

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)



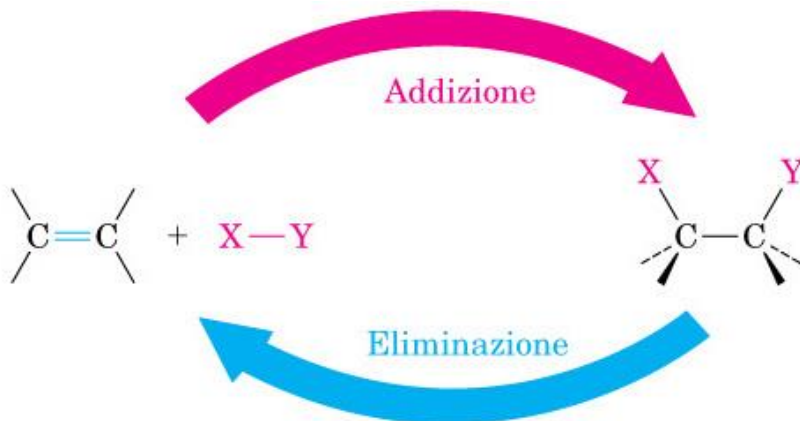
Formazione eterogena del legame (polare)
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)

Classificazione delle reazioni organiche polari:

Tipo di meccanismo di reazione

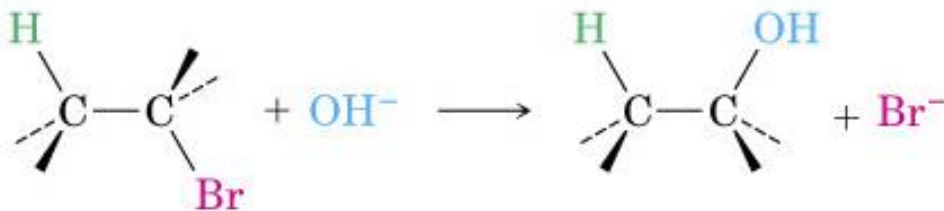
- Addizione
- Eliminazione
- Sostituzione
- Trasposizione

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**

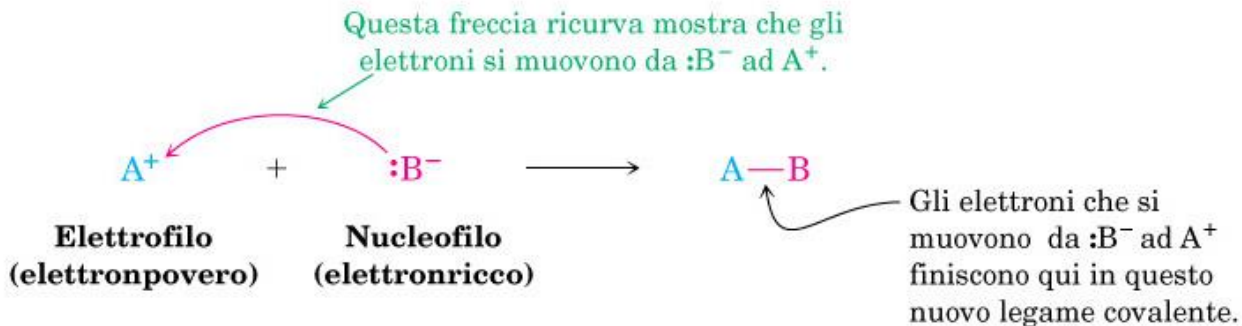
Le reazioni POLARI: trasposizioni



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

Reazioni polari: cosa le promuove?

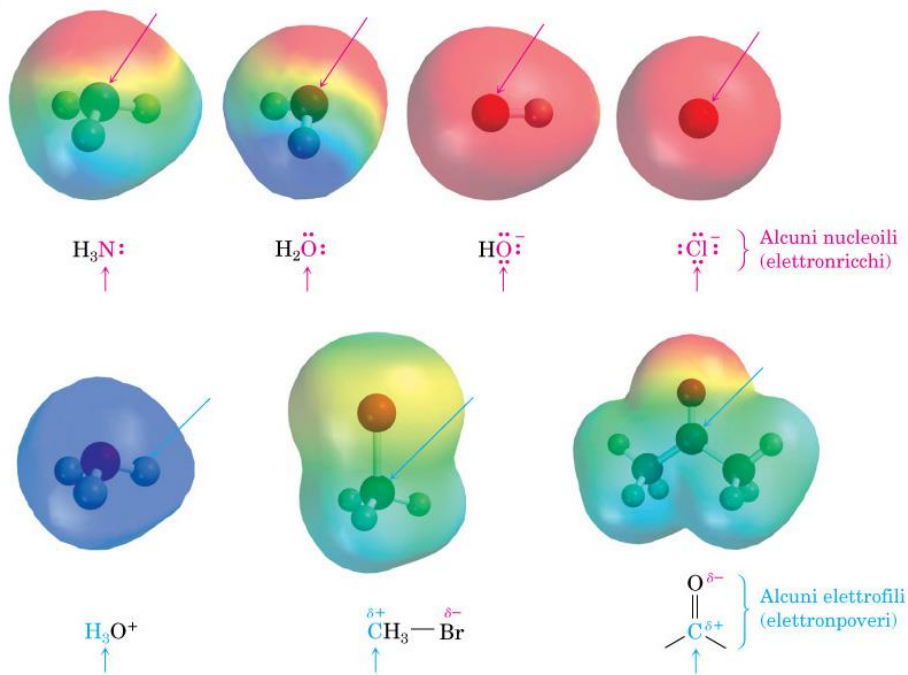
Una generica reazione polare:



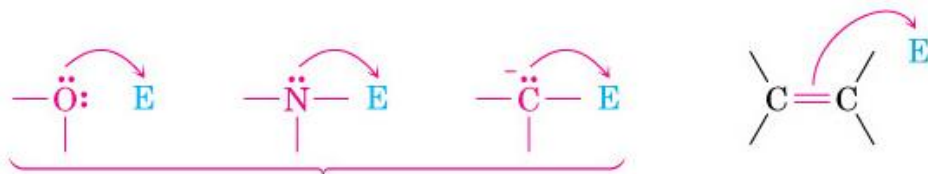
Nucleofili (ricchi di elettroni)

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).

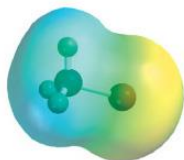


Nucleofili (ricchi di elettroni)
reagiscono con
Elettrofili (poveri di elettroni)

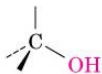
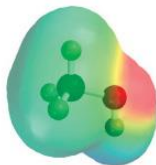


Riconosciamo i centri di reazione nucleofili ed elettrofilici: mappe di potenziale elettrostatico.

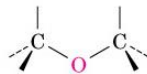
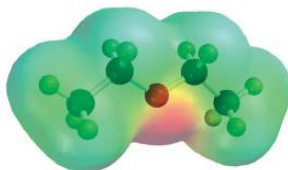
Gruppi funzionali polari 1.



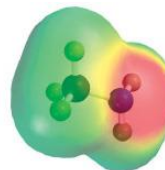
Alogenuro alchilico
(aloalcano)



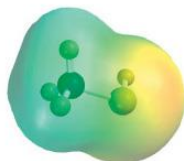
Alcol



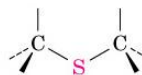
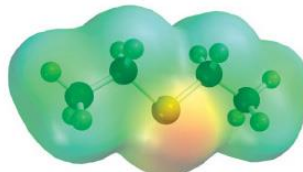
Etere



Ammina



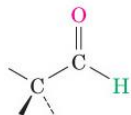
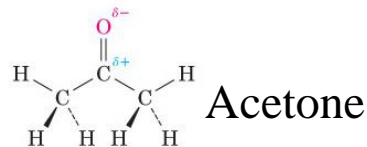
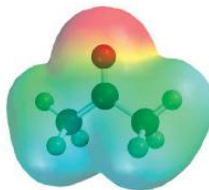
Tiolo



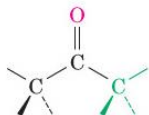
Solfuro

Gruppi funzionali polari 2.

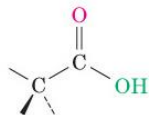
Il carbonio del gruppo C=O
è un tipico
centro di reazione
elettron-povero (elettrofilo)



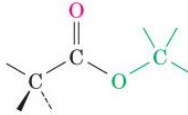
Aldeide



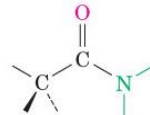
Chetone



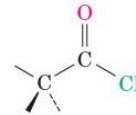
Acido carbossilico



Estere



Ammide

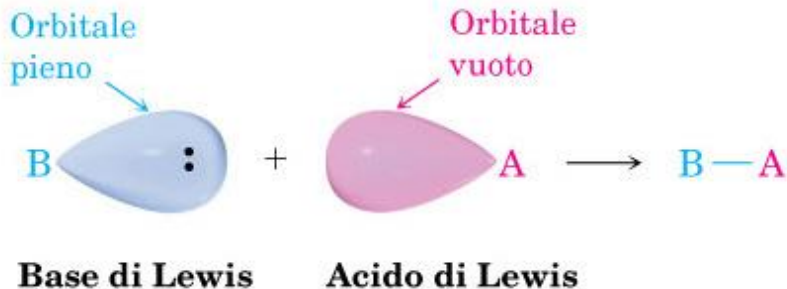


Cloruro di un acido

Carbonili

Acili

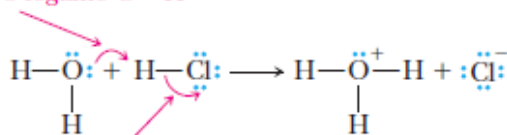
Reazioni polari acido-base (secondo Lewis)



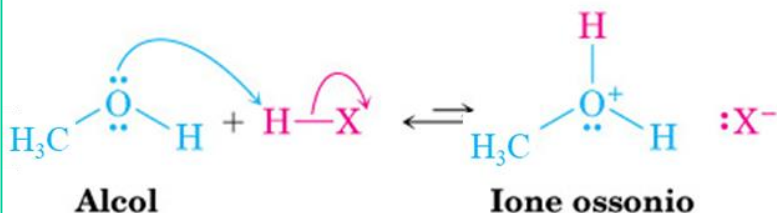
Secondo **Lewis**, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni** mentre una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando (mettendo in comune) una coppia di elettroni**.

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



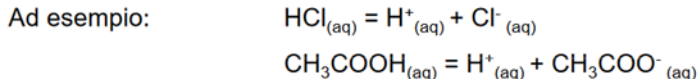
QUELLO CHE DOBBIAMO
RICORDARE DALLA
CHIMICA GENERALE

(O ANDARE A RIPETERLO...)

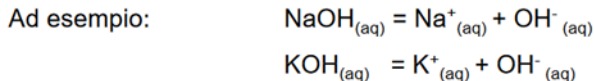
Acidi e basi: Arrhenius

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 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 NH_3 , eppure si comporta inequivocabilmente come una base.

In seguito è stato dimostrato che 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^+

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 H_3O^+

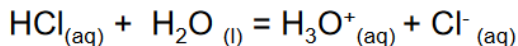
Acidi e basi: Lowry e Brönsted

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.**

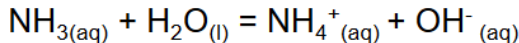
Lo ione H^+ non esiste in acqua come tale ma esso reagisce istantaneamente con una molecola di acqua e forma lo ione **IDRONIO** H_3O^+

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:



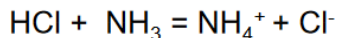
Si vede subito che la definizione di Lowry e Brönsted implica che le proprietà acide o basiche di una determinata specie chimica non possano essere considerate isolatamente, ma sempre in rapporto ad un'altra specie chimica

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.



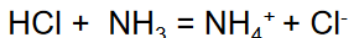
L'acqua è un solvente capace sia di cedere che di acquistare protoni. Tuttavia l'acqua non è certo essenziale per le reazioni acido base (cosa che invece è insita nella definizione di Arrhenius)

Un qualsiasi acido reagisce con qualsiasi base. Ad esempio:



Acidi e basi: Lowry e Brönsted

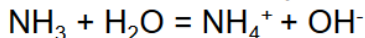
Da quanto detto, appare evidente che la definizione di Lowry e Brönsted si estende anche alle soluzioni non acquose. Ad esempio, HCl si ionizza anche in ammoniaca liquida secondo la reazione:



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:

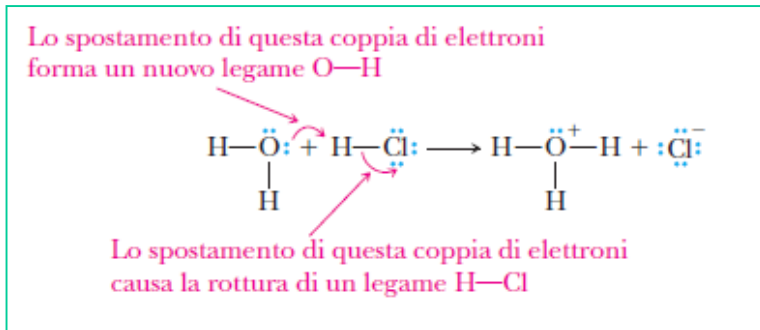


La base NH_3 accetta un protone dall'acqua diventando NH_4^+ . D'altro canto, NH_4^+ può ora cedere il protone e quindi è un acido.

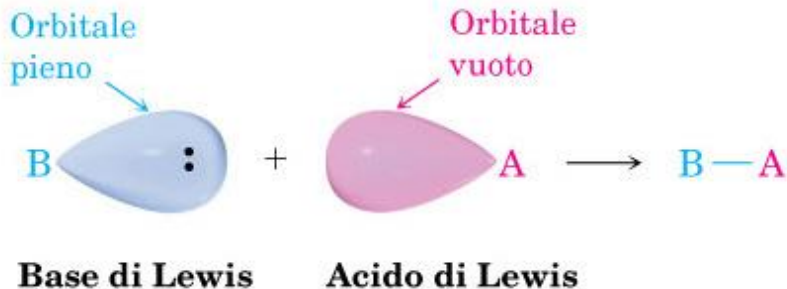
IMPORTANTE!

Nella chimica organica si descrivono, con frecce, gli spostamenti delle coppie elettroniche.

Nei meccanismi delle reazioni polari non si descrivono spostamenti di protoni ma solo di elettroni verso centri di reazione elettro-poveri.



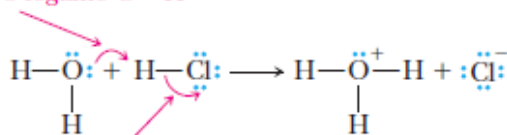
Reazioni polari acido-base (secondo Lewis)



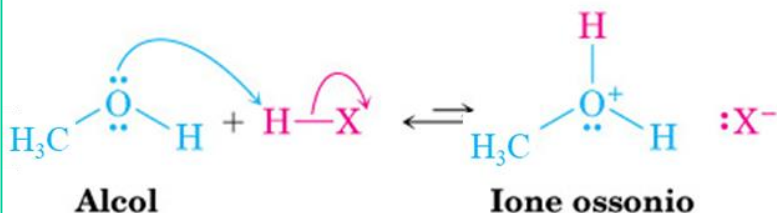
Secondo **Lewis**, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni** mentre una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando (mettendo in comune) una coppia di elettroni**.

Reazioni polari: Reazioni acido-base

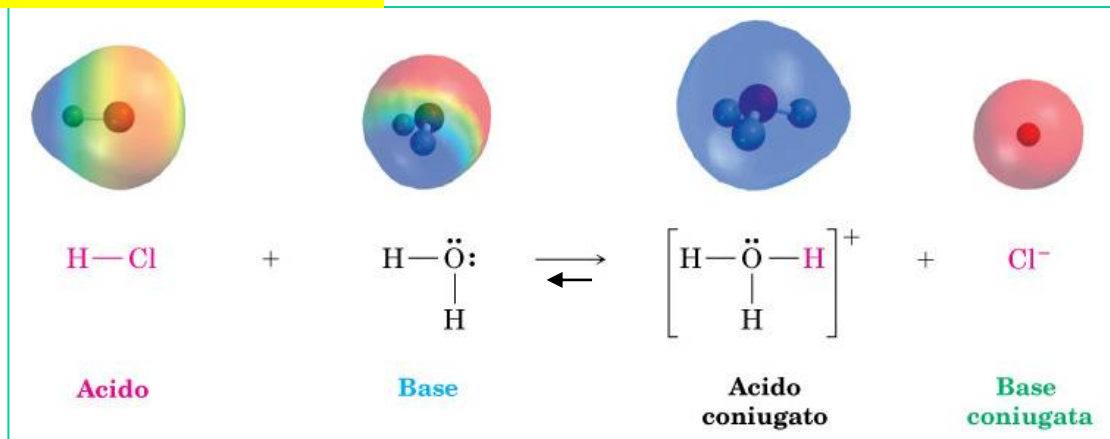
Lo spostamento di questa coppia di elettroni
forma un nuovo legame O—H



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

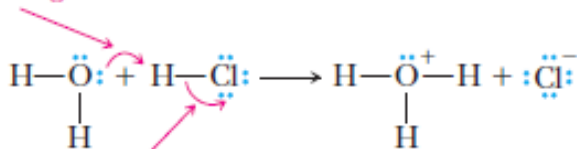


L'equilibrio chimico



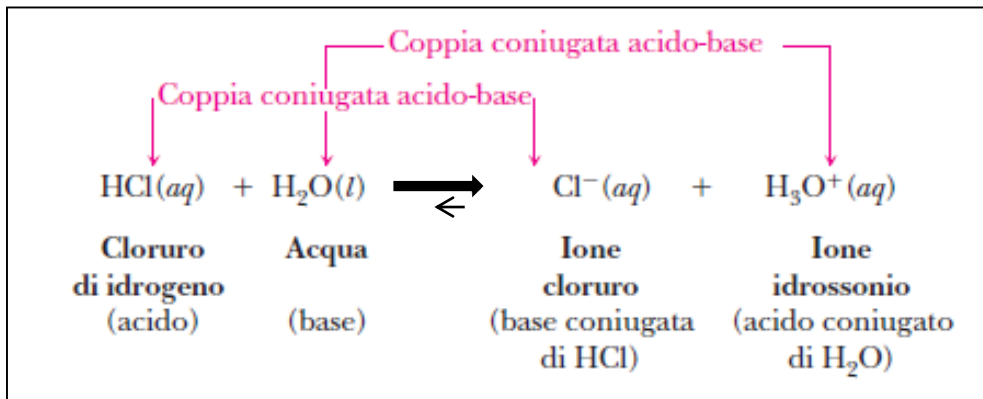
Il meccanismo

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



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

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

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

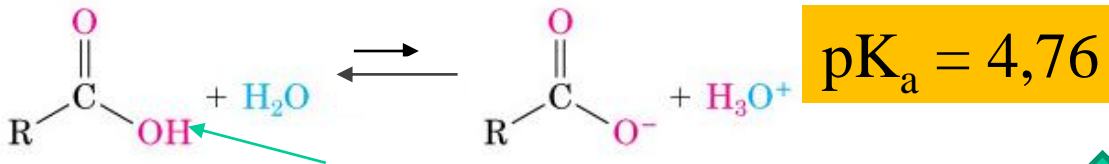
$$K_a = 1 \times 10^{-7}$$

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

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

**Il pK_a esprime la forza dell'acido
(reattività di uno specifico protone)
rapportata all'equilibrio della reazione
in cui l'acqua funge da base**

Acido acetico: R= -CH₃

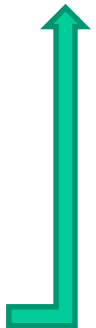


$$K_a = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]}$$

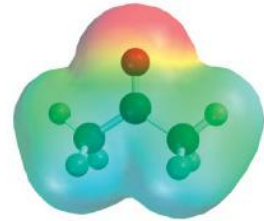
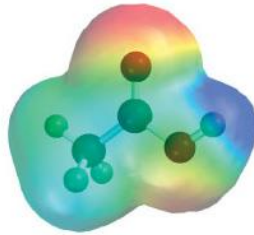
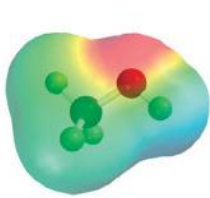
$$pK_a = -\log K_a$$

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

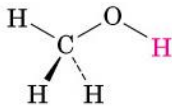
$$pK_a = -\log 1,8 \times 10^{-5}$$



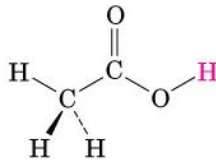
Il pK_a esprime la forza dell'acido (reattività di uno specifico protone) rapportata all'equilibrio della reazione in cui l'acqua funge da base



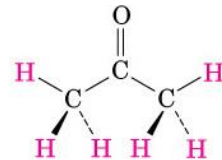
Alcuni acidi organici



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





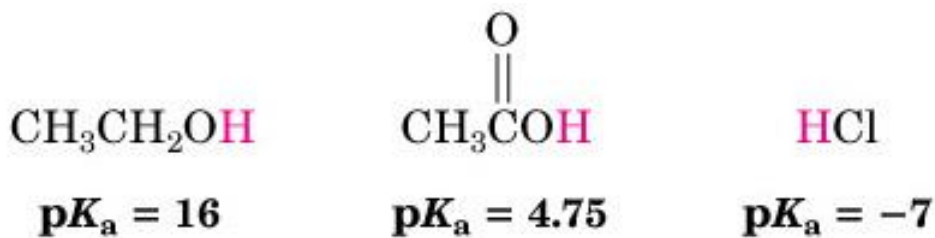
	Acido	Nome	pK_a	Base coniugata	Nome	
Acido più debole	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	16.00	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$	Ione etossido	Base più forte
	H_2O	Acqua	15.74	HO^-	Ione idrossido	
	HCN	Acido cianidrico	9.31	CN^-	Ione cianuro	
	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	Acido acetico	4.76	CH_3CO_2^-	Ione acetato	
	HF	Acido fluoridrico	3.45	F^-	Ione fluoruro	
	HNO_3	Acido nitrico	-1.3	NO_3^-	Ione nitrato	
Acido più forte	HCl	Acido cloridrico	-7.0	Cl^-	Ione cloruro	Base più debole

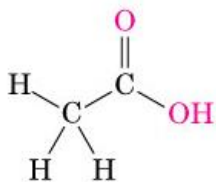
Tabella 4.1 Valori di pK_a di alcuni acidi organici ed inorganici

	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						

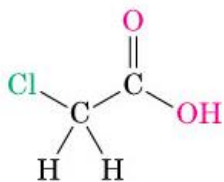
Relazione tra la struttura degli acidi e la loro forza acida



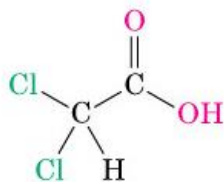
Effetto induttivo del cloro



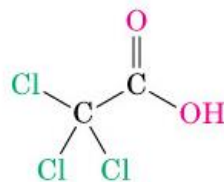
$$pK_a = 4.75$$



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.48$$



$$pK_a = 0.64$$

Acido più debole

Acidità

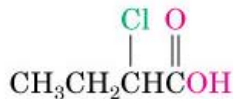
Acido più forte



$$pK_a = 4.52$$



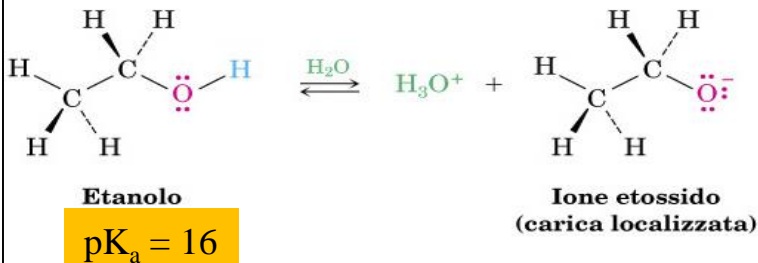
$$pK_a = 4.05$$



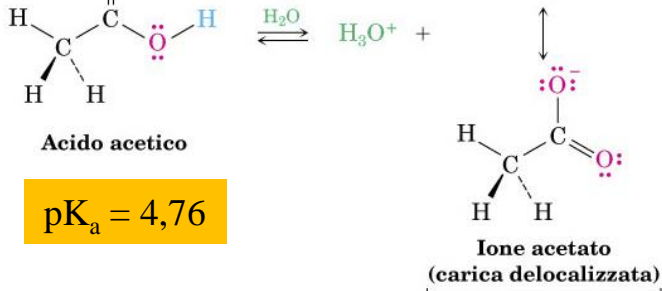
$$pK_a = 2.86$$

Acidità

Perchè gli alcoli sono acidi più deboli degli acidi carbossilici?

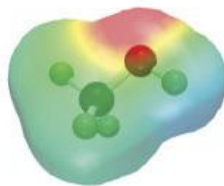
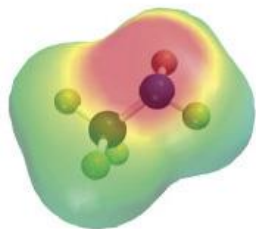


La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.

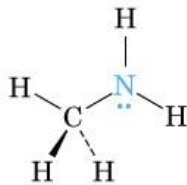


Base coniugata più stabile, più debole, meno reattiva

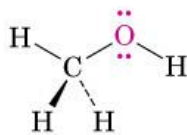
Le basi organiche: centri di reazione elettron-ricchi



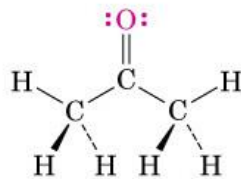
Alcune basi
organiche



Metilammina

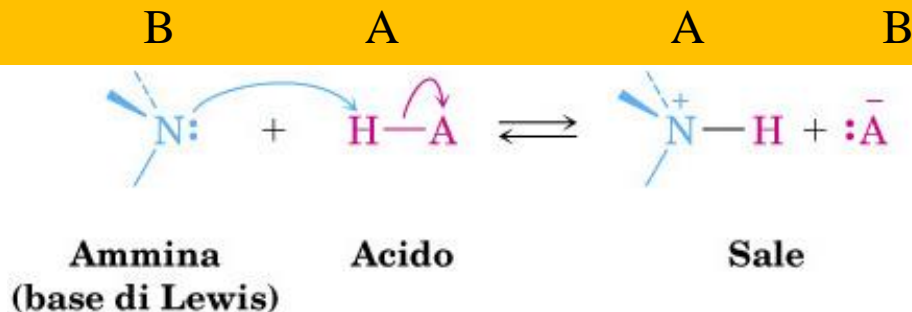


Alcol metilico



Acetone

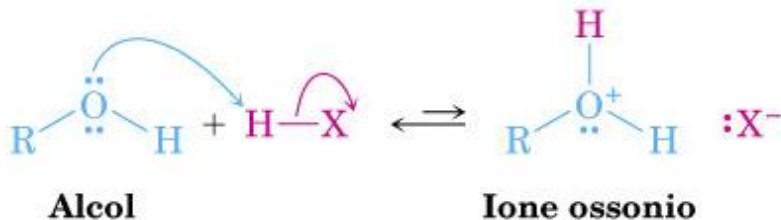
Le ammine come basi



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

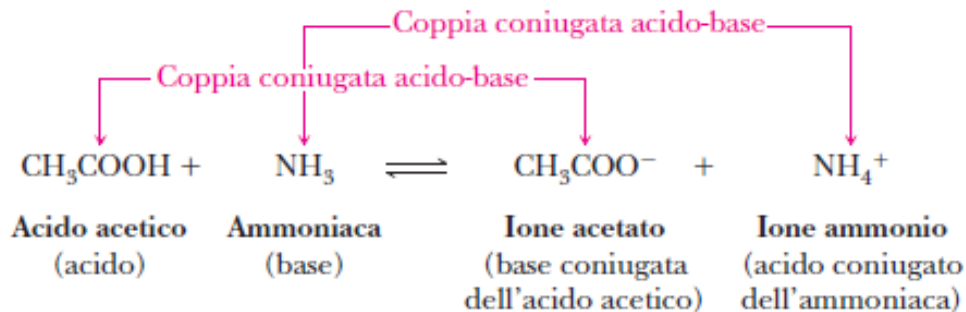
AF

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

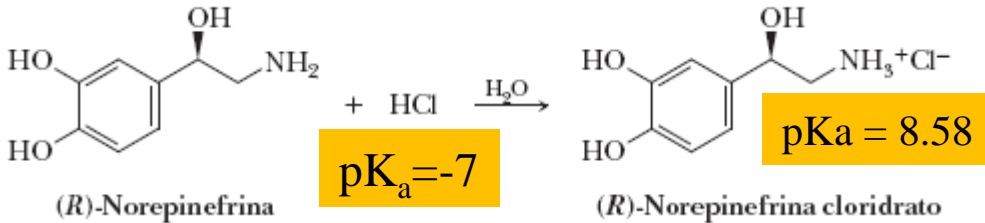
B F

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



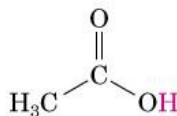
Chetone



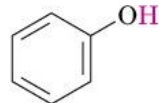
Ammide

Alcuni
acidi di
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

Alcuni cationi:



Alcuni composti metallici:

