



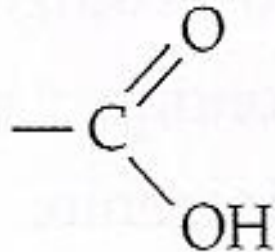
FCAV/UNESP

DISCIPLINA:
Química Orgânica

ASSUNTO:
Ácidos Carboxílicos e Ésteres
Prof^a. Dr^a. Luciana Maria Saran

CLASSE FUNCIONAL ÁCIDO CARBOXÍLICO

- ✓ Os compostos desta classe têm em comum a presença do grupo funcional – COOH.



Ácido carboxílico

Ácidos Carboxílicos e Derivados

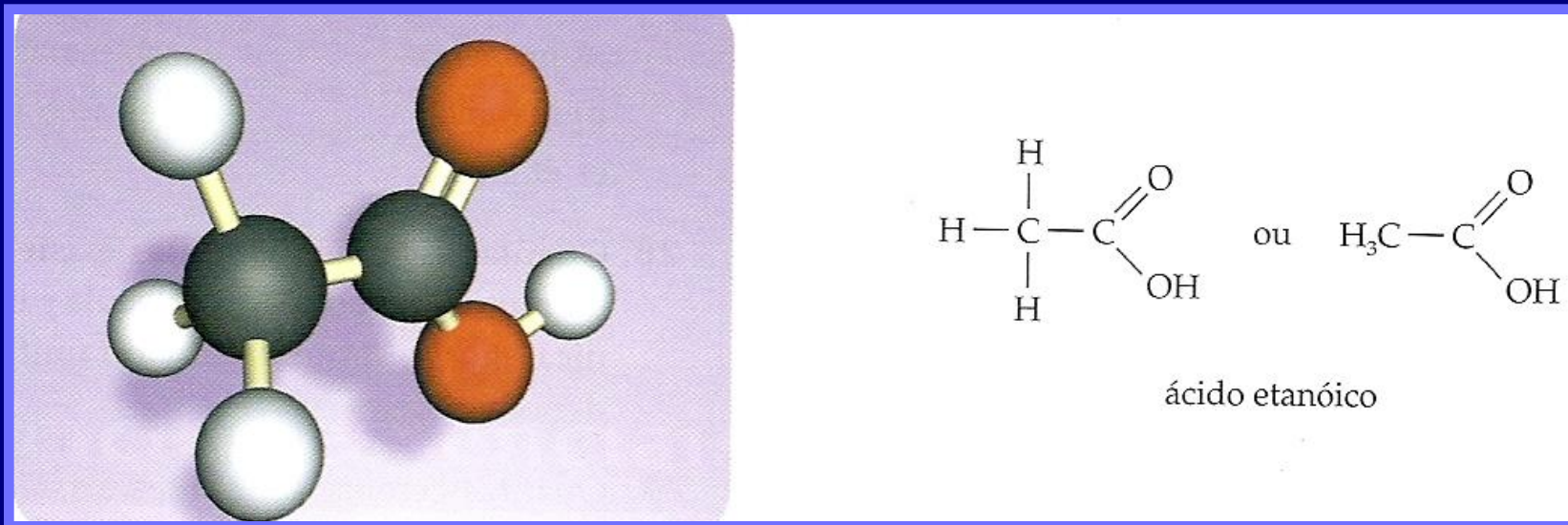
QUADRO 13.1 Fórmulas gerais de derivados de ácidos carboxílicos*

Grupo funcional	Fórmula geral
Ácido carboxílico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$
Haleto de acila	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{X} \quad \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$
Anidrido de ácido	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{R}$
Amida	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}_2$
Éster	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OR}'$
Nitrila	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
Sal de ácido carboxílico	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OM} \quad \text{M} = \text{metal}$

* R e R' nas estruturas acima podem ser grupos alquila e/ou arila.

CLASSE FUNCIONAL ÁCIDO CARBOXÍLICO

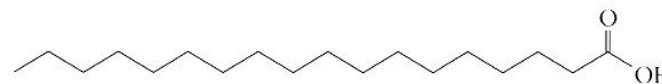
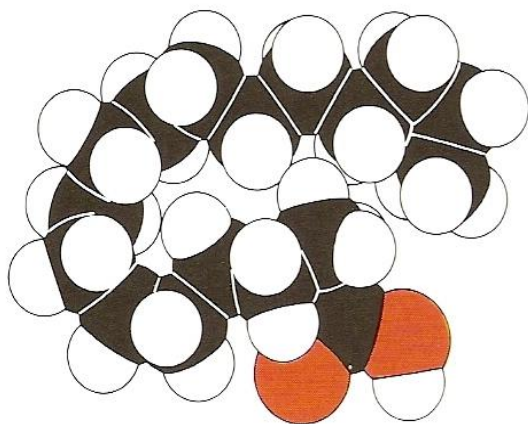
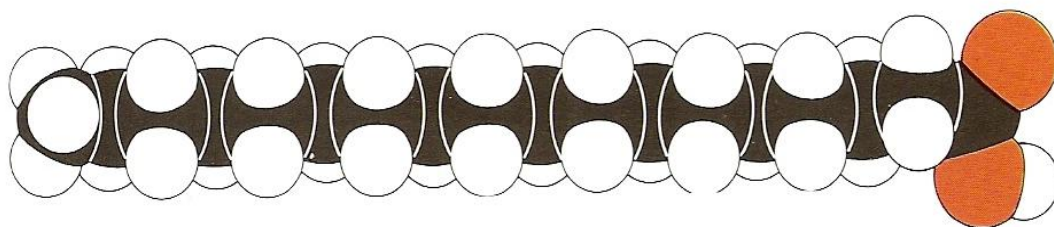
✓ Exemplo: *ácido etanóico* ou *ácido acético*.



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA LONGA

Ácidos Graxos

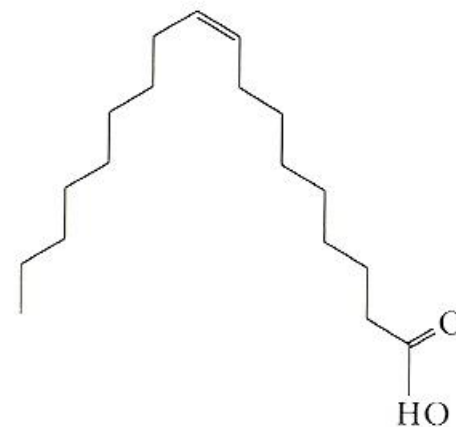
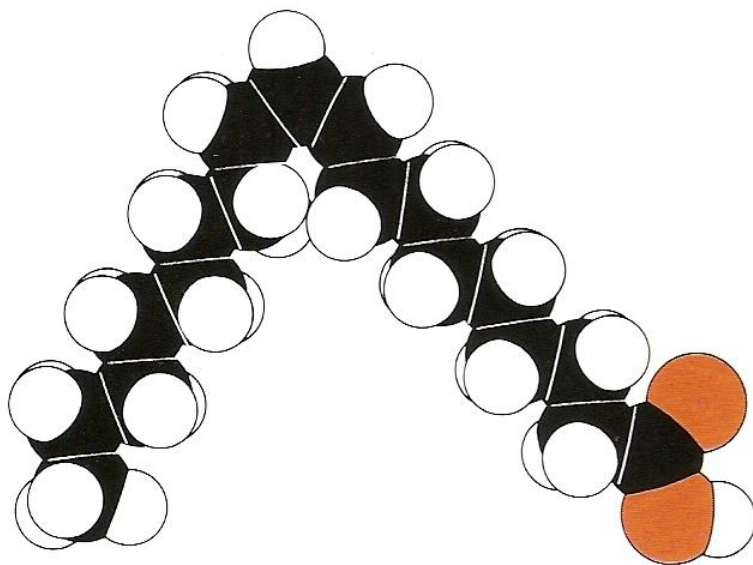
Ácido Esteárico ($C_{18}H_{36}O_2$)



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA LONGA

Ácidos Graxos

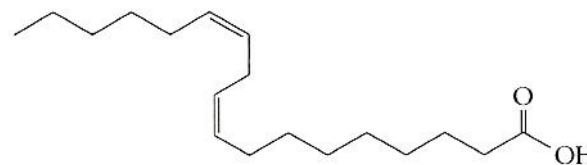
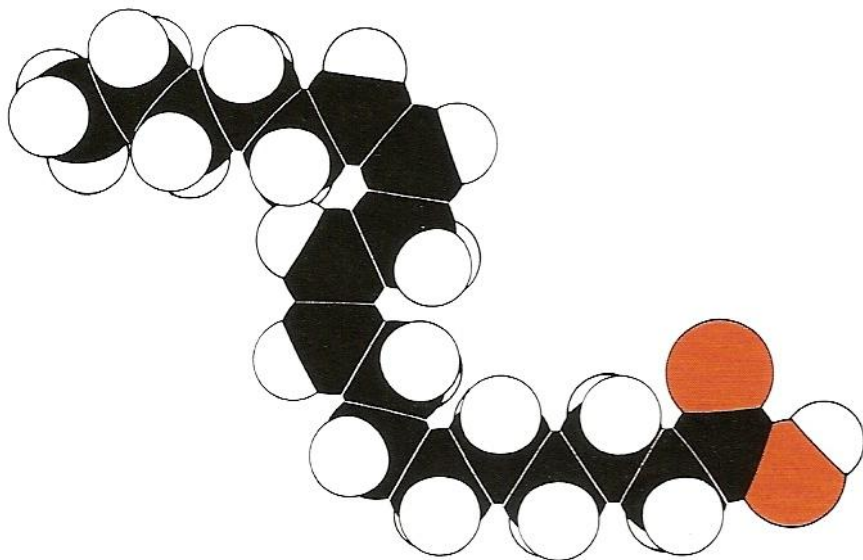
Ácido Oléico ($C_{18}H_{34}O_2$)



ÁCIDOS CARBOXÍLICOS DE CADEIA LONGA

Ácidos Graxos

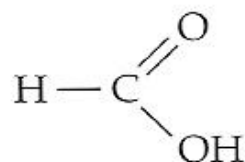
Ácido Linoléico ($C_{18}H_{32}O_2$)



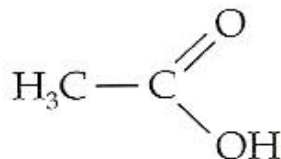
CLASSE FUNCIONAL ÁCIDO CARBOXÍLICO

✓ Nomenclatura dos ácidos carboxílicos *não ramificados*:

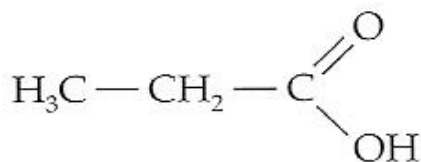
- A nomenclatura dessa classe funcional é feita com a utilização do sufixo **óico**.



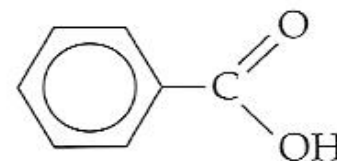
ácido metanóico



ácido etanóico



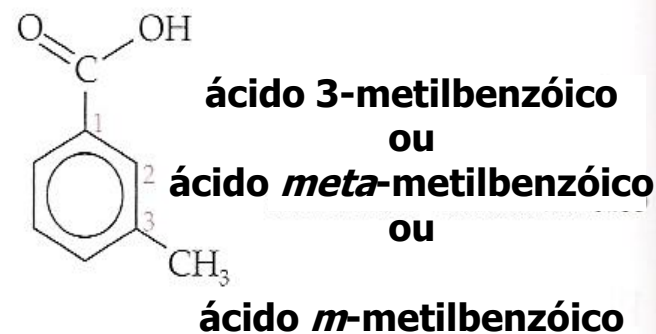
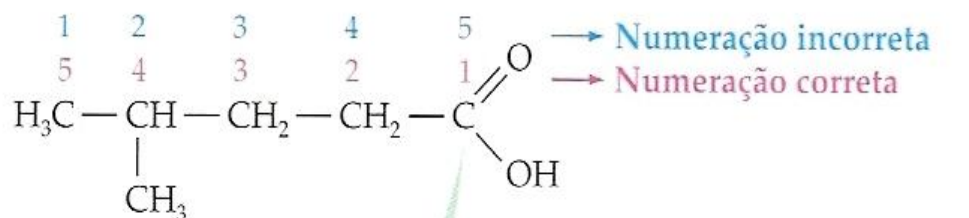
ácido propanóico



ácido benzóico
(nome reconhecido
pela IUPAC)

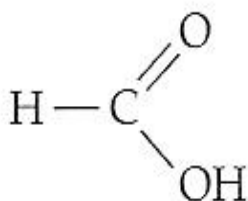
CLASSE FUNCIONAL ÁCIDO CARBOXÍLICO

✓ Nomenclatura dos ácidos carboxílicos *ramificados*:



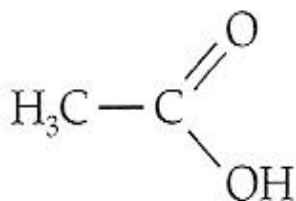
NOMENCLATURA TRIVIAL

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



ácido fórmico

Encontrado em algumas formigas, responsável pelo ardor da picada. Fórmico: do latim *formica*, que significa “formiga”.

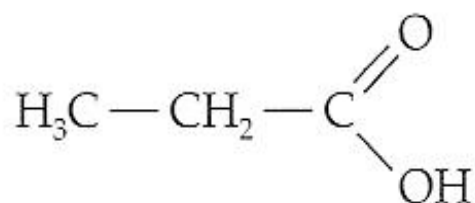


ácido acético

É o responsável pelo aroma e sabor característicos do vinagre. Acético: do latim *acetum*, que quer dizer “vinagre”.

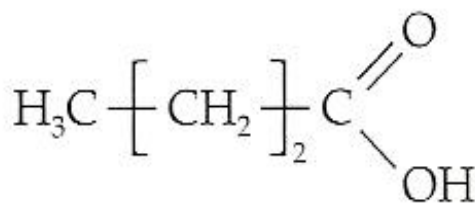
NOMENCLATURA TRIVIAL

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



ácido propiônico

Presente, combinado, na gordura de certos animais. Propiônico: do grego *pro*, "precursor", e *pyon*, "gordura".



ácido butírico

Encontrado na manteiga, combinado com outras substâncias. Butírico: do grego *boutyron*, "manteiga".

Grupos ACIL(A)



Etanoil(a) ou acetil(a)



Pentanoil(a)



Pentanodioil(a)

Ácidos Carboxílicos e Derivados

QUADRO 13.2

Nomes de alguns ácidos e grupos acila correspondentes³

Ácidos		Grupos acila	
Nome sistemático	Nome trivial	Nome trivial	Fórmula
Ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados			
Metanóico*	Fórmico	Formil	HCO—
Etanóico*	Acético	Acetil	CH ₃ CO—
Propanóico*	Propiônico	Propionil	CH ₃ CH ₂ CO—
Butanóico*	Butírico	Butiril	CH ₃ [CH ₂] ₂ CO—
2-metilpropanóico*	Isobutírico**	Isobutiril**	(CH ₃) ₂ CHCO—
Pentanóico*	Valérico	Valeril	CH ₃ [CH ₂] ₃ CO—
3-metilbutanóico*	Isovalérico**	Isovaleril**	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO—
2,2-dimetilpropanóico	Piválico**	Pivaloil**	(CH ₃) ₃ CCO—
Dodecanóico	Láurico**	Lauroil**	CH ₃ [CH ₂] ₁₀ CO—
Tetradecanóico	Mirístico**	Miristoil**	CH ₃ [CH ₂] ₁₂ CO—
Hexadecanóico	Palmítico**	Palmitoil**	CH ₃ [CH ₂] ₁₄ CO—
Octadecanóico	Estearico**	Estearoil**	CH ₃ [CH ₂] ₁₆ CO—

Ácidos Carboxílicos e Derivados

Ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados

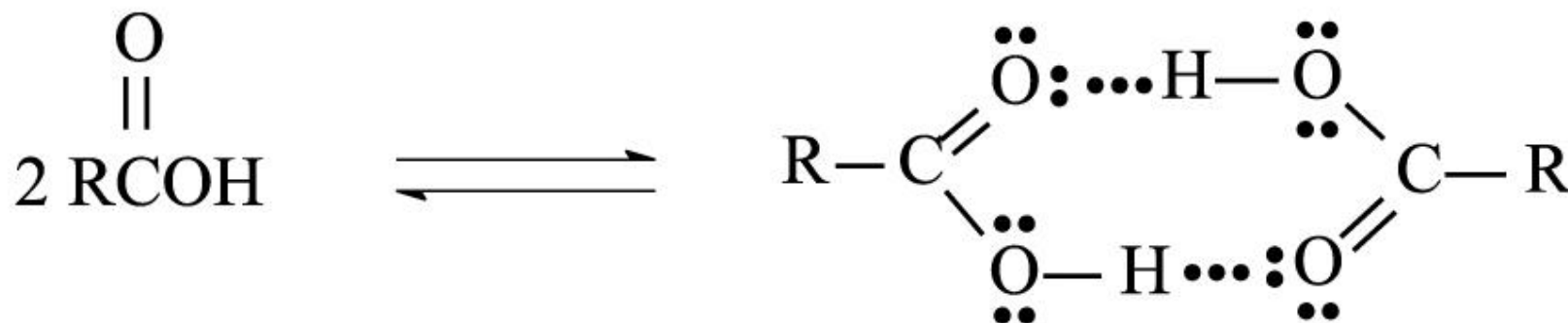
Etanodióico*	Oxálico	Oxaloil	$-\text{OCCO}-$
Propanodióico*	Malônico	Malonil	$-\text{OCCH}_2\text{CO}-$
Butanodióico*	Succínico	Succinil	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_2\text{CO}-$
Pentanodióico*	Glutárico	Glutaril	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_3\text{CO}-$
Hexanodióico*	Adípico	Adipoil	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_4\text{CO}-$
Heptanodióico	Pimélico**	Pimeloil	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_5\text{CO}-$
Octanodióico	Subérico**	Suberoil	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_6\text{CO}-$
Nonadióico	Azeláico**	Azelaoil	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_7\text{CO}-$
Decanodióico	Sebácico**	Sebacoil	$-\text{OC}[\text{CH}_2]_8\text{CO}-$

* O nome trivial é normalmente preferido.

** Nomes sistemáticos são recomendados para derivados formados pela substituição no carbono acílico.

Propriedades Físicas

- ✓ Os *ácidos carboxílicos* são capazes de formar ligações de hidrogênio entre si e com solventes polares como a água.



Propriedades Físicas

- ✓ Por serem capazes de formar ligações de hidrogênio e, ainda, por serem mais polares do que os alcoóis, os ***ácidos carboxílicos*** são mais solúveis em água do que estes últimos e apresentam temperaturas de ebulição mais elevadas que os alcoóis de massa molecular comparável.

Propriedades Físicas

- ✓ As temperaturas de ebulição dos **ácidos carboxílicos alifáticos** elevam-se com o aumento do nº de átomos de C e as respectivas solubilidades diminuem.

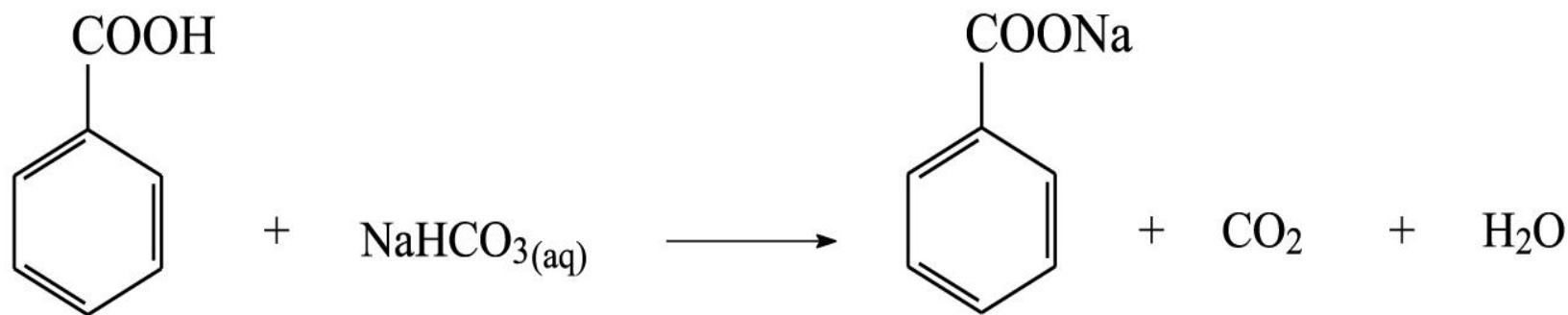
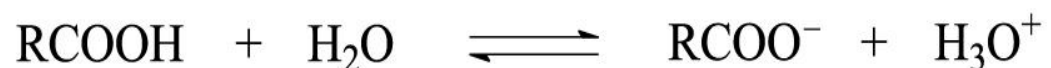
QUADRO 13.3 Propriedades físicas de alguns ácidos carboxílicos saturados de cadeia linear

Fórmula	T _f /°C	T _e /°C	Solubilidade (g/100 g H ₂ O)	K _a (25 °C)
HCO ₂ H	8,4	101	∞*	1,77 × 10 ⁻⁴
CH ₃ CO ₂ H	17,0	118	∞	1,80 × 10 ⁻⁵
CH ₃ CH ₂ COOH	-22	141	∞	1,34 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₂ COOH	-8	164	∞	1,54 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₃ COOH	-35	187	4,97	1,51 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₄ COOH	-3	205	1,08	1,43 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₅ COOH	-8	223	0,24	1,42 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₆ COOH	17	240	0,07	1,28 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₇ COOH	13	253	0,03	1,09 × 10 ⁻⁵
CH ₃ [CH ₂] ₈ COOH	31	270	0,02	1,43 × 10 ⁻⁵

* Solúvel em qualquer proporção.

Acidez de Ácidos Carboxílicos

- ✓ Ionizam-se parcialmente em água. Reagem rapidamente com soluções aquosas de hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio, formando *sais de ácidos carboxílicos*.



Acidez de Ácidos Carboxílicos

✓ Os ácidos carboxílicos são ácidos fracos.

QUADRO 13.4

Constantes de acidez de alguns ácidos carboxílicos

Ácido	K_a
HCOOH	$1,8 \times 10^{-4}$
CH ₃ COOH	$1,8 \times 10^{-5}$
ClCH ₂ COOH	$1,4 \times 10^{-3}$
Cl ₂ CHCOOH	$5,7 \times 10^{-2}$
Cl ₃ CCOOH	$2,2 \times 10^{-1}$
CH ₃ CH ₂ COOH	$1,3 \times 10^{-5}$
CH ₂ ClCH ₂ COOH	$9,0 \times 10^{-5}$
CH ₃ CHClCOOH	$1,3 \times 10^{-3}$

IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

De maneira geral um *ácido fraco*, como por exemplo o ácido hipotético HA, ioniza-se conforme representado abaixo:



Para o equilíbrio acima vale a seguinte expressão da constante de equilíbrio, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

K_a é a constante de ionização do ácido. O seu valor é dependente da temperatura.

Exemplo:

Numa solução aquosa de ácido acético, CH_3COOH , um ácido fraco, temos:



Para a ionização do CH_3COOH é válida a seguinte expressão para o cálculo de K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5}, \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

IONIZAÇÃO DE ÁCIDOS FRACOS

- ✓ Quanto menor o valor de K_a , mais fraco é o ácido.
- ✓ $pK_a = -\log K_a$
- ✓ $K_a = 10^{-pK_a}$
- ✓ No caso de ácidos polipróticos, ou seja, para aqueles ácidos que apresentam mais de um hidrogênio ionizável, a ionização ocorre em etapas e para cada etapa há uma constante de equilíbrio.

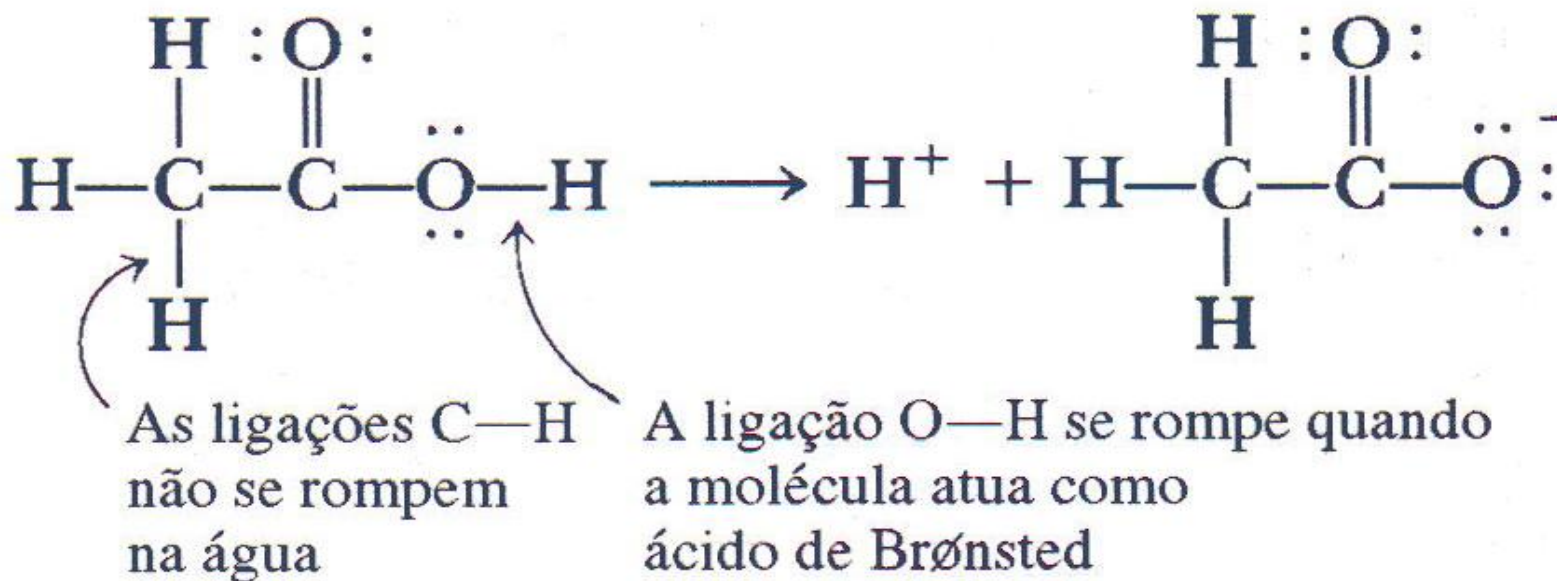
Força do Ácido Aumenta

Ácido propanóico	Ácido acético	Ácido fórmico
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	HCO_2H
$K_a = 1,3 \times 10^{-5}$	$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$	$K_a = 1,8 \times 10^{-4}$
$\text{p}K_a = 4,89$	$\text{p}K_a = 4,74$	$\text{p}K_a = 3,74$

$\text{p}K_a$ aumenta

IONIZAÇÃO DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Exemplo: ionização do ácido etanóico



- ✓ Os ácidos carboxílicos simples, RCO_2H , em que R é um grupo alquila, não diferem muito quanto a força.

Exemplo: *ácido acético*, $\text{p}K_a = 4,74$ e
ácido propanóico, $\text{p}K_a = 4,89$

- ✓ A acidez dos ácidos carboxílicos é aumentada quando substituintes eletronegativos (Cl, Br, NO_2 , etc.) substituem os hidrogênios do grupo alquila.

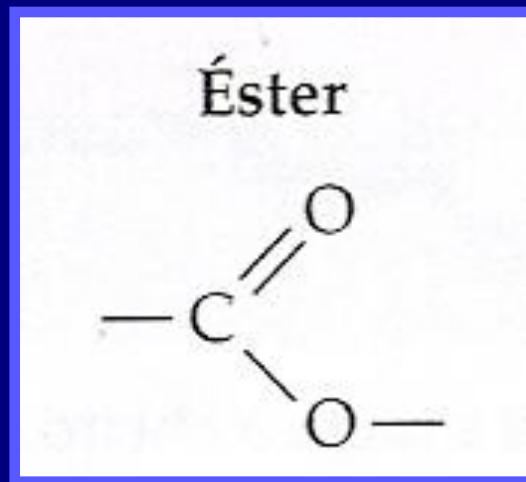
- ✓ Valores de pK_a de uma série de ácidos acéticos em que o hidrogênio é substituído sequencialmente por **cloro**, um elemento mais eletronegativo:

Ácido	pK_a
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ácido acético	4,74
$\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, ácido cloroacético	2,85
$\text{Cl}_2\text{CHCO}_2\text{H}$, ácido dicloroacético	1,49
$\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{H}$, ácido tricloroacético	0,70

**Acidez
Crescente**

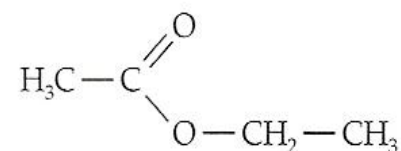
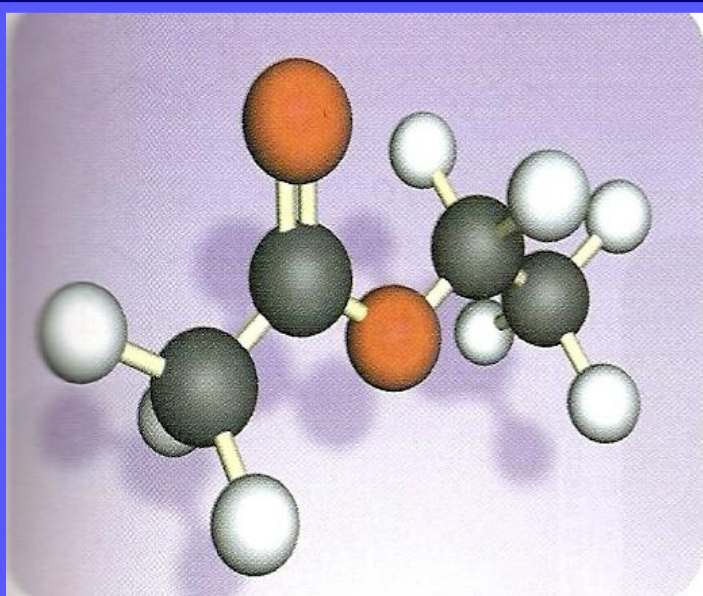
CLASSE FUNCIONAL ÉSTER

- ✓ Grupo funcional característico desta classe de compostos:



CLASSE FUNCIONAL ÉSTER

✓ Exemplo: *etanoato de etila* ou *acetato de etila*.

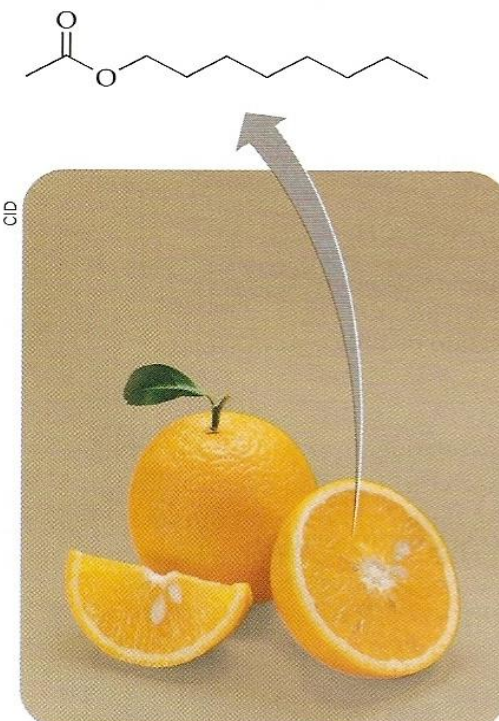


etanoato de etila
ou
acetato de etila

CLASSE FUNCIONAL ÉSTER

✓ Os *ésteres* são comumente empregados como *flavorizantes* em balas e doces.

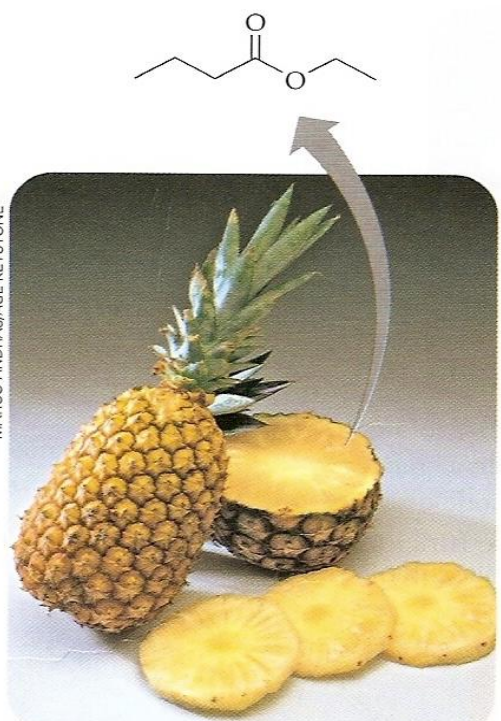
cid



Chemical structure of octyl acetate: CCCCCCCCC(=O)OC. Below it is a photograph of oranges, with a curved arrow pointing from the fruit to the chemical structure.

▲ O aroma de laranja é imitado com acetato de octila.

MARCO ANDRASIA/KEystone



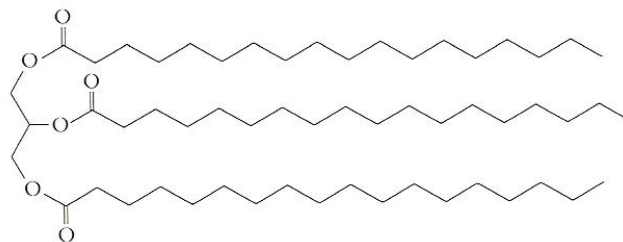
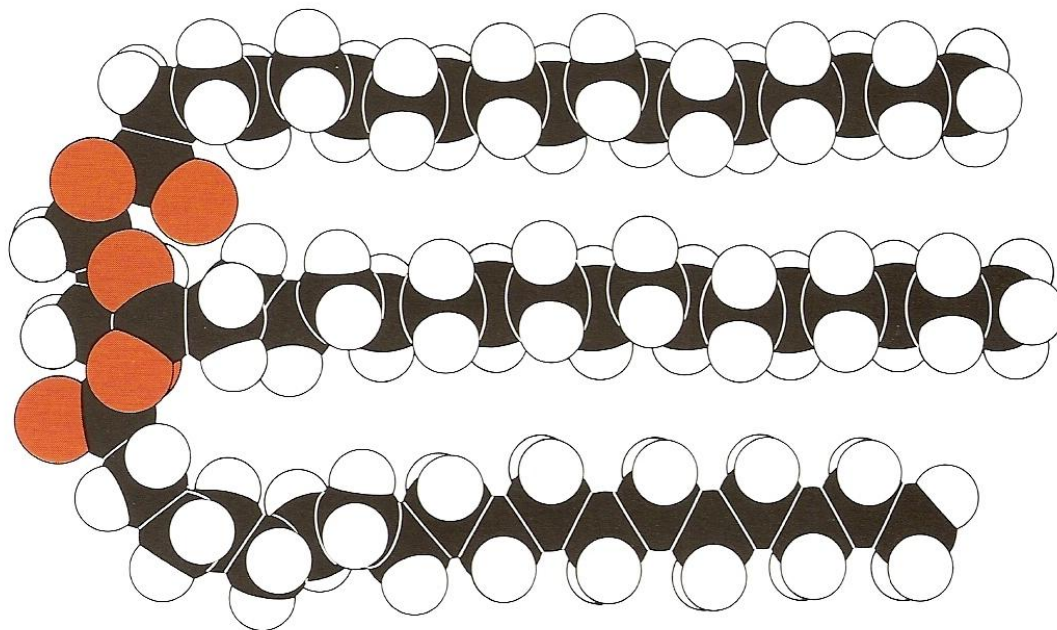
Chemical structure of ethyl butyrate: CCCC(=O)OCC. Below it is a photograph of pineapples, with a curved arrow pointing from the fruit to the chemical structure.

▲ O butanoato de etila simula o cheiro de abacaxi.



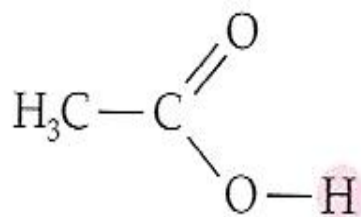
CLASSE FUNCIONAL ÉSTER

Triestearina ($\text{C}_{57}\text{H}_{110}\text{O}_6$)



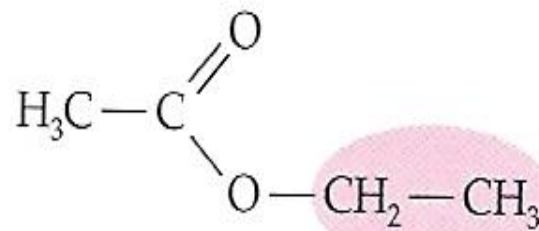
CLASSE FUNCIONAL ÉSTER

✓ Nomenclatura:



ácido carboxílico

substituindo
H por CH₃

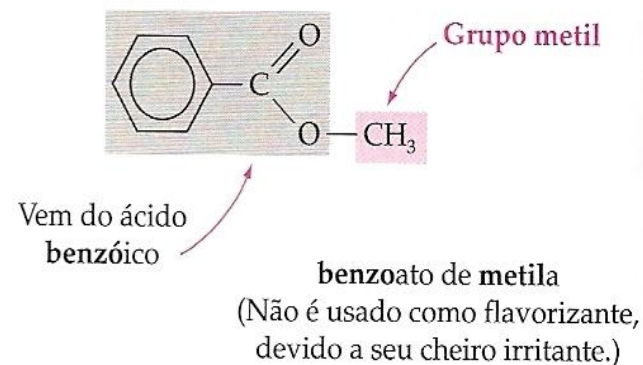
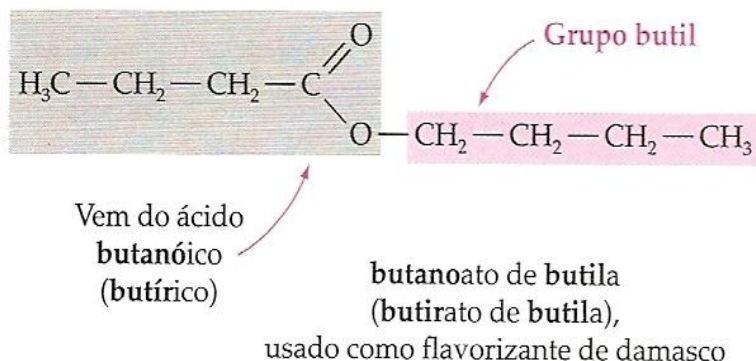
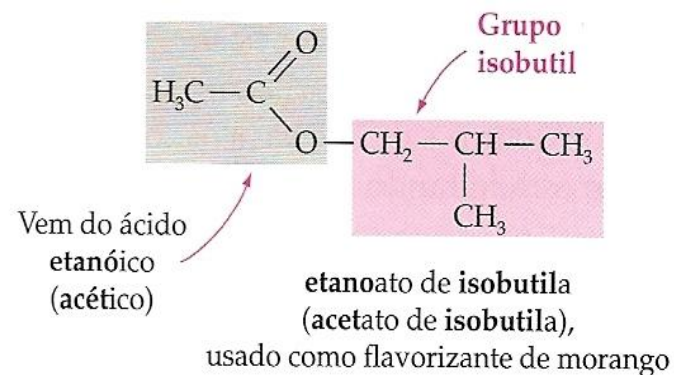
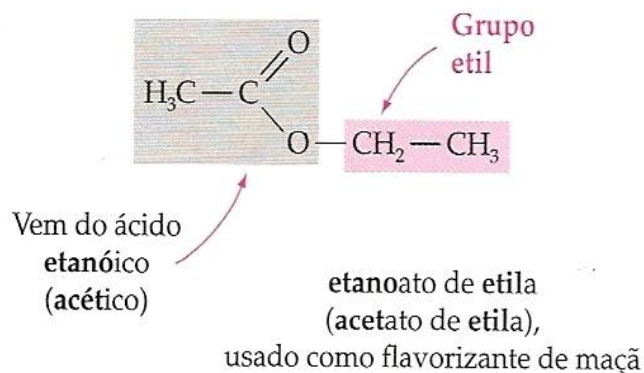


éster

nome do ácido - ico de nome do grupo
 + ato orgânico + a

CLASSE FUNCIONAL ÉSTER

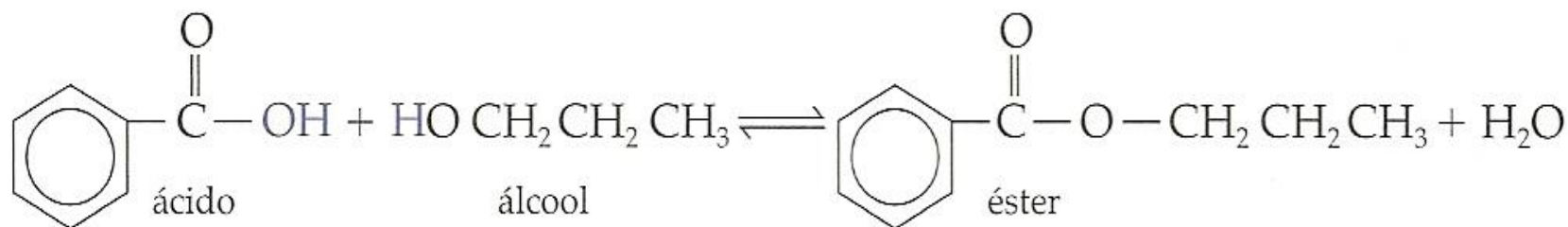
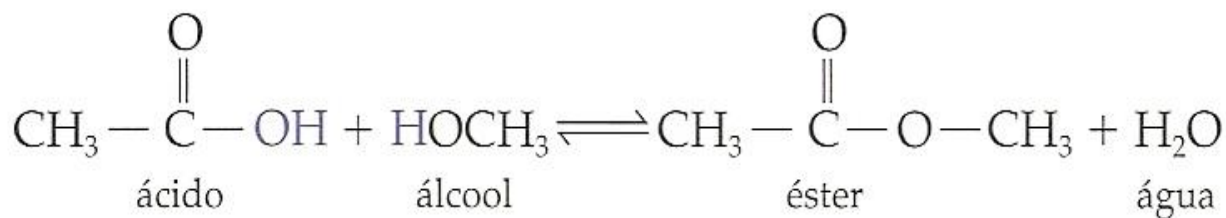
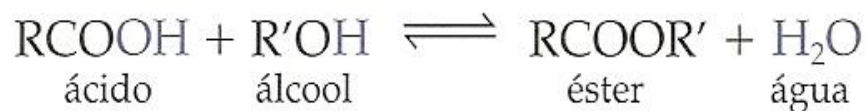
✓ Nomenclatura:



ÉSTERES

Preparação:

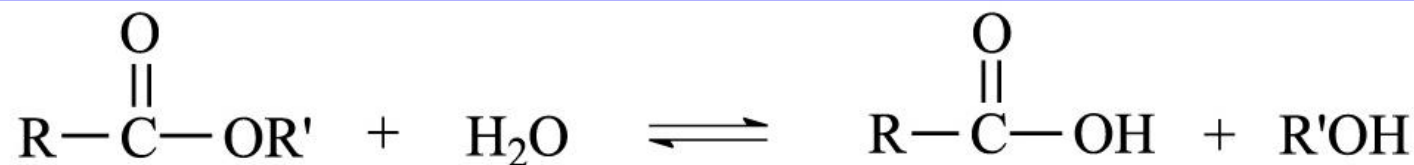
A reação geral de um álcool com um ácido é ilustrada pela seguinte equação (onde R e R' podem ser grupos alquila iguais ou diferentes):



ÉSTERES

Hidrólise Ácida

- ✓ A reação de ésteres com água, catalisada por um ácido forte (por ex., HCl) resulta na formação de uma molécula de ácido carboxílico e outra de álcool.



ÉSTERES

Hidrólise Básica (saponificação)

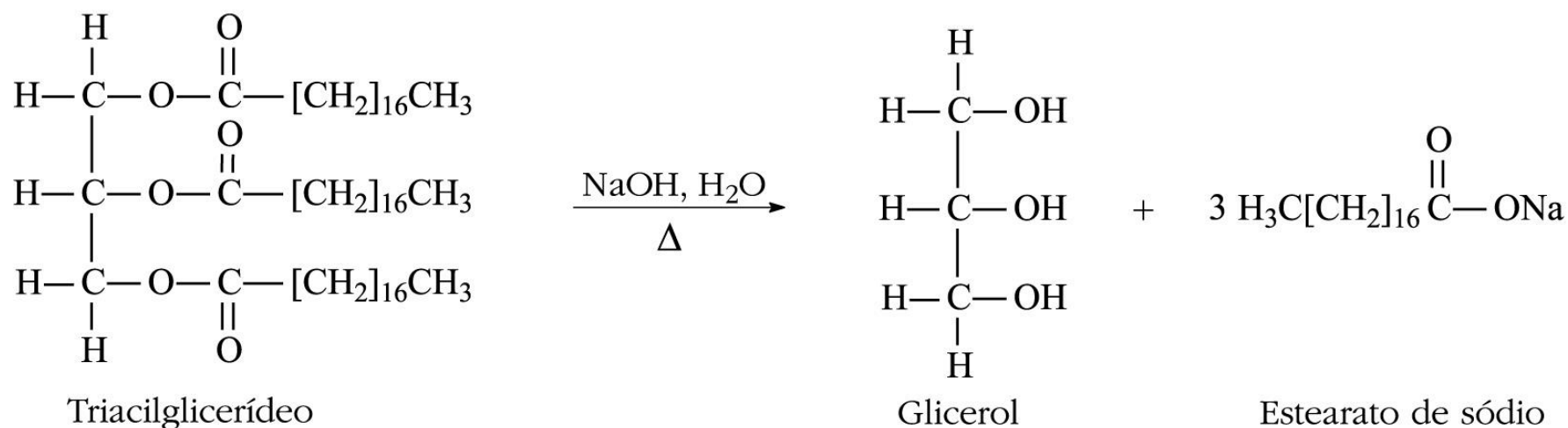


- ✓ Essa reação é chamada de ***saponificação***, porque, quando realizada com ésteres de ácidos graxos (ácidos de cadeia longa), leva à formação de sabão (sais de ácidos graxos).

Sabões e Detergentes

Reação de Saponificação

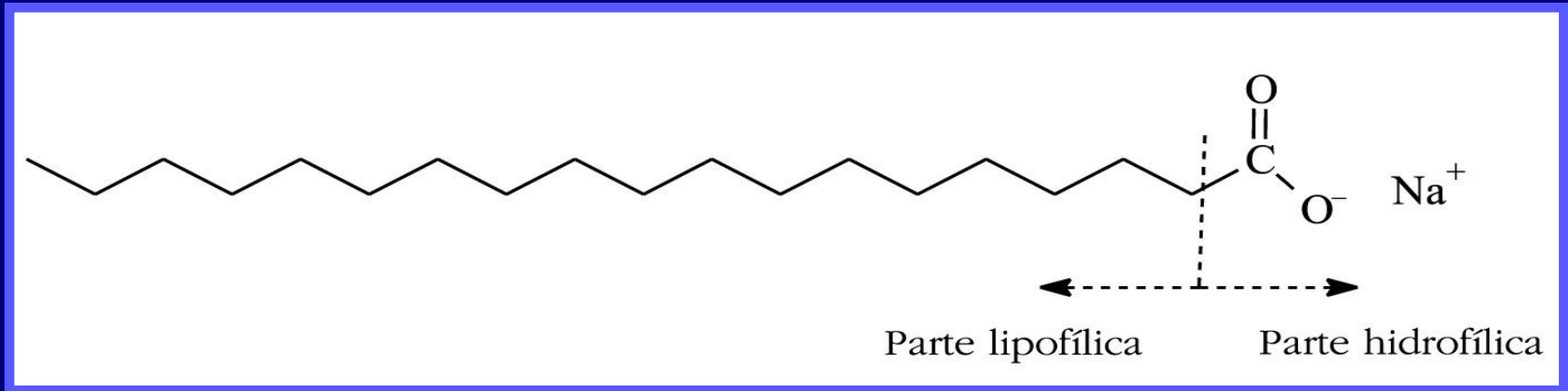
- ✓ O aquecimento de gordura animal ou óleo vegetal (ambos ésteres do glicerol com ácidos graxos) com base resulta na reação de hidrólise denominada ***saponificação***.



triestearina ou
triestearil glicerol

Sabões

- ✓ São sais de ácidos graxos. Ex.: estearato de sódio.



- ✓ Têm uma cadeia longa pouco polar ou lipofílica. Já o grupo carboxilato é muito polar e, portanto, hidrofílico.
- ✓ São solúveis tanto em gordura quanto em água.

Sabões

- ✓ Quando o sabão é colocado em contato com a água, forma-se uma dispersão coloidal constituída por agregados denominados ***micelas***.

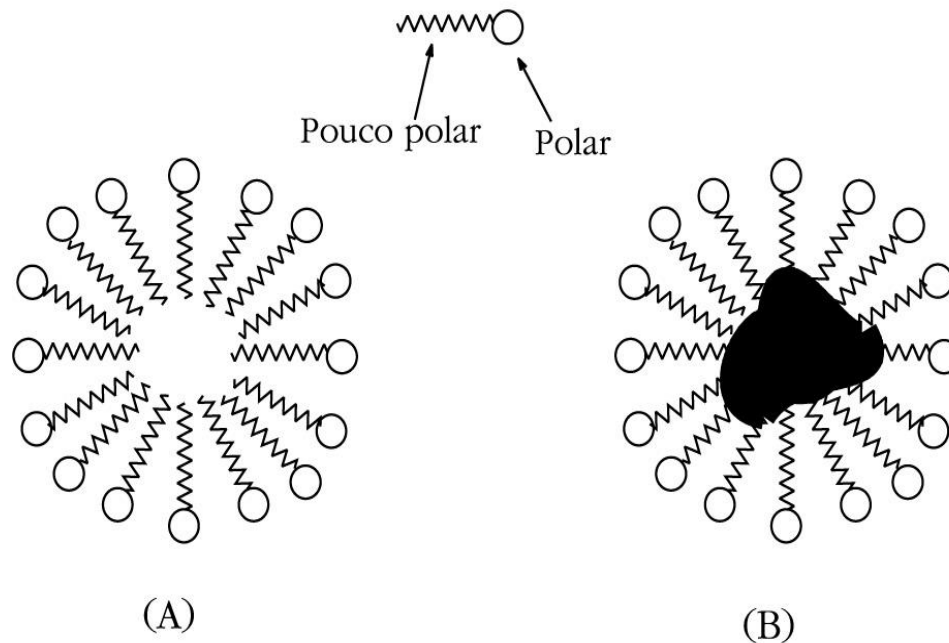


FIGURA 13.1

(A) Representação esquemática de uma seção transversal de uma micela; e (B) representação de uma gota de óleo dissolvida no interior de uma micela.

Sabões

- ✓ A superfície interna da micela é pouco polar e dissolve gorduras e outros compostos pouco polares. Já a superfície externa é muito polar, o que possibilita a solubilização do sabão em meio aquoso.

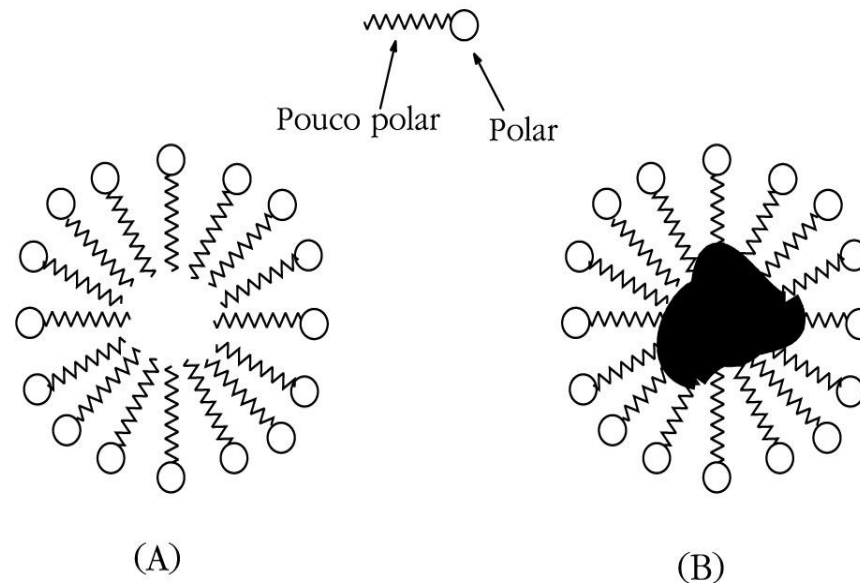
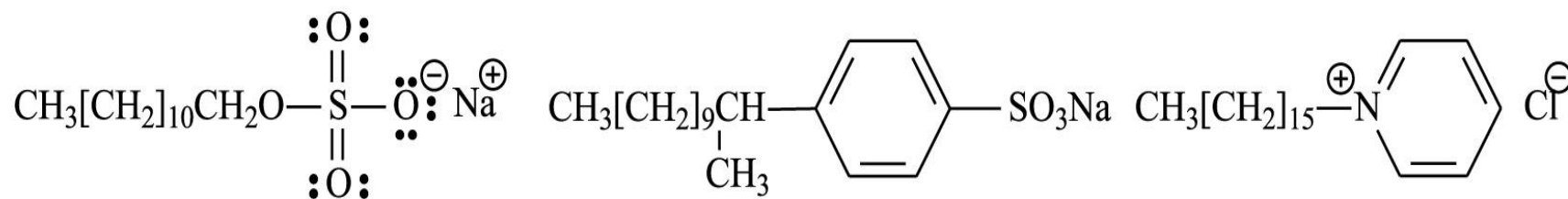


FIGURA 13.1

(A) Representação esquemática de uma seção transversal de uma micela; e (B) representação de uma gota de óleo dissolvida no interior de uma micela.

Detergentes Sintéticos

- ✓ Também possuem cadeia longa de carbonos (lipofílica) e uma extremidade polar (hidrofílica).



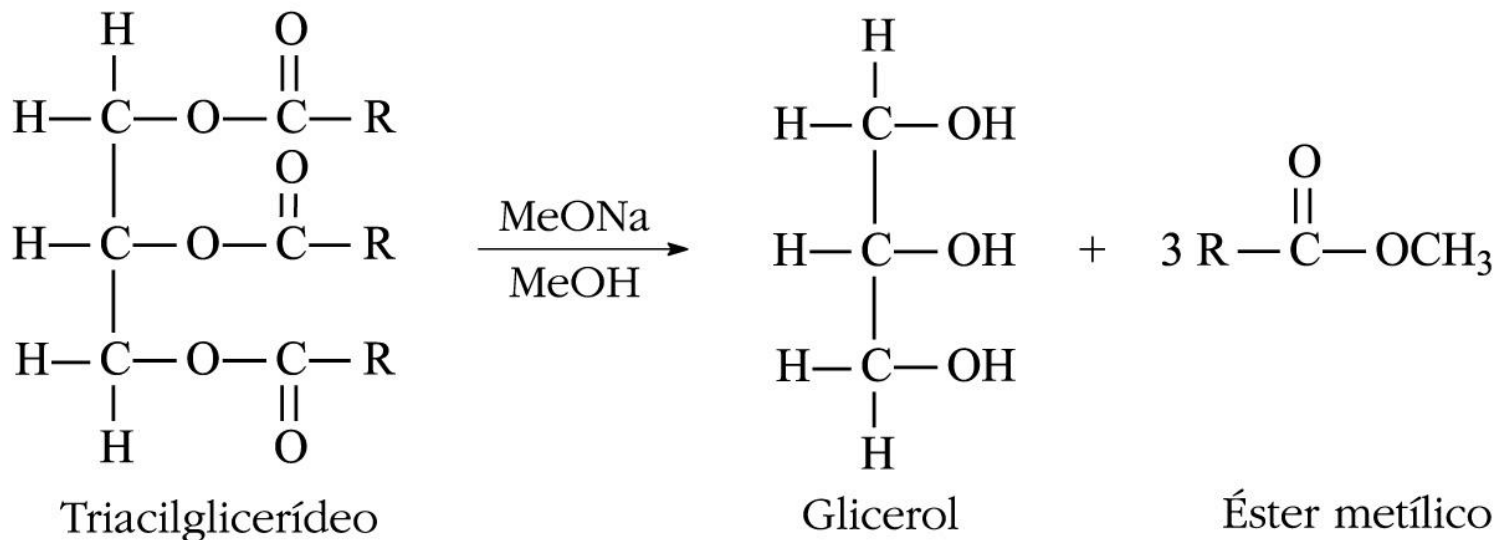
Dodecil sulfato de sódio ou
lauril sulfato de sódio

- ✓ Enquanto os sabões de ácidos graxos são insolúveis em águas duras, os detergentes sintéticos podem ser usados mesmo em águas duras.

ÉSTERES

Reação de Transesterificação

- ✓ Os ésteres reagem com metóxido de sódio (MeONa) em metanol, produzindo um éster metílico. Esta reação é conhecida como ***transesterificação***.





ÉSTERES

Reação de Transesterificação

- ✓ **Aplicação Importante:** produção de biodiesel.
- ✓ **Biodiesel:** éster de ácido graxo, obtido comumente a partir da reação química de óleos vegetais ou gordura animal, com um álcool na presença de um catalisador.

Reação de Transesterificação (Produção de Biodiesel)

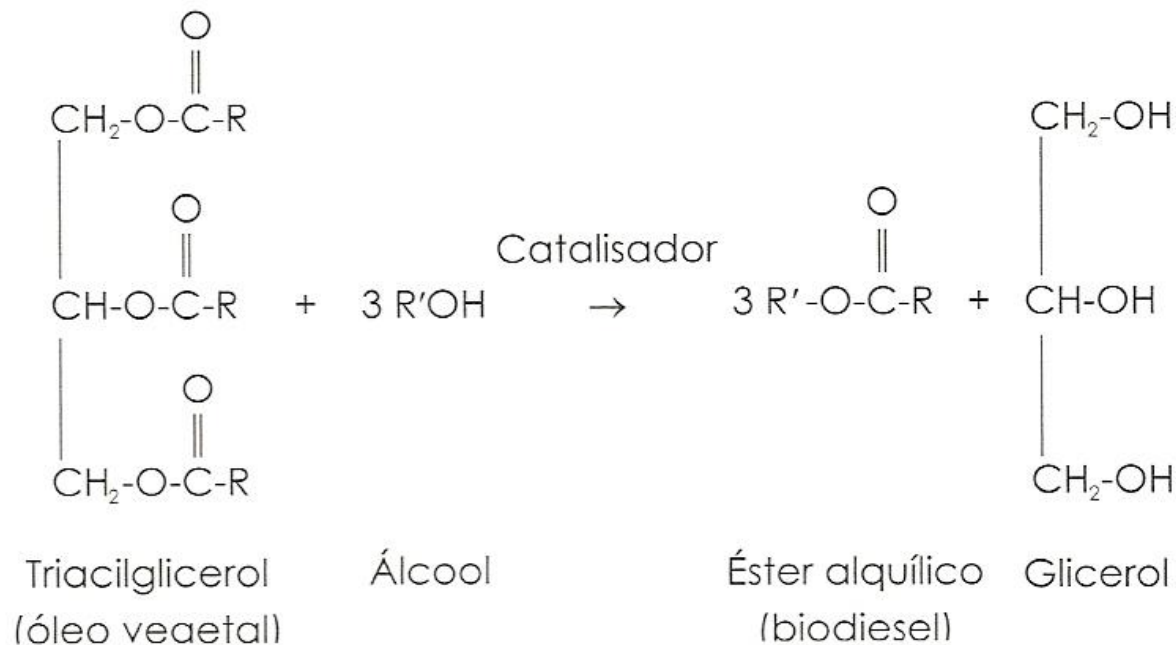
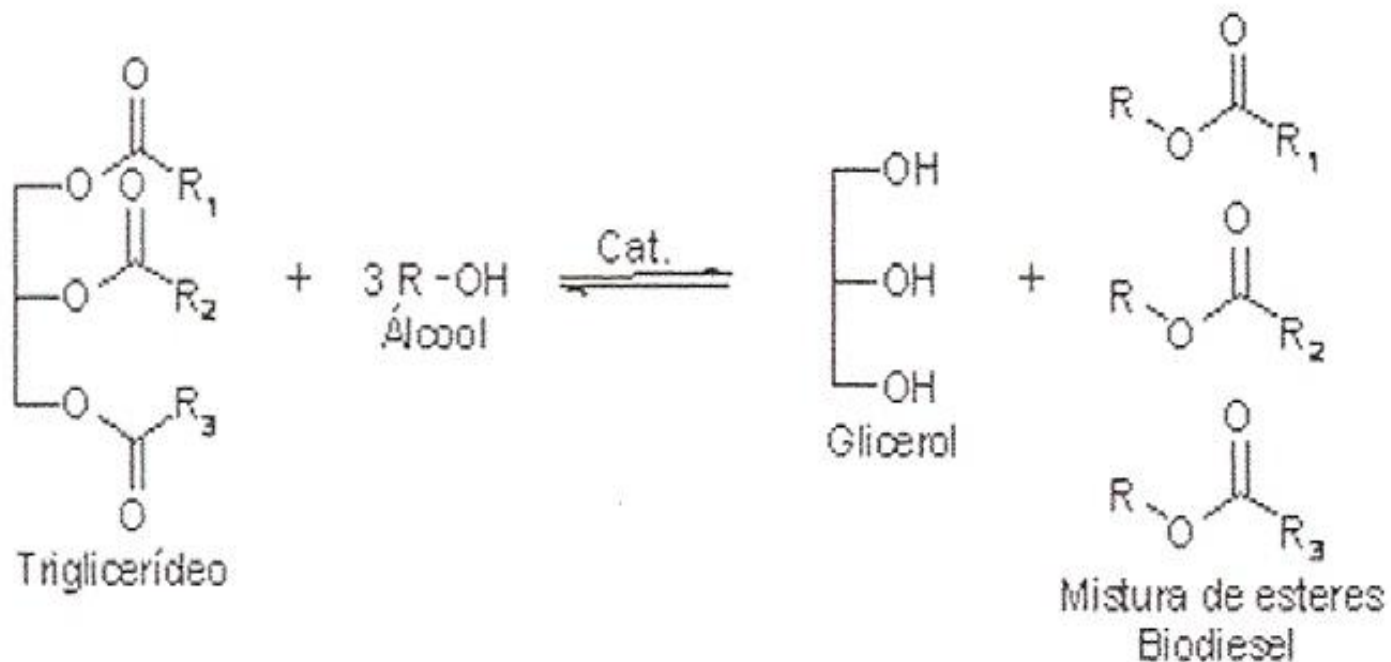


Figura 1. A reação de transesterificação. R representa uma mistura de várias cadeias de ácidos graxos. O álcool empregado para a produção de biodiesel é geralmente o metanol ($\text{R}' = \text{CH}_3$).

Reação de Transesterificação

(Produção de Biodiesel)





Referências

BARBOSA, L. C. de. **Introdução à Química Orgânica.** São Paulo:Prentice Hall, 2004. 311 p.

UCKO, A. D. **Química para as Ciências da Saúde: uma introdução à química geral, orgânica e biológica.** São Paulo:Manole, 1992. 646 p.