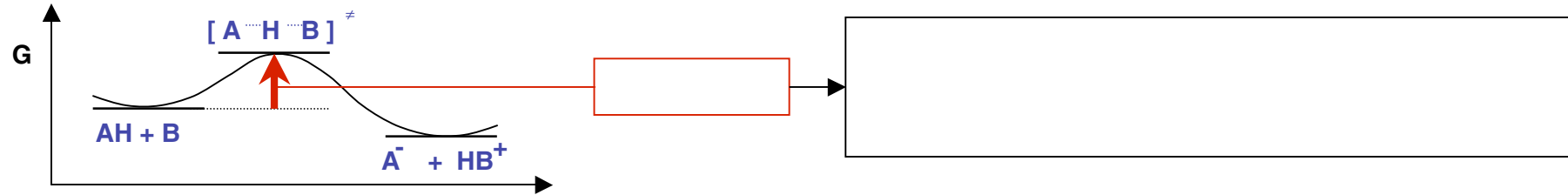


pKa-Werte; Säuren - Basen - Gleichgewichte (Protonenübertragungsreaktionen)



Säure-Basen-Gleichgewichte in H₂O:



Dissoziationskonstante
(Aciditätskonstante)
für Säure AH (in H₂O, 25 °C, 1 atm)

$$K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \quad pK_a = -\log K_a$$



Basizitätskonstante
für Base B (in H₂O, 25 °C, 1 atm)

$$K_b = \frac{[BH^+][HO^-]}{[B]} \quad pK_b = -\log K_b$$

Aciditätskonstante
für korrespondierende Säure BH⁺ (in H₂O, 25 °C, 1 atm)

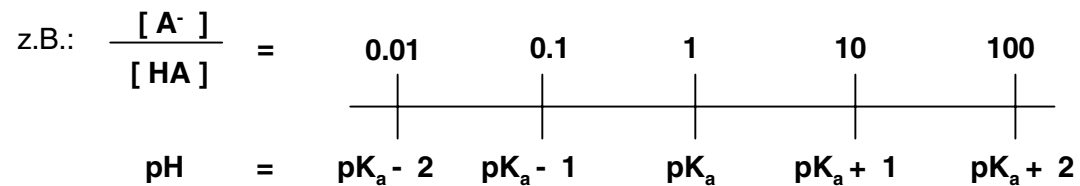
$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[BH^+]}$$

Beachte: Für Lösungen in H₂O gilt:
 $K_a \cdot K_b = [H^+][HO^-] = K_w = 10^{-14}$
 (25 °C, 1atm)

3) Bei gegebenen pH einer wässrigen Lösung ergibt sich das Verhältnis von (korrespondierender) Säure AH zu (korrespondierender) Base A gemäss

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = K_a \cdot \frac{1}{[H^+]}$$

bzw. $\log \frac{[A^-]}{[HA]} = pH - pK_a$



Aciditätsbestimmende Faktoren: **Solvatationseffekte**

Die Acidität einer Säure bzw. einer korrespondierenden Säure AH in Lösung hängt ab von der **Natur des Lösungsmittels** infolge

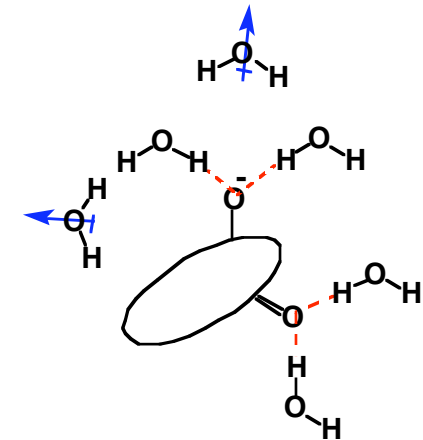
Solvatation

Wichtigste Beiträge zur Solvatation:

a) **Intermolekulare Wasserstoffbrücken** zwischen AH bzw. A und Lösungsmittelmolekülen

Beachte:

- H-Brücken nur stark zwischen elektronegativen Atomen
- Stabilisierungsbeitrag pro H-Brücke:



b) **Nicht spezifische intermolekulare Wechselwirkungen** zwischen AH bzw. A und Lösungsmittelmolekülen

- falls AH bzw. A geladen (Kationen, Anionen):

- Ladungs - Dipol - WW
- Ladungs - induzierte Dipol - WW

- falls AH bzw. A ungeladen, aber polar:

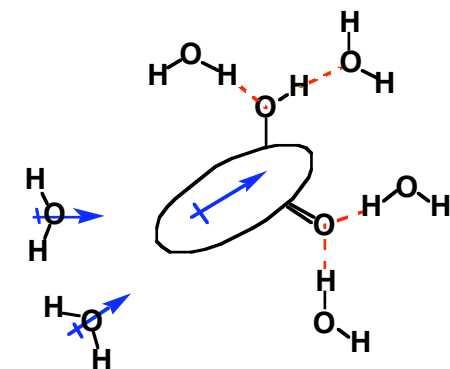
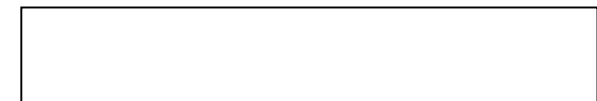
- Dipol - Dipol-WW (LM polar)
- Dipol - induzierte Dipol - WW (LM polarisierbar)

- falls AH bzw. A ungeladen, unpolar, aber polarisierbar:

- ind. Dipol - Dipol - WW (LM polar) (→ van der Waals Wechselwirkung)
- ind. Dipol - ind. Dipol - WW (LM polarisierbar) (→ van der Waals WW, London-WW)

Beachte:

Höhere Ordnung der Lösungsmittel-Moleküle → Entropieverlust:



Einteilung der wichtigsten Lösungsmittel:

Protische (=polare)	aprotische polare	apolare
H_2O NH_3 CH_3OH $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Wasser Flüssig. Ammoniak Methanol Ethanol	
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Ameisensäure	
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	Essigsäure	
$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	Formamid	
	$\text{H}_3\text{C}-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$ Dimethylsulfoxid (DMSO)	Benzol Hexan Diethylether Dichlormethan Chloroform
	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Dimethylformamid	
	CH_3CN Acetonitril	
	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ Aceton	

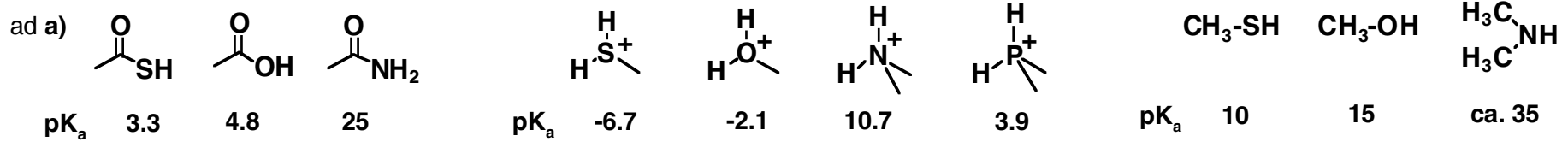
Aciditätsbestimmende Faktoren: strukturelle Effekte

Die Acidität einer Säure bzw. einer korrespondierenden Säure AH in Lösung hängt ab von der **Natur der Säure AH und der Base A**

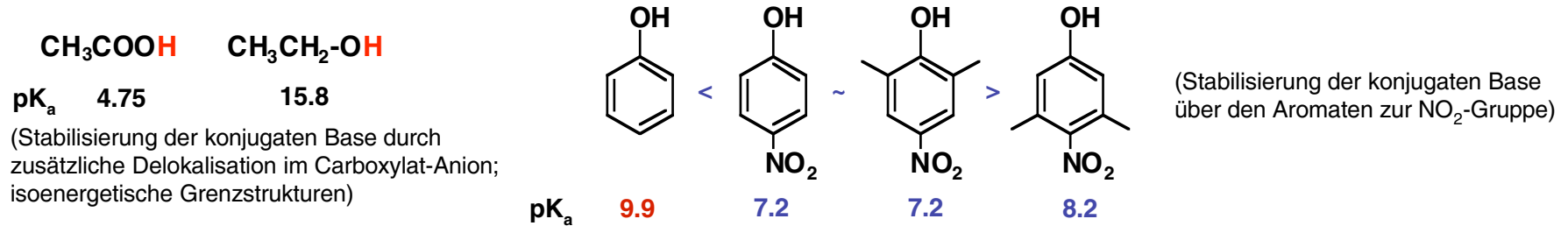
Wichtigste aciditätsbestimmende Faktoren in AH und A:

- Elektronegativität** bzw. **Perioden-Zugehörigkeit** des H^+ -donierenden Zentrums:
- Unterschiedliche **konjugative Stabilisierungseffekte** in HA und A:
- Stabilisierung bzw. Destabilisierung einer Ladung durch **geladene oder polare funktionelle Gruppen nahe beim Reaktionszentrum**
- Möglichkeit zur Ausbildung von **intramolekularen Wasserstoffbrücken**:

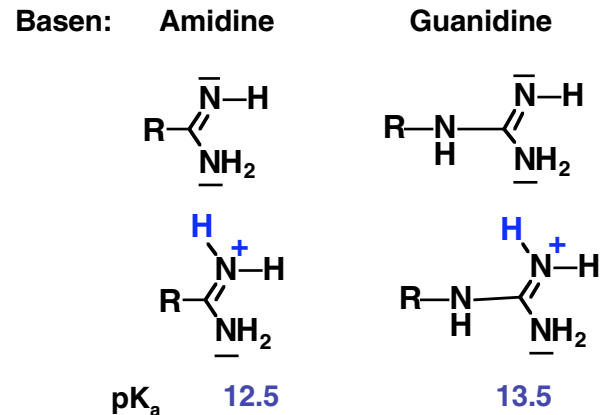
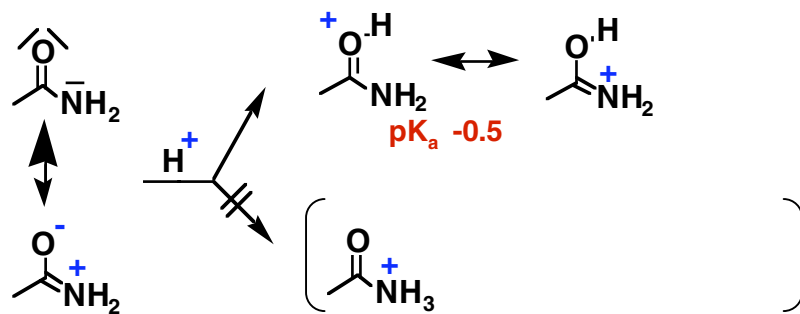
Beispiele:



ad b) - **Mesomere Effekt** (M-Effekt, auch Resonanzeffekt, π -Donor, bzw. π -Akzeptor-Effekt)



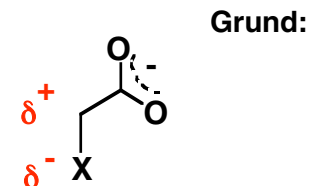
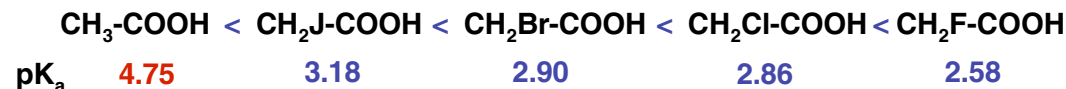
-Konjugationsunterbruch durch Protonierung:
(siehe auch Beispiel Pyridin versus Pyrrol in Kapitel 2)



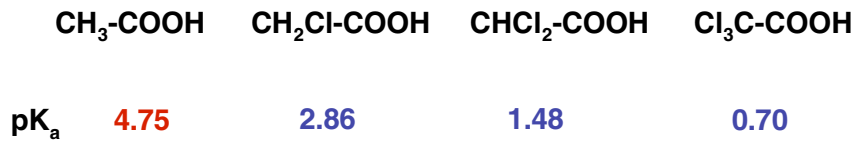
ad c) - **Induktiver Effekt:**

σ -Bindungen zwischen Elementen unterschiedlicher Elektronegativität (EN) sind polarisiert; asymmetrische. Elektronenverteilung)
Standard: H; Elemente mit grösserer EN weisen einen -I - Effekt, d.h. einen σ -**Akzeptor Effekt** auf, solche mit einer gegenüber H kleineren EN einen +I - Effekt. Der induktive Effekt pflanzt sich durch das σ -Bindungsgerüst fort.

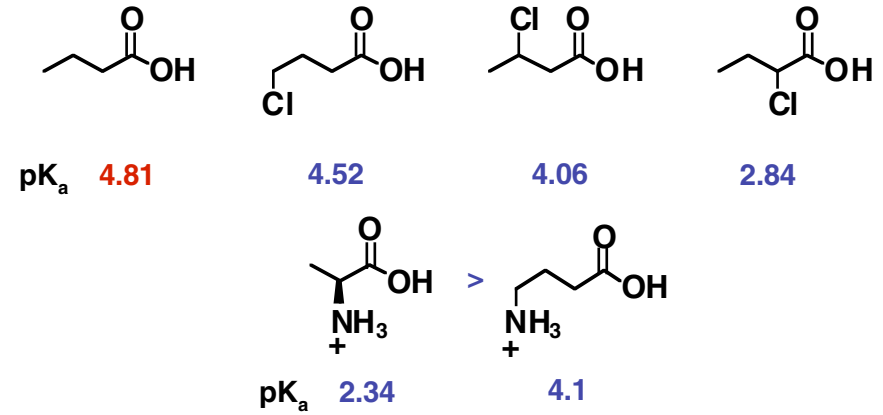
Auswirkungen auf die Säurestärke:



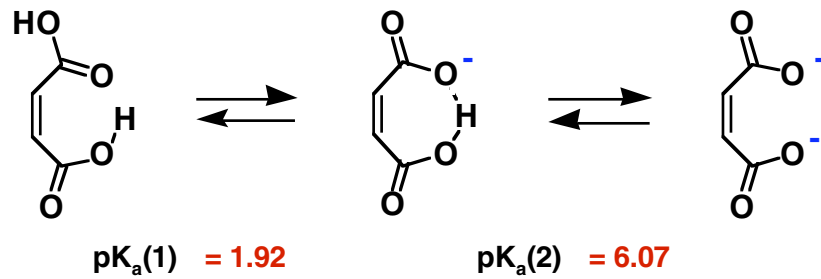
- Induktive Effekte mehrerer Substituenten kumulieren sich (aber nicht streng additiv):



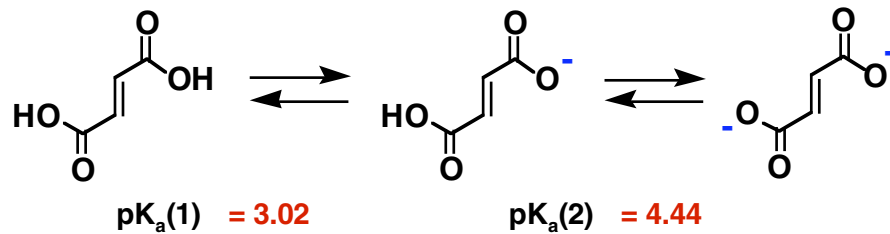
- Induktive Effekte nehmen mit der Entfernung rasch ab:



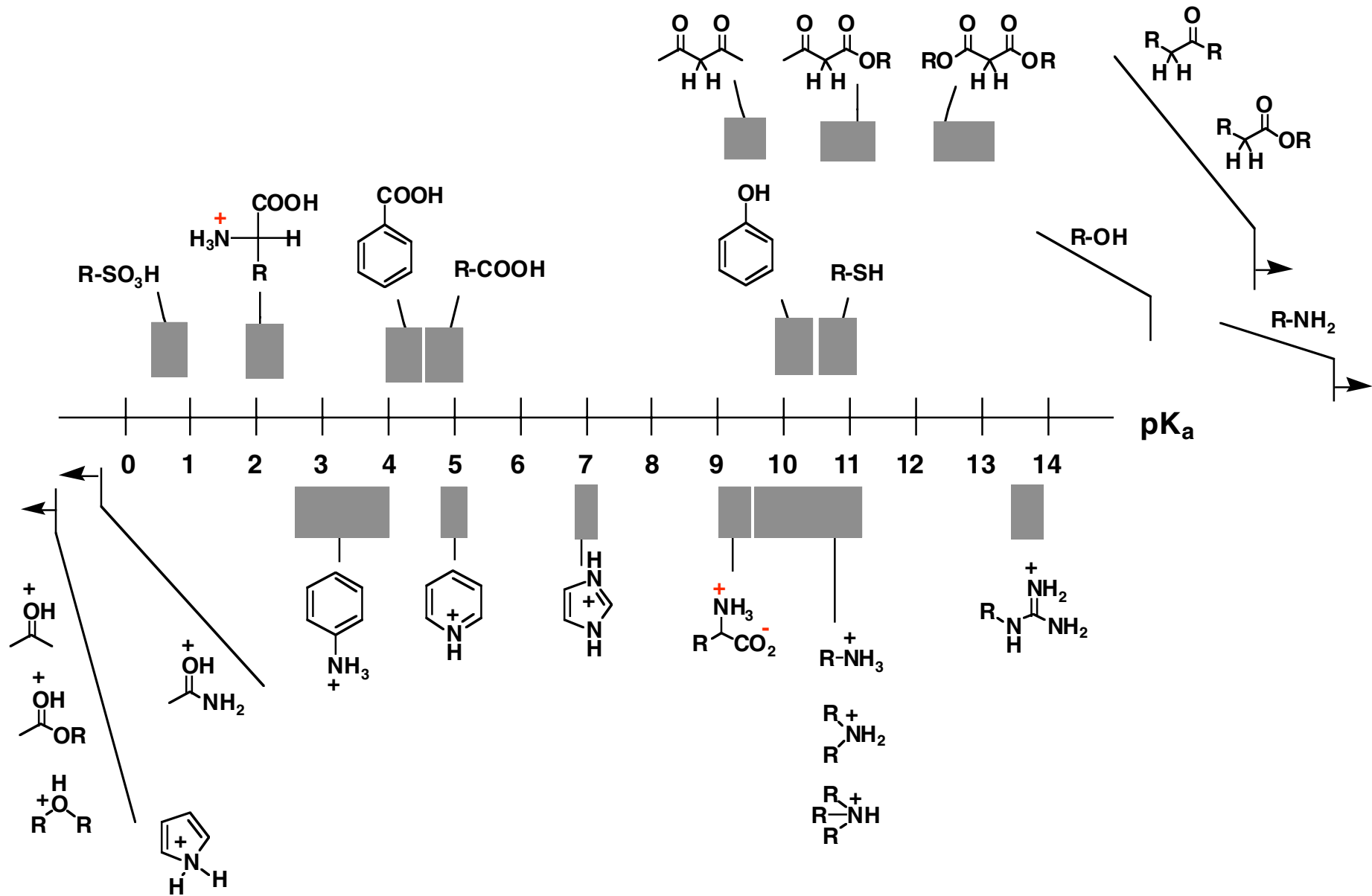
ad d) Maleinsäure:



Fumarsäure:



pK_a - Bereiche für wichtige organische Substanzklassen:



Wichtig: pK_a-Werttabellen: z.B.: Jerry March ‚Advanced Organic Chemistry‘ 4th Edition, p.250-252, 265, 272; **Tutorium**