

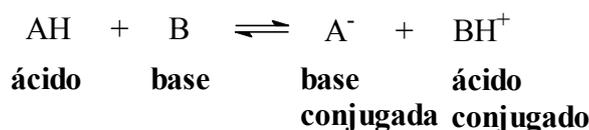
Acidez e Basicidade de Compostos Orgânicos

Os conceitos de ácido e base, efeito de substituintes e catálise são fundamentos para toda a Química Orgânica.

Definições

(i) Ácidos e Bases de Brønsted:

Segundo a teoria de ácidos e bases de Brønsted (*J.N. Brønsted, 1923*), um ácido é uma substância que pode doar um próton, e uma base é uma substância que pode aceitar um próton:



Esta definição, apesar de ser bem antiga, serve para a maioria das reações de ácido/base em química orgânica.

(ii) Ácidos e Bases de Lewis:

Uma definição mais genérica foi proposta por Lewis (*G.N. Lewis, 1923*) no mesmo ano:

Um ácido é um acceptor de pares de elétrons.

Uma base é um doador de pares de elétrons.

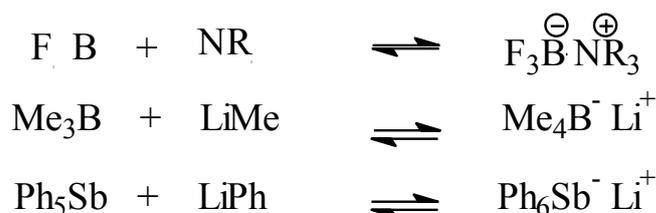
Consequentemente, ácidos são substâncias deficientes em elétrons e bases são substâncias ricas em elétrons (com pares de elétrons livres).

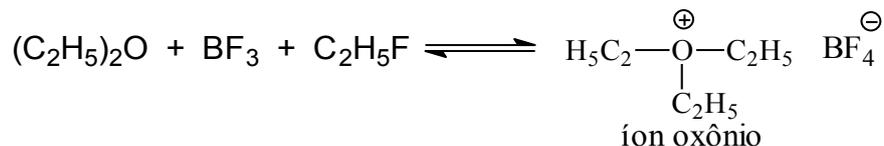
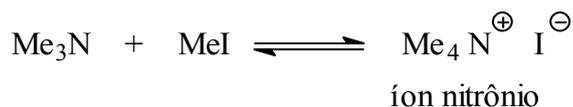
Exemplos de Ácidos e Bases de Lewis:

Ácidos: BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , haletos de alquila, eletrófilos

Bases: NR_3 , OR_2 , compostos organo-metálicos, nucleófilos

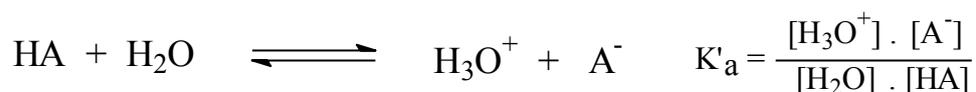
Observe que a maioria destes compostos não está contida na definição de Brønsted.





Ácidos e Bases de Brønsted:

Definição: Constante de Equilíbrio e pK_a



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad ; \quad \text{pK}_a = -\log K_a$$

Exemplo: $\text{pK}_a(\text{MeCO}_2\text{H}) = 4.76 \quad K_a = 1.79 \times 10^{-5}$

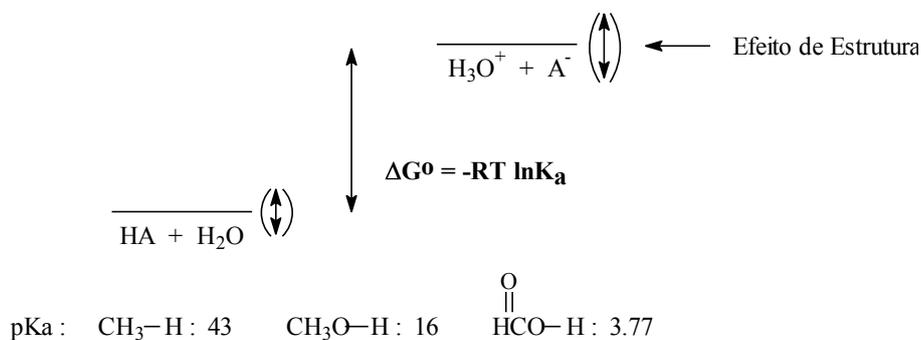


Ácidos com $\text{pK}_a \geq 16$ não podem ser medidos em água (por que?);

Ácidos fortes estão completamente dissociados em água;

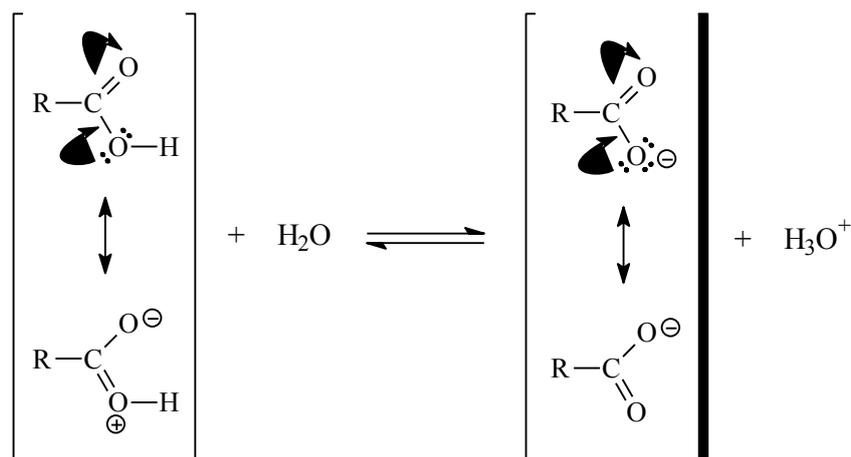


Força de Ácidos Orgânicos. A *força* de um ácido depende, na definição de Brønsted, da sua constante de equilíbrio ácido base em água, ou seja do seu valor de pK_a . A constante de equilíbrio é determinada pela estabilidade relativa do ácido e da base conjugada:



Ácidos Carboxílicos

Os ácidos carboxílicos são os ácidos orgânicos mais conhecidos; por que esta classe de compostos, com o grupo funcional -COOH, apresenta uma acidez maior do que p.e. álcoois?



As estruturas de ressonância acima explicam a maior acidez de um carboxilato comparado com uma hidroxila: Apesar de que é possível escrever duas estruturas de ressonância para o ácido não dissociado, a segunda estrutura tem menos importância ("contribui muito menos" para a estrutura "verdadeira") do que a primeira, devido à separação de cargas nesta estrutura. Com isso, a estabilização por ressonância no caso do ácido é muito baixa. Já no carboxilato (base conjugada), as duas estruturas de ressonância são idênticas; com isso, a estabilização por ressonância é máxima.

O exposto acima significa que, por causa da estabilização por ressonância do carboxilato, a energia da base conjugada (carboxilato) é mais baixa do que a do ácido. Isto resulta no aumento da constante de equilíbrio.

Álcoois

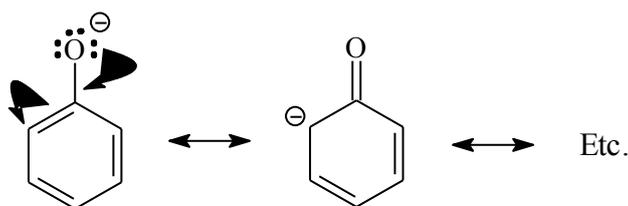
Álcoois ($pK_a \sim 16$) são muito menos ácidos do que ácidos carboxílicos ($pK_a \sim 4$), um fato que pode ser explicado facilmente pela ausência de uma estabilização por ressonância da base conjugada de álcoois (íon alcoxi).



Tente escrever estruturas de ressonância de um íon alcoxi.

Fenóis

Por outro lado, fenóis ($pK_a \sim 10$) são mais ácidos do que álcoois devido às estruturas de ressonância mostradas a seguir:



$$pK_a(\text{fenol}) = 9.95$$

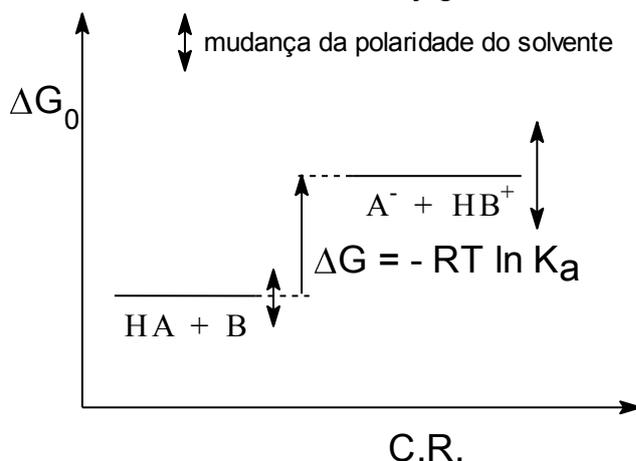
Mais ácido do que álcoois alifáticos, mas menos ácido do que os ácidos carboxílicos !?



Efeito do Solvente

A constante de equilíbrio ácido base depende, além da estrutura do composto, também do meio, especificamente da polaridade do solvente:

Efeito da Polaridade do Solvente sobre a Energia do Ácido e da Base Conjugada:



A estabilização, por um aumento da polaridade do solvente, da base conjugada (cargas) deve ser maior do que a do ácido (neutro). Com isso, o ácido deve ser mais dissociado em solventes mais polares.

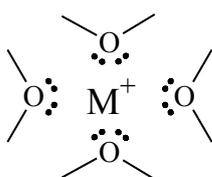
A eficiência da solvatação de íons depende (entre outros) da polaridade do solvente. Um parâmetro macroscópico para medir a polaridade é a constante dielétrica ϵ . Como referência usa-se água neste caso, com uma constante dielétrica de $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 80$.

Uma maior polaridade do solvente garante uma melhor solvatação dos íons, e com isso uma estabilização destes.

Porém, a solvatação é um processo microscópico (formação de uma camada de solvatação), e a eficiência da solvatação não é necessariamente paralela à constante dielétrica.

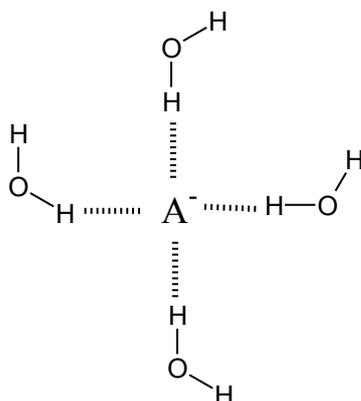
Solvatação de cátions e de ânions:

Cátions



Pares de Elétrons

Ânions



Pontes de Hidrogênio

Cátions são solvatados por solventes polares contendo pares de elétrons (solventes polares próticos e solventes dipolares apróticos). Porém, ânions podem ser solvatados somente por solventes que podem agir como "doadores" para a formação de pontes de hidrogênio (solventes polares próticos).

Acidez em Fase Gasosa:

A acidez de um composto em fase gasosa pode ser muito diferente da sua acidez em solução. O equilíbrio ácido base em fase gasosa é determinado somente pela estabilidade relativa do ácido e da base conjugada. Em solução tem-se também o efeito de solvatação.

Efeito de Substituintes sobre a Acidez

Nesta parte vamos discutir o efeito de substituinte sobre o equilíbrio ácido base de algumas classes de compostos orgânicos, importantes como ácidos ou bases. Este capítulo serve também como uma repetição de efeitos de substituintes.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

Ácidos Mono-Carboxílicos Alifáticos: Ácido fórmico (1) e ácido acético (2):



O ácido fórmico é mais ácido de que o ácido acético. Em primeiro instante podemos explicar este fato pelo efeito indutivo doador de elétrons (+I) do grupo metila no ácido acético, o qual vai desestabilizar a base conjugada e com isso diminuir a acidez do ácido acético.

Porém, vamos verificar os parâmetros termodinâmicos deste equilíbrio:

Parâmetros termodinâmicos do equilíbrio ácido - base do ácido fórmico e ácido acético:

	HCOOH	CH ₃ COOH
K _a	1,76x10 ⁻⁴	1,79x10 ⁻⁵
ΔG ^o	5,2	6,5
ΔH ^o	-0,07*	-0,13*
ΔS ^o	-18 u.e.	-22 u.e.
TΔS ^o 25°C	-5,17 kcal**	-6,6 kcal**

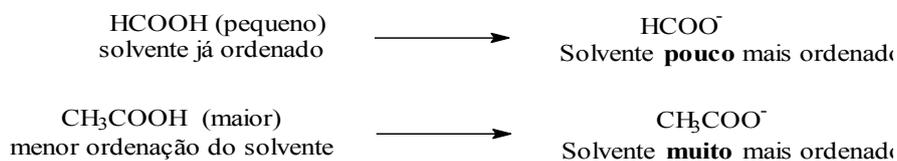
Na tabela acima se pode observar que:

Os valores de ΔH^o são próximos nos dois casos (*) e perto de zero.

A energia de dissociação da ligação O-H (D^o(O-H)) é compensado pela solvatação.

Porém, a diferença entre os dois casos explica-se pelo termo entrópico. (**)

Explicação: O solvente fica mais ordenado quando solvata o ânion, com isso, a entropia do processo vai ser negativa (vide **). A diferença de pK_a entre os dois ácidos pode ser explicada pelo tamanho diferente:



Neste caso, a diferença de pK_a é determinada pela entropia (ΔS^o), com isso esta deve mudar com a temperatura.

Ácidos cloro-acéticos

ácido	acético	cloro-acético	triclouro-acético
pK _a	4.76	2.86	0.65

Podemos explicar estes valores com facilidade pelo efeito indutivo aceptor de elétrons (-I) do substituinte cloro. Substituição de hidrogênio por cloro vai aumentar a estabilidade da base conjugada e com isso aumentar a acidez. Porém, vamos ver aqui também os parâmetros termodinâmicos:

Valores termodinâmicos para ácidos cloro-acéticos:

Ácido	pK _a	ΔG ₀ (kcal/mol)	ΔH ₀ (kcal/mol)	TΔS ₀ (kcal/mol)
CH ₃ COOH	4.76	+ 6.5	- 0.1	- 6.6
ClCH ₂ COOH	2.86	+ 3.9	- 1.1	- 5.0
Cl ₂ CCOOH	0.65	+ 0.9	+ 1.5	+ 0.6

Pode-se ver da tabela que o equilíbrio é determinado principalmente pelo fator entrópico, ou seja, pela solvatação. Já vimos que uma maior solvatação leva a uma maior ordem do sistema e com isso diminui a entropia (ΔS₀ negativo). Por outro lado, a solvatação estabiliza os íons e contribui para a diminuição do valor de ΔH₀ (tornando-o mais negativo). A diminuição da ordem do sistema no caso do ácido tricloro-acético pode ser explicada pela alta distribuição da carga através dos átomos de cloro. Com isso, o solvente é menos ordenado em volta do carboxilato de que em volta do ácido.

Ácidos alifáticos saturados:

CH ₃ —COOH	CH ₃ CH ₂ —COOH	(CH ₃) ₂ CH—COOH	(CH ₃) ₃ C—COOH
4,76	4,88	4,86	5,05
	CH ₃ (CH ₂) ₂ —COOH		
	4,82		
	CH ₃ (CH ₂) ₃ —COOH		
	4,86		

Efeito +I causado por cada substituinte alquila diminui a acidez.

Ácidos alifáticos não saturados:

sp ³	sp ²	sp
CH ₃ CH ₂ —COOH	H ₂ C=CH—COOH	HC≡C—COOH
4,88	4,25	1,84

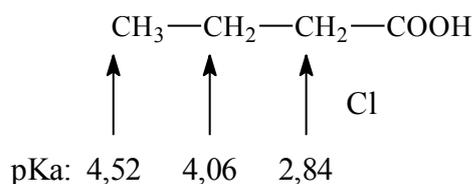
A hibridação sp² e sp no carbono aumenta a acidez devido à maior eletronegatividade de um carbono com maior caráter s.

Ácidos alifáticos com substituintes -I:

CH ₃ COOH	FCH ₂ COOH	ClCH ₂ COOH	BrCH ₂ COOH	ICH ₂ COOH
4,76	2,57	2,86	2,90	3,16
		Cl ₂ CHCOOH		
		1,25		
		Cl ₃ CHCOOH		
		0,65		

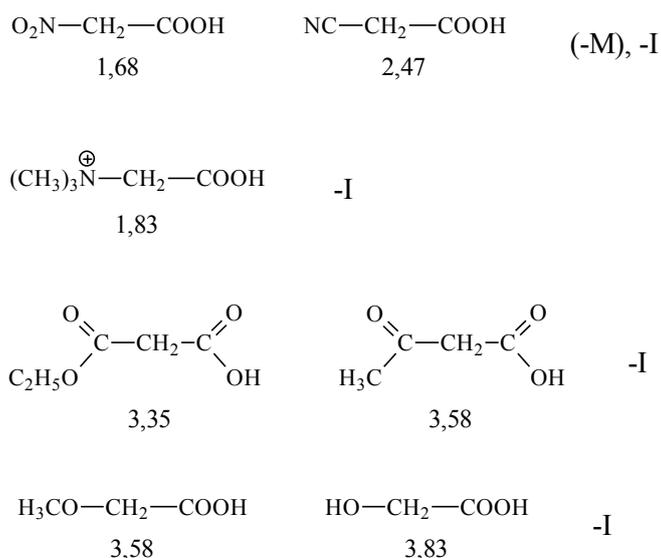
Em primeiro instante pode-se explicar com facilidade os valores acima pelo efeito indutivo atraente de elétrons (-I) dos halogênios. Porém, deve-se ter cuidado com a interpretação.

Efeito da distância:



O efeito do substituinte é mais eficiente quanto mais perto do centro reacional.

Outros exemplos:



Substituintes com efeito atraente de elétrons (-I) diminuem o pK_a de ácidos carboxílicos alifáticos devido a maior estabilidade das bases correspondentes. Observe que β -ceto-ácidos e mono ésteres de ácidos 1,3-dicarboxílicos são mais ácidos do que ácidos alifáticos comuns. Além disso, neste caso os grupos hidróxi e metoxi mostram somente o efeito -I, e aparentemente o efeito de ressonância (mesomérico) doador de elétrons (+M) não está agindo.

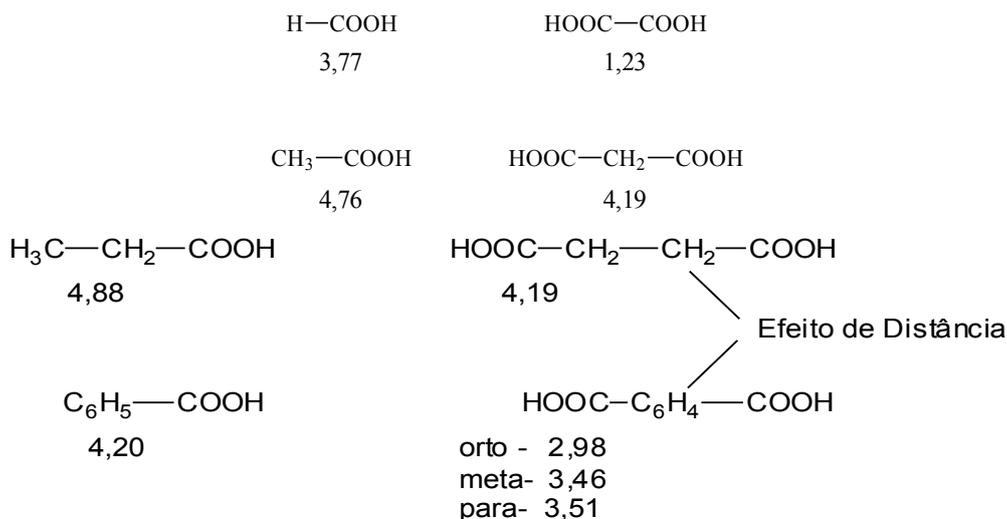
ÁCIDOS DICARBOXÍLICOS

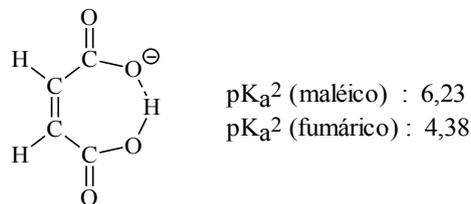
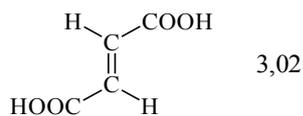
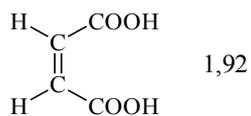
O primeiro pK_a de ácidos dicarboxílicos é geralmente mais baixo de que de ácidos mono-carboxílicos análogos. Este fato pode ser explicado:

(i) pelo efeito -I do substituinte carboxila;

(ii) pela formação de ponte de hidrogênio na base conjugada entre o carboxilato e a carboxila não substituída:

Exemplos:

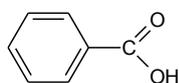




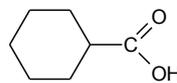
Discuta os exemplos dados acima.

ÁCIDOS CARBOXÍLICOS AROMÁTICOS

Os ácidos benzóicos são mais ácidos do que o ácido ciclo-hexanocarboxílico:



$pK_a = 4.20$

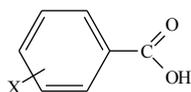


$pK_a = 4.87$

A maior acidez do ácido benzóico pode ser explicada pelo efeito -I de um C-sp² comparado com um C-sp³. Podemos atribuir também ao substituinte fenila um efeito -I. Observe que neste caso não existe ressonância entre o anel aromático e o carboxilato da base conjugada do ácido benzóico.

Ácidos benzóicos substituídos:

(i) Substituintes doadores de elétrons por efeito indutivo (+I):



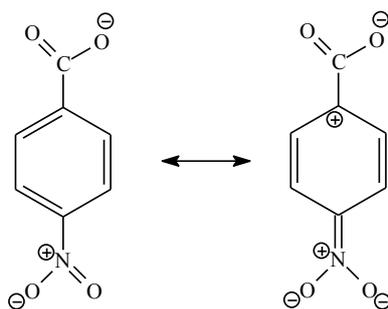
X	pK_a
H	4.20
m-CH ₃	4.24
p-CH ₃	4.34

Observa-se um aumento do pK_a com substituintes doadores de elétrons, porém o efeito é pequeno.

(ii) Substituintes atraentes de elétrons (-I/-M):

X	pK_a
o-NO ₂	2.17
m-NO ₂	3.45
p-NO ₂	3.43
3,5-(NO ₂) ₂	2.83

Comparando o derivado *orto* e *para*, pode-se verificar o efeito da distância sobre o efeito -I. O derivado *para* é um pouco mais ácido de que o *meta*, devido as estruturas de ressonância abaixo:



Porém é importante mencionar que não existe ressonância direta entre o anel aromático e o carboxilato.

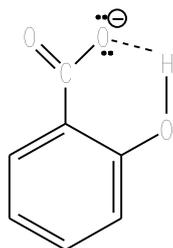
(iii) Substituintes -I e +M:

X	H	Cl	Br	OCH ₃	OH
o	4,20	2,94	2,85	4,09	2,98 (-I)*
m	4,20	3,84	3,81	4,09	4,08
p	4,20	3,99	4,00	4,47	4,58 (+M)



Neste caso, os dois efeitos (-I e +M) atuam contrariamente. Explique !!

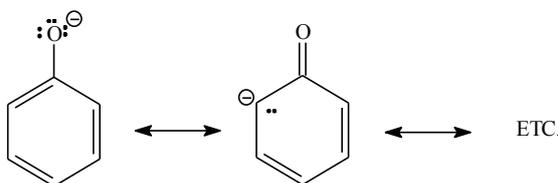
*Estrutura do ácido o-hidroxibenzoico desprotonado:



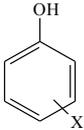
ácido 2,6-di-hidroxibenzoico: $pK_a = 1.30$; Explique !!

Fenóis

A maior acidez de fenóis ($pK_a \sim 10$) comparada com a de álcoois ($pK_a \sim 16$) é devido às estruturas de ressonância mostradas abaixo:



Nitrofenóis:

	pK_a
H	9,25
o-NO ₂	7,23
m-NO ₂	8,35
p-NO ₂	7,14
2,4-(NO ₂) ₂	4,01 ^a
2,4,6-(NO ₂) ₃	1,02 ^b

^a mais ácido do que o ácido acético!!!;

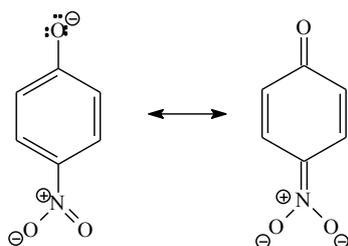
^b tão ácido quanto o ácido tricloroacético!!!)



Explique os valores de pK_a expostos acima.

Importante saber que neste caso, ao contrário dos ácidos benzóicos, existe uma ressonância direta do fenolato com o anel aromático (vide as estruturas de ressonância acima). Com isso, substituintes com efeitos -M podem entrar também em ressonância direta com o fenolato.

Estruturas de ressonância do p-nitrofenol:



Fenóis contendo substituintes dadores de elétrons (+I):

X	pK_a
H	9,95
o-CH ₃	10,28
m-CH ₃	10,19
p-CH ₃	10,08

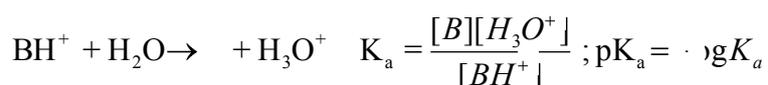
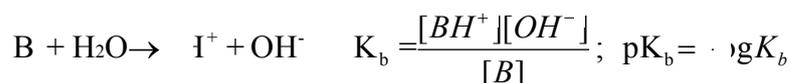
Também neste caso o efeito de substituintes +I sobre o pK_a é pequeno.

Bases Orgânicas



Definição: pK_b e pK_a de Bases

Análogo ao pK_a de ácidos pode-se definir a constante de associação de uma base com um próton, o pK_b . Porém a maioria dos livros apresenta os valores de dissociação dos ácidos correspondentes das bases, pK_a (pK_a de uma base significa pK_a do ácido correspondente da base, ou seja, pK_{BH^+}), ao invés dos valores de pK_b :



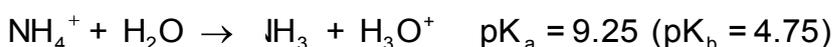
Relação entre pK_a e pK_b :

$$K_a \times K_b = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]} \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{1} = K_w$$

$$\text{com isso: } pK_a + pK_b = 14$$

Aminas: Bases Orgânicas

BASICIDADE DA AMÔNIA



$$\Delta G^\circ = 12.6 \text{ kcal/mol}, \quad \Delta H^\circ = 12.4 \text{ kcal/mol}, \quad T\Delta S^\circ = -0.2 \text{ kcal/mol} \quad (25^\circ\text{C})$$

Os dados acima mostram que este equilíbrio é determinado pela entalpia, ao contrário do que foi observado no caso dos ácidos carboxílicos, nos quais o termo entrópico é o mais importante.

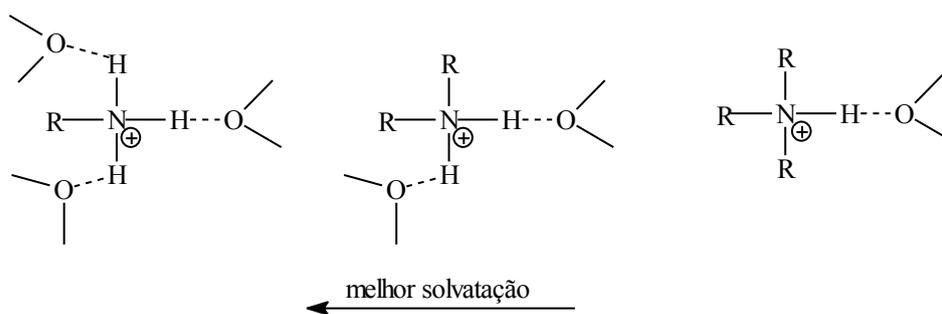
Explicação: Ambos os lados estão com carga positiva; portanto não há mudança na solvatação.

AMINAS ALIFÁTICAS

	pK_a		pK_a
NH ₃	9,25		
CH ₃ NH ₂	10,64	C ₂ H ₅ NH ₂	10,67
(CH ₃) ₂ NH	10,77	(C ₂ H ₅) ₂ NH	10,93
(CH ₃) ₃ N	9,80	(C ₂ H ₅) ₃ N	10,76

Aminas alifáticas são mais básicas de que amônia devido ao efeito doador de elétrons (+I) dos grupos alquila. A menor basicidade da trietilamina, comparada com as outras metilaminas, é devido à menor solvatação causada pelos substituintes alquila.

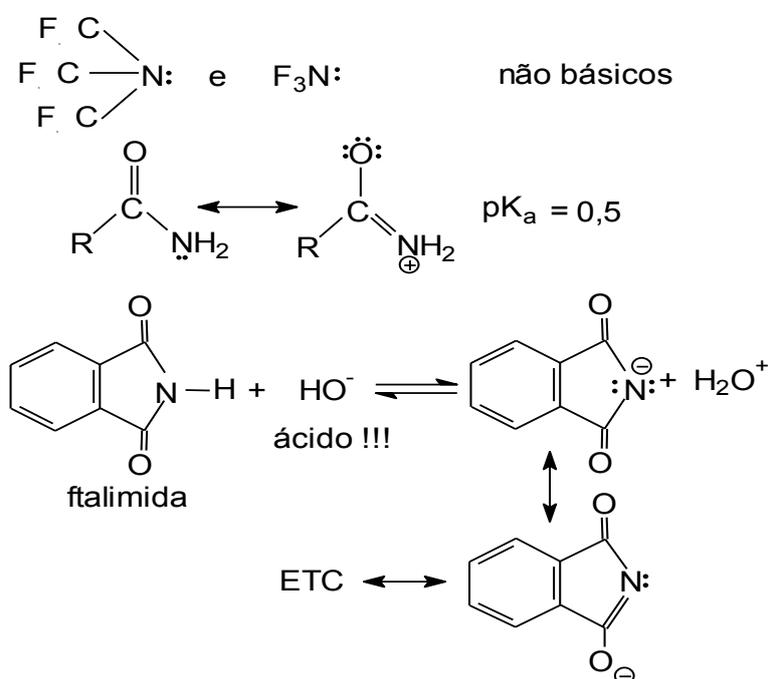
Quanto mais átomos estiverem ligados ao N, maior será a possibilidade de solvatação, via ligação de hidrogênio.



Em solventes apróticos e não polares, a basicidade é determinada somente pelos efeitos indutivos e aminas terciárias são mais bases fortes de que secundárias e primárias:

Basicidade: $\text{RNH}_2 < \text{R}_2\text{NH} < \text{R}_3\text{N}$

EFEITO DE SUBSTITUENTES



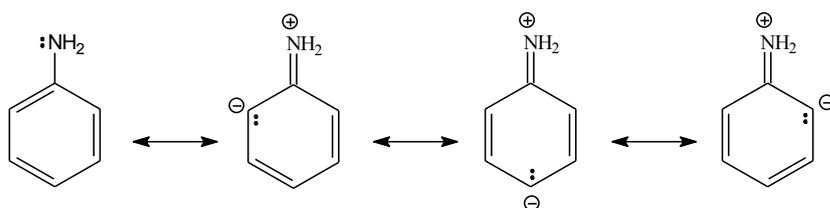
Conforme mostrado, a trifluoramina e tris(trifluorometil)amina não agem como base devido ao efeito -I dos átomos de flúor. Amidas também têm uma basicidade reduzida devido à estrutura de ressonância mostrada. A ftalimida representa um caso extremo de uma amina que até comporta-se como ácido.

AMINAS AROMÁTICAS

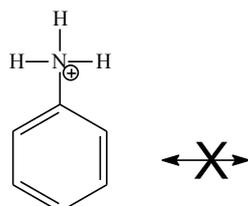
Aminas aromáticas são menos básicas do que os análogos alifáticos devido a deslocalização do par de elétrons pelo do anel aromático:

	pK_a
NH_3	9,25
ciclohexilamina	10,68
anilina	4,62

Deslocamento do par de elétrons na anilina :



na anilina protonada não há mais ressonância :



Efeito de substituintes:

Alguns exemplos:

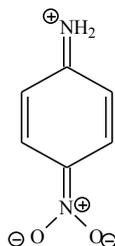
AMINA	pK _a	AMINA	pK _a
PhNH ₂	4.62	PhNH ₂	4.62
Ph ₂ NH	0.8	PhNHCH ₃	4.84
Ph ₃ N	não básico	PhN(CH ₃) ₂	5.15

Maior número de grupos aromáticos diminui a basicidade; restos alquílicos (metila) aumentam a basicidade.

AMINA	pK _a	AMINA	pK _a
o-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	- 0.28	o-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	4.38
m-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	2.45	m-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	4.67
p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	0.98	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	5.17

Nitroanilinas são menos básicas que anilina, sendo que o efeito do grupo nitro é maior nas posições *orto* e *para*; com as toluidinas (CH₃C₆H₄NH₂) não há uma regularidade do efeito de substituinte.

Estrutura principal da p-nitroanilina protonada :

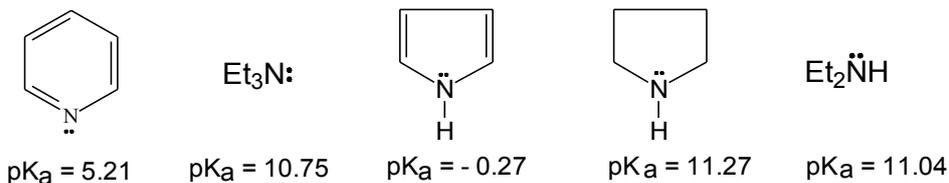


A estrutura de ressonância acima explica a basicidade reduzida da p-nitroanilina; esta estrutura mostra a maior estabilidade da base. No ácido conjugado não é possível escrever estrutura de ressonância (vide acima).

Por que a estrutura mostrada acima é a estrutura principal?



A basicidade das aminas, heterocíclicas, aromáticas com anéis de 6 e 5 membros, piridina e o pirrol, é indicada abaixo em comparação com a trietilamina, a pirrolidina e a dietilamina:



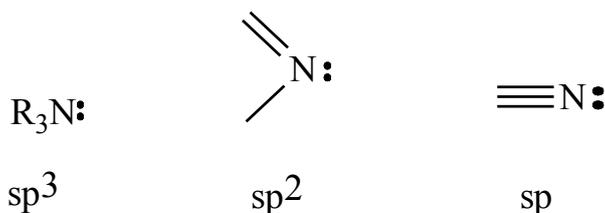
Ambos os compostos heterocíclicos são menos básicos do que as aminas alifáticas; sendo que o pirrol pode ser considerado não básico.

Explicação:

(i) pirrol: A baixa basicidade não pode ser causada pelo anel de 5, porque o composto análogo não aromático, a pirrolidina, possui um pK_a parecido com o da dietilamina. Porém, o par de elétrons do nitrogênio no pirrol é deslocalizado no anel aromático fazendo parte do sistema aromático (aromático: 6 elétrons π ; 4 elétrons das duas $\text{C}=\text{C}$ + 2 elétrons do par de elétrons do nitrogênio). Com isso, o par de elétrons não é disponível.

(ii) piridina: O par de elétrons não participa do sistema aromático (6 elétrons π das três $\text{C}=\text{C}$). A basicidade reduzida da piridina é devido à hibridização sp^2 do nitrogênio:

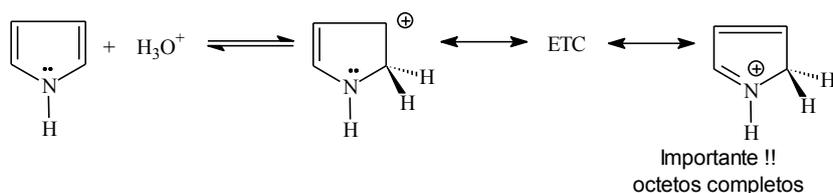
Hibridização do nitrogênio:



Exemplos: alquilamina ($\text{pK}_a = 10$); piridina ($\text{pK}_a = 5.21$); acetonitrila; ($\text{pK}_a = -4.3$)

A basicidade diminui com o aumento do caráter s, já que o par de elétrons em sp está mais atraído pelo núcleo e, portanto, está menos disponível.

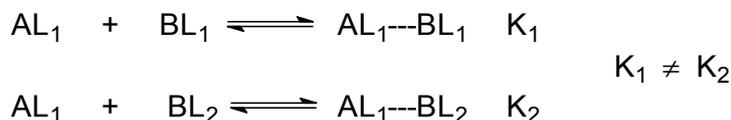
Acima explicamos a baixa basicidade do pirrol com o envolvimento do par de elétrons do nitrogênio no sistema aromático. Quando o pirrol é exposto à condições fortemente ácidas ocorre protonação, porém o próton é adicionado ao carbono 2:



Subseqüentemente ocorre a polimerização do pirrol. Formule esta reação.

A Força de Ácidos e Bases de Lewis:

A força de ácidos (e bases) de Lewis é mais dificilmente determinada quantitativamente que no caso de ácidos (e bases) de Brønsted, porque a "força" de um ácido (uma base) de Lewis depende da base (do ácido) particular usado como contraparte. Ou seja, a constante de equilíbrio da reação ácido/base de Lewis depende das propriedades do ácido e da base de Lewis utilizados ($AL = \text{ácido de Lewis}$; $BL = \text{base de Lewis}$):



Sendo assim, não é possível estabelecer uma escala do tipo da escala de pK_a para ácidos e bases de Lewis. De uma maneira qualitativa, a força de ácidos de Lewis segue a seguinte ordem:



Deve-se destacar que esta seqüência pode mudar dependendo da base de Lewis utilizada.

Conceito de Ácidos/ Bases Duros e Moles

Este conceito foi desenvolvido para poder comparar, de uma maneira qualitativa a força de ácidos e bases de Lewis. Especificamente, para poder prever a "força" de um certo ácido frente a uma certa base.

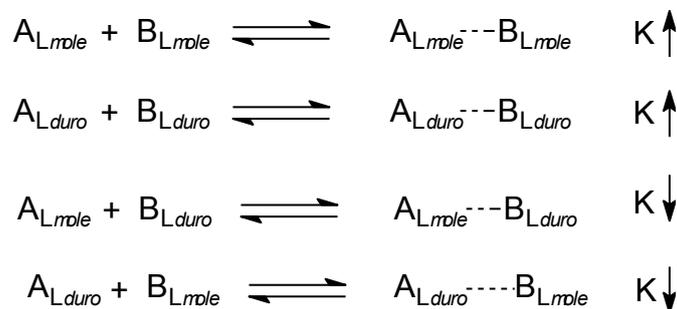
Para este fim, ácidos e bases de Lewis foram classificados como duros e moles, dependendo das características dos seus átomos centrais:

Classificação de Ácidos e Bases Duros e moles:

Base mole	EN (↓)	P (↑)	facilmente oxidável	PE não ligado
Base dura	EN (↑)	P (↓)	não oxidável	PE muito ligado
Ácido mole	EN (↓)	P (↑)	densidade de carga + (↓)	PE orbitais p ou d (átomo central grande)
Ácido duro	EN (↑)	P (↓)	densidade de carga + (↑)	não tem PE (átomo central pequeno)

EN: Eletronegatividade; **P:** Polarizabilidade; (↓): baixo; (↑): alto; **PE:** Par de Elétron

A utilidade desta classificação é baseada no princípio de que um ácido duro interage melhor com uma base dura, e um ácido mole interage melhor com uma base mole, ou seja, as interações entre um ácido de Lewis / base de Lewis duro/duro e mole/mole possuem constantes de equilíbrio altas:



Este princípio é chamado de "*Hard Soft Acid Base Principle - HSAB*", ou seja (em língua civilizada) o "Princípio de Ácidos e Bases Duros e Moles - ABDM".

A seguir a classificação de alguns ácidos e bases de Lewis:

Tabela 2. Ácidos e Bases Duros e Moles:

Bases Duras	Bases Moles	Bases Intermediárias
H ₂ O OH ⁻ F ⁻	R ₂ S RSH RS ⁻	ArNH ₂ C ₅ H ₅ N
AcO ⁻ SO ₄ ²⁻ Cl ⁻	I ⁻ R ₃ P (RO) ₃ P	N ₃ ⁻ Br ⁻
CO ₃ ²⁻ NO ₃ ⁻ ROH	CN ⁻ RCN CO	NO ₂ ⁻
RO ⁻ R ₂ O NH ₃	C ₂ H ₄ C ₆ H ₆	
RNH ₂	H ⁻ R ⁻	
Ácidos Duros	Ácidos Moles	Ácidos Intermediários
H ⁺ Li ⁺ Na ⁺	Cu ⁺ Ag ⁺ Pd ²⁺	Fe ³⁺ Co ²⁺ Cu ²⁺
K ⁺ Mg ²⁺ Ca ²⁺	Pt ²⁺ Hg ²⁺ BH ₃	Zn ²⁺ Sn ²⁺ Sb ³⁺
Al ³⁺ Cr ³⁺ Fe ³⁺	GaCl ₃ I ₂ Br ₂	BMe ₃ SO ₂ R ₃ C ⁺
BF ₃ B(OR) ₃ AlMe ₃	CH ₂ (carbenos)	NO ⁺ C ₆ H ₅ ⁺
AlCl ₃ AlH ₃ SO ₃		
RCO ⁺ CO ₂		
HX (moléculas com ponte de hidrogênio)		

Com respeito à tabela anterior chama-se a atenção para alguns pontos:

- ▶ *A "moleza" das bases diminui na seguinte ordem:*



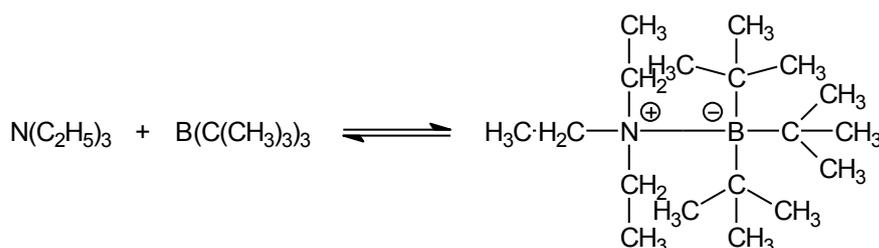
De acordo com o aumento de eletronegatividade e diminuição da polarizabilidade.

- ▶ *Alcenos e anéis aromáticos são bases moles* (formam complexos com Ag⁺, Pt²⁺ e Hg²⁺, mas não com Na⁺, Mg²⁺ e Al³⁺).
- ▶ *Carbânions e o hidreto são bases moles.*
- ▶ *Bases com oxigênio e nitrogênio como átomo central são duros; com fósforo, enxofre e carbono como átomo central são moles.*
- ▶ *Anilinas e piridinas são bases intermediárias.*
- ▶ *Cátions pequenos são ácidos duros; cátions grandes são ácidos moles.*
- ▶ *Chama-se atenção ao fato de que o próton é um ácido de Lewis duro.*
- ▶ *Carbenos são ácidos moles, e carbocátions são ácidos intermediários.*

Efeito Estérico sobre o Equilíbrio Ácido Base:

No caso da protonação de uma base de Brønsted, efeitos estéricos são de menor importância devido ao fato do próton ser muito pequeno. Por outro lado, usando-se um ácido de Lewis, o equilíbrio ácido base vai depender do tamanho do ácido e da base. A tabela abaixo mostra que a basicidade relativa de alquil aminas depende do tamanho do ácido usado.

Aumentando a força da base ↓	Ácido de referência			
	H ⁺ ou BH ₃	BMe ₃	B(CMe ₃) ₃	
	NH ₃	Et ₃ N	Me ₃ N	Et ₃ N
	Me ₃ N	NH ₃	Me ₂ NH	Et ₂ NH
	MeNH ₂	Et ₂ NH	NH ₃	EtNH ₂
	Me ₂ NH	EtNH ₂	MeNH ₂	NH ₃



Com o ácido maior, a basicidade é determinada somente pelo impedimento estérico, e não mais pelos fatores eletrônicos.

Catálise ácida e básica

Catálise

Sabemos que a catálise leva a uma aceleração da reação, sem mudar a constante de equilíbrio. De maneira geral, a catálise homogênea abaixa a energia de ativação da reação, mudando o mecanismo do processo. Este fato pode ser visualizado no diagrama de energia a seguir:

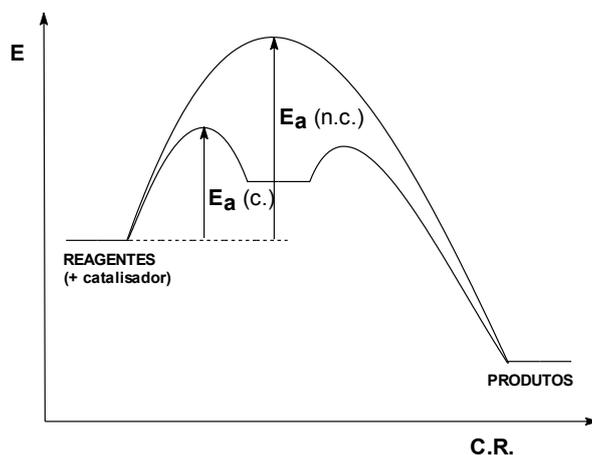
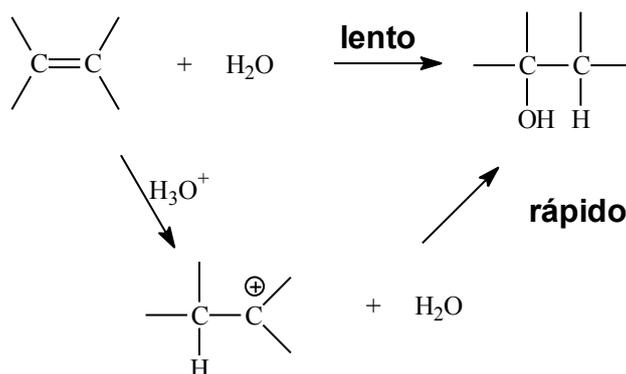


Diagrama de Energia para uma Reação não Catalisada e uma Reação Catalisada:

O "caminho da reação", ou seja, o mecanismo da reação muda na presença do catalisador. A energia de ativação da reação catalisada ($E_a(c.)$) é mais baixa do que a energia de ativação da reação não catalisada ($E_a(n.c.)$).

Exemplo: *Adição de água a alcenos.*



A adição de água a olefina é extremamente lenta na ausência de catálise ácida. Porém, com o catalisador H_3O^+ , a reação ocorre rapidamente. O mecanismo da reação envolve primeiramente a formação do alceno protonado, ao qual a água é adicionada numa reação rápida.



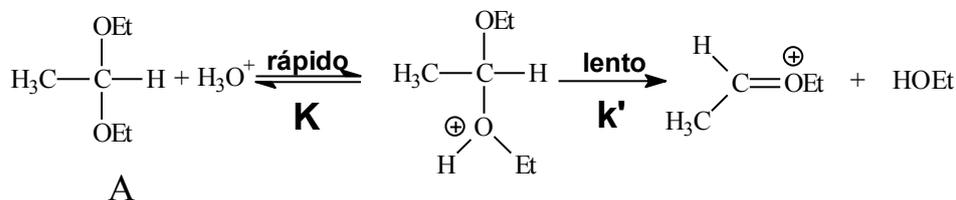
Procure outros exemplos de catálise.

A seguir vamos conhecer dois tipos distintos de catálise ácida e básica; a catálise específica e a catálise geral.

Catálise Ácida Específica (CAE)

A catálise ácida específica é o tipo de catálise ácida mais comum. A protonação ocorre neste caso num equilíbrio rápido. Em meio aquoso, a única espécie catalisadora é o íon H_3O^+ , o ácido mais forte e de maior concentração em meio aquoso. Por isso o nome "específico", pois somente H_3O^+ age como catalisador.

Exemplo: Hidrólise de Acetais.



Na reação acima, a transferência de próton ocorre num equilíbrio rápido, seguido pela saída do álcool num passo lento. A lei cinética desta reação é:

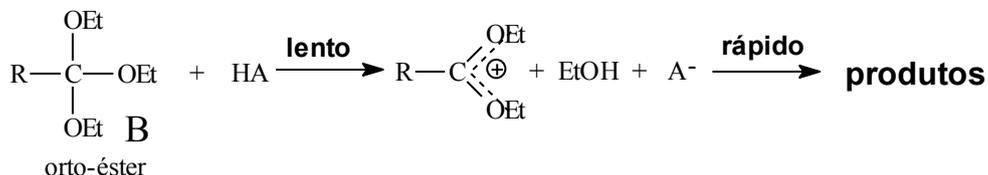
$$\begin{array}{ll}
 v = k [\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}] & v \sim \text{pH} \\
 v = K k' [\text{A}] & K \sim \text{pH} \quad k_{\text{obs}} = K k'
 \end{array}$$

Com isso, a velocidade da reação depende da concentração de prótons, ou seja, do pH, uma característica típica da catálise ácida específica.

Catálise Ácida Geral (CAG)

Na catálise ácida geral, ao contrário da específica, a protonação ocorre num passo lento, seguido por passos mais rápidos. Neste tipo de catálise todos os ácidos presentes no sistema agem como catalisador (por isso o nome "geral").

Exemplo: *Hidrólise de orto-ésteres*

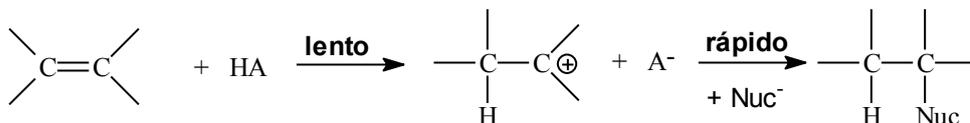


$$v = k_{\text{H}_3\text{O}^+} [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{B}] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] [\text{B}]$$

A lei de velocidade contém dois termos, a catálise por H_3O^+ e a catálise por HA, que pode ser qualquer ácido orgânico. Com um aumento do pH (diminuição da concentração de H_3O^+) e aumento da concentração de HA, o termo da catálise com HA vai ficar mais importante.

No mecanismo da reação acima ocorre a transferência de próton e a saída do grupo de partida (EtOH) num único passo. Com isso, a transferência de próton pode ser envolvida no passo lento, apesar de que se trata de uma transferência entre hetero-átomos.

Exemplo: Adição de H-Nuc a alcenos



Nesta reação, a transferência de próton ocorre no passo lento, seguido por uma rápida adição do nucleófilo (Nuc⁻). Observe que aqui a transferência de próton ocorre para um átomo de carbono.

Lei de velocidade: $v = k [\text{alceno}] [\text{HA}]$

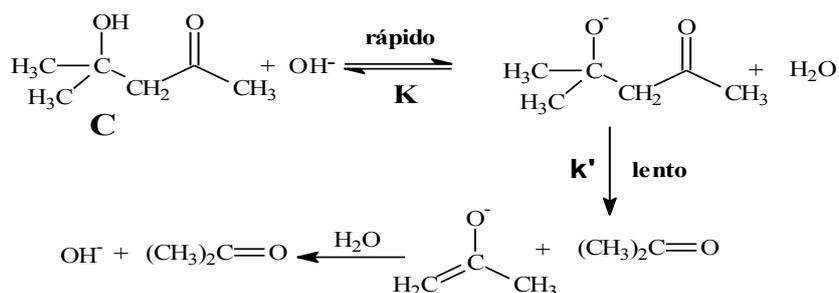
Verificar a ocorrência de catálise ácida geral:

- ▶ velocidade de reação depende da concentração de HA (com pH constante);
- ▶ velocidade de reação depende do pK_a de HA (se HA for um ácido mais forte, a transferência de próton, que ocorre no passo lento, deve ser mais rápida);
- ▶ observação de um efeito isotópico de solvente normal.

Catálise Básica Específica (CBE)

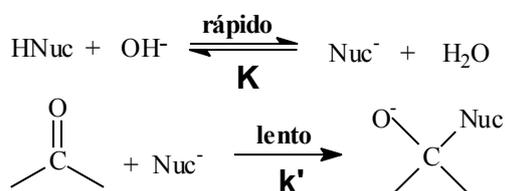
Em analogia com a catálise ácida específica, na catálise básica específica, a abstração de próton ocorre num equilíbrio rápido, seguido por uma reação mais lenta. A espécie catalisadora neste caso é o íon hidróxido (OH^-), a base mais forte e em maior concentração em meio aquoso.

Exemplo: *Reação retro-aldol*.



$$v = k[\text{OH}^-][\text{C}]; \quad v = Kk'[\text{C}]; \quad K \sim \text{pH} ([\text{OH}^-])$$

Exemplo: *Adição nucleofílica a compostos carbonílicos*.

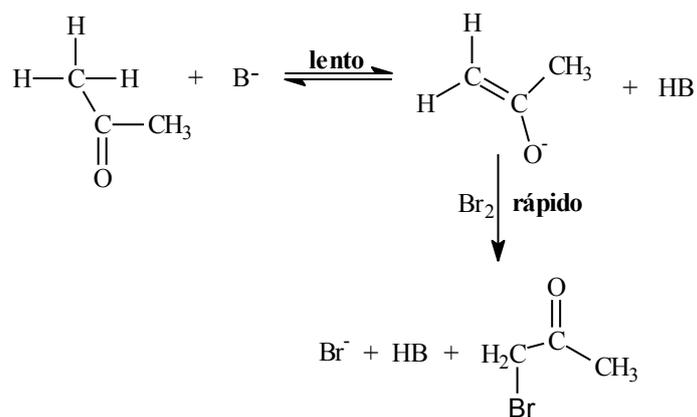


$$v = k' K [\text{cetona}]; \quad K \sim \text{pH}$$

Catálise Básica Geral (CBG)

Análogo à catálise ácida geral, na catálise básica geral, a abstração do próton ocorre no passo lento, e a velocidade da reação depende da concentração da base e do pK_a da base.

Exemplo: Bromação de acetona em tampão de acetato:



$$v = k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] [\text{cetona}] + k_{\text{Ac}^-} [\text{Ac}^-] [\text{cetona}]$$

Como no caso da catálise ácida geral, a lei cinética consiste de dois termos, um de catálise específica (catálise por OH^-), e um de catálise geral, o qual depende da concentração do acetato.

Descreva de que maneira pode-se verificar a ocorrência de uma catálise básica geral.

De que depende a velocidade de reação?