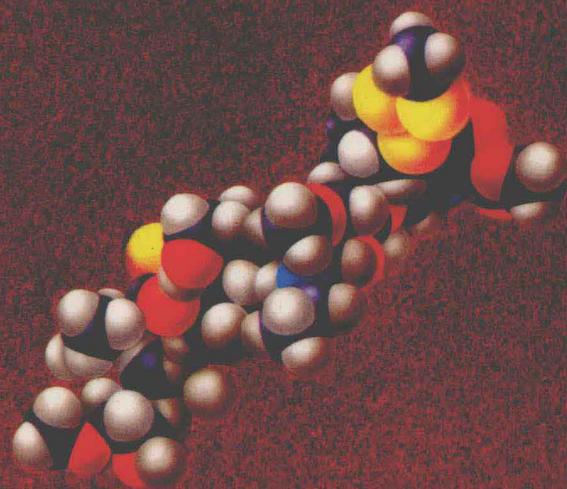


# QUÍMICA ORGÁNICA

SEGUNDA EDICIÓN



K. PETER C. VOLLHARDT • NEIL E. SCHORE

# QUÍMICA ORGÁNICA

SEGUNDA EDICIÓN

**K. PETER C. VOLLHARDT**

*University of California, Berkeley*

**NEIL E. SCHORE**

*University of California, Davis*

Traducido por

**DAVID ANDREU MARTÍNEZ**

*Profesor Titular*

*Departamento de Química Orgánica*

*Universidad de Barcelona*



**EDICIONES OMEGA, S.A.**

**Plató, 26 - 08006 Barcelona**

Ilustración de la cubierta de Tomo Narashima

La caliqueamicina (*a la derecha*), uno de los compuestos con actividad antitumoral más potentes jamás descubiertos, se muestra acercándose a una cadena de ADN, el material genético de las células vivas. Este agente antineoplásico se ha hallado recientemente en la naturaleza. La cubierta se ha adaptado a partir de una imagen obtenida por ordenador suministrada por K.C. Nicolaou (The Scripps Research Institute y la University of California, San Diego) y Michael Peak (The Scripps Research Institute).

La caliqueamicina actúa transformándose de manera extraordinaria en una especie química de corta vida denominada *radical*, que ataca al ADN de las células tumorales. Como se puede ver en los Capítulos 3 y 22, los radicales se encuentran en la base de muchas reacciones orgánicas, incluyendo el deterioro de las células normales que produce el envejecimiento. En el Capítulo 14 se explica con detalle la acción de la caliqueamicina y los otros antibióticos naturales y en el Capítulo 22 se estudian las defensas químicas contra los daños producidos a las células humanas.

La edición original de esta obra ha sido publicada en inglés en los Estados Unidos por W.H. Freeman and Company, New York, New York and Oxford, con el título

*ORGANIC CHEMISTRY*

En la traducción han colaborado

**Jordi Bacardit Cabado**

**Julio A. Camarero Palao**

*Licenciados en Química*

*Departamento de Química Orgánica*

*Universidad de Barcelona*

Quedan rigurosamente prohibidas, sin la autorización escrita de los titulares del "Copyright", bajo las sanciones establecidas en las leyes, la reproducción total o parcial de esta obra por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, así como la exportación e importación de esos ejemplares para su distribución en venta, fuera del ámbito de la Comunidad Económica Europea.

© 1994 First published in the United States by W.H. FREEMAN  
AND COMPANY, New York, New York and Oxford  
All rights reserved

y para la edición española

© 1996 Ediciones Omega, S.A., Barcelona

ISBN 84-282-1006-3

Depósito legal B. 14.961-95

Printed in Spain

EGEDSA - Sabadell

# Prefacio

---

**H**emos escrito este libro con vistas a enfatizar conceptos básicos más que memorización rutinaria. Nuestra experiencia docente nos confirma que una presentación clara de la química orgánica debe necesariamente comunicar al estudiante la ilusión que conlleva el descubrimiento científico. En línea con este objetivo, en la primera edición de este texto la química orgánica se presentaba no tanto como un cuerpo de conocimientos de formidable amplitud, sino más bien como un campo científico en continua evolución. Nuestro objetivo era desarrollar minuciosamente el tipo de razonamiento que el estudiante precisa para analizar las reacciones orgánicas. El texto describía asimismo los métodos de trabajo experimental de la química orgánica y la diversidad de sus aplicaciones. También utilizaba colores para reforzar ciertos principios –una ayuda didáctica recibida con unánime aprobación por multitud de estudiantes.

En esta segunda edición Neil Schore se une a Peter Vollhardt como coautor, una colaboración que nos permite abordar mejor los diversos niveles e intereses de los estudiantes. Un cambio que se hará evidente sólo con hojear esta segunda edición –el texto es más breve– proviene de una cuidadosa reconsideración de la primera, tanto en lo referente a las reacciones a tratar y al nivel de profundización teórica deseable, como por lo que respecta a la claridad expositiva del texto, incluida la propia estructura de las frases.

## **Continuidad con la primera edición: presentación moderna y sistemática**

Creemos que la química orgánica es más fácil de aprender si se visualiza como un idioma, en el que las reacciones son el vocabulario y los mecanis-

mos la gramática. El concepto de mecanismo se introduce muy pronto, en el Capítulo 3; en los Capítulos 6 y 7 se analizan paso a paso diversos mecanismos, y a lo largo de los capítulos restantes la exposición de las diversas reacciones va constantemente emparejada con la de los mecanismos por los que transcurren.

Los capítulos se han diseñado de forma sistemática. Un capítulo típico comienza con la definición de un grupo funcional y la mención de algunas fuentes y aplicaciones, para abordar seguidamente la nomenclatura, el enlace y la estructura, los espectros característicos, las reacciones y síntesis y, finalmente, algunas aplicaciones. Creemos que este desarrollo lógico y sistemático facilita notablemente el aprendizaje de la química orgánica.

### **Empleo del color**

Uno de los aspectos más innovadores de este texto es su empleo consistente y funcional del color. Esta ayuda visual permite asimilar fácilmente aspectos básicos tales como nomenclatura, orbitales, reglas de secuencia en estereoquímica y relación entre líneas espectrales y grupos funcionales. En los esquemas mecanísticos, *el color específica la reactividad de los centros que sufren transformación*, ayudando así al estudiante a comprender, por ejemplo, el componente electrostático de las reacciones polares.

Estas aplicaciones del color se describen con más detalle en la sección dirigida al estudiante inmediatamente después de este prefacio, y se reiteran a lo largo del texto siempre que sea necesario. En los resúmenes de final de capítulo y los problemas, sin embargo, hemos optado por prescindir del color, porque también es importante aprender a *no* depender de él.

En esta edición hemos procurado evitar cualquier confusión derivada del uso del color con diversos fines en un mismo pasaje del texto. También hemos añadido diversos recuadros marginales que recuerdan las designaciones de color en las reacciones.

### **Introducción anticipada de la espectroscopia**

Nuestra primera edición rompió también moldes al introducir la espectroscopia inmediatamente después de la química de los alcoholes. Esta presentación anticipada del tema, que se inicia en el Capítulo 10 con la RMN, amplía las oportunidades de aplicación práctica de los métodos a muchas clases de compuestos. Desde el momento de la primera edición, la caracterización espectroscópica de nuevos compuestos ha adquirido un papel aún más relevante si cabe en la química orgánica y disciplinas relacionadas. Por dicho motivo en esta segunda edición avanzamos la presentación de las espectroscopias de IR y de UV-visible a los Capítulos 11 y 14, en un contexto de grupos funcionales. De este modo los principales tipos de espectroscopia se habrán podido cubrir en la primera mitad de cada curso.

### **Énfasis en la estrategia sintética**

El análisis retrosintético, otro aspecto clave del razonamiento químico introducido en la primera edición, es de nuevo objeto de reiterado énfasis. Desde el primer capítulo se insiste en el interés de la síntesis de determinadas moléculas-diana, y se dedican diversas secciones a describir estrategias sintéticas importantes. Los errores más corrientes en el diseño de síntesis y el papel creciente de los

reactivos organometálicos se discuten en el Capítulo 8, la síntesis de polímeros en el Capítulo 12, y la síntesis de compuestos aromáticos en el Capítulo 16. Los ejemplos de reacciones empleados a lo largo del texto para ilustrar las transformaciones orgánicas son de uso común en los laboratorios de síntesis.

## Procesos biológicos e industriales

Al igual que en la primera edición, hemos seleccionado reacciones que muestren la importancia de la química orgánica en las ciencias de la vida, en la vida cotidiana y en la economía. Al presentar los diversos compuestos orgánicos hemos también procurado indicar con precisión sus fuentes habituales y sus principales aplicaciones, que se complementan en algunos de los problemas.

Otros productos naturales e industriales se tratan con más extensión en secciones aparte. Por ejemplo, el Capítulo 9 tiene una sección final sobre los efectos fisiológicos de los alcoholes y éteres. El Capítulo 12 concluye con una presentación de las feromonas y el Capítulo 21 con las aplicaciones industriales de las aminas.

También se detallan aplicaciones en los diversos *paneles* que aparecen a lo largo del texto. La mayoría tienen que ver con cuestiones biológicas, tales como los antibióticos, los agentes anticancerosos o la química de la visión; en otros paneles se discuten cuestiones industriales o ambientales.

## Cambios incorporados a la segunda edición: una organización más accesible

En esta segunda edición hemos dedicado especial atención al desarrollo de nuevos conceptos. Con ayuda de muchos profesores y estudiantes hemos clarificado sustancialmente el contenido y la organización.

## Nueva ordenación de los grupos funcionales

Hemos optado por una secuencia lógica y ampliamente aceptada, que va de los alcanos a moléculas con grupos funcionales complejos. En esta segunda edición el estudio de los grupos funcionales se completa en el Capítulo 21, lo cual se adapta tanto a esquemas docentes de tipo cuatrimestral como semestral.

El estudio de la mayor parte de la química aromática se ha adelantado; los Capítulos 15 y 16 tratan también de la regla de Hückel y de los hidrocarburos aromáticos policíclicos. La química del carbonilo, contenida en los Capítulos 17-20, va inmediatamente seguida por las aminas en el Capítulo 21.

## Exposición más sucinta de las reacciones

En esta segunda edición hemos simplificado la presentación de ciertas reacciones y mecanismos. Las exposiciones se inician, de modo sistemático, con observaciones experimentales, empleando reacciones conocidas para ilustrar las transformaciones; las interpretaciones teóricas se han aligerado considerablemente y se evitan asimismo las digresiones demasiado extensas. El resultado es un texto con menos páginas y una sustancial reorganización de los diversos temas.

Así por ejemplo, en el Capítulo 1 se ha revisado y clarificado el concepto de enlace, así como otros principios básicos que el estudiante puede haber olvida-

do. Aunque los mecanismos se acompañan más adelante de representaciones orbitálicas simplificadas, algunas descripciones en términos de energía libre se han sustituido por datos termodinámicos con los que los alumnos de cursos iniciales pueden estar mejor familiarizados.

Las reacciones de sustitución y eliminación de alcanos se presentan también a un ritmo más moderado. Por ejemplo, la química ácido-base y la discusión sobre grupos salientes ocupan ahora secciones separadas en el Capítulo 6, y los métodos de conversión del grupo alcohol OH en buen grupo saliente se reservan para el Capítulo 9.

Los Capítulos 15 y 16 han sido reelaborados por completo, centrándose en los fundamentos de la química aromática. Se hace énfasis en cómo la estabilidad relativa de los intermedios incide en la reactividad de los compuestos aromáticos y en la selectividad de sus reacciones, dejando para los Capítulos 22 y 25, es decir la segunda parte del curso, otros temas más avanzados.

### **Desarrollo riguroso de nuevos conceptos**

Hemos dedicado especial atención a presentar los conceptos fundamentales de modo convincente. La mayoría de secciones comienzan con una o varias preguntas, seguidas de conclusiones clave que faciliten la comprensión global. Hemos revisado a fondo el texto para evitar que las frases sean innecesariamente complejas y hemos fragmentado las discusiones excesivamente largas, de modo que el número de secciones por capítulo ha aumentado.

Por ejemplo, las secciones sobre síntesis del Capítulo 6 se han simplificado, aplazando para capítulos posteriores las rutas que conducen a alcoholes mediante reducciones con hidruros o adiciones de Grignard a derivados carbonílicos y carboxílicos. Para mantener la continuidad entre los diversos temas, los Capítulos 17-20 agrupan más consistentemente procesos con mecanismos similares y las pautas de reactividad se presentan antes de las reacciones particulares, para facilitar la labor del estudiante.

### **Fomentar el sentido del descubrimiento científico**

En las nuevas secciones de esta edición la química orgánica se presenta como un proceso constante de descubrimiento. Los temas de los paneles se han seleccionado para que el estudiante disfrute leyéndolos por su propia cuenta. Se han aumentado también las notas a pie de página que identifican a químicos con nombres asociados a reacciones, de nuevo para recordar que la química no es un cuerpo estático de conocimientos.

Reviste particular interés la Sección 22-9, en la que se discuten los radicales libres y su potencial riesgo para la salud humana –si bien las oxidaciones y reducciones biológicas se tratan mucho antes, en el Capítulo 8. Otros ejemplos adicionales son el Panel 15-1, que trata de los fulerenos, una familia de moléculas de importancia creciente, y el Panel 26-4, en el que se trata del AZT, un fármaco empleado en el tratamiento del sida.

### **Mejoras pedagógicas**

Todas las ayudas pedagógicas que contenía la primera edición se han ampliado y mejorado considerablemente.

## Resúmenes

Cada capítulo comienza con una breve perspectiva general, los subtítulos son generalmente frases completas que explicitan al máximo el tema en cuestión, y la mayoría de secciones termina con un resumen. Los capítulos finalizan con una recopilación de conceptos importantes y, a partir del Capítulo 7, con un resumen de nuevas reacciones, incluyendo reactivos y disolventes habituales. El Capítulo 7 también contiene un resumen completo de la química de los haloalcanos que se ha ido introduciendo en los capítulos precedentes.

En las listas de nuevas reacciones se indican las secciones del capítulo en que se trata la reacción de referencia. Tales referencias a secciones aparecen también en el resumen detallado de los principales grupos funcionales que se adjunta en la guarda posterior, mientras que la tabla periódica de la guarda anterior se ha actualizado y hecho más legible.

## Énfasis gráfico

Los términos de nueva aparición se indican en negrita, las reacciones se nombran y rotulan de modo que el estudiante pueda discernir fácilmente la transformación general de los ejemplos particulares, y las propiedades fundamentales se realzan mediante líneas azules verticales que permitan una mejor referencia. Algunas secciones se prestan a posteriores revisiones, como la dedicada a ácidos y bases en la Sección 6-7.

Debido a la elevada interrelación conceptual de la química orgánica, se da especial importancia al uso de referencias cruzadas a lo largo de todo el texto; las ideas fundamentales se reiteran y generalizan en los sucesivos contextos en que aparecen. Muchas leyendas de figuras se han ampliado para clarificar la relación entre diagrama y texto.

## Ejercicios y problemas

Con este texto los estudiantes tendrán oportunidad de practicar lo que hayan aprendido. De los más de 400 ejercicios planteados a lo largo de los capítulos, aproximadamente la mitad son nuevos en esta segunda edición, igual que muchos de los 650 problemas de final de capítulo. En la parte final del libro se adjuntan soluciones para todos los ejercicios de los capítulos.

Hemos reevaluado los ejercicios y problemas iniciales de cada capítulo para asegurarnos de que permitan aplicar claramente los conceptos estudiados a moléculas de baja y moderada complejidad. Una vez adquirida la necesaria soltura, los restantes problemas de final de capítulo plantearán desafíos más sustanciales al estudiante, a menudo combinando varios conceptos y reacciones. Los problemas más avanzados, derivados de la literatura científica reciente, pondrán a prueba el sentido crítico del alumno, aun de los más brillantes. Con práctica y supervisión adecuada, el estudiante logrará ahondar en la química orgánica y llegará a apreciar su papel fundamental entre las ciencias.

## Nomenclatura y representaciones moleculares

Los estudiantes se enfrentan a una confusa abundancia de nombres y sistemas de nomenclatura, en vista de lo cual en esta edición se ha decidido adoptar sistemáticamente la nomenclatura de los *Chemical Abstracts*. Por supuesto, también se

indica la nomenclatura IUPAC, y cuando algún nombre corriente ha arraigado firmemente en la literatura, se adjunta también entre paréntesis después del nombre sistemático.

El empleo de proyecciones de Fischer se ha restringido en esta edición a los hidratos de carbono, en el Capítulo 24, cuando ya los estudiantes estén bien familiarizados con ellas. Su fundamento y manejo se describen al principio del texto, en el Capítulo 5, que ha recibido muy buenas críticas por su presentación clara de la estereoquímica. En este caso, como en muchos otros, la comprensión de estos conceptos se beneficia de un empleo sistemático y funcional del color.

## Fiabilidad de los datos experimentales

Esta segunda edición de *Química Orgánica* se ha beneficiado de un exhaustivo programa de revisión, por parte de profesores y estudiantes, incluyendo demostraciones de aula en tres instituciones independientes. Por nuestra parte, hemos utilizado el texto en cursos muy numerosos —uno de nosotros con clases compuestas exclusivamente por estudiantes que no han elegido la opción de química.

Nuestros estudiantes nos han ayudado a conseguir un texto preciso y fiable. Casi todos los espectros han sido registrados, bien por nosotros mismos o por nuestros estudiantes, en instrumentos de última generación. La mayoría de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  se obtuvieron en un equipo Varian Associates EM-390, a 90 MHz, frecuencia hoy habitual en el trabajo de rutina. Los espectros IR se registraron en un espectrofotómetro Perkin Elmer 681 provisto de una estación de datos 580B.

De modo más general, todas las reacciones han sido comprobadas, bien en la literatura o bien en el laboratorio, por nosotros o nuestros estudiantes. Los disolventes y condiciones experimentales se indican con detalle en el texto.

## Materiales suplementarios

Uno de nosotros (Neil Schore) ha escrito la *Study Guide and Solutions Manual*. ¡Para el otro coautor es un placer contar con su prosa animada y comprensible también ahora en el texto principal! La guía de estudio resume cada capítulo desde una perspectiva diferente al texto. Se resuelven con detalle algunos problemas de muestra y se adjuntan las soluciones a los problemas del final de cada capítulo. Hay advertencias al estudiante que señalan los riesgos de razonamientos defectuosos y ayudan a quienes encuentran difícil visualizar las diversas etapas de solución de los ejercicios. Las propiedades espectroscópicas asociadas a cada grupo funcional se recogen en tablas. También se adjunta un glosario de conceptos fundamentales.

Las *Overhead Transparencies* (transparencias para retroproyector) facilitan la labor de los instructores. Esta selección de ilustraciones utiliza el color igual que el texto para representar espectros, orbitales, mecanismos y otros diagramas. La legibilidad de las transparencias ha mejorado mucho en esta segunda edición.

El juego *Maruzen Molecular Structure Model*, cuya adquisición se recomienda al estudiante, es una ayuda esencial que permite representar los orbitales de dobles y triples enlaces y localizar adecuadamente los átomos.

Las personas interesadas en estos materiales suplementarios pueden solicitarlos a la editorial americana: W.H. Freeman and Company, 41 Madison Avenue, New York N.Y. 10010, Estados Unidos.

Confeccionar un libro de texto que haga honor a su tema y satisfaga las necesidades y deseos de profesores y alumnos es una tarea formidable. Sin la crítica y las sugerencias de muchos colegas que han revisado la edición, ello habría sido nada menos que imposible.

Los comentarios de los siguientes profesores nos permitieron dar forma a la primera edición: Harold Bell, Virginia Polytechnic Institute; Peter Bridson, Memphis State University; William Closson, State University of New York en Albany; Fred Clough, antiguo profesor de la University of Wisconsin, Parkside; Otis Dermer, Oklahoma State University; Thomas Fisher, Mississippi State University; Marye Anne Fox, University of Texas en Austin; Raymond Funk, University of Nebraska, Lincoln; Roy Garvey, North Dakota State University; Edward Grubbs, San Diego State University; Gene Hiegel, California State University en Fullerton; Earl Huyser, University of Kansas; Taylor Jones, The Master's College, Newhall, California; George Kenyon, University of California, San Francisco; Robert Kerber, State University of New York en Stony Brook; Karl Kopecky, University of Alberta; James Moore, University of Delaware; Harry Pearson, Bedales School, Inglaterra; William A. Pryor, Louisiana State University; William Rosen, University of Rhode Island; Jay Siegel, University of California, San Diego; Richard Sundberg, University of Virginia; Michael S. Tempesta, University of Missouri, Columbia; Jack Timberlake, University of New Orleans; William Tucker, North Carolina State University; Desmond Wheeler, University of Nebraska, Lincoln; Joseph Wolinsky, Purdue University; Steven Zimmerman, University of Illinois, Urbana.

La revisión se ha guiado por las críticas y el análisis de los siguientes colegas: Neil T. Allison, University of Arkansas; Raymon E. Chamberlain III, Arizona State University; Toby M. Chapman, University of Pittsburgh; Brian P. Coppola, University of Michigan; Trudy A. Dickneider, University of Scranton; Keith S. Kyler, University of Miami; Don S. Matteson, Washington State University; M. Mark Midland, University of California, Riverside; Bruce E. Norcross, State University of New York en Binghamton; Morton Raban, Wayne State University; David W. Seybert, Duquesne University; Michael S. Tempesta, University of Missouri, Columbia; Larry S. Trzupke, Furman University; Carl C. Wamser, Portland State University. La cuidadosa lectura de Paul Depovere de la primera edición, en preparación para su excelente traducción al francés, nos evitó innumerables errores.

Tres químicos han tenido la amabilidad de experimentar en sus clases gran parte del presente texto y compartir con nosotros las reacciones de sus estudiantes: Edward Biehl, Southern Methodist University; Dennis H. Burns, Wichita State University; y Frank S. Guziec, Jr., New Mexico State University. Les estamos muy reconocidos, así como a los que leyeron atentamente el borrador de esta segunda edición:

Fred J. Ablenas, *Concordia University*

Silas Blackstock, *Vanderbilt University*

Merle Battiste, *University of Florida*

James M. Bobbitt, *University of Connecticut*

John L. Belletire, *University of Cincinnati*

Albert W. Burgstahler, *University of Kansas*

- |                                                             |                                                                      |
|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Clair J. Cheer, <i>University of Rhode Island</i>           | J.E. Mulvaney, <i>University of Arizona</i>                          |
| Carl Dirk, <i>University of Texas, El Paso</i>              | Linda L. Munchausen, <i>Southeastern Louisiana University</i>        |
| Edwin, C. Friedrich, <i>University of California, Davis</i> | David Nelson, <i>University of Wyoming</i>                           |
| John R. Grunwell, <i>Miami University</i>                   | Bruce E. Norcross, <i>State University of New York en Binghamton</i> |
| Frank S. Guziec, Jr., <i>New Mexico State University</i>    | Charles A. Panetta, <i>University of Mississippi</i>                 |
| Edwin F. Hilinski, <i>Florida State University</i>          | William A. Pryor, <i>Louisiana State University</i>                  |
| Mark Hollingsworth, <i>University of Indiana</i>            | York E. Rhodes, <i>New York University</i>                           |
| C.H. Issidorides, <i>University of California, Davis</i>    | David W. Seybert, <i>Duquesne University</i>                         |
| Philip W. LeQuesne, <i>Northeastern University</i>          | Maurice Shamma, <i>Pennsylvania State University</i>                 |
| M. Mark Midland, <i>University of California, Riverside</i> | Ricardo Silva, <i>California State University en Northridge</i>      |

Queremos también expresar nuestra especial gratitud al Profesor Edwin Friedrich, que revisó la precisión científica y sentido pedagógico del manuscrito en diversos estadios de su redacción. Sus numerosos comentarios fueron extraordinariamente útiles para conseguir unos capítulos de “uso fácil” hasta donde fuera posible.

Estamos muy agradecidos a los estudiantes de doctorado que nos ayudaron a registrar los espectros y a comprobar la exactitud del texto y de los problemas —especialmente a Brian A. Siesel y David S. Brown, de la Universidad de California, Berkeley, que también prepararon el índice. Queremos dar las gracias a John Haber, nuestro editor en W.H. Freeman, por sus constantes y útiles sugerencias, añadidos y supresiones, que mantuvieron el proyecto con rumbo firme. Finalmente, damos gracias a Jodi Simpson, que editó la segunda edición; a Alison Lew, que la diseñó; a Lisa Douglis, encargada de la composición artística; y a Georgia Lee Hadler, editora de nuestro proyecto, que infatigable y hábilmente guió la confección del libro hasta su etapa final.

**K. Peter C. Vollhardt**  
**Neil E. Schore**

# Al estudiante

---

**L**os estudiantes suelen considerar la química orgánica como una materia de formidables dimensiones, con un número abrumador de datos que memorizar y muchos conceptos que resultan difíciles de asimilar. Efectivamente, tiene una estructura bastante rígida, porque cada nuevo concepto se edifica en los anteriores. Sin embargo, no hay en ella nada inherentemente difícil. Después de dedicar buena parte de nuestra vida a estudiar y enseñar química orgánica en niveles universitarios, tenemos algunos consejos que pueden serte de utilidad.

## Utilización del texto

Hemos diseñado muchos aspectos de este libro pensando en ayudarte a organizar tus ideas y facilitarte la revisión de conceptos. El orden de los temas es el mismo en casi todos los capítulos. Primero aprenderás a nombrar los compuestos; después, sus propiedades físicas y espectroscópicas; seguidamente, los métodos que se utilizan para prepararlos y, finalmente, cómo reaccionan. Las reacciones que encontrarás se presentan también de modo consistente: primero, una idea general de los reactivos, sustratos y condiciones de reacción; en segundo lugar, los detalles mecanísticos.

Otras ayudas para el estudio han sido también diseñadas de manera que aparezcan de forma consistente de capítulo en capítulo.

Vamos a considerar ahora la química del doble enlace carbono-oxígeno, el denominado **grupo carbonilo**. En este capítulo y el siguiente nos centraremos en dos clases de compuestos carbonílicos: los **aldehídos**, en los cuales el átomo de carbono presente en el grupo carbonilo está enlazado, al menos, a un átomo de hidrógeno, y las **cetonas**, en las cuales está enlazado a dos carbonos. Dichos compuestos están ampliamente representados en la naturaleza; son parcialmente responsables de los gustos y aromas que tienen muchos alimentos y participan también en la función biológica de diversos enzimas. Además, la industria química hace un uso considerable de los mismos ya que los utiliza como reactivos de síntesis o disolventes. De hecho, la función carbonilo suele considerarse la más importante de la química orgánica.

Observarás que cada capítulo comienza con un breve párrafo introductorio, como en el ejemplo adjunto, tomado de un capítulo del libro. Aquí y en todo el texto, la **negrita** nos ayudará a localizar la definición de los términos más importantes.

### Estabilidad relativa de los carbocationes



**Primario** < **Secundario** < **Terciario**

Las reacciones reciben títulos, de manera que puedas encontrarles utilidad más fácilmente. Las propiedades químicas que utilizarás más a menudo se indican también con una línea vertical azul en el margen.

ción de Claisen, en que el enolato ataca al carbono carbonílico de otro éster. Este proceso se discutirá en el Capítulo 23.

### EJERCICIO 20-14

Dar los productos de la reacción del ciclohexanocarboxilato de etilo con los siguientes compuestos o en las siguientes condiciones (seguido de tratamiento acuoso, si es necesario). (a)  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b)  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c)  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; (d)  $\text{NH}_3$ ,  $\Delta$ ; (e)  $2 \text{CH}_3\text{MgBr}$ ; (f)  $\text{LiAlH}_4$ ; (g) 1. LDA, 2.  $\text{CH}_3\text{I}$ .

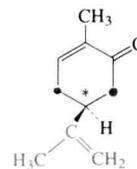
En resumen, los ésteres se hidrolizan a los correspondientes ácidos carboxílicos o carboxilatos en medio acuoso ácido o básico, respectivamente; con alcoholes experimentan reacciones de transesterificación y forman amidas con las ami-

En cada capítulo se intercalan con frecuencia ejercicios, cuyas soluciones se adjuntan al final del libro. Los ejercicios se han diseñado para ayudarte a asimilar los conceptos anteriores, y si no intentas resolverlos no progresarás adecuadamente en el estudio. Cada sección termina con un párrafo que resume sus principales conceptos.

A menudo las secciones contienen paneles que exploran aplicaciones interesantes del tema principal. Confiamos que las encontrarás interesantes.

#### PANEL 5-1 Sustancias quirales en la naturaleza

En la naturaleza existen muchos compuestos orgánicos en forma de un solo enantiómero; en otros casos existen ambos. Así, la *alanina* (ácido 2-aminopropanoico) es un aminoácido natural muy abundante que existe en una única forma. Pero, el *ácido láctico* (ácido 2-hidroxiopropanoico), está presente en una de sus formas enantioméricas en la sangre y en el fluido muscular, mientras que en la leche agria y en algunas frutas y plantas lo que se encuentra es una mezcla de los enantiómeros.

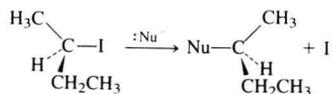


2-Metil-5-(1-metiletenil)-2-ciclohexenona (Carvona)

### NUEVAS REACCIONES

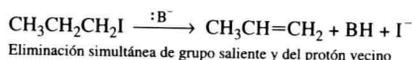
#### 1. SUSTITUCIÓN BIMOLECULAR-S<sub>N</sub>2 (Secciones 6-3 a 6-9, 7-5)

Sólo con sustratos primarios y secundarios



Ataque dorsal directo con 100% de inversión de configuración

#### 2. ELIMINACIÓN BIMOLECULAR-E2 (Sección 7-7)



Eliminación simultánea de grupo saliente y del protón vecino

### CONCEPTOS IMPORTANTES

1. La sustitución unimolecular en medio polar es lenta para los haloalcanos secundarios y rápida para los terciarios. Cuando el disolvente actúa como nucleófilo, el proceso se denomina solvolólisis.
2. El paso más lento, determinante de la velocidad de reacción, en la sustitución unimolecular es la
5. La eliminación unimolecular para formar un alqueno se acompaña de sustitución en sistemas terciarios y secundarios. La eliminación está favorecida por la adición de base.
6. Las concentraciones altas de base fuerte pueden provocar eliminación bimolecular. La expulsión

Cada capítulo concluye también con un resumen exhaustivo de nuevas reacciones y conceptos importantes.

Probablemente el principal rasgo distintivo de este libro es la utilización del color como elemento didáctico. Es posible que no comprendas completamente todas sus aplicaciones hasta que hayas aprendido más del vocabulario de la química orgánica, pero te será útil más adelante lo que expliquemos ahora sobre el tema. Cada utilización del color se presenta en el texto, y en notas al margen de muchas páginas se recuerda su aplicación.



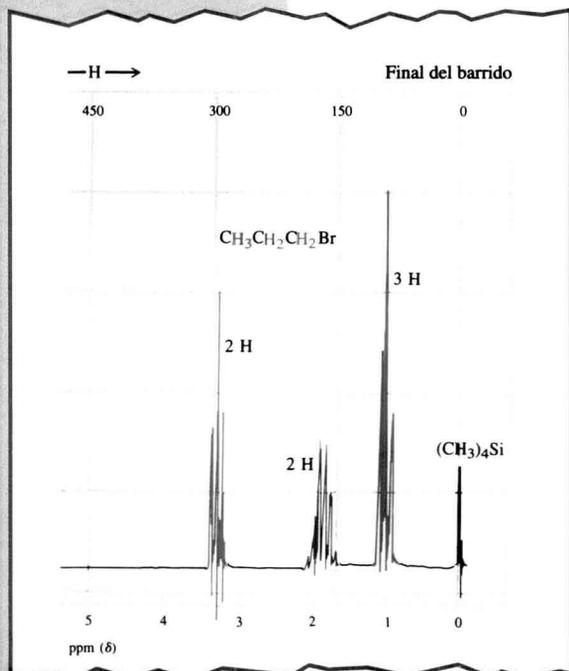
**2-Butino**

Br

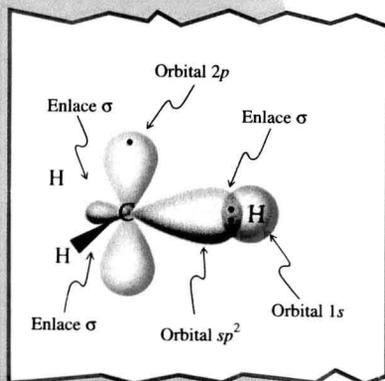


**4-Bromo-2-hexino**

En primer lugar, el color se utiliza para relacionar los nombres de las moléculas orgánicas con sus estructuras. La raíz, el grupo funcional que confiere comportamiento característico a la molécula, y otros sustituyentes se designan con colores que pueden correlacionarse con los componentes del propio nombre. En la ilustración de la izquierda, que pertenece al Capítulo 13, puedes recordar con mayor facilidad, por ejemplo, que el triple enlace de color rojo da al nombre de la molécula su característico sufijo *-ino*.



En segundo lugar, el color se emplea como “indicador” para señalar el destino de los átomos en una reacción o para asociar señales espectroscópicas con ciertas agrupaciones moleculares. Aquí, por ejemplo, los tres colores muestran cómo cada par de hidrógenos origina un “pico” distinto —una observación que te ayudará a identificar una molécula cuando conozcas su espectro.



En tercer lugar, el color “resalta” la estructura orbital de una molécula, la base de la forma especial de la molécula y las propiedades. Siempre que sea posible, los orbitales *s* se muestran en rojo, los *2p* en azul, los híbridos *sp<sup>n</sup>* en violeta y los *3p* en verde.

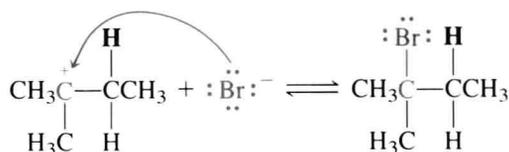
En cuarto lugar, el color ofrece información sobre la estereoquímica de una molécula –la disposición espacial de sus átomos. En el Capítulo 5 estudiarás cómo asignar prioridades a los sustituyentes según ciertas “reglas de secuencia”, y dicha asignación se indica, en orden de prioridad decreciente, por los colores rojo, azul, verde o negro.

Recordemos el uso de color para denotar la prioridad de los grupos:  
 más alta–rojo  
 segunda más alta–azul  
 tercera más alta–verde  
 más baja–negro



De manera aún más importante, el color suele indicar cómo se transforman los grupos funcionales en un mecanismo de reacción. Las partes ricas en electrones, o “nucleófilos”, se indican en rojo; los fragmentos deficientes en electrones, o “electrófilos”, en azul; los grupos salientes y los radicales, en verde. En estas transformaciones las flechas rojas indican el movimiento de los electrones.

#### ETAPA 4. Captura por el bromuro



En otras palabras, los colores revelan la reactividad de los diversos grupos funcionales. Como la reactividad de un grupo puede cambiar en cada etapa de un mecanismo de reacción, el color de dichas unidades puede también hacerlo a medida que transcurre la reacción global. No debes confundirte con estos cambios. Te permitirán visualizar en detalle el destino particular de los centros reactivos en su transformación de materiales de partida en productos.

Aunque el color se emplea de modo consistente dentro de cada sección, observarás que su aplicación puede variar de sección en sección (y de capítulo a capítulo), a fin de recalcar el concepto adecuado en cada caso. A veces el color se aplica con moderación y se suprime por completo cuando no tiene ningún propósito definido. Enseguida captarás las ideas que han motivado el empleo del color y lo explotarás en tu propio beneficio. Una vez hayas adquirido soltura en ello, serás capaz de aplicar lo que has aprendido *sin necesidad* de emplear el color. Por dicho motivo, las secciones de resumen, igual que la mayoría de ejercicios y todos los problemas de final de capítulo se presentan sin colores –igual que en un examen.

## Utilización de otros recursos

Tu profesor e instructores de prácticas son quienes mejor pueden ayudarte a superar las dificultades, resolver los ejercicios e inspirarte a *pensar* la química orgánica. Utiliza las horas de consulta que hayan dispuesto para ello.

Ante todo, debes evitar atrasarte en el estudio. Conviene que dediques cada día cierto tiempo a leer el texto, trabajar los problemas, revisar los apuntes de clase y practicar lo que venimos en llamar el *idioma* de la química orgánica. Conforme vayas asimilando las reacciones, irás desarrollando un “vocabulario” operacional de química orgánica; a medida que vayas comprendiendo el desarrollo paso a paso de una reacción química que denominamos mecanismo de reacción adquirirás soltura en el manejo de la “gramática”. Si no andas mal de tiempo porque te has retrasado en el estudio, verás como llegas a disfrutar con la química orgánica y con la visión amplia y estimulante que ofrece del mundo que nos rodea.

Te recomendamos que adquieras un juego de modelos moleculares, como por ejemplo el *Maruzen Molecular Structure Model*, que puede conseguirse a través de la editorial W.H. Freeman and Company, 41 Madison Avenue, New York N.Y. 10010, Estados Unidos. Es una herramienta de gran valor para visualizar la estereoquímica, las formas de las moléculas, sus interacciones y la movilidad molecular. Su utilidad no se limita a este curso; lo vas a necesitar siempre que necesites comprender la estructura de una molécula.

También puedes conseguir en la misma editorial americana la *Study Guide and Solutions Manual* que acompaña a este libro, en la cual se revisan todos los temas de modo muy exhaustivo. La guía de estudio resume nuevas reacciones y conceptos, revisa materia anteriormente estudiada, proporciona explicaciones alternativas y ayuda a resolver los problemas.

**¡Que disfrutes la química orgánica, y buena suerte!**

K. Peter C. Vollhardt  
Neil E. Schore