

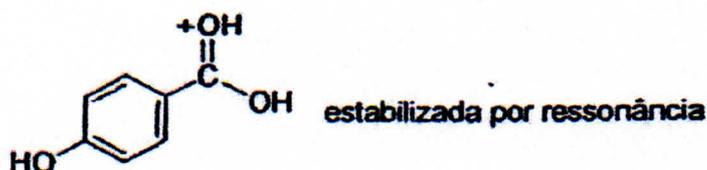
CORREÇÃO DA 3ª LISTA DE EXERCÍCIOS

ÁCIDOS E BASES

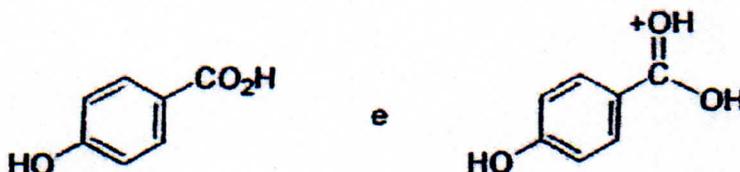
- 1 O grupo CO_2H do ácido *p*-hidróxi-benzóico terá um pK_a entre 4 e 5. O grupo OH terá o pK_a de um fenol, aproximadamente 10.

Utilizando a expressão de Henderson-Hasselbach, sabemos que a pH 2 unidades abaixo do pK_a teremos 100 vezes mais da forma ácida com relação à forma básica. O contrário será verdade em pH 2 unidades superiores ao pK_a . Assim,

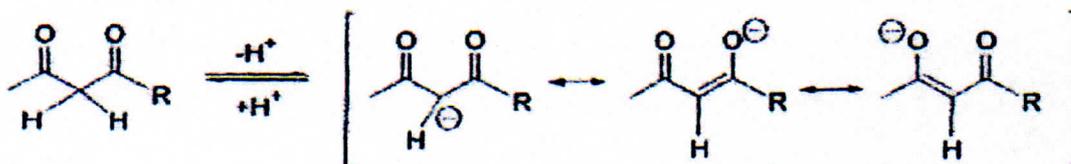
em H_2O neutra $\Rightarrow \text{pH} = 7 \Rightarrow$ apenas o grupo CO_2H estará ionizado,
 $\Rightarrow \text{pH} = 12 \Rightarrow$ tanto o grupo CO_2H como o grupo OH estarão ionizados,
 $\Rightarrow \text{pH} = 0 \Rightarrow$ nenhum dos dois grupos estará ionizado. Haverá também protonação da carbonila do grupo CO_2H , gerando a espécie:



Resumindo: em $\text{pH} = 0$ teremos a existência de uma mistura das espécies



2. Os compostos A e B, ao serem desprotonados, geram bases estabilizadas por deslocalização da carga (ressonância):



$\text{R} = \text{CH}_3$ ou H

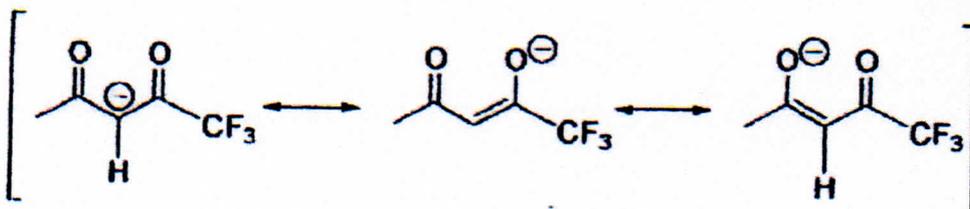
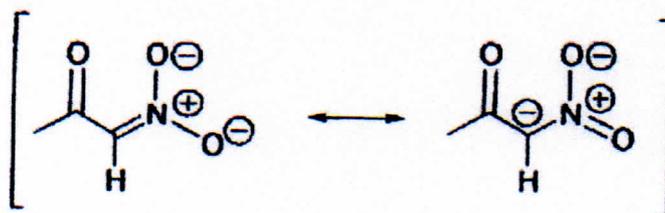
Para o $\text{R} = \text{H}$, o pK_a é mais baixo do que para $\text{R} = \text{CH}_3$ pois o grupo metila, ligado à carbonila, tem efeito +I, resultando em um composto menos ácido do que o composto em que $\text{R} = \text{H}$.

No caso do composto C, há deslocalização dentro do próprio grupo carbetóxi, o que torna a carbonila do éster menos efetiva para deslocalizar a carga negativa do enolato.

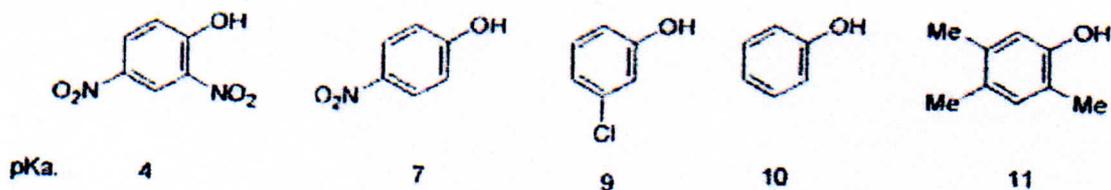
hibrido de ressonância para o composto C:



No caso dos compostos D, E e F, o composto F é mais ácido pois sua base conjugada é a mais estável (carga mais deslocalizada). Para certificar-se disso, compare os híbridos de ressonância abaixo:

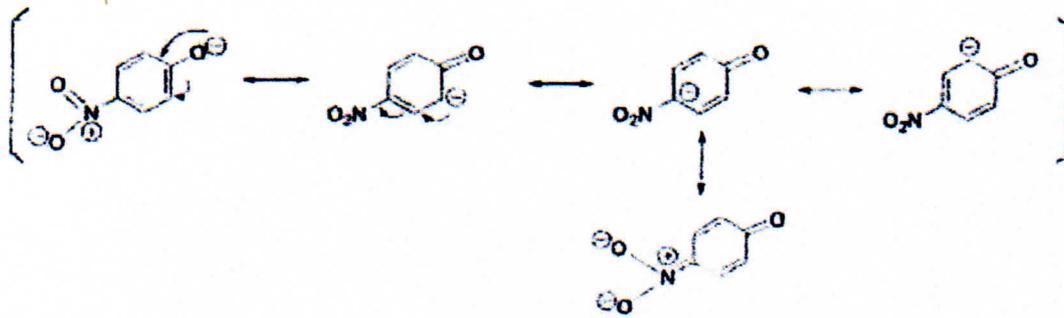


3.

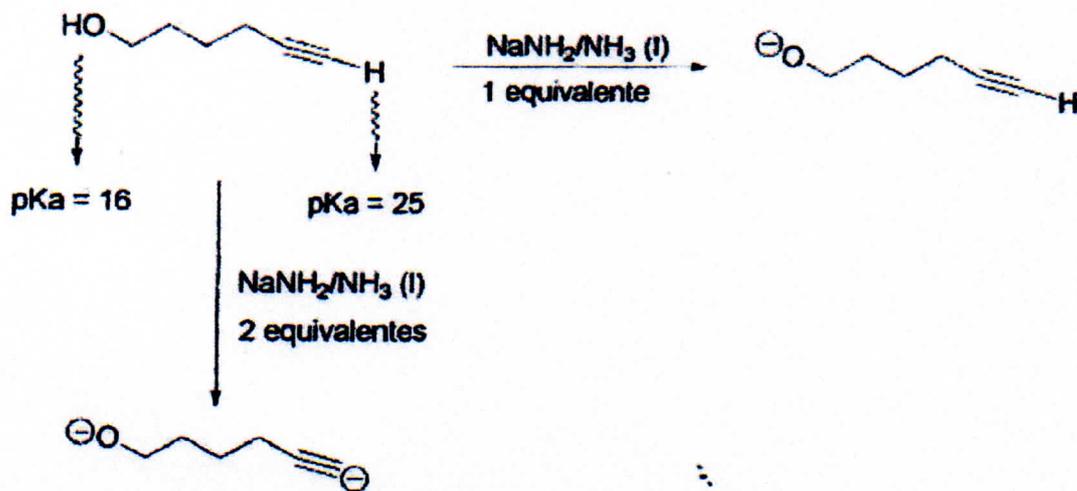


Todos estes compostos são fenóis.

Grupos metila diminuem a acidez do fenol pois são grupos elétron-doadores. O átomo de cloro aumenta a acidez do fenol pois exerce efeito -I. Grupos nitro deslocalizam a carga nas bases conjugadas que, sendo mais estáveis, pertencerão aos compostos mais ácidos

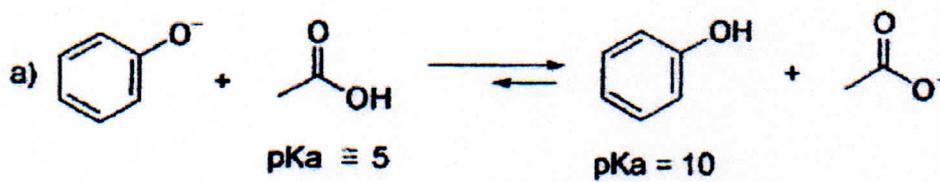


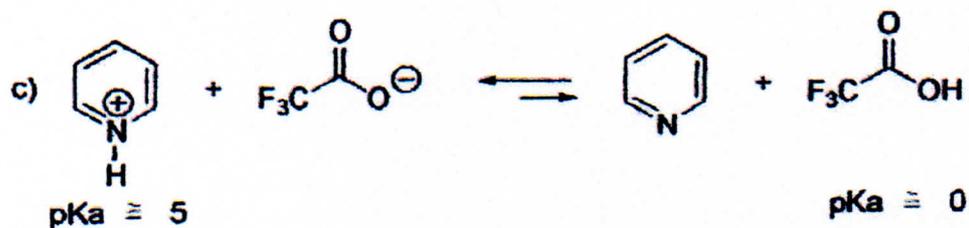
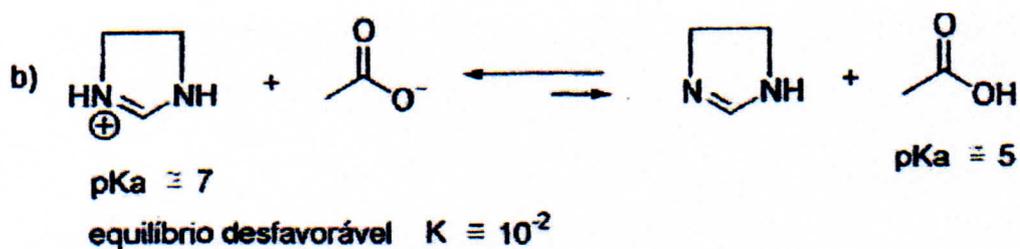
4.



Com dois equivalentes, haverá base suficiente para desprotonar os dois grupos. Amideto de sódio é uma base muito forte, capaz de desprotonar álcoois e acetilenos pois, ao agir como base, transforma-se em NH_3 que é um ácido muito mais fraco ($\text{pK}_a = 34$).

5.

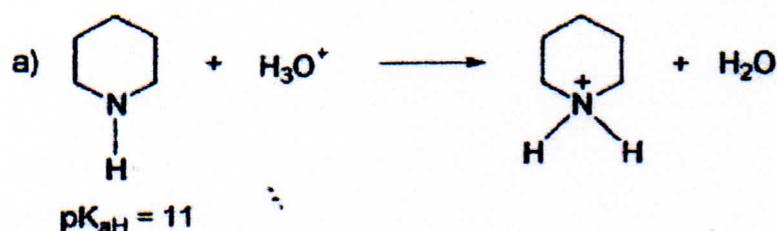




Praticamente não há protonação do trifluoroacetato.

Protonação - Ácidos apropriados

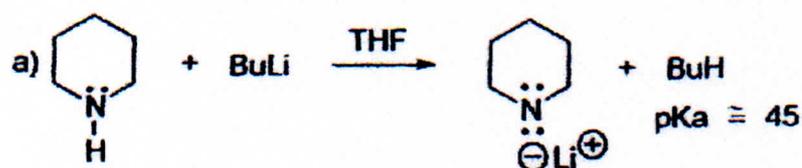
O composto A é uma amina chamada piperidina. Seu pK_{aH} é aproximadamente 11. Qualquer ácido mineral, como por exemplo HCl (aq) ($\text{pK}_{\text{a}} = -7$) a protonará completamente.



b) Para o composto B também podemos usar um ácido mineral como o HCl (aq). A protonação ocorrerá no nitrogênio, pois, o par eletrônico do nitrogênio é mais disponível do que pares eletrônicos pertencentes a oxigênio.

O pK_{aH} de uma amina é cerca de 11 e o pK_{aH} de um álcool é cerca de -4.

6. Desprotonação - Bases apropriadas

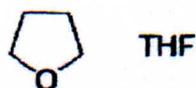


BuLi é uma base muito forte pois seu ácido conjugado é extremamente fraco.

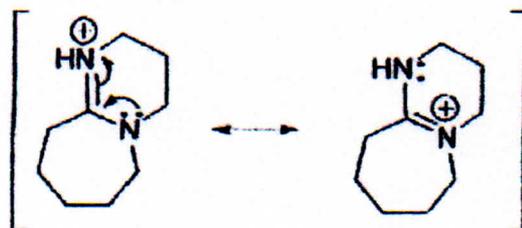


Álcoois são pouco ácidos. Poderiam ser utilizados NaH, BuLi ou NaNH₂. O NaH é o mais conveniente por ser mais fácil de manusear.

OBSERVAÇÃO: THF é a abreviatura de tetra-hidrofurano, um solvente muito usado para reações com bases como BuLi ou NaH



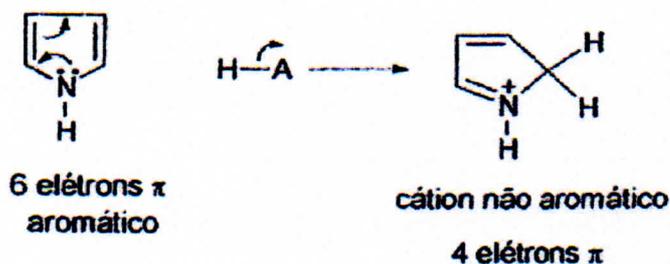
7. O DBU é uma base muito utilizada em Química Orgânica. Sendo uma amidina, seu ácido conjugado é muito estabilizado por conjugação (ressonância)



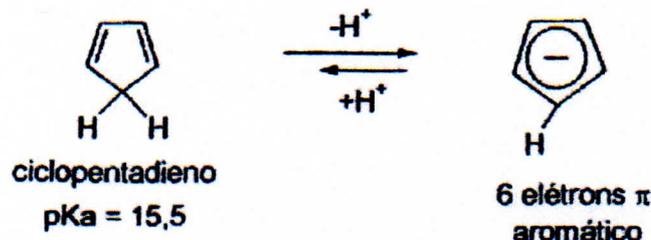
O ácido conjugado da piperazina não seria estabilizado. Portanto, sua formação é mais difícil.

Portanto, o DBU é uma base mais forte do que a piperazina

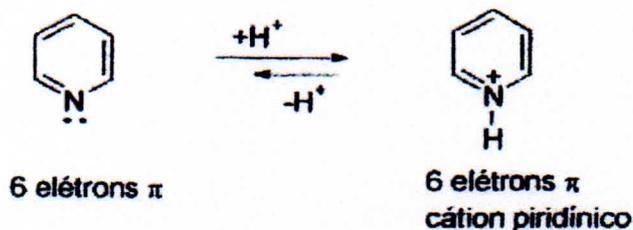
8. Ao protonar o pirrol, que é um composto aromático, perder-se-á o caráter aromático, o que é energeticamente desfavorável, não ocorrendo em escala apreciável



A perda ou ganho de aromaticidade é um fator fundamental quando se analisa a acidez ou basicidade de um composto. Assim, por exemplo, o ciclopentadieno é um hidrocarboneto ácido porque, ao ser desprotonado, forma um ânion aromático.

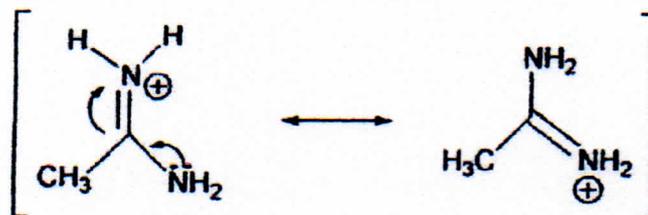


Quanto à piridina, não há perda de aromaticidade quando da protonação. O cátion piridínio é aromático.

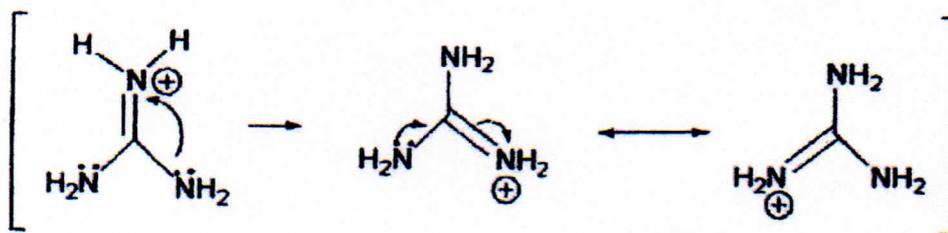


Portanto, a piridina será mais básica do que o pirrol, em função da estabilidade de seus ácidos conjugados

- 9 A guanidina é o composto mais básico, pois, seu ácido conjugado é mais estabilizado por conjugação (ressonância). Compare os híbridos:



duas estruturas canônicas de ressonância equivalentes



três estruturas canônicas de ressonância equivalentes

Portanto, o ácido conjugado da guanidina é mais estável, pois nele a carga está mais dispersa.