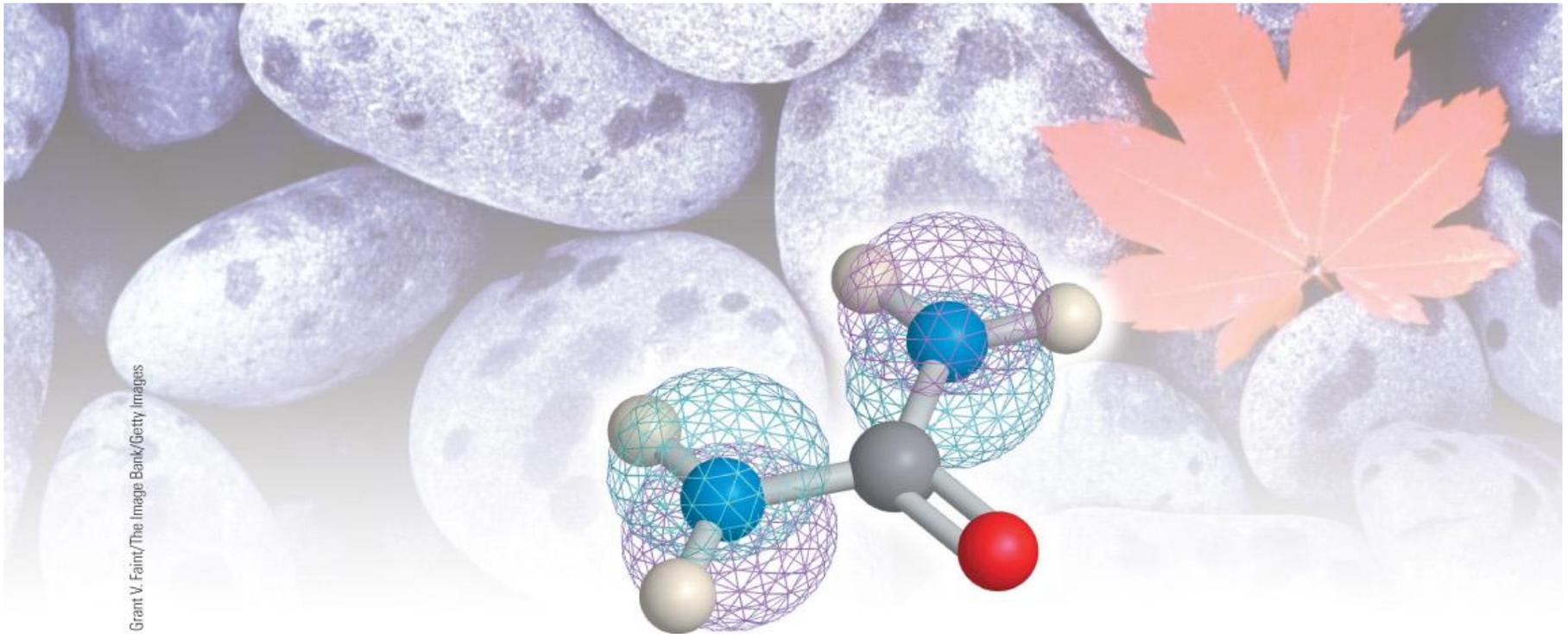


Che cosa è la chimica organica?

E' la chimica del carbonio, cioè la chimica che si occupa di studiare tutti quei composti che contengono l'elemento carbonio.



Come è fatto un atomo?

FIGURA 1.2 Rappresentazione schematica di un atomo. Il nucleo denso e carico positivamente contiene la maggior parte della massa dell'atomo ed è circondato da elettroni carichi negativamente. La rappresentazione tridimensionale a destra mostra delle superfici calcolate di densità elettronica. La densità elettronica cresce costantemente verso il nucleo, ed è 40 volte maggiore alla superficie in blu continua che non alla superficie in grigio reticolata.

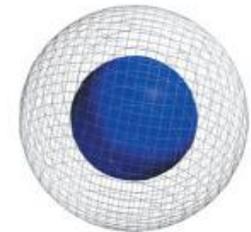
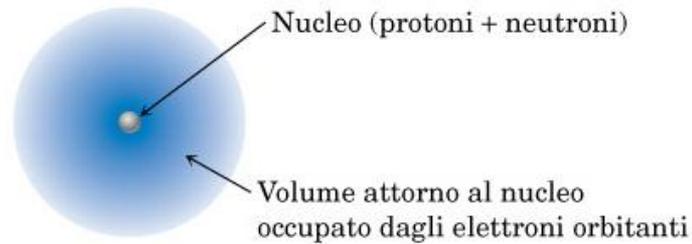


FIGURA 1.3 Rappresentazione degli orbitali s , p e d . Gli orbitali s sono sferici, gli orbitali p hanno una forma a manubrio, e quattro dei cinque orbitali d hanno una forma a quadrifoglio. I differenti lobi degli orbitali p vengono spesso raffigurati per convenienza a forma di lacrima, ma la loro vera forma rassomiglia piuttosto ad una maniglia, come indicato nella rappresentazione generata al computer di un orbitale $2p$ dell'idrogeno sulla destra.



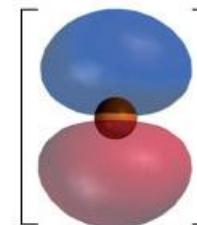
Orbitale s



Orbitale p

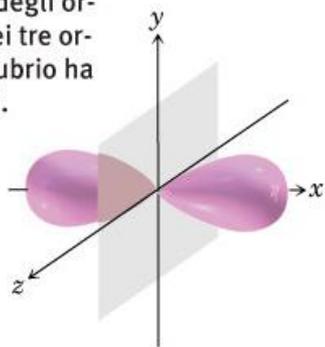


Orbitale d

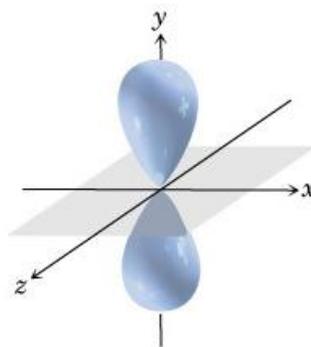


Orbitale $2p$

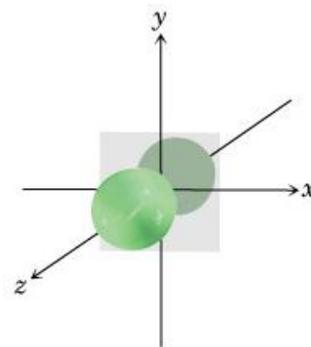
FIGURA 1.5 Forma degli orbitali $2p$. Ciascuno dei tre orbitali a forma di manubrio ha un nodo tra i due lobi.



Orbitale $2p_x$



Orbitale $2p_y$

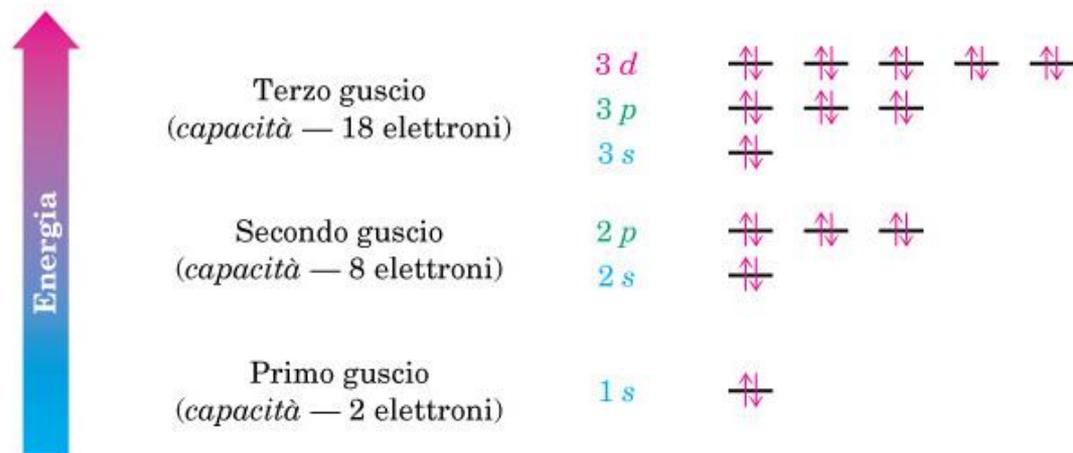


Orbitale $2p_z$



Orbitali $2p$

FIGURA 1.4 Livelli energetici degli elettroni in un atomo. Il primo guscio contiene un solo orbitale $1s$; il secondo guscio contiene un massimo di otto elettroni in un orbitale $2s$ e tre orbitali $2p$; il terzo guscio contiene un massimo di diciotto elettroni in un orbitale $3s$, tre orbitali $3p$ e cinque orbitali $3d$, e così via. I due elettroni in ciascun orbitale sono rappresentati da frecce in su e in giù, $\uparrow\downarrow$. Anche se non viene mostrato, il livello energetico dell'orbitale $4s$ cade tra il $3p$ ed il $3d$.



Formazione dei legami: teoria del legame di valenza

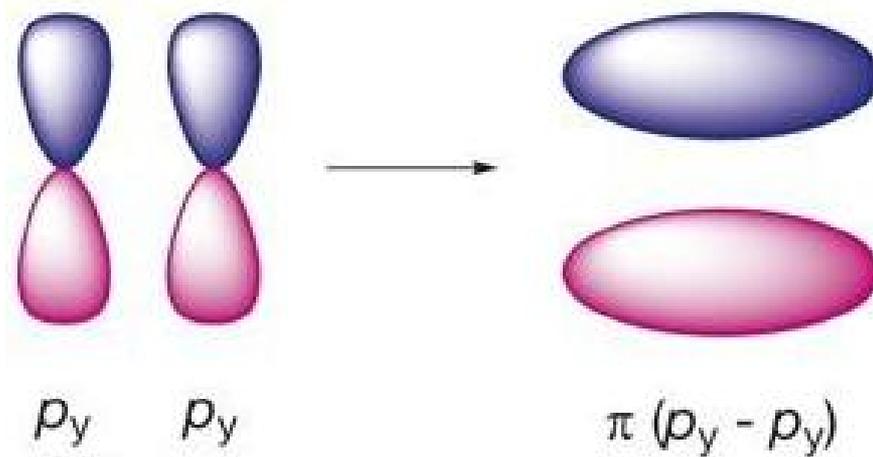
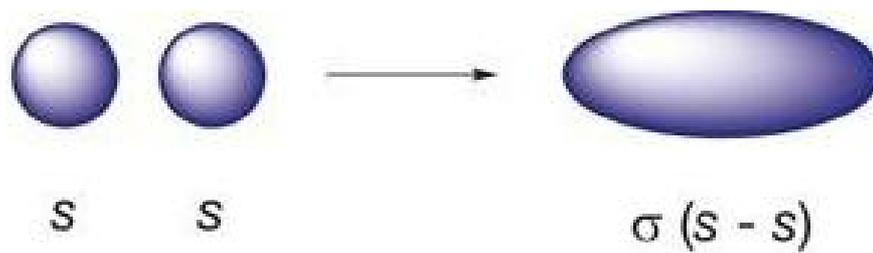
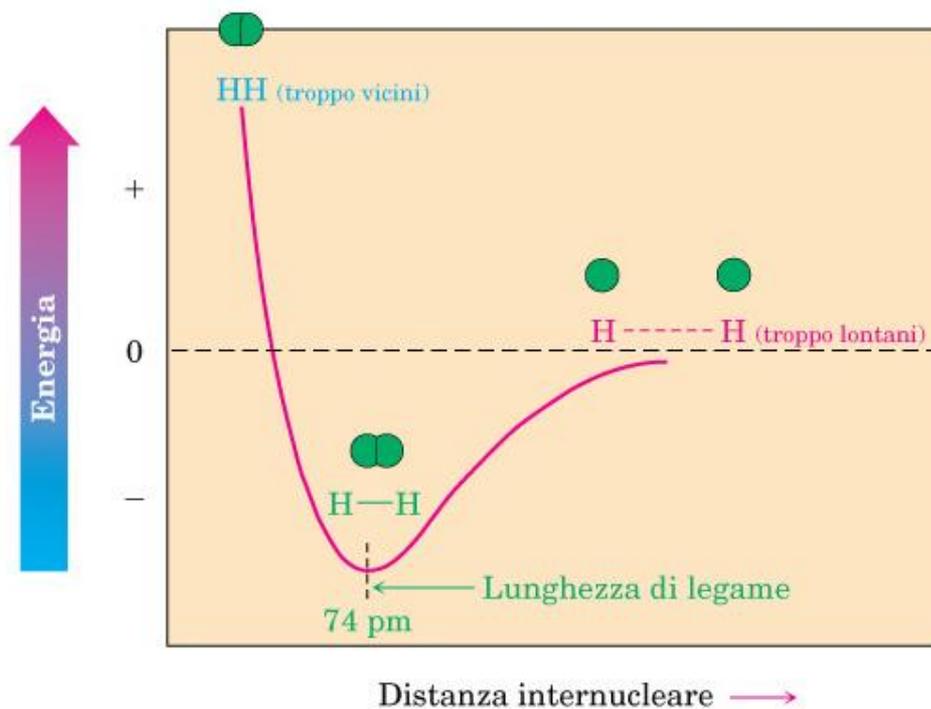
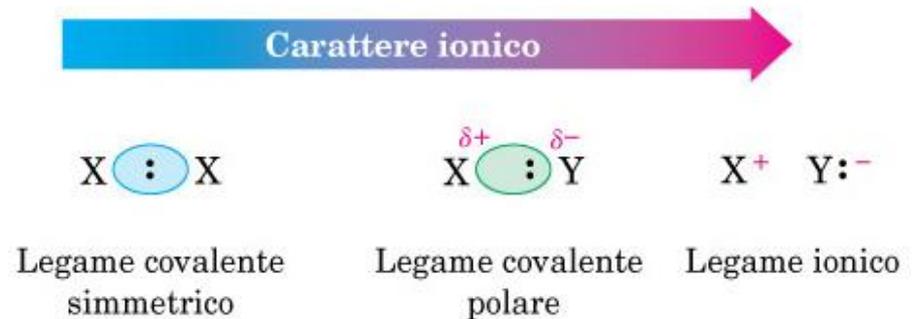


FIGURA 1.9 Grafico dell'energia contro la distanza internucleare per due atomi di idrogeno. La distanza tra i nuclei al punto di minima energia è la lunghezza di legame.



Natura del legame

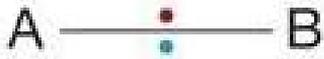
FIGURA 2.1 Il passaggio dal legame covalente al legame ionico è il risultato di una distribuzione elettronica non simmetrica. Il simbolo δ (lettera greca delta minuscola) indica una carica parziale, sia positiva (δ^+) per gli atomi poveri di elettroni sia negativa (δ^-) per gli atomi ricchi di elettroni.



I legami covalenti si formano attraverso la condivisione di elettroni tra atomi adiacenti. Ciò avviene solo quando gli orbitali dei due atomi coinvolti nel legame si sovrappongono

Elettronegatività e legame

Legame covalente puro (non polare)



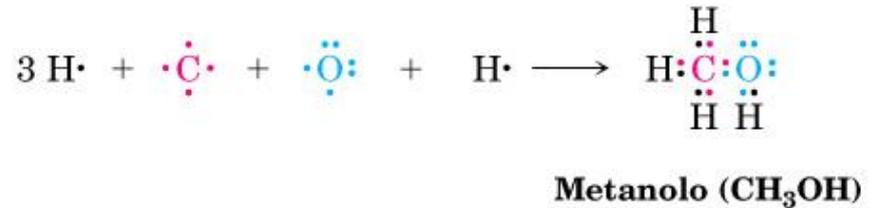
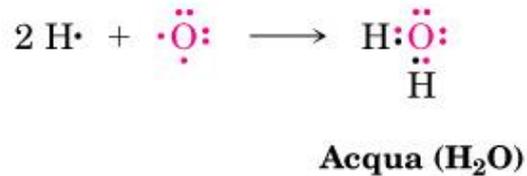
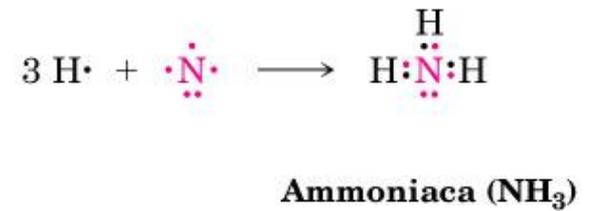
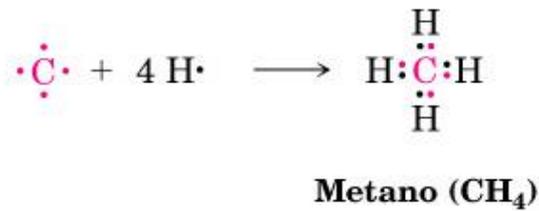
Se A e B hanno lo stesso valore di elettronegatività, avranno la stessa tendenza ad attirare elettroni

Legame ionico



Se B è molto più elettronegativo di A, la coppia di elettroni del legame è attratta verso l'estremità B del legame, con una netta separazione di carica sui due atomi

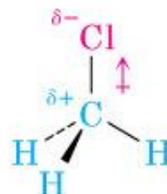
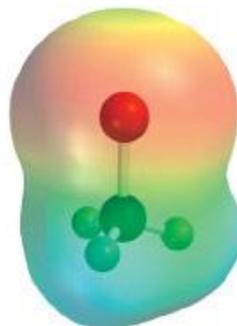
Il Legame COVALENTE risulta dalla compartecipazione di elettroni, come per es. nelle molecole di metano, acqua, ammoniaca. Ogni atomo mette in comune un elettrone completando, così, il proprio strato. Il legame covalente è il legame tipico dei composti del carbonio.



Esempi di polarità dei legami

FIGURA 2.3 (a) Nel clorometano, CH_3Cl , il legame C–Cl è un legame covalente polare; (b) nel metillitio, CH_3Li , il legame C–Li è un legame covalente polare. Le rappresentazioni generate dal computer, dette mappe di potenziale elettrostatico, fanno uso di colori per mostrare le distribuzioni di carica calcolate: rosso per le zone ricche di elettroni, blu per le zone povere di elettroni.

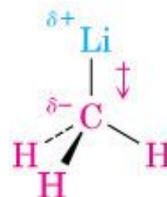
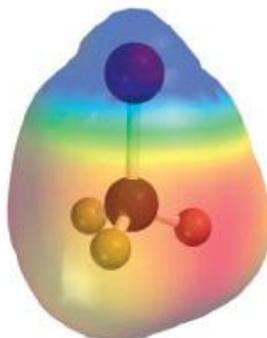
(a)



$$\begin{array}{l} \text{Cloro: EN} = 3.0 \\ \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \hline \text{Differenza} = 0.5 \end{array}$$

Clorometano

(b)



$$\begin{array}{l} \text{Carbonio: EN} = 2.5 \\ \text{Litio: EN} = 1.0 \\ \hline \text{Differenza} = 1.5 \end{array}$$

Metillitio

Il legame è **covalente non polare** quando la differenza di elettronegatività fra gli atomi è **<0.5**; se la differenza è compresa fra **0.5-2** il legame è **covalente polare**.

Se la differenza è **> 2** il legame è **ionico**.

Effetto induttivo: E' dovuto alla capacità di un atomo a spostare gli elettroni di un legame σ come risposta alla diversa elettronegatività, e diminuisce con la distanza.

Polarità di una molecola

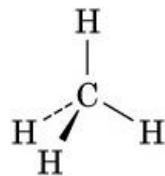
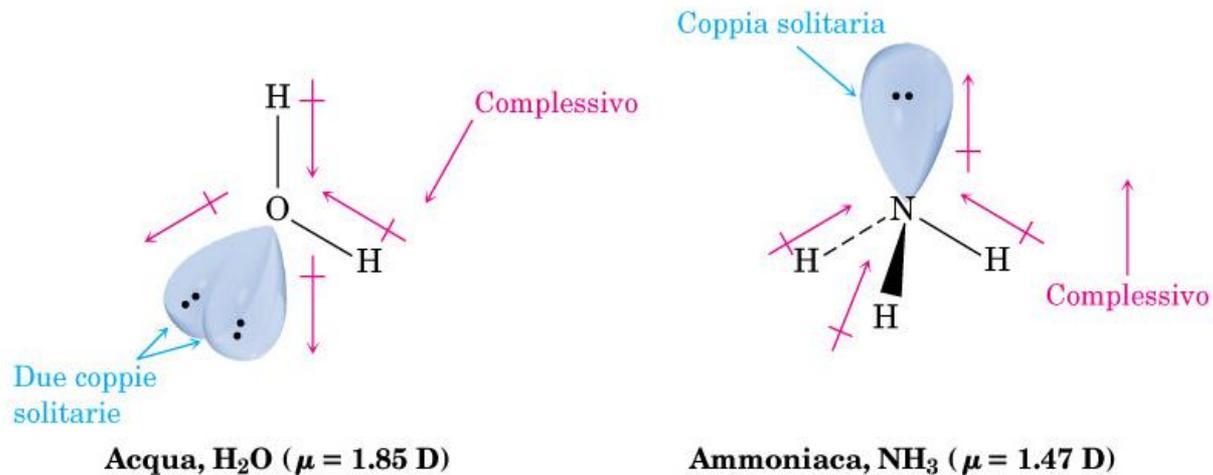


- a) Nel CH_3Cl il momento di dipolo dipende solo dal contributo del legame C-Cl;

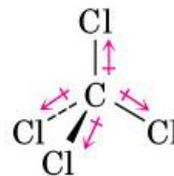
b) nelle molecole simmetriche (CH_4 , CCl_4), $\mu=0$;

c); nell' H_2O e nell' NH_3 i contributi dei legami X-H non sono trascurabili, perché l'O e l'N sono più elettronegativi dell'H e in più possiedono coppie di elettroni non condivise, che sporgono nello spazio, lontano dai nuclei carichi positivamente.

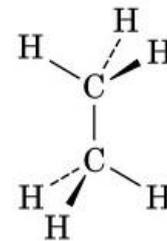
Si verifica così una separazione di carica che contribuisce al momento dipolare



Metano
($\mu = 0 \text{ D}$)



Tetraclorometano
($\mu = 0 \text{ D}$)



Etano
($\mu = 0 \text{ D}$)

- **Interazioni di non-legame tra le molecole**

I composti covalenti possono essere gassosi, liquidi o solidi.

I composti che hanno basso peso molecolare e non presentano momento dipolare sono gassosi.

Le forze che agiscono tra molecole sono chiamate **forze intermolecolari** o **interazioni intermolecolari di non-legame**.

Queste interazioni aumentano con l'aumentare del peso molecolare, e quindi delle dimensioni delle molecole, come pure con l'aumentare della polarità delle molecole.

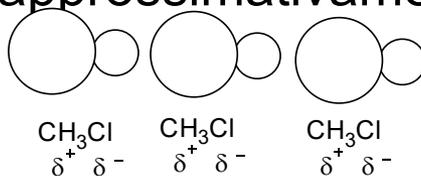
Ci sono tre tipi importanti di forze intermolecolari:

(1) **interazioni dipolo-dipolo**, (2) **interazioni di van der Waals** e (3) **legame idrogeno**.

Interazioni dipolo-dipolo

Le molecole che presentano momento dipolare, tendono ad orientarsi in modo che l'estremità negativa di una molecola sia rivolta verso l'estremità positiva di un'altra.

Le interazioni dei dipoli permanenti di molecole diverse sono chiamate **interazioni dipolo-dipolo**. Il clorometano (PM = 51, b.p. = - 24 °C; gas a r.t.); ha un momento dipolare di 1.86 D diretto lungo il legame carbonio-cloro. Le sue molecole si orientano in modo che l'estremità positiva di un dipolo sia rivolta verso l'estremità negativa di un altro. Un comune legame covalente ha un'energia di legame che va dalle 30 alle 130 kcal/mol mentre le interazioni dipolo-dipolo sono molto più deboli, approssimativamente di 1÷3 kcal/mol.



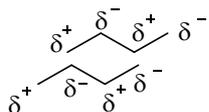
CH_4
 PM = 16
 b.p. = - 162 °C
 gas

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
 PM = 58
 b.p. = - 0.42 °C
 gas

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$
 PM = 58
 b.p. = - 10.2 °C
 gas

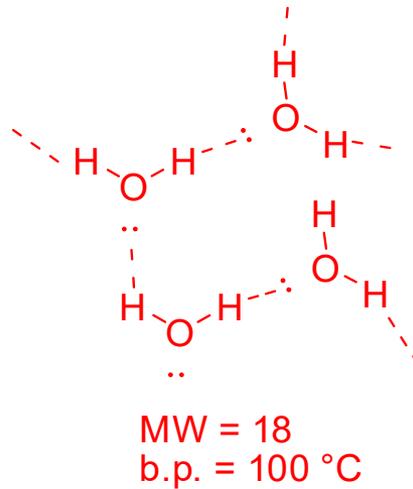
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$
 PM = 86
 b.p. = 69 °C
 liquido

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$
 PM = 282
 m.p. = 36 °C
 solido



Legame idrogeno

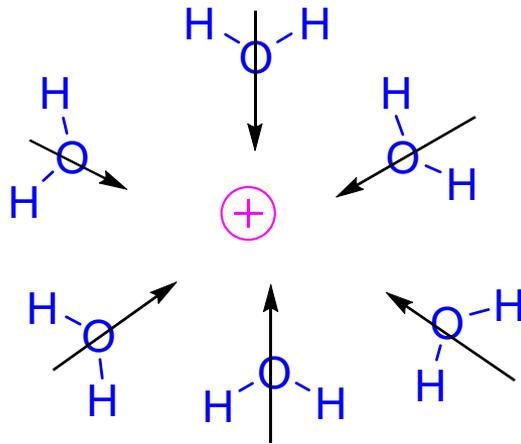
Quando **un atomo di idrogeno** forma un legame covalente con un atomo fortemente elettronegativo, come **ossigeno, fluoro o azoto**, il legame è molto polare. L'atomo di idrogeno in questa situazione ha una grande affinità per gli elettroni di non-legame di altri atomi di ossigeno, di fluoro o di azoto e la forte interazione che ne risulta è chiamata **legame idrogeno**.



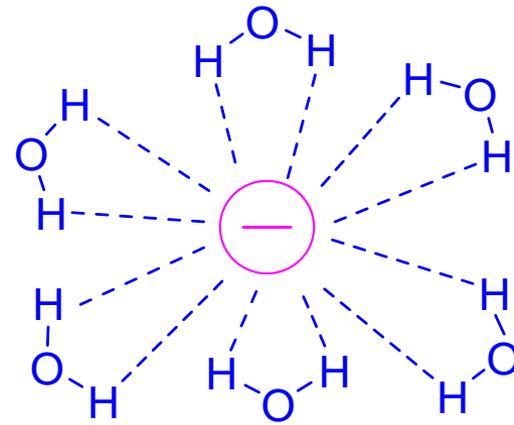
Le forze attrattive del legame idrogeno sono generalmente indicate con una linea tratteggiata anziché con la linea continua usata per il legame covalente. La forza del legame idrogeno con un atomo di **ossigeno, fluoro o azoto** è compresa fra 3 e 10 kcal/mol facendo dei legami idrogeno la forma conosciuta più forte di interazione intermolecolare.

Polarità del solvente caratterizzata dalla ϵ .

:



Solvatazione dei cationi



Solvatazione degli anioni

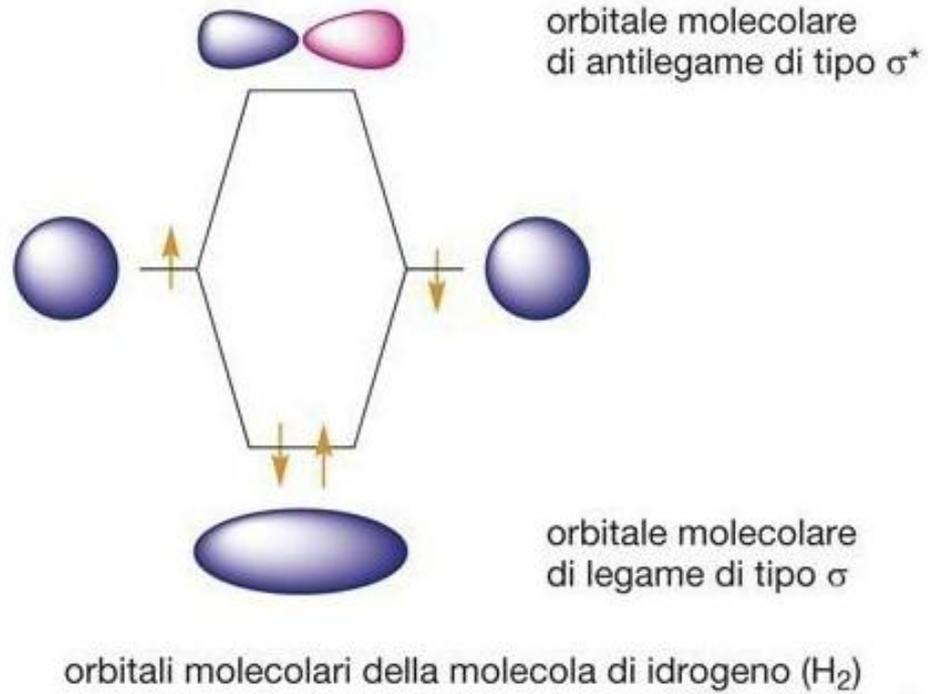
INTERAZIONE IONE DIPOLO

$\epsilon = 1.9 - 5$ apolare

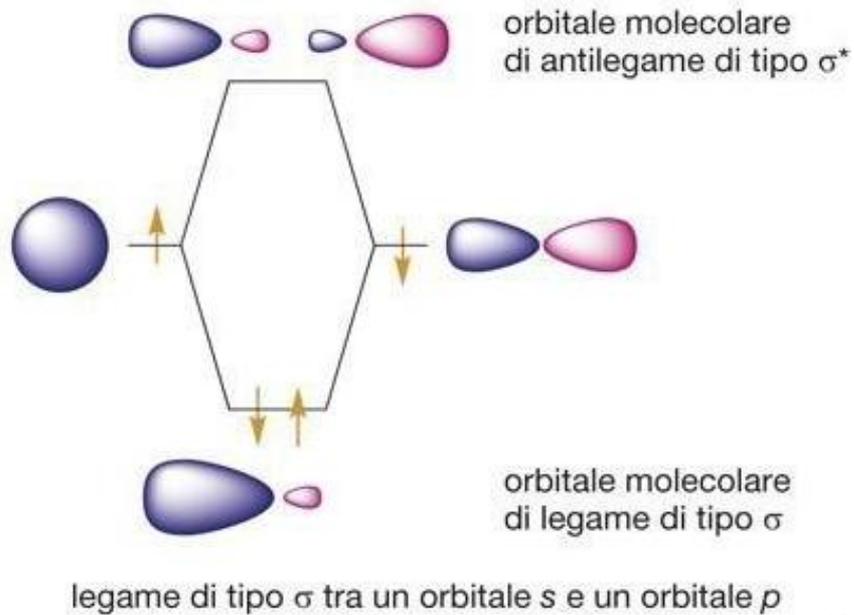
$\epsilon = 5 - 14$ mediamente polare

$\epsilon > 15$ polare

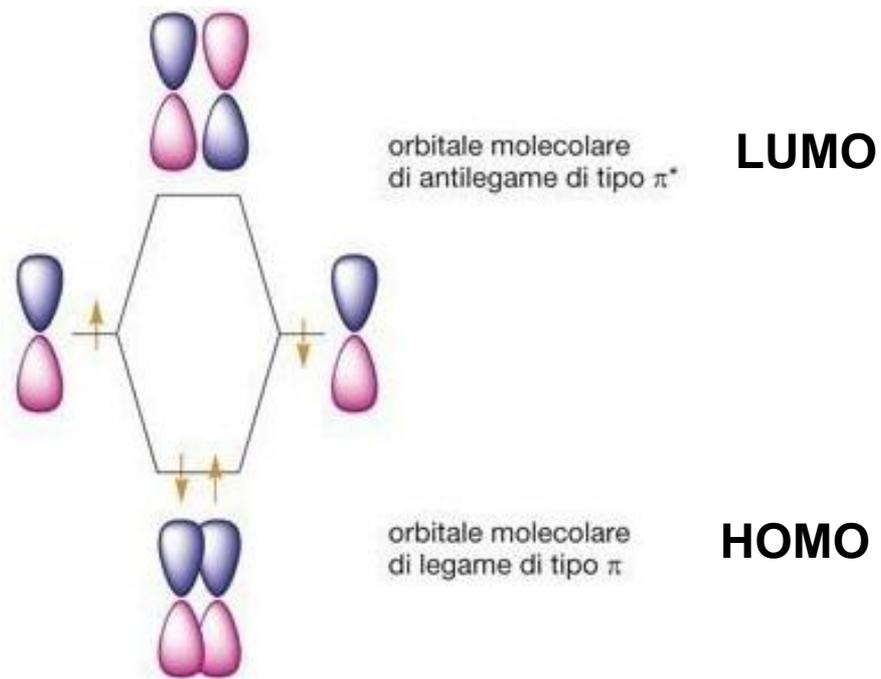
Orbitali molecolari della molecola di idrogeno



Legame di tipo σ tra un orbitale s e un orbitale p



Legame di tipo π tra due orbitali di tipo p



Ibridazione del Carbonio

FIGURA 1.6 L'atomo di carbonio tetraedrico secondo van't Hoff. Le linee continue giacciono nel piano della pagina, la linea a cuneo pieno esce dal piano della pagina, e la linea tratteggiata va all'interno della pagina.

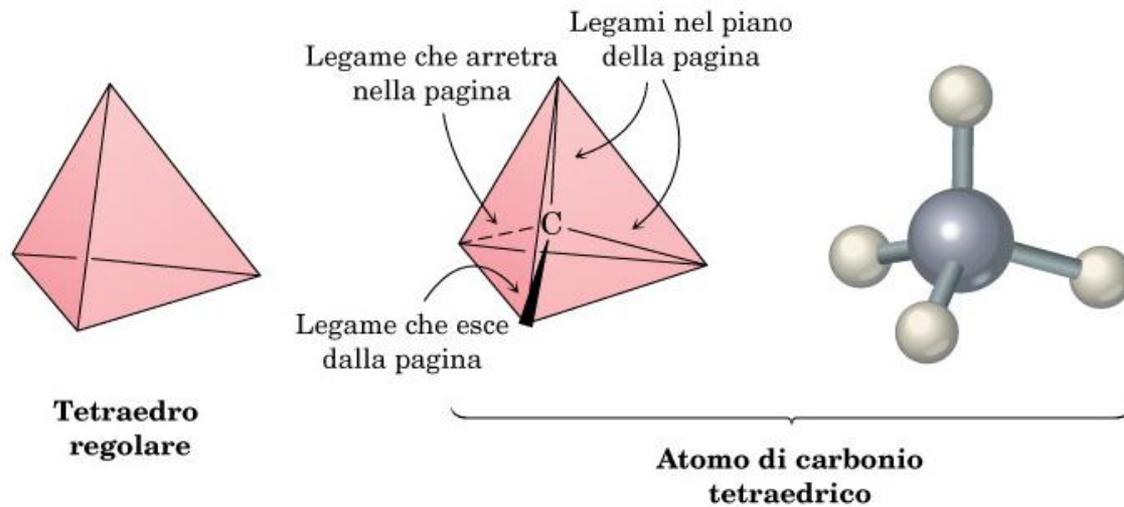


FIGURA 1.11

Struttura del metano che mostra gli angoli di legame di 109.5° .

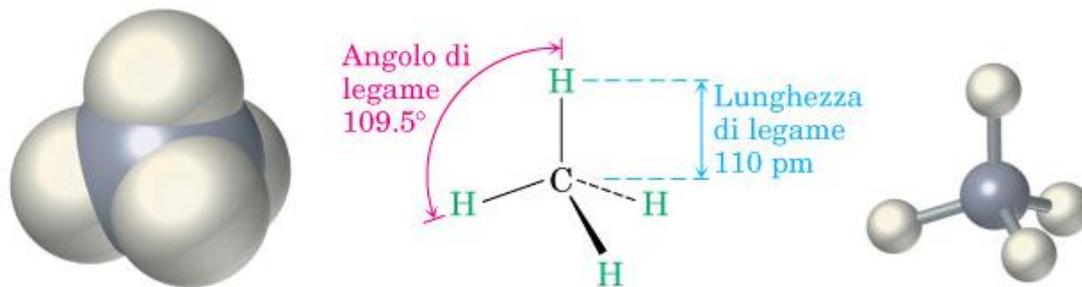


FIGURA 1.12 Struttura dell'etano. Il legame carbonio-carbonio viene formato per sovrapposizione σ di due orbitali ibridi sp^3 . (Per chiarezza, i lobi piú piccoli degli orbitali ibridi sp^3 non vengono mostrati).

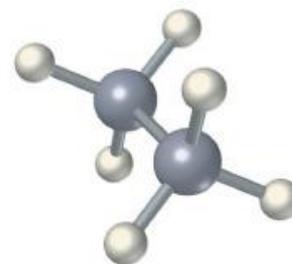
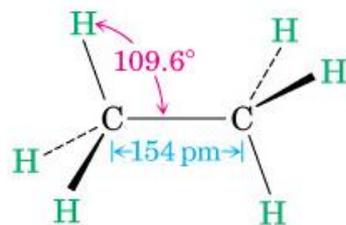
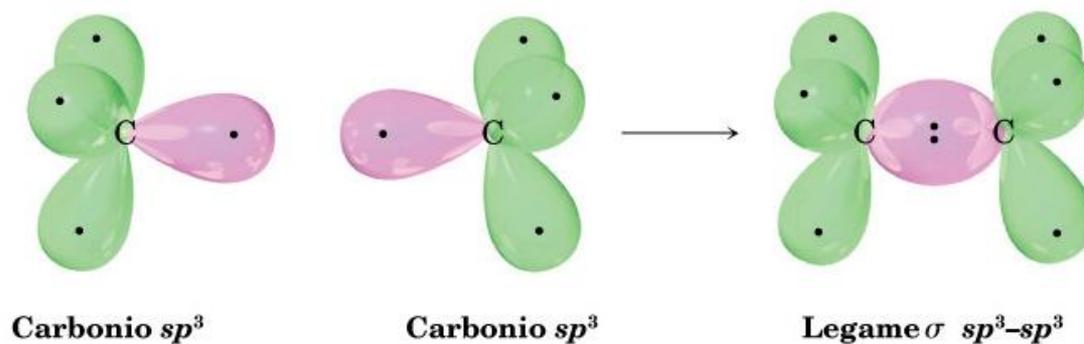


FIGURA 1.13 Un carbonio ibridizzato sp^2 . I tre orbitali ibridi sp^2 equivalenti (verde) giacciono in un piano ad un angolo di 120° l'uno rispetto all'altro, ed un singolo orbitale p non ibridizzato (blu) è perpendicolare al piano sp^2 .

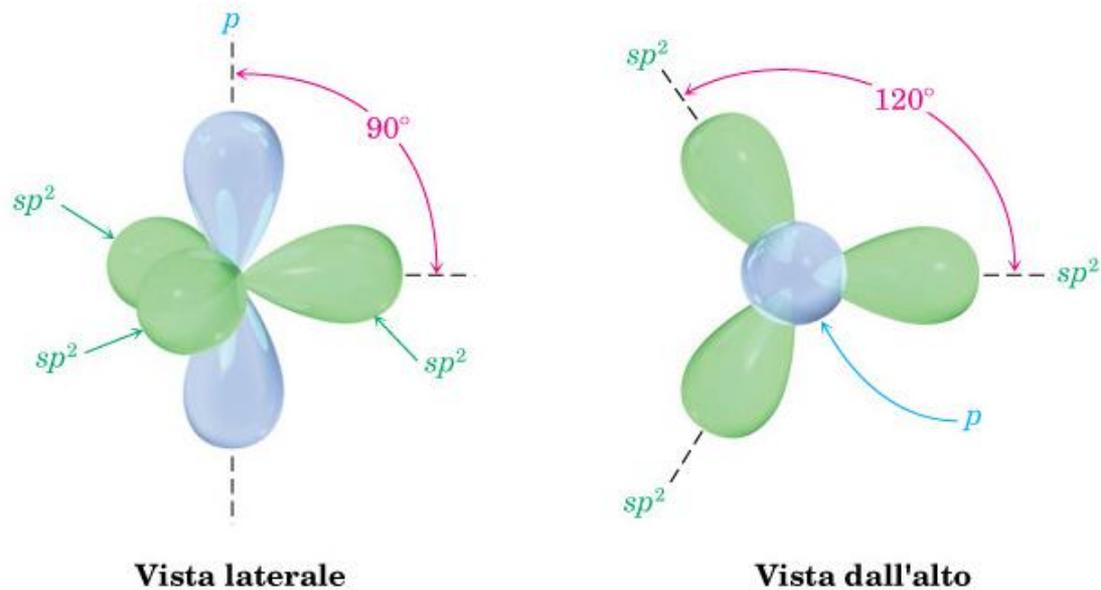


FIGURA 1.14 Sovrapposizione orbitale di due atomi di carbonio ibridizzati sp^2 a formare un doppio legame carbonio-carbonio. Una parte del doppio legame deriva dalla sovrapposizione σ (testa-testa) degli orbitali sp^2 (rosso), e l'altra parte deriva dalla sovrapposizione π (laterale) degli orbitali p non ibridizzati (blu). Il legame π ha regioni di densità elettronica su ciascun lato di una linea tracciata tra i nuclei.

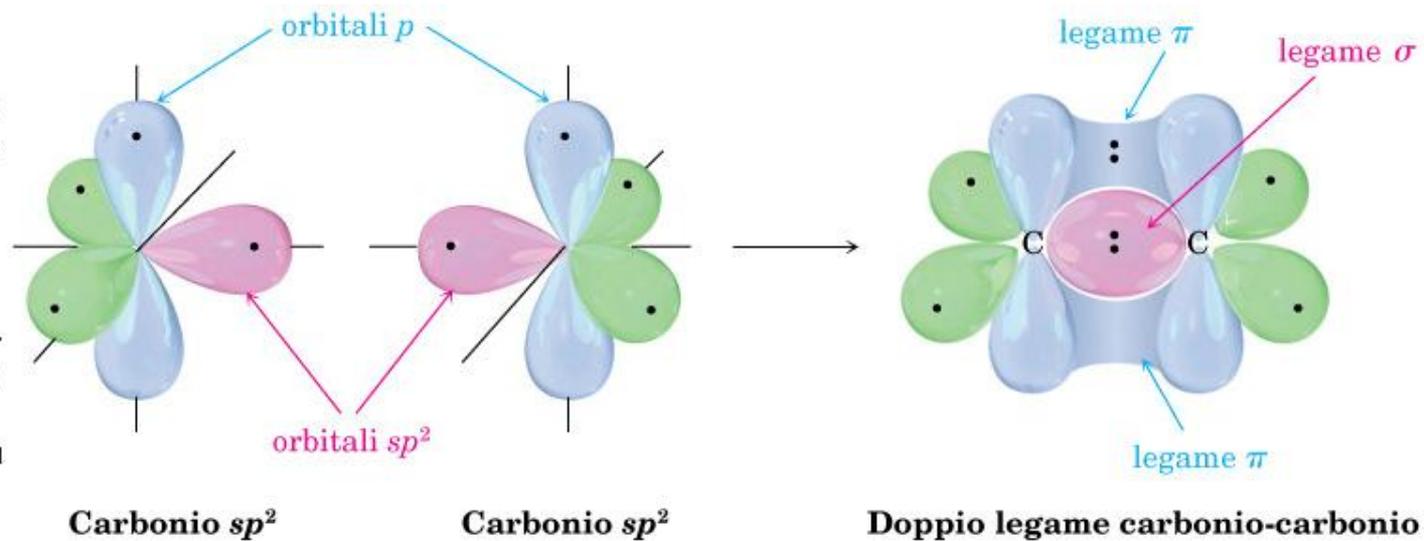


FIGURA 1.15 Struttura dell'etilene.

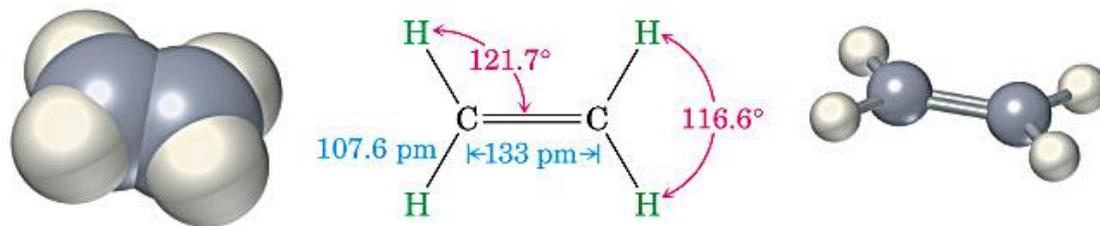


FIGURA 1.16 Un atomo di carbonio ibridizzato sp . I due orbitali ibridi sp (verde) sono orientati a 180° l'uno dall'altro, e sono perpendicolari ai due orbitali p rimanenti (blu).

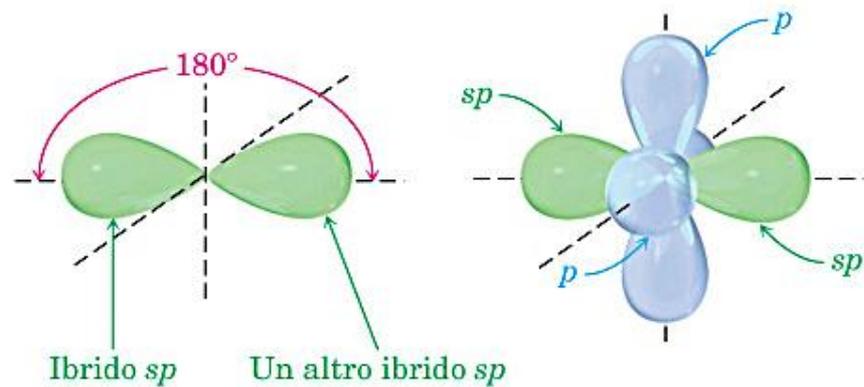


FIGURA 1.18 Ibridizzazione dell'azoto nell'ammoniaca. L'atomo di azoto è ibridizzato sp^3 , dando angoli di legame H-N-H di 107.3° .

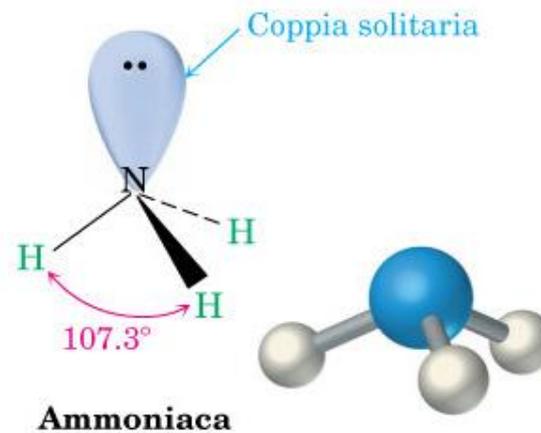
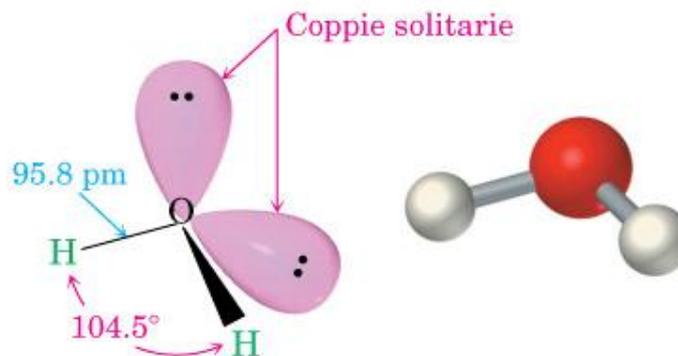
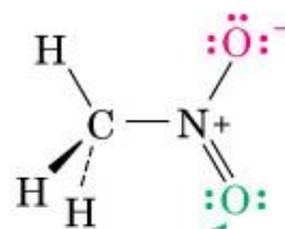
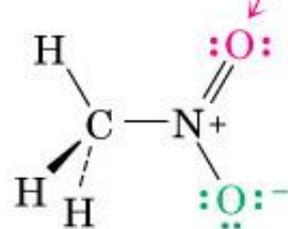


FIGURA 1.19 Struttura dell'acqua. L'atomo di ossigeno è ibridizzato sp^3 e possiede due coppie elettroniche solitarie. L'angolo di legame H–O–H è di 104.5° .



Risonanza:

Doppio legame con questo ossigeno?



Nitrometano

O con questo?

stabilizzazione per risonanza

quando è possibile rappresentare dei composti mediante due o più strutture che differiscono solo per la posizione degli elettroni, parleremo di **forme di risonanza**

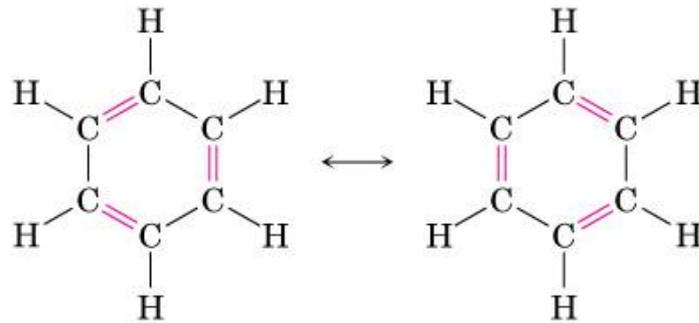
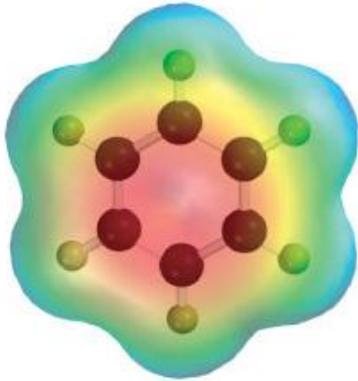
Regole per scrivere le forme limite di risonanza:

1. Le forme limite di risonanza hanno tutte la stessa connessione. Solo gli elettroni di non-legame e gli elettroni dei doppi legami cambiano di posizione da una forma limite di risonanza ad un'altra. Gli elettroni dei legami covalenti semplici non sono coinvolti.
2. I nuclei degli atomi nelle diverse forme limite di risonanza restano nelle stesse posizioni.
3. Tutte le forme limite di risonanza devono avere lo stesso numero di elettroni accoppiati e non accoppiati.
4. Le forme limite di risonanza in cui gli atomi degli elementi del secondo periodo hanno tutti l'ottetto completo sono più importanti di quelle in cui tali atomi hanno intorno meno di otto elettroni.
Analogamente, le strutture con un maggior numero di legami covalenti sono più importanti di quelle che ne hanno di meno.
Per gli atomi degli elementi che appartengono ai periodi successivi al secondo, come lo zolfo ed il fosforo, è possibile scrivere strutture con dieci o più elettroni intorno all'atomo centrale.
5. Le forme limite di risonanza in cui vi è poca o nessuna separazione di carica sono più importanti di quelle con una separazione di carica grande (occorre energia per separare cariche di segno opposto).
Non sono favorite le strutture contenenti cariche di segno uguale su atomi adiacenti.
6. Quando vengono scritte strutture con separazione di carica, la forma limite di risonanza più importante è quella in cui la carica negativa è sull'atomo più elettronegativo

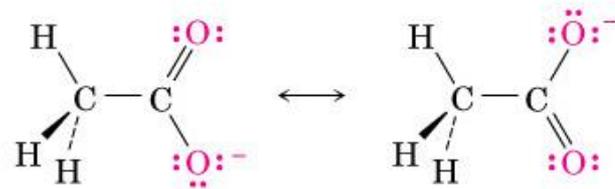
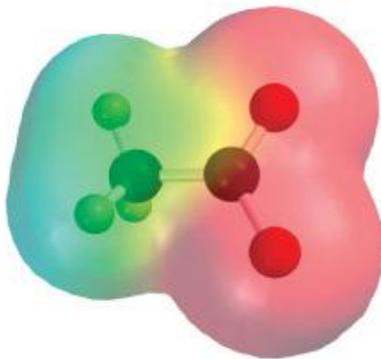
Le forme di risonanza possono essere confrontate usando i seguenti criteri, in ordine di importanza:

- 1) più ottetti possibili
- 2) più legami possibili
- 3) cariche negative sugli atomi elettronegativi
- 4) minore quantità di separazione di carica

Esempi di Risonanza



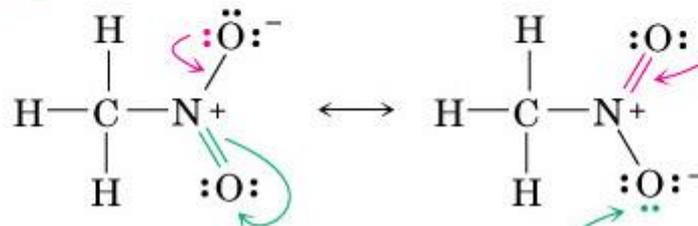
Benzene (due forme di risonanza)



Anione acetato (due forme di risonanza)

La freccia ricurva di colore rosso indica che una coppia di elettroni si sposta dall'atomo di ossigeno disegnato in alto per diventare parte del doppio legame N=O

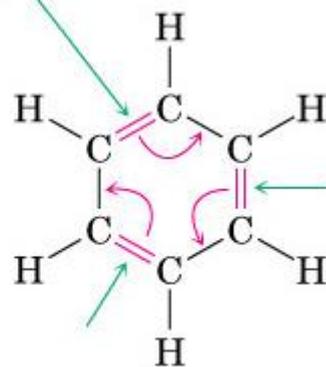
La nuova forma di risonanza contiene un doppio legame in questa posizione ...



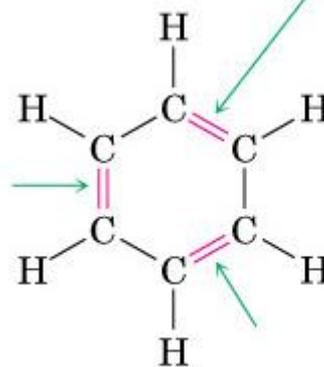
Contemporaneamente, due elettroni del doppio legame N=O si spostano verso l'atomo di ossigeno disegnato in basso per diventare una coppia di elettroni non condivisi.

... e una coppia di elettroni non condivisi in questa posizione.

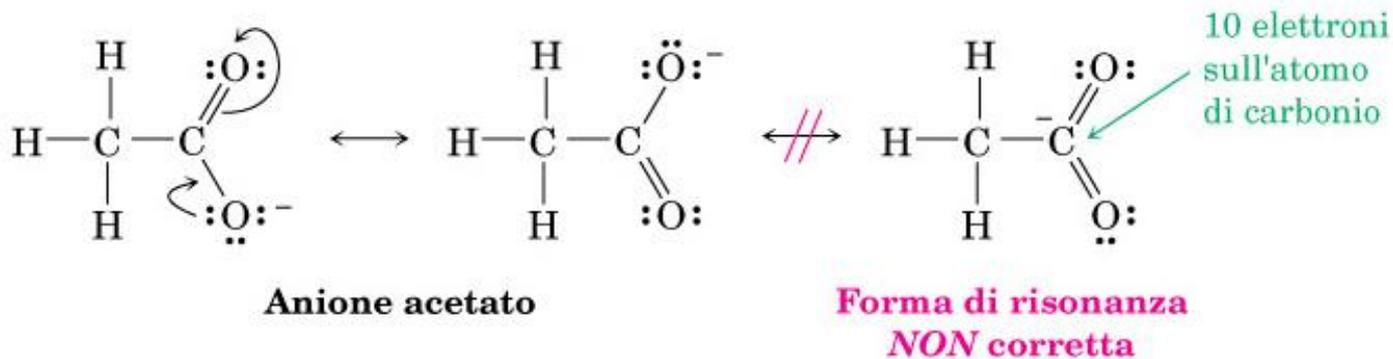
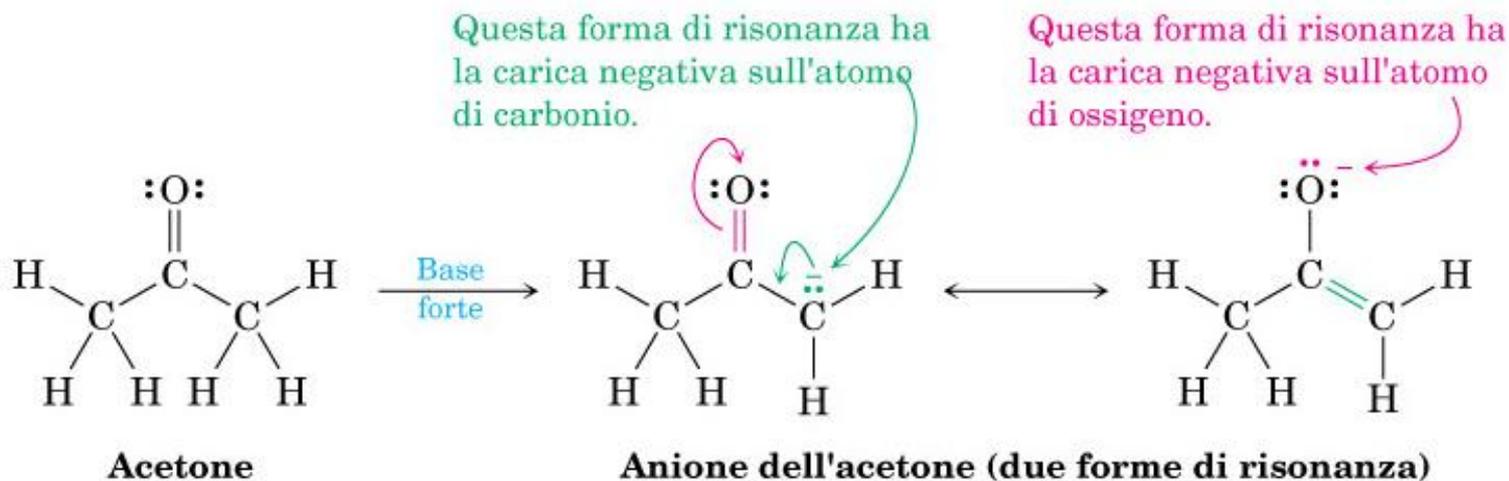
Doppio legame

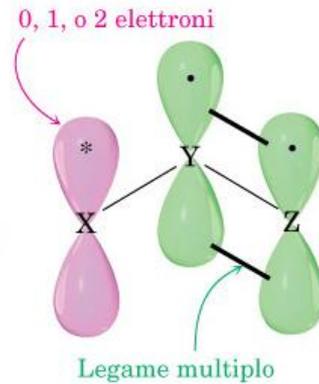
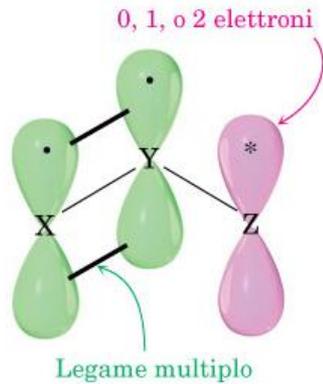


Doppio legame

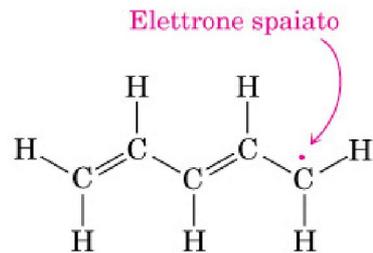


Diverso contributo energetico delle forme di risonanza

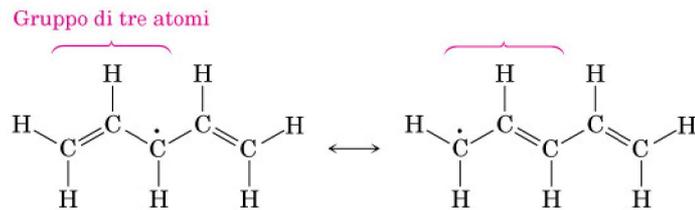




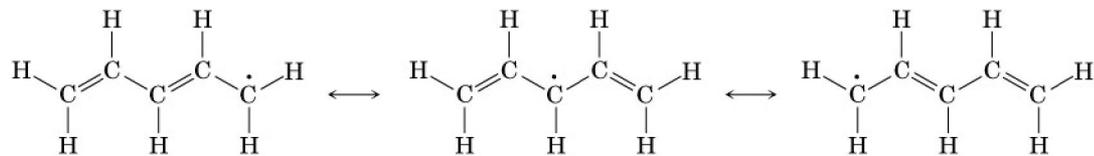
Radicale Allilico



Radicale pentadienilico



Le tre forme di risonanza per il radicale pentadienilico sono quindi le seguenti:



Reazione Chimica

Il passaggio da reagenti a prodotti avviene attraverso uno stato a massima energia libera, definito **Stato di Transizione**.

Lo **ST** ha energia libera maggiore di quella dei reagenti e dei prodotti e rappresenta la barriera energetica alla loro interconversione.

La trasformazione dei reagenti in prodotti viene rappresentata con un diagramma di energia, che mette in evidenza la variazione dell'energia in funzione della coordinata di reazione.

Il ΔG^* rappresenta l'energia libera standard di attivazione ed è correlato con la velocità della reazione.

$$v = PZ e^{-\Delta G^*/RT}$$

P = Fattore di probabilità: probabilità che la collisione avvenga secondo la direzione efficace e che dipende dalla geometria delle particelle
Z = Frequenza degli urti



a, Diagramma di energia di una reazione elementare, senza intermedi di reazione; **b**, diagramma di energia di una reazione formata dal concatenamento di due reazioni elementari, con la formazione di un intermedio.

Aspetti termodinamici delle reazioni organiche

Generica reazione di equilibrio



Equazione della costante di equilibrio Keq

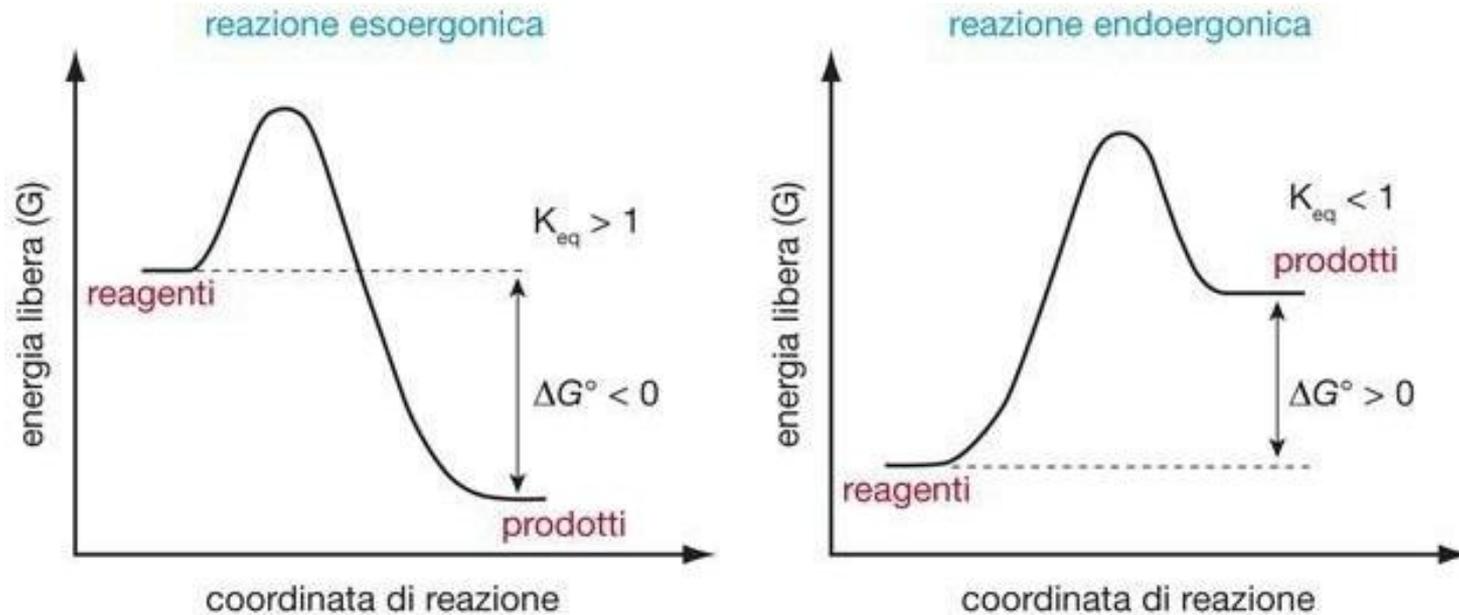
$$K_{eq} = \frac{[C]^r \cdot [D]^s}{[A]^n \cdot [B]^m}$$

La Keq è strettamente collegata alla stabilità energetica di tutte le specie coinvolte nel processo ed è correlata al ΔG° della reazione dalla equazione $\Delta G^\circ = -RT \ln Keq$

dove ΔG° esprime la differenza di energia libera standard esistente tra prodotti e reagenti

$$\Delta G^\circ = (rG^\circ_c + sG^\circ_d) - (rG^\circ_a + mG^\circ_b)$$

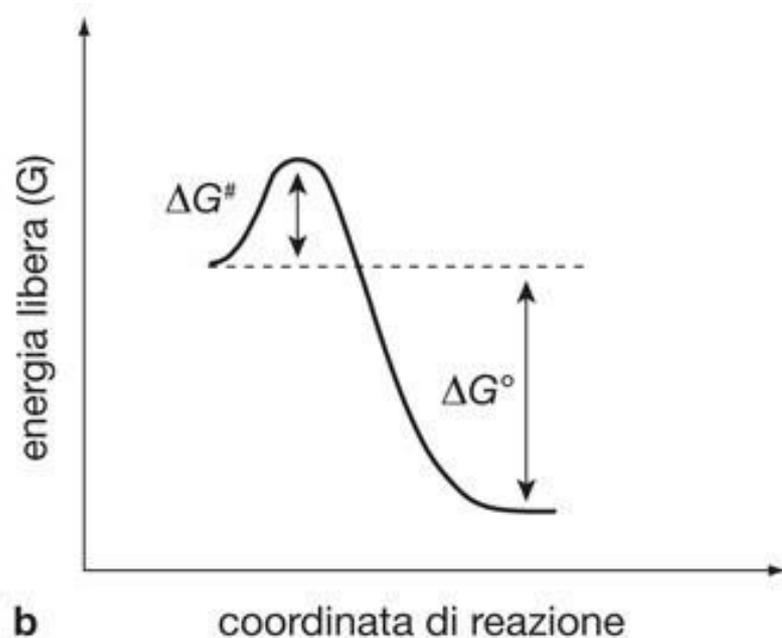
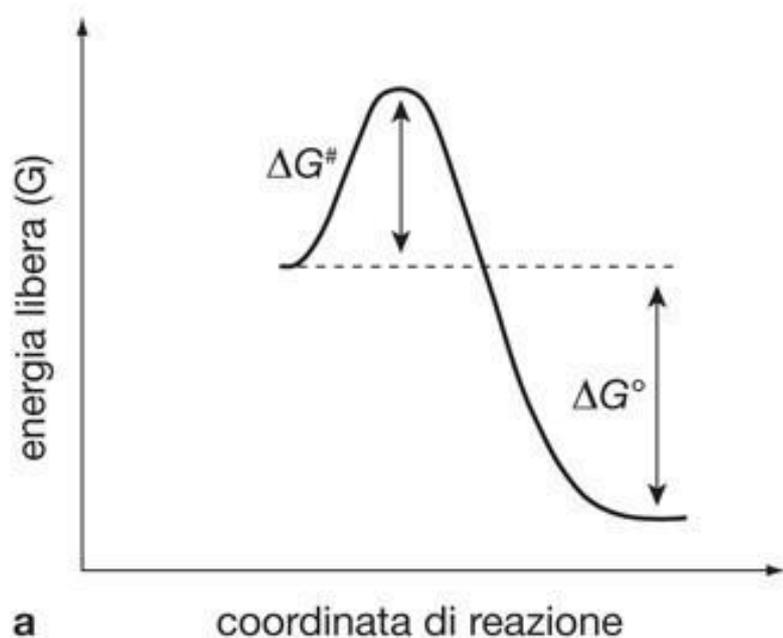
Diagrammi di energia relativi a reazioni esoergoniche ed endoergoniche



Diagrammi di energia relativi a reazioni esoergoniche ed endoergoniche. K_{eq} , costante di equilibrio; ΔG° , variazione di energia libera standard.

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

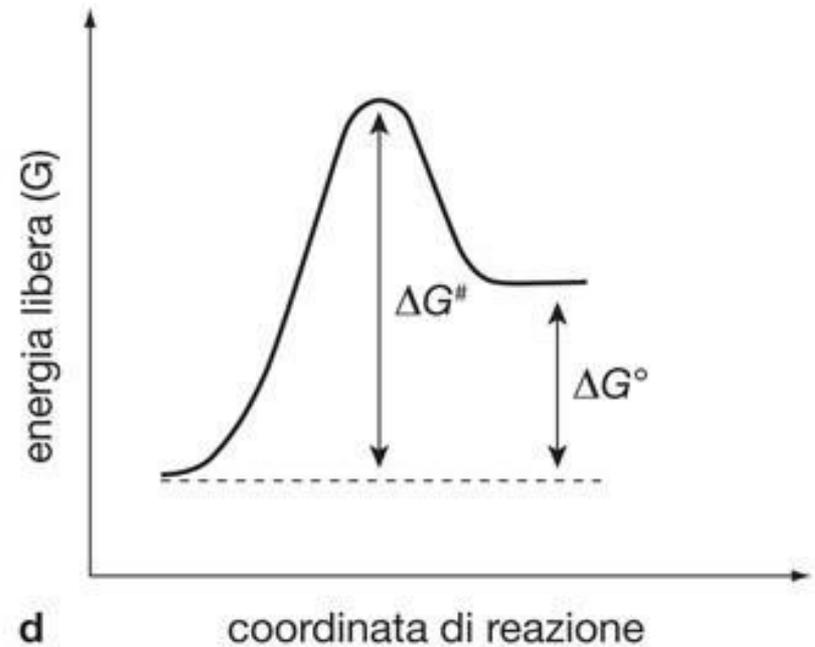
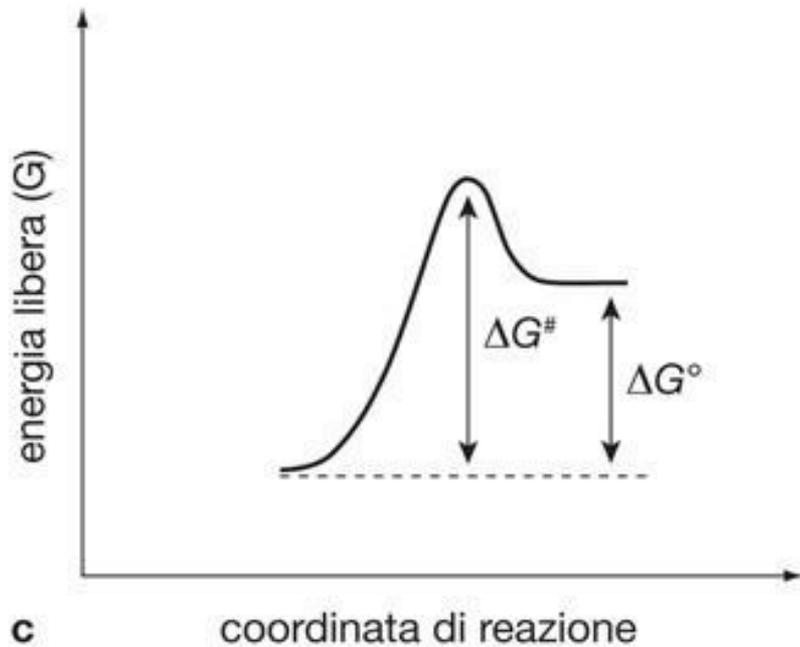
Aspetti cinetici delle reazioni organiche



Diagrammi di energia relativi a reazioni esoergoniche.

Reazione b più veloce della reazione a.

ΔG^\ddagger , energia libera di attivazione di Gibbs; ΔG° : energia libera standard.

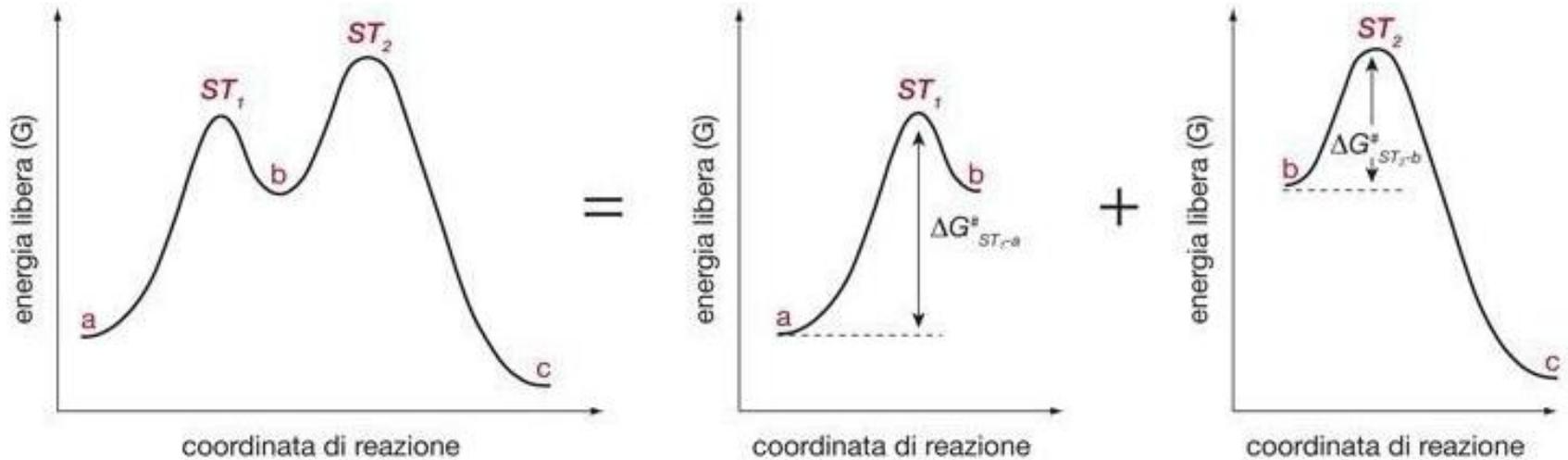


Diagrammi di energia relativi a reazioni endoergoniche

Reazione c più veloce della reazione b.

ΔG^\ddagger , energia libera di attivazione di Gibbs; ΔG° : energia libera standard.

Diagrammi di energia relativi a reazioni con più stati di transizione (ST)



Cinetica di reazione e molecolarità

reazione monomolecolare



$$v = k [A]$$

cinetica del 1° ordine in A

reazione bimolecolare



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

cinetica complessivamente
del 2° ordine, del 1° ordine
sia in A sia in B

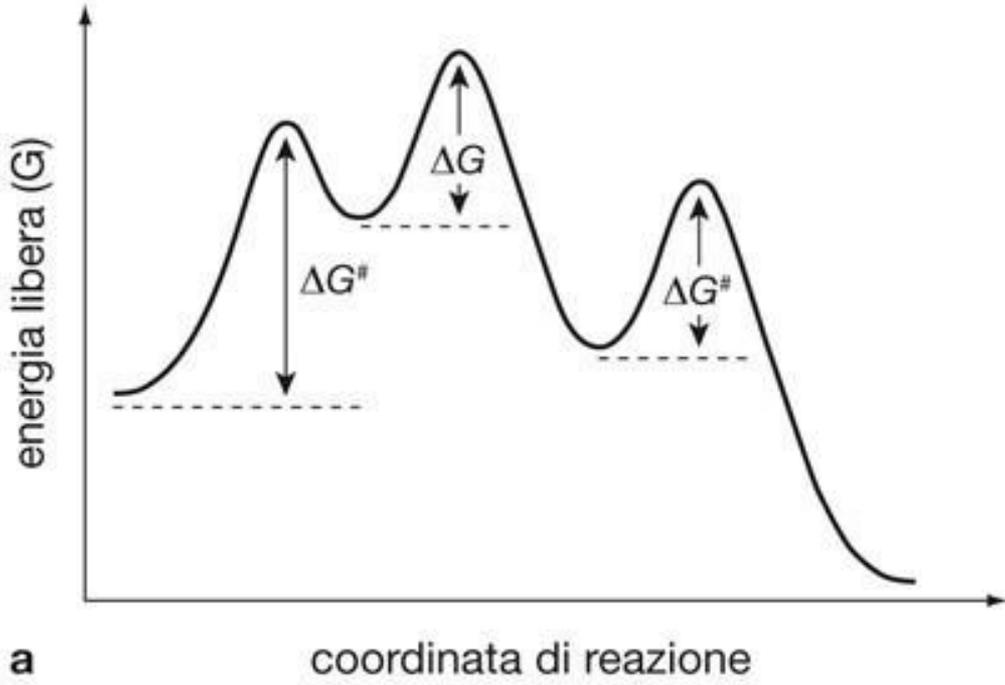
reazione bimolecolare



$$v = k [A]^2$$

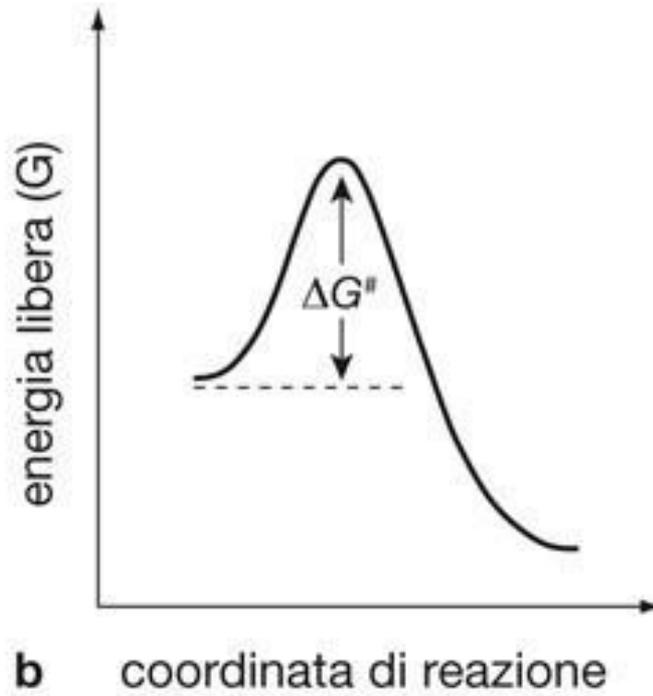
cinetica del 2° ordine in A

Diagrammi di energia di diverse reazioni

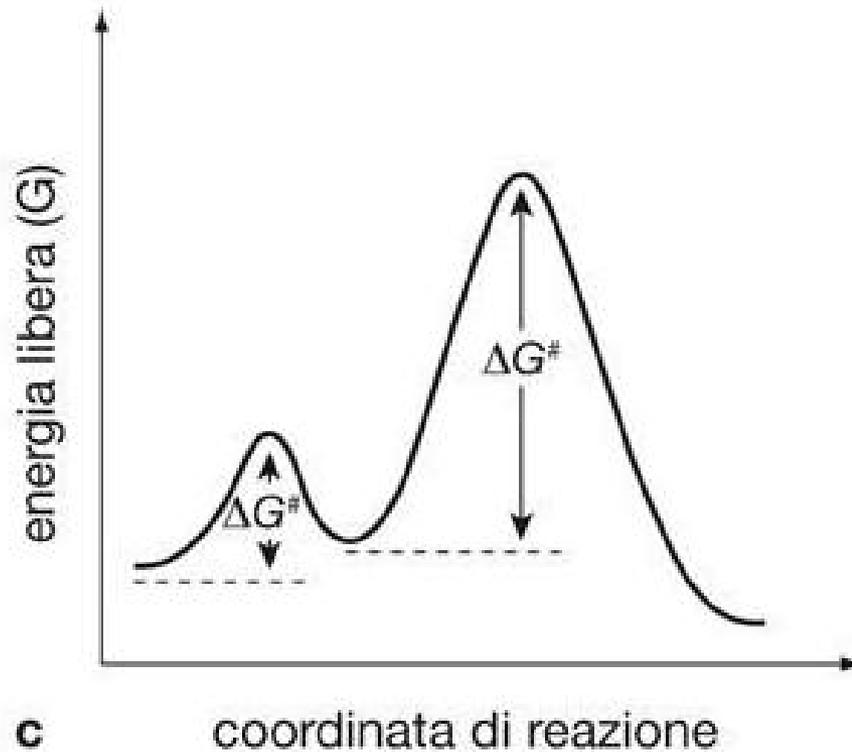


a

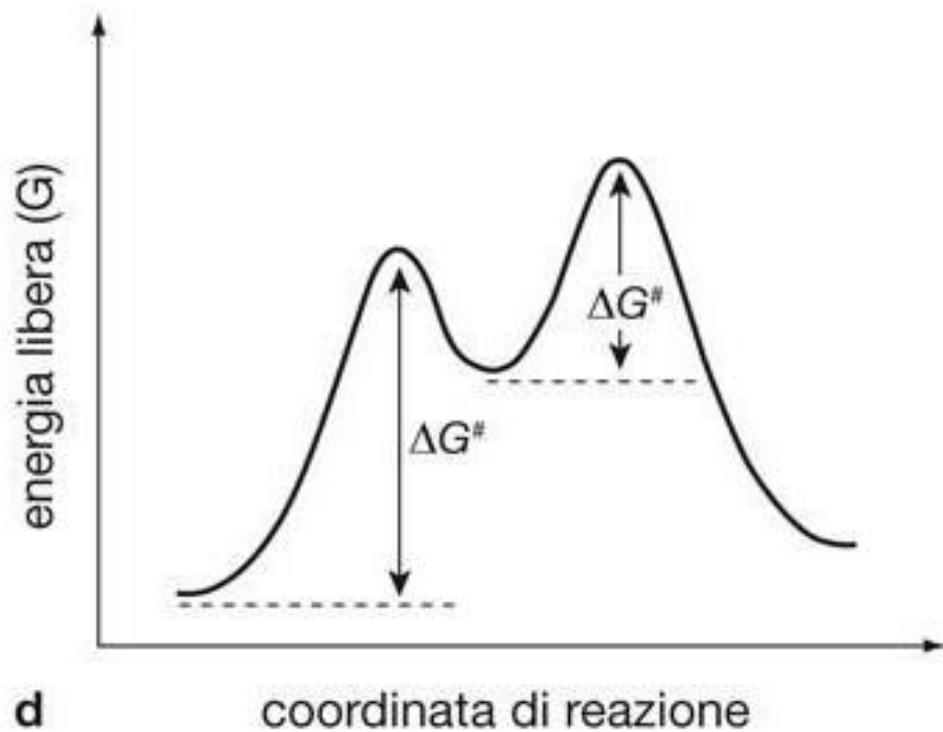
a, Reazione esoergonica che si compie in tre stadi con formazione di due intermedi: il primo stadio è quello lento ed è endoergonico, mentre il secondo e il terzo stadio sono esoergonici.



b, Reazione esoergonica elementare (cioè non si formano intermedi)



c, Reazione esoergonica che si compie in due stadi con formazione di un intermedio: il secondo stadio è quello lento; il primo stadio è leggermente endoergonico, mentre il secondo è esoergonico.

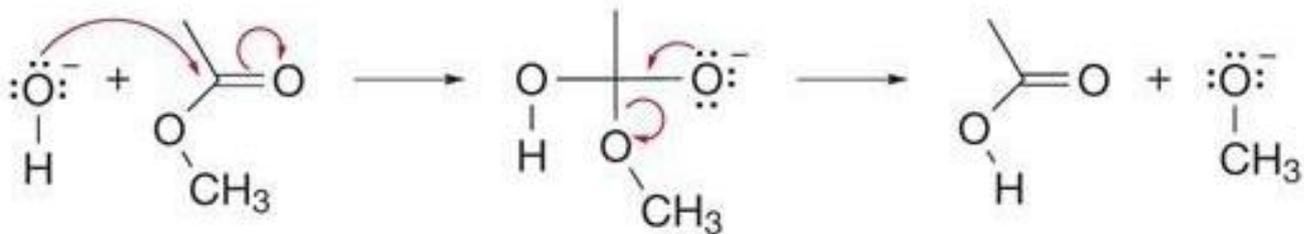
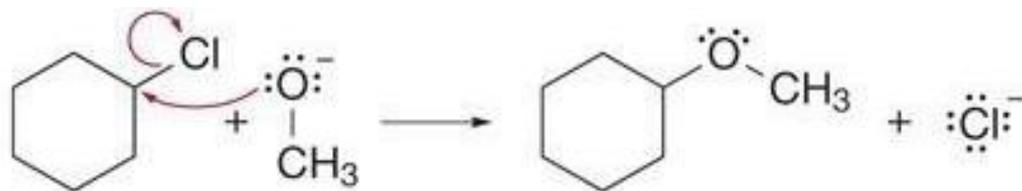


d, Reazione endoergonica che si compie in due stadi con formazione di un intermedio: il primo stadio è quello lento ed è endoergonico, mentre il secondo stadio è esoergonico.

Reazioni che prevedono un meccanismo polare:
scissione eterolitica di legami covalenti



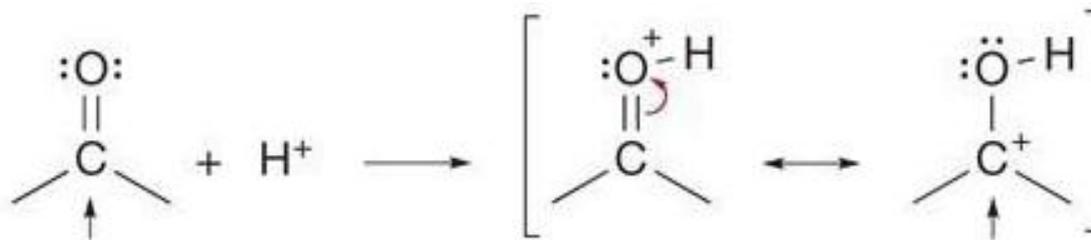
Esempi di rottura (e formazione) di legami:



La Polarizzabilità di un atomo o di una molecola esprime la tendenza che queste specie manifestano allo spostamento dei propri elettroni per l'approssimarsi di una carica esterna.

Densità elettronica

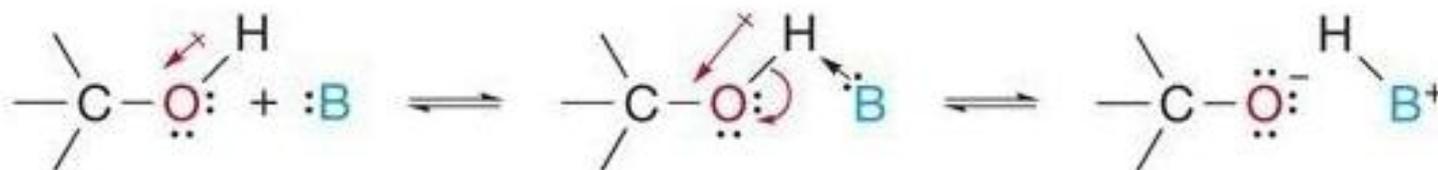
Influenza di un reagente acido sulla polarizzazione dei legami.



chetone: atomo di carbonio
carbonilico elettronepovero

chetone protonato: atomo
di carbonio con accentuato
carattere elettronepovero

Influenza di un reagente basico sulla polarizzazione dei legami



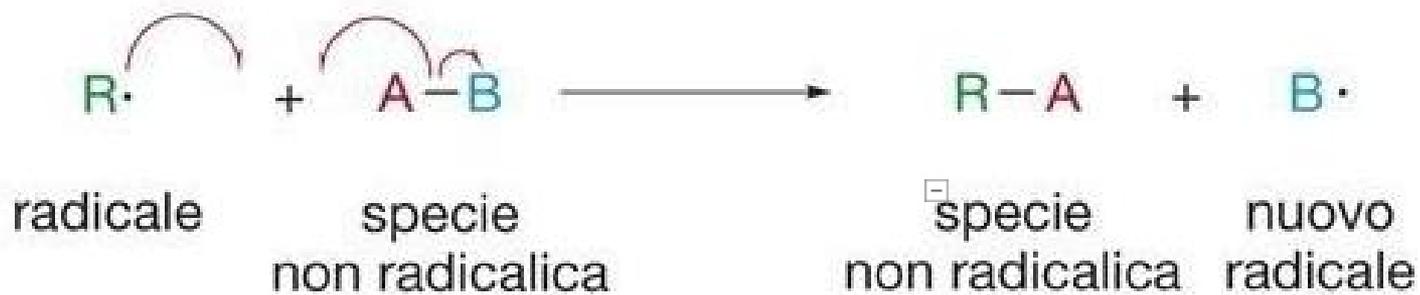
alcol: legame O-H
significativamente
polarizzato

alcol + base: forte amplificazione
della polarizzazione del legame O-H,
che promuove la sua scissione eterolitica.
L'ossigeno carico negativamente
rappresenta un classico esempio
di centro elettronico

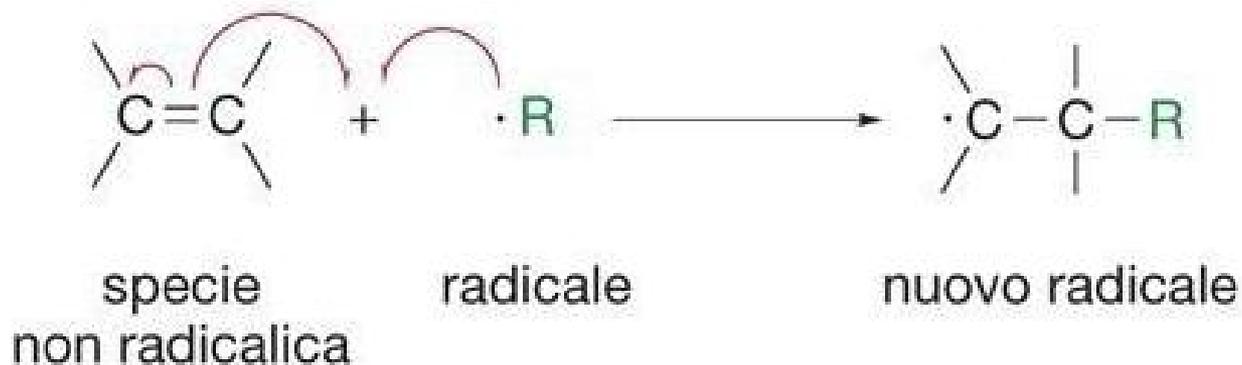
Reazioni che prevedono un meccanismo radicalico

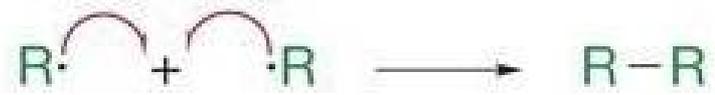
Reazione tra un radicale e una specie non radicalica

Caso A



Caso B

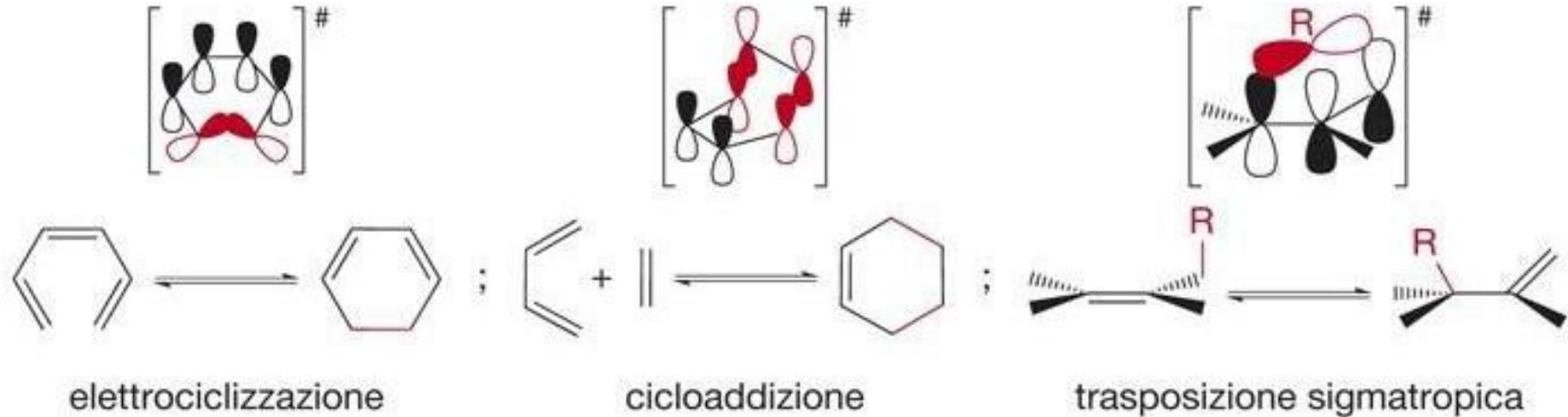




stadi di terminazione di reazioni radicaliche

Reazioni che prevedono un meccanismo periciclico

Esempi di trasformazioni che avvengono con meccanismo periciclico



Classificazione delle reazioni

1) Reazioni di sostituzione

a) Sostituzione elettrofila



b) Sostituzione nucleofila



2) Reazioni di addizione

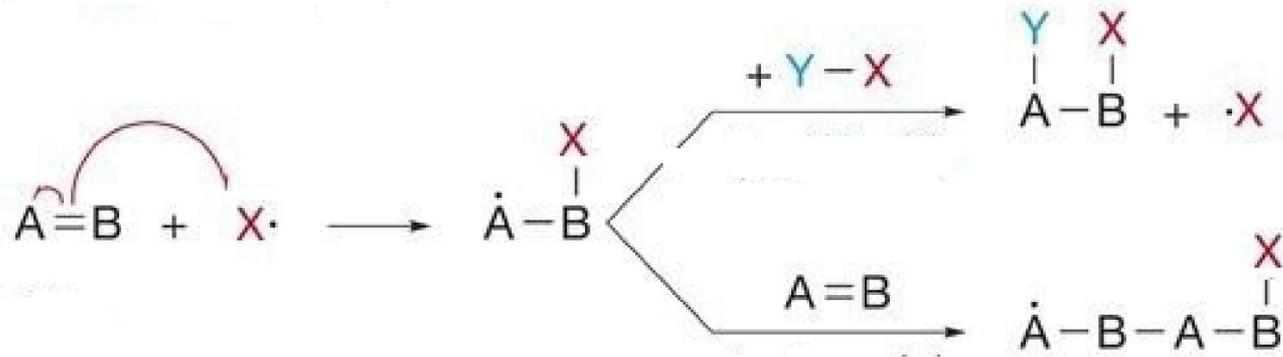
a) Addizione elettrofila



b) Addizione nucleofila



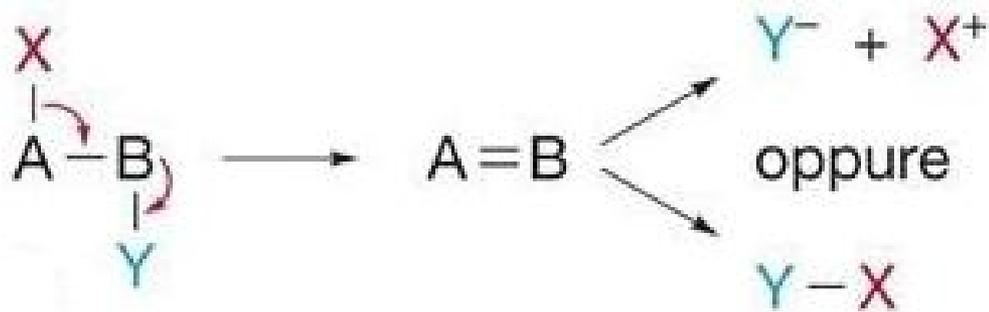
c) addizioni che prevedono un meccanismo di tipo radicalico



d) trasformazioni che procedono con meccanismo periciclico



3) Reazione di eliminazione



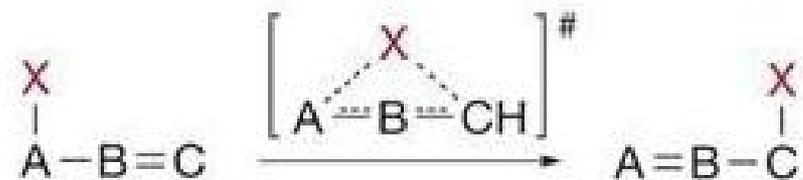
3) Reazione di trasposizione



trasposizione nucleofila



trasposizione radicalica

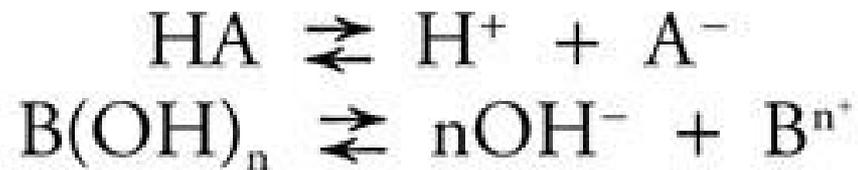


trasposizione periciclica

Acidi e basi

Definizione di Arrhenius.

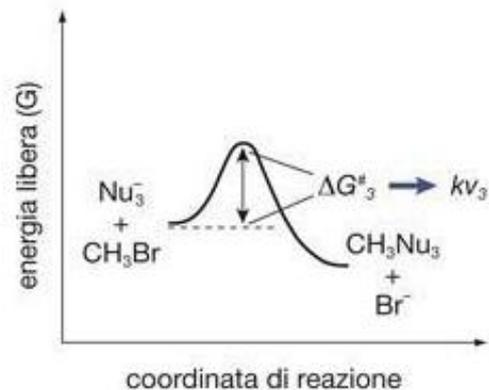
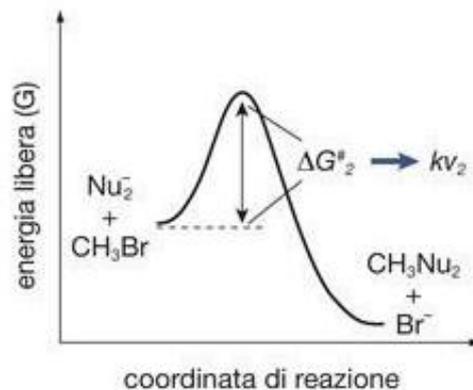
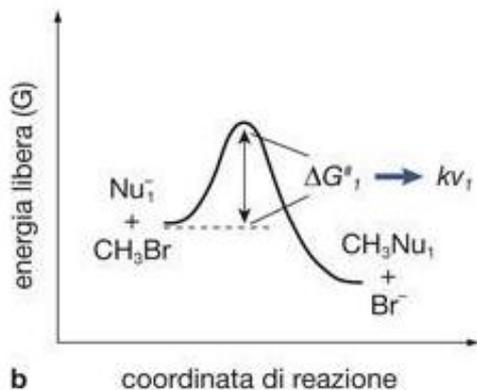
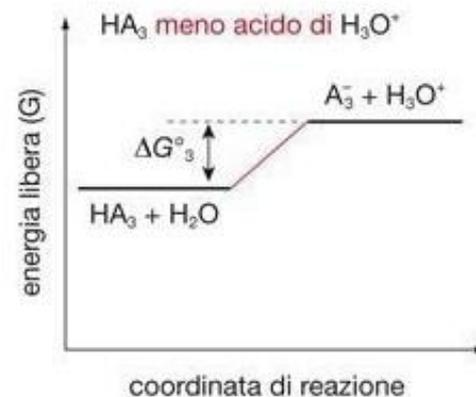
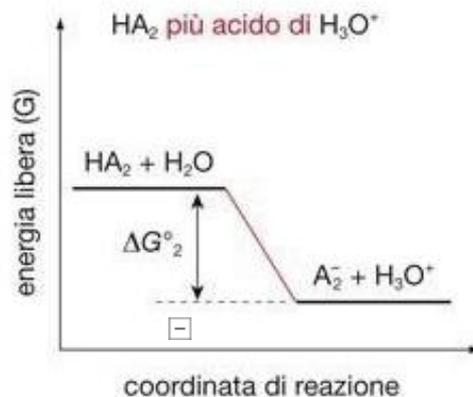
Secondo la definizione originale di Arrhenius, si considera acida (HA) una specie che, sciolta in acqua, è in grado di liberare ioni H^+ , e basica - $B(OH)_n$ - una sostanza che, sciolta in acqua, è in grado di liberare ioni idrossile OH^- .



La forza dell'acido o della base viene espressa per mezzo della costante di equilibrio relativa al corrispondente processo di dissociazione

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad K_b = \frac{[B^{n+}][OH^-]^n}{[B(OH)_n]}$$

Diagrammi di energia relativi a reazioni acido-base e nucleofilo-elettrofilo.



Acidi e basi secondo Brønsted-Lowry

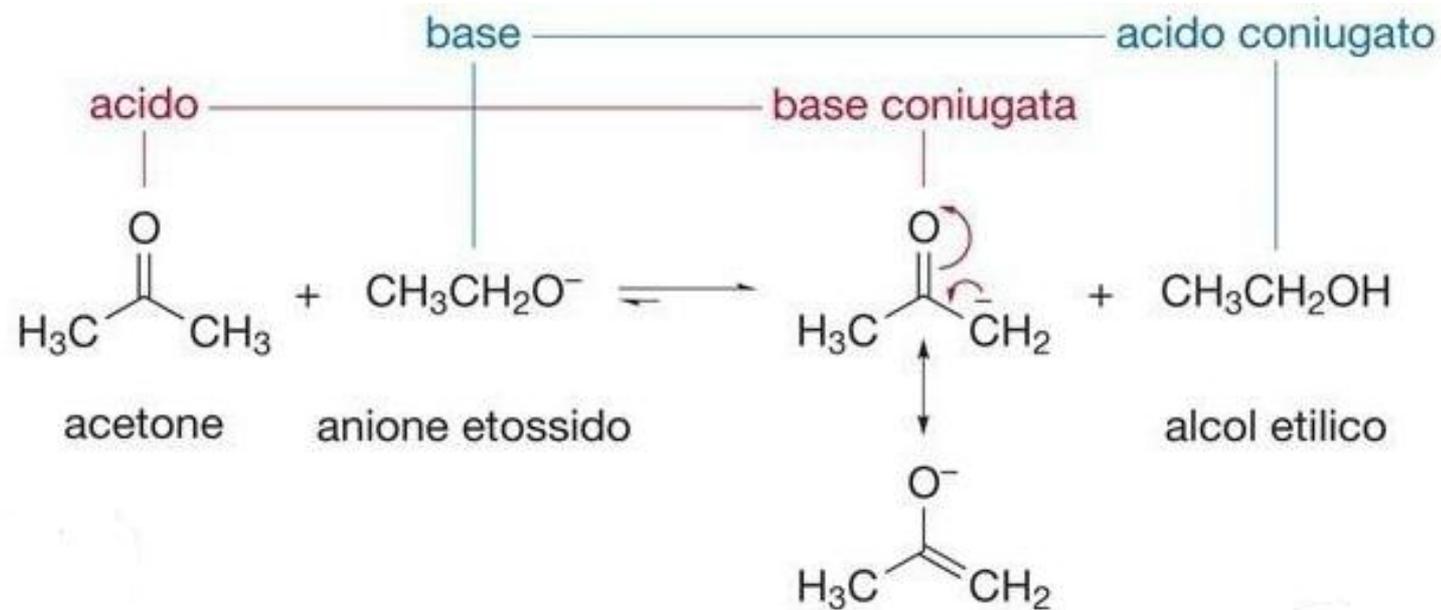
Coppie coniugate acido-base

acido e rispettiva base coniugata

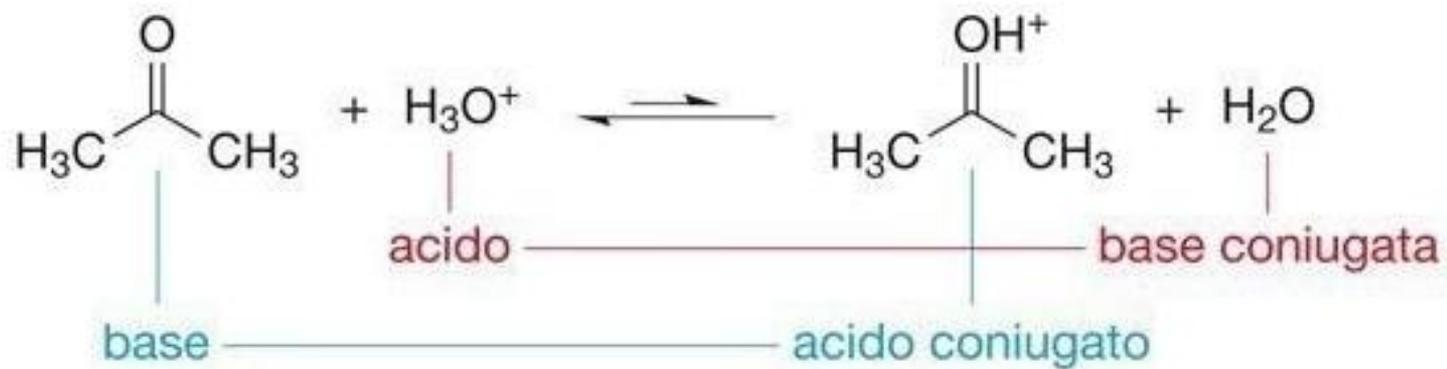


base e rispettivo acido coniugato

Esempio: Reazione tra acetone e anione etossido in alcol etilico



Esempio: Reazione tra acetone e ioni H_3O^+ (acqua)

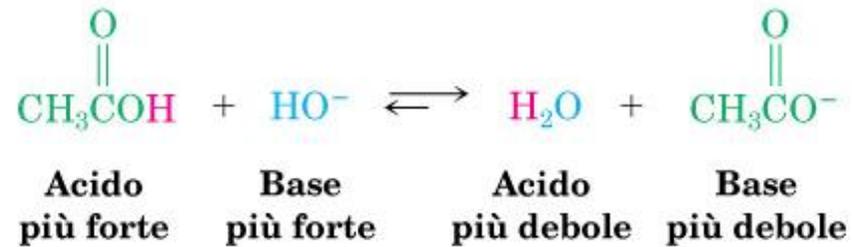


La forza degli acidi è espressa dal pKa

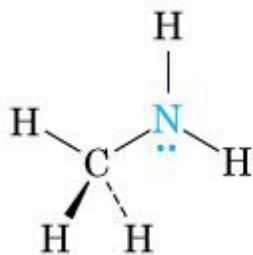
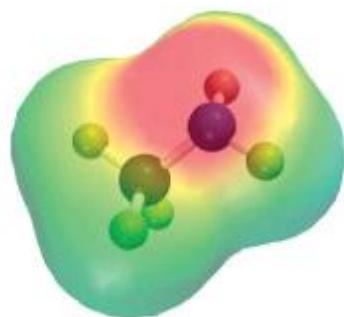
TABELLA 2.3 Forza di alcuni acidi e delle loro basi coniugate

	Acido	Nome	pK _a	Base coniugata	Nome	
<p>Acido più debole</p>  <p>Acido più forte</p>	CH ₃ CH ₂ OH	Etanolo	16.00	CH ₃ CH ₂ O ⁻	Ione etossido	<p>Base più forte</p>  <p>Base più debole</p>
	H ₂ O	Acqua	15.74	HO ⁻	Ione idrossido	
	HCN	Acido cianidrico	9.31	CN ⁻	Ione cianuro	
	CH ₃ CO ₂ H	Acido acetico	4.76	CH ₃ CO ₂ ⁻	Ione acetato	
	HF	Acido fluoridrico	3.45	F ⁻	Ione fluoruro	
	HNO ₃	Acido nitrico	-1.3	NO ₃ ⁻	Ione nitrato	
	HCl	Acido cloridrico	-7.0	Cl ⁻	Ione cloruro	

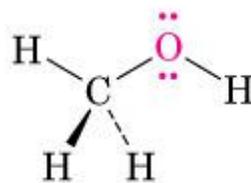
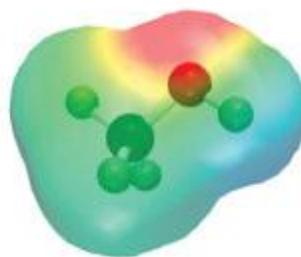
L'equilibrio acido-base è spostato verso la coppia più debole



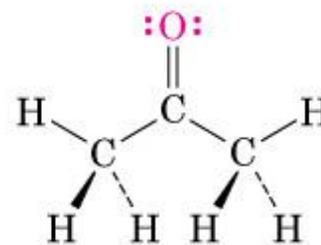
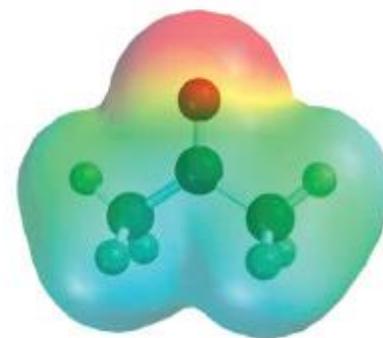
La forza di una base si evince dal pKa del suo acido coniugato



Metilammina



Alcol metilico



Acetone

Alcune basi organiche

pKa =

10.62

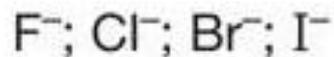
-2.0

-7.0

Più forte è l'acido coniugato più debole è la base

Fattori che influenzano l'acidità e la basicità

1) Variazione di alcune caratteristiche in funzione della **dimensione atomica**



dimensioni crescenti



aumento della densità di carica



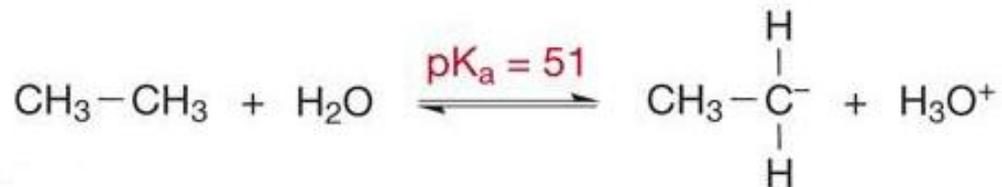
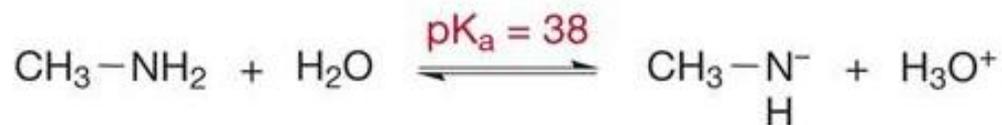
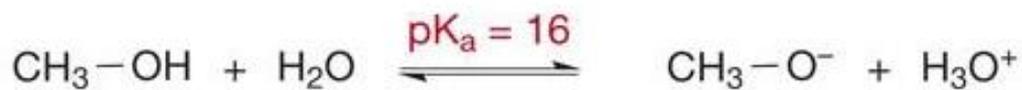
aumento della stabilità dell'anione



aumento della forza dell'acido coniugato



2) Variazioni del pKa (cologaritmo della costante di dissociazione acida) per atomi appartenenti al Periodo 2°

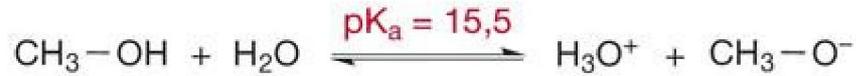


acidità crescente

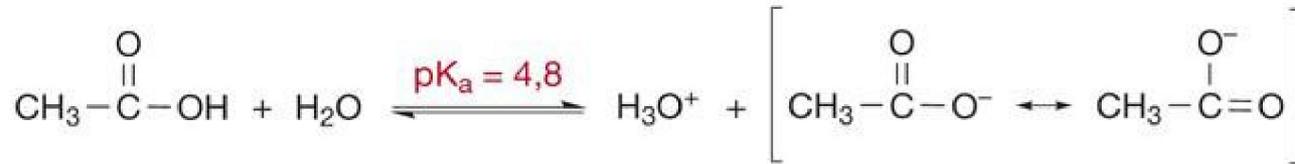
stabilità crescente
della base coniugata

elettronegatività dell'atomo
su cui è localizzata
la carica negativa

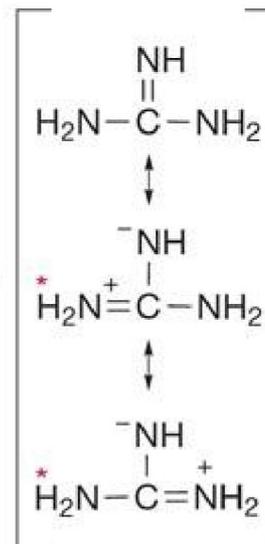
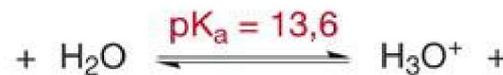
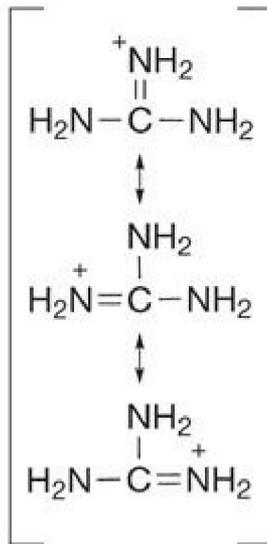
3) risonanza e conseguenze sulle proprietà acido-base



stabilità crescente
della base coniugata
acidità crescente



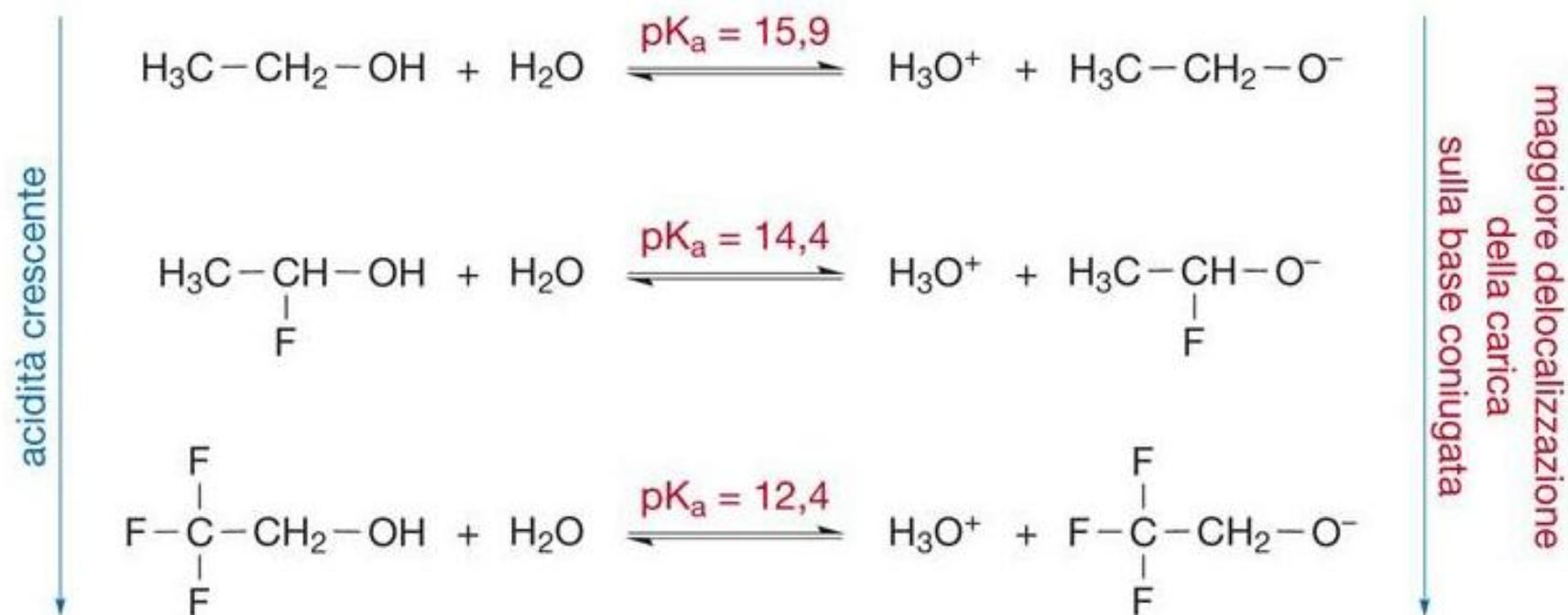
stabilità crescente della forma protonata



acidità crescente

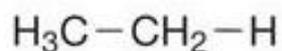
* poco importanti
(per la separazione di carica)

4) Variazioni del pKa (cologaritmo della costante di dissociazione acida) in funzione degli **effetti induttivi** esercitati da sostituenti

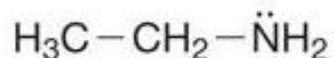


5) Variazioni del pKa o del pKa della base coniugata in funzione dello stato di ibridazione

$$pK_a = 51$$

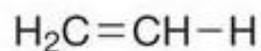


25

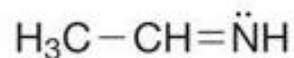


$$pK_a^{BH^+} = 10,8$$

$$pK_a = 44$$



33

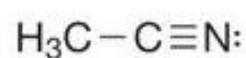


$$pK_a^{BH^+} = 8,0$$

$$pK_a = 25$$



50

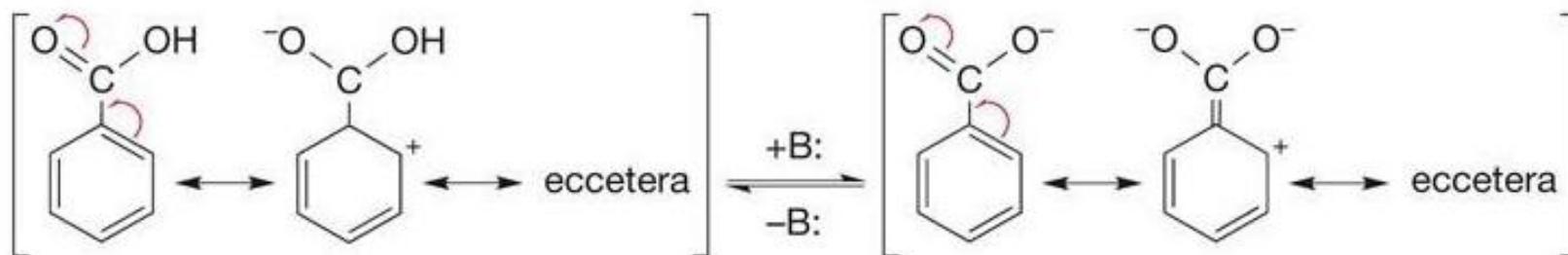


$$pK_a^{BH^+} = -10,1$$

{ % di carattere s
dell'orbitale ibrido
che ospita il lone pair
della base coniugata
all'acido considerato

Ingombro sterico

Es. acido benzoico

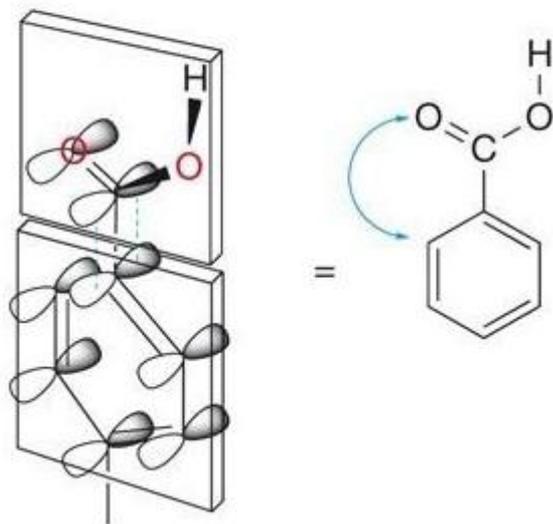


strutture di risonanza più efficaci
di quelle possibili
per la base coniugata

strutture risonanti poco stabili a causa
della doppia carica negativa
localizzata in stretta vicinanza

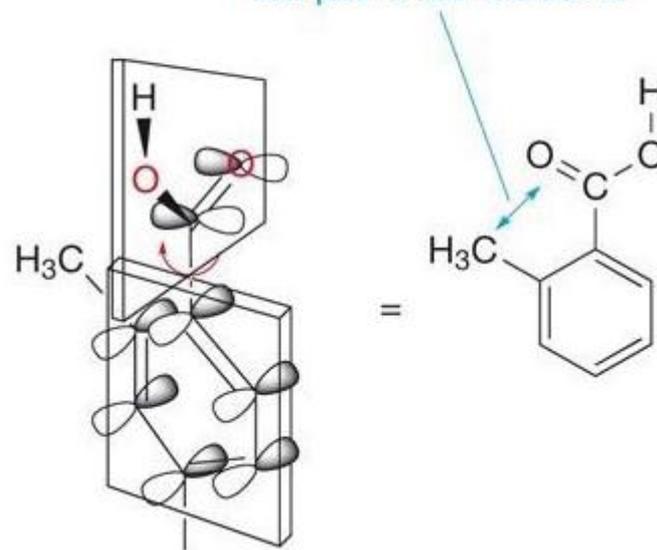
Coniugazione tra carbossile e ciclo aromatico

gruppo carbonilico
e ciclo aromatico
sono complanari



pk acido benzoico = 4.20

ingombro sterico
il carbossile ruota fuori
dal piano del benzene

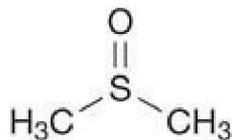


pk acido 2-metilbenzoico = 3.91

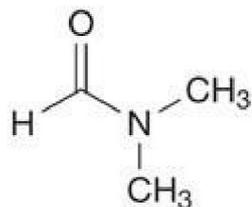
Natura del solvente

Solventi polari aprotici e protici

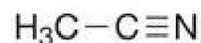
Polari
aprotici



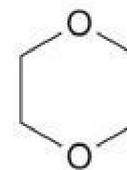
dimetilsolfossido
DMSO



dimetilformammide
DMF

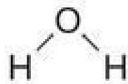


acetonitrile
ACN

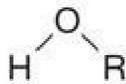


diossano

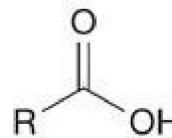
Polari
protici



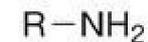
acqua



alcol

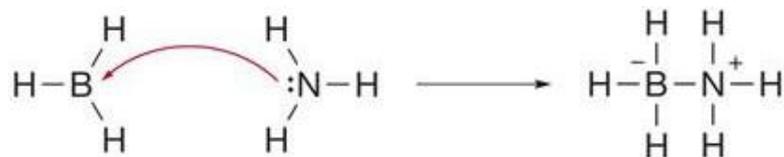


acido carbossilico



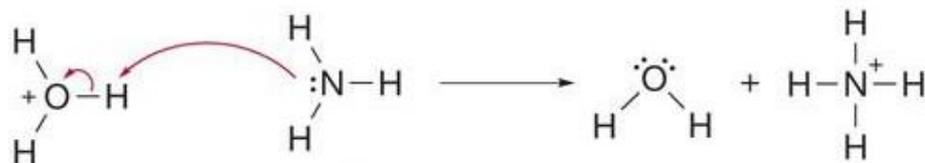
alchilammia

Acidi e basi secondo Lewis



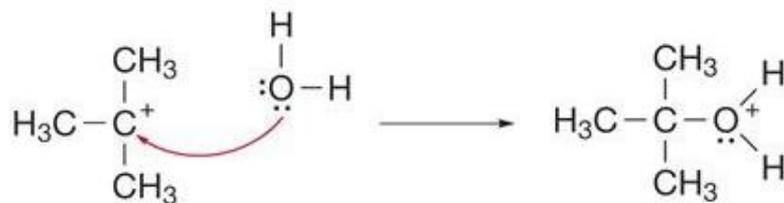
acido
secondo
Lewis

base secondo
Brønsted-Lowry
e Lewis



acido
secondo
Brønsted-Lowry
e Lewis

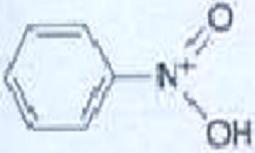
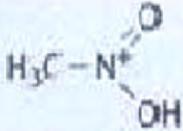
base
secondo
Brønsted-Lowry
e Lewis



acido
secondo
Lewis

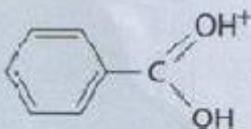
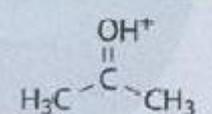
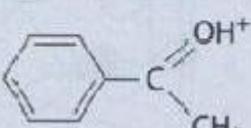
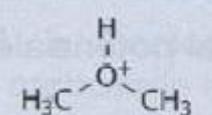
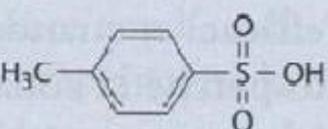
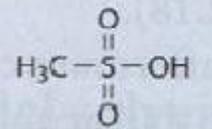
base
secondo
Brønsted-Lowry
e Lewis

Tabella 2.2 Acidità (pK_a) di composti organici carichi e neutri in acqua (H_2O), dimetilsolfossido (DMSO) e acetonitrile (ACN)

Composto	H_2O	DMSO	ACN
	-12,4	-	-
	-11,9	-	-
$H_3C-C\equiv NH^+$	-10,1	-	-
HI	$\sim -9,5$	-	-
HBr	-9,0	0,9	-
HCl	-8,0	1,8	-
HF	3,2	15,0	-

(segue)

Tabella 2.2 Acidità (pK_a) di composti organici carichi e neutri in acqua (H_2O), dimetilsolfossido (DMSO) e acetonitrile (ACN)

Composto	H_2O	DMSO	ACN
	-7,8	-	-
	-7,2	-	-
	-6,2	-	-
	-3,8	-	-
H_2SO_4	-3,0	2,0	-
	-	0,9	8,6
	-2,6	1,6	-

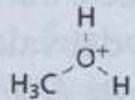
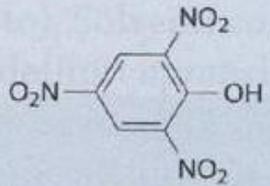
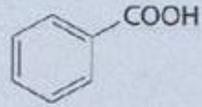
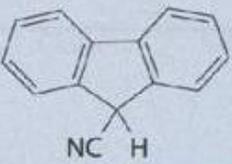
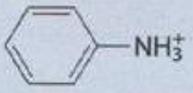
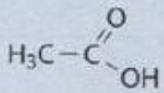
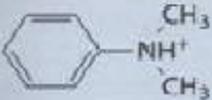
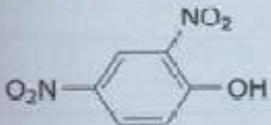
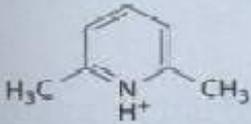
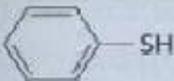
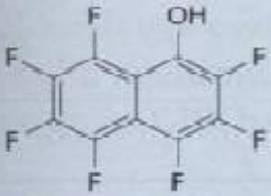
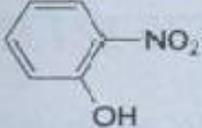
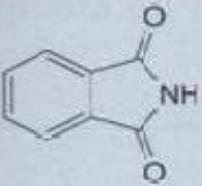
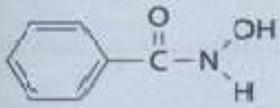
	-2,2	-	-
H_3O^+	-1,7	-	-
H_2CrO_4	-0,98	6,5	-
	0,3	-1,0	11,0
	4,5	11,0	21,51
	-	8,3	21,4
	4,6	3,6	-
HN_3	4,7	7,9	
	4,8	12,3	23,5

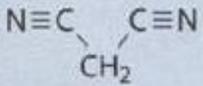
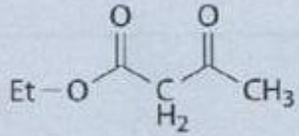
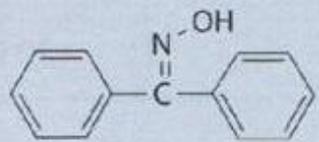
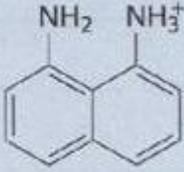
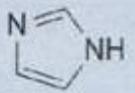
Tabella 2.2 Acidità (pK_a) di composti organici carichi e neutri in acqua (H_2O), dimetilsolfossido (DMSO) e acetonitrile (ACN)

Composto	H_2O	DMSO	ACN
	5,2	2,5	-
	5,21	3,4	-
$(CF_3)_3C-OH$	5,4	10,7	20,6
	5,4	10,7	20,6
	6,8	4,5	-
H_2S	7,0	-	26,3
	7,0	10,3	20,8
	7,1	8,9	19,7

	7,21	11,0	22,85
	8,3	-	24,8
	8,9	13,7	-
HCN	9,4	12,9	-
$\text{O}_2\text{N}-\text{CH}_3$	10	17,2	-
	10,0	18,0	26,5
	10,5	17	-
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_3^+$	10,6	-	-
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$	10,8	9,0	-

(segue)

Tabella 2.2 Acidità (pK_a) di composti organici carichi e neutri in acqua (H_2O), dimetilsolfossido (DMSO) e acetonitrile (ACN)

Composto	H_2O	DMSO	ACN
	11,0	11,1	22
	11,0	14,2	25,3
	11,3	20,1	-
HO-OH	11,6	-	-
	12,0	7,5	-
	~ 14	18,6	29,3
	15,0	18,0	~ 31

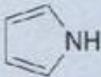
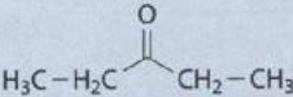
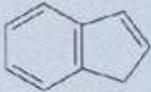
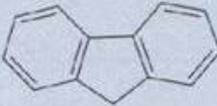
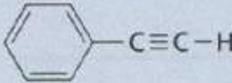
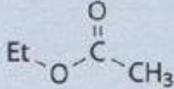
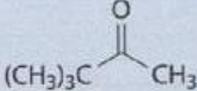
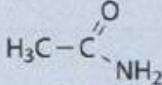
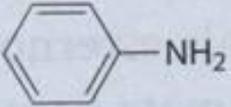
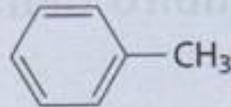
	> 15	23,1	34,7
$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	15,5	27,9	-
H_2O	15,7	31,2	-
	19,5	27,1	-
	20,0	20,1	33,2
	23	22,6	35,7
	23	28,8	40,5
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	24	-	-
	24,5	~ 30	42,1
	24,5	30,3	-
	25,5	15,1	~ 37

Tabella 2.2 Acidità (pK_a) di composti organici carichi e neutri in acqua (H_2O), dimetilsolfossido (DMSO) e acetonitrile (ACN)

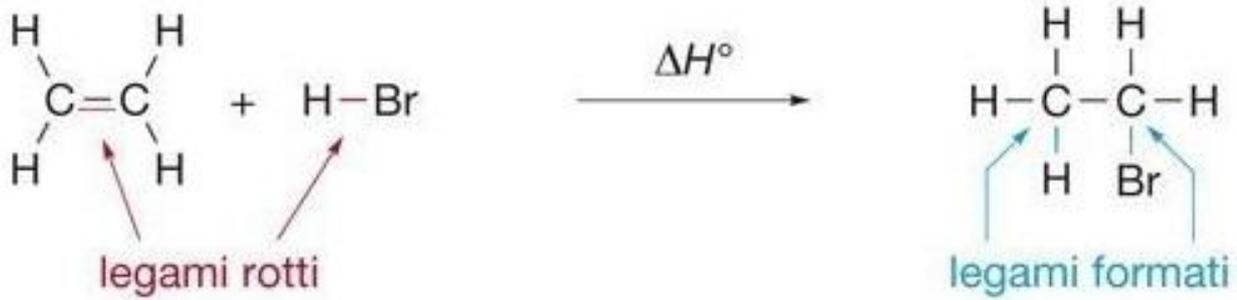
Composto	H_2O	DMSO	ACN
	28	30,6	~ 41
H-H	36	-	-
NH ₃	38	41	-
	41	43	-
H ₃ C-CH=CH ₂	43	44	-
CH ₄	48	56	-

Relazione tra variazioni di entropia e numero di molecole coinvolte nella reazione

Processo



Esempio di utilizzo delle energie di dissociazione di legame per ottenere la variazione di entalpia



$$\Delta H^\circ \text{ C-C } \pi = \underbrace{(\text{C}=\text{C}) - (\text{C}-\text{C}\sigma)}_{(146) - (88)} = 58 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ \text{ C-Br} = 68 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ \text{ H-Br} = 88 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ \text{ C-H} = 98 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ = (58+88) - (68+98) = -20 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$$