

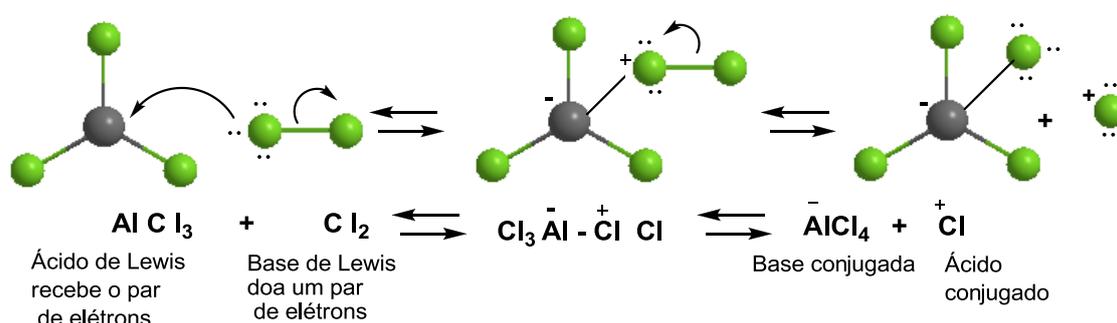


CAPÍTULO 4

ACIDEZ E BASICIDADE DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS

4.1 REATIVIDADE E O COMPORTAMENTO ÁCIDO-BASE

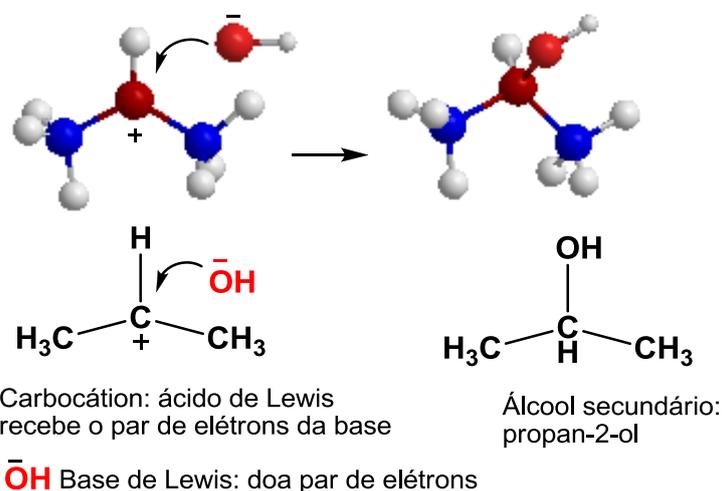
Antes de analisar a relação entre a reatividade e o comportamento ácido-base, vamos relembrar o conceito atual de Lewis, a respeito de ácido e base. Em 1923, Lewis ampliou a teoria ácido-base propondo que ácido seria toda e qualquer substância química capaz de receber um par de elétrons, enquanto que as bases seriam substâncias capazes de doar um par de elétrons. Pela teoria de Lewis o cloreto de alumínio (AlCl_3), o trifluoreto de boro (BF_3), são ácidos pelo fato de serem capazes de receber um par de elétrons para completar seus octetos, isto significa, que estas substâncias possuem em sua camada de valência um orbital vazio, capaz de receber um par de elétrons e por consequência formar uma ligação química. O exemplo a seguir ilustra o que foi relatado.



No próximo exemplo, iremos mostrar o carbocátion obtido como intermediário em reações de substituição nucleofílica unimolecular, e em reações de adição eletrofílica, agindo em um processo reacional como um ácido de Lewis. O carbocátion, quando obtido, reage com nucleófilo através de um processo ácido / base de Lewis. Nessa reação o carbocátion (ácido de Lewis) recebe um par de elétrons do nucleófilo (base de Lewis).

Na reação a seguir, o carbocátion isopropila, é um ácido de Lewis por se tratar de uma espécie deficiente de elétrons, enquanto que, o ânion hidroxila é uma base de Lewis, por conter alta densidade eletrônica no oxigênio.

No processo ácido-base o carbocátion, na função de eletrófilo e de ácido de Lewis, recebe um par de elétrons da hidroxila, que tem a função de base de Lewis e de nucleófilo.

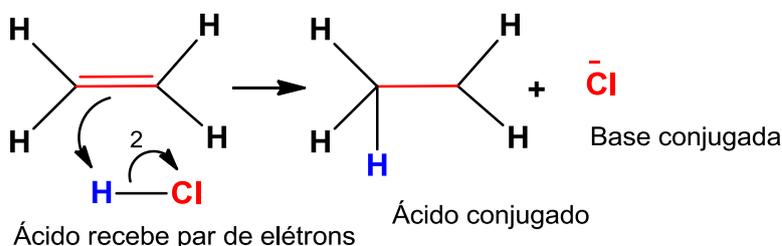


4.1.1 Substrato Básico

Como o conceito de Lewis já foi entendido, vamos aplicá-lo em alguns substratos orgânicos. As moléculas orgânicas possuem sua reatividade vinculada ao seu comportamento ácido ou básico. Nas reações orgânicas, existe o substrato, molécula orgânica submetida ao processo de transformação e o reagente que tem a função de transformar o substrato.

Se você desenvolve uma reação com um substrato olefínico (alceno), que mostra em sua estrutura elétrons π que são formadores da ligação π , sítio reativo da molécula por ser uma região de alta densidade eletrônica. Com essas informações, é possível concluir que estamos diante de um substrato básico, pois os elétrons π da estrutura podem ser usados como veículo de captura de uma espécie positiva (eletrófilo, H^+) presentes no meio reacional.

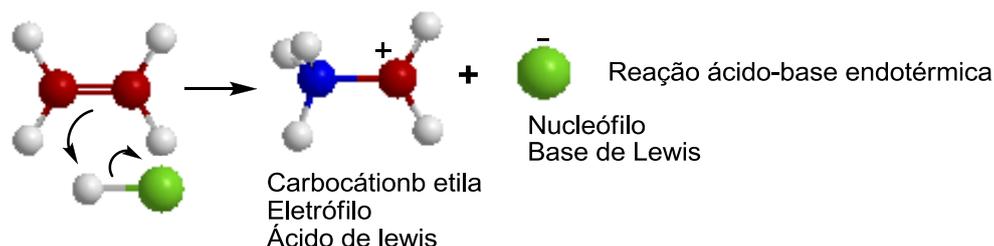
Base doa par de elétrons



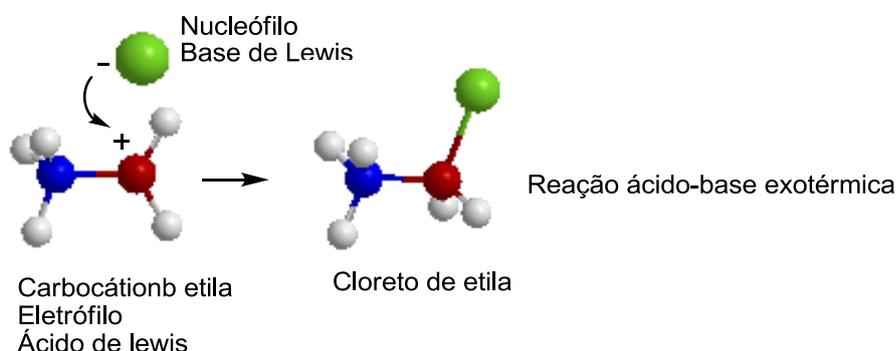
1 Deslocamento do par de elétrons π na captura do eletrófilo H^+

2 Cisão heterolítica da ligação sigma. Par de elétrons da ligação é deslocado para o cloro.

Modelo molecular para a reação entre o eteno e o ácido clorídrico.



Sendo assim, alcenos são substratos básicos, e a espécie catiônica presente no meio reacional é um ácido de Lewis e portanto um eletróforo. Não esqueça: o centro básico do alceno, se encontra na ligação π , que é o sítio reacional do alceno.



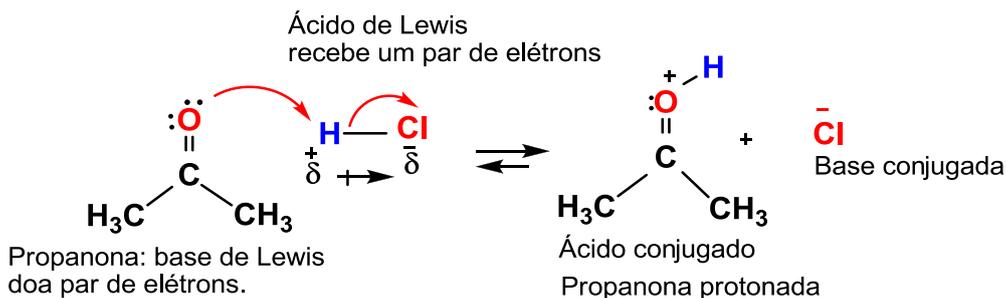
A reação do eteno com o ácido clorídrico que formou o cloreto de etila, ocorreu através de duas reações ácido-base.

A próxima reação ácido-base será realizada em um substrato carbonilado:

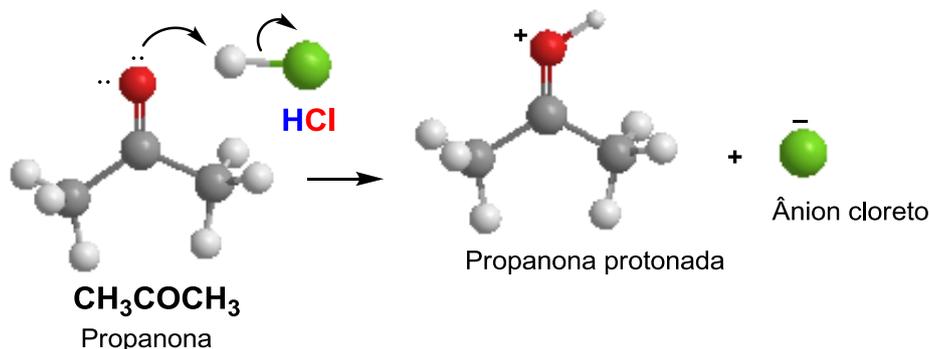
Nessa reação o oxigênio da propanona (substrato) retém a maior densidade eletrônica por ser o elemento mais eletronegativo da estrutura, sendo assim, o oxigênio da carbonila formadora da estrutura da propanona, representa o centro básico da estrutura e por esse motivo, captura o hidrogênio positivo parcial da estrutura do ácido clorídrico.

Após o uso do par de elétrons do oxigênio do grupo carbonila, para a captura do hidrogênio ionizável do ácido clorídrico (ácido de Lewis), forma-se como produtos o ânion cloreto (base conjugada) e a propanona protonada (ácido conjugado).

Nessa reação, o ácido clorídrico está recebendo um par de elétrons, e portanto é considerado um ácido de Lewis e a propanona, como doa um par de elétrons de sua estrutura, é caracterizada como uma base de Lewis.

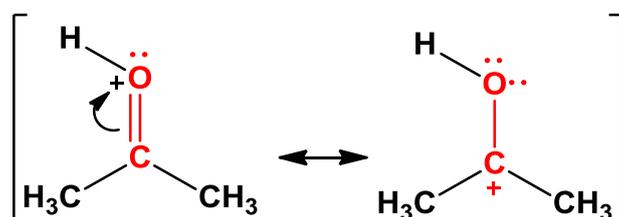


Reação observada através do modelo molecular.



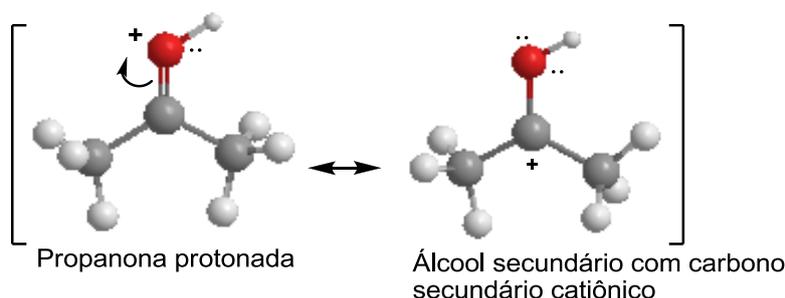
Ressonância na propanona protonada.

Observe o deslocamento dos elétrons π rumo ao oxigênio, esse movimento de elétrons, forma um álcool secundário com carbono secundário catiônico.



A propanona protonada formada, pode mobilizar os elétrons π da carbonila para o oxigênio que se encontra catiônico, favorecendo a formação de um composto iônico com maior estabilidade. É importante compreender os deslocamentos eletrônicos envolvidos nas reações ácido-base, a seta de duas pontas indica o movimento do par de elétrons que promove a formação de uma nova ligação, com posterior quebra de ligação. As reações orgânicas polares são embaladas nesse movimento.

A ressonância da propanona protonada, apresentada no modelo molecular, é mostrada a seguir.

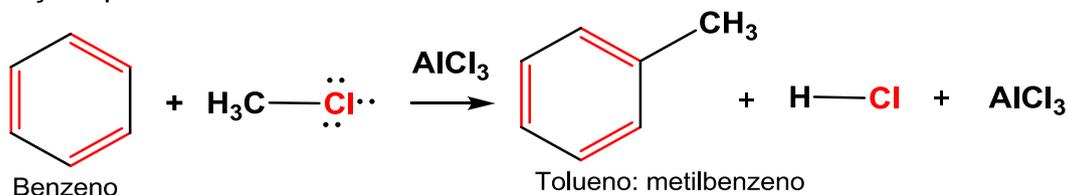


O último substrato básico a ser mostrado é o benzeno. Esse substrato apresenta seis elétrons π no interior do anel, que ficam circulando através do efeito de ressonância. A reação com o benzeno (substrato básico) e um eletrófilo (ácido de Lewis) segue um mecanismo polar, onde as etapas sucessivas do mecanismo seguem um processo ácido-base. Quando o ácido de Lewis é um carbocátion, a reação recebe o nome de alquilação de Friedel Crafts e tem como objetivo formar alquil-benzeno. Essa reação ocorre na

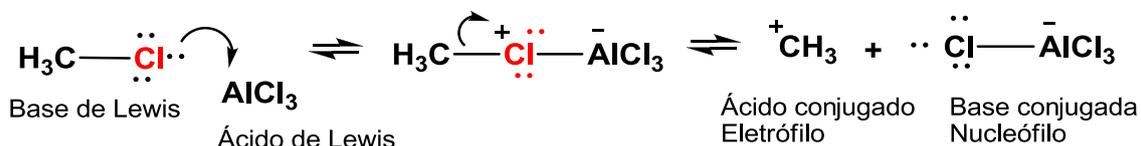
presença do catalisador cloreto de alumínio, que tem basicamente duas funções ao longo do mecanismo: preparar o eletróforo e recuperar a aromaticidade do anel. Você vai descobrir que a aromaticidade do anel é perdida na etapa de formação do intermediário, que acontece quando o par de elétrons π do anel (base de Lewis) captura o eletróforo (ácido de Lewis).

Observe o mecanismo e verifique que em todas as etapas as reações são ácido-base.

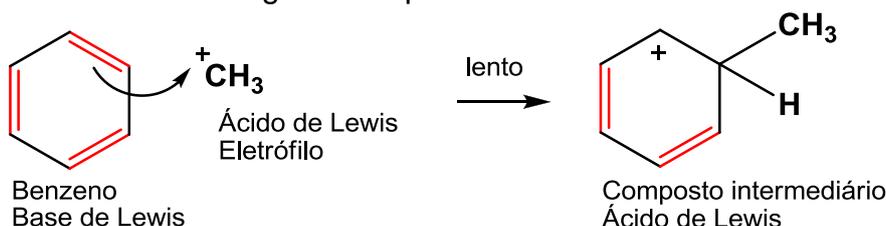
Reação química.



Mecanismo: reações ácido-base

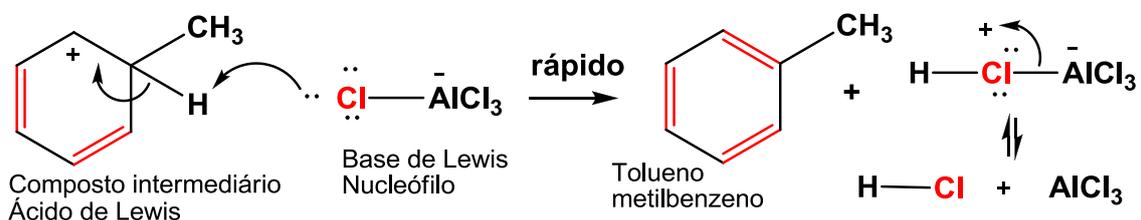


Veja o que acontece na segunda etapa.



Neste processo, o par de elétrons π forma uma ligação química com o eletrófilo, promovendo a formação de uma carga positiva no interior do anel. Desta forma, o anel deixa de ser aromático.

A terceira e última etapa deste mecanismo também é uma reação ácido-base.

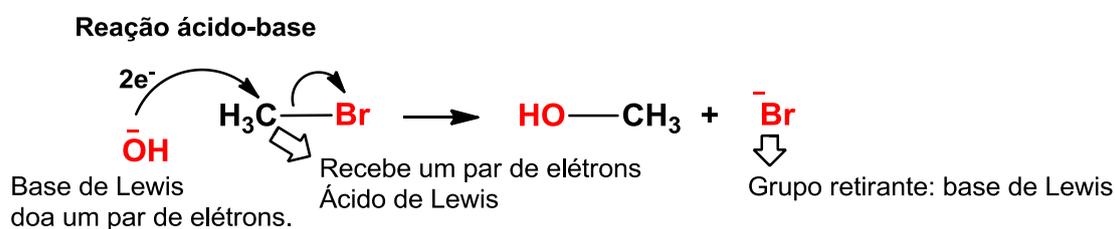
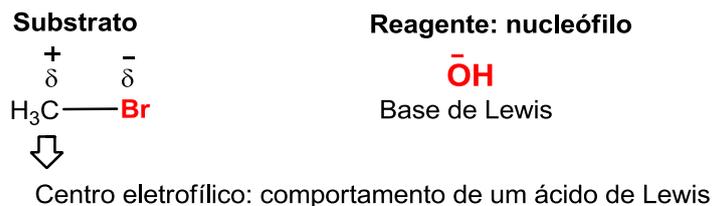


O par de elétrons do ânion cloreto captura o hidrogênio do anel, formando o ácido clorídrico. A saída do hidrogênio favorece o deslocamento do par de elétrons para o anel, desta forma a aromaticidade do anel é recuperada.

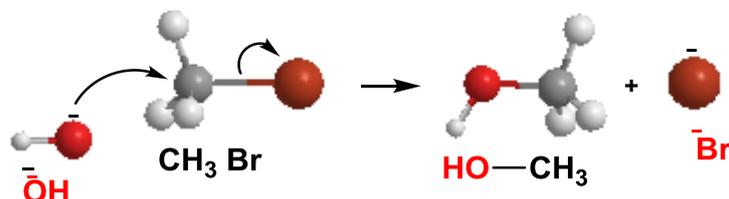
Todos os substratos estudados foram básicos, agora vamos citar uma reação ácido base, ocorrendo em substrato ácido.

4.1.2 Substrato Ácido

Para o substrato ter características de um ácido de Lewis, é preciso que exista na estrutura da molécula um centro eletrofílico que possa ser capaz de receber um par de elétrons. Um substrato orgânico com essa característica é o haloalcano. Citando como exemplo o brometo de metila, verificamos que na molécula, o carbono ligado ao bromo é um centro eletrofílico, pelo fato do bromo ter maior eletronegatividade e puxar o par de elétrons da ligação para si. O carbono eletrofílico é capaz de receber um par de elétrons de qualquer nucleófilo (base de Lewis).



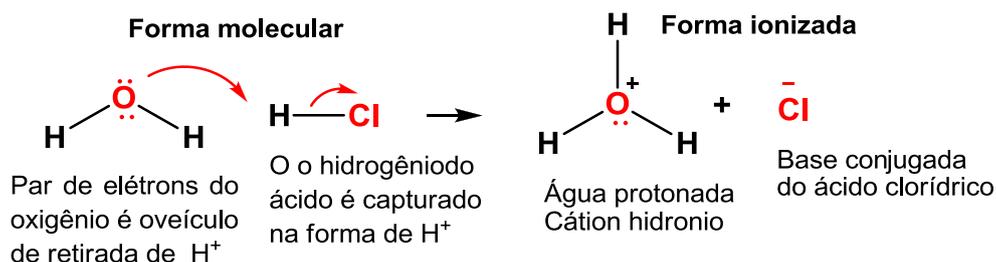
Veja a reação ácido-base através do modelo molecular.



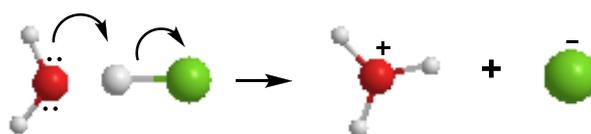
4.2 FORÇA ÁCIDA

O ácido forte por definição sofre ionização em água. Quando o ácido é forte, a reação de ionização mostra a forma ionizada em maior proporção que a forma molecular. Como o **grau de ionização alfa (α)** é a razão entre a forma ionizada e a forma molecular, o ácido forte terá um alto grau de ionização α . A **constante de ionização** de um ácido reflete a intensidade da força ácida.

Veja como ocorre o processo com o ácido clorídrico..



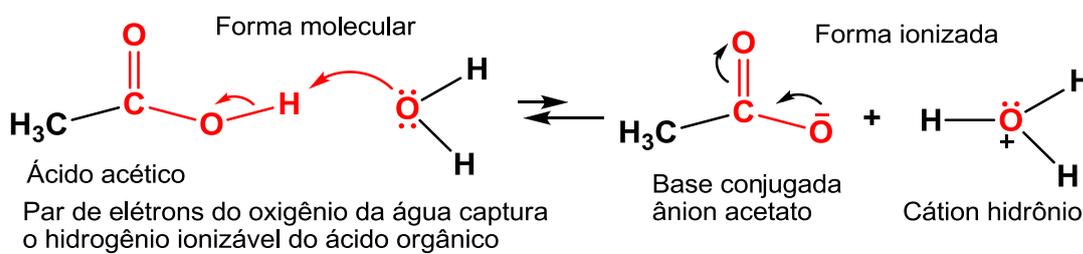
Modelo molecular para a reação



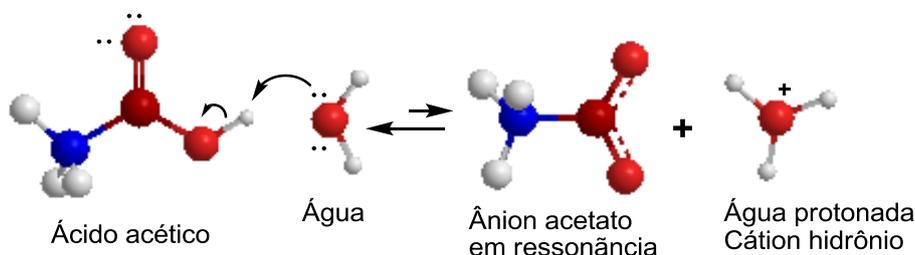
$$K_a = \frac{[H_3O^+][Cl^-]}{[HCl]}$$

Por definição $pK_a = -\log K_a$, e assim valores numéricos baixos para o pK_a identificarão os ácidos fortes. O ácido clorídrico por ser um ácido forte apresenta um valor de $pK_a = -7$ enquanto que o ácido carbônico, H_2CO_3 , por ser mais fraco apresenta um valor de pK_a de 6,35.

Os ácidos fracos sofrem ionização parcial em água. A reação é reversível e o equilíbrio está deslocado para o lado da forma molecular, este comportamento se mostra presente nos ácidos carboxílicos.

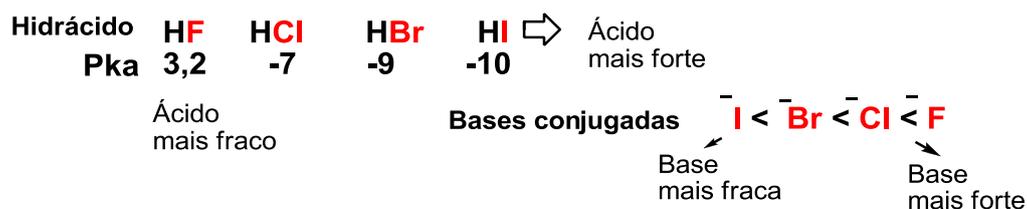


Reação visualizada no modelo molecular



Comparando a força da ligação entre o hidrogênio e os halogênios formadores do grupo 17. Esta força de ligação com o próton diminui à medida que descemos na coluna, devido a efetividade da superposição de orbital. Esta aproximação orbital ocorre entre o orbital $1s$ do hidrogênio e o orbital p dos halogênio. Quanto menor a intensidade de superposição orbital, mais fraca é a ligação e mais forte é o ácido. Como o **HI** tem menor força de ligação será o mais forte entre os hidrácidos, seguido pelo **HBr**, **HCl** e **HF** que será o mais fraco da família. Entre as bases conjugadas o I^- é a mais fraca por se originar do ácido mais forte, seguindo a seqüência temos o Br^- , Cl^- e o F^- que seria a base conjugada mais forte.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



A tabela 3.01 mostra o valor do pKa de alguns ácidos. Observe que o ácido com menor valor de pKa apresenta maior força ácida (ácido forte) e, como consequência, mostrará uma base conjugada fraca. O ácido com valor de pKa alto, é um ácido fraco e vai apresentar uma base conjugada forte. O etino, pKa = 25 e um ácido fraco, desta forma, sua base conjugada, HC≡C⁻, será forte.

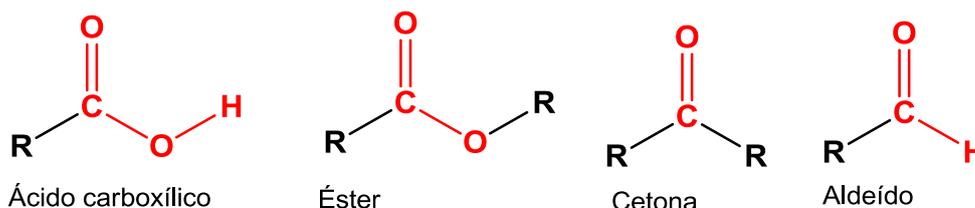
Tabela 3.01. Valor de pKa de ácidos e suas respectivas bases conjugadas.

Ácido	Pka	Base conjugada
HSbF ₆ Ac. forte	< - 12	SbF ₆ ⁻ Base fraca
HI	-10	I ⁻
H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻
HBr	-9	Br ⁻
HCl	-7	Cl ⁻
C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6,5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻
(CH ₃) ₂ ⁺ OH	-3,8	(CH ₃) ₂ O
(CH ₃) ₂ C= ⁺ OH	-2,9	(CH ₃) ₂ C= O
CH ₃ O ⁺ H ₂	-2,5	CH ₃ OH
H ₃ O ⁺	-1,74	H ₂ O
HNO ₃	-1,4	NO ₃ ⁻
CF ₃ CO ₂ H	0,18	CF ₃ CO ₂ ⁻
HF	3,2	F ⁻
CH ₃ CO ₂ H	4,75	CH ₃ CO ₂ ⁻
H ₂ CO ₃	6,35	H ₂ CO ₂ ⁻
NH ₄ ⁺	9,2	NH ₃
C ₆ H ₅ OH	9,9	C ₆ H ₅ O ⁻
CH ₃ NH ₃ ⁺	10,6	CH ₃ NH ₂
CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻
(CH ₃) ₃ COH	18	(CH ₃) ₃ CO ⁻
CH ₃ COCH ₃	19,2	⁻ CH ₂ COCH ₃

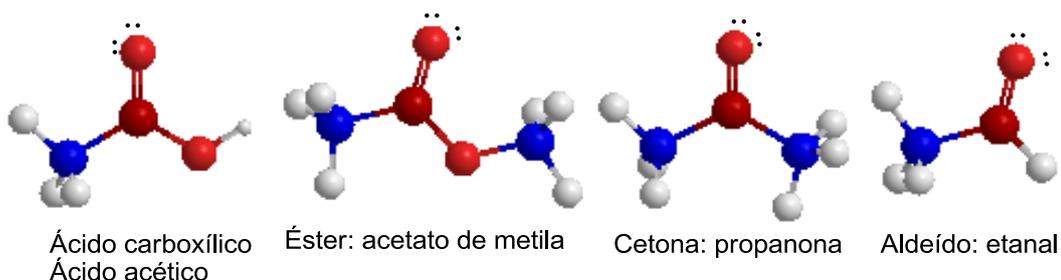
4.3 COMPOSTOS CARBONILADOS COMO ÁCIDO DE LEWIS

Nestas funções, o carbono do grupo carbonila favorece um centro eletrofílico (centro positivo, centro ácido). Isto acontece por conta do efeito de ressonância, que é realizado através do deslocamento de elétrons π para o oxigênio, esse movimento eletrônico deixa o carbono da carbonila positivo, pronto para receber o nucleófilo (base de Lewis) e formar a ligação química.

Segue algumas das funções carboniladas.

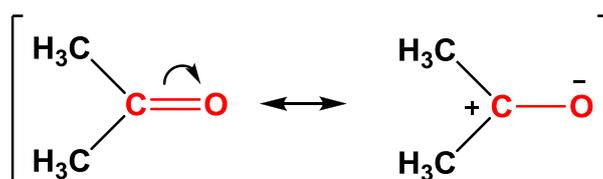


Modelo molecular de algumas funções carboniladas.

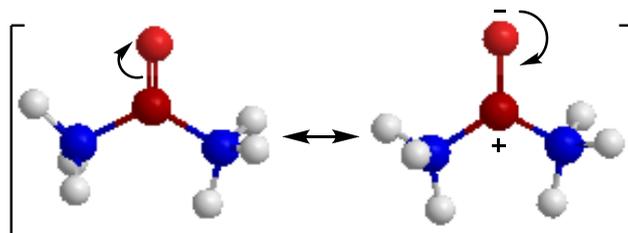


A ressonância no grupo carbonila, acontece com o deslocamento dos elétrons que formam a ligação π (elétrons π) para o oxigênio.

Ressonância do grupo carbonila

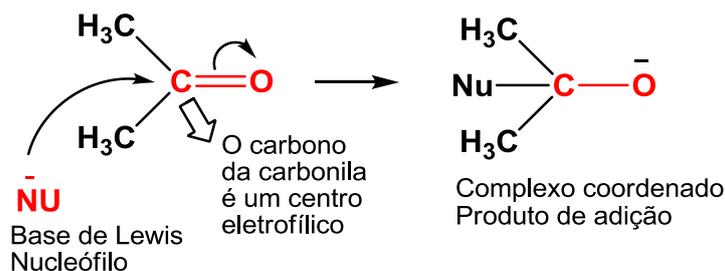


Modelo molecular para a ressonância do grupo carbonila da propanona.



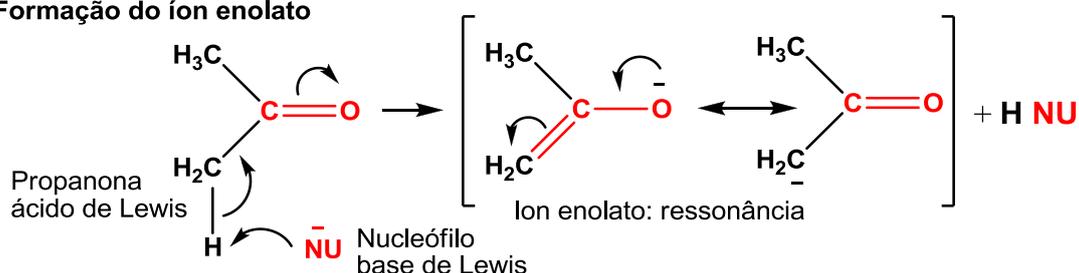
Reação ácido-base. Nucleófilo faz conexão no centro eletrofílico da propanona.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos

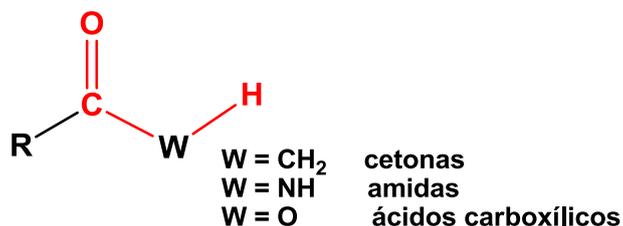
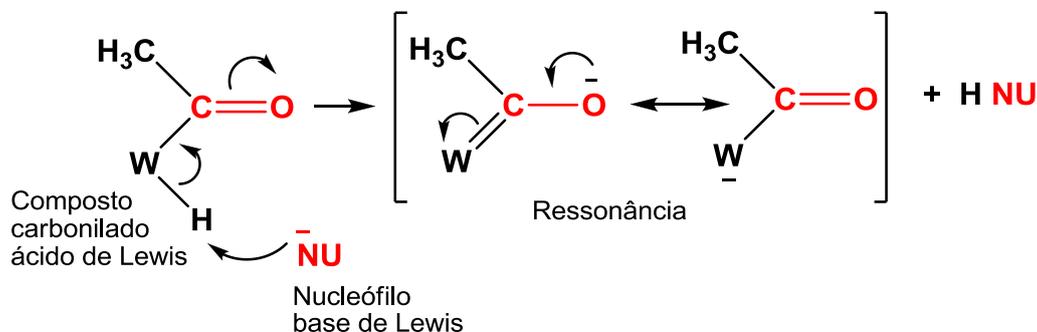


Pode acontecer também, do carbono positivo formado, “puxar” os elétrons sigmas das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio para si, deixando os hidrogênios do carbono alfa, com carga parcial positiva e pronto para ser capturado por uma base forte. Este procedimento leva a formação do íon enolato, como é colocado a seguir.

Formação do íon enolato



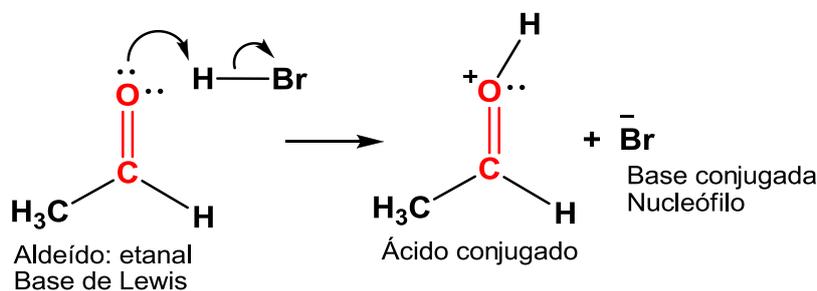
O esquema a seguir mostra o comportamento destes compostos carbonilados como ácido de Lewis.



4.4 COMPOSTOS CARBONILADOS COMO BASE DE LEWIS

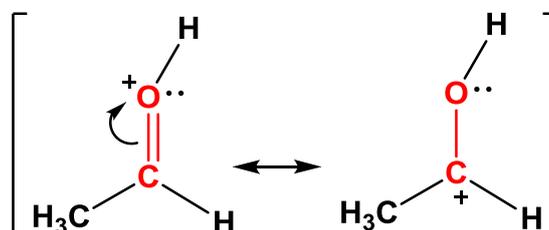
No oxigênio da carbonila, se encontra o local de maior densidade eletrônica da molécula representando, por este motivo, o centro básico do composto carbonilado. Na presença de um ácido de Lewis, o par de elétrons do oxigênio

da carbonila, é deslocado com o objetivo de capturar o hidrogênio ionizável do ácido de Lewis, esse movimento eletrônico, leva a formação de uma cetona protonada mais a base conjugada do ácido.



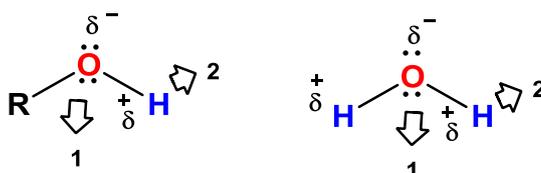
O ácido conjugado é uma aldeído protonado que, através do efeito de ressonância, desloca a carga positiva para o carbono.

Ressonância no aldeído protonado



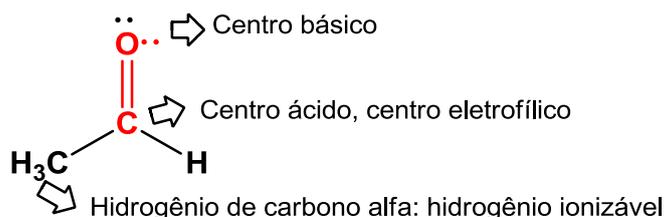
4.5 ANFOTERISMO

O anfoterismo, acontece em moléculas, que possuem em sua estrutura centros básicos e centros ácidos e, sendo assim, podem agir nas reações iônicas como ácido e como base, dependendo do tipo de substrato colocado no sistema. As estruturas a seguir são anfotéricas.



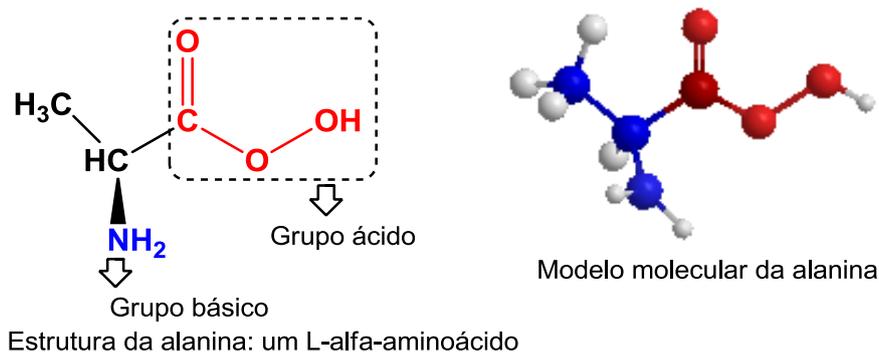
1 Centro básico, onde se encontra a maior densidade eletrônica

2 Hidrogênio ionizável, onde se encontra a baixa densidade eletrônica, centro ácido.



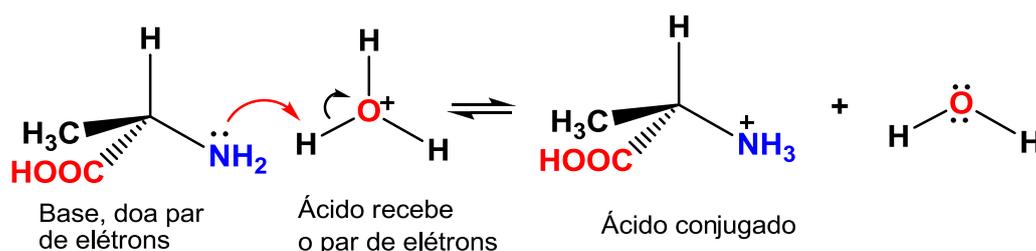
Existem moléculas, como os aminoácidos, que trazem na sua estrutura um grupo ácido e um grupo básico, como mostra a estrutura a seguir.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos

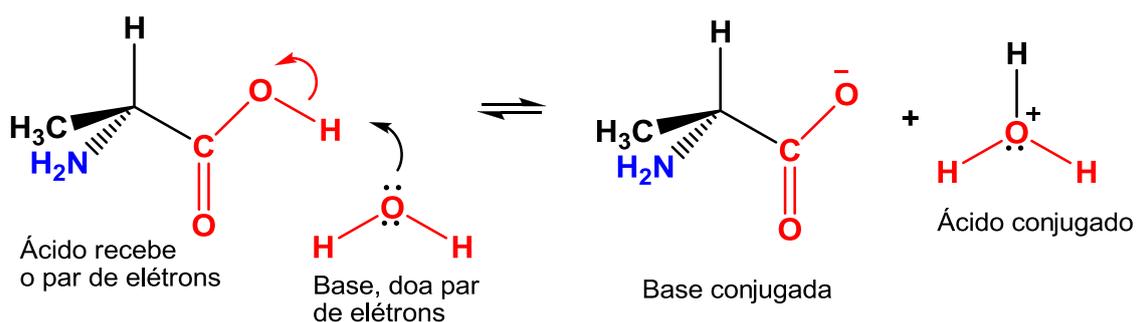


O aminoácido quando, colocados na presença de ácido ocorre a protonação do grupo amina ($-\text{NH}_2$), já quando, são colocados na presença de base perdem o hidrogênio ionizável do grupo carboxila ($-\text{COOH}$). Segue a reação, mostrando o aminoácido como base.

O aminoácido alanina, quando colocado na presença de um ácido, promove a protonação do grupo amina. O processo ocorre através do par de elétrons não ligados do nitrogênio, que é deslocado para capturar o hidrogênio ionizável do ácido, presente no sistema.

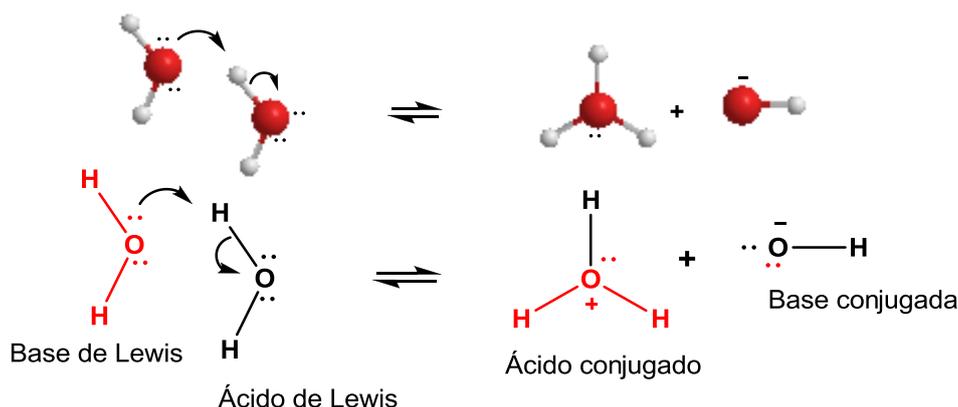


O aminoácido alanina, quando colocado na presença de uma base, promove a captura do hidrogênio ionizável do grupo carboxila. O processo ocorre através do par de elétrons não ligados do oxigênio da água, que é deslocado para capturar o hidrogênio ionizável da carboxila do ácido.



4.5.1 Autoionização

As estruturas anfotéricas, quando colocadas em um mesmo sistema, promovem o processo de autoionização, exemplificado na reação a seguir.

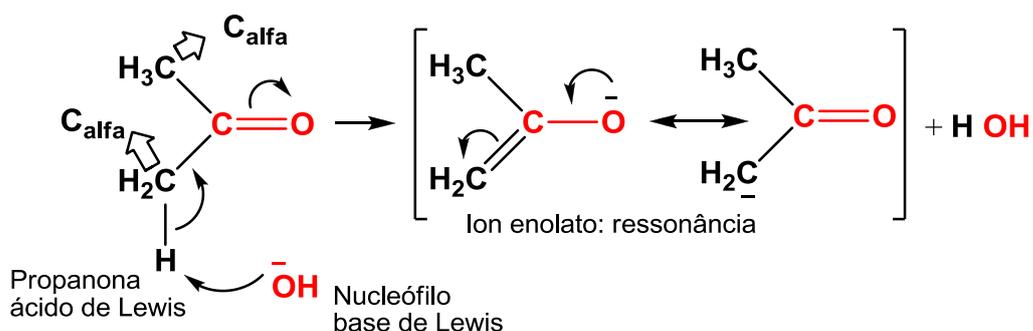


A parte ácida recebe par de elétrons da parte básica da outra estrutura. Observe que uma das moléculas de água utiliza o par de elétrons livres do oxigênio, para capturar o hidrogênio ionizável da outra molécula. Nesse processo forma-se o ânion hidroxila e o cátion hidrônio.

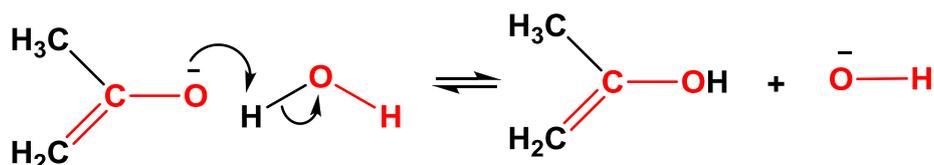
4.6 TAUTOMERIA CETO-ENÓLICA

A tautomeria ceto-enólica é uma reação ácido base que mostra a transformação do composto orgânico da forma **ceto** para a forma **enol**. A interconversão ceto-enólica pode ser realizada através de **catálise ácida** e de **catálise básica**. Na **catálise básica**, uma base forte captura hidrogênio ionizável do carbono alfa da estrutura, formando o íon enolato que, em presença de ácido, captura um próton e forma o enol. A seguir temos a tautomerização de propanona em meio básico.

Formação do íon enolato por catálise básica

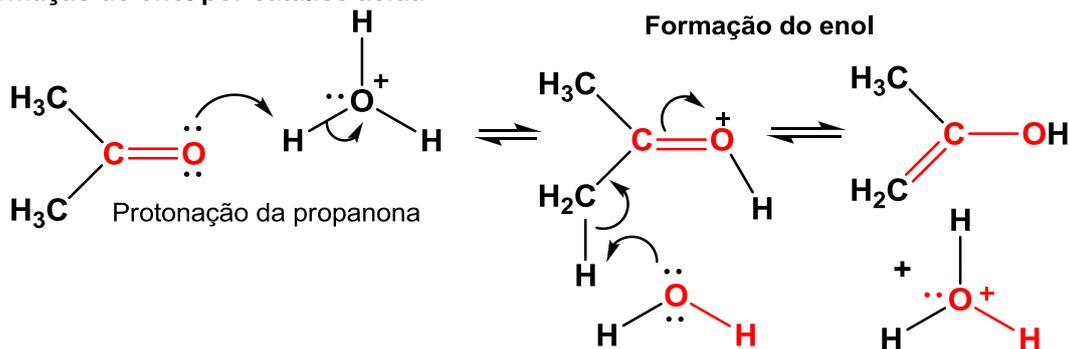


Formação do enol



O processo através de **catálise ácida**, ocorre quando o ácido presente no meio reacional, protona a carbonila da propanona e libera base conjugada

formação do enol por catálise ácida



A base conjugada liberada, captura hidrogênio do carbono alfa da propanona protonada. Esse procedimento promove um deslocamento de elétrons formando o enol:

4.7 INFLUÊNCIA DOS EFEITOS ELETRÔNICOS NA ACIDEZ

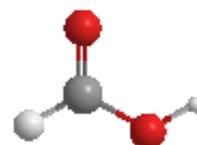
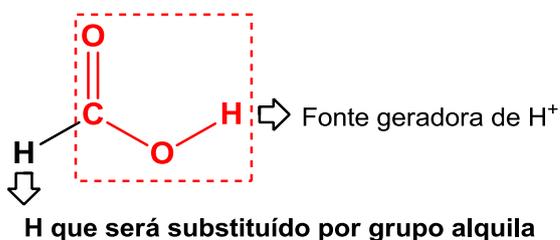
Os efeitos eletrônicos que influenciam na acidez dos ácidos carboxílicos são: o efeito indutivo positivo, o efeito indutivo negativo e o efeito de ressonância.

4.7.1 Efeito Indutivo Positivo

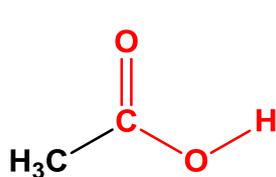
O efeito indutivo positivo passa a ser atuante na diminuição da força ácida dos ácidos carboxílicos. Para entender a influência deste efeito, vamos considerar como ponto de partida o ácido metanóico, em seguida, executar a substituição do hidrogênio ligado diretamente ao carbono por grupos alquila. Esse procedimento, forma os ácidos etanóico, quando o hidrogênio é substituído pela metila; propanóico quando a substituição é pelo grupo etila. Assim, forma-se o ácido desejado de acordo com o grupo alquila escolhido. O valor do pKa desses ácidos aumenta conforme o aumento do grupo alquila substituinte, isto se deve ao fato, do efeito indutivo positivo aumentar conforme o aumento da cadeia do grupo alquila, que antecede a fonte geradora de H⁺.

Ácido metanóico pKa = 3,77

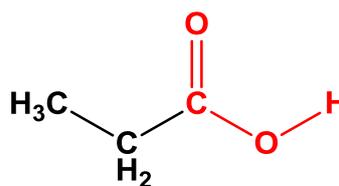
Modelo molecular do ácido metanóico



O aumento do efeito indutivo positivo diminuí a força ácida



H = -CH₃ Ácido etanóico pKa = 4,76



H = -CH₂CH₃ Ácido propanóico pKa = 4,88

A reação de ionização do ácido metanóico (ácido fórmico) em água mostra um valor de $\Delta G^{\circ} = 21$ kJ (ΔG° = variação da energia livre padrão), enquanto que o ácido etanóico (ácido acético) apresenta um valor de $\Delta G^{\circ} = 27,2$ kJ. Estes valores indicam que o ácido fórmico, por ser mais forte, sofre ionização com mais facilidade que o acético. A constante de ionização do ácido metanóico tem valor de $1,8 \times 10^{-4}$, bem maior que a do ácido etanóico que tem valor de $1,7 \times 10^{-5}$. Os valores de ΔG° estão relacionados com a constante de ionização do ácido através da equação:

$$\Delta G^{\circ} = - 2,303 RT \log K_a$$

O valor de ΔG depende da entalpia e da entropia através da equação:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

A figura 3.01 mostra a relação que existe entre os valores de ΔG , e a constante de ionização dos ácidos metanóico e etanóico em água.

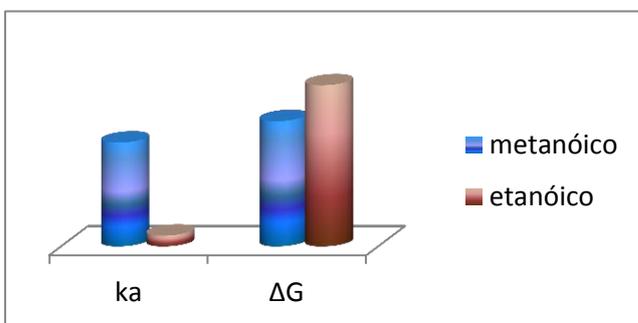
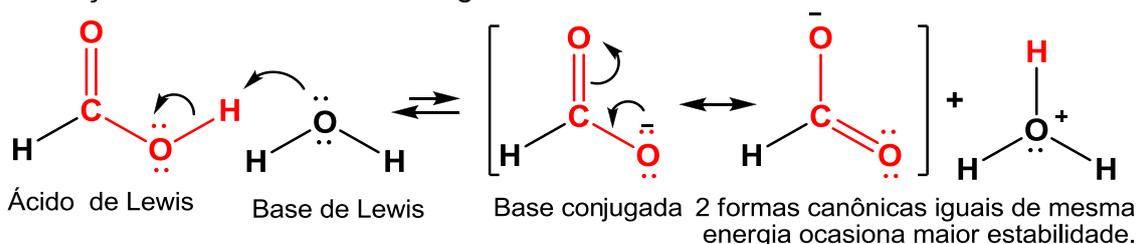
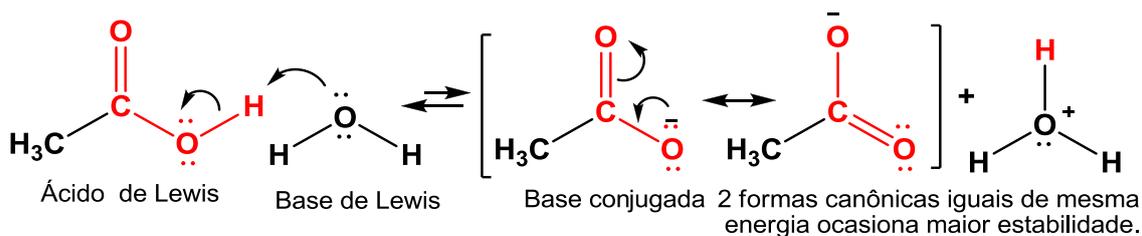


Figura 3.01. Relação entre energia livre e constante de ionização.

A energia livre padrão favorece mais a reação para o ácido metanóico, o que esta compatível com o maior valor para a constante de ionização ($1,8 \times 10^{-4}$), que indica o ácido metanóico, como sendo o mais forte. As reações de ionização serão mostradas a seguir.



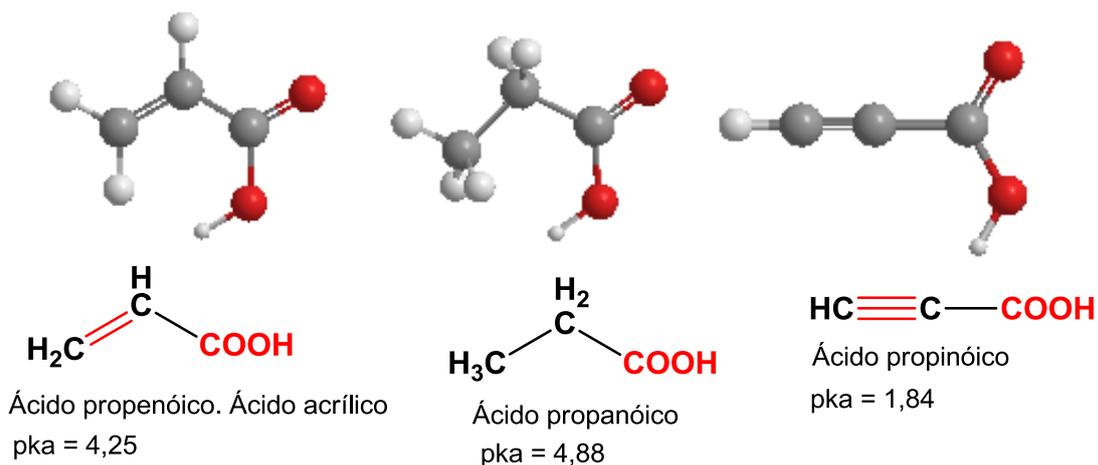
Para o ácido etanóico ocorre a seguinte ionização.



4.7.2 Efeito de Ressonância

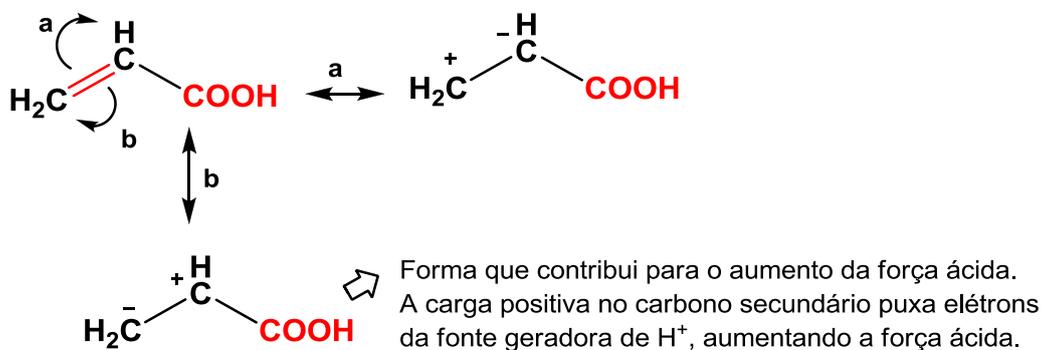
O efeito de ressonância está presente em ácidos carboxílicos insaturados que possuem na sua estrutura carbono sp^2 , por esse motivo, possuem a ligação pi em sua estrutura.

Essa ligação é formada por orbitais p dispostos lateralmente ao eixo nuclear, o que possibilita o efeito de ressonância.



Observe que a cada ligação pi introduzida na estrutura ocorre uma diminuição no valor de pK_a , pelo fato de aumentar a força ácida.

A ligação pi age como um grupo puxador de elétrons devido a deslocalização de elétrons nos orbitais p (efeito de ressonância).



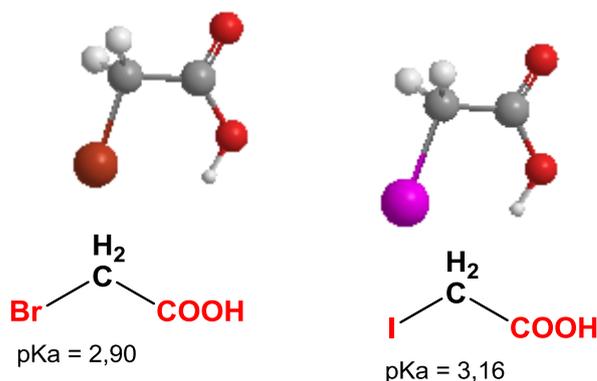
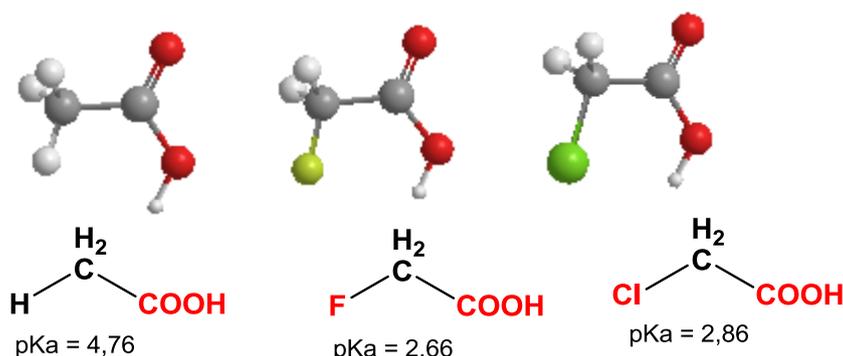
4.7.3 Efeito Indutivo Negativo

Esse efeito eletrônico aparece, quando introduzimos na cadeia carbônica do ácido um halogênio.

O efeito de eletronegatividade, presente nos halogênios, faz com que, os halogênios “puxem” elétrons da fonte geradora de H^+ .

A ação de puxar elétrons sigmas das ligações por indução, caracteriza o efeito indutivo negativo, que aumenta com aumento do valor da eletronegatividade do halogênio

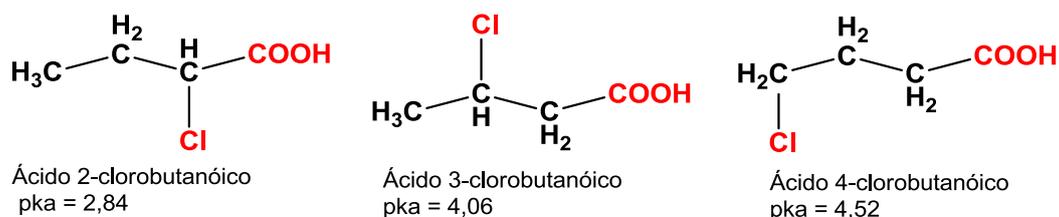
A eletronegatividade dos halogênios vai influenciar no valor do pKa. Observe que o flúor, por ser o mais eletronegativo, que os demais halogênios, é o que apresenta o menor valor de pKa, sendo portanto, o ácido mais forte da série.



O fluor apresenta maior eletronegatividade, maior ação do efeito indutivo negativo e portanto, maior força ácida.

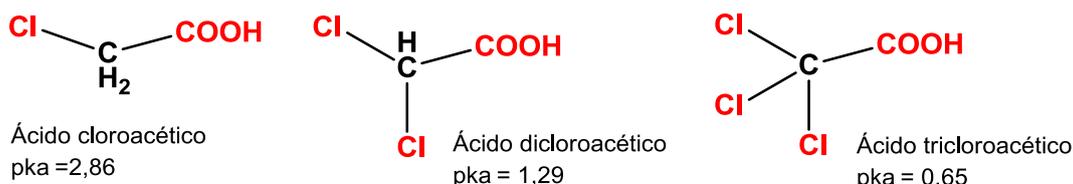
Se o halogênio se localizar no carbono alfa, maior será o efeito indutivo negativo sobre a carboxila e maior será a ionização.

Se a introdução do halogênio for afastada do grupo carboxila, em carbono gama, por exemplo, o efeito indutivo sobre a carboxila será menor e a ionização do ácido será diminuída. Veja os exemplos a seguir:



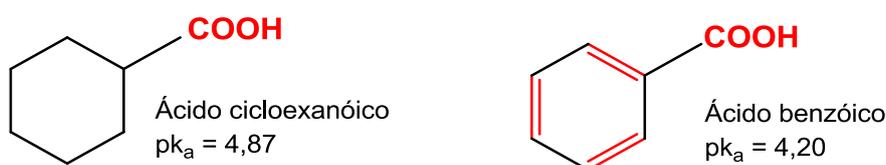
Aumentando o número de halogênios aumenta a força ácida pelo fato de aumentar a intensidade do efeito indutivo negativo sobre a carboxila.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos

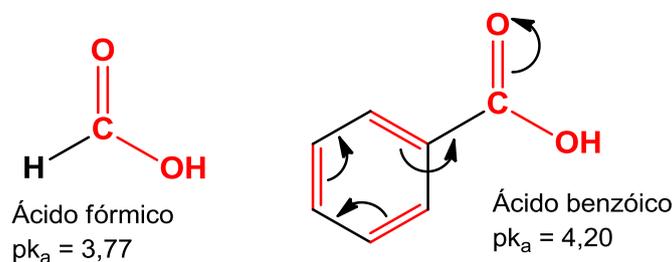


4.8 ACIDEZ DOS COMPOSTOS BENZÊNICOS

A acidez do ácido benzóico ($pK_a = 4,20$) é maior quando comparada ao ácido cicloexanóico ($pK_a = 4,87$), isto se deve ao fato do ácido benzóico possuir em sua estrutura carbonos sp^2 , enquanto que o cicloexanóico é formado com carbonos sp^3 .

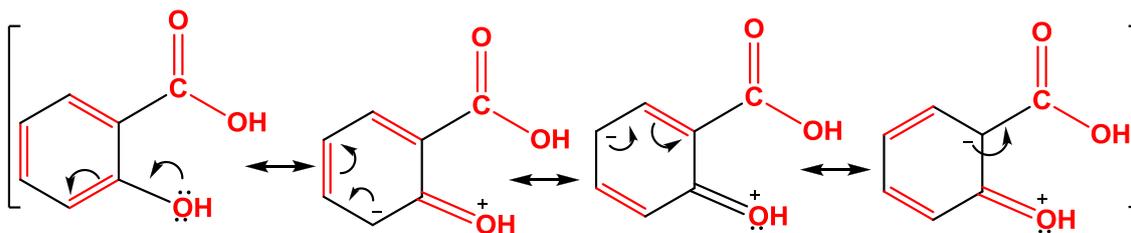


Comparando a diferença de acidez entre o ácido benzóico e o ácido fórmico, percebemos que o ácido benzóico é mais fraco pelo fato da fenila agir como um grupo que joga elétrons para fonte geradora de H^+ por conta do efeito de ressonância. Quando a ressonância permitir o fluxo de elétrons rumo a fonte geradora de H^+ (carboxila), a ionização será dificultada e o ácido será mais fraco.

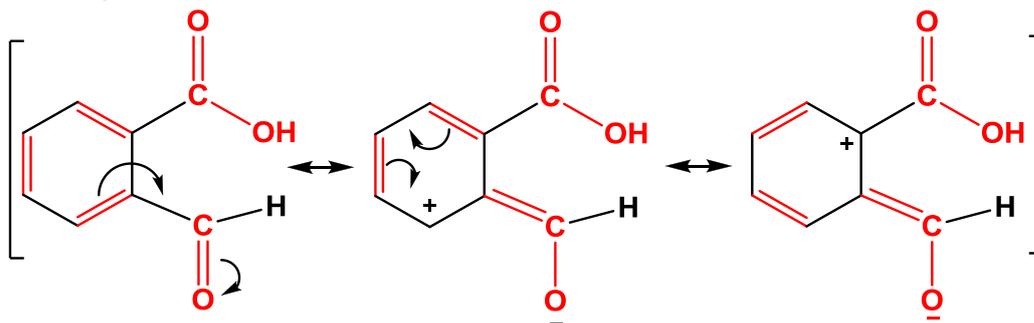


A colocação de um grupo orgânico no anel aromático do ácido benzóico, vai afetar a acidez. Se o grupo for um ativador de anel, acidez do ácido benzóico vai diminuir, porém, se for um desativador de anel a acidez do ácido benzóico irá aumentar.

Hidroxila grupo ativador, joga elétrons para o anel, aumenta a densidade eletrônica e diminui a acidez



Formila grupo desativador, retira elétrons do anel, diminui a densidade eletrônica e aumenta a acidez



Um grupo ativador tem a capacidade de jogar elétrons por ressonância para o anel aromático, aumentando por este motivo, a densidade eletrônica do mesmo, neste momento, dizemos que o anel se encontra ativado.

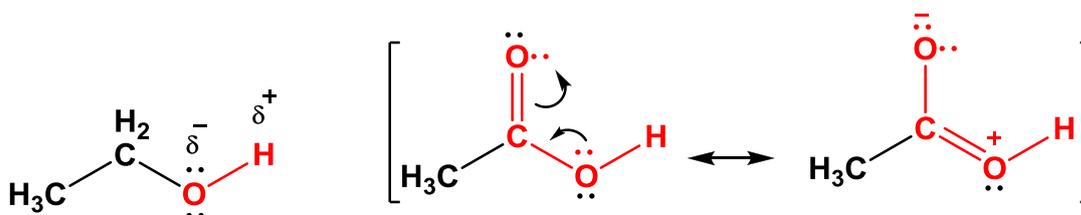
Um grupo que desativa trabalha de forma contrária, pois retira elétrons do anel através do efeito de ressonância, diminuindo a densidade eletrônica do anel, deixando o anel desativado.

Assim, de acordo com a ressonância, podemos concluir que o orto-hidroxibenzoico é um ácido aromático mais fraco que o benzoico, enquanto que o orto-formilbenzoico é mais forte que o benzoico. A ressonância permite o deslocamento de elétrons ao longo da estrutura, ocasionando carga sobre vários átomos.

Este efeito é muitas vezes aumentado pela presença de outros átomos eletronegativos.

Prosseguindo, vamos analisar o efeito eletrônico que justifica a diferença de acidez entre o etanol e o ácido acético.

É o efeito eletrônico de ressonância que explica a maior acidez do ácido acético quando comparado com o etanol.



Eletronegatividade do oxigênio favorece a ionização do hidrogênio

O efeito de ressonância deixa o oxigênio da hidroxila positivo, aumentando a facilidade de saída do hidrogênio ionizável.

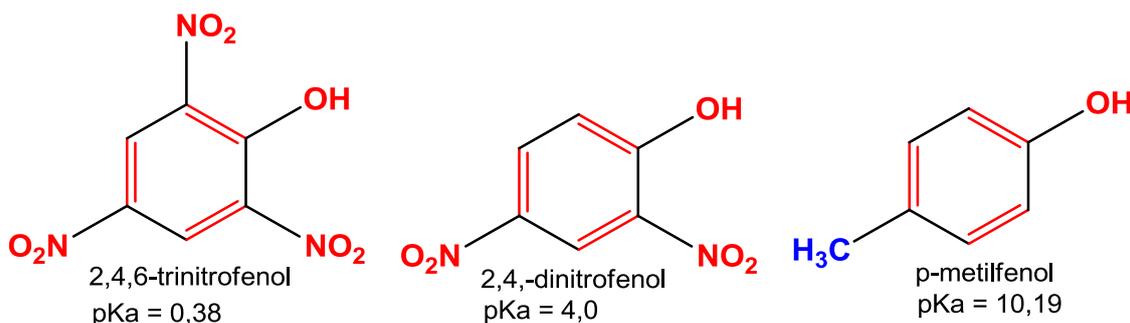
4.8.1 Acidez dos Fenóis

Os fenóis são mais ácidos que os alcoóis, isto se deve ao fato do efeito de ressonância estabilizar o íon fenóxido formado no equilíbrio.

A acidez do fenol é alterada pela adição de substituintes no anel, sendo assim, pode ficar maior se o substituinte de anel for desativador e se tornar menor se o substituinte de anel for ativador.

Quando um grupo nitro desativador é colocado no anel, a acidez aumenta e o pKa diminui.

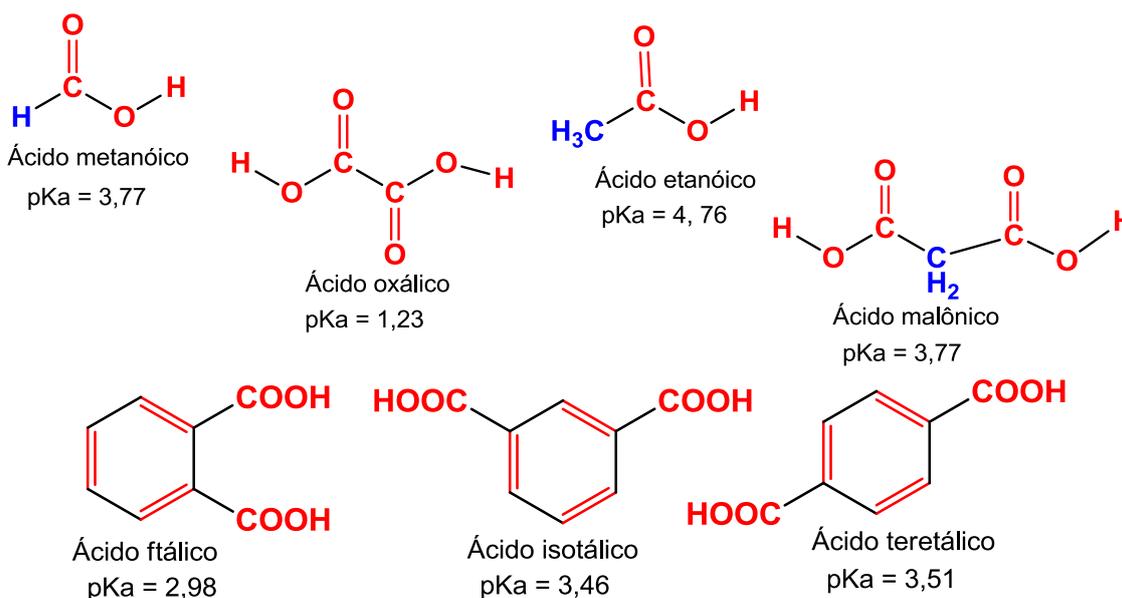
Um grupo ativador vai diminuir a acidez e aumentar o valor do pKa.



4.9 ACIDEZ DOS ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

O grupo carboxila puxa elétrons por efeito indutivo devido a presença de dois oxigênios na estrutura, desta forma, a presença de um segundo grupo carboxila na estrutura irá aumentar a força ácida, como é mostrado nas estruturas a seguir.

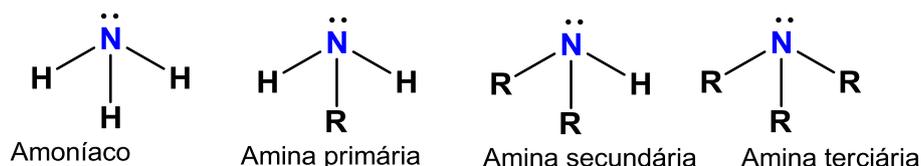
As moléculas de ácidos dicarboxílicos diminuem sua acidez, pela introdução de grupos CH_2 na estrutura que, através de efeito indutivo positivo, diminuem a força ácida. Os ácidos aromáticos dicarboxílicos mostram uma acidez maior que os ácidos monocarboxílicos.



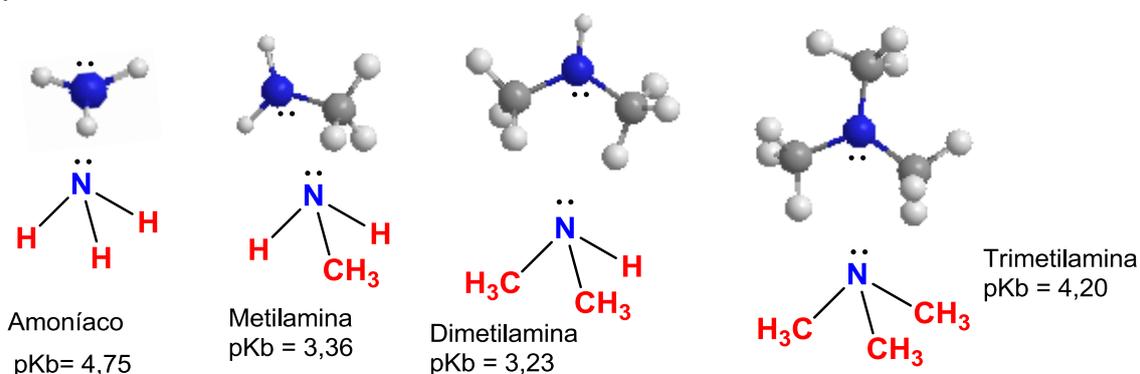
4.10 BASES ORGÂNICAS

O amoníaco e as aminas são bases de Lewis e são capazes de partilhar seus elétrons com ácidos de Lewis para formar compostos de amônio. As aminas são derivados orgânicos do amoníaco, e são formadas pela troca de um, dois ou até três átomos de hidrogênio por grupos alquila.

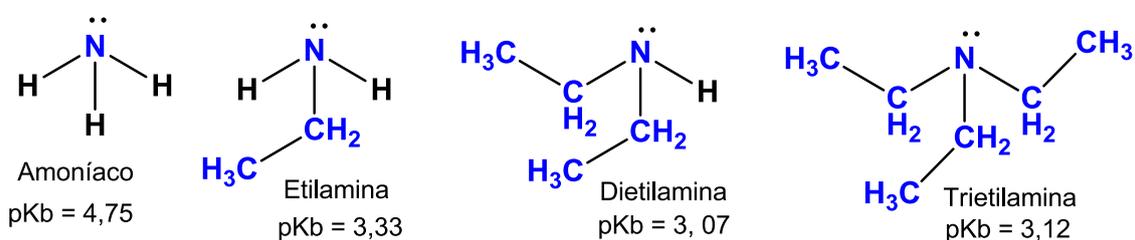
Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



Substituindo o radical R pelo grupo metila, as aminas recebem as seguintes denominações: metilamina, dimetilamina e trimetilamina. Nestas estruturas, a metila tem a função de exercer efeito indutivo positivo sobre o nitrogênio, contribuindo assim, para o aumento da força básica, que se torna tanto maior quanto maior for a densidade eletrônica do nitrogênio. No entanto, o valor de pKa da trimetilamina aparece com um valor elevado quando comparado com a dimetilamina. Pelo exposto, era de esperar um valor menor, porém, neste caso, as três metilas irão provocar um bloqueio espacial sobre o nitrogênio, dificultando o deslocamento do par de elétrons do nitrogênio na captura de um próton.

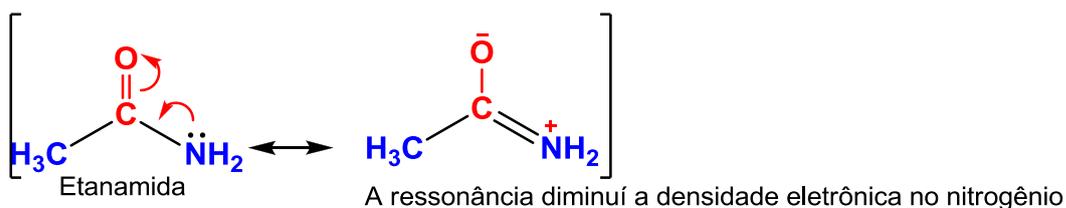


Ao realizar a substituição do grupo metila por um grupo etila, ocorre um decréscimo no valor de pKb, mostrando que a amina se torna mais básica, isto acontece devido o efeito indutivo do grupo etila ser maior do que o de um grupo metila. No caso trietilamina, o valor do pKb se torna menor quando comparado com o da trimetilamina. Apesar do grupo etila ser maior, a disposição espacial dos carbonos na estrutura favorece a torção na ligação carbono-carbono, que contribui para uma diminuição do bloqueio espacial no par de elétrons do nitrogênio.



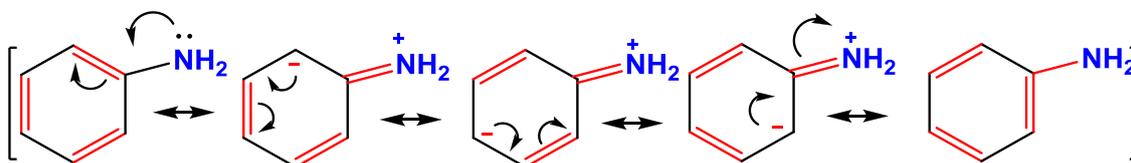
A força básica pode ser diminuída pela introdução de grupos que retiram elétrons (-NO₂, Cl, Br) perto de um centro básico, sendo assim, a metilamina é mais básica que a clorometilamina. $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{Cl-CH}_2\text{NH}_2$.

O efeito de ressonância explica o valor elevado de pKb para as amidas. A etanamida apresenta um valor de pKb igual a 14,5.



4.10.1 Bases Aromáticas

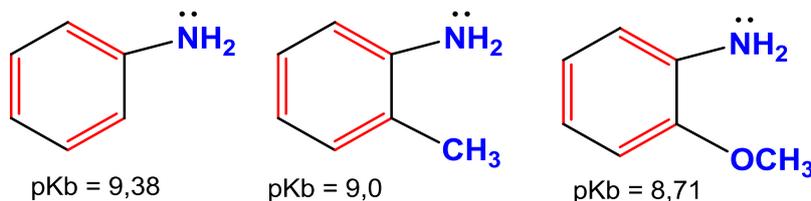
A anilina é um derivado orgânico do amoníaco, formada pela substituição de um hidrogênio por um radical fenila. O alto valor de pK_b para a anilina é devido ao efeito de ressonância, que ao ser desenvolvido, atribui carga positiva no nitrogênio diminuindo assim, a sua densidade eletrônica e o seu caráter básico.



A carga positiva no nitrogênio nas três formas de ressonância contribui para adiminuição do caráter básico.

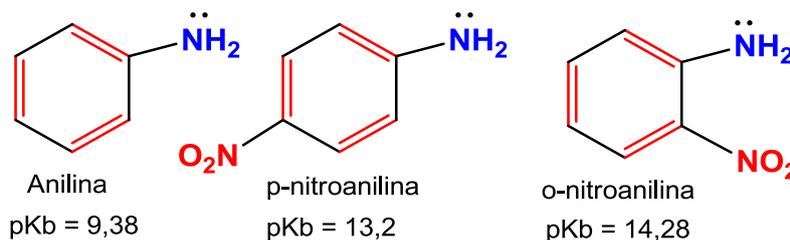
Se for introduzido no anel da anilina(fenilamina), um substituinte ativador de anel, ocorre um aumento da força básica e o valor de pK_b diminui.

Nas estruturas a seguir, o p-metóxi anilina apresenta maior força básica, por ser o grupo metóxi um ativante de anel mais forte que o grupo metila.



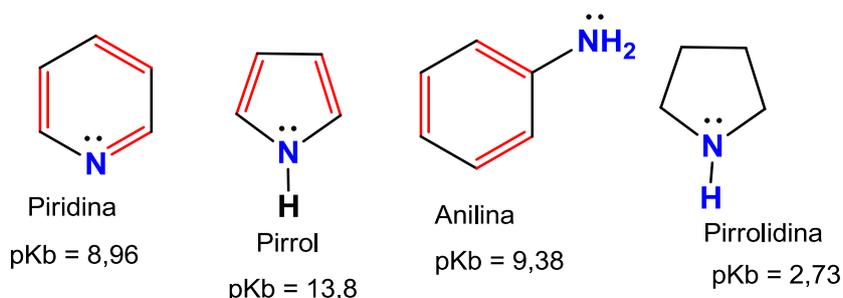
A introdução de grupos desativadores de anel na estrutura da anilina favorece uma diminuição da força básica, pois estes grupos, através do efeito de ressonância, “puxam” elétrons do anel aromático, diminuindo a densidade eletrônica do anel.

O efeito indutivo do grupo nitro é muito forte quando localizado na posição orto, perto do grupo amino da anilina, e isto faz com que a estrutura da o-nitroanilina apresente um valor maior de pK_b .



As estruturas da piridina, pirrol, anilina e pirrolidina apresentam valores de pK_b bem diferenciados, indicando que apresentam caráter básico diferentes.

A piridina tem maior força básica que a anilina, pois a piridina mantém o par de elétrons livres do nitrogênio disponível, pelo fato do nitrogênio fazer parte do encadeamento do anel, enquanto a anilina mantém o par de elétrons do nitrogênio envolvido no processo de ressonância.



O pirrol é o que apresenta menor força básica, isto acontece porque, o par de elétrons do nitrogênio no pirrol, faz parte do sexteto aromático, não se encontrando disponível para protonação. Com relação à pirrolidina, o par de elétrons do nitrogênio se encontra disponível para protonação, em uma estrutura formada apenas por carbonos sp^3 , estes fatores contribuem para o aumento da força básica da pirrolidina.

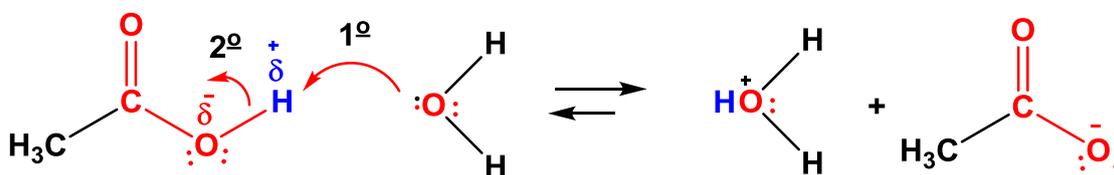
4.11 QUESTÕES RESOLVIDAS

4.11.1 Escrever o produto para as reações ácido-base. Utilize as setas curvas para mostrar o deslocamento de par de elétrons.

- Ácido acético + água \rightarrow
- Propanona + ácido clorídrico \rightarrow
- Metanol + hidreto de sódio \rightarrow

Resolução

- a) Ácido acético + água \rightarrow

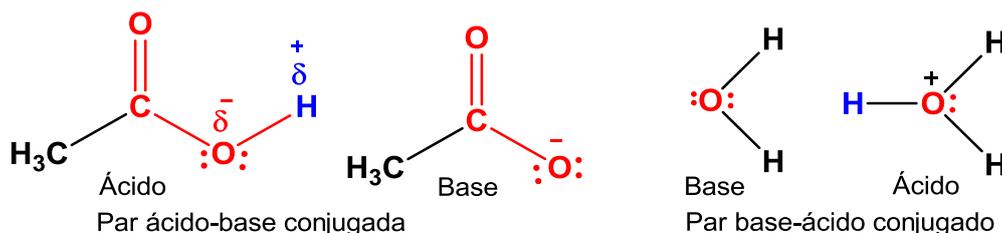


São dois movimentos eletrônicos simultâneos, que promovem a interação entre o ácido e a água.

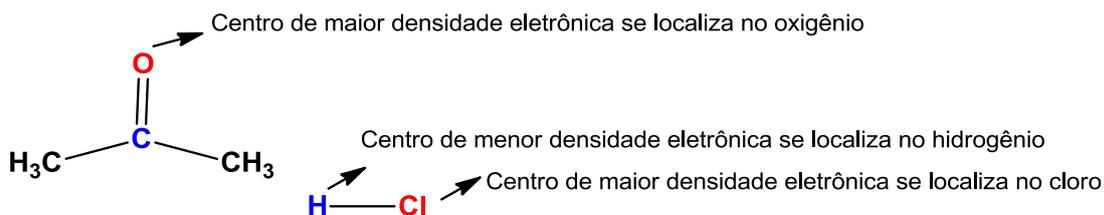
No 1° movimento eletrônico, o par de elétrons não ligante do oxigênio da água, captura o hidrogênio ionizável do ácido e forma uma ligação química. No segundo movimento eletrônico, o par de elétrons sigma que formava a ligação oxigênio-hidrogênio se desloca para o oxigênio.

Os produtos formados são o cátion hidrônio (água protonada) e do ânion acetato.

Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



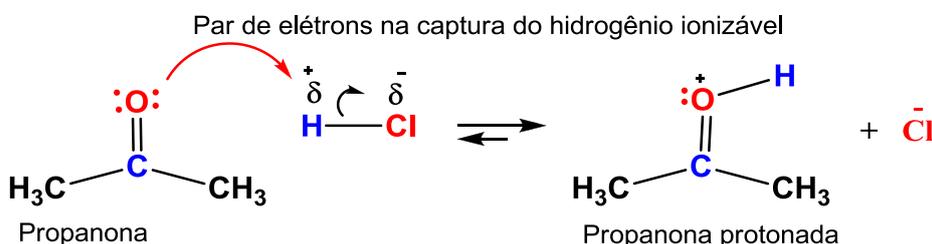
b) Propanona + ácido clorídrico



No centro polar de cada estrutura, a representação da cor azul mostra o átomo que concentra a **menor** densidade eletrônica, enquanto que a cor vermelha se refere ao átomo que concentra a **maior** densidade eletrônica.

O processo ácido-base favorece a interação ente o centro de maior densidade eletrônica com o centro de menor densidade eletrônica. Esta interação leva a formação de uma ligação química.

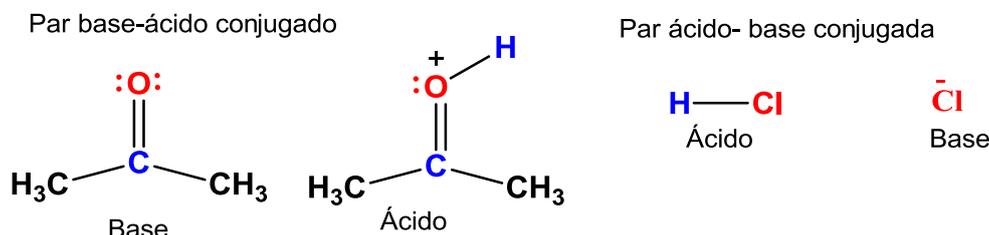
Perceba que o centro de maior densidade eletrônica de uma estrutura será sempre o centro básico, e é deste centro que parte o par de elétrons na captura do hidrogênio ionizável, que representa o local onde se concentra a menor densidade eletrônica do ácido clorídrico.



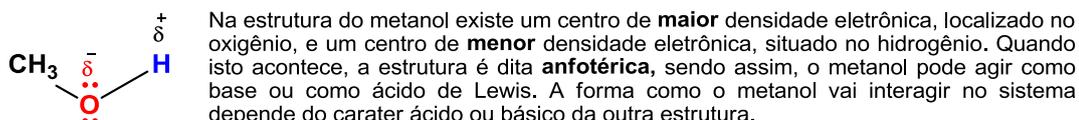
Centro de maior densidade eletrônica interagindo com o centro de menor densidade eletrônica.

Propanona é uma base de Lewis: doa par de elétrons.

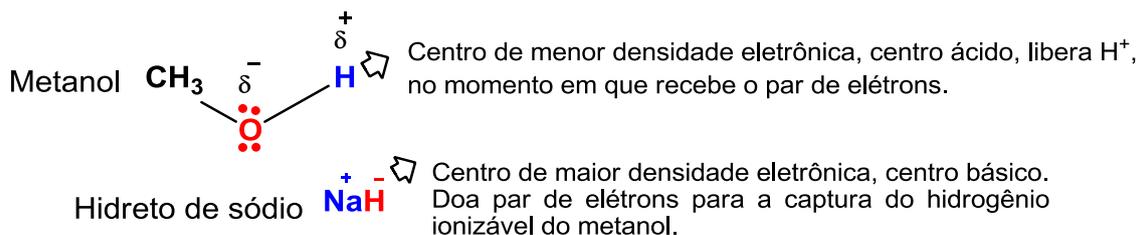
Ácido clorídrico é um ácido de Lewis: recebe um par de elétrons.



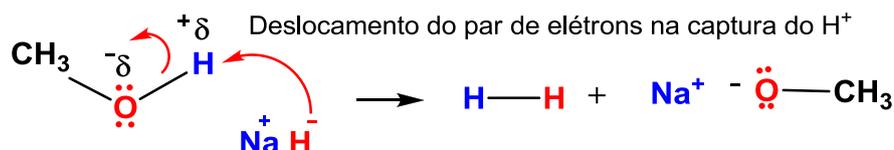
c) Metanol e hidreto de sódio



$\text{Na}^+ \text{H}^- \Rightarrow$ Um composto iônico que na reação, é a fonte geradora de ânion hidreto (base forte). O metanol na reação, é o ácido de Lewis, estrutura que recebe o par de elétrons.



Metanol e hidreto de sódio



Centro de maior densidade eletrônica, ânion hidreto, interagindo com o centro de menor densidade eletrônica, hidrogênio ionizável do metanol.

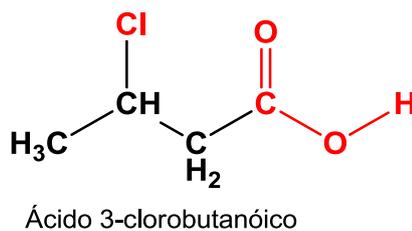
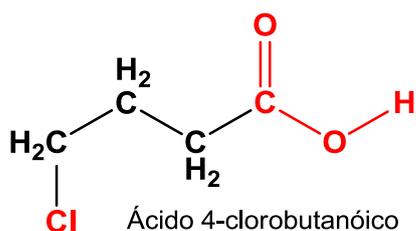
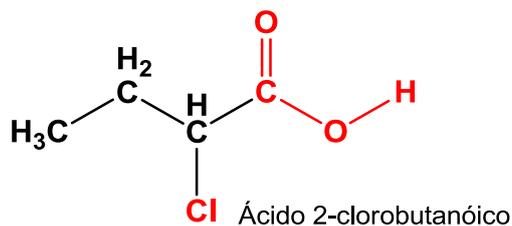
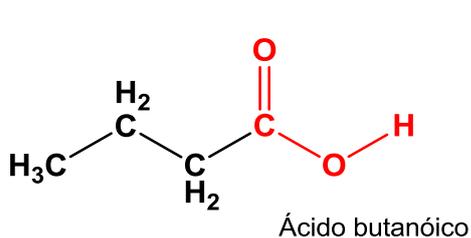
4.11.2 Coloque os ácidos carboxílicos e seus derivados em ordem crescente de acidez.

a) Ácido butanóico

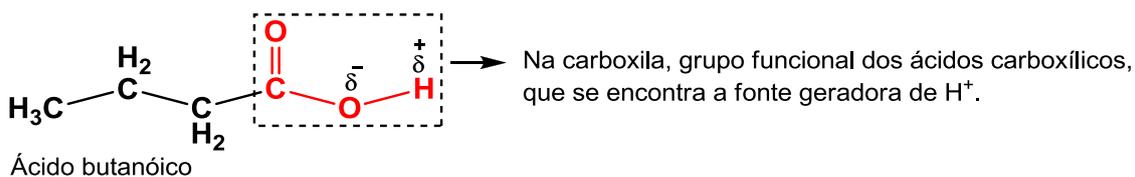
c) Ácido 2-clorobutanóico

b) Ácido 4-clorobutanóico

d) Ácido 3-clorobutanóico



Por primeiro será analisada a estrutura do ácido butanóico, para a localização da fonte geradora de H^+ . Como segundo passo, será analisado os efeitos eletrônicos na cadeia de carbonos, que antecedem a fonte geradora de H^+ .



Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos

Análise do efeito eletrônico.

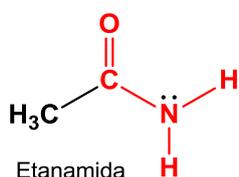
Ao ser colocado um átomo eletronegativo, no encadeamento de carbono que antecede a fonte geradora de H^+ , ocorre uma indução dos elétrons sigma rumo ao cloro. Isto acontece pelo fato do cloro puxar os pares de elétrons da ligação sigma para si. Este comportamento do cloro se deve ao conceito de eletronegatividade. Este efeito que o cloro exerce no encadeamento de carbono é denominado de efeito indutivo negativo. Ao puxar elétrons do encadeamento o cloro gera uma indução de elétrons em sua direção, facilitando a saída do H^+ , deixando o ácido carboxílico mais facilmente ionizável, e portanto mais forte. Quanto mais próximo estiver o átomo eletronegativo da fonte geradora de H^+ , mais forte será o ácido.

Ordem crescente de acidez

Ácido butanóico > ácido 4-clorobutanóico > ácido 3-clorobutanóico > ácido 2-clorobutanóico

4.11.3. Colocar as estruturas básicas em ordem crescente de basicidade.

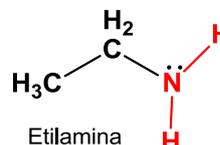
a) Etanamida



b) Anilina

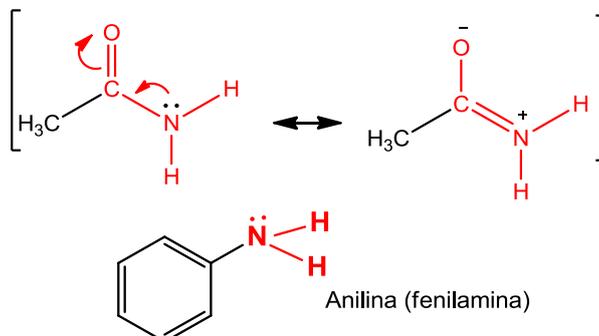


c) Etilamina



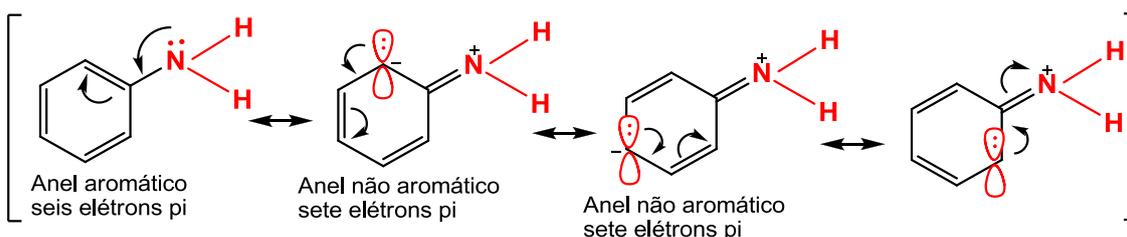
Os movimentos eletrônicos ocasionados em cada estrutura indicarão a intensidade da densidade eletrônica no nitrogênio da estrutura. Desta forma, a estrutura que mostrar maior densidade eletrônica no nitrogênio, será a mais básica.

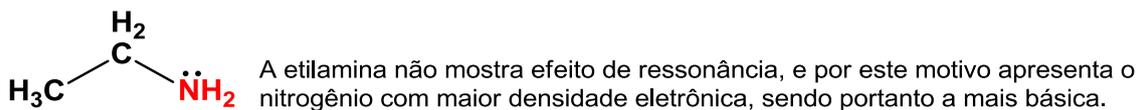
O movimento eletrônico presente na etanamida é o efeito de ressonância, que favorece o deslocamento do par de elétrons do nitrogênio permitindo a formação de uma carga positiva no nitrogênio, diminuindo consideravelmente a força básica da etanamida.



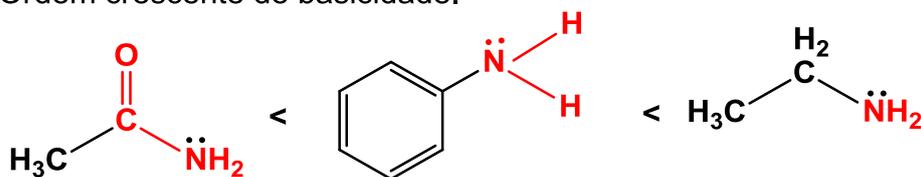
Movimento eletrônico presente na anilina é o efeito de ressonância, que permite o deslocamento do par de elétrons do nitrogênio rumo ao anel, ocasionando um aumento da densidade eletrônica do anel, que, ao receber o par de elétrons, permite o deslocamento de sete elétrons dentro do anel, o que favorece a quebra da aromaticidade do anel, e a diminuição da densidade eletrônica do nitrogênio, nas formas de ressonância contribuintes.

Então, para a maior estabilidade molecular, é necessário que o par de elétrons do nitrogênio permaneça na sua camada de valência, na função de elétron não ligante. Esta pode ser uma justificativa, que explica o fato da anilina ser mais básica que a etanamida.





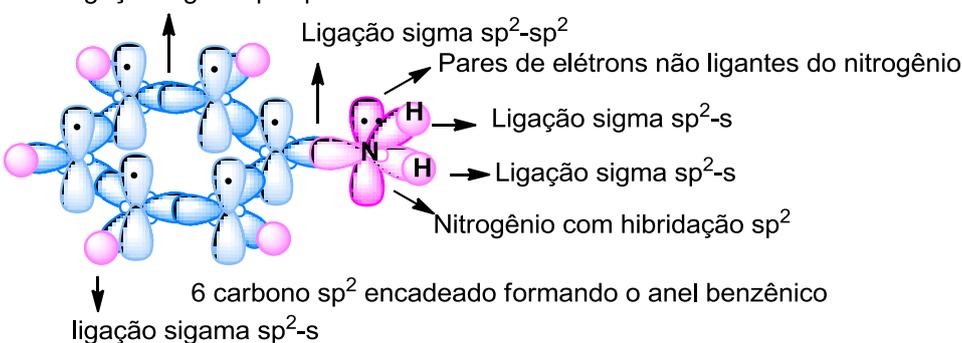
Ordem crescente de basicidade.



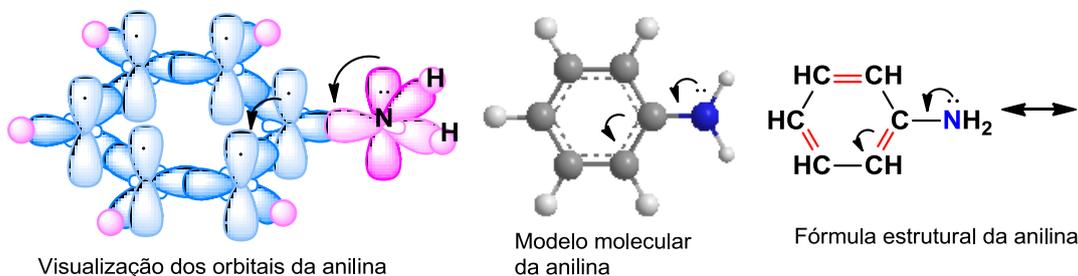
4.11.4 Mostrar como se encontra os orbitais p , dos carbonos sp^2 do anel benzênico, nos contribuintes de ressonância para a estrutura da anilina.

Estrutura orbitalar da anilina

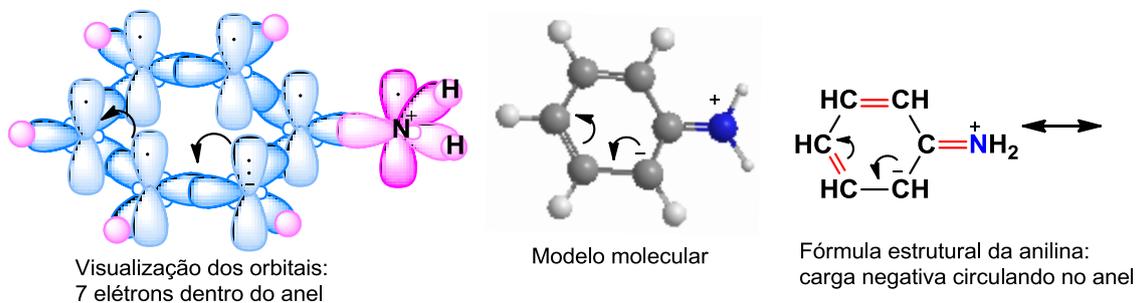
ligação sigma sp^2-sp^2



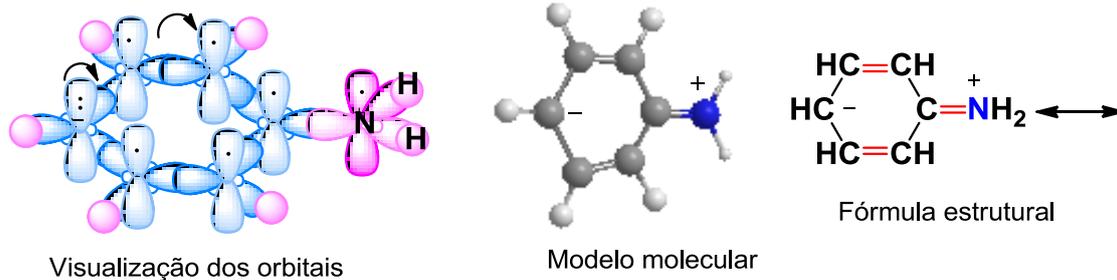
Par de elétrons do nitrogênio sendo deslocado para o anel



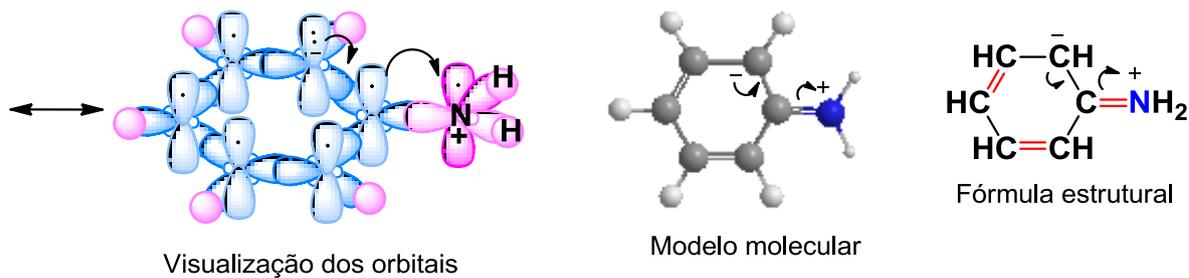
Par de elétrons sendo deslocado dentro do anel



Acidez e Basicidade dos Compostos Orgânicos



O deslocamento dos elétrons na recuperação da aromaticidade do anel



Sugestão de Leitura

BRUICE, Paula. **Química Orgânica**. Tradução da quarta edição. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006. 547p.

SOLOMONS, Graham; FRYHLE, Craig. **Química Orgânica**. Tradução da 10^a edição americana, vols 1 e 2. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2012. 815p.