

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

### 2.- Principales familias de compuestos orgánicos:

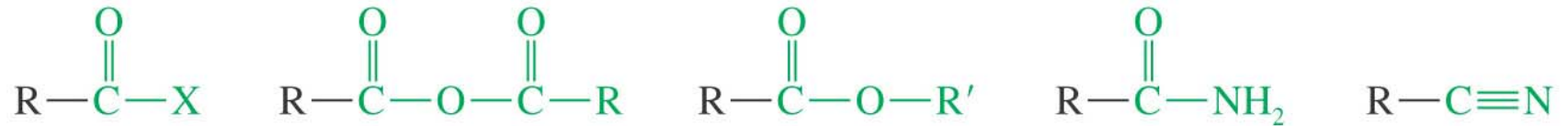
- Hidrocarburos alifáticos: alcanos, alquenos y alquinos.
- Hidrocarburos aromáticos.
- Aminas.
- Compuestos halogenados.
- **Compuestos carbonílicos.**

# Tema 20. Derivados de los Ácidos Carboxílicos

1. Introducción
2. Estructura
3. Propiedades físicas
4. Interconversión entre derivados de ácidos
5. Sustitución Nucleófila del grupo acilo
6. Hidrólisis de los derivados de ácido
7. Reducción
8. Reacciones con reactivos organometálicos
9. Resumen de los anhídridos
10. Resumen de los nitrilos
11. Tioésteres
12. Esteres y amidas del ácido carbónico

# 1. Derivados de Ácido

---



RCOX

(RCO)<sub>2</sub>O

RCO<sub>2</sub>R'

RCONH<sub>2</sub>

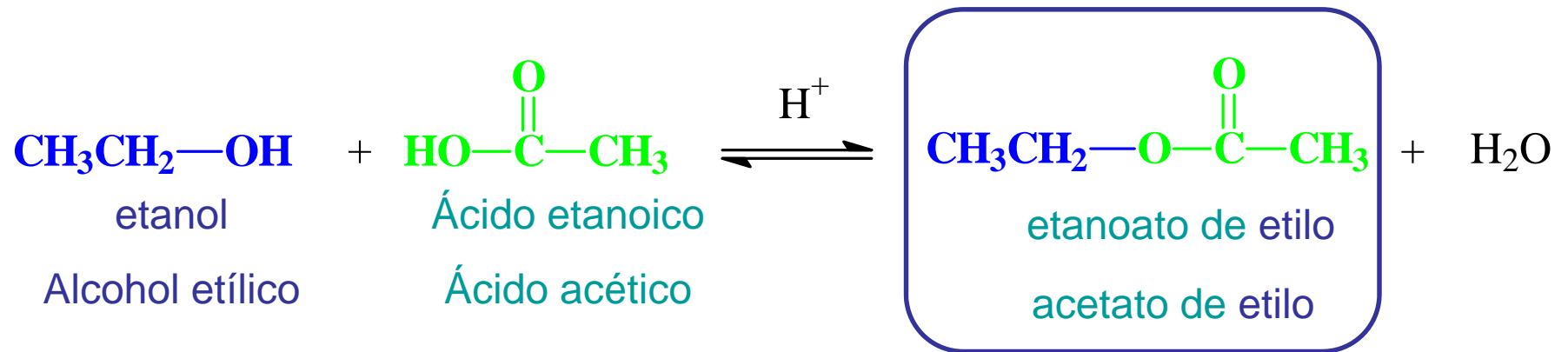
RCN

Todos se pueden convertir en ácidos carboxílicos por hidrólisis ácida o básica.

Ésteres y amidas son frecuentes en la naturaleza.

## 2. Estructura y Nomenclatura de Ésteres

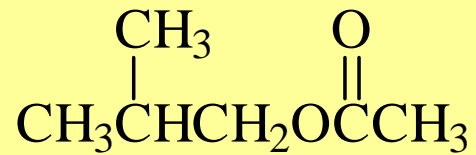
---



- Ésteres se nombran con dos palabras, la primera derivada de *carboxilato* y la segunda de *alquilo*.
- *Alquilos* desde el alcohol, *carboxilato* desde el ácido carboxílico como precursor.

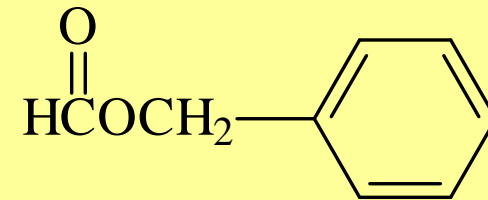
## 2. Nomenclatura

---



Común  
IUPAC

Acetato de isobutilo  
Etanoato de 2-metilpropilo

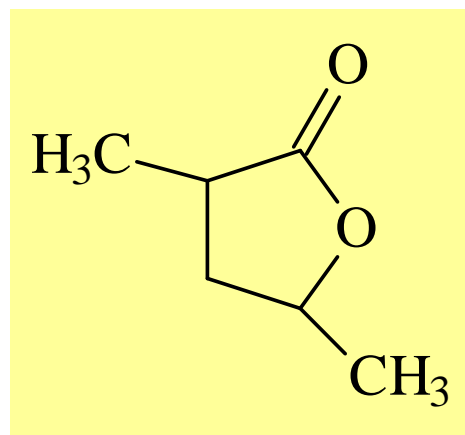


Formiato de bencilo  
Metanoato de bencilo

## 2. Nomenclatura. Ésteres cíclicos

---

- La reacción del grupo -OH y el -COOH en la misma molécula produce un éster cíclico, la **lactona**.
- Para nombrarlos, se añade la palabra *lactona* al nombre IUPAC del ácido o reemplaza el *-ico de ácido* con *-olactona*.



IUPAC  
Común

Lactona del ácido 4-hidroxi-2-metilpentanoico  
 $\alpha$ -metil- $\gamma$ -valerolactona

## 2. Nomenclatura. Amidas

- Producto de reacción del **ácido carboxílico** y el **amoniaco** o la **amina**.
- No medio básico porque el par de electrones libre sobre el nitrógeno se deslocaliza por resonancia.



## 2. Nomenclatura. Clases de Amidas

---

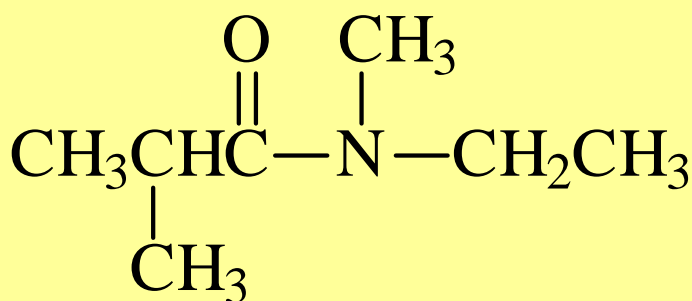
Amida 1<sup>a</sup> : tiene un enlace C-N (NH<sub>2</sub>).

se quita *-ic* o *ácido -oic* del nombre del ácido carboxílico, y se añade *-amida*

Amida 2<sup>a</sup> o *N*-sustituida: tiene dos enlaces C-N (NH).

Amida 3<sup>a</sup> o *N,N*-disustituida: tiene tres enlaces C-N (sin NH).

los grupos alquilo enlazados al nitrógeno se nombran con *N*- para indicar su posición.



*N*-etil-*N*,2-dimetilpropanamida

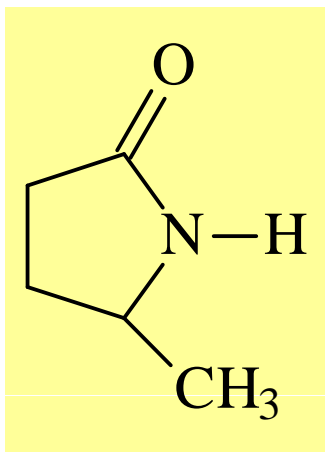
*N*-etil-*N*-metilisobutiramida



## 2. Nomenclatura. Amidas Cíclicas

---

- La reacción de  $\text{-NH}_2$  y  $\text{-COOH}$  en la misma molécula produce una amida cíclica, la *lactama*.
- Para nombrar, se añade la palabra *lactama* al nombre IUPAC del ácido o se reemplaza *ácido -ico* del nombre - *olactama*.

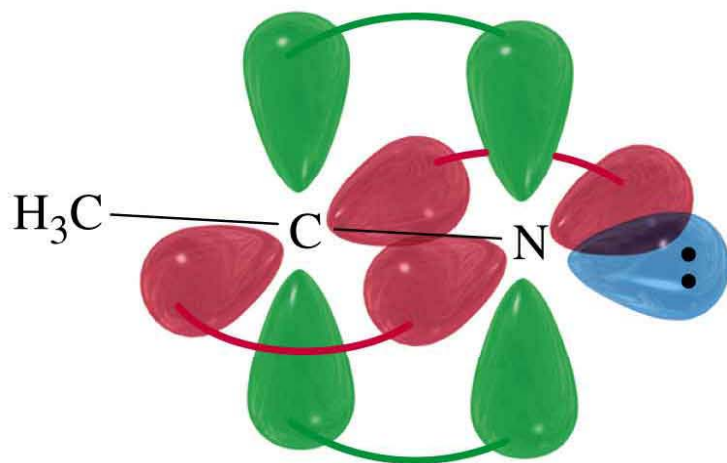


Lactama del ácido 4-aminopentanoico  
 $\gamma$ -valerolactama

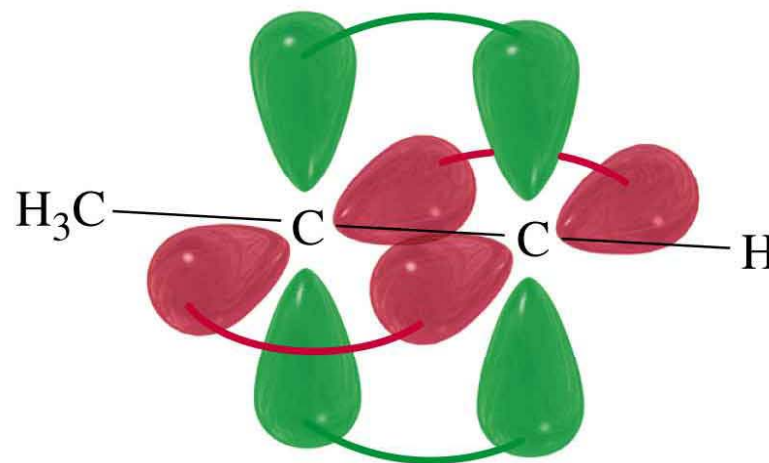
## 2. Nomenclatura. Nitrilos

---

- $-C\equiv N$  se puede hidrolizar al ácido carboxílico, de modo que los nitrilos son derivados de ácido.
- El Nitrógeno tiene hibridación  $sp$ , con un par de electrones libre fuertemente unido, así que no es demasiado básico ( $pK_b$  aproximadamente 24).



acetonitrilo

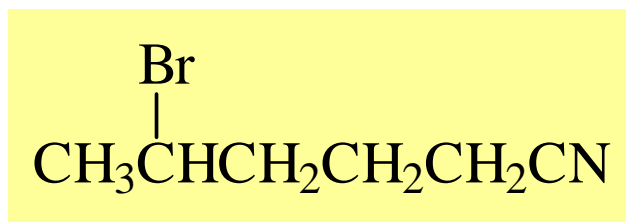


propino

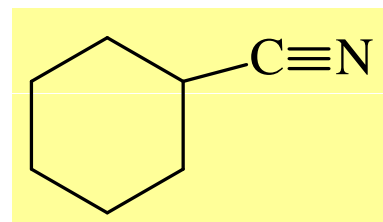
## 2. Nomenclatura de Nitrilos

---

- En nombres IUPAC, se añade *-nitrilo* al nombre del alcano.
- Los nombres vienen del ácido carboxílico correspondiente. Se reemplaza *ácido -ico* por *-onitrilo*.



5-bromohexanonitrilo  
 $\delta$ -bromocapronitrilo



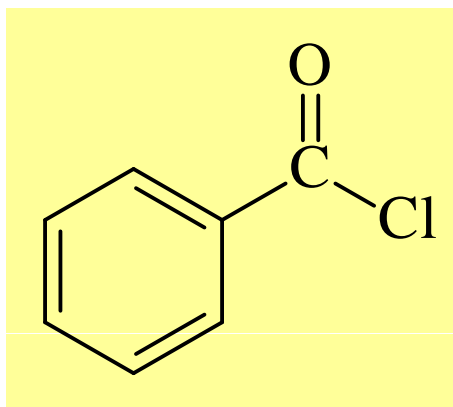
Ciclohexanarbonitrilo

## 2. Nomenclatura. Haluros de Ácido

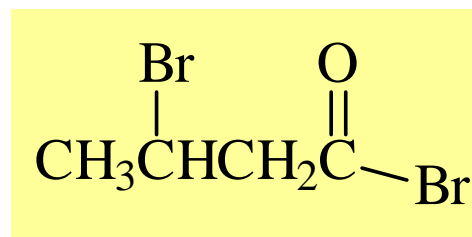
---

Son más reactivos que los ácidos; el halógeno retira densidad electrónica del grupo carbonilo.

Se nombra reemplazando *ácido -ic* por *haluro de -oilo*.



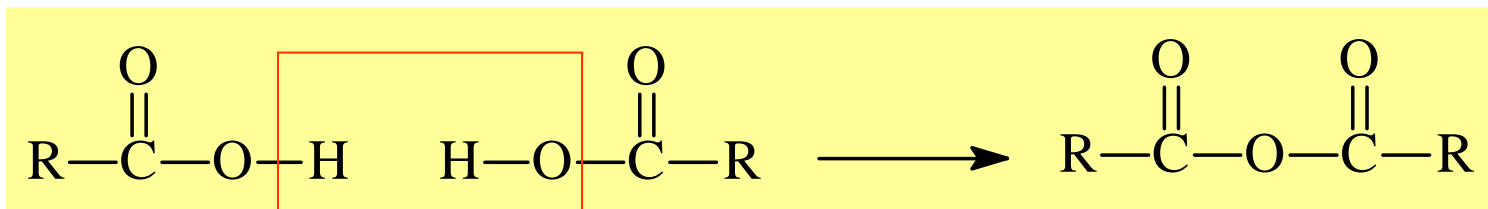
cloruro de benzoilo



bromuro de 3-bromobutanoilo  
bromuro de β-bromobutirilo

## 2. Nomenclatura. Anhídridos de Ácido

---



Dos moléculas de ácido se combinan con la pérdida de agua para formar el **anhídrido**.

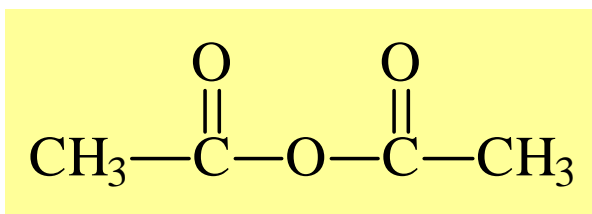
Los anhídridos son más reactivos que los ácidos, pero menos reactivos que los cloruros de ácido.

El grupo carboxilato del anhídrido es el grupo saliente en la sustitución del grupo acilo.

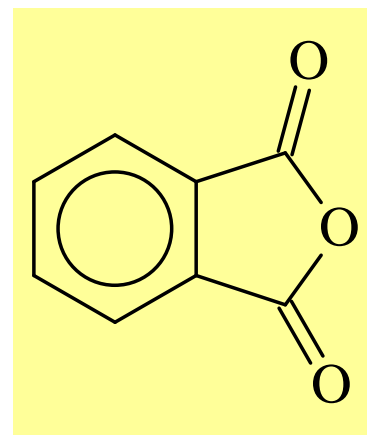
## 2. Nomenclatura de Anhídridos

---

- La palabra *ácido* se reemplaza por *anhídrido*.
- Para un anhídrido, se nombra como ácido.
- A partir de diácidos se pueden formar anhídridos si un anillo de 5- o 6-miembros es el producto.



Anhídrido etanoico  
Anhídrido acético

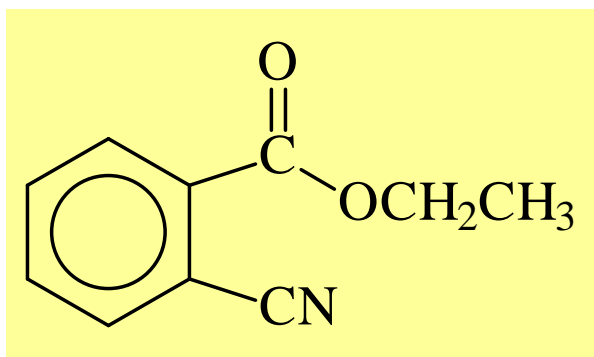


Anhídrido 1,2-bencenedicarboxílico  
Anhídrido ftálico

## 2. Compuestos Multifuncionales

---

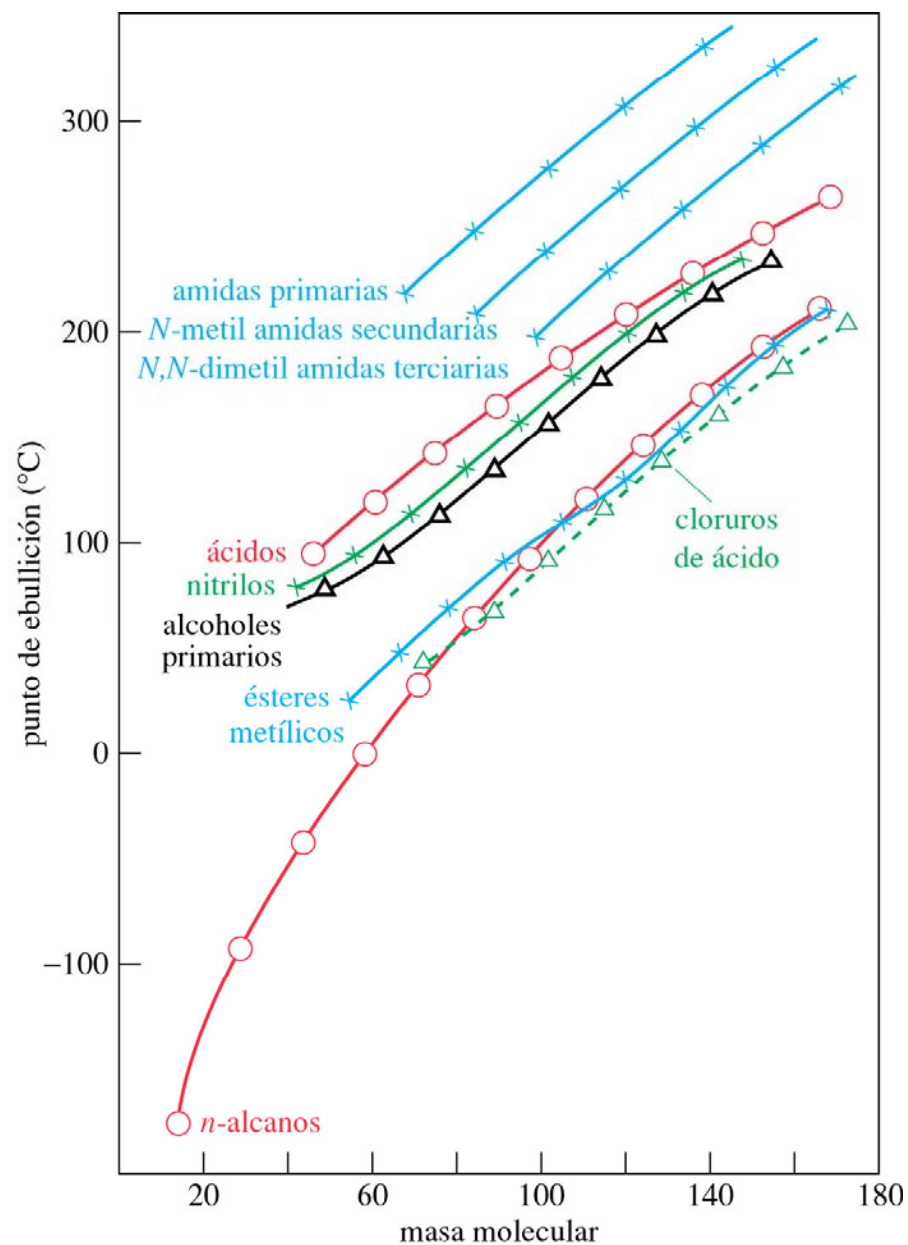
- El grupo funcional con **mayor prioridad** determina el nombre.
- ácido > éster > amida > nitrilo > aldehído > cetona > alcohol > amina > alqueno > alquino.



o-cianobenzoato de etilo

### 3. Puntos de ebullición

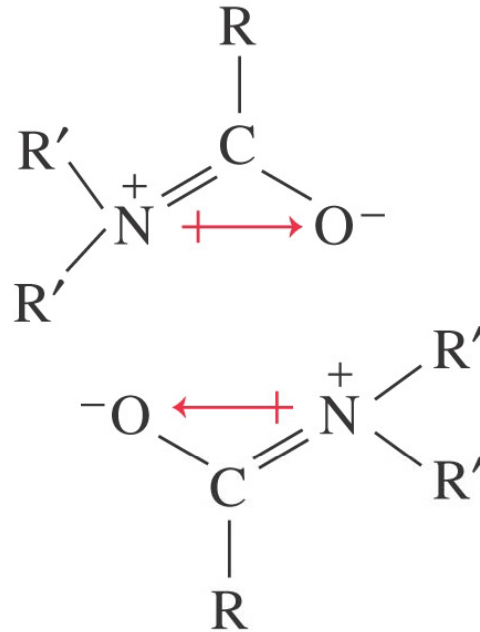
Ejemplos (M = 55-60)	pe (°C)
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	222
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	118
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	97
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	97
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$	32
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0





### 3. Puntos de ebullición

---



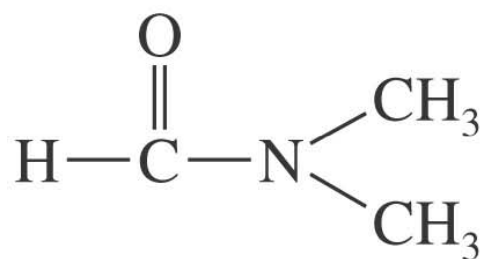
Incluso las amidas 3<sup>a</sup> tienen atracciones fuertes intermoleculares.

### 3. Puntos de Fusión

---

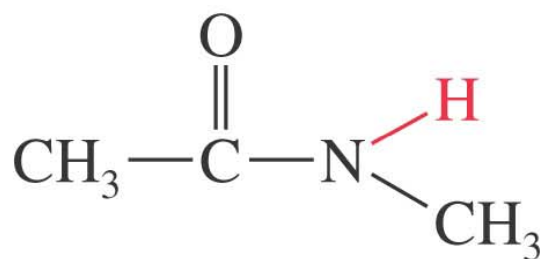
Las **amidas** tienen puntos de fusión muy altos.

Los puntos de fusión aumentan con el **aumento del número de enlaces N-H**.



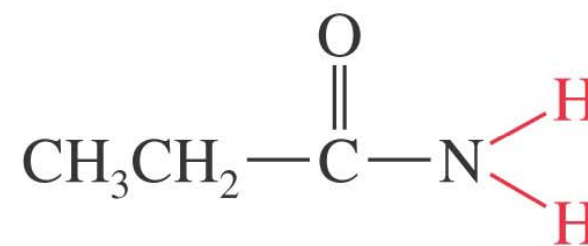
dimethylformamide

m.p.  $-61^{\circ}\text{C}$



*N*-methylacetamide

m.p.  $28^{\circ}\text{C}$



propionamide

m.p.  $79^{\circ}\text{C}$

### 3. Solubilidad

---

Los **cloruros de ácido** y los **anhídridos** son muy reactivos para ser utilizados con agua o alcohol.

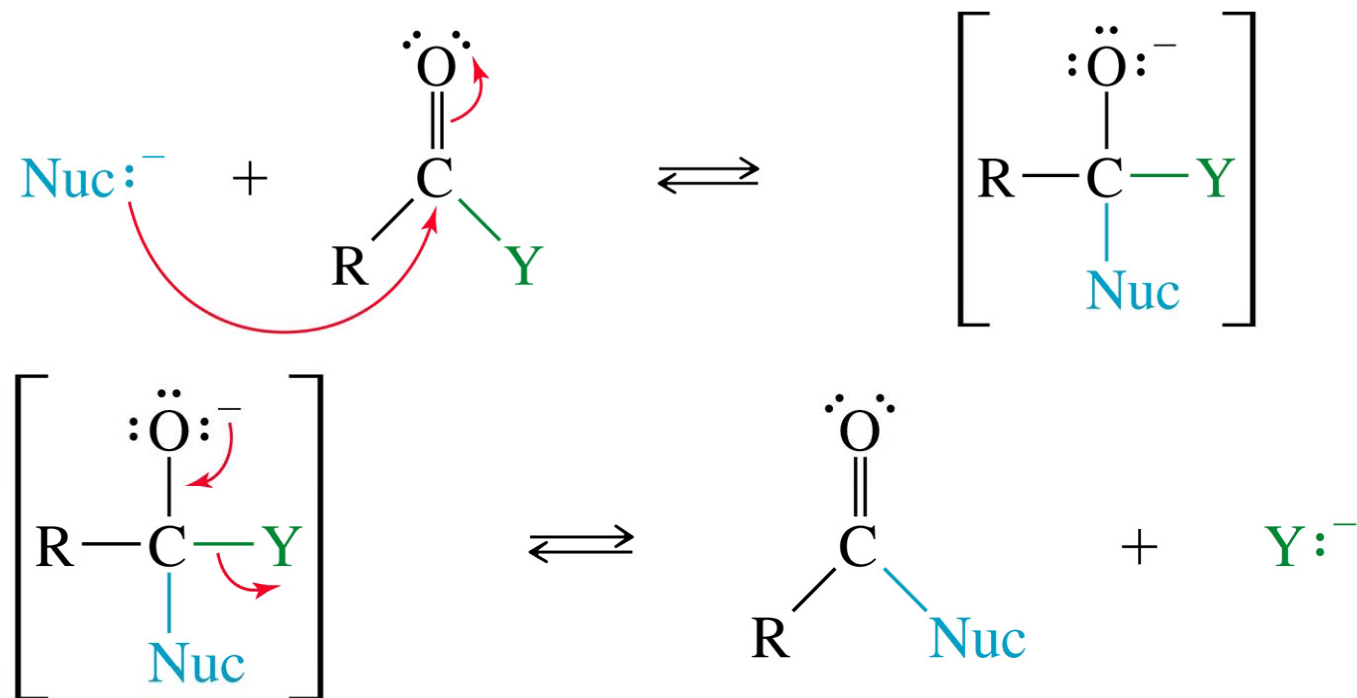
Esteres, amidas 3<sup>a</sup>, y nitrilos son **disolventes apróticos y polares**.

Ejemplos:

- Acetato de etilo
- Dimetilformamida (DMF)
- Acetonitrilo

## 4. Interconversión de Derivados de Ácido

---



El nucleófilo se añade al grupo carbonilo para formar un intermedio tetraédrico.

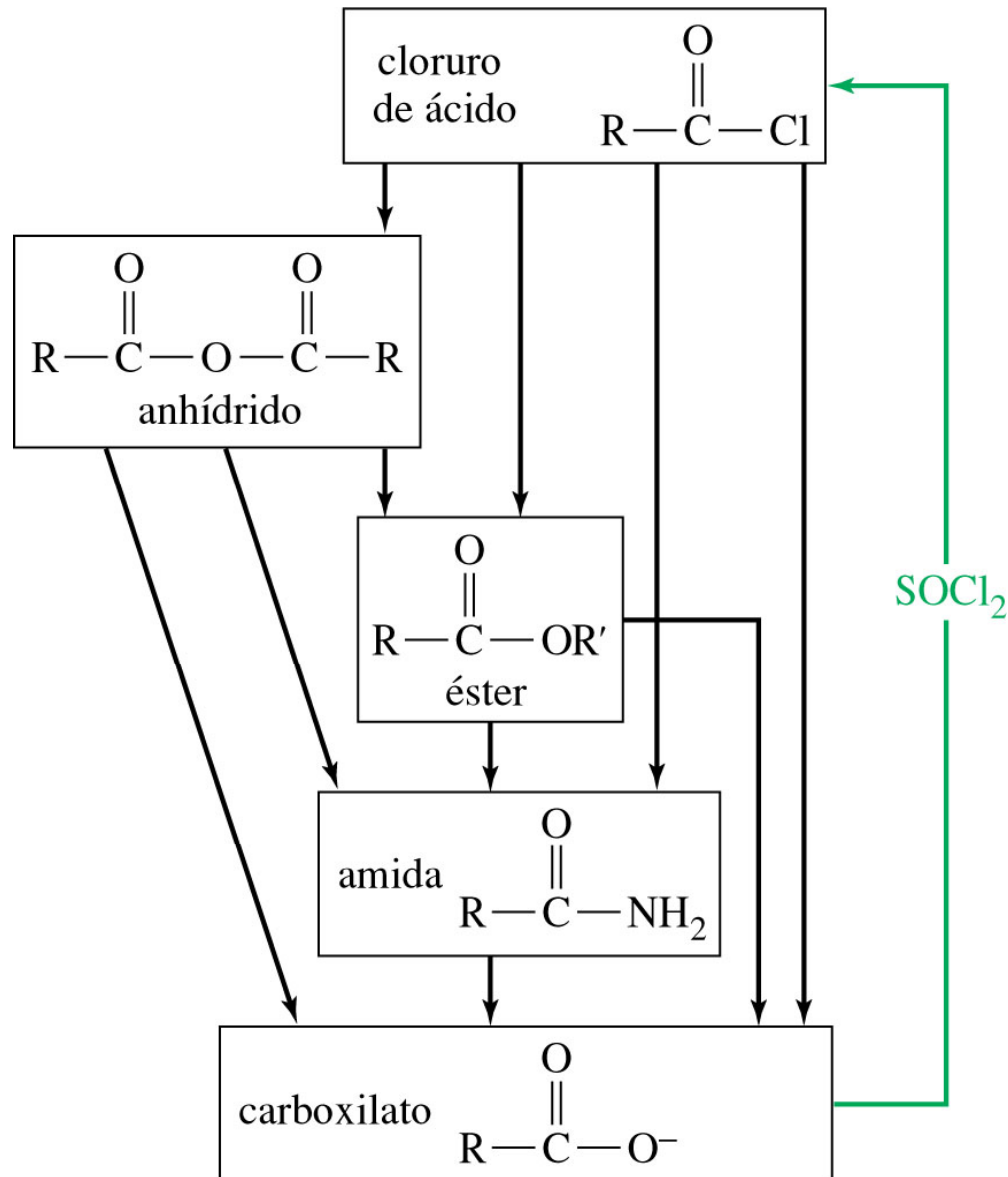
El grupo saliente sale y el grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$  se regenera.

## 4. Reactividad de los derivados de ácido

La reactividad respecto al ataque nucleófilo depende de su estructura y de la naturaleza del nucleófilo atacante.

<i>Reactividad</i>		<i>Derivado</i>	<i>Grupo saliente</i>	<i>Basicidad</i>
más reactivo		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{Cl}^-$	menos básico
		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	
		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	$-\text{O}-\text{R}'$	
		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$-\text{NH}_2$	
menos reactivo		$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	—	más básico

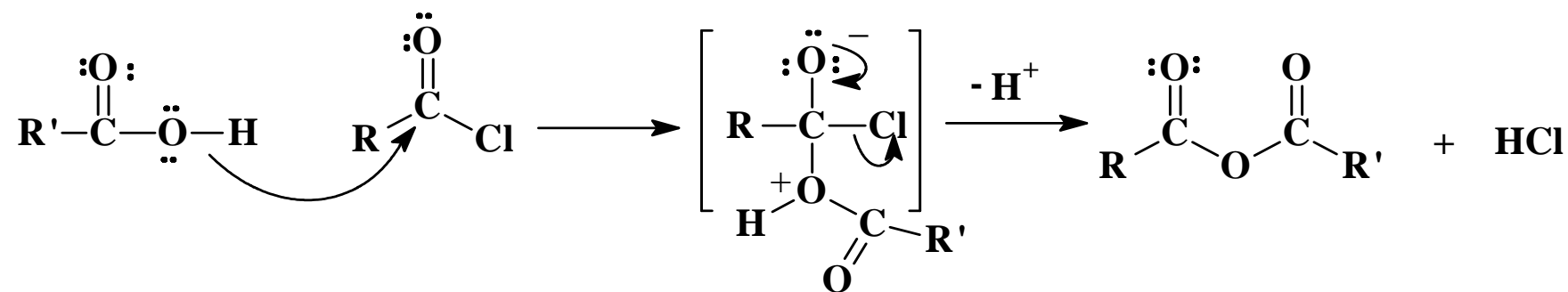
## 4. Interconversión de Derivados de Ácido



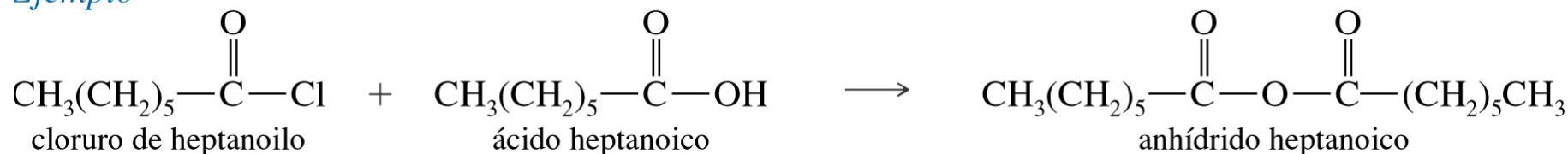
Derivados de ácido más reactivos se pueden convertir en derivados menos reactivos.

# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

## De Cloruros de Ácido a Anhídridos



*Ejemplo*



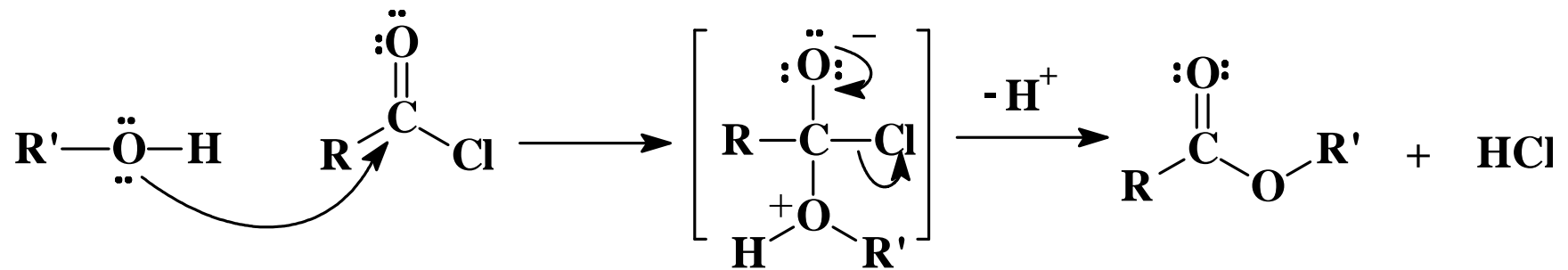
El **ácido** o el ion carboxilato ataca el grupo C=O.

Se forman **intermedios tetraédricos**.

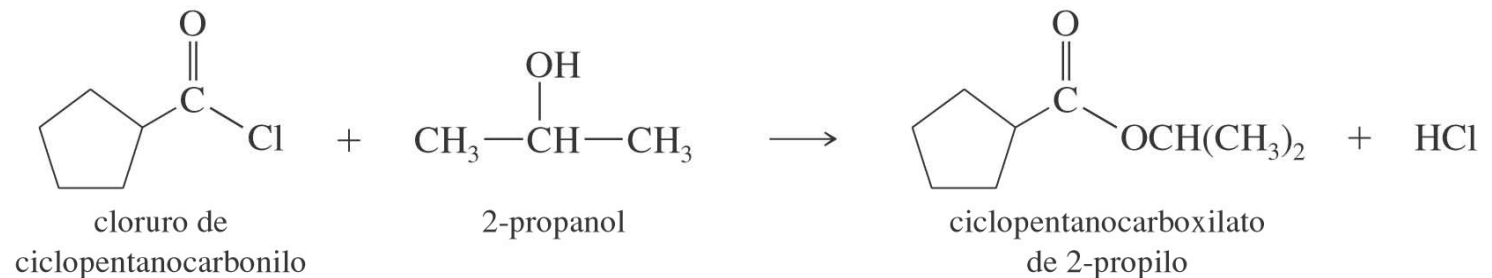
El ion cloruro sale, el grupo C=O se recupera, y el ion H<sup>+</sup> sale.

# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

## De Cloruros de Ácido a Ésteres



*Ejemplo*



El **alcohol** ataca el grupo  $C=O$ .

Se forman **intermedios tetraédricos**.

El ion cloruro sale, el grupo  $C=O$  se recupera, el ion  $H^+$  sale.



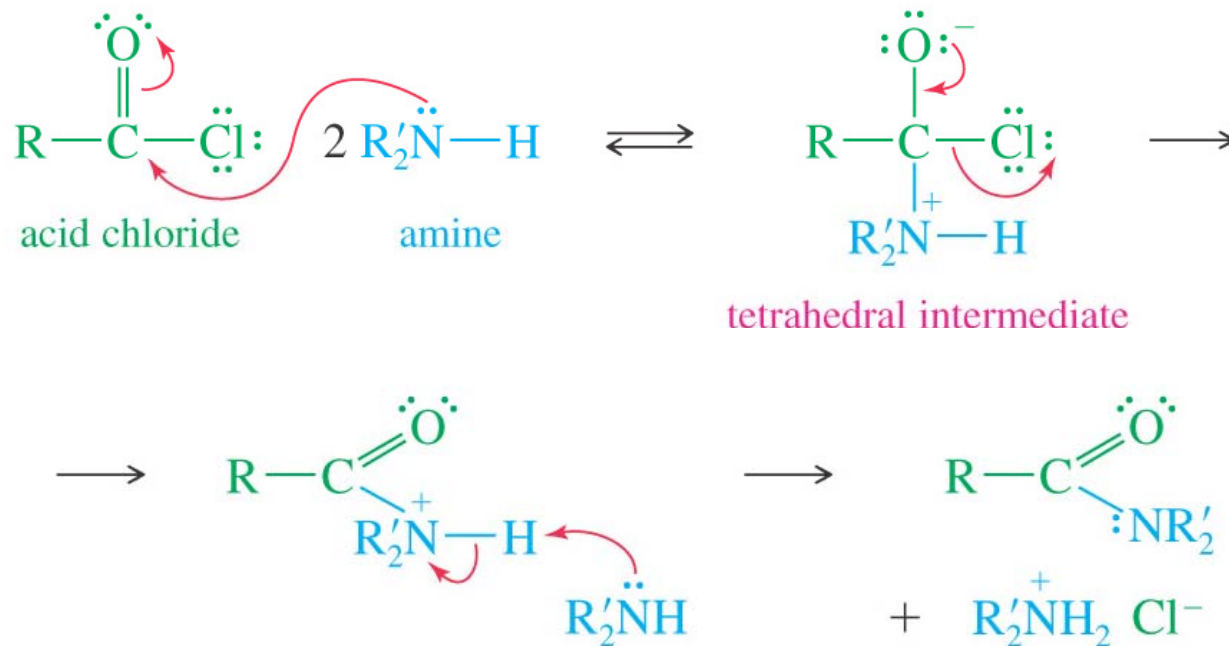
# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

## De Cloruros de Ácido a Amidas

A partir de **amoniaco** se obtienen **amidas 1<sup>a</sup>**.

A partir de **aminas 1<sup>a</sup>** se obtienen **amidas 2<sup>a</sup>**.

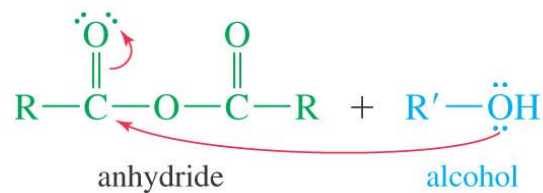
A partir de **aminas 2<sup>a</sup>** se obtienen **amidas 3<sup>a</sup>**.



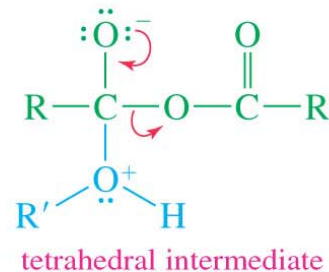
# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

## De Anhídridos a Ésteres

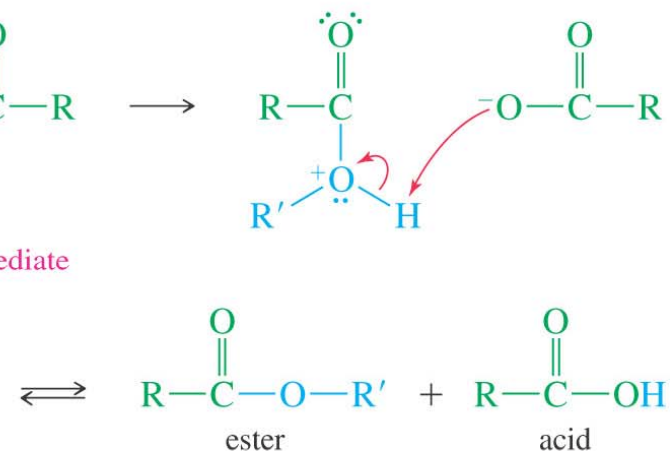
Step 1: Addition of the nucleophile.



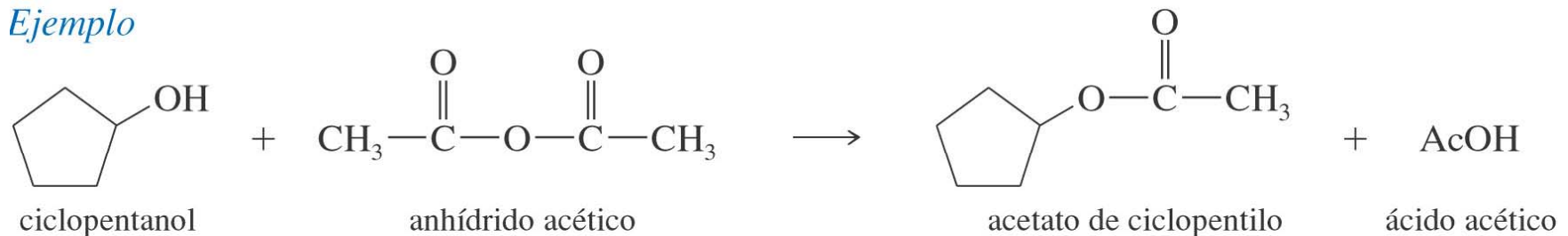
Step 2: Elimination of the leaving group.



Step 3: Loss of a proton.



Ejemplo



El **alcohol** ataca al grupo C=O del anhídrido.

Se forma un intermedio tetraédrico.

El ion carboxilato sale, el grupo C=O se recupera y el H<sup>+</sup> sale.

# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

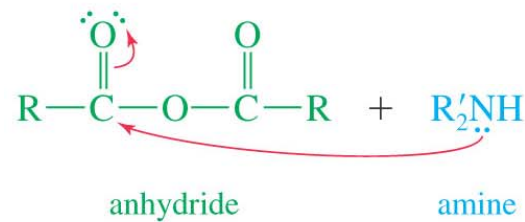
## De Anhídrido a Amida

A partir de **amoniaco** se obtienen **amidas 1<sup>a</sup>**.

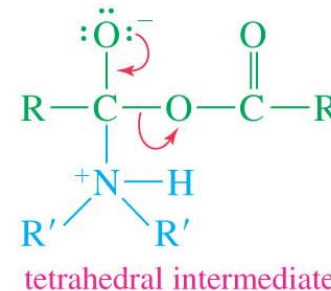
A partir de **aminas 1<sup>a</sup>** se obtienen **amidas 2<sup>a</sup>**.

A partir de **aminas 2<sup>a</sup>** se obtienen **amidas 3<sup>a</sup>**.

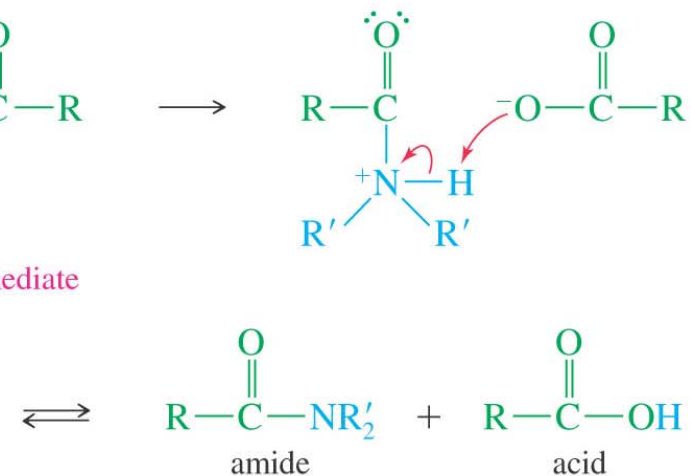
*Step 1: Addition of the nucleophile.*



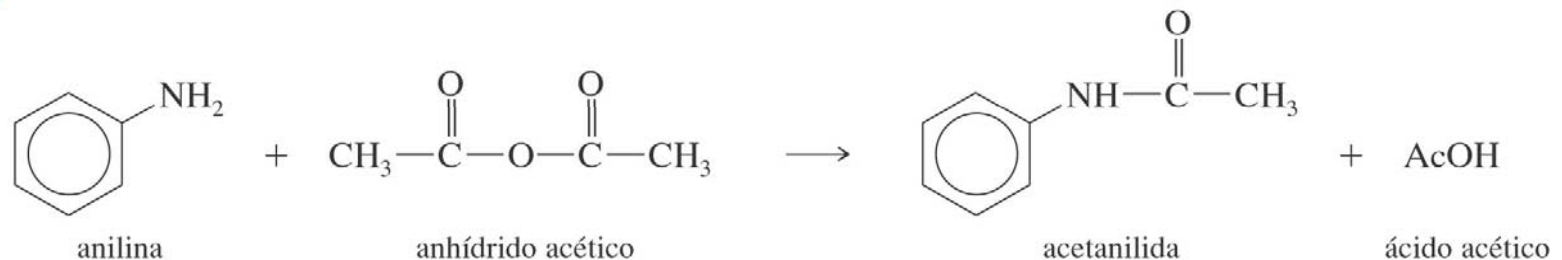
*Step 2: Elimination of the leaving group.*



*Step 3: Loss of a proton.*

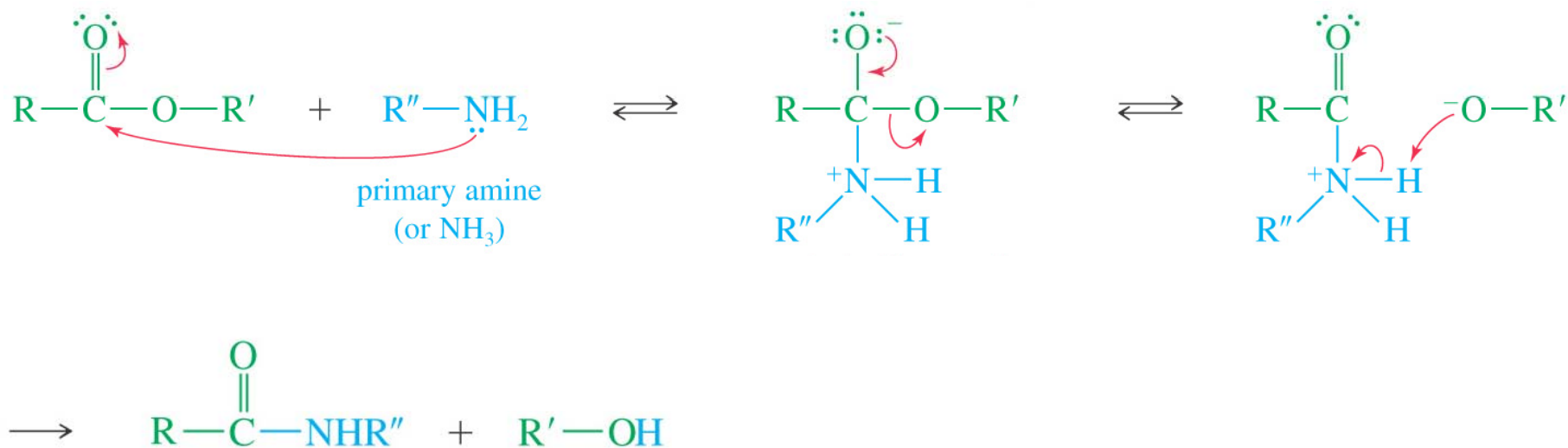


*Ejemplo*



# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

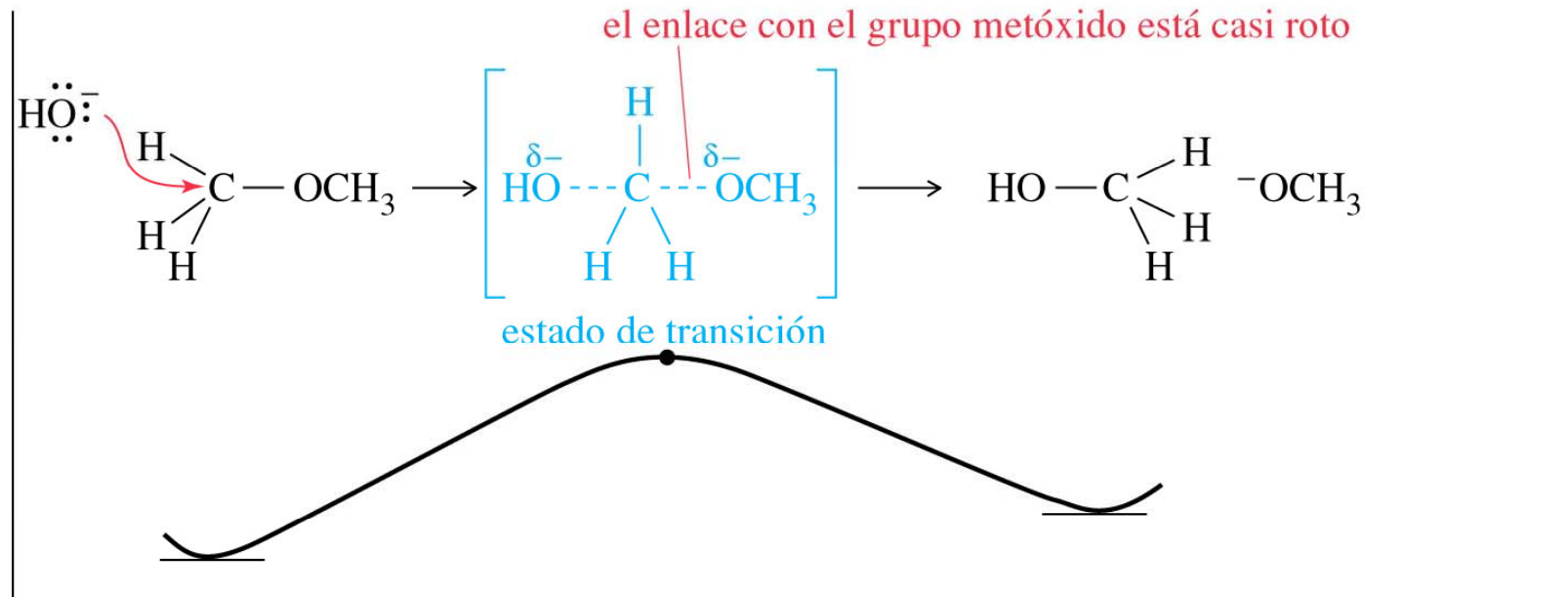
## De Éster a Amida



Un nucleófilo debe ser bien  $NH_3$  o amina.  
Se requiere calentamiento prolongado.

# Grupo Saliente

$S_N2$

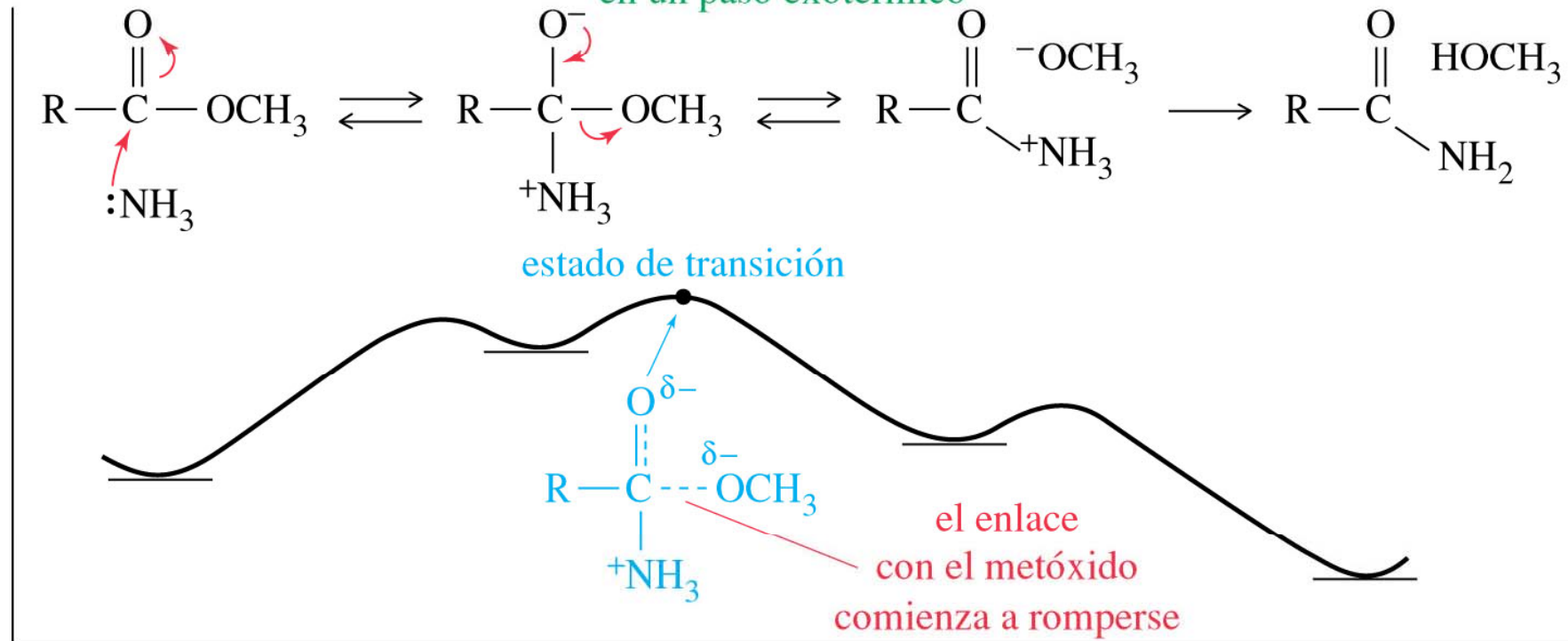


Una base fuerte no se utiliza como grupo saliente a menos que sea en un paso exotérmico.

# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo.

## Grupo Saliente

*Sustitución en el grupo acilo* el grupo  $^-OCH_3$  se desprende en un paso exotérmico



Una base fuerte se utiliza como grupo saliente en un paso exotérmico.

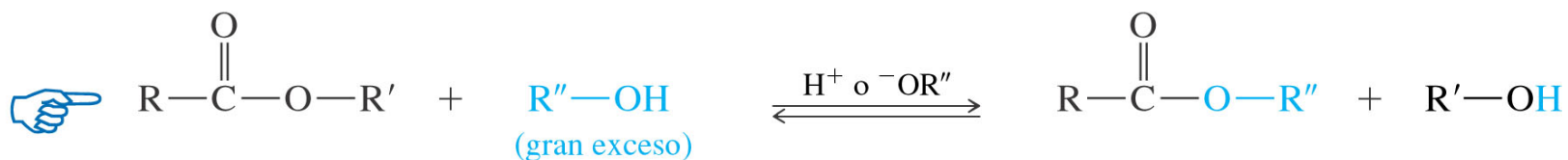
# Sustitución Nucleófila en el grupo acilo catalizada por ácidos.

---

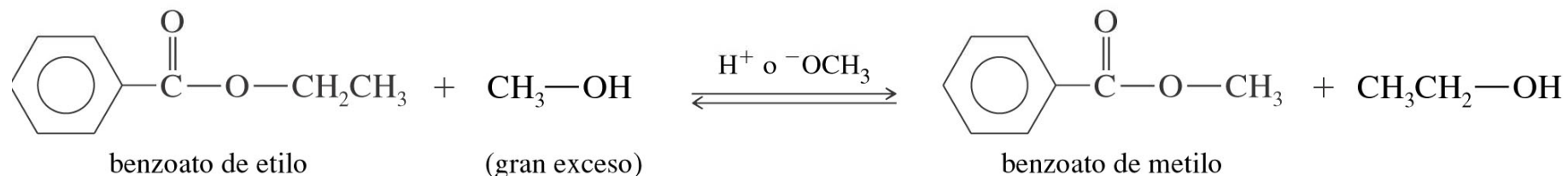
## Transesterificación

Un grupo alcoxi se puede reemplazar por otro con catálisis tanto ácida como básica.

### *Transesterificación*



### *Ejemplo*

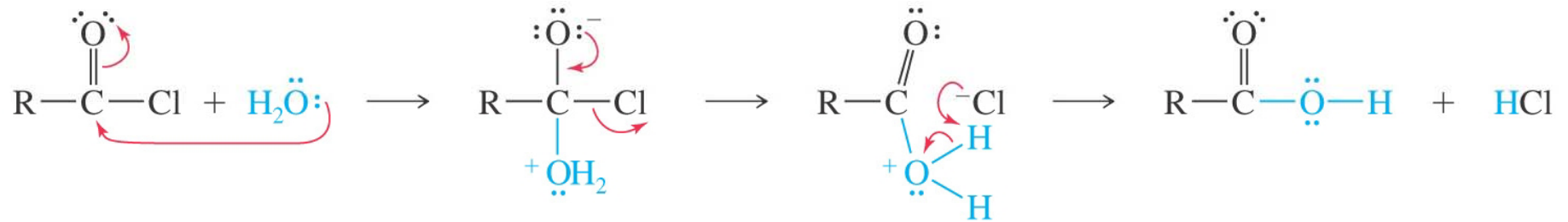


Se usa un gran exceso del alcohol preferido.

# Hidrólisis de Cloruros de Ácidos y anhídridos

---

## Cloruros de ácido



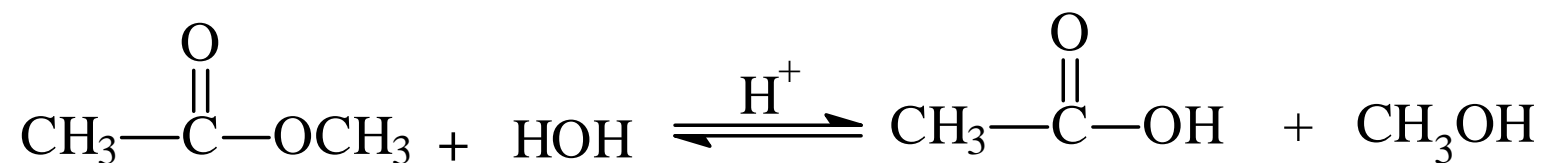
La hidrólisis ocurre rápidamente, incluso con el aire húmedo sin catálisis ácida o básica.

Los reactivos se deben proteger de la humedad.



## Hidrólisis de Ésteres en medio ácido

---



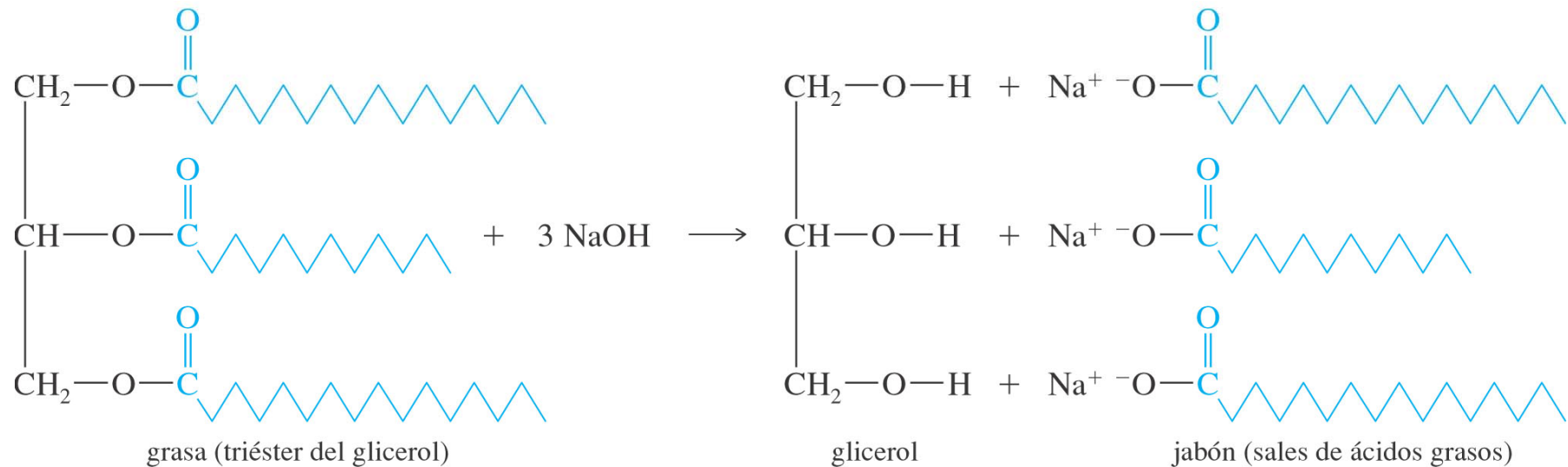
La Esterificación de Fisher es reversible.

Se alcanza el equilibrio.

Se usa un exceso de agua.

# Hidrólisis de Ésteres

## Hidrólisis básica de las grasas



La “Saponificación” significa preparación de jabón.

Los jabones se hacen por calentamiento con NaOH de grasa (triéster de glicerol) para producir sal de sodio de un ácido graso – un jabón.

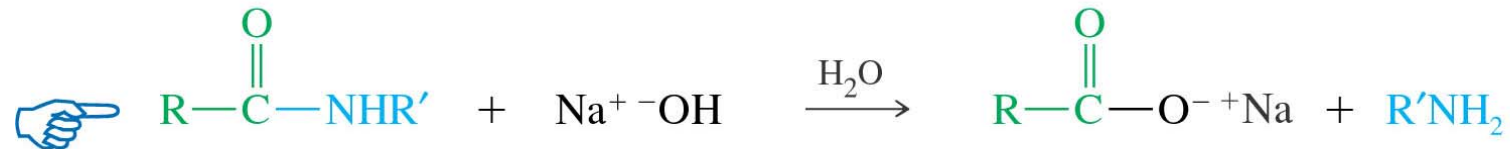
Un ejemplo jabón es el estearato de sodio,



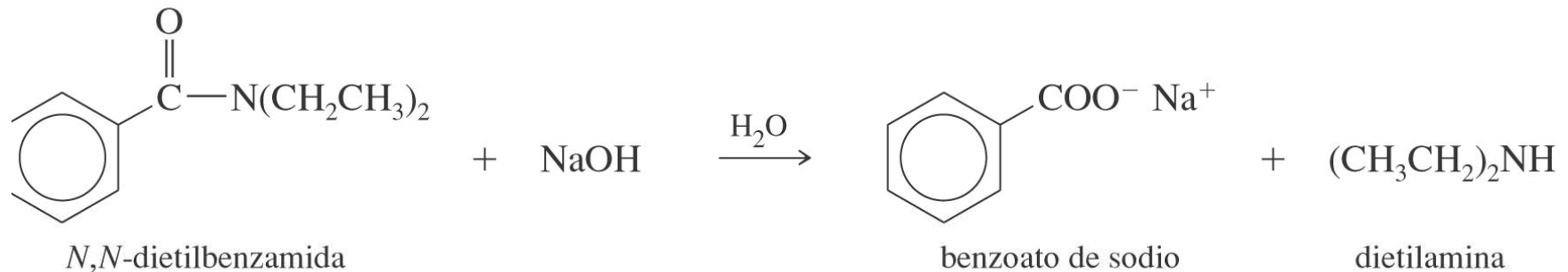
# Hidrólisis de Amidas en medio básico

---

## Hidrólisis básica



## Ejemplo

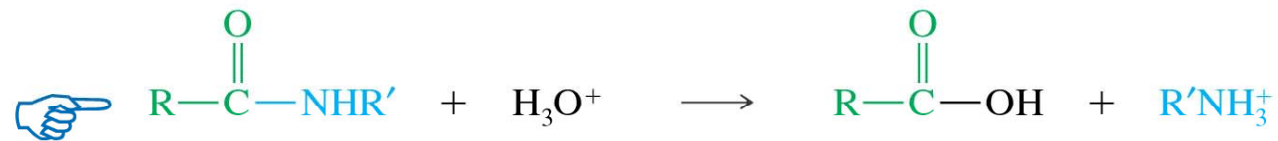


Se requiere una disolución 40% NaOH (acuosa) y un calentamiento prolongado.

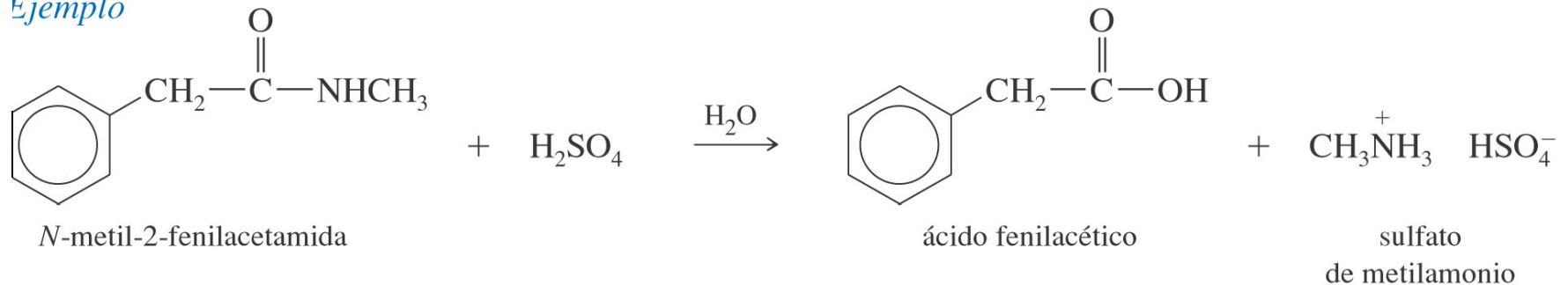
# Hidrolisis de Amidas en medio ácido

---

## Hidrólisis ácida



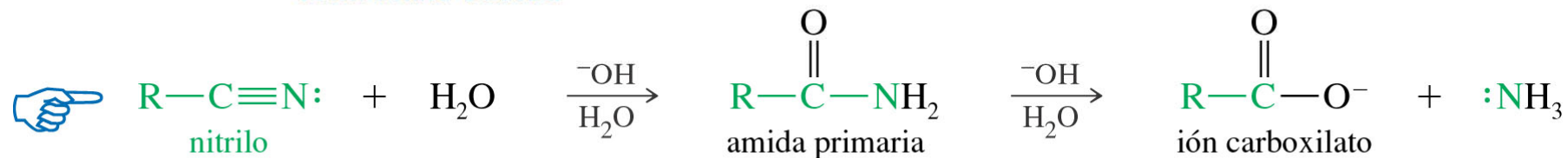
## Ejemplo



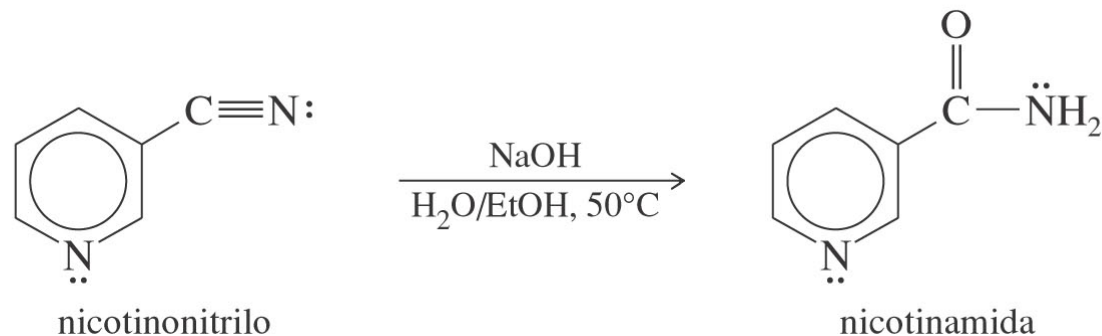
Se requiere una disolución 6 M HCl y un calentamiento prolongado.

# Hidrolisis de Nitrilos en medio básico

## *Hidrólisis básica*



## *Ejemplo*

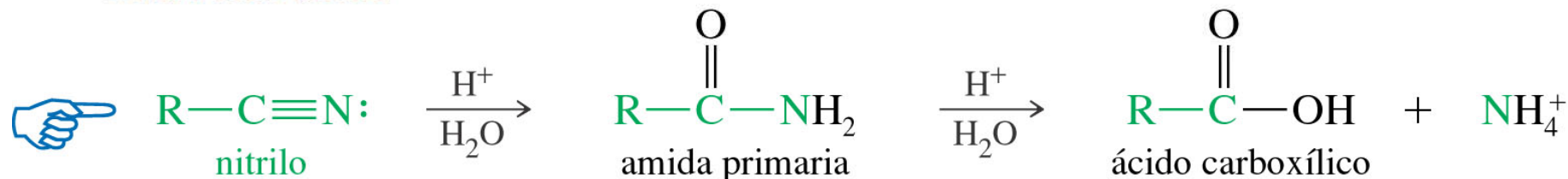


En **condiciones suaves**, los nitrilos se hidrolizan a **amidas**.

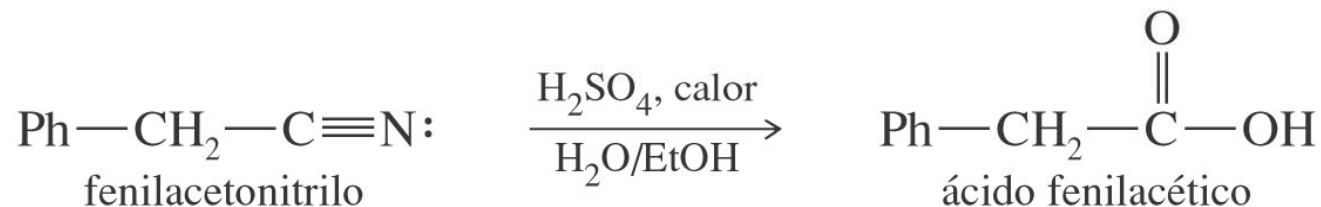
El **calentamiento** con un ácido acuoso o una base hidrolizará un nitrilo a **ácido**.

# Hidrolisis de Nitrilos en medio ácido

## Hidrólisis ácida



## Ejemplo

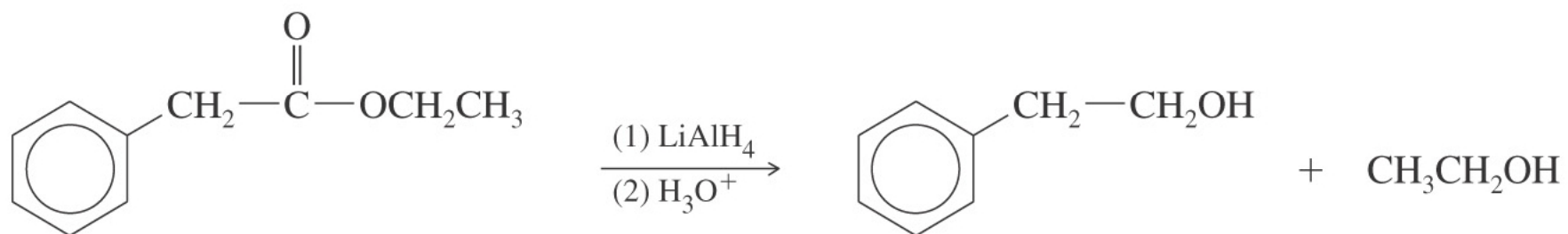


En **condiciones suaves**, los nitrilos se hidrolizan a **amidas**.

El **calentamiento** con un ácido acuoso o una base hidrolizará un nitrilo a **ácido**.

## Reducción a Alcoholes

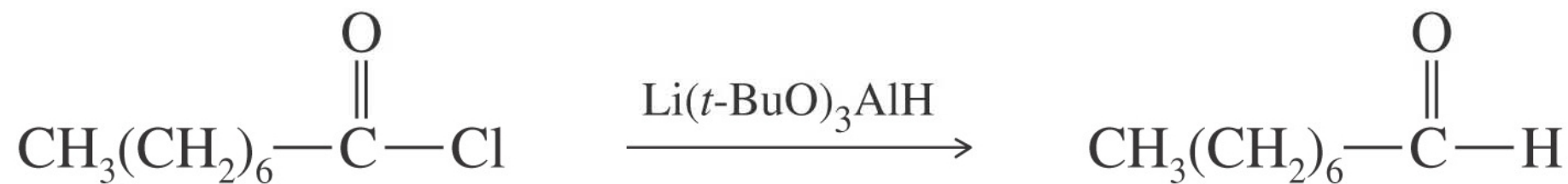
---



El hidruro de litio y aluminio reduce el ácido carboxílico, los cloruros de ácido, y los ésteres a alcoholes primarios.

## Reducción a Aldehídos

---



Los cloruros de ácido reaccionan con un agente reductor más débil para llegar al aldehído.

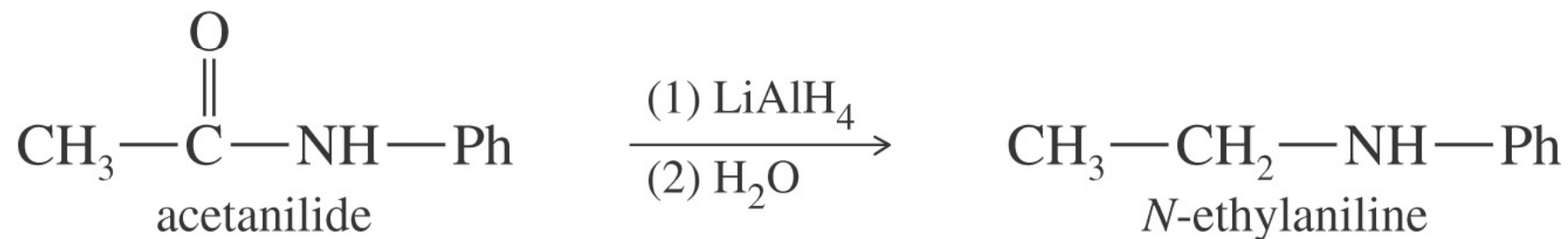


## Reducción a Aminas

---

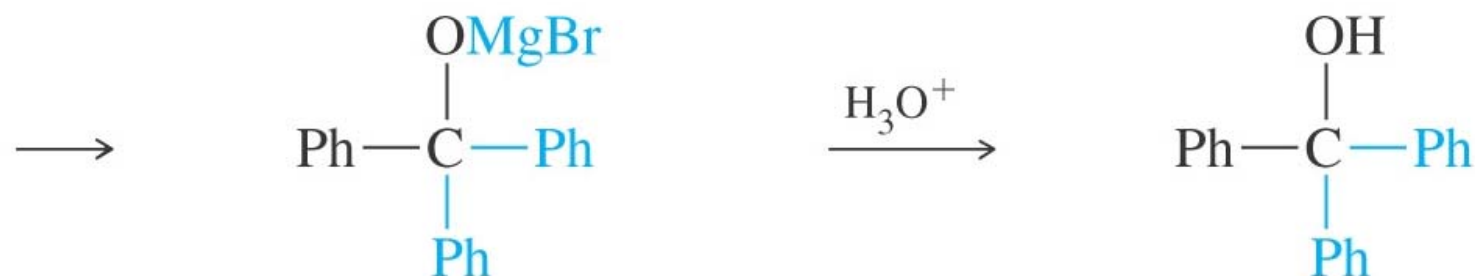
El hidruro de litio aluminio reduce los siguientes compuestos a aminas:

- Nitrilos y amidas 1<sup>a</sup> se reducen a aminas 1<sup>a</sup>.
- Una amida 2<sup>a</sup> se reduce a amina 2<sup>a</sup>.
- Una amida 3<sup>a</sup> se reduce a amina 3<sup>a</sup>.



## Reactivos Organometálicos

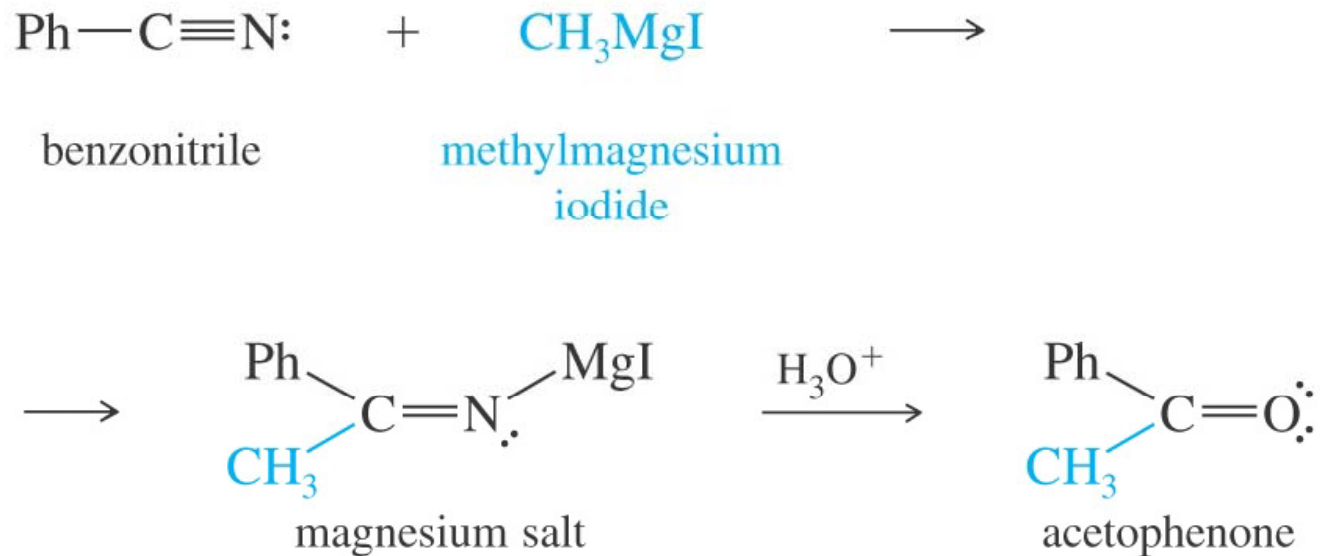
---



Los reactivos de Grignard y los organolíticos se añaden dos veces al cloruro de ácido y a los ésteres para dar alcoholes después de la protonación.

## Reactivos de Grignard y Nitrilos

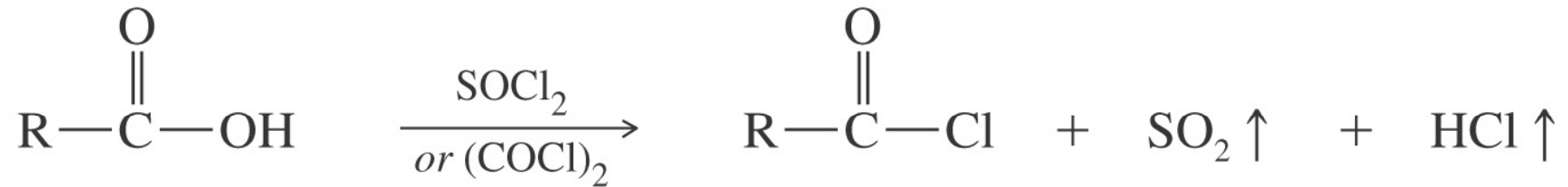
---



Un reactivo de Grignard o un organolítico ataca al grupo ciano para producir una imina que se hidroliza a cetona.

# Síntesis de los Cloruros de Ácido

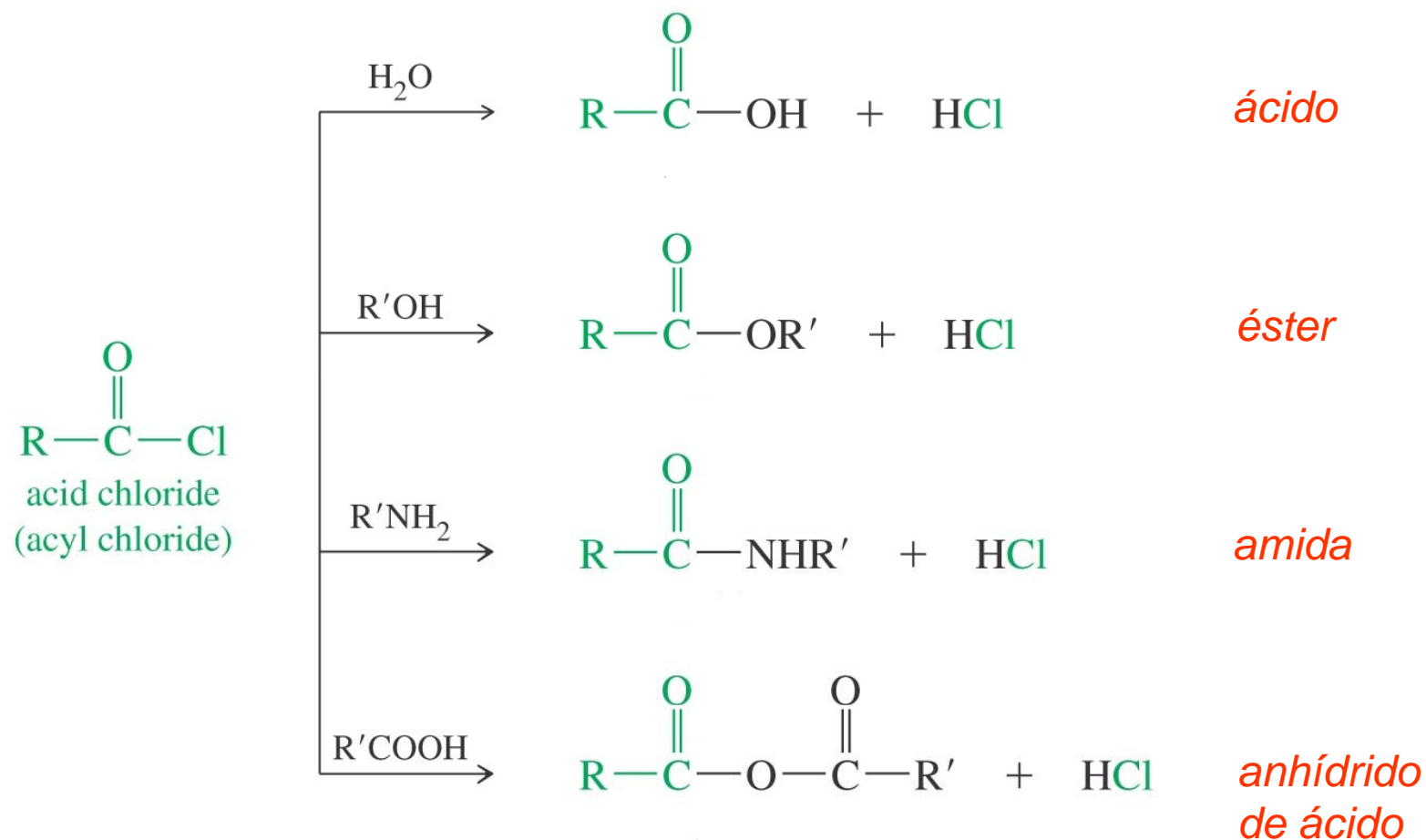
---



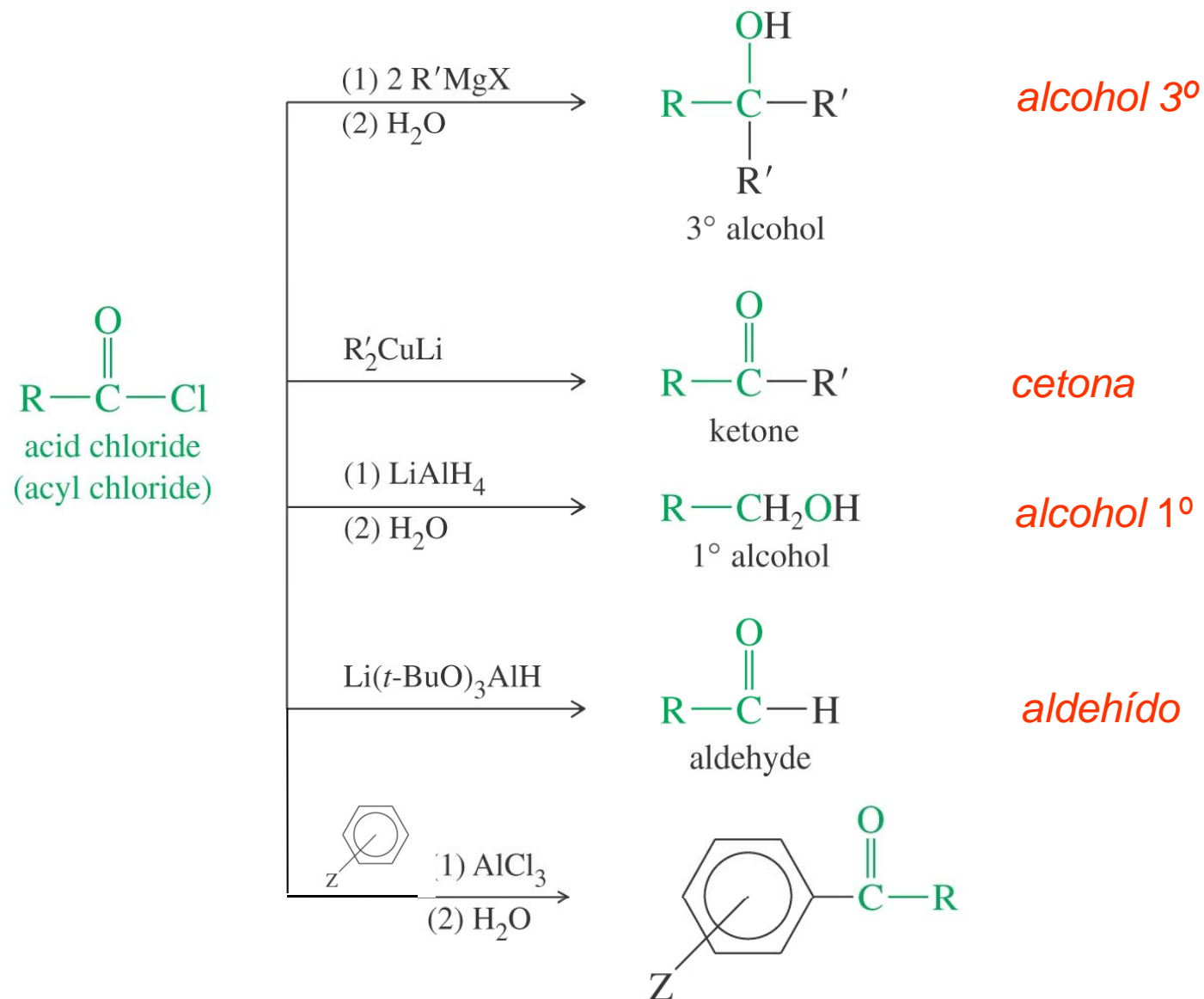
Se usa **cloruro de tionilo**, ( $\text{SOCl}_2$ ) o **cloruro de oxalilo**,  $(\text{COCl})_2$ . Los subproductos que se forman son gases que se liberan del medio de reacción.

# Reacciones de los Cloruros de Ácido (1)

---

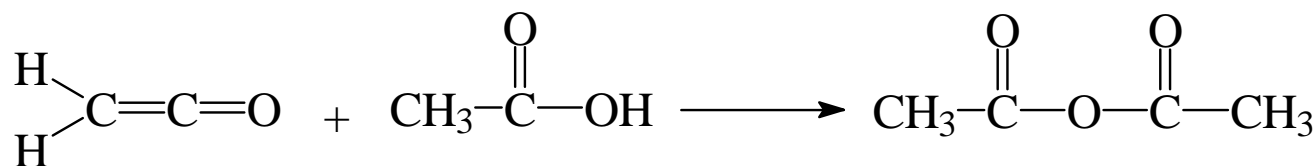
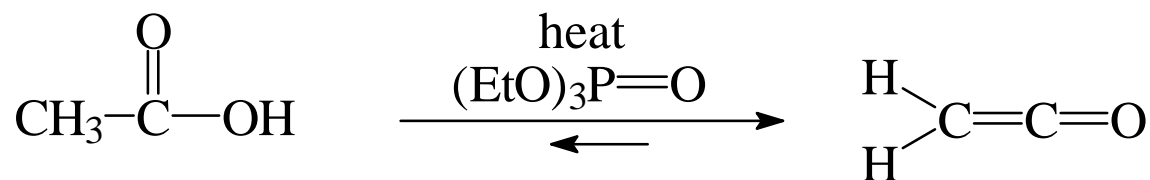


## Reacciones del Cloruro de Ácido (2)



# Síntesis Industrial del Anhídrido Acético

---



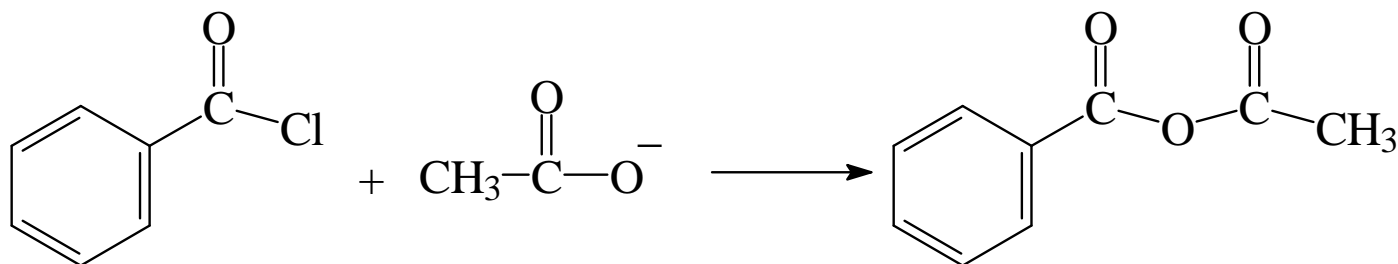
Para producir cetenas se calienta a 750°C y se utiliza fosfato de trietilo como catalizador.

Se producen cuatro billones de libras/año.

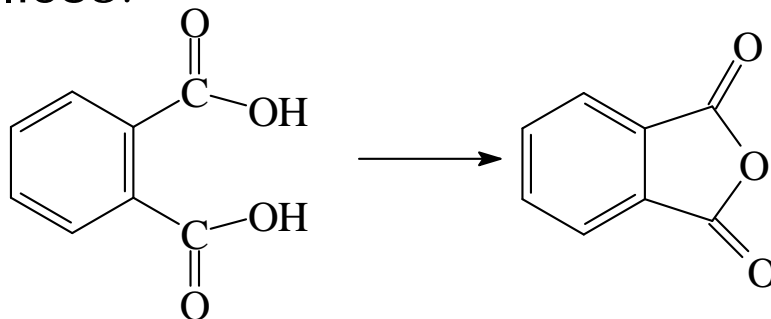
# Síntesis de Laboratorio de Anhídridos

---

El cloruro de ácido reacciona con el ácido carboxílico o con el ion carboxilato.

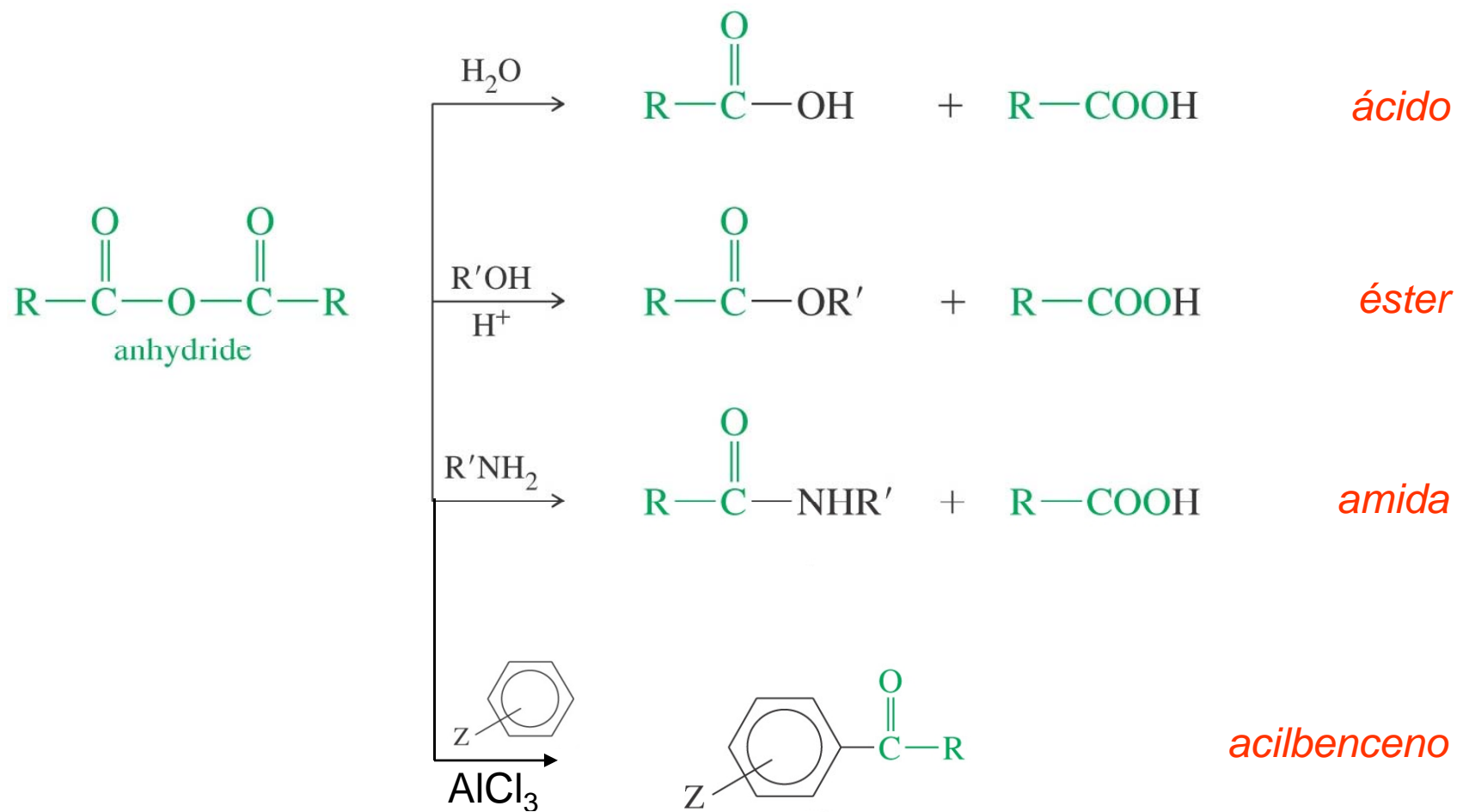


Por calentamiento de los diácidos carboxílicos se obtienen anhídridos cíclicos.





# Reacciones de Anhídridos

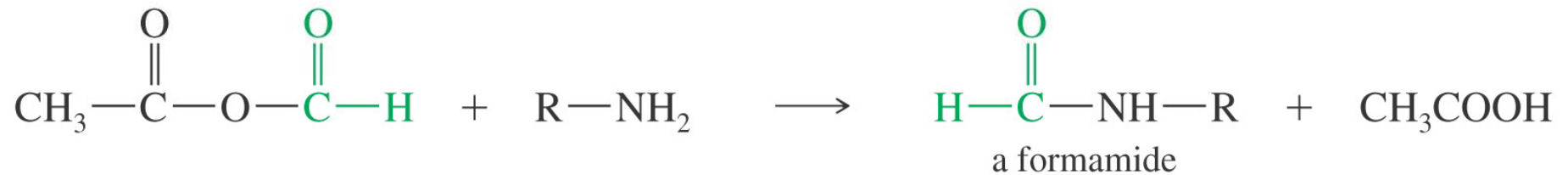


## Anhídrido vs. Cloruro de Ácido

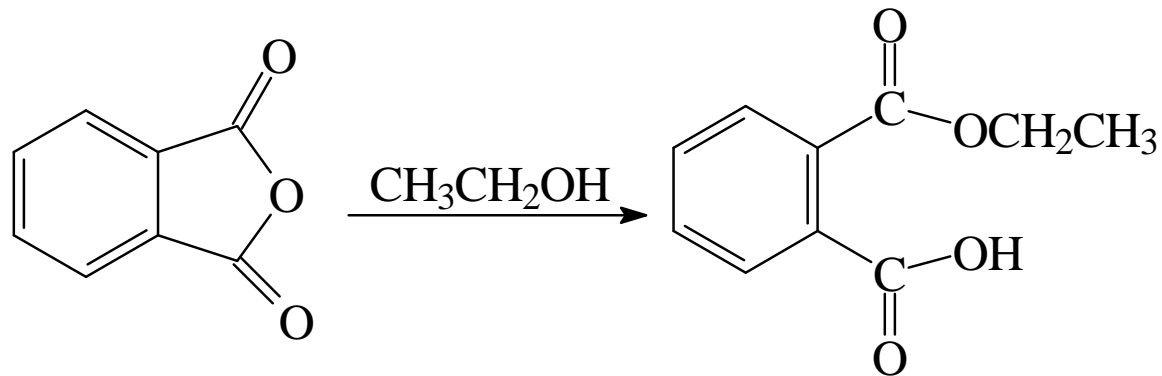
---

El anhídrido acético es más barato y da mejor rendimiento que el cloruro de acetilo.

El uso del anhídrido del ácido acético y fórmico para producir ácido acético y formamida.



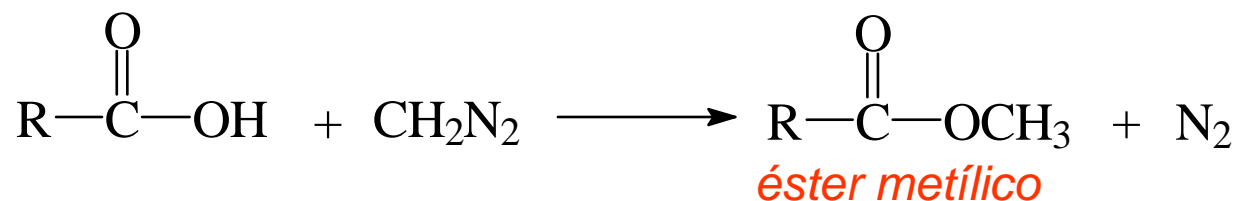
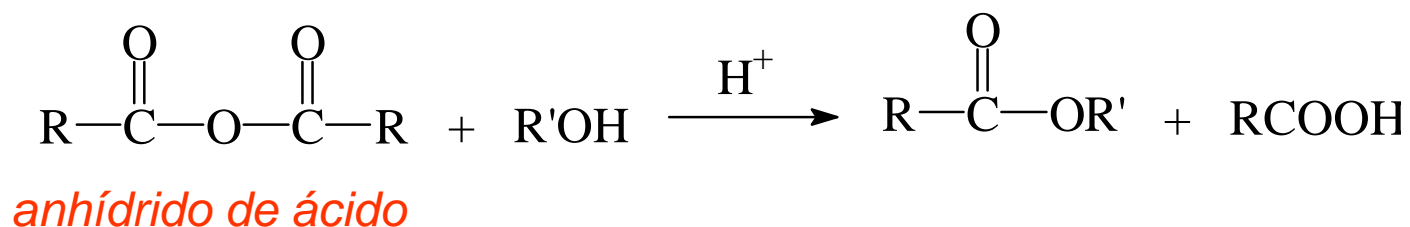
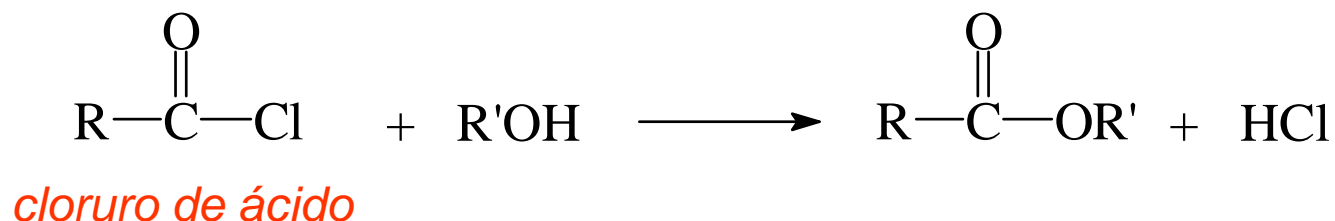
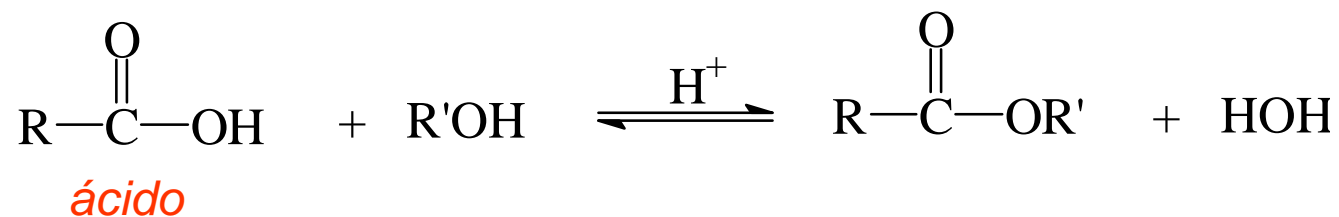
El uso de anhídridos cíclicos para producir una molécula difuncional.



# Resumen de la química de los ésteres.

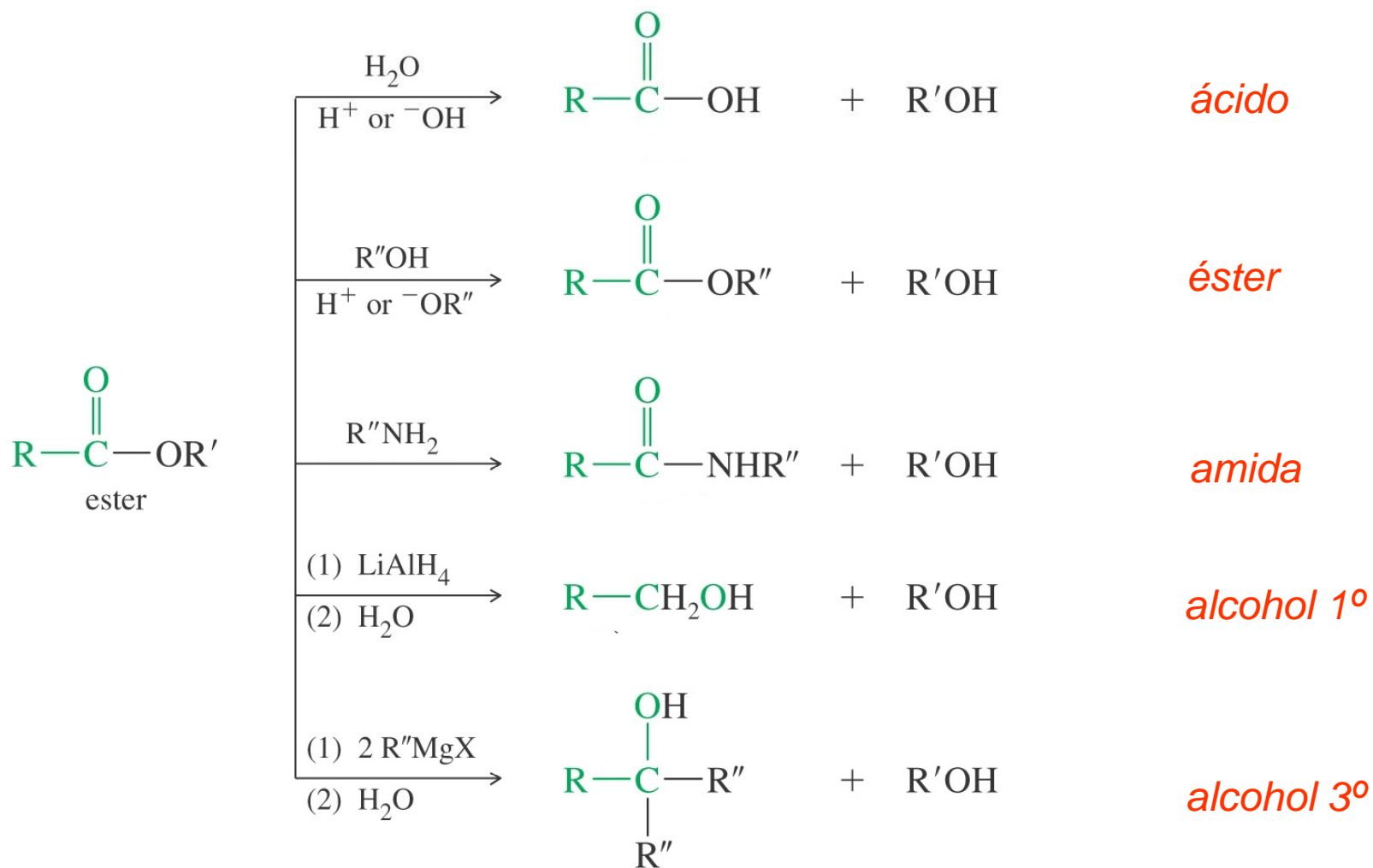
---

## Síntesis de ésteres



# Resumen de la química de los ésteres.

## Reacciones de ésteres

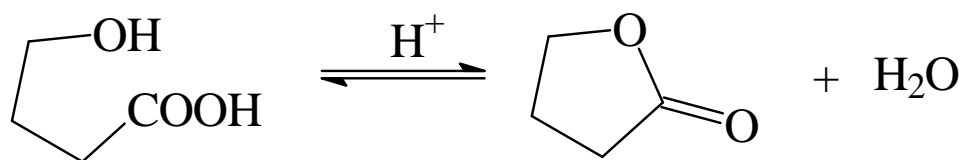


# Resumen de la química de los ésteres.

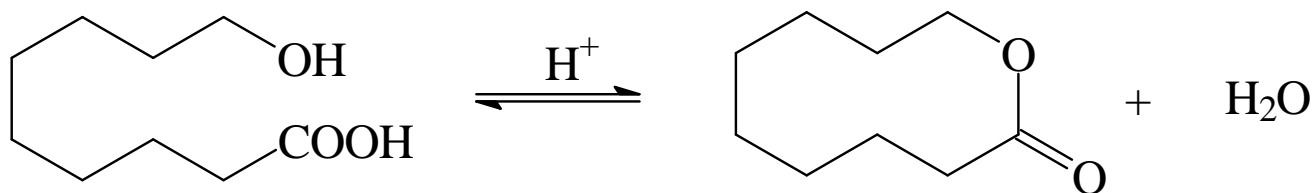
---

## Formación de Lactonas

- Formación favorecida para **anillos de cinco y seis miembros**.



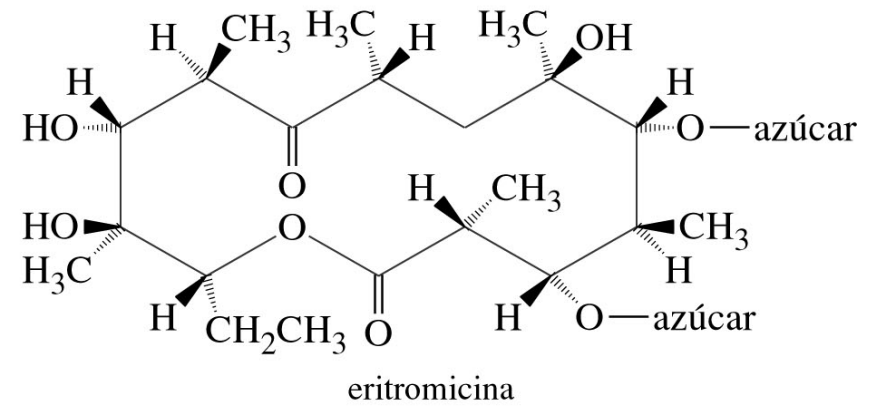
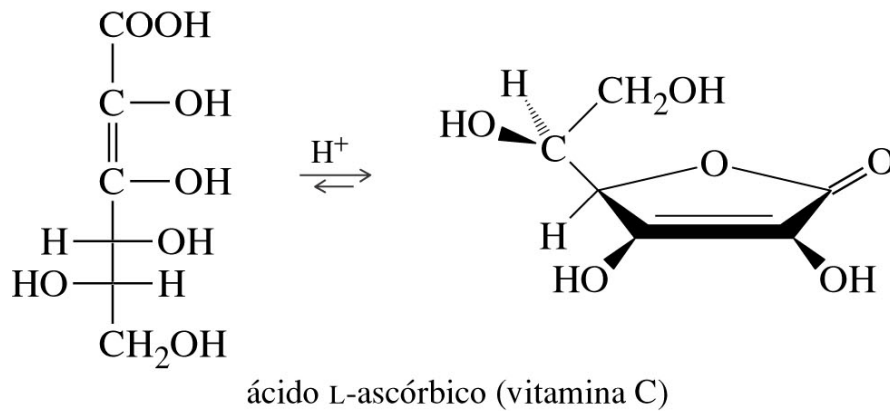
- Para anillos más largos, se elimina el agua para desplazar el equilibrio hacia la formación de productos.



# Resumen de la química de los ésteres.

---

## Lactonas

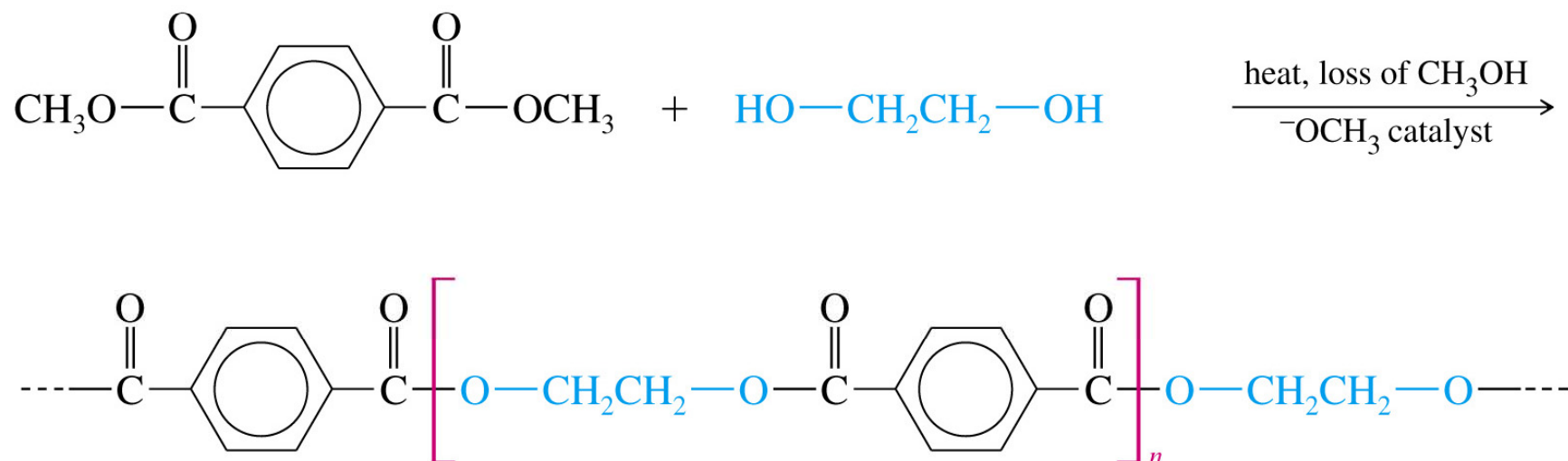


# Resumen de la química de los ésteres.

---

## Poliésteres

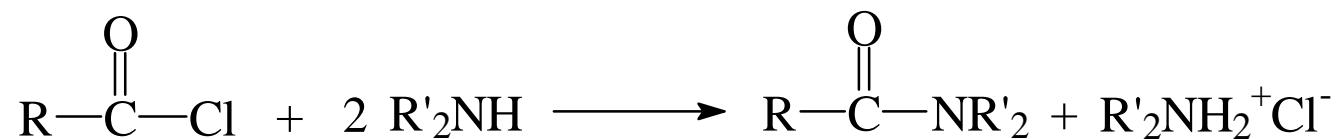
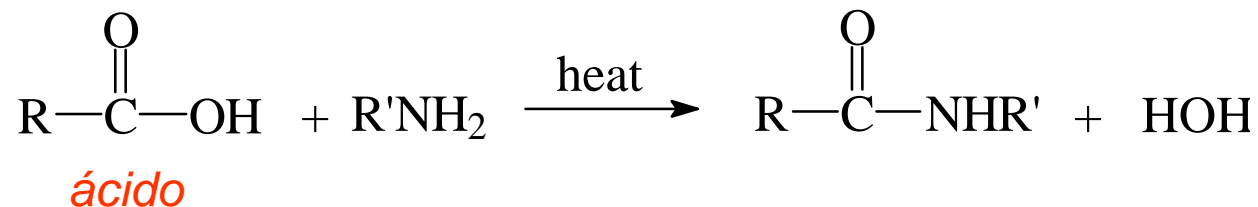
- Dacron® thread
- Mylar® tape
- Glyptal resin
- PET bottles



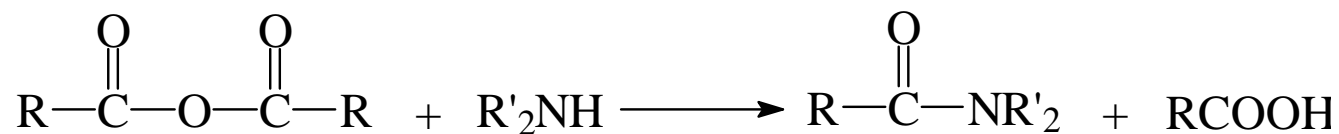
# Resumen de la química de las amidas.

---

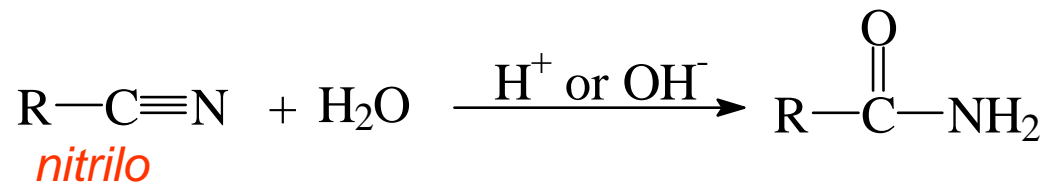
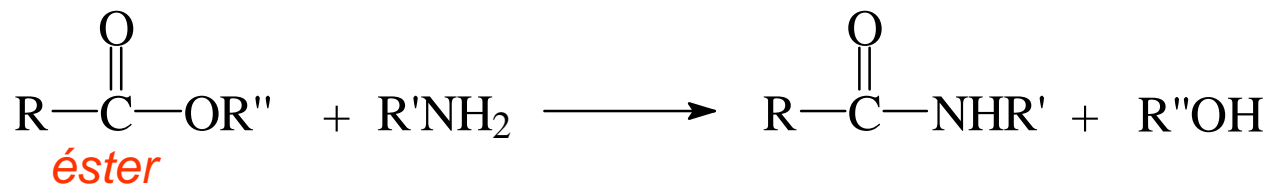
## Síntesis de Amidas



*cloruro de ácido*



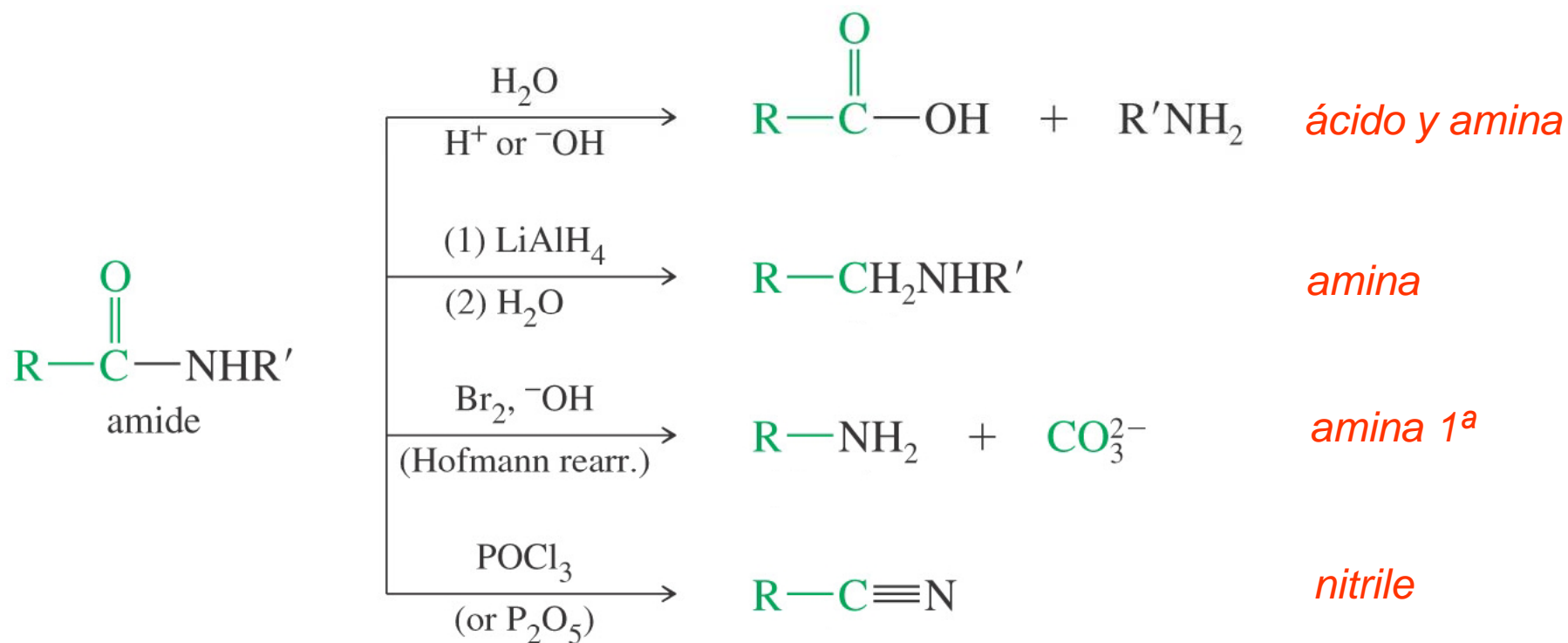
*anhídrido de ácido*





# Resumen de la química de las amidas.

## Reacciones de Amidas

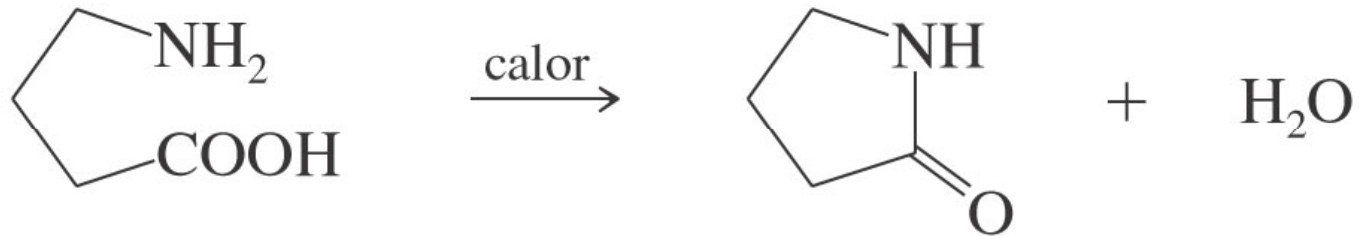


# Resumen de la química de las amidas.

---

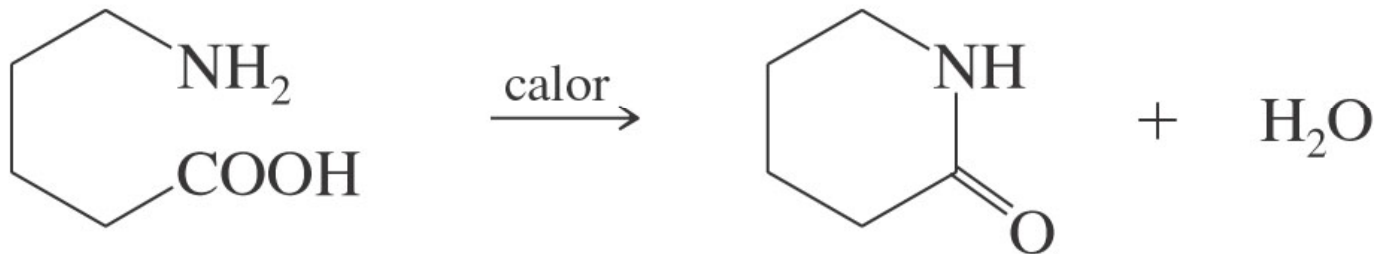
## Formación de Lactamas

- Anillos de cinco y seis miembros se puede formar por calentamiento de  $\gamma$ - y  $\delta$ -aminoácidos.



ácido  $\gamma$ -aminobutírico

$\gamma$ -butirolactama



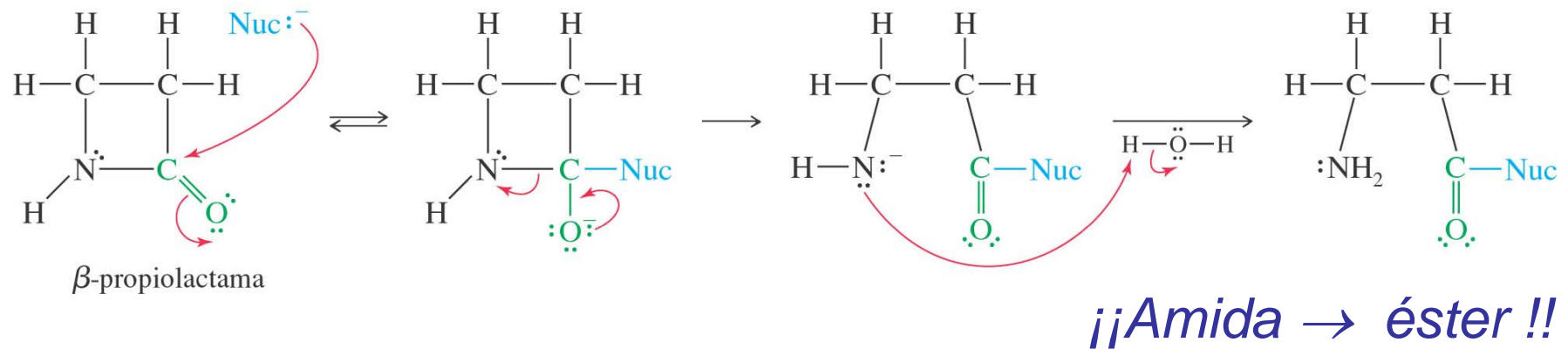
ácido  $\delta$ -aminovalérico

$\delta$ -valerolactama

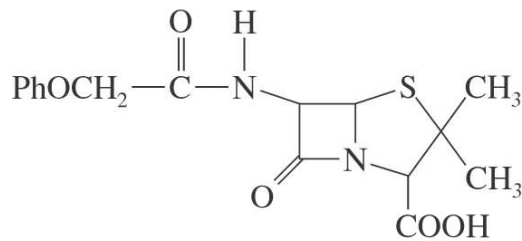
- Anillos más pequeños o más grandes no se forman con facilidad.

# Resumen de la química de las amidas.

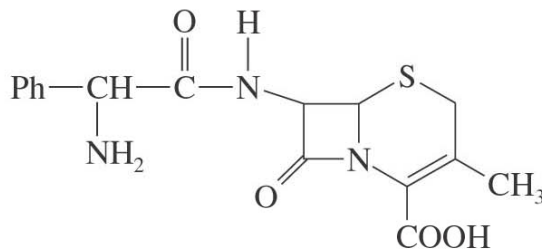
## Reactividad biológica de las $\beta$ -Lactamas



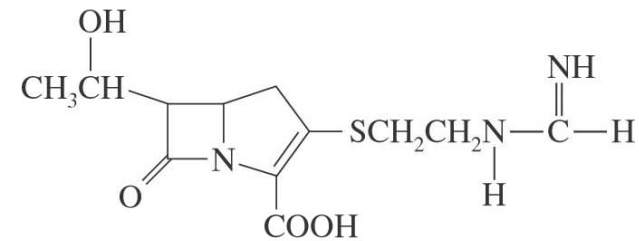
## Antibióticos $\beta$ -lactámicos



penicilina V  
penicilina



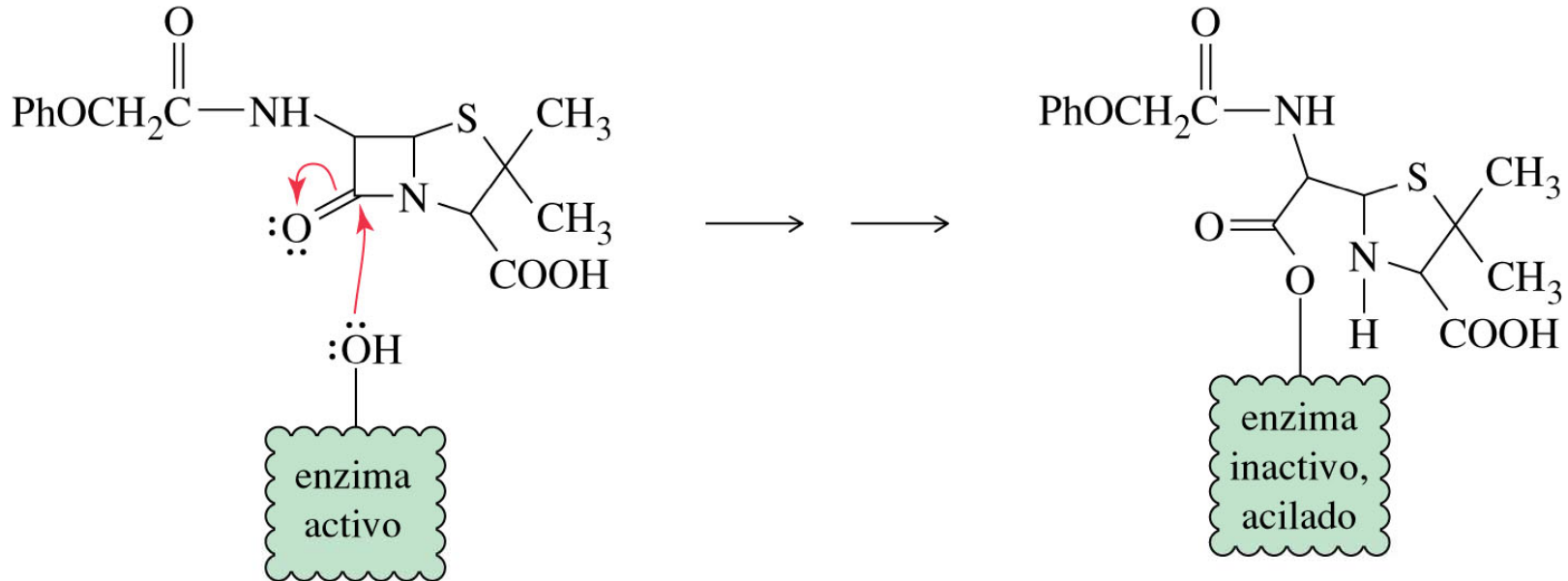
cefalexina (Keflex<sup>®</sup>)  
cefalosporina



imipenemo (Primaxin<sup>®</sup>)  
carbapenemo

# Resumen de la química de las amidas.

## Reactividad biológica de las $\beta$ -Lactamas



Anillo de 4-miembros muy reactivo.

Encontrado en antibióticos y aislado de los hongos.

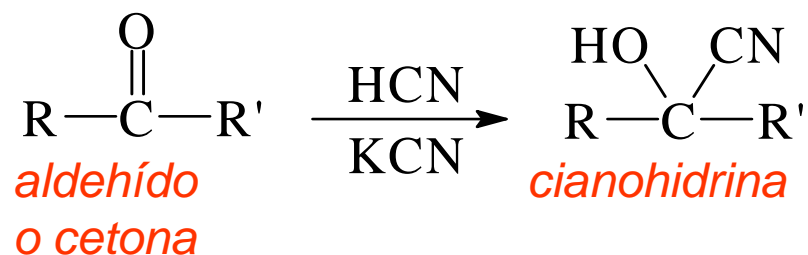
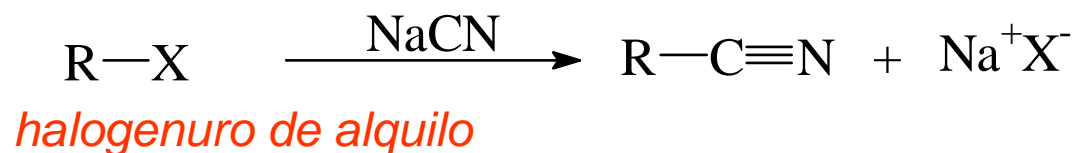
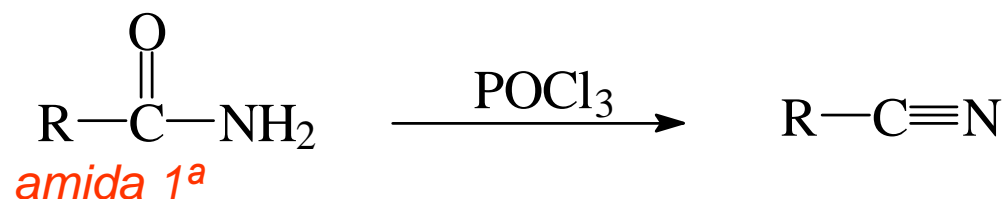
*¡¡Amida  $\rightarrow$  éster !!*



# Resumen de la química de los nitrilos.

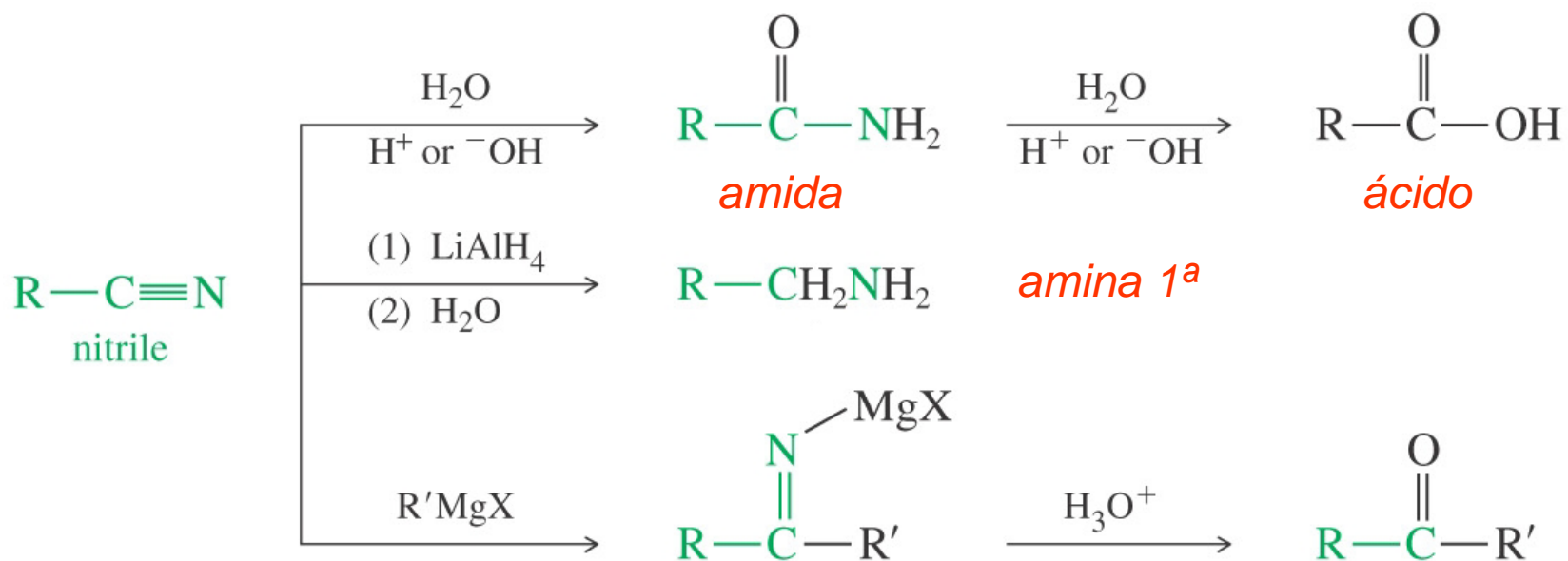
---

## Síntesis de Nitrilos



# Resumen de la química de los Nitrilos.

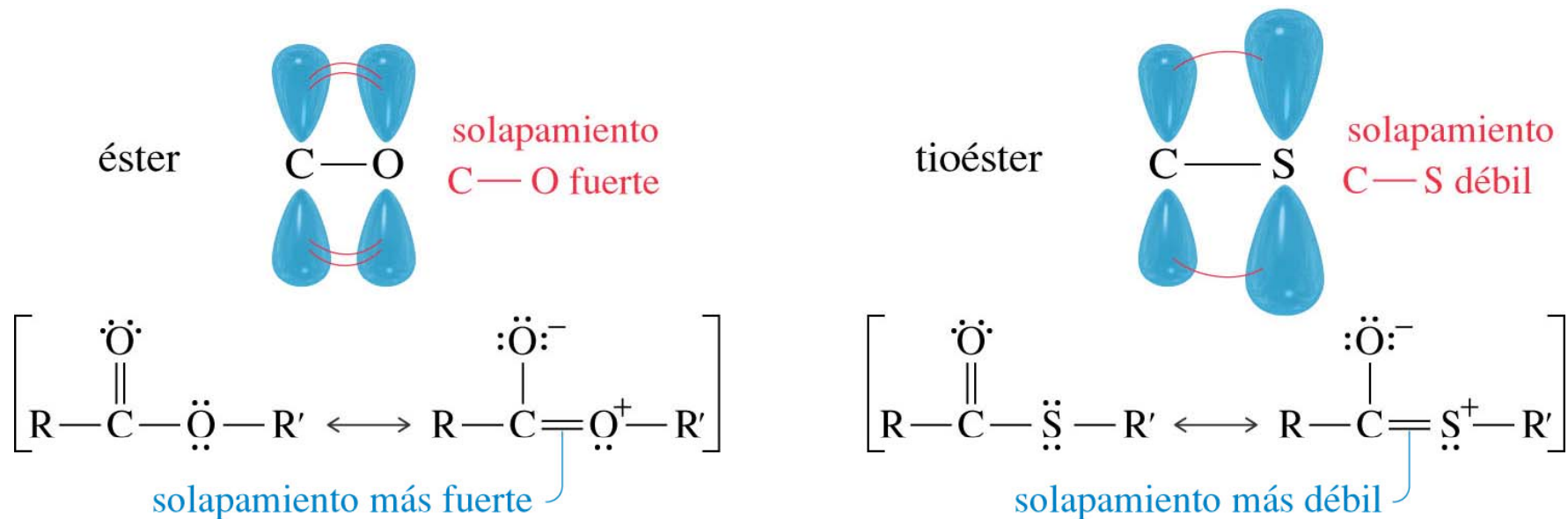
## Reacciones de Nitrilos



# Tioésteres

Más reactivo que los ésteres porque:

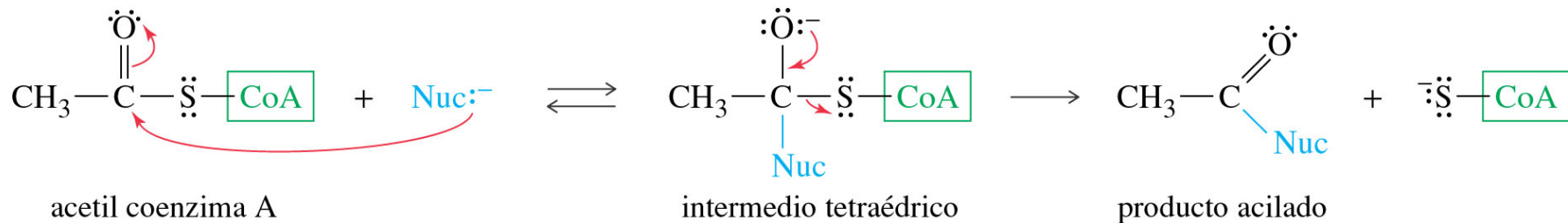
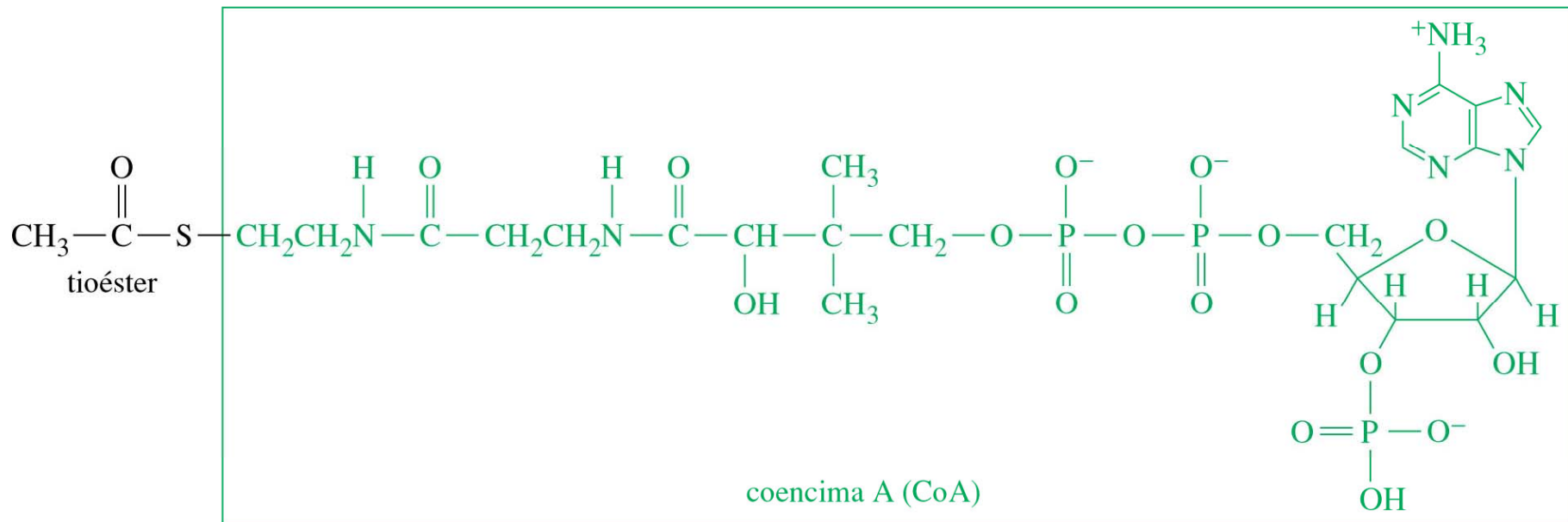
- -S-R es un grupo saliente mejor que -O-R
- El solapamiento por resonancia no es tan efectivo.





# Tioésteres

El coenzima A (CoA) es un tiol cuyos tioésteres actúan como reactivos bioquímicos de transferencia del grupo acilo.

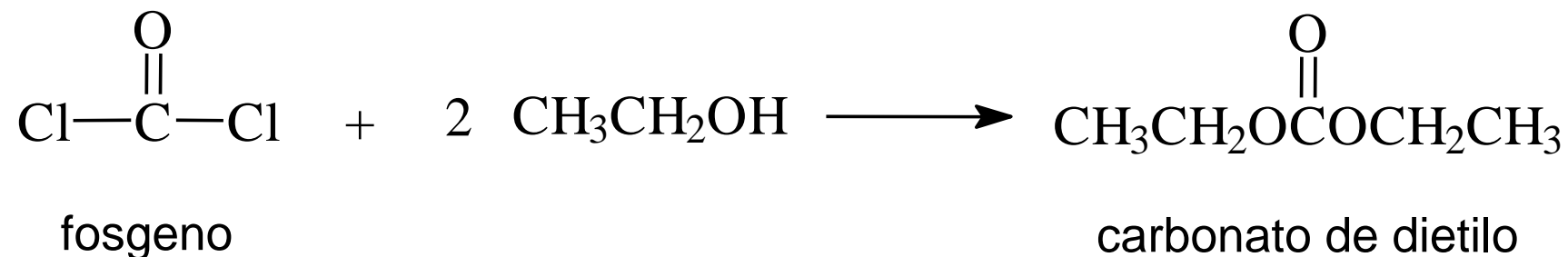


El acetil-CoA transfiere un grupo acetilo a un nucleófilo, actuando el coenzima A como grupo saliente.

# Ésteres del Ácido Carbónico

---

## Sustitución Nucleofílica en el grupo acilo del fosgeno



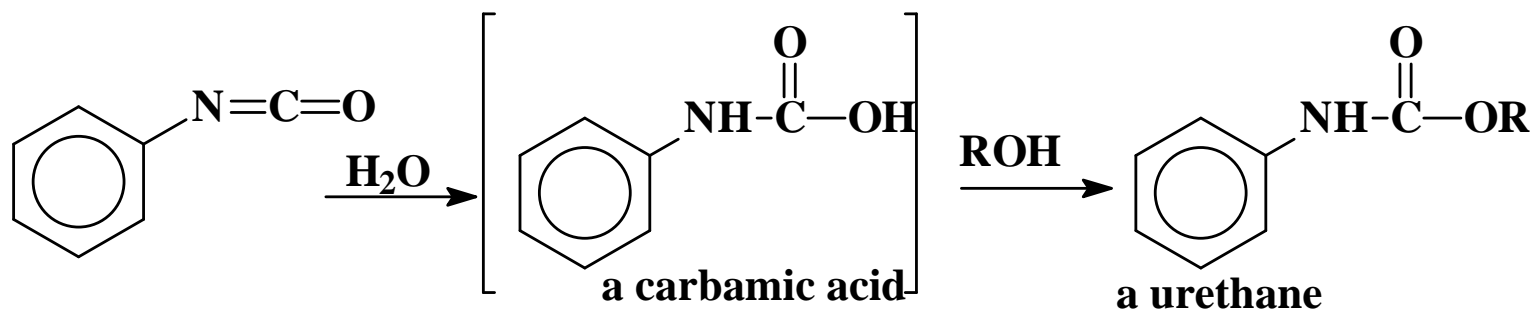
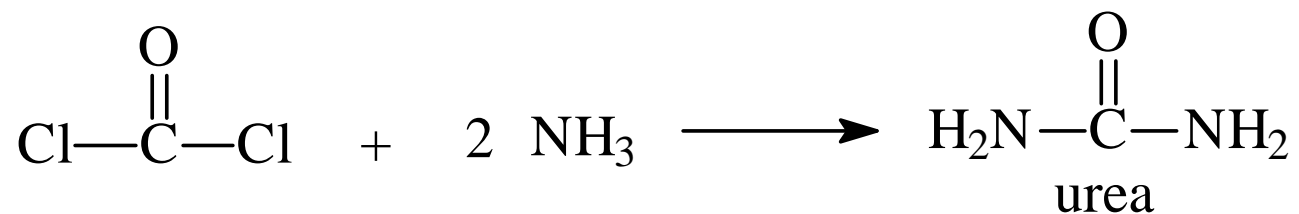
Los diésteres son estables.

# Urea y Uretanos

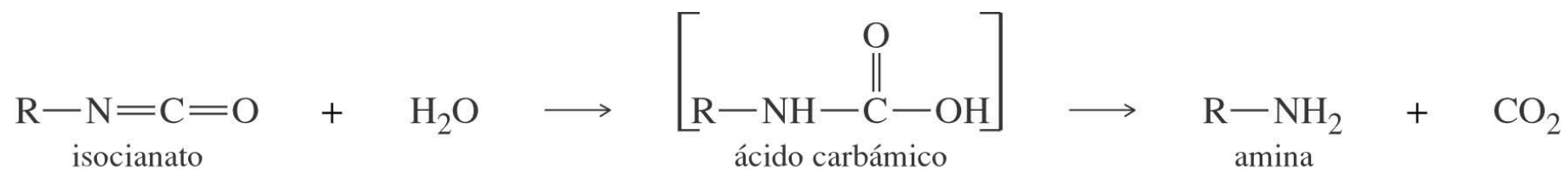
---

La **urea** es la diamida del ácido carbónico.

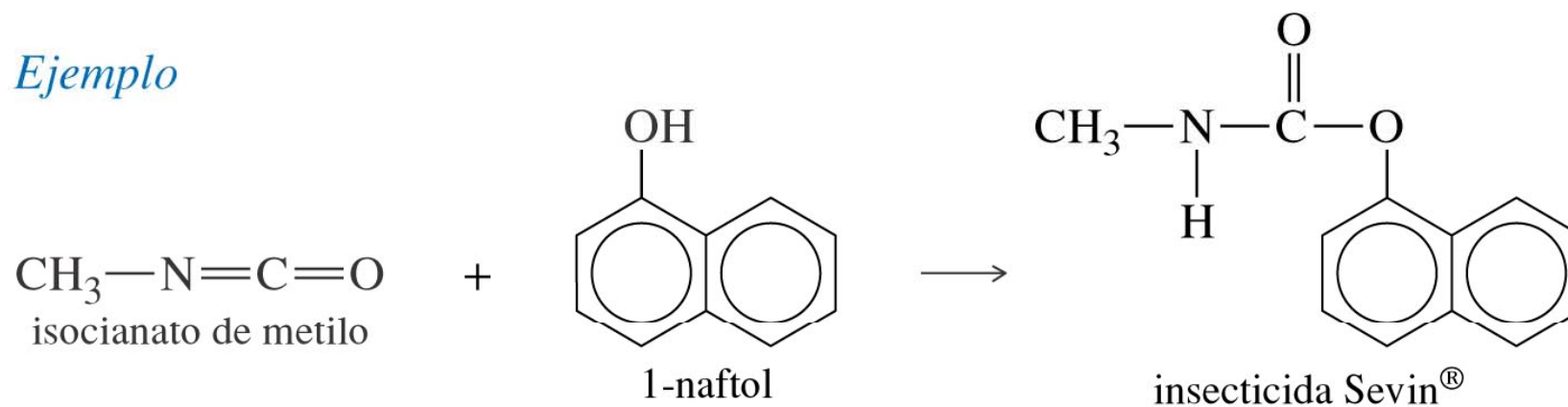
Los **uretanos** son ésteres de una monoamida del ácido carbónico.



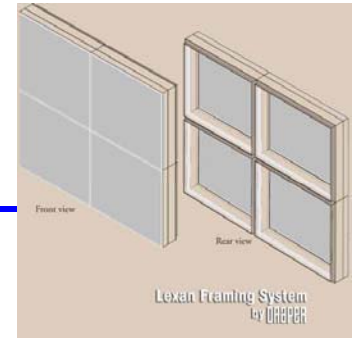
# Urea y Uretanos



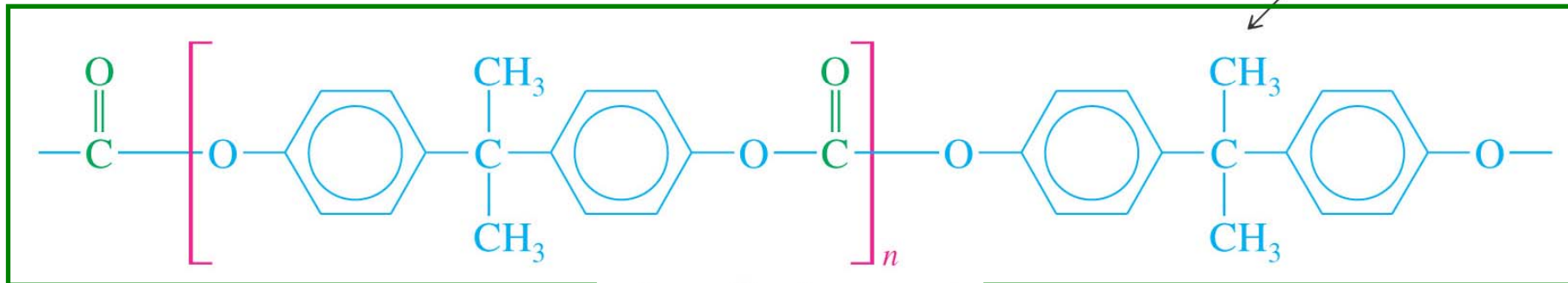
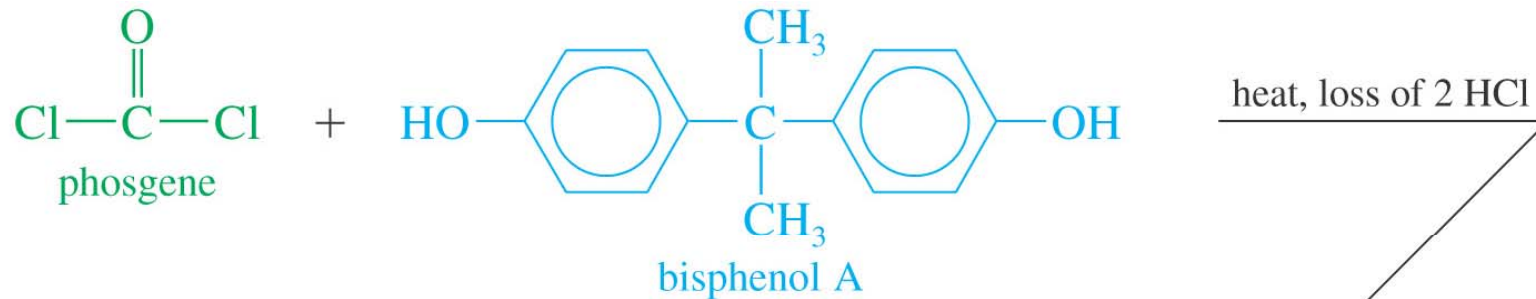
*Ejemplo*



# Policarbonatos



Ésteres de cadenas largas del ácido carbónico.



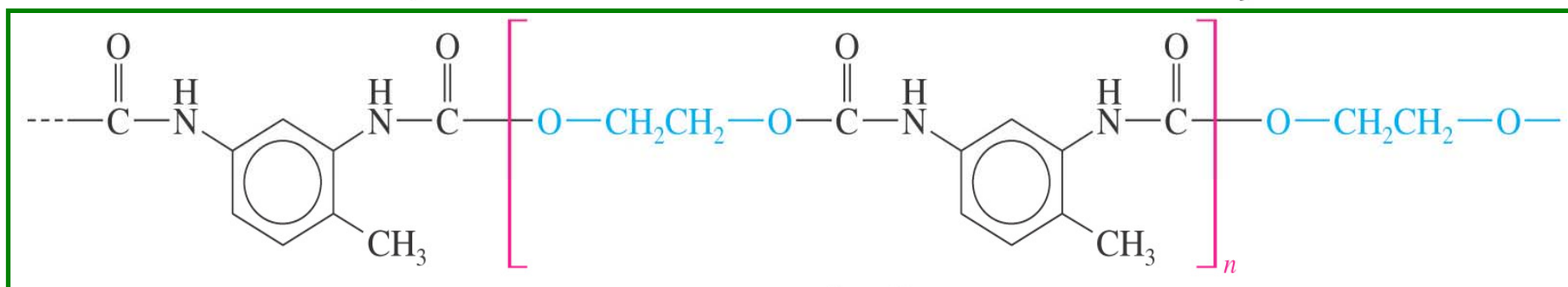
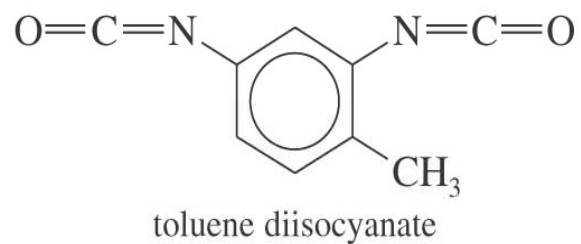
Lexan<sup>®</sup> polycarbonate



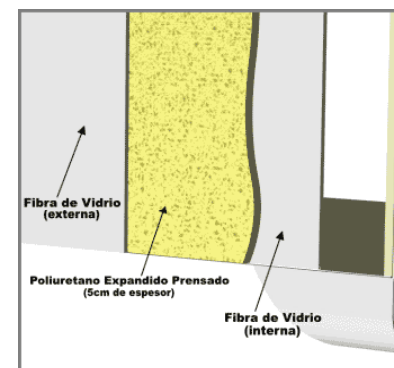
Aplicación: ventanas blindadas antibala, cascos para automovilistas y deportistas

# Poliuretanos

Un diol reacciona con diisocianato.



Aplicación: espumas, aislantes



# Tema 20. Derivados de los Ácidos Carboxílicos

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

- *L.G. Wade, Organic Chemistry, 6<sup>a</sup>Ed. Pearson International, 2005*
- *K.P.C. Vollhardt, Organic Chemistry, 4<sup>a</sup>Ed, Freeman 2003*