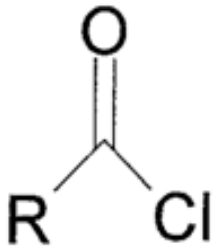
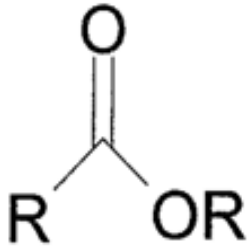
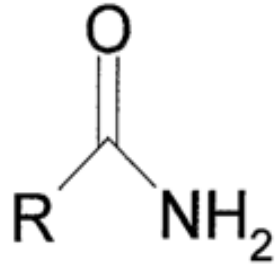
DERIVADOS CARBOXÍLICOS



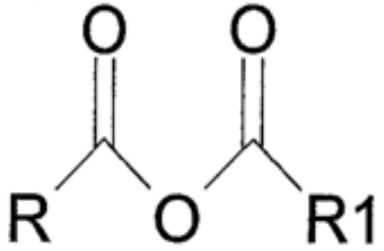
CLORETO DE ÁCIDO



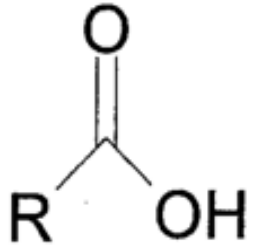
ÉSTER



AMIDA

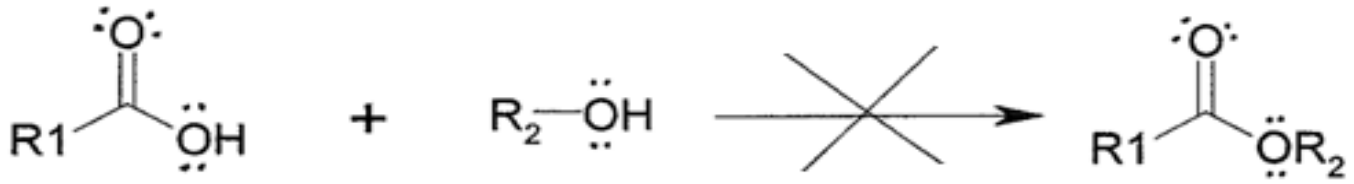


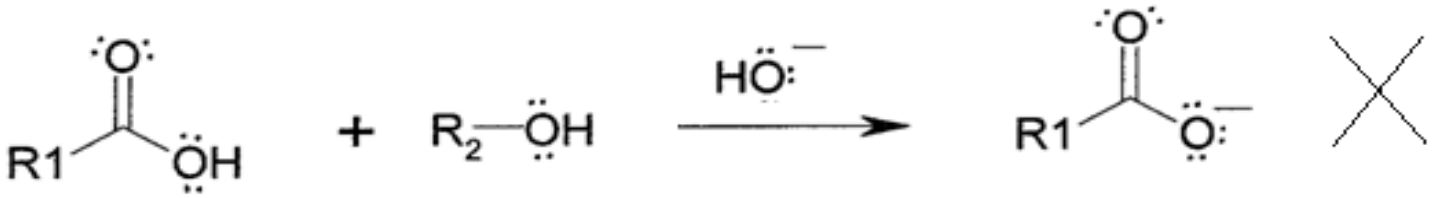
ANIDRIDO DE ÁCIDO



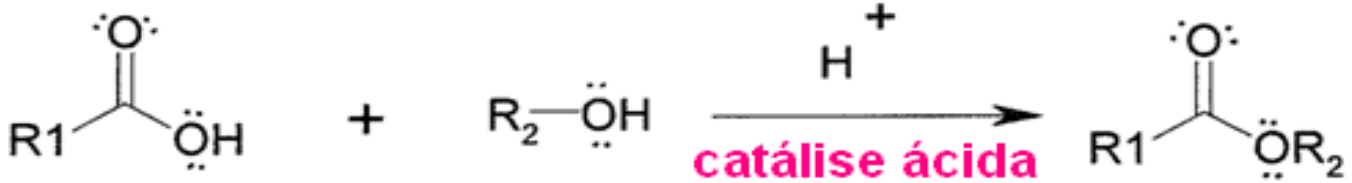
ÁCIDO CARBOXÍLICO

PREPARAÇÃO DE ÉSTERES

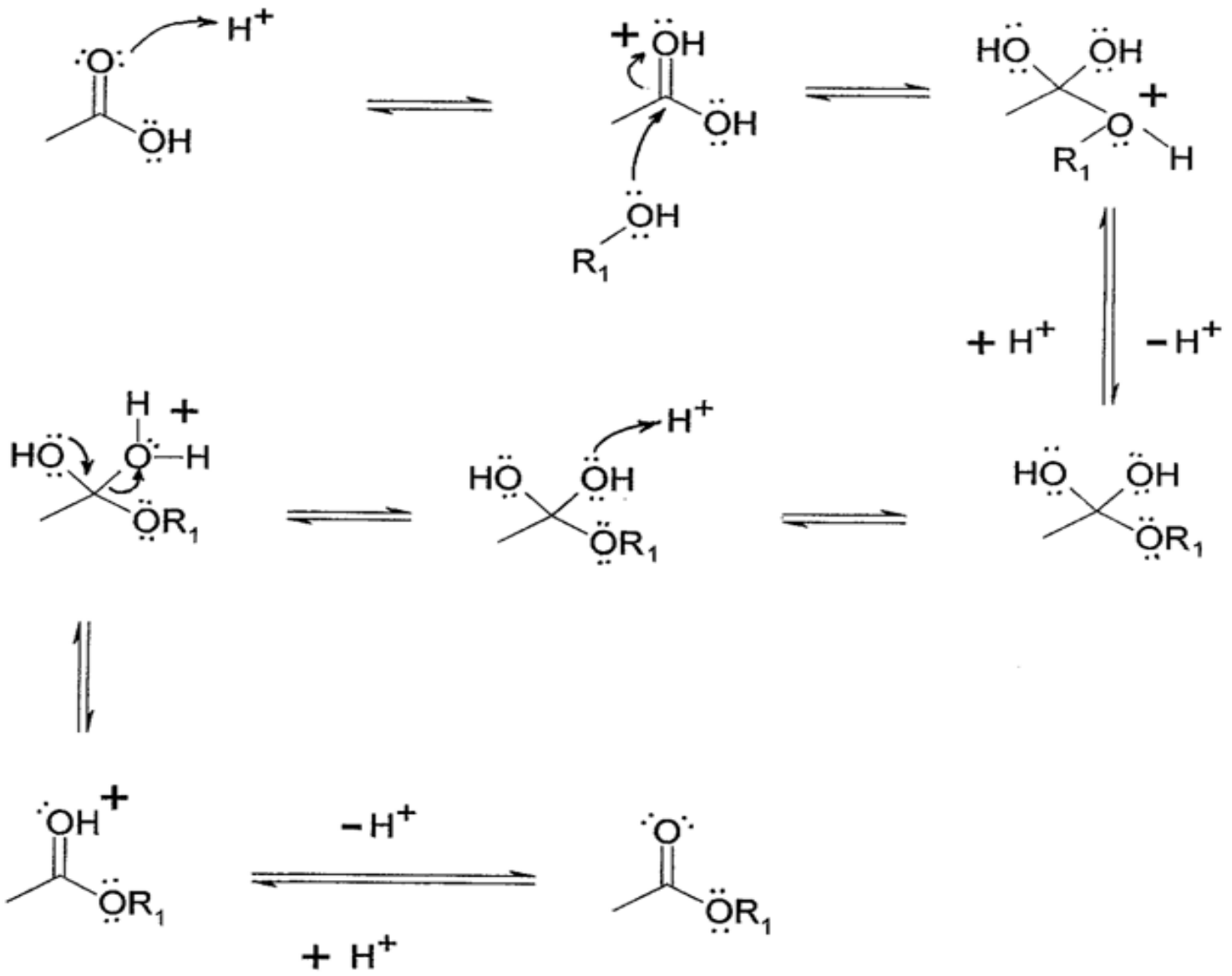




carbonila pouco eletrofílica



ESTERIFICAÇÃO SOB CATÁLISE ÁCIDA



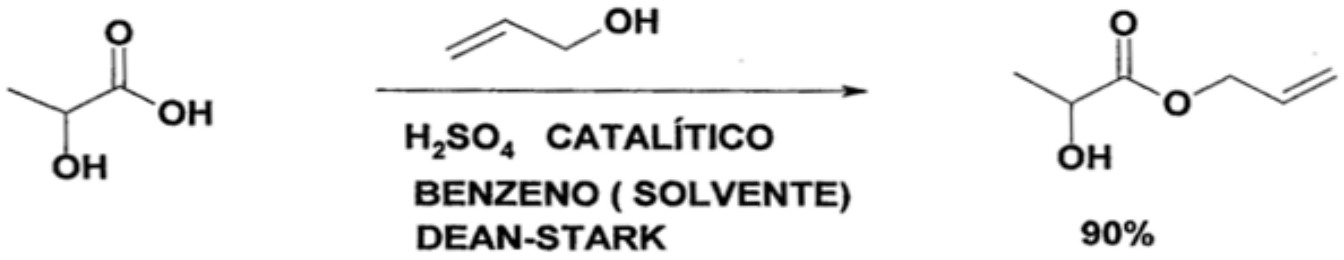
O GRUPO DE PARTIDA E O SEU pKaH

O MELHOR GRUPO DE PARTIDA É A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO MAIS FORTE

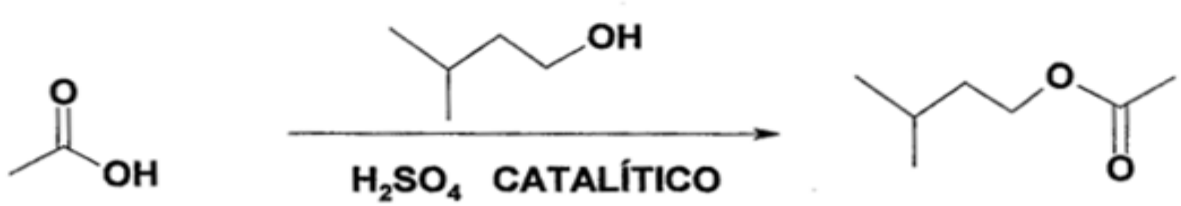
GRUPO DE PARTIDA	pKaH	
MeO^-	16 (MeOH)	???????
HO^-	16 (H_2O)	

COMO TORNAR A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO IRREVERSÍVEL

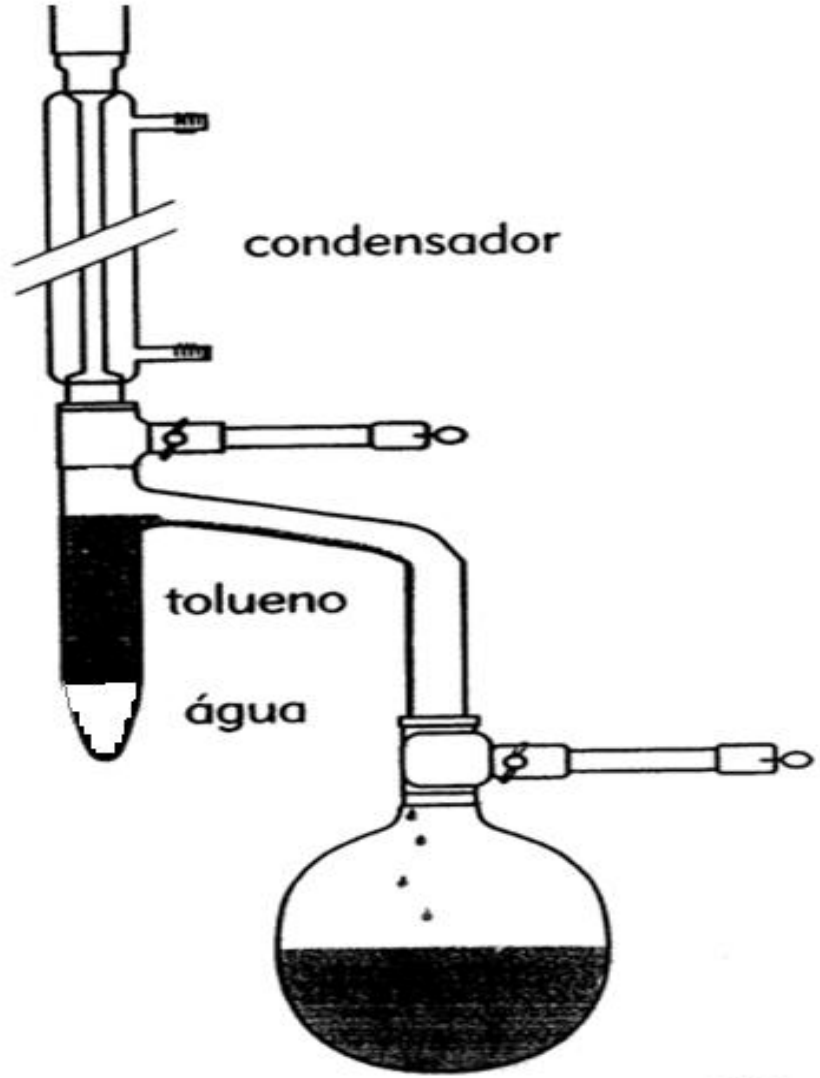
* usar excesso de álcool ou do ácido carboxílico
* remover água



90%

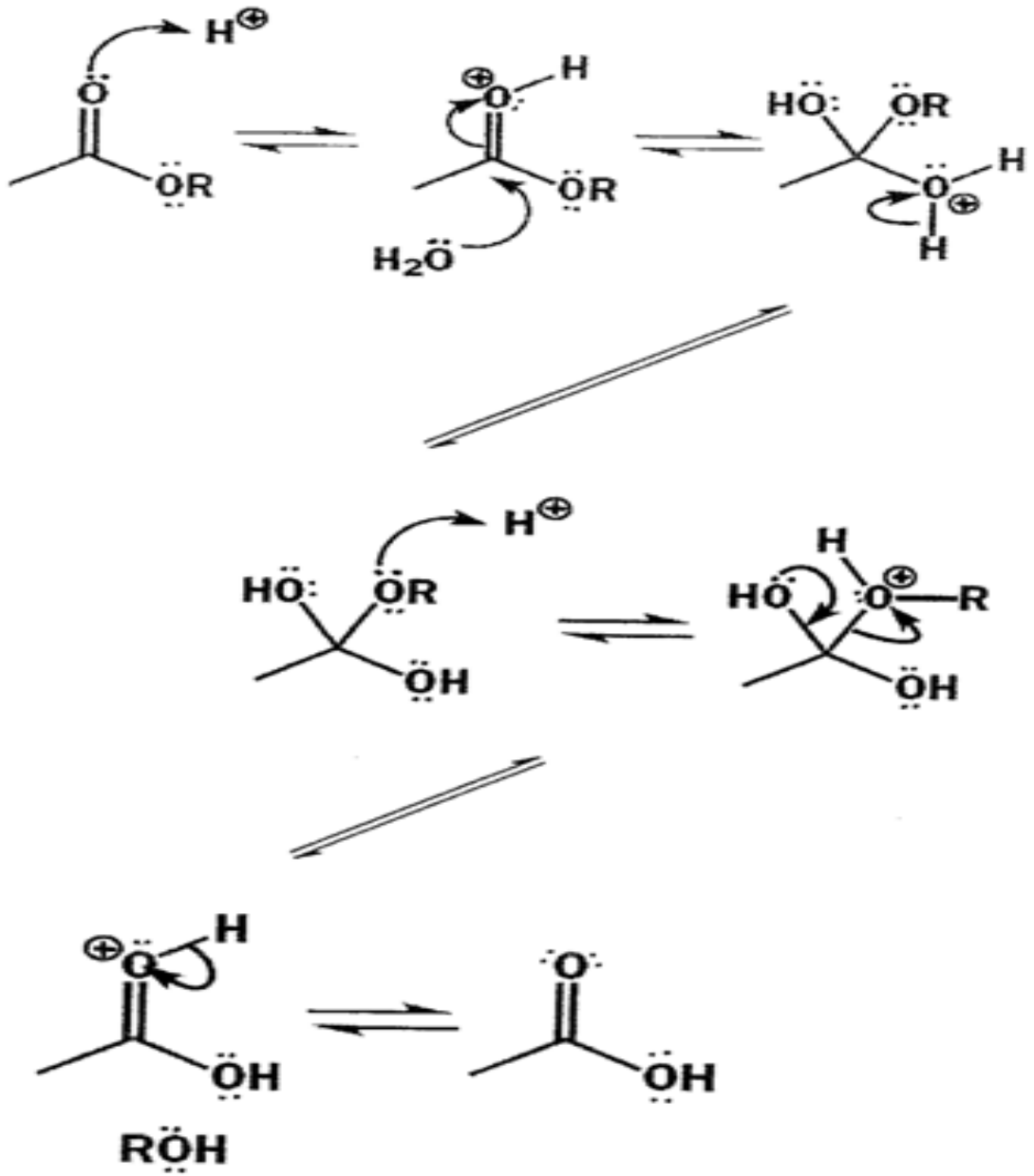


57%



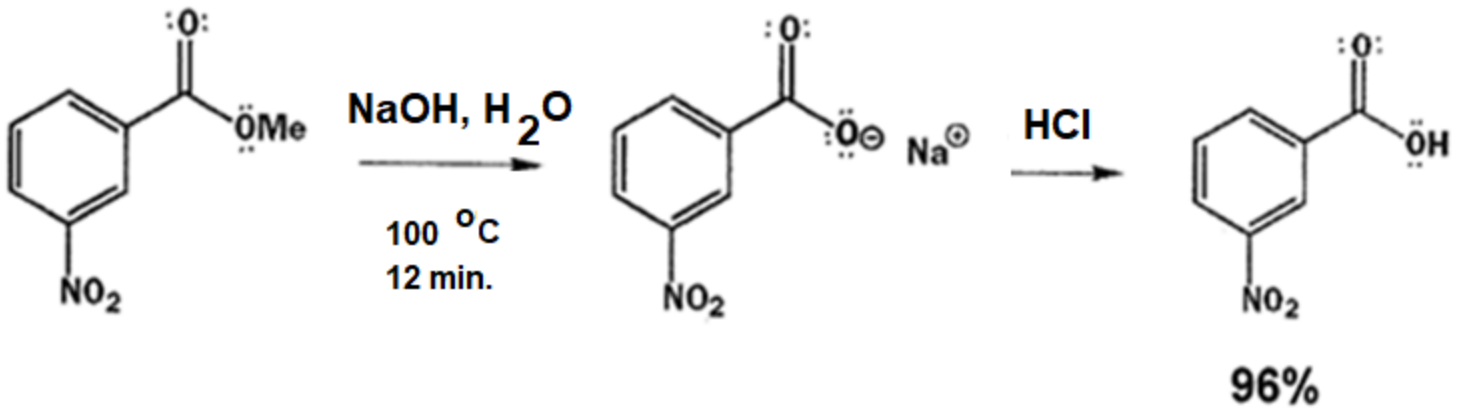
▲ Representação esquemática do sistema Dean-Stark.

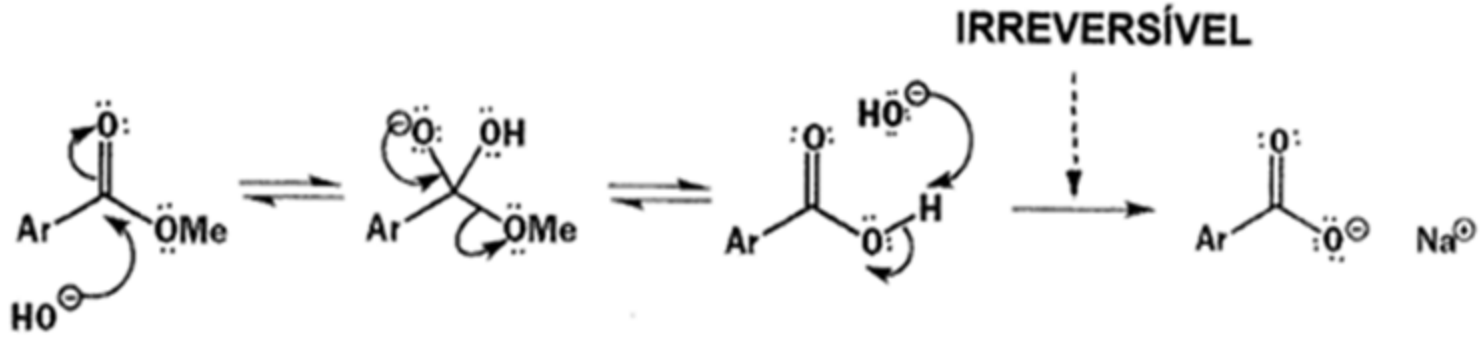
HIDRÓLISE DE ÉSTERES



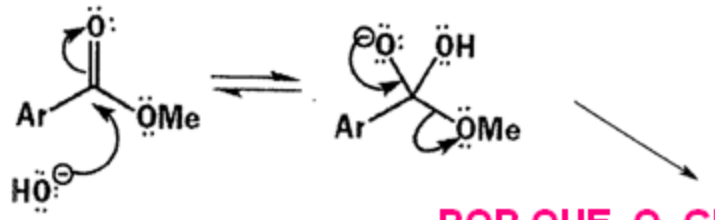
HIDRÓLISE BÁSICA DE ÉSTERES

IRREVERSÍVEL E NÃO CATALÍTICA





NUCLEÓFILO MAIS FORTE DO QUE A H_2O

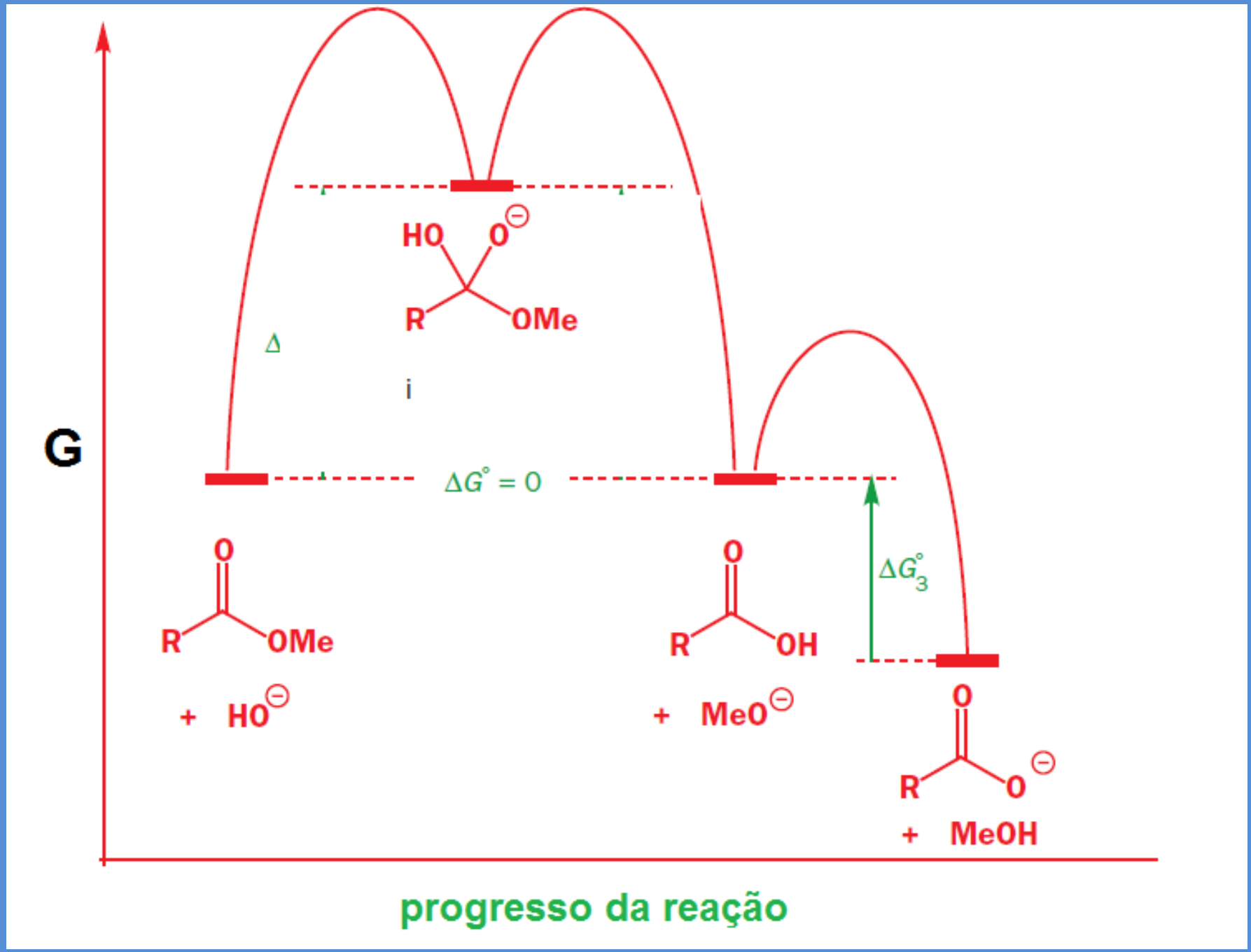


POR QUE O GRUPO QUE SAI É O GRUPO METÓXI E NÃO O GRUPO HIDROXILA?

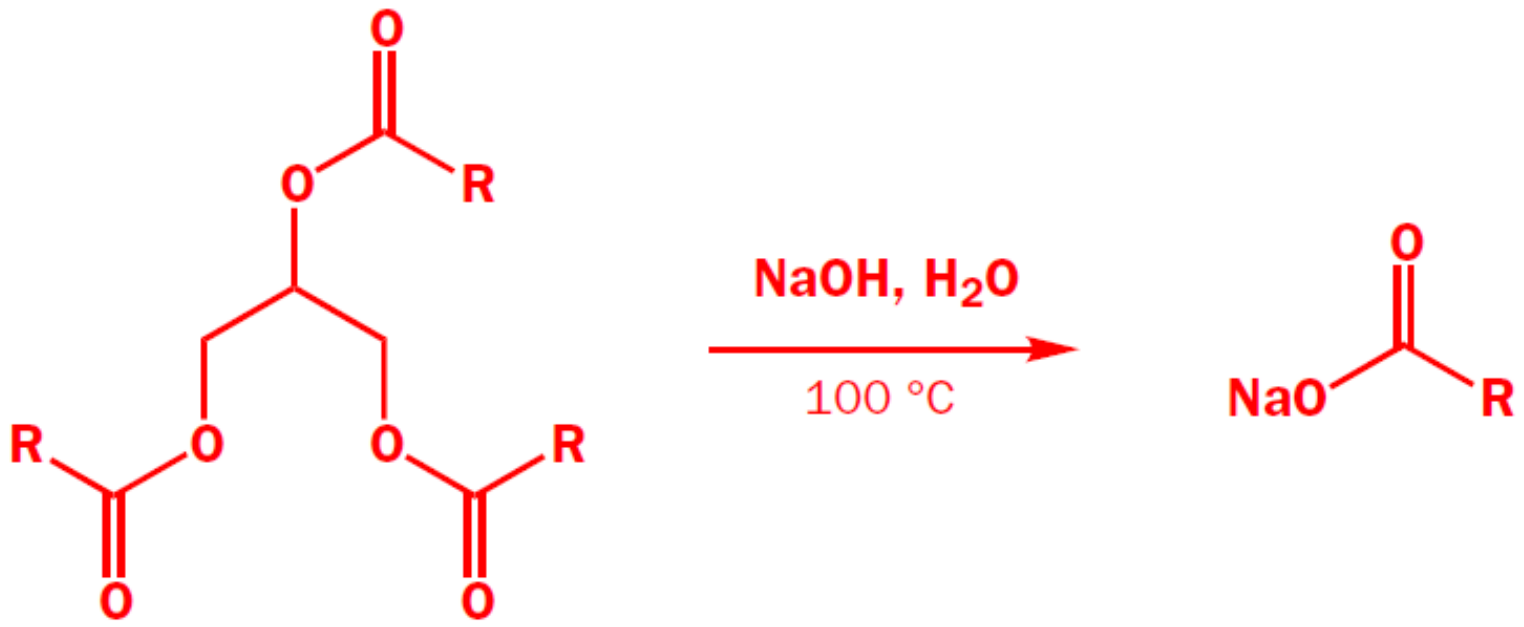
O MELHOR GRUPO DE PARTIDA É A BASE CONJUGADA DO ÁCIDO MAIS FORTE

GRUPO DE PARTIDA	*pKaH*	
MeO^-	16 (MeOH)	???????
HO^-	16 (H_2O)	

REAÇÃO REVERSÍVEL, MAS O ÚLTIMO PASSO A TORNA IRREVERSÍVEL

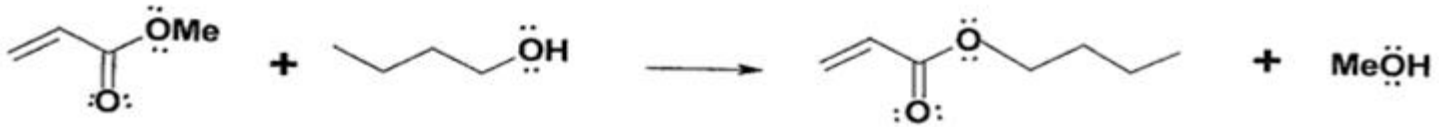

G
HO
O
R
OMe
Δ
i
ΔG° = 0
O
R
OMe
+ HO
O
R
OH
+ MeO
ΔG°3
O
R
O
+ MeOH
progresso da reação

SAPONIFICAÇÃO

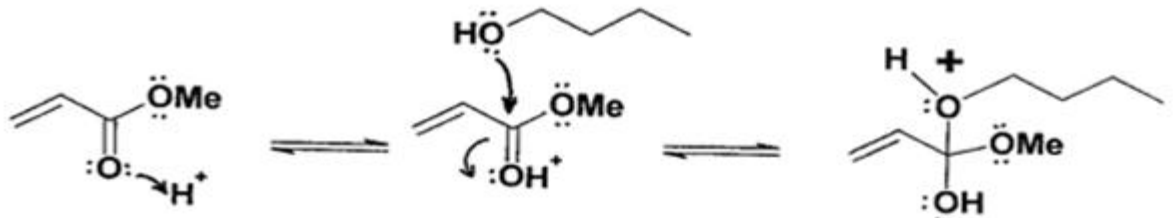


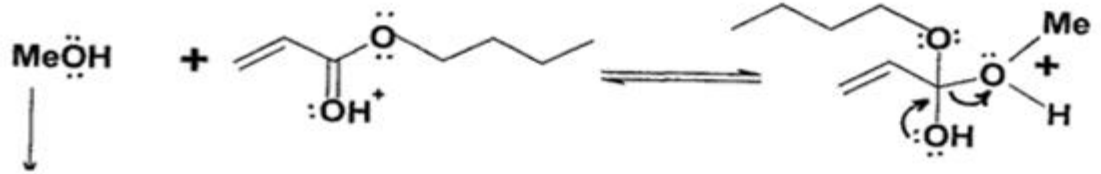
R = longas cadeias orgânicas, saturadas ou insaturadas

REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO



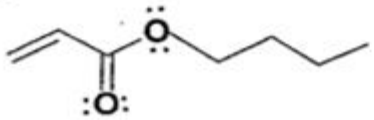
MECANISMO



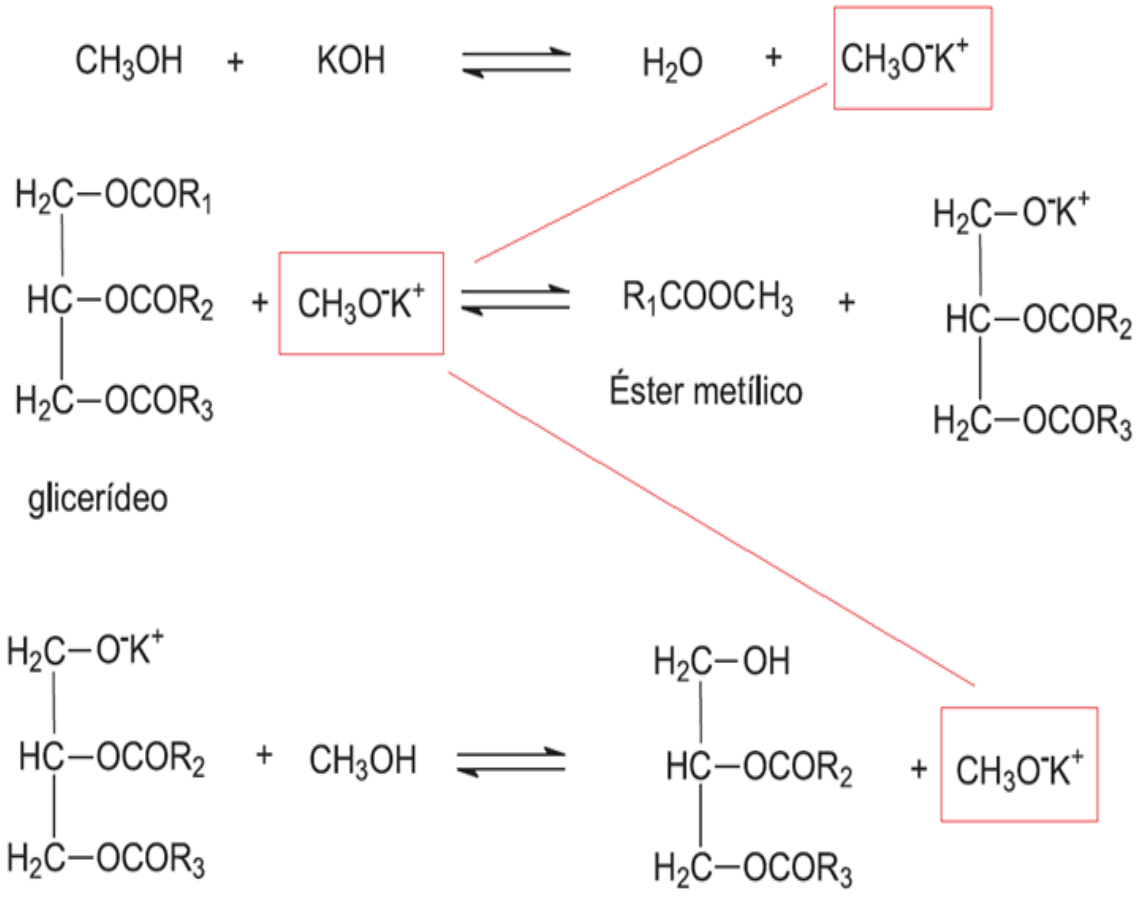


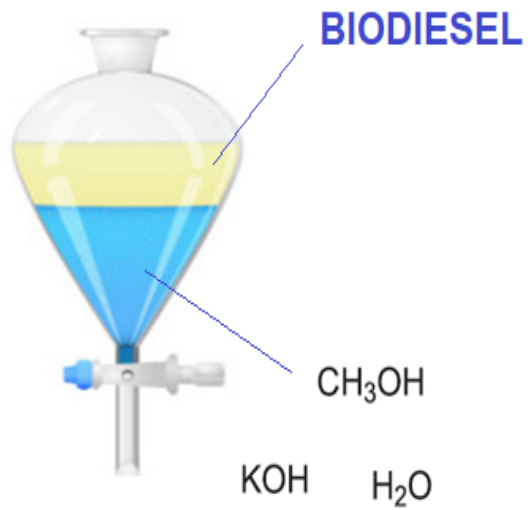
RETIRADO POR DESTILAÇÃO

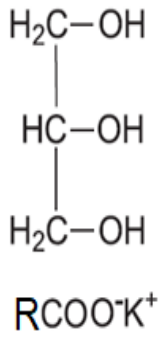
PASSO IRREVERSÍVEL



A PRODUÇÃO DE BIODIESEL







RETIRADA DE ÁGUA OU EXCESSO DE ÁLCOOL OU DE ÁCIDO

ÁCIDO + ÁLCOOL $\rightleftharpoons$ ÉSTER + ÁGUA

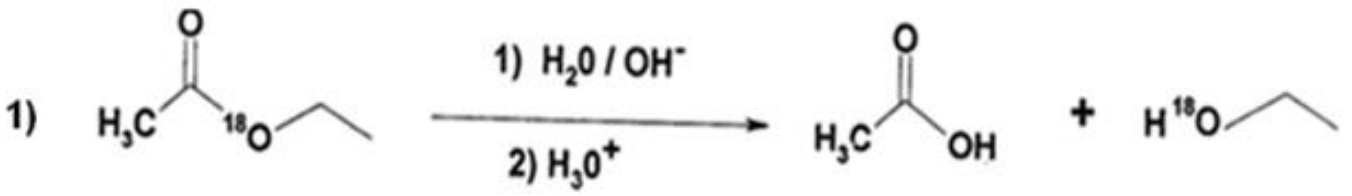
EXCESSO DE ÁGUA

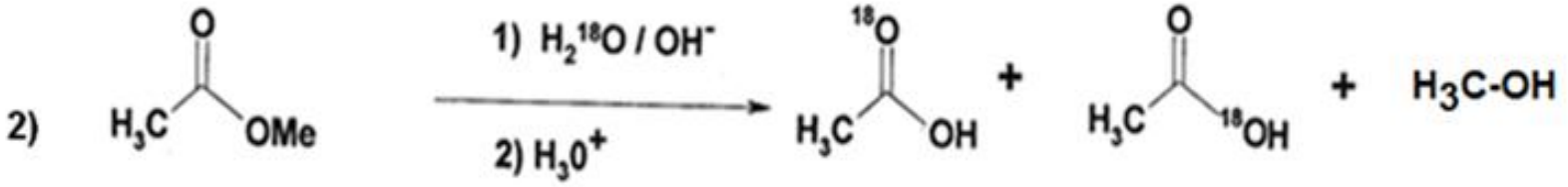
ÉSTER + ÁGUA $\rightleftharpoons$ ÁCIDO + ÁLCOOL

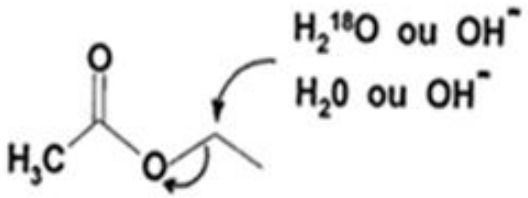
RETIRADA DO ÁLCOOL MAIS VOLÁTIL

$\text{ÉSTER}_1 + \text{ÁLCOOL}_2 \rightleftharpoons \text{ÉSTER}_2 + \text{ÁLCOOL}_1$

COMO SABEMOS QUE O ATAQUE DO NUCLEÓFILO SE DÁ NO GRUPO CARBONILA?

1) 

2) 



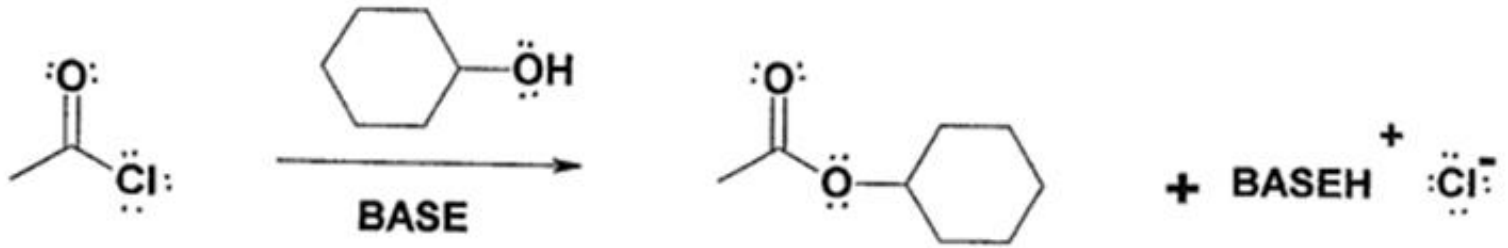
NÃO OCORRE !!!!

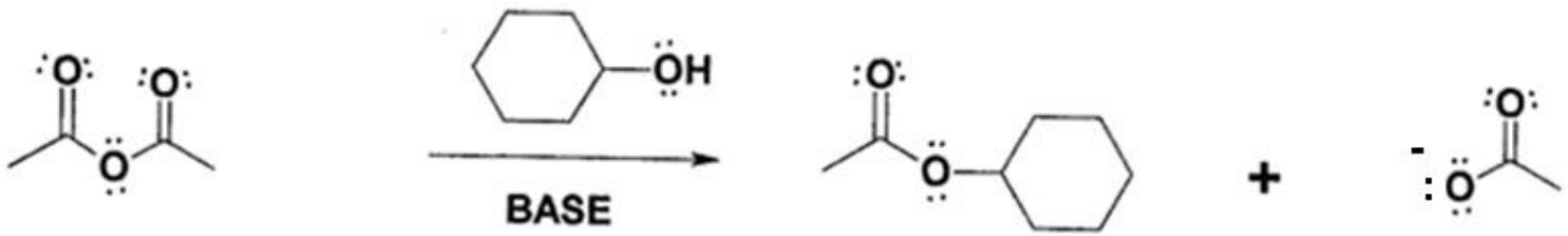
Na reação 1, não há O-18 no ácido

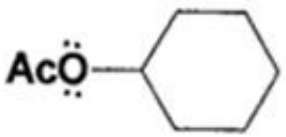
Na reação 2, houve incorporação de O-18 ao ácido e o álcool não incorporou o O-18

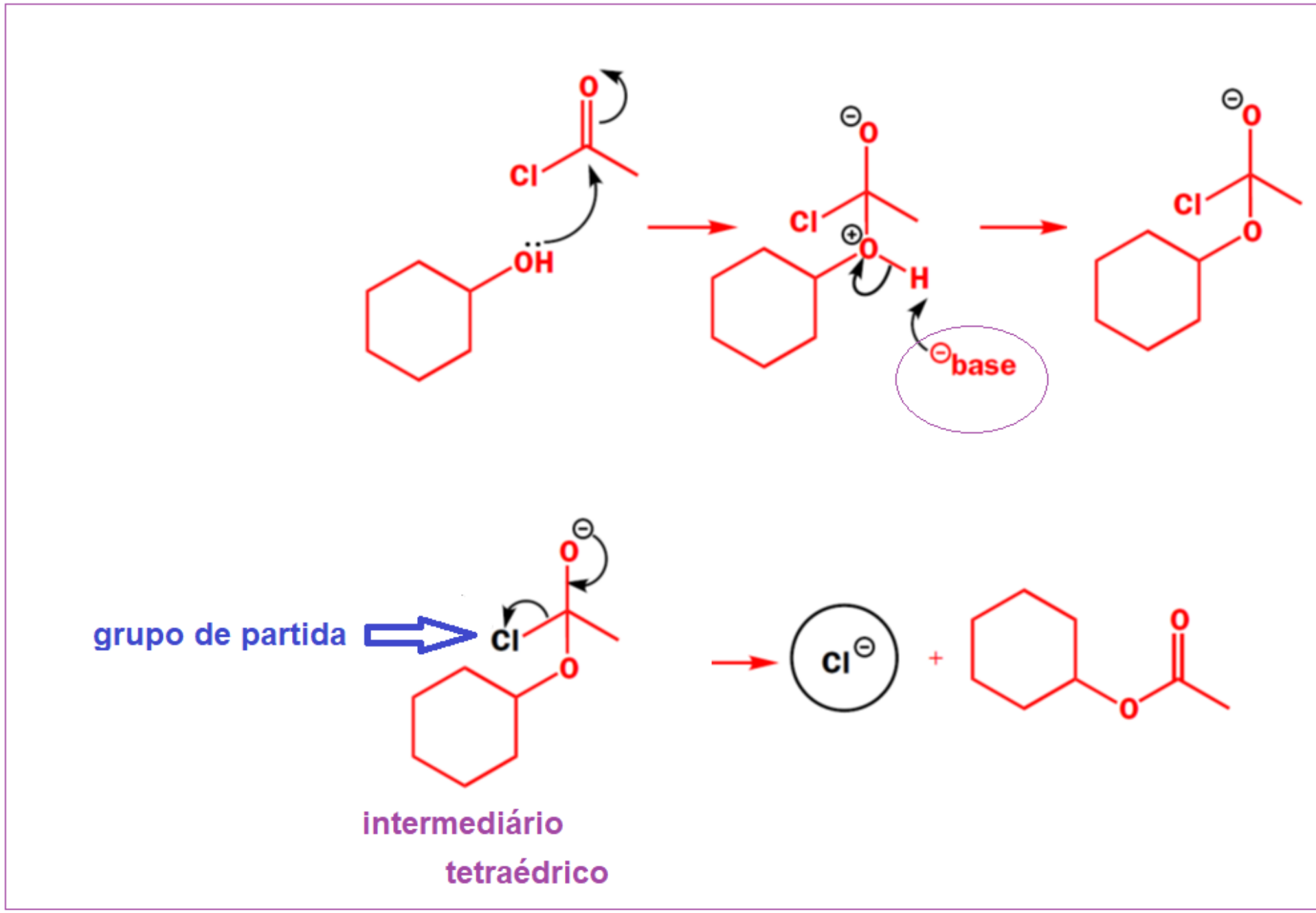
NOVOS EXEMPLOS DE SUBSTITUIÇÃO ACÍLICA

OUTRAS MANEIRAS DE PREPARAR ÉSTERES





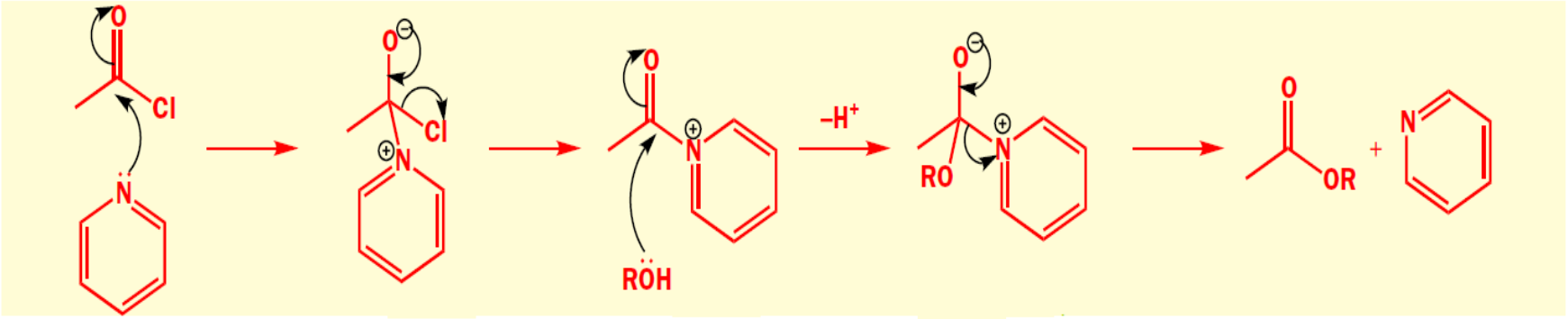



O
Cl
OH
O
Cl
O
H
base
O
Cl
O
grupo de partida
O
Cl
O
Cl
+
O
O
intermediário
tetraédrico

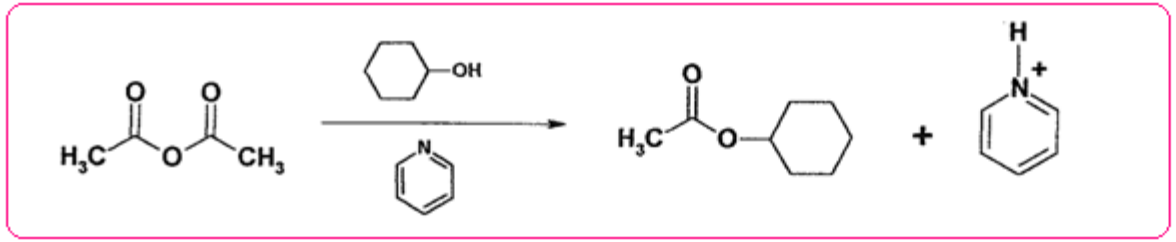
CATÁLISE NUCLEOFÍLICA

GRUPO DE PARTIDA	pKaH
PIRIDINA	5,5
ALCÓXIDO	18

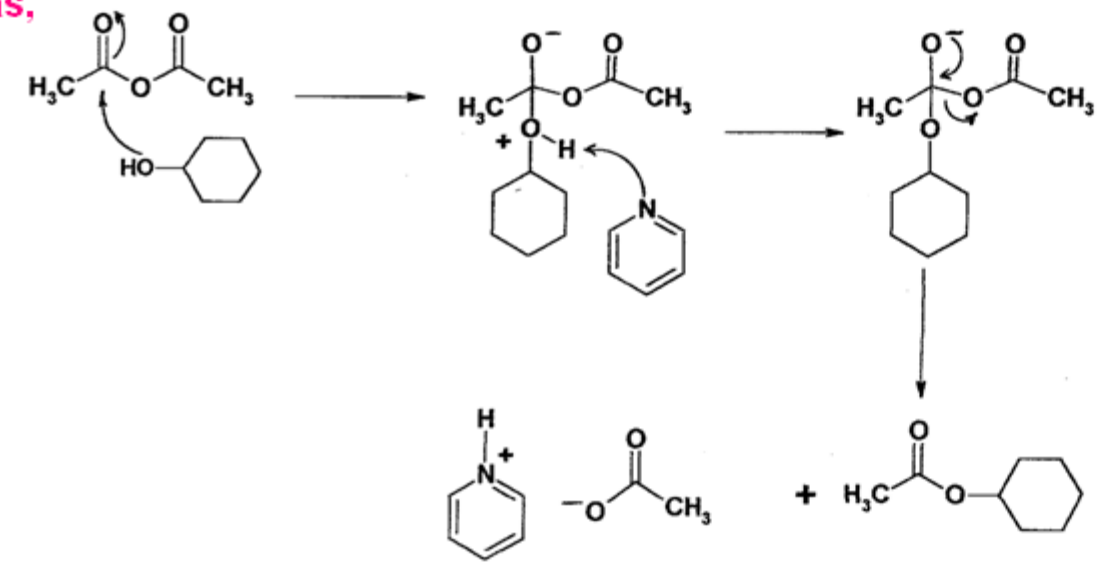
COMO A PIRIDINA É MAIS NUCLEOFÍLICA DO QUE O ÁLCOOL :

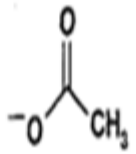
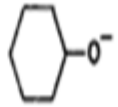


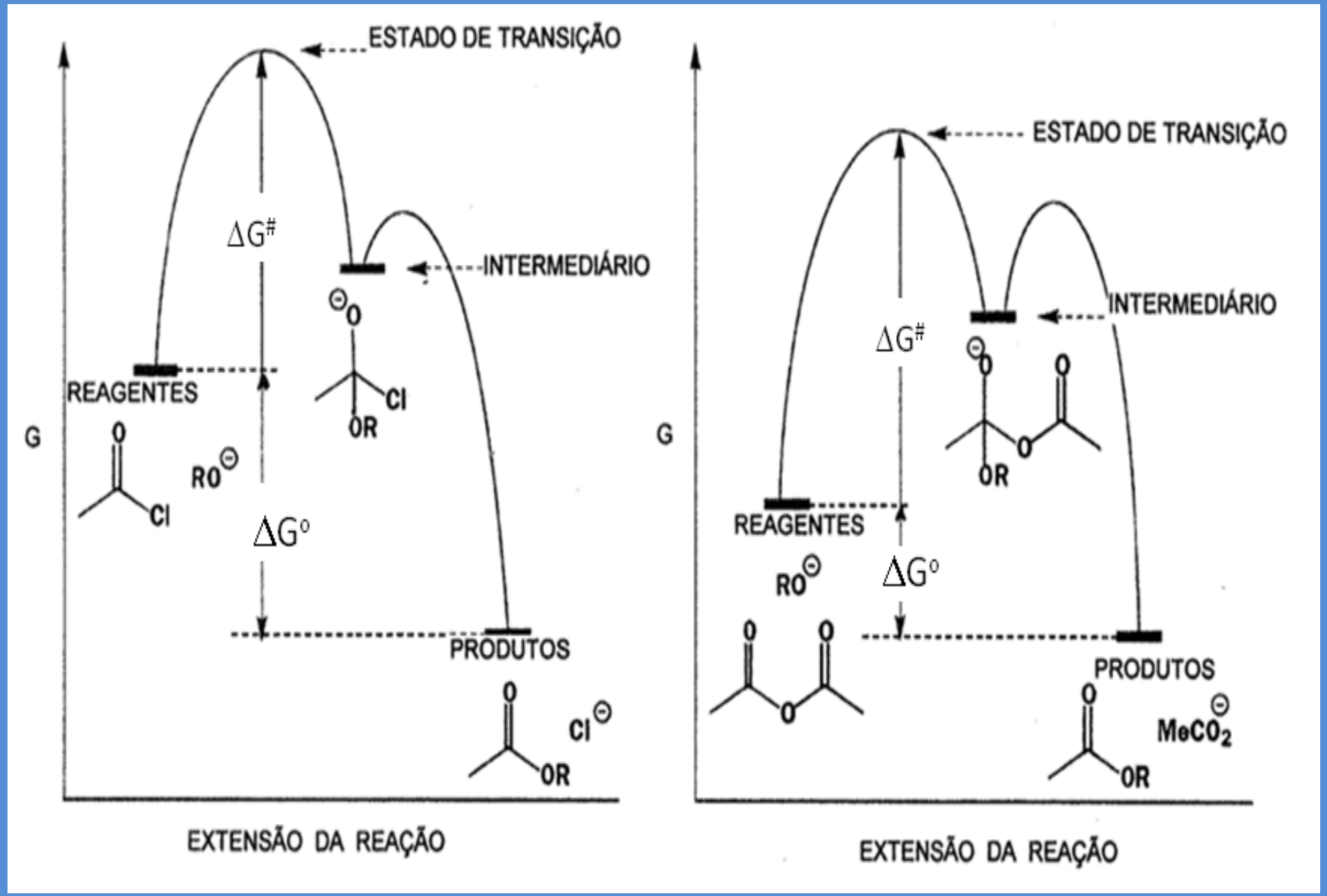
PREPARAÇÃO DE ÉSTERES A PARTIR DE ANIDRIDOS DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS



mas,

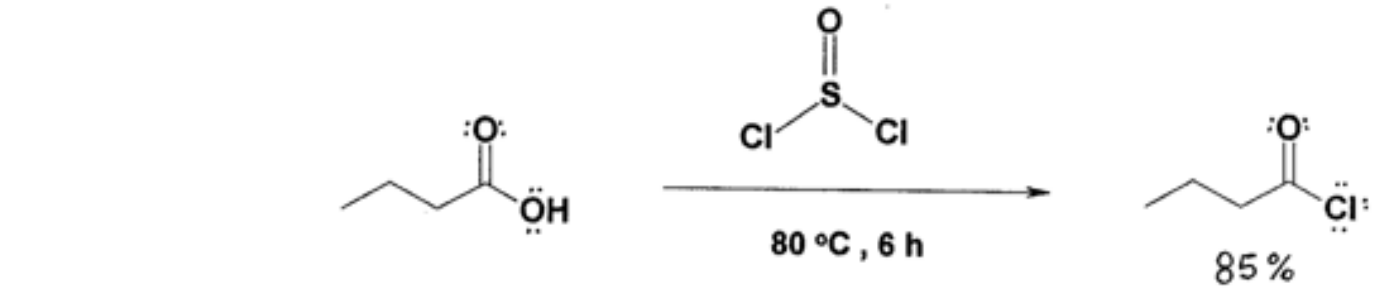


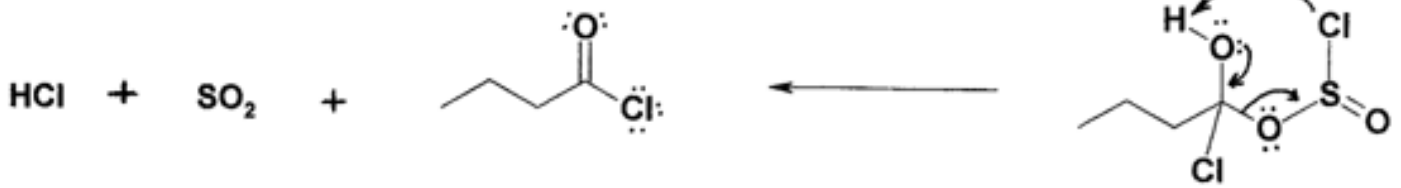
GRUPO DE PARTIDA	pK_{aH}
	4-5 (ÁCIDO ACÉTICO)
	18 (CICLOEXANOL)
CH_3^-	50 (METANO)
piridina	5,5 (piridínio)


ESTADO DE TRANSIÇÃO
INTERMEDIÁRIO
ΔG#
REAGENTES
G
RO⊖
ΔG°
PRODUTOS
Cl⊖
OR
EXTENSÃO DA REAÇÃO
ESTADO DE TRANSIÇÃO
INTERMEDIÁRIO
ΔG#
REAGENTES
G
RO⊖
ΔG°
PRODUTOS
MeCO2⊖
OR
EXTENSÃO DA REAÇÃO

COMO PREPARAR CLORETOS DE ÁCIDOS

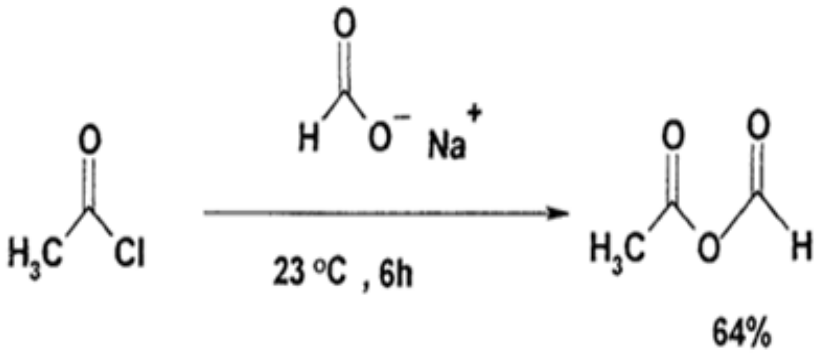
A PARTIR DE UM ÁCIDO CARBOXÍLICO E CLORETO TIONILA

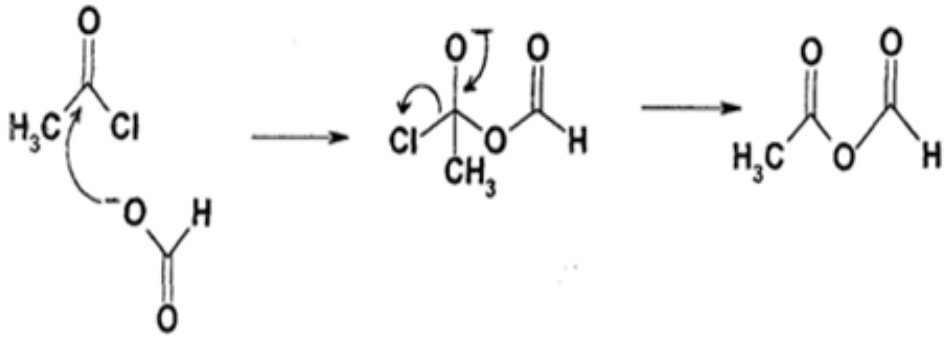


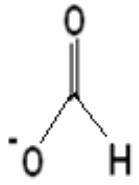


PREPARAÇÃO DE ANIDRIDOS

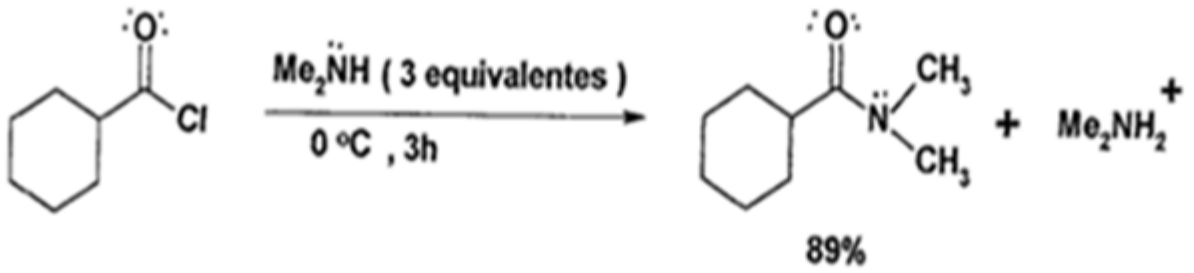
A PARTIR DE CLORETOS DE ÁCIDOS



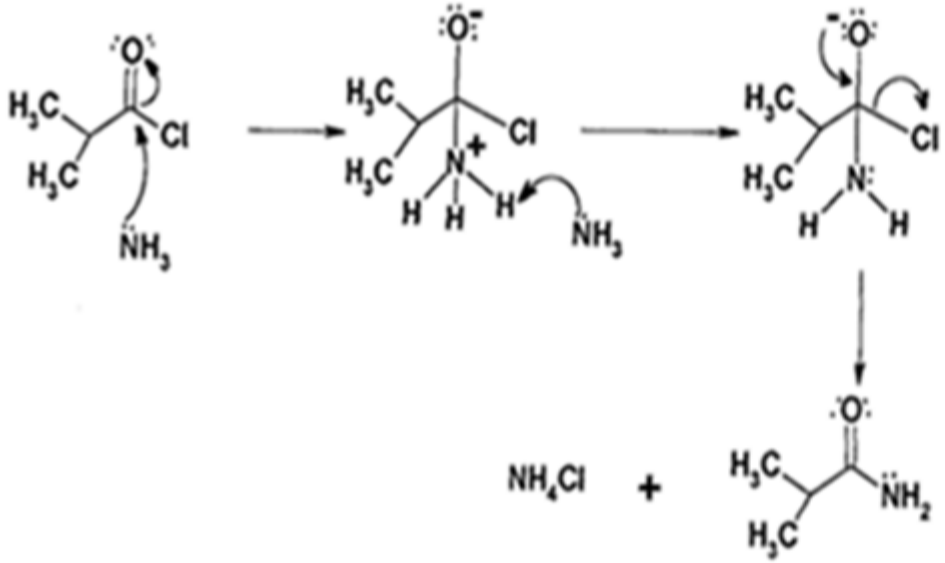


GRUPO DE PARTIDA	pKaH
Cl^-	-7 (HCl)
CH_3^-	50 (METANO)
	APROX. 3 (ÁCIDO FÓRMICO)

PREPARAÇÃO DE AMIDAS

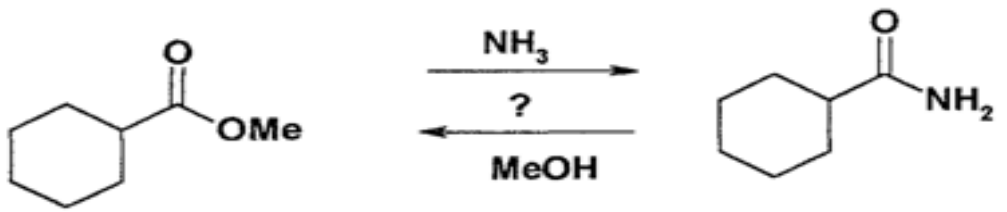


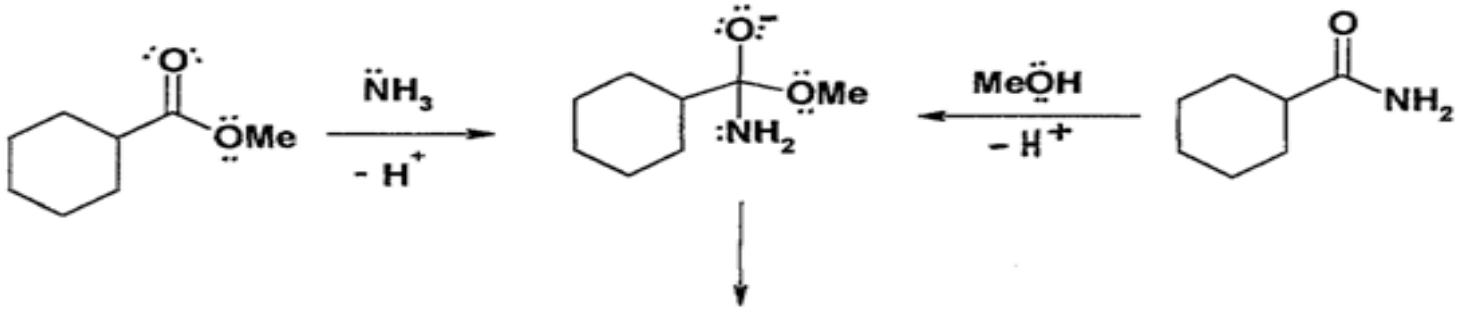
MECANISMO



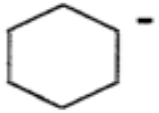
GRUPO DE PARTIDA	pK_{aH}
H_3C, H_3C $>CH^-$	50 ($CH_3CH_2CH_3$)
NH_2^-	34 (NH_3)
Cl^-	-7 (HCl)

PARA PENSAR



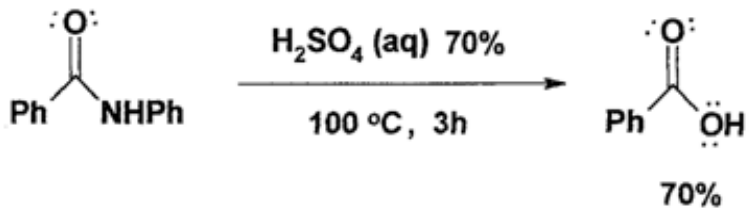


??????

GRUPOS DE PARTIDA	pK_{aH}
	45
NH_2^-	34
MeO^-	18

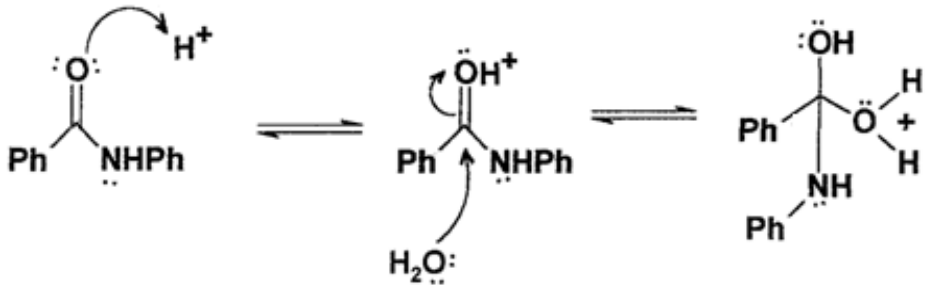
HIDRÓLISE DE AMIDAS

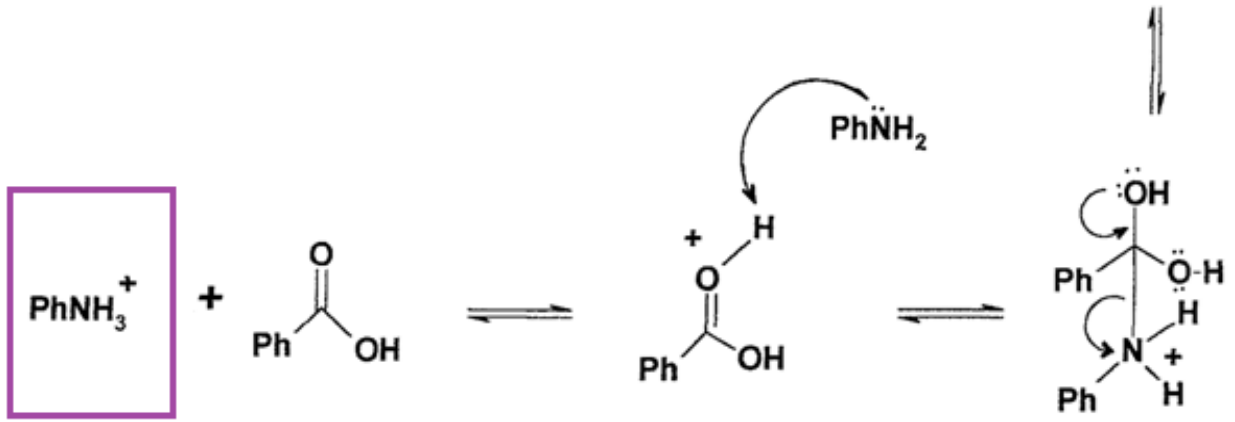
A) EM MEIO ÁCIDO



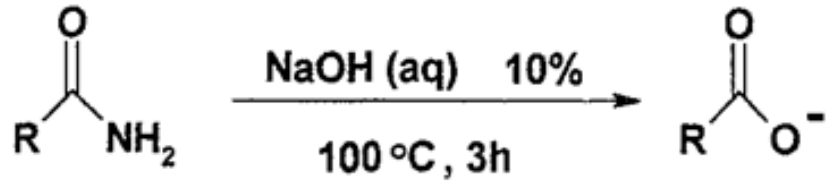
70%

REQUER CONDIÇÕES VIGOROSAS

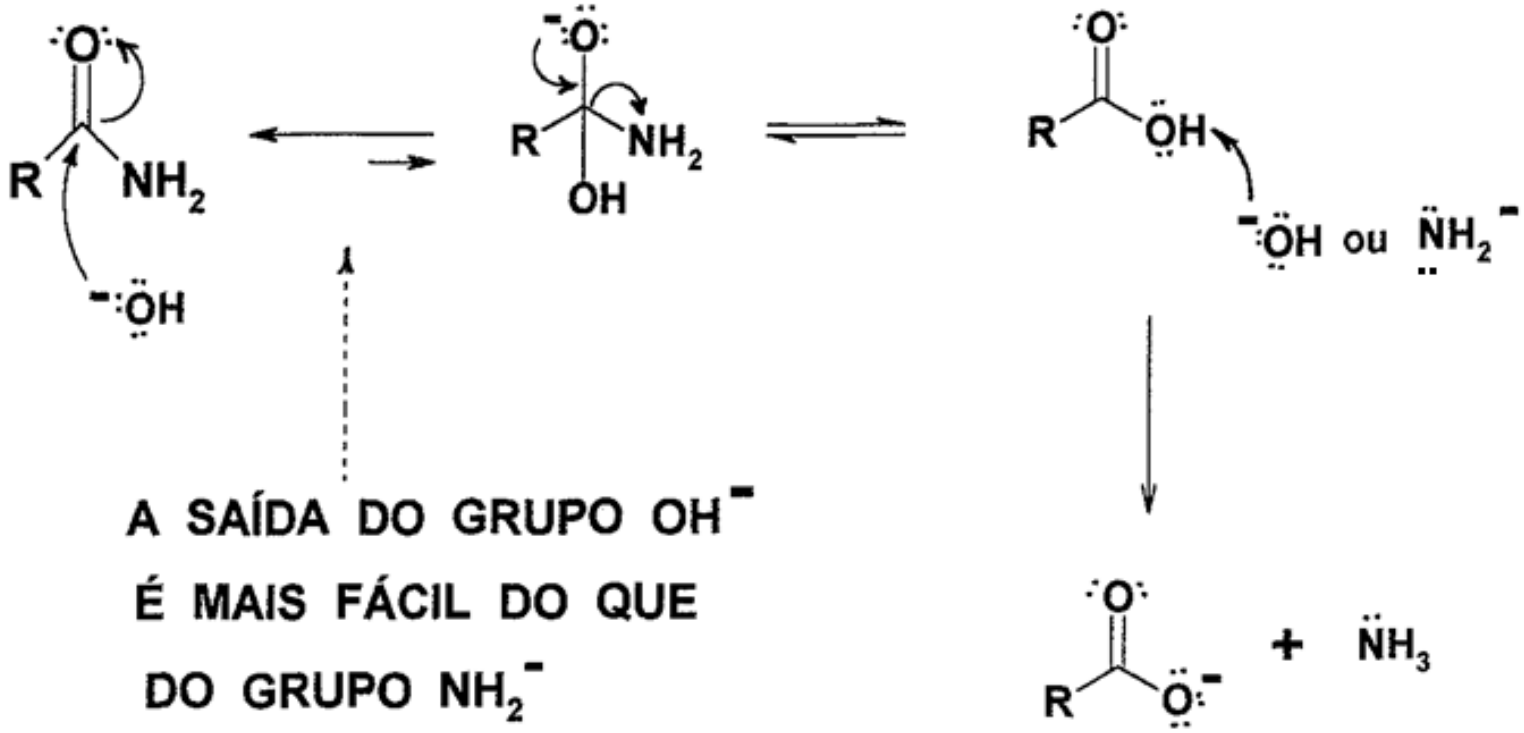




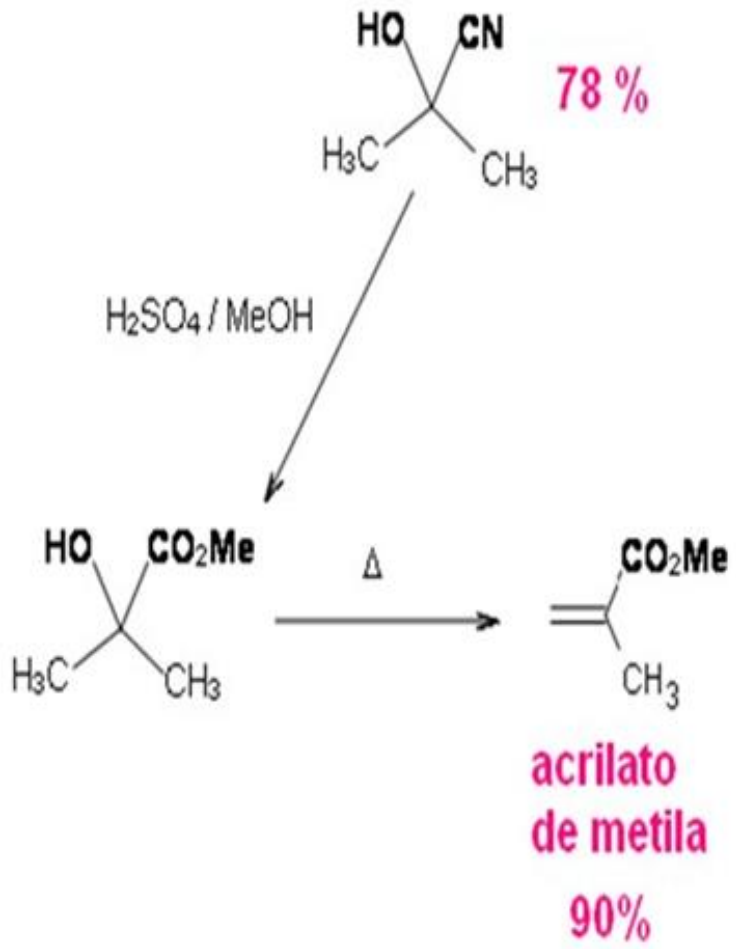
B) EM MEIO BÁSICO

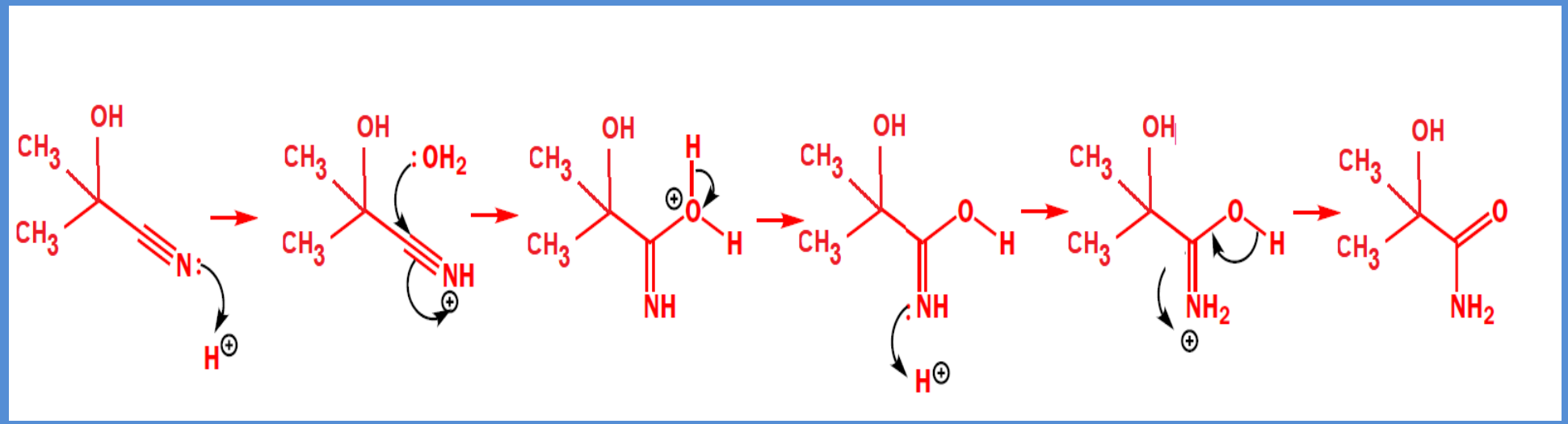


PARA AMIDAS SECUNDÁRIAS E TERCIÁRIAS, A REAÇÃO É MUITO MAIS LENTA

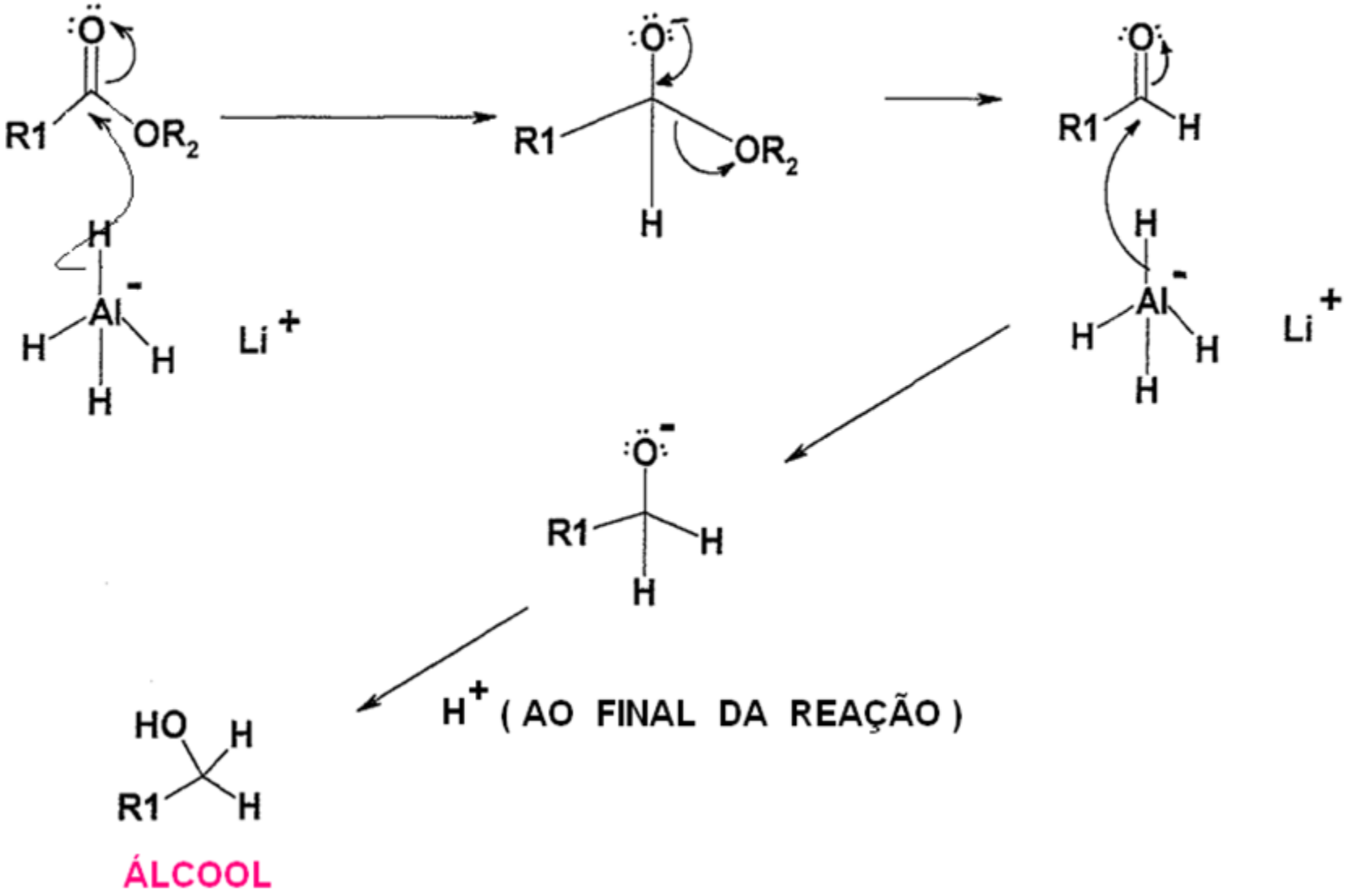


IMPORTÂNCIA SINTÉTICA DA ADIÇÃO DE CIANETO A CARBONÍLICOS




OH
CH3
CH3
N:
H
OH
:OH2
NH
OH
H
O
H
NH
OH
O
H
:NH
H
OH
O
H
NH2
OH
O
NH2

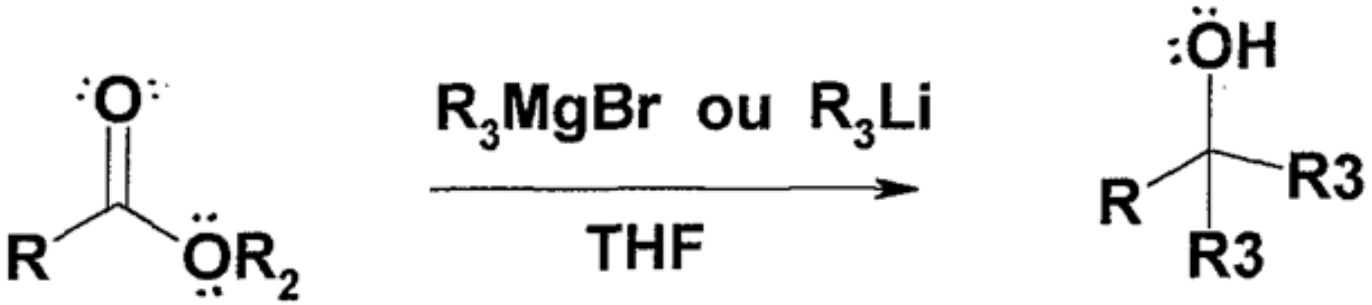
REDUÇÃO DE ÉSTERES A ÁLCOOL



REAGINDO ÉSTERES COM ORGANOMETÁLICOS

HIPÓTESE

FATO



FATORES QUE DETERMINAM O SUCESSO DE UMA SUBSTITUIÇÃO ACÍLICA

A) ELETROFILICIDADE DA CARBONILA

B) NUCLEOFILICIDADE DO REAGENTE QUE ATACA

MAIOR pKa DO ACIDO, MAIOR NUCLEOFILICIDADE DA BASE

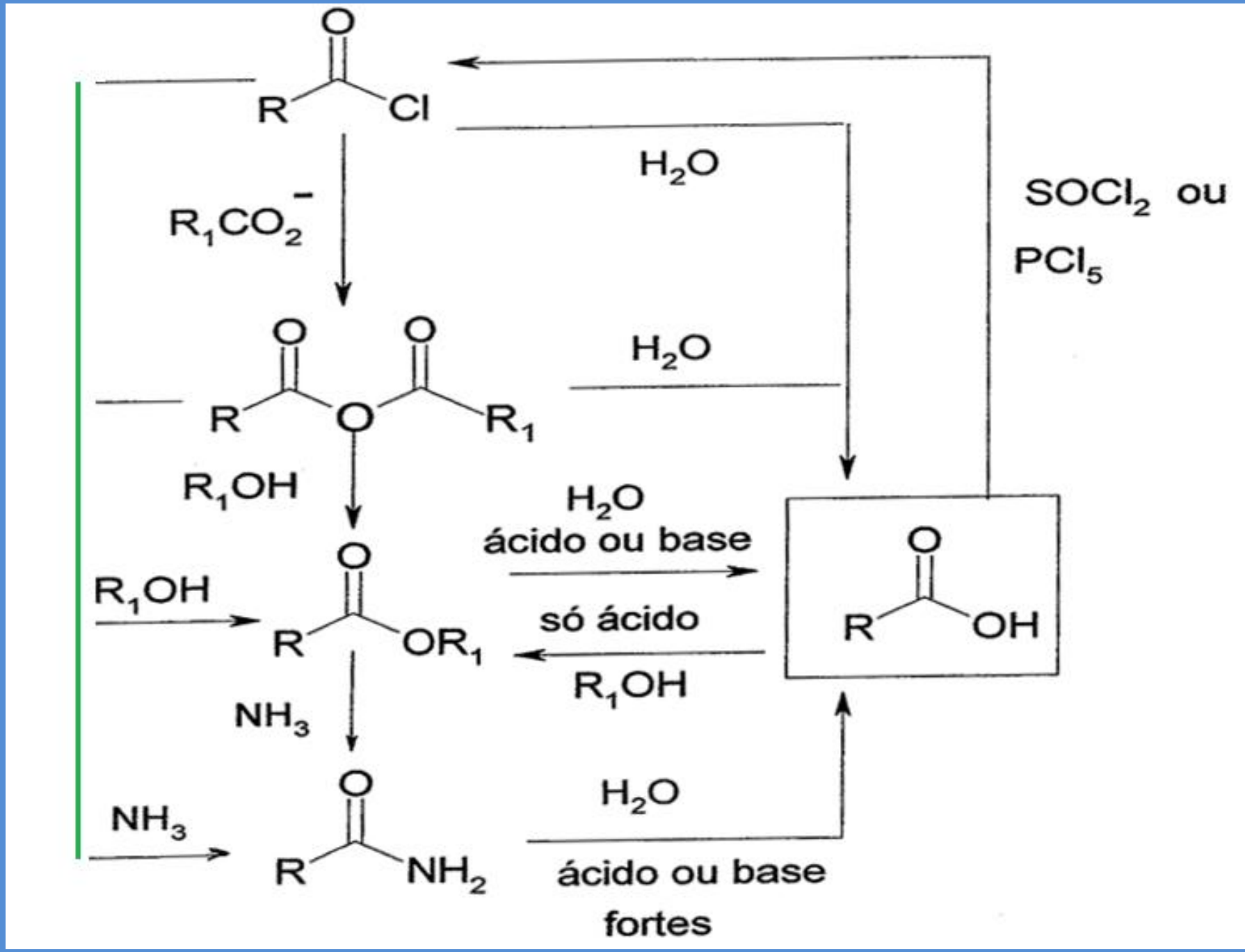
BASE	pKaH
R^-	50
NH_2^-	34
RO^-	16-18

BASE	pKaH
NH_3	9
RCO_2^-	5
ROH	-5
Cl^-	-7

C) EXCELÊNCIA DO GRUPO DE PARTIDA

GRUPO	pKaH
R^-	50
NH_2^-	34
RO^-	16-18

GRUPO	pKaH
NH_3	9
RCO_2^-	5
ROH	-5
Cl^-	-7


R
Cl
$R_1CO_2^-$
H_2O
$SOCl_2$ ou
PCl_5
R
O
R_1
R_1OH
H_2O
ácido ou base
só ácido
R_1OH
R_1OH
R
OR_1
NH_3
NH_3
R
NH_2
H_2O
ácido ou base
fortes
R
OH