Fenol= ácido débil ↔ base conjugada débil (ión fenóxido o fenolato)</p> 	<p>NUNCA SN del grupo OH Mismas reacciones que hidrocarburos aromáticos: SE OH- es un activante! Friedel Crafts, nitración...</p>	<p>ESTERIFICACIÓN Fenol + ácido carboxílico → éster (Se favorece en medio básico: NaOH) Fenóxido + RX → R-O-benceno</p>	<p>Si el fenol tiene grupos desactivantes (M-) favorece la ruptura entre el O-H → ↑ acidez Básico → Ácido Alcohol < metilfenol < fenol < nitrofenol</p>	<p>Fenol es un reductor, se oxida fácilmente</p> 

COMPUUESTOS CARBONILLO	CETONAS Y ALDEHIDOS	$\text{R}^1\text{-MgBr} \xrightarrow{\text{R}^2\text{-C(=O)-R}^3} \text{R}^2\text{-C(O-MgBr)-R}^3 \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{R}^2\text{-C(OH)-R}^3$ <p>1ª etapa Alcóxido 2ª etapa Alcohol</p>	<p>AN: Medio básico: (Nu⁻ fuerte) 2 etapas:</p> <p>ADICIÓN DE MAGNESIANO: éter anhidro Aldehído → alcohol 2º (excepto metanal → alcohol 1º) Cetona → alcohol 3º</p> <p>ADICIÓN DE CN⁻: se forman CIANHIDRINAS Cianhidrina + H₃O⁺ → AMIDA + H₂O → α-HIDROXIÁCIDOS</p>	<p>Aldehído + LiAlH₄ → alcohol 1º Cetona + LiAlH₄ → alcohol 2º -CO- + HCl/Ni → alcohol R-CO-R' + HCl/Zn → R-CH₂-R' (hidrógeno naciente) -CO- + NH₂-NH₂ → -CH₂-</p> <p>Aldehído + MnO₂ → Ácido carboxílico</p>	
		$\text{R-CHO} \xrightarrow{\text{CN}^-} \text{R-CH(OH)-CN} \xrightarrow{\text{H}_3\text{O}^+} \text{R-CH(OH)-COOH}$ <p>Cianhidrina α-Hidroxiácido</p>	<p>AN: Medio ácido (Nu- débil):</p> <p>HIDRATACIÓN: -CO+ H₂O → Glicoles (dioles)</p> <p>ADICIÓN DE ALCOHOL: -CO+ R'OH → hemiacetales</p> <p>ADICIÓN DE NH₂Z:</p> <p>$\text{R-C(=O)-R} + (\text{CH}_3)_3\text{C-NH}_2 \rightarrow \text{R-C(=N-C(CH}_3)_3\text{)-R}$ a 1º-amine imine</p> <p>$\text{R-C(=O)-R} + \text{HO-NH}_2 \rightarrow \text{R-C(=N-OH)-R}$ hydroxyl amine oxime</p> <p>$\text{R-C(=O)-R} + \text{H}_2\text{N-NH}_2 \rightarrow \text{R-C(=N-NH}_2\text{)-R}$ hydrazine hydrazone</p> <p>$\text{R-C(=O)-R} + \text{H}_2\text{N-NH-Ph} \rightarrow \text{R-C(=N-NH-Ph)-R}$ phenylhydrazine phenylhydrazone</p>	<p>$\text{R-CH=O} \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{R-CH(OH)-OH}$</p> <p>$\text{R-CH=O} \xrightleftharpoons[\text{CH}_3\text{OH}]{\text{H}^+} \text{R-CH(OH)-O-CH}_3$</p>	
			<p>CONDENSACIÓN ALDÓLICA: Aldehído en medio básico *AN: Es necesario un H en Cα (levemente ácido~ con cierta carga +)</p> <p>$\text{H}_3\text{C-C(=O)-CH}_2\text{-H} \xrightleftharpoons{\text{OH}^-} \text{H}_3\text{C-C(O}^-\text{)=CH}_2 \leftrightarrow \text{H}_3\text{C-C(=O)-CH}_2\text{-H}$</p> <p>Anión enolato</p> <p>$\text{H}_3\text{C-C(=O)-CH}_2\text{-H} + \text{H}_3\text{C-C(=O)-CH}_2\text{-H} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C-C(=O)-CH}_2\text{-C(O}^-\text{)-CH}_2\text{-H} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_3\text{C-C(=O)-CH}_2\text{-C(OH)-CH}_2\text{-H}$</p> <p>Se obtiene un hidroxialdehído</p>		
		<p>SN ácido + Cl₂SO → haluro de alquilo ácido + NH₃ → RCO-O-N + calor → amida ácido + NH₂R → amida 2º</p>	<p>ESTERIFICACIÓN ↔ SAPONIFICACIÓN: *AN: ácido + alcohol ↔ éster + H₂O</p> <p>$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>Ácido+ LiAlH₄ → alcohol 1º Ácido+ Cl₂S → haluro de alquilo + Hidruro → aldehído (ej hidruro de terbutóxido de aluminio) Ácido+ Hidruro → aldehído Ácido+ NH₃ → amida Ácido+ AlCl₃ → cetona</p>	<p>NO- máxima oxidación</p> <p>ÁCIDO BASE R-OOH + B fuerte → R-OO⁻ (sal) + H₂O Ej. KOH o NaOH</p>
ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS					
HALUROS ACILO	SN Ácidos, ésteres y aminas	$\text{R-COCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{R-COOH} + \text{HCl}$	$\text{R-COCl} + \text{R}'\text{-OH} \rightarrow \text{R-COO-R}' + \text{HCl}$	$\text{R-COCl} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{R-CONH}_2 + \text{NH}_4^+\text{Cl}^-$	
AMIDAS					Amida+ LiAlH₄ → amina
NITRILLO					Nitrilo + LiAlH₄ → amina HIDRATACIÓN: Nitrilo + H ₂ O/H ⁺
AMINAS	<p>SN2: AMONIOLISIS Amina+ haluro de alquilo → amina ACILACIÓN Amina+ haluro de alquilo → amida</p>	<p>NITROSACIÓN (HNO₂) Se forma el cation nitrosilo: NaNO₂ + HCl → ON⁺ + NaCl Amina 1ª + ON⁺ → RN⁺N Cl⁻ (Sal de diazonio) Amina 2ª + ON⁺ → RR'NNO (nitrosamina)</p>	<p>1ª etapa: Amina + ON⁺ → nitrosamina</p> <p>$\text{R}_2\text{N-H} + \text{N}^+\text{=O} \rightarrow \text{R}_2\text{N}^+\text{-N=O} \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{R}_2\text{N-N=O}$</p> <p>2ª etapa: Si amina 1ª + H⁺ → oxina</p> <p>$\text{R-NH}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{R-NH}_3^+$</p> <p>3ª etapa: en medio ácido, OH⁻ + H⁺ → H₂O y se forma la sal de diazonio</p> <p>$\text{R-NH}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{R-N}^+\text{≡N} + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>$\text{R-C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{R-C(OH)=NH} \rightleftharpoons \text{R-C(OH)-NH}_2 \xrightarrow{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} \text{R-C(=O)-OH}$</p> <p>ÁCIDO BASE R-NH₂ + H⁺ → R-NH₃⁺ (sal conjugada = alquilamonio) Equilibrio (son Nu⁻, y bases débiles): R-NH₂ + H₂O ↔ R-NH₃⁺ + OH⁻</p>	

