

# Indice general

<b>Prefacio</b>	VII
<b>Agradecimientos</b>	XXIX

## PARTE I LOS FUNDAMENTOS

<b>1 Estructura y propiedades</b>	<b>1</b>
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	5
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	19
1.14 Energía de disociación de enlace. Homólisis y heterólisis	20
1.15 Polaridad de enlaces	22
1.16 Polaridad de moléculas	23
1.17 Estructura y propiedades físicas	26
1.18 Punto de fusión	26
1.19 Fuerzas intermoleculares	28
1.20 Punto de ebullición	29
1.21 Solubilidad: solutos no iónicos	31
1.22 Solubilidad: solutos iónicos. Disolventes próticos y apróticos. Pares iónicos	33
1.23 Acidos y bases	37
1.24 Isomería	40



<b>2</b>	<b>Metano</b>	<i>Energía de activación. Estado de transición</i>	<b>43</b>
2.1	Hidrocarburos		43
2.2	Estructura del metano		43
2.3	Propiedades físicas y		44
2.4	Fuente		45
2.5	Reacciones		45
2.6	Oxidación. Calor de combustión		46
2.7	Cloración: una reacción de sustitución		47
2.8	Control de la cloración		47
2.9	Reacción con otros halógenos: halogenación		48
2.10	Reactividad relativa		49
2.11	Mecanismos de reacción		49
2.12	Mecanismo de la cloración. Radicales libres		50
2.13	Reacciones en cadena		52
2.14	Inhibidores		53
2.15	Calor de reacción		54
2.16	Energía de activación		55
2.17	Avance de la reacción: cambios de energía		56
2.18	Velocidad de reacción		59
2.19	Velocidad relativa de reacción		62
2.20	Reactividades relativas de los halógenos con el metano		63
2.21	Mecanismo alternativo para la halogenación		66
2.22	Estructura del radical metilo. Hibridación $sp^2$		68
2.23	Estado de transición		70
2.24	Reactividad y desarrollo del estado de transición		72
2.25	Fórmula molecular: su importancia fundamental		73
2.26	Análisis elemental cualitativo		74
2.27	Análisis elemental cuantitativo: carbono, hidrógeno y halógeno		75
2.28	Fórmula empírica		75
2.29	Peso molecular. Fórmula molecular		76
<b>3</b>	<b>Alcanos</b>	<i>Sustitución por radicales libres</i>	<b>79</b>
3.1	Clasificación por estructura: la familia		79
3.2	Estructura del etano		79
3.3	Libre rotación en torno al enlace simple carbono-carbono. Conformaciones. Tensión torsional		80
3.4	Propano y butanos		82
3.5	Conformaciones del <i>n</i> -butano. Repulsión de van der Waals		84
3.6	Alcanos superiores. La serie homóloga		86
3.7	Nomenclatura		86
3.8	Grupos alquilo		87
3.9	Nombres comunes de los alcanos		89
3.10	Nombres IUPAC de alcanos		89
3.11	Tipos de átomos de carbono e hidrógeno		91
3.12	Propiedades físicas		91
3.13	Fuente industrial		92
3.14	Fuente industrial <i>versus</i> 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	101
3.19	Halogenación	102
3.20	Mecanismo de la halogenación	104
3.21	Orientación de la halogenación	105
3.22	Reactividades relativas de los alcanos en la halogenación	108
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	111
3.26	Estado de transición para la halogenación	112
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: <i>cracking</i>	118
3.32	Determinación de la estructura	118
3.33	Análisis de los alcanos	119
<b>4</b>	<b>Estereoquímica</b>	<b>123</b>
4.1	Estereoquímica y estereoisomería	123
4.2	Número de isómeros y carbono tetraédrico	124
4.3	Actividad óptica. Luz polarizada en un plano	125
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	130
4.9	Pronóstico de la enantiomería. Quiralidad	131
4.10	El centro quiral	132
4.11	Enantiómeros	134
4.12	Modificación racémica	135
4.13	Actividad óptica: un estudio más detallado	136
4.14	Configuración	137
4.15	Especificación de la configuración: <i>R</i> y <i>S</i>	138
4.16	Reglas secuenciales	139
4.17	Diastereómeros	141
4.18	Estructuras <i>meso</i>	143
4.19	Especificación de la configuración: más de un centro quiral	145
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	150
4.24	Reacciones de moléculas quirales. Relación de configuraciones	151
4.25	Pureza óptica	153
4.26	Reacciones de moléculas quirales. Generación de un segundo centro quiral	154
4.27	Formación de enantiómeros y diastereómeros: un estudio más detallado	155
4.28	Reacciones de moléculas quirales con reactivos ópticamente activos. Resolución	157



4.29	Reacciones de moléculas quirales. Mecanismo de la cloración por radicales libres	159
<b>5</b>	<b>Compuestos alicíclicos</b> <i>Cicloalcanos</i>	<b>164</b>
5.1	Compuestos de cadena abierta y cíclicos	164
5.2	Nomenclatura	165
5.3	Fuente industrial	166
5.4	Preparación	167
5.5	Reacciones	168
5.6	Reacciones de compuestos de anillo pequeño. Ciclopropano y ciclobutano	169
5.7	Teoría de las tensiones de Baeyer	170
5.8	Calores de combustión y estabilidades relativas de los cicloalcanos	170
5.9	Descripción orbital de la tensión angular	172
5.10	Factores que afectan la estabilidad de las conformaciones	174
5.11	Conformaciones de los cicloalcanos	174
5.12	Enlaces ecuatoriales y axiales en el ciclohexano	178
5.13	Estereoisomería de los compuestos cíclicos: isómeros <i>cis</i> y <i>trans</i>	181
5.14	Estereoisomería de compuestos cíclicos. Análisis conformacional	183
5.15	Análisis de los cicloalcanos	188
<b>6</b>	<b>Halogenuros de alquilo</b> <i>Sustitución nucleofílica alifática</i>	<b>191</b>
6.1	Química homolítica y heterolítica	191
6.2	Velocidad relativa de reacciones competitivas	192
6.3	Estructura de los halogenuros de alquilo y alcoholes. El grupo funcional	193
6.4	Clasificación y nomenclatura de halogenuros de alquilo	194
6.5	Clasificación y nomenclatura de los alcoholes	195
6.6	Propiedades físicas de los halogenuros de alquilo	196
6.7	Propiedades físicas de los alcoholes	198
6.8	Alcoholes como ácidos y bases	199
6.9	Preparación de halogenuros de alquilo	200
6.10	Reacciones de los halogenuros de alquilo. Sustitución nucleofílica alifática	202
6.11	Sustitución nucleofílica alifática. Nucleófilos y grupos salientes	206
6.12	Velocidad de reacción: efecto de la concentración. Cinética	210
6.13	Cinética de la sustitución nucleofílica alifática. Reacciones de segundo y primer orden	211
6.14	Sustitución nucleofílica alifática: dualidad de mecanismos	212
6.15	Reacción $S_N2$ : mecanismo y cinética	213
6.16	Reacción $S_N2$ : estereoquímica. Inversión de la configuración	214
6.17	Reacciones estereoespecíficas y estereoselectivas	217
6.18	Reacción $S_N2$ : reactividad. Impedimento estérico	220
6.19	Reacción $S_N1$ : mecanismo y cinética. Etapa determinante de la velocidad	222
6.20	Carbocationes	224
6.21	Estructura de carbocationes	226
6.22	Reacción $S_N1$ : estereoquímica	227
6.23	Estabilidades relativas de carbocationes	230
6.24	Estabilización de carbocationes. Acomodación de la carga. Efectos polares	232
6.25	Reacción $S_N1$ : reactividad. Facilidad de formación de carbocationes	234
6.26	Transposición de carbocationes	237



6.27	Reacción $S_N1$ : papel del disolvente. Enlaces ion-dipolo	243
6.28	Reacción $S_N2$ : papel del disolvente. Disolventes próticos y apróticos	246
6.29	Reacción $S_N2$ : catálisis de transferencia de fase	249
6.30	$S_N2$ <i>contra</i> $S_N1$	251
6.31	Solvólisis. Ayuda nucleofílica por el disolvente	254
6.32	Reacción de alcoholes con halogenuros de hidrógeno	258
6.33	Análisis de halogenuros de alquilo	262
<b>7</b>	<b>Alquenos I. Estructura y preparación</b> <i>Eliminación</i>	<b>267</b>
7.1	Hidrocarburos no saturados	267
7.2	Estructura del etileno. El doble enlace carbono-carbono	267
7.3	Propileno	269
7.4	Hibridación y tamaño orbital	269
7.5	Los butilenos	270
7.6	Isomería geométrica	272
7.7	Alquenos superiores	276
7.8	Nombres de los alquenos	276
7.9	Propiedades físicas	278
7.10	Fuente industrial	280
7.11	Preparación	280
7.12	Deshidrohalogenación de halogenuros de alquilo: eliminación 1,2	283
7.13	Cinética de la deshidrohalogenación. Dualidad del mecanismo	288
7.14	Mecanismo E2	288
7.15	Mecanismo E1	289
7.16	Eliminación por la vía de carbaniones	290
7.17	Evidencia para el mecanismo E2. Ausencia de transposición	294
7.18	Evidencia para el mecanismo E2. Efectos isotópicos	294
7.19	Evidencia para el mecanismo E2. Ausencia de intercambio de hidrógeno	297
7.20	Evidencia para el mecanismo E2. El efecto elemento	298
7.21	Reacción E2: orientación y reactividad	299
7.22	Reacción E2: estereoquímica. Eliminación <i>syn</i> y <i>anti</i>	302
7.23	Mecanismo E2: estereoquímica. Efectos conformacionales	308
7.24	Evidencia para el mecanismo E1	310
7.25	Reacción E1: orientación	313
7.26	Eliminación: E2 <i>contra</i> E1	314
7.27	Eliminación <i>contra</i> sustitución	315
7.28	Deshidratación de alcoholes	318
<b>8</b>	<b>Alquenos II. Relaciones del doble enlace carbono-carbono</b> <i>Adición electrofílica y de radicales libres</i>	<b>326</b>
8.1	Reacciones de los alquenos	326
8.2	Reacciones en el doble enlace carbono-carbono. Adición	326
8.3	Hidrogenación. Calor de hidrogenación	332
8.4	Calor de hidrogenación y estabilidad de los alquenos	334
8.5	Hidrogenación homogénea. Complejos de metales de transición	336
8.6	Estereoquímica de la hidrogenación homogénea: diastereoselectividad. Adición <i>syn</i> y <i>anti</i>	340
8.7	Estereoquímica de la hidrogenación homogénea: enantioselectividad	343



8.8	Adición de halogenuros de hidrógeno. Regla de Markovnikov. Reacciones regioselectivas	346
8.9	Adición de bromuro de hidrógeno. Efecto peróxido	348
8.10	Adición del ácido sulfúrico	350
8.11	Adición de agua. Hidratación	351
8.12	Adición electrofílica: mecanismo	351
8.13	Adición electrofílica: transposiciones	353
8.14	Adición electrofílica: ausencia de intercambio de hidrógeno	355
8.15	Adición electrofílica: orientación y reactividad	356
8.16	Adición de halógenos	359
8.17	Mecanismo de la adición de halógenos	360
8.18	Estereoquímica de la adición de halógenos	362
8.19	Formación de halohidrinas: adición de los elementos de los ácidos hipohalogenosos	368
8.20	Adición de alquenos. Dimerización	371
8.21	Adición de alcanos. Alquilación	372
8.22	Adición de radicales libres. Mecanismo de la adición de HBr iniciada por peróxidos	374
8.23	Orientación de la adición de radicales libres. Factores polares	375
8.24	Otras adiciones de radicales libres	378
8.25	Adición de carbenos. Cicloadición	379
8.26	Adición de carbenos sustituidos. Eliminación 1,1	382
8.27	Hidroxilación. Formación de 1,2-dioles	384
8.28	Escisión: determinación de la estructura por degradación. Ozonólisis	385
8.29	Análisis de alquenos	387
<b>9</b>	<b>Conjugación y resonancia Dienes</b>	<b>395</b>
9.1	El doble enlace carbono-carbono como sustituyente	395
9.2	Halogenación de los alquenos por radicales libres: sustitución <i>contra</i> adición	396
9.3	Sustitución en alquenos por radicales libres: orientación y reactividad	398
9.4	Sustitución en alquenos por radicales libres: transposición alílica	400
9.5	Simetría del radical alilo	401
9.6	Teoría de la resonancia	402
9.7	El radical alilo como híbrido de resonancia	402
9.8	Estabilidad del radical alilo	405
9.9	Descripción orbital del radical alilo	405
9.10	Aplicación de la teoría de la resonancia	407
9.11	Estabilización por resonancia de los radicales alquilo. Hiperconjugación	408
9.12	Catión alilo como híbrido de resonancia	410
9.13	Sustitución nucleofílica en sustratos alílicos: S <sub>N</sub> 1. Reactividad. Transposición alílica	411
9.14	Estabilización de carbocationes: efecto de resonancia	414
9.15	Estabilización de carbocationes: papel de los pares no compartidos	415
9.16	Estabilización por resonancia de cationes alquilo: hiperconjugación	418
9.17	Sustitución nucleofílica en sustratos alílicos: S <sub>N</sub> 2	419
9.18	Sustitución nucleofílica en sustratos vinílicos	419
9.19	Sustitución vinílica en sustratos vinílicos: cationes vinílicos	420
9.20	Dienes: estructura y propiedades	424



9.21	Estabilidad de dienos conjugados	425
9.22	Resonancia en dienos conjugados	426
9.23	Resonancia en alquenos. Hiperconjugación	427
9.24	Estabilidad de dienos y alquenos: una interpretación alternativa	428
9.25	Facilidad de formación de dienos conjugados: orientación de la eliminación	429
9.26	Adición electrofílica a dienos conjugados. Adición 1,4	430
9.27	Adición 1,2 <i>contra</i> 1,4. Velocidad <i>contra</i> equilibrio	432
9.28	Adición de radicales libres a dienos conjugados: orientación	434
9.29	Adición de radicales libres a dienos conjugados: reactividad	435

POLIMEROS Y POLIMERIZACION

9.30	Macromoléculas	436
9.31	Polimerización de alquenos por medio de radicales libres	438
9.32	Polimerización de dienos por radicales libres. Caucho y sustitutos del caucho	439
9.33	Isopreno y la regla isoprénica	441
9.34	Copolimerización	442
9.35	Polimerización iónica	443
9.36	Polimerización por coordinación	444
9.37	Estructura y propiedades de macromoléculas	447
9.38	Análisis de dienos	451

**10 Alcoholes I. Preparación y propiedades físicas** **457**

10.1	Introducción	457
10.2	Estructura, clasificación y nomenclatura	457
10.3	Propiedades físicas	458
10.4	Fuente industrial	461
10.5	Alcohol etílico	466
10.6	Preparación de alcoholes	467
10.7	Oximercuración-desmercuración	470
10.8	Hidrobtoración-oxidación	471
10.9	Orientación y estereoquímica de la hidrobtoración	472
10.10	Mecanismo de la hidrobtoración	474
10.11	Aldehídos y cetonas: introducción	476
10.12	Síntesis de Grignard de los alcoholes	477
10.13	Productos de la síntesis de Grignard	478
10.14	Formación de enlaces carbono-carbono. Papel desempeñado por los compuestos organometálicos	479
10.15	Planificación de una síntesis de Grignard	480
10.16	Limitaciones de la síntesis de Grignard	481
10.17	Esteroides	482

**11 Alcoholes II. Reacciones** **487**

11.1	Química del grupo —OH	487
11.2	Reacciones	487
11.3	Ruptura del enlace C—OH	491
11.4	Efectos de grupos vecinos: el descubrimiento. Estereoquímica	492
11.5	Efectos de grupos vecinos: ataque nucleofílico intramolecular	495



11.6	Efectos de grupos vecinos: velocidad de reacción. Ayuda anquímica	497
11.7	Alcoholes como ácidos y bases	502
11.8	Formación de sulfonatos de alquilo	504
11.9	Oxidación de alcoholes	505
11.10	Oxidación biológica del etanol	506
11.11	Ligantes y caras enantiotópicas y diastereotópicas	512
11.12	Síntesis de alcoholes	518
11.13	Síntesis con empleo de alcoholes	521
11.14	Análisis de alcoholes. Caracterización. Prueba del yodoformo	523
11.15	Análisis de 1,2-dioles. Oxidación con ácido peryódico	525
<b>12</b>	<b>Eteres y epóxidos</b>	<b>533</b>
	ETERES	
12.1	Estructura y nomenclatura de los éteres	533
12.2	Propiedades físicas de los éteres	534
12.3	Fuentes industriales de los éteres. Deshidratación de alcoholes	534
12.4	Preparación de éteres	536
12.5	Preparación de éteres. Síntesis de Williamson	537
12.6	Preparación de éteres. Alcoximercuración-desmercuración	538
12.7	Reacciones de los éteres. Escisión por ácidos	539
12.8	Eteres cíclicos	541
12.9	Eteres corona. Relación anfitrión-huésped	542
	EPOXIDOS	
12.10	Preparación de epóxidos	544
12.11	Reacciones de epóxidos	546
12.12	Escisión catalizada por ácidos de los epóxidos. Hidroxilación <i>anti</i>	548
12.13	Escisión catalizada por bases de los epóxidos	550
12.14	Reacción del óxido de etileno con reactivos de Grignard	551
12.15	Orientación de la escisión de los epóxidos	551
12.16	Análisis de los éteres	553
<b>13</b>	<b>Alquinos</b>	<b>556</b>
13.1	Introducción	556
13.2	Estructura del acetileno. El triple enlace carbono-carbono	556
13.3	Alquinos superiores. Nomenclatura	558
13.4	Propiedades físicas de los alquinos	559
13.5	Fuente industrial del acetileno	559
13.6	Preparación de alquinos	560
13.7	Reacciones de alquinos	561
13.8	Reducción a alquenos	564
13.9	Adición electrofílica a alquinos	565
13.10	Hidratación de alquinos. Tautomería	566
13.11	Acidez de los alquinos	567
13.12	Reacciones de los acetiluros metálicos	569
13.13	Análisis de los alquinos	570
<b>14</b>	<b>Aromaticidad Benceno</b>	<b>574</b>
14.1	Compuestos alifáticos y aromáticos	574
14.2	Estructura del benceno	575



14.3	Fórmula molecular. Número de isómeros. Estructura de Kekulé	575
14.4	Estabilidad del anillo bencénico. Reacciones del benceno	577
14.5	Estabilidad del anillo bencénico. Calores de hidrogenación y de combustión	579
14.6	Longitudes de los enlaces carbono-carbono del benceno	580
14.7	Estructura resonante del benceno	580
14.8	Descripción orbital del benceno	581
14.9	Representación del anillo bencénico	584
14.10	Carácter aromático. La regla $4n + 2$ de Hückel	584
14.11	Nomenclatura de los derivados del benceno	588
14.12	Análisis elemental cuantitativo: nitrógeno y azufre	590
<b>15</b>	<b>Sustitución aromática electrofílica</b>	<b>594</b>
15.1	Introducción	594
15.2	Efectos de grupos sustituyentes	596
15.3	Determinación de la orientación	597
15.4	Determinación de la reactividad relativa	598
15.5	Clasificación de grupos sustituyentes	599
15.6	Orientación en bencenos disustituídos	599
15.7	Orientación y síntesis	601
15.8	Mecanismo de la nitración	602
15.9	Mecanismo de la sulfonación	604
15.10	Mecanismo de la alquilación de Friedel-Crafts	605
15.11	Mecanismo de la halogenación	606
15.12	Desulfonación. Mecanismo de la protonación	606
15.13	Mecanismo de la sustitución aromática electrofílica: resumen	607
15.14	Mecanismo de la sustitución aromática electrofílica: dos etapas	608
15.15	Reactividad y orientación	612
15.16	Teoría de la reactividad	613
15.17	Teoría de la orientación	615
15.18	Liberación de electrones por resonancia	617
15.19	Efecto del halógeno en la sustitución aromática electrofílica	619
15.20	Relación con otras reacciones de carbocationes	621
<b>16</b>	<b>Compuestos aromáticos alifáticos. Arenos y sus derivados</b>	<b>625</b>
16.1	El anillo aromático como un sustituyente	625
16.2	Hidrocarburos aromáticos-alifáticos: arenos	625
16.3	Estructura y nomenclatura de los arenos y sus derivados	626
16.4	Propiedades físicas	628
16.5	Fuente industrial de los alquilbencenos	630
16.6	Preparación de alquilbencenos	631
16.7	Alquilación de Friedel-Crafts	632
16.8	Mecanismo de la alquilación de Friedel-Crafts	633
16.9	Limitaciones de la alquilación de Friedel-Crafts	635
16.10	Reacciones de los alquilbencenos	636
16.11	Oxidación de alquilbencenos	638
16.12	Sustitución aromática electrofílica en alquilbencenos	639
16.13	Halogenación de alquilbencenos: anillo <i>contra</i> cadena lateral	640
16.14	Halogenación de cadenas laterales de los alquilbencenos	641



16.15	Estabilización por resonancia del radical bencilo	643
16.16	Trifenilmetilo: un radical libre estable	645
16.17	Estabilidad del catión bencilo	649
16.18	Sustitución nucleofílica en sustratos bencílicos	650
16.19	Síntesis de derivados alquilbencénicos	652
16.20	Efectos de grupos vecinos: arilo vecino	654
16.21	Efectos de grupos vecinos: carbono saturado vecino. Iones no clásicos	657
16.22	Efectos de grupos vecinos: alquilo vecino e hidrógeno vecino	661
16.23	Preparación de los alquenilbencenos. Conjugación con el anillo	663
16.24	Reacciones de alquenilbencenos	664
16.25	Adición a alquenilbencenos conjugados	665
16.26	Alquinilbencenos	666
16.27	Análisis de los arenos	666
<b>17</b>	<b>Espectroscopia y estructura</b>	<b>674</b>
17.1	Determinación de la estructura: métodos espectroscópicos	674
17.2	Espectro de masas	675
17.3	Espectro electromagnético	678
17.4	Espectro infrarrojo	679
17.5	Espectros infrarrojos de los hidrocarburos	681
17.6	Espectros infrarrojos de alcoholes	683
17.7	Espectros infrarrojos de éteres	684
17.8	Espectro ultravioleta	684
17.9	Espectro de resonancia magnética nuclear (RMN)	688
17.10	RMN. Número de señales. Protones equivalentes y no equivalentes	690
17.11	RMN. Posiciones de las señales. Desplazamiento químico	693
17.12	RMN. Área de picos y contabilización de protones	698
17.13	RMN. Desdoblamiento de señales. Acoplamiento espín-espín	699
17.14	RMN. Constantes de acoplamiento	708
17.15	RMN. Espectros complejos. Marcaje con deuterio	709
17.16	Equivalencia de protones: un estudio más detallado	714
17.17	Espectros RMN de los alcoholes. Puentes de hidrógeno. Intercambio protónico	718
17.18	Espectroscopia RMN del carbono-13 (RMC)	719
17.19	Espectro de la resonancia del espín electrónico (RSE)	719
<b>18</b>	<b>Aldehídos y cetonas Adición nucleofílica</b>	<b>732</b>
18.1	Estructura	732
18.2	Nomenclatura	733
18.3	Propiedades físicas	734
18.4	Preparación	736
18.5	Preparación de cetonas por acilación de Friedel-Crafts	740
18.6	Preparación de cetonas empleando compuestos organocúpricos	742
18.7	Transposición pinacólica. Migración a un carbono deficiente en electrones	743
18.8	Reacciones. Adición nucleofílica	745
18.9	Oxidación	751
18.10	Reducción	752
18.11	Adición de reactivos de Grignard	754



18.12	Adición de cianuro	754
18.13	Adición de derivados del amoniaco	755
18.14	Adición de alcoholes. Formación de acetales	756
18.15	Reacción de Cannizzaro	759
18.16	Análisis de aldehídos y cetonas	760
18.17	Análisis espectroscópico de aldehídos y cetonas	761
<b>19</b>	<b>Acidos carboxílicos</b>	<b>773</b>
19.1	Estructura	773
19.2	Nomenclatura	774
19.3	Propiedades físicas	776
19.4	Sales de los ácidos carboxílicos	777
19.5	Fuente industrial	778
19.6	Preparación	779
19.7	Síntesis de Grignard	782
19.8	Síntesis mediante nitrilos	783
19.9	Reacciones	784
19.10	Ionización de los ácidos carboxílicos. Constante de acidez	787
19.11	Equilibrio	788
19.12	Acidez de ácidos carboxílicos	791
19.13	Estructura de iones carboxilato	792
19.14	Efecto de los sustituyentes sobre la acidez	793
19.15	Conversión a cloruros de ácido	795
19.16	Conversión a ésteres	796
19.17	Conversión a amidas	797
19.18	Reducción de ácidos a alcoholes	797
19.19	Halogenación de los ácidos alifáticos. Acidos sustituidos	798
19.20	Acidos dicarboxílicos	799
19.21	Análisis de los ácidos carboxílicos. Equivalente de neutralización	802
19.22	Análisis espectroscópico de ácidos carboxílicos	803
<b>20</b>	<b>Derivados funcionales de los ácidos carboxílicos</b> <i>Sustitución nucleofílica del acilo</i>	<b>811</b>
20.1	Estructura	811
20.2	Nomenclatura	811
20.3	Propiedades físicas	812
20.4	Sustitución nucleofílica del acilo. Papel del grupo carbonilo	813
20.5	Sustitución nucleofílica: alquilo <i>contra</i> acilo	816
CLORUROS DE ACIDO		
20.6	Preparación de cloruros de ácidos	817
20.7	Reacciones de los cloruros de ácido	817
20.8	Conversión de los cloruros de ácido en derivados de ácido	819
ANHIDRIDOS DE ACIDO		
20.9	Preparación de anhídridos de ácido	820
20.10	Reacciones de anhídridos de ácido	821
AMIDAS		
20.11	Preparación de amidas	823



20.12	Reacciones de amidas	824
20.13	Hidrólisis de amidas	824
20.14	Imidas	825
ESTERES		
20.15	Preparación de ésteres	825
20.16	Reacciones de ésteres	828
20.17	Hidrólisis alcalina de los ésteres	830
20.18	Hidrólisis ácida de los ésteres	833
20.19	Amonólisis de los ésteres	835
20.20	Transesterificación	835
20.21	Reacción de los ésteres con los reactivos de Grignard	836
20.22	Reducción de ésteres	836
20.23	Derivados funcionales del ácido carbónico	837
20.24	Polimerización por reacción en etapas. Poliésteres. Resinas urea-formaldehído. Poliuretanos	840
20.25	Análisis de los derivados de ácidos carboxílicos. Equivalente de saponificación	843
20.26	Análisis espectroscópico de los derivados de ácidos carboxílicos	844
<b>21</b>	<b>Carbaniones I Condensaciones aldólicas y de Claisen</b>	<b>856</b>
21.1	Acidez de los hidrógenos $\alpha$	856
21.2	Reacciones que implican carbaniones	858
21.3	Halogenación promovida por bases de cetonas	861
21.4	Halogenación catalizada por ácidos de cetonas. Enolización	863
21.5	Condensación aldólica	864
21.6	Deshidratación de productos aldólicos	866
21.7	Empleo de la condensación aldólica en síntesis	867
21.8	Condensación aldólica cruzada	868
21.9	Reacciones relacionadas con la condensación aldólica	869
21.10	Reacción de Wittig	870
21.11	Condensación de Claisen. Formación de $\beta$ -cetoésteres	872
21.12	Condensación de Claisen cruzada	875
21.13	Reacción de Reformatsky. Preparación de $\beta$ -hidroxiésteres	876
<b>22</b>	<b>Aminas I. Preparación y propiedades físicas</b>	<b>883</b>
22.1	Estructura	883
22.2	Clasificación	883
22.3	Nomenclatura	884
22.4	Propiedades físicas de las aminas	885
22.5	Sales de aminas	887
22.6	Estereoquímica del nitrógeno	887
22.7	Fuente industrial	889
22.8	Preparación	889
22.9	Reducción de nitrocompuestos	893
22.10	Amonólisis de halogenuros	894
22.11	Aminación reductiva	896
22.12	Degradación de amidas según Hofmann	897
22.13	Síntesis de aminas secundarias y terciarias	898



22.14	Aminas heterocíclicas	899
22.15	Transposición de Hofmann. Migración a un nitrógeno deficiente en electrones	899
22.16	Transposición de Hofmann. ¿Intra o intermolecular?	901
22.17	Transposición de Hofmann. Estereoquímica en el grupo migratorio	902
22.18	Transposición de Hofmann. Sincronización de los pasos	903
<b>23</b>	<b>Aminas II. Reacciones</b>	<b>907</b>
23.1	Reacciones	907
23.2	Basicidad de aminas. Constante de basicidad	910
23.3	Estructura y basicidad	911
23.4	Efecto de sustituyentes sobre la basicidad de aminas aromáticas	914
23.5	Sales de amonio cuaternarias. Metilación exhaustiva. Eliminación de Hofmann	915
23.6	Eliminación E2: orientación según Hofmann. El estado de transición E2 variable	917
23.7	Conversión de aminas a amidas sustituidas	919
23.8	Poliamidas. Nailon	922
23.9	Sustitución anular a aminas sustituidas	923
23.10	Sulfonación de aminas aromáticas. Iones dipolares	924
23.11	Sulfanilamida. Las drogas sulfa	926
23.12	Reacciones de las aminas con el ácido nitroso	927
23.13	Sales de diazonio. Preparación y reacciones	929
23.14	Sales de diazonio. Reemplazo por halógeno. Reacción de Sandmeyer	932
23.15	Sales de diazonio. Reemplazo por —CN. Síntesis de los ácidos carboxílicos	933
23.16	Sales de diazonio. Reemplazo por —OH. Síntesis de fenoles	933
23.17	Sales de diazonio. Reemplazo por —H	934
23.18	Síntesis con sales de diazonio	934
23.19	Copulación de sales de diazonio. Síntesis de azocompuestos	936
23.20	Análisis de aminas. Ensayo de Hinsberg	939
23.21	Análisis de amidas sustituidas	940
23.22	Análisis espectroscópico de aminas y amidas sustituidas	940
<b>24</b>	<b>Fenoles</b>	<b>952</b>
24.1	Estructura y nomenclatura	952
24.2	Propiedades físicas	952
24.3	Sales de fenoles	955
24.4	Fuente industrial	955
24.5	Transposición de hidroperóxidos. Migración a oxígeno deficiente en electrones	957
24.6	Transposición de hidroperóxidos. Aptitud migratoria	958
24.7	Preparación	960
24.8	Reacciones	961
24.9	Acidez de los fenoles	965
24.10	Formación de éteres. Síntesis de Williamson	967
24.11	Formación de ésteres. Transposición de Fries	968
24.12	Sustitución anular	969
24.13	Reacción de Kolbe. Síntesis de ácidos fenólicos	971



24.14	Reacción de Reimer-Tiemann. Síntesis de los aldehídos fenólicos. Diclorocarbeno	972
24.15	Reacción con formaldehído. Resina fenol-formaldehído	973
24.16	Análisis de los fenoles	974
24.17	Análisis espectroscópico de los fenoles	975
<b>25</b>	<b>Halogenuros de arilo</b> <i>Sustitución aromática nucleofílica</i>	<b>986</b>
25.1	Estructura	986
25.2	Propiedades físicas	987
25.3	Preparación	988
25.4	Reacciones	990
25.5	Baja reactividad de los halogenuros de arilo y vinilo	992
25.6	Estructura de halogenuros de arilo y vinilo	992
25.7	Sustitución aromática nucleofílica: desplazamiento bimolecular	994
25.8	Mecanismo para el desplazamiento bimolecular en la sustitución aromática nucleofílica	997
25.9	Reactividad en la sustitución aromática nucleofílica	998
25.10	Orientación en la sustitución aromática nucleofílica	999
25.11	Atracción de electrones por resonancia	1001
25.12	Pruebas para las dos etapas del desplazamiento bimolecular	1001
25.13	Sustitución nucleofílica: alifática y aromática	1003
25.14	Mecanismo de eliminación-adición para la sustitución aromática nucleofílica. Bencino	1004
25.15	Análisis de los halogenuros de arilo	1009
<b>26</b>	<b>Carbaniones II</b> <i>Síntesis malónica y acetoacética</i>	<b>1014</b>
26.1	Carbaniones en síntesis orgánica	1014
26.2	Síntesis malónica de ácidos carboxílicos	1015
26.3	Síntesis acetoacético de cetonas	1018
26.4	Descarboxilación de los ácidos malónicos y $\beta$ -cetónicos	1021
26.5	Alquilación directa e indirecta de ésteres y cetonas	1022
26.6	Síntesis de ácidos y ésteres por medio de las 2-oxazolininas	1023
26.7	Síntesis organoboránica de ácidos y cetonas	1024
26.8	Alquilación de compuestos carbonílicos con enaminas	1026
<b>PARTE II BIOMOLECULAS</b>		
<b>27</b>	<b>Grasas</b>	<b>1035</b>
27.1	La química orgánica de las biomoléculas	1035
27.2	Ocurrencia y composición de las grasas	1036
27.3	Hidrólisis de grasas. Jabón. Micelas	1039
27.4	Grasas como fuentes de ácidos y alcoholes puros	1041
27.5	Detergentes	1041
27.6	Grasas no saturadas. Endurecimiento de aceites. Aceites secantes	1042
27.7	Fosfoglicéridos. Esteres fosfóricos	1043
27.8	Fosfolípidos y membranas celulares	1046



<b>28</b>	<b>Carbohidratos I. Monosacáridos</b>	<b>1050</b>
28.1	Introducción	1050
28.2	Definición y clasificación	1051
28.3	(+)-Glucosa: una aldohexosa	1051
28.4	(-)-Fructosa: una 2-cetohexosa	1053
28.5	Estereoisómeros de la (+)-glucosa. Nomenclatura de los derivados de una aldosa	1053
28.6	Oxidación. Efecto del álcali	1055
28.7	Formación de osazones. Epímeros	1057
28.8	Alargamiento de la cadena carbonada de aldosas. La síntesis de Kiliani-Fischer	1058
28.9	Acortamiento de la cadena carbonada de aldosas. La degradación de Ruff	1060
28.10	Conversión de una aldosa en su epímera	1060
28.11	Configuración de la (+)-glucosa. La prueba de Fischer	1061
28.12	Configuraciones de las aldosas	1066
28.13	Familias ópticas. D y L	1068
28.14	Acido tartárico	1070
28.15	Familias de aldosas. Configuración absoluta	1072
28.16	Estructura cíclica de la D-(+)-glucosa. Formación de glucósidos	1074
28.17	Configuración en torno al C-1	1078
28.18	Metilación	1079
28.19	Determinación del tamaño anular	1081
28.20	Conformación	1084
<b>29</b>	<b>Carbohidratos II. Disacáridos y polisacáridos</b>	<b>1092</b>
29.1	Disacáridos	1092
29.2	(+)-Maltosa	1092
29.3	(+)-Celobiosa	1095
29.4	(+)-Lactosa	1096
29.5	(+)-Sacarosa	1098
29.6	Polisacáridos	1099
29.7	Almidón	1100
29.8	Estructura de la amilosa. Análisis de grupos terminales	1100
29.9	Estructura de la amilopectina	1104
29.10	Ciclodextrinas	1106
29.11	Estructura de la celulosa	1107
29.12	Reacciones de la celulosa	1108
29.13	Nitrato de celulosa	1108
29.14	Acetato de celulosa	1108
29.15	Rayón. Celofán	1109
29.16	Eteres de la celulosa	1109
<b>30</b>	<b>Aminoácidos y proteínas</b>	<b>1113</b>
30.1	Introducción	1113
30.2	Estructura de los aminoácidos	1113
30.3	Aminoácidos como iones dipolares	1116
30.4	Punto isoelectrico de los aminoácidos	1118
30.5	Configuración de los aminoácidos naturales	1118
30.6	Preparación de los aminoácidos	1119



## NAFTALENO

34.2	Nomenclatura de los derivados del naftaleno	1227
34.3	Estructura del naftaleno	1228
34.4	Reacciones del naftaleno	1229
34.5	Oxidación del naftaleno	1231
34.6	Reducción del naftaleno	1231
34.7	Deshidrogenación de compuestos hidroaromáticos. Aromatización	1233
34.8	Nitración y halogenación del naftaleno	1235
34.9	Orientación de la sustitución electrofílica en el naftaleno	1236
34.10	Acilación del naftaleno según Friedel-Crafts	1237
34.11	Sulfonación del naftaleno	1238
34.12	Naftoles	1239
34.13	Orientación de la sustitución electrofílica en derivados del naftaleno	1241
34.14	Síntesis de derivados del naftaleno por cierre de anillos. La síntesis de Haworth	1244

## ANTRACENO Y FENANTRENO

34.15	Nomenclatura para derivados del antraceno y del fenantreno	1246
34.16	Estructura del antraceno y el fenantreno	1247
34.17	Reacciones del antraceno y del fenantreno	1247
34.18	Preparación de derivados del antraceno por cierre de anillos. Antraquinononas	
34.19	Preparación de derivados del fenantreno por cierre de anillos.	1252
34.20	Hidrocarburos carcinógenos. Oxidos de arenos	1254

**35 Compuestos heterocíclicos** **1261**

35.1	Sistemas heterocíclicos	1261
------	-------------------------	------

## ANILLOS DE CINCO ATOMOS

35.2	Estructura del pirrol, furano y tiofeno	1263
35.3	Fuente del pirrol, furano y tiofeno	1265
35.4	Sustitución electrofílica en el pirrol, furano y tiofeno. Reactividad y orientación	1267
35.5	Heterociclos pentagonales saturados	1269

## ANILLOS DE SEIS ATOMOS

35.6	Estructura de la piridina	1270
35.7	Fuente de compuestos piridínicos	1271
35.8	Reacciones de la piridina	1272
35.9	Sustitución electrofílica en la piridina	1272
35.10	Sustitución nucleofílica en la piridina	1274
35.11	Basicidad de la piridina	1275
35.12	Reducción de la piridina	1277

## ANILLOS FUSIONADOS

35.13	Quinolina. La síntesis de Skraup	1277
35.14	Isoquinolina. La síntesis de Bischler-Napieralski	1280

<b>Lecturas sugeridas</b>	<b>1287</b>
---------------------------	-------------

<b>Respuestas a problemas</b>	<b>1297</b>
-------------------------------	-------------

<b>Indice de materias</b>	<b>1315</b>
---------------------------	-------------