

Tema: ACIDOS Y DERIVADOS DE ACIDOS

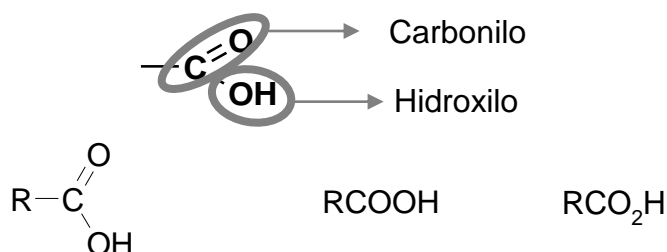
Objetivos

- Reconocer los ácidos sus derivados.
- Estudiar las propiedades físicas y químicas de los ácidos carboxílicos y sus derivados.

Introducción Teórica

Los ácidos carboxílicos son los ácidos orgánicos más importantes; su grupo funcional es la función **carboxilo**. Este nombre surge de la contracción de los siguientes grupos funcionales: el grupo **carbonilo** y el grupo **hidroxilo**. La **formula general para los ácidos carboxílicos se puede escribir en la forma desarrollada o condensada**:

Carboxilo = carbonilo + hidroxilo

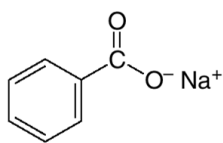


Debido a su abundancia en la naturaleza los ácidos son conocidos desde tiempos remotos. Por ello muchos tienen nombre comunes que derivan del latín o griego indicando la fuente de donde provienen.

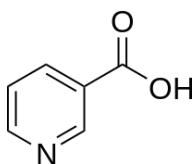
Ácidos

Acido Acetico Presente en el vinagre 		
		Acido acetilsalicílico (Aspirina) antipirético, antiinflamatorio
Acido Citrico Presente en los frutos cítricos Acidulante de jugos y gaseosas 		
		Acido Ascorbico Vitamina C
		Acido Oxalico Sabor amargo espinaca

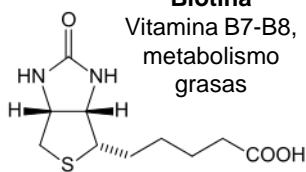
Ácidos



Benzoato de sodio
 Preservante de alimentos



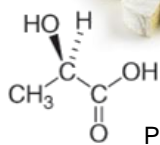
Niacina
 Vitamina B3, fundamental
 para el crecimiento



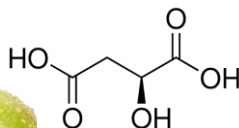
Biotina
 Vitamina B7-B8,
 metabolismo
 grasas



Acidos omega 3-6-9
 Buenos para el corazon



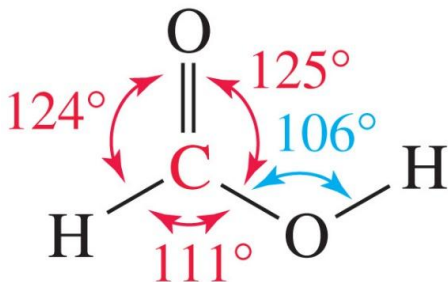
Acido Láctico
 Presente en la leche
 y en los músculos
 (responsable de
 calambres)



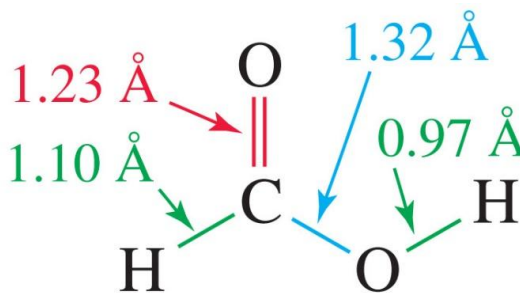
Acido Málico
 Acidulante, componente de
 la sidra de manzana

Grupo carboxilo: características

- Longitudes y ángulos promedio de enlace.

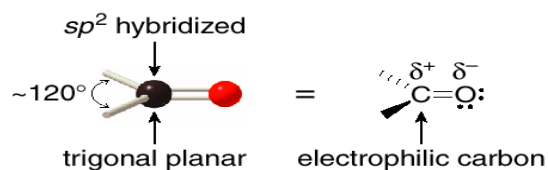


Ángulos de enlace

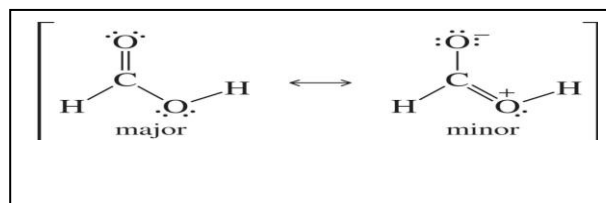


Longitud de enlace

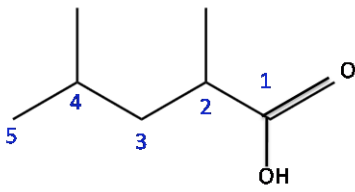
Momento dipolar: Hay polaridad alta



Presenta efecto de resonancia



Nomenclatura



# C	Raiz	Nombre del alcano
1	met	metano
2	et	Etano
3	prop	Propano
4	but	Butano
5	pent	Pentano
6	hex	Hexano
7	hept	Heptano
8	oct	Octano
9	non	Nonano
10	dec	Decano

prefijo + **raiz** + **sufijo**

prefijo Indica familia, el tipo de sustituyentes y su localizacion.

raiz Indica cuantos carbonos tiene la cadena. En acidos carbox, el C1 SIEMPRE es el del grupo COOH

sufijo Indica el grupo funcional
Terminacion para Acidos = **-oico**

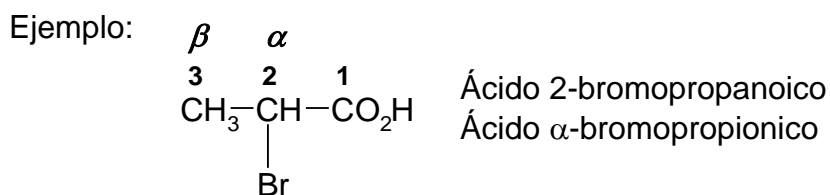
Acido 2,4 dimetil

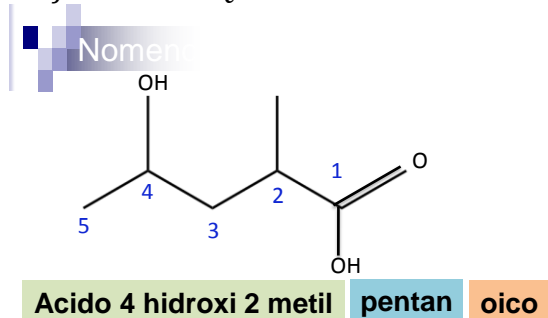
pentan

oico

6

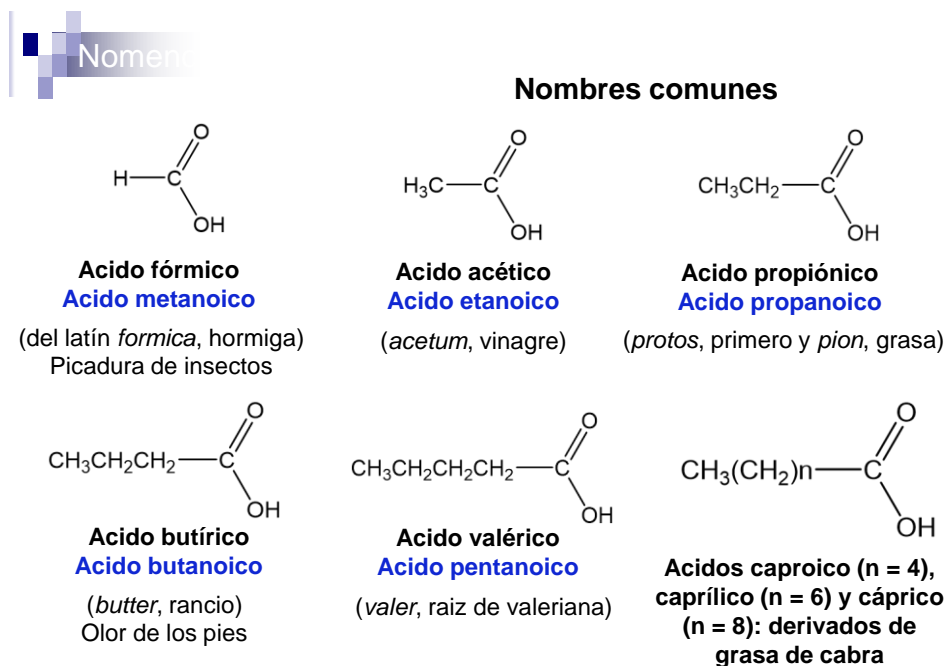
El nombre IUPAC se obtiene reemplazando la terminación *-o* del alcano correspondiente por el *sufijo -oico* anteponiendo la palabra “*acido*”. Los ácidos sustituidos se nombran de dos formas: según el sistema IUPAC se numera la cadena comenzando por el átomo de carbono carboxílico y los sustituyentes se localizan de la manera usual. Si se utiliza el nombre común del acido, los sustituyentes se localizan con letras griegas, empezando por el carbono α , que es el carbono adyacente al portador de la función carboxilo.





G. Funcional	Prefijo	Sufijo
Alcano	Alquil	Ano
Alqueno	Alquenil	Eno
Alquino	Alquinil	Ino
alcohol (OH)	Hidroxi	Ol
Eter (R-O-R)	Alcoxi	
Haluro (R-X)	fluoro, cloro, bromo, iodo	
tiol (SH)	Mercapto	Tiol
Aldehido (CHO)	Formil	Al
Cetona	Oxo o ceto	Ona
Carboxilico	Carboxi	oico
Ester	Oxycarbonil	Oato
Amida	Carbamoil	amidq

7

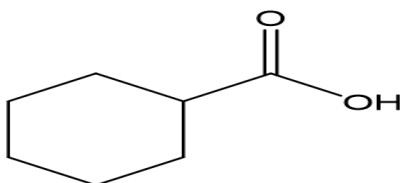


Common Names of Carboxylic Acids								
 formic acid 'ant' in Latin methanoic acid	 acetic acid 'vinegar' in Latin ethanoic acid	 propionic acid 'first fat' in Greek propanoic acid	 butyric acid 'butter' in Greek butanoic acid	 valeric acid 'valerian' in English pentanoic acid	 caproic acid 'goat' in Latin hexanoic acid	 enanthic acid 'blossom' in Greek heptanoic acid	 caprylic acid 'goat' in Latin octanoic acid	 pelargonic acid 'geranium' in Greek nonanoic acid
 capric acid 'goat' in Latin decanoic acid	11 undecylic acid '11' from Greek undecanoic acid	 lauric acid 'laurel' in Latin dodecanoic acid	13 tridecyllic acid '13' from Greek tridecanoic acid	 myristic acid 'nutmeg' in Latin tetradecanoic acid	15 pentadecylic acid '15' from Greek pentadecanoic acid	 palmitic acid 'palm trees' in English hexadecanoic acid	 margaric acid 'pearl oyster' in Greek heptadecanoic acid	 stearic acid 'tallow' in Greek octadecanoic acid
19 nonadecylic acid '19' from Greek nonadecanoic acid	 arachidic acid 'peanuts' in Latin eicosanoic acid	21 heneicosanoic acid '21' from Greek heneicosanoic acid	 behenic acid '11th month' in Persian docosanoic acid	23 tricosylic acid '23' from Greek tricosanoic acid	 lignoceric acid 'wood wax' in Latin tetracosanoic acid	25 pentacosylic acid '25' from Greek pentacosanoic acid	 cerotic acid 'wax' in Greek & Latin hexacosanoic acid	27 heptacosylic acid '27' from Greek heptacosanoic acid
 montanic acid 'mountain' in Latin octacosanoic acid	29 nonacosylic acid '29' from Greek nonacosanoic acid	 melissic acid 'bee' in Greek triacontanoic acid	31 hentriacontylic acid '31' from Greek hentriacontanoic acid	? lacceroic acid (origin unknown) dotriacontanoic acid	 psyllic acid 'fleawort' in Greek tritriacontanoic acid	? gheddic acid (origin unknown) tetracontanoic acid	 ceroplastic acid 'modelling wax' in Greek pentatriacontanoic acid	36 hexatriacontylic acid '36' from Greek hexatriacontanoic acid

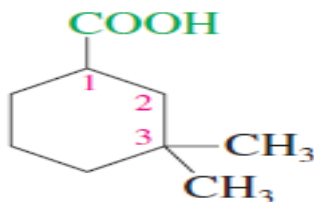
JAMESKENNEDYMONASH.WORDPRESS.COM

Casos especiales de nomenclatura

Si **-COOH** está unido a un ciclo recibe el nombre carboxílico

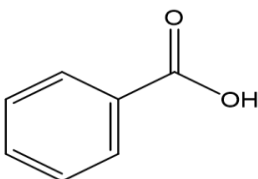


Acido Ciclohexanocarboxílico

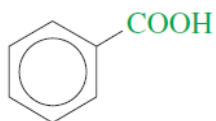


acido 3,3-dimetilciclohexanocarboxílico

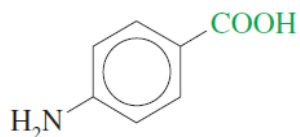
Si **-COOH** está unido a un benceno:



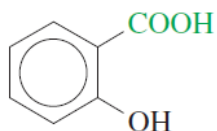
Acido benzoico



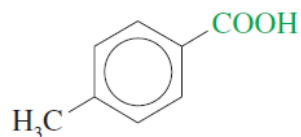
Acido benzoico
 (Conservante)



acido *p*-aminobenzoico
 (Base de drogas sulfas)

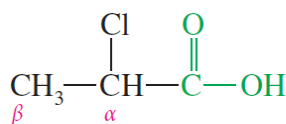


acido *o*-hidroxibenzoico
 Acido salicílico
 (Base de la aspirina)

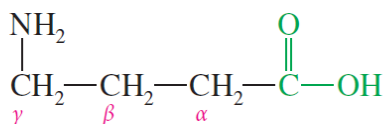


acido *p*-metilbenzoico
 acido *p*-toluoico

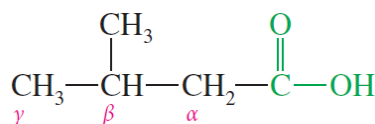
Se enumera la posición a partir del carbono carboxílico como alfa, beta, gama, según donde se localice el sustituyente



Acido α-cloropropiónico

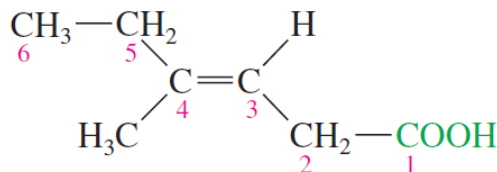


Ac.γ-aminobutírico

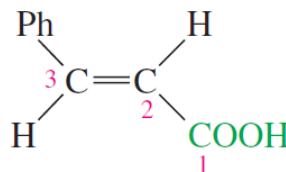


Acido isovalérico
 Ac. β-metilbutírico

Nombres como ácidos insaturados (E, Z)



Acido *trans* -4-metil-3-hexenoico
 Acido (E) – 4-metil-3-hexenoico



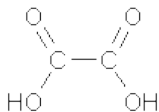
acido *trans*- 3-fenil-2-propenoico
 acido (E) – 3-fenil-2-propenoico
 (Acido cinámico)

Nomenclatura

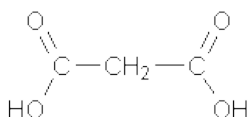
Acidos dicarboxílicos simétricos

Se enumera desde cualquiera de los extremos COOH. Terminación *-dioico* en IUPAC.

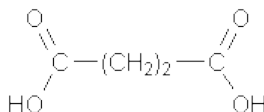
Se utilizan de forma usual nombres comunes antes que IUPAC



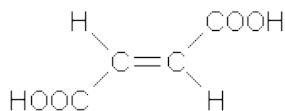
Acido Oxalico
Acido Etanodioico



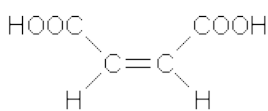
Acido Malonico
Acido propanodioico



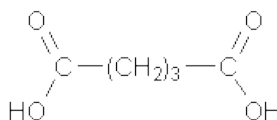
Acido Succinico
Acido butanodioico



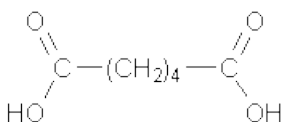
Acido Fumárico
Acido *trans*-2-butanodioico



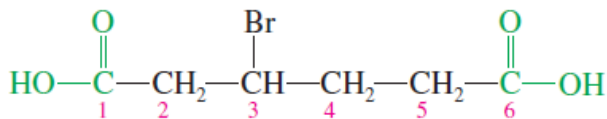
Acido Maleico
Ac. *cis*-2-butanodioico



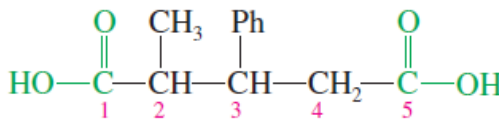
Acido Glutarico
Acido Pentanodioico



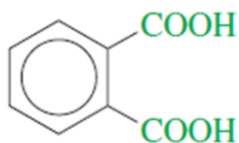
Acido Adipico
Acido Hexanodioico
Componente del Nylon 6,6

Acidos dicarboxílicos de cadena no simétrica: se nombran según IUPAC

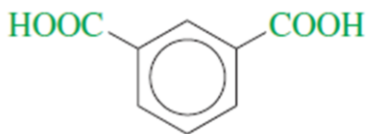
Acido 3-bromo-1,6-hexanodioico



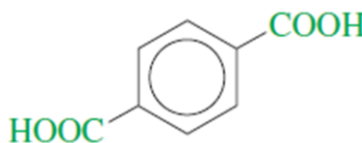
acido 3-fenil-2-metil-1,5-pentanodioico

Acidos dicarboxílicos aromáticos: llevan nombres especiales

Acido o-ftálico
Acido ftálico



Acido m-ftálico
Ac. isoftálico



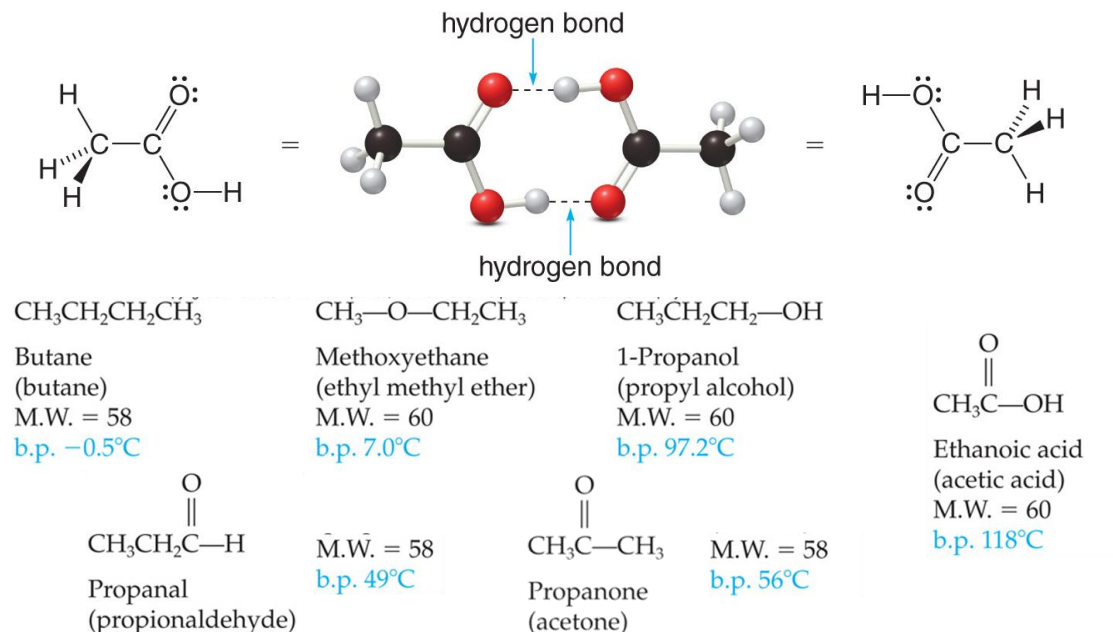
Acido p-ftálico
Ac. tercftálico

Pinturas, resinas, indicadores
Acido base (fenolftaleína, fluoresceína)

Poliéster, Plásticos PET
(polietilentereftalato)
, chalecos antibalas

Propiedades

Punto de ebullición: se presenta enlace de H intramolecular (**dimerización**) debido a esto hay un aumento en este parámetro.



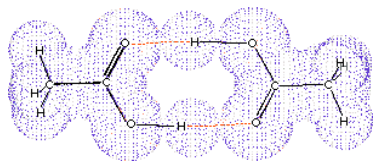
Los ácidos carboxílicos ebulen a temperaturas considerablemente más altas que los alcoholes, cetonas o aldehídos de masas moleculares similares. Por ejemplo, el ácido acético (MM 60) ebulle a 118°C , el propan-1-ol (MM 60) ebulle a 97°C y el propionaldehído (MM 58) lo hace a 49°C .

Los puntos de ebullición altos de los ácidos carboxílicos resultan de la formación de un dímero estable enlazado por puente de hidrógeno. El dímero contiene un anillo de ocho miembros unido por dos enlaces por puente de hidrógeno, duplicando con eficacia la masa molecular de las moléculas salientes de la fase líquida.

Puntos de fusión

En la tabla se proporcionan los puntos de fusión de algunos ácidos carboxílicos comunes. Los ácidos que contienen más de ocho átomos de carbono por lo general son sólidos, a menos que contengan enlaces dobles. La presencia de enlaces dobles (en especial enlaces dobles *cis*) en una cadena larga impide la formación de una red cristalina estable, dando como resultado un punto de fusión menor. Por ejemplo, el ácido esteárico (ácido octadecanoico) y el ácido linoleico (*cis,cis*-octadeca9,12-dienoico) tienen 18 átomos de carbono, pero el ácido esteárico funde a 70°C y el ácido linoleico funde a -5°C .

Propiedades



Formula	Nombre común	Fuente	IUPAC Nombre	Punto fusión	Punto ebullición
HCO ₂ H	Ácido fórmico	Hormiga (L. formica)	Ácido metanoico	8.4 °C	101 °C
CH ₃ CO ₂ H	Ácido acético	vinagre (L. acetum)	Ácido etanoico	16.6 °C	118 °C
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Ácido propiónico	leche (Gk. protus prion)	Ácido propanoico	-20.8 °C	141 °C
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Ácido butírico	mantequilla (L. butyrum)	Ácido butanoico	-5.5 °C	164 °C
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Ácido valérico	Valeriana raiz	Ácido pentanoico	-34.5 °C	186 °C
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Ácido caproico	cabras (L. caper)	Ácido hexanoico	-4.0 °C	205 °C
CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	Ácido enántico	vid (Gk. oenanthē)	Ácido heptanoico	-7.5 °C	223 °C
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Ácido caprílico	cabras (L. caper)	Ácido octanoico	16.3 °C	239 °C
CH ₃ (CH ₂) ₇ CO ₂ H	Ácido pelargónico	pelargonium (hierba)	Ácido nonanoico	12.0 °C	253 °C
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Ácido cáprico	cabras (L. caper)	Ácido decanoico	31.0 °C	219 °C

Solubilidades

Los ácidos carboxílicos forman enlaces por puente de hidrógeno con el agua y los ácidos de masas moleculares más pequeñas (hasta cuatro átomos de carbono) son miscibles en agua. A medida que la longitud de la cadena de hidrocarburos aumenta, la solubilidad en agua disminuye hasta los ácidos con más de 10 átomos de carbono que son casi insolubles en agua. En las tablas se proporcionan las solubilidades en agua de algunos ácidos y diácidos carboxílicos sencillos.

Los ácidos carboxílicos son muy solubles en alcoholes debido a que forman enlaces por puente de hidrógeno con ellos. Además, los alcoholes no son tan polares como el agua, por lo que los ácidos de cadena más larga son más solubles en alcoholes que en agua. La mayoría de los ácidos carboxílicos son bastante solubles en disolventes relativamente no polares como el cloroformo, debido a que el ácido continúa existiendo en su forma dimérica en el disolvente no polar.

Por lo tanto, los enlaces por puente de hidrógeno del dímero cíclico no son interrumpidos cuando el ácido se disuelve en un disolvente no polar.

Propiedades

Solubilidad, comportamiento en la cadena

■ Ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (C1-C3)

- Sabor amargo, líquidos de olores desagradables
- Los 3 primeros son liq incoloros de olor picante
- Solubles en agua (enlace de H) y solventes orgánicos

■ Ácidos carboxílicos de bajo peso molecular (C4-C9)

- Líquidos de aspecto oleoso temperatura ambiente, y solubles en solventes orgánicos

■ Ácidos carboxílicos de alto peso molecular (C12-C20)

- Ácidos grasos sólidos, menos olorosos, importantes en bioquímica y usos industriales (jabones y aceites)
- Solubles en etanol y solventes orgánicos, insolubles en agua

Punto de fusión: aumenta con el incremento del número de carbonos, al igual que el punto de ebullición.

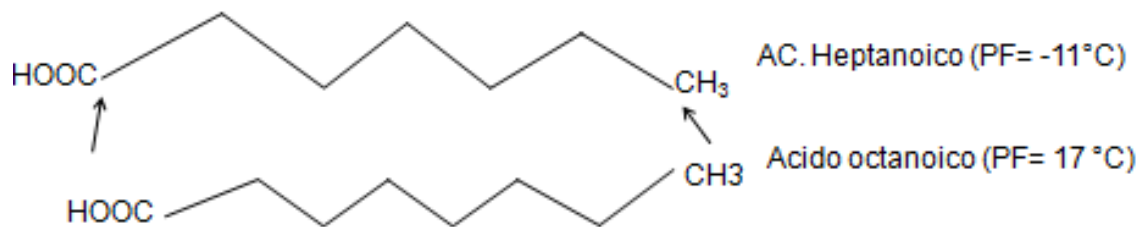
PUNTO DE FUSION

Los PF muestran una variación peculiar:

Disminuye del primer al 5to termino y luego se eleva de modo irregular esto se debe a que en los ácidos de menor peso molecular forman una mayor cantidad de **asociaciones moleculares** y al aumentar la cadena estas asociaciones se ven afectadas.

La difracción de rayo x de ácidos con **numero impar de átomos de C** mostro que los metilos y carboxilos de los extremos de la cadena se ubican del mismo lado en la cadena (zig-zag), esto dificulta el acercamiento entre la moléculas y por ende tienen **un PF menor** que los ácidos con **n° par de átomos de C.**; en estos los grupos se ubican extremos en lados opuestos y aumenta la atracción molecular (F VAN DER WAALS) **y tiene mayor PF.**

Propiedades físicas



DENSIDAD

La densidad de los ácidos disminuye a medida que **aumenta el número de C**

Los **2** primeros términos tienen **densidad mayor a 1** luego disminuye

Los ácidos orgánicos al igual que los inorgánicos **enrojecen** el papel tornasol azul

17

Los puntos de fusión de los ácidos dicarboxílicos (tabla) son relativamente altos. Con dos grupos carboxilo por molécula, las fuerzas del enlace por puente de hidrógeno son muy intensas en los diácidos; se requiere una temperatura alta para romper la red de los enlaces por puente de hidrógeno en el cristal y fundir el diácido.

Propiedades

Ácidos dicarboxílicos: propiedades físicas

OMSGAPSAS: forma de recordar los nombres de estos ácidos
Oxalic (2), Malonic (3), Succinic (4), Glutaric (5), Adipic (6), Pimelic (7), Suberic (8), Azelaic (9), Sebacic (10)

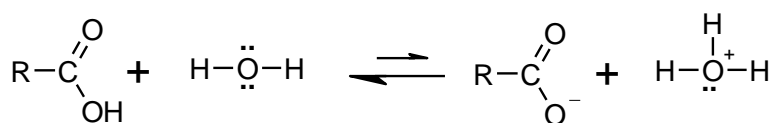
TABLE 20-2 Names and Physical Properties of Dicarboxylic Acids

IUPAC Name	Common Name	Formula	mp (°C)	Solubility (g/100 g H ₂ O)
ethanedioic	oxalic	HOOC—COOH	189	14
propanedioic	malonic	HOOCCH ₂ COOH	136	74
butanedioic	succinic	HOOC(CH ₂) ₂ COOH	185	8
pentanedioic	glutaric	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	98	64
hexanedioic	adipic	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	151	2
heptanedioic	pimelic	HOOC(CH ₂) ₅ COOH	106	5
<i>cis</i> -but-2-enedioic	maleic	<i>cis</i> -HOOCCH=CHCOOH	130.5	79
<i>trans</i> -but-2-enedioic	fumaric	<i>trans</i> -HOOCCH=CHCOOH	302	0.7
benzene-1,2-dicarboxylic	phthalic	1,2-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	231	0.7
benzene-1,3-dicarboxylic	isophthalic	1,3-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	348	
benzene-1,4-dicarboxylic	terephthalic	1,4-C ₆ H ₄ (COOH) ₂	300 sublimes	0.002

PROPIEDADES QUIMICAS

Acidez de los ácidos carboxílicos

Un ácido se puede disociar en agua para dar lugar a un protón y un ion carboxilato. A la constante de equilibrio de esta reacción se la denomina constante de acidez: K_a . El pK_a es el logaritmo cambiado de signo de la K_a . Para indicar la acidez relativa de los distintos ácidos generalmente se utiliza el valor de pK_a .



$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

ACIDEZ

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

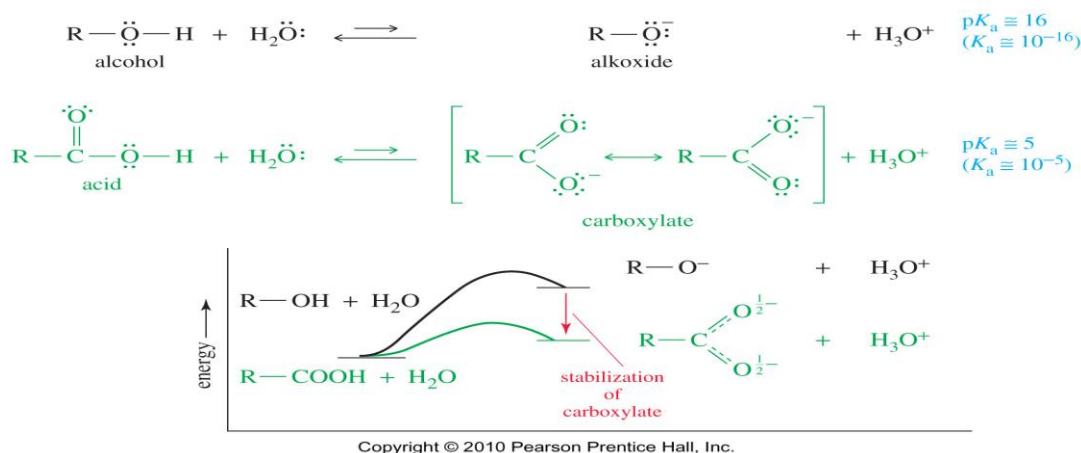
Nombre	Formula	pKa
fórmico	HCOOH	3.68
acético	CH ₃ COOH	4.74
propanoico	CH ₃ CH ₂ COOH	4.85
butanoico	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4.80
cloroacético	ClCH ₂ COOH	2.82
Dicloroacético	Cl ₂ CHCOOH	1.30
tricloroacético	Cl ₃ CCOOH	0.70
ácido benzoico	C ₆ H ₅ COOH	4.18
fenol	C ₆ H ₅ OH	10.0
etanol	CH ₃ CH ₂ OH	16.0
agua	HOH	15.74

A mayor valor de K menor valor de pK y más fuerza del ácido. La acidez puede variar de acuerdo con los otros grupos que están unidos a la molécula.

Los valores de pK_a son de alrededor de 5 ($K_a = 10^{-5}$) para los ácidos carboxílicos sencillos. Por ejemplo, el ácido acético tiene un pK_a de 4.7 ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$). Aunque los ácidos carboxílicos no son tan fuertes como la mayoría de los ácidos minerales, son todavía mucho más ácidos que otros grupos funcionales que hemos estudiado. Por ejemplo, los alcoholes tienen valores de pK_a en el intervalo de 16 a 18. ¡El ácido acético ($pK_a = 4.74$) es aproximadamente 10^{11} veces más ácido como el más ácido de los alcoholes! De hecho, el ácido acético concentrado causa quemaduras cuando está en contacto con la piel.

Acidez comparativa con alcoholes.

Estabilidad de los iones carboxilato. Los ácidos carboxílicos son más ácidos que los alcoholes debido a que los iones carboxilato son más estables que los iones alcóxido. Un ion carboxilato tiene su carga negativa deslocalizada sobre los dos átomos de oxígeno, comparado con sólo un átomo de oxígeno que tiene la carga negativa en un ion alcóxido.



Efecto de sustituyentes cercanos al carboxilo sobre la acidez

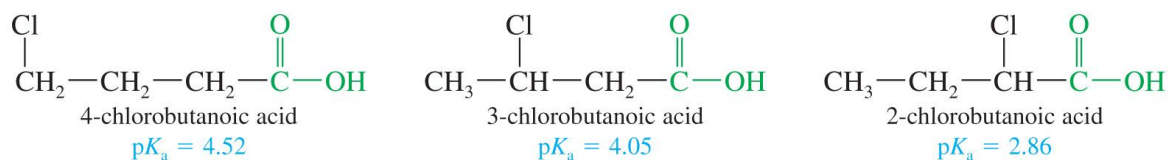
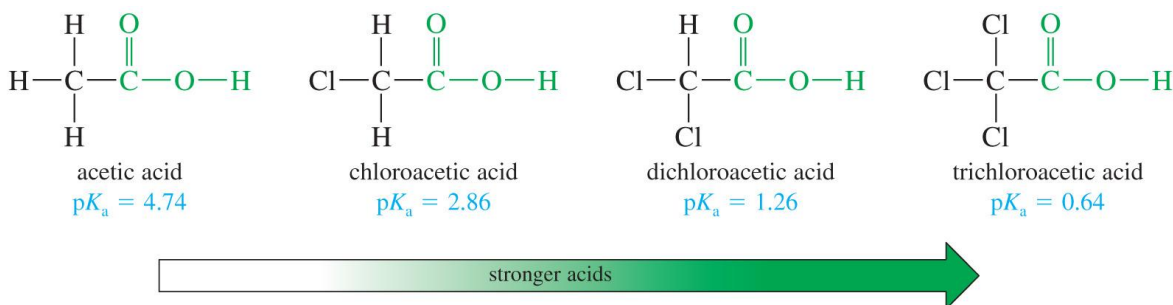
(EFECTO INDUCTIVO grupo R)

La magnitud de este efecto dependerá de la cercanía del grupo electroatrayente respecto al grupo carboxilo:

- Grupos dadores de electrones por inductivo (por ejemplo metilos) desestabilizan al carboxilato al dar carga negativa extra y disminuyen la acidez.
- Grupos atractores de electrones por efecto inductivo (halógenos) estabilizan mejor la carga negativa del carboxilato al dispersar la carga negativa incrementando la acidez. Cuanto mas electronegativo el halógeno mas fuerte el acido.

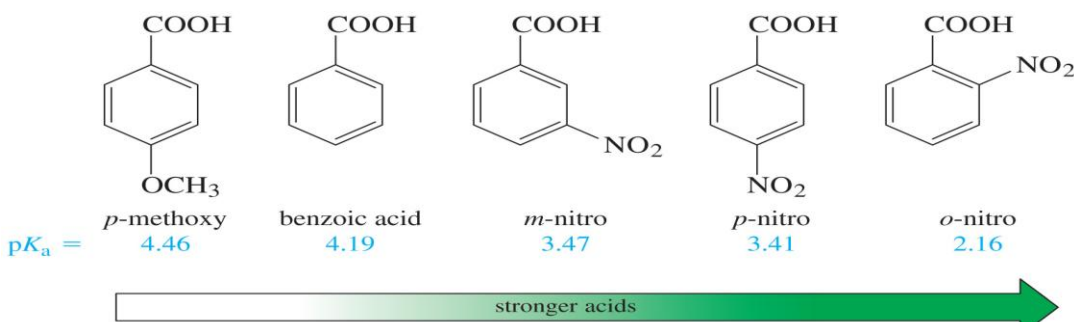
En ambos casos el efecto disminuye al estar más alejado en la cadena carbonada el grupo en cuestión del grupo funcional carboxilo.

Esto se puede comprobar en el siguiente esquema:



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Efecto de sustituyentes sobre el anillo aromático



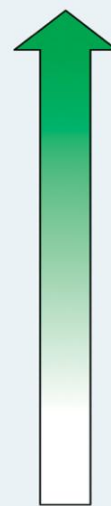
Profesorado de Química

- Entre mas **desactivante** sea el grupo sobre el anillo, **más ácida** será la sustancia (**menor pKa**); adicionalmente grupos electrodonadores hacen que la sustancia sea menos acida (mayor pKa)
- Efecto es más pronunciado en posiciones *orto* y *para*

Acidez: cuadro resumen

Values of K_a and pK_a for Substituted Carboxylic Acids		
Acid	K_a	pK_a
F_3CCOOH	5.9×10^{-1}	0.23
Cl_3CCOOH	2.3×10^{-1}	0.64
$Cl_2CHCOOH$	5.5×10^{-2}	1.26
O_2N-CH_2COOH	2.1×10^{-2}	1.68
$NCCH_2COOH$	3.4×10^{-3}	2.46
FCH_2COOH	2.6×10^{-3}	2.59
$ClCH_2COOH$	1.4×10^{-3}	2.86
$CH_3CH_2CHClCOOH$	1.4×10^{-3}	2.86
$BrCH_2COOH$	1.3×10^{-3}	2.90
ICH_2COOH	6.7×10^{-4}	3.18
CH_3OCH_2COOH	2.9×10^{-4}	3.54
$HOCH_2COOH$	1.5×10^{-4}	3.83
$CH_3CHClCH_2COOH$	8.9×10^{-5}	4.05
$PhCOOH$	6.46×10^{-5}	4.19
$PhCH_2COOH$	4.9×10^{-5}	4.31
$ClCH_2CH_2CH_2COOH$	3.0×10^{-5}	4.52
CH_3COOH	1.8×10^{-5}	4.74
$CH_3CH_2CH_2COOH$	1.5×10^{-5}	4.82

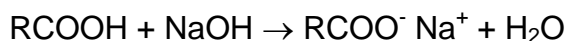
stronger acids



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

- FORMACION DE SALES.

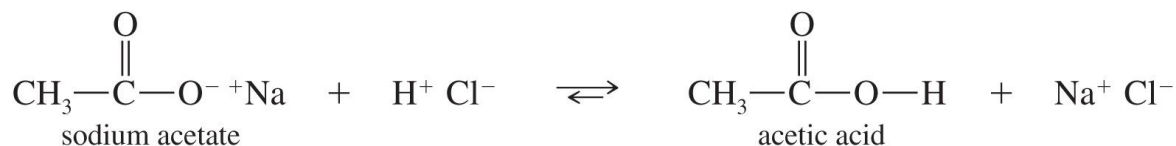
Una consecuencia de las propiedades acidas de estos compuestos es que reaccionan con bases para formar sales orgánicas:



Ante una base fuerte, se forman iones carboxilato, que se clasifican como sales.

- Son sólidos sin olor a diferencia de los ácidos donde proceden
- Carboxilatos de Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ (solubles en agua)
- Carboxilatos de Ca^{+2} , Mg^{+2} y Ba^{+2} (insolubles en agua)


Es posible regenerar el ácido carboxílico, tras la adición de ácido mineral al carboxilato



Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 19.3

Common Bases Used to Deprotonate Carboxylic Acids

	Base	Conjugate acid (pK _a)
	Na ⁺ HCO ₃ ⁻	H ₂ CO ₃ (6.4)
	NH ₃	NH ₄ ⁺ (9.4)
	Na ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻ (10.2)
	Na ⁺ ⁻ OCH ₃	CH ₃ OH (15.5)
	Na ⁺ ⁻ OH	H ₂ O (15.7)
	Na ⁺ ⁻ OCH ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ OH (16)
	Na ⁺ H ⁻	H ₂ (35)

El *jabón* es un ejemplo común de sales carboxilato, que consiste en sales solubles de sodio de ácidos grasos de cadena larga. Las sales carboxilato de muchos otros iones metálicos son insolubles en agua.

Por ejemplo, cuando se usa el jabón en el agua "dura" que contiene iones calcio, magnesio o hierro, las sales carboxilato insolubles precipitan como "espuma de agua dura".

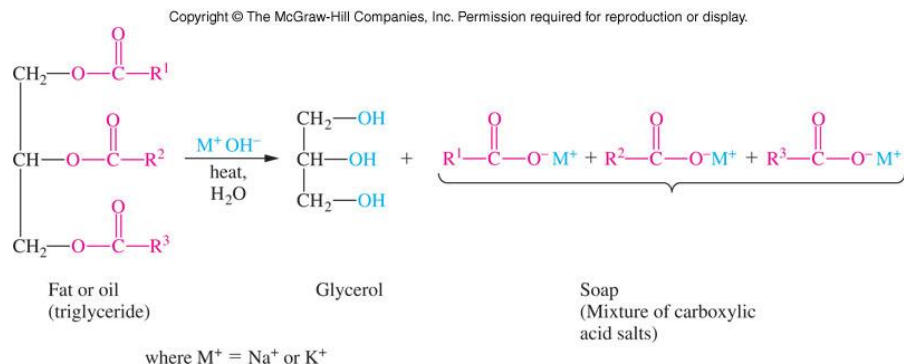
La formación de sales puede usarse para identificar y purificar ácidos. Los ácidos carboxílicos se desprotonan por la base débil bicarbonato de sodio, formando la sal de sodio del ácido, dióxido de carbono y agua. Un compuesto desconocido que es insoluble en agua, pero que se disuelve en una disolución de bicarbonato de sodio con liberación de burbujas de dióxido de carbono, es casi con toda seguridad un ácido carboxílico.



Introducción

Saponificación de ácidos grasos: formación de jabón

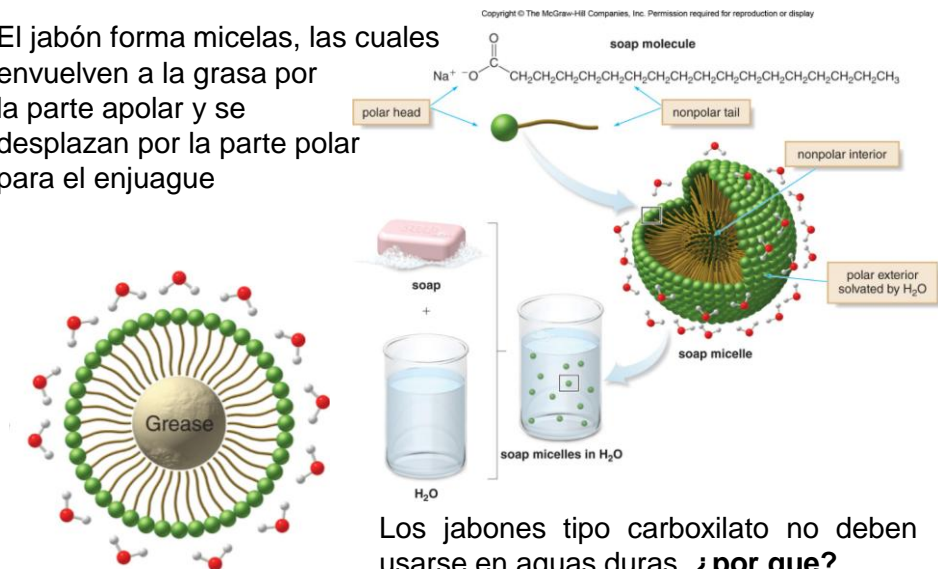
Los triglicéridos de ácidos grasos de cadena larga (entre 12-20 carbonos) se hidrolizan en presencia de base fuerte, para dar glicerol y sales carboxilato, siendo esta mezcla conocida como jabón



Introducción

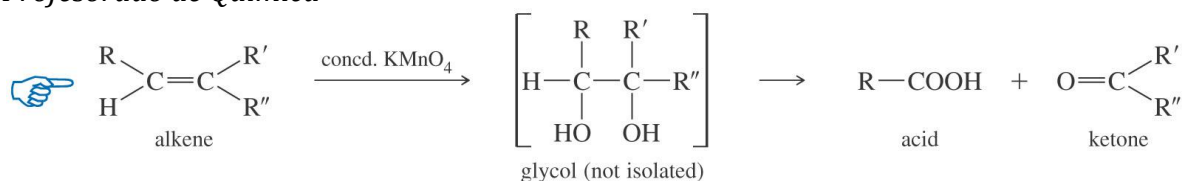
Acción limpiadora del jabón

El jabón forma micelas, las cuales envuelven a la grasa por la parte apolar y se desplazan por la parte polar para el enjuague

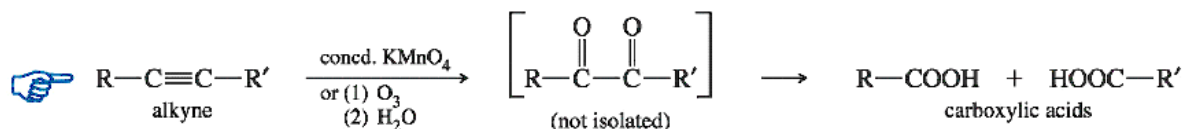


Los jabones tipo carboxilato no deben usarse en aguas duras, ¿por que?

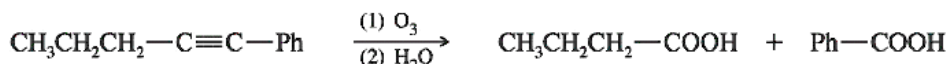
18



Dependiendo de la estructura del alqueno se pueden obtener combinaciones de ácido carboxílico con cetona respectivamente en presencia de KMnO_4 tibio y concentrado. Si KMnO_4 está frío dará únicamente dioles. No es la mejor reacción a escoger desde el punto de vista del % de rendimiento

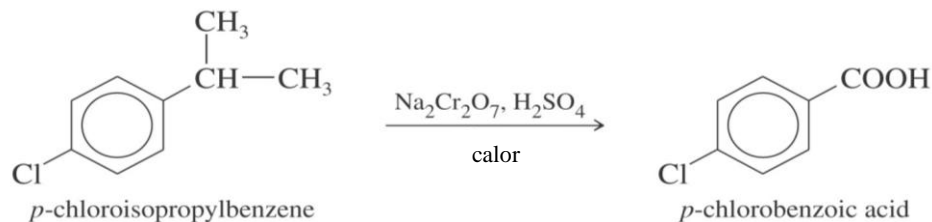


Example



Los alquinos, al ser oxidados en ozono o KMnO_4 concentrado y tibio darán mezclas de ácidos carboxílicos tras romper el triple enlace. Si el permanganato está frío dará únicamente dicetonas. Alquino terminal en uno de los extremos produce ácido fórmico. No es la mejor reacción a escoger desde el punto de vista del % de rendimiento.

3. Oxidación de alquilbencenos



Al oxidar una cadena alquílica de un aromático, este dará un derivado de ácido benzoico independiente del grupo alquilo.

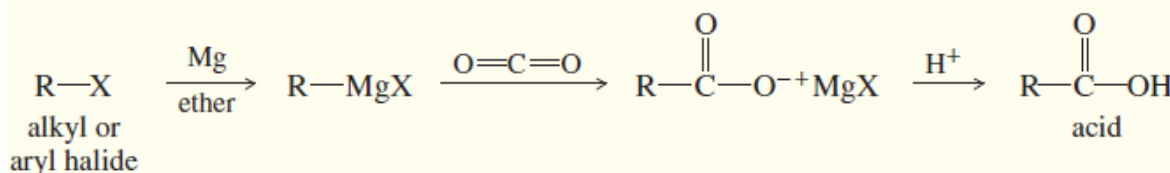
Útil en la identificación de alquilbencenos en análisis orgánico, reacción con rendimientos moderados a bajos.

Cadenas laterales oxidables: $\text{Ar}-\text{R}$, $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$, $\text{Ar}-\text{CHR}_2$ (posiciones bencílicas)

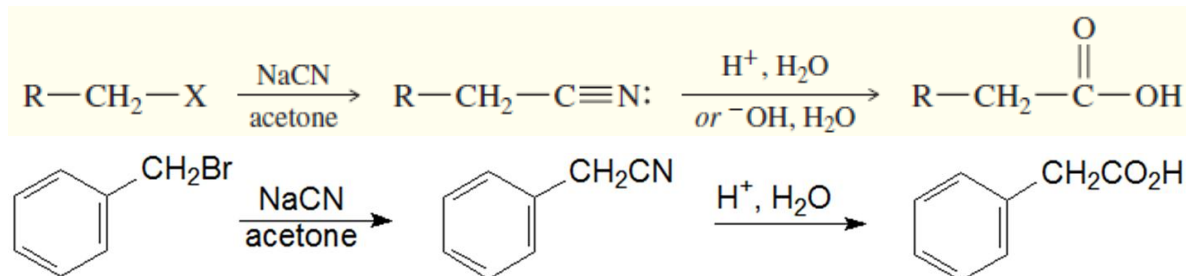
El grupo o grupos adicionales sobre el anillo (en el ejemplo Cl , NO_2 , SO_3H , COOH) deben resistir la oxidación, de lo contrario también se oxidarán

4. Carboxilación de reactivos de Grignard

Por adición de CO_2 forman sales de ácidos que al reaccionar con ácidos inorgánicos diluidos forman el ácido carboxílico mediante la protonación de la sal de magnesio.



5. Hidrólisis de nitrilos



La hidrólisis en medio básico o ácido de un nitrilo produce un ácido carboxílico.

Dato curioso: la reacción añade un carbono adicional a la molécula respecto al haluro con que se comenzó.

R-X debe ser primario (1°). Con 2° o 3° (podría haber competencia con E2)

EJEMPLOS DE ACIDOS Y SUS USOS

El ácido alifático comercial más importante es el ácido acético. El *vinagre* es una <disolución acuosa al 5 por ciento de ácido acético usado en la cocción y preparación de alimentos como encurtidos, salsa ketchup y aderezos para ensalada. El vinagre para alimentos se produce por la fermentación de azúcares y almidones. Un intermediario en esta fermentación es el alcohol etílico. Cuando las bebidas alcohólicas como el vino y la sidra se exponen al aire, el alcohol se

oxida a ácido acético. Ésta es la fuente del "vinagre de vino" y "vinagre de sidra".

El ácido acético es también una sustancia química industrial. Se usa como un <disolvente, una materia prima para síntesis y un catalizador para una amplia variedad de reacciones. Una parte del ácido acético industrial se produce a partir del etileno, usando una oxidación catalítica para formar acetaldehído, seguida por otra oxidación catalítica para formar ácido acético.

El metanol puede funcionar también como materia prima para una síntesis industrial del ácido acético. La reacción catalizada por rodio del metanol con monóxido de carbono requiere altas presiones, por lo que no es adecuada para una síntesis en el laboratorio.

Los ácidos alifáticos de cadena larga se obtienen a partir de la hidrólisis de las grasas y aceites. Estos ácidos grasos por lo general son ácidos de cadena lineal con números par de átomos de carbono en un intervalo aproximado de entre C6 y C18

La hidrólisis de grasas animales produce principalmente ácidos grasos saturados.

Los aceites de las plantas producen grandes cantidades de ácidos grasos insaturados con uno o más enlaces dobles olefínicos.

Algunos ácidos carboxílicos aromáticos también son importantes de manera comercial.

El ácido benzoico se usa como un componente en medicinas, un conservador de alimentos y una materia prima para síntesis. El ácido benzoico puede producirse por la oxidación del tolueno con permanganato de potasio, ácido nítrico u otros oxidantes fuertes.

Dos diácidos comerciales importantes son el ácido adípico (ácido hexanodioico) y el ácido

Profesorado de Química

ftálico (ácido 1,2-bencenodicarboxílico). El ácido adípico se usa en la preparación de nailon 66, y el ácido ftálico se usa para la preparación de poliésteres. La síntesis industrial de ácido adípico usa benceno como la materia prima. El benceno se hidrogena a ciclohexano, el cual se oxida (utilizando un catalizador de cobalto/ácido acético) para producir ácido adípico. El ácido ftálico se produce por la oxidación <directa del naftaleno u *orto*-xileno usando un catalizador de pentóxido de vanadio.

HIDROXIACIDOS

Son compuestos que tienen en sus moléculas uno o varios grupos HO-.

Ejemplos: $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$

Ac. hidroxietanoico ac. 2-hidroxipropanoico ac. Hidroxibutanodioico
(ac. Glicólico) (ac. Láctico) (ac. Málico)

$\text{COOH} - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) - \text{COOH}$ $\text{COOH} - \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH})(\text{COOH}) - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

Ac. Dihidroxibutanodioico ac. 3-hidroxi-1,3,5-pentanotrioico
(ac. Tartárico) (ac. Cítrico)

El ácido glicólico se encuentra en uvas maduras, remolacha, caña de azúcar.

El ácido láctico se encuentra en la leche, yogures. Sus sales de sodio y potasio se usan como acidulantes en productos de confitería y quesos fundidos.

El ácido láctico se obtiene por fermentación de sacarosa y es un ácido levógiro; mientras que el de la leche no tiene actividad óptica, ya que es una mezcla racémica.

También se forma en el tejido muscular durante la actividad física.

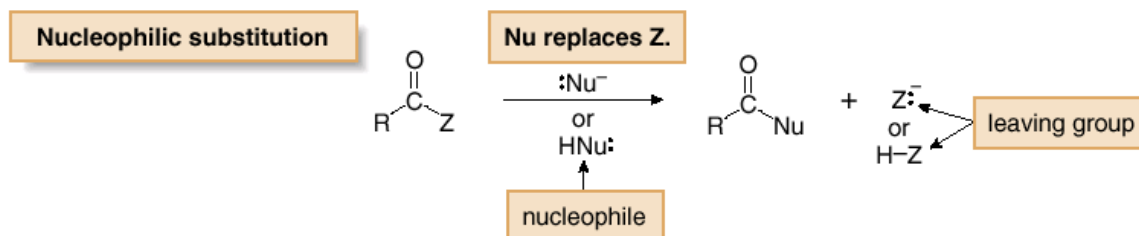
El ácido málico se encuentra en las manzanas verdes, en las uvas y en las grosellas.

El ácido tartárico en las uvas, sus sales de sodio y potasio se encuentran en mermeladas y bebidas gaseosas; el ácido cítrico en limones, naranjas, pomelos.

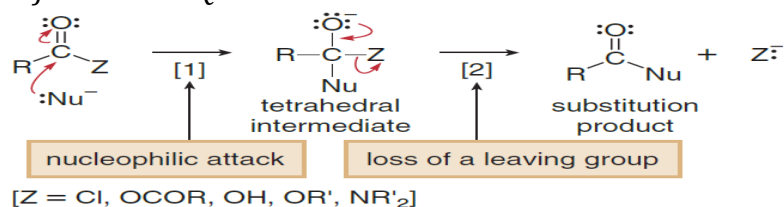
REACCIONES QUIMICAS

Los ácidos experimentan principalmente **reacción de sustitución nucleofílica** del grupo acilo, por el siguiente mecanismo se obtienen los derivados de ácidos.

Reacción general: en presencia de nucleófilos fuertes o moderados



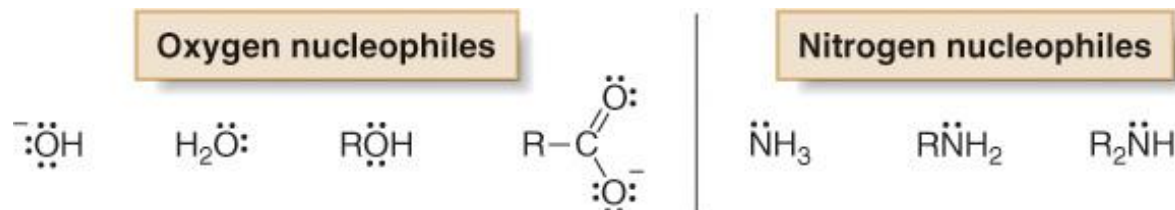
Profesorado de Química

**Paso 1:**

Ataque nucleofílico

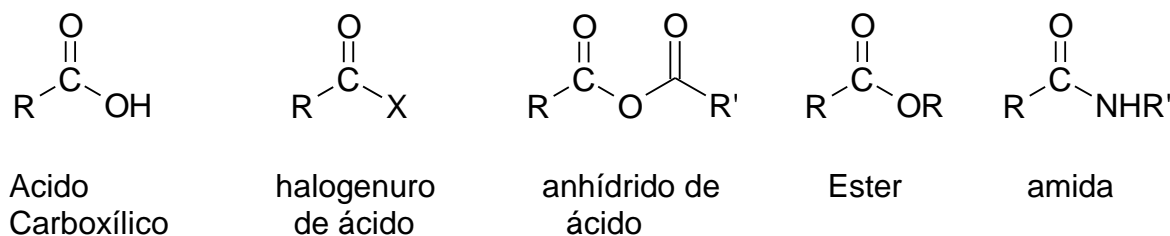
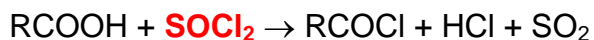
Paso 2:

Expulsión del grupo saliente

Nucleófilos involucrados: basados en oxígeno o nitrógeno**Los derivados de ácidos carboxílicos**

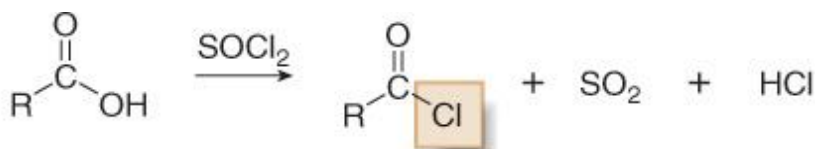
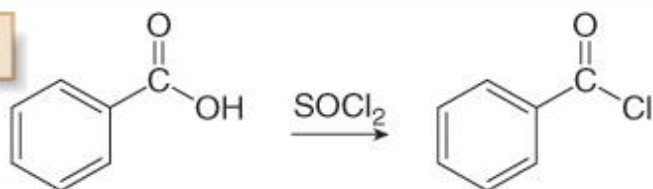
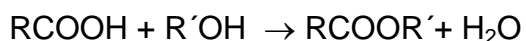
Son compuestos en los cuales el grupo hidroxilo del carbonilo se reemplaza por diferentes grupos. Todos los derivados de ácidos se pueden hidrolizar a los correspondientes ácidos.

A continuación se muestran las estructuras correspondientes:

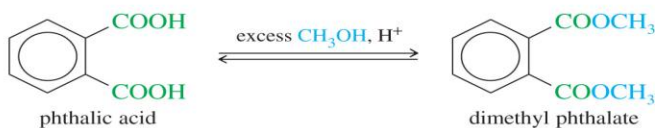
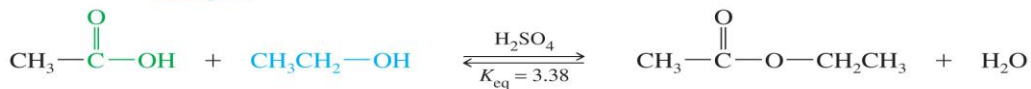
**1. Preparación de cloruros de ácido**

Al tratar un ácido carboxílico en presencia de cloruro de tionilo (SOCl_2) se formará un cloruro de ácido. El cloruro desplaza al grupo OH siendo mejor nucleófilo.

Advertencia: pese al buen rendimiento, el SO_2 y HCl son gases tóxicos (se recogen en trampa para gases)

General reaction**Example****2. Preparación de esteres- Esterificación de Fischer**

Se lleva a cabo entre un ácido carboxílico y un alcohol catalizado en medio ácido, rendimiento moderado.

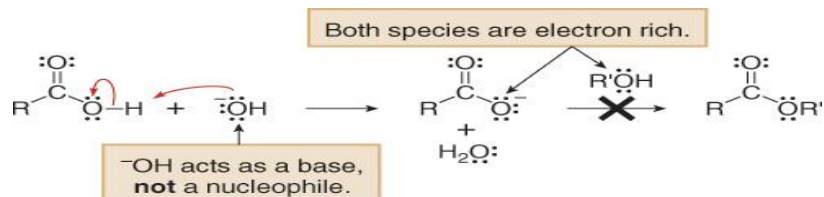
*Examples*

Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

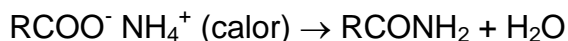
Ojo: es un equilibrio. Requiere condiciones estequiométricas para asegurar la formación de producto (exceso del alcohol)

Esterificación de Fischer: ¿es posible en medio básico?

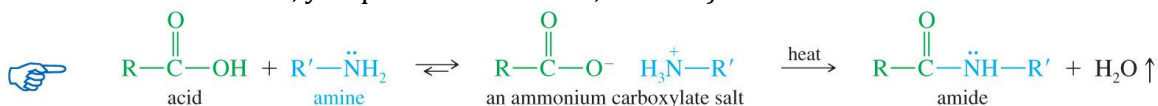
No, no es posible llevar a cabo una esterificación de Fischer en medio básico, por la naturaleza propia del ion hidroxilo el cual vence al equilibrio, formando el ion carboxilato antes que realizar el ataque nucleofilo



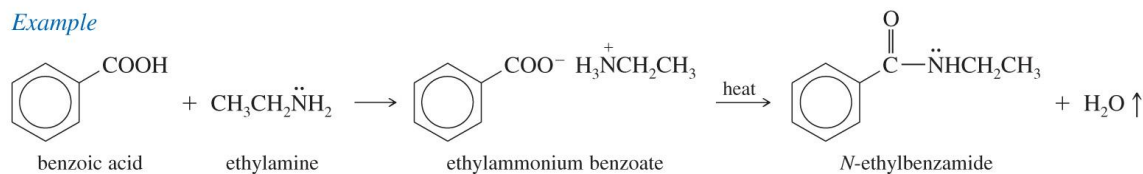
3- Preparación de amidas



La síntesis de amidas desde amoníaco o aminas primarias y ácidos carboxílicos no es muy efectiva (se puede formar la sal de amonio, y requiere mucho calor, > 100°C)

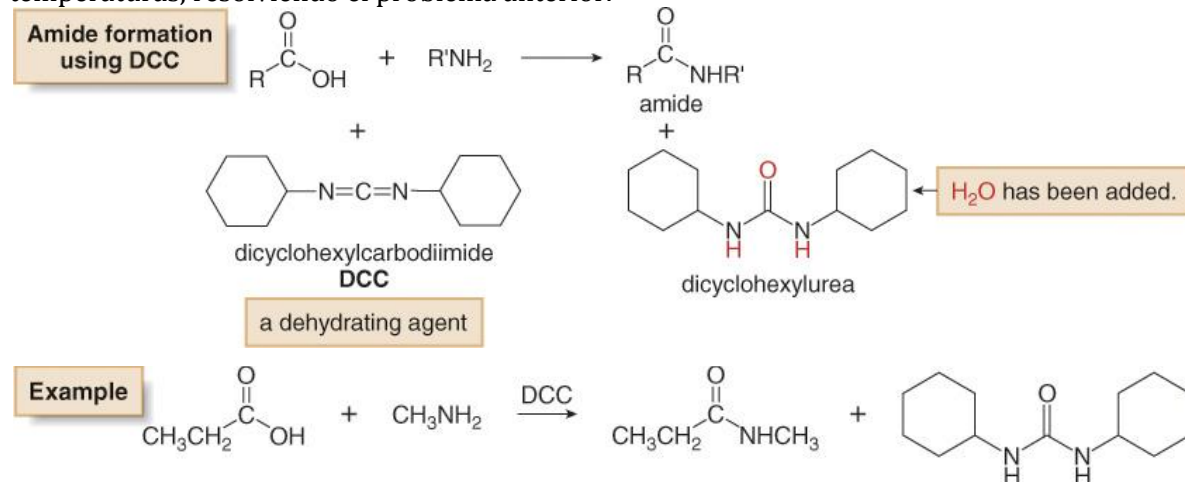


Example



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

uso de DCC (diciclohexilcarbodiimida) favorece el secado y eliminación del agua en la reacción evitando las altas temperaturas, resolviendo el problema anterior.



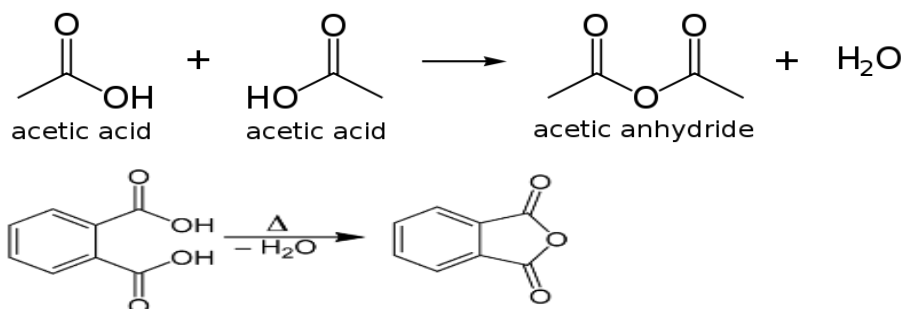
La síntesis de amidas es más efectiva usando **cloruros de ácido** pese a su sensibilidad a la humedad. Se puede utilizar piridina o NaOH para neutralizar el HCl y evitar protonación de la amina que resulta como subproducto.

- Amoníaco genera una Amida primaria
- Aminas primarias (1°) dan Amida N sustituida
- Aminas secundarias (2°) dan una amida N,N disustituida

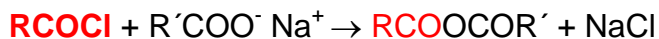
4- Preparación de anhídridos

Es posible convertir ácidos carboxílicos a anhídridos de ácido por dos maneras:

1. Deshidratación de ácido carboxílico en presencia de calor



2. Formacion a partir del cloruro de acido

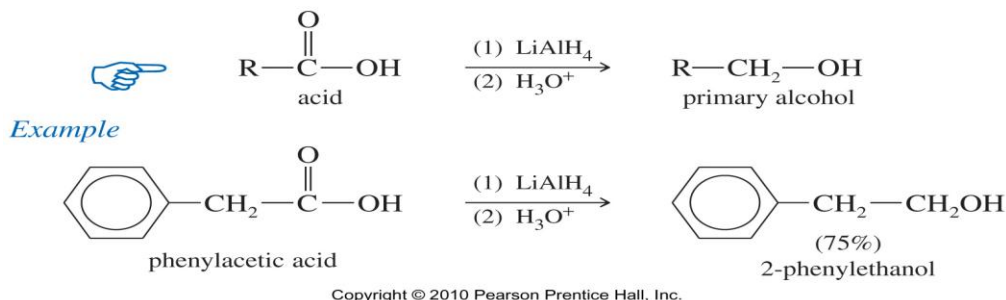


Mecanismo desde cloruro de acido: La conversión desde cloruros de ácido resulta ser más efectiva, recuerde tener en cuenta las precauciones dichas anteriormente.

Otras reacciones

- Reducción de ácidos carboxílicos a alcoholes 1°:

Es posible usar agentes reductores para convertir los ácidos a alcoholes primarios solamente.

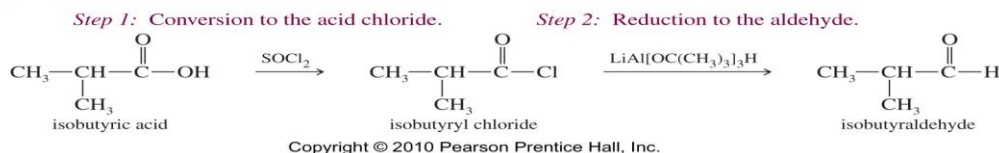


- Recuerde que el LiAlH_4 es un reductor fuerte (no pasa por el aldehído) ya que incluso si este se forma, se reduce directamente a alcohol
- Se puede usar el borano BH_3 en THF o el diborano (B_2H_6) para efectuar esta reducción

- Reducción de cloruros de acido a aldehídos

Este método SI permite obtener de forma indirecta la reducción hasta aldehído. Involucra la conversión del acido en cloruro de acido y después la reducción. Se usa $\text{LiAl}(\text{OtBu})_3$ por que es un reductor mas suave en comparación al LiAlH_4 .

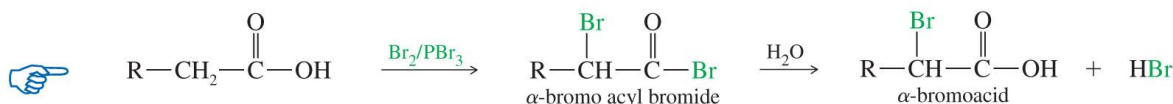
Example



Copyright © 2010 Pearson Prentice Hall, Inc.

Al poseer carbono alfa, los ácidos carboxílicos en presencia de bromo y tribromuro de fósforo permiten la colocación de un halógeno en esta posición (pueden usarse otros halógenos)

The HVZ reaction



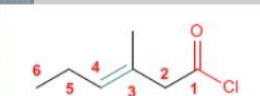
DERIVADOS DE ACIDOS

Algunos ejemplos de ésteres y amidas naturales. El acetato de isoamilo da a los plátanos maduros su olor característico y el acetato de geranilo se encuentra en el aceite de rosas, geranios y muchas otras flores. La N,N-diethyl-meta-toluidina (DEET®) es uno de los mejores repelentes de insectos conocido, y la penicilina G es uno de los antibióticos que revolucionó la medicina moderna

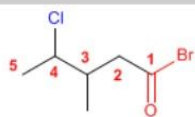
HALOGENUROS O HALUROS DE ACILO

Nomenclatura

- la IUPAC nombra a los haluros acilo reemplazando la terminación -oico del ácido por -oilo, o la terminación: carboxílico por carbonilo
- además se sustituye la palabra ácido por el halógeno



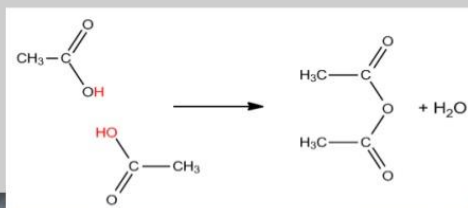
Cloruro de 3-metilhex-3-enoilo



Bromuro de 4-cloro-3-metilpentanoilo

ANHÍDRIDOS

- Son compuestos que se generan de la condensación de dos moléculas de ácidos carboxílicos con pérdida de una molécula de agua

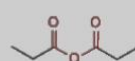


ANHÍDRIDOS SIMÉTRICOS

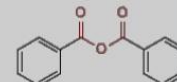
- Resultan de la condensación de dos moléculas de ácido carboxílicos IGUALES
- Se nombran iniciando con la palabra ANHÍDRIDO
- Se usa el prefijo -ico
- Si el anhídrido deriva de un ácido sustituido se utiliza el prefijo bis-



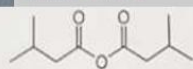
Anhídrido etanoico



Anhídrido propanoico



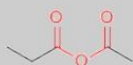
Anhídrido benzoico



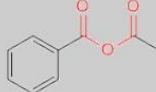
anhídrido bis(3-metilbutanoico)

ANHÍDRIDOS ASIMÉTRICOS

- Los anhídridos asimétricos están formados a partir de dos ácidos DIFERENTES
- Se nombran anteponiendo la palabra ANHÍDRIDO de los dos ácidos
- citando alfabéticamente los ácidos y cada uno con la terminación -ico



Anhídrido etanoico propanoico



Anhídrido benzoico metanoico

ANHÍDRIDOS CICLICOS

- Los anhídridos cíclicos están formados por ciclación de un diácido
- se nombran anteponiendo la palabra anhídrido
- terminando el nombre en -dioico.



Anhídrido butanodioico
(Anhídrido succínico)



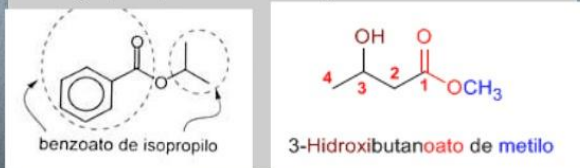
Anhídrido pentanodioico



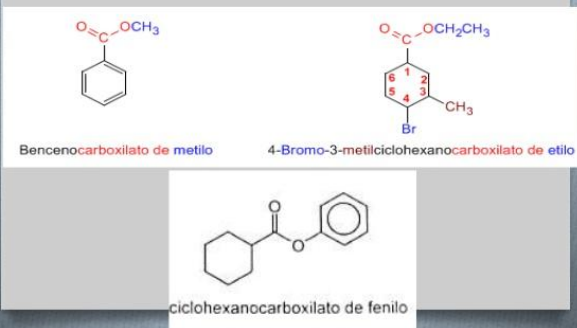
Anhídrido butenodioico
(Anhídrido maleico)

ESTERES

- Los ésteres proceden de condensar ácidos con alcoholes
- se nombran como sales del ácido del que provienen.
- La nomenclatura IUPAC cambia la terminación -oico del ácido por -oato, terminando con el nombre del grupo alquilo unido al oxígeno.

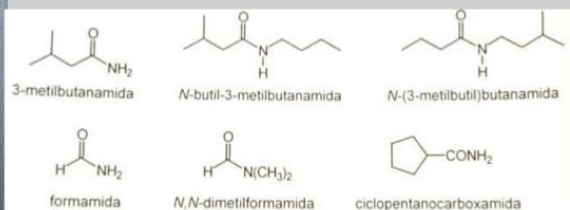


- Cuando el grupo éster va unido a un ciclo, se nombra el CICLO como cadena principal y se emplea la terminación -CARBOXILATO de alquilo para nombrar el éster.



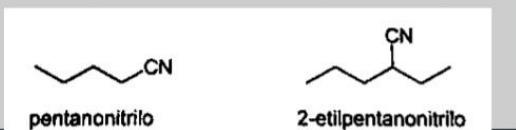
AMIDAS

- se nombran a partir del ácido que les da origen, utilizando la terminación --AMIDA o la terminación carboxílico por CARBOXAMIDA cuando esta con un ciclo
- Si la amida tiene sustituyentes alquílicos en el átomo de nitrógeno se indica su posición con el prefijo N-



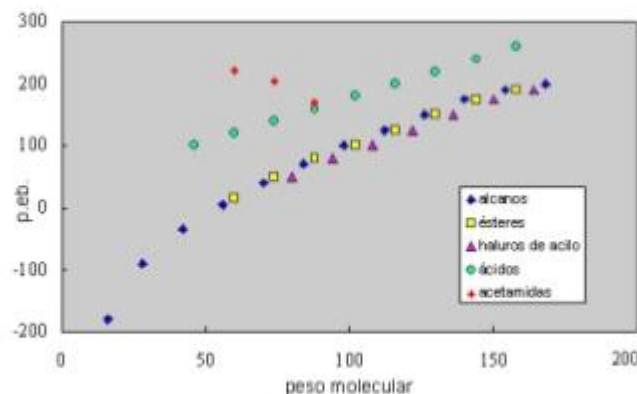
NITRILOS

- Para dar nombre a estos compuesto, se escoge la cadena mas larga, incluyendo el carbono del grupo -CN (ciano) y al nombre del alcano correspondiente se le agrega el sufijo nitrilo.
- El carbono No. 1 es el carbono del nitrilo



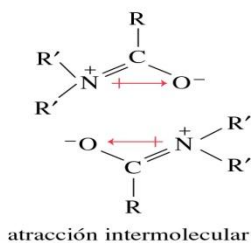
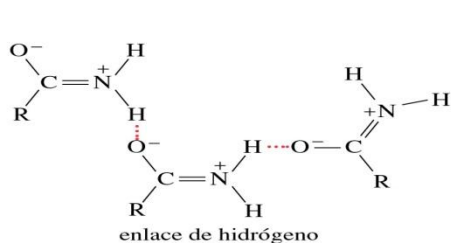
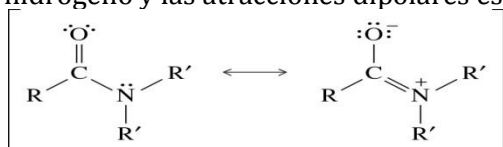
6.2- PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS DERIVADOS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Diagrama comparativo
 Puntos de ebullición de alcanos, ácidos carboxílicos, ésteres, haluros de ácido y amidas



Los ácidos forman dímeros y tienen puntos de ebullición equivalentes a los alcanos de peso molecular doble. Los ésteres y haluros de ácido no pueden formar dímeros. Tienen puntos de ebullición parecidos a los alcanos de igual número de carbonos, lo que indica que la función éster o haluro de ácido, sin duda polar, no aporta cohesión intermolecular adicional a las fuerzas de van der Waals, que son las más importantes. Las acetamidas tienen puntos de ebullición mucho más altos que los alcanos de peso molecular semejante. En una molécula pequeña, como las acetamidas, la polaridad del grupo amida sí aporta cohesión intermolecular adicional.

Las amidas tienen puntos de ebullición más altos que los ácidos carboxílicos de pesos moleculares parecidos. La representación de las formas resonantes de una amida justifica su fuerte naturaleza polar. Los enlaces de hidrógeno y las atracciones dipolares estabilizan la fase líquida, por lo que los puntos de ebullición son más altos.



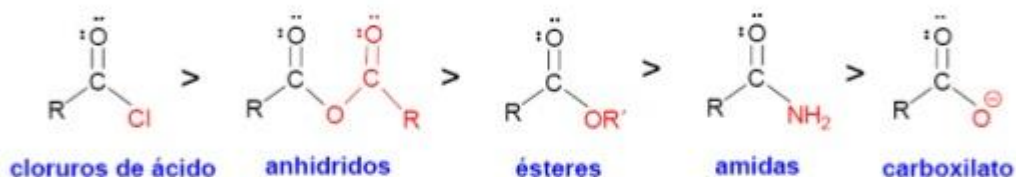
Reactividad relativa de los derivados de ácidos carboxílicos

Estos compuestos se caracterizan por presentar diferente reactividad frente a una reacción de sustitución en el carbono acílico. Los cloruros de acilo son los más reactivos, y las amidas las menos reactivas. El orden de reactividad encontrado experimentalmente es el siguiente:

6.3- REACTIVIDAD DE LOS DERIVADOS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍlicos

Reactividad relativa de los derivados de ácidos carboxílicos.

El orden de reactividad de los derivados de ácido para los procesos de adición nucleofílica-eliminación es:



El orden de reactividad se explica teniendo en cuenta la basicidad del grupo saliente

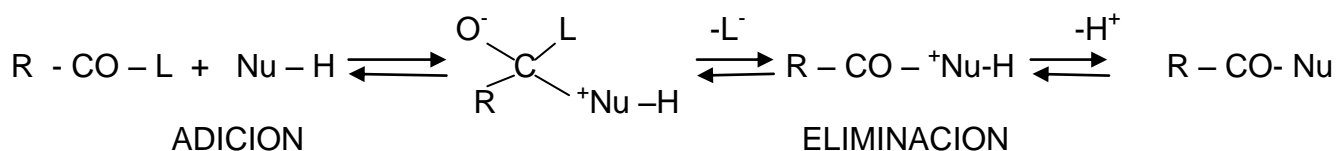
Basicidad del grupo saliente



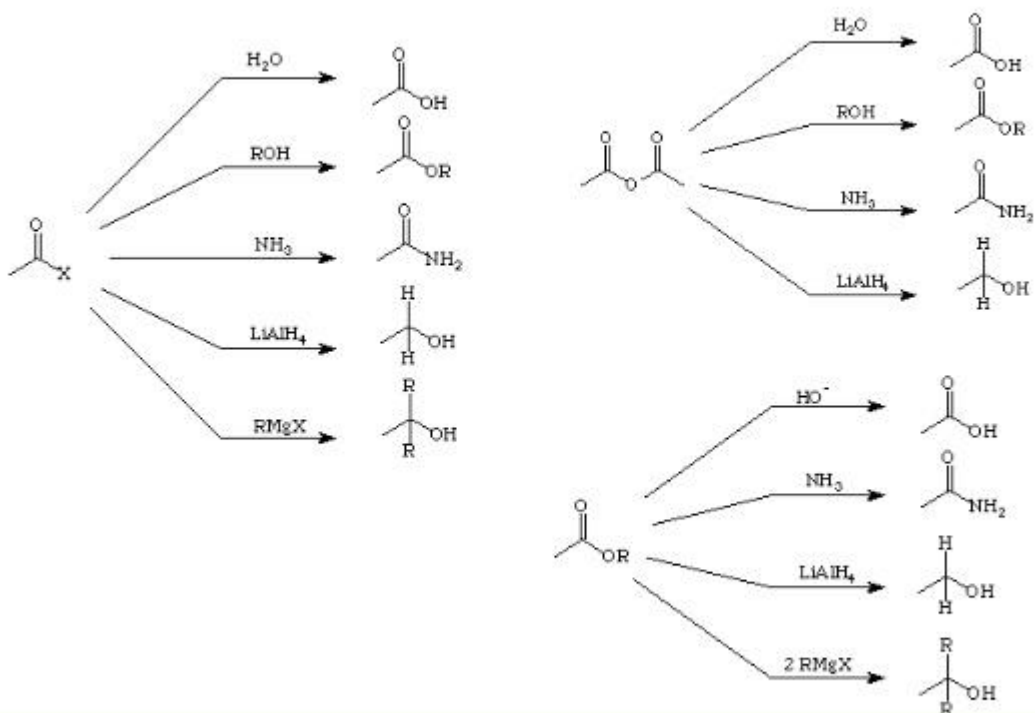
El conocimiento del orden de reactividad es de gran utilidad, ya que permite generalizar las reacciones de sustitución nucleofílica en estos compuestos. Es decir, que es posible formar compuestos de esta serie, por reacciones de sustitución a partir del compuesto más reactivo. Por ejemplo: a partir de un haluro de acilo es posible obtener todos los demás derivados: un *éster de tior* por la reacción del haluro de acilo con un tior; un *anhídrido* por la reacción con una sal de un ácido carboxílico; un *éster* a partir de un alcohol; y una *amida* a partir de amoníaco o de una amina primaria. La justificación de dicho orden de reactividad depende esencialmente de tres factores: *el grupo saliente* en la reacción de sustitución nucleofílica, los *efectos de resonancia* y los *efectos inductivos*.

Reacciones de sustitución nucleofílica en el carbono acílico

Hemos estudiado en el capítulo de compuestos carbonílicos, que la reacción característica de los aldehídos y las cetonas es la adición nucleofílica al doble enlace carbono-oxígeno. Sin embargo, las reacciones características de los derivados de ácidos carboxílicos son las **sustituciones nucleofílicas sobre carbonos acílicos** (del grupo acilo), también llamadas **reacciones de adición-eliminación**:



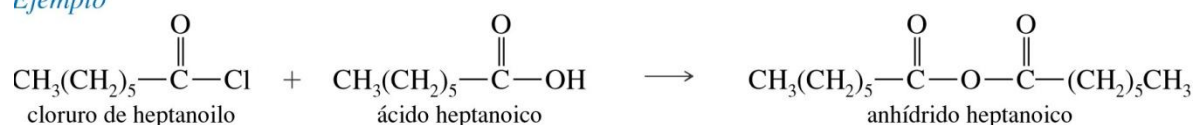
6.4- REACCIONES DE LOS DERIVADOS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



Transformación de un cloruro de acilo en un anhídrido.

La reacción de un cloruro de acilo con un ácido da lugar al anhídrido

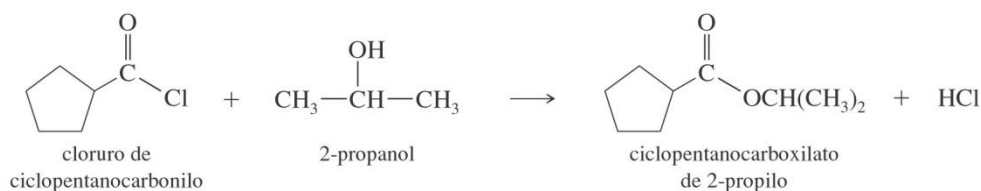
Ejemplo



Transformación de cloruro de acilo en Ester

El ataque nucleofílico del alcohol sobre el cloruro de ácido produce el éster.

Ejemplo



Transformación de un cloruro de ácido en una amida.

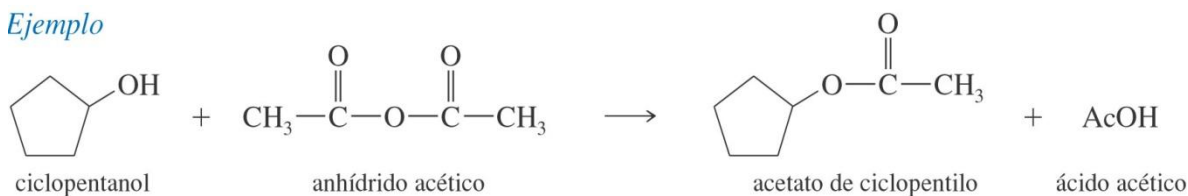
La adición de dos equivalentes de amina al cloruro de ácido producirá la amida.



Transformación de un anhídrido de ácido en un éster

El ataque del alcohol sobre cualquier carbonilo producirá una molécula de éster y una molécula de ácido carboxílico

Ejemplo



Transformación de un anhídrido de ácido en una amina.

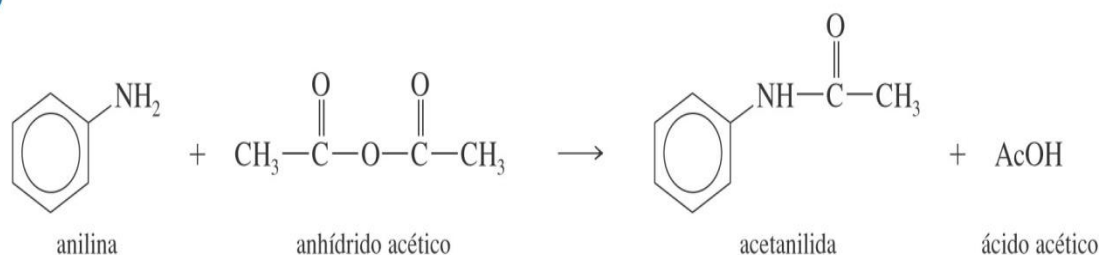
Dependiendo de la amina utilizada, el producto puede ser una amina secundaria o terciaria.



Transformación de un éster en una amida

La reacción de amoníaco o de una amina primaria con un éster produce un equivalente de amida y un equivalente de alcohol.

Ejemplo

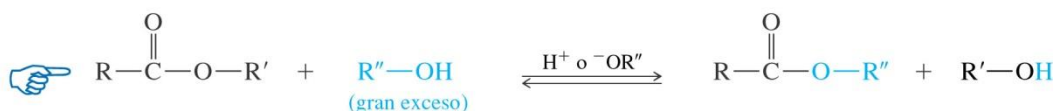


Reacción de transesterificación

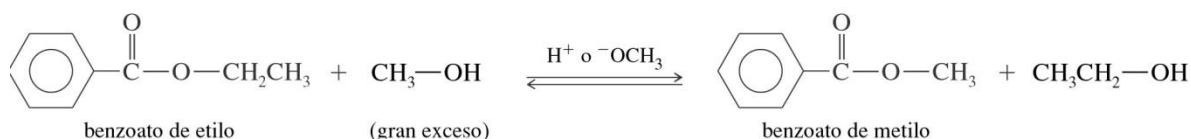
Cuando un éster se trata con un alcohol diferente en presencia de un catalizador ácido, los dos grupos alcohol se pueden intercambiar. Se produce un equilibrio que puede estar desplazado hacia el éster que se desee obtener utilizando un gran exceso de alcohol deseado o eliminando el otro alcohol.

La transesterificación también se puede producir bajo condiciones básicas utilizando un alcóxido.

Transesterificación



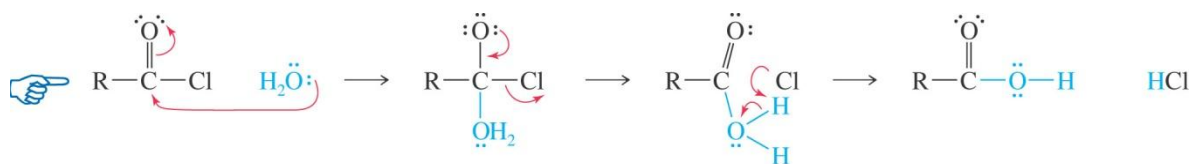
Ejemplo



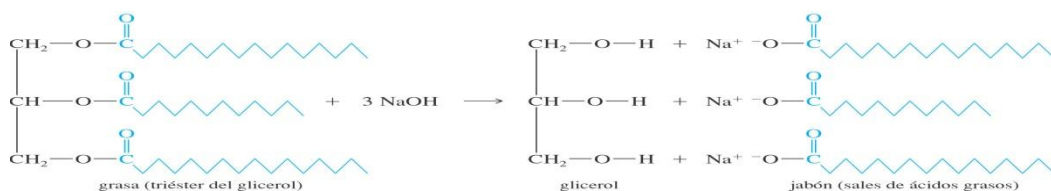
Hidrólisis de haluros de ácido.

La hidrólisis de un haluro de ácido o de un anhídrido generalmente es una reacción colateral no deseada que se produce si en el medio de reacción hay humedad.

agua ataca al carbonilo desplazando el haluro y dando lugar, después de la desprotonación, al ácido carboxílico



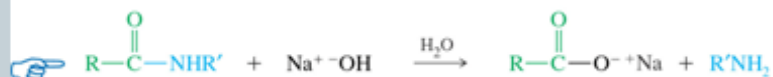
Hidrólisis de ésteres: saponificación. El jabón se obtiene a partir de la hidrólisis básica de las grasas, que son ésteres de ácidos carboxílicos de cadena larga (ácidos grasos) con glicerol. El hidróxido de sodio se utiliza para la reacción



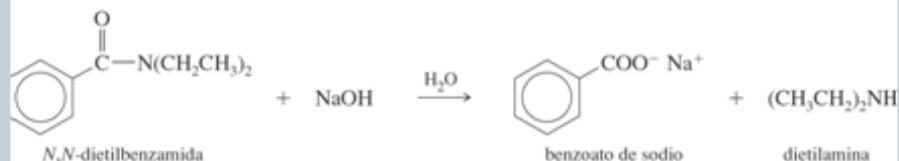
Hidrólisis básica de amidas.

Las amidas son los derivados de ácido más estables; para su hidrólisis se requieren condiciones más fuertes que para la hidrólisis de un éster

Hidrólisis básica



Ejemplo

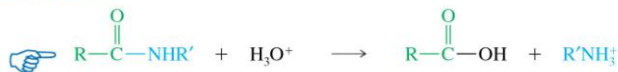


El ión hidróxido ataca al carbonilo formando un intermedio tetraédrico. El desplazamiento del grupo amino produce el ácido carboxílico. La amina actúa como una base y desprotona el ácido.

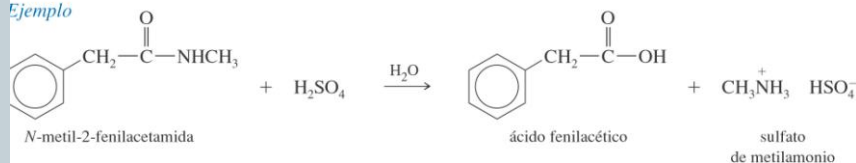
Hidrólisis ácida de una amida

En condiciones ácidas, el mecanismo de la hidrólisis de una amida requiere un calor prolongado en HCl 6 M

Hidrólisis ácida



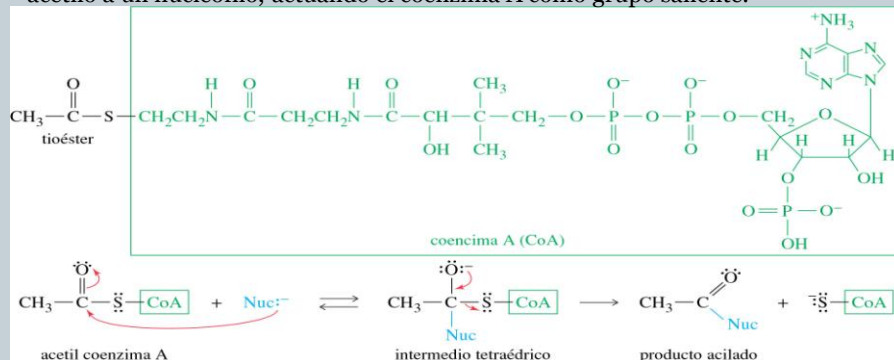
Ejemplo



En condiciones ácidas, el mecanismo de hidrólisis de amidas se parece al de la hidrólisis de un éster

Estructura de la coenzima A (CoA).

La 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.



Los tioésteres no tienden tanto a la hidrólisis porque son excelentes reactivos acilantes selectivos; por tanto, los tioésteres son agentes acilantes comunes en los seres vivos.

INFORMACION ADICIONAL IMPORTANTE

Los ésteres están entre los derivados de ácido más comunes. Se encuentran en los aceites de las plantas, donde dan los aromas a las frutas que asociamos con la madurez de las mismas. Por ejemplo, el olor de los plátanos maduros proviene principalmente del acetato de isoamilo. El

aceite de gaulteria contiene salicilato de metilo, el cual también ha sido usado como una medicina.

El aceite de lavanda y el trébol dulce contienen pequeñas cantidades de cumarina, la cual da profundidad y longevidad a sus olores. Los cachalotes usan esperma de ballena, un éster ceroso, para regular su flotabilidad en el agua y posiblemente como una cámara de resonancia para la comunicación bajo el agua. los ésteres se usan mucho como disolventes en la industria. El acetato de etilo es un buen disolvente para una amplia variedad de compuestos, y su toxicidad es baja en comparación con otros disolventes. El acetato de etilo también se encuentra en productos domésticos como limpiadores, líquidos para pulir, pegamentos y acabados en aerosol. El butirato de etilo y el butirato de butilo fueron muy usados alguna vez como disolventes para pinturas y acabados, incluyendo el "barniz de butirato" que se rociaba sobre la estructura que cubre las alas de los aviones para hacerlas más fuertes y rígidas. Los poliésteres están entre los polímeros más comunes, usados en telas (Dacrón:>, películas (cintas VCR) y plásticos sólidos (botellas de refresco).

la cumarina es un anticoagulante que retarda la coagulación de la sangre, produciendo hemorragias. Su aroma es similar a la vainilla, por lo que en ocasiones se encuentra como un adulterante en el saborizante de vainilla importado. Su ingestión puede ser fatal.

Las lactonas (ESTERES CICLICOS) son comunes entre los productos naturales. Por ejemplo, el ácido L-ascórbico (vitamina C) es necesario en la dieta humana para evitar la enfermedad del tejido conectivo conocida como escorbuto. En disoluciones ácidas, el ácido ascórbico está como una mezcla en equilibrio de las formas cíclica y acíclica, pero la forma cíclica predomina. La eritromicina es un miembro del grupo de los antibióticos macrólidos (lactonas de anillos grandes), la cual se aísla a partir de la *Streptomyces erythraeus*. Inhibe la síntesis de proteínas bacterianas, por tanto detiene el crecimiento y el desarrollo bacteriano. La eritromicina es efectiva contra una gama amplia de enfermedades, incluyendo los estafilococos, los estreptococos, la clamidia y la enfermedad del legionario.

La mayoría de los ésteres carboxílicos están compuestos de ácidos carboxílicos y alcoholes. Un tioéster se forma a partir de un ácido carboxílico y un tiol. A **los tioésteres** también se les llaman *tioésteres* para enfatizar que son derivados de los tioles.

Los **ésteres de carbonato** son *diésteres* del ácido carbónico, con dos grupos alcoxi que reemplazan a los grupos hidroxilo del ácido carbónico

Las ureas son diamidas del ácido carbónico, con dos átomos de nitrógeno enlazados al grupo carbonilo. La **urea** es un sólido cristalino e incoloro, de fórmula $O=C(NH_2)_2$. La urea no sustituida, llamada simplemente *urea*, es el producto de desecho excretado por los mamíferos a partir del metabolismo de las proteínas en exceso. Un humanomadulto elimina unos 40 g diariamente, principalmente en la orina. Debido a su polaridad, y a la formación de enlaces de hidrógeno, la urea es soluble en agua y en alcohol, y ligeramente soluble en éter etílico. Reacciona como una amida. Como base es muy débil ($pK_a = 0,18$) aunque es levemente más básica que la acetamida ($pK_a = -1,49$). La hidrólisis de la urea produce carbonato de amonio. La hidrólisis se cataliza mediante un ácido, o una base, y también por la enzima ureasa, elaborada por algunas bacterias, y presente también en el poroto de la soja. La hidrólisis de urea en el suelo libera amoníaco, reacción que es parte del ciclo del N. Un 90% de la urea producida se emplea como fertilizante por aplicación al suelo. También se utiliza la “*urea de bajo contenido de biuret*” (menor al 0.03%) como fertilizante de uso foliar. Se aplica, disuelta en agua, a las hojas de las plantas (frutales, cítricos). El biuret es tóxico para las plantas. Su estructura es $H_2N-C(=O)-NH-C(=O)-NH_2$

En la industria química y de los plásticos: Se utiliza en la formulación de adhesivos, plásticos, resinas, tintas, productos farmacéuticos y acabados para textiles y papel. *En la producción de resinas:* Una de las más importantes es la resina ureaformaldehído. Estas resinas tienen varias aplicaciones en la industria, como por ejemplo en la producción de madera aglomerada.

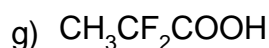
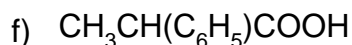
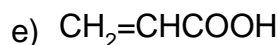
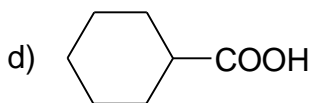
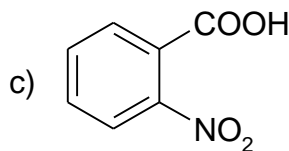
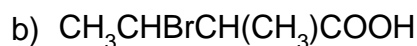
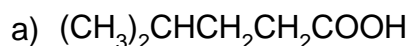
Carbamatos: Son derivados del ácido carbámico ($H_2N-COOH$), que puede considerarse la amida del ácido carbónico. El ácido carbámico es inestable, se descompone en CO_2 y NH_3 . En general, estos compuestos tienen el carboxilo esterificado, y suelen tener el grupo amino sustituido. Los carbamatos también se llaman *uretanos*.

Poliuretanos

Contienen gran cantidad de grupos carbamato como parte de su estructura. Estos polímeros presentan un amplio rango de propiedades y se encuentran disponibles comercialmente en forma de espumas (por ejemplo para aislantes térmicos de heladeras), elastómeros (moldeables como masillas) o sólidos.

TRABAJO PRACTICO N°2: ACIDOS CARBOXILICOS y DERIVADOS DE ACIDOS.

1. Dé el nombre de los siguientes ácidos:



2. Escriba la formula estructural de cada uno de los siguientes compuestos:

a) Acido *cis*-1,2-Ciclohexanodicarboxílico

b) Acido heptanodioico

c) Acido 2-hexen-4-inoico

d) Acido 4-etil-2-propiloctanoico

e) Acido cloroftálico

f) Acido trifenilacético

g) Benzoato de *terc*-butilo

h) Heptanoato de *sec*-butilo

i) Benzamida

j) Ciclobutanocarboxiamida

k) *N*-fenilformamida

l) *N,N*-Dibencilpropanamida

3. ¿Cuál tendrá el mayor punto de ebullición? Explique la respuesta.

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ó $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ó $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$

4. De cada uno de los siguientes pares de ácidos: ¿Cuál espera que sea más fuerte y porque?

a) CH_2ClCOOH y CH_2BrCOOH

b) *o*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$ y *m*- $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{COOH}$

c) $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ y $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$

5. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de:

a) ácido acético con hidróxido de potasio

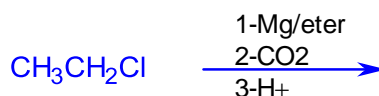
b) ácido propanoico con bicarbonato de sodio

6. Dé las ecuaciones para la síntesis de:

a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ a partir de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

b) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ a partir de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

7. ¿Cuál es el producto de las siguientes reacciones?: (*elija una de las opciones*)



i) ácido etanoico

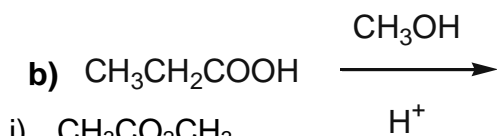
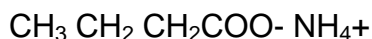
ii) ácido propanoico

iii) ácido butanoico

Profesorado de Química

iv) cloruro de butanoilo

v) cloruro de pentanoilo

i) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ii) $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ iii) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ iv) CH_3COCH_3 v) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ vi) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$ **8.** De el nombre a la siguiente sal de carboxilato**9.** Explique como obtener ácido butanoico a partir de 1-propanol**10.** Escriba las ecuaciones para la síntesis del ácido fenilacético a partir del bromuro de bencilo.**11.** Escriba las ecuaciones de obtención de:

a- butanoato de metilo

b- ácido benzoico y ácido butanoico

c- anhídrido acético

d- cloruro de propanoilo

e- propanamida y ácido acético

f- N-metilbutanamida

12. Escriba el nombre IUPAC para:a- HCOOCH_3 b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ **13.** Escriba la estructura de:

a. etanoato de pentilo

b. 2-metilpropanoato de etilo

14. Escriba la fórmula estructural de

a-anhídrido butanoico

b- anhídrido benzoico

15. Escriba la ecuación para la reacción del anhídrido acético con

a. 1-butanol

b. agua

c. amoníaco