



## CHIMICA ORGANICA I con Elementi di Laboratorio

Corso di Laurea in CHIMICA, Chimica Applicata, Scienza dei Materiali (L.T.)

### Esercitazione n. 10 - Reazioni acido-base.

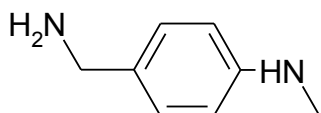
TERMINI ED ARGOMENTI PER LO SVOLGIMENTO DEGLI ESERCIZI DI QUESTO FOGLIO: Definizioni di acido e base secondo Brønsted;  $K_a$  e  $pK_a$  di acidi e di basi;  $K_b$  e  $pK_b$  di basi. Basicità ed acidità dei diversi centri basici ed acidi nei composti organici. Effetti elettronici dei sostituenti (induttivo e coniugativo). Acidi e basi secondo Lewis.

1. Individuare l'atomo di idrogeno più acido in ciascuno dei seguenti composti (spiegare il motivo della scelta):

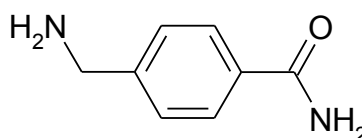
a) 4-metilbenzenolo; b) acido 4-idrossibenzencarbossilico; c) 1-esen-5-ino; d) 4-pentin-1-olo.

2. Individuare l'atomo più basico in ciascuno dei seguenti composti (spiegare il motivo della scelta):

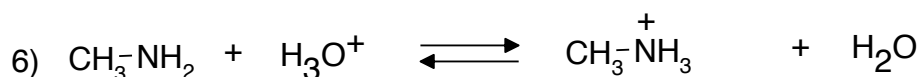
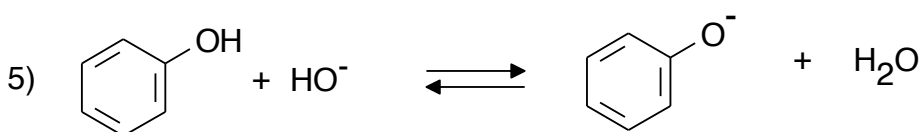
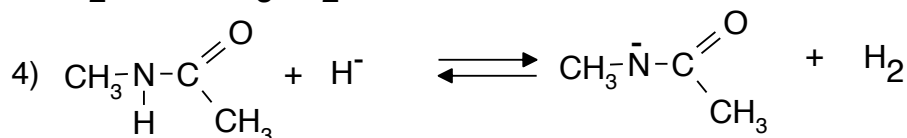
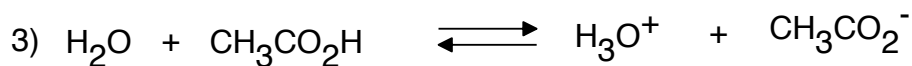
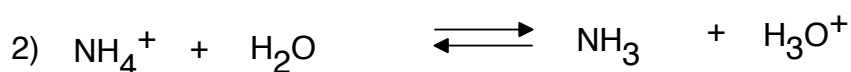
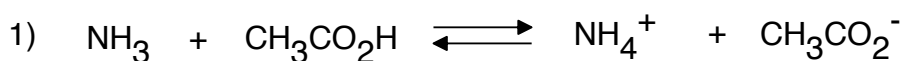
a)



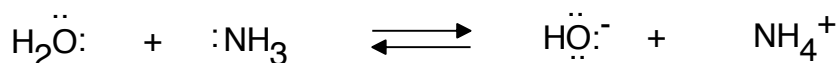
b)



3. Nelle seguenti reazioni acido-base individuare l'acido e la base:



4. Se si considera la reazione acido-base tra acqua ed ammoniaca, l'ammoniaca funziona da nucleofilo e l'acqua da elettrofilo:



a) con quali elettroni il centro nucleofilo dell'ammoniaca formerà il legame con il centro elettrofilo dell'acqua? b) che cosa deve avvenire contemporaneamente alla formazione di questo legame? Perché? c) Schematizzare il meccanismo con cui avviene la reazione acido-base.

5. Completare le seguenti reazioni acido-base: a) etanamina + acido acetico; b) metossido di sodio + 3-ossobutanoato di etile; c) nitrometano + butillitio; d) etino +  $\text{NaNH}_2$  (sodioammide); e) fenolo + idrossido di sodio; f) acido tricloroetanoico + benzenamina; g) acido metanoico + acido cloridrico; h) acetato di sodio + acqua; i) acido 2-amminopropanoico; j) acido propanoico + acqua; k) dietilamina + acqua; l) acido benzoico + acqua.

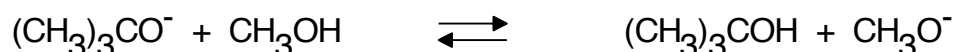
6. Spiegare perché tutti i composti organici contenenti ossigeno si sciolgono in acido solforico concentrato (suggerimento: l'acido solforico concentrato è un acido molto forte...).

7. Spiegare perché  $(\text{CF}_3)_3\text{N}$  è una base più debole di  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ .

8. Una molecola con  $\text{pK}_b$  8 è più o meno basica di una molecola con  $\text{pK}_b$  3?

9. La metanamina ha un  $\text{pK}_a$  10.62 ed un  $\text{pK}_a$  35. Come si spiega questa apparente incongruenza?

10. Partendo da concentrazioni equimolari dei reagenti, in quale direzione sarà spostato il seguente equilibrio (spiegare).



11. Identificare gli effetti elettronici dei seguenti sostituenti, indicandoli con I ed R:

a) metile; b)  $-\text{Cl}$ ; c)  $\text{NH}_2$ ; d)  $-\text{OH}$ ; e)  $-\text{CO}_2\text{H}$ ; f)  $-\text{Br}$ ; g)  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ; h)  $-\text{CN}$ ; i)  $-\text{NO}_2$ ; j)  $-\text{CHO}$ ; k)  $-\text{OCH}_3$ ; l)  $-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

12. Mettere i seguenti alcoli in ordine di acidità crescente: cicloesano, 3-clorocicloesano, 2-clorocicloesano, 4-clorocicloesano.

13. Scrivere le strutture di risonanza per gli acidi *m*-metossibenzoico e *p*-metossibenzoico e spiegare perché si trova il seguente ordine di acidità: acido *m*-metossibenzoico > acido benzoico > acido *p*-metossibenzoico.

14. Perché il *m*-nitrofenolo è meno acido del *p*-nitrofenolo, ma più acido del fenolo?

15. Mettere i seguenti acidi in ordine di acidità decrescente (scrivere gli equilibri corrispondenti e spiegare):

a) acido propanoico, acido 2-bromopropanoico, acido 2,2-dibromopropanoico;

b) acido butanoico, acido 3-fluorobutanoico, acido 3-bromobutanoico;

c) acido cicloesancarbossilico, acido 1-fluorocicloesancarbossilico, acido 4-fluorocicloesancarbossilico.

16. Mettere i seguenti acidi in ordine di acidità crescente (scrivere gli equilibri corrispondenti e spiegare): fenolo, 3,4-dimetilfenolo, acido *m*-idrossibenzoico, *p*-(fluorometil)fenolo.

17. a) Scrivere l'equilibrio acido-base per l'acido benzoico, dando la definizione di  $pK_a$ ; b) il  $pK_a$  dell'acido benzoico è 4.20, quello dell'acido *m*-clorobenzoico è 3.83 ed il  $pK_a$  dell'acido *p*-clorobenzoico è 3.99. Spiegare questi dati sperimentali con la teoria degli effetti dei sostituenti.

18. Scrivere la formula dell'*N*-fenil-1,2-diamminoetano e dire quale è il centro basico più forte. Spiegare e scrivere l'equilibrio acido-base.

19. I composti carbonilici possiedono proprietà basiche. Scrivere la reazione tra un chetone ed un acido, spiegando perché il propanone è meno basico del feniletanone.

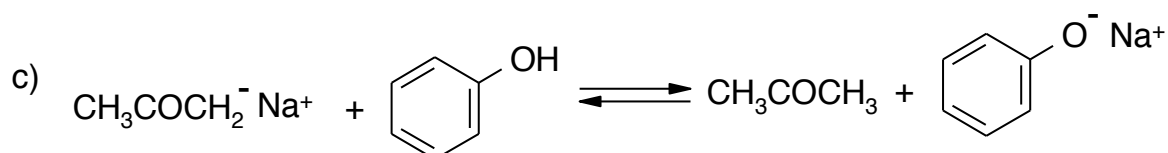
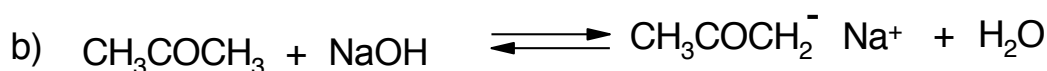
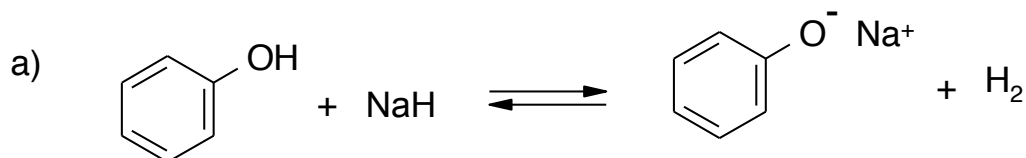
20. Disporre in ordine di acidità i seguenti composti. Scrivere gli equilibri acido-base corrispondenti e spiegare i motivi della scelta:

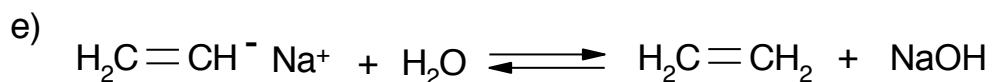
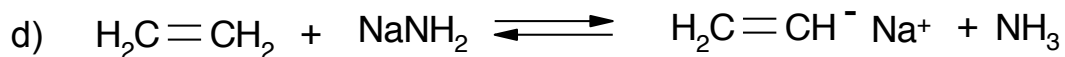
- a) propino, acido acetico, acido metansolfonico;
- b) etano, etene, etino;
- c) 1,3-cicloesandione, 1,4-cicloesandione, 2-nitro-1,3-cicloesandione;
- d) *m*-metilfenolo, acido butanoico, etanonitrile;
- e) difenilmetano, trifenilmetano, toluene (=metilbenzene);
- f) *p*-nitrofenolo, 3-metil-4-nitrofenolo;
- g) acido *m*-amminobenzoico, acido *p*-amminobenzoico, acido benzoico.

21. Disporre in ordine di basicità i seguenti composti. Scrivere gli equilibri acido-base corrispondenti e spiegare i motivi della scelta:

- a) fenolo, *p*-nitrofenolo, *m*-nitrofenolo;
- b) anilina, acido *m*-amminobenzenecarbossilico, acido *p*-amminobenzenecarbossilico;
- c) *N*-metilbenzenammina, metilamminocicloesano, metossibenzene;
- d) ione propanoato, ione propossido, propanammina;
- e) etanolo, ione etossido, etanammina;
- f) etanammina, etilmetilammina, trietilammina;
- g) ione etossido, ione *terz*-butossido, butillitio.

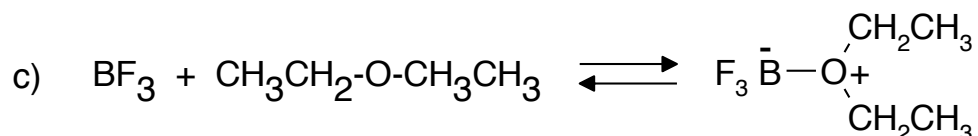
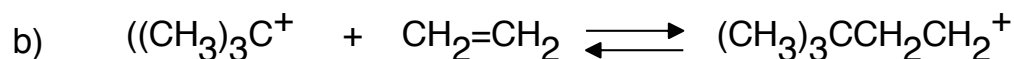
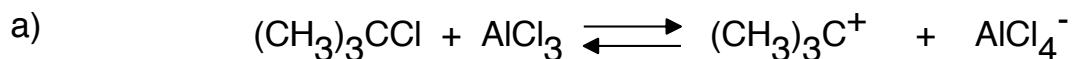
22. Sulla base dei valori di  $pK_a$  riportati in tabella, indicare in che direzione è spostato ciascuno dei seguenti equilibri acido base:



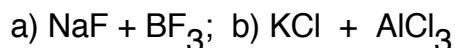


Acido	$pK_a$	Acido	$pK_a$
benzenolo	9.9	$\text{H}_2$	35
$\text{H}_2\text{O}$	15.7	$\text{NH}_3$	38
$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	20	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	44

23. Nelle seguenti reazioni, quale reagente è l'acido di Lewis e quale la base di Lewis?



24. Completare le seguenti reazioni acido-base di Lewis, indicando il meccanismo:



25. Indicare la posizione di attacco più probabile di un acido di Lewis su ciascuna delle seguenti molecole: a) 1,4-diazacicloesano; b) anione fenato; c) metanolo.

26. In figura sono riportati gli spettri di assorbimento elettronico della anilina (=benzenammina) e della *p*-nitroanilina. Indicare quale è lo spettro della 4-nitroanilina (spiegando il perché della scelta) e giustificare la differenza tra gli spettri dei due composti.

