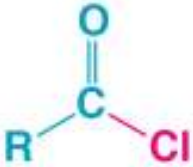
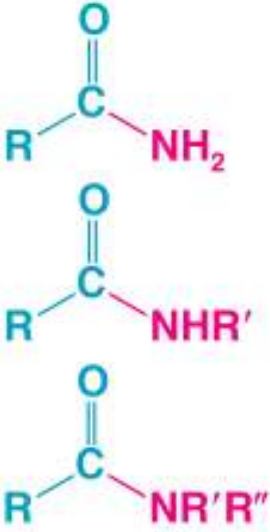


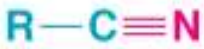


Ácidos Carboxílicos e Seus Derivados

Aula 16

◆ Introdução

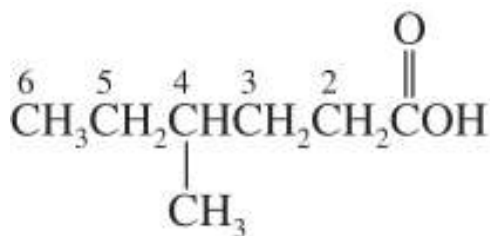
→ O grupo carboxila (-CO₂H) é o grupo característico de uma família de compostos chamada de compostos acilas ou derivados de ácidos carboxílicos

Structure	Name	Structure	Name
	Acyl (or acid) chloride		Amide
	Acid anhydride		
	Ester		
	Nitrile		

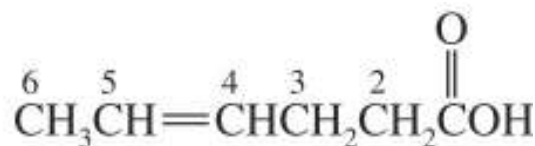
◆ Nomenclatura e Propriedades Físicas

→ Na nomenclatura IUPAC, o nome de um ácido carboxílico é obtido trocando o -e do alcano parental correspondente para ácido -oico

☞ Ao carbono carboxila é atribuída a posição 1 e precisa ser explicitamente numerada



4-Methylhexanoic acid



4-Hexenoic acid
(or hex-4-enoic acid)

→ Os nomes comuns de muitos ácidos carboxílicos permanecem em uso

☞ Ácido metanóico (ou ácido fórmico) e etanóico (ou ácido acético) são usualmente referidos como ácido fórmico e acético

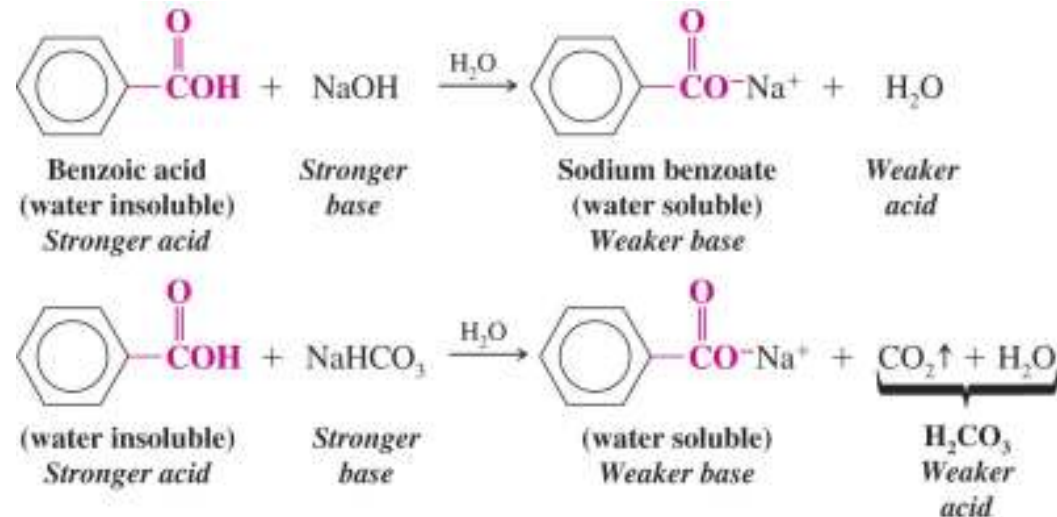
→ Ácidos carboxílicos podem formar ligações hidrogênicas fortes entre si e com a água

☞ Ácidos carboxílicos com até 4 carbonos são miscíveis em água em todas as proporções

● Acidez de Ácidos Carboxílicos

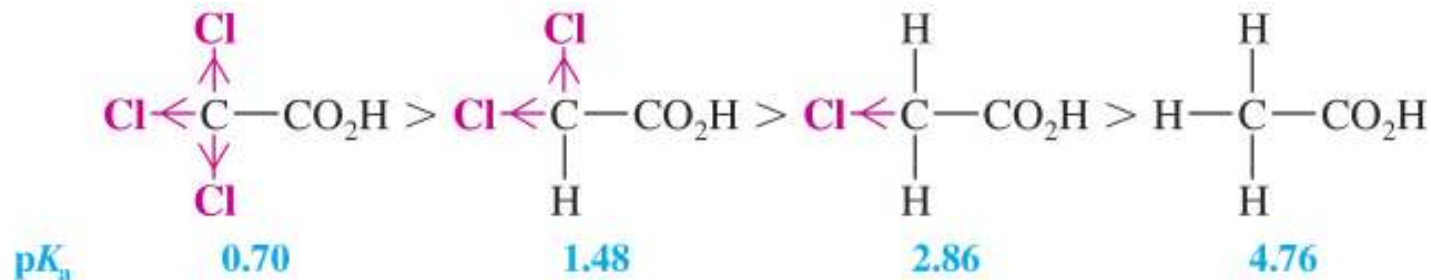
→ O próton carboxila da maioria dos ácidos carboxílicos tem um $pK_a = 4 - 5$

- ☞ Ácidos carboxílicos são prontamente desprotonados pelo hidróxido de sódio ou bicarbonato de sódio para formar sais carboxilatos
- ☞ Sais carboxilatos são mais solúveis do que o correspondente ácido carboxílico



→ Grupos elétrons-retiradores próximos ao grupo carboxila aumentam a acidez dos ácidos carboxílicos

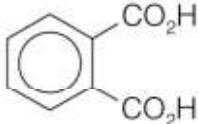
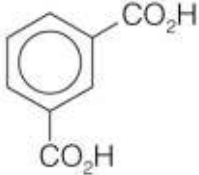
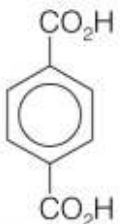
- ☞ Eles estabilizam o ânion carboxilato por deslocalização indutiva da carga



● Ácidos Dicarboxílicos

→ Ácidos dicarboxílicos são nomeados como ácidos decanodióicos através do sistema IUPAC

👉 Nomes comuns são frequentemente usados para ácidos dicarboxílicos simples

Structure	Common Name	mp (°C)	pK _a (at 25°C)	
			pK ₁	pK ₂
HO ₂ C—CO ₂ H	Oxalic acid	189 dec	1.2	4.2
HO ₂ CCH ₂ CO ₂ H	Malonic acid	136	2.9	5.7
HO ₂ C(CH ₂) ₂ CO ₂ H	Succinic acid	187	4.2	5.6
HO ₂ C(CH ₂) ₃ CO ₂ H	Glutaric acid	98	4.3	5.4
HO ₂ C(CH ₂) ₄ CO ₂ H	Adipic acid	153	4.4	5.6
<i>cis</i> -HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	Maleic acid	131	1.9	6.1
<i>trans</i> -HO ₂ C—CH=CH—CO ₂ H	Fumaric acid	287	3.0	4.4
	Phthalic acid	206–208 dec	2.9	5.4
	Isophthalic acid	345–348	3.5	4.6
	Terephthalic acid	Sublimes	3.5	4.8

● Ésteres

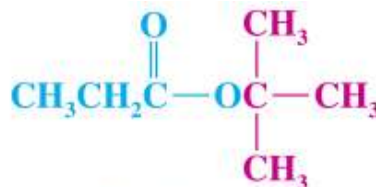
→ Os nomes dos ésteres são derivados dos nomes dos correspondentes ácido carboxílico e do álcool dos quais o éster seria feito

- ☞ A porção ácido carboxílico é nomeada primeiro com o final -ato ou -oato
- ☞ A porção álcool vem depois e tem o final -ila



Ethyl acetate or ethyl ethanoate

Acetato de etila ou etanoato de etila



tert-Butyl propanoate

Propanoato de *tert*-butila



Vinyl acetate or ethenyl ethanoate

Acetato de vinila ou etanoato de etenila



Methyl *p*-chlorobenzoate

p-clorobenzoato de metila



Diethyl malonate

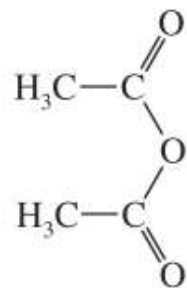
Malonato de dietila

→ Ésteres não podem formar ligação entre si e como consequência pontos de ebulição inferiores aos dos ácidos carboxílicos

- ☞ Ésteres podem formar ligação hidrogênio com a água e têm apreciável solubilidade em água

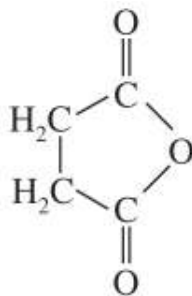
● Anidridos de Ácidos

→ Muitos anidridos são nomeados retirada da palavra *ácido* do nome ácido carboxílico e adicionando a palavra *anidrido*



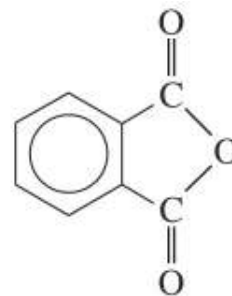
Acetic anhydride
(ethanoic anhydride)
mp -73°C

Anidrido acético



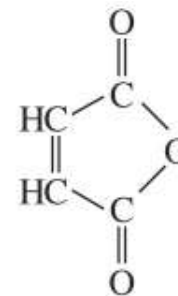
Succinic anhydride
mp 121°C

Anidrido succínico



Phthalic anhydride
mp 131°C

Anidrido ftálico

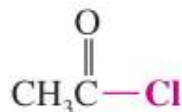


Maleic anhydride
mp 53°C

Anidrido maleico

● Cloreto de Ácidos

→ Cloreto de ácidos são nomeados pela retirada do *-ico* do ácido carboxílico e adicionando *ila*, precedido por cloreto



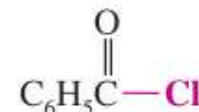
Acetyl chloride
(ethanoyl chloride)
mp -112°C ; bp 51°C

Cloreto de acetila



Propanoyl chloride
mp -94°C ; bp 80°C

Cloreto de propanoíla



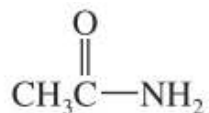
Benzoyl chloride
mp -1°C ; bp 197°C

Cloreto de benzoíla

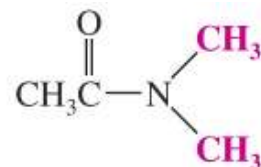
● Amidas

→ Amidas sem substituintes sobre o nitrogênio são nomeadas pela substituição de *ácido -ico* por *amida*

📌 Grupos sobre o nitrogênio são nomeados como substituintes e são dados os locantes *N-* ou *N,N-*



Acetamida
(etanamida)
mp 82°C; bp 221°C

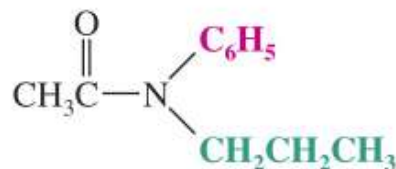


N,N-Dimetilacetamida
mp -20°C; bp 166°C



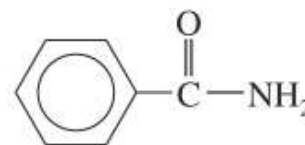
N-Etilacetamida
bp 205°C

N-etilacetamida



N-Fenil-*N*-propilacetamida
mp 49°C; bp 266°C at 712 torr

N-fenil-*N*-propilacetamida



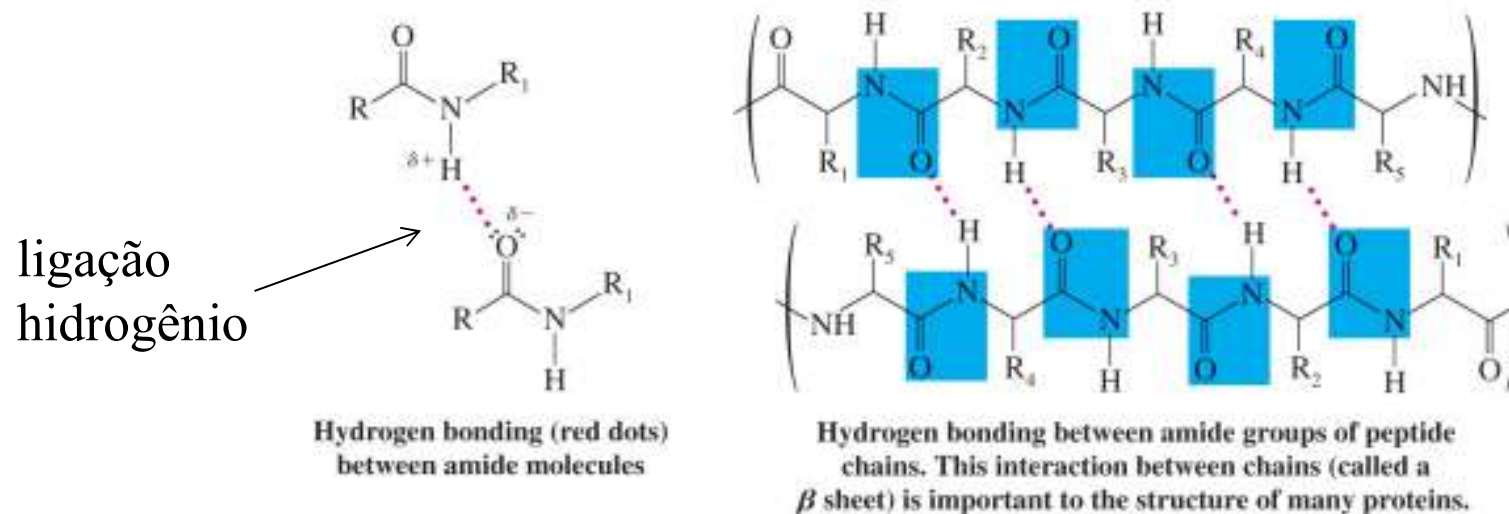
Benzamida
mp 130°C; bp 290°C

Benzamida

→ Amidas com um ou dois hidrogênios sobre o nitrogênio formam ligações hidrogênio muito fortes e têm elevados pontos de fusão

📌 Amidas *N,N*-dissubstituídas não podem formar ligações hidrogênio entre si e têm baixo pontos de fusão

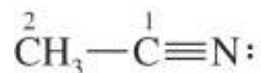
→ Ligação hidrogênio entre amidas nas proteínas e peptídeos é um fator importante na determinação de sua forma 3-dimensional



● Nitrilas (são os cianeto orgânicos)

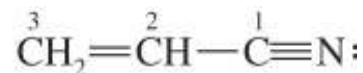
→ Nitrilas acíclicas são nomeadas pela adição do sufixo **-nitrila** ao nome do alcano

- ☞ Ao carbono nitrila é dada a posição 1
- ☞ Etanonitrila é usualmente chamada de acetona nitrila



Ethanenitrile
(acetona nitrila)

Etanonitrila
(acetona nitrila)

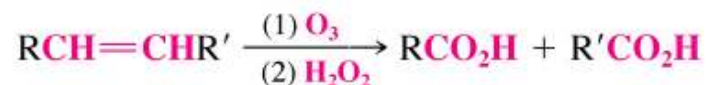
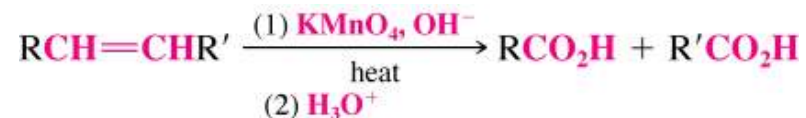


Propenenitrile
(acrilona nitrila)

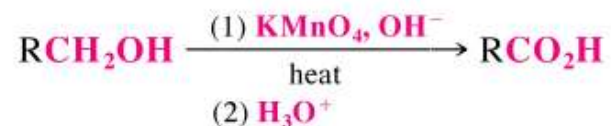
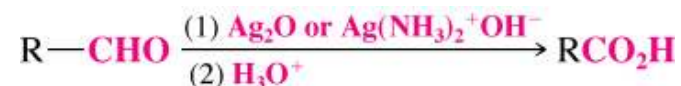
Propenenitrila
(acrilona nitrila)

◆ Preparação de Ácidos Carboxílicos

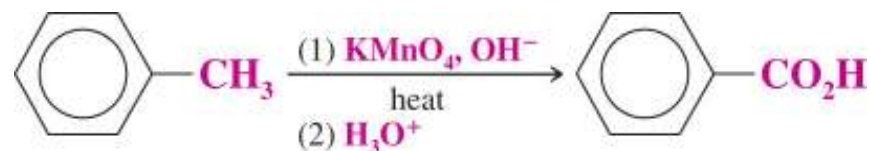
● Pela Oxidação de Alcenos



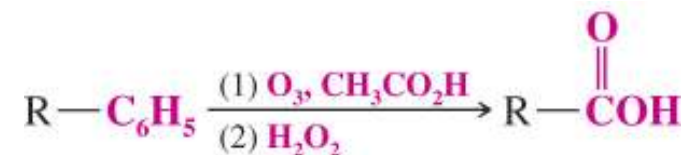
● Pela Oxidação de Aldeídos e Álcoois Primários



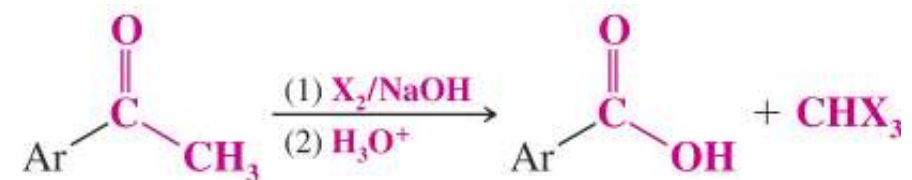
● Pela Oxidação de Alquilbenzenos or Alkylbenzenes



- Pela Oxidação do Anel Benzeno

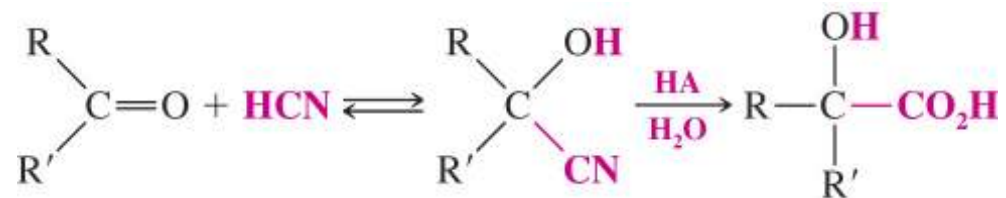


- Pela Oxidação de Metilcetonas (A Reação Halofórmica)

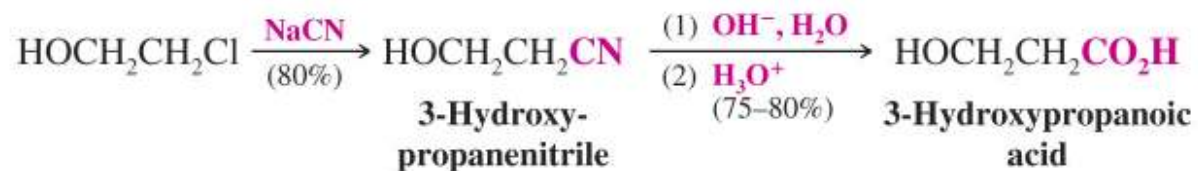


- Pela Hidrólise de Cianoidrinas e Outras Nitrilas

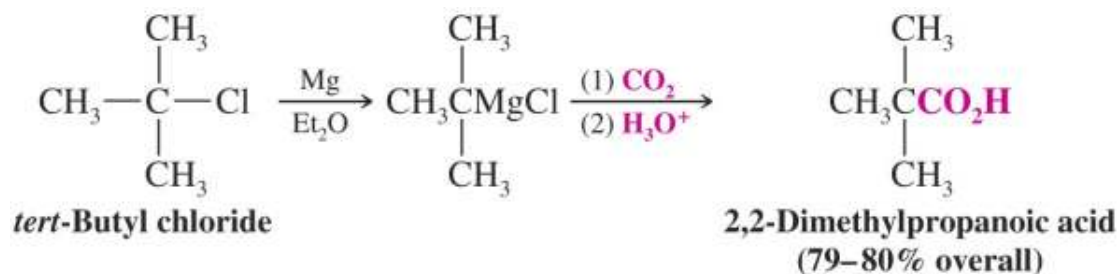
↳ Hidrólise de uma cianoidrina dá um ácido α -hidroxido



- ☞ **Haleto de alquilas primários podem reagir com íon cianeto para formar nitrilas e estas podem ser hidrolizadas para ácidos carboxílicos**

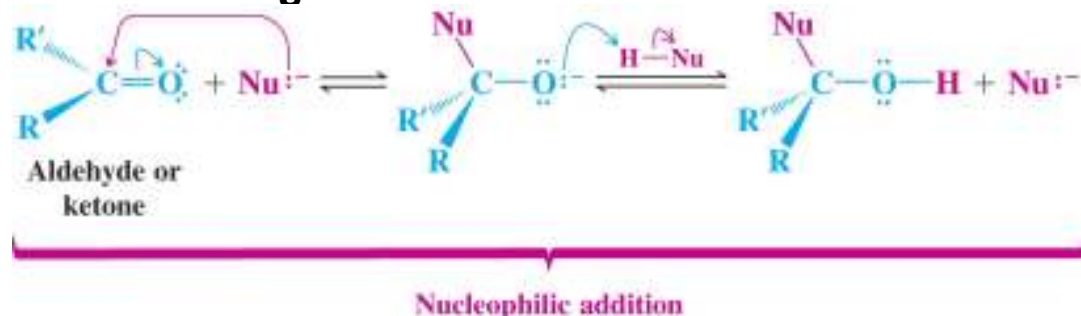


● **Pela Carbonatação de Reagentes de Grignard**



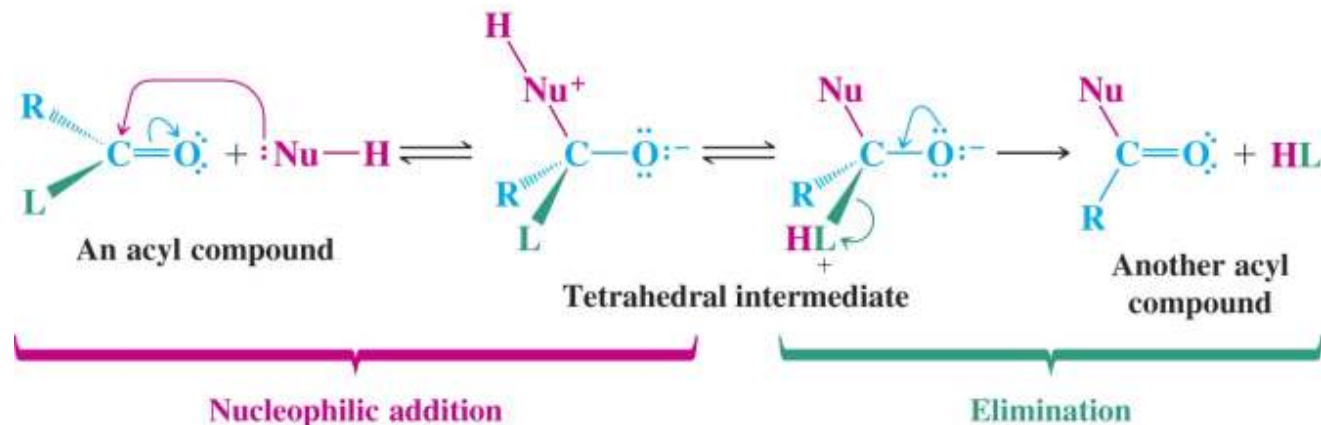
◆ Adição-Eliminação Nucleofílica ao Carbono Acila

→ Relembre que aldeídos e cetonas sofrem adição nucleofílica na ligação dupla carbono-oxigênio



→ O grupo carbonila de ácidos carboxílicos e seus derivados sofrem adição-eliminação nucleofílica

- ☞ O nucleófilo reage no grupo carbonila para formar um intermediário tetraédrico
- ☞ O intermediário tetraédrico elimina um grupo abandonador (L)
- ☞ O grupo carbonila é regenerado; o efeito líquido é uma substituição acila

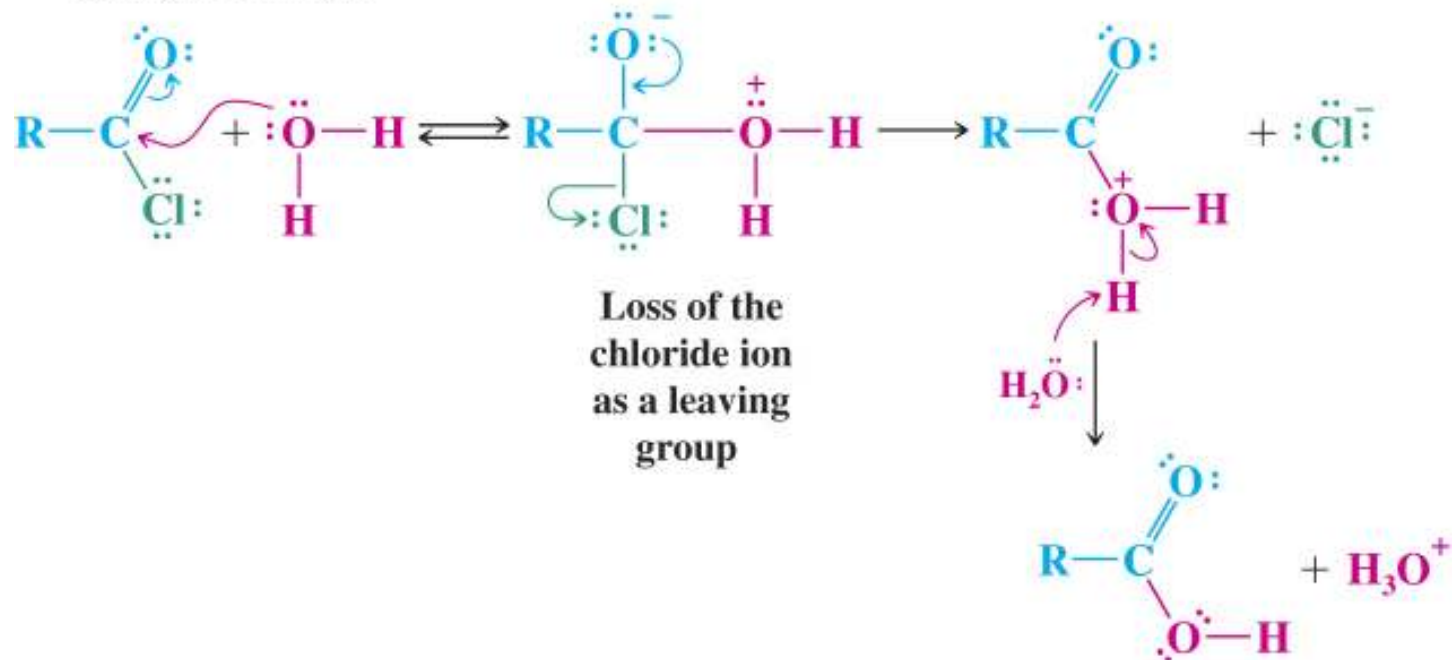


→ Para acontecer a adição-eliminação nucleofílica o composto acila deve ter um bom grupo abandonador ou um grupo que possa se converter em um bom grupo abandonador

☞ Cloretos de acilas reagem com perda do íon cloreto

☞ Anidridos reagem com perda de um íon carboxilato

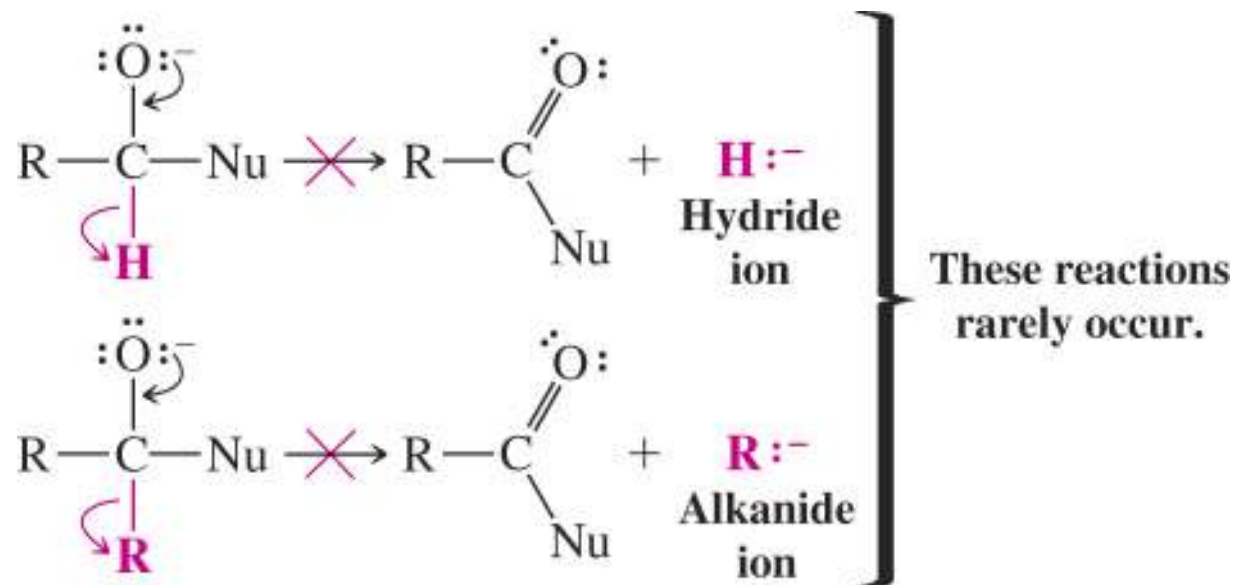
Specific Example



→ Ésteres, ácidos carboxílicos e amidas geralmente reagem com perda do grupo abandonador álcool, água e amina respectivamente

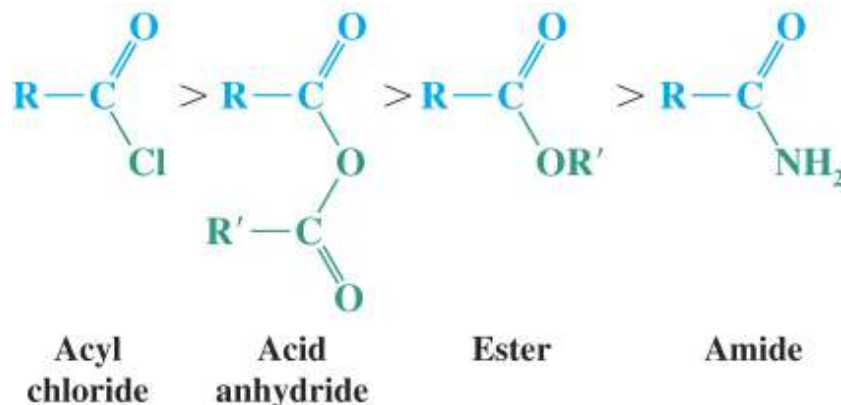
↳ Estes grupos abandonadores são gerados pela protonação de composto acila

→ Aldeídos e cetonas não podem reagir por este mecanismo porque não possuem um bom grupo abandonador



● Reatividade Relativa de Compostos Acilas

→ A reatividade relativa de ácidos carboxílicos e seus derivados é a seguinte:



→ Em geral, a reatividade pode ser relacionada com a habilidade do grupo abandonador (L) ir embora

- ☞ Habilidade do grupo abandonador é inversamente relacionada com a basicidade
- ☞ Cloreto é a base mais fraca e o melhor grupo de saída
- ☞ Aminas são bases fortes e os piores grupos abandonadores

→ Como uma regra geral, os menos reativos compostos acilas podem ser sintetizados a partir dos mais reativos

- ☞ Síntese dos derivados acilas mais reativos a partir dos menos reativos é difícil e requerem reagentes especiais (se for possível)

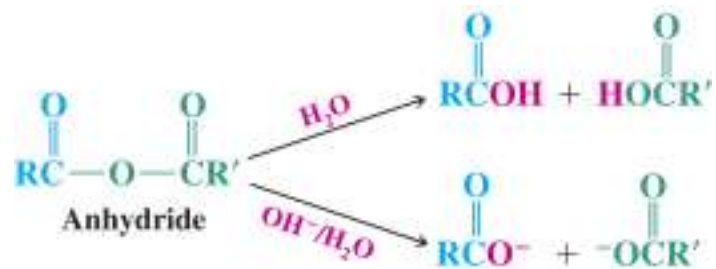
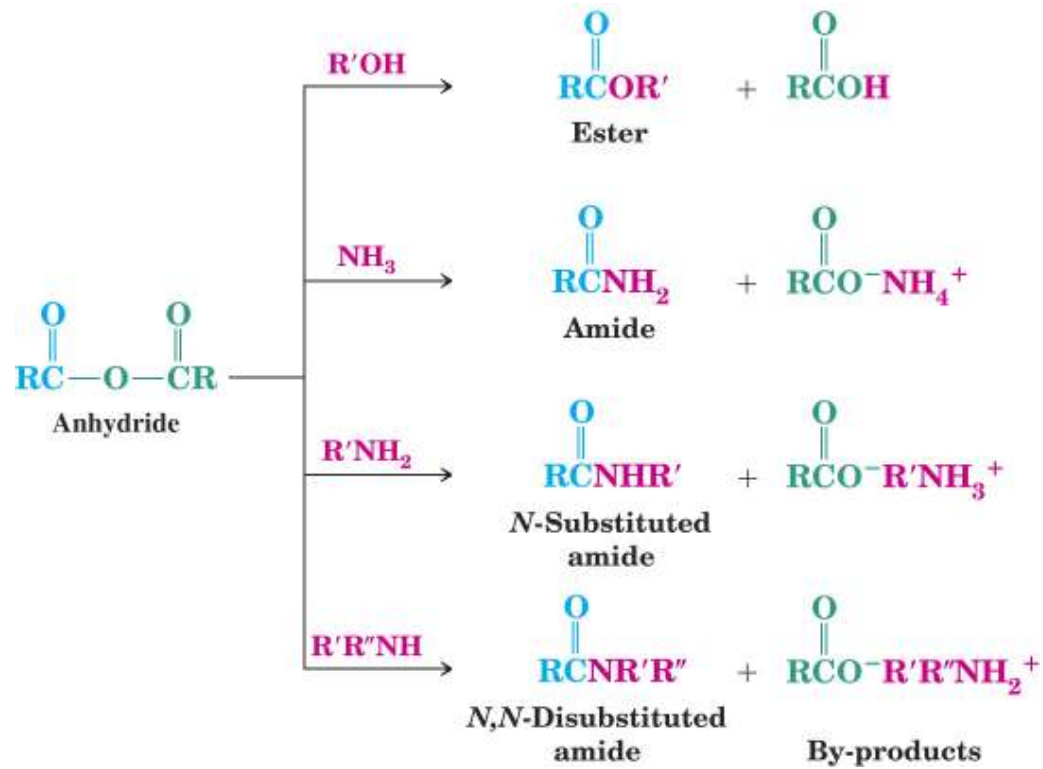
→ Anidridos cíclicos com anéis de 5- e 6-membros podem ser sintetizados por aquecimento do di-ácido



● Reações de Anidridos de Ácidos Carboxílicos

→ Anidridos de ácidos carboxílicos são muito reativos e podem ser usados para sintetizar ésteres e amidas

↳ Hidrólise de um anidrido dá o correspondente ácido carboxílico



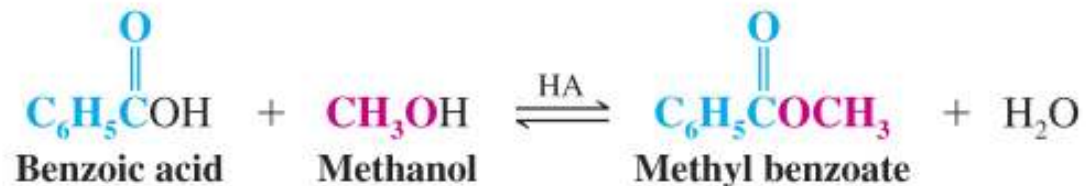
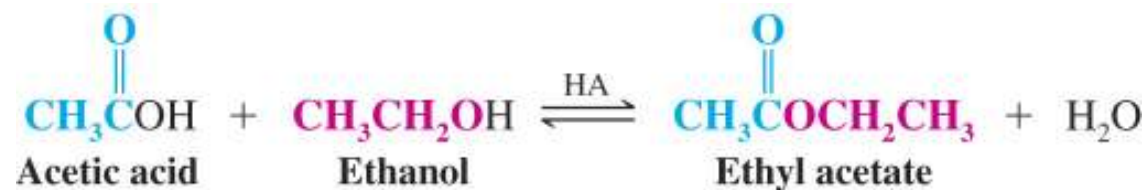
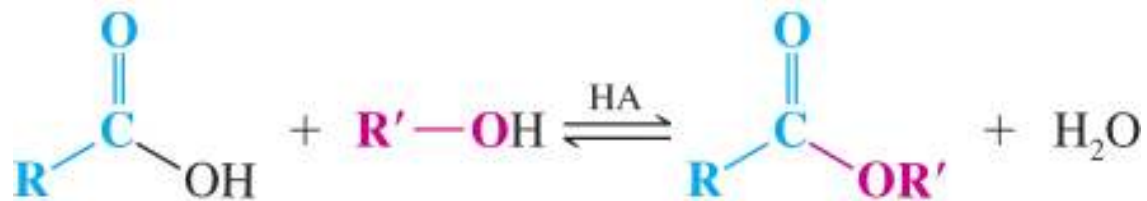
◆ Ésteres

● Síntese de Ésteres: Esterificação

→ Reação catalisada por ácidos de álcoois e ácidos carboxílicos para formar ésteres é chamada esterificação Fischer

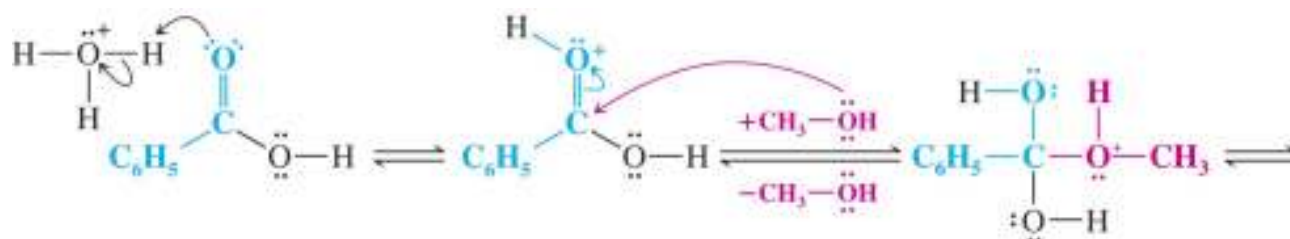
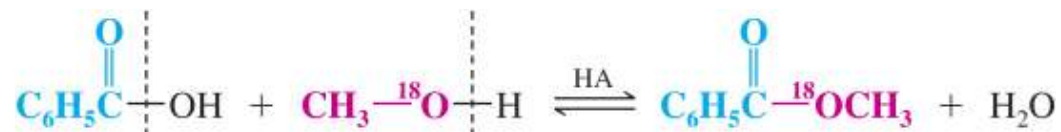
→ Esterificação Fischer é um processo de equilíbrio

- ☞ Formação de éster é favorecida pelo uso de grande excesso tanto do ácido ou do ácido carboxílico
- ☞ Formação de éster é também favorecida pela remoção de água



→ Esterificação com metanol marcado dá apenas um produto marcado no átomo de oxigênio ligado ao grupo metila

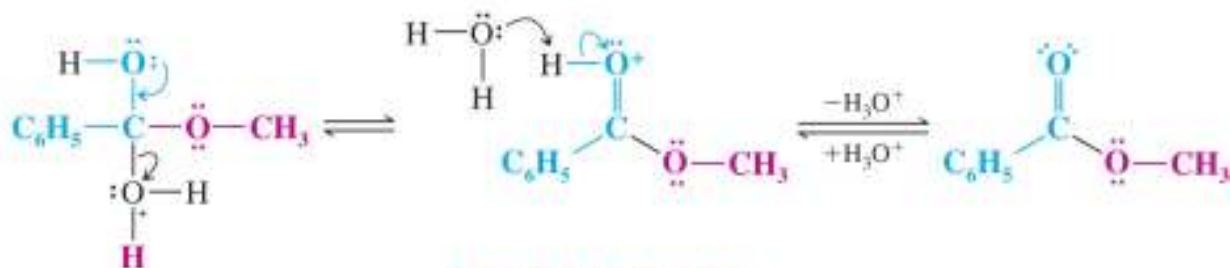
☞ Um mecanismo consistente com esta observação é mostrado a seguir



The carboxylic acid accepts a proton from the strong acid catalyst.

The alcohol attacks the protonated carbonyl group to give a tetrahedral intermediate.

A proton is lost at one oxygen atom and gained at another.

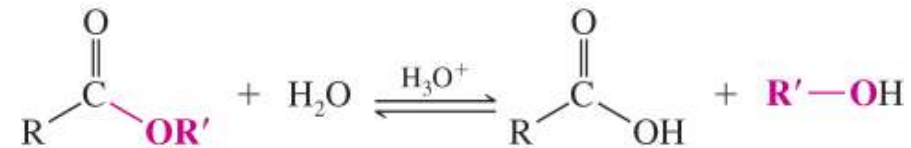


Loss of a molecule of water gives a protonated ester.

Transfer of a proton to a base leads to the ester.

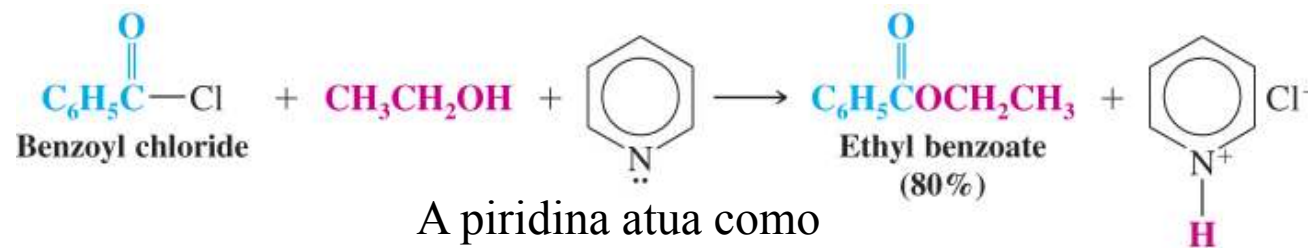
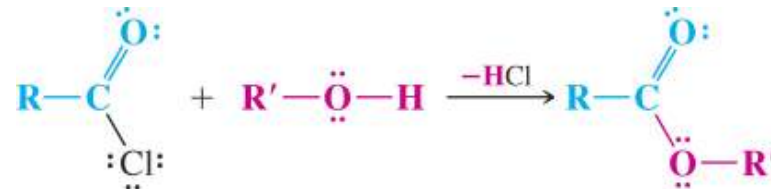
→ A reação reversa é a hidrólise de éster catalisada por ácidos

↳ Hidrólise de éster é favorecida pelo uso de ácido aquoso diluído



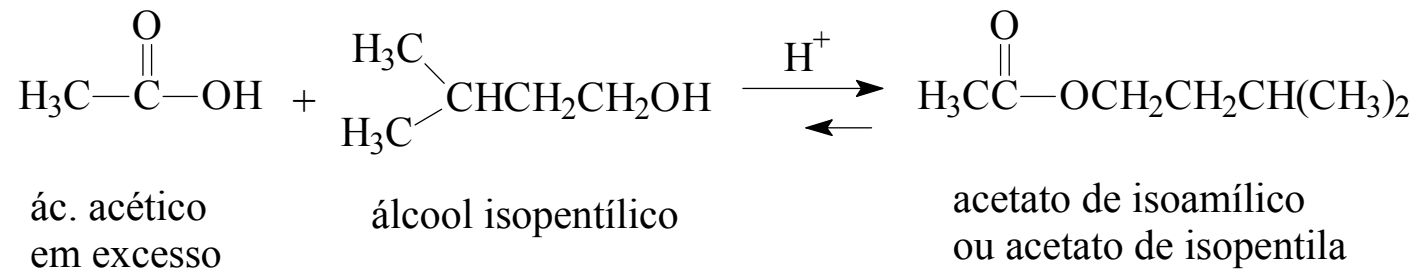
→ Ésteres a partir de Cloretos de Ácidos

↳ Cloretos de ácidos reagem com álcoois na presença de base (e.g. piridina) para formar ésteres



A piridina atua como base para neutralizar o ácido formado

Acetato de Isopentila (óleo de banana)

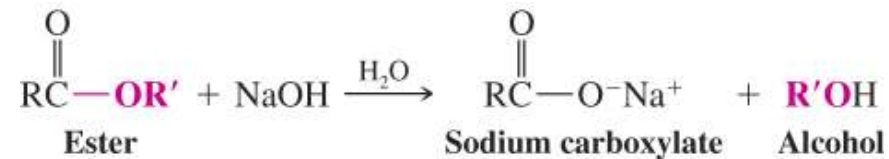


Bananas são fonte apreciável de vitamina A, vitamina C, fibras e potássio.



● Hidrólise de Ésteres Promovida por Base: Saponificação

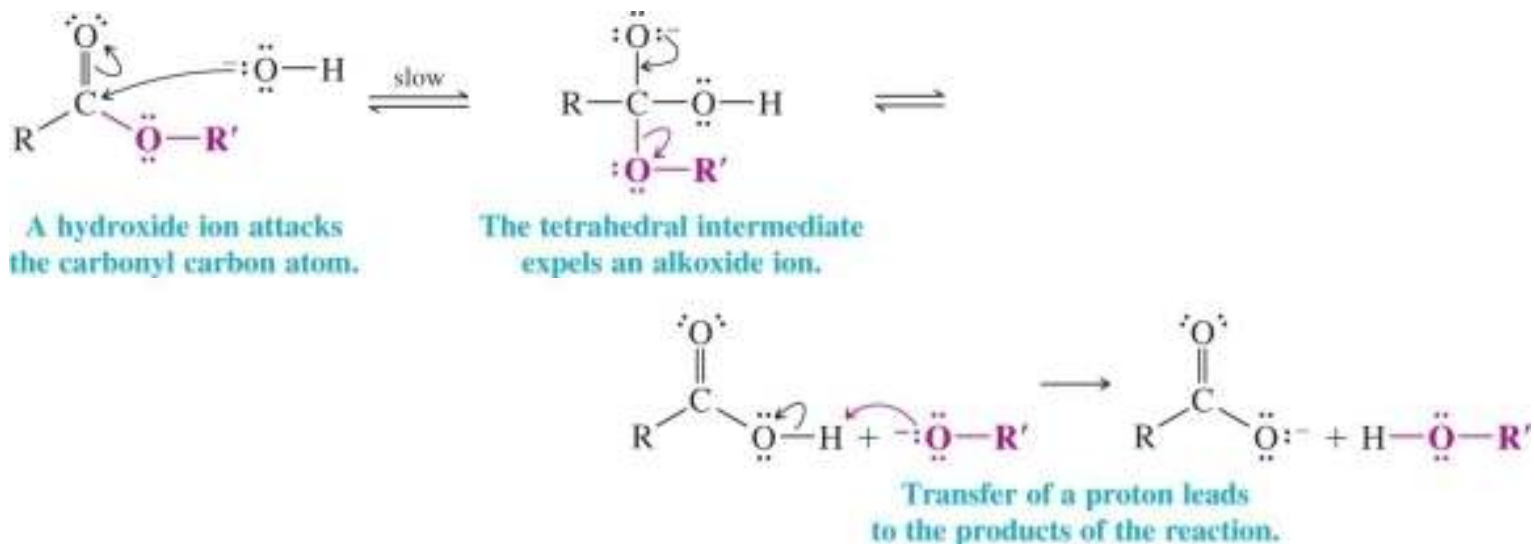
→ Reação de um éster com hidróxido de sódio resulta na formação de um carboxilato de sódio e um álcool



→ O mecanismo é reversível até que o produto álcool seja formado

→ Protonação do alcóxido pelo ácido carboxílico inicialmente formado é irreversível

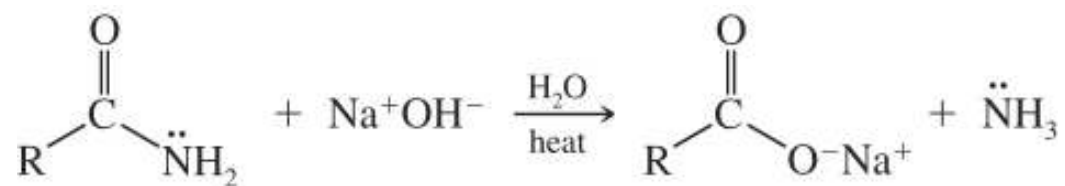
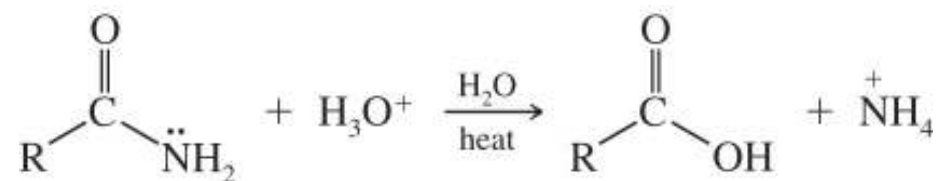
☞ Esta etapa direciona o equilíbrio para a finalização da hidrólise

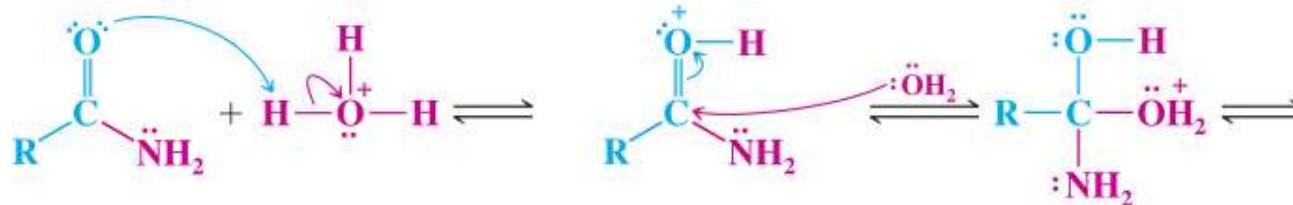


● Hdrólise Amidas

→ Aquecendo uma amida com ácido ou base aquosos provoca hidrólise

☞ Hidrólise de uma amida é mais lenta do que a hidrólise de um éster

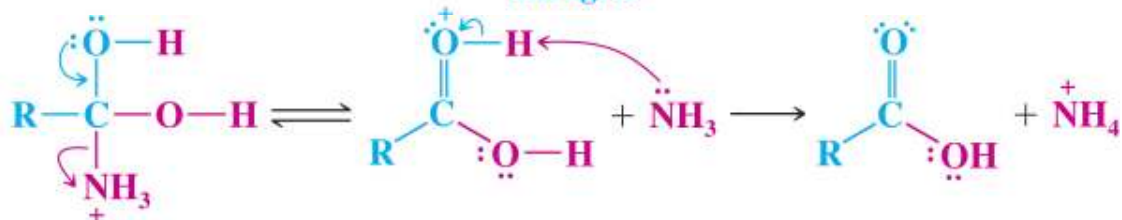




The amide carbonyl accepts a proton from the aqueous acid.

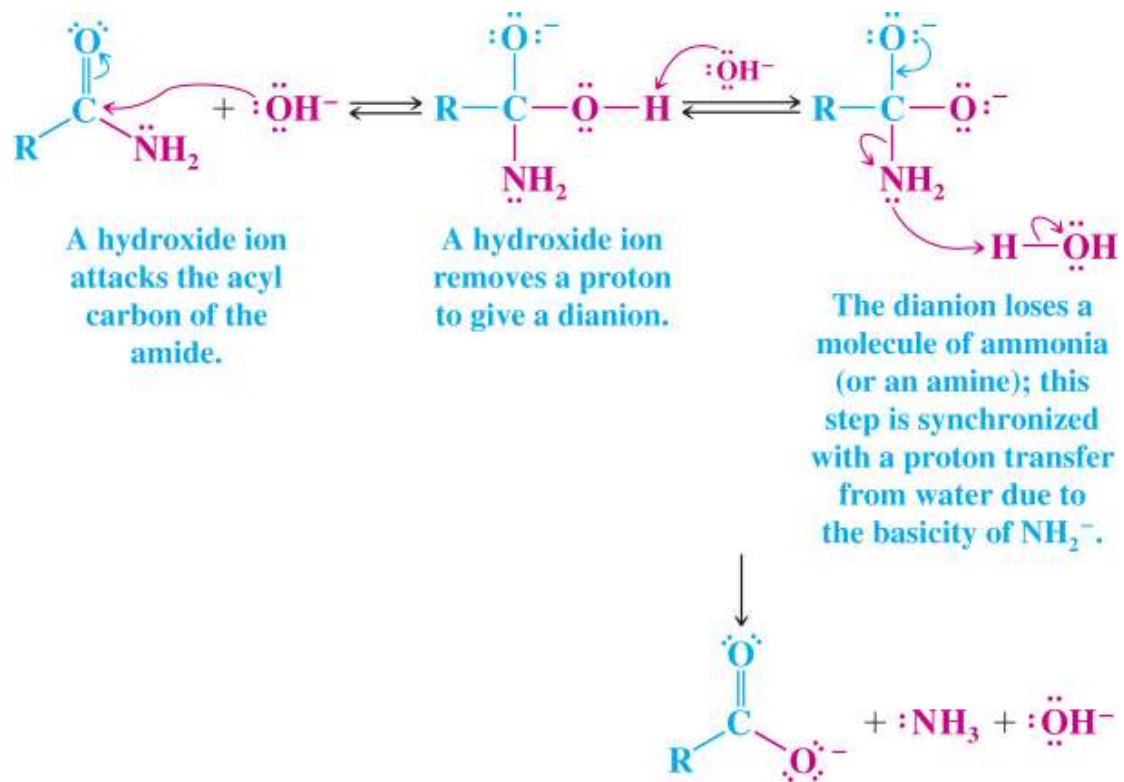
A water molecule attacks the protonated carbonyl to give a tetrahedral intermediate.

A proton is lost at one oxygen and gained at the nitrogen.



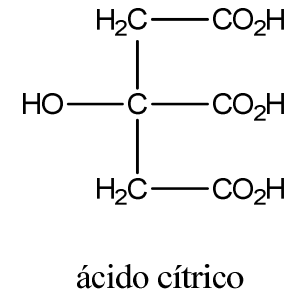
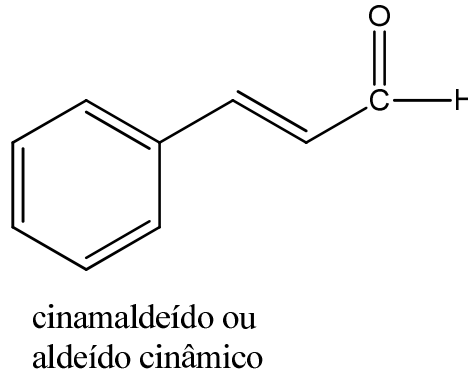
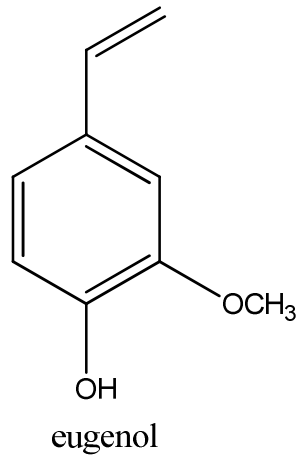
Loss of a molecule of ammonia gives a protonated carboxylic acid.

Transfer of a proton to ammonia leads to the carboxylic acid and an ammonium ion.

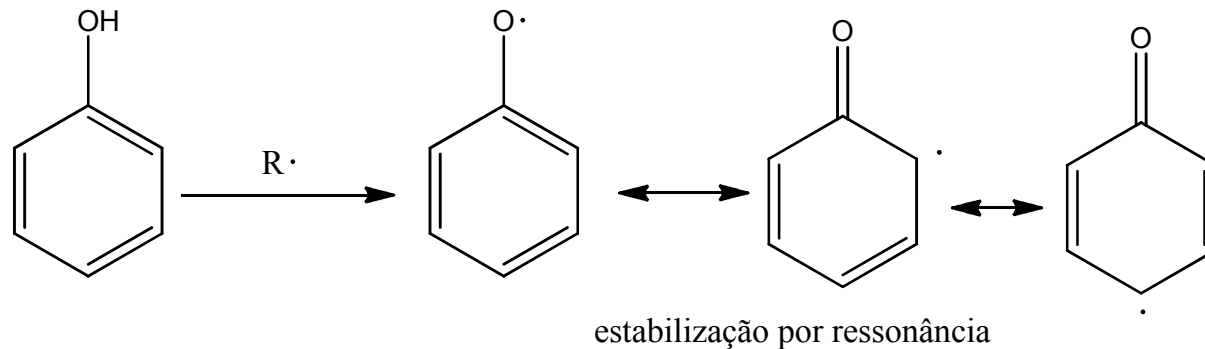


	mp (°C)
Saturated Carboxylic Acids	
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H Myristic acid (tetradecanoic acid)	54
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H Palmitic acid (hexadecanoic acid)	63
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H Stearic acid (octadecanoic acid)	70
Unsaturated Carboxylic Acids	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_5 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	32
Palmitoleic acid (<i>cis</i>-9-hexadecenoic acid)	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 \quad \quad \quad (\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \quad \quad / \\ \quad \quad \quad \text{C} = \text{C} \\ \quad \quad \quad / \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \quad \quad \quad \text{H} \end{array} $	4
Oleic acid (<i>cis</i>-9-octadecenoic acid)	

Ácidos carboxílicos: usos em alimentos



A canela contém além do eugenol, o cinamaldeído, um bom conservante e aromatizante, além de apresentar excelente atividade fungicida e inseticida. O cravo-da-índia contém eugenol, um poderoso antioxidante que conserva os alimentos. Fenóis (o eugenol é um fenol) possuem propriedades antioxidantes por ter capacidade de doar hidrogênio para radicais livres, tornando esse radical estabilizado por ressonância.



Os ácidos orgânicos inibem o crescimento de fungos, atuam contra bolores e leveduras, mas têm efeitos adversos sobre a saúde.

Já contra as bactérias, utilizam-se os nitritos e nitratos que são excelentes antimicrobianos.

Classes	Função
Conservantes	Aumentam o prazo de validade do produto.
Estabilizantes	Estabilizam emulsões.
Corantes	Acentuam e intensificam a cor natural para melhorar a aparência e a aceitação.
Antioxidantes	Evitam a decomposição pela ação do oxigênio.
Espessantes	Dão consistência ao alimento.
Emulsificantes	Aumentam a viscosidade do produto.
Agentes quelantes	Protegem os alimentos de muitas reações enzimáticas.
Flavorizantes	Têm o papel de realçar o odor e o sabor dos alimentos.
Edulcorantes	São utilizados em substituição ao açúcar.
Acidulantes	São utilizados para acentuar o sabor "azedinho" do alimento.
Humectantes	Mantém o alimento úmido e macio.

Antioxidante é uma substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos. São sempre representados pela letra A nos códigos.

Classes	Função
A.I	Ácido ascórbico
A.II	Ácido cítrico
A.III	Ácido fosfórico
A.IV	Ácido nordihidroguaiarético
A.V	Butil-hidroxianisol (BHA)
A.VI	Butil-hidroxitolueno (BHT)
A.VII	Citrato de mosoisopropila
A.VIII	Fosfolipídios (lecitina)
A.IX	Galato de propila ou de duodecila ou octila
A.X	Resina de guáiac
A.XI	Tocoferóis
A.XII	Etileno-diamino-tetracetato de cálcio e dissódico (EDTA)
A.XIII	Citrato de monoglicerídio
Obrigatória a declaração por extenso	Tércio-butil-hidroquinona (TBHQ)

Classes	Função
P.I	Ácido benzóico
P.II	Ácido bórico
P.III	Ésteres do ácido p-hidroxibenzóico
P.IV	Ácido sórbico
P.V	Dióxido de enxofre e derivados
P.VI	Antibióticos: oxitetraciclina e clorotetraciclina
P.VII	Nitratos
P.VIII	Nitritos
P.IX	Propionatos.
P.XI	Ácido dihidroacético (dihidroacetato de sódio)

Antioxidante é uma substância que retarda o aparecimento de alteração oxidativa nos alimentos. São sempre representados pela letra A nos códigos. Existem também outros antioxidantes muito utilizados em alimentos: são o 2-*t*-butil-4-metoxifenol (BHA), o 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, (BHT), o ácido cítrico e o ácido fosfórico H_3PO_4 , ácido cítrico, vitamina C, tocoferol (vitamina E), etc.

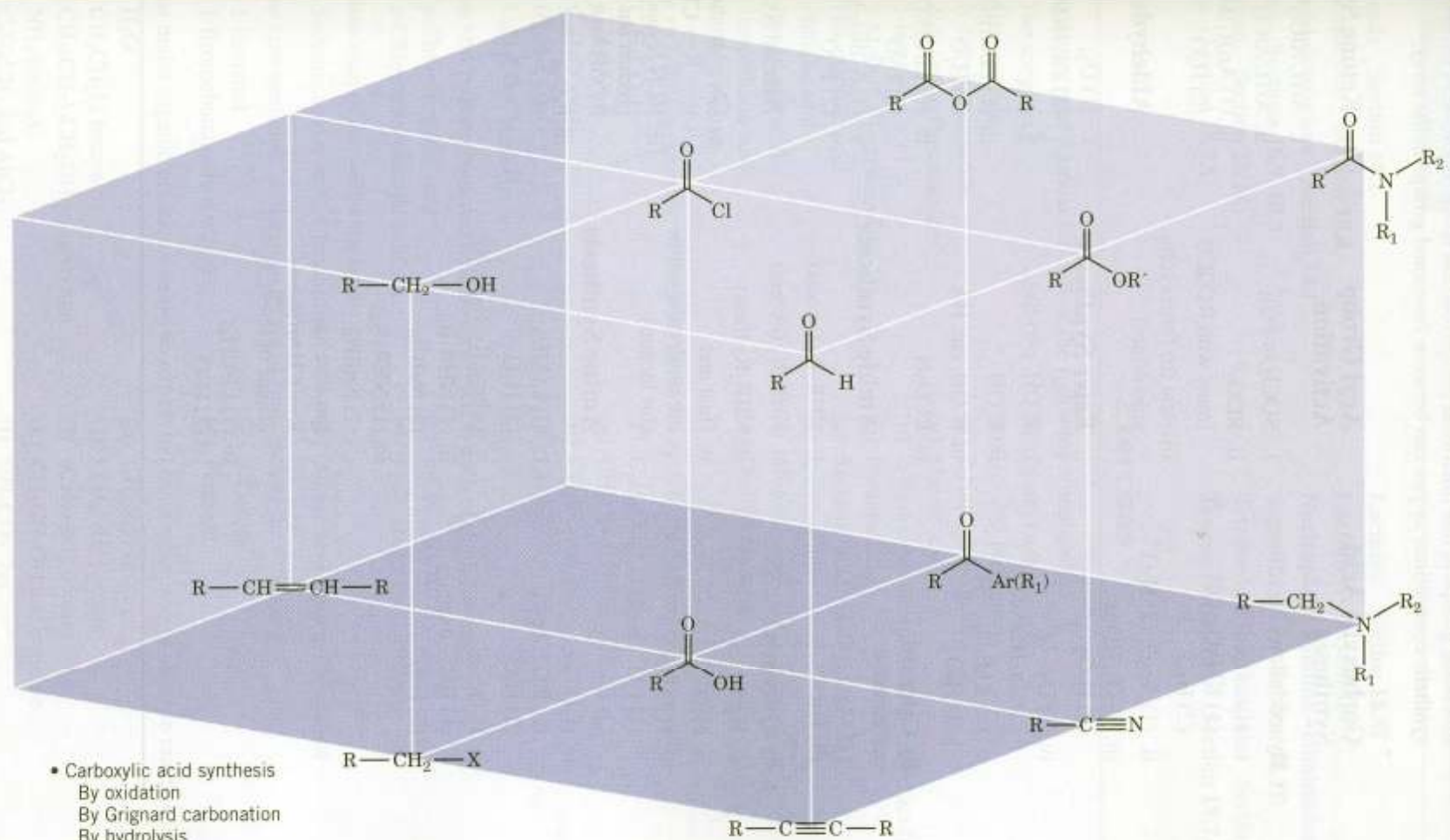
Os **conservantes** atuam para impedir ou retardar as ações provocadas por microorganismos ou enzimas nos alimentos. São muito usados os ácidos orgânicos, como os ácidos sórbico, benzóico, propanóico e acético, e também nitratos e nitritos. Os ácidos orgânicos inibem o crescimento de fungos, atuam contra bolores e leveduras, mas têm efeitos adversos sobre a saúde. Já contra as bactérias, utilizam-se os nitritos e nitratos, excelentes antimicrobianos.

As **baixas temperaturas** permitem retardar ou inibir as reações químicas de deterioração natural e as atividades enzimáticas sobre os componentes dos alimentos, diminuindo ou inibindo o crescimento e as atividades dos microorganismos.

A **secagem** consiste na retirada de parte da água dos alimentos. Os microorganismos presentes no alimento precisam de água para suas funções vitais. Ao retirar a água, consegue-se diminuir consideravelmente as ações microbiológicas no alimento.

Outro método de conservação: a salga, que provoca a desidratação.

Synthetic Connections of Carboxylic Acids and Related Functional Groups: A 3-D Array of Linked Functional groups



- Carboxylic acid synthesis
 - By oxidation
 - By Grignard carbonation
 - By hydrolysis
- Acyl group activation
- Ester synthesis
- Amide synthesis
- Ketone synthesis
- Aldehyde synthesis
- Amine synthesis
- Nitrile synthesis

Each functional group in this three-dimensional array can be synthesized from at least one other functional group occupying an adjacent or diagonal corner across or within a given cube. For review, attempt to make as many synthetic connections among them as you can. A list of reagents for the connections is given on the following page.

Gorduras e óleos vegetais Estrutura cis e trans

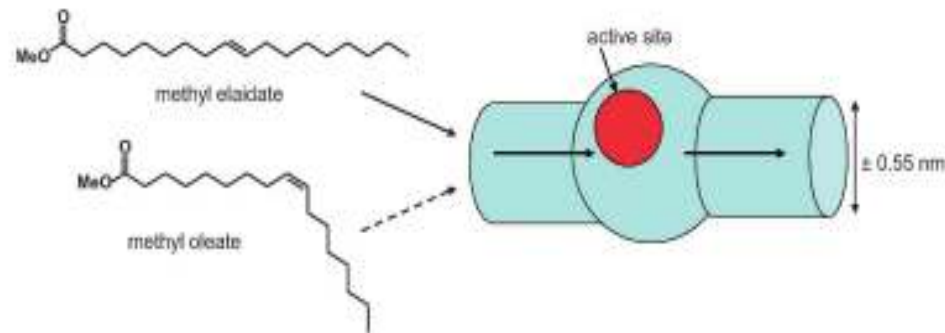
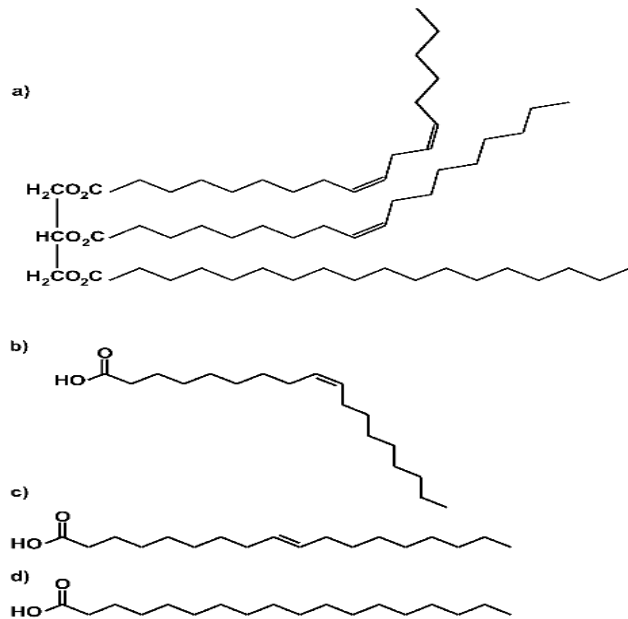
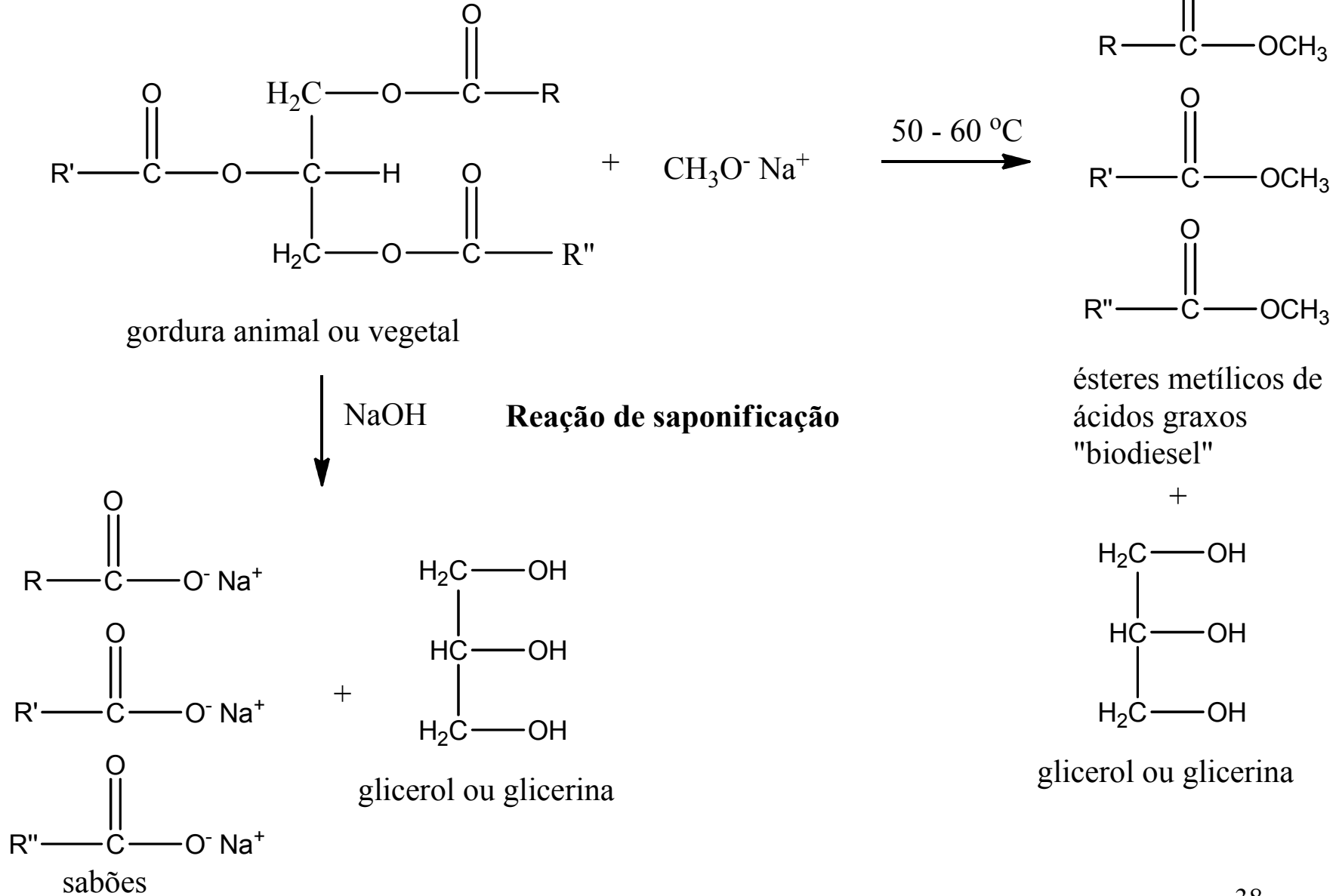


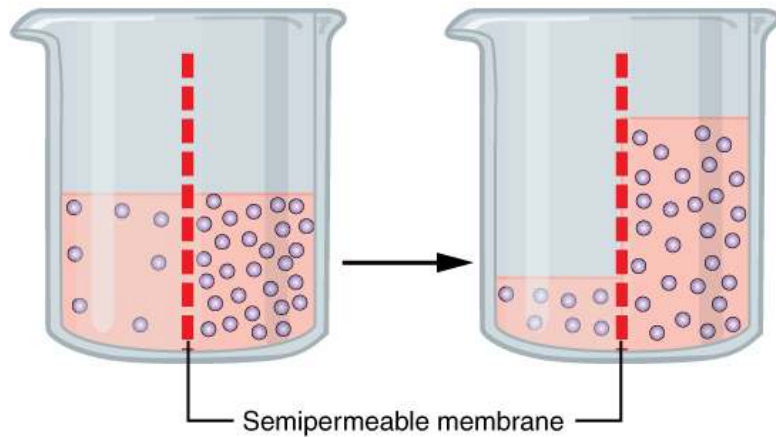
Figure 2. Removal of *trans* fatty acids in the presence of *cis* isomers by shape-selective hydrogenation over Pt-loaded ZSM-5 zeolite. *Trans*-selective hydrolysis with lipases that having a narrow acyl-binding tunnel occurs according to similar steric constraints.

Sabão e Biodiesel



Osmose

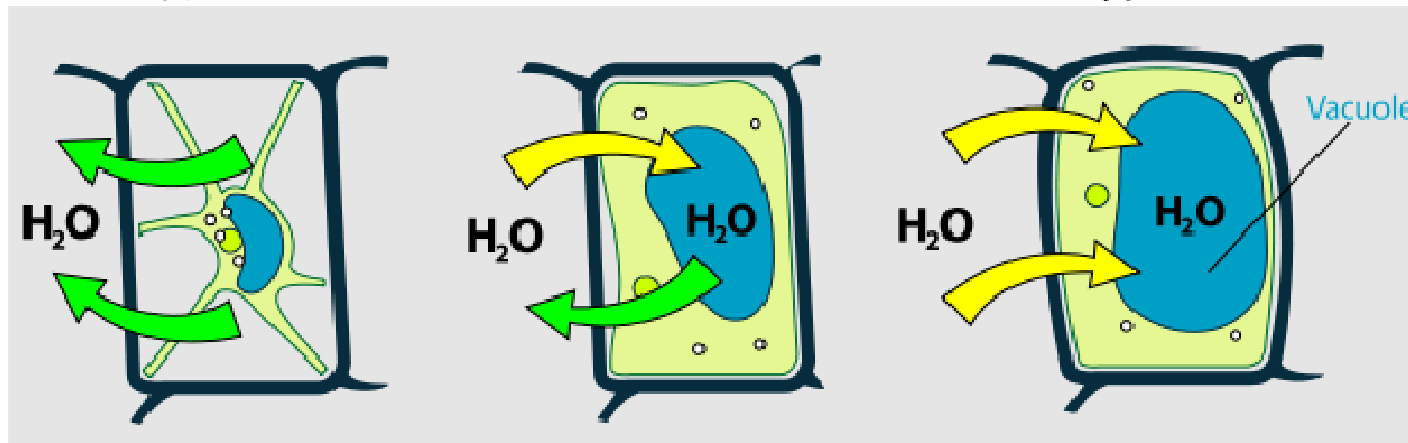
O processo de osmose atua através de uma membrana semipermeável (a membrana celular é um membrana). Os pontos azuis representam partículas direcionando o gradiente osmótico. Exemplos: a salga, adoçante (geleias são formas de conservação).



Hypertonic

Isotonic

Hypotonic



Plasmolyzed

Flaccid

Turgid

Células de plantas sob diferentes ambientes.