

# 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)

## 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

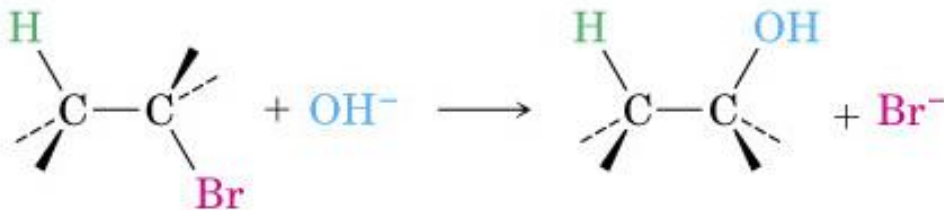
- Addizione
- Eliminazione
- Sostituzione
- Trasposizione

# 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**

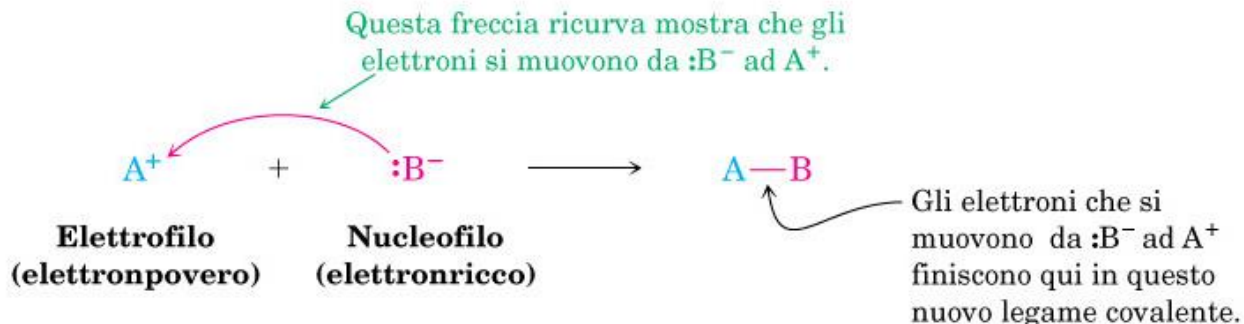
# Le reazioni POLARI: trasposizioni



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

# Reazioni polari: cosa le promuove?

## Una generica reazione polare:

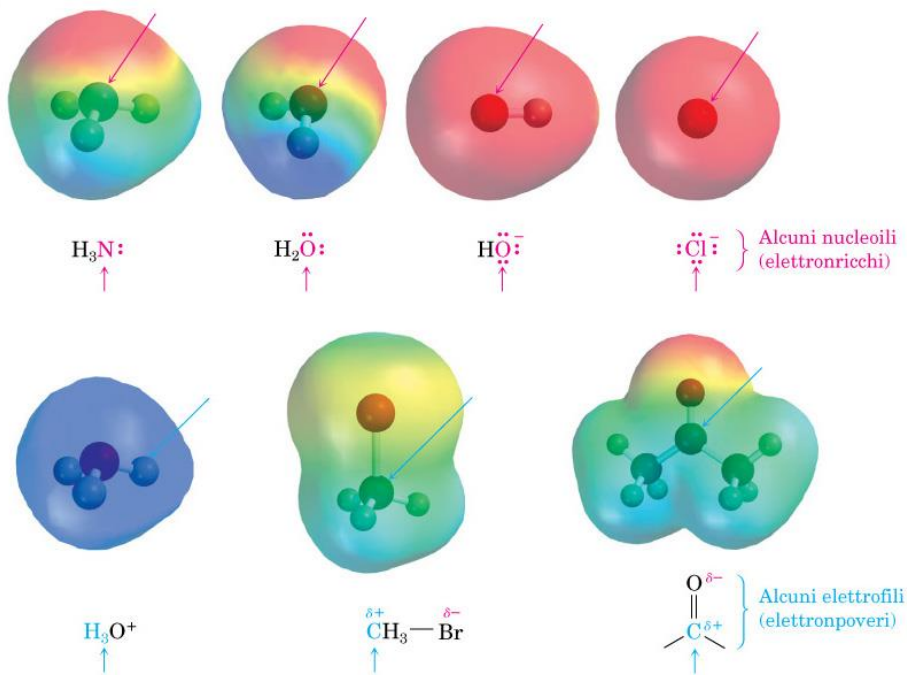




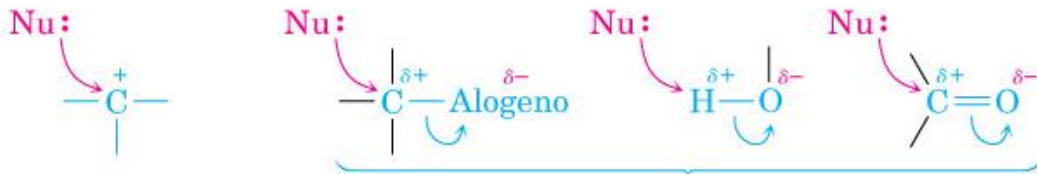
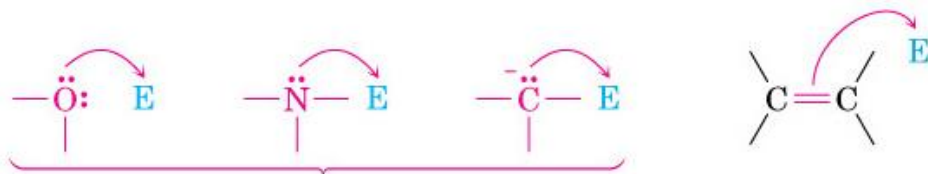
# Nucleofili (ricchi di elettroni)

## 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).

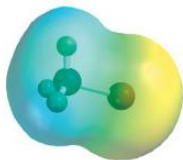


**Nucleofili (ricchi di elettroni)**  
reagiscono con  
**Elettrofili (poveri di elettroni)**

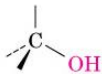
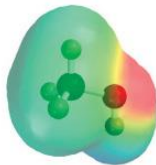


# Riconosciamo i centri di reazione nucleofili ed elettrofilici: mappe di potenziale elettrostatico.

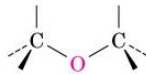
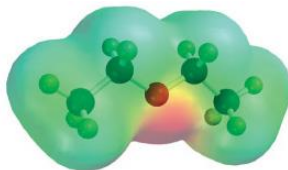
## Gruppi funzionali polari 1.



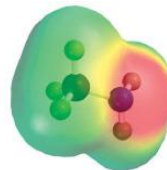
Alogenuro alchilico  
(aloalcano)



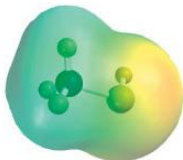
Alcol



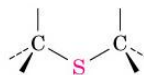
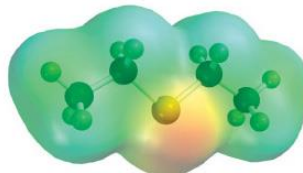
Etere



Ammina



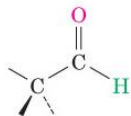
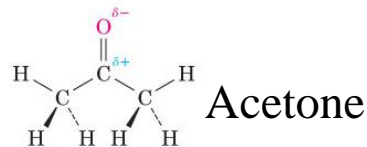
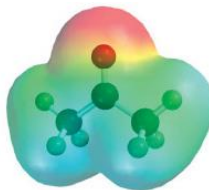
Tiolo



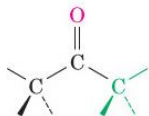
Solfuro

# Gruppi funzionali polari 2.

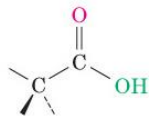
Il carbonio del gruppo C=O  
è un tipico  
centro di reazione  
elettron-povero (elettrofilo)



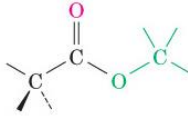
Aldeide



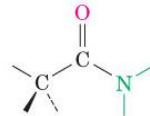
Chetone



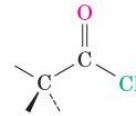
Acido carbossilico



Estere



Ammide



Cloruro di un acido

Carbonili

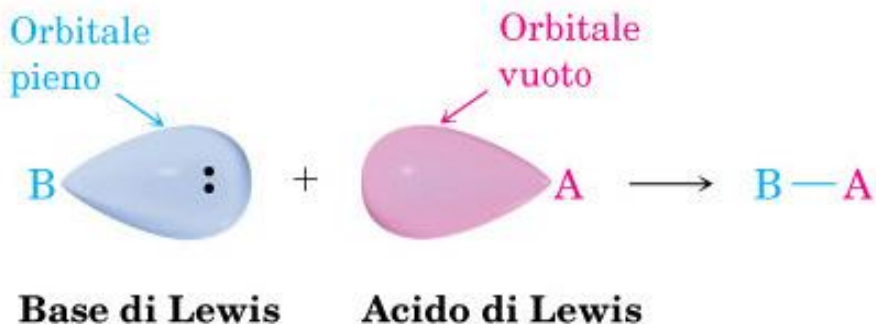
Acili

Reazioni polari:  
Reazioni acido-base

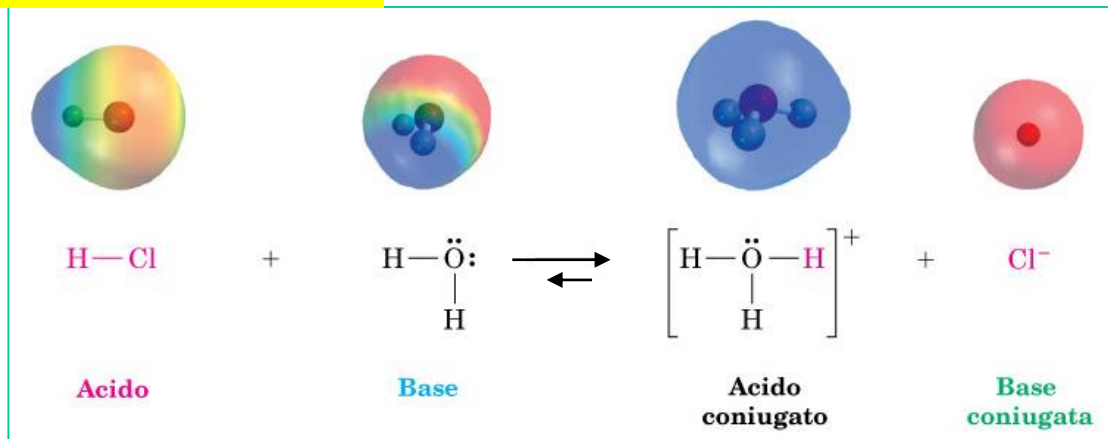
QUELLO CHE DOBBIAMO  
RICORDARE DALLA  
CHIMICA GENERALE

(O ANDARE A RIPETERLO...)

# Reazioni acido-base

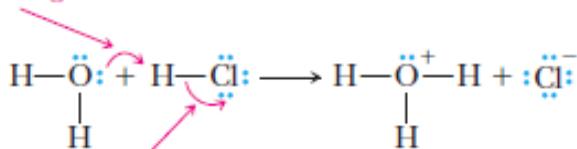


# L'equilibrio chimico



## Il meccanismo

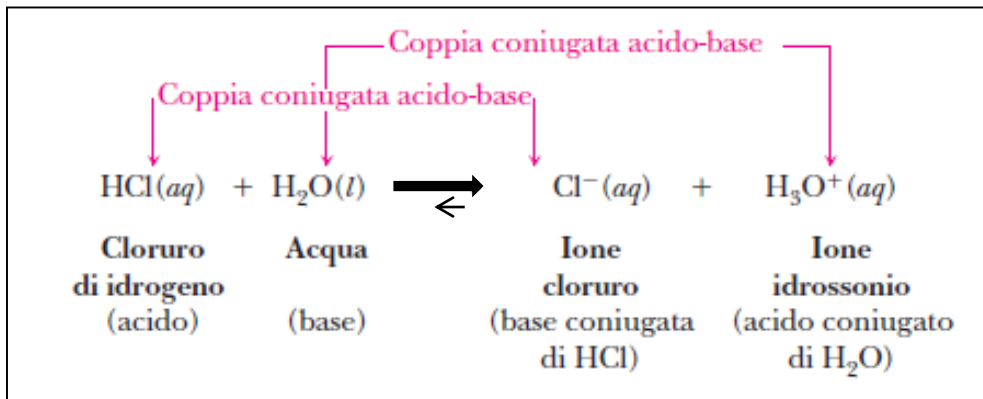
Lo spostamento di questa coppia di elettroni forma un nuovo legame O—H



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



# La reazione all'equilibrio



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

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

$$\text{p}K_a = -\log K_a$$

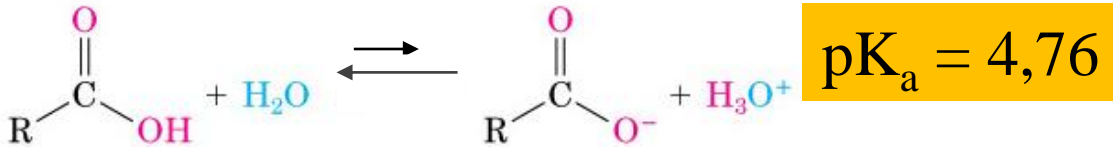
$$K_a = 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_a = -\log 1 \times 10^{-7}$$

$$\text{p}K_a = -7$$

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

Acido acetico:  $R = -CH_3$

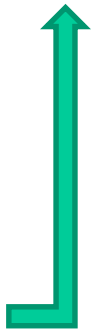


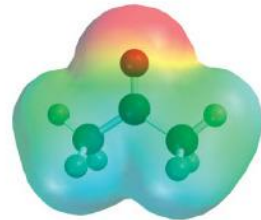
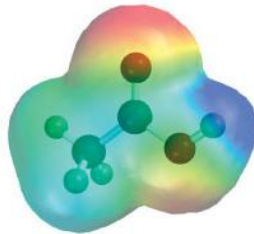
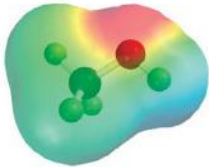
$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

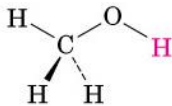
$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

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

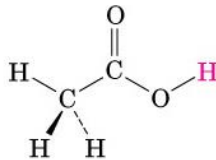




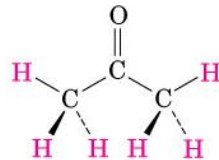
Alcuni acidi organici



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

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





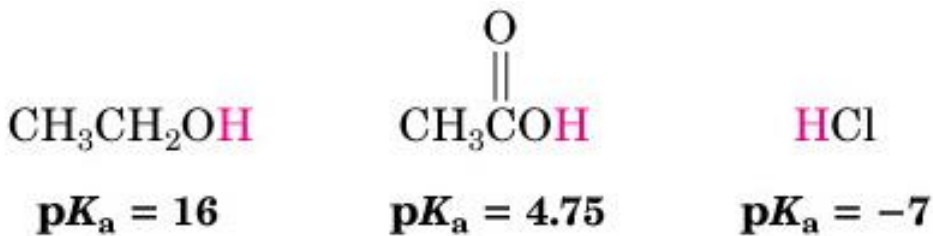
	Acido	Nome	$pK_a$	Base coniugata	Nome	
Acido più debole	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	16.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	Ione etossido	Base più forte
	$\text{H}_2\text{O}$	Acqua	15.74	$\text{HO}^-$	Ione idrossido	
	$\text{HCN}$	Acido cianidrico	9.31	$\text{CN}^-$	Ione cianuro	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acetico	4.76	$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$	Ione acetato	
	$\text{HF}$	Acido fluoridrico	3.45	$\text{F}^-$	Ione fluoruro	
	$\text{HNO}_3$	Acido nitrico	-1.3	$\text{NO}_3^-$	Ione nitrato	
Acido più forte	$\text{HCl}$	Acido cloridrico	-7.0	$\text{Cl}^-$	Ione cloruro	Base più debole

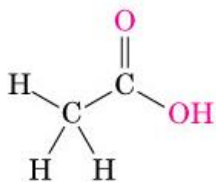
Tabella 4.1 Valori di  $pK_a$  di alcuni acidi organici ed inorganici

	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						

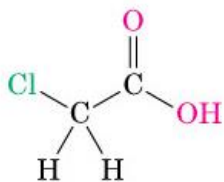
## Relazione tra la struttura degli acidi e la loro forza acida



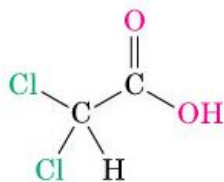
# Effetto induttivo del cloro



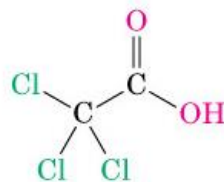
$$pK_a = 4.75$$



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.48$$



$$pK_a = 0.64$$

Acido più debole

Acidità

Acido più forte



$$pK_a = 4.52$$



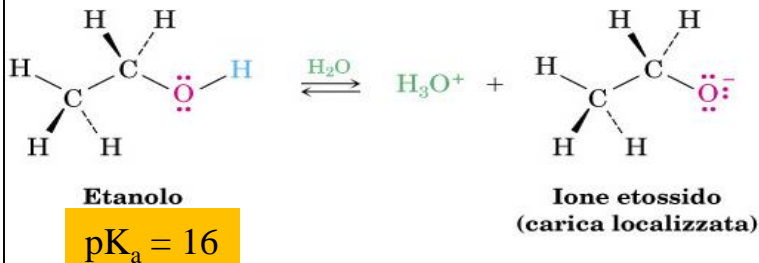
$$pK_a = 4.05$$



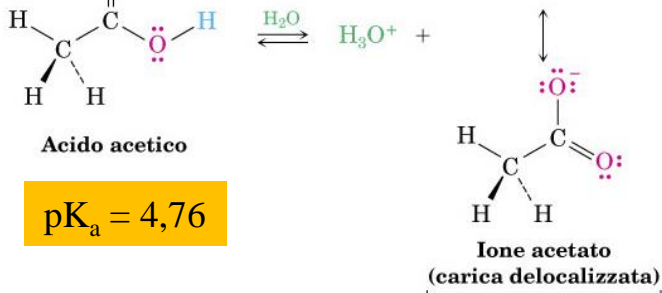
$$pK_a = 2.86$$

Acidità

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



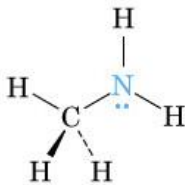
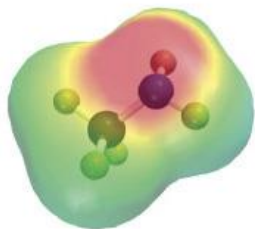
La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.



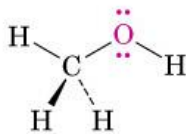
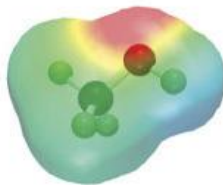
**Base coniugata più stabile, più debole, meno reattiva**



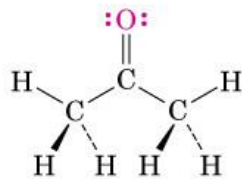
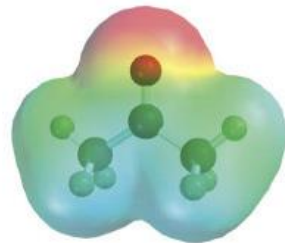
# Le basi organiche: centri di reazione elettron-ricchi



Metilammina



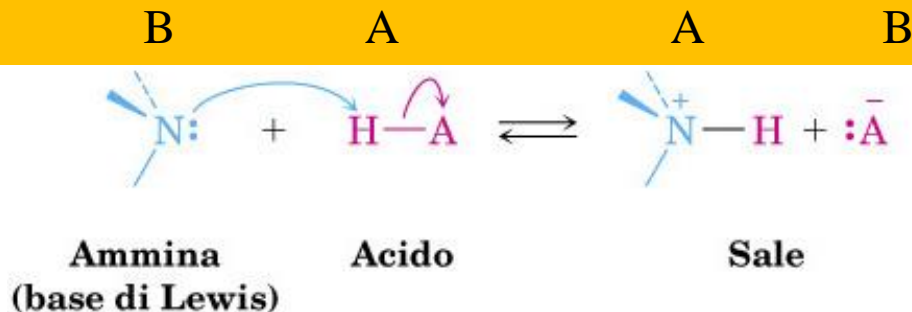
Alcol metilico



Acetone

Alcune basi  
organiche

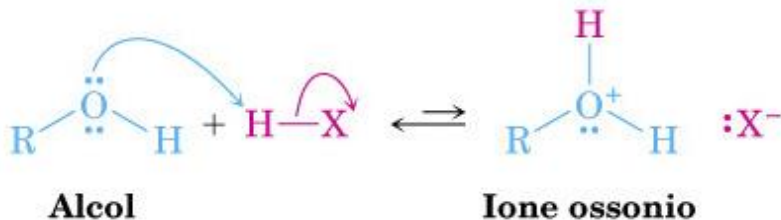
# Le ammine come basi



**NB!!!!**

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

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



BD

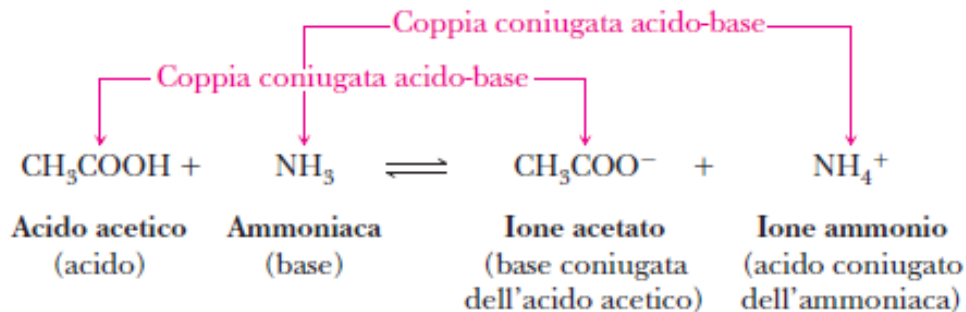
AF

AF

BD

pKa  $\approx$  -2

# 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

**Gli ioni alchilammonio sono gli acidi  
coniugati delle ammine.**

**Hanno valori di  $pK_a$  intorno a 10.**

**Quindi sono acidi deboli.**

Cloruro di  
metilammonio



Metilammina



AD

BD

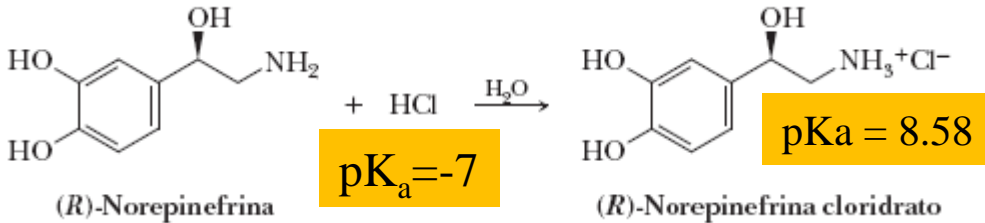
B F

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



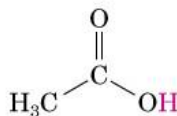
Chetone



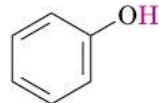
Ammide

Alcuni  
acidi di  
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:

