

Le reazioni delle molecole 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.

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)



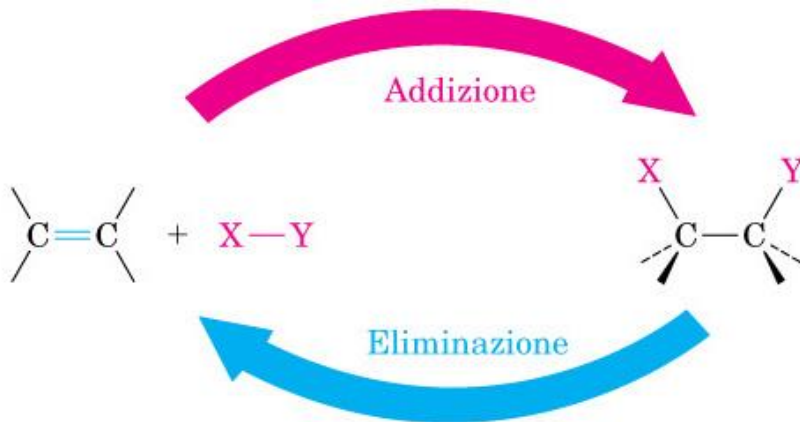
Formazione eterogena del legame (polare)
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)

Classificazione delle reazioni organiche polari:

Tipo di meccanismo di reazione

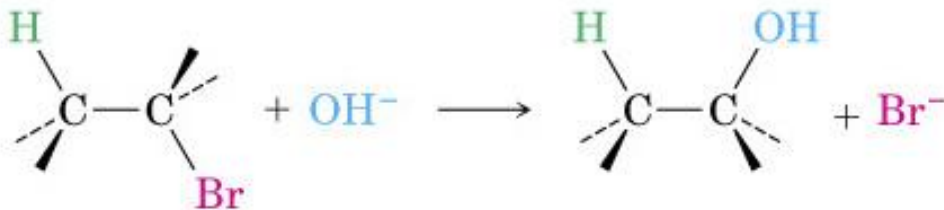
- Addizione
- Eliminazione
- Sostituzione
- Trasposizione

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**

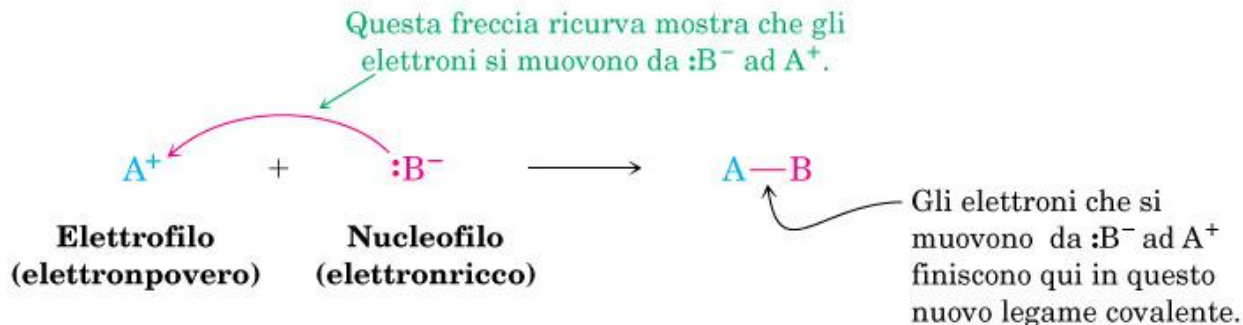
Le reazioni POLARI: trasposizioni



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

Reazioni polari: cosa le promuove?

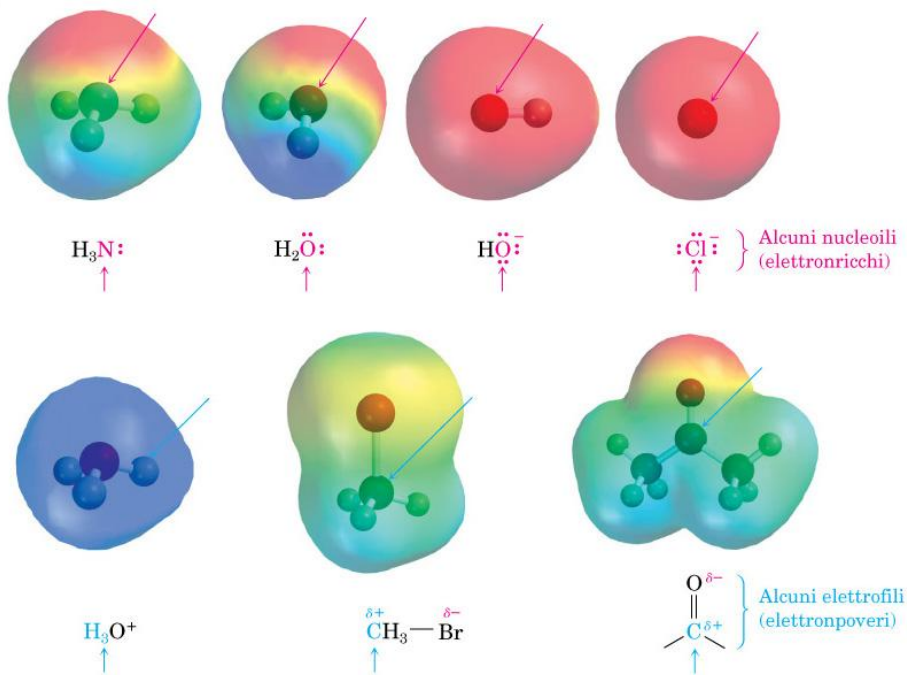
Una generica reazione polare:



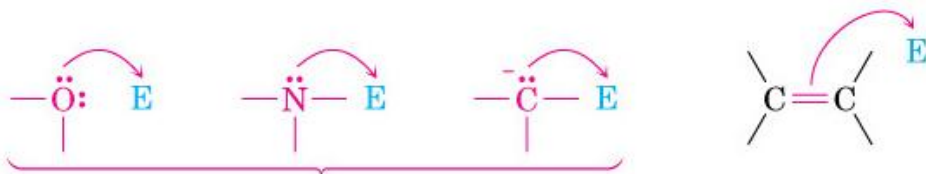
Nucleofili (ricchi di elettroni)

Elettrofili (poveri di elettroni)

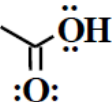
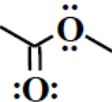
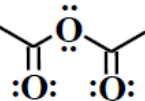
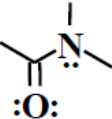
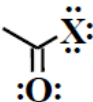
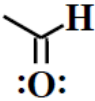
FIGURA 5.2 Alcuni nucleofili ed elettrofili. Le mappe di potenziale elettrostatico identificano gli atomi nucleofili (rosso; negativo) e gli atomi elettrofili (blu; positivo).

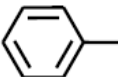


Nucelofili (ricchi di elettroni)
reagiscono con
Elettrofili (poveri di elettroni)



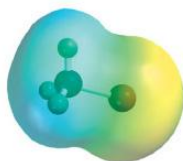
Comuni Gruppi Funzionali

GF	Classe	GF	Classe
$\text{--}\ddot{\text{X}}\text{:}$	Alogenuri (X = F, Cl, Br, I)		Acidi carbossilici
$\text{--}\ddot{\text{O}}\text{H}$	Alcoli		Esteri carbossilici
$\text{--}\ddot{\text{S}}\text{H}$	Tioli		Anidridi
$\text{--}\ddot{\text{O}}\text{--}$	Eteri		Ammidi
	Ammine		Acil alogenuri (X = Cl, Br)
	Aldeidi	$\text{--C}\equiv\text{N:}$	Nitrili
	Chetoni		

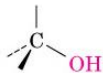
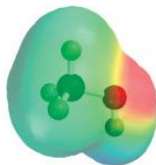
	Alcheni
$\text{--C}\equiv\text{C--}$	Alchini
	Areni

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

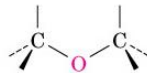
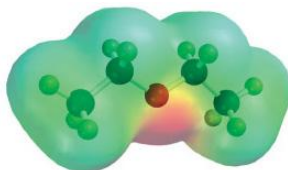
Gruppi funzionali polari 1.



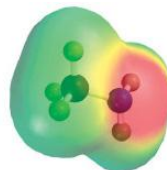
Alogenuro alchilico
(aloalcano)



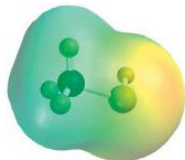
Alcol



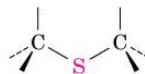
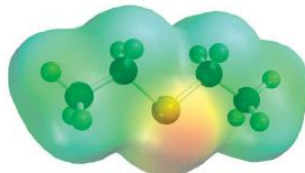
Etere



Ammina



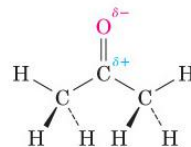
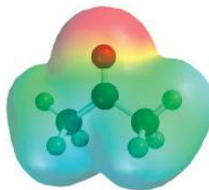
Tiolo



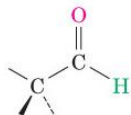
Solfuro

Gruppi funzionali polari 2.

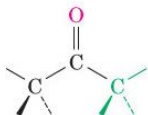
Il carbonio del gruppo C=O
è un tipico
centro di reazione
elettron-povero (elettrofilo)



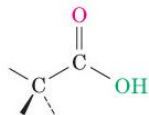
Acetone



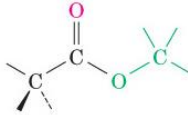
Aldeide



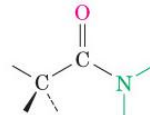
Chetone



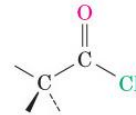
Acido carbossilico



Estere



Ammide



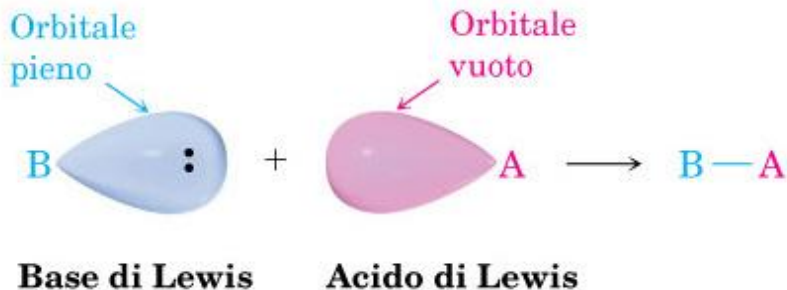
Cloruro di un acido

Carbonili

Acili

Reazioni acido-base

Reazioni acido-base (secondo Lewis)

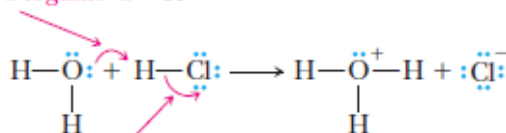


Secondo **Lewis**, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni** mentre una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando (mettendo in comune) una coppia di elettroni**.

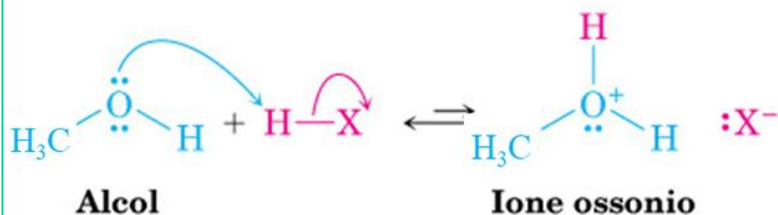
Reazioni acido-base

Il meccanismo

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



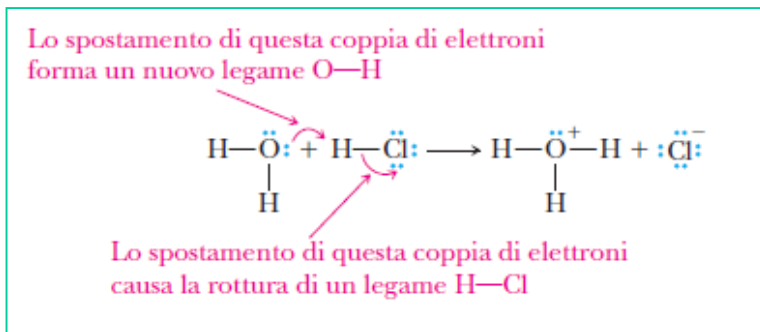
Lo spostamento di questa coppia di elettroni
causa la rottura di un legame H—Cl



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.



Alcune
basi di
Lewis



Alcol



Etere



Aldeide



Chetone



Cloruro di
un acido



Acido
carbossilico



Estere



Ammide



Ammine

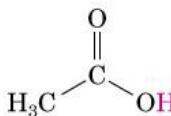


Solfuro

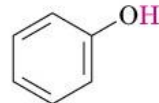
Secondo **Lewis**, un **acido** è una specie che può formare un nuovo legame covalente **accettando una coppia di elettroni** mentre una base è una specie che può formare un nuovo legame covalente **donando (mettendo in comune) una coppia di elettroni**.

Alcuni
acidi di
Lewis

Alcuni donatori di protoni neutri:



Acido carbossilico



Fenolo



Alcol

Alcuni cationi:



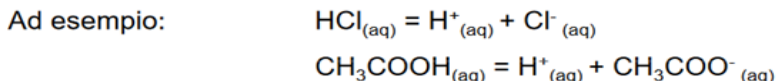
Alcuni composti metallici:



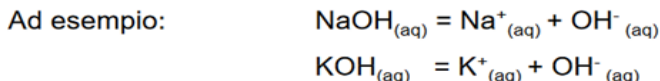
Acidi e basi: Arrhenius

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.

Acidi e basi: Lowry e Brønsted

Una definizione di acido e base più generale venne enunciata indipendentemente da Lowry e Brønsted 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^{+}

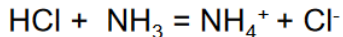
Si vede subito che la definizione di Lowry e Brönsted implica che le proprietà acide o basiche di una determinata specie chimica non possano essere considerate isolatamente, ma sempre in rapporto ad un'altra specie chimica

Per esempio l'acqua può comportarsi da base in presenza di acido cloridrico e da acido in presenza di ammoniaca

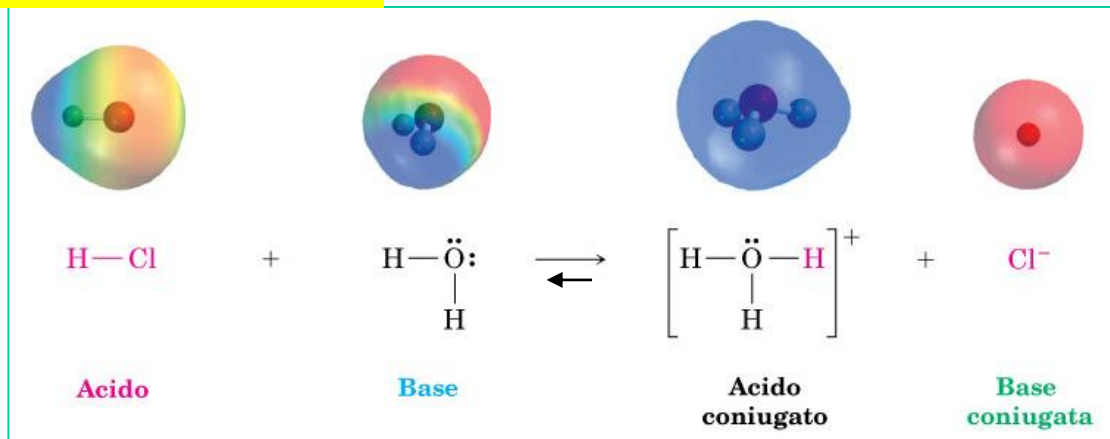
In altre parole, un acido potrà comportarsi da acido solo in presenza di un'altra specie chimica che può acquistare il protone da esso ceduto, e comportarsi così da base. Analogamente, una base può comportarsi come tale solo in presenza di qualche specie chimica che le possa cedere un protone, comportandosi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

L'acqua non è essenziale per le reazioni acido base (cosa che invece era insita nella definizione di Arrhenius)

Un qualsiasi acido reagisce con qualsiasi base. Ad esempio:

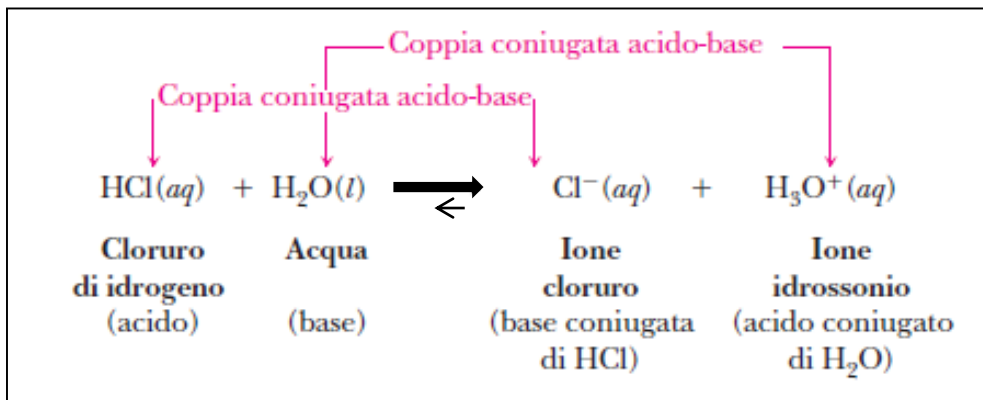


L'equilibrio chimico



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.

La reazione all'equilibrio



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

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

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

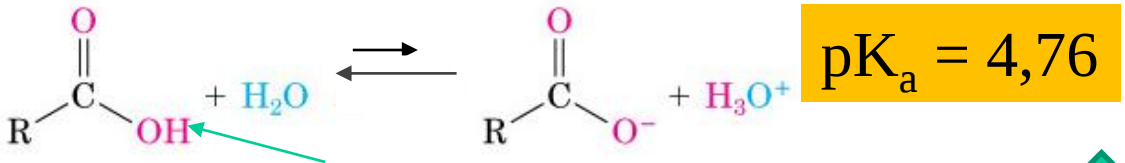
$$K_a = 1 \times 10^7$$

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

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

**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: $R = -CH_3$

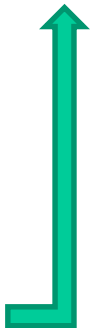


$$K_a = \frac{[RCO_2^-][H_3O^+]}{[RCO_2H]}$$

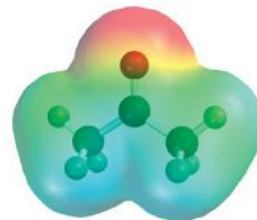
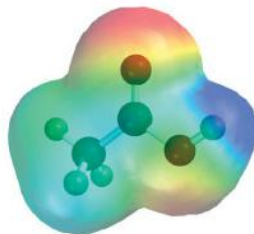
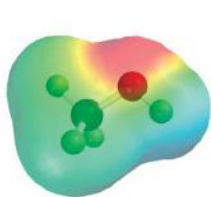
$$pK_a = -\log K_a$$

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

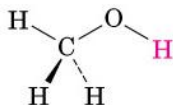
$$pK_a = -\log 1,8 \times 10^{-5}$$



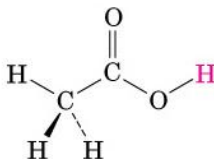
Il pK_a esprime la forza dell'acido (reattività di uno specifico protone) rapportata all'equilibrio della reazione in cui l'acqua funge da base



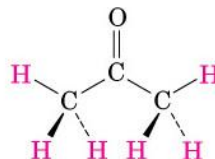
Alcuni acidi organici



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

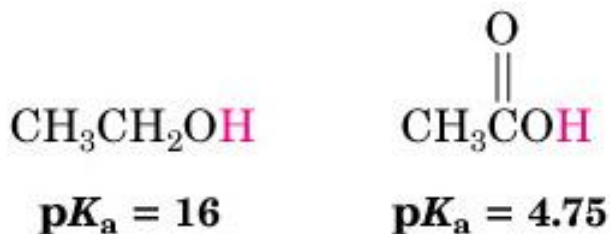
TABELLA 2.3 Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	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

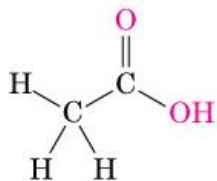
	Acido	Formula	pK_a	Base coniugata	
Acido più debole  Acido più forte	Etano	CH_3CH_3	51	$CH_3CH_2^-$	Base coniugata più forte  Base coniugata più debole
	Etilene	$CH_2=CH_2$	44	$CH_2=CH^-$	
	Ammoniaca	NH_3	38	NH_2^-	
	Idrogeno	H_2	35	H^-	
	Acetilene	$HC\equiv CH$	25	$HC\equiv C^-$	
	Etanolo	CH_3CH_2OH	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^-	
	Acido bromidrico	HBr	-8	Br^-	
	Acido iodidrico	HI	-9	I^-	

Relazione tra la struttura degli acidi e la loro forza acida



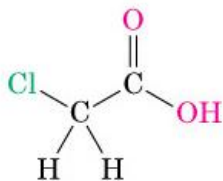
Effetto induttivo causato da atomi elettronegativi:
Effetto dell'ossigeno

Effetto induttivo causato da atomi elettronegativi: Effetto del cloro

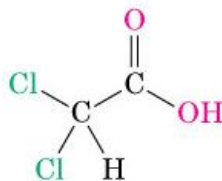


$$pK_a = 4.75$$

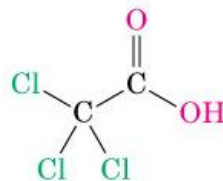
Acido più debole



$$pK_a = 2.85$$



$$pK_a = 1.48$$

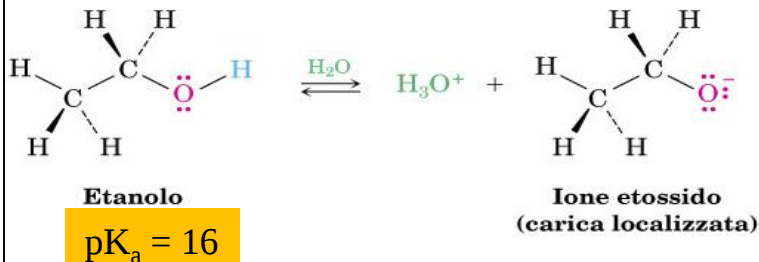


$$pK_a = 0.64$$

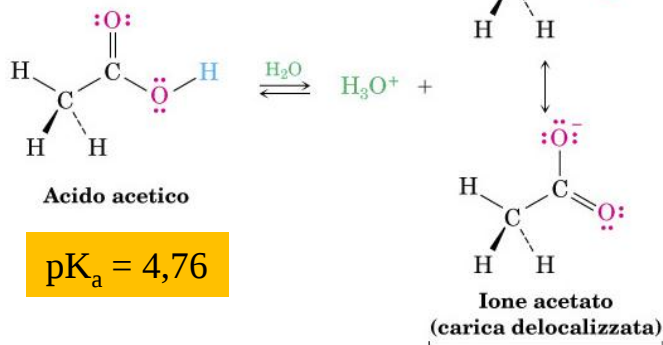
Acido più forte

Acidità

Perchè gli alcoli sono acidi più deboli degli acidi carbossilici?

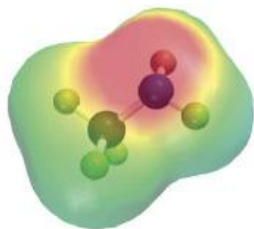


La carica di uno ione alcossido è localizzata su di un solo atomo di ossigeno ed è meno stabile, mentre nello ione carbossilato la carica è delocalizzata su entrambi gli atomi di ossigeno da due forme di risonanza ed è quindi molto più stabile.

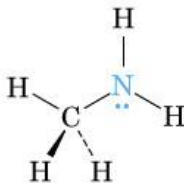


Base coniugata più stabile, più debole, meno reattiva

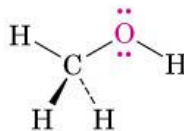
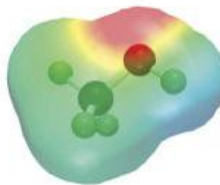
Le basi organiche: centri di reazione elettron-ricchi



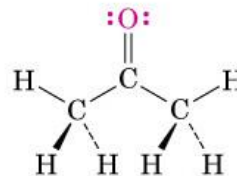
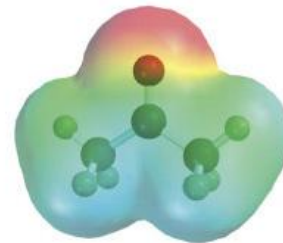
Alcune basi
organiche



Metilammina

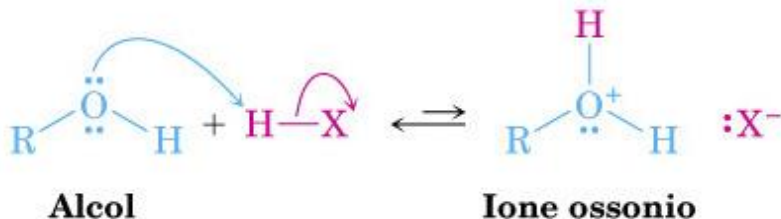


Alcol metilico



Acetone

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



BD

AF

AF

BD

$$\text{pK}_a \approx -2$$

Le ammine: basi organiche

un'ammina è una base

sale



B

A

A

B

NB!!!!

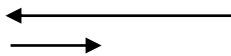
**La basicità delle basi organiche non viene espressa
mediante il valore di pK_b ma
viene dedotta dalla forza dell'acido coniugato**

Gli ioni 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

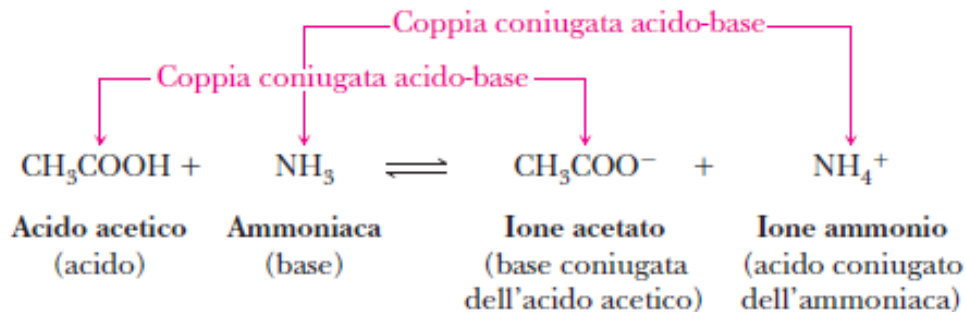
B F

AF

$pK_a \sim 10$

$pK_a = -1,74$

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



pK_a = 4.76

pK_a=9.24

AF



AD

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