

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 reazioni

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)



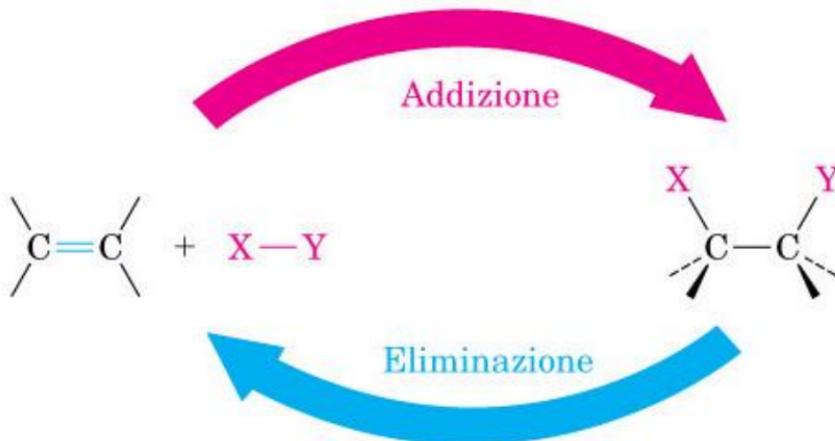
Formazione eterogena del legame (polare)
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)

Classificazione delle reazioni organiche polari:

Tipo di meccanismo di reazione

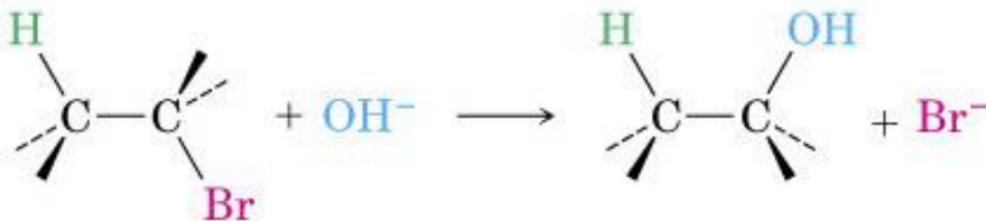
- Addizione
- Eliminazione
- Sostituzione
- Trasposizione

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**

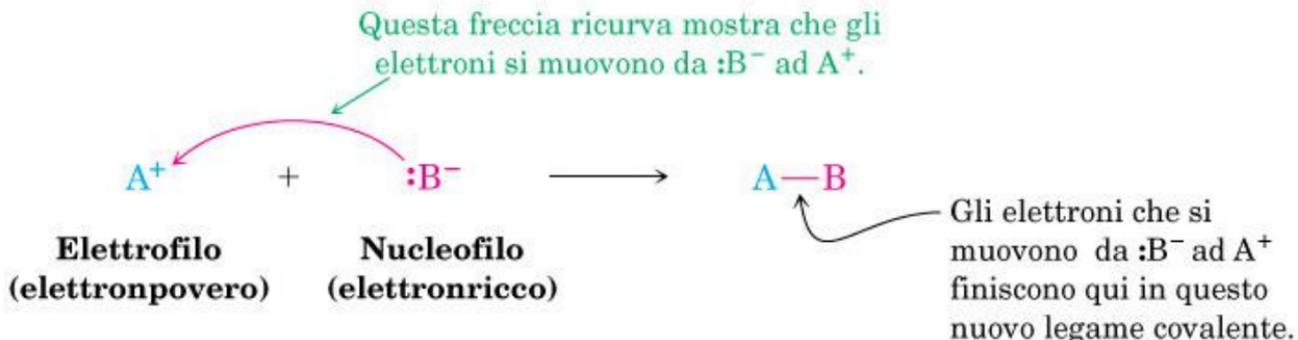
Le reazioni POLARI: trasposizioni



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

Reazioni polari: cosa le promuove?

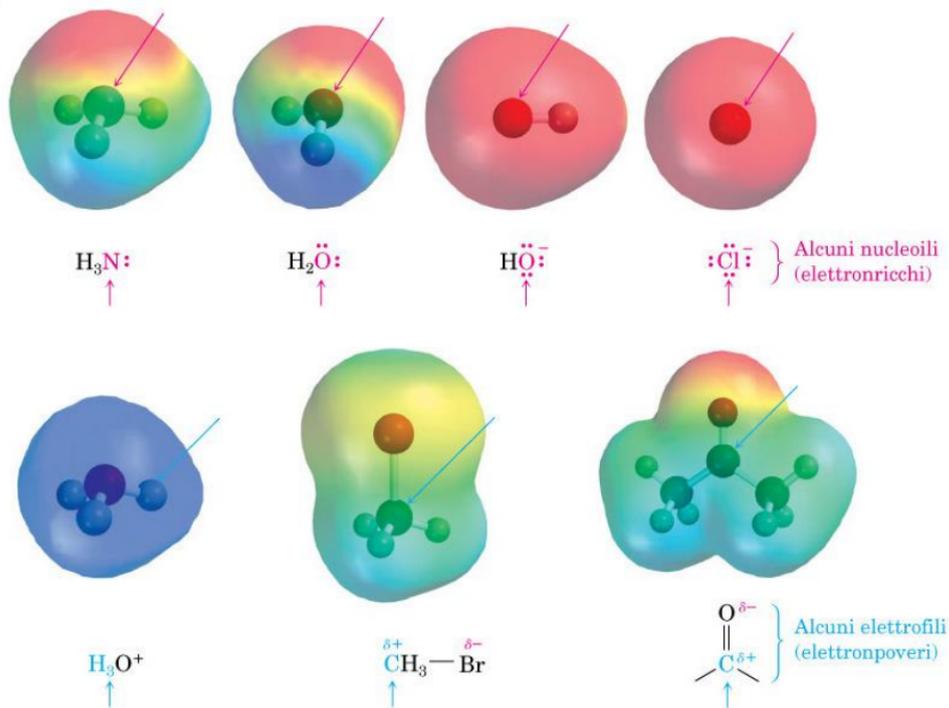
Una generica reazione polare:



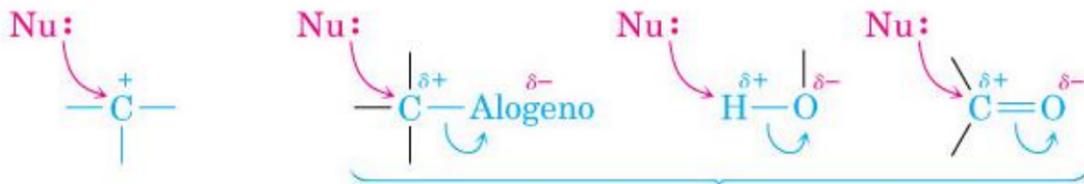
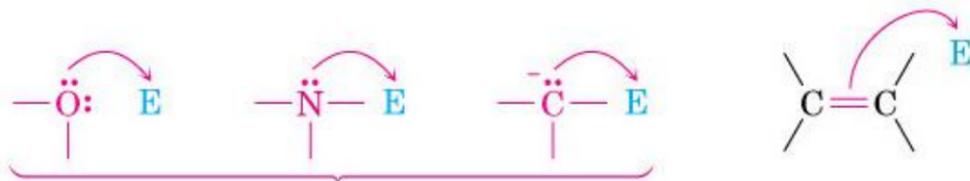
Nucleofili (ricchi di elettroni)

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).

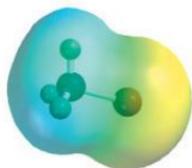


Nucleofili (ricchi di elettroni)
reagiscono con
Elettrofili (poveri di elettroni)

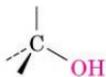
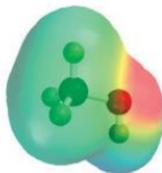


Riconosciamo i centri di reazione nucleofili ed elettrofilici: mappe di potenziale elettrostatico.

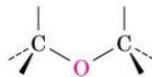
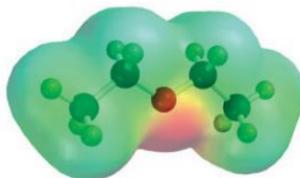
Gruppi funzionali polari 1.



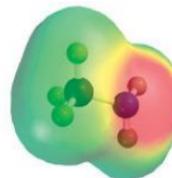
Alogenuro alchilico
(aloalcano)



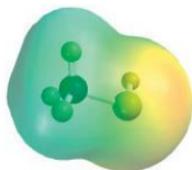
Alcol



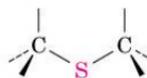
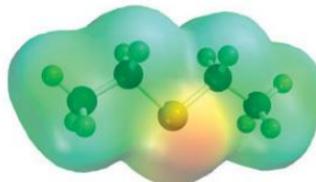
Etere



Ammina



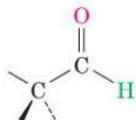
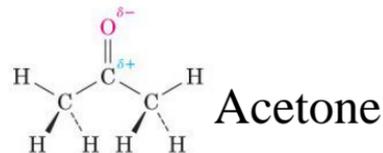
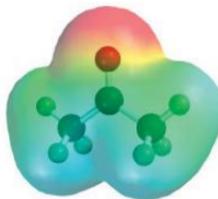
Tiolo



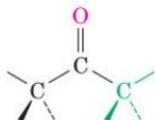
Solfuro

Gruppi funzionali polari 2.

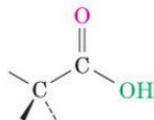
Il carbonio del gruppo C=O
è un tipico
centro di reazione
elettron-povero (elettrofilo)



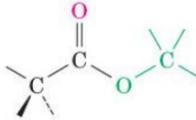
Aldeide



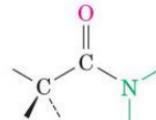
Chetone



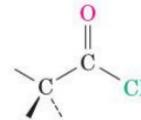
Acido carbossilico



Estere



Ammide



Cloruro di un acido

Carbonili

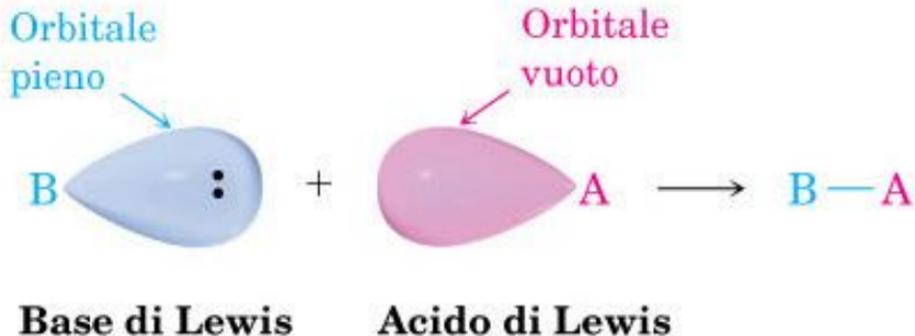
Acili

Reazioni polari:
Reazioni acido-base

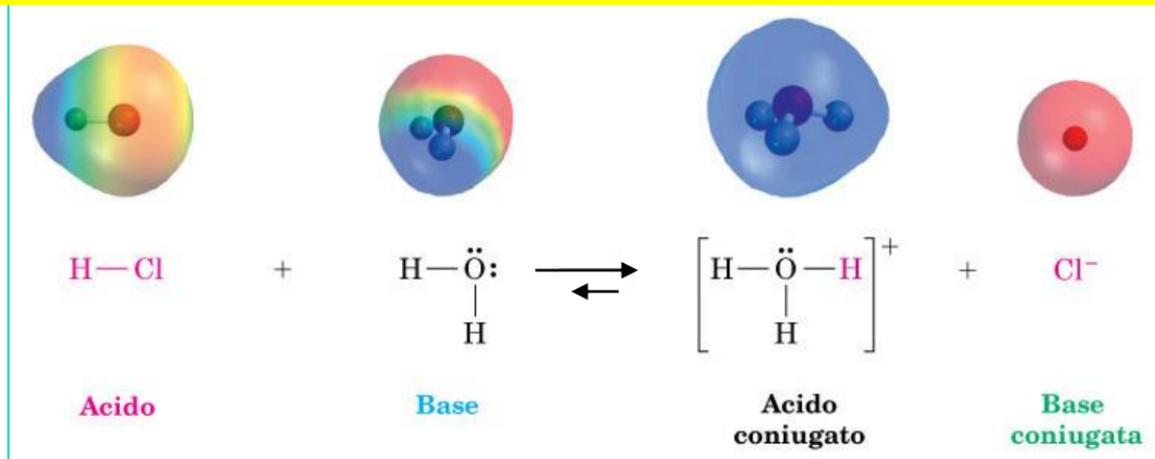
QUELLO CHE DOBBIAMO
RICORDARE DALLA
CHIMICA GENERALE

(O ANDARE A RIPETERLO...)

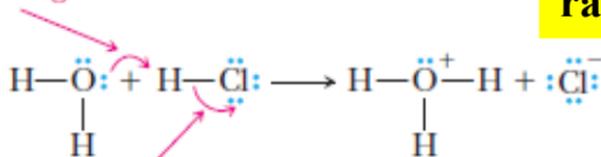
Reazioni acido-base



L'equilibrio chimico: la conversione. Quanto procede la reazione?



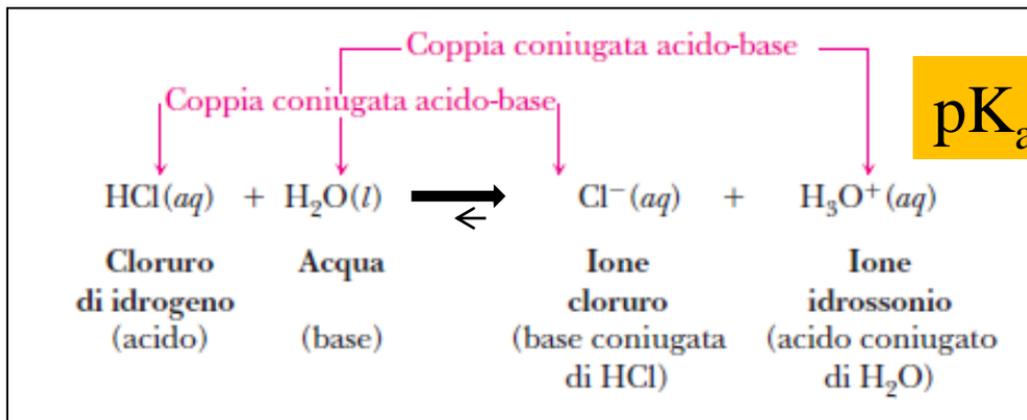
Lo spostamento di questa coppia di elettroni forma un nuovo legame O—H



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

**Il meccanismo: la velocità
In quanto tempo
raggiungerà l'equilibrio?**

La reazione all'equilibrio



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

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

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

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

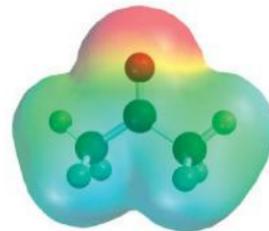
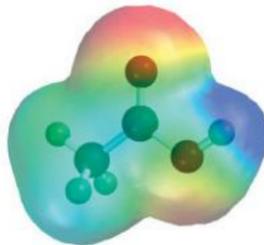
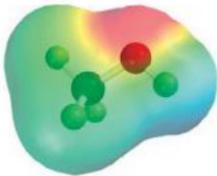
$$K_a = 1 \times 10^7$$

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

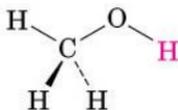


*Se tutto questo è molto chiaro
possiamo ora affrontare:*

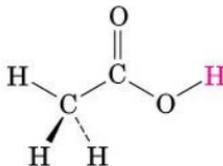
Gli acidi e le basi organiche



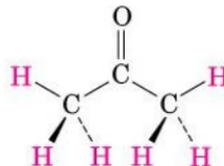
Alcuni acidi organici



Alcol metilico
 $pK_a = 15.54$



Acido acetico
 $pK_a = 4.76$

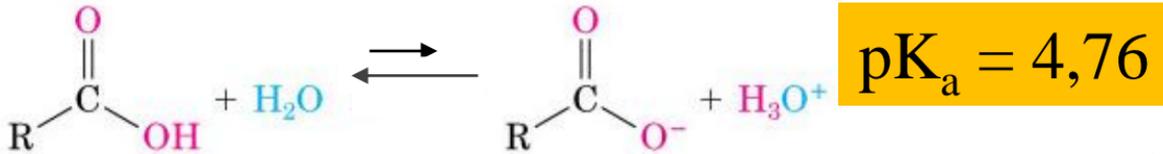


Acetone
 $pK_a = 19.3$

Di norma gli **acidi organici** sono acidi deboli

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

Acido acetico: $R = -CH_3$

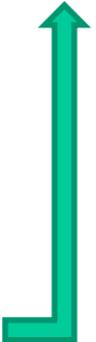


$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

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

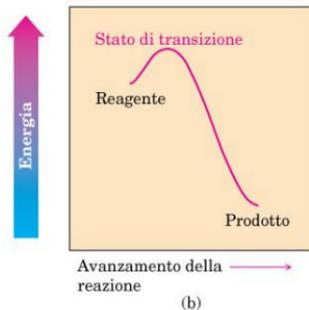
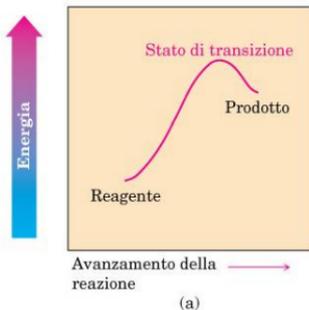
$$pK_a = -\log 1,8 \times 10^{-5}$$



**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

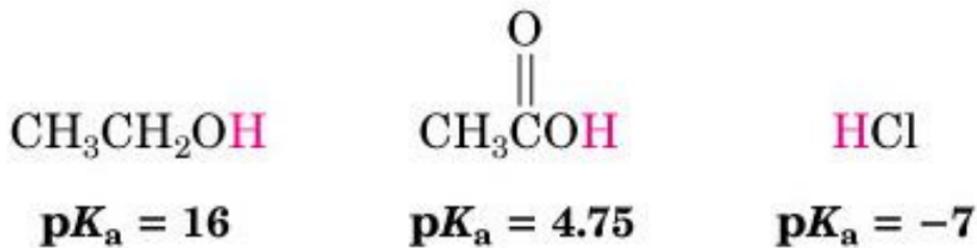


A quale dei due casi corrisponde ciascun acido in tabella?

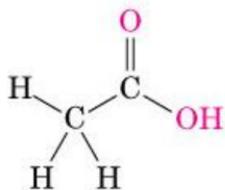
Tabella 4.1 Valori di pK_a di alcuni acidi organici ed inorganici

	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						

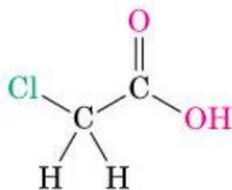
Relazione tra la struttura degli acidi e la loro forza acida



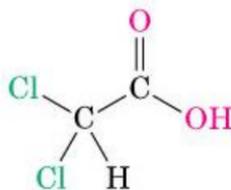
Effetto induttivo del cloro



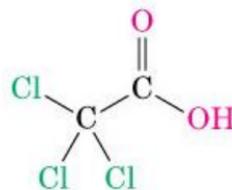
$$pK_a = 4.75$$



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.48$$



$$pK_a = 0.64$$

Acido più debole

Acidità

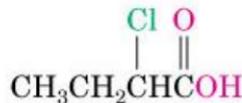
Acido più forte



$$pK_a = 4.52$$



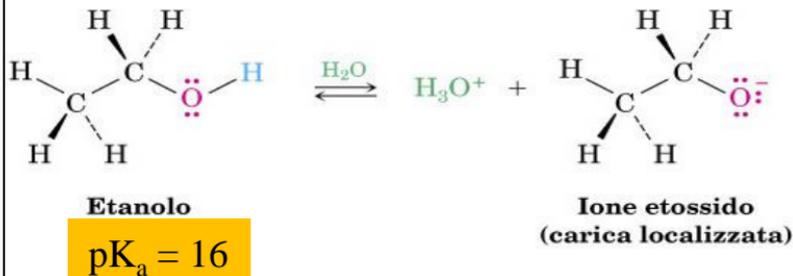
$$pK_a = 4.05$$



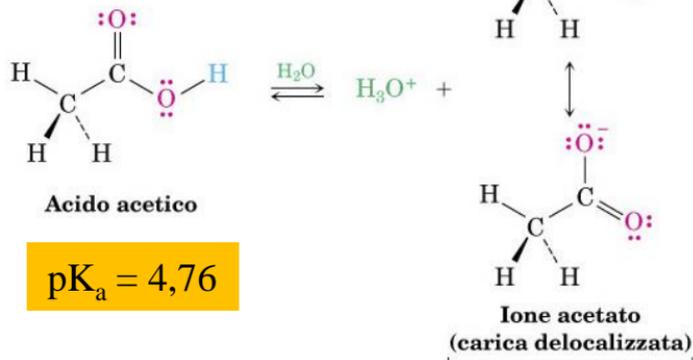
$$pK_a = 2.86$$

Acidità

Perchè gli alcoli sono acidi più deboli degli acidi carbossilici?

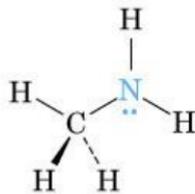
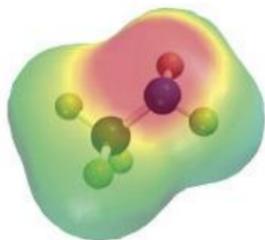


La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.

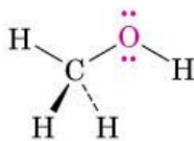
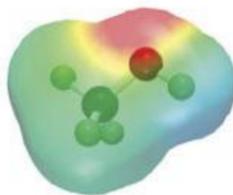


Base coniugata più stabile, più debole, meno reattiva

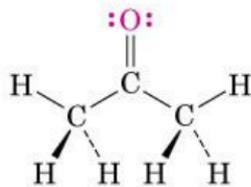
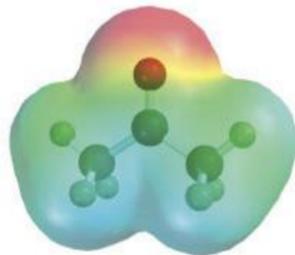
Le basi organiche: centri di reazione elettron-ricchi



Metilammina



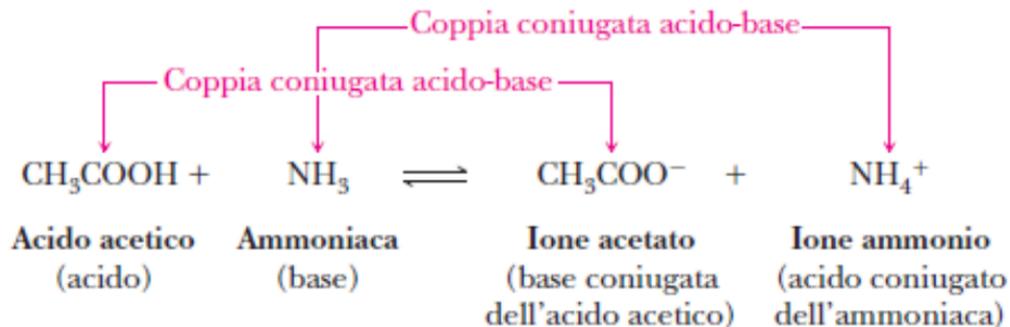
Alcol metilico



Acetone

Alcune basi
organiche

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



pKa = 4.76

pKa=9.24

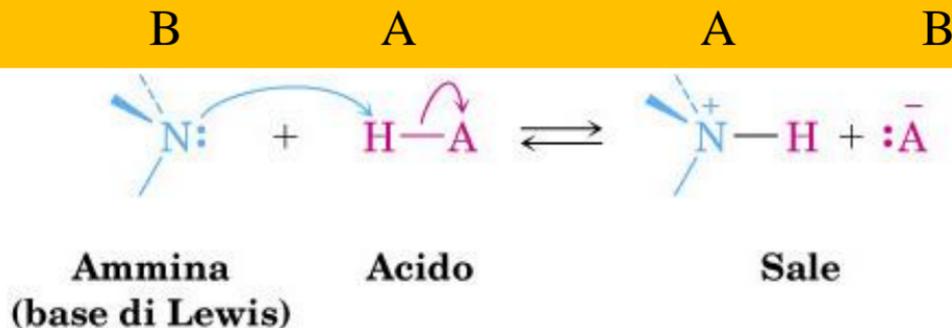
AF



AD

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

Le ammine come basi

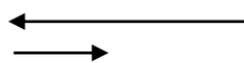


NB!!!!

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.
Hanno valori di pK_a intorno al 10.
Quindi sono acidi deboli.**

Cloruro di metilammonio



Metilammina



AD

BD

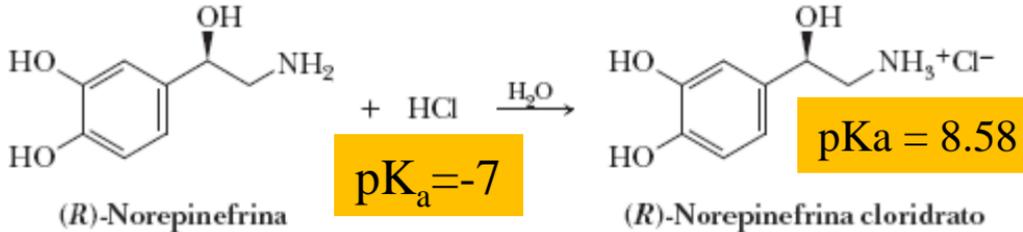
B F

AF

$pK_a \sim 10$

$pK_a = -1,74$

Salificazione delle ammine con acido cloridrico:
l'equilibrio della reazione sarà spostato verso destra.
Viene sfruttata per aumentare la solubilità in acqua
delle forme farmaceutiche



Acido
forte

Acido
debole

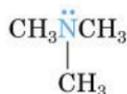
Alcune
basi di
Lewis



Alcol



Cloruro di
un acido



Ammine



Etere



Acido
carbossilico



Solfuro



Aldeide



Estere



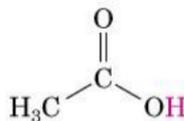
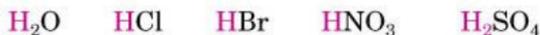
Chetone



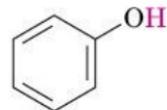
Ammide

Alcuni
acidi di
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

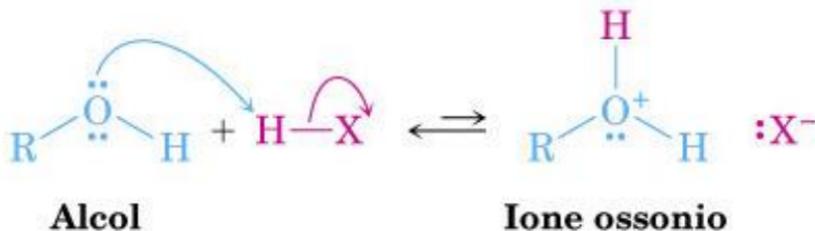
Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:



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



BD

AF

AF

BD

pKa \approx -2