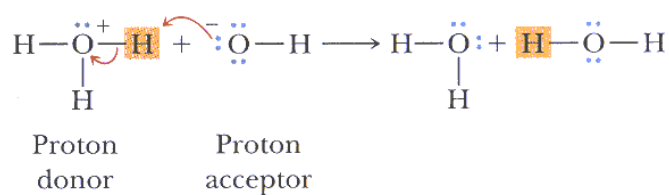


#### 4. Ácidos e Bases em Química Orgânica

- ✓ Leitura Recomendada: Organic Chemistry, J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, Oxford, Oxford, 2001, cap. 8.
- ✓ Compreender aspectos de acidez e basicidade é essencial em Química Orgânica:
  - i) Reações orgânicas e biológicas são catalisadas por:
    - a) ácidos doadores de prótons (Ex:  $\text{H}_3\text{O}^+$ )
    - b) ácidos de Lewis (Ex:  $\text{AlCl}_3$ )
  - ii) Muitas reações em química orgânica são reações ácido-base.
  - iii) Reação ácido-base como uma etapa em diversas reações orgânicas.
  - iv) O efeito do substituinte é similar em outras situações.

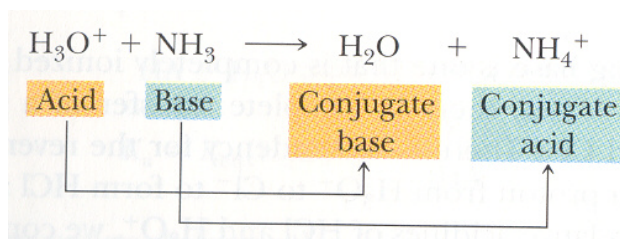
#### 4.1. Ácidos e Bases de Bronsted-Lowry

- ✓ Ácido é uma espécie que tem a tendência de doar um próton. Base é uma espécie que tem a tendência de receber um próton.



### Ácidos e Bases de Bronsted-Lowry

- ✓ Quando um ácido transfere um próton para uma base, o ácido é convertido na sua **base conjugada**.
- ✓ Quando a base recebe um próton, a base é convertida no seu **ácido conjugado**.

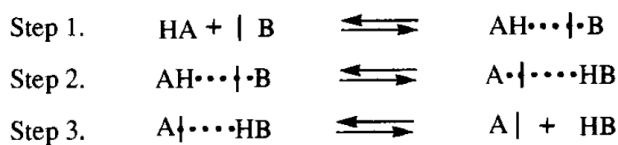


- ✓ Substâncias que podem atuar tanto como ácido quanto como base são denominadas **anfóteras**. Exemplo: água. Em química orgânica esta situação é muito comum.
- ✓ Uma espécie neutra que contém tanto uma carga positiva quanto uma negativa é chamada de **zwiteriônica**. Exemplo:

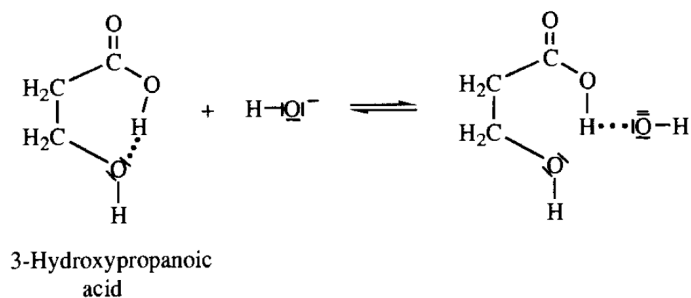


an amino acid zwitterion

- ✓ Transferências de prótons entre O e N são extremamente rápidas, sendo controladas por difusão. Não são etapas lentas em mecanismos.

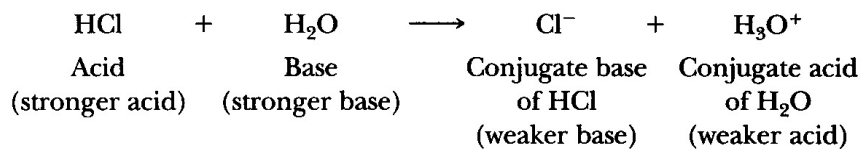


- ✓ Exemplo de exceção:



#### 4.2. Medida Quantitativa da Força de um Ácido e de uma Base: Ácido Forte e Base Forte

- ✓ **Base forte:** Uma base que é completamente ionizada em solução aquosa. **Ácido forte:** Um ácido que é completamente ionizado em solução aquosa. Exemplo:

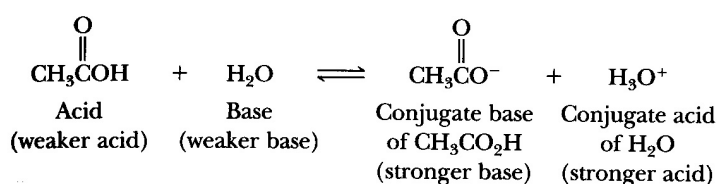


Em fase gasosa, 1 molécula em  $10^{240}$  está dissociada!

**Medida Quantitativa da Força de um Ácido e de uma Base:**

**Ácido Fraco e Base Fraca**

- ✓ Um ácido fraco ou base fraca é um que não é completamente ionizado em solução aquosa.
- ✓ A maioria dos ácidos orgânicos e bases orgânicas são fracos.
- ✓ Em química orgânica, falamos em ácido mais forte ou mais fraco, mas na verdade a maioria é fraco.

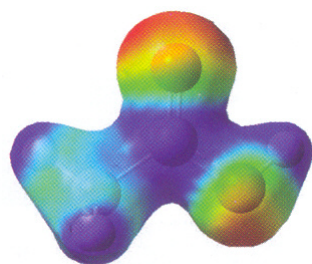


- ✓ Quanto maior o valor de pK<sub>a</sub>, mais fraco o ácido.
- ✓ Quanto mais forte o ácido, mais fraca sua base conjugada.
- ✓ Os valores de pK<sub>a</sub> variam entre -10 a 50: uma diferença de 10<sup>60</sup>.
- ✓ Efeito nivelador do solvente.  
Exemplo: em água a faixa de pK<sub>a</sub> é entre -1,74 e 15,74.

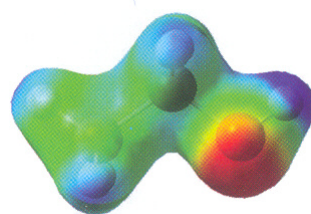
Acid	pK <sub>a</sub>	Conjugate base
HI	ca. -10	I <sup>-</sup>
HCl	ca. -7	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ca. -3	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	4.8	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	7.0	HS <sup>-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	9.2	NH <sub>3</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	10.0	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sup>-</sup>
CH <sub>3</sub> OH	15.5	CH <sub>3</sub> O <sup>-</sup>
	20.0	
	25	
NH <sub>3</sub>	33	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	ca. 43	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>-</sup>
CH <sub>4</sub>	ca. 48	CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>

### 4.3. Estrutura Molecular e Acidez

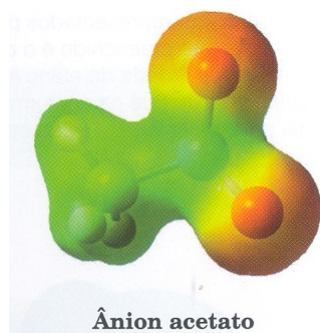
- ✓ Relação entre a acidez de compostos orgânicos e sua estrutura molecular.
- ✓ É preciso analisar o equilíbrio entre o ácido e a base conjugada (ou entre a base e o ácido conjugado).
- ✓ Fatores que podem influenciar no equilíbrio ácido/base:
  - a) Eletronegatividade do átomo ligado ao H;
  - b) Ressonância;
  - c) Efeito indutivo;
  - d) Ligação de hidrogênio.



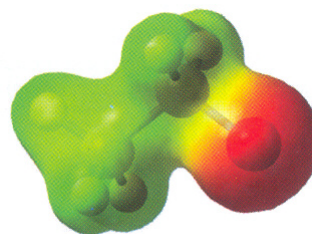
Ácido acético



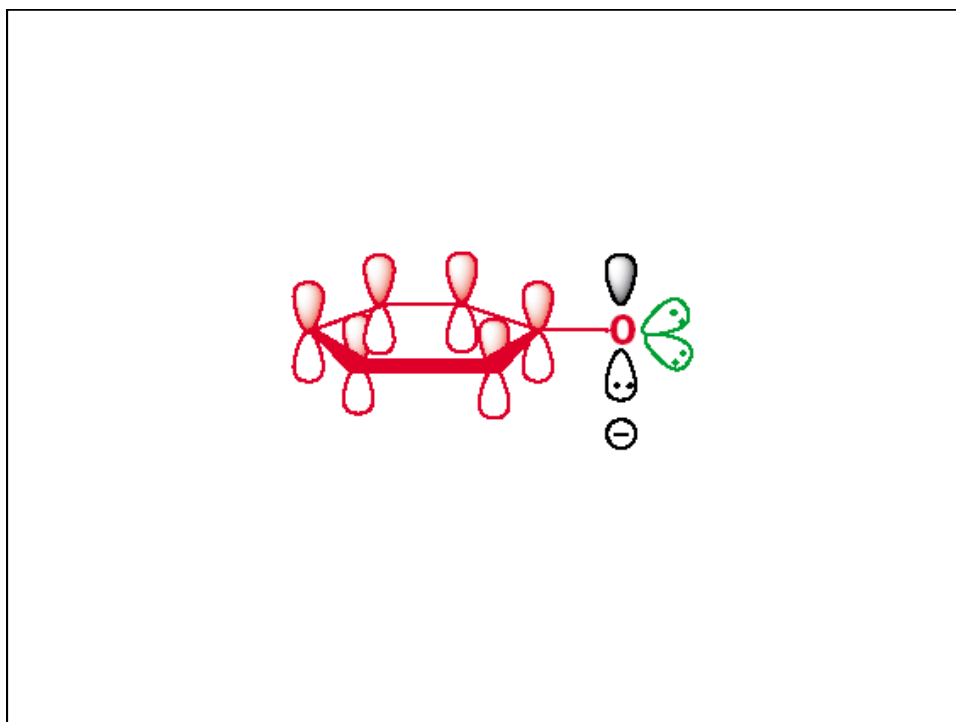
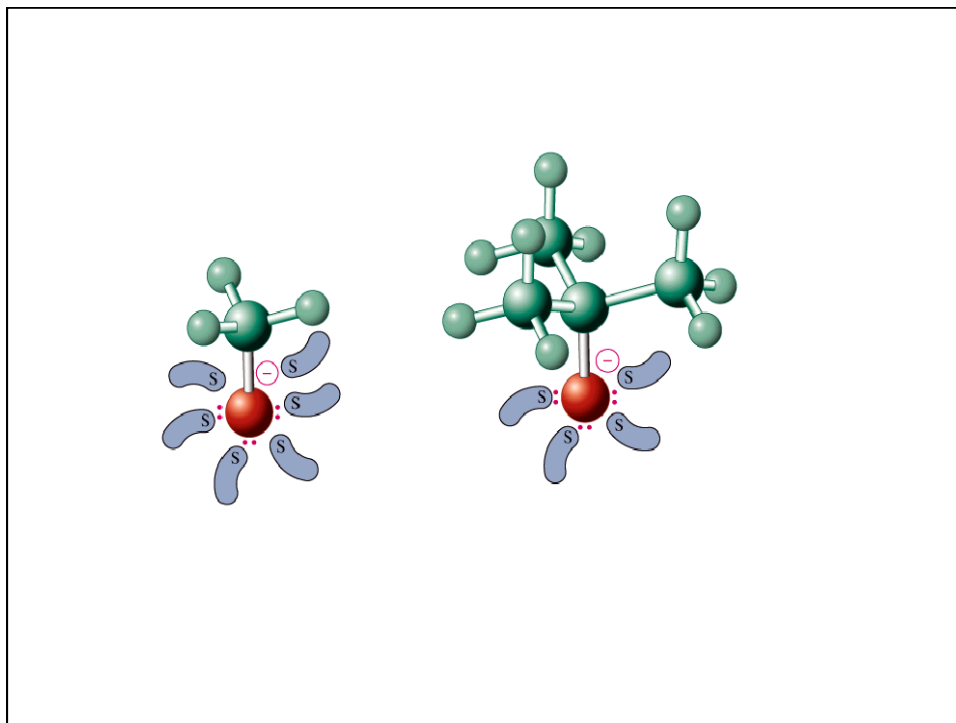
Etanol

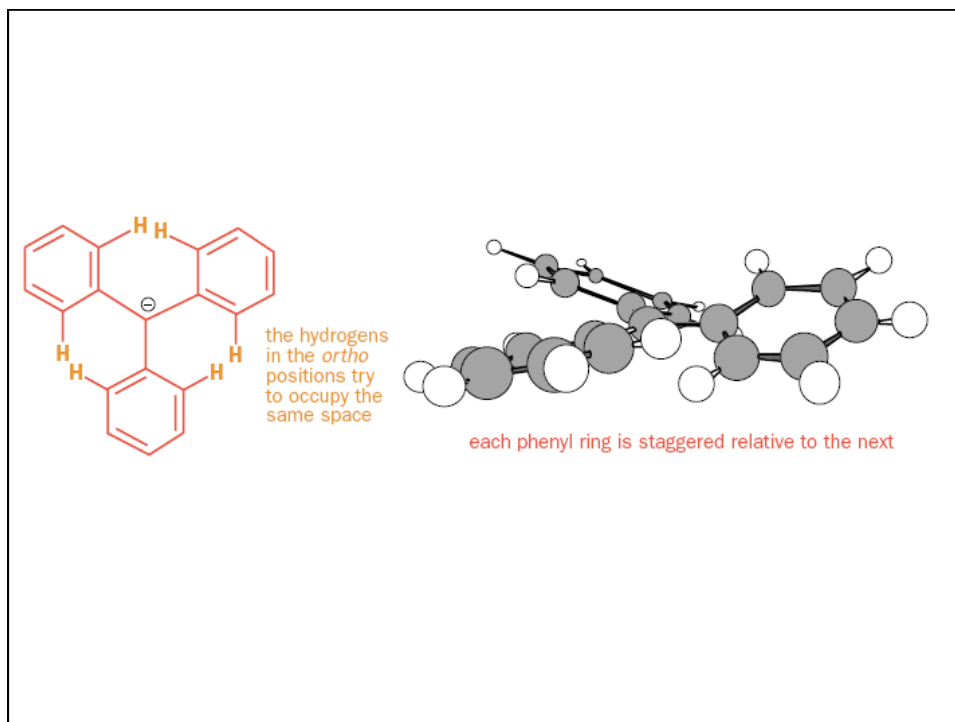


Ânion acetato



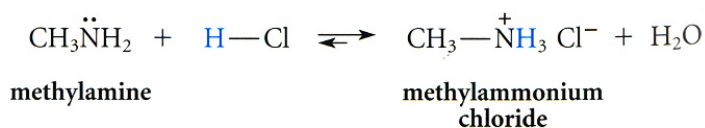
Ânion etóxido





### Estrutura Molecular e Basicidade

- ✓ Aminas podem ser protonadas em meio ácido



- ✓ A basicidade das aminas será analisada em termos do  $\text{p}K_a$  do seu ácido conjugado. Assim, quanto maior o  $\text{p}K_a$  do íon amônio, mais básica será a amina

For the  $\text{p}K_a$  scale:



$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Hence

$$\text{p}K_A = -\log(K_A)$$

For the  $pK_B$  scale:



$$K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

Hence

$$pK_B = -\log(K_B)$$

$$\begin{aligned} K_B \times K_A &= \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \times \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]} \\ &= [OH^-][H_3O^+] = K_W = 10^{-14} \end{aligned}$$

$$pK_A + pK_B = pK_W = 14$$

### Ordem de Basicidade de Aminas em Solução Aquosa

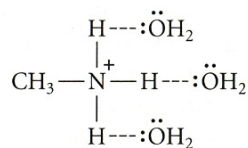
**Table 8.4**  $pK_{aH}$  values for primary, secondary, and tertiary amines

R	$pK_{aH}$ RNH <sub>2</sub>	$pK_{aH}$ R <sub>2</sub> NH	$pK_{aH}$ R <sub>3</sub> N
Me	10.6	10.8	9.8
Et	10.7	11.0	10.8
<i>n</i> -Pr	10.7	11.0	10.3
<i>n</i> -Bu	10.7	11.3	9.9

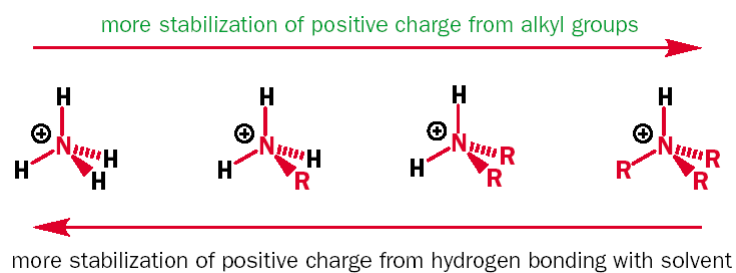
$pK_{aH}$  da amônia: 9,24



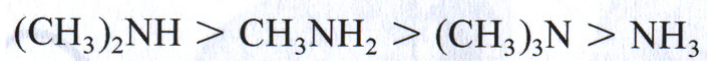
Ligação de hidrogênio  
entre um íon amônio e a água:



### Estabilização por Grupos Alquila vs Ligação de Hidrogênio



**Ordem de Basicidade de Aminas em Solução Aquosa**



Secundária

Primária

Terciária

Amônia

Ordem de basicidade em **fase gasosa**:

