

# Química Orgânica Aplicada a Biologia

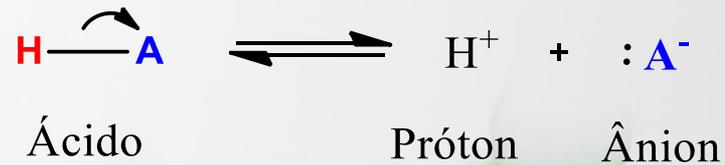
## Aula 4

---

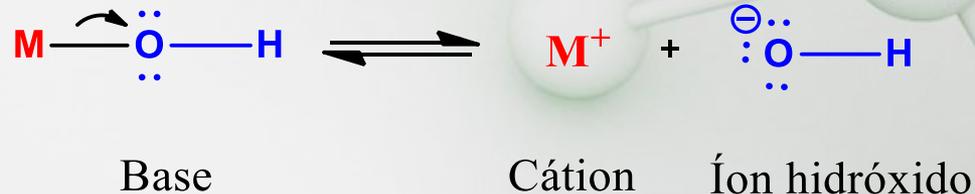
### Ácidos e bases em Química Orgânica

# 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:

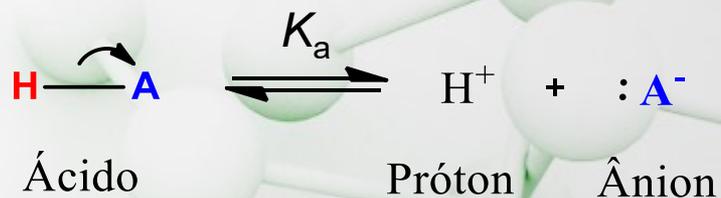


- Uma base se ioniza para produzir íons hidróxido:



# 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:



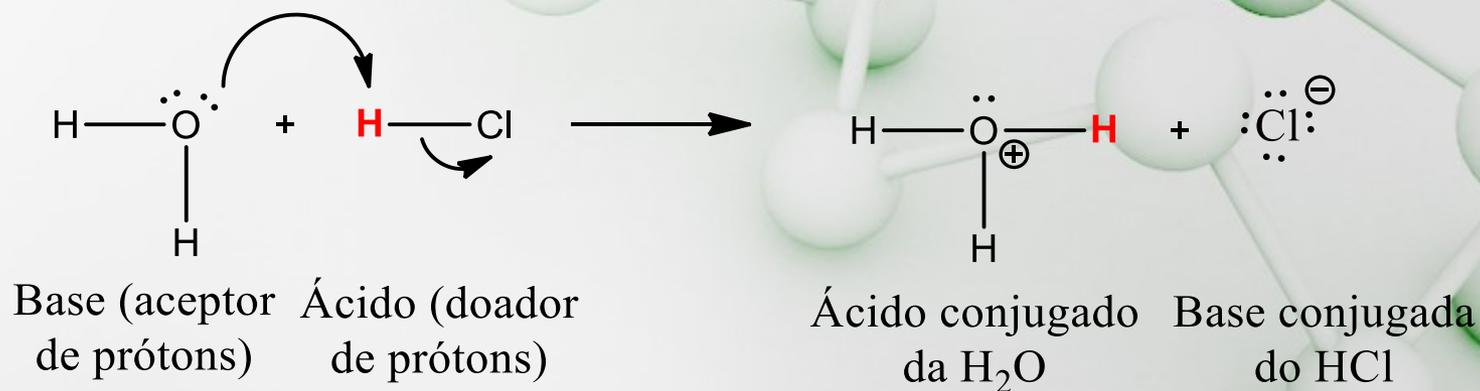
$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

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

$$pK_a = -\log K_a$$

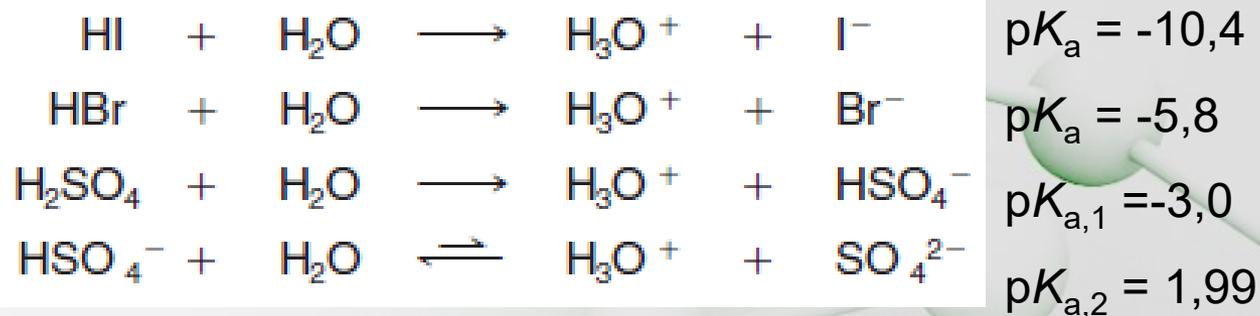
## 2. Ácidos e bases - Teoria de Brønsted-Lowry

- 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.



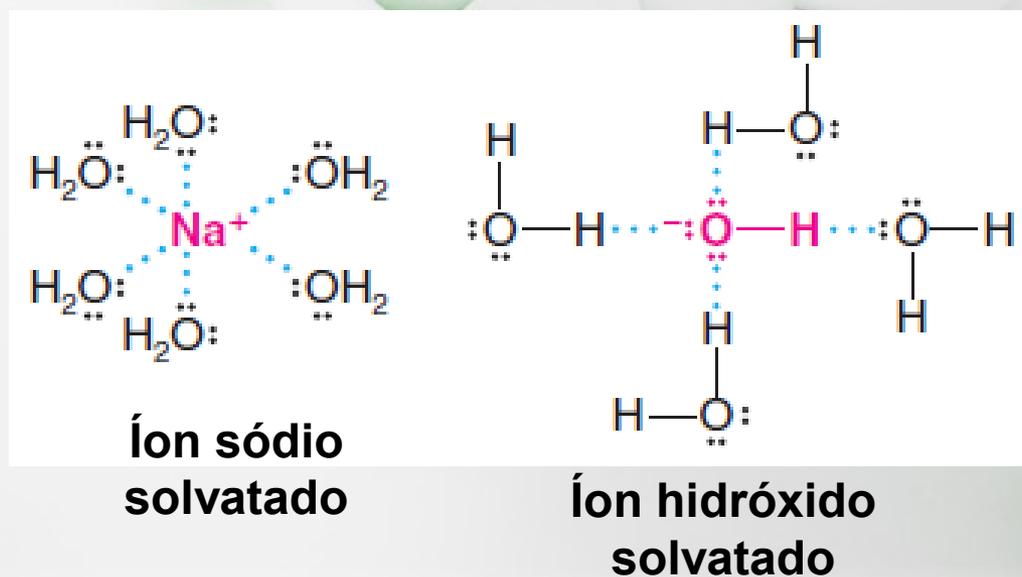
## 2. Ácidos e bases - Teoria de Brønsted-Lowry

- 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

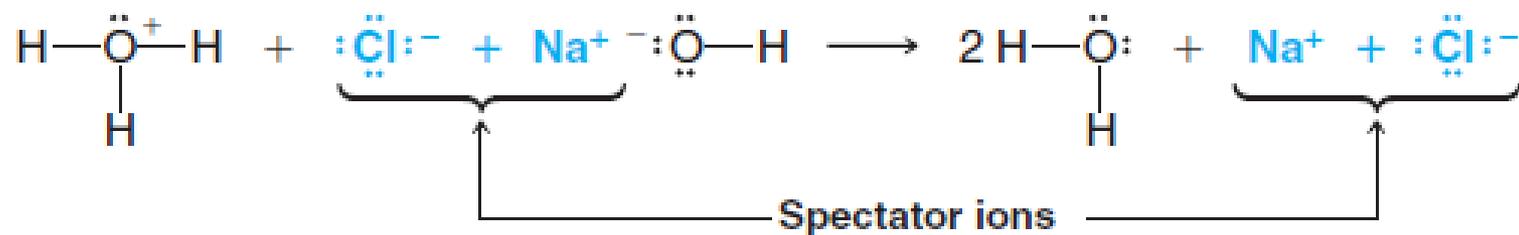
- O íon hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) é o ácido mais forte que pode existir em água em qualquer extensão significativa: qualquer ácido mais forte irá simplesmente transferir seu próton para uma molécula de água para formar íons hidrônio;
- Íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) é a base mais forte que pode existir em água em qualquer extensão significativa: qualquer base mais forte irá remover um próton da água para formar os íons hidróxido.



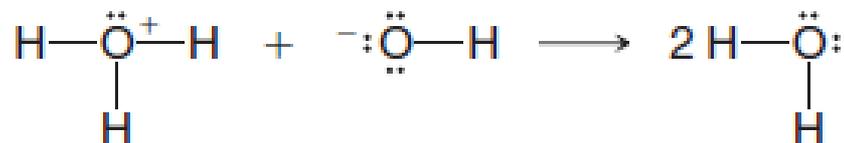
### 3. Ácidos e bases em água

- Quando uma solução aquosa de NaOH é misturada com uma solução aquosa de HCl, a reação que ocorre é entre os íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e hidróxido ( $\text{OH}^-$ ). Os íons sódio e cloreto são chamados íons espectadores porque eles não fazem parte na reação ácido-base:

#### Total Ionic Reaction

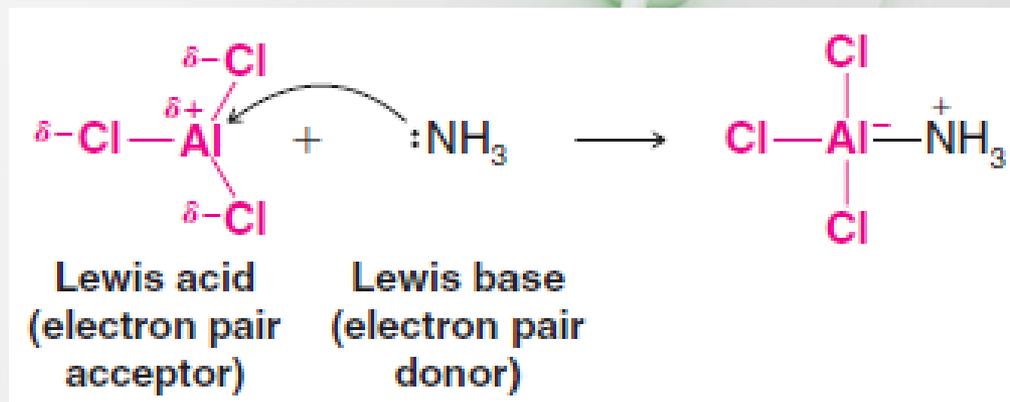


#### Net Reaction



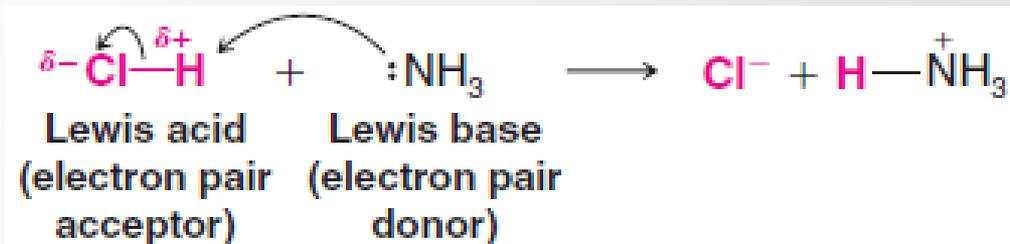
## 4. Ácidos e bases: Teoria de Lewis

- 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 ( $\text{AlCl}_3$ ), por exemplo, reage com a amônia ( $\text{NH}_3$ ) 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 (NH<sub>3</sub>):



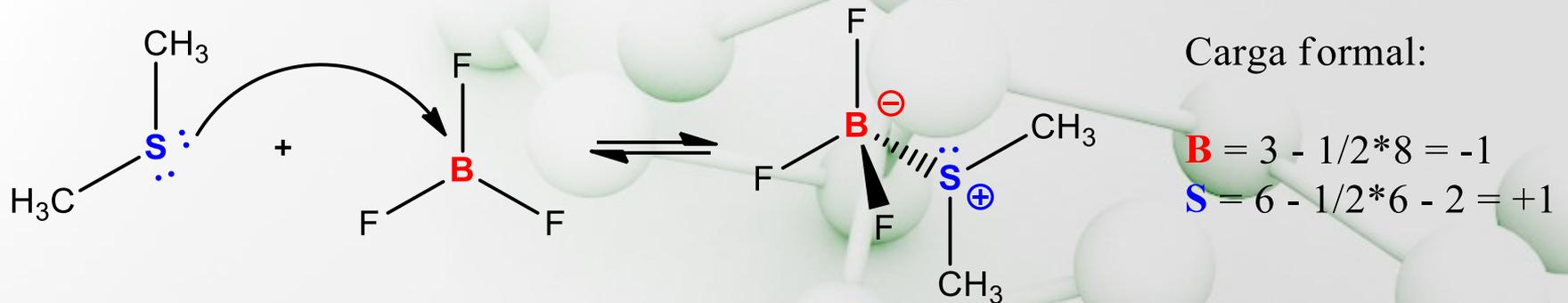
- As bases são muitas vezes as mesmas nas teorias de Lewis e Brønsted-Lowry, porque na teoria de Brønsted-Lowry uma base deve doar um par de elétrons para aceitar um próton.
  - A teoria de Lewis, por virtude de sua ampla definição de ácidos, permite a teoria ácid-base incluir todas as reações de Brønsted-Lowry, 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

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

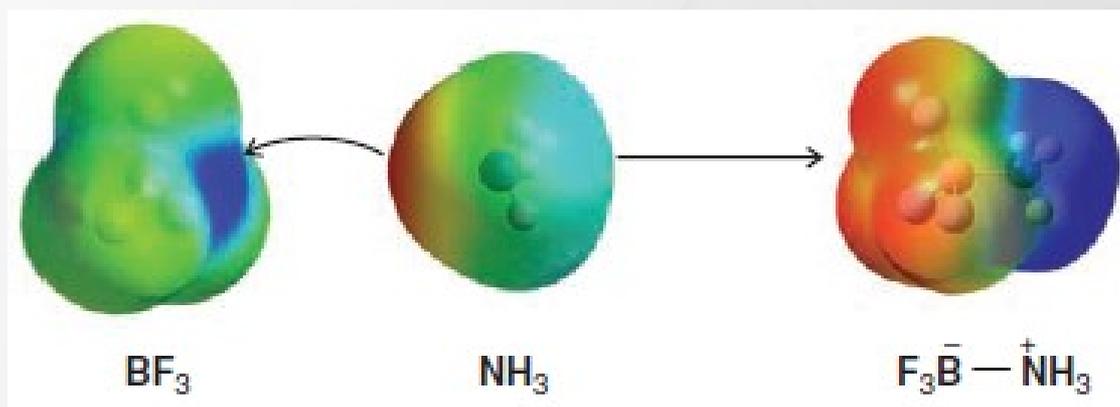
## 4.1.1. Problema

- 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:

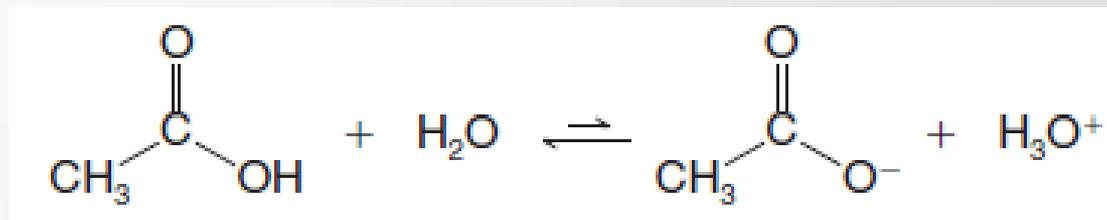


- Problema: Escreva equações mostrando a reação ácido-base de Lewis que acontece quando:
  - (a) Metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) reage com trifluoreto de boro ( $\text{BF}_3$ ).
  - (b) Clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) reage com tricloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ).
  - (c) Éter dimetílico ( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ) reage com  $\text{BF}_3$ .



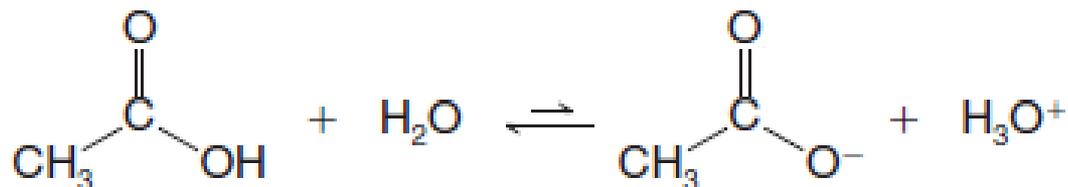
## 5. A força dos ácidos e bases

- Em contraste com os ácidos fortes, como HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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, $K_a$



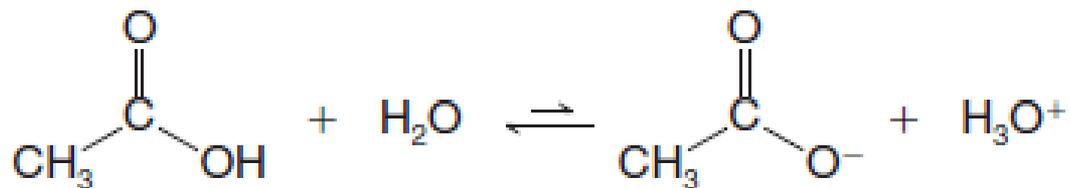
- Devido a reação que ocorre em uma solução aquosa de ácido acético estar em equilíbrio, nós podemos descrevê-la usando uma expressão para a constante de equilíbrio ( $K_{\text{eq}}$ ):

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

- 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.

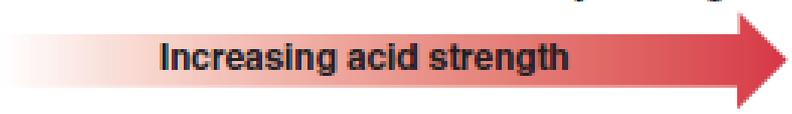


$$pK_a = 4.75 \quad pK_a = 0 \quad pK_a = -7$$

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

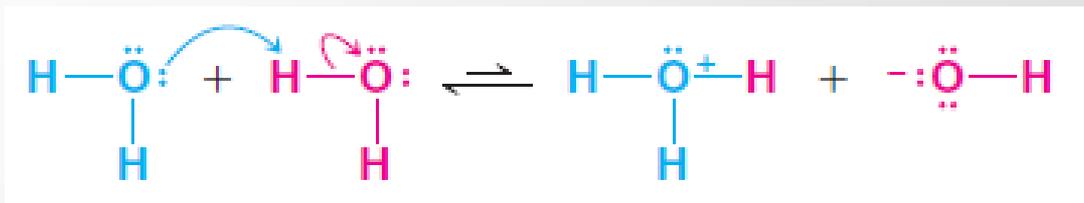
	Acid	Approximate $pK_a$	Conjugate Base	
Strongest acid	$\text{HSbF}_6$	$< -12$	$\text{SbF}_6^-$	Weakest base
	$\text{HI}$	$-10$	$\text{I}^-$	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$-9$	$\text{HSO}_4^-$	
	$\text{HBr}$	$-9$	$\text{Br}^-$	
	$\text{HCl}$	$-7$	$\text{Cl}^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$-6.5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$	$-3.8$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$	$-2.9$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	
	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	$-2.5$	$\text{CH}_3\text{OH}$	
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$-1.74$	$\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{HNO}_3$	$-1.4$	$\text{NO}_3^-$	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$0.18$	$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{HF}$	$3.2$	$\text{F}^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	$4.21$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	$4.63$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$4.75$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$6.35$	$\text{HCO}_3^-$	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$9.0$	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3$	
	$\text{NH}_4^+$	$9.2$	$\text{NH}_3$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$9.9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	$\text{HCO}_3^-$	$10.2$	$\text{CO}_3^{2-}$	
	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$10.6$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	
	$\text{H}_2\text{O}$	$15.7$	$\text{OH}^-$	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$16$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}^+$	$18$	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$19.2$	$^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$25$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	
	$\text{H}_2$	$35$	$\text{H}^-$	
	$\text{NH}_3$	$38$	$\text{NH}_2^-$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$44$	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	
Weakest acid	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$50$	$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	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:

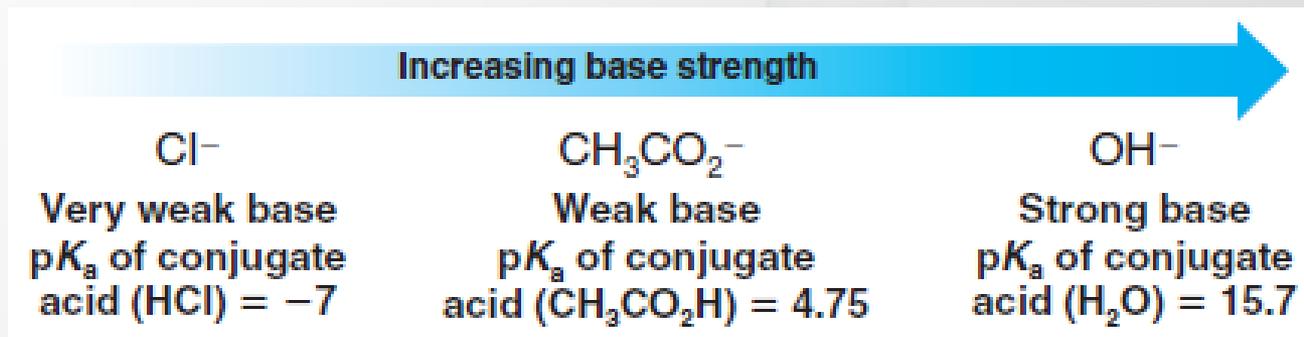


- Em água pura a 25°C, as concentrações dos íons hidrônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) e dos íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) são iguais a  $10^{-7}$  mol/L. Desde que a concentração da água em água pura é 55,5 mol/L, nós podemos calcular o  $K_a$  para água:

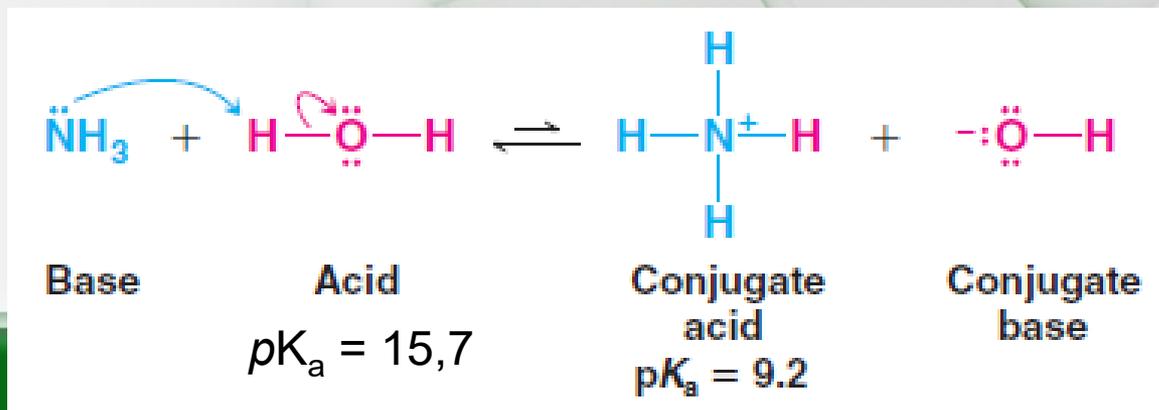
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = \frac{(10^{-7})(10^{-7})}{55.5} = 1.8 \times 10^{-16} \quad \text{p}K_a = 15.7$$

## 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:

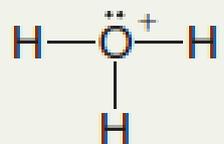




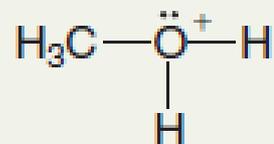
## 6.1. Problema resolvido

- Usando o valor do  $pK_a$  decida qual é a base mais forte,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ :
  - Da tabela 3.1, nós achamos os valores de  $pK_a$  dos ácidos conjugados da água e do metanol.

Weaker acid



$$pK_a = -1.74$$

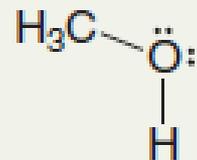
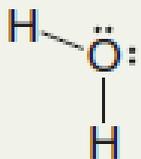


$$pK_a = -2.5$$

Stronger acid

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

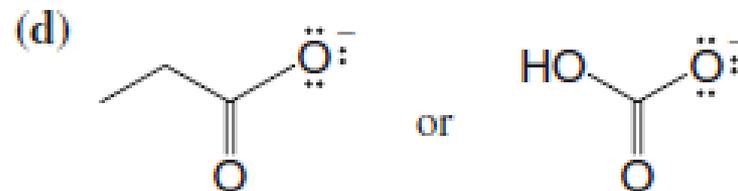
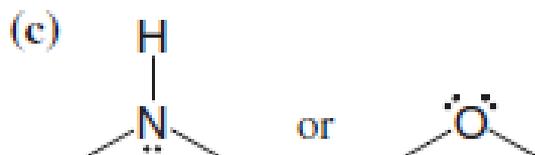
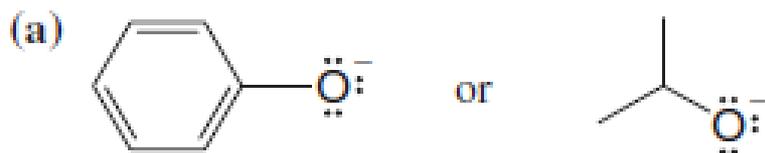
Stronger base



Weaker base

## 6.2. Problema

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

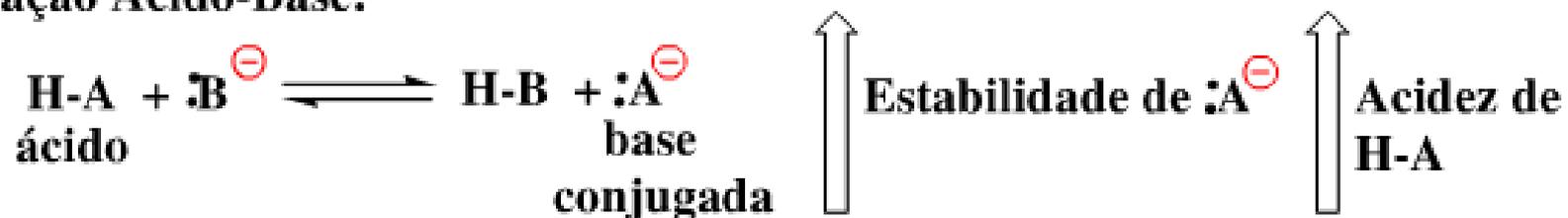


## 6.3. Relação entre a estrutura e acidez

- O efeito da estrutura na acidez:

### EFEITO DA ESTRUTURA NA ACIDEZ

Na reação Ácido-Base:



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

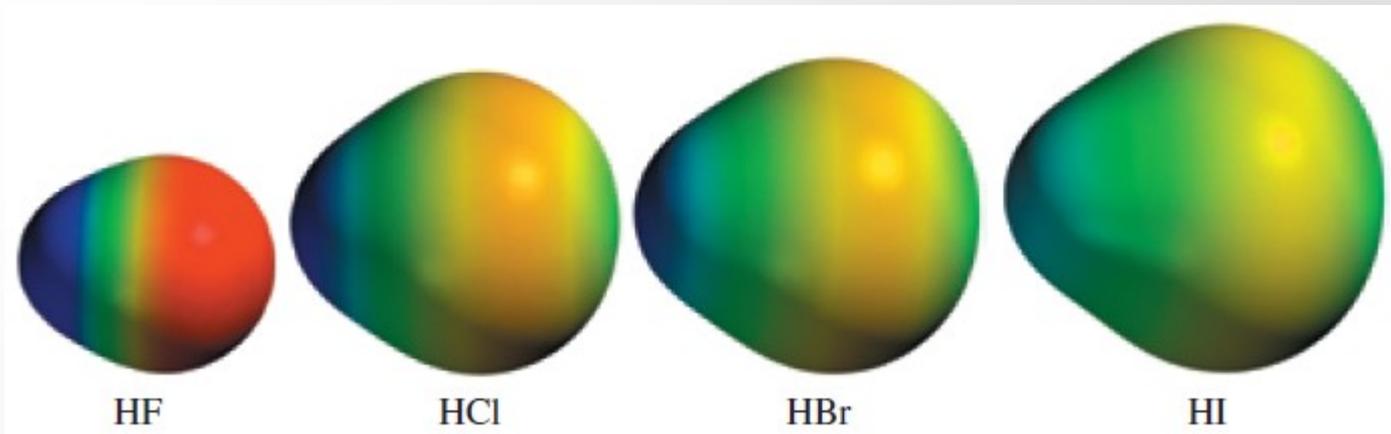
- Força da ligação H-A;
- Eletronegatividade de A;
- Efeitos de ressonância em  $\text{A}^{\ominus}$ ;
- Efeito indutivo e  $\text{A}^{\ominus}$ .

## 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:

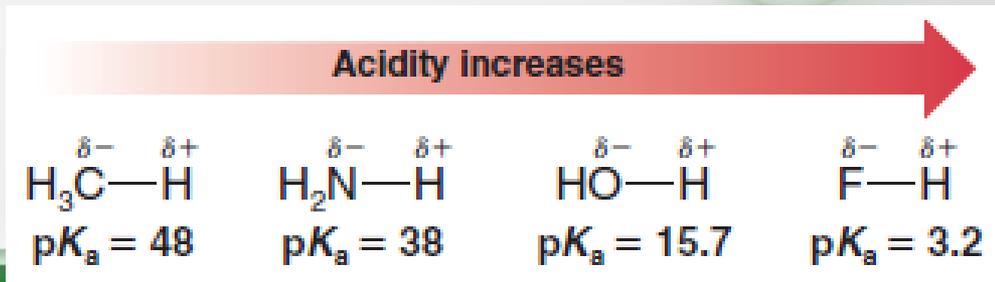


strongest  
acid

## 6.3. Relação entre a estrutura e acidez

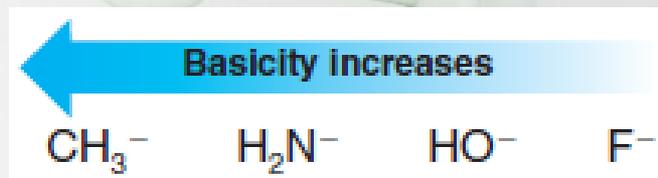
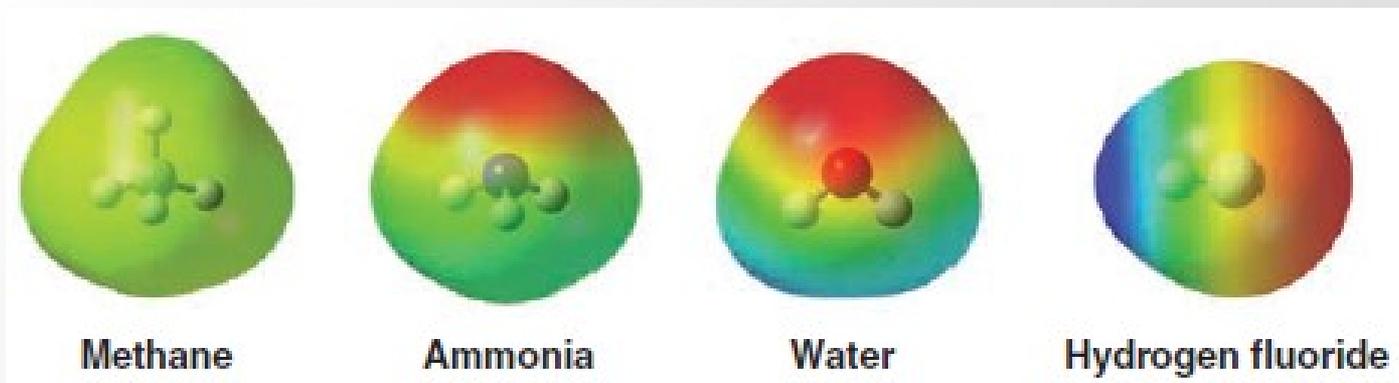
- A mesma tendência de acidez e basicidade é verdadeira para as outras colunas da tabela periódica. Consideremos, por exemplo, o grupo iniciado pelo oxigênio:
- A acidez aumenta da esquerda para a direita quando comparamos os compostos em uma dada linha da tabela periódica.
- As forças de ligação variam 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 <sub>2</sub> O	↓
	7.0	H <sub>2</sub> S	
	3.9	H <sub>2</sub> 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 ( $\text{CH}_3^-$ ) é o ânion menos estável dos quatro, porque o carbono sendo o elemento menos eletronegativo está menos apto a aceitar a carga negativa.

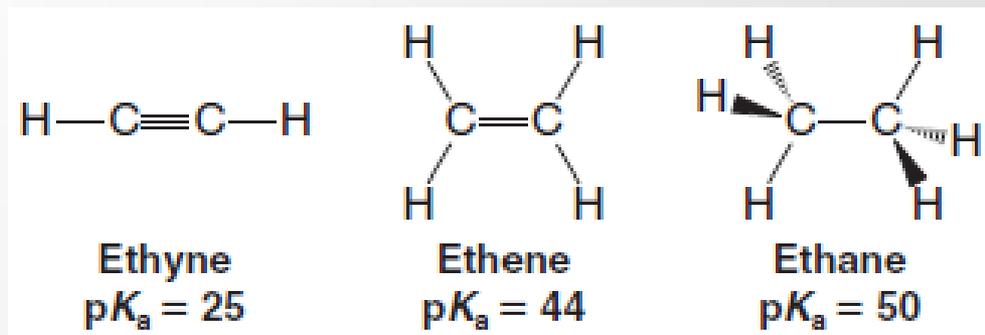
## 6.3. Relação entre a estrutura e acidez

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

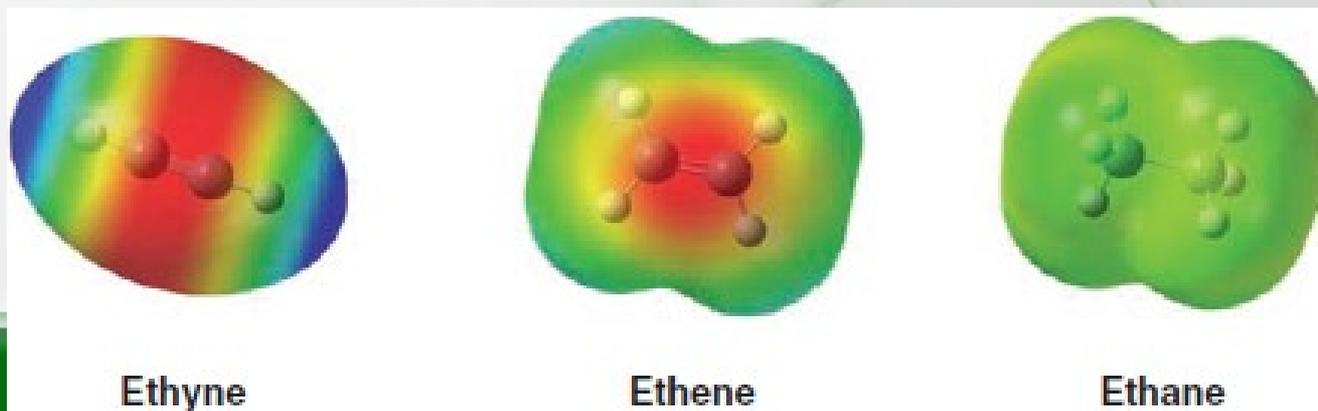
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>
Hydride	(H <sub>3</sub> C—H)	(H <sub>2</sub> N—H)	(HO—H)	(F—H)
pK <sub>a</sub>	48	38	15.7	3.2
			<b>S</b>	<b>Cl</b>
			(HS—H)	(Cl—H)
			7.0	-7
			<b>Se</b>	<b>Br</b>
			(HSe—H)	(Br—H)
			3.9	-9
				<b>I</b>
				(I—H)
				-10

## 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

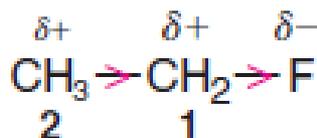
- A ligação carbono-carbono do etano é completamente apolar porque em cada final da ligação existem dois grupos metila equivalentes:



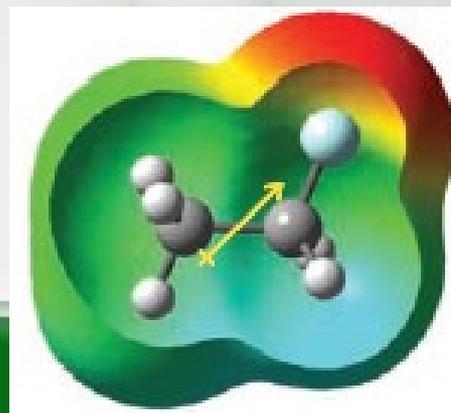
Ethane

*The C—C bond is nonpolar.*

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

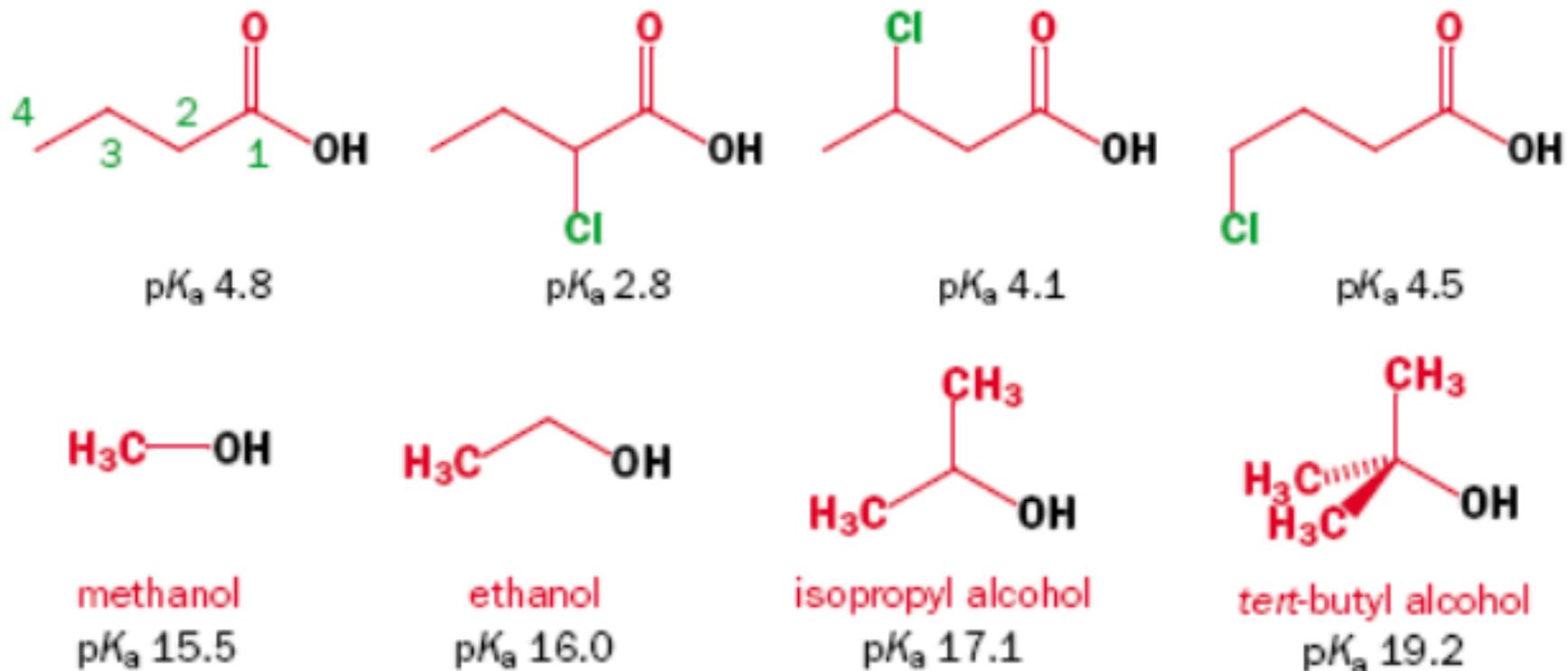


- Efeitos indutivos são efeitos eletrônicos transmitidos através das ligações. O efeito indutivo de um grupo pode ser **um efeito doador ou um efeito retirador de elétrons**. Os efeitos indutivos se enfraquecem quando a distância retirador aumenta.



## 6.5. Efeitos indutivos

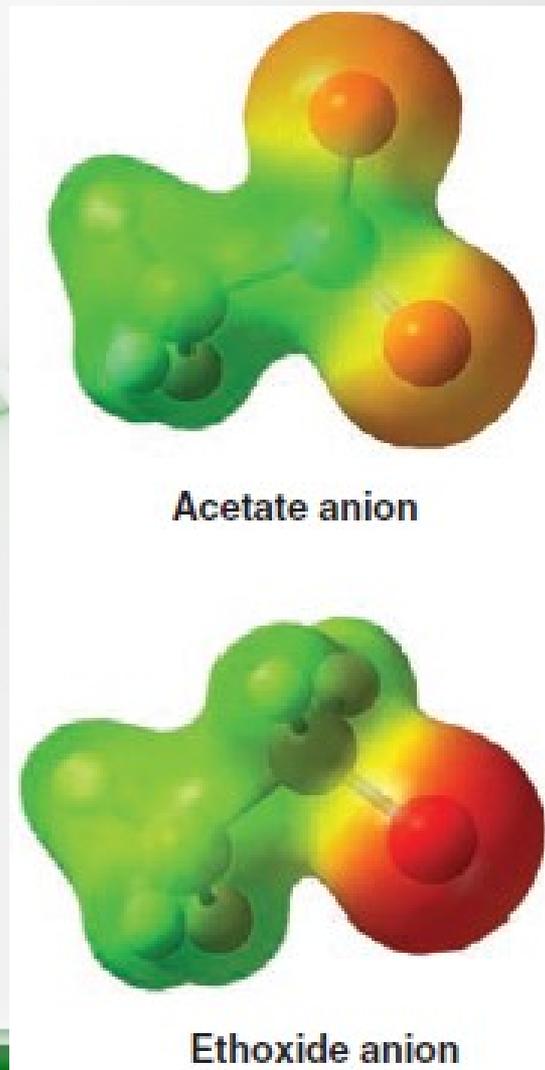
- Alguns exemplos da atuação do efeito indutivo e como ele se enfraquece com o aumento da distância. Também é possível visualizar o efeito doador de elétrons do grupo metila:





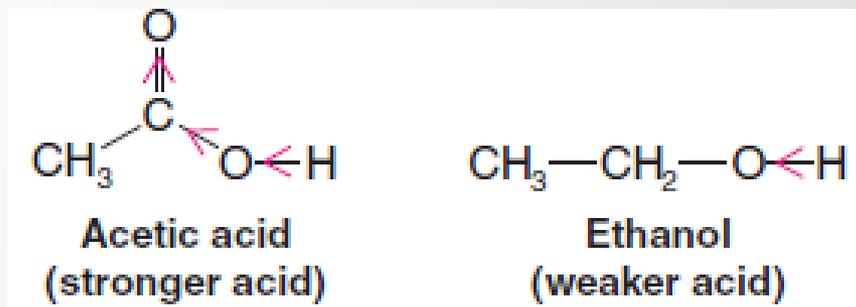
## 6.6. Efeito da deslocalização

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

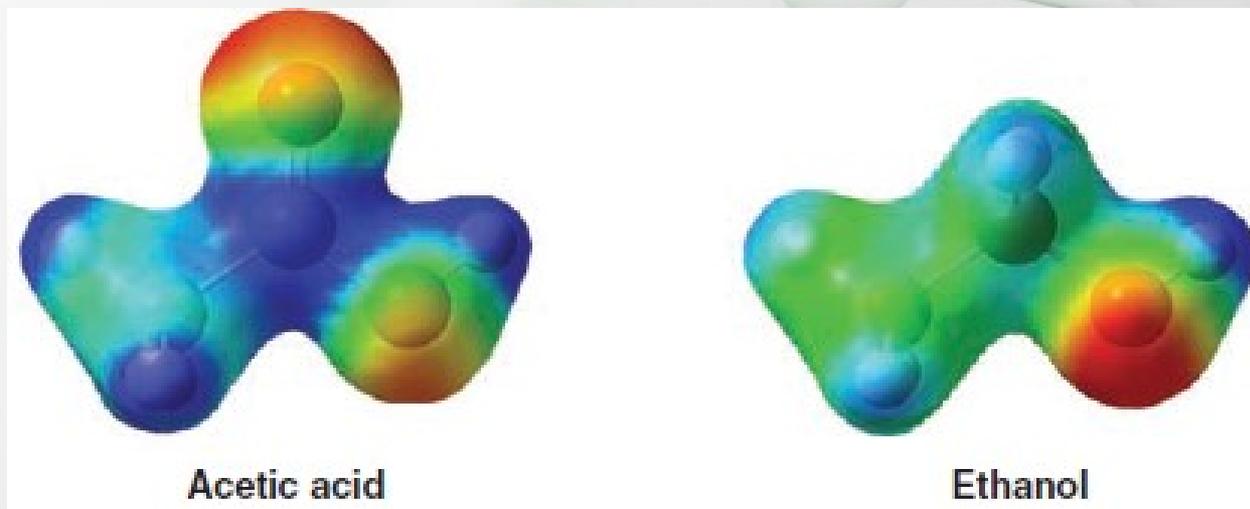


## 6.6. Efeito da deslocalização

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

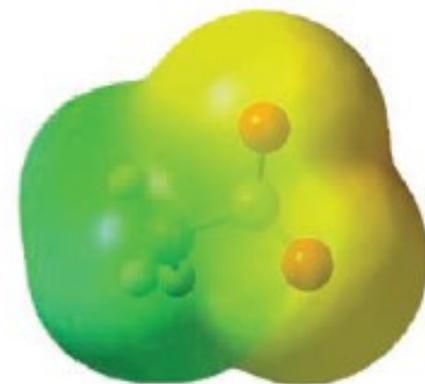
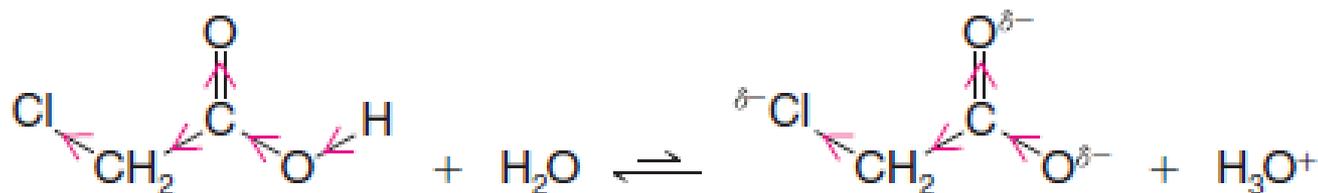
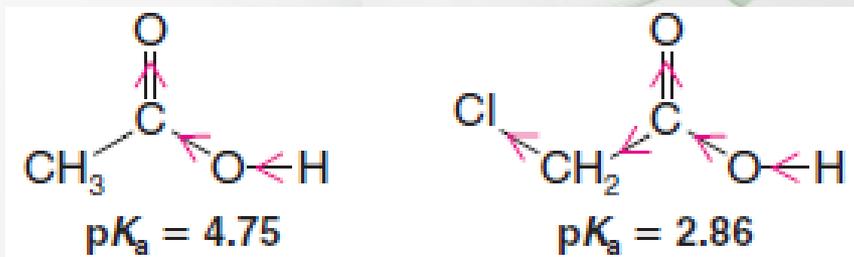


- Mapa de potencial eletrostático para o ácido acético e para o etanol:

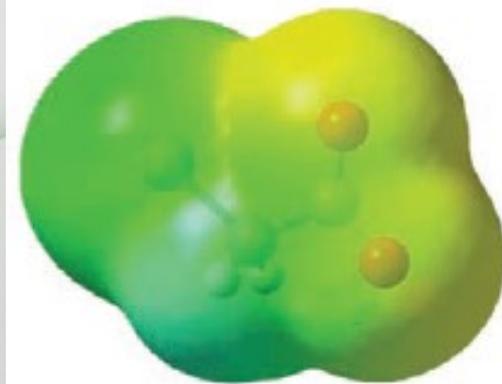


## 6.7. Resumo e uma comparação de forças ácido-base

- 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:



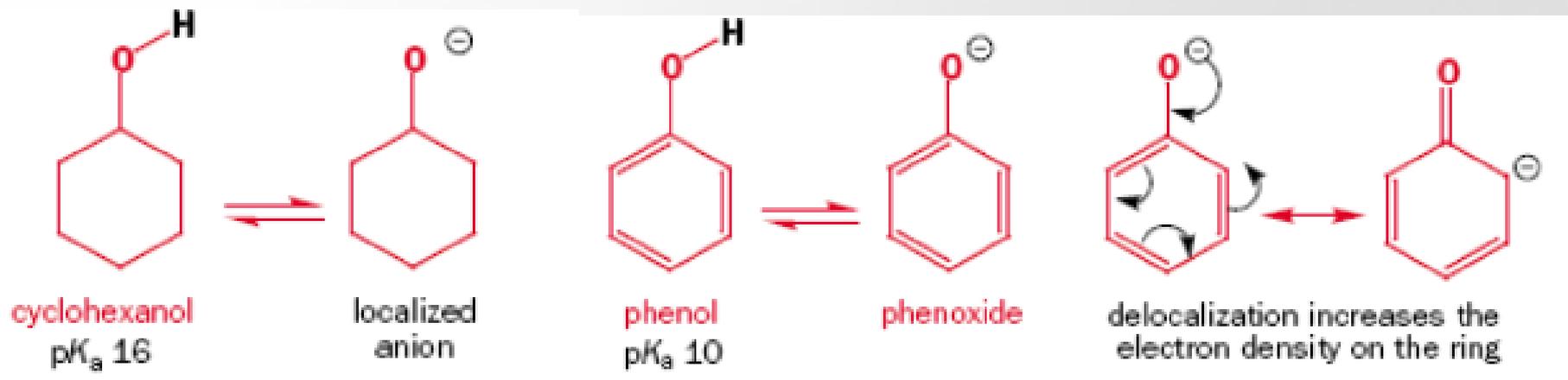
Acetate anion



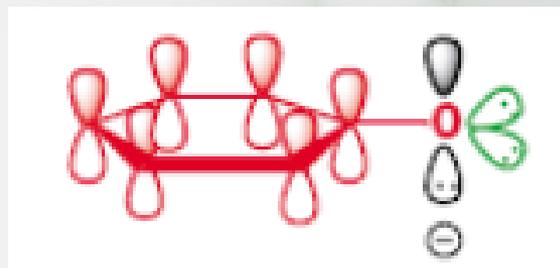
Chloroacetate anion

## 6.8. Efeito da deslocalização: cicloexanol e fenol

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

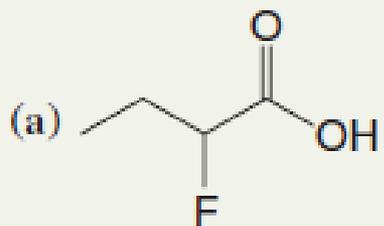


- O par de elétrons no orbital  $p$  pode se sobrepor com o sistema  $\pi$  do anel deslocalizando a carga negativa no átomo de oxigênio para o anel benzênico.
- No cicloexanol os dois pares de elétrons estão em orbitais  $sp^2$ .

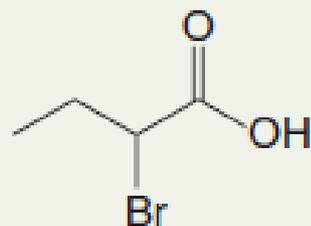


## 6.9. Exercício

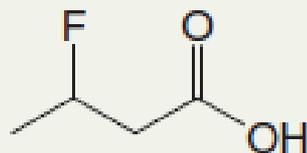
- Qual composto em cada par seria mais ácido?



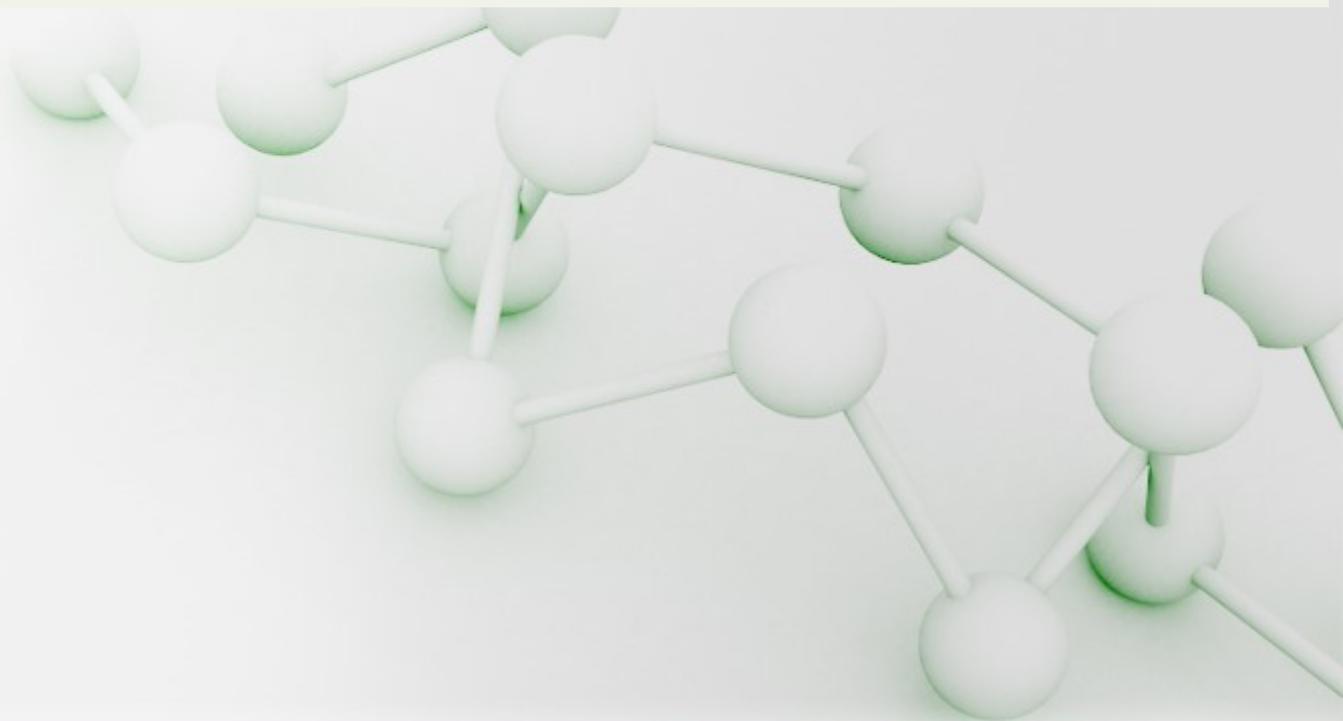
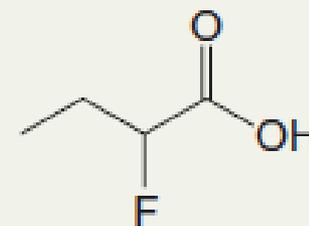
or



(b)

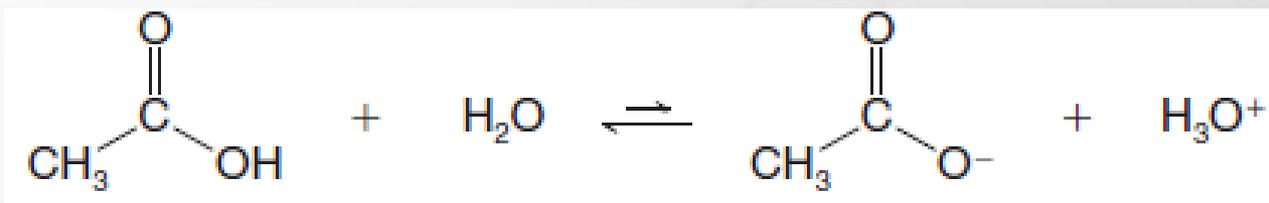


or

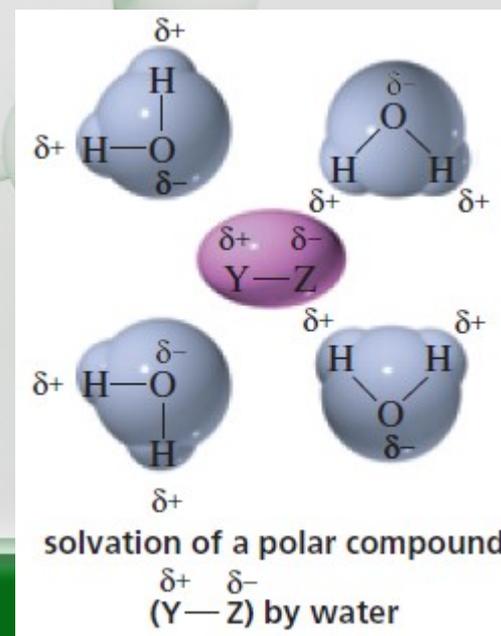


## 6.10. O efeito do solvente na acidez

- 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:



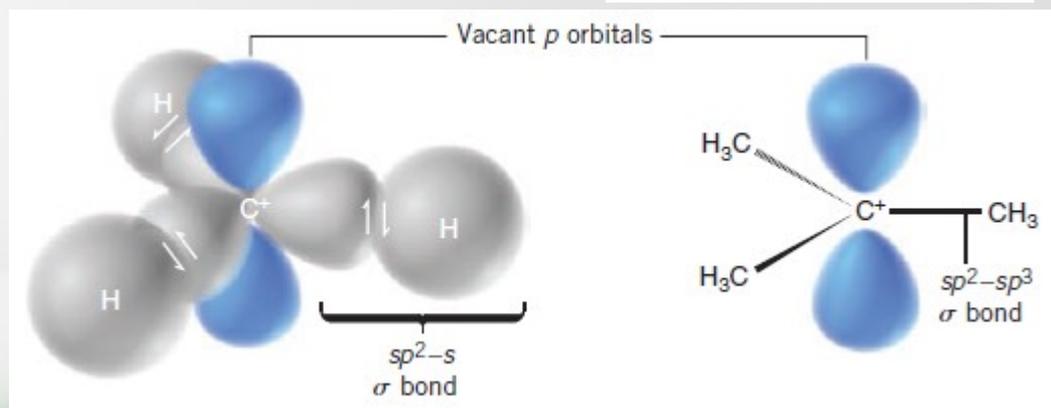
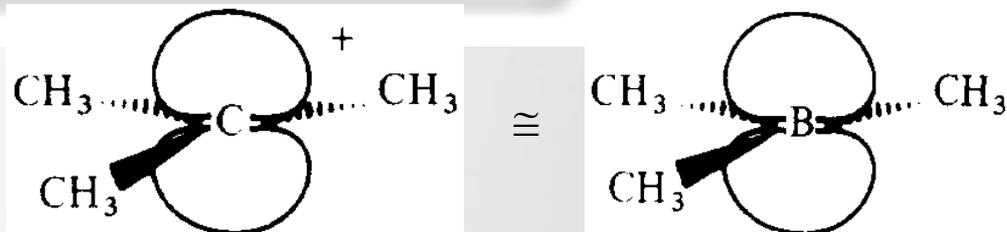
- Na ausência de um solvente, a separação é dificultada. Na solução, as moléculas solventes envolvem os íons, isolando eles um dos outros, estabilizando eles, e tornando muito mais fácil separá-los em solução do que em fase gasosa.



# 7. Principais intermediários em reações orgânicas

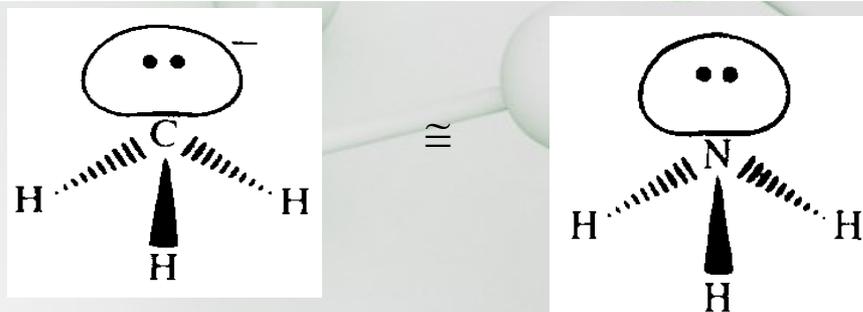
## **Carbocátion**

Geometria Trigonal -  $sp^2$



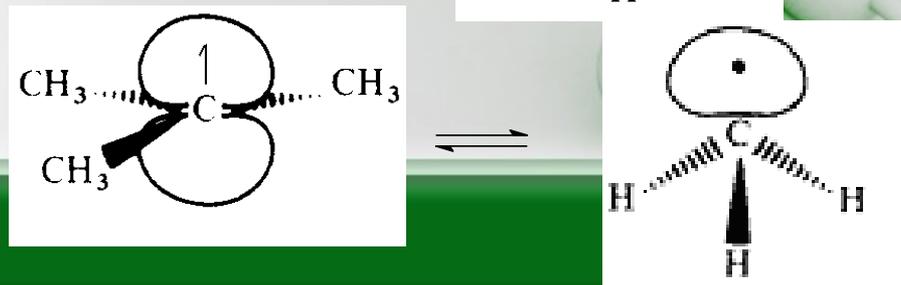
## **Carbânion**

Geometria Piramidal -  $sp^3$



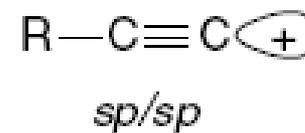
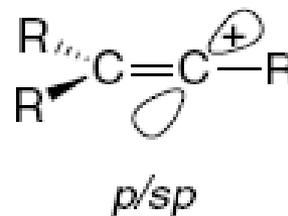
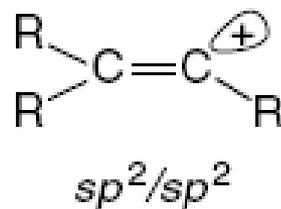
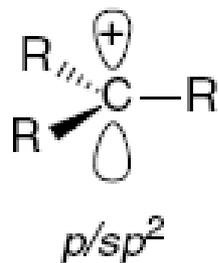
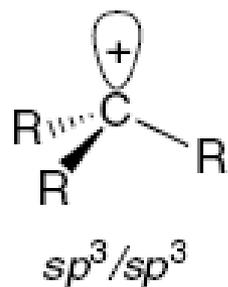
## **Radical**

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



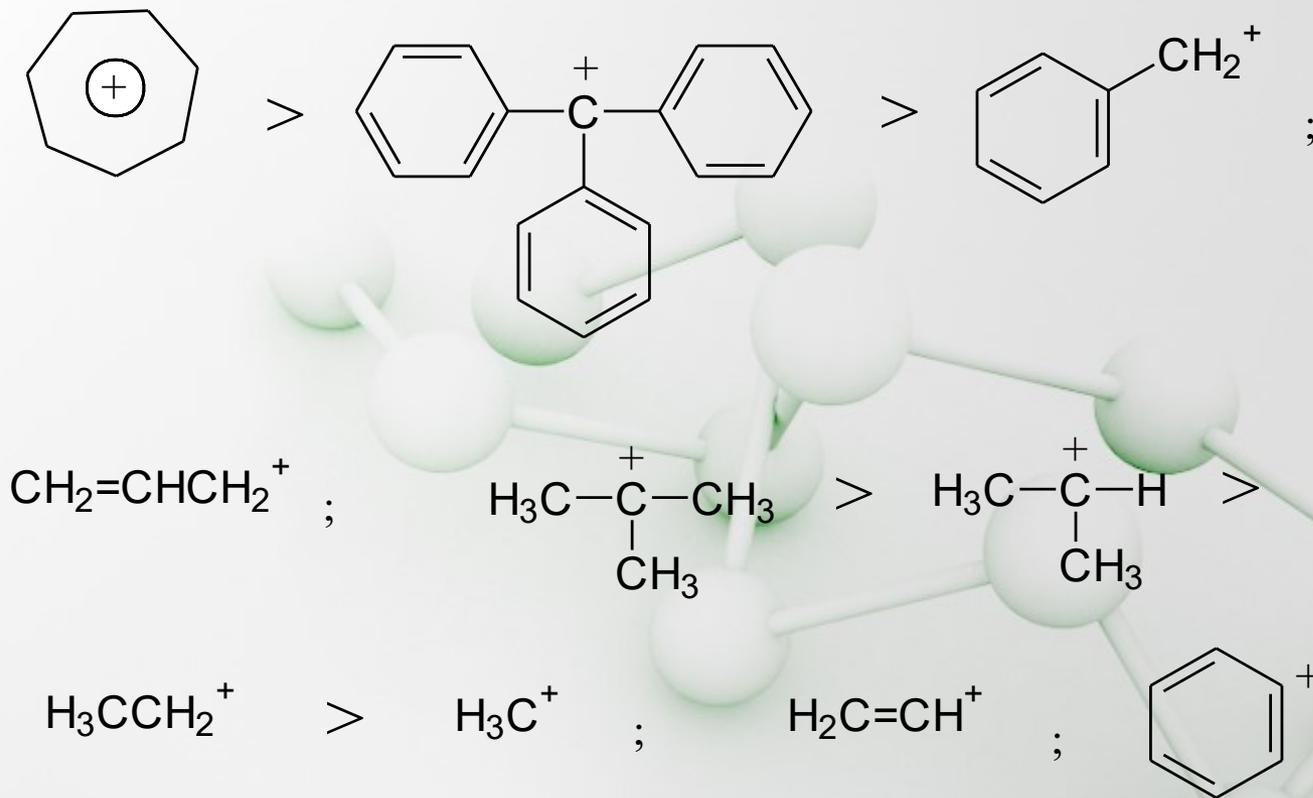
## 7.1. Hibridização do átomo de carbono: carbocátion

- Hibridização do átomo de carbono em carbocátions:



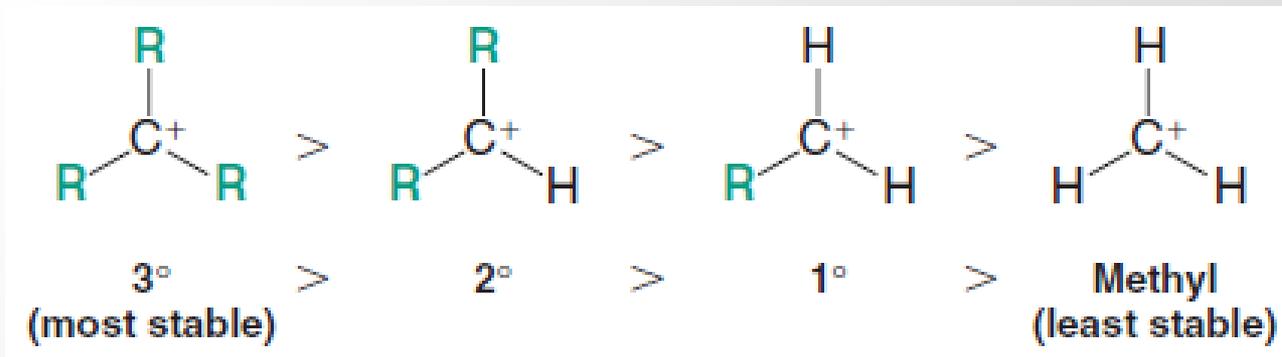
## 7.2. Estabilidade de alguns carbocátions

- Principais carbocátions e suas estabilidades:

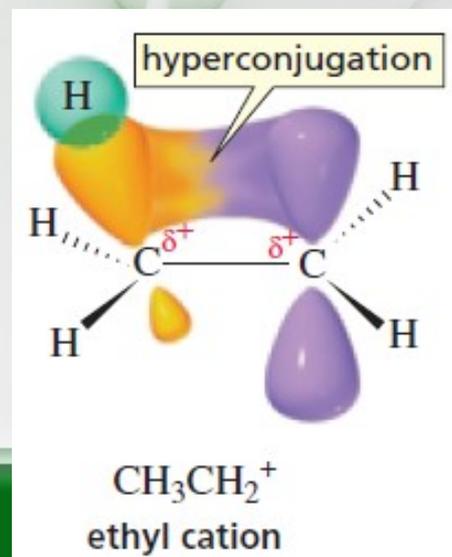


## 7.3. Fatores que afetam a estabilidade de carbocátions

- Ordem de estabilidade:

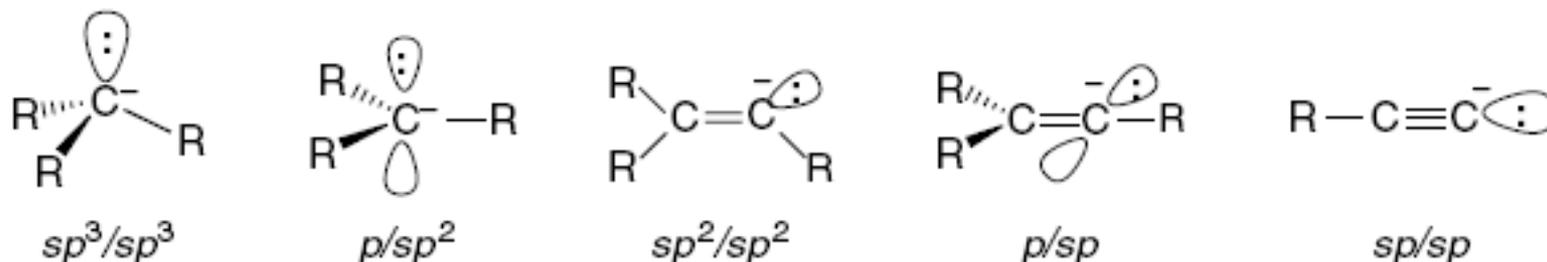


- O efeito indutivo doador de elétrons ou retirador de elétrons vai determinar a estabilidade;
- Átomo de hidrogênio é o parâmetro;**
- Hiperconjugação por vizinhança:



## 7.4. Estabilidade de carbânions

- Hibridização do átomo de carbono em carboânions:

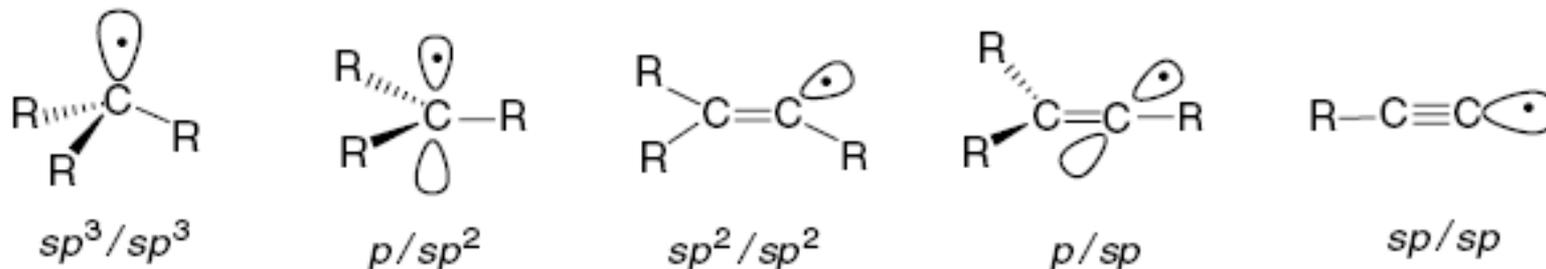


- Uma vez que o orbital não ligante está ocupado, **a estabilidade aumenta com o aumento do caráter de s da hibridização**, situação inversa à dos carbocátions;
- A ordem de estabilidade é da por  $sp^3 < sp^2 < sp$ ;
- A estabilidade pode ser estimada pela afinidade ao próton:

<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  $137^\circ$  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  $\beta$  (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;

