

# Uma Introdução às Reações Orgânicas

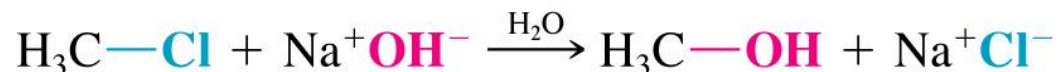
## Ácidos e Bases

### Aula 7

## ◆ Reações e Seus Mecanismos

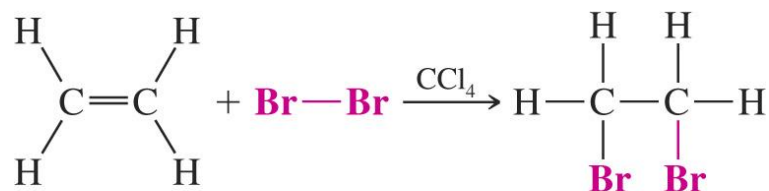
- Existem quatro tipos gerais de reações orgânicas

→ Substituições



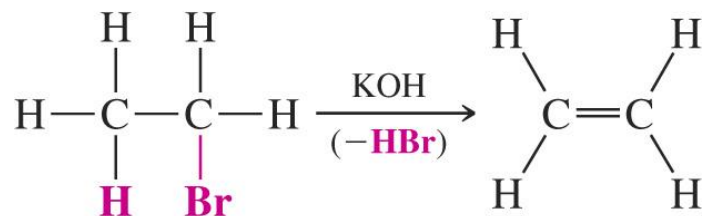
A substitution reaction

→ Adições



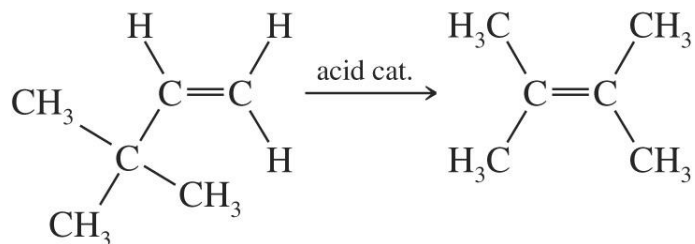
An addition reaction

→ Eliminações



An elimination reaction

## → Rearranjos



A rearrangement

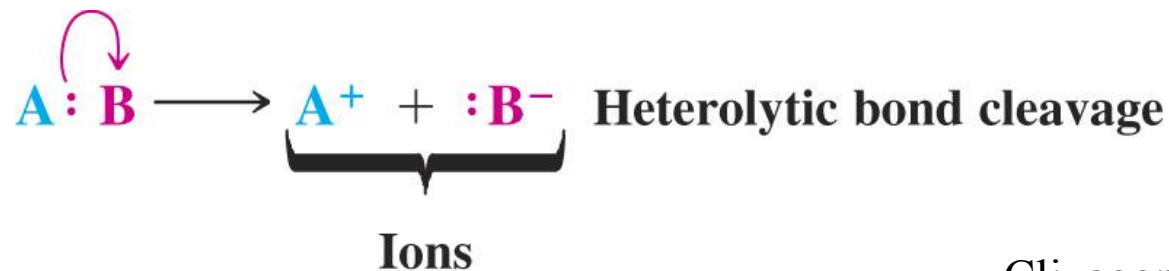
## ◆ Clivagem de Ligações Covalentes

### ● Homólise



Clivagem homolítica

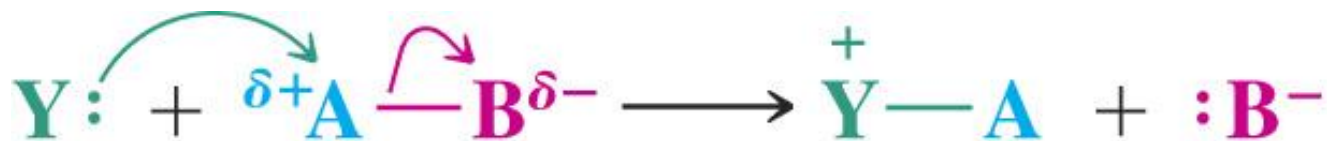
### ● Heterólise



Clivagem heterolítica

- Reações heterolíticas quase sempre ocorrem nas ligações polarizadas

→ A reação é frequentemente auxiliada pela formação de uma nova ligação em uma outra molécula

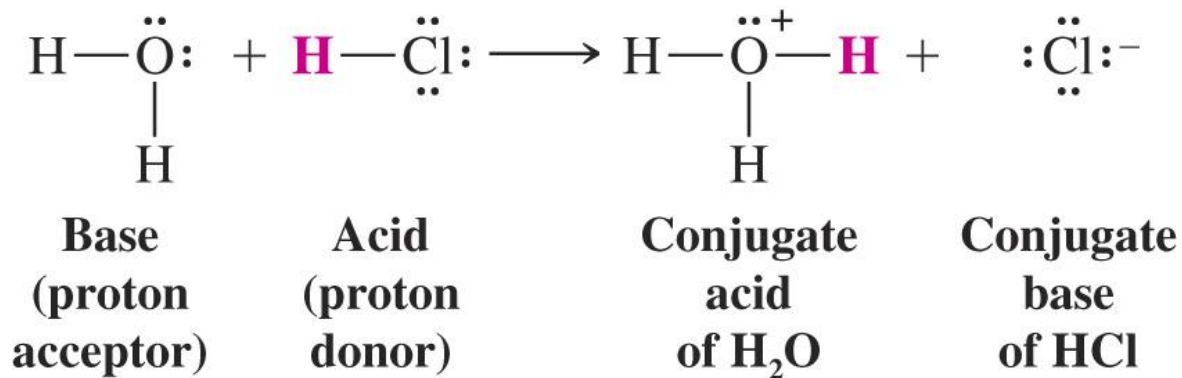


## ◆ Introdução à Química Acido-Base

### ● Definição de Brønsted-Lowry para Ácidos e Bases

- **Ácido:** uma substância que pode doar um próton
- **Base:** uma substância que pode aceitar um próton
- **Exemplo**

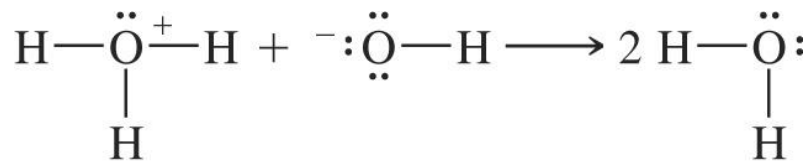
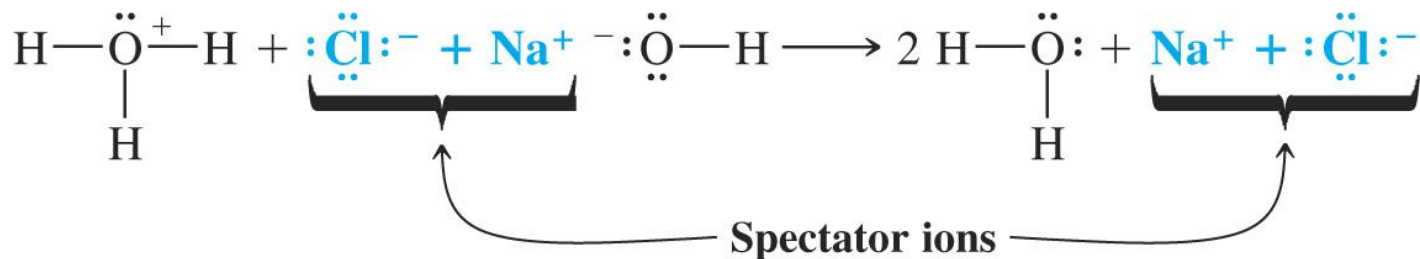
☞ **Cloreto de Hidrogênio é um ácido muito forte e essencialmente todas moléculas de HCl transferem seu próton para água**



- **Exemplo**

→ Cloreto de hidrogênio aquoso e hidróxido de sódio aquoso são misturados

→ A reação é entre íons hidrônio e hidróxido



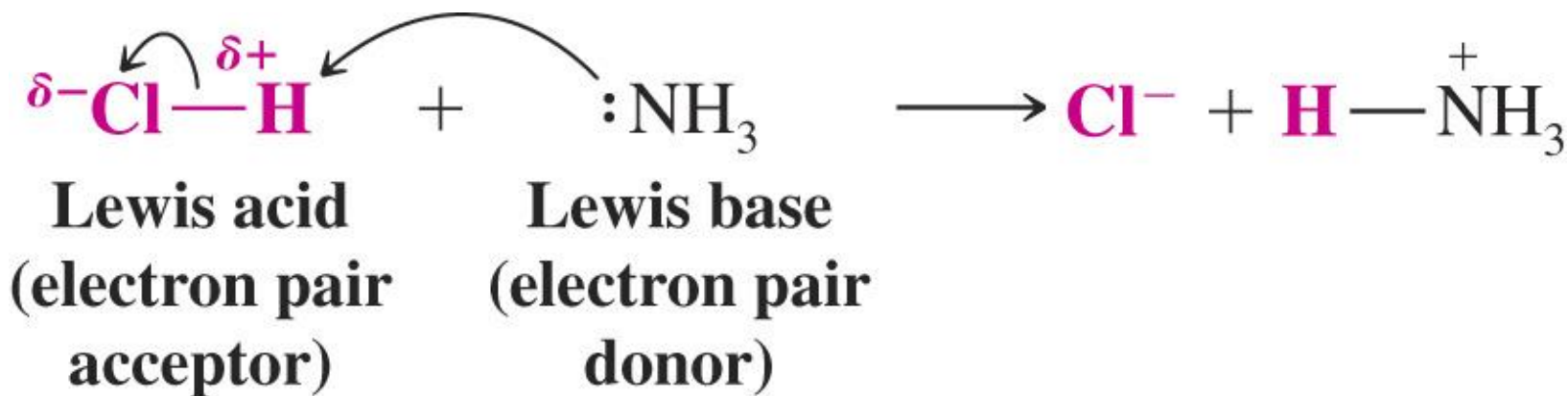
É uma reação de neutralização: um ácido (forte) é neutralizado por uma base (forte).

- Definição de Lewis para Ácidos e Bases

→ Ácido de Lewis: acceptor de par de elétron

→ Base de Lewis: doador de par de elétron

→ Linhas curvadas mostram o movimento de elétrons para formar e quebrar ligações



Observe que esta reação não tem água como solvente. O solvente deve ser amônia líquida.



A cor das hortênsias depende em parte da acidez relativa do solo.



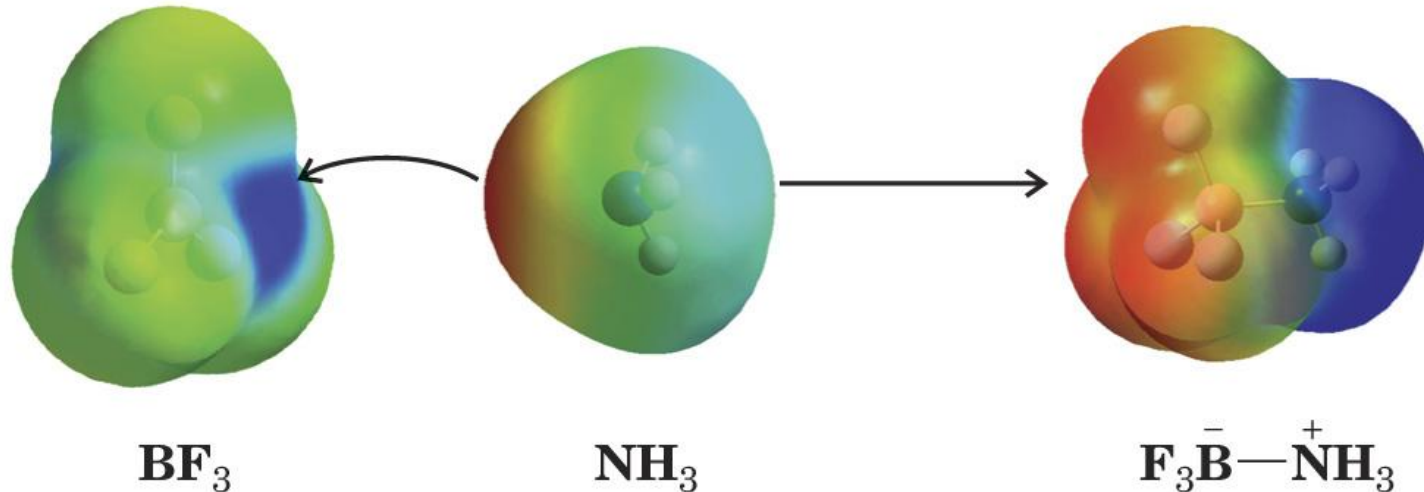


## ◆ Cargas Opostas Atraem e Reagem

- $\text{BF}_3$  e  $\text{NH}_3$  reagem baseado em suas densidades relativas de elétrons

→  $\text{BF}_3$  tem substancial carga positiva sobre o boro

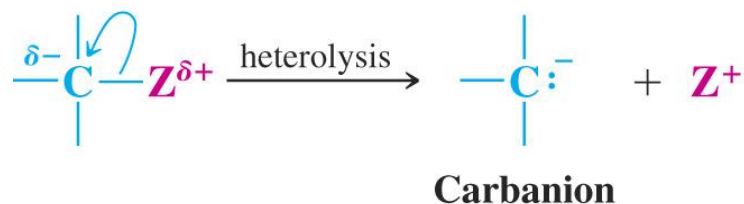
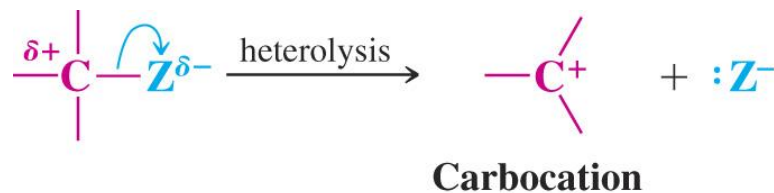
→  $\text{NH}_3$  tem substancial carga negativa localizada no par isolado



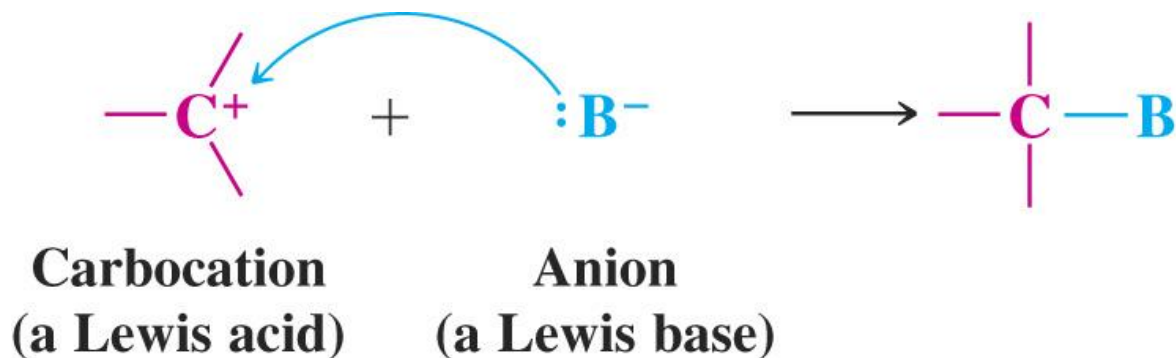
Uma maneira de visualizar a distribuição de carga em uma molécula é num **mapa de potencial eletrostático (MPE)**. Regiões mais negativas (ou positivas) são azuis. O vermelho indica maior carga negativa. O MPE também fornece uma indicação da forma global da molécula uma vez que mostra uma superfície de van der Waals.

## ◆ Heterólise de Ligações ao Carbono: Carbânions e Carbocátions

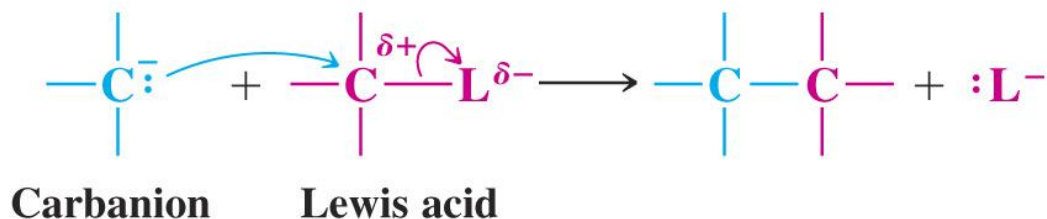
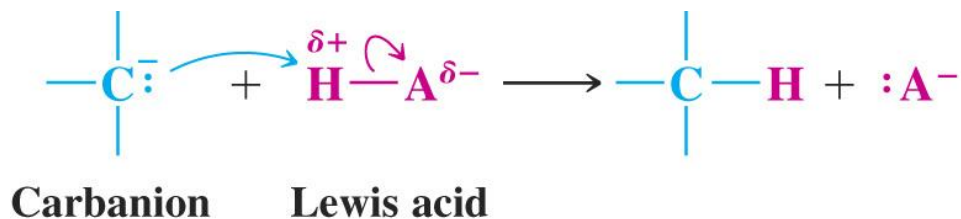
- Reação pode ocorrer para dar um carbocátion ou carbânion dependendo da natureza de Z



- Carbocátions tem apenas 6 elétrons de valência e uma carga positiva



- Carbânions têm 8 elétrons de valência e uma carga negativa



- Termos de Química Orgânica para Ácidos e Bases de Lewis

- **Eletrófilos** (reagentes “amantes de elétrons”): procuram elétrons para obter uma camada de elétrons de valência mais estável

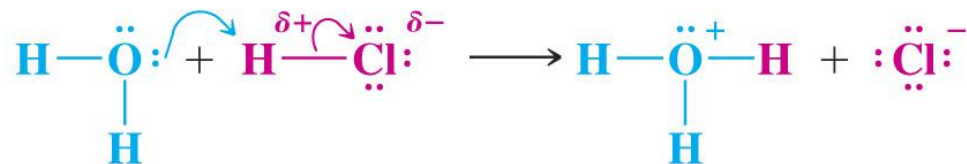
☞ Eles próprios são deficientes em elétrons e.g. carbocátions

→ **Nucleófilos** (reagentes “amantes do núcleo”): procuram um próton ou algum outro centro carregado positivamente

☞ Eles próprios são ricos em elétrons e.g. carbânions

## ◆ O Uso de Setas Curvadas na Ilustração de Reações

- Setas curvadas mostram o fluxo elétrons numa reação
- Uma seta inicia num sítio de maior densidade de elétron (uma ligação covalente ou par de elétron não compartilhado) e aponta para um sitio deficiente de elétron
- Exemplo: Mecanismo de reação do HCl e água



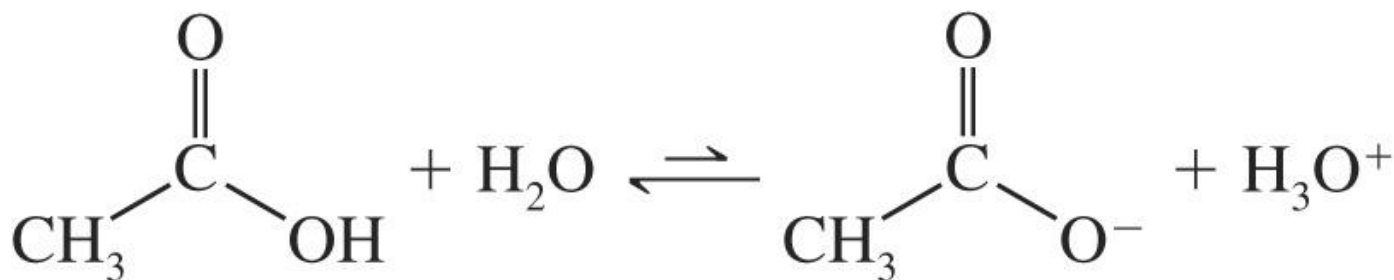
A water molecule uses one of the nonbonding electron pairs to form a bond to a proton of HCl. The bond between the hydrogen and chlorine breaks with the electron pair going to the chlorine atom.

This leads to the formation of a hydronium ion and a chloride ion.

## ◆ Força de Ácidos e Bases

- $K_a$  e  $pK_a$

→ Ácido acético é um ácido relativamente fraco e uma solução 0.1 M é apenas capaz de protonar a água num extensão de cerca de 1%



→ A equação de equilíbrio para esta reação é:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

→ Ácidos diluídos tem uma concentração constante de água (cerca de 55.5 M) e a concentração de água pode ser desconsiderada para obter a constante de acidez ( $K_a$ )

☞  $K_a$  para ácido acético é  $1.76 \times 10^{-5}$

$$K_a = K_{eq} [\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CH}_3\text{CO}_2^-]}{[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]}$$

→ Qualquer ácido fraco (HA) dissolvido em água obedece à expressão da constante geral  $K_a$

☞ Mais forte o ácido, maior será o  $K_a$

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

→ A acidez é usualmente expressada em termos de  $pK_a$

☞  $pK_a$  é o negativo do log de  $K_a$

☞ O  $pK_a$  para o ácido acético é 4.75

$$pK_a = -\log K_a$$

→ Maior o  $pK_a$ , mais fraco é ácido



$$pK_a = 4.75 \quad pK_a = 0 \quad pK_a = -7$$

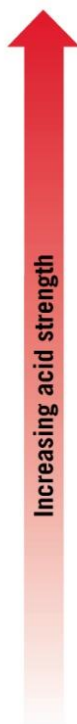
Weak acid

Very strong acid

Increasing acid strength



	Acid	Approximate $pK_a$	Conjugate Base	
Strongest acid	$\text{HSbF}_6$	$< -12$	$\text{SbF}_6^-$	Weakest base
	$\text{HI}$	$-10$	$\text{I}^-$	
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$-9$	$\text{HSO}_4^-$	
	$\text{HBr}$	$-9$	$\text{Br}^-$	
	$\text{HCl}$	$-7$	$\text{Cl}^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$-6.5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$	$-3.8$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{OH}^+$	$-2.9$	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	
	$\text{CH}_3\text{OH}_2^+$	$-2.5$	$\text{CH}_3\text{OH}$	
	$\text{H}_3\text{O}^+$	$-1.74$	$\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{HNO}_3$	$-1.4$	$\text{NO}_3^-$	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	$0.18$	$\text{CF}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{HF}$	$3.2$	$\text{F}^-$	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$4.75$	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	
	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$6.35$	$\text{HCO}_3^-$	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	$9.0$	$\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3^-$	
	$\text{NH}_4^+$	$9.2$	$\text{NH}_3$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$9.9$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	$\text{HCO}_3^-$	$10.2$	$\text{CO}_3^{2-}$	
	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+$	$10.6$	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	
	$\text{H}_2\text{O}$	$15.7$	$\text{OH}^-$	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$16$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	
	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$18$	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$19.2$	$^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$25$	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	
	$\text{H}_2$	$35$	$\text{H}^-$	
	$\text{NH}_3$	$38$	$\text{NH}_2^-$	
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$44$	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	
Weakest acid	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$50$	$\text{CH}_3\text{CH}_2^-$	Strongest base



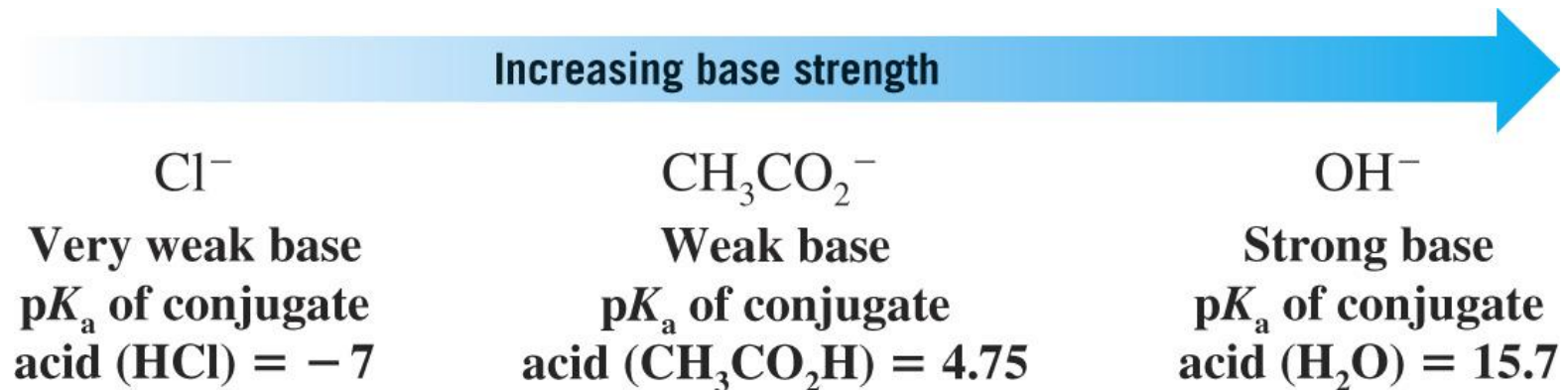


## ◆ Prevendo a força das Bases

- Mais forte o ácido, mais fraco será a base conjugada

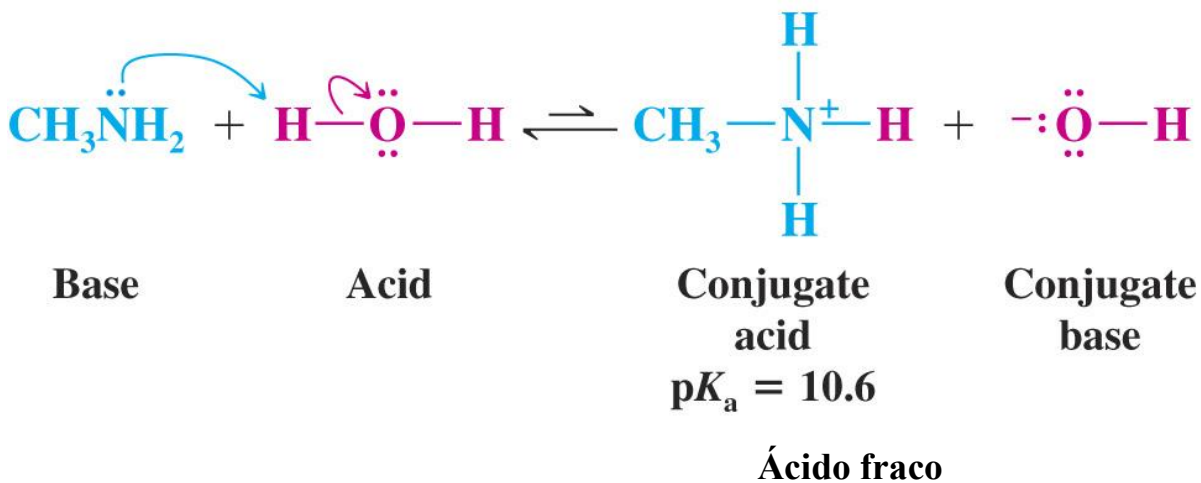
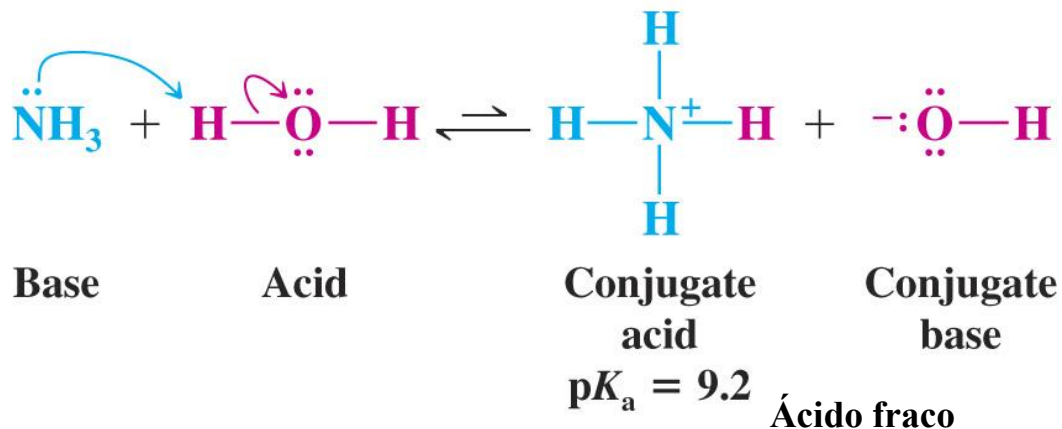
→ Um ácido com baixo  $pK_a$  terá uma base conjugada fraca

→ Cloreto é uma base muito fraca por que seu ácido conjugado HCl é um ácido muito forte



- Metilamina é uma base mais forte do que a amônia

→ O ácido conjugado da metilamina é mais fraco do que o ácido da amônia



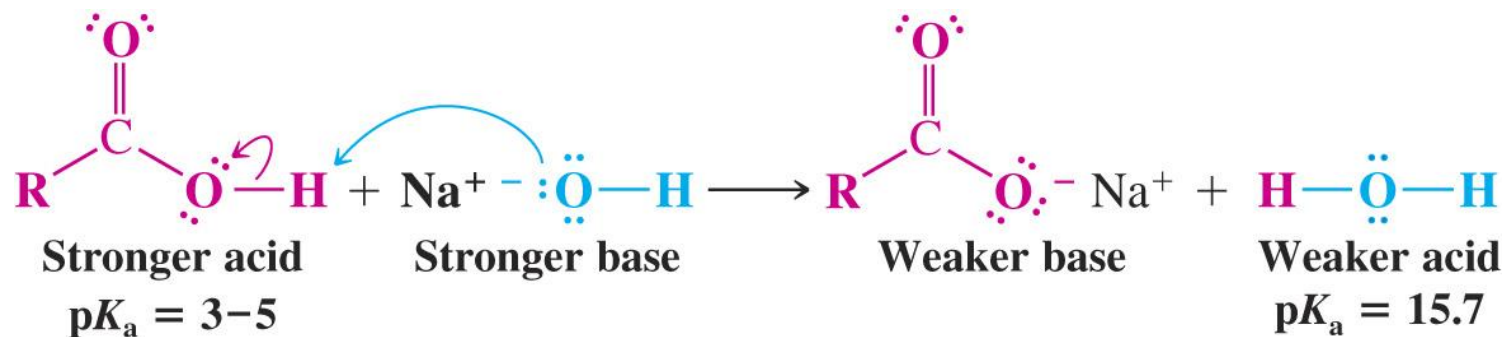
## ◆ Prevendo o resultado de Reações Ácido-Base

- Reação ácido-base sempre favorece a formação do par ácido/ base mais fraco

→ O ácido/base fraco está sempre no mesmo lado da equação

### ● Exemplo

→ Ácido acético reage com hidróxido de sódio para favorecer em muito os produtos

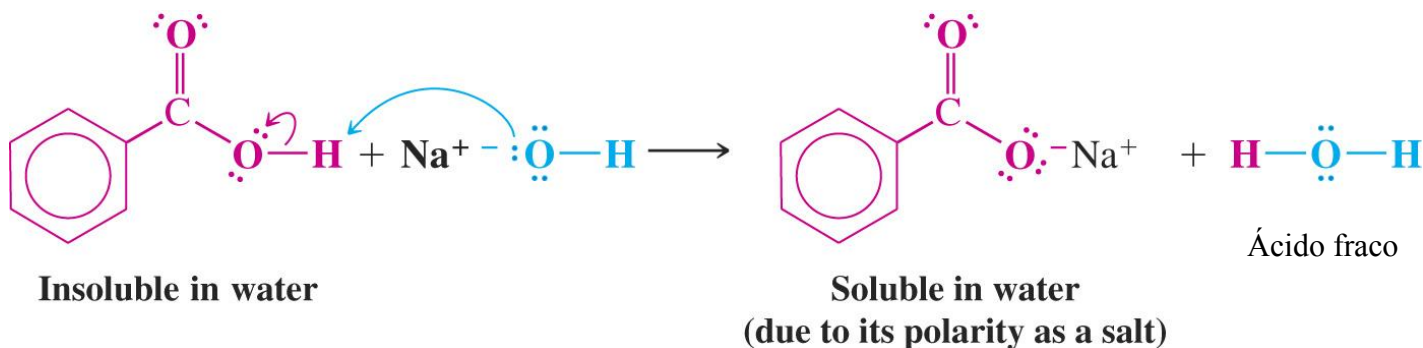


A reação ocorre porque há formação de água, um ácido fraco e também porque o íon carboxilato é estabilizado por ressonância.

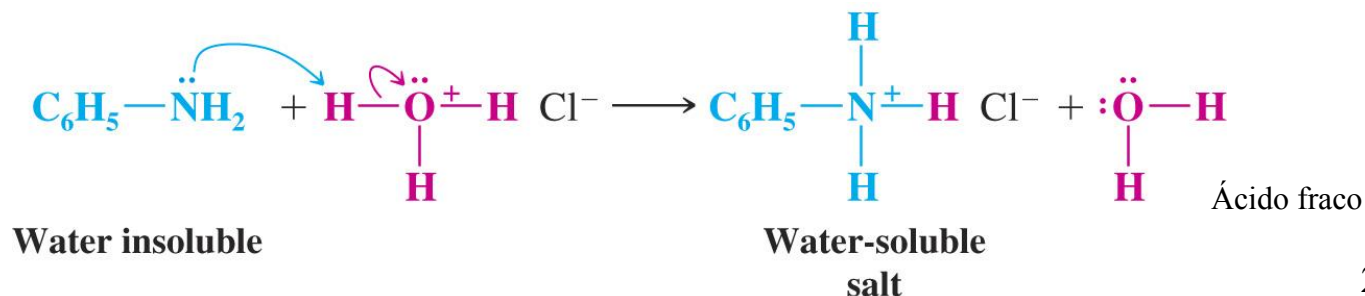
- **Solubilidade em Água como um Resultado da Formação de Sal**

→ Compostos orgânicos insolúveis em água podem algumas vezes tornarem-se solúveis pela sua transformação em sais

→ Ácidos carboxílicos insolúveis podem tornarem-se solúveis em solução aquosa de hidróxido de sódio



→ Aminas insolúveis em água podem tornarem-se solúveis em solução aquosa de cloreto de hidrogênio



# ◆ O Relacionamento Entre Estrutura e Acidez

→ Acidez aumenta decendo a fila da tabela periódica

→ A força da ligação ao hidrogênio diminui decendo a fila e contudo a acidez aumenta

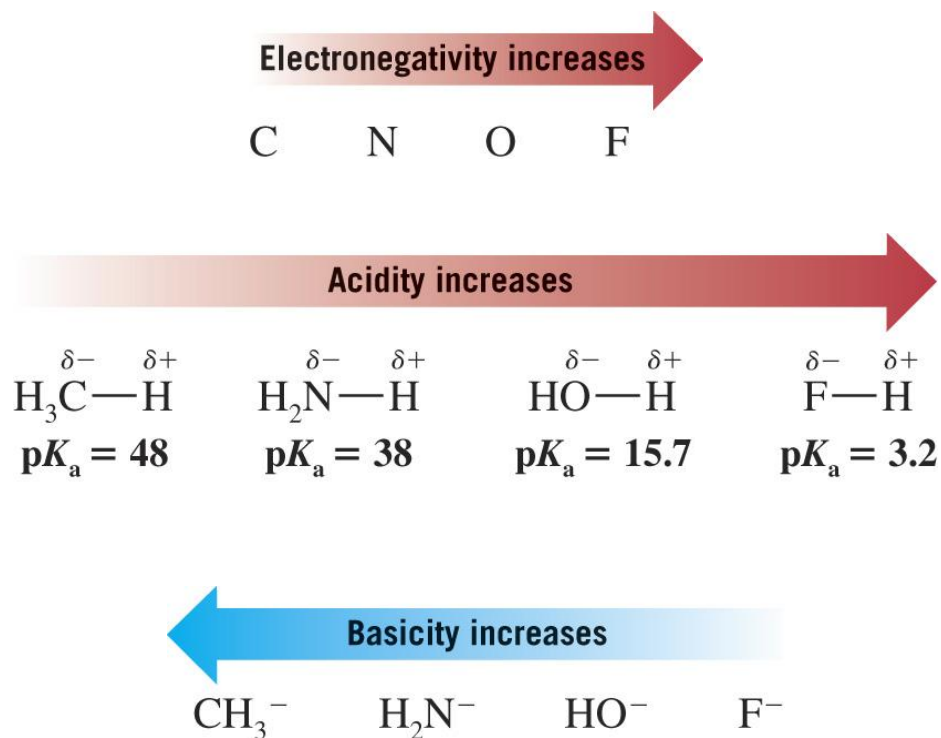
$pK_a$		$pK_a$	
3.2	H—F	15.7	H <sub>2</sub> O
-7	H—Cl	7.0	H <sub>2</sub> S
-9	H—Br	3.9	H <sub>2</sub> Se
-10	H—I		

Acidity increases

Acidity increases

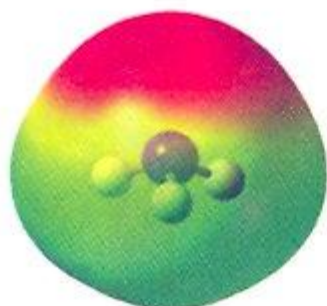
→ Acidez aumenta da esquerda para a direita em uma fila da tabela periódica

→ Aumentando a eletronegatividade dos átomos polarizam a ligação ao hidrogênio e também estabilizam melhor a base conjugada

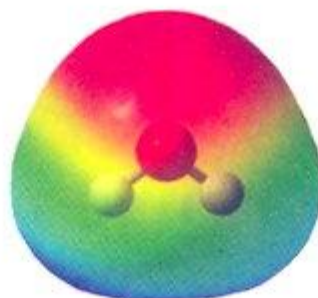




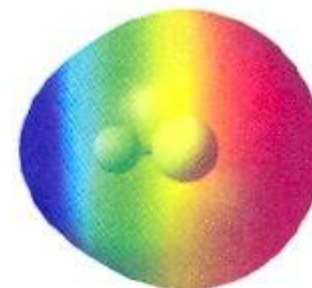
Metano



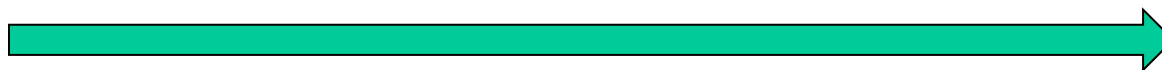
Amônia



Água



Fluoreto de hidrogênio



Acidez aumenta

- Revendo a Tendência de Acidez

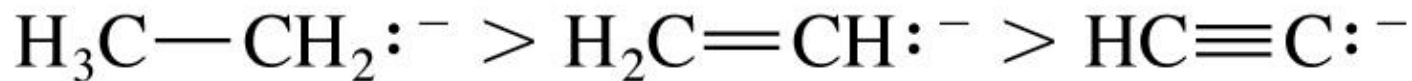
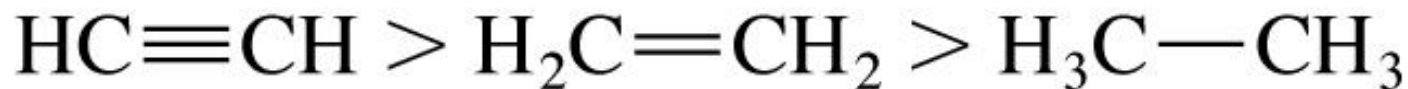
Acidity increases within a given row  
(electronegativity effect)

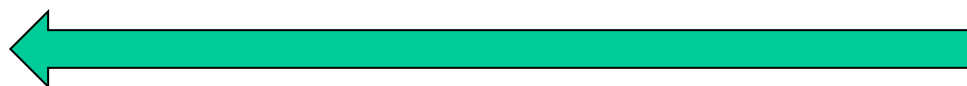
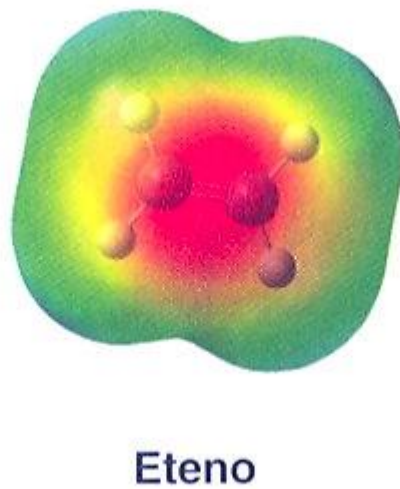
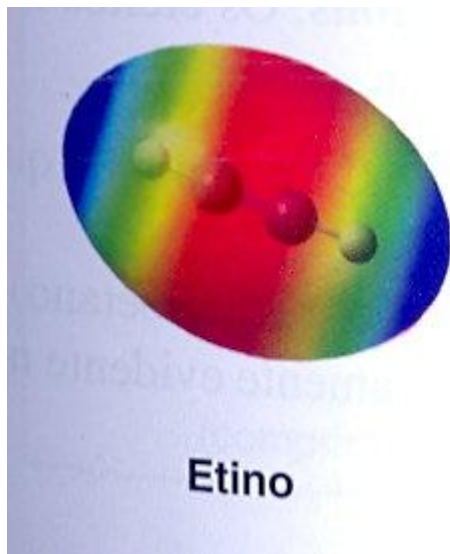
	<b>C</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	
hydride	(H <sub>3</sub> C—H)	(H <sub>2</sub> N—H)	(HO—H)	(F—H)	Acidity increases within a given column (bond strength effect)
pK <sub>a</sub>	48	38	15.7	3.2	
			<b>S</b>	<b>Cl</b>	
			(HS—H)	(Cl—H)	
			7.0	-7	
			<b>Se</b>	<b>Br</b>	
			(HSe—H)	(Br—H)	
			3.9	-9	
				<b>I</b>	
				(I—H)	
				-10	



## ◆ O Efeito da Hibridização sobre a Acidez

- Hidrogênios conectados a orbitais com maior caráter *s* serão mais ácidos
  - Orbitais *s* são menores e mais próximos do núcleo do que os orbitais *p*
  - Ânions em orbitais híbridos com maior caráter *s* estarão mais perto do núcleo e mais estabilizados





Acidez aumenta

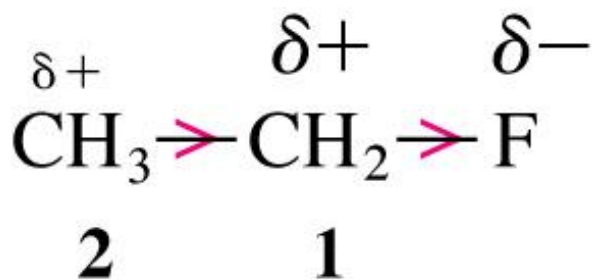
# ◆ Efeitos Indutivos

→ Efeitos eletrônicos são transmitidos através do espaço e através das ligações de uma molécula

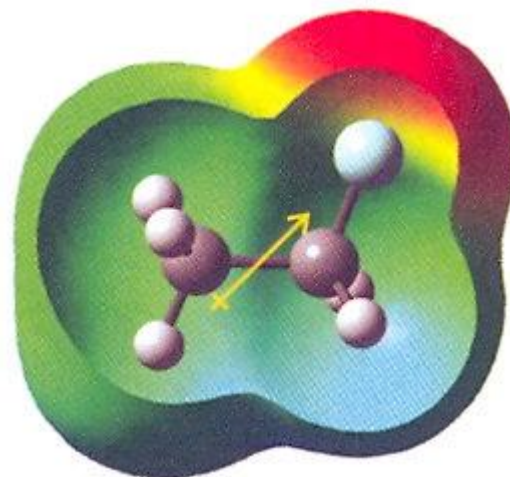
→ No fluoreto de etila a eletronegatividade do fluoro direciona a densidade eletrônica para fora do carbonos

✎ Fluoro é um grupo retirador de elétrons (electron withdrawing group - EWG)

✎ O efeito torna-se fraco aumentando a distância ao átomo eletronegativo



Fluoreto de etila mostrando seu momento dipolo dentro de uma vista em corte do mapa de potencial eletrostático na sua superfície de van der Waals.



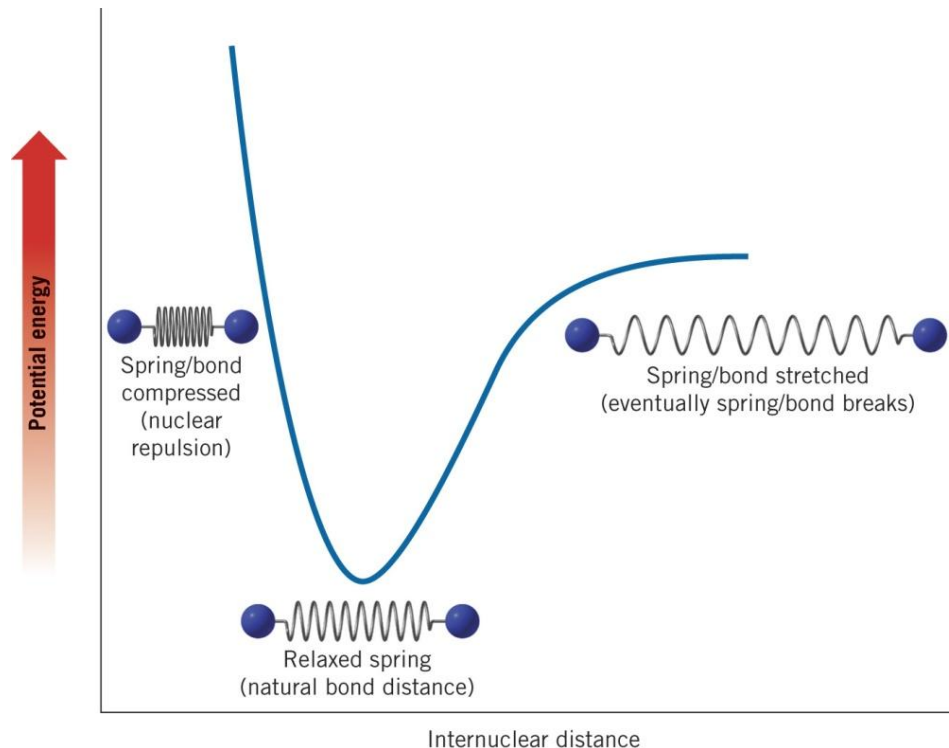
# ◆ Trocas de Energia nas Reações

→ A energia cinética é a energia de um objeto em decorrência de seu movimento

→ Energia potencial é a energia armazenada

☞ A maior energia potencial de um objeto menor será a sua estabilidade

→ A energia potencial pode ser convertida em energia cinética (e.g. energia de movimento)



## ● Energia Potencial e Ligações Covalentes

- Energia potencial nas moléculas são estocadas na forma de energia da ligação química
- Entalpia  $\Delta H^\circ$  é uma medida da alteração da energia em ligações químicas em uma reação

### → Reações exotérmicas

- ☞  $\Delta H^\circ$  é negativo e calor é desprendido
- ☞ Energia potencial nas ligações dos reagentes é maior do que a dos produtos

### → Reações Endotérmicas

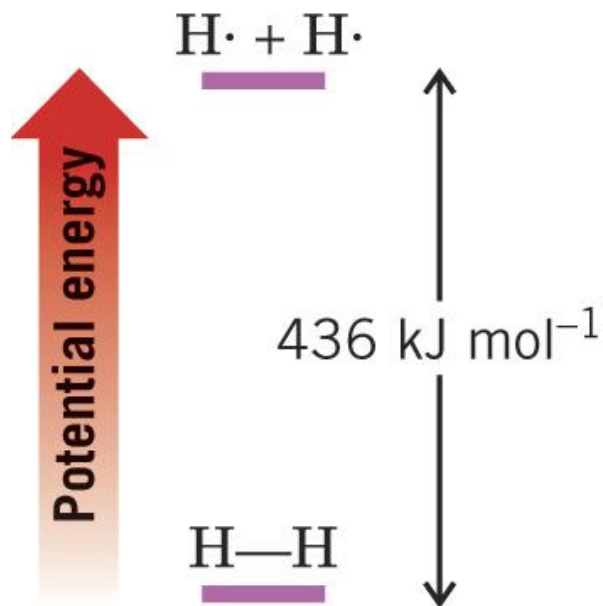
- ☞  $\Delta H^\circ$  é positivo e calor é absorvido
- ☞ A energia potencial nas ligações dos reagentes é menor do que a dos produtos

Quanto maior a energia de ligação maior é a energia estocada.

- **Exemplo: Formação de H<sub>2</sub> a partir de átomos de H**

→ Formação de ligações a partir de átomos é sempre exotérmica

→ A molécula de hidrogênio é mais estável do que átomos de hidrogênio



## ◆ O Relacionamento Entre a Constante de Equilíbrio e $\Delta G^\circ$

- $\Delta G^\circ$  é a troca de energia livre padrão de uma reação
  - Esta é a troca global de energia de uma reação
  - Ela está diretamente relacionada à constante de equilíbrio de uma reação
    - ✎ R é a constante de gases ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) e T é medida em kelvin (K)

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

- Se  $\Delta G^\circ$  for negativa, produtos são favorecidos no equilíbrio ( $K_{\text{eq}} > 1$ )
- Se  $\Delta G^\circ$  for positivo, reagentes são favorecidos no equilíbrio ( $K_{\text{eq}} < 1$ )
- Se  $\Delta G^\circ$  for zero, produtos e reagentes são igualmente favorecidos ( $K_{\text{eq}} = 1$ ), e a reação está em equilíbrio químico.

→  $\Delta G^\circ$  engloba tanto trocas de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ) e trocas de entropia ( $\Delta S^\circ$ )

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

→  $\Delta H^\circ$  está associada com trocas de energia de ligação

☞ Se  $\Delta H^\circ$  é negativo (exotérmico) isto faz uma contribuição negativa ao  $\Delta G^\circ$  (produtos favorecidos)

→  $\Delta S^\circ$  está associado com a ordem relativa de um sistema

☞ Mais desordem significa maior entropia

☞ Um  $\Delta S^\circ$  positivo significa um sistema que está indo de mais ordenado para menos ordenado

☞ Um  $\Delta S^\circ$  positivo implica numa contribuição negativa para  $\Delta G^\circ$  (produto é favorecido)

☞  $T \Delta S^\circ$  representa a energia que não é aproveitada pelo sistema

→ Em certos casos  $\Delta S^\circ$  é pequeno e  $\Delta G^\circ$  é aproximadamente igual ao  $\Delta H^\circ$

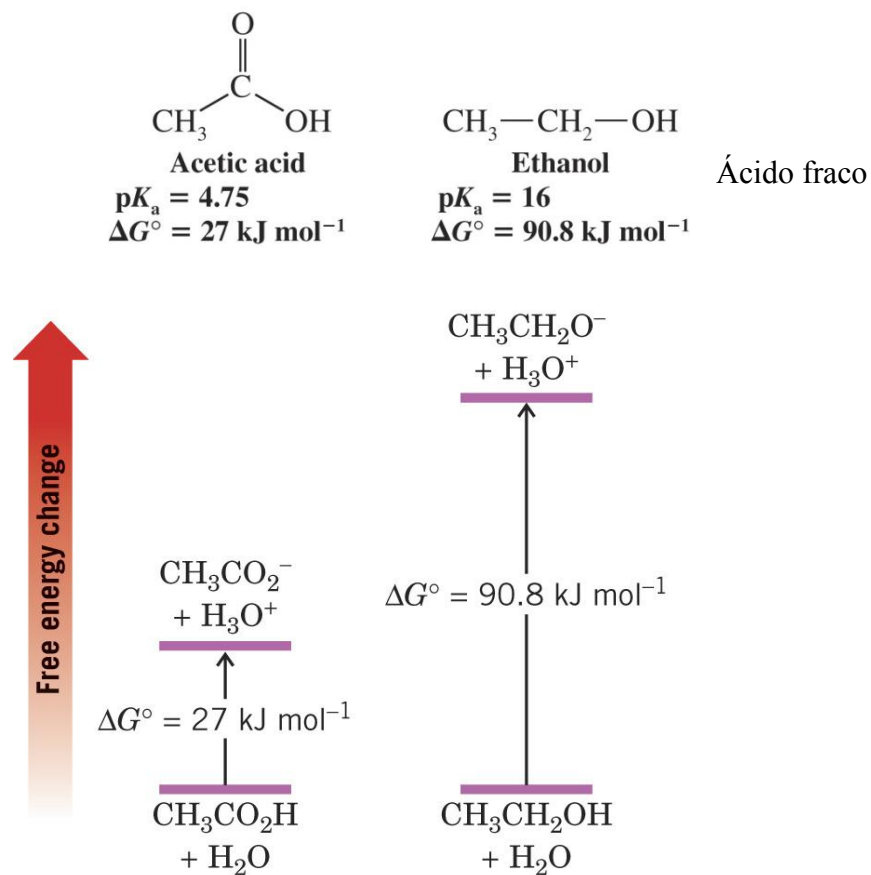
→ Observe que a temperatura absoluta (T) pode ter uma contribuição importante sobre a reação.



## ◆ Acidez de Ácidos Carboxílicos

- Ácidos carboxílicos são mais ácidos do que álcoois

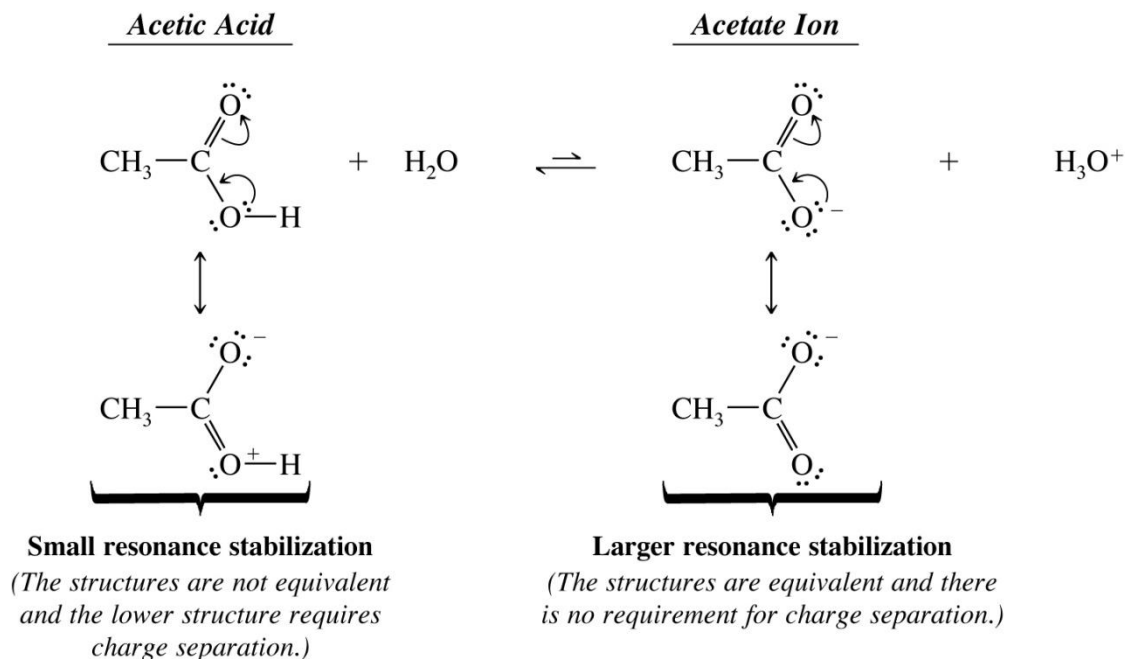
→ Desprotonação é desfavorável em ambos os casos mas muito menos favorável para o etanol



- Explicação baseada em efeitos de ressonância

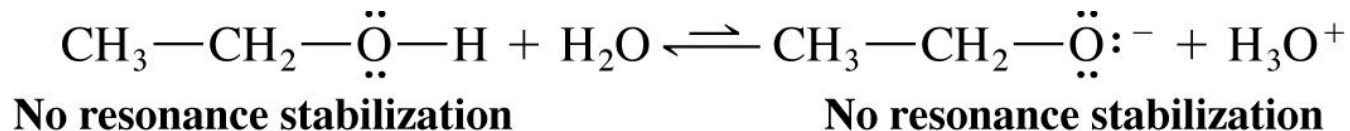
→ Ambos ácido acético e acetato são estabilizados por ressonância

☞ Acetato é mais estabilizado por ressonância do que o ácido acético



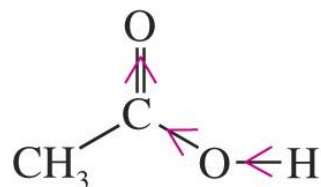
→ Nem o etanol nem seu ânion é estabilizado por ressonância

☞ Não há diminuição do  $\Delta G^\circ$  para a desprotonação



- **Explicação baseada em efeito indutivo**

→ No ácido acético o grupo carbonila altamente polarizado direciona sua densidade eletrônica para longe do hidrogênio ácido



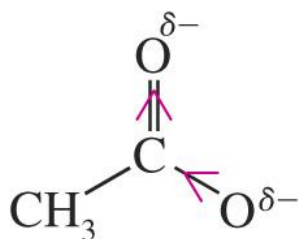
**Acetic acid**  
(stronger acid)



**Ethanol**  
(weaker acid)

Acidez comparativa, ambos são fracos mas etanol é um ácido muito mais fraco

→ Também a base conjugada do ácido acético é mais estabilizada do que o grupo carbonila



**Acetate anion**  
Weaker base



**Ethoxide anion**  
Stronger base

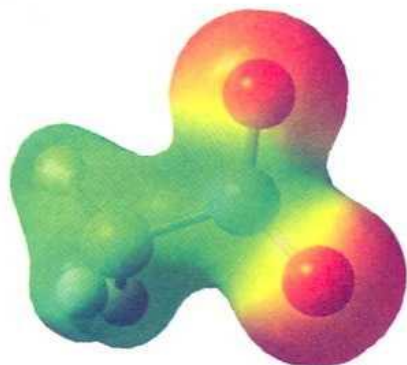
A carga maior sobre o oxigênio do etóxido atrai mais o H do que o O do acetato, e portanto, o etanol é menos ácido do que o ácido acético.

## ◆ Efeitos indutivos de Outros Átomos

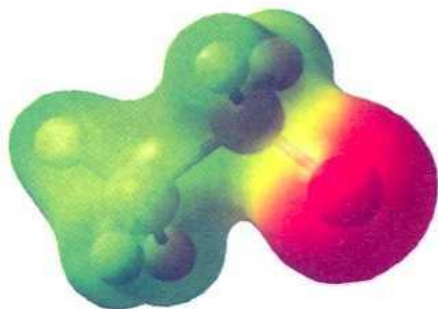
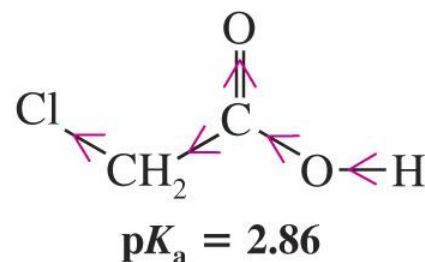
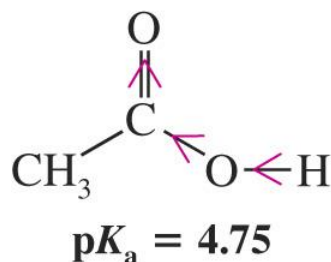
→ O grupo cloro é eletroretirador o que torna o ácido cloroacético mais ácido do que o ácido acético

☞ O próton hidroxila é mais polarizado e mais ácido

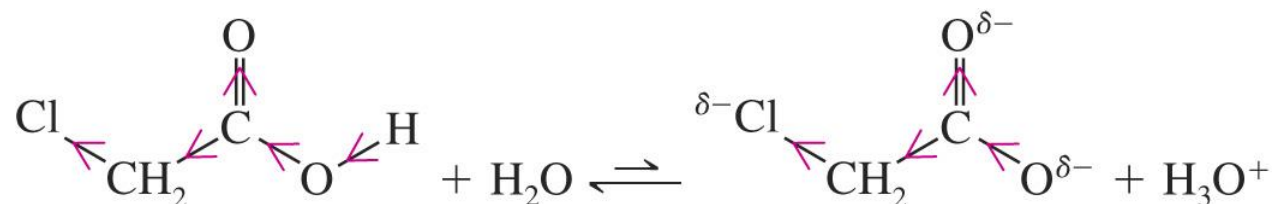
☞ A base conjugada é mais estabilizada



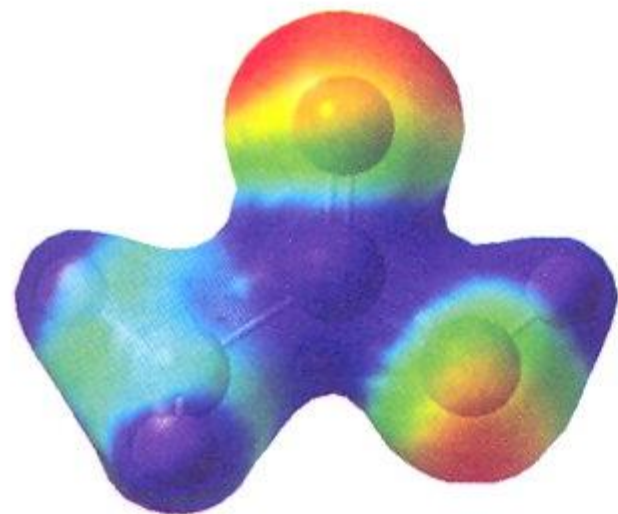
Ânion acetato



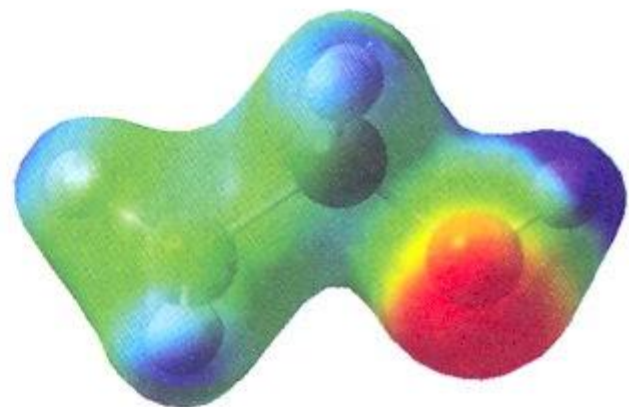
Ânion etóxido



A carga negativa no acetato é mais dispersa do que no ânion etóxido.

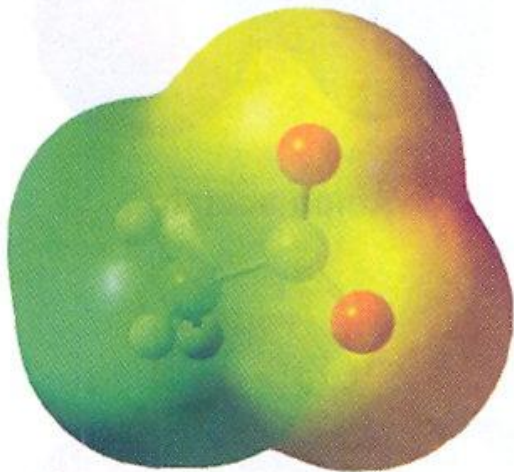


Ácido acético

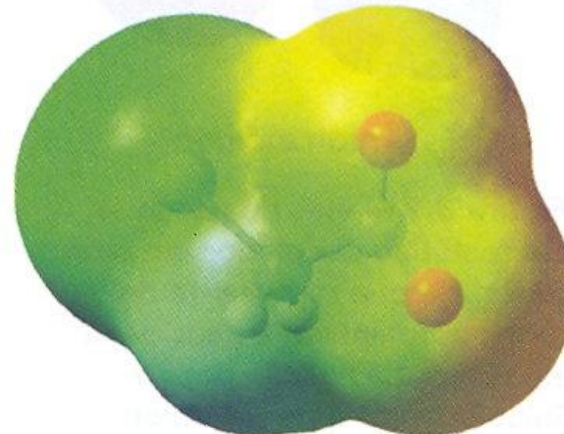


Etanol

Mapas de potencial eletrostático representando aproximadamente a superfície de densidade de ligação para o ácido acético e o etanol. A carga positiva no carbono da carbonila do ácido acético é evidenciada pela cor azul no mapa em comparação com o carbono da hidroxila do etanol. O efeito indutivo retirador de elétrons do grupo carbonila nos ácidos carboxílicos contribui para a acidez desse grupo funcional.

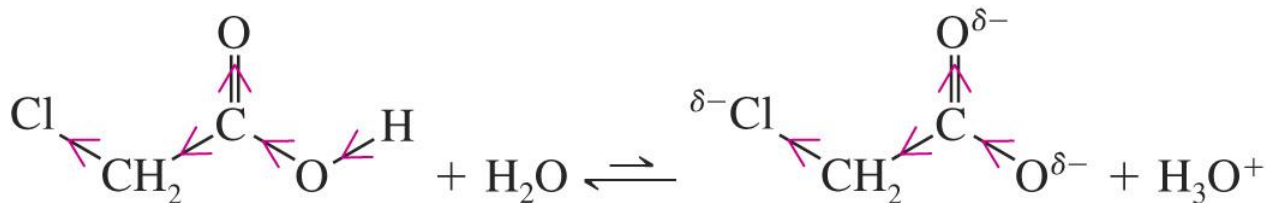
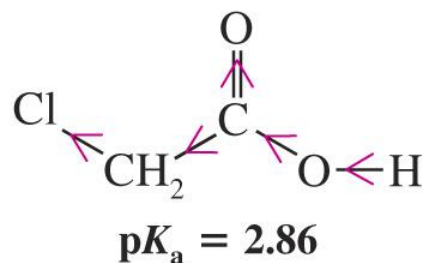
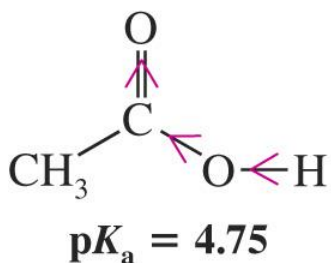


Ânion acetato



Ânion cloroacetato

Os mapas de potencial eletrostático para os íons acetato e cloroacetato mostram a maior capacidade relativa do cloroacetato em dispersar a carga negativa.

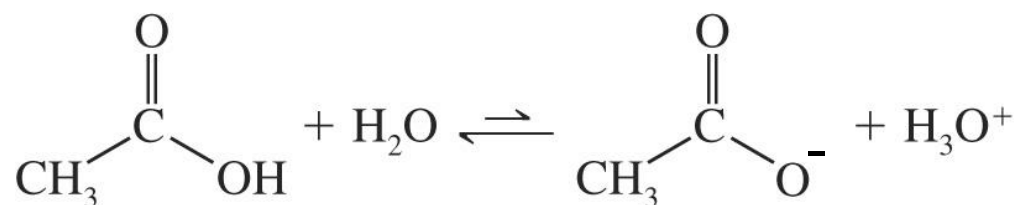


## ◆ O Efeito do solvente na Acidez

→ Valores de acidez na fase gasosa são geralmente muito baixos

☞ É difícil separar os íons dos produtos sem a presença de moléculas de solvente para estabilizá-los

☞ Ácido acético tem  $pK_a$  de 130 na fase gasosa



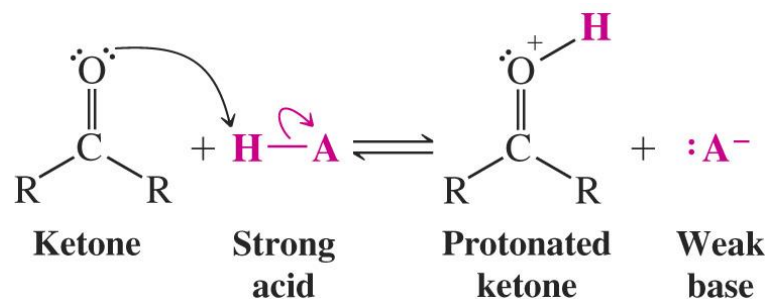
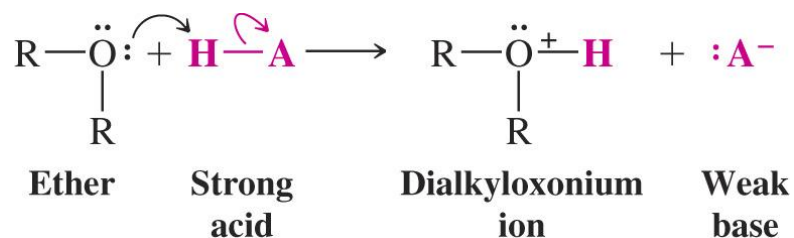
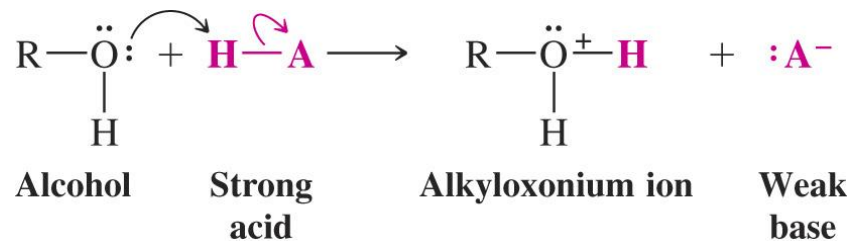
→ Um solvente prótico tem o hidrogênio ligado a um átomo eletronegativo tal como oxigênio ou nitrogênio

→ Solvatação tanto do ácido acético e do acetato ocorre em água embora o acetato seja mais estabilizado pela solvatação

☞ Esta solvatação permite ao ácido acético ser mais ácido em água do que na fase gasosa

## ◆ Compostos Orgânicos como Bases

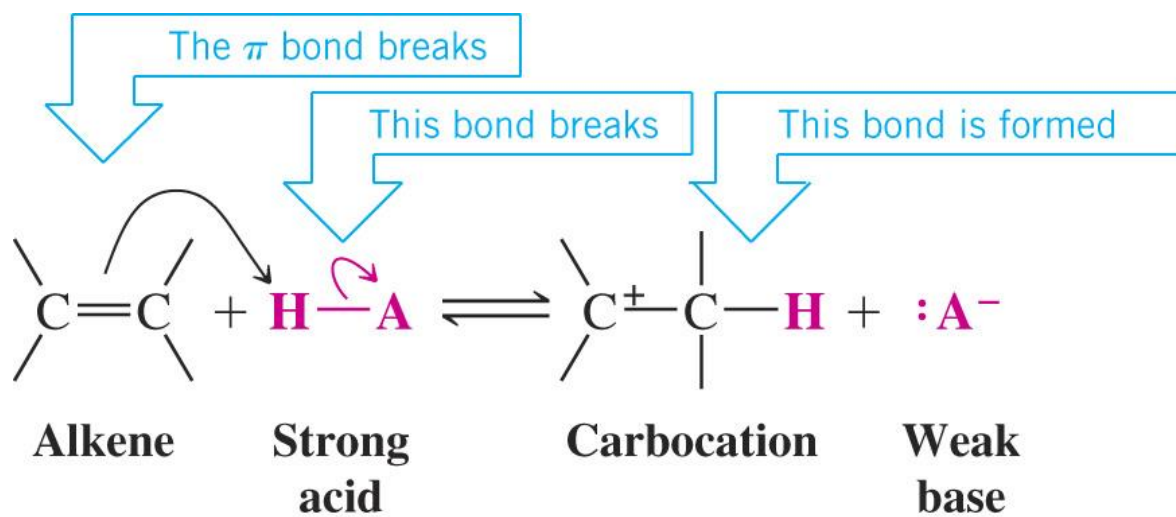
→ Qualquer composto orgânico contendo um átomo com um par não compartilhado (O,N) pode atuar como uma base





→ Elétrons  $\pi$  podem também atuar como bases

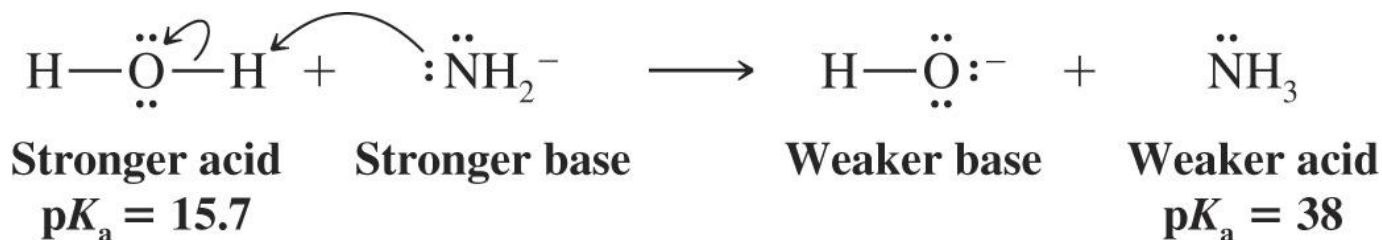
- Elétrons  $\pi$  estão fracamente presos e disponíveis para reagir com ácidos fortes



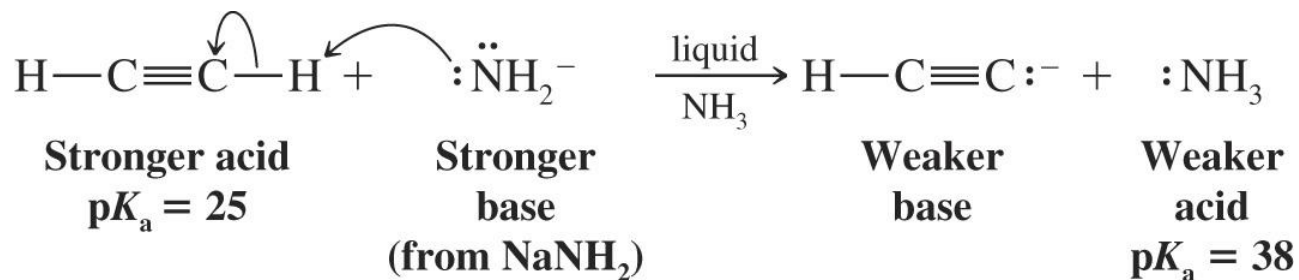
# ◆ Ácidos e Bases em Soluções Não-Aquosas

→ Água tem um efeito de nivelamento para ácidos e bases fortes

→ Qualquer base mais forte do que hidróxido será convertido para hidróxido em água



→ Amideto de sódio pode ser usado como uma base forte em solventes tal como NH<sub>3</sub> líquida



→ Reagentes Alquil-Lítio em hexano são bases muito fortes

☞ O alquil-lítio é preparado a partir de brometo de alquila e lítio metálico

