

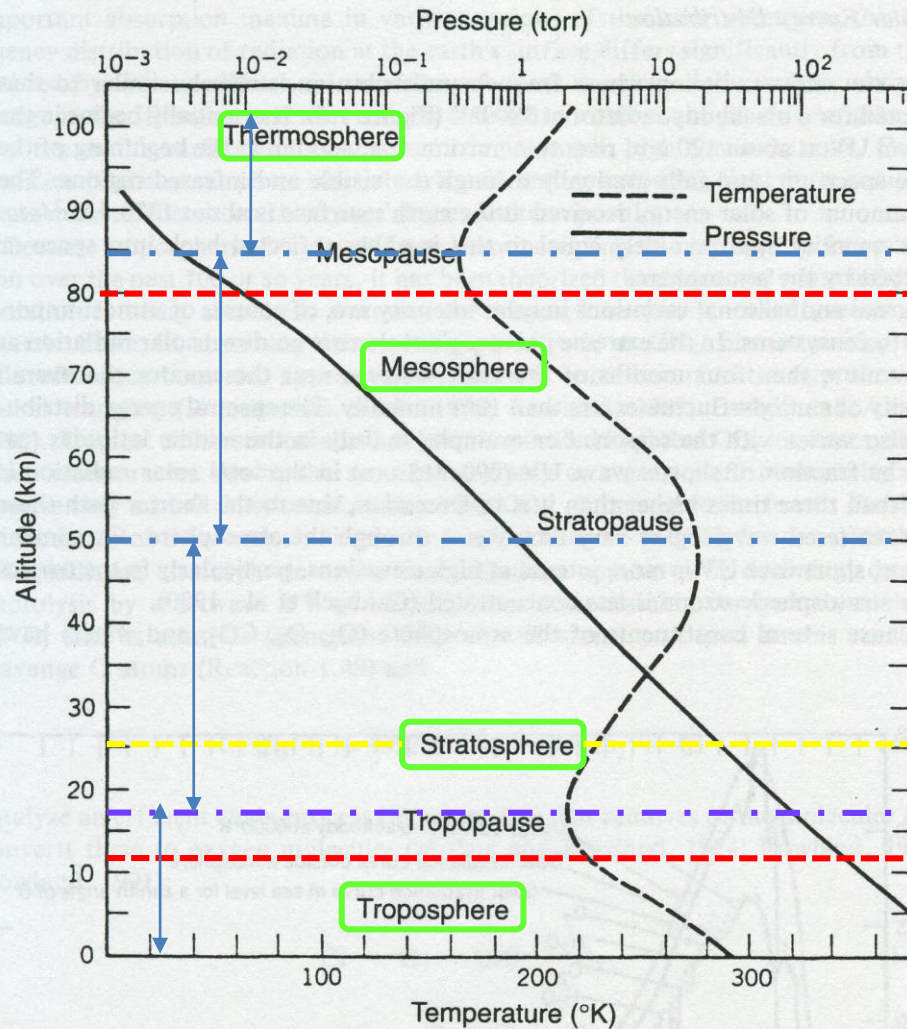
# Composti organici nell'ambiente

# Composti organici nell'ambiente

- Quale sarà il destino di un composto organico che viene introdotto nell'ambiente?
  - Dove va?
  - Quanto a lungo permane?
  - Quali i prodotti della sua trasformazione?

# **Composti organici in atmosfera**

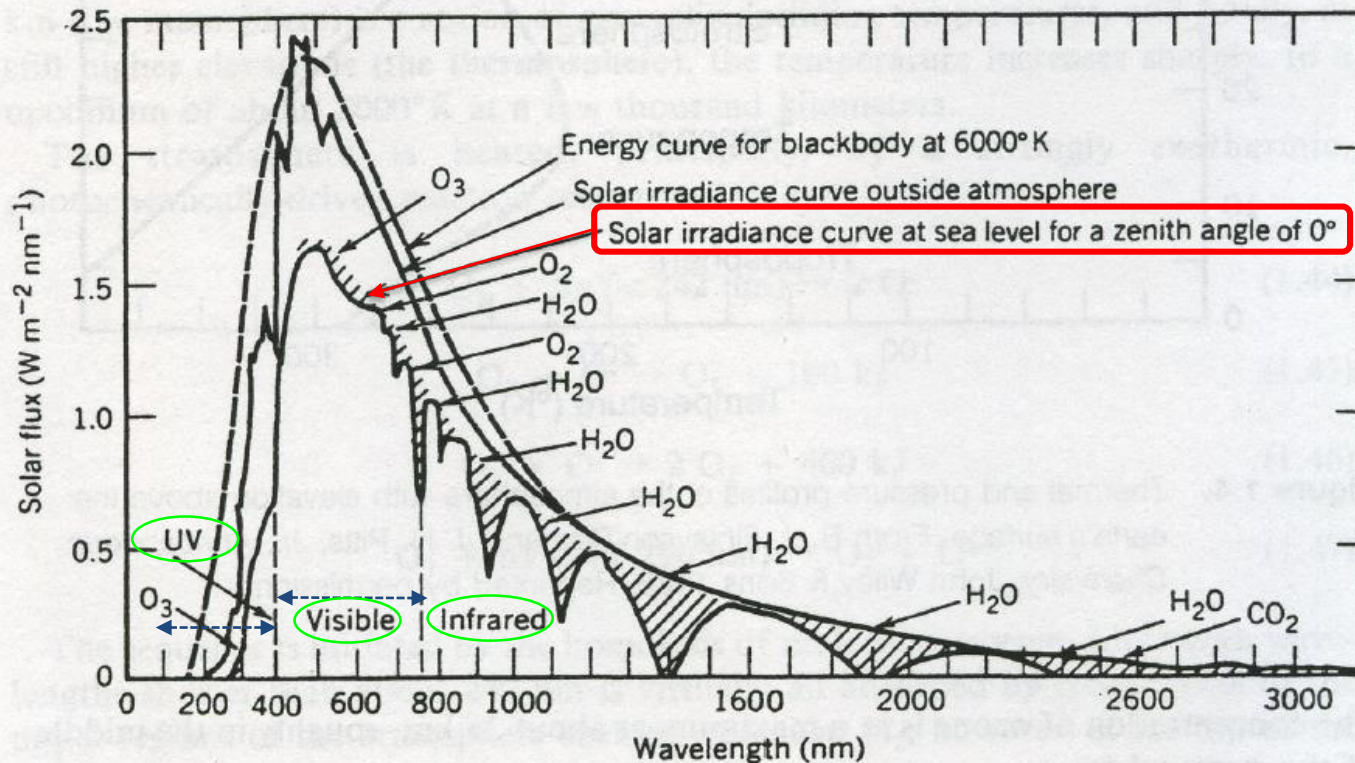
# Atmosfera



1 atm = 760 torr  
 $T_{(^{\circ}\text{C})} = T_{(\text{K})} - 273,15$

**Figure 1.4.** Thermal and pressure profiles of the atmosphere with elevation above the earth's surface. From B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry*, John Wiley & Sons 1986. Reprinted by permission.

# Energia solare



**Figure 1.5.** Energy flux (in watts per square meter) plotted against wavelength, calculated for a 6000°K blackbody radiator, and compared to the observed solar flux at sea level and outside the earth's atmosphere. Reprinted from Chapter 16, "Thermal Radiation," in *Handbook of Geophysics*, U.S. Air Force Cambridge Research Center, 1960.

# Volatizzazione

trasporto di molecole organiche dall'acqua all'atmosfera

$$H = P/C$$

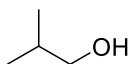
H = Coefficiente della legge di Henry di un composto

P = Pressione di vapore del composto

C = solubilità in acqua del composto

H stima la partizione tra ARIA e ACQUA,

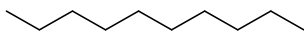
Se H è elevato (P grande e C piccola) il composto sfugge dall'acqua passa nell'atmosfera



alcol sec-butilico

L'alcol ha Pressione di vapore 10 volte più grande del decano ma maggior solubilità di acqua.

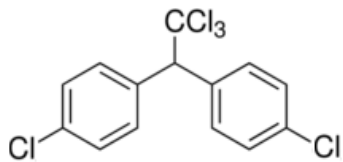
Il decano ha H più elevato dell'alcol, va nella fase gassosa più dell'alcol pur avendo una pressione di vapore più bassa.



decano

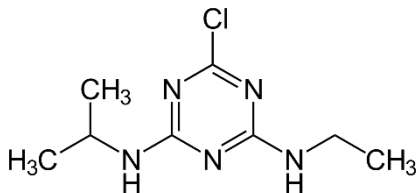
# Volatizzazione

trasporto di molecole organiche dall'acqua all'atmosfera



DDT è non volatile e con solubilità in acqua minore del decano

Una piccola quantità sarà comunque volatilizzata, si ritrova anche lontano da dove è stato usato.



ATRAZINA poco più volatile del DDT, ma molto più solubile in acqua, non si ritrova nell'atmosfera.

# Composti in tracce

A causa dell'enorme estensione dell'atmosfera, un composto presente uniformemente nella troposfera alla concentrazione di 1 ppb (1 parte su  $10^9$ ) corrisponde a 3 milioni di tonnellate di sostanza uniformemente distribuita

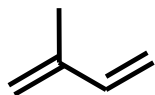


# Idrocarburi (HC)

- Metano
  - Il più abbondante materiale organico nell'atmosfera.
    - Aumenta dell'1% ogni anno (oggi 1.75 ppm).
    - Viene distrutto per reazione con  $\cdot\text{OH}$ .
- Idrocarburi superiori (NMHC, non-methane hydrocarbons)
  - Etano e butano, 50 – 100 ppb.
  - Alcani superiori, *lineari*, fino a C40
  - Alcani ramificati derivano da emissioni.
- Cicloalcani
  - origine naturale e da inquinamento (combustione).

# Idrocarburi alifatici: alcheni

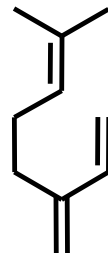
- Etilene
  - reagisce con ozono,  $\cdot\text{OH}$ , e altri ossidanti
- Isoprene e altri terpenoidi:



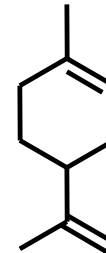
isoprene



$\alpha$ -pinene



mircene



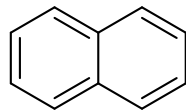
limonene

# Idrocarburi aromatici

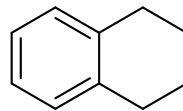
- Sono prodotti da attività umane:
  - Toluene
  - Benzene
  - Alchil benzeni (0.001 → 0.01 ppm)
  - Naftaleni, tetraidronaftaleni, indani
  - PAH (da <math><1\text{ng}/\text{m}^3</math> a centinaia di

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)

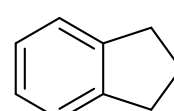
IPA Idrocarburi Policiclici Aromatici



naftalene



tetraidronaftalene



indano

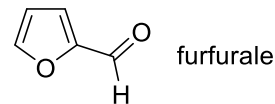
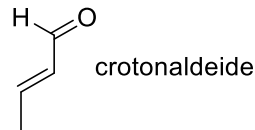
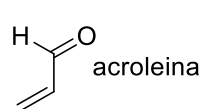
# Composti organici ossigenati

## *Alcoli e fenoli*

- Metanolo (fino a 0.1 ppm) e etanolo si trovano nelle aree urbane.
- Fenolo (da 0.001 a 1 ppm), alchilfenoli, nitrofenoli, nelle aree urbane.

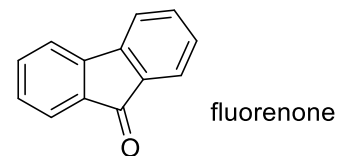
## *Aldeidi*

- formaldeide, acetaldeide, acroleina, benzaldeide, crotonaldeide, furfurale, etc. (da combustione)



## *Chetoni*

- acetone, chetoni lineari C<sub>6</sub> – C<sub>18</sub>, chinoni e più di 40 IPA ossigenati, tra cui fluorenone.



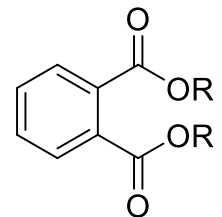
# Composti organici ossigenati

## *Acidi carbossilici*

- acido formico, acetico, piruvico, acidi grassi da C<sub>12</sub> a C<sub>20</sub>, anche ramificati (dalle piante)

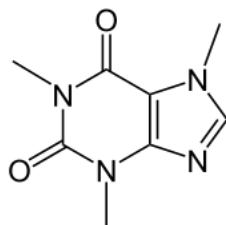
## *Esteri carbossilici*

- sono rari, ad eccezione degli **ftalati** che sono prodotti in grandissima quantità (plastificanti, lubrificanti, ingredienti di inchiostri, cosmetici, adesivi, rivestimenti). Stabili all'ossidazione e all'idrolisi, bassa solubilità in acqua e relativamente alta pressione di vapore perciò entrano e persistono nell'atmosfera

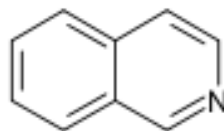


# Composti organici azotati

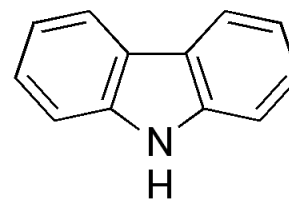
- *Ammine alifatiche*
  - $\text{MeNH}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{NH}$ ,  $\text{EtNH}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{NH}$ ,  $n\text{-PrNH}_2$ ,  $i\text{-PrNH}_2$ ,  $n\text{-BuNH}_2$ ,  $s\text{-BuNH}_2$
- *Eterociclici azotati*



caffeina



isochinolina



carbazolo

# Composti organici solforati

- *Alchiltioli*
  - R-SH da attività microbica anaerobica e da attività industriali.
- *Solfuri e derivati ossidati*
  - dimetilsolfuro, dimetilsolfato ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ ), acido metansolfonico ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) e altri.

# Composti organici alogenati

- $\text{CH}_3\text{Cl}$ , metil cloruro (0.6 – 2 ppb )
- $\text{CHX}_3$ , aloformi (cloroformio  $\text{CHCl}_3$ )
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , diclorometano
- $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , 1,2-dicloroetano
- $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ , 1,2-dibromoetano
- $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ , 1,1,1-tricloroetano
- $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$ , 1,1,2-tricloroetene
- $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ , tetracloroetene
- PCB, Bifenili policlorurati
- DDT
- Dibenzodiossine e dibenzofurani clorurati.



# Formazione di PAH

## Policyclic Aromatic Hydrocarbon

- La combustione di *qualsiasi* materiale organico produce PAH.

**Table 1.6. Formation of PAH During Pyrolysis of Various Organic Compounds**

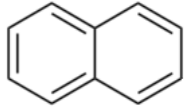
<b>Material Pyrolyzed</b>	<b>Benzo[a]pyrene Produced (<math>\mu\text{g/g}</math>)</b>
Glucose	48
Fructose	98
Cellulose	289
Stearic acid	1200
Dotriacontane	3130
$\beta$ -Sitosterol	3750

Source: Schmeltz and Hoffmann (1976).

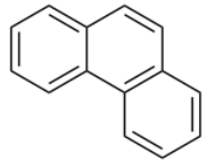
Dotriacontano  $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$

Triacantano  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$

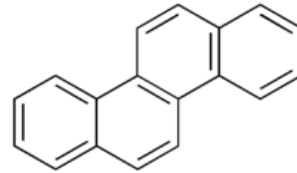
# PAH



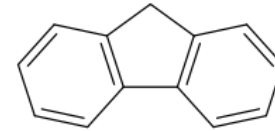
naftalene



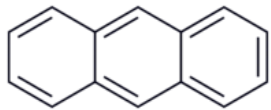
fenantrene



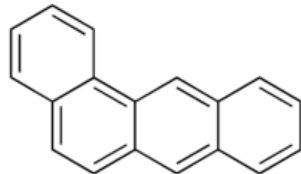
crisene



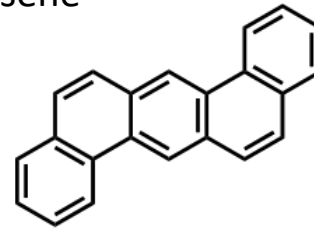
fluorene



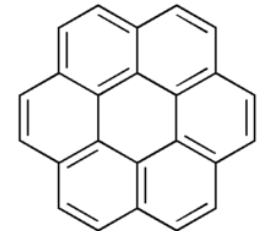
antracene



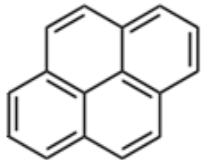
benzo[a]antracene



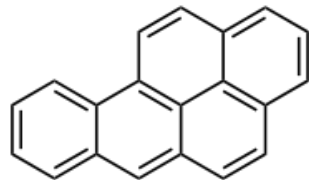
dibenzo[a,h]antracene



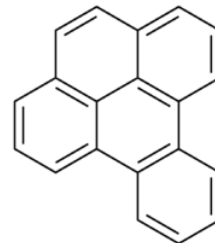
coronene



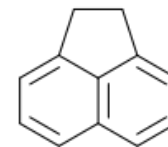
pirene



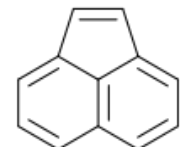
benzo[a]pirene



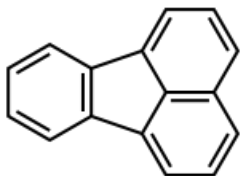
benzo[e]pirene



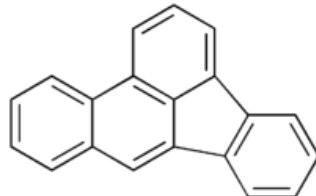
acenaftene



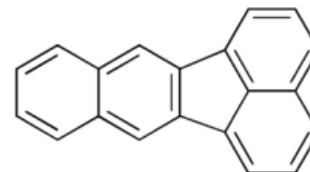
acenaftilene



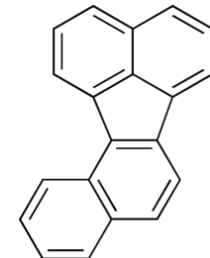
fluorantene



benzo[b]fluorantene



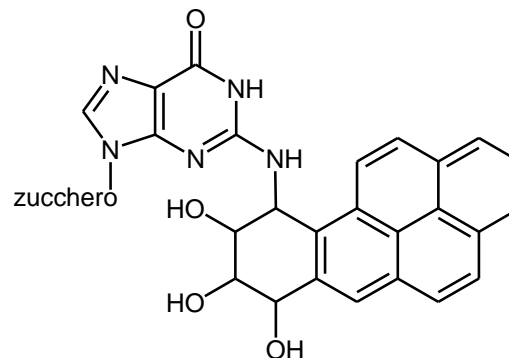
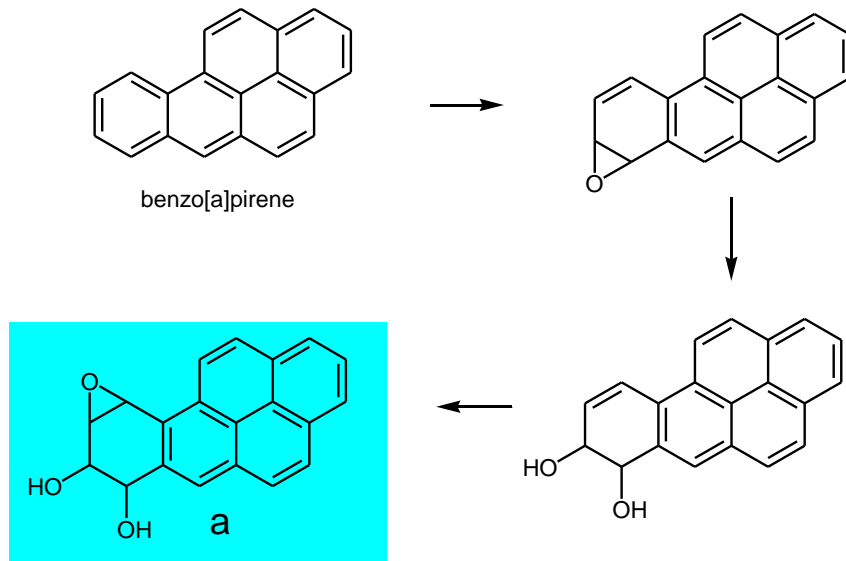
benzo[k]fluorantene



benzo[j]fluorantene

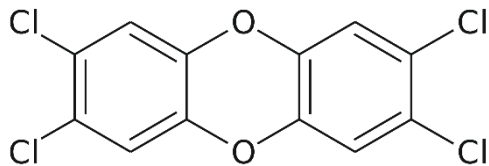
# Composti aromatici polinucleari: IPA

La degradazione metabolica degli IPA prevede la loro trasformazione in composti idrossilati che essendo più solubili in acqua vengono più facilmente eliminati. Nel processo si può formare anche il derivato **a** che si ritiene essere responsabile dell'attività cancerogena perché degrada il DNA formando addotti covalenti con la guanina.

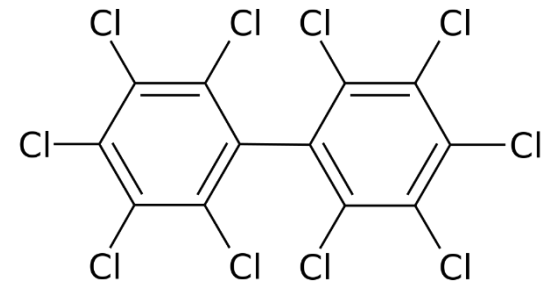


# Diossine e Bifenili policlorurati (PCB)

Le diossine e i PCB sono contaminanti ambientali nocivi per la salute che si accumulano soprattutto nelle derrate alimentari di origine animale ricche di grassi.



**Diossine:** La più nota e pericolosa di esse, per contaminazioni ambientali e alimentari, è la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-diossina, spesso indicata con l'abbreviazione TCDD



## Bifenili policlorurati (PCB)

Decaclorobifenile

Diversi isomeri e diversi gradi di clorurazione

# Bifenili policlorurati (PCB)

- Fino al 1986, anno del loro divieto totale, i policlorobifenili (PCB) sono stati utilizzati per numerose applicazioni tecniche. Una parte consistente di tali sostanze si è diffusa nell'ambiente, dove in certi casi è tuttora presente a causa dell'elevata stabilità.
- I PCB sono responsabili di una vasta gamma di effetti tossici cronici. Danneggiano tra l'altro il sistema immunitario e il sistema nervoso centrale. Inoltre, provocano effetti nocivi sui meccanismi di regolazione endocrina (ormonale) dell'organismo. Alcuni PCB producono effetti simili a quelli della diossina; per questo motivo, sono detti anche simil-diossine.

# Bifenili policlorurati (PCB)

- Fino alla metà degli anni Ottanta, sono state impiegate molte migliaia di tonnellate di bifenili policlorurati (PCB) nella produzione di trasformatori, condensatori di potenza e piccoli condensatori. In questi apparecchi, i PCB servivano come liquido isolante con buona conduttività termica.
- Fino al 1972 i PCB erano impiegati come plastificanti e prodotti ignifughi in vernici e lacche.

# Diossine

- È dimostrato che i composti della famiglia delle diossine si formano durante la fase iniziale della combustione dei rifiuti, quando la combustione genera HCl gassoso, in presenza di catalizzatori, quali il rame e il ferro. Responsabile principale della formazione di composti appartenenti alla famiglia delle diossine è il cloro "organico", cioè cloro legato a composti organici polimerici, ad esempio il PVC.
- Si diffondono nell'ambiente tramite l'aria. Si accumulano soprattutto nel suolo e, come i PCB, hanno una durata di vita molto lunga.

# Italia - Seveso 1976

- Disastro di Seveso è il nome con cui si ricorda l'incidente, avvenuto il 10 luglio 1976 nell'azienda ICMESA di Meda, che causò la fuoriuscita e la dispersione di una nube della diossina TCDD. Il veleno investì una vasta area di terreni dei comuni limitrofi della bassa Brianza, particolarmente quello di Seveso.
- Il sistema di controllo di un reattore chimico destinato alla produzione di triclorofenolo, un componente di diversi diserbanti, andò in avaria e la temperatura salì oltre i limiti previsti.
- L'esplosione del reattore venne evitata dall'apertura delle valvole di sicurezza, ma l'alta temperatura raggiunta aveva causato una modifica della reazione che comportò una massiccia formazione di TCDD



# Composti organici nelle acque

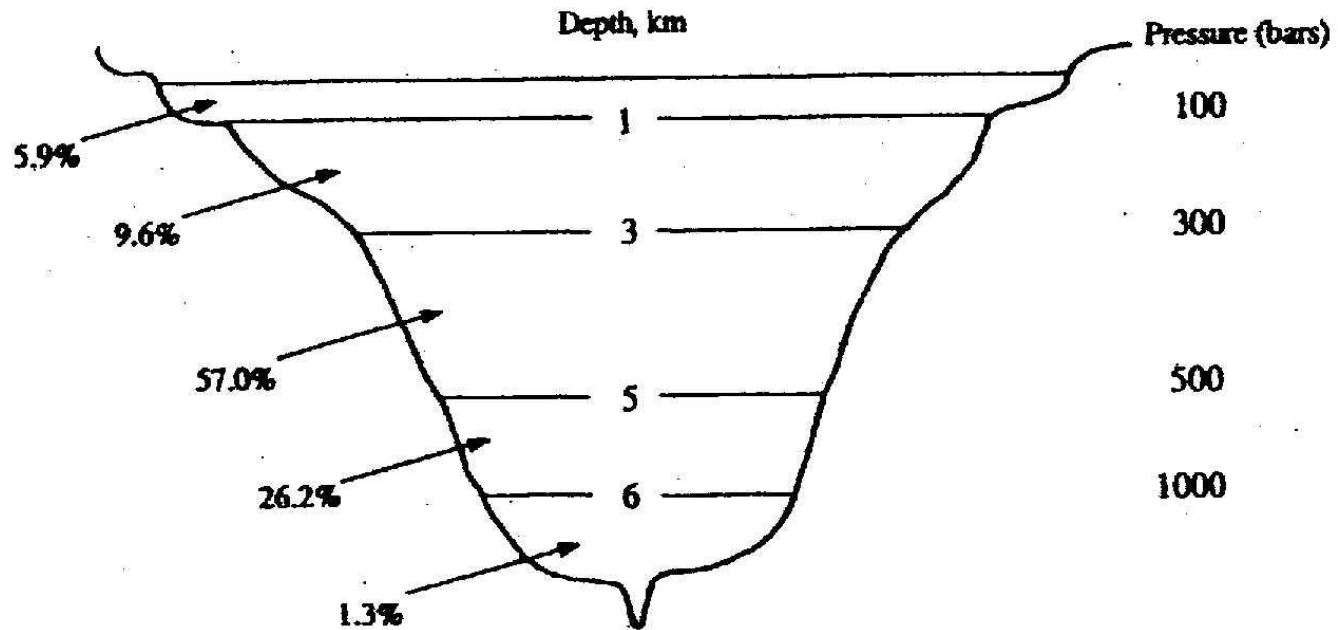
# Acqua

- Energia di dissociazione: 107 kcal/mole.
- Calore latente di vaporizzazione: 2501 kJ/kg, più alto di qualsiasi liquido.
- A 20 °C, sono presenti nell'aria circa 17 g/m<sup>3</sup>, sia come fase vapore che come goccioline.

■ Il 70% della superficie della Terra è ricoperto da acqua

	Volume (km <sup>3</sup> )	%
Oceans	$1.37 \times 10^9$	97.3
Ice caps, glaciers	$3.0 \times 10^7$	2.1
Lakes	$1.2 \times 10^5$	$8 \times 10^{-3}$
Rivers	$1.2 \times 10^4$	$8 \times 10^{-4}$
Ground water	$8.3 \times 10^6$	0.6
Soil moisture	$2.5 \times 10^4$	$1.8 \times 10^{-3}$
Atmosphere	$1.3 \times 10^4$	$9 \times 10^{-4}$
	$1.41 \times 10^9$	100.0

# Acque marine



**Figure 1.9.** Generalized cross-section of the oceans.

**Table 1.8. Principal Ionic Constituents of Sea Water**

Ion	Concentration	
	(g/kg)	Molarity
Cl <sup>-</sup>	19.4	0.55
Na <sup>+</sup>	10.8	0.47
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.7	0.03
Mg <sup>2+</sup>	1.3	0.05
Ca <sup>2+</sup>	0.4	0.01
K <sup>+</sup>	0.4	0.01
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.14	0.002
Br <sup>-</sup>	0.07	0.001
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	0.024	4 × 10 <sup>-4</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.012	2 × 10 <sup>-4</sup>
Sr <sup>2+</sup>	0.0088	1 × 10 <sup>-4</sup>
F <sup>-</sup>	0.0013	7 × 10 <sup>-5</sup>
Al <sup>3+</sup>	0.0011	4 × 10 <sup>-5</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0012	2 × 10 <sup>-5</sup>
Li <sup>+</sup>	0.00014	2 × 10 <sup>-5</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0.0014	1.5 × 10 <sup>-5</sup>

**pH medio oceani 8.25**

# Laghi e fiumi

	mg/L	M	meq/L
<i>Anions</i>			
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	55.9	9.2 × 10 <sup>-4</sup>	0.92
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	10.6	1.1 × 10 <sup>-4</sup>	0.22
Cl <sup>-</sup>	8.1	2.3 × 10 <sup>-4</sup>	0.23
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.84	1.4 × 10 <sup>-5</sup>	0.01
			<u>1.38</u>
<i>Cations</i>			
Ca <sup>2+</sup>	15.0	3.8 × 10 <sup>-4</sup>	0.76
Mg <sup>2+</sup>	3.9	1.6 × 10 <sup>-4</sup>	0.32
Na <sup>+</sup>	6.9	3.0 × 10 <sup>-4</sup>	0.30
K <sup>+</sup>	2.1	5.4 × 10 <sup>-5</sup>	0.05
Fe <sup>3+</sup>	0.41	7.3 × 10 <sup>-6</sup>	0.02
			<u>1.45</u>
<i>Neutral</i>			
SiO <sub>2</sub>	13.1	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	

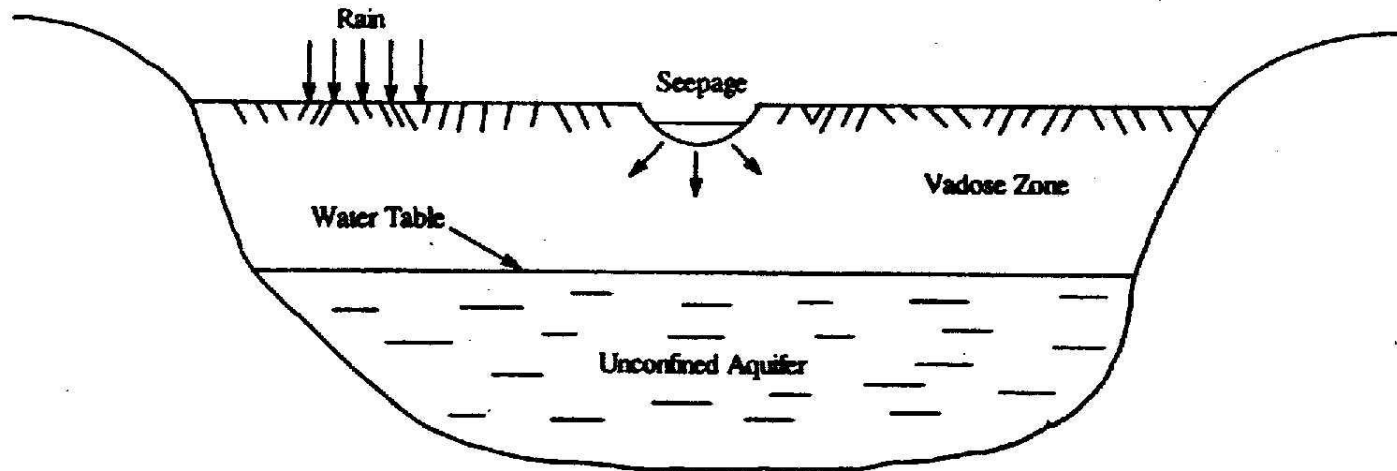
presenza di materiale organico disciolto i cui anioni sono in prevalenza carbossilati

**80% acque ha pH tra 6.0 e 8.4**

# Laghi

- Classificati come eutrofici (ricchi di sali e fitoplancton) e oligotrofici (poveri di sostanze nutritive disciolte).
- I processi chimici e biologici sono influenzati dalla stratificazione.
  - Strato superiore più caldo, ricco di ossigeno.
    - Sostanze in forma ossidata:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc.
  - Strato inferiore più freddo, anossico.
    - Sostanze in forma ridotta:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.

# Falde acquifere



**Figure 1.12.** Groundwater. Water seeping through surface soil gathers below the surface in regions bounded by impermeable rock or clay layers. Adapted from David Todd, *Groundwater Hydrology*, John Wiley & Sons, New York, 1980. Reprinted by permission.

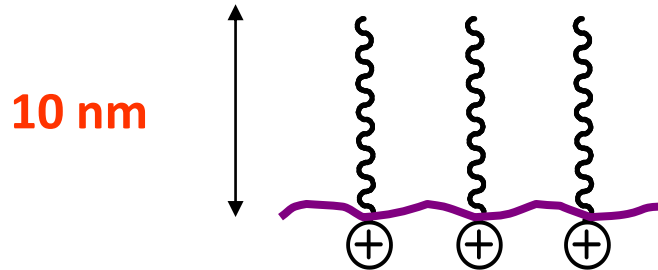
Acque sotterranee. L'acqua che filtra attraverso la superficie del suolo si raccoglie al di sotto della superficie nella regione delimitata da strati impermeabili di argilla

# Interfaccia aria-acqua

- Tensione superficiale dell'acqua pura: 0.073 N/m a ca. 20 °C. In mare aumenta leggermente a causa dei sali disciolti.
- Se presente materiale organico, la tensione superficiale diminuisce.
  1. composti come HC alifatici formano un film che non interagisce con l'acqua
  2. composti che interagiscono anche con l'acqua sono detti anfifilici



# Composti anfifilici

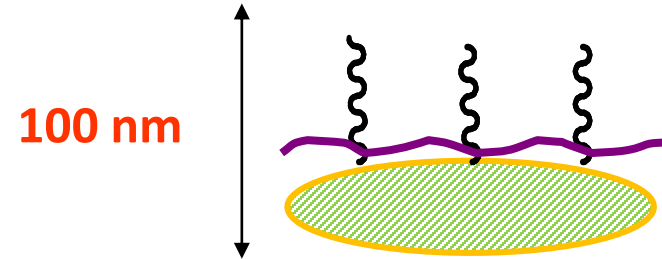


dry surfactants

Detergenti sintetici, acidi grassi a bassa concentrazione

Formano monostrati

La maggior parte della molecola sta fuori dall'acqua



wet surfactants

Proteine

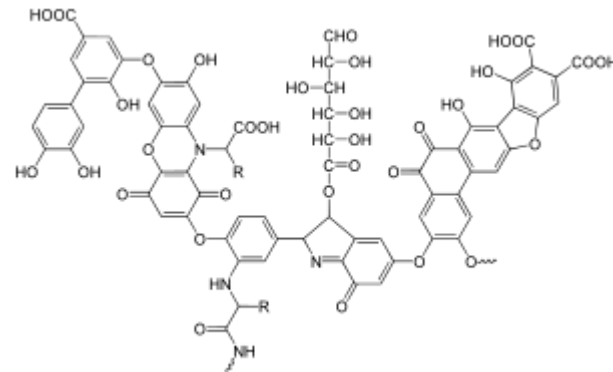
Formano films

La parte più grossa della molecola sta in acqua e una piccola parte fuori

La presenza di un film ricco di molecole organiche promuove le reazioni organiche ad es. le ossidazioni perché  $O_2$  è più solubile in fase organica che in acqua

# Sostanze anfifiliche

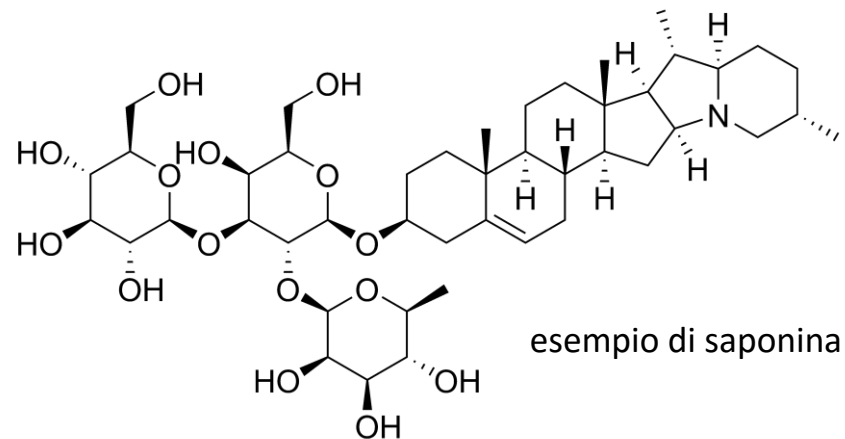
- A concentrazione elevata formano micelle.
- Gli acidi umici sono classificati come auto-micelle.
  - Incorporano materiali non polari che vengono quindi trasportati in fase acquosa.
    - importante per idrocarburi, pesticidi clorurati



Acidi umici

# Schiume

- Anche in acque non contaminate.
- Le schiume sono dovute, nelle acque dolci, a presenza di saponine (terpeni glicosilati di origine vegetale) o simili.
- Nelle acque marine le schiume sono dovute a cere, grassi di organismi zooplancton (frazioni lipidiche, carboidrati, proteine).



# Materiale organico nelle acque

Tipi di acqua	DOC (C/l)
Di superficie	<1 mg
Marine	1 mg
Dolci	5-6 mg

- Il grosso del DOC (Dissolved Organic Carbon) è costituito da
  - Polimeri di carboidrati (amido e cellulosa).
  - Composti carbonilici
- Materiale organico di origine umica acquatica: 50% del totale
- Sostanze umiche: materiale polimerico (nei suoli) derivante dalla degradazione via ossidazione e condensazione di polifenoli, polisaccaridi, peptidi di origine vegetale o microbica

# Solubilità in acqua di idrocarburi

- La solubilità diminuisce al crescere della grandezza dell'idrocarburo.

HC Alifatici	Solubilità a 25°C (mg/l)
n-pentano	47.6
n-esano	12.4
n-eptano	3.37
n-ottano	0.85

HC Aromatici	Solubilità a 25°C (mg/l)
benzene	1755
toluene	573
naftalene	3.2
fenantrene	0.18

# Catene alifatiche con eteroatomi

- La solubilità aumenta se nella catena vi è un eteroatomo.

Composti	Solubilità (mg/l)
n-eptano	3.37
n-eptanolo	928
triethylamina	miscibile

Composti	Solubilità (g/100 ml)
Glucosio	90
Mannosio	250
Galattosio	58

# Fasi solide

# Suolo

- È una struttura a strati, composta nella maggior parte dei casi di argilla.
  - Le argille sono alluminio silicati di composizione variabile.
  - Sono acide sia in senso di Brønsted che di Lewis.
- Molti suoli sono ricchi di  $\text{CaCO}_3$ , quindi basici, pH anche  $>8$ .
- Molti suoli contengono ossidi che interagiscono con i materiali organici.



# Struttura del suolo

- I suoli contengono acqua:
  - ad alte concentrazioni di acqua è presente una fase liquida separata detta *soluzione del suolo*.
- I suoli contengono aria (ca. 30%) che non scambia velocemente con l'atmosfera, può arricchirsi di CO<sub>2</sub> e impoverirsi di O<sub>2</sub> a causa della respirazione degli organismi viventi del suolo, perciò l'acidità dell'acqua del suolo è significativamente maggiore.

# Sedimenti

- Sono le fasi solide coperte più o meno permanentemente di acqua.
- Sono costituiti da miscele eterogenee di particelle organiche e inorganiche.
- All'interfaccia sedimento-acqua vi è una intensa attività microbiologica.
- Acqua dei pori: contiene più materiale organico dell'acqua sovrastante (alto DOC).

# Soil Organic Matter

- Tutti i suoli contengono materiali organici sulla superficie (>6%).
- Materiali organici:
  - di natura polimerica o legati fortemente alle particelle del suolo.
    - zuccheri e polisaccaridi (10% SOM)
    - fenoli (antibatterici e antifungini)
    - acidi alifatici
    - chinoni (coloranti del terreno)
    - composti azotati (contenuto di N fino 3%)

# Funzioni del SOM

## materiale organico nei suoli

- Nutrizionale:
  - fonte di N, P, S, attraverso i microorganismi del suolo, per la crescita delle piante.
- Biologica:
  - influenza le attività degli organismi della microflora e microfauna, la presenza di batteri, actinomiceti, funghi, vermi etc.
  - contiene antibiotici, acidi fenolici (resistenza ai patogeni), favorisce la crescita dei saprofiti vs. parassiti.

# Funzioni del SOM

- Fisica e chimico-fisica:
  - promuove una buona struttura del suolo (resistenza alle erosioni)
    - migliora lo stato del suolo per la coltivazione
    - migliora l'aerazione (migliora il rifornimento di O<sub>2</sub> alle radici delle piante)
    - trattiene l'umidità
    - ha azione tamponante in un ampio range di pH.

# Materiale umico

- Materiale polimerico derivante dalla degradazione via ossidazione e condensazione di polifenoli, polisaccaridi, peptidi di origine vegetale o microbica
- Sostanze umiche
  - Serie di sostanze polimeriche
    - Di colore marrone-nero
    - di peso molecolare relativamente alto
    - acide
  - Sono legate intimamente ai minerali.

# Materiale umico

## ■ Sostanze umiche

- Si differenziano per la loro solubilità in NaOH 0.5%:
  - La parte che non si scioglie è chiamata *umina* (nera).
  - La parte che si scioglie e viene poi precipitata in ambiente acido è chiamata *acido umico* (HA) (marrone scuro).
  - La fase acquosa acida da cui è precipitato l'acido umico contiene l'*acido fulvico* (FA) (giallo-marrone fino a giallo). L'acido fulvico ha PM più basso e struttura più semplice rispetto agli acidi umici.

# Materiale umico

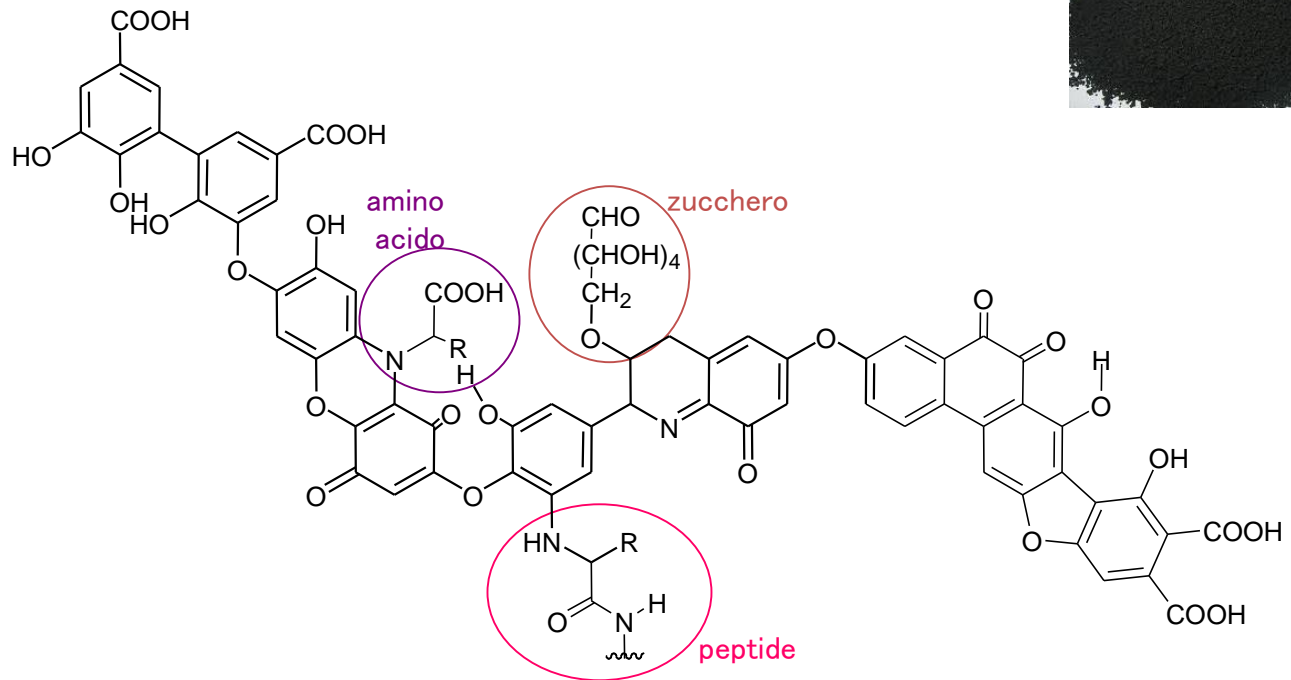
Sostanze umiche (polimeri pigmentati)				
Acido fulvico		Acido umico		Umina
giallo	arancio	marrone	grigio	nero
<p>————— intensità di colore —————&gt;</p> <p>————— grado di polimerizzazione —————&gt;</p> <p>2000 ————— peso molecolare —————&gt; 300000?</p> <p>45% ————— contenuto di carbonio —————&gt; 62%</p> <p>48% &lt;———— contenuto di ossigeno ————— 30%</p> <p>1400 &lt;———— acidità di scambio ————— 500</p> <p>&lt;———— solubilità —————</p>				



# Struttura delle Sostanze Umiche

- Le sostanze umiche sono costituite da miscele di composti non rappresentabili da una singola struttura.
- Si pensa che siano complesse macromolecole aromatiche, nelle quali gli anelli aromatici sono legati attraverso ammino acidi, ammino zuccheri, peptidi, composti alifatici.

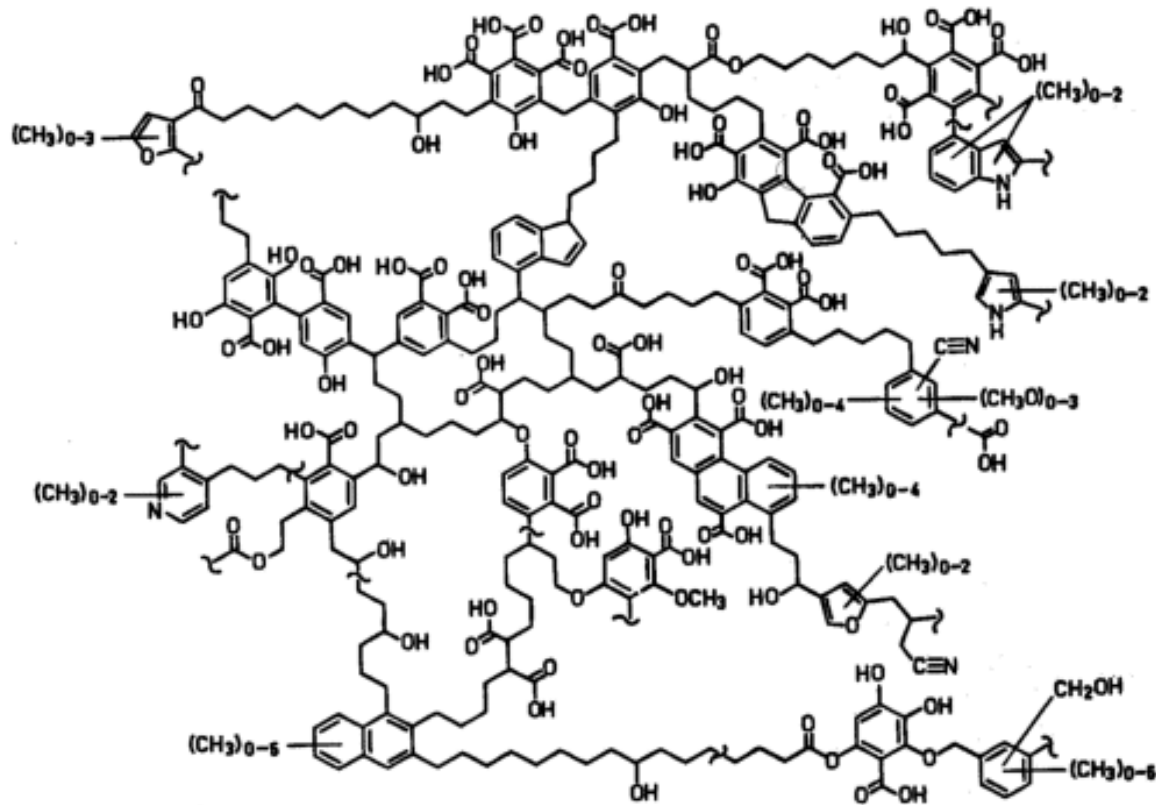
# Struttura degli Acidi Umici



Ipotetica struttura contenente gruppi OH fenolici liberi, chinoni, azoto e ossigeno come unità a ponte e vari gruppi COOH sugli anelli aromatici.

# Struttura degli Acidi Fulvici

- Ipotetica struttura modello dell'acido fulvico.



Contiene unità aromatiche e alifatiche, entrambe sostituite con diversi gruppi funzionali contenenti ossigeno

# Sostanze umiche e frazione minerale

- La porzione di sostanze umiche che si lega alla frazione minerale del suolo lo fa in vario modo:
  - Come sali di acidi organici a basso PM (acetati, ossalati, lattati e altri).
  - Come sali di sostanze umiche con cationi alcalini: umati, fulvati.
  - Come complessi con ioni metallici.
  - Come sostanze legate alle superfici del minerale argilloso.

# **Trasformazioni in Ambiente**

# Processi di trasformazione

- I composti tossici, da qualsiasi fonte, vengono modificati nell'ambiente attraverso:
  - processi chimici
  - processi biochimici
- Velocità (cinetiche di reazione)
  - parametro fondamentale nelle previsioni ecotossicologiche:  $t_{1/2}$

# Principi di cinetica chimica

- *Vi sarà sempre una velocità alla quale un composto chimico di qualsiasi origine, inserito nel mezzo ambiente, migra, si trasforma, reagisce e/o viene trasformato nei suoi metaboliti, di norma, a struttura più semplice.*

# Cinetica

- Studia:
  - velocità alla quale ha luogo un processo chimico.
  - meccanismo della reazione
- La velocità della reazione varia in funzione della concentrazione di una sostanza che partecipa alla reazione.
  - L'equazione della velocità mostra questo effetto in forma matematica.
  - Gli ordini della reazione sono una parte della equazione di velocità.

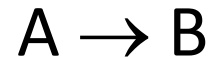


# Misurare una velocità di reazione

- La velocità si misura di solito valutando quanto velocemente diminuisce in ogni istante la *concentrazione di uno dei reagenti*.

# Reazioni del primo ordine

- Una reazione del *primo ordine* è una reazione che procede ad una velocità che dipende linearmente dalla concentrazione di *uno* solo dei reagenti.



- Legge di velocità

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

- $k$  coefficiente di velocità, in  $s^{-1}$

# Reazioni del primo ordine

- Forma integrata della Legge di velocità

1. Scrivere la forma differenziale

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

2. Integrare

$$\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t kdt$$

$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln [A]_t - \ln [A]_0 = -kt$$

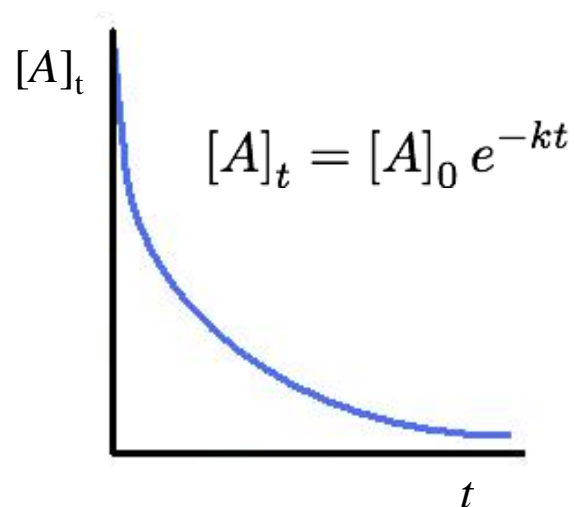
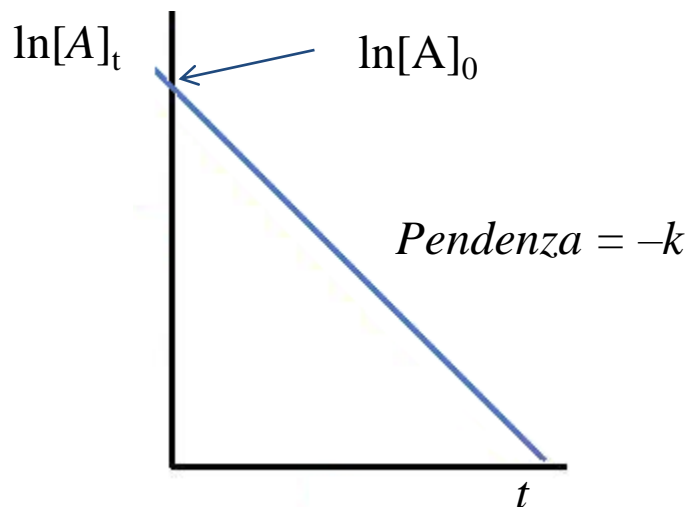
$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

# Reazioni del primo ordine

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$

- Per vedere se la reazione è del primo ordine, mettere in grafico  $\ln[A]$  contro  $t$ .
  - Se si ottiene una retta con pendenza negativa  $-k$ , la reazione è del primo ordine.



# Tempo di semivita

- Il tempo di semivita è il tempo richiesto affinché metà del reagente venga trasformato.
- Al tempo  $t = t_{1/2}$ , la concentrazione di  $A$  è metà della concentrazione iniziale di  $A_0$ , ossia  $[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2} [A]_0$

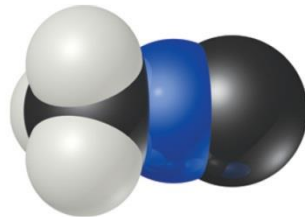
$$\ln \frac{[A]_t}{[A]_0} = -kt$$

$$\ln \frac{1}{2} \frac{[A]_0}{[A]_0} = -kt_{1/2}$$

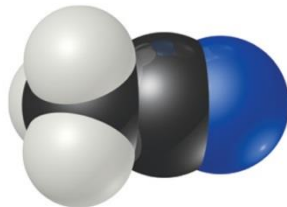
$$-\ln 2 = -kt_{1/2} \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

NOTARE: Per un processo del primo ordine, il tempo di semivita non dipende da  $[A]_0$ .

# Processi del Primo Ordine

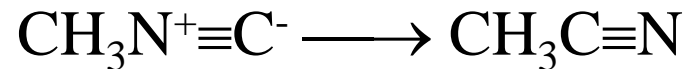


Methyl isonitrile



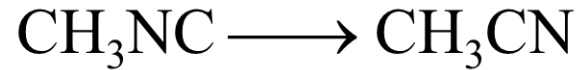
Acetonitrile

- Consideriamo il processo nel quale il metil isonitrile si converte in acetonitrile.



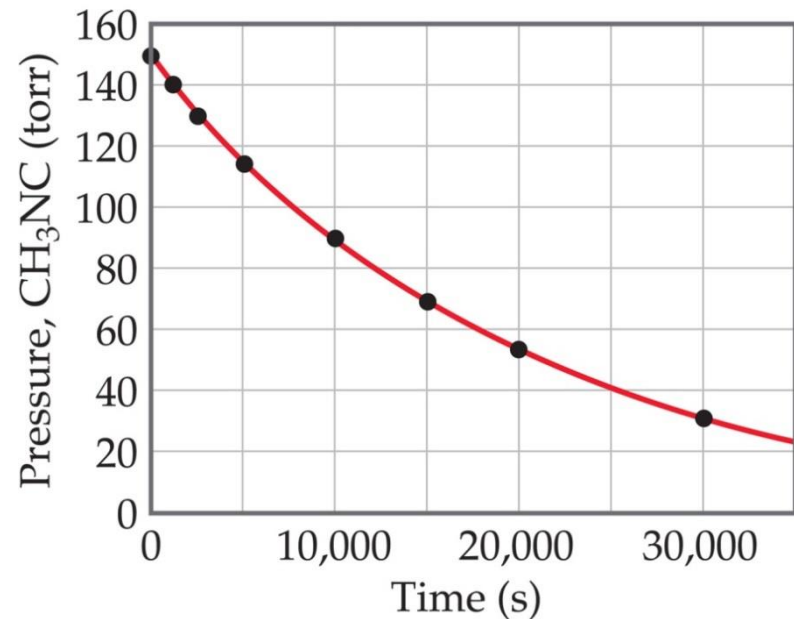
- Come possiamo sapere se questa è una reazione del primo ordine?

# Processi del Primo Ordine



- Dati raccolti a 198.9°C.

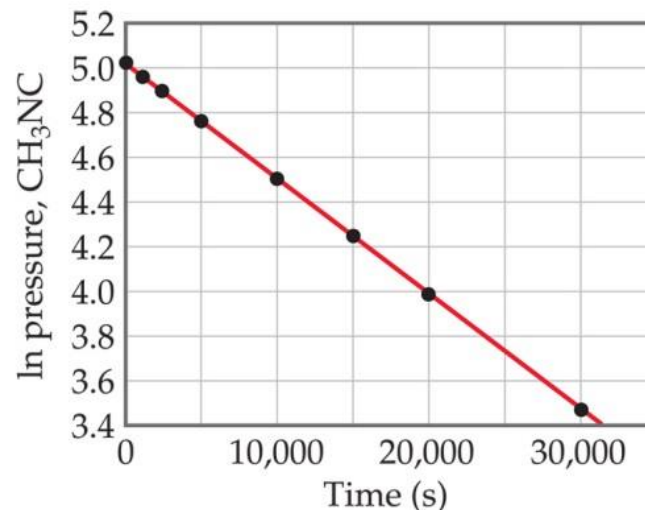
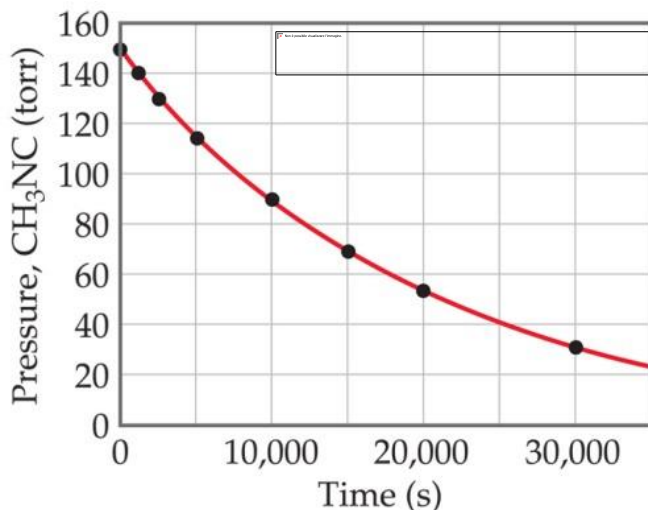
La velocità è sempre  
=  $k[\text{CH}_3\text{NC}]$  per tutti gli  
intervalli di tempo?



# Processi del Primo Ordine

$$[A]_t = [A]_0 e^{-kt}$$

$$\ln [A]_t = -kt + \ln [A]_0$$



- Quando si plotta  $\ln P$  in funzione del tempo, si ottiene una linea retta.
  - Il processo è del primo ordine.
  - pendenza negativa:  $k = 5.11 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .



# Reazioni del Secondo ordine

- In una reazione del *secondo ordine*, la somma degli esponenti nella Legge di velocità è uguale a 2.
- Le più comuni reazioni del secondo ordine sono due.

# Reazioni del Secondo ordine

- *Caso 1:*
- Due reagenti uguali A si combinano in un solo stadio



- Equazione differenziale della velocità di reazione

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

- $k$  è la costante di velocità del secondo ordine, unità  $M^{-1}s^{-1}$ .

# Reazioni del Secondo ordine

- Dall'equazione differenziale:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$
$$-\frac{d[A]}{[A]^2} = kdt$$

- Equazione integrata:

$$-\int_{A_0}^{A_t} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t kdt$$

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = kt$$

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x} + \text{costante}$$



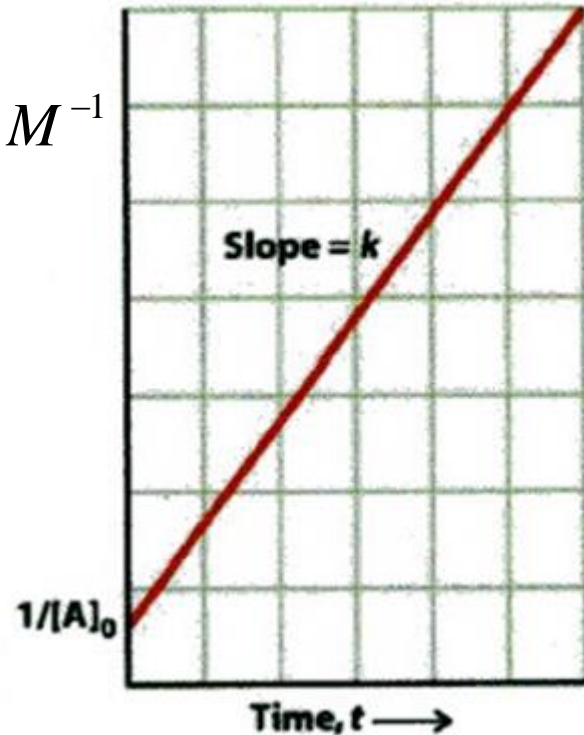
grafico

# Reazioni del Secondo ordine

- Grafico di  $1/[A]_t$  contro il tempo:

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{[A]_t}, M^{-1}$$



# Reazioni del Secondo ordine

- *Caso 2:*
- Due diversi reagenti (A e B) si combinano in un solo stadio elementare



- La velocità per questo stadio è:

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Se  $[A]_0 = [B]_0$  si ricade nel caso precedente

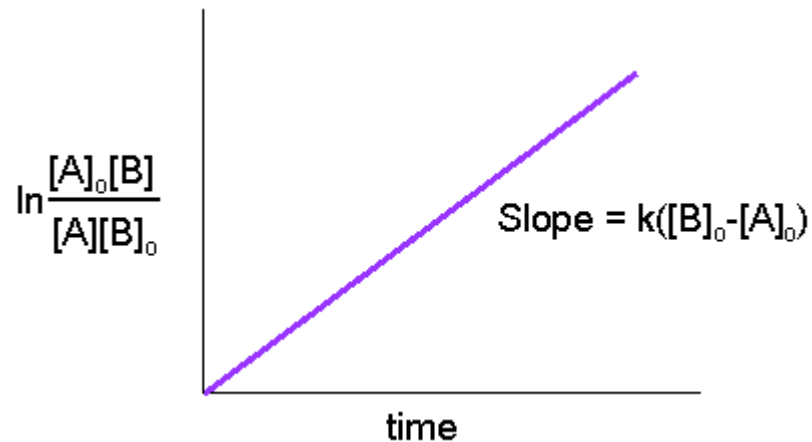
Se  $[A]_0 \neq [B]_0$  si ottiene la seguente equazione integrata:

# Reazioni del Secondo ordine

$$\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = k([B]_0 - [A]_0)t$$

- Da questa equazione si può fare un grafico

$\ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0}$  contro il tempo: si ottiene una retta.



# $t_{1/2}$ per le reazioni del 2° ordine

- Reazione  $2A \longrightarrow P$
- Equazione integrata della velocità:

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$$
$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{[A]_0} + kt_{1/2}$$

$$\frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$t_{1/2}$  dipende dalla  
concentrazione iniziale del  
componente

## $t_{1/2}$ per le reazioni del 2° ordine

- Reazione  $A + B \rightarrow P$
- Il tempo di semivita non può essere determinato.
- Se  $[A]_0 \neq [B]_0$  il  $t_{1/2}$  di A sarà diverso dal quello di B
- Non si potrà definire un'equazione generale per il tempo di semivita



# Reazioni di ordine zero

- Una reazione di ordine zero è una reazione che procede a una velocità che è indipendente dalla concentrazione dei reagenti.
  - Ciò significa che la velocità della reazione è uguale alla costante di velocità,  $k$ .
  - Es.:  $A \rightarrow P$

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]_0^0 = k$$

- unità di  $k$ : M/s

# Reazioni di ordine zero

- Forma differenziale della legge di velocità:

$$velocità = -\frac{d[A]}{dt} = k$$

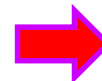
$$d[A] = -kdt$$

- Forma integrata:

$$\int_{A_0}^{A_t} d[A] = -\int_0^t kdt$$

$$[A]_t = [A]_0 - kt$$

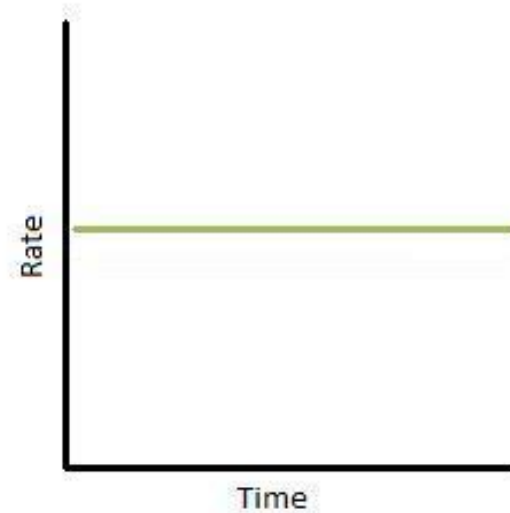
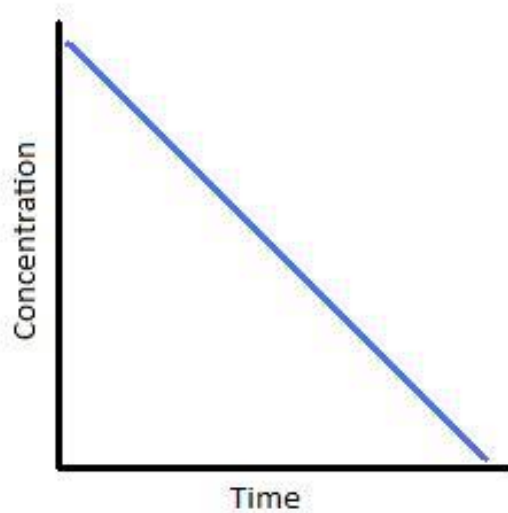
$$[A]_t = -kt + [A]_0$$



grafico

# Reazioni di ordine zero

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$



# $t_{1/2}$ per le reazioni di ordine zero

- Equazione cinetica integrata:

$$[A]_t = -kt + [A]_0$$

$$[A]_{t_{1/2}} = \frac{1}{2}[A]_0$$

$$\frac{1}{2}[A]_0 = -kt_{1/2} + [A]_0$$

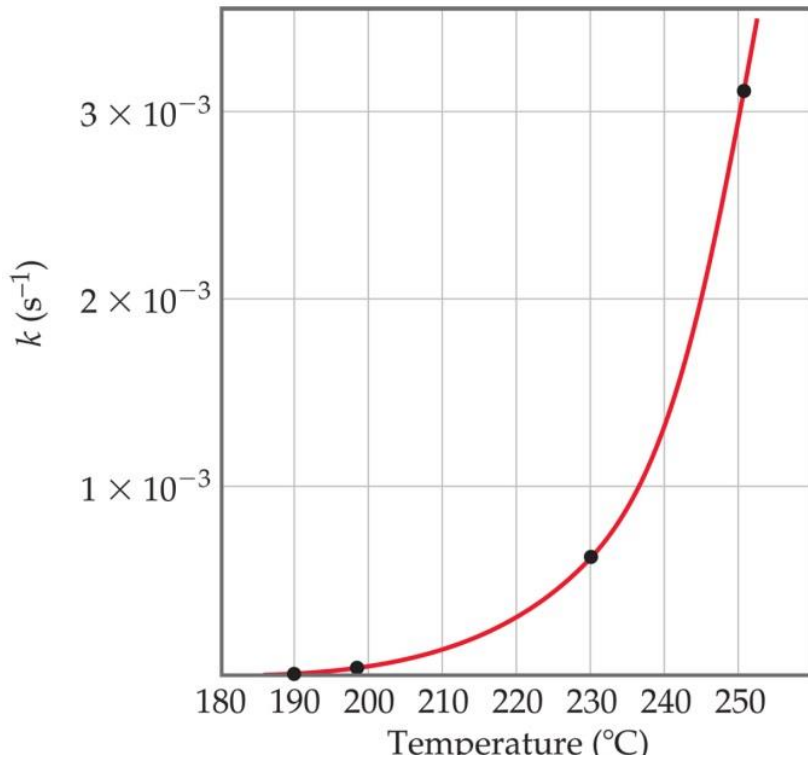
$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$t_{1/2}$  è direttamente proporzionale alla concentrazione iniziale del componente

# Riassunto

Reaction	Order	Differential form	Integrated form	$t_{1/2}$
$A \rightarrow P$	zeroth	$\frac{d[A]}{dt} = -k$	$[A] = [A]_0 - kt$	$\frac{[A]_0}{2k}$
$A \rightarrow P$	first	$\frac{d[A]}{dt} = -k [A]$	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	$\frac{\ln 2}{k}$
$A + A \rightarrow P$	second	$\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = -k [A]^2$	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + 2kt$	$\frac{1}{k[A]_0}$
$A + B \rightarrow P$	second	$\frac{d[A]}{dt} = -k [A][B]$	$kt = \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[B]_0[A]}{[A]_0[B]}$	

# Temperatura e Velocità



Generalmente, al crescere della temperatura, cresce la velocità di una reazione. Ciò perché  $k$  dipende dalla temperatura.

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

# **Trasformazioni Ambientali dei Composti Chimici**

# Trasformazioni ambientali

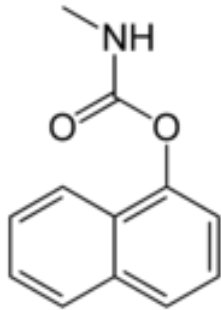
- Inorganiche
- Organiche
  - Seguono la chimica organica convenzionale
    - Abiotiche: di solito trasformano in altri composti organici
    - Biotiche: possono arrivare alla mineralizzazione che porta alla totale decomposizione in composti inorganici semplici



# Trasformazioni Chimiche

- Le reazioni ambientali particolarmente rilevanti sono le seguenti:
  1. Reazioni d'idrolisi
  2. Reazioni redox (riduzione e ossidazione)
  3. Reazioni fotochimiche
  4. Reazioni biochimiche

# Esempi

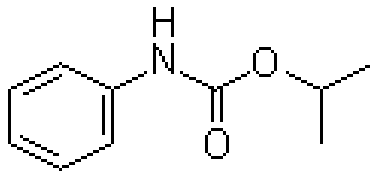


Carbaryl (Sevin)  
insetticida

idrolisi: pH 9,  $t_{1/2}$  = 0.15 giorni  
pH 5,  $t_{1/2}$  = 1500 giorni

fotolisi: 6.6 giorni

biodegradazione: troppo lenta



Propham  
erbicida

idrolisi:  $>10^4$  giorni

fotolisi: 121 giorni

biodegradazione: 2.9 giorni

# IDROLISI

# Processi idrolitici

- I processi d'idrolisi sono certamente fra i più significativi nell'ambiente.
  - pH normalmente tra 6 e 8: idrolisi poco probabili in condizioni normali, ma presenti.
  - più probabili in presenza di variazioni di pH molto elevate.
- Idrolisi: una molecola organica reagisce con l'acqua formando un nuovo legame covalente C—O.

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

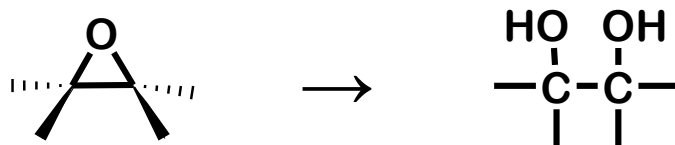
# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

- Per questi composti l'idrolisi può essere la reazione dominante in ecosistemi acquatici:
  - fiumi, laghi, oceani, acque di falda, aria, sistemi biologici, microambienti associati a suoli e sedimenti.
- I prodotti che derivano dall'idrolisi sono, di solito, maggiormente solubili in acqua e meno facilmente bioadsorbibili o volatilizzabili dei composti originali.

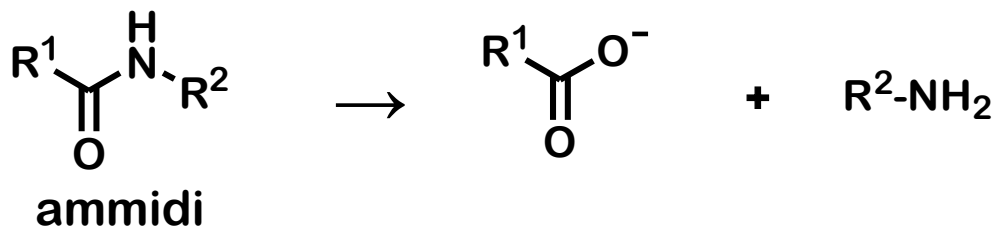
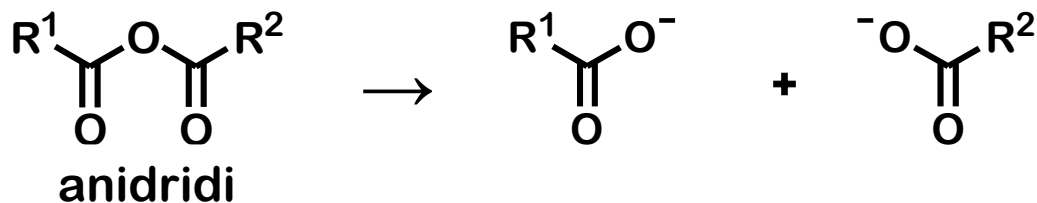
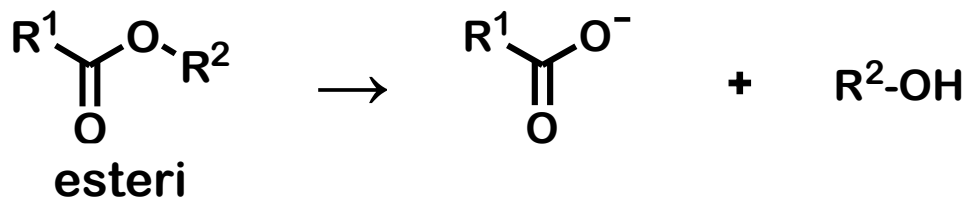
# 1. Alogenuri alchilici



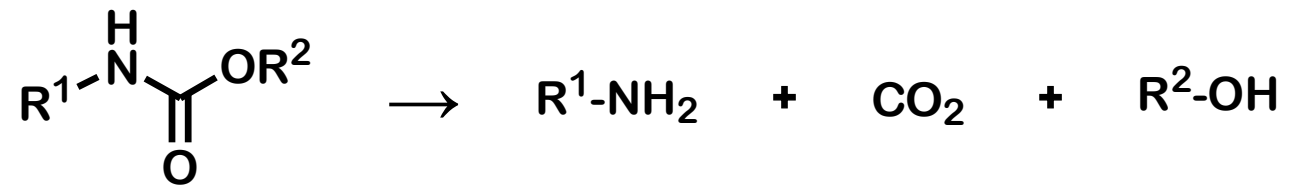
# 2. Epossidi



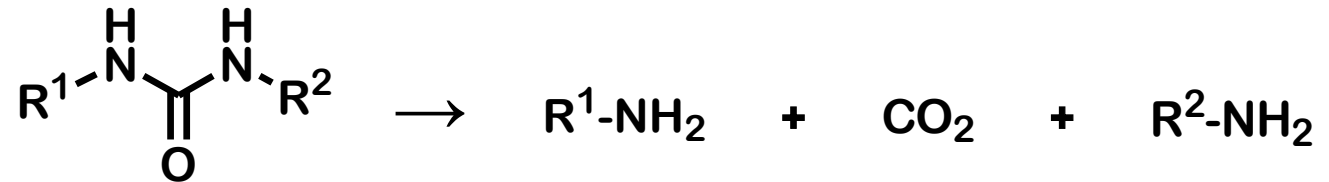
# 3. Derivati di acidi carbossilici



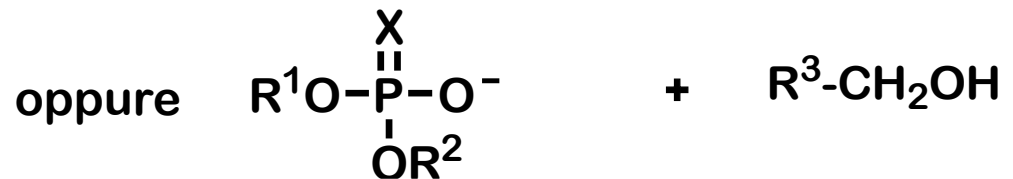
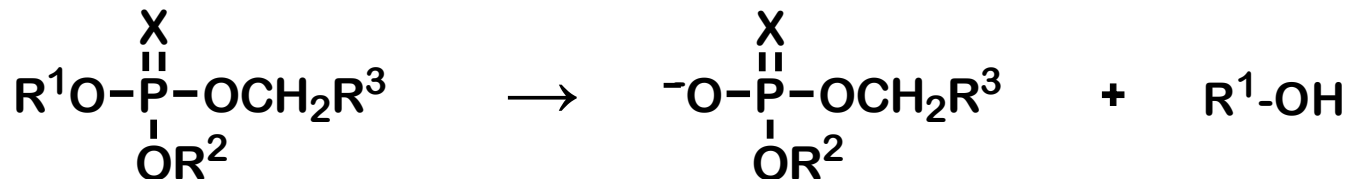
#### 4. Carbammati



#### 5. Uree



#### 6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico





# Cinetiche di idrolisi

- Le reazioni di idrolisi sono di solito catalizzate da acidi e basi ma possono avvenire anche in assenza di un catalizzatore, anche se in modo più lento.
- L'espressione generale della cinetica di reazione d'idrolisi di un composto neutro RX è data da:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h[RX] = k_a[H^+][RX] + k'_n[H_2O][RX] + k_b[OH^-][RX]$$

oss



- Anche a pH = 7 dove  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  M la specifica catalisi acida e basica può accelerare la reazione

# Cinetiche di idrolisi

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h[RX] = k_a[H^+][RX] + k_n[H_2O][RX] + k_b[OH^-][RX]$$

- $k_a$ ,  $k_b$ ,  $k_n$  sono le costanti dei processi catalizzati da acido, base e nel caso di neutralità.

$$k_h = k_a[H^+] + k_n + k_b[OH^-]$$

$$k_h = k_a[H^+] + k_n + k_b \frac{K_w}{[H^+]}$$

- a valori di pH costanti,  $H^+$  ed  $OH^-$  sono costanti e possiamo quindi riscrivere la equazione ed integrarla:

$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h[RX]$$

# Cinetiche di idrolisi

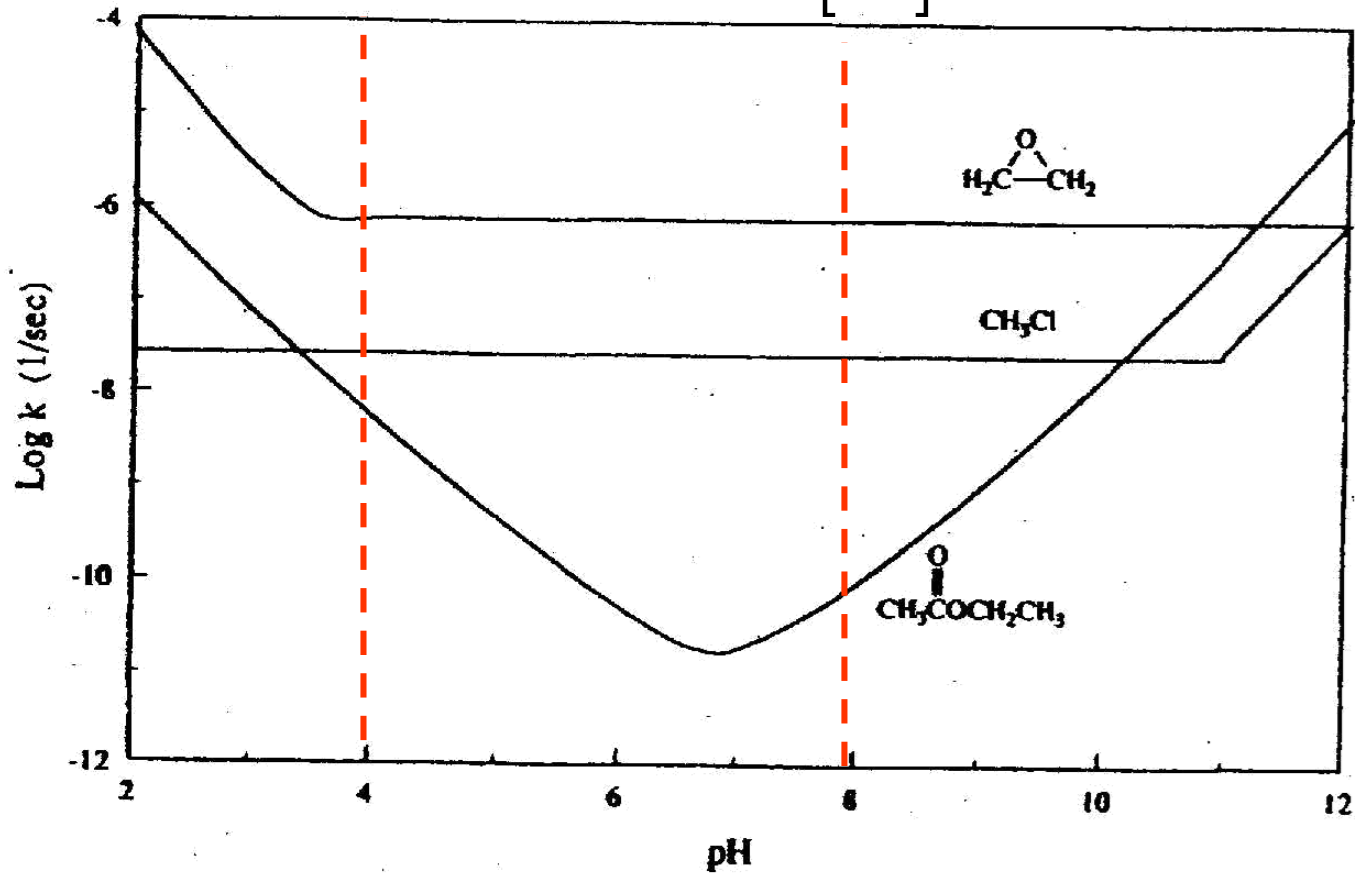
$$-\frac{d[RX]}{dt} = k_h [RX] \quad -\ln \frac{[RX]_t}{[RX]_0} = k_h t \quad \ln \frac{[RX]_0}{[RX]_t} = k_h t$$

- $k_h$ , a pH cost, è una cost di velocità dello pseudo primo ordine (pseudo perché deriva da un processo che globalmente era del secondo ordine)
- Per una reazione del primo ordine il tempo di semivita di una specie è indipendente dalla concentrazione iniziale della specie.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_h}$$

# Dipendenza dal pH

$$k_h = k_a [H^+] + k_n + k_b \frac{K_w}{[H^+]}$$



**Figure 2.1.** pH-rate profiles for the hydrolysis of ethylene oxide, methyl chloride and ethyl acetate (Data taken from Mabey and Mill, 1978).

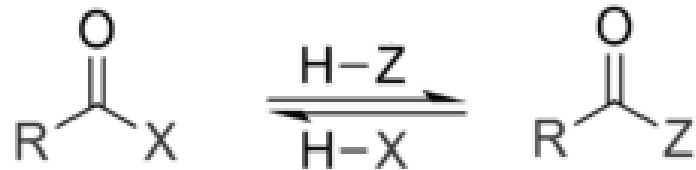
# Meccanismi di idrolisi

- Natura del carbonio centro di reazione

- C saturo  $sp^3$ : sostituzione nucleofila



- C insaturo  $sp^2$  (carbonile): sostituzione nucleofila acilica



# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

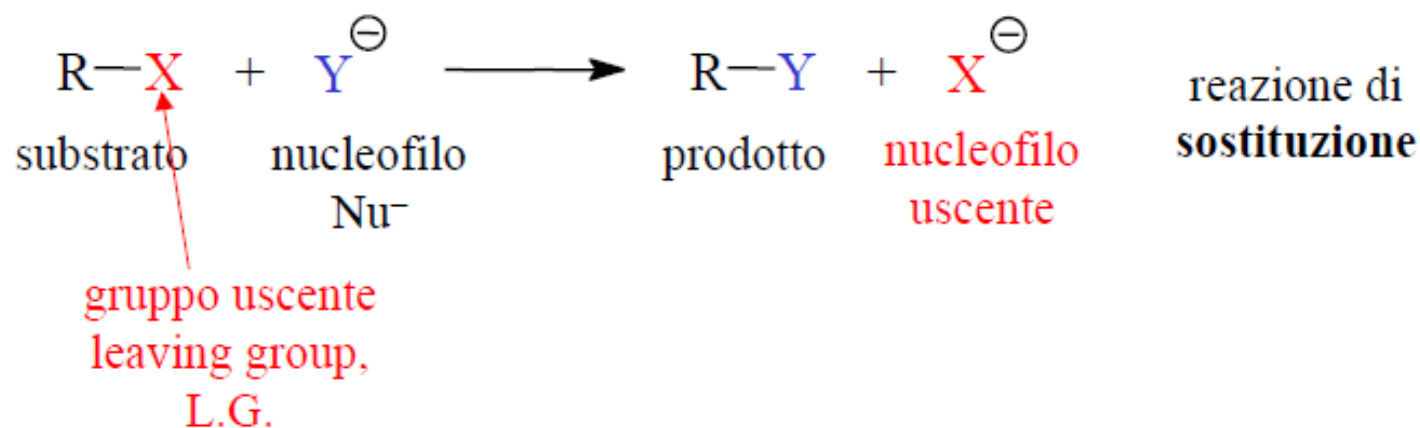
# Alogenuri alchilici

Sostituzioni nucleofile al carbonio saturo

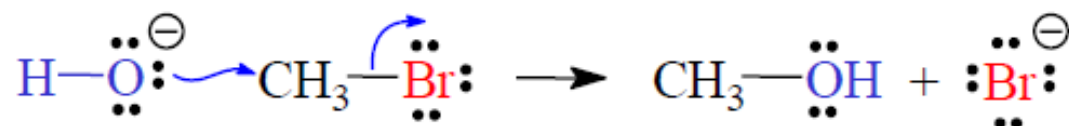
$S_N1$  e  $S_N2$

# Sostituzione nucleofila

Il nucleofilo  $Y$  *sostituisce*  $X$  nel legame con il carbonio:



*Es.*





# Sostituzione nucleofila



Si riconoscono due meccanismi *limite* che si differenziano per il **momento** nel quale avvengono la rottura del legame C–X e formazione del legame C–Y.

– Rottura del legame C–X e formazione del legame C–Y hanno luogo nello *stesso momento*:

$\text{S}_{\text{N}}2$ : Reazione *bimolecolare*: 2 specie coinvolte nello stadio lento, reazione concertata a 1 solo stadio.

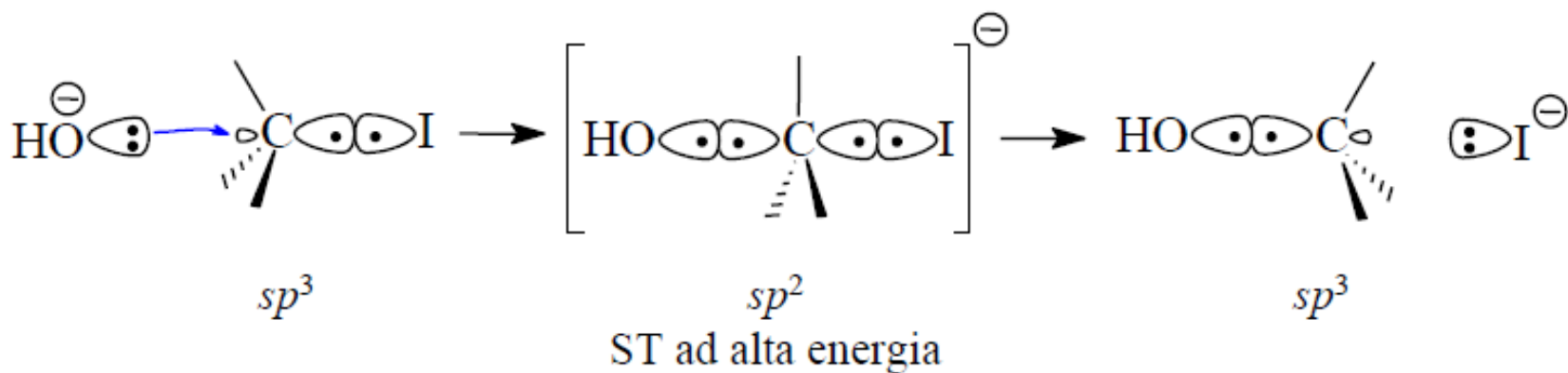
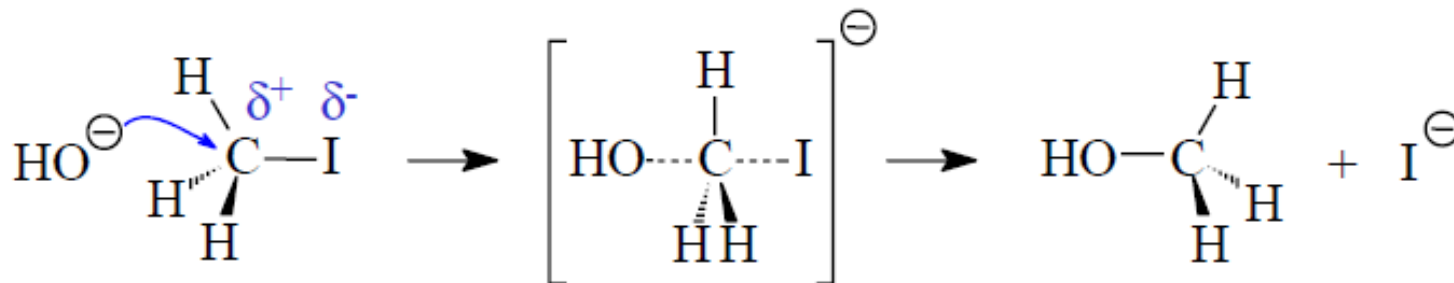
– La rottura del legame C–X avviene *prima* che si inizi la formazione del legame C–Y:

$\text{S}_{\text{N}}1$ : Reazione *unimolecolare*: 1 sola specie è coinvolta nello stadio lento, reazione a 2 stadi

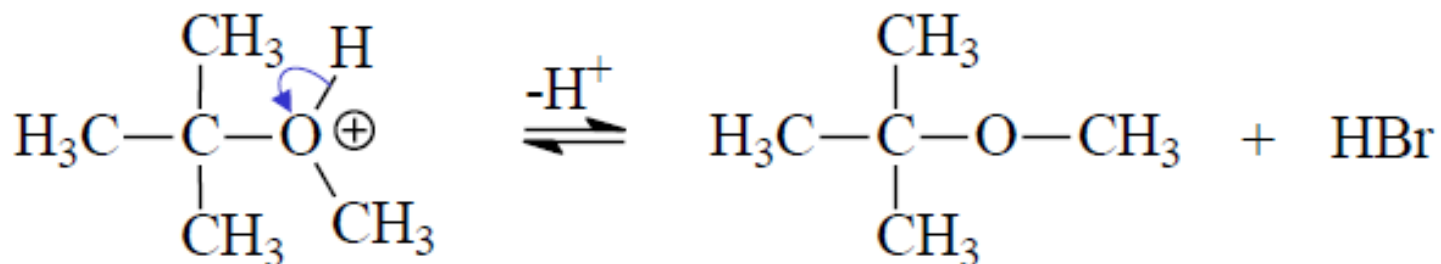
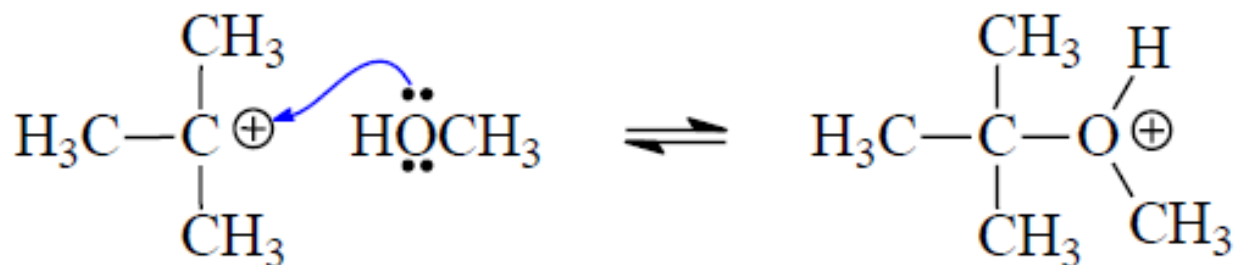
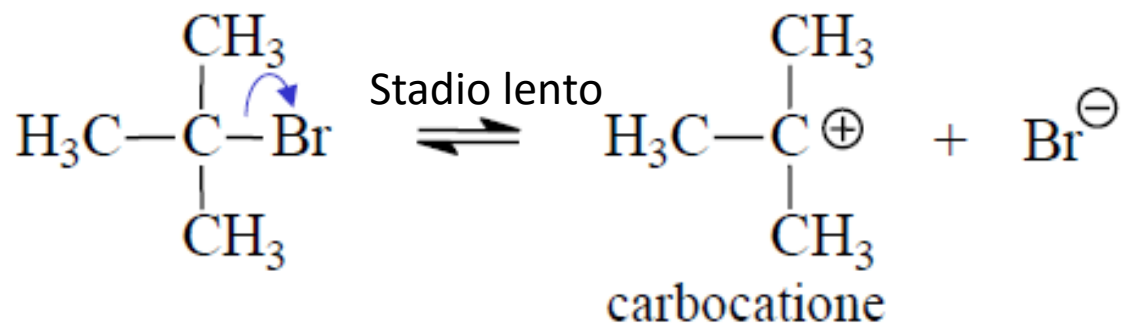
# Meccanismo S<sub>N</sub>2

Attacco da dietro:

inversione di configurazione



# Meccanismo S<sub>N</sub>1



# $S_N1$ & $S_N2$

## $S_N1$

- $v = k[R-X], C^+$
- la reazione è influenzata da fattori elettronici
- In sistemi acquosi il carbocatione viene attaccato dall'acqua e si formano alcoli

## $S_N2$

- $v = k[R-X][H_2O]$
- la reazione è influenzata da fattori sterici

# Alogenuri alchilici

- L'idrolisi porta ad alcoli e generalmente è pH *indipendente*



- $t_{1/2}$  di idrolisi varia da mesi ad anni.
- Le variazioni strutturali sono molto importanti.

# Composti alogenati

Di origine naturale e industriale

- **CH<sub>3</sub>Cl il metil cloruro** è il più abbondante e deriva dalle emissioni vulcaniche, dalle fermentazioni microbiche, dalla combustione della vegetazione e per reazione di CH<sub>3</sub>I (costituente delle alghe) con il Cl<sup>-</sup> presente nelle acque marine.
- **CHCl<sub>3</sub> cloroformio** deriva dalle acque trattate con cloro (es. acque potabili, di raffreddamento)
- **1,1-dibromoetano e 1,1-dicloroetano** vengono aggiunti ai combustibili dei motori
- **Tricloro etilene, tricloroetano e tetracloroetilene** usati come solventi nelle puliture a secco

**Table 2.2. Hydrolysis Half-Lives for Simple Halogenated Aliphatics at pH 7 at 25°C<sup>a</sup>**

	RX	X = F	X = Cl	X = Br
Alogenuri del metano	CH <sub>3</sub> X	30 y	0.93 y	20 d
	CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub>	–	704 y	183 y
	CHX <sub>3</sub>	–	3500 y	686 y
	CX <sub>4</sub>	–	7000 y	–
<sup>t</sup> Butil cloruro →	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> X	–	38 d	30 d
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHX	–	38 d	2.1 d
	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CX	50 d	23 s	–
S <sub>N</sub> ai carboni vinilici e aromatici DIFFICILE	CH <sub>2</sub> =CHX	–	NR <sup>b</sup>	
	PhX	–	NR <sup>b</sup>	
benzilcloruro →	CH <sub>2</sub> =CH-CH <sub>2</sub> X	–	69 d	12 h
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> X	–	15 h	–
Triclorofenil metano →	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHX <sub>2</sub>	–	0.1 h	–
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CX <sub>3</sub>	–	19 s	–
	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> X	–	1.99 min <sup>c</sup>	–

<sup>a</sup>Data taken from Mabey and Mill (1978) except where noted.

<sup>b</sup>No significant hydrolysis reported at 100°C after 10 d. (Hill et al., 1976).

<sup>c</sup>Data taken from Van Duuren et al. (1972).

# $S_N$ vs Eliminazione

- Etani e propani polialogenati –  $\text{Cl}_2\text{CHCHCl}_2$  e  $\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$  – possono dare anche eliminazione di HX.
- I prodotti di eliminazione sono *alcheni alogenati*, *più persistenti e pericolosi* dei prodotti di idrolisi.

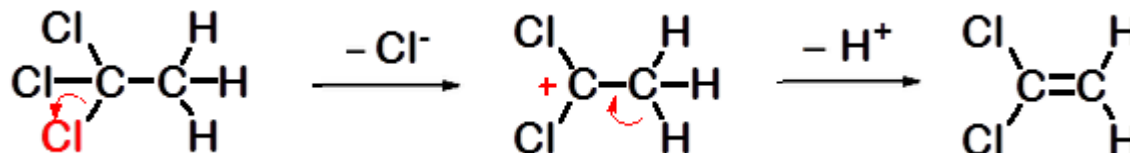


# Eliminazione

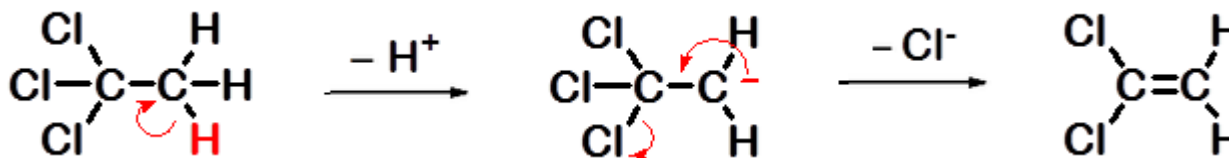
- Eliminazione
  - Compete con la sostituzione nucleofila
  - È più veloce quando la  $S_N2$  è stericamente impedita
  - È più veloce per HC polialogenati
    - Maggiore ingombro sterico
    - Protoni più acidi

# Meccanismi di eliminazione

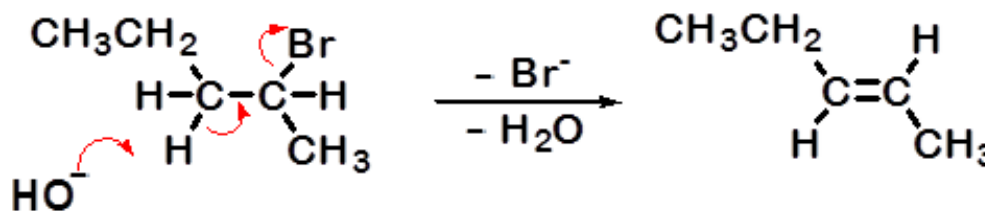
- Primo ordine E1: il gruppo uscente esce per primo



- Primo ordine E1<sub>CB</sub> (base coniugata): il protone acido esce per primo

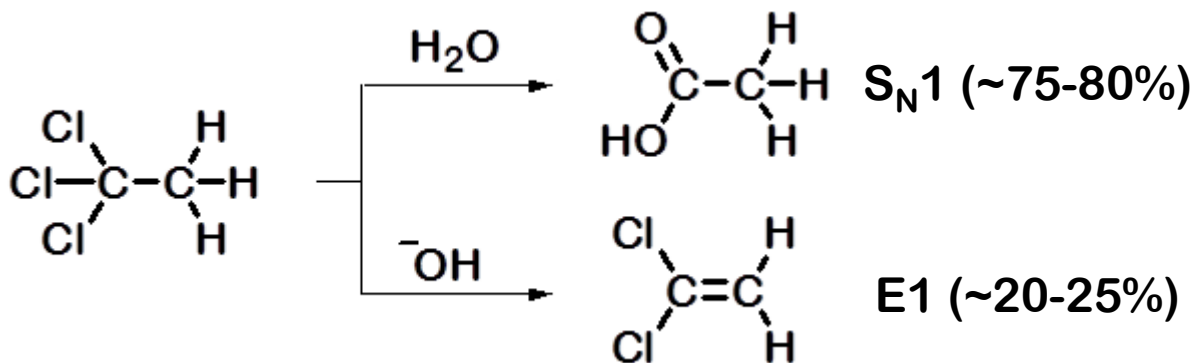


- Secondo ordine, E2: il nucleofilo base forte “estrae” un protone acido

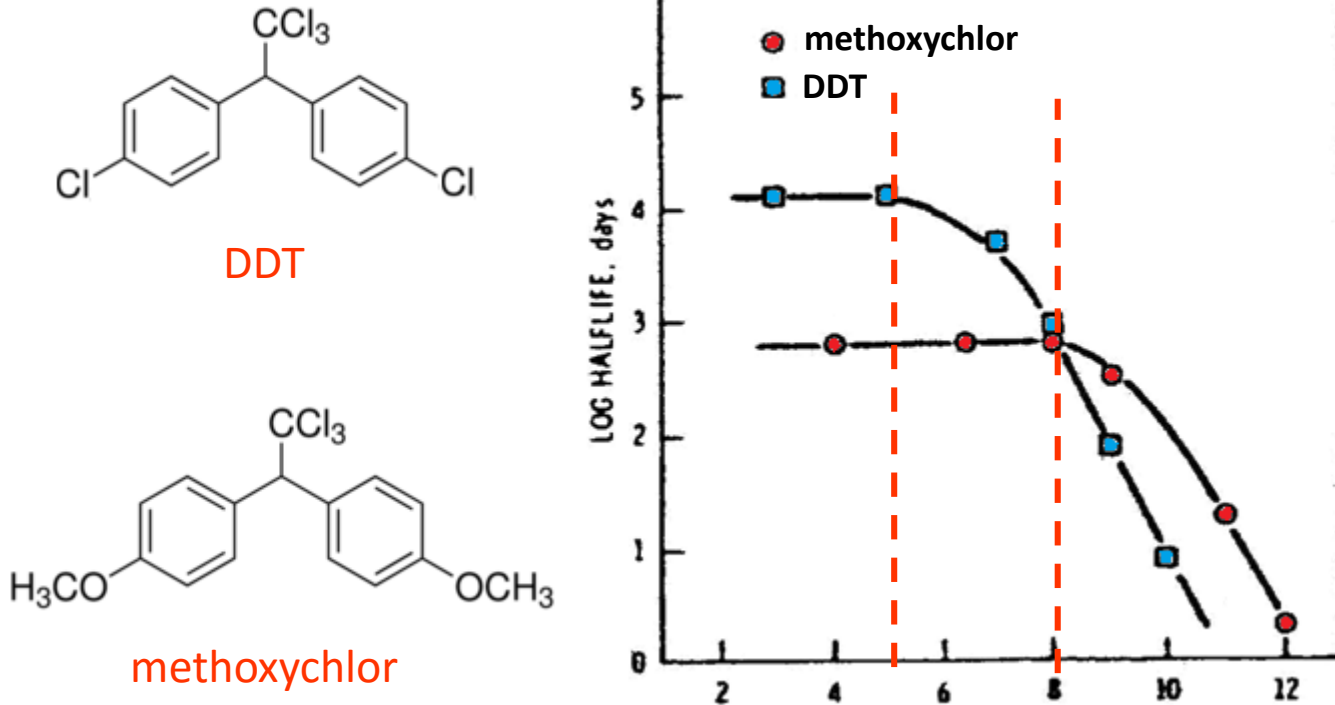


# $S_N$ vs E

- Il rapporto prodotto di sostituzione/prodotto di eliminazione dipende dal pH.
  - A pH basico prevarrà la eliminazione
  - A pH neutro la sostituzione
    - Es: 1,1,1-Tricloroetano



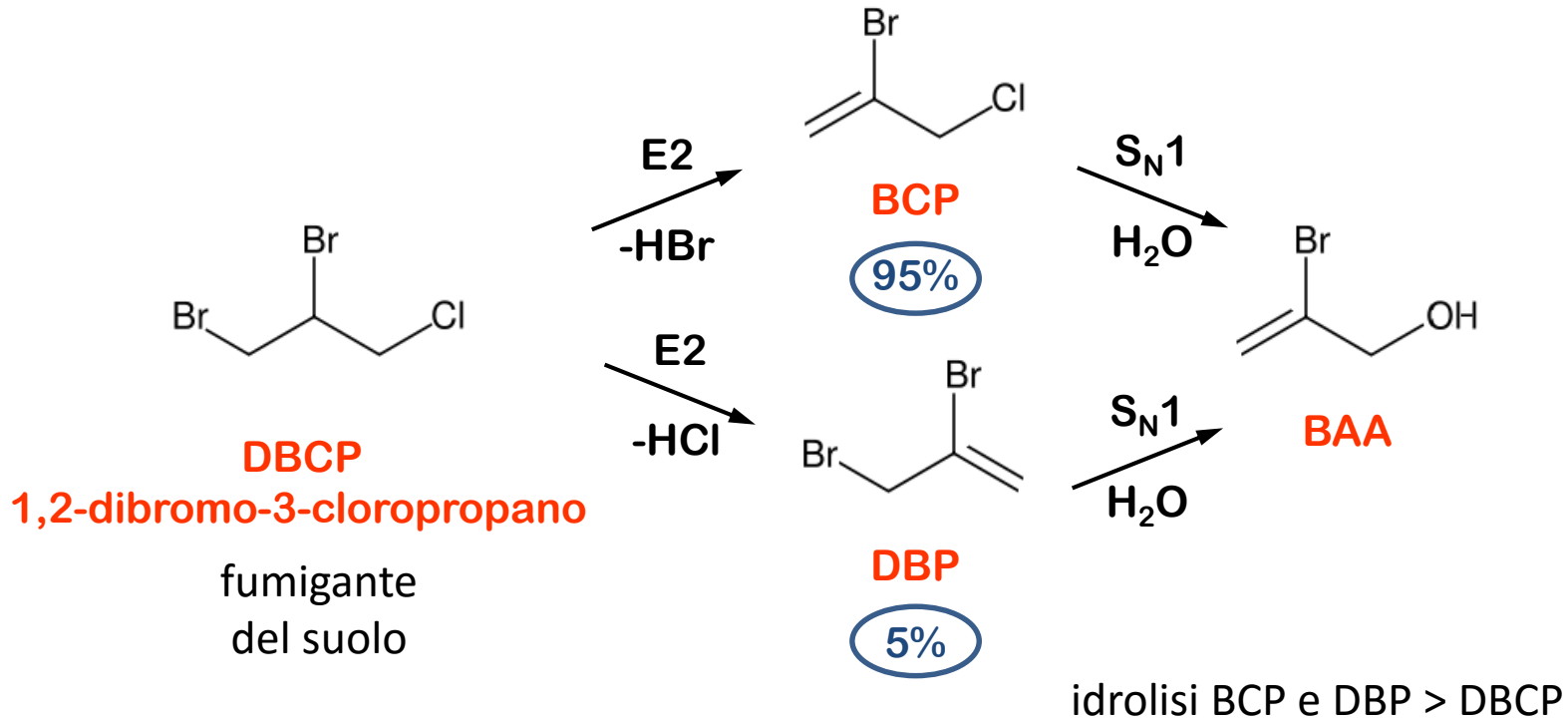
# Dipendenza di $S_N/E$ dal pH



**Figure 2.2.** Calculated pH half-life profile for methoxychlor and DDT hydrolytic degradation in water at 27°C (Reprinted by permission of the American Chemical Society).

Ai pH di interesse ambientale (da 5 a 8) l'idrolisi del metossiclor è indipendente dal pH, mentre quella del DDT è dipendente dal pH. A pH = 9 avviene la deidroclorurazione con formazione di DDE (Dicloro-Difenil-Dicloroetene) e DMDE (DiMetossi-Difenil-Dicloroetene)

# Idrolisi di polialogenati



# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di Epossidi

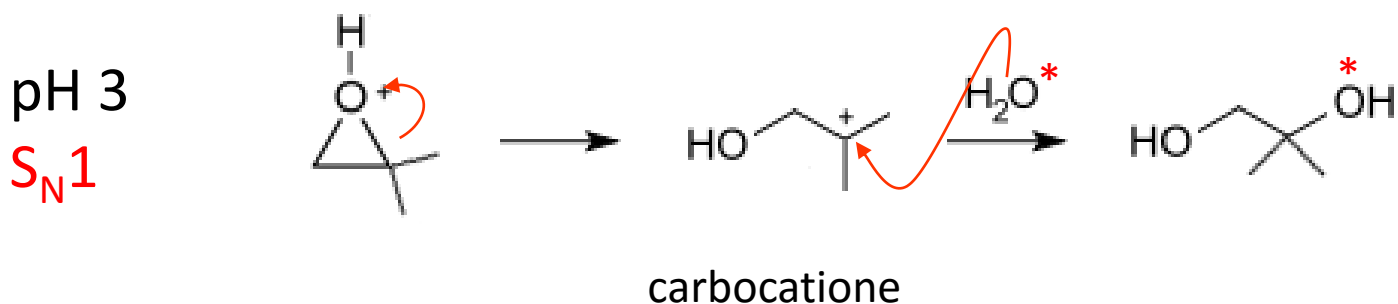
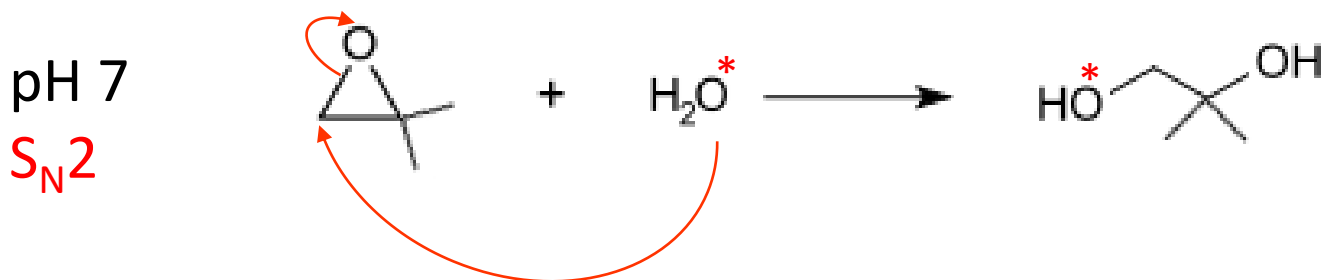
- Importanti intermedi e molti agrochemicals sono caratterizzati dalla seguente struttura:



- Nell'idrolisi, l'anello si apre a dare un *diolo*.
- L'idrolisi può avvenire in condizioni acide ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), basiche ( $\text{OH}^-$ ), neutre ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

# Meccanismo

- Dimostrazione: ossido di isobutene con  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , in condizioni neutre e acide:

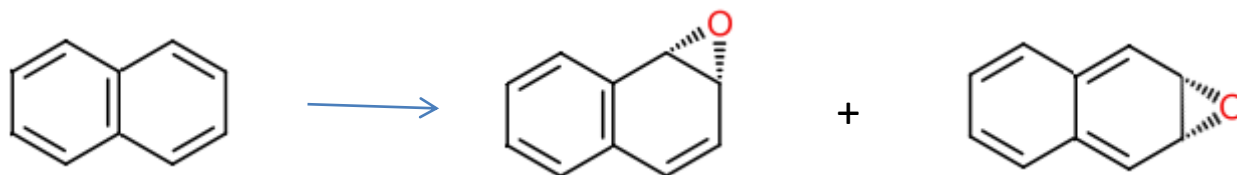




# Idrolisi di epossidi



$t_{1/2}$  di idrolisi neutra di ossido di propilene: 15 gg a 25 °C



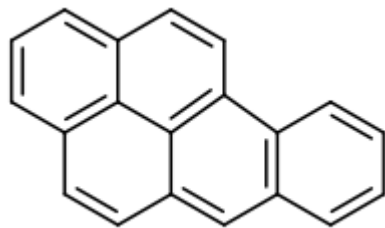
velocità relativa

Idrolisi acido catalizzata  $6.4 \times 10^4$

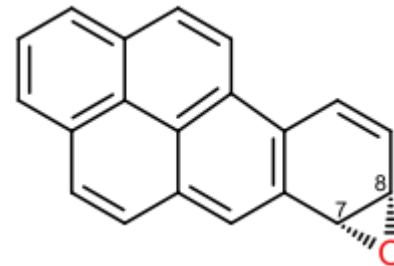
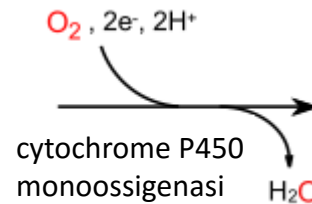
1

stabilità del  $C^+$  !

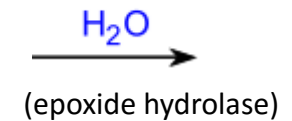
# Formazione e idrolisi di epossidi



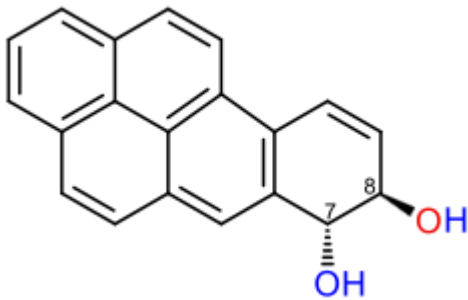
Benzo[a]pirene



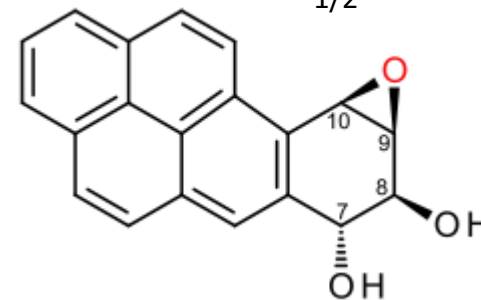
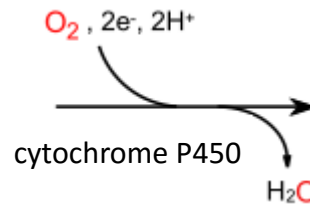
Benzo[a]pirene-7,8-epossido



$t_{1/2} : 30 \text{ s a } 25 \text{ }^\circ\text{C}$

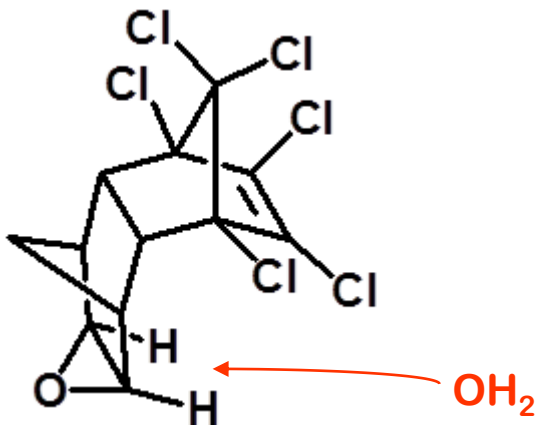


Benzo[a]pirene-7,8-diidrodiolo



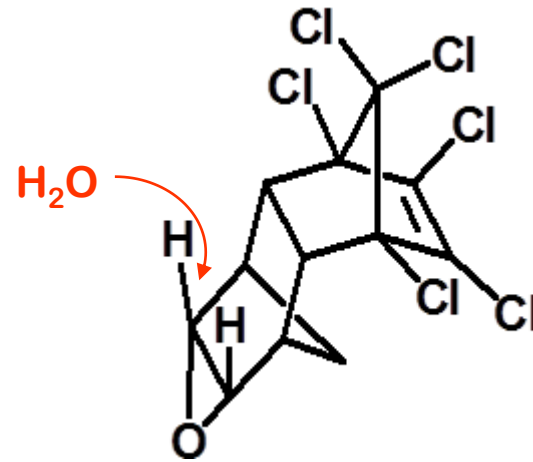
Benzo[a]pirene-7,8-diidrodiolo-9,10-epossido  
(prodotto cancerogeno che si lega  
covalentemente al DNA)

# Idrolisi difficili



**endrin**

$t_{1/2}$  fino a 12 anni



**dieldrin**

$t_{1/2}$  fino a 5 anni

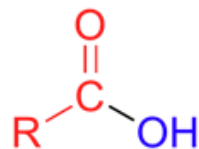
Epossidi di insetticidi ciclopentadieni clorurati  
Dieldrin, epossido dell'aldrin

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

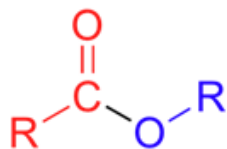
1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. **Derivati di acidi carbossilici**
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di derivati carbossilici

# Strutture di derivati carbossilici



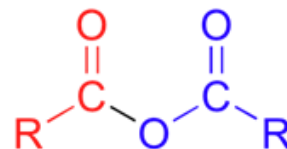
acidi



esteri



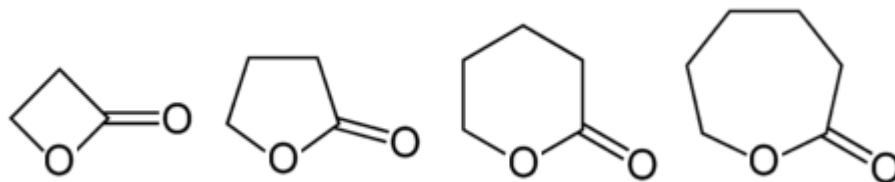
ammidi



anidridi

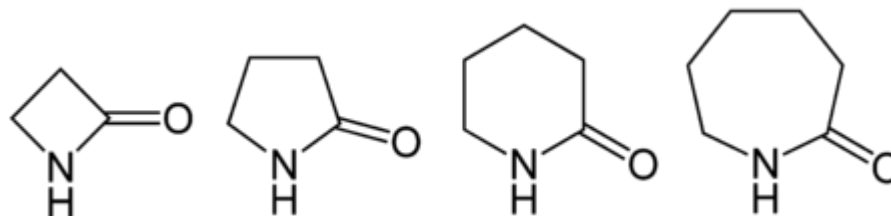


acil cloruri



Lattoni : esteri ciclici

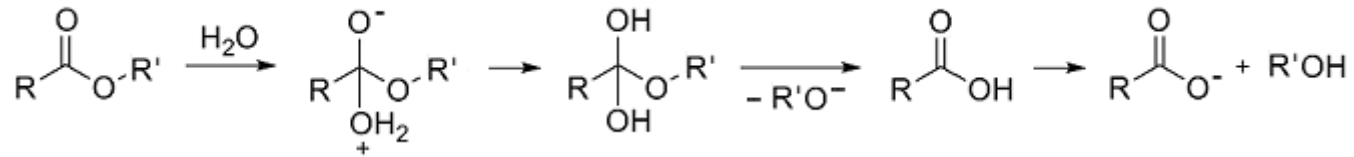
$\beta, \gamma, \delta, \epsilon$



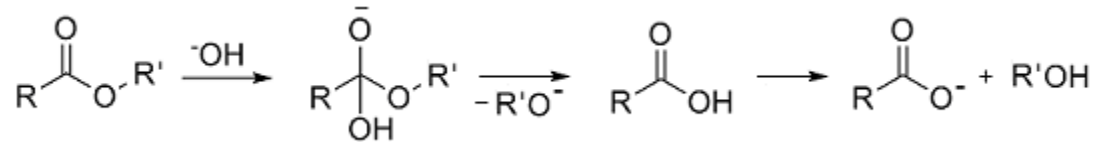
Lattami: ammidi cicliche

# Idrolisi di Esteri

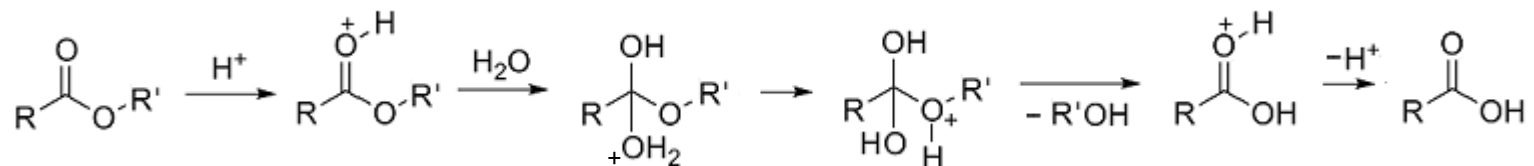
- Condizioni neutre



- Catalisi basica



- Catalisi acida

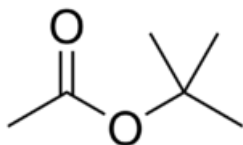
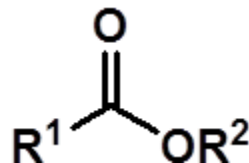


# Idrolisi di esteri

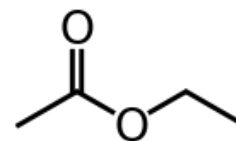
- Idrolisi acida

- Importante per esteri con:

- sostituenti elettron-*donatori*, quindi gruppi uscenti cattivi: R<sup>1</sup> e R<sup>2</sup> alchili (Me, Et, ...)



*tert*-butil acetato

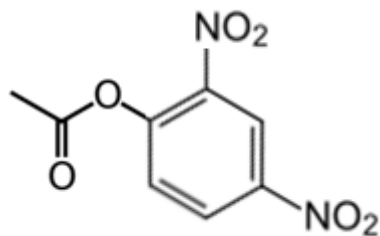
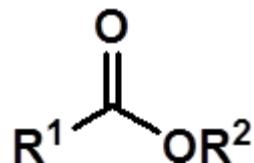


etil acetato

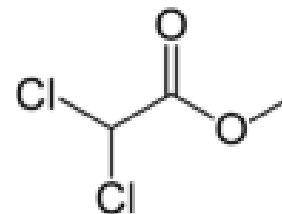


# Idrolisi di esteri

- Idrolisi basica e neutra
  - Importante per esteri con:
    - sostituenti elettron-*attrattori*, quindi gruppi uscenti buoni: R<sup>1</sup> o R<sup>2</sup> contenenti alogeni, fenili sostituiti con gruppi nitro o cloro.



2,4-dinitrofenil acetato



metil dicloroacetato

# Idrolisi di esteri

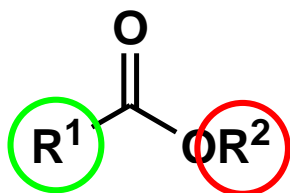


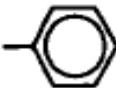
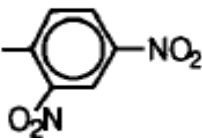
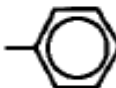
Table 2.4. Hydrolysis of Aliphatic Esters at pH 7 at 25°C<sup>a</sup>

$R_1$	$R_2$	$k_a[H^+](s^{-1})$	$k_n(s^{-1})$	$k_b[OH^-](s^{-1})$	$k_{hyd}(s^{-1})$	$t_{1/2}$
Me	Et	$1.1 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-8}$	$1.1 \times 10^{-8}$	2.0y
ClCH <sub>2</sub>	Me	$8.5 \times 10^{-12}$	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	14h
Cl <sub>2</sub> CH	Me	$2.3 \times 10^{-11}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	38m
Cl <sub>3</sub> C	Me	—	$\geq 7.7 \times 10^{-4}$	—	$\geq 7.7 \times 10^{-4}$	$\leq 15m$
Me	<i>i</i> -Pr	$6.0 \times 10^{-12}$	—	$2.6 \times 10^{-9}$	$2.6 \times 10^{-9}$	8.4y
Me	<i>t</i> -Bu	$1.3 \times 10^{-11}$	—	$1.5 \times 10^{-10}$	$1.6 \times 10^{-10}$	140y

<sup>a</sup>Data taken from Mabey and Mill (1978).

La velocità aumenta se R<sup>1</sup> è sostituito da Cl (C=O più elettrofilo), diminuisce se R<sup>2</sup> è ingombrato.

Costanti di idrolisi  $k_A$ ,  $k_N$ ,  $k_B$  e  $t_{1/2}$  a pH 7 per l'idrolisi di alcuni esteri di acidi carbossilici a 25°C

$\text{R}_1-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_2$					
$\text{R}_1$	$\text{R}_2$	$k_A$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$k_N$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_B$ ( $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (pH 7)
$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	$1.1 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-10}$	$1.1 \times 10^{-1}$	2 yr
$\text{CH}_3-$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$1.3 \times 10^{-4}$		$1.5 \times 10^{-3}$	140 yr
$\text{CH}_3-$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$1.4 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-7}$	$1.0 \times 10^1$	7 d
$\text{CH}_3-$		$7.8 \times 10^{-5}$	$6.6 \times 10^{-8}$	$1.4 \times 10^0$	38 d
$\text{CH}_3-$			$1.1 \times 10^{-5}$	$9.4 \times 10^1$	10 h
$\text{CH}_2\text{Cl}-$	$-\text{CH}_3$	$8.5 \times 10^{-5}$	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.4 \times 10^2$	14 h
$\text{CHCl}_2-$	$-\text{CH}_3$	$2.3 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-5}$	$2.8 \times 10^3$	40 min
$\text{CHCl}_2-$			$1.8 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^4$	4 min

<sup>a</sup>Data from Mabey and Mill (1978).

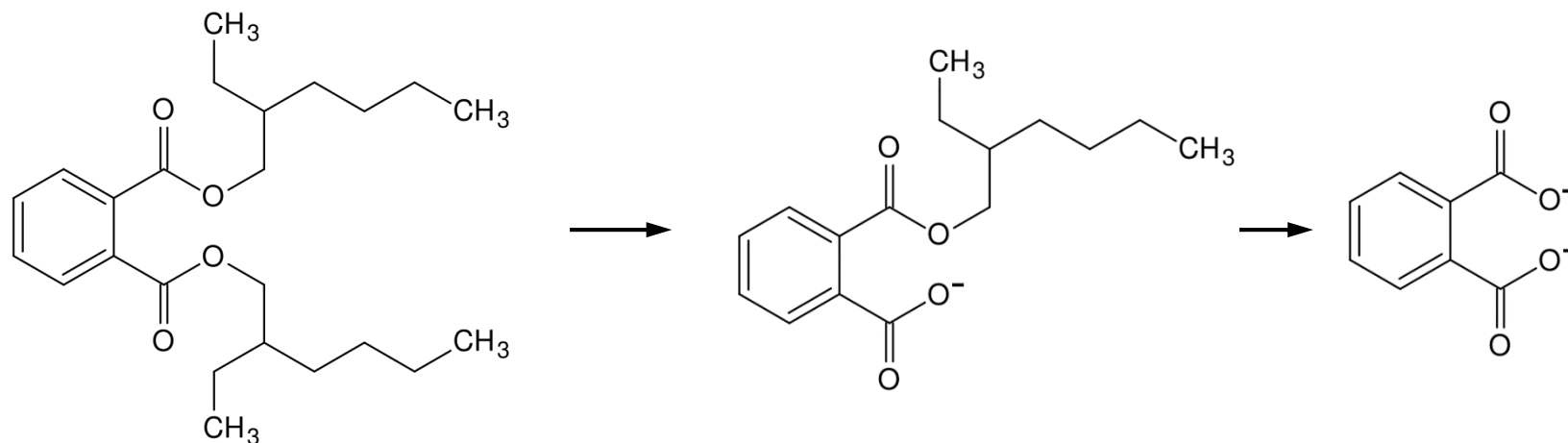
<sup>b</sup> $I_{AN} = \log(k_A/k_N)$ .

<sup>c</sup> $I_{AB} = 1/2 \log(k_A/k_B K_w)$ .

<sup>d</sup> $I_{NB} = \log(k_N/k_B K_w)$ .

<sup>e</sup>Parentheses indicate that one or both of the processes is too slow to contribute significantly to the overall rate.

# Esempi di idrolisi di esteri

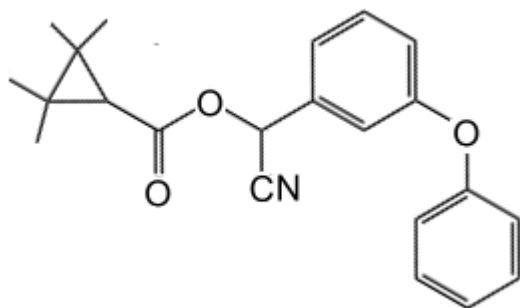


bis-(2-etil)esilftalato  
plastificante

$t_{1/2} = 100$  anni, pH 8

Se l'idrolisi è la reazione primaria di trasformazione, il plastificante sarà persistente nell'ambiente.

# Esempi di idrolisi di esteri

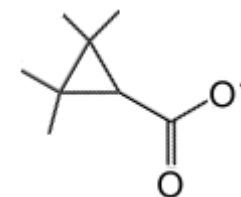
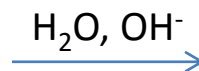


fenprothrin

insetticida piretroide

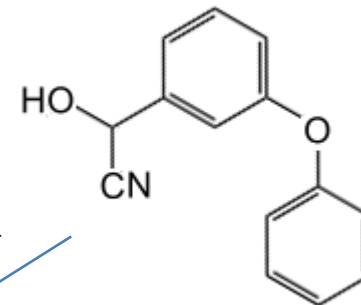
pH 5 → pH 9

$t_{1/2}$  8520 g → 11.3 giorni

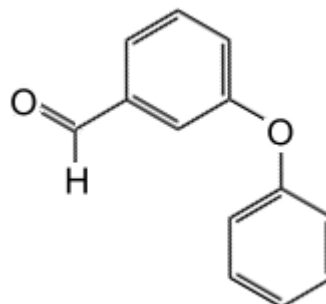


acido fenvalerico

+

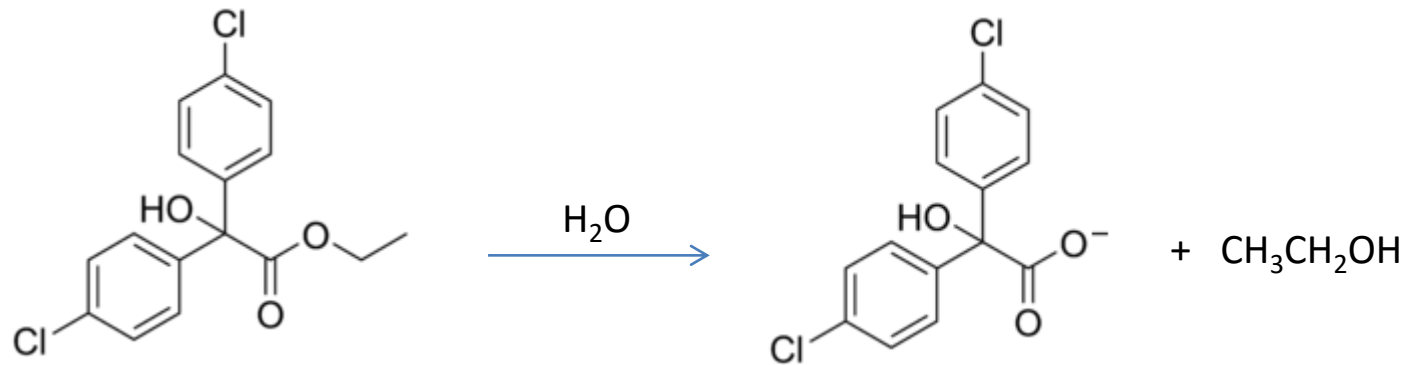


cianidrina



3-fenossibenzaldeide

# Esempi di idrolisi di esteri



clorobenzilato

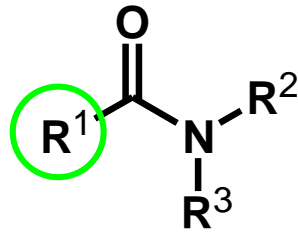
acaricida

$t_{1/2}$  1 – 2 anni

# Ammidi

- Le ammidi sono *meno* reattive degli esteri
  - predominano le idrolisi acide e basiche
  - idrolisi neutra insignificante

# Idrolisi di ammidi



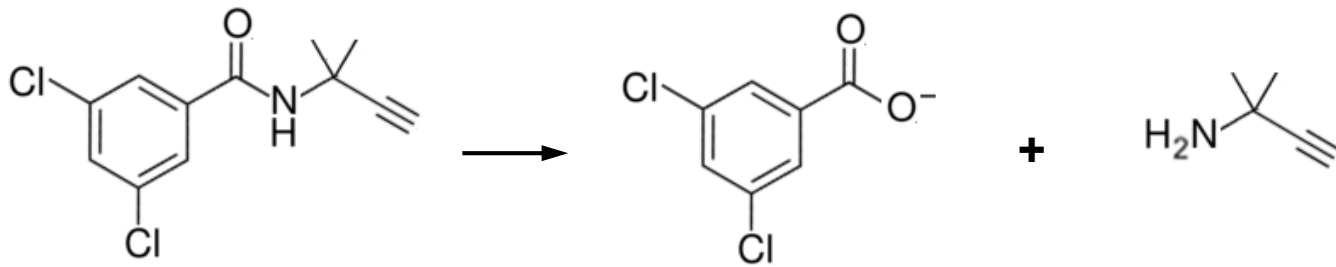
$R_1$	$R_2$	$R_3$	$k_a(M^{-1}s^{-1})$	$k_b(M^{-1}s^{-1})$	$k_{hyd}$	$t_{1/2}(y)$
$CH_3$	H	H	$8.36 \times 10^{-6}$	$4.71 \times 10^{-5}$	$5.55 \times 10^{-12}$	3,950
$ClCH_2$	H	H	$1.1 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-8}$	1.46
$Cl_2CH$	H	H	—	$3.0 \times 10^{-1}$	$3.0 \times 10^{-8}$	0.73
$CH_3$	$CH_3$	H	$3.2 \times 10^{-7}$	$5.46 \times 10^{-6}$	$5.76 \times 10^{-13}$	38,000
$CH_3$	$CH_3CH_2$	H	$9.36 \times 10^{-8}$	$3.10 \times 10^{-6}$	$3.10 \times 10^{-13}$	70,000

Solo le ammidi con sostituenti **elettron attrattori** al carbonio carbonilico idrolizzano in tempi ragionevoli.



# Idrolisi di benzammidi

- Benzammidi sono stabili all'idrolisi



Pronamide, Kerb,  
Propyzamide  
erbicida

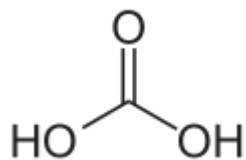
$t_{1/2} > 700$  anni

# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

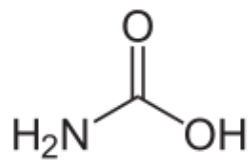
1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# Idrolisi di carbammati

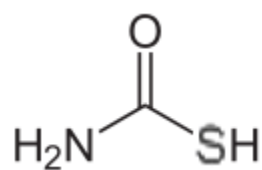
# Derivati dell'acido carbonico



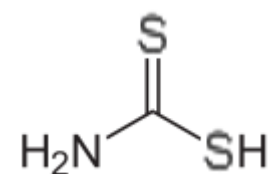
acido  
carbonico



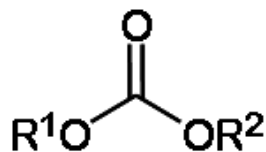
acido  
carbammico



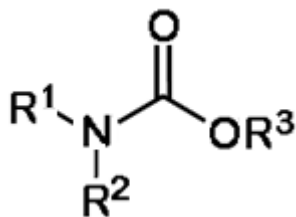
acido  
tiocarbammico



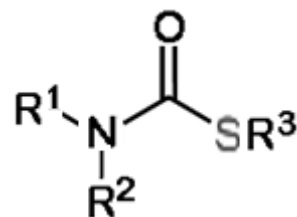
acido  
ditiocarbammico



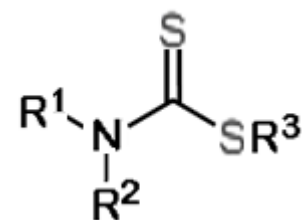
carbonato  
diestere  
dell'acido  
carbonico



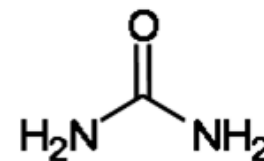
carbammato



tiocarbammato

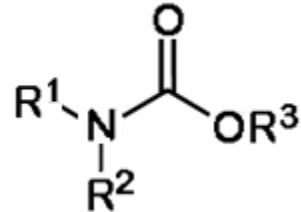


ditiocarbammato



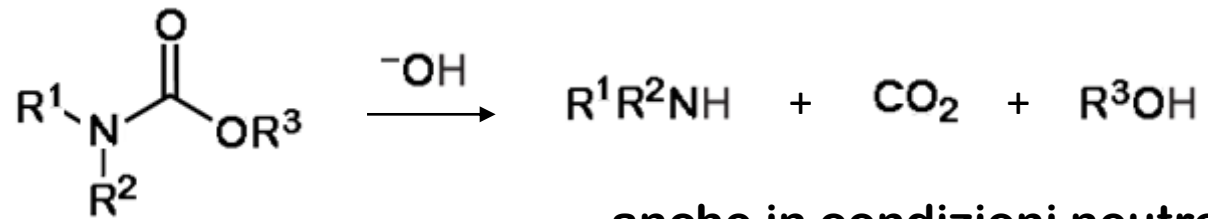
urea

# Carbammati



- Carbammati: erbicidi, insetticidi
  - Idrolisi acida poco importante, non si protonano
  - Prodotti dell'idrolisi basica e neutra
    - alcool, R<sup>3</sup>OH
    - ammina, R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>NH
    - CO<sub>2</sub>

# Idrolisi di carbammati



anche in condizioni neutre

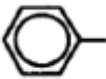
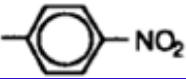
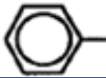
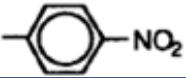
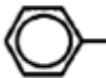

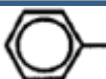
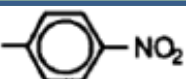
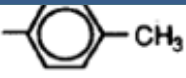
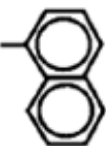
**Table 2.6. Hydrolysis Kinetics of Primary and Secondary Carbamates at pH 7 at 25°C**

R <sub>3</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	k <sub>h</sub>	t <sub>1/2</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	5.4 × 10 <sup>-6</sup>	1.5 d
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4.2 × 10 <sup>-12</sup>	5,200 y
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2.7 × 10 <sup>-2</sup>	26 s
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	8.0 × 10 <sup>-11</sup>	2,700 y
1-C <sub>10</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	9.4 × 10 <sup>-7</sup>	8.5 d
1-C <sub>10</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1.8 × 10 <sup>-11</sup>	1,200 y

I carbammati primari si idrolizzano con velocità superiore a quella dei secondari.

Costanti cinetiche di idrolisi  $k_B$  e  $k_N$  e  $t_{1/2}$  per alcuni carbammati semplici a 25°C

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_2 \end{array}$$

R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	$k_N$ (s <sup>-1</sup> )	$k_B$ (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}^c$ (pH 7)
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	4.5 × 10 <sup>-6</sup>	50,000 yr
CH <sub>3</sub> —		—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	4.0 × 10 <sup>-6</sup>	55,000 yr
CH <sub>3</sub> —	CH <sub>3</sub> —		NA	4.0 × 10 <sup>-4</sup>	550 yr
CH <sub>3</sub> —			NA	8.0 × 10 <sup>-4</sup>	275 yr
H—	CH <sub>3</sub> —	—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	5.5 × 10 <sup>-6</sup>	40,000 yr
H—		—CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	NA	3.2 × 10 <sup>-5</sup>	7,000 yr
H—	CH <sub>3</sub> —		NA	6.0 × 10 <sup>2</sup>	3 h
H—			NA	2.7 × 10 <sup>5</sup>	25 s
H—	CH <sub>3</sub> —		6.0 × 10 <sup>-8</sup>	5.6 × 10 <sup>-1</sup>	70 d <sup>d</sup>
H—	CH <sub>3</sub> —		9.0 × 10 <sup>-7</sup>	5.0 × 10 <sup>1</sup>	33 h <sup>d</sup>

<sup>a</sup> da: Dittert and Higuchi (1963), Williams (1972 and 1973), Vontor et al. (1972), and El-Amamy and Mill (1984).

<sup>b</sup>NA = not available.

<sup>c</sup>Half-life for base-catalyzed reaction, actual half-life may be shorter.

<sup>d</sup>Half-life for neutral and base-catalyzed reaction.

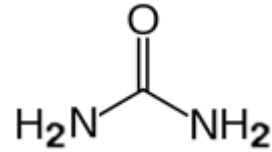
# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

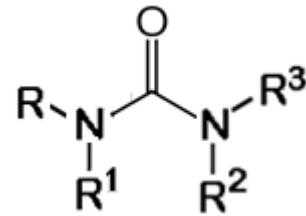


# Idrolisi di sulfoniluree

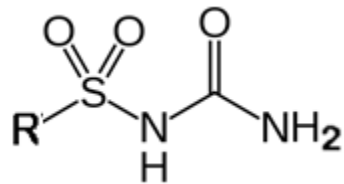
# Derivati dell'urea



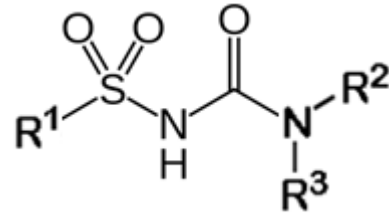
urea



uree

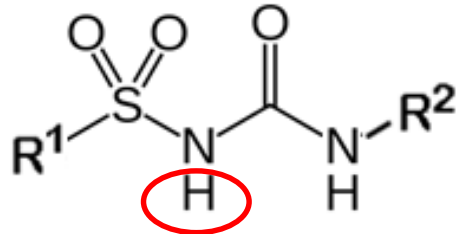


solfonilurea



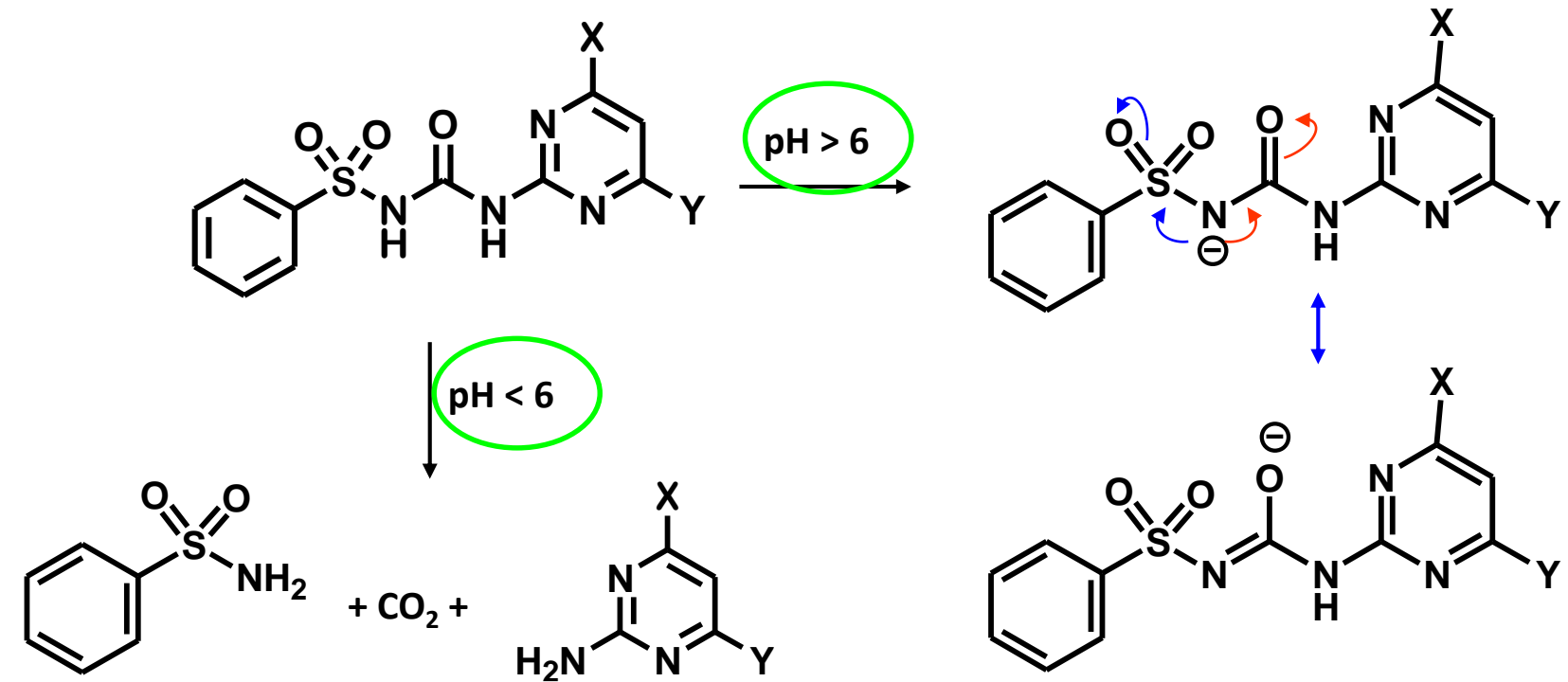
solfoniluree

# Idrolisi di solfoniluree



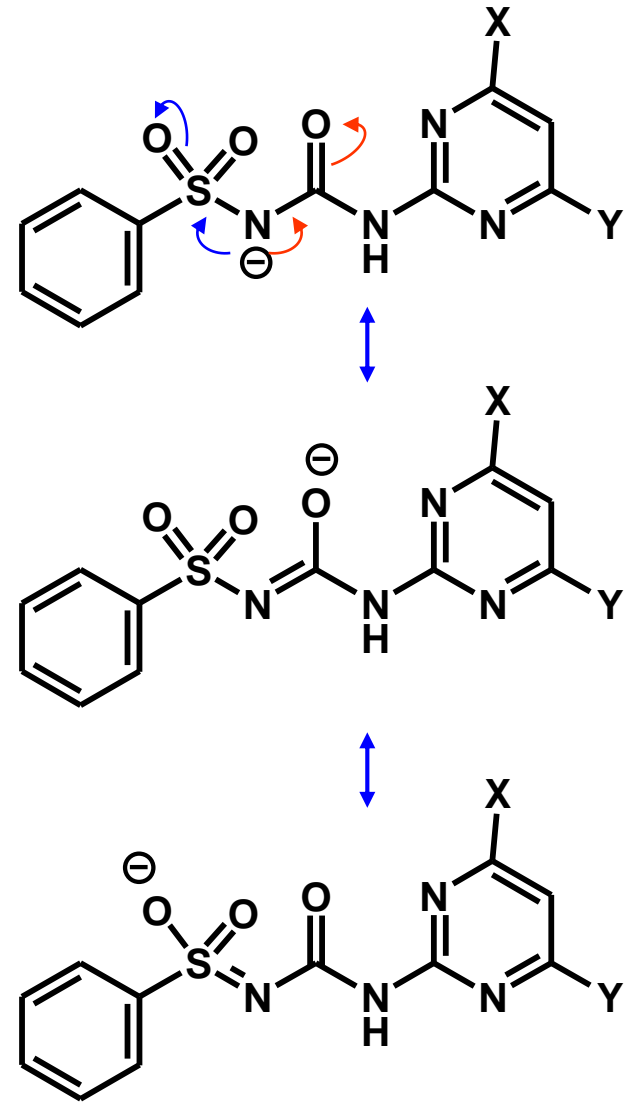
- Sono stabili in condizioni *basiche*.
- Si idrolizzano in condizioni *acide*.
- Il gruppo NH adiacente a SO<sub>2</sub> è acido, ha pK<sub>a</sub> 3.3 – 5.2.

# Idrolisi di solfoniluree

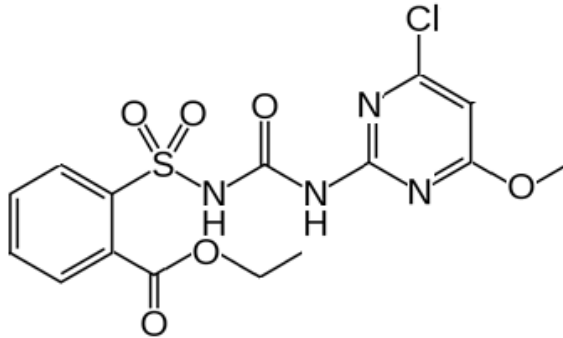


solfonammide

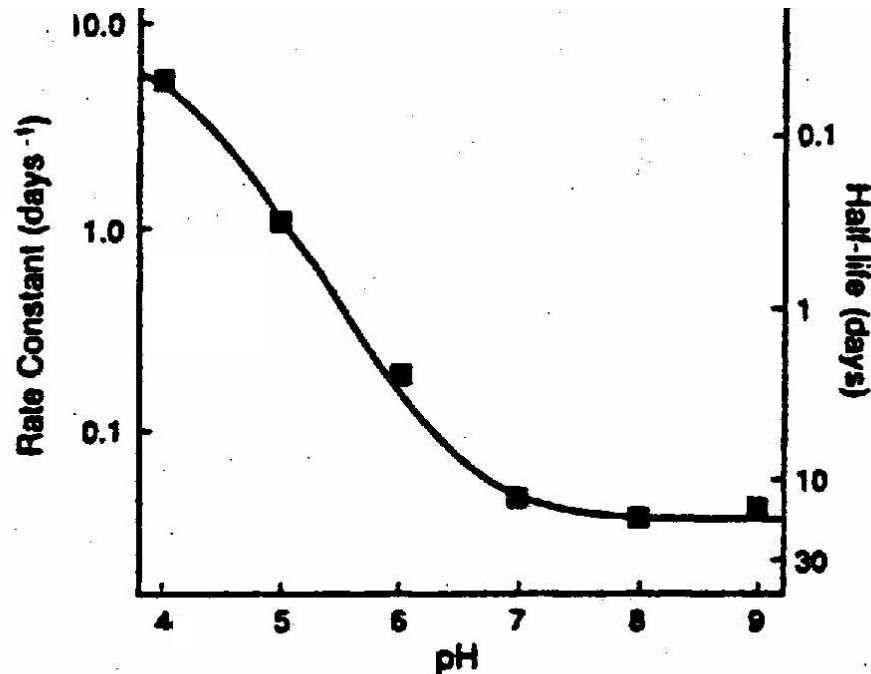
Gli erbicidi solfoniluree sono idrolizzate rapidamente in acque e terreni acidi.



# Idrolisi di solfoniluree



Chlorimuron-ethyl  
**Kloben<sup>®</sup>**  
Dupont  
erbicida



**Figure 2.11.** Chlorimuron-ethyl hydrolysis rate constant versus pH at 45°C in buffered aqueous solution. From Hay (1990). (Reprinted by permission of the Society of Chemical Industry).

In sistemi acquatici *basici* le solfoniluree saranno più persistenti e saranno trasportate lontano.

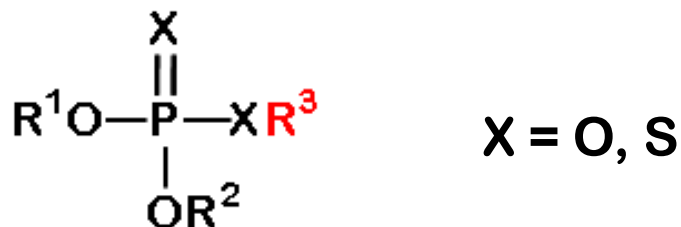
# Molecole presenti nell'ambiente con gruppi funzionali idrolizzabili

1. Alogenuri alchilici
2. Epossidi
3. Derivati di acidi carbossilici
  - a. Esteri
  - b. Anidridi
  - c. Ammidi
4. Carbammati
5. Uree e sulfoniluree
6. Esteri dell'acido fosforico e tiofosforico

# **Esteri fosforici e tiofosforici**

# Esteri fosforici e tiofosforici

- Insetticidi, additivi per oli, ritardanti di fiamma, plastificanti.
- Come insetticidi hanno la struttura di:

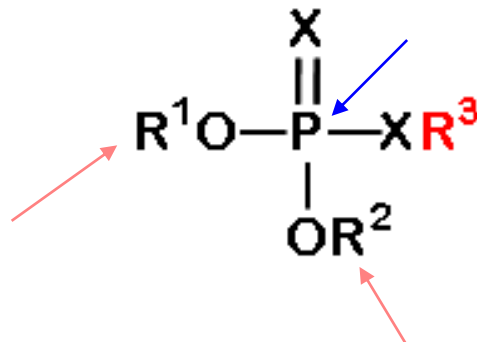


- R<sup>3</sup>: gruppo elettron-attrattore necessario per l'attività biologica



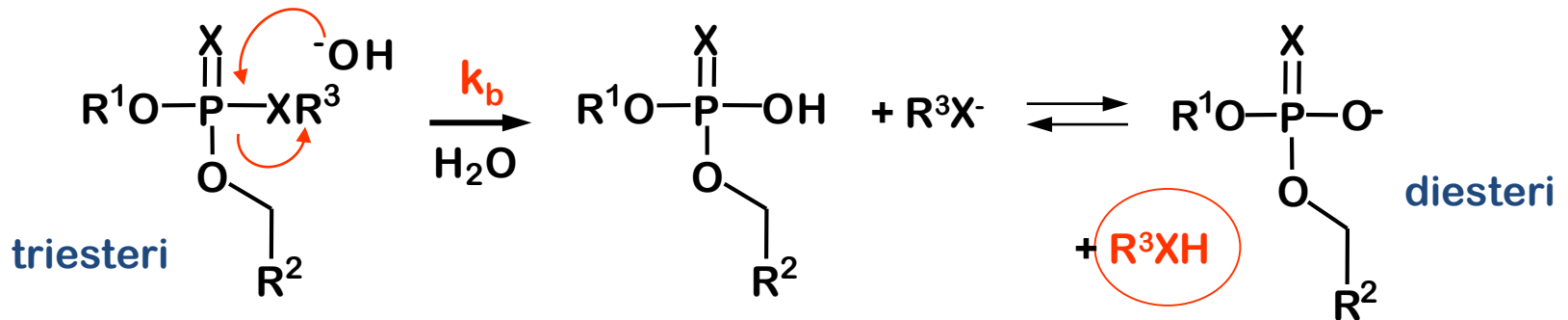
# Idrolisi di esteri fosforici

- Hanno due siti possibili di attacco da parte dell'acqua, il fosforo e il carbonio legato all'eteroatomo.
  - attacco al fosforo favorito da condizioni *basiche*
  - attacco al carbonio favorito da condizioni *acide* o *neutre*

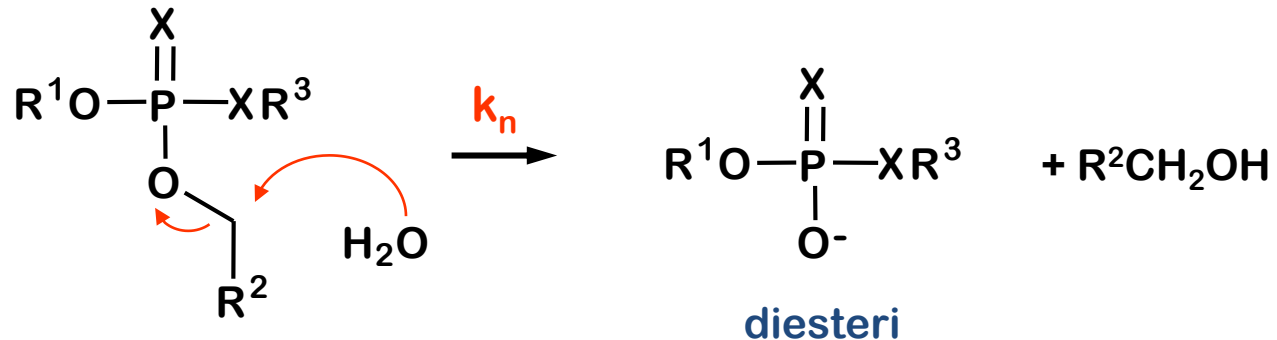


# Idrolisi di esteri fosforici

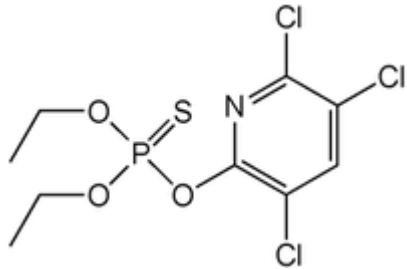
- Condizioni *basiche*: attacco al P e rottura del legame P–X:



- Condizioni *acide o neutre*: attacco a R e rottura del legame C–O

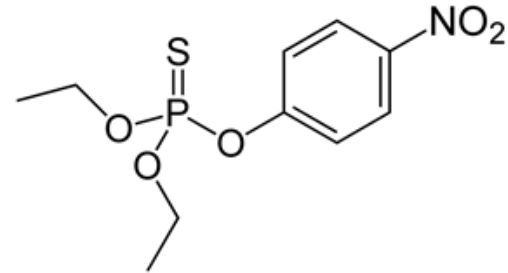


# Composti organofosforo



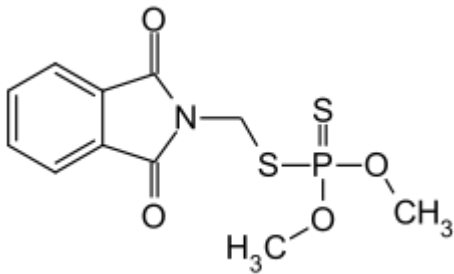
Chlorpyrifos

$t_{1/2} = 78$  giorni



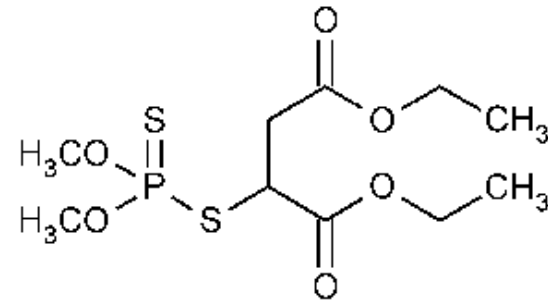
Parathion

$t_{1/2} = 130$  giorni



Phosmet

$t_{1/2} = 7.1$  ore



Malathion

$t_{1/2} = 10.5$  giorni

# Costanti cinetiche di idrolisi e tempi di semivita di alcuni composti organofosforici di interesse ambientale

Composto	Formula di Struttura	$K_A$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$K_N$ ( $s^{-1}$ )	$K_B$ ( $M^{-1}s^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (pH 7)
Trimethylphosphate	<chem>(CH3O)3P=O</chem>	NI	$1.8 \times 10^{-8}$	$1.6 \times 10^{-4}$	1.2 yr
Triethylphosphate	<chem>(CH3CH2O)3P=O</chem>	NI	$\approx 4 \times 10^{-9}$	$8.2 \times 10^{-6}$	$\approx 5.5$ yr
Triphenylphosphate	<chem>(C6H5O)3P=O</chem>	NI	$< 3 \times 10^{-9}$	$2.5 \times 10^{-1}$	320 d
Paraoxon	<chem>(CH3CH2O)2P(=O)(OC1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-])</chem>	NI	$7.3 \times 10^{-8}$	$3.9 \times 10^{-1}$	72 d
Parathion	<chem>(CH3CH2O)2P(=S)(OC1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-])</chem>	NI	$8.3 \times 10^{-8}$	$5.7 \times 10^{-2}$	89 d
Methylparathion	<chem>(CH3O)2P(=S)(OC1=CC=C(C=C1)[N+](=O)[O-])</chem>	NI	$1.2 \times 10^{-7}$	$1.1 \times 10^{-2}$	67 d
Thiometon	<chem>(CH3O)2P(=S)SCCSCC</chem>	NI	$1.1 \times 10^{-7}$	$6.4 \times 10^{-3}$	73 d
Disulfoton	<chem>(CH3CH2O)2P(=S)SCCSCC</chem>	NI	$1.4 \times 10^{-7}$	$2.0 \times 10^{-3}$	57 d
Diazoxon	<chem>(CH3CH2O)2P(=O)(OC1=CN(C)C=C1)</chem>	$6.5 \times 10^{-1}$	$2.8 \times 10^{-7}$	$7.6 \times 10^{-2}$	23 d
Diazinon	<chem>(CH3CH2O)2P(=S)(OC1=CN(C)C=C1)</chem>	$2.1 \times 10^{-2}$	$4.3 \times 10^{-8}$	$5.3 \times 10^{-3}$	178 d

$S_N2$  interna


**$S_N$  con Nu diversi dall'acqua**

# Nucleofili


- Nucleofilicità relativa ( $n$ )
  - Basate sulla cinetica di reazione con metil bromuro
$$\text{CH}_3\text{Br} + \text{Nu}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{Nu} + \text{Br}^-$$
  - Sono quasi tutti più nucleofili dell'acqua

Nu	$n$
$\text{ClO}_4^-$	<0
$\text{H}_2\text{O}$	0.0
$\text{NO}_3^-$	1.0
$\text{F}^-$	2.0
$\text{SO}_4^{2-}$	2.5
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	2.7
$\text{Cl}^-$	3.0
$\text{HCO}_3^-$	3.8
$\text{HPO}_4^{2-}$	3.8
$\text{Br}^-$	3.9
$\text{OH}^-$	4.2
$\text{CN}^-$	5.0
$\text{I}^-$	5.0
$\text{HS}^-$	5.1

Più veloce

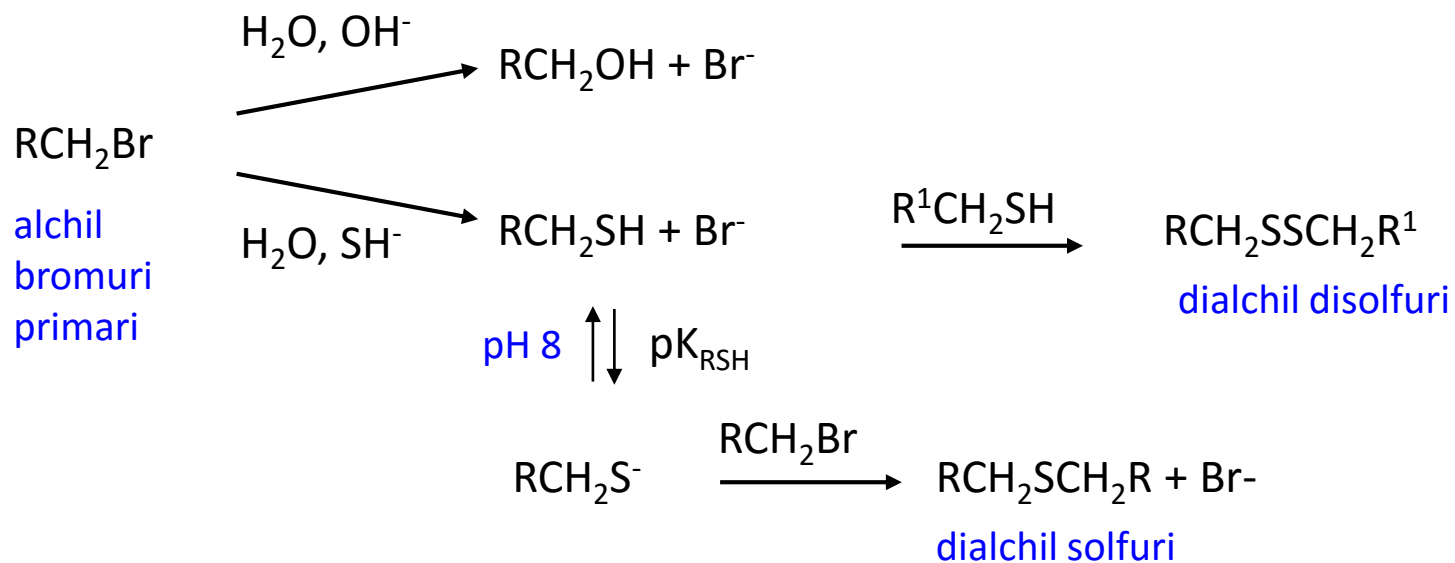


# Concentrazione di nucleofili necessaria per competere con l'acqua

Nucleofilo	conc. M
$\text{NO}_3^-$	6
$\text{F}^-$	0.6
$\text{SO}_4^{2-}$	0.2
$\text{Cl}^-$	0.06
$\text{HCO}_3^-$ , $\text{HPO}_3^{2-}$	0.009
$\text{Br}^-$	0.007
$\text{OH}^-$	0.004
$\text{I}^-$	0.0006
$\text{CN}^-$	0.0004
 $\text{HS}^-$	0.0004
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.00004
$\text{S}_4^{2-}$	0.000004

# Tioli, solfuri, disolfuri

- Si formano dagli alogenuri alchilici per reazione con  $\text{SH}^-$  (ione idrogeno solfuro)

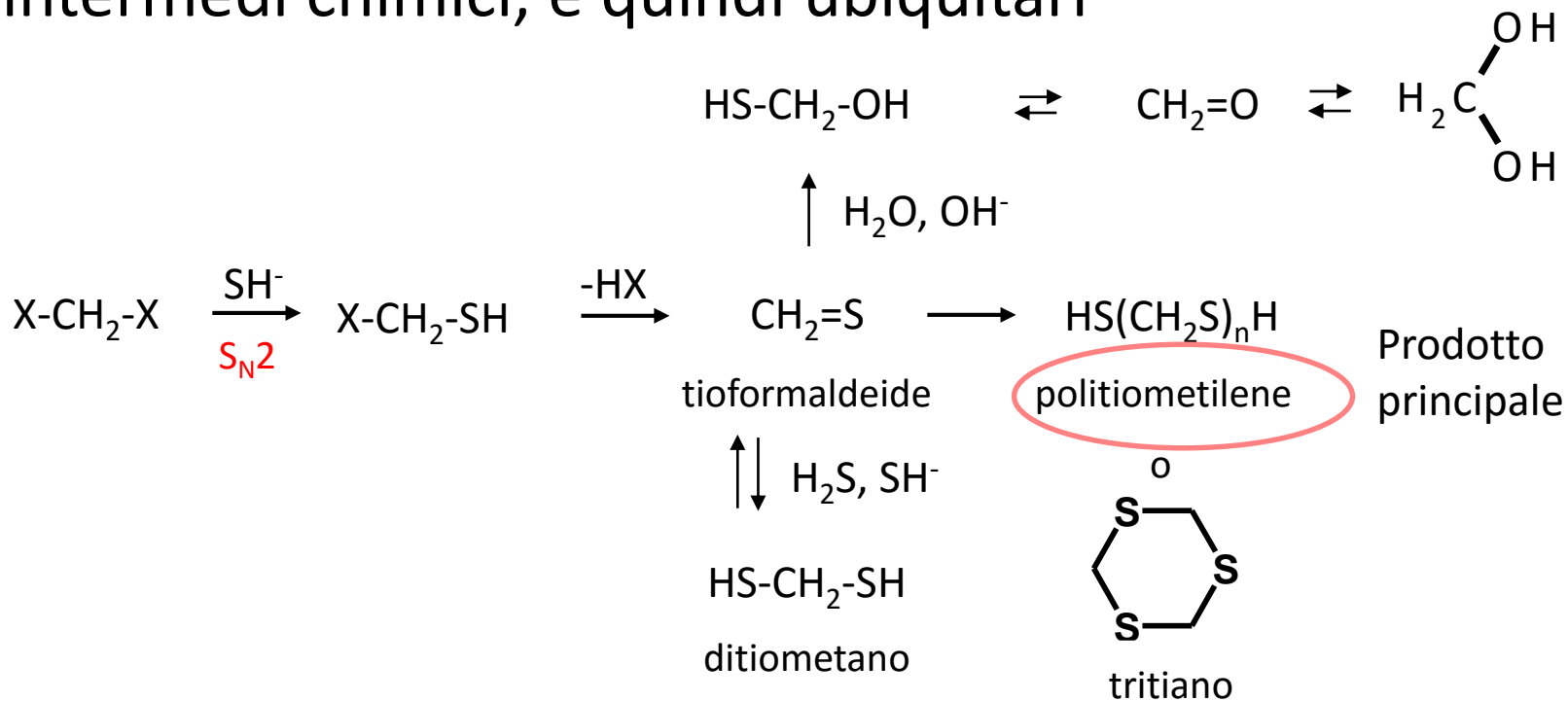


Alcoli, tioli, solfuri sono in rapporto 75%, 25%, 0.2%.



# Dialogenometani

- Ampiamente usati come solventi, sgrassatori o intermedi chimici, e quindi ubiquitari



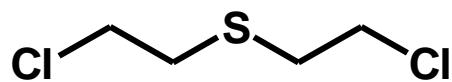
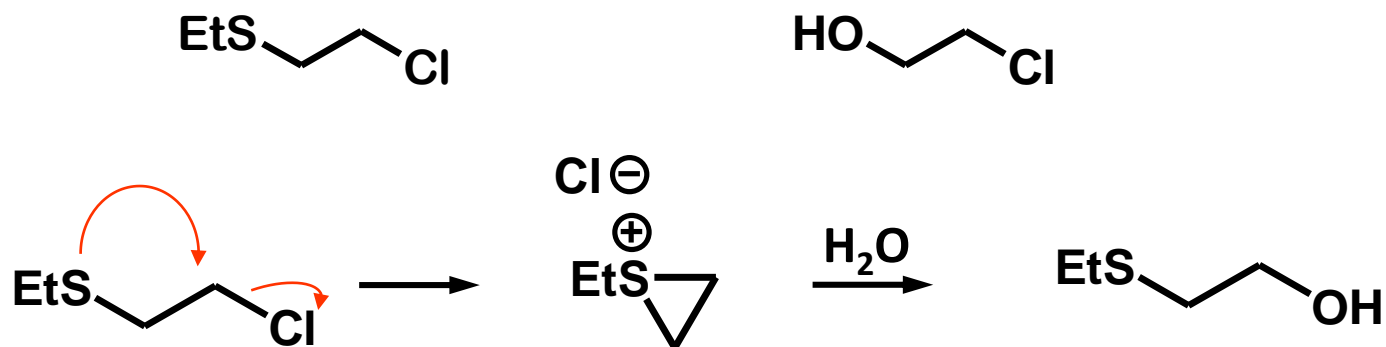
Analoghi di poliossimetilene e della paraformaldeide

# $S_N$ con partecipazione del gruppo vicino

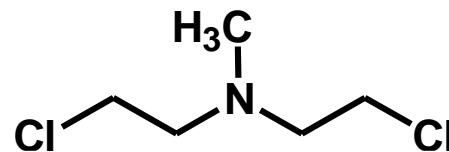
- Il nucleofilo che attacca al C elettrofilo fa parte della stessa molecola (reazione intramolecolare).
  - Il gruppo nucleofilo compete efficacemente con  $H_2O$  e  $OH^-$  perché vicino al centro di reazione.
- Sono più veloci delle  $S_N$  intermolecolari di parecchi ordini di grandezza.

# Reazione S<sub>N</sub> interna

- Il 2-etiltio-1-cloroetano si idrolizza con velocità 10<sup>4</sup> volte più velocemente del 2-cloroetanolo.



Gas mostarda  
Iprite  
I guerra mondiale



mostarda azotata azoiprite  
Idrolisi più lenta per la maggior  
stabilità dello ione ammonio ciclico

# Reazione S<sub>N</sub> interna

- Esteri organofosforici

