

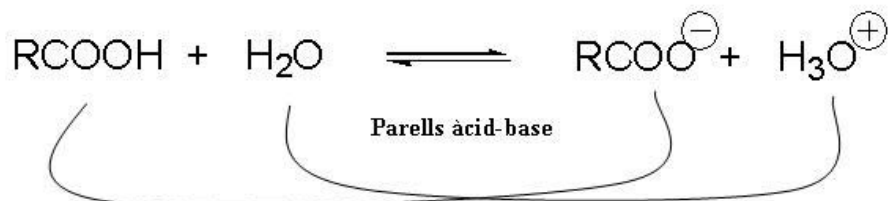
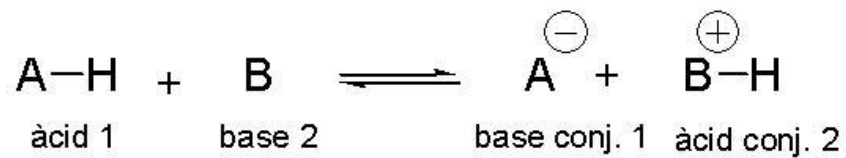
Acidesa i Basicitat dels Compostos Orgànics

1

1. Definicions d'Acidesa i Basicitat

1.1 Àcids i Bases de Brönsted-Lowry

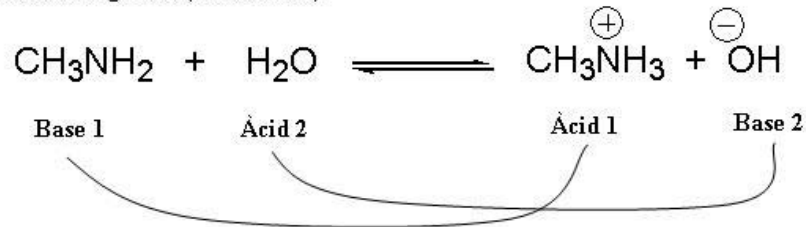
- Àcid = Donador de protons (H^+)
- Base = Aceptor de protons



2

1.1 Àcids i bases de Brønsted-Lowry

• Una base orgànica (metilamina)



• Equilibri àcid-base: depèn de la força dels àcids i bases que interaccionen



Els parells àcid base conjugats sempre corresponen: àcid fort-base dèbil
base forta-àcid dèbil

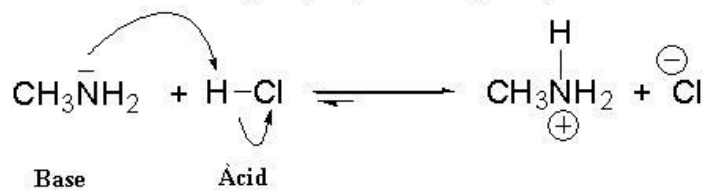
Tot depèn de l'afinitat de les dif. espècies pel protó (competència pel protó)

3

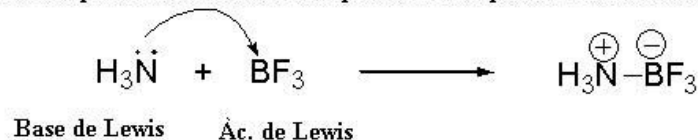
1.2 Àcids i bases Lewis

- Àcid: Aceptor d'electrons
- Base: Donador d'electrons

• Reaccions àcid-base clàssiques (amb protons implicats)



• El concepte de àc. de Lewis s'amplia a altres tipus de substàncies sense H⁺

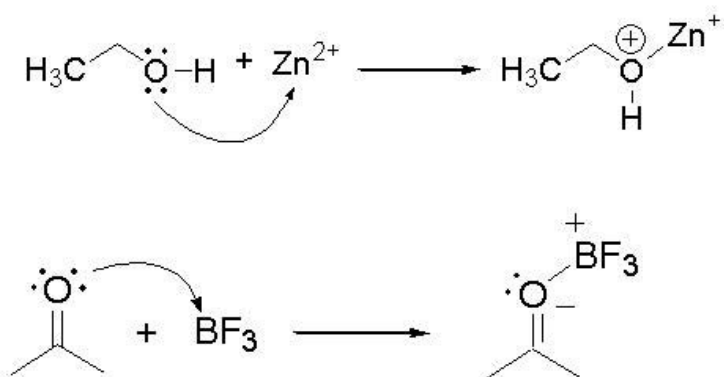


- **Base de Lewis:** espècies amb parells d'electrons no enllaçants
- **Àcid de Lewis:** espècie amb orbitals buits i que poden acceptar e-

4

1.2 Àcids i bases de Lewis

•Productes orgànics enfront de àc. de Lewis



5

2. Equilibris àcid-base

- 2.1-Escala acidosa: el pKa

L'acidesa és un terme relatiu, depèn de la base amb la qual comparem el nostre àcid



- Prenem com a referència l'H₂O com a base universal

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

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \rightarrow \quad \boxed{\text{pK}_a = -\log K_a}$$

6

2. Equilibris àcid-base

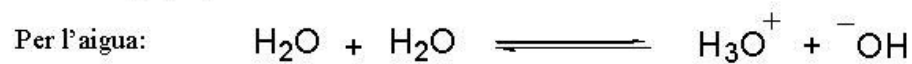
- Quan treballem en H_2O com a dissolvent: $\text{pH} = 0-14$
 - L'àcid + fort és: H_3O^+
 - La base més forta és: HO^-

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

- Pel ió hidroni



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = [\text{H}_2\text{O}] = 55.5 \text{ M} \quad \Rightarrow \quad \text{p}K_a = -\log 55.5 = -1.7$$



$$\Rightarrow \text{p}K_a = 15.7$$

7

2. Equilibris àcid-base



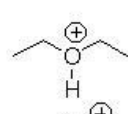
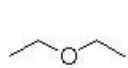


- Quan treballem en altres solvents (metanol, toluè, THF...)
 - Podem tenir un rang de pH i de $\text{p}K_a$ molt superior
 - Aquests $\text{p}K_a$ es mesuren en altres dissolvents però es referencien respecte a l'aigua

pKa -10 a 50 !!



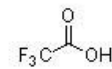
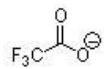
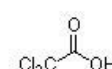
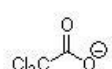
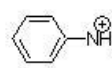
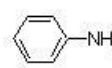
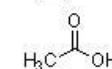
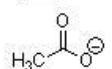


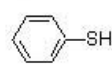
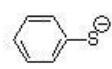
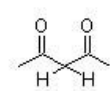
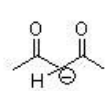
8

Taules de pKa

	Àcid		Base Conjugada	pKa	
Àc. forts	H_2SO_4	\rightleftharpoons	$\text{H}^{\oplus} + \text{HSO}_4^{\ominus}$	-9	Bases molt febles
				-7.3	
	HCl		Cl^{\ominus}	-7	
				-3.6	
				-2.4	
	$\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$		H_2O	-1.7	

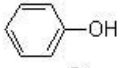
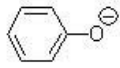
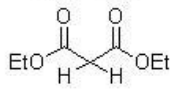
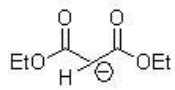
9

Taula de pKa

Àcids Moderadament Forts	$\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$	H_2O	-1.7	Bases Febles
			0.2	
			0.6	
			4.6	
			4.8	
Àcids Febles			5.2	Bases Moderadament Fortes
			7.8	
			9.0	
	HCN	CN^{\ominus}	9.1	
	NH_4^{\oplus}	NH_3	9.4	

10

Taula de pKa

Àcid	Base Conjugada	pKa
$\text{H}_3\text{C}-\text{NO}_2$	$\text{H}^{\oplus} + \text{H}_2\text{C}^{\ominus}-\text{NO}_2$	10.2
HCO_3^{\ominus}	CO_3^{2-}	10.2
		10.0
$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_3^{\oplus}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$	10.6
		13.3
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}^{\ominus}$	15.0
CH_3OH	$\text{CH}_3\text{O}^{\ominus}$	15.5
H_2O	HO^{\ominus}	15.7







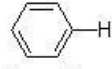
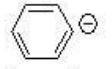


Àcids Febles

Bases Fortes

11

Taula de pKa

Àcids molt febles

		17
		19
		19
HCCl_3	CCl_3^{\ominus}	25
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}^{\ominus}$	26
H_2	H^{\ominus}	35
NH_3	NH_2^{\ominus}	36
		43
		44
CH_4	CH_3^{\ominus}	50

Bases molt fortes

12

2.2 Utilització dels valors de pKa

- Quina base hem d'emprar per desprotonar un determinat compost ?



- Per a l'equilibri: $\text{AH} + \text{B} \xrightleftharpoons{K_{\text{eq}}} \text{A}^- + \text{BH}^+$

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{A}^-][\text{BH}^+]}{[\text{AH}][\text{B}]} = \frac{K_a^{\text{AH}}}{K_a^{\text{BH}}}$$

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

$$K_a^{\text{BH}} = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

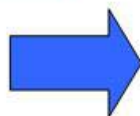
$$\log K_{\text{eq}} = \text{p}K_a^{\text{BH}} - \text{p}K_a^{\text{AH}}$$

13



$$\text{p}K_a = 20$$

Bases	pKa àc. conjugat	Constant d'equilibri
CO_3^{2-}	$\text{p}K_a(\text{HCO}_3) = 10.2$	$\log K_{\text{eq}} = 10.2 - 20 = -9.8$
CH_3O^-	$\text{p}K_a(\text{MeOH}) = 15.5$	$\log K_{\text{eq}} = 15.5 - 20 = -4.5$
NH_2^-	$\text{p}K_a(\text{NH}_3) = 35$	$\log K_{\text{eq}} = 35 - 20 = +15$



• Aquesta reacció no la podem fer en H_2O !!!

Solvents no pròtics: hexà, toluè, èter, THF, NH_3 liq.

14

2.3 Termodinàmica de l'equilibri àcid-base

- Què determina la posició de l'equilibri??

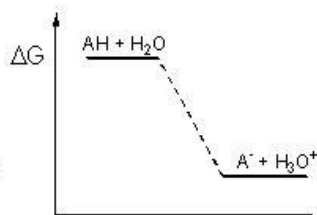


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{A-H}]} \neq K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{A-H}][\text{H}_2\text{O}]}$$

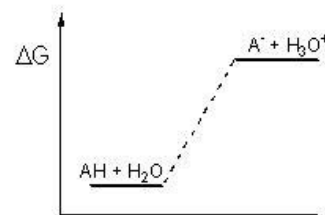
- L'increment de l'Energia Lliure de Gibbs (ΔG)

$$\Delta G = -RT \ln K_{\text{eq}} = -2.303 RT \log K_{\text{eq}}$$

$\Delta G < 0$
Equilibri
Desplaçat
A productes



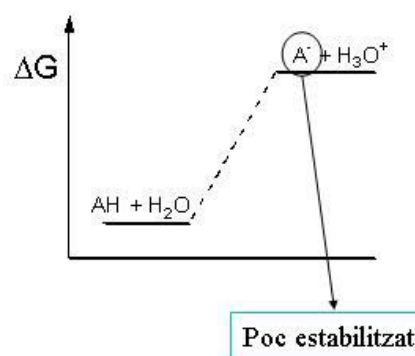
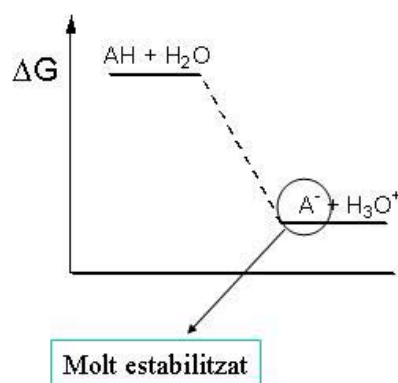
$\Delta G > 0$
Equilibri
Desplaçat
A reactius



15

Des de un punt de vista intuïtiu ...

- Podem raonar la posició de l'equilibri en base a l'estabilitat de la base conjugada



Hem de tenir en compte els efectes del dissolvent i la solvatació

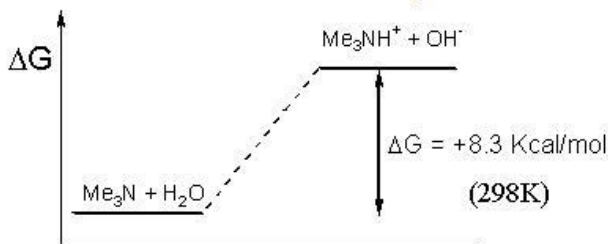
16

Des d'aquest punt de vista:

• Podem separar les contribucions de ΔG



$$\log K_{eq} = 9.8 - 15.7 = -5.9$$



$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Entalpia de reacció
(energies d'enllaç)

Entropia
(Solvatació)

17

3. Relació acidesa/estructura molecular



- Podem raonar l'acidesa en funció de l'estabilitat relativa de l'àcid i la base conjugada

-Dins de mateixa període (fila) de la Taula Periòdica

→ A-H

Quant més electronegatiu sigui l'àtom unit a l'hidrogen, més àcida serà aquesta substància

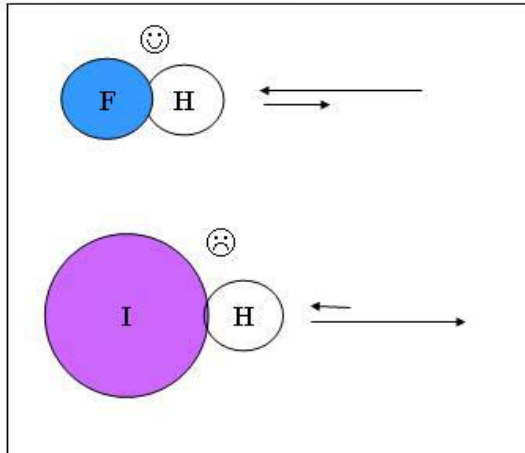
	pKa	Electroneg.
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	50	2.5
CH ₃ CH ₂ NH-H	35	3
CH ₃ CH ₂ O-H	16-18	3.5
F-H	3	4

18

-Dins de mateixa família (columna) de la Taula Periòdica

- Quan puja n° atòmic l'acidesa augmenta (baixem per la columna)

Explicació en base al solapament dels orbitals

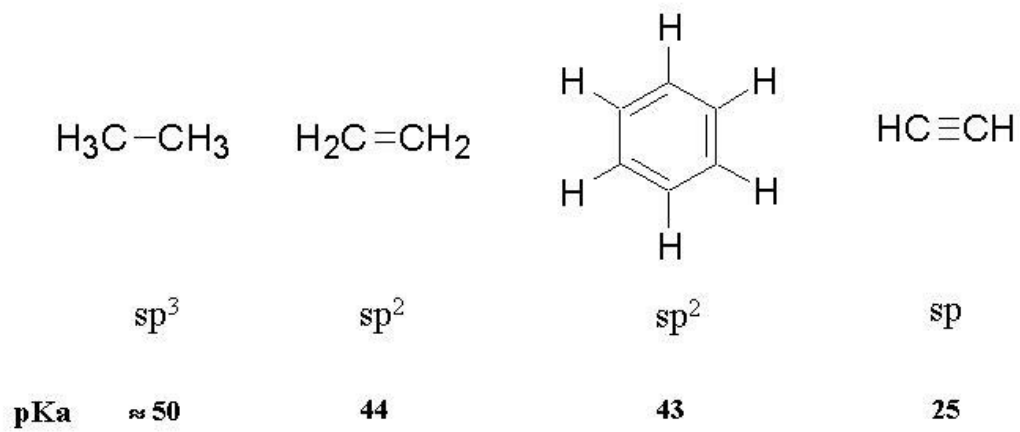


	pKa	Elec.
HF	3.18	4.0
HCl	-2.2	3.0
HBr	-4.7	2.8
HI	-5.2	2.4

	pKa
H ₂ O	14
H ₂ S	6.9
H ₂ Se	3.7

19

Influència de la hibridació



20

3.1 Efectes electrònics: inductius

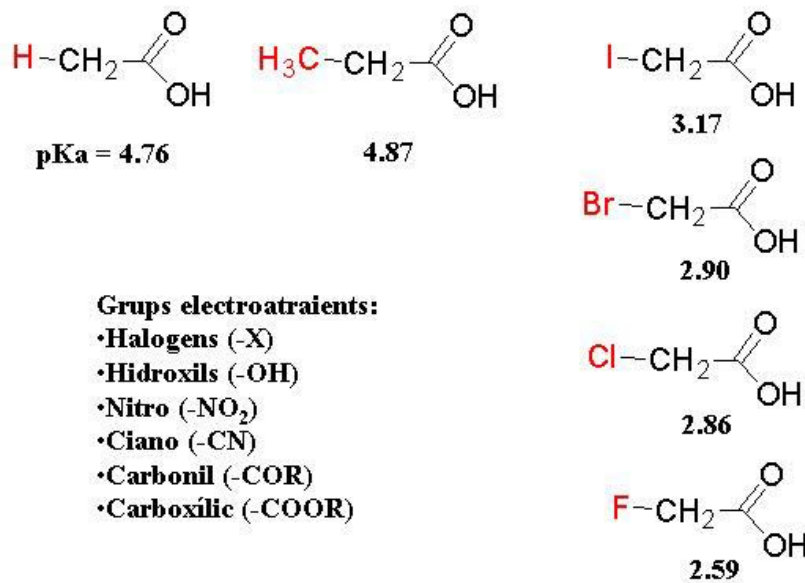
Podem raonar l'acidesa en funció de l'estabilitat relativa de l'àcid i la base conjugada



- Els grups atractors d'e- estabilitzen la càrrega negativa de la base conjugada
- Els efectes inductius es transmeten a través dels enllaços (fins 3 o 4)

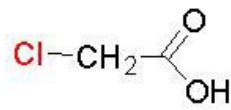
21

- Quan més electronegatiu més àcid

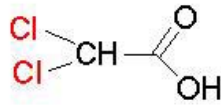


22

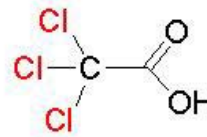
• Els efectes són additius:



pKa = 2.86

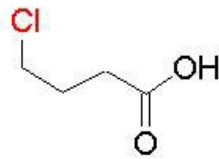


1.30

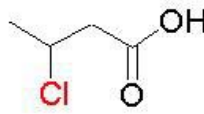


0.70

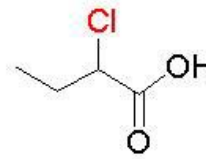
• L'efecte disminueix amb la distància:



pKa = 4.52



4.05



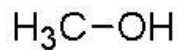
2.85

23

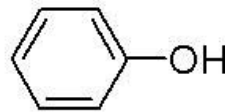
3.2 Efectes electrònics: ressonants

• Els efectes ressonants tenen a veure amb la deslocalització de la càrrega negativa de la base conjugada, que podem predir i explicar mitjançant les formules de Lewis (Estructures ressonants)

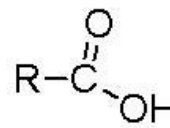
Perquè ???



pKa = 16



10

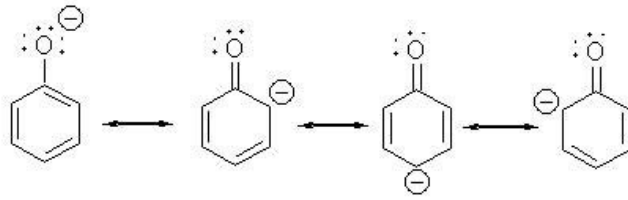


5

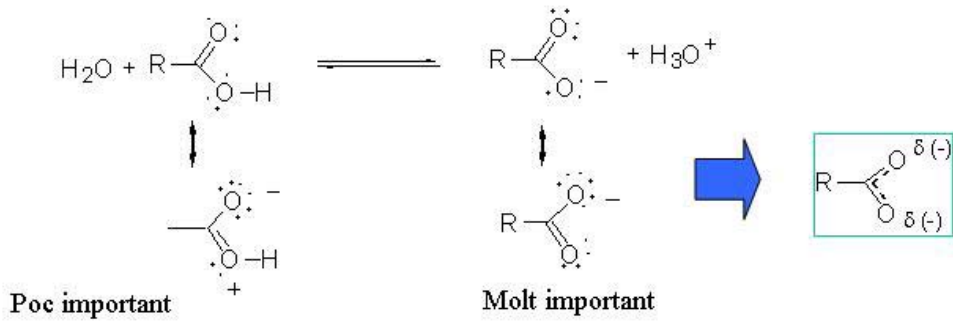
Podem raonar l'acidesa en funció de l'estabilitat relativa de l'àcid i la base conjugada

24

• Els fenols: es deslocalitza la càrrega per l'anell



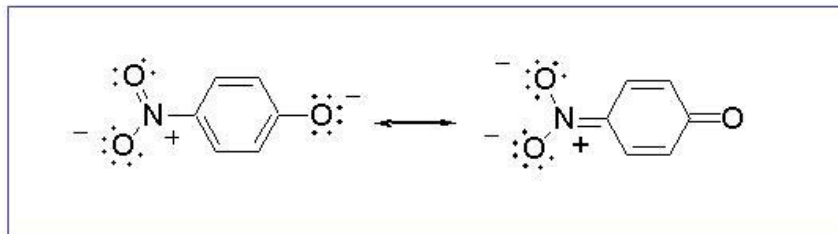
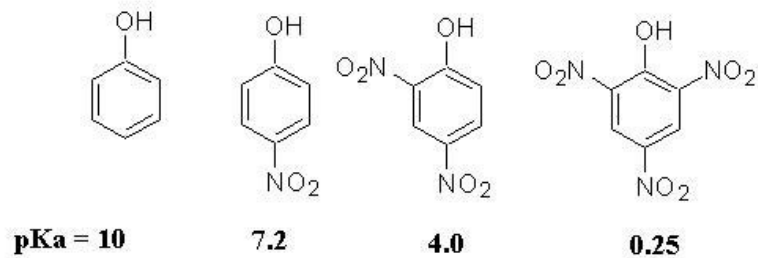
• Els àcids carboxílics:



25

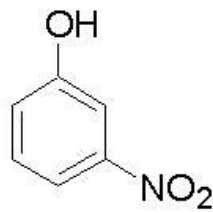
• Aquest és important en compostos aromàtics amb grups atractors d'e- en posició -para y -orto

- És un efecte additiu:



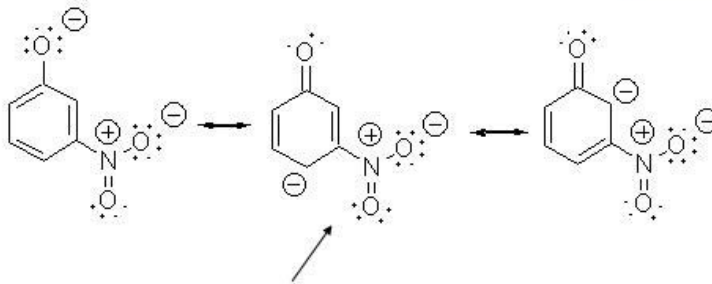
26

• En posició –meta l'efecte és menys important:



$pK_a = 8.4$ (7.2 -para)

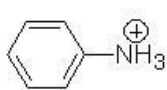
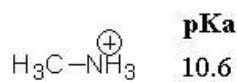
• El grup nitro també té efectes inductius. Per això és encara més àcid que el fenol



No es pot situar la càrrega negativa damunt del nitro

27

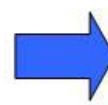
• Influència dels efectes ressonants en la basicitat:



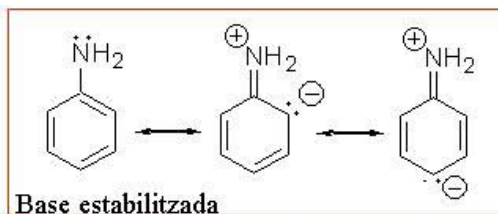
4.6



Àcid + fort



Base conj. + dèbil



Base estabilitzada

H_3C-NH_2
No està estabilitzat

• La deslocalització del parell d'e- de l'amina a l'anell aromàtic disminueix la basicitat

28