

CONTENIDO

<i>Dedicatoria</i>	<i>xiii</i>
<i>Prólogo</i>	<i>xv</i>

CAPÍTULO 1

Importancia de la información estructural precisa en química orgánica	1
1.1. INTRODUCCIÓN	1
1.2. LAS ESTRUCTURAS DE LEWIS	5
1.3. DATOS ESTRUCTURALES	7
1.4. SISTEMAS EN RESONANCIA	10
1.5. CONFIGURACIÓN ABSOLUTA Y RELATIVA	12
1.6. IMPORTANCIA DE LA INFORMACIÓN ESTRUCTURAL PRECISA EN QUÍMICA ORGÁNICA	15
1.7. DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA Y GEOMETRÍA MOLECULAR	17
1.8. DESLOCALIZACIÓN ELECTRÓNICA POR DIFERENCIAS EN ELECTRONEGATIVIDAD	19
1.9. REFERENCIAS Y NOTAS	21

CAPÍTULO 2

Efectos estéricos, electrostáticos y estereoelectrónicos ...	23
2.1. LA TENSIÓN ESTÉRICA	23
2.2. EFECTOS ESTÉRICOS EN EQUILIBRIOS Y REACCIONES QUÍMICAS	27
2.3. DETERMINACIÓN DE LA TENSIÓN ESTÉRICA POR EL MÉTODO DE MECÁNICA MOLECULAR	30
2.4. FUERZAS ELECTROSTÁTICAS	32
2.5. EL PUENTE DE HIDRÓGENO	33
2.6. LOS COMPLEJOS DE TRANSFERENCIA DE CARGA	37
2.7. EFECTOS ESTEREOELECTRÓNICOS	39
2.8. REFERENCIAS Y NOTAS	45

CAPÍTULO 3

Energías de enlace y calores de formación	47
3.1. TERMOQUÍMICA	47
3.2. CALORES DE FORMACIÓN	57
3.3. CALORES DE COMBUSTIÓN	58
3.4. LAS REGLAS DE ADITIVIDAD DE BENSON.....	60
3.5. EJEMPLOS DE LA APLICACIÓN DE LAS REGLAS DE ADITIVIDAD DE BENSON	64
3.6. DETERMINACIÓN DE LOS CALORES DE FORMACIÓN DE MOLÉCULAS ORGÁNICAS POR MÉTODOS TEÓRICOS	66
3.7. CALORES DE HIDROGENACIÓN Y ENERGÍAS DE RESONANCIA ..	66
3.8. REFERENCIAS Y NOTAS	73

CAPÍTULO 4

Efectos de la entalpía y de la entropía en los equilibrios químicos	75
4.1. INTRODUCCIÓN	75
4.2. EQUILIBRIOS QUÍMICOS	76
4.3. EL TÉRMINO ENTRÓPICO	79
4.4. ENTROPÍA DE ACTIVACIÓN, $\Delta S^\ddagger$	80
4.5. LAS REGLAS DE BALDWIN PARA LA FORMACIÓN DE CICLOS	82
4.6. COMPONENTES ENTÁLPICO Y ENTRÓPICO EN LA DIFERENCIA DE ENERGÍA LIBRE CONFORMACIONAL DEL GRUPO BENCILO	84
4.7. EL EFECTO ANOMÉRICO ENTÁLPICO	87
4.8. REFERENCIAS Y NOTAS	90

CAPÍTULO 5

Cinética y mecanismos de reacción	93
5.1. EL MECANISMO DE LAS REACCIONES ORGÁNICAS	93
5.2. MECANISMOS Y VELOCIDADES DE REACCIÓN	95
5.3. APROXIMACIÓN DEL ESTADO ESTACIONARIO ...	103
5.4. CINÉTICA DE PSEUDO PRIMER ORDEN	105
5.5. TEORÍA DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN	106
5.6. REFERENCIAS Y NOTAS	118

CAPÍTULO 6

Quiralidad y mecanismos de reacción	19
6.1. REACCIONES ESTEREOSELECTIVAS Y REACCIONES ESTEREOESPECÍFICAS	119
6.2. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA BIMOLECULAR (S_N2)	121

6.3. SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA INTERNA (S_Ni)	124
6.4. SUSTITUCIÓN ELECTROFÍLICA BIMOLECULAR (S_E2)	125
6.5. ELIMINACIÓN BIMOLECULAR ($E2$)	127
6.6. ELIMINACIÓN <i>sin</i> (E_{sin})	130
6.7. ADICIONES <i>sin</i>	131
6.8. ADICIONES <i>anti</i>	133
6.9. REORDENAMIENTOS SIGMATRÓPICOS	134
6.10. INFORMACIÓN MECANÍSTICA A PARTIR DE ESTUDIOS DE RACEMIZACIÓN	135
6.11. CORRELACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN EN REACTIVOS Y PRODUCTOS	140
6.12. CORRELACIÓN DE LA CONFIGURACIÓN EN CARBONOS PRIMARIOS ..	142
6.13. REFERENCIAS Y NOTAS	144

CAPÍTULO 7

Intermediarios de reacción	147
7.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN	147
7.2. SIMETRÍA DEL INTERMEDIARIO	150
7.3. DETECCIÓN DIRECTA DE INTERMEDIARIOS POR AISLAMIENTO EN MATRICES A MUY BAJA TEMPERATURA	154
7.4. MÉTODOS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	156
7.5. LOS RADICALES COMO INTERMEDIARIOS DE REACCIÓN	162
7.6. MECANISMO DE TRANSFERENCIA DE UN ELECTRÓN EN LA REACCIÓN DE NUCLEÓFILOS CON HALUROS DE ALQUILO.....	165
7.7. REFERENCIAS Y NOTAS	168

CAPÍTULO 8

Correlaciones lineales de energía libre:

la ecuación de Hammett	171
8.1. INTRODUCCIÓN	171
8.2. EFECTOS INDUCTIVOS	172
8.3. LA POLARIZABILIDAD	174
8.4. LA ECUACIÓN DE HAMMETT	177
8.5. EJEMPLOS DE LA APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE HAMMETT	192
8.6. REFERENCIAS Y NOTAS	195

CAPÍTULO 9

Efectos isotópicos	197
9.1. INTRODUCCIÓN	197
9.2. EFECTO ISOTÓPICO PRIMARIO	198

9.3. UTILIDAD DEL EFECTO ISOTÓPICO	200
9.4. EFECTO ISOTÓPICO TERMODINÁMICO	201
9.5. EFECTOS ISOTÓPICOS SECUNDARIOS	203
9.6. EFECTOS ISOTÓPICOS POR PARTE DEL DISOLVENTE	206
9.7. EJEMPLOS ADICIONALES	207
9.8. REFERENCIAS Y NOTAS	213

CAPÍTULO 10

Efectos del disolvente en química orgánica	215
10.1. INTRODUCCIÓN	215
10.2. INTERACCIONES SOLUTO-DISOLVENTE	216
10.3. FUERZAS INTERMOLECULARES	219
10.4. SOLVATACIÓN	233
10.5. REFERENCIAS Y NOTAS	236

CAPÍTULO 11

Acidez termodinámica de los compuestos orgánicos	239
11.1. INTRODUCCIÓN	239
11.2. ESCALAS DE ACIDEZ	241
11.3. ACIDEZ DE ALGUNOS COMPUESTOS ORGANOMETÁLICOS	257
11.4. DE CARBANIONES A DIANIONES	258
11.5. REFERENCIAS Y NOTAS	259

CAPÍTULO 12

Aplicaciones de la resonancia magnética nuclear dinámica en el análisis conformacional	261
12.1. INTRODUCCIÓN	261
12.2. ESTUDIO DE LA INVERSIÓN ANULAR EN EL CICLOHEXANO	265
12.3. ESTUDIO DE LA INVERSIÓN ANULAR EN LA <i>cis</i> -DECALINA	266
12.4. INVERSIÓN DEL ANILLO EN DERIVADOS DEL CICLOHEXANO	267
12.5. LOS CONFÓRMEROS AXIAL Y ECUATORIAL DEL CLOROCICLOHEXANO	270
12.6. LOS VALORES A DEL DEUTERIO Y DEL TRITIO	273
12.7. PREFERENCIA CONFORMACIONAL DEL GRUPO DIFENILFOSFINOÍLO EN CICLOHEXANO	276
12.8. CONTRIBUCIONES ENTÁLPICA Y ENTRÓPICA AL EFECTO ANOMÉRICO S-C-P	279
12.9. REFERENCIAS Y NOTAS	280

CAPÍTULO 13

Aplicaciones de la mecánica molecular al análisis conformacional	283
13.1. INTRODUCCIÓN	283
13.2. RELACIÓN ENTRE MECÁNICA MOLECULAR Y MECÁNICA CUÁNTICA ..	289
13.3. GENERACIÓN DE LOS PARÁMETROS EN MM	289
13.4. EJEMPLOS DE LA APLICACIÓN DE MECÁNICA MOLECULAR AL ANÁLISIS CONFORMACIONAL	293
13.5. REFERENCIAS Y NOTAS	301

CAPÍTULO 14

Teoría de los orbitales moleculares	303
14.1. LOS ORBITALES ATÓMICOS	303
14.2. LOS ORBITALES HÍBRIDOS	308
14.3. FORMACIÓN DE ENLACES A PARTIR DE ORBITALES ATÓMICOS	310
14.4. MÉTODO DE LOS ORBITALES MOLECULARES DE HÜCKEL	314
14.5. REFERENCIAS Y NOTAS	321