

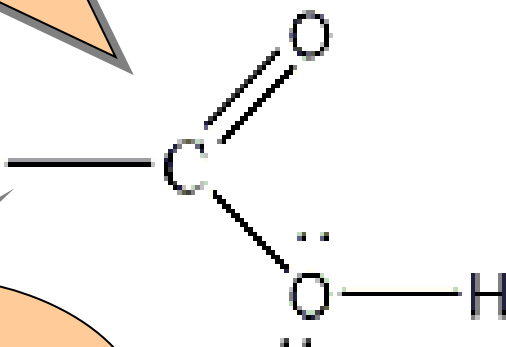
UNIDAD 5

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

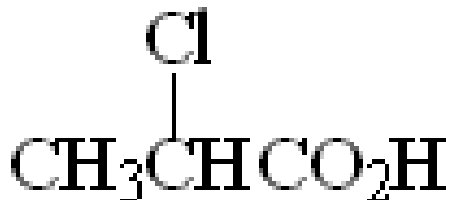


Formas condensadas de la función

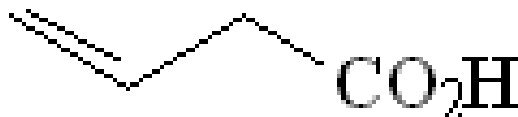
NOMENCLATURA

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

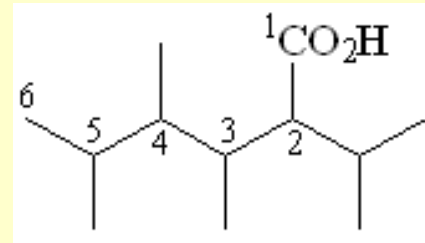
La función ácido carboxílico es siempre, con muy pocas excepciones, la principal.



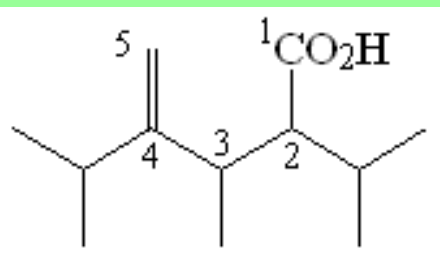
Ácido 2-cloropropanoico



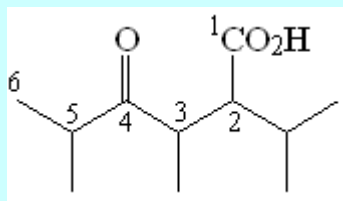
Ácido 3-butenoico



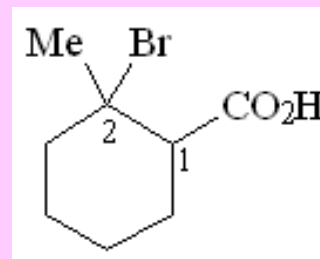
Ácido 2-isopropil-3,4,5-trimetilhexanoico



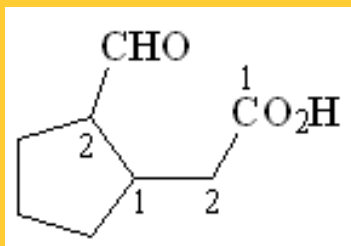
Ácido 2,4-diisopropil-3-metil-4-pentoico



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



Ácido 2-bromo-2-metil-ciclohexanocarboxílico



Ácido 2-(2-formilciclopentil)acético



Ácido trifluoracético (TFA)

Ácidos Alifáticos Monocarboxílicos

| Fórmula | Nombre común | Fuente | IUPAC Nombre | Punto fusión | Punto ebullición |
|---|-------------------|--------------------------|------------------|--------------|------------------|
| HCO_2H | 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. oenanthe) | 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 | HOOC ₂ COOH | 189 | 14 |
| Propanodioico | Malónico | HOOC(CH ₂)COOH | 136 | 74 |
| Butanodioico | Succínico | HOOC(CH ₂) ₂ COOH | 185 | 8 |
| Pentanodioico | Glutárico | HOOC(CH ₂) ₃ COOH | 98 | 64 |
| Hexanodioico | Adípico | HOOC(CH ₂) ₄ COOH | 151 | 2 |
| Heptanodioico | Pimélico | HOOC(CH ₂) ₅ COOH | 106 | 5 |
| (2Z)-butenodioico | Maleico | (cis) CH ₃ CH=CHCH ₃ | 130,5 | 79 |
| (2E)-butenodioico | Fumárico | (trans) CH ₃ CH=CHCH ₃ | 302 | 0,7 |
| A. o-carboxibenzoico | Ftálico | o-C ₆ H ₄ (COOH) ₂ | 231 | 0,7 |
| A. m-carboxibenzoico | Isoftálico | m-C ₆ H ₄ (COOH) ₂ | 348 | - |
| A. p-carboxibenzoico | Tereftálico | p-C ₆ H ₄ (COOH) ₂ | 300 (sublima) | 0,0002 |

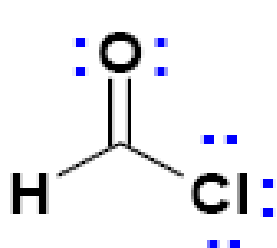
Ácidos Grasos

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

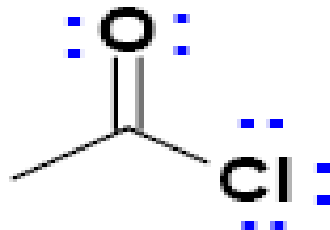
| Insaturados | | |
|---|---------------------------|-----------------------|
| Fórmula | Nombre Común | Pto. de Fusión |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$ | Ácido palmitoleico | 0 °C |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$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

Derivados de ácido

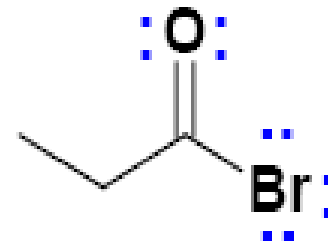
Cloruros de ácido: formulación y nomenclatura



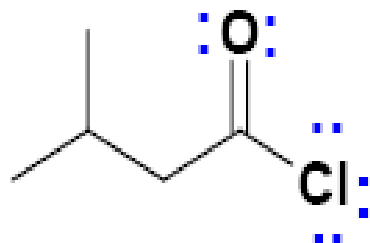
Cloruro de metanoílo
Cloruro de formilo



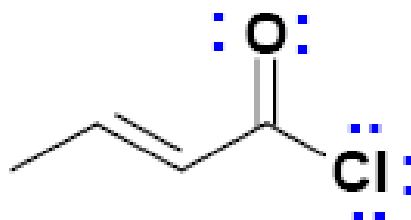
Cloruro de etanoílo
Cloruro de acetilo



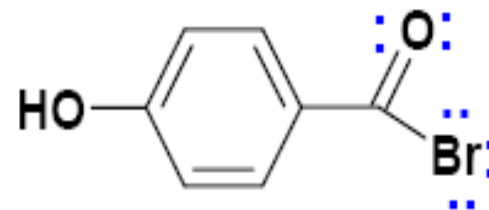
Bromuro de propanoílo
Bromuro de propionilo



Cloruro de 3-metil butanoílo
Cloruro de isovaleroílo



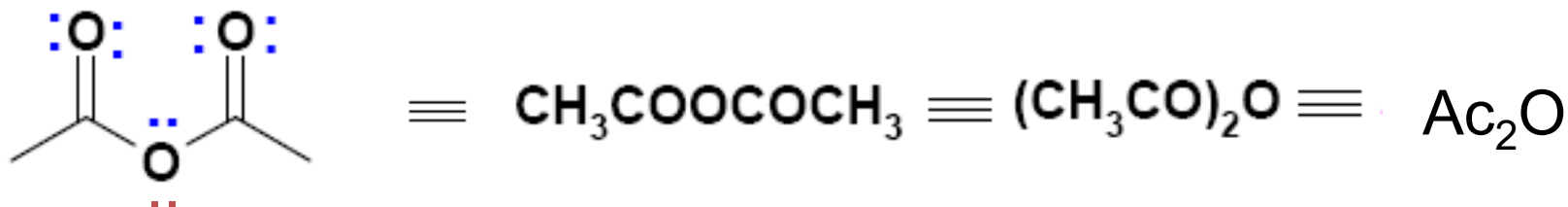
Cloruro de trans-2-
butenoílo



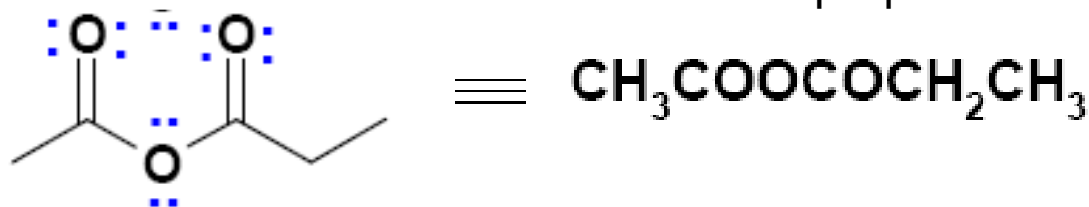
Bromuro de p-
hidroxibenzoílo

Anhídridos de ácido: formulación y nomenclatura

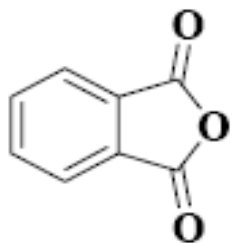
Anhídrido etanoico (acético)



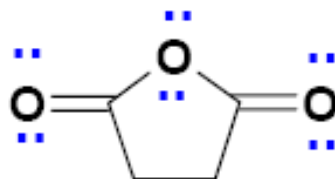
Anhídrido etanoico propanoico



Anhídrido benzoico

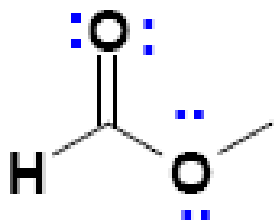


Anhídrido ftálico



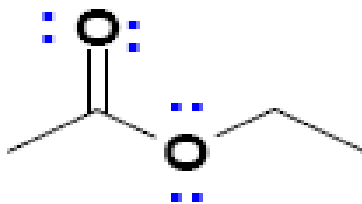
Anhídrido succínico

Ésteres: formulación y nomenclatura



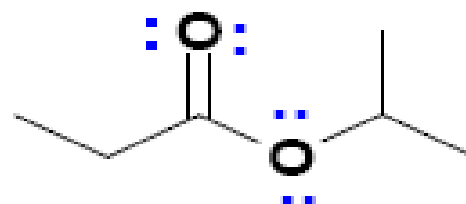
Formiato de metilo

Metanoato de metilo



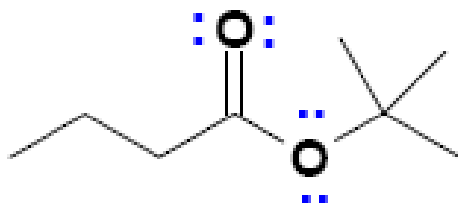
Acetato de etilo

Etanoato de etilo



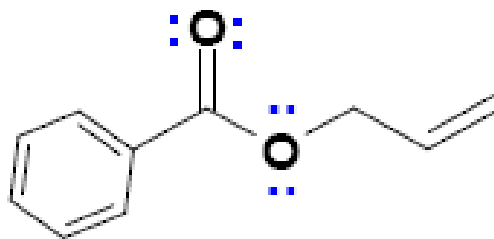
Propionato de isopropilo

Propanoato de isopropilo

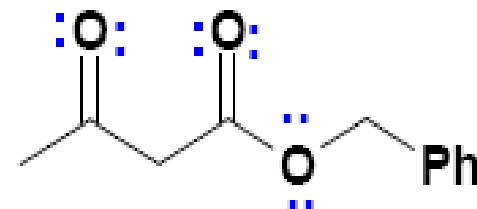


Butirato de terbutilo

Butanoato de terbutilo

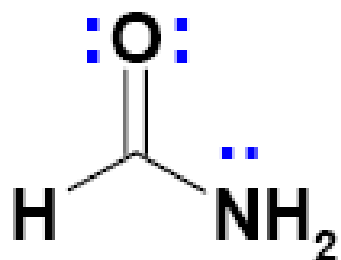


Benzoato de alilo



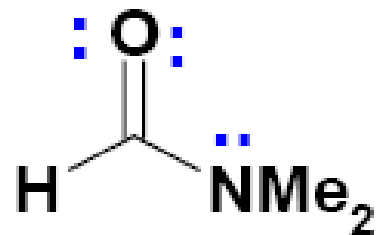
3-oxo-butanoato de
bencilo

Amidas: formulación y nomenclatura



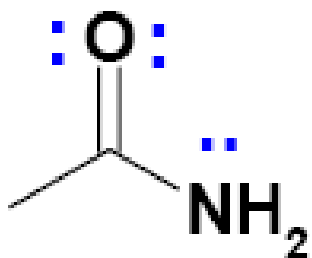
Formamida

Metanamida



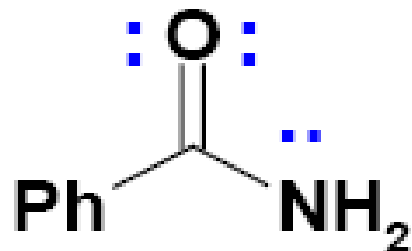
N,N-dimetilformamida

N,N-dimetilmetanamida



Acetamida

Etanamida

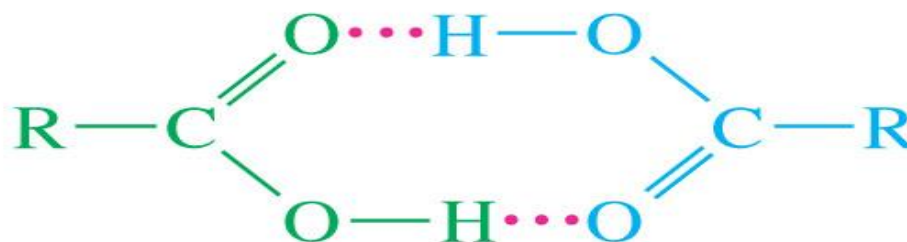


Benzamida

Propiedades Físicas <https://www.youtube.com/watch?v=bxA2H68kVwI&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 ₃ COOH | 18 | 118 | ∞ |
| Propanoico | Propiónico | CH ₃ (CH ₂)COOH | - 21 | 141 | ∞ |
| Propenoico | Acrílico | CH ₂ = CHCOOH | 14 | 141 | ∞ |
| Butanoico | Butírico | CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH | - 6 | 163 | ∞ |
| 2-metilbutanoico | Isobutírico | (CH ₃) ₂ CHCOOH | - 46 | 155 | 23 |
| trans-2-butenico | Crotónico | CH ₃ CH = CHCOOH | 71 | 185 | 8,6 |
| Pentanoico | Valérico | CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH | - 34 | 186 | 3,7 |
| 2,2-dimetilpropanoico | Piválico | (CH ₃) ₃ CCOOH | 35 | 164 | 2,5 |
| Hexanoico | Caproico | CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH | - 4 | 206 | 1,0 |
| Octanoico | Caprílico | CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH | 16 | 240 | 0,7 |
| Decanoico | Cáprico | CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH | 31 | 269 | 0,2 |
| Dodecanoico | Laúrico | CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH | 44 | | i |
| Tetradecanoico | Mirístico | CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH | 54 | | i |
| Hexadecanoico | Palmitico | CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH | 63 | | i |
| Octadecanoico | Estearico | CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH | 72 | | i |
| 9Z-octadecenoico | Oleico | CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | 16 | | i |
| Z,Z-9,12-octadecadienoico | Linoleico | CH ₃ (CH ₂) ₄ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH | - 5 | | i |
| Ciclohexancarboxílico | - | c - C ₆ H ₁₁ 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 |

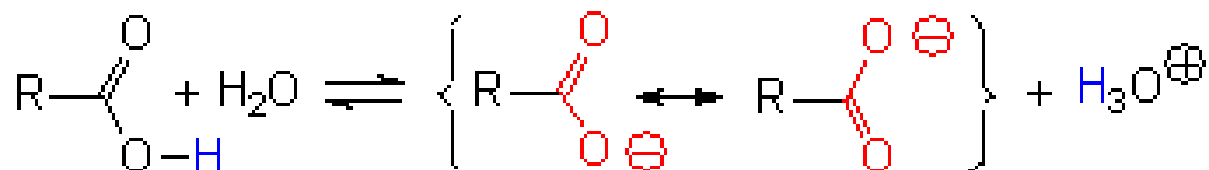
Los ácidos carboxílicos son **un millón** de veces más ácidos que los fenoles, **10^{11}** veces más que el agua, **10^{14}** veces más que los alcoholes, etc.

¿Por qué?



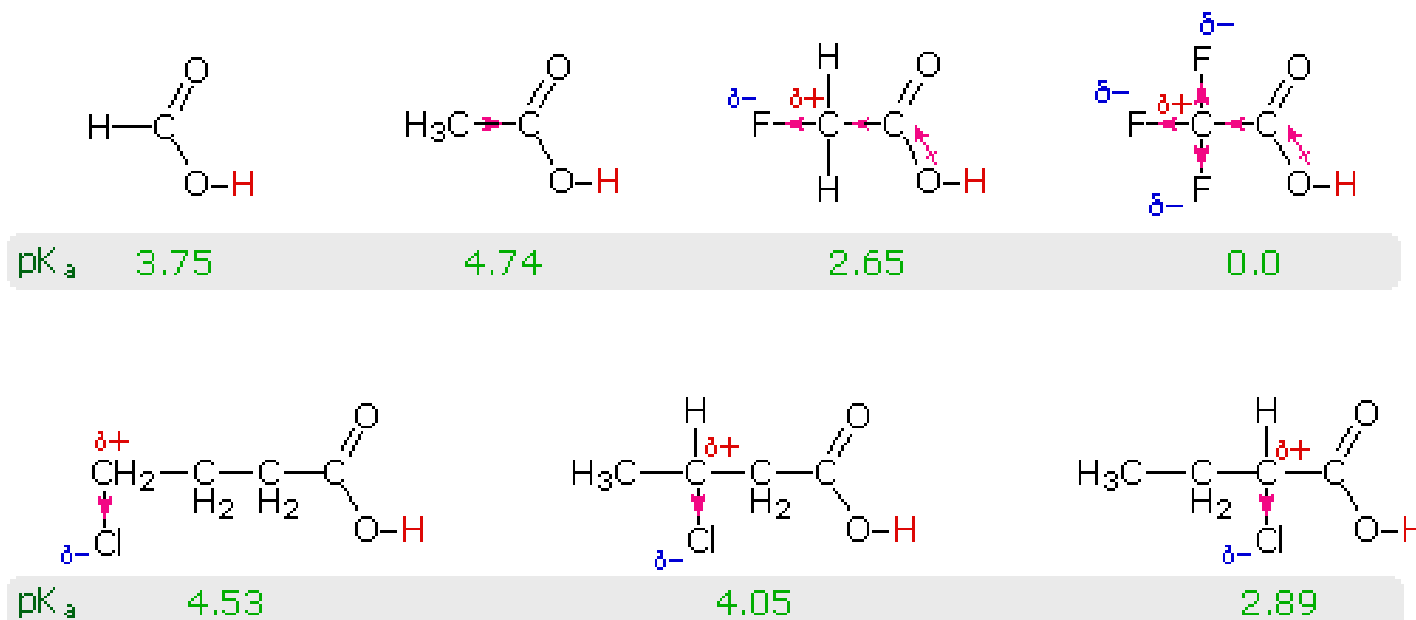
La fortaleza de un ácido **AH** está relacionada con la estabilidad de su base conjugada **A⁻**

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-CO₂H | pK_a |
|--------------------------|-----------------------|
| CH₃ | 4.74 |
| ClCH₂ | 2.86 |
| Cl₂CH | 1.26 |
| Cl₃C | 0.64 |
| F₃C | 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-CO₂H | pK_a |
|---|-----------------------|
| CH₃CH₂CH₂ | 4.90 |
| CH₃CH₂CHCl | 2.84 |
| CH₃CHClCH₂ | 4.06 |
| ClCH₂CH₂CH₂ | 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

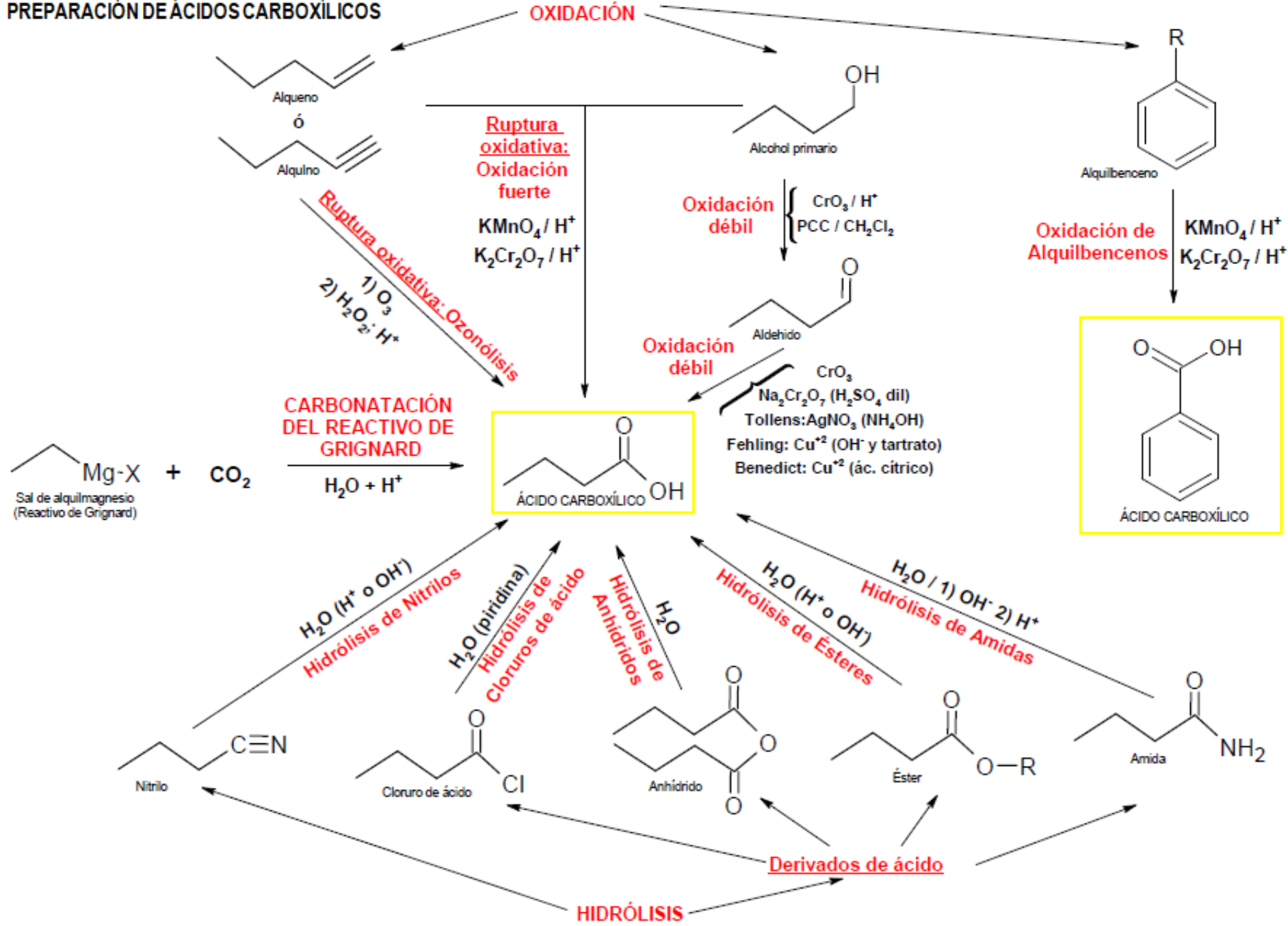
ALGUNOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE INTERÉS

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

PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

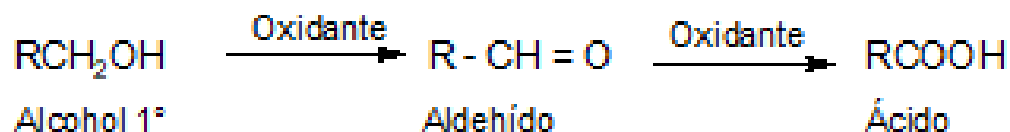
<https://www.youtube.com/watch?v=J92UrhZdh8A&t=4s>

PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

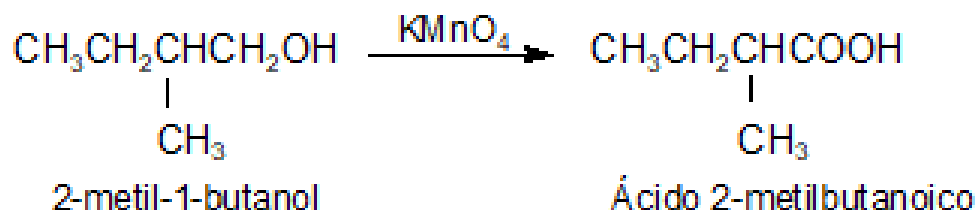


MÉTODOS DE LABORATORIO

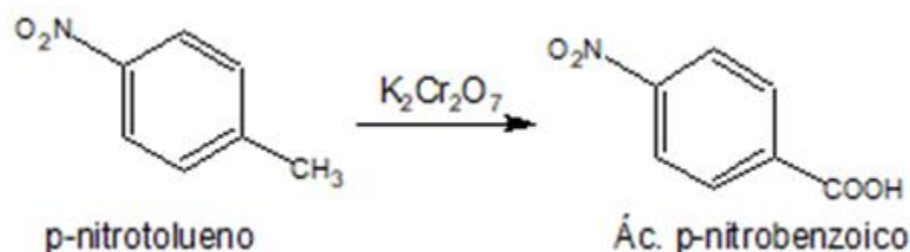
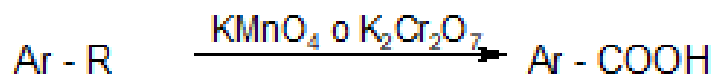
1. OXIDACIÓN DE ALCOHOLES PRIMARIOS O DE ALDEHÍDOS



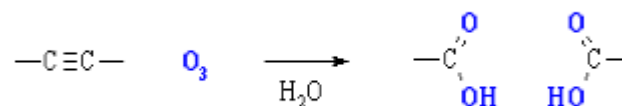
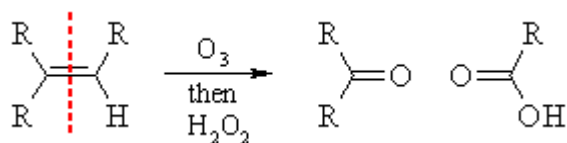
Agentes oxidantes: KMnO_4 , CrO_3 , HNO_3 .



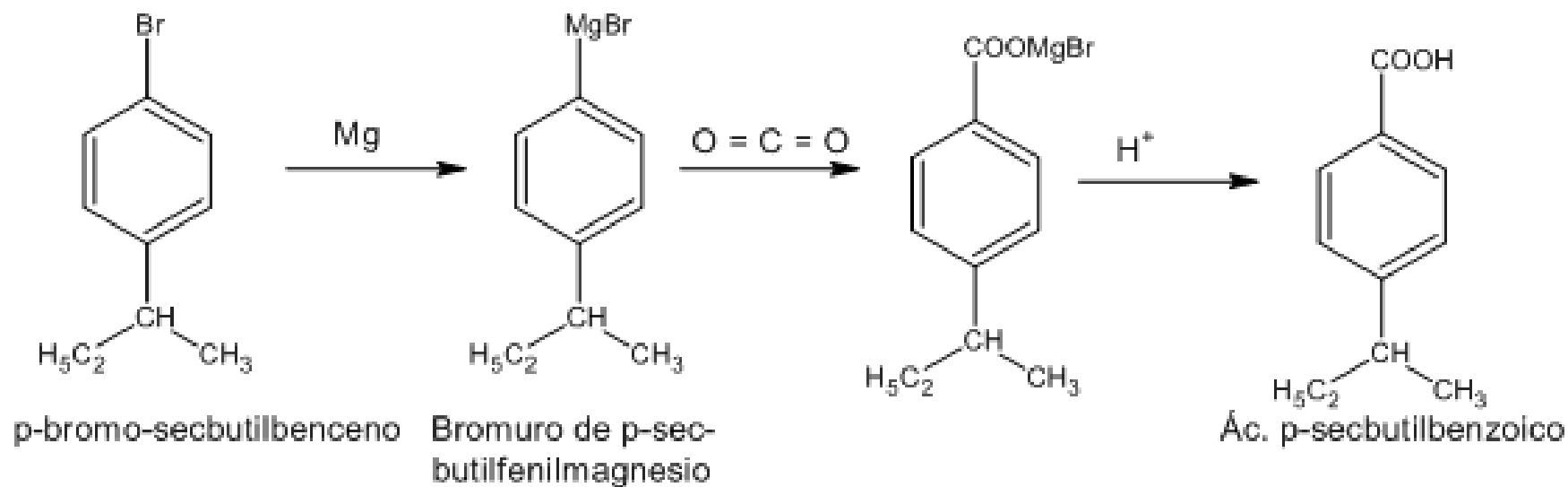
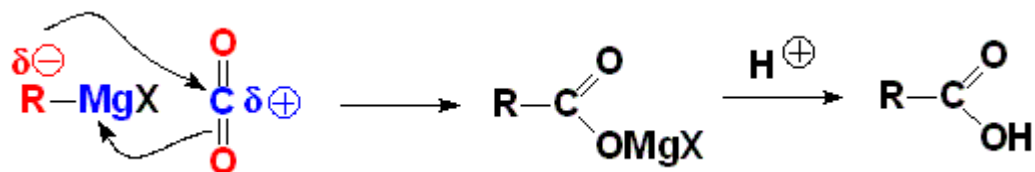
2. OXIDACIÓN DE ALQUILBENCENOS



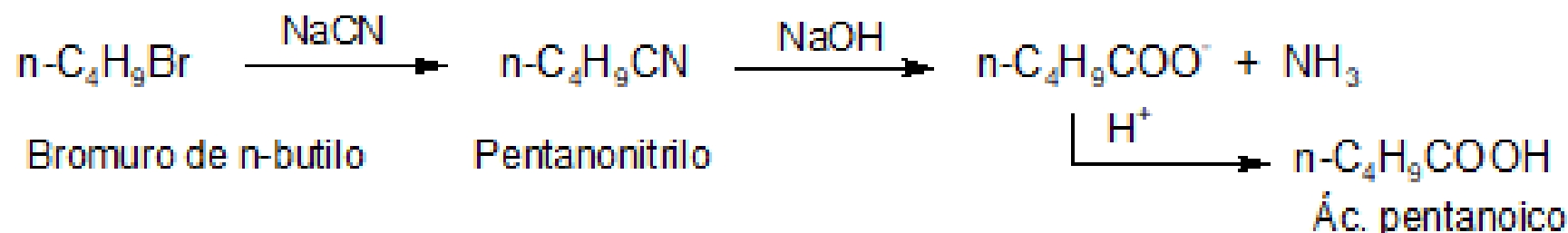
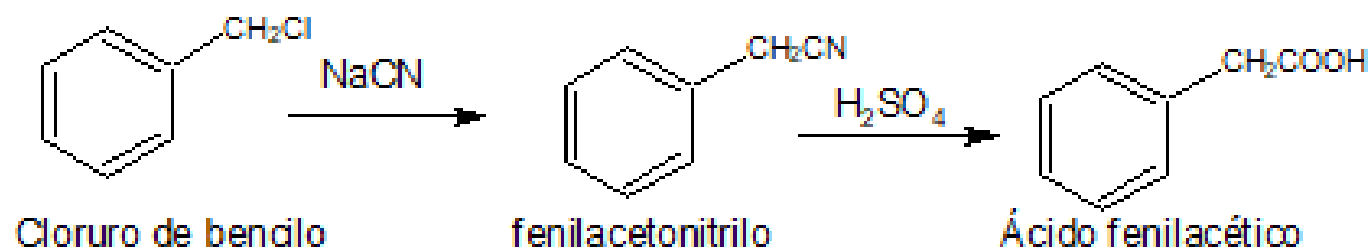
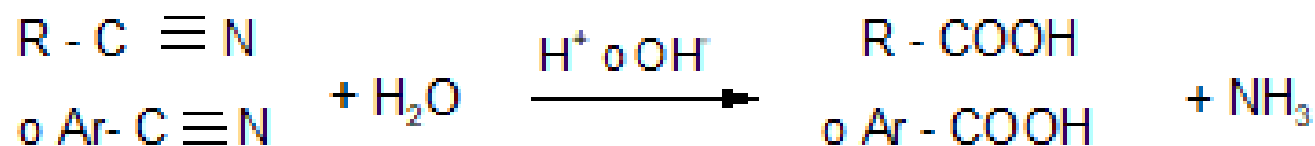
3. OZONÓLISIS DE ALQUENOS Y ALQUINOS



4. CARBONATACIÓN DE REACTIVOS DE GRIGNARD

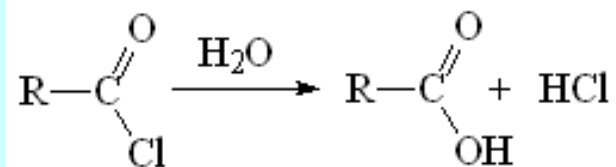


5. HIDRÓLISIS DE NITRILOS

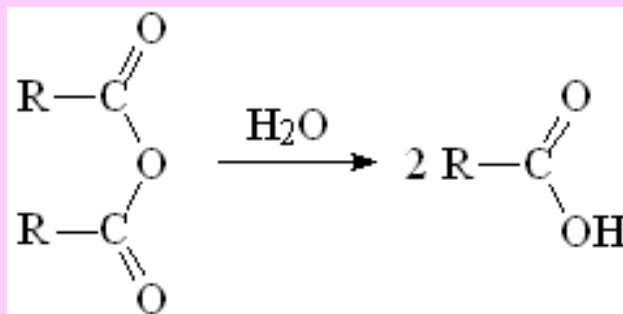


6. HIDRÓLISIS DE DERIVADOS DE ÁCIDOS

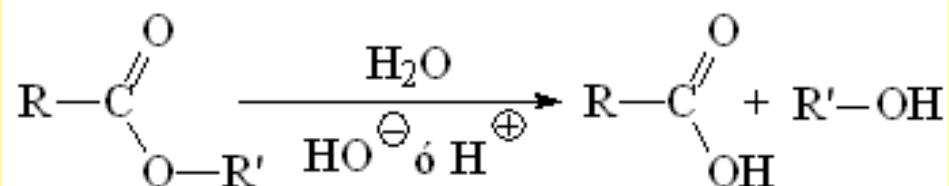
Cloruros de ácido



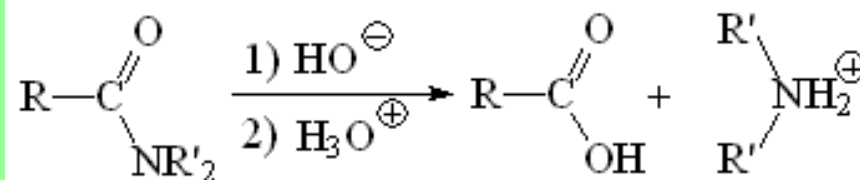
Anhídridos



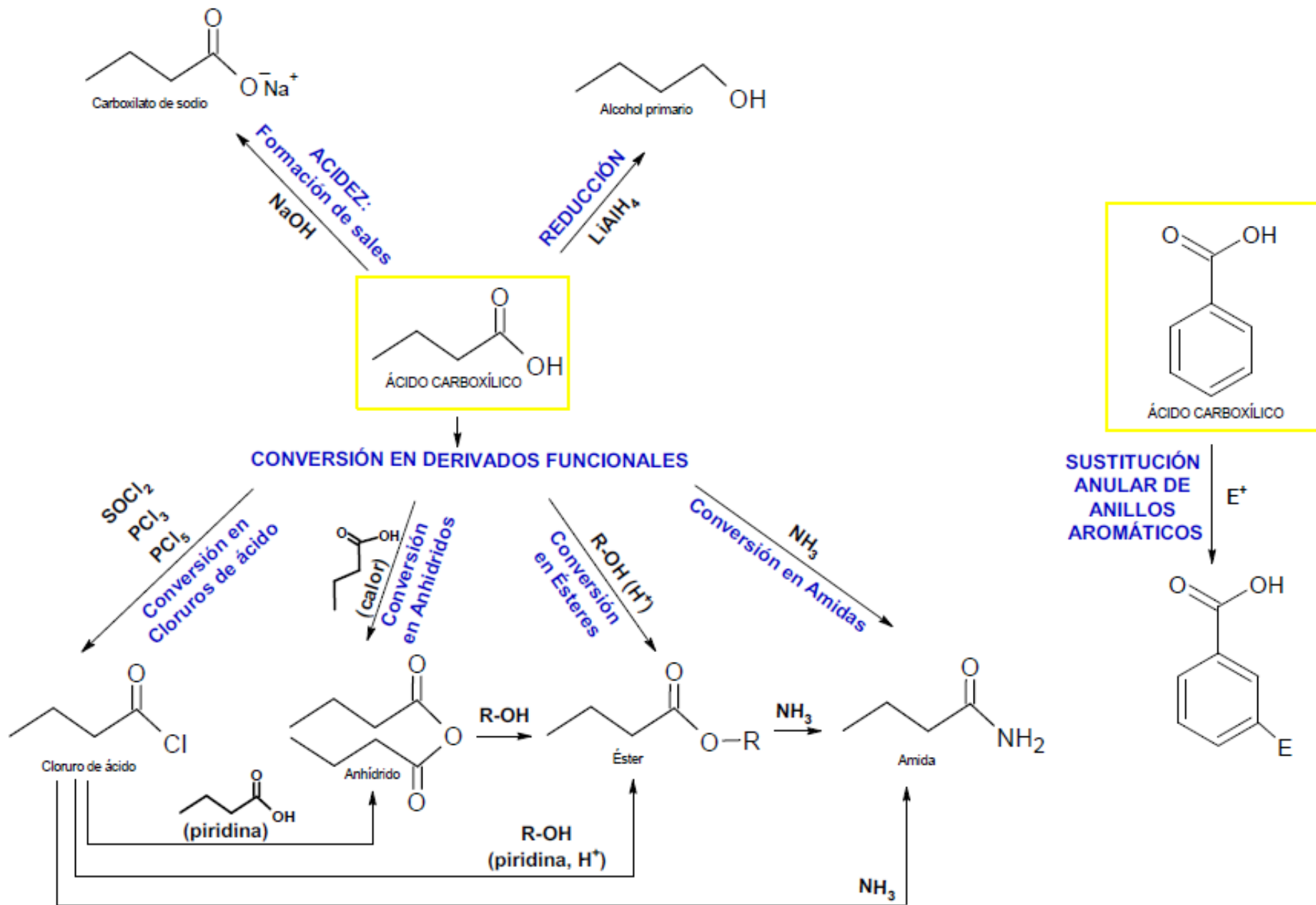
Ésteres



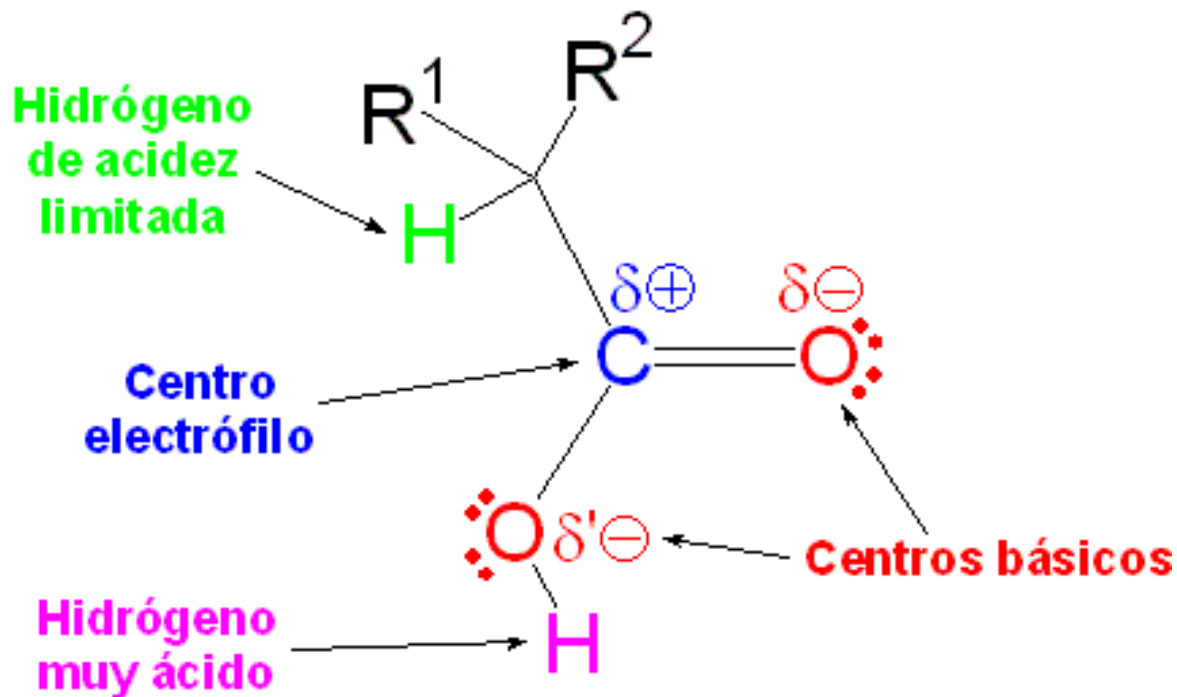
Amidas



REACTIVIDAD DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

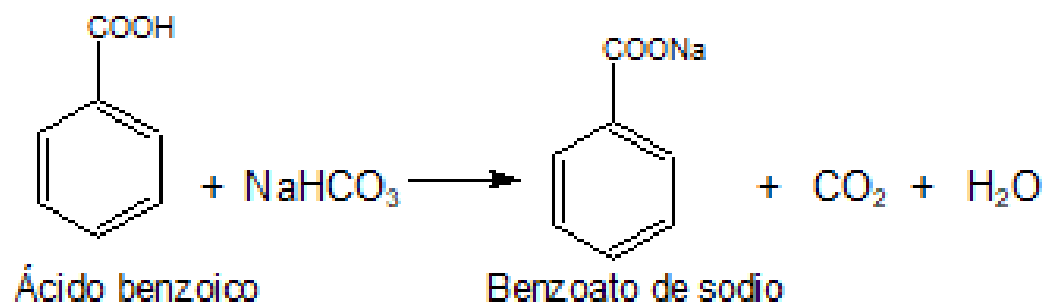
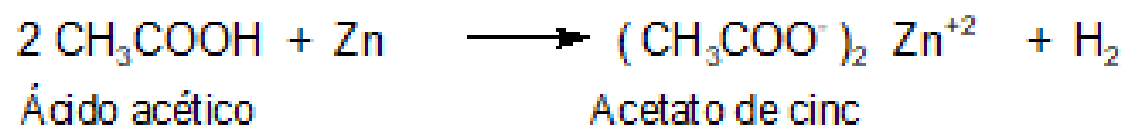
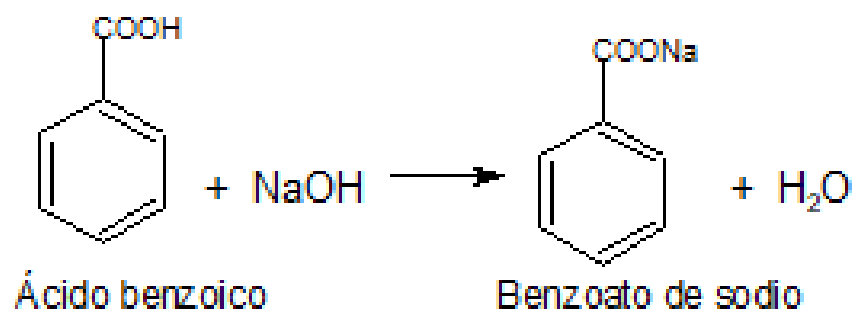
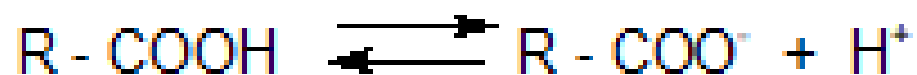


El mapa de reactividad de un ácido carboxílico está marcado, en primer lugar, por la elevada acidez del OH y, en segundo, por la electrofilia del carbono carbonílico.

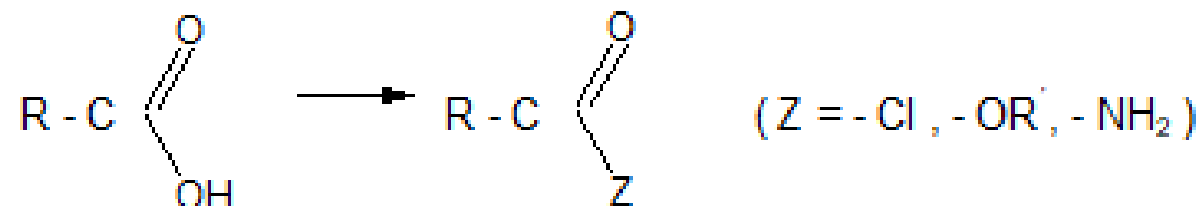


La limitada acidez de los hidrógenos en α , muy patente en otros derivados carbonílicos, queda totalmente enmascarada por la elevada acidez del grupo carboxilo.

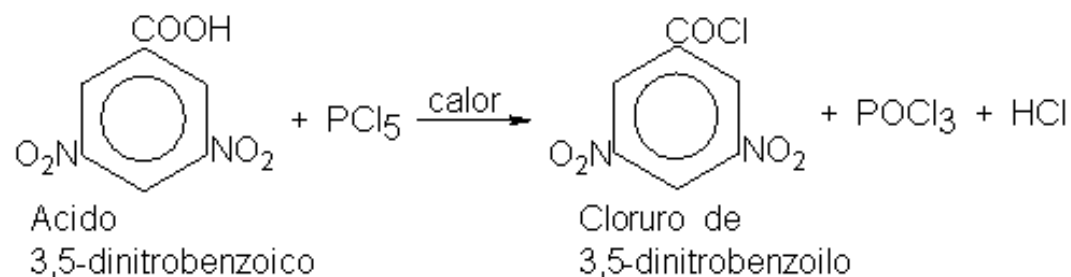
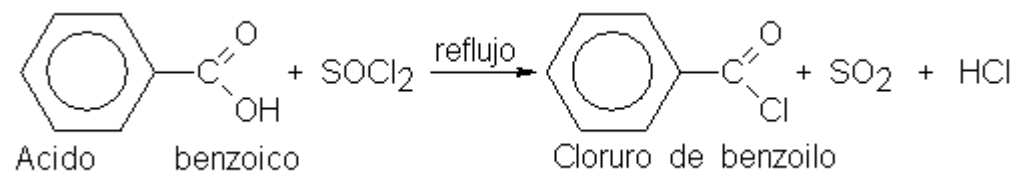
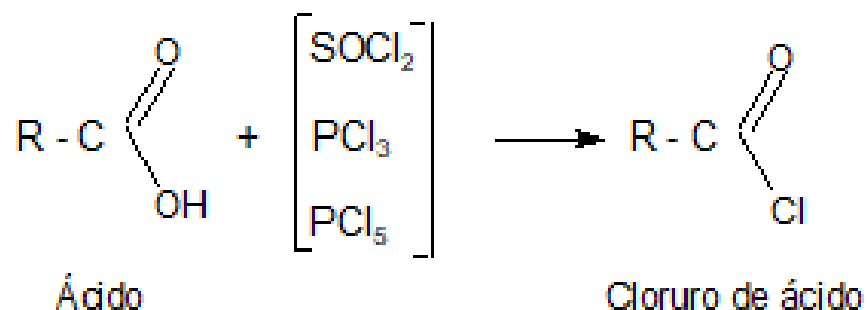
1. ACIDEZ. FORMACIÓN DE SALES



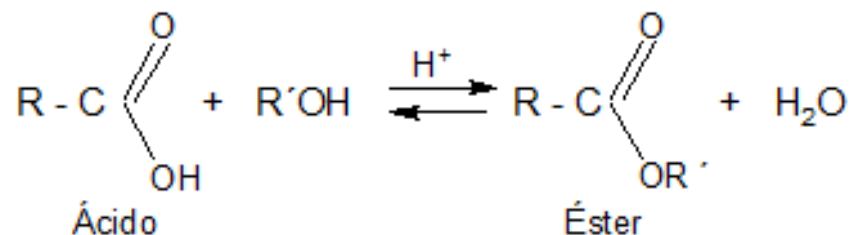
2. CONVERSIÓN EN DERIVADOS FUNCIONALES



(a) CONVERSIÓN EN CLORUROS DE ÁCIDO

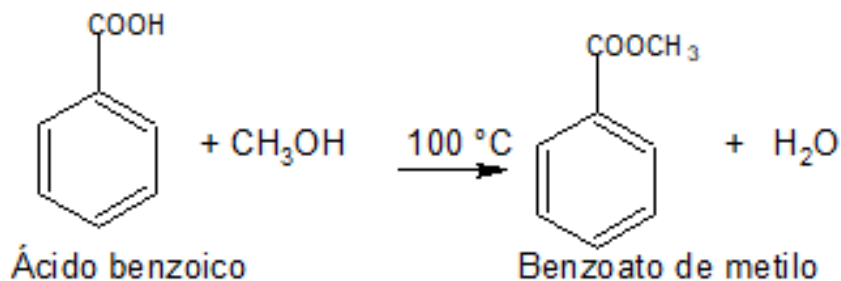
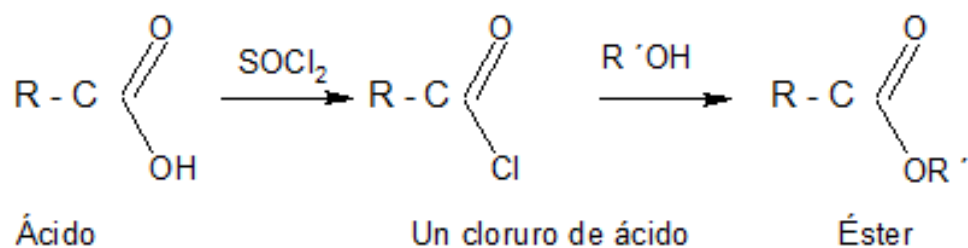


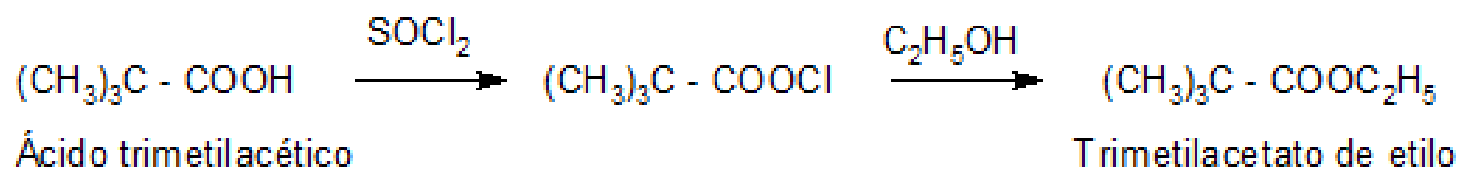
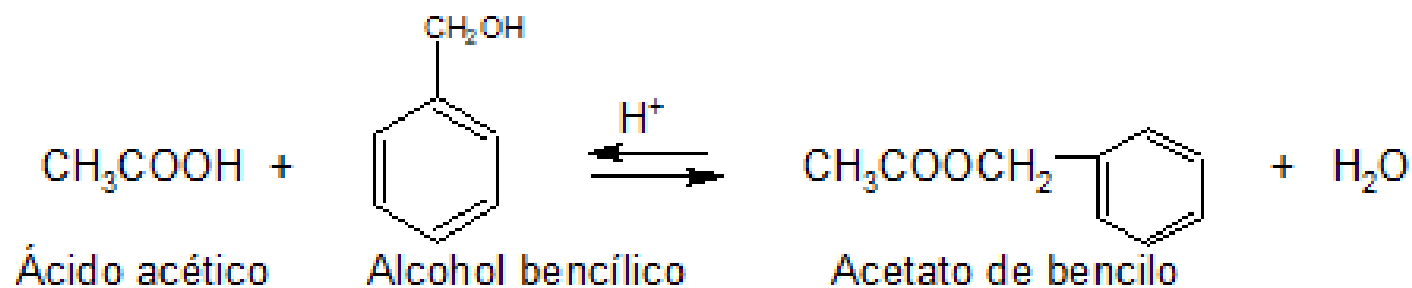
(b) CONVERSIÓN EN ÉSTERES



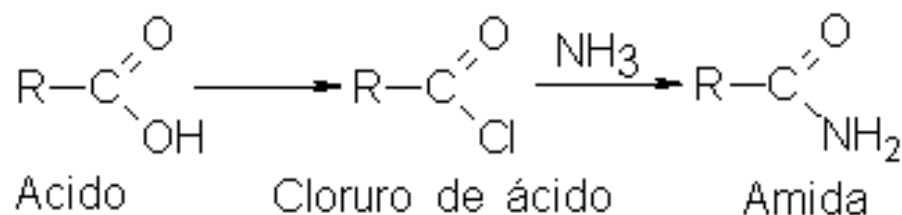
Reactividad en la esterificación (impedimento estérico) : $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

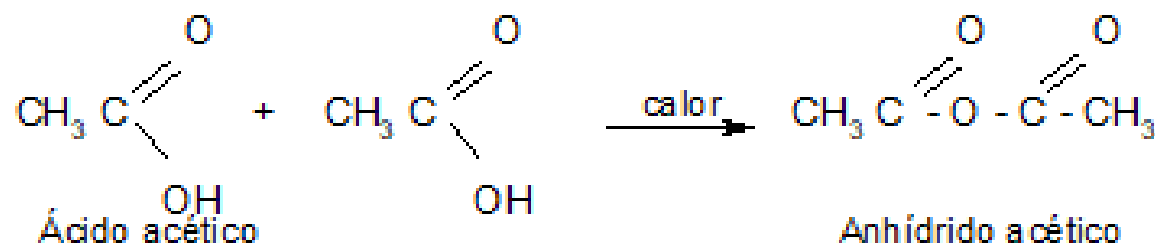
$\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$



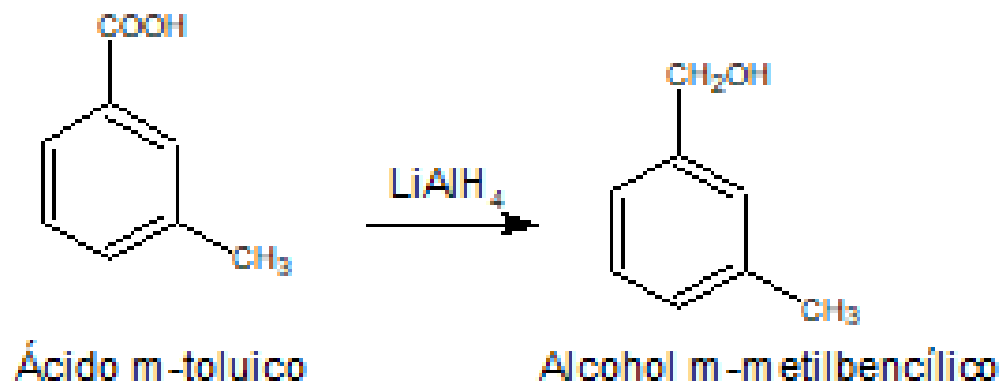


(c) **CONVERSIÓN EN AMIDAS**





3. REDUCCIÓN A ALCOHOLES



4. SUSTITUCIÓN ANULAR EN ANILLOS AROMÁTICOS

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

