

- ²¹ D. Darwish and R. Mc Laren, *Tetrahedron Lett.*, 113 (1964).
- ²² V. Prelog, V. Hahn, *Chem. Ber.*, 82, 433 (1949).
- ²³ B. Wladislaw, L. Marzorati, R.B. Uchôa, *Phosphorus and Sulfur*, (1987), no prelo.
- ²⁴ G. Sumrell, M. Zief, E.J. Huber, G.E. Ham and C.H. Schramm, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4313 (1959).
- ²⁵ B.M. Trost, T.N. Salzman and K. Hiroi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 4887 (1976).
- ²⁶ B. Wladislaw, L. Marzorati, J. Gruber, resultados não publicados.
- ²⁷ L.F. Fieser and R.H. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 3609 (1949).
- ²⁸ J.L. Huntigton and D.G. Davis, *J. Magn. Resonance*, 3, 456 (1970).
- ²⁹ B. Wladislaw e L. Marzorati, resultados não publicados.
- ²⁹ B. Wladislaw, L. Marzorati, C. Di Vitta, *Phosphorous and Sulfur*, 25, 147 (1985).
- ³⁰ B. Wladislaw, L. Marzorati, C. Di Vitta, *Synthesis*, 464 (1983).
- ³¹ B. Wladislaw, L. Marzorati, I.A. Campos, resultados não publicados.
- ³² B. Wladislaw, L. Marzorati, S. Lima Netto, *Phosphorous and Sulfur*, (1987), no prelo.
- ³³ M.F. Aldersley, F.M. Dean and R.N. Nazhir, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, (1983), 1753.
- ³⁴ B. Wladislaw, L. Marzorati, S. Lima Netto, C. Di Vitta, *An. Acad. brasil. Ciênc.*, (1987), no prelo.
- ³⁵ K. Ogura, M. Suzuki and G. Tsuchihashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53, 1414 (1980).
- ³⁶ J.S. Driscoll, L. Dudeck, G. Congleton and R.J. Geran, *J. Pharm. Sci.*, 68, 185 (1979).

EDUCAÇÃO

EFEITO DE CAMPO

Claudio José de Araújo Mota*

*Instituto de Química – UFRJ;
Cx. Postal 1573; Ilha do Fundão; 21941 – Rio de Janeiro (RJ)*

(Recebido em 3/11/84 – cópia revista recebida em 1/7/87)

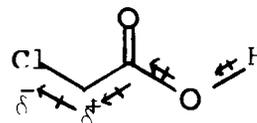
I – INTRODUÇÃO

A maioria dos livros-textos de química orgânica, tratam dos efeitos polares causados por grupos que atraem elétrons em sistemas saturados, como sendo uma manifestação perturbatória da densidade eletrônica através das ligações σ . Este fenômeno é comumente chamado de efeito indutivo¹.

Como ilustrações, utilizam como exemplo a acidez relativa de ácidos acéticos substituídos. O átomo de cloro, por ser mais eletronegativo que o carbono, causaria a “desarrumação dos elétrons” através das ligações σ , fazendo com que o hidrogênio da carboxila do ácido cloroacético ficasse mais ácido.

Sabe-se hoje, que a acidez relativa da maioria dos ácidos carboxílicos em solventes como água, é devida muito

mais a fatores entrópicos de solvatação das espécies ionizadas, do que devido a fatores polares entálpicos da molécula^{2,3}. Tal fato somente, já serviria para mostrar a visão errônea que se transmite aos estudantes sobre a acidez relativa dos ácidos carboxílicos.



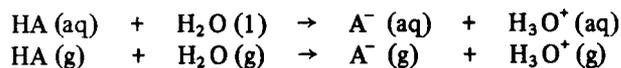
A explicação teria de ser dada, porém, com argumentos baseados em conceitos termodinâmicos, o que induziria o autor a fazer uma breve introdução ao assunto. Por exemplo, em água e a temperatura menores que 29° C, o ácido-2-etil-butanóico é mais forte que o ácido acético, enquanto a temperatura maior que 29° C, também em água, este último é mais forte⁴.

Contudo, recentemente⁵, foi possível analisar a acidez relativa de ácidos carboxílicos em fase gasosa, onde o efeito entrópico é praticamente desprezível e qualquer dife-

* Endereço atual
Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello (CENPES); Cidade Universitária – Quadra 7; Ilha do Fundão 21.910 – Rio de Janeiro (RJ).

rença na acidez diz respeito apenas às manifestações entálpicas da estrutura molecular.

Assim podemos analisar as seguintes reações em termos de energia livre (pK) e entalpia (ΔH).



HA	pK (aq)	pK	Fase gasosa
			$\Delta H - \Delta H \text{ ref.} / \text{kJ mol}^{-1}$
CH ₃ CO ₂ H	4,75	130	0 (ref.)
FCH ₂ CO ₂ H	2,59	122	- 45,6
ClCH ₂ CO ₂ H	2,87	120,4	- 54,8
BrCH ₂ CO ₂ H	2,90	119,4	- 60,7
F ₂ CHCO ₂ H	1,3	116,5	- 77,4
Cl ₂ CHCO ₂ H	1,2	115,3	- 84,1
F ₃ CCO ₂ H	0,2	111,2	- 107,9

Pelos dados da tabela, pode-se concluir que a adição de um átomo de halogênio ao carbono α , exerce uma função de aumentar a acidez relativa ao ácido acético, tanto em água como em fase gasosa, onde, os efeitos entrópicos são desprezíveis havendo, somente, a manifestação entálpica referente a estrutura da substância.

Contudo, mesmo em solução os efeitos polares têm alguma influência na acidez relativa de muitos sistemas carboxílicos. Porém, manifestando-se através de um outro tipo de fenômeno envolvendo a interação entre cargas através do espaço. Tal fenômeno é chamado efeito de campo⁶.

II – EVIDÊNCIAS EXPERIMENTAIS PARA O EFEITO DE CAMPO:

De maneira geral, entende-se o efeito indutivo (através das ligações σ) como sendo causado pela eletronegatividade do grupo substituinte (X_X) com magnitude proporcional a esta.

Já o efeito de campo (através do espaço) é causado pelo momento de dipolo do substituinte (μ)⁶. A teoria do efeito de campo é baseada na interação elétrica entre cargas através do espaço, e alguns trabalhos quantitativos sobre o efeito de campo na acidez relativa dos ácidos carboxílicos, feitos nas décadas de 20 e 30^{7,8}, permitiram a dedução da equação.

$$\log \frac{K_X}{K_H} = \frac{e \mu \cos \theta}{2,3 k T r^2 De}$$

onde:

K_X – constante de equilíbrio de dissociação do ácido substituído

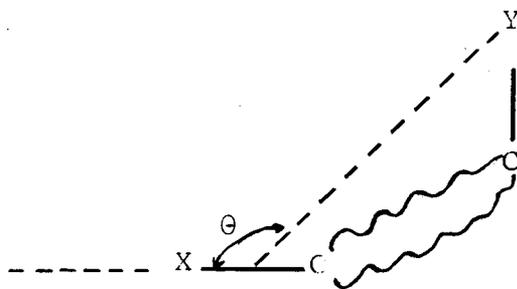
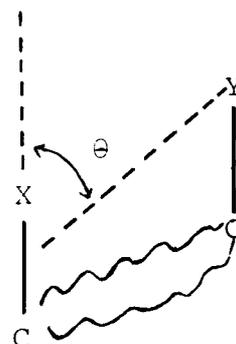
K_H – constante de equilíbrio de dissociação do ácido não substituído

- e – carga eletrônica
- μ – diferença de momento de dipolo entre as ligações C-X e C-H
- k – constante de Boltzman
- r – distância entre o centro de dipolo e o centro ácido
- T – temperatura absoluta
- θ – ângulo entre a distância do centro de dipolo ao átomo X e a distância r.
- De – constante dielétrica efetiva

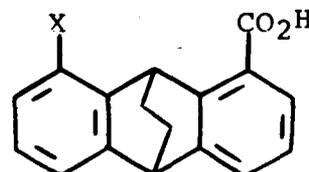
Pode-se interpretar qualitativamente a equação acima da seguinte maneira: quando o dipolo e o centro-ácido estão orientados no mesmo sentido, ou seja $\theta < 90^\circ$,

$\cos \theta > 0$ e $\log \frac{K_X}{K_H} < 0$, o substituinte diminui a acidez.

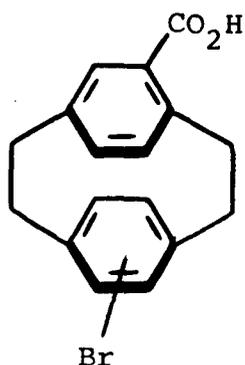
Quando se der contrário, $\theta > 90^\circ$, então $\cos \theta < 0$ e $\log \frac{K_X}{K_H} > 0$, o substituinte aumenta a acidez.



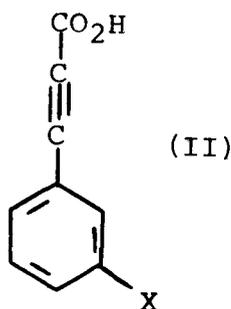
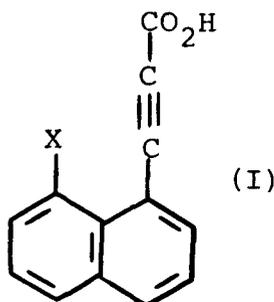
São conhecidos exemplos dos dois tipos de atuação do efeito de campo. O sistema abaixo foi o primeiro estudado em que o efeito de campo diminui a acidez⁹ ($\theta < 90^\circ$).



Outro bom exemplo da orientação do dipolo com o centro ácido, podendo aumentar ou diminuir a acidez, é muito bem ilustrado no sistema a seguir¹⁰.



O bromo nas posições gem (imediatamente abaixo da carboxila) e orto (no outro anel e adjacente a carboxila) tem o dipolo no mesmo sentido da carboxila, isto é, $\theta < 90^\circ$, diminuindo assim a acidez. Nas posições meta e para (do outro anel) o dipolo tem orientação oposta, isto é, $\theta > 90^\circ$, com aumento da acidez. Este exemplo torna clara a importância da orientação do dipolo na acidez e evidência a atuação de efeito de campo. Uma das provas mais contundentes da maior importância do efeito de campo sobre o indutivo, aparece, nos seguintes sistemas^{11,12}.



Pela teoria do efeito indutivo, a acidez relativa dos dois sistemas substituídos com cloro, deveriam ser as mesmas, já que o número e o tipo de ligações entre o substituinte e o centro ácido são os mesmos. A orientação dos dipolos é completamente oposta nos dois sistemas. Entretanto, pela teoria do efeito de campo em (I) há diminuição da

acidez (orientação no mesmo sentido) e em II aumento (orientação em sentido contrário).

O efeito de campo não age somente em situações de equilíbrio, como a acidez relativa de ácidos carboxílicos. Sua importância também foi evidenciada na formação do estado de transição, controlando assim a razão dos produtos formados¹³. Para outras aplicações da importância do efeito de campo, ver referência¹⁴.

III – CONCLUSÕES:

A maioria dos efeitos polares manifestados em sistemas orgânicos são devido a interações elétricas que agem através do espaço, isto é, ao efeito de campo. A orientação do dipolo na estrutura molecular é o fator importante na previsão desses efeitos polares. O efeito indutivo, que age através das ligações σ , parece de pouca importância, sendo amplamente suplantado pelo efeito de campo, quando este age em sentido contrário.

AGRADECIMENTOS:

O autor gostaria de agradecer aos professores Warner Bruce Kover e Ricardo Bicca de Alencastro do Instituto de Química da UFRJ pelo incentivo, críticas e sugestões para elaboração deste trabalho.

IV – REFERÊNCIAS

- Lewis, G.N.; "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", The Chemical Catalog; New York (1923) p. 139.
- Calder, G.V.; Barton, T.J.; J. Chem. Educ. (1971) 48, 338.
- Edward, J.T.; J. Chem. Educ. (1982) 59, 354.
- Allen, C.R.; Wright, P.G.; J. Chem. Educ. (1964) 41, 251.
- Schwartz, L.M.; J. Chem. Educ. (1981) 58, 778.
- Stock, L.M.; J. Chem. Educ. (1972) 49, 400.
- Bjerrum, N.; J. Phys. Chem. (1923) 106, 219.
- Kirkwood, J.G.; Westheimer, F.H.; J. Chem. Phys. (1938) 6, 513.
- Golden, P.; Stock, L.M.; J. Amer. Chem. Soc. (1966) 88, 5928.
- Acevedo, S.; Bowden, K.; J. Chem. Soc. Chem. Commun (1977) 608.
- Bowden, K.; Hojatti, M.; J. Chem. Soc., Chem. Commun (1982) 273.
- Roberts, J.D.; Carboni, R.A.; J. Amer. Chem. Soc. (1955) 77, 5554.
- Noyce, D.S.; Bastian, B.N.; Lan, P.T.S.; Monsen, R.S.; Weinstein, B.; J. Org. Chem. (1969) 34, 1247.
- Reynolds, W.F.; J. Chem. Soc. Perkin II (1980) 985.