Instituto de Química – USP

QFL 0450

Química Geral e Orgânica para Biomedicina

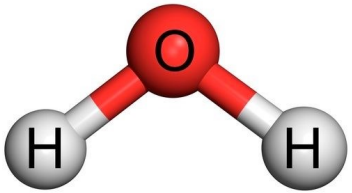
Ácidos e bases – Aula 3

$$AH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons H_3O^+\,(aq) + A^-(aq)$$

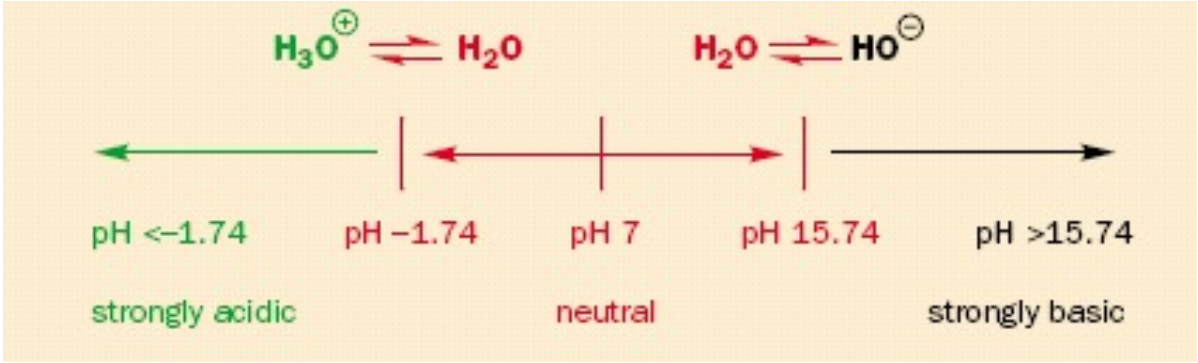
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

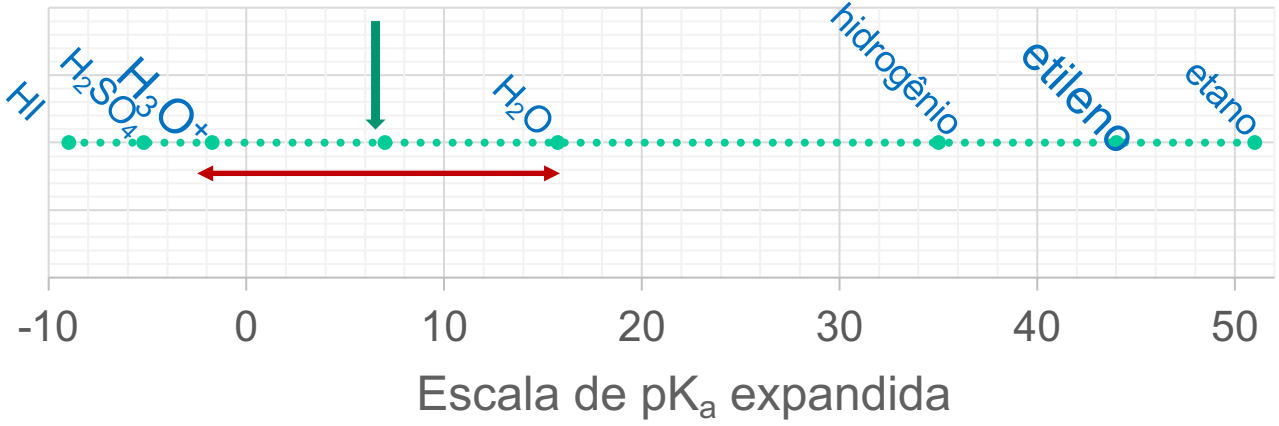
Ou

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$



pKa de compostos orgânicos e a escala de pH





- Quanto mais fraca é a base, mais forte é seu ácido conjugado

- Bases estáveis são bases fracas

- Quanto mais estável é a base, mais forte é seu ácido conjugado

Estrutura Molecular e Acidez

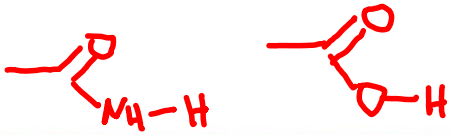
Princípio Geral:

Quanto mais estável for a base conjugada, mais forte é o ácido.

Relação entre a acidez de compostos orgânicos e sua estrutura molecular:

a) eletronegatividade
b) hibridização
c) força da ligação
d) ressonância
e) efeito indutivo

Efeito da Eletronegatividade



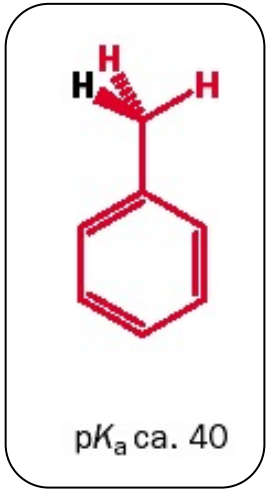
	$H_3C—H$	$H_2N—H$	HO—H	F—H
pK_a	51	**33**	15.7	3.5
Electronegativity of A in A—H	2.5	3.0	3.5	4.0

Increasing acid strength

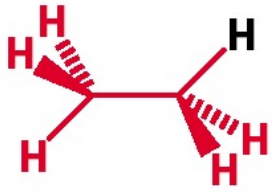
Estabilidade de A^-:

maior a eletronegatividade de A, maior a estabilidade do ânion A^- e mais forte o ácido HA.

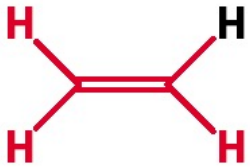
Efeito da Hibridização na Acidez Relativa de Hidrocarbonetos



pK_a ca. 40

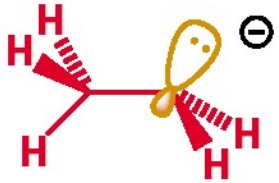


pK_a ca. 50

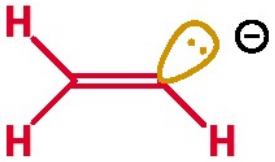


pK_a ca. 44

pK_a ca. 26



25%



33%

50%

Quanto maior a % de caráter s do C,
mais estável o ânion e mais ácida a ligação C-H

Efeito do Tamanho do Átomo e Força da Ligação

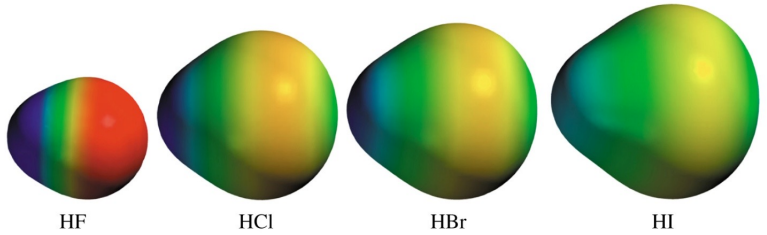
Halogênios

	H—F	H—Cl	H—Br	H—I
pK_a	3.5	−7	−8	−9
Bond Dissociation Energy [kcal/mol (kJ/mol)]	136 (569)	103 (431)	88 (368)	71 (297)

Increasing acid strength

Eletronegatividade de A em A-H

4,0 3,2 3,0 2,7

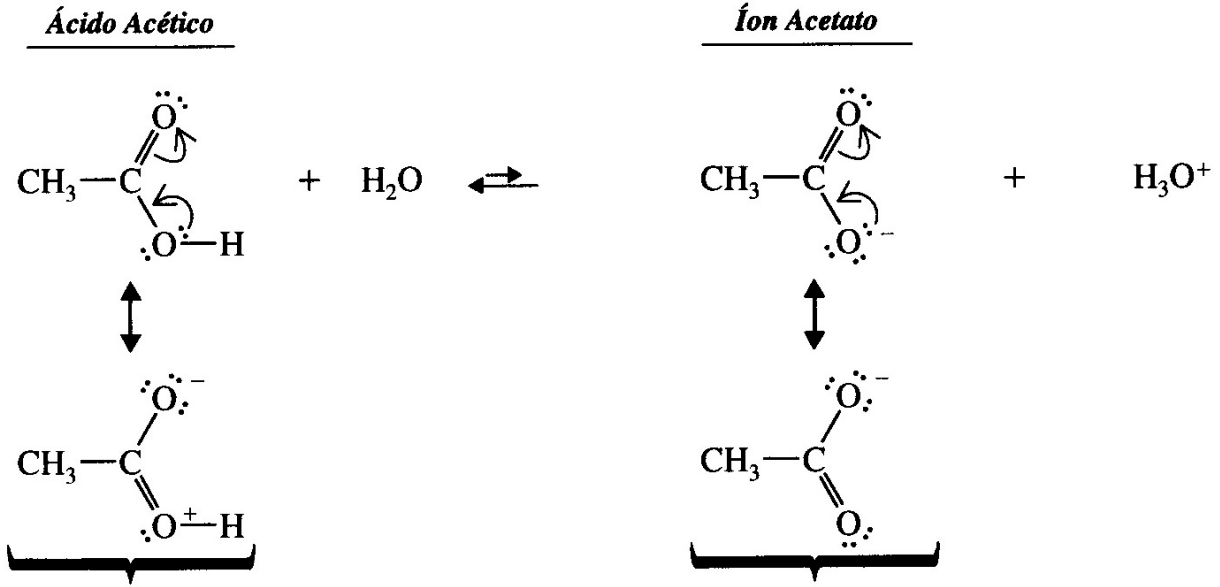


Calcogênios

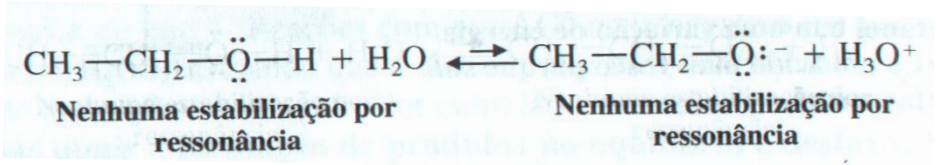
	E	pK_a
H_2O	3,44	15,74
H_2S	2,58	7,0
H_2Se	2,55	3,9
H_2Te	2,10	2,6

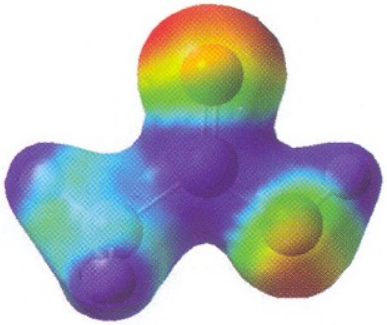
Efeito de Ressonância

Compare ácido acético (pKa = 4,8) com o etanol (pKa = 15,9).

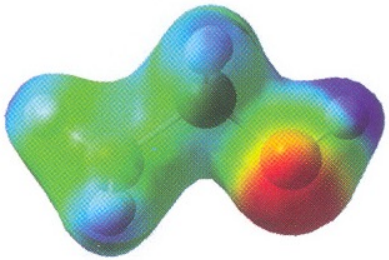


Álcool:

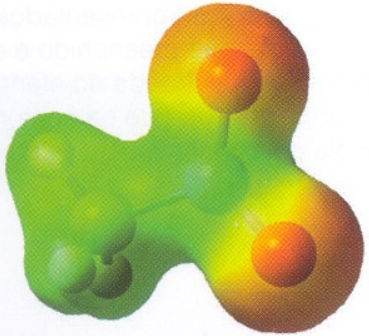




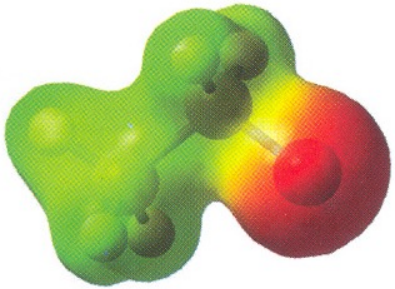
Ácido acético



Etanol

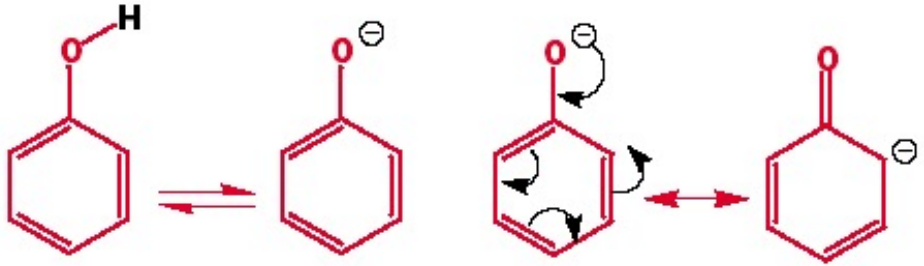


Ânion acetato

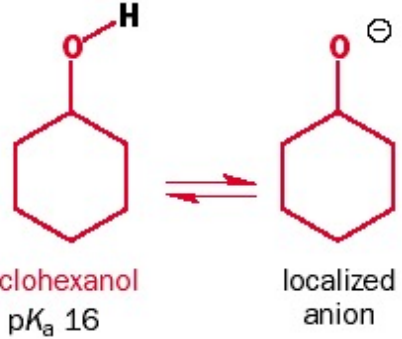


Ânion etóxido

Comparação entre Fenol e Cicloexanol

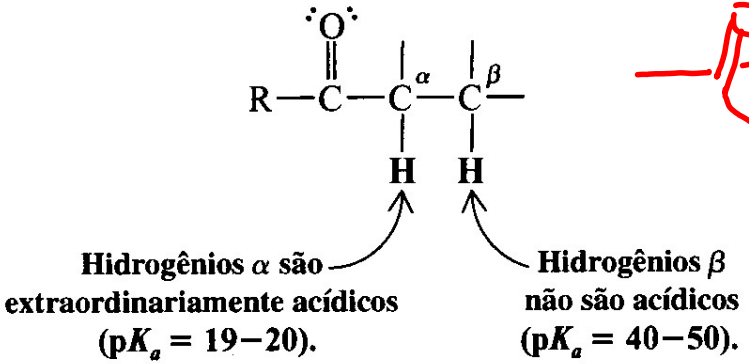


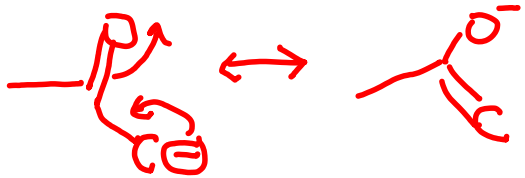
Cicloexanol:



Hidrogênios α-Carbonílicos

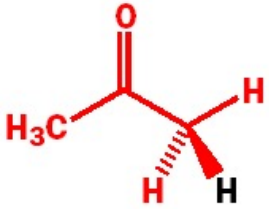
Uma característica dos compostos carbonílicos é a acidez dos hidrogênios em α.



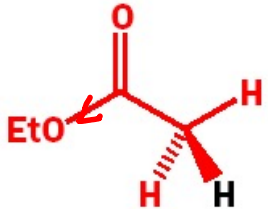


O pK_a da 2,4-pentanodiona deve ser maior ou menor do que o da acetona?

Comparação entre Acetona e Acetato de Etila



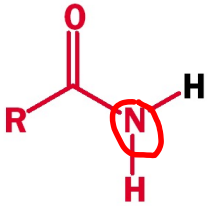
acetone
(propanone)
pK_a 20



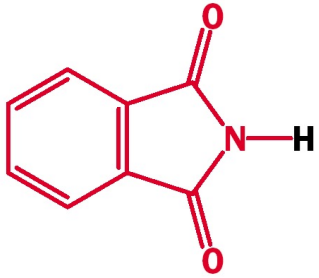
ethyl acetate
(ethyl ethanoate)
pK_a 25

Amidas e de Imidas

ammonia
pK_a ca. 33

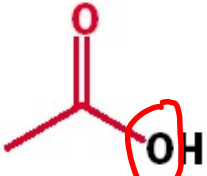


amide
pK_a ca. 17

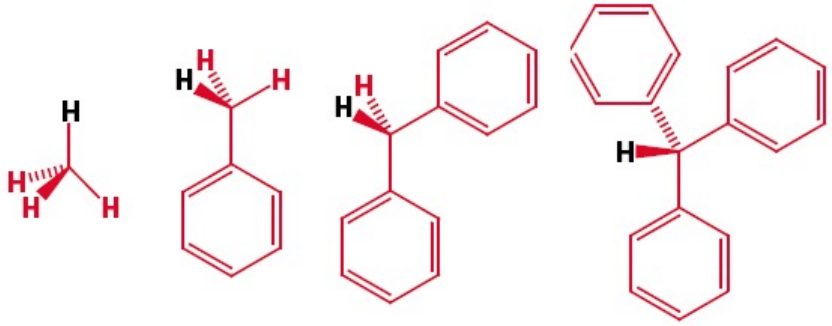


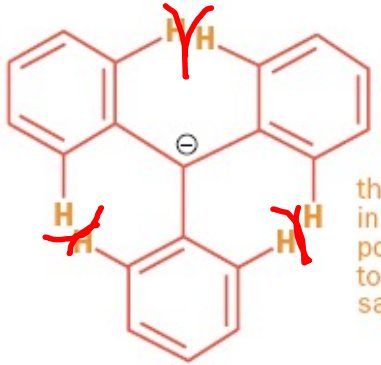
phthalimide
pK_a 8.3

H_2O

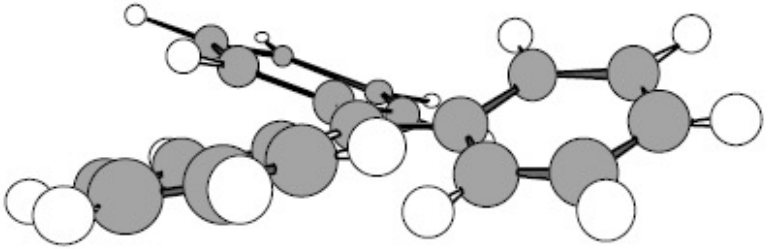


pK_a 4.76





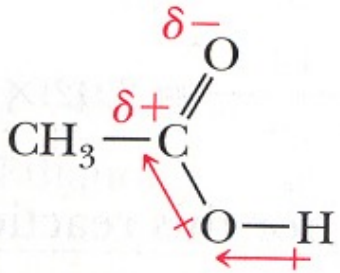
the hydrogens in the *ortho* positions try to occupy the same space



each phenyl ring is staggered relative to the next

Efeito Indutivo: Diminuição da Densidade Eletrônica da Ligação HA

O **efeito indutivo** é a polarização da densidade eletrônica transmitida através de ligações covalentes por um átomo de maior eletronegatividade próximo. Exemplo:



Em resumo, um ácido carboxílico é mais ácido do que um álcool por dois motivos:

i) O **efeito indutivo** retirador de elétrons do grupo carbonílico.

ii) O **efeito de ressonância** estabiliza o ânion carboxilato pela deslocalização da sua carga negativa.

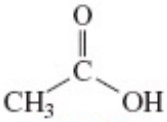
Efeito Indutivo

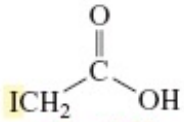
CH_3CO_2H vs CF_3CO_2H

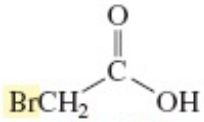
$pK_a = 4,5$ $pK_a = 0,5$

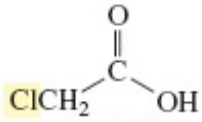
isopropanol vs HFIP

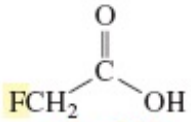
$pK_a = 16$ $pK_a = 4$



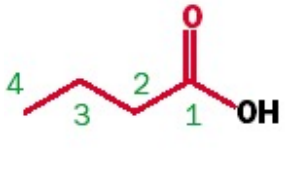




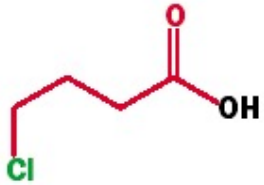




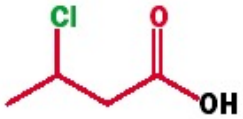
O efeito indutivo é diretamente proporcional a distância:



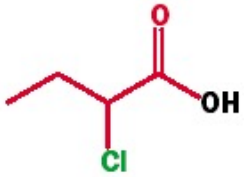
pK_a 4.8



pK_a 4.5



pK_a 4.1

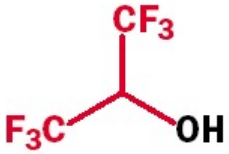


pK_a 2.8

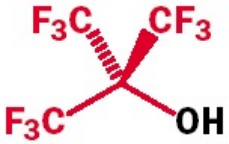
O efeito indutivo é aditivo, isto é, aumenta com o aumento de átomos retiradores de elétrons:

pK_a 15.5

pK_a 12.4



pK_a 9.3



pK_a 5.4

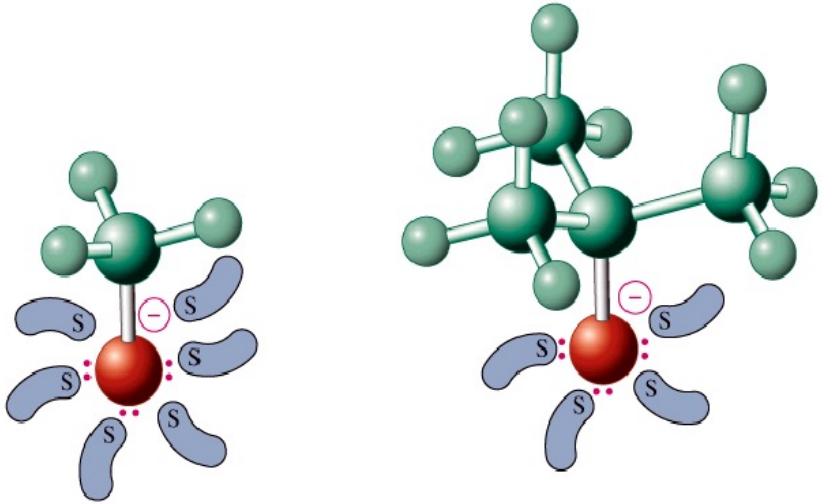
O oxigênio pode acomodar a carga negativa, tornando o álcool ácido.

A base conjugada de um álcool é um íon alcóxido.

Relative pK_a Values of Alcohols (in Solution)

CH_3OH < primary < secondary < tertiary

Strongest acid **Weakest acid**

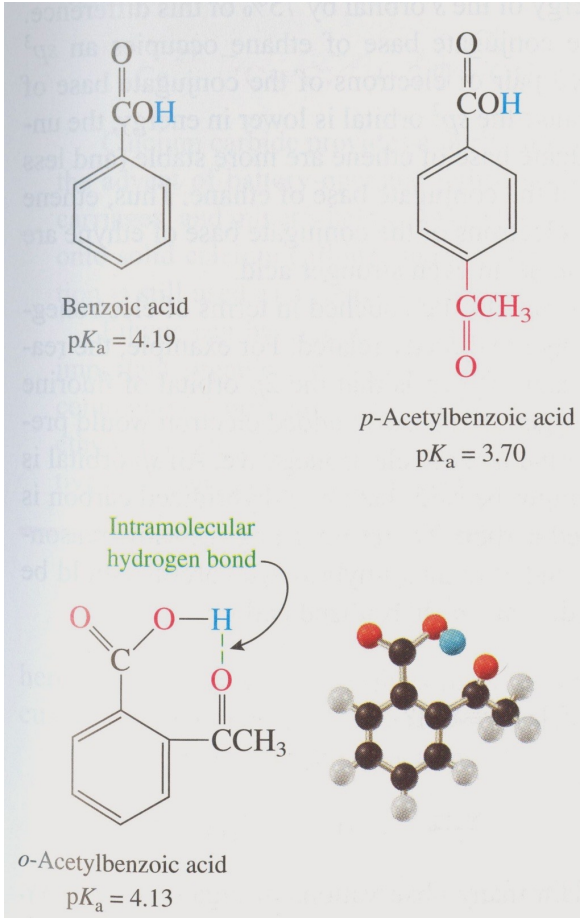


Acidez semelhante à da água.

Exemplos:

	pKa
CH_3OH	15,5
H_2O	15,74
CH_3CH_2OH	15,9
$(CH_3)_3COH$	18

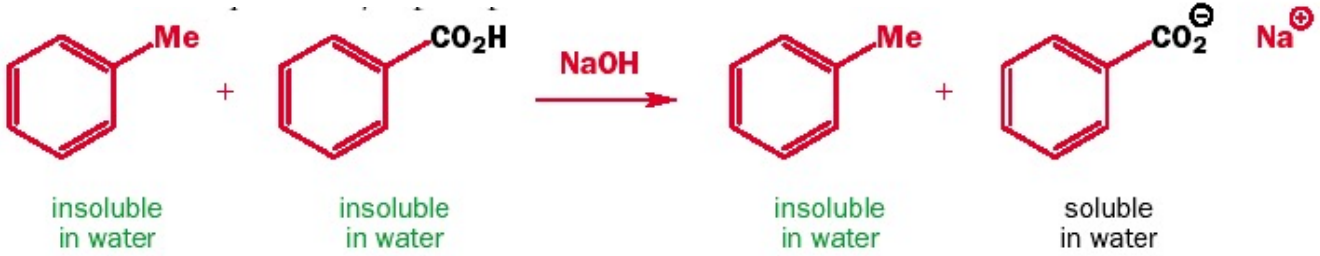
Ligação de Hidrogênio

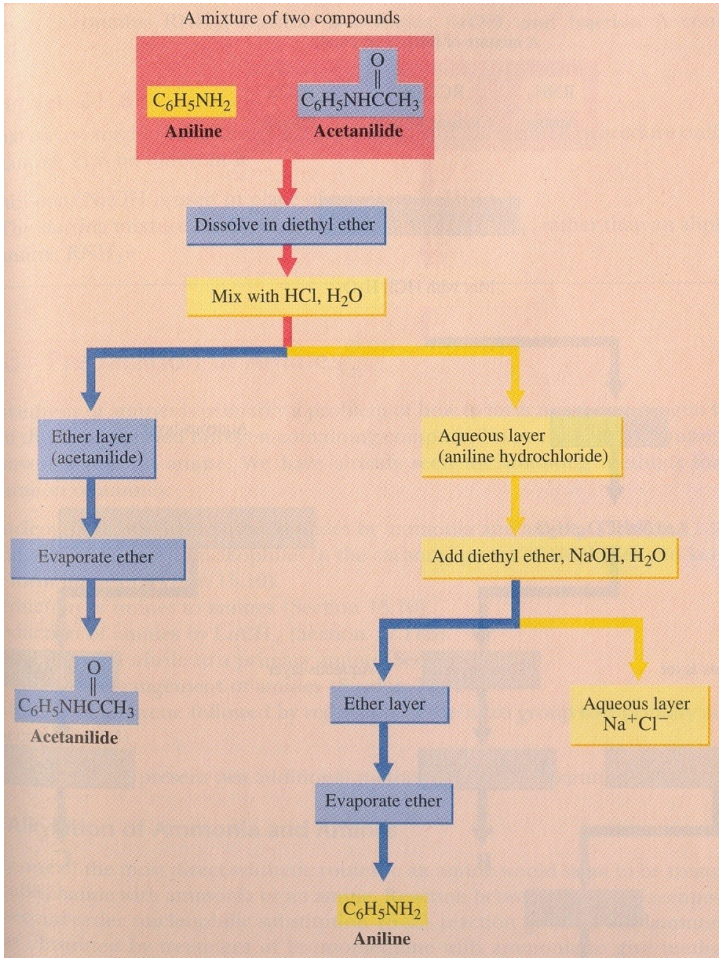


Sais de Ácidos Carboxílicos

Formação de sais solúveis é usada na identificação e purificação de ácidos carboxílicos.

Exemplo:




A mixture of two compounds
$C_6H_5NH_2$
Aniline
O
$C_6H_5NHCCH_3$
Acetanilide
Dissolve in diethyl ether
Mix with HCl, H_2O
Ether layer (acetanilide)
Aqueous layer (aniline hydrochloride)
Evaporate ether
Add diethyl ether, NaOH, H_2O
O
$C_6H_5NHCCH_3$
Acetanilide
Ether layer
Aqueous layer Na^+Cl^-
Evaporate ether
$C_6H_5NH_2$
Aniline