

# QUÍMICA ORGANICA I

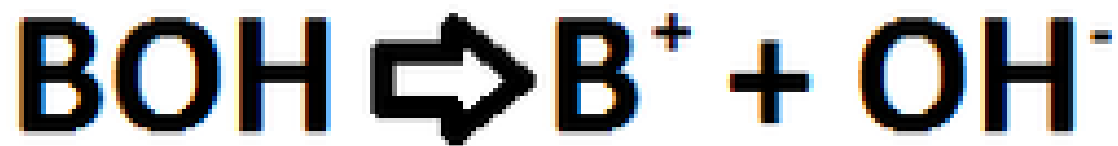
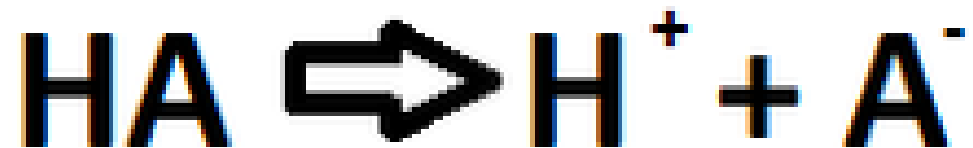
Florencia Grasso

fgrasso@agro.unc.edu.ar

Acidez y basicidad

según Arrhenius

Ácido



Base

# según Arrhenius



Es decir:

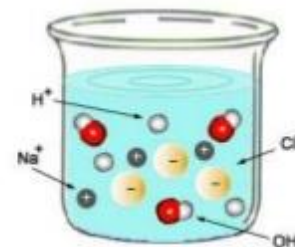


**Acido**

**Base**

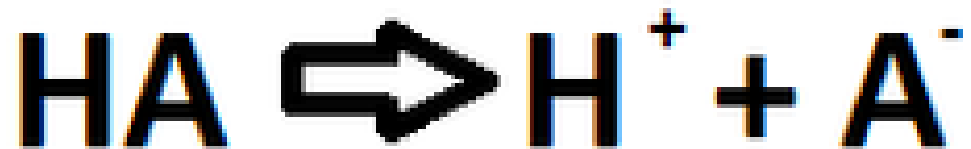
# Limitaciones de Arrhenius

- ❑ Define ácidos y bases sólo en solución acuosa, por lo tanto no podrían existir reacciones ácido-base en solventes no acuosos o en ausencia de solvente.
- ❑ Las definiciones de Arrhenius sólo son válidas para especies químicas que posean en su estructura grupos  $\text{HO}^-$  y  $\text{H}^+$



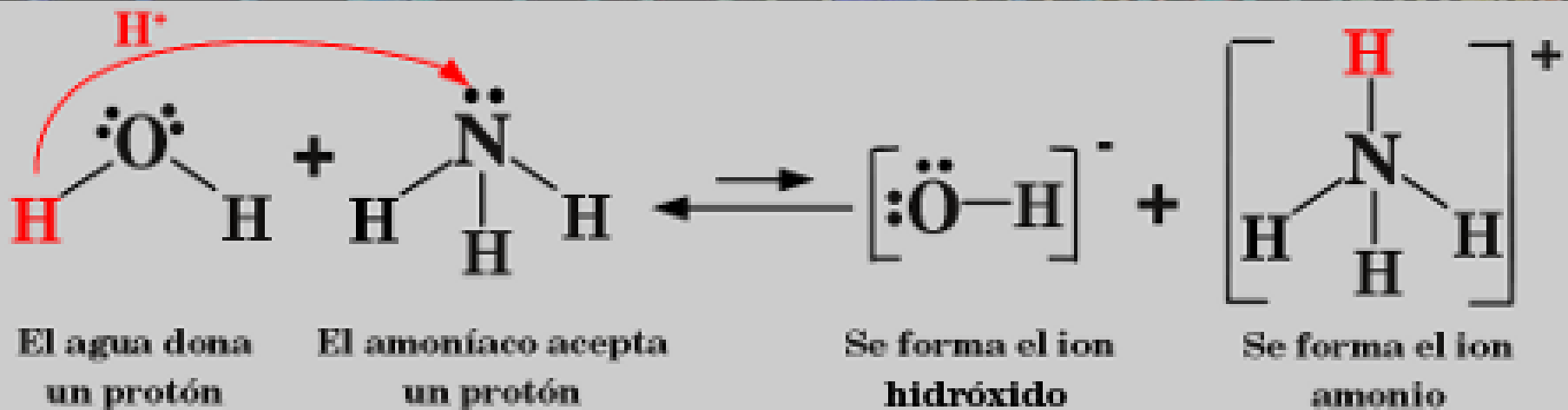
# según Bronsted-Lowry

Ácido



Base

# según Bronsted-Lowry



Acido

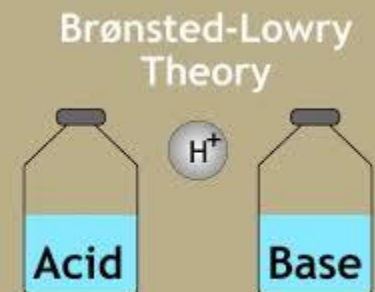
Base

Base  
conjugada

Acido  
conjugado

# Limitaciones de Bronsted-Lowry

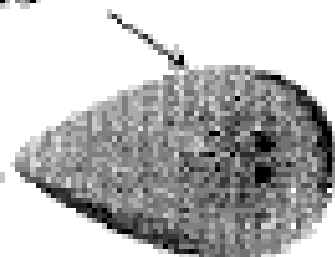
- ❑ Las definiciones de Bronsted-Lowry se limitan a especies químicas que posean en su estructura hidrógeno



# según Lewis

Orbital  
lleno

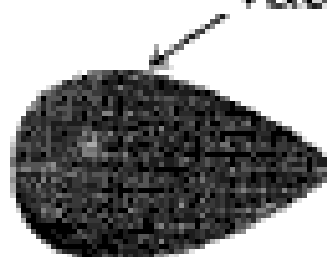
B



+

Orbital  
vacío

A



→

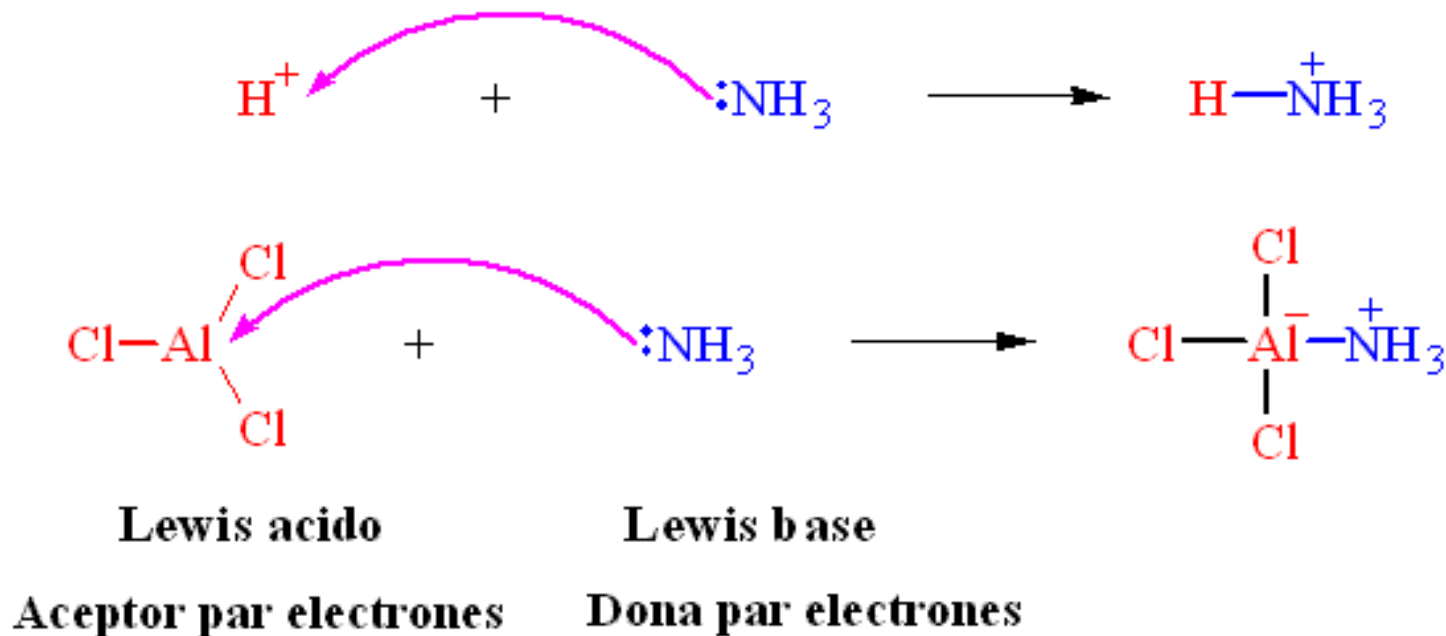
B—A

**Base de Lewis**

**Ácido de Lewis**



# según Lewis



LA MAYOR PARTE DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS Y NITROGENADOS SON BASES DE LEWIS PORQUE POSEEN PARES DE ELECTRONES NO COMPARTIDOS.

# Acidez



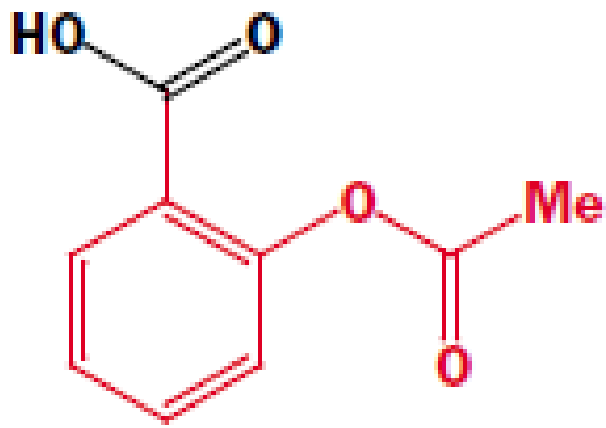
$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{AH}][\text{H}_2\text{O}]}$$

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

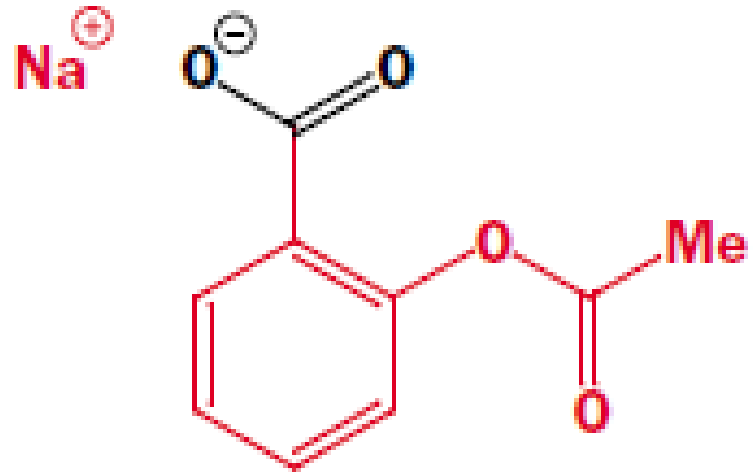
●  $\text{p}K_{\text{a}} = -\log K_{\text{a}}$

Los ácidos fuertes poseen valores bajos de  $\text{p}K_{\text{a}}$  y valores altos de  $K_{\text{a}}$ . El  $\text{p}K_{\text{a}}$  es el valor de  $\text{pH}$  al cual el ácido está disociado en un 50%, a  $\text{pH}$  mayores al  $\text{p}K_{\text{a}}$  el ácido existe como  $\text{A}^-$  en agua y a  $\text{pH}$  por debajo del  $\text{p}K_{\text{a}}$  está no disociado.

# Acidez

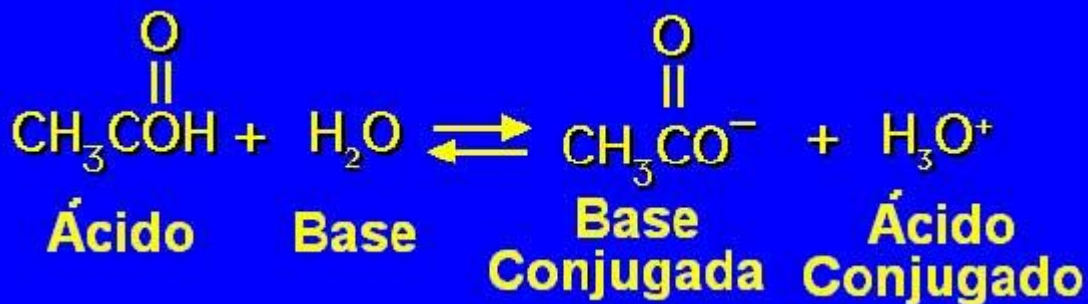


**Aspirina**  
Poco soluble en agua



**Sal sódica de la aspirina**  
Muy soluble en agua

# Acidez



Fuerza de un ácido



Estabilidad de su base conjugada

- Efectos inductivos
- Efectos de resonancia

# Acidez

La carga negativa sobre un átomo electronegativo estabiliza a la base conjugada

Ácidos de elementos del 2do período	pKa
Metano, CH <sub>4</sub>	48
Amoníaco, NH <sub>3</sub>	33
Agua, H <sub>2</sub> O	16
Ácido fluorhídrico, HF	3



Aumenta la electronegatividad

# Acidez

La debilidad del enlace H-A aumenta la acidez del compuesto

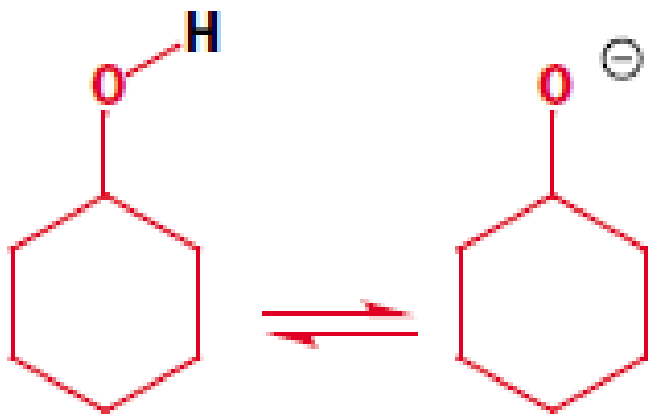
Ácidos de elementos del grupo VII	pKa
Ácido fluorhídrico, HF	3
Ácido clorhídrico, HCl	-7
Ácido bromhídrico, HBr	-9
Ácido iodhídrico	-10

Aumenta la debilidad del enlace H-A

Aumenta la electronegatividad

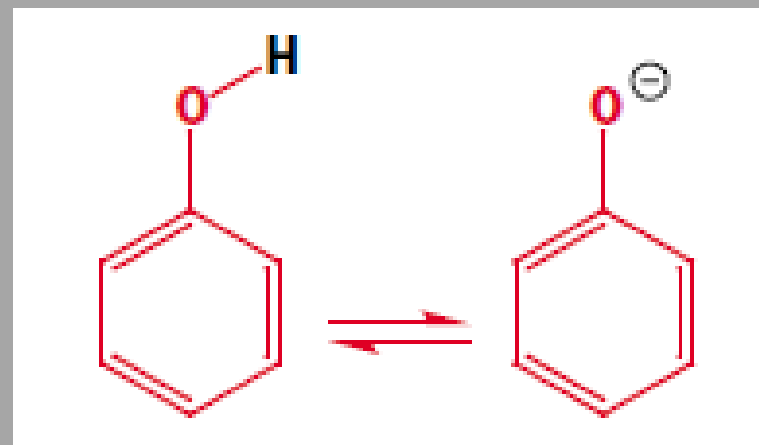
# Acidez

La deslocalización de la carga negativa estabiliza a la base conjugada



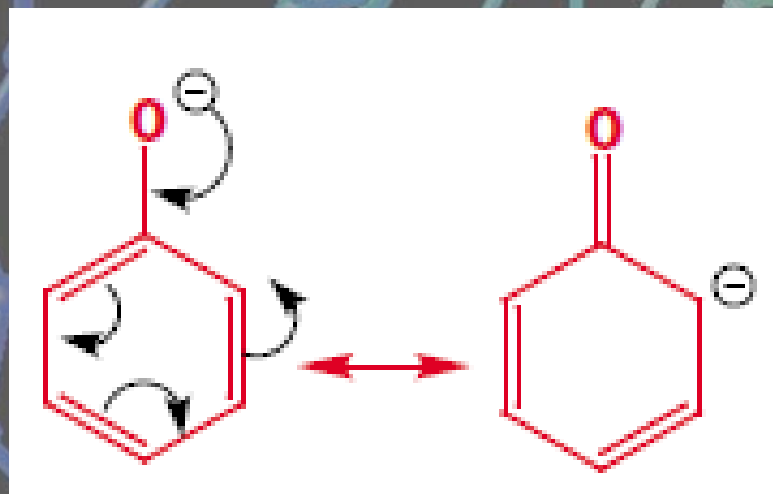
Ciclohexanol  
pKa = 16

Anión localizado

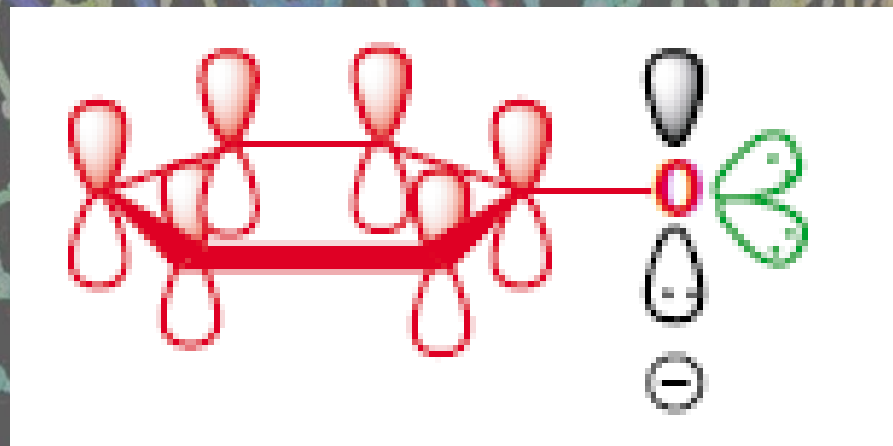


Fenol Anión deslocalizado  
pKa = 10

# Acidez

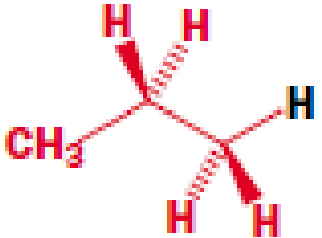
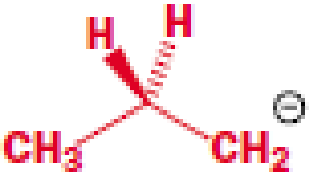
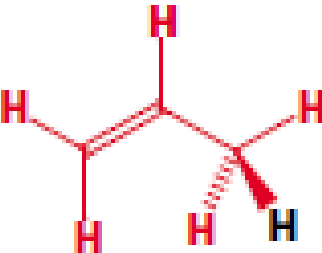
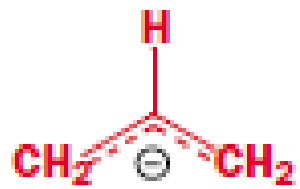
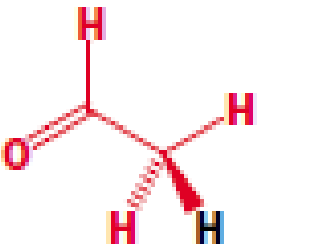
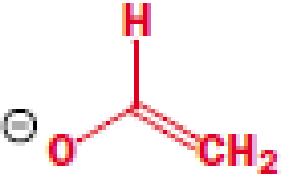
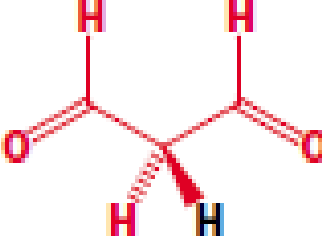
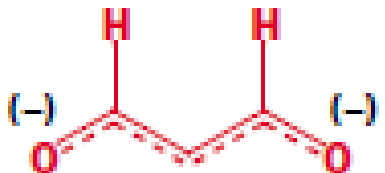


La deslocalización incrementa la densidad electrónica del anillo



El par de electrones del orbital p solapa con el sistema  $\pi$  conjugado deslocalizando la carga hacia el anillo



Acid	Conjugate base	pK <sub>a</sub>
		~50
		~43
		13.5
		5

La carga esta localizada sobre un C poco electronegativo

La carga esta deslocalizada pero sobre carbonos

La carga esta deslocalizada pero principalmente sobre O, más electronegativo

La carga esta deslocalizada pero sobre dos oxígenos

# Acidez

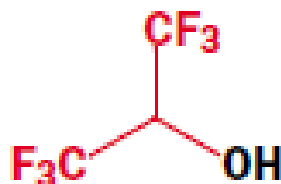
La presencia de grupos atractores de electrones estabiliza a la base conjugada



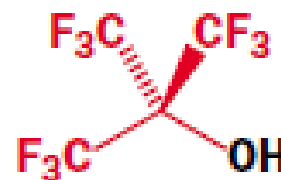
$\text{p}K_{\text{a}}$  15.5



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



$\text{p}K_{\text{a}}$  9.3

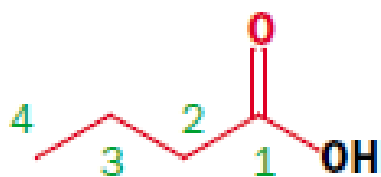


$\text{p}K_{\text{a}}$  5.4

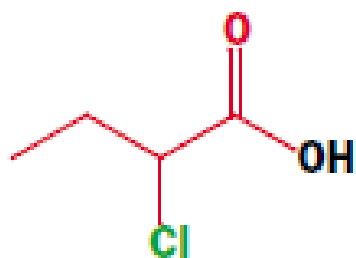
Atractores de electrones por efecto inductivo distorsionan la nube electrónica de la base conjugada

# Acidez

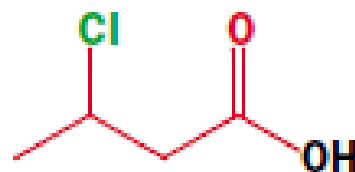
El efecto de grupos atractores de electrones por efecto inductivo disminuye a medida que el grupo se aleja del grupo funcional ácido



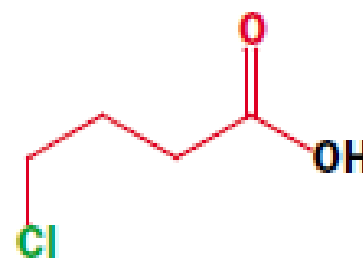
$pK_a$  4.8



$pK_a$  2.8

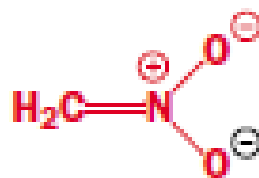
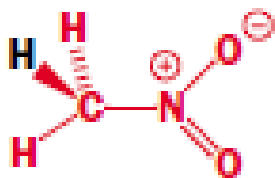


$pK_a$  4.1

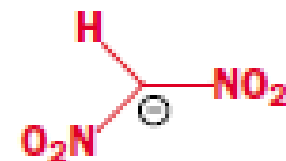
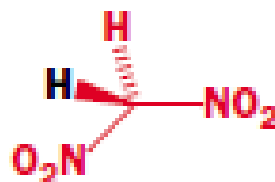


$pK_a$  4.5

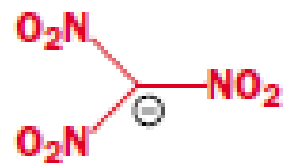
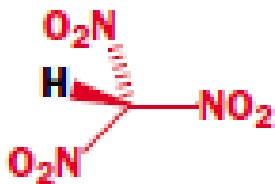
# Acidez



10



4

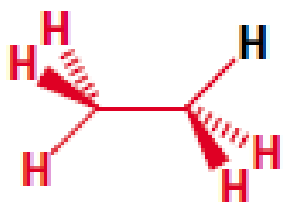


0

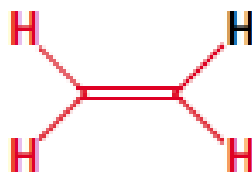
Atractores de electrones por efecto de resonancia deslocalizan la carga de la base conjugada

# Acidez

## La hibridación afecta la acidez



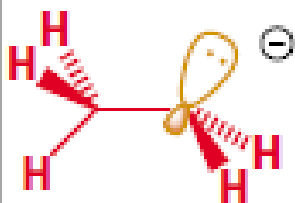
$\text{p}K_a$  ca. 50



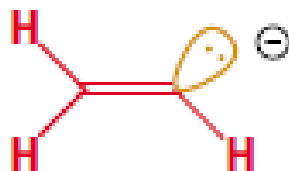
$\text{p}K_a$  ca. 44



$\text{p}K_a$  ca. 26



El par de  $e^-$  está en un orbital  $\text{sp}^3$  con 25% de carácter  $s$



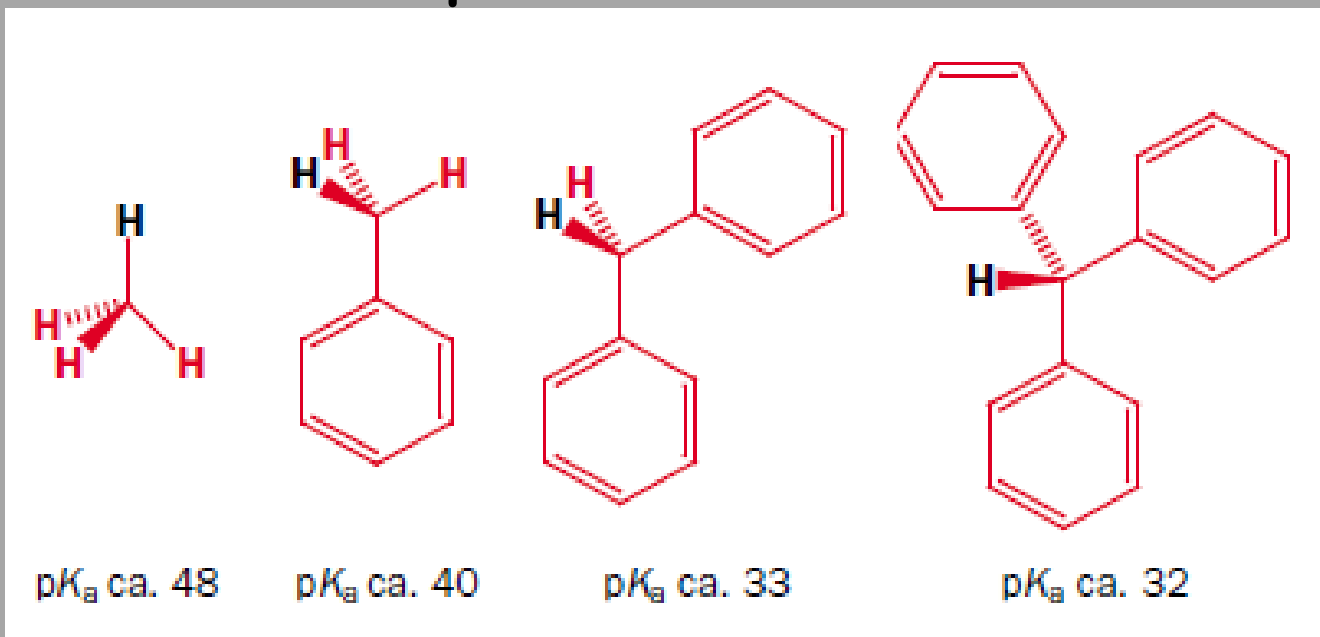
El par de  $e^-$  está en un orbital  $\text{sp}^2$  con 33% de carácter  $s$



El par de  $e^-$  está en un orbital  $\text{sp}$  con 50% de carácter  $s$

# Acidez

Los carbonos altamente deslocalizados son más ácidos que los hidrocarburos

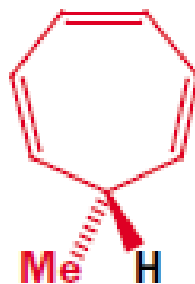


Cuanto más deslocalizada está la carga del anión sobre carbono más estable es la base, obteniéndose  $\text{pK}_a$  menores que para un hidrocarburo cualquiera

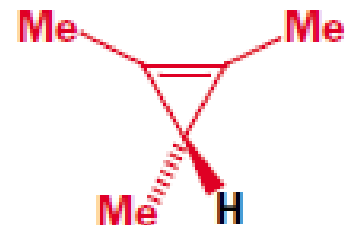
# Acidez



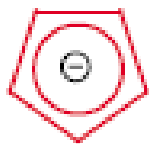
Ciclopentadieno  
pKa = 15,5



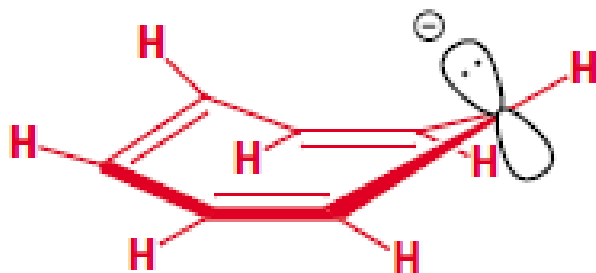
Cicloheptatrieno  
pKa = 36



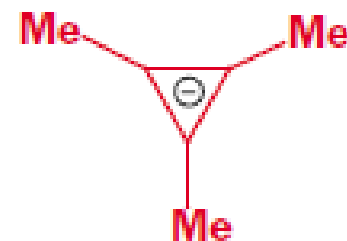
Trimetilciclopropeno  
pKa = 62



Anión plano  
6 electrones  $\pi$   
AROMÁTICO



Anión no plano  
NO  
AROMÁTICO



Anión plano  
4 electrones  $\pi$   
ANTIAROMÁTICO

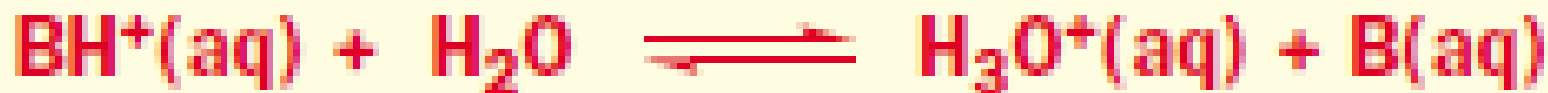
# Basicidad



$$K_B = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]}$$

$$pK_B = -\log(K_B)$$

Las bases fuertes poseen valores bajos de  $pK_b$  y valores altos de  $K_b$ .



$$K_A = \frac{[H_3O^+][B]}{[BH^+]}$$

$$pK_A = -\log(K_A)$$



# Basicidad

$$K_B \times K_A = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$
$$= [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = K_W = 10^{-14}$$

$$\text{p}K_A + \text{p}K_B = \text{p}K_W = 14$$

Fuerza de la base



pKaH del ácido conjugado

Cuanto más fuerte es la base más débil es su ácido conjugado, por lo tanto el pKaH es mayor

# Basicidad

La basicidad  
aumenta



Aumenta la  
disponibilidad del  
par electrónico

- Par electrónico sobre átomos menos electronegativos.
- Par electrónico sobre átomos más grandes.
- Presencia de grupos dadores de electrones por efecto inductivo.
- Estabilización del catión en la solvatación.
- Presencia de grupos dadores de electrones por efecto de resonancia.
- El par electrónico no debe estar involucrado en la aromaticidad de la molécula.
- La hidridación también influye en la basicidad

# Basicidad

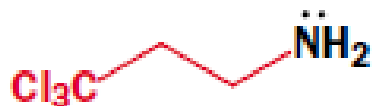
$pK_{aH}$  values for primary, secondary, and tertiary amines

R	$pK_{aH}$ RNH <sub>2</sub>	$pK_{aH}$ R <sub>2</sub> NH	$pK_{aH}$ R <sub>3</sub> N
Me	10.6	10.8	9.8
Et	10.7	11.0	10.8
n-Pr	10.7	11.0	10.3
n-Bu	10.7	11.3	9.9

# Basicidad



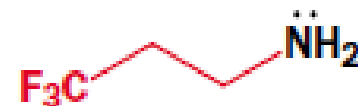
$pK_{aH}$  5.5



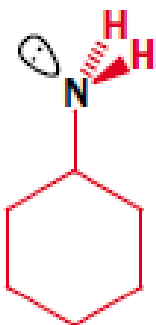
$pK_{aH}$  9.65



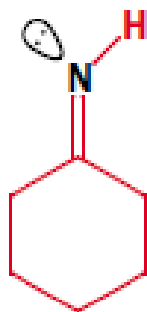
$pK_{aH}$  5.7



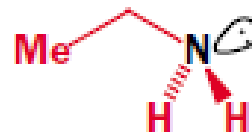
$pK_{aH}$  8.7



Par de e<sup>-</sup> en un orbital híbrido sp<sup>3</sup>  
 $pK_{aH} = 10,7$



Par de e<sup>-</sup> en un orbital híbrido sp<sup>2</sup>  
 $pK_{aH} = 9,2$

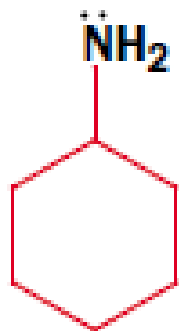


Par de e<sup>-</sup> en un orbital híbrido sp<sup>3</sup>  
 $pK_{aH} = 10,8$

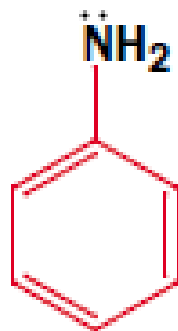


Par de e<sup>-</sup> en un orbital híbrido sp  
 $pK_{aH} = -10$

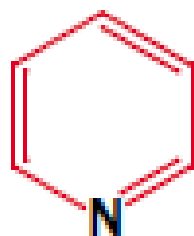
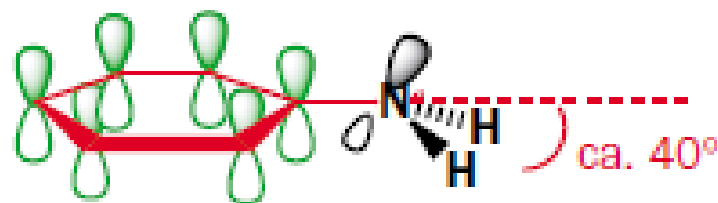
# Basicidad



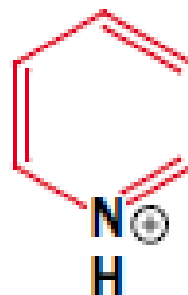
Ciclohexilamina  
 $\text{pK}_a\text{H} = 10,7$



Anilina  
 $\text{pK}_a\text{H} = 4,6$

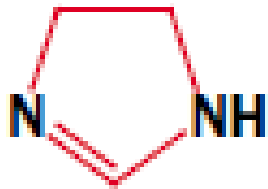


Piridina  
 $\text{pK}_a\text{H} = 5,2$



Catión  
piridinio

# Basicidad



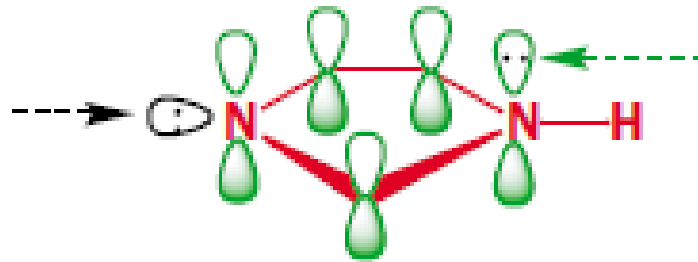
Imidazolina  
pKaH = 11



Imidazol  
pKaH = 7,1

Catión  
Imidazolio

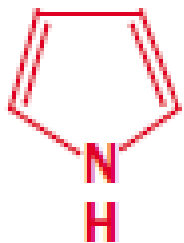
La protonación ocurre en el par de e<sup>-</sup> del orbital híbrido sp<sup>2</sup>, no involucrado en la aromaticidad



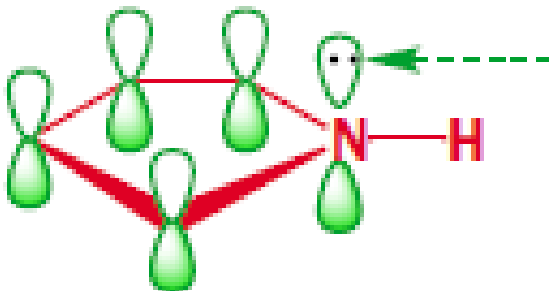
Aromaticidad del  
catión imidazolio

El par de e<sup>-</sup> del orbital p no es compartido porque forma parte de los 6 e<sup>-</sup> π de la aromaticidad

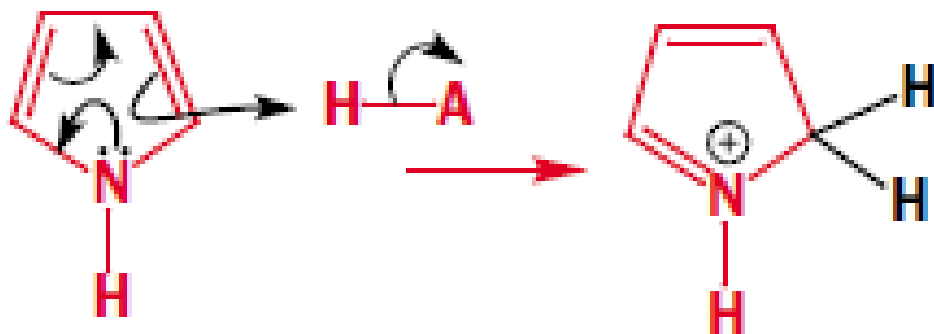
# Basicidad



Pirrol  
 $pK_aH = -4$



El par de  $e^-$  del orbital p no es compartido porque forma parte de los 6  $e^- \pi$  de la aromaticidad



Pirrol es aromático

Catión no es aromático



**Muchas gracias!!**