

# Química Orgânica Ambiental

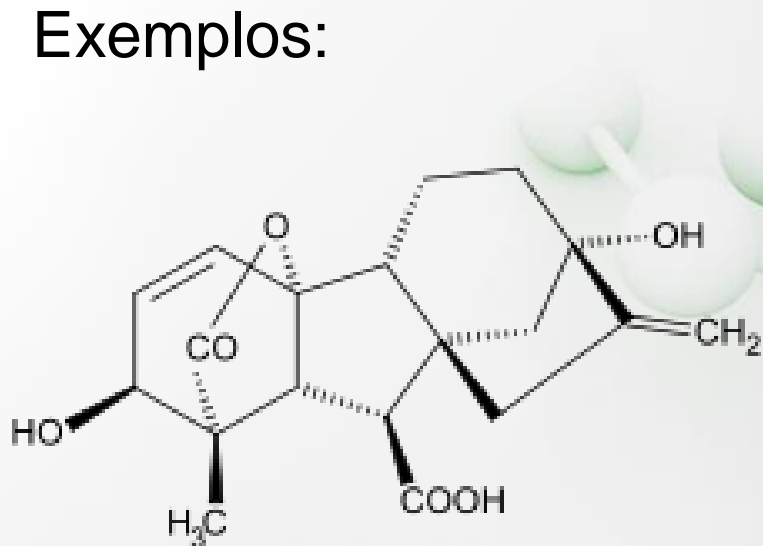
## Aula 15

---

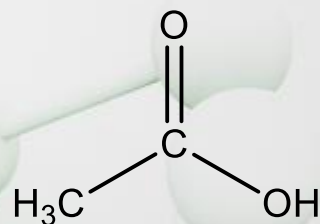
### Estudo dos ácidos carboxílicos e derivados

# 1. Introdução

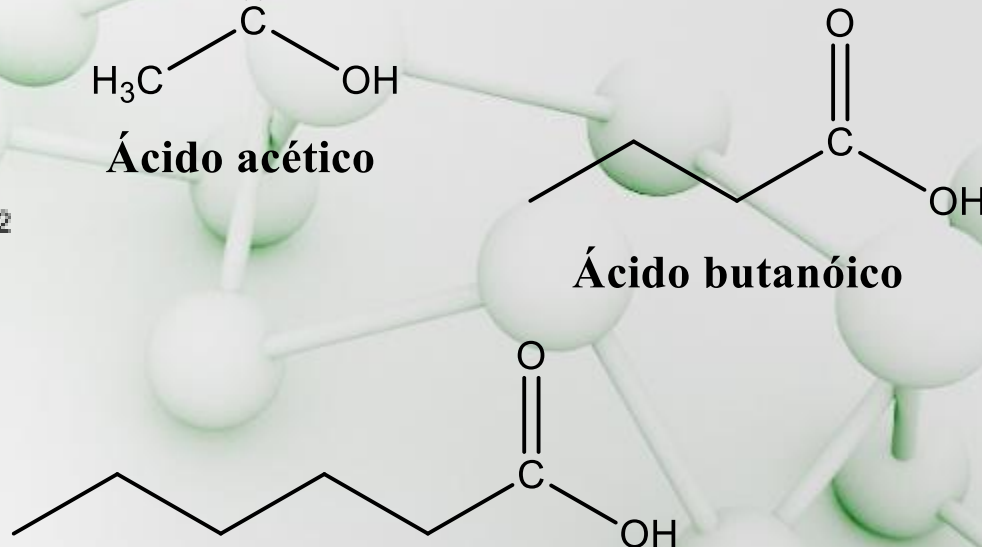
- Os ácidos carboxílicos são estruturalmente caracterizados pela presença do grupo funcional  $\text{-COOH}$ ;
- Estes compostos são largamente encontrados na natureza e os produtos sintéticos também são amplamente utilizados;
- Exemplos:



**Ácido Giberélico**  
(Hormônio – crescimento  
de plantas)



**Ácido acético**

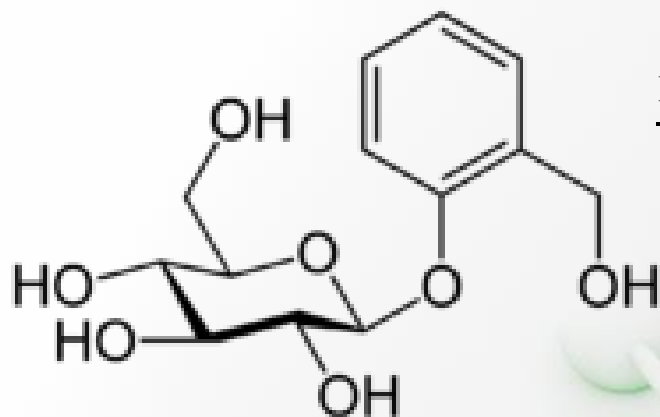


**Ácido butanóico**

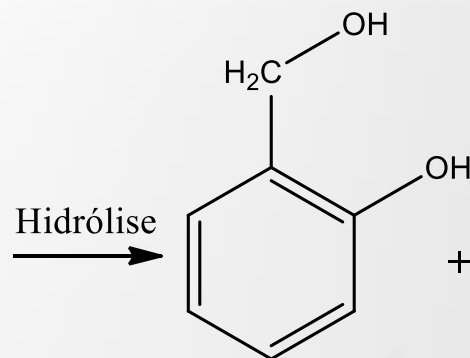


**Ácido hexanóico**

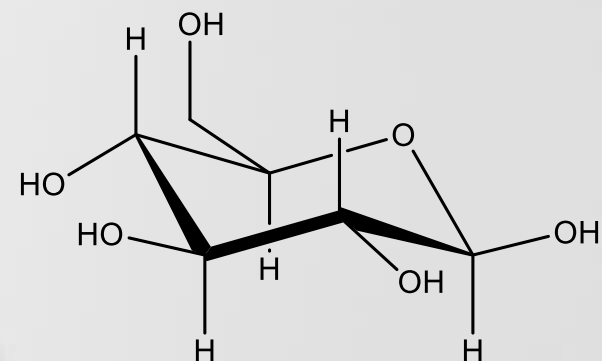
# 1. Introdução



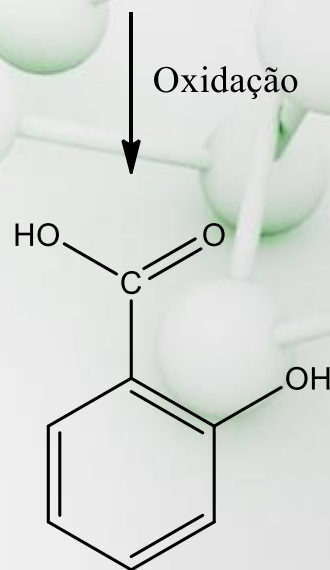
**Salicilina é um  $\beta$ -glicosil alcoólico que contém D-glicose (anti-inflamatório que é produzido da casca do salgueiro)**



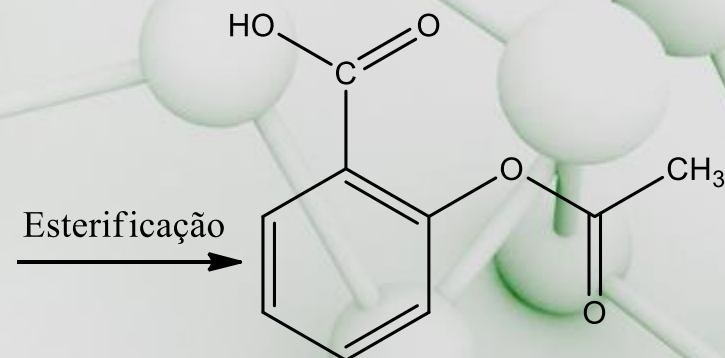
**Álcool salicílico**



**$\beta$ -D-Glicose**



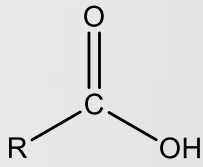
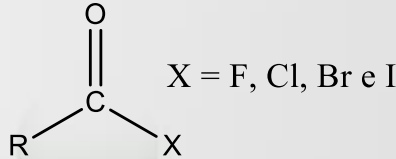
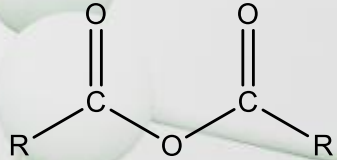
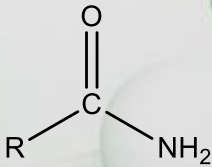
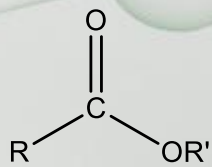
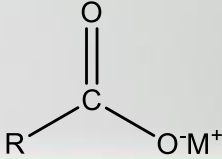
**Ácido salicílico**



**Ácido acetil salicílico**

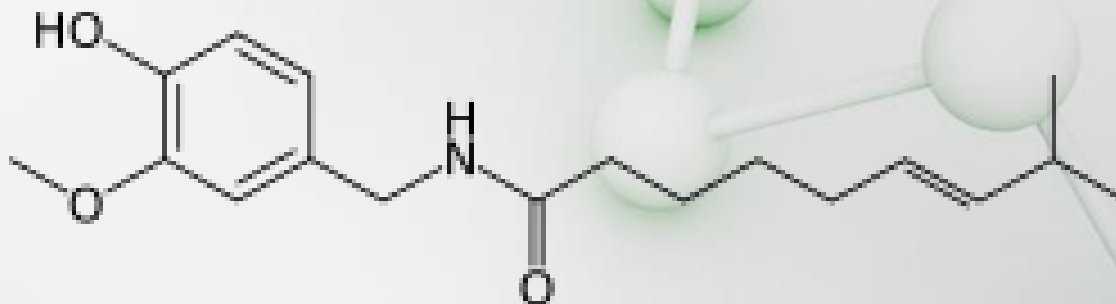
# 1. Introdução

- 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
	Ácido carboxílico
	Haleto de acila
	Anidrido de ácido carboxílico
	Amida
	Éster
	Sal de ácido carboxílico

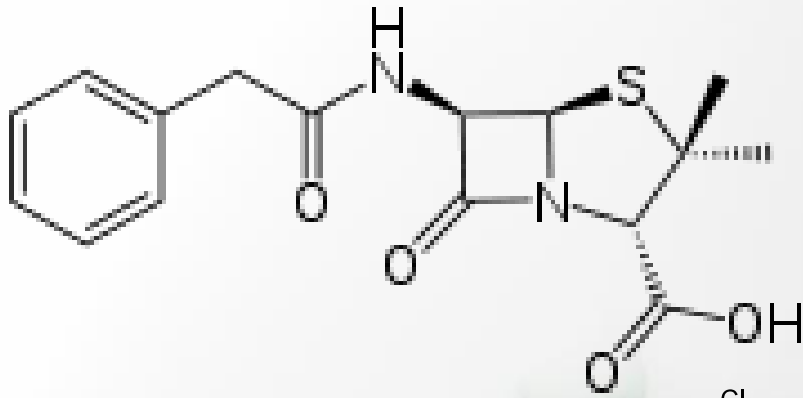
# 1. Introdução

- 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);



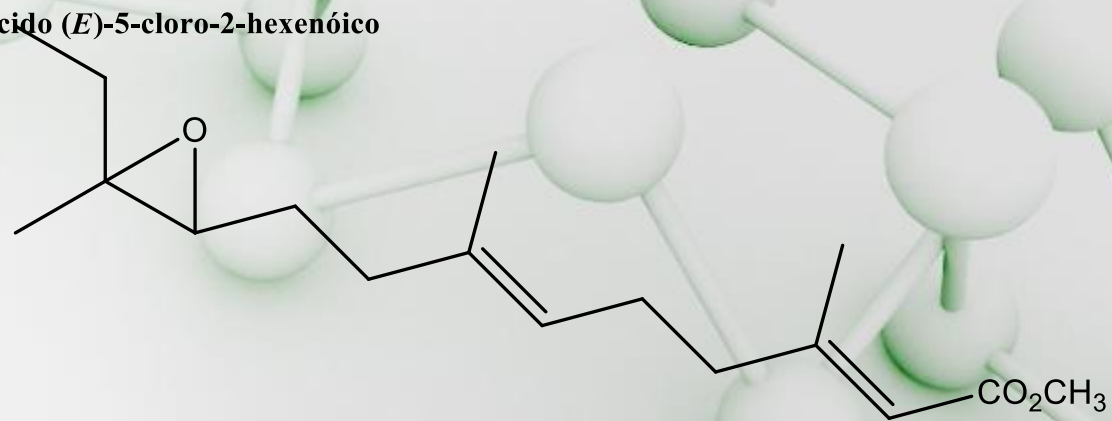
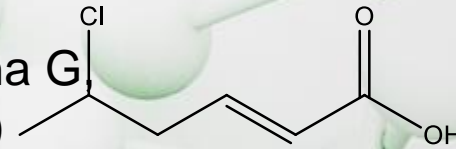
**Capsaicina** (pimentas chili)

# 1. Introdução



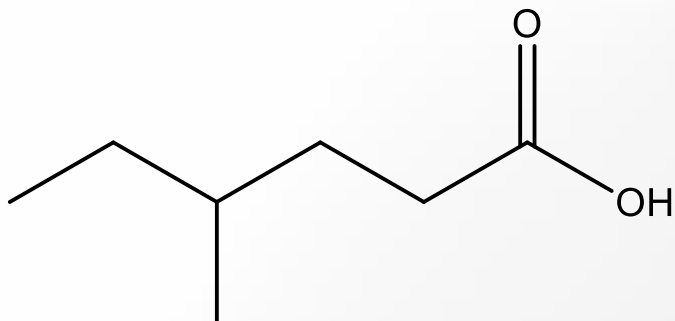
A **Benzilpenicilina** (Penicilina G)  
atividade antibacteriana)

Ácido (*E*)-5-cloro-2-hexenóico

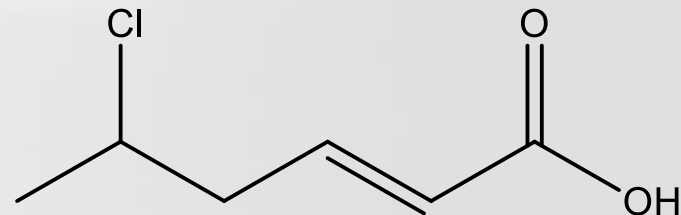


**Hormônio Jovenil**

## 2. Nomenclatura



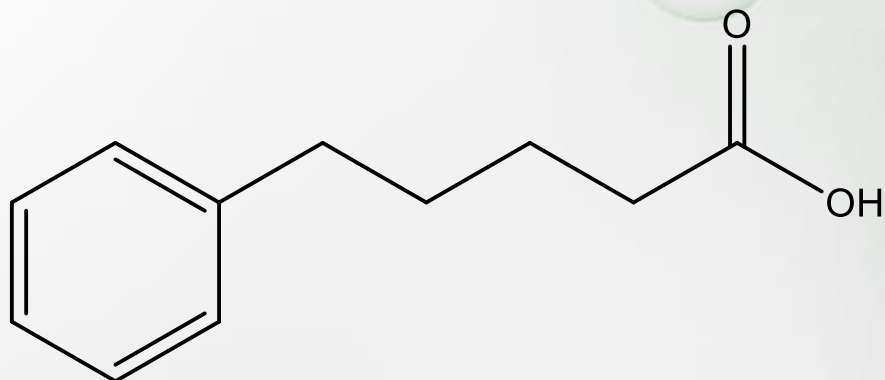
**Ácido 4-metilhexanóico**



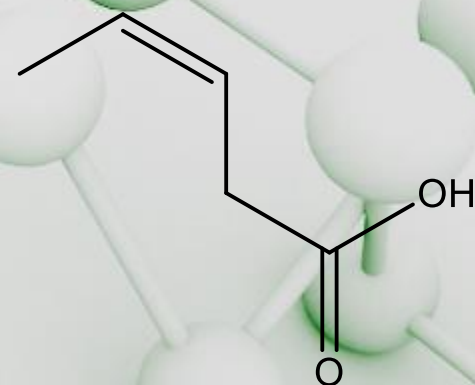
**Ácido (*E*)-5-cloro-2-hexenóico**



**4-bromobutanoato de sódio**



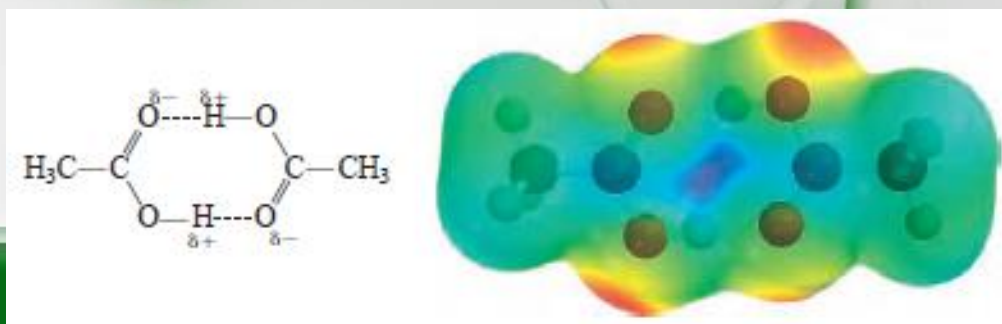
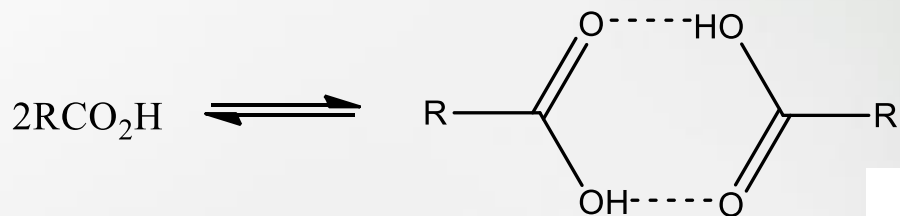
**Ácido 5-fenilpentanóico**



**Ácido (*Z*)-3-pentenóico**

### 3. Propriedades Físicas

- Os ácidos carboxílicos são capazes de formar ligações de hidrogênio intramoleculares e intermoleculares com solvente polares;
- Os ácidos carboxílicos sólidos e líquidos se encontram na forma dimérica, devido a possibilidade de formação de duas ligações de hidrogênio intermoleculares;
- Devido a este fator, os ácidos carboxílicos são mais solúveis em água, apresentam ponto de ebulição superior, comparativamente aos alcoóis de massa molar semelhante;





### 3. Propriedades Físicas

**TABLE 19.2** Effect of Substituents on Acidity of Carboxylic Acids\*

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

\*In water at 25°C.

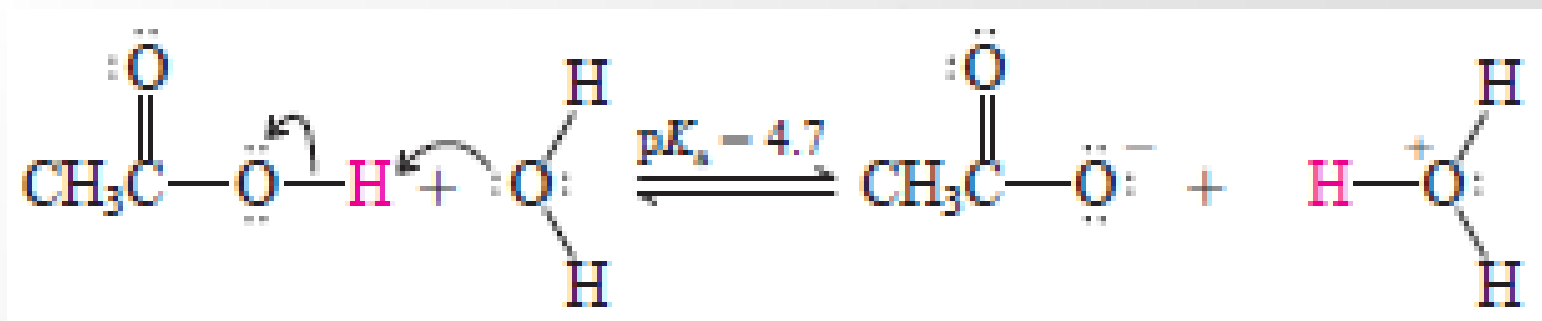
### 3. Propriedades Físicas

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

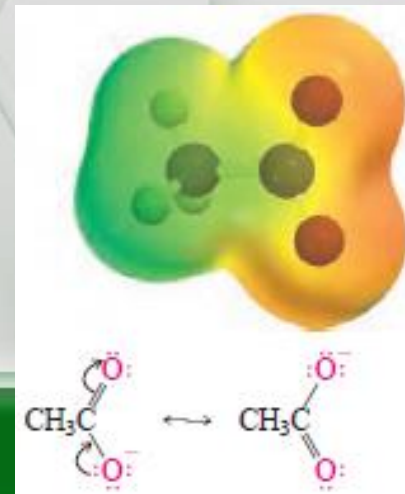
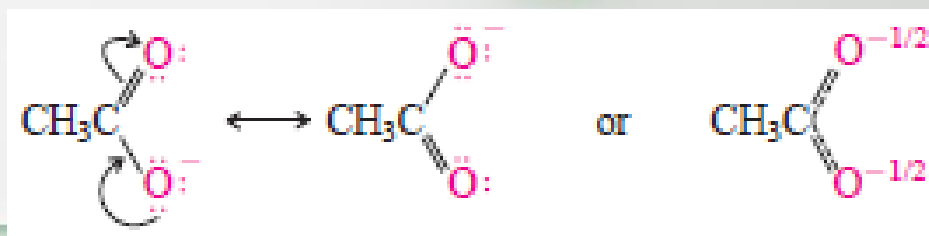
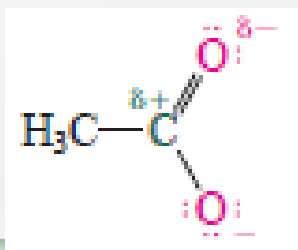
Compound	$pK_a$	Compound	$pK_a$
<b>Alkanoic acids</b>		<b>Dioic acids</b>	
HCOOH	3.55	HOCCOOH	1.27, 4.19
CH <sub>3</sub> COOH	4.76	HOOCCH <sub>2</sub> COOH	2.83, 5.69
ClCH <sub>2</sub> COOH	2.82	HOOCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.20, 5.61
Cl <sub>2</sub> CHCOOH	1.26	HOOC(CH <sub>2</sub> ) <sub>4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

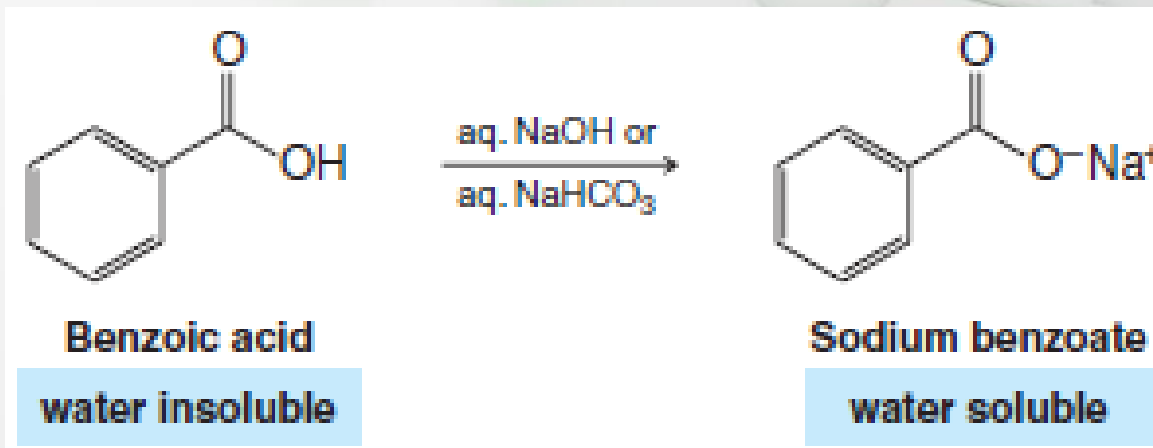
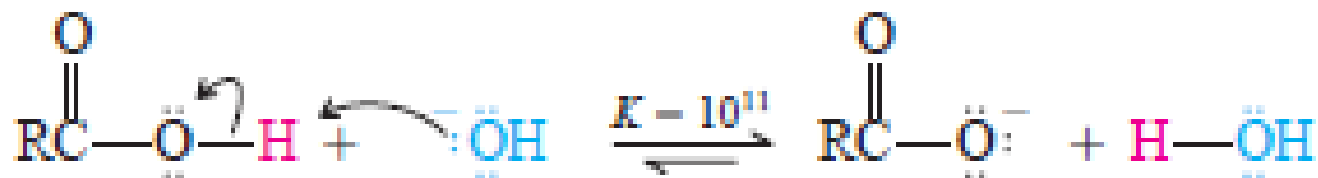


- Os valores da constante de acidez  $K_a$  dos ácidos carboxílicos estão na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ ;



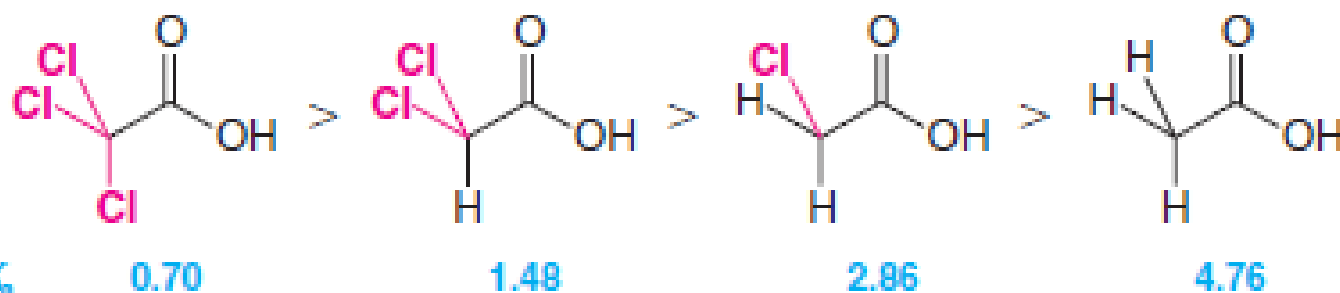
### 3. Propriedades Físicas

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

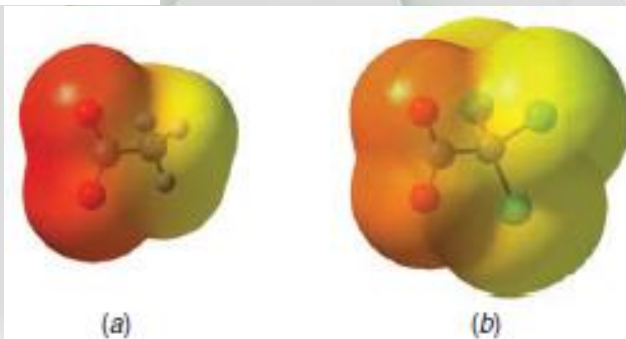


### 3. Propriedades Físicas

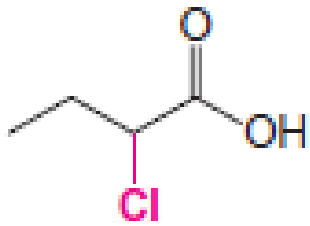
- Um ácido carboxílico será mais forte quanto mais estável for a sua base conjugada;
- A estabilidade vai depender da natureza do grupo ligado ao carboxilato;
- Portanto, **grupos retiradores de elétrons** vão **aumentar a estabilidade da base conjugada**, e o ácido será mais forte;



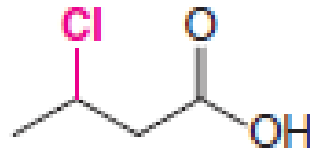
- Mapa de potencial eletrostático para os ânions carboxilato (a) ácido acético e (b) ácido tricloroacético. Existe uma grande deslocalização de carga negativa no tricloroacetato em relação ao acetato devido ao efeito indutivo retirador de elétrons dos três átomos de cloro do tricloroacetato.



# 3. Propriedades Físicas



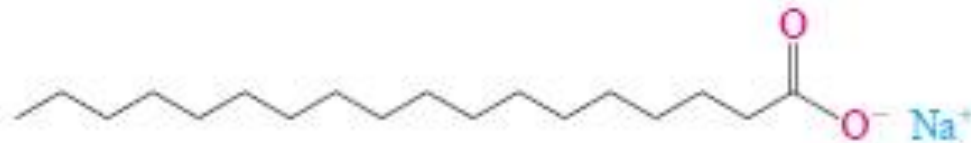
2-Chlorobutanoic acid  
( $pK_a = 2.85$ )



3-Chlorobutanoic acid  
( $pK_a = 4.05$ )

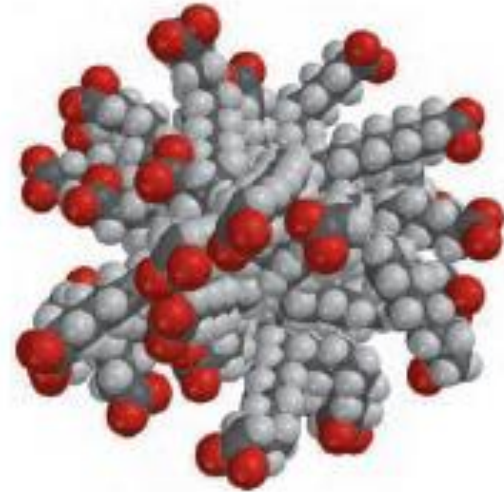


4-Chlorobutanoic acid  
( $pK_a = 4.50$ )



lipophilic (hydrophobic)

hydrophilic



Micela  
(Esterato de sódio)



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



Sodium lauryl sulfate  
(sodium dodecyl sulfate)

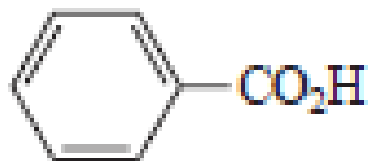
### 3. Propriedades Físicas

**TABLE 19.3**

Acidity of Some Substituted Benzoic Acids\*

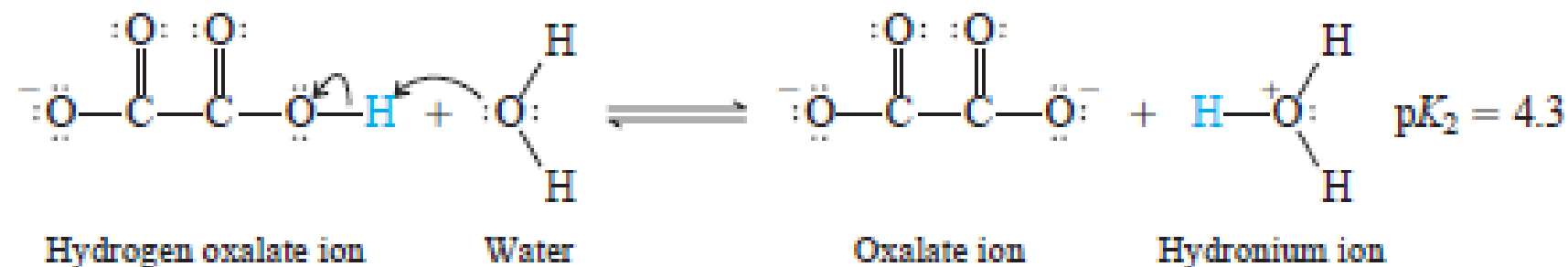
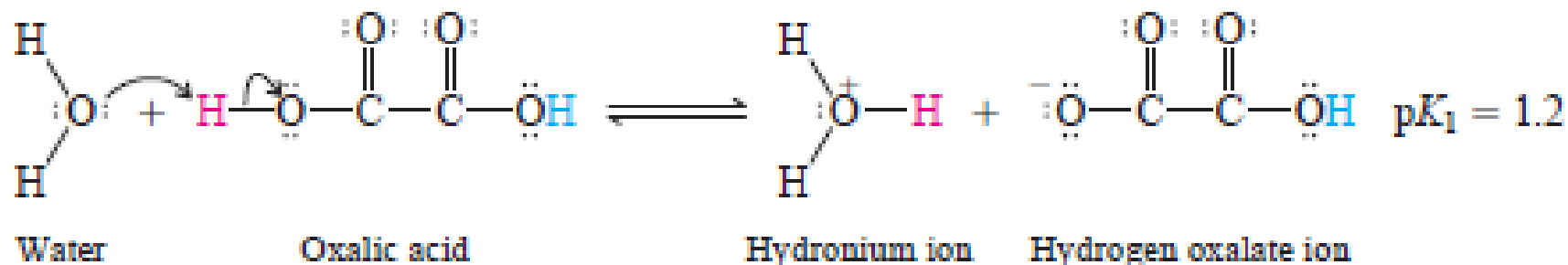
Substituent in $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$	$\text{p}K_a$ for different positions of substituent X		
	Ortho	Meta	Para
H	4.2	4.2	4.2
$\text{CH}_3$	3.9	4.3	4.4
F	3.3	3.9	4.1
Cl	2.9	3.8	4.0
Br	2.8	3.8	4.0
I	2.9	3.9	4.0
$\text{CH}_3\text{O}$	4.1	4.1	4.5
$\text{O}_2\text{N}$	2.2	3.5	3.4

\*In water at 25°C.



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

### 3. Propriedades Físicas



Oxalic acid  
 $pK_1 = 1.2$



Malonic acid  
 $pK_1 = 2.8$

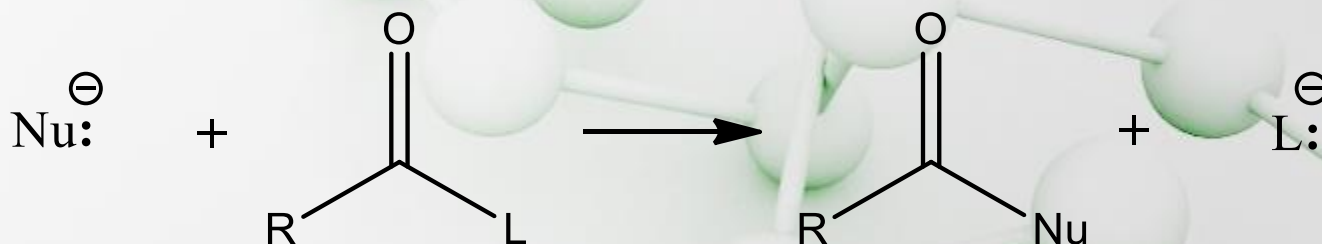


Heptanedioic acid  
 $pK_1 = 4.3$



## 4. Reações

- Uma das reações mais importantes dos ácidos carboxílicos e seus derivados é a reação de substituição nucleofílica no carbono acílico;
- Nestas reações o nucleófilo pode ser carregado ou não;
- O grupo ligado ao carbono acílico pode ser alquila, arila ou hidrogênio;



- Em geral o produto formado é menos reativo do que o reagente utilizado e, esta estratégia é utilizada na síntese de derivados de ácidos carboxílicos;

## 4. Reações

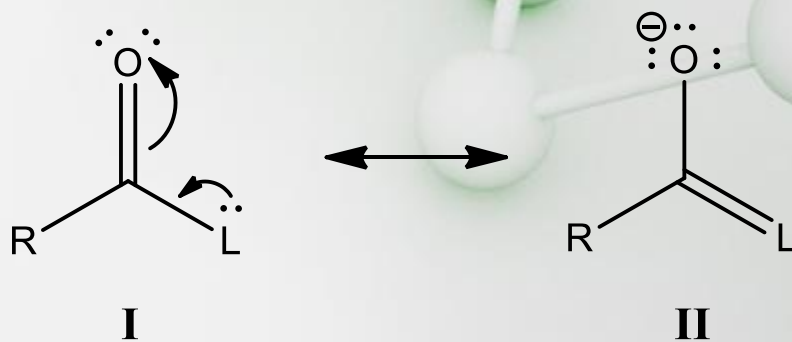
- A ordem de reatividade dos ácidos carboxílicos é apresentada a seguir:



- A ordem de reatividade pode ser explicada, basicamente, por dois fatores:
  - Basicidade** dos grupos abandonadores: quanto menor for a basicidade, mais reativo será o composto;
  - Efeito de ressonância**: em todos os derivados de ácidos carboxílicos o grupo abandonador ( $L$ ) possui pelo menos um par de elétrons não ligantes;

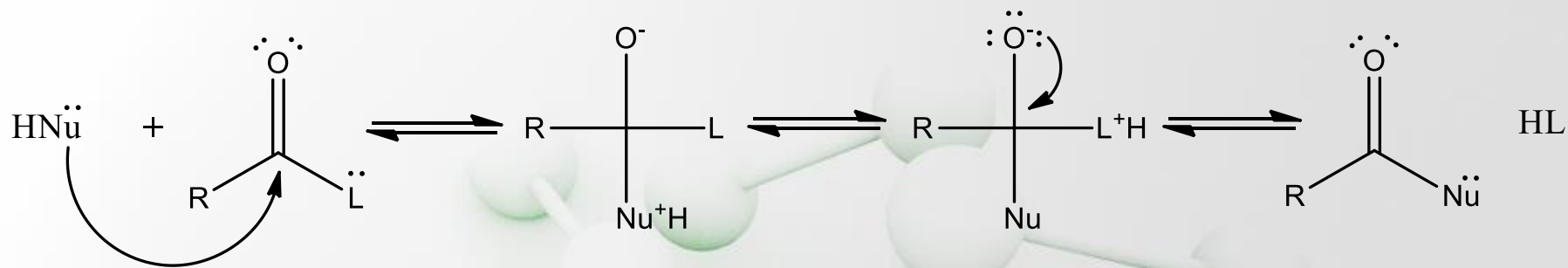
## 4. Reações

- Quanto maior for a contribuição da **estrutura II** para o híbrido de ressonância, mais forte será a ligação **C-L** e, conseqüentemente, **menos reativo será o composto**;
- No caso de **S** e **Cl**, a contribuição é menor, pois exige a **interpenetração de orbitais** do nível **2p** do **C** com o orbital **3p** do **Cl** ou **S**;
- Isto explica a **maior reatividade** dos cloretos de ácido e dos ésteres tiólicos em relação aos ésteres e amidas;



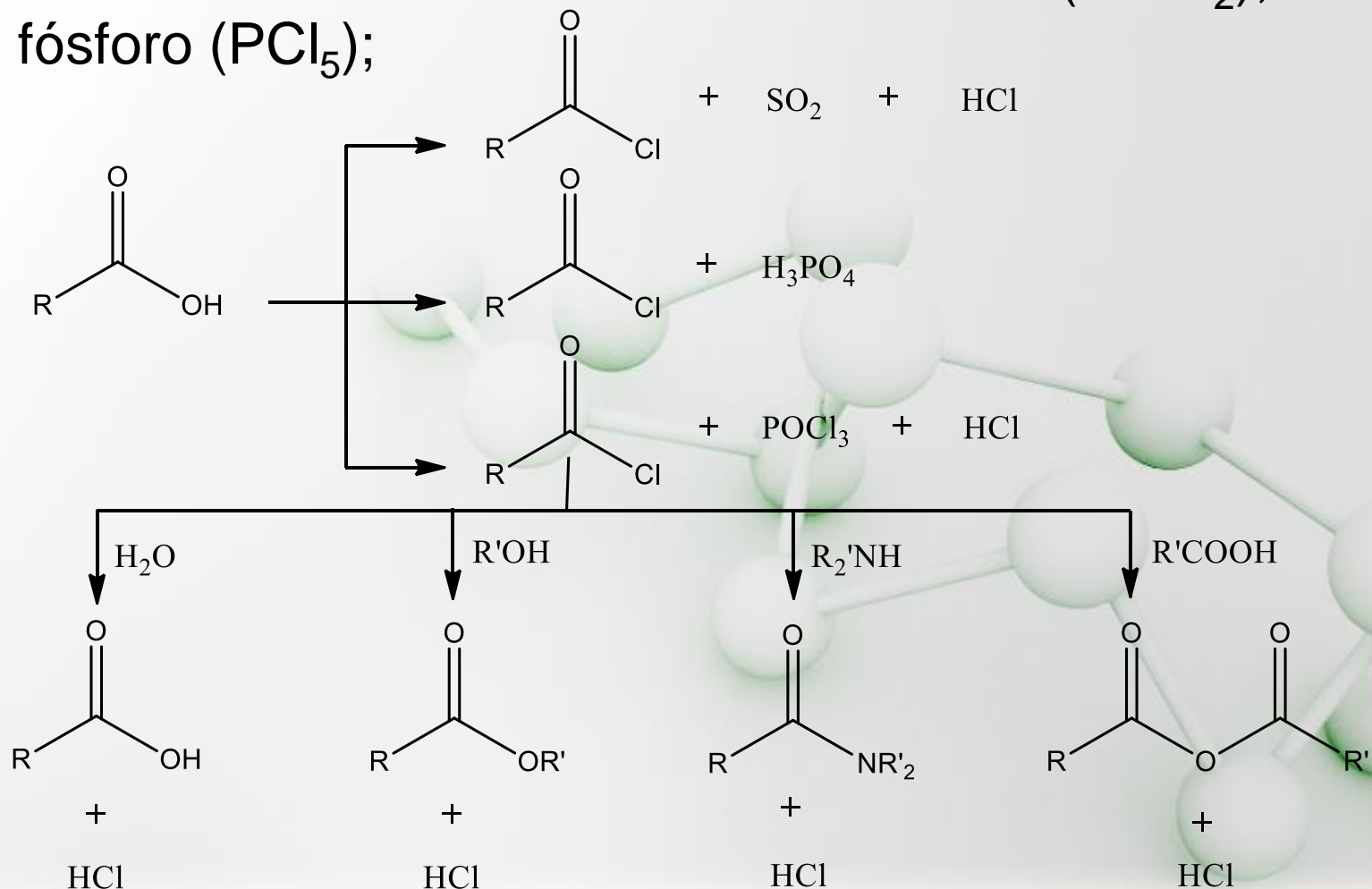
## 4. Reações

- O mecanismo geral de uma reação de substituição nucleofílica em carbono acílico pode ser representado da seguinte forma:



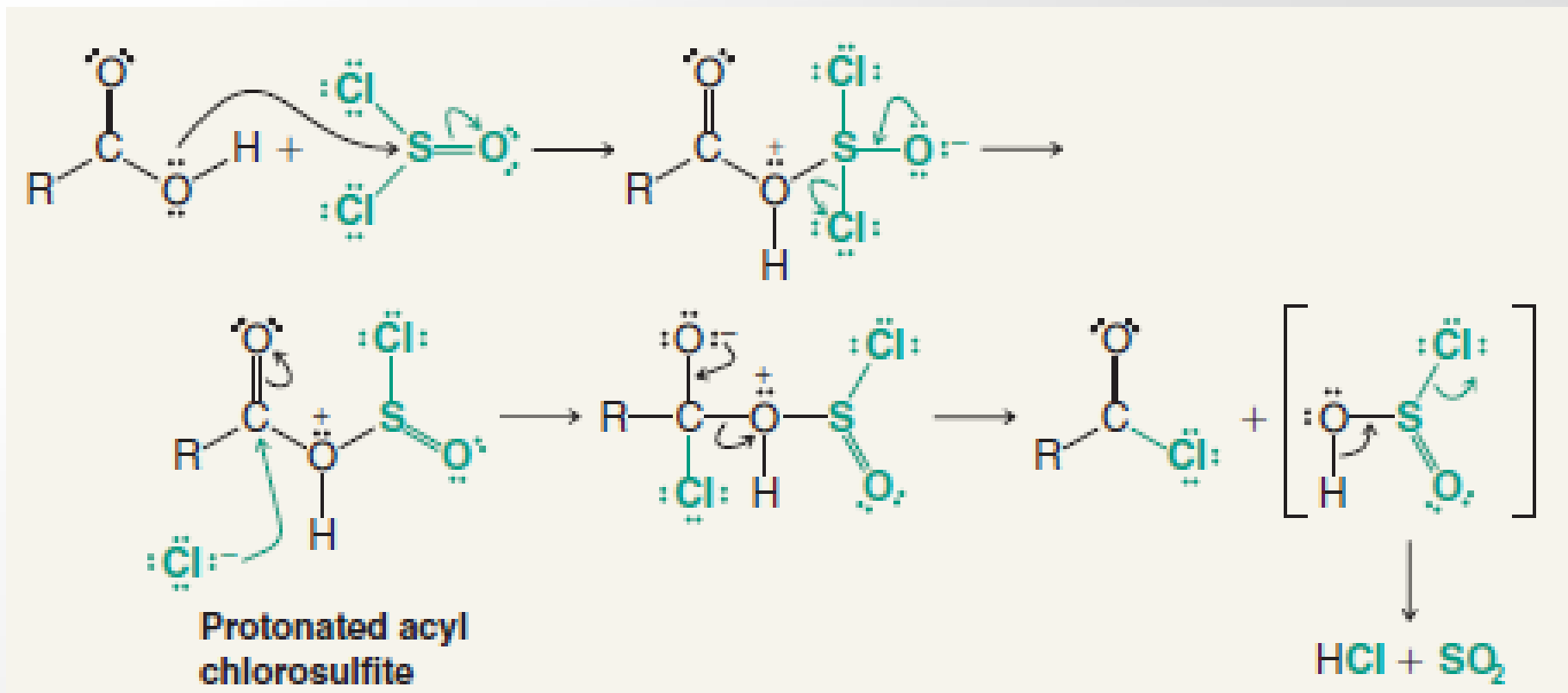
## 4.1. Reações de cloretos de ácidos

- Os cloretos de acila são preparados pelo tratamento de ácidos carboxílicos com cloreto de tionila ( $\text{SOCl}_2$ ), tricloreto de fósforo ( $\text{PCl}_5$ );



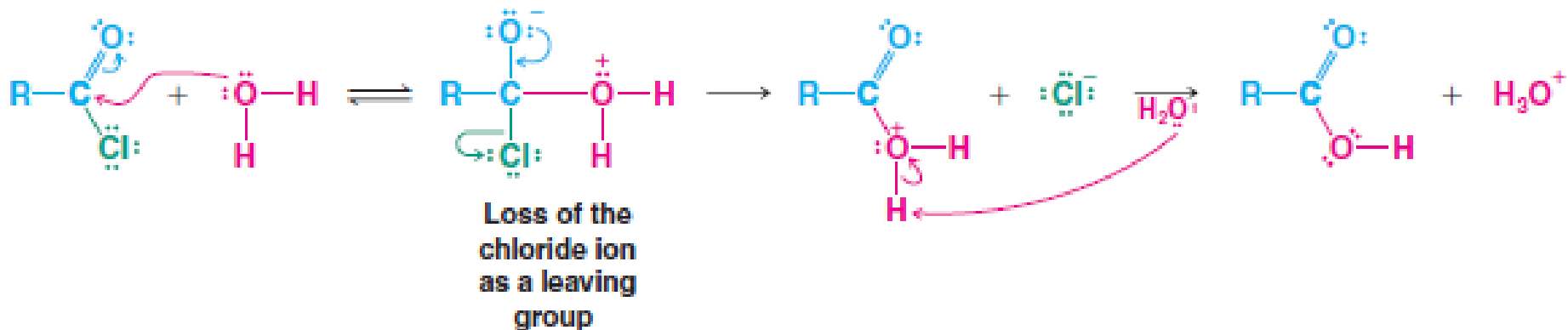
## 4.1. Reações de cloretos de ácidos

- Síntese do cloreto de acila usando cloreto de tionila:

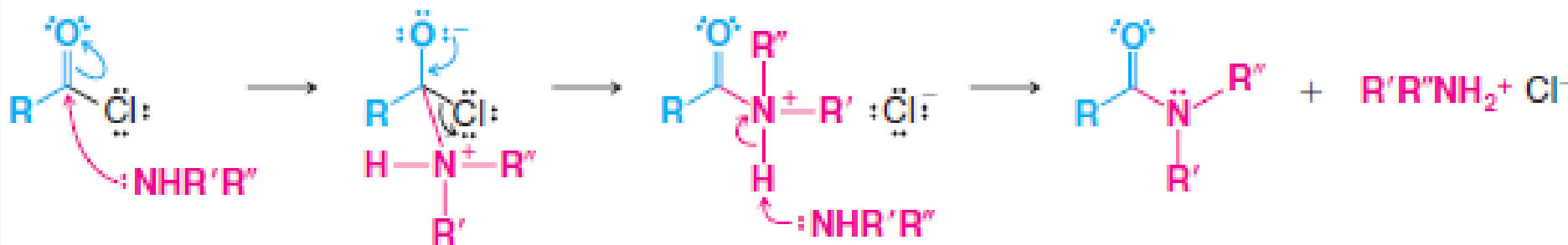


## 4.1. Reações de cloretos de ácidos

- 1) Síntese de ácido carboxílico a partir de cloreto de acila:

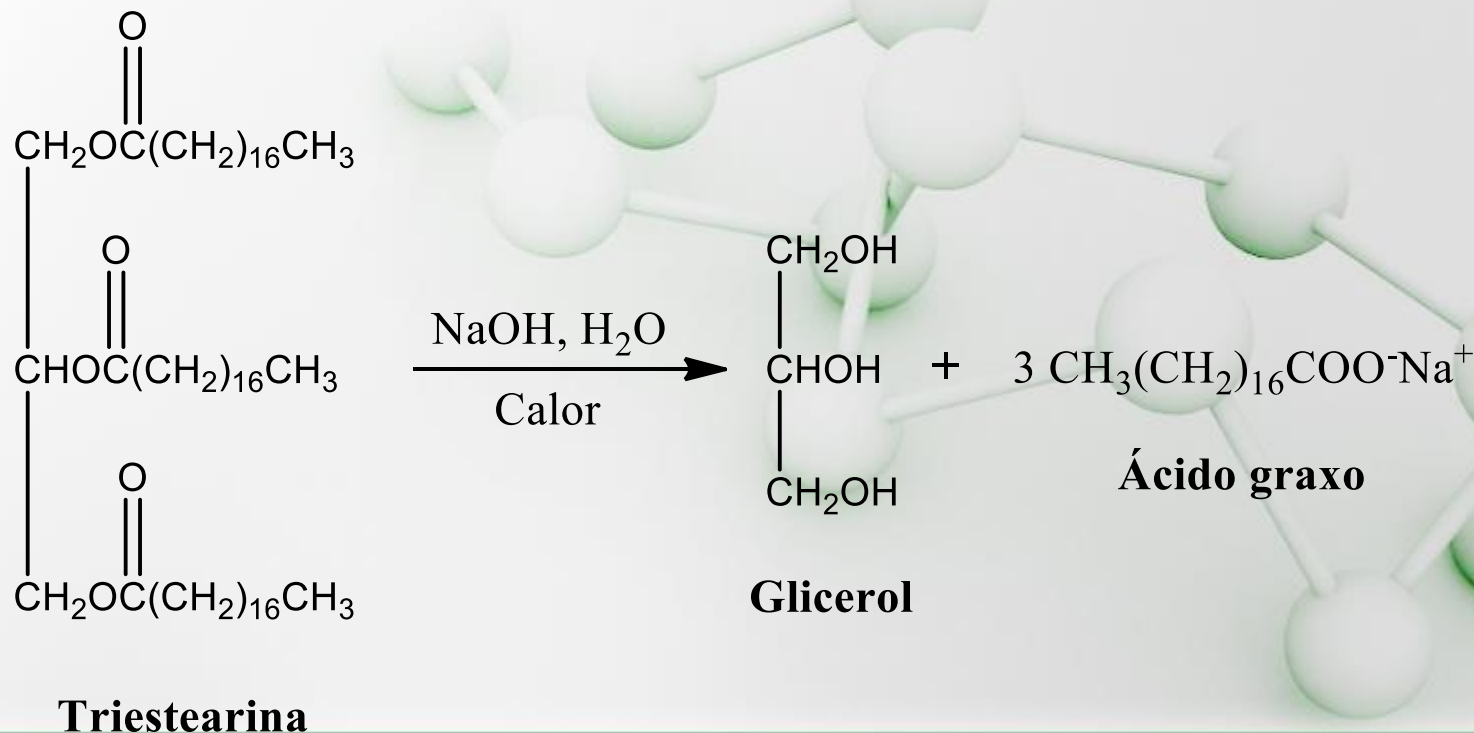


- 2) Síntese de amida a partir de cloreto de acila:



## 4.2. Reações de ésteres

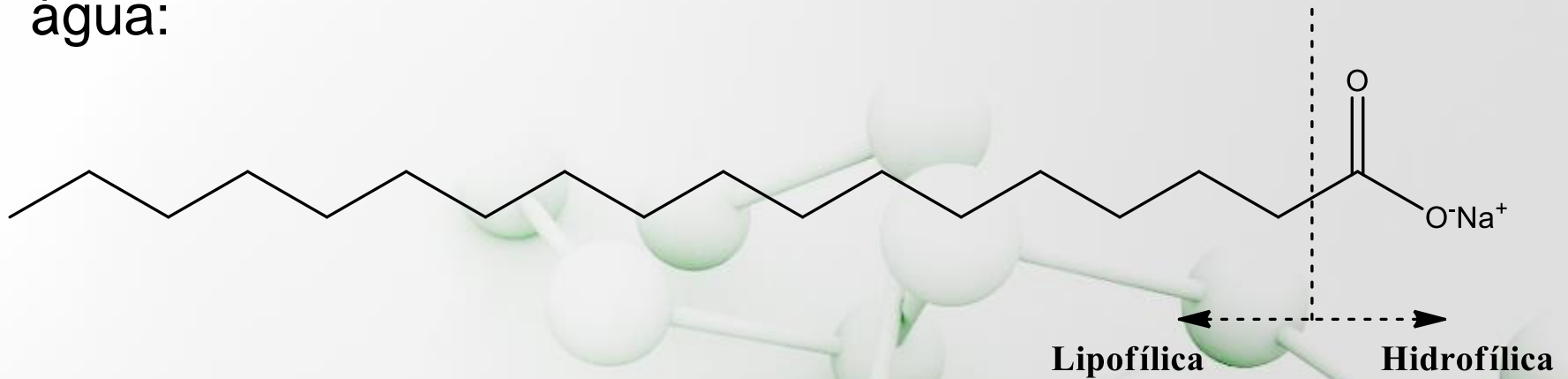
- Os ésteres sofrem hidrólise. Quando esta é feita em meio básico, os produtos obtidos são sais de ácidos carboxílicos e alcoóis;
- Esta reação também é conhecida como reação de saponificação (hidrólise de éster graxo);





## 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.

