

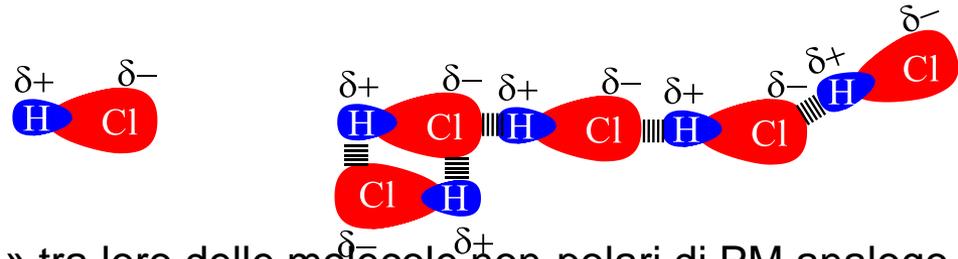
✓ FORZE INTERMOLECOLARI

Molto importanti nel determinare le proprietà chimico-fisiche (p.fus, p.eb ...) di un composto
MOLTO importanti perché sono alla base dei fenomeni di aggregazione, di riconoscimento molecolare, influenzano anche la reattività delle molecole

Interazioni dipolo-dipolo

E' l'attrazione del polo positivo di una molecola col polo negativo di un'altra.

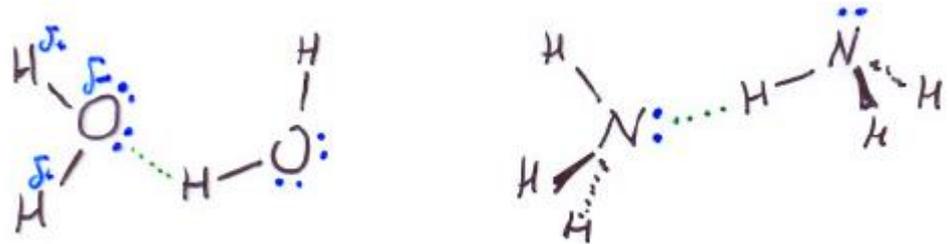
Es.: H-Cl



Le molecole polari sono quindi più «unite» tra loro delle molecole non-polari di PM analogo.
Sono particolarmente importanti per molecole polari (che hanno legami covalenti polari)

Legami di idrogeno

Un atomo di idrogeno si pone a ponte tra due atomi elettroneg. avendo con uno di essi un legame covalente e con l'altro un legame puramente elettrostatico.



Affinché i legami di H siano importanti gli atomi elettronegativi devono essere **F, O, N**.

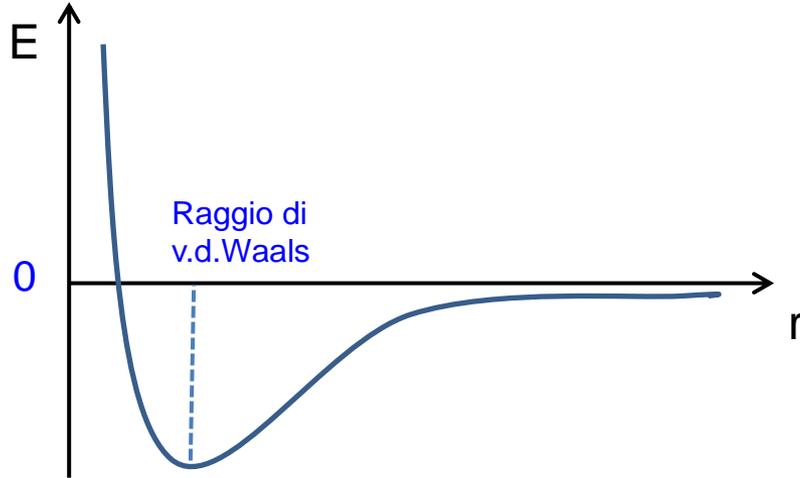
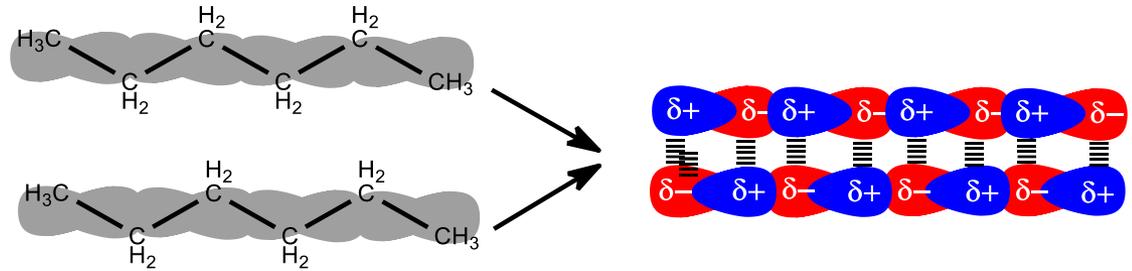
Influenzano le proprietà fisiche, ma anche la forma delle macromolecole quali proteine/enzimi, acidi nucleici.

Forze di van der Waals

Particolarmente importanti per composti apolari, sono responsabili dell'attrazione di molecole apolari (solidificazione di cere e paraffine, solidità di bilayer fosfolipidici delle membrane cellulari)

Due molecole apolari (distribuzione simmetrica delle nuvole elettroniche) che si avvicinano tendono a modificare la distribuzione media delle cariche per creare un piccolo $\vec{\mu}$ (vettore mu) che influenzerà la molecola vicina. Il primo dipolo induce quindi un dipolo orientato in maniera opposta sulla molecola vicina.

I dipoli sono in continua variazione ma ugualmente la risultante sarà una attrazione



Tanti più e^- ha la molecola tanto più sarà **polarizzabile** e tanto più importanti saranno le interazioni di v.d.Waals.

La **polarizzabilità** è la facilità di deformare i gusci elettronici da parte di un campo elettrico (abbassamento di E del minimo della curva)

Più gli atomi sono grandi più sono polarizzabili $I > Br > Cl \gg F$ $S > O$

Gli e^- di non-legame sono più polarizzabili di quelli di legame $N, O \gg C, H$

FORZE INTER E INTRAMOLECOLARI

FORZA	TIPO DI ATTRAZIONE	ENERGIA (kJ/mol)	Es.
INTRA			
ionica	cariche opposte	4000-400	NaCl
covalente	coppie elettroniche	1100-150	H-H
INTER			
ione-dipolo	ioni e molecole polari	600-40	Na ⁺ , H ₂ O
dipolo-dipolo	molecole polari	25-5	HCl, HCl
legame H	H legati con N,O,F	40-10	H ₂ O
London	dip.istant, dip indot.	40-0.05	CH ₄

✓ SOLUBILITA'

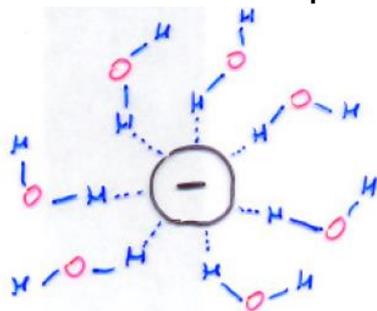
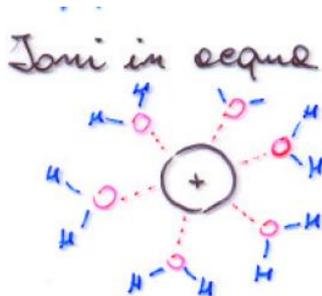
Il solvente interagendo col soluto fornisce l'energia necessaria per vincere le interazioni intermolecolari tra molecole di soluto-soluto.

Il simile scioglie il simile polarità decrescente **acqua > alcoli > acetone ...>> idrocarburi**

idrofilo (amico dell'acqua) \Rightarrow **polare** opposto a **idrofobo** (nemico dell'acqua) \Rightarrow **apolare**

lipofilo (amico del grasso) \Rightarrow **apolare**

anfifilico invece che ha doppio carattere: una parte molecola è **idrofilica** e una parte **idrofobica**



Per sciogliere un sale il solvente deve avere elevata **costante dielettrica** (ovvero capacità di isolare gli ioni)

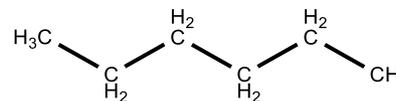
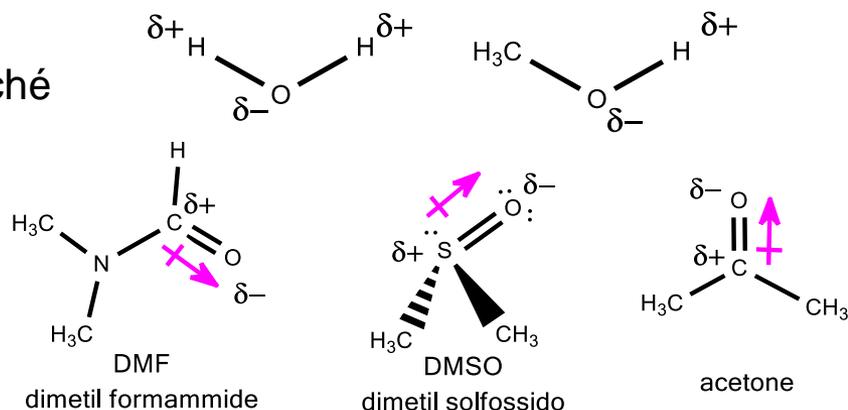
Solventi protici H_2O , CH_3OH

(protico significa che ha protoni abbastanza acidi perché su un legame molto polare). Sono anche **polari**

Solventi dipolari aprotici DMF, DMSO, acetone (aprotico «non ha protoni acidi» ma hanno dipolo e sono anche **polari**)

Solventi apolari idrocarburi, eteri

(C-H, non hanno dipoli importanti e ovviamente non possono avere legami O-H, N-H... sono aprotici)



Esano: un idrocarburo

4

ESERCIZI

- Indicare la polarità dei seguenti legami:

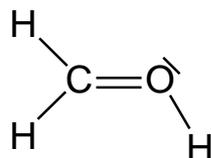
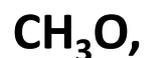
Li-H B-H N-H (E.N. Pauling: H=2.1, Li=1.0, B=2.0, N=3.0)

- Mettere in ordine di polarità crescente le seguenti serie:

A: H-Cl H-I HBr B: O-H C-H N-H

- Individuare se e dove è presente carica nella seguente specie: HCO_3

- Indicare e posizionare la carica formale in:

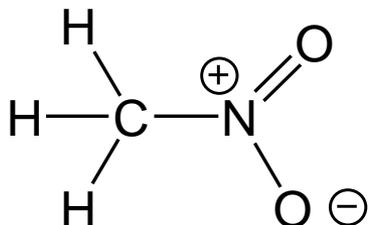


Fare strutture di Lewis dei seguenti solventi comuni in laboratorio e classificarli in

- a. Protici
- b. Apolari
- c. Dipolari aprotici

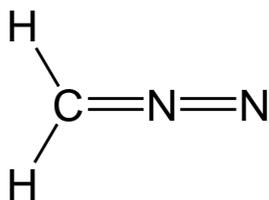
Esano	C_6H_{14}
Acetato di etile	$CH_3C(O)OC_2H_5$
Acetone	$CH_3C(O)CH_3$
Acqua	
Etere etilico	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$
Metanolo	CH_3OH
Dimetilformammide	$HC(O)N(CH_3)_2$
Dimetil solfossido	$CH_3S(O)CH_3$
Acetonitrile	CH_3CN

- Il nitrometano ha la seguente struttura:

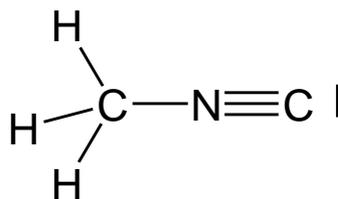


Completa la struttura elettronica degli atomi e spiega il motivo delle cariche formali

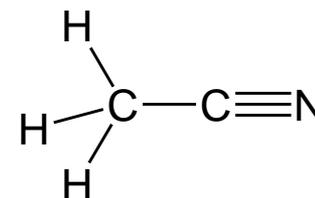
- Completa la struttura elettronica degli atomi e calcola la loro carica formale nelle seguenti specie:



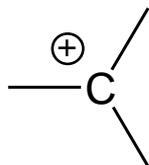
diazometano



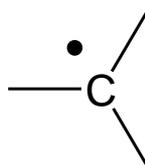
metil isonitrile



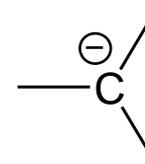
acetonitrile



carbocatione

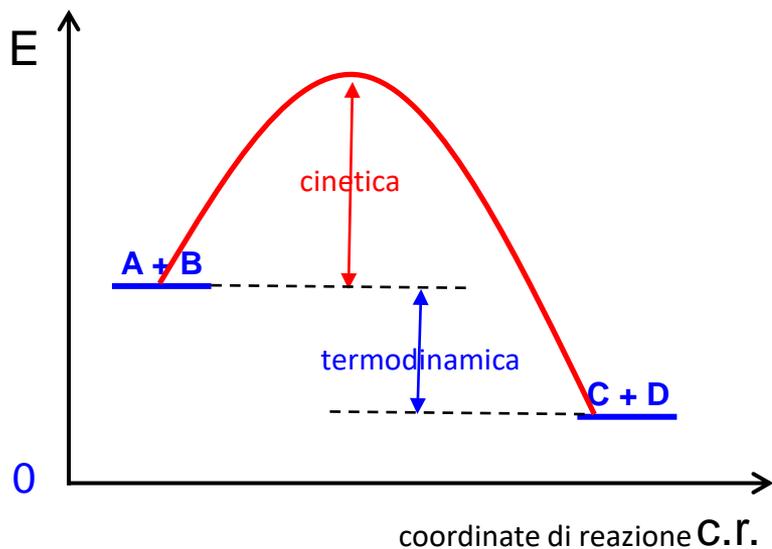


Radicale al C



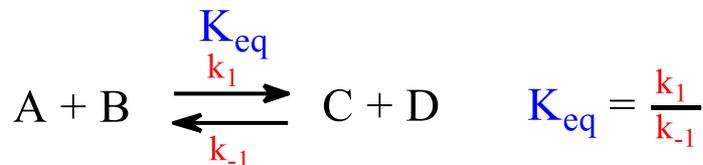
carbanione

TERMODINAMICA E CINETICA IN CHIMICA ORGANICA



Buona parte dello studio della C.O. vuol dire capire come un composto si trasforma in un altro attraverso **reazioni chimiche**.

Nello studio delle reazioni organiche considereremo attentamente sia gli aspetti **termodinamici** che **cinetici**.



TERMODINAMICA

Studia la differenza di energia tra lo stato finale e lo stato iniziale

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ se $\Delta G < 0$ la reazione è spostata a dx (C+D)

se $\Delta G > 0$ la reazione è spostata a sx (A+B)

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_{eq}$$

per cui all'equilibrio dove $\Delta G = 0$ \Rightarrow $\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$

$$K_{eq} = \frac{[C]_{eq} \cdot [D]_{eq}}{[A]_{eq} \cdot [B]_{eq}}$$

Per la 2^a legge della termodinamica avvengono solo i processi con il $\Delta S \geq 0$.

Come si spiega allora che avvengono anche le reazioni con $\Delta S < 0$?

Queste reazioni avvengono se $\Delta H < 0$ e tale da rendere il $\Delta G < 0$

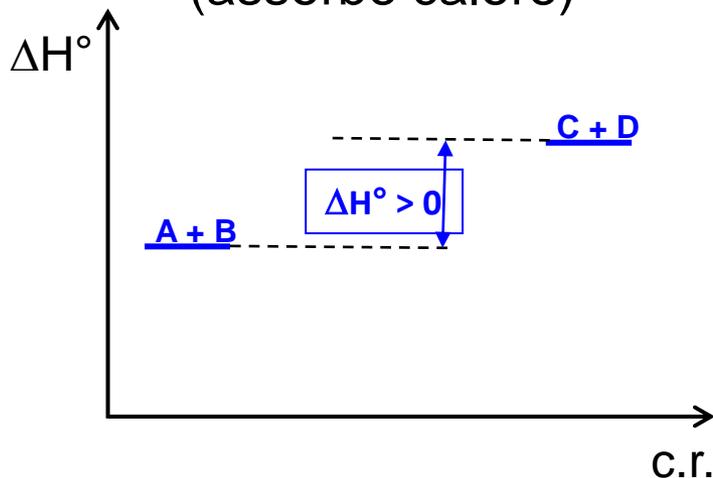
Infatti $\Delta H < 0$ vuol dire che viene sviluppato calore e che questo calore fa aumentare l'entropia delle molecole circostanti, per cui il $\Delta S_{\text{tot}} > 0$

Spesso nelle reazioni organiche non abbiamo variazioni del n. di moli tra reagenti e prodotti

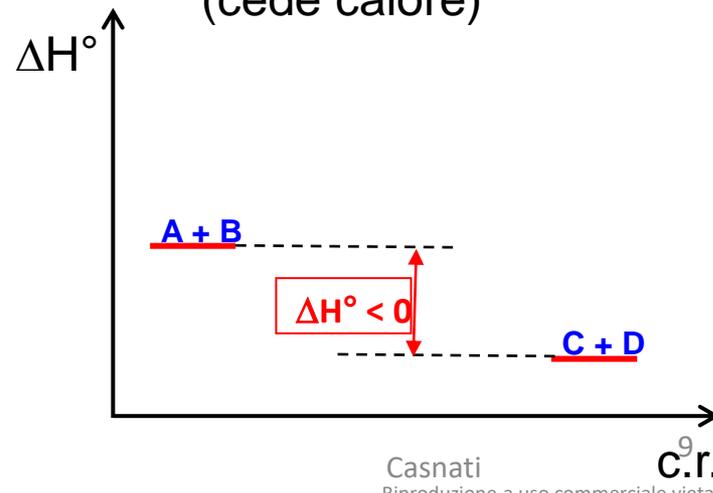


In queste reazioni possiamo quindi fare buone previsioni su dove sia spostato l'equilibrio semplicemente guardando il ΔH° calore molare di reazione o Entalpia

$\Delta H^\circ > 0$ reazione **endotermica**
(assorbe calore)



$\Delta H^\circ < 0$ reazione **esotermica**
(cede calore)

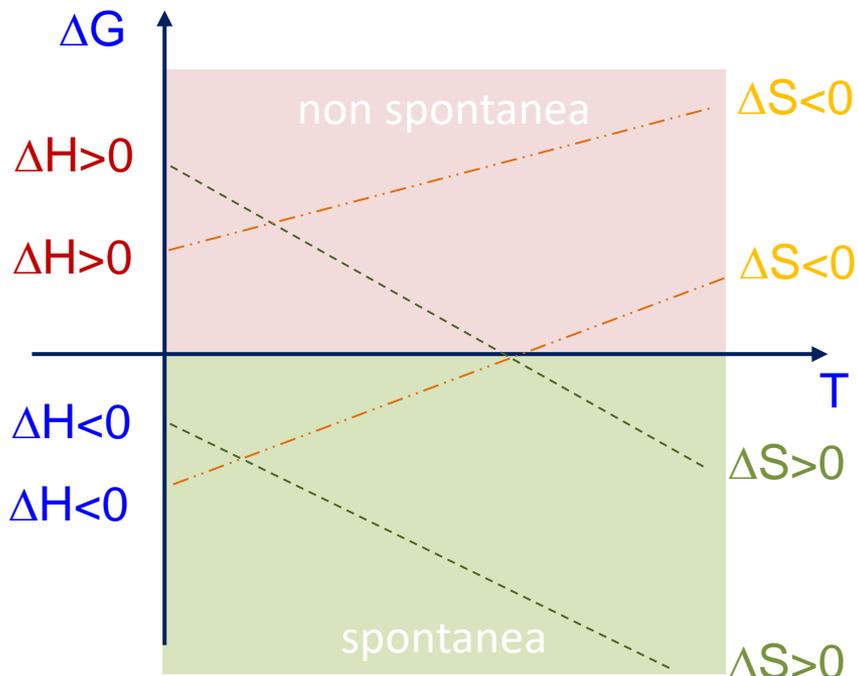


Variazione di entropia NON più trascurabile

In altri tipi di reazione, invece, si hanno forti variazioni di n. moli reagenti / prodotti $\Delta S \neq 0$.



In questi casi la T può avere un ruolo importante sulla posizione dell'equilibrio. Es.:



$$\Delta G^\circ = -T\Delta S^\circ + \Delta H^\circ$$

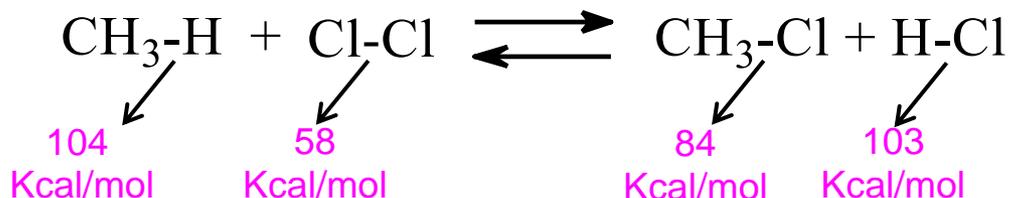
	$\Delta H > 0$ esotermica	$\Delta H < 0$ endotermica
$\Delta S > 0$ dissociazione	Spontanea ad alta T	ΔG sempre < 0 sempre spontanea
$\Delta S < 0$ associazione	ΔG sempre > 0 mai spontanea	Spontanea a basse T

Le reazioni che procedono con un **aumento** del n. di molecole sono più favorite ad **alta temperatura**.

Viceversa per le reazioni di associazione (sono favorite a bassa T).

✓ Calore di reazione

Per reazioni ove $\Delta S^\circ \approx 0$ si può prevedere da che parte sia spostato l'equilibrio semplicemente calcolando il ΔH° di reazione, ottenibile dalle energie di dissociazione (rottura omolitica) dei legami (tabulate).



Ognuno dei legami necessita di quell'energia per rompersi.

Quindi nella reazione

- spenderemo $104 + 58 = 162$ kcal/mol per rompere i legami dei reagenti
- recuperiamo $84 + 103 = 187$ kcal/mol per formare i legami dei prodotti

Quindi il ΔH° di reazione = $162 - 187 = -25$ kcal/mol: la reazione è esotermica e spontanea da sx verso dx.

N.B. Il calcolo non dipende dalla velocità della reazione (dalla cinetica) ma solo dallo stato energetico dei prodotti e dei reagenti (termodinamica)!

Calore di combustione = Calore di reazione nella combustione totale (prodotti CO₂, H₂O) di una mole di combustibile = Energia fornita per rompere i legami dei reagenti e ceduta nella formazione dei legami nei prodotti di reazione.



Energia Fornita (kcal/mol): 4 C-H (4x104) + 2 O=O (2x96) = +608

Energia Liberata (kcal/mol): 2 C=O(2x174) +4 O-H(4x111) = -792

$$\Delta Q = \Delta H = +608 - 792 = -184 \text{ kcal/mol}$$

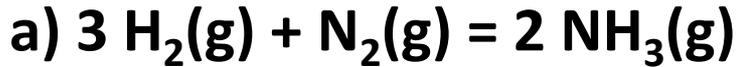
Potere calorifico = Calore di combustione riferito all'unità di peso

Combustibile	Cal.combustione (kcal/mol)	Pot. calorif. (kcal/g)
C_2H_6 (g)	-373 (PM 30)	-12.4
CH_3CH_2OH (l)	-327 (PM 46)	-7.1
CH_3COOH (l)	-208 (PM 60)	-3.5

Potere calorifico (kcal/g) misura il possibile apporto energetico:

Petrolio	11	Antracite	8-8.5	Litantrace	7.5-8.5
Lignite	4- 5	Legno	4.5- 5	Grasso animale	9.5
Olio	9.3	Proteine	5.6	Amido	4.2
Zucchero	3.9				

Analisi dei parametri termodinamici di alcune reazioni (*favorevoli*):



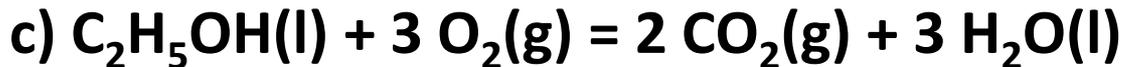
$$\Delta H^\circ = - 22 \text{ kcal/mol} \qquad \Delta S^\circ = - 48 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = - 22 + (298 \times 0.048) = - 8 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta H^\circ = - 44 \text{ kcal/mol} \qquad \Delta S^\circ = + 4.7 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = - 44 - (298 \times 0.0047) = - 45.6 \text{ kcal/mol}$$



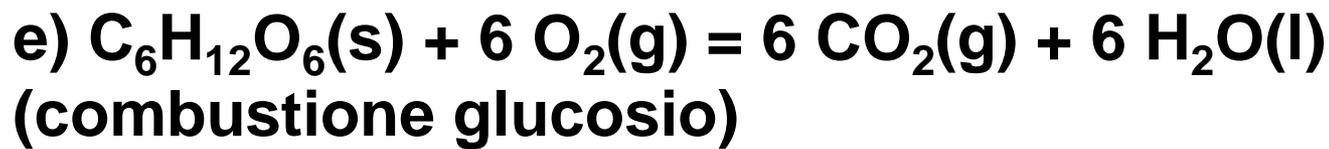
$$\Delta H^\circ = - 327 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S^\circ = - 33 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = - 327 + 9.9 = - 317.1 \text{ kcal/mol}$$



$\Delta H^\circ = + 26.2 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\circ = +112.4 \text{ kcal/mol}$

$\Delta G^\circ = + 26.2 - 33.5 = - 7.3 \text{ kcal/mol}$



$\Delta H^\circ = - 673 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\circ = +43.3 \text{ cal/mol}$

$\Delta G^\circ = - 673 - 13 = - 686 \text{ kcal/mol}$



$\Delta H^\circ = -19.6 \text{ kcal/mol}$ $\Delta S^\circ = +109.5 \text{ cal/mol}$

$\Delta G^\circ = - 19.6 - 32.6 = - 52.2 \text{ kcal/mol}$

Spiegare il segno positivo o negativo delle variazioni entropiche.

Piccole differenze in ΔG° causano grandi differenze su K !

Table 13.1 Variation of K_{eq} with ΔG°

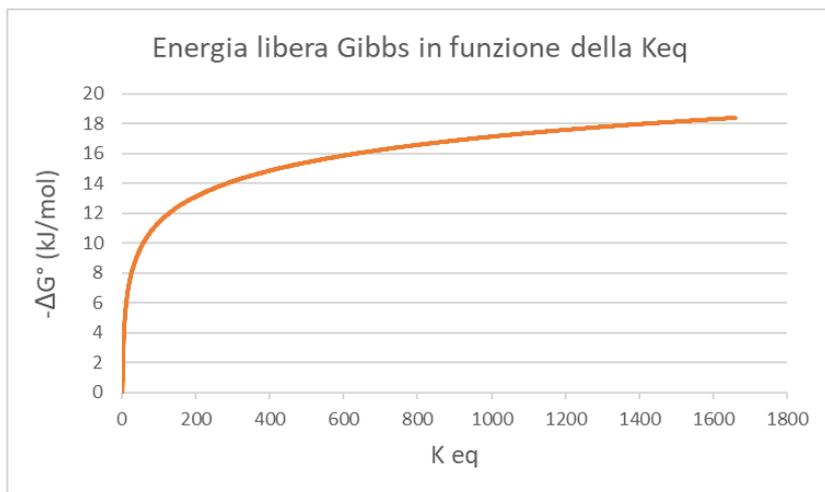
$-\Delta G^\circ$, kJ mol ⁻¹	K_{eq}	% of more stable state at equilibrium
0	1.0	50
1	1.5	60
2	2.2	69
3	3.5	77
4	5.0	83
5	7.5	88
10	57	98
15	430	99.8
20	3 200	99.97
50	580 000 000	99.9999998

~1kcal/mol

3.5kcal/mol

Anche 20 o 50 kJ mol⁻¹ sono En relativamente piccole se paragonate con il valore di En di legame C-C (350kJ mol⁻¹)

Per avere resa del 98% devo avere almeno un ΔG° di 10 kJ mol⁻¹ (ovvero una $K_{eq} \sim 50$)



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -1.36 \log_{10} K_{eq} \text{ (kcal/mol)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} = -5.71 \log_{10} K_{eq} \text{ (kJ/mol)}$$

Il requisito energetico ($\Delta G^\circ < 0$) è condizione necessaria ma non sufficiente perché una reazione sia spontanea.

Esempio – Metano ed ossigeno, da un punto di vista energetico, dovrebbero reagire per dare anidride carbonica ed acqua, ma a temperatura ambiente la reazione non avviene.

Il verificarsi in **modo spontaneo** di una reazione dipende da due fattori :

- 1) dal **bilancio energetico** tra prodotti e reagenti (aspetto energetico) $\Delta G^\circ < 0$
- 2) dalla **velocità** con cui avviene la reazione (aspetto cinetico): perché una reazione sia utile e possibile, deve avvenire con una **velocità ragionevole (ore o giorni)**, e non nel corso di secoli.

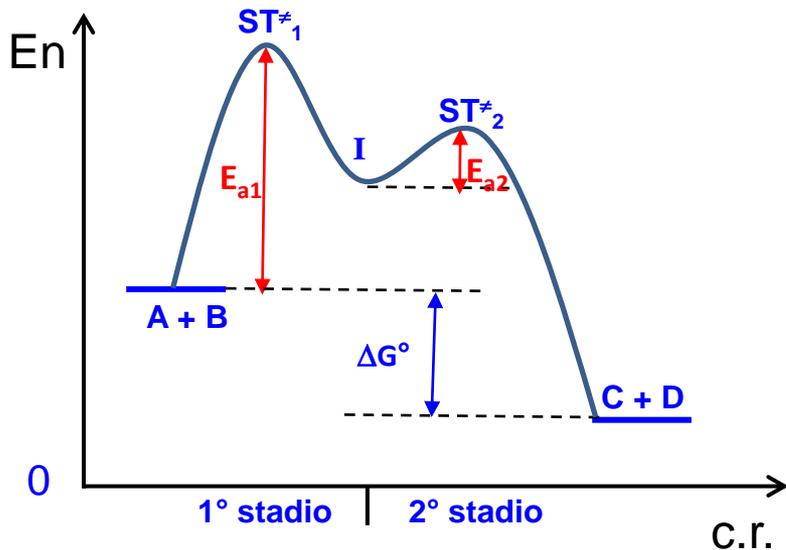
Riassumendo, di fronte a un sistema chimico che reagisce occorre essere in grado di rispondere alle seguenti domande:

- 1) In che direzione reagisce il sistema? (**Aspetto energetico**).
- 2) Con che velocità e con quale meccanismo avviene la reazione? (**Aspetto cinetico**)

CINETICA IN CHIMICA ORGANICA

Riguarda la **velocità** con cui procede una reazione ed è strettamente correlata con il **meccanismo di reazione**.

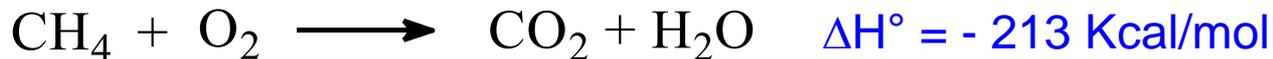
Il meccanismo di reazione descrive **COME** una **reazione** avviene, in **QUANTI** stadi di reazione, **QUALI** sono gli **intermedi di reazione**, **QUALI** li stati di transizione e **QUALE** è l'energia di **attivazione** associata a ciascuno stadio.



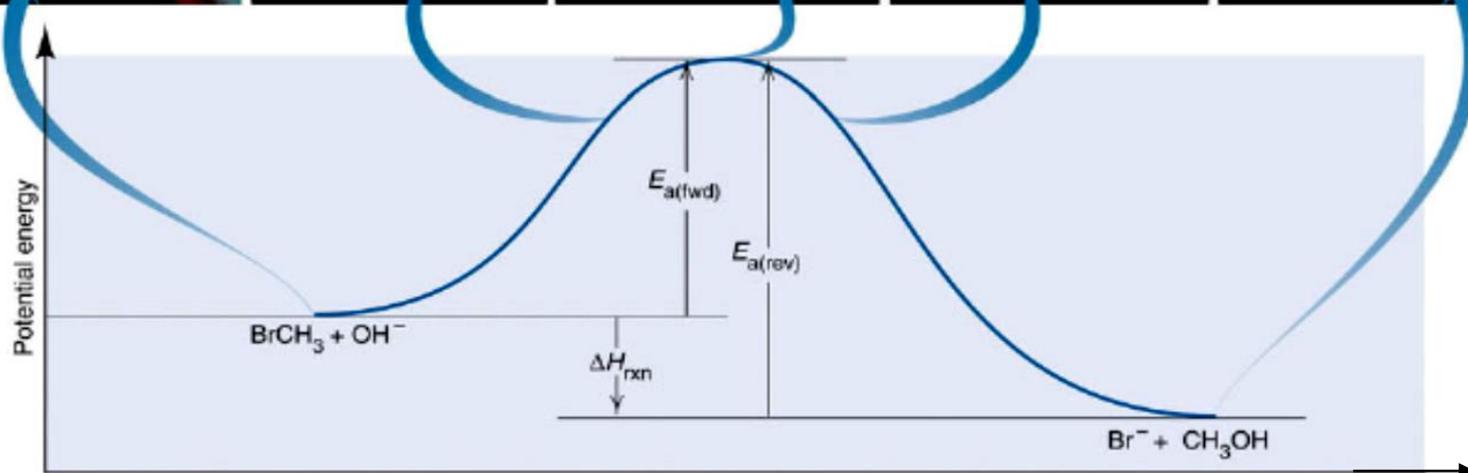
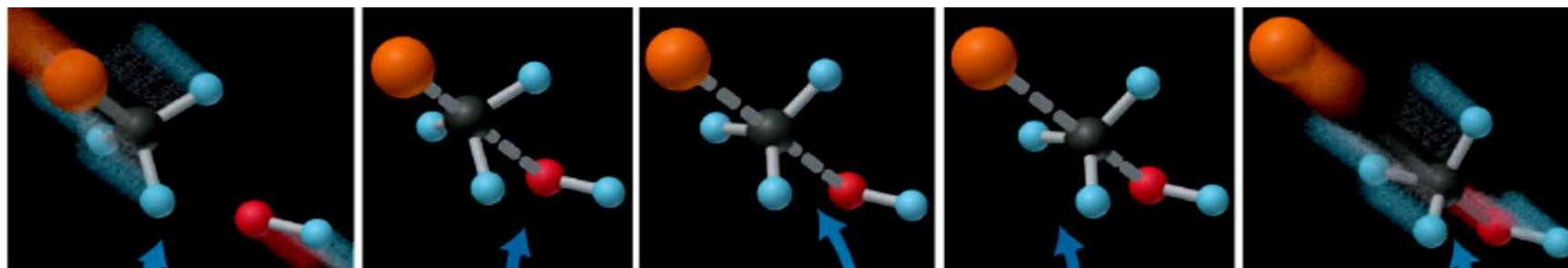
Es. di reazione a 2 stadi

- **Stato di transizione (ST[‡]):** punto della curva in cui l'Energia è ad un **massimo**. Non può essere isolato.
 - **Intermedio di reazione (I):** **minimo** di energia (**relativo**) tra due stati di transizione. Possiede En molto \gg dei reagenti e dei prodotti, per cui raramente può essere isolato.
 - **En. di attivazione (E_a):** differenza di En tra reagenti (o intermedio) e lo ST[‡]. E' la quantità minima di En. che occorre fornire al sistema per generare delle collisioni tra molecole sufficienti per far avvenire la reazione. E_a determina la velocità con cui avviene la reazione.
- **Stadio limitante la velocità di reazione:** è lo stadio che presenta E_a più elevato (RDS: Rate Determining Step).

Una reazione, anche se molto favorita termodinamicamente, può non avvenire se non viene fornita una opportuna E_a.



COORDINATE DI REAZIONE: ANALISI DETTAGLIATA



Coordinate di reazione

Stato di transizione come “Valico” fra stato iniziale (reagenti) e finale (prodotti) della reazione.

Sono possibili altri percorsi reattivi ma con energia più elevata.

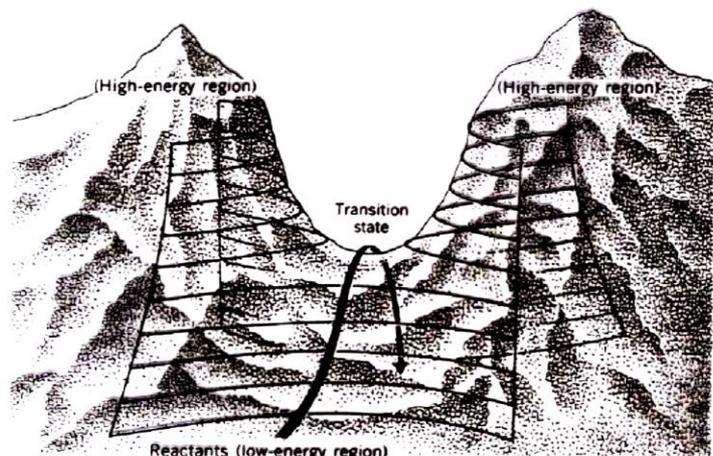
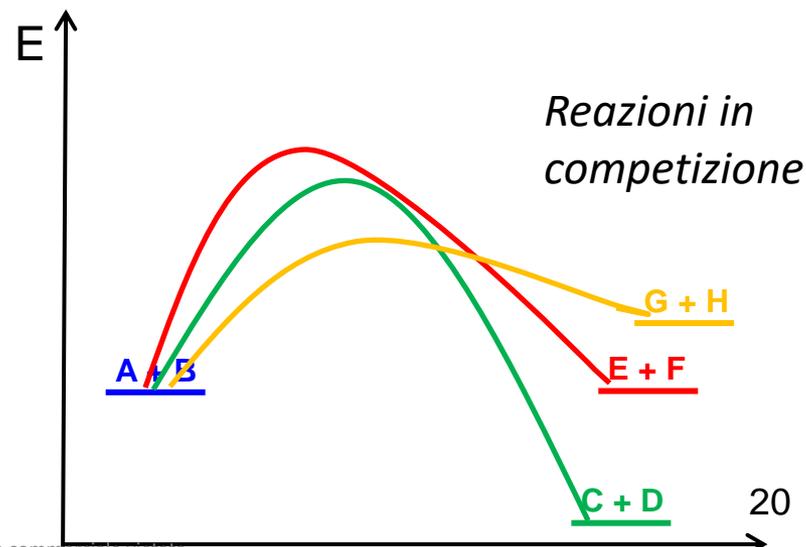
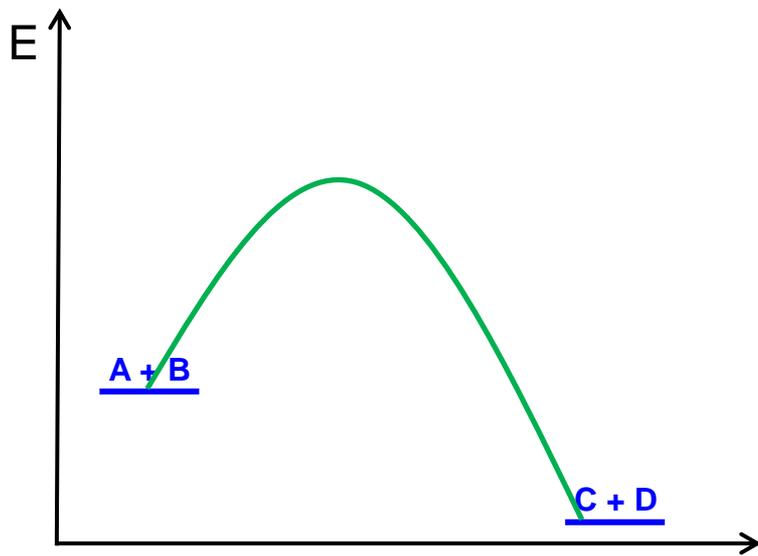
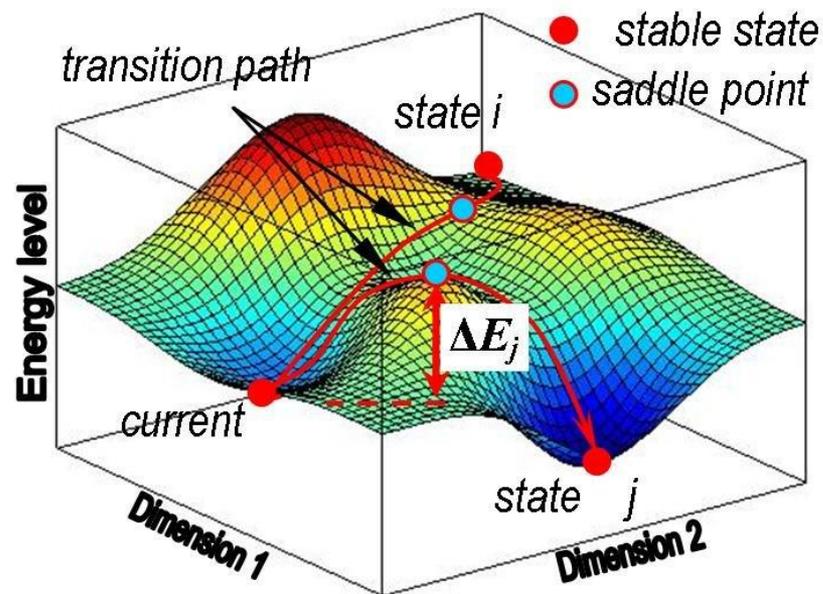
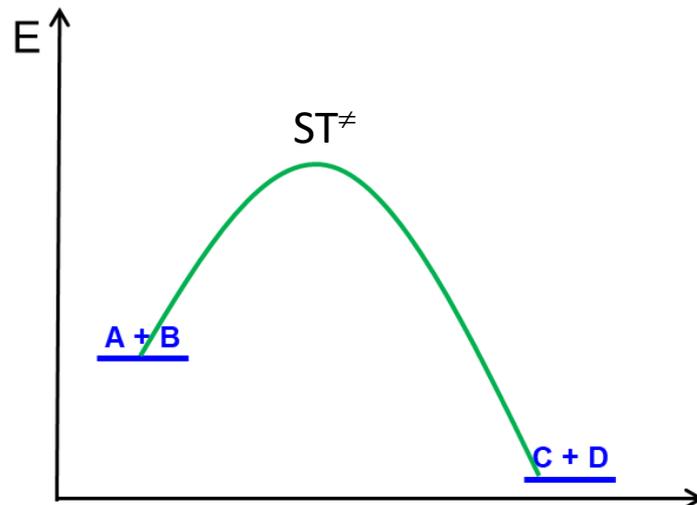


FIGURE 6.4 Mountain pass or col analogy for the transition state. (Adapted with permission from J. E. Leffler and E. Grunwald, *Rates and Equilibria of Organic Reactions*, Wiley, New York, 1963, p. 6.)



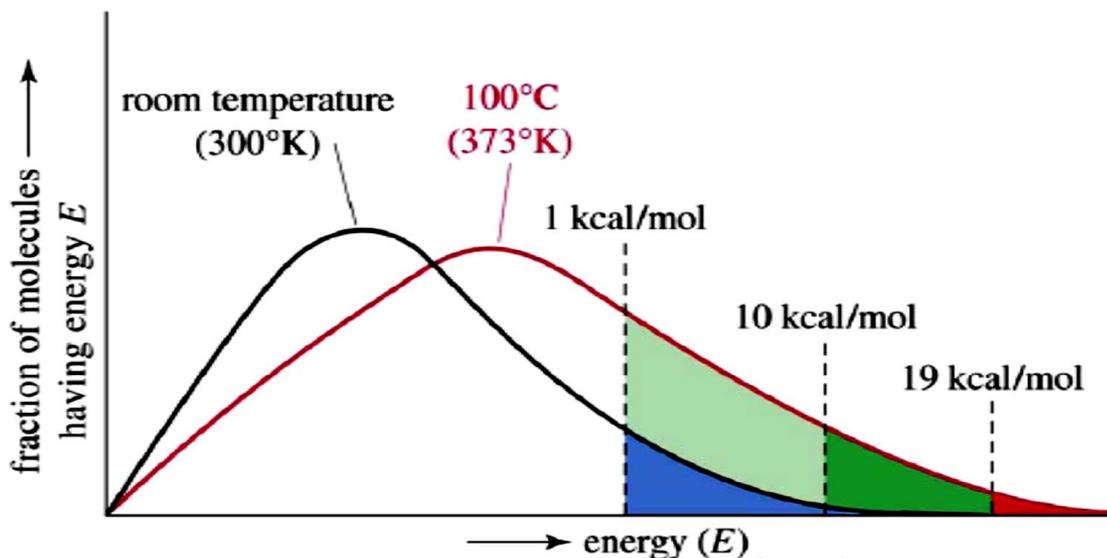
ENERGIA DI ATTIVAZIONE

Energia minima richiesta per raggiungere lo stato di transizione



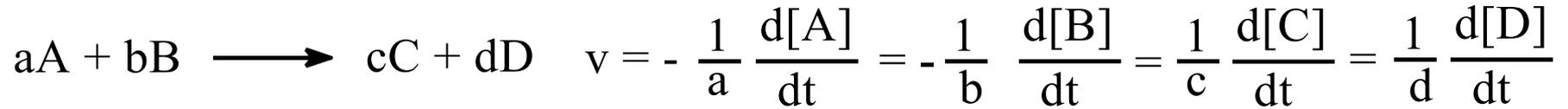
Ad alte temperature aumenta il numero di molecole che hanno l'energia necessaria (vedere area sotto la curva per $E^\ddagger = 1$ kcal/mol).

Aumentando l' E^\ddagger diminuisce il n. molecole che ha energia sufficiente per superare la barriera energetica.



✓ Ma come si misura la velocità di una reazione?

La **velocità di una reazione** si misura monitorando il numero di eventi reattivi che avvengono nell'unità di tempo.



La **v** dipende da diversi fattori

- i) concentrazione dei reagenti
- ii) temperatura T
- iii) presenza di catalizzatori (o inibitori)

La **v** è in genere proporzionale al prodotto della conc dei reagenti ciascuno elevato ad un numero (generalmente intero). Questa è chiamata **equazione cinetica** e si determina sperimentalmente

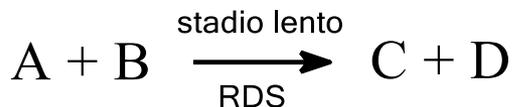
$$v = k [A]^\alpha [B]^\beta \dots$$

$\alpha + \beta + \dots =$ ordine complessivo di reazione

k = costante specifica di velocità o velocità specifica: la velocità della reazione a conc unitaria di reagenti
 k è costante a T costante

La reazione si dice di α ordine in A e di β ordine in B

✓ Reazioni del 2° ordine



$$v = k [A] [B]$$

Se A e B si incontrano nello stadio lento della reazione, la velocità dipenderà sia dalla conc di A che da quella di B.

✓ Reazioni del 1° ordine



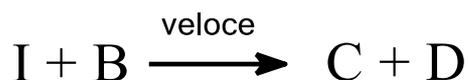
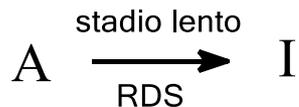
$$v = k [A]$$

Se A si decompone per dare C e D, sarà solo la conc di A ad influenzare la v. di reazione.

Ma anche reazioni del tipo

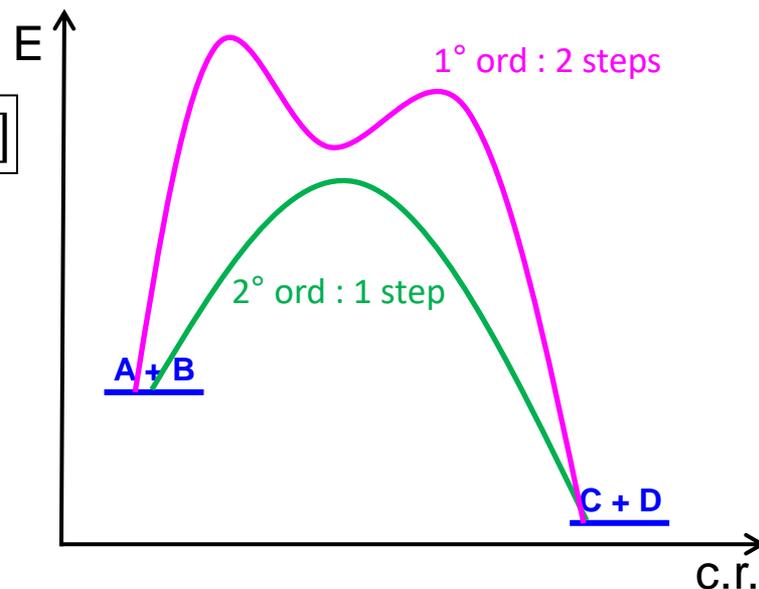


Potrebbero essere del 1° ordine se sono composte da due stadi (1° stadio lento e 2° veloce)



(**equazione cinetiche:** descrivono il meccanismo ovvero come avviene la reazione)

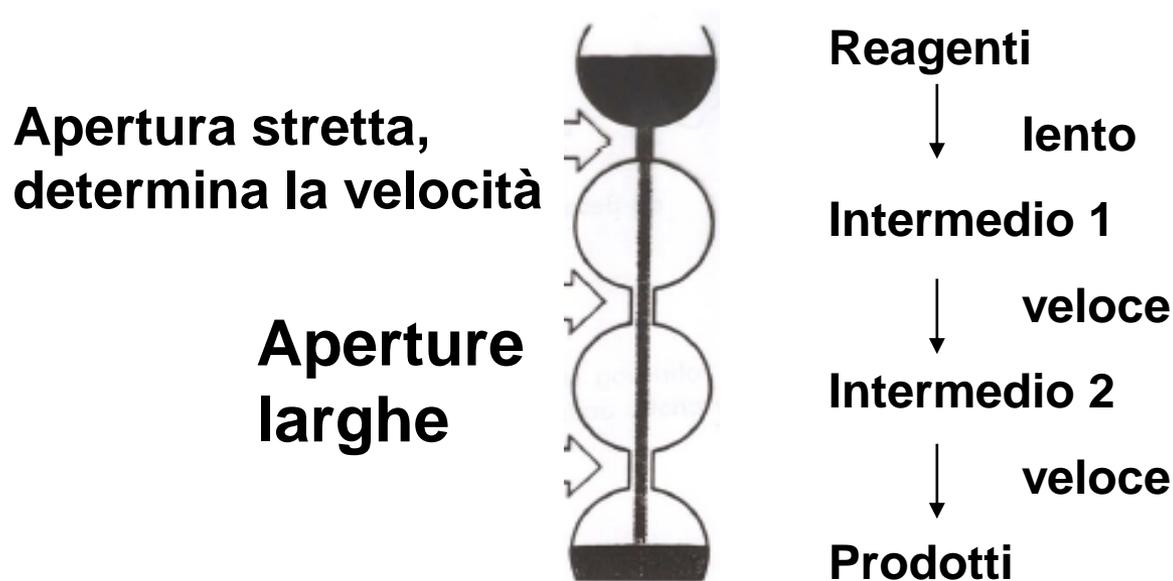
$$v = k [A]$$



la velocità complessiva dipende solo dalla conc delle specie implicate nello stadio lento

RDS: Rate Determining Step (Stadio determinante la velocità complessiva della reazione)

Se il primo stadio è il più lento (K piccola), esso determinerà la velocità complessiva del processo



In figura: analogia tra una clessidra modificata e una reazione a più stadi. La velocità di reazione è limitata dalla velocità dello stadio lento

✓ Effetto della Temperatura T sulla velocità specifica di reazione k

Aumentando T aumentano gli urti molecolari e \Rightarrow aumenta anche v, anzi k

Equazione di Arrhenius

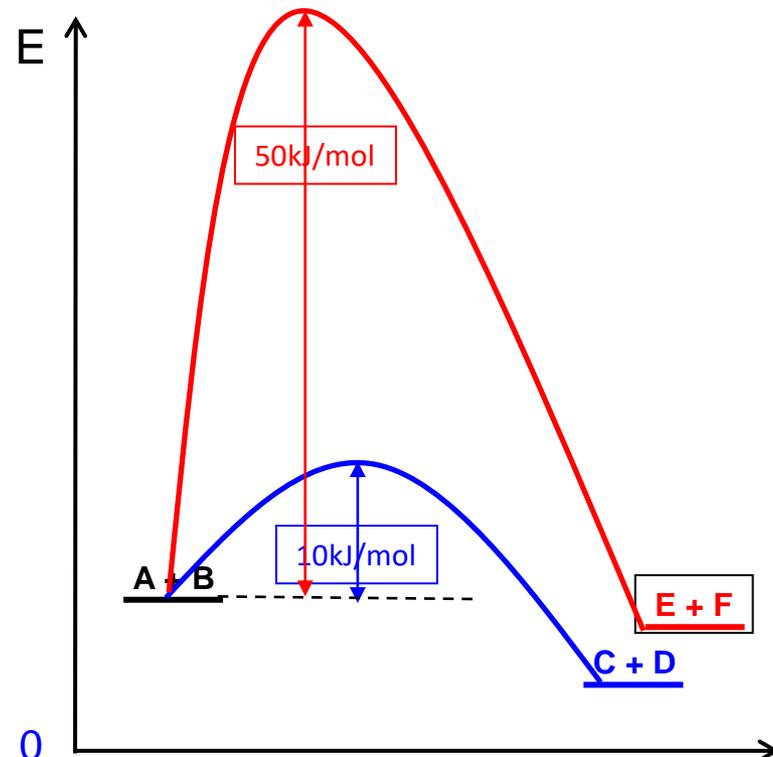
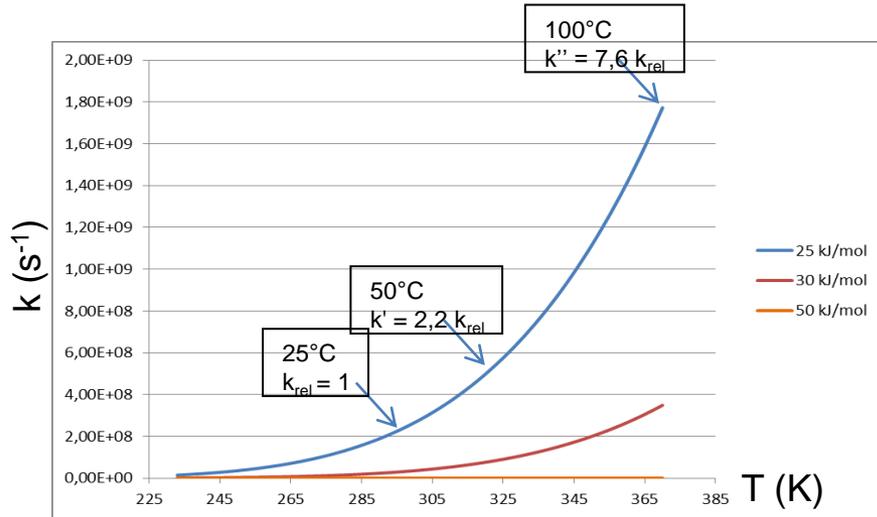
$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Fattore che misura la frequenza degli urti

ovvero

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \text{cost}$$

Frazione degli urti produttivi (con suff. energia per superare E_n di attivazione)



- Più alta è E_n di attivazione più piccola sarà k e più lenta la reazione.
- Più si aumenta la T più velocemente aumenta la v di reazione
- A basse T si favoriscono le reazioni con più bassa E_a

✓ CATALISI

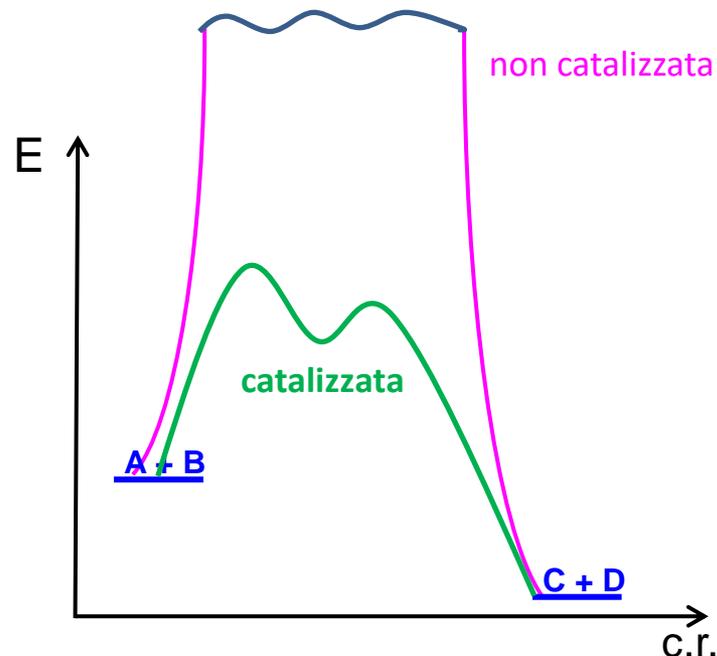
Un **catalizzatore** è una specie che **accelera** una reazione chimica (ma non sposta l'equilibrio)

Il catalizzatore si ritrova inalterato alla fine del processo

Se la v di reazione dipende anche dalla conc della specie **P**

$$v = k [A] [B] [P]$$

allora **P** è un catalizzatore.



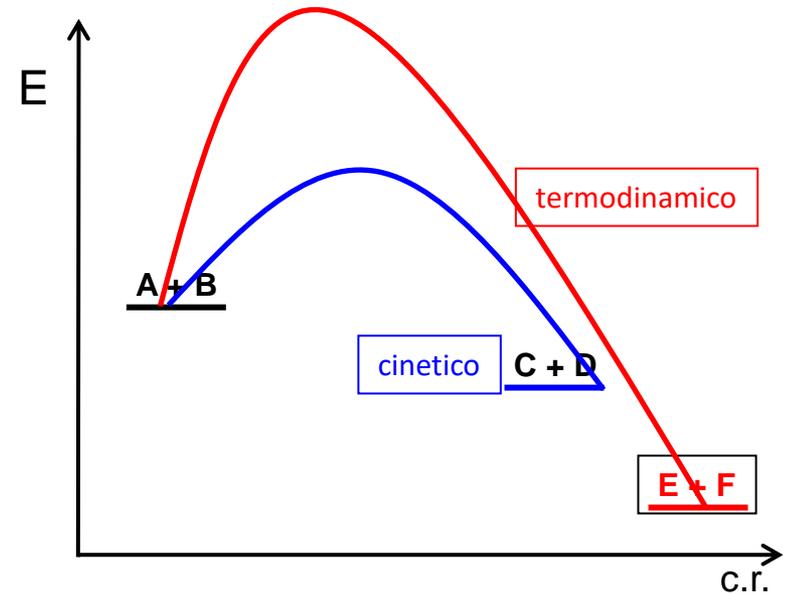
Il catalizzatore **NON** viene consumato e **NON** compare nell'equazione stechiometrica.

Gli enzimi sono catalizzatori naturali e proteici presenti negli organismi viventi.

✓ Reazioni competitive, controllo cinetico o termodinamico

Le reazioni organiche possono essere:

- sotto il **controllo cinetico**: si forma il prodotto **più veloce** a formarsi (C+D nell'esempio)
- sotto il **controllo termodinamico**: si forma il prodotto **più stabile** termodinamicamente (E+F).



Operando a **bassa T** si è sotto **controllo cinetico** e si formano i prodotti C+D anche se non sono i più stabili.

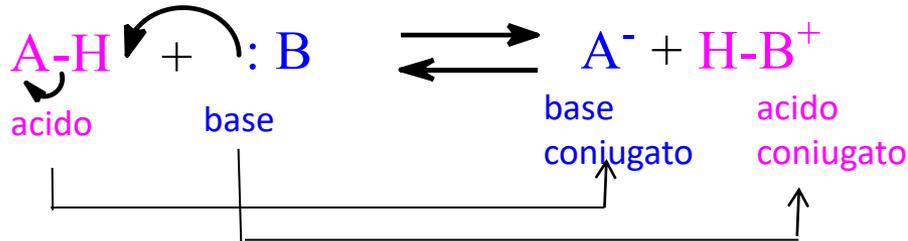
Ad **alta T** la reazione può seguire il cammino meno favorevole e dare i prodotti E+F più stabili (**controllo termodinamico**)

ACIDI E BASI

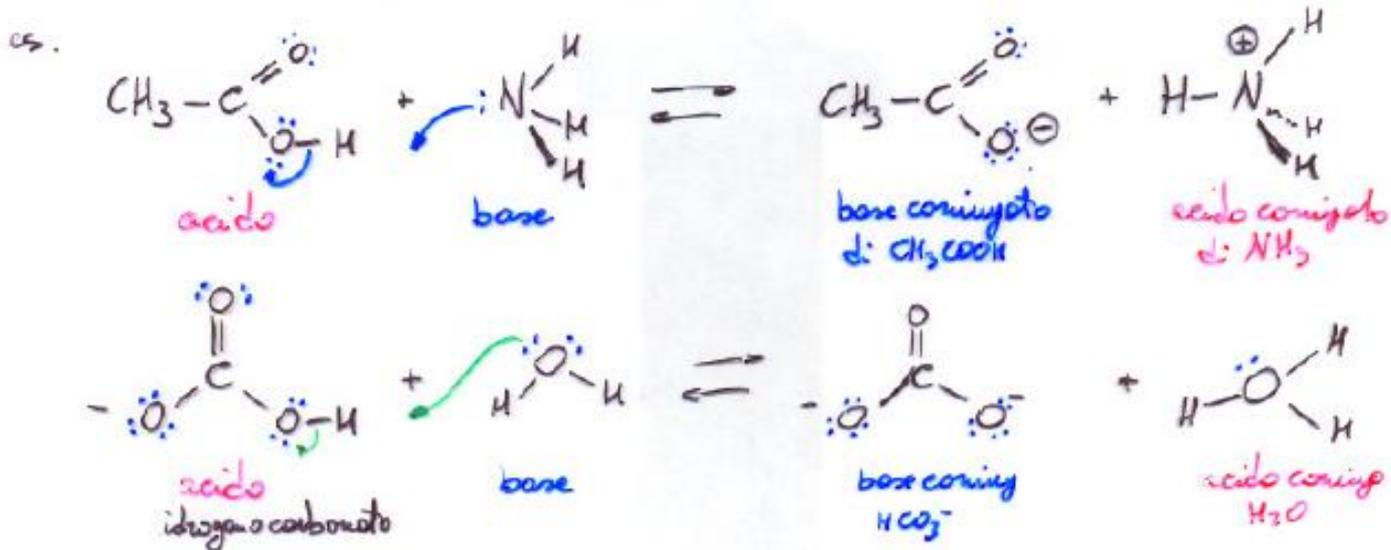
Acidi e basi di Brønsted-Lowry

Un **acido** è una sostanza che **dona** un protone (H^+)

Una **base** è una sostanza che **accetta** un protone (H^+)



N.B. Il senso delle frecce
Indicano il movimento degli elettroni



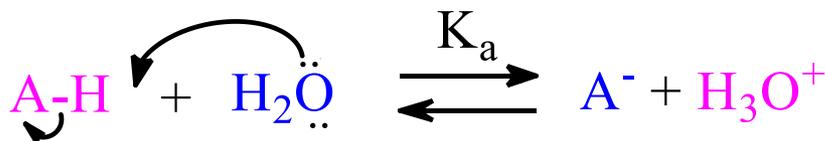
Un **acido forte** o una **base forte** sono completamente dissociati in acqua

HCl , HBr , HI , HNO₃ , HClO₄ , H₂SO₄ sono **acidi forti**

Li OH , NaOH , KOH , Ca(OH)₂ , Ba(OH)₂ sono **basi forti**

Un **acido debole** o una **base debole** sono solo parzialmente ionizzati in acqua

La maggior parte degli acidi e delle basi organiche sono deboli



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{p}K_a = -\text{Log}_{10} K_a$$

Più **grande** è il valore di **pK_a** più l'acido è **debole** e viceversa
più **piccolo** è il valore di **pK_a** più l'acido è **forte**

più debole è l'acido,
più forte è la sua
base coniugata

più forte è l'acido,
più debole è la sua
base coniugata

TABELLA 2.2 Valori di pK_a di alcuni acidi organici e inorganici

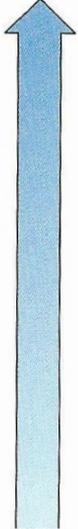
	Acido	Formula	pK_a	Base coniugata	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	Etano	CH_3CH_3	51	$CH_3CH_2^-$	<p>Base più forte</p>  <p>Base più debole</p>
	Ammoniaca	NH_3	38	NH_2^-	
	Etanolo	CH_3CH_2OH	15.9	$CH_3CH_2O^-$	
	Acqua	H_2O	15.7	HO^-	
	Ione metilammonio	$CH_3NH_3^+$	10.64	CH_3NH_2	
	Ione 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	
	Acido carbonico	H_2CO_3	6.36	HCO_3^-	
	Acido acetico	CH_3COOH	4.76	CH_3COO^-	
	Acido benzoico	C_6H_5COOH	4.19	$C_6H_5COO^-$	
	Acido fosforico	H_3PO_4	2.1	$H_2PO_4^-$	
	Ione idronio	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^-		

Tabella 3.1 Valori di pK_a di alcuni degli acidi più comuni

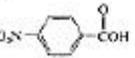
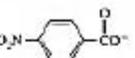
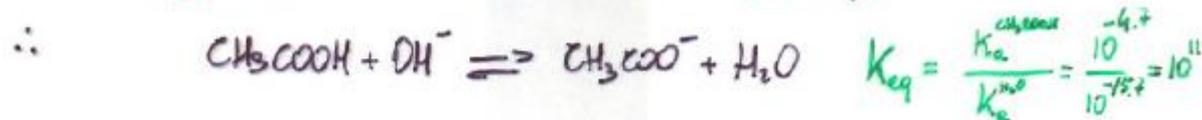
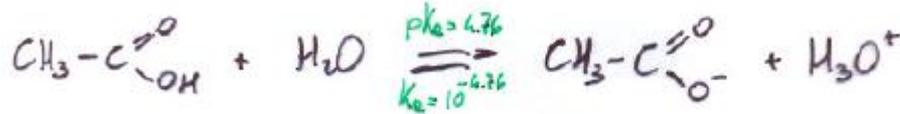
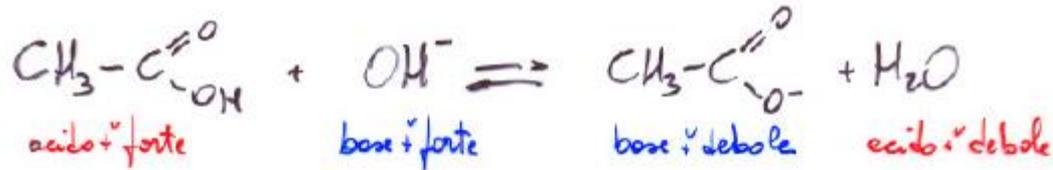
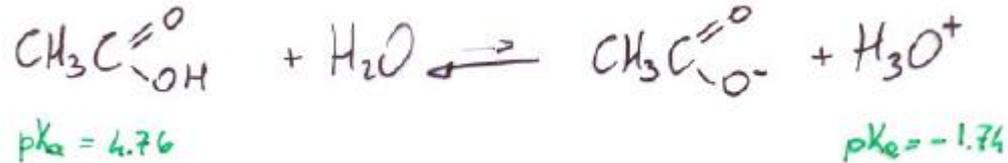
Acido	pK_a	Base coniugata
Acido più forte		Base più debole
H_2SO_4	-9	HSO_4^-
HI	-9	I^-
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	-7.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$
HCl	-1	Cl^-
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	-3.6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	-2.4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
H_3O^+	-1.7	H_2O
HNO_3	-1.3	NO_3^-
	-0.6	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CCl}_3\text{COH} \end{array}$	0.64	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CCl}_3\text{CO}^- \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CHO}\text{COH} \end{array}$	1.3	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CHCl}_2\text{CO}^- \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COOH} \end{array}$	2.8	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{ClCO}^- \end{array}$
HF	3.2	F^-
	3.4	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HOCH} \end{array}$	5.7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{HCO}^- \end{array}$
	4.2	
	4.6	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	4.4	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CO}^- \end{array}$
	5.2	
H_2CO_3	6.3	HCO_3^-
	7.2	
	7.8	
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	9.0	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CCHOCCH}_3 \end{array}$

Tabella 3.1 (continua)

Acido	pK_a	Base coniugata
HCN	9.1	CN^-
NH_4^+	9.4	NH_3
$(CH_3)_3NH^+$	9.8	$(CH_3)_3N$
	10.0	
HCO_3^-	10.2	CO_3^{2-}
CH_3NO_2	10.2	CH_2NO_2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$	10.5	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$
CH_3NH_3^+	10.6	CH_3NH_2
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	11.0	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CCHOCCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
	15.0	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CNH}_2 \end{array}$	15.0	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CNH} \end{array}$
CH_3OH	15.5	CH_3O^-
H_2O	15.7	OH^-
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	17	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	19	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{O}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CCl}_2 \end{array}$	19	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CCH}_2 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	23	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{COCCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$
CHCl_3	23	CCl_3
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	26	$\text{HC}\equiv\text{C}^-$
H_2	35	H^-
NH_3	36	NH_2^-
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	36	$\text{CH}_2=\text{CH}^-$
	41	
	45	
CH_4	49	CH_3^-
Acido più debole		Base più forte

Più forte è l'acido più debole sarà la sua base coniugata

Un equilibrio acido-base è sempre spostato verso l'acido (o la base) più deboli



quindi l'eq. è spostato completamente a dx verso la base (CH_3COO^-) più debole!

✓ Relazione Struttura - Acidità

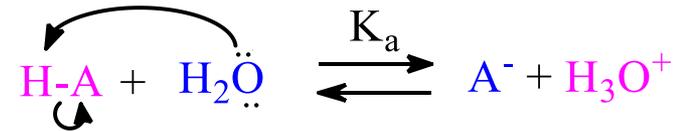
Quali sono i fattori strutturali che influenzano le proprietà di un composto organico, in questo caso, che influenzano l'acidità?

- **elettronegatività** dell'atomo legato al protone acido
- effetti **induttivi**
- effetti di **risonanza** (detti anche mesomeri)

Elettronegatività

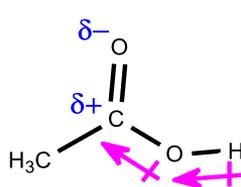
In un acido H-A, maggiore è l'elettronegatività dell'atomo legato al protone, più HA sarà acido perché la base coniugata A⁻ che si forma è più stabilizzata

H-A	H-CH ₃	<< H-NH ₂	<< H-OH	< H-F
pK _a	51	38	15.7	3.5
Elettroneg	2.5	3.0	3.5	4.0

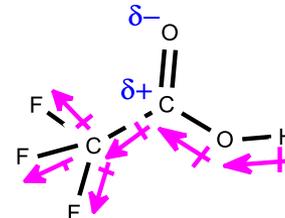


Effetto Induttivo

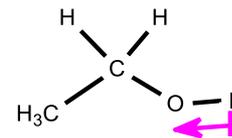
E' dovuto alla polarizzazione della densità di carica trasmessa attraverso i legami covalenti da atomi vicini a maggiore elettronegatività.



pK_a = 4.6



pK_a = 0.2

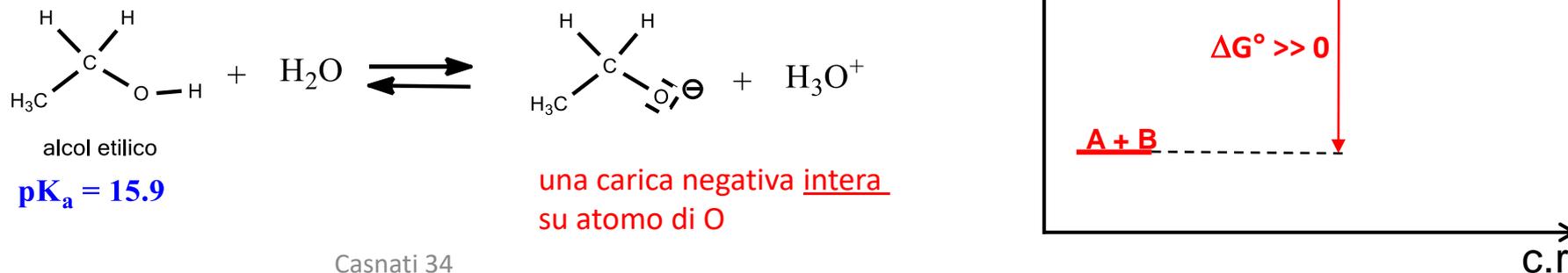
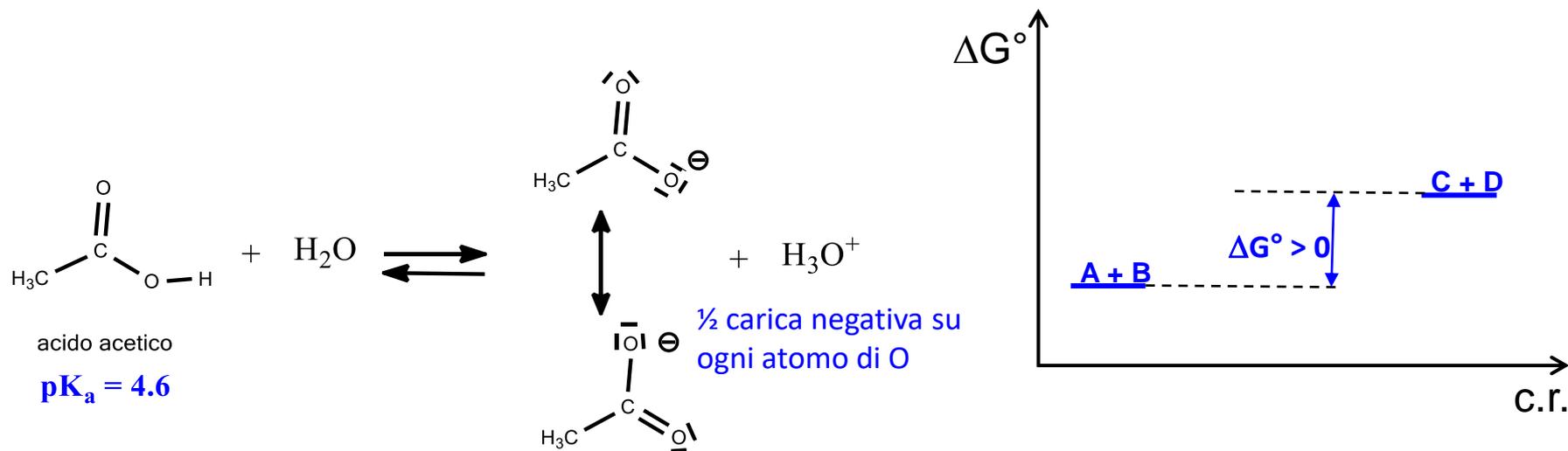


pK_a = 15.9

Effetto di risonanza

La possibilità di delocalizzare le cariche anche **per risonanza** porta alla stabilizzazione della base coniugata e quindi ad aumentare la acidità di HA.

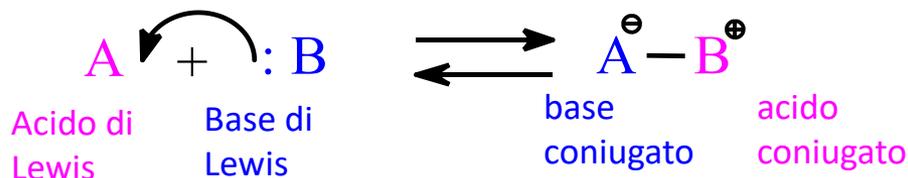
NB: Per acidi deboli, tutte le reazioni di deprotonazione sono endotermiche



Acidi e basi di Lewis

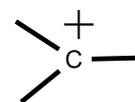
Un **acido di Lewis** è una specie in grado di formare un nuovo legame covalente **accettando** una coppia di e⁻

Una **basi di Lewis** è una specie in grado di formare un nuovo legame covalente **donando** una coppia di e⁻.



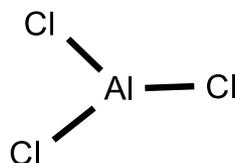
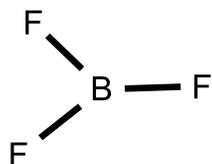
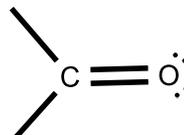
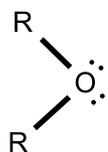
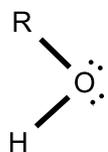
N.B. Il senso delle frecce
Indicano il movimento degli elettroni

Acidi di Lewis: BF₃, TiCl₄, SnCl₄, AlCl₃, i carbocationi



**6 e⁻ di valenza:
ottetto incompleto**

Basi di Lewis:



**6 e⁻ di valenza:
ottetto incompleto**

Riproduzione a uso commerciale vietata

NUCLEOFILI ed ELETTROFILI

Mentre i concetti di **acido** e **base** si utilizzano per descrivere la **termodinamica** di un processo (come e quanto è spostato un equilibrio chimico), quando si parla di velocità di reazione ovvero degli aspetti che riguardano la **cinetica di una reazione**, si devono utilizzare i termini **elettrofilo** e **nucleofilo**.

NUCLEOFILI sono reagenti **elettrondonatori** (**basi** di Lewis)

ELETTROFILI sono reagenti che **cercano e^-** da condividere (sono **acidi** di Lewis)

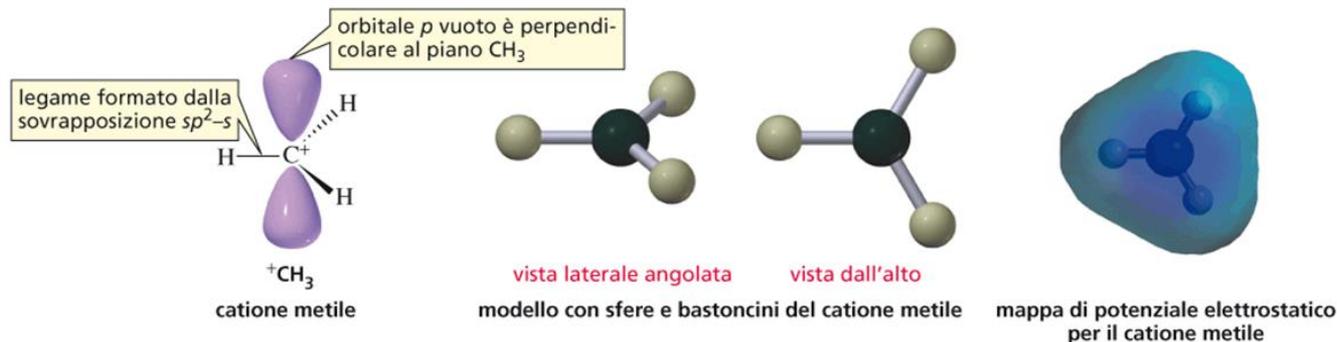
La differenza tra base/nucleofilo e acido/elettrofilo è sottile ma fondamentale.

La **basicità** riguarda la posizione dell'equilibrio tra un **elettrondonatore** e un **acido**

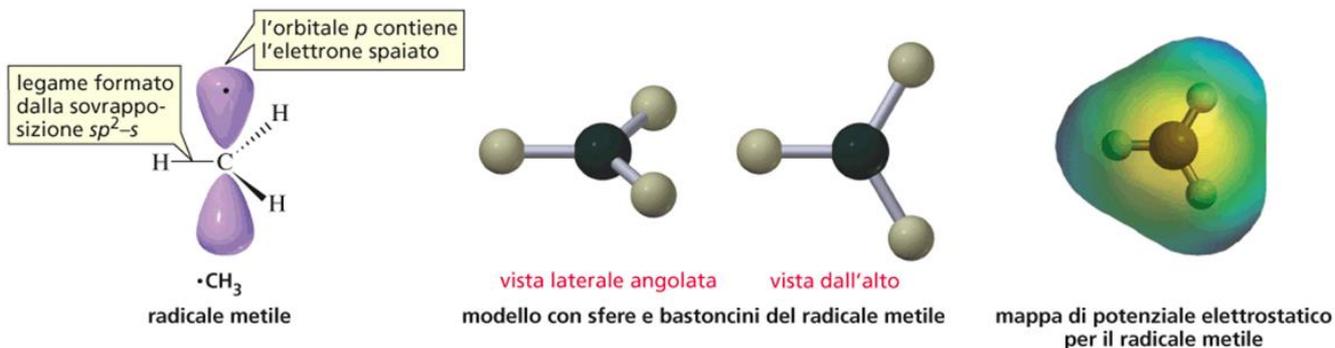
La **nucleofilia** riguarda invece la velocità di reazione tra un **nucleofilo** e un **substrato elettrofilo**.

Struttura di comuni intermedi di reazione in Chimica Organica

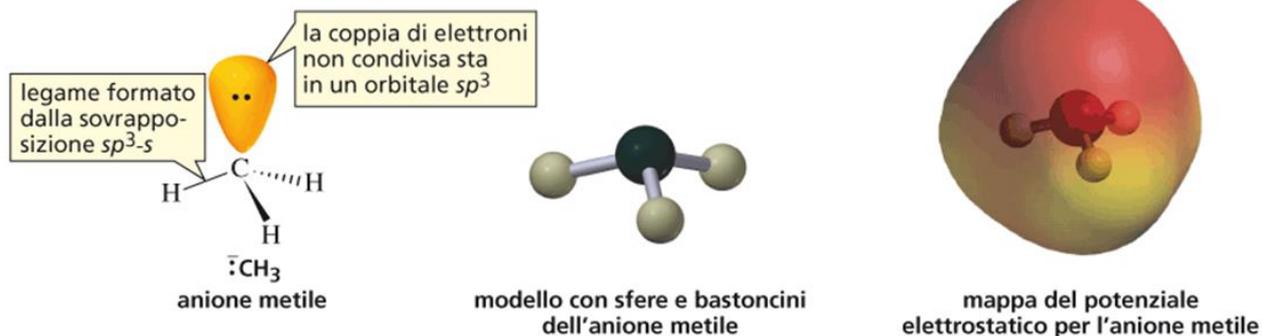
Carbocationi, carbanioni e radicale al carbonio



Forte elettrofilo



Altissima reattività
x accoppiare e^-
spaiato



Forte nucleofilo

Confrontare le mappe di potenziale del catione metile, del radicale metile e dell'anione metile.