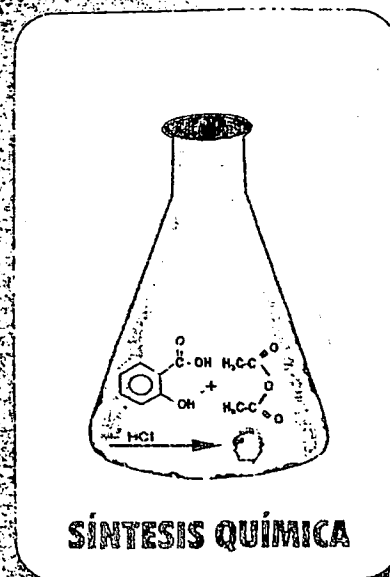
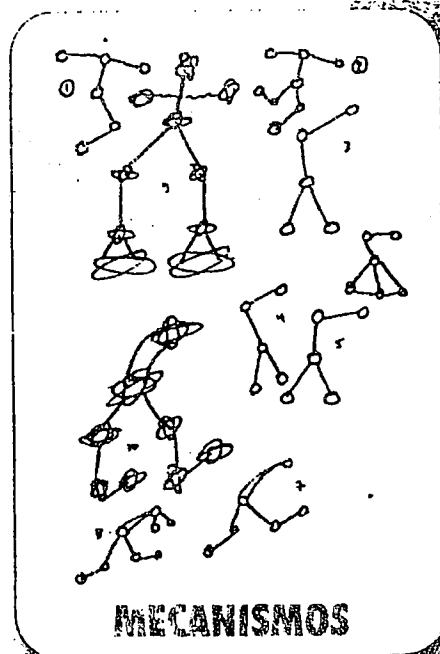
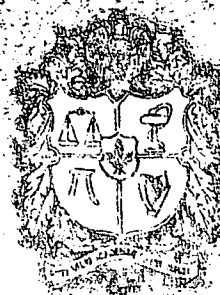


# QUIMICA ORGÁNICA II



Gildardo de Jesús Montoya Cadavid  
Químico-Magister en Productos Naturales. U. de Antioquia  
Profesor Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales  
Mayo de 2002



UNIVERSIDAD  
NACIONAL  
DE COLOMBIA  
SEDE MANIZALES

**TABLA DE CONTENIDO**

	pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	
<b>1. ALDEHÍDOS Y CETONAS</b>	<b>3</b>
1.1. Definición	3
1.2. Nomenclatura	4
1.3. Aldehídos y cetonas en la naturaleza	12
1.4. Estructura del grupo carbonilo	13
1.5. Propiedades físicas	15
1.6. Reactividad de compuestos carbonilo	17
1.6.1. Adición nucleofílica al grupo carbonilo	17
1.6.2. Adición electrofílica al grupo carbonilo	18
1.7. Reacciones de aldehídos y cetonas	19
1.7.1. Propias del grupo carbonilo - adición nucleofílica	20
1.7.2. Reacciones sobre hidrógenos alfa de aldehídos y cetonas	45
1.8. Preparación de cetonas	50
1.8.1. Preparación (síntesis) de aldehídos y cetonas	50
1.8.2. Obtención industrial de aldehídos y cetonas	56
1.8.3. Síntesis comerciales mediante condensaciones aldólicas	58
<b>2. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS</b>	<b>65</b>
2.1. Nomenclatura	65
2.2. Ácidos etilendicarboxílicos	68
2.3. Clasificación de ácidos carboxílicos	69
2.4. Preparación de ácidos carboxílicos	71
2.4.1. Por oxidación de alcoholes primarios, de aldehídos, alquenos, alquinos, arenos	72

2.4.2.	Oxidación de alquenos	73
2.4.3.	Oxidación de arenos (alquilbencenos)	74
2.4.4.	Síntesis de ácidos de Grignard	74
2.4.5.	Hidrólisis de cianuros (nitrilos)	76
2.4.6.	Preparación en el laboratorio por reacción de Canizzaro	76
2.5.	Acidez de ácidos carboxílicos	76
2.5.1.	Propiedades de las sales de ácido	79
2.5.2.	Efecto de la estructura química sobre la fuerza del ácido	84
2.5.3.	Propiedades ácido – base de ácidos carboxílicos	91
2.6.	Reacciones de ácidos carboxílicos	93
2.6.1.	Formación de derivados de ácido	93
2.7.	Acidez y formación de sales	94
2.8.	Fuentes comerciales de ácidos carboxílicos	95
<b>3.</b>	<b>DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS</b>	<b>97</b>
3.1.	Definición	97
3.2.	Reactividad de los derivados de ácidos carboxílicos	98
3.2.1.	Reacción de adición (se adiciona el nucleófilo CN al grupo carbonilo)	98
3.2.2.	Reacción de sustitución (el nucleófilo –OH sustituye al cloro)	98
3.3.	Formación de anhídridos de ácido	99
3.3.1.	Nomenclatura de anhídridos	100
3.3.2.	Preparación de anhídridos de ácido	100
3.4.	Halogenuros de acilo (halogenuros de ácido)	103
3.5.	Reacciones de halogenuros de ácido	104
3.5.1.	Hidrólisis	104
3.5.2.	Alcohólisis	105
3.5.3.	Amonólisis	107
3.5.4.	Conversión a anhídridos	108
3.5.5.	Conversión de RCOX a aril cetonas	108

3.5.6.	Reacciones con reactivos organocadmicos	109
3.5.7.	Reducción de derivados de ácidos (R-COCl)	110
3.6.	Acetilación	113
3.6.1.	Grupos acetilables	113
3.6.2.	Reactivos o agentes acetilantes	114
3.6.3.	Catalizadores	115
<b>4.</b>	<b>AMIDAS</b>	<b>117</b>
4.1.	Nomenclatura	117
4.2.	Algunas de las amidas más importantes	118
4.2.1.	Aminoácidos (a.a.) esenciales	119
4.3.	Métodos importantes para la preparación de amidas	122
4.3.1.	Reacción de Arndt – Eistert (reacción de metilación)	123
4.4.	Propiedades físicas de amidas	124
4.5.	Propiedades químicas de amidas	124
4.5.1.	Hidrólisis para dar ácidos	124
4.5.2.	Acidez	125
4.5.3.	Se deshidratan para formar nitrilos	125
4.5.4.	Reacción de degradación de Hofman	126
4.6.	La urea	126
4.7.	Barbitúricos (Barbituratos)	129
<b>5.</b>	<b>ÉSTERES</b>	<b>132</b>
5.1.	Mecanismo de formación de ésteres	134
5.1.1.	Proceso de esterificación de Fischer	134
5.2.	Lactonas	135
5.3.	Obtención de ésteres	136
5.4.	Reacciones de ésteres	138
5.4.1.	Hidrólisis ácida	138
5.4.2.	Hidrólisis básica o alcalina (Saponificación)	138
5.4.3.	Transesterificación	140
5.4.4.	Reducción de ésteres	140
5.4.5.	Reacción de ésteres con amoniaco	142

<b>6. AMINAS</b>	144
6.1. Nomenclatura	146
6.2. Alcaloides y sales de aminas	148
6.3. Fármacos	148
6.4. Propiedades físicas	150
6.5. Enlace en las aminas	151
6.6. Basicidad de las aminas	152
6.6.1. Principios que rigen la basicidad de un compuesto	155
6.7. Métodos de obtención (síntesis)	155
6.8. Reacciones de aminas	157
6.8.1. Con ácidos fuertes	157
6.8.2. Acilación de aminas	158
<b>7. CARBOHIDRATOS</b>	165
7.1. Importancia	165
7.2. Definición	166
7.3. Clasificación	167
7.3.1. Osas	167
7.3.2. Osidos	168
7.4. Propiedades físicas	171
7.4.1. Solubilidad	171
7.4.2. Sabor	171
7.4.3. Estereoisomería	173
7.5. Configuración absoluta	174
7.6. Ciclazación de monosacáridos	177
7.7. Anómeros	179
7.8. Mutarrotación	181
7.9. Disacáridos	182
7.10. Azúcares reductores	185
7.11. Polisacáridos	186
7.11.1. Almidón	186
7.11.2. Amilosa	186

7.11.3. Amilopectina	187
7.11.4. Glucógeno	187
7.11.5. Celulosa	188
7.12. Otros polisacáridos	190

Anexo: Complemento teórico de fundamentos de análisis instrumental

## BIBLIOGRAFÍA

## INTRODUCCIÓN

Éstas notas de Química Orgánica II son el fruto de ocho años de docencia en la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, a cuya visualización y comprensión de la Química Orgánica contribuyó en forma significativa lo aprendido en el Magíster de Química con énfasis en Productos Naturales realizado en la Universidad de Antioquia.

En la Universidad de Antioquia, cuando realizaba el postgrado, tuve la fortuna de desarrollar y probar una fórmula para el crecimiento del cabello. Como muy pocos he disfrutado de mi hallazgo, elaborando productos que llegan al consumidor y montando una empresa de Productos Naturales Cosméticos la cual tiene por razón social: "Pilofitogen Laboratorio de Productos Naturales" siendo este el legado que dejo a mi familia, a la universidad y a la sociedad, además de mis publicaciones.

Las contribuciones personales en este texto son:

1. Desarrollar los temas relacionados, no sólo enseñando ejemplos y problemas de **Síntesis Química** que en la mayoría de las veces se aprenden de memoria, sino haciendo énfasis en la **explicación** y racionalización de los **Mecanismos Genéricos de Reacción** como herramienta para el aprendizaje de cómo se unen los reactivos en una reacción química. De esta forma se dan herramientas para que el estudiante y el profesional en cualquier rama de las Ciencias Químicas, puedan, analizando los reactivos de una Reacción de Síntesis, **proponer** una o varias rutas del cómo se unirían para dar los productos correctos.
2. Mostrar en forma **detallada y minuciosa el movimiento de los electrones** en los mecanismos de reacción, en el proceso de rompimiento y formación de enlaces, demostrando que en química el movimiento de electrones está explicado y tiene lógica en un alto porcentaje de los casos.
3. Desarrollar los **mecanismos en forma genérica y en forma específica** con ejemplos diversos, con el fin de  **fijar el concepto**, indicar los distintos radicales que se pueden usar y mostrar pequeñas diferencias entre uno y otro.

4. Introducir la práctica de **REFERENCIAR** los diversos conceptos, ejemplos y problemas, tomados de otros autores.
5. Correlacionar las diversas funciones químicas con ejemplos de los compuestos más representativos de uso cotidiano y de uso industrial con el fin de mostrar al estudiante la utilidad directa de funciones y compuestos químicos que se ven en teoría.
6. Dar una idea al estudiante de la toxicidad y mal uso de los productos químicos en especial con fines comerciales, así como recomendaciones sobre productos de síntesis que no deben consumirse y cómo reemplazarlos por productos naturales, por ejemplo conservantes, ésteres y colorantes en la alimentación.
7. Mostrar a los estudiantes las diferentes transformaciones que se pueden dar a las materias primas, ejemplo aceites vegetales para convertirlos en jabones, biocombustibles y así utilizarlos en el mercado nacional o enviarlos a los mercados internacionales con valor agregado dando lugar a la creación de pequeñas industrias, estimulando al estudiante a la investigación en la Química pura y aplicada.

Después de explicar los diferentes conceptos y/o reacciones se plantean ejercicios y/o problemas que se complementan con los problemas seleccionados al final de cada capítulo.

En el futuro se propone compilar notas y experiencia sobre Química Orgánica I para publicarlas como texto de docencia con notas sobre la realidad Colombiana.



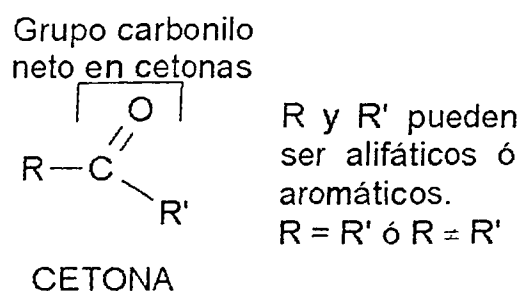
## CAPÍTULO 1

## ALDEHÍDOS Y CETONAS

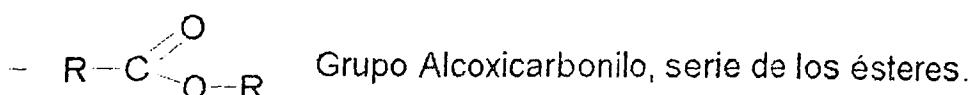
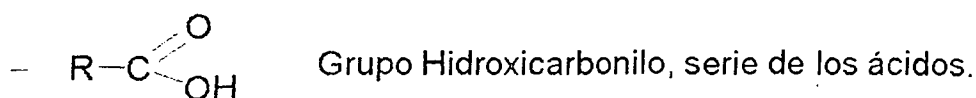
## 1.1 DEFINICIÓN

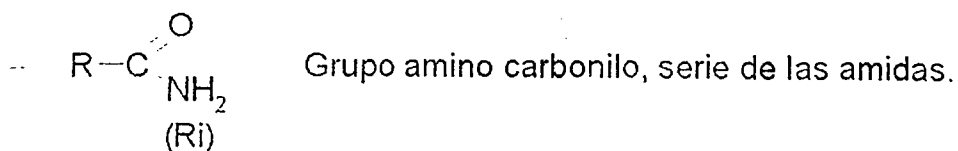
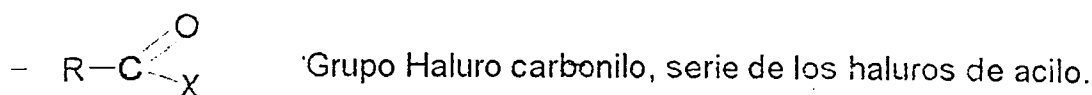
Son compuestos que tienen como grupo funcional el grupo carbonilo:  $\text{>C=O}$

En los aldehídos el grupo carbonilo se encuentra unido a un átomo de hidrógeno y a un átomo de carbono - excepto en el formaldehído (HCHO) -. La función aldehído es una función **primaria**, también llamada función terminal por ir en uno de los extremos de la molécula. En las cetonas el grupo carbonilo se encuentra unido a dos átomos de carbono, es función **secundaria** (va entre dos átomos de carbono).

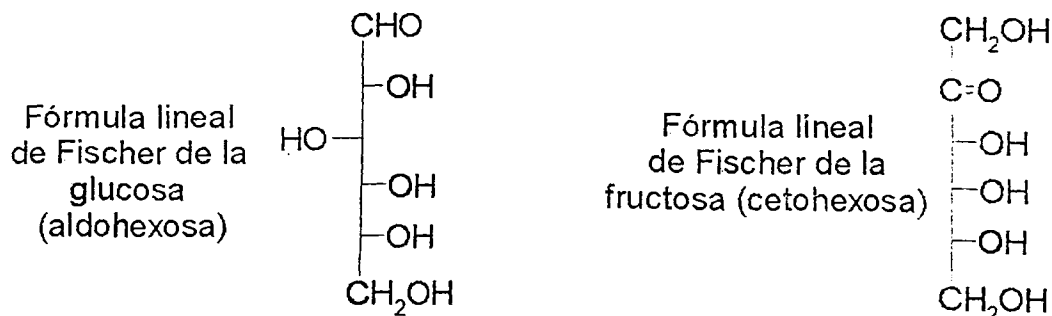


Los aldehídos y cetonas, constituyen los grupos funcionales más importantes en química orgánica, no sólo ellos contienen el grupo carbonilo. El grupo carbonilo se encuentra en varias familias importantes de la química orgánica entre los cuales tenemos (Holum, p 235, 1986):





- Azúcares como glucosa (aldohexosa) y fructosa (cetohehexosa)



## 1.2 NOMENCLATURA

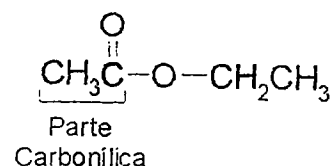
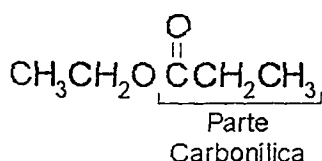
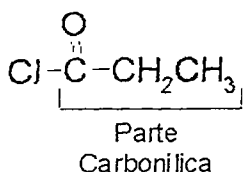
A los aldehídos y cetonas se les llama compuestos carbonilo ó carbonílicos por llevar el grupo carbonilo. Los nombres comunes para los aldehídos se derivan de los ácidos carboxílicos correspondientes y las cetonas se nombran mediante los nombres de los dos grupos alquilo unidos al grupo carbonilo.

Según la IUPAC, la terminación que caracteriza al grupo aldehído es al (de la primera sílaba del aldehído). Para nombrarlo se elige la cadena más larga que contiene el grupo carbonilo, se reemplaza el sufijo “o” del alcano correspondiente por “al” para los aldehídos y por “ona” para las cetonas, indicando con un numeral la posición del grupo carbonilo haciendo que le corresponda el número del carbono más bajo posible.

**EJEMPLOS DE NOMENCLATURA:** Todas las familias tienen el sistema vulgar y el sistema IUPAC de nomenclatura.

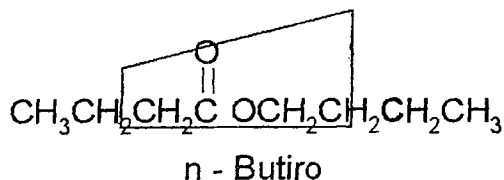
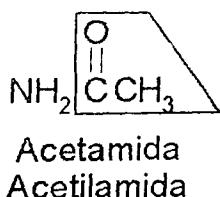
**Nombres Vulgares (N.V.) o nombres comunes (N.C.):** Los nombres vulgares para los aldehídos y para los ácidos carboxílicos y sus derivados, comparten partes de prefijos vulgares.

Considerando los ácidos carboxílicos y sus derivados, se aprenderá a reconocer primero cuál es la parte carbonílica ó parte ácida del compuesto. O sea, la parte del esqueleto de carbono que tiene el grupo carbonilo.



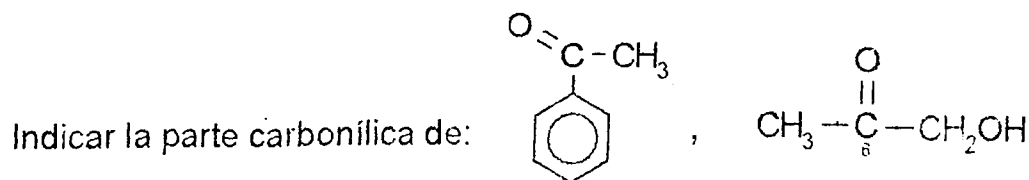
Al aprender estas partes de la palabra, se debe asegurar de asociar el contenido del carbón total de la parte ácida con los prefijos. Al calcular el contenido de carbono, debe incluirse el carbono del carbonilo. La parte ácida de una molécula es la que incluye el grupo carbonilo.

**EJERCICIO:** Encerrar la parte carbonílica de cada estructura y luego escribir el prefijo asociado con ella.

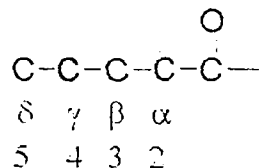


Observar que el oxígeno que tiene solamente enlaces sencillos y el grupo R no se incluyen en la parte ácida (carbonílica).

**PROBLEMA:**

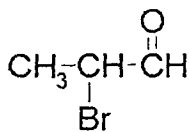


Para los nombres vulgares de compuestos carbonílicos, se toman las letras griegas para identificar las posiciones en el esqueleto de carbono a medida que se aleja del grupo carbonilo:

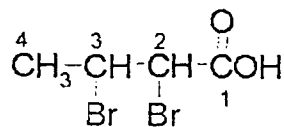


La posición  $\alpha$ - es siempre el carbono unido directamente al carbonilo. Al carbono del carbonilo no se le aplica una letra. (En el sistema IUPAC, el carbono  $\alpha$  corresponde al C<sub>2</sub>).

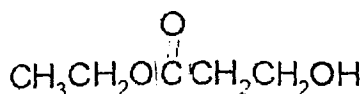
Los ejemplos siguientes ilustran cómo se puede aplicar el sistema vulgar de esta manera:



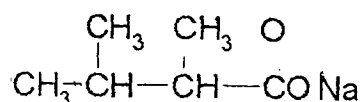
$\alpha$ -Bromopropionaldehído  
2 - bromopropanal (IUPAC)



Ácido  $\alpha,\beta$ - Dibromobutírico  
Ácido - 2,3 - dibromobutanoico  
(IUPAC)



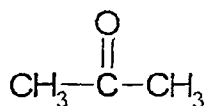
$\beta$ - Hidroxipropionato de etilo  
3-hidroxipropionato de etilo (IUPAC)



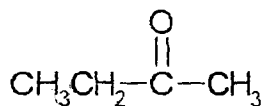
$\alpha,\beta$ - Dimetilbutirato de sodio  
2,3-dimetilbutirato de sodio (IUPAC)

Se forman los nombres vulgares para las cetonas dando el nombre cetona al grupo carbonilo y luego poniendo nombre a los grupos unidos a él. Los ejemplos siguientes muestran el método. Sin embargo, la cetona más sencilla posible, la dimetilcetona, siempre se designa por su nombre trivial, acetona.

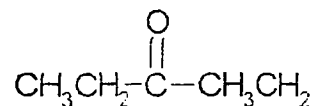
El común de las personas da el nombre de cetona a la propanona, siendo acetona el nombre propio y CETONA el genérico, o sea el nombre de la familia del compuesto.



Dimetilcetona  
Acetona (una Cetona)

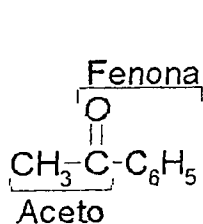


Etilmetilcetona  
MEK  
(Metil Etil Ketone)

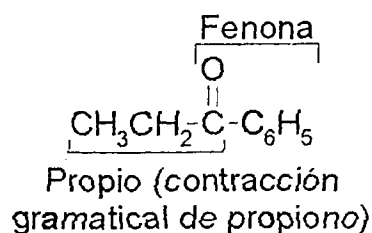


Dietilcetona  
Una Cetona simétrica

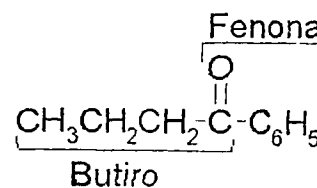
Algunas fenilcetonas suelen designarse de manera especial. Se contrae el término "fenilcetona" a "-fenona" y se toma estrictamente como un sufijo. Con una pequeña alteración fonética, el resto del nombre viene del prefijo que se ha tomado para las partes ácidas de los ésteres, aldehídos, etc. He aquí unos ejemplos:



Acetofenona

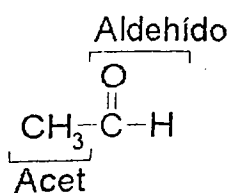


Propiofenona

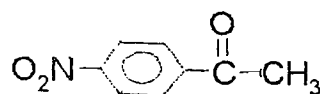


Butirofenona

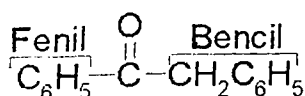
Para formar los nombres vulgares de los aldehídos, se toma el prefijo de sus ácidos carboxílicos correspondientes y se agrega el sufijo **aldehído** así:



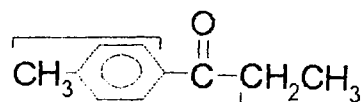
Acetaldehído



p - nitroacetofenona



Bencilfenilcetona



Etil p-tolilcetona

Tabla 1. Nomenclatura "Vulgar" de algunas de las funciones de la Química Orgánica II

Clase	Sufijo característico para el nombre	C <sub>1</sub> form-	C <sub>2</sub> acet-	C <sub>3</sub> propion-	C <sub>4</sub> butir-
Aldehídos	-aldehído	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ Formaldehído	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ Acetaldehído	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ Propionaldehído	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ Butiraldehído
Ácidos carboxílicos	ácido -ico	$\text{HCO}_2\text{H}$ Ácido Fórmico	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ Ácido acético	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Ácido propiónico	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ Ácido butírico
Sales de ácidos carboxílicos	-ato (con el nombre del ión positivo escrito de último)	$\text{HCO}_2\text{Na}$ Formiato de sodio	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ Acetato de sodio	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{K}$ Propionato de potasio	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$ Butirato de amonio
Cloruros de ácidos	cloruro -ilo	(inestable)	$\text{CH}_3\text{COCl}$ Cloruro de acetilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ Cloruro de propionilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$ Cloruro de butirilo

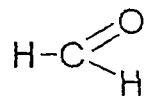
Clase	Sufijo característico para el nombre	C <sub>1</sub> form-	C <sub>2</sub> acet-	C <sub>3</sub> propion-	C <sub>4</sub> butir-
Anhídridos	anhídrido -ico	(inestable)	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{CH}_3 \end{array}$ Anhídrido acético	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ Anhídrido propiónico	$\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} & \text{O} & \text{C} & \text{O} \end{array}$ Anhídrido butírico
Ésteres	-ato (con el nombre del grupo alquílico en el oxígeno, escrito primero)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} & \text{C} & \text{O} & \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ Formiato de etilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} & \text{O} & \text{CH} & (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Acetato de isopropilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} & \text{O} & \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ Propionato de etilo	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} & \text{O} & \text{CH}_3 \end{array}$ Butirato de metilo
Amidas sencillas	-amida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} & \text{C} & \text{NH}_2 \end{array}$ Formamida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{C} & \text{NH}_2 \end{array}$ Acetamida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} & \text{NH}_2 \end{array}$ Propionamida	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} & \text{NH}_2 \end{array}$ Butiramida

\* También es práctica común escribir "n" antes de "butir" en todos estos nombres. De este modo, "n - butiraldehído" ó "ácido-n-butírico" significan el isómero normal. Sin embargo, esta práctica no es necesaria.

En los aldehídos siempre se asigna al grupo carbonilo el carbono número 1.

EJEMPLOS:

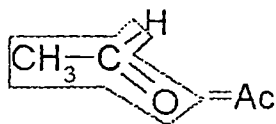
### ALDEHÍDOS



Nombre Común o Nombre Vulgar (N.V.):

Formaldehído

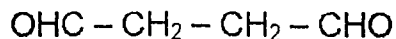
IUPAC: Metanal



N.V.: Acetaldehído

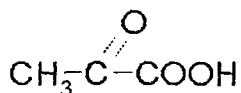
IUPAC: Etanal

En el recuadro se presenta el grupo Acetilo (Ac) que se obtiene al quitar el H aldehídico al aldehído acético y/o también de quitar el grupo -OH al ácido acético, lo cual es más correcto pues el nombre acético relaciona los compuestos parientes con el ácido acético como molécula progenitora (de la cual se derivan funciones).



N.V.: Succinaldehído

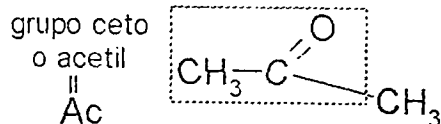
IUPAC: Butanodial



N.V.: Ac. pirúvico ( $\alpha$ -cetopropiónico)

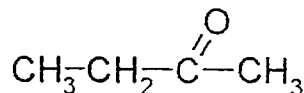
IUPAC: Ac. 2-óxopropanoico

### CETONAS



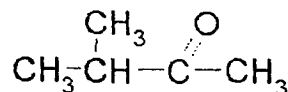
N.V.: Acetona

IUPAC: Propanona



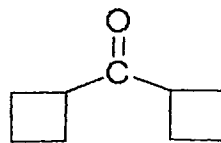
N.V.: Metil Etil Cetona (MEK)

IUPAC: Butanona



N.V.: Metil isopropilcetona

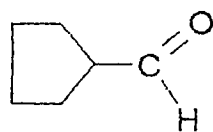
IUPAC: 3-metil-2-butanona



N.V.: Ciclobutilcetona

IUPAC: Diciclobutilcetona





N.V.: Formilciclopentano

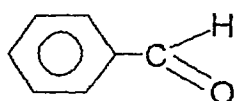
IUPAC: Ciclopentanocarbaldehído



IUPAC: Ciclopentanona

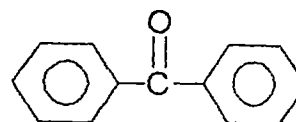


IUPAC: Ciclohexanona



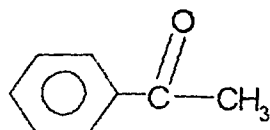
N.V.: Benzaldehído

IUPAC: Bencenocarbaldehído



N.V.: Benzofenona

IUPAC: Difenilcetona



N.V.: Acetofenona

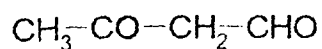
IUPAC: Metilfenilcetona

**Nota:** Con frecuencia las fenilcetonas se nombran como el grupo acilo seguido por el prefijo - **fenona**.

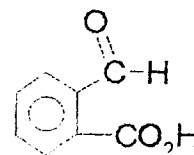
A un grupo carbonilo de aldehído o de cetona se le puede nombrar como grupo sustituyente en una molécula con otro grupo funcional como su raíz.

El carbonilo de las cetonas se designa como el prefijo - **OXO**, y el grupo - **CHO** se le da el nombre de grupo **FORMILO**.

**EJEMPLOS:**



3 - oxobutanal



2 - ácido formilbenzoico

(Wade, p 823, 1993)

**PROBLEMA:** Escribir la fórmula estructural de:

- 3 – etilbutanal
- 3 – butenal
- 3 – fenil – butanal
- 3 – metilciclobutanona
- 2,3 – dehidroxiopropanal (gliceraldehído)
- 2 – hidroxibencenocarbaldehído (salicilaldehído)
- 3 – buten – 2 – ona (metil – vinil – cetona)

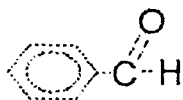
### 1.3 ALDEHÍDOS Y CETONAS EN LA NATURALEZA (Hart, p 260, 1995)

Los Aldehídos y Cetonas son muy comunes en la naturaleza, muchos de ellos tienen olores y sabores agradables y por ello se utilizan en perfumería, alimentos y en productos de mucho consumo: jabones, blanqueadores, aromatizantes; también en la fabricación de telas, plásticos, medicinas, como solventes y como reactivos.

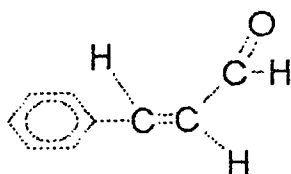
Los compuestos carbonílicos naturales comprenden proteínas, carbohidratos, aceites esenciales, ácidos nucleicos, hormonas que se encuentran en todas las plantas y animales.

Aunque el formaldehído, se vende en solución con el nombre de formalina, que se usa para preservar tejidos biológicos, cuerpos muertos y semillas; la mayor parte de los tres millones de toneladas que se producen cada año se usan para fabricar Bakelita, resinas de fenol-formaldehído, pegamentos úrea-formaldehído y otros productos poliméricos.

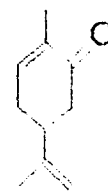
La extracción de fragancias a partir de productos vegetales resulta cara. El Chanel N° 5 fue la primer fragancia sintética (1921). Algunas moléculas comunes en la naturaleza son:



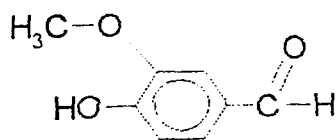
Benzaldehído  
(Aceite de almendras)  
P.eb. 178.1 °C



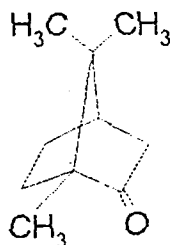
Cinamaldehído  
(Canela)  
P.eb. 253 °C



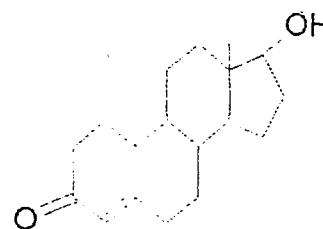
Carbona  
(Compuesto presente en el aceite de Hierbabuena)



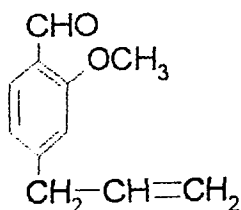
Vainilla  
(Semilla de vainilla)  
P.eb. 285 °C



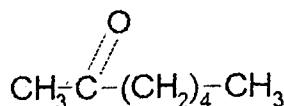
Alcanfór  
P.eb. 179 °C



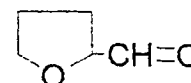
Testosterona  
(Hormona masculina)



Eugenol



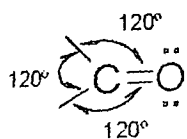
2 - heptanona  
(Aceite de clavo)



Furfural

#### 1.4 ESTRUCTURA DEL GRUPO CARBONILO

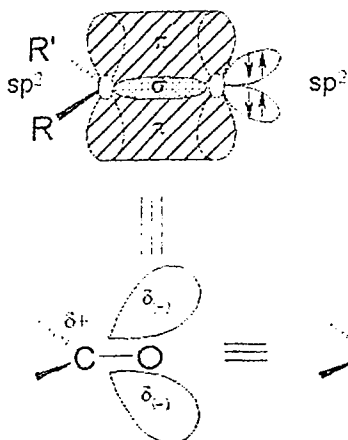
Por difracción electrónica de rayos X se sabe que el grupo carbonilo es planar, o sea el oxígeno, el carbono carbonilo y los dos átomos unidos a él se encuentran en un mismo plano. Los tres ángulos entre los átomos enlazados con el carbono carbonilo tienen cada uno 120°, estando simétricamente distribuidos en el espacio.



Hibridación  $sp^2$

En esta estructura el carbono carbonilo presenta Hibridación  $sp^2$ , la cual tiene tres orbitales simétricos distribuidos en el espacio formando ángulos de 120° en el espacio, presentando como característica especial un orbital  $p$  sin hibridizar (puro), perpendicular al híbrido  $sp^2$ , con el cual se forma el enlace  $\pi$ , y utiliza los tres orbitales  $sp^2$  para formar tres enlaces sigma ( $\sigma$ ), uno con el oxígeno y los otros dos con los átomos vecinos.

El doble enlace carbono oxígeno del grupo carbonilo está formado por un enlace sencillo  $\sigma$  y uno  $\pi$ , así:



La geometría del grupo carbonilo la determina la hibridación del carbono trigonal ( $sp^2$ ). El grupo carbonilo es plano alrededor del carbono carbonilo y contiene un par de electrones  $\pi$  y además el oxígeno tiene dos pares de electrones **no** compartidos.

El oxígeno del grupo carbonilo adquiere más nube electrónica (más densidad de carga), porque es más electronegativo que el carbono y el enlace se polar

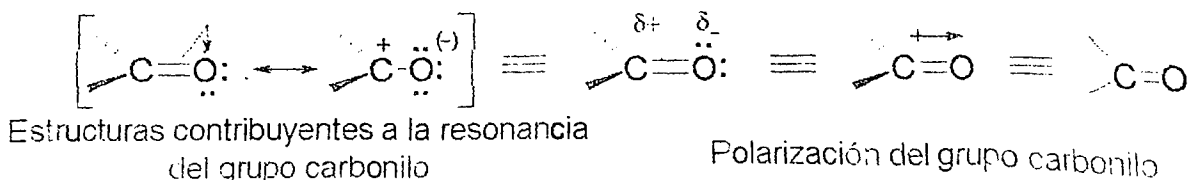
**EJERCICIO:** Describa mínimo dos factores que expliquen la polaridad del grupo carbonilo e ilústrelolo gráficamente.

**RESPUESTA:** A la reactividad del grupo carbonilo contribuyen los siguientes hechos estructurales:

- Coplanaridad
- Enlaces  $\pi$
- Polaridad y electrones no compartidos (Fessenden, p 521, 1982)

La polarización del grupo carbonilo se manifiesta y se mide en los momentos dipolares ( $\mu$ ) relativamente altos de aldehídos igual a 2.3 Deby y de cetonas 2.8 Deby.

La polarización del enlace del  $>C=O$  se debe en gran parte al efecto de los electrones  $\pi$  ( $\pi$ ) y se expresa de la siguiente forma:



Cuando se lee o hace alusión del símbolo  $\text{>C=O}$  se debe recordar el contenido de los hechos que representa que son los anteriores más los que van ligados a la representación para orbitales híbridos y los conceptos cuánticos.

El símbolo  $\equiv$  se lee como *una estructura equivale a la otra*.

### 1.5 PROPIEDADES FÍSICAS (Fessenden, p 622, 1982)

Como consecuencia de la polaridad del grupo CARBONILO se originan interacciones DIPOLO – DIPOLO, debido a lo cual los aldehídos y las cetonas tienen puntos de ebullición más altos que los compuestos NO POLARES (alcanos) de peso molecular comparables y más bajos que los alcoholes también de peso molecular comparable.

#### EJEMPLOS:

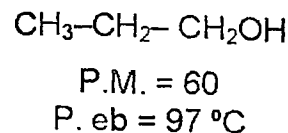
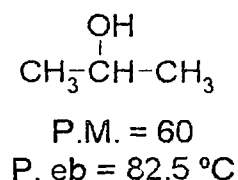
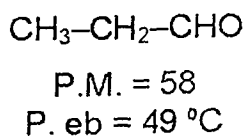
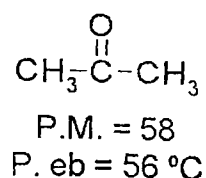
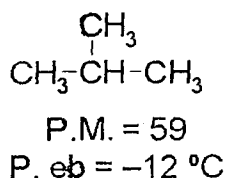
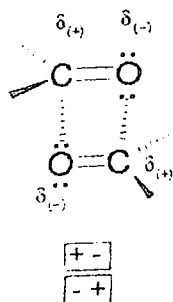


Figura 1. Interacciones dipolares entre dos grupos  $\text{>CO}$ .



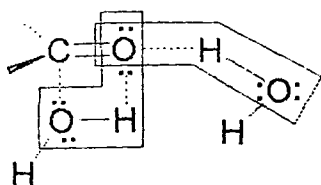
Interacciones dipolares del grupo  $\text{>C=O}$  que explican el aumento del punto de ebullición de compuestos carbonílicos puros con respecto a sus homólogos no polares (Alcanos) en los cuales la atracción dipolar no existe por no estar polarizados los compuestos en ninguno de sus enlaces y/o por poseer todos los enlaces de las moléculas el mismo momento dipolar (nulo o casi nulo).

Los puentes de Hidrógeno los descubrió ó mejor los explicó LINUS PAULING, el químico más grande del siglo pasado, en la década del 40. El puente de hidrógeno es un tipo de enlace mucho menos fuerte que el enlace polar y también menos fuerte que el enlace covalente, se indica con puntos y/o con líneas discontinuas, con el se explica la unión entre las bases Adenina – Tiamina, Citocina – Guanina, que mantienen unidas las cadenas de la estructura en DOBLE HÉLICE del DNA (ácido desoxirribonucleico), que es una de las moléculas fundamentales para explicar la química de la vida.

El concepto de puente de hidrógeno, al cual va ligado el de atracción y repulsión de cargas eléctricas, es fundamental para entender el aumento y/o disminución en magnitud de las fuerzas que mantienen unidas las moléculas de un mismo compuesto (un compuesto puro), explicando con ello el aumento y/o disminución en constantes físicas como el punto de ebullición, el punto de fusión, la densidad, constante dieléctrica, etc. También explica cualitativa y cuantitativamente la solubilidad de un compuesto en otro, con base en puentes de hidrógeno entre diferentes sustancias.

Los RCHO y RCOR son apreciablemente solubles en agua, disminuyendo la solubilidad a medida que se asciende en la serie.

Debido a los electrones no compartidos del oxígeno (polaridad), el  $>C=O$  puede formar puentes de hidrógeno con solventes próticos u otros compuestos carbonílicos con hidrógenos alfa.

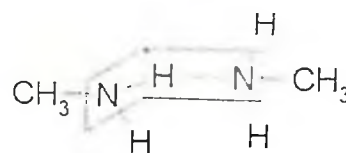
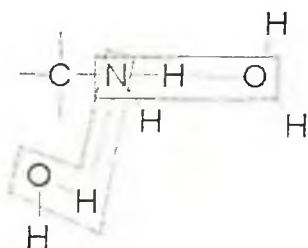


Puentes de hidrógeno entre un grupo carbonilo y H<sub>2</sub>O

PUENTES DE HIDRÓGENO que permiten la solubilidad en agua y solventes próticos. Ejemplo como alcoholes, de aldehídos y cetonas.

Los puentes de hidrógeno se dan entre compuestos con grupos – OH, SH, NH, quedando el hidrógeno entre O, N o S. Así:  $-O---H-O-$ ,  $-N---H-N-$ ,  $-S---H-S-$ , los mixtos con O y N, O y S, o N y S como  $-O---H-N-$ , que serían puentes entre una amina y agua.

EJEMPLOS:

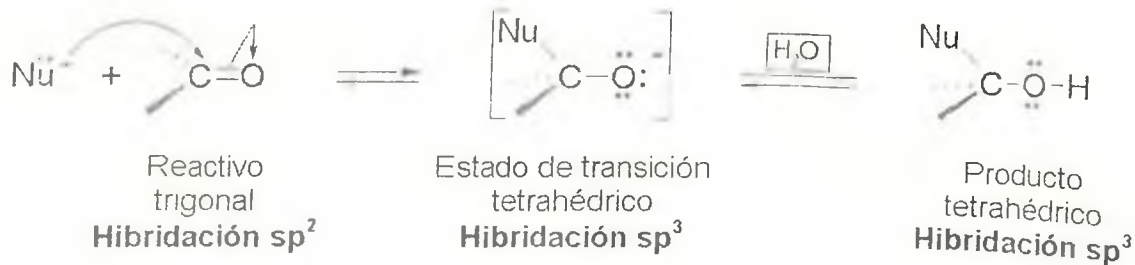


PROBLEMAS:

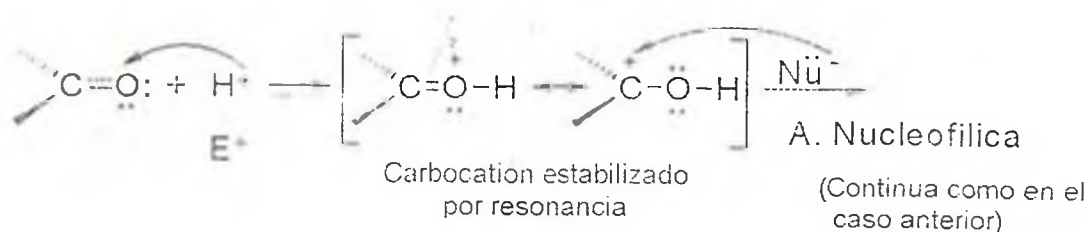
- 1) Representar los puentes de hidrógeno entre acetona y etanol, formol y etilamina, etilamina y agua, anilina y anilina.
- 2) Consultar qué tiene que ver los puentes de hidrógeno en las moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico).

1.6 REACTIVIDAD DE COMPUESTOS CARBONILO

1.6.1 Adición nucleofílica al  $\text{>C=O}$ . La polarización del grupo  $\text{>C=O}$  tiene efecto sobre la reactividad permitiendo el ataque nucleofílico de reactivos sobre el carbono carbonílico, acompañado en general por la adición de un protón al oxígeno, cuando la reacción se efectúa en un solvente hidroxílico (con OH's) como alcohol agua.



El carbono carbonílico en los reactivos de tipo aldehidos y cetonas es trigonal (tiene hibridación  $sp^2$ ), y al reaccionar se transforma en un producto con carbono tetrahédrico ( $sp^3$ ); presentando reacción con cambio de hibridación.

1.6.2 Adición electrofílica al grupo  $\text{C}=\text{O}$ .

Esta reacción se da como parte de la reacción de adición nucleofílica de nucleófilos débiles a compuestos carbonílicos, donde los ácidos ( $\text{H}^+$ ) pueden catalizar esta reacción a través de la protonación del oxígeno del carbono carbonílico:  $\text{C}=\text{O}$ .

$\text{E}^+$  es un símbolo de un electrofílico en general, que para este caso es el  $\text{H}^+$ .

Las cetonas son un poco menos reactivas que los aldehídos hacia los nucleófilos por dos razones:

**Efecto estérico:** El átomo de carbono carbonílico está más impedido en las cetonas porque tienen dos grupos orgánicos unidos al carbonilo. En los aldehídos se presenta menor volumen de interacción ó estorbo debido a que uno de los grupos es pequeño (el átomo de H).

**Efecto electrónico:** Los grupos alquilo (R) ceden electrones más fácilmente comparados con el hidrógeno por ello tienden a neutralizar la carga parcial positiva del carbono carbonilo, lo que disminuye la reactividad hacia los nucleófilos. Las cetonas tienen dos grupos alquilo (R), mientras que los aldehídos tienen sólo uno.

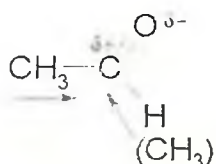
Pero si los grupos unidos al  $\text{C}=\text{O}$  son atractores de electrones fuertes (Ejemplo: halógenos) tienen el efecto contrario y aumentan la reactividad de los carbonilos hacia los nucleófilos (Hart, p 262, 1995).

Las reactividades relativas de aldehídos y cetonas en reacciones de adición se atribuyen, en parte, a la magnitud de la carga (+) sobre el carbono carbonilo. A



mayor carga (+) mayor reactividad. Si la carga parcial (+) se dispersa en la molécula el compuesto es más estable (menos reactivo).

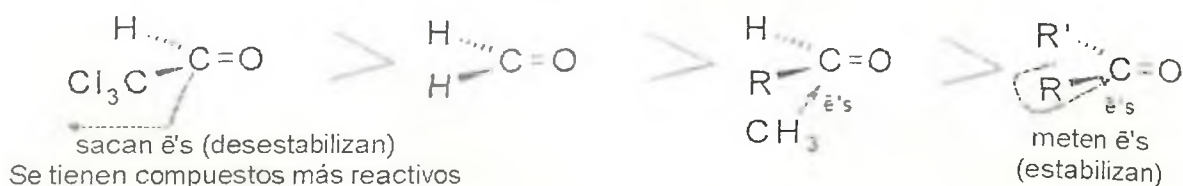
El grupo  $\text{C}=\text{O}$  se estabiliza por los grupos R (alquilo ó arilo) adyacentes porque estos donan (ceden) electrones neutralizando (disminuyendo) la carga (+) del carbono carbonilo, disminuyendo su reactividad.



La figura muestra las densidades de carga parciales del grupo carbonilo en el acetaldehído (H) o en la acetona (propanona).

Una cetona con dos grupos R es alrededor de 7 Kcal/mol más estable que un aldehído con un solo grupo R. El formaldehído  $\text{H}-\text{CHO}$  sin grupos R es el más reactivo de todos.

Figura 2. Comparación de reactividad entre aldehídos y cetonas.



**PROBLEMA:** A qué factores se debe la reactividad del grupo carbonilo?

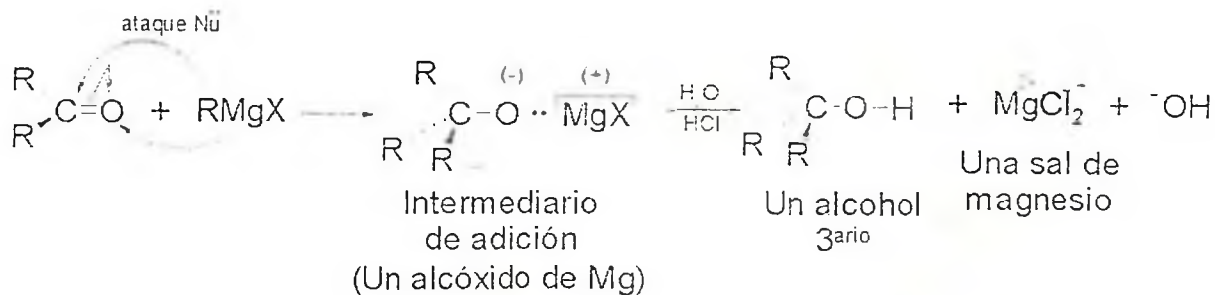
## 1.7 REACCIONES DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

Se clasifican en dos grupos:

1. Propias del grupo carbonilo (adición nucleofílica)
2. Reacciones del carbono  $\alpha$  (el carbono contiguo al grupo carbonilo)

1.7.1 Propias del grupo carbonilo - Adición nucleofílica.

a. Adición de reactivos de Grignard y de acetiluros: Son un método para la preparación de alcoholes y para aumentar el número de átomos de carbono.

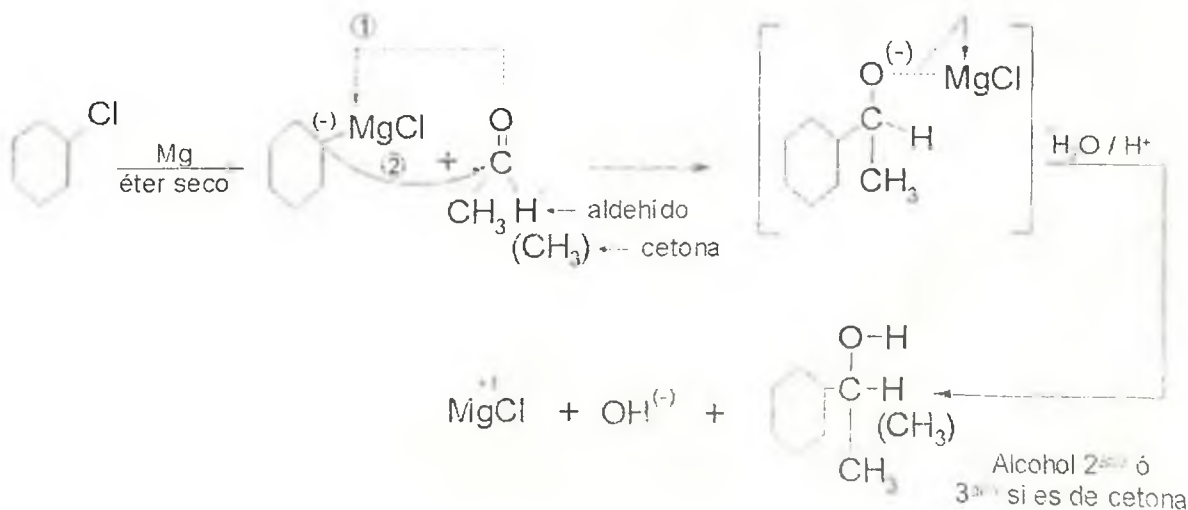


El reactivo de Grignard tiene el enlace C<sup>-</sup> Mg polarizado así: C<sup>-</sup> Mg<sup>+</sup>, obteniéndose un carbono cargado negativamente que ahora sí se va a poder enlazar con el carbono positivo del grupo carbonilo y aumentar los carbonos en la nueva molécula.

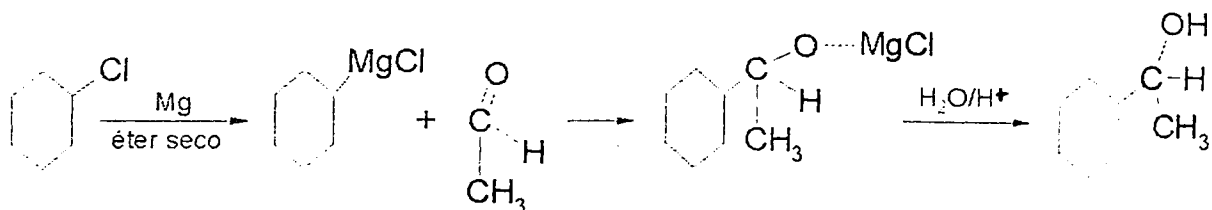
La adición de éstos reactivos a un grupo carbonilo implica:

- 1º La coordinación del Mg<sup>2+</sup> con el oxígeno del >C=O
- 2º Ataque nucleofílico de la parte orgánica del Reactivo de Grignard al grupo carbonilo >C=O

Mecanismo:



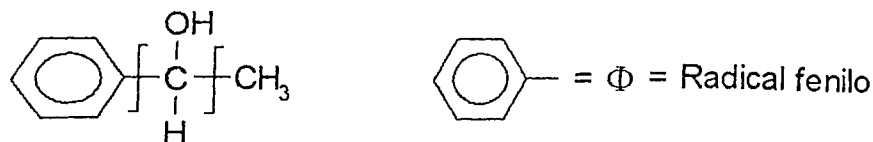
## Síntesis:



Una síntesis es transformar unos compuestos en otros, lo que implica el cambio de grupos funcionales, la mayoría de las veces.

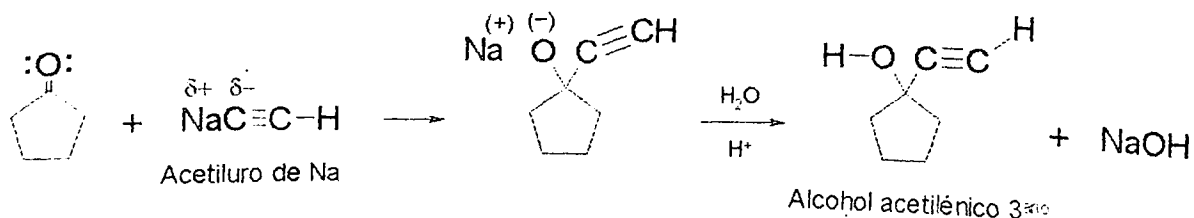
## PROBLEMAS:

- 1) Complete la reacción e indique el mecanismo para obtener 2- metil-3-pentanol, utilizando bromuro de etil magnesio?. (Hart-Creine-Hart, Química Orgánica, p 268)
- 2) Cómo se puede sintetizar a partir de un reactivo de Grignard y un compuesto carbonilo, por dos rutas diferentes la siguiente molécula:



Ayuda: Los reactivos de Grignard a formar son los siguientes:  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  y  $\Phi\text{MgBr}$ .

Otros compuestos organometálicos como los organolitios y acetiluros reaccionan con los compuestos carbonilo de modo semejante a los reactivos de Grignard así:



(Hart, p 269, 1995)

- 3) Qué producto se obtiene al reaccionar acetiluro de litio con benzaldehído?.

- b. Adición de ácido cianhídrico, formación de cianohidrinas: El HCN se adiciona al grupo  $\text{>C=O}$  de aldehídos y cetonas para formar cianohidrinas, las cuales llevan un grupo  $\text{-OH}$  y uno  $\text{-CN}$  (ciano) unidos a un mismo carbono. Se requiere un catalizador básico para convertir el HCN (cianuro de hidrógeno o ácido cianhídrico) en el ión cianuro  $\ominus \text{C}\equiv\text{N}$ , el cual actúa como un nucleófilo.

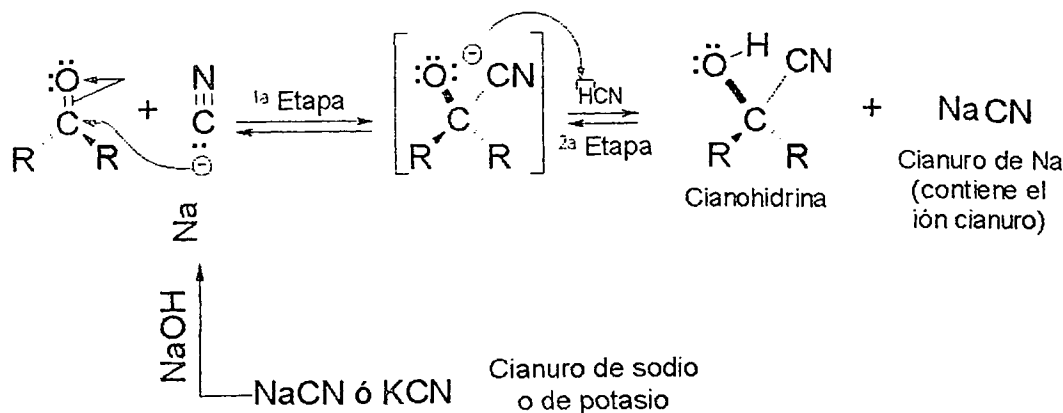
**MECANISMO DE FORMACIÓN DE UNA CIANOHIRINA A PARTIR DE UN ALDEHÍDO O UNA CETONA:**

**I. Etapa:**

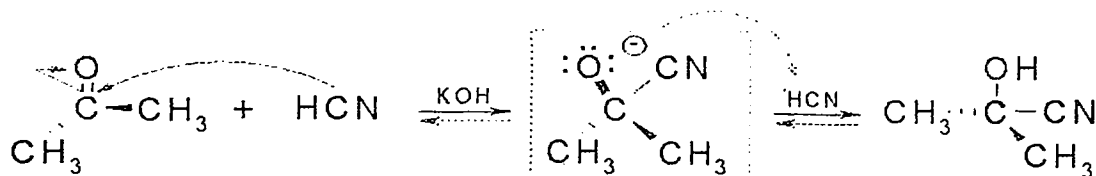
Ataque nucleofílico del carbono negativo del ión cianuro al carbono carbonilo del aldehído o cetona.

**II. Etapa:**

El ión alcóxido formado en la primera etapa abstrae un protón del HCN. Esta etapa da la cianohidrina y regenera el ión cianuro.



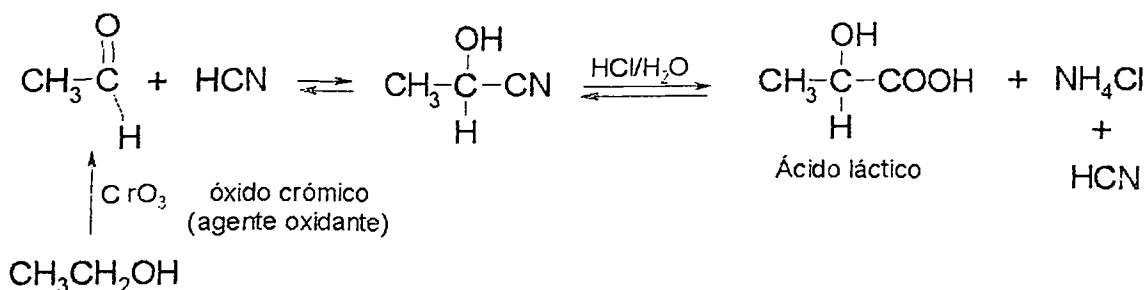
Los cianuros de sodio y potasio son productos comerciales que se venden en forma de sales que son productos sólidos blancos. Se utilizan mucho en metalurgia en extracción de metales preciosos como oro, plata, platino con el gran problema de que los desechos del proceso llamado Cianuración se vierten en los ríos sin ningún tratamiento para dichos residuos de la CIANURACIÓN llamados Lodos. Ya existen métodos y leyes para desactivar los lodos del proceso de cianuración y NO contaminar, pero los gobiernos poco hacen cumplir las normas.

**EJEMPLO:**

La síntesis de cianhidrinas es útil para transformar un compuesto carbonílico en un  $\alpha$ -hidroxiácido con un átomo de carbono más.

**EJEMPLO:**

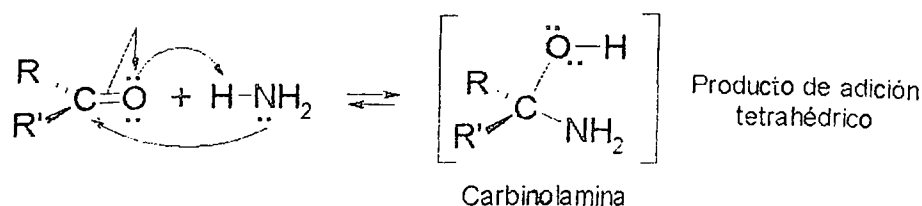
La síntesis de ácido láctico a partir de etanol y HCN (Fessenden, problema 11.9, 1982).



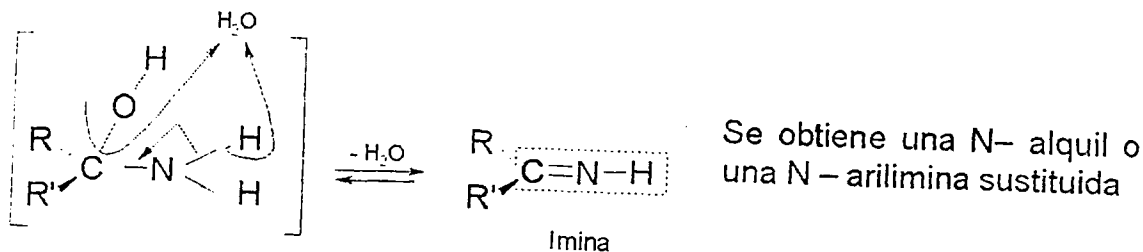
- c. **Adición de derivados de amoníaco (nitrógeno como nucleófilo):** El amoníaco, las aminas primarias y algunos compuestos semejantes, donde el nitrógeno tiene un par de electrones sin compartir, actúan como nitrógenos nucleófilos frente al átomo de carbono carbonílico formando iminas.

**MECANISMO DE FORMACIÓN DE IMINAS:**

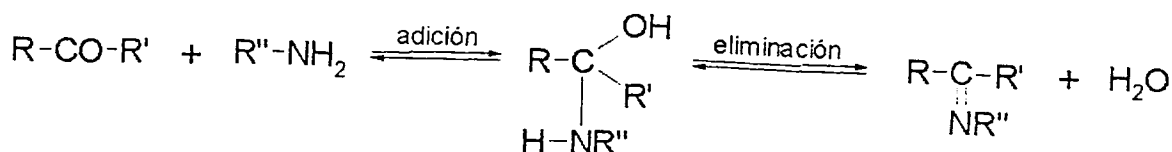
- I. **Etapa:** Adición nucleofílica de  $\text{NH}_3$  al grupo carbonilo:



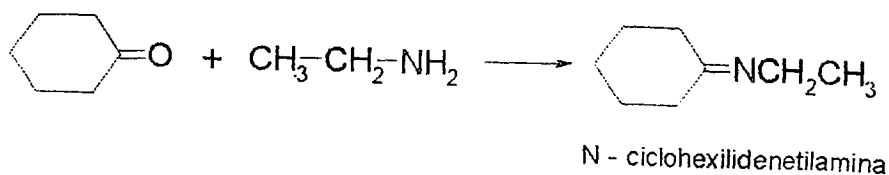
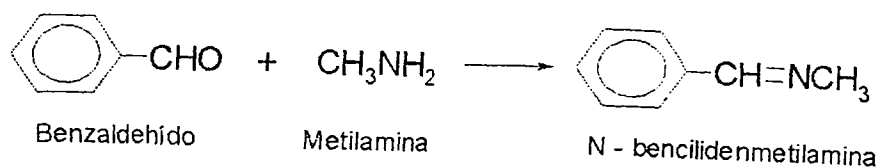
II. **Etapa:** Eliminación de H<sub>2</sub>O para dar iminas  $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{R}-\text{C}=\text{N}-\text{H} \end{array} \right]$ . Una imina se caracteriza por el enlace mostrado C=N:



**REACCIÓN DE SÍNTESIS GENERAL:**

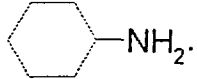


**EJEMPLOS DE SÍNTESIS:**

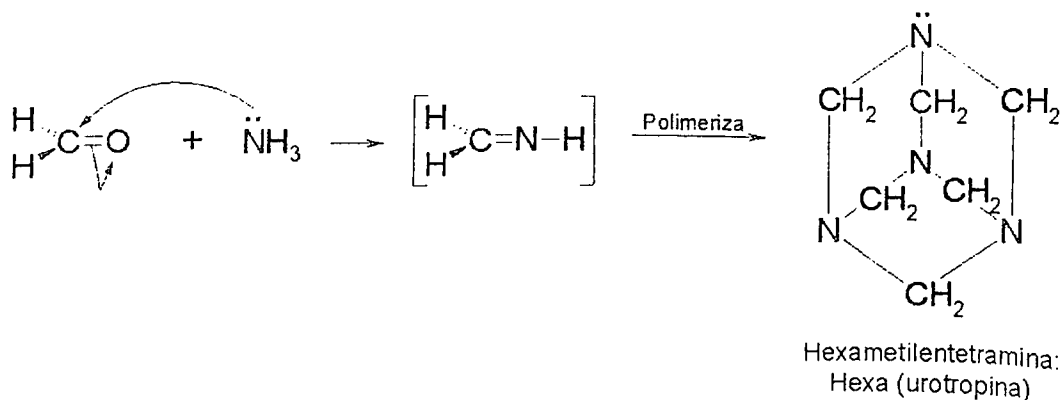


Cuando las iminas se forman con NH<sub>3</sub>, dan compuestos inestables que polimerizan en frío.

**PROBLEMAS:**

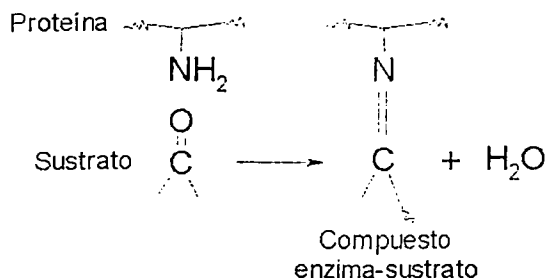
- 1) Hacer el mecanismo de las dos síntesis anteriores.
- 2) Escriba la estructura del intermedio carbinolamina y el producto imina formado en cada una de las siguientes reacciones (Carey, problema 17.11, p 619, 1999):
  - a. Acetaldehído y bencilamina,  $C_6H_5CH_2NH_2$ .
  - b. Benzaldehído y butilamina,  $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ .
  - c. Ciclohexanona y terc-butilamina,  $(CH_3)_3CNH_2$ .
  - d. Acetofenona y ciclohexilamina, .

**VARIABLE INDUSTRIAL:** La síntesis de la molécula de gran importancia industrial Hexametilentetramina que desde el punto de vista químico es una síntesis fácil que se realiza sólo con formol y amoníaco en un reactor apropiado. No se explica por qué no se fabrica esta materia prima en Colombia, si la requieren las industrias por usos en la industria textil (fabricación de telas), para acelerador de vulcanización, para manufacturar resinas fenólicas y en la fabricación de explosivos.



Las iminas son importantes en reacciones bioquímicas, en el enlace entre compuestos carbonílicos y grupos amino libres que se encuentran en la mayoría de las enzimas.

Figura 3. Reacción del grupo carbonilo con un grupo amino o de una enzima



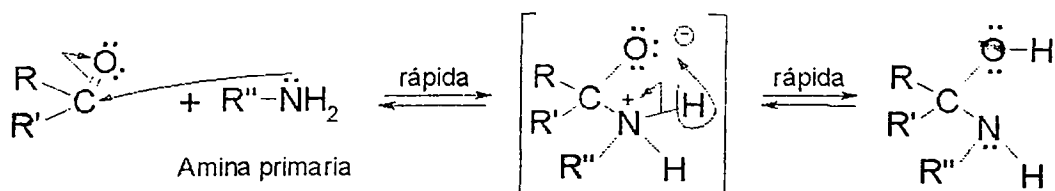
El retinal se enlaza con un enlace tipo imina a la proteína Opsina para dar Rodopsina.

Ver lectura "La Química de la Visión" en Hart, página 80, 1995 y Carey, p 620, 1999.

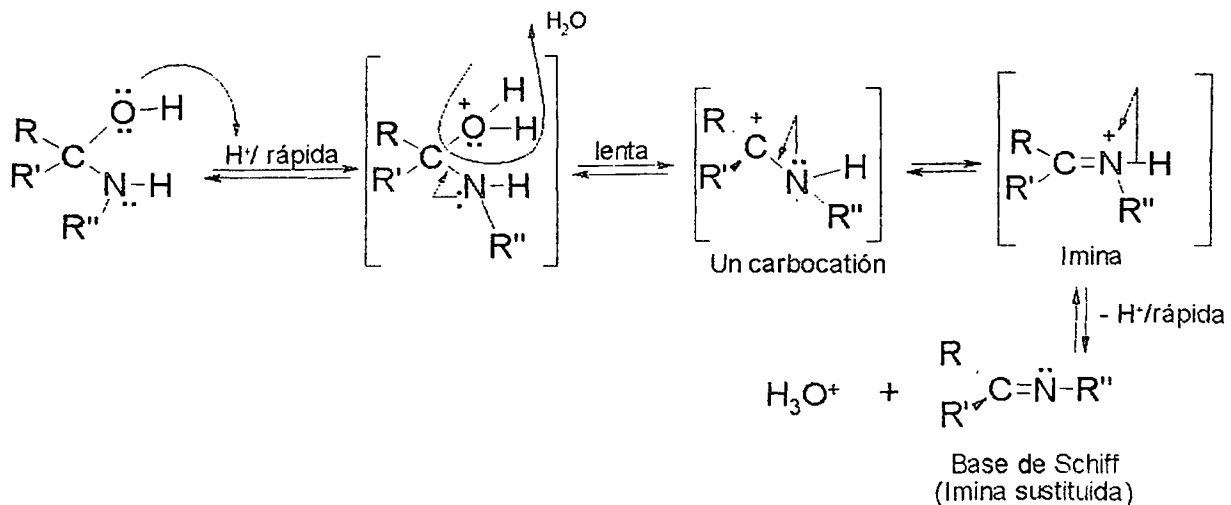
Cuando en lugar de  $\text{NH}_3$  se usa una amina 1<sup>aria</sup>, se forma una Imina sustituida más estable llamada Base de Schiff (Fessenden, Química Orgánica, 2<sup>a</sup> edición, 1982, p 536).

### MECANISMO DE FORMACIÓN DE UNA BASE DE SCHIFF:

I. Etapa: Adición de una amina (1<sup>aria</sup> ó 2<sup>aria</sup>):

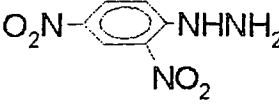
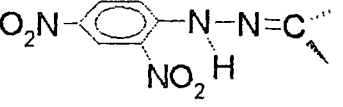


II. Etapa: Protonación del grupo  $-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ , el que luego se pierde para dar  $\text{H}_2\text{O}$  por eliminación:





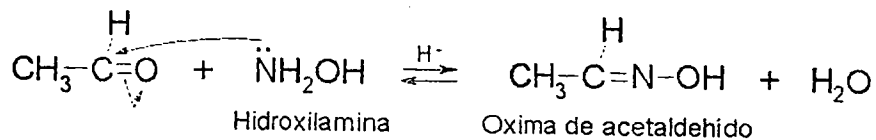
Los derivados de AMONIACO más usados para adicionar al grupo carbonilo son:

Derivados del amoníaco	Aldehído ó Cetona	Productos principales
1. $\text{RNH}_2$ ó $\text{Ar}-\text{NH}_2$ Amina 1 <sup>aria</sup>	$+ \text{>C=O} \rightarrow$	$\text{>C=N-H}$ (Ar) Imina
2. $\text{NH}_2\text{OH}$ Hidroxilamina	$+ \text{>C=O} \rightleftharpoons$	$\text{>C=N-OH}$ Oximas
3. $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$ Hidrazina	$+ \text{>C=O} \rightarrow$	$\text{>C=N-NH}_2$ Hidrazona
4. $\text{H}_2\text{N}-\text{N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ Semicarbazida	$+ \text{>C=O} \rightarrow$	$\text{>C=N-N}(\text{H})-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ Semicarbazona
5. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}(\text{H})=\text{NH}_2$ Fenilhidrazina	$+ \text{>C=O} \rightarrow$	$\text{>C=N-N}(\text{H})-\text{C}_6\text{H}_5$ Fenilhidrazona
6.  2,4 – Dinitrofenilhidrazina	$+ \text{>C=O} \rightarrow$	 2,4–Dinitrofenilhidrazona

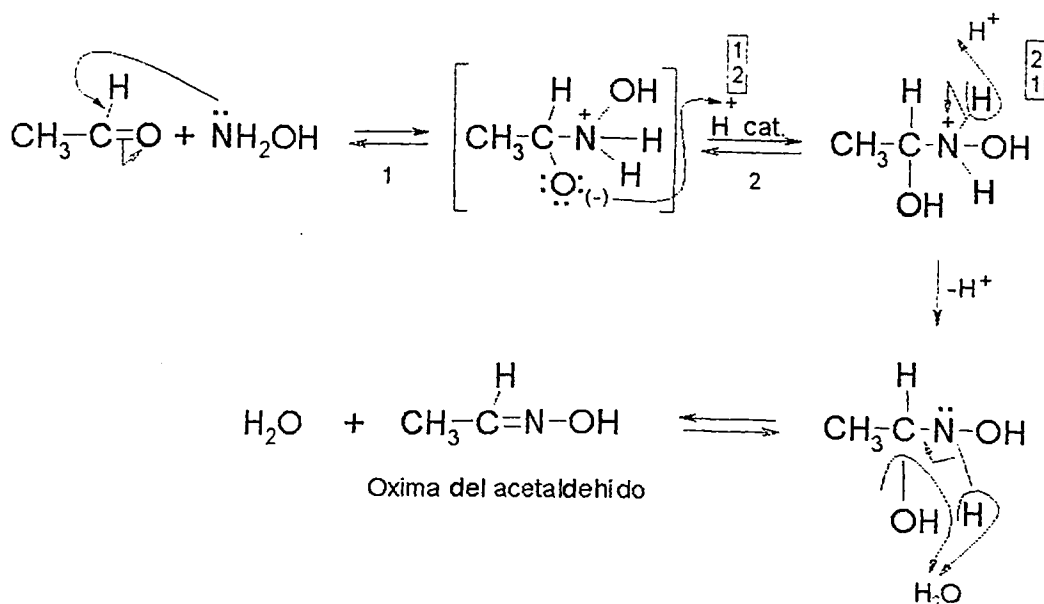
**PROBLEMA:** Para qué sirven estas seis reacciones en Análisis Orgánico?.

**EJEMPLO 1:**

**Síntesis:**



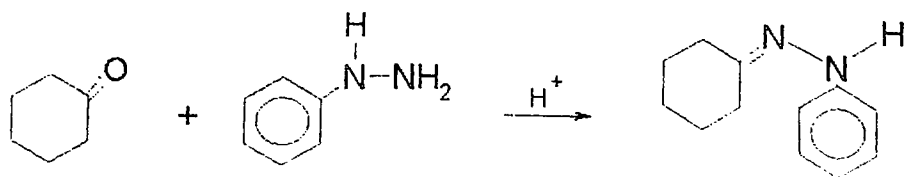
**Mecanismo:**



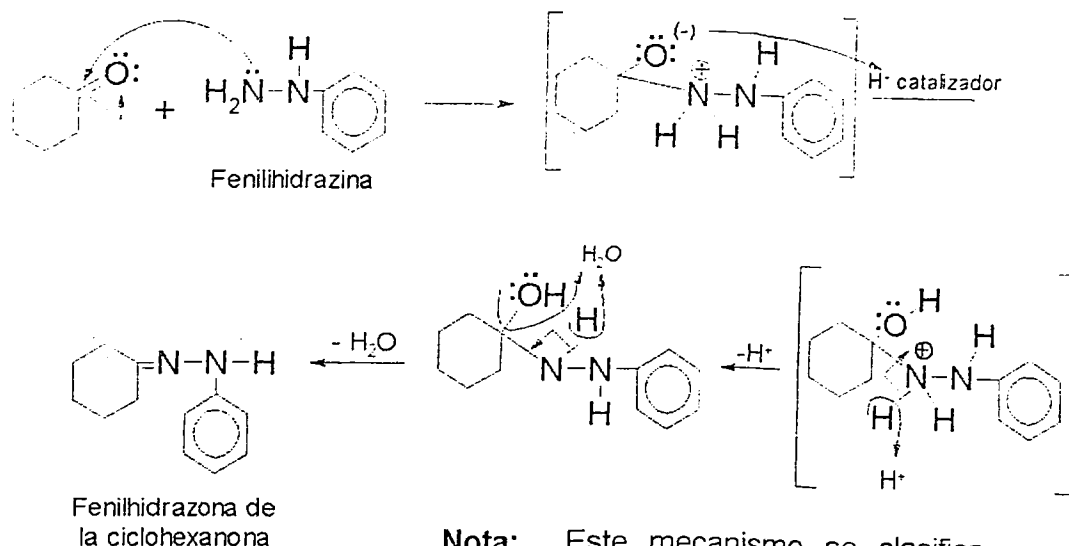
12: Estos símbolos indican que primero puede ocurrir la etapa 1 ó la etapa 2 indistintamente.

**EJEMPLO 2:**

**Síntesis:**



Mecanismo:



**Nota:** Este mecanismo se clasifica como de sustitución Nucleofílica con base al análisis de Reactivos y Producto final.

Los pasos de este mecanismo son:

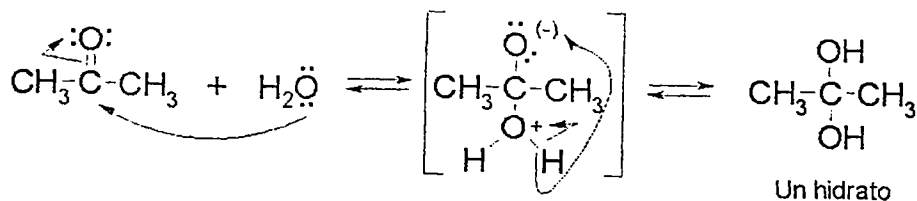
1. Ataque nucleofílico del compuesto nitrogenado al carbono carbonilo.
2. Acción del catalizador ácido sobre el O del grupo carbonilo protonándolo (protonación del  $O^{(-)}$ ).
3. Neutralización de la carga + del N perdiendo un  $H^+$ .
4. Pérdida de  $H_2O$  para formar el doble enlace  $C = N$  y dar el producto esperado: la fenilhidrazona de la ciclohexanona.

Como datos a memorizar que se dan en muchos mecanismos tenemos: un oxígeno con tres enlaces en una molécula orgánica en un estado de transición y/o en un compuesto intermediario que está cargado positivamente (+); un nitrógeno con cuatro enlaces que se carga positivamente (+). Ambas especies (O y N) son inestables tendiendo a perder un ligando (un enlace) para estabilizarse.

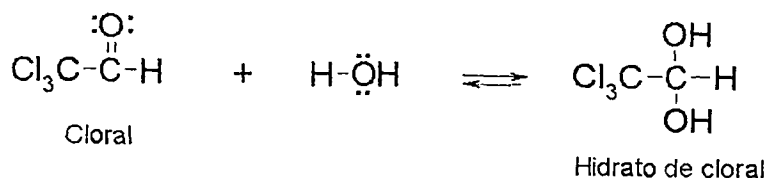
**PROBLEMA:** Realice el mecanismo para las cuatro reacciones restantes de la lista anterior y racionalice los pasos de tal forma que los pueda aplicar a situaciones nuevas (ejemplos diversos).

- d. Adición de agua (Hidratación de aldehídos y cetonas): Al igual que los alcoholes el agua es un nucleófilo con oxígeno y se puede adicionar en forma reversible a aldehídos y cetonas dando un 1,1 – diol llamado Gendiol ó hidrato (gen = gemelo, un grupo gemelo, es por ejemplo dos -OH's unidos al mismo carbono), así:

Mecanismo:



Síntesis:

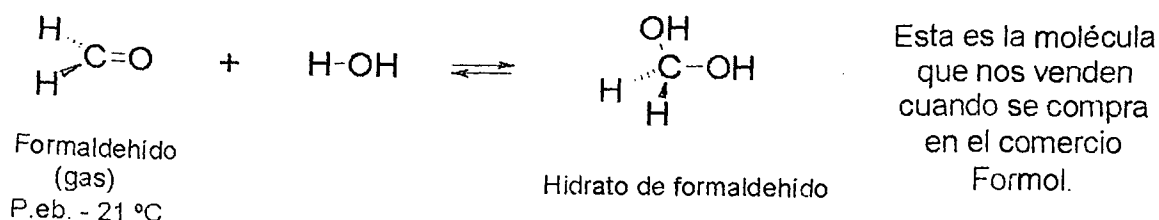


PROBLEMAS:

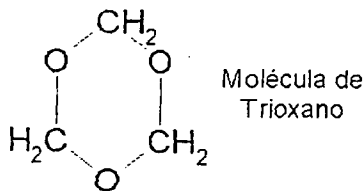
- 1) Hacer el mecanismo de la anterior reacción.
- 2) Consultar el mecanismo de la hidratación de un aldehído o una cetona bajo condiciones de catálisis básica (Carey, p 611, 1999).

El cloral forma un hidrato cristalino estable, el cual se usa en medicina y veterinaria como sedante, narcótico y anestésico; mezclado con alcohol forma la bebida llamada MICKEY FIN.

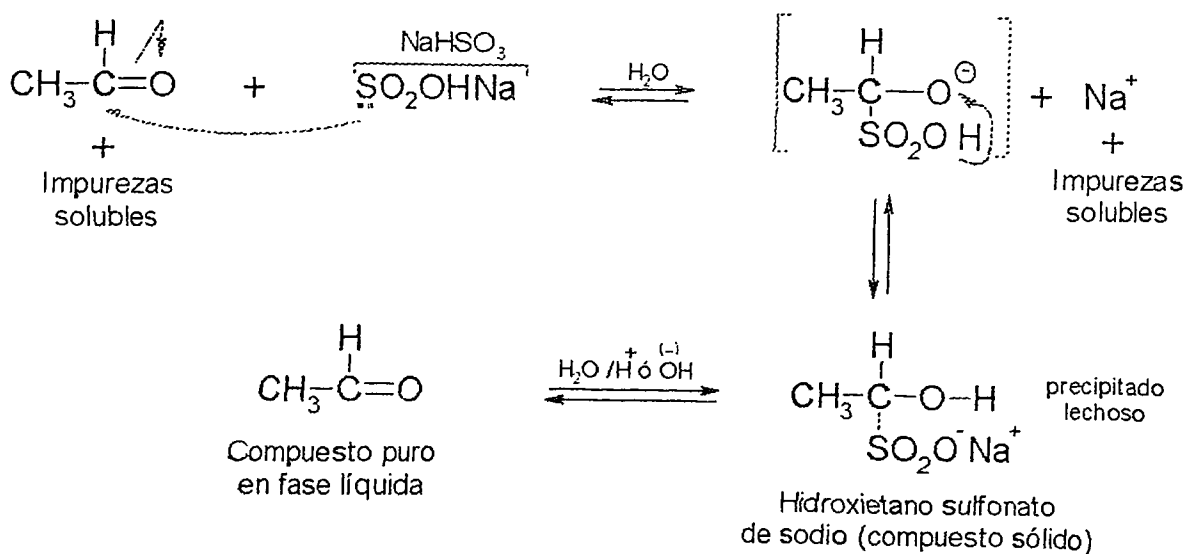
El formaldehído (formol) comercial se llama Formalina y es una solución al 37 % de formaldehído y 7-15 % de metanol en agua.



En estado libre (puro) no se puede almacenar porque polimeriza rápidamente a Trioxano, un polímero de la forma  $(CH_2O)_n$ , donde  $n = 3$ .



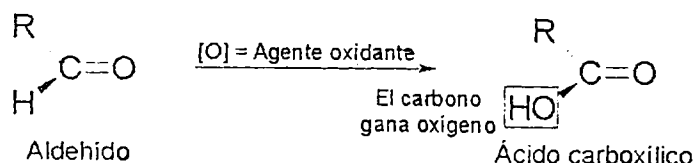
e. **Adición de bisulfito de sodio (un método para purificar cetonas):** Todos los aldehídos, la mayoría de las metilcetonas y algunas cetonas cíclicas, reaccionan con solución acuosa saturada de bisulfito de sodio al 40% produciendo compuestos de adición bisulfitica que algunas veces se separan como sólidos cristalinos (Rakoff, p 330, 1994).



El compuesto carbonilo se trata con bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ), el sólido resultante se filtra y se lava para separarlo de impurezas. Luego se recupera el aldehído ó cetona con ácido o base acuosa (Fessenden, problema 11.10, 1982).

f. **Oxidación de compuestos carbonílicos:** Los aldehídos se oxidan más fácilmente que las cetonas y ésta es su principal diferencia.

La oxidación de un aldehído produce un ácido carboxílico con el mismo número de átomos de carbono.

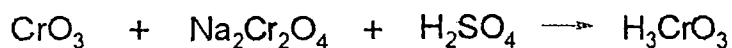


La reacción se efectúa con facilidad.

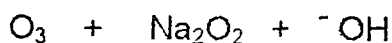
Los agentes oxidantes más utilizados son:

#### A. Oxidantes fuertes:

1.  $\text{KMnO}_4$ : Permanganato de potasio en medio básico.
2.  $\text{CrO}_3$ : Óxido crómico en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y en acetona (Reactivo de Jones).
3.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$ : Mezcla sulfocrómica también utilizada para limpiar vidriería de laboratorio.
4. Las oxidaciones con ácido crómico ( $\text{H}_3\text{CrO}_3$ ) ó con el ión dicromato ( $\text{CrO}_7^{2-}$ ) son similares a las de permanganato. Estos oxidantes se usan en condiciones ácidas.
5. Ácido crómico preparado "*in situ*" por reacción de trióxido de cromo con dicromato de potasio ó de sodio y ácido sulfúrico.

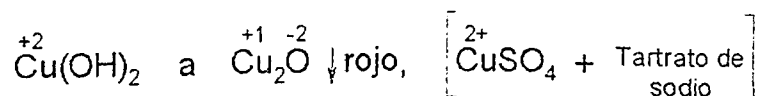


6. Óxido de cromo en ácido acético:  $\text{CrO}_3$  en  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
7. Ozono con peróxido de sodio en medio básico:

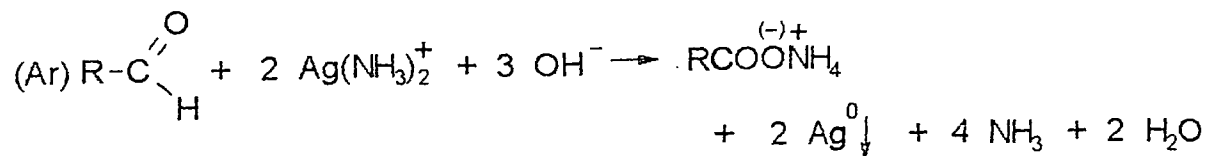


## B. Agentes oxidantes suaves de uso común:

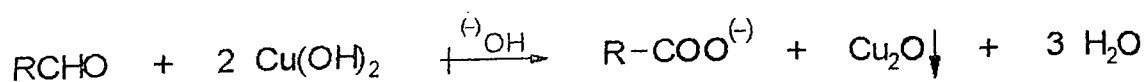
1. Reactivo de Fehling: El cobre se reduce de  $\overset{2+}{\text{Cu}}$  a  $\overset{1+}{\text{Cu}}$ , se prepara con:



Reactivo de Tollens: Es un agente oxidante que consta de una solución de nitrato de plata en hidróxido de amonio y lleva los aldehídos hasta ácidos, reduciendo el ión plata ( $\text{Ag}^+$ ) hasta plata metálica ( $\text{Ag}^0$ ) que forma un espejo en la superficie interna del recipiente empleado. Con el reactivo de Tollens se determina la existencia de halógenos ( $\text{X}^-$ ). Con un aldehído se da la siguiente reacción:



Reactivo de Benedict: Es sulfato cúprico en ácido nítrico y en medio básico; al oxidarse el aldehído hasta ácido se produce la reducción del ión cúprico a óxido cuproso de color rojo. Las cetonas no reaccionan.



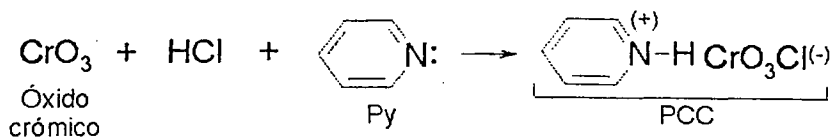
Aunque los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos, se puede separar en el momento de su formación por destilación y así recuperar el aldehído evitando su oxidación completa. En laboratorio se tiene montaje especial para realizar esta operación (oxidación de butanol a butiraldehído (Gildardo Montoya, Guías prácticas de Laboratorio de Química IV, 1999 y García, p 389, 1985).

- Estos agentes oxidantes se usan como prueba de laboratorio para diferenciar entre aldehídos y cetonas.

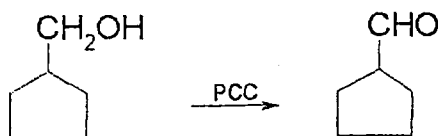
- Los aldehídos dan positiva estas tres pruebas, así por ejemplo reducen el complejo plata - amoníaco hasta plata metálica. Las cetonas no lo reducen (no se oxidan con el reactivo de Tollens, ni de Fehling, ni de Benedict).
- Los azúcares polihidroxi aldehídos o poli-hidroxicetonas, a estos compuestos se les hacen estas tres pruebas para detectar su presencia y para clasificarlos como azúcares reductores o no.
- Si las paredes del recipiente en que se realiza la prueba están limpias se forma un espejo de plata sobre ellas.

**NOTA:** Las reacciones de Tollens, Fehling y Benedict también dan positivas con otras sustancias susceptibles de oxidación suave diferentes a aldehídos, o sea que una prueba positiva no necesariamente es aldehído.

- La oxidación de ROH 1<sup>arios</sup> se detiene en aldehídos mediante reactivos especiales como el Clorocromato de piridinio (PCC), el cual se prepara disolviendo CrO<sub>3</sub> en HCl y luego agregándole PIRIDINA (Py – abreviatura en inglés).



**EJEMPLO:**

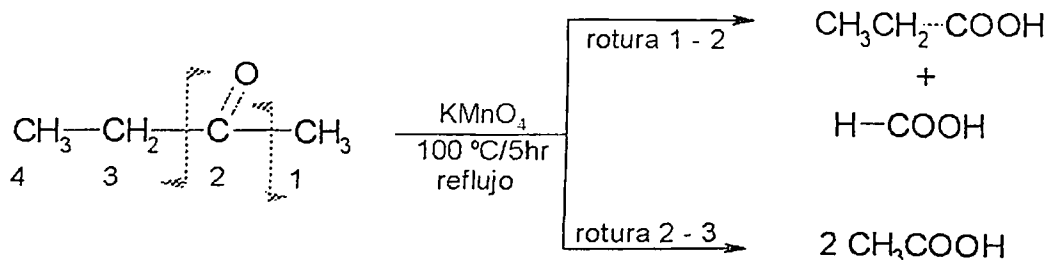


El oxígeno del aire oxida fácilmente los aldehídos, lo que dificulta su almacenamiento, por lo que generalmente presentan algo del ácido correspondiente; por ello se recomienda tapar la botella que contenga un aldehído, tan pronto como se use.

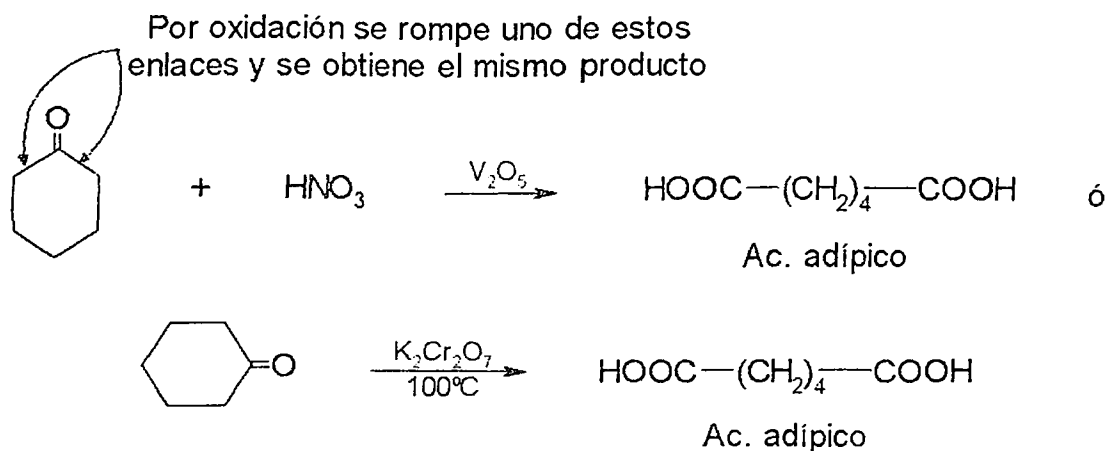




Para oxidar **cetonas** hay que extremar las condiciones ó usar catalizadores especiales por ejemplo **con  $\text{KMnO}_4/100\text{ }^\circ\text{C}$ , por 5 horas** ó con  $\text{V}_2\text{O}_5$  (pentóxido de vanadio) como catalizador, el producto es una mezcla de ácidos carboxílicos.



- Esta reacción no es muy útil en síntesis, excepto para cetonas cíclicas como la ciclohexanona que se oxida comercialmente para formar Ácido adípico usado para la fabricación de Nylon.



**PROBLEMA:** Por qué se obtiene un solo producto de reacción (ácido adípico) en el ejemplo anterior?.

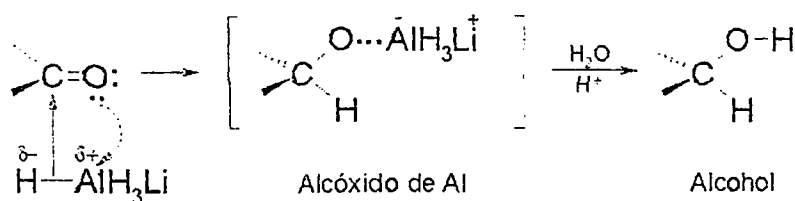
g. **Reducción de compuestos carbonílicos:** Los aldehídos y cetonas se reducen fácilmente a alcoholes primarios y secundarios respectivamente. Los agentes reductores más comunes son:

- ▣ Hidrógeno en presencia de un catalizador como Pt, Pd o Ni (hidrogenación catalítica).

- Hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ).
- Borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) (Hart, p 272, 1995).

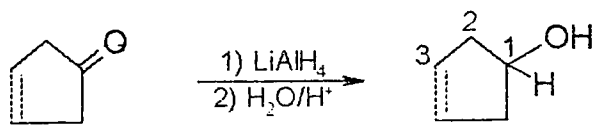
En los hidruros metálicos, el enlace metal-hidruro está polarizado quedando el metal positivo y el hidrógeno negativo, actuando el ión hidruro ( $\text{H}^-$ ) como nucleófilo.

### MECANISMO DE REDUCCIÓN CON HIDRURO – METÁLICO:



El producto inicial es un alcóxido de Al, el cual se hidroliza con agua y ácido para formar un alcohol.

### EJEMPLO:



3 – ciclopentanona

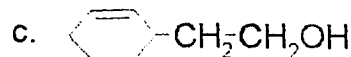
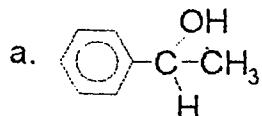
3 – ciclopentenol

**Nota:** Los nucleófilos no atacan los dobles enlaces.

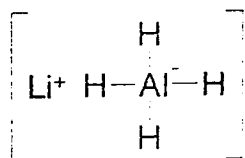
La síntesis se da en dos etapas y en forma resumida se nota así:  $\xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+]{1) \text{LiAlH}_4}$

### PROBLEMA:

1) Cómo se obtienen:

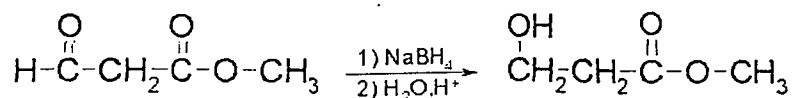


- La fórmula estructural del  $\text{LiAlH}_4$ , un agente reductor de mucho uso en síntesis orgánica es:



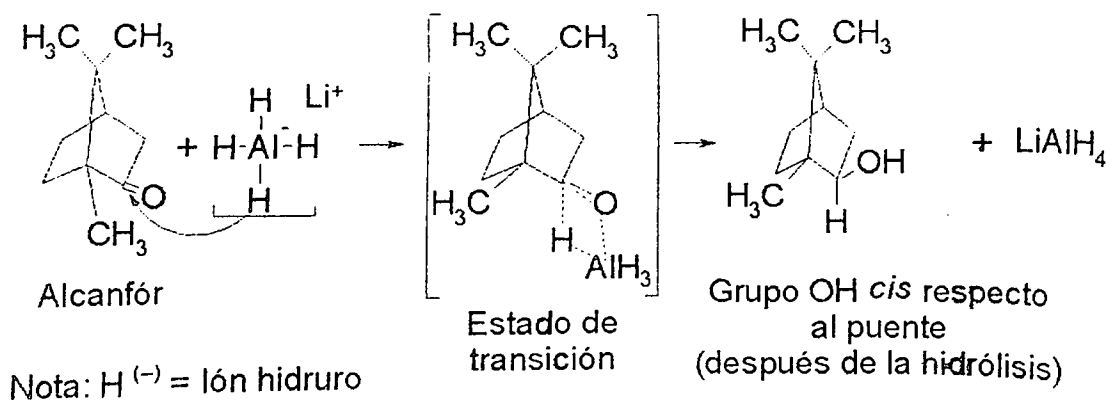
Este es un reductor fuerte (reduce todo: aldehidos, cetonas y ésteres). Para utilizarlo como reactivo se debe tener como solvente agua ó alcohol-acuoso.

- El  $\text{NaBH}_4$  es un reductor suave, reduce muy lentamente los ésteres, por lo que se puede considerar que esta reacción no se da para fines prácticos.



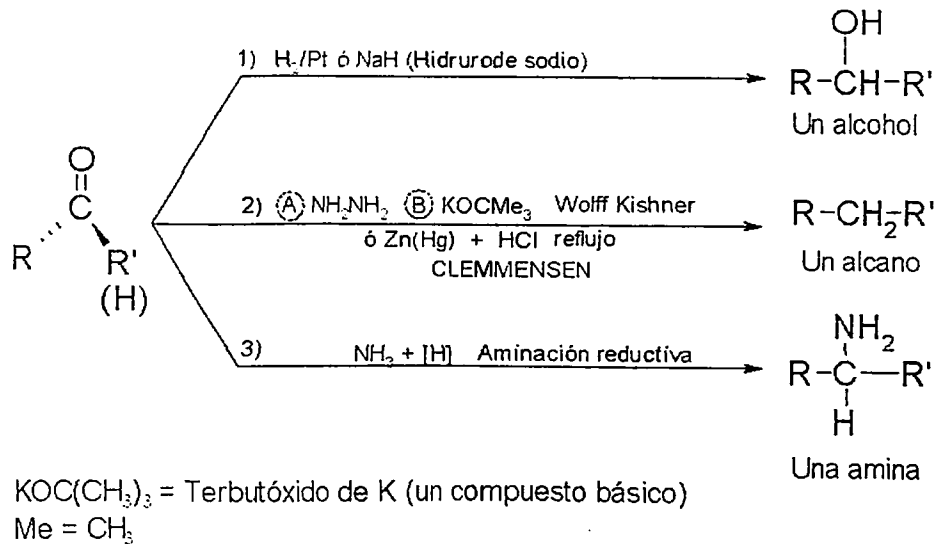
En esta molécula con dos funciones en tiempo corto solo se reduce el aldehído a ácido.

- El alcanfór es un compuesto cetónico, cíclico con puente cuya reducción con  $\text{LiAlH}_4$  da el 90% del isómero del grupo  $\text{OH}$  en posición *cis* respecto al puente.

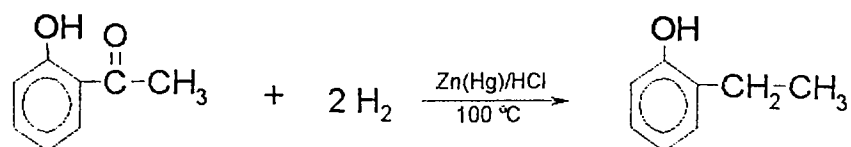


El ión voluminoso  $\text{AlH}_4^{(-)}$  y no el  $\text{H}^{(-)}$  ataca el grupo carbonilo en la posición *trans* respecto al puente y el  $\text{OH}$  resultante queda en posición *cis*.

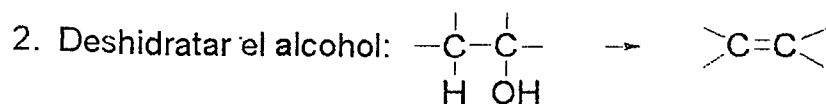
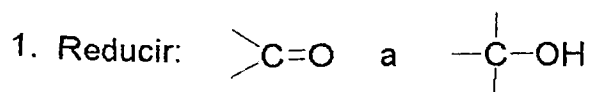
h. Reducción de grupos carbonilo a grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ), por el método de Clemmensen: Los grupos aldehídos y cetonas se pueden reducir a:



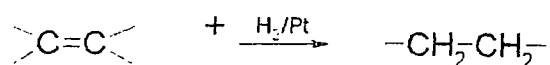
El método de Clemmensen consiste en calentar a reflujo el compuesto carbonílico con amalgama Zinc – mercurio =  $\text{Zn}(\text{Hg})$  en medio ácido. Este proceso reduce directamente el grupo  $\text{>C=O}$  hasta  $-\text{CH}_2-$ . Por ejemplo:



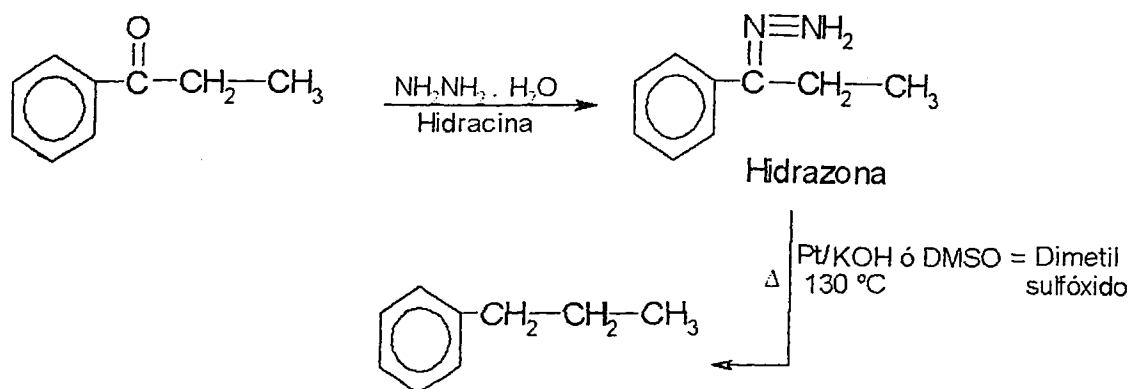
Para realizar esta reducción por los métodos clásicos hay que realizar los siguientes tres pasos:



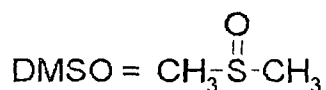
3. Hidrogenar catalíticamente el alqueno a alcano:



Otro método para reducir  $\text{>C=O}$  a  $\text{-CH}_2\text{-}$  es la reducción de Wolff-Kishner, consistente en calentar la Hidrazona de un compuesto carbonílico en presencia de una álcali y un catalizador metálico.



La hidrazona resultante se calienta con una base fuerte como KOH o t-butóxido de K en dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente.



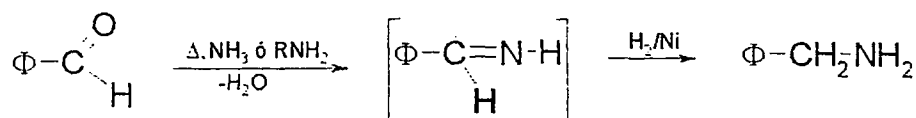
(Rakoff, p 336, 1994 y Fessenden, p 548, 1982)

### PROBLEMAS:

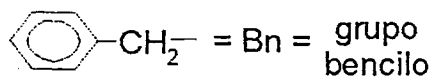
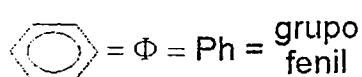
- 1) Hacer el mecanismo de la reacción de reducción anterior (diaril cetona a areno).
- 2) Consultar otras aplicaciones de las reacciones de Clemmensen y Wolff-Kishner.

La reducción de carbonilos de Clemmensen y Wolff-Kishner se complementan ya que una se realiza en medio ácido y la otra en medio básico.

- i. **Aminación reductiva:** Para obtener una amina se trata el compuesto carbonilo con  $\text{NH}_3$  ó una amina primaria para formar la imina, luego se hidrogena catalíticamente el grupo  $>\text{C}=\text{N}$  (Fessenden, p 549, 1982).



Donde:

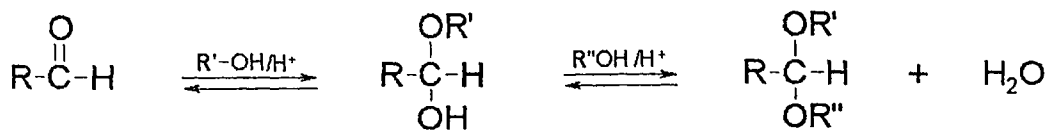


- j. **Reacción con alcoholes:** Las reacciones de adición de alcoholes a aldehídos para formar hemiacetales y cetales, son importantes para entender la química de los carbohidratos o azúcares.

Cuando se adiciona una molécula de alcohol a un aldehído ó cetona se obtiene un hemiacetal y cuando se adicionan dos se obtiene un acetal.

En estas reacciones se pierde una molécula de agua y se catalizan con trazas de ácidos fuertes.

### REACCIÓN EN GENERAL:



Un hemiacetal es un OH y un OR' sobre el mismo carbono

Un acetal = se toma por dos grupos OR (éter) sobre el mismo carbono

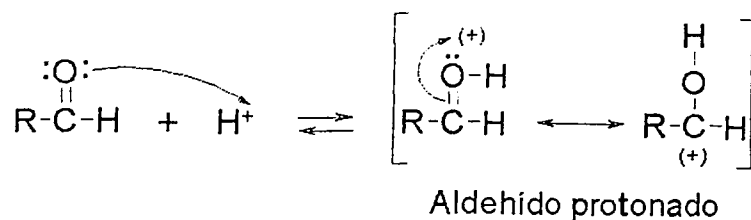
Estas reacciones químicas responden al problema: Indique con reacciones químicas la síntesis de un acetal.

### MECANISMO DE REACCIÓN DE UN ACETAL:

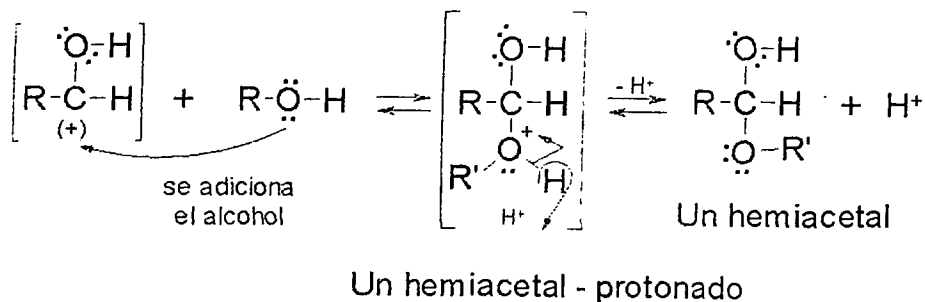
Se da a través de varios equilibrios. La función del catalizador ácido es aumentar la reactividad del grupo  $\text{>C=O}$  porque al protonarlo se aumenta el carácter positivo del carbono carbonílico, lo cual hace que el ataque nucleofílico del ROH que es un Nú débil, sea más efectivo.

El mecanismo de formación del hemiacetal y de un acetal se realiza en la siguiente forma:

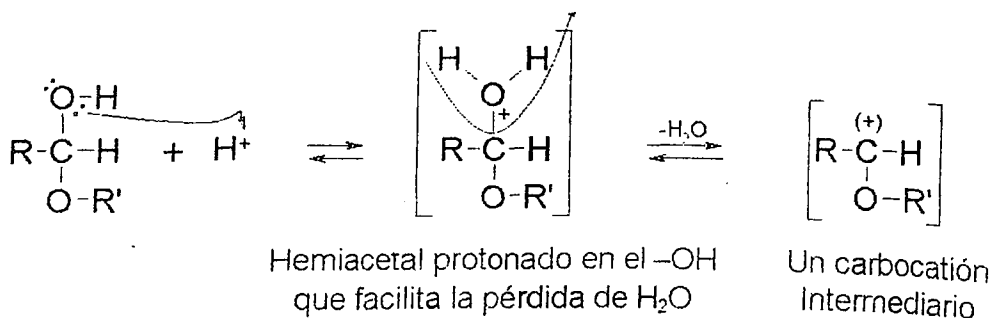
#### 1. Protonación:



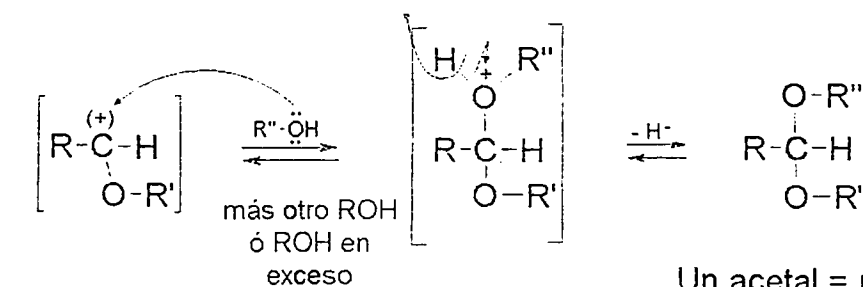
#### 2. Ataque del primer R'-O-H :



#### 3. Protonación del -O-H y pérdida de H<sub>2</sub>O:



4. Ataque del segundo R''-OH:



Carbocatión  
intermediario

Un acetal = una función  
con 2 grupos éter (-OR:  
grupo alcóxido), sobre  
el mismo carbono

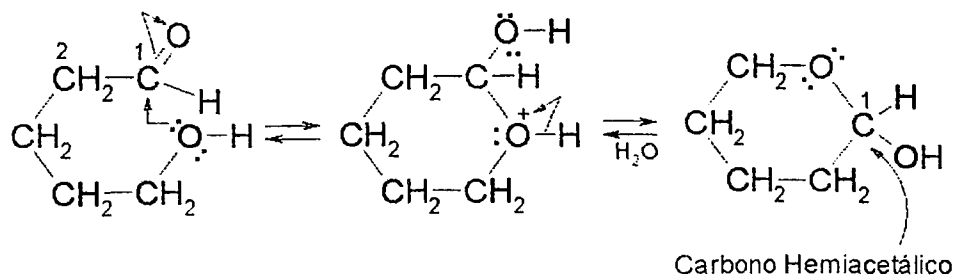
PROBLEMAS:

1) Escriba el mecanismo para la reacción del hemiacetal  $\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$  con etanol en exceso y en medio ácido.

2) Completar:  $\Phi\text{CHO} \xrightarrow[\text{H}^+ = \text{catalizador}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH exceso}} ?$

Los aldehídos y cetonas que presentan en la misma molécula un grupo hidroxilo en la posición adecuada, pueden existir en equilibrio con un hemiacetal cíclico, que se forma por una adición nucleofílica intramolecular.

EJEMPLO:

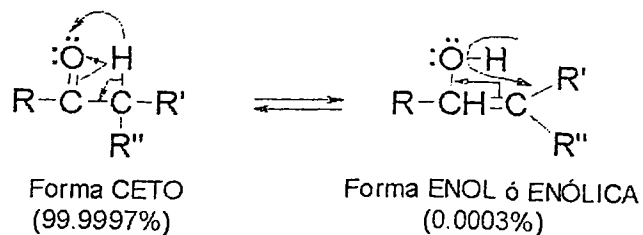


Los compuestos que presentan un grupo hidroxilo (-OH) a una distancia de 4 ó 5 carbonos del grupo aldehído tienden a formar hemiacetales y acetales cíclicos porque el tamaño del anillo les permite formarse con pocas tensiones. Ej.: monosacáridos como la glucosa, fructosa.

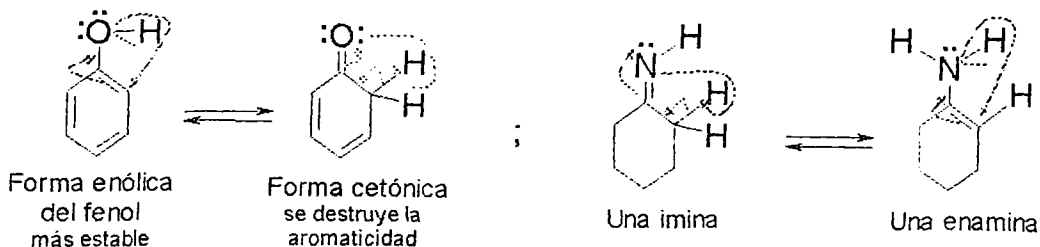


**TAUTOMERÍA CETO – ENOL E IMINA – ENAMINA:** Los enoles se relacionan con los aldehídos y las cetonas por un equilibrio de transferencia protónica conocido como Tautomería Ceto – Enol.

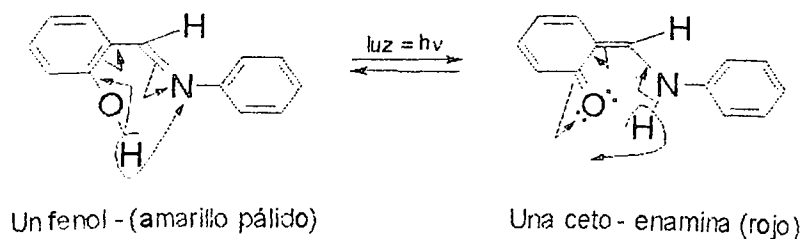
Los aldehídos y cetonas pueden existir como una mezcla en equilibrio de dos formas llamadas forma cetónica y forma enólica, que difieren en la localización de un protón y de un doble enlace.



Esta isomería estructural se llama tautomería, del griego tauto (lo mismo) y meros (parte). Para que un compuesto carbonílico pueda presentar esta isomería se requiere que contenga un átomo de hidrógeno unido a un átomo de carbono adyacente al grupo carbonilo llamado un hidrógeno alfa (unido a un átomo de C –  $\alpha$ ).

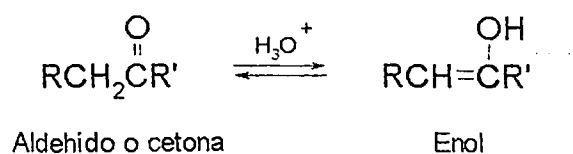


Algunos tautómeros se interconvierten fotoquímicamente dando reacciones de interés práctico las cuales explican los fenómenos que se dan en las lentes usadas en optometría que cambian de color con la luz (Hart, p 276, 1995). La reacción tautomérica que explica el cambio de color de amarillo pálido a rojo es la siguiente:

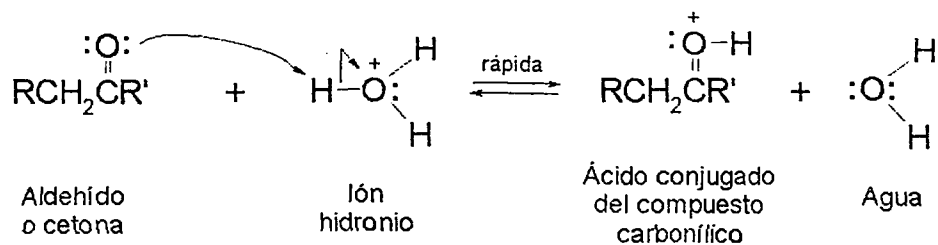


**MECANISMO DE LA TAUTOMERÍA:** El mecanismo de la enolización implica etapas de transferencia protónica a través del disolvente en lugar de un "salto protónico" directo intramolecular desde un carbono al oxígeno y es relativamente lenta en medios neutros. La velocidad de enolización está catalizada por ácidos como se muestra en el mecanismo de la etapa 2. En ácido acuoso, el ión hidronio transfiere un protón al oxígeno carbonílico en la etapa 1, y una molécula de agua actúa como una base Brønsted para arrancar un protón del átomo de carbono  $\alpha$  en la etapa 2. La segunda etapa es más lenta que la primera. La primera etapa implica la transferencia protónica entre oxígenos, mientras que la segunda es una transferencia protónica desde el carbono al oxígeno.

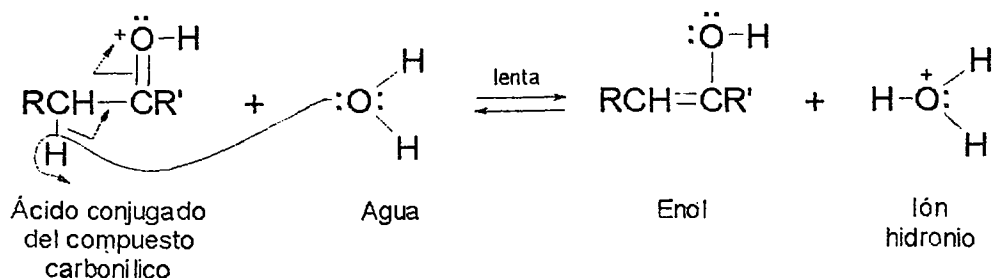
Reacción Global:



Etapa 1: Un protón es transferido desde el catalizador ácido al oxígeno carbonílico.



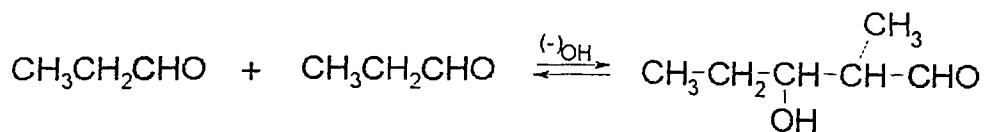
Etapa 2: Una molécula de agua actúa como una base Brønsted para arrancar un protón del átomo de carbono  $\alpha$  del aldehído o cetona protonado (Carey Francis A., Química Orgánica, 3ª edición, 1999, p 647).



### 1.7.2 Reacciones sobre hidrógenos alfa (H<sup>α</sup>) de aldehídos y cetonas.

- a. **Condensación Aldólica:** Las condensaciones unen entre sí dos o más moléculas, con frecuencia con la pérdida de una molécula pequeña como agua o alcohol. En presencia de una base diluida los aldehídos con hidrógenos alfa reaccionan consigo mismo produciendo aldoles, nombre debido a que estos compuestos son simultáneamente aldehídos y alcoholes.

#### REACCIÓN DE SÍNTESIS:

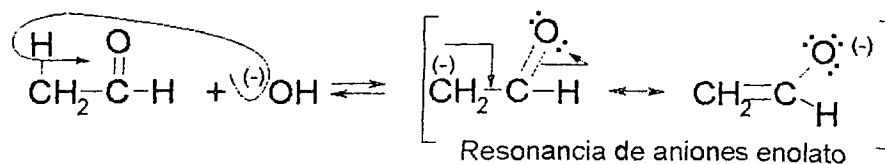


2 - metil - 3 - hidroxipentanal 86 %  
Un aldol

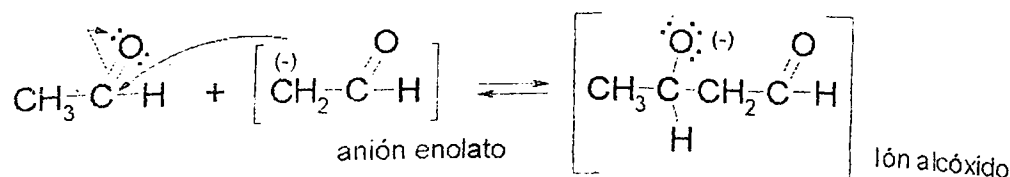
El término "Condensación" indica que se forma un enlace C – C, con pérdida subsecuente de una molécula de agua u otra molécula pequeña.

**MECANISMO:** El mecanismo implica primero la formación de un carbanión (ión carbonio negativo), por reacción del compuesto carbonilo con la base; segundo: el ataque nucleofílico del carbanión sobre otra molécula de aldehído o cetona y tercero: la abstracción de un protón del solvente (H<sub>2</sub>O) para dar el aldol.

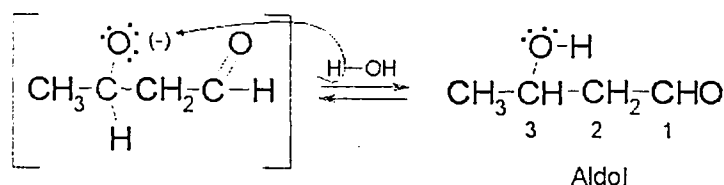
- I. **Etapas:** Formación del carbanión del compuesto carbonilo (acción de la base sobre los hidrógenos alfa):



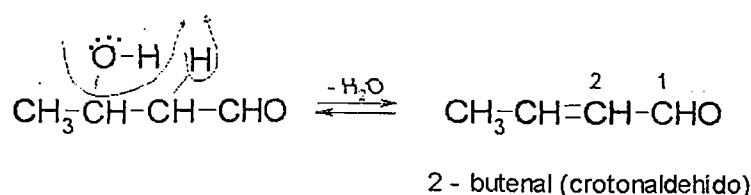
- II. **Etapas:** Adición del Nü (anión enolato) formado a otra molécula de aldehído:



III. Etapa: El ión alcóxido abstrae un protón del agua para dar el aldol.



Con frecuencia los aldoles se deshidratan fácilmente dando el alqueno correspondiente.

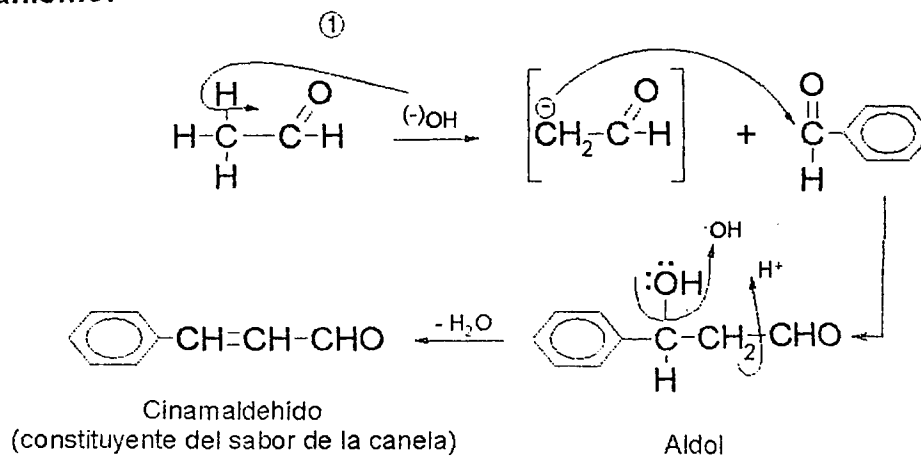


En la condensación aldólica el C- $\alpha$  de una molécula de aldehído queda unido al carbono carbonílico de otra molécula de aldehído, por ello los aldoles son 3-Hidroxialdehídos, debido a que siempre es el C- $\alpha$  el que actúa como Nü y siempre habrá un -CH<sub>2</sub>- entre las dos funciones.

**PROBLEMA:** Hacer el mecanismo de condensación de acetona con formol y hacer el mecanismo de autocondensación de la acetona, hasta reemplazar los hidrógenos  $\alpha$ .

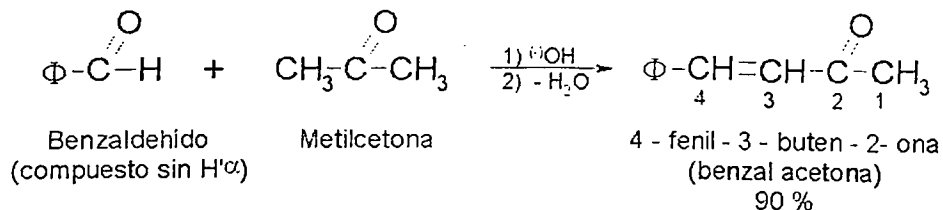
b. Condensación aldólica cruzada: Se da cuando se combinan un aldehído ó cetona sin hidrógenos alfa con otro con hidrógenos alfa.

1) Mecanismo:



2) Metil cetonas con aldehídos sin H'α:

Síntesis:

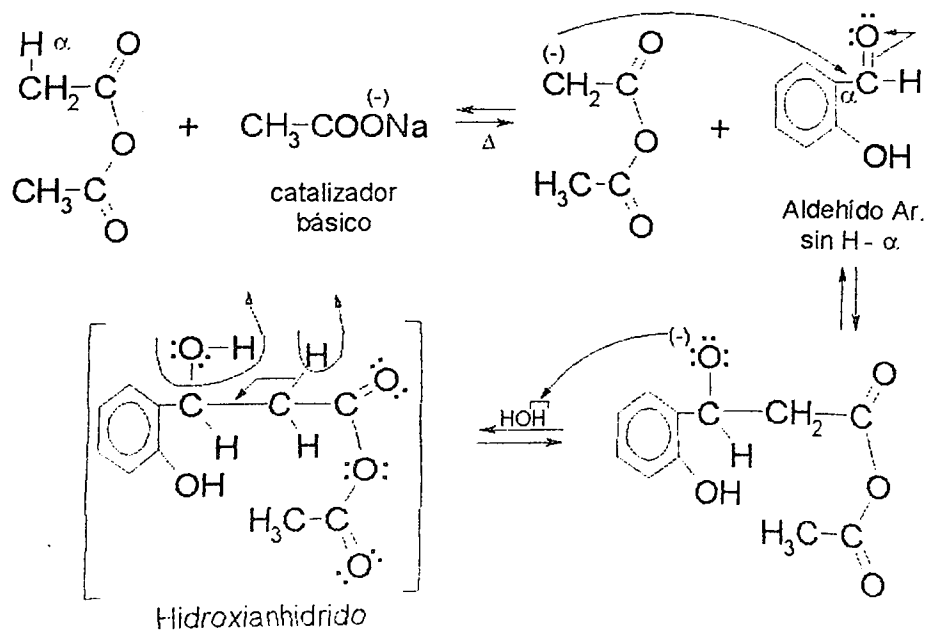


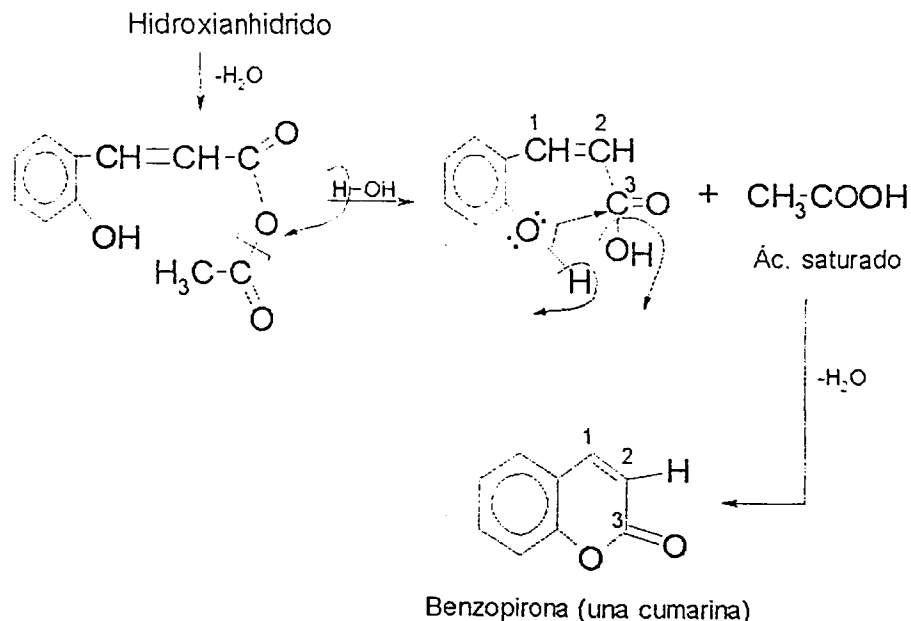
PROBLEMAS:

- 1) Escriba en forma detallada el mecanismo del ejemplo anterior.
- 2) Escriba la estructura y el mecanismo del aldol que se forma a partir de butanal.

c. **Condensación de Perkin:** Es una de las reacciones similares a la condensación aldólica. Se da entre aldehídos aromáticos sin hidrógenos α y anhídridos.

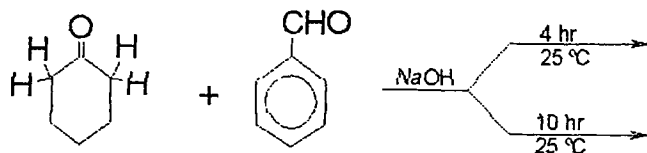
EJEMPLO:





**PROBLEMAS:**

1) Escribir los productos de la siguiente reacción:

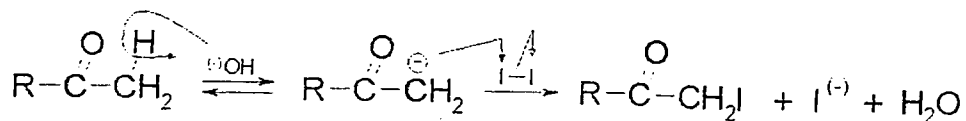


2) Practicar escribiendo el mecanismo de reacción de la condensación entre acetona y benzaldehído en forma exhaustiva.

d. **Halogenación alfa (Reacción del haloformo):** La  $\alpha$ -halogenación es la base de la prueba del yodoformo para compuestos que tengan la estructura  $R-CO-CH_3$  (metilcetonas) ó para cualquier grupo que de origen a metilcetonas en las condiciones de reacción (útil para diferenciar metil-cetonas de otro tipo de cetonas) (Rakoff, p 344, 1994).

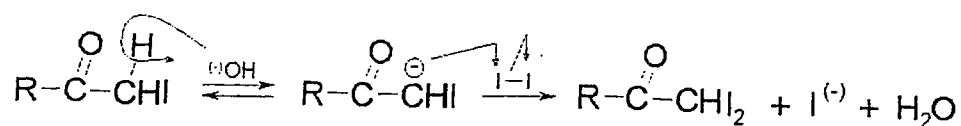
La dan (+) metilcetonas y alcoholes secundarios con el  $-OH$  en el segundo átomo de C a partir del extremo de la cadena. Se usa en el laboratorio para identificar metil-cetonas!.

1. Etapa (lenta):

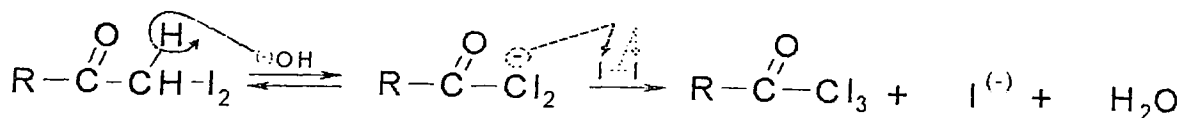


Se polariza y se rompe la molécula de I<sub>2</sub> para sustituir un H alfa.

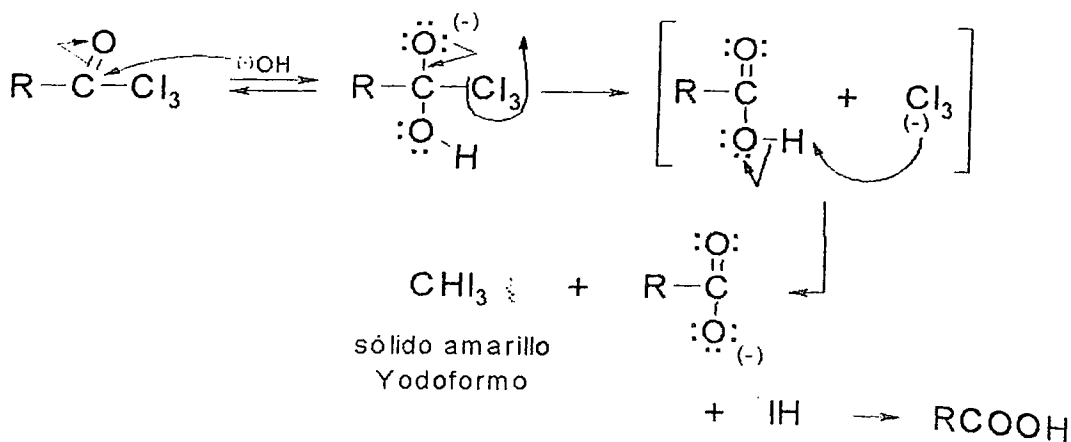
2. Etapa (rápida):



3. Etapa:



4. Etapa:

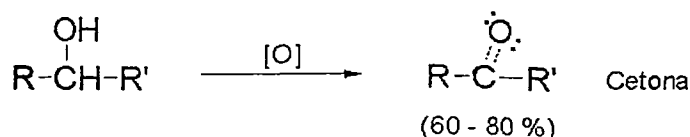
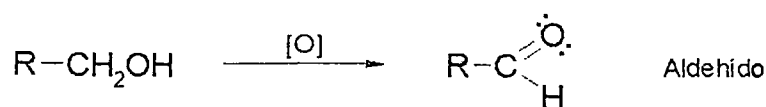


(Fessenden, p 557, 1982)

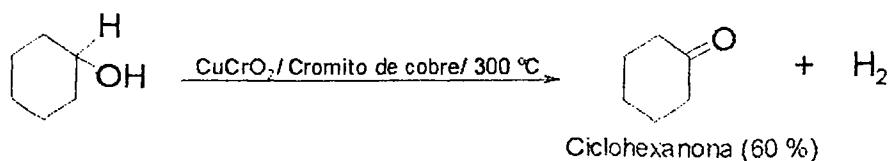
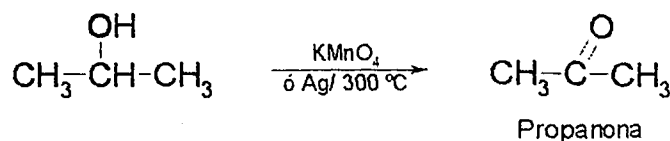
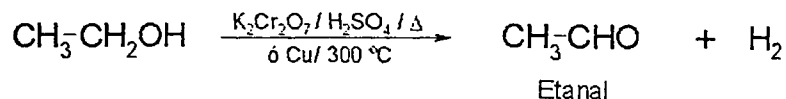
## 1.8 PREPARACIÓN DE CETONAS

## 1.8.1 Preparación (síntesis) de aldehídos y cetonas.

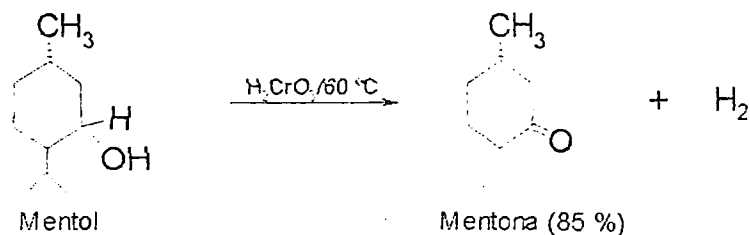
- a. Oxidación ó deshidrogenación catalítica de alcoholes: Se utiliza el agente oxidante adecuado dependiendo de si se quiere un aldehído o una cetona. A la lista dada se puede adicionar: "metales como Ag y Cu retiran H de los alcoholes para dar el aldehído o la cetona correspondiente, a temperaturas entre 250 – 500 °C dependiendo del alcohol (Rakoff, p 323, 1994).



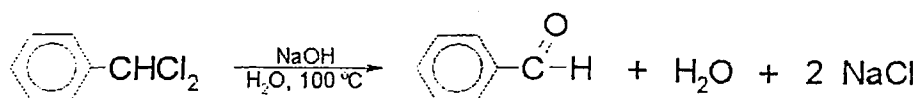
## EJEMPLOS:





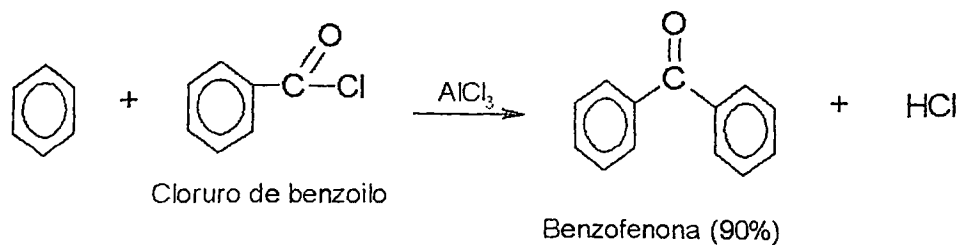


b. Los aldehídos y cetonas aromáticas se preparan por hidrólisis de diclorotoluenos:

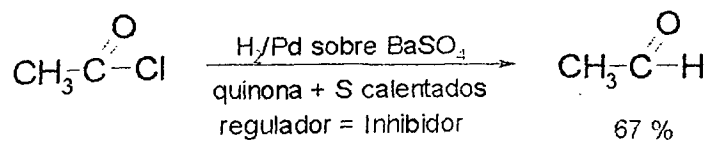


c. Reacción de acilación de Friedel-Crafts:

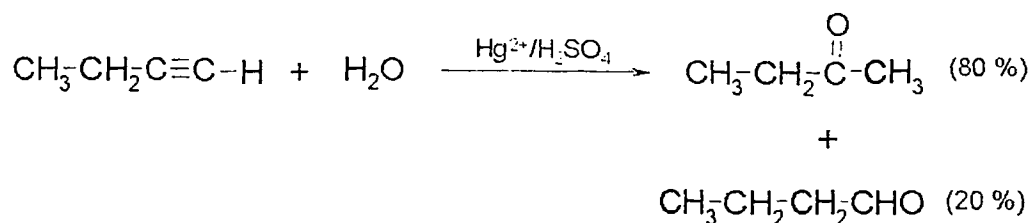
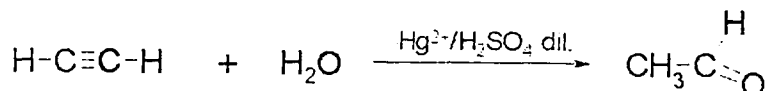
- Método muy bueno para obtener cetonas aromáticas.
- Se trata el compuesto aromático con un halogenuro de ácido ( $\Phi\text{COCl}$ ) en presencia de un ácido de Lewis ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ) (Rakoff, p 325, 1994).



d. Reducción de cloruros de ácido a aldehídos (Reacción de Rosenmund):



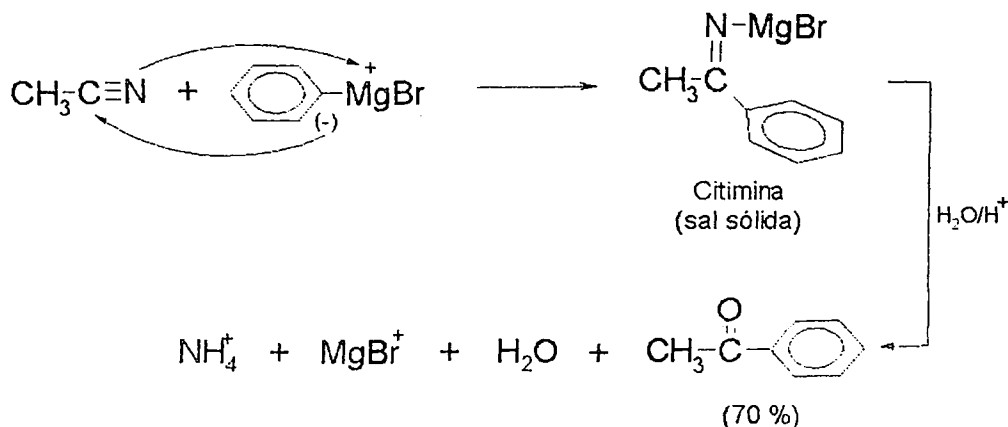
- e. **Hidratación catalítica de alquinos (acetilenos):** El acetileno se puede hidratar a acetaldehído en presencia de sales mercuriales y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido. Con sus homólogos se obtienen cetonas (Fessenden, p 326, 1982).



**PROBLEMA:**

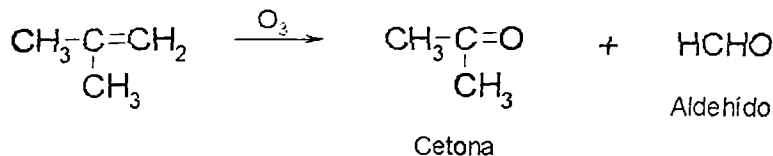
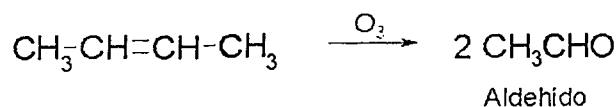
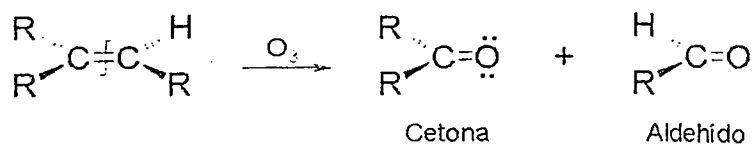
- 1) Consultar las reacciones de hidratación del 1-butino y el 2-butino (Wade, p 657, 1993).
- 2) Hacer las reacciones de hidratación de un alquino simétrico alifático y de uno simétrico cíclico.

- f. **Obtención por medio de un reactivo de Grignard:** Los nitrilos reaccionan con reactivo de Grignard produciendo sales de Citimina que se pueden hidrolizar a cetonas.



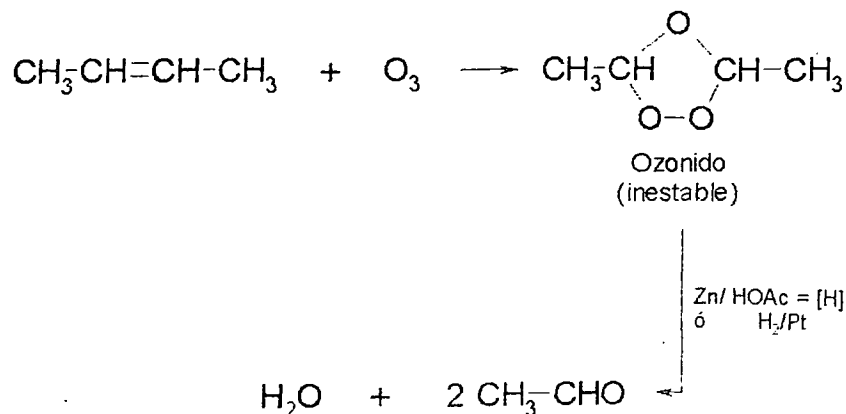
En algunos casos es posible aislar la sal intermedia y la cetona no se obtiene hasta que se hidroliza la sal de cetimina. El agua que se usa para hidrolizar, también hidroliza cualquier exceso de reactivo de Grignard (acetona en forma sólida?).

- g. La reacción de ozonólisis de alquenos fragmenta la molécula por el doble enlace en una cetona y un aldehído, según los sustituyentes:



Se usa para la determinación de la posición de dobles enlaces en una molécula.

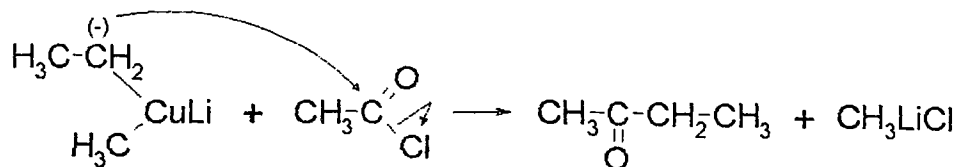
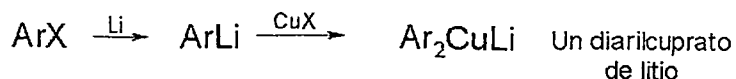
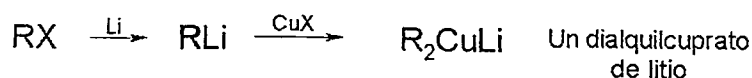
El O<sub>3</sub> se usa para obtener productos de oxidación intermedia, por ruptura de enlaces dobles (Rakoff, p 122 y 324, 1994).



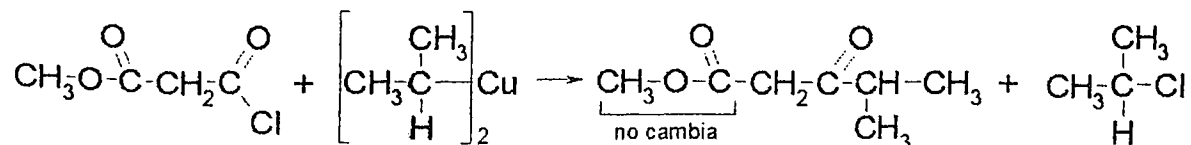
h. Utilizando compuestos organocúpricos y organolitios: Al tratar halogenuros de alquilo o arilo con litio metálico se obtienen compuestos organolíticos que al reaccionar con un halogenuro cuproso generan organocupratos de litio ( $R_2CuLi$  ó  $Ar_2CuLi$ ).

Estos compuestos son importantes en síntesis orgánica, debido a su capacidad para formar enlaces carbono-carbono.

**EJEMPLOS:**

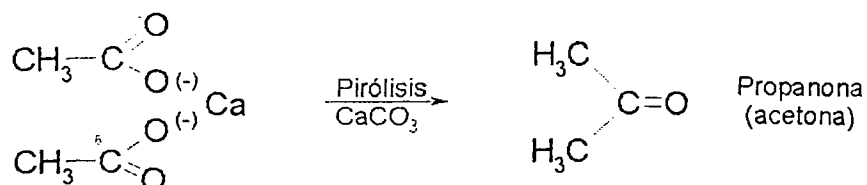


Los reactivos organocúpricos son selectivos, no reaccionan con grupos sensibles a los reactivos de Grignard y a R. de organolitio como:  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$  por ello la presencia de uno de estos grupos en la molécula del cloruro de ácido no interfiere con la síntesis de una cetona.



**PROBLEMA:** Es posible sintetizar p-nitroacetofenona mediante reacción entre di (p-nitrofenil) cuprato de Li y cloruro de acetilo?

- i. **Síntesis de aldehídos y cetonas por pirólisis de compuestos orgánicos con carbonato de calcio:**  $\text{CaCO}_3$ : Los compuestos orgánicos utilizados son sales cálcicas ó báricas de ácidos carboxílicos. Por este método se ha fabricado industrialmente acetona a partir de acetato de calcio (una sal carboxílica) de la siguiente manera:



Este método es excelente para la preparación de cetonas simétricas. Las asimétricas se obtienen empleando una mezcla de sales carboxílicas, las que darán una mezcla de cetonas con puntos de ebullición muy cercanos con lo que se dificulta la separación (purificación) y se baja el rendimiento.

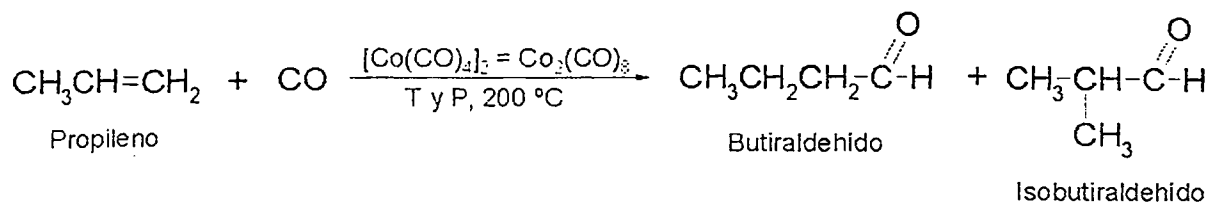
**VARIABLE INDUSTRIAL:** En Cementos Caldas se produce carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), una de las materias para la fabricación de acetona.

En Sucromiles (Palmira – Valle) se produce bastante ácido acético con biotecnologías, lo que podría dar origen al montaje de una nueva fábrica.

#### PROBLEMAS:

- 1) Cuál es el (ó los) productos de reacción de sales cálcicas de ácidos carboxílicos con formiato de calcio (en exceso)? (Domínguez, p 192, 1993).
  - 2) Calcule el rendimiento de la reacción de obtención de acetona partir de acetato de calcio.
- j. **Proceso o reacción oxo:** Es el método de síntesis industrial para aldehídos de bajo peso molecular.

La reacción se da calentando un alqueno con monóxido de carbono (CO) e hidrógeno a alta presión, en presencia de octacarbonilo de cobalto  $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ .



El  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  se obtiene por reacción entre cobalto metálico y monóxido de carbono.

Controlando las condiciones de reacción y el disolvente se regulan las proporciones de isómeros en los productos (Holum, p 252, 1986).

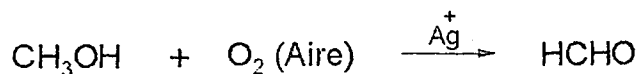
"El proceso oxo consiste en la adición de  $-\text{H}$  y  $-\text{CHO}$  a un doble enlace carbono-carbono, el  $-\text{CHO}$  se llama formilo, por lo que el proceso se llama **Hidroformilación**" (Morrison, p 628, 1998).

Este proceso es importante en Ingeniería Química para la obtención de butiraldehído industrial.

**1.8.2 Obtención industrial de aldehídos y cetonas.** Los aldehídos y cetonas de mayor uso comercial son:

- Formaldehído (metanal)
  - Acetaldehído (etanal)
  - Acetona (propanona)
  - MEK (metil etil cetona)
- } muy usados como solventes

a. **El Formaldehído** se prepara industrialmente por oxidación en fase de vapor del metanol con aire, sobre un catalizador de  $\text{Ag}^+$  ó de hierro-óxido de molibdeno.



Otro proceso utiliza la oxidación controlada de gas natural (metano).

**VARIABLE INDUSTRIAL:** Una planta de fabricación de formol también es fácil de montar, porque una de las materias primas, el metanol es subproducto de la destilación de etanol que se realiza en la Industria de Licorera de Caldas.

b. El Acetaldehído se prepara mediante la oxidación de etanol, por hidratación de acetileno.

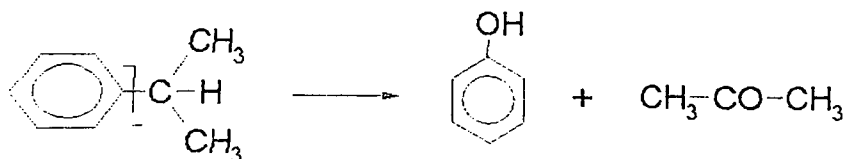
**VARIABLE INDUSTRIAL:** El acetaldehído se podría fabricar junto con en el formaldehído.

c. La acetona principalmente por deshidrogenación catalítica u oxidación controlada con aire del alcohol isopropílico ó isopropanol.

El acetaldehído se podría fabricar junto con el formaldehído.

La acetona también como subproducto de la fermentación para obtener butanol a partir de carbohidratos (azúcares).

La acetona también se obtiene como subproducto en la preparación industrial de fenol a partir de isopropilbenceno (cumeno):



Otra forma de fabricar acetona es por fermentación enzimática de azúcares (residuos agrícolas).

**VARIABLE INDUSTRIAL:** Para Colombia el método más indicado para producir acetona y otras cetonas podría ser por fermentación enzimática de residuos agrícolas fermentables porque en tiempos de cosecha se pierde en grandes cantidades: yuca, plátano, banano, tomate, cítricos y muchas frutas y tubérculos.



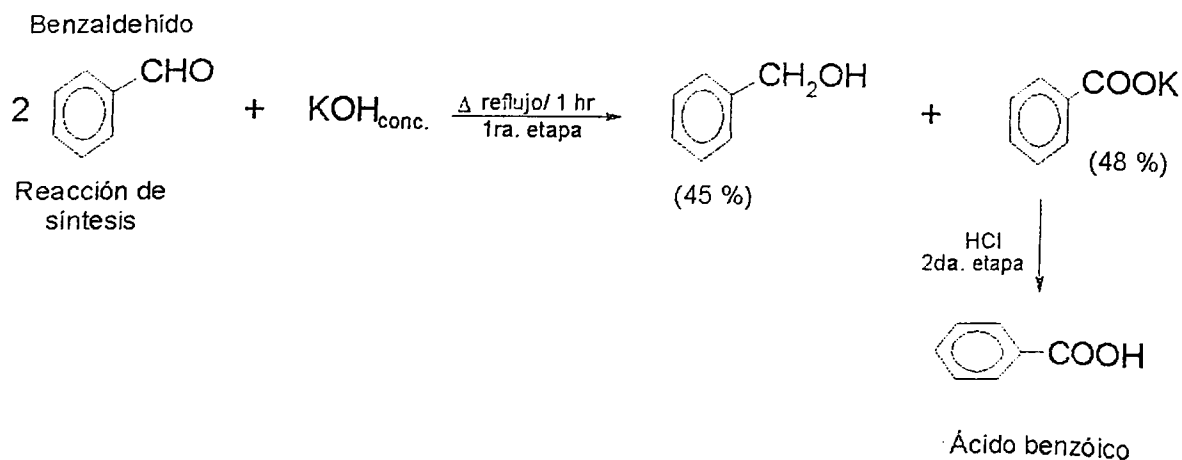
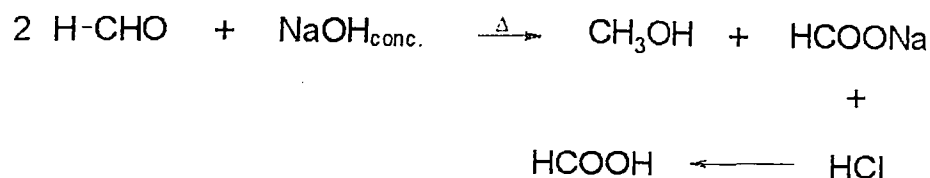


## Reacciones de Cannizzaro de aldehídos (Rakoff, p 344, 1994)

Aldehídos sin H- $\alpha$  no dan reacción de condensación aldólica, pero sí dan reacciones de Cannizzaro.

Al tratar un aldehído sin hidrógeno alfa, con una solución acuosa al 50 % de KOH da una reacción de autooxidorreducción ó reacción de desproporción en la cual la mitad de las moléculas de aldehído se oxida a ácido carboxílico y la otra mitad se reduce a alcohol.

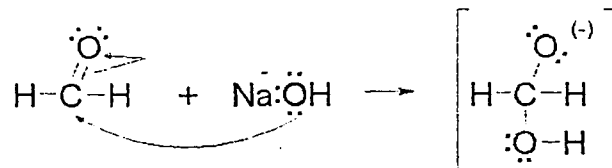
### EJEMPLOS:



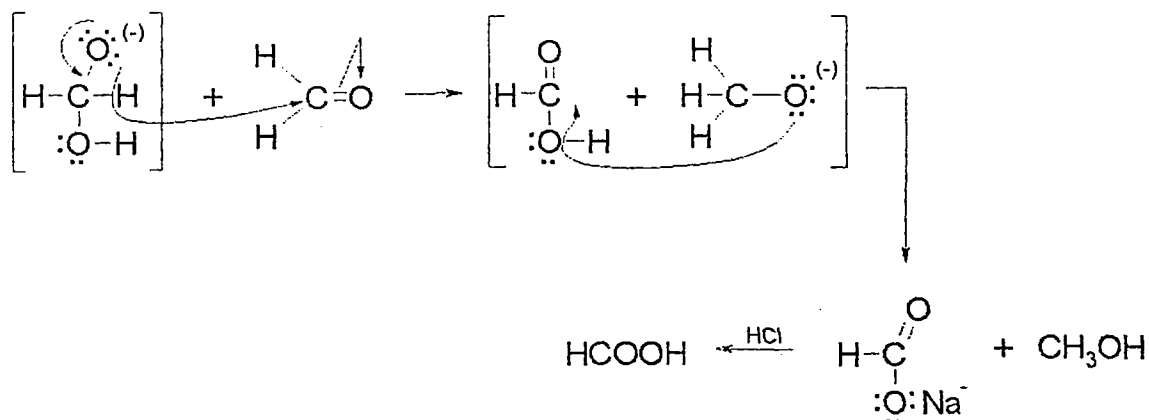
**MECANISMO:** En otros autores se presenta el mecanismo un poco diferente a este que es el de Fessenden, página 693 (1982).

La reacción de Cannizzaro se inicia por un ataque del ión  $\text{OH}^-$  al carbono carbonílico, seguido por una transferencia de hidruro:

1. Ataque del  $\text{OH}^-$  del NaOH:



2. Transferencia de hidruro ( $\text{H}^-$ ):

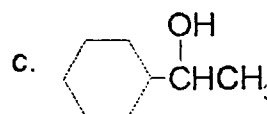
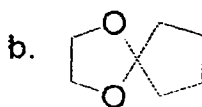
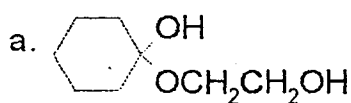


**NOTA:** La síntesis de Cannizzaro es un método común de obtención de ácidos en el laboratorio.

**PROBLEMA:** Dé semejanzas entre las diferentes condensaciones aldólicas vistas y sus diferencias.

### EJERCICIOS PROPUESTOS

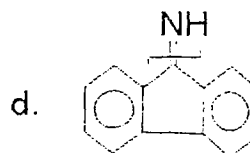
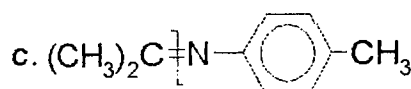
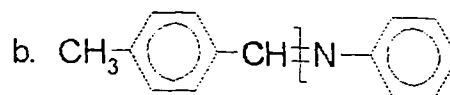
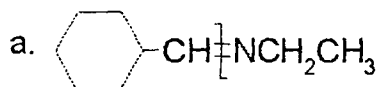
1. ¿Cuál de las siguientes estructuras contiene un grupo hemicetálico o hemiacetálico y cuál contiene un grupo acetálico o cetálico?. Señale con un círculo e identifique cada grupo.



2. Escriba las estructuras del alcohol y del aldehído o cetona necesarios para preparar cada uno de los compuestos indicados en el problema anterior.
3. Un carbocatión es un intermediario en la formación de un acetal. ¿Esperaría que éste carbocatión hemiacetalico fuera más o menos estable que un carbocatión alquílico comparable?. ¿Por qué?.

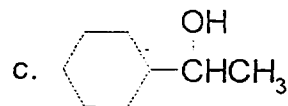
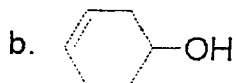
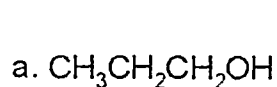


4. ¿Por qué una aril – amina conduce a una imina más estable que la isopropil – amina?
5. ¿Cómo prepararía cada una de las siguientes iminas a partir de compuestos carbonílicos?.

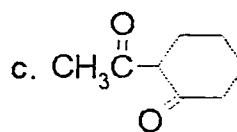
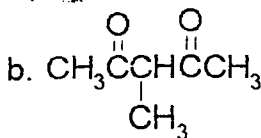
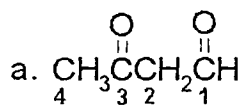


6. Prediga el producto de la reacción de:
  - a. butanona con semicarbazida.
  - b. ciclohexanona con 2,4 – dinitro – fenil – hidracina.
  - c. acetofenona ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ ) con hidracina.

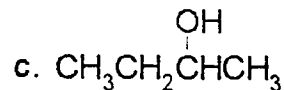
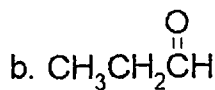
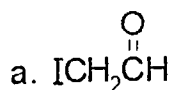
7. El 2 – heptanol se puede obtener mediante dos reacciones de Grignard, así como mediante una reacción de hidrogenación. Escriba las ecuaciones correspondientes a las dos series de reacciones que conducirían a este alcohol.
8. Muestre cómo podrían prepararse cada uno de los siguientes alcoholes por reducción con  $\text{NaBH}_4$  de un aldehído o cetona.



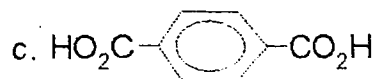
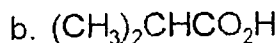
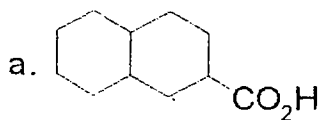
9. Cuando se trata la glucosa con  $\text{NaBH}_4$ , seguido de ácido acuoso, se obtiene un edulcorante artificial llamado *sorbitol*. ¿Cuál es la estructura del sorbitol?
10. Escriba las estructuras de los principales tautómeros de los siguientes compuestos:



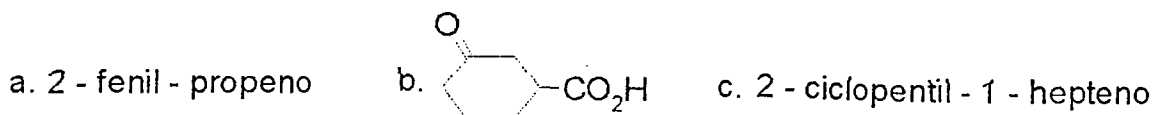
11. ¿Cuáles de los siguientes compuestos dan positivo a la prueba de yodoformo?



12. ¿Qué metilcetona se puede utilizar para preparar, mediante la reacción del haloformo, cada uno de los siguientes ácidos carboxílicos?



13. A partir de aldehídos y cetonas de seis átomos de carbono o menos y otros reactivos adecuados, sugiera rutas sintéticas hacia los siguientes compuestos:



14. Escriba la ecuación para la formación del hidrato de  $\text{Br}_2\text{CHCHO}$ .

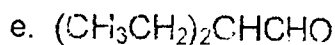
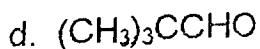
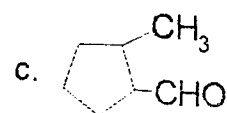
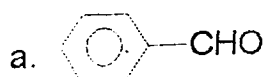
15. Escriba las ecuaciones correspondientes a la formación del hemiacetal y del acetal de:

- propanal y metanol.
- acetona y 1,2 - etanodiol.
- 5 - hidroxil - 2 - hexanona y metanol.

16. Dé los productos de reacción de la ciclopentanona con:

- $\text{Br}_2$  en ácido acético.
- $\text{NaBH}_4$  seguido de  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- fenilhidrazina con  $\text{H}^+$ .
- $(\text{CH}_3)_2\text{CHMgBr}$ , seguido de  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .
- hidrazina, seguido de calentamiento con disolución de  $\text{K}^+ \text{ } ^-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ .

17. ¿Cuáles de los siguientes aldehídos pueden autocondensarse?. Explique por qué?.



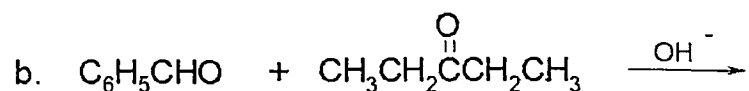
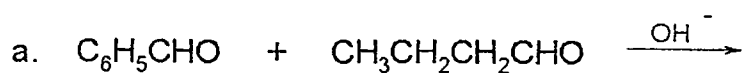
18. Prediga el producto de auto-condensación de:

a. Butanal

b. Acetona

c. 3 – metil – butanal

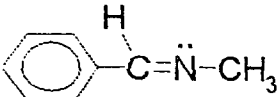
19. Prediga los principales productos de:



20. Predecir los productos de la reacción de Wade, 18.9 b y c (1993):

Bromuro de bencilo + Cianuro de sodio  $\rightarrow$   + Bromuro de ciclopentil

magnesio y a continuación hidrólisis ácida

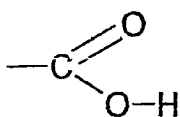
21. Sintetizar la metil imina del benzaldehído: 

## CAPÍTULO 2

### ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los ácidos carboxílicos, junto con los ácidos sulfónicos son las dos familias de ácidos orgánicos más importantes.

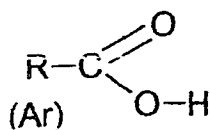
Su grupo FUNCIONAL es el GRUPO CARBOXILO, que proviene de la contracción de las palabras carbonilo e hidroxilo.



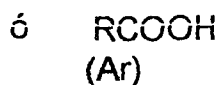
Un grupo carbonilo y un grupo hidroxilo unido al mismo carbono.

#### GRUPO CARBOXILO

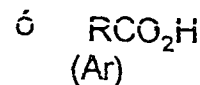
La fórmula general de un ácido carboxílico se puede describir en forma desarrollada o abreviada así:



R = Radical alifático



Ar = Radical aromático



(Hart, p 289, 1995)

### 2.1 NOMENCLATURA

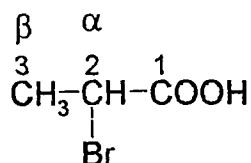
Para obtener el nombre IUPAC de un ácido carboxílico en la cadena carbonada más larga que incluye el grupo carbonilo se reemplaza la o final del ALCANO correspondiente, por el sufijo -oico y se antepone la palabra ácido.

Los **ÁCIDOS SUSTITUÍDOS** se pueden nombrar de dos formas:

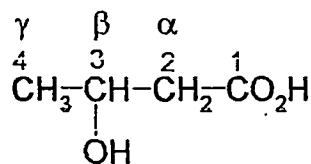
1. Según IUPAC se numera la cadena iniciando por el carbono del grupo carboxilo y los sustituyentes se ubican en la forma usual.
2. Si se usa el nombre común, los sustituyentes se ubican con LETRAS GRIEGAS empezando por el carbono  $\alpha$  ( $\alpha$  = carbono 2 contando a partir del carbono que lleva el grupo funcional).

**NOTA:** No se debe mezclar el sistema IUPAC con los nombres comunes.

**EJEMPLOS:**



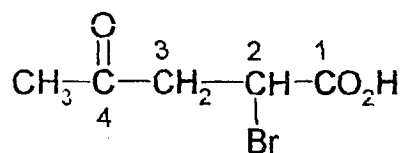
Ác. 2 - bromopropanoico  
(ácido  $\alpha$ - bromopropanoico)



Ác. 3 - hidroxibutanoico  
(ácido  $\beta$ - hidroxibutírico)

En nomenclatura el GRUPO CARBOXILO tiene **PRIORIDAD** sobre las funciones **ALCOHOL, ALDEHÍDO Y CETONA**. Para localizar el grupo carbonilo cuando la función es secundaria, se utiliza el prefijo **OXO** o **CETO**.

**EJEMPLO:**



Ácido 2 - bromo - 4 - oxopentanoico

Ácido 2 - bromo - 4 - cetopentanoico

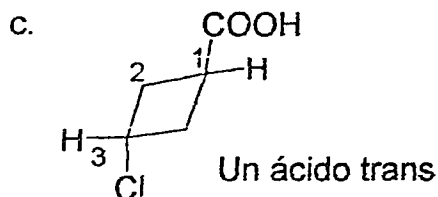
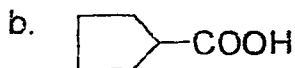
**PROBLEMAS:**

1) Escriba la estructura de:

- a. Ácido - 2 - hidroxí - 2 - metilbutanoico
- b. Ácido - 5 - metil - 6 - oxohexanoico
- c. Ácido - 3 - hidroxibutanoico
- d. Ácido - 3 - hidroxibenzoico

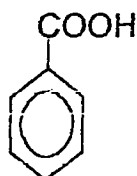


2) Nombrar:

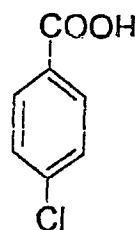


Los ácidos aromáticos se nombran con el sufijo **- OICO** ó **- ICO** unido al prefijo adecuado del hidrocarburo aromático y antecedido de la palabra **ácido**.

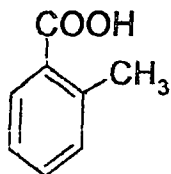
**EJEMPLOS:**



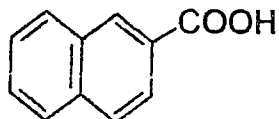
Ac. benzoico  
Ac. Bencenocarboxílico



Ac. p - clorobenzoico  
Ac. 4 - clorobenceno carboxílico

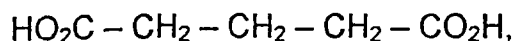


Ac. toluico  
Ac. 2 - metilbenceno carboxílico

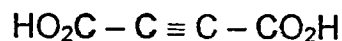


Ac. 2 - naftoico  
Ac. 2 - naftalenocarboxílico

Los ácidos **DICARBOXÍLICOS** se nombran según el sistema IUPAC con el sufijo **- dioico** y la palabra **ácido**.

**EJEMPLO:**

Ácido pentanodioico



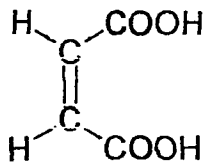
Ácido

2-Butino dioico

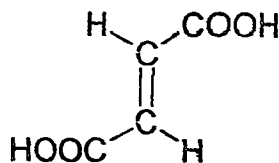
$\text{HO}_2\text{C} - \text{CO}_2\text{H}$  Acido oxálico: Este es un diácido conocido en minería, que sirve para formar complejos organo-metálicos con metales y así facilitar su extracción y beneficio de minerales. Se utiliza para descortir mesas de granito y para limpiar las oxidaciones que dejan los botones metálicos en la ropa.

**2.2 ÁCIDOS ETILENDICARBOXÍLICOS**

Presentan isomería geométrica. Los más conocidos y de uso industrial son:



Ac. cis-2-Butenodioico  
AC. MALEICO  
Tóxico



Ac. trans-2-Butenodioico  
AC. FUMÁRICO  
Producto normal del metabolismo

**VARIABLE INDUSTRIAL:** Los ácidos maléico y fumárico los produce PINTUCO, una industria colombiana de pinturas en su fábrica ANDERCOL en Belio Antioquía. Esta fábrica nació de la necesidad de sustituir importaciones de materia prima para pinturas y hoy surte el mercado nacional, exporta y ha diversificado su producción.

El ácido maléico se utiliza en la manufactura de resinas artificiales, como conservante de grasas y aceites (1:10,000). En el secado y terminado de madera, seda y algodón. Para preparar sales maleato que funcionan como antihistamínico y drogas similares.

El ácido fumárico se utiliza en bebidas para sustituir el ácido cítrico, como polvo de hornear, en manufactura de resinas para pinturas y como mordiente en teñido de telas, plásticos y cuero. Es un antioxidante (Merck, 1989).

**PROBLEMA:** Consultar otros usos industriales del ácido maleico y fumárico (Rakott, p 305, 1994).

### 2.3 CLASIFICACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los ácidos orgánicos se clasifican en ácidos carboxílicos menores o comunes aproximadamente los que contienen menos de diez carbonos, en estos primeros está el ácido butírico o butanoico, presente en la mantequilla; que por tener aspecto de grasa muchos autores lo clasifican como ácido graso.

El otro tipo son los ácidos grasos o ácidos de cadena alifática larga que normalmente presentan entre diez y veinte carbonos, que pueden ser saturados o insaturados. Estos ácidos se encuentran en los aceites y en las grasas vegetales y animales a lo que debe su nombre y se utilizan para alimentación y para hacer jabones. Los más conocidos son: palmítico y oléico (de 16 y 18 carbonos respectivamente).

**Tabla 2. Ácidos carboxílicos alifáticos**

Átomos de carbono	Fórmula	Nombre común	Nombre IUPAC
1	HCOOH	Ácido fórmico	Ácido metanoico
2	CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético	Ácido etanoico
3	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	Ácido propiónico	Ácido propanoico
4	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Ácido butírico	Ácido butanoico
5	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Ácido valerianoico	Ácido pentanoico
6	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Ácido caproico	Ácido hexanoico
7	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	Ácido enántico	Ácido heptanoico
8	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	Ácido caprílico	Ácido octanoico
9	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Ácido pelargónico	Ácido nonanoico
10	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	Ácido cáprico	Ácido decanoico

Tabla 3. Ácidos dicarboxílicos alifáticos

Fórmula	Nombre común	Nombre IUPAC
HOOC – COOH	Ácido oxálico	Ácido etanodioico
HOOC – CH <sub>2</sub> – COOH	Ácido malónico	Ácido propanodioico
HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> – COOH	Ácido succínico	Ácido butanodioico
HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> – COOH	Ácido glutárico	Ácido pentanodioico
HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> – COOH	Ácido adípico	Ácido hexanodioico
HOOC – (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> – COOH	Ácido pimélico	Ácido heptanodioico

Tabla 4. Ácidos grasos comunes

Átomos total de C	Estructura de ácidos grasos saturados	Nombre
4	CH <sub>3</sub> – (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> – CO <sub>2</sub> H	Ácido butírico
16	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido palmítico
18	CH <sub>3</sub> – (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> – CO <sub>2</sub> H	Ácido esteárico

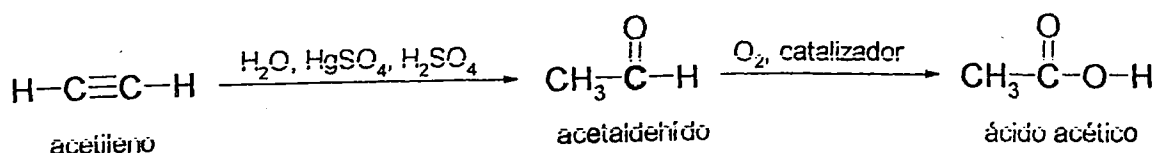
Átomos total de C	Estructura de ácidos grasos insaturados	Nombre
16	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido palmitoleico
18	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido oleico
18	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH = CHCH <sub>2</sub> CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido linoleico
18	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH = CHCH <sub>2</sub> CH = CHCH <sub>2</sub> CH = CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CO <sub>2</sub> H	Ácido linolénico

Otro tipo son los ácidos dicarboxílicos alifáticos entre los cuales el de mayor uso industrial en minería es el ácido oxálico.

Por último tenemos los ácido sulfónicos que son derivados del ácido sulfónico que se utilizan industrialmente para fabricar detergentes.

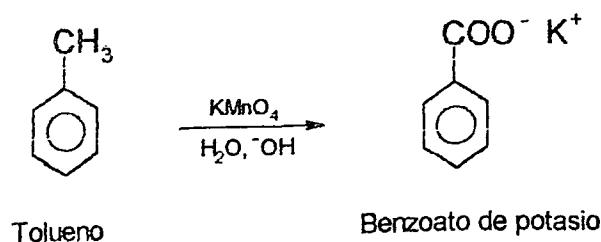
## 2.4 PREPARACIÓN DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

**VARIABLE INDUSTRIAL:** El ácido acético es un producto químico industrial. Se emplea como solvente, como materia prima en síntesis y catalizador para una variedad de reacciones. La mayor parte del ácido acético industrial se obtiene a partir del acetileno, por una hidratación catalizada por sales de mercurio para formar acetaldehído, seguida de una oxidación catalizada con aire para dar ácido acético.



Los ácidos grasos, que se encuentran en las grasas y aceites, son ácidos de cadena recta con número par de átomos de carbono que van de C<sub>6</sub> a C<sub>18</sub>. La hidrólisis de las grasas animales produce principalmente ácidos grasos saturados, mientras que los aceites vegetales dan grandes cantidades de ácidos grasos no saturados con uno o más dobles enlaces olefínicos.

Algunos de los ácidos carboxílicos aromáticos son también de importancia comercial. El ácido benzoico se usa como ingrediente en medicinas, para preservar alimentos, y materia prima en síntesis. El ácido benzoico se puede producir por oxidación de tolueno con permanganato de potasio:



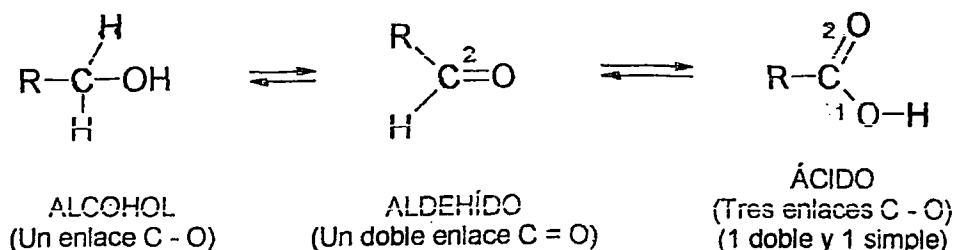
Los diácidos más importantes comercialmente son el ácido adípico (ácido hexanodioico) el ácido ftálico (ácido 1,2-bencenodioico). El ácido adípico se usa en la fabricación del nylon 66, y el ácido ftálico se usa en la fabricación de los poliésteres. Se utiliza benceno como materia prima en la síntesis industrial del ácido adípico. El benceno se hidrogena a ciclohexano, cuya oxidación (empleando un catalizador de cobalto y ácido acético) produce el ácido adípico. El ácido ftálico

se produce por oxidación directa del naftaleno con un catalizador de pentóxido de vanadio.

De los ácidos carboxílicos describiremos los principales métodos de preparación en el laboratorio y en la industria:

**2.4.1 Por oxidación de alcoholes primarios, de aldehídos, alquenos, alquinos, arenos.** Por oxidación consecutiva se puede llevar un compuesto de alcano a alqueno, de alqueno a alcohol, de alcohol a aldehído o cetona y de aldehído a ácido carboxílico.

Son oxidaciones orgánicas porque en ellas se reemplazan enlaces C – H por enlaces C – O ó dicho de otra forma: "se ganan OXÍGENO y se pierde HIDRÓGENO".

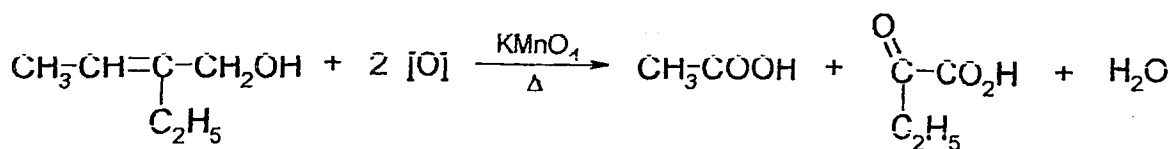
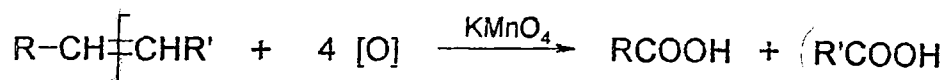


Es de gran importancia para todas las personas interesadas en química desde el punto de vista práctico, conocer una buena cantidad de agentes oxidantes los cuales se podrían utilizar en síntesis química y en la industria.

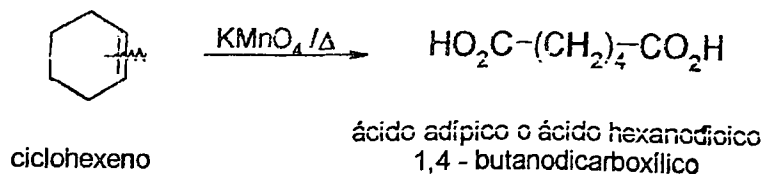
- Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mezcla sulfopermangánica).
- Dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Mezcla sulfocrómica).
- Ácido Nítrico ( $\text{HNO}_3$ ).
- Ácido Crómico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ).
- Para oxidar aldehídos a ácidos se utiliza ÓXIDO DE PLATA ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ), porque  $\text{Ag}^+$  no oxida otros grupos presentes en la misma molécula.
- En oxidaciones comerciales ó industriales se utiliza OXÍGENO molecular ( $\text{O}_2$ ) en presencia de catalizador.

Por oxidación de compuestos **NO SATURADOS** se obtienen ácidos con **MENOR NUMERO** de átomos de carbono.

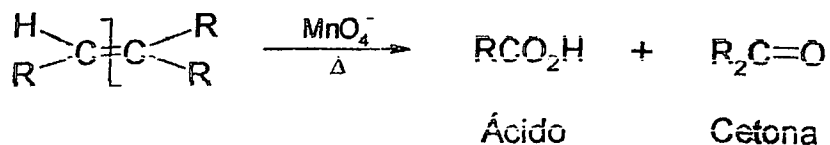
### EJEMPLOS:



**2.4.2 Oxidación de alquenos.** Se requieren oxidantes muy fuertes:



**VARIABLE INDUSTRIAL:** El ácido adípico se utiliza en la manufactura de resinas artificiales, plásticos (nylon), espumas de uretanos. Como acidulante en polvos de horneado y fosfatos, debido a que éste ácido no es higroscópico.



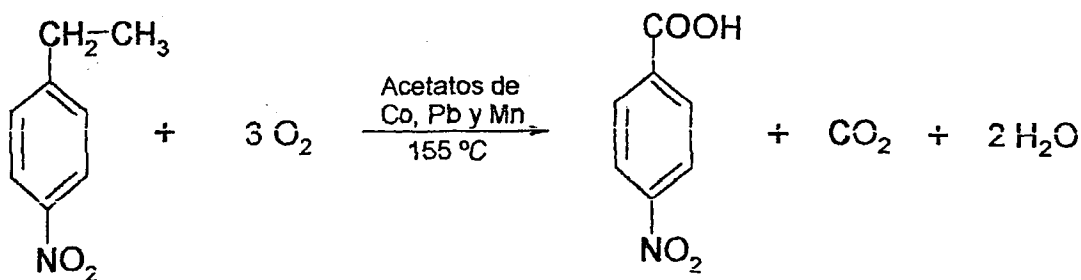
Al partir el doble enlace el carbono que esté disustituido totalmente por grupos diferentes al hidrógeno da origen a acetonas y si uno de los dos carbonos no está totalmente sustituido, o sea tiene un hidrógeno unido a él, éste da origen a ácido

carboxílico. Las soluciones calientes y concentradas de permanganato de potasio oxidan los alquenos a glicoles y éstos a acetonas o ácidos. Analizando los segmentos del alqueno se puede deducir dónde estaba el doble enlace.

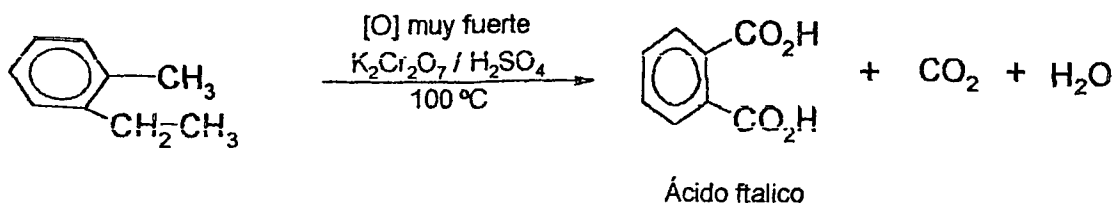
La oxidación vigorosa con permanganato y la ozonólisis rompen el doble enlace de los alquenos dando ácidos carboxílicos.

**2.4.3 Oxidación de arenos (alquilbencenos).** La oxidación de un areno da por resultado la DEGRADACIÓN de la CADENA hasta llegar al átomo de carbono unido directamente al anillo, el cual se conserva como grupo CARBOXILO.

Este es un método excelente para sintetizar ácidos benzoicos sustituidos. Los grupos nitro o halógenos unidos al anillo AROMÁTICO NO SE AFECTAN con la oxidación.

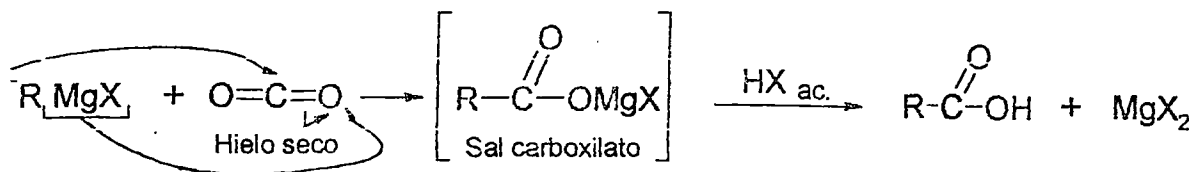
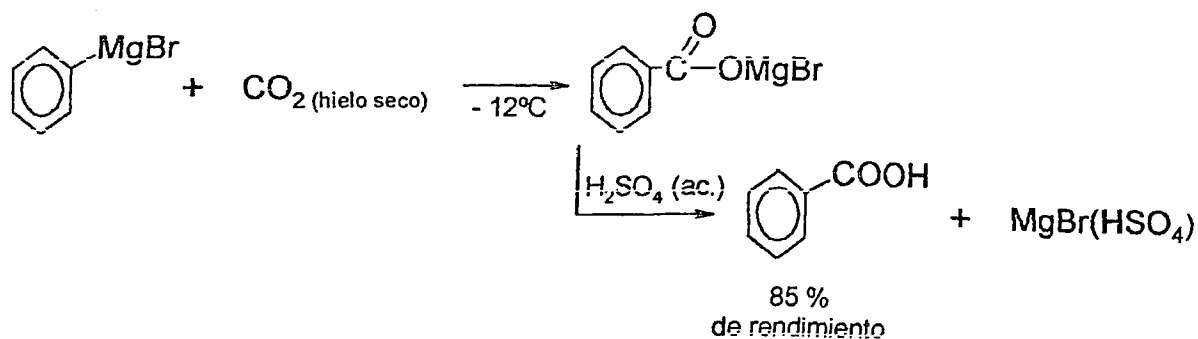


Por oxidación fuerte se rompe la molécula quedando oxidada por la posición benfílica (quedan oxidados a ácido los carbonos unidos al anillo).

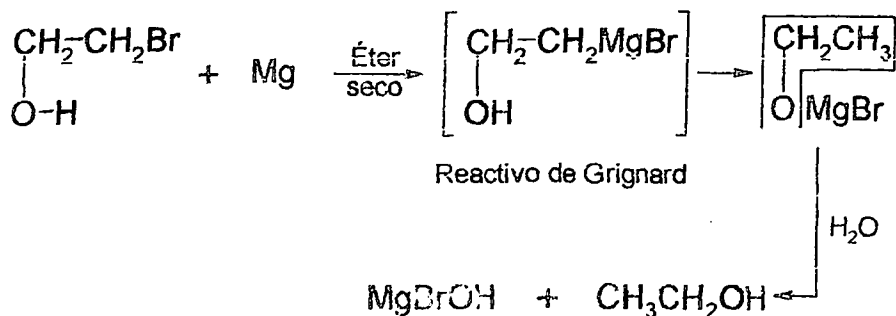


**2.4.4 Síntesis de ácidos de Grignard.** Por reacción del reactivo de GRIGNARD con  $\text{CO}_2$ , en dos pasos se obtienen ácidos carboxílicos.

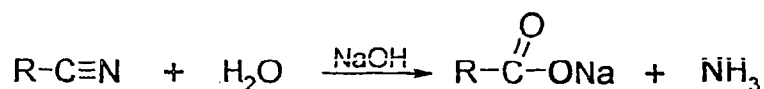
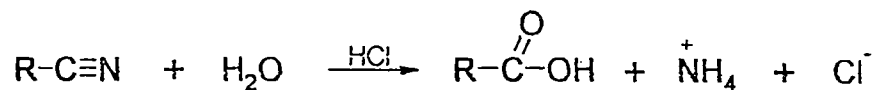


**MECANISMO GENERAL:****EJEMPLO:**

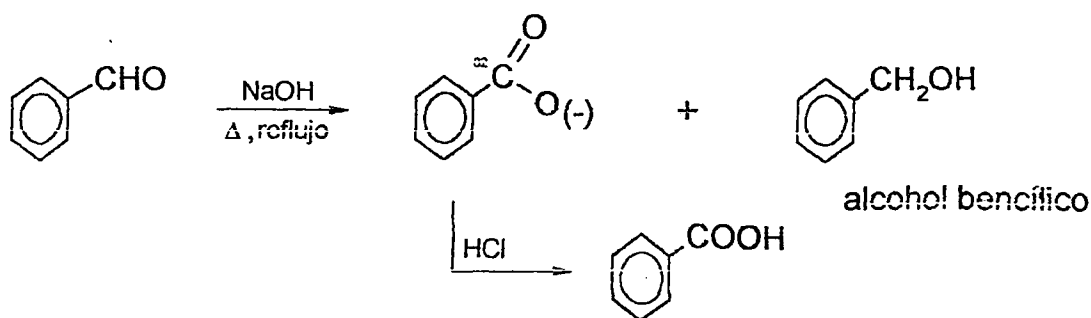
- Esta reacción se conoce como reacción de "carbonación" de un reactivo de Grignard y en ella se genera UN ÁCIDO CON UN ÁTOMO DE CARBONO MÁS QUE EL HALOGENURO INICIAL.
- **Limitaciones de esta síntesis:** Esta reacción no se puede emplear cuando la molécula tienen otros grupos funcionales que pueden DESCOMPONER el reactivo de Grignard por ejemplo grupos con hidrógenos activos (hidrógenos ácidos) como los del agua, alcoholes, alquinos terminales, aminas primarias, ácidos y fenoles.

**EJEMPLO:**

**2.4.5 Hidrólisis de cianuros (nitrilos).** La hidrólisis ácida de cianuros genera ácidos, y en medio básico genera sales.

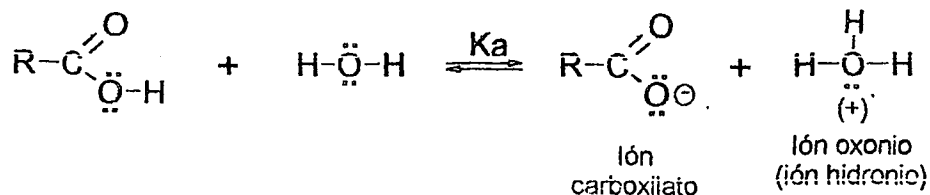


**2.4.6 Preparación en el laboratorio por reacción de Canizzaro.** En el laboratorio los ácidos carboxílicos aromáticos se sintetizan utilizando la reacción de Canizzaro la cual se da por auto-óxido reducción (reacción de desproporción), en la cual se obtiene ácido benzoico al tratar con ácido el ión benzoato soluble en agua.



## 2.5 ACIDEZ DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Los ácidos carboxílicos se disocian en agua, para dar un ANIÓN CARBOXILATO Y UN IÓN OXONIO (IÓN HIDRONIO).



La forma general de expresar la disociación de un ácido débil es:



Donde HA es la forma asociada del ácido, el cual al reaccionar con agua se disocia en los productos:  $\text{A}^{(-)}$  (ión carboxilato) y  $\text{H}_3\text{O}^{+}$  (ión hidronio), entre mayor sea la estabilidad del ión  $\text{A}^{(-)}$  más iones hidronio se forman y mayor es la acidez del compuesto.

**La CONSTANTE DE ACIDEZ:** Se define como el producto de las concentraciones de Productos sobre el producto de las concentraciones de Reactivos. La concentración del agua no se coloca porque está incluida en la constante de acidez.

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

$$\text{p}ka = -\text{Log } K_a$$

Al leer las tablas a mayor valor de  $K_a$  (o menor valor de  $\text{p}K_a$ ), el ácido es más fuerte.

**NOTA:** Una  $K_a$  con valor grande nos indica que la reacción en equilibrio se desplaza bastante hacia la derecha (hacia los productos) y en este caso se producen más iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$  ó  $\text{H}^+$ ), siendo el compuesto más ácido.

Tabla 5. Constantes de acidez de algunos ácidos

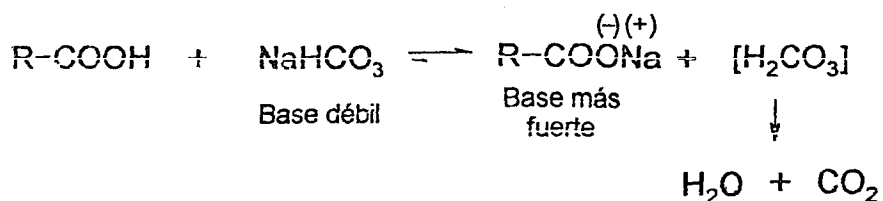
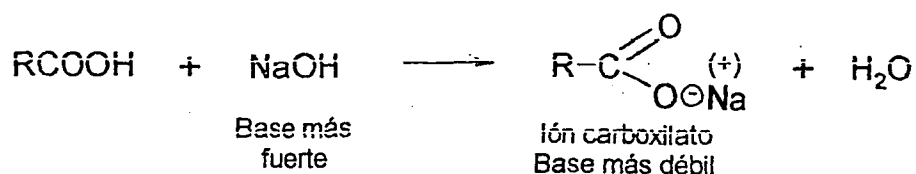
NOMBRE	FÓRMULA	$K_a$	$\text{p}K_a$
Fórmico	HCOOH	$2.1 \times 10^{-4}$	3.68
Acético	CH <sub>3</sub> COOH	$1.8 \times 10^{-5}$	4.74
Cloroacético	ClCH <sub>2</sub> COOH	(1 Cl = $1.5 \times 10^{-3}$ , 2 Cl = $5 \times 10^{-2}$ , 3 Cl → $K = 2 \times 10^{-1}$ )	
Benzoico	Φ - COOH	$6.6 \times 10^{-5}$	4.18
Fenol	Φ - OH	$1 \times 10^{-10}$	10.00
Etanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	$1 \times 10^{-15}$	16.00
Agua	H - OH	$1.8 \times 10^{-14}$	15.74

Φ = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> - = radical fenilo (Hart, Tabla 10.4, p 295, 1995)

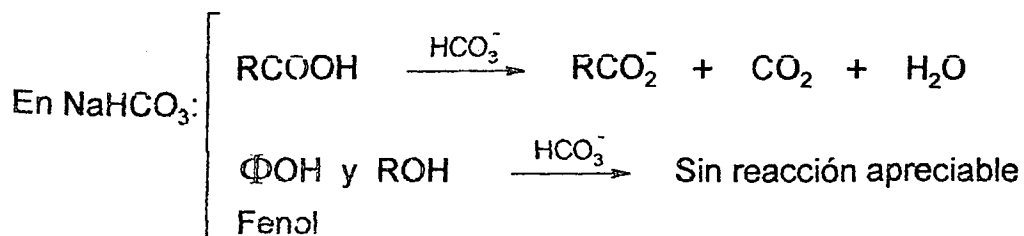
	R - CH <sub>3</sub>	RNH <sub>2</sub>	RC≡CH	ROH	H <sub>2</sub> O	ArOH	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HCOOH	RCOOH
Ka) aprox.	10 <sup>-45</sup>	10 <sup>-35</sup>	10 <sup>-25</sup>	10 <sup>-18</sup>	10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-10</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-6.4</sup>	10 <sup>-5</sup>

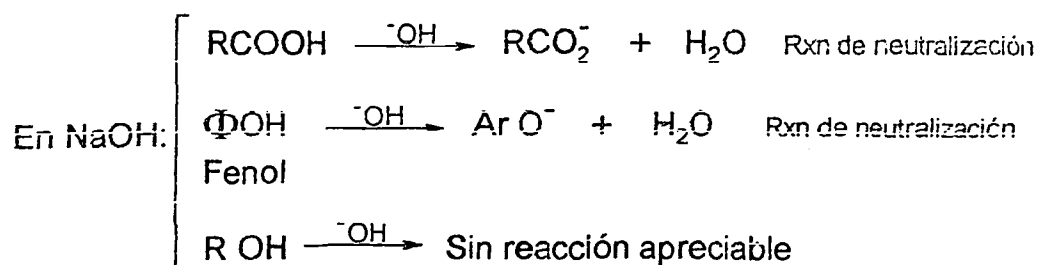
Fuerza ácida creciente

Los ácidos carboxílicos son más ácidos que el ácido carbónico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) Ka ≈ 10<sup>-7</sup> y reaccionan con NaOH y NaHCO<sub>3</sub> así:



Los ácidos carboxílicos reaccionan ácido-base con bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), los fenoles requieren de una base más fuerte como NaOH y los alcoholes de una base todavía más fuerte como sodamina (NaNH<sub>2</sub>).





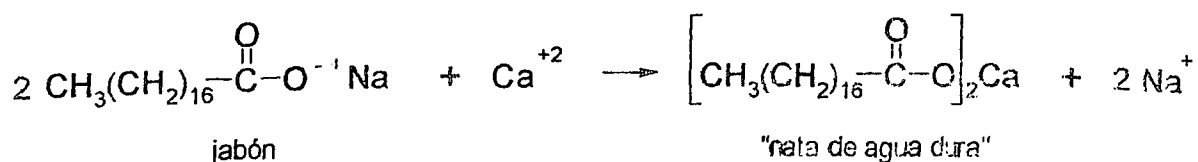
(Fessenden, p 586, 1982)

Esta diferencia en reactividad entre fenoles y ácidos frente al NaOH y al NaHCO<sub>3</sub> es la base del siguiente procedimiento de SEPARACIÓN Y CLASIFICACIÓN:

Si un compuesto insoluble en H<sub>2</sub>O se disuelve en solución de NaOH pero no en NaHCO<sub>3</sub>, es probable que sea un fenol, pero si es soluble en los dos, es probable que sea un ácido carboxílico.

Un ácido carboxílico se puede extraer de una mezcla de compuestos ORGÁNICOS INSOLUBLES EN H<sub>2</sub>O con una solución acuosa de NaHCO<sub>3</sub>. el ácido forma la sal de Na y se torna soluble en H<sub>2</sub>O, mientras que los otros compuestos orgánicos permanecen insolubles. El ácido libre se obtiene por acidificación de la solución acuosa.

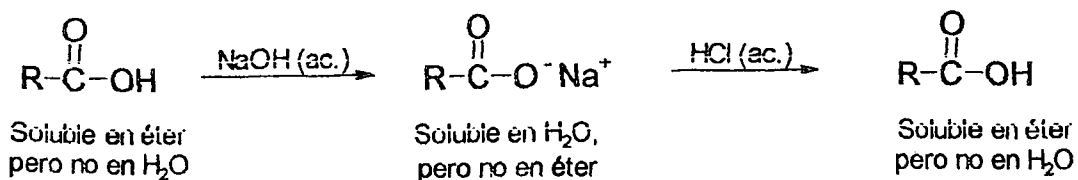
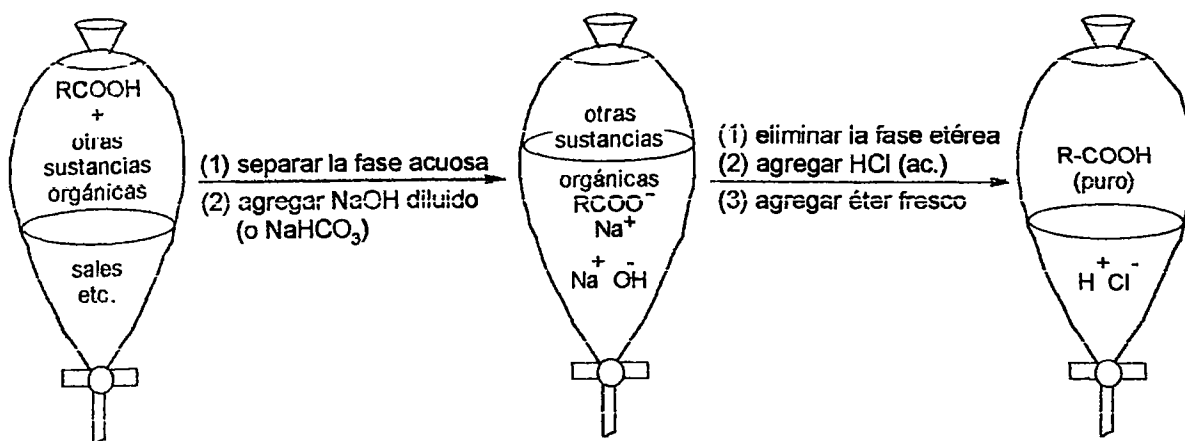
**2.5.1 Propiedades de las sales de ácido.** Como las sales de aminas, las sales de los ácidos carboxílicos son sólidos inoloros. Por lo general se funden a altas temperaturas, y con frecuencia se descomponen antes de alcanzar sus puntos de fusión. Los carboxilatos de metales alcalinos (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) y de amonio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) son bastante solubles en agua, pero insolubles en solventes orgánicos no polares. El jabón es un ejemplo común de sal de ácidos carboxílicos, que consiste en sales de sodio, relativamente solubles, de los ácidos grasos de cadena larga. Las sales carboxílicas de la mayor parte de los demás iones metálicos son insolubles en agua. Por ejemplo, cuando se usa jabón en aguas "duras" que contienen iones de calcio, magnesio o hierro, precipitan las sales de ácidos grasos de esos metales como "nata del agua dura".

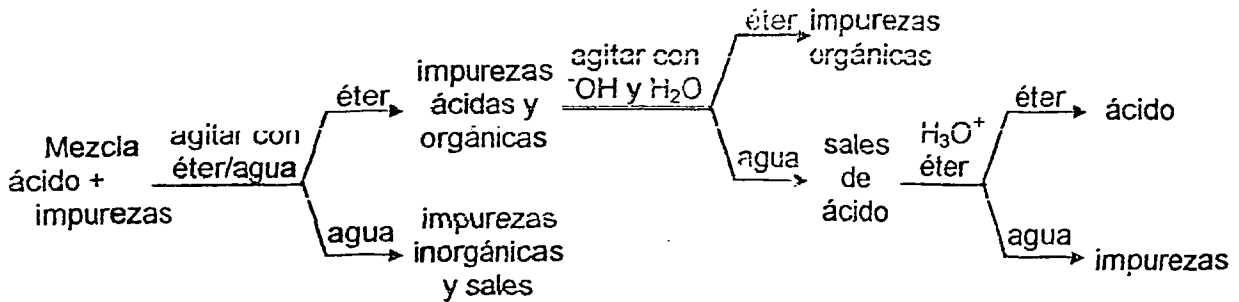


La hidrólisis de una grasa o un aceite produce una mezcla de sales de ácidos grasos de cadena recta. Las grasas animales contienen principalmente ácidos grasos saturados y en los aceites vegetales los ácidos grasos en su mayoría son poli-insaturados.

**VARIABLE INDUSTRIAL:** Los aceites vegetales son importantes como fuente de ácidos grasos que son materia prima para la fabricación de jabones y combustibles biodegradables para automotores bien llamados biocombustibles (biodiesel), con los cuales se preserva el medio ambiente y la economía de los países subdesarrollados.

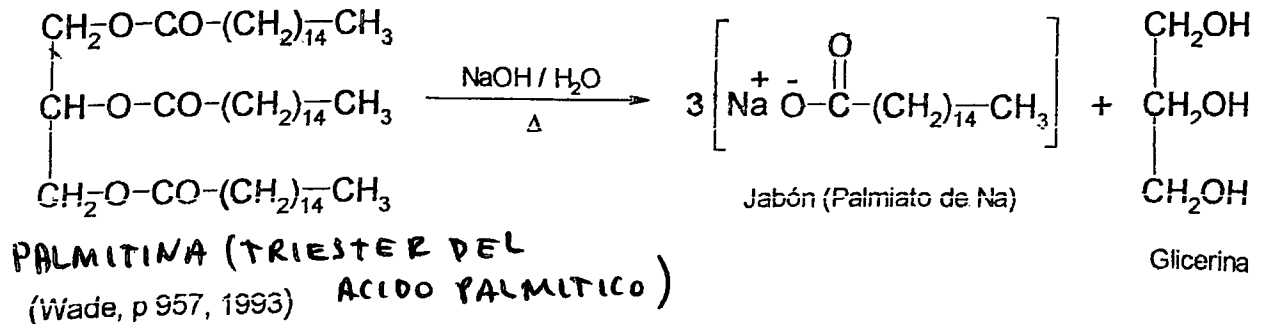
La formación de sales se puede usar la formación de sales para identificar y purificar los ácidos. Los ácidos carboxílicos se desprotonan por el bicarbonato de sodio, base débil, formando la sal de sodio del ácido, dióxido de carbono y agua. Un compuesto desconocido que sea insoluble en agua, pero que se disuelve en solución de bicarbonato de sodio con desprendimiento de burbujas de dióxido de carbono, seguramente es un ácido carboxílico.





Se pueden emplear las propiedades de solubilidad de los ácidos y sus sales para eliminar las impurezas no ácidas. Un ácido carboxílico es más soluble en la fase orgánica, pero su sal es más soluble en la fase acuosa. Las extracciones ácido – base pueden cambiar al ácido de la fase etérea a la fase acuosa, y regresarlo a la fase etérea, dejando atrás las impurezas.

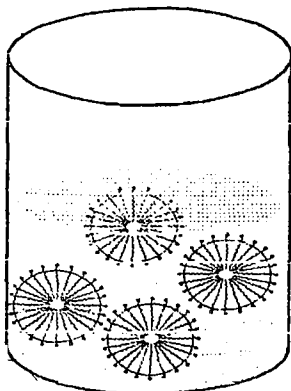
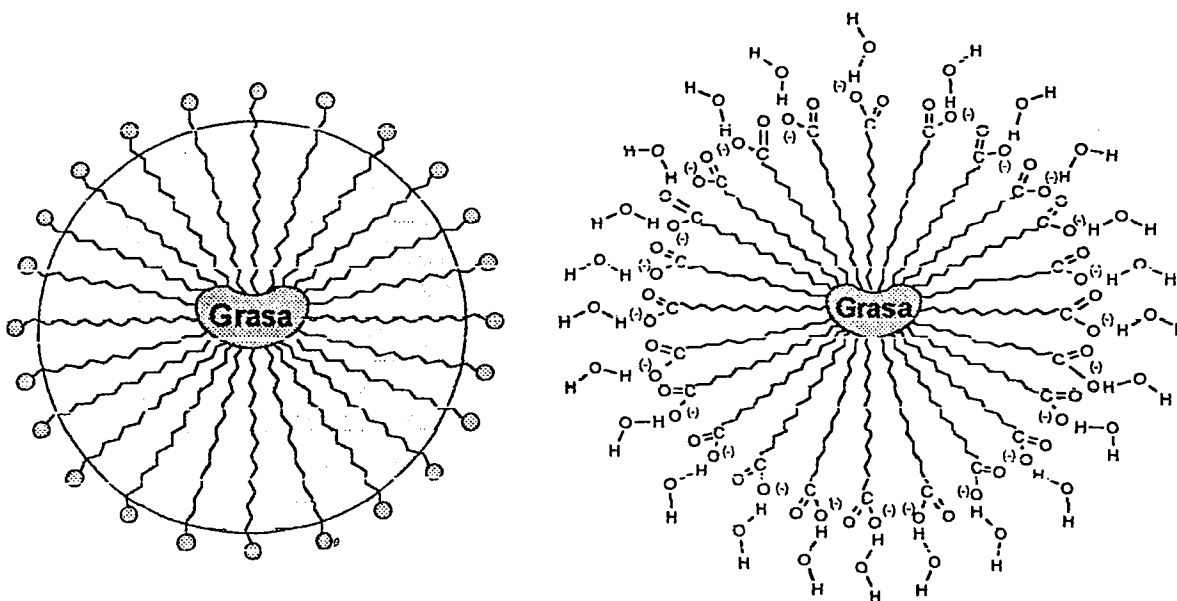
Los ácidos grasos de cualquier procedencia se saponifican para obtener jabones, los cuales se definen como sales de ácidos grasos. Por ejemplo en el aceite de palma está contenido el triéster palmitato de glicérido el que se hidroliza (saponifica) con  $\text{NaOH}$  acuosos dando 3 moléculas de sal de ácido palmitico (jabón) y una de glicerina así:



La mugre que en la mayor parte de las veces es grasa se elimina con el agua no porque se disuelva en el agua; sino como consecuencia de que se disuelve en las micelas dispersas en el agua. La formación de micelas y sus propiedades son las responsables de la acción limpiadora de los jabones. El agua que contiene un jabón por ejemplo estearato de sodio, elimina la grasa encerrándola en el interior hidrocarbonado (no polar) de las micelas, quedando la parte polar (grupo carboxilato) hacia fuera de la micela disolviéndose en el agua que también es polar, observándose la aplicación del principio de que polar disuelve polar.

La parte orgánica (parte parafínica, alcánica o grasa) de un jabón es poco polar o no polar y se representa por (— ó  $\sim$ ) y la parte del ión carboxilato (parte ácida) se representa por una bolita para tener el modelo de palito y bolita ( $-O$  ó  $\sim^O$ ) con el cual explicaremos qué es una micela y cómo funciona un jabón.

Los grupos carboxilato polares se distribuyen en la superficie de la micela. Se unen a las moléculas de agua y a los iones sodio. La cadena de hidrocarburo apolar se dirige hacia el interior de la micela, en donde las fuerzas dipolo inducido-dipolo inducido, débiles individualmente pero significativas en conjunto, las mantienen unidas. Las micelas son aproximadamente **esféricas** porque la esfera encierra el máximo volumen de material para una superficie dada y desorganiza menos la estructura del agua. Dado que sus superficies están cargadas negativamente, dos micelas se repelen entre sí en vez de aglomerarse para formar agregados superiores (Carey, p 685, 1999).



La figura representa en la parte alta la estructura de una micela formada por moléculas de un jabón actuando sobre una grasa (en la mayoría de los casos la mugre es una grasa), formando una micela, la cual se dispersa en agua como se muestra en el vaso de precipitado de la figura izquierda. Esta es la forma como un jabón actúa en el lavado de ropa.



La fuerza del ácido describe el grado de ionización ( $\alpha$ ) de un ácido. A mayor  $\alpha$  mayor número de  $H^+$  formados o sea mayor fuerza ácida y a mayor número de  $H^+$ , mayor concentración de  $H^+$  y por ende mayor valor de  $K_a$  lo que conlleva a un ácido más fuerte.

La fuerza de un ácido se expresa por su  $K_a$  o su  $pK_a$ :

### ÁCIDOS FUERTES

	$K_a$	$pK_a$
HCl	$10^7$	-7
$H_2SO_4$	$10^5$	-5

### ÁCIDO MODERADAMENTE FUERTE

$H_3PO_4$	$7.52 \times 10^{-3}$	2.12
-----------	-----------------------	------

### ÁCIDOS DÉBILES

HCOOH	$2.1 \times 10^{-4}$	3.75
$CH_3COOH$	$1.75 \times 10^{-5}$	4.75
$CH_3CH_2COOH$	$1.34 \times 10^{-5}$	4.87

### ÁCIDOS MUY DÉBILES

HCN	$4.93 \times 10^{-10}$	9.31
$H_2O$	$2.00 \times 10^{-16}$	15.7

(Fessenden, Tabla 12.5, p 589, 1982)

### PROBLEMAS:

- 1) Un aldehído soluble en éter está probablemente contaminado con algo de **ÁCIDO CARBOXÍLICO** (por oxidación aeróbica del aldehído). Describa la forma en que eliminaría el ácido indeseable? (Fessenden, problema 12.5, 1982).
- 2) Si se encuentra una solución etérea que contienen una mezcla de ácido heptanoico, 1-naftol y 1-octanol. Cómo separaría estos tres componentes? (Fessenden, problema 12.6, p 585, 1982)

**EJERCICIO:** Cuái es más fuerte el ácido fórmico o el ácido acético y cuánto más?

**RESPUESTA:** El ácido fórmico, ya que tiene el mayor valor de  $K_a$  (menor pH). La relación de acidez es:

$$\frac{2.1 \times 10^{-4}}{1.8 \times 10^{-5}} = 11.6$$

El ácido fórmico es 11.6 veces más fuerte que el ácido acético.

**2.5.2 Efecto de la estructura química sobre la fuerza del ácido.** Cualquier característica estructural que estabilice el anión ( $A^-$ ), con respecto a su ácido conjugado, incrementa la fuerza ácida, desplazando el equilibrio hacia el lado del  $H_3O^+$  y el  $A^{(-)}$ .

Los principales factores que afectan la estabilidad del anión  $A^-$  y por ende la fuerza del ácido  $HA$  son:

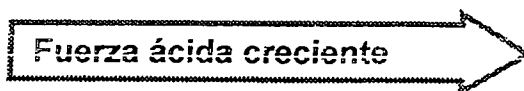
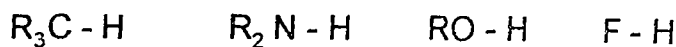
- Electronegatividad del anión  $A^-$ .
- El tamaño de  $A^-$ .
- La hibridación de  $A^-$ .
- El efecto inductivo de otros átomos al átomo negativo en  $A^{(-)}$ .
- La estabilización por resonancia.
- La solvatación del anión  $A^{(-)}$ .

- Electronegatividad del anión  $A^-$ :** El anión más electronegativo con carga iónica negativa es generalmente el anión más estable. En la parte derecha de la tabla periódica se encuentran los elementos que forman aniones más estables cuyos ácidos conjugados son **PROGRESIVAMENTE MÁS FUERTES**. Un átomo más electronegativo retiene sus electrones de **ENLACE** con más fuerza que uno menos electronegativo.

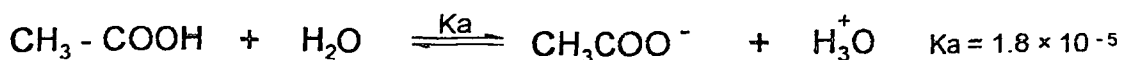
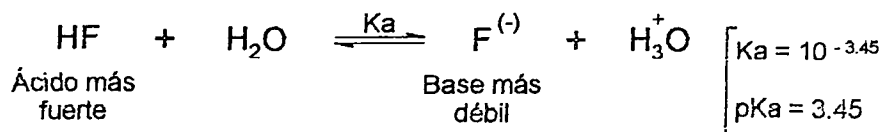
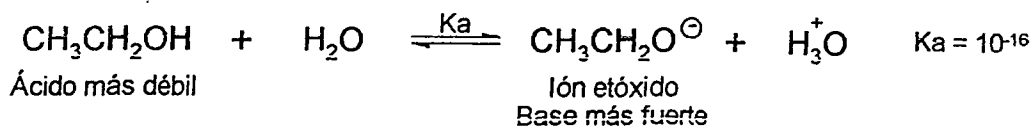
<b>H</b>	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
2.2	2.5	3.0	3.5	4.0

Esta porción de la tabla de electronegatividades de Linus Pauling, nos ayuda a memorizar los valores de electronegatividad de mayor utilidad en química

orgánica. Donde la clave es recordar que el flúor es el elemento más electronegativo con un valor de 4.0 y hacia atrás se disminuye de a media unidad. Además se tiene en cuenta que las electronegatividades del carbono y el hidrógeno son muy parecidas (2.5 y 2.2 respectivamente).

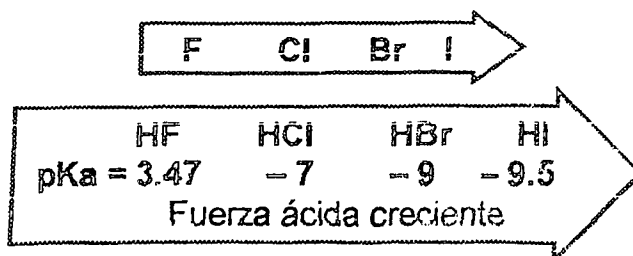


**EJEMPLOS:**

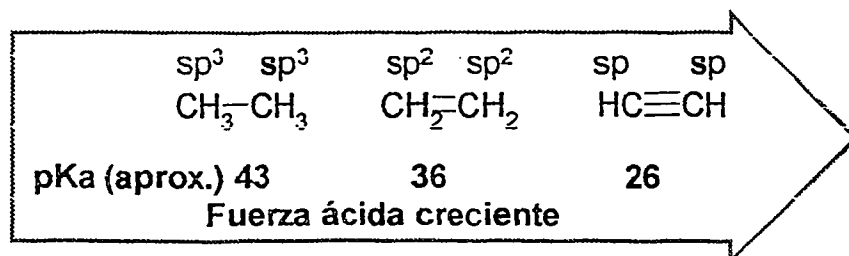


El flúor es más electronegativo que el oxígeno por tanto el ión fluoruro ( $F^-$ ) es capaz de llevar más carga negativa que el ión ión etóxido  $-CH_3CH_2O^-$  y que el ión acetato  $CH_3COO^-$

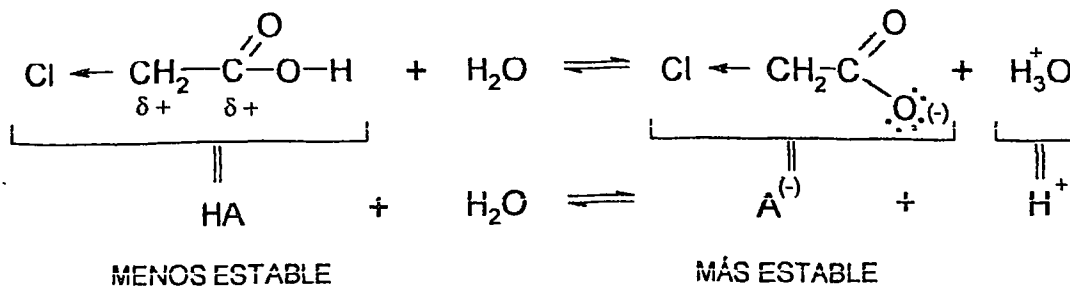
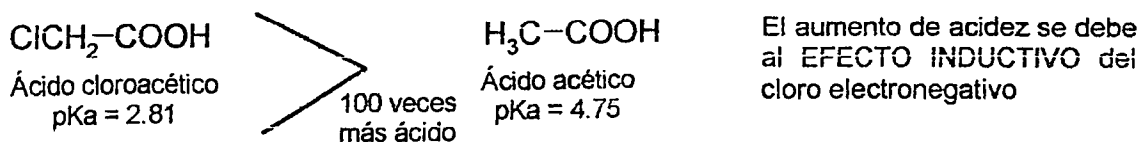
- b. **Tamaño:** A mayor tamaño aumenta la estabilidad del anión ( $A^-$ ) y con ello la fuerza ácida.



- c. **Hibridación:** Paso de hibridación  $sp^3$  a  $sp$  significa electronegatividad creciente del Carbono, como también **POLARIDAD CRECIENTE DE LOS ENLACES C – H** presentes y por lo tanto **FUERZA ÁCIDA CRECIENTE**.



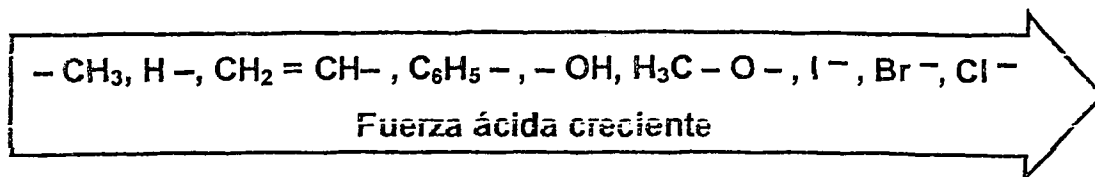
- d. **Efecto inductivo:** La acidez no sólo se afecta por el átomo unido directamente al **HIDRÓGENO**, sino también por átomos presentes en otras partes de la molécula (Fessenden, p 591).



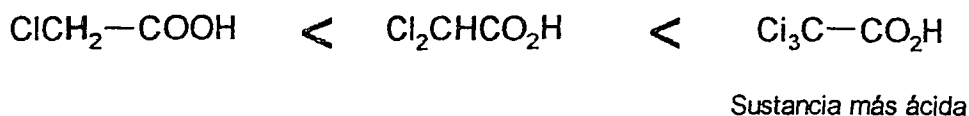
**PROBLEMA:** Representar el ácido acético como la forma anterior y comparar la acidez del ácido cloroacético con el ácido acético indicando cuál es el factor estructural predominante.

El grupo atractor de electrones (el que saca electrones) desestabiliza el ácido asociado (HÁ) y al disociarse en H<sub>2</sub>O se produce el anión más estable (A<sup>-</sup>).

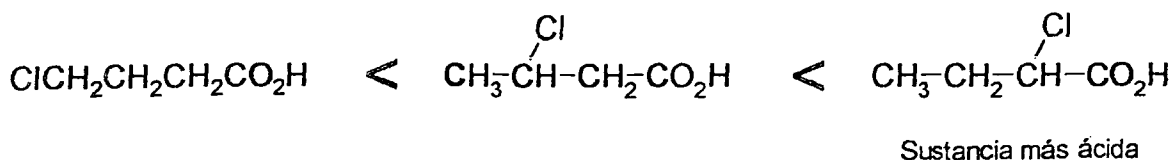
Las cargas positivas adyacentes DESESTABILIZAN el ácido (HA).



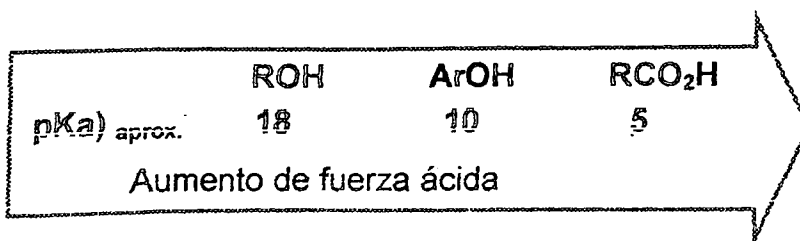
A más grupos atractores de electrones y a menor distancia entre el -Cl y el -COOH mayor es la fuerza ácida como se muestra a continuación:



**Efecto de la distancia entre el grupo atractor de electrones y el grupo ácido (grupo carboxilato):**

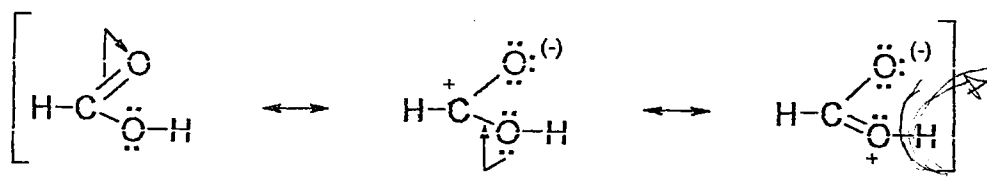


- e. **Estabilización por resonancia:** Los alcoholes ROH, los fenoles Ar-OH, y los ácidos carboxílicos R-COOH tienen en común el grupo -OH, sin embargo tienen diferente fuerza ácida y las diferencias se atribuyen a la estabilización por resonancia o a la falta de ella del ANIÓN (A<sup>-</sup>) respecto a su ácido conjugado (HA).



Los compuestos aromáticos presentan resonancia que puede estabilizar la forma asociada y/o la disociada en diferente grado. Para saber cuál de las dos formas es más estable hay que analizar el caso particular (ver el caso de la anilina que se estudia en el capítulo de aminas).

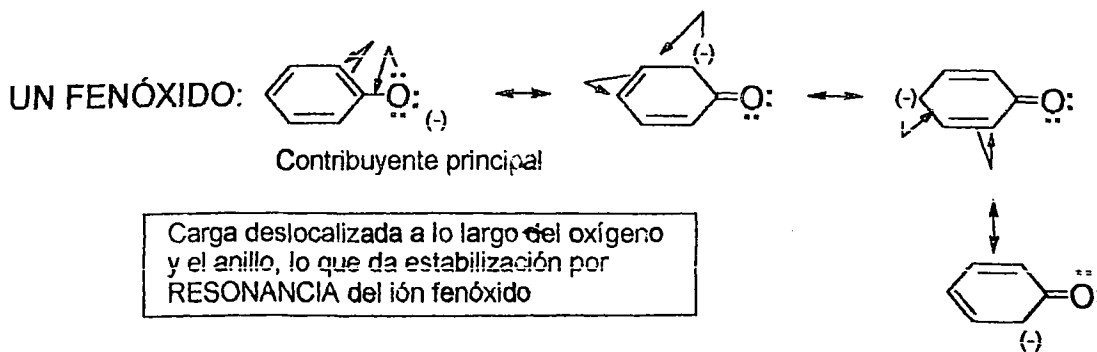
En términos de resonancia, la conjugación del oxígeno hidroxílico con el grupo carbonilo se puede ejemplificar con el ácido fórmico así:



(Carey, p 679, 1999)

UN ALCÓXIDO:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^{(-)}$   
(Etóxido)

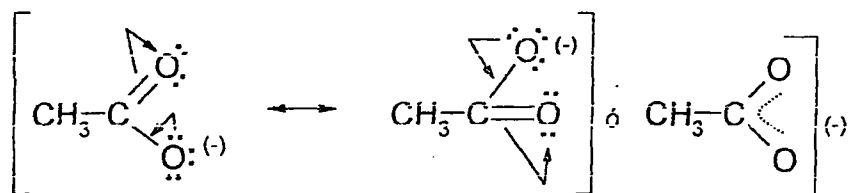
Carga localizada sobre el oxígeno  
sin estabilización por RESONANCIA



**PROBLEMA:** Analizar la acidez del fenol y comprobar las estructuras de resonancia de la forma asociada ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ) y la disociada (ión fenóxido).

En cuanto a acidez los fenoles son intermedios entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes.

## UN ANIÓN CARBOXILATO (ión acetato):

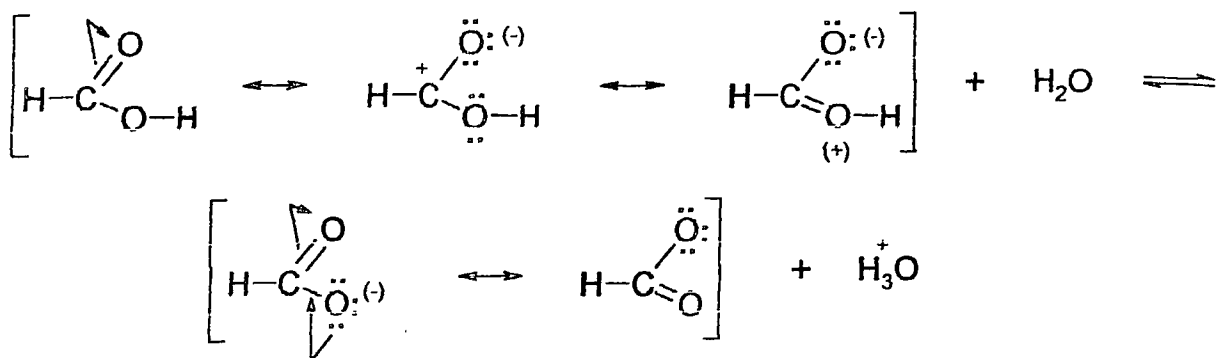


## ESTRUCTURAS CONTRIBUYENTES IGUALES DEL IÓN ACETATO

Las dos estructuras contribuyentes encerradas entre paréntesis muestran que la carga negativa puede estar en uno de los dos oxígenos contribuyendo en igual proporción al híbrido de resonancia. Estas dos estructuras se pueden resumir con el simbolismo mostrado a la derecha donde con una llave se cierran los dos oxígenos a los que se le coloca la carga negativa lo que indica que hay una nube electrónica homogénea entre los tres átomos O – C – O. En lenguaje químico corto lo anterior se expresa diciendo que hay deslocalización de carga entre los dos oxígenos y el carbono.

## EJEMPLO:

Explicación de la acidez del ácido fórmico analizando la estructura de resonancia de la forma asociada y la forma disociada de reactivos y productos.



El ácido fórmico presenta dos estructuras de resonancia; en dos de ellas presenta separación de carga, lo cual indica que la forma asociada (HCOOH) es menos estable que la forma disociada (HCOO<sup>-</sup>) lo que hace desplazar el equilibrio hacia la derecha, aumentando la acidez, al aumentar la concentración de H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> formados.

**PROBLEMAS:**

1)Cuál es el ácido más fuerte (Fessenden, problema 12.9, p 593, 1982):

- a. Ácido fenilacético ó ácido bromoacético.
- b. Ácido dibromoacético ó ácido bromoacético.
- c. Ácido 2 – yodopropanoico ó ácido 3 – yodopropanoico.

2) (Fessenden, problema 12.10, p 596, 1982)

- a. ¿Esperaría que el ácido *m*-isopropil-benzoico fuese un ácido más fuerte o más débil que el ácido benzoico?
- b. ¿Cuál será más fuerte, el ácido *m*-nitro-benzoico o el ácido 3,5 – dinitro-benzoico?

3) El pKa del ácido *o* – metoxi – benzoico es 4.1. Es un ácido más fuerte que el ácido benzoico, por el efecto *orto*. Sin embargo el ácido *o* – hidroxí – benzoico (ácido salicílico) es 10 veces más fuerte que el ácido metoxi – benzoico – su pKa es 3.0. Escriba las estructuras de los dos aniones y sugiera por qué el grupo oxhidrilo tiene mayor poder estabilizante (Fessenden, problema 12.11, p 596).

4) Catalogue los siguientes hidrocarburos en orden de acidez creciente de los hidrógenos metílicos (el ácido más débil primero):

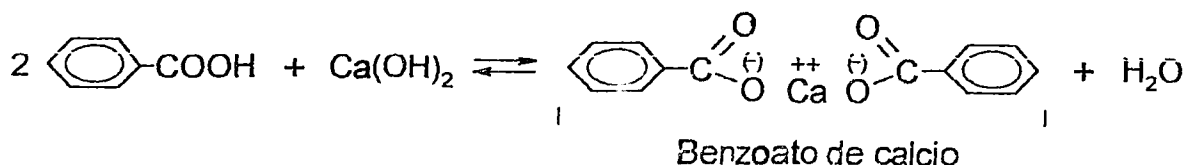
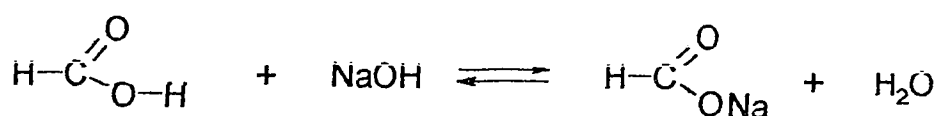
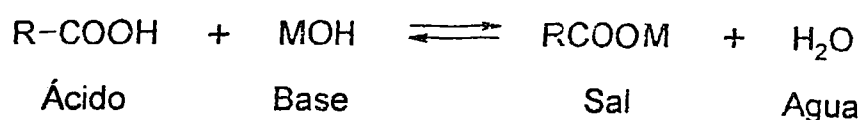
- a. Difeníl – metano.
- b. Trifeníl – metano.
- c. Tolueno.
- d. Metano.

(Fessenden, problema 12.12, p 596, 1982)

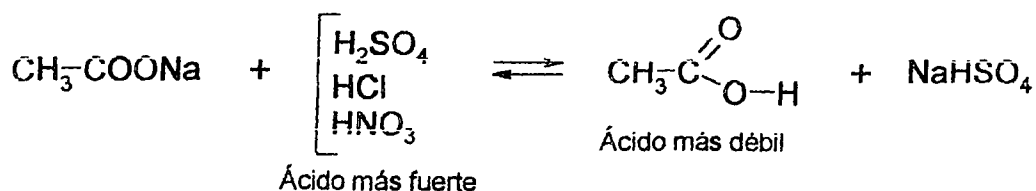


## 2.5.3 Otras propiedades ácido – base de ácidos carboxílicos.

- a. **Formación de sales:** Los ácidos carboxílicos reaccionan con bases, por sustitución del H del grupo carboxilo por un metal (M).

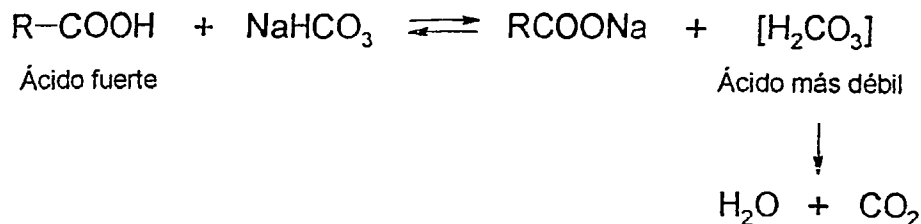


Los ácidos orgánicos se pueden recuperar de sus sales con **ÁCIDOS MINERALES** debido a que estos descomponen las sales de los ácidos carboxílicos más débiles.



Cualquiera de estos ácidos se puede utilizar en la reacción (NO TODOS).

Los ácidos carboxílicos reaccionan con **BICARBONATO DE SODIO** ( $\text{NaHCO}_3$ ) desprendiendo  $\text{CO}_2$  y produciendo agua, ya que son más ácidos que el ácido carbónico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) con  $K_a \cong 10^{-7}$ .



- b. **Equivalente de Neutralización (E de N):** El peso equivalente o equivalente de neutralización de un ácido es el número de gramos de éste, que se requieren para neutralizar un equivalente gramo de la BASE.

El E. de N. se determina titulando un peso o un volumen conocido (alícuota) de ÁCIDO (muestra problema) con una solución de base (NaOH) de concentración conocida, utilizando un INDICADOR para determinar el PUNTO – FINAL O PUNTO DE EQUIVALENCIA.

Las medidas con el p-metro dan mejores resultados.

En el punto de equivalencia se tiene:

$$\# \text{ Eq. de base agregados} = \# \text{ Eq. de ácido} = N \times V \text{ (litros)}$$

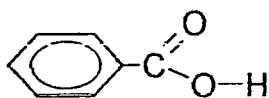
$$\text{Eq. de NEUT. de un ácido} = \frac{\text{Peso en gramos del ácido}}{\# \text{ Equivalente del ácido}} = \frac{\text{P.M. del ácido}}{\# \text{ de grupos CARBOXILO}}$$

El equivalente de neutralización sirve para determinar el P.M. de un ácido, y también el número de grupos carboxilo presentes en una molécula (Rakoff, 1994).

Si un ácido carboxílico tiene un solo protón por molécula su EQUIVALENTE DE NEUTRALIZACIÓN es igual a su PESO MOLECULAR.

Si tiene dos PROTONES ÁCIDOS, el EQUIVALENTE DE NEUTRALIZACIÓN es la mitad de su P.M.

## EJEMPLOS:



Eq. de Neut. = 122.1  
P.M. = 122.1



P.M. = 166.1  
Eq. de Neut. = 83

**EJERCICIO:** Una muestra de 0.528 g de un ácido carboxílico requiere 24.0 mL de NaOH 0.1 N para neutralizarse. Cuál es su equivalente de neutralización?

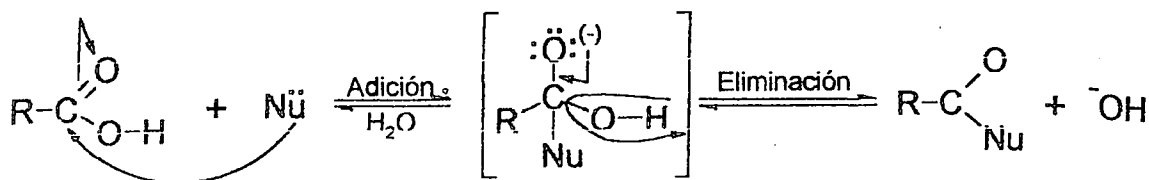
## RESPUESTA:

$$\begin{aligned} \text{Eq. de ácido} &= \text{Equivalentes de } \text{OH}^- \text{ (base)} \\ &= N \times V \text{ en litros} \\ &= 0.1 \text{ Eq/L} \times 0.0240 \text{ L} = 0.00240 \text{ equivalentes} \end{aligned}$$

$$\text{Eq. de NEUT. de un ácido} = \frac{\text{Peso en gramos del ácido}}{\# \text{ Equivalente del ácido}} = \frac{0.528 \text{ g}}{0.0024 \text{ eq.}} = 220$$

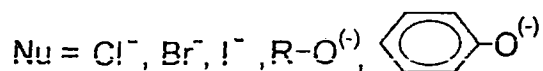
## 2.6 REACCIONES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

## 2.6.1 Formación de derivados de ácido.

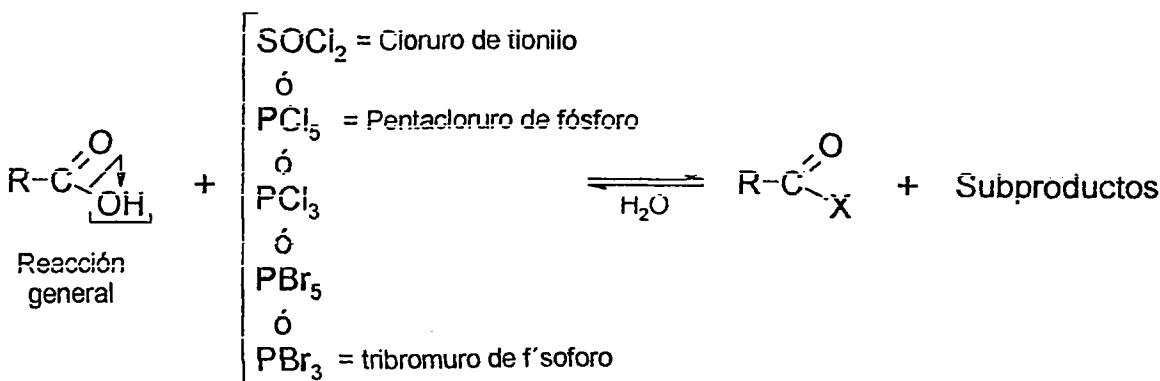


Los compuestos obtenidos por sustitución del  $\text{OH}^-$  de un ácido por un nucleófilo se conocen como derivados de ácido.

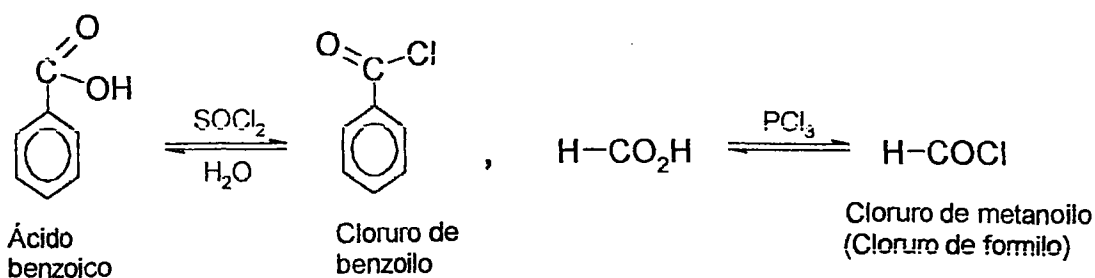
El nucleófilo puede ser:



Los halogenuros de acilo son los derivados más reactivos de los ácidos carboxílicos.

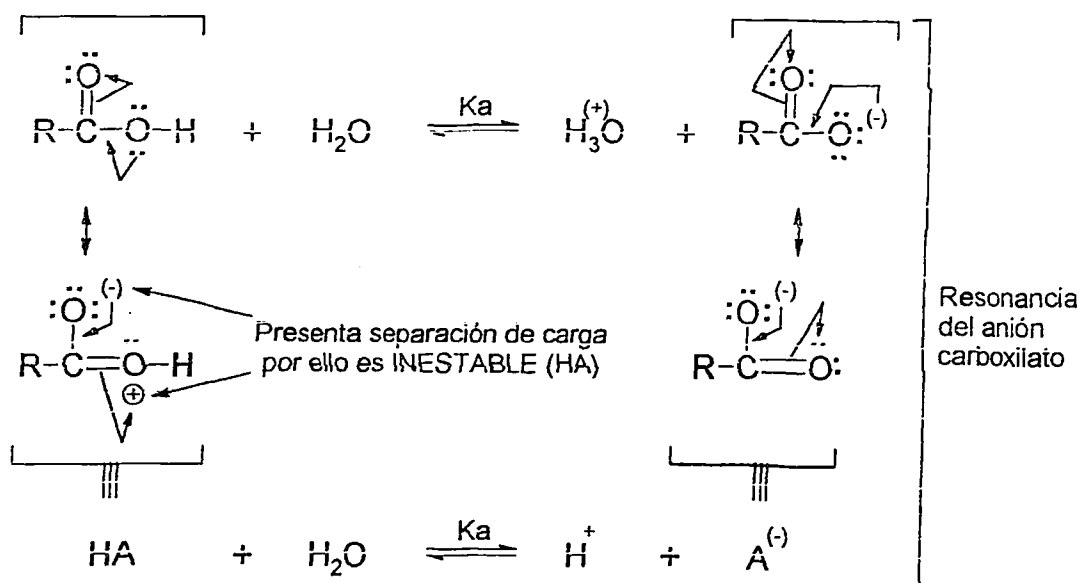


**EJEMPLOS ESPECÍFICOS:**



**2.7 ACIDEZ Y FORMACIÓN DE SALES**

De las estructuras de resonancia del ácido carboxílico (HA) y del IÓN CARBOXILATO (A<sup>-</sup>) se observa que este es más estable por no tener separación de carga como se indica en la siguiente página:



Las dos fórmulas del anión carboxilato ( $\text{A}^{-}$ ) son EQUIVALENTES y no suponen SEPARACIÓN DE CARGAS. Las dos del ácido carboxílico **NO** son EQUIVALENTES y en una de ellas se indica separación de cargas. De lo anterior se deduce que el ANIÓN CARBOXILATO ES MÁS ESTABLE QUE EL ÁCIDO CARBOXÍLICO y por ello la energía de ionización del ácido es menor de lo que sería si no hubiera ESTABILIZACIÓN POR RESONANCIA.

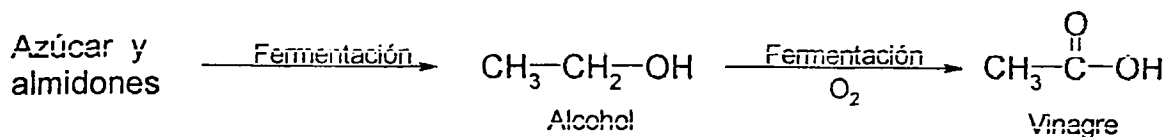
El equilibrio se desplaza hacia los productos, hacia la producción de las especies disociadas  $\text{A}^{-}$  y  $\text{H}^{+}$  con lo que se aumenta la producción de  $\text{H}^{+}$  y con ello la acidez del compuesto.

**Cualquier factor que disminuya la energía de ionización aumentará el grado de IONIZACIÓN y por ello AUMENTA LA ACIDEZ DEL compuesto considerado.**

## 2.8 FUENTES COMERCIALES DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

El ácido carboxílico comercial más importante es el ácido acético. El vinagre, que es una solución acuosa de ácido acético al 5% se usa en cocina y en alimentos preparados se produce por fermentación de azúcares y almidones. Un intermediario en la fermentación es el alcohol etílico. Cuando las bebidas

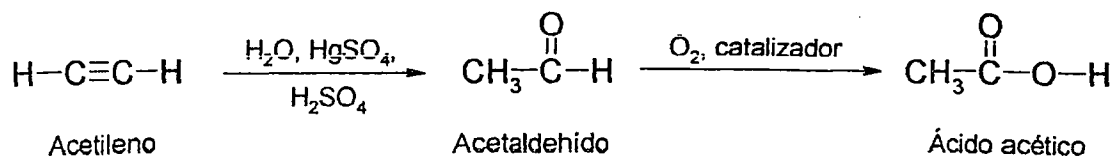
alcohólicas fermentadas, se exponen al aire, el alcohol se convierte en ácido acético.



Alcohol y vinagre se pueden obtener de cualquier fruto o vegetal que tenga azúcares como piña, sidra, uva, banana, arroz, yuca, plátano, etc.

El ácido acético se emplea como solvente, como materia prima en síntesis, y catalizador para gran variedad de reacciones.

La mayor parte del ácido acético industrial se obtiene a partir de acetileno, por hidratación catalizada por sales de mercurio para formar acetaldehído, seguida de una oxidación catalizada con aire para dar ácido acético.



## CAPÍTULO 3

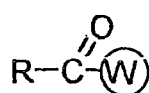
### DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

#### 3.1 DEFINICIÓN

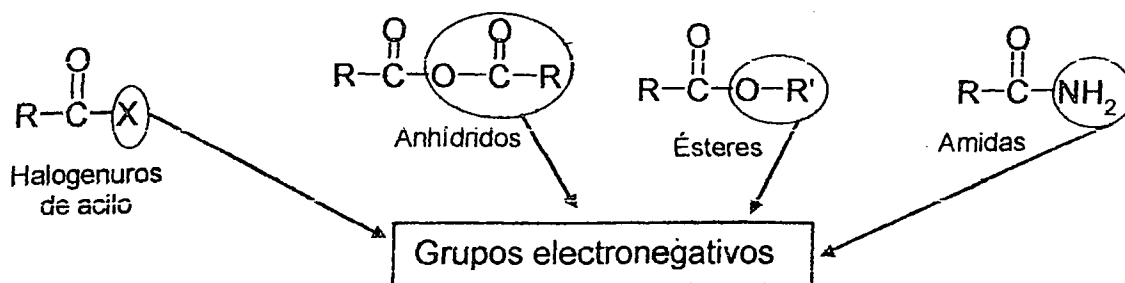
Son compuestos en los cuales el grupo – OH unido al carbonilo se reemplaza por diferentes grupos, ya que se obtienen a partir de ácidos.

También se definen como compuestos que producen un Ácido Carboxílico por reacción con agua.

La fórmula general para DERIVADOS DE ÁCIDO es:



Donde W representa algún grupo que ha sustituido al – OH del ácido.



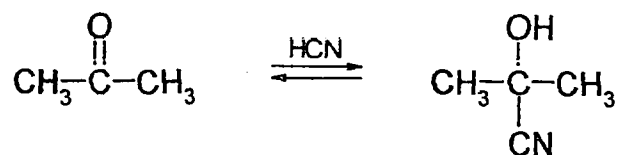
Los nitrilos tienen una estructura bastante diferente (no tienen el grupo carbonilo) se incluyen dentro de los derivados de ácido porque su hidrólisis da ácidos carboxílicos.

### 3.2 REACTIVIDAD DE LOS DERIVADOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

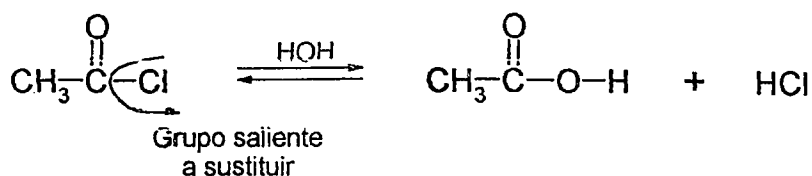
Los derivados de ácido son muy reactivos porque tienen BUENOS GRUPOS SALIENTES unidos al CARBONO DEL GRUPO ACILO, mientras que los aldehídos, cetonas y otros compuestos NO LOS TIENEN.

Los reactivos nucleófilos se ADICIONAN al grupo carbonilo ( $>C=O$ ) de aldehídos y cetonas, pero SUSTITUYEN los grupos salientes de los derivados de ácido, así:

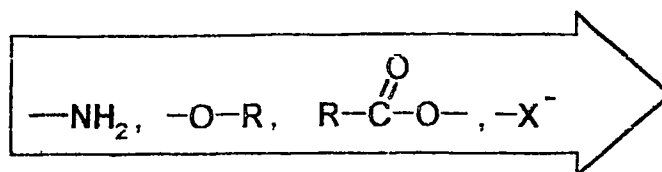
#### 3.2.1 Reacción de adición (se adiciona el nucleófilo CN al grupo carbonilo).



#### 3.2.2 Reacción de sustitución (el nucleófilo $^-\text{OH}$ sustituye al cloro).

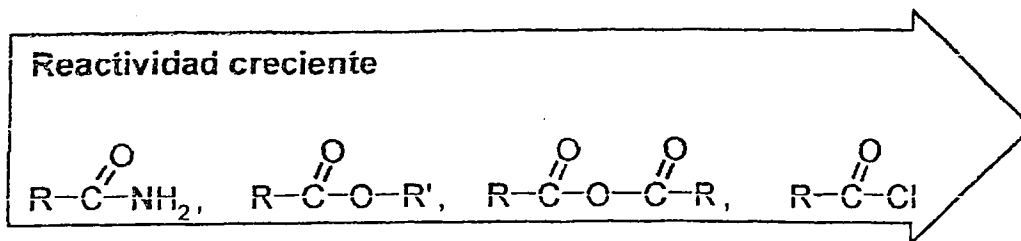


Facilidad de desplazamiento de grupos salientes:



Un buen grupo saliente es una base débil. El cloro es el mejor grupo saliente de esta serie y sale llevándose los electrones con que se encuentra enlazado.





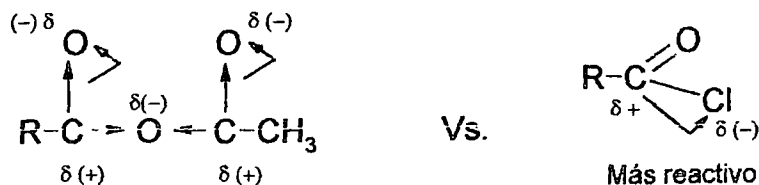
Los cloruros y anhídridos de ácido con buenos grupos salientes son atacados por el agua, por ello **no están presentes en plantas y animales**. Estos compuestos, por su reactividad son importantes en la síntesis de muchos productos orgánicos.

### 3.3 FORMACIÓN DE ANHÍDRIDOS DE ÁCIDO

Un anhídrido de ácido carboxílico tiene la estructura de dos moléculas de ácido carboxílico unidas, con pérdida de agua.



En los anhídridos se tienen dos grupos acilo unidos por un átomo electronegativo que es el oxígeno y éste ejerce cierta atracción sobre los electrones de los dos carbonos de los grupos acilo como se muestra a continuación y se compara su reactividad con los cloruros de ácido.

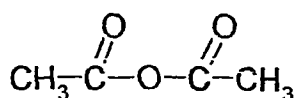


Como los electrones se desplazan hacia los oxígenos de los grupos carbonilo, los carbonos de los lados quedan con densidad de carga (+) neutralizada en parte por la carga (-) del oxígeno central.

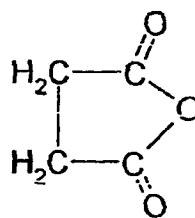
Por esta razón el oxígeno central no es muy efectivo para reducir la densidad electrónica en ninguno de los carbonos del acilo de los anhídridos en comparación con el HALÓGENO CUANDO SE TIENE UN HALOGENURO DE ÁCIDO. Por lo anterior el  $\text{C}$  del ACILO del HALOGENURO DE ÁCIDO tiene mayor densidad de carga positiva  $[\delta(+)]$  que cualquiera de los dos carbonos de acilos de los ANHÍDRIDOS, siendo por ello más reactivo (Rakoff, p 395, 1994).

**3.3.1 Nomenclatura de anhídridos.** En el sistema IUPAC como en el sistema común el nombre del ANHÍDRIDO DE ÁCIDO se obtiene sustituyendo la palabra ÁCIDO por ANHÍDRIDO.

**NOTA:** Para anhídridos se emplea casi siempre el nombre común.

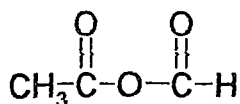


IUPAC: Anhídrido etanoico  
Común: Anhídrido acético

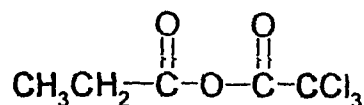


Común:  
Anhídrido succínico

Los anhídridos compuestos de dos moléculas de ácidos distintos se llaman Anhídridos Mezclados y para nombrarlos se emplean los nombres de los ácidos individuales (Wade, p 993, 1993):



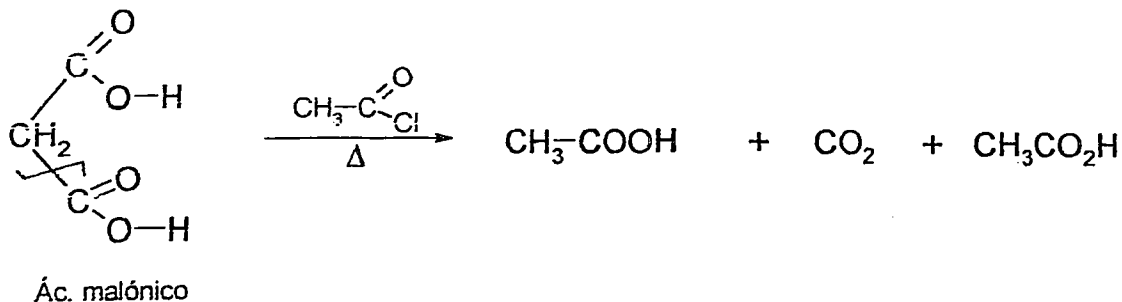
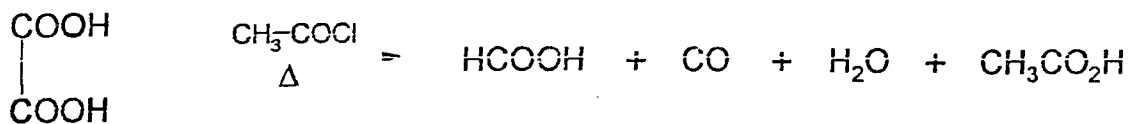
IUPAC: Anhídrido etanoico metanoico  
Común: Anhídrido acético fórmico



IUPAC: Anhídrido tricloro etanoico propanoico  
Común: Anhídrido tricloroacético propiónico

**3.3.2 Preparación de anhídridos de ácido.** Se obtienen con facilidad a partir de ácidos DICARBOXÍLICOS, calentándolos con CLORUROS DE ÁCIDO como agentes deshidratantes.

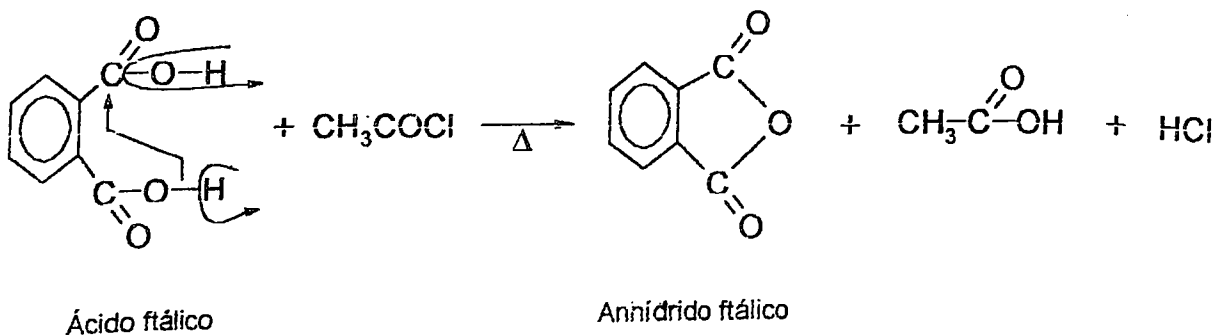
**EJEMPLOS:**

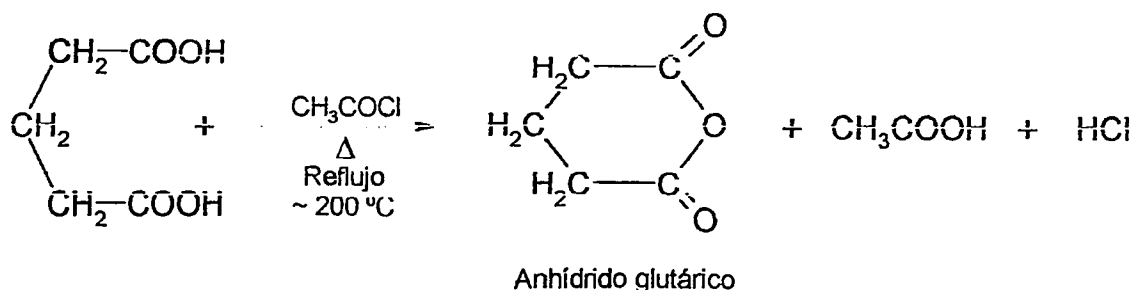
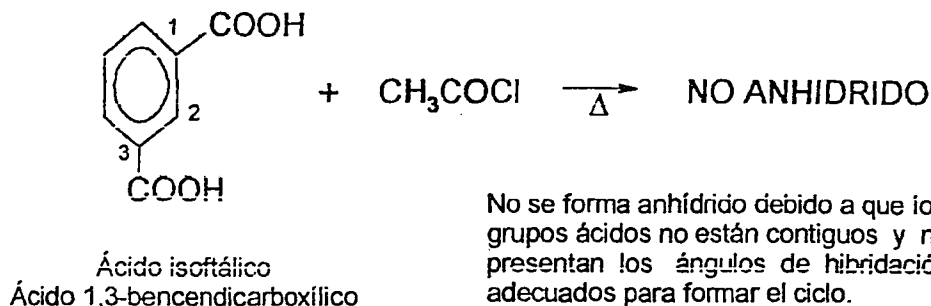


Los diácidos que forman ciclos de menos de cinco átomos incluyendo el heteroátomo mejor se rompen que formar un anhídrido por las tensiones del ciclo que se formaría.

Los ácidos succínico (4 carbonos), glutárico (5 carbonos) y ftálico en presencia de cloruro de acetilo pierden H<sub>2</sub>O dando anhídridos cíclicos.

**EJEMPLOS:**

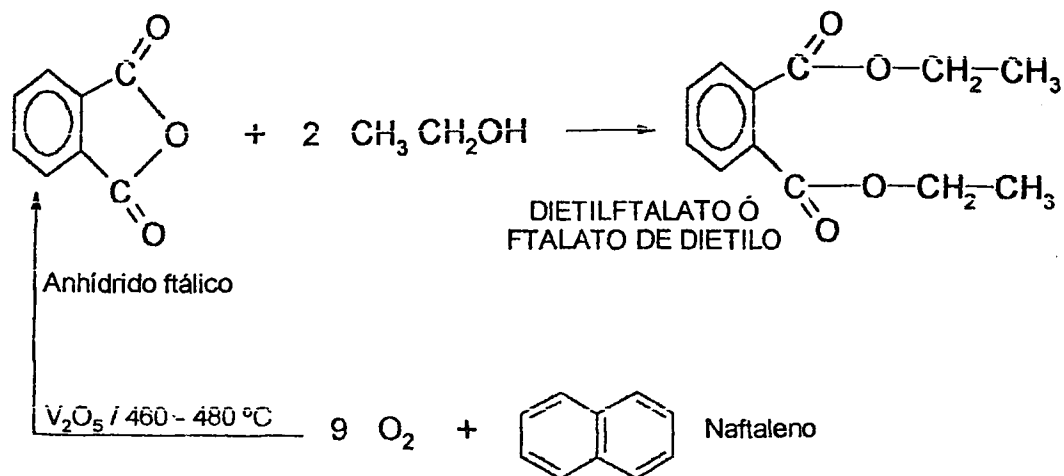




La facilidad de formación de anhídridos succínico y glutárico (anillos de 5 y 6 miembros) se debe a la facilidad con que pueden aproximarse los extremos en la cadena con los ángulos de hibridación adecuados para reaccionar formando anillos no tensionados.

**PROBLEMAS:**

1) Consultar usos de anhídridos (Anhídrido ftálico para fabricar plásticos)?



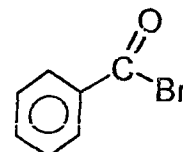
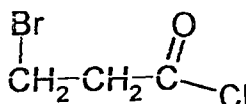
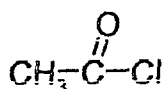
2) Realizar la síntesis del ácido malónico  $\text{HO}_2\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$  y del anhídrido malónico.

El dietilftalato ó ftalato de dietilo es una molécula tóxica usada como desnaturalizante de etanol, el cual se le adiciona al alcohol antiséptico que se utiliza en los hospitales para evitar que el pueblo lo utilice para preparar bebidas alcohólicas como "aguardiente" y otras mezclas que en Colombia las llaman "picos". Este compuesto lo utilizan las INDUSTRIAS LICORERAS pero la literatura convencional no reporta su toxicidad, ¡la debería conocer todo el pueblo!

### 3.4 HALOGENUROS DE ACILO (HALOGENUROS DE ÁCIDO)

En el sistema IUPAC y en el sistema común se nombran sustituyendo la palabra **ÁCIDO** por la palabra **HALOGENURO**, según el halógeno correspondiente; y cambiando la terminación **-ICO** del ácido por **-ILO**.

#### EJEMPLO:



IUPAC: Cloruro de etanoilo

Cloruro de 3 - Bromopropanoilo

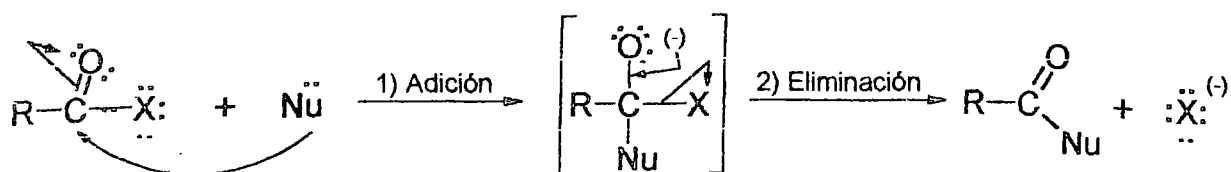
Bromuro de benzoilo

COMÚN: Cloruro de acetilo

Cloruro de  $\beta$  - Bromopropionilo

Bromuro de benzilo

El mecanismo general para las reacciones de **RCOX** es:



Se trata de un mecanismo sencillo en dos etapas de **ADICIÓN - ELIMINACIÓN**.

### 3.5 REACCIONES DE HALOGENUROS DE ÁCIDO

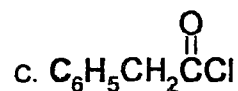
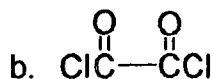
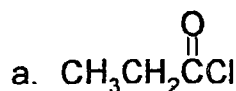
**3.5.1 Hidrólisis.** Los R-COX se hidrolizan con agua produciendo el ÁCIDO CORRESPONDIENTE. En la mayoría de los casos esta reacción es exotérmica y rápida.

Los RCOX reaccionan con la mayoría de los nucleófilos, y cuando lo hacen con agua desprenden HX (HCl) en estado de vapor que es de olor IRRITANTE. Entre los halogenuros de ácido de uso frecuente, se encuentran: el cloruro de benzoilo que es GAS LACRIMÓGENO y el cloruro de acetilo que es un gas de olor penetrante; con ellos hay que tener mucho cuidado cuando se trabaja preparando derivados de compuestos en análisis orgánico en el laboratorio.

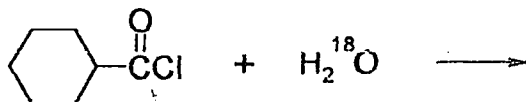
Los halogenuros de alquilo aromáticos (ArCOX) no reaccionan muy rápidamente con agua porque la carga positiva del carbonilo se dispersa en el anillo y los halogenuros de alquilo alifáticos (R-COX) si reaccionan activamente, por tener la carga más localizada.

#### PROBLEMAS:

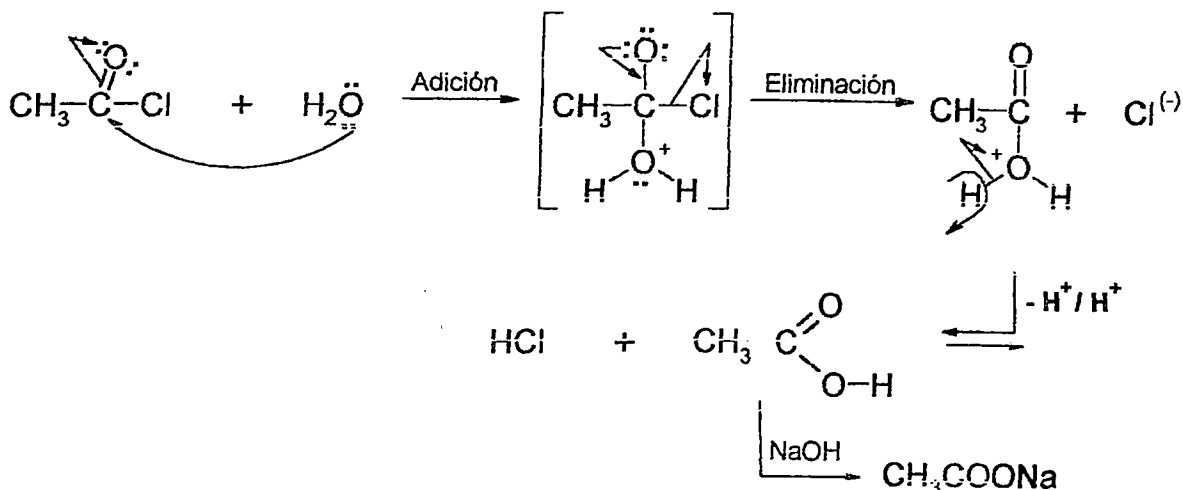
- 1) Tanto el cloruro de acetilo como el cloruro de vinilo ( $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ ) tienen un átomo de cloro unido a un carbono  $\text{sp}^2$ . Sugiera la razón por la cual el cloruro de acetilo es muy reactivo, mientras que el cloruro de vinilo es casi inerte a las reacciones de sustitución (Fessenden, problema 13.1, p 615, 1982).
- 2) Escriba una ecuación para la preparación de cada uno de los siguientes cloruros de ácido (Fessenden, problema 13.3, p 622, 1982).



- 3) Complete la siguiente ecuación y prediga la posición (o posiciones) del  $^{18}\text{O}$  en el producto. Explique su respuesta (Fessenden, problema 13.5, p 623, 1982).

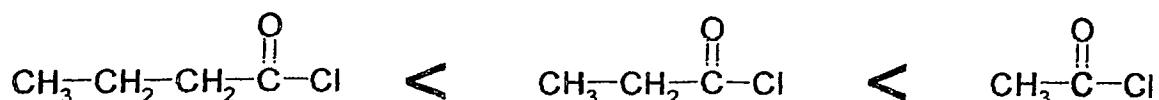


- 4) Sugiera un mecanismo para la hidrólisis del cloruro de butanoilo en NaOH acuosos diluido (Fessenden, problema 13.4, p 623, 1982).
- 5) Escriba el mecanismo para la reacción del cloruro de butanoilo con fenol en presencia de piridina (Fessenden, problema 13.6, p 624).
- 6) Consulte o en base a lo visto, deduzca por qué se presenta la hidrólisis.



(Fessenden, p 656, 1982)

**Velocidad decreciente de hidrólisis en agua pura:**

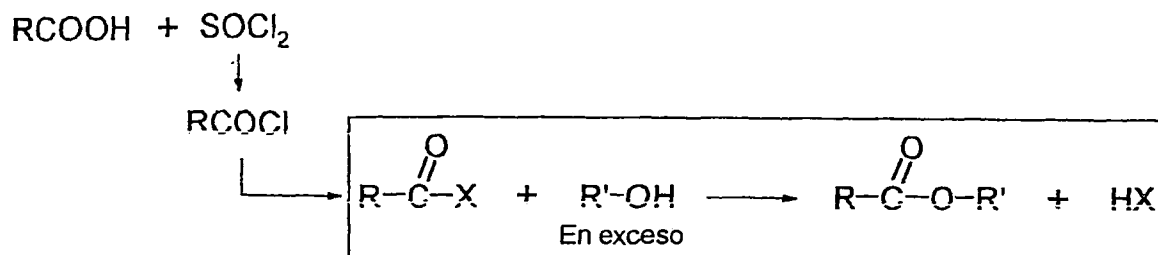


- 7) Escriba el mecanismo para la reacción del acetato de sodio y cloruro de benzoilo (Fessenden, problema 13.8, p 625, 1982).

**3.5.2 Alcohólisis.** Los alcoholes primarios y secundarios reaccionan fácilmente con los RCOX formando ésteres.

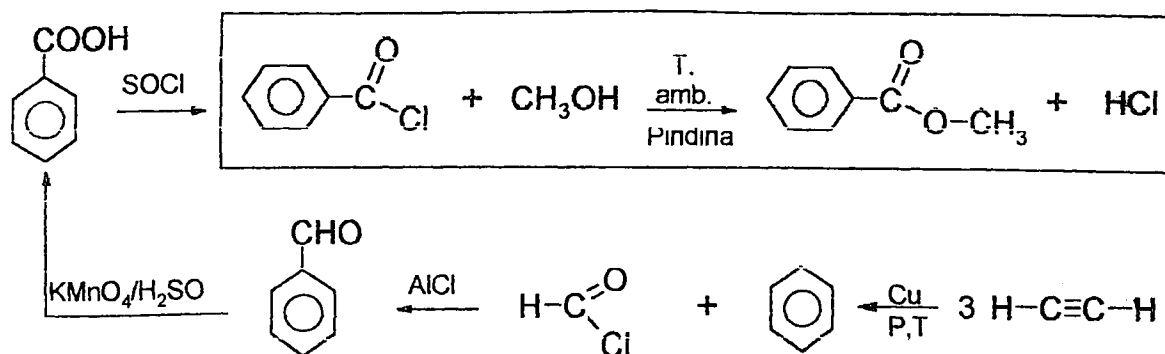
**NOTA:** La forma más común de preparar un éster en el LABORATORIO es convertir un ácido en cloruro de ácido y hacer reaccionar éste con un ALCOHOL, esta síntesis se realiza en dos pasos y aunque la esterificación de Fischer es en

un sólo paso, TIENE SUS PROBLEMAS; especialmente si el ácido o el alcohol son caros, por lo que en la reacción de Fischer hay un equilibrio y se requiere exceso de uno de los reactivos. Con frecuencia se utiliza exceso de alcohol por tener menos costo.



El anterior método es excelente para la preparación de ésteres.

(Rakoff, p 397, 1994 y Hart, p 309, 1995)

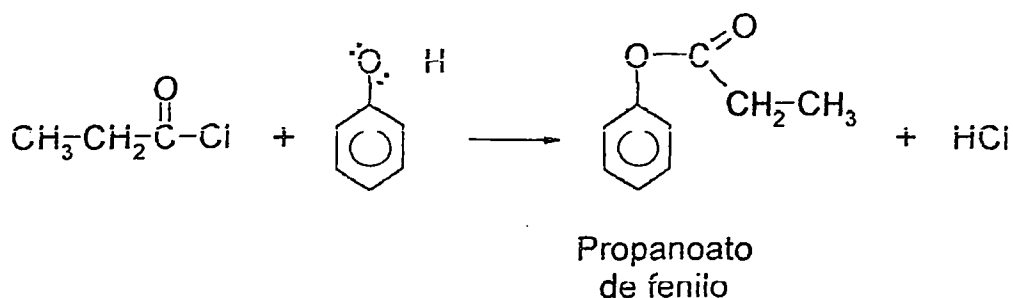


Se utiliza una base, como piridina para eliminar HCl.

En esta serie de reacciones se muestra como ejercicio adicional a la obtención de benzoato de metilo la síntesis del cloruro de benzilo a partir de acetileno.

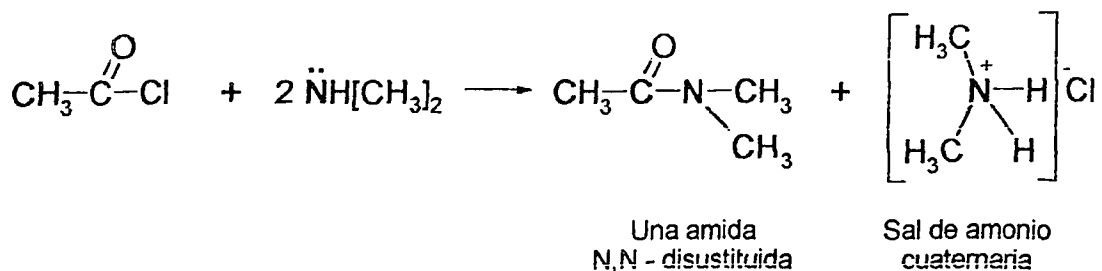
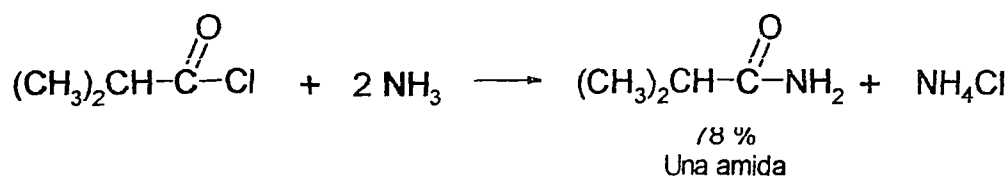
Los R-COCl reaccionan con FENOLES produciendo ÉSTERES AROMÁTICOS, así:





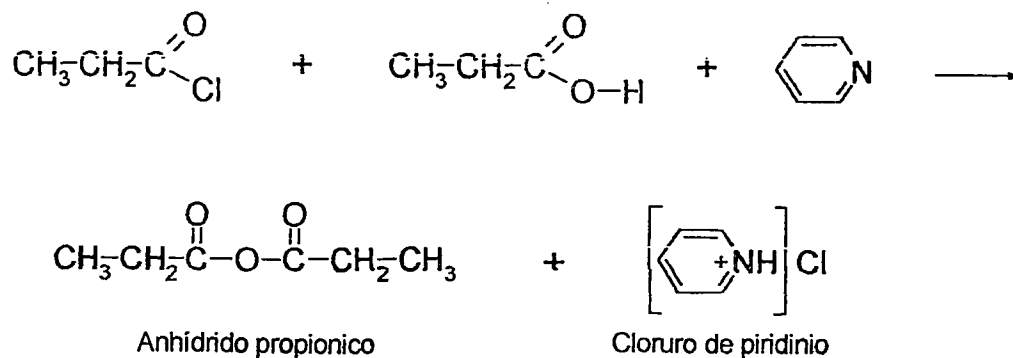
**PROBLEMA:** En base al mecanismo general hacer en casa como ejercicio de aprendizaje el mecanismo detallado de la reacción anterior (Rakoff-Rose, p 397).

**3.5.3 Amonólisis.** Los halogenuros de ácido reaccionan rápidamente con amoníaco y también con aminas primarias y secundarias produciendo AMIDAS.



El HX generado reacciona con el EXCESO de  $\text{NH}_3$  o de la AMINA, si se emplea esta, para formar una SAL DEL COMPUESTO NITROGENADO (una sal de amonio cuaternario).

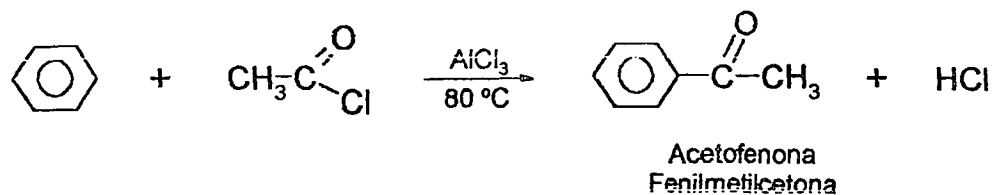
**3.5.4 Conversión a anhídridos (Reacción de RCOX con ácidos).** Este es un método común para la síntesis en el laboratorio de anhídridos de ácido y es la reacción de cloruros de ácido con ácidos carboxílicos. Esta reacción se da en presencia de Piridina (Py):



Este es un método aplicable a anhídridos simétricos donde R Y R' son iguales, como a anhídridos mixtos donde  $R \neq R'$  (Carey, p 720, 1999).

**3.5.5 Conversión de RCOX a aril cetonas.** A la reacción de un grupo acilo (RCO-) o bencilo (ArCO-) con un anillo aromático con  $\text{AlCl}_3$  se le llama REACCIÓN DE ACILACIÓN DE FRIEDEL CRAFTS.

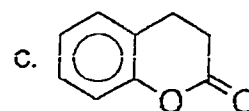
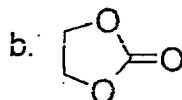
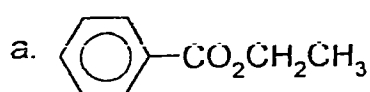
**EJEMPLO:**



La acetofenona se utiliza en perfumería (olor naranja), como catalizador de polimerización de olefinas, en síntesis y como fotosensibilizador.

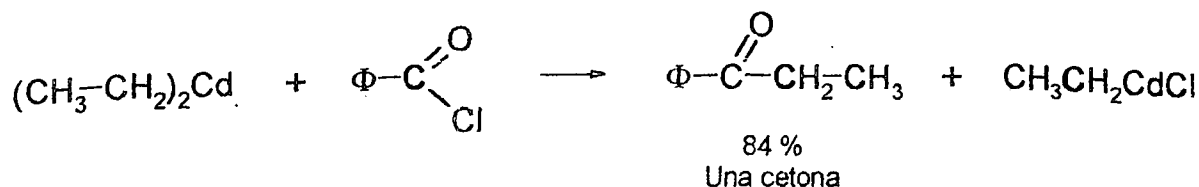
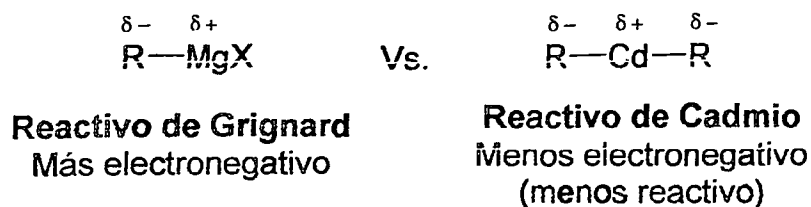
Este es el método más usado para preparar ARILCETONAS INDUSTRIALMENTE y en ellas el grupo  $>\text{C}=\text{O}$  se puede reducir, por ejemplo con la reacción de CLEMENSEN para llegar a un ALQUILBENCENO o ARENO, sin transposición del grupo alquilo.

**PROBLEMA:** Escriba ecuaciones para la saponificación con NaOH acuoso de cada uno de los siguientes ésteres (Fessenden, problema 13.19, p 639):



**3.5.6 Reacciones con reactivos organocadmicos.** Los reactivos organometálicos son fuertemente nucleófilos y reaccionan con halogenuros de ácido. Los más usados son los ORGANOCADMICOS para producir CETONAS (Rakoff, p 399, 1994).

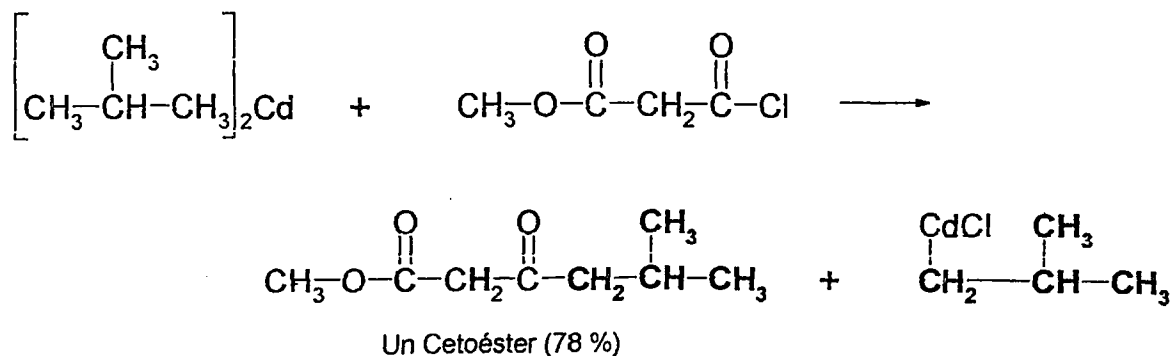
El REACTIVO DE CADMIO se prepara a partir del reactivo de Grignard y cloruro de cadmio. (Fessenden, p 626, 1982).



Los compuestos de cadmio se usan más por dos razones:

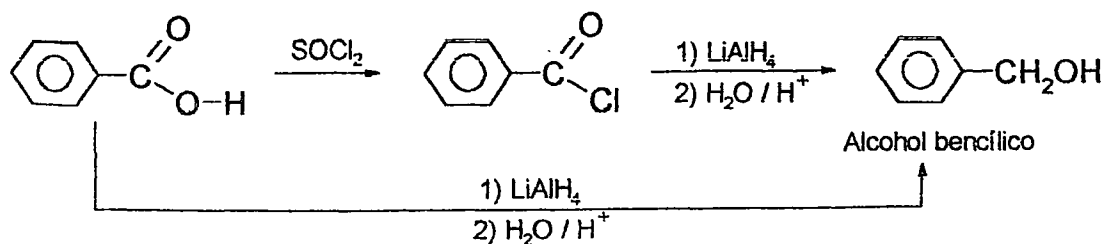
1. Presentan menos reacciones secundarias que con otros reactivos organometálicos como el Reactivo de Grignard y la CETONA da un rendimiento elevado.
2. No se adicionan fácilmente sobre grupos CARBONILO de ésteres y cetonas. Por ello es posible preparar CETOÉSTERES utilizando reactivos ORGANOCADMICOS.

**EJEMPLO:**



**3.5.7 Reducción de derivados de ácidos (R-COCl).** Con  $\text{LiAlH}_4$  primero y luego  $\text{H}_2\text{O}$  ácida, los  $\text{RCOCl}$  o los  $\text{R-COOH}$  se reducen a alcoholes.

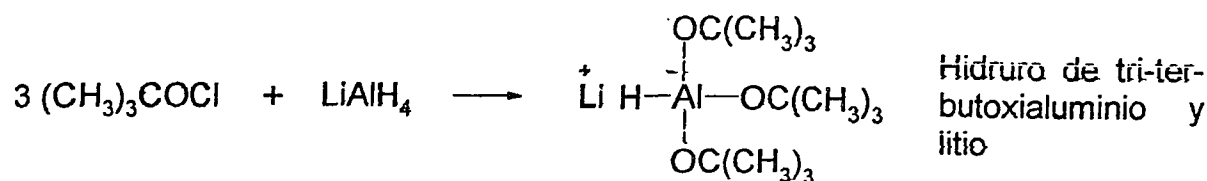
**EJEMPLO:**



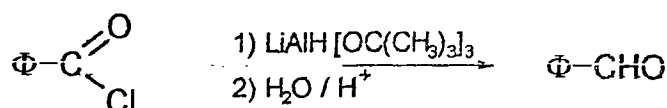
Una reacción muy útil es la REDUCCIÓN PARCIAL de un cloruro de ácido a aldehído, debido a que la reducción directa de un ácido a aldehído no es fácil.

Para la reducción PARCIAL se requiere de un agente REDUCTOR más suave que el  $\text{LiAlH}_4$  y uno de estos es el **Hidruro de tri-ter-butoxialuminio y litio**, que se obtienen a partir del alcohol terbutílico y  $\text{LiAlH}_4$ , el cual tiene menos poder reductor a causa del IMPEDIMENTO ESTÉRICO y de la atracción de electrones por los átomos de oxígeno.

### Preparación del agente reductor:

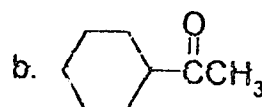
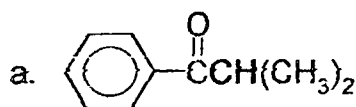


### Reacción del agente reductor, con $\text{Ar-COCl}$ :

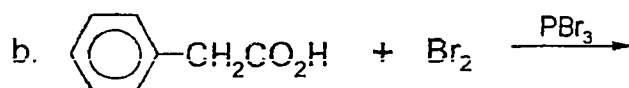
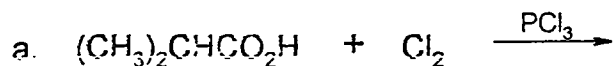


### PROBLEMAS:

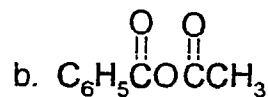
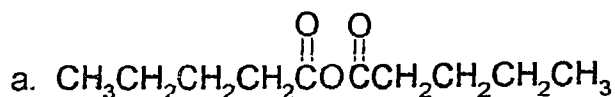
- 1) Sin consultar el Capítulo 10, diga cómo prepararía isobutil - benceno a partir de benceno (Fessenden, problema 13.9, p 626, 1982).
- 2) Muestre por ecuaciones cómo prepararía las siguientes cetonas a partir de halogenuros de alquilo y cloruros de ácido. (1) utilizando un reactivo de cadmio y (2) utilizando un cuprato (Fessenden, problema 13.10, p 627, 1982):



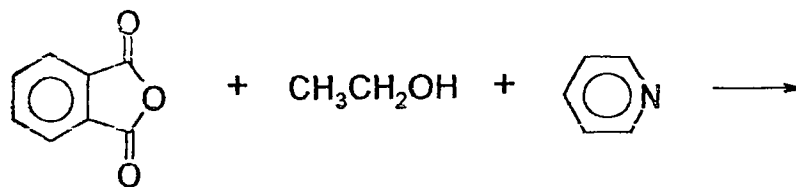
- 3) Dé el producto orgánico de cada una de las siguientes reacciones (Fessenden, problema 13.11, p 629):



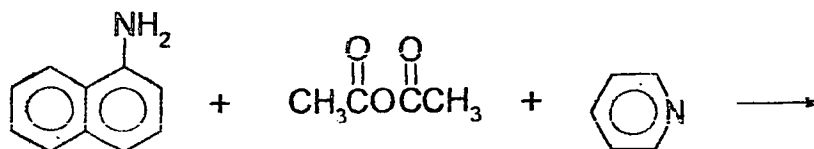
- 4) Escriba el mecanismo de la reacción del cloruro de cloroacetilo con el ácido acético para dar ácido cloroacético (Fessenden, problema 13.12, p 630, 1982).
- 5) Escriba un nombre apropiado para cada uno de los siguientes anhídridos (Fessenden, problema 13.13, p 630, 1982):



- 6) Complete la ecuación siguiente (Fessenden, problema 13.14, p 632, 1982):



- 7) Dé las estructuras de todos los productos orgánicos principales (Fessenden, problema 13.15, p 633, 1982):



### 3.6 ACETILACIÓN

**Acilación:** Cualquier proceso (a excepción de la reacción de Friedel-Crafts) por el que se incorpora el grupo acilo a una molécula por sustitución; el grupo acilo es el radical orgánico formado a partir de un ácido por eliminación del grupo hidroxilo; de fórmula  $\text{RCO-}$ ; donde R puede ser aromático, alifático o alicíclico.

**Acetilación:** El proceso químico de unión de un grupo acetilo a una molécula orgánica. El acetilo es el radical orgánico de dos carbonos que contiene un grupo metilo y un grupo carbonilo.

#### 3.6.1 Grupos acetilables.

- a. **Grupos hidroxílicos alcohólicos:** Se acetilan tratando el correspondiente alcohol con ácido acético glacial, añadiendo en algunos casos catalizadores como  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HCl}$ .
- b. **Para compuestos hidroxilados complejos** como la celulosa y los carbohidratos en general insolubles en  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial, sólo se emplea el anhídrido acético y la acetilación se hace fácilmente catalizando con ácido.
- c. **Los grupos hidroxílicos ácidos** se pueden acetilar tanto con anhídrido como con cloruro de acetilo, empleando con éste los ácidos en forma de sus sales sódicas secas.
- d. **Los hidróxidos fenólicos:** Con tratamiento en anhídrido acético, catalizando con piridina y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Por lo general se pueden acetilar y acilar grupos alcohólicos y fenólicos en solución piridínica, empleando los correspondientes cloruros de ácido.
- e. **Los grupos amínicos:** Pueden acetilarse con ácido acético y con anhídrido acético, produciéndose gran cantidad de agua acetilando con el primero, la cual finalmente diluye el ácido acético haciendo que el proceso no alcance su fin, sino equilibrándolo; de manera que al acetilar con éste, se debe buscar un modo de expulsión del agua formada.
- f. **Las aminas primarias y secundarias** se acetilan fácilmente con anhídrido acético. Los amonios cuaternarios, de carácter débilmente básico, deben

someterse a largo reflujo con anhídrido acético en exceso, catalizando con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, pero es inevitable en ocasiones la formación de diacetilderivados con este método.

- g. Las aminas básicas aromáticas se acetilan con ácido acético glacial y el anhídrido acético sirve para la acetilación de aminas alifáticas que son poco o nada atacadas por el ácido glacial y se descomponen por la acción prolongada del calor.

### 3.6.2 Reactivos o agentes acetilantes.

- a. **Acido acético glacial  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ .**
- b. **Anhídrido acético,  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ,** el cual se obtiene generalmente por reacción del cloruro de acetilo y el acetato de sodio y que reacciona en la acetilación con: Alcoholes para producir ésteres, amoníaco y aminas para producir amidas y con hidrocarburos aromáticos +  $\text{AlCl}_3$  para producir arii-cetonas.
- c. **Cetena,  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$ ;** se utiliza en la acetilación de aminoácidos, proteínas y otros compuestos bioquímicos. Es muy tóxica, muy reactiva y de sabor desagradable; hierve a  $-56^\circ\text{C}$ , es soluble en éter, en cetona y se descompone con agua y alcoholes. Se obtiene por pirólisis del ácido acético a 500 grados.
- d. **Anhídrido cloroacético,  $\text{ClCH}_2\text{COOCCl}_3$ ;** se usa en n-acetilaciones de aminoácidos en solución alcalina.
- e. **Cloruro de acetilo,**  $\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{=O} \\ \text{-Cl} \end{matrix}$
- f. **Cloruro de cloroacetilo,  $\text{ClCH}_2\text{COCl}$ .**
- g. **Ácido tiolacético,  $\text{CH}_3\text{COSH}$ ,** para s-acetilación de la coenzima A y de la panteteína.



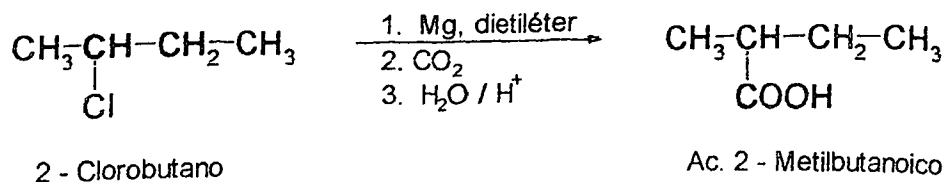
## 3.6.3 Catalizadores.

- a. **Ácido polifosfórico,  $H_5P_4O_{13}$ :** En la acetilación de aminas y en cualquier caso que se requiera  $H_3PO_4$  concentrado.
- b. **Ácido sulfúrico concentrado en anhídrido acético helado:** En la o-acetilación de cetonas con cetena, dando acetatos enólicos.
- c. **Ácido p-toluensulfónico o p-toluensulfonato,  $C_6H_4(SO_3H)(CH_3)$ :** Cristales incoloros y muy tóxicos, combustibles, solubles en  $H_2O$ , ROH y éter, funden a 107 grados, utilizados en la acetilación de enoles y alcoholes terciarios.
- d. **Piridina:** Sirve para catalizar CASI TODAS las acetilaciones.
- e. **Trietilamina,  $(C_2H_5)_3N$ :** Incolora, tóxica, inflamable, olor amoniacal, en algunos casos mejor catalizador básico que la piridina.
- f. **Anhídrido metasulfónico:** Cataliza las esterificaciones.

Otros catalizadores utilizados con frecuencia son: Ácido sulfoacético, Piperidina, Benceno, HCl,  $H_2SO_4$ . El Benceno y la Piridina hacen las veces de solvente y catalizador.

## PROBLEMAS:

- 1) Oxidación de un R-X hasta ácido con un átomo de carbono más, por Grignard:



Con este modelo se oxida cualquier R-X, primario, secundario o terciario hasta un ácido con un átomo de carbono más y como se hace con CO<sub>2</sub> también se llama método de carboxilación de R-X.

2) Ordene los compuestos de los ítems siguientes en orden de ACIDEZ CRECIENTE.

- Ácido acético, etanol, etano.
- Benceno, ácido benzoico, alcohol bencílico.
- Propanodial, 1,3-propanodiol, ácido propanodioico, ácido propanoico.

3) Sintetice ácido benzoico partiendo de benceno utilizando el reactivo de Grignard. Consultar por qué esta reacción no se puede hacer por sustitución nucleofílica de un halógeno en un haluro de arilo por el ión cianuro.

4) Proponga un método para sintetizar ácido butanoico a partir de cada uno de los siguientes compuestos:

- 1-Butanol.
- Butanal.
- 1-Buteno.
- 1-Propanol.
- Acetaldehído.

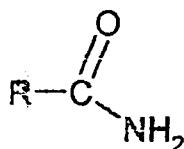
5) Muestre cómo puede convertir ácido propanoico en:

- 1-Propanal.
- Propanol.
- 1-Cloropropano.
- Cloruro de propanoilo.
- Feniletilcetona.
- 3-Hexanona.
- Ácido butanoico.

## CAPÍTULO 4

### AMIDAS

Son compuestos que tienen un nitrógeno trivalente, unido a un grupo carbonilo.



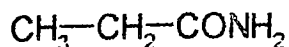
Son los derivados de ácidos carboxílicos, menos reactivos.

#### 4.1 NOMENCLATURA

Se nombran cambiando la terminación o del HIDROCARBURO BASE por **AMIDA**. El carbono del grupo amida se cuenta para dar el nombre.

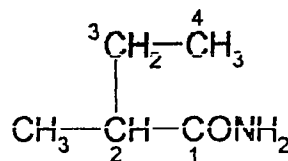
Los nombres comunes se derivan de los ácidos de igual número de átomos de carbono, quitando la palabra ácido y cambiando la terminación **ICO** (u **OICO** en algunos casos) por **AMIDA**.

#### EJEMPLO:



IUPAC: Propanamida

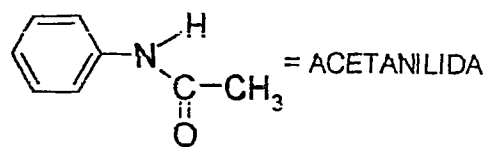
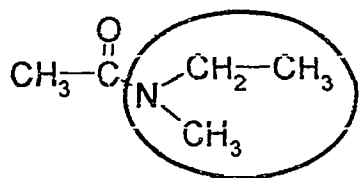
COMÚN: Propionamida



IUPAC: 2-metil butanoamida

COMÚN:  $\alpha$ -etil propionamida

- Si el nitrógeno tiene un sustituyente **alquilo** o **arilo**, la posición de éste se indica empleando la letra **N-** en lugar del número correspondiente.



IUPAC: N-etil-N-metiletanamida

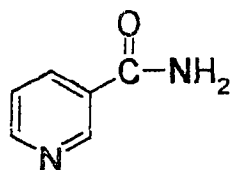
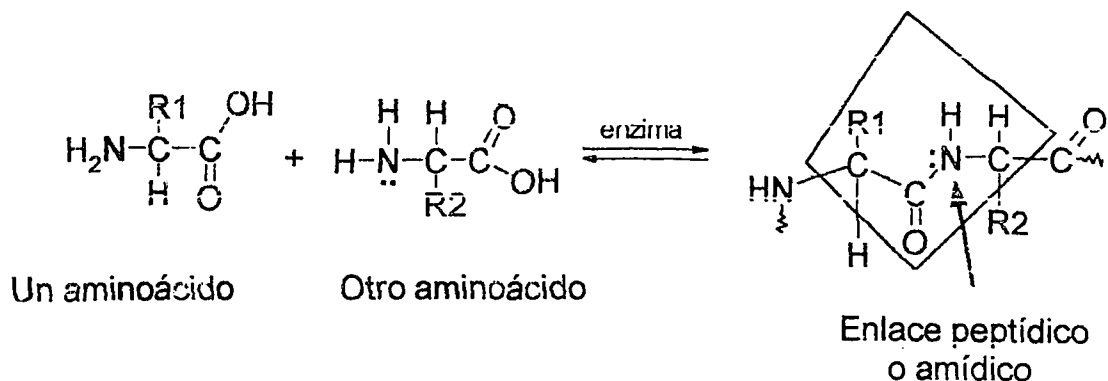
ANILIDAS = Amidas de la anilina

COMÚN: N-etil-N-metilacetamida

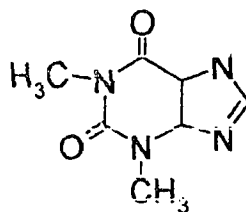
#### 4.2 ALGUNAS DE LAS AMIDAS MÁS IMPORTANTES

- **Las Proteínas:** Son aminoácidos enlazados formando enlaces **PEPTÍDICOS** O **AMÍDICOS**, hasta formar un polímero de alto peso molecular.

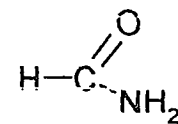
Una proteína = 1 peptido



Nicotinamida  
o niacinamida  
Vitamina B<sub>3</sub>

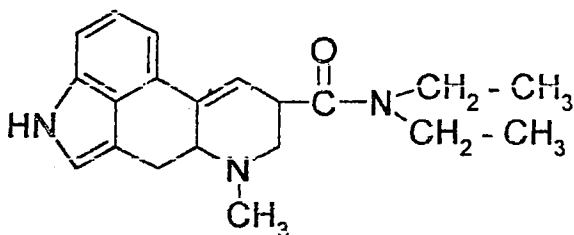


CAFEÍNA  
Una lactama o  
amida cíclica

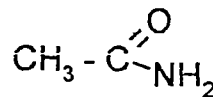


Metanamida  
Formamida

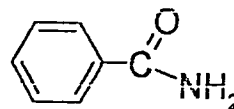
(Fessenden, p 647, 1982)



Dietilamida del Ácido Lisérgico  
LSD



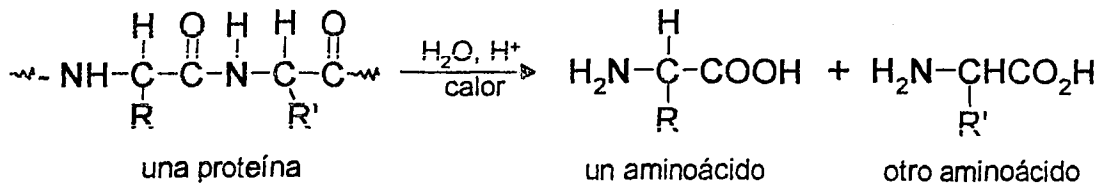
Acetamida = Etanamida



Benzamida

Las proteínas están entre los compuestos más importantes del organismo animal. La palabra proteína deriva del griego **proteicos** que significa "primero".

Las proteínas son **poliamidas** que por hidrólisis dan **aminoácidos (a.a.)**.



Por lo común se encuentran **20 a.a.** en las proteínas de plantas y animales y se pueden combinar en gran número de formas para originar **músculos, tendones, piel, uñas, plumas, seda, enzimas, anticuerpos, hemoglobina y muchas hormonas.**

**4.2.1 Aminoácidos (a.a.) esenciales.** Son los mínimos que se requieren para que se mantenga la vida. La mayor parte de ellos: 1) se pueden sintetizar en los organismos vivos a partir de compuestos orgánicos. 2) Otra forma de realizar esta síntesis es la conversión de un **a.a. en exceso en otro que hace falta** a través de una reacción de **Transaminación**.

Este proceso involucra la transferencia de un grupo **AMINO** del a.a. no necesario a un **cetoácido** (Fessenden, p 537, 1982).

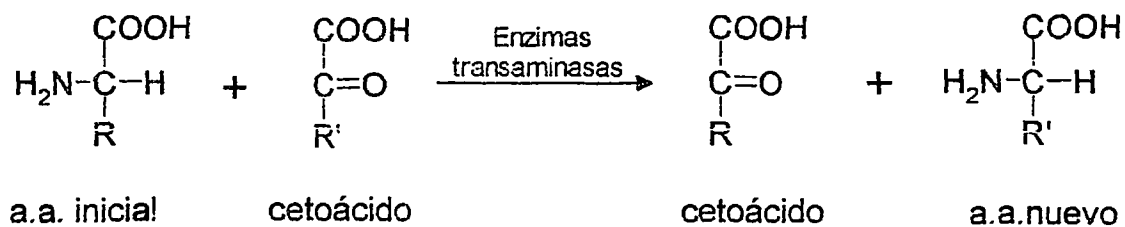
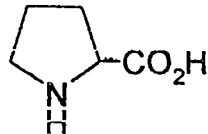
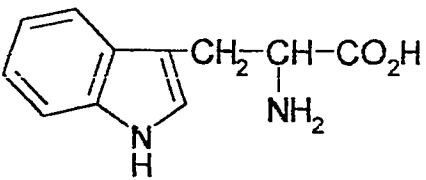
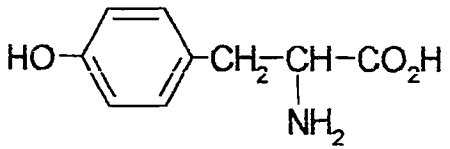


Tabla 6. Aminoácidos que se encuentran en las proteínas

Nombre	Abreviatura	Estructura
glicina	gli	$  \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}  $
alanina	ala	$  \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CO}_2\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}  $
ácido aspártico	asp	$  \begin{array}{c} \text{HO}_2\text{C-CH}_2\text{-CH-CO}_2\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}  $
cisteína	cis	$  \begin{array}{c} \text{HS-CH}_2\text{-CH-CO}_2\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}  $
fenil - alanina *	fen	$  \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH-CO}_2\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}  $
prolina	pro	
serina	ser	$  \begin{array}{c} \text{HO-CH}_2\text{-CH-CO}_2\text{H} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}  $



triptofano *	tri	
tirosina	tir	
valina*	val	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH(NH}_2\text{)-CO}_2\text{H}$

\* Aminoácido esencial

Como ejemplo de diferencias individuales en las necesidades de aminoácidos, examinemos la **tirosina**. Este aminoácido no se considera esencial ya que en la mayor parte de la gente la tirosina se puede sintetizar a partir de la **fenilalanina**. Un pequeño porcentaje de individuos, que han heredado una condición conocida como fenilcetonuria (PKU), que quiere decir "fenil-cetonas en la orina" carecen de las enzimas precisas para esta conversión. La dieta de una persona con fenilcetonuria debe contener algo de tirosina y debe tener limitada la cantidad de fenil-alanina.

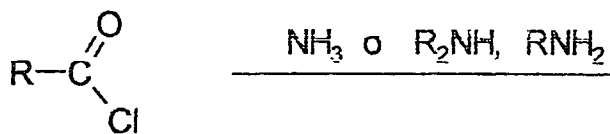


### 4.3 MÉTODOS IMPORTANTES PARA LA PREPARACIÓN DE AMIDAS

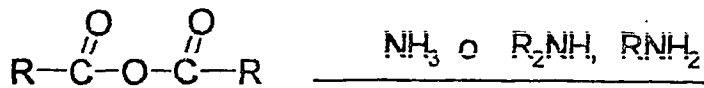
Los métodos más importantes para la preparación de amidas son:



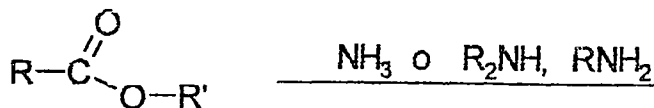
**Amonólisis de halogenuros de ácido:**



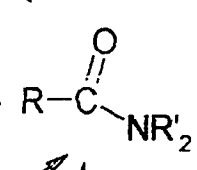
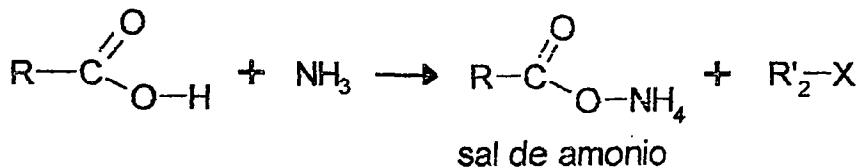
**Amonólisis de anhídridos de ácido:**



**Amonólisis de ésteres:**

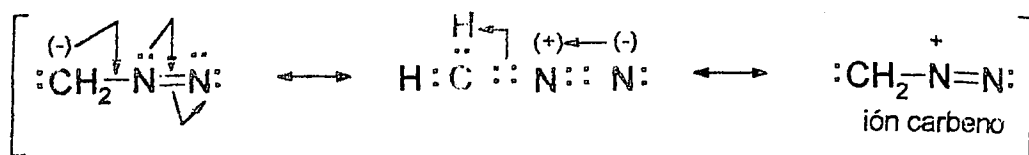
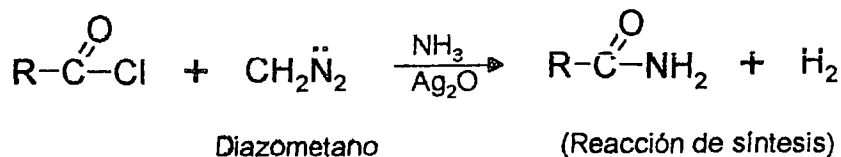


**A partir de ácidos:**



**4.3.1 Reacción de Arndt – Eistert (reacción de metilación).**

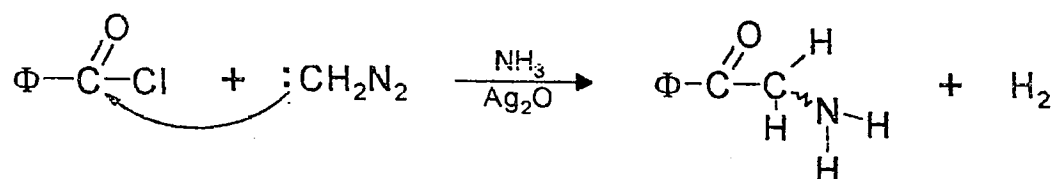
Figura 4. Estructuras de resonancia del diazometano



(Fessenden, p 415, 1982)

**Mecanismo de la reacción con diazometano** (Rakoff, p 401, 1994).

Con esta reacción se aumenta el número de átomos de carbono.

**EJEMPLO:****4.4 PROPIEDADES FÍSICAS DE AMIDAS**

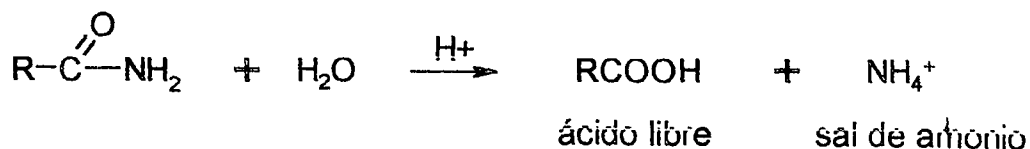
La mayoría son **sólidas** a temperatura ambiente; por ello se transforman los **ácidos a amidas**, cuando se desea obtener el **DERIVADO SÓLIDO DEL ÁCIDO**.

- Los puntos de ebullición de las amidas son generalmente mayores que los de los ácidos correspondientes.
- Aunque las amidas se pueden considerar como compuestos neutros, los **hidrógenos** que se encuentran **unidos al nitrógeno son suficientemente ácidos para la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas de amida**, con lo que se explica la formación de las **PROTEÍNAS**.
- La mayoría de las amidas son **insolubles** en agua, **EXCEPTO LAS AMIDAS DE P.M. bajo y algunas PROTEÍNAS**.

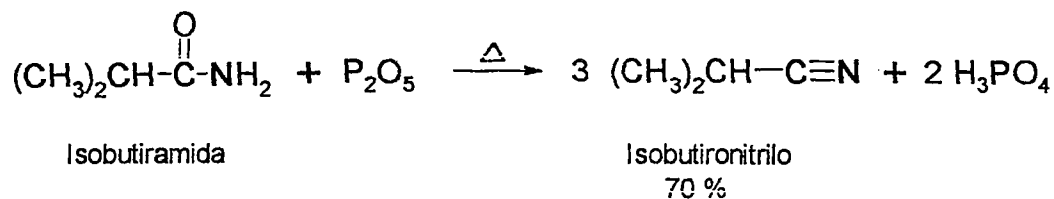
**4.5 PROPIEDADES QUÍMICAS DE AMIDAS**

**4.5.1 Hidrólisis para dar ácidos.** Se puede efectuar en medio ácido o básico:

**HIDRÓLISIS ÁCIDA:**

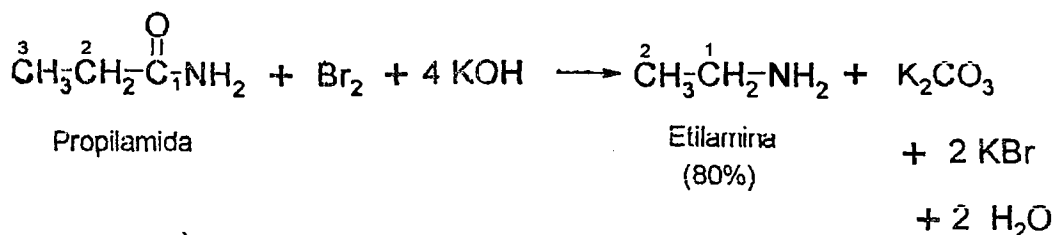






(Rakoff, p 423, 1994)

**4.5.4 Reacción de degradación de Hofman.** Cuando se trata una amida con bromo o cloro en solución alcalina se obtiene una amina con un átomo de carbono menos que la amida inicial.



(Rakoff, p 424, 1994)

## 4.6 LA ÚREA

La úrea ó  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ . Es la diamida del ácido carbónico. Es una de las amidas más importantes en la naturaleza. El exceso de nitrógeno del metabolismo de las proteínas se excreta en los animales superiores como úrea. El mayor uso mundial de úrea es como fertilizante para suministrar nitrógeno. También se emplea en la síntesis de polímeros y fármacos.

La sintetizó Wöhler en 1828 y fue la primera síntesis de un compuesto "orgánico" a partir de sustancias "inorgánicas" lo cual dejó sin piso la teoría VITALISTA según la cual lo orgánico sólo podría ser producido a partir de lo orgánico que estaba en los seres vivos.

En la época de Wöhler el cianógeno ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) y el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) se consideraban como sustancias inorgánicas.

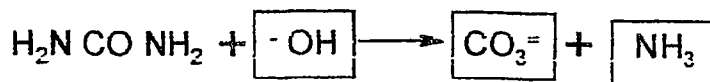
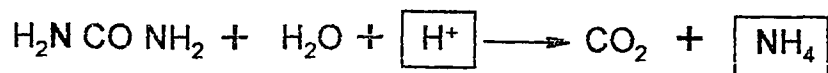
Wöhler convirtió en úrea el cianato de amonio que se obtiene del amoníaco y cianógeno (sustancias inorgánicas).



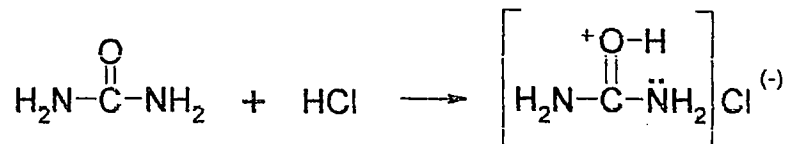
**VARIABLE INDUSTRIAL:** Por este método se producen más de 15 millones de toneladas de urea anualmente, las cuales se utilizan como fertilizante, como materia prima para polímeros y fármacos.

Colombia es un país agrícola por lo que requiere mucho de éste fertilizante, las materias primas para fabricarlo son amoníaco y gas carbónico, las cuales son abundantes en la naturaleza; pero por negligencia de los gobernantes el país importa casi toda la urea que consume (más del 90 %) y no se da vía libre al montaje de otra planta que la produzca. Polímeros Colombo-Venezolanos es insuficiente para producir la urea que se consume en el país.

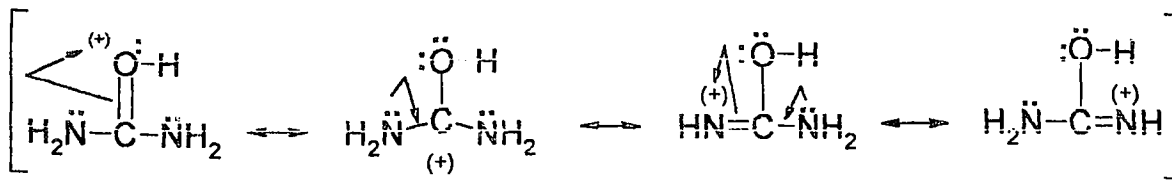
- Se hidroliza en solución ácida o básica así:



- Con ácidos forma sales:

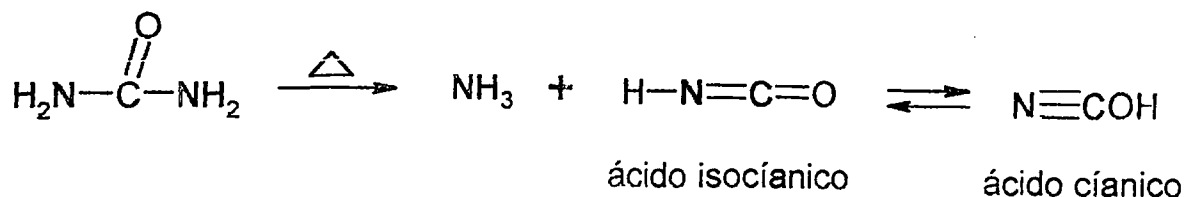


La urea protonada se representa de las siguientes formas resonantes contribuyentes.



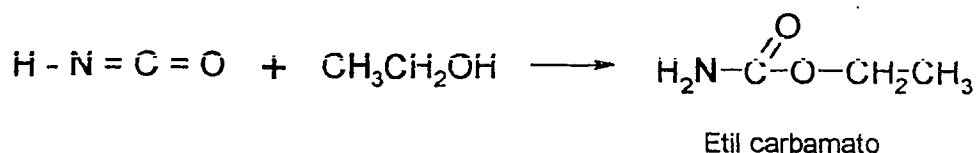
La inesperada BASICIDAD de la úrea está relacionada con la gran estabilidad del CATIÓN. Debido a que presentan estructuras de resonancia.

- Calentando úrea por encima de su punto de fusión, se descompone dando amoníaco y ácido isocianico.

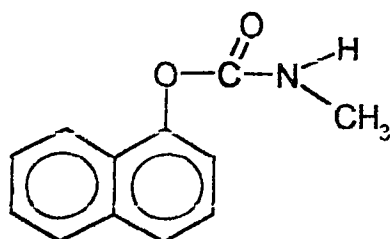


El ácido ISOCÍANICO reacciona con **alcoholes** formando CARBAMATOS ALQUÍLICOS, que comúnmente se llaman Uretanos.

**EJEMPLO:**



- **Los carbamatos o uretanos** se utilizan como INSECTICIDAS. Por ejemplo:



N - metil carbamato de 1 - naftilo =

**SEVIN**

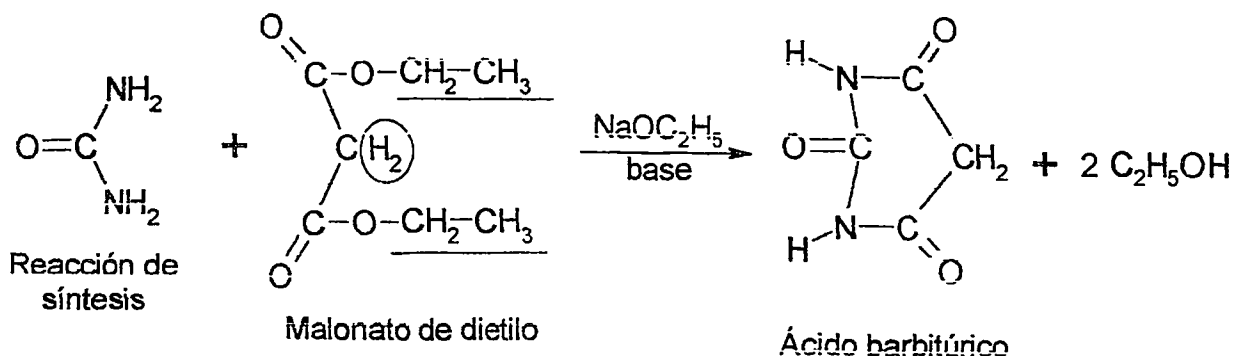
Consultar si este Insecticida es Biodegradable?

#### 4.7 BARBITÚRICOS (BARBITURATOS)

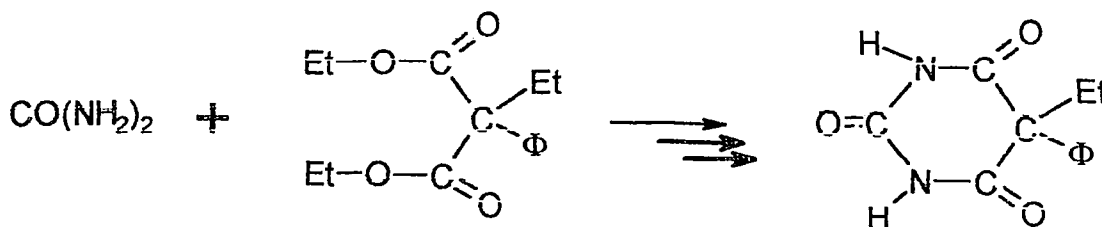
La úrea reacciona con DERIVADOS DE ÁCIDO produciendo UREIDOS, compuestos con un grupo acilo (RCO-) en uno o en los dos nitrógenos de los grupos (-NH<sub>2</sub>). Algunos UREIDOS son importantes en medicina.

**EJEMPLO:**

El ácido BARBITÚRICO se obtiene haciendo reaccionar ÚREA con malonato de dietilo (propanoato de dietilo) en presencia de ETÓXIDO DE SODIO.



Cuando se condensan con úrea algunos ácidos malónicos con diferentes sustituyentes alquilo, se obtiene una FAMILIA DE COMPUESTOS MEDICINALES LLAMADOS BARBITURATOS que se utilizan como HIPNÓTICOS (que inducen el sueño).



FENOBARBITAL o ácido 5 - etil - 5 - fenil barbitúrico

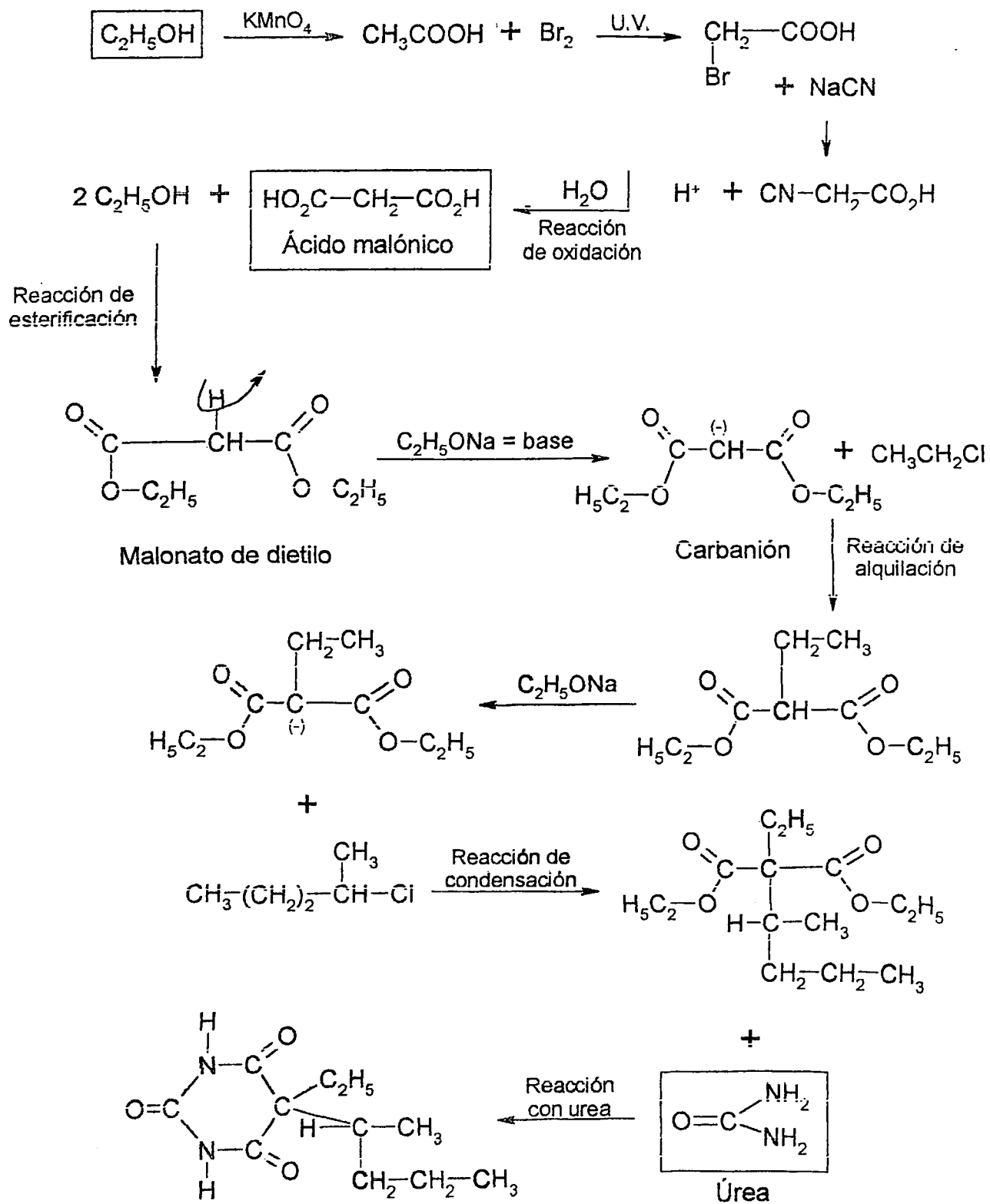
Las flechas quieren decir: por reacciones sucesivas.

(Fessenden, p 652, 1982)

**EJERCICIO:** Partiendo de etanol, úrea y cualquier otro compuesto inorgánico sintetizar PENTOBARBITAL?



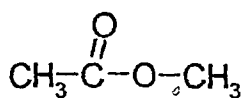
RESPUESTA:



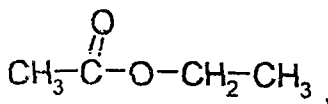
## CAPÍTULO 5

## ÉSTERES

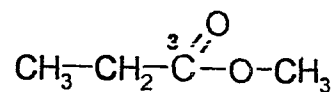
Se obtienen de reemplazar el grupo  $-OH$  de los ácidos por un grupo  $-OR'$ . Se nombran de manera semejante a las sales de ácidos carboxílicos. Primero se da el nombre del ácido cambiando la terminación  $-OICO$  por  $-ATO$ , seguido por la palabra "de" y el nombre de la parte  $R$  correspondiente al  $-OR'$ , que es la parte alcohólica del éster.



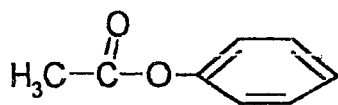
Acetato de metilo  
(Etanoato de metilo)  
P eb. 57 °C



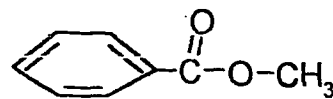
Acetato de etilo  
(Etanoato de etilo)  
P eb. 77 °C



Propanoato de metilo  
P eb. 102.3 °C



ACETATO DE FENILO  
P. eb. 195 °C



BENZOATO DE METILO  
P. eb. 196.6 °C

- Muchos ésteres son sustancias de olor agradable y producen el SABOR Y EL OLOR de muchos frutos y flores. Entre ellos:

Acetato de pentilo, tiene olor a plátanos maduros.

Acetato de octilo, tiene olor a naranjas.

Butanoato de etilo, tiene olor a piñas.

Butanoato de pentilo, tiene olor a duraznos.

Muchos de los ésteres del ácido fórmico tienen sabor a ciruela, los acetatos sabor a pera, los butiratos sabor a piña, las isovalerianatos sabor a manzana.

La parte alcohólica del ÉSTER interviene en su aroma, en forma más notable al aumentar el número de átomos de carbono y las insaturaciones.

#### EJEMPLO:

Los ésteres del GERANIOL ( $C_{10}H_{17}OH$ ) y del alcohol FENILETILICO ( $\Phi-CH_2-CH_2OH$ ) tienen olor de ROSAS y los ésteres del CITRONELOL  $C_{10}H_{19}OH$  tienen olor a LAVANDA. Estos aromas característicos se usan en la fabricación de ESENCIAS, PERFUMES ARTIFICIALES Y COMO SABORIZANTE DE ALIMENTOS, EN ESPECIAL DE CONFITERIA, DULCERÍA, REPOSTERÍA. También se utilizan para saborizar y/o aromatizar gaseosas, licores, ambientadores, y medicamentos como pastas y jarabes.

#### EJEMPLO:

La esencia de TUTI-FRUTI está formada por aceite de LIMÓN modificado con naranja, acetato de pentilo, acetato de etilo, butirato de etilo, butirato de pentilo, caproato de alilo, y otros componentes aromáticos. En la palabra "otros" está el secreto de fabricación, además del "know how" ("El cómo se hace").

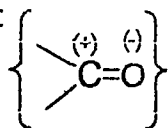
Los aceites y las GRASAS de plantas y animales son mezclas que en su mayoría contienen ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS Y GLICEROL, en estos compuestos cada uno de los  $-OH$  del GLICEROL SE ENCUENTRA ÉSTERIFICADO (Rakoff, p 409, 1994).

La mayoría de las gaseosas tienen saborizantes y aromatizantes sintéticos, muchos de éstos son ésteres y también tienen algo de toxicidad. Se recomienda consumir Jugos Naturales o la fruta fresca directamente. Otro peligro que presentan las gaseosas es que contienen mucha azúcar además de colorantes y saborizantes sintéticos y como el niño toma gaseosa todo el día llega a los 10 años con DIABETES y SOBREPESO, lo cual conocerlo da tristeza (experiencias y recomendaciones del autor). Esto hay que escribirlo para que se divulgue y no se llegue a estas situaciones por falta de conocimiento sobre el tema.

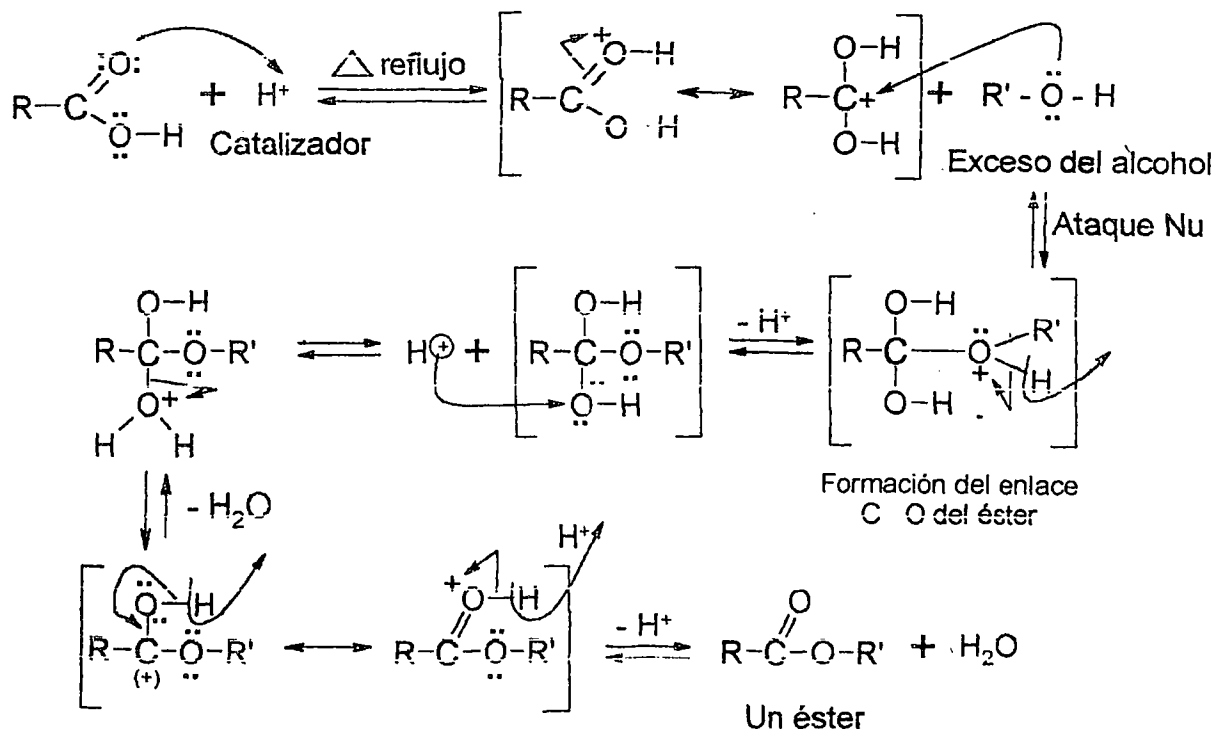
## 5.1 MECANISMO DE FORMACIÓN DE ÉSTERES

**5.1.1 Proceso de esterificación de Fischer.** Consiste en calentar un ácido carboxílico y un alcohol en presencia de un catalizador ácido generalmente  $H_2SO_4$  ó  $HCl$  dando por resultado la formación de un éster y agua a través de un equilibrio entre reactivos y productos.

El medio ácido protona el carbonilo del ácido carboxílico, aumentando la actividad del grupo carbonilo frente al ataque nucleofílico al aumentar su carga (+) sobre el carbono:



### MECANISMO DE LA ESTERIFICACIÓN DE FISCHER:



El resultado del proceso es que sustituye el  $-OH$  del ácido por el  $-O-R'$  del alcohol lo que se conoce como **SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE ACILO**.

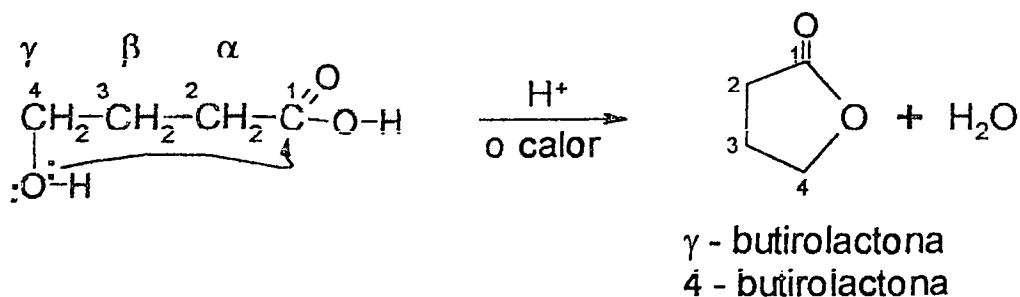
Se debe recordar que la reacción se hace en medio ácido y que se presenta un equilibrio, el que se desplaza hacia los productos agregando un exceso de uno de los dos reactivos, para mejorar el rendimiento de la reacción (Hart, p 304, 1995 y Fessenden, p 597, 1982).

**PROBLEMA:** Escriba los pasos del mecanismo catalizado por ácido para la preparación de ACETATO DE ETILO a partir de ETANOL y ÁCIDO ACÉTICO?.

## 5.2 LACTONAS

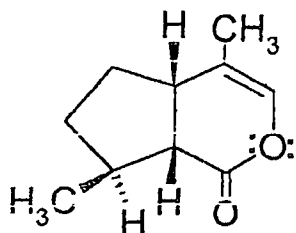
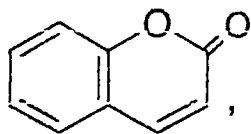
Los hidroxiaácidos contienen los dos grupos funcionales que se requieren para la **FORMACIÓN DE ÉSTERES**. Si estos grupos se pueden acercar por medio de dobles de la cadena molecular, reaccionan entre sí y forman **ÉSTERES CÍCLICOS LLAMADOS LACTONAS**.

**EJEMPLO:**



Las lactonas más comunes tienen anillos de 5 o 6 miembros. Ejemplos de **LACTONAS NATURALES** son:

**UNA CUMARINA**  
 Responsable  
 del olor a pasto  
 recién cortado

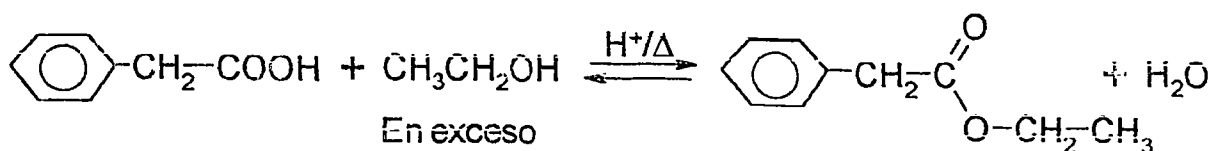


**UNA NEPATOLACTONA**  
 Un compuesto de  
 una planta que excita  
 los gatos

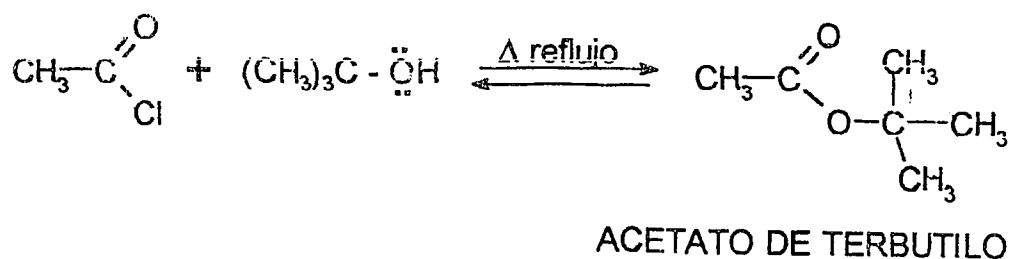
**PROBLEMA:** Escriba los pasos del mecanismo para la **SÍNTESIS DE** γ -butirolactona? (Hart, p 304, 1995).

### 5.3 OBTENCIÓN DE ÉSTERES

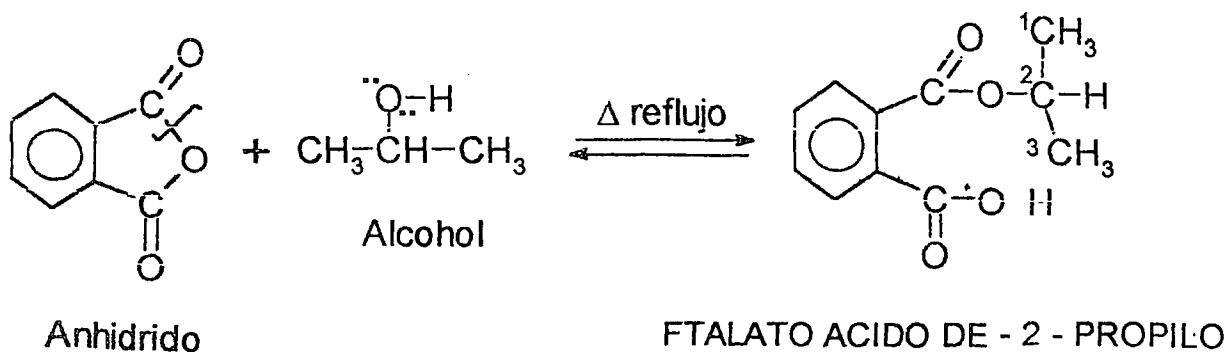
5.3.1 A partir de ácidos carboxílicos y alcoholes. Es el método clásico y se conoce como el PROCESO DE ESTERIFICACIÓN DE FISCHER (mecanismo explicado atrás).



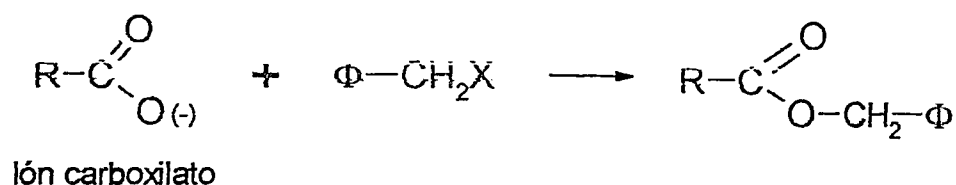
5.3.2 A partir de  $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{X}$  y  $\text{ROH}$  (Un halogenuro de ácido y un alcohol).



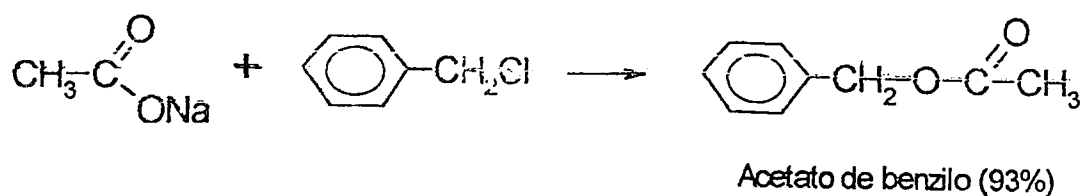
5.3.3 A partir de un anhídrido y un alcohol o un fenol.



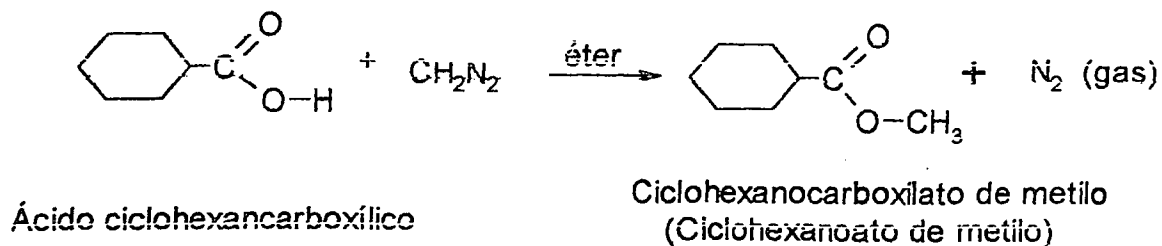
**5.3.4 A partir de carboxilato y un HALOGENURO DE ALQUILO REACTIVO.**  
Buen método para obtener ésteres mixtos.



**EJEMPLO:**



**5.3.5 A partir de un ÁCIDO CARBOXÍLICO y DIAZOMETANO [CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>].**

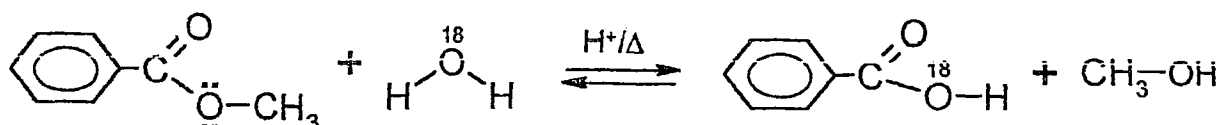
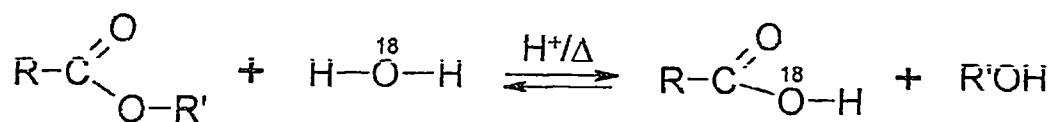


(Fessenden, p 635 – 636, 1982)

**PROBLEMA:** Consultar el mecanismo de reacción de la formación del metil éster anterior.

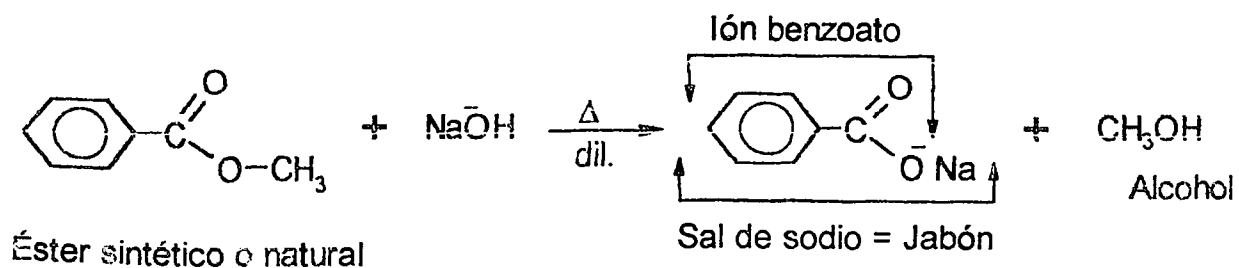
## 5.4 REACCIONES DE ÉSTERES

### 5.4.1 Hidrólisis ácida.

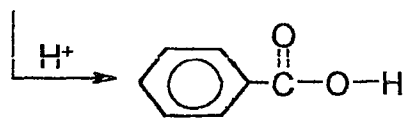


**5.4.2 Hidrólisis básica o alcalina (Saponificación).** Esta es una reacción **IRREVERSIBLE** y por ello da mejores rendimientos de ácido y alcohol que la **HIDRÓLISIS ÁCIDA**. Por ocurrir la reacción en medio básico el **PRODUCTO DE SAPONIFICACIÓN ES LA SAL DEL ÁCIDO CARBOXÍLICO O CARBOXILATO**. El ácido libre se genera cuando se acidifica la solución.

Un **JABÓN** ES UNA SAL DE UN ÁCIDO GRASO (un ácido graso es una sal de un ácido carboxílico de cadena larga, mayor de 10 carbonos) (Fessenden, p 638,1982).



Éster sintético o natural



Acido libre (Ácido benzoico)



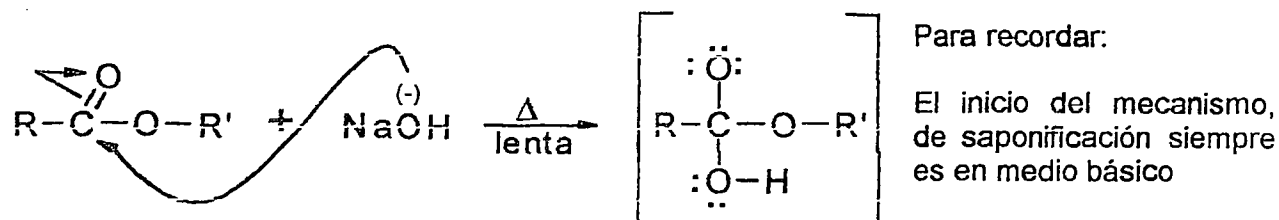
En el capítulo de ácidos carboxílicos se dieron otros ejemplos sobre las reacciones de obtención de jabones a partir de aceites vegetales.

Se debe hacer campaña para incrementar el uso del jabón para lavar, el jabón azul en escamas para lavadoras porque los jabones son biodegradables y contaminan menos los ríos y quebradas a largo plazo el agua que tomamos.

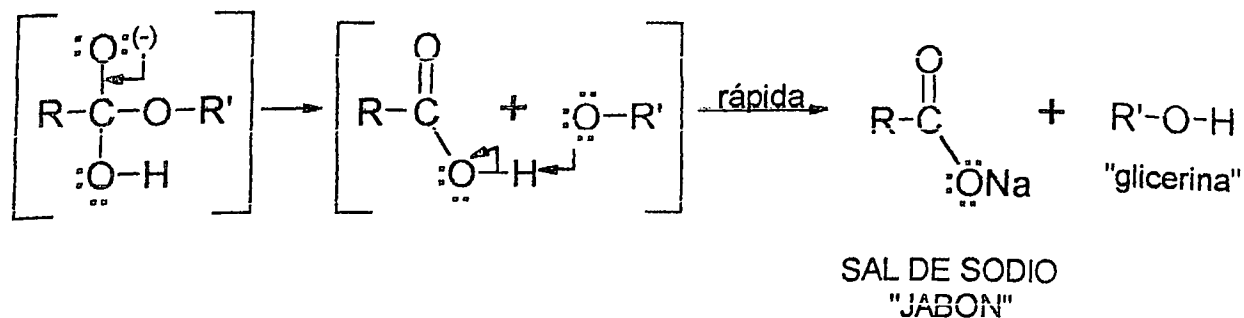
### MECANISMO DE LA REACCIÓN DE SAPONIFICACIÓN DE ÉSTERES:

- Un mecanismo con muchas evidencias que se da en 2 etapas.

**1ª ETAPA:** Adición de base ( $\text{-OH}$ ). Etapa lenta.



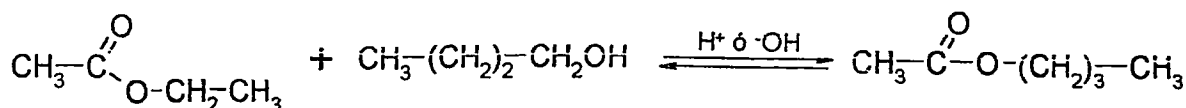
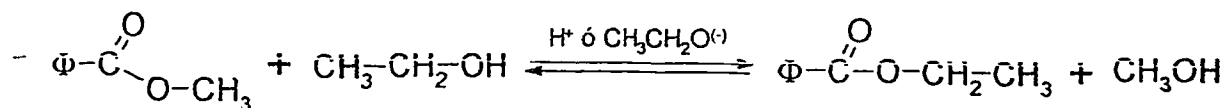
**2ª ETAPA:** Eliminación de  $\text{-OR'}$  y TRANSFERENCIA DEL PROTÓN. Etapa rápida.



En la saponificación de un cebo o aceite (un triéster) se obtiene un jabón y glicerina.

**5.4.3 Transesterificación.** Es el cambio de la parte alcohólica de un éster por la de otro alcohol (Transesterificación equivale a intercambiar la parte alcohólica de un éster por otra alcohol, obteniendo un nuevo éster diferente).

Se puede realizar en medio ácido o básico.



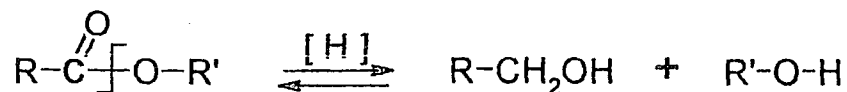
Acetato de etilo

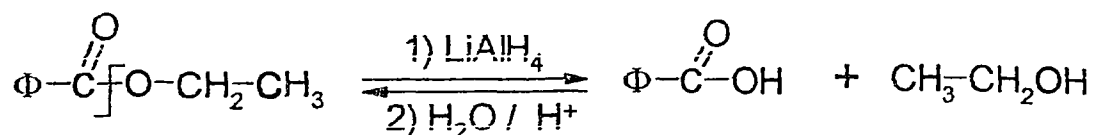
Acetato de butilo

Este tipo de reacciones se toman como ejemplos para hacer simulaciones utilizando el programa MATLAB ® en la asignatura Diseño de Reactores, en Ingeniería Química.

**5.4.4 Reducción de ésteres.** Se pueden reducir por:

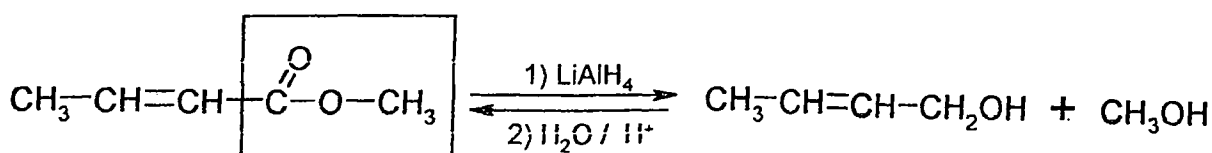
- Hidrogenación catalítica: Llamada también HIDRO-GENOLISIS DE ÉSTERES.
- Con reactivos reductores como Hidruro de Litio y Aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) y luego con agua ácida ( $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$ ).
- Con una técnica antigua de reducción de ésteres usando Na metálico en etanol. Independiente del agente reductor se obtiene UN PAR DE ALCOHOLES (al menos uno primario) en la reducción de un éster.



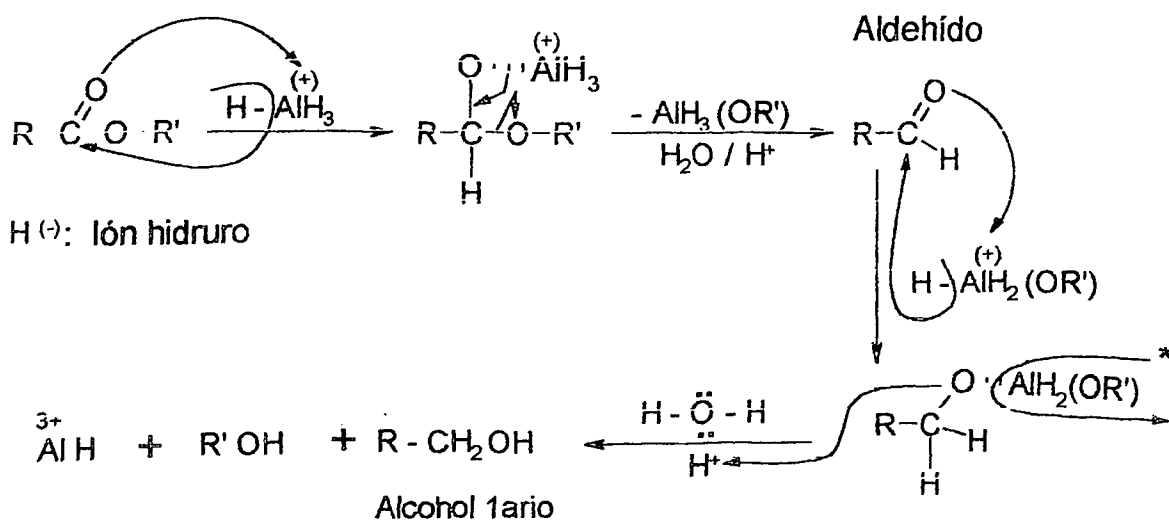


Se puede reducir el grupo  $\text{>C=O}$  de un éster sin reducir el enlace  $\text{C}=\text{C}$  que se haie en la misma molécula.

**EJEMPLO:**



EL MECANISMO DE REDUCCIÓN DE ÉSTERES ES SEMEJANTE AL DE REDUCCIÓN DEL ALDEHÍDOS Y CETONAS CON EL IÓN HIDRURO ( $\text{H}^-$ ).



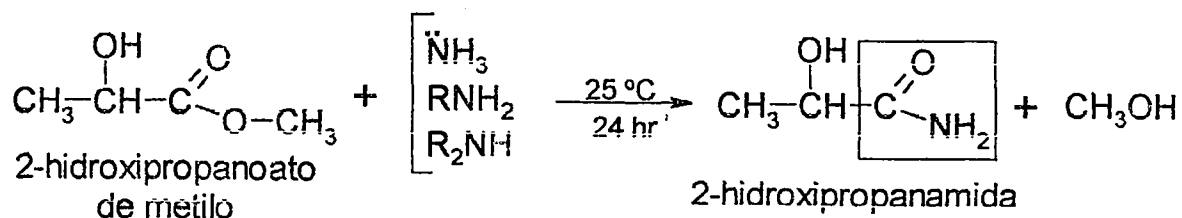
\* Sale el  $\text{OR}'$  formando compuesto de coordinación con el  $\text{Al}$  para luego con el  $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$  generar el  $\text{R}'-\text{OH}$  (el alcohol que corresponde al  $\text{R}'$ ).

(Hart, p 307, 1995)

**PROBLEMA:** Hacer el mecanismo anterior utilizando formol y etanol.

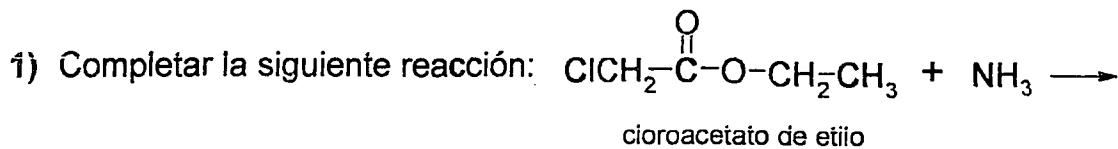
**5.4.5 Reacción de ésteres con amoníaco y sus derivados.** Los ésteres con  $\text{NH}_3$  acuoso dan AMIDAS, esta reacción se ELIGE cuando se desea una AMIDA con otro grupo funcional que no sería estable frente al cloruro de ácido.

**EJEMPLO:**



La reacción anterior se da con amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) ó amina primaria ( $\text{RNH}_2$ ) ó amina secundaria ( $\text{R}_2\text{NH}$ ).

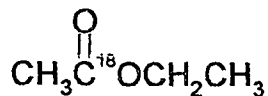
**PROBLEMAS:**



2) Cuál es la lactona del ácido LÁCTICO (2-hidroxiopropanoico)?.

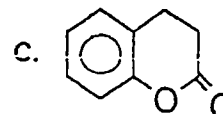
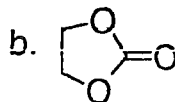
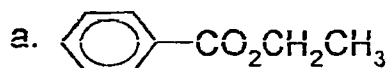
### EJERCICIOS PROPUESTOS

- 1) ¿Cómo prepararía aspirina a partir del éster salicilato de metilo?.
- 2) ¿Qué productos esperaría de la hidrólisis ácida del siguiente éster marcado?



3) Prediga los productos de saponificación de  $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}^{18}\text{OCH}_2\text{CH}_3$

4) Escriba las ecuaciones para la saponificación con NaOH acuosos de cada uno de los siguientes ésteres:



5) Sugiera mecanismos para la reacción de transesterificación del acetato de etilo con (a) metanol y HCl, (b) y metóxido de sodio.

6) ¿Qué productos se formarían en la reacción del ácido 2-hidroxi-propanoico (ácido láctico) con  $\text{SOCl}_2$ ?

7) Muestre con ecuaciones cómo prepararía  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$  a partir de tripalmitina.

## CAPÍTULO 6

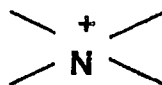
### AMINAS

- Son las bases orgánicas más importantes que se encuentran en la naturaleza.
- Se consideran como derivados sustituidos del amoníaco, que resultan de reemplazar uno ó más hidrógenos por grupos:
  - ❖ Alquilo (alifático)
  - ❖ Cicloalquilo (alifático)
  - ❖ Arilo (cíclico).

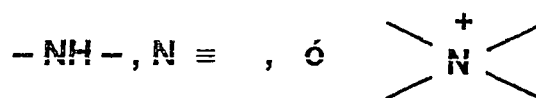
Según el número de nitrógenos sustituidos en el amoníaco se tienen cuatro tipos de aminas:

- Aminas Primarias: Si sólo se reemplaza un hidrógeno en el  $\text{NH}_3$  ( $-\text{NH}_2$ , radical amino) y se notan ( $\text{R}-\text{NH}_2$ ).
- Aminas Secundarias: Si se reemplaza dos hidrógenos en el  $\text{NH}_3$  ( $-\text{NH}-$  radical imino) y se notan ( $\text{R}_2\text{NH}$ ).
- Aminas Terciarias: Si se reemplazan los tres hidrógenos ( $\text{R}_3\text{N}$ ). Llevan el radical Nitrógeno terciario ( $>\text{N}-$ ).
- Sales de Amonio Cuaternario: Debido a que el  $\text{NH}_3$  puede formar el grupo amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), se tienen estos compuestos cuando se reemplazan los cuatro hidrógenos ( $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}$ ).

Llevan el radical Nitrógeno Cuaternario:  
Cuando el nitrógeno tiene cuatro ligandos, se carga positivamente.

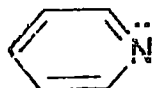


La presencia de uno cualquiera de los grupos:



No es suficiente para caracterizar el compuesto como amina, sino que se deben cumplir las siguientes dos condiciones a la vez:

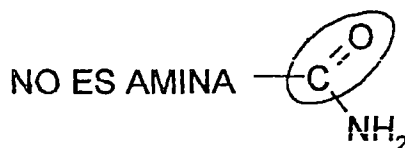
1. El átomo de Nitrógeno debe estar unido por enlace simple al átomo de carbono del radical que entra en la estructura de la sustancia. De acuerdo con esto una sustancia que tenga el grupo  $-C \equiv N$ , no se considera como amina. Una excepción de esta condición es la de las sustancias **Heterocíclicas** (formada por anillos con dos o más elementos diferentes), en donde el átomo de N constituye el cierre de la cadena cíclica, por ejemplo: **Piridina (Py)**



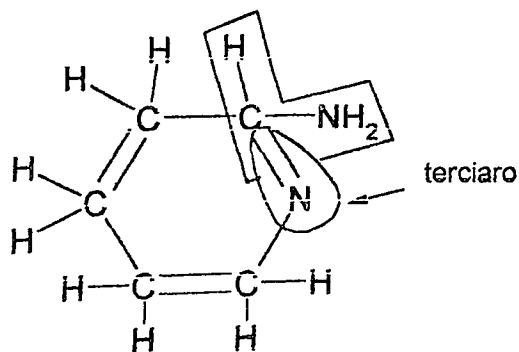
2. Que el átomo de carbono al que está unido el nitrógeno **no** contenga otro grupo funcional, excepto que ese otro grupo sea el amino.

**EJEMPLO:**

Una sustancia que lleve el grupo:



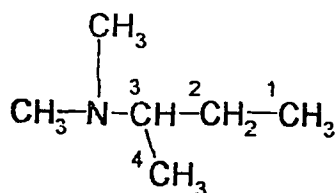
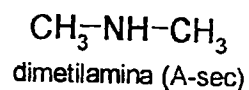
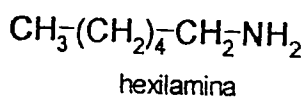
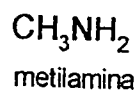
El grupo:



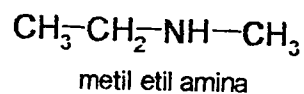
= Sí es amina porque el carbono al cual está unido el nitrógeno terciario se une a un grupo amino y por éste es que es amina.

## 6.1 NOMENCLATURA

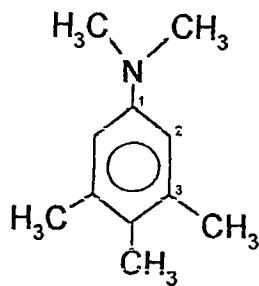
1. Se nombra el radical o radicales unidos al grupo funcional y se agrega al término **AMINA**.



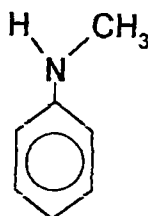
N,N - Dimeti-sec-butilamina(A-terciaria)



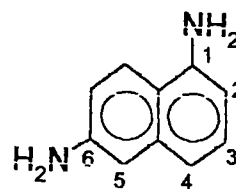
2. Las aminas aromáticas se nombran como derivados de la anilina:



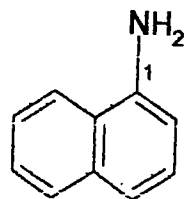
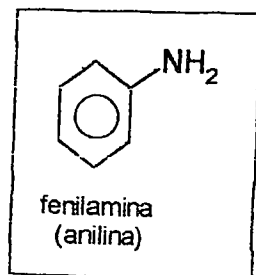
N,N-3,4,5-pentametil-anilina



N-metilanilina  
(N-metilfenilamina)

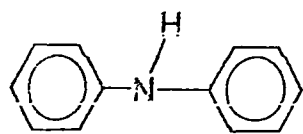


1,6-diaminonaftaleno  
(1,6-naftatenodiamina)

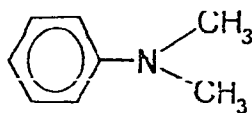


1-naftilamina  
(alfa-naftilamina)

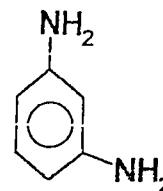




difenilaminina

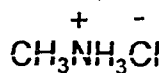


N,N-dimetilanilina

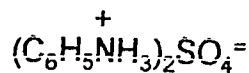


1,3-fenildiamina

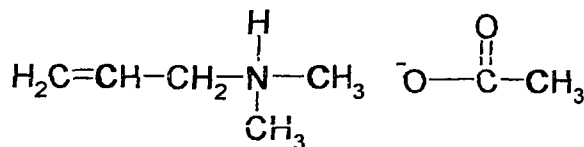
3. **Sales de aminas:** Las sales de aminas con ácidos orgánicos e inorgánicos se nombran como **DERIVADOS SUSTITUIDOS DEL AMONIACO**; a veces se utiliza el nombre de la amina junto con el ácido.



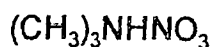
cloruro de metil amonio  
(cloruro de metil amina)



sulfato de fenilamonio

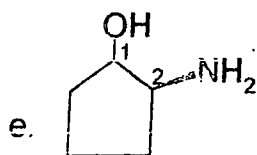
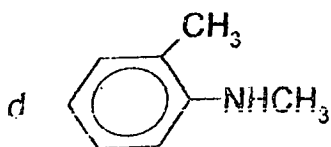
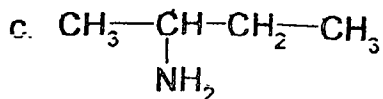
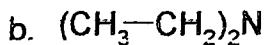


acetato de alil N,N - dimetilamonio  
acetato de alil N,N - dimetilamina



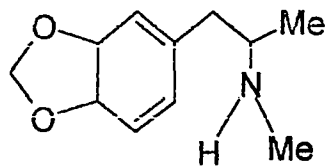
nitrato de trimetil amonio

**PROBLEMA:** Nombrar y decir qué tipo de amina es:

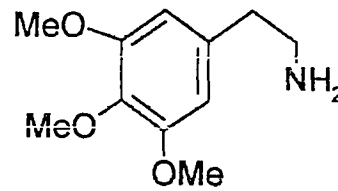


trans-2-amino  
ciclopentanol

En los siguientes ejemplos de ALCALOIDES QUE SON AMINAS, identifique el tipo de amina.

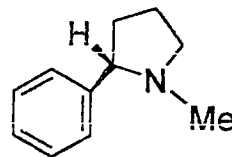


MDMA(extasis)  
(Amina secundaria)

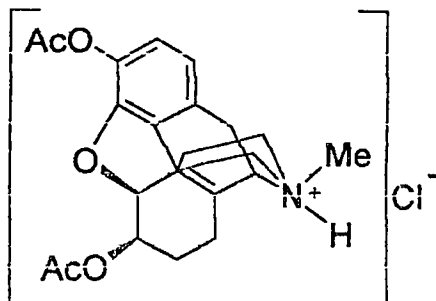


Mescalina  
(Amina primaria)

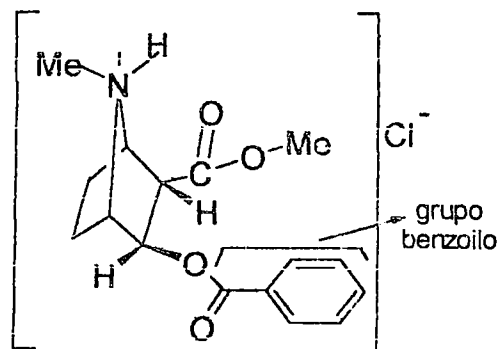
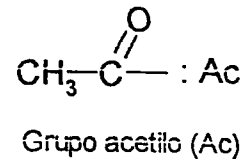
Me = CH<sub>3</sub>



Nicotina  
(nicotina tabacum)  
Amina terciaria



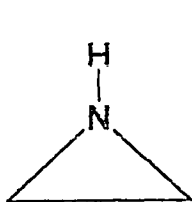
Clorhidrato de heroína  
(sal de amina = sal de amonio cuaternario)  
vegetal = amapola somniferum



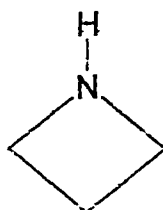
Clorhidrato de cocaína  
sal de amina = sal de amonio cuaternaria

Planta que la contiene  
Eritroxilum coca

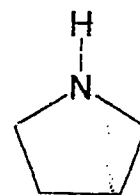
- Aminas cíclicas sencillas se designan por sus nombres comunes. Al heteroátomo se asigna la posición No 1.



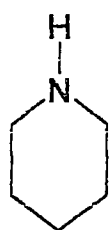
aziridina



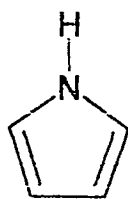
azetidina



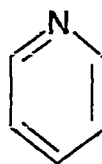
pirrolidina



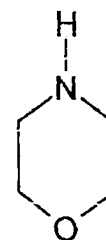
piperidina



pirrol



piridina



morfolina

## 6.2 ALCALOIDES Y SALES DE AMINAS

A causa de su capacidad para formar sales, las aminas insolubles en agua, se pueden solubilizar por tratamientos con ácidos diluidos y/o bases diluidas. De esta forma se pueden separar compuestos que contengan grupos amino, de otros materiales (Compuestos celulósicos, impurezas, etc.) insolubles en agua y en ácidos.

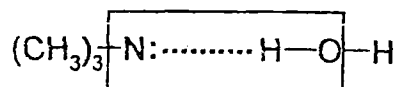
Los alcaloides son aminas naturales que se encuentran en las plantas y se pueden extraer del material vegetal (hojas de coca, opio, látex de amapola) mediante soluciones acuosas ácidas o básicas según el método elegido.

## 6.3 FÁRMACOS

Muchos compuestos con grupos amino se usan como fármacos y se administran como sales, solubles en agua y no como aminas libres insolubles en agua.



Las aminas de bajo P.M. aún con 5 o 6 átomos de carbono son completa o parcialmente solubles en agua, debido a que pueden formar puentes de hidrógeno con ella, aún las aminas terciarias con su par de electrones no compartidos.

**EJEMPLO:**

Las sales de amonio cuaternario, se comportan físicamente como las sales inorgánicas, presentan alto P.F., son solubles en agua e inodoras.

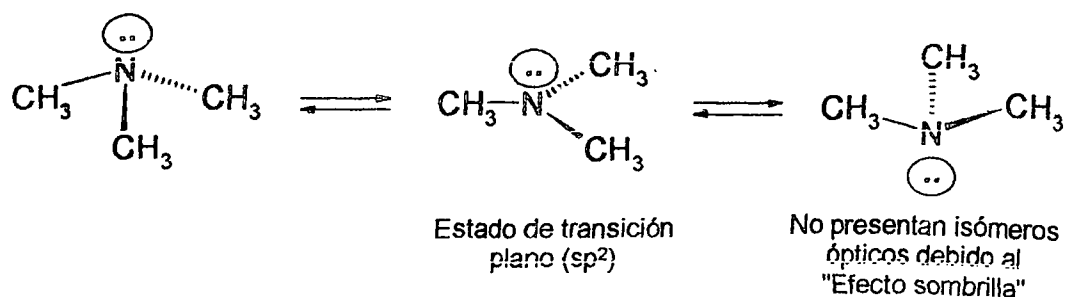
**PROBLEMA:** Muestre todos los tipos de puentes de H presentes en a) Dietilamina pura. b) Dietilamina en agua y en  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ? (Fessenden, 1982).

- ▲ Todas las aminas líquidas son notablemente menos densas que el agua.
- ▲ Las aminas sólidas son incoloras y sin olor, de alto P.f. y solubles en ácidos, etanol y éter.

**6.5 ENLACE EN LAS AMINAS**

El átomo de nitrógeno en las aminas es trivalente y tiene un par de electrones sin compartir. Sus enlaces son análogos a los del  $\text{NH}_3$ , con hibridación  $\text{sp}^3$ ; presentan tres enlaces  $\sigma$  a 3 grupos R, Ar ó H.

Su hibridación es tetraédrica y su geometría es **piramidal** (casi tetraédrica), como se muestra en la figura para la trimetilamina, porque su hibridación es  $\text{sp}^3$  y sólo tiene tres ligandos quedando un orbital vacío.

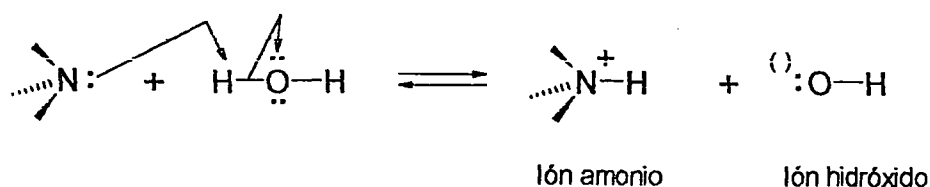


El efecto sombrilla consiste en que los ligandos que estaban hacia abajo pasan hacia arriba con respecto al plano en el que está el nitrógeno.

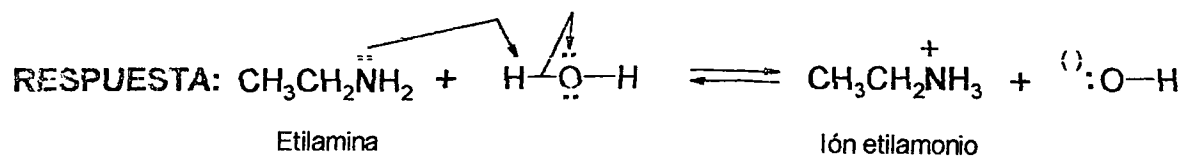
## 6.6 BASICIDAD DE LAS AMINAS

El par de electrones no compartido no enlazado del átomo de N rige la química de las aminas y este par se puede donar un átomo, ión o molécula deficiente en electrones y por ello las aminas SON BÁSICAS Y NUCLEOFÍLICAS.

En solución acuosa las aminas son bases débiles y aceptan un protón del agua en una reacción de neutralización reversible Ácido-Base así:



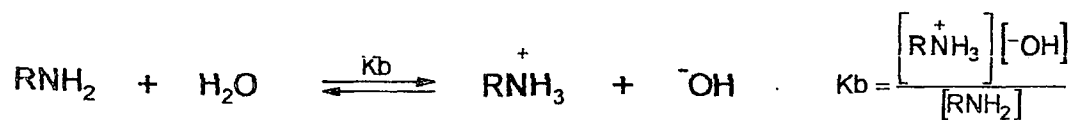
**EJERCICIO:** Escriba una ecuación que muestre por qué es básica una solución acuosa de etilamina.



Las aminas son más básicas que el agua, aceptan un protón del agua y forman un ión hidróxido, de modo que sus soluciones son básicas.

**PROBLEMA:** Escriba una ecuación que represente el equilibrio de una solución acuosa de trimetilamina?

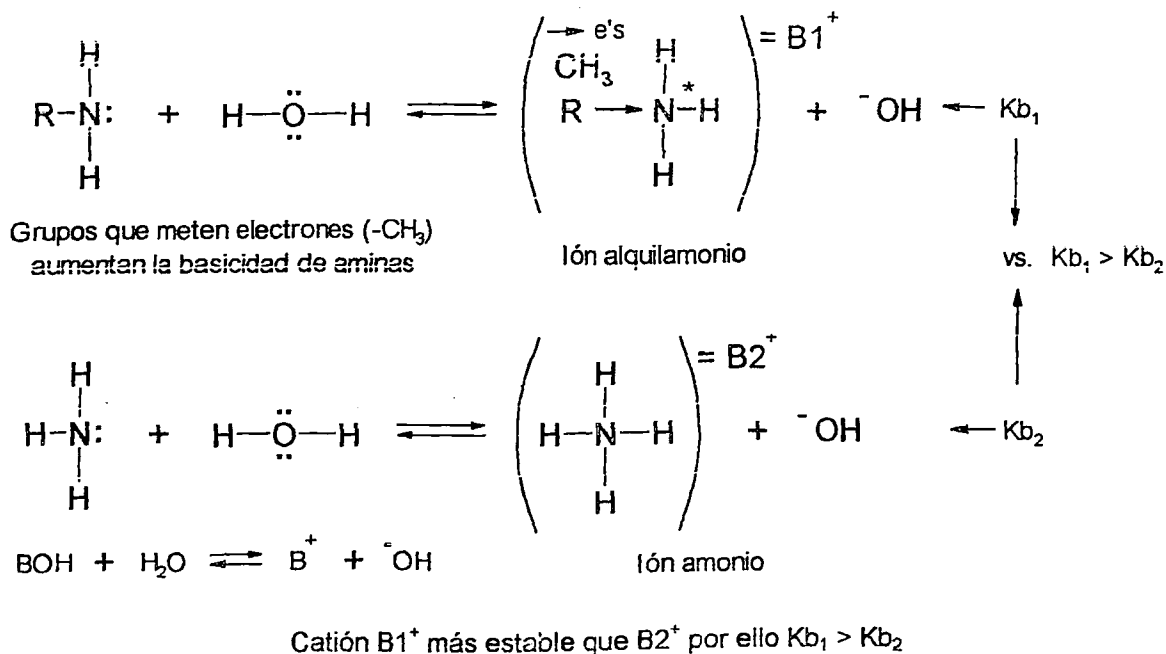
- ▲ La basicidad de las aminas se compara por medio de sus  $K_b$  = constantes de basicidad, que son una medida de la tendencia de la base a aceptar un protón del agua, por lo tanto entre mayor sea la constante, más básica es la amina.



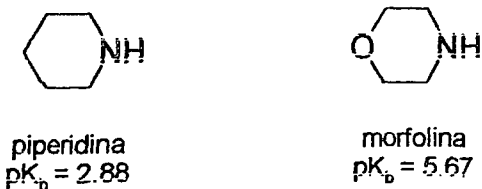
\* Ver constantes de basicidad  $K_b$  de aminas en tablas.

- ▲ Las aminas alifáticas son más básicas que el NH<sub>3</sub>, porque sus respectivos iones ALQUILAMONIO son MÁS ESTABLES que el ión AMONIO que se forma más fácilmente y en mayor proporción.

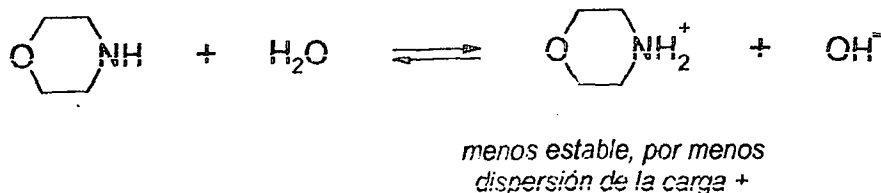
Para comparar la magnitud de la basicidad de aminas se comparan sus Kb.



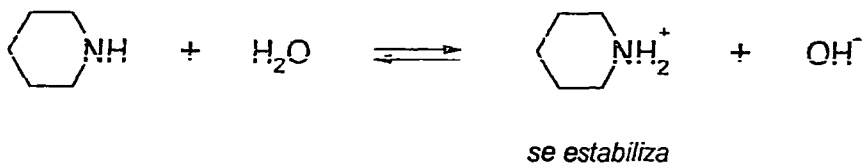
**EJERCICIO:** ¿Por qué la piperidina es más básica que la morfolina?



**RESPUESTA:** El átomo de oxígeno de la morfolina es *atractor de electrones*, haciendo más positivo el átomo de hidrógeno, *desestabilizando* el catión con respecto a la morfolina libre:



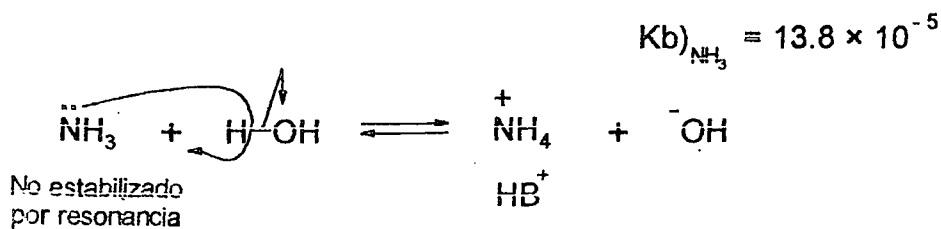
La piperidina no experimenta tal efecto desestabilizante. Su catión se estabiliza por la acción donadora de electrones de los grupos CH<sub>2</sub> unidos al N:



**PREGUNTA:** Por qué la dimetilamina es una base más fuerte que la metilamina y esta más fuerte que la anilina?

La anilina es una base más débil que el NH<sub>3</sub>, porque ella se ESTABILIZA POR RESONANCIA "El par de electrones del N entra en resonancia con los electrones del anillo".

Esta resonancia es posible en la anilina pero no en su CATIÓN debido a que en este los electrones ya están compartidos en un enlace con un protón y no están disponibles para interpenetrarse con los electrones π del anillo.



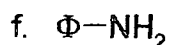
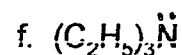
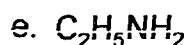
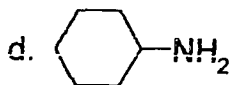
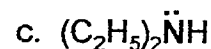
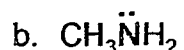


### 6.6.1 Principios que rigen la basicidad de un compuesto.

1. Los sustituyentes que CEDEN  $\bar{e}$ 's, aumentan la basicidad.
  2. Los sustituyentes que SACAN  $e$ 's (electronegativos) BAJAN LA BASICIDAD.
  3. Cuando los  $\bar{e}$ 's se desplazan hacia una estructura resonante, SE DISMINUYE LA BASICIDAD. Por ejemplo en la anilina.
- Todas las aminas (igual que los ácidos) tienen su equivalente de neutralización.

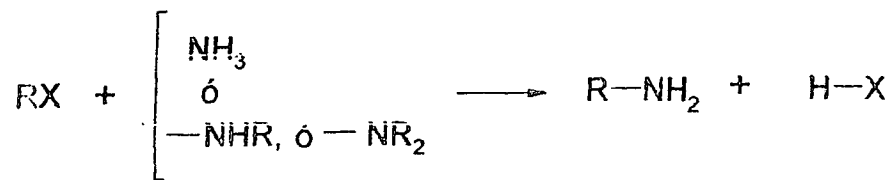
$$E.N. = \frac{PM}{\# \text{ de grupos amino}}$$

**PROBLEMA:** Ordenar de mayor a menor basicidad:



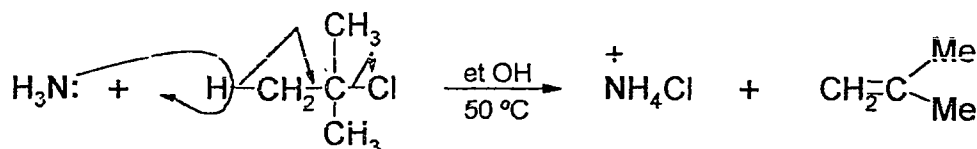
## 6.7 MÉTODOS DE OBTENCIÓN (SÍNTESIS)

**6.7.1** Uno de los métodos más comunes es la reacción de haluros de alquilo con amoníaco.



Tan pronto se producen las primeras moléculas de amina, reaccionan con más R - X para dar aminas 2<sup>arias</sup> y estas a su vez con más R - X para dar aminas 3<sup>arias</sup> y luego las SALES DE AMONIO.

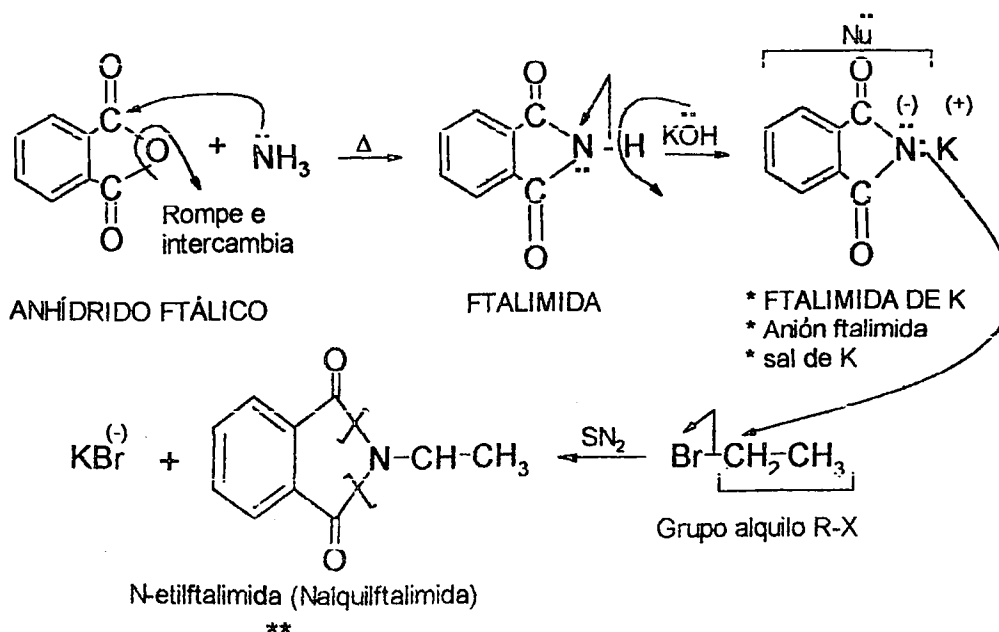
- Cuando las cantidades INICIALES DE AMINA NO SE REGULAN, se obtiene una MEZCLA DE AMINAS.
- Los RX 3<sup>arios</sup> NO DAN reacciones de sustitución con NH<sub>3</sub> ó con una amina, sólo dan productos de ELIMINACIÓN, así:

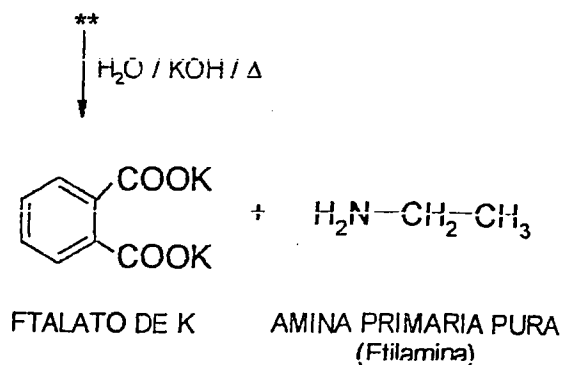


**6.7.2 Síntesis de Gabriel con ftalimida.** Se trata anhídrido ftálico con NH<sub>3</sub> en caliente para obtener la FTALIMIDA, la cual presenta carácter lo suficientemente ácido para reaccionar con KOH originando la sal potásica.

El anión FTALIMIDA es un buen nucleófilo y admite grupos alquilo para dar las N-ALQUILFTALAMIDAS, que se descomponen en medio básico para dar AMINAS PRIMARIAS, PURAS (NO CONTAMINADAS CON 2<sup>arias</sup> y 3<sup>arias</sup>).

Ftalimida = imida del ácido ftálico

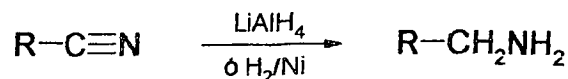
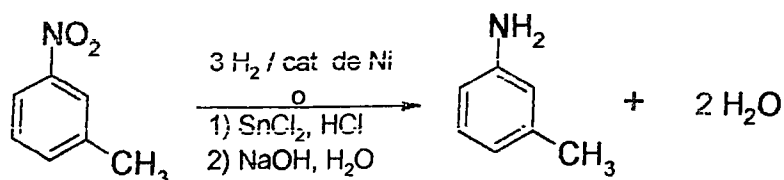




Por reducción de compuestos orgánicos que presenten átomos de N en forma oxidada.

### EJEMPLO:

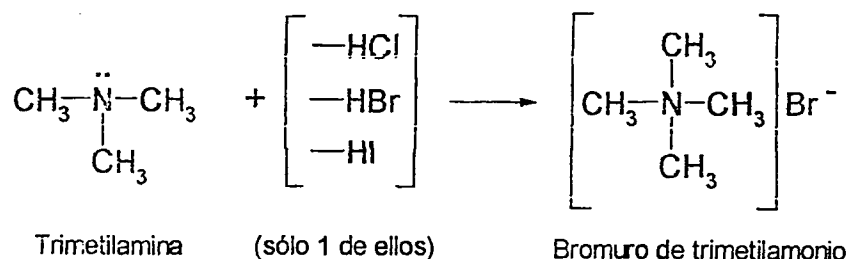
Compuestos nitro ( $-\text{NO}_2$ ) y nitrilos ( $-\text{CN}$ ). Isonitrilos ( $\text{R}-\overset{+}{\text{N}} \equiv \overset{-}{\text{C}}$ ), Oximas ( $\text{R}_2\text{C} = \text{N} - \text{OH}$ ) y AMIDAS ( $\text{R}-\text{CONHR}$ ).



## 6.8 REACCIONES DE AMINAS

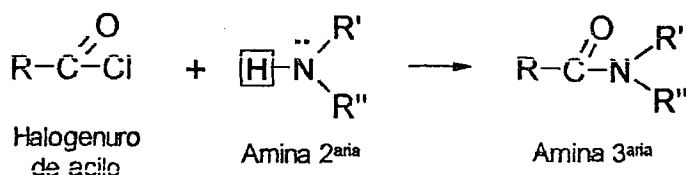
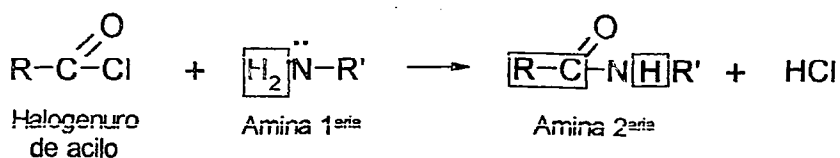
6.8.1 Con ácidos fuertes. Las aminas reaccionan con ácidos fuertes para formar SALES DE ALQUILAMONIO. EJEMPLO:



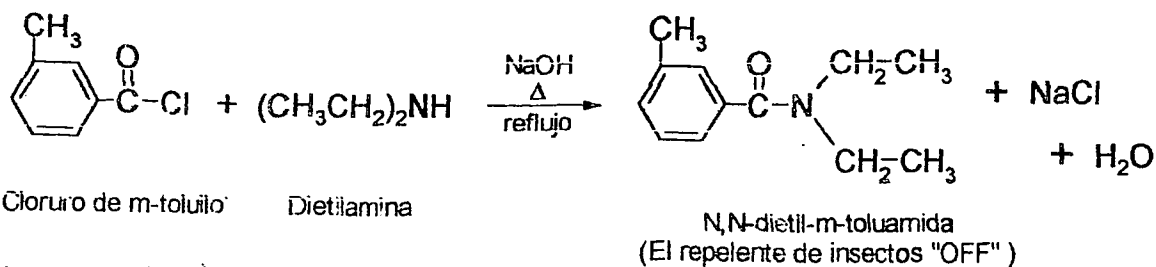


**6.8.2 Acilación de aminas.** Las aminas son nucleófilos con nitrógeno y por ello reaccionan con el grupo  $>\text{C}=\text{O}$  de DERIVADOS DE ÁCIDO (anhídridos, halogenuros de ácido y ésteres) por medio de SUSTITUCIÓN NUCLEOFÍLICA DE ACILO.

Se dice que “el enlace N – H de las aminas 1<sup>arias</sup> y 2<sup>arias</sup> SE PUEDE ACILAR a través de derivados de ácidos”, ácidos, anhídridos y en general todo compuesto que tenga un metilo y un carbonilo.

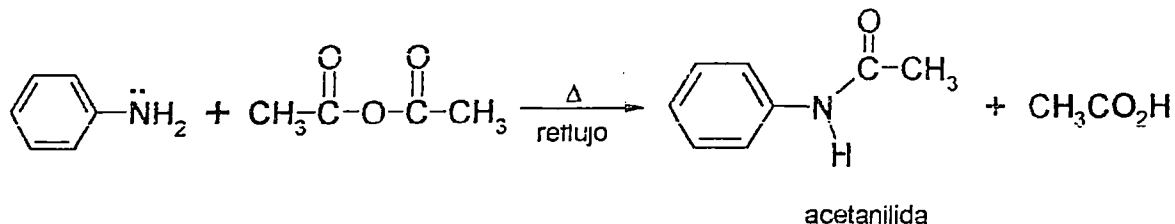


La Acilación de aminas tiene importantes usos prácticos. Por ejemplo en la obtención del repelente de insectos “OFF” que es la amida formada por reacción entre el cloruro de m-toluido y dietilamina.



(Hart, p 341, 1995)

Otro uso práctico es en la obtención de fármacos y alcaloides. El antipirético (contra la fiebre): ACETANILIDA es una amida que se forma con anilina y anhídrido acético.



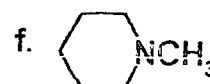
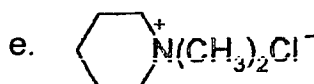
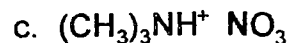
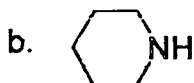
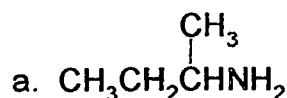
**PROBLEMA:** Escriba los pasos del mecanismo para esta reacción?

En el laboratorio se acetilan aminas con anhídrido acético, porque el CLORURO DE ACETILO es más peligroso para manejarlo y su reacción es más violenta.

**PROBLEMA:** Escriba los pasos del mecanismo para la síntesis del repelente de insectos "OFF" ?

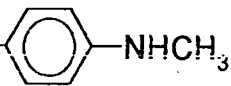
### EJERCICIOS PROPUESTOS

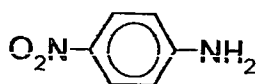
1. Clasifique cada uno de los siguientes compuestos como amina 1<sup>aria</sup>, 2<sup>aria</sup> ó 3<sup>aria</sup>, sal de amina 1<sup>aria</sup>, 2<sup>aria</sup> ó 3<sup>aria</sup>, o sal de amonio cuaternaria.



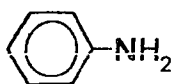
2. Dé un nombre aceptable a cada uno de los siguientes compuestos:

- a.  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (llamada comúnmente *putrescina*, sustancia odorosa que se encuentra en la carne en descomposición).

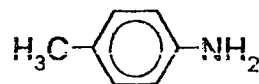
- b.  $\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NH}_2$  (*cadaverina*, de origen similar a la putrescina).
- c.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{NH}_2$ .
- d.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .
- e.  (Nómbrese como derivado de la anilina).
3. Muestre todos los tipos de puentes de hidrógeno que pueden existir en (a) Dimetilamina pura y (b) Dimetilamina acuosa.
4. Escriba estructuras en resonancia que muestren la delocalización de la carga negativa en el anión de la ftalimida.
5. Indique la secuencia de reactivos que debe añadirse a la ftalimida de potasio para obtener:
- n-propil-amina.
  - alil-amina.
  - bencil-amina.
6. Muestre cómo se llevaría a cabo cada una de las siguientes síntesis:
- ciclohexil-amina a partir de ciclohexanona.
  - $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  a partir de 4-bromo-1-buteno.
  - N,N-dimetil-bencil-amina a partir de ácido carboxílico.
7. Sugiera dos métodos para preparar *sec*-butilamina, libre de productos de alquilación posterior.
8. La bencil-amina ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) es aproximadamente igual de básica que cualquier alquil-amina, pero no igual que una arii-amina. ¿Cómo explica esto?
9. Explique la tendencia de los valores de  $\text{pK}_b$ :



$\text{pK}_b = 13.0$

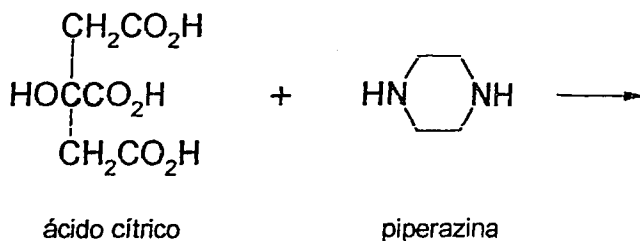


$\text{pK}_b = 9.37$

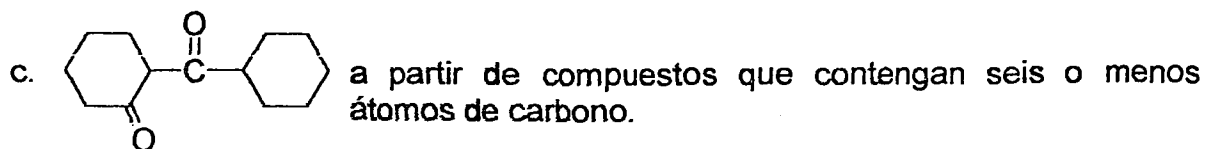


$\text{pK}_b = 8.9$

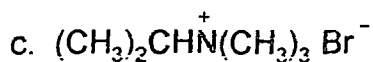
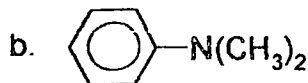
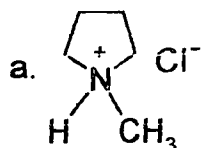
10. El citrato de piperazina es un sólido cristalino que se usa en el tratamiento de los parásitos intestinales. Escriba una ecuación en la cual se muestre la formación de dicho producto a partir de una molécula de cada reactivo:



11. Sugiera una razón que explique por qué el cloruro de bencen-diazonio es más estable que el cloruro de etil-diazonio.
12. Sugiera rutas de síntesis para los compuestos siguientes:
- Fenacetina* (p-etoxi-acetanilida), sustancia que alivia el dolor, a partir de p-nitrofenol.
  - Anaranjado de metilo a partir de bencenos sustituidos.

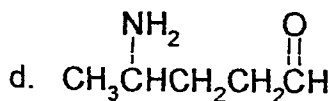
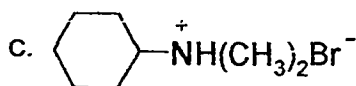
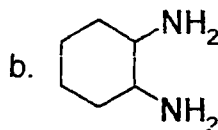
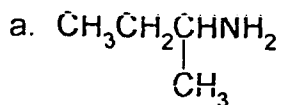


13. Clasifique cada uno de los compuestos siguientes como amina primaria, secundaria o terciaria; como sal de amina de uno de estos compuestos; o como sal de amonio cuaternario:

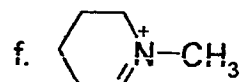
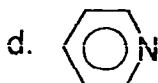
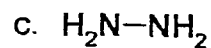
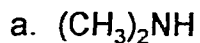


14. Escriba estructuras para los compuestos siguientes: (a) ciclopentil-amina; (b) (2-metil)-ciclohexilamina; (c) N,N-dietil-p-nitro-anilina; (d) ácido 2-(N,N-dimetil-amino) hexanoico.

15. Nombre los compuestos siguientes:



16. ¿Cuál de las especies siguientes puede actuar como nucleófilo?



17. Sugiera métodos para separar las siguientes mezclas:

a. ciclohexanol, ciclohexil-amina y ácido ciclohexano-carboxílico.

b. hexanamida y N-hexil-amina.



## CAPÍTULO 7

### CARBOHIDRATOS [CH], O HIDRATOS DE CARBONO [C<sub>x</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>]

#### 7.1 IMPORTANCIA

Constituyen más de la mitad de la materia orgánica sobre la superficie terrestre, son la principal fuente de alimentación de los seres vivos y proporcionan la mayor parte de la energía que mantiene en funcionamiento el cuerpo humano. A muchos se les llama azúcares.

- La mayoría se encuentran en los vegetales y en animales en menor cantidad.
- Los vegetales los **SINTETIZAN** por fotosíntesis a partir de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.
- Los animales los **SINTETIZAN** a partir de lípidos y proteínas pero en últimas los carbohidratos de animales tienen las moléculas precursoras en los **VEGETALES** que utilizan en su alimentación.

Su importancia se debe a:

1. Son fuente y reserva de **ENERGÍA** en los seres vivos.
2. Ayudan a la digestión (Celulosa).
3. Los hay de interés industrial: En los ingenios azucareros se procesa en especial sacarosa, el azúcar de mayor consumo humano.
  - 3.1. En la industria Farmacéutica: Glucosa como diurético y fuente energética. De los carbohidratos se deriva la vitamina C por biosíntesis, donde se presentan los ácidos urónicos como compuestos intermediarios (Carey, p 923, 1999)
  - 3.2. Forman parte de **GLUCÓSIDOS** (o glicósidos) con actividad biológica como: **GLUCÓSIDOS CARDÍACOS** (los digitálicos), **DIURÉTICOS**, etc. Los **GLUCÓSIDOS** son compuestos que llevan en su estructura una molécula de azúcar.

3.3. En la industria de Alimentos: Mermeladas, dulcería, confitería, licores, gaseosas (azúcar invertido).

4. Otros tipos de azúcares son:

4.1. **GLUCOPROTEÍNAS:** Proteínas con azúcares unidas a su estructura química.

4.2. **GLUCOLÍPIDOS:** Grasa y aceites con azúcares unidas a su estructura química.

5. Cumplen función estructural

- En las plantas (Celulosa)
- En los animales (conritil sulfato molécula constituyente en tendones y cartílagos)

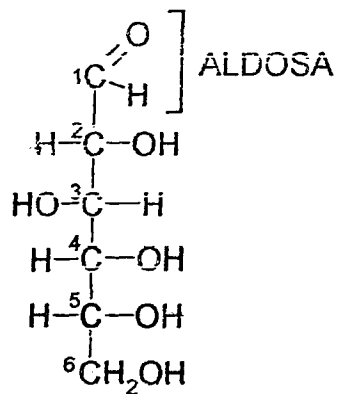
**VARIABLE INDUSTRIAL.** Uno de los cultivos que se debe impulsar en Colombia es el cultivo de la **CAÑA DE AZÚCAR**, porque se produce en todos los pisos térmicos en cultivo y/o asociada con otros cultivos, de ella se saca como producto principal **etanol** (alcohol etílico) que se utiliza en síntesis química, en la industria Química y Farmacéutica como solvente, como bebida, como líquido de limpieza en los hogares y en las fábricas, en enfermería y el uso más rentable es como combustible de automóviles; porque debido a su poca contaminación es rentable desde el punto de vista ecológico y económico. En el **Brasil** más de la mitad de los carros funciona con **ETANOL ANHIDRO** y/o con **GASOL** (mezcla de etanol y alcohol). En Colombia hace más de 10 años se está montando una Planta de Alcohol Anhidro en la ciudad de Palmira, otra en el Ingenio del Risaralda y el gobierno y las multinacionales no han dejado

Hace 20 años los profesores de Ingeniería Química de la Universidad de Antioquia tuvieron un Automóvil Renault funcionando con Gasol.

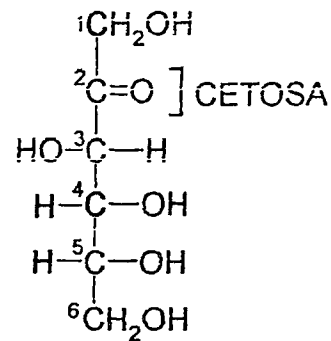
## 7.2 DEFINICIÓN

Los azúcares son compuestos que son real ó potencialmente polihidroxi aldehídos ó polihidro cetonas. Real ó potencialmente es porque la función aldehído y/o cetona puede estar latente (enlazada) formando un hemiacetal, el cual con solo disolver azúcar en agua, destapa la función aldehído y/o cetona, dando las reacciones características de estas funciones.

**EJEMPLO:**



un polihidroxialdehído



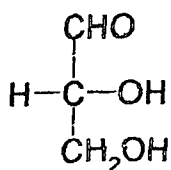
una polihidroxicetonas

**7.3 CLASIFICACIÓN**

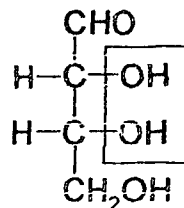
El vocablo latino para **azúcar** es saccharum, y el término que deriva de él, **sacárido**, es la base del sistema de clasificación de los carbohidratos. Un **monosacárido** es un único carbohidrato que no se descompone en Carbohidratos menores si se intenta hidrolizar. Un **disacárido** sometido a hidrólisis se divide en dos monosacáridos, que pueden ser iguales o diferentes ejemplo la Sacarosa o azúcar de caña.

Un **oligosacárido** (oligos es una palabra griega que significa <algunos> y produce de 3 a 10 monosacáridos al hidrolizario. La celulosa es un **polisacárido** que da miles de moléculas de glucosa cuando se hidroliza completamente (Carey, p 896, 1999).

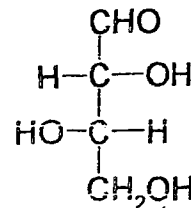
**7.3.1 Osas.** Azúcares simples ó monosacáridos que no se descomponen en unidades más simples cuando se hidrolizan.



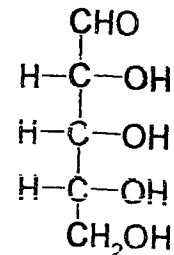
Triosa  
[Glicerosa]  
(La aldosa más simple)



Tetrosa  
[Henitrosa]

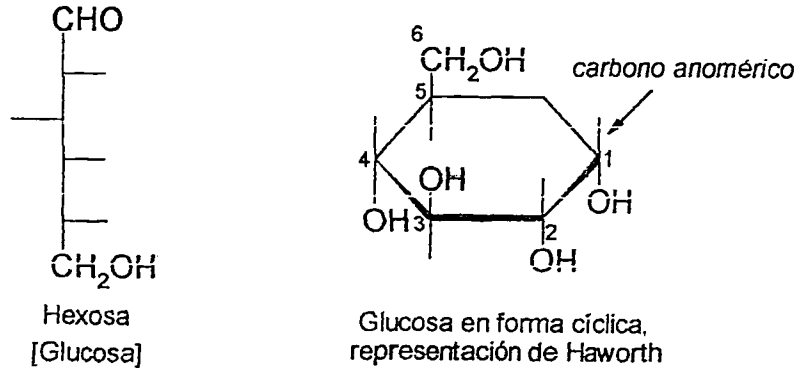


Tetrosa  
[Treosa]



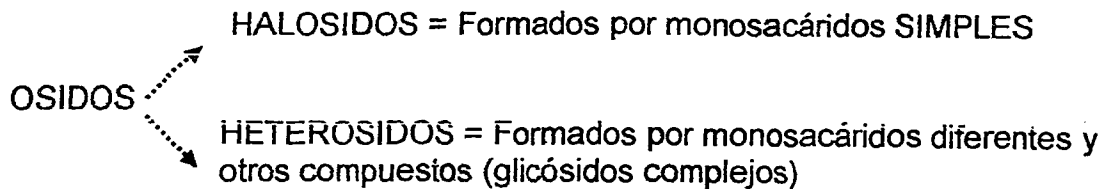
Pentosa  
[Ribosa]

[ ] = nombre vulgar



La glucosa es el monosacárido más estudiado y por ello con base a ella, se estudian los otros carbohidratos. Fórmula de Fischer. La fórmula cíclica de Haworth es la que representa mejor la molécula de glucosa.

**7.3.2 Osidos.** Compuestos por varias unidades monoméricas diferentes y otros compuestos como lípidos, proteínas, aglicones, etc.



**EJEMPLO:** Los glicolípidos y las glucoproteínas

**OLIGOSACÁRIDOS:** De 2 a 10 monosacáridos

De 2 = Disacáridos Ejemplo: La sacarosa (glucosa + fructosa)

Celobiosa = 2 moléculas de glucosa

Maltosa = 2 moléculas de glucosa

En los oligosacáridos hay azúcares Reductores y No Reductores.

HALOSIDOS

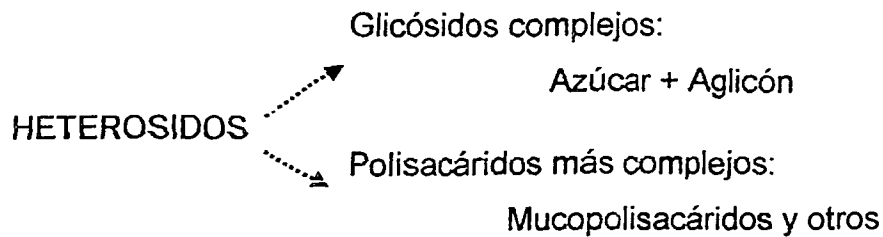
→ **POLISACÁRIDOS:** Dan más de 10 monosacáridos por hidrólisis. Ellos se dividen en homoglicanos y heteroglicanos.

**HOMOGLICANOS:** Formados por un solo tipo de sacárido. un mismo Monosacárido.  
**EJEMPLOS:**

- Almidón → glucosa
- Celulosa → glucosa
- Glicógeno → Almidón animal, glucopiranososa
- Quitina →  
 n acetil D-Glucosamina unión β-1-4

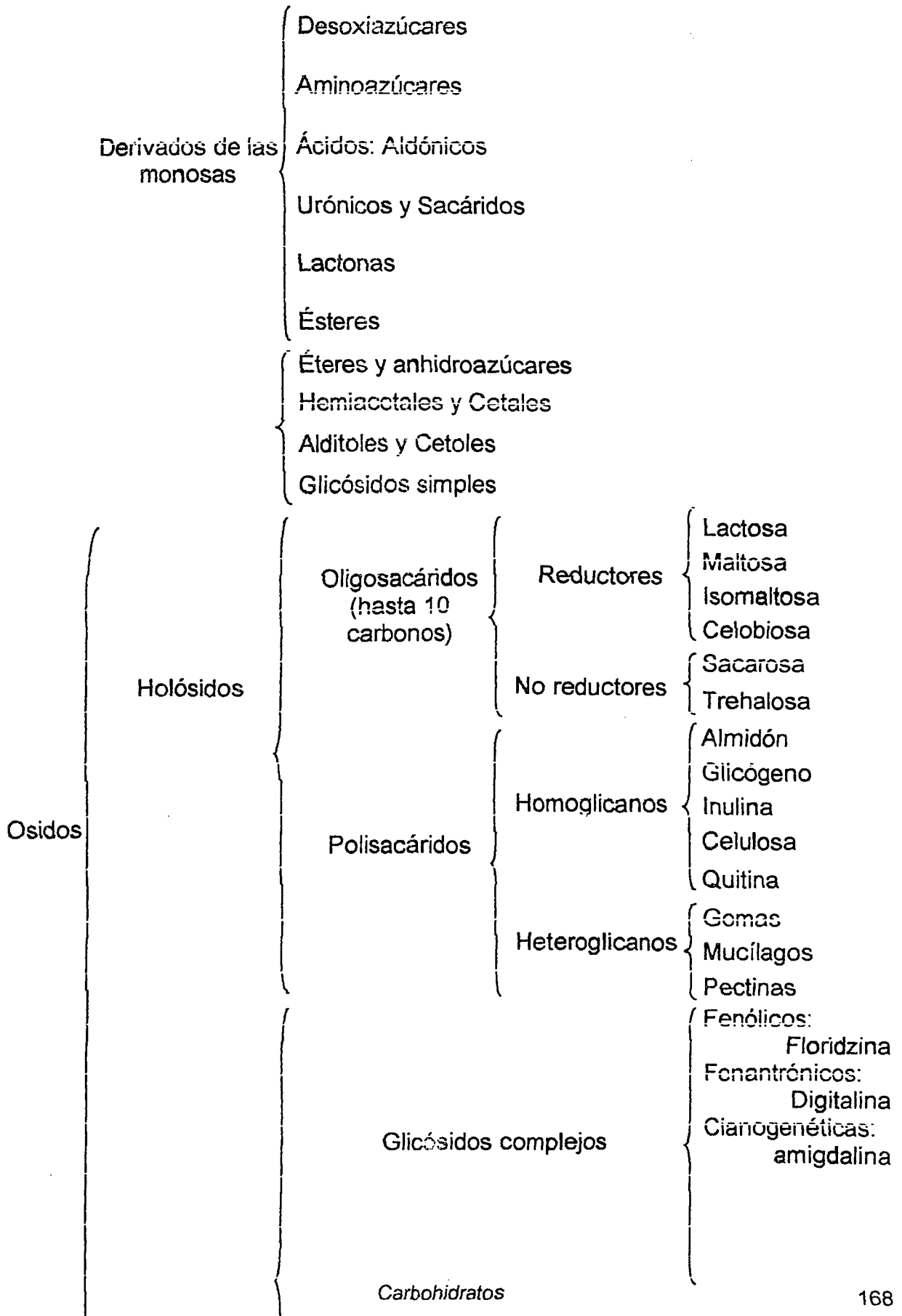
**HETEROGLICANOS:**  
 Además de monosacáridos tienen metales,  
 Pi = fósforo inorgánico.

Por ejemplo: Gomas, mucílagos, pectinas.

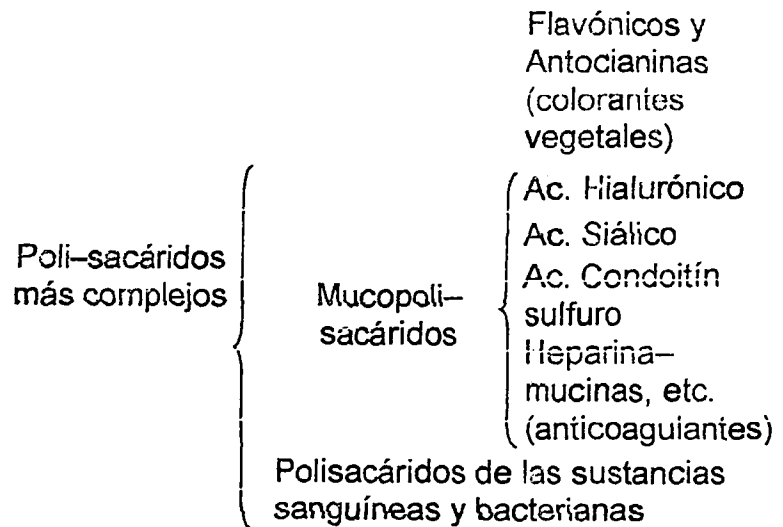


**Tabla 7. Clasificación de Carbohidratos**

Osas	Monosas o monosacáridos	Aldosas { <ul style="list-style-type: none"> <li>Triosas: Gliceraldehído</li> <li>Tetrosas = Eritrosa</li> <li>Pentosas = Ribosa</li> <li>Hexosas = Glucosa</li> </ul>
		Cetosas { <ul style="list-style-type: none"> <li>Triulosas = Glicerulosa</li> <li>Tetrulosa = Eritrulosa</li> <li>Pentosas = Ribulosa</li> <li>Hexulosas = Fructosa</li> <li>Heptulosas = Sedoheptulosa</li> </ul>



Heterósidos



7.4 PROPIEDADES FÍSICAS

7.4.1 Solubilidad. Es función del peso molecular y de los grupos -OH .

A peso molecular más bajo, mayor solubilidad; pero la glucosa se asimila en los animales en forma de glucógeno, el cual es muy soluble en H<sub>2</sub>O (La sangre es 95 % H<sub>2</sub>O). Son más solubles los monosacáridos que los polisacáridos.

7.4.2 Sabor Dulce. Los azúcares se emplean en los alimentos como EDULCORANTES y como fuente de energía.

Para comparar el grado de DULZURA de los azúcares, se toma como referencia la sacarosa a la cual se le asigna la cifra 100 o 10 según el autor, y se ha elaborado la siguiente tabla:

Grado de dulzura de varios edulcorantes:

Sacarosa	100
Fructosa	173.3
Glucosa	74.3
Lactosa	16.0
Maltosa	32.0
Galactosa	32.0
Sacarina	30000 – 50000
Ciclamoto de Na	10000

El azúcar invertido (glucosa + fructosa) es más dulce que la sacarosa por

fructosa = 173.3  
glucosa = 74.3

Dulzura promedio:

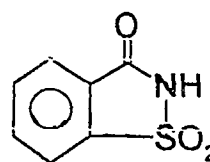
$$\frac{173.3 + 74.3}{2} = 123.8$$

**VARIABLE INDUSTRIAL:** El poder edulcorante es aditivo según esta relación. En las fábricas de dulces se hidroliza (invierte) la sacarosa para así poder dar mayor dulzura a los productos, utilizando glucosa + fructosa en lugar de la sacarosa como se vende en el mercado.

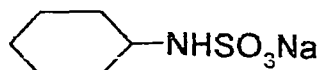
Se utilizan edulcorantes artificiales contra la diabetes y como dietéticos (alimentos de bajo contenido calórico): Sacarina, ciclamato, aspartame entre otros.

### EJEMPLO DE EDULCORANTES COMERCIALES:

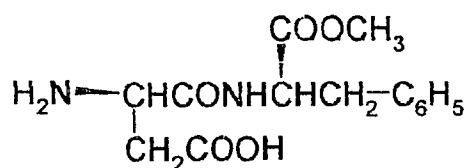
La sacarina, ácido anhídrido -- o -- sulfaminobenzoico



Ciclamato de sodio: Es hoy prohibido, pero se sigue consumiendo en dulces:



Aspártame: Es tóxico, hoy prohibido, pero se sigue consumiendo en dulces, con el agravante de que deja en niños y adultos la ansiedad de seguir comiendo, pero el mismo dulce, generalmente lo adicionan a galletas. Es 160 veces más dulce que la sacarosa en solución acuosa.



(Index Merck, p 132, 1989)

Las industrias de alimentos están obligadas por ley a colocar los edulcorantes en los ingredientes, por ello los adultos deben leer los ingredientes antes de "tomar la decisión de comprar".

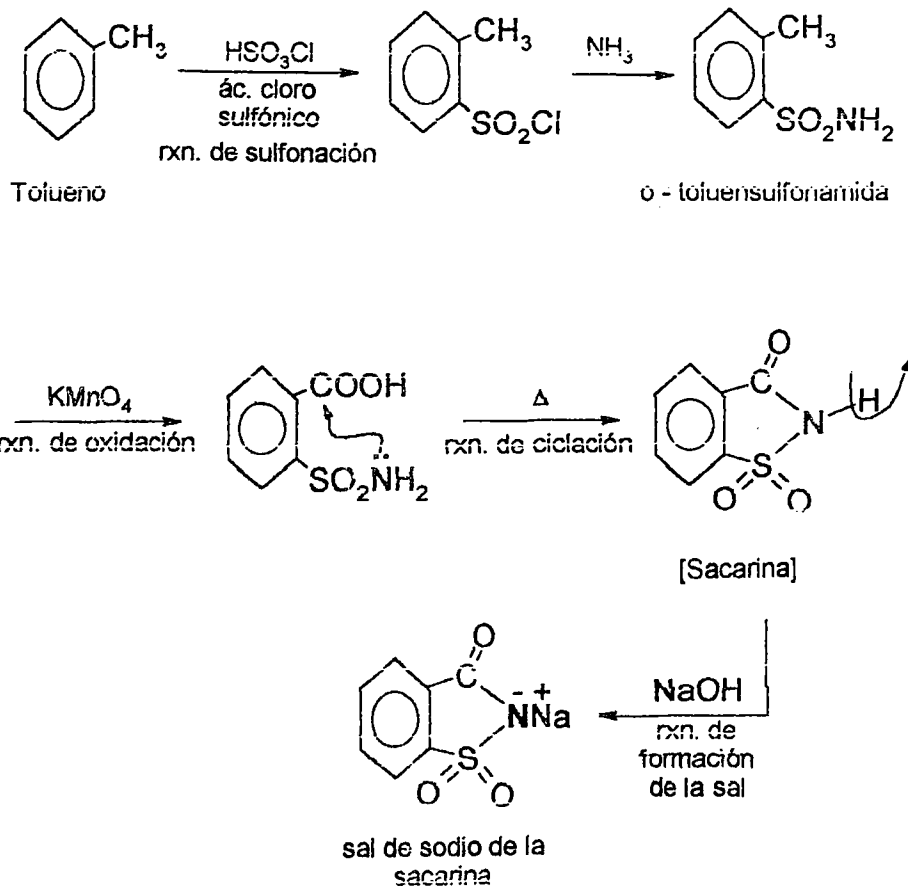


**VARIABLE INDUSTRIAL:** Hoy se buscan edulcorantes (endulzantes) en Fuentes Vegetales: Dihidrochalconas de flavonoides (cítricos = naranja de Sevilla).

Una planta llamada ESTEVIA que se cultiva en Colombia, es uno de los edulcorantes vegetales de mayor futuro y menos daño fisiológico que hoy se presenta en las ferias de Productos Naturales pero aún no se masifica su cultivo y su uso en personas con problemas de diabetes. Se puede consumir en la hoja de la planta molida o también se presenta al mercado en forma refinada, en forma de cristales blancos parecidos a azúcar.

En Colombia, hay muchas plantas nativas con propiedades edulcorantes, que merecen ser estudiadas, por ejemplo estevia (nombre científico), orosuí (nombre común).

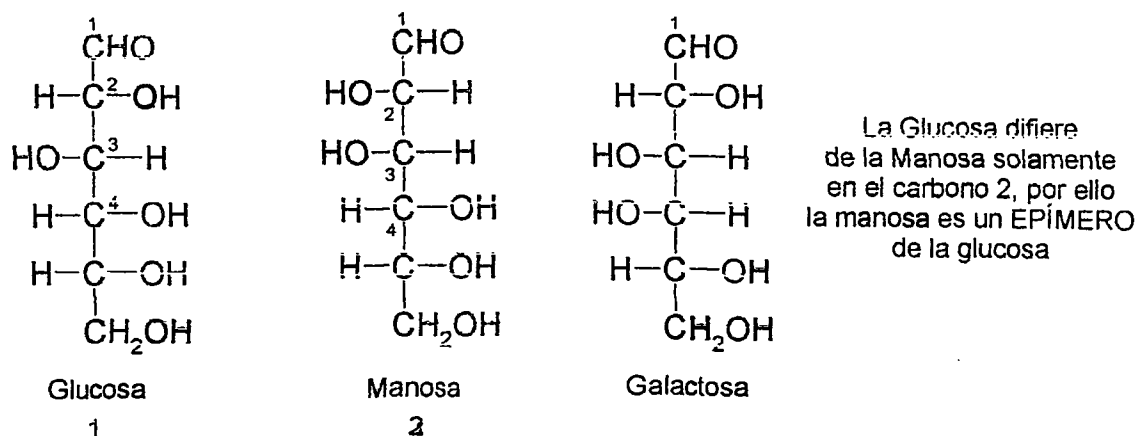
**Síntesis de la sacarina:**



**7.4.3 Estereoisomería.** La estereoquímica es la clave para comprender la estructura de los Carbohidratos, "estereo" quiere decir espacio, espacial, disposición de los átomos de una molécula en el espacio.

Los estereoisómeros son compuestos que tienen la misma fórmula estructural, pero difieren en su configuración espacial. Estos isómeros tienen puntos de fusión, de ebullición y propiedades metabólicas diferentes.

**EJEMPLO:**



Los Carbohidratos, presentan ISOMERÍA ÓPTICA por tener carbonos ASIMÉTRICOS o QUIRALES. Un carbono QUIRAL o ASIMÉTRICO, es el que tiene las 4 valencias saturadas por GRUPOS, RADICALES ó ÁTOMOS DIFERENTES.

Como la GLUCOSA tiene 4 átomos de carbono QUIRÁLICOS, su número de isómeros es  $2^n = 2^4 = 16$  ISÓMEROS ÓPTICOS. Para TODAS LAS ALDÓHEXOSAS, los cuales se encuentran como 8 pares de ENANTIÓMEROS (ANTIPODAS).

Las reacciones QUÍMICAS que da la GLUCOSA la dan TODOS SUS ISÓMEROS ÓPTICOS. Entonces cómo se diferencian entre sí estos compuestos?. Para responder ésta pregunta se debe saber que es un isómero óptico (Holum, p 377, 1986).

## 7.5 CONFIGURACIÓN ABSOLUTA

Los Carbohidratos con al menos UN SOLO CARBONO QUIRAL tienen actividad (rotación) óptica, la cual es la interacción entre la luz polarizada y tipos de sustancias que desvían esta luz en un sentido ó en otro (derecha ó izquierda).

El ángulo de giro ( $A$ ) - rotación de la luz polarizada -, magnitud que se determina experimentalmente en el polarímetro es proporcional a:

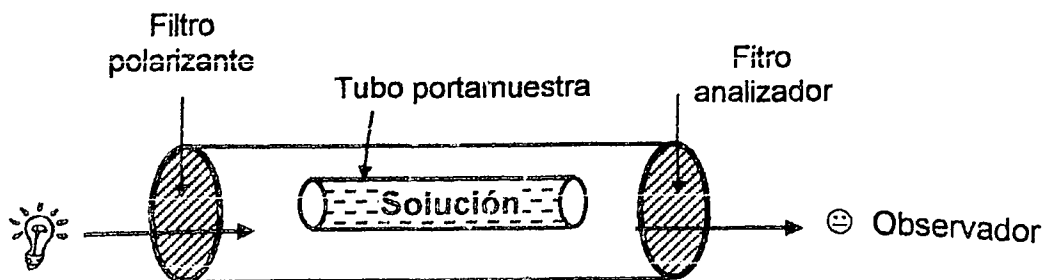
1. Concentración de azúcar en la disolución.
2. El espesor de la disolución atravesada.
3. La temperatura. En unas sustancias se observa aumento y en otras disminución de la rotación al aumentar la temperatura.
4. La longitud de onda de la luz utilizada.
5. La naturaleza del disolvente en el cual está disuelta la sustancia.

El poder rotatorio  $[\alpha]_D^T$  (rotación específica) se expresa por la siguiente relación:

$$[\alpha]_D^{20^\circ\text{C}} = \frac{A \times 100}{L \times C}$$

medido a 20 °C, empleando la luz monocromática correspondiente a la línea D del sodio.

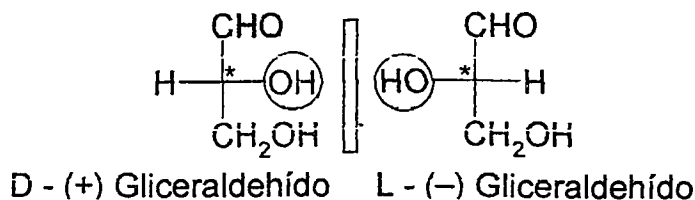
- $\alpha$  = rotación específica  
 $A$  = ángulo de rotación del plano de polarización, medido en grados en el polarímetro.  
 $C$  = concentración de la sustancia en gramos por 100 ml de disolución.  
 $L$  = longitud del tubo del polarímetro que contiene la disolución, expresada en decímetros.



(Herrera, Bioquímica p 315, 1993)

En el anterior gráfico se representa un POLARÍMETRO; en el cual se colocan moléculas que rotan la LUZ POLARIZADA a la DERECHA (Dextrorrotatorias: D) y hacia la IZQUIERDA (Levorrotatorias: L). Esto es lo que se observa experimentalmente y entonces se pregunta: Qué características estructurales tienen estas moléculas que desvían el rayo de luz polarizada?

Como, en 1950 no se habían desarrollado técnicas para determinar la configuración absoluta de las moléculas quirales, a Fisher y a sus contemporáneos les era imposible relacionar el signo de la rotación de cualquier sustancia con su configuración absoluta. Se desarrolló un sistema basado en la suposición arbitraria, que después se reveló que era correcta, de que los Enantiómeros del gliceraldehído tienen los signos de rotación y las configuraciones absolutas mostradas en la figura:



Para definir (asignar ARBITRARIAMENTE) la configuración ABSOLUTA, se tomó como referencia el GLICERALDEHÍDO, la aldosa más simple con actividad óptica.

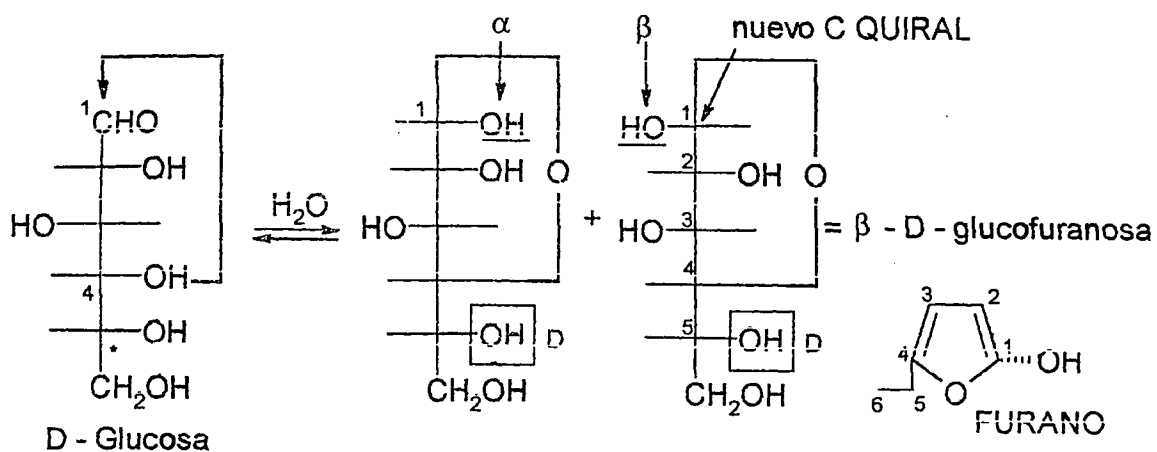
El gliceraldehído por tener un carbono quiral presenta 2 ISÓMEROS ÓPTICOS, es decir se tienen 2 compuestos con relación OBJETO – IMAGEN (par de enantiómeros) cuando uno de ellos se coloca frente a un espejo.

Se definieron dos descriptores estereoquímicos: D y L. La configuración absoluta del (+) gliceraldehído, como se representa en la figura, se dijo que era D, y la de su enantiómero la del (-) gliceraldehído, L.

Con base en el gliceraldehído se define la familia D para aquellas sustancias que tienen la CONFIGURACIÓN ABSOLUTA como la del D - (+) GLICERALDEHÍDO o sea con el grupo -OH unido al carbono quiral más apartado del carbono carbonílico (el penúltimo de abajo hacia arriba) a la DERECHA de la cadena carbonada y la familia L a los que tienen el -OH a la IZQUIERDA como el L (-) GLICERALDEHÍDO.

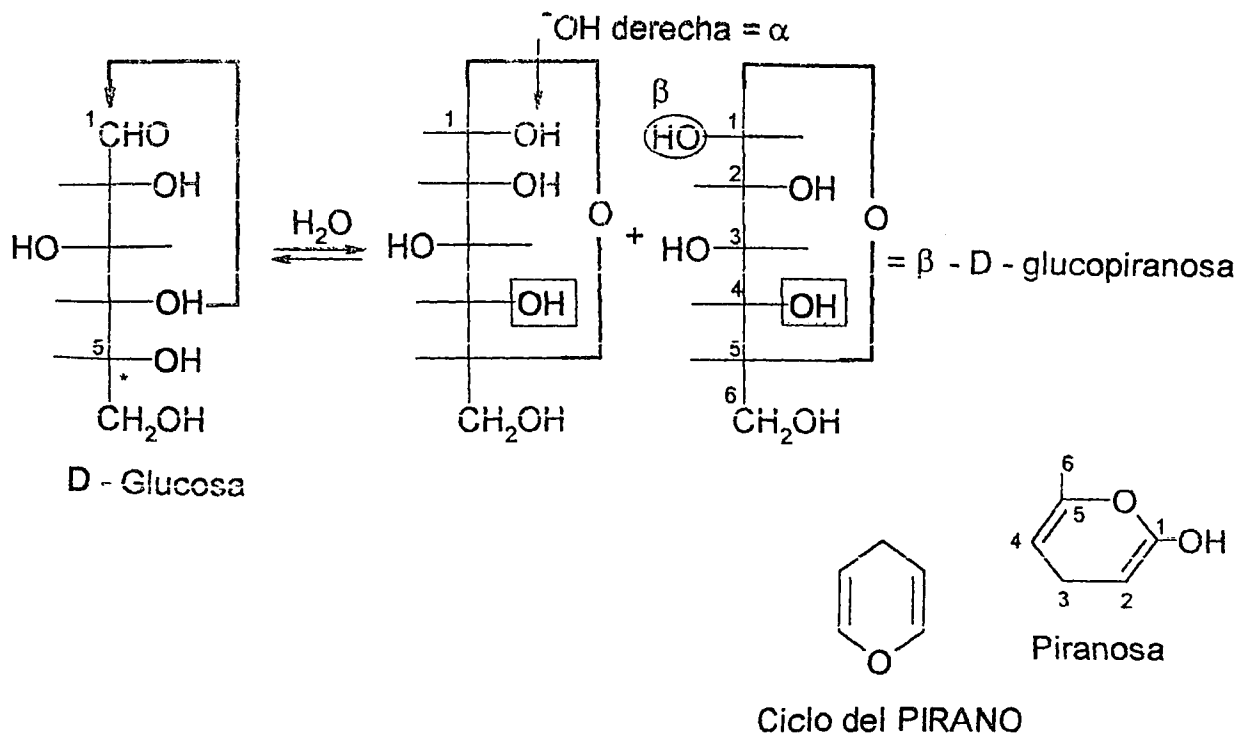


CICLOS DE 5 MIEMBROS (ÁTOMOS)



La glucosa se cierra en un ciclo de 5 átomos incluyendo el oxígeno con una rama lateral y se le llama furanosa por recordar el heterociclo del compuesto furano.

CICLOS DE 6 MIEMBROS

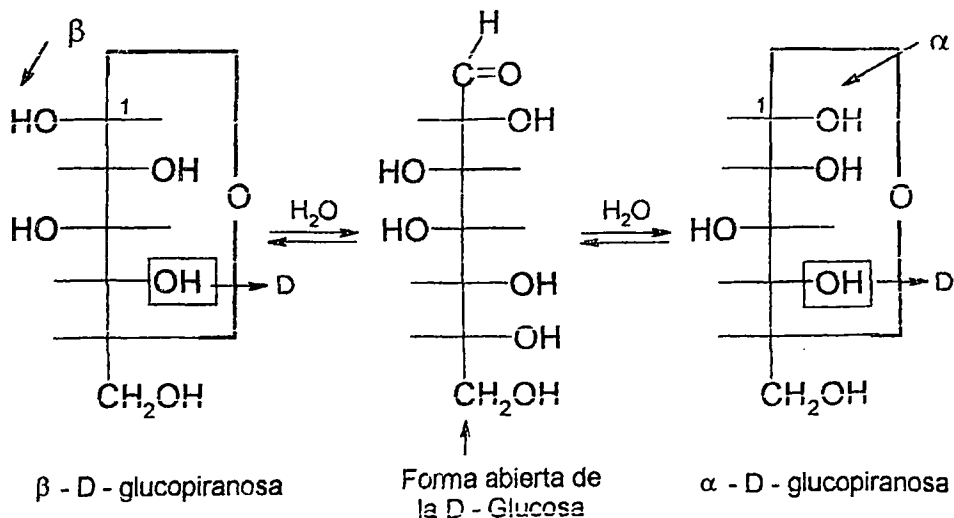


## 7.7 ANÓMEROS

Con la formación del HEMIACETAL CÍCLICO se forma un nuevo carbono quiral (carbono anomérico) dando origen a un par de DIASTERO – ISÓMEROS (DIASTEROMEROS) compuestos que solo se diferencian en la configuración del C-1, a los que se les llama: ANÓMEROS.

**CARBONO ANOMÉRICO:** Es el átomo de carbono carbonílico (C – 1), de cualquier monosacárido, y es el que se convierte en quiral durante la CICLIZACIÓN. Dependiendo de la posición en el espacio DERECHA ó IZQUIERDA ( arriba ó abajo en la notación de Haworth) del –OH del C ANOMÉRICO, se tiene el anómero  $\alpha$  y el anómero  $\beta$ . Como se mostró atrás.

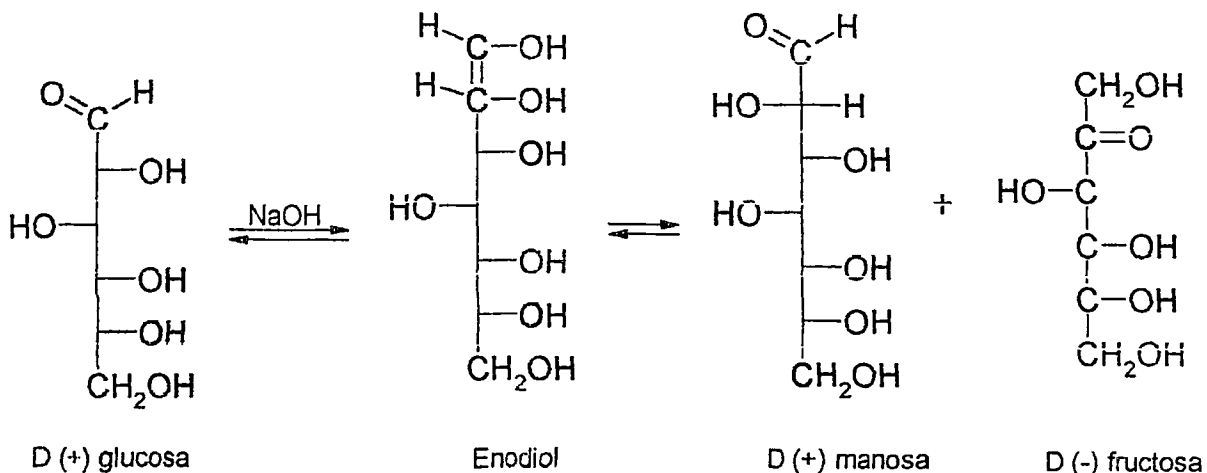
En la serie D el anómero tiene el –OH del C – 1 a la IZQUIERDA y es la  $\beta$ -D-Glucopiranososa = ENANTIOMERO de la  $\alpha$ -D-Glucopiranososa (con el –OH de C1 a la DERECHA).



(Fessendeny Fessenden , Química Orgánica, p 823, 1982)

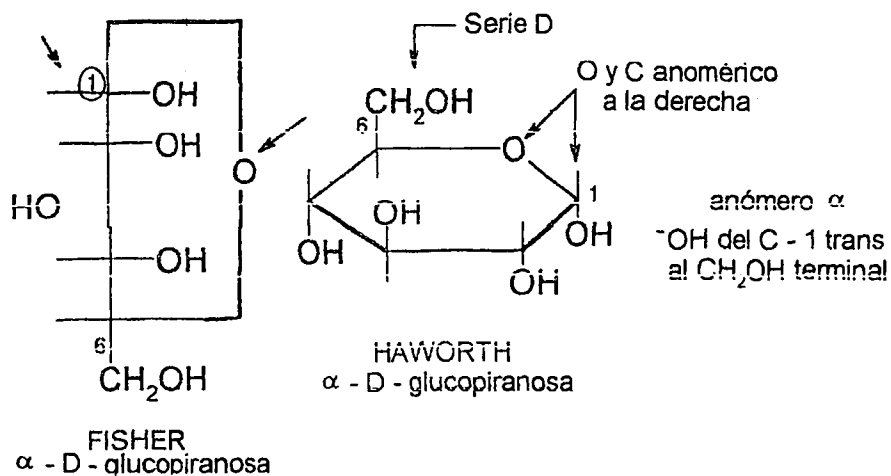
Se da el nombre de epímero a los isómeros ópticos que poseyendo más de un carbono quiral, difieren solo en la configuración del carbono No. 2 La epimerización se da en medio básico, al perder el carbono quiral su configuración y transformarse en un enediol que posteriormente por TAUTOMERÍA, se convierte

en el compuesto original y otras moléculas en su EPIMERO, como se ilustra a continuación para la glucosa, en la cual el C<sub>2</sub> pierde la configuración.



Esta reacción explica por qué razón la fructosa a pesar de ser una cetona da positiva la prueba de Fehling (característica de aldehídos), debido a que se transforma en sus isómeros **glucosa y manosa** en el medio básico en que se realiza dicha prueba (García, p 441, 1985).

### FÓRMULAS DE FISHER Y DE HAWORTH

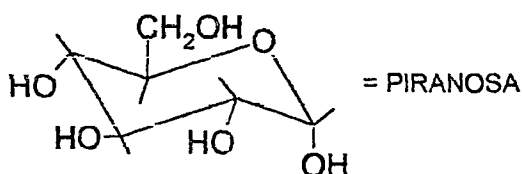


Todo grupo que está a la DERECHA en la proyección de FISHER está hacia ABAJO en la fórmula de Haworth.



En solución acuosa solo cerca del 0.02 % de las moléculas de glucosa existen en forma ABIERTA ALDEHÍDICA, el resto están en forma de HEMIACETALES CÍCLICOS.

Para representar mejor los HEMIACETALES CÍCLICOS se desarrollaron las fórmulas en PERSPECTIVA DE HAWORTH, pero estas tampoco son una forma COMPLETAMENTE CORRECTA de representar los anillos de PIRANOSA, pero sí para los de FURANOSA que son más planos.



Como el CICLOHEXANO el anillo de PIRANOSA existe fundamentalmente en la conformación SILLA

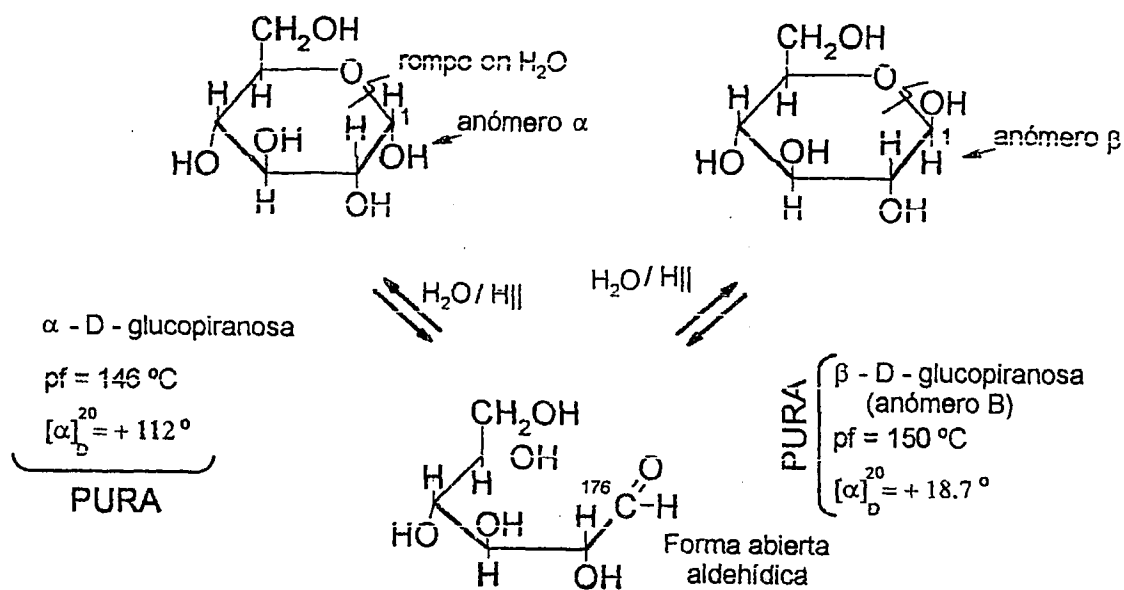
Formula Conformacional de la  $\alpha$  - D - glucopiranososa

Grupos arriba en la fórmula de Haworth = grupos arriba en la formula Conformacional. El anillo asume la conformación en la cual la mayoría de los grupos -OH son ecuatoriales (Fessenden y Fessenden, Química Orgánica, p 825, 1982).

## 7.8 MUTARROTACIÓN

La estructura cíclica de aldosas y cetosas son HEMIACETALICAS. La glucosa en SOLUCIÓN ACUOSA presenta un equilibrio entre el anómero  $\alpha$  y el anómero  $\beta$  a través de la forma abierta de la estructura, equilibrio que se llama: MUTARROTACIÓN.

La desviación óptica de la glucosa en solución es DEXTRARROTATORIA (que desvía la luz a la derecha), de aquí el nombre de DEXTROSA con que se le nombra en MEDICINA.



En el momento de equilibrio  $[\alpha] = + 52.6^\circ$

En este punto hay ~ 64 % de anómero  $\beta$   
 ~ 36 % de anómero  $\alpha$   
 0.02 % de la forma aldehídica abierta

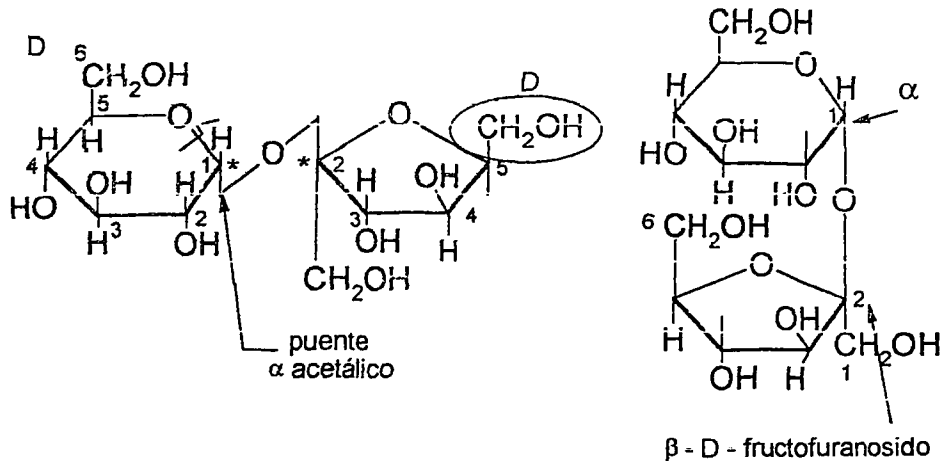
### PROBLEMAS:

- 1) Por qué hay más porcentaje del anómero  $\beta$  que del  $\alpha$ ?
- 2) Otros monosacáridos presentan MUTARROTACIÓN. Por ejemplo la Ribosa (Fessenden, p 160, 1982).

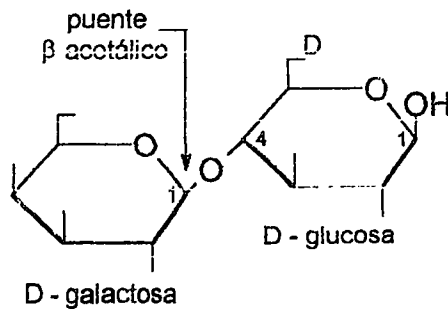
### 7.9 DISACÁRIDOS

Los ACETALES de los monosacáridos se llaman GLICÓSIDOS y sus nombres llevan la terminación OSIDO.

Se forman por la condensación entre el  $\text{OH}^-$  del carbono anomérico de un monosacárido o un residuo de monosacárido y un segundo compuesto que puede ser otro monosacárido o no (otro compuesto en el caso de una AGLICONA). Cuando el segundo grupo es un HIDROXILO de monosacárido se forma el enlace O - GLUCOSÍDICO que es un ACETAL. Si la porción hemiacetálica es GLUCOSA se forma un GLICÓSIDO, si es galactosa se forma un GALACTOSIDO, etc.



$\alpha$  - D - glucopiranosil - (1  $\rightarrow$  2) -  $\beta$  - D - fructofuranosido = Sacarosa



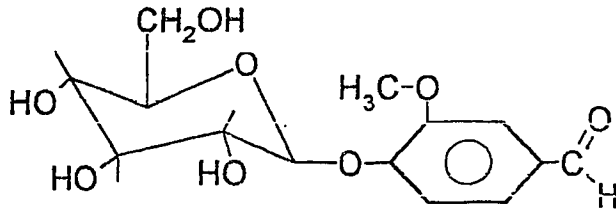
Puente o enlace O - GLICOSÍDICO  $\beta$  si al formarse el enlace, el PRIMER anillo queda en posición  $\beta$ .

En esta figura, se representa la LACTOSA = Un  $\beta$  - glucósido cuyo nombre es:

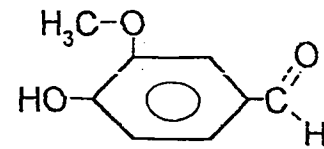
$\beta$  - D - galactopiranosil - (1  $\rightarrow$  4) -  $\alpha$  - D - Glucopiranosil

**OTROS GLICÓSIDOS DIFERENTES A DI Y POLISACÁRIDOS**

Otro tipo de glicósidos, comunes en plantas y animales, se forma cuando el segundo compuesto (el ROH) no es otro carbohidrato. Esta parte del GLICÓSIDO se llama AGLICONA o AGLICON = La parte que no es azúcar.

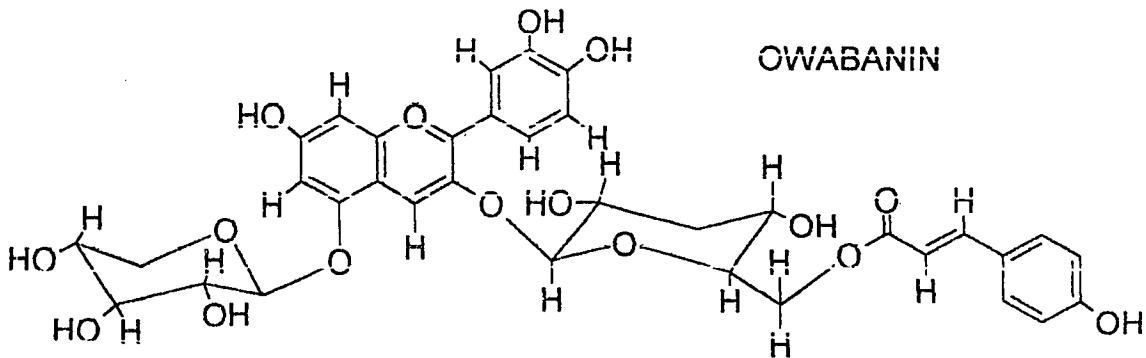


$\beta$  - D - glucósido de vainilla (glucovainilla)



VAINILLA = AGLICON

En tecnología de alimentos son importantes los glicósidos naturales llamados ANTOCIANINAS = Colorantes Vegetales, ejemplo: La Owabaina (Owabanin).



OWABANIN

Hay glicósidos naturales con propiedades fisiológicas importantes. Por ejemplo: glicósidos cardíacos, hormonas, diuréticos, etc.

Las propiedades que los azúcares dan al aglicón al cual están unidos son:

1. La estabilización de la aglicón (a) y
2. Favorecer la absorción del glicósido en el organismo.

**Los disacáridos fisiológicamente importantes son:**

1. MALTOSA = O -  $\alpha$  - D - Glucopiranosil - (1→4) -  $\alpha$  - D - Glucopiranososa
2. SACAROSA = O -  $\alpha$  - D - Glucopiranosil - (1→2) -  $\beta$  - D - Fructofuranosa
3. LACTOSA = O -  $\beta$  - D - Galactopiranosil - (1→4) -  $\alpha\beta$  - D - Glucopiranososa
4. TREHALOSA = O -  $\alpha$  - D - Glucopiranosil - (1→1) -  $\alpha$  - D - Glucopiranósido

FUENTE	IMPORTANCIA CLÍNICA
<b>MALTOSA</b> Digestión con amilasa o hidrólisis del almidón. Cereales germinantes y malta.	Nutriente, edulcorante. Suplemento parenteral de azúcar para diabéticos.
<b>SACAROSA</b> Azúcar de caña y betabel. Sorgo, piña, zanahorias.	En la deficiencia de sacarosa, la mala absorción conduce a diarrea y flatulencia.
<b>LACTOSA</b> Leche. Durante el embarazo puede aparecer en la orina.	En la deficiencia de LACTASA, su mala absorción conduce a diarrea y flatulencia.
<b>TREHALOSA</b> Hongos y levaduras. El azúcar principal de la hemolinfa de los insectos.	(Harper, p 164)

**PROBLEMA:** Escribir las fórmulas estructurales de éstas 4 azúcares.

### 7.10 AZÚCARES REDUCTORES

Cuando el azúcar tiene el carbono anomérico **LIBRE** (no enlazado), este al romperse el enlace hemiacetal que **CICLA** la molécula, genera un grupo aldehído, el que tiene propiedades reductoras y puede ser oxidado por agentes oxidantes suaves como el reactivo de Tollens, Fehling o Benedict, por ello se denominan **AZÚCARES REDUCTORES**. (Los que tienen el **C – anomérico LIBRE y DAN (+)** las pruebas de Tollens, Fehling y Benedict).

### 7.11 POLISACÁRIDOS

Son moléculas formadas por la unión de muchas moléculas de monosacáridos.

Cuando están formadas por el **MISMO** monosacárido se tienen los **HOMOPOLISACÁRIDOS** y por **DIFERENTES** monosacáridos se tienen los **HETEROPOLISACÁRIDOS**.

Los polisacáridos tienen **FUNCIONES ESTRUCTURALES y DE ALMACENAJE** (Reserva) en los seres vivos.

Son los compuestos más abundantes en la dieta de la mayoría de los animales y de los humanos.

Sus principales características son:

- Tipo de azúcar por el que están formados (simples o derivados).
- Tipos de enlace que las unen  $C_x - O - C_x = O -$  **GLICOSIDO**
- Peso molecular (función del tamaño de las cadenas).

Los de mayor importancia son los presentes en los alimentos, que son **POLISACÁRIDOS SIMPLES** como: almidón, glucógeno, celulosa (Peña Díaz, Bioquímica Práctica, p 143).

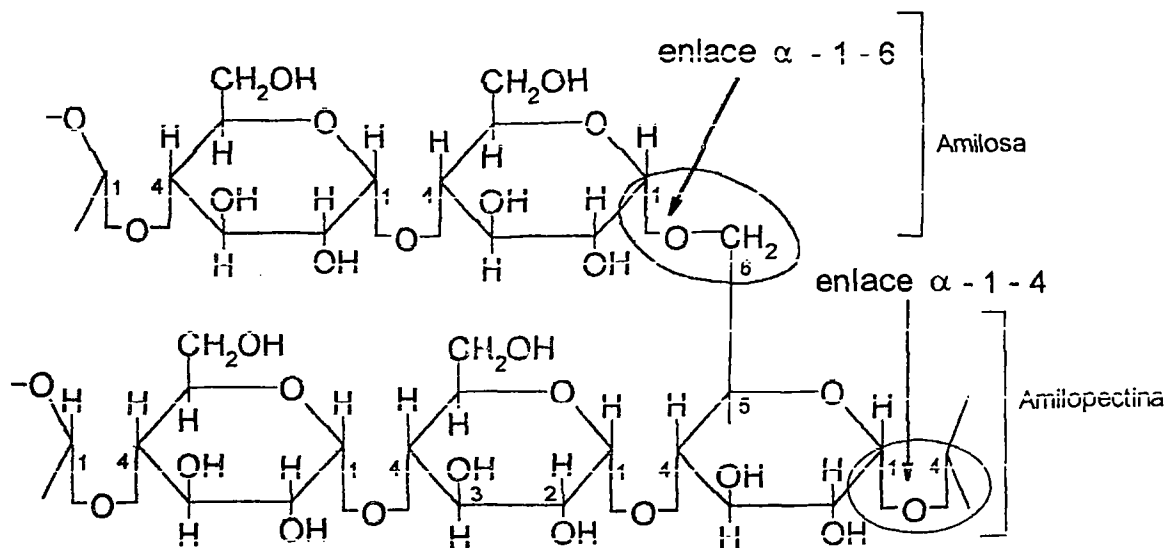
**7.11.1 Almidón.** Es el polisacárido de mayor importancia en la alimentación de los animales, por ser el compuesto más abundante en la dieta. Se encuentra en cereales, leguminosas, raíces feculentas (papas, yuca, etc.).

El almidón está formado por una cadena  $\alpha$ - Glucosídica.

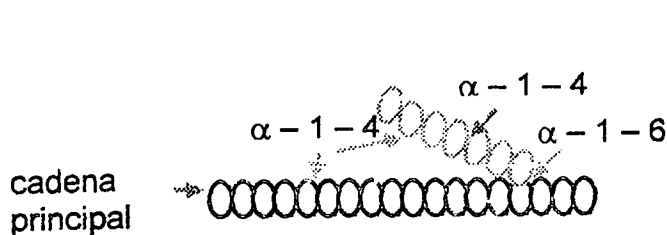
Está formado por dos polímeros diferentes de glucosa: AMILOSA (15 a 20 %) y AMILOPECTINA (80 a 85 %).

**7.11.2 Amilosa.** Formada por glucosas unidas por enlaces GLICOSÍDICOS  $\alpha$ -1-4 formando las cadenas principales del almidón.

**7.11.3 Amilopectina.** Formada por enlaces  $\alpha$ -1-4 y  $\alpha$ -1-6 en los puntos de ramificación.



**Amilosa + Amilopectina = Almidón**



P.M. entre 50000 y  $10^6$   
3000 a 6000 moléculas  
de glucosa /molécula de  
almidón

**7.11.4 Glucógeno.** Es el polisacárido que se almacena en el organismo animal (azúcar animal) en especial en el hígado y en los músculos.

Su estructura es un polímero de glucosa, ramificado con enlaces  $\alpha - 1 - 4$  y  $\alpha - 1 - 6$ . Más ramificado que el ALMIDÓN. Con 23000 moléculas de glucosa por cada unidad de GLUCÓGENO en las moléculas pequeñas. Con P.M. promedio de 4'000000 (Peña, p 145 y Harper, p 165).

**7.11.5 Celulosa.** Es un polímero de la GLUCOSA, formado por unidades de  $\beta - D - GLUCOPIRANOSA$  unidas por enlaces  $\beta - (1 \rightarrow 4)$ , para formar cadenas rectas, largas, reforzadas por enlaces cruzados de puentes de hidrógeno, dispuestas en cadenas paralelas formando fibrillas.

Tiene una alta afinidad por el agua, pero es completamente insoluble en ella. (La molécula se hidrata – se hincha – pero no se disuelve). Es el polisacárido más abundante en la naturaleza.

- Es el principal componente del tejido de sostén de los vegetales.
- La madera está compuesta principalmente por CELULOSA.
- Es el principal componente de algunas legumbres y pastos que forman la dieta de animales y humanos (madera, papel, algodón).

#### Usos:

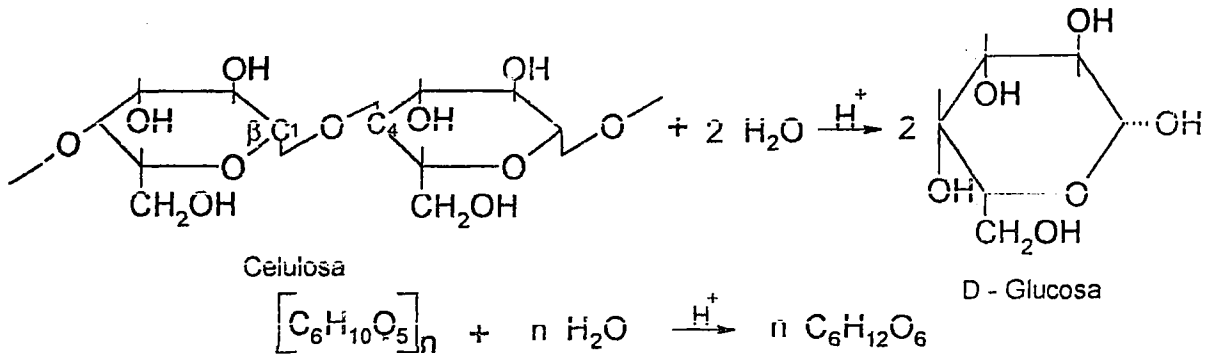
- Como espesante en conservas, alimentos, gelatinas, champú, etc.
- Nitrocelulosa para fabricar explosivos.
- Acetato de celulosa para películas fotográficas, rayón y varios materiales plásticos y pinturas.
- En farmacia.

"No es digerible", ni aprovechable por el hombre, pero es importante en la DIETA para aumentar el VOLUMEN de la MATERIA FECAL y favorecer el FUNCIONAMIENTO DEL INTESTINO.

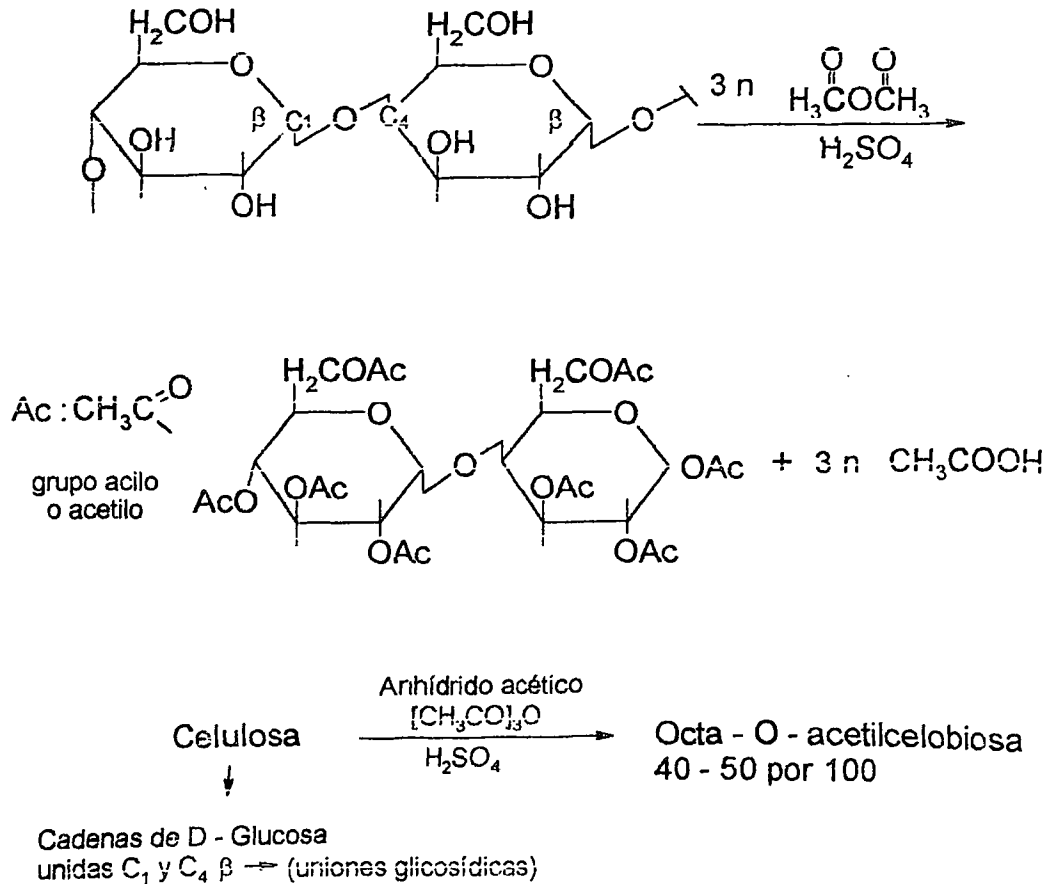


**Reacciones de la Celulosa:**

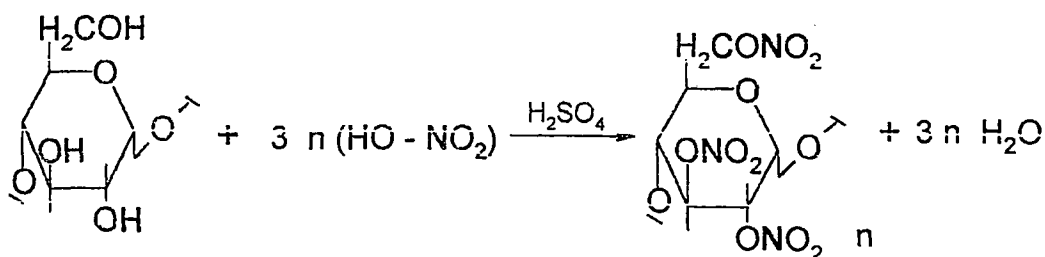
**1. Hidrólisis de la celulosa:**



2. Acetilación: Los azúcares se acetilan con ácido acético ó anhídrido acético para su identificación. Se acetilan parcial o totalmente los grupos -OH.



### 3. Nitratos de la celulosa



#### Usos de algunos derivados de la celulosa:

- Triacetatos de celulosa → fibras textiles: rayón del acetato, hilos o láminas de acetato de celulosa y películas fotográficas.
- Nitratos o ésteres de celulosa → algodón pólvora: explosivos propulsor, plastificado con nitroglicerina origina la cordita: explosivo de empleo militar, la esterificación en condiciones suaves da lugar a la piroxilina que mezclada con el alcohol y alcanfor permite obtener el celuloide o pasta sustituta del marfil y empleada en la fabricación de bolas de billar.
- Los ésteres de la celulosa con 1 a 2.5 grupos de  $-\text{OCH}_3$  (metilcelulosa),  $\text{OC}_2\text{H}_5$  (etilcelulosa) ó  $\text{CH}_2\text{COOH}$  (carboximetilcelulosa) por unidad de glucosa se emplean como agentes de relleno de pastas, colas, cosméticos, colas y productos alimenticios.
- Las fibras de algodón por reacción química dan el algodón macenizado, que posee brillo y no encoge, por eso, se emplea en la fabricación de prendas de vestir, y por otra serie de reacciones da lugar al celofán.

## 7.12 OTROS POLISACÁRIDOS

QUITINA: Formada por N – acetilglucosamina.

LIGNINA: Polímero que forma la madera.

LOS MUCOPOLISACÁRIDOS: moléculas presentes en animales y plantas de consistencia pegajosa y que desempeñan funciones importantes en los seres vivos.

## ANEXO

### COMPLEMENTO TEÓRICO DE FUNDAMENTOS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

#### 1. INTRODUCCIÓN

La INSTRUMENTACIÓN es una parte del ANÁLISIS QUÍMICO que interacciona con TODAS LAS ÁREAS DE LA QUÍMICA y con muchos otros campos de la CIENCIA PURA Y APLICADA.

Algunos ejemplos de problemas que requieren el uso de técnicas INSTRUMENTALES son:

- Análisis de suelos lunares, marcianos.
- Análisis de LÍQUIDOS BIOLÓGICOS.
- Análisis de "Doping" en deportistas.
- Análisis de la formación de productos en procesos de PRODUCCIÓN INDUSTRIAL.
- Análisis mecanismos, velocidades de reacción, determinación de estructuras químicas de moléculas y determinación cualitativa y cuantitativa de infinidad de parámetros y conceptos de la Química en general.
- En diagnóstico CLÍNICO se determina por RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR la presencia de TUMORES (cancerosos o no) sin CIRUGÍAS.
- En la producción y evaluación de NUEVOS PRODUCTOS y en la PROTECCIÓN DE LOS CONSUMIDORES Y DEL MEDIO AMBIENTE.
- EN EL ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE PRODUCTOS NATURALES.

## 2. COMPARACION DEL ANALISIS INSTRUMENTAL CON OTROS MÉTODOS DE ANÁLISIS (vía húmeda)

### VENTAJAS:

1. Requiere menos separaciones.
2. Sus métodos son comunes al analista y al investigador. Este descubre y luego analiza o analizando descubre.
3. La sensibilidad es buena. No siempre es mejor que el análisis volumétrico, pero no peor.

## 3. NATURALEZA DE UNA MEDICIÓN

1. Se genera una señal.
2. Se pasa por la muestra
3. Se detecta y transduce (transformación de un estímulo básico en otro) la señal.
4. Se amplifica
5. Se COMPUTA: La modificación de la señal se lleva a un computador
6. Presentación de salida. Hay registrados de
  - A Galvanómetro
  - B Carta de papel
  - C Digitales
  - D Pantalla

## 4. CLASIFICACIÓN DE LAS TÉCNICAS INSTRUMENTALES

La mayoría de estas TÉCNICAS se agrupan en 3 áreas principales: ESPECTROSCOPIA, ELECTROQUÍMICA y CROMATOGRAFÍA. Aunque hay técnicas que quedan por fuera de esta clasificación como LA ESPECTROMETRÍA DE MASAS y EL ANÁLISIS TÉRMICO, estas 3 áreas proporcionan la base de un estudio SISTEMÁTICO DE LA INSTRUMENTACIÓN QUÍMICA.

## **5. PRINCIPALES TIPOS DE INSTRUMENTACIÓN QUÍMICA**

### **5.1 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS**

Espectrofotometría de visible y ultravioleta.

Espectrofotometría de fluorescencia y fosforescencia.

Espectrometría atómica (emisión y absorción).

Espectrofotometría de infrarrojo.

Espectroscopia raman.

Espectroscopia de rayos X.

Técnicas radioquímicas, incluyendo el análisis por activación.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.

Espectroscopia de resonancia de espín electrónico (o de resonancia paramagnética electrónica).

### **5.2 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS**

Potenciometría (electrodos de pH y selectivos de iones).

Voltamperometría.

Técnicas voltamperométricas.

Técnicas de redisolución.

Técnicas amperométricas.

Coulombimetría.

Electrogravimetría.

Técnicas de conductancia.

### **5.3 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS**

Cromatografía de gases.

Técnicas de cromatografía líquida de alta resolución.

### **5.4 TÉCNICAS DIVERSAS**

Análisis térmico.

Espectrometría de masas.

Técnicas cinéticas.

## 5.5 TÉCNICAS ACOPLADAS

CG – EM (GC – MS) Cromatografía de gases-espectrometría de masas.

PAI – EM (ICP – MS) Plasma con acoplamiento inductivo-espectrometría de masas.

CG – IR (GC – IR) Cromatografía de gases-espectrometría de infrarrojo.

EM – EM (MS - MS) Espectrometría de masas-espectrometría de masas.

## 6. ESPECTROSCOPIA

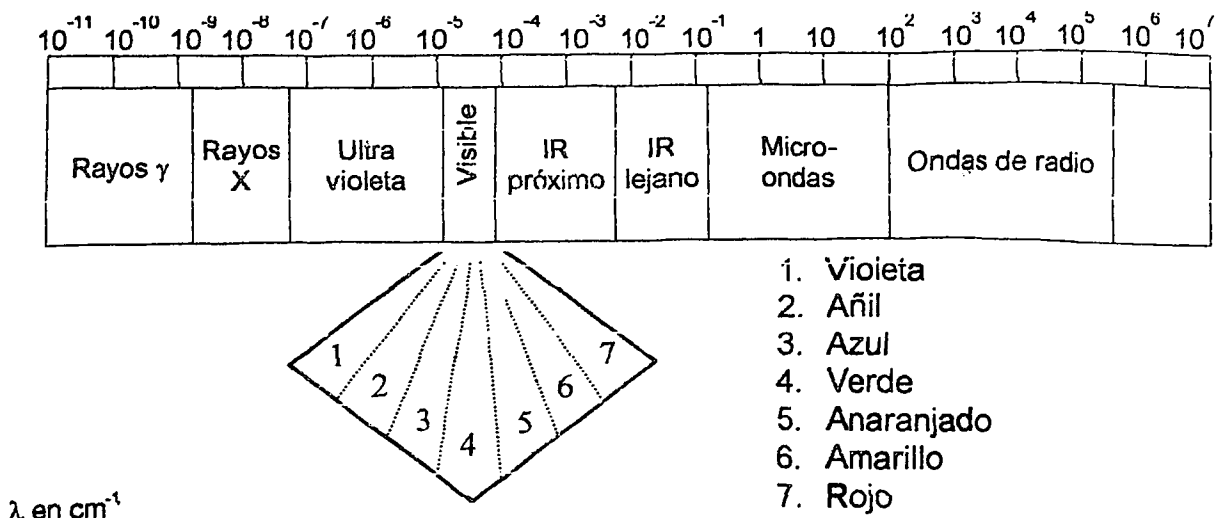
Es el estudio de las interacciones entre la energía radiante y la materia. Ejemplos:

- Los colores que vemos y el hecho de poderlos ver.
- La fotosíntesis = Captura de energía solar por las plantas.

Las longitudes de onda ( $\lambda$ ) a las cuales un compuesto orgánico absorbe energía radiante **DEPENDEN DE LA ESTRUCTURA** del compuesto. Por ello las técnicas espectroscópicas se utilizan para determinar las estructuras de compuestos **DESCONOCIDOS** y para estudiar las características de los **ENLACES** en compuestos **CONOCIDOS**.

### 6.1 ESPECTRO DE LA RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA (REM)

La REM es energía transmitida a través del espacio en forma de ondas.



Las REM se caracterizan por:

1. Longitud de onda ( $\lambda$ ) que es la distancia entre la cresta de una onda y la cresta de la onda más próxima.
2. La frecuencia ( $\nu$ ) que es el número de ciclos completos por segundo (cps), también llamados Hertz (Hz).

La  $\lambda$  y  $\nu$  están relacionadas por la ecuación:

$$\nu = C / \lambda \quad \text{Donde: } \nu = \text{frecuencia en cps}$$

$$C = 3 \times 10^{10} \text{ cm/seg (vel. de la luz)}$$

$$\lambda = \text{Longitud de onda en cm}$$

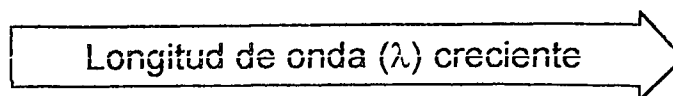
En IR la frecuencia se expresa por EL NÚMERO DE ONDA o sea el número de CICLOS COMPLETOS POR CENTÍMETRO.

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\text{cm}} = \text{cm}^{-1}$$

$$\mu\text{m ó } \mu = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$

$$\bar{\nu} \text{ en cm}^{-1} = \frac{1}{\lambda \text{ en cm}} = \frac{1}{\lambda \text{ en } \mu\text{m}} \times 10^4$$

- ULTRA VIOLETA – VISIBLE – MICROONDAS – ONDAS DE RADIO



$$\nu = C / \lambda, \quad E = h\nu = h C / \lambda$$

Luz U.V. = Alta E →  $\lambda$  corta



**PROBLEMA:**Cuál tiene mayor energía:

- Radiación infrarroja (IR) de  $1500\text{ cm}^{-1}$  ó de  $1600\text{ cm}^{-1}$ ?
- Radiación ultravioleta (U.V.) de  $200\text{ nm}$  ó de  $300\text{ nm}$ ?
- Ondas de radio de  $60.000\text{ Hz}$  ó de  $60.013\text{ Hz}$ ?

(Fessenden, p 322, 1982)

## 6.2 ESPECTROSCOPIA EN EL INFRARROJO

La espectroscopia infrarroja se utiliza para analizar las características vibracionales de moléculas, estructuras cristalinas y cristales, utilizando diferentes tipos de muestras y diferentes instrumentaciones.

La longitud de onda a la cual se absorbe la energía depende de:

- La identidad de los átomos en la molécula.

- La estructura molecular (por ejemplo,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ : todos los isómeros de  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  tiene espectros significativamente diferentes), y

- el enlace de los átomos (por ejemplo,  $\text{>C=O}$  es distinto de  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ).

(Rubinson, p 446, 2001)

En especial la espectroscopia infrarroja muestra la absorción de GRUPOS FUNCIONALES (Rubinson, 2001).

## 6.3 INSTRUMENTACIÓN EN EL INFRARROJO

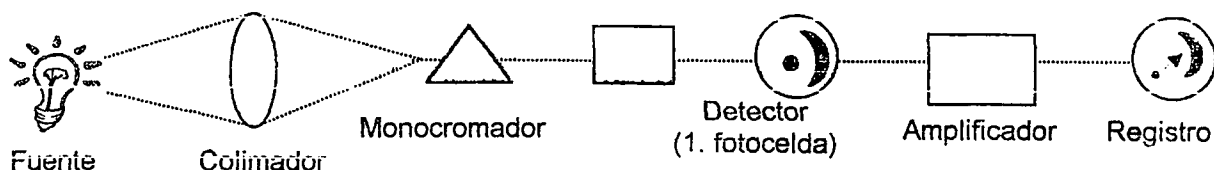
Se han desarrollado dos tipos de instrumentos infrarrojo:

- Infrarrojo clásico o infrarrojo con barrido de frecuencias que va registrando las diversas señales del espectro al cambiar la frecuencia normalmente entre  $4000$

y  $250\text{ cm}^{-1}$ . El espectro se toma y se registra en forma progresiva iniciando en  $4000\text{ cm}^{-1}$

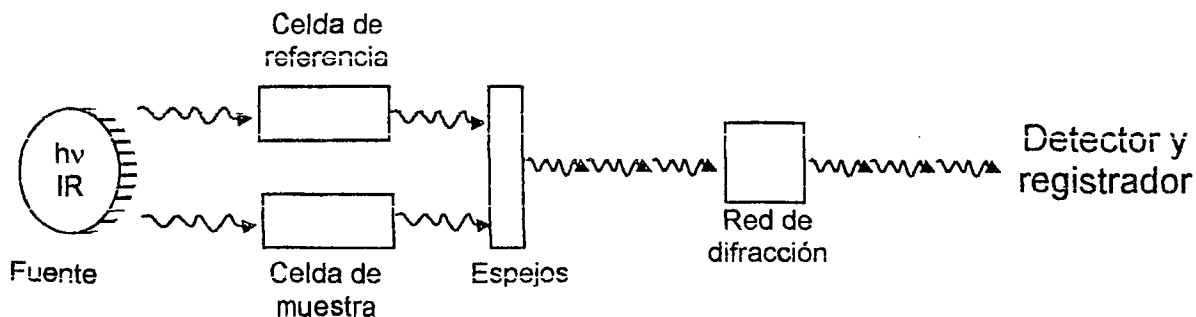
- Infrarrojo con transformada de Fourier que irradia en forma simultánea la muestra con todo el rango de frecuencias del infrarrojo (de  $4000$  a  $250\text{ cm}^{-1}$ ) y va repitiendo las irradiaciones a la vez que va acumulando los datos en un computador hasta obtener el espectro completo.

3.



Esquema de un equipo de infrarrojo de haz simple (espectrofotómetro infrarrojo) sin transformada de Fourier

- Una señal óptica se origina en una fuente luminosa.
- Una señal eléctrica se origina en un GENERADOR.
- La DETECCIÓN se hace de una señal o propiedad física que ha sido modificada.



Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo de doble haz, sin transformada de Fourier

La luz de la fuente se **divide** mediante espejos (no representa dos en el esquema) en dos haces iguales:

- El haz de la muestra y
- El haz de la referencia (que pasa por el disolvente, si lo hay)

Los dos haces se combinan en un sistema de espejos para dar un haz con las características de los dos anteriores. Este haz alternante atraviesa una red de difracción que lo separa en las diferentes longitudes de onda que lo componen. Finalmente el detector mide la diferencia de **INTENSIDAD** de los dos segmentos del haz a cada  $\lambda$ , para los instrumentos tradicionales y pasa esta información al sistema registrados, que **TRAZA EL ESPECTRO**.

### **Escogencia del método de medida.**

1. Las cantidades de muestra disponible.
2. Los componentes probables de la muestra y rangos de concentración.
3. El tiempo disponible.
4. La precisión requerida.
5. Las posibles interferencias.
6. El uso que se va a dar a los resultados.
7. El costo.

### **Espectros de los elementos.**

Un espectroscopio es un instrumento que se usa para analizar la composición de la luz. cuando un haz de rayos de luz paralelos incide en la cara de un **PRISMA**, **se dispersa en sus longitudes de onda componentes**. **ESTA DISPERSIÓN DE LUZ ES LA BASE DEL ESPECTROSCOPIO**.

Quando se examina en un espectroscopio la luz emitida por un sólido, un líquido o un gas denso incandescente (a alta temperatura) se observa que esta compuesta de una **banda continua de colores COMO LA QUE SE OBSERVA EN EL arco iris (espectro de bandas)** La luz que emite un filamento incandescente de un bombillo constituye un **espectro continuo**.

Quando se analiza la luz emitida desde una fuente, el espectro que se obtiene se llama **ESPECTRO DE EMISIÓN** y el espectro que se obtiene después que la luz de una fuente ha pasado a través de una sustancia se conoce como **ESPECTRO DE ABSORCIÓN**. Todos los espectros se dividen en dos categorías **DE ABSORCIÓN Y DE EMISIÓN** y para que ocurra emisión debe haber habido absorción de radiación. Así tenemos que los espectros de absorción y de emisión pueden ser: continuos, de bandas y de líneas.

**ABSORCIÓN - EMISIÓN**

ESPECTRO CONTINUO (Espectro solar, un foco)

ESPECTRO BANDAS (Arco iris)

ESPECTRO LÍNEAS (Espectro de absorción y/o emisión del H, Na)

Cuando la presión de un gas en un tubo de descarga se reduce a aproximadamente 0.1 – 10 torr el gas, por ejemplo hidrógeno o una SAL VOLÁTIL como NaCl, NaNO<sub>3</sub>, se observa un resplandor brillante como lo hace una lámpara de neón. Si se examina esta luz con un espectroscopio se observa un ESPECTRO DE LÍNEAS.

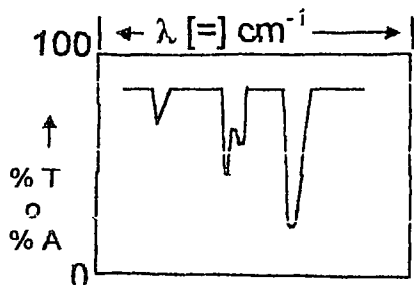
El **espectro de líneas** de un elemento es característico de dicho elemento, sea cual fuere el origen de este.

Por ejemplo, el Na y sus compuestos siempre producen el mismo espectro de **LÍNEAS PARA el Na** y es diferente al de los demás elementos; **por lo tanto son los átomos del elemento los que emiten el espectro de líneas** y por ello el estudio de los ESPECTROS de los elementos es muy importante en la determinación de la ESTRUCTURA DE LOS ÁTOMOS.

La radiación IR al entrar en contacto (interaccionar) con la materia provoca únicamente aumento en las amplitudes de las vibraciones de los átomos enlazados, (hay cambios en los estados vibracionales de las moléculas).

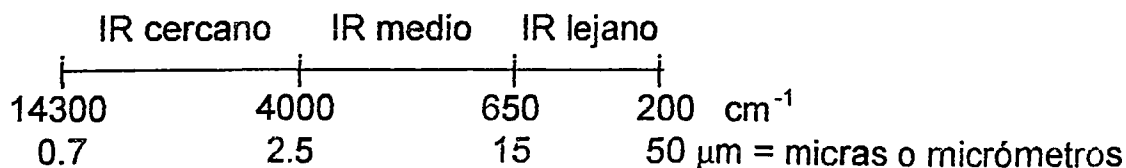
Cuando una muestra absorbe radiación, disminuye el número de fotones que se transmiten a través de la misma, disminuyendo la INTENSIDAD de la radiación transmitida (disminuye el % de Transmitancia = % T).

Un ESPECTRO es una representación gráfica de longitud de onda o frecuencia de absorción ( $\lambda$ ) de una radiación CONTRA % de Transmitancia o Absorbancia (A).



En fase líquida y en solución las bandas son anchas porque los modos rotacionales se superponen.

El espectro IR se divide en: IR: cercano, medio, lejano. El IR medio es el más útil para identificación de grupos funcionales, enlaces y mediciones cuantitativas.



$$\bar{\nu} = \frac{1}{\mu\text{m}} \times 10^4 (\text{cm}^{-1}), \quad \bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{Ejemplo: } \bar{\nu} = \frac{1}{50} \times 10^4 = 200$$

#### 6.4 ABSORCIÓN DE LA RADIACIÓN I.R.

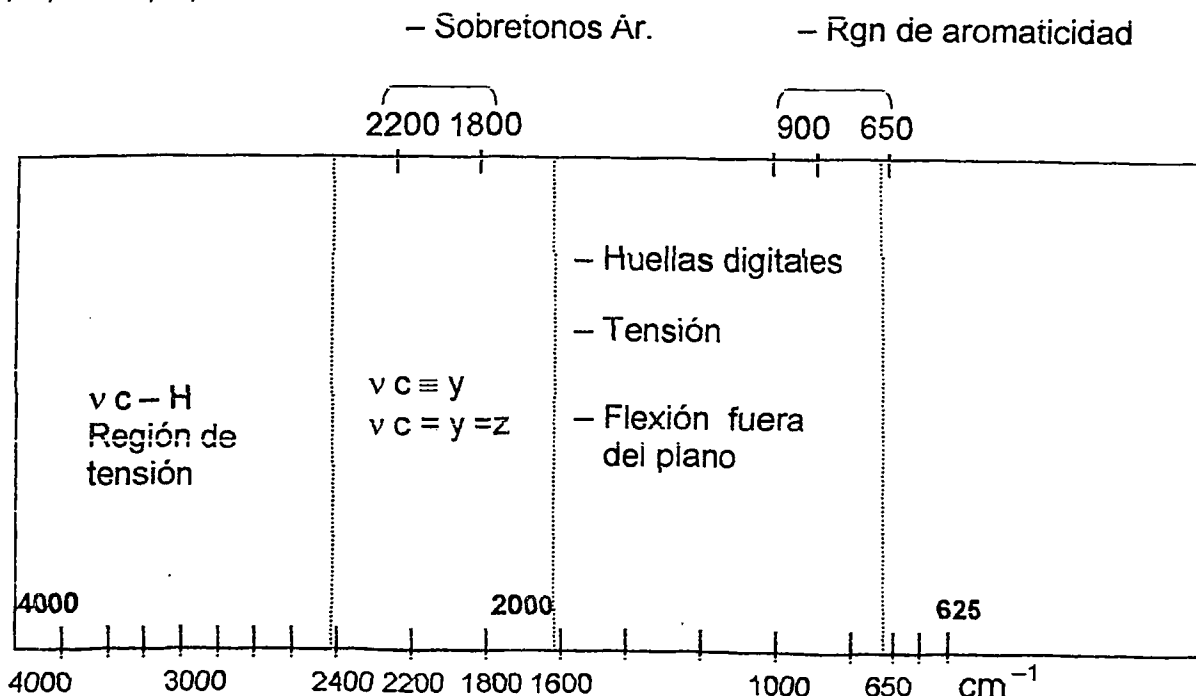
- Los núcleos de los átomos unidos por enlace COVALENTE, experimentan vibraciones u oscilaciones de modo similar a dos esferas unidas por un RESORTE.
- Cuando las moléculas absorben radiación I.R. se causa un aumento en la AMPLITUD de las vibraciones de los ÁTOMOS ENLAZADOS, o sea la molécula pasa a un estado vibracional EXCITADO (SUPERIOR).
- La longitud de onda exacta a la que cierto tipo de enlace presenta absorción depende de la frecuencia de vibración (ó longitud de onda) del TIPO DE ENLACE, por ello cada tipo de enlace Ej. C – H, C – C, C – O, O – H, etc, absorbe radiación IR a diferente longitud de onda ( $\lambda$ ).
- Un enlace dentro de una molécula puede presentar diferentes tipos de OSCILACIÓN y por ello absorber energía i.R. a más de un valor de  $\lambda$ .

$$\text{Ejemplo: O – H} \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{a} \quad \sim 3300 \text{ cm}^{-1} \text{ estiramiento} \\ \quad \quad \sim 1250 \text{ cm}^{-1} \text{ aumento en} \\ \quad \quad \text{vibración de flección.} \end{array} \right.$$

- Estos tipos de vibración son LOS MODOS FUNDAMENTALES DE VIBRACIÓN, de los que representaremos son los más importantes y usados.

### 6.5 DIVISIÓN DEL ESPECTRO IR PARA EL ANÁLISIS DE UN COMPUESTO

X, Y, Z = C, N, O



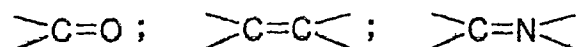
#### 1. REGIÓN DE TENSIÓN X - H (3700 - 2400 cm<sup>-1</sup>)

Estiramientos, alargamientos o tensiones de los enlaces:



#### 2. REGIÓN DE TENSIÓN DE TRIPLES ENLACES Y DOBLES ENLACES ACUMULADOS (2400 - 2200 cm<sup>-1</sup>)

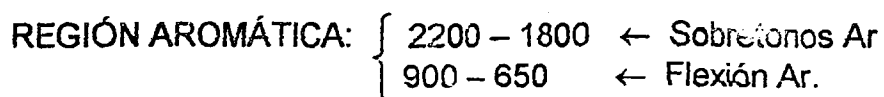


3. REGIÓN DE TENSIÓN DE DOBLES ENLACES AISLADOS – 1800 - 1600  $\text{cm}^{-1}$ 

**NOTA:** Entre 3700 y 1600  $\text{cm}^{-1}$  se encuentran los grupos funcionales.

4. REGIÓN DE HUELLAS DIGITALES (1250 – 600  $\text{cm}^{-1}$ )

Aparecen las bandas de flexión en y fuera del plano y SIRVEN para COMPROBAR LA PRESENCIA DE GRUPOS O ASIGNACIONES. Por ejemplo:

5. REGIÓN DEL INFRARROJO (I.R.) LEJANO (600 – 250  $\text{cm}^{-1}$ )

**Grupos:** C – S, S – S, C – I, C – Cl.

## 7. PROPIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE ALDEHÍDOS Y CETONAS

- ESPECTROS I.R.** Son útiles para la identificación del grupo  $\text{>C=O}$  de un aldehído y una cetona pero también para otros compuestos carbonílicos. Si EL GRUPO  $\text{>C=O}$  ESTÁ PRESENTE NO NECESARIAMENTE SE TIENE UN ALDEHÍDO O UNA CETONA.

**Aldehídos:**



**Cetonas:**



## COMPUESTOS CARBONÍLICOS

Los aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, amidas, lactonas, lactamas y anhídridos, así como otras sustancias que contienen carbonilo, absorben en la región de 1905 a 1550. Existen varios factores para explicar la variación en la posición de la banda de carbonilo; éstos factores son externos (naturaleza del disolvente y estado físico del compuesto) o internos (naturaleza electrónica y estérica de los sustituyentes, enlace de hidrógeno y acoplamiento de vibraciones).

## ALDEHÍDOS Y CETONAS

Su frecuencia de absorción de carbonilo es casi idéntica: por lo tanto la banda de carbonilo no se puede usar para diferenciar aldehídos de cetonas; para esto se debe usar la región de la tensión de C – H. En esta región el grupo aldehído presenta un doblete entre 2820 y 2720, debido a la extensión simétrica y asimétrica del enlace C – H aldehídico. Generalmente para aldehídos saturados la banda de frecuencia más alta de las dos se solapa con la banda de tensión C – H del grupo alquilo; sin embargo, la segunda banda (la de frecuencia más baja), siempre aparece para aldehídos.

## ESPECTROSCOPIA DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

### ESPECTROS INFRARROJO (I.R.)

Debido a que los ácidos carboxílicos forman puentes de HIDRÓGENO y en soluciones 0.01 M existen como DÍMEROS la banda correspondiente al estiramiento O – H es muy ancha y muy intensa de  $\sim 3300$  a  $2860 \text{ cm}^{-1}$ , invadiendo la región de absorción de los estiramientos C – H alifáticos. La banda del grupo  $>C = O$  que normalmente aparece entre  $1700 - 1725 \text{ cm}^{-1}$  se despiaza por CONJUGACIÓN con dobles y triples enlaces y con otros grupos funcionales a valores bajos  $1680 - 1700$ .



LAS CINCO BANDAS DE ABSORCIÓN I.R. DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS SON:

Modo de vibración	enlace	Longitud de onda ( $\lambda$ )	Banda
Alargamiento	O – H	2860 – 3300 $\text{cm}^{-1}$	muy amplia
Alargamiento	C = O	1700 - 1725 $\text{cm}^{-1}$	amplia y fuerte
Alargamiento	C – O	1210 – 1330 $\text{cm}^{-1}$	amplia
Flexión	O – H	1300 – 1440 $\text{cm}^{-1}$	amplia
Flexión	O – H (dímero)	$\sim 925 \text{ cm}^{-1}$	amplia

REPASO: Un espectro de I.R. es un gráfico que da el espectrofotómetro de porcentaje (%) de Absorbancia o porcentaje (%) de Transmitancia contra número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ , ó  $\lambda$  en  $\mu\text{m}$  (micrómetros) y que es el resultado de la absorción de radiación IR por las moléculas del compuesto, lo cual es posible si la frecuencia natural de vibración de los enlaces del compuesto es parecida (resuena) con la frecuencia ( $\nu$ ) de la radiación IR.

## BIBLIOGRAFÍA

- BONNER, William; Albert CASTRO. QUÍMICA ORGÁNICA BÁSICA. Editorial: Alambra. Madrid, 1978.
- CAREY, Francis A. QUÍMICA ORGÁNICA. Editorial: McGraw Hill Interamericana de España, S.A.U., 3ra. Edición. España, 1999.
- DOMÍNGUEZ, Xorge. QUÍMICA ORGÁNICA FUNDAMENTAL. Editorial: Limusa, S.A. México, 1993.
- FESSENDEN, Ralph J; Joan S. FESSENDEN. QUÍMICA ORGÁNICA. Editorial: Iberoamérica, 2da. edición. México, 1982.
- GARCIA, Arcesio; Aquilino AUBAD; Rubén ZAPATA. HACIA LA QUÍMICA 2. Editorial: Temis S.A., 1ra. edición revisada. Bogotá, 1985.
- HART Harold; David HART; Leslie CRAINE. QUÍMICA ORGÁNICA. McGraw Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., 9a. edición. México, 1995.
- HERRERA, Emilio. Elementos de bioquímica. McGraw Hill Interamericana de México, S.A. de C.V., 1993.
- HOLUM, John. QUÍMICA ORGÁNICA, CURSO BREVE. Editorial: Limusa. México, 1986.
- MEISLICH, Herbert. QUÍMICA ORGÁNICA, 3ra. edición. Editorial: McGraw Hill. Bogotá, 2001.
- MORRISON, Robert Thornton; Robert Neilson BOYD. QUÍMICA ORGÁNICA. Editorial: Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V., Quinta edición. México, 1998.

- NOLLER, Carl R. QUÍMICA ORGÁNICA. Editorial: Interamericana S.A., 3ra. edición. México, 1968.
  
- RAKOFF, Henry; Norman ROSE, QUÍMICA ORGÁNICA FUNDAMENTAL. Editorial: Limusa. México, 1994.
  
- THE MERCK INDEX. Undécima edición. Merck & Co., Inc., 1989.
  
- WADE, J.R. QUÍMICA ORGÁNICA. Editorial: Prentice-Hall Hispanoamericana, S.A., 2da edición. México, 1993.