



Fondamenti di chimica organica

Janice Gorzynski Smith
University of Hawai'i

Capitolo 2

Acidi e basi

Prepared by Rabi Ann Musah
State University of New York at Albany

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Acidi e Basi

Acidi e basi di Brønsted-Lowry

- Un acido di Brønsted-Lowry è un donatore di protoni.
- Una base di Brønsted-Lowry è un accettore di protoni.
- H^+ = protone

Figure 2.1

Examples of Brønsted-Lowry acids and bases

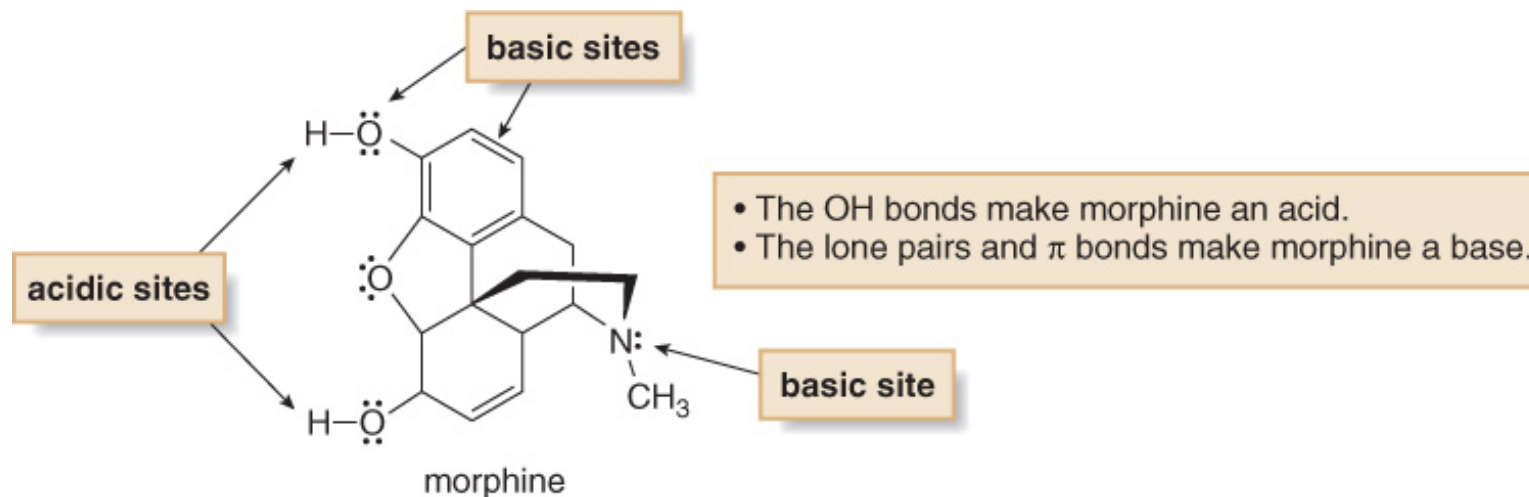
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Brønsted-Lowry acids [H-A]		Brønsted-Lowry bases [B:]	
Inorganic	Organic	Inorganic	Organic
HCl	CH ₃ CO ₂ H acetic acid	H ₂ Ö: :NH ₃	CH ₃ ÑH ₂ CH ₃ Ö:⁻ methylamine methoxide
H ₂ SO ₄			
HSO ₄ ⁻			
H ₂ O			
H ₃ O⁺	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO}_2\text{CCH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ citric acid	⁻:ÖH ⁻:ÑH ₂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}=\ddot{\text{O}} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ acetone
			CH ₂ =CH ₂ ethylene
<ul style="list-style-type: none"> • All Brønsted-Lowry acids contain a proton. • The net charge may be zero, (+), or (-). 		<ul style="list-style-type: none"> • All Brønsted-Lowry bases contain a lone pair of electrons or a π bond. • The net charge may be zero or (-). 	

Acidi e Basi

Acidi e basi di Brønsted-Lowry

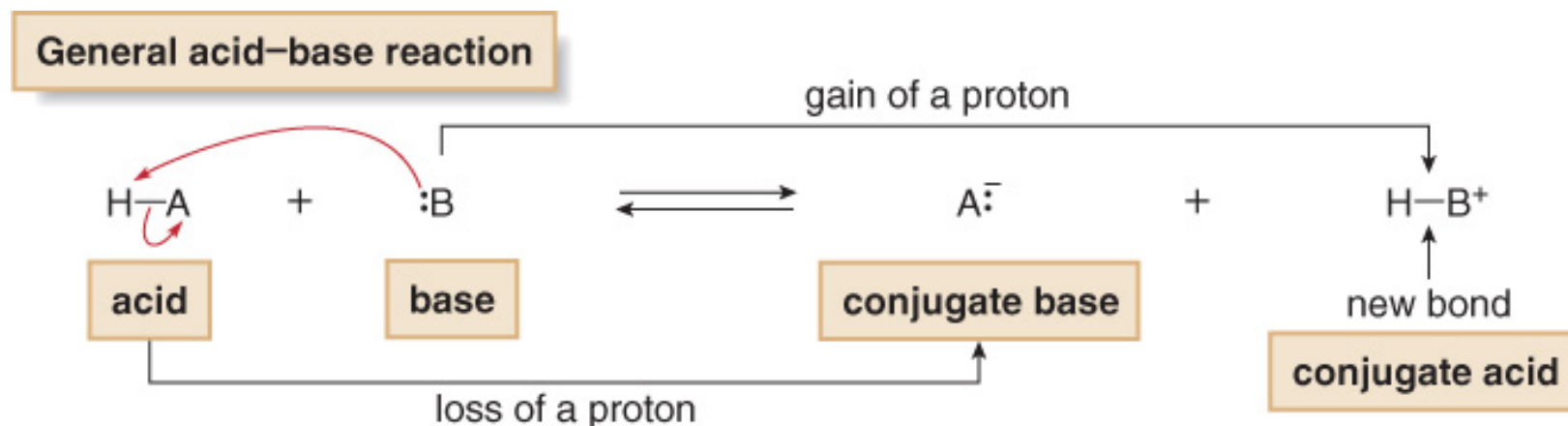
Some molecules contain both hydrogen atoms and lone pairs and thus, can act either as acids or bases, depending on the particular reaction. An example is the addictive pain reliever morphine.



Acidi e Basi

Reazioni di acidi e basi di Brønsted-Lowry

- Una reazione acido-base di Brønsted-Lowry consiste nel trasferimento di un protone da un acido ad una base.
- In una reazione acido-base, un legame si rompe, ed un altro si forma.
- La coppia elettronica della base B: forma un nuovo legame con il protone dell'acido.
- L'acido H—A perde un protone, lasciando la coppia elettronica del legame H—A su A.

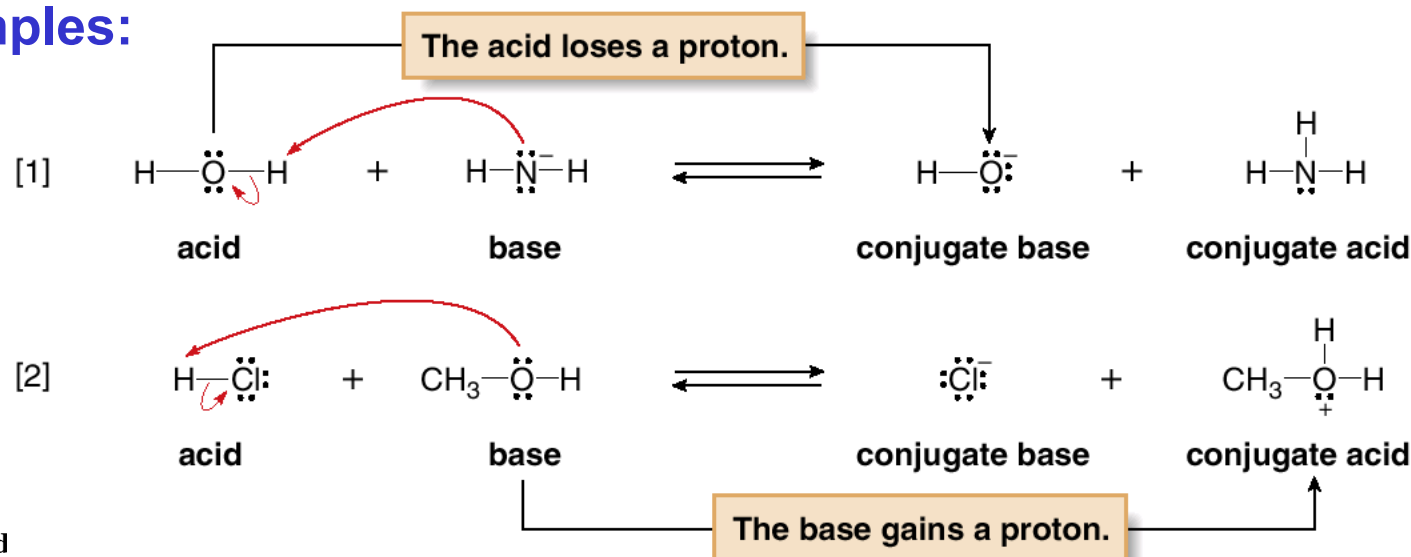


Acidi e Basi

Reazioni di acidi e basi di Brønsted-Lowry

- Il “movimento” degli elettroni nelle reazioni può essere illustrato usando la notazione della freccia curva. Poichè due coppie di elettroni sono coinvolte in questa reazione, sono necessarie due frecce curve.
- La perdita di un protone da parte di un atomo forma la sua base coniugata.
- L'acquisto di un protone da parte di una base forma il suo acido coniugato.
- Una doppia freccia di reazione è posta tra le sostanze di partenza e i prodotti di reazione per indicare che la reazione procede sia in senso diretto che in senso inverso. Queste sono le frecce di equilibrio.

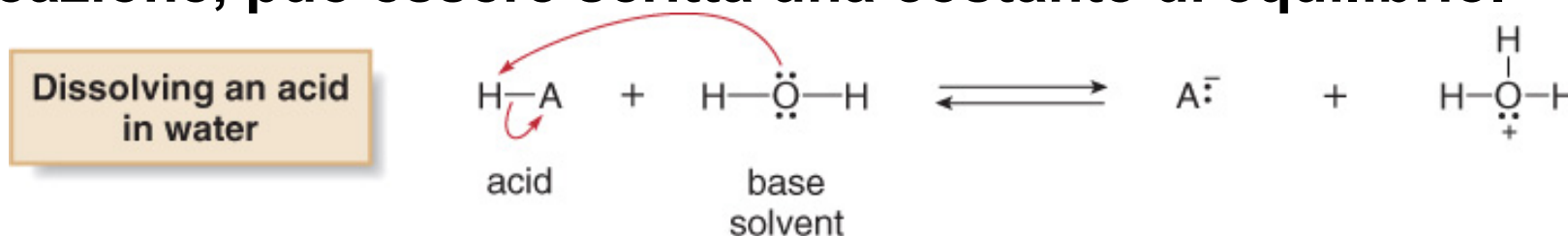
Examples:



Acidi e Basi

Forza acida e pK_a

- La forza acida è la tendenza di un acido a donare un protone.
- Quanto più facilmente un composto dona un protone, tanto più l'acido è forte.
- L'acidità è misurata da una costante di equilibrio.
- Quando un acido di Brønsted-Lowry $H-A$ è disciolto in acqua, avviene una reazione acido-base, e per questa reazione, può essere scritta una costante di equilibrio.



Equilibrium constant

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



Acidi e Basi

Forza acida e pK_a

Poichè la concentrazione del solvente H_2O è fondamentale costante, l'equazione può essere riordinata e può essere riordinata e può essere definita una nuova costante di equilibrio, chiamata costante di acidità K_a .

$$\text{Acidity constant} = K_a = [H_2O]K_{eq} = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[H-A]}$$

E' generalmente più conveniente parlando di forza acida usare i valori di " pK_a " piuttosto che quelli di K_a .

$$\text{Definition: } pK_a = -\log K_a$$

K_a	$pK_a = -\log K_a$
K_a values of typical organic acids	pK_a values of typical organic acids
10^{-5} to 10^{-50}	+5 to +50
larger number stronger acid	smaller number stronger acid
smaller number weaker acid	larger number weaker acid

Acidi e Basi

Forza acida e pK_a

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Table 2.1

Selected pK_a Values

	Acid	pK_a	Conjugate base
<p>Increasing acidity of the acid</p>	H-Cl	-7	Cl ⁻
	CH ₃ COO-H	4.8	CH ₃ COO ⁻
	HO-H	15.7	HO ⁻
	CH ₃ CH ₂ O-H	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻
	HC≡CH	25	HC≡C ⁻
	H-H	35	H ⁻
	H ₂ N-H	38	H ₂ N ⁻
	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =C ⁻ H
	CH ₃ -H	50	CH ₃ ⁻
			<p>Increasing basicity of the conjugate base</p>

Acidi e Basi



Fattori che determinano la forza acida

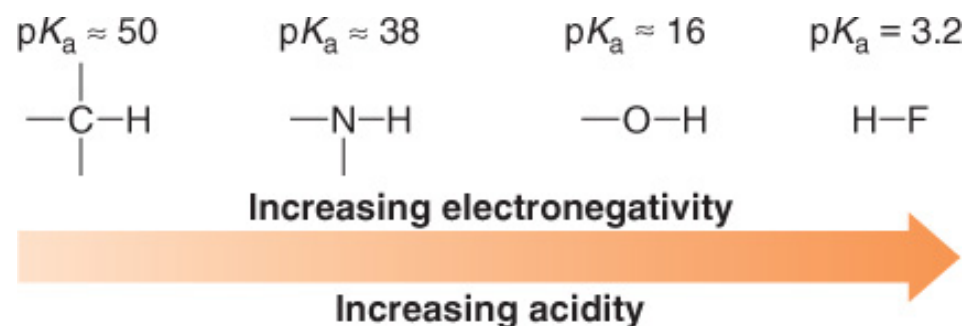
- Qualsiasi cosa che stabilizzi una base coniugata $A:^-$ rende l'acido di partenza $H-A$ più acido.
- Quattro fattori condizionano l'acidità di $H-A$. Essi sono:
 - ➔ Effetti dell'elemento
 - ➔ Effetti induttivi
 - ➔ Effetti della risonanza
 - ➔ Effetti dell'ibridazione
- Indipendentemente da quale fattore sia oggetto di studio, per confrontare l'acidità di due acidi qualsiasi si segue sempre la stessa procedura:
 - Disegnare sempre la basi coniugate.
 - Determinare quale base coniugata sia più stabile.
 - Più è stabile la base coniugata, più acido è l'acido.

Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida

Effetti dell'elemento—Tendenze nella tavola periodica.

Attraverso una riga della tavola periodica, l'acidità di H—A cresce con l'aumento dell'elettronegatività di A.



Una carica positiva o negativa, è stabilizzata quando si distribuisce in un volume più grosso.

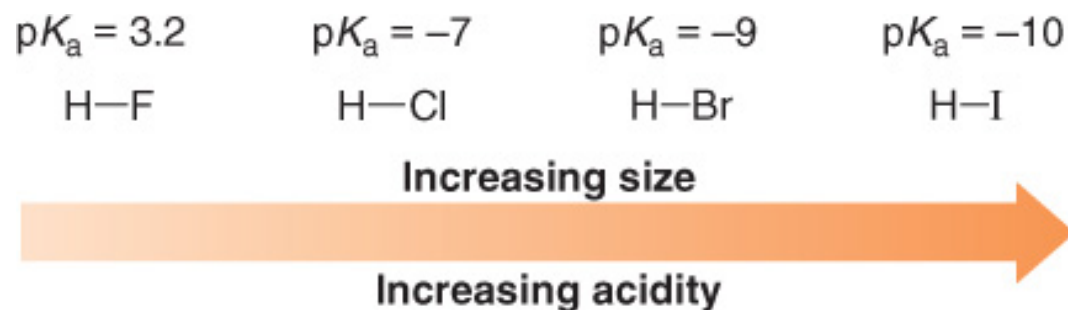


Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida

Effetti dell'elemento—Tendenze nella tavola periodica

- Scendendo lungo una colonna della tavola periodica, l'acidità di H-A cresce con l'aumento della dimensione di A.



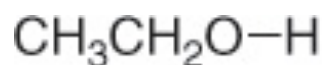
- E' la dimensione, e non l'elettronegatività il fattore determinante l'acidità lungo una colonna.
- L'acidità di H-A cresce sia da sinistra a destra attraverso una riga, sia scendendo lungo una colonna della tavola periodica.
- Sebbene l'acidità complessiva di un particolare atomo di idrogeno sia determinata da quattro fattori, gli effetti dell'elemento-l'identità di A-costituiscono il valore singolo più importante ne determinare l'acidità del legame H—A.



Acidi e Basi

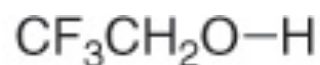
Fattori che determinano la forza acida- Effetti induttivi

- Un effetto induttivo è l'attrazione della densità elettronica attraverso i legami σ causata da differenze di elettronegatività tra gli atomi.
- Nell'esempio qui sotto, quando si confrontano le acidità dell'etanolo e del 2,2,2-trifluoroetanolo, si nota che quest'ultimo è molto più acido del primo.



ethanol

$$\text{p}K_{\text{a}} = 16$$



2,2,2-trifluoroethanol

$$\text{p}K_{\text{a}} = 12.4$$

← stronger acid

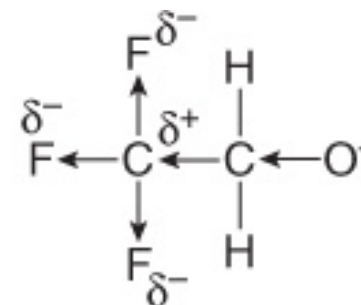
Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida-Effetti induttivi

- La ragione per la maggiore acidità del 2,2,2-trifluoroetano è che i tre atomi di fluoro elettronegativi stabilizzano la base coniugata carica negativamente.



No additional electronegative atoms stabilize the conjugate base.

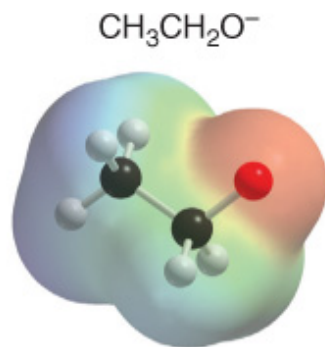


CF_3 withdraws electron density, stabilizing the conjugate base.

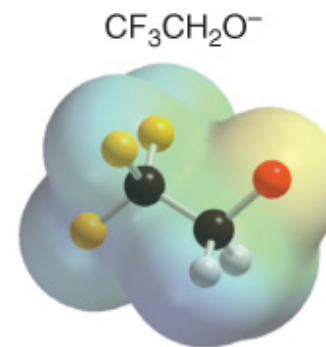
Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida- Effetti induttivi

- Quando la densità elettronica viene richiamata lontano dalla carica negativa attraverso legami σ da parte di atomi molto elettronegativi, si parla di **effetto induttivo di attrazione elettronica**.
- Atomi più elettronegativi stabilizzano regioni ad alta densità elettronica con un effetto induttivo di attrazione elettronica.
- Maggiore l'elettronegatività dell'atomo e maggiore la sua vicinanza al sito della carica negativa, maggiore sarà l'effetto.
- L'acidità di $\text{H}-\text{A}$ aumenta con la presenza in A di gruppi elettron-attrattori.



The dark red of the O atom indicates a region of high electron density.



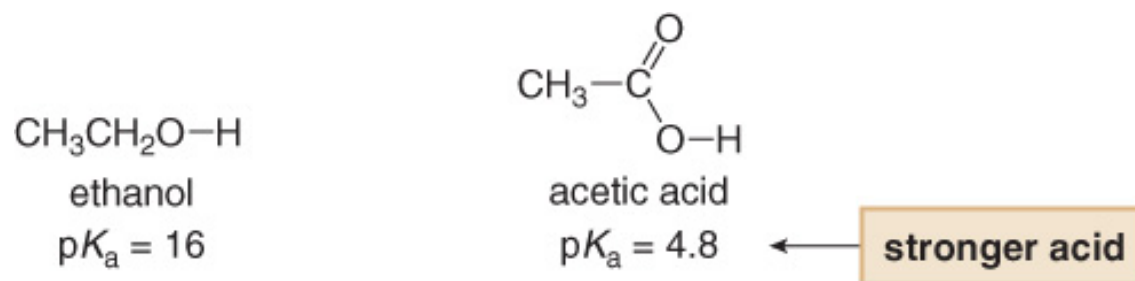
The O atom is yellow, indicating it is less electron rich.

Acidi e Basi

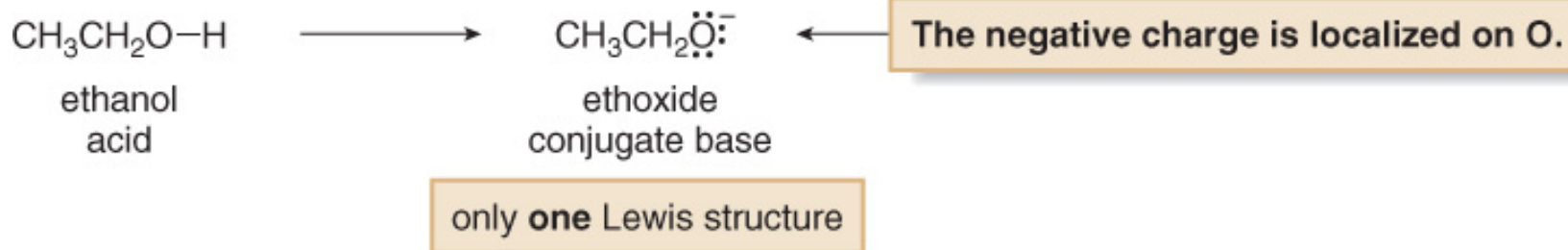


Fattori che determinano la forza acida-Effetti della risonanza

- La risonanza è il terzo fattore che influenza l'acidità.
- Nell'esempio seguente, confrontando le acidità dell'etanolo e dell'acido acetico, si nota che il secondo è più acido del primo.



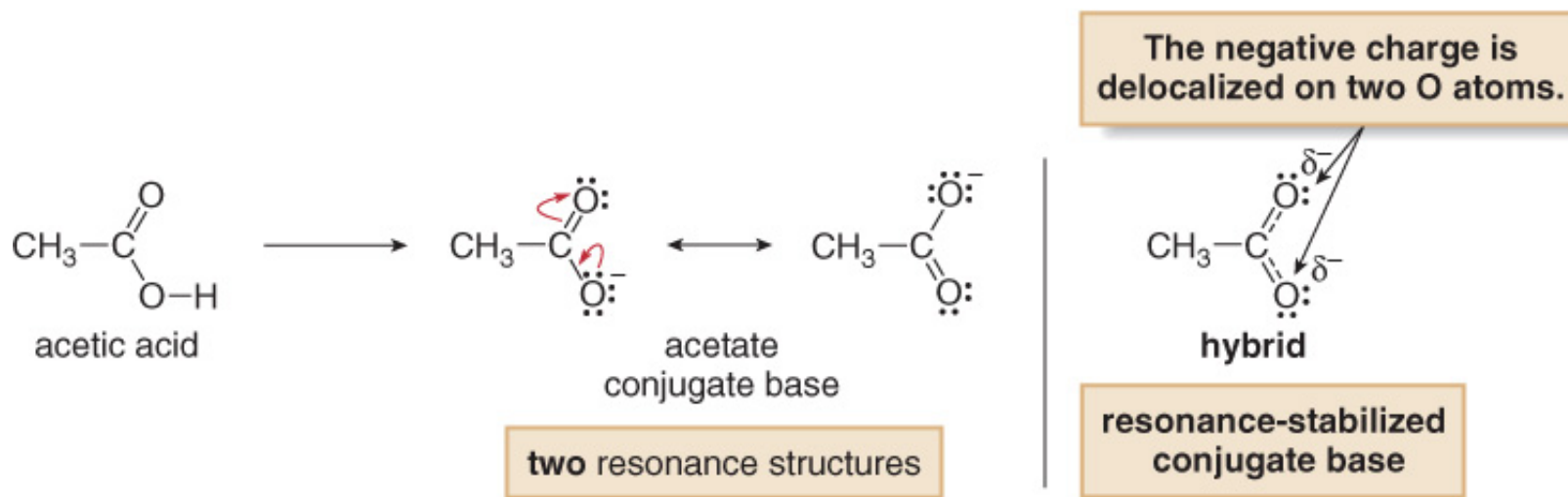
- Quando si confrontano le basi coniugate delle due specie, risulta evidente che la base coniugata dell'acido acetico è stabilizzata per risonanza, mentre quella dell'etanolo non lo è.



Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida-Effetti della risonanza

- La delocalizzazione dovuta alla risonanza rende CH_3COO^- più stabile di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, e di conseguenza CH_3COOH è un acido più forte di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.



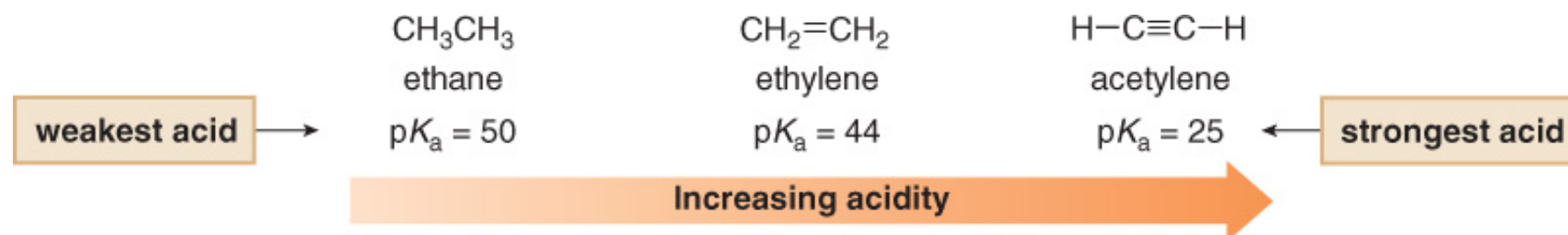
- L'acidità di $\text{H}-\text{A}$ aumenta quando la base coniugata A^- è stabilizzata per risonanza.

Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida—Effetti dell'ibridazione

- L'ultimo fattore che influenza l'acidità di H—A è l'ibridazione di A.

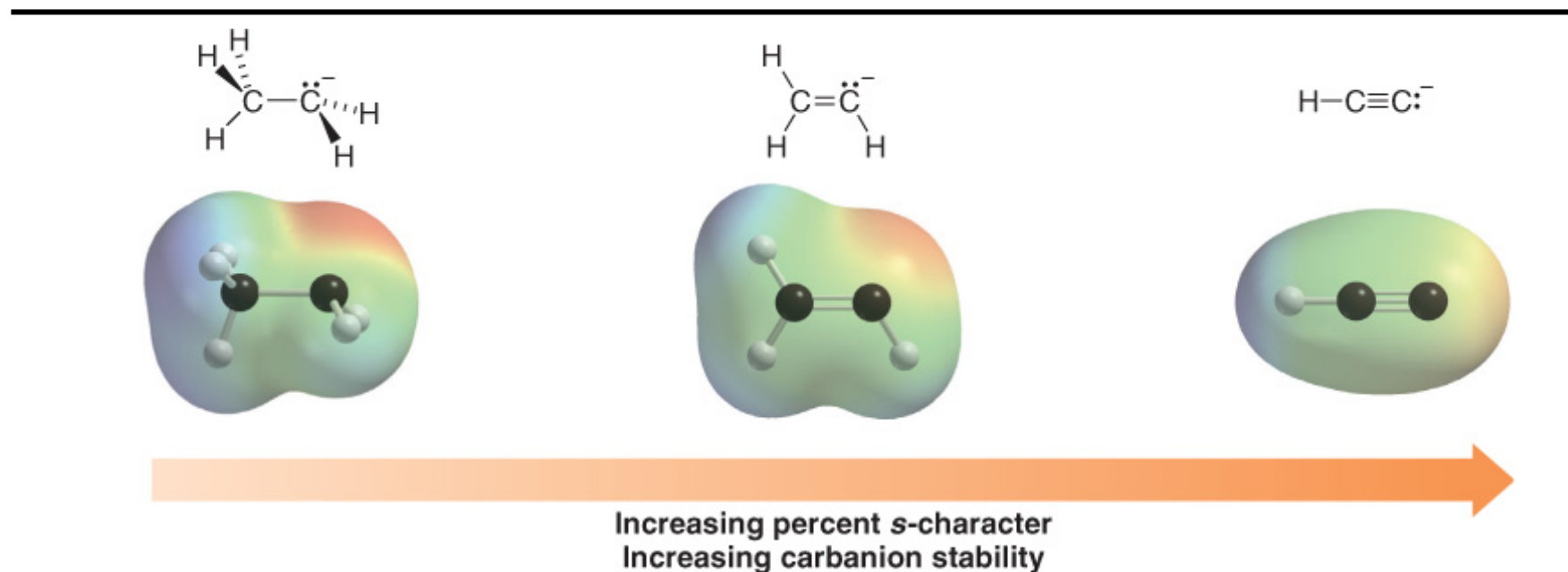
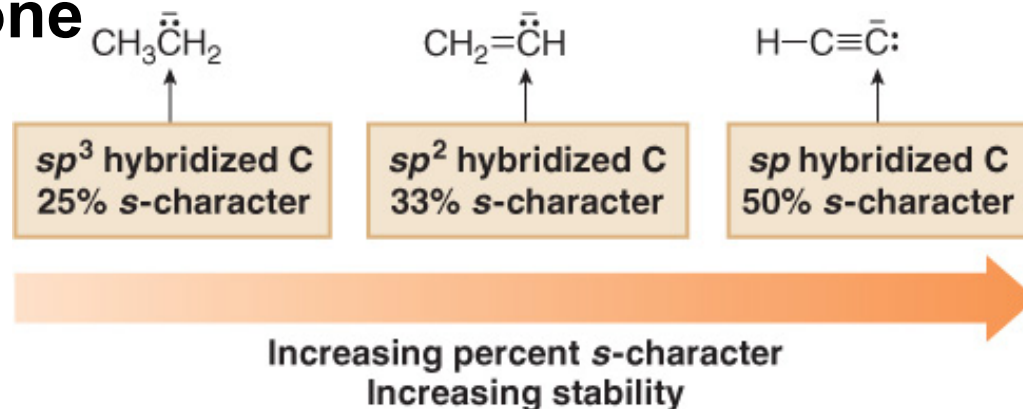
Si considerino le acidità relative di tre composti differenti contenenti legami C—H.



- Più alta è la percentuale del carattere s dell'orbitale ibrido, più la coppia solitaria è mantenuta vicino al nucleo, e più stabile è la base coniugata.

Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida—Effetti dell'ibridazione



- As the lone pair of electrons is pulled closer to the nucleus, the negatively charged carbon appears less intensely red.

Acidi e Basi

Fattori che determinano la forza acida—Effetti dell'ibridazione

Figure 2.5

Summary of the factors that determine acidity

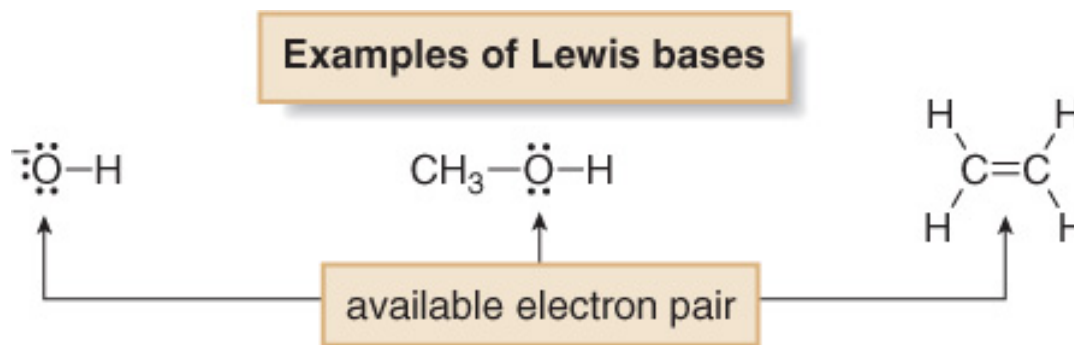
Factor	Example
1. Element effect: The acidity of H–A increases both left-to-right across a row and down a column of the periodic table.	<p> $\begin{array}{cccc} \text{—C—H} & \text{—N—H} & \text{—O—H} & \text{H—F} \\ & & & \\ & & \text{—S—H} & \text{H—Cl} \\ & & & \text{H—Br} \\ & & & \text{H—I} \end{array}$ </p>
2. Inductive effects: The acidity of H–A increases with the presence of electron-withdrawing groups in A.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O—H}$ $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O—H}$ more acidic
3. Resonance effects: The acidity of H–A increases when the conjugate base A:^- is resonance stabilized.	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O—H}$ $\text{CH}_3\text{COO—H}$ more acidic
4. Hybridization effects: The acidity of H–A increases as the percent s-character of A:^- increases.	CH_3CH_3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{H—C}\equiv\text{C—H}$

Acidi e Basi



Acidi e basi di Lewis

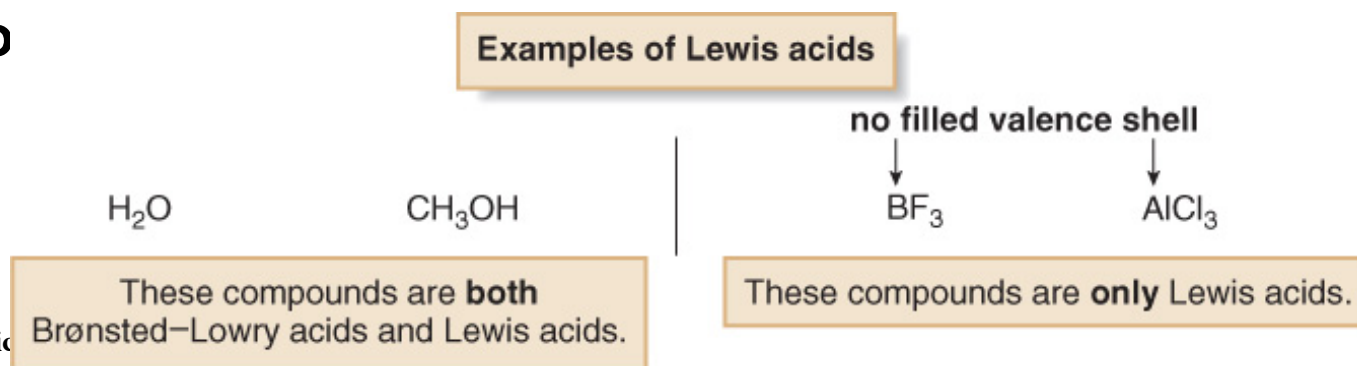
- La definizione di acidi e basi di Lewis è più generale di quella di Brønsted-Lowry.
- Un acido di Lewis è un accettore di una coppia di elettroni.
- Una base di Lewis è un donatore di una coppia di elettroni.
- Le basi di Lewis sono strutturalmente identiche delle basi di Brønsted-Lowry. Entrambe hanno una coppia di elettroni disponibile—una coppia solitaria o una coppia elettronica di un legame π .
- Una base di Brønsted-Lowry dona sempre questa coppia di elettroni a un protone, mentre una base di Lewis dona questa coppia a qualsiasi atomo sia carente di elettroni.



Acidi e Basi

Acidi e basi di Lewis

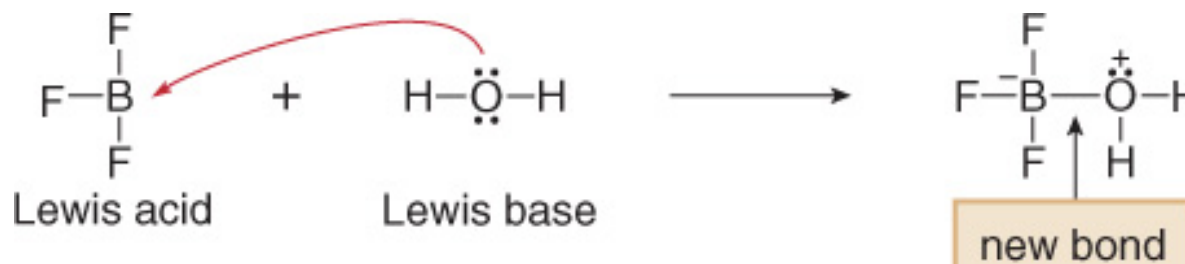
- Un acido di Lewis deve essere in grado di accettare una coppia di elettroni, ma ci sono vari modi perchè ciò accada.
- Tutti gli acidi di Brønsted-Lowry sono anche acidi di Lewis, ma il contrario non è sempre vero.
 - Qualsiasi specie che sia carente di elettroni e in grado di accettare una coppia elettronica è anche un acido di Lewis.
- Esempi comuni di acidi di Lewis (che non siano anche acidi di Brønsted-Lowry) comprendono BF_3 e AlCl_3 . Questi composti contengono elementi del gruppo 3A della tavola periodica, che possono accettare una coppia elettronica perchè hanno i livelli di valenza non completi di elettro



Acidi e Basi

Acidi e basi di Lewis

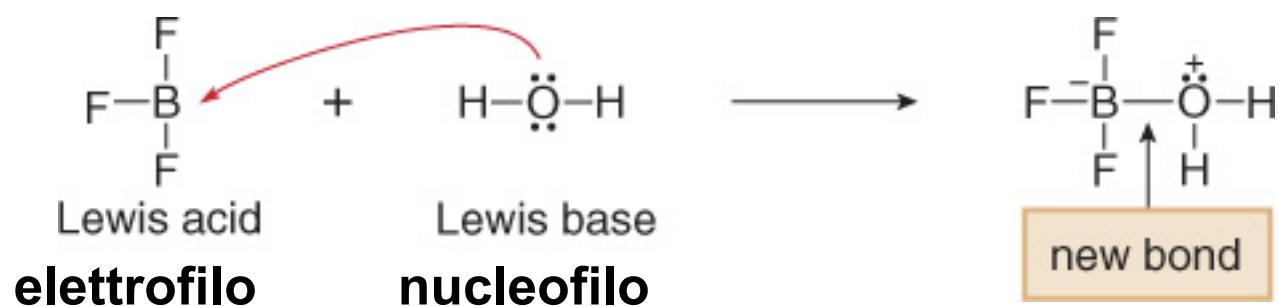
- Ogni reazione in cui una specie dona una coppia elettronica ad un'altra specie è una reazione acido-base di Lewis.
- In una reazione acido-base di Lewis, una base di Lewis dona una coppia elettronica ad un acido di Lewis.
- Una reazione acido-base di Lewis illustra un comportamento generale in chimica organica. Specie elettronicamente ricche reagiscono con specie elettronicamente povere.
- Nella più semplice reazione acido-base di Lewis si forma un legame e nessun legame viene rotto. Ciò è illustrato dalla reazione di BF_3 con H_2O . L' H_2O dona una coppia di elettroni al BF_3 per formare un nuovo legame.



Acidi e Basi

Acidi e basi di Lewis

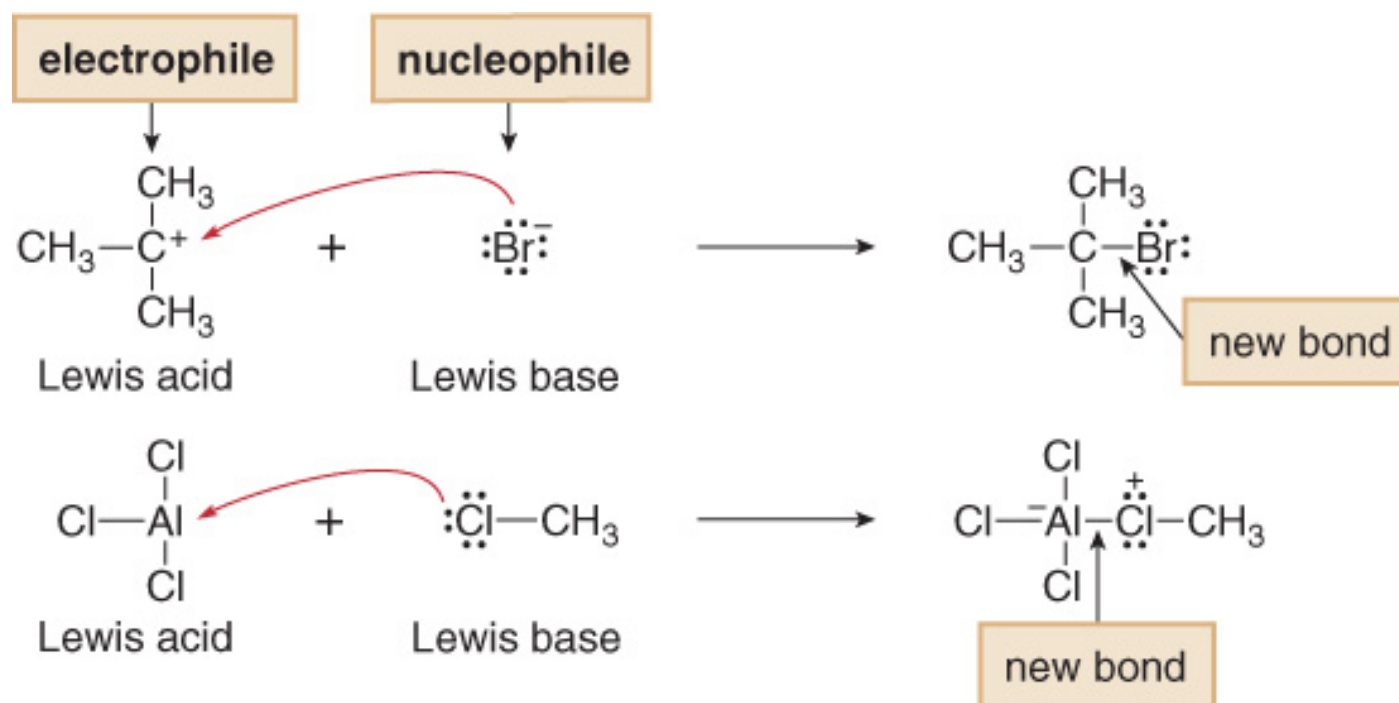
- Un acido di Lewis è anche detto un **elettrofilo**.
- Quando una base di Lewis reagisce con un elettrofilo diverso dal protone, la base di Lewis è detta un **nucleofilo**. In questo esempio, BF_3 è l'elettrofilo ed H_2O è il nucleofilo.



Acidi e Basi

Lewis Acids and Bases

- Two other examples are shown below. Note that in each reaction, the electron pair is not removed from the Lewis base. Instead, it is donated to an atom of the Lewis acid and one new covalent bond is formed.





Acidi e Basi

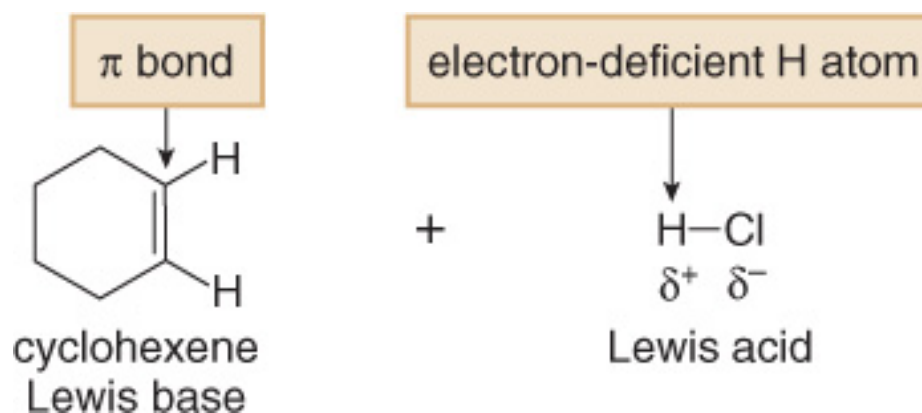
Lewis Acids and Bases

- In some Lewis acid-base reactions, one bond is formed and one bond is broken. To draw the products of these reactions, keep in mind the following steps:
 - ➔ Always identify the Lewis acid and base first.
 - ➔ Draw a curved arrow from the electron pair of the base to the electron-deficient atom of the acid.
 - ➔ Count electron pairs and break a bond when needed to keep the correct number of valence electrons.

Acidi e Basi

Lewis Acids and Bases

Consider the Lewis acid-base reaction between cyclohexene and H—Cl. The Brønsted-Lowry acid HCl is also a Lewis acid, and cyclohexene, having a π bond, is the Lewis base.



Acidi e Basi

Lewis Acids and Bases

- To draw the product of this reaction, the electron pair in the π bond of the Lewis base forms a new bond to the proton of the Lewis acid, generating a carbocation.
- The H—Cl bond must break, giving its two electrons to Cl, forming Cl^- .
- Because two electron pairs are involved, two curved arrows are needed.

