

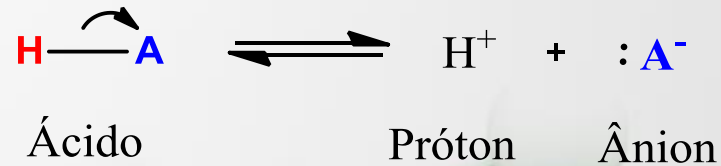
Química Orgânica Ambiental

Aula 4

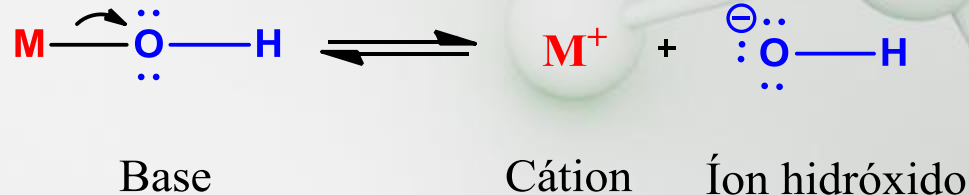
Ácidos e bases em Química Orgânica

1. Ácidos e bases - Teoria de Arrhenius

- De acordo com a teoria proposta por Svante Arrhenius, um ácido é uma substância que se ioniza para produzir prótons quando dissolvida em água:

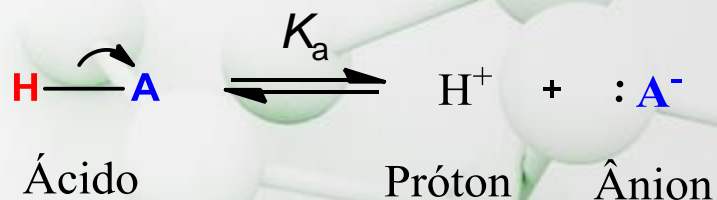


- Uma base se ioniza para produzir íons hidróxido:



1. Ácidos e bases - Teoria de Arrhenius

- Os ácidos diferem no grau em que se ionizam. Aqueles que se ionizam completamente são chamados de **ácidos fortes**; caso contrário são chamados de **ácidos fracos**. Da mesma forma, as **bases fortes** se ionizam completamente e as **bases fracas** não.
- A força de um ácido é medida por sua constante de acidez, que é a constante de equilíbrio K_a para a ionização em solução aquosa:



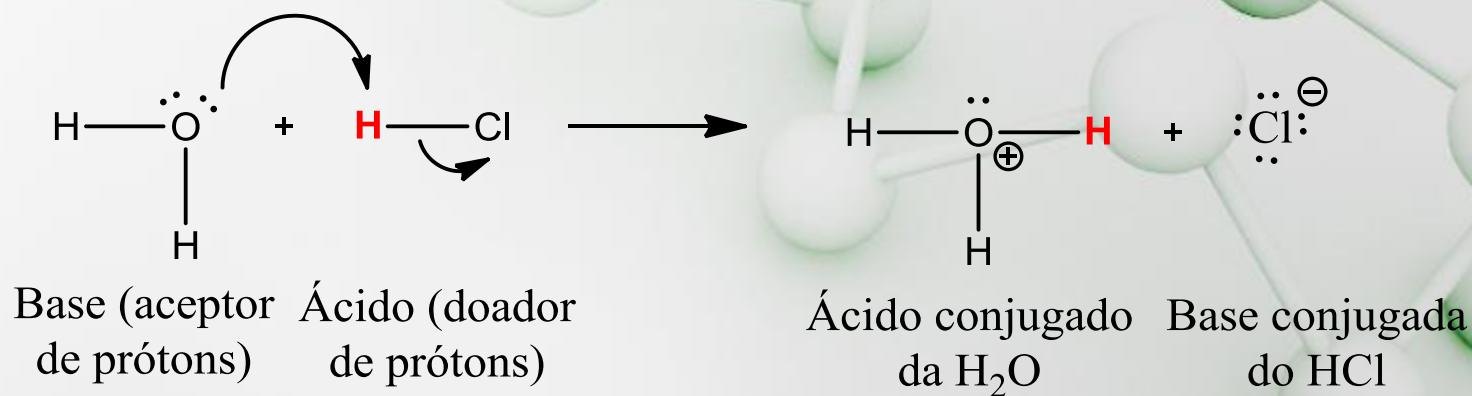
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{HA}$$

- Uma maneira conveniente de expressar a força de um ácido é pelo seu pK_a , definido como:

$$pK_a = -\log K_a$$

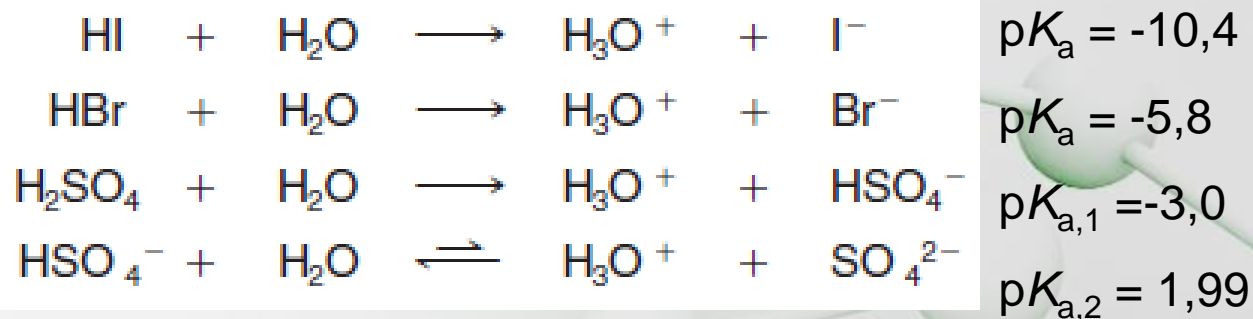
2. Ácidos e bases - Teoria de Brønsted-Lowry

- Duas classes de reações ácido-base são fundamentais em química orgânica:
 - Reações ácido-base de Brønsted-Lowry;
 - Reações ácido-base de Lewis.
- Reações ácido-base de Brønsted-Lowry envolvem a transferência de prótons:
 - Um ácido de Brønsted-Lowry é uma substância que pode doar um próton;
 - Uma base de Brønsted-Lowry é uma substância que pode aceitar um próton.



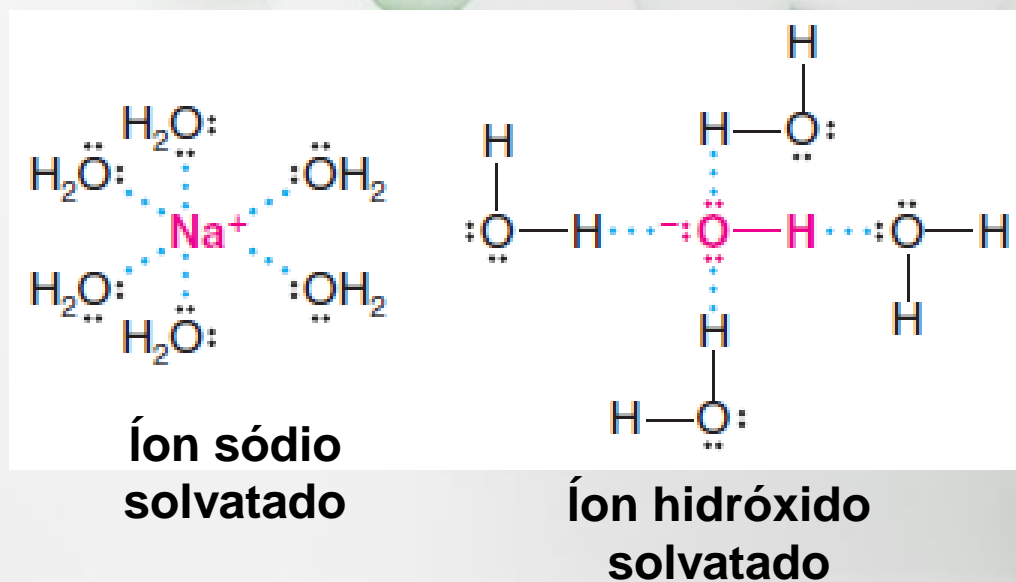
2. Ácidos e bases - Teoria de Brønsted-Lowry

- O ácido clorídrico é considerado um ácido forte porque ele transfere totalmente o seu próton em água. Outros ácidos que transferem completamente um próton quando dissolvidos em água são o ácido iodídrico, o ácido bromídrico e o ácido sulfúrico (esse último transfere somente o seu primeiro próton totalmente):



3. Ácidos e bases em água

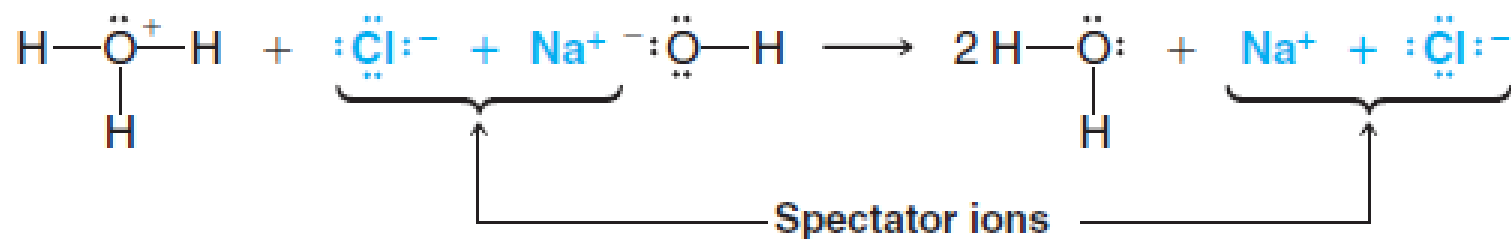
- O íon hidrônio (H_3O^+) é o ácido mais forte que pode existir em água em qualquer extensão significativa: qualquer ácido mais forte irá simplesmente transferir seu próton para uma molécula de água para formar íons hidrônio;
- Íon hidróxido (OH^-) é a base mais forte que pode existir em água em qualquer extensão significativa: qualquer base mais forte irá remover um próton da água para formar os íons hidróxido.



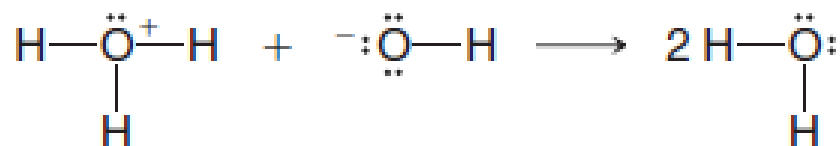
3. Ácidos e bases em água

- Quando uma solução aquosa de NaOH é misturada com uma solução aquosa de HCl, a reação que ocorre é entre os íons hidrônio (H_3O^+) e hidróxido (OH^-). Os íons sódio e cloreto são chamados íons espectadores porque eles não fazem parte na reação ácido-base:

Total Ionic Reaction

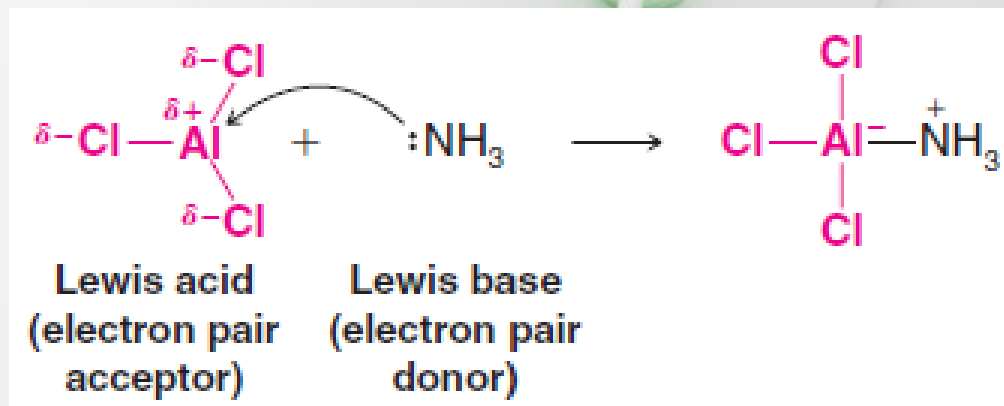


Net Reaction



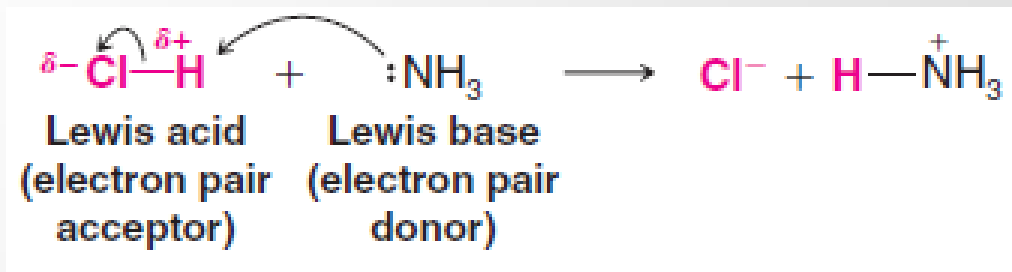
4. Ácidos e bases: Teoria de Lewis

- Lewis propôs uma teoria que ampliou significativamente a compreensão de ácidos e bases. Lewis propôs as seguintes definições para ácidos e bases:
 - Ácidos são aceptores de pares de elétrons;**
 - Bases são doadoras de pares de elétrons.**
- Na teoria ácido-base de Lewis, os doadores de prótons não são somente ácidos; muitas outras espécies são ácidos também. O cloreto de alumínio (AlCl_3), por exemplo, reage com a amônia (NH_3) da mesma forma que um doador de próton o faz. Usando as setas curvas para mostrar a doação de par de elétrons da amônia (a base de Lewis), nós temos os seguintes exemplos:



4. Ácidos e bases: Teoria de Lewis

- Veja a reação entre ácido clorídrico (HCl) e a amônia (NH₃):



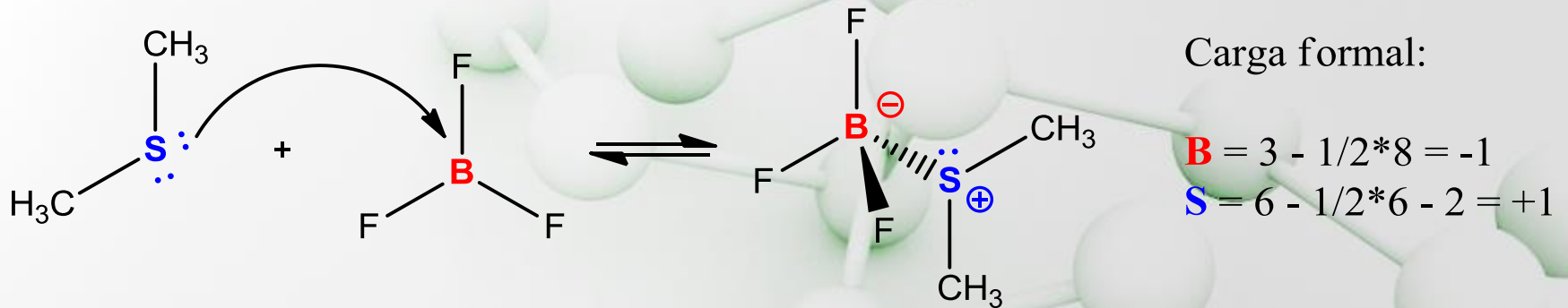
- As bases são muitas vezes as mesmas nas teorias de Lewis e Brønsted-Lowry, porque na teoria de Brønsted-Lowry uma base deve doar um par de elétrons para aceitar um próton.
 - A teoria de Lewis, por virtude de sua ampla definição de ácidos, permite a teoria ácid-base incluir todas as reações de Brønsted-Lowry, e como poderemos ver, muitas outras.
- Qualquer átomo deficiente de elétrons pode agir como um ácido de Lewis.** Muitos compostos do grupo IIIA contendo elementos como Boro e Alumínio são ácidos de Lewis porque os átomos do grupo IIIA tem somente **um sexteto de elétrons na camada de valência**. Muitos outros compostos que têm átomos com orbitais livres também agem como ácidos de Lewis. Zinco e haletros de ferro (III) são frequentemente usados como ácidos de Lewis em reações orgânicas.

Ácidos e Bases

	Ácido	Base	Problema
Arrhenius	Doador H^+	Doador OH^-	NH_3 reage com ácido
Bronsted	Doador H^+	Aceptor H^+	BF_3 reage com NH_3
Lewis	Aceptor par elétrons	Doador par elétrons	OK até hoje

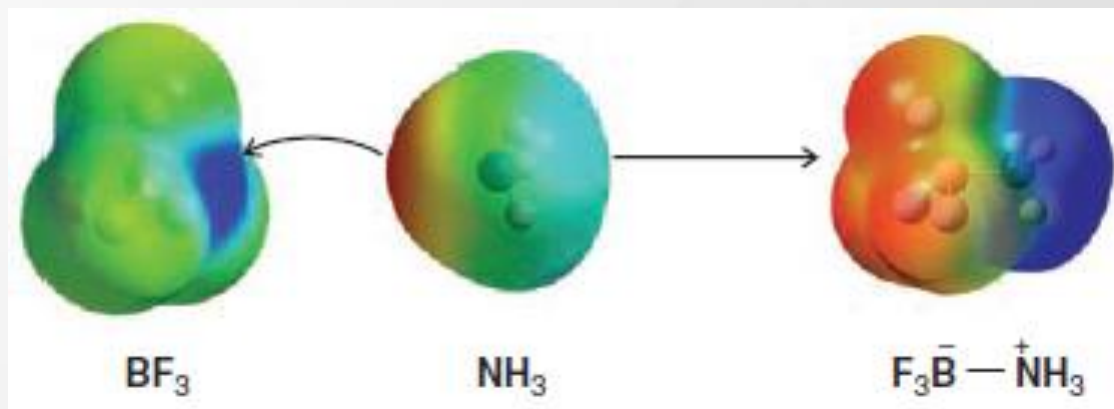
4.1.1. Problema

- Escreva uma equação para a reação ácido-base de Lewis entre trifluoreto de boro e sulfeto dimetílico $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$. Use setas curvas para controlar o fluxo de elétrons e mostre as cargas formais, se houver:



4.2. Cargas opostas se atraem

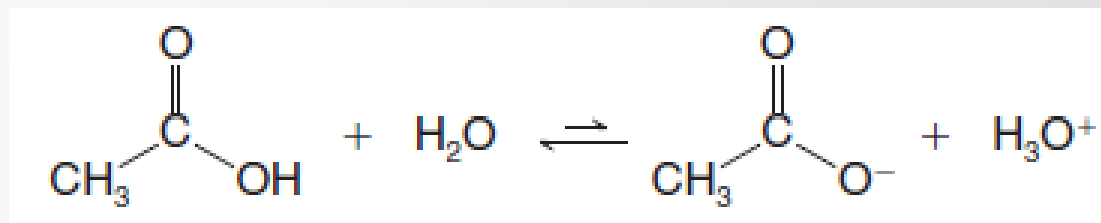
- Na teoria ácido-base de Lewis, como em muitas reações orgânicas, a atração de espécies de cargas opostas é fundamental para a reatividade.
- Como exemplo, consideremos o trifluoreto de boro, um ácido de Lewis ainda mais poderoso do que o cloreto de alumínio, e sua reação com amônia:



- Problema: Escreva equações mostrando a reação ácido-base de Lewis que acontece quando:
 - (a) Metanol (CH_3OH) reage com trifluoreto de boro (BF_3).
 - (b) Clorometano (CH_3Cl) reage com tricloreto de alumínio (AlCl_3).
 - (c) Éter dimetílico (CH_3OCH_3) reage com BF_3 .

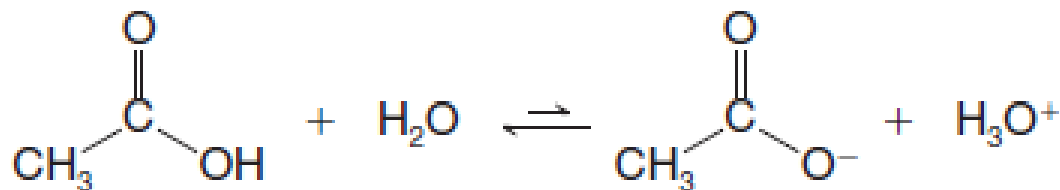
5. A força dos ácidos e bases

- Em contraste com os ácidos fortes, como HCl e H₂SO₄, o ácido acético é um ácido muito mais fraco. Quando ácido acético dissolve em água, a seguinte reação não se procede por completo:



- Experimentos mostram que em uma solução 0,1 mol/L de ácido acético a 25°C somente cerca de 1% das moléculas de ácido acético ionizam através da transferência de seus prótons para água. Portanto, o ácido acético é um ácido fraco.
- A força de um ácido é caracterizada em termos da constante de acidez (K_a) ou pelos valores de $\text{p}K_a$;**
- O conhecimento dos valores de $\text{p}K_a$ pode ser usado para prever a posição do equilíbrio.**

5.1. A constante de acidez, K_a



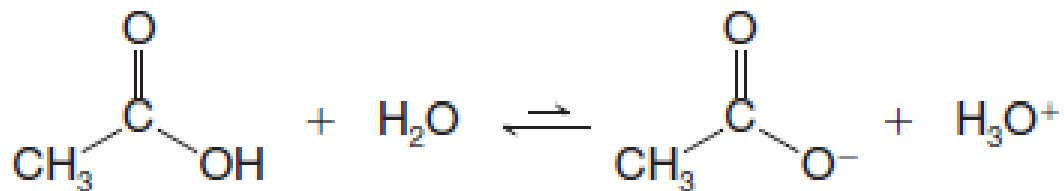
- Devido a reação que ocorre em uma solução aquosa de ácido acético estar em equilíbrio, nós podemos descrevê-la usando uma expressão para a constante de equilíbrio (K_{eq}):

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

- Para soluções diluídas, a concentração de água é essencialmente constante ($\sim 55,5$ mol/L), de forma que podemos reescrever a expressão para a constante de equilíbrio em termos de uma nova constante (K_a) chamada constante de acidez:

$$K_a = K_{\text{eq}} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

5.1. A constante de acidez, K_a



- A 25°C, a constante de acidez para o ácido acético é $1,76 \times 10^{-5}$.
- Usando um ácido generalizado hipotético (HA), a reação com água é:



e a expressão para a constante de acidez é:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

5.2. Acidez e pK_a

- Por exemplo, o ácido acético com $pK_a = 4,75$ é um ácido mais fraco do que o ácido trifluoracético com $pK_a = 0$ ($K_a = 1$). O ácido clorídrico com $pK_a = -7$ ($K_a = 1 \times 10^7$) é um ácido muito mais forte do que o ácido trifluoracético.



$$pK_a = 4.75 \quad pK_a = 0 \quad pK_a = -7$$

Weak acid

Very strong acid

Increasing acid strength 

5.2. Acidez e pK_a

TABLE 3.1 Relative Strength of Selected Acids and Their Conjugate Bases

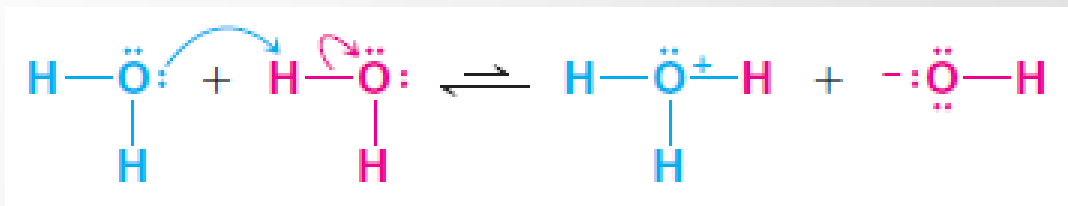
	Acid	Approximate pK_a	Conjugate Base	
Strongest acid	HSbF_6	< -12	SbF_6^-	Weakest base
	HI	-10	I^-	
	H_2SO_4	-9	HSO_4^-	
	HBr	-9	Br^-	
	HCl	-7	Cl^-	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	-6.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$	-3.8	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$	-2.9	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	
	CH_3OH_2^+	-2.5	CH_3OH	
	H_3O^+	-1.74	H_2O	
	HNO_3	-1.4	NO_3^-	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.18	CF_3CO_2^-	
	HF	3.2	F^-	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4.21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4.63	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.75	CH_3CO_2^-	
	H_2CO_3	6.35	HCO_3^-	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	9.0	$\text{CH}_3\text{COHCOCH}_3$	
	NH_4^+	9.2	NH_3	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	HCO_3^-	10.2	CO_3^{2-}	
	CH_3NH_3^+	10.6	CH_3NH_2	
	H_2O	15.7	OH^-	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$	18	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$	
	CH_3COCH_3	19.2	$^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	
	H_2	35	H^-	
	NH_3	38	NH_2^-	
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	44	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	
Weakest acid	CH_3CH_3	50	CH_3CH_2^-	Strongest base

↑ Increasing acid strength

↓ Increasing base strength

5.3. A água como ácido e base

- A água, por si só, é um ácido fraco e se auto ioniza mesmo na ausência de ácidos e bases:

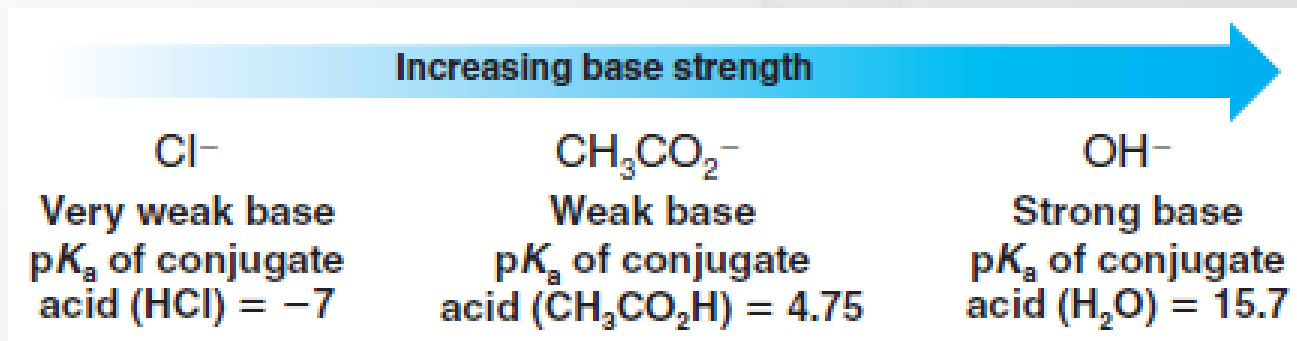


- Em água pura a 25°C, as concentrações dos íons hidrônio (H₃O⁺) e dos íons hidróxido (OH⁻) são iguais a 10⁻⁷ mol/L. Desde que a concentração da água em água pura é 55,5 mol/L, nós podemos calcular o K_a para água:

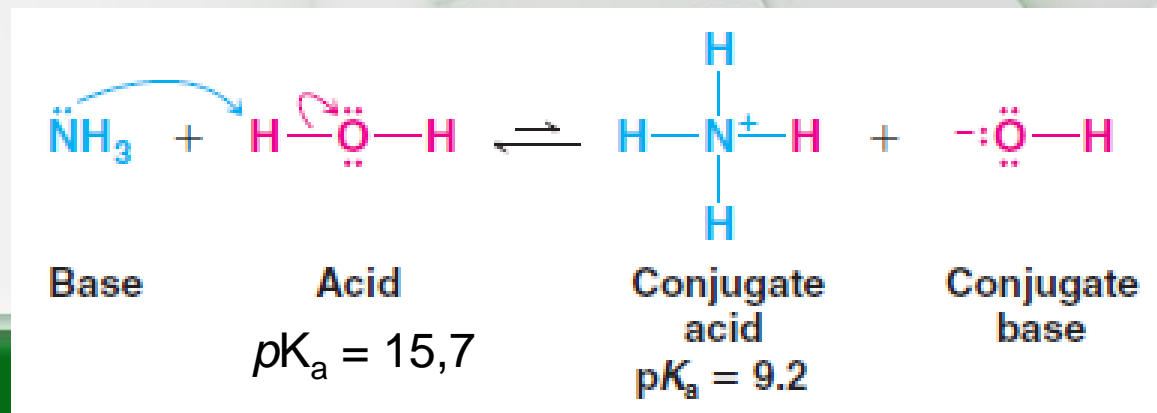
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{55.5} = 1.8 \times 10^{-16} \quad \text{p}K_a = 15.7$$

6. Predizendo a força de bases

- Quanto mais forte é o ácido, mais fraca será sua **base conjugada**;
- Portanto, podemos relacionar a força de uma base ao pK_a de seu ácido conjugado;
- Quanto maior o valor do pK_a do **ácido conjugado**, mais forte será a base.
- Consideremos alguns exemplos:

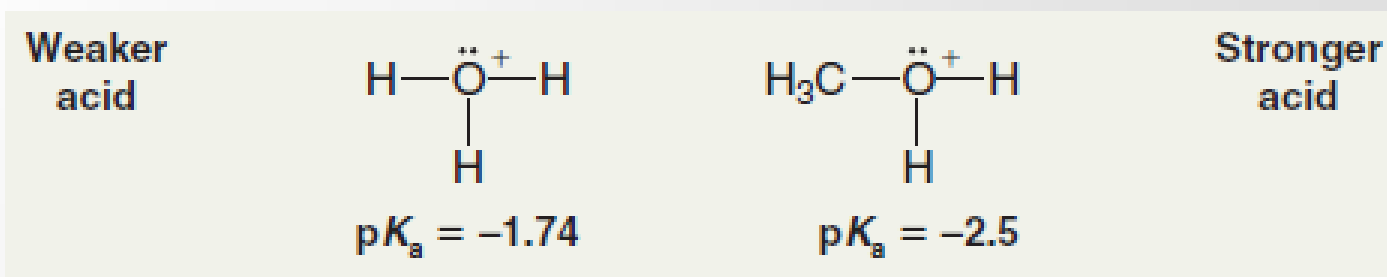


- Aminas como a amônia são bases fracas. Dissolver amônia em água leva ao seguinte equilíbrio:

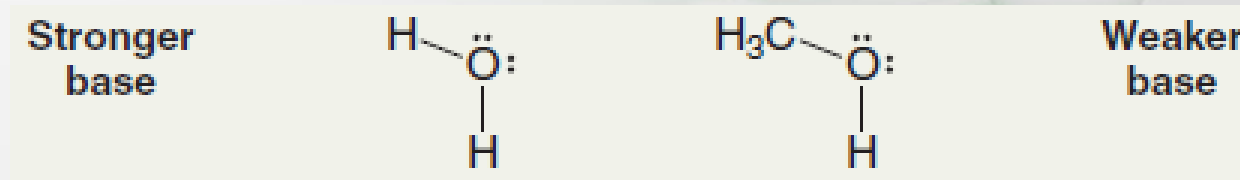


6.1. Problema resolvido

- Usando o valor do pK_a decida qual é a base mais forte, CH_3OH ou H_2O :
 - Da tabela 3.1, nós achamos os valores de pK_a dos ácidos conjugados da água e do metanol.

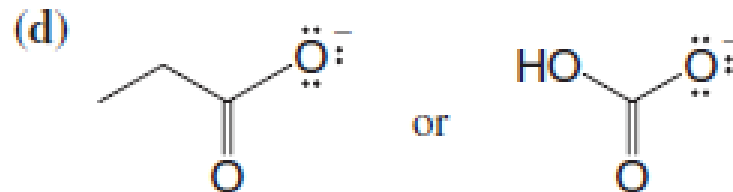


- Devido a água ser a base conjugada do ácido fraco, ela é a base forte.



6.2. Problema

- Usando os valores de pK_a dos compostos análogos na tabela 3.1 predize qual seria a base mais forte.

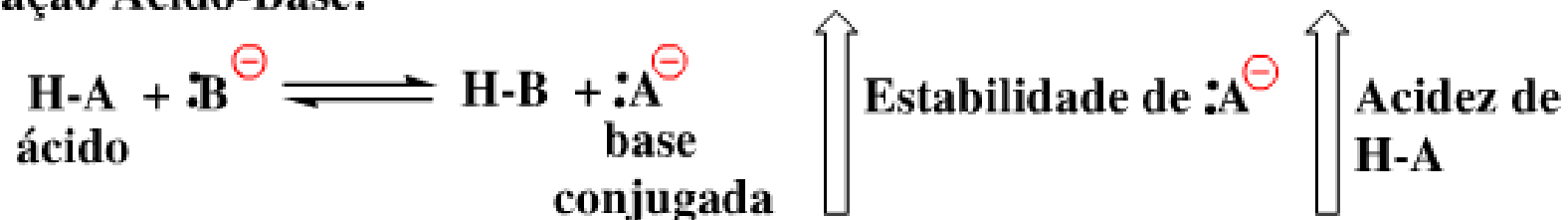


6.3. Relação entre a estrutura e acidez

- O efeito da estrutura na acidez:

EFEITO DA ESTRUTURA NA ACIDEZ

Na reação Ácido-Base:



Fatores que afetam a estabilidade de A^{\ominus}

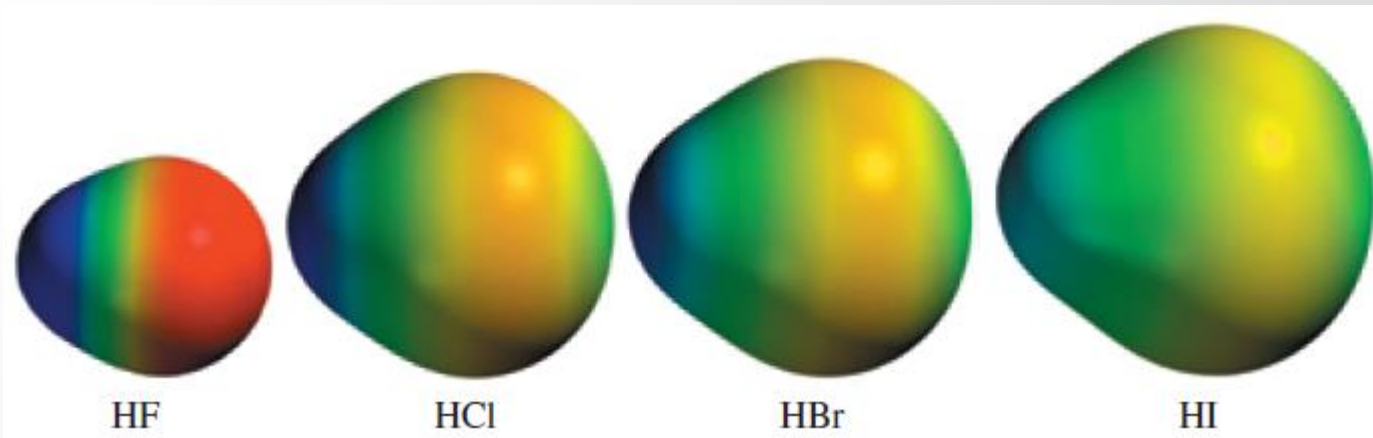
- Força da ligação H-A;
- Eletronegatividade de A;
- Efeitos de ressonância em A^{\ominus} ;
- Efeito indutivo e A^{\ominus} .

6.3. Relação entre a estrutura e acidez

- A força de um ácido Brønsted-Lowry depende da extensão da qual um próton pode ser separado dele e transferido para uma base.
- Quando nós comparamos os compostos em uma simples coluna da tabela periódica, a força da ligação ao próton é o efeito dominante.
 - A força da ligação ao próton diminui quando descemos a coluna, aumentando sua acidez.
 - Este fenômeno é principalmente devido a diminuição efetiva da sobreposição orbital entre o orbital 1s do H e os orbitais híbridos $2sp^3$, $3sp^3$, $4sp^3$ e $5sp^3$ do F, Cl, Br e I, respectivamente, sucessivamente maiores dos elementos no grupo VIIA.
- Devido aos ácidos HI, HBr e HCl serem ácidos mais fortes, suas bases conjugadas (I^- , Br^- e Cl^-) são todas bases fracas.

	pK_a		A c i d i t y i n c r e a s e s ↓
	3.2	H—F	
Group VIIA	-7	H—Cl	
	-9	H—Br	
	-10	H—I	

6.3. Relação entre a estrutura e acidez



relative electronegativities:



most
electronegative

largest

relative stabilities:



most
stable

relative acidities:

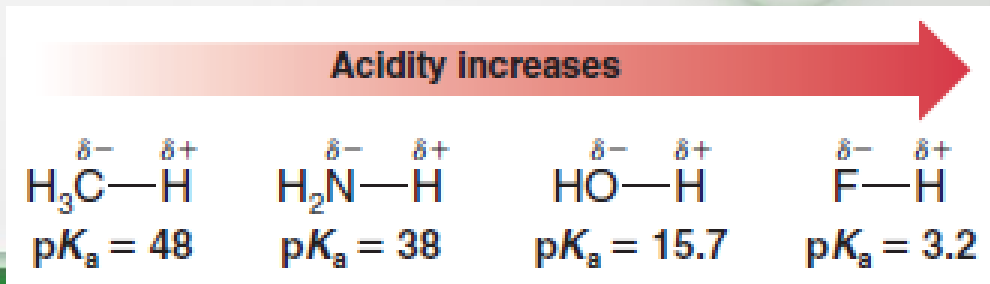


strongest
acid

6.3. Relação entre a estrutura e acidez

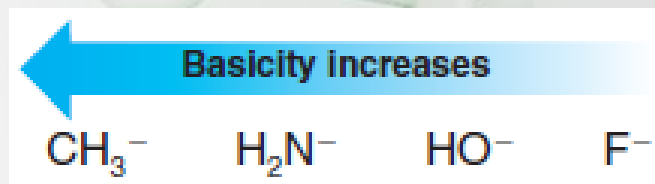
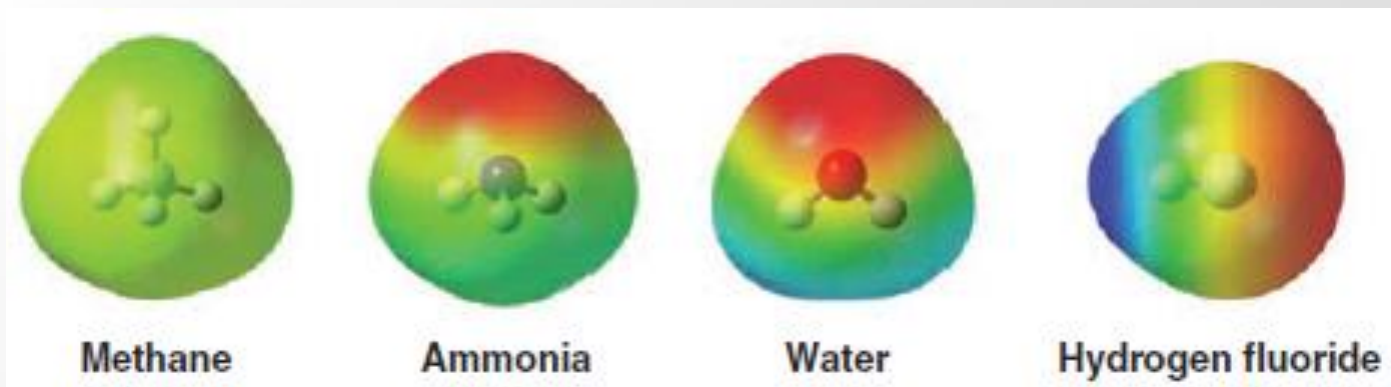
- A mesma tendência de acidez e basicidade é verdadeira para as outras colunas da tabela periódica. Consideremos, por exemplo, o grupo iniciado pelo oxigênio:
- A acidez aumenta da esquerda para a direita quando comparamos os compostos em uma dada linha da tabela periódica.
- As forças de ligação variam um pouco, mas o fator predominante torna-se a eletronegatividade do átomo ligado ao hidrogênio.
 - 1) A eletronegatividade afeta a polaridade da ligação;
 - 2) Afeta a estabilidade relativa do ânion (base conjugada) que é formado.

	pK_a		A c i d i t y i n c r e a s e s
Group VIA	15.7	H ₂ O	↓
	7.0	H ₂ S	
	3.9	H ₂ Se	



6.3. Relação entre a estrutura e acidez

- O mapa de potencial eletrostático para estes compostos ilustra diretamente esta tendência baseada na eletronegatividade e aumento da polarização das ligações com o hidrogênio.



- O íon metanido (CH_3^-) é o ânion menos estável dos quatro, porque o carbono sendo o elemento menos eletronegativo está menos apto a aceitar a carga negativa.

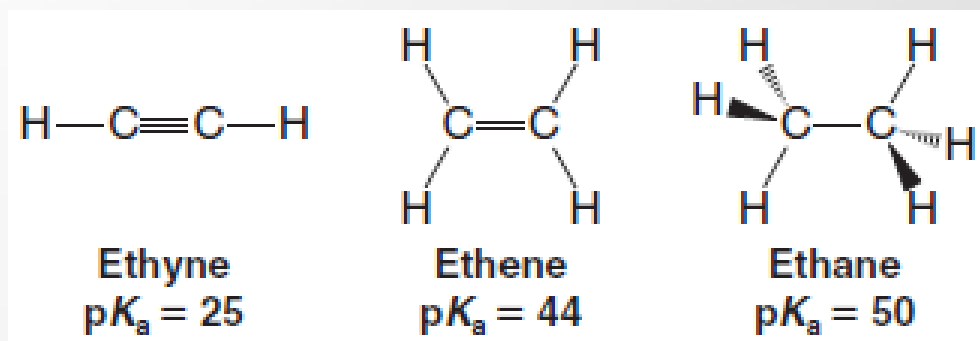
6.3. Relação entre a estrutura e acidez

- A tendência na acidez dentro da tabela periódica está resumida na figura abaixo:

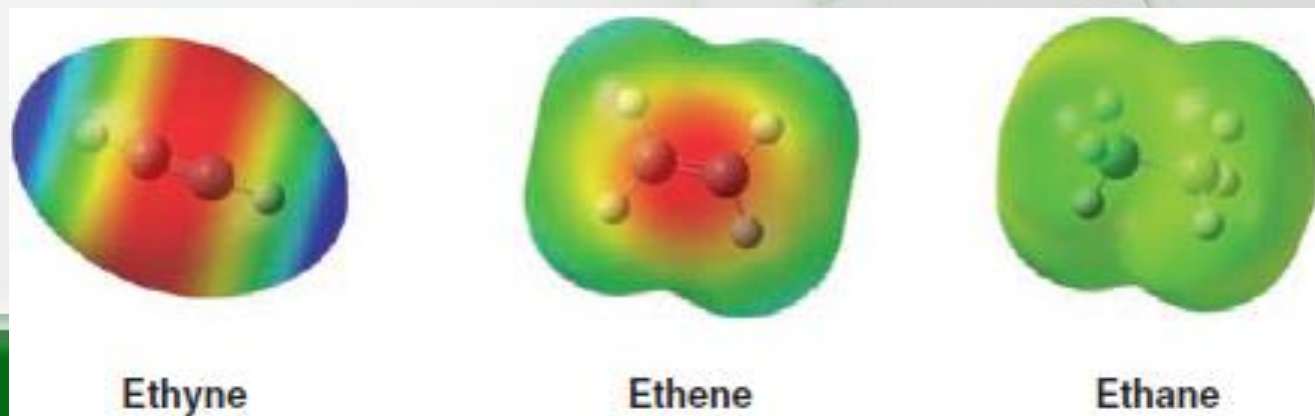
	C	N	O	F
Hydride	(H ₃ C—H)	(H ₂ N—H)	(HO—H)	(F—H)
pK _a	48	38	15.7	3.2
			S	Cl
			(HS—H)	(Cl—H)
			7.0	-7
			Se	Br
			(HSe—H)	(Br—H)
			3.9	-9
				I
				(I—H)
				-10

6.4. Efeito da hibridização

- Os prótons do etino são mais ácidos do que os do eteno, os quais são mais ácidos do que os do etano:



- Com orbitais híbridos, tendo mais caráter de **s** significa que os elétrons do ânion irão, na média, ter menor energia, e o ânion será mais estável.
- O efeito da hibridização na acidez é mostrado no mapa de potencial eletrostático para o etino, eteno e etano:



6.5. Efeitos indutivos

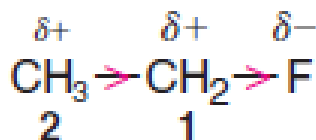
- A ligação carbono-carbono do etano é completamente apolar porque em cada final da ligação existem dois grupos metila equivalentes:



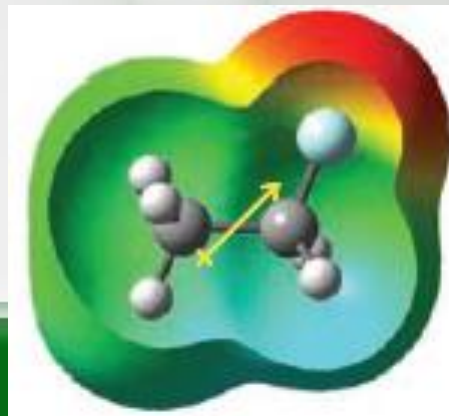
Ethane

The C—C bond is nonpolar.

- Este não é o caso da ligação carbono-carbono no fluoreto de etila:

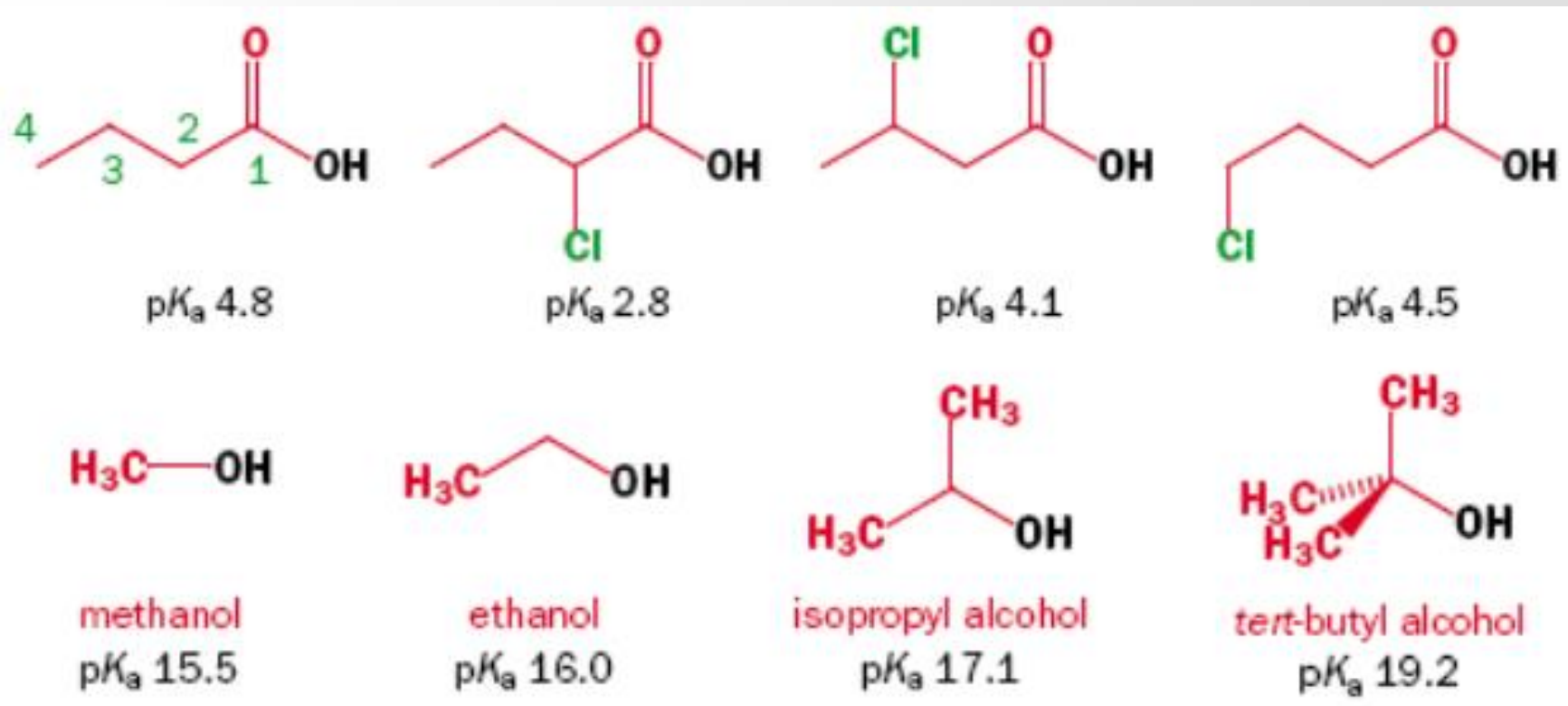


- Efeitos indutivos são efeitos eletrônicos transmitidos através das ligações. O efeito indutivo de um grupo pode ser **um efeito doador ou um efeito retirador de elétrons**. Os efeitos indutivos se enfraquecem quando a distância retirador aumenta.



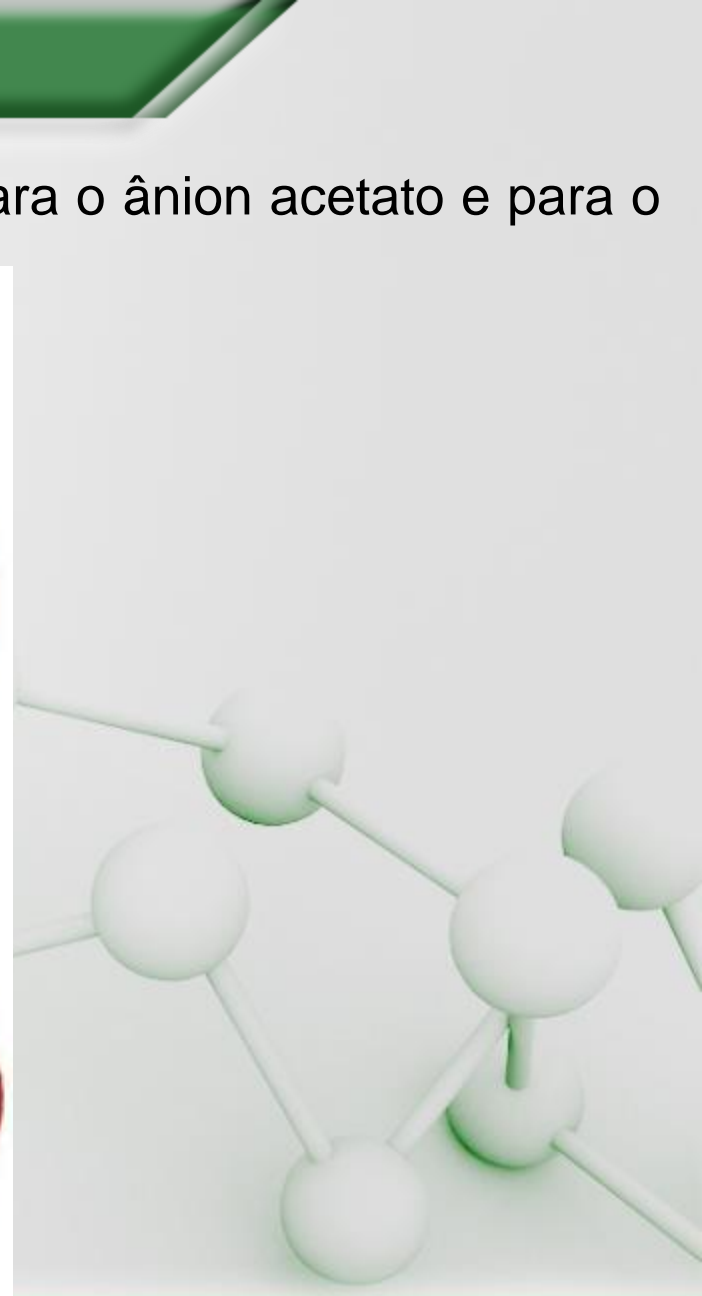
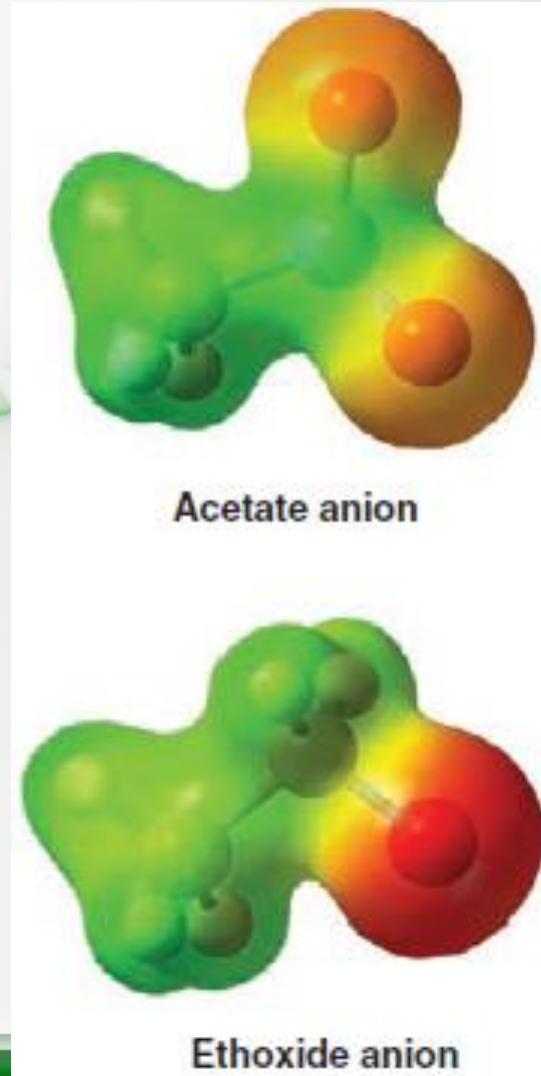
6.5. Efeitos indutivos

- Alguns exemplos da atuação do efeito indutivo e como ele se enfraquece com o aumento da distância. Também é possível visualizar o efeito doador de elétrons do grupo metila:



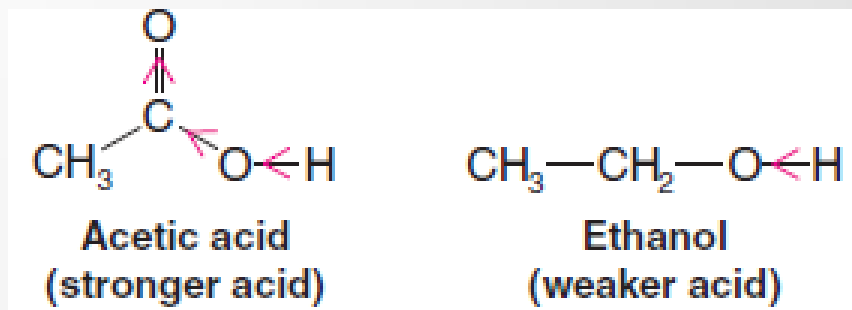
6.6. Efeito da deslocalização

- Mapas de potencial eletrostático calculados para o ânion acetato e para o ânion etóxido:

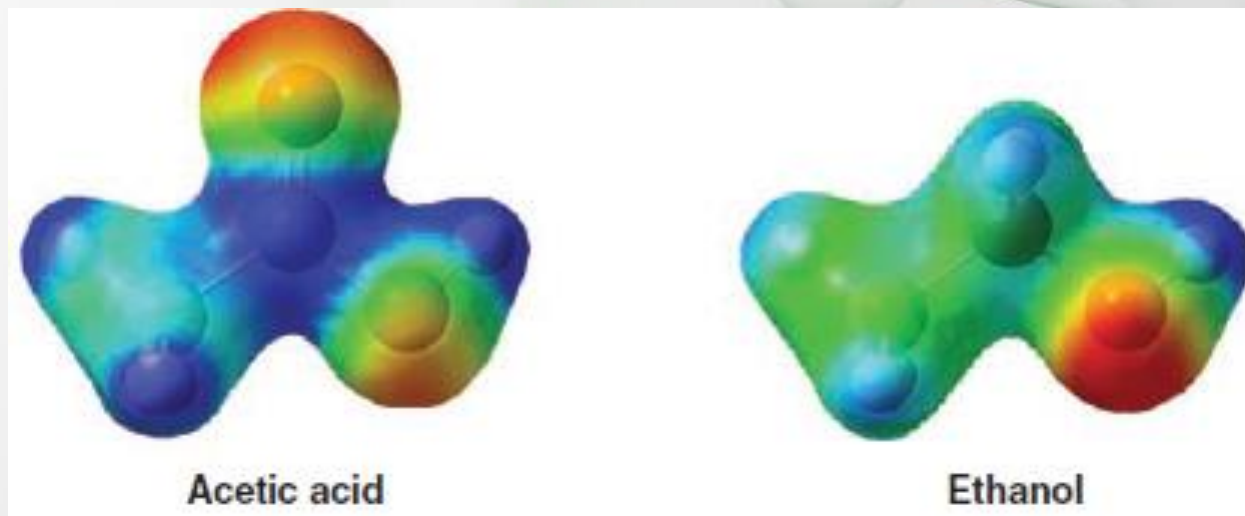


6.6. Efeito da deslocalização

- Efeito indutivo retirador de elétrons no ácido acético e no etanol:

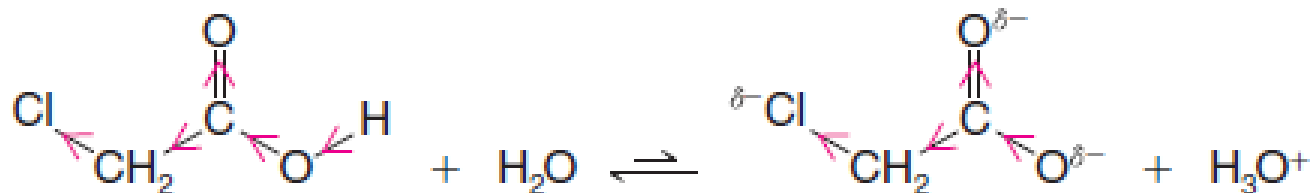
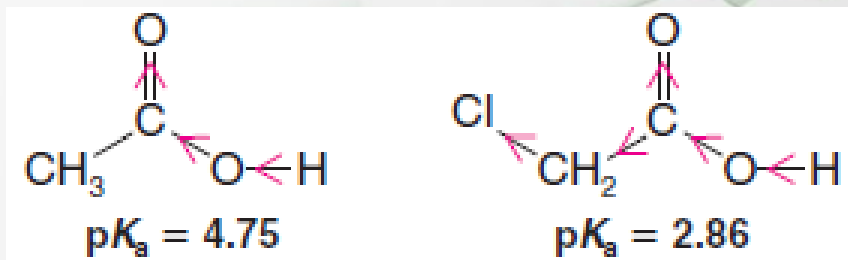


- Mapa de potencial eletrostático para o ácido acético e para o etanol:



6.7. Resumo e uma comparação de forças ácido-base

- Em resumo, a maior acidez de um ácido carboxílico é predominante devido a habilidade de sua base conjugada (um íon carboxilato) estabilizar uma carga negativa melhor do que um íon alcóxido, a base conjugada de um álcool.
- Efeito indutivo de outros grupos:



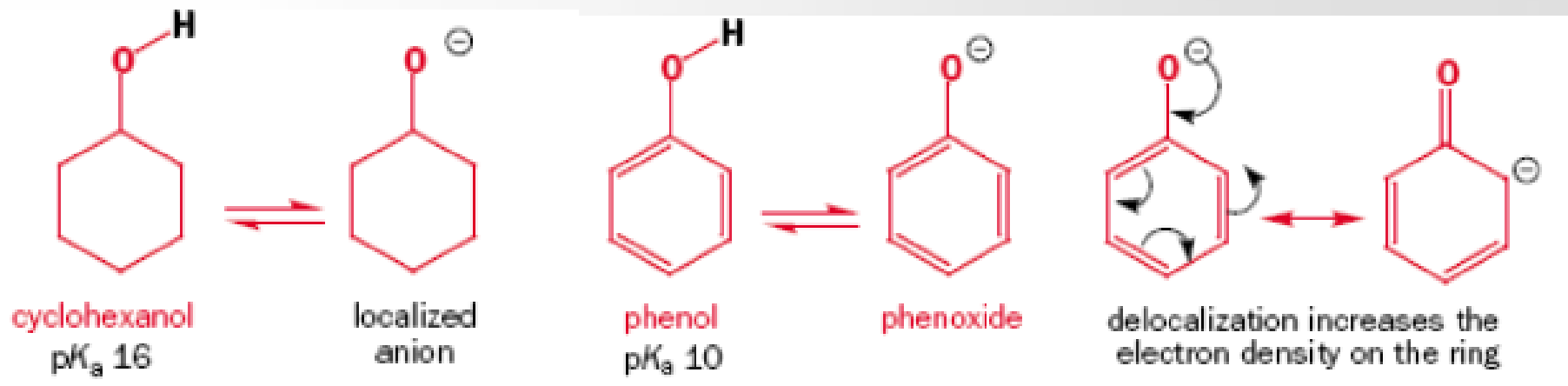
Acetate anion



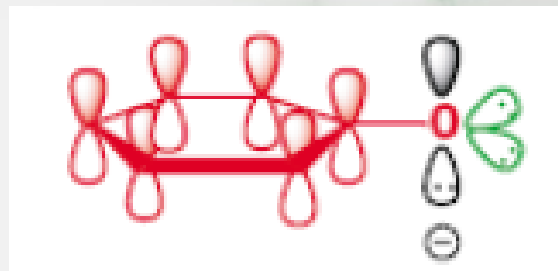
Chloroacetate anion

6.8. Efeito da deslocalização: cicloexanol e fenol

- Acidez do cicloexanol (esquerda) comparada a do fenol (direita):

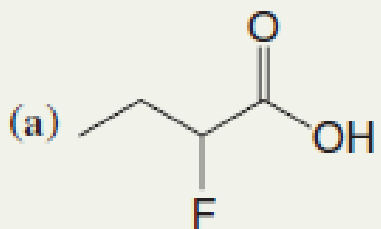


- O par de elétrons no orbital p pode se sobrepor com o sistema π do anel deslocalizando a carga negativa no átomo de oxigênio para o anel benzênico.
- No cicloexanol os dois pares de elétrons estão em orbitais sp^2 .

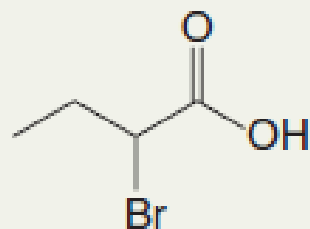


6.9. Exercício

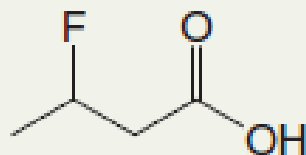
- Qual composto em cada par seria mais ácido?



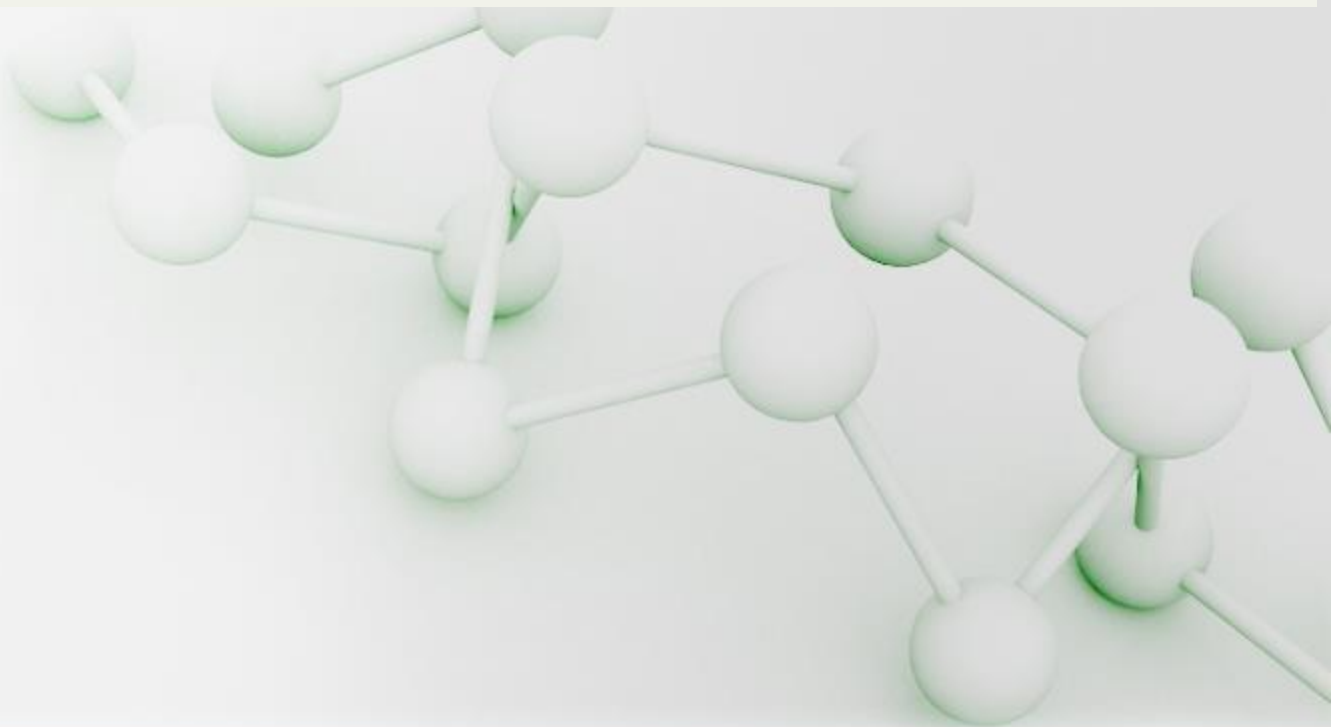
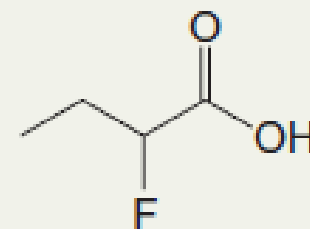
or



(b)

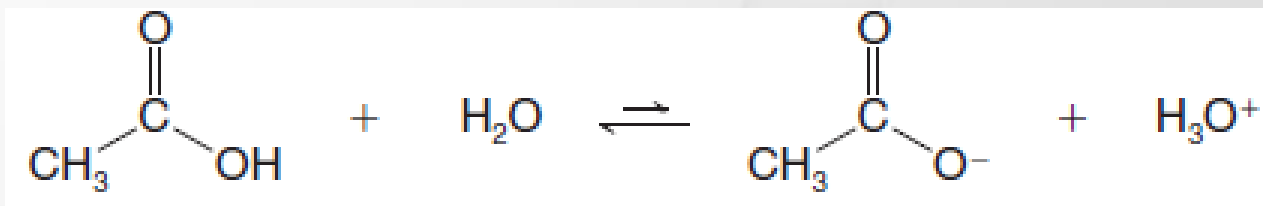


or

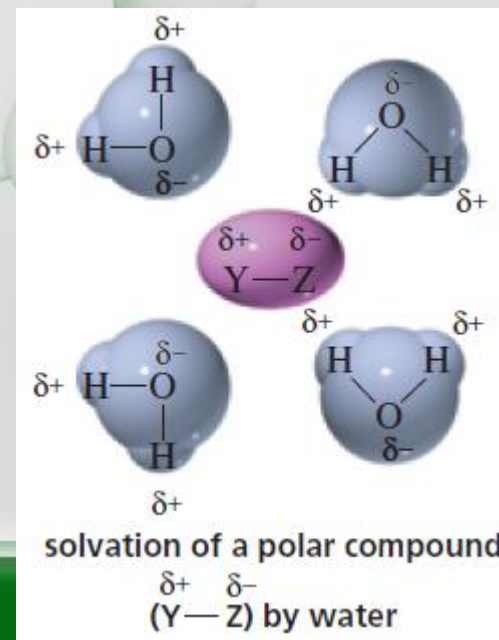


6.10. O efeito do solvente na acidez

- Em um solvente como a água, chamado solvente prótico, a solvatação pela ligação de hidrogênio é importante.
- Quando uma molécula de ácido acético doa um próton para uma molécula de água em fase gasosa, os íons que são formados são partículas de cargas opostas e as partículas precisam ser separadas:



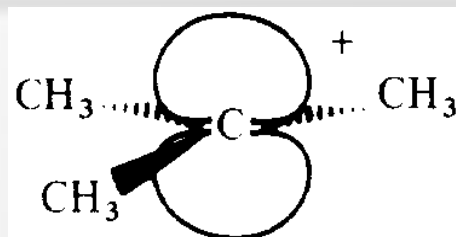
- Na ausência de um solvente, a separação é dificultada. Na solução, as moléculas solventes envolvem os íons, isolando eles um dos outros, estabilizando eles, e tornando muito mais fácil separá-los em solução do que em fase gasosa.



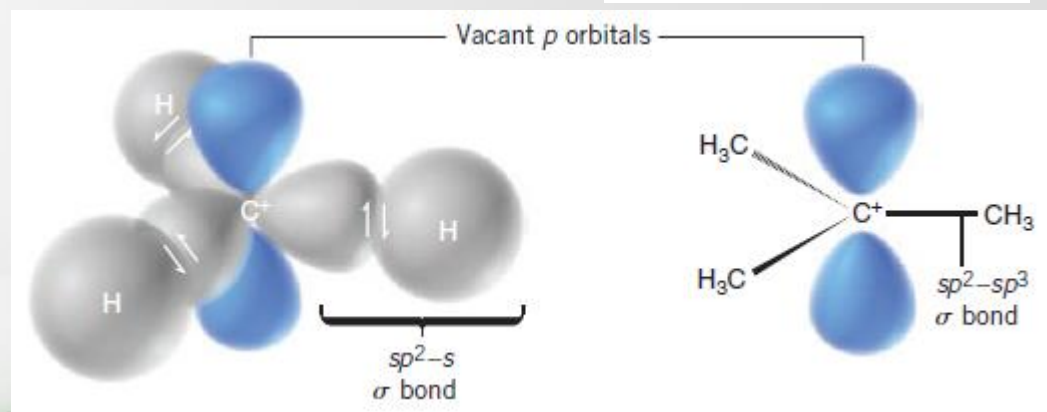
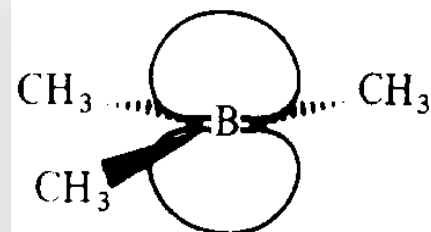
7. Principais intermediários em reações orgânicas

Carbocátion

Geometria Trigonal - sp^2

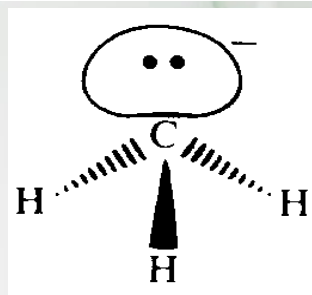


\approx

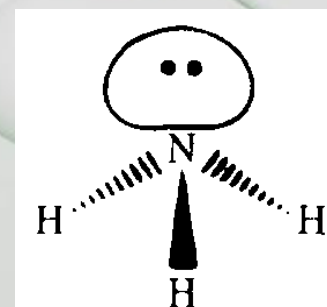


Carbânion

Geometria Piramidal - sp^3

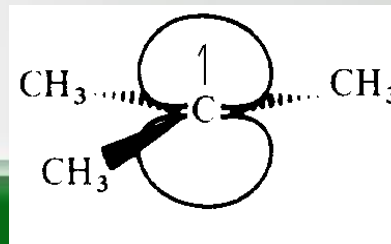


\approx

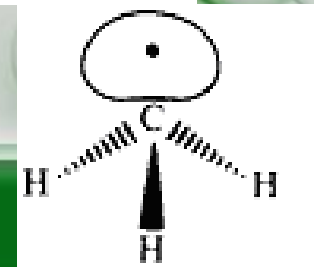


Radical

Geometria variável entre trigonal (sp^2) e piramidal (sp^3)

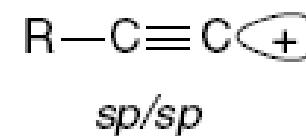
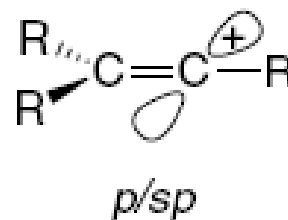
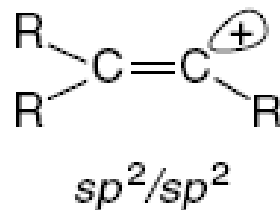
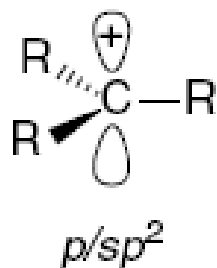
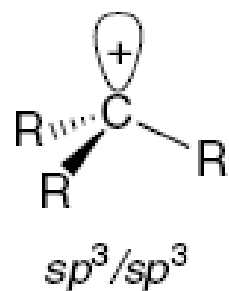


\rightleftharpoons



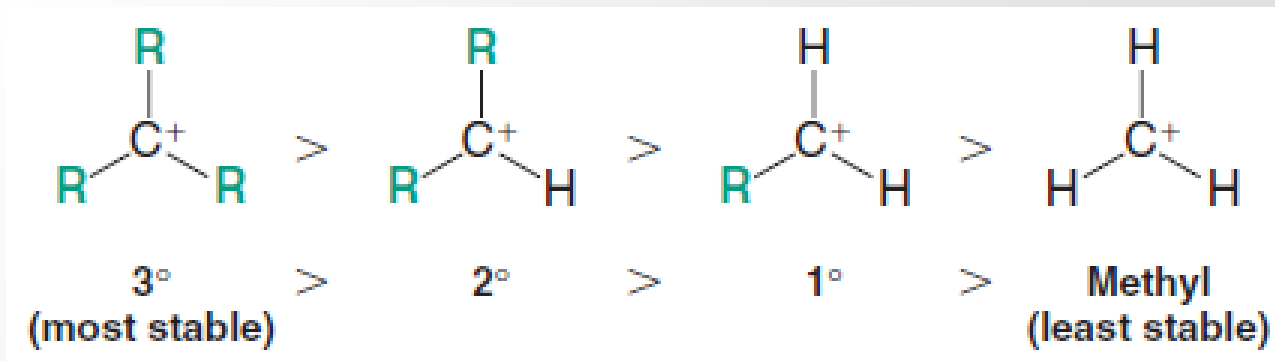
7.1. Hibridização do átomo de carbono: carbocátion

- Hibridização do átomo de carbono em carbocátions:

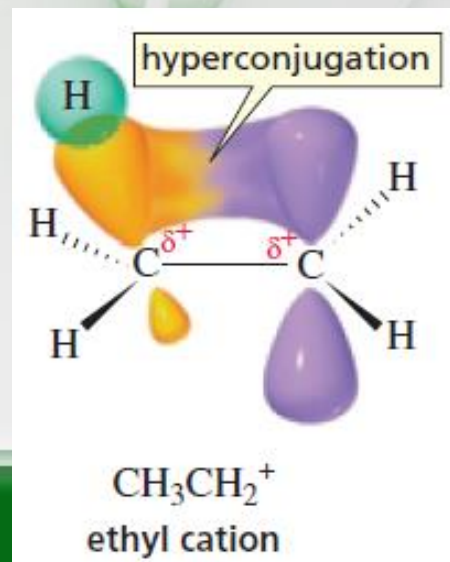


7.3. Fatores que afetam a estabilidade de carbocátions

- Ordem de estabilidade:

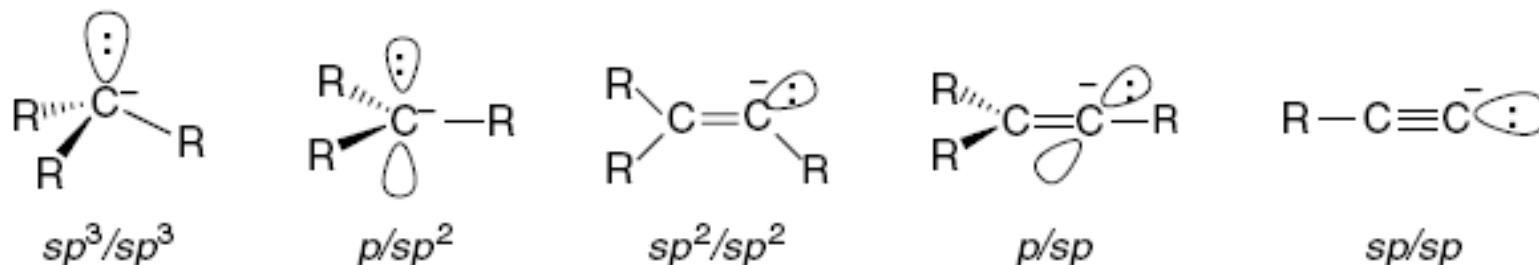


- O efeito indutivo doador de elétrons ou retirador de elétrons vai determinar a estabilidade;
- Átomo de hidrogênio é o parâmetro;**
- Hiperconjugação por vizinhança:



7.4. Estabilidade de carbânions

- Hibridização do átomo de carbono em carboânions:

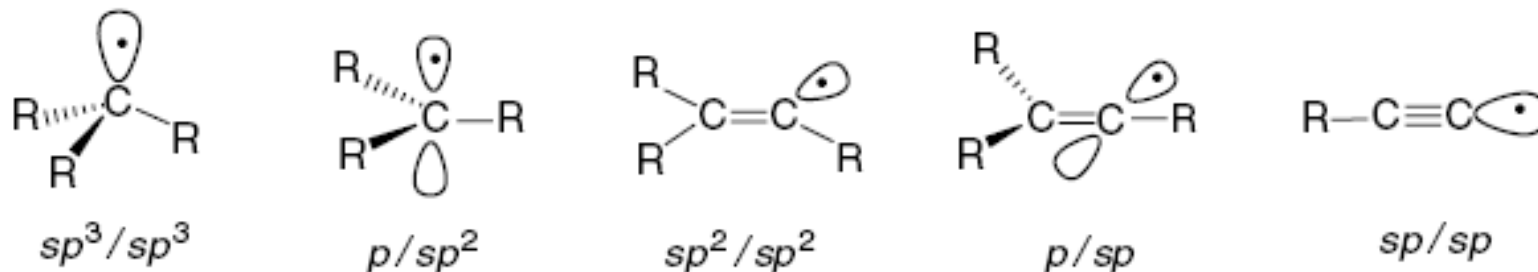


- Uma vez que o orbital não ligante está ocupado, **a estabilidade aumenta com o aumento do caráter de s da hibridização**, situação inversa à dos carbocátions;
- A ordem de estabilidade é da por $sp^3 < sp^2 < sp$;
- A estabilidade pode ser estimada pela afinidade ao próton:

<u>Proton affinity (kcal/mol)</u>		
$R^- + H^+ \longrightarrow R-H$		
CH_4	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
419.4	408.7	375.1

7.5. Estabilidade de radicais

- Hibridização do átomo de carbono em radicais:



- O radical metila está próximo da planaridade e dados mostram que a inversão da configuração é relativamente rápida;
- Isto é consistente como uma hibridização p/sp^2 ;
- O radical etenil possui um ângulo calculado de 137° o que é consistente como uma hibridização sp^2/sp^2 .

7.5. Estabilidade de radicais

- Uma consequência importante é o enfraquecimento da ligação em β (105 kcal/mol). Isto explica a reação de desproporcionamento que existe nas reações radicalares de alcanos, com a formação de um alqueno e do alcano de origem;

