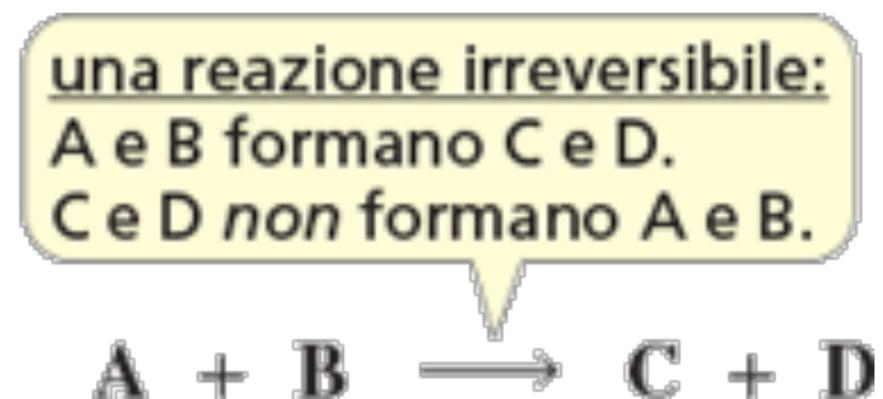
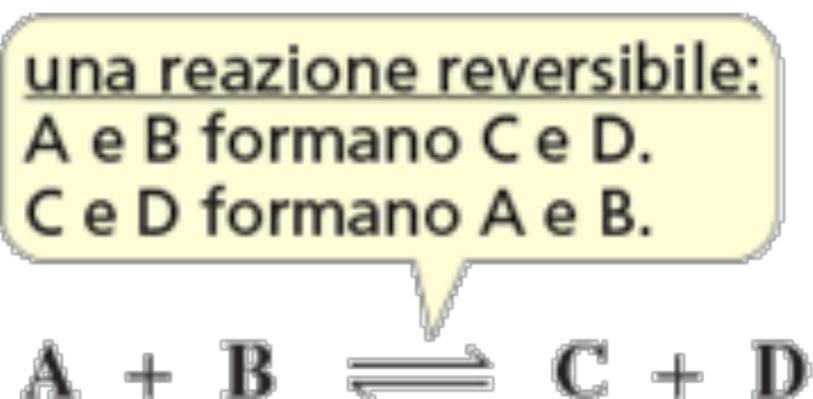


2. Acidi e basi: concetti fondamentali nella chimica organica

- (1) Acidi e basi organiche. Definizione di K_a e pK_a .
- (2) Prevedere la posizione di un equilibrio acido-base via pK_a .
- (3) Fattori che influenzano la forza di un acido e il suo pK_a .
- (4) Teorie acido-base di Arrhenius, Bronsted-Lowry e Lewis.
- (5) Utilizzo delle frecce curve per la rappresentazione del flusso degli elettroni coinvolti in una reazione acido-base.



Definizione di Acidi e basi:

Presentato dal chimico, fisico e matematico svedese Svante August Arrhenius (1859-1927) nel 1887

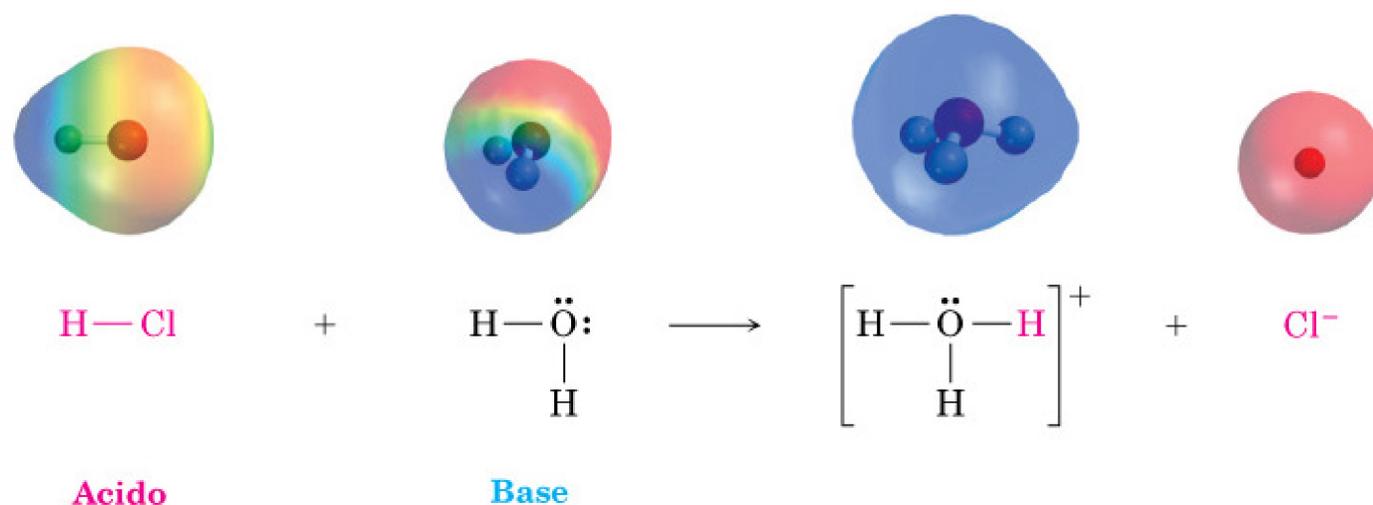
- Acido (acido cloridrico HCl): Una sostanza che produce ioni H^+ (protoni) In soluzione acquosa



- Base (NaOH): Una sostanza che produce ioni OH^- in soluzione acquosa

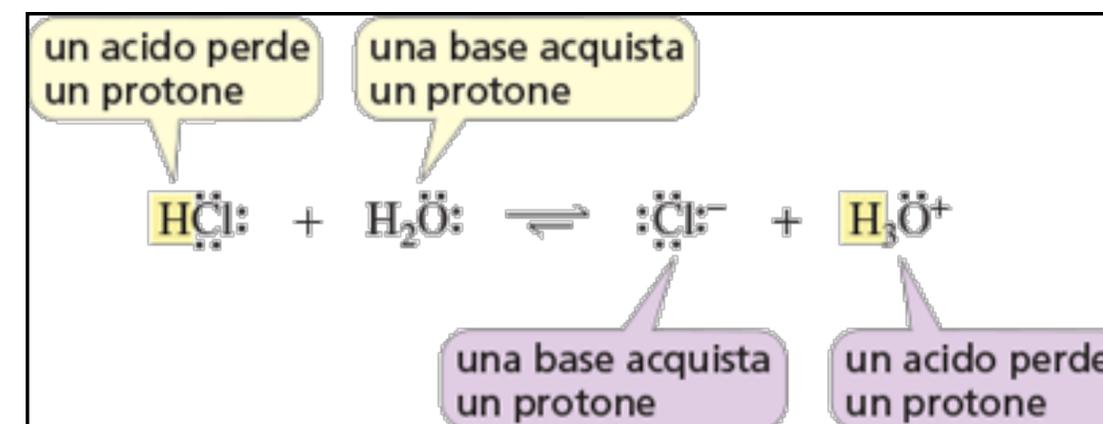


Acidi e base: La definizione di Brønsted-Lowry (1923)



Un acido Brønsted-Lowry è una sostanza che dona un protone (H^+)

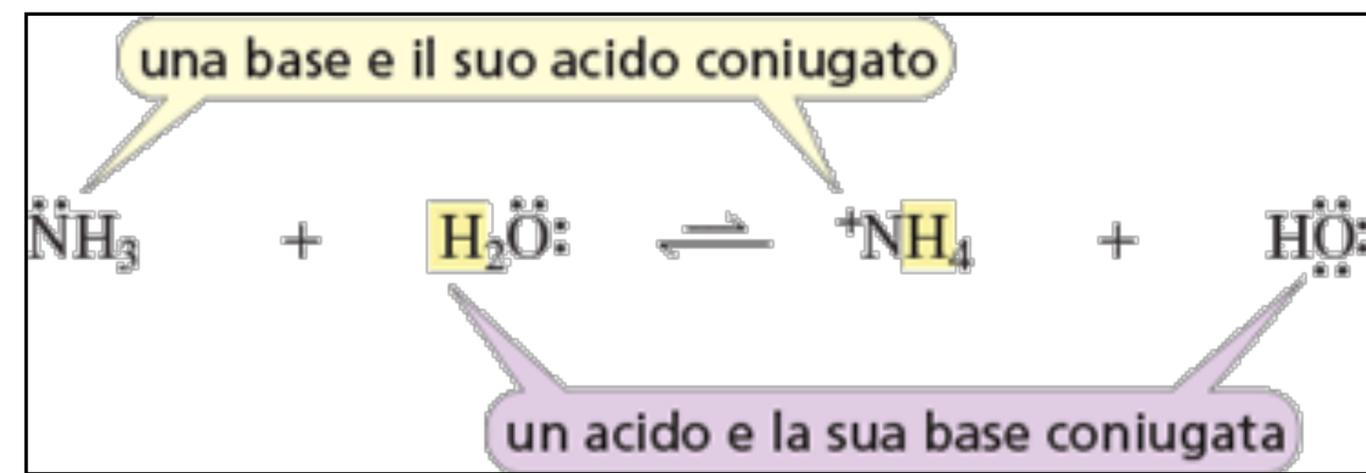
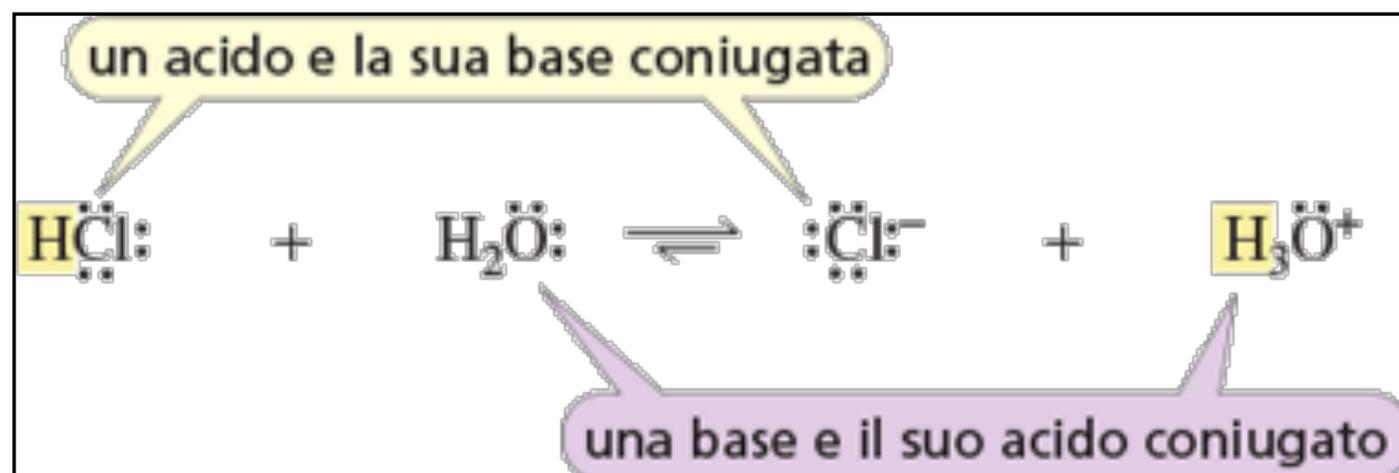
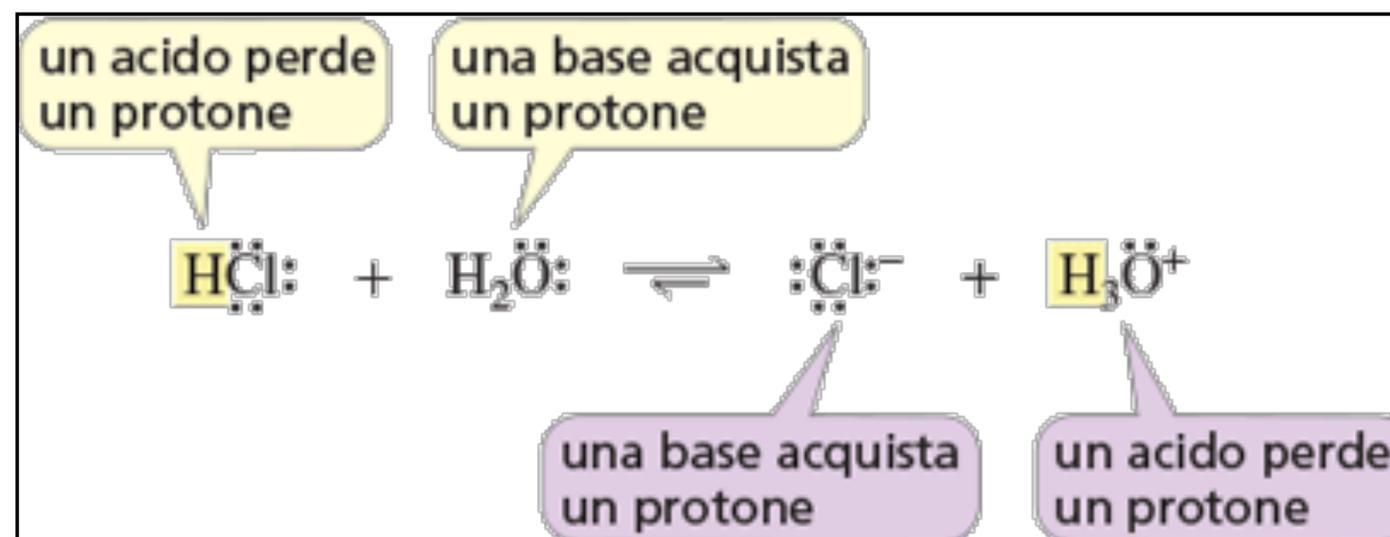
Una base di Brønsted-Lowry è una sostanza che riceve un protone (H^+)



Qualunque specie che possieda un idrogeno può potenzialmente agire da acido. Qualunque specie che possieda una coppia di elettroni solitaria può potenzialmente agire da base.

Acidi e basi: concetti fondamentali nella chimica organica

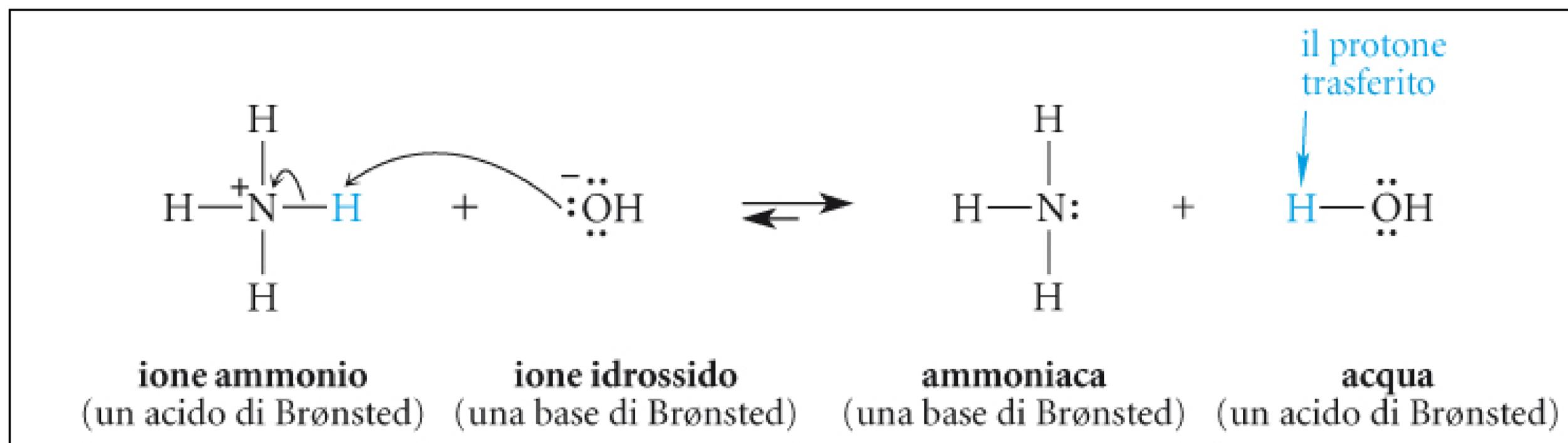
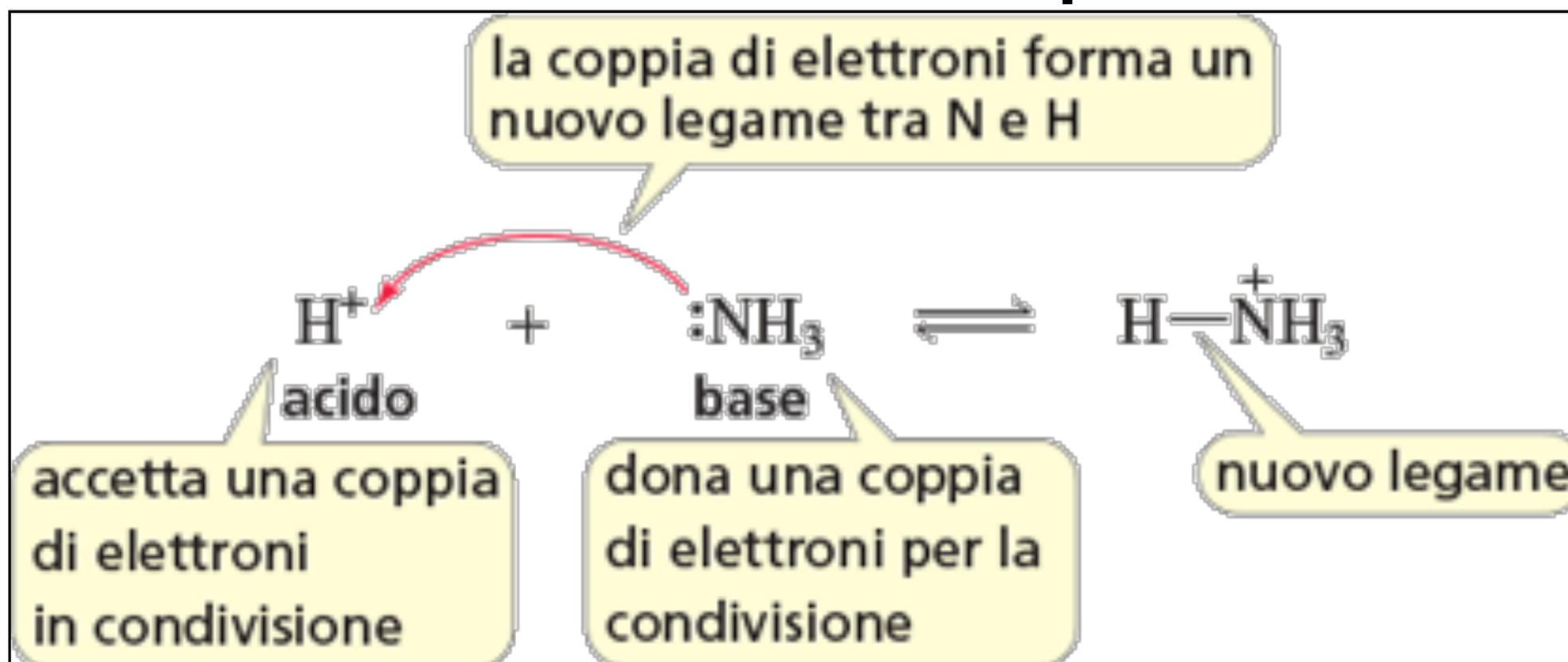
La reazione di un acido con una base si definisce reazione acido-base o reazione a trasferimento di protone.



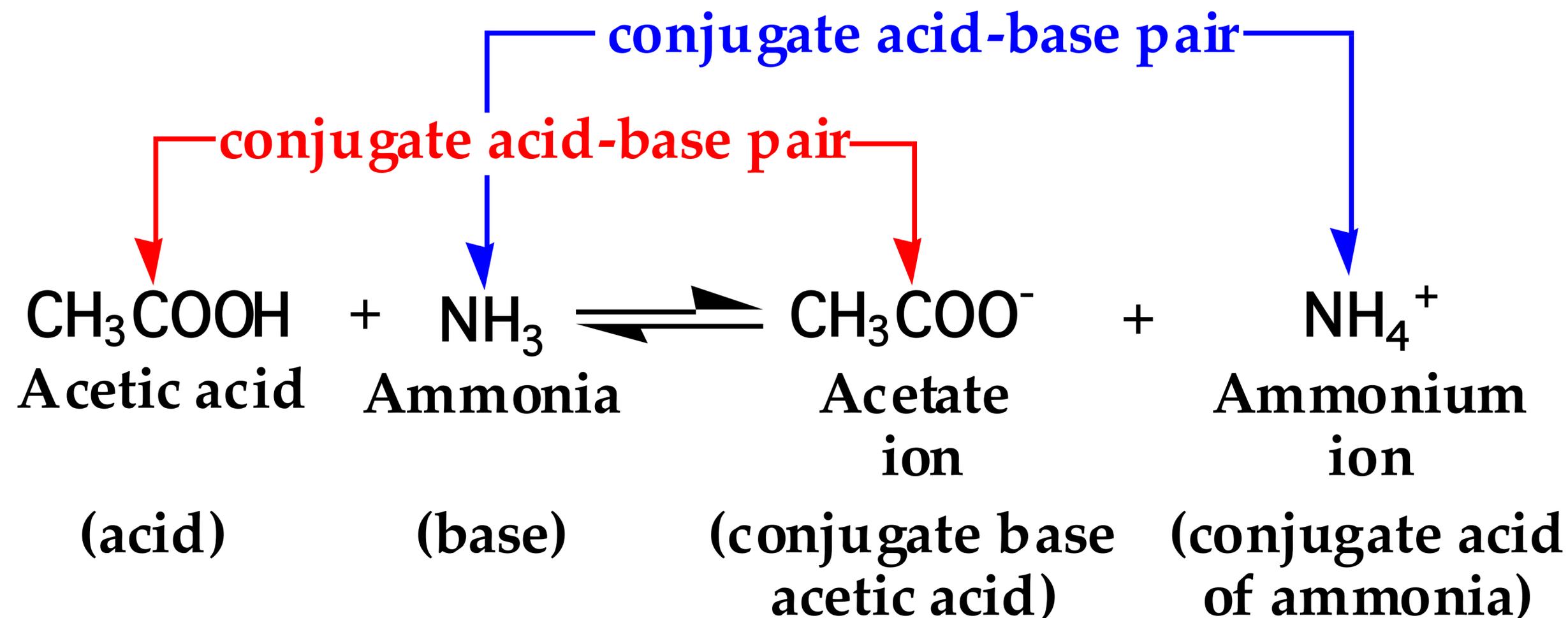
Quando un acido perde un protone, la specie risultante si chiama base coniugata dell'acido.

Quando una base acquista un protone la specie che ne deriva si chiama acido coniugato della base.

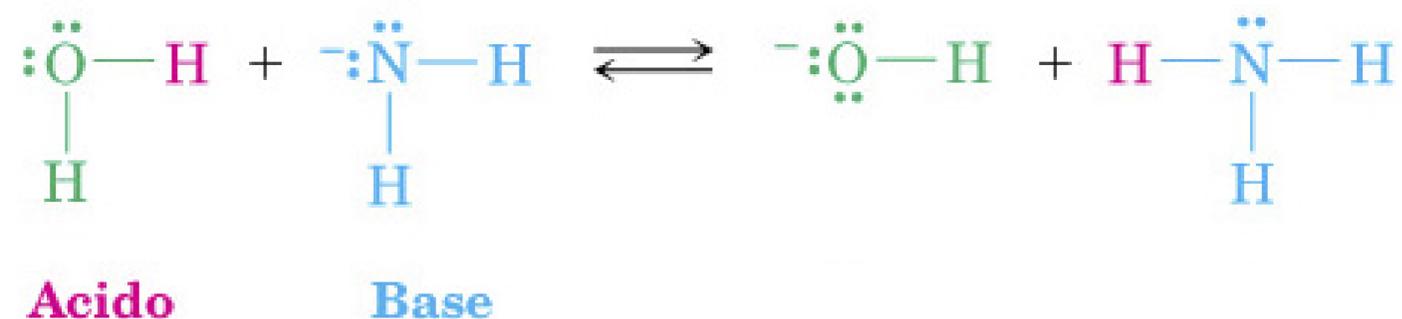
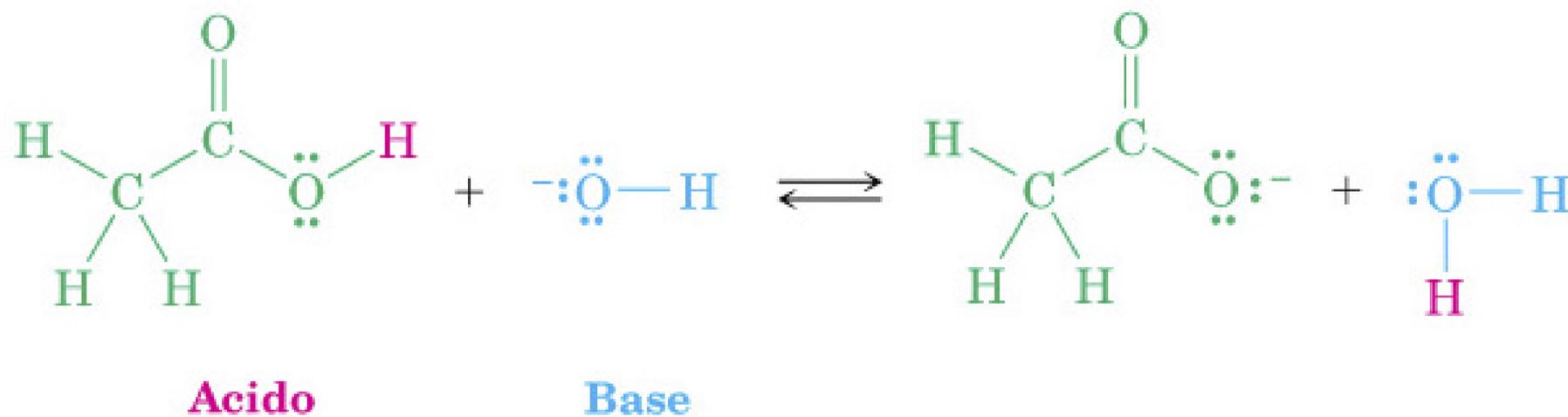
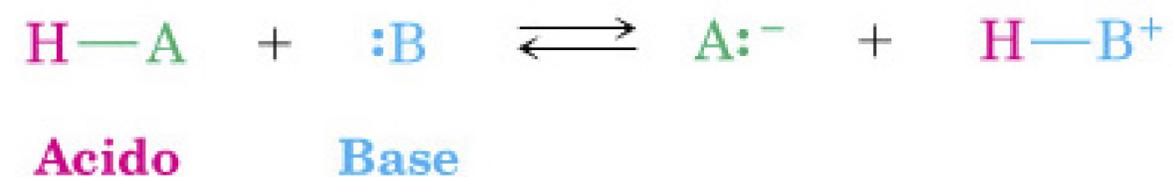
È possibile utilizzare frecce curve per mostrare il flusso di elettroni nel trasferimento dei protoni



La definizione di Bronsted-Lowry Non richiede acqua come reagente



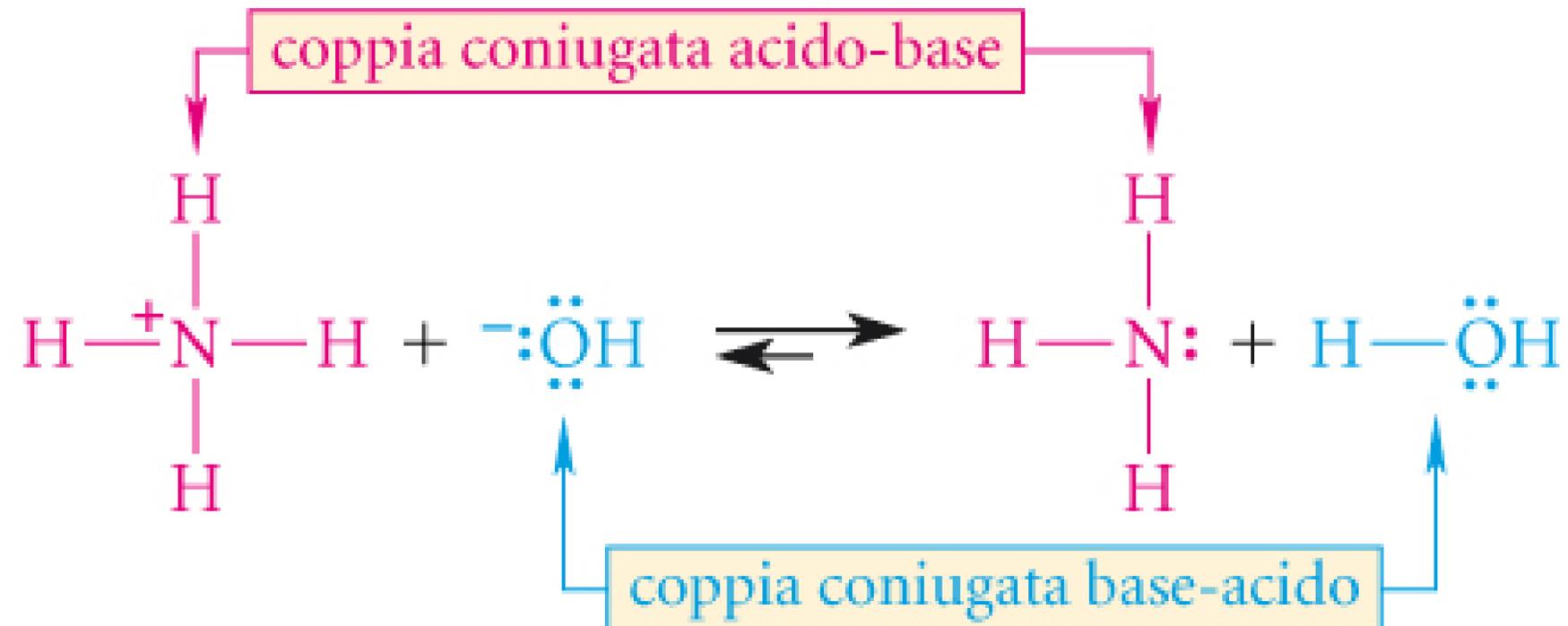
Il termine acidità si riferisce alla misura della tendenza di un composto a perdere un protone, mentre il termine basicità indica la misura dell'affinità di un composto verso il protone.



Nota che l'acqua può agire sia come acido
quanto come base, dipende dalle circostanze.

L'acqua è una sostanza anfiprotica: capace di comportarsi come un acido o una base di Bronsted

Acidi e basi coniugati di Brønsted-Lowry

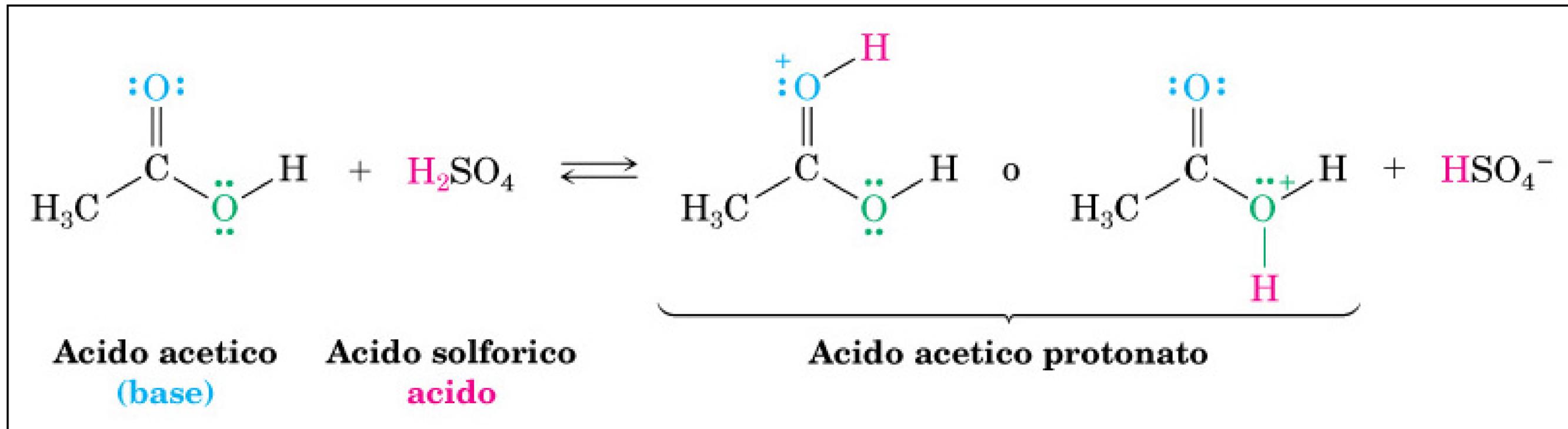


- Una reazione Acido-base è una reazione di trasferimento protonico;
- In una coppia acido-base coniugata, ogni molecola o ione può essere interconvertito per il trasferimento protonico;
- La base coniugata è la specie che si forma quando un acido dona un protone a una base;
- L'acido coniugato è una specie formata da una base quando riceve un protone per l'acido;

Sostanze con più siti basici (capacità di ricevere un protone)

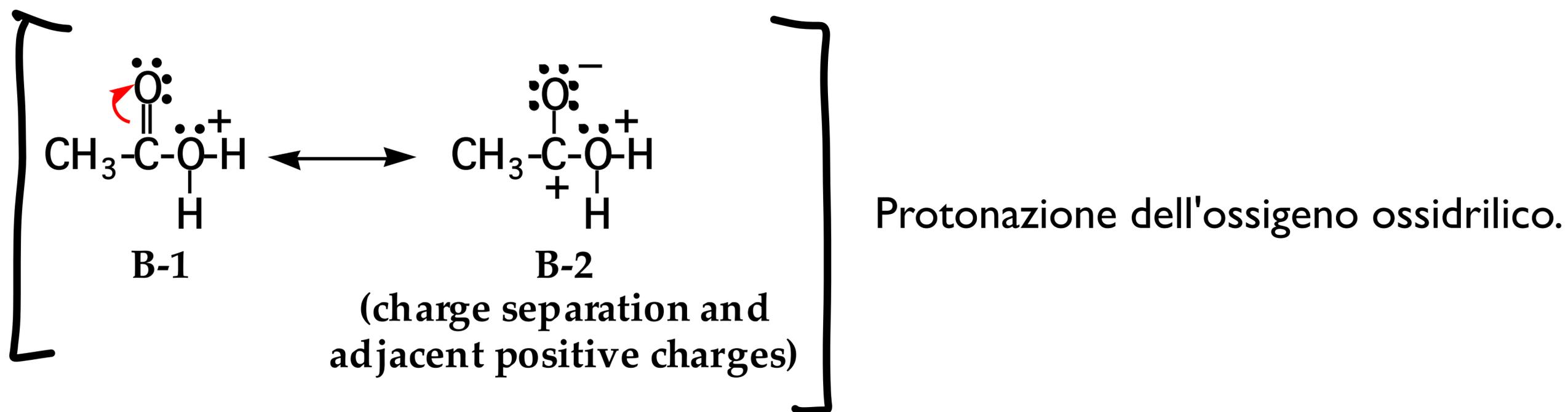
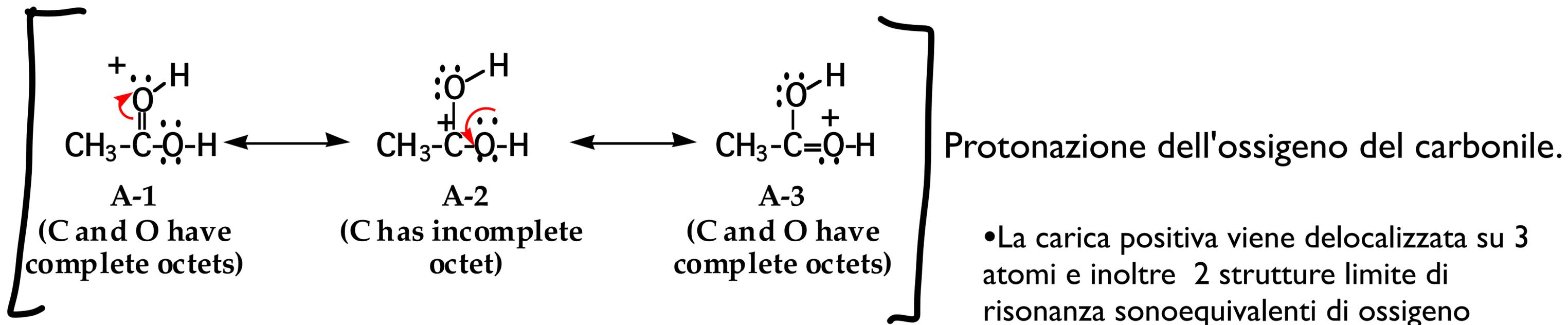
Molti composti organici hanno due o più siti che possono agire come recettori dei protoni.

In queste molecole il sito di protonazione preferito è quello in cui la carica del coniugato acido è più delocalizzata.



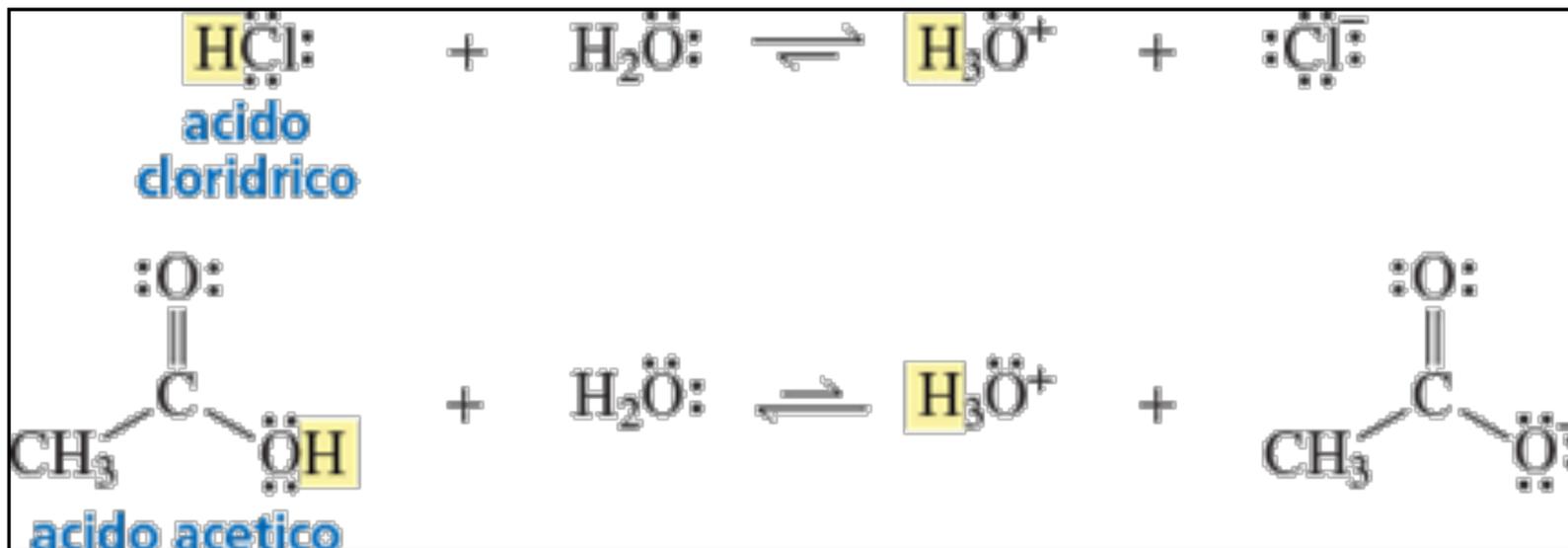
Domanda:

Quale sarà l'ossigeno protonato? Chi agisce come base: l'ossigeno del gruppo carbonile o l'ossigeno idrossilico?



- B-2 dà un contributo trascurabile a causa della separazione delle cariche e alla presenza di cariche positive adiacenti.
- La carica positiva è poco delocalizzata e, di conseguenza, la protonazione avrà luogo preferibilmente nell'ossigeno del carbonile...

Forza acida ed equilibrio di dissociazione dell'acido



La forza acida di un acido, HA, in soluzione acquosa è descritta utilizzando la costante di equilibrio (K_{eq})

Definizione della K_{eq}



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

L'acqua è il solvente e la sua concentrazione molare è costante

$$([\text{H}_2\text{O}] = 55,4 \text{ mol/L a } 25^\circ\text{C})$$

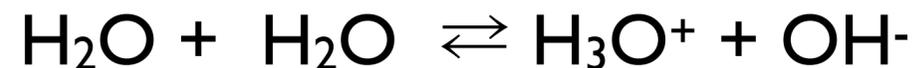
Definizione del pK_a

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

La costante di dissociazione di un acido è rappresentata dal prodotto fra la costante di equilibrio e la concentrazione molare dell'acqua (55.5 M).

Valori di pKa (costanti di acidità) per l'acqua

Per la dissociazione dell'acqua, abbiamo:



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

Il numeratore di questa espressione, $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$, è noto come costante del prodotto ionico dell'acqua, $K_w = 1,0 \times 10^{-14}$,

E il denominatore è $[\text{H}_2\text{O}] = 55,4 \text{ mol/L}$

$$K_a = 1,0 \times 10^{-14} / 55,4 = 1,8 \times 10^{-16}$$

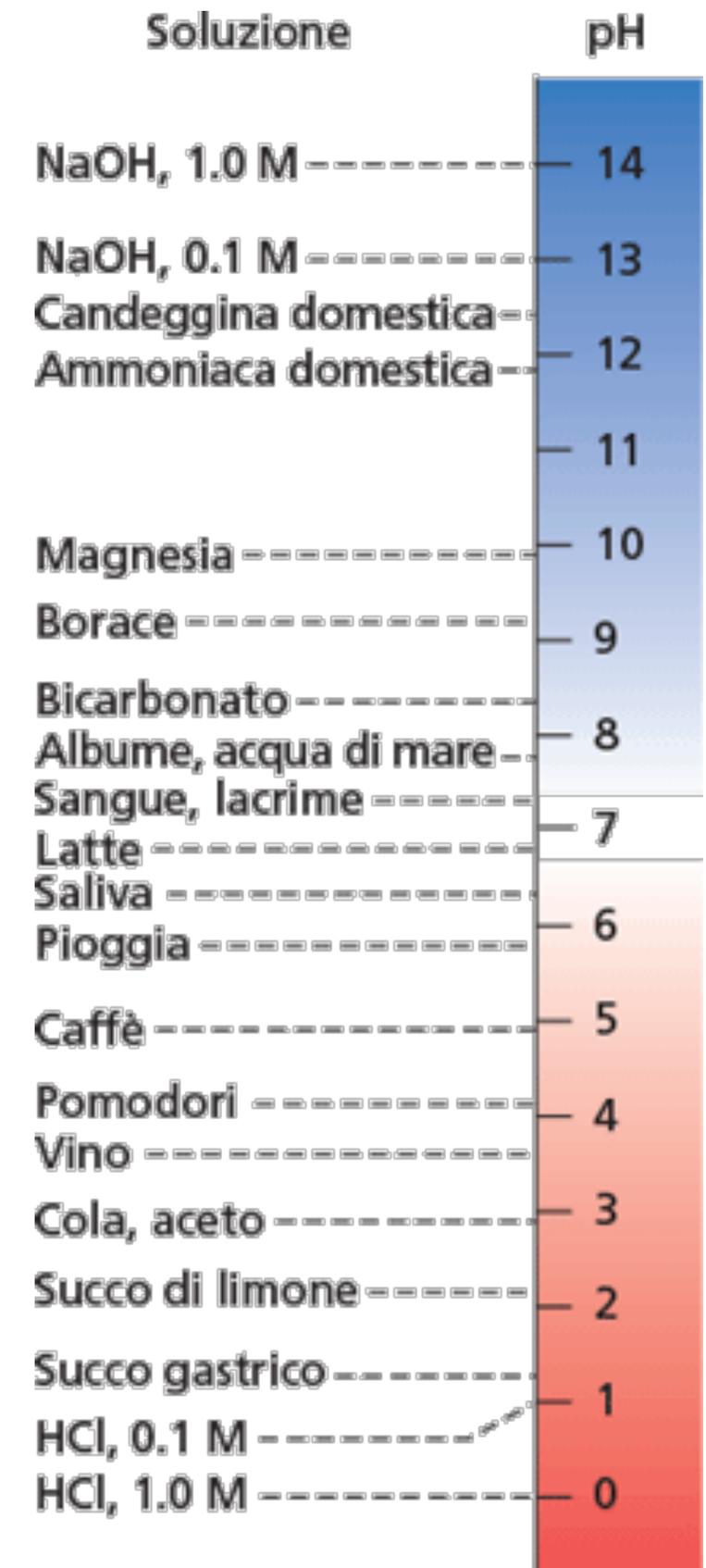
$$pK_a = -\log K_a = 15,75$$

acidi molto forti	$pK_a < 1$
acidi moderatamente forti	$pK_a = 1-3$
acidi deboli	$pK_a = 3-5$
acidi molto deboli	$pK_a = 5-15$
acidi estremamente deboli	$pK_a > 15$

Definizione del pH

La concentrazione dei protoni in una soluzione è espressa dal pH. Questa concentrazione è indicata con il termine $[H^+]$ oppure, considerando il protone solvatato in acqua, mediante $[H_3O^+]$.

$$pH = -\log [H^+]$$



Forze relative di alcuni acidi comuni e Le loro basi coniugate

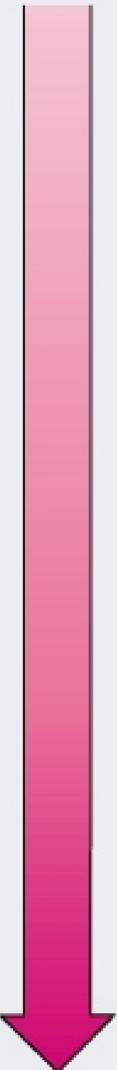
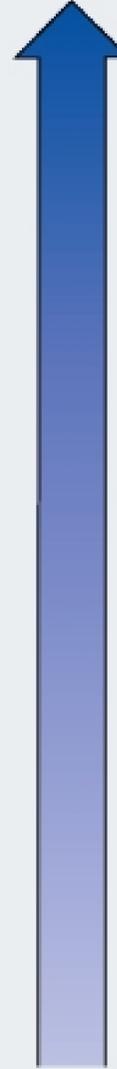
TABELLA 2.3 Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	pK_a	Base coniugata	Nome	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	16.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	Ione etossido	<p>Base più forte</p>  <p>Base più debole</p>
	H_2O	Acqua	15.74	HO^-	Ione idrossido	
	HCN	Acido cianidrico	9.31	CN^-	Ione cianuro	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acetico	4.76	CH_3CO_2^-	Ione acetato	
	HF	Acido fluoridrico	3.45	F^-	Ione fluoruro	
	HNO_3	Acido nitrico	-1.3	NO_3^-	Ione nitrato	
	HCl	Acido cloridrico	-7.0	Cl^-	Ione cloruro	

- Un acido forte (K_a grande) ha un piccolo pK_a
- Un acido debole (K_a piccolo) ha un pK_a grande

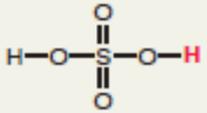
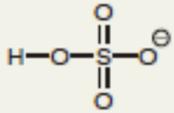
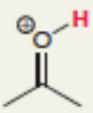
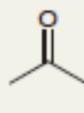
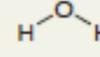
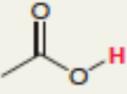
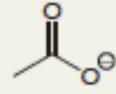
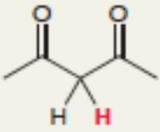
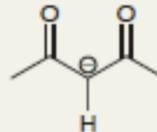
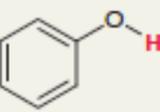
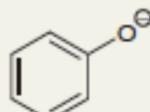
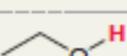
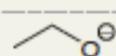
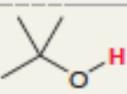
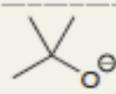
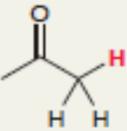
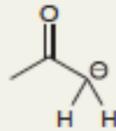
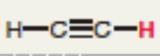
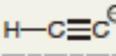
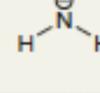
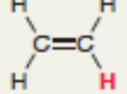
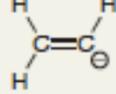
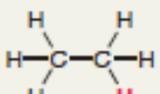
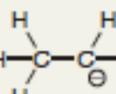
acidi molto forti	$pK_a < 1$
acidi moderatamente forti	$pK_a = 1-3$
acidi deboli	$pK_a = 3-5$
acidi molto deboli	$pK_a = 5-15$
acidi estremamente deboli	$pK_a > 15$

Tabella 4.1 Valori di pK_a di alcuni acidi organici ed inorganici

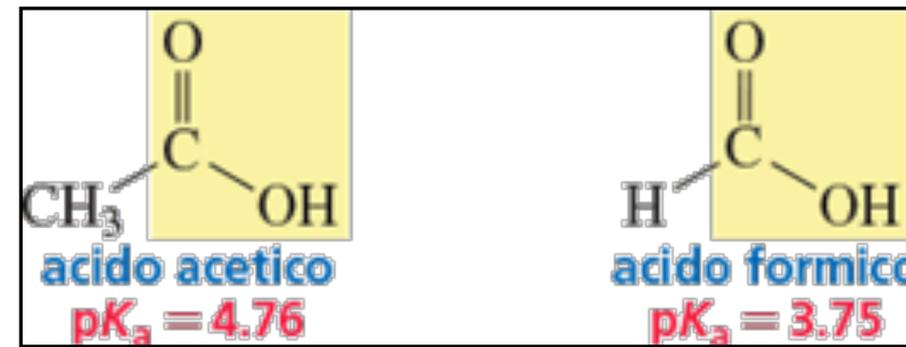
	Acido	Formula	pK_a	Base coniugata	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	Etano	CH_3CH_3	51	$CH_3CH_2^-$	<p>Base coniugata più debole</p>  <p>Base coniugata più forte</p>
	Etilene	$CH_2=CH_2$	44	$CH_2=CH^-$	
	Ammoniaca	NH_3	38	NH_2^-	
	Idrogeno	H_2	35	H^-	
	Acetilene	$HC\equiv CH$	25	$HC\equiv C^-$	
	Etanolo	CH_3CH_2OH	15.9	$CH_3CH_2O^-$	
	Acqua	H_2O	15.7	HO^-	
	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	CH_3NH_2	
	Ione bicarbonato	HCO_3^-	10.33	CO_3^{2-}	
	Fenolo	C_6H_5OH	9.95	$C_6H_5O^-$	
	Ione ammonio	NH_4^+	9.24	NH_3	
	Idrogeno solforato	H_2S	7.04	HS^-	
	Acido carbonico	H_2CO_3	6.36	HCO_3^-	
	Acido acetico	CH_3CO_2H	4.76	$CH_3CO_2^-$	
	Acido benzoico	$C_6H_5CO_2H$	4.19	$C_6H_5CO_2^-$	
	Acido fosforico	H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^-$	
	Ione idronio	H_3O^+	-1.74	H_2O	
	Acido solforico	H_2SO_4	-5.2	HSO_4^-	
Acido cloridrico	HCl	-7	Cl^-		
Acido bromidrico	HBr	-8	Br^-		
Acido iodidrico	HI	-9	I^-		

acidi molto forti	$pK_a < 1$
acidi moderatamente forti	$pK_a = 1-3$
acidi deboli	$pK_a = 3-5$
acidi molto deboli	$pK_a = 5-15$
acidi estremamente deboli	$pK_a > 15$

TABLE 3.1 pK_a VALUES OF COMMON COMPOUNDS AND THEIR CONJUGATE BASES

ACID	pK_a	CONJUGATE BASE
	-9	
	-7	
	-2.9	
	-1.74	
	4.75	
	9.0	
	9.9	
	15.7	
	16	
	18	
	19.2	
	25	
	38	
	44	
	50	

Usando i valori pK_a identifica quale delle due sostanze è più acida



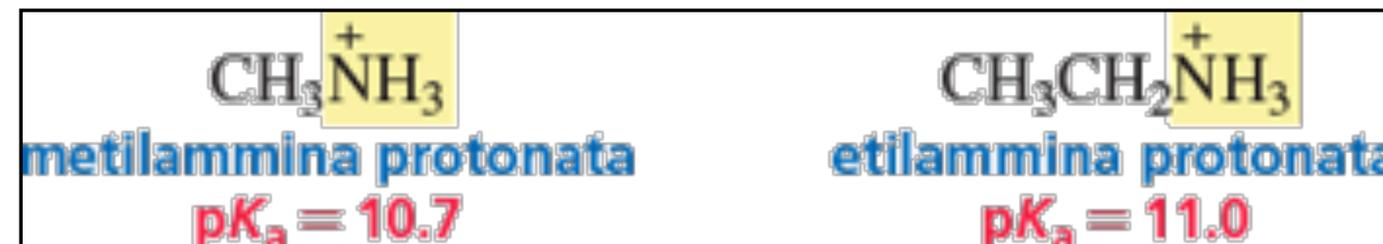
Acidi carbossilici



Alcoli



Ammine



Ammine protonate

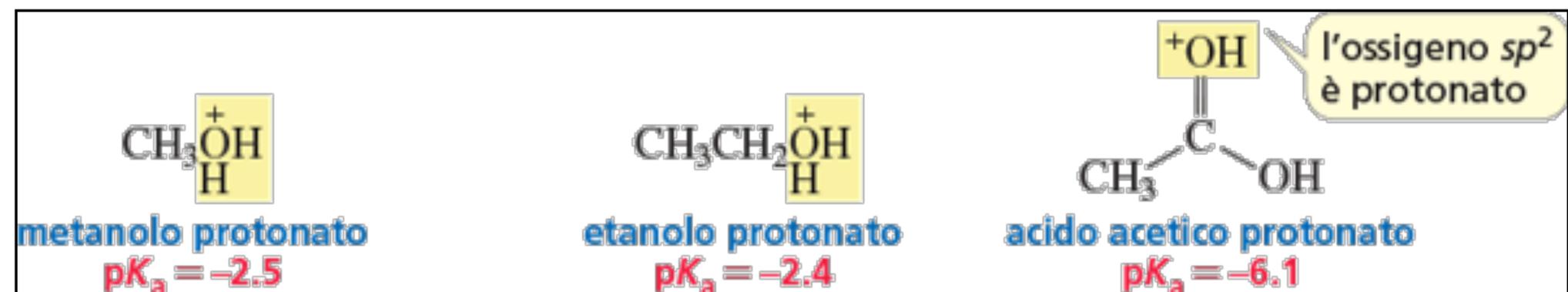


Tabella 2.1 Valori approssimati di pK_a			
$pK_a < 0$	$pK_a \sim 5$	$pK_a \sim 10$	$pK_a \sim 15$
ROH_2^+ alcol protonato	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ acido carbossilico	RNH_3^+ ammina protonata	ROH alcol
$\text{R}-\overset{+\text{OH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ acido carbossilico protonato			H_2O acqua
H_3O^+ acqua protonata			

Gli alcoli protonati, gli acidi carbossilici protonati e l'acqua protonata hanno valori di pK_a minori di 0.

Gli acidi carbossilici hanno valori di pK_a di ~ 5 .

Le ammine protonate hanno valori di pK_a di ~ 10 .

Gli alcoli e l'acqua hanno valori di pK_a di ~ 15

TABLE 3.1 Relative Strength of Selected Acids and Their Conjugate Bases

	Acid	Approximate pK_a	Conjugate Base	
Strongest acid	HSbF_6	< -12	SbF_6^-	Weakest base
	HI	-10	I^-	
	H_2SO_4	-9	HSO_4^-	
	HBr	-9	Br^-	
	HCl	-7	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	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$	
	CH_3OH_2^+	-2.5	CH_3OH	
	H_3O^+	-1.74	H_2O	
	HNO_3	-1.4	NO_3^-	
	$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	0.18	CF_3CO_2^-	
	HF	3.2	F^-	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	4.21	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$	4.63	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	4.75	CH_3CO_2^-	
	H_2CO_3	6.35	HCO_3^-	
	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	9.0	$\text{CH}_3\text{COHCOCH}_3$	
	NH_4^+	9.2	NH_3	
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	9.9	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	
	HCO_3^-	10.2	CO_3^{2-}	
	CH_3NH_3^+	10.6	CH_3NH_2	
	H_2O	15.7	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	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$	
	CH_3COCH_3	19.2	$^-\text{CH}_2\text{COCH}_3$	
	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	25	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$	
	H_2	35	H^-	
	NH_3	38	NH_2^-	
	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	44	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$	
Weakest acid	CH_3CH_3	50	CH_3CH_2^-	Strongest base

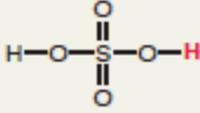
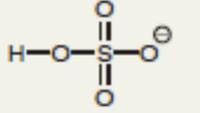
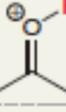
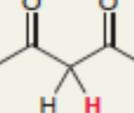
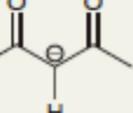
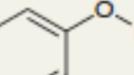
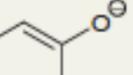
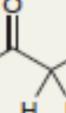
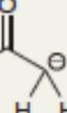
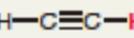
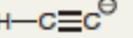
Increasing acid strength

Increasing base strength

Tabella 2.1 Valori approssimati di pK_a

$pK_a < 0$	$pK_a \sim 5$	$pK_a \sim 10$	$pK_a \sim 15$
$\text{R}\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$ alcol protonato	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ acido carbossilico	$\text{R}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ ammina protonata	ROH alcol
$\text{R}-\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ acido carbossilico protonato			H_2O acqua
H_3O^+ acqua protonata			

TABLE 3.1 pK_a VALUES OF COMMON COMPOUNDS AND THEIR CONJUGATE BASE

ACID	pK_a	CONJUGATE BASE
	-9	
	-7	
	-2.9	
	-1.74	
	4.75	
	9.0	
	9.9	
	15.7	
	16	
	18	
	19.2	
	25	
	38	
	44	
	50	

Per ogni coppia di sostanze viste da seguire, identificare quale sostanza è più acida.

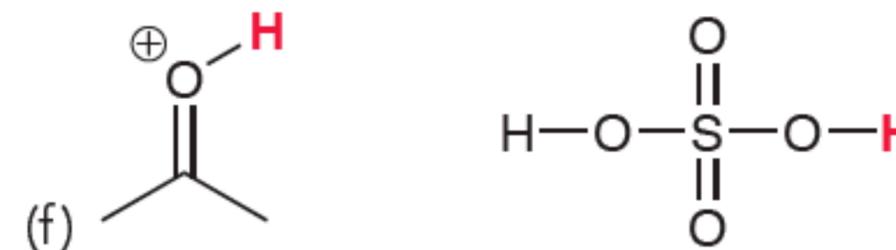
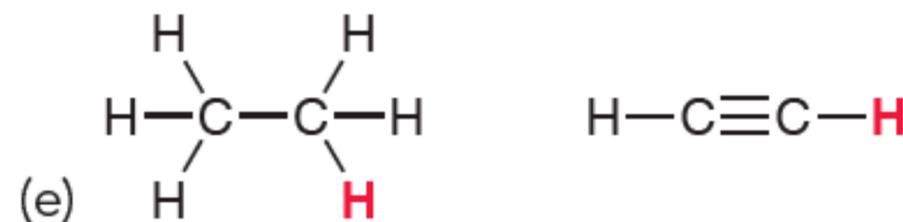
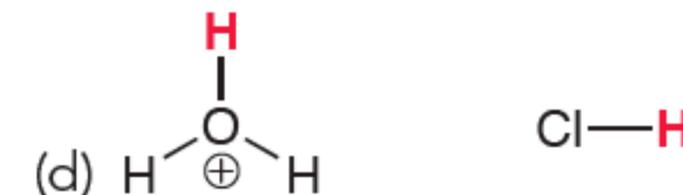
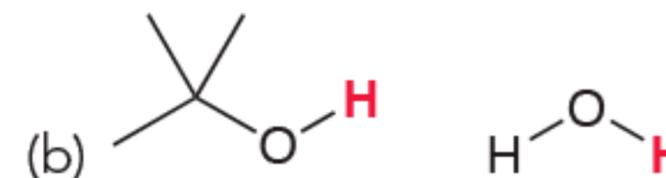
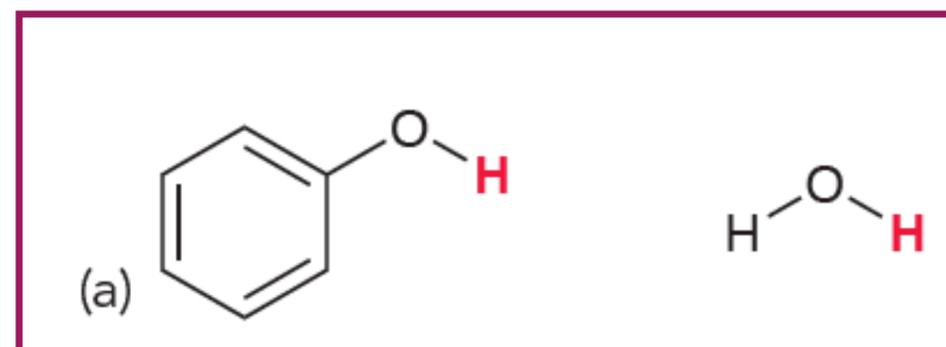
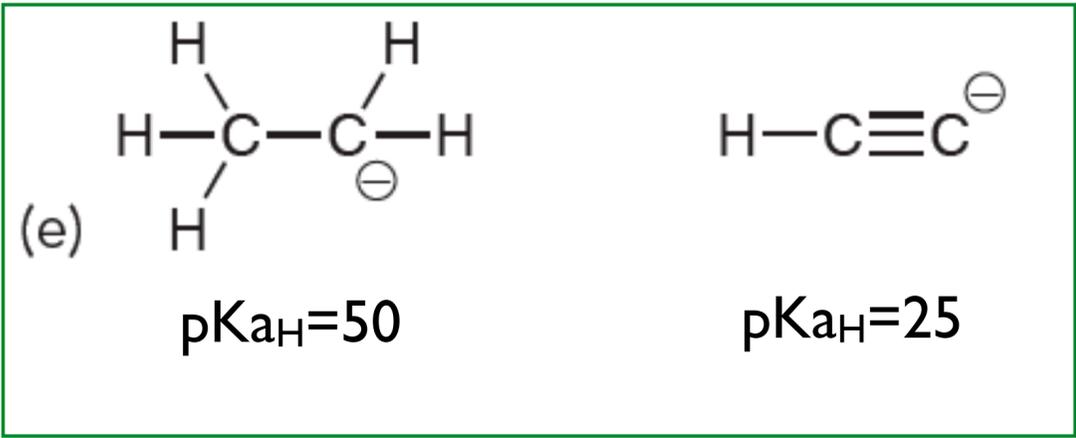
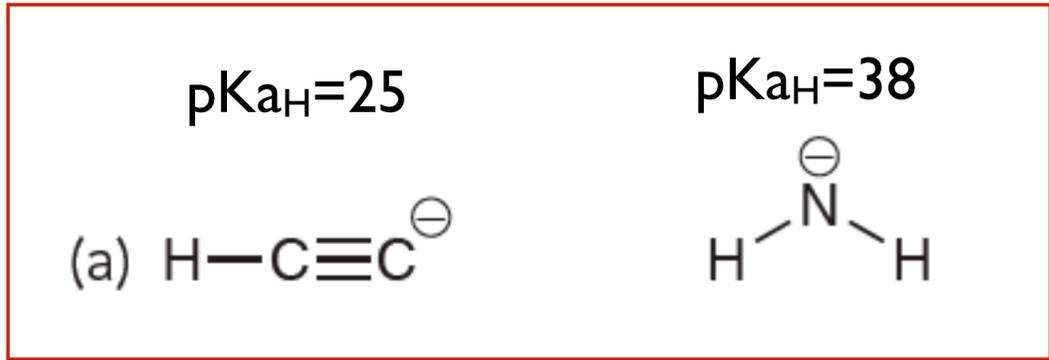


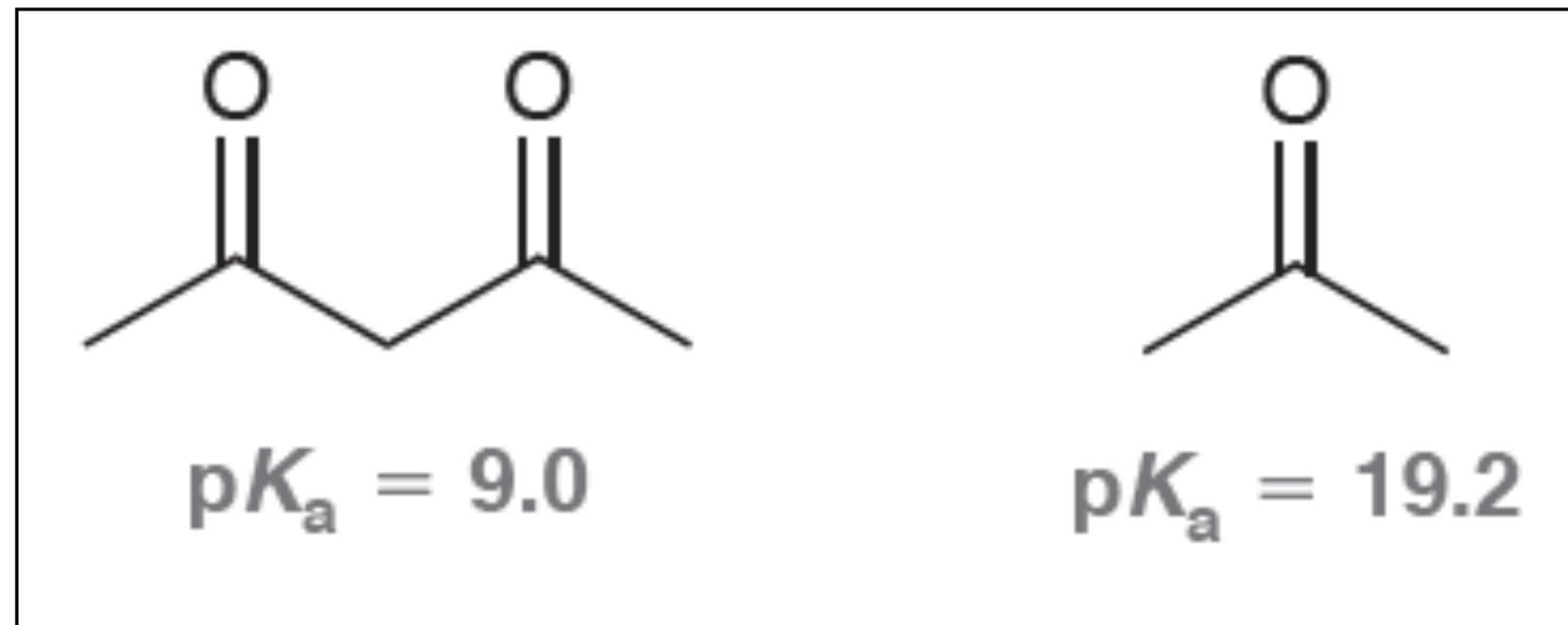
TABLE 3.1 pK_a VALUES OF COMMON COMPOUNDS AND THEIR CONJUGATE BASES

ACID	pK _a	CONJUGATE BASE
	-9	
	-7	
	-2.9	
	-1.74	
	4.75	
	9.0	
	9.9	
	15.7	
	16	
	18	
	19.2	
	25	
	38	
	44	
	50	

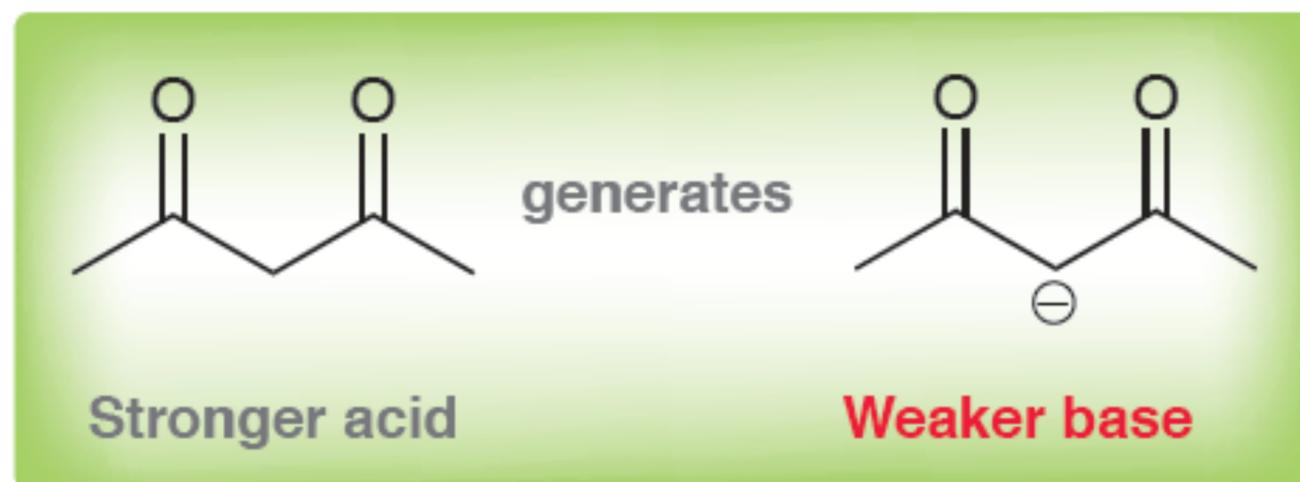
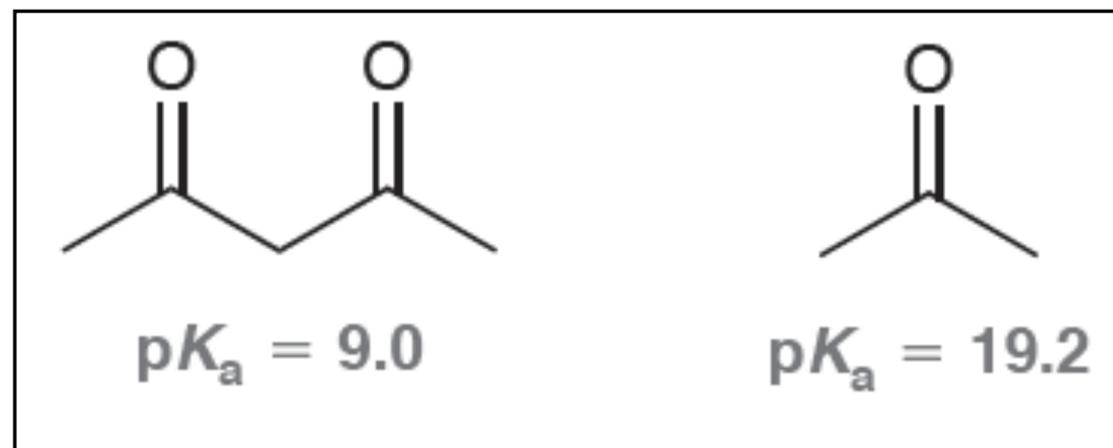
ESERCIZIO: Per ognuna delle sostanze viste da seguire, identificare la BASE più FORTE.



ESERCIZIO: Utilizzando i valori pK_a, identifica quale dei seguenti anioni è la base più forte.

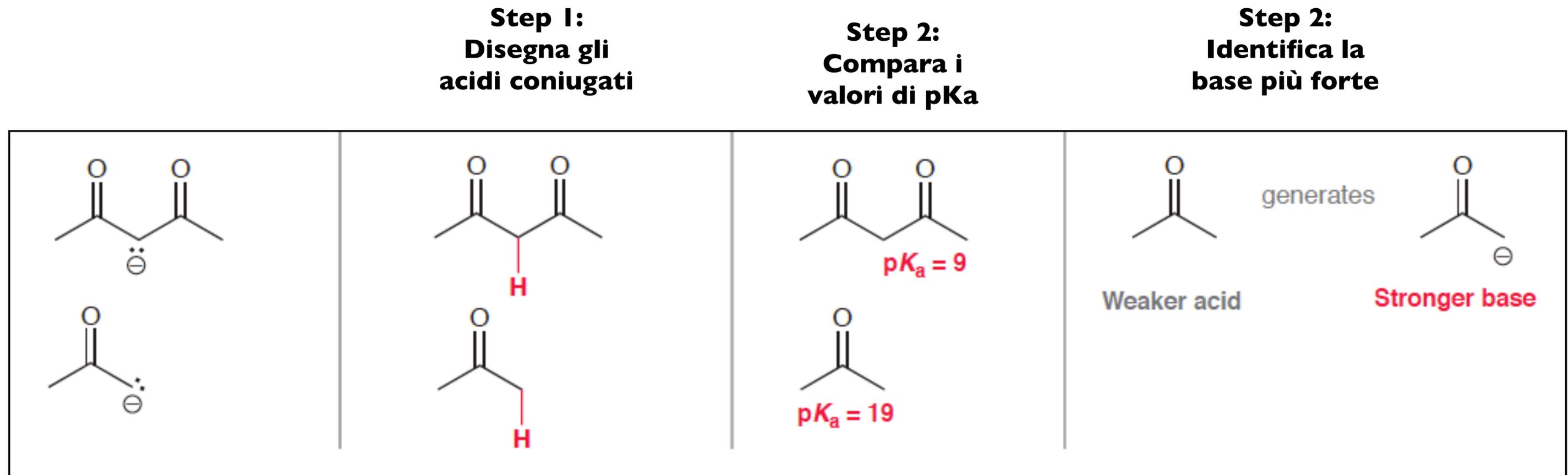


ESERCIZIO: Utilizzando i valori pK_a, identifica quale dei seguenti anioni è la base più forte.



Utilizza i valori di pKa per comparare la basicità delle basi

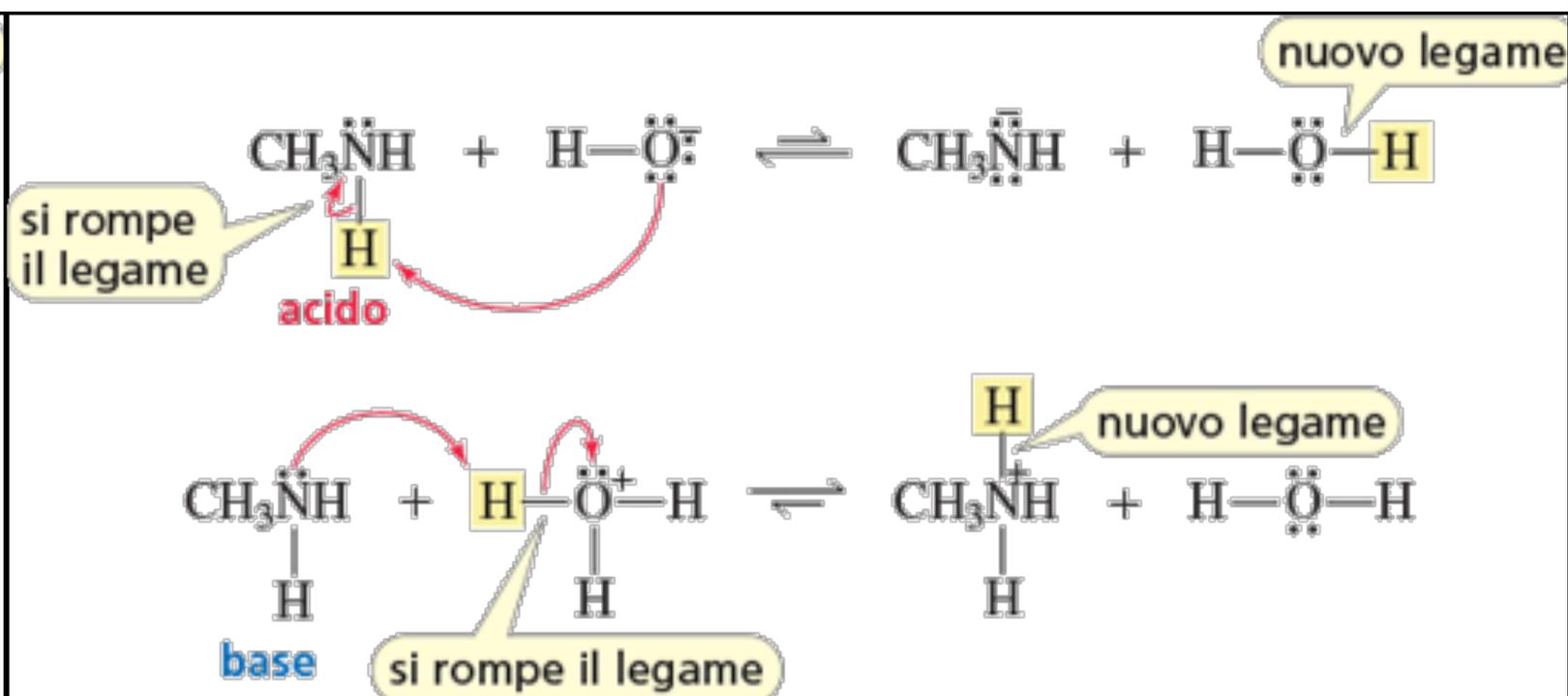
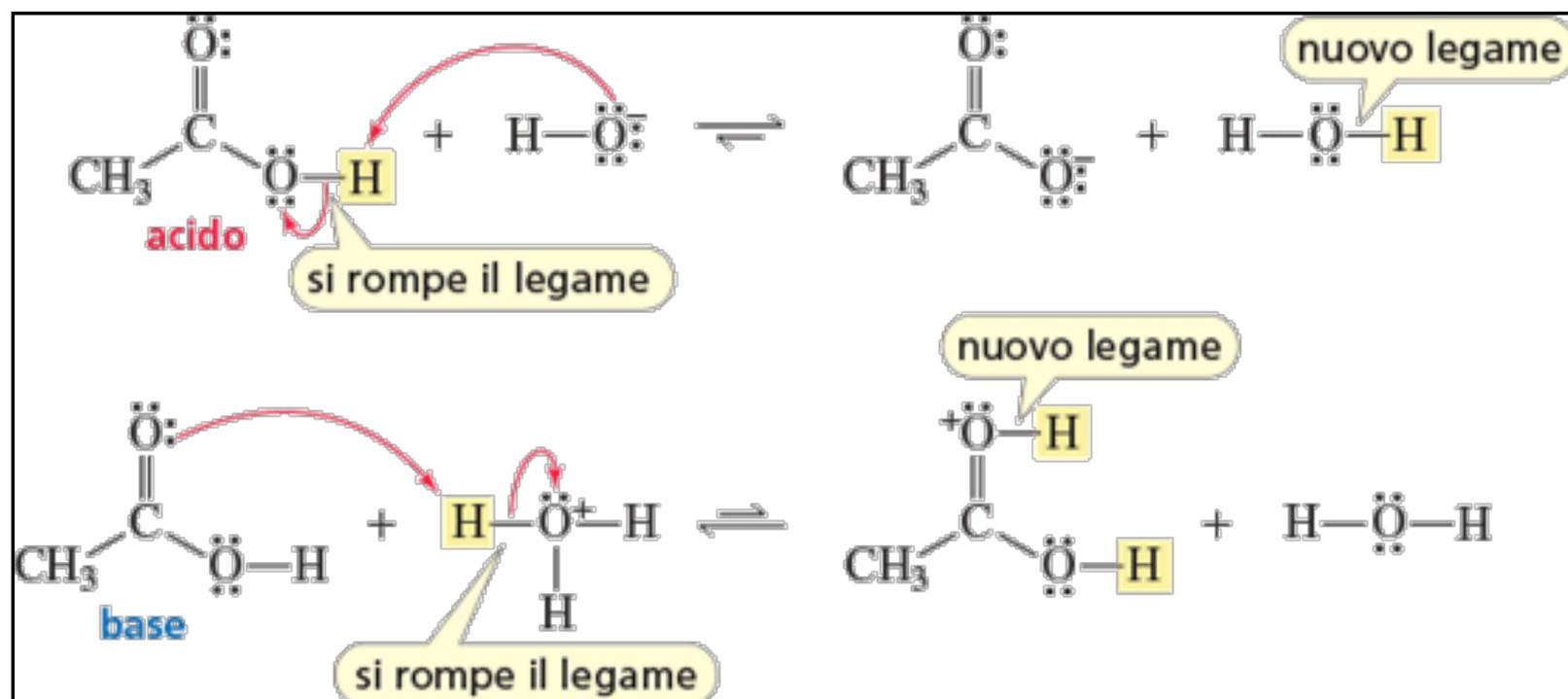
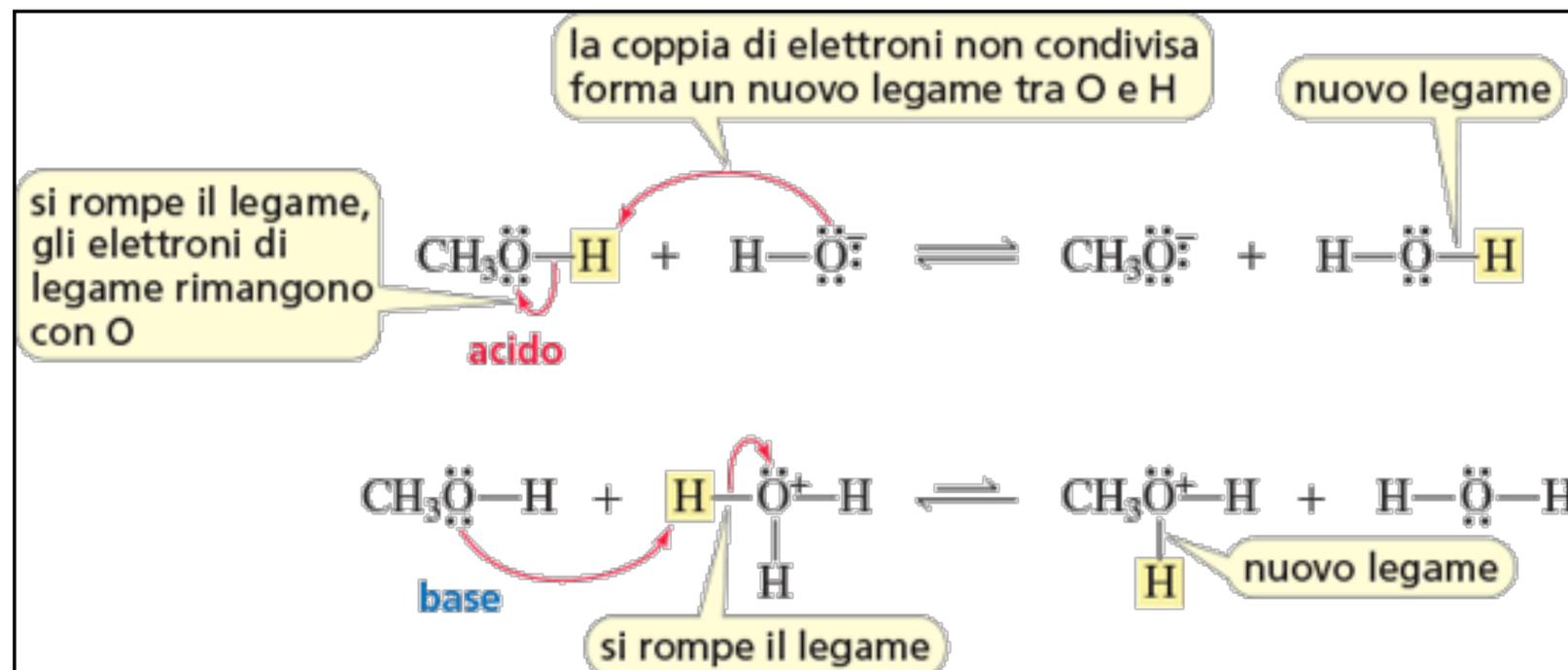
Esempio:
Compara la basicità di questi due anioni



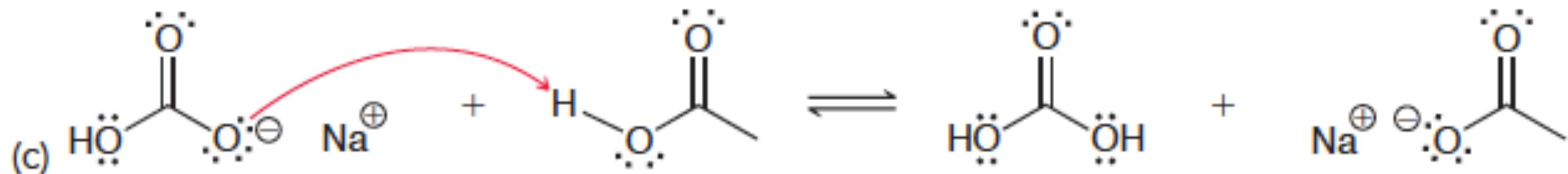
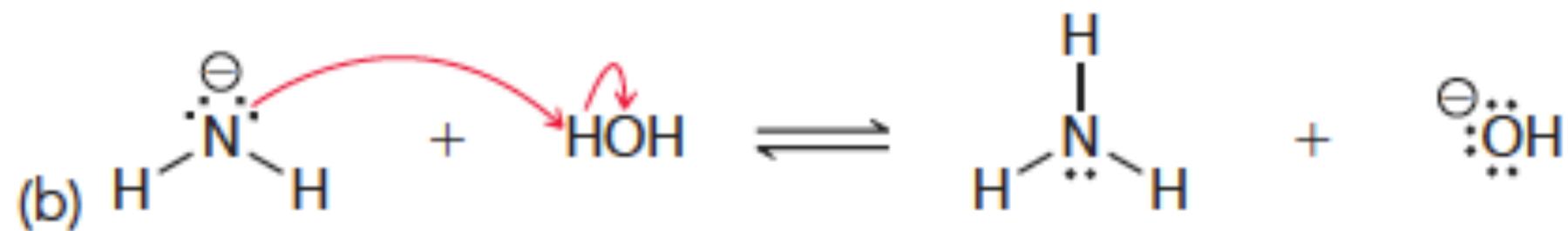
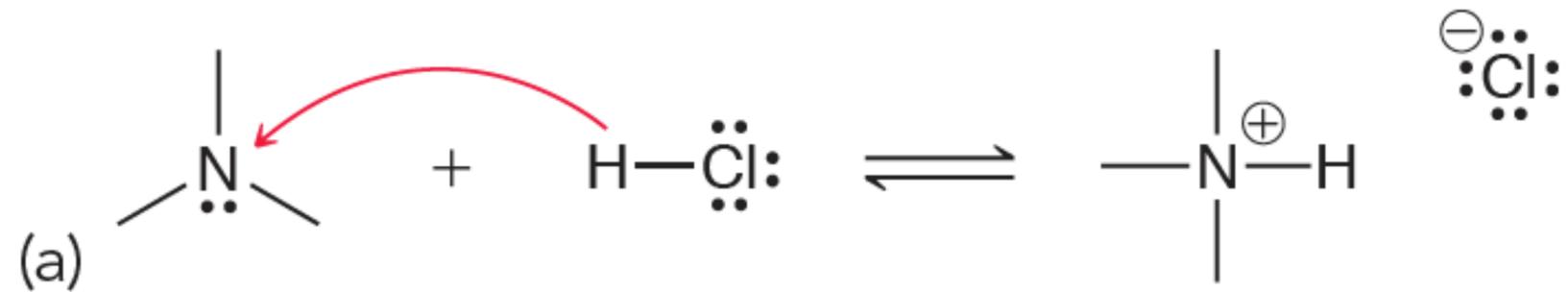
Alcoli, acidi carbossilici e ammine sono acidi e basi

Ricorda che le frecce curve mostrano il movimento degli elettroni dal punto di partenza a quello di arrivo

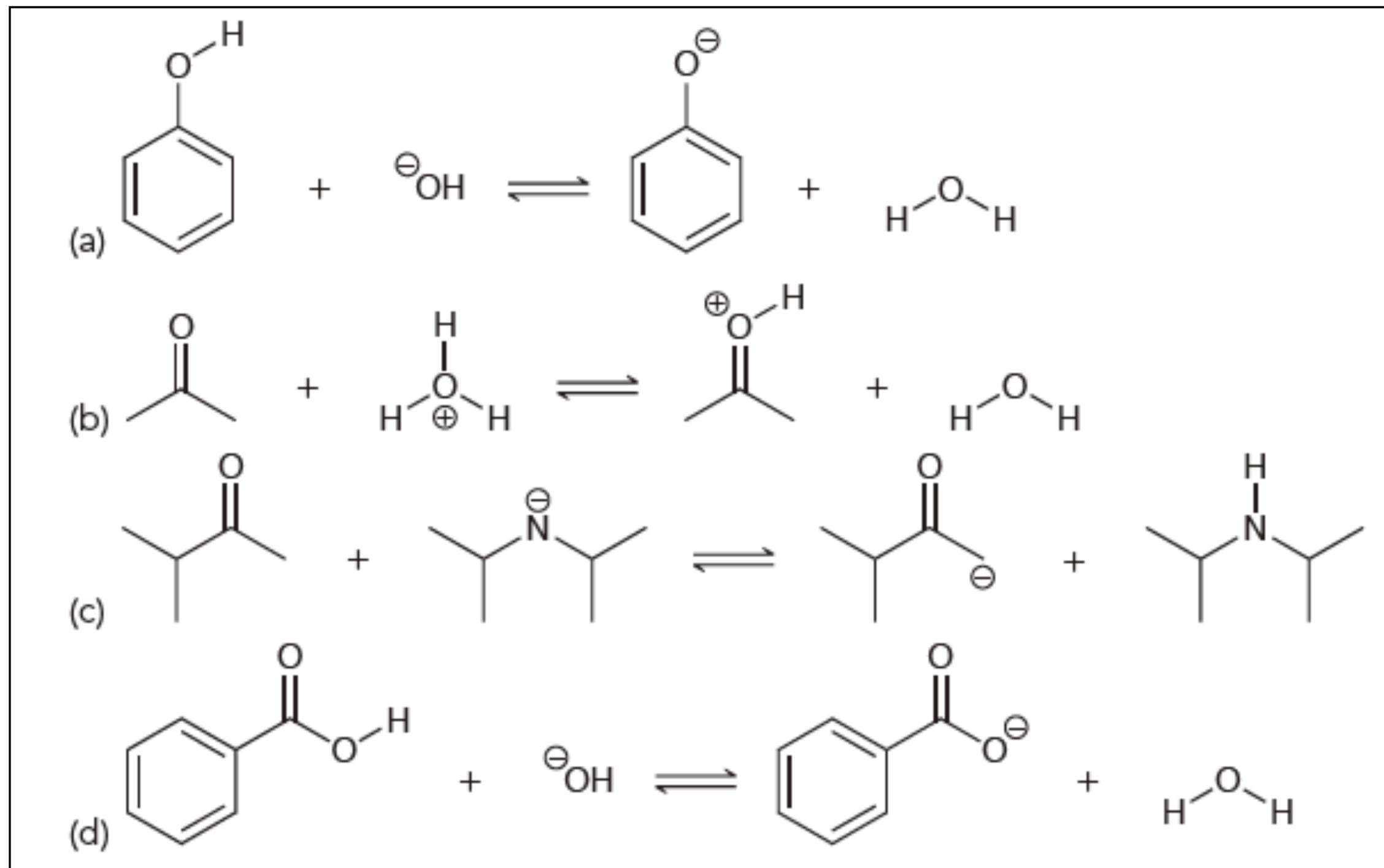
Una freccia curva parte da un donatore di elettroni e termina all'accettore di elettroni.



ESERCIZIO: ogni meccanismo visto di seguito contiene un errore.
Identificare gli errori e descrivere correttamente il meccanismo.



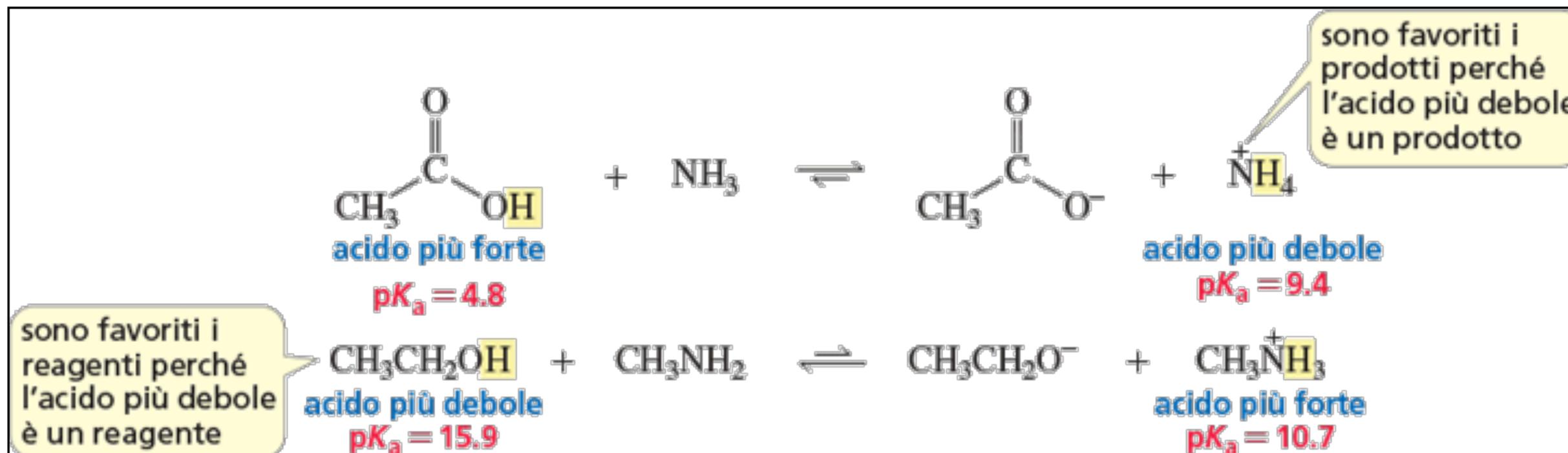
ESERCIZIO: Per ogni reazione rappresenta il meccanismo e identifica chiaramente chi è l'acido, la base, l'acido coniugato e la base coniugata. Indicare correttamente tutte le coppie solitarie



COME PREVEDERE L'ESITO DI UNA REAZIONE ACIDO-BASE



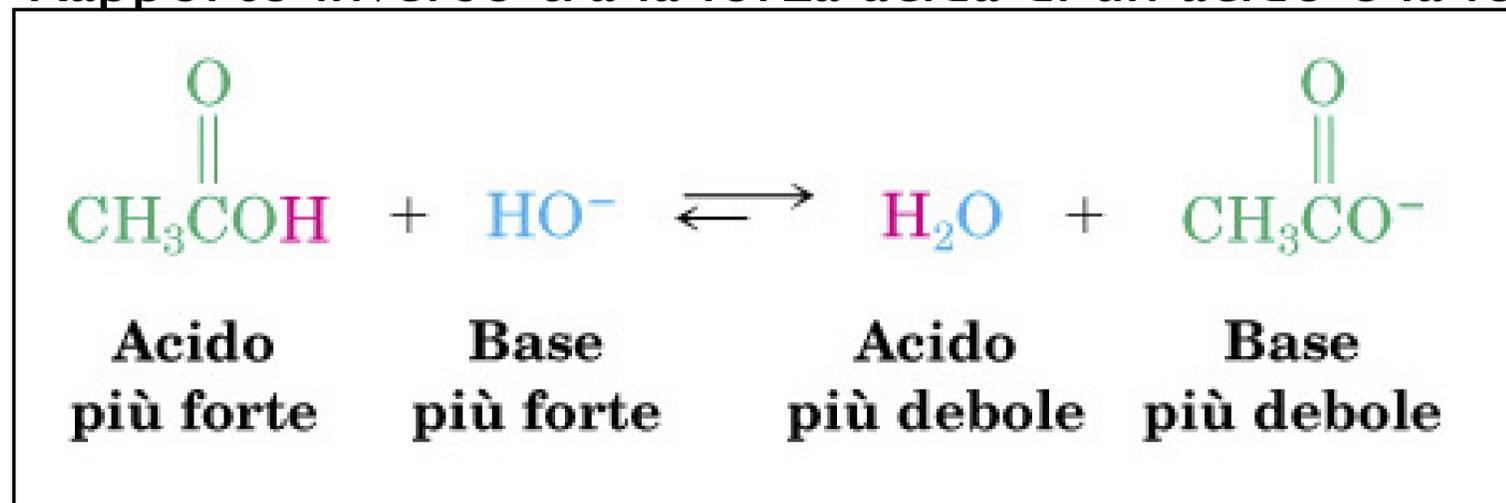
COME DETERMINARE LA POSIZIONE DI UN EQUILIBRIO



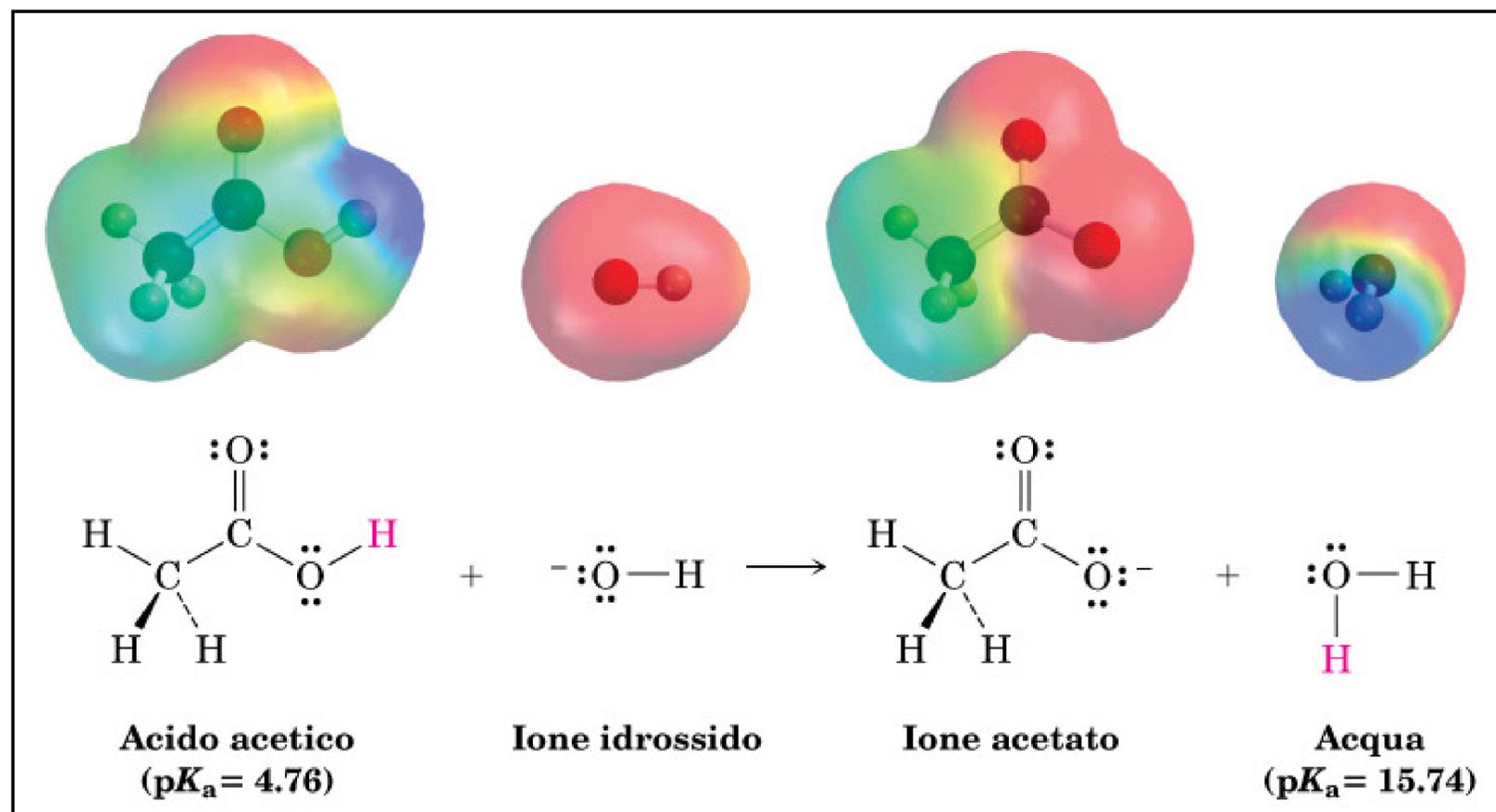
In una reazione acido-base, l'equilibrio favorisce la formazione dell'acido più debole:
una reazione acido-base favorisce la formazione dei prodotti se l'acido coniugato della base che acquista il protone è un acido più debole dell'acido che si trova a sinistra delle frecce di equilibrio.

Usar valore de pKa para predizer a posição de equilibrio

Rapporto inverso tra la forza acida di un acido e la forza di base della sua base coniugata!!



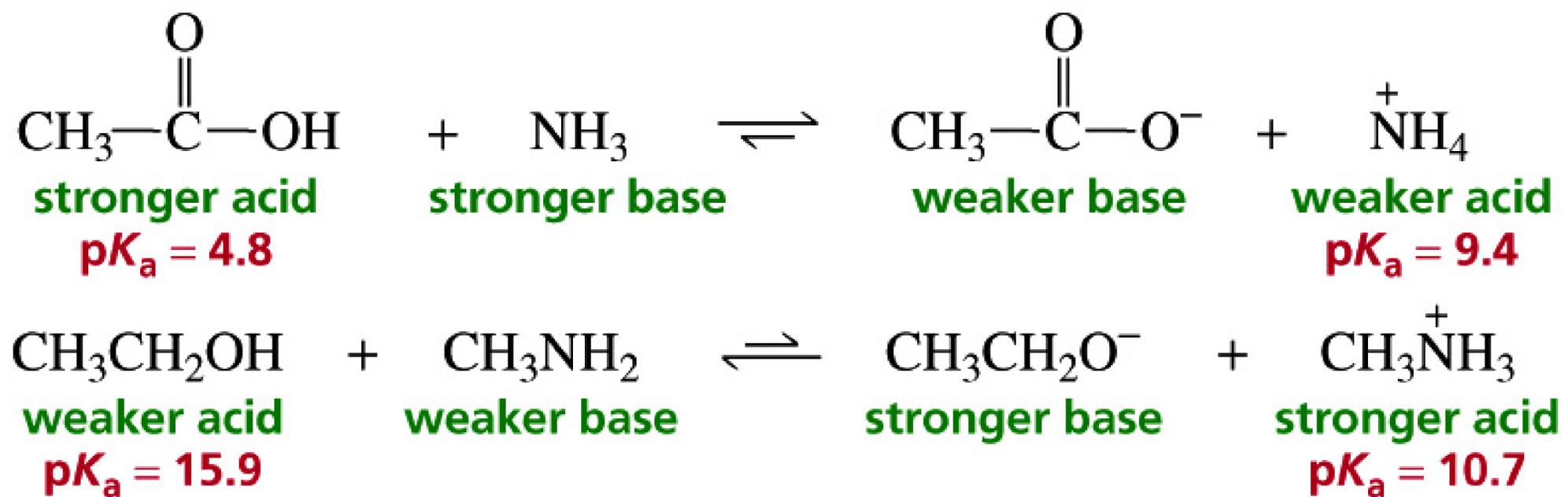
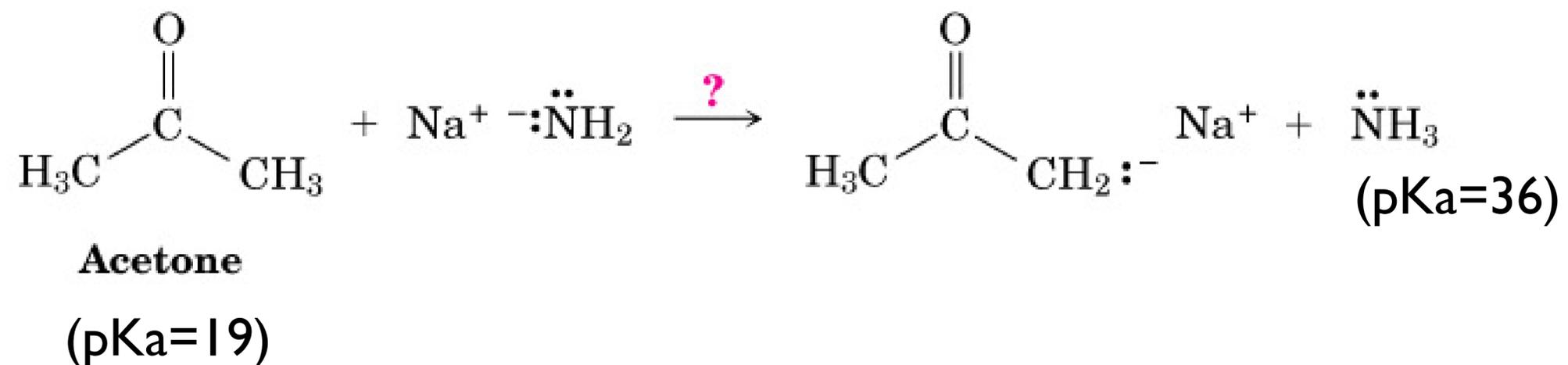
L'equilibrio favorisce la reazione dell'acido più forte con la base più forte per dare acido e base più deboli.



Per prevedere la reattività acido-base è importante ricordare che L'acido coniugato ai prodotti in una reazione acido-base deve essere più debole e meno reattivo dell'acido di partenza.

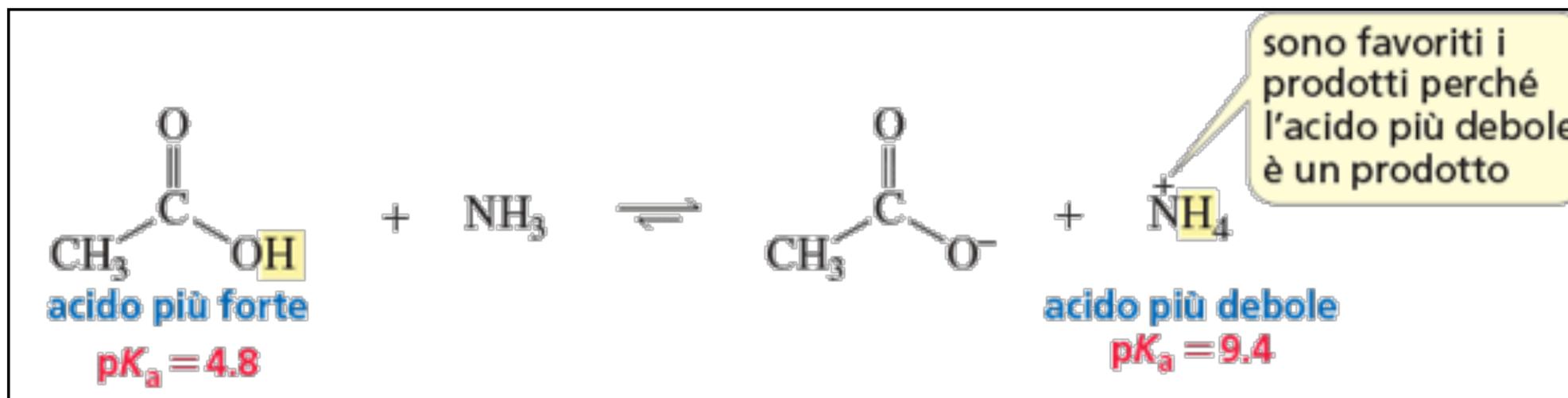
Previsione del verificarsi o meno di una reazione acido-base.

La reazione seguente avverrà?



COME DETERMINARE LA POSIZIONE DI UN EQUILIBRIO

$$pK_{eq} = pK_a (\text{acido reagente}) - pK_a (\text{acido prodotto})$$



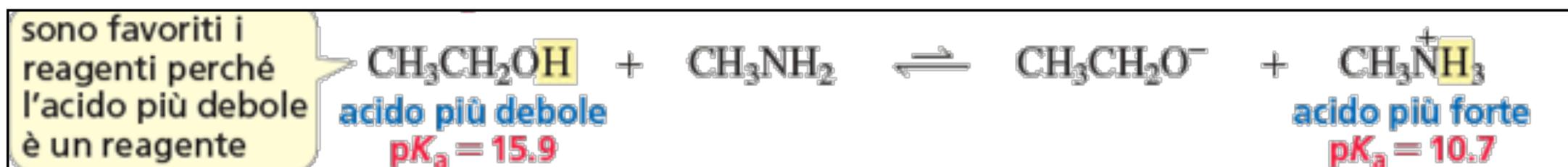
$$pK_{eq} = pK_a (\text{acido R}) - pK_a (\text{acido P})$$
$$pK_{eq} = 4.8 - 9.4 = -4.6$$

$$pK_{eq} = -\log [K_{eq}] = -\log [10^{4.6}] = -4.6$$

$$K_{eq} = 10^{4.6} = 4.0 \times 10^4$$

La costante di equilibrio della reazione dell'acido acetico e ammoniaca è 4.0×10^4

$$pK_{eq} = pK_a (\text{acido reagente}) - pK_a (\text{acido prodotto})$$



$$pK_{eq} = pK_a (\text{acido R}) - pK_a (\text{acido P})$$
$$pK_{eq} = 15.9 - 10.7 = 5.2$$

$$pK_{eq} = -\log [K_{eq}] = -\log [10^{-5.2}] = 5.2$$

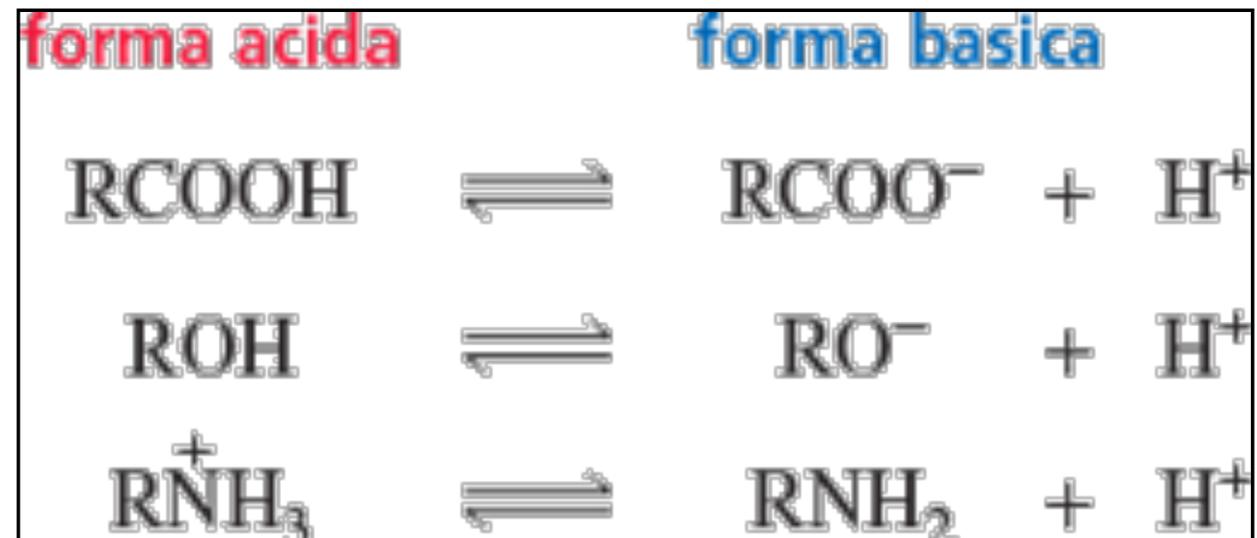
$$K_{eq} = 10^{-5.2} = 6.3 \times 10^{-6}$$

La costante di equilibrio della reazione dell'etanolo con la metilammina è 6.3×10^{-6}

INFLUENZA DEL pH SULLA STRUTTURA DI UN COMPOSTO ORGANICO

equazione di Henderson–Hasselbalch

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$



L'equazione di Henderson–Hasselbalch ci dice che:

quando il pH di una soluzione eguaglia il pKa del composto che si dissocia, la sua concentrazione in forma acida [HA] è uguale alla sua concentrazione in forma basica [A⁻] (poiché $\log 1 = 0$).

quando il pH della soluzione è minore del pKa del composto, esso esisterà principalmente in forma acida.

quando il pH della soluzione è maggiore del pKa del composto, esso esisterà principalmente in forma basica

**Un composto esiste principalmente in forma acida (HA) se il pH della soluzione è minore del suo pKa.
Un composto esiste principalmente in forma basica (A⁻) se il pH della soluzione è maggiore del suo pKa.**

Come si ricava l'equazione di Henderson-Hasselbalch

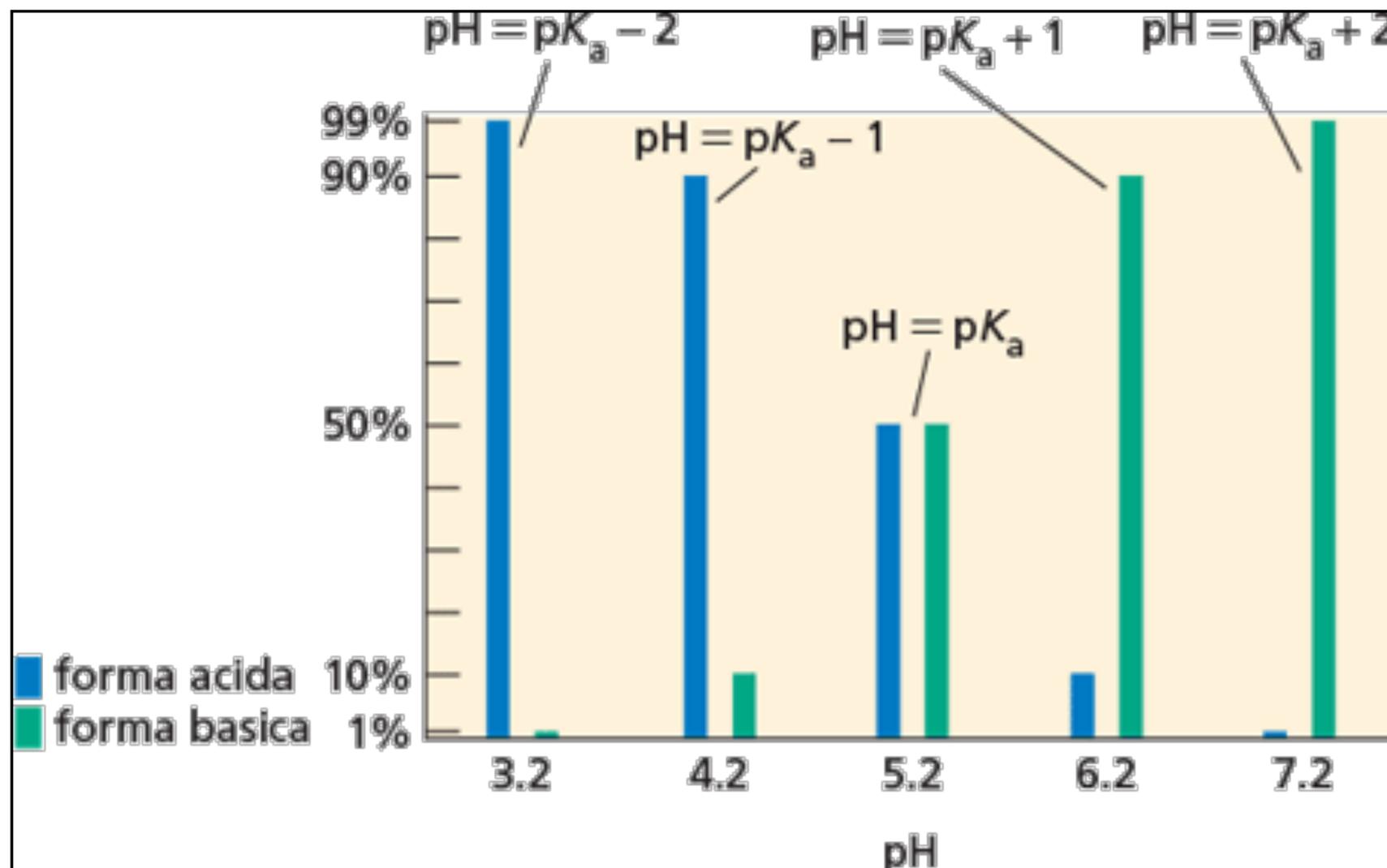
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

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

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

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$

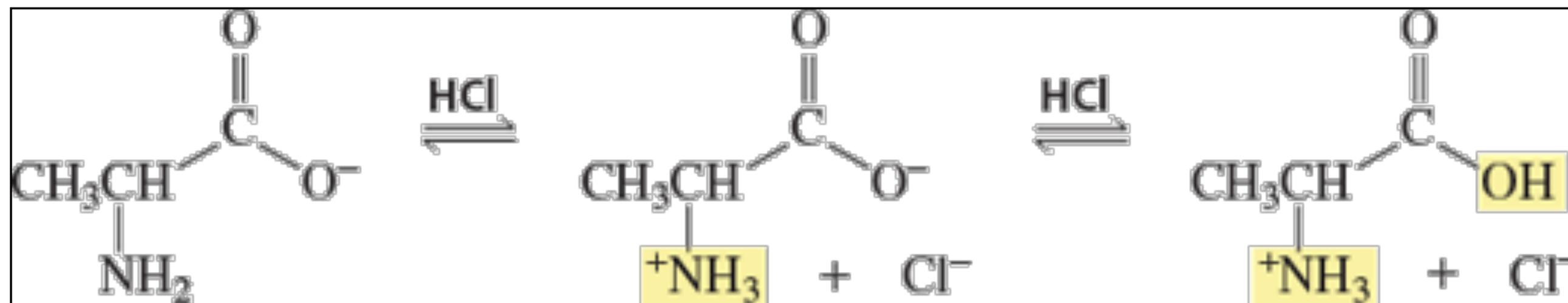
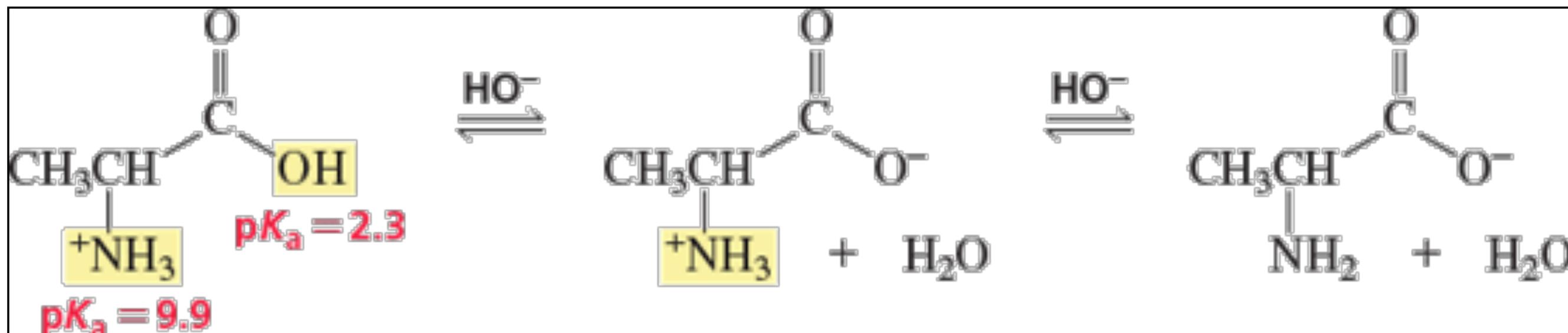
$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}$$



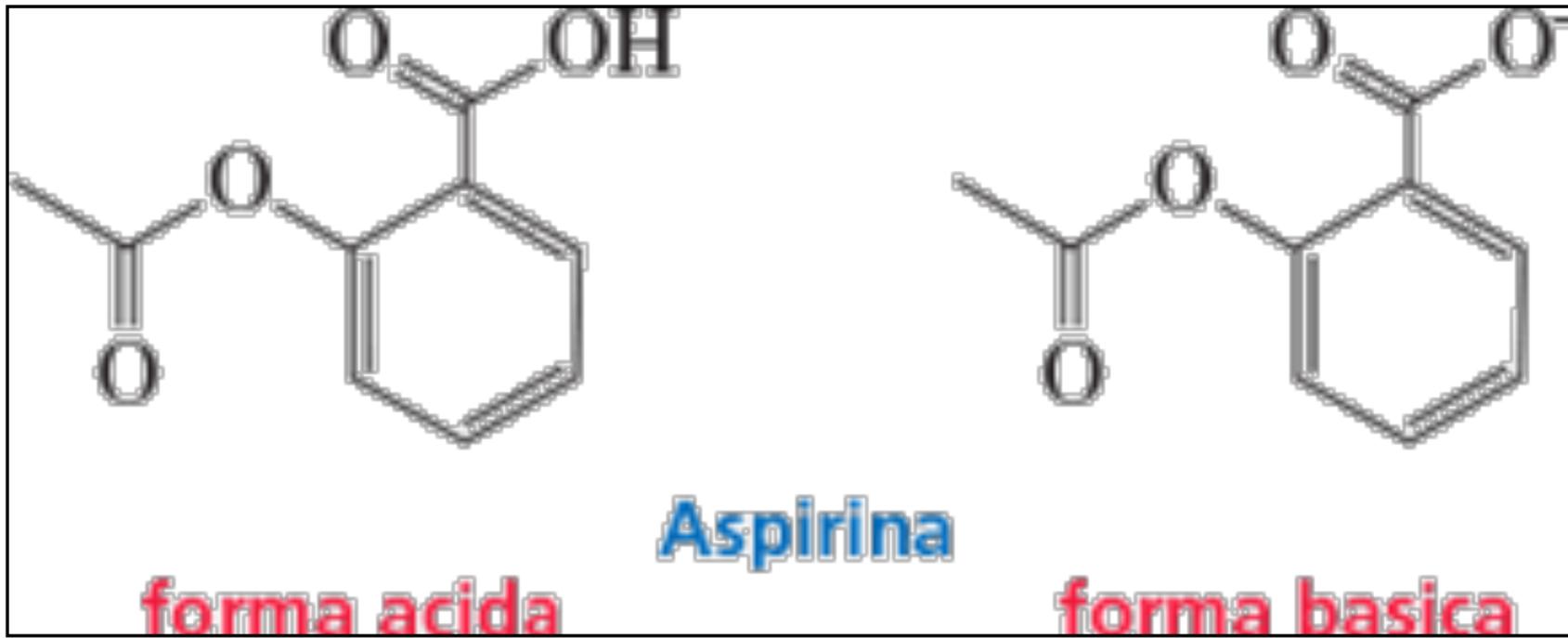
Un acido è presente in forma acida (con il suo protone) o in forma basica (senza il suo protone) a seconda del valore di pKa dell'acido e del pH della soluzione:

- Quando il $\text{pH} < \text{p}K_a$, il composto esiste principalmente nella sua forma acida.
- Quando il $\text{pH} > \text{p}K_a$, il composto esiste principalmente nella sua forma basica.

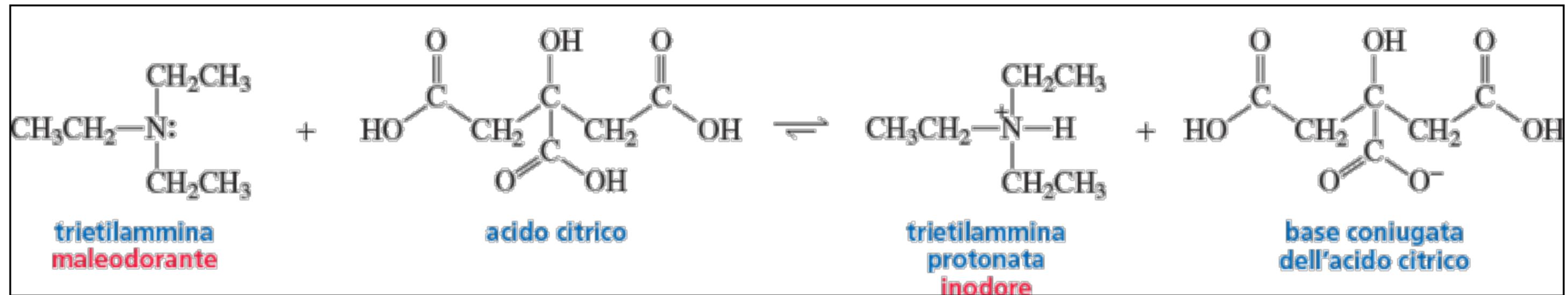
Composti con più di un gruppo acido



L'aspirina è fisiologicamente attiva in forma basica



L'acido citrico nel succo di limone riduce il sapore di pesce



1,4-butandiammina
putrescina

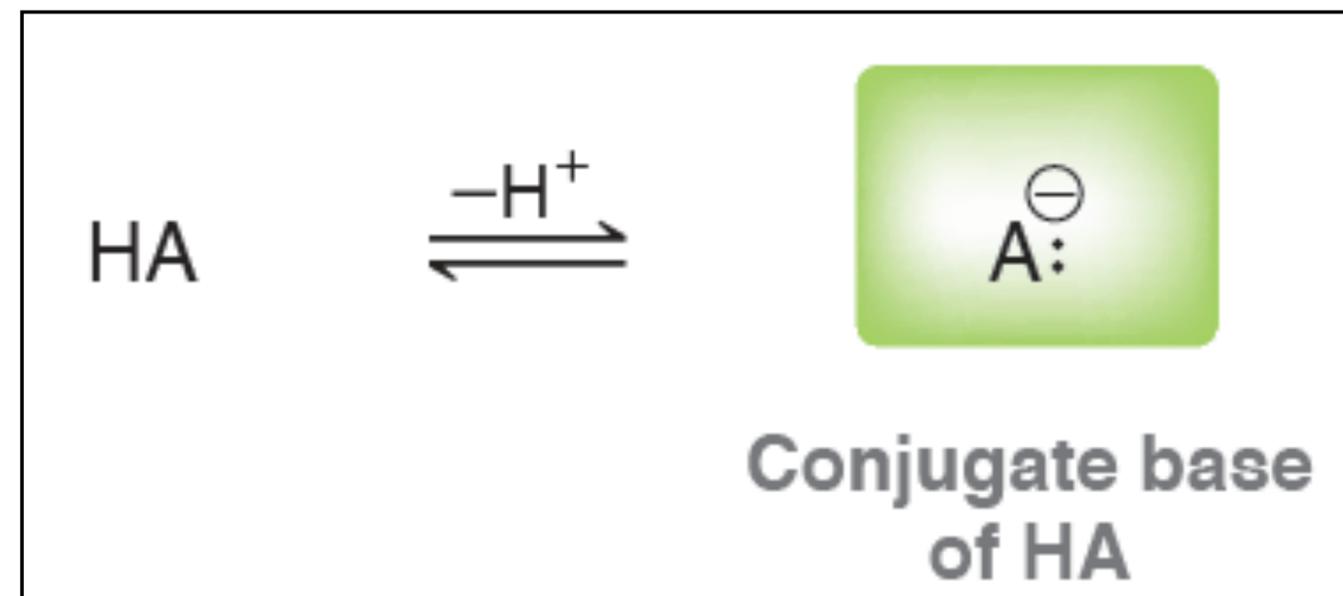


1,5-pentandiammina
cadaverina

FATTORI CHE DETERMINANO LA FORZA DI UN ACIDO

La forza di un acido dipende da cinque fattori:

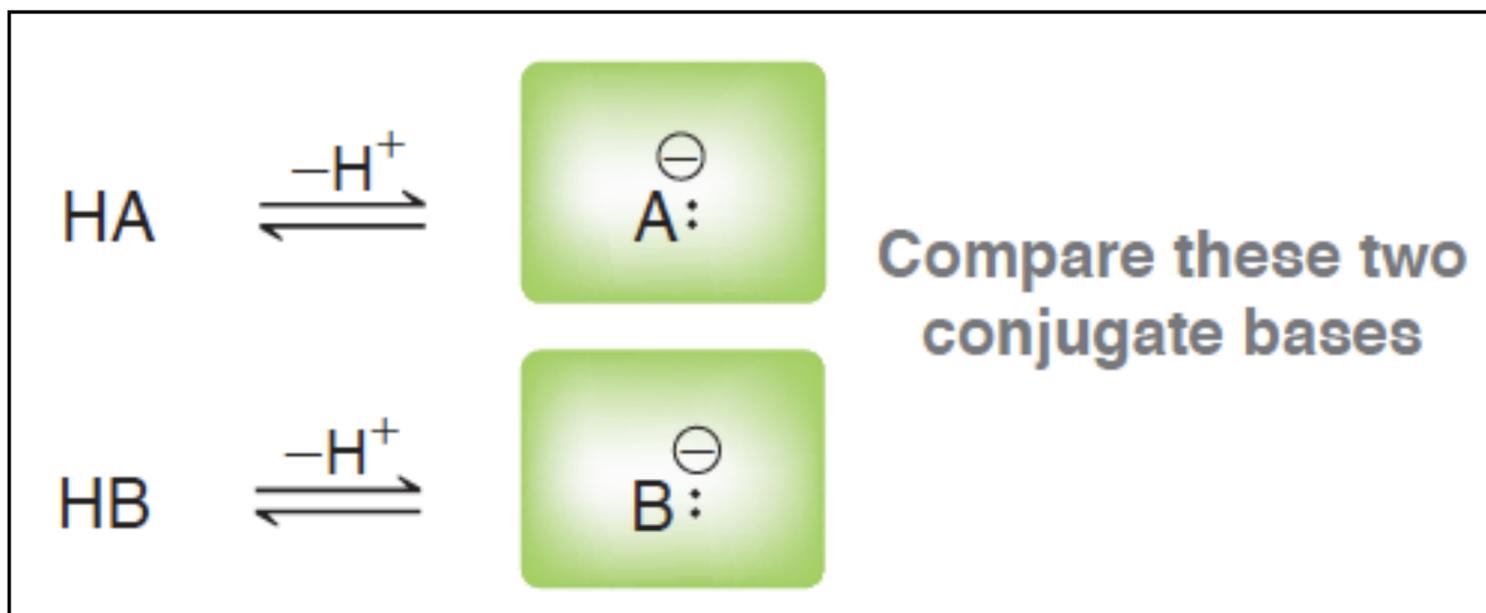
- 1) la dimensione dell'atomo al quale l'idrogeno è legato,
- 2) l'elettronegatività dell'atomo cui l'idrogeno è legato,
- 3) l'effetto induttivo elettrone-attrattore,
- 4) la delocalizzazione degli elettroni,
- 5) l'ibridazione dell'atomo cui l'idrogeno è legato.



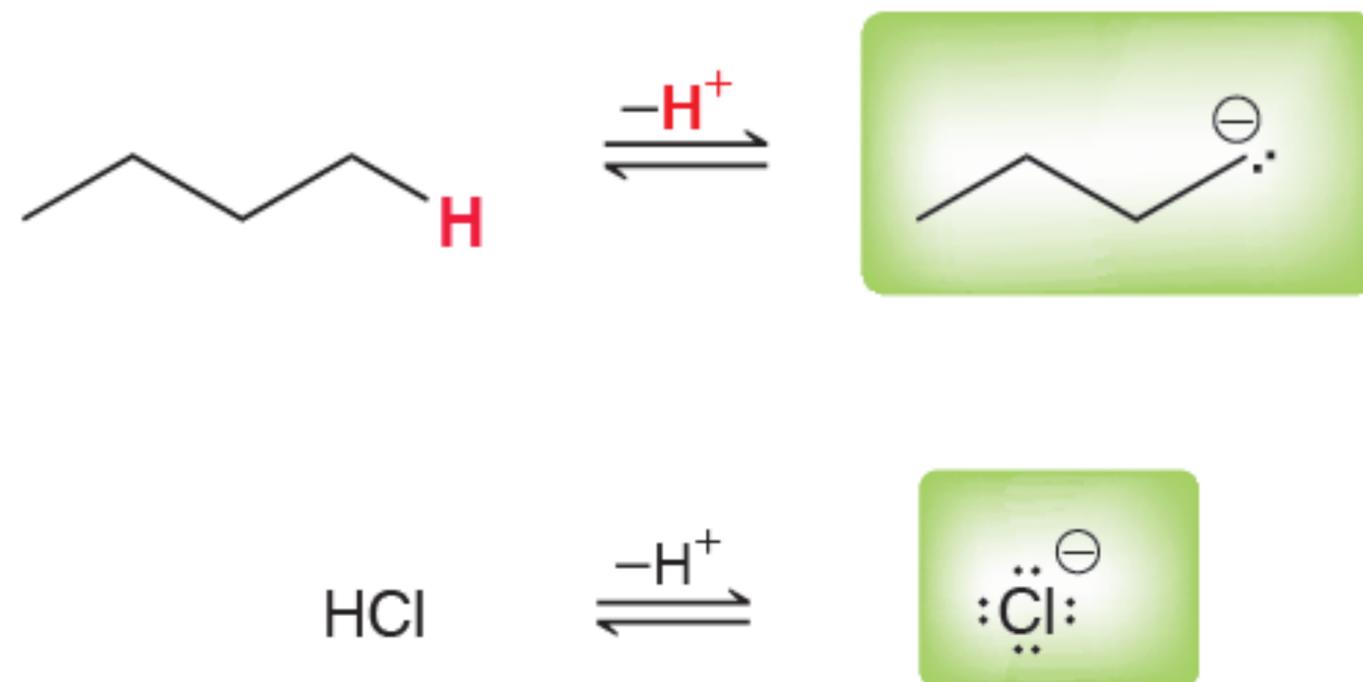
Tutti e cinque i fattori incidono sull'acidità influenzando la stabilizzazione della base coniugata.

Prospettiva qualitativa: struttura molecolare e acidità/basicità

Il principio fondamentale per determinare la stabilità relativa degli acidi organici HA (Senza carica) è la stabilità della base coniugata, (A:⁻), risultante dalla perdita di H⁺.



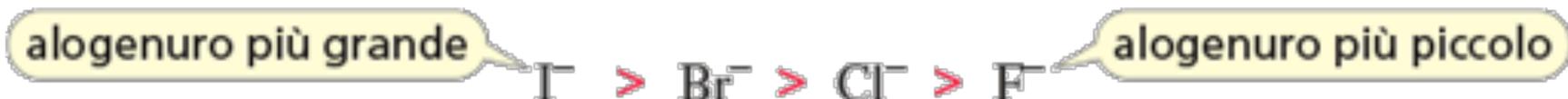
Più stabile è la base coniugata, più acido è HA



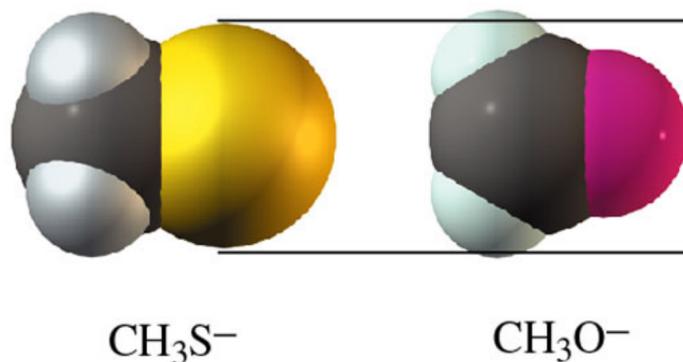
FATTORI CHE DETERMINANO LA FORZA DI UN ACIDO

1. **Dimensione.** Con l'aumentare delle dimensioni dell'atomo legato all'idrogeno (scendendo lungo una colonna della tavola periodica) aumenta la forza dell'acido. La carica negativa può essere dispersa in una superficie maggiore.

F (F—H) 3.2
Cl (Cl—H) -7
Br (Br—H) -9
I (I—H) -10



O (HO—H) 15.7
S (HS—H) 7.0



© 2006 Brooks/Cole - Thomson

incremento dell'elettronegatività			
incremento dell'acidità			
—C—H 	—N—H 	—O—H	H—F
		—S—H	H—Cl
			H—Br
			H—I
		incremento della dimensione	incremento dell'acidità

2. Elettronegatività. Con l'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno (andando da sinistra a destra su una riga della tavola periodica) aumenta la forza dell'acido.

Increasing electronegativity

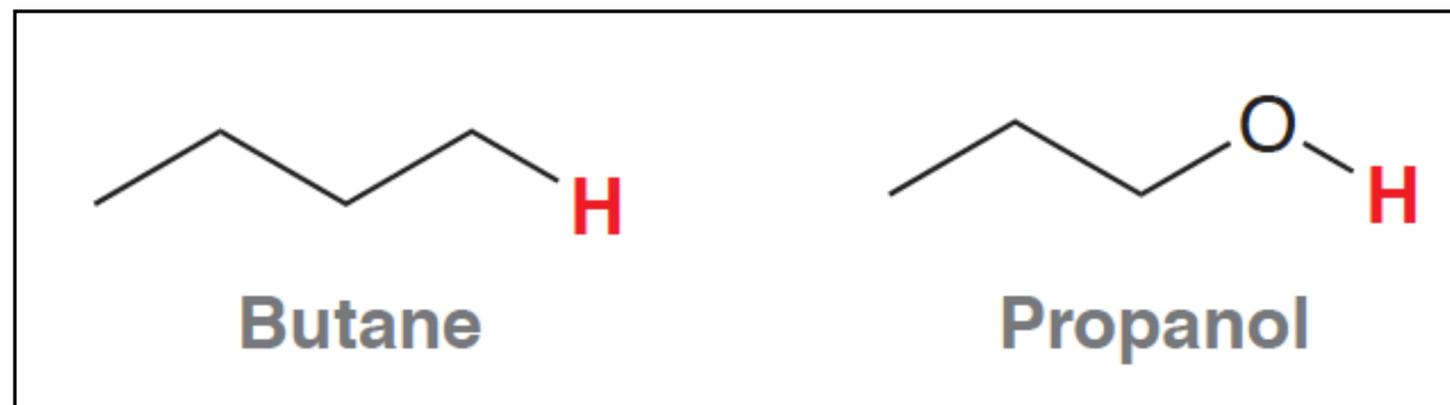


C N O F

P S Cl

Br

I

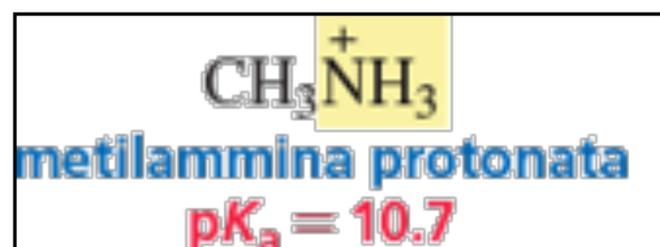


	Acid		Conjugate base
Methanol pK_a 16	$CH_3-\ddot{O}-H$	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border-left: 1px solid red; border-right: 1px solid red; height: 100px; margin: 0 5px;"></div> <div style="color: red; font-size: 2em; margin: 0 5px;">↑</div> <div style="border-left: 1px solid blue; border-right: 1px solid blue; height: 100px; margin: 0 5px; transform: rotate(180deg);"></div> </div> <p style="color: red; font-size: 0.8em; margin: 0;">increasing acidity</p> <p style="color: blue; font-size: 0.8em; margin: 0;">increasing basicity</p>	$CH_3-\ddot{O}:^-$ Methoxide ion
Methylamine pK_a 38	$CH_3-\ddot{N}-H$		$CH_3-\ddot{N}:^-$ Methylamide ion
Ethane pK_a 51	$CH_3-\overset{H}{\underset{H}{C}}-H$		$CH_3-\overset{H}{\underset{H}{C}}:^-$ Ethyl anion

2. Elettronegatività. Con l'aumentare dell'elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno (andando da sinistra a destra su una riga della tavola periodica) aumenta la forza dell'acido.

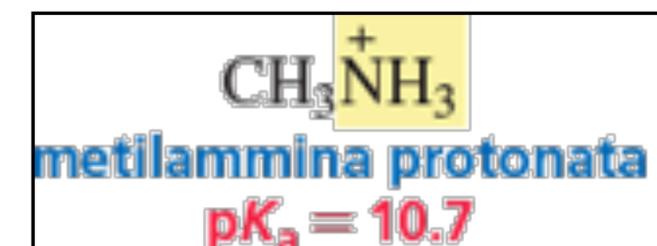
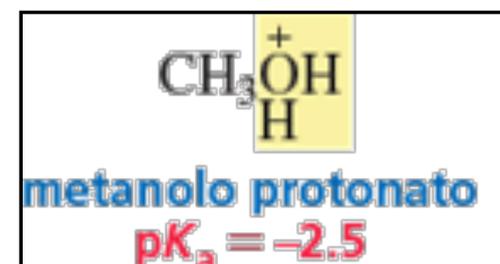
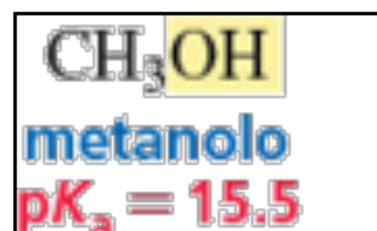
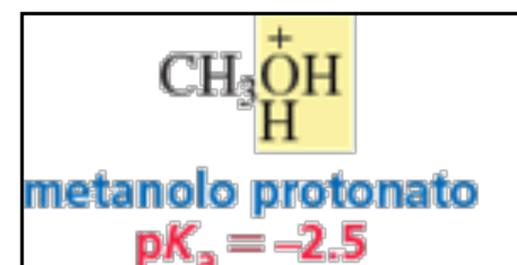
Un atomo carico positivamente è più elettronegativo dello stesso atomo in forma neutra. Pertanto:

Quando si confrontano le forze relative di due acidi comparando l'elettronegatività degli atomi cui i protoni sono legati, entrambi gli acidi devono essere in possesso della stessa carica. Pertanto:



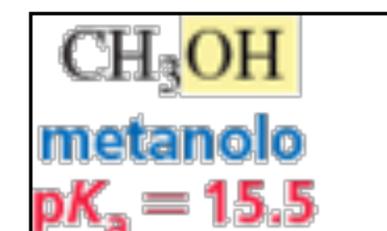
$\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$ è più acido di CH_3NH_2

$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$ è più acido di CH_3OH

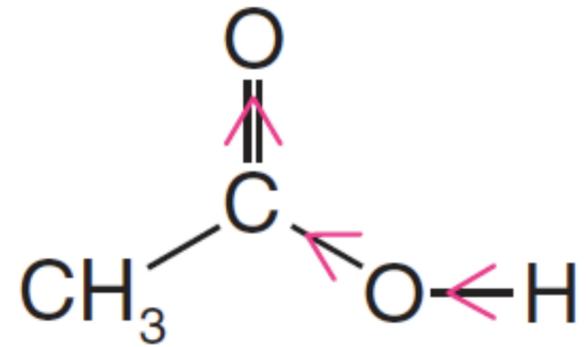


$\text{CH}_3\overset{+}{\text{O}}\text{H}_2$ è più acido di $\text{CH}_3\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$

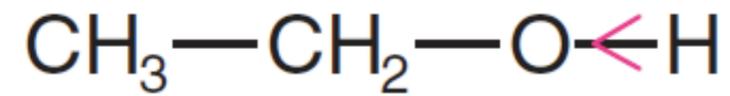
CH_3OH è più acido di CH_3NH_2



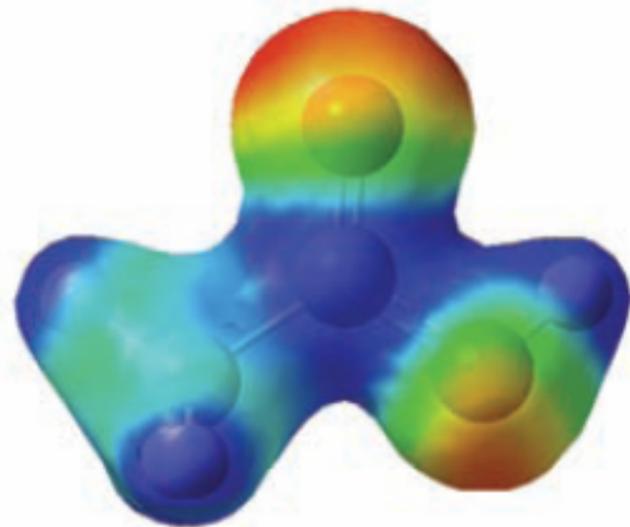
3. effetto induttivo elettron-attrattore. Un gruppo elettron-attrattore aumenta la forza dell'acido: quanto più è elettronegativo il gruppo elettron-attrattore e quanto più esso è vicino all'idrogeno acido, tanto più l'acido è forte.



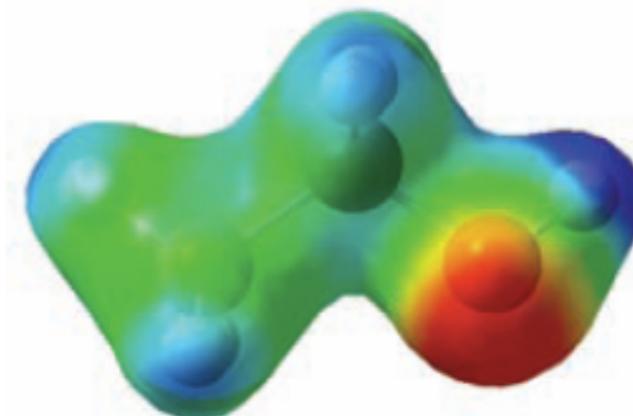
Acetic acid
(stronger acid)



Ethanol
(weaker acid)

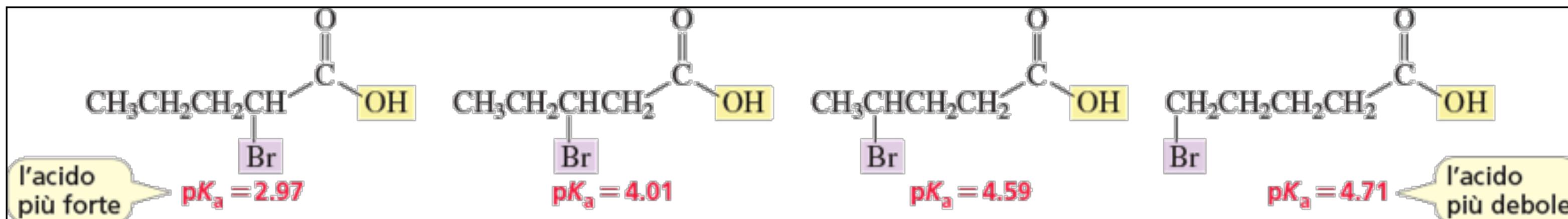
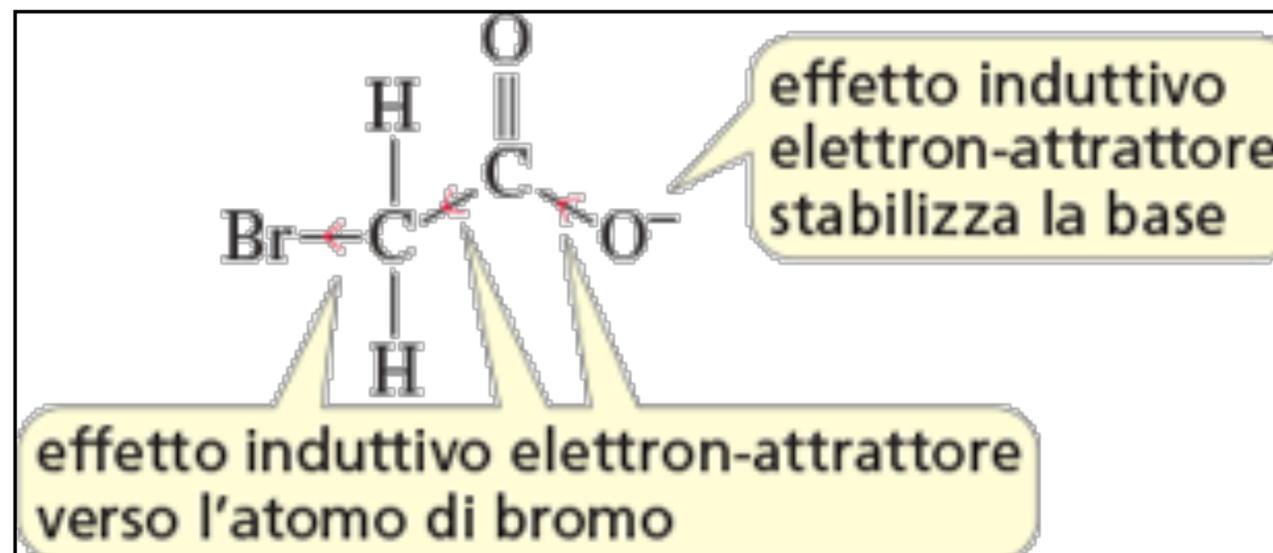


Acetic acid



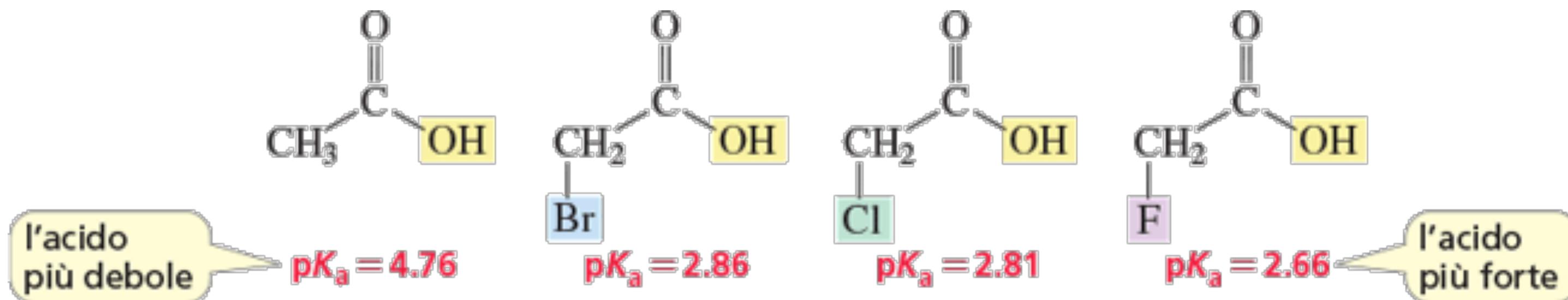
Ethanol

3. effetto induttivo elettrone-attrattore. Un gruppo elettrone-attrattore aumenta la forza dell'acido: quanto più è elettronegativo il gruppo elettrone-attrattore e quanto più esso è vicino all'idrogeno acido, tanto più l'acido è forte.



3. effetto induttivo elettron-attrattore. Un gruppo elettron-attrattore aumenta la forza dell'acido: quanto più è elettronegativo il gruppo elettron-attrattore e quanto più esso è vicino all'idrogeno acido, tanto più l'acido è forte.

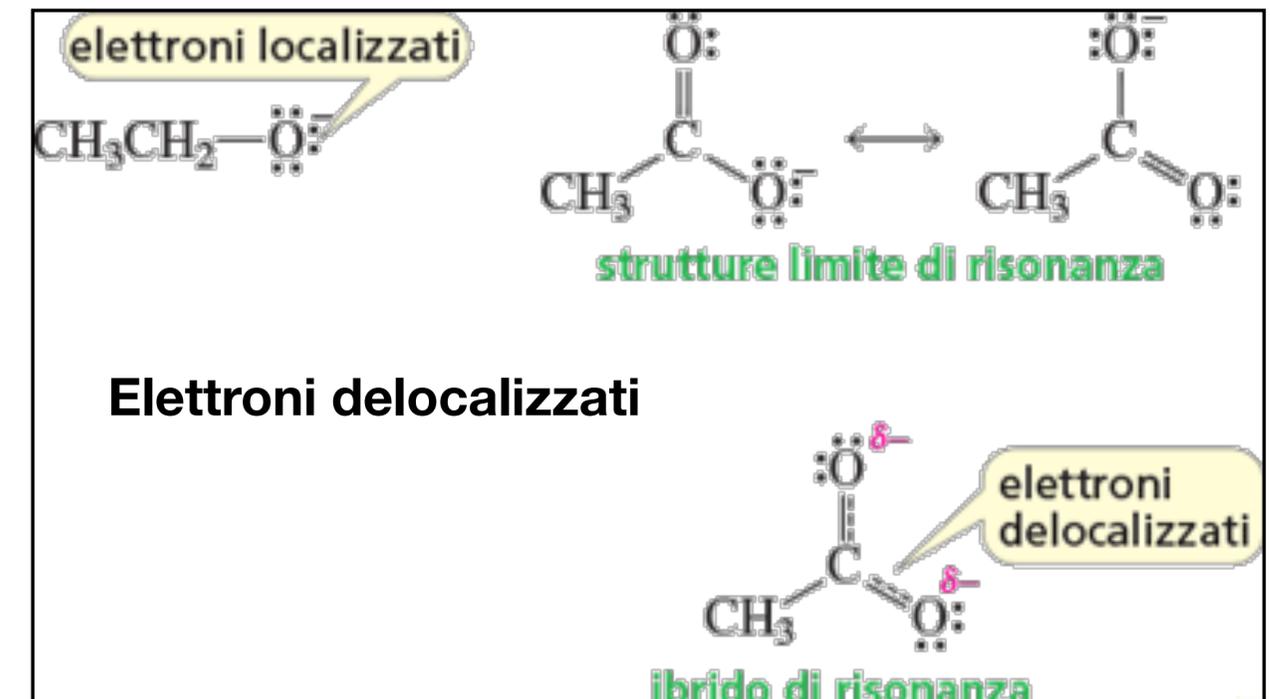
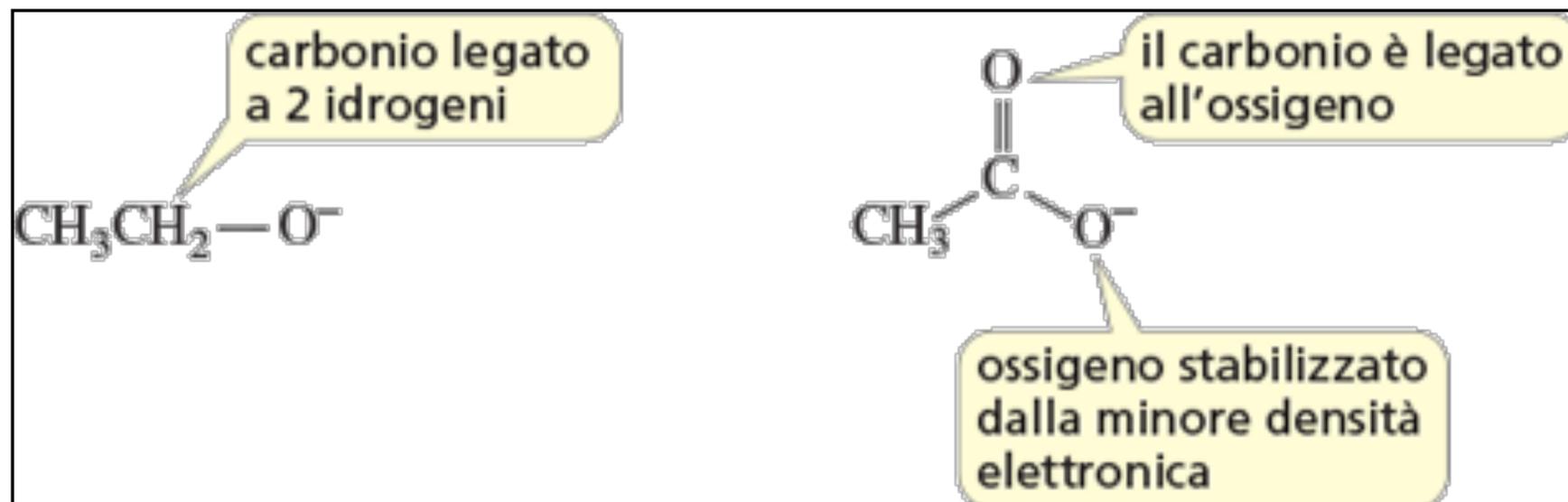
INFLUENZA DELLA STRUTTURA DI UN ACIDO SUL SUO VALORE DI pKa



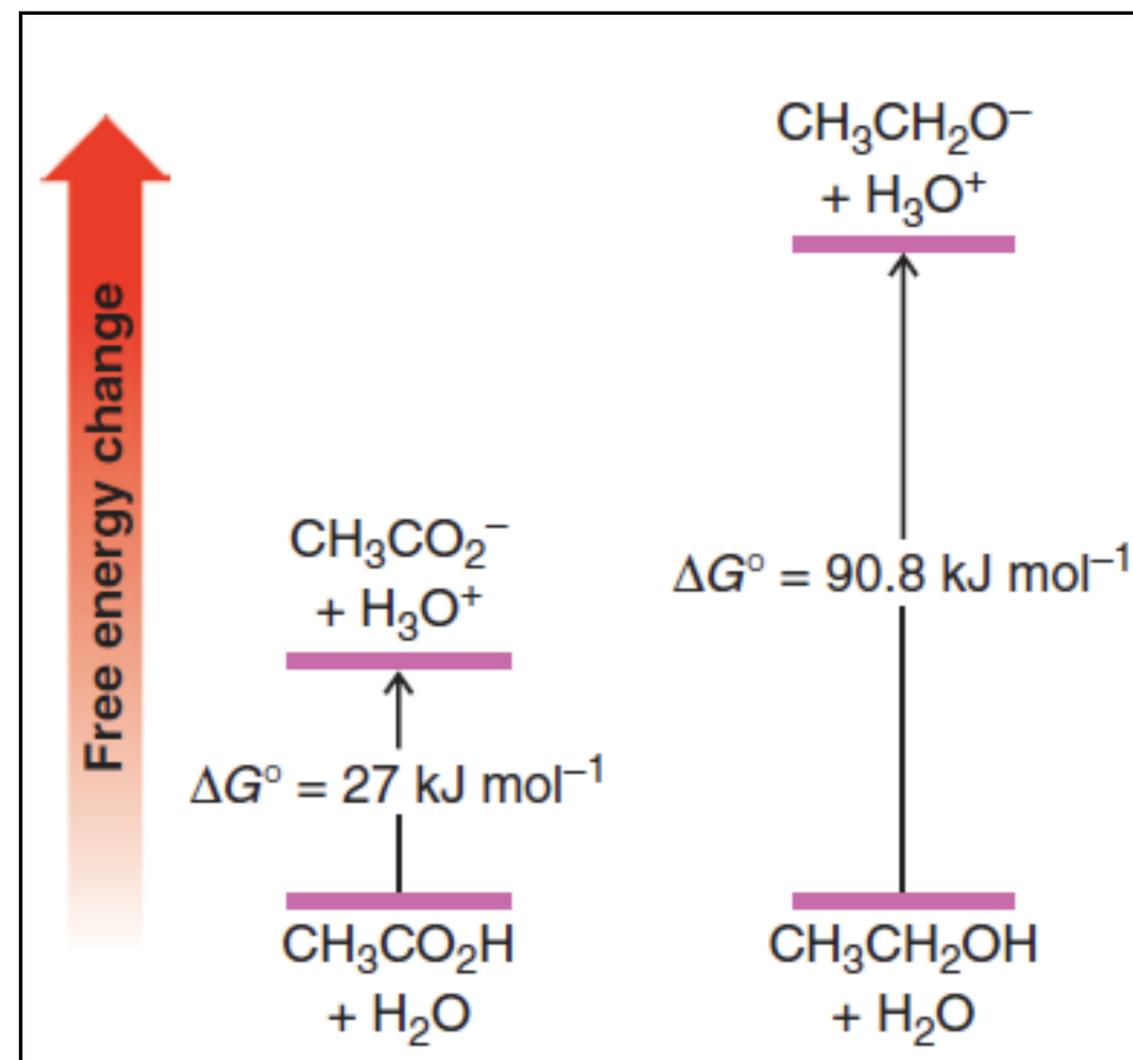
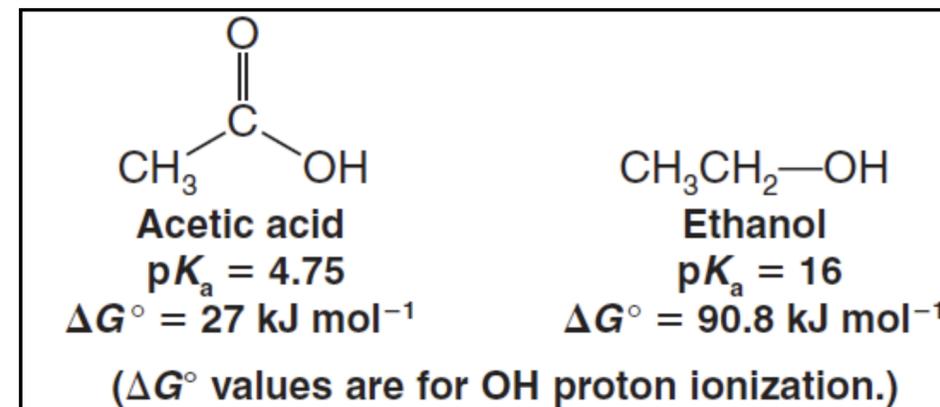
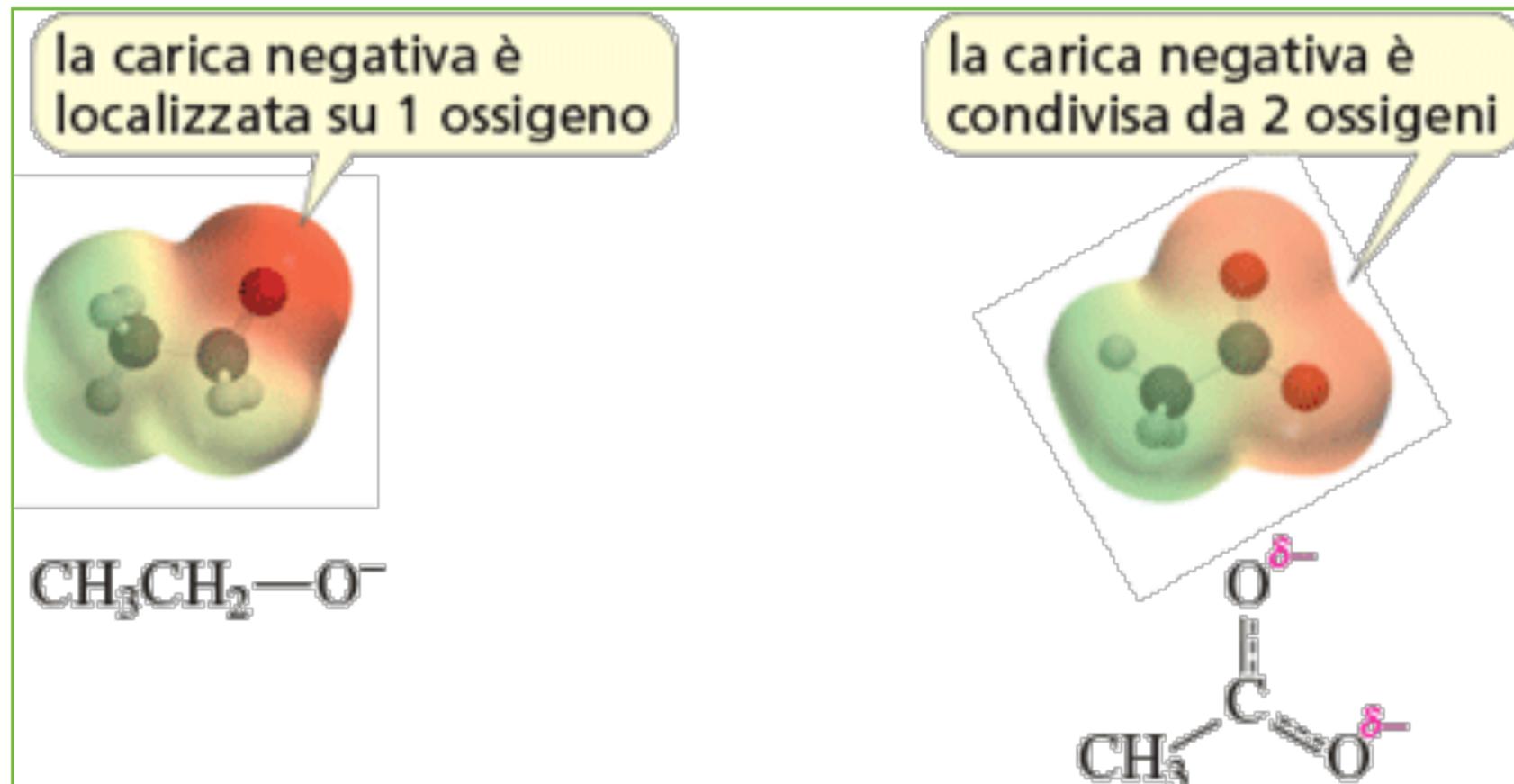
4. Delocalizzazione elettronica. Un acido la cui base coniugata ha elettroni delocalizzati è più acido di un acido simile la cui base coniugata ha solo elettroni localizzati.



Effetto induttivo elettron-attrattore



4. Delocalizzazione elettronica. Un acido la cui base coniugata ha elettroni delocalizzati è più acido di un acido simile la cui base coniugata ha solo elettroni localizzati.



4. Delocalizzazione elettronica. Un acido la cui base coniugata ha elettroni delocalizzati è più acido di un acido simile la cui base coniugata ha solo elettroni localizzati.

la carica negativa appartiene all'ossigeno



sp^3

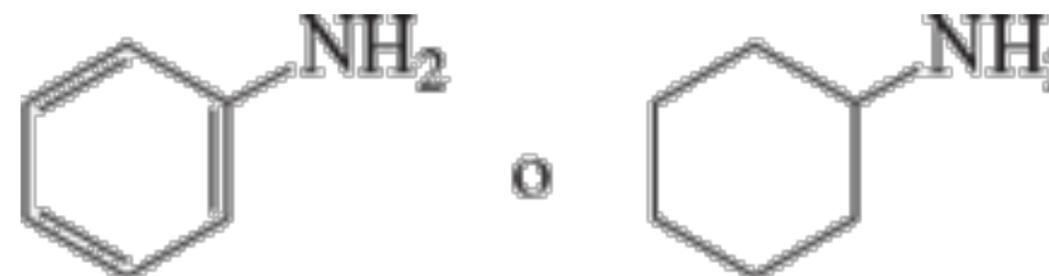
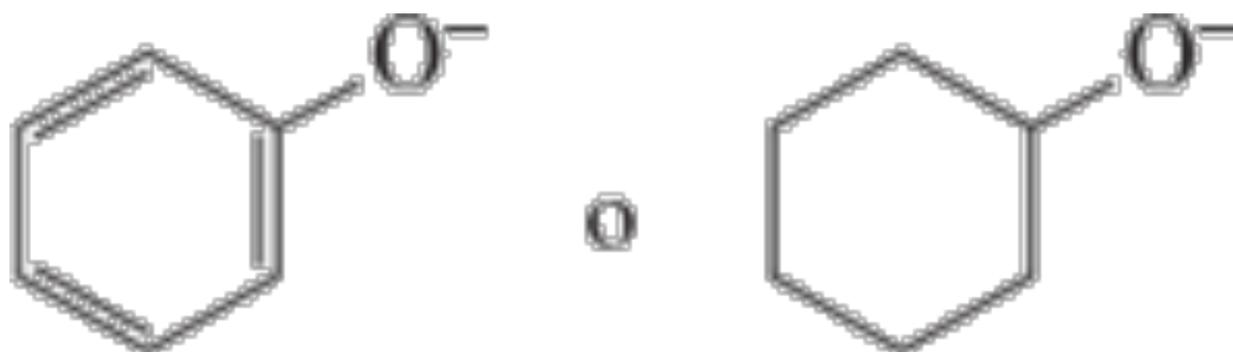
Qual è la base più stabile?

la carica negativa è condivisa da ossigeno e carbonio



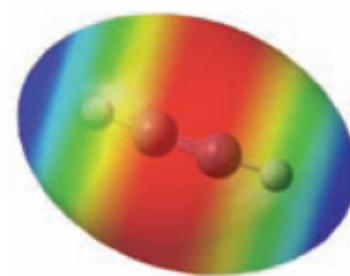
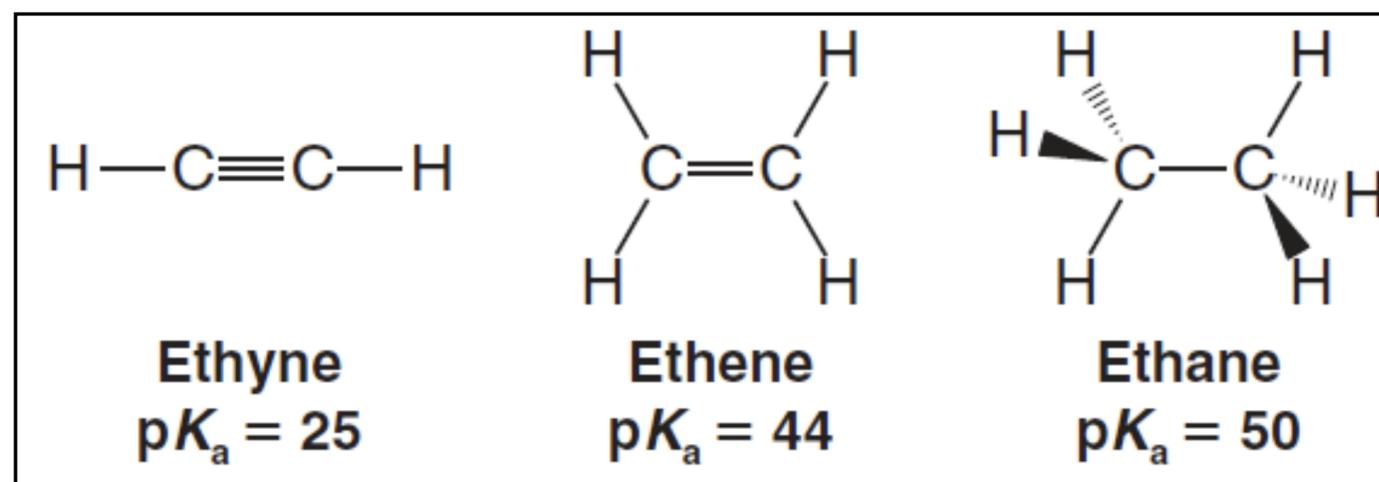
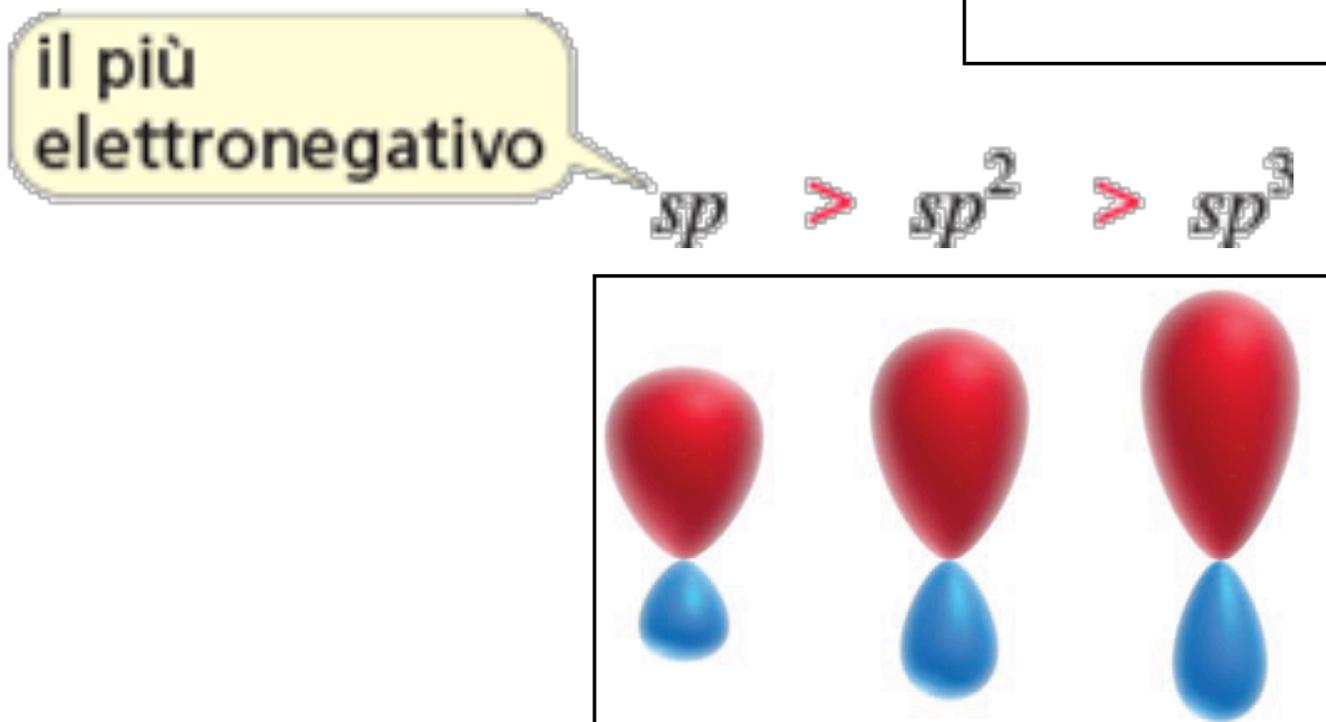
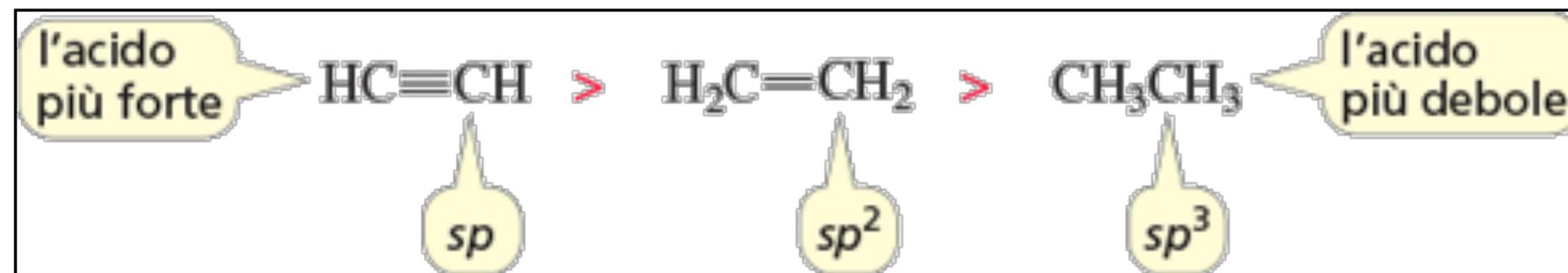
sp^2

Qual è la base più stabile?

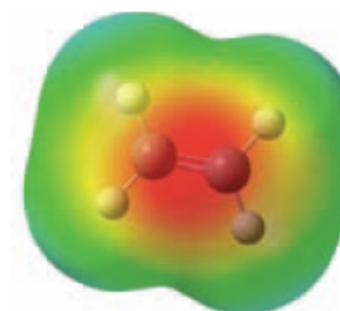


La delocalizzazione elettronica stabilizza una base

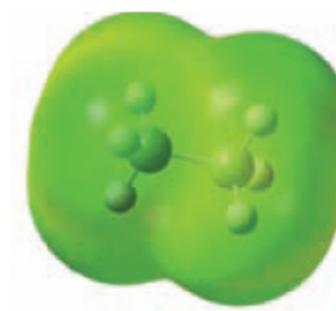
5. Ibridazione. L'elettronegatività di un atomo cambia in base alla sua ibridazione secondo l'ordine: $sp > sp^2 > sp^3$. Considerato che un carbonio sp è il più elettronegativo, un idrogeno legato a un carbonio sp è il più acido mentre un idrogeno legato a un carbonio sp^3 è il meno acido.



Etino



Eteno



Etano

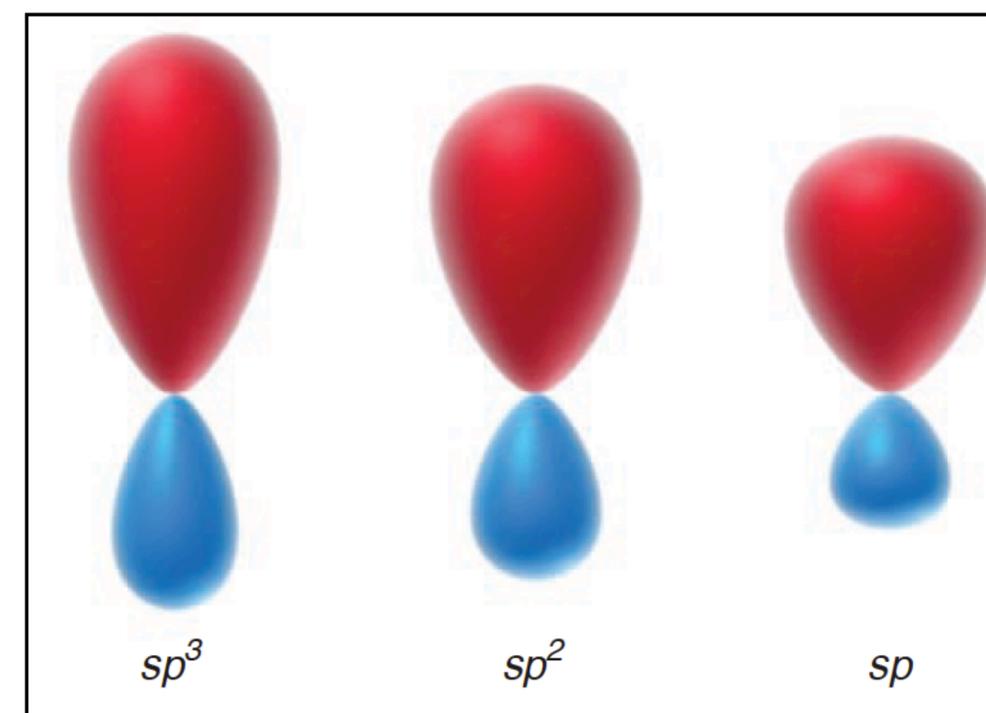
Più grande è il carattere orbitale "s" dell'atomo ibrido, più vicini al nucleo sono gli elettroni, L'anione A^- sarà più stabile e più acido sarà HA

5. Ibridazione. L'elettronegatività di un atomo cambia in base alla sua ibridazione secondo l'ordine: $sp > sp^2 > sp^3$. Considerato che un carbonio sp è il più elettronegativo, un idrogeno legato a un carbonio sp è il più acido mentre un idrogeno legato a un carbonio sp^3 è il meno acido.

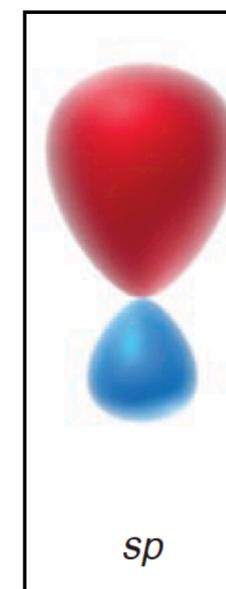
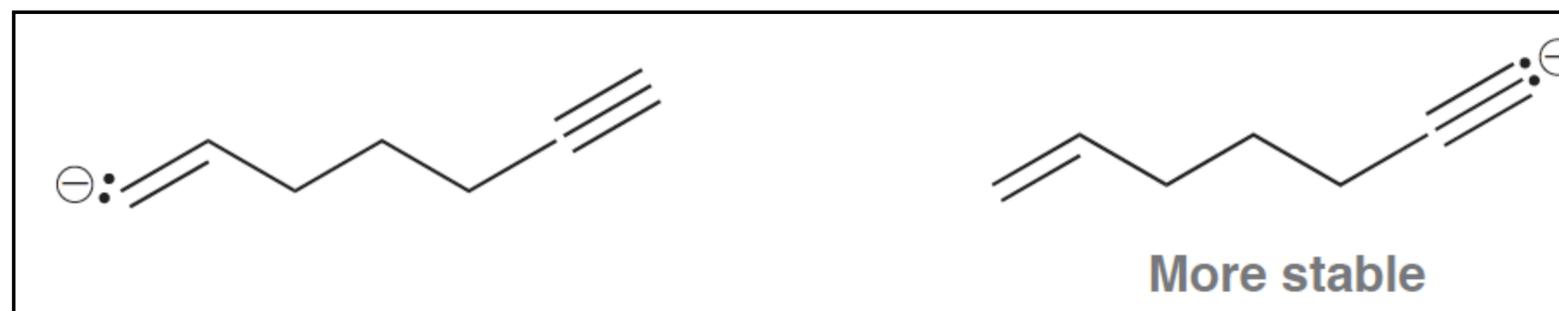
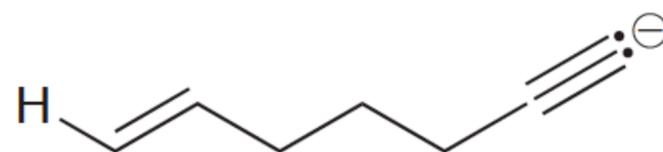
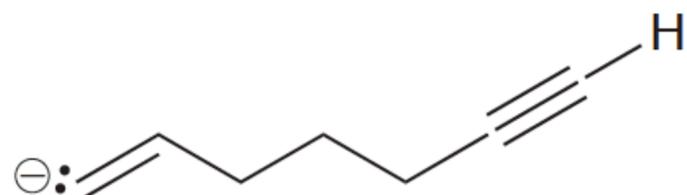
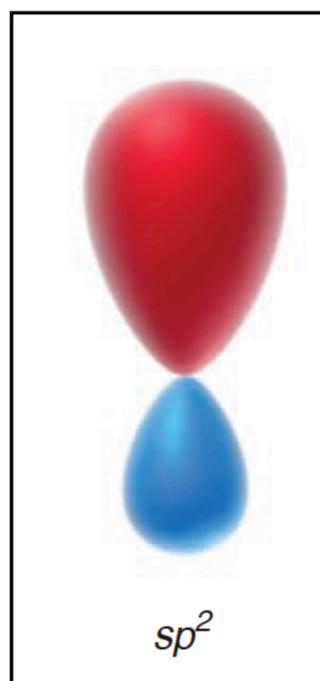
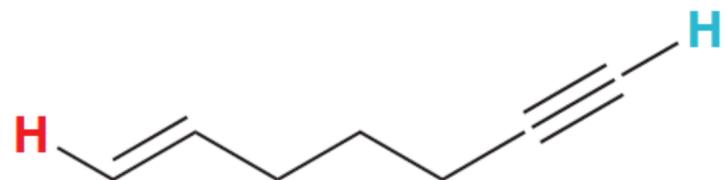
Tabella 4.2 Acidità di alchini, alcheni ed alcani

Acido Debole		Base coniugata		pK_a
Acqua	HO—H	HO ⁻		15.7
Alchino	HC=C—H	HC=C ⁻	sp	25
Ammoniaca	H ₂ N—H	H ₂ N ⁻		38
Alchene	CH ₂ =CH—H	CH ₂ =CH ⁻	sp^2	44
Alcano	CH ₃ CH ₂ —H	CH ₃ CH ₂ ⁻	sp^3	51

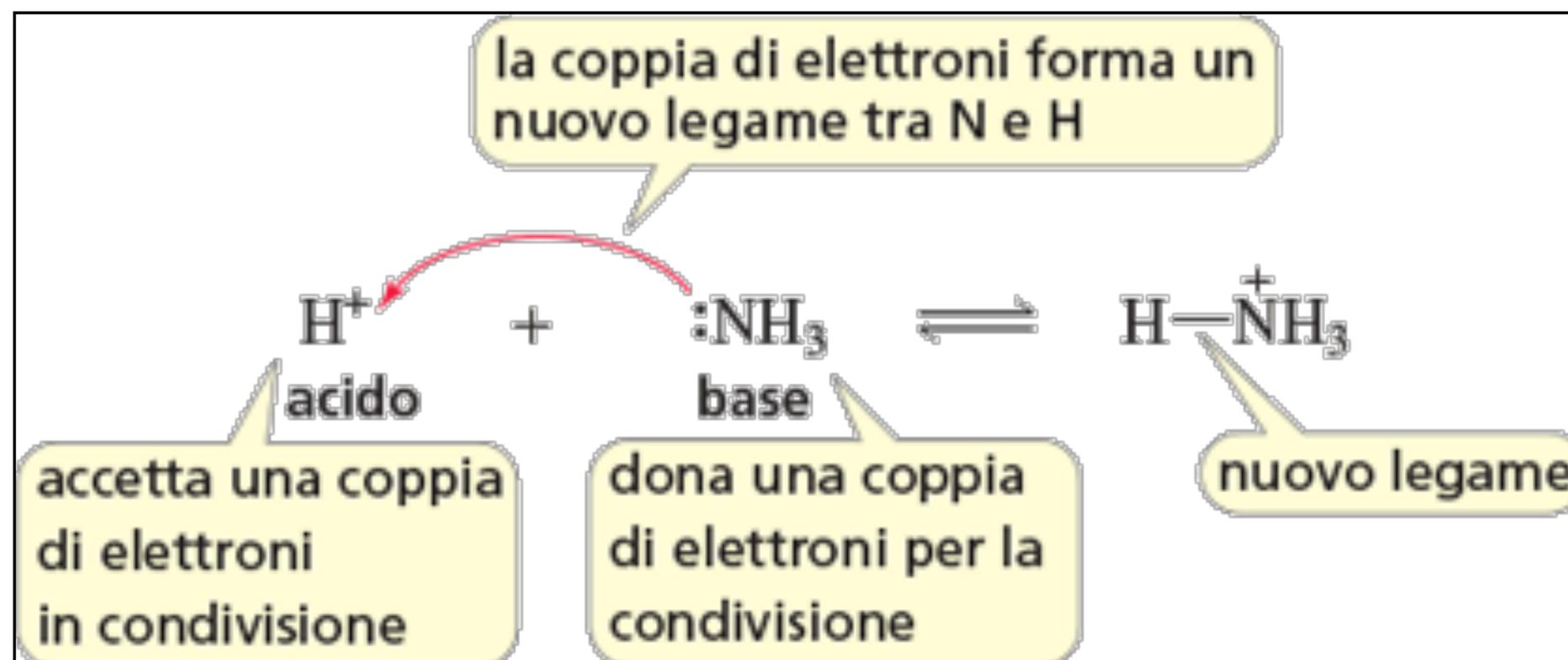
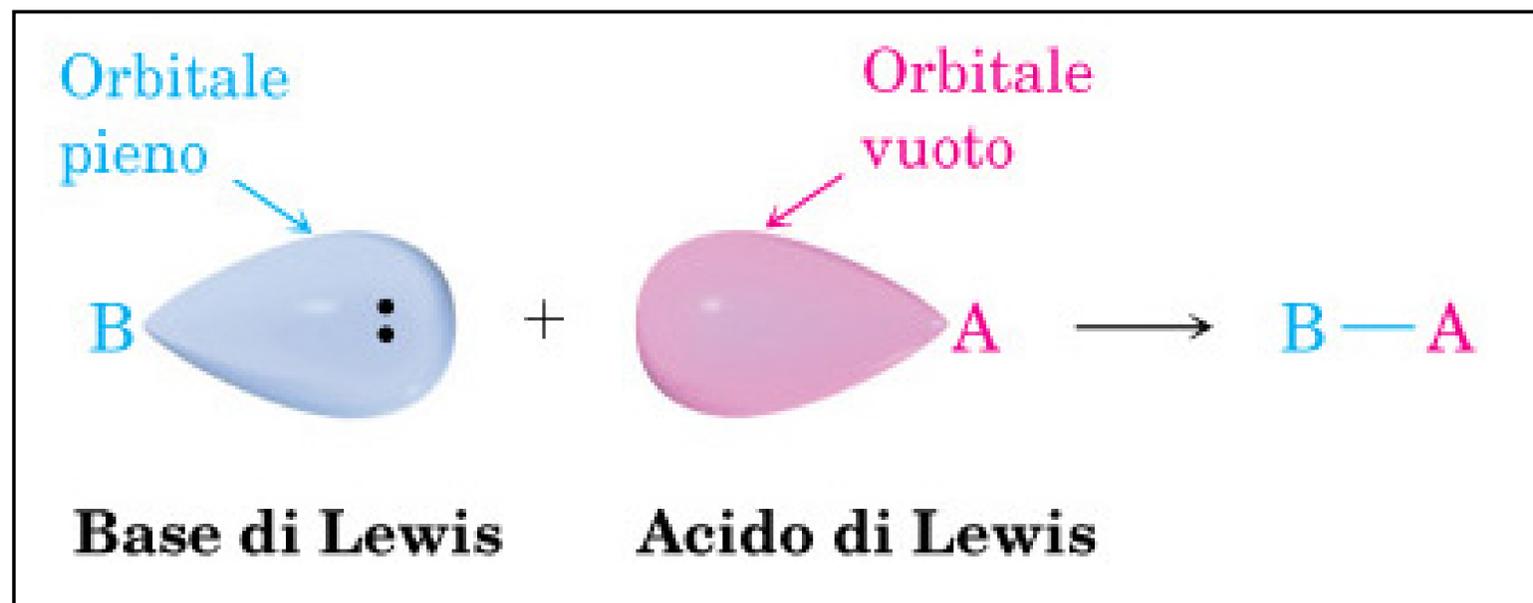
Aumento della forza acida ↑



5. Ibridazione. L'elettronegatività di un atomo cambia in base alla sua ibridazione secondo l'ordine: $sp > sp^2 > sp^3$. Considerato che un carbonio sp è il più elettronegativo, un idrogeno legato a un carbonio sp è il più acido mentre un idrogeno legato a un carbonio sp^3 è il meno acido.



ACIDI E BASI DI LEWIS



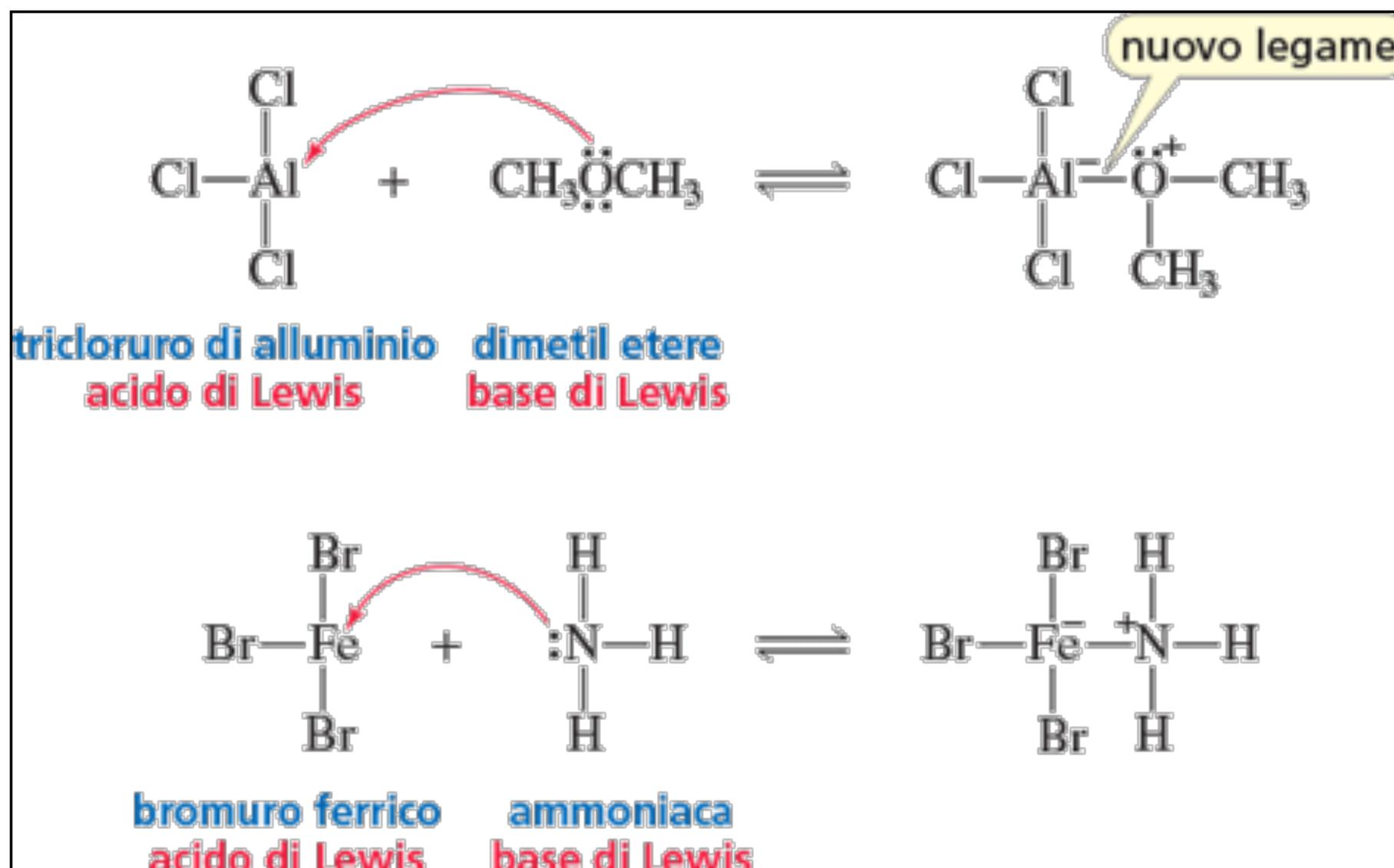
Una freccia curva parte da un donatore di elettroni e termina all'accettore di elettroni.

Ricorda che le frecce curve mostrano il movimento degli elettroni dal punto di partenza a quello di arrivo

ACIDI E BASI DI LEWIS

Acido di Lewis: Ha bisogno di una coppia elettronica.

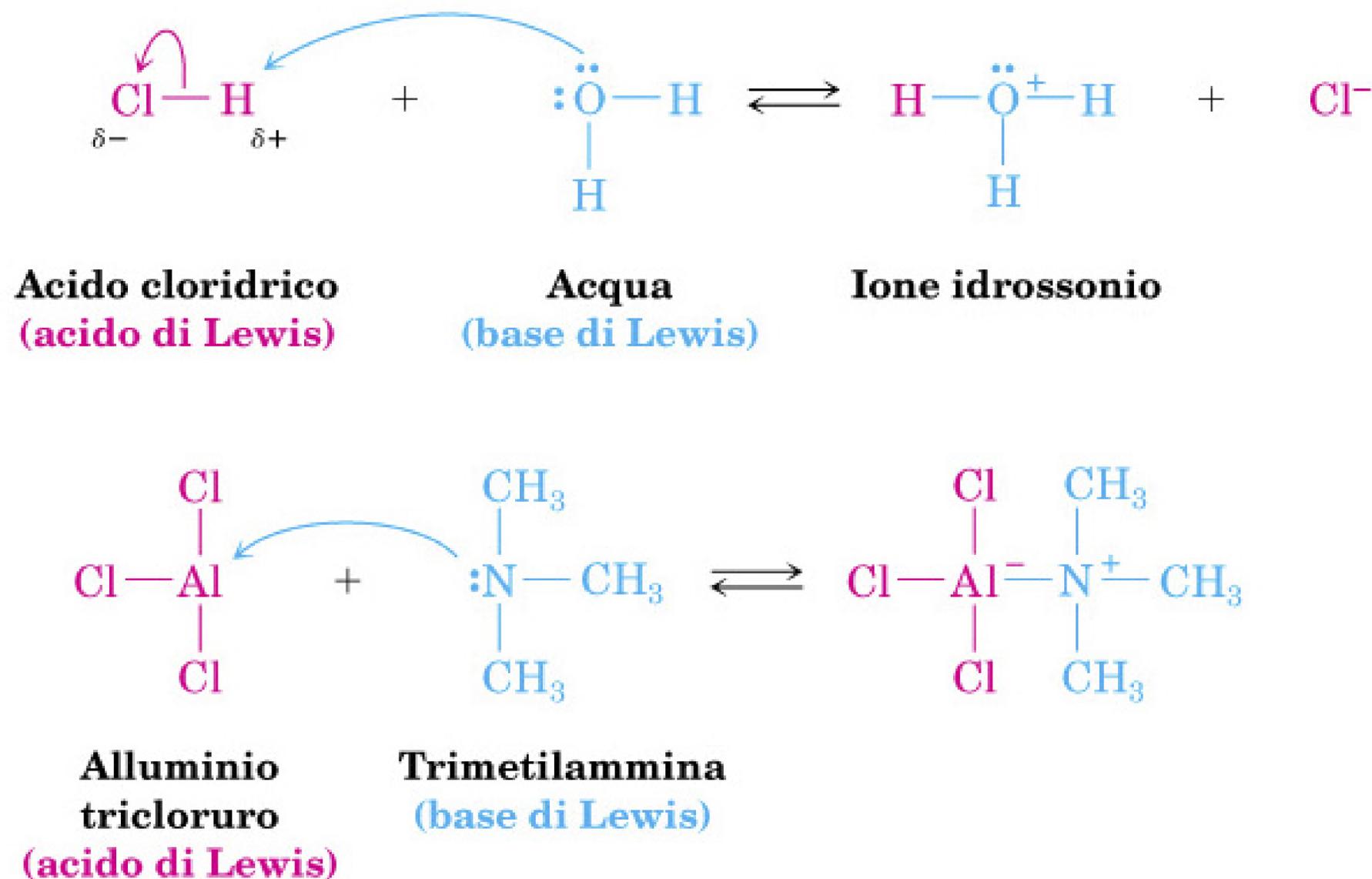
Base di Lewis: Ha una coppia di elettroni disponibile per la condivisione.



ACIDI E BASI DI LEWIS

FIGURA 2.5

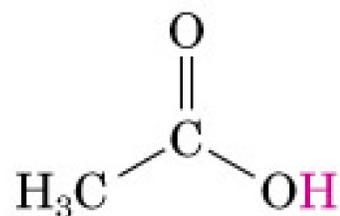
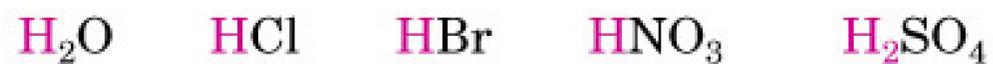
Reazioni di alcuni acidi di Lewis con alcune basi di Lewis. Gli acidi di Lewis accettano una coppia di elettroni; le basi di Lewis cedono una coppia di elettroni. Notare come il movimento degli elettroni *dalla* base di Lewis *all'*acido di Lewis viene indicato per mezzo delle frecce ricurve.



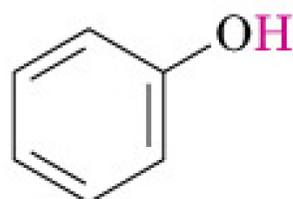
ACIDI E BASI DI LEWIS

Alcuni
acidi di
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:



Alcune
basi di
Lewis



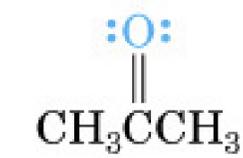
Alcol



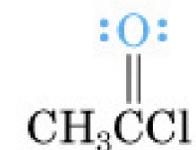
Etere



Aldeide



Chetone



Cloruro di
un acido



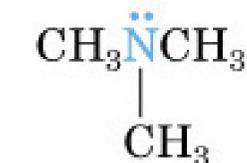
Acido
carbossilico



Estere



Ammide

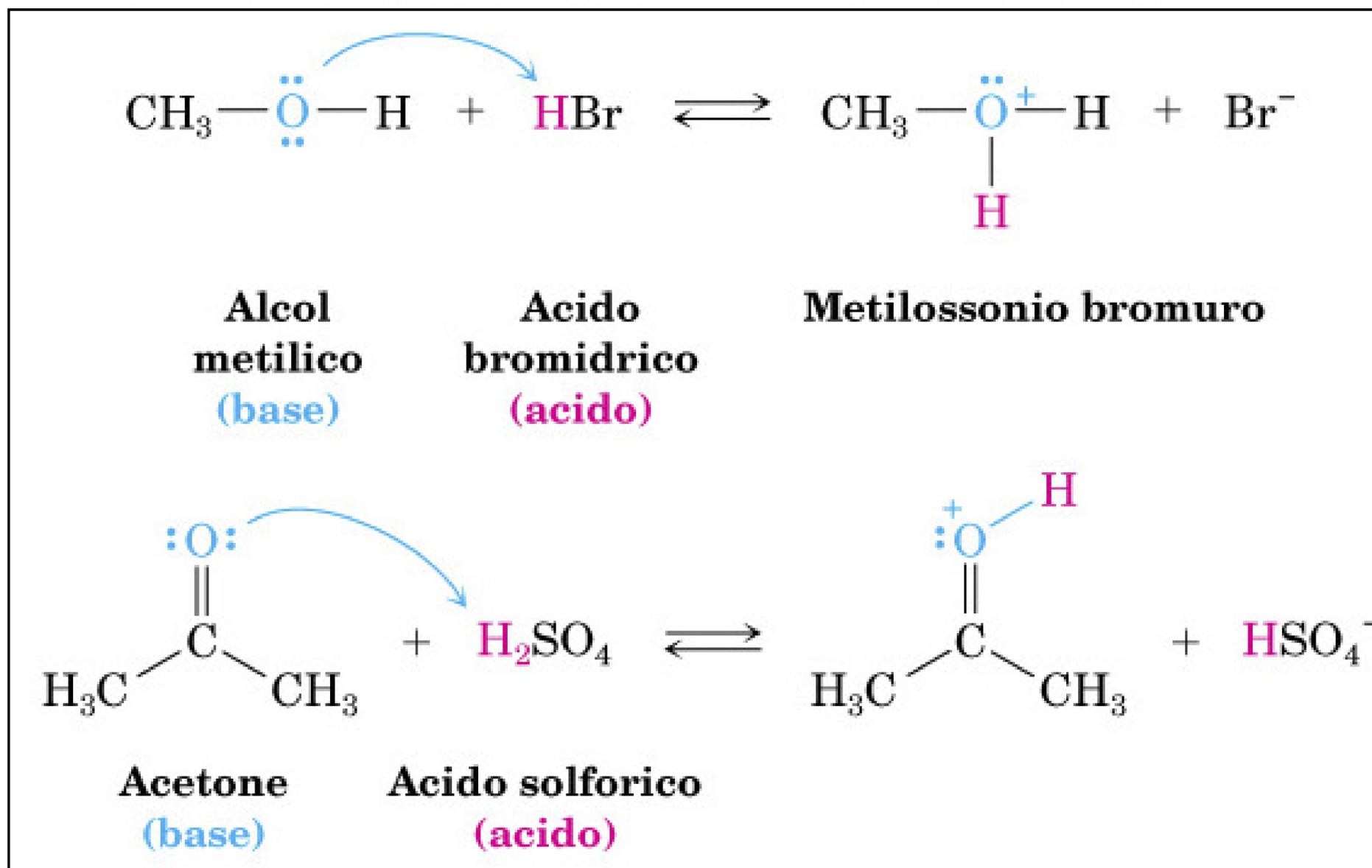
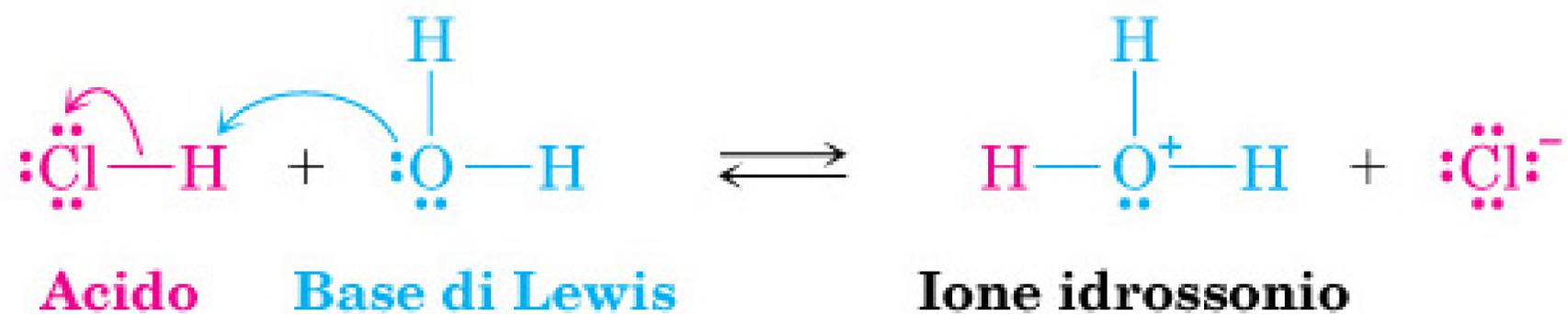


Ammina



Solfuro

ACIDI E BASI DI LEWIS

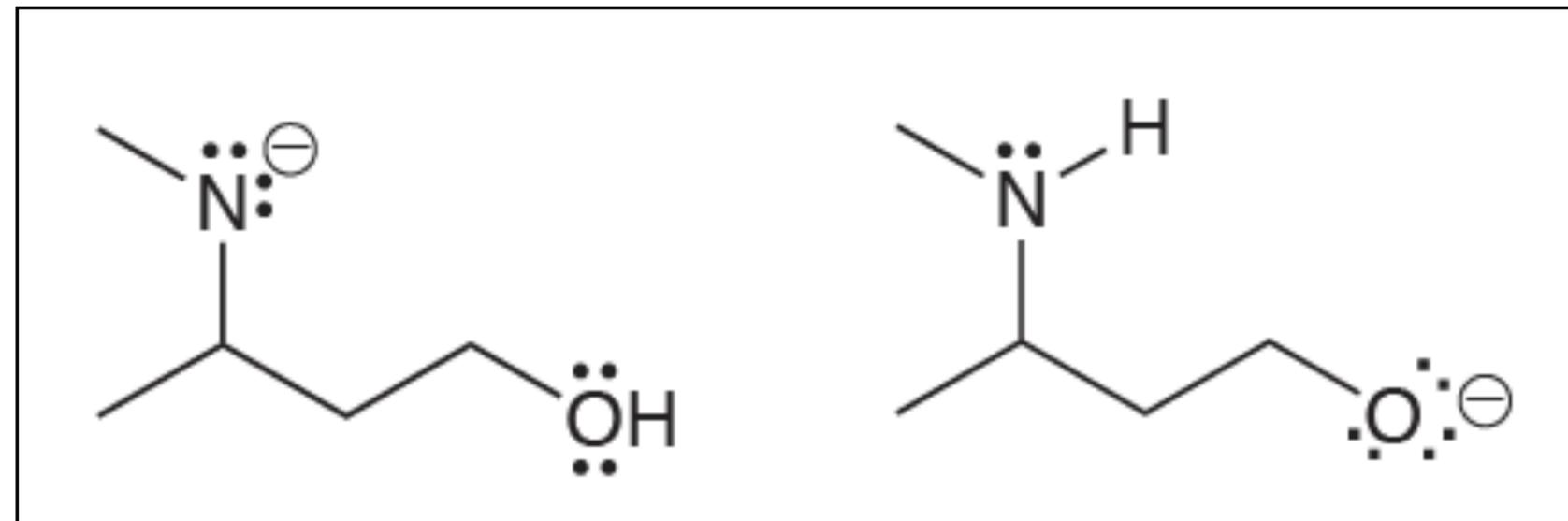
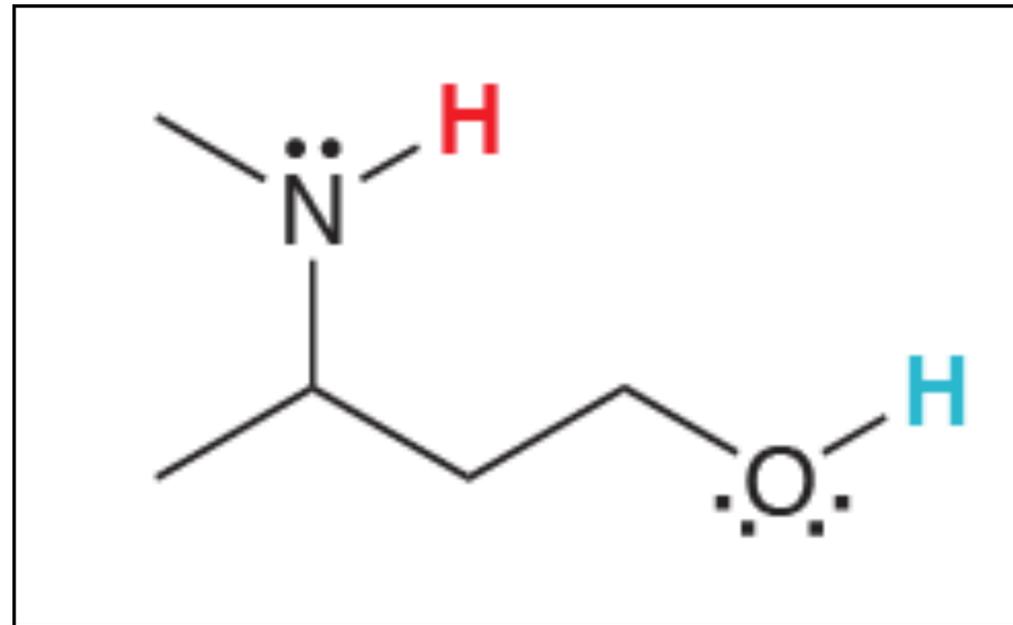


Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

- | | |
|--------------------------------|----------|
| 1. A tomato | A |
| 2. R isonanza | R |
| 3. I nduttivo - Effetto | I |
| 4. O orbitale | O |

Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo - Effetto
4. Orbitale



Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo - Effetto
4. Orbitale

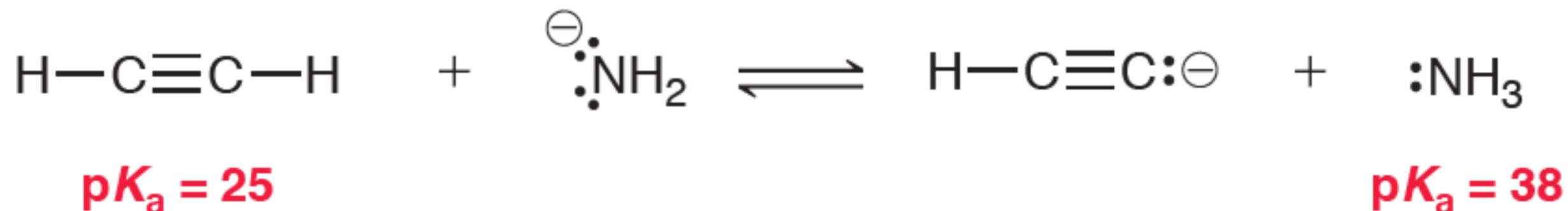
Lo schema di priorità (ARIO) sarà spesso utile,
Ma a volte può produrre una previsione sbagliata.



Acetylene



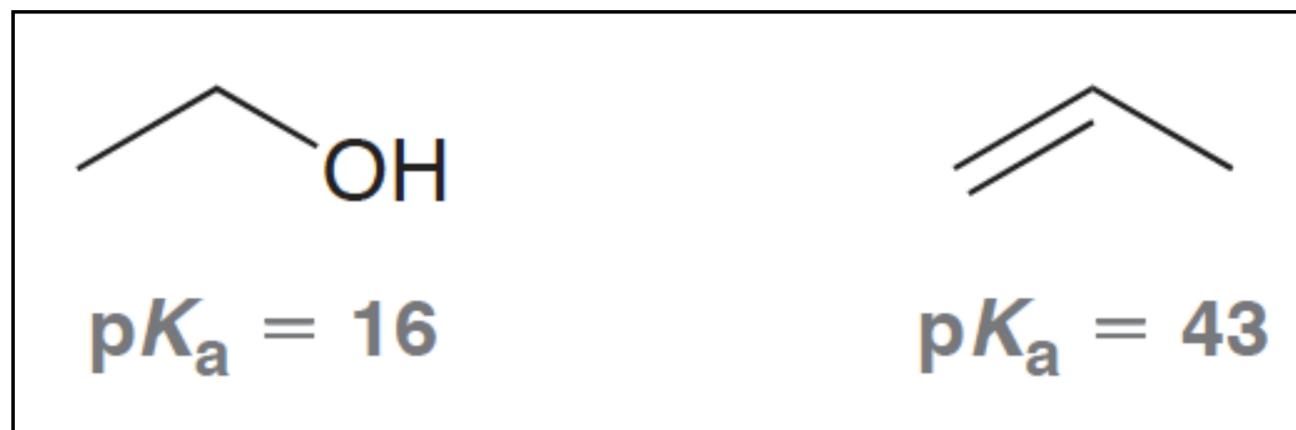
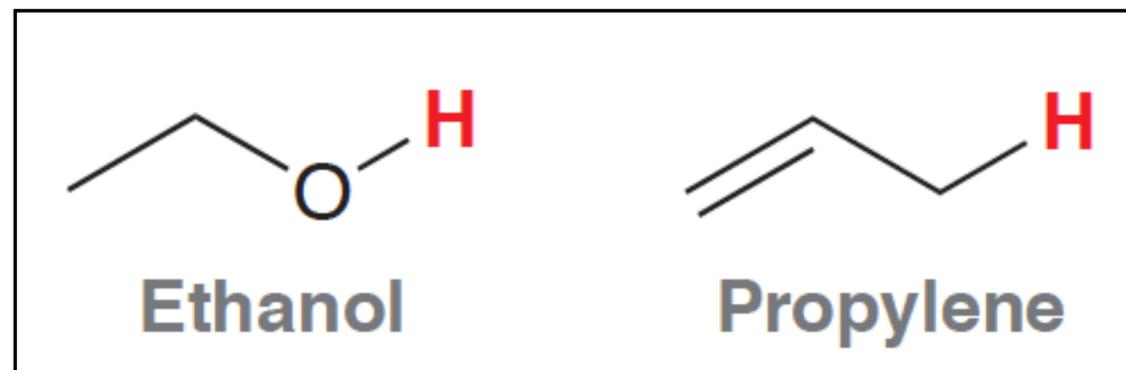
Ammonia



Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

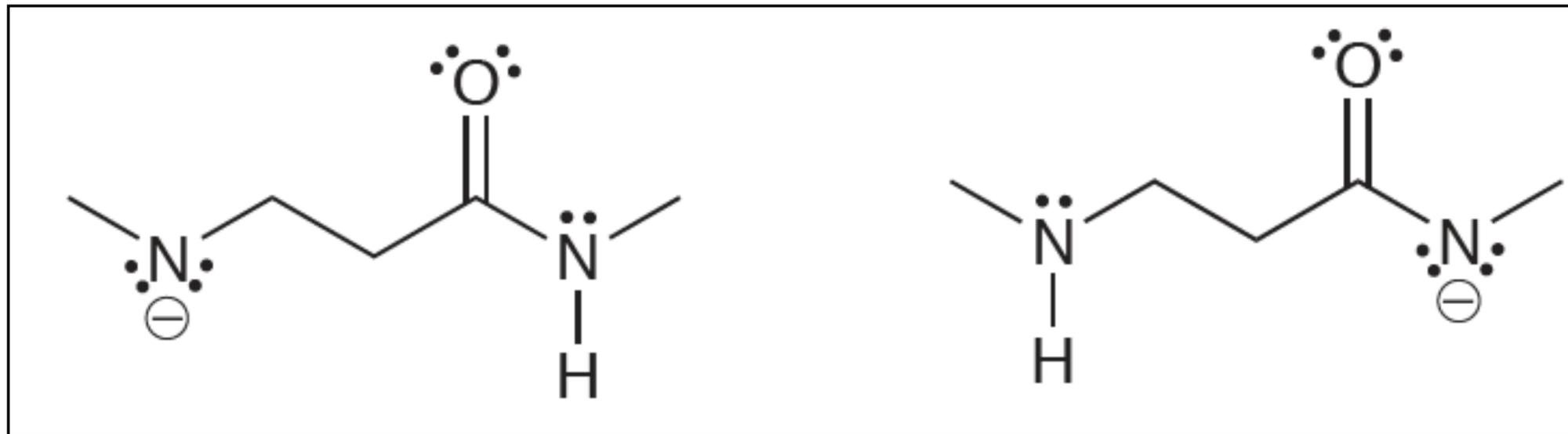
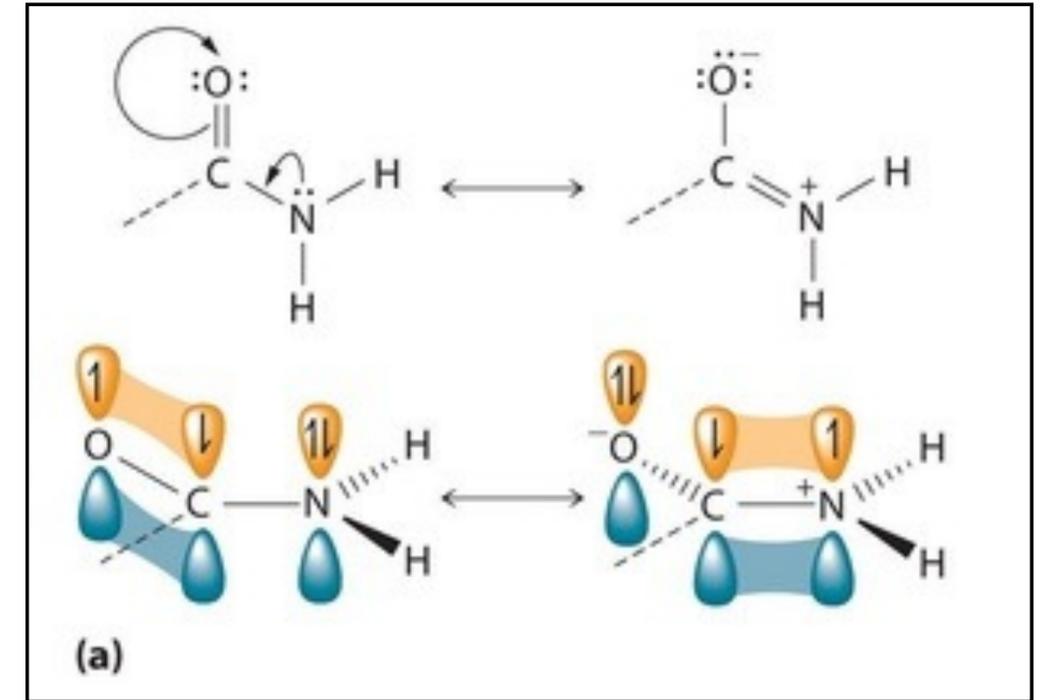
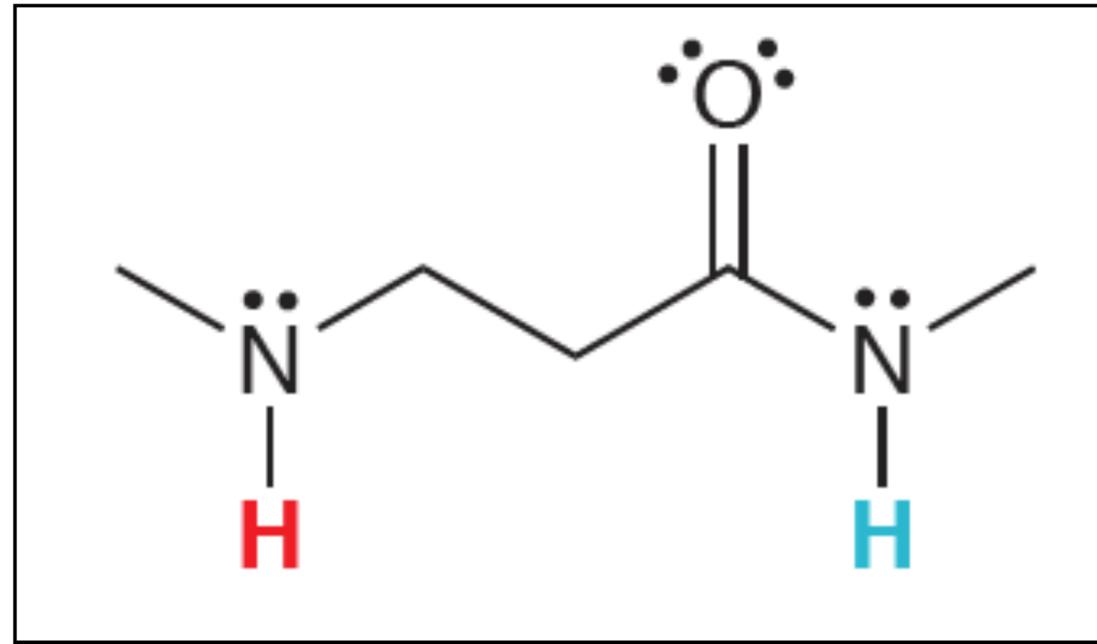
1. **A**tomio
2. **R**isonanza
3. **I**nduttivo - Effetto
4. **O**orbitale

In generale il fattore 1 supera il fattore 2



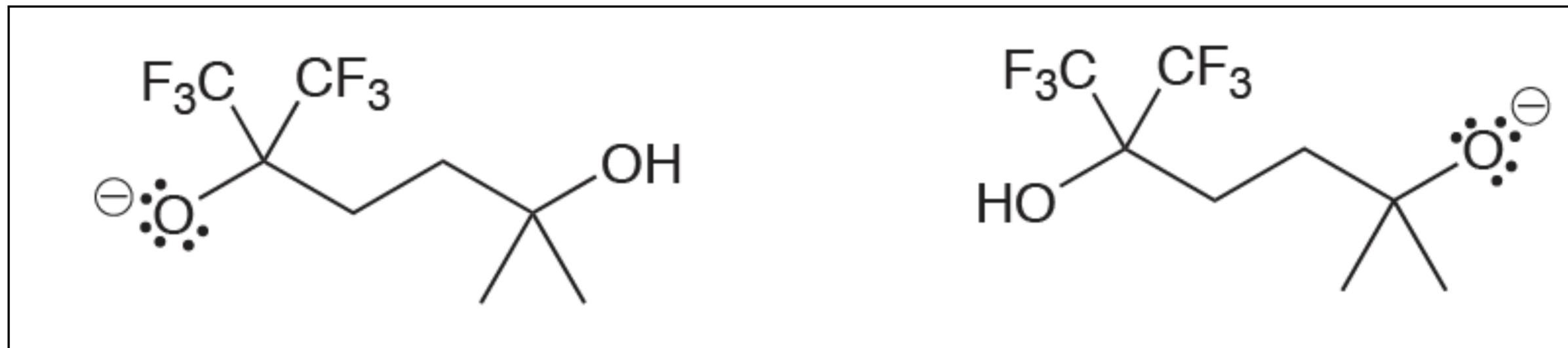
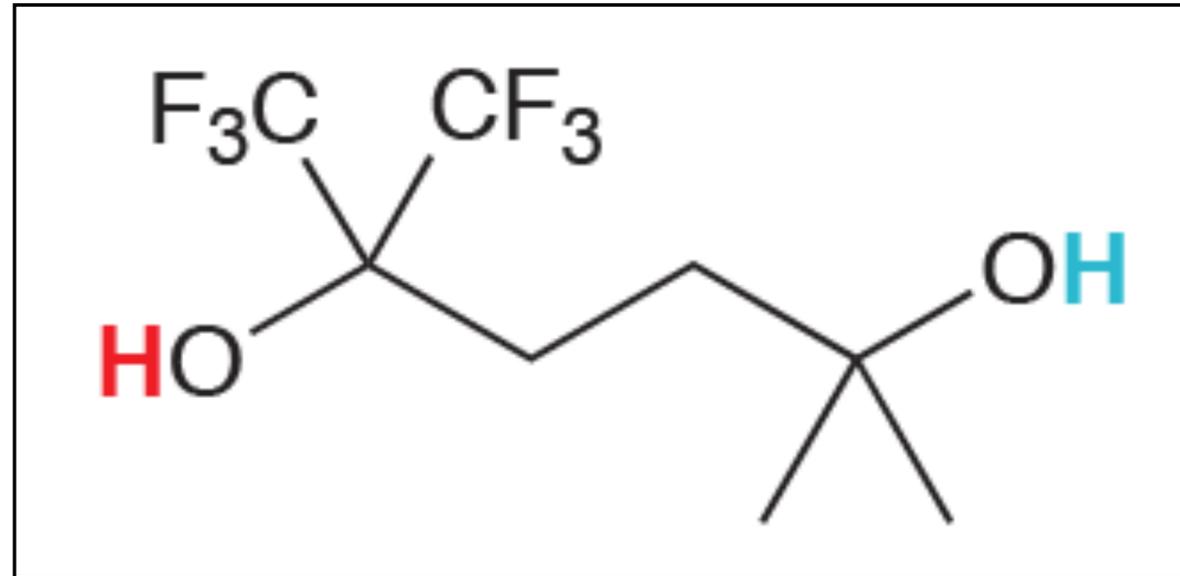
Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo - Effetto
4. Orbitale



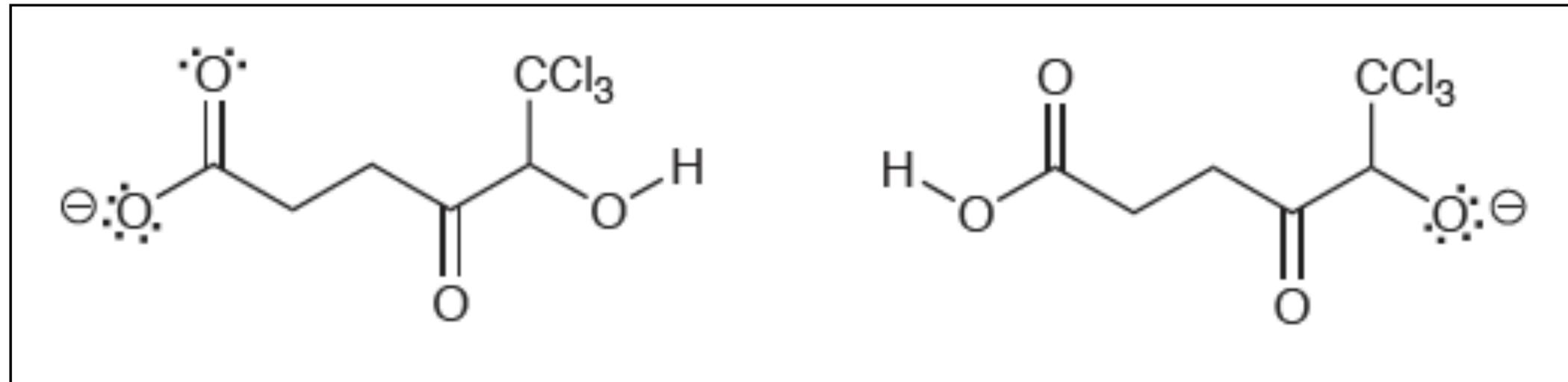
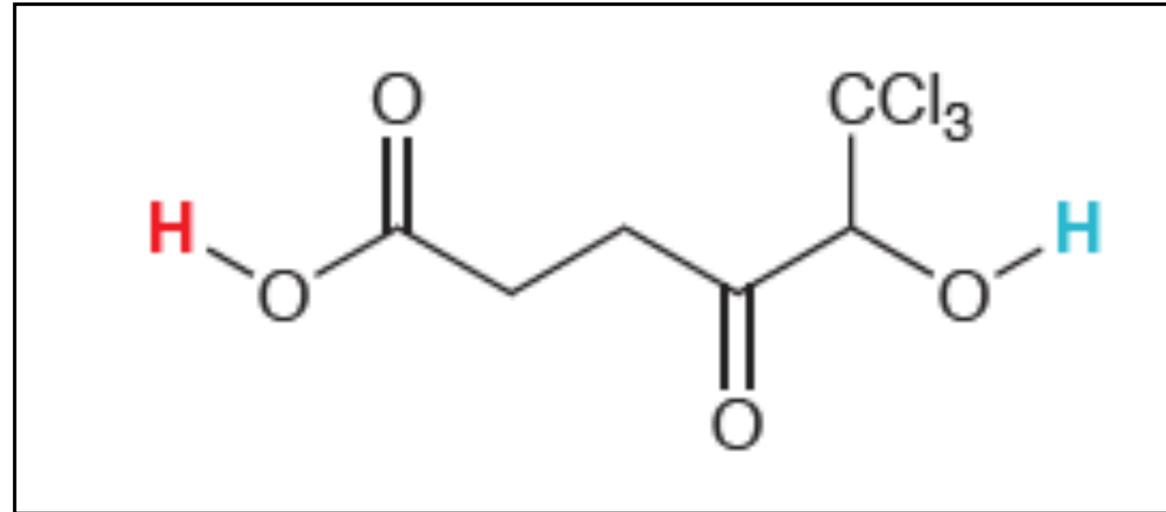
Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo - Effetto
4. Orbitale



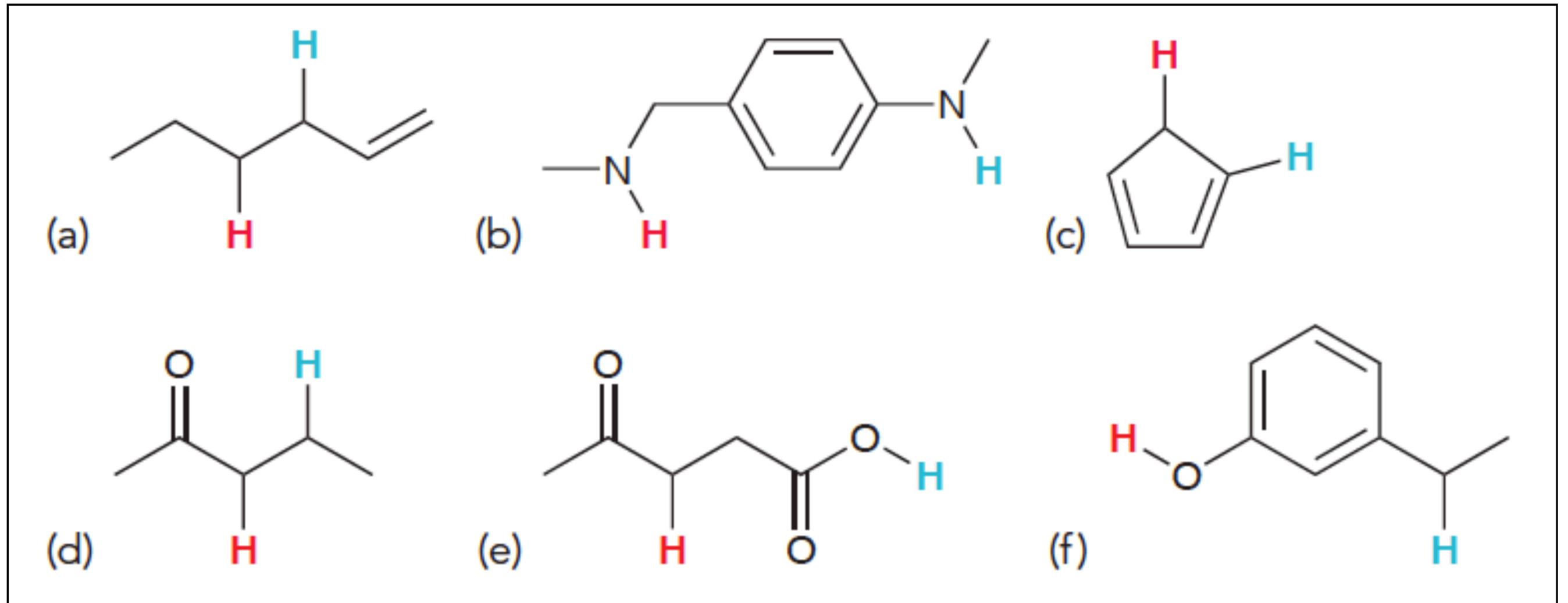
Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. **A**tomio
2. **R**isonanza
3. **I**nduttivo - Effetto
4. **O**orbitale



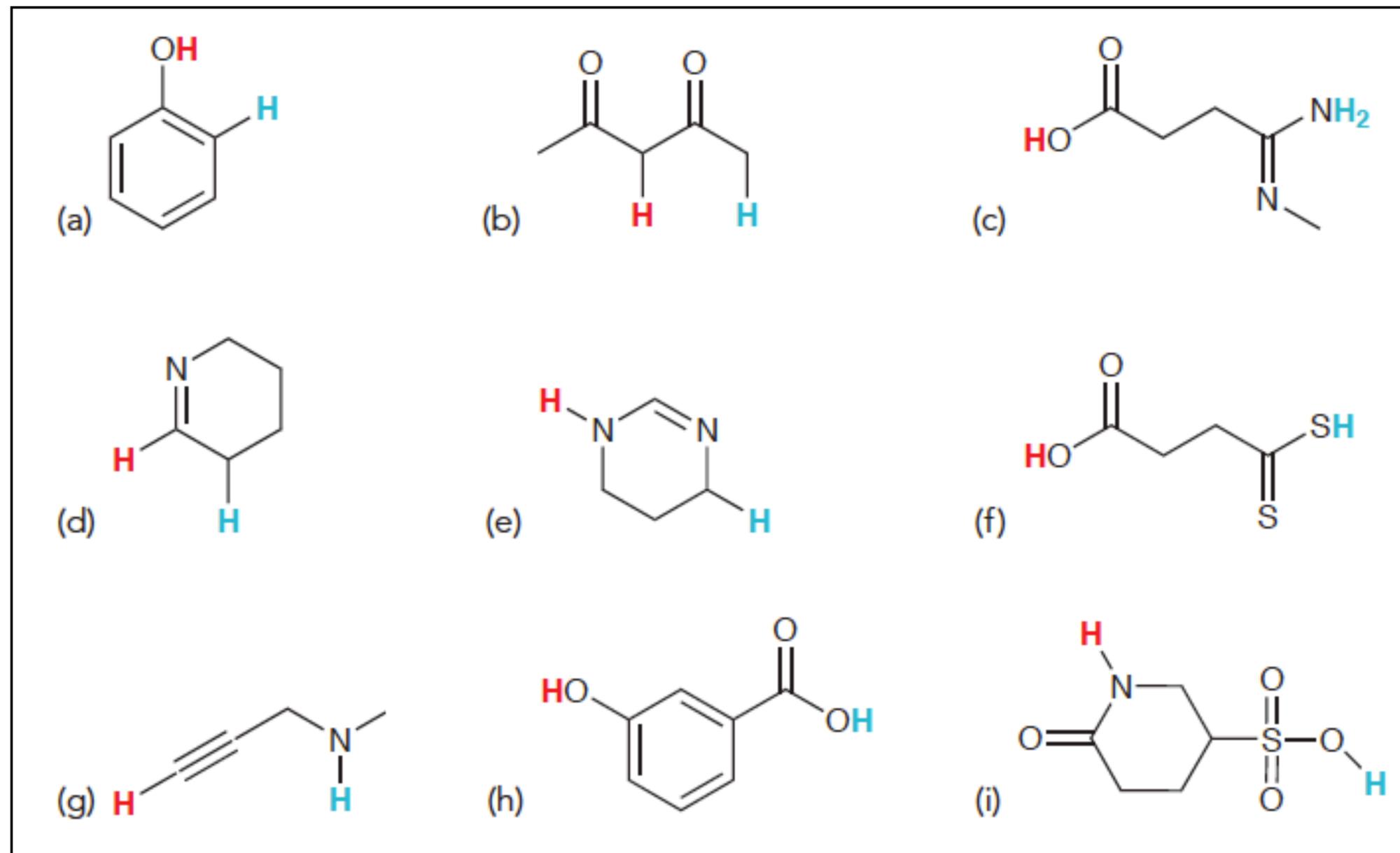
Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo - Effetto
4. Orbitale



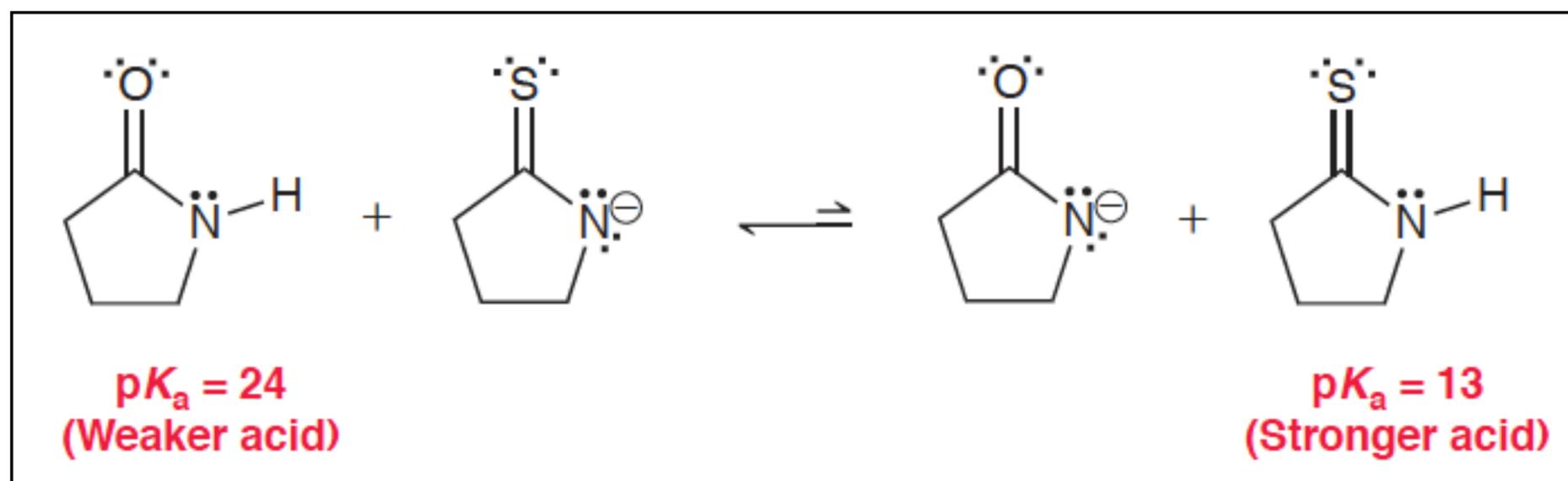
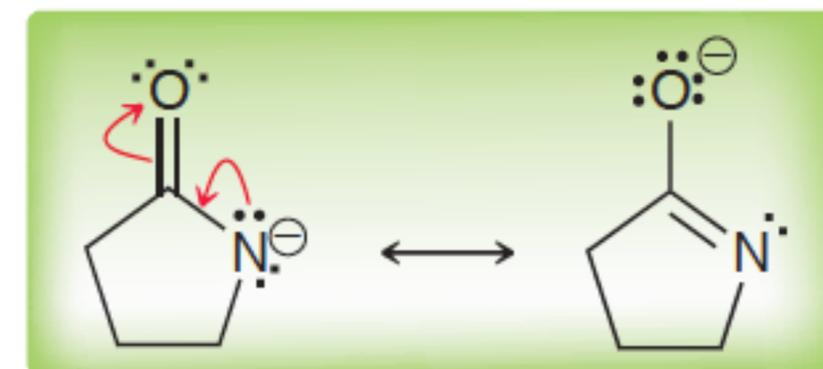
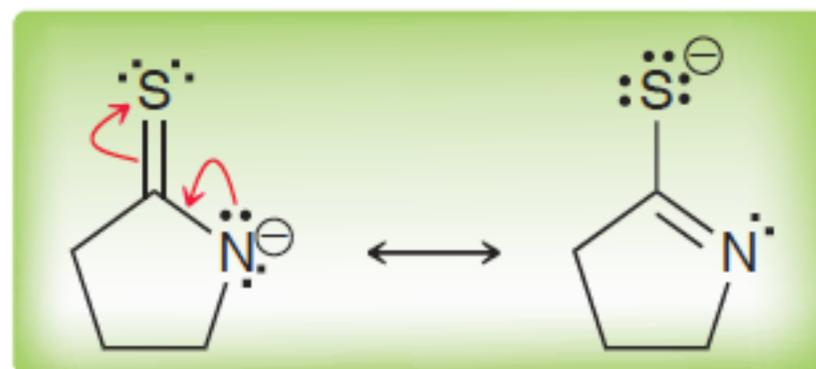
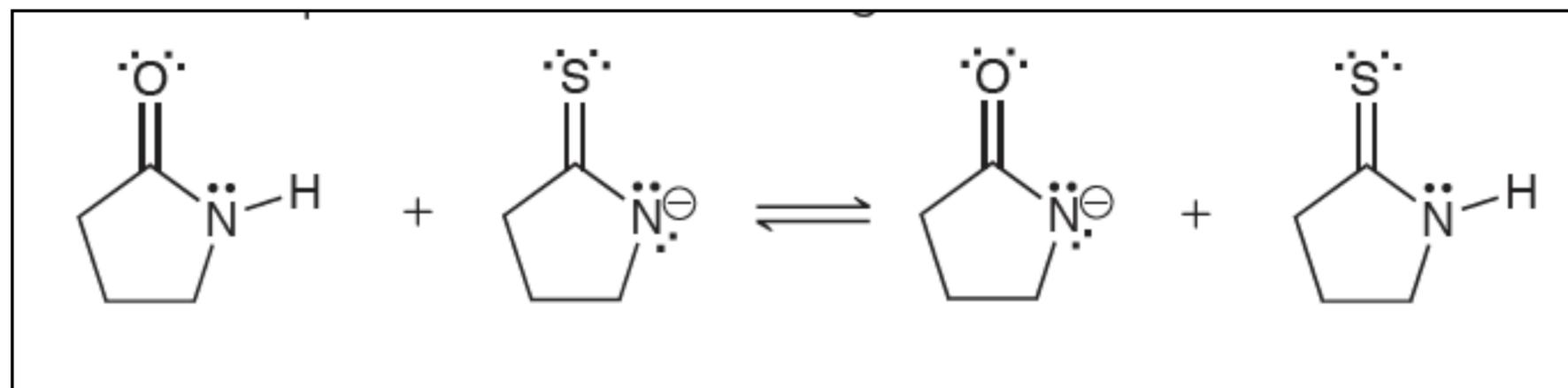
Ordinare i fattori che influenzano la stabilità delle cariche negative nelle basi coniugate

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo - Effetto
4. Orbitale



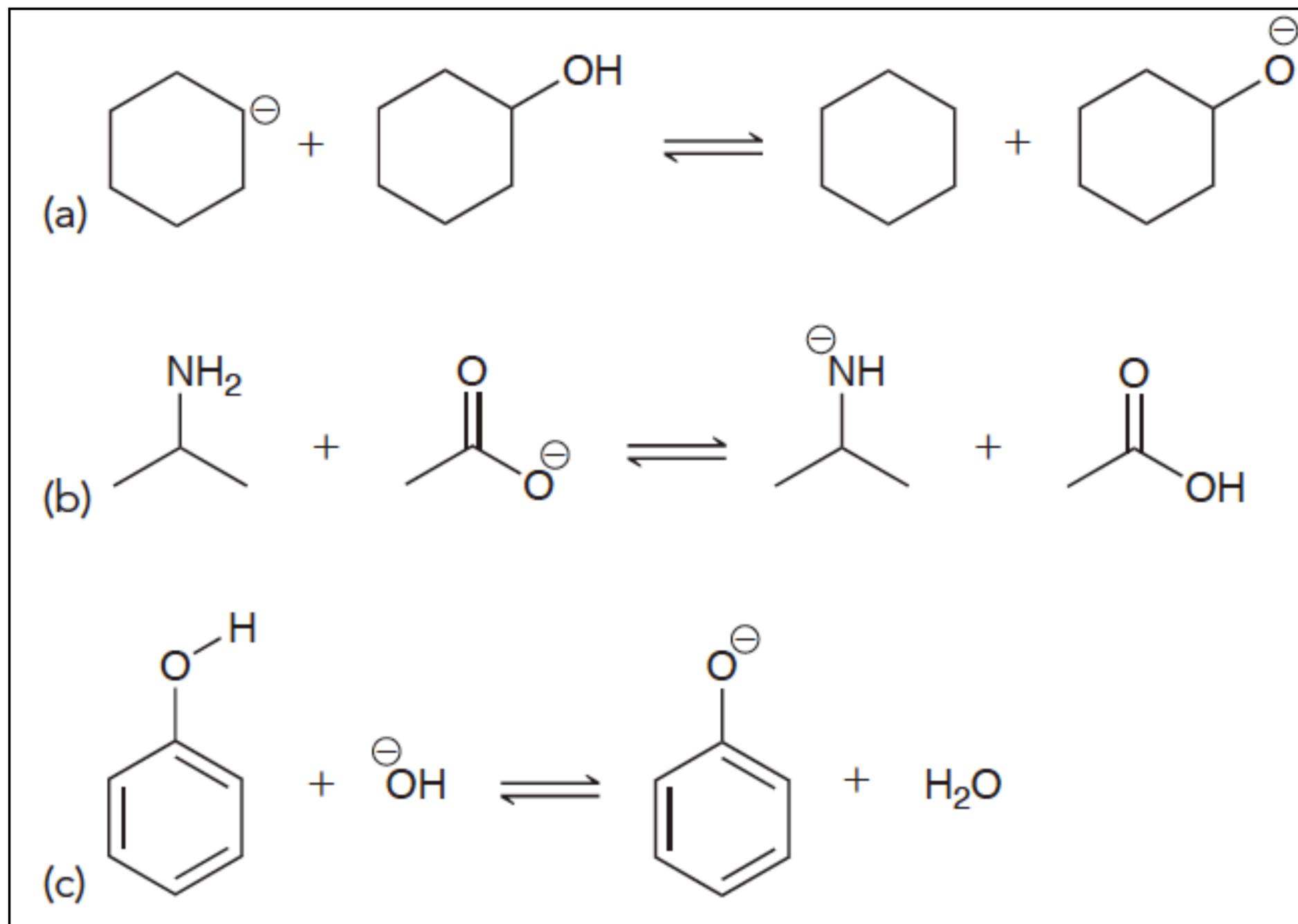
1. **A**tomato
2. **R**isonanza
3. **I**nduttivo - Effetto
4. **O**rbitale

ESERCIZIO: Prevedere la posizione di equilibrio per la seguente reazione

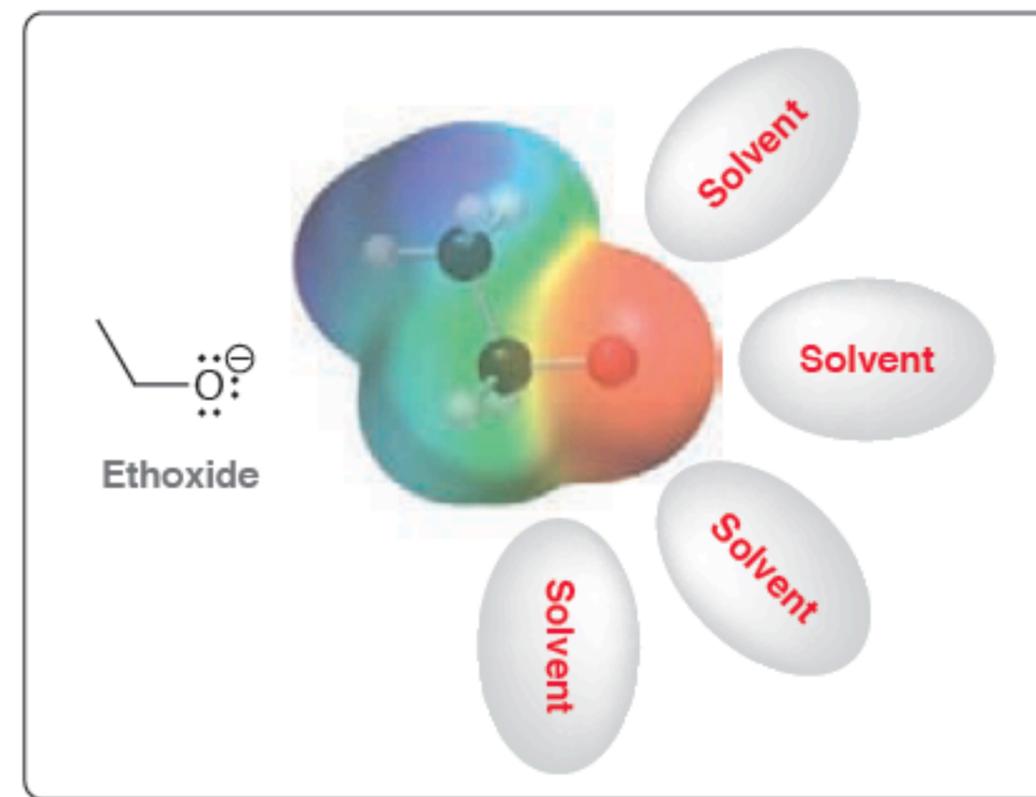
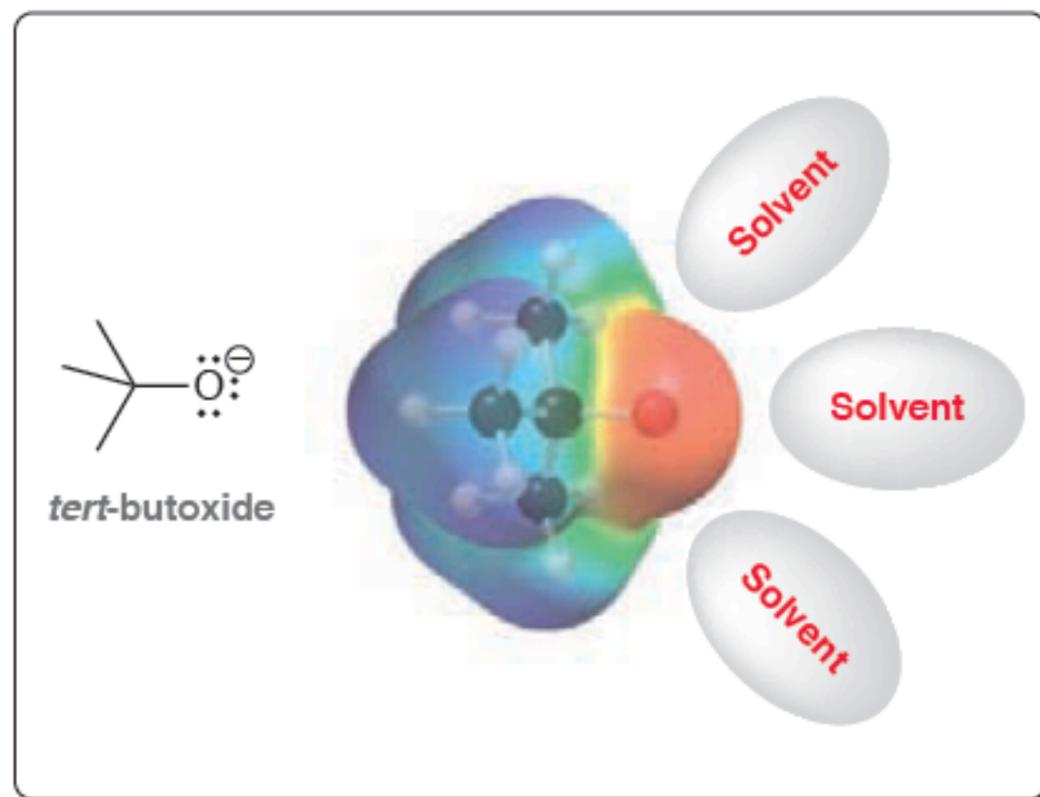
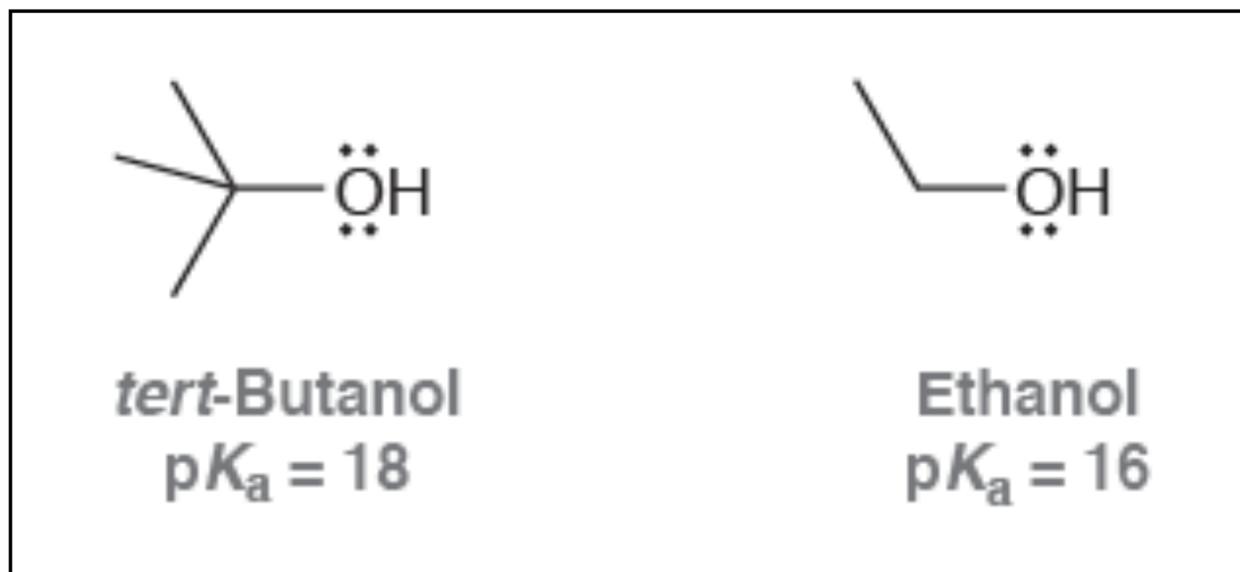


1. **A**tomato
2. **R**isonanza
3. **I**nduttivo - Effetto
4. **O**rbitale

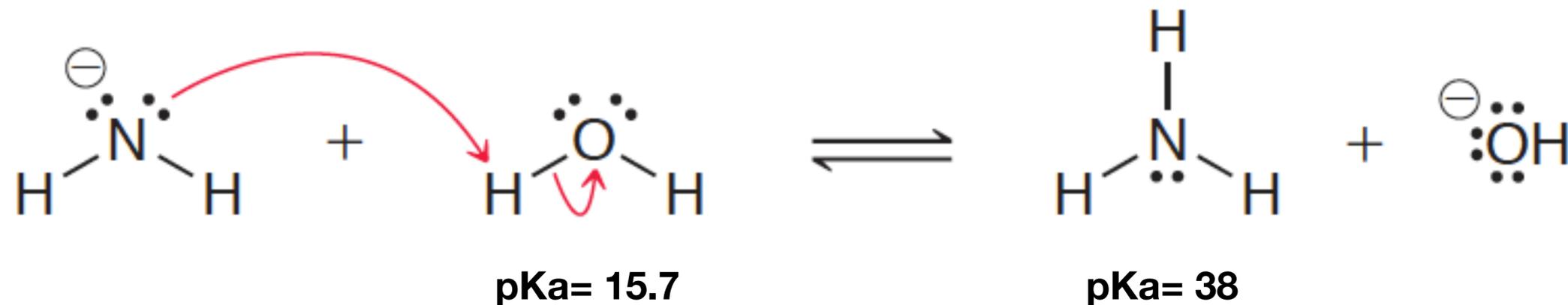
ESERCIZIO: Prevedere la posizione di equilibrio per la seguente reazione



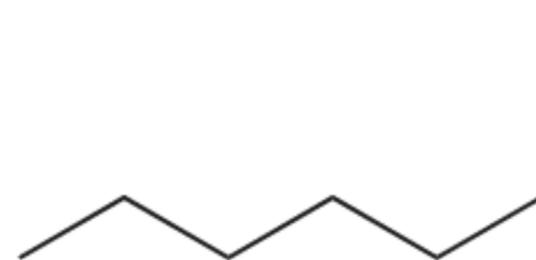
EFFETTO SOLVENTE: SOLVATAZIONE DELLA BASE CONIUGATA



EFFETTO SOLVENTE: NEUTRALIZZAZIONE DELLA BASE

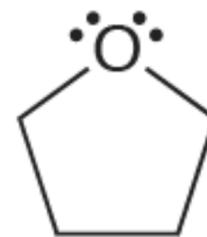


Per una base molto forte dobbiamo usare Solventi che non possono essere deprotonati



Hexane

$\text{pK}_a = 50$

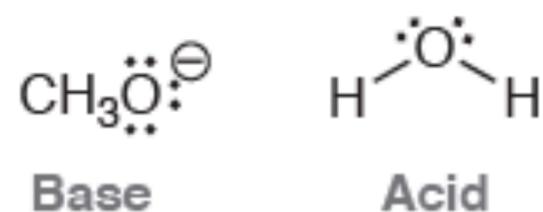


Tetrahydrofuran
(THF)

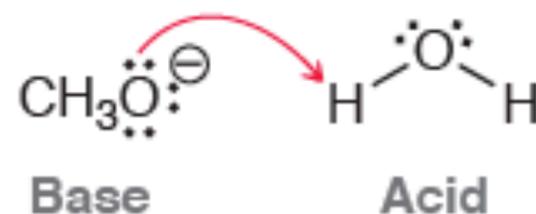
RIEPILOGO

3.1 DRAWING THE MECHANISM OF A PROTON TRANSFER

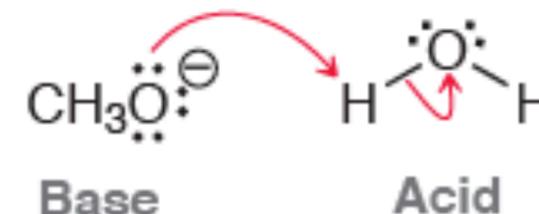
STEP 1 Identify the acid and the base.



STEP 2 Draw the first curved arrow....
(a) Place tail on lone pair (of base).
(b) Place head on proton (from acid).



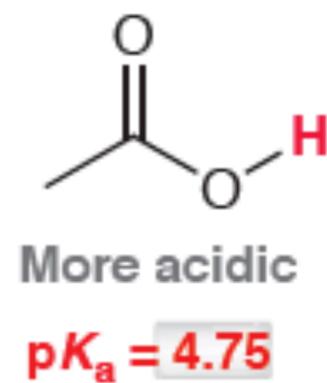
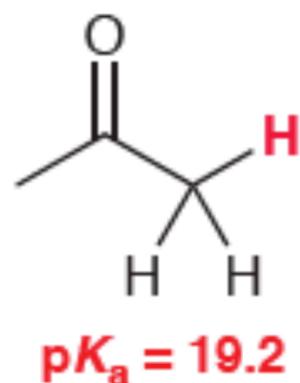
STEP 3 Draw the second curved arrow....
(a) Place tail on O—H bond.
(b) Place head on O.



→ Try Prob

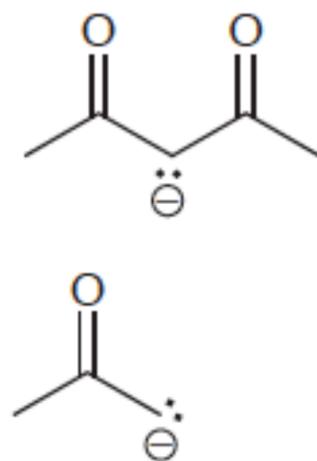
3.2 USING pK_a VALUES TO COMPARE ACIDS

The compound with the lower pK_a is more acidic.

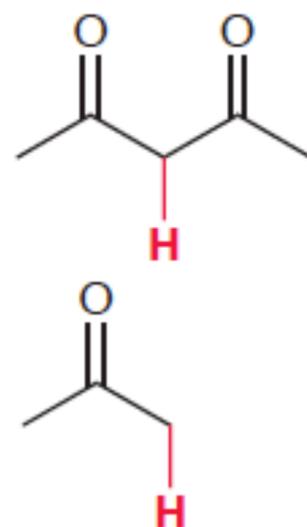


3.3 USING pK_a VALUES TO COMPARE BASICITY

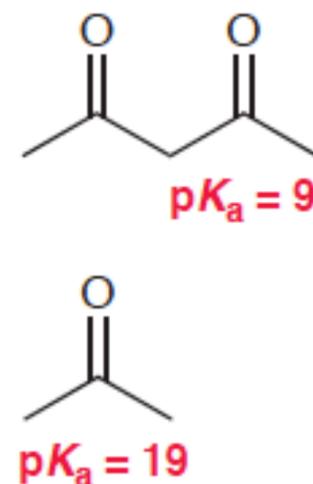
EXAMPLE Compare the basicity of these two anions.



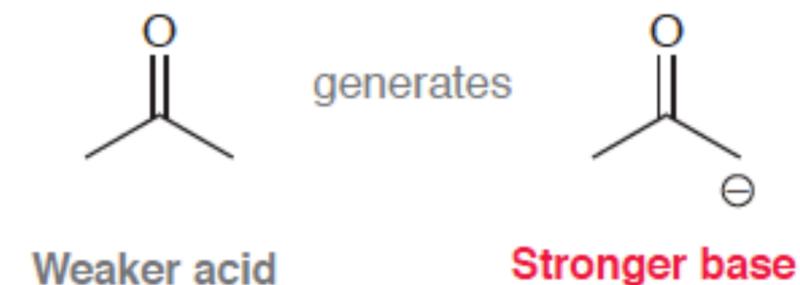
STEP 1 Draw the conjugate acid of each.



STEP 2 Compare pK_a values.

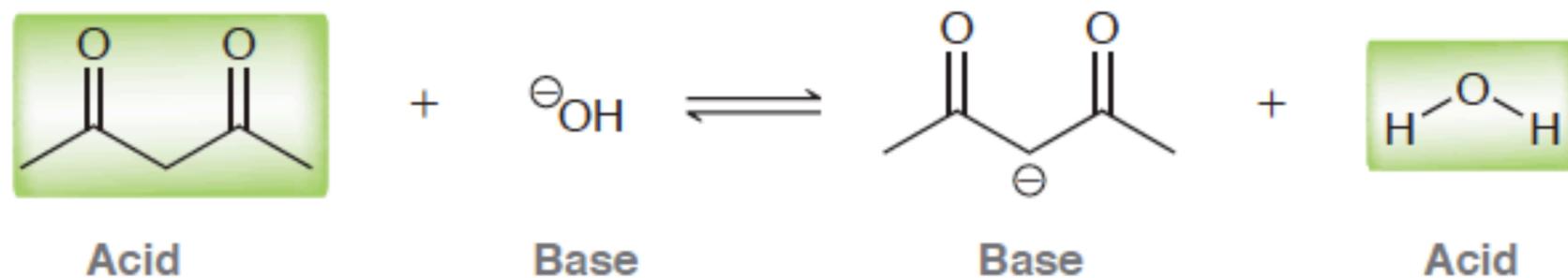


STEP 3 Identify the stronger base.

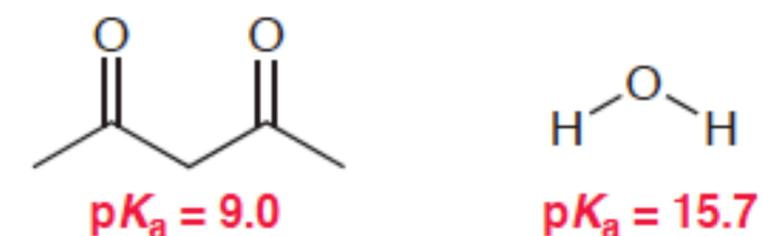


3.4 USING pK_a VALUES TO PREDICT THE POSITION OF EQUILIBRIUM

STEP 1 Identify the acid on each side of the equilibrium.



STEP 2 Compare pK_a values.

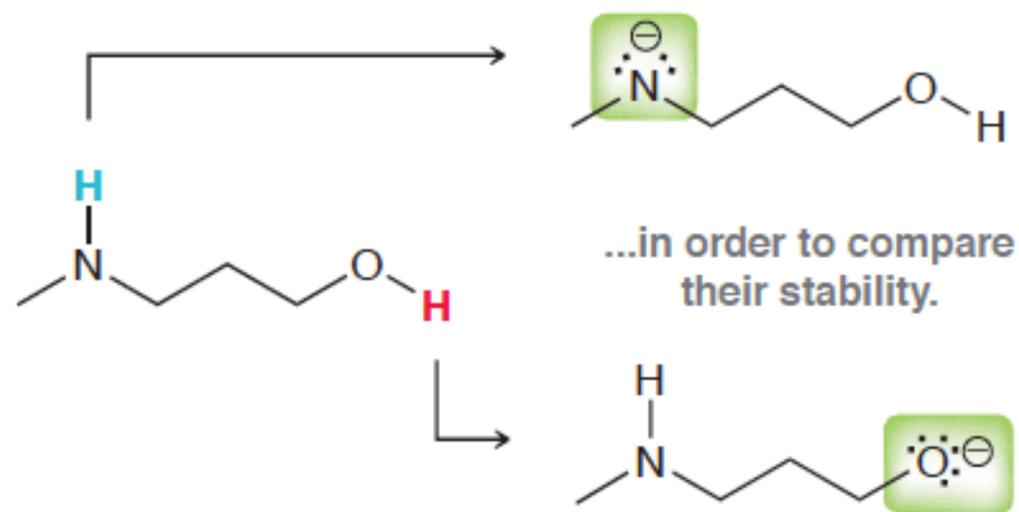


The equilibrium will favor the weaker acid.

RIEPILOGO

3.5 ASSESSING RELATIVE STABILITY: FACTOR 1—ATOM

STEP 1 Draw the conjugate bases...



STEP 2 Compare location of charge taking into account two trends.

Electronegativity

C N O F

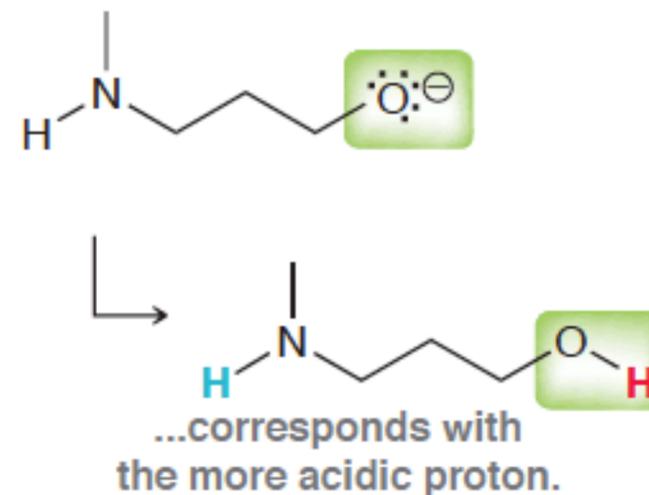
P S Cl

Br

I

Size

STEP 3 The more stable conjugate base.

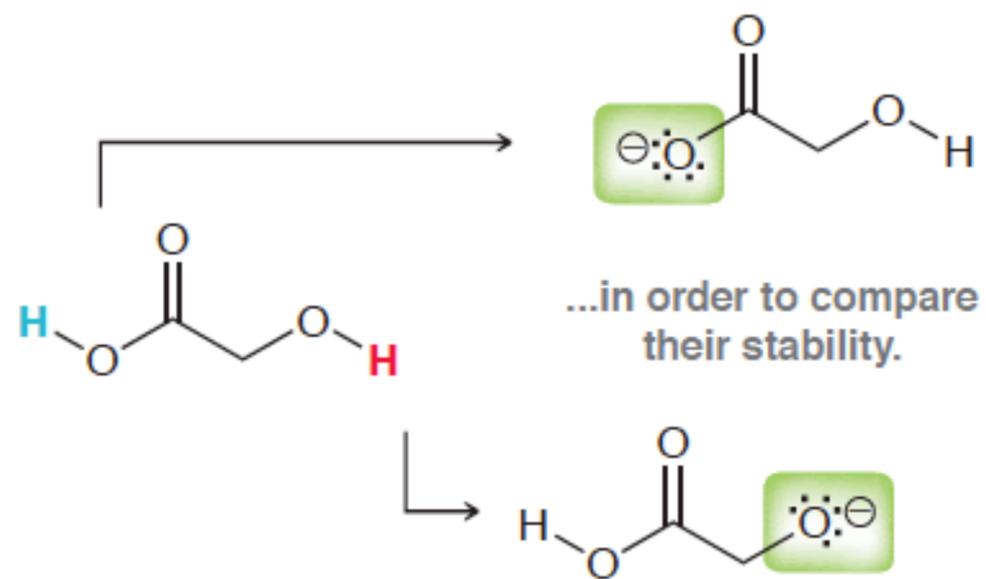


1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo
4. Orbitale

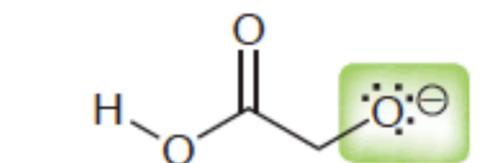
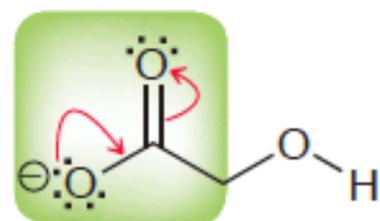
A
R
I
O

3.6 ASSESSING RELATIVE STABILITY: FACTOR 2—RESONANCE

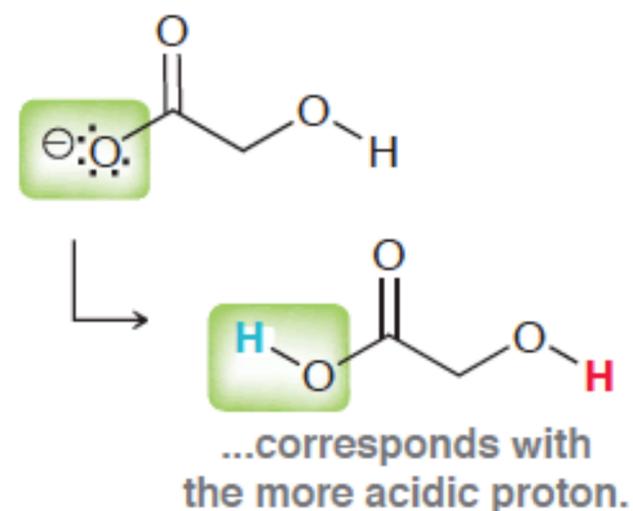
STEP 1 Draw the conjugate bases...



STEP 2 Look for resonance stabilization.



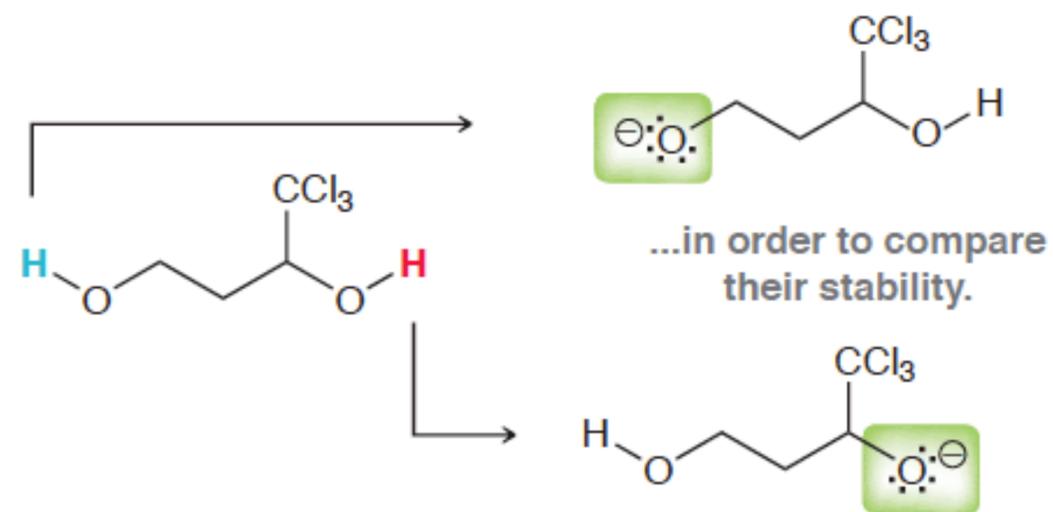
STEP 3 The more stable conjugate base.



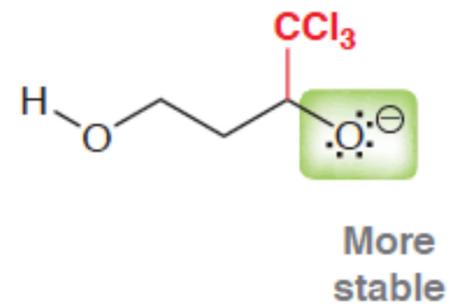
RIEPILOGO

3.7 ASSESSING RELATIVE STABILITY: FACTOR 3—INDUCTION

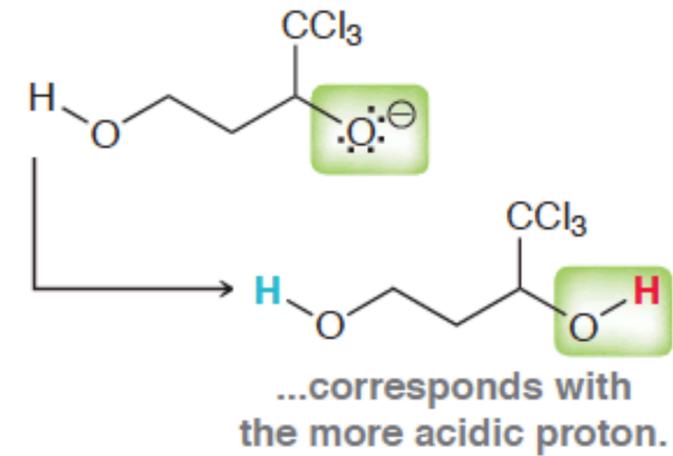
STEP 1 Draw the conjugate bases...



STEP 2 Look for inductive effects.



STEP 3 The more stable conjugate base...

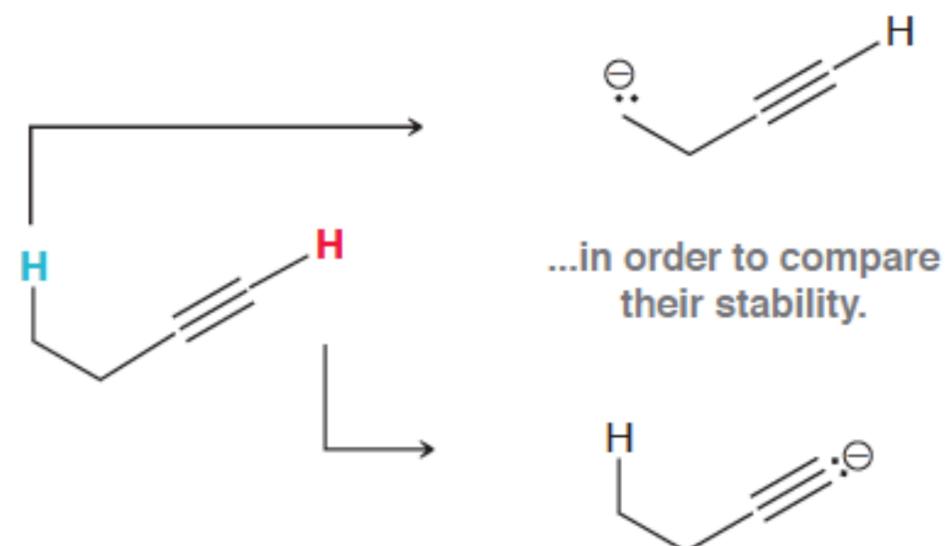


1. **A**tomio
2. **R**isonanza
3. **I**nduttivo
4. **O**rbitale

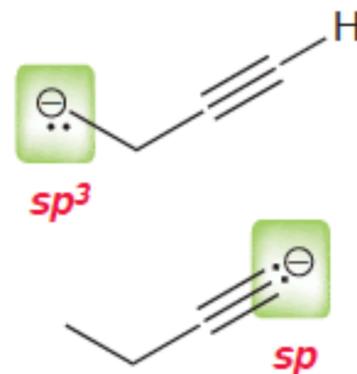
**A
R
I
O**

3.8 ASSESSING RELATIVE STABILITY: FACTOR 4—ORBITAL

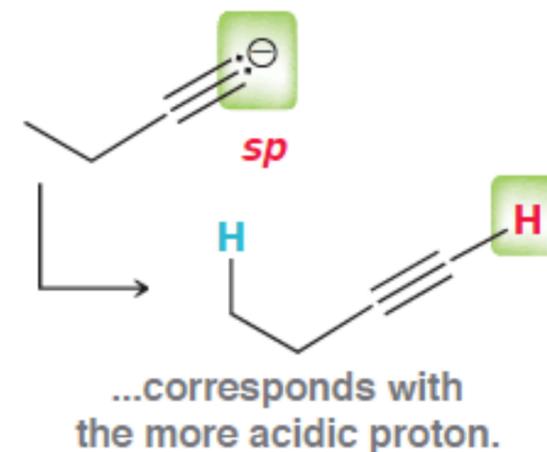
STEP 1 Draw the conjugate bases...



STEP 2 Analyze orbitals.



STEP 3 The more stable conjugate base...



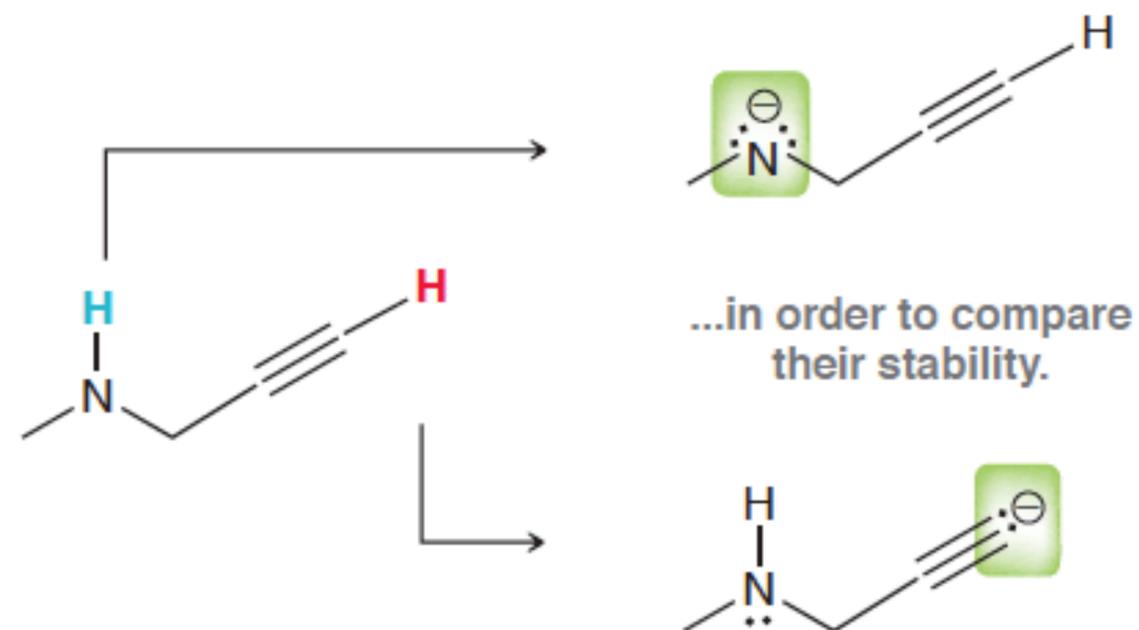
RIEPILOGO - Attenzione alle eccezioni nell'applicare le priorità ARIO

Per la determinazione della base coniugata più stabile

1. Atomo
2. Risonanza
3. Induttivo
4. Orbitale

3.9 ASSESSING RELATIVE STABILITY: USING ALL FOUR FACTORS

STEP 1 Draw the conjugate bases...

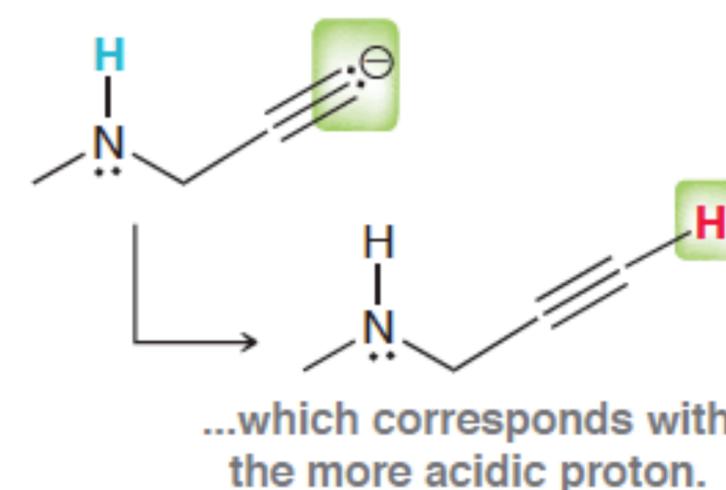


STEP 2 Analyze all four factors in this order:

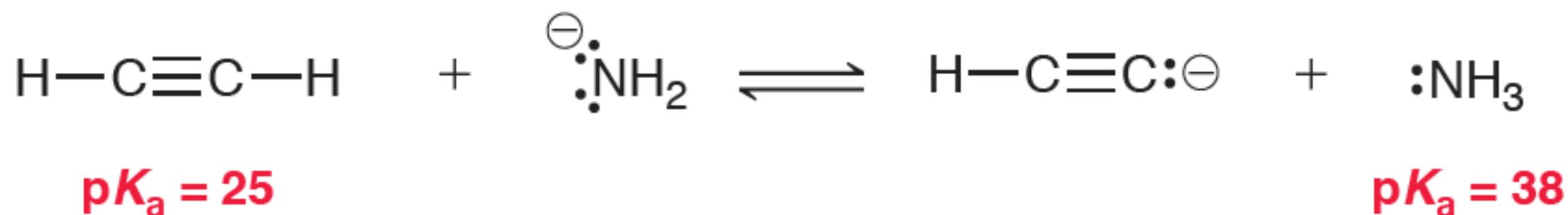
- Atom
- Resonance
- Induction
- Orbital

Identify all factors that apply.

STEP 3 Take into account exceptions to the order of priority (ARIO) and determine the more stable base...



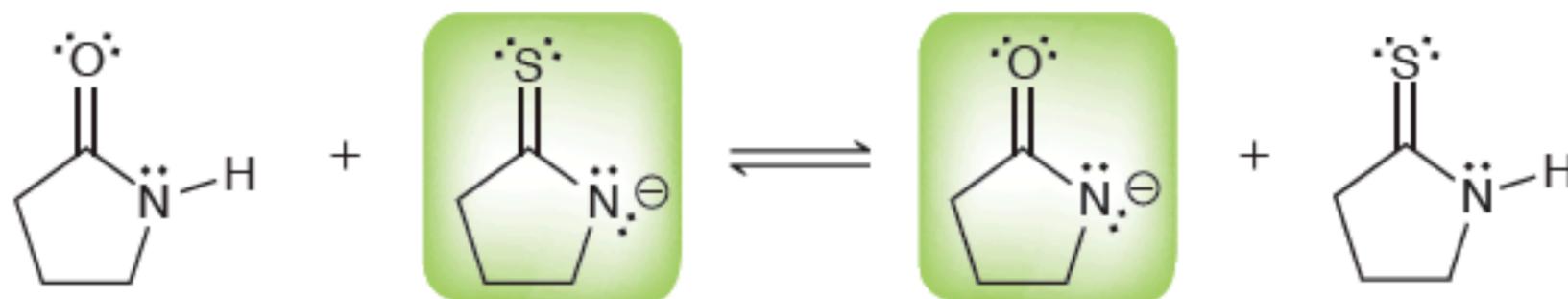
A
R
I
O



RIEPILOGO

3.10 PREDICTING THE POSITION OF EQUILIBRIUM WITHOUT THE USE OF pK_a VALUES

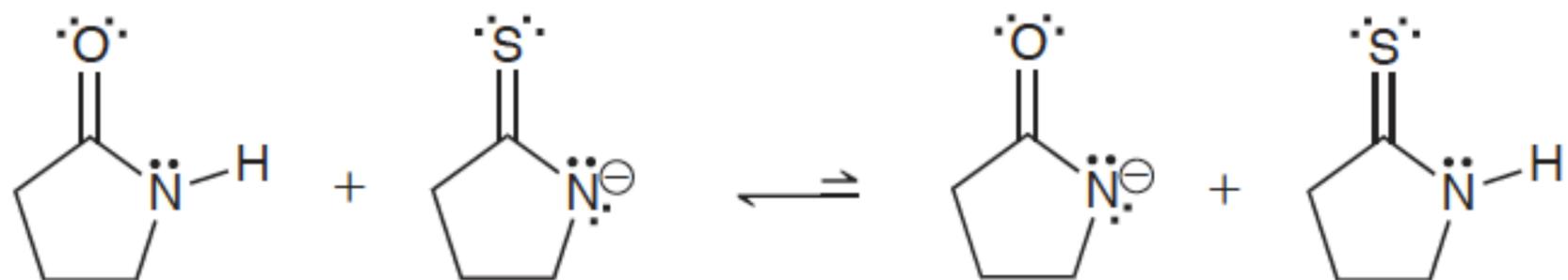
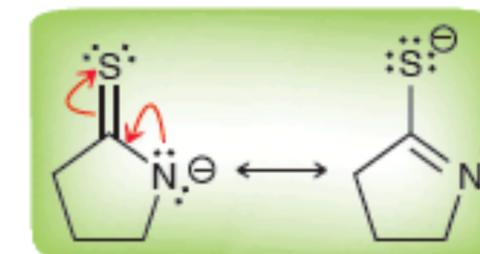
STEP 1 Identify the base on either side of the equilibrium.



STEP 2 Compare the stability of these conjugate bases using all four factors, in this order:

- A**tom
- R**esonance
- I**nduction
- O**rbital

STEP 3 Equilibrium will favor the more stable base.



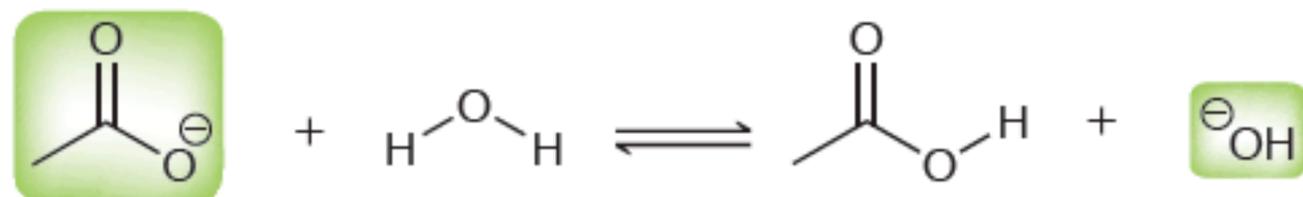
$pK_a = 24$
(Weaker acid)

$pK_a = 13$
(Stronger acid)

RIEPILOGO

3.11 CHOOSING THE APPROPRIATE REAGENT FOR A PROTON TRANSFER REACTION

STEP 1 Draw the equilibrium and identify the base on either side



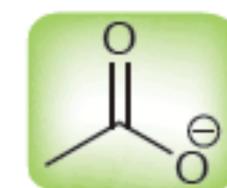
STEP 2 Compare the stability of these conjugate bases using all four factors, in this order:

Atom

Resonance \rightarrow

Induction

Orbital



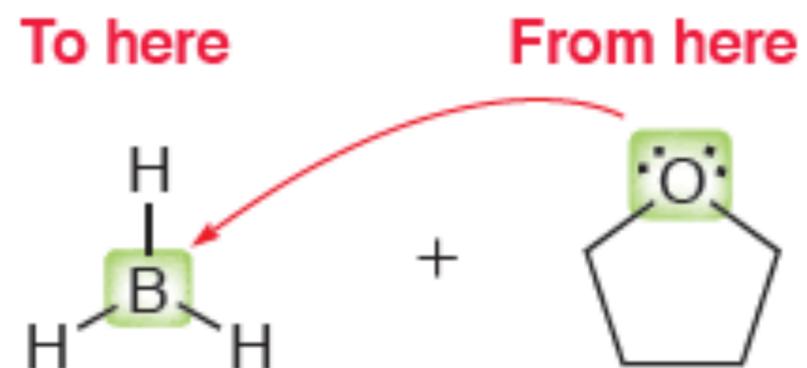
More stable

STEP 3 Equilibrium will favor the more stable base. If products are favored, the reaction is useful. If starting materials are favored, the reaction is not useful.

In this case, water is not a suitable proton source.

3.12 IDENTIFYING LEWIS ACIDS AND LEWIS BASES

STEP 1 Identify the direction of the flow of electrons.



STEP 2 Identify the electron acceptor as the Lewis acid and the electron donor as the Lewis base.

