

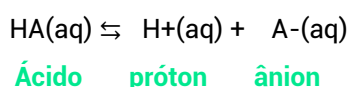
Propriedades químicas dos compostos orgânicos (acidez e basicidade)

Resumo

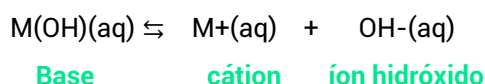
Teorias sobre ácidos e bases

1ª teoria - Teoria de Arrhenius: Substâncias neutras dissolvidas em água formam espécies carregadas ou íons através de dissociação iônica ou ionização em solução.

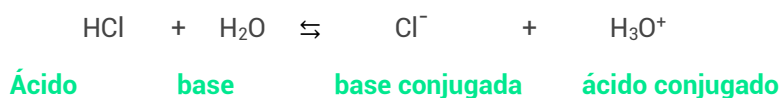
Ácido \Rightarrow substância que se ioniza para produzir prótons (íons H^+) quando dissolvida em água.



Base \Rightarrow substância que se ioniza para produzir íons hidróxido (íons OH^-) quando dissolvida em água.



2ª teoria - Teoria de Bronsted-Lowry: Um ácido é uma espécie que tem tendência a perder/doar um H^+ e uma base é uma espécie que tem a tendência a receber um H^+ .

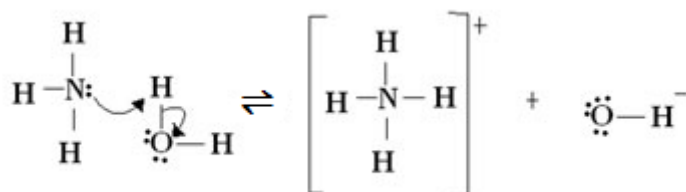


Observe que o que antes era ácido doou um H^+ e se tornou uma espécie que pode receber um hidrogênio, chamamos essa espécie de base conjugada do ácido de origem. A mesma coisa acontece com a água que faz o papel da base nesse reação.

3ª teoria – Teoria de Lewis:

Ácido - São compostos capazes de receber par de elétrons.

Bases - São compostos capazes de ceder par de elétrons.



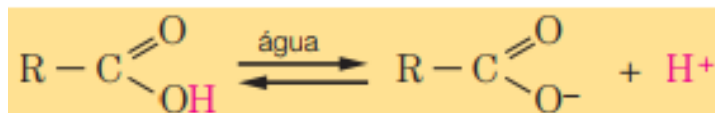
NH_3 possui N que possui par de elétrons livre para ceder.

H_2O possui H que é capaz de receber o par de elétrons livre do N.

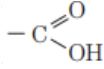
Caráter ácido

Propriedades químicas de ácidos carboxílicos

Os ácidos carboxílicos, quando em solução aquosa, se ionizam, originando íons H^+ (prótons) ou H_3O^+ (íon hidrônio), portanto, segundo a teoria de Arrhenius são considerados ácidos. Genericamente e de maneira simplificada, temos:



Embora todos os ácidos carboxílicos sofram ionização, ela não ocorre na mesma intensidade em todos os

compostos. Essa ionização está relacionada aos grupos ligados à carboxila: 

Esses grupos podem ser de dois tipos:

a) aqueles que aumentam a acidez.

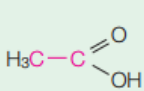
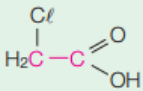
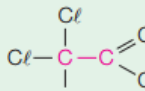
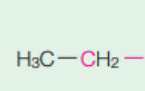
Ex: halogênios (F, Cl, Br, I); NO_2 ; OH etc.

b) aqueles que diminuem a acidez.

Ex: H_3C ; C_2H_5 etc.

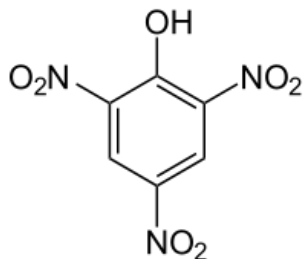
Isso ocorre quando átomos de diferentes eletronegatividades se encontram ligados ou bem perto no composto. O átomo mais eletronegativo tem a tendência de trazer os elétrons para perto dele, criando assim um dipolo. Esse dipolo pode ter um efeito estabilizante na molécula, pois ele "alivia" a carga excessiva em algumas ocasiões, acomodando melhor as cargas. Chamamos isso de **efeito indutivo**.

Isso pode ser verificado a partir da análise de alguns ácidos com substituintes diferentes e suas respectivas constantes de ionização, os quais são dados a seguir:

Ácido	 acético	 monocloroacético	 tricloroacético	 propanóico
Constante de ionização K_i	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$

Obs₁: Quanto maior a constante de ionização (K_i), mais ionizado estará o ácido. Assim, entre os ácidos apresentados, temos em ordem crescente de força de acidez:

Obs₂: O ácido pícrico é um ácido orgânico diferenciado, pois seus grupo nitro ligados a função fenol implicam o efeito indutivo, puxando os elétrons das ligações pi do anel aromático, deixando o H da hidroxila mais suscetível a sair. Esse ácido tem a acidez comparada dos ácidos inorgânicos apesar de ser uma molécula orgânica. Veja a fórmula do ácido pícrico abaixo.



Ácido propanóico < Ácido acético < Ácido monocloraacético < Ácido tricloroacético < Ácido pícrico

Acidez na química orgânica Além dos ácidos carboxílicos, na Química Orgânica existem outros compostos que se ionizam, liberando H⁺:

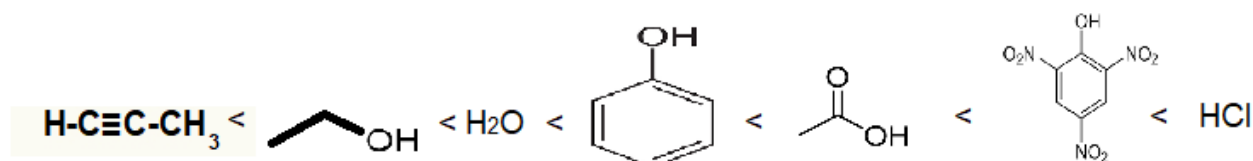
Ácido	C ₂ H ₅ -OH	H ₂ O		
Constante de ionização K_i	1,0 . 10 ⁻¹⁶	1,0 . 10 ⁻¹⁴	1,3 . 10 ⁻¹⁰	1,8 . 10 ⁻⁵

Obs: Alcinos verdadeiros são estruturas com ligação tripla onde essa instauração acontece no carbono da ponta da cadeia, ex: H - C ≡ C - H. São substâncias que não são ácidas em água, então para liberar seu hidrogênio é necessário reagir com sódio metálico.

Analisando suas constantes de ionização (K_i) podemos comparar o caráter ácido das funções:

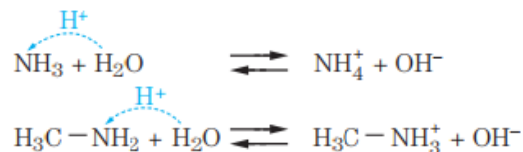
Alcinos verdadeiros < Álcool < Água < Fenol < Ácido carboxílico < Ácido pícrico < Ácidos inorgânicos

Exemplo:

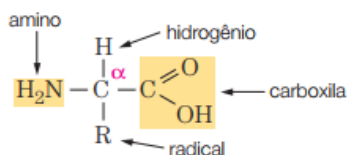


Caráter básico

Uma das principais características das aminas é o seu caráter básico por conta do par de elétrons livre (não ligante – Teoria de Lewis) existente no nitrogênio. Qualquer tipo de amina (primária, secundária e terciária) e a amônia reagem com a água e com os ácidos de forma semelhante:



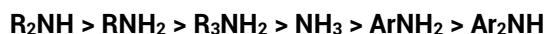
As aminas são consideradas as bases orgânicas, portanto, as substâncias que apresentarem grupo amina (NH_2 , NH ou N) têm certo caráter básico. Um tipo de substância essencial à vida e que apresenta o grupo amina em sua estrutura são os aminoácidos (aa). Os mais importantes são os α (alfa)-aminoácidos, por serem os responsáveis pela síntese de proteínas:



Como os aminoácidos apresentam dois grupos distintos (um com característica básica e outro ácida) chamamos essas substâncias de **ANFÓTERAS** por poderem reagir tanto com ácidos quanto com bases.

Força decrescente das bases orgânicas:

Secundária > primária > terciária > amônia > amina aromática > amina com dois anéis aromáticos

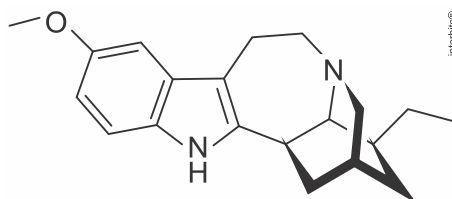


Exercícios

1. A iboga é uma misteriosa raiz africana à qual se atribuem fortes propriedades terapêuticas. Trata-se de uma raiz subterrânea que chega a atingir 1,50 m de altura, pertencente ao gênero *Tabernanthe*, composto por várias espécies. A que tem mais interessado a medicina ocidental é a *Tabernanthe iboga*, encontrada sobretudo na região dos Camarões, Gabão, República Central Africana, Congo, República Democrática do Congo, Angola e Guiné Equatorial.

Disponível em: <<http://www.jornalgrandebahia.com.br/2013/10/tratamento-de-toxicodependencia-a-ibogaina.html>> Acesso em: 26 de janeiro de 2016.

A ibogaína é extraída dessa raiz e tem fórmula estrutural



A partir da análise de sua estrutura, verifica-se que a ibogaína possui fórmula molecular

- $C_{19}H_{24}N_2O$ e possui caráter básico.
 - $C_{19}H_{23}N_2O$ e possui caráter ácido.
 - $C_{20}H_{26}N_2O$ e possui caráter alcalino.
 - $C_{20}H_{24}N_2O$ e possui caráter adstringente.
 - $C_{20}H_{24}N_2O$ e possui caráter ácido.
2. Entre os principais compostos da função dos ácidos carboxílicos utilizados no cotidiano temos o ácido metanoico, mais conhecido como ácido fórmico, e o ácido etanoico ou ácido acético. O ácido fórmico é assim chamado porque foi obtido pela primeira vez através da destilação de formigas vermelhas. Esse ácido é o principal responsável pela dor intensa e coceira sentida na picada desse inseto. O ácido acético é o principal constituinte do vinagre, que é usado em temperos na cozinha, em limpezas e na preparação de perfumes, corantes, seda artificial e acetona.

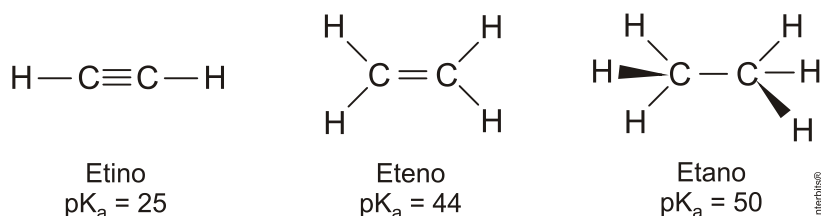
Disponível em: <<http://www.mundoeducacao.com/quimica/os-acidos-carboxilicos.htm>>.

Acerca desses dois compostos, é correto afirmar que

- não se dissolvem em água.
- ambos possuem o mesmo ponto de ebulição.
- o ácido acético possui ponto de ebulição menor.
- o ácido acético é menos ácido que o ácido fórmico.
- Ambos possuem caráter básico.

3. O ácido tricloroacético é uma substância aquosa com grande poder cauterizante e muito utilizado no tratamento de feridas, em doenças de pele, calos, verrugas, entre outros males. Seu caráter ácido é maior que o do ácido acético. Essa diferença pode ser explicada pelo
- elevado grau de ionização do H^+ no ácido acético, que disponibiliza mais esse íon para a solução.
 - valor da constante ácida (K_a) do ácido acético ser maior do que a constante ácida (K_a) do ácido tricloroacético.
 - efeito que os átomos de cloro exercem na estrutura do ácido tricloroacético.
 - número de átomos de cloro na estrutura do tricloroacético, que fixa melhor o hidrogênio ionizável, aumentando a acidez.
 - O ácido tricloroacético possui alto caráter básico

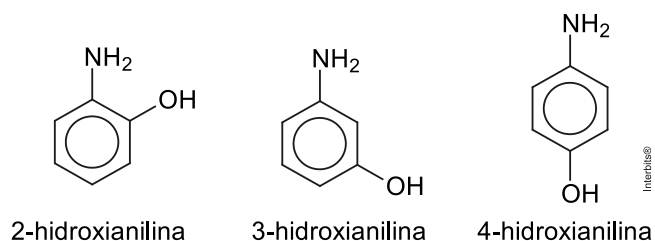
4. Considere as estruturas dos hidrocarbonetos e os seus respectivos pK_a s.



Em relação à acidez e a basicidade relativa dos hidrocarbonetos e de seus íons, e **CORRETO** o que se afirma em

- Os prótons do etano, H^+ , são os de menor acidez.
 - O etino é o hidrocarboneto de menor acidez.
 - O íon carbânio do eteno é o de maior basicidade.
 - O ânion $H_2C = CH^-$ é a base conjugada do etino.
 - O etano é o mais ácido entre as substanciadas dadas.
5. Assinale a opção que apresenta o ácido mais forte, considerando que todos se encontram nas mesmas condições de concentração, temperatura e pressão.
- CH_3COOH
 - CH_3CH_2COOH
 - $(CH_3)_3CCOOH$
 - $ClCH_2COOH$
 - Cl_3CCOOH

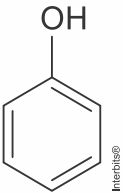
6. As estruturas a seguir referem-se às bases orto, meta e para-hidroxianilina:



Considerando as estruturas acima e os valores de pKa de seus ácidos conjugados, 2-hidroxianilina (4,72); 3-hidroxianilina (4,17) e 4-hidroxianilina (5,47), é correto afirmar que

- a basicidade não sofre influência da simetria molecular.
- o ácido conjugado de orto-hidroxianilina é o mais forte.
- o grupo hidroxila confere maior caráter básico às bases.
- a para-hidroxianilina é a mais forte de todas as bases.
- Ambas as moléculas possuem alto caráter ácido.

7. Considere os seguintes compostos orgânicos:

I.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
II.	CH_3COOH
III.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
IV.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
V.	

O composto orgânico que apresenta maior caráter básico está representado em:

- I.
- II.
- III.
- IV.
- V.

8. Fatos experimentais mostram que a força de um ácido aumenta com:

- a diminuição de sua cadeia carbônica;
- a substituição de um átomo de hidrogênio por um átomo de halogênio;
- o aumento da eletronegatividade do halogênio;
- a proximidade do átomo do halogênio em relação à carboxila;
- o aumento do número de hidrogênios substituídos.

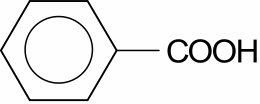
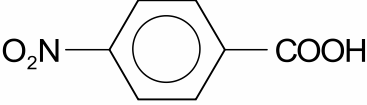
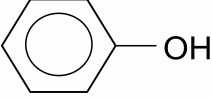
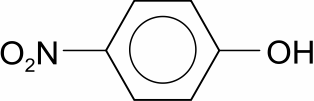
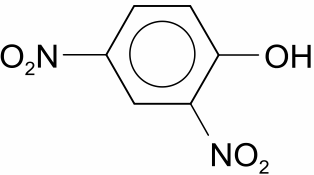
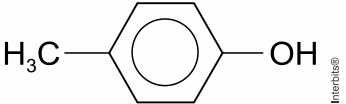
Usando as informações acima, coloque os ácidos listados a seguir na ordem de suas forças, numerando-os de 1 a 5, considerando o de número 5 o mais forte e o de número 1 o mais fraco.

- () ácido 3-bromo-hexanoico
- () ácido 2,3-diclorobutanoico
- () ácido 2-cloropentanoico
- () ácido heptanoico
- () ácido tricloacético

A sequência correta, de cima para baixo, é:

- a) 5, 2, 3, 1, 4.
- b) 2, 4, 3, 1, 5.
- c) 5, 2, 3, 4, 1.
- d) 2, 5, 3, 1, 4.
- e) 2, 4, 1, 3, 5.

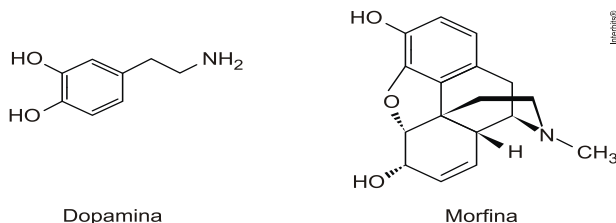
9. A seguir, estão representadas algumas substâncias químicas e seus respectivos valores para a constante de ionização ácida (K_a), a 25 °C.

	Estrutura da Substância	K_a
I		$6,3 \times 10^{-5}$
II		$3,8 \times 10^{-4}$
III		$1,3 \times 10^{-10}$
IV		$7,2 \times 10^{-8}$
V		$1,0 \times 10^{-4}$
VI		$6,5 \times 10^{-11}$

Considerando os dados apresentados, é correto afirmar que

- grupos ligados ao anel aromático não influenciam o caráter ácido.
- a base conjugada mais fraca, entre os fenóis, será a gerada pela ionização da substância III.
- a substância com maior caráter ácido, de todas as representadas, é a VI.
- a substância I tem menor caráter ácido do que a substância II.
- o grupo nitro ligado ao anel aromático diminui o caráter ácido dos fenóis.

10. Em pesquisas recentes, zonas do cérebro se mostraram mais ativas em pessoas apaixonadas. São zonas ricas em dopamina e endorfina. São neurotransmissores, sendo que a endorfina tem efeito semelhante ao da morfina. Estimulam os circuitos de recompensa, os mesmos que nos proporcionam prazer em comer quando sentimos fome, e em beber quando temos sede. Estar em contato com a alma gêmea, mesmo que por telefone ou *e-mail*, resultará na liberação de mais endorfina e dopamina, ou seja, de mais e mais prazer (*Superinteressante*, 2006).



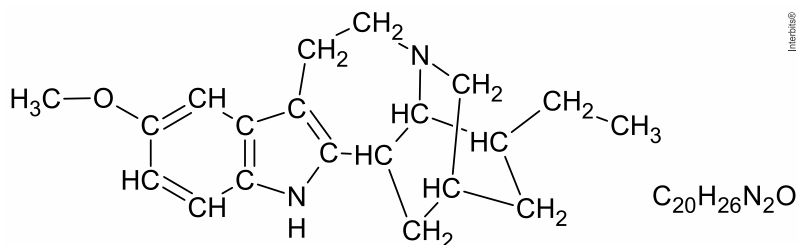
Observando as estruturas da dopamina e da morfina, pode-se afirmar que

- a) são quirais.
- b) são aminas primárias.
- c) são amidas primárias.
- d) apresentam propriedades alcalinas.
- e) apresentam o mesmo percentual de nitrogênio.

Gabarito

1. C

A ibogaína possui fórmula molecular $C_{20}H_{26}N_2O$ e possui caráter alcalino devido à presença de dois átomos de nitrogênio em sua estrutura.



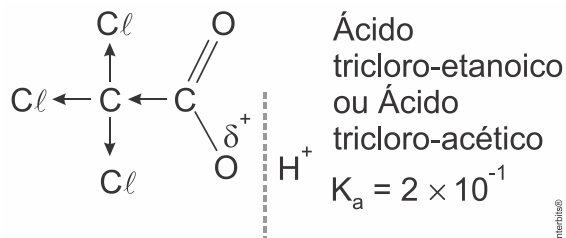
2. D

Numa série, com a elevação do número de átomos de carbono na cadeia carbônica de um ácido carboxílico, ocorre a diminuição da acidez.

Conclusão: o ácido etanoico (2 carbonos) é mais fraco do que o ácido metanoico (1 carbono).

3. C

Quanto maior a quantidade de átomos de cloro ligados ao carbono ligado à carboxila, mais os elétrons das ligações covalentes são atraídos na direção deles "enfraquecendo" o átomo de oxigênio da hidroxila que fica "positivado" e conseqüentemente libera o hidrogênio com mais facilidade, ou seja, a força ácida aumenta.

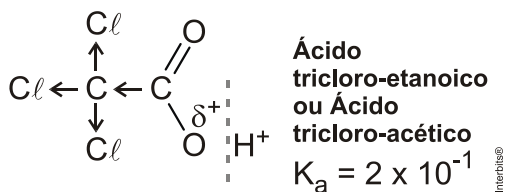


4. A

- a) Correta. Quanto maior o valor de pKa menor será a acidez do composto.
- b) Incorreta. Pelo valor de pKa o etino possui a maior acidez entre os 3 compostos.
- c) Incorreta. Como o hidrocarboneto de menor acidez é o etano, seu íon carbânion será o de maior basicidade.
- d) Incorreta. O ânion $HC \equiv C^-$, será a base conjugada do etino.

5. E

O ácido mais forte é:



Quanto maior a quantidade de átomos de cloro ligados ao carbono ligado à carboxila, mais os elétrons das ligações covalentes são atraídos na direção deles "enfraquecendo" o átomo de oxigênio da hidroxila que fica "positivado" e, conseqüentemente, libera o hidrogênio com mais facilidade, ou seja, a força ácida aumenta.

6. D

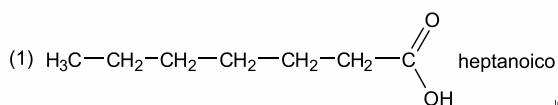
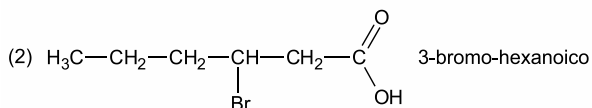
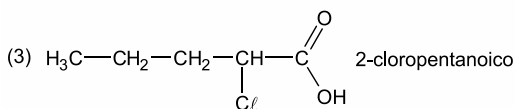
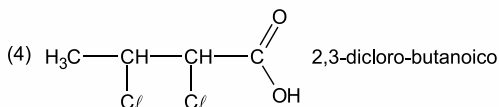
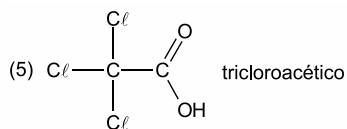
- a) Incorreta. A basicidade varia para cada estrutura de simetrias diferentes ilustradas no enunciado.
- b) Incorreta. O ácido conjugado mais forte será do ácido conjugado mais fraco, no caso, a para-hidroxianilina ($pK_a = 5,47$)
- c) Incorreta. Não é a presença do grupo hidroxila que confere caráter básico as bases e sim seus valores de pK_a .
- d) Correta. Pois é a que possui maior valor de pK_a , pois, o ácido conjugado fraco possui uma base forte. se é elevado = K_a é baixa
 se K_a é baixo = + fraco é o composto
 ácido fraco = base conjugada forte

7. D

Por ser uma amina.

8. B

A sequência encontrada (2, 4, 3, 1, 5).



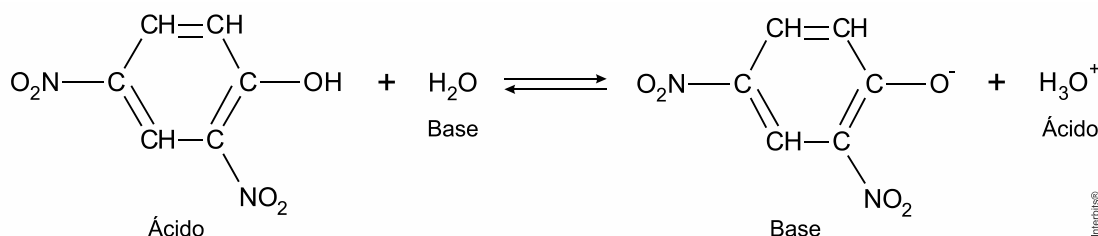
Então,

- (2) ácido 3-bromo-hexanoico
 - (4) ácido 2,3-diclorobutanoico
 - (3) ácido 2-cloropentanoico
 - (1) ácido heptanoico
 - (5) ácido tricloacético
- Sequência de cima para baixo: 2, 4, 3, 1, 5.

9. D

[A] Incorreto. Grupos ligados ao anel aromático influenciam o caráter ácido.

[B] Incorreto. A base conjugada mais fraca, entre os fenóis, será a gerada pela ionização da substância V, pois quanto mais forte for o ácido (maior valor de K_a ; $1,0 \times 10^{-4}$), mais fraca será a base conjugada.



[C] Incorreto. A substância com maior caráter ácido, de todas as representadas, é a II, pois apresenta o maior valor de constante de ionização ácida (K_a), $3,8 \times 10^{-4}$.

[D] Correto. A substância I tem menor caráter ácido do que a substância II, pois o valor de sua constante de ionização ácida (K_a), é menor, comparativamente.

$$\underbrace{6,3 \times 10^{-5}}_{K_a \text{ de I}} < \underbrace{3,8 \times 10^{-4}}_{K_a \text{ de II}}$$

[E] Incorreto. O grupo nitro ligado ao anel aromático aumenta o caráter ácido dos fenóis.

$$\left(\underbrace{1,0 \times 10^{-4}}_{V} > \underbrace{7,2 \times 10^{-8}}_{IV} > \underbrace{1,3 \times 10^{-10}}_{III} \right)$$

10. D

A dopamina (amina primária) e a morfina (amina terciária) possuem a função amina que tem caráter básico, ou seja, estes compostos apresentam propriedades alcalinas.