

# **Le reazioni chimiche e la reattività dei composti organici**

# Perchè i composti chimici reagiscono e si trasformano? Perchè alcuni legami si rompono e si formano nuovi legami?

**Termodinamica**  $\longrightarrow$  equilibrio chimico

- *La reazione avviene spontaneamente?*

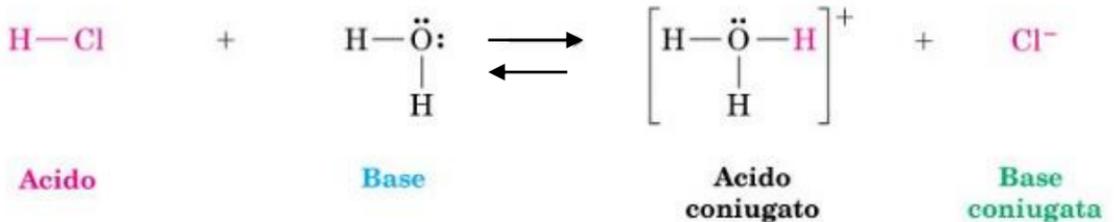
- *A quale conversione si raggiunge l'equilibrio?*

Stabilità  
reagenti vs  
prodotti

**Cinetica**  $\longrightarrow$  velocità di reazione

- *Con quale velocità si raggiunge l'equilibrio?*

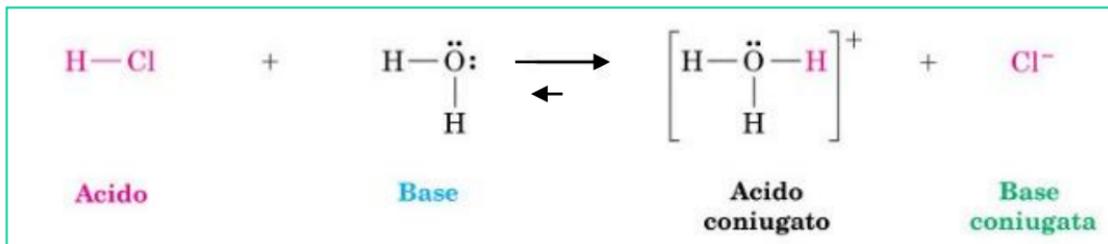
Meccanismo di  
reazione/stato di  
transizione



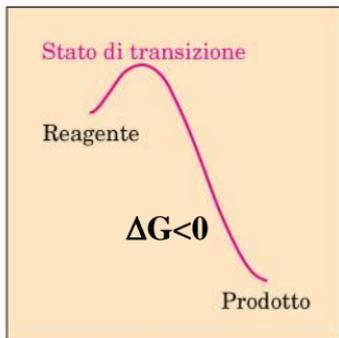
# Termodinamica → equilibrio chimico

- La reazione avviene spontaneamente?

- A quale conversione si raggiunge l'equilibrio?



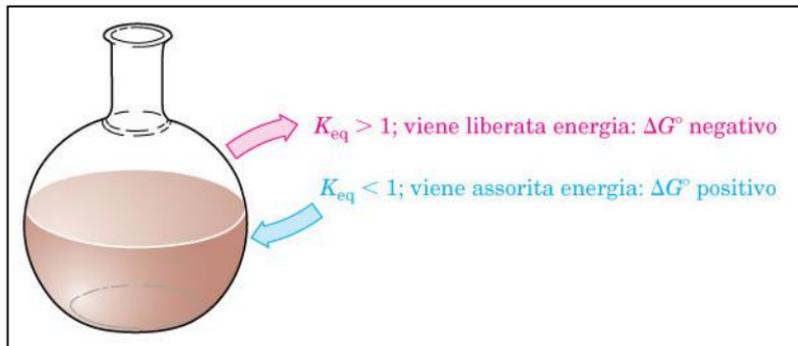
Energia ↑



Avanzamento della reazione →

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

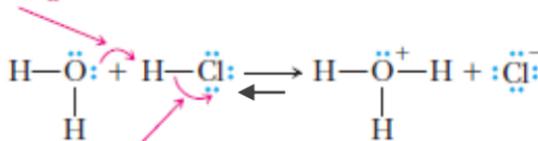
**alta conversione:  
prodotti più stabili  
dei reattivi**



## Cinetica $\longrightarrow$ velocità di reazione

-Con quale velocità si raggiunge l'equilibrio?

Lo spostamento di questa coppia di elettroni forma un nuovo legame O—H



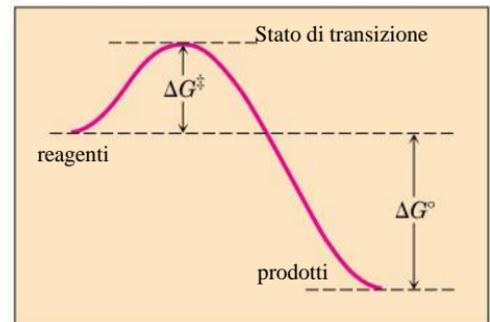
Lo spostamento di questa coppia di elettroni causa la rottura di un legame H—Cl

## Meccanismo di reazione

Lo **stato di transizione** corrisponde al punto di massima energia nel corso della trasformazione.

Lo stato di transizione è «uno stato» caratterizzato da legami parzialmente rotti ed altri parzialmente formati

Energia  $\uparrow$



Avanzamento della reazione  $\longrightarrow$

# Le reazioni organiche

# Classificazione delle reazioni organiche:

## Meccanismo (come si rompono e si formano i legami)

- Radicaliche (rottura e formazione simmetrica o omolitica)
- Polari (rottura e formazione asimmetrica o eterolitica)
- Pericicliche (concertata e senza intermedi)

**Tipi di reazione**

## Meccanismo (come si rompono e si formano i legami)

- Radicaliche (rottura e formazione simmetrica o omolitica)
- Polari (rottura e formazione asimmetrica o eterolitica)



Rottura omolitica del legame (radicale)  
(un elettrone di ciascun frammento)



Rottura eterolitica del legame (polare)  
(due elettroni restano su uno solo dei frammenti)



Formazione omogena del legame (radicale)  
(un elettrone di ciascun frammento)



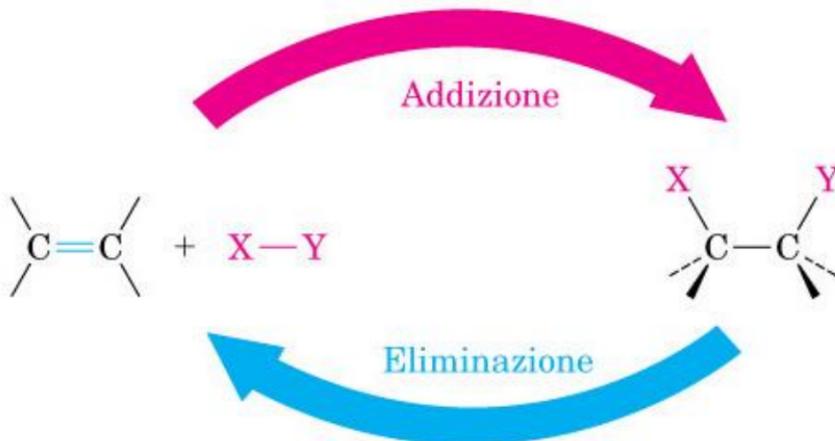
Formazione eterogena del legame (polare)  
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)

# Classificazione delle reazioni organiche polari:

## Tipo di meccanismo di reazione

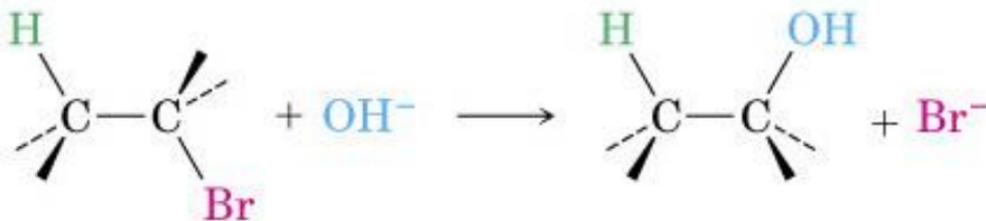
- Addizione
- Eliminazione
- Sostituzione
- Trasposizione

# Le reazioni POLARI: addizione ed eliminazione



- **Addizione:** i reattivi si addizionano e si forma un prodotto senza che avanzi nessun atomo
- **Eliminazione:** l'inverso dell'addizione.

# Le reazioni POLARI: sostituzione



**Due reattivi si scambiano delle loro parti  
per dare due prodotti**

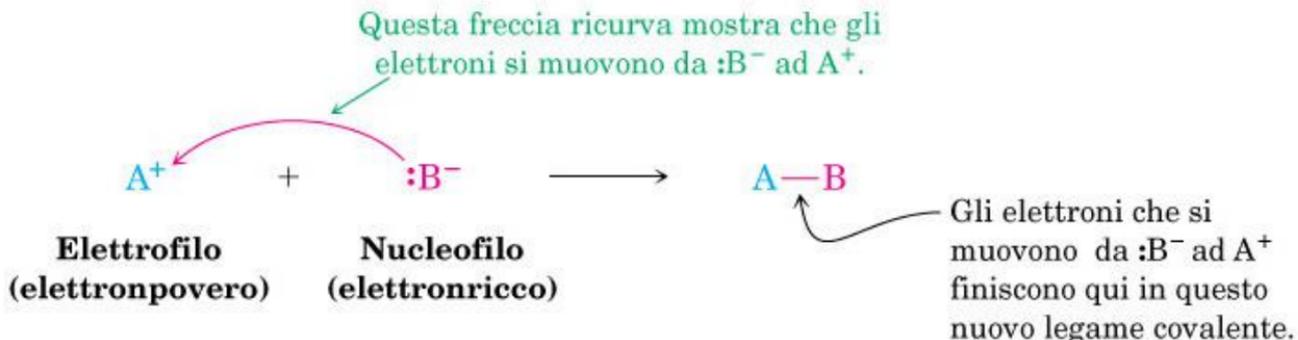
# Le reazioni POLARI: trasposizioni



**Il substrato riorganizza i propri legami per dare un prodotto che è un suo isomero**

# Reazioni polari: cosa le promuove?

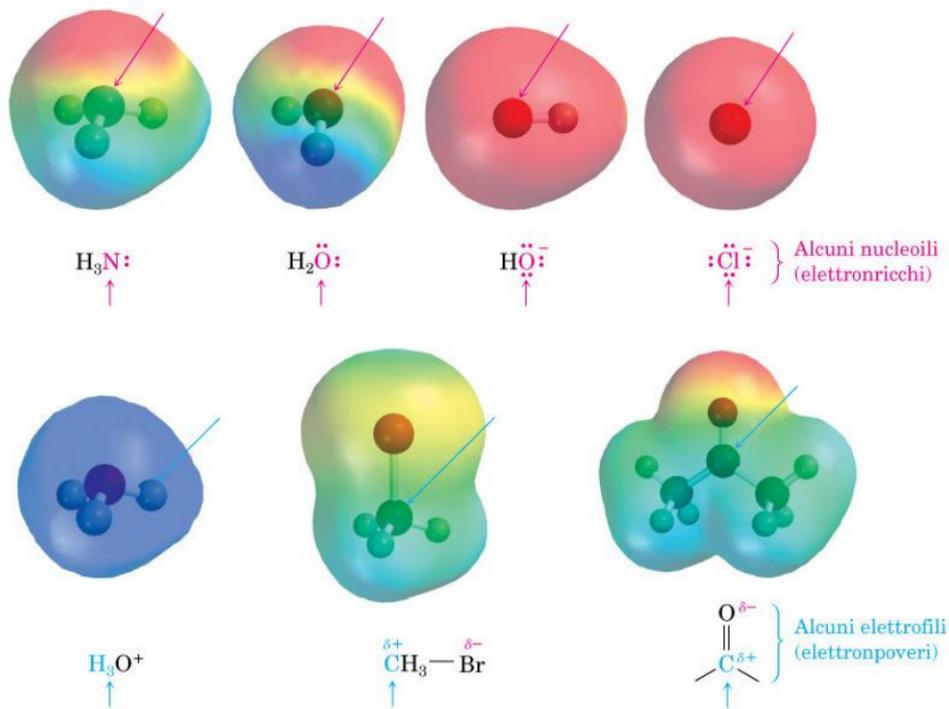
## Una generica reazione polare:



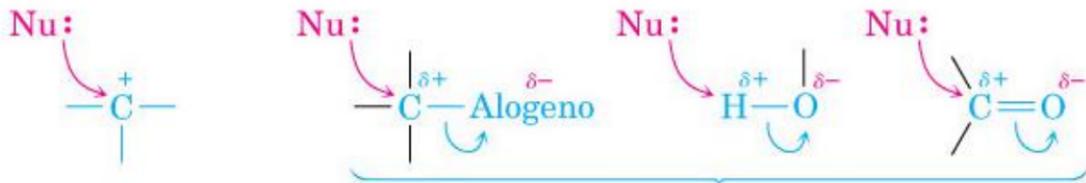
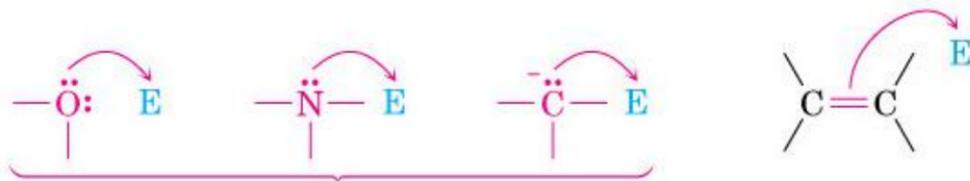
# Nucleofili (ricchi di elettroni)

## Elettrofili (poveri di elettroni)

**FIGURA 5.2** Alcuni nucleofili ed elettrofili. Le mappe di potenziale elettrostatico identificano gli atomi nucleofili (rosso; negativo) e gli atomi elettrofili (blu; positivo).

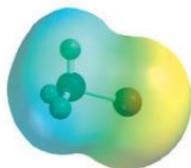


**Nucleofili (ricchi di elettroni)**  
reagiscono con  
**Elettrofili (poveri di elettroni)**

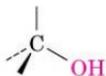
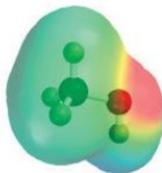


# Riconosciamo i centri di reazione nucleofili ed elettrofilici: mappe di potenziale elettrostatico.

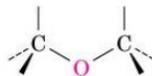
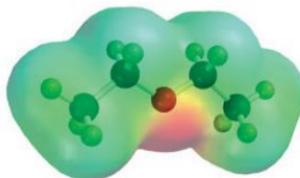
## Gruppi funzionali polari 1.



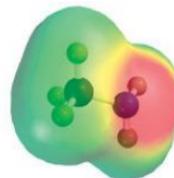
**Alogenuro alchilico**  
(aloalcano)



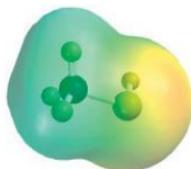
**Alcol**



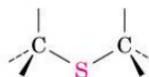
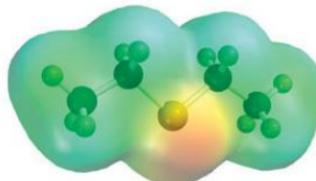
**Etere**



**Ammina**



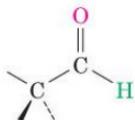
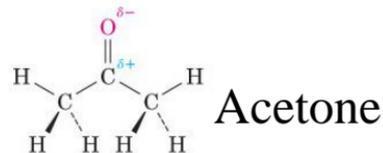
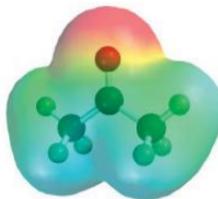
**Tiolo**



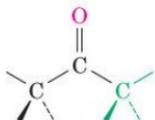
**Solfuro**

# Gruppi funzionali polari 2.

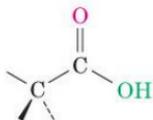
Il carbonio del gruppo C=O  
è un tipico  
centro di reazione  
elettron-povero (elettrofilo)



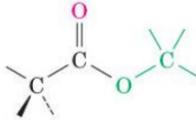
Aldeide



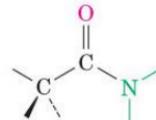
Chetone



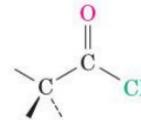
Acido carbossilico



Estere



Ammide

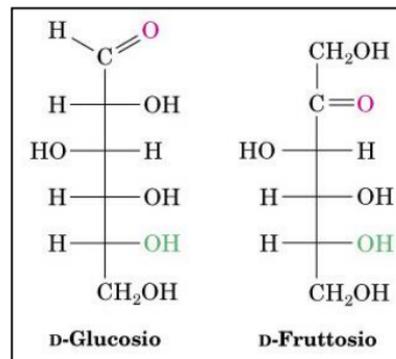
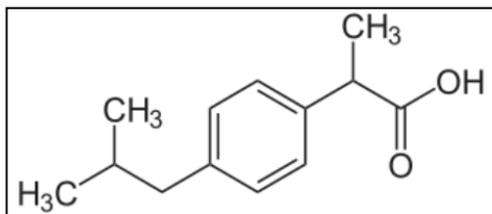
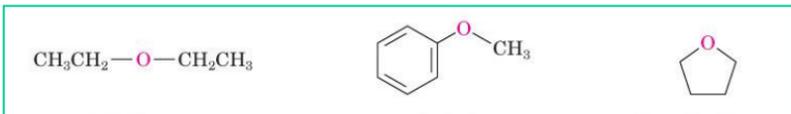
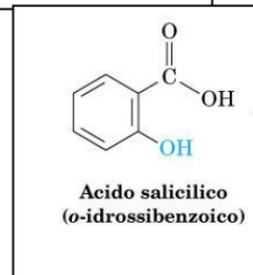
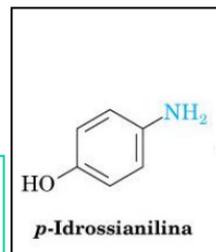
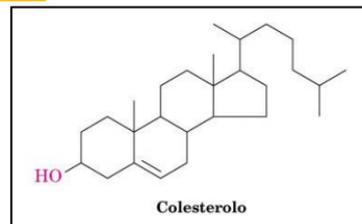
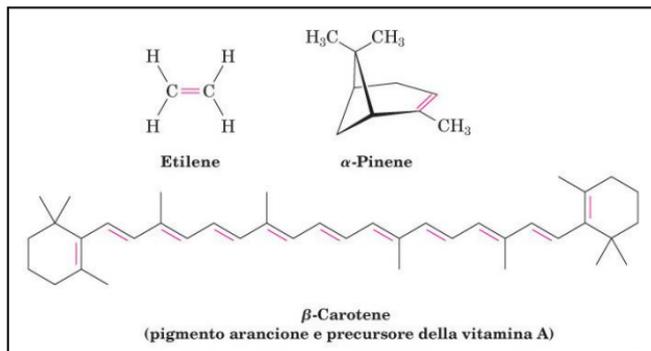


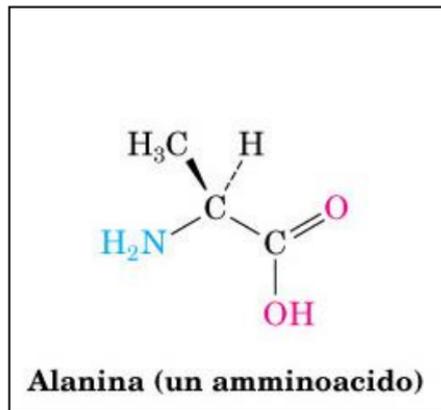
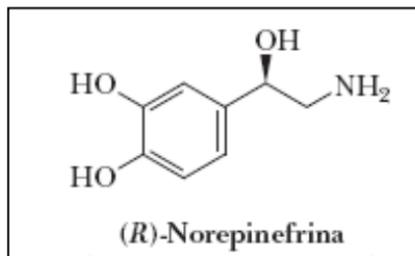
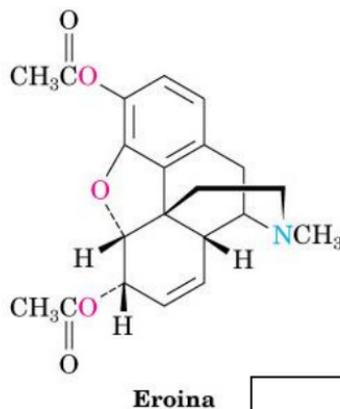
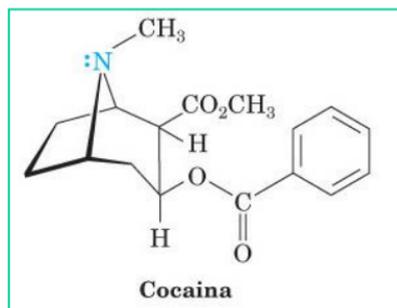
Cloruro di un acido

Carbonili

Acili

# Identificare i centri di reazione





**Acido stearico**

Reazioni polari:  
Reazioni acido-base

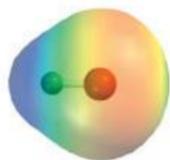
QUELLO CHE DOBBIAMO  
RICORDARE DALLA  
CHIMICA GENERALE

(O ANDARE A RIPETERLO...)

# Reazioni acido-base

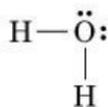


## L'equilibrio chimico: la conversione

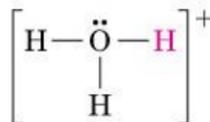
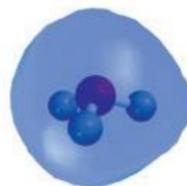
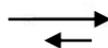


Acido

+



Base



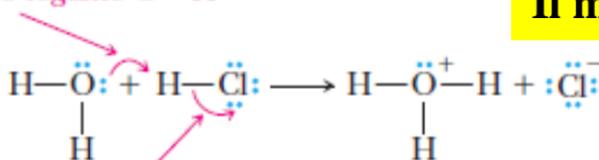
Acido  
coniugato

+



Base  
coniugata

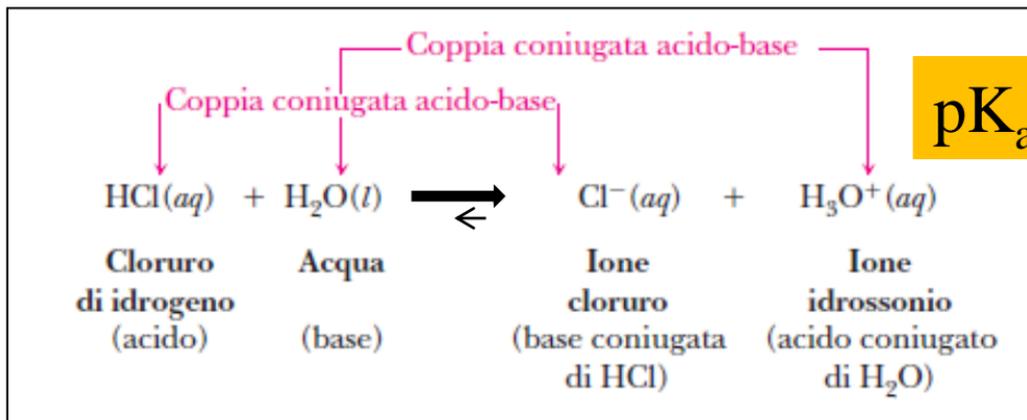
Lo spostamento di questa coppia di elettroni  
forma un nuovo legame O—H



Lo spostamento di questa coppia di elettroni  
causa la rottura di un legame H—Cl

**Il meccanismo: la velocità**

# La reazione all'equilibrio



$$\text{pK}_a = -7$$

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

$$K_{\text{eq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_a$$

$$\text{pK}_a = -\log K_a$$

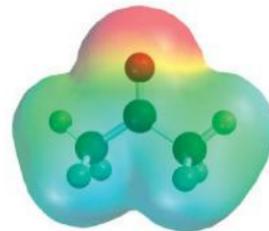
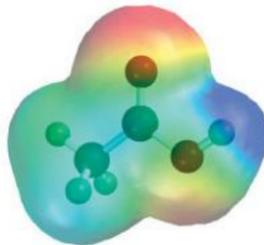
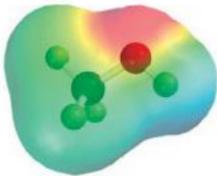
$$K_a = 1 * 10^7$$

$$\text{pK}_a = -\log 1 * 10^7$$

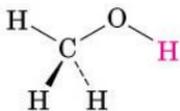


*Se tutto questo è molto chiaro  
possiamo ora affrontare:*

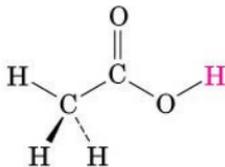
**Gli acidi e le basi organiche**



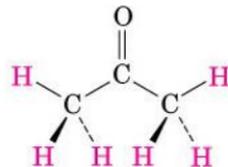
Alcuni acidi organici



Alcol metilico  
 $pK_a = 15.54$



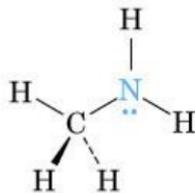
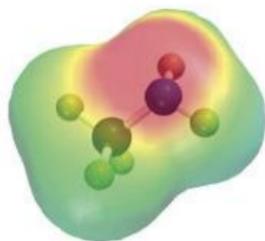
Acido acetico  
 $pK_a = 4.76$



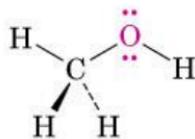
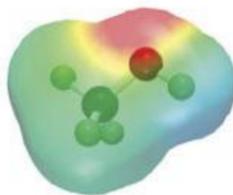
Acetone  
 $pK_a = 19.3$

Di norma gli acidi organici sono acidi deboli

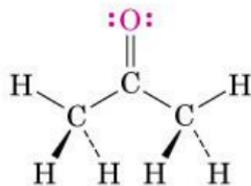
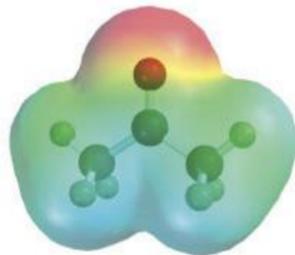
Alcune basi  
organiche



Metilammina



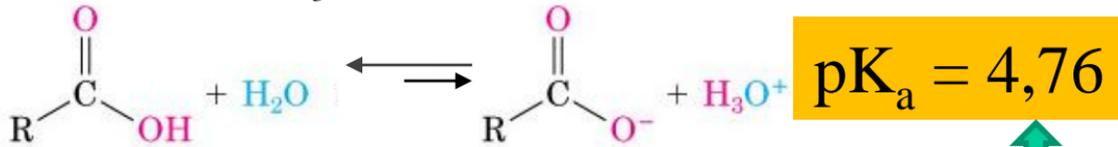
Alcol metilico



Acetone

# Il $pK_a$ esprime la forza dell'acido rapportata all'equilibrio della reazione in cui l'acqua funge da base

Acido acetico:  $R = -CH_3$

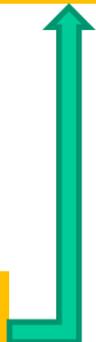


$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

$$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

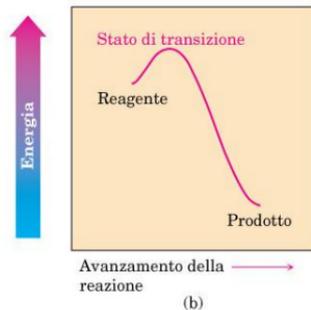
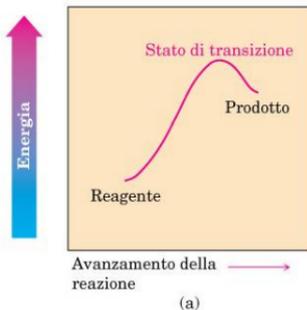
$$pK_a = -\log 1,8 \cdot 10^{-5}$$



**Quindi il valore di  $pK_a$  mi risponde alla domanda:  
fino a dove procede la reazione tra l'acido e l'acqua (base)?  
Quale sarà la conversione all'equilibrio?**

**TABELLA 2.3** Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	$pK_a$	Base coniugata	Nome	
<p>Acido più debole</p> 	$CH_3CH_2OH$	Etanolo	16.00	$CH_3CH_2O^-$	Ione etossido	<p>Base più forte</p> 
	$H_2O$	Acqua	15.74	$HO^-$	Ione idrossido	
	$HCN$	Acido cianidrico	9.31	$CN^-$	Ione cianuro	
	$CH_3CO_2H$	Acido acetico	4.76	$CH_3CO_2^-$	Ione acetato	
	$HF$	Acido fluoridrico	3.45	$F^-$	Ione fluoruro	
	$HNO_3$	Acido nitrico	-1.3	$NO_3^-$	Ione nitrato	
Acido più forte	$HCl$	Acido cloridrico	-7.0	$Cl^-$	Ione cloruro	Base più debole

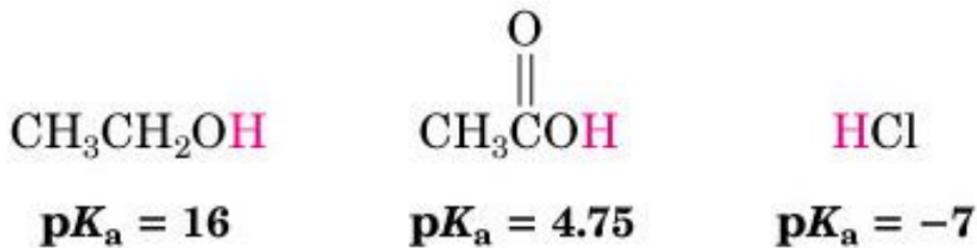


A quale dei due casi corrisponde ciascun acido in tabella?

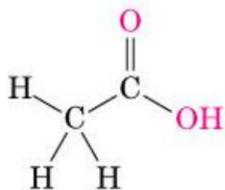
Tabella 4.1 Valori di  $pK_a$  di alcuni acidi organici ed inorganici

	Acido	Formula	$pK_a$	Base coniugata		
Acido più debole	Etano	$CH_3CH_3$	51	$CH_3CH_2^-$	Base coniugata più forte	
	Etilene	$CH_2=CH_2$	44	$CH_2=CH^-$		
	Ammoniaca	$NH_3$	38	$NH_2^-$		
	Idrogeno	$H_2$	35	$H^-$		
	Acetilene	$HC\equiv CH$	25	$HC\equiv C^-$		
	Etanolo	$CH_3CH_2OH$	15.9	$CH_3CH_2O^-$		
	Acqua	$H_2O$	15.7	$HO^-$		
	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	$CH_3NH_2$		
	Ione bicarbonato	$HCO_3^-$	10.33	$CO_3^{2-}$		
	Fenolo	$C_6H_5OH$	9.95	$C_6H_5O^-$		
	Ione ammonio	$NH_4^+$	9.24	$NH_3$		
	Idrogeno solforato	$H_2S$	7.04	$HS^-$		
	Acido carbonico	$H_2CO_3$	6.36	$HCO_3^-$		
	Acido acetico	$CH_3CO_2H$	4.76	$CH_3CO_2^-$		
	Acido benzoico	$C_6H_5CO_2H$	4.19	$C_6H_5CO_2^-$		
	Acido fluoridrico	$HF$	3.2	$F^-$		
	Acido fosforico	$H_3PO_4$	2.1	$H_2PO_4^-$		
	Ione idrossonio	$H_3O^+$	-1.74	$H_2O$		
	Acido solforico	$H_2SO_4$	-5.2	$HSO_4^-$		
	Acido cloridrico	$HCl$	-7	$Cl^-$		Base coniugata più debole
	Acido bromidrico	$HBr$	-8	$Br^-$		
	Acido iodidrico	$HI$	-9	$I^-$		
Acido più forte						

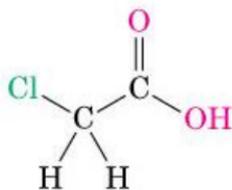
## Relazione tra la struttura degli acidi e la loro forza acida



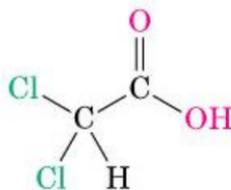
# Effetto induttivo del cloro



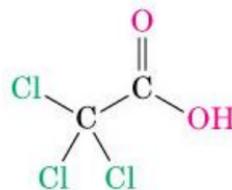
$$pK_a = 4.75$$



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.48$$



$$pK_a = 0.64$$

Acido più debole

Acidità

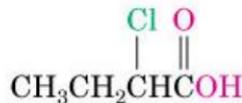
Acido più forte



$$pK_a = 4.52$$



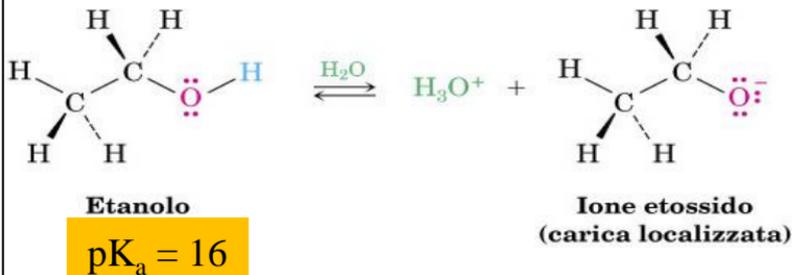
$$pK_a = 4.05$$



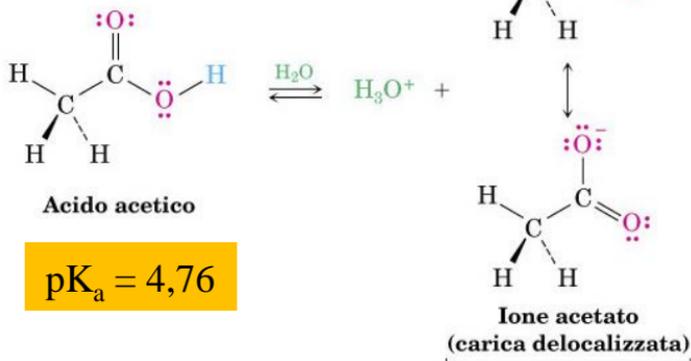
$$pK_a = 2.86$$

Acidità

# Perchè gli alcoli sono acidi più deboli degli acidi carbossilici?

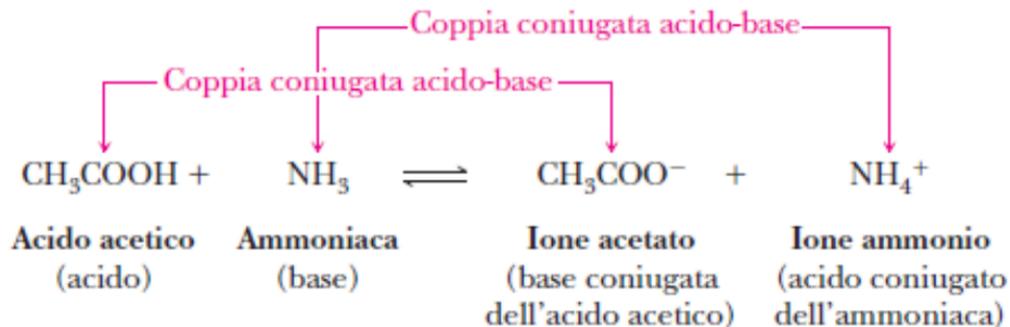


La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.



Base coniugata più stabile, più debole, meno reattiva

# Reazioni acido-base ed equilibrio: confrontiamo la forza dei due acidi



pKa = 4.76

pKa=9.24

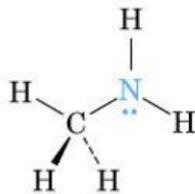
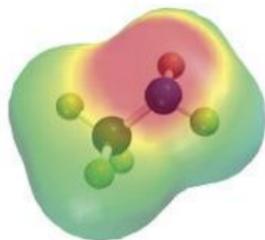
AF



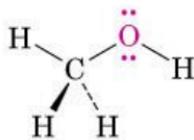
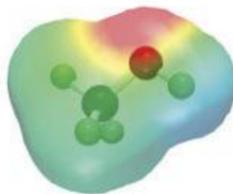
AD

L'equilibrio è sempre spostato verso la formazione delle specie chimiche più stabili e meno reattive

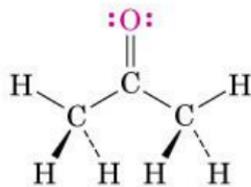
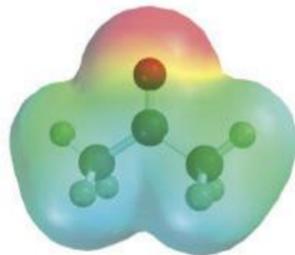
# Le basi organiche: centri di reazione elettron-ricchi



Metilammina



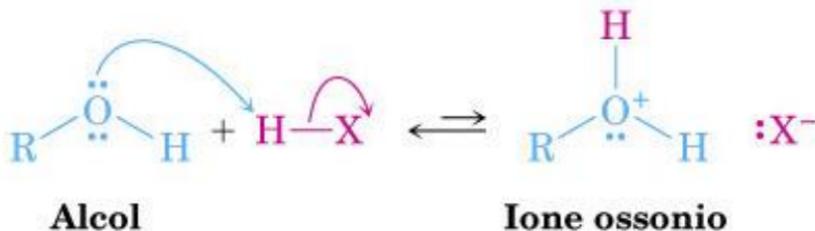
Alcol metilico



Acetone

Alcune basi  
organiche

# Gli alcoli sono basi deboli: i loro acidi coniugati sono acidi molto forti



BD

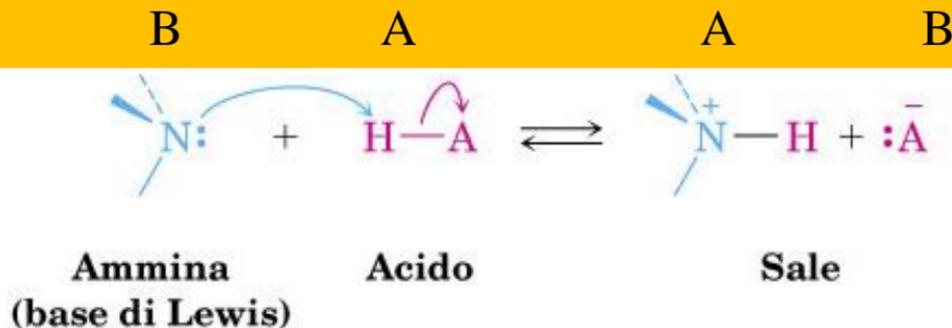
AF

AF

BD

pKa  $\approx$  -2

# Le ammine come basi



**NB!!!!**

**La basicità delle basi organiche non viene espressa  
mediante il valore di  $pK_b$  ma  
viene dedotta dalla forza dell'acido coniugato**

# Gli ioni ammonio sono gli acidi coniugati delle ammine

Ammonio

Ammina



AD

BD

B F

AF

$\text{pK}_a \sim 10$



$\text{pK}_a = -1,74$

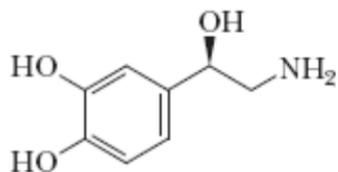
# Salificazione delle ammine

B

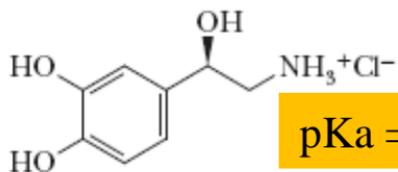
A

A

B



(*R*)-Norepinefrina



(*R*)-Norepinefrina cloridrato

pKa = 8.58

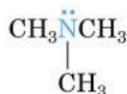
Alcune  
basi di  
Lewis



Alcol



Cloruro di  
un acido



Ammine



Etere



Acido  
carbossilico



Solfuro



Aldeide



Estere



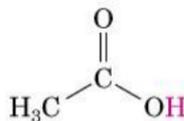
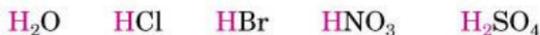
Chetone



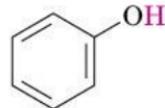
Ammide

Alcuni  
acidi di  
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:

