

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

META

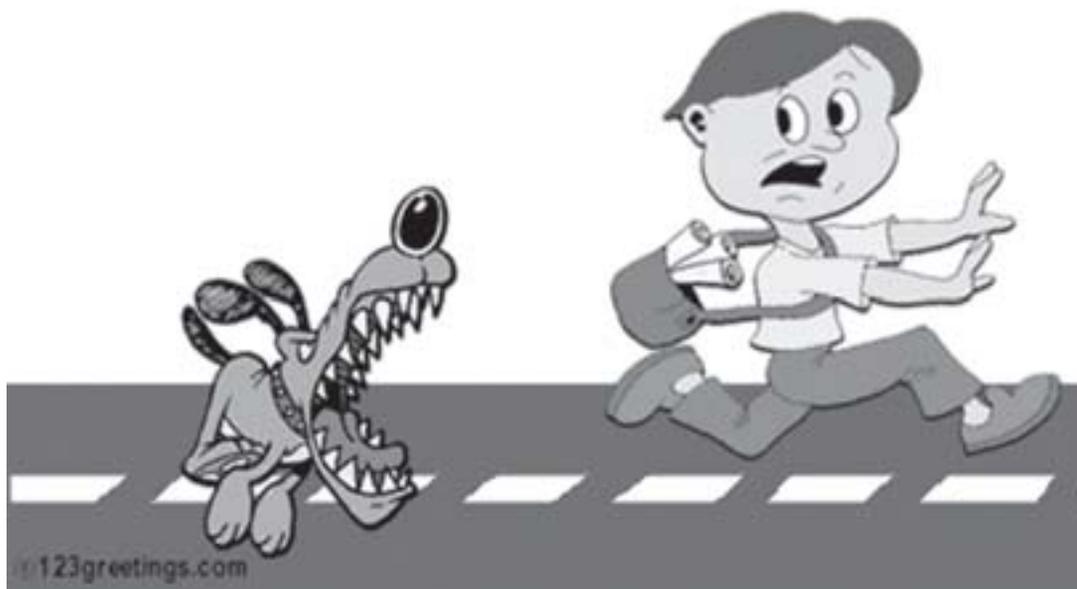
Mostrar as nomenclaturas dos ácidos carboxílicos, apresentar as propriedades físicas do grupo carboxila e a síntese para a obtenção dos ácidos carboxílicos.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
o aluno deverá ao final desta aula:
identificar o grupo carboxila;
nomear os ácidos carboxílicos;
compreender as propriedades físicas; e
sintetizar ácidos carboxílicos.

PRÉ-REQUISITOS

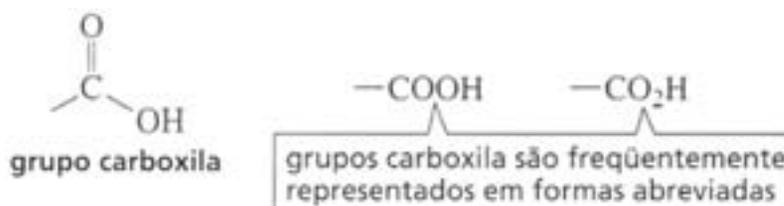
Para o melhor discernimento dessa aula, o aluno necessitará relembrar os conceitos de hibridização molecular, carbono a, funções orgânicas (éster, amidas, aldeídos e cetonas) e interações moleculares.



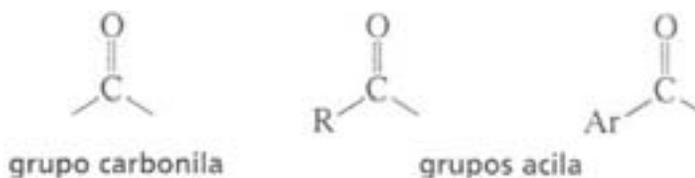
Os seres humanos exalam centenas de compostos químicos, com diferentes concentrações, como alguns ácidos carboxílicos e outros nitrogenados e sulfonados (Fonte: edilson.guedes.sites.uol.com.br).

INTRODUÇÃO

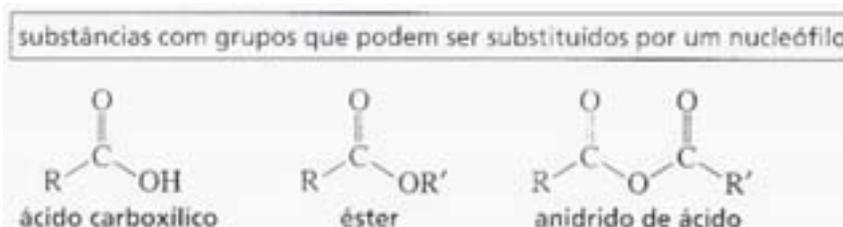
Que tipos de compostos são os produtos finais do metabolismo? Inalamos oxigênio e exalamos dióxido de carbono, um produto da oxidação de compostos orgânicos. Os ácidos carboxílicos também são produtos importantes da bioquímica em condições de oxidação e, por isso, são encontrados em todos os seres vivos. Você provavelmente já encontrou garrafas de vinho que se transformou em vinagre, o resultado da oxidação enzimática do etanol a ácido acético. O grupo carboxila abreviado por $-\text{COOH}$, formalmente uma combinação de uma carbonila e um grupo hidroxila, é um dos grupos funcionais mais largamente encontrados na química e na bioquímica. As substâncias que contêm este grupo são denominadas *substâncias carboniladas*.



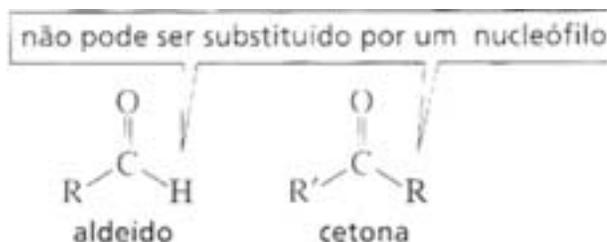
Alguns exemplos dessas substâncias encontram-se nos hormônios, vitaminas, aminoácidos, drogas e flavonóides. Um grupo acila consiste em um grupo carbonila ligado a um grupo alquila ou arila.



A reatividade das substâncias carboniladas pode ser afetada pelo substituinte ligado ao grupo acila, sendo então divididas em substâncias de classe I e classe II. As substâncias de classe I são aquelas em que o grupo acila está ligado a um átomo ou grupos de átomos que podem ser substituídos por outros grupos, tais como:

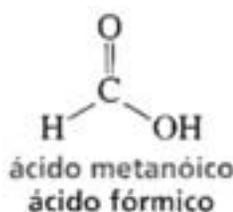


As substâncias carboniladas de classe II apresentam um grupo acila ligado a um grupo que não pode ser substituído facilmente por outro grupo, são exemplos os aldeídos e cetonas já estudadas nas aulas 1 e 2 deste livro.

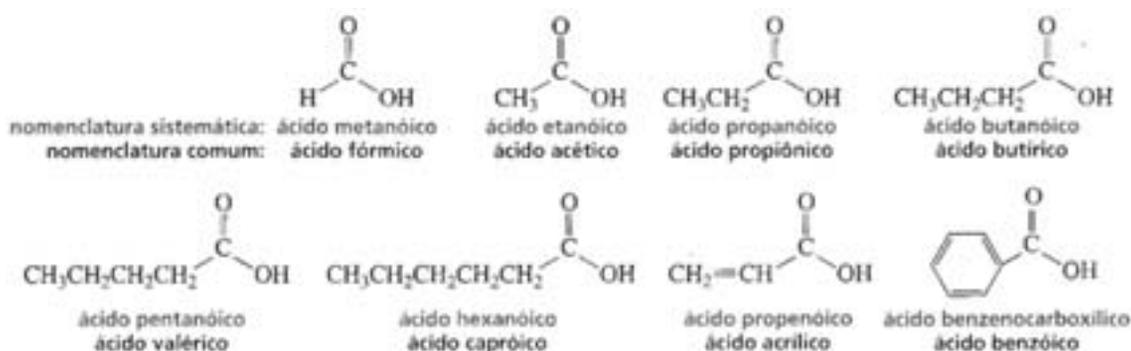


NOMENCLATURA

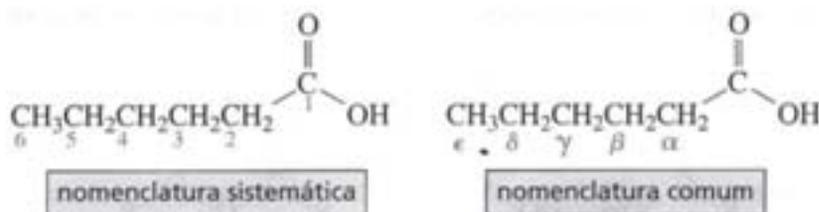
A maioria dos ácidos carboxílicos comuns foi inicialmente usada de fontes naturais, especialmente de gorduras, por isso é que eles são conhecidos como ácidos graxos. A nomenclatura comum usada antes de ser conhecida suas estruturas químicas refere-se à origem natural e não as estruturas, com isto, a irritação causada por uma mordida de formiga é provocada em parte ao ácido fórmico (do latim “formica”, formiga).



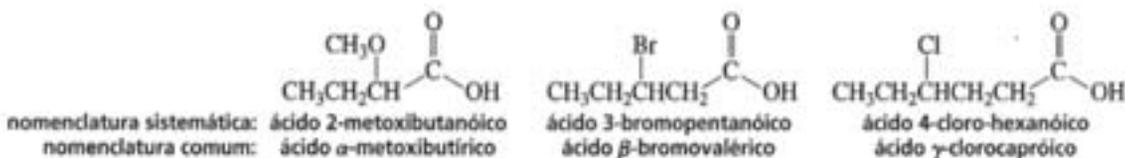
A nomenclatura sistemática da IUPAC para os ácidos carboxílicos são obtidas retirando-se o final *-o* do nome do alcano correspondente a cadeia mais longa no ácido e adicionando-se a terminação *-óico* precedida da palavra ácido. Ao átomo de carbono da carboxila é atribuído o número 1, por exemplo, o alcano com um carbono é um metano, assim o ácido carboxílico com um carbono será *ácido metanóico*.



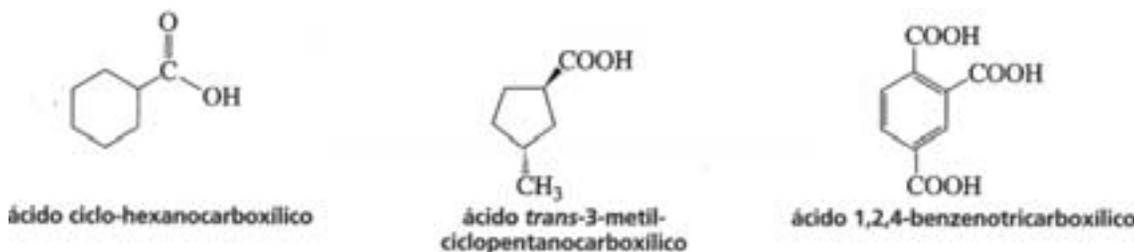
A diferença dos carbonos adjacentes ao carbono do grupo carbonila nas nomenclaturas são representadas por letras e números, na nomenclatura sistemática, a posição do grupo substituinte é representada por um número. O carbono carbonílico de um ácido carboxílico é sempre C-1, já na nomenclatura comum, a posição do substituinte é designada por uma letra do alfabeto grego, e o carbono carbonílico não tem designação. O carbono adjacente ao carbono carbonílico é o carbono α , o carbono adjacente ao carbono α é o carbono β , e assim por diante.



Observe os seguintes exemplos para você perceber se entendeu a diferença das nomenclaturas sistemática (IUPAC) e comum.

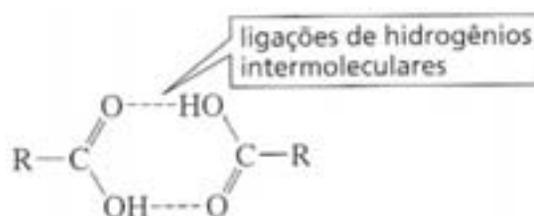


Quando o grupo carboxila está ligado a um anel, o ácido carboxílico é representado pela adição das palavras “ácido” antes do nome do cicloalcano correspondente e da palavra “carboxílico” após o nome do respectivo cicloalcano.



PROPRIEDADES FÍSICAS

Os ácidos carboxílicos são substâncias polares. O grupo carboxi é muito polar, devido à ligação dupla da carbonila e ao grupo hidroxil, que é capaz de formar ligações de hidrogênio com as outras moléculas polarizáveis, como os alcoóis, a água e outros ácidos carboxílicos. Os ácidos formam ligações de hidrogênio ainda mais fortes do que os alcoóis, porque as ligações O-H estão mais fortemente polarizadas e a ponte de hidrogênio pode se ligar ao oxigênio mais negativo da carbonila ao invés de se ligar ao oxigênio de outra hidroxila. Os ácidos carboxílicos nos estados sólidos e líquido e mesmo, em curta proporção no estado de vapor existem na forma de dímeros cíclicos. Não surpreende, portanto, que os ácidos carboxílicos menores (até o ácido butanóico sejam completamente solúveis em água. Puros e até mesmo em solução muito diluída (em solventes apróticos), os ácidos carboxílicos existem principalmente como dímeros em ligação hidrogênio. A energia de cada interação O-H-O varia entre 6 e 8 kcal.mol⁻¹.

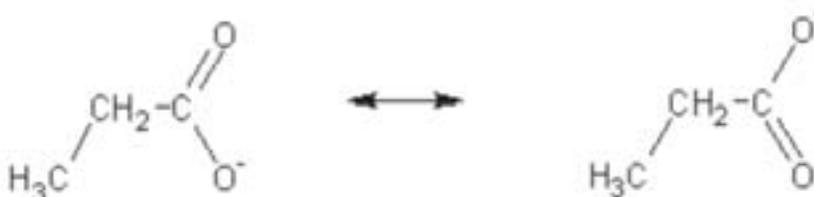


Como resultado, os ácidos carboxílicos têm altos pontos de ebulição, e os ácidos carboxílicos de massa molecular baixa mostram solubilidades apreciáveis em água em todas as proporções.

Tabela 1: Propriedades físicas dos ácidos carboxílicos

Estrutura	Nome sistemático	Nome comum	P.F.(°C)	P.E.(°C)	Solubilidade em água (g 100 mL ⁻¹ de H ₂ O), 25°C	pK _a
HCO ₂ H	Ácido metanóico	Ácido fórmico	8	100,5	8	3,75
CH ₃ CO ₂ H	Ácido etanóico	Ácido acético	16,6	118	8	4,76
CH ₃ CH ₂ CO ₂ H	Ácido propanóico	Ácido propiônico	-21	141	8	4,87
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO ₂ H	Ácido butanóico	Ácido butírico	-6	164	8	4,81
CH ₃ (CH ₂) ₃ CO ₂ H	Ácido pentanóico	Ácido valérico	-34	187	4,97	4,82
CH ₃ (CH ₂) ₄ CO ₂ H	Ácido hexanóico	Ácido capróico	-3	205	1,08	4,84
CH ₃ (CH ₂) ₆ CO ₂ H	Ácido octanóico	Ácido caprílico	16	239	0,07	4,89
CH ₃ (CH ₂) ₈ CO ₂ H	Ácido decanóico	Ácido cáprico	31	269	0,015	4,84
CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂ H	Ácido dodecanóico	Ácido láurico	44	179 ¹⁶	0,006	5,30
CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CO ₂ H	Ácido tetradecanóico	Ácido mirístico	59	200 ²⁰	0,002	
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO ₂ H	Ácido hexadecanóico	Ácido palmítico	63	219 ¹⁷	0,0007	6,46
CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CO ₂ H	Ácido octadecanóico	Ácido esteárico	70	383	0,0003	
CH ₂ ClCO ₂ H	Ácido cloroetanóico	Ácido cloroacético	63	189	Muito solúvel	2,86
CHCl ₂ CO ₂ H	Ácido dicloroetanóico	Ácido dicloroacético	10,8	192	Muito solúvel	1,48
CCl ₃ CO ₂ H	Ácido tricloroetanóico	Ácido tricloroacético	56,3	198	Muito solúvel	0,70
CH ₂ CHClCO ₂ H	Ácido 2-cloropropanóico	Ácido α-cloropropiônico		186	solúvel	2,83
CH ₂ ClCH ₂ CO ₂ H	Ácido 3-cloropropanóico	Ácido β-cloropropiônico	61	204	solúvel	3,98
C ₆ H ₅ CO ₂ H	Ácido benzóico	Ácido benzóico	122	250	0,34	4,19
p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO ₂ H	Ácido 4-metilbenzóico	Ácido p-tolúici	180	275	0,03	4,36
p-ClC ₆ H ₄ CO ₂ H	Ácido 4-clorobenzóico	Ácido p-clorobenzóico	242		0,009	3,98
p-NO ₂ C ₆ H ₄ CO ₂ H	Ácido 4-nitrobenzóico	Ácido p-nitrobenzóico	242		0,03	3,41

Os ácidos carboxílicos são ácidos fracos. Mesmo assim, estão entre os compostos orgânicos mais ácidos: apresentam tipicamente pK_a entre 4 e 6 (comparado com 16-20 para alcoóis, aldeídos e cetonas e 25 para os prótons acetilênicos). A razão desta elevada acidez encontra-se parcialmente na *ressonância*: o ânion carboxilato originado pela desprotonação do ácido é fortemente estabilizado por ressonância. O ácido terá, portanto grande tendência a perder o próton, a fim de originar esta espécie muito estável:



Recentemente, estudos teóricos revelaram que apenas cerca de 1/3 da estabilização do ânion carboxilato é devida à ressonância. A contribuição restante deve-se ao efeito indutivo provocado pela deficiência de carga eletrônica no carbono do grupo carboxilato. Os valores de pK_a de ácidos conjugados de grupos de saída de várias carboniladas estão listados da tabela 2. Observe que os grupos acila das substâncias carboniladas da classe I são ligados a bases mais fracas se comparados aos grupos acila das substâncias carboniladas da classe II (lembre-se de que quanto menor for pK_a , mais forte é o ácido e mais fraco é sua base conjugada). O -H de um grupo aldeído e o grupo alquil e aril (-R ou -Ar) de uma acetona são muito básicos para serem substituídos por um nucleófilo.

Tabela 2: Valores de pK_a dos ácidos conjugados dos grupos de saída de substâncias carboniladas

Substâncias carboniladas	Grupos de saída	Ácido conjugado do grupo de saída	pK_a
Classe I			
	Br^-	HBr	-9
	Cl^-	HCl	-7
	$^-O-C(=O)-R$		-3-5
	$^-OR'$	R'OH	-15-16
	^-OH	H_2O	15,7
	$^-NH_2$	NH_3	36
Classe II			
	H^-	H_2	-40
	R^-	RH	-50

Em síntese podemos afirmar que os ácidos carboxílicos, especialmente os de baixo peso molecular e alta volatilidade tem odor forte. A presença do ácido butanóico, por exemplo, provoca o forte aroma característico de muitos queijos. Em 1991, o ácido (E)-3-metil-2-hexanóico foi identificado como o principal responsável pelo odor do suor humano.

SÍNTESE DOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

A partir desta seção vamos estudar os métodos desenvolvidos pelos químicos e pesquisadores para sintetizar ácidos carboxílicos e seus deri-

vados. Já discutimos que os ácidos carboxílicos são os reagentes mais disponibilizados em laboratório e em sistemas biológicos, devido a sua abundância na natureza. A partir de agora veremos que estes ácidos são relativamente pouco reativos em reações de substituição nucleofílica acíclica porque o grupo OH do ácido carboxílico é uma base forte e, portanto, um grupo de saída ruim.

Os ácidos carboxílicos são reagentes úteis e precursores importantes em síntese. Os dois ácidos mais simples são produzidos industrialmente em grande escala. O ácido fórmico é usado na manufatura do couro e na preparação da borracha de látex. Ele é eficientemente sintetizado pela reação de hidróxido de sódio em pó com monóxido de carbono sobre pressão.

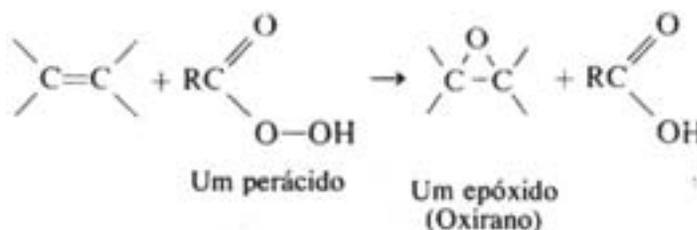
As técnicas para os métodos de preparação dos ácidos carboxílicos serão descritas a seguir.

OXIDAÇÃO

Um ácido carboxílico é geralmente o primeiro produto estável de uma reação de oxidação. Os alcoóis primários, aldeídos, alquil-benzenos e olefinas com pelo menos um hidrogênio na ligação dupla oxidam-se a ácidos carboxílicos.

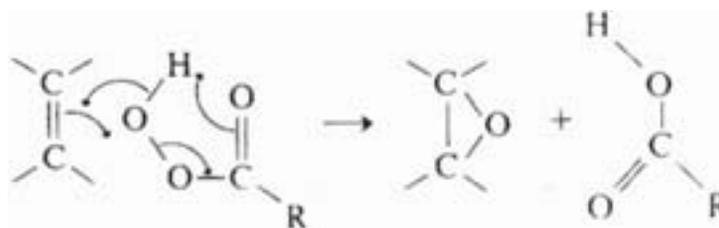
OXIDAÇÃO ATRAVÉS DE REAÇÕES COM ALQUENOS

A oxidação dos alquenos pode levar a compostos, contendo oxigênio ligado a um dos carbonos da dupla. Então, quando um alqueno reage com um perácido orgânico quebra-se a ligação π e forma-se um éter cíclico de três membros, chamada epóxido ou oxirano. Os perácidos usados são geralmente os ácidos perbenzóico – $C_6H_5CO_3H$, monoperftálico – $OHOCC_6H_4CO_3H$ e peracético – CH_3CO_3H .



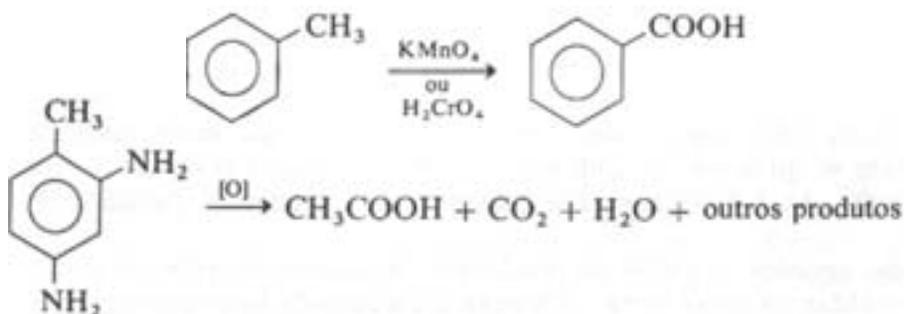
Os perácidos orgânicos são espécies eletrofílicas, a velocidade das reações com alquenos aumente com a presença, na ligação dupla de substituintes que liberam elétrons, por exemplo, grupo alquila. Alqueno

com três ou quatro substituintes alquila transformam-se quando reagem com perácidos, em epóxidos. Os alquenos terminais reagem mais lentamente ($\text{RCH}=\text{CH}_2$).

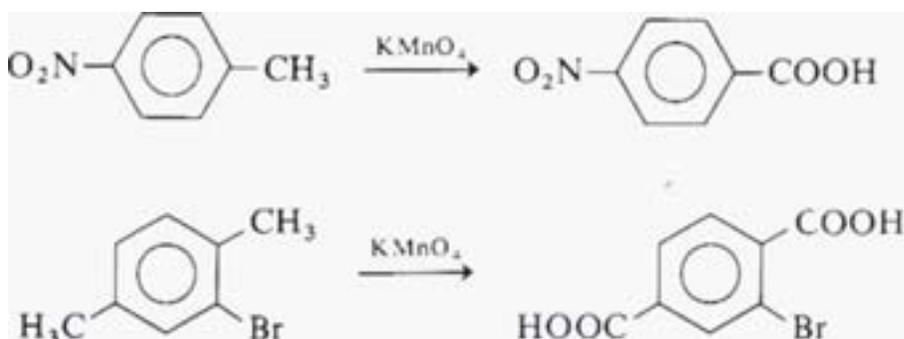


REAÇÕES DE OXIDAÇÃO COM COMPOSTOS AROMÁTICOS

As reações comuns de oxidação envolvem freqüentemente um ataque eletrofílico, assim embora o benzeno seja resistente a oxidação, os benzenos substituídos que são reativos em relação à eletrófilos são também reativos em relação a agentes de oxidação.



Grupos que desativam o anel para a substituição eletrofílica também o desativam para a oxidação. Assim, compostos como o *m*-nitro-tolueno ou o 2-bromo-1,4-dimetilbenzeno são oxidados aos ácidos carboxílicos correspondentes em bom rendimento.



REAÇÕES DE OXIDAÇÃO COM ÁLCOOL

É fácil reconhecer os processos de oxidação e redução em química inorgânica como a perda e o ganho de elétrons, respectivamente. No caso dos compostos orgânicos, nem sempre é claro quando ocorre perda ou ganho de elétrons em uma reação. Por isso, os químicos orgânicos acham mais simples definir a oxidação e a redução em outros termos equivalentes. Um processo que adiciona átomos eletronegativos como halogênios ou oxigênio, a uma molécula ou remove hidrogênio é uma **oxidação**. Por outro lado, a remoção de halogênio ou oxigênio ou a adição de hidrogênio é definida como redução.

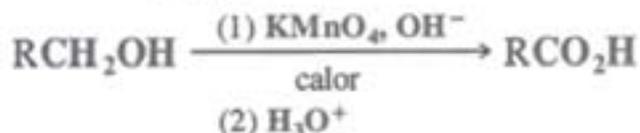
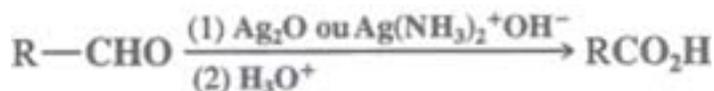
O odor forte do vinagre e seu sabor azedo devem-se a presença de ácido acético, o produto da oxidação do etanol (a palavra latina *acetum* e as francesas *vin aigre* significam “vinho azedo”). O ácido acético é gerado por um fermento especial usados na fabricação de alguns tipos de pão.

Sabe-se que o grupo funcional do álcool é representado por OH (hidroxila) e é comum associar-se a oxidação a remoção de hidrogênio e formação de uma nova ligação, seja entre dois átomos já presentes na molécula, seja entre um átomo já presente e um átomo de oxigênio. Na oxidação de alcoóis o resultado é a remoção de um átomo de hidrogênio ligado a hidroxila para formar uma ligação carbonila.

Se o álcool for primário, o composto carbonilado é um aldeído como já foi visto na aula 1. Vocês também já sabem que os aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos.

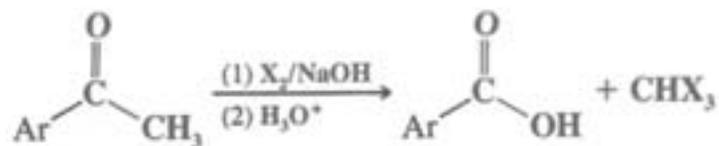
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO COM ALDEÍDOS

Os aldeídos podem ser oxidados a ácidos carboxílicos com agentes oxidantes moderados, tais como $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+\text{OH}^-$.



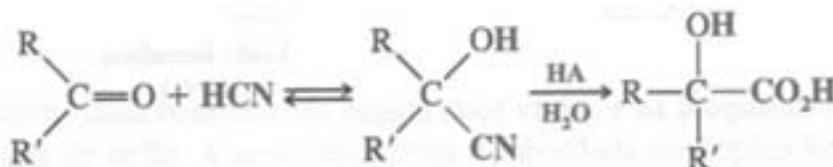
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE METILKETONAS

As metilcetonas podem ser convertidas em ácidos carboxílicos via reação de halofórmio.



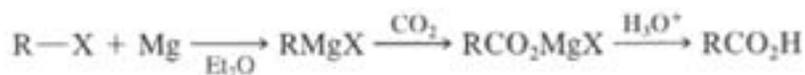
REAÇÕES DE OXIDAÇÃO DE HIDRÓLISE DE CIANOIDRINAS E OUTRAS NITRILAS

Na aula 2, pode-se verificar que os aldeídos e cetonas podem ser convertidos em cianoidrinas e, que estes podem ser hidrolisados por á-hidroxiácidos. Na hidrólise o grupo -CN (cianeto) é convertido em um grupo CO₂H. O mecanismo da hidrólise será estudado na aula 5.

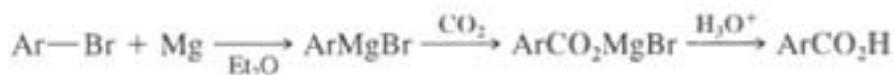


ATRAVÉS DE CARBONATAÇÃO DE REAGENTES DE GRIGNARD

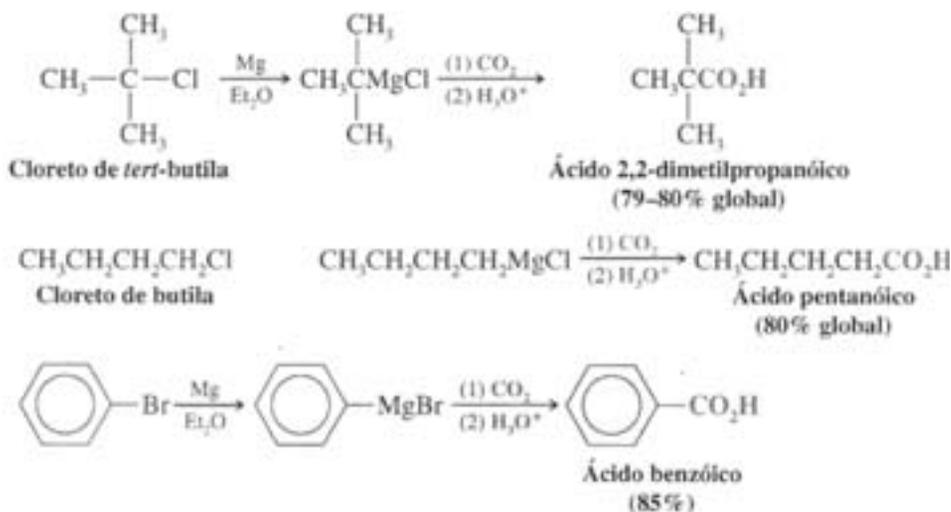
Os reagentes de Grignard reagem com dióxido de carbono para produzir carboxilatos de magnésio. O ácido carboxílico será então produzido pela acidificação.



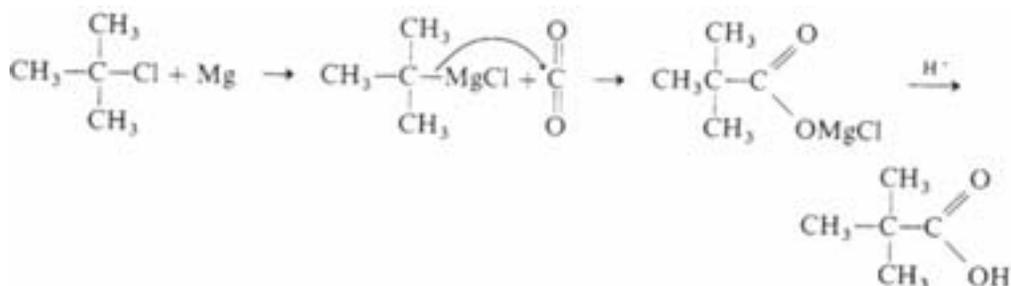
Exemplo:



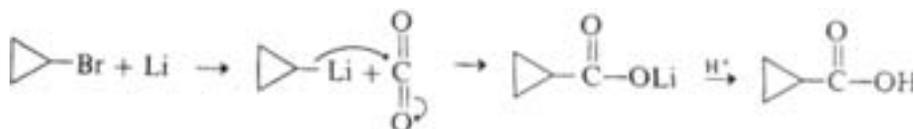
Esta síntese de ácidos carboxílicos é aplicável a haletos primários, secundários, terciários, de alila, de benzila e de arila, desde que eles não tenham grupos incompatíveis com reação de Grignard.



MECANISMO

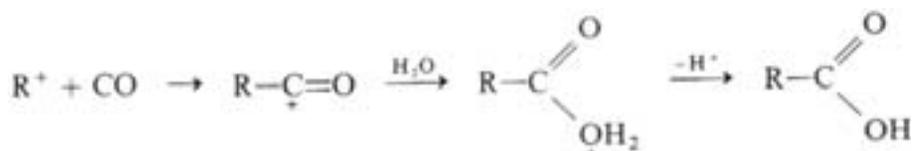


Os compostos organo-lítios também podem ser carbonatados com facilidade.



CARBONILAÇÃO DE ÍONS CARBÔNIOS ESTÁVEIS

Os íons carbônios estáveis sob condições reversíveis reagem com monóxidos de carbono para formar íons acilo, $\text{R-C}^+=\text{O}$. A reação deste íon com a água conduz a ácido carboxílico.



CONCLUSÃO

Esta aula foi enfocada os ácidos carboxílicos e suas diversas aplicações na química orgânica e bioquímica fizeram-se necessário também o estudo das propriedades físicas com o intuito de diferenciar cada ácido carboxílico através do ponto de ebulição e solubilidade em água, por exemplo, mediante a quantidade de carbono da cadeia principal.

O estudo da nomenclatura comum e sistemática e as reações de síntese dos ácidos carboxílicos foram abordados a fim de aumentar o entendimento das aulas seguintes.



RESUMO

Através desta aula você pode perceber a diferença entre grupo carbonila (carbono ligado duplamente a um oxigênio) e um grupo acila (carbonila ligado a um grupo alquila ou arila). A reatividade das substâncias carboniladas reside na polaridade do grupo carbonílico, o carbono carbonílico tem a carga parcial positiva que é atraída por nucleófilo. A nomenclatura sistemática dos ácidos carboxílicos é baseada na cadeia do ácido alcanóico. Vimos ainda que o grupo carboxi é planar e a carbonila, polarizável, com isto, os ácidos carboxílicos são ácidos e atraem fortemente os elétrons.

Os ácidos carboxílicos existem como dímeros em ligação de hidrogênio e tem pontos de ebulição relativamente altos. Muitos reagentes oxidam alcoóis primários e aldeídos a ácidos carboxílicos. Um haleto de alcano pode ser transformado em um ácido carboxílico com mais um carbono por conversão em um reagente organometálico e carbonilação, ou por deslocamento do íon halogeneto por cianeto e hidrólise da nitrila formada.



ATIVIDADES

1. Escreva a fórmula estrutural para cada uma das seguintes nomenclaturas sistemáticas IUPAC:

- Ácido 3-hexenóico
- Ácido 2-metil-4-hexanóico
- Ácido *n*-clorobenzóico
- Ácido *n*-clorofenilacético
- Ácido 4-hidroxibutanóico

Sugestão: Primeiro observe quantos carbonos existem na cadeia principal, a seguir identifique, se houver as ramificações e por fim comece a numerar a cadeia pelo grupo funcional do ácido carboxílico.

2. Mostre como cada um dos seguintes compostos poderia ser convertido em ácido benzóico:

- a) Etilbenzeno
- b) Bromo benzeno
- c) Benzaldeído
- d) Álcool benzílico

3. Mostre como você prepararia cada um dos seguintes ácidos carboxílicos através da síntese de Grignard:

- a) Ácido fenilacético
- b) Ácido 2,2-dimetilpentanóico
- c) Ácido 3-butanóico
- d) Ácido hexanóico

PRÓXIMA AULA

Na próxima aula estudaremos as reações em que os ácidos carboxílicos são submetidos.



AUTO-AVALIAÇÃO

Com base nesta aula faça um resumo sobre os tipos de métodos para obtenção dos ácidos carboxílicos e compare a reatividade dos ácidos carboxílicos com os aldeídos e cetonas.



REFERÊNCIAS

- ALLINGER, Norman L. et al. **Química Orgânica**. Rio de Janeiro: LTC, 2004.
- BRUICE, Paula Yurkanis. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: Pearson, 2006.
- SOLOMONS, T. W. Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**, v. 2. São Paulo: LTC, 2006.
- MCMURRY, John. **Química Orgânica: Combo**. São Paulo: Thomson Learning, 2005.
- PETER, K.; VOLLHARDT, C; SCHORE, Neil E. **Química Orgânica: estrutura e função**. São Paulo: Bookman, 2004.