

IQUSP

QFL1221 – Estrutura e Propriedades de Compostos Orgânicos

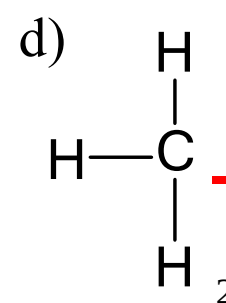
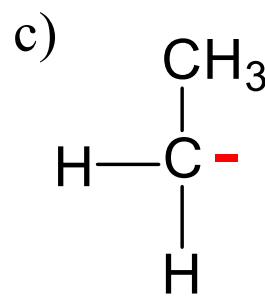
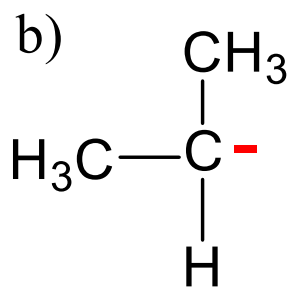
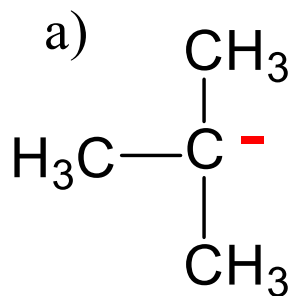
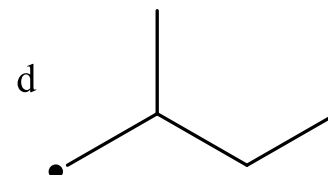
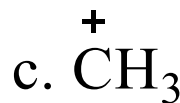
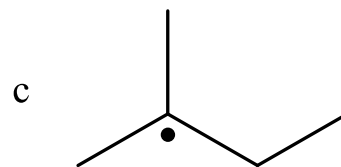
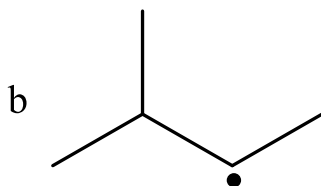
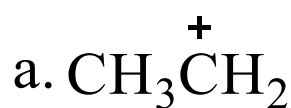
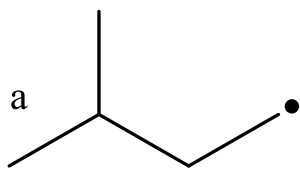
Acidez e basicidade de compostos orgânicos

Introdução

ESTABILIDADE DE INTERMEDIÁRIOS REATIVOS

Lista de Exercícios_3 intermediários reativos e EM

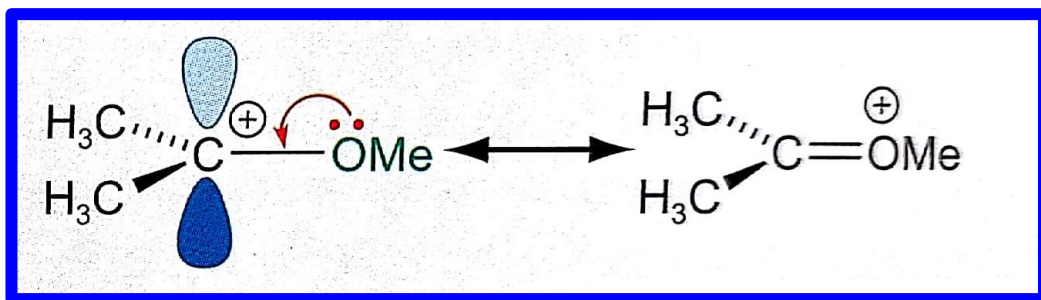
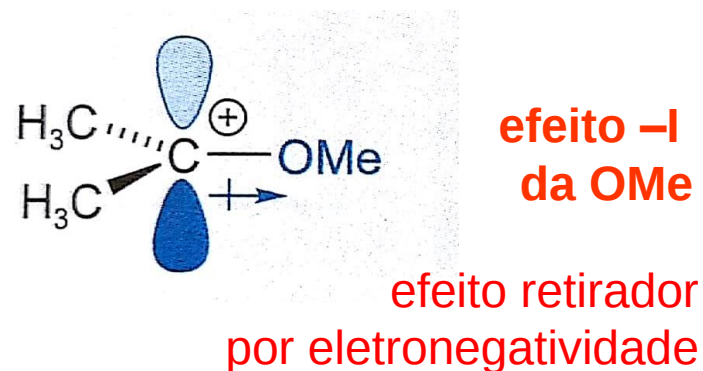
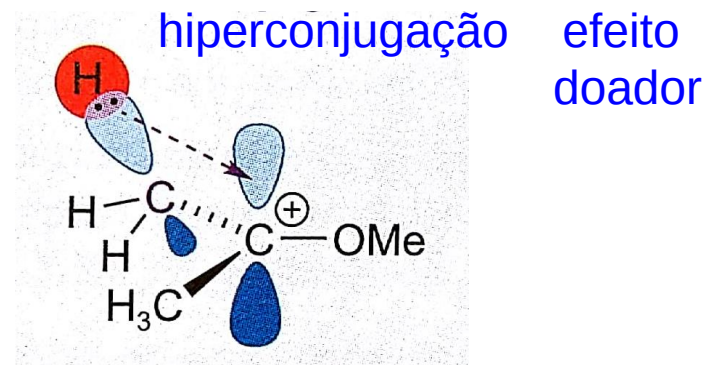
Coloque os compostos de cada série abaixo em ordem decrescente de estabilidade e justifique.



A hiperconjugação das metilas contribui para a estabilização do carbocátion.

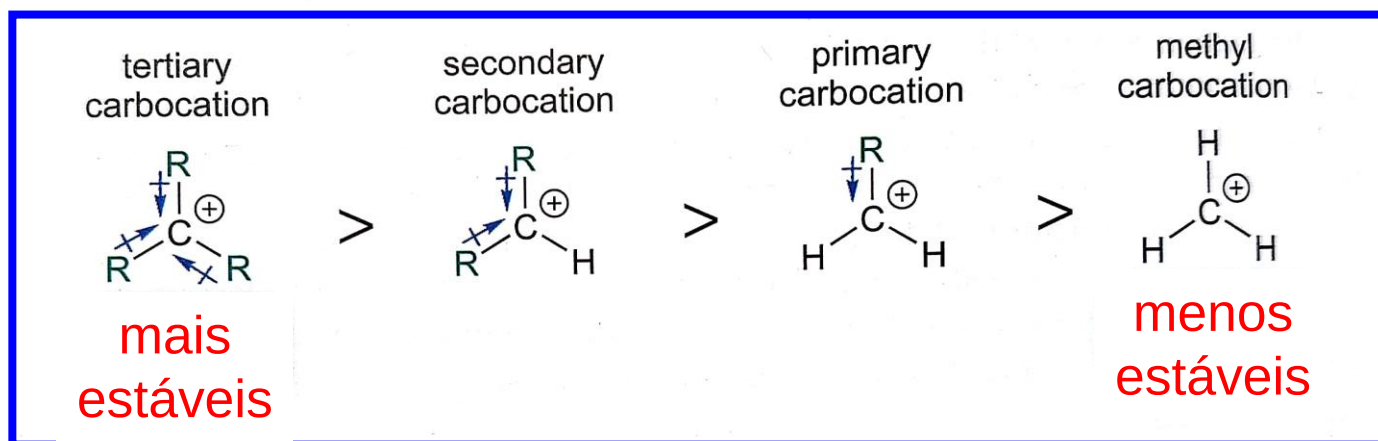
O efeito indutivo **-I** de **-OMe** (com retirada de elétrons) desestabiliza o carbocátion.

Mas o efeito **+M** (mesomérico ou de ressonância) do grupo **-OR** estabiliza o carbocátion.

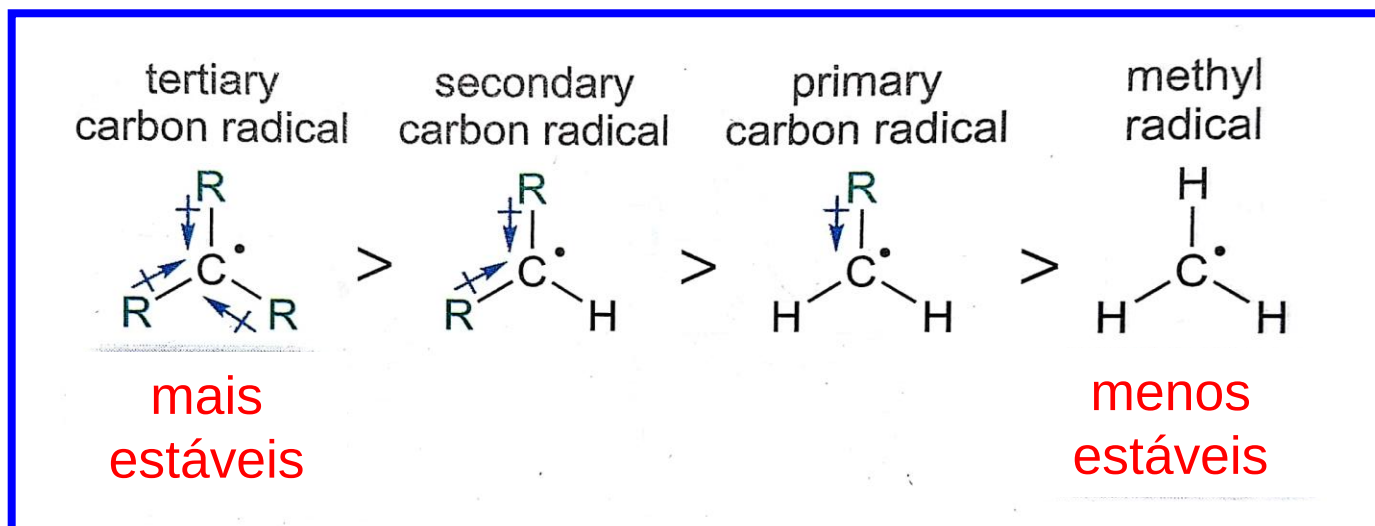


No geral,
o efeito **+M** é
mais importante
que **-I**.

A ordem de estabilidade de carbocátions* e de radicais é a paralela.

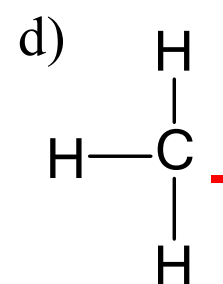
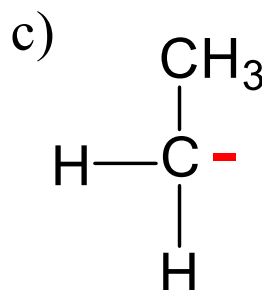
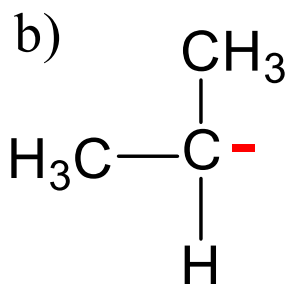
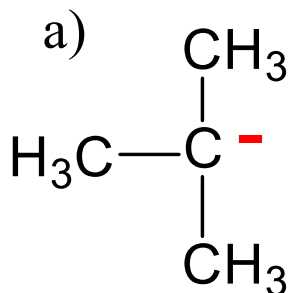


ordem
de
estabilidade



* carbocátions podem ser denominados também de íons carbênios (Clayden, p. 409).

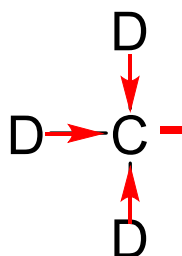
Qual a ordem de
estabilidade de carbânions?



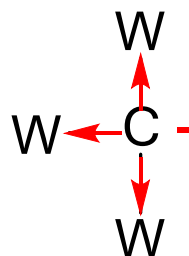
Carbânions:

São espécies reativas (**bases ou nucleófilos**)
que resultam de ruptura heterolítica de algum átomo
(geralmente próton - acidez).

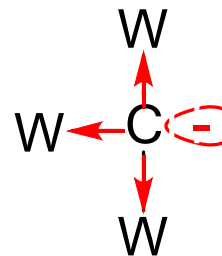
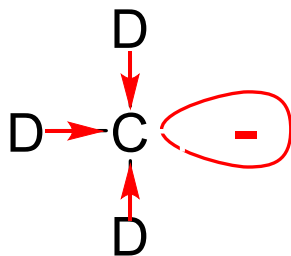
Quais são os fatores que contribuem para a estabilização (ou desestabilização) de carbânions?



D: doadores de
elétrons
(+I ou +M)



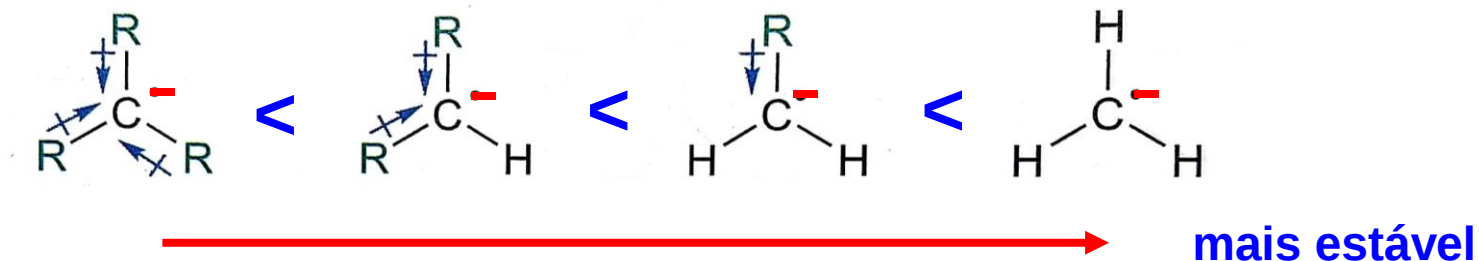
W: retiradores de
elétrons
(-I ou -M)
(withdrawing)



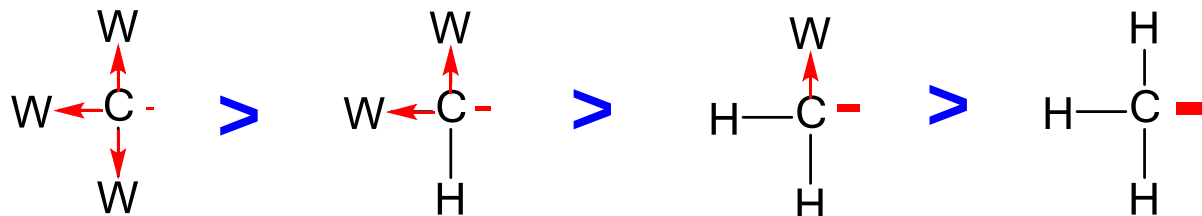
+I: efeito indutivo doador de elétrons; -I: efeito indutivo retirador de elétrons
+M: efeito doador mesomérico ou de ressonância (através de átomos que contenham elétrons não-ligantes); -M: efeito retirador (p. ex. C=O, NO₂, CN,⁶etc)

Ordem de estabilização de carbânions?

Se D = R (grupo alquílico) ou heteroátomo (+M)



Se W = átomo mais eletronegativo do que o carbono ou com efeito -M



mais estável

dispersão de carga

Definições de ácidos e bases

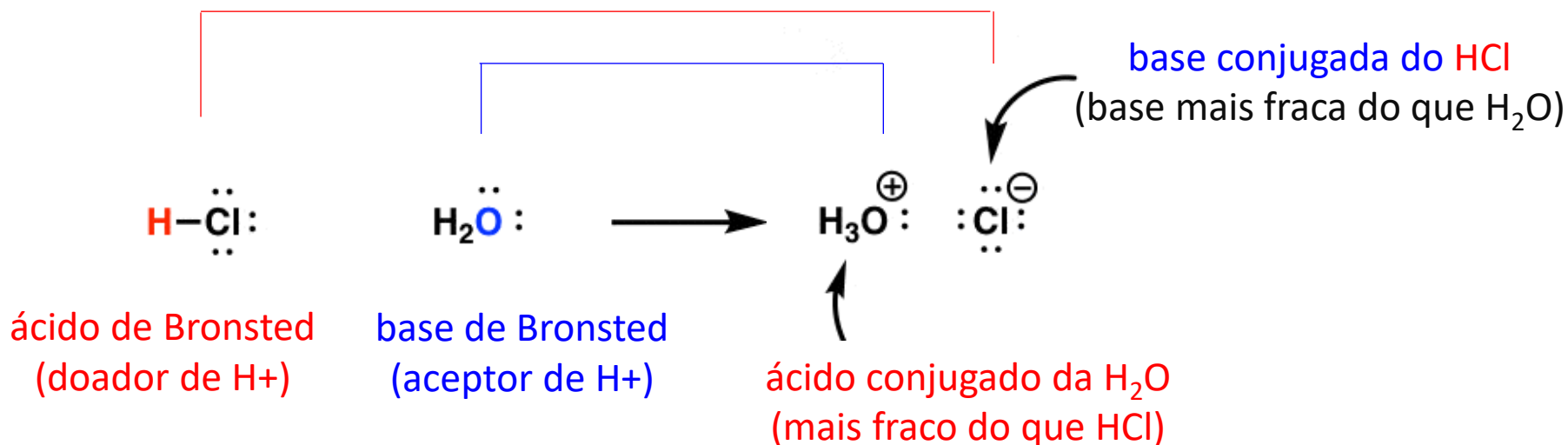
NH₃?



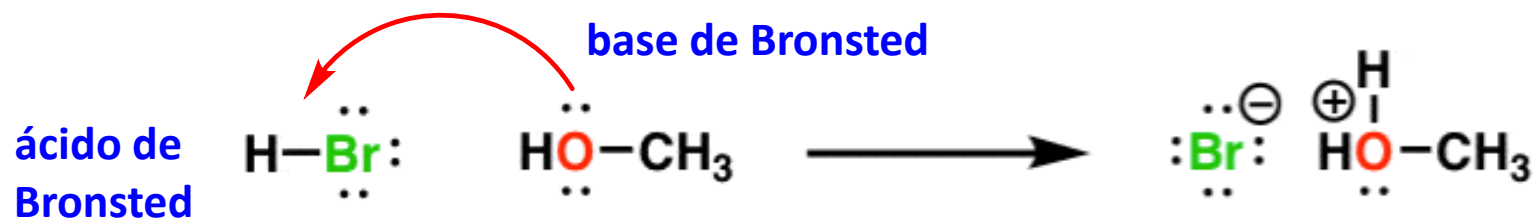
	Ácidos	Bases
Arrhenius (PN 1903)	Ioniza em <u>H</u> ₂ <u>O</u> fornecendo H⁺	Ioniza em <u>H</u> ₂ <u>O</u> fornecendo HO⁻
Bronsted- Lowry (1923)	Espécie doadora de próton	Espécie aceptora de próton
Lewis (1923)	Espécie aceptora de par de elétron	Espécie doadora de par de elétron

Definições de Bronsted para ácidos e bases

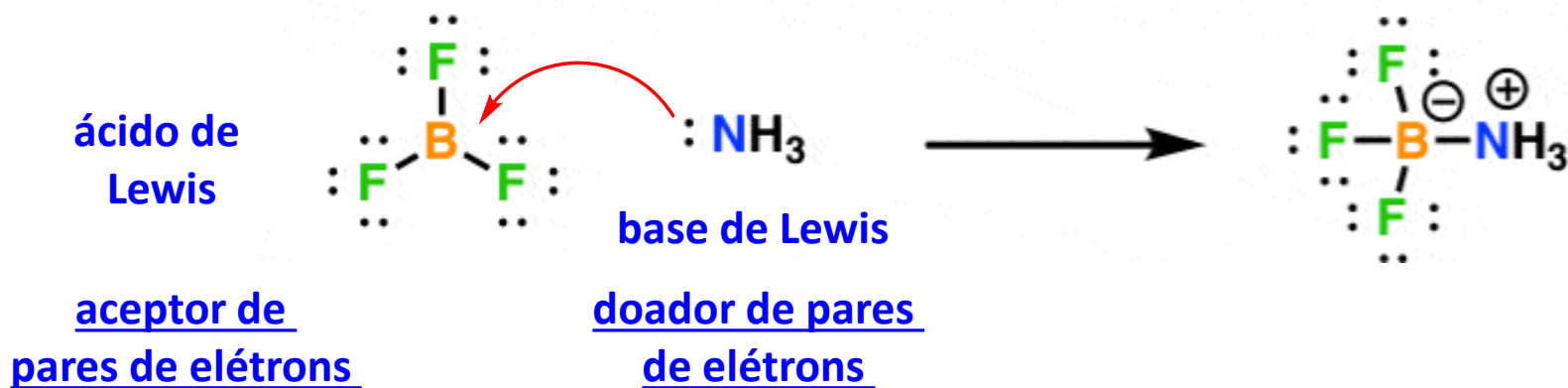
(Johanes Nicolaus Bronsted, 1879-1947, Dinamarca)



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



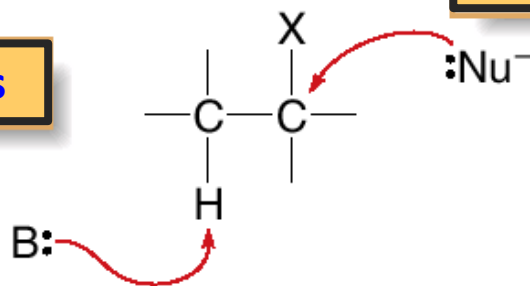
Definição de ácido e base de Lewis (Gilbert Lewis)



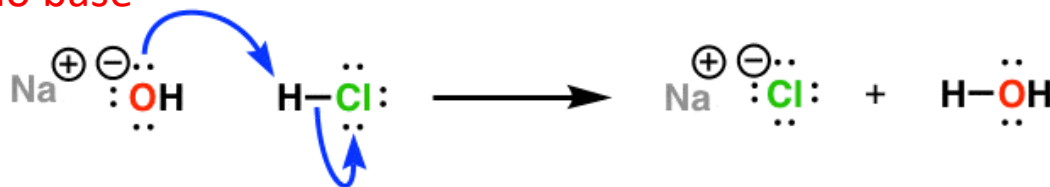
Bases e nucleófilos

Bases atacam protons

nucleófilos atacam carbonos

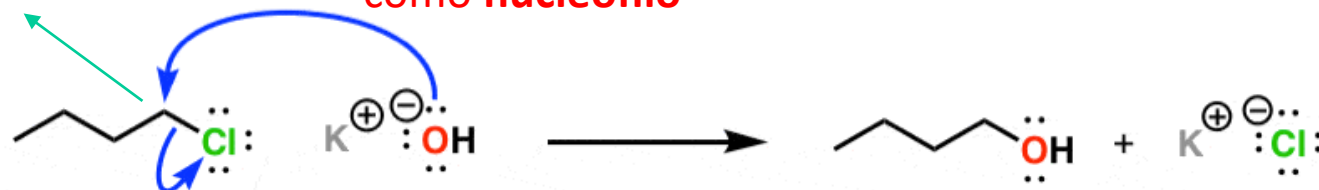


hidróxido
como base



carbono
eletrofílico

hidróxido
como nucleófilo



Nucleófilos em química orgânica

	nucleófilos negativamente carregados			nucleófilos neutros	
Oxygen	OH^-	OR^-	CH_3COO^-	H_2O	ROH
Nitrogen	N_3^-			NH_3	RNH_2
Carbon	CN^-	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$			
Halogen	Cl^-	Br^-	I^-		
Sulfur	HS^-	RS^-		H_2S	RSH

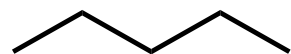
Outros nucleófilos de carbono:

Organometálicos (RLi),
regentes de Grignard (RMgX),
Wittig ($\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHRR}$)

ligações

carbono-carbono

Polaridade em grupos funcionais (depende das diferenças de eletronegatividade)



carbono neutro

**carbonos
eletrofílicos
(deficientes
de elétrons)**

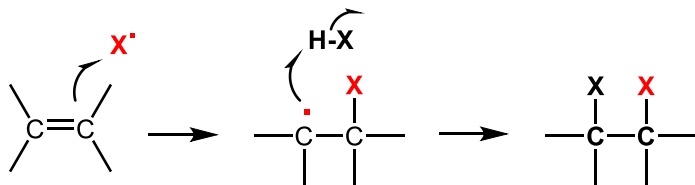
**carbonos
nucleofílicos
(ricos em
elétrons)**

Compound type	Functional group structure	Compound type	Functional group structure
Alkene		Carbonyl	
Symmetrical, nonpolar		Carboxylic acid	
Alcohol		Carboxylic acid chloride	
Alkyl halide		Thioester	
Amine		Aldehyde	
Ether		Ester	
Thiol		Ketone	
Nitrile			
Grignard reagent			
Alkyl lithium			

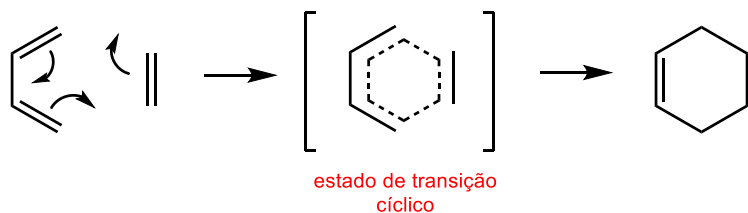
**carbonos
eletrofílicos
(deficientes
de elétrons)**

Reações orgânicas: quebra e formação de ligações

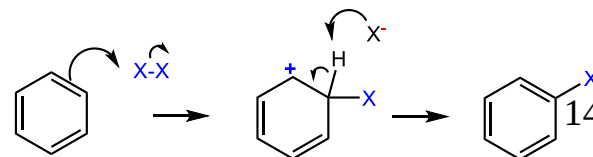
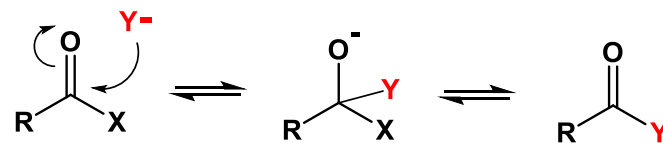
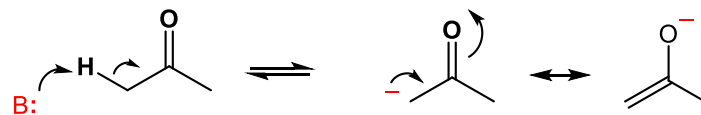
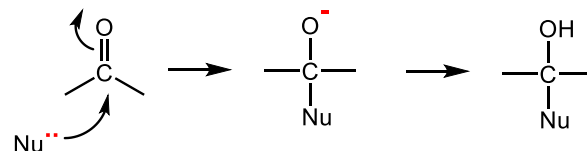
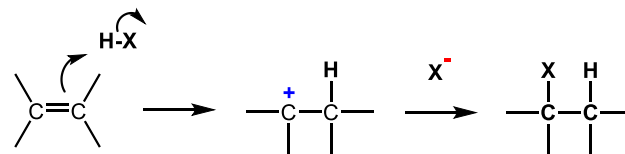
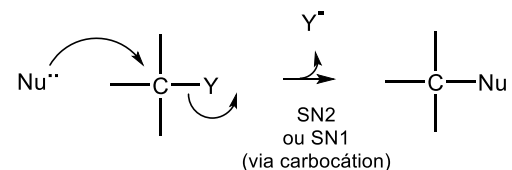
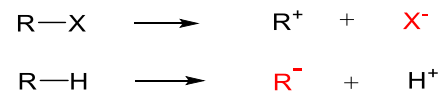
Reações radicalares: Homolítica (1 e)



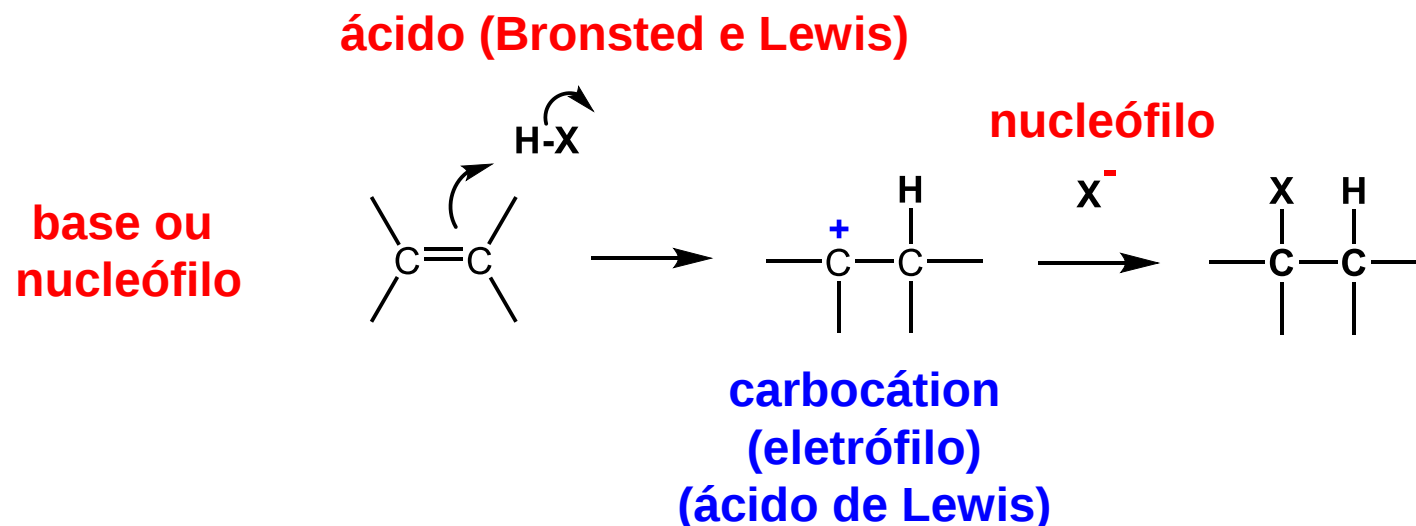
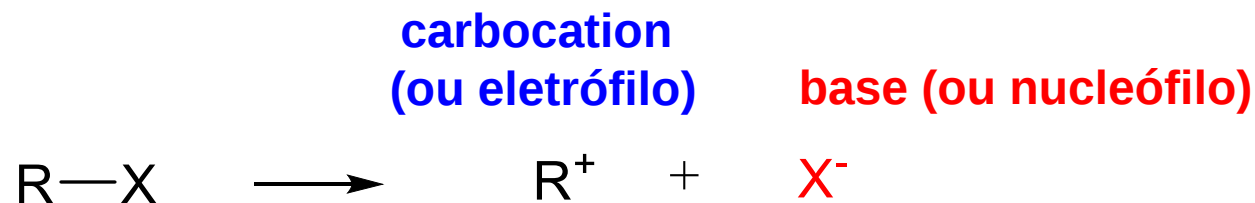
Reações pericíclicas: Concertada com estado de transição cíclico



Reações polares: Heterolítica (2 e)

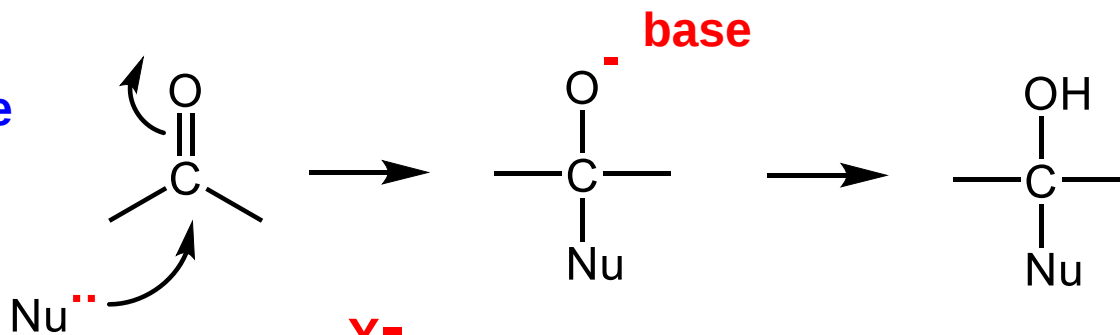


Reações polares: Heterolítica (2 e)

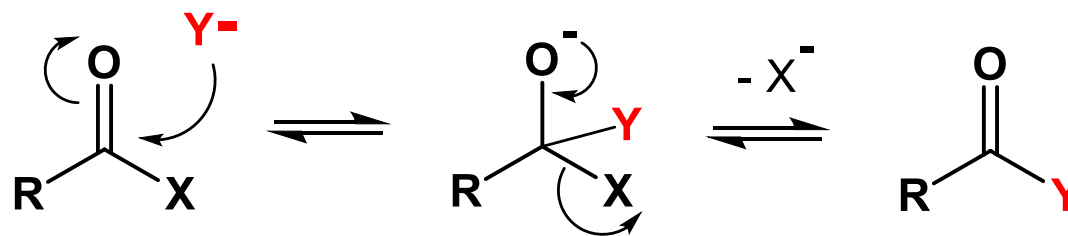


Reações polares: Heterolítica (2 e)

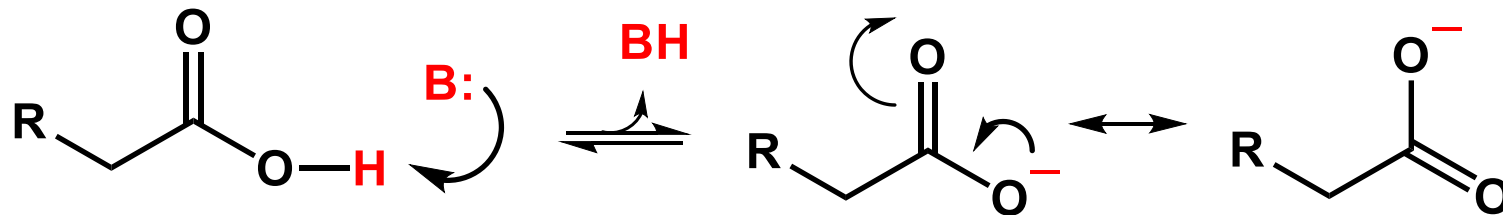
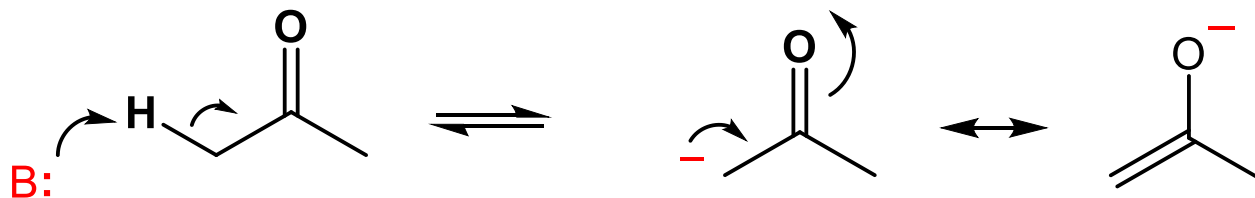
reações de
adição



reações de
substituição
acíclica

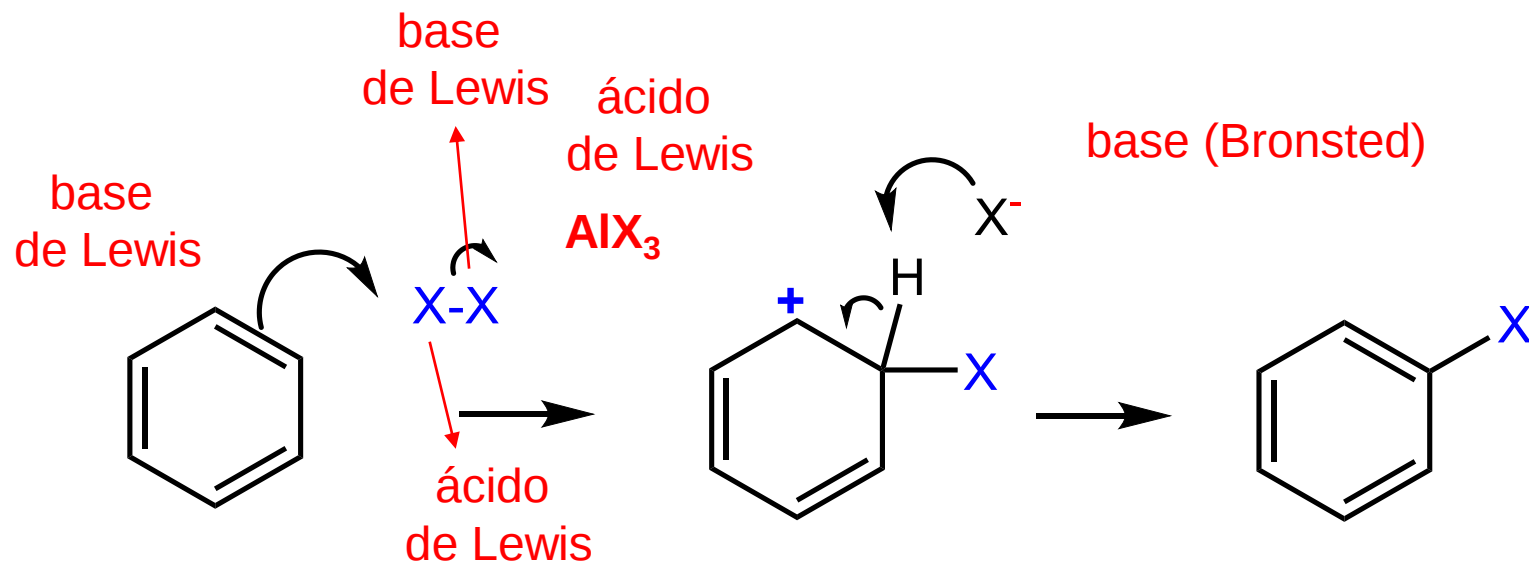
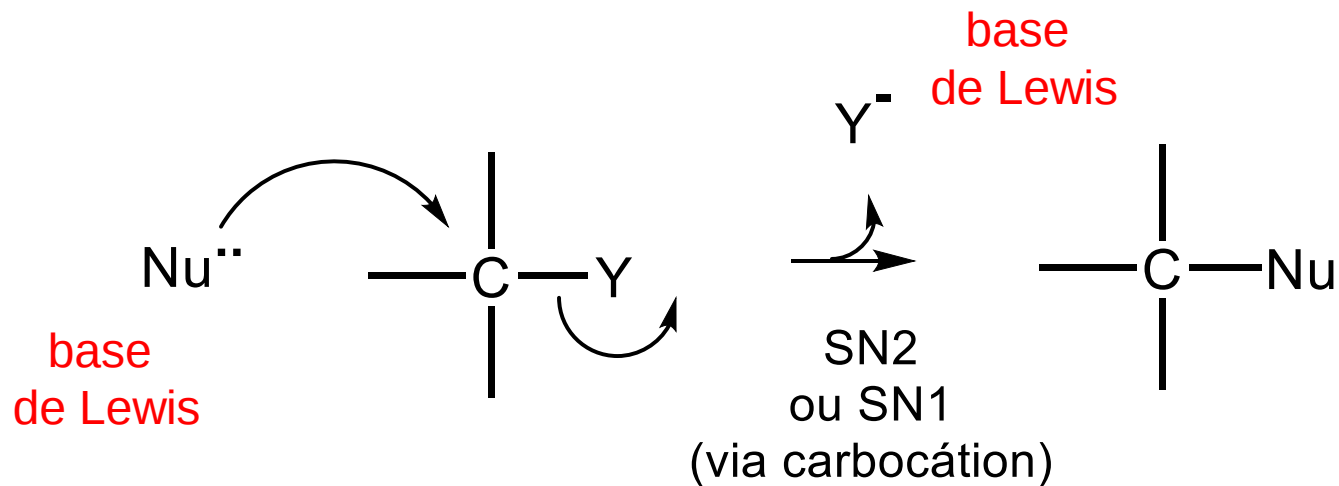


reação
ácido-base



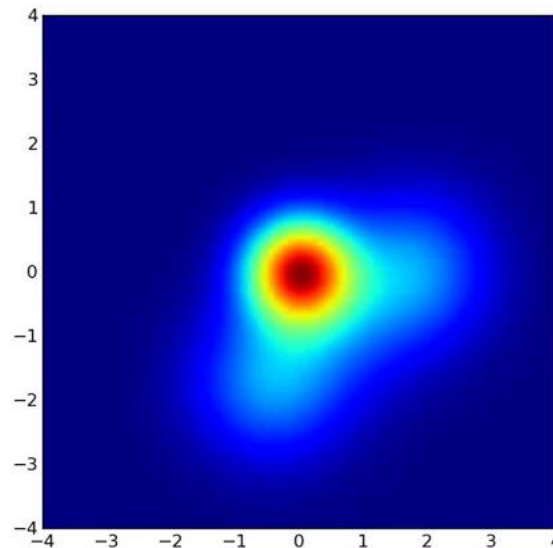
reação ácido-base

Reações polares: cliagens Heterolítica (2 e)



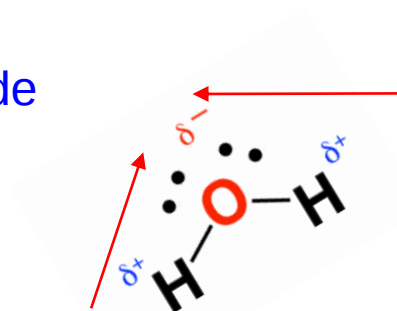
Polaridade em grupos funcionais (depende das diferenças de eletronegatividade)

Qual a distribuição de densidade de elétrons para a molécula de água?



<https://gfyca.com/terms>

eletronegatividade
do O: 3,4



eletronegatividade
do H: 2,2

3 modos de quebra da molécula de água

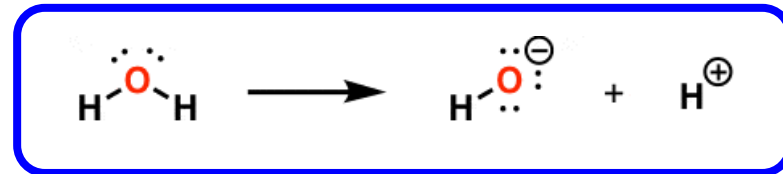
Cisão homolítica:



pouco favorecida por causa da polarização da ligação H-→O

ácido de Brønsted

Cisões heterolíticas:



mais provável



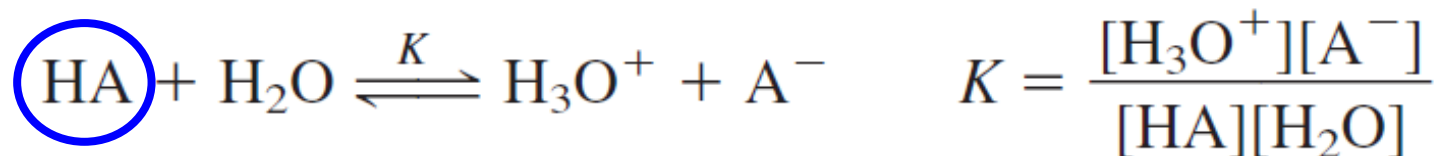
não ocorre quando o H está ligados a elementos
mais eletronegativos

(mas ocorre com elementos menos eletronegativos: HIDRETOS)

(NaH, LiH, CaH₂, NaBH₄, LiAlH₄ etc)

(H: 2,1; Li: 1,0; Na: 0,9; B: 2,0; Al: 1,5)

Dissociação de um ácido HA em água



termo constante
= 55 mol.L⁻¹

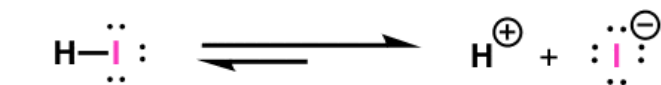
K_a : cte de dissociação do ácido HA

$$K_a = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ mol L}^{-1}$$

A água é o solvente usado para se determinar valores de pKa de ~0 to ~14.;
O DMSO pode ser usado para a faixa de pKa de ~0 a ~35) para substâncias não solúveis em água.

Constantes de dissociação de ácidos (K_a) (cte de acidez)

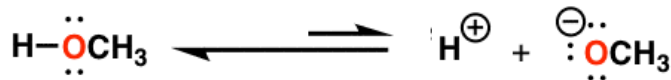
dado experimental



ácido forte

$$K_a = \frac{[\text{I}^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{H}-\text{I}]}$$

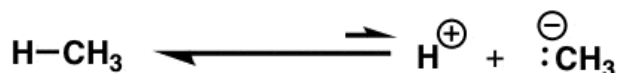
$$K_a = 1 \times 10^{10}$$



ácido fraco

$$K_a = \frac{[\text{OCH}_3^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{H}-\text{OCH}_3]}$$

$$K_a = 3,2 \times 10^{-16}$$



ácido extremamente
fraco

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3^{\ominus}][\text{H}^{\oplus}]}{[\text{H}-\text{CH}_3]}$$

$$K_a = \sim 1 \times 10^{-50}$$

Para se ter uma ideia dessa faixa de amplitude, confira: The Scale of the Universe 2

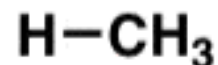
<https://www.youtube.com/watch?v=uaGEjrABGPA>

O logaritmo negativo de K_a , "pKa", é uma medida de acidez muito mais conveniente do que K_a



$$K_a = 1 \times 10^{10}$$

$$\log K_a = 10$$



$$K_a = 1 \times 10^{-50}$$

$$\log K_a = -50$$

$$\text{pKa} = -\log_{10} K_a$$

pKa do HI = -10
(ácido forte)

pKa do H-CH₃ = 50
(ácido extremamente fraco)

Acidez relativa de compostos (25°C)

Acid	K_a	pK_a
Hydrogen iodide, HI (strongest acid)	$\sim 1.0 \times 10^{10}$	-10.0
Hydrogen bromide, HBr	$\sim 1.0 \times 10^9$	-9.0
Hydrogen chloride, HCl	$\sim 1.0 \times 10^8$	-8.0
Sulfuric acid, H_2SO_4	$\sim 1.0 \times 10^3$	-3.0 ^a
Hydronium ion, H_3O^+	50	-1.7
Nitric acid, HNO_3	25	-1.4
Methanesulfonic acid, CH_3SO_3H	16	-1.2
Hydrogen fluoride, HF	6.3×10^{-4}	3.2
Acetic acid, CH_3COOH	2.0×10^{-5}	4.7
Hydrogen cyanide, HCN	6.3×10^{-10}	9.2
Ammonium ion, NH_4^+	5.7×10^{-10}	9.3
Methanethiol, CH_3SH	1.0×10^{-10}	10.0
Methanol, CH_3OH	3.2×10^{-16}	15.5
Water, H_2O	2.0×10^{-16}	15.7
Ammonia, NH_3	1.0×10^{-35}	35
Methane, CH_4 (weakest acid)	$\sim 1.0 \times 10^{-50}$	~ 50
Note: $K_a = [H_3O^+][A^-]/[HA]$ mol L ⁻¹ . ^a First dissociation equilibrium.		

-10,0

-3,0

4,7

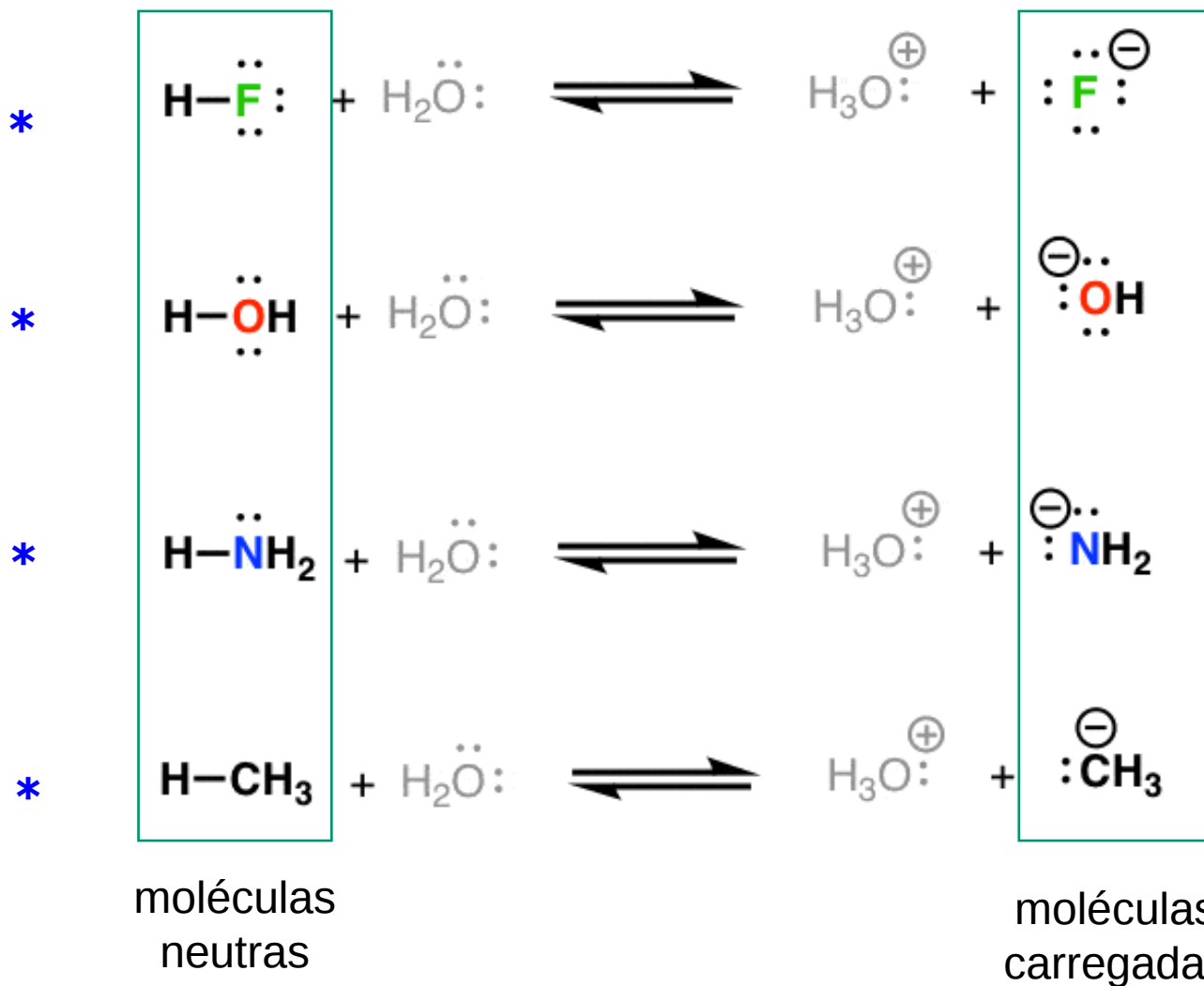
15,7

50

DMSO pode ser usado para a faixa de pK_a de ~ 0 a ~ 35) para substâncias não solúveis em água; água para pK_a de ~ 0 to ~ 14 .

Vollhardt & Schore, 2001, p. 60.

O que torna uma reação ácido-base favorável?



Fator crítico:
estabilidade
da base
conjugada

Literatura sugerida

- 1) Paula Bruice (3rd ed), Chapter 1, Organic acids and bases, p. 41-56; Chapter 6, Effect of delocalized electrons on pK_a, p. 285-289; Chapter 19, Carbonyl compounds III, acidity of α -hydrogens, p. 828.
- 2) Solomons e Fryhe, 8a edição, Capítulo 3, Uma Introdução as reações orgânicas: ácidos e bases, p. 89-115 (recomendo!); Cap. 19, Síntese e reações de compostos β -dicarbonílicos, p. 159-161.
- 3) Vollhard e Schore, 6^a edição, Capítulo 2, ácidos e bases (p. 56-66);
- 4) McMurry, 5^a ed. Chapter 2, Acid and base strength, p. 52-61; Chapter 15, Aromatic ions, p 567-575 (questão 6 e 9)
- 5) Clayden, Greeves, Warren and Wothers, 2001, Chapter 8, Acidity, basicity, and pK_a (p. 181-206).