

# Le reazioni organiche

# *Alcuni ricordi....*

## **Le reazioni chimiche**

Le reazioni chimiche consistono nel riarrangiamento (rottura e/o formazione di legami) degli atomi in uno o più composti messi a contatto sotto opportune condizioni.

Le reazioni chimiche si rappresentano con delle equazioni chimiche

I composti che compaiono al primo membro si chiamano reagenti, mentre quelli che compaiono al secondo membro si chiamano prodotti.

I numeri che moltiplicano le formula molecolari si chiamano coefficienti stechiometrici.

Il principio di conservazione della materia richiede che un'equazione chimica debba sempre essere bilanciata.

Il numero totale di atomi di un certo elemento che compare al primo membro deve essere uguale a quello che compare al secondo membro.

si fa riferimento ai rapporti tra i coefficienti stechiometrici di un'equazione chimica come alla stechiometria della reazione.

# 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)



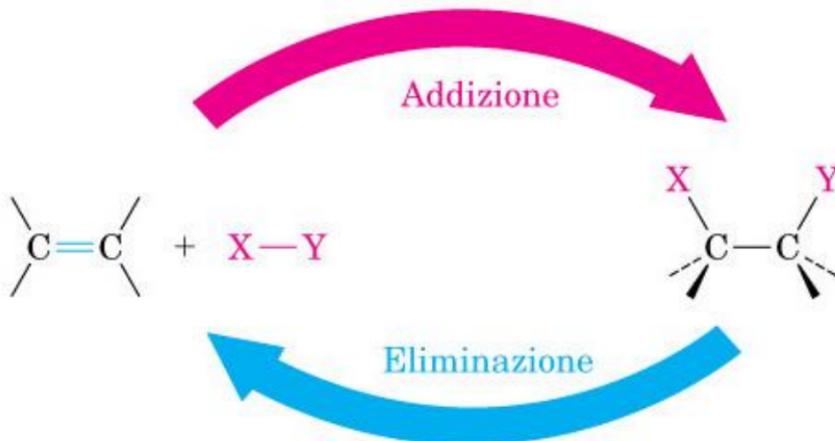
Formazione eterogena del legame (polare)  
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)

# Classificazione delle reazioni organiche polari:

## Tipo di meccanismo di reazione

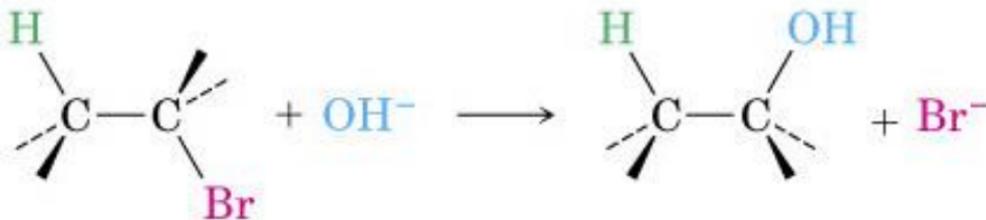
- Addizione
- Eliminazione
- Sostituzione
- Trasposizione

# 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**

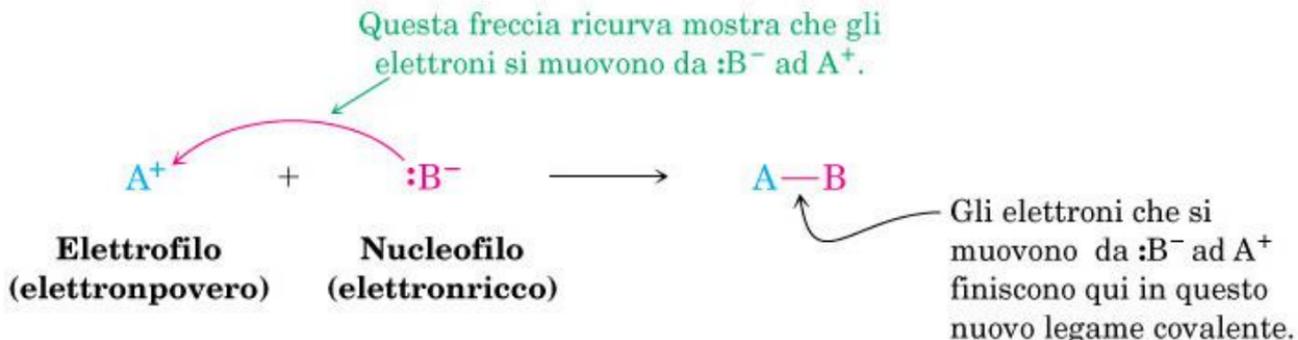
# Le reazioni POLARI: trasposizioni



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

# Reazioni polari: cosa le promuove?

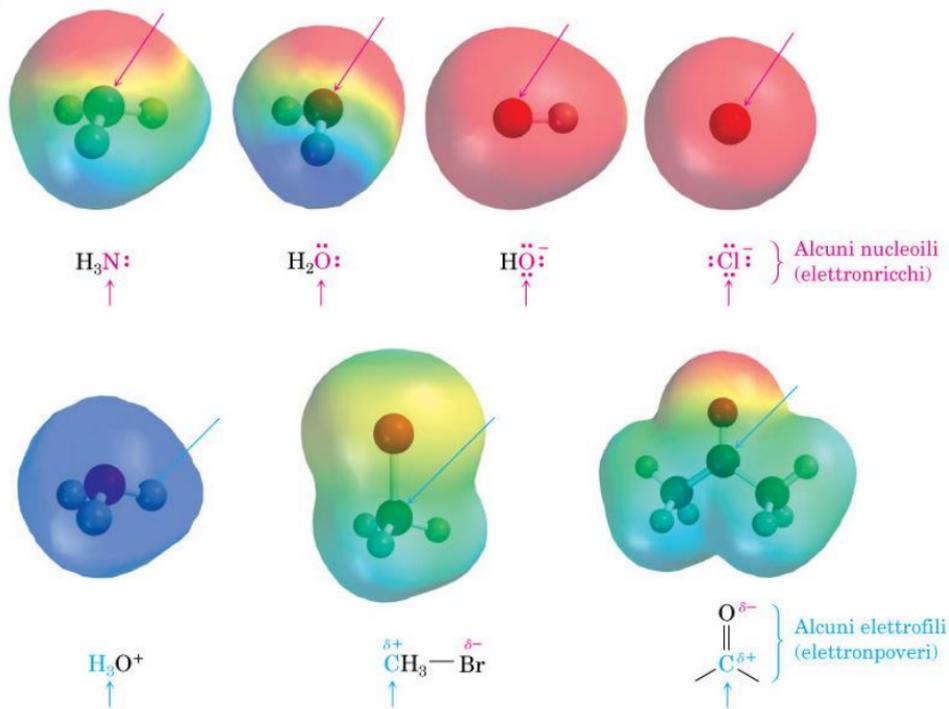
## Una generica reazione polare:



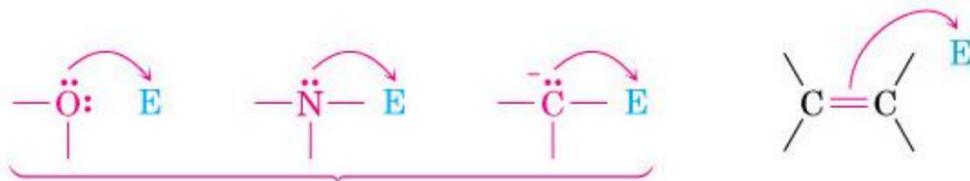
# Nucleofili (ricchi di elettroni)

## 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).

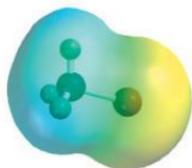


**Nucleofili (ricchi di elettroni)**  
reagiscono con  
**Elettrofili (poveri di elettroni)**

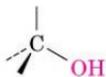
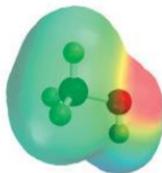


# Riconosciamo i centri di reazione nucleofili ed elettrofilici: mappe di potenziale elettrostatico.

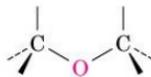
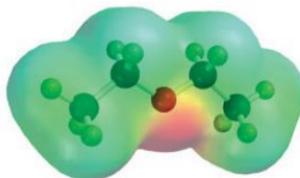
## Gruppi funzionali polari 1.



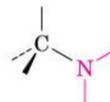
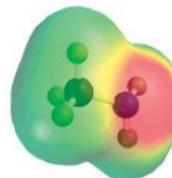
**Alogenuro alchilico**  
(aloalcano)



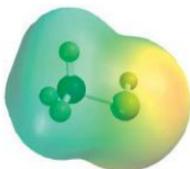
**Alcol**



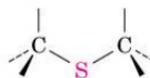
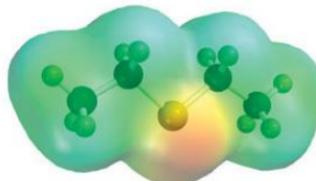
**Etere**



**Ammina**



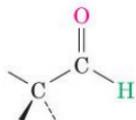
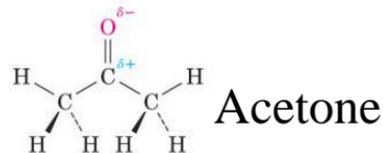
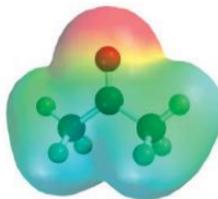
**Tiolo**



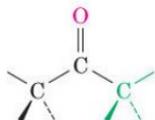
**Solfuro**

# Gruppi funzionali polari 2.

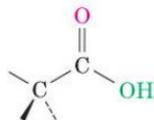
Il carbonio del gruppo C=O  
è un tipico  
centro di reazione  
elettron-povero (elettrofilo)



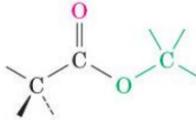
Aldeide



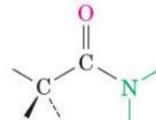
Chetone



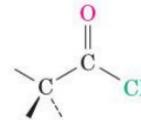
Acido carbossilico



Estere



Ammide

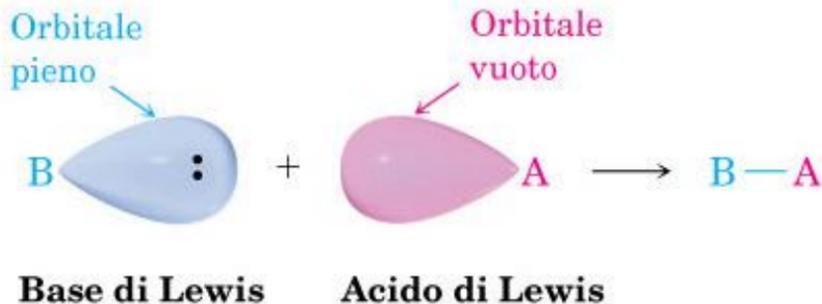


Cloruro di un acido

Carbonili

Acili

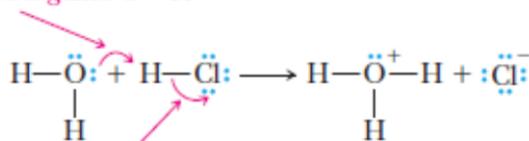
# Reazioni polari acido-base (secondo Lewis)



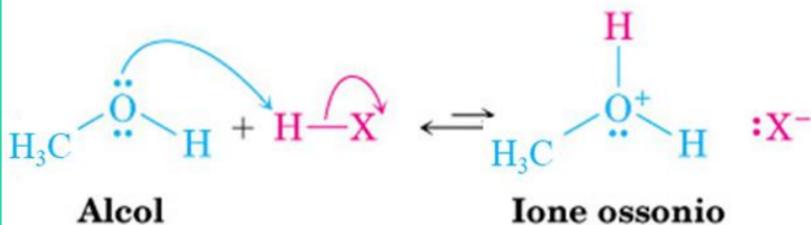
Secondo **Lewis**, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni** mentre una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando (mettendo in comune) una coppia di elettroni**.

# Reazioni polari: Reazioni acido-base

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



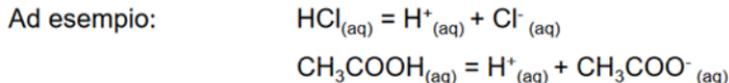
QUELLO CHE DOBBIAMO  
RICORDARE DALLA  
CHIMICA GENERALE

(O ANDARE A RIPETERLO...)

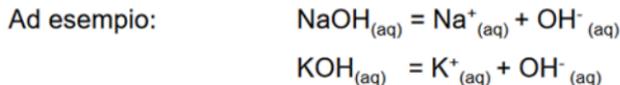
## Acidi e basi: Arrhenius

Una prima definizione di acidi e basi è dovuta ad **Arrhenius** (1890):

**Acido:** composto che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni idrogeno



**Base:** composto che in soluzione acquosa si dissocia liberando ioni ossidrilici o idrossido  $\text{OH}^-$



La definizione di Arrhenius è incompleta. Ad esempio essa implica che una base debba contenere uno o più gruppi ossidrilici nella formula molecolare. L'ammoniaca ha formula  $\text{NH}_3$ , eppure si comporta inequivocabilmente come una base.

In seguito è stato dimostrato che lo ione  $\text{H}^+$  non esiste in acqua come tale ma esso reagisce istantaneamente con una molecola di acqua e forma lo ione **IDRONIO**  $\text{H}_3\text{O}^+$

Tuttavia la definizione di Arrhenius è ancora valida per le soluzioni acquose: quando un acido si scioglie in acqua esso reagisce con l'acqua per produrre ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$

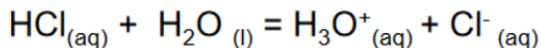
## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

Una definizione di acido e base più generale venne enunciata indipendentemente da Lowry e Brönsted nel 1923. **Un acido è una specie chimica capace di donare un protone, mentre una base è una specie chimica capace di acquistare un protone.**

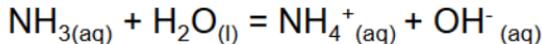
Lo ione  $H^+$  non esiste in acqua come tale ma esso reagisce istantaneamente con una molecola di acqua e forma lo ione **IDRONIO**  $H_3O^+$

La definizione di Arrhenius è ancora valida per le soluzioni acquose: quando un acido si scioglie in acqua esso reagisce con l'acqua per produrre ioni  $H_3O^+$

Sulla base di ciò, la ionizzazione di HCl in acqua poteva venire interpretata come il trasferimento di uno ione  $H^+$  da HCl ad  $H_2O$ , piuttosto che come una semplice dissociazione:



Allo stesso modo, la ionizzazione dell'ammoniaca poteva essere vista sempre come un trasferimento protonico da una molecola di  $H_2O$  all'ammoniaca:



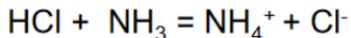
Si vede subito che la definizione di Lowry e Brönsted implica che le proprietà acide o basiche di una determinata specie chimica non possano essere considerate isolatamente, ma sempre in rapporto ad un'altra specie chimica che consente alla prima di cedere o acquistare un protone.

In altre parole, un acido potrà comportarsi da acido solo in presenza di un'altra specie chimica che può acquistare il protone da esso ceduto, e comportarsi così da base. Analogamente, una base può comportarsi come tale solo in presenza di qualche specie chimica che le possa cedere un protone, comportandosi così da acido.



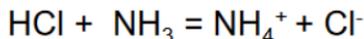
L'acqua è un solvente capace sia di cedere che di acquistare protoni. Tuttavia l'acqua non è certo essenziale per le reazioni acido base (cosa che invece è insita nella definizione di Arrhenius)

Un qualsiasi acido reagisce con qualsiasi base. Ad esempio:



## Acidi e basi: Lowry e Brönsted

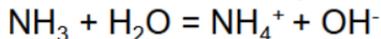
Da quanto detto, appare evidente che la definizione di Lowry e Brönsted si estende anche alle soluzioni non acquose. Ad esempio, HCl si ionizza anche in ammoniaca liquida secondo la reazione:



Anche in questo caso, si ha il trasferimento di un protone da HCl all'ammoniaca.

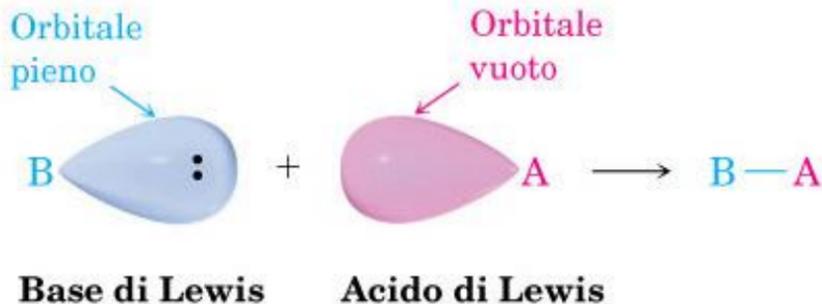
Quando un acido di Lowry e Brönsted cede un protone, esso diventa automaticamente una specie capace di accettare un protone, cioè una base. Analogamente, quando una base di Lowry e Brönsted acquista un protone, essa diventa automaticamente una specie capace di cedere un protone, cioè un acido.

Consideriamo, ad esempio, la ionizzazione dell'ammoniaca in soluzione acquosa:



La base  $\text{NH}_3$  accetta un protone dall'acqua diventando  $\text{NH}_4^+$ . D'altro canto,  $\text{NH}_4^+$  può ora cedere il protone e quindi è un acido.

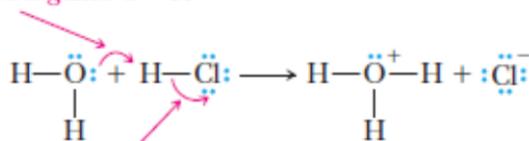
# Reazioni polari acido-base (secondo Lewis)



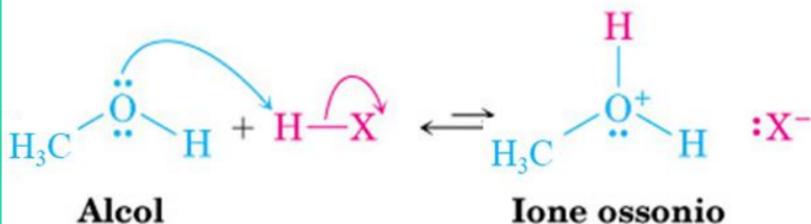
Secondo **Lewis**, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni** mentre una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando (mettendo in comune) una coppia di elettroni**.

# Reazioni polari: Reazioni acido-base

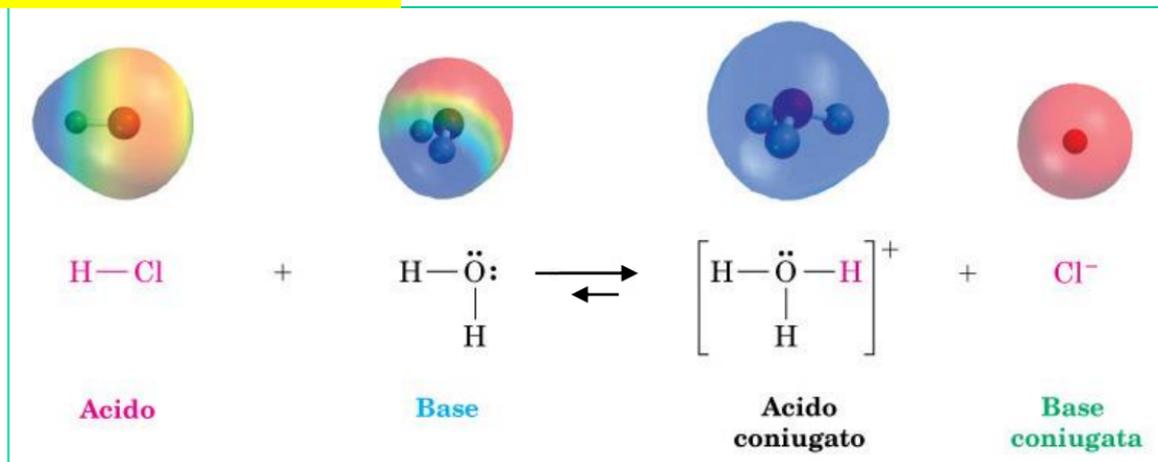
Lo spostamento di questa coppia di elettroni  
forma un nuovo legame O—H



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

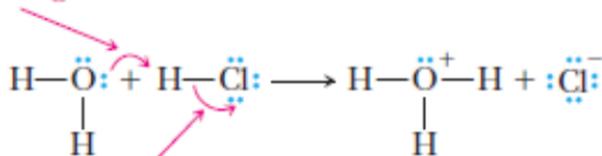


## L'equilibrio chimico



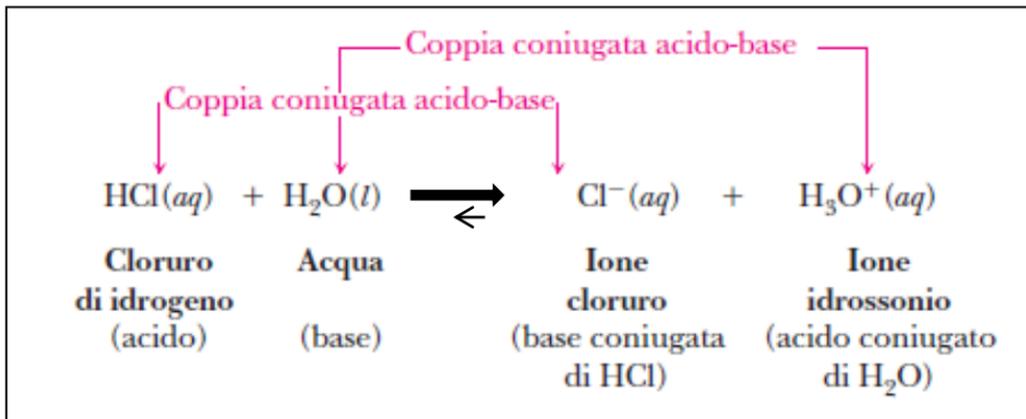
## Il meccanismo

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



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

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

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

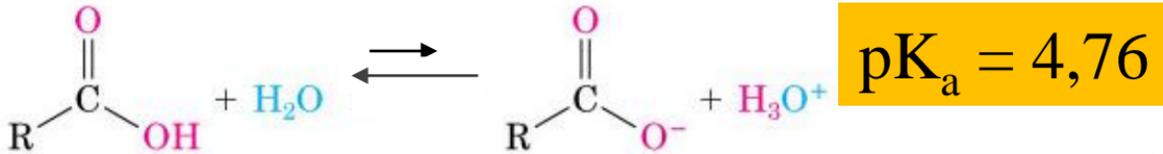
$$K_a = 1 \times 10^{-7}$$

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

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

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

Acido acetico:  $R = -CH_3$

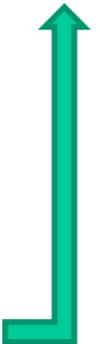


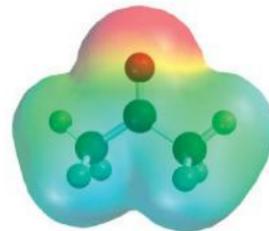
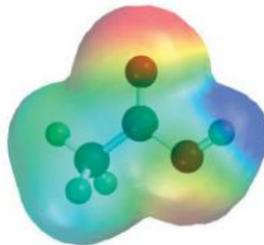
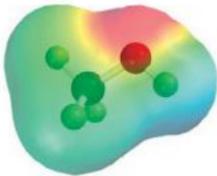
$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$

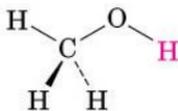
$$K_a = 1,8 \times 10^{-5}$$

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

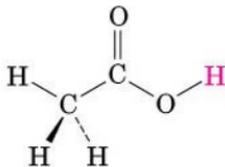




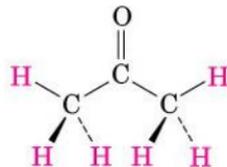
Alcuni acidi organici



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

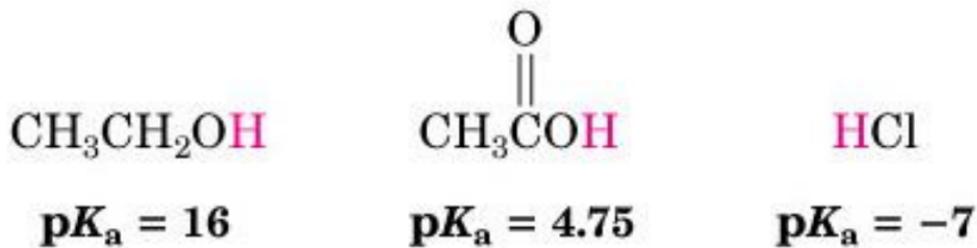
**TABELLA 2.3** Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	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

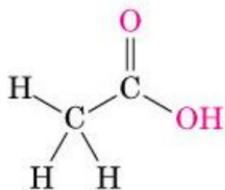
Tabella 4.1 Valori di  $pK_a$  di alcuni acidi organici ed inorganici

	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						

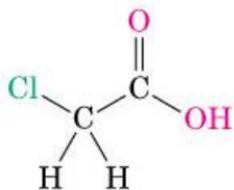
## Relazione tra la struttura degli acidi e la loro forza acida



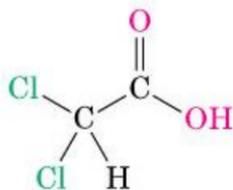
# Effetto induttivo del cloro



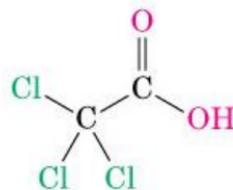
$$pK_a = 4.75$$



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.48$$



$$pK_a = 0.64$$

Acido più debole

Acidità

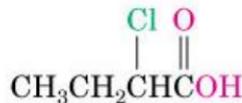
Acido più forte



$$pK_a = 4.52$$



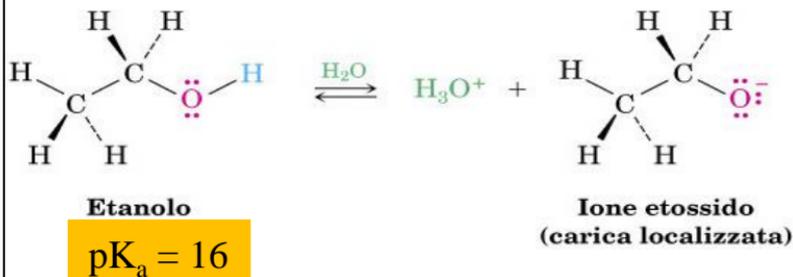
$$pK_a = 4.05$$



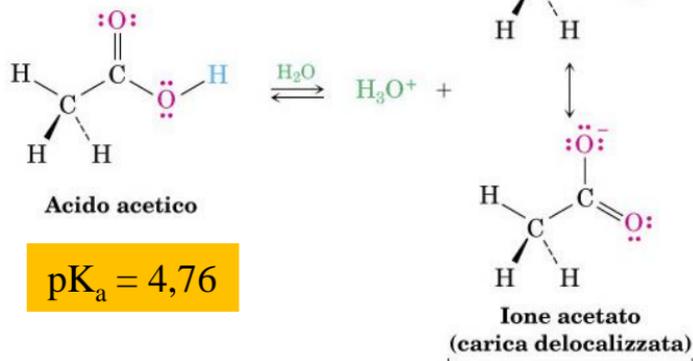
$$pK_a = 2.86$$

Acidità

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

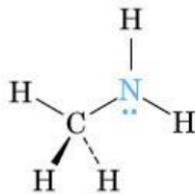
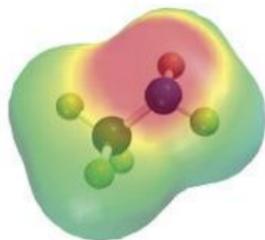


La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.

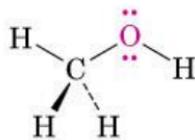
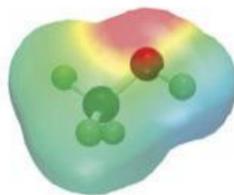


**Base coniugata più stabile, più debole, meno reattiva**

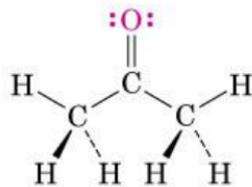
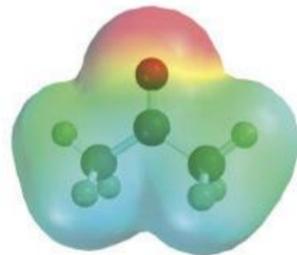
# Le basi organiche: centri di reazione elettron-ricchi



Metilammina



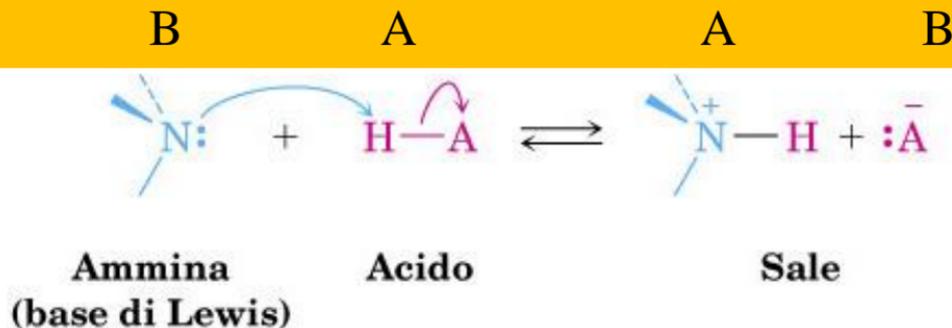
Alcol metilico



Acetone

Alcune basi  
organiche

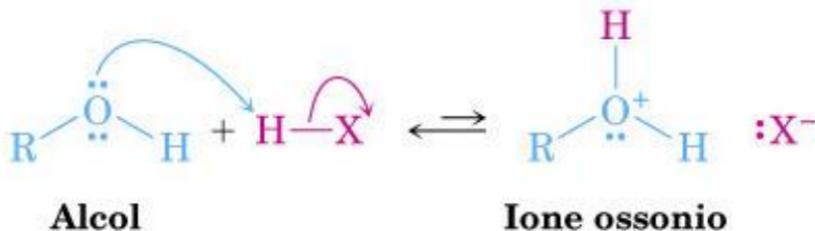
# Le ammine come basi



**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

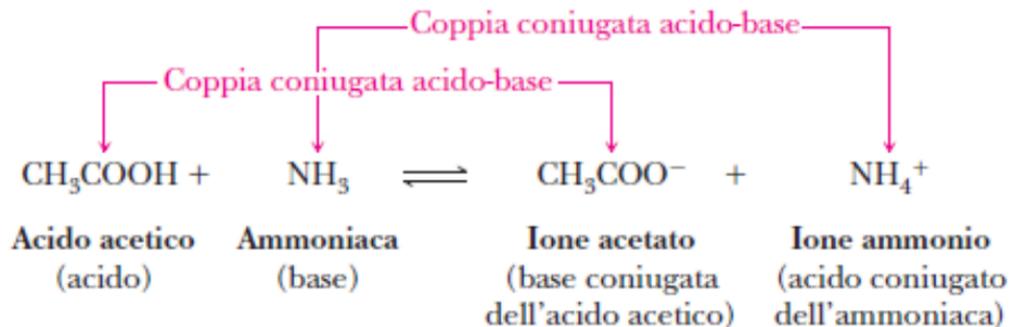
AF

AF

BD

pKa  $\approx$  -2

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



pKa = 4.76

pKa=9.24

AF



AD

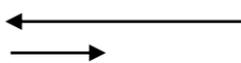
L'equilibrio è sempre spostato verso la formazione delle specie chimiche più stabili e meno reattive

**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

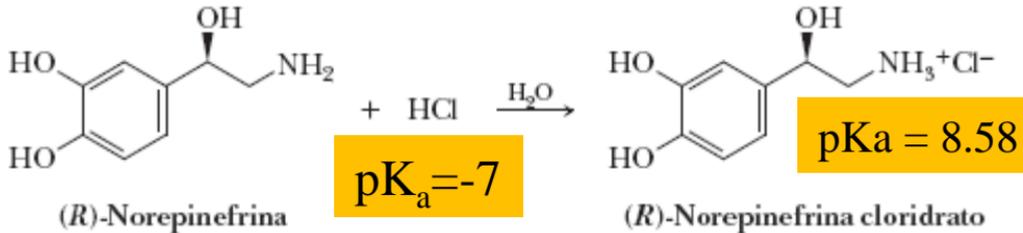
B F

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

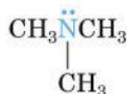
Alcune  
basi di  
Lewis



Alcol



Cloruro di  
un acido



Ammine



Etere



Acido  
carbossilico



Solfuro



Aldeide



Estere



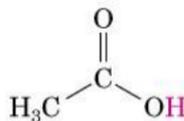
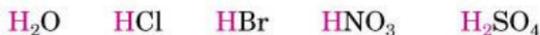
Chetone



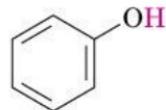
Ammide

Alcuni  
acidi di  
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:

