

Indice general

Prefacio III

Agradecimientos XXV

PARTE I LOS FUNDAMENTOS

1 Estructura y propiedades 1

- 1.1 Química orgánica 1
- 1.2 La teoría estructural 3
- 1.3 El enlace químico antes de 1926 3
- 1.4 Mecánica cuántica 5
- 1.5 Orbitales atómicos 6
- 1.6 Configuración electrónica. Principio de exclusión de Pauli 7
- 1.7 Orbitales moleculares 8
- 1.8 El enlace covalente 9
- 1.9 Orbitales híbridos: sp 11
- 1.10 Orbitales híbridos: sp^2 13
- 1.11 Orbitales híbridos: sp^3 15
- 1.12 Pares de electrones no compartidos 17
- 1.13 Fuerzas intramoleculares 20
- 1.14 Energía de disociación de enlace. Homólisis y heterólisis 21
- 1.15 Polaridad de los enlaces 23
- 1.16 Polaridad de las moléculas 23
- 1.17 Estructura y propiedades físicas 26
- 1.18 Punto de fusión 27
- 1.19 Fuerzas intermoleculares 28
- 1.20 Punto de ebullición 30
- 1.21 Solubilidad 31
- 1.22 Acidos y bases 33
- 1.23 Isomería 36

2 Metano *Energía de activación. Estado de transición* 39

- 2.1 Hidrocarburos 39
- 2.2 Estructura del metano 40
- 2.3 Propiedades físicas 41
- 2.4 Fuente 41
- 2.5 Reacciones 42

- 2.6 Oxidación. Calor de combustión 43
 - 2.7 Cloración: una reacción de sustitución 43
 - 2.8 Control de la cloración 44
 - 2.9 Reacción con otros halógenos: halogenación 45
 - 2.10 Reactividad relativa 45
 - 2.11 Mecanismos de reacción 46
 - 2.12 Mecanismo de la cloración. Radicales libres 46
 - 2.13 Reacciones en cadena 49
 - 2.14 Inhibidores 49
 - 2.15 Calor de reacción 50
 - 2.16 Energía de activación 51
 - 2.17 Avance de la reacción: cambios de energía 52
 - 2.18 Velocidad de reacción 55
 - 2.19 Velocidad relativa de reacción 58
 - 2.20 Reactividades relativas de los halógenos con el metano 59
 - 2.21 Mecanismo alternativo para la halogenación 61
 - 2.22 Estructura del radical metilo. Hibridación sp^2 64
 - 2.23 Estado de transición 65
 - 2.24 Reactividad y desarrollo del estado de transición 68
 - 2.25 Fórmula molecular: su importancia fundamental 69
 - 2.26 Análisis elemental cualitativo 69
 - 2.27 Análisis elemental cuantitativo: carbono, hidrógeno y halógeno 70
 - 2.28 Fórmula empírica 71
 - 2.29 Peso molecular. Fórmula molecular 72
- 3 Alcanos Sustitución por radicales libres 75**
- 3.1 Clasificación por estructura: la familia 75
 - 3.2 Estructura del etano 76
 - 3.3 Libre rotación en torno al enlace simple carbono-carbono. Conformaciones. Tensión torsional 77
 - 3.4 Propano y butanos 81
 - 3.5 Conformaciones del *n*-butano. Repulsión de Van der Waals 83
 - 3.6 Alcanos superiores. La serie homóloga 85
 - 3.7 Nomenclatura 85
 - 3.8 Grupos alquilo 86
 - 3.9 Nombres comunes de los alcanos 88
 - 3.10 Nombres IUPAC de alcanos 88
 - 3.11 Tipos de átomos de carbono e hidrógeno 90
 - 3.12 Propiedades físicas 90
 - 3.13 Fuente industrial 93
 - 3.14 Fuente industrial y preparación de laboratorio 94
 - 3.15 Preparación 95
 - 3.16 El reactivo de Grignard: un compuesto organometálico 97
 - 3.17 Acoplamiento de halogenuros de alquilo con compuestos organometálicos 99
 - 3.18 Reacciones 100
 - 3.19 Halogenación 101
 - 3.20 Mecanismo de la halogenación 103
 - 3.21 Orientación de la halogenación 105
 - 3.22 Reactividades relativas de los alcanos en la halogenación 107
 - 3.23 Facilidad de separación de átomos de hidrógeno. Energía de activación 108
 - 3.24 Estabilidad de radicales libres 109

- 3.25 Facilidad de formación de radicales libres 110
- 3.26 Estado de transición para la halogenación 111
- 3.27 Orientación y reactividad 112
- 3.28 Reactividad y selectividad 113
- 3.29 Ausencia de transposición en los radicales libres. Trazadores isotópicos 114
- 3.30 Combustión 116
- 3.31 Pirólisis: *cracking* 117
- 3.32 Determinación de la estructura 118
- 3.33 Análisis de los alcanos 119

4 Estereoquímica I. Estereoisómeros 123

- 4.1 Estereoquímica y estereoisomería 123
- 4.2 Número de isómeros y carbono tetraédrico 124
- 4.3 Actividad óptica. Luz polarizada en un plano 126
- 4.4 El polarímetro 126
- 4.5 Rotación específica 127
- 4.6 Enantiomería: el descubrimiento 128
- 4.7 Enantiomería y carbono tetraédrico 129
- 4.8 Enantiomería y actividad óptica 131
- 4.9 Pronóstico de la enantiomería. Quiralidad 131
- 4.10 El centro quiral 132
- 4.11 Enantiómeros 134
- 4.12 Modificación racémica 136
- 4.13 Actividad óptica: un estudio más detallado 137
- 4.14 Configuración 138
- 4.15 Especificación de la configuración: *R* y *S* 138
- 4.16 Reglas secuenciales 139
- 4.17 Diastereómeros 142
- 4.18 Estructuras *meso* 144
- 4.19 Especificación de la configuración: más de un centro quiral 146
- 4.20 Isómeros conformacionales 146
- 4.21 Reacciones que involucran estereoisómeros 148
- 4.22 Generación de un centro quiral. Síntesis y actividad óptica 149
- 4.23 Reacciones de moléculas quirales. Ruptura de enlaces 151
- 4.24 Reacciones de moléculas quirales. Correlación de configuraciones 152
- 4.25 Pureza óptica 154
- 4.26 Reacciones de moléculas quirales. Generación de un segundo centro quiral 154
- 4.27 Reacciones de moléculas quirales con reactivos ópticamente activos. Resolución 156
- 4.28 Reacciones de moléculas quirales. Mecanismo de la cloración por radicales libres 158

5 Halogenuros de alquilo Sustitución nucleofílica alifática 163

- 5.1 Química homolítica y heterolítica 163
- 5.2 Velocidad relativa de reacciones competitivas 164
- 5.3 Estructura de los halogenuros de alquilo. El grupo funcional 165
- 5.4 Clasificación y nomenclatura de halogenuros de alquilo 166
- 5.5 Alcoholes: breve introducción 167
- 5.6 Propiedades físicas de los halogenuros de alquilo 168
- 5.7 Preparación de halogenuros de alquilo 170

- 5.8 Reacciones de los halogenuros de alquilo. Sustitución nucleofílica alifática 172
- 5.9 Sustitución nucleofílica alifática. Nucleófilos y grupos salientes 175
- 5.10 Velocidad de reacción: efecto de la concentración. Cinética 178
- 5.11 Cinética de la sustitución nucleofílica alifática.
Reacciones de segundo y primer orden 179
- 5.12 Sustitución nucleofílica alifática: dualidad de mecanismos 180
- 5.13 Reacción S_N2 : mecanismo y cinética 182
- 5.14 Reacción S_N2 : estereoquímica. Inversión de la configuración 183
- 5.15 Reacción S_N2 : reactividad. Impedimento estérico 186
- 5.16 Reacción S_N1 : mecanismo y cinética. Etapa determinante de la velocidad 190
- 5.17 Carbocationes 192
- 5.18 Estructura de carbocationes 194
- 5.19 Reacción S_N1 : estereoquímica 195
- 5.20 Estabilidades relativas de carbocationes 198
- 5.21 Estabilización de carbocationes. Distribución de la carga. Efectos polares 200
- 5.22 Reacción S_N1 : reactividad. Facilidad de formación de carbocationes 201
- 5.23 Transposición de carbocationes 204
- 5.24 S_N2 contra S_N1 209
- 5.25 Reacción de alcoholes con halogenuros de hidrógeno. Catálisis ácida 212
- 5.26 Análisis de halogenuros de alquilo 216

6 Función del disolvente. *Enlace secundario* 220

- 6.1 Función del disolvente 220
- 6.2 Enlace secundario 221
- 6.3 Solubilidad: solutos no iónicos 223
- 6.4 Solubilidad: solutos iónicos. Disolventes próticos y apróticos.
Pares iónicos 225
- 6.5 Reacción S_N1 : función del disolvente. Enlaces ion-dipolo 230
- 6.6 Reacción S_N2 : función del disolvente. Disolventes próticos y apróticos 232
- 6.7 Reacción S_N2 : catálisis de transferencia de fase 235
- 6.8 S_N2 contra S_N1 : efecto del disolvente 238
- 6.9 Solvólisis. Ayuda nucleofílica del disolvente 239
- 6.10 El medio: un mensaje 243

7 Alquenos I. *Estructura y preparación Eliminación* 246

- 7.1 Hidrocarburos no saturados 246
- 7.2 Estructura del etileno. El doble enlace carbono-carbono 246
- 7.3 Propileno 248
- 7.4 Hibridación y tamaño orbital 249
- 7.5 Los butilenos 250
- 7.6 Isomería geométrica 251
- 7.7 Alquenos superiores 254
- 7.8 Nombres de los alquenos 255
- 7.9 Propiedades físicas 256
- 7.10 Fuente industrial 258
- 7.11 Preparación 258
- 7.12 Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo: eliminación 1,2 261
- 7.13 Cinética de la deshidrohalogenación. Dualidad del mecanismo 265
- 7.14 Mecanismo E2 266
- 7.15 Mecanismo E1 267

- 7.16 Evidencia para el mecanismo E2. Ausencia de transposición 268
- 7.17 Evidencia para el mecanismo E2. Efectos isotópicos 269
- 7.18 Evidencia para el mecanismo E2. Ausencia de intercambio de hidrógeno 271
- 7.19 Evidencia para el mecanismo E2. El efecto elemento 273
- 7.20 Reacción E2: orientación y reactividad 275
- 7.21 Evidencia para el mecanismo E1 278
- 7.22 Reacción E1: orientación 281
- 7.23 Eliminación: E2 contra E1 283
- 7.24 Eliminación contra sustitución 283
- 7.25 Deshidratación de alcoholes 286

8 Alquenos II. Reacciones del doble enlace carbono-carbono

Adición electrofílica y de radicales libres 293

- 8.1 Reacciones de los alquenos 293
- 8.2 Reacciones en el doble enlace carbono-carbono. Adición 293
- 8.3 Hidrogenación. Calor de hidrogenación 299
- 8.4 Calor de hidrogenación y estabilidad de los alquenos 302
- 8.5 Adición de los halógenos de hidrógeno. Regla de Markovnikov. Reacciones regioselectivas 303
- 8.6 Adición de bromuro de hidrógeno. Efecto del peróxido o efecto Karash 305
- 8.7 Adición del ácido sulfúrico 306
- 8.8 Adición de agua. Hidratación 307
- 8.9 Adición electrofílica: mecanismo 308
- 8.10 Adición electrofílica: transposiciones 310
- 8.11 Adición electrofílica: ausencia de intercambio de hidrógeno 311
- 8.12 Adición electrofílica: orientación y reactividad 312
- 8.13 Adición de halógenos 316
- 8.14 Mecanismo de la adición de halógenos 317
- 8.15 Formación de halohidrinas: adición de los elementos de los ácidos hipohalógenos 319
- 8.16 Adición de alquenos. Dimerización 321
- 8.17 Adición de alcanos. Alquilación 323
- 8.18 Adición de radicales libres. Mecanismo de la adición de HBr iniciada por peróxidos 325
- 8.19 Orientación de la adición de radicales libres. Factores polares 326
- 8.20 Otras adiciones de radicales libres 328
- 8.21 Polimerización de alquenos por medio de radicales libres 329
- 8.22 Hidroxilación. Formación de 1,2-dioles 331
- 8.23 Escisión: determinación de la estructura por degradación. Ozonólisis 332
- 8.24 Análisis de alquenos 334

9 Estereoquímica II. Reacciones estereoselectivas y estereoespecíficas 339

- 9.1 Química orgánica en tres dimensiones 339
- 9.2 Reacciones estereoselectivas 340
- 9.3 Reacciones estereoespecíficas 341
- 9.4 Estereoselectividad contra estereoespecificidad 344
- 9.5 Estereoquímica de la adición de halógenos a los alquenos. Adición *syn* y *anti* 344
- 9.6 Mecanismo de la adición de halógenos a los alquenos 348
- 9.7 Estereoquímica de la reacción E2. Eliminación *syn* y *anti* 353
- 9.8 Una mirada hacia adelante 357

10 Conjugación y resonancia Dienos 361

- 10.1 El doble enlace carbono-carbono como sustituyente 361
- 10.2 Halogenación de los alquenos por radicales libres: sustitución y adición 362
- 10.3 Sustitución en alquenos por radicales libres: orientación y reactividad 364
- 10.4 Sustitución en alquenos por radicales libres: transposición alílica 366
- 10.5 Simetría del radical alilo 367
- 10.6 Teoría de la resonancia 368
- 10.7 El radical alilo como híbrido de resonancia 369
- 10.8 Estabilidad del radical alilo 371
- 10.9 Descripción orbital del radical alilo 372
- 10.10 Aplicación de la teoría de la resonancia 374
- 10.11 Estabilización por resonancia de los radicales alquilo. Hiperconjugación 375
- 10.12 Cation alilo como híbrido de resonancia 376
- 10.13 Sustitución nucleofílica en sustratos alílicos: S_N1 . Reactividad. Transposición alílica 378
- 10.14 Estabilización de carbocationes: efecto de resonancia 381
- 10.15 Estabilización de carbocationes: función de los pares no compartidos 382
- 10.16 Estabilización por resonancia de cationes alquilo: hiperconjugación 385
- 10.17 Sustitución nucleofílica en sustratos alílicos: S_N2 386
- 10.18 Sustitución nucleofílica en sustratos vinílicos 386
- 10.19 Sustitución nucleofílica en sustratos vinílicos: cationes vinílicos 387
- 10.20 Dienos: estructura y propiedades 390
- 10.21 Estabilidad de dienos conjugados 391
- 10.22 Resonancia en dienos conjugados 392
- 10.23 Resonancia en alquenos. Hiperconjugación 394
- 10.24 Estabilidad de dienos y alquenos: una interpretación alternativa 395
- 10.25 Facilidad de formación de dienos conjugados: orientación de la eliminación 396
- 10.26 Adición electrofílica a dienos conjugados. Adición 1,4 396
- 10.27 Adición 1,2 contra 1,4. Velocidad contra equilibrio 399
- 10.28 Adición de radicales libres a dienos conjugados: orientación 401
- 10.29 Adición de radicales libres a dienos conjugados: reactividad 402
- 10.30 Polimerización de dienos por radicales libres. Caucho y sustitutos del caucho 403
- 10.31 Isopreno y la regla isoprénica 405
- 10.32 Análisis de dienos 406

11 Alquinos 410

- 11.1 Introducción 410
- 11.2 Estructura del acetileno. El triple enlace carbono-carbono 410
- 11.3 Alquinos superiores. Nomenclatura 413
- 11.4 Propiedades físicas de los alquinos 413
- 11.5 Fuente industrial del acetileno 413
- 11.6 Preparación de alquinos 414
- 11.7 Reacciones de alquinos 416
- 11.8 Reducción a alquenos 419
- 11.9 Adición electrofílica a alquinos 420
- 11.10 Hidratación de alquinos. Tautomería 420
- 11.11 Acidez de los alquinos. Acidos muy débiles 422
- 11.12 Reacciones de los acetiluros metálicos. Síntesis de alquinos 424

- 11.13 Formación de enlaces carbono-carbono.
Función de los compuestos organometálicos 424
- 11.14 Análisis de los alquinos 425

12 Hidrocarburos alicíclicos 428

- 12.1 Compuestos de cadena abierta y cíclicos 428
- 12.2 Nomenclatura 429
- 12.3 Fuente industrial 431
- 12.4 Preparación 432
- 12.5 Reacciones 433
- 12.6 Reacciones de compuestos de anillo pequeño.
Ciclopropano y ciclobutano 434
- 12.7 Teoría de las tensiones de Baeyer 435
- 12.8 Calores de combustión y estabildades relativas de los cicloalcanos 435
- 12.9 Descripción orbital de la tensión angular 438
- 12.10 Factores que afectan la estabilidad de las conformaciones 439
- 12.11 Conformaciones de los cicloalcanos 440
- 12.12 Enlaces ecuatoriales y axiales en el ciclohexano 445
- 12.13 Estereoisomería de los compuestos cíclicos: isómeros *cis* y *trans* 448
- 12.14 Estereoisomería de compuestos cíclicos. Análisis conformacional 451
- 12.15 Estereoquímica de la eliminación de compuestos alicíclicos 456
- 12.16 Carbenos. Metileno. Cicloadición 458
- 12.17 Adición de carbenos sustituidos. Eliminación 1,1 461
- 12.18 Análisis de los hidrocarburos alicíclicos 462

13 Aromaticidad *Benceno* 469

- 13.1 Compuestos alifáticos y aromáticos 469
- 13.2 Estructura del benceno 470
- 13.3 Fórmula molecular. Número de isómeros. Estructura de Kekulé 470
- 13.4 Estabilidad del anillo bencénico. Reacciones del benceno 472
- 13.5 Estabilidad del anillo bencénico.
Calores de hidrogenación y de combustión 474
- 13.6 Longitudes de los enlaces carbono-carbono del benceno 475
- 13.7 Estructura resonante del benceno 475
- 13.8 Descripción orbital del benceno 477
- 13.9 Representación del anillo bencénico 479
- 13.10 Carácter aromático. La regla $4n + 2$ de Hückel 480
- 13.11 Nomenclatura de los derivados del benceno 484
- 13.12 Análisis elemental cuantitativo: nitrógeno y azufre 486

14 Sustitución electrofílica aromática 490

- 14.1 Introducción 490
- 14.2 Efectos de grupos sustituyentes 492
- 14.3 Determinación de la orientación 493
- 14.4 Determinación de la reactividad relativa 494
- 14.5 Clasificación de grupos sustituyentes 495
- 14.6 Orientación en bencenos disustituidos 495
- 14.7 Orientación y síntesis 497
- 14.8 Mecanismo de la nitración 498
- 14.9 Mecanismo de la sulfonación 500

- 14.10 Mecanismo de la alquilación de Friedel-Crafts 501
- 14.11 Mecanismo de la halogenación 502
- 14.12 Desulfonación. Mecanismo de la protonación 502
- 14.13 Mecanismo de la sustitución electrofílica aromática: resumen 503
- 14.14 Mecanismo de la sustitución electrofílica aromática: dos etapas 504
- 14.15 Reactividad y orientación 508
- 14.16 Teoría de la reactividad 509
- 14.17 Teoría de la orientación 511
- 14.18 Liberación de electrones por resonancia 513
- 14.19 Efecto del halógeno en la sustitución electrofílica aromática 515
- 14.20 Relación con otras reacciones de carbocationes 517

15 **Compuestos aromáticos alifáticos.** *Arenos y sus derivados* 521

- 15.1 El anillo aromático como un sustituyente 521
- 15.2 Hidrocarburos aromáticos-alifáticos: arenos 522
- 15.3 Estructura y nomenclatura de los arenos y sus derivados 523
- 15.4 Propiedades físicas 525
- 15.5 Fuente industrial de los alquilbencenos 527
- 15.6 Preparación de alquilbencenos 528
- 15.7 Alquilación de Friedel-Crafts 529
- 15.8 Mecanismo de la alquilación de Friedel-Crafts 530
- 15.9 Limitaciones de la alquilación de Friedel-Crafts 533
- 15.10 Reacciones de los alquilbencenos 534
- 15.11 Oxidación de alquilbencenos 535
- 15.12 Sustitución electrofílica aromática en alquilbencenos 537
- 15.13 Halogenación de alquilbencenos: anillo contra cadena lateral 537
- 15.14 Halogenación de cadenas laterales de los alquilbencenos 538
- 15.15 Estabilización por resonancia del radical bencilo 540
- 15.16 Trifenilmetilo: un radical libre estable 542
- 15.17 Estabilidad del catión bencilo 546
- 15.18 Sustitución nucleofílica en sustratos bencilicos 547
- 15.19 Preparación de los alquencilbencenos. Conjugación con el anillo 549
- 15.20 Reacciones de alquencilbencenos 551
- 15.21 Adición a alquencilbencenos conjugados 552
- 15.22 Alquencilbencenos 553
- 15.23 Análisis de los arenos 553

16 **Espectroscopia y estructura** 559

- 16.1 Determinación de la estructura: métodos espectroscópicos 559
- 16.2 Espectro de masas 560
- 16.3 Espectro electromagnético 563
- 16.4 Espectro infrarrojo 564
- 16.5 Espectro ultravioleta 567
- 16.6 Espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) 568
- 16.7 RMN. Número de señales. Protones equivalentes y no equivalentes 570
- 16.8 RMN. Posiciones de las señales. Desplazamiento químico 572
- 16.9 RMN. Área de picos y contabilización de protones 577
- 16.10 RMN. Desdoblamiento de señales. Acoplamiento espín-espín 578
- 16.11 RMN. Constantes de acoplamiento 589
- 16.12 RMN. Espectros complejos. Marcaje con deuterio 591
- 16.13 Equivalencia de protones: un estudio más detallado 593

- 16.14 Espectroscopia RMN del carbono 13 (RMC) 597
- 16.15 RMC. Desdoblamiento 598
- 16.16 RMC. Desplazamiento químico 602
- 16.17 Espectro de resonancia del espín electrónico (RSE) 607
- 16.18 Análisis espectroscópico de los hidrocarburos. Espectros infrarrojos 608
- 16.19 Análisis espectroscópico de los hidrocarburos. RMN y RMC 609
- 16.20 Análisis espectroscópico de los halogenuros de alquilo 610

17 Alcoholes I. Preparación y propiedades físicas 621

- 17.1 Introducción 621
- 17.2 Estructura 622
- 17.3 Clasificación 622
- 17.4 Nomenclatura 623
- 17.5 Propiedades físicas 624
- 17.6 Fuente industrial 627
- 17.7 Alcohol etílico 630
- 17.8 Preparación de alcoholes 631
- 17.9 Oximercuración-desmercuración 634
- 17.10 Hidroboración-oxidación 636
- 17.11 Orientación y estereoquímica de la hidroboración 637
- 17.12 Mecanismo de la hidroboración 639
- 17.13 Aldehídos y cetonas: introducción 640
- 17.14 Síntesis de Grignard de los alcoholes 641
- 17.15 Productos de la síntesis de Grignard 643
- 17.16 Planificación de una síntesis de Grignard 645
- 17.17 Limitaciones de la síntesis de Grignard 645
- 17.18 Esteroides 646

18 Alcoholes II. Reacciones 652

- 18.1 Química del grupo $-OH$ 652
- 18.2 Reacciones 653
- 18.3 Ruptura del enlace $C-OH$ 656
- 18.4 Alcoholes como ácidos y bases 657
- 18.5 Formación de sulfonatos de alquilo 659
- 18.6 Oxidación de alcoholes 660
- 18.7 Síntesis de alcoholes 662
- 18.8 Síntesis con empleo de alcoholes 666
- 18.9 Análisis de alcoholes. Caracterización. Prueba del yodoformo 668
- 18.10 Análisis de 1,2-dioles. Oxidación con ácido peryódico 671
- 18.11 Análisis espectroscópico de alcoholes 672

19 Eteres y epóxidos 686

ETERES

- 19.1 Estructura y nomenclatura de los éteres 686
- 19.2 Propiedades físicas de los éteres 687
- 19.3 Fuentes industriales de los éteres. Deshidratación de alcoholes 688
- 19.4 Preparación de éteres 689
- 19.5 Preparación de éteres. Síntesis de Williamson 690
- 19.6 Preparación de éteres. Alcoximercuración-desmercuración 693

- 19.7 Reacciones de los éteres. Escisión por ácidos 694
- 19.8 Sustitución electrofílica de éteres aromáticos 695
- 19.9 Éteres cíclicos 696 -
- 19.10 Éteres corona. Relación anfitrión-huésped 697

EPOXIDOS

- 19.11 Preparación de epóxidos 700 -
- 19.12 Reacciones de epóxidos 702
- 19.13 Escisión de los epóxidos catalizada por ácidos. Hidroxilación *anti* 704
- 19.14 Escisión de los epóxidos catalizada por bases 705
- 19.15 Reacción del óxido de etileno con reactivos de Grignard 706
- 19.16 Orientación de la escisión de los epóxidos 707
- 19.17 Análisis de los éteres 709
- 19.18 Análisis espectroscópico de éteres 709

20 *Sinforia* Efectos de grupos vecinos.

Catálisis por complejos de metales de transición 719

- 20.1 *Sinforia* 719
- 20.2 Efectos de grupos vecinos: el descubrimiento. Estereoquímica 720
- 20.3 Efectos de grupos vecinos: ataque nucleofílico intramolecular 723
- 20.4 Efectos de grupos vecinos: velocidad de reacción. Ayuda anquimérica 726
- 20.5 Hidrogenación homogénea. Complejos de metales de transición 730
- 20.6 Estereoquímica de la hidrogenación homogénea: diastereoselectividad 735
- 20.7 Estereoquímica de la hidrogenación homogénea: enantioselectividad 738
- 20.8 El proceso *oxo* 740 -
- 20.9 Acción de las enzimas 742

21 Aldehídos y cetonas Adición nucleofílica 745

- 21.1 Estructura 745 -
- 21.2 Nomenclatura 746
- 21.3 Propiedades físicas 748
- 21.4 Preparación 749
- 21.5 Preparación de cetonas por acilación de Friedel-Crafts 754
- 21.6 Preparación de cetonas empleando compuestos organocúpricos 756
- 21.7 Reacciones. Adición nucleofílica 757
- 21.8 Oxidación 763
- 21.9 Reducción 764
- 21.10 Adición de reactivos de Grignard 766
- 21.11 Adición de cianuro 766
- 21.12 Adición de derivados del amoniaco 767
- 21.13 Adición de alcoholes. Formación de acetales 768
- 21.14 Reacción de Cannizzaro 771
- 21.15 Análisis de aldehídos y cetonas 773
- 21.16 Análisis espectroscópico de aldehídos y cetonas 773

22 Estereoquímica III. Ligantes y caras enantiotópicas y diastereotópicas 787

- 22.1 Introducción 787
- 22.2 Oxidación y reducción biológicas. Etanol y acetaldehído 788

- 22.3 Oxidación y reducción biológicas.
Experimentos utilizando deuterio como marcador 789
- 22.4 Oxidación y reducción biológicas. Estereoquímica 790
- 22.5 Ligantes enantiotópicos y diastereotópicos 793
- 22.6 Caras enantiotópicas y diastereotópicas 797
- 22.7 Origen de la enantioespecificidad 798

23 Acidos carboxílicos 802

- 23.1 Estructura 802 ~
- 23.2 Nomenclatura 804~
- 23.3 Propiedades físicas 806~
- 23.4 Sales de los ácidos carboxílicos 807
- 23.5 Fuente industrial 808
- 23.6 Preparación 809
- 23.7 Síntesis de Grignard 812
- 23.8 Síntesis mediante nitrilos 813
- 23.9 Reacciones 814
- 23.10 Ionización de los ácidos carboxílicos. Constante de acidez 818
- 23.11 Equilibrio 819
- 23.12 Acidez de ácidos carboxílicos 821
- 23.13 Estructura de iones carboxilato 822
- 23.14 Efecto de los sustituyentes sobre la acidez 824
- 23.15 Conversión a cloruros de ácido 826
- 23.16 Conversión a ésteres 826 ~
- 23.17 Conversión a amidas 829 ~
- 23.18 Reducción de ácidos a alcoholes 829 ~
- 23.19 Halogenación de los ácidos alifáticos. Ácidos sustituidos 830
- 23.20 Ácidos dicarboxílicos 831
- 23.21 Análisis de los ácidos carboxílicos. Equivalente de neutralización 833
- 23.22 Análisis espectroscópico de ácidos carboxílicos 834

24 Derivados funcionales de los ácidos carboxílicos

Sustitución nucleofílica del acilo 842

- 24.1 Estructura 842
- 24.2 Nomenclatura 843
- 24.3 Propiedades físicas 843
- 24.4 Sustitución nucleofílica del acilo. Papel del grupo carbonilo 844
- 24.5 Sustitución nucleofílica: alquilo contra acilo 848

CLORUROS DE ACIDO

- 24.6 Preparación de cloruros de ácidos 849
- 24.7 Reacciones de los cloruros de ácido 849
- 24.8 Conversión de los cloruros de ácido a derivados de ácido 851

ANHIDRIDOS DE ACIDO

- 24.9 Preparación de anhídridos de ácido 852
- 24.10 Reacciones de anhídridos de ácido 853

AMIDAS

- 24.11 Preparación de amidas 855
- 24.12 Reacciones de amidas 856
- 24.13 Hidrólisis de amidas 856
- 24.14 Imidas 857

ESTERES

- 24.15 Preparación de ésteres 858
- 24.16 Reacciones de ésteres 860
- 24.17 Hidrólisis alcalina de los ésteres 862
- 24.18 Hidrólisis ácida de los ésteres 866
- 24.19 Amonólisis de los ésteres 867
- 24.20 Transesterificación 867
- 24.21 Reacción de los ésteres con los reactivos de Grignard 868
- 24.22 Reducción de ésteres 869
- 24.23 Derivados funcionales del ácido carbónico 870
- 24.24 Análisis de los derivados de ácidos carboxílicos.
Equivalente de saponificación 873
- 24.25 Análisis espectroscópico de los derivados de ácidos carboxílicos 874

25 Carbaniones I *Condensaciones aldólicas y de Claisen* 889

- 25.1 Acidez de los hidrógenos α 889
- 25.2 Reacciones que implican carbaniones 891
- 25.3 Halogenación de cetonas promovida por bases 894
- 25.4 Halogenación de cetonas catalizada por ácidos. Enolización 896
- 25.5 Condensación aldólica 897
- 25.6 Deshidratación de productos aldólicos 899
- 25.7 Empleo de la condensación aldólica en síntesis 900
- 25.8 Condensación aldólica cruzada 902
- 25.9 Reacciones relacionadas con la condensación aldólica 903
- 25.10 Reacción de Wittig 904
- 25.11 Condensación de Claisen. Formación de β -cetoésteres 906
- 25.12 Condensación de Claisen cruzada 908

26 Aminas I. *Preparación y propiedades físicas* 914

- 26.1 Estructura 914
- 26.2 Clasificación 915
- 26.3 Nomenclatura 915
- 26.4 Propiedades físicas de las aminas 916
- 26.5 Sales de aminas 918
- 26.6 Estereoquímica del nitrógeno 919
- 26.7 Fuente industrial 921
- 26.8 Preparación 922
- 26.9 Reducción de nitrocompuestos 926
- 26.10 Amonólisis de halogenuros 927
- 26.11 Aminación reductiva 928
- 26.12 Degradación de amidas según Hofmann 930
- 26.13 Síntesis de aminas secundarias y terciarias 931
- 26.14 Aminas heterocíclicas 931

27 Aminas II. Reacciones 934

- 27.1 Reacciones 934
- 27.2 Basicidad de aminas. Constante de basicidad 938
- 27.3 Estructura y basicidad 939
- 27.4 Efecto de sustituyentes sobre la basicidad de aminas aromáticas 942
- 27.5 Sales de amonio cuaternarias. Metilación exhaustiva. Eliminación de Hofmann 943
- 27.6 Eliminación E2: orientación según Hofmann. El estado de transición E2 variable 945
- 27.7 Conversión de aminas a amidas sustituidas 947
- 27.8 Sustitución anular en las aminas aromáticas 950
- 27.9 Sulfonación de aminas aromáticas. Iones dipolares 952
- 27.10 Sulfanilamida. Las drogas sulfa 953
- 27.11 Reacciones de las aminas con el ácido nitroso 954
- 27.12 Sales de diazonio. Preparación y reacciones 956
- 27.13 Sales de diazonio. Reemplazo por halógeno. Reacción de Sandmeyer 959
- 27.14 Sales de diazonio. Reemplazo por $-\text{CN}$. Síntesis de los ácidos carboxílicos 960
- 27.15 Sales de diazonio. Reemplazo por $-\text{OH}$. Síntesis de fenoles 961
- 27.16 Sales de diazonio. Reemplazo por $-\text{H}$ 961
- 27.17 Síntesis con sales de diazonio 961
- 27.18 Copulación de sales de diazonio. Síntesis de azocompuestos 964
- 27.19 Análisis de aminas. Ensayo de Hinsberg 966
- 27.20 Análisis de amidas sustituidas 968
- 27.21 Análisis espectroscópico de aminas y amidas sustituidas 968

28 Fenoles 980

- 28.1 Estructura y nomenclatura 980
- 28.2 Propiedades físicas 981
- 28.3 Sales de fenoles 984
- 28.4 Fuente industrial 985
- 28.5 Preparación 986
- 28.6 Reacciones 987
- 28.7 Acidez de los fenoles 991
- 28.8 Formación de éteres. Síntesis de Williamson 993
- 28.9 Formación de ésteres. Transposición de Fries 994
- 28.10 Sustitución anular 995
- 28.11 Reacción de Kolbe. Síntesis de ácidos fenólicos 997
- 28.12 Reacción de Reimer-Tiemann. Síntesis de los aldehídos fenólicos. Diclorocarbeno 998
- 28.13 Análisis de los fenoles 999
- 28.14 Análisis espectroscópico de los fenoles 999

PARTE II TEMAS ESPECIALES**29 Halogenuros de arilo *Sustitución nucleofílica aromática* 1013**

- 29.1 Estructura 1013
- 29.2 Propiedades físicas 1014

- 29.3 Preparación 1015
- 29.4 Reacciones 1018
- 29.5 Baja reactividad de los halogenuros de arilo y vinilo 1019
- 29.6 Estructura de halogenuros de arilo y vinilo 1020
- 29.7 Sustitución nucleofílica aromática: desplazamiento bimolecular 1022
- 29.8 Mecanismo para el desplazamiento bimolecular en la sustitución nucleofílica aromática 1025
- 29.9 Reactividad en la sustitución nucleofílica aromática 1026
- 29.10 Orientación en la sustitución nucleofílica aromática 1027
- 29.11 Atracción de electrones por resonancia 1028
- 29.12 Pruebas para las dos etapas del desplazamiento bimolecular 1029
- 29.13 Sustitución nucleofílica: alifática y aromática 1031
- 29.14 Mecanismo de eliminación-adición para la sustitución nucleofílica aromática. Benceno 1032
- 29.15 Análisis de los halogenuros de arilo 1037

30 Carbaniones II *Síntesis malónica y acetoacética* 1042

- 30.1 Carbaniones en síntesis orgánica 1042
- 30.2 Síntesis malónica de ácidos carboxílicos 1043
- 30.3 Síntesis acetoacética de cetonas 1046
- 30.4 Descarboxilación de los ácidos β -cetónicos y malónicos 1049
- 30.5 Alquilación directa e indirecta de ésteres y cetonas 1050
- 30.6 Síntesis de ácidos y ésteres por medio de las 2-oxazolinas 1051
- 30.7 Síntesis organoboránica de ácidos y cetonas 1052
- 30.8 Alquilación de compuestos carbonílicos con enaminas 1054

31 Compuestos carbonílicos α,β -no saturados *Adición conjugada* 1061

- 31.1 Estructura y propiedades 1061
- 31.2 Preparación 1063
- 31.3 Interacción de grupos funcionales 1064
- 31.4 Adición electrofílica 1064
- 31.5 Adición nucleofílica 1066
- 31.6 Comparación de la adición nucleofílica y la electrofílica 1068
- 31.7 La adición de Michael 1069
- 31.8 La reacción de Diels-Alder 1072
- 31.9 Quinonas 1074

32 Transposiciones.

Carbono como vecino. Iones no clásicos 1082

- 32.1 Transposiciones: ataque nucleofílico intramolecular 1082
- 32.2 Transposición de Hofmann.
Migración a un nitrógeno deficiente en electrones 1083
- 32.3 Transposición de Hofmann. ¿Intra o intermolecular? 1085
- 32.4 Transposición de Hofmann. Estereoquímica en el grupo migratorio 1085
- 32.5 Transposición de Hofmann. Sincronización de los pasos 1086
- 32.6 Transposición de hidroperóxidos.
Migración a oxígeno deficiente en electrones 1088
- 32.7 Transposición de hidroperóxidos. Aptitud migratoria 1090

- 32.8 Transposición pinacólica.
Migración a un carbono deficiente en electrones 1091
- 32.9 Efectos de grupos vecinos: arilo vecino 1093
- 32.10 Efectos de grupos vecinos: carbono saturado vecino. Iones no clásicos 1097

33 Orbitales moleculares. Simetría orbital 1106

- 33.1 Teoría de los orbitales moleculares 1106
- 33.2 Ecuaciones de onda. Fase 1107
- 33.3 Orbitales moleculares. Método CLOA 1108
- 33.4 Orbitales enlazantes y antienlazantes 1109
- 33.5 Configuraciones de electrones de algunas moléculas 1111
- 33.6 Carácter aromático. La regla $4n + 2$ Hückel 1114
- 33.7 Simetría orbital y la reacción química 1119
- 33.8 Reacciones electrocíclicas 1120
- 33.9 Reacciones de cicloadición 1128
- 33.10 Reacciones sigmatrópicas 1134

34 Compuestos aromáticos polinucleares 1147

- 34.1 Compuestos aromáticos de anillos fusionados 1147

NAFTALENO

- 34.2 Nomenclatura de los derivados del naftaleno 1148
- 34.3 Estructura del naftaleno 1149
- 34.4 Reacciones del naftaleno 1151
- 34.5 Oxidación del naftaleno 1153
- 34.6 Reducción del naftaleno 1153
- 34.7 Deshidrogenación de compuestos hidroaromáticos. Aromatización 1154
- 34.8 Nitrición y halogenación del naftaleno 1157
- 34.9 Orientación de la sustitución electrofílica en el naftaleno 1158
- 34.10 Acilación del naftaleno según Friedel-Crafts 1159
- 34.11 Sulfonación del naftaleno 1160
- 34.12 Naftoles 1162
- 34.13 Orientación de la sustitución electrofílica en derivados del naftaleno 1163
- 34.14 Síntesis de derivados del naftaleno por cierre de anillos.
La síntesis de Haworth 1166

ANTRACENO Y FENANTRENO

- 34.15 Nomenclatura para derivados del antraceno y del fenantreno 1169
- 34.16 Estructura del antraceno y del fenantreno 1169
- 34.17 Reacciones del antraceno y del fenantreno 1170
- 34.18 Preparación de derivados del antraceno por cierre de anillos.
Antraquinonas 1173
- 34.19 Preparación de derivados del fenantreno por cierre de anillos 1175
- 34.20 Hidrocarburos carcinógenos. Oxidos de arenos 1177

35 Compuestos heterocíclicos 1184

- 35.1 Sistemas heterocíclicos 1184

ANILLOS DE CINCO ATOMOS

- 35.2 Estructura del pirrol, furano y tiofeno 1187
- 35.3 Fuente del pirrol, furano y tiofeno 1189
- 35.4 Sustitución electrofílica en el pirrol, furano y tiofeno.
Reactividad y orientación 1190
- 35.5 Heterociclos pentagonales saturados 1192

ANILLOS DE SEIS ATOMOS

- 35.6 Estructura de la piridina 1194
- 35.7 Fuente de compuestos piridínicos 1195
- 35.8 Reacciones de la piridina 1196
- 35.9 Sustitución electrofílica en la piridina 1196
- 35.10 Sustitución nucleofílica en la piridina 1197
- 35.11 Basicidad de la piridina 1199
- 35.12 Reducción de la piridina 1201

ANILLOS FUSIONADOS

- 35.13 Quinolina. La síntesis de Skraup 1202
- 35.14 Isoquinolina. La síntesis de Bischler-Napieralski 1204

36 Macromoléculas. Polímeros y polimerización 1211

- 36.1 Macromoléculas 1211
- 36.2 Polímeros y polimerización 1212
- 36.3 Polimerización vinílica por medio de radicales libres 1214
- 36.4 Copolimerización 1218
- 36.5 Polimerización iónica. Polímeros vivos 1222
- 36.6 Polimerización por coordinación 1224
- 36.7 Polimerización por reacción en etapas 1227
- 36.8 Estructura y propiedades de macromoléculas 1230

PARTE III BIOMOLECULAS

37 Grasas 1241

- 37.1 La química orgánica de las biomoléculas 1241
- 37.2 Ocurrencia y composición de las grasas 1243
- 37.3 Hidrólisis de grasas. Jabón. Micelas 1246
- 37.4 Grasas como fuentes de ácidos y alcoholes puros 1247
- 37.5 Detergentes 1248
- 37.6 Grasas no saturadas. Endurecimiento de aceites. Aceites secantes 1249
- 37.7 Fosfoglicéridos. Esteres fosfóricos 1250
- 37.8 Fosfolípidos y membranas celulares 1253

38 Carbohidratos I. Monosacáridos 1257

- 38.1 Introducción 1257
- 38.2 Definición y clasificación 1258
- 38.3 (+)-Glucosa: una aldohexosa 1258

- 38.4 (-)-Fructosa: una 2-cetohexosa 1260
- 38.5 Estereoisómeros de la (+)-glucosa.
Nomenclatura de los derivados de una aldosa 1261
- 38.6 Oxidación. Efecto del álcali 1263
- 38.7 Formación de osazonas. Epímeros 1265
- 38.8 Alargamiento de la cadena carbonada de aldosas.
La síntesis de Kiliani-Fischer 1266
- 38.9 Acortamiento de la cadena carbonada de aldosas.
La degradación de Ruff 1268
- 38.10 Conversión de una aldosa en su epímera 1269
- 38.11 Configuración de la (+)-glucosa. La prueba de Fischer 1269
- 38.12 Configuraciones de las aldosas 1274
- 38.13 Familias ópticas. D y L 1276
- 38.14 Acido tartárico 1278
- 38.15 Familias de aldosas. Configuración absoluta 1280
- 38.16 Estructura cíclica de la D-(+)-glucosa. Formación de glucósidos 1282
- 38.17 Configuración en torno al C-1 1287
- 38.18 Metilación 1289
- 38.19 Determinación del tamaño anular 1290
- 38.20 Conformación 1293

39 Carbohidratos II. Disacáridos y polisacáridos 1301

- 39.1 Disacáridos 1301
- 39.2 (+)-Maltosa 1301
- 39.3 (+)-Celobiosa 1304
- 39.4 (+)-Lactosa 1305
- 39.5 (+)-Sacarosa 1307
- 39.6 Polisacáridos 1308
- 39.7 Almidón 1309
- 39.8 Estructura de la amilosa. Análisis de grupos terminales 1309
- 39.9 Estructura de la amilopectina 1313
- 39.10 Ciclodextrinas 1315
- 39.11 Estructura de la celulosa 1317
- 39.12 Reacciones de la celulosa 1318
- 39.13 Nitrato de celulosa 1318
- 39.14 Acetato de celulosa 1318
- 39.15 Rayón. Celofán 1319
- 39.16 Eteres de la celulosa 1319

40 Aminoácidos y proteínas 1323

- 40.1 Introducción 1323
- 40.2 Estructura de los aminoácidos 1324
- 40.3 Aminoácidos como iones dipolares 1327
- 40.4 Punto isoeléctrico de los aminoácidos 1329
- 40.5 Configuración de los aminoácidos naturales 1330
- 40.6 Preparación de los aminoácidos 1331
- 40.7 Reacciones de los aminoácidos 1333
- 40.8 Péptidos. Geometría de la unión peptídica 1333

- 40.9 Determinación de la estructura de los péptidos. Análisis de residuos terminales. Hidrólisis parcial 1335
- 40.10 Síntesis de péptidos 1339
- 40.11 Proteínas. Clasificación y función. Desnaturalización 1342
- 40.12 Estructura de las proteínas 1343
- 40.13 Cadena peptídica 1343
- 40.14 Cadenas laterales. Punto isoelectrico. Electroforesis 1343
- 40.15 Proteínas conjugadas. Grupos prostéticos. Coenzimas 1344
- 40.16 Estructura secundaria de las proteínas 1346

41 Procesos bioquímicos *Biología molecular* 1356

- 41.1 Bioquímica, biología molecular y química orgánica 1356
- 41.2 Mecanismo de la acción enzimática. Quimotripsina 1357
- 41.3 La química orgánica de la visión 1362
- 41.4 La fuente de la energía biológica. La función del ATP 1363
- 41.5 Oxidación biológica de carbohidratos 1365
- 41.6 Mecanismo de una oxidación biológica 1367
- 41.7 Biosíntesis de ácidos grasos 1369
- 41.8 Nucleoproteínas y ácidos nucleicos 1371
- 41.9 Química y herencia. El código genético 1376

Lecturas sugeridas 1381

Respuestas a problemas 1393

Índice de materias 1413