

Acidez e Basicidade nas Reações Orgânicas

Artur Galiza



1 Introdução

1.1 Conceitos de Ácidos e Bases

Com o começo dos estudos das reações químicas, percebeu-se diversos comportamentos semelhantes entre compostos orgânicos e inorgânicos diferentes que eram utilizados. Um dos primeiros a registrar e estudar essas semelhanças, foi Svante Arrhenius em que ele caracterizou alguns compostos e seus papéis nas reações. Com o passar do tempo outras teoria mais completas foram aparecendo, por isso não daremos tanto foco a essa teoria como outras que vieram depois.

1.2 Ácidos e bases de Arrhenius

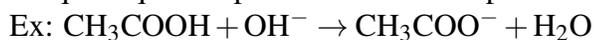
Para Arrhenius, um ácido é aquela espécie que em meio aquosa se ioniza formando H_3O^+ e o respectivo ânion X^- e uma base, BOH é aquela que se dissocia em meio aquosa gerando OH^- e B^+ . Ex: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ e $\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$

1.3 Ácidos e bases na química orgânica

Ao considerar que ácidos só se ionizam em meio aquoso, a teoria de Arrhenius se torna pouco útil na química orgânica. É querendo aprimorar essa premissa que outras teorias entram na cena.

1.4 Ácidos e bases de Brønsted-Lowry

Nessa teoria, ácido é a espécie que é capaz de doar um próton, H^+ . E uma base é aquela que é capaz de receber esse próton.



Ácido Base

2 As escalas de acidez, pK_a e pH .

2.1 Por que usar escalas?

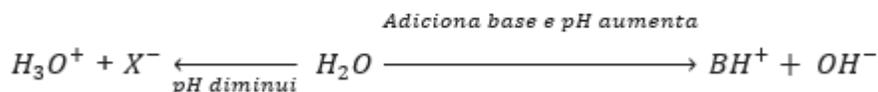
Se vamos fazer uso das propriedades ácido-base dos compostos, precisamos de uma maneira de medir quão ácidas ou básicas essas espécies são. De acordo

com o princípio de Le Chatelier, aumentar o pH leva à desprotonação do ácido e reduzir o pH leva à protonação do mesmo, mas até que ponto temos que aumentar ou diminuir o pH para fazer isso? A medida de acidez ou basicidade que precisamos é chamado de pK_a . O valor de pK_a nos diz quão ácido (ou não) um determinado átomo de hidrogênio em um composto é. Conhecer o pK_a nos diz, por exemplo, que um produto de reação ficará em sua forma protonada ou não caso o sistema fosse em um pH fracamente ácido 5, ou que apenas uma base fraca ($NaHCO_3$) é necessária para desprotonar um ácido carboxílico, como a aspirina. Também é útil porque muitas reações ocorrem através da protonação ou desprotonação de um dos reagentes, e obviamente é útil saber qual a força do ácido ou base é necessária para que a reação ocorra de forma tranquila. Seria inútil usar uma base muito fraca para desprotonar um composto pouco ácido, mas, igualmente, usar uma base muito forte onde uma fraca faria o trabalho poderia ser ruim para o produto.

2.2 As Escalas

A quantidade de H_3O^+ numa solução aquosa é representada pelo logaritmo negativo da concentração dessa espécie, portanto:

$$pH = -\log [H_3O^+] \Rightarrow$$



pK_a é o logaritmo negativo da constante de equilíbrio para a ionização do ácido. Para um ácido HA, isto é:



Figura 1

A concentração de água é ignorada na definição, pois também é constante (a 25°C). Por causa do sinal de menos na definição (também presente na definição de pH), quanto menor o pK_a , maior a constante de equilíbrio e mais forte o

ácido. Qualquer ácido está parcialmente dissociado em uma solução cujo pH corresponda ao pKa do ácido. Em um pH acima do pKa , o ácido existe em grande parte como sua base conjugada (A^-), mas em um pH abaixo do pKa , o ácido existe em grande parte como HA.

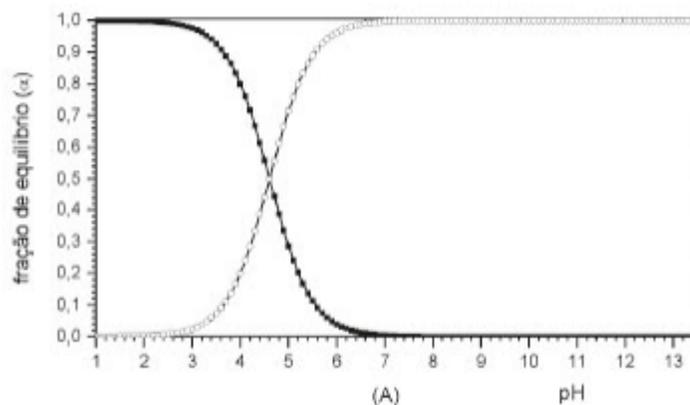


Figura 2: Linhas pretas = ácido protonado; Linhas brancas = ácido desprotonado

Com o pKa podemos atribuir números às forças relativas dos ácidos. O HCl é um ácido muito mais forte que o ácido acético: o pKa do HCl é de cerca de -7 em comparação com $4,76$ para o ácido acético. Isso nos diz que a constante de equilíbrio Ka para o cloreto de hidrogênio é $10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Este é um número enorme: apenas uma molécula em 10.000.000 não é dissociada, estando totalmente dissociada. Mas Ka para o ácido acético é apenas $10^{-4,78} = 1,74 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, sendo difícil a dissociação: apenas algumas moléculas em cada milhão de ácido acético estão presentes como o íon acetato.

3 Todo ácido possui base conjugada e vice-versa

3.1 Ácido e base conjugada

Para qualquer ácido e base:



HA é um ácido e A^- é sua base conjugada e B é uma base e BH^+ é seu ácido conjugado. Portanto, todo ácido tem uma base conjugada associada a ele e toda base tem um ácido conjugado associado a isso.

3.2 Espécies anfipróticas

Até agora vimos a água atuando como uma base (muito fraca) para formar H_3O^+ . Se adicionarmos uma base forte, como hidreto de sódio, à água, a base iria desprotonar a água para dar o íon hidróxido, e hidrogênio gasoso. Aqui a água estaria agindo como um ácido. É interessante notar que o gás hidrogênio é o ácido conjugado do íon hidreto, mas é mais importante observar que o íon hidróxido é a base conjugada da água.

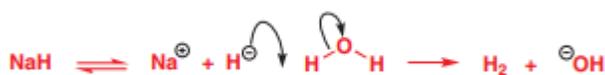


Figura 3

Então percebemos que a água pode atuar tanto com base e como ácido. Chamamos as espécies que possuem esse comportamento de anfipróticas.

Obs: o íon HSO_4^- não é anfiprótico, porque ele ainda é ácido, $pKa = 2$.

4 Análise da qualitativa força de um ácido

4.1 A força de um ácido depende da estabilidade de sua base conjugada

4.1.1 Quanto maior a eletronegatividade de um átomo, maior a estabilidade da carga negativa

A carga negativa em um elemento eletronegativo estabiliza a base conjugada: os valores de pKa para os 'hidretos' dos primeiros elementos da linha CH_4 , NH_3 , H_2O e HF são cerca de 48, 33, 16 e 3, respectivamente. Essa tendência se deve ao aumento das eletronegatividades ao longo do período; F^- é muito mais estável que o CH_3^- , porque o flúor é muito mais eletronegativo do que o carbono.

C	N	O	F
2.5	3.0	3.5	4.0

Tabela 1: Eletronegatividade de Pauling

4.1.2 Quanto maior o tamanho do átomo, maior a estabilidade da carga negativa

No entanto, na descida do grupo VII (grupo 17), os valores do pK_a para HF, HCl, HBr e HI diminuem: 3, -7, -9 e -10. Como as eletronegatividades diminuem ao descer o grupo, podemos esperar um aumento no pK_a . A diminuição é devido a maneira pela qual a carga pode ser distribuída ao longo grandes ânions, ou seja, quanto maior o tamanho do átomo, melhor a carga pode ser estabilizada.

4.1.3 Deslocalização da carga negativa estabiliza o ânion

Os ácidos HClO, HClO₂, HClO₃ e HClO₄ têm valores de pK_a de 7,5, 2, -1 e cerca de -10, respectivamente. Em cada caso, o próton ácido está ligado a um oxigênio ligado ao cloro, ou seja, estamos removendo um próton do mesmo ambiente em cada caso. Por que então o ácido perclórico, HClO₄, é 17 ordens de magnitude mais forte em acidez do que o ácido hipocloroso, HClO? Uma vez que o próton também é removido, acabamos com uma carga negativa de oxigênio. Para o ácido hipocloroso, isso está localizado em um oxigênio. Com cada oxigênio sucessivo, a carga pode ser mais deslocalizada, e isso torna o ânion mais estável. Por exemplo, com ácido perclórico, a carga negativa pode ser deslocalizada sobre todos os quatro átomos de oxigênio.

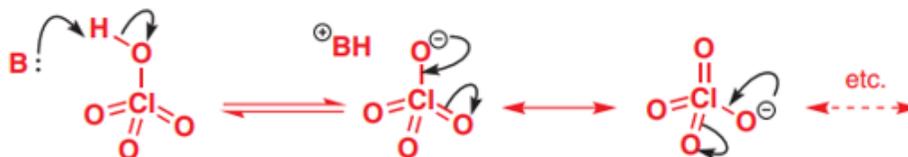


Figura 4: A carga negativa no ânion perclorato é deslocalizada sobre todos os quatro oxigênios

Olhando para alguns ácidos orgânicos, podemos esperar que os álcoois tenham um pK_a não muito longe daquele da água, e para o etanol isso é correto

(pK_a 15,9). Se permitirmos que a carga na base conjugada possa ser deslocada sobre dois átomos de oxigênio, como no acetato, o ácido acético é de fato um ácido muito mais forte (pK_a 4,8). A diferença é enorme: a conjugação torna o ácido acético cerca de 10^{11} vezes mais forte.

Mesmo a deslocalização em uma parte de hidrocarboneto da molécula aumenta a força do ácido. No fenol, PhOH, o grupo OH está diretamente ligado a um anel de benzeno. Na desprotonação, a carga negativa pode novamente ser deslocada, não para outros átomos de oxigênio, mas para o anel aromático em si. O efeito disso é estabilizar o ânion fenóxido. Em relação à base conjugada do ciclohexanol, isso não é possível, e isso se reflete nos valores de pK_a dos dois compostos: 10 para o fenol, mas 16 para o ciclohexanol.

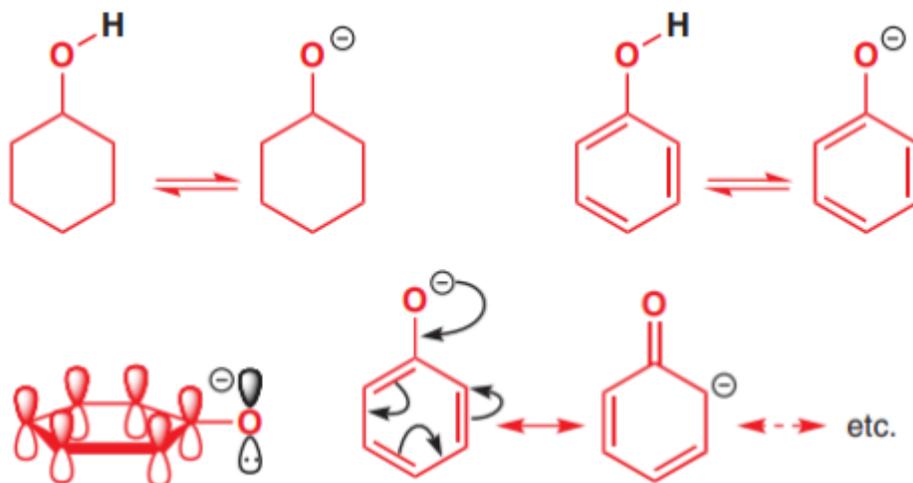


Figura 5: Orbital p do oxigênio se sobrepõe com os orbitais p do anel

4.1.4 Efeitos mesoméricos e indutivos e suas influências no pK_a

Substituintes que estão conjugados com o sítio de ganho ou perda de prótons (efeito mesomérico), e até mesmo substituintes que são eletronegativos (efeito indutivo), mas não conjugados, podem ter efeitos significativos nos valores de pK_a . O fenol tem $pK_a = 10$, mas fenóis com ânions estabilizados por conjugação extra podem ter pK_a 's muito mais baixos. Um grupo nitro, como no p-nitrofenol, reduz o pK_a para 7,14, um aumento de quase mil vezes na acidez. Isso ocorre porque a carga negativa do oxigênio é deslocada para o próprio grupo nitro

que retira elétrons. Já o 4-clorofenol, com retirada apenas indutiva na ligação C-Cl, tem $pK_a = 9.38$, pouco diferente do próprio fenol.

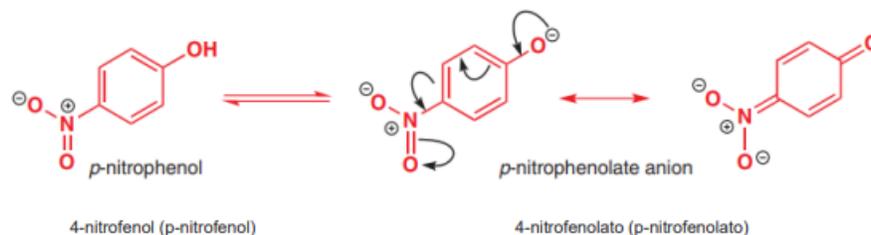


Figura 6

Efeitos indutivos de átomos eletronegativos próximos também podem ter efeitos marcantes no pK_a de ácidos. A adição de flúor no carbono α ao ácido acético reduz o pK_a . O ácido trifluoroacético (TFA) é realmente um ácido muito forte e é comumente usado como um conveniente ácido forte em reações orgânicas. Efeitos indutivos ocorrem por polarização de ligações σ quando o átomo em uma extremidade é mais eletronegativo do que na outra. O flúor é muito mais eletronegativo do que o carbono (de fato, F é o elemento mais eletronegativo de todos), então cada ligação σ é muito polarizada, tornando o átomo de carbono mais eletropositivo e estabilizando o ânion carboxilato.

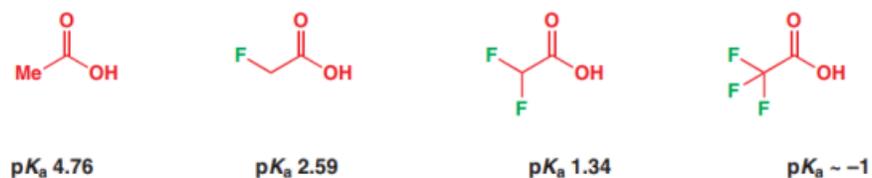


Figura 7

5 O pK_a de bases

Os químicos costumam dizer coisas como "o pK_a da trietilamina é cerca de 10" (na verdade é 11, mas 10 é um bom número a ser lembrado para aminas típicas). Isso pode surpreendê-lo, já que a trietilamina não possui hidrogênios ácidos.

O que eles querem dizer é, obviamente, isto: "o pK_a do ácido conjugado da trietilamina é cerca de 10." Outra maneira de colocar isso é escrever "o pK_{aH} da trietilamina é cerca de 10." O subscrito "aH" refere-se ao ácido conjugado.

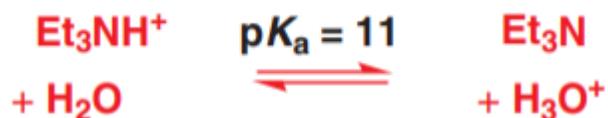


Figura 8

Quando uma molécula é tanto ácida quanto básica, como por exemplo a anilina, é importante saber qual pK_a é entendido, já que os químicos irão se referir a "o pK_a da anilina é 4,6" quando eles querem dizer "o pK_a do ácido conjugado da anilina é 4,6." A anilina é muito menos básica que a amônia ou trietilamina, porque o par de elétrons no nitrogênio é conjugado no anel e menos disponível para a protonação.

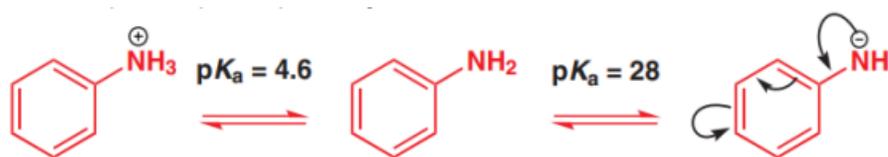


Figura 9

6 Ácidos e Bases de Lewis

6.1 Ácidos e Bases de Brønsted

Todos os ácidos e bases discutidos até agora são de Brønsted. Quando um ácido carboxílico cede um próton a uma amina, ele age como um ácido de Brønsted, enquanto a amina é uma base de Brønsted. O íon amônio também é produzido como um ácido de Brønsted, enquanto o ânion carboxilato é uma base de Brønsted.

