

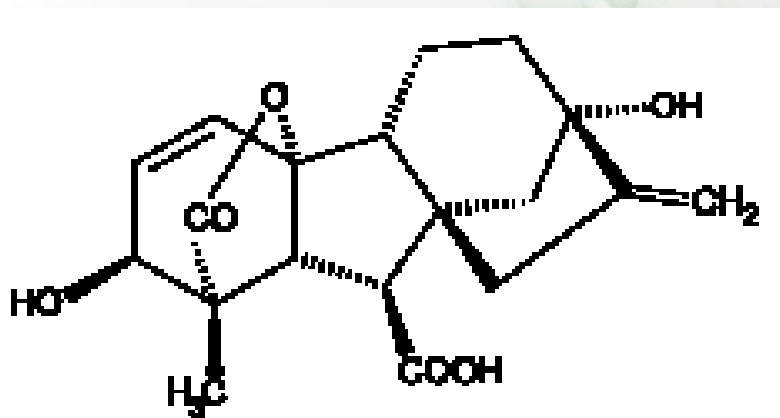
Química Orgânica Aplicada a Biologia

Aula 14

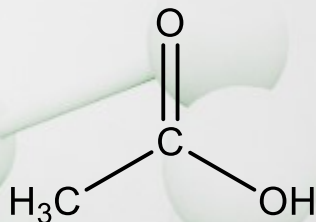
Estudo dos ácidos carboxílicos e
derivados

1. Introdução

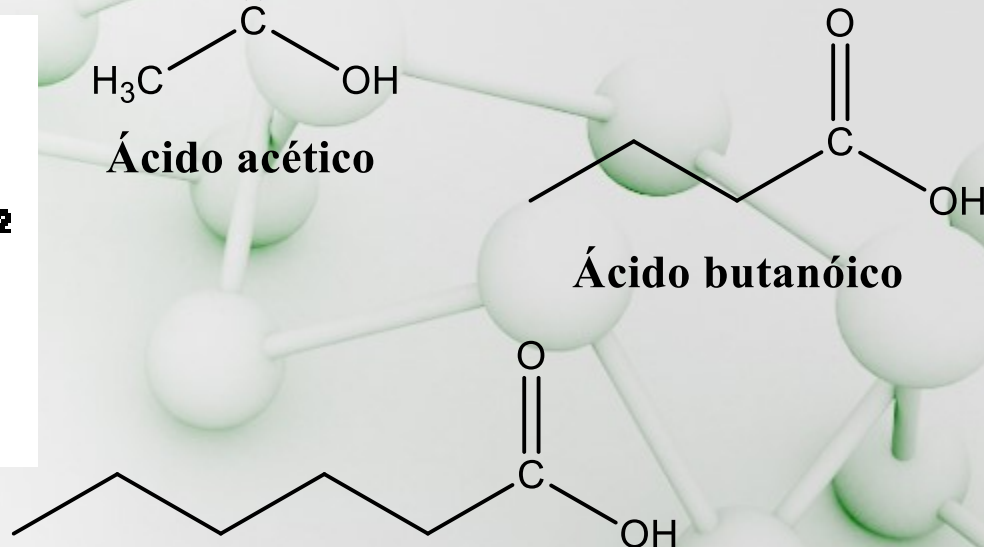
- Os ácidos carboxílicos são estruturalmente caracterizados pela presença do grupo funcional -COOH ;
- Estes compostos são largamente encontrados na natureza e os produtos sintéticos também são amplamente utilizados;
- Exemplos:



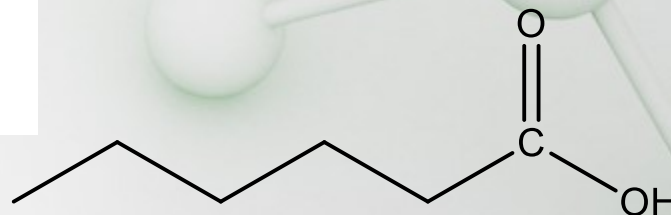
Ácido Giberélico
(Hormônio – crescimento
de plantas)



Ácido acético

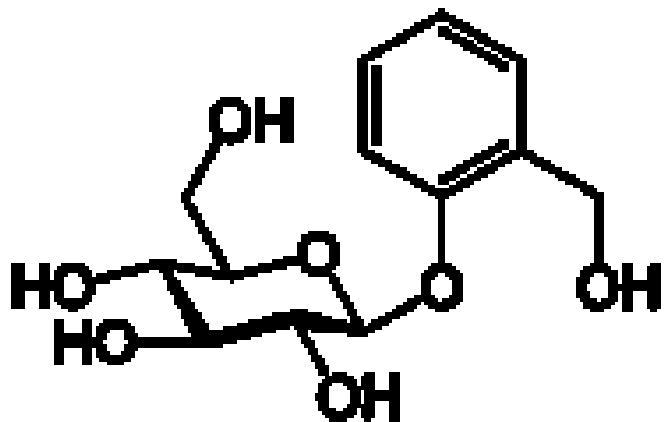


Ácido butanóico

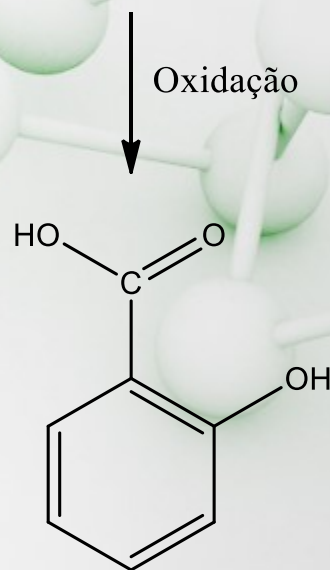
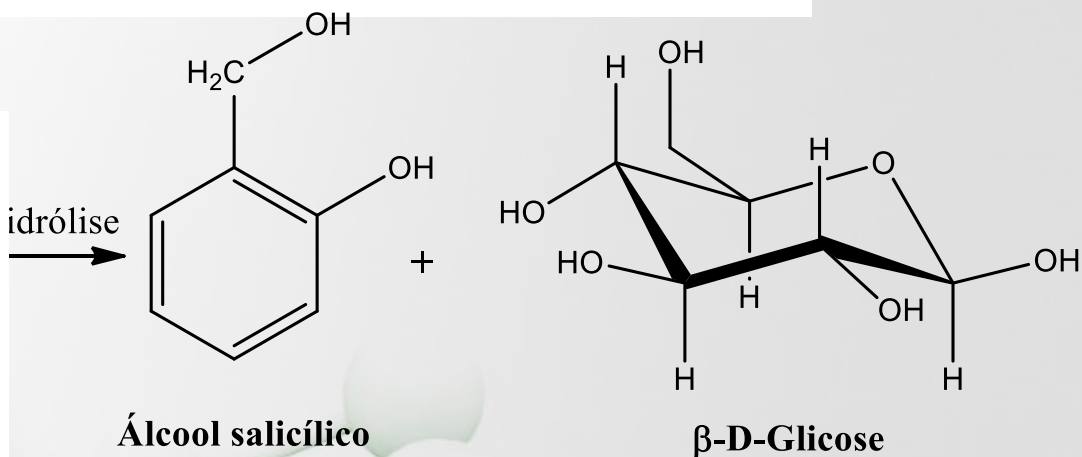


Ácido hexanóico

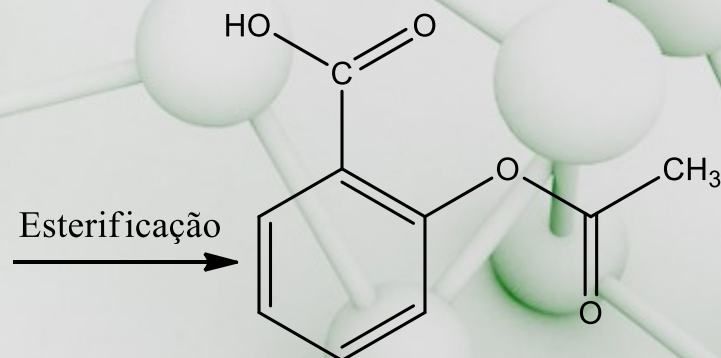
1. Introdução



Salicilina é um β -glicosil alcoólico que contém D-glicose (anti-inflamatório que é produzido da casca do salgueiro)



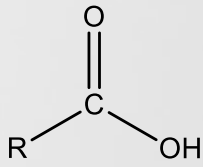
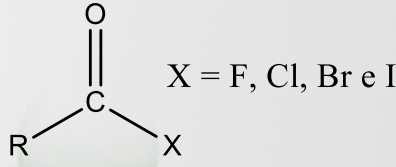
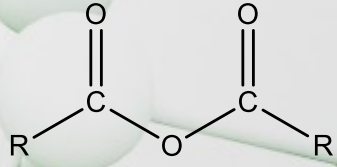
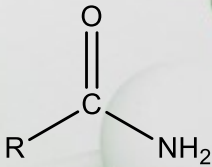
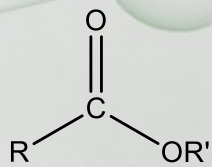
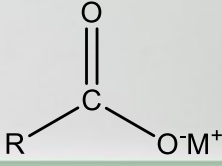
Ácido salicílico



Ácido acetil salicílico

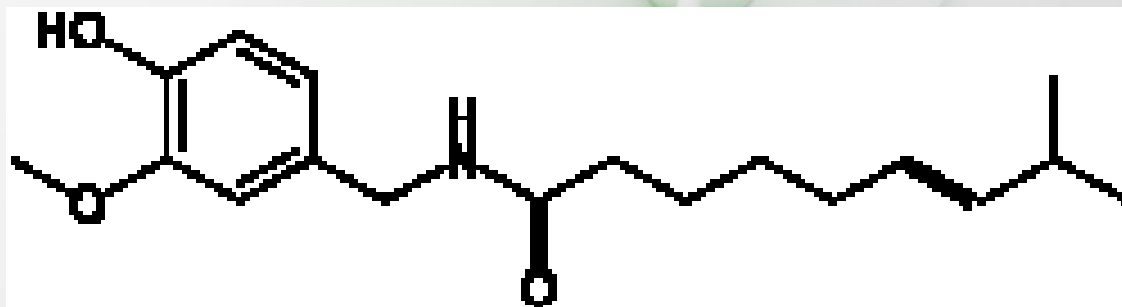
1. Introdução

- Os ácidos carboxílicos podem ser interconvertidos em vários grupos de compostos, os quais são genericamente denominados de derivados de ácidos carboxílicos:

Fórmula geral	Grupo funcional
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Ácido carboxílico
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{X} \end{array} \quad \text{X = F, Cl, Br e I}$	Haleto de acila
 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	Anidrido de ácido carboxílico
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	Amida
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	Éster
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}^-\text{M}^+ \end{array}$	Sal de ácido carboxílico

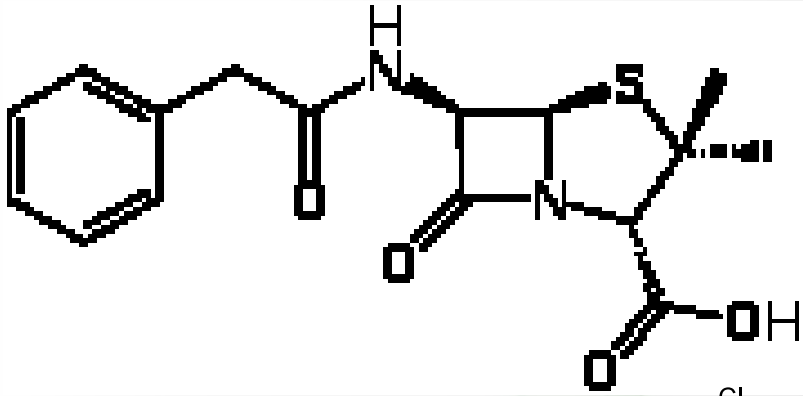
1. Introdução

- Vários derivados de ácidos carboxílicos também têm ocorrência natural, tais como a capsina (responsável pela pungência da pimenta, isolada de várias espécies de pimenta, *Capsicum sp.*);
- Penicilina G (antibiótico, isolado do fungo *Penicillium chrysogenum sp.*);
- Hormônio juvenil (está associado ao desenvolvimento da pulpa de insetos);



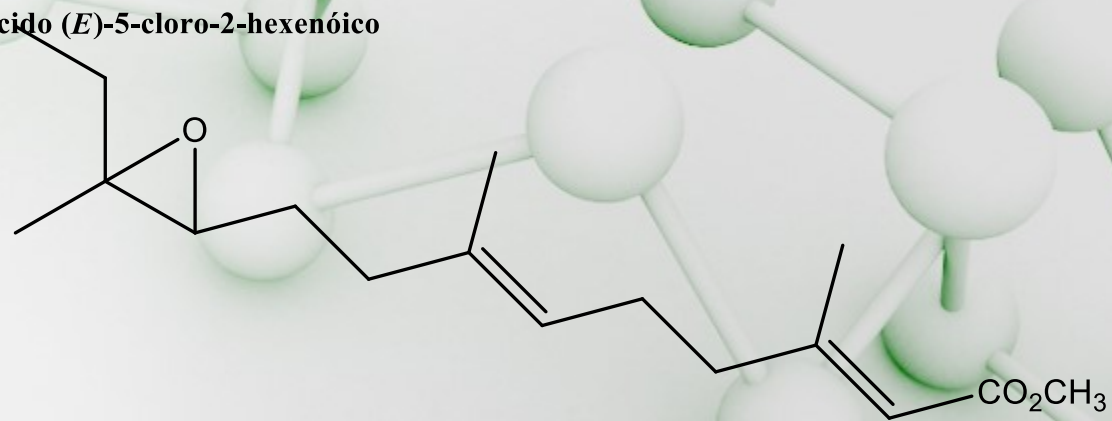
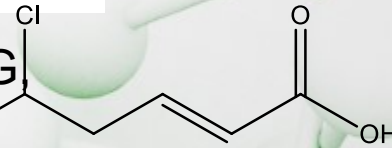
Capsaicina (pimentas chili)

1. Introdução



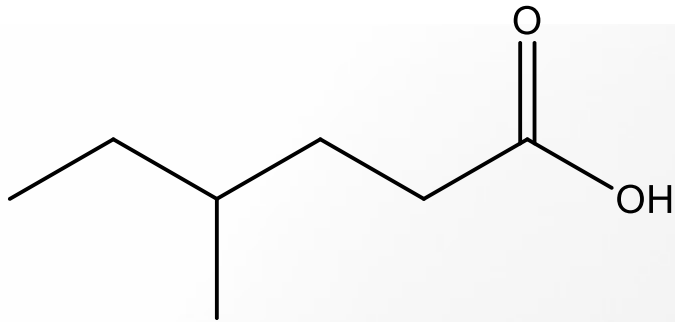
A **Benzilpenicilina** (Penicilina G) atividade antibacteriana)

Ácido (*E*)-5-cloro-2-hexenóico

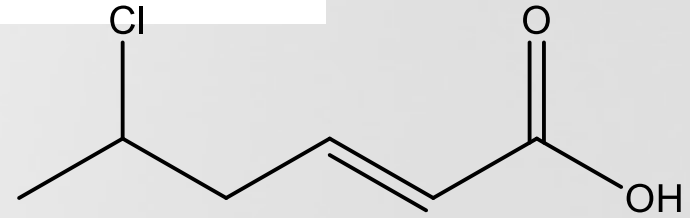


Hormônio Jovenil

2. Nomenclatura



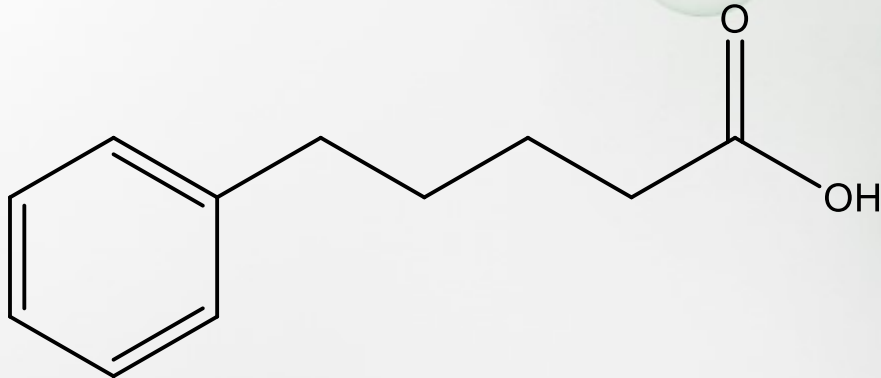
Ácido 4-metilhexanóico



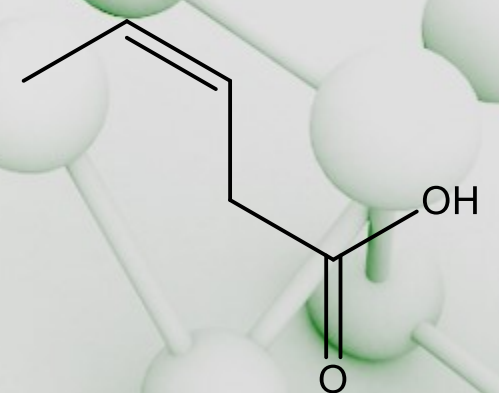
Ácido (*E*)-5-cloro-2-hexenóico



4-bromobutanoato de sódio



Ácido 5-fenilpentanóico



Ácido (*Z*)-3-pentenóico

3. Propriedades Físicas

TABLE 19.2 Effect of Substituents on Acidity of Carboxylic Acids*

Name of acid	Structure	pK _a
Standard of comparison.		
Acetic acid	CH ₃ CO ₂ H	4.7
Alkyl substituents have a negligible effect on acidity.		
Propanoic acid	CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	4.9
2-Methylpropanoic acid	(CH ₃) ₂ CHCO ₂ H	4.8
2,2-Dimethylpropanoic acid	(CH ₃) ₃ CCO ₂ H	5.1
Heptanoic acid	CH ₃ (CH ₂) ₅ CO ₂ H	4.9
α-Halogen substituents increase acidity.		
Fluoroacetic acid	FCH ₂ CO ₂ H	2.6
Chloroacetic acid	ClCH ₂ CO ₂ H	2.9
Bromoacetic acid	BrCH ₂ CO ₂ H	2.9
Dichloroacetic acid	Cl ₂ CHCO ₂ H	1.3
Trichloroacetic acid	Cl ₃ CCO ₂ H	0.9
Electron-attracting groups increase acidity.		
Methoxyacetic acid	CH ₃ OCH ₂ CO ₂ H	3.6
Cyanoacetic acid	N≡CCH ₂ CO ₂ H	2.5
Nitroacetic acid	O ₂ NCH ₂ CO ₂ H	1.7

*In water at 25°C.

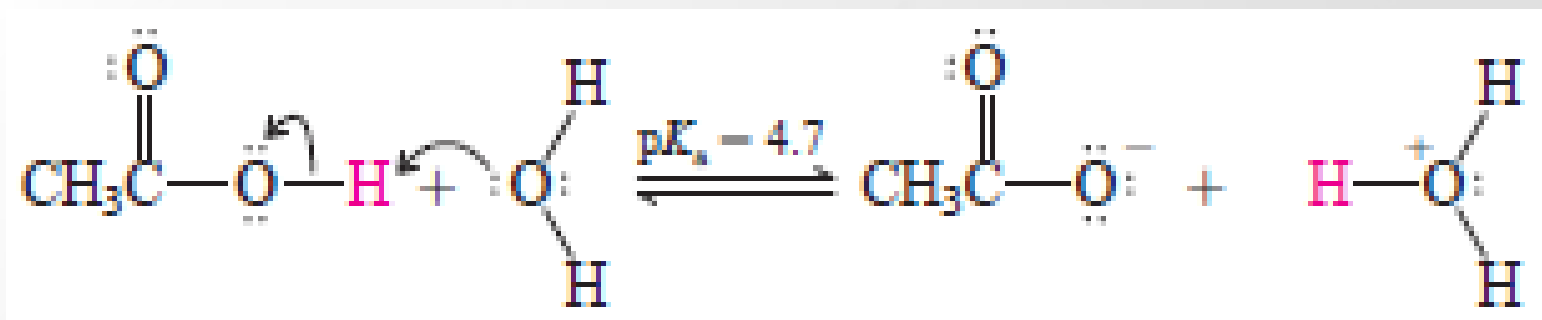
3. Propriedades Físicas

Table 19-3 pK_a Values of Various Carboxylic and Other Acids

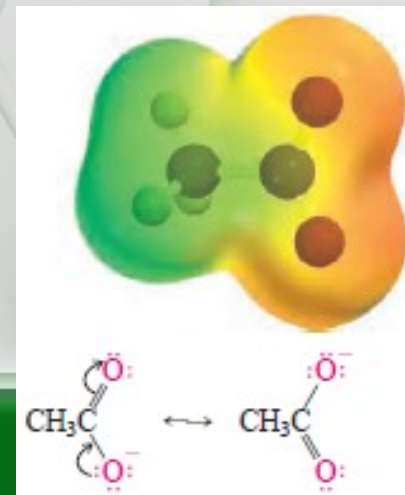
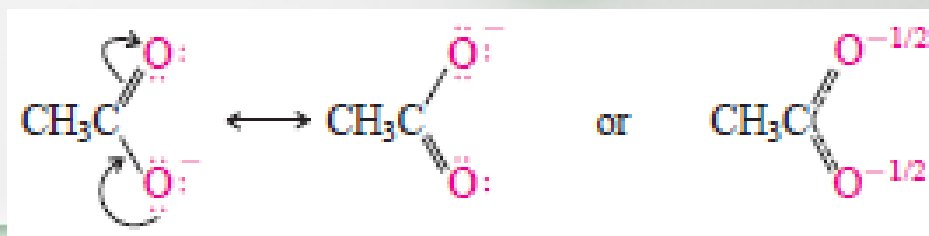
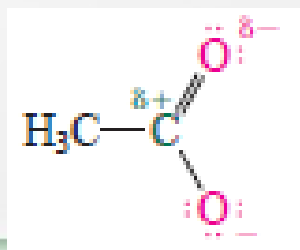
Compound	pK_a	Compound	pK_a
Alkanoic acids		Dioic acids	
HCOOH	3.55	HOCCOOH	1.27, 4.19
CH ₃ COOH	4.76	HOOCCH ₂ COOH	2.83, 5.69
ClCH ₂ COOH	2.82	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	4.20, 5.61
Cl ₂ CHCOOH	1.26	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	4.35, 5.41
Cl ₃ CCOOH	0.63		
F ₃ CCOOH	0.23	Other acids	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	4.82	H ₃ PO ₄	2.15 (first pK_a)
CH ₃ CH ₂ CHClCOOH	2.84	HNO ₃	-1.4
CH ₃ CHClCH ₂ COOH	4.06	H ₂ SO ₄	-3.0 (first pK_a)
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	4.52	HCl	-8.0
		H ₂ O	15.7
Benzoic acids		CH ₃ OH	15.5
4-CH ₃ C ₆ H ₄ COOH	4.36		
C ₆ H ₅ COOH	4.20		
4-ClC ₆ H ₄ COOH	3.98		

3. Propriedades Físicas

- Os ácidos carboxílicos ionizam-se apenas parcialmente em solução aquosa, sendo, portanto, ácidos fracos, porém mais fortes quando comparados aos alcoóis e fenóis:
- Ionização do ácido acético em água:

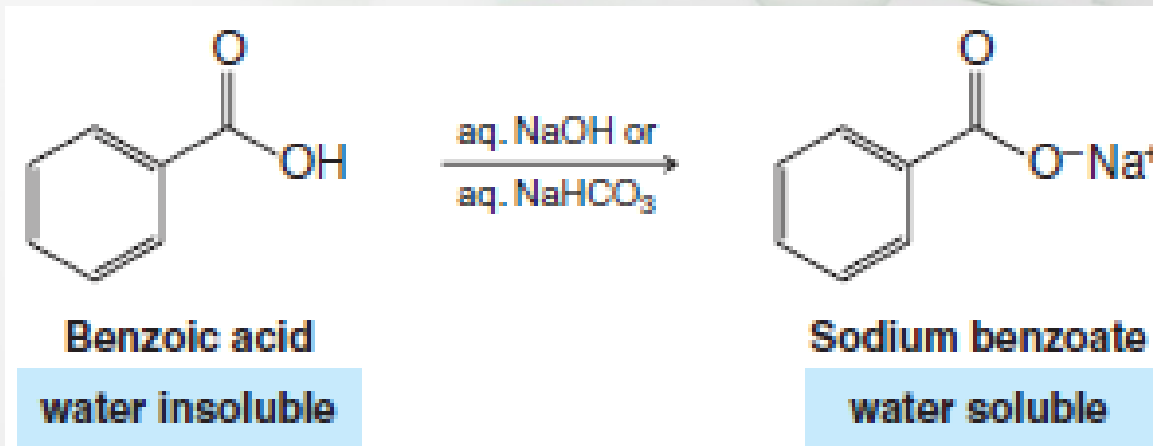
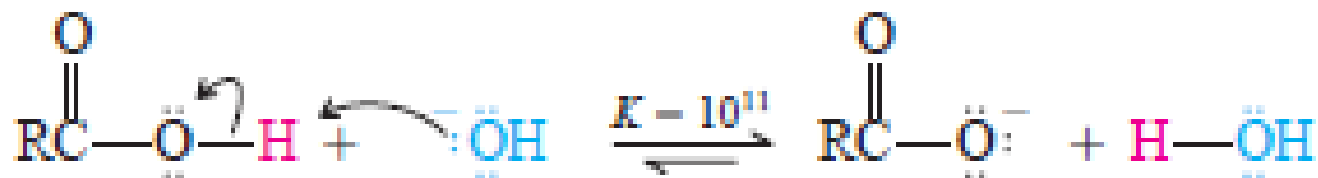


- Os valores da constante de acidez K_a dos ácidos carboxílicos estão na faixa de 10^{-4} a 10^{-5} ;



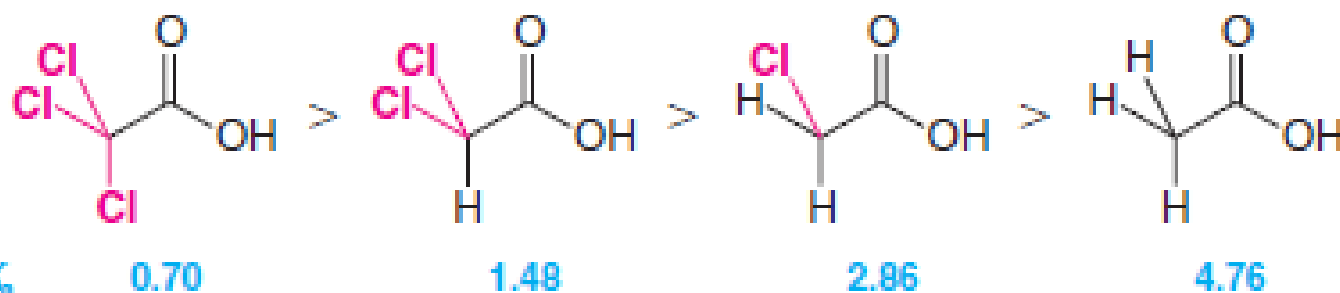
3. Propriedades Físicas

- Os ácidos reagem rapidamente com bases como hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio, formando sais de ácidos carboxílicos:

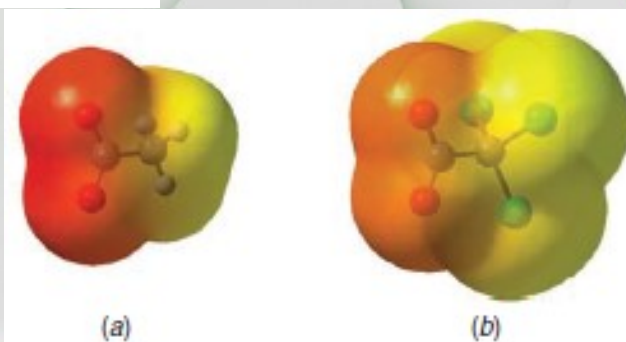


3. Propriedades Físicas

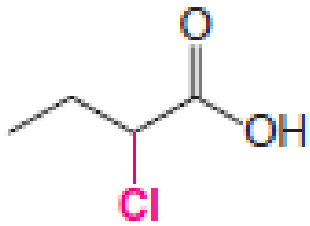
- Um ácido carboxílico será mais forte quanto mais estável for a sua base conjugada;
- A estabilidade vai depender da natureza do grupo ligado ao carboxilato;
- Portanto, **grupos retiradores de elétrons** vão **aumentar a estabilidade da base conjugada**, e o ácido será mais forte;



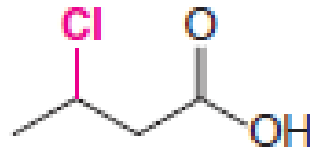
- Mapa de potencial eletrostático para os ânions carboxilato (a) ácido acético e (b) ácido tricloroacético. Existe uma grande deslocalização de carga negativa no tricloroacetato em relação ao acetato devido ao efeito indutivo retirador de elétrons dos três átomos de cloro do tricloroacetato.



3. Propriedades Físicas



2-Chlorobutanoic acid
($pK_a = 2.85$)



3-Chlorobutanoic acid
($pK_a = 4.05$)

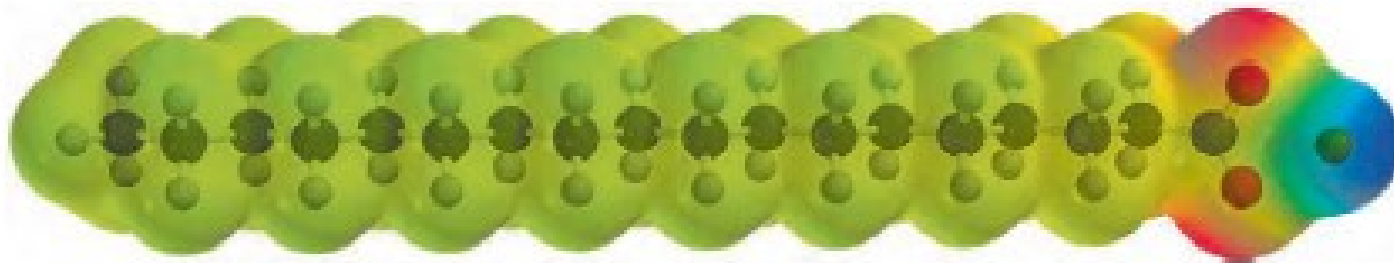


4-Chlorobutanoic acid
($pK_a = 4.50$)

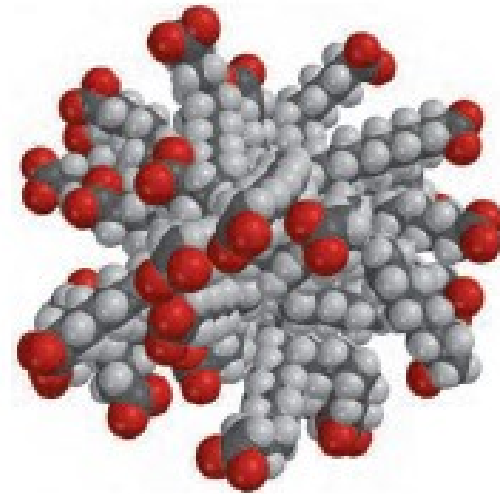


lipophilic (hydrophobic)

hydrophilic



Sodium stearate [$CH_3(CH_2)_{16}CO_2Na$]



Micela
(Esterato de sódio)



Sodium lauryl sulfate
(sodium dodecyl sulfate)

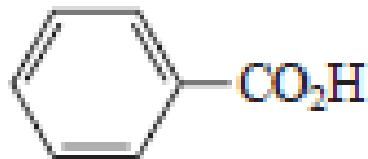
3. Propriedades Físicas

TABLE 19.3

Acidity of Some Substituted Benzoic Acids*

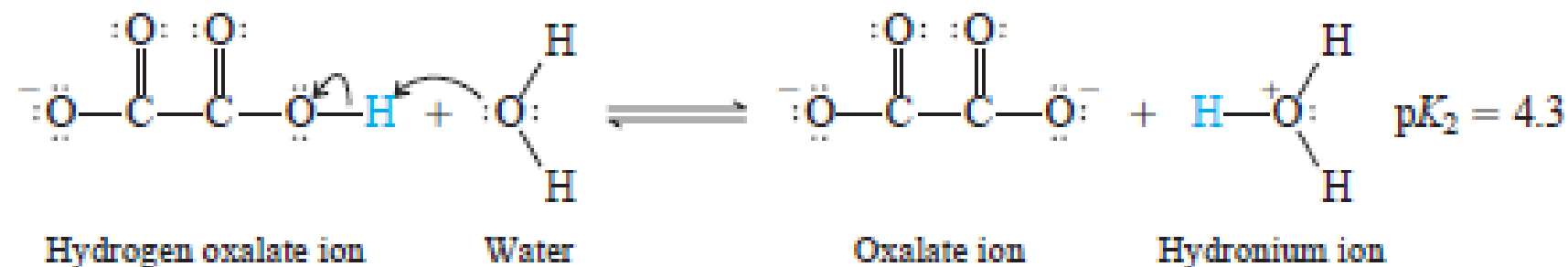
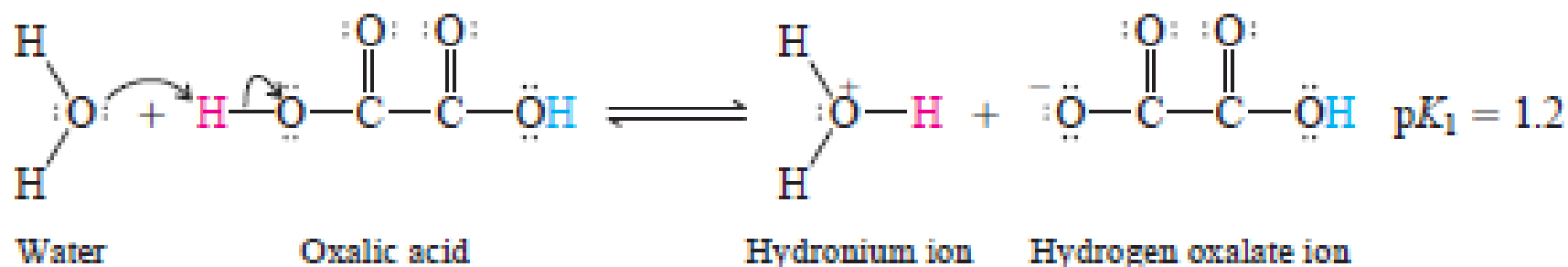
Substituent in $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	$\text{p}K_a$ for different positions of substituent X		
	Ortho	Meta	Para
H	4.2	4.2	4.2
CH_3	3.9	4.3	4.4
F	3.3	3.9	4.1
Cl	2.9	3.8	4.0
Br	2.8	3.8	4.0
I	2.9	3.9	4.0
CH_3O	4.1	4.1	4.5
O_2N	2.2	3.5	3.4

*In water at 25°C.



Benzoic acid
 $\text{p}K_a = 4.2$

3. Propriedades Físicas



Oxalic acid
 $pK_1 = 1.2$



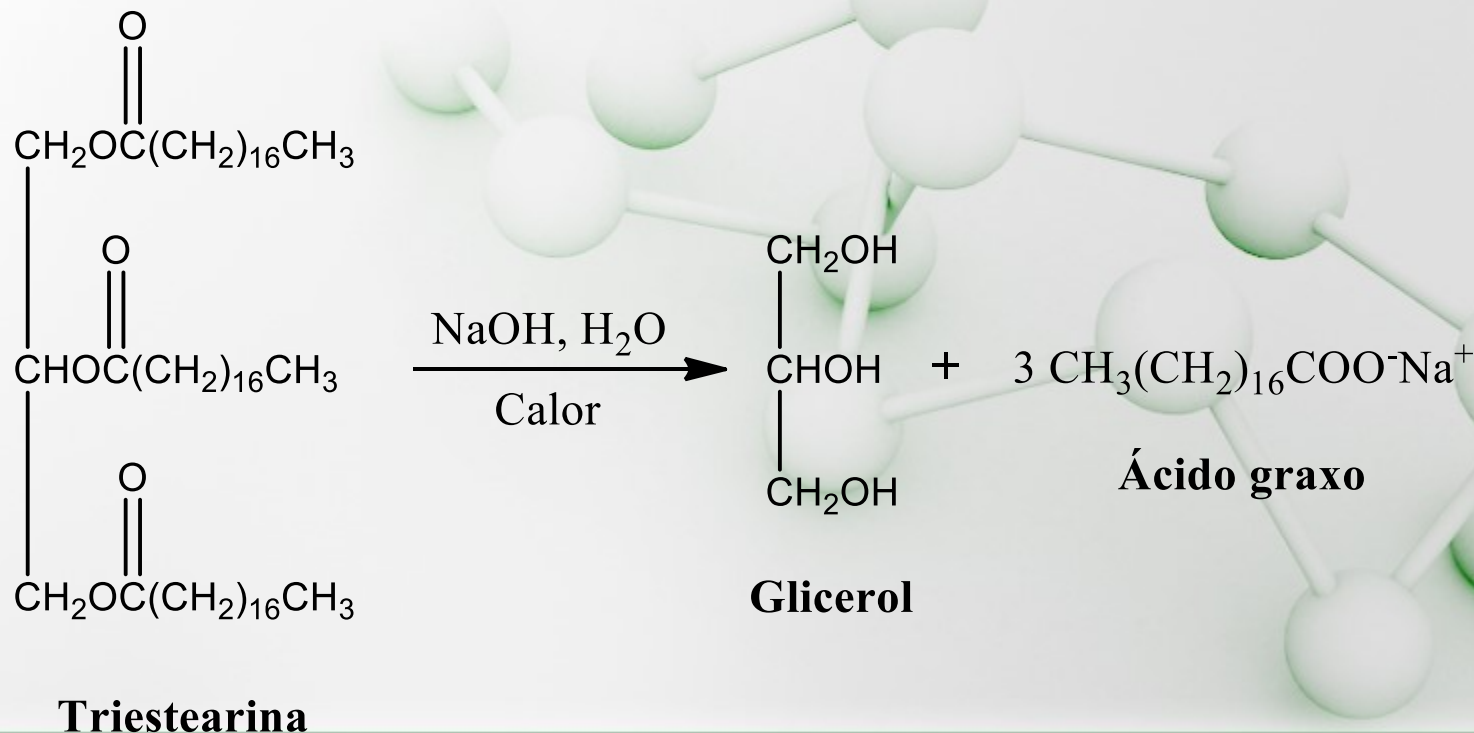
Malonic acid
 $pK_1 = 2.8$



Heptanedioic acid
 $pK_1 = 4.3$

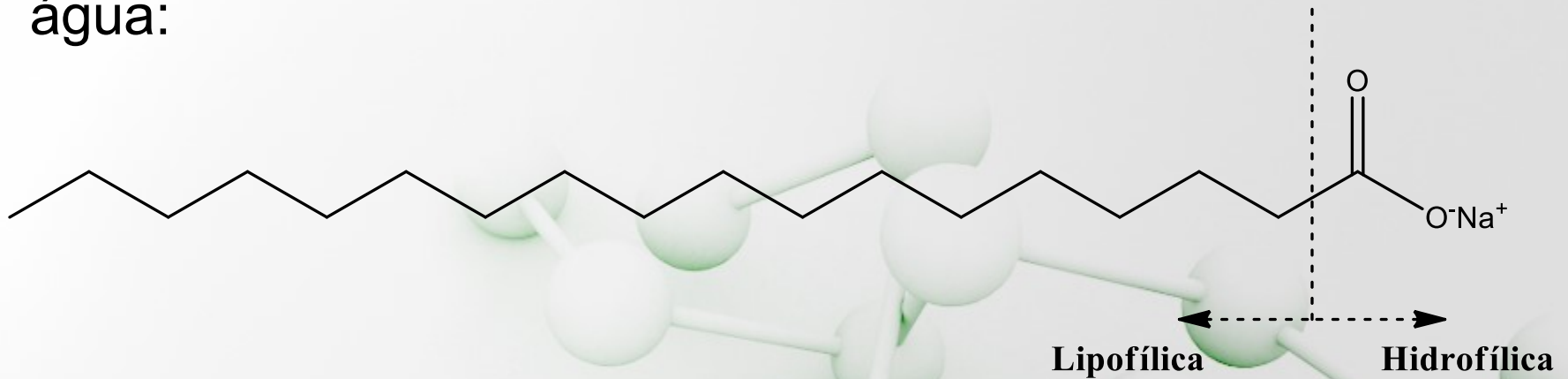
4.2. Reações de ésteres

- Os ésteres sofrem hidrólise. Quando esta é feita em meio básico, os produtos obtidos são sais de ácidos carboxílicos e alcoóis;
- Esta reação também é conhecida como reação de saponificação (hidrólise de éster graxo);



4.2. Reações de ésteres

- Os sais de ácidos graxos têm cadeia longa lipofílica e o grupo carboxilato, devido à polaridade é hidrofílico. Por isso, esses sais são capazes de se solubilizar tanto em óleos quanto em água:



- Quando o sal de ácido carboxílico é colocado em contato com a água, forma-se uma dispersão coloidal constituída por agregados chamados de micelas.

