

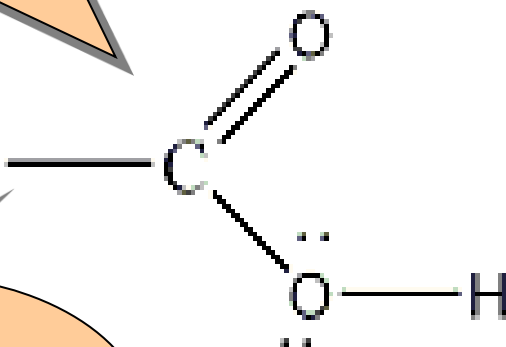
# UNIDAD 5

## ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y SUS DERIVADOS

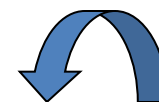
# Ácidos Carboxílicos

Grupo Funcional: carboxilo o carboxi

sobre el mismo carbono:  
grupos *carbonilo* e  
*hidroxilo*



Puede estar  
unido a un  
grupo R o Ar

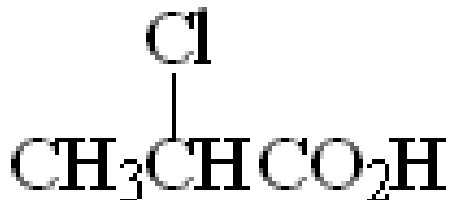


Formas condensadas de la función

## NOMENCLATURA

<https://www.youtube.com/watch?v=yp18PIA6Sb8&t=201s>

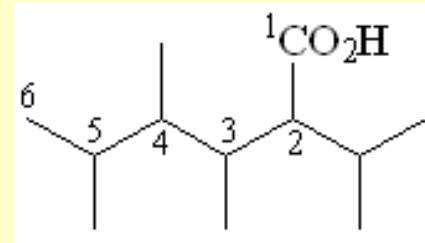
La función ácido carboxílico es siempre, con muy pocas excepciones, la principal.



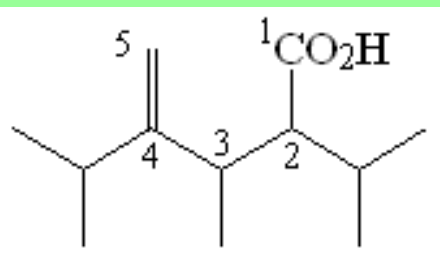
**Ácido 2-cloropropanoico**



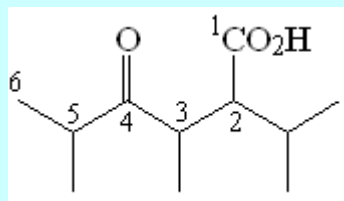
**Ácido 3-butenico**



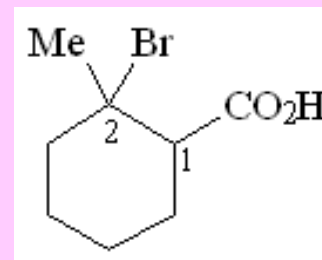
**Ácido 2-isopropil-3,4,5-trimetilhexanoico**



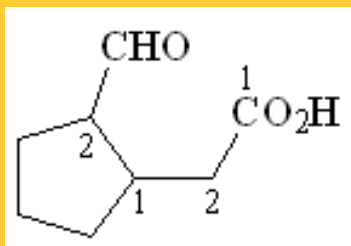
**Ácido 2,4-diisopropil-3-metil-4-pentenoico**



**Ácido 2-isopropil-3,5-dimetil-4-oxohexanoico**



**Ácido 2-bromo-2-metilciclohexanocarboxílico**



**Ácido 2-(2-formilciclopentil)acético**



**Ácido trifluoracético (TFA)**

# Ácidos Alifáticos Monocarboxílicos

Fórmula	Nombre común	Fuente	IUPAC Nombre	Punto fusión	Punto ebullición
$\text{HCO}_2\text{H}$	Ácido fórmico	Hormiga (L. formica)	Ácido metanoico	8.4 °C	101 °C
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Ácido acético	vinagre (L. acetum)	Ácido etanoico	16.6 °C	118 °C
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido propiónico	leche (Gk. protus prion)	Ácido propanoico	-20.8 °C	141 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	Ácido butírico	mantequilla (L. butyrum)	Ácido butanoico	-5.5 °C	164 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	Ácido valérico	Valeriana raiz	Ácido pentanoico	-34.5 °C	186 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	Ácido caproico	cabras (L. caper)	Ácido hexanoico	-4.0 °C	205 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	Ácido enántico	vid (Gk. oenanthé)	Ácido heptanoico	-7.5 °C	223 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	Ácido caprílico	cabras (L. caper)	Ácido octanoico	16.3 °C	239 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	Ácido pelargónico	pelargonium (hierba)	Ácido nonanoico	12.0 °C	253 °C
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	Ácido cáprico	cabras (L. caper)	Ácido decanoico	31.0 °C	270 °C

Nombre IUPAC	Nombre Común	Fórmula	PF (°C)	Solub. (g/100 g agua)
Etanodioico	Oxálico	HOCCOOH	189	14
Propanodioico	Malónico	HOOC(CH <sub>2</sub> )COOH	136	74
Butanodioico	Succínico	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	185	8
Pentanodioico	Glutárico	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	98	64
Hexanodioico	Adípico	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	151	2
Heptanodioico	Pimélico	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	106	5
(2Z)-butenodioico	Maleico	(cis) CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	130,5	79
(2E)-butenodioico	Fumárico	(trans) CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub>	302	0,7
A. o-carboxibenzoico	Ftálico	o-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	231	0,7
A. m-carboxibenzoico	Isoftálico	m-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	348	-
A. p-carboxibenzoico	Tereftálico	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (COOH) <sub>2</sub>	300 (sublima)	0,0002

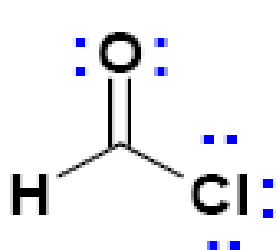
# Ácidos Grasos

<b>Saturados</b>		
<b>Fórmula</b>	<b>Nombre Común</b>	<b>Punto de Fusión</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido láurico</b>	<b>45 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido mirístico</b>	<b>55 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido palmítico</b>	<b>63 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido esteárico</b>	<b>69 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido araquídico</b>	<b>76 °C</b>

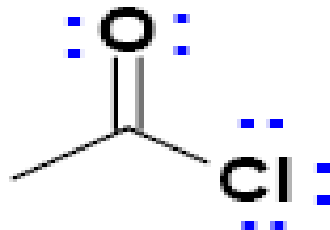
<b>Insaturados</b>		
<b>Fórmula</b>	<b>Nombre Común</b>	<b>Pto. de Fusión</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido palmitoleico</b>	<b>0 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido oleico</b>	<b>13 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido linoleico</b>	<b>-5 °C</b>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido linolénico</b>	<b>-11 °C</b>
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	<b>Ácido araquidónico</b>	<b>-49 °C</b>

# Derivados de ácido

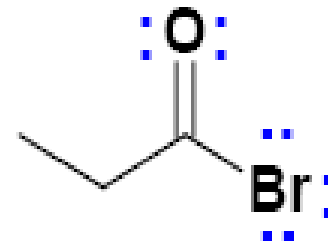
## Cloruros de ácido: formulación y nomenclatura



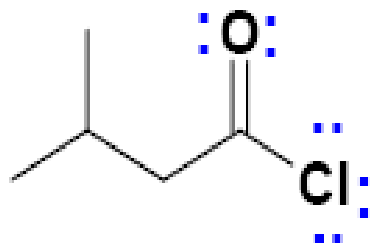
Cloruro de metanoílo  
Cloruro de formilo



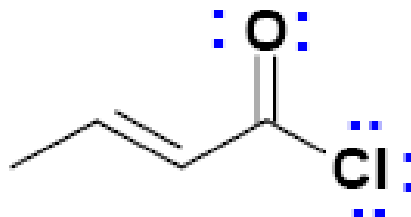
Cloruro de etanoílo  
Cloruro de acetilo



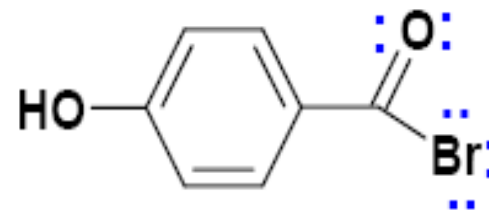
Bromuro de propanoílo  
Bromuro de propionilo



Cloruro de 3-metil butanoílo  
Cloruro de isovaleroílo



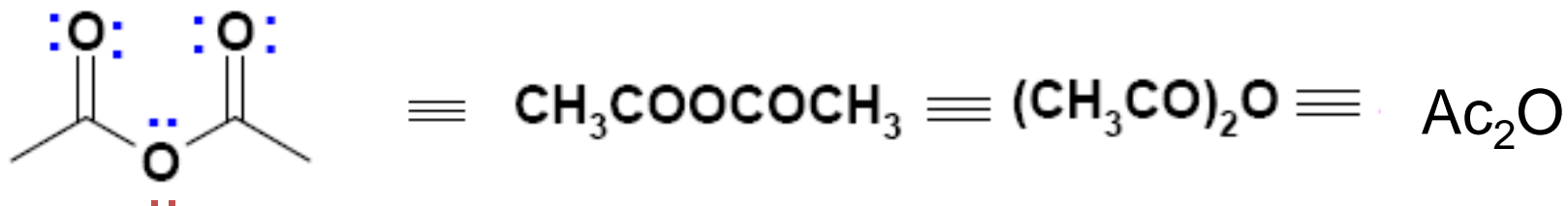
Cloruro de trans-2-  
butenoílo



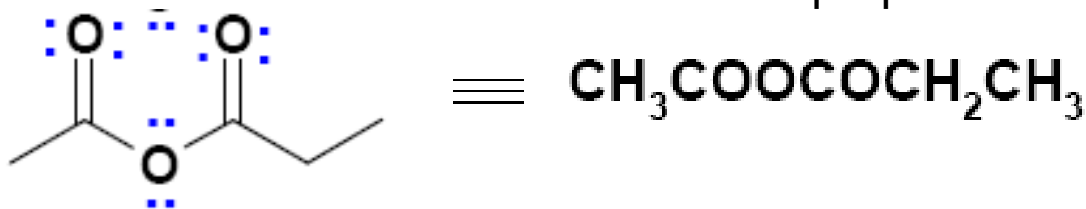
Bromuro de p-  
hidroxibenzoílo

# Anhídridos de ácido: formulación y nomenclatura

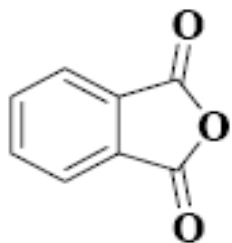
Anhídrido etanoico (acético)



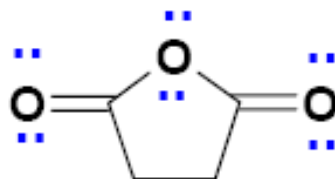
Anhídrido etanoico propanoico



Anhídrido benzoico

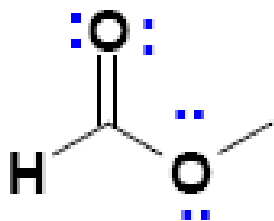


Anhídrido ftálico



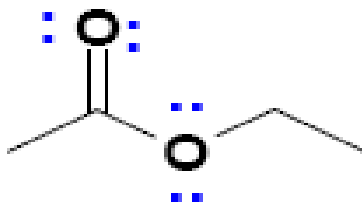
Anhídrido succínico

# Ésteres: formulación y nomenclatura



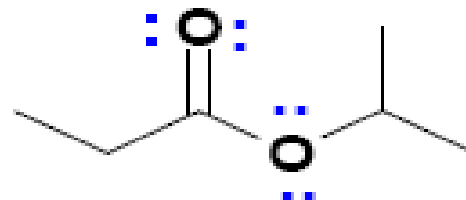
Formiato de metilo

Metanoato de metilo



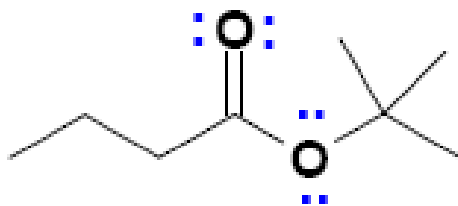
Acetato de etilo

Etanoato de etilo



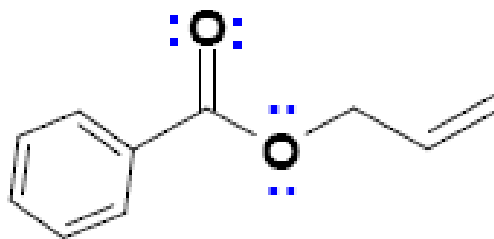
Propionato de isopropilo

Propanoato de isopropilo

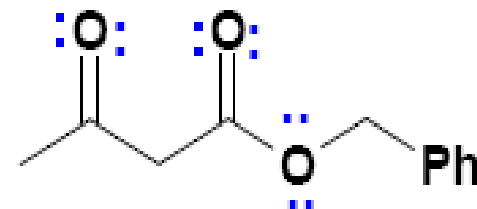


Butirato de terbutilo

Butanoato de terbutilo

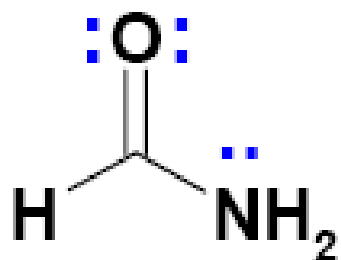


Benzoato de alilo



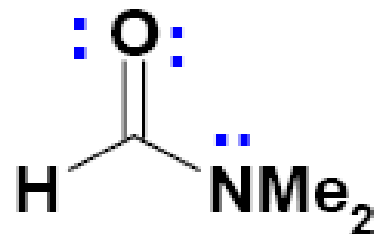
3-oxo-butanoato de bencilo

# Amidas: formulación y nomenclatura



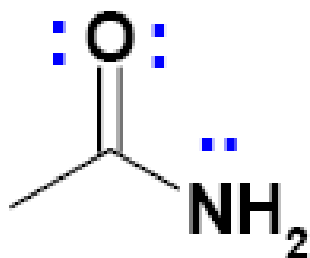
Formamida

Metanamida



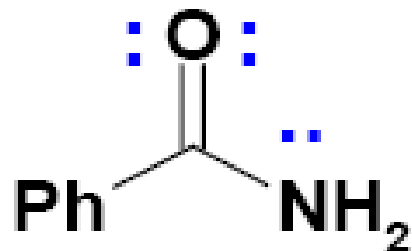
N,N-dimetilformamida

N,N-dimetilmetanamida



Acetamida

Etanamida

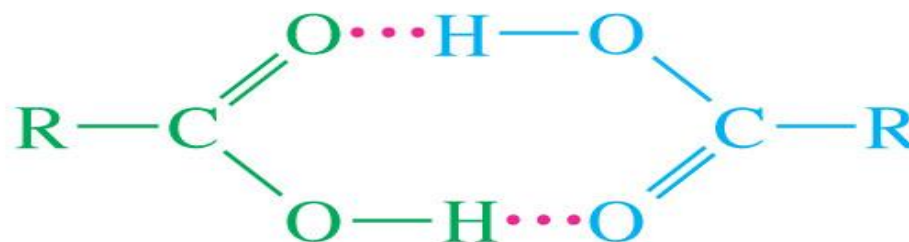


Benzamida

# Propiedades Físicas <https://www.youtube.com/watch?v=bxA2H68kVwl&t=370s>

## Puntos de ebullición

- ❖ Los ácidos carboxílicos hierven a temperaturas muy superiores que los alcoholes, cetonas o aldehídos de pesos moleculares semejantes.
- ❖ Los puntos de ebullición elevados son el resultado de la formación de un dímero estable por puentes de hidrógeno.



dímero del ácido con enlaces de hidrógeno

## Puntos de fusión

- ❖ Los ácidos carboxílicos que contienen más de ocho átomos de carbono, por lo general son sólidos, a menos que contengan dobles enlaces (especialmente dobles enlaces cis) en una cadena larga, ya que esto impide la formación de retículos cristalinos compactos, produciendo un punto de fusión más bajo.

❖ Los puntos de fusión de los ácidos dicarboxílicos son muy altos. Las fuerzas de los puentes de hidrógeno son especialmente fuertes y se necesita una alta temperatura para romper la red de puentes de hidrógeno en el cristal y fundir el diácido.

## **Solubilidad**

❖ Los ácidos carboxílicos forman puentes de hidrógeno con el agua, y los de peso molecular más pequeño (hasta 4 átomos de C) son miscibles en agua.

❖ Al aumentar la longitud de la cadena de carbono, disminuye la solubilidad en agua. Los ácidos con más de diez átomos de carbono son esencialmente insolubles.

## **Olor**

❖ Los primeros términos poseen olores irritantes (ácido fórmico y acético). Los siguientes hasta unos 10 C tienen olores desagradables.

❖ Al aumentar el número de C, son sólidos sin olor por su baja volatilidad.

## Propiedades físicas de algunos ácidos carboxílicos

Nombre IUPAC	N. común	Fórmula	PF	PE	g / 100 g agua
Metanoico	Fórmico	HCOOH	8	101	∞
Etanoico	Acético	CH <sub>3</sub> COOH	18	118	∞
Propanoico	Propiónico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> )COOH	- 21	141	∞
Propenoico	Acrílico	CH <sub>2</sub> = CHCOOH	14	141	∞
Butanoico	Butírico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	- 6	163	∞
2-metilbutanoico	Isobutírico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCOOH	- 46	155	23
trans-2-butenico	Crotónico	CH <sub>3</sub> CH = CHCOOH	71	185	8,6
Pentanoico	Valérico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	- 34	186	3,7
2,2-dimetilpropanoico	Piválico	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH	35	164	2,5
Hexanoico	Caproico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	- 4	206	1,0
Octanoico	Caprílico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	16	240	0,7
Decanoico	Cáprico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	31	269	0,2
Dodecanoico	Laúrico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	44		i
Tetradecanoico	Mirístico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	54		i
Hexadecanoico	Palmitico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	63		i
Octadecanoico	Estearico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	72		i
9Z-octadecenoico	Oleico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	16		i
Z,Z-9,12-octadecadienoico	Linoleico	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	- 5		i
Ciclohexancarboxílico	-	c - C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> COOH	31	233	0,2

## ACIDEZ DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

<https://www.youtube.com/watch?v=ifisjcGV1UI&t=4s>

Compuesto	$pK_a$
$RCH_3$	45
$R-NH_2$ $R-C \equiv CH$	35
	25
$R-CH_2CO-R'$	20
$R-OH$	18
$H_2O$	15
$ArOH$	10
$R-CO_2H$	4

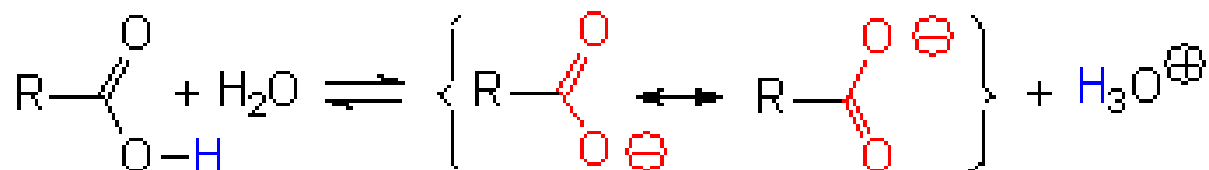
Los ácidos carboxílicos son **un millón** de veces más ácidos que los fenoles,  **$10^{11}$**  veces más que el agua,  **$10^{14}$**  veces más que los alcoholes, etc.

**¿Por qué?**



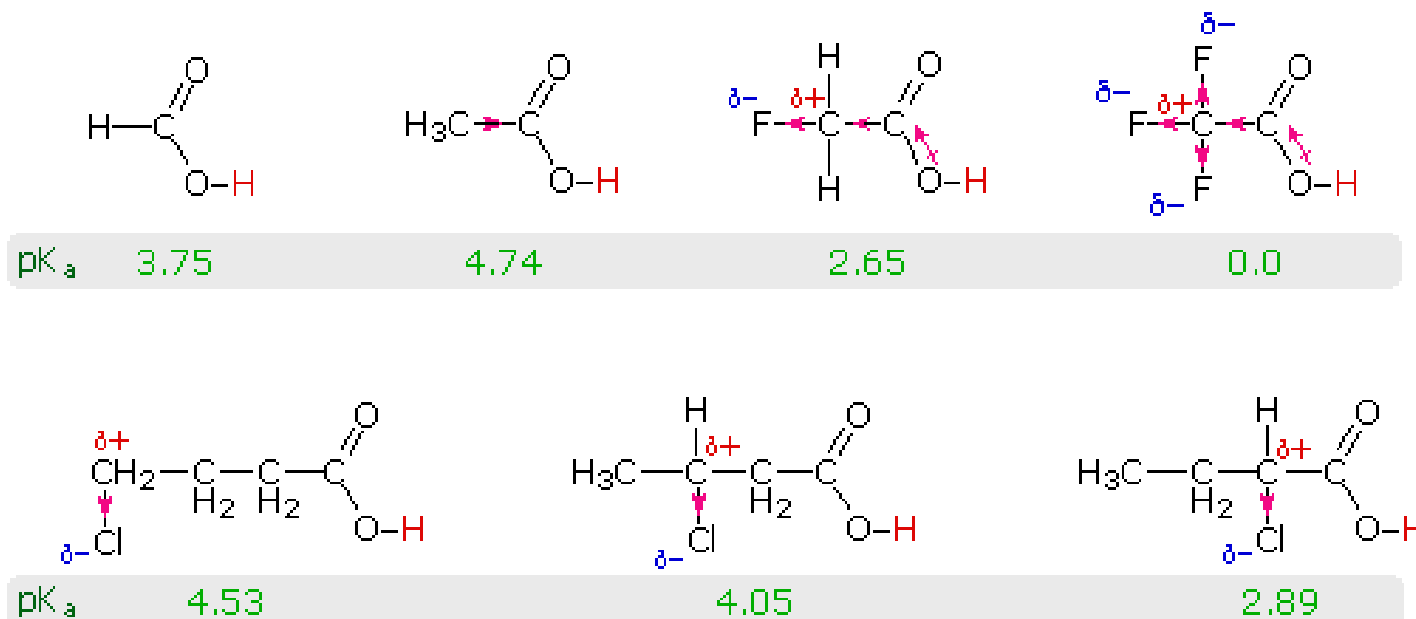
La fortaleza de un ácido **AH** está relacionada con la estabilidad de su base conjugada **A<sup>-</sup>**

El anión carboxilato, base conjugada de la función ácido, es extraordinariamente estable porque posee una elevada deslocalización de la carga negativa.



**Formas resonantes del anión carboxilato, totalmente equivalentes, en las que la carga negativa se sitúa sobre átomos electronegativos.**

Además del efecto resonante, el efecto inductivo también juega un papel notable en la acidez de los ácidos carboxílicos



La acidez de un ácido carboxílico está modulada por la estructura del grupo **R**.

Un grupo **R** dador de electrones, desestabilizará el anión carboxilato y hará que la fortaleza del ácido correspondiente sea menor. Este es el caso, por ejemplo, de los grupos alquilo **R**.

Por el contrario, un grupo **R** electronegativo deslocalizará aún más la carga negativa del anión carboxilato, estabilizándolo, con lo que la fortaleza del ácido aumentará. Este es el caso, por ejemplo, de los restos halometilo

R-CO <sub>2</sub> H	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub>	4.74
ClCH <sub>2</sub>	2.86
Cl <sub>2</sub> CH	1.26
Cl <sub>3</sub> C	0.64
F <sub>3</sub> C	0.23

El aumento del número de halógenos estabiliza de forma creciente el anión carboxilato y la acidez aumenta. El cambio de cloro por flúor, más electronegativo, aumenta la acidez.

R-CO <sub>2</sub> H	pK <sub>a</sub>
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4.90
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CHCl	2.84
CH <sub>3</sub> CHClCH <sub>2</sub>	4.06
ClCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4.52

La presencia de un átomo de cloro en posición contigua al grupo carboxilato deslocaliza la carga negativa y aumenta la acidez. Pero esta deslocalización es muy sensible a la distancia. Cuando el cloro está en la posición 3 ó 4 la acidez disminuye, aunque continúa siendo ligeramente mayor que en ausencia del halógeno

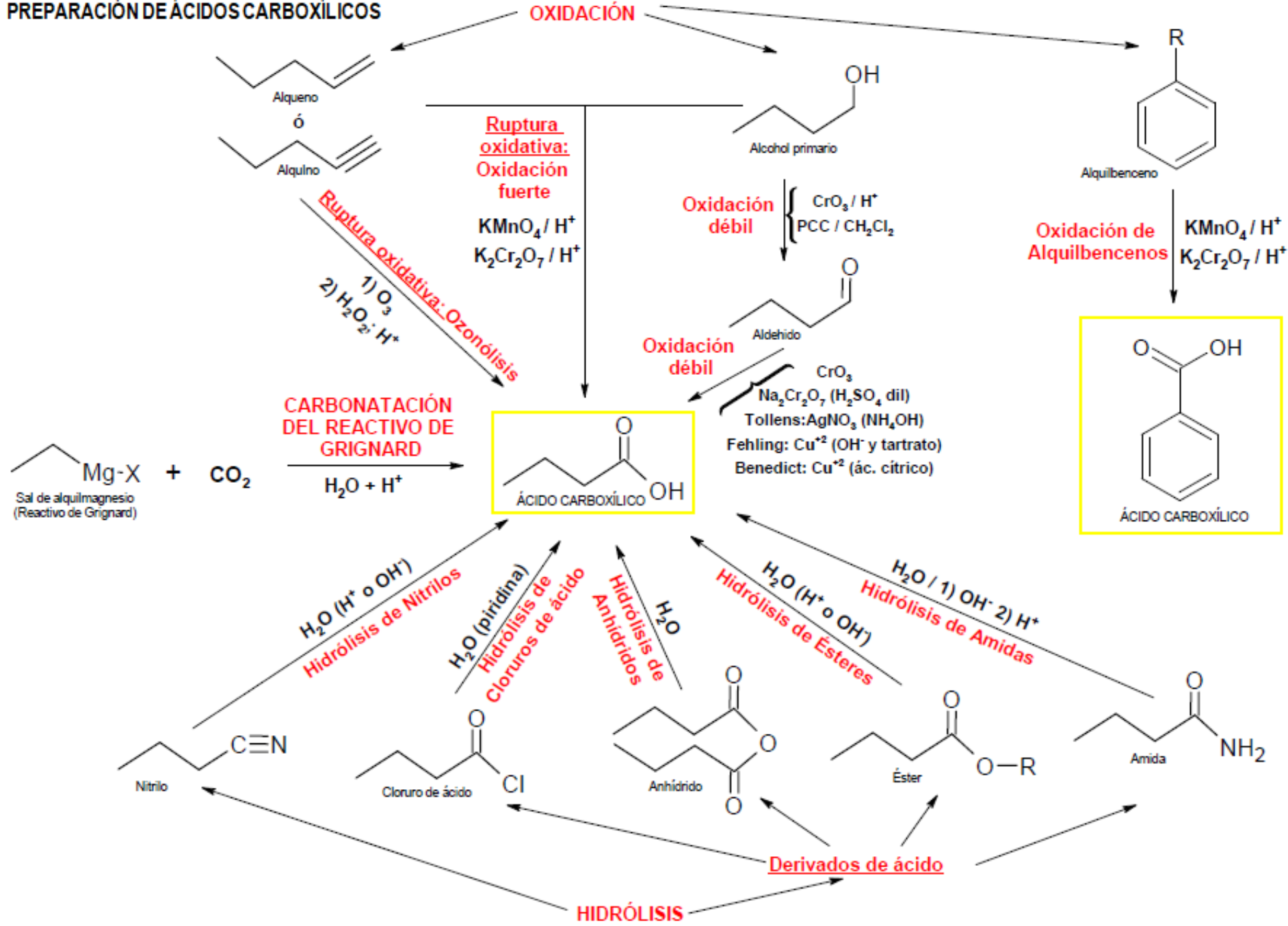
### **ALGUNOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE INTERÉS**

<https://www.youtube.com/watch?v=YBpQIUARdX0&t=522s>

### **PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS**

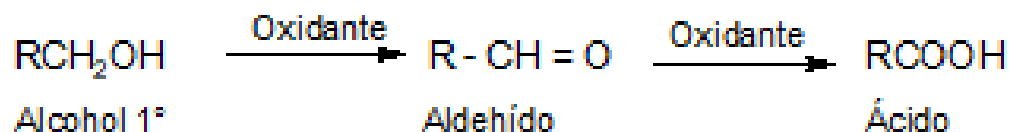
<https://www.youtube.com/watch?v=J92UrhZdh8A&t=4s>

PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

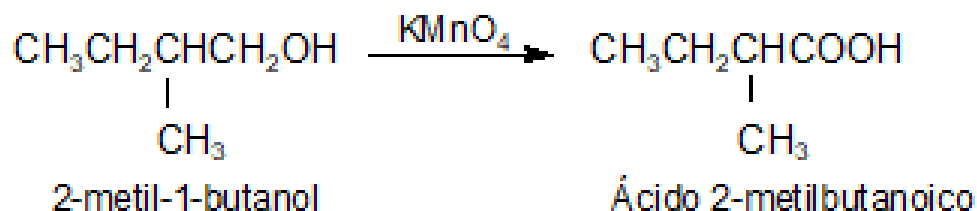


# MÉTODOS DE LABORATORIO

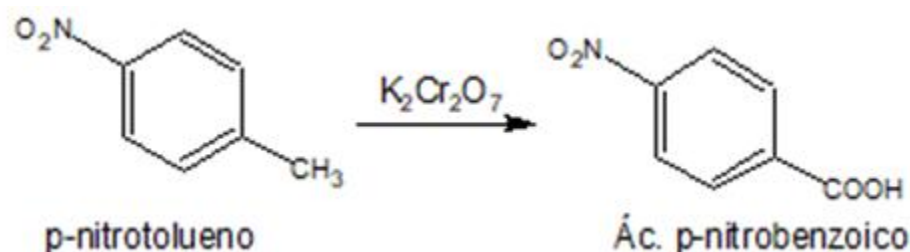
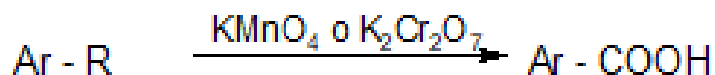
## 1. OXIDACIÓN DE ALCOHOLES PRIMARIOS O DE ALDEHÍDOS



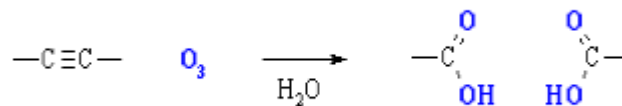
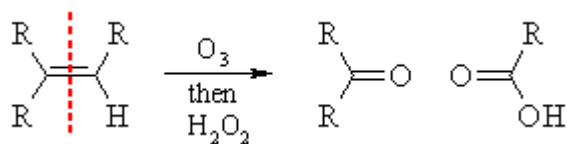
Agentes oxidantes:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ .



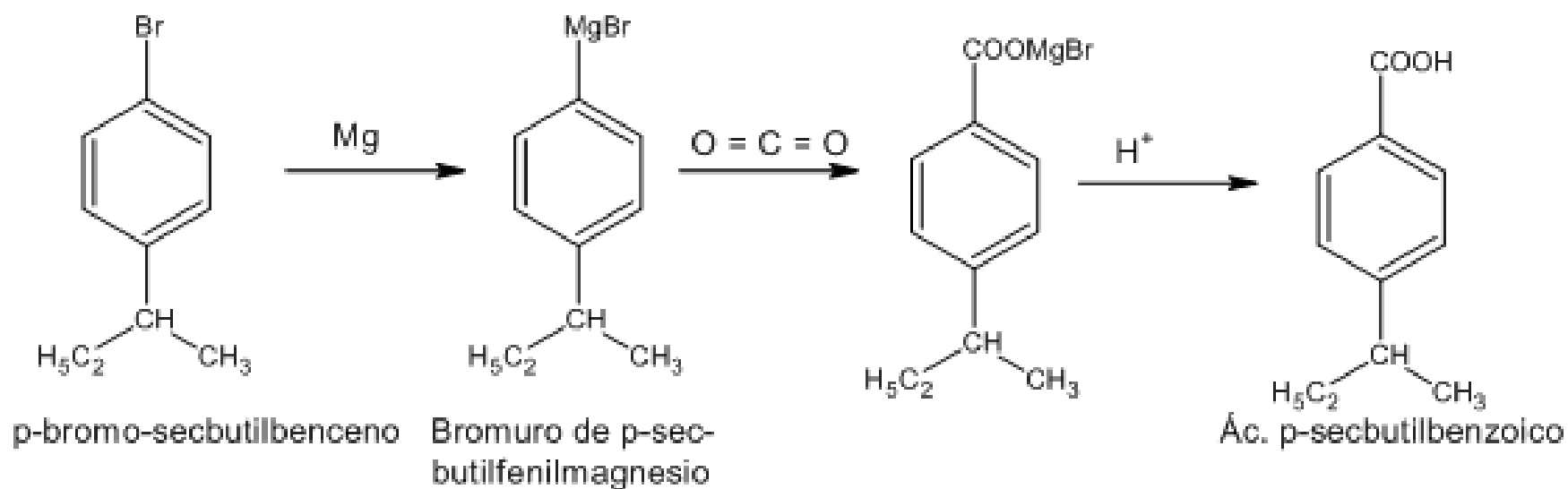
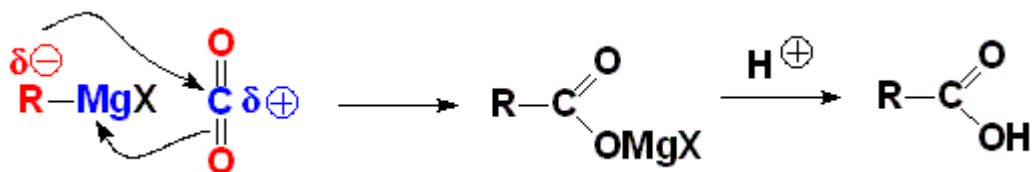
## 2. OXIDACIÓN DE ALQUILBENCENOS



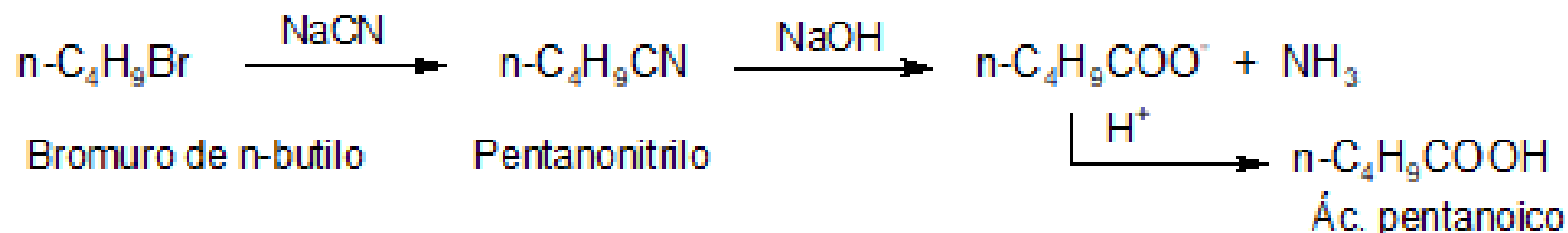
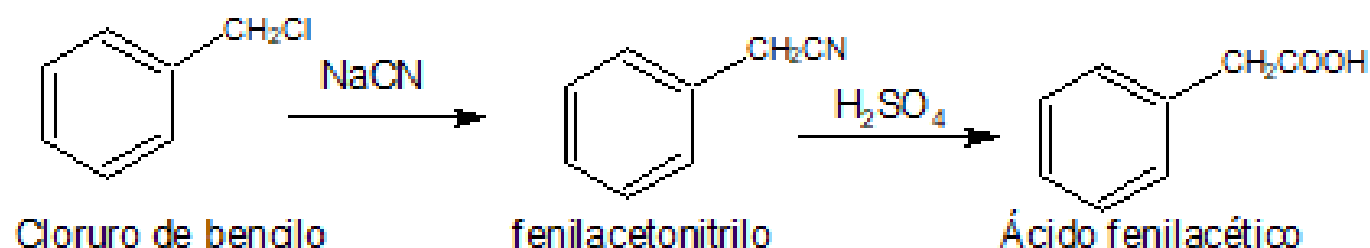
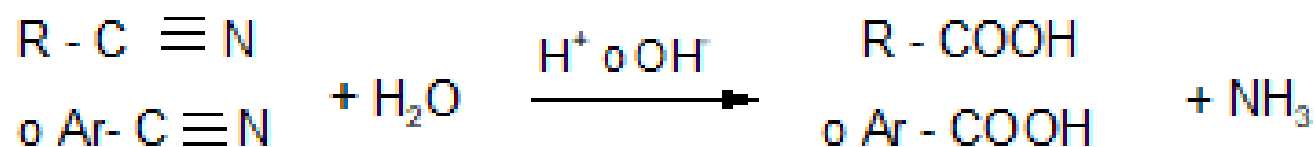
## 3. OZONÓLISIS DE ALQUENOS Y ALQUINOS



#### 4. CARBONATACIÓN DE REACTIVOS DE GRIGNARD

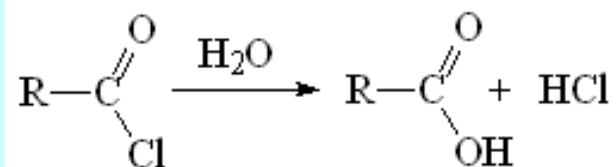


## 5. HIDRÓLISIS DE NITRILOS

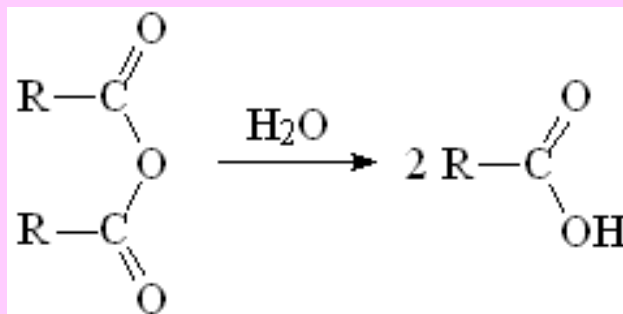


## 6. HIDRÓLISIS DE DERIVADOS DE ÁCIDOS

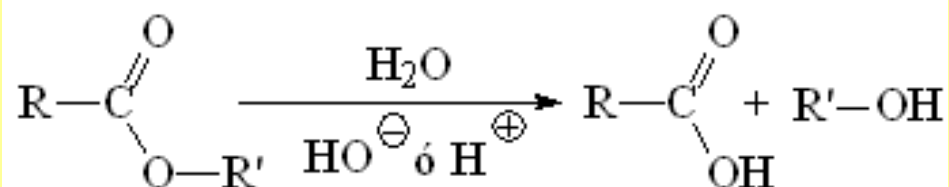
**Cloruros de ácido**



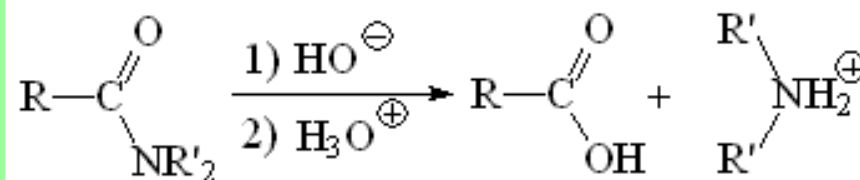
**Anhídridos**



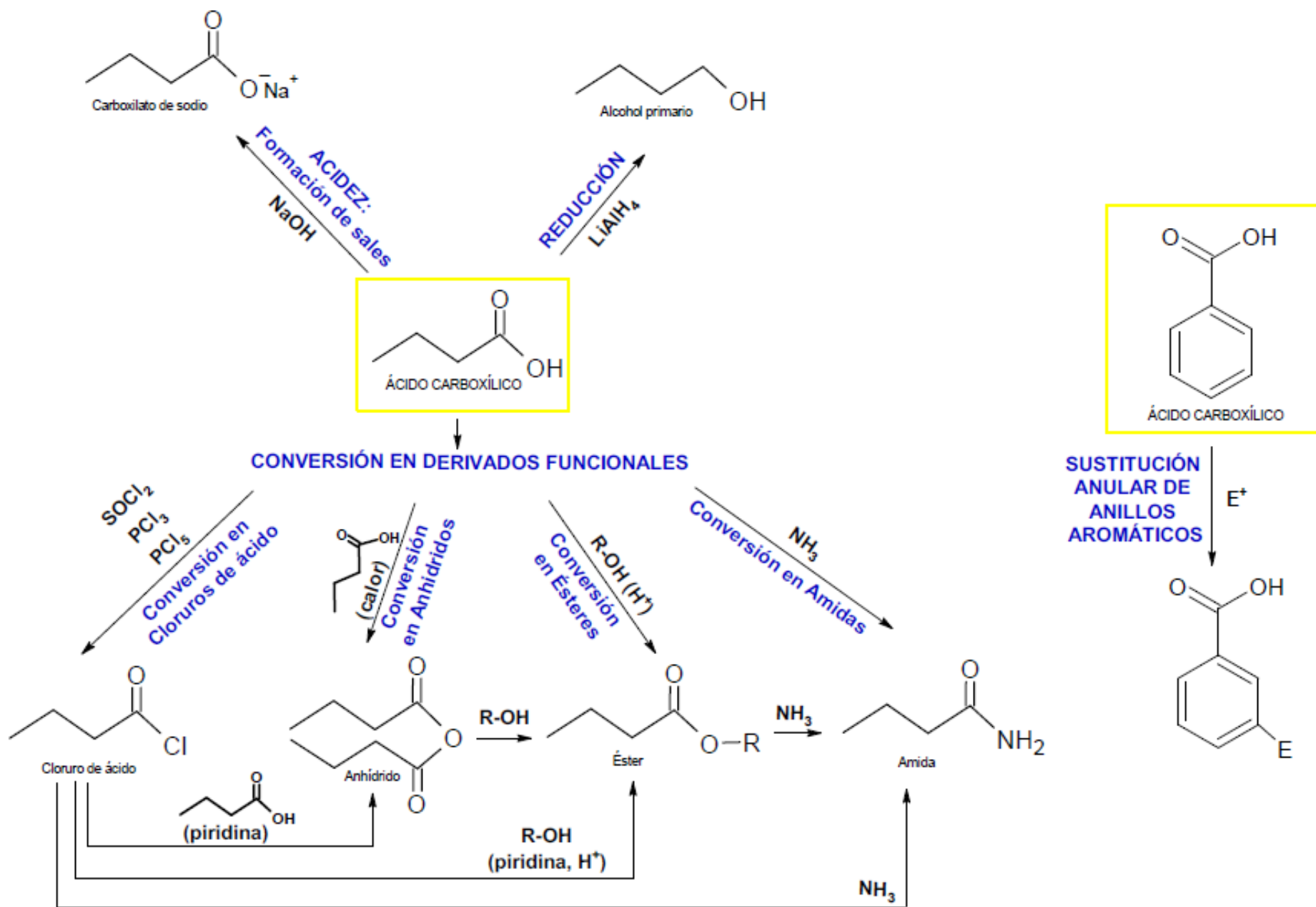
**Ésteres**



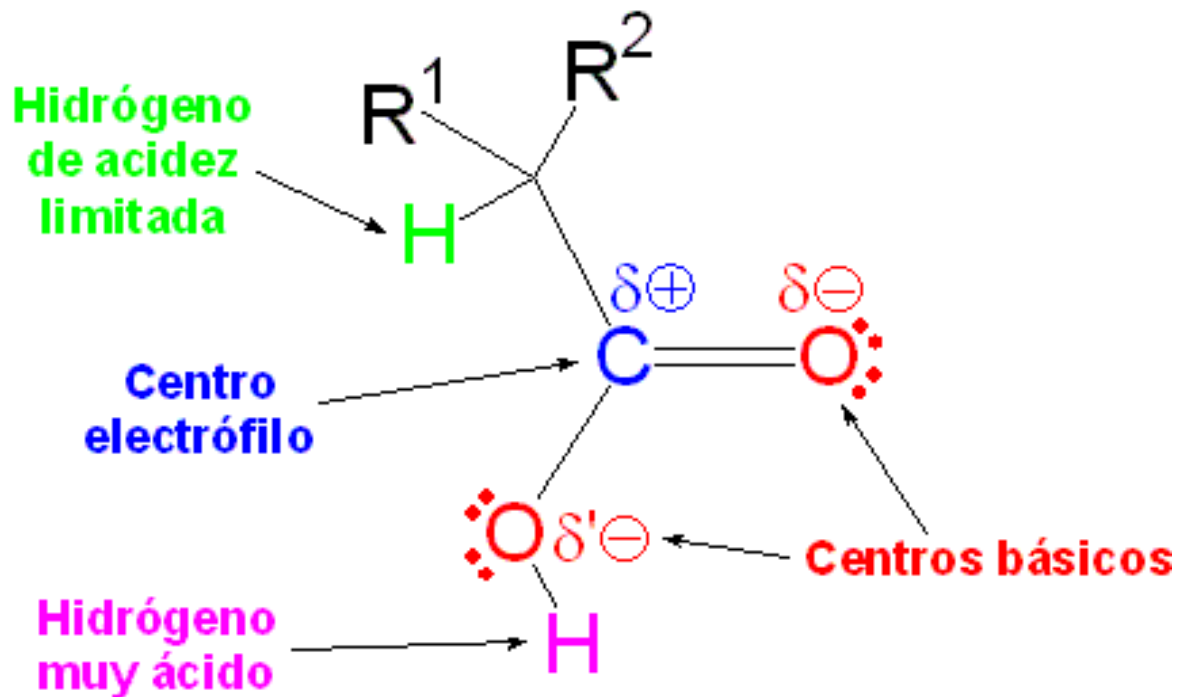
**Amidas**



## REACTIVIDAD DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

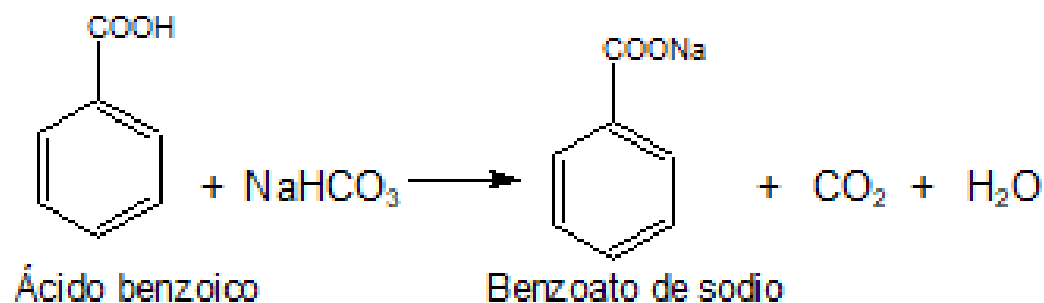
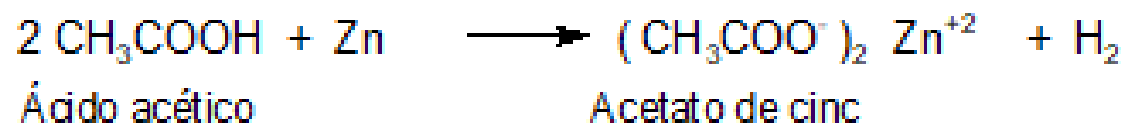
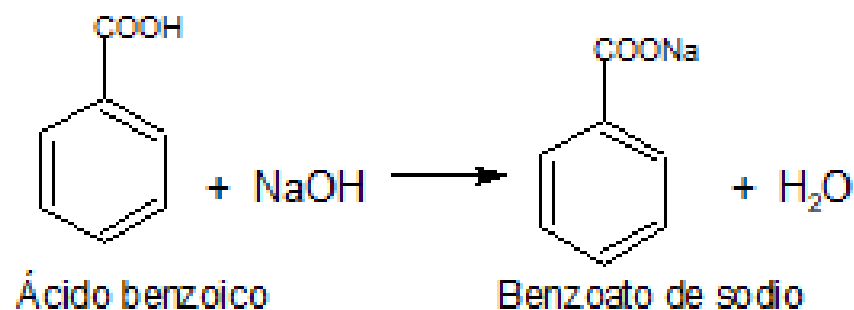
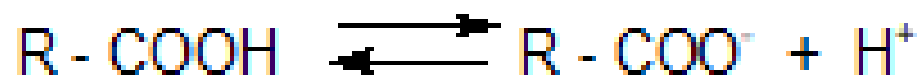


El mapa de reactividad de un ácido carboxílico está marcado, en primer lugar, por la elevada acidez del OH y, en segundo, por la electrofilia del carbono carbonílico.

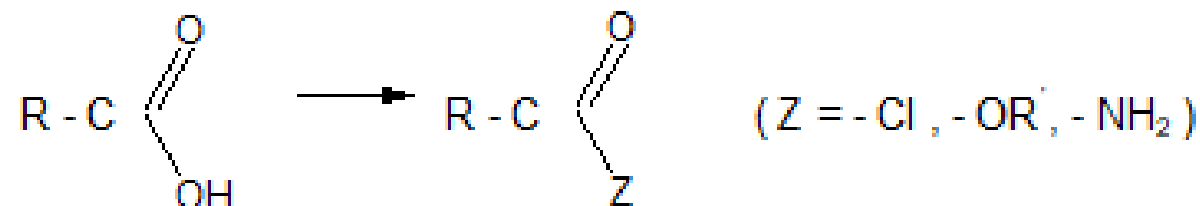


La limitada acidez de los hidrógenos en  $\alpha$ , muy patente en otros derivados carbonílicos, queda totalmente enmascarada por la elevada acidez del grupo carboxilo.

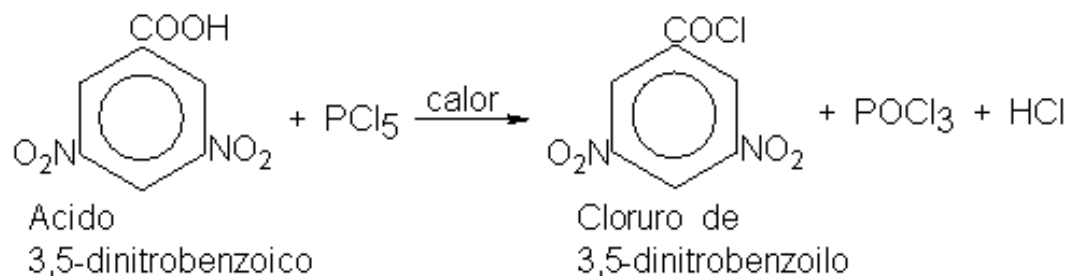
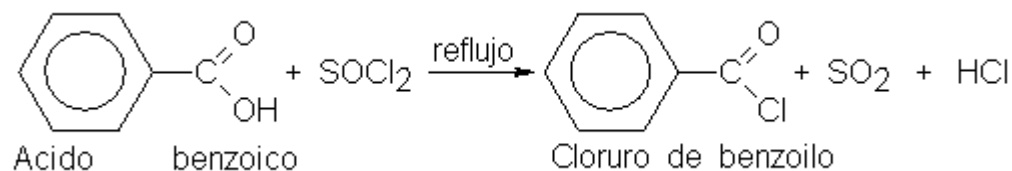
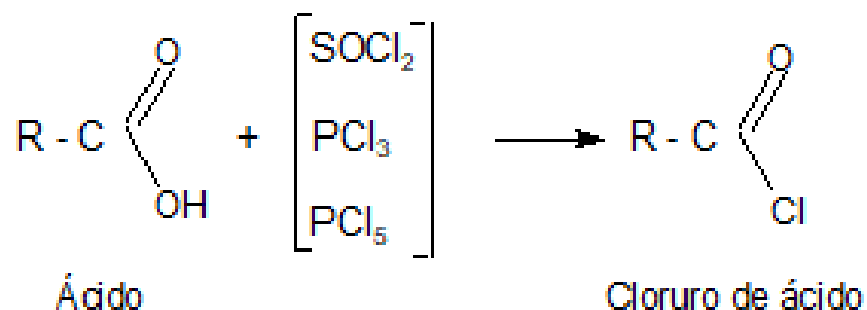
## 1. ACIDEZ. FORMACIÓN DE SALES



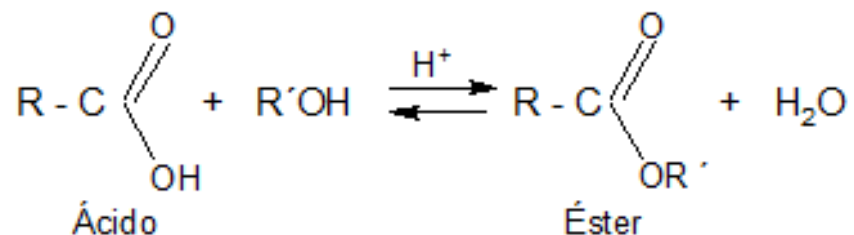
## 2. CONVERSIÓN EN DERIVADOS FUNCIONALES



### (a) CONVERSIÓN EN CLORUROS DE ÁCIDO

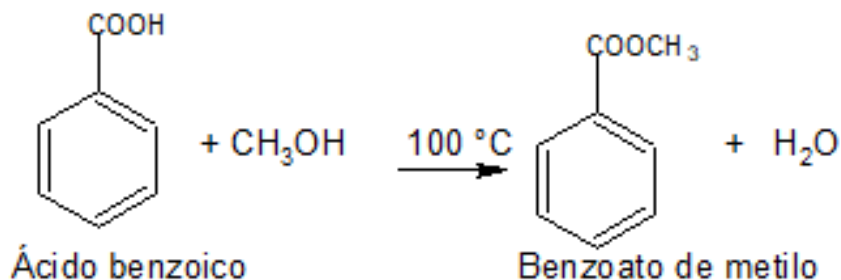
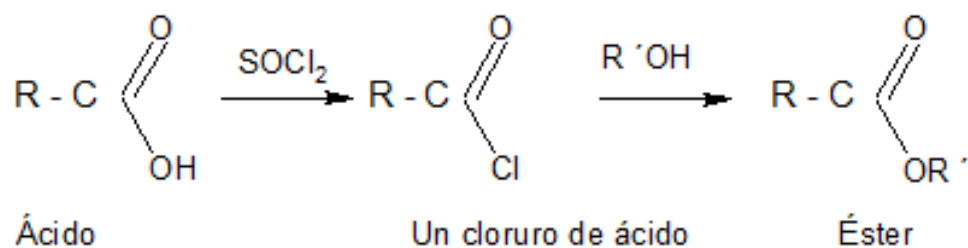


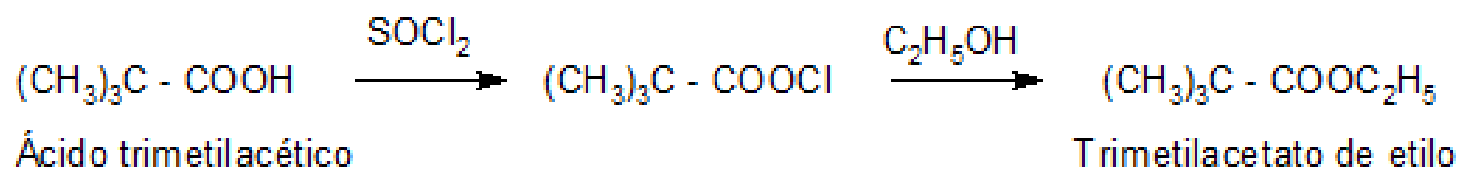
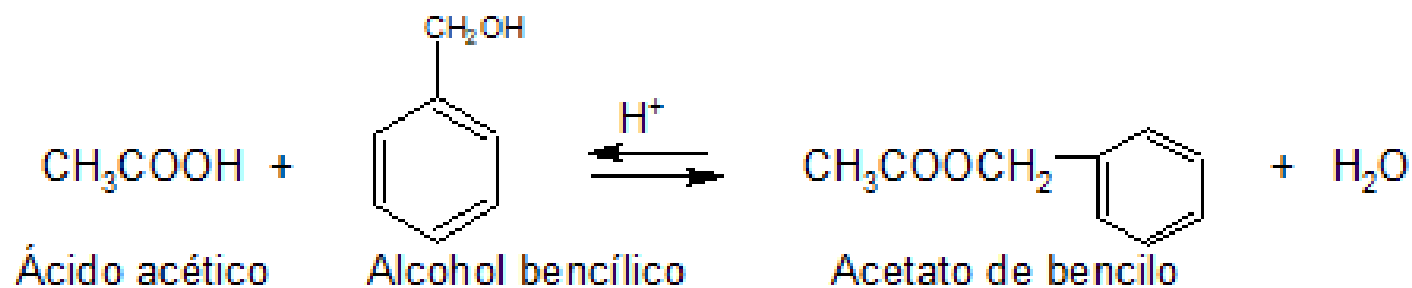
## (b) CONVERSIÓN EN ÉSTERES



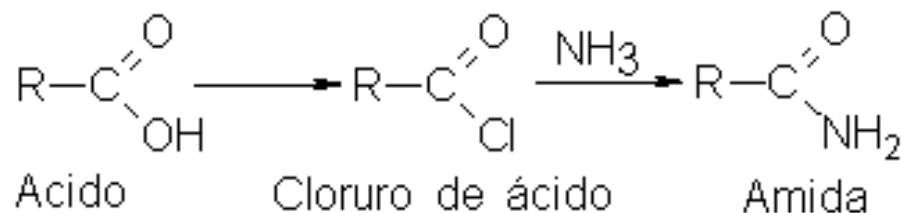
Reactividad en la esterificación (impedimento estérico) :  $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

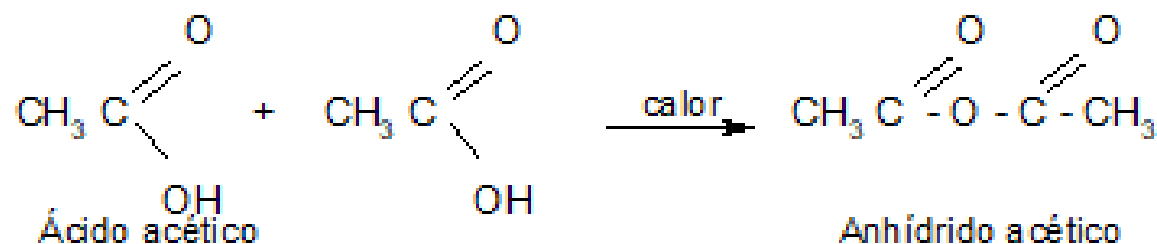
$\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$



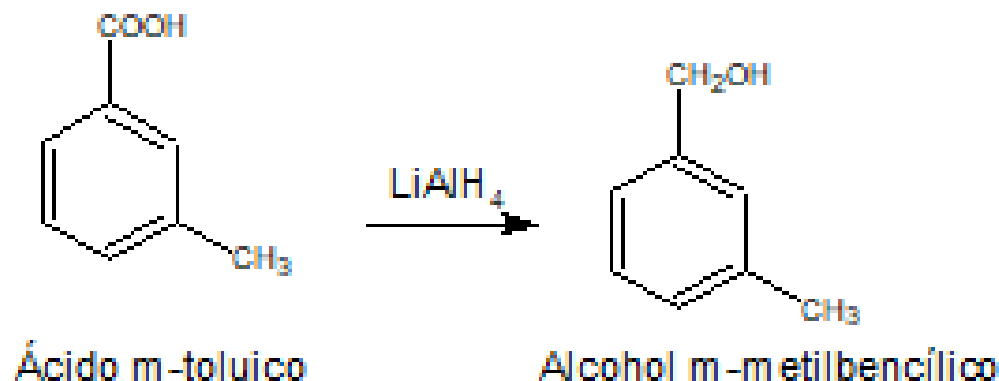


### ***(c) CONVERSIÓN EN AMIDAS***





### 3. REDUCCIÓN A ALCOHOLES



### 4. SUSTITUCIÓN ANULAR EN ANILLOS AROMÁTICOS

- COOH: desactiva y dirige a meta en sustitución electrofílica.

