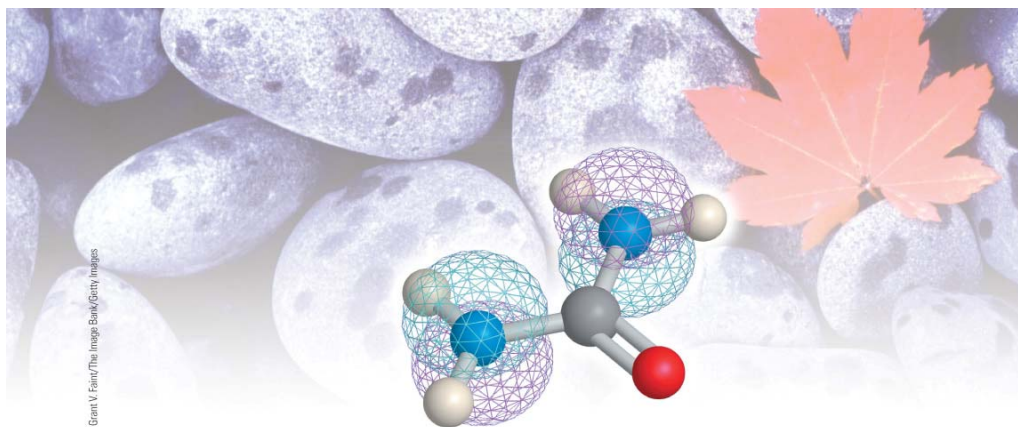
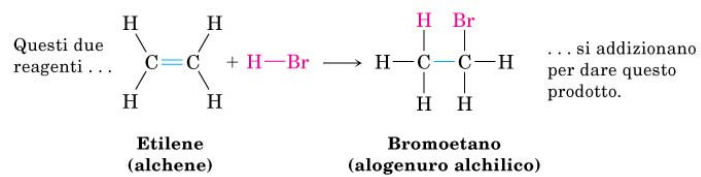


Reazioni in chimica organica

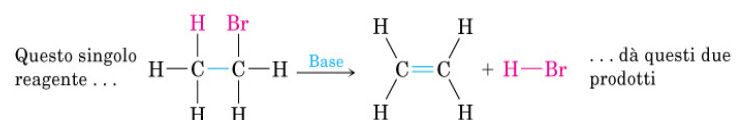


Reazioni chimiche

addizione

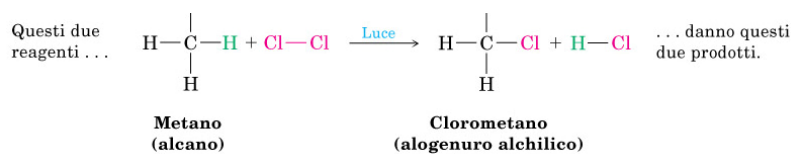


eliminazione



Reazioni chimiche

sostituzione



trasposizione

Reazioni chimiche

Reazioni radicaliche e polari

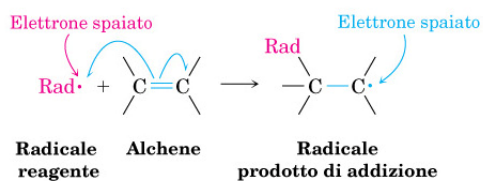


Reazioni chimiche radicaliche

Sostituzione radicalica

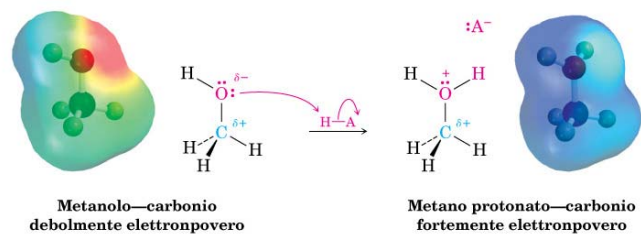


addizione radicalica

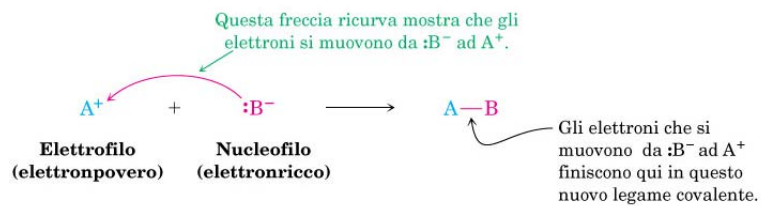


Reazioni chimiche polari

Reazioni polari

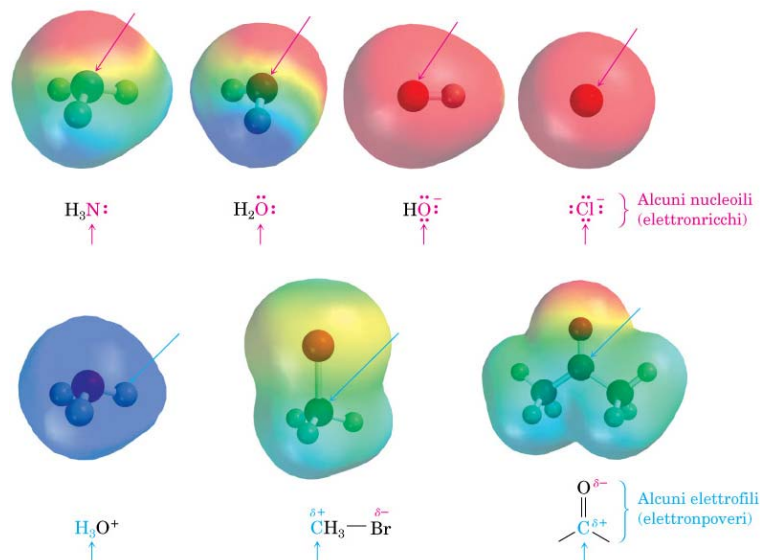


Una generica reazione polare:



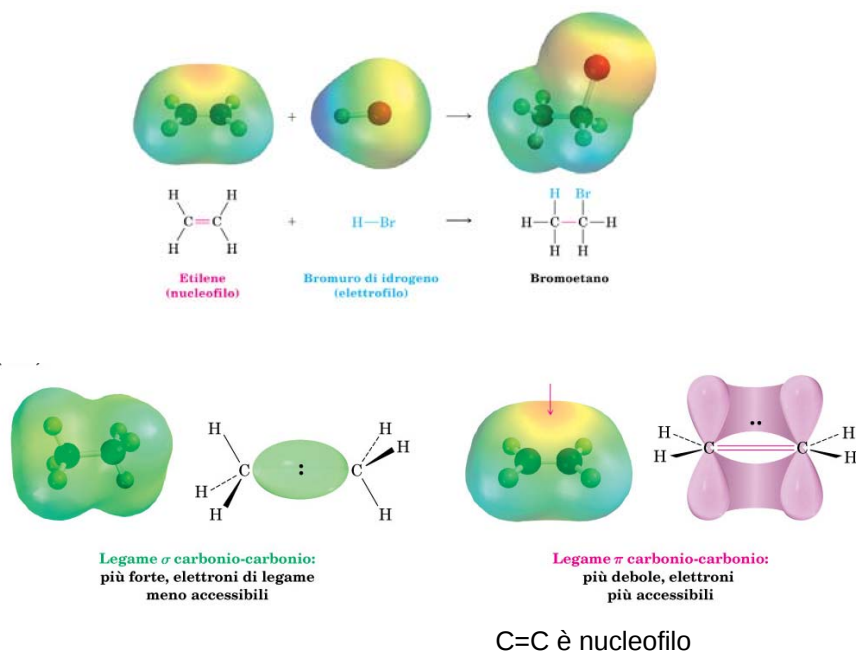
Reazioni chimiche polari

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



Reazioni chimiche polari

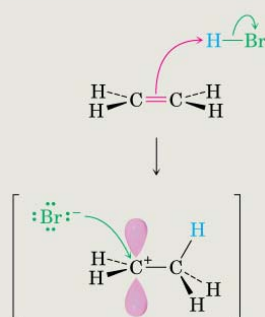
Addizione elettrofila



Reazioni chimiche polari

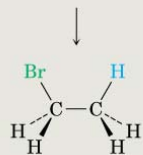
MECCANISMO: Reazione di addizione elettrofila di HBr all'etilene. La reazione avviene in due stadi che coinvolgono entrambi interazioni elettrofilo-nucleofilo.

L'HBr elettrofilo viene attaccato dagli elettroni π del doppio legame e si forma un nuovo legame σ C—H. Questo lascia l'altro atomo di carbonio con una carica $+$ ed un orbitale p vuoto.



Intermedio carbocationico

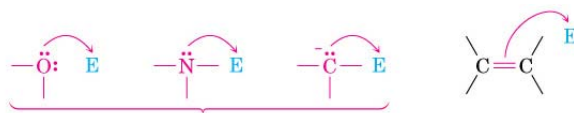
Br^- dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente: si forma un legame σ C—Br e si ottiene il prodotto neutro di addizione.



Reazioni chimiche polari

Gli elettroni si muovono da una sorgente nucleofila (Nu:) ad una destinazione elettrofila (E)

Di solito gli elettroni fluiscono *da* uno di questi nucleofili:

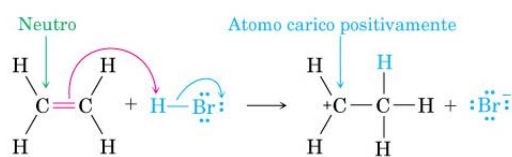
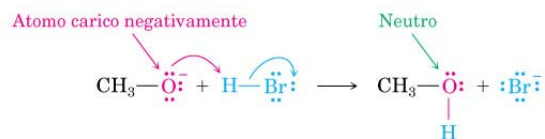


Di solito gli elettroni fluiscono *verso* uno di questi elettrofili:



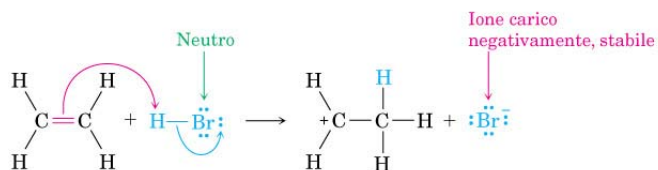
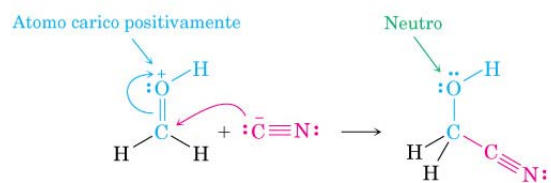
Reazioni chimiche polari

Il nucleofilo può essere carico negativamente o neutro



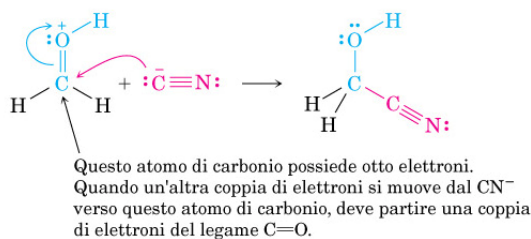
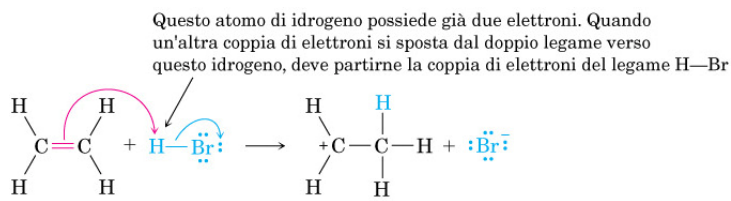
Reazioni chimiche polari

L'elettrofilo può essere carico positivamente o neutro



Reazioni chimiche polari

Deve essere rispettata la regola dell'ottetto

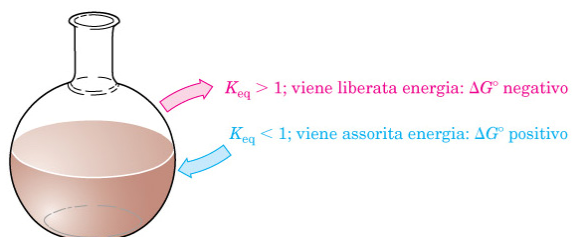


Reazioni chimiche: equilibrio ed energia



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]}{[\text{HBr}][\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]} = 7.5 \times 10^7$$

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



Reazioni chimiche: dissociazione

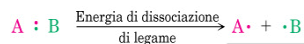
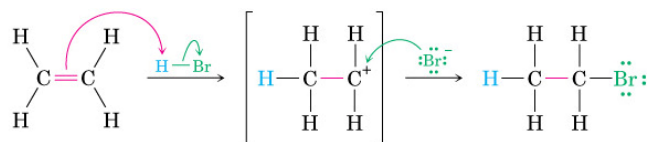


TABELLA 5.3 Alcuni valori di energia di dissociazione di legame

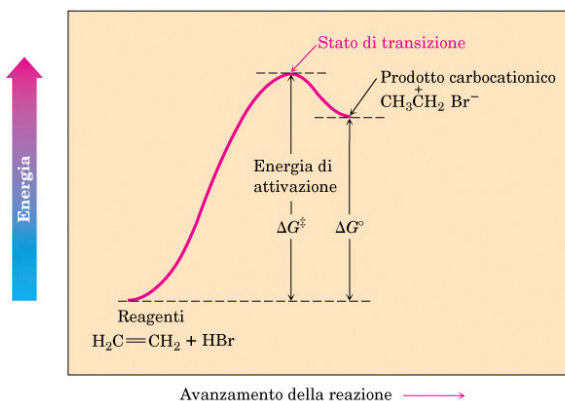
Legame	D (kJ/mol)	Legame	D (kJ/mol)	Legame	D (kJ/mol)
H-H	436	(CH ₃) ₂ C-Br	263	CH ₃ -CH ₃	376
H-F	570	(CH ₃) ₂ C-I	209	C ₂ H ₅ -CH ₃	355
H-Cl	432	H ₂ C=CH-H	444	(CH ₃) ₂ CH-CH ₃	351
H-Br	366	H ₂ C=CH-Cl	368	(CH ₃) ₂ C-CH ₃	339
H-I	298	H ₂ C=CHCH ₂ -H	361	H ₂ C=CH-CH ₃	406
Cl-Cl	243	H ₂ C=CHCH ₂ -Cl	289	H ₂ C=CHCH ₂ -CH ₃	310
Br-Br	193		464	H ₂ C=CH ₂	611
I-I	151		405		427
CH ₃ -H	438		368		332
CH ₃ -Cl	351		293		368
CH ₃ -Br	293		337	HO-H	498
CH ₃ -I	234		469	HO-OH	213
CH ₃ -OH	380	HC≡C-H	552	CH ₃ O-H	437
CH ₃ -NH ₂	335			CH ₃ S-H	371
C ₂ H ₅ -H	420			C ₂ H ₅ O-H	436
C ₂ H ₅ -Cl	338				322
C ₂ H ₅ -Br	285			CH ₃ CH ₂ O-CH ₃	339
C ₂ H ₅ -I	222			NH ₄ -H	449
C ₂ H ₅ -OH	380			H-CN	518
(CH ₃) ₂ CH-H	401				
(CH ₃) ₂ CH-Cl	339				
(CH ₃) ₂ CH-Br	274				
(CH ₃) ₂ C-H	390				
(CH ₃) ₂ C-Cl	330				

Reazioni chimiche: profilo di reazione



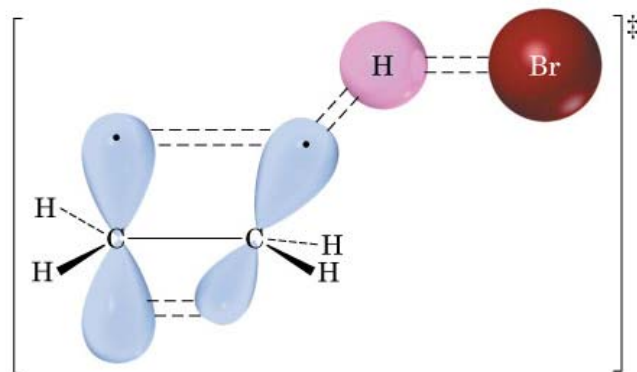
Carbocatione

Diagramma di energia di reazione per il primo stadio della reazione tra etilene ed HBr. La differenza di energia tra reagenti e stato di transizione, $\Delta G^\ddagger$, controlla la velocità della reazione. La differenza di energia tra reagenti e stato di transizione, ΔG° , controlla la posizione dell'equilibrio.



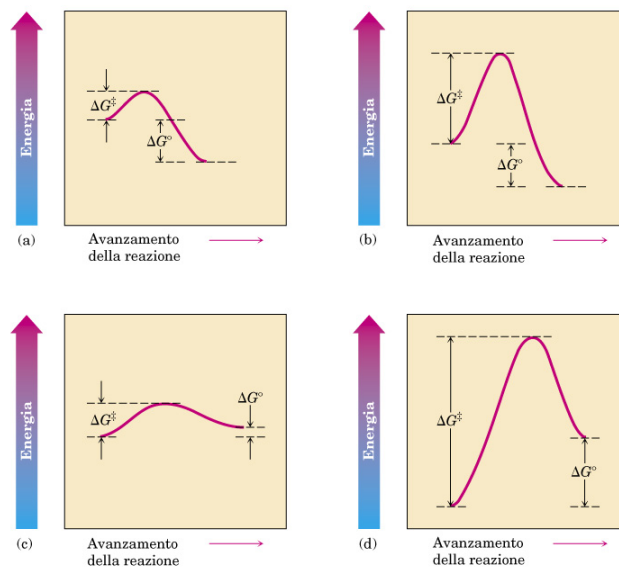
Reazioni chimiche: stato di transizione

Struttura di un ipotetico stato di transizione per il primo stadio della reazione dell'etilene con HBr. Il legame p carbonio-carbonio sta appena iniziando a rompersi, il legame C-H sta appena iniziando a formarsi e il legame H-Br sta appena iniziando a rompersi.

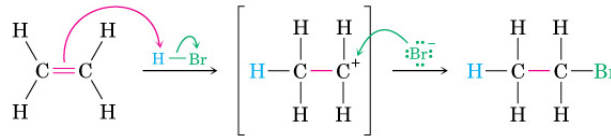


Reazioni chimiche

Alcuni diagrammi energetici: (a) una reazione veloce esoergonica ($\Delta G^\ddagger$ piccolo, ΔG° negativo); (b) una reazione lenta esoergonica ($\Delta G^\ddagger$ grande, ΔG° negativo); (c) una reazione veloce endoergonica ($\Delta G^\ddagger$ piccolo, ΔG° positivo); (d) una reazione lenta endoergonica ($\Delta G^\ddagger$ grande, ΔG° positivo).

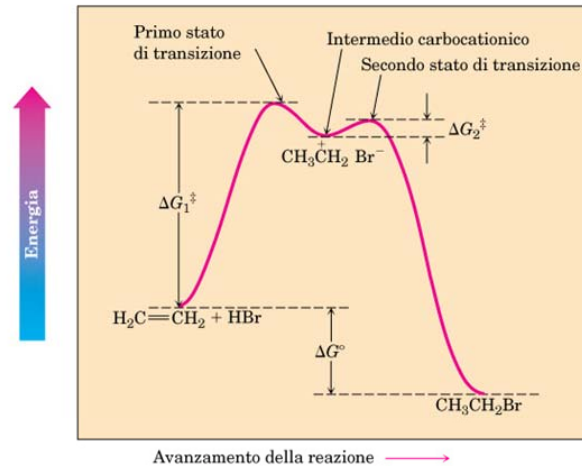


Reazioni chimiche: intermedio



Intermedio di reazione

Diagramma di energia per la reazione complessiva dell'etilene con HBr. Sono implicati due stadi separati, ciascuno col suo stato di transizione. Il minimo di energia tra i due stadi rappresenta l'intermedio carbocationico della reazione.



Reazioni chimiche: catalisi

Diagramma energetico per una tipica reazione biologica catalizzata da enzimi (curva blu) a confronto con una reazione da laboratorio non catalizzata (curva rossa). La reazione biologica consiste di molti stadi, ciascuno con piccola energia di attivazione e con piccola variazione di energia. Tuttavia, il risultato è identico.

