

pKa – note

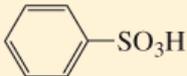
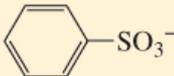
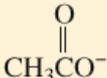
(maggio 2013 – CO1)

Due fattori importanti relativi all'acidità di un composto sono:

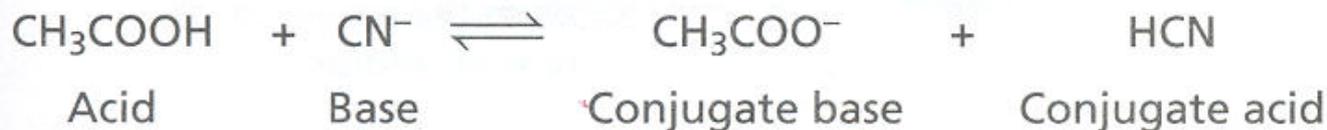
1. Più forte è un acido più basso sarà il suo valore di pK_a
2. La base coniugata di un acido forte è una base debole e la base coniugata di un acido debole è una base forte.

pK_a	Compound types
-10	Mineral acids (H_2SO_4 , HI , HBr , HCl); sulfonic acids (RSO_3H)
0	H_3O^+ , H_3PO_4
5	Carboxylic acids ($RCOOH$), HF , aromatic thiols ($ArSH$), HN_3
10	Weak inorganic acids (H_2S , HCN , NH_4^+), amine salts (RNH_3^+), phenols ($ArOH$), thiols (RSH), aromatic amides ($ArCONH_2$)
15	H_2O , alcohols (ROH), amides ($RCONH_2$)
20	Ketones (RCH_2COR')
25	Esters (RCH_2COOR'), alkynes ($RC\equiv CH$), nitriles (RCH_2CN)
30	Anilines ($ArNH_2$)
40	Ammonia (NH_3), amines (RNH_2), benzylic C-H ($ArCH_2X$)
45	Arenes (ArH) and alkenes ($RCH=CH_2$)
50	Alkanes (RH)

Tabella 8.3 Le acidità degli acidi coniugati di alcuni gruppi uscenti

Acido	pK_a	Base coniugata (gruppo uscente)
HI	-10.0	I^-
HBr	-9.0	Br^-
HCl	-7.0	Cl^-
	-6.5	
H_2SO_4	-5.0	HSO_4^-
$CH_3\overset{+}{O}H_2$	-2.5	CH_3OH
H_3O^+	-1.7	H_2O
HF	3.2	F^-
	4.8	
H_2S	7.0	HS^-
$HC\equiv N$	9.1	$^-C\equiv N$
$\overset{+}{N}H_4$	9.4	NH_3
CH_3CH_2SH	10.5	$CH_3CH_2S^-$
$(CH_3)_3\overset{+}{N}H$	10.8	$(CH_3)_3N$
CH_3OH	15.5	CH_3O^-
H_2O	15.7	HO^-
$HC\equiv CH$	25	$HC\equiv C^-$
H_2	35	H^-
NH_3	36	$^-NH_2$

Come è spostato l'equilibrio tra l'acido acetico e il cianuro?



pK_a (acido acetico) = 4.75 e pK_a (HCN) = 9.2

L'equilibrio è spostato in favore dell'acido più debole e quindi ci aspettiamo che l'equilibrio sia spostato a destra

Scrivere le strutture delle basi coniugate dei seguenti acidi:

a. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

b. HN_3

c. $(\text{CH}_3)_3\text{CSH}$

d. $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

e. NH_4^+

in che direzione è spostato l'equilibrio delle seguenti reazioni?

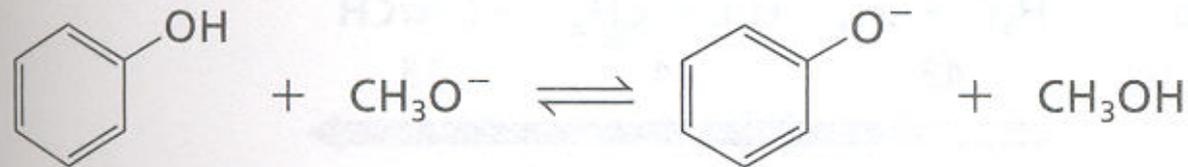
a.



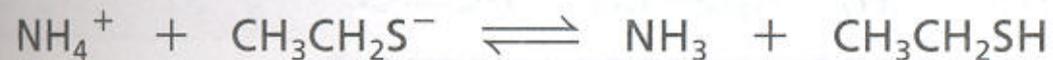
b.



c.



d.



Fattori che influenzano l'acidità

Diversi fattori influenzano l'acidità di un acido ma essenzialmente tutte queste possono essere ricondotte alla stabilizzazione della base coniugata. Più stabile è la base coniugata più forte sarà l'acido corrispondente. La stabilità di una base dipende anche dalla sua solvatazione, l'energia richiesta per tenere uno ione in soluzione, che a sua volta è influenzata da tre diversi parametri: **dimensioni**, **elettronegatività**, **delocalizzazione della carica negativa**.

Dimensioni:

Acid	HF	HCl	HBr	HI
pK_a value:	3.3	-7	-9	-10
				
	increasing acidity			
Conjugate base	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
				
	increasing radius			

Maggiori sono le dimensioni più facilmente la solvatazione può stabilizzare la carica e conseguentemente aumentare l'acidità dell'acido coniugato

Elettronegatività:

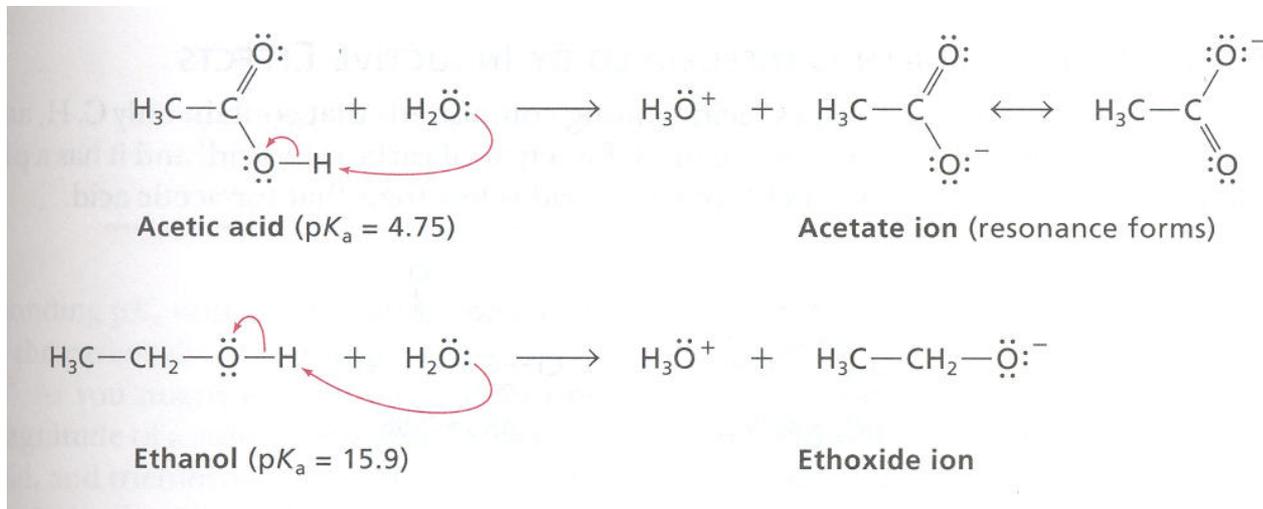
l'elettronegatività aumenta significativamente all'interno del periodo da sinistra a destra rendendo più stabile l'anione corrispondente

Acid	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
pK _a value:	48	38	15.7	3.3
				
	<i>increasing acidity</i>			
Conjugate base	CH ₃ ⁻	NH ₂ ⁻	OH ⁻	F ⁻
				
	<i>increasing electronegativity of the non-hydrogen atom</i>			

Acid	H ₃ C—CH ₃	H ₂ C=CH ₂	HC≡CH
pK _a value:	48	44	25
			
	<i>increasing acidity</i>		
Conjugate base	H ₃ C— $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}_2$	H ₂ C= $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}$	HC≡C: ⁻
			
	<i>increasing electronegativity of the carbon atom (hybridization)</i>		

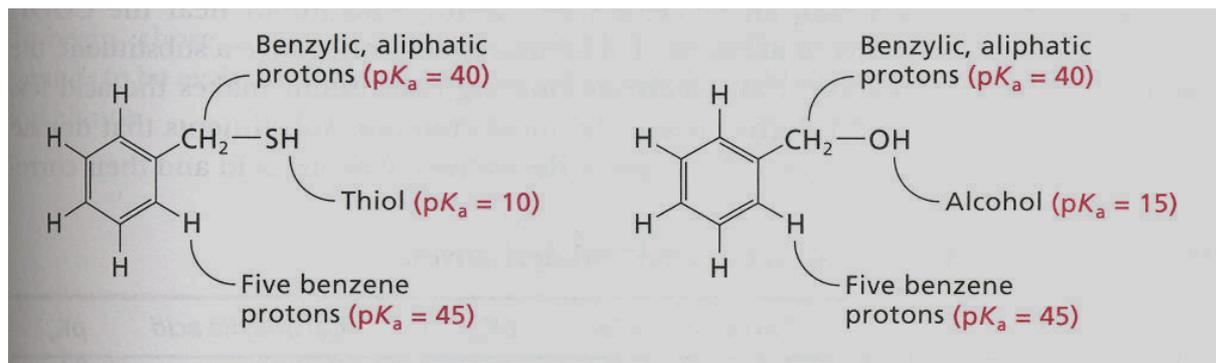
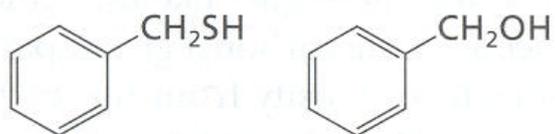
Per il carbonio l'elettronegatività aumenta all'aumentare del carattere s dell'orbitale ibrido

Delocalizzazione

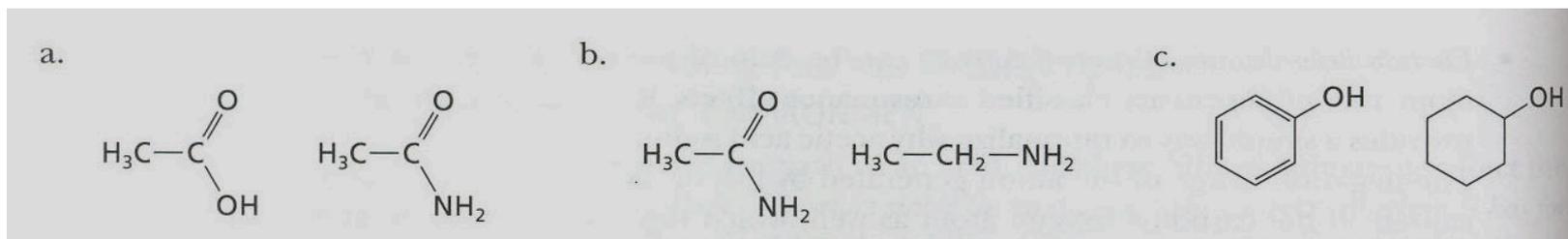


L'acetato è una base più debole dell'etossido e conseguentemente l'acido acetico è un acido più forte dell'etanolo.

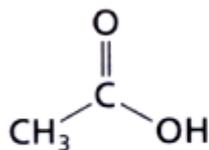
Esercizio: indicate i protoni di queste molecole ed indicare quale è la più acida



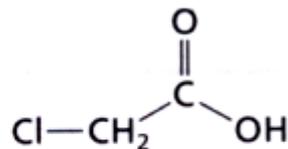
Esercizio: per ogni coppia di molecole indicare il protone più acido e quale delle due molecole è l'acido più forte



Variazione di acidità – Effetti Induttivi

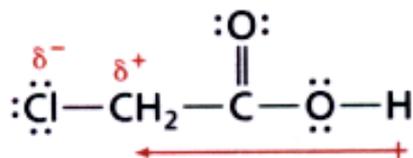


$$pK_a = 4.75$$

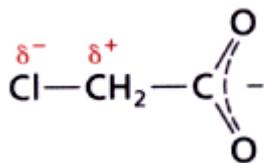


$$pK_a = 2.86$$

Perchè l'acido cloro acetico ha una pK_a più bassa?



Una razionalizzazione semplificata si basa sull'elettronegatività dei sostituenti: la maggior elettronegatività del cloro rende più positivo il carbonio ad esso legato che a sua volta sottrae densità elettronica al carbonio carbonilico e all'ossigeno, rendendo il legame O-H più debole e di conseguenza il protone più acido.



Un effetto analogo viene svolto sulla base coniugata che risulta quindi più stabile

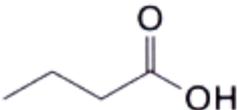
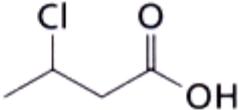
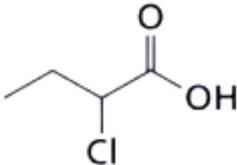
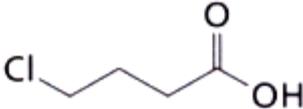
Variazione di acidità – Effetti Induttivi

Derivati acido acetico

<i>Derivative</i>	<i>pK_a</i>	<i>Derivative</i>	<i>pK_a</i>
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	4.75	$\text{Cl}_2\text{CHC}(=\text{O})\text{OH}$	1.48
$\text{FCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2.59	$\text{Cl}_3\text{CC}(=\text{O})\text{OH}$	0.70
$\text{ClCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2.85	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	4.87
$\text{BrCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	2.90	$\text{HOCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	3.83
$\text{ICH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	3.12	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	4.35

Variazione di acidità – Effetti Induttivi

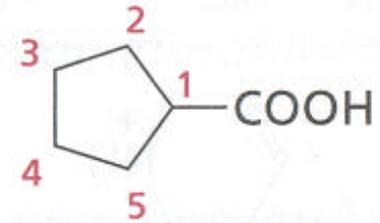
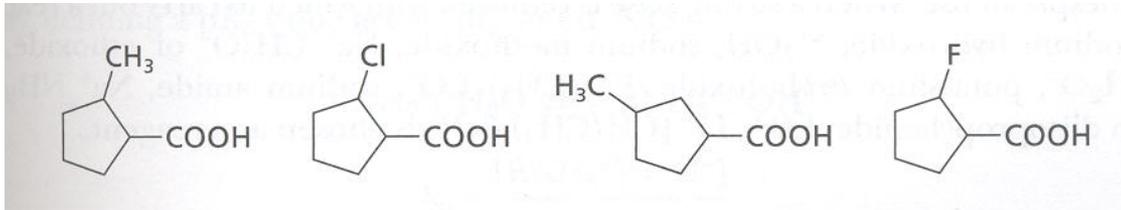
Derivati acido butanoico

<i>Compound</i>	pK_a	<i>Compound</i>	pK_a
	4.81		4.05
	2.86		4.52

Possiamo quindi dire che gli effetti induttivi influenzano l'acidità degli acidi carbossilici: gruppi elettrone attrattori aumentano l'acidità; elettrone donatori la diminuiscono

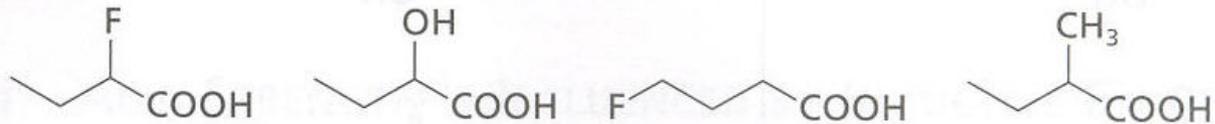
Inoltre l'effetto diminuisce all'aumentare del numero di atomi che separano il sostituito dalla funzione carbossilica

Esercizio: indicare l'acido più forte e quello più debole

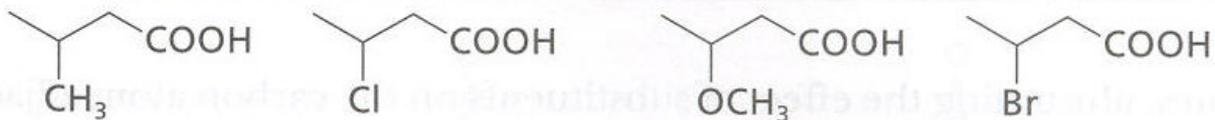


Esercizio: indicare l'acido più forte e più debole per ogni serie

a.



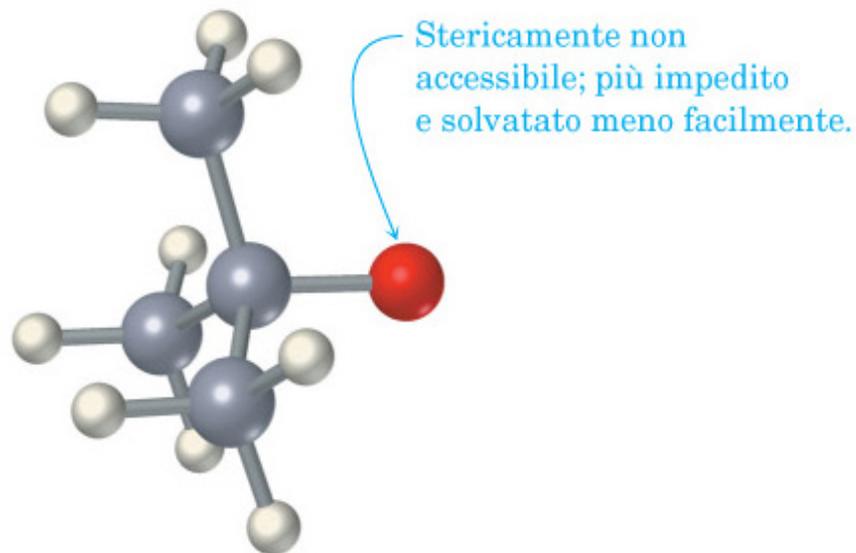
b.



Acidità degli alcoli



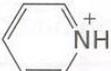
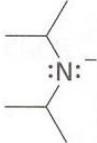
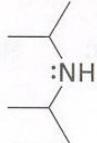
Ione metossido, CH_3O^-
($\text{pK}_a = 15.54$)



Ione *tert*-butossido, $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$
($\text{pK}_a = 18.00$)

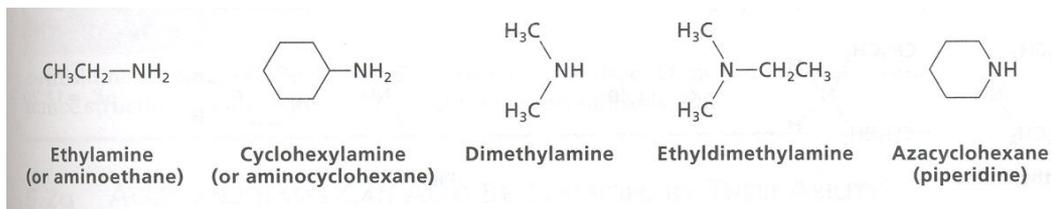
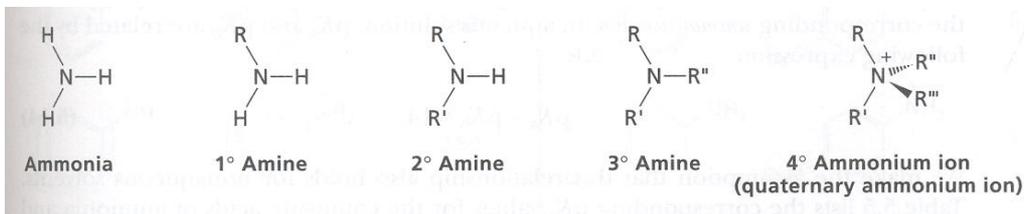
Basi Organiche

Secondo Brønsted e Lowry una base è una specie che accetta protoni. Generalmente per i composti organici le basi sono composti contenenti azoto.

Base	Conjugate acid	pK_a of conjugate acid
		5
R_3N	R_3NH^+	11
^-OH	H_2O	15
^-OR	ROH	16–18
$^-NH_2$	NH_3	38
		40

Le ammine organiche sono derivati dell'ammoniaca. Non sono basi fortissime ma hanno il vantaggio di essere solubili in solventi organici. Se servono basi forti si utilizzano, ad es., ioni ossidrilie, alcossile.

Ammine - Nomenclatura



$$K_b = \frac{[\text{RNH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]}$$

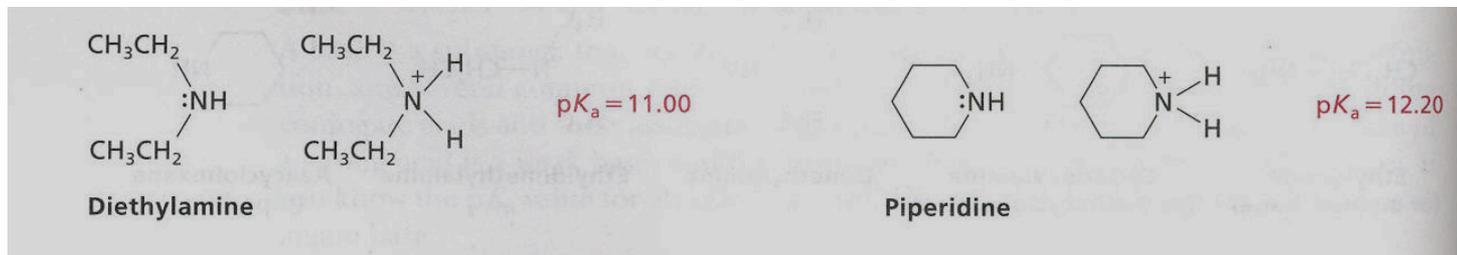
$$pK_b = -\log K_b$$

$$pK_a + pK_b = 14$$

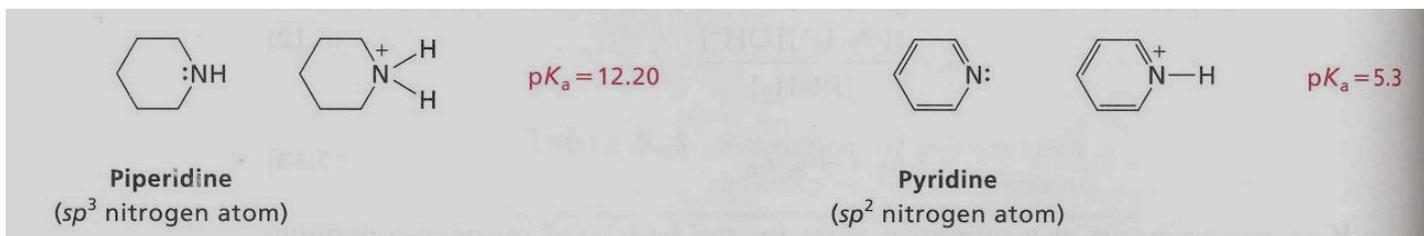
Amine	pK_b	Ammonium Ion	pK_a
<chem>NH3</chem>	4.75	<chem>[NH4+]</chem>	9.25
<chem>CH3NH2</chem>	3.35	<chem>CH3NH3+</chem>	10.65
<chem>(CH3)2NH</chem>	3.27	<chem>(CH3)2NH2+</chem>	10.73
<chem>(CH3)3N</chem>	4.22	<chem>(CH3)3NH+</chem>	9.78
<chem>CH3CH2NH2</chem>	3.29	<chem>CH3CH2NH3+</chem>	10.71
<chem>(CH3CH2)2NH</chem>	3.00	<chem>(CH3CH2)2NH2+</chem>	11.00
<chem>(CH3CH2)3N</chem>	3.25	<chem>(CH3CH2)3NH+</chem>	10.75
<chem>CH2CH2CH2CH2NH2</chem>	3.31	<chem>CH2CH2CH2CH2NH3+</chem>	10.69

L'ammoniaca è la base coniugata dello ione ammonio che ha una pK_a di 9. La basicità viene definita in modo analogo all'acidità

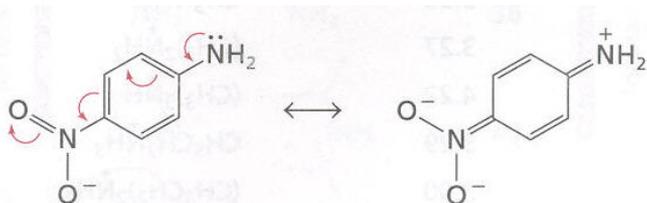
Ammine - basicità



Le ammine cicliche hanno una maggior basicità grazie al ridotto ingombro sterico. (Ricordate che il valore di pK_a si riferisce all'acidità dell'acido coniugato. Più alto è il valore, più debole è l'acido e più forte la base)

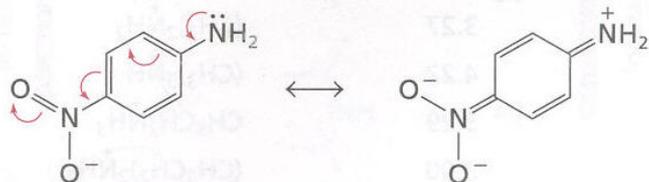


Anche il cambio di ibridazione influenza la basicità: un maggior carattere s aumenta l'acidità e diminuisce la basicità. Per cui la piridina è meno basica (acido coniugato più forte)



Per le aniline la sostituzione all'anello aromatico influenza la basicità con effetti induttivi e di risonanza (mesomerici)

Ammine - basicità



Per le aniline la sostituzione all'anello aromatico influenza la basicità con effetti induttivi e di risonanza (mesomerici).
Gruppi elettron attrattori la diminuiscono mentre gruppi elettron donatori l'aumentano)

Compound	Conjugate acid	pK _a value	Compound	Conjugate acid	pK _a value
		4.62			5.08
		0.80			1.00
		< -2			

pKa values of molecules and ions commonly encountered in organic chemistry.

Acid	Conjugate base	pK _a	Acid	Conjugate base	pK _a
HClO ₄	ClO ₄ ⁻	-10	HCN	CN ⁻	9.2
HI	I ⁻	-9	NH ₄ ⁺	NH ₃	9.2
$\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	-9	ArOH	ArO ⁻	10
HBr	Br	-9	R-CH ₂ NO ₂	R- $\bar{\text{C}}\text{H}-\text{NO}_2$	10
H ₂ SO ₄	HSO ₄ ⁻	-7	RNH ₃ ⁺	RNH ₂	11
HCl	Cl ⁻	-7	RSH	RS ⁻	11
$\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R} \end{array}$	-7	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{OR} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	11
ArSO ₃ H	ArSO ₃ ⁻	-6.5	H ₂ O ₂	HOO ⁻	11.6
$\begin{array}{c} \text{+OH} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{OR}' \end{array}$	-6	PhNHCOR	Ph $\bar{\text{N}}-\text{COR}$	13
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{O}^+-\text{R}' \end{array}$	R-O-R'	-3.5	CH ₃ OH	CH ₃ O ⁻	15.2
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{O}^+-\text{H} \end{array}$	R-O-H	-2	H ₂ O	HO ⁻	15.7
H ₃ O ⁺	H ₂ O	-1.7	RCH ₂ OH	RCH ₂ O ⁻	16
HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1.4	R ₂ CH-OH	R ₂ CH-O ⁻	17
HSO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	2	R ₃ C-OH	R ₃ C-O ⁻	17
H ₃ PO ₄	H ₂ PO ₄ ⁻	2.1	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{NH}^- \end{array}$	17
HF	F ⁻	3.1	PhCH ₂ COR	Ph $\bar{\text{C}}\text{H}-\text{COR}$	17
HONO	NO ₂ ⁻	3.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2^- \end{array}$	20
ArNH ₃ ⁺	ArNH ₂	4	RO-C(=O)-CH ₃	RO-C(=O)-CH ₂ ⁻	24
HN ₃	N ₃ ⁻	4.6	R-CH ₂ CN	R- $\bar{\text{C}}\text{H}-\text{CN}$	25
RCOOH	RCOO ⁻	5	H-C≡C-H	H-C≡C ⁻	25
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	6.4	PhNH ₂	PhNH ⁻	28
H ₂ S	HS ⁻	7	H ₂	H ⁻	35
ArSH	ArS ⁻	7	NH ₃	NH ₂ ⁻	38
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	9	Ph-CH ₃	Ph-CH ₂ ⁻	40
					43
			CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =CH ⁻	44
			CH ₄	CH ₃ ⁻	48

Abbreviations: Ar = aryl; Ph = phenyl; R = alkyl.