

Índice Analítico

Capítulo 1. Historia de la química orgánica	3
I. Historia primitiva de la química orgánica	4
II. Desarrollo del concepto de constitución	7
1. Establecimiento de los conceptos de átomo y molécula	7
2. Antigua teoría de los radicales	9
3. Teoría de la sustitución y teorías de los radicales más recientes	12
4. Teoría de los tipos y transición a la teoría de la valencia	13
III. La formación del sistema de las combinaciones orgánicas	16
1. Fenómenos de transición	16
2. Ampliación del sistema de combinaciones químicas orgánicas	18
3. Desarrollo de los métodos de trabajo de la química orgánica	20
IV. La química orgánica del siglo veinte	22
1. Desarrollo de la química orgánica pura	22
2. Bioquímica y productos naturales	26
3. Desarrollo de la química orgánica aplicada	30
V. Tabla cronológica	32
Capítulo 2. Métodos físicos de la química orgánica	42
I. Propiedades moleculares aditivas	43
1. Generalidades	43
2. Volumen molar	44
3. El paracoro	46
4. Refracción molar	48
5. La susceptibilidad magnética	50
6. Energías de formación y colores de combustión	53
7. Índice de ebullición	60
II. Comportamiento óptico de las combinaciones orgánicas	62
1. La obsorción de la luz visible y ultravioleta	62
2. Espectros de vibración	66
a) Definiciones fundamentales	66
b) Propiedades mecánicas de las moléculas en estado de vibración	67
c) Aplicaciones de los espectros de vibración en química orgánica	71
3. Los espectros de rotación	72
4. Espectros de resonancia magnética	72
a) Generalidades	72
b) La resonancia electrónica	73
c) La resonancia magnética nuclear	74
5. Fundamentos físicos de la actividad óptica	77

XII

III. Comportamiento eléctrico de las combinaciones orgánicas	85
1. Propiedades dieléctricas de la materia	86
2. La polarización molar y la polarizabilidad de las moléculas aisladas	87
3. Momento dipolar molecular permanente eléctrico	90
IV. Determinación de las dimensiones moleculares	97
1. Generalidades	97
2. Métodos röntgenográficos	99
a) Fundamentos físicos	99
b) Distintas formas de los diagramas de rayos Röntgen	103
c) Importancia de la Röntgenografía para la química orgánica	109
3. La difracción de electrones	112
Capítulo 3. Enlaces y sistemas de enlaces de la química orgánica	115
I. El enlace atómico simple	116
1. La hibridación de las órbitas electrónicas	116
2. Enlaces atómico polares	122
3. El enlace atómico polarizado	124
a) Generalidades	124
b) Influencia del resto de una molécula sobre la reactividad de un enlace polarizado	130
4. La formación de complejos	135
a) Complejos onio	136
b) Los complejos ato	138
c) Complejos metálicos neutros	139
5. El oxígeno y el nitrógeno enlazados con enlaces semipolares	141
6. Los zwitteriones	144
II. Enlaces covalentes múltiples	147
1. Fundamentos teóricos	147
2. Distintos tipos de enlaces	156
a) Los enlaces múltiples C...C	156
b) Los enlaces C = O, C = N y C = N	157
c) El doble enlace C = S y otros enlaces múltiples de los elementos de los períodos superiores	159
d) El triple enlace N = N y las clases de enlace análogas a ésta.	161
e) Otros dobles enlaces « inorgánicos »	163
f) Los enlaces pa — da	165
III. Sistemas de enlaces mesómeros	167
1. Fundamentos teóricos	167
a) Deducción del concepto de mesomería	167
b) La energía de mesomería	174
c) Tanto por ciento de carácter de doble enlace y orden o grado de un enlace	180
d) Influencia de la mesomería sobre otras propiedades físicas moleculares	184
e) Limitaciones de las posibilidades de mesomería	187
f) Representación de la mesomería mediante fórmulas	197
2. Sistemas de enlaces mesómeros simples	199
3. Enlaces múltiples conjugados	209
a) Generalidades	209
b) Algunos sistemas especiales de dobles enlaces conjugados	212
α) El sistema C = C — C = O	212
β) Los dobles enlaces acumulados	213
4. Sistema de enlaces aromáticos	216
a) El sistema del benceno	217
b) Sistemas de anillos aromáticos con anillo de otras dimensiones	223
α) Generalidades	223
β) Sistemas aromáticos con ciclos de tres eslabones	225

γ) Ensayos de preparación del ciclobuta-dieno	225
δ) Sistemas aromáticos pentagonales	226
ε) Sistemas cíclicos de siete eslabones con carácter aromático	229
η) El ciclooctatetraeno y ciclopolenos superiores	230
c) Sistemas de anillos aromáticos condensados	232
5. Sistemas de enlaces quinoides	337
6. Los diazocompuestos y las azidas	239
a) Los diazocompuestos y azidas alifáticas	239
b) Sales de diazonio	242
7. Los radicales libres	242
8. La hiperconjugación	249
Capítulo 4. Reacciones y mecanismos de reacción en química orgánica	255
I. La cinética y termodinámica de las reacciones químicas	255
1. La ley de velocidad válida a temperatura constante	255
a) El orden de una reacción	255
b) Las reacciones en cadena	262
2. Calores de activación constantes de acción	267
3. Constante de equilibrio y calores de reacción	274
II. Teoría electrónica de las reacciones orgánicas	284
1. Fundamentos teóricos	284
a) Generalidades	284
b) El mecanismo polar o mecanismo iónico	289
c) El mecanismo atómico o mecanismo por radicales	294
2. Reacciones sobre los átomos de C cuaternarios y sobre otros átomos cuaternarios	296
a) Las reacciones de sustitución sobre los átomos cuaternarios	296
α) Las reacciones de sustitución nucleófila sobre átomos cuaternarios	297
β) Reacciones de sustitución electrófila	307
γ) La sustitución según el mecanismo mediante radicales	308
b) Disociación con formación del doble enlace C = C	309
3. Las reacciones de los dobles enlaces olefínicos y aromáticos	314
a) La adición al doble enlace C = C	314
α) La adición electrófila	314
β) La adición nucleófila sobre el doble enlace C = C	322
γ) Reacciones de adición que transcurren según el mecanismo con intervención de radicales	325
b) La sustitución oleofínica y la aromática	326
α) Las reacciones de sustitución electrófilas	326
β) Reacciones de sustitución nucleófila	332
γ) Las reacciones de sustitución aromática que transcurren según un mecanismo con intervención de radicales	334
4. Las reacciones de los enlaces múltiples polares	334
a) Las reacciones de adición	335
b) Las reacciones de sustitución	337
5. Las reacciones redox	340
a) Formas de actuar los agentes oxidantes y reductores	342
b) Oxidación del carbono por un mecanismo polar	344
c) Reducción del carbono según el mecanismo polar	348
d) Reacciones redox que transcurren por mecanismo con radicales	350
III. Problemas especiales de reacción	353
1. Las reglas de la sustitución aromática	353
2. Las reacciones de condensación de las combinaciones carbonílicas	360
3. Las reacciones de las diazocombinaciones y de las azidas	363
a) Reacciones de los grupos diazo alifáticos	363

b) Las reacciones de los grupos azida	369
c) Las reacciones de las diazocombinaciones aromáticas.....	372
4. Reacciones de transposición	375
a) Las reacciones de transposición cationotropas	376
α) La sustitución electrófila intramolecular en el núcleo bencénico	376
β) La transposición de STEVENS-WITTING	379
b) Las reacciones de transposición aniótropas	380
α) La transposición aniónotropa de los derivados del benceno	380
β) Emigración anionotrópica de los restos carbonados en la serie alifática.....	381
$\alpha\alpha$) Generalidades	381
$\beta\beta$) La transposición de Beckmann y las reacciones ligadas a la misma	382
$\gamma\gamma$) La transposición del ácido bencílico	383
$\delta\delta$) La transposición pinacolínica	384
$\epsilon\epsilon$) La transposición retopinacolítica	386
$\eta\eta$) La isomerización de hidrocarburos	389
5. Productos intermedios de vida corta con dos centros activos.....	391
a) Los carbenos y los compuestos relacionados con ellos	391
b) Los arinos	396

Capítulo 5. Problemas de tautomería

I. Generalidades	399
II. Protomería o prototropía.....	403
1. La tautomería de los ácidos aminocarboxílicos y los fenómenos relacionados con ella.....	404
2. La tautomería amida de ácido-imida y tipos de tautomería relacionados con ella	410
3. La tautomería ceto-enol y las clases de tautomería relacionadas con ella.....	414
4. La tautomería con tres carbonos	423
III. Otros fenómenos de tautomería.....	427
1. La anionmería	427
2. Tautomería oxo-ciclo	431
3. La emigración acílica	434

Capítulo 6. Fuerzas intermoleculares y fenómenos de asociación

I. Naturaleza de las fuerzas intermoleculares	437
1. Generalidades	437
2. Fuerzas de asociación generales o fuerzas de Van der Waals	439
3. Fuerzas de atracción electrostática	441
a) Las fuerzas de atracción interiónicas	442
b) Fuerzas de atracción entre iones y moléculas dipolares	443
c) La asociación entre dos moléculas dipolares	445
4. Los puentes de hidrógeno	447
5. Los puentes electrónicos	451
II. Fenómenos de asociación sin formación de combinaciones propiamente dichas.....	453
1. La solubilidad	453
2. Estructura y propiedades de las disoluciones de jabón.....	457
3. Los líquidos cristalinos	461
4. La formación de cristales mixtos	466
III. Combinaciones intermoleculares.....	469
1. Combinaciones moleculares	469
a) Las combinaciones debidas a los puentes electrónicos	470
α) Las quinhidronas	470
β) Compuestos de adición de los nitrocuerpos aromáticos	471

γ) Formación de puentes entre iones	472
b) Combinaciones con puentes de hidrógeno	473
a) Generalidades	473
β) Las moléculas dobles de los ácidos carboxílicos	475
δ) Las combinaciones por puentes de hidrógeno de tipo quelado	476
2. Los cristalizados mixtos	479
a) Generalidades	479
b) Los racematos	482
c) Los solvatos	484
d) Los compuestos de inclusión	485
Capítulo 7. Estereoquímica	490
I. La estereoisomería	490
1. Isomería óptica	491
a) Generalidades	491
b) Relación entre el número de isómeros y el número de centros de asimetría	495
c) La isomería óptica de las combinaciones cíclicas	499
d) La asimetría molecular	502
α) La isomería de los espiranos	503
β) La isomería allénica	504
δ) Ausa compuestos atropisómeros	509
γ) Los derivados difenilicos asimétricos (Isomería atrópica)	506
ε) Asimetría molecular a consecuencia de la deformación molecular	510
2. La isomería geométrica	511
II. Separación y determinación de la configuración de los compuestos estereoisómeros	515
1. Separación de antípodas ópticas	515
a) Selección de los cristales asimétricos	515
b) Separación mediante formación de combinaciones	516
c) La síntesis asimétrica	517
d) La separación mediante fuerzas intermoleculares asimétricas	519
e) Separación por medio de agentes físicos asimétricos	520
f) La separación por métodos bioquímicos	521
2. Determinación de la configuración de especies isómeras ópticas con un centro de asimetría	521
a) Generalidades	521
b) Transformación recíproca de unas sustancias en otras	524
c) Determinación de la configuración mediante pruebas de fusión mixta	529
d) Comparación óptica	530
3. Determinación de la configuración de las combinaciones diastereómeras	533
4. Determinación de la configuración de las combinaciones isómeras geométricas	539
a) Métodos químicos	539
b) Métodos físicos	543
c) La determinación de configuración por comparación con otras combinaciones	546
III. Reacciones en el centro estérico	547
1. Racemización	547
2. Inversión de configuración de las combinaciones etilénisómeras	552
3. Substitución en los átomos de carbono asimétrico y la inversión de WALDEN	555
4. Transcurso estérico de las reacciones de adición y de disociación	560
IV. Otros problemas estereoquímicos	563
1. Las tensiones clásicas o tensiones de BAEYER	563
2. Conformación y tensión de PITZER	569
a) El concepto de conformación	569
b) Las tensiones de PITZER	570
c) Problemas de conformación más importantes	570
α) Las conformaciones de las moléculas de parafinas	570

XVI

β) Las conformaciones de los anillos con tres a seis eslabones	573
γ) Los anillos intermedios	578
δ) Sistemas de anillos policíclicos	580
3. Impedimento estérico	582
V. Estereoquímica de los heteroelementos	589
1. La estereoquímica del nitrógeno	589
a) La estereoquímica del nitrógeno con tres enlaces	590
b) La estereoquímica del nitrógeno tetraenlazados	594
2. La estereoquímica del boro	597
3. La estereoquímica del azufre	598
4. Los fenómenos de estereoisomería de otros elementos	599
VI. La verdadera forma de la molécula	603
1. Radios con que forman enlaces los átomos	603
2. Radios de acción de los átomos	605
3. Los ángulos entre los enlaces	609
a) El ángulo tetraédrico	609
b) Los ángulos entre enlaces en la hibridación Sp^2 y Sp^1	613
4. Forma espacial de los fragmentos de moléculas	614
5. Los modelos moleculares	617
Índice alfabético	611