

2ª Parte: Estructura y reactividad de los compuestos orgánicos.

2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos.
- Hidrocarburos aromáticos.
- Aminas.
- Compuestos halogenados.
- **Compuestos carbonílicos.**

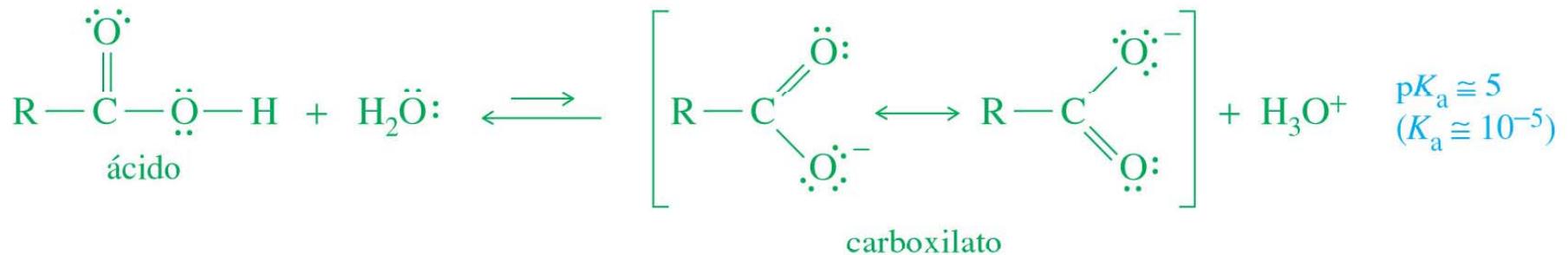
Tema 20. Ácidos Carboxílicos

1. Introducción
2. Estructura de los ácidos carboxílicos
3. Propiedades: Temperatura de ebullición, temperatura de fusión, solubilidad y acidez
Sales de ácidos carboxílicos
4. Fuentes comerciales de los ácidos carboxílicos
5. Síntesis de ácidos carboxílicos
 - Oxidación
 - Reacción con el reactivo de Grignard + CO_2
 - Hidrólisis de nitrilos
6. Reactividad de ácidos carboxílicos
 - Esterificación de Fisher
 - Formación de amidas
 - Reducción a alcoholes primarios
 - Reducción a aldehídos
 - Alquilación y preparación de cetonas
 - Formación de cloruros de ácido

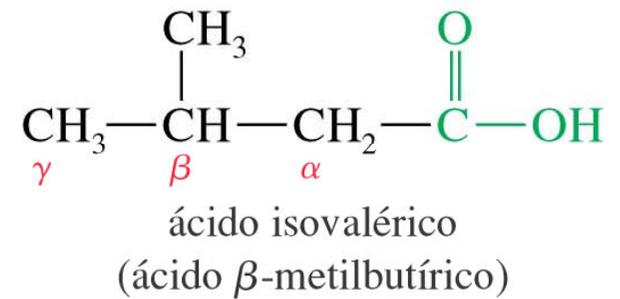
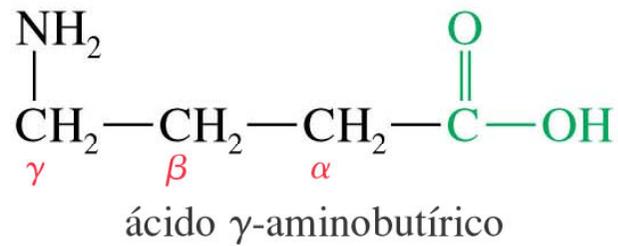
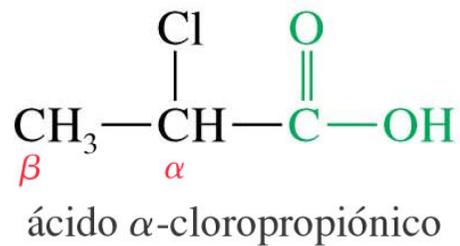
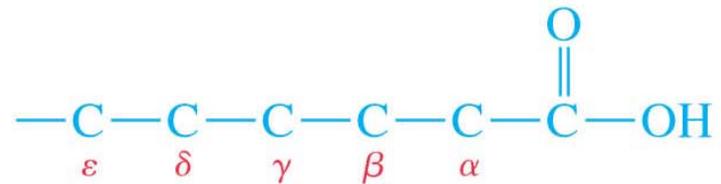
1. Introducción

El grupo carbonilo (-C=O) y el grupo hidroxilo (-OH) en el mismo carbono es el **grupo carboxilo** (-COOH).

- *Ácidos alifáticos* tienen un grupo alquilo unido al grupo carboxilo -COOH.
- *Ácidos aromáticos* tienen un grupo arilo.



1. Nomenclatura

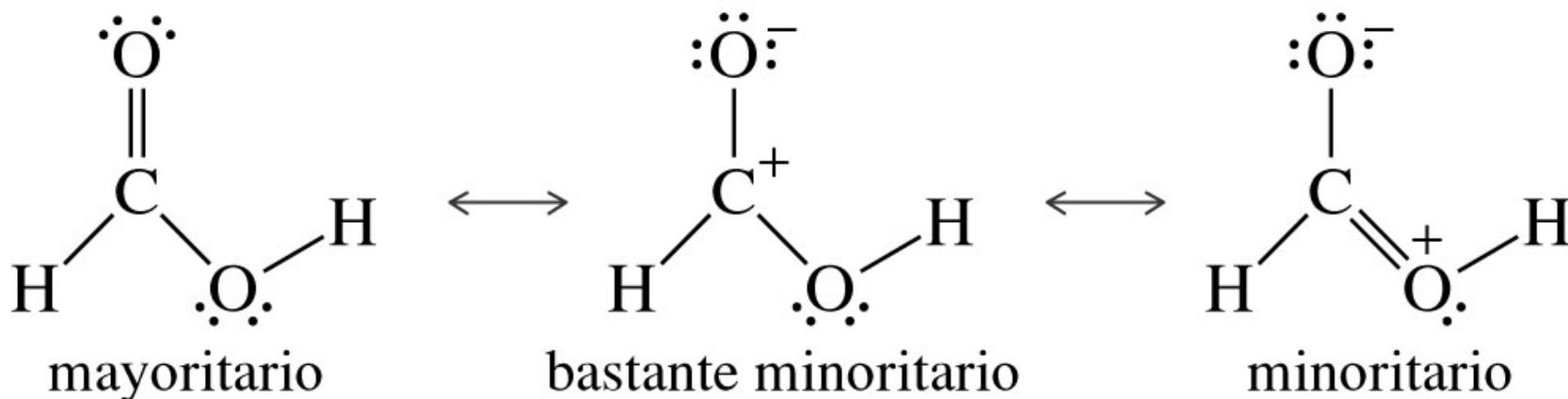


2. Estructura de los ácidos carboxílicos

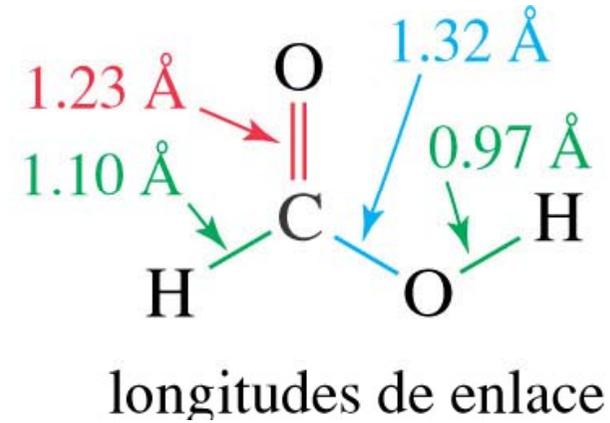
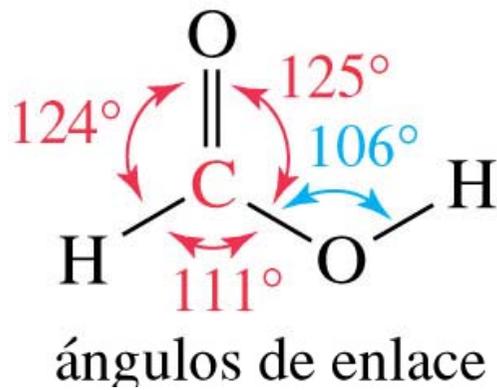
Carbono con **hibridación sp^2** .

Ángulo de enlace cercano a 120° .

El O-H está eclipsado con el grupo carbonilo C=O para obtener el solapamiento del orbital π con el orbital de los pares de electrones libres sobre el oxígeno.



2. Estructura del grupo carboxilo



3. Propiedades físicas. Punto de fusión

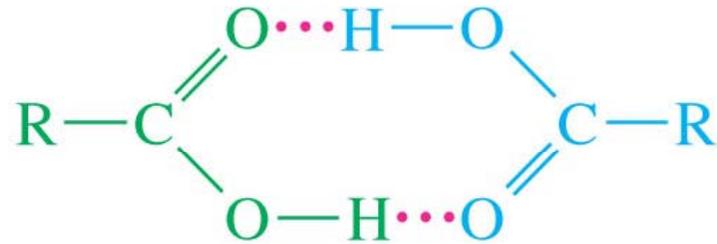
- **Ácidos alifáticos** con más de 8 carbonos, son **sólidos** a temperatura ambiente.
- **Ácidos olefínicos**: los dobles enlaces (especialmente los *cis*) tienen un **punto de fusión** menor.

Temperaturas de fusión de los ácidos de 18-C:

- Ácido esteárico (saturado): 72°C
- Ácido oleico (un doble enlace *cis*): 16°C
- Ácido linoleico (dos dobles enlaces *cis*): -5°C

3. Propiedades físicas

Punto de ebullición:



dímero del ácido con enlaces de hidrógeno

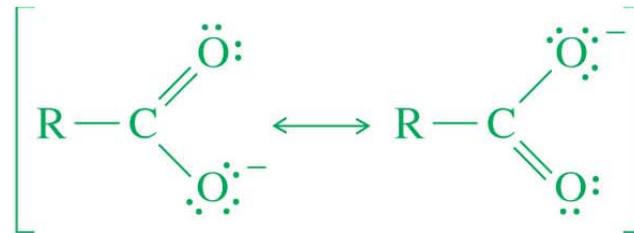
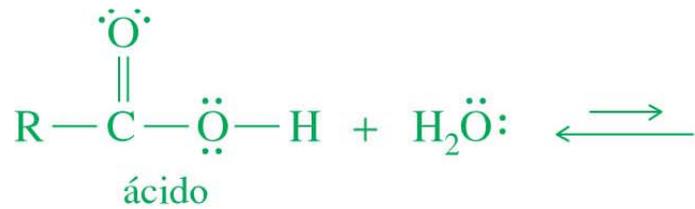
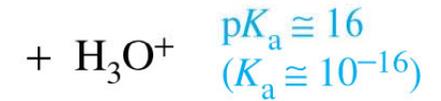
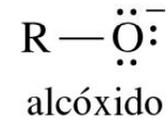
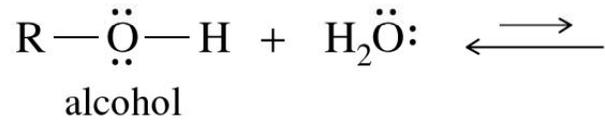
3. Propiedades. Solubilidad

La **solubilidad** en agua disminuye con la longitud de la cadena de átomos de carbono.

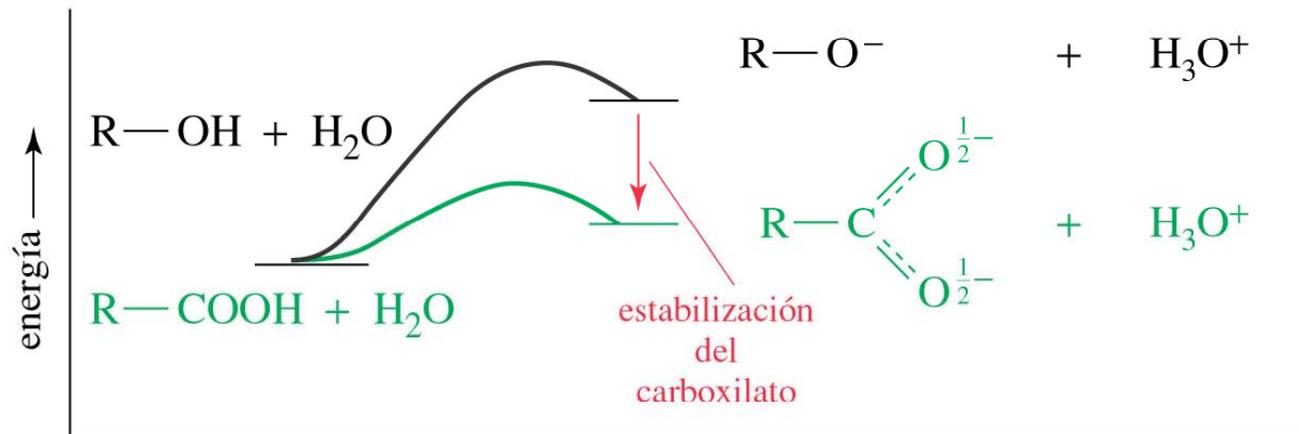
Hasta 4 átomos de carbono, los ácidos:

- Son miscibles en agua.
- Son más solubles en alcohol.
- Son solubles en disolventes relativamente no polares, el ácido existe en forma dimérica constituida por los enlaces de hidrógeno.

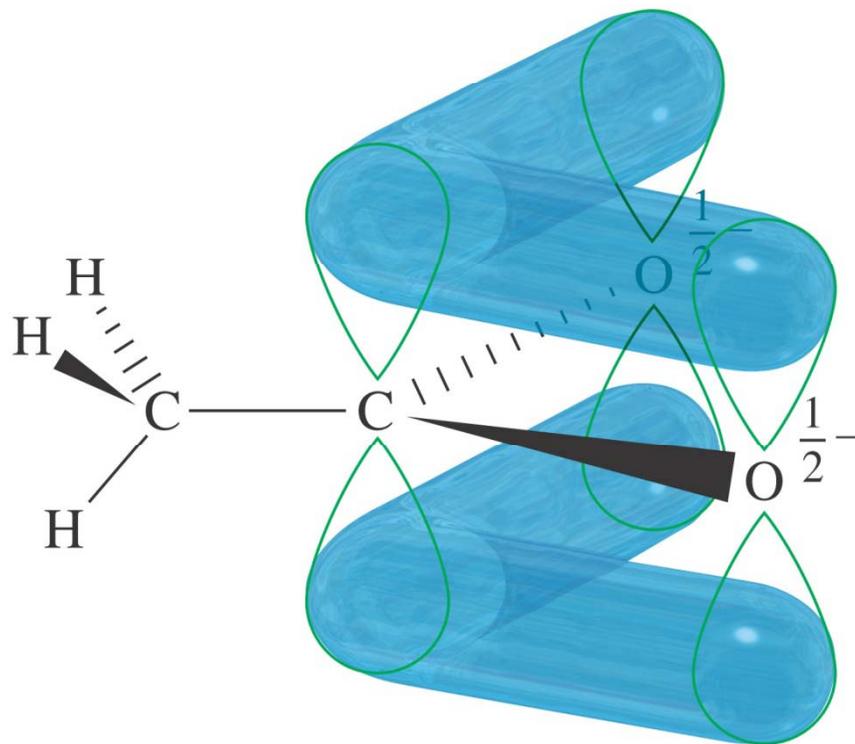
3. Propiedades. Acidez



carboxilato

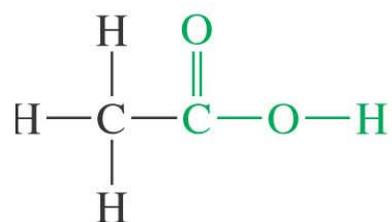


3. Estabilización por Resonancia

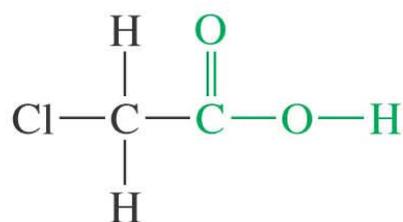


El solapamiento de estos tres orbitales p da lugar a un orbital molecular pi de tres centros. Se reparte la mitad de enlace pi entre el átomo de carbono y cada uno de los átomos de oxígeno y la mitad de la carga negativa en cada átomo de oxígeno.

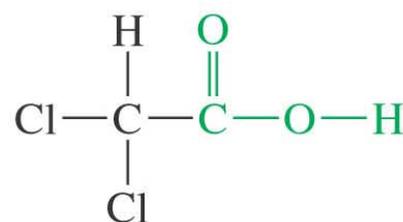
3. Efectos de los sustituyentes en la ácidaez



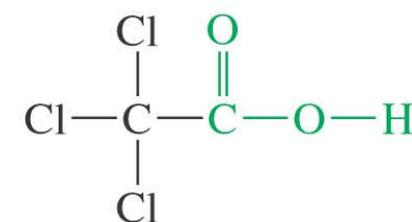
ácido acético
 $pK_a = 4.74$



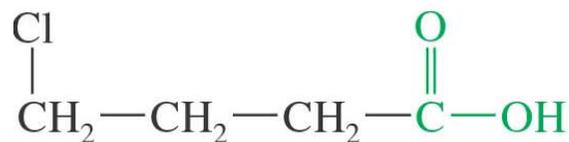
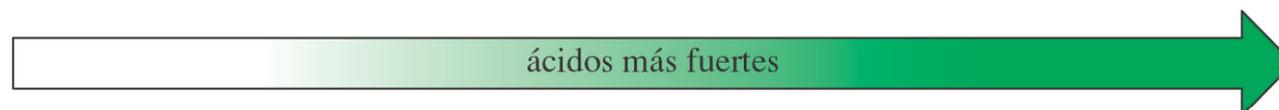
ácido cloroacético
 $pK_a = 2.86$



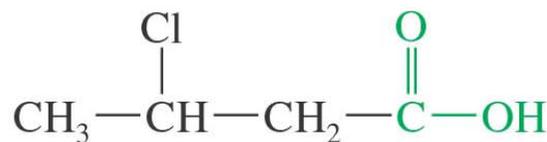
ácido dicloroacético
 $pK_a = 1.26$



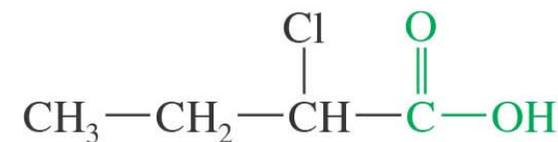
ácido tricloroacético
 $pK_a = 0.64$



ácido 4-clorobutanoico
 $pK_a = 4.52$

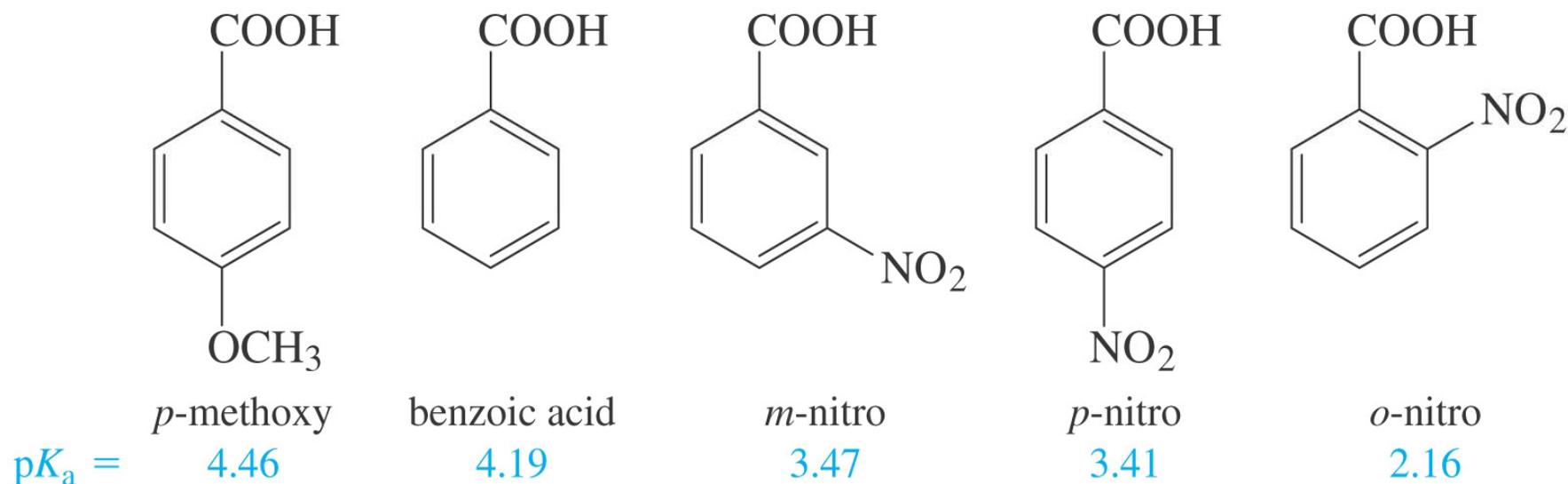


ácido 3-clorobutanoico
 $pK_a = 4.05$



ácido 2-clorobutanoico
 $pK_a = 2.86$

3. Efectos de los sustituyentes en la ácidaez

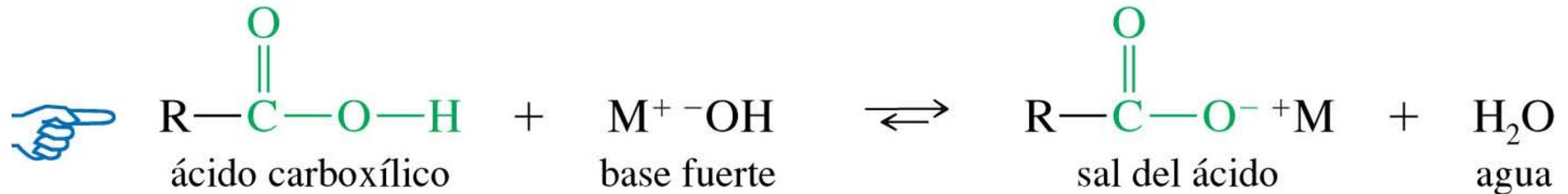


Los ácidos benzoicos sustituidos muestran tendencias similares respecto de la acidez:

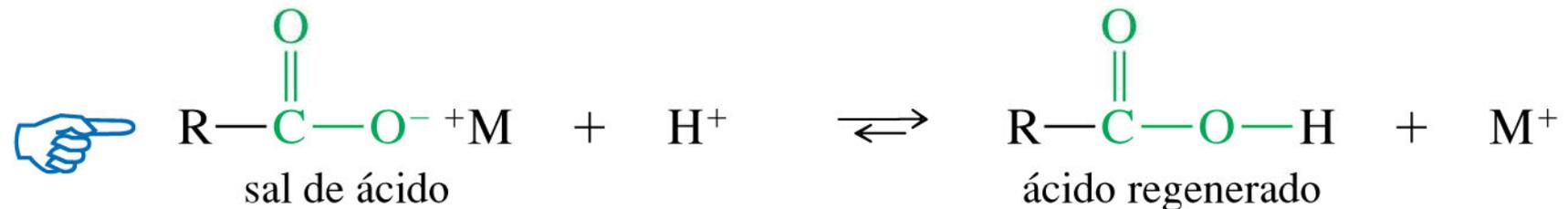
- grupos atractores (-M) de electrones incrementan la fuerza de los ácidos.
- grupos dadores (+M) de electrones la disminuyen.

Estos efectos son más fuertes en el caso de sustituyentes en posición orto y para.

3. Sales de los Ácidos Carboxílicos



- El *hidróxido de sodio* elimina un protón y forma la sal.



- Si se añade un *ácido fuerte*, como el HCl, se regenera el ácido carboxílico.

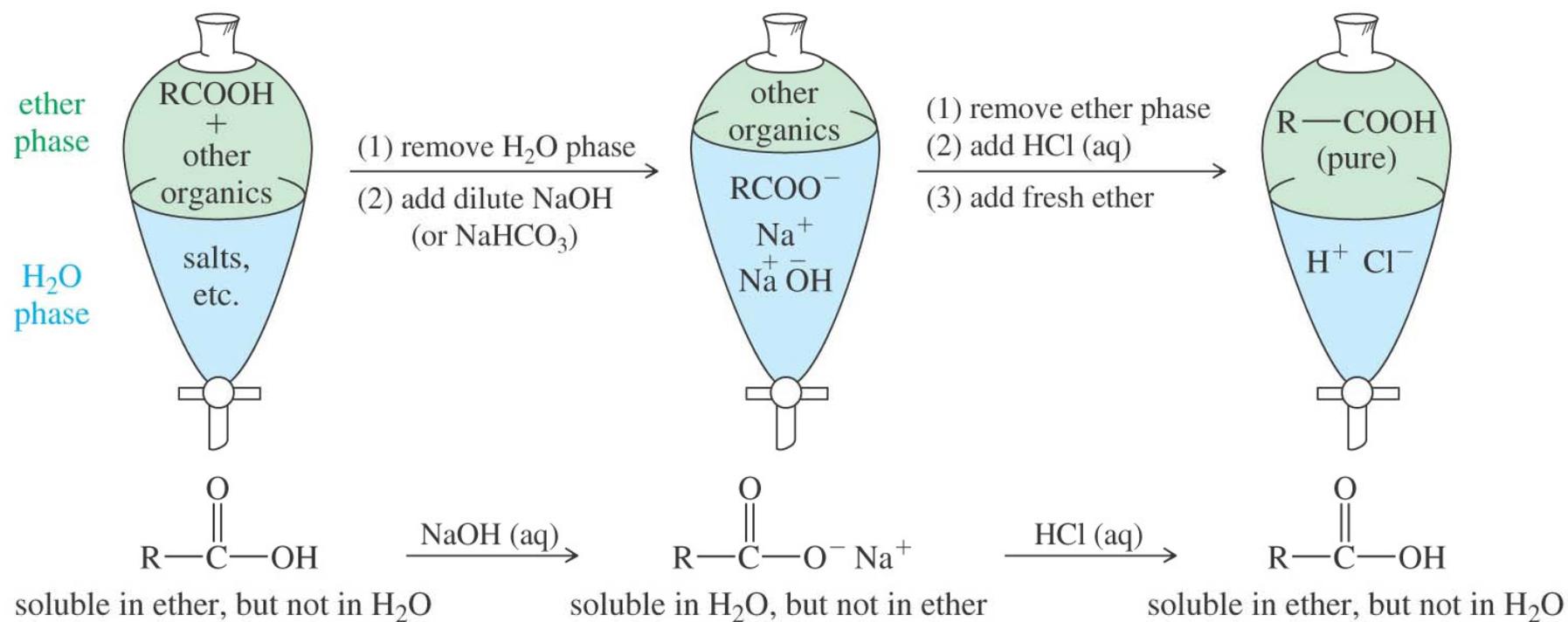
3. Propiedades de las Sales

- Sólidos sin olor.
- Carboxilatos de Na^+ , K^+ , Li^+ , y NH_4^+ son solubles en agua

Aplicación:

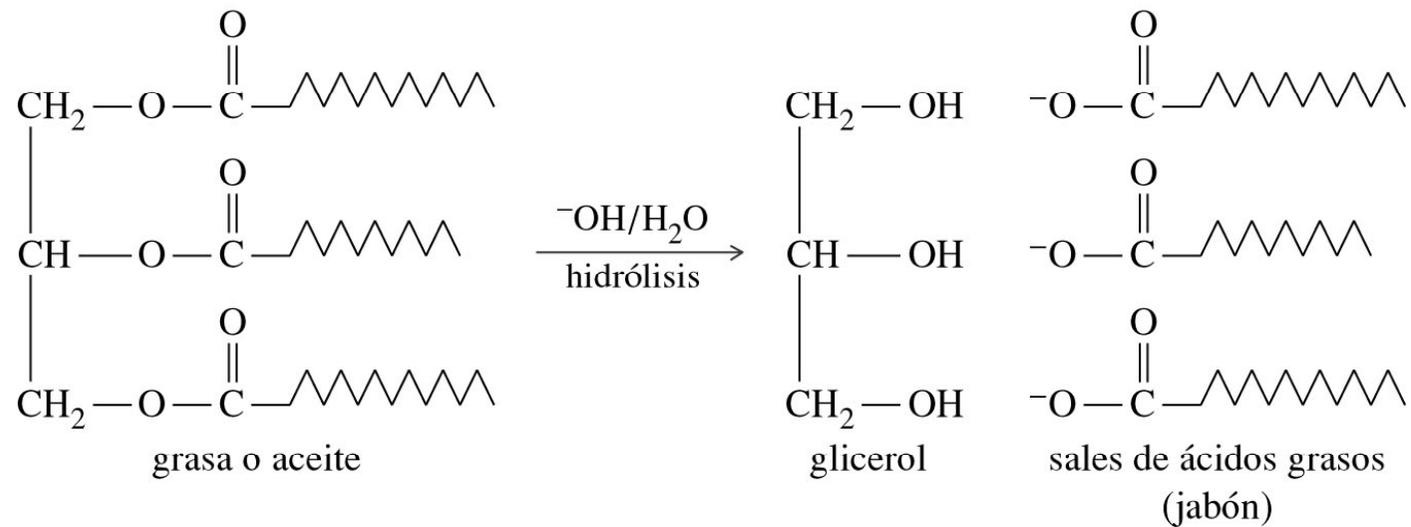
- El jabón es soluble, la sal de sodio de un ácido de cadena larga.
- Las sales se pueden formar por la reacción de un ácido con NaHCO_3 , eliminando CO_2 .

3. Purificación de Ácidos



4. Fuentes Comerciales

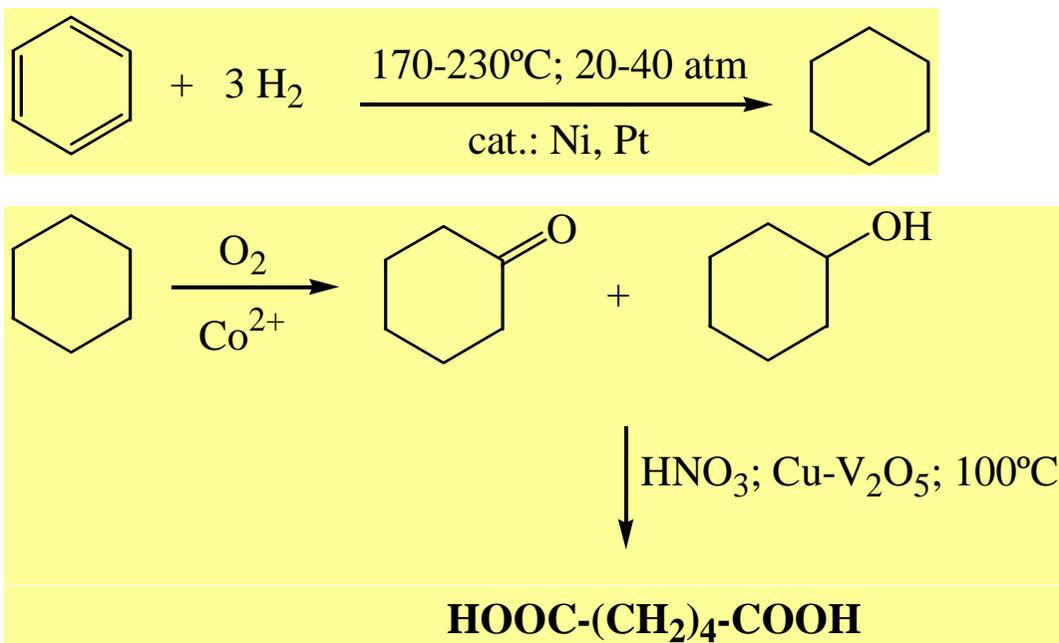
- Los ácidos grasos proceden de la hidrólisis de la grasa y el aceite.



- El ácido benzoico se encuentra en las drogas y en los conservantes de alimentos.

4. Fuentes Comerciales

- El ácido adípico se usa para hacer nylon 6,6.

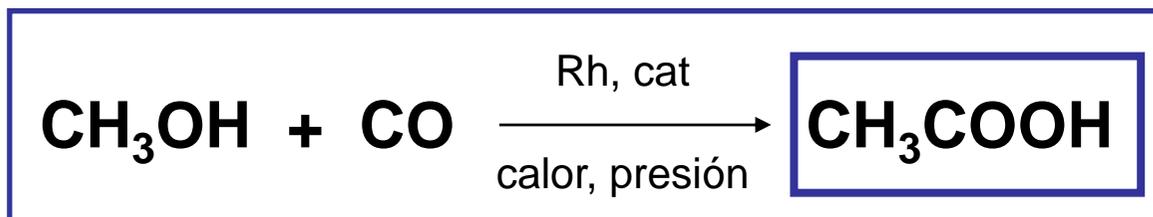
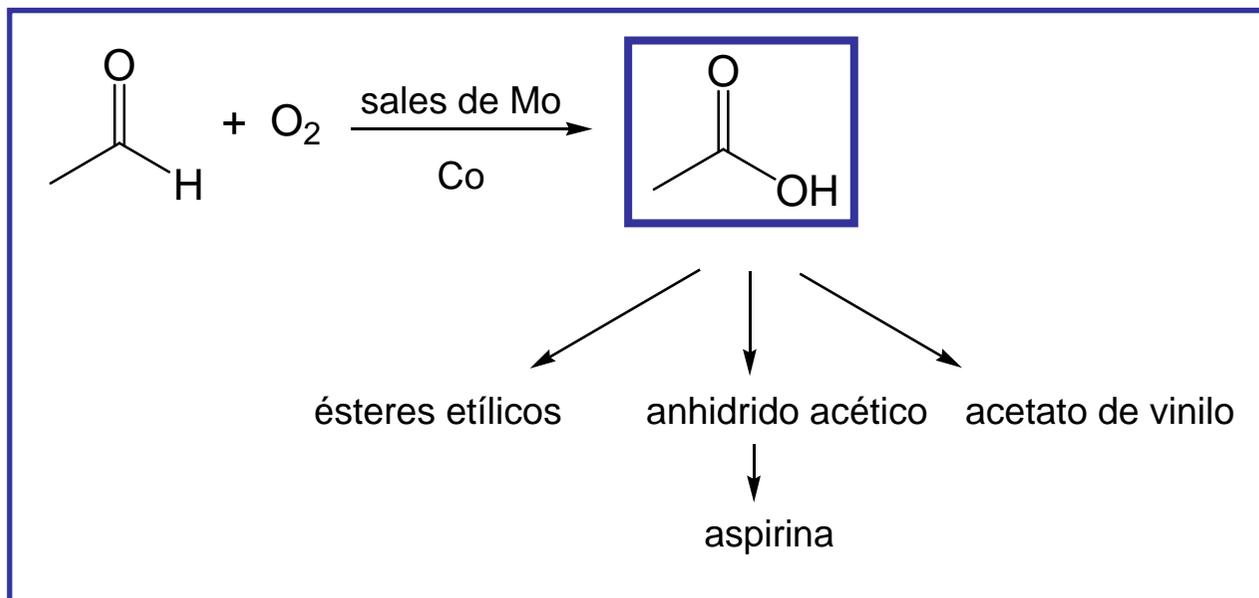


- El ácido ftálico se usa para hacer poliésteres.



4. Fuentes Comerciales

El ácido acético está en el vinagre; se usa industrialmente como disolvente, catalizador, y como reactivo para la síntesis.



5. Síntesis. Oxidación

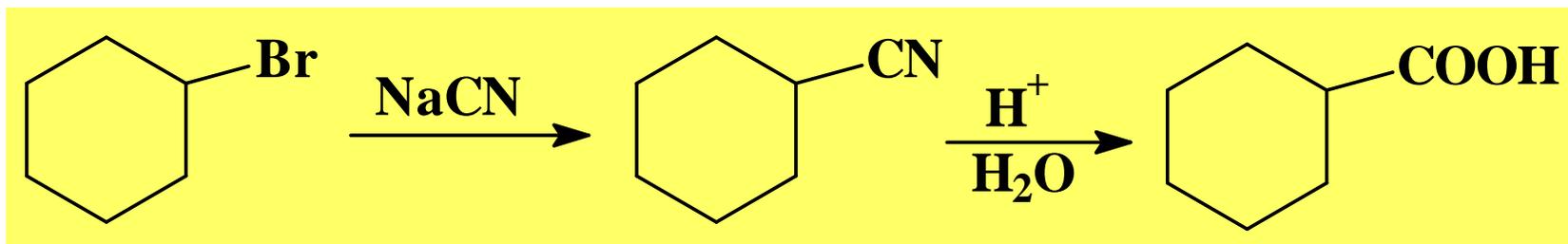
1. **Oxidación** de los alcoholes primarios a aldehídos se lleva a cabo con ácido crómico.
2. **Ruptura de un alqueno con KMnO_4 caliente** produce ácido carboxílico si hay un hidrógeno en el doble enlace carbono-carbono.
3. **Ruptura de un alquino con ozono o KMnO_4 caliente.**
4. **Derivados alquílicos del benceno** se oxidan a ácido benzoico con KMnO_4 caliente o con ácido crómico caliente.

5. Síntesis. Reacción con reactivo de Grignard



El reactivo de Grignard + CO₂ da carboxilato, tratado en medio ácido da el ácido carboxílico.

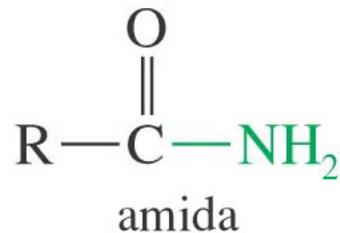
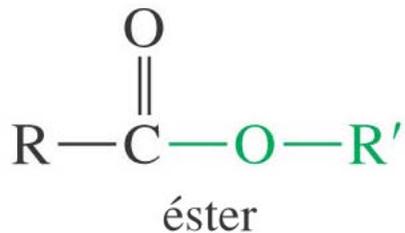
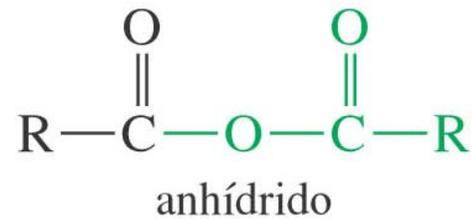
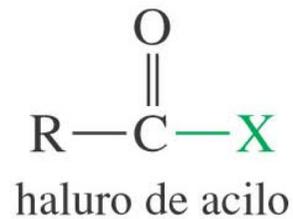
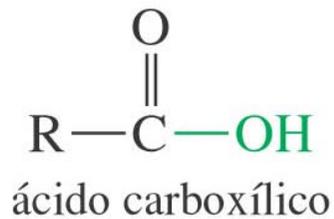
5. Síntesis. Hidrólisis de los Nitrilos



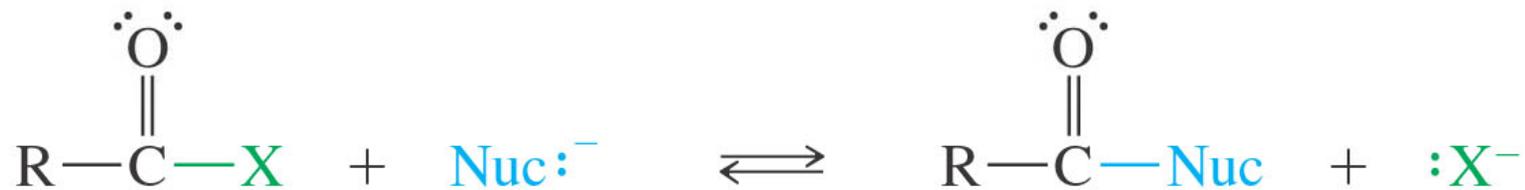
Hidrólisis básica o ácida de un nitrilo produce un ácido carboxílico.

Derivados de Ácidos

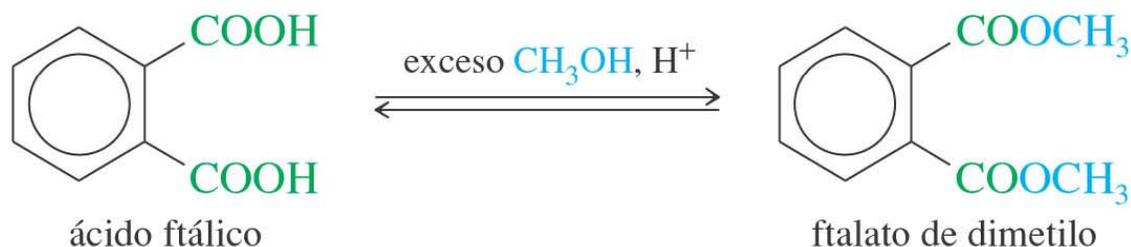
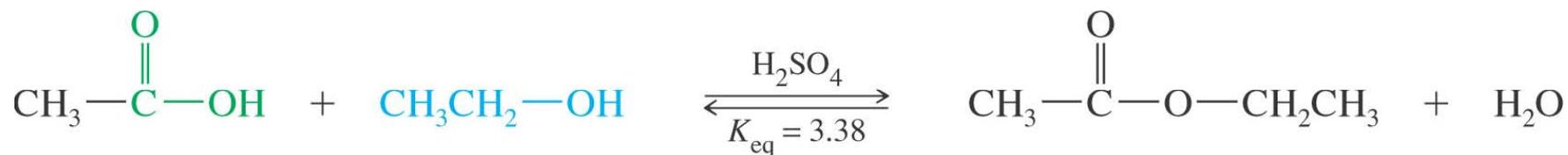
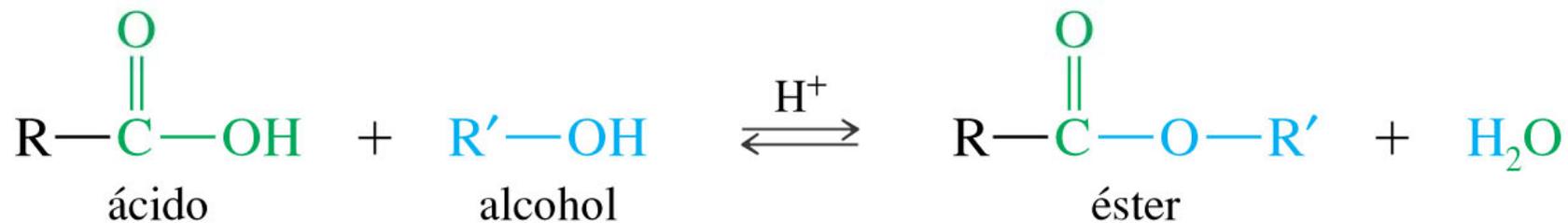
El grupo enlazado al carbono del grupo carbonilo determina la clase de compuesto:



Se interconvierten vía **sustitución nucleófila en el grupo acilo**.

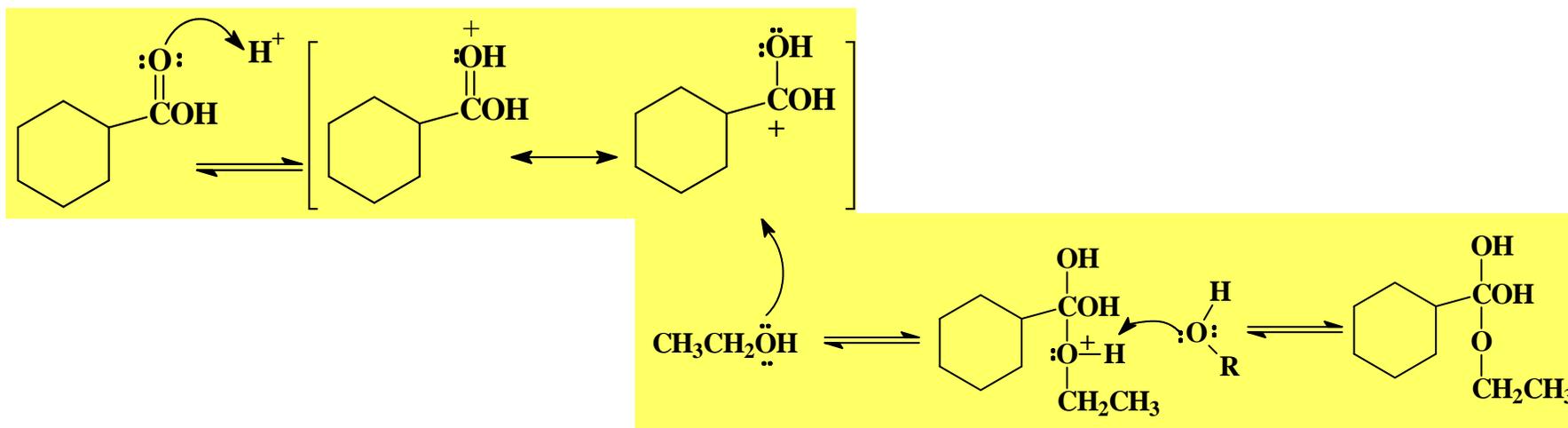


6. Reactividad. Condensación de ácidos con alcoholes. Esterificación de Fisher



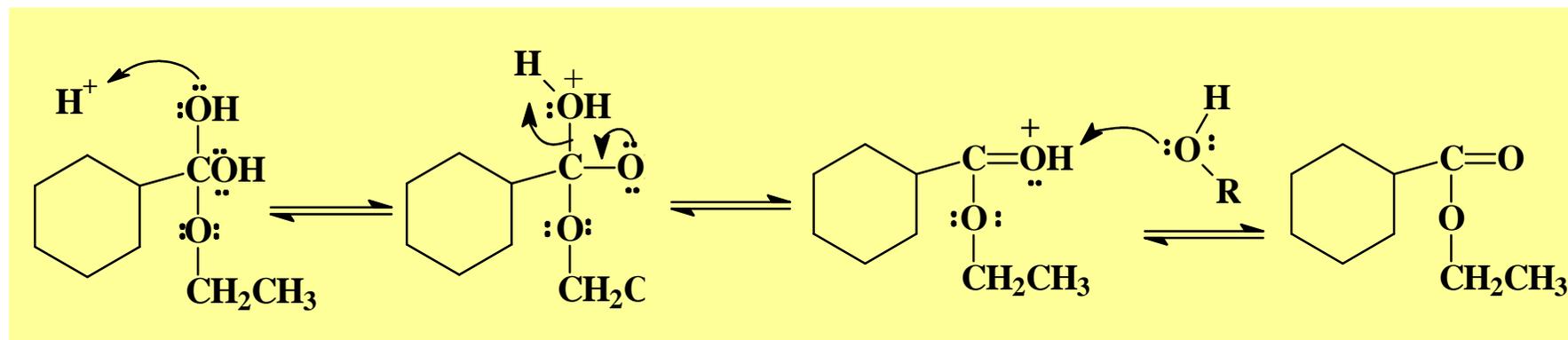
Ácido catalizado por un nucleófilo débil.
Todos los pasos son reversibles.
La reacción alcanza el equilibrio.

6. Reactividad. Mecanismo de Fischer (1)



- 1) Protonación del carbonilo
- 2) Ataca el alcohol, un nucleófilo débil.

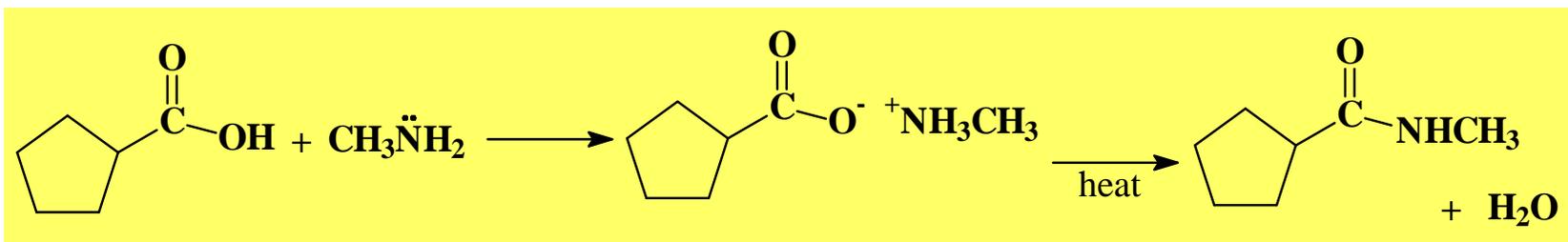
6. Reactividad. Mecanismo de Fischer (2)



Protonación del -OH y pérdida del agua.

6. Reactividad. Formación de Amidas a partir de ácidos

Amina (base) elimina un protón del ácido carboxílico para formar una sal.

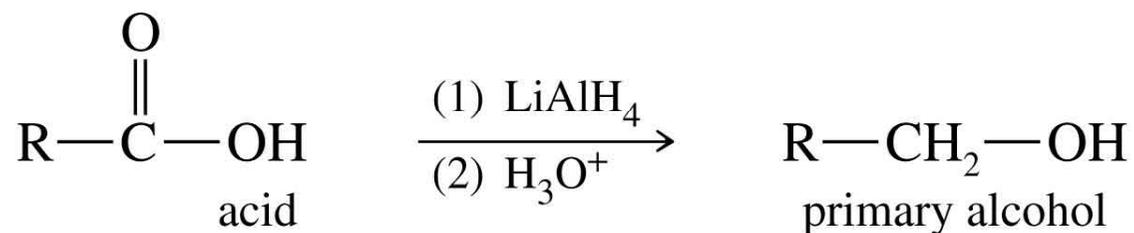


El calentamiento de la sal por encima de 100°C produce la formación de una amida y vapor de agua.

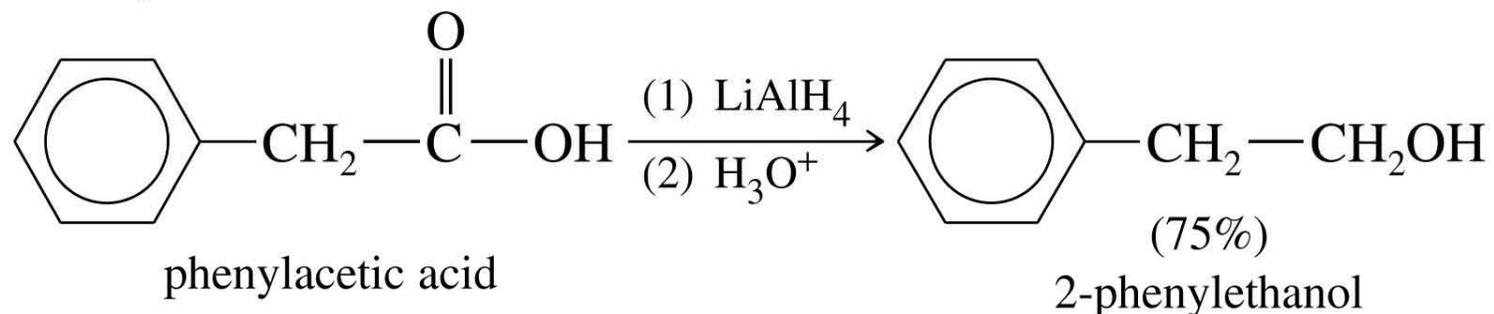
Esta síntesis directa es un **proceso industrial** importante, evita la carestía y la peligrosidad de los reactivos que se necesitan para obtener el cloruro de ácido.

6. Reactividad. Reducción a Alcoholes 1°

Uso de un reductor fuerte, LiAlH_4 .

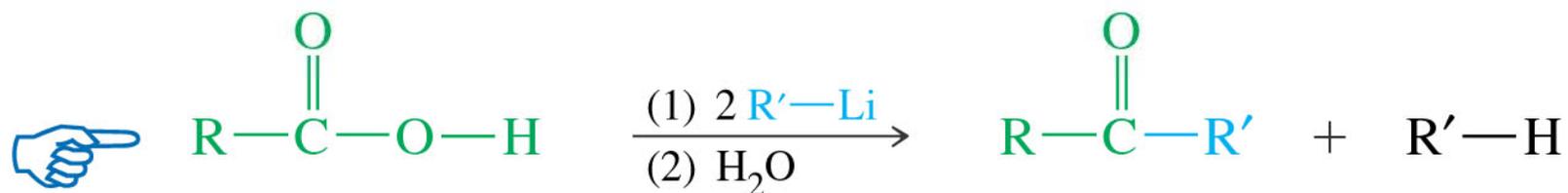


Example

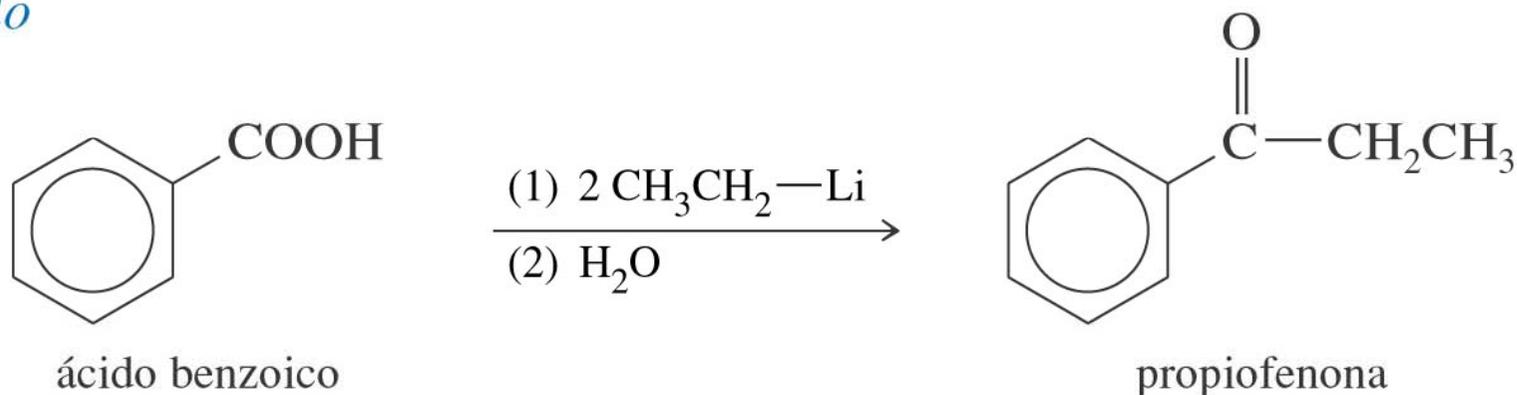


Borano, BH_3 en THF, reduce el ácido carboxílico a alcohol, pero no lo reduce a cetona.

6. Reactividad. Alquilación para formar cetonas

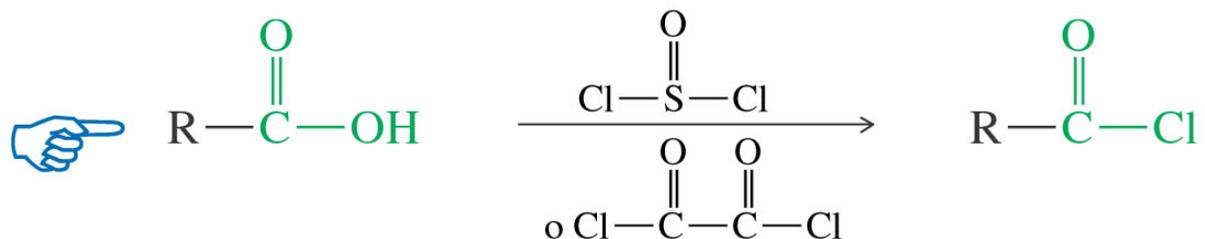


Ejemplo

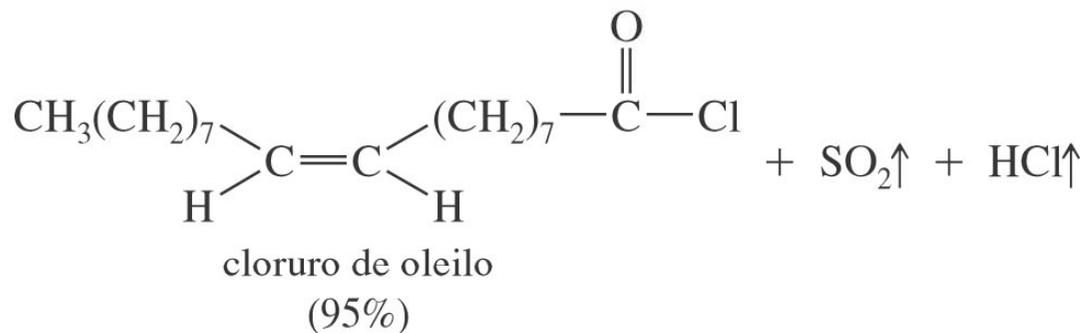
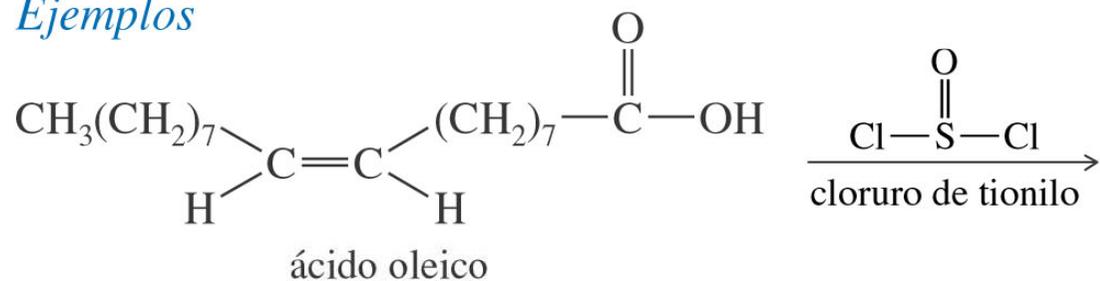


Reaccionan dos equivalentes de un reactivo organolítico con un ácido carboxílico.

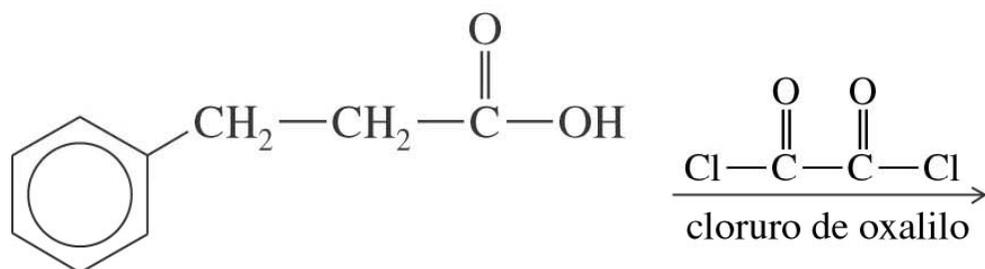
6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido



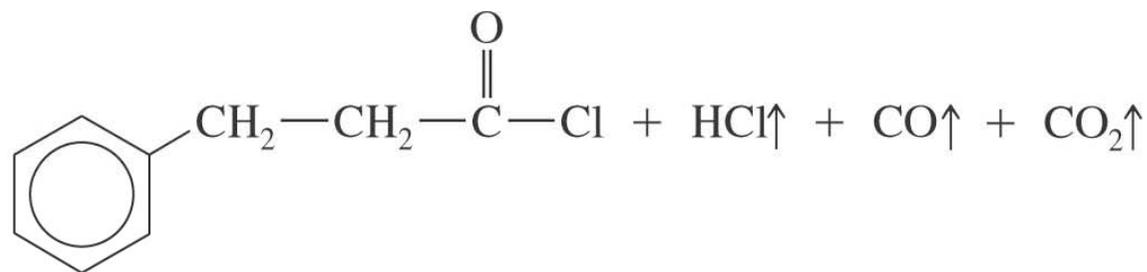
Ejemplos



6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido



ácido 3-fenilpropanoico



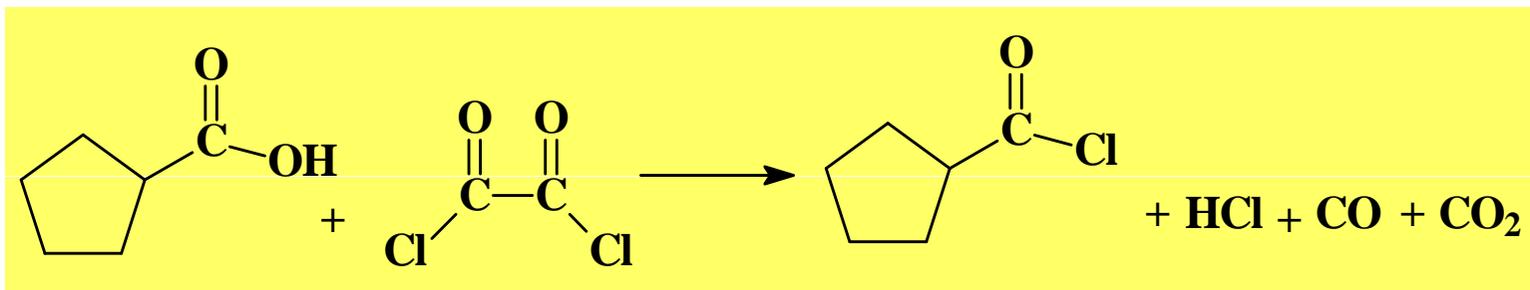
cloruro de 3-fenilpropanoilo
(95%)

6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido

Una forma activada del ácido carboxílico.

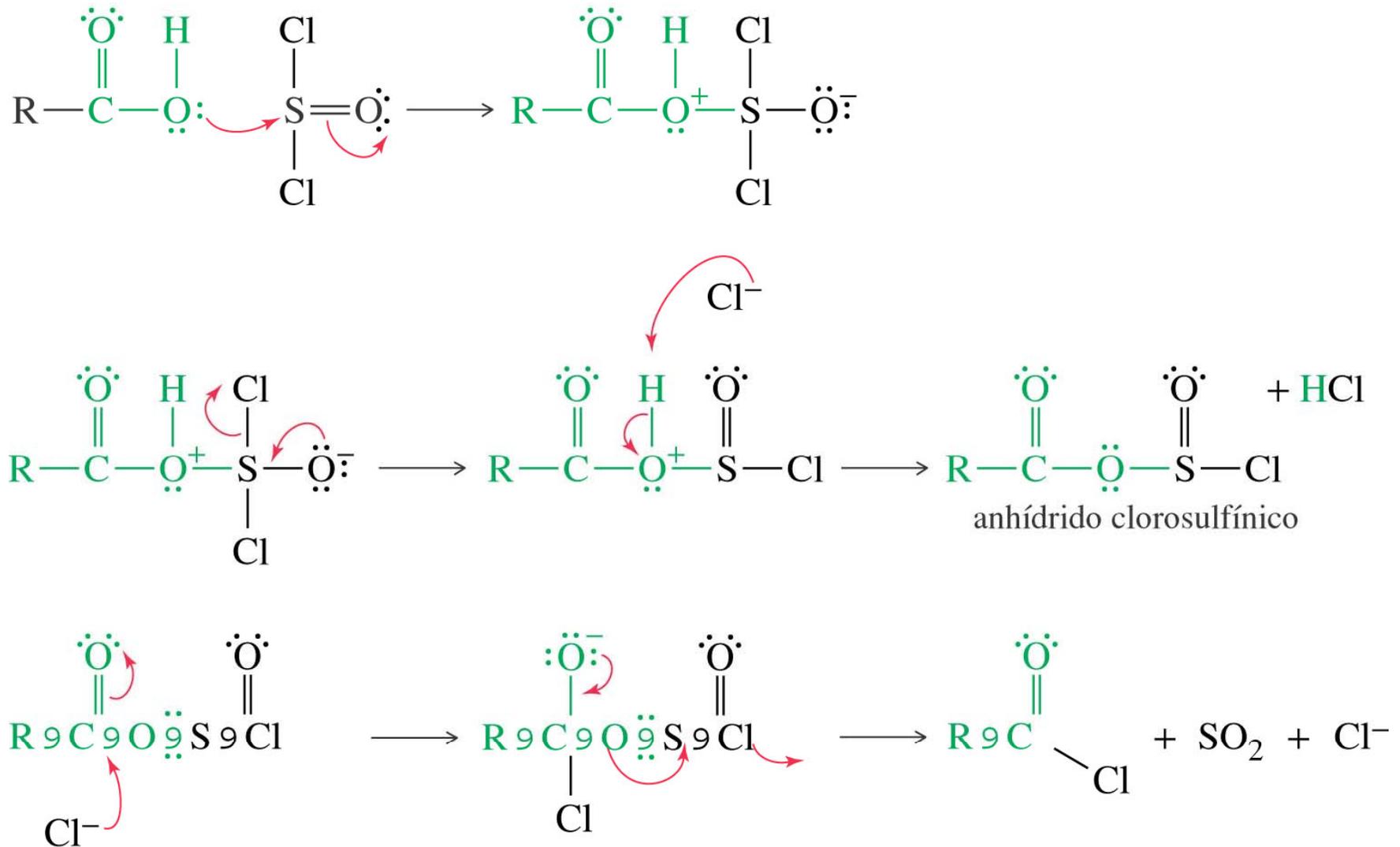
El cloro es un buen grupo saliente, se lleva a cabo fácilmente la sustitución del grupo acilo.

Para sintetizar ácido clorhídrico se emplea cloruro de tionilo o cloruro de oxalilo con el ácido carboxílico.



6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido

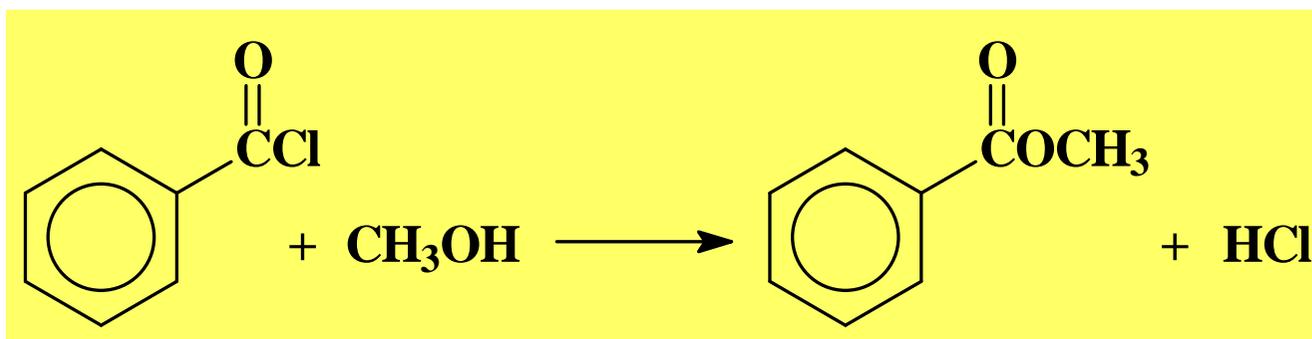
Mecanismo:



6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido

Formación de ésteres

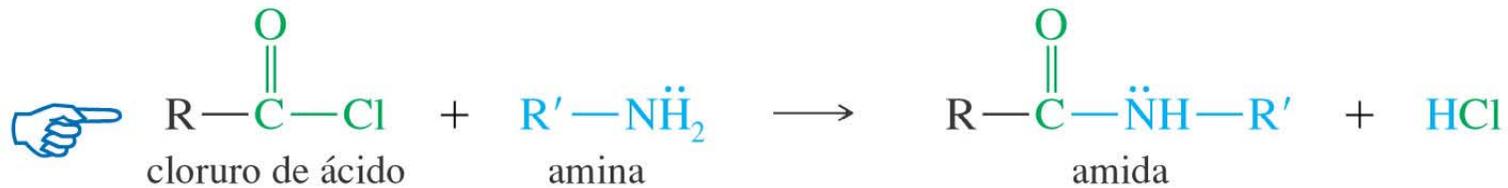
El **cloruro de ácido** reacciona con alcoholes para dar ésteres con buen rendimiento.



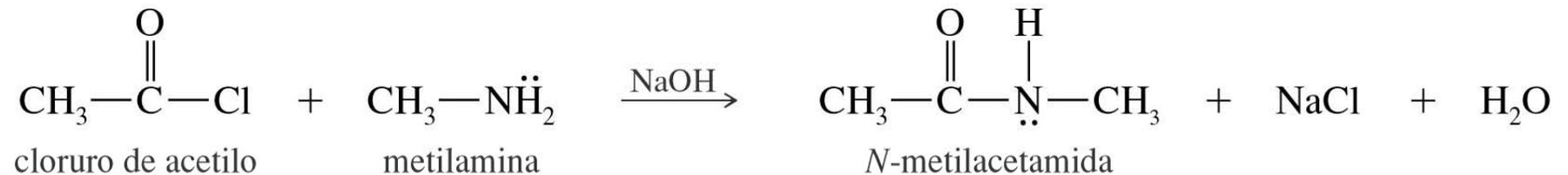
La sustitución nucleófila del grupo acilo por el mecanismo de adición-eliminación; adición del alcohol y pérdida del cloruro.

6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido

Formación de amidas:



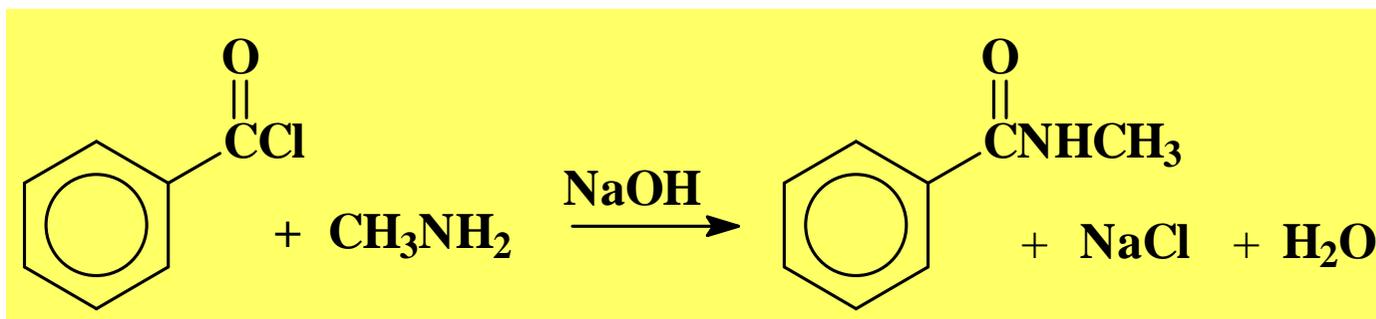
Ejemplo



6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido

Formación de amidas

- El cloruro de ácido reacciona con amoníaco y aminas para dar amidas.
- Una base (NaOH o piridina) se añade para eliminar HCl como subproducto.

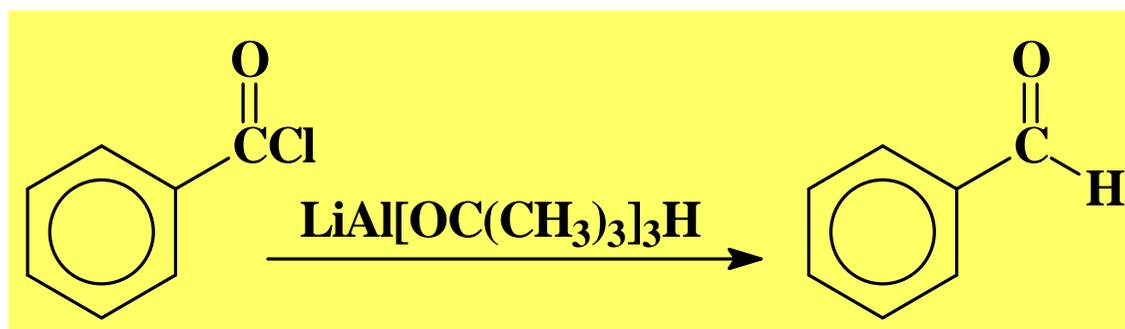


6. Reactividad. Síntesis y aplicaciones de los cloruros de ácido

Reducción a Aldehídos

Difícil parar la reducción a aldehído.

Usa una forma más reactiva del ácido (el cloruro de ácido) y un agente reductor débil, tri(*t*-butoxi)hidruro de litio y aluminio.



Tema 20. Ácidos Carboxílicos

Las imágenes utilizadas para la preparación de este tema proceden de dos libros de Química Orgánica:

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6^aEd. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4^aEd, Freeman 2003*