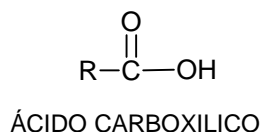
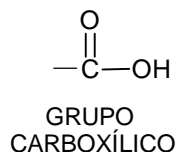
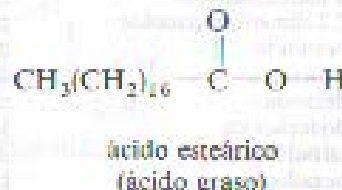
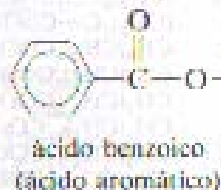
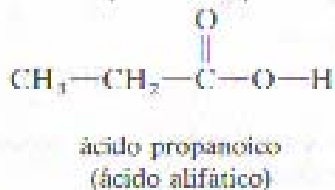
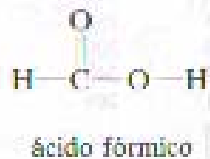


ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS.

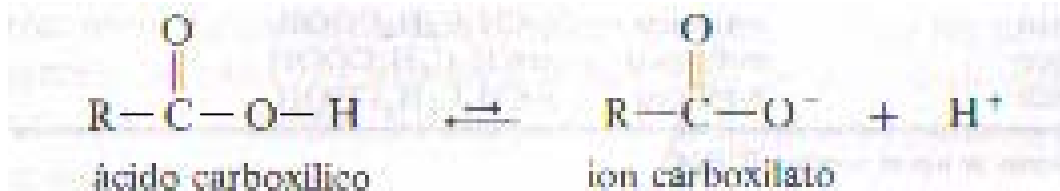
- LOS COMPUESTOS QUE CONTIENEN UN GRUPO CARBOXILO SON ÁCIDOS Y SE LLAMAN ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



- LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SE CLASIFICAN DE ACUERDO CON EL SUSTITUYENTE UNIDO AL GRUPO CARBOXILICO.
- UN ÁCIDO ALIFÁTICO TIENE UN GRUPO ALQUILO UNIDO AL GRUPO CARBOXÍLICO, MIENTRAS QUE UN ÁCIDO AROMÁTICO TIENE UN GRUPO ARILO.
- EL ÁCIDO QUE TIENE UN PROTÓN UNIDO AL GRUPO CARBOXÍLICO SE LLAMA ÁCIDO FÓRMICO.
- LOS ÁCIDOS GRASOS SON ÁCIDOS ALIFÁTICOS DE CADENA LARGA, DERIVADOS DE LA HIDRÓLISIS DE GRASAS Y ACEITES.



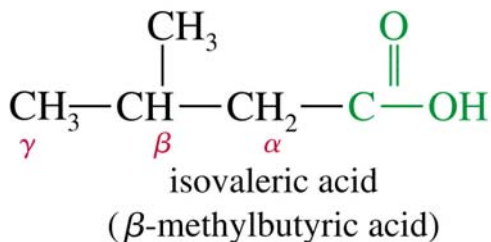
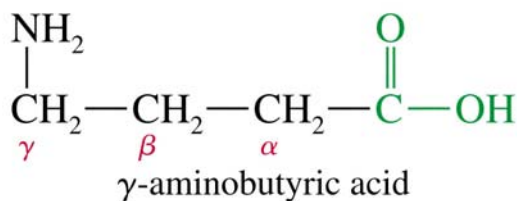
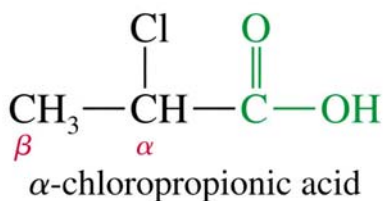
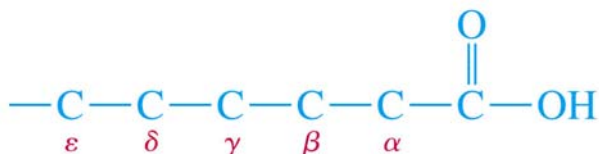
- UN ÁCIDO CARBOXÍLICO CEDE PROTONES POR RUPTURA HETEROLÍTICA DEL ENLACE O-H DANDO UN PROTÓN Y UN ION CARBOXILATO.



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS. NOMENCLATURA.-

NOMBRES COMUNES.

- ALGUNOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS ALFÁTICOS SE CONOCEN DESDE HACE CIENTOS DE AÑOS Y TIENEN NOMBRES COMUNES QUE REFLEJAN SUS FUENTES HISTÓRICAS.
 - EL ÁCIDO FÓRMICO SE EXTRAHE DE LAS HORMIGAS (FORMICA EN LATIN).
 - EL ÁCIDO ACÉTICO SE AISLO DEL VINAGRE (DEL LATÍN ACETUM, AGRIO).
 - EL ÁCIDO PROPÍONICO (DEL GRIEGO PROTOS PION, PRIMERA GRASA).
 - EL ÁCIDO BUTIRICO SE OBTIENE POR OXIDACIÓN DEL BUTIRALDEHÍDO QUE SE ENCUENTRA EN LA MANTEQUILLA (BUTYRUM EN LATÍN).
- EN LA TABLA MOSTRADA A CONTINUACIÓN SE DAN NOMBRES Y PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNOS ACIDOS CARBOXÍLICOS.
- EN LOS NOMBRES COMUNES, LAS POSICIONES DE LOS SUSTITUYENTES SE INDICAN CON LETRAS GRIEGAS. LA ASIGNACIÓN DE LETRAS COMIENZA EN EL ÁTOMO DE CARBONO ADYACENTE AL CARBONO CARBONÍLICO.



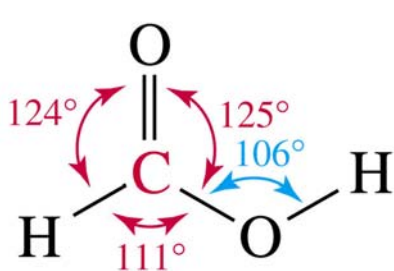
NOMBRES Y PROPIEDADES FÍSICAS DE ALGUNOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

Nombres IUPAC	Nombre común	Fórmula	P. f. (°C)	P. eb. (°C)	Solubilidad (g/100 g H ₂ O)
metanoico*	fórmico	HCOOH	8	101	∞ (miscible)
etanoico*	acético	CH ₃ COOH	17	118	∞
propanoico	propiónico	CH ₃ CH ₂ COOH	-21	141	∞
2-propenoico*	acrílico	H ₂ C=CH-COOH	14	141	∞
butanoico	butírico	CH ₃ (CH ₂) ₂ COOH	-6	163	∞
2-metilpropanoico	isobutírico	(CH ₃) ₂ CHCOOH	-46	155	23
trans-2-butenoico*	crotonico	CH ₃ -CH=CH-COOH	71	185	8.6
pentanoico	valérico	CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH	-34	186	3.7
3-metilbutanoico	isovalérico	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ COOH	-29	177	5
2,2-dimetilpropanoico	pivalico	(CH ₃) ₃ C-COOH	35	164	2.5
hexanoico	caproico	CH ₃ (CH ₂) ₄ COOH	-4	206	1.0
octanoico	caprílico	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	16	240	0.7
decanoico	caprílico	CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	31	269	0.2
dodecanoico	láurico	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COOH	44		i
tetradecanoico	mirístico	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	54		i
hexadecanoico	palmitico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	63		i
octadecanoico	estearico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	72		i
cis-9-octadecenoico*	oléico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	16		i
cis,cis-9,12-octadecadienoico*	linolítico	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₅ COOH	-5		i
ciclohexanocarboxílico		c-C ₆ H ₁₁ COOH	31	233	0.2
benzoico	benzoico	C ₆ H ₅ -COOH	122	249	0.3
2-metilbenzoico	o-tolúico	o-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	106	259	0.1
3-metilbenzoico	m-tolúico	m-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	112	263	0.1
4-metilbenzoico	p-tolúico	p-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	180	275	0.03

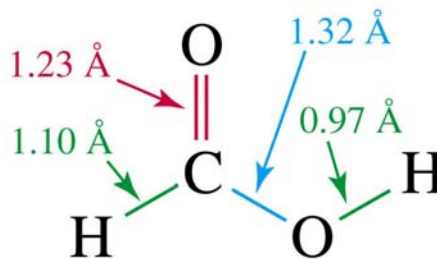
ASPECTOS ESTRUCTURALES DEL ÁCIDO FÓRMICO.-

- LA MOLÉCULA ES APROXIMADAMENTE PLANAR.
- EL CARBONO CARBONILICO HIBRIDIZADO SP² ES PLANAR CON ÁNGULOS CERCANAMENTE TRIGONAL.
- EL ENLACE O-H TAMBIÉN EN EL PLANO, ECLIPSADO CON EL ENLACE C=O.
- EL OXIGENO SP³ TIENE UN ÁNGULO C-O-H DE 106°.

→ PALABRAS CLASES: ÁCIDO FORMICO.



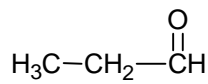
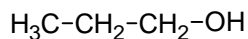
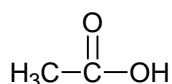
bond angles



bond lengths

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y DERIVADOS.**PROPIEDADES FISICAS**

- LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS HIERVEN A TEMPERATURAS MUY SUPERIORES QUE LOS ALCOHOLES, CETONAS O ALDEHIDOS DE PESOS MOLECULARES SEMEJANTES.
- POR EJEMPLO, EL ÁCIDO ACÉTICO (PM 60) HIERVE A 118°C, EL 1-PROPANOL (PM 60) HIERVE A 97°C Y EL PROPIONALDEHIDO (PM 58) HIERVE A 49°C.



1-PROPANOL,

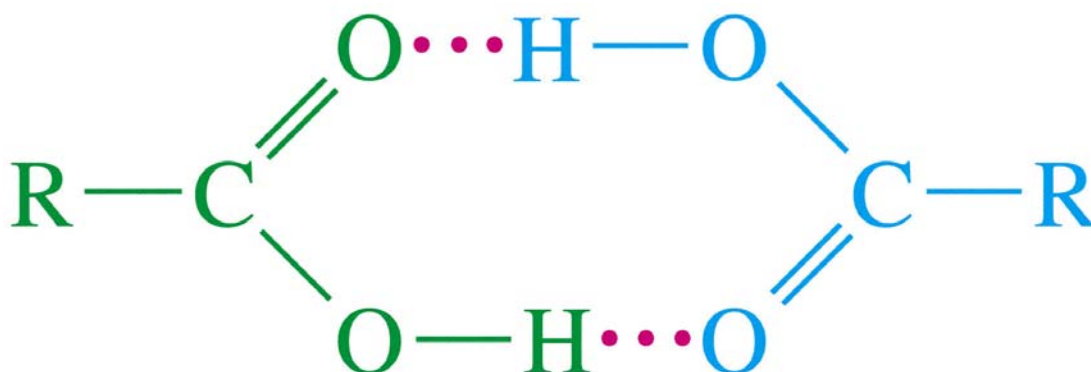
PROPIONALDEHIDO,

P.E. 97°C

P.E. 49°C

- EL PUNTO DE EBULLICIÓN ALTO DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS RESULTA DE LA FORMACIÓN DE UN DIMERO ESTABLE FORMADO POR ENLACES DE HIDRÓGENOS.
- ESTE DIMERO CONTIENE UN ANILLO DE OCHO-MIEMBROS UNIDO POR DOS ENLACES DE HIDRÓGENOS QUE DUPLICA EFECTIVAMENTE EL PESO MOLECULAR DE DEJAN LA FASE LIQUIDA.
- SE REQUIERE MAYOR TEMPERATURA PARA ROMPER LOS ENLACES DE HIDRÓGENOS Y VAPORIZAR EL ÁCIDO.

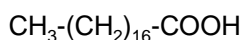
→ PALABRAS CLAVES: DIMERO.



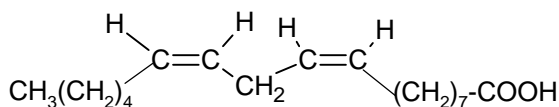
hydrogen-bonded acid dimer

PUNTOS DE FUSIÓN

- LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS QUE CONTIENEN MÁS DE OCHO ÁTOMOS DE CARBONO POR LO GENERAL SON SÓLIDOS.
- LA PRESENCIA DE DOBLE ENLACES (ESPECIALMENTE DOBLES ENLACES CIS) EN UNA CADENA LARGA IMPIDE LA FORMACIÓN DE UNA RED CRISTALINA ESTABLE, LO QUE OCASIONA UN PUNTO DE FUSIÓN BAJOS.
- POR EJEMPLO, TANTO EL ÁCIDO ESTEÁRICO (ÁCIDO OCTADECANOICO) COMO EL ÁCIDO LINOLÉICO (CIS, CIS-9.12-OCTADECANOICO) TIENEN 18 ÁTOMOS DE CARBONO, PERO EL ÁCIDO ESTEÁRICO FUNDE A 70°C Y EL LINOLÉICO A -5°C.



ÁCIDO ESTEÁRICO, P.F. 70°C

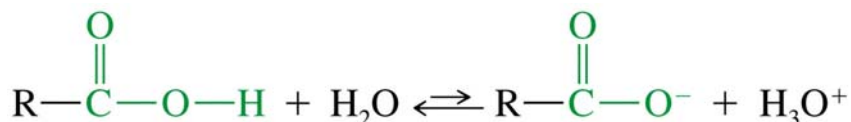


ÁCIDO LINOLÉICO, P.F. -5°C

- LOS PUNTOS DE FUSIÓN DE LOS ÁCIDOS DICARBOXILICOS SON MUY ALTOS.
- TENIENDO DOS CARBOXILOS POR MOLÉCULAS LAS FUERZAS DE LOS PUENTES DE HIDROGENO SON ESPECIALMENTE FUERTES EN ESTAS MOLÉCULAS.

ACIDEZ DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS

- UN ÁCIDO CARBOXILICO PUEDE DISOCIARSE EN AGUA PARA DAR UN PROTÓN Y UN ION CARBOXILATO.
 - LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO K_a PARA ESTA REACCIÓN ES LLAMADA CONSTANTE DE DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO O CONSTANTE DE ACIDEZ.
- **PALABRAS CLAVES:** CONSTANTE DE EQUILIBRIO, CONSTANTE DE DISOCIACIÓN-ÁCIDA, ION CARBOXILATO.



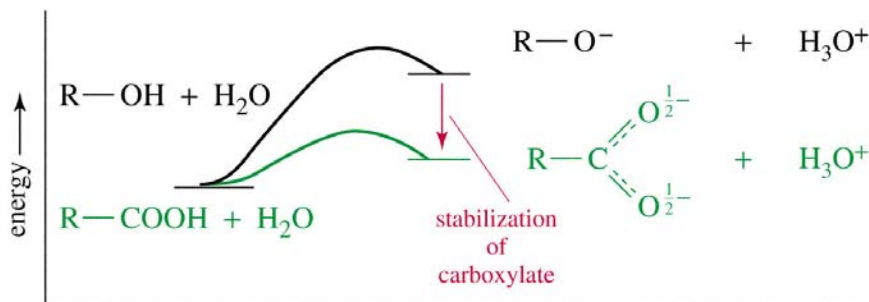
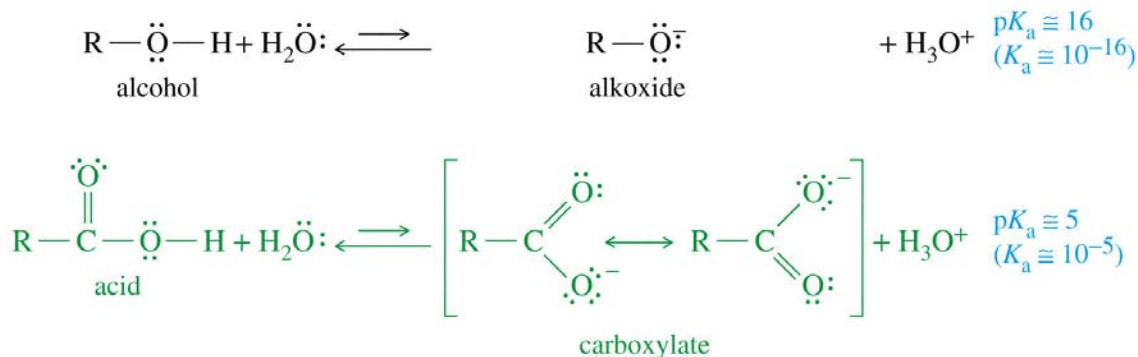
$$K_a = \frac{[\text{R}-\text{CO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{R}-\text{CO}_2\text{H}]}$$

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

- LOS VALORES DE pKa SON DE APROXIMADAMENTE 5 ($K_a = 10^{-5}$) PARA LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS SIMPLS.
- POR EJEMPLO EL ÁCIDO ACÉTICO TIENE UN pKa DE 4,7 ($K_a = 1,8 \times 10^{-5}$).
- AUNQUE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS NO SON TAN FUERTES COMO LOS ÁCIDOS MINERALES SON MUCHOS MÁS ÁCIDOS QUE OTROS GRUPOS FUNCIONALES.
- LOS ALCOHOLES TIENEN pKa ENTRE 16 Y 18. EL ÁCIDO ACÉTICO ES APROXIMADAMENTE 10^{11} VECES MÁS ÁCIDO QUE LOS ALCOHOLES MÁS ÁCIDOS.

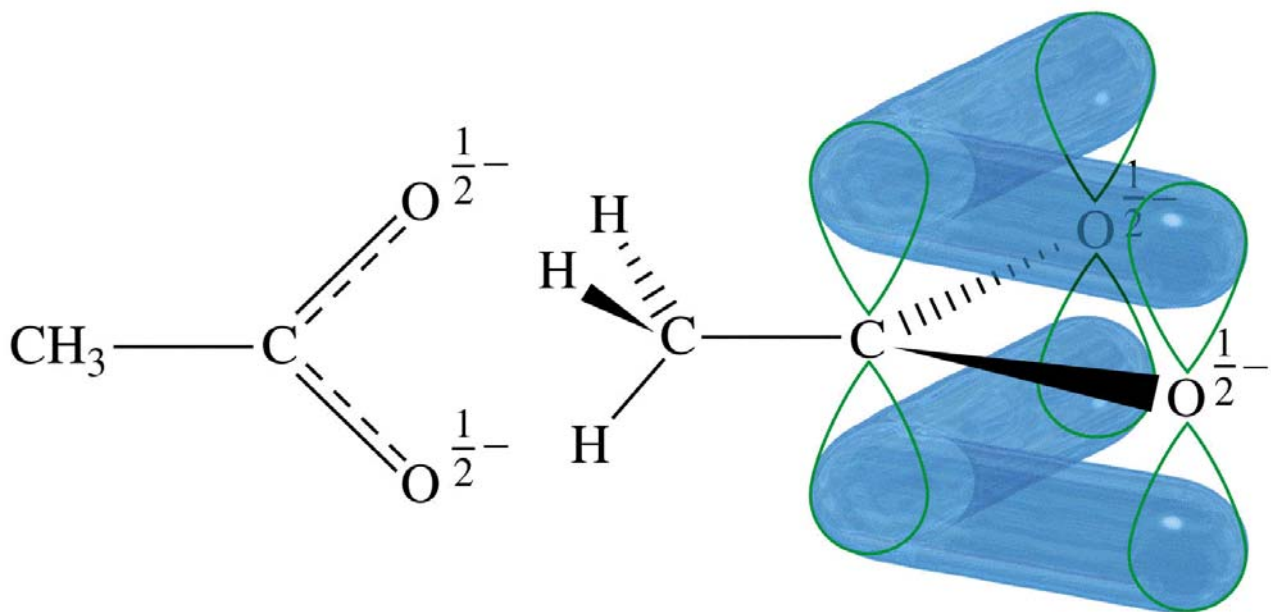
DIAGRAMA DE ENERGÍA DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS Y ALCOHOLES

- LOS ÁCIDOS CARBOXILICO SON MAS ACÍDICOS QUE LOS ALCOHOLES PORQUE LOS IONES CARBOXILATOS SON MÁS ESTABLES QUE LOS IONES ALCOXIDOS.
 - LOS IONES CARBOXILATOS TIENE LA CARGA NEGATIVA DELOCALIZADA SOBRE SUS DOS OXIGENOS.
- PALABRAS CLAVES: ION CARBOXILATO, ION ALCOXIDO.



ION ACETATO

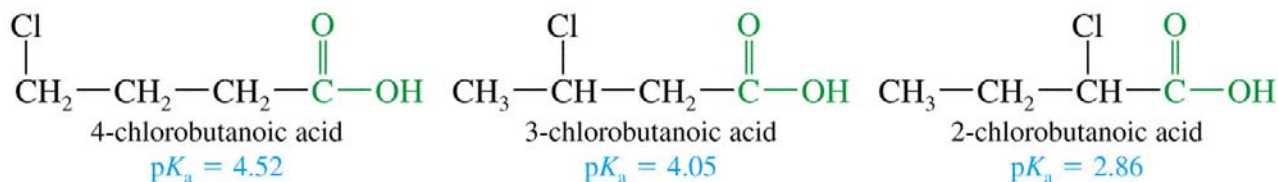
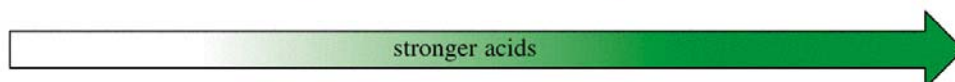
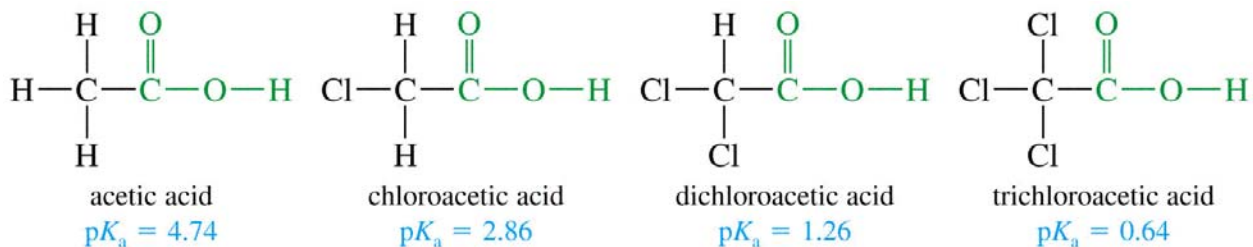
- SE PUEDE VISUALIZAR EL ION CARBOXILATO COMO UN HIBRIDO DE RESONANCIA O COMO UN SISTEMA CONJUGADO DE TRES ORBITALES p QUE CONTIENEN CUATRO ELECTRONES.
 - SI EL SI EL ÁTOMO DE CARBONO Y LOS DOS DE OXIGENO ESTAN HIBRIDIZADOS sp^2 , CADA UNO DE ELLOS TIENE UN ORBITAL p NO HIBRIDIZADO.
 - LA FIGURA MUESTRA LA ESTRUCTURA DEL ION ACETATO. CADA ENLACE C-O TIENE UN ORDEN DE ENLACE DE $3/2$, DE UN ENLACE σ Y MEDIO ENLACE π .
 - CADA ÁTOMO DE OXIGENO TIENE LA MITAD DE LA CARGA NEGATIVA EN EL ION ACETATO.
 - LA DESLOCALIZACIÓN DE LA CARGA NEGATIVA SOBRE LOS DOS OXIGENOS HACE AL ION ACETATO MÁS ESTABLE QUE EL ION METOXIDO.
- PALABRAS CLAVES: ION ACETATO, DESLOCALIZACIÓN.



EFFECTO DEL SUSTITUYENTE SOBRE LA ÁCIDEZ DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS

- UN SUSTITUYENTE QUE ESTABLECE AL ION CARBOXILATO CON CARGA NEGATIVA, AUMENTA LA DISOCIACIÓN Y PRODUCE UN ÁCIDO MÁS FUERTE.
- DE ESTE MODO LOS ÁTOMOS ELECTRONEGATIVOS AUMENTAN LA FUERZA DE UN ÁCIDO.
- LA MAGNITUD DEL EFECTO DE UN SUSTITUYENTE DEPENDE DE LA DISTANCIA AL GRUPO CARBOXILICO.
- ESTE EFECTO INDUCTIVO PUEDE SER MUY GRANDE SI ESTÁN PRESENTES UNO O MÁS GRUPOS QUE ATRAEN ELECTRONES EN EL ÁTOMO DE CARBONO α .
- ENTRE MÁS ALEJADO ESTEN LOS SUSTITUYENTE DEL GRUPO CERBOXILICO MENOR SERÁ SU EFECTO INDUCTIVO.

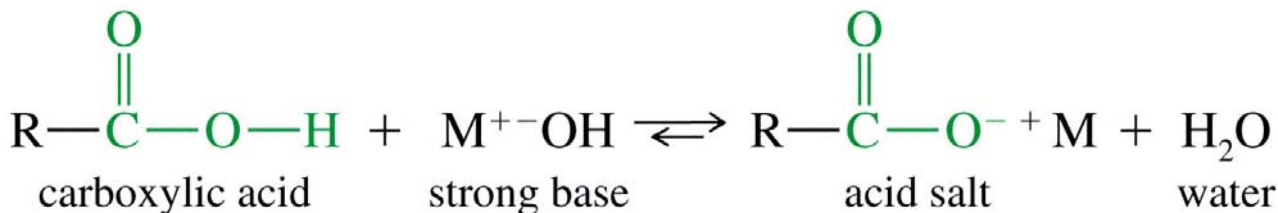
→ PALABRAS CLAVES: FUERZA DE ÁCIDEZ, EFECTO INDUCTIVO.



SALES DE ÁCIDOS CARBOXILICOS

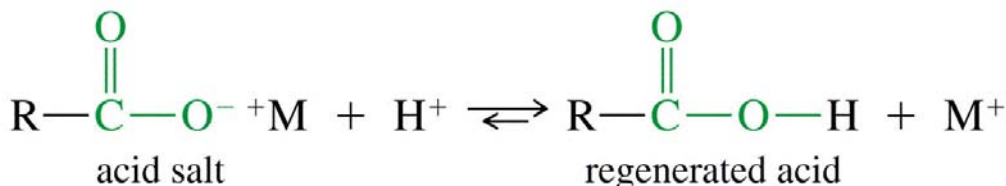
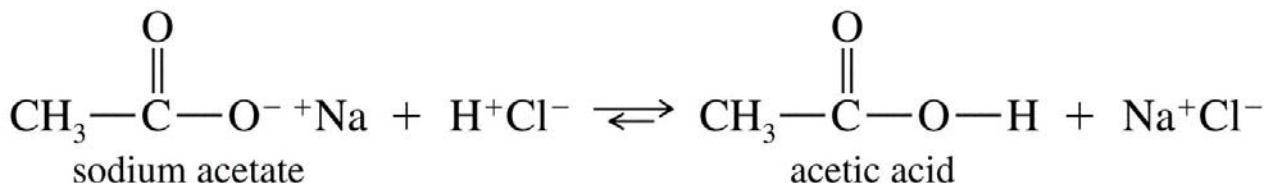
DESPROTONACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXILICOS

- UNA BASE FUERTE PUEDE DESPROTONAR COMPLETAMENTE UN ÁCIDO CARBOXILICO.
 - LOS PRODUCTOS SON UN ION CARBOXILATO, EL CATION QUE QUEDA DE LA BASE Y AGUA.
 - LA COMBINACIÓN DE UN ION CARBOXILATO Y UN CATION ES UNA SAL DE UN ÁCIDO CARBOXILICO.
 - EL HIDROXIDO DE SODIO ES COMUNMENTE USADO PARA DESPROTONAR ÁCIDOS CARBOXILICOS.
- PALABRAS CLAVES: ION CARBOXILATOS, SAL DE UN ÁCIDO CARBOXILICO.



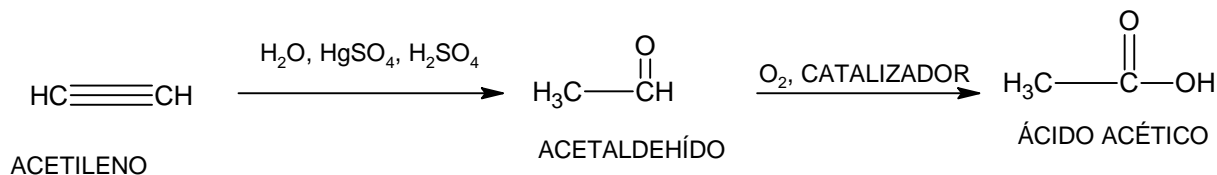
PROTONACIÓN DE SALES DE ÁCIDOS CARBOXILICOS

- YA QUE LOS ÁCIDOS MINERALES SON MÁS FUERTES QUE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS, ADICIÓN DE UN ÁCIDO MINERAL .CONVIERTE LA SAL DE UN ÁCIDO CARBOXILICO DE VUELTA EN EL ÁCIDO CARBOXILICO ORIGINAL.
 - EL HCl ES USADO COMÚNMENTE PARA LA PROTONACIÓN.
- PALABRAS CLAVES: ÁCIDOS MINERALES, PROTONACIÓN.

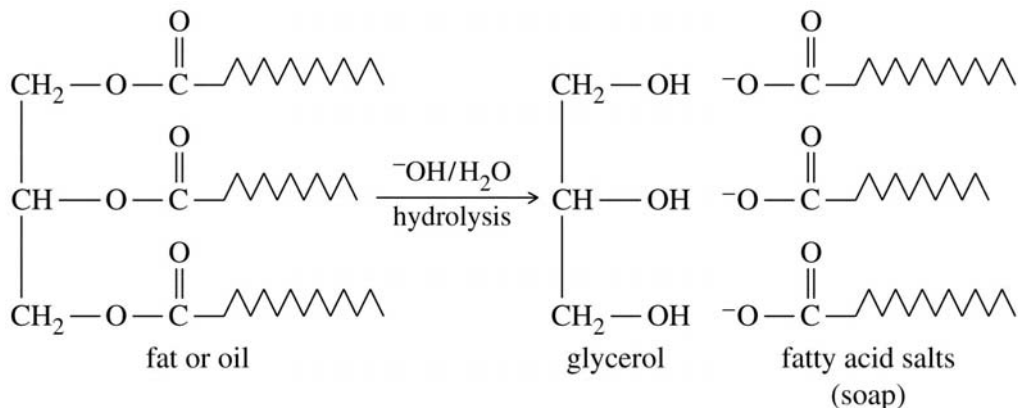
*Example*

APLICACIONES DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS.-

- EL ÁCIDO CARBOXILICO COMERCIAL MÁS IMPORTANTE ES EL ÁCIDO ACÉTICO.
- EL VINAGRE ES UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE ÁCIDO ACÉTICO AL 5%, QUE SE USA EN MULTITUD DE ALIMENTOS.
- SE PRODUCE POR FERMENTACIÓN DE AZÚCARES Y ALMIDONES.
- EN 1991, LA CAPACIDAD DE PRODUCCIÓN MUNDIAL ERA DE $5,4 \times 10^6$ TM/AÑO DE LAS CUALES 1,6: 1,5 Y $0,61 \times 10^6$ TM/AÑOS SE PRODUCIAN EN EE.UU., EUROPA Y JAPON. ESTAS CIFRAS SE REFIERAN AL ÁCIDO ACÉTICO SINTETICO.
- LA MAYOR PARTE DEL ÁCIDO ACÉTICO INDUSTRIAL SE OBTIENE A PARTIR DEL ACETILENO.

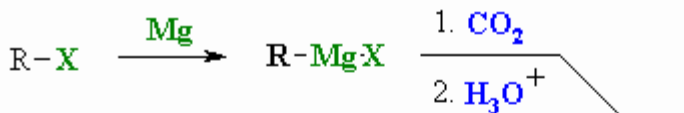
**HIDROLIXIS DE GRASAS Y ACEITES.-**

- LA HIDROLISIS DE UNA GRASA O UN ACEITE DA UNA MEZCLA DE LA SALES DE LAS CADENAS DE LOS ÁCIDOS GRASOS (CADENAS CON NÚMERO PAR DE CARBONO QUE VAN DE C6 A C18).
 - UNA GRASA ANIMAL CONTIENE PRINCIPALMENTE ACIDOS GRASOS SATURADOS, MIENTRAS QUE LA MAYORIA DE LOS ACEITE VEGETALES SON POLIINSATURADOS.
 - LA HIDROLISIS DE GRASA Y ACEITES PRODUCEN JABONES.
 - REACCIÓN DE IMPORTANCIA EN LA OBTENCIÓN DE BIOCMBUSTIBLES A PARTIR DE ACEITES VEGETALES.
- **PALABRAS CLAVES: ACIDOS GRASOS, ACIDOS GRASOS SATURADOS, ACETES POLIINSATURADOS.**

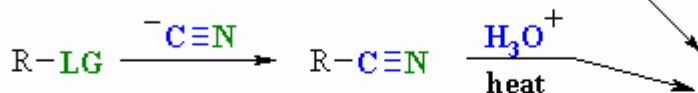


RESUMEN DEL CAREY: ACIDOS CARBOXILICOS**Preparations of Carboxylic Acids
(overview)**

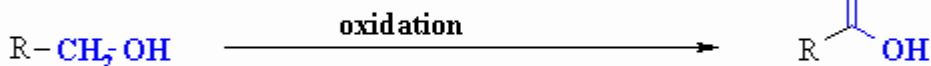
- Carbonation of Grignards



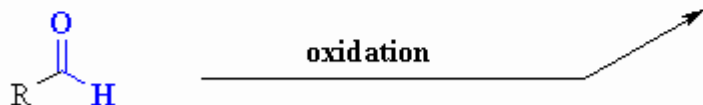
- Hydrolysis of Nitriles



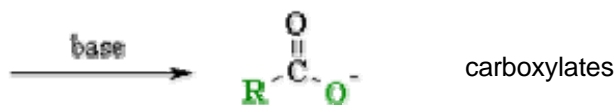
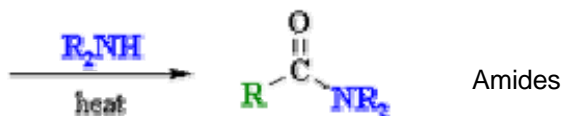
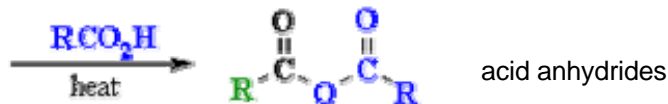
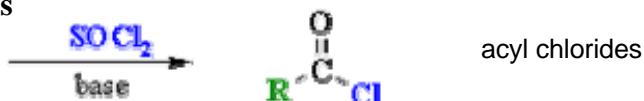
- Oxidation of 1° Alcohols



- Oxidation of Aldehydes

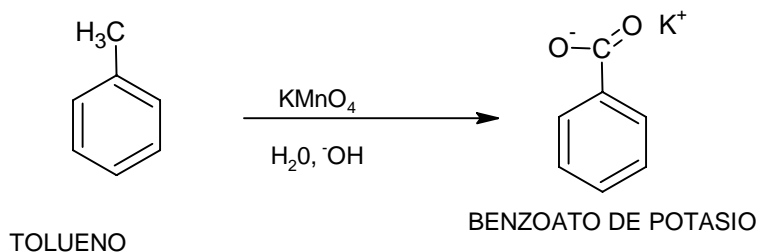


- Oxidation of Alkyl Benzenes

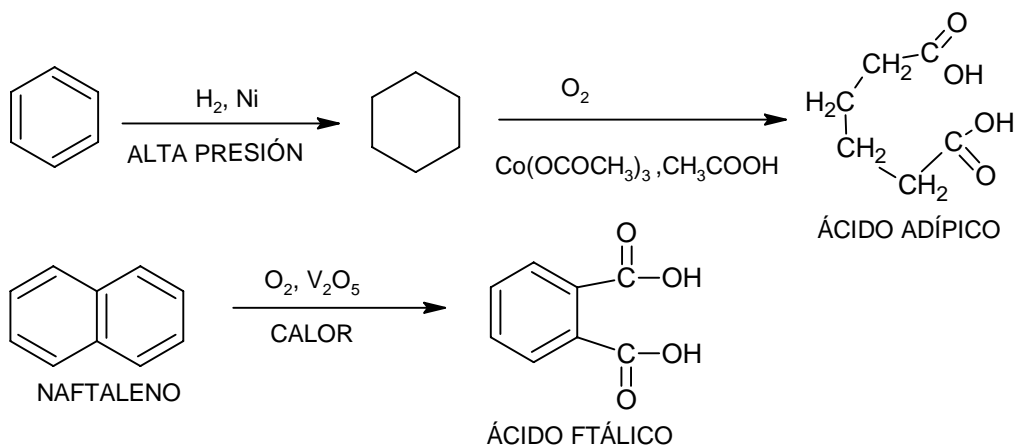
**Preparation of Carboxylic Acid Derivatives**

APLICACIONES DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS, continuación.

- EL ÁCIDO BENZOICO SE USA COMO INGREDIENTE EN MEDICINA, CONSERVADOR DE ALIMENTOS Y MATERIA PRIMA PARA SÍNTESIS.
- EL ÁCIDO BENZOICO SE PUEDE PRODUCIR POR OXIDACIÓN DE TOLUENO CON PERMANGANATO DE POTASIO:



- LOS DIACIDOS MÁS IMPORTANTE COMERCIALMENTE SON EL ÁCIDO ADÍPICO (ÁCIDO HEXANODIOICO) Y EL ÁCIDO FTÁLICO (ÁCIDO 1,2-BENCENODIOICO).
- EL ÁCIDO ADÍPICO SE USA EN LA FABRICACIÓN DE NYLON 66.
- EL ÁCIDO FTÁLICO SE USA EN LA FABRICACIÓN DE LOS POLIÉSTERES.

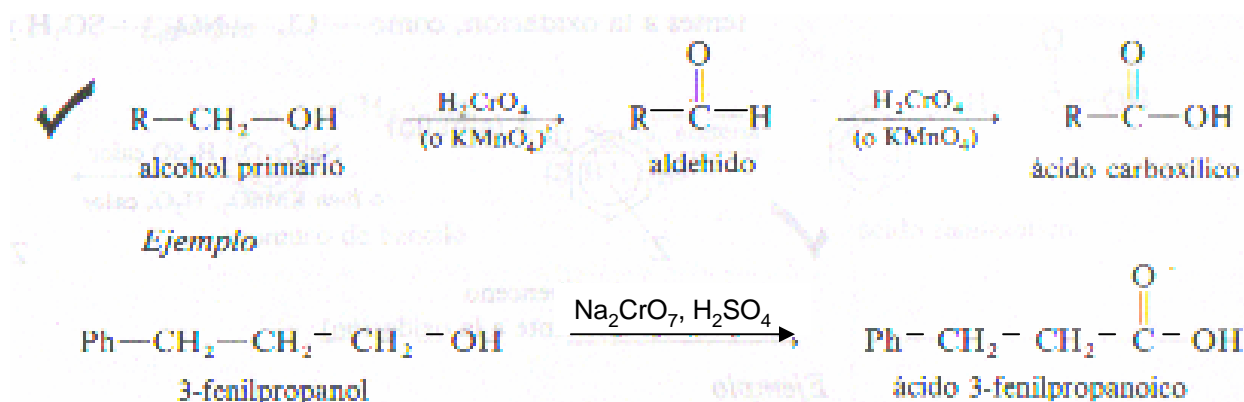


SINTESIS DE LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.-

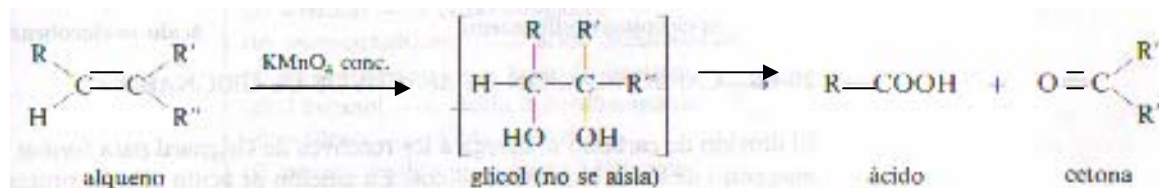
● SE HAN VISTO TRES MÉTODOS PARA LA PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS:

- OXIDACIÓN DE ALCOHOLES Y ALDEHÍDOS
- RUPTURA OXIDATIVAS DE ALQUENOS Y ALQUINOS.
- OXIDACIÓN DE LATERAL DE ALQUILBENCENOS.

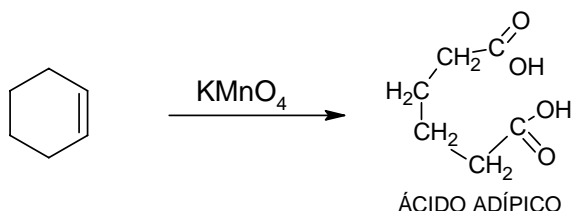
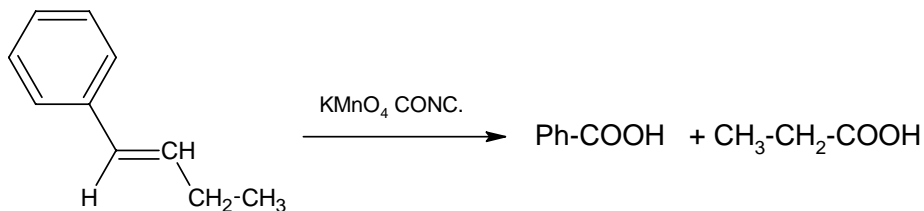
● LOS ALCOHOLES O ALDEHIDOS PRIMARIOS SE OXIDAN NORMALMENTE PARA PRODUCIR LOS ÁCIDOS EMPLEANDO ÁCIDO CRÓMICO (H_2CrO_4 , FORMADO A PARTIR DE $Na_2Cr_2O_7$ Y H_2SO_4). EL PERMANGANATO DE POTASIO SE EMPLEA EN OCASIONES CON MENORES RENDIMIENTOS.



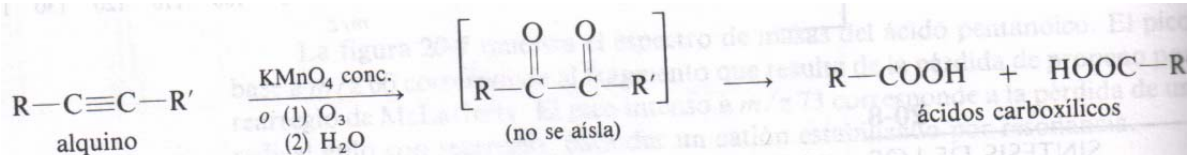
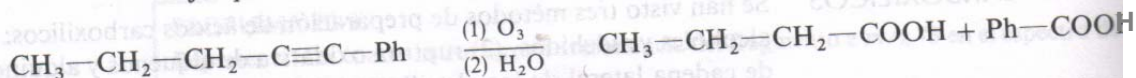
● EL $KMnO_4$ DISLUIDO Y FRIO REACCIONA CON LOS ALQUENOS PARA DAR GLICOL. SOLUCIONES CALIENTES Y CONCENTRADAS DE $KMnO_4$ OXIDAN MÁS LOS GLICOL, ROMPIENDO EL ENLACE CARBONO-CARBONO CENTRAL. DEPENDIENDO DE LA SUSTITUCIÓN DEL DOBLE ENLACE ORIGINAL, SE PODRÁN OBTENER CETONAS O ÁCIDOS.



●EJEMPLOS:

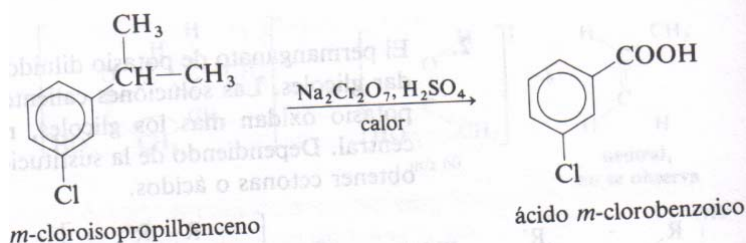
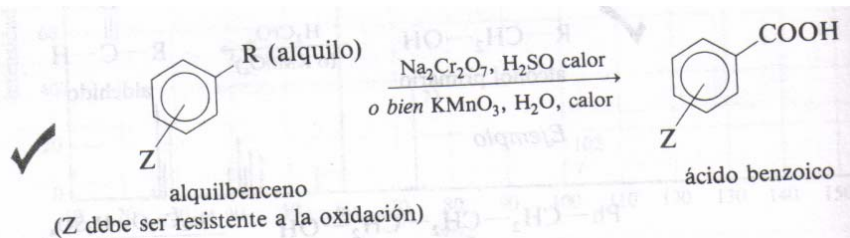


- LA OZONÓLISIS O UNA COMBINACIÓN VIGOROSA CON PERMANGANATO ROMPE EL TRIPLE ENLACE DE LOS ALQUINOS DANDO ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.

*Ejemplo*

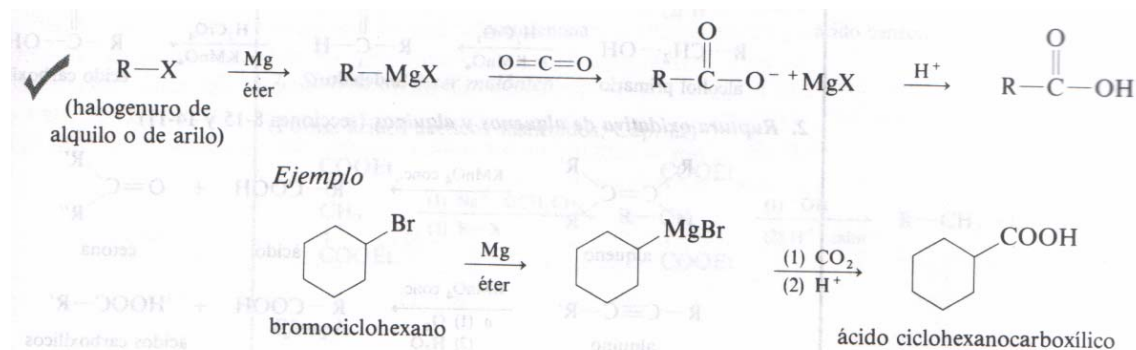
- LAS CADENAS LATERALES DE LOS ALQUILBENCENOS SE OXIDAN A DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO POR TRATAMIENTO CON ÁCIDO CRÓMICO CALIENTE O KMnO_4 .

- COMO SE TRATA DE CONDICIONES FUERTES DE REACCIÓN SÓLO SE UTILIZA PARA OBTENER DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO SIN GRUPOS FUNCIONALES OXIDABLES (-Cl, - NO_2 , - SO_3H Y -COOH).



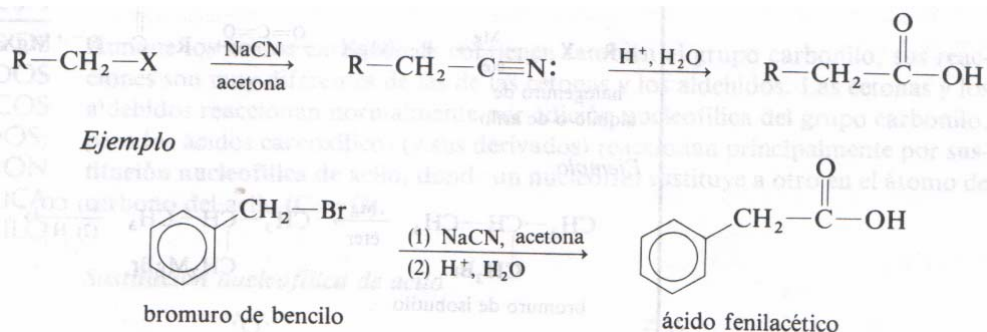
CARBOXILACIÓN DE REACTIVOS DE GRIGNARD

- EL DIOXIDO DE CARBONO SE AGREGA A LOS REACTIVOS DE GRIGNARD PARA FORMAR LAS SALES DE MAGNESIO DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS.
- LA ADICIÓN DE ÁCIDO DISLUIDO PROTONA LA SALES DE MAGNESIO PARA DAR ÁCIDOS CARBOXÍLICOS.



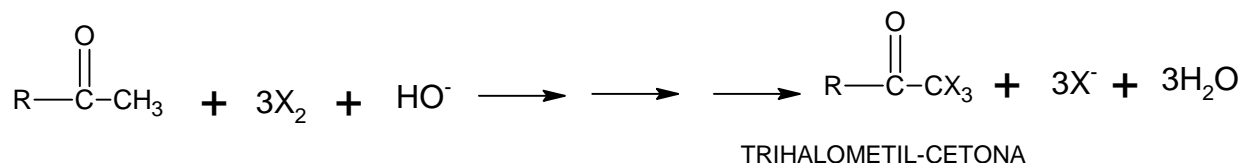
FORMACIÓN E HIDRÓLISIS DE NITRILOS

- OTRA MANERA DE CONVERTIR UN HALURO (O TOSILATO) DE ALQUILO EN ÁCIDO CARBOXÍLICO CON UN ÁTOMO DE CARBONO ADICIONAL ES DESPLAZAR AL HALURO CON CIANURO DE SODIO.
- EL PRODUCTO ES UN NITRILO CON UN ÁTOMO DE CARBONO MÁS.
- LA HIDRÓLISIS ÁCIDA DEL NITRILO PRODUCE UN ÁCIDO CARBOXÍLICO MEDIANTE UN MECANISMO DESCRITO ANTERIORMENTE.
- ESTE MÉTODO SE LIMITA A LOS HALURSO Y TOSILATOS QUE SON BUENOS ELECTRÓFILOS SN₂: GENERALMENTE LOS PRIMARIOS NO IMPEDIDOS.



LA REACCIÓN DEL HALOFORMO.-

- PARA LA MAYOR PARTE DE LAS CETONAS, LA HALOGENACIÓN PROMOVIDA POR UNA BASE CONTINÚA HASTA QUE SE HALOGENA COMPLETAMENTE EL ÁTOMO DE CARBONO α .
- LAS METIL CETONAS TIENEN TRES PROTONES α . EN EL CARBONO DEL METIL Y PARTICIPAN EN LA HALOGENACIÓN TRES VECES PARA FORMAR LAS TRIHALOMETILCETONA..

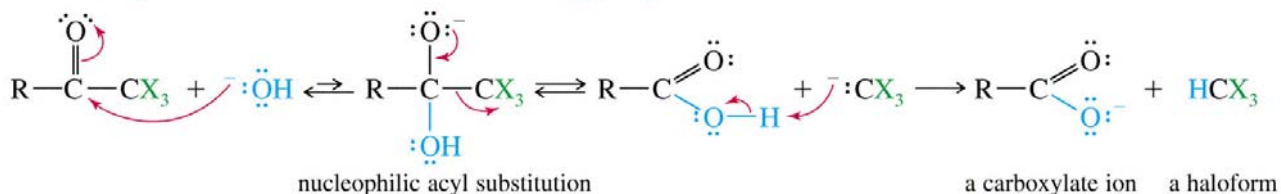
**MECANISMO DE LA FORMACIÓN DE HALOFORMO**

- LA TRIHALOMETILCETONA REACCIONA CON EL IÓN HIDROXILO PARA DAR UN ÁCIDO CARBOXILICO,
 - UN INTERCAMBIO RÁPIDO DE UN PROTÓN DA EL IÓN CARBOXILATO Y UN HALOFORMO. HIDROXIDOCUANDO UNA CETONA ES TRATADA CON UN HALOGENO Y BASE, SE PRODUCE UNA HALOGENACIÓN.
 - CUANDO SE USA CLORO, BROMO O IODO SE FORMA CLOROFORMO, BROMOFORMO ó IODOFORMO RESPECTIVAMENTE.
- **PALABRAS CLAVES:** TRIHALOMETIL CETONA, HALOFORMO, CLOROFORMO, BROMOFORMO, IODOFORMO.

Step 1: Addition of the nucleophile

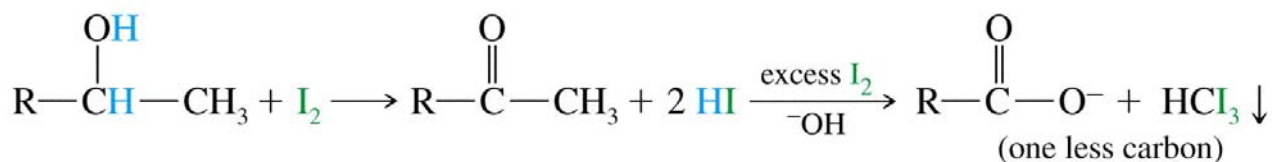
Step 2: Elimination of the leaving group

Step 3: Proton transfer



REACCIÓN DE IODOFORMO CON ALCOHOLES SECUNDARIOS.-

- DADO QUE EL YODO ES UN AGENTE OXIDANTE, UN ALCOHOL PUEDE DAR POSOTIVO LA PRUEBA DEL IODOFORMO, SI ES OXIDADO A METIL CETONA.
 - ASI, LA REACCIÓN DE IODOFORMO PUEDE ARREGLARSE PARA QUE UN ALCOHOL DE UN ÁCIDO CARBOXILICO CON UN CARBONO MENOS.
- **PALABRAS CLAVES: IODOFORMO.**

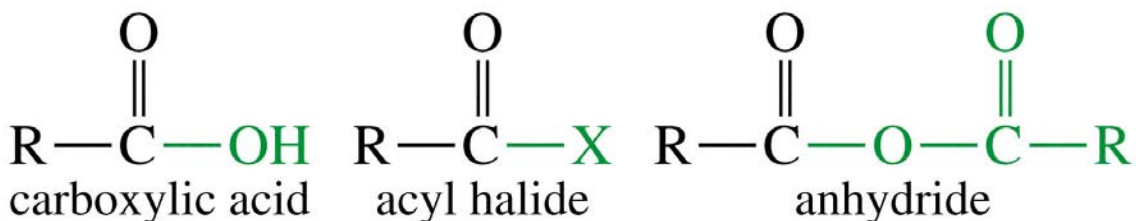
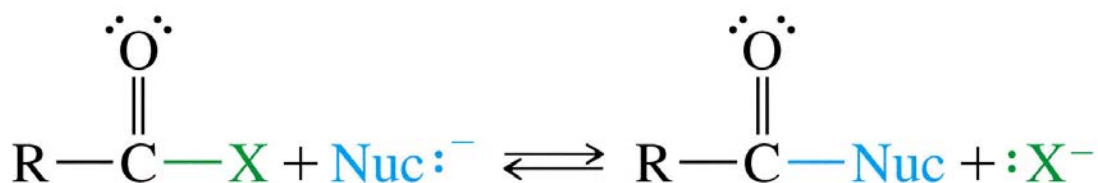


SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE ACILO.-

● LAS CETONAS Y ALDEHIDOS REACCIONAN COMUNMENTE POR ADICIÓN NUCLEOFÍLICA AL GRUPO CARBONILO, PERO LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS COMUNMENTE REACCIONAN POR SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DEL ACILO, DONDE UN NUCLEÓFILO ES REMPLAZADO POR OTRO SOBRE EL ÁTOMO DE CARBONO ACILO (C=O).

● DERIVADOS DE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS INCLUYEN HALUROS DE ACILO, ANHIDRIDOS, ESTERES Y AMIDAS.

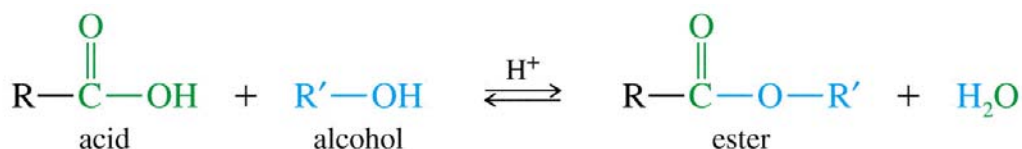
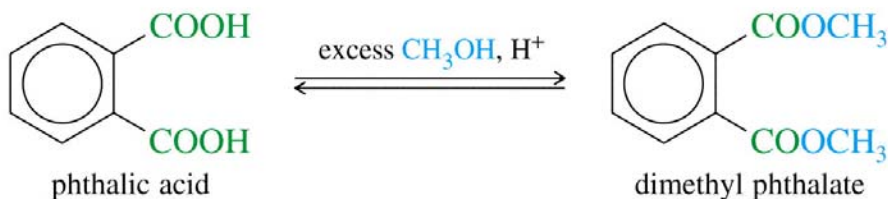
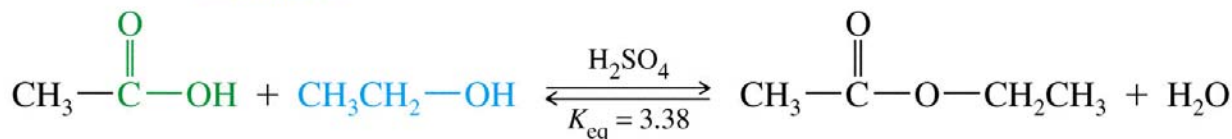
→ Palabras Claves: haluro de acilo, anhídridos, esterres, amidas, sustitución acilica.



ESTERIFICACIÓN DE FISHER.-

- LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SE CONVIERTEN DIRECTAMENTE A ESTERES VÍA ESTERIFICACIÓN DE FISHER, UNA SUSTITUCIÓN NUCLEOFILICA DE ACILO POR UN ALCOHOL
- LA REACCIÓN NETA ES REMPLAZO EN EL ÁCIDO DEL GRUPO -OH POR EL GRUPO -OR DEL ALCOHOL.
- SE REQUIERE CONDICIONES ÁCIDAS PARA LA ESTERIFICACIÓN.

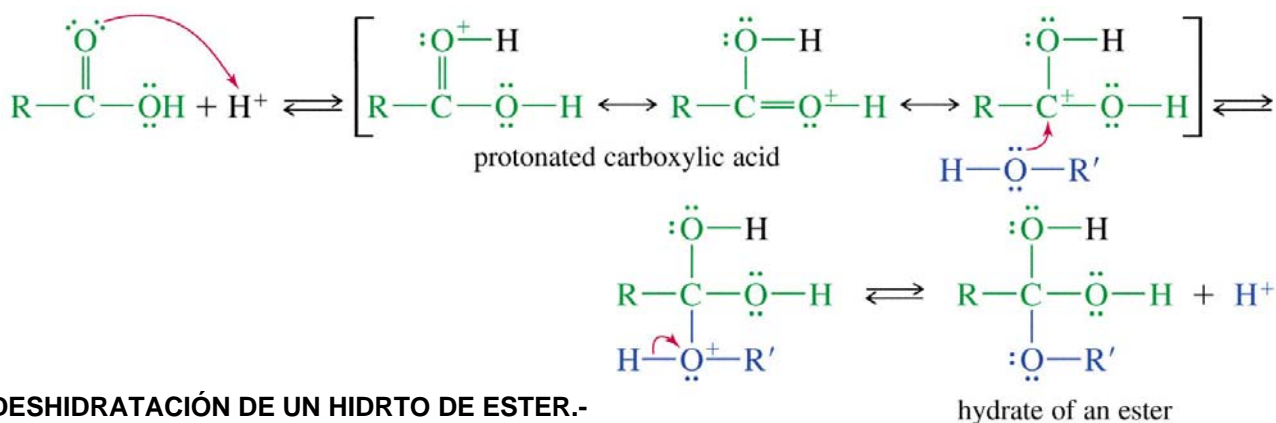
→ Palabras Claves: ESTERIFICACIÓN, SUSTITUCIÓN NUCLEOFILICA DE ACILO.

*Examples*

MECANISMO DE LA ESTERIFICACIÓN DE FISHER.-

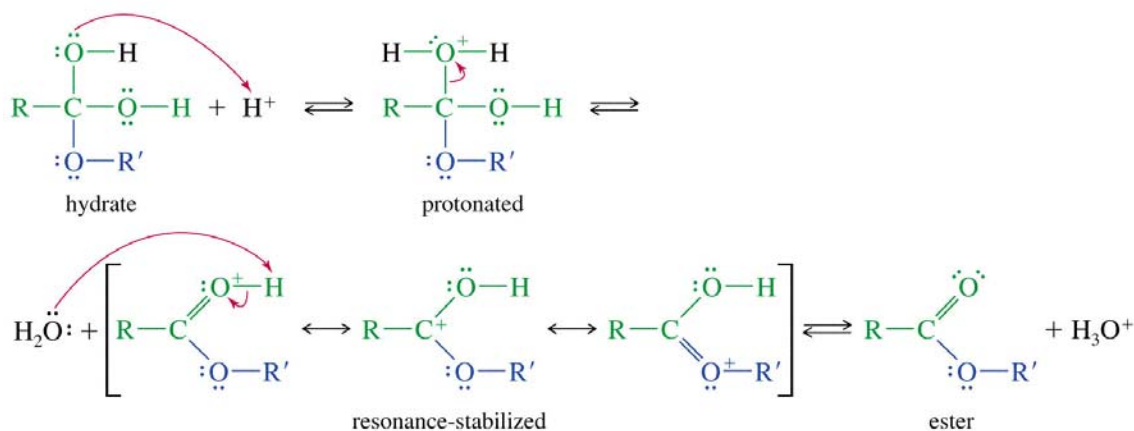
- LA PROTONACIÓN (CATALISIS ÁCIDA) DEL GRUPO CARBONILO ACTIVA EL ATAQUE NUCLEOFÍLICO.
- PERDIDA DE UN PROTÓN DA EL HIDRATO DE UN ESTER.
- LA PROTONACIÓN ES ESENCIAL DEBIDO A QUE EL GRUPO CARBONILO DE UN ÁCIDO CARBOXILICO NO ES SUFICIENTEMENTE ELECTÓFILICO PARA ESTE ATAQUE.

→ Palabras Claves: CATALISIS, ACTIVACIÓN, HIDRATOS DE UN ESTER.

**DESHIDRATACIÓN DE UN HIDRATO DE ESTER.-**

- LA PROTONACIÓN DE CUALQUIERA DE LOS GRUPOS HIDROXILICOS PERMITE SU SALIDA COMO AGUA, FORMANDO UN CATION ESTABILIZADO POR RESONANCIA.
- PERDIDA DE UN PROTÓN DESDE EL SEGUNDO GRUPO HIDROXILICO DA EL ESTER.

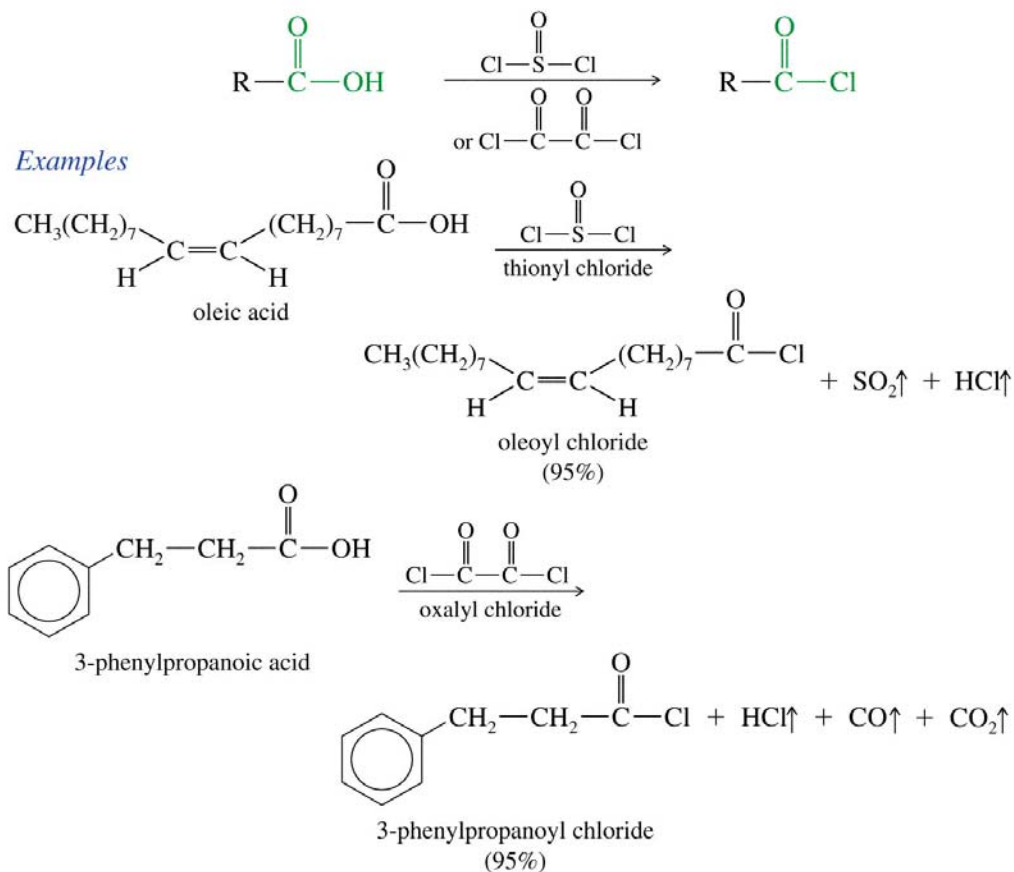
→ Palabras Claves: DESHIDRATACIÓN.



SISTESIS DE CLORUROS DE ÁCIDOS.-

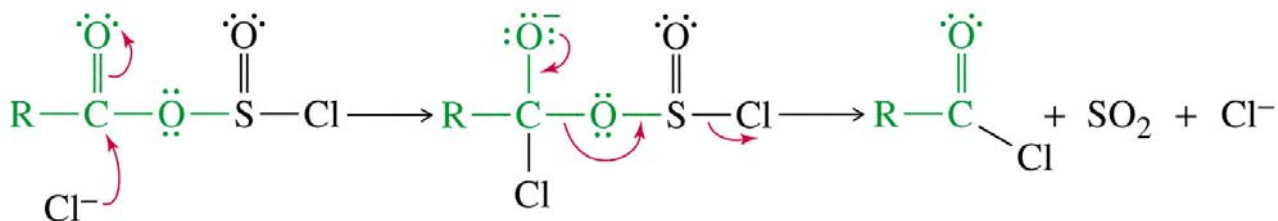
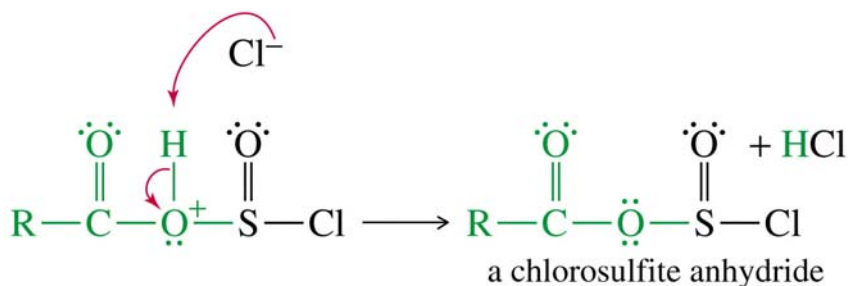
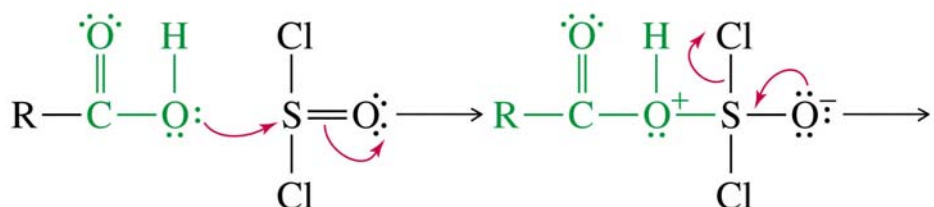
- LOS MEJORES REACTIVOS PARA CONVERTIR ÁCIDOS CARBOXILICOS A CLORUROS DE ÁCIDOS SON EL CLORURO DE TIONILO (SOCl_2) Y CLORURO DE OXALILO (COCl_2) DEBIDO A QUE ESTOS FORMAN PRODUCTOS GASEOSAS COMO PRODUCTOS SECUNDARIOS QUE NO CONTAMINAN EL PRODUCTO.
- LA REACCIÓN CON EL CLORURO DE TIONILO PRODUCE SO_2 MEINTRAS LA DEL CLORURO DE OXALILO PRODUCE HCl , CO Y CO_2 (TODOS GASEOSOS).

→ **Palabras Claves:** CLORURO DE TIONILO, CLORURO DE OXALILO.



MECANISMO DE LA FORMACIÓN DEL CLORURO DE ÁCIDOS-

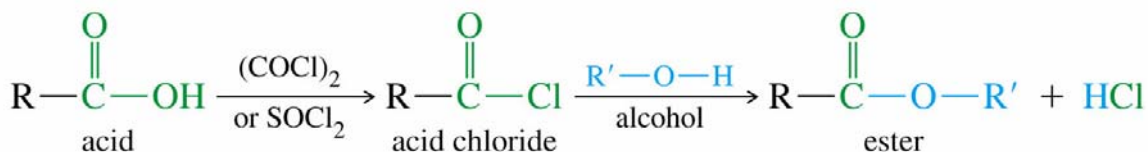
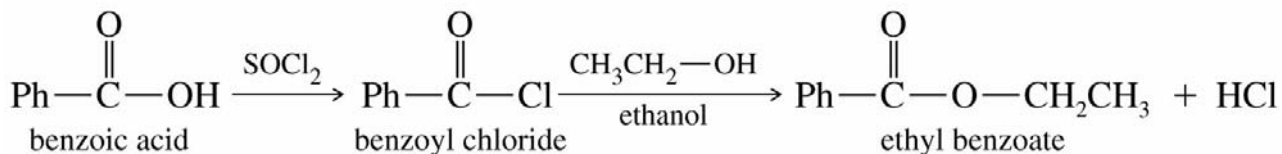
- CUALQUIERA DE LOS OXIGENOS DEL ÁCIDO PUEDE ATACAR EL AZUFRE ($\text{Cl}_2\text{S}=\text{O}$), REMPLAZANDO EL CLORURO VIA MECANISMO PARECIDO A UNA VERSIÓN DEL AZUFRE DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE ACILO.
 - EL PRODUCTO ES UN REACTIVO INTERESANTE, EL ANIDRIDOCLOROSULFÍTICO.
 - ESTE ANHÍDRIDO SUFRE SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DEL ACILO POR EL CLORURO PARA DAR EL CLORURO DEL ÁCIDO.
 - EL SO_2 Y UN CLORURO SON LOS PRODUCTOS SECUNDARIOS DE ESTA REACCIÓN
- PALABRAS CLAVES: ANHÍDRIDO CLOROSULFÍTICO, SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DEL ACILO .



ESTERIFICACIÓN DE UN CLORURO DE ÁCIDO.-

- ATAQUE DEL ALCOHOL AL ELECTRÓFILO DEL GRUPO CARBONILO DA UN INTERMEDIARIO TETRAHEDRAL.
- PERDIDA DE UN CLORURO Y DESPROTONACIÓN DA UN ESTER.
- ESTERIFICACIÓN DE UN CLORURO DE ACILO ES MÁS EFICIENTE QUE LA ESTERIFICACIÓN DE FISHER.

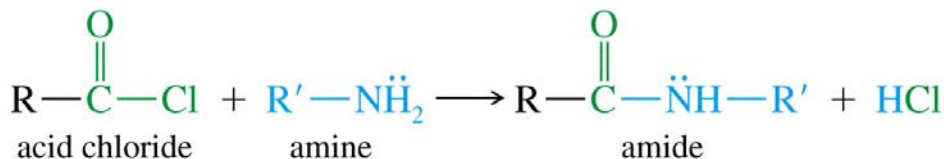
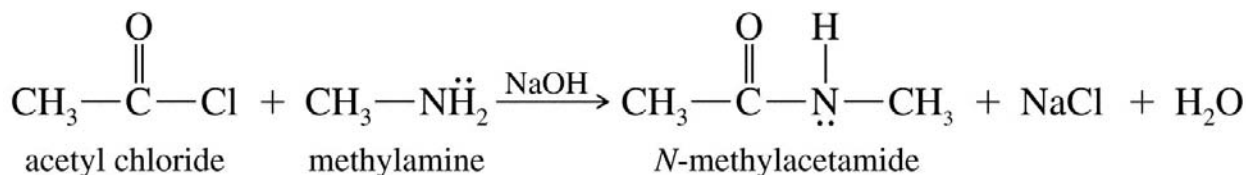
→PALABRAS CLAVES: INTERMEDIARIO TETRAHEDRAL.

*Example***SINTESIS DE AMIDAS.-**

- EL AMONIACO Y LAS AMINAS REACCIONAN CON LOS CLORUROS ÁCIDOS PARA DAR AMIDAS, TAMBIÉN A TRAVES DE UN MECANISMO ADICIÓN-ELIMINACIÓN DE LA SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DEL ACILO.

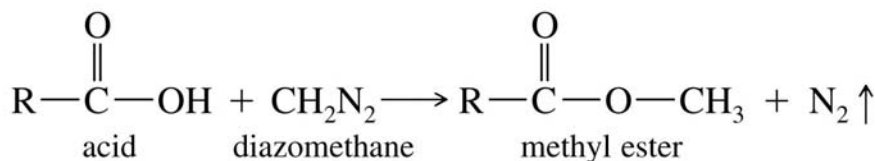
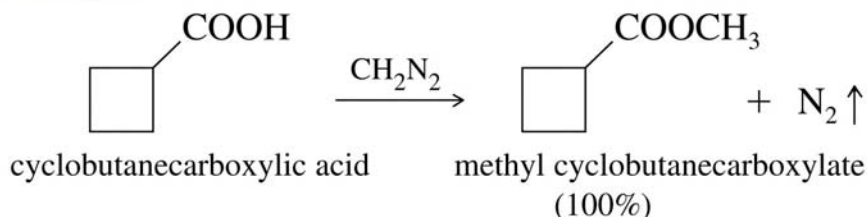
- DOS EQUIVALENTES DE AMINA SON NECESARIOS

→PALABRAS CLAVES: AMIDA.

*Example*

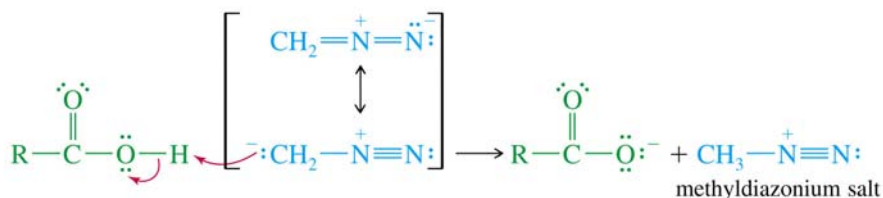
ESTERIFICACIÓN USANDO DIAZOMETANO.-

- LOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS PUEDEN CONVERTIRSE A SUS ESTERES METÍLICOS POR ADICIÓN DE UNA SOLUCIÓN ETÉREA DE DIAZOMETANO.
 - LA REACCIÓN USUALMENTE PRODUCE RENDIMIENTOS CUANTITATIVOS DEL ESTER.
 - EL PRODUCTO SECUNDARIO DE REACCIÓN ES NITRÓGENO.
- **PALABRAS CLAVES: DIAZOMETANO.**

*Example***MECANISMO DE ESTERIFICACIÓN DE DIAZOMETANO.-**

- LA REACCIÓN DE DIAZOMETANO PROBABLEMENTE INVOLUCRA LA TRANSFERENCIA DEL PROTÓN DE ÁCIDO, DANDO UNA SAL DE METILDIAZONIO.
- ESTA SAL DE METILDIAZONIO ES UN EXCELENTE AGENTE METILANTE CON PERDIDA DE NITRÓGENO COMO GRUPO SALIENTE.
- EL DIAZOMETANO ES EXPLOSIVO ASÍ QUE SU USO ESTA RESTRINGIDO A ESTERIFICACIÓN A ESCALA PEQUEÑA.

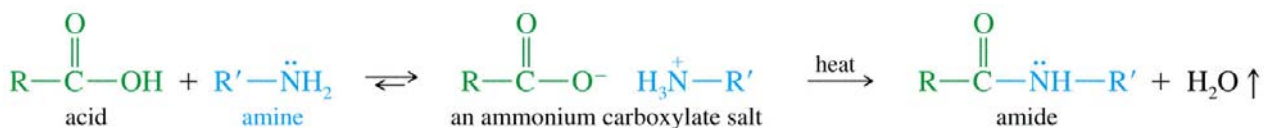
→ **PALABRAS CLAVES: DIAZOMETANO, SAL DE DIAZONIO.**

Step 1: Proton transfer*Step 2: Nucleophilic attack on the methyl group*

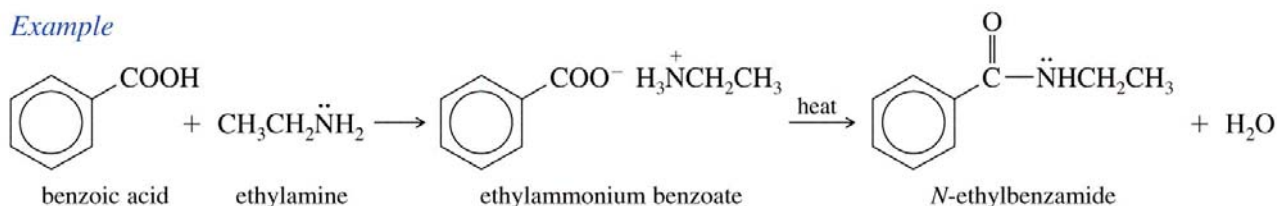
SINTESIS DIRECTA DE AMIDAS.-

- LA REACCIÓN INICIAL DE UN ÁCIDO CARBOXILICO CON UNA AMINA DA UNA SAL DE CARBOXILATO DE AMONIO.
- CALENTAMIENTO DE ESTA SAL CERCA DE LOS 100°C ELIMINA VAPOR DE AGUA Y FORMA LA AMIDA.
- ASÍ, LAS AMIDAS PUEDE SINTETIZARSE DIRECTAMENTE DESDE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS, AUNQUE VIA CLORURO DE ÁCIDO SON CONDICIONES MÁS SUAVES Y USUALMENTE CON MEJOR RENDIMIENTO.

→ PALABRAS CLAVES: SALES DE DEL CARBOXILATO DE AMONIO.

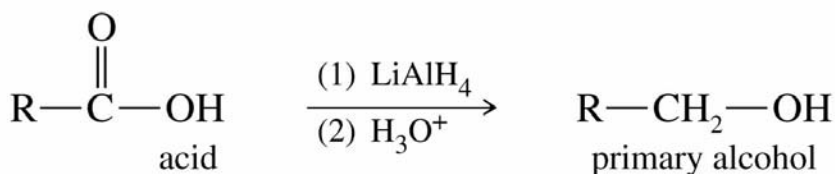


Example

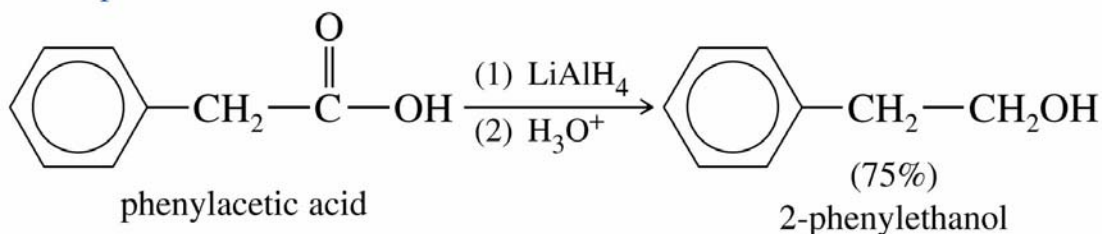
**REDUCCION DE ACIDOS CARBOXILICOS CON HIDRUROS DE LITIO Y ALUMINIO.-**

- EL HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO REDUCE LOS ÁCIDOS CARBOXILICOS A ALCOHOLES PRIMARIOS.
- LOS ALDEHIDOS INTERMEDIARIOS REACCIONAN MAS RÁPIDO CON EL AGENTE REDUCTOR QUE EL ÁCIDO CAQRBOXILICO.

→ PALABRAS CLAVES: HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.



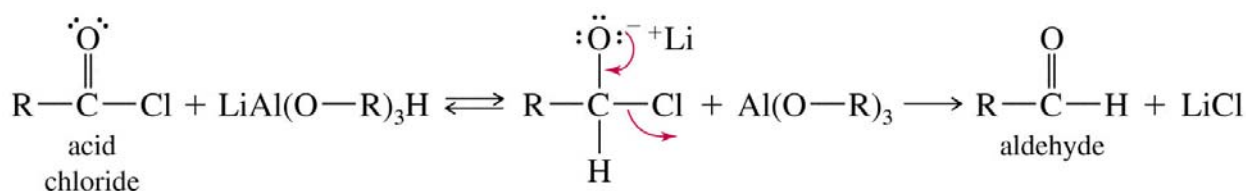
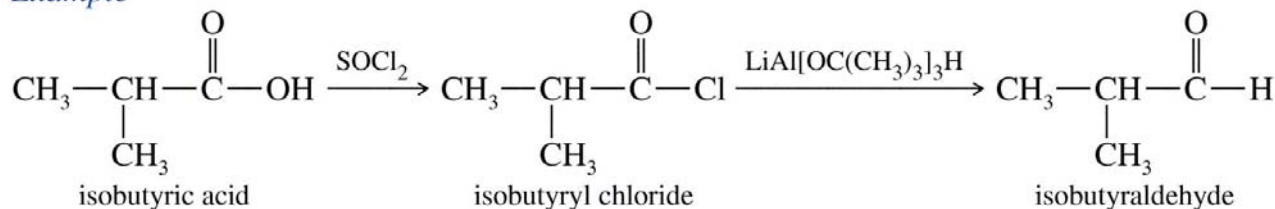
Example



REDUCCIÓN DE CLORURO DE ÁCIDO A ALDEHIDOS.-

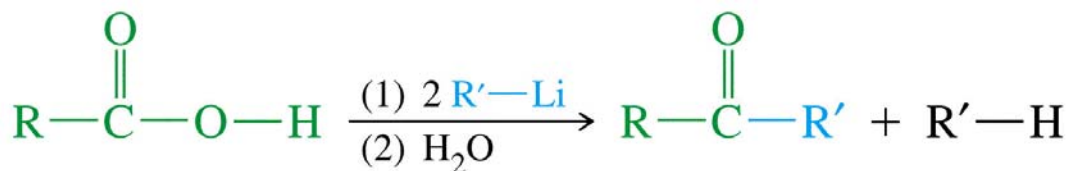
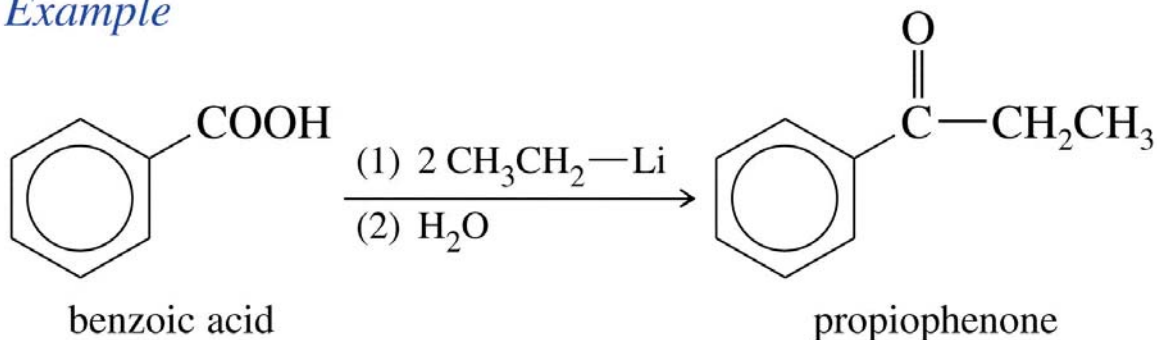
- EL TRI(T-BUTOXI) HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO $\text{LiAl}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_3\text{H}$ ES UN AGENTE REDUCTOR MÁS SUAVE QUE EL HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO.
- REDUCE AL CLORURO DE ÁCIDO PORQUE ESTAN MUY ACTIVADOS A LA ADICIÓN NUCLEOFÍLICA DEL IÓN HIDRURO.
- BAJO ESTAS CONDICIONES LOS ALDEHIDOS SE REDUCEN MÁS LENTAMENTE Y SON AISLADOS MÁS FÁCILMENTE.

→ **PALABRAS CLAVES:** TRI(T-BUTOXI) HIDRURO DE LITIO Y ALUMINIO .

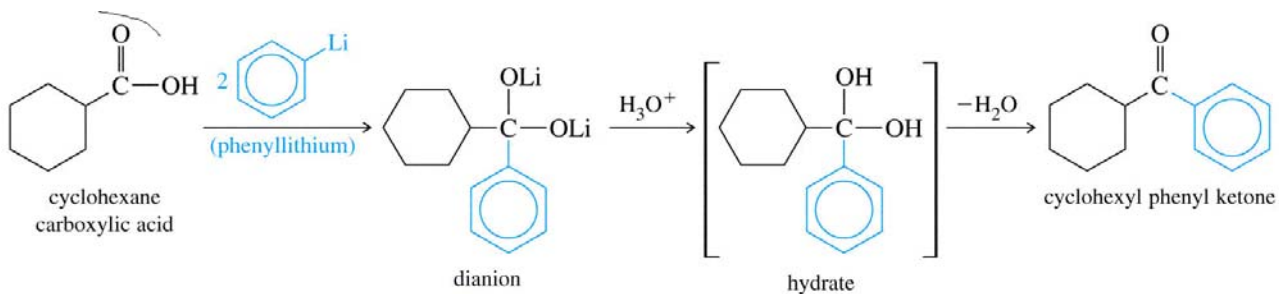
*Example*

CONVERSIÓN DE ÁCIDOS CARBOXILICOS A CETONAS.-

- UN MÉTODO GENERAL DE HACER CETONAS INVOLUCRA LA REACCIÓN DE UN ÁCIDO CARBOXILICO CON DOS EQUIVALENTES DE REACTIVO ORGANOLITIO.
 - EL PRIMER EQUIVALENTE DE ORGANOLITIO ACTUA CON UNA BASE, DESPROTONANDO AL ÁCIDO CARBOXILICO.
- **PALABRAS CLAVES:** REACTIVO ORGANOLITIO .

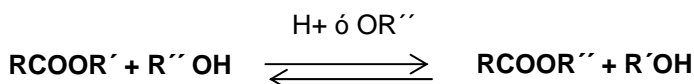
*Example*

DE LA CLASE 13:

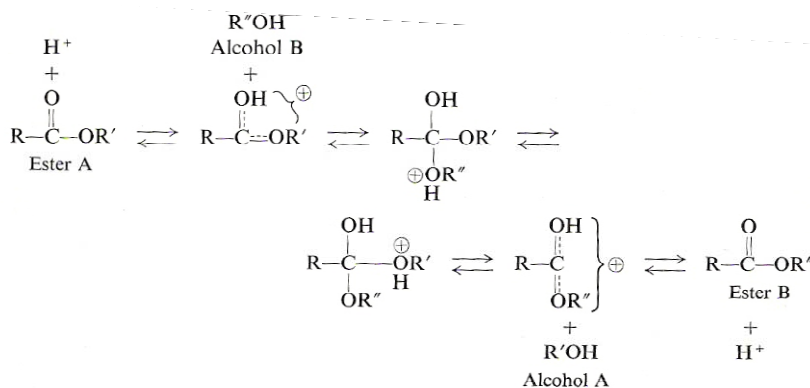


TRANSESTERIFICACIÓN (Wade págs. 964-967, 5ta edición en Español, MORRISON AND BOYD 3ERA EDICIÓN, P.682)

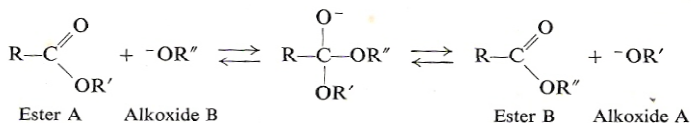
- EN LA ESTERIFICACIÓN DE UN ÁCIDO, UN ALCOHOL ACTUA COMO UN NUCLEÓFILO. EN LA HIDRÓLISIS DE UN ESTER, UN ALCOHOL ES DESPLAZADO POR UN NUCLEÓFILO.
- NO DEBE SORPRENDER QUE UN ALCOHOL SEA CAPAZ DE DESPLAZAR A OTRO ALCOHOL DESDE UN ESTER. ESTA REACCIÓN ES CONOCIDA COMO **TRANSESTERIFICACIÓN**.



- LA TRANSESTERIFICACIÓN ES CATALIZADA POR ÁCIDO (H_2SO_4 O HCl) O BASE (USUALMENTE EL IÓN ALCÓXIDO)
- LA TRANSESTERIFICACIÓN ES UNA REACCIÓN EN EQUILIBRIO. PARA MOVER EL EQUILIBRIO A LA DERECHA ES NECESARIO USAR EXCESO DEL ALCOHOL CUYO ESTER SE QUIERE OBTENER O ALTERNATIVAMENTE ELIMINANDO UN PRODUCTO DE LA MEZCLA DE REACCIÓN

MECANISMO

For base-catalyzed transesterification:

**EJEMPLO:**