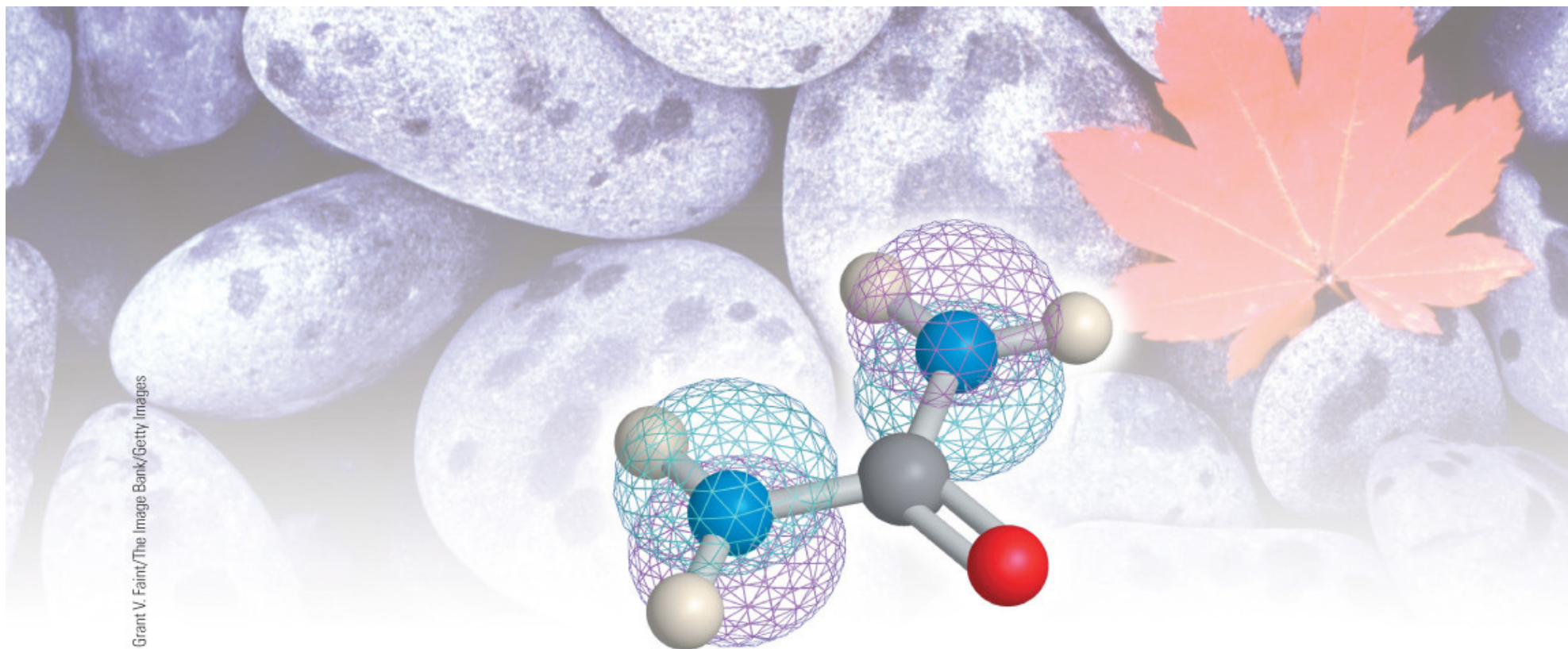
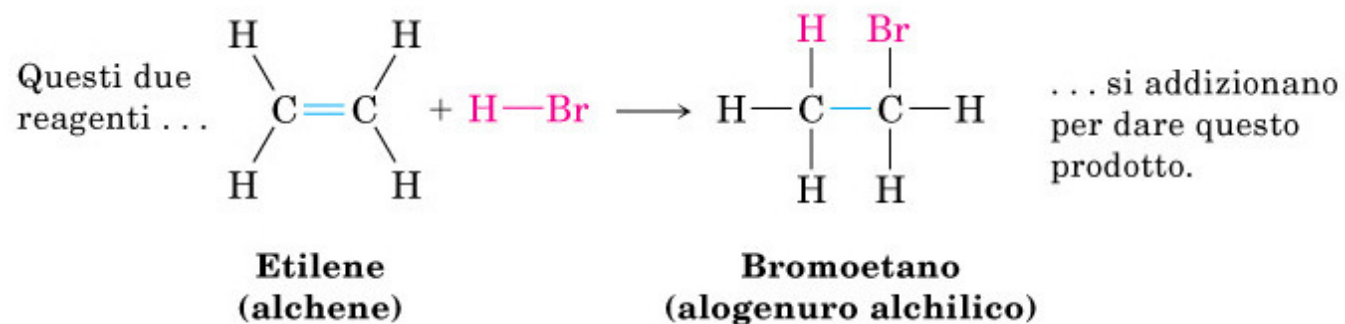


# Reazioni in chimica organica

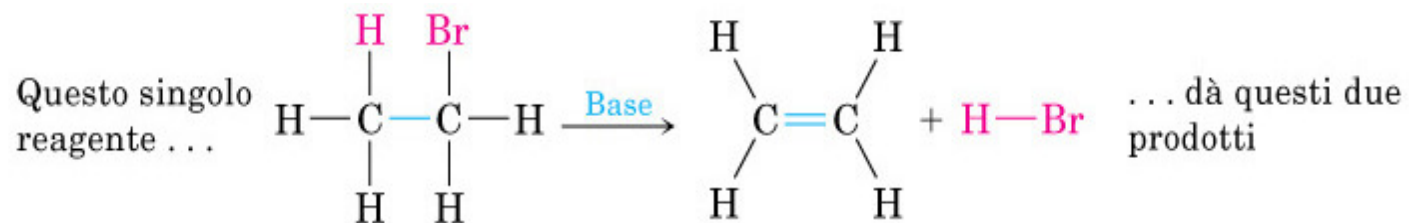


Grant V. Faint/The Image Bank/Getty Images

## addizione

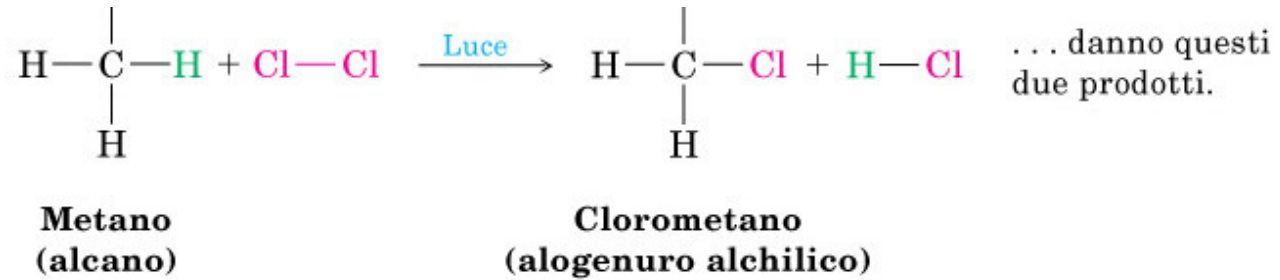


## eliminazione



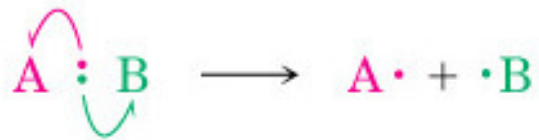
## sostituzione

Questi due reagenti ...



## trasposizione

## Reazioni radicaliche e polari



Rottura omolitica del legame (radicale)  
(un elettrone di ciascun frammento)



Rottura eterolitica del legame (polare)  
(due elettroni restano su uno solo dei frammenti)



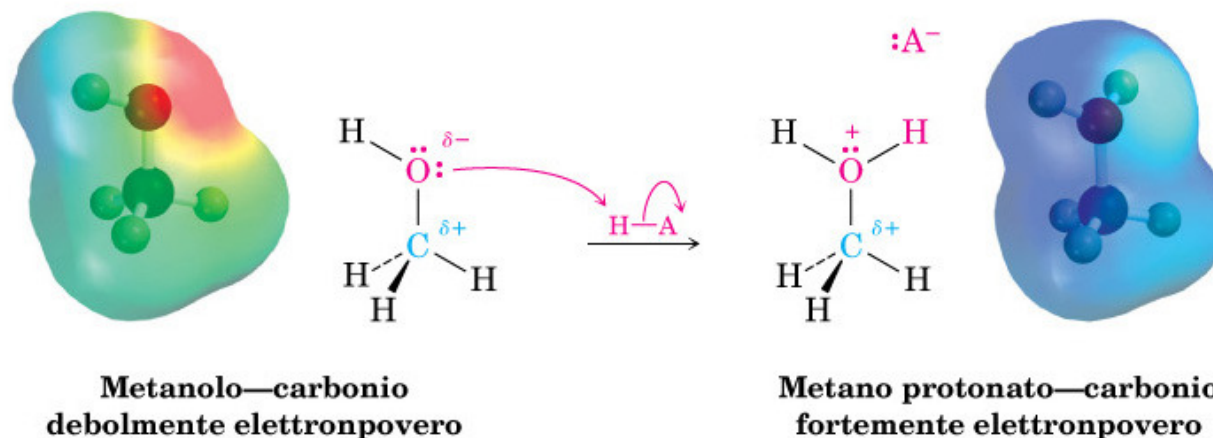
Formazione omogena del legame (radicale)  
(un elettrone di ciascun frammento)



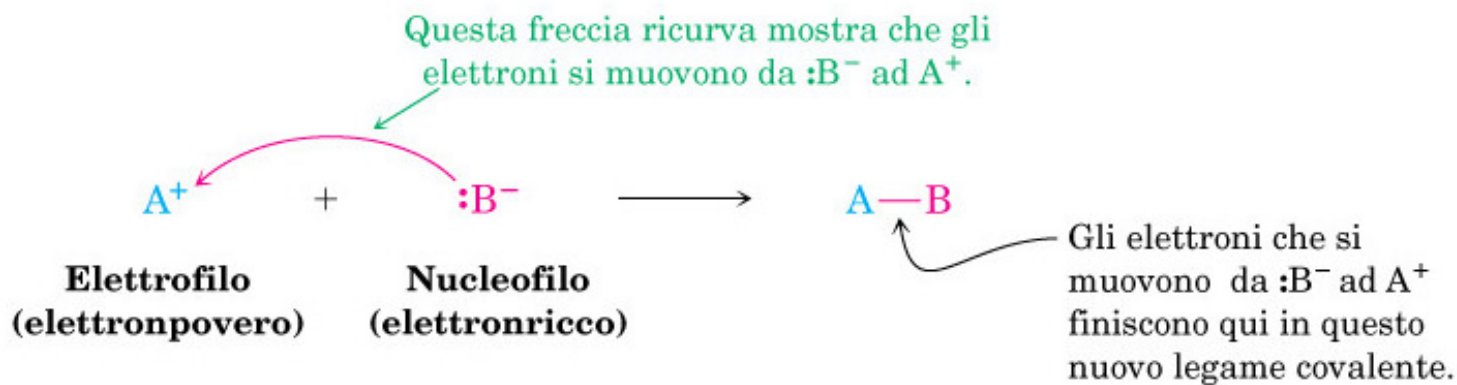
Formazione eterogena del legame (polare)  
(due elettroni forniti da uno solo dei frammenti)



## Reazioni polari

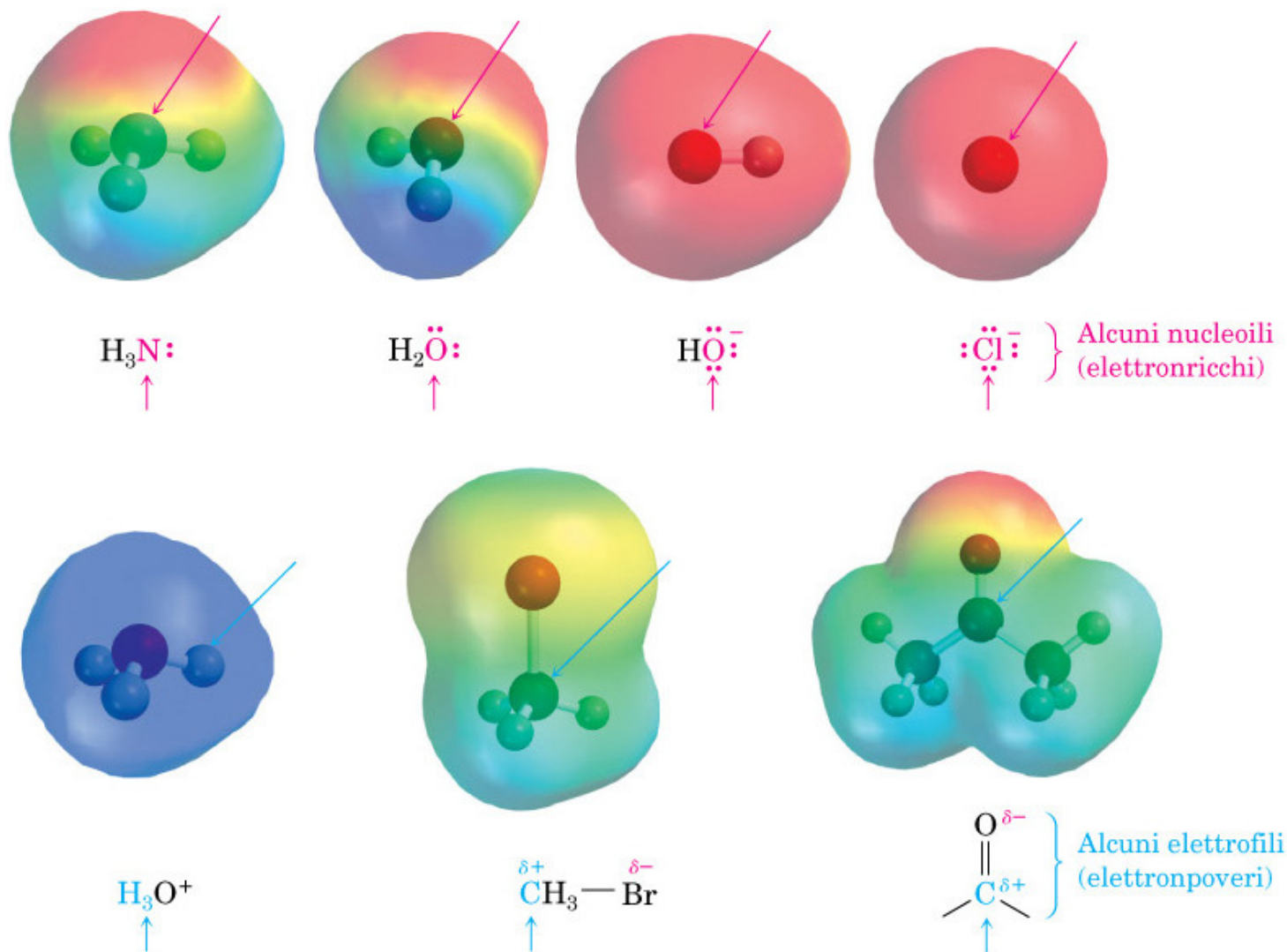


### Una generica reazione polare:

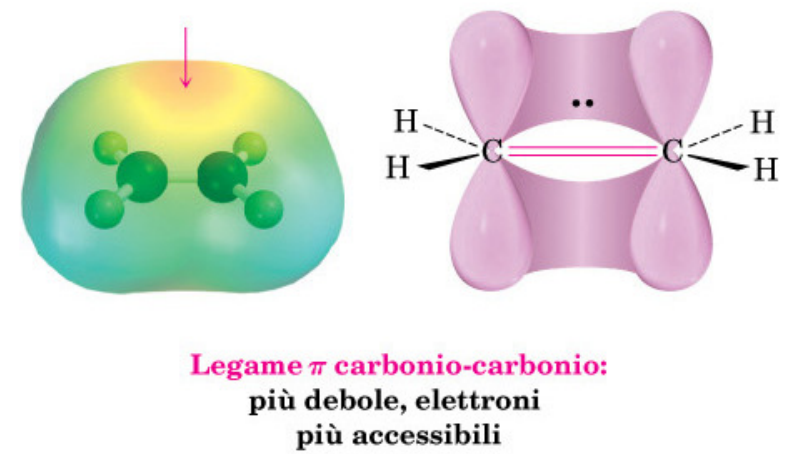
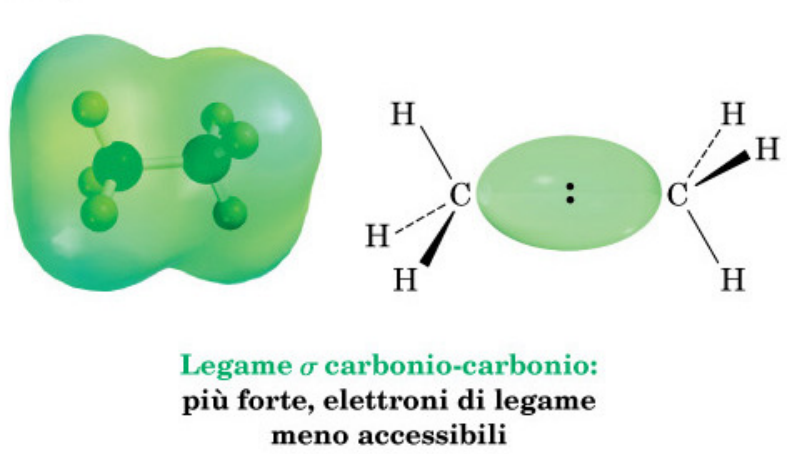
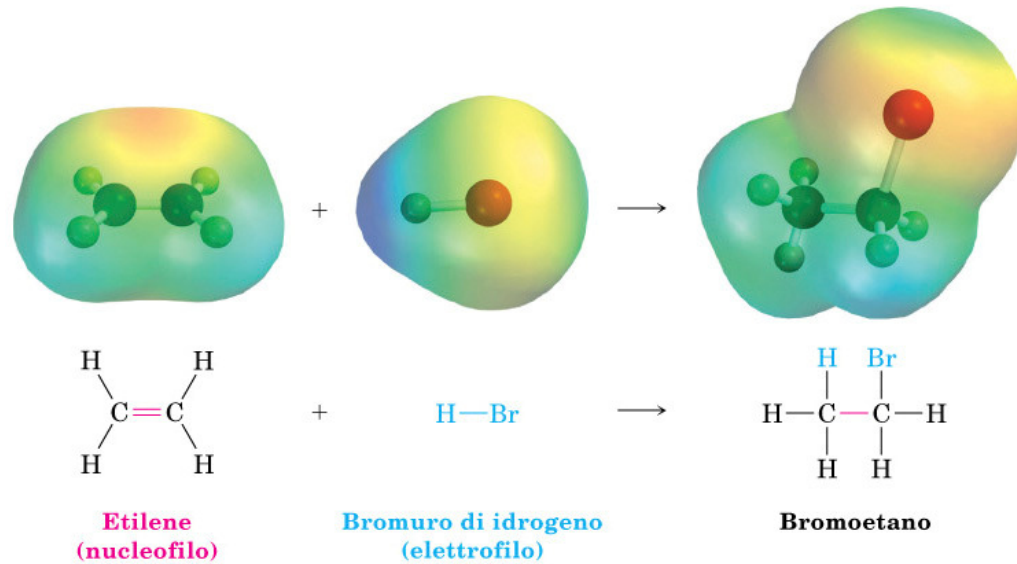


## Reazioni chimiche polari

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



## Addizione elettrofila



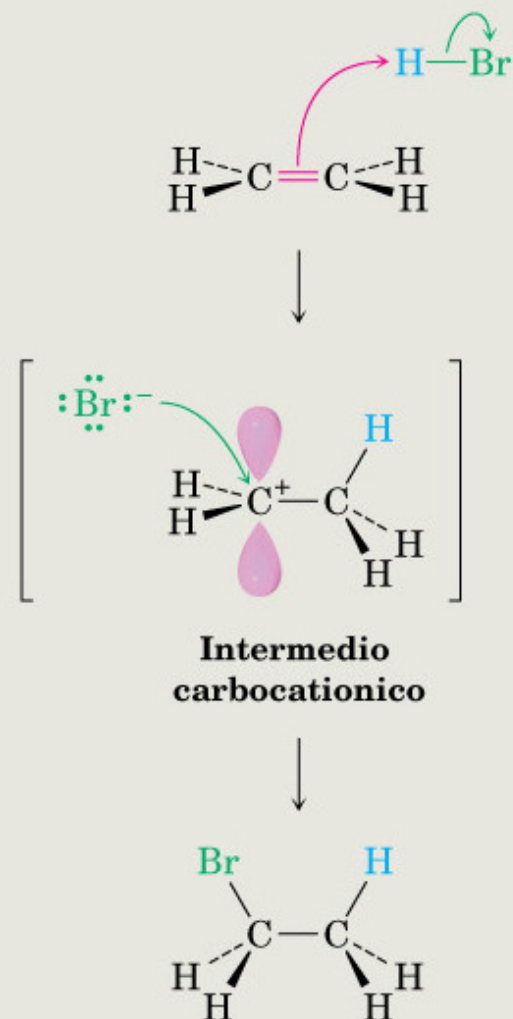
C=C è nucleofilo



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

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

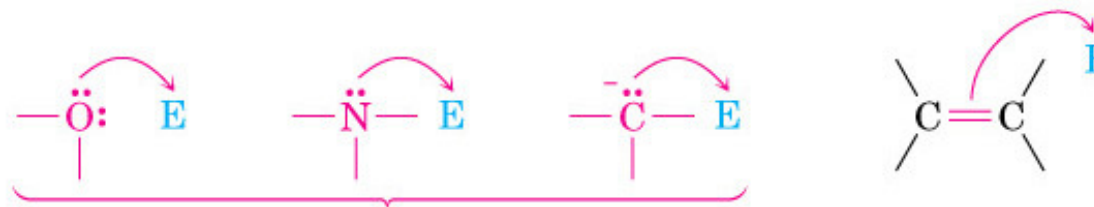
$\text{Br}^-$  dona una coppia di elettroni all'atomo di carbonio carico positivamente: si forma un legame  $\sigma$  C—Br e si ottiene il prodotto neutro di addizione.



## 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:

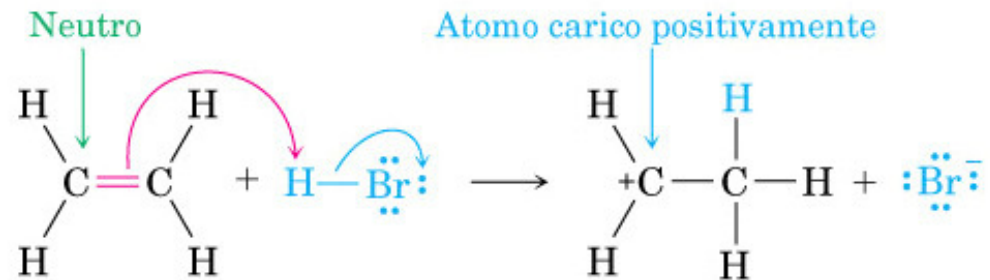
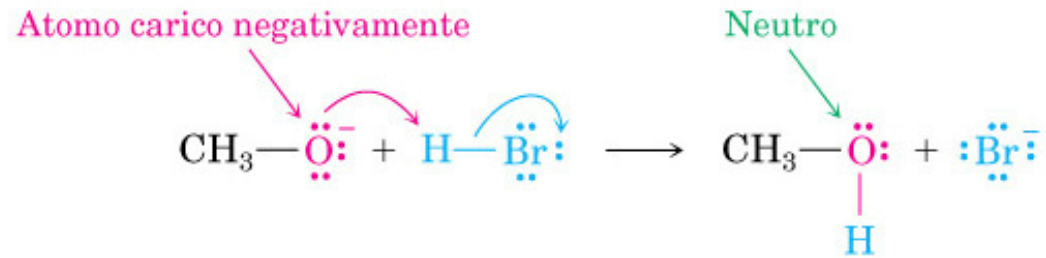


Di solito gli elettroni fluiscono *verso* uno di questi elettrofili :



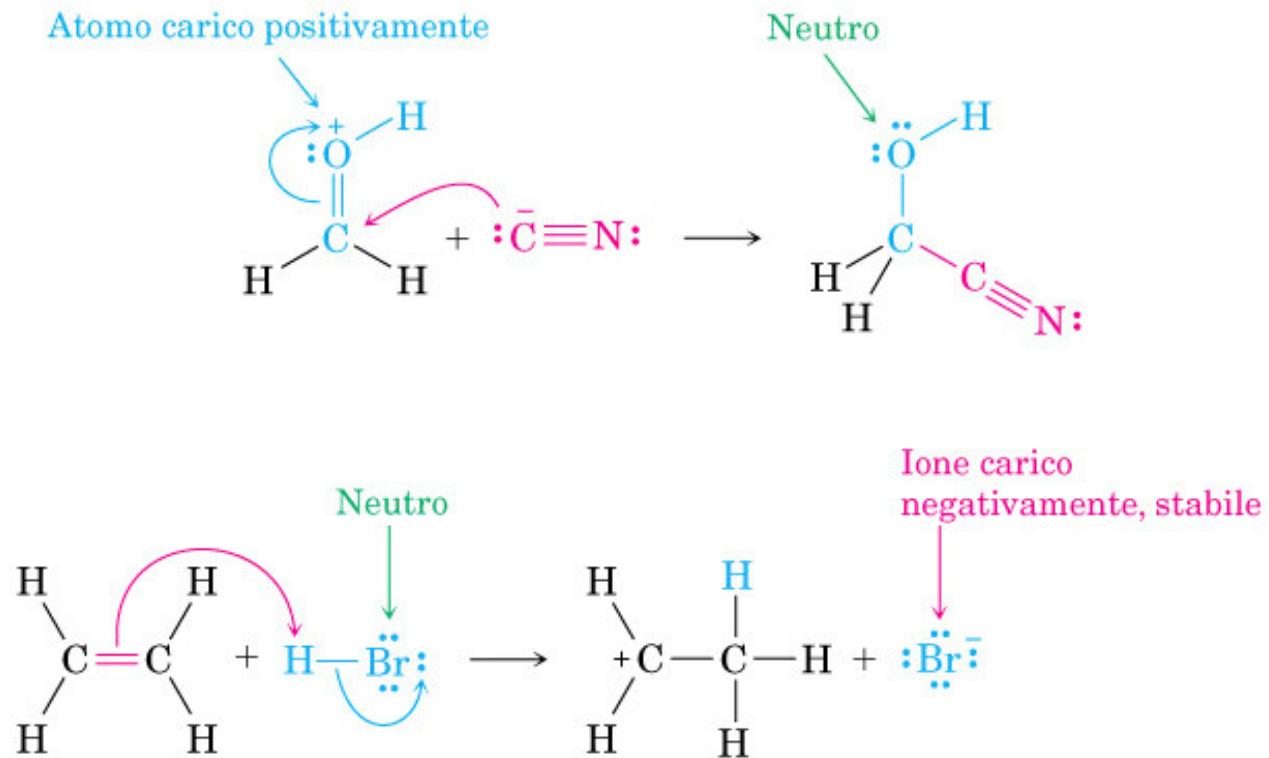
## Reazioni chimiche polari

Il nucleofilo può essere carico negativamente o neutro

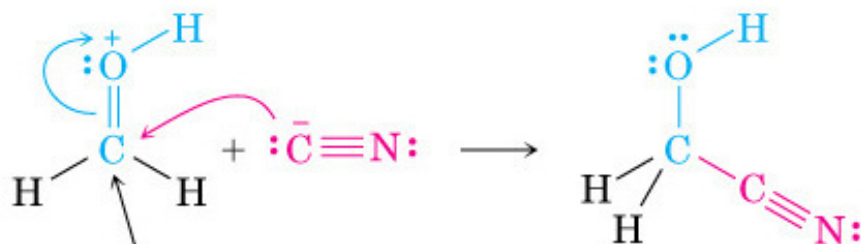
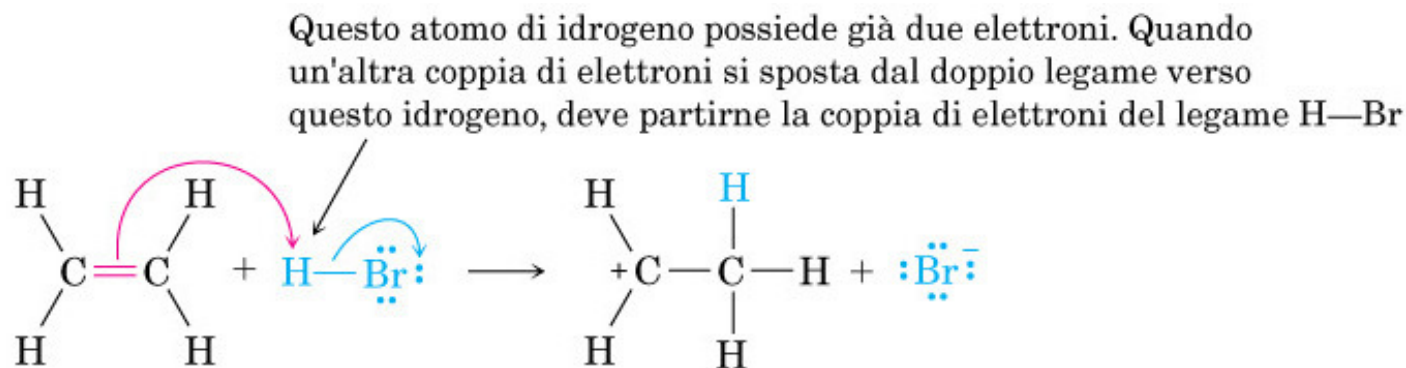


## Reazioni chimiche polari

L'elettrofilo può essere carico positivamente o neutro



Deve essere rispettata la regola dell'ottetto

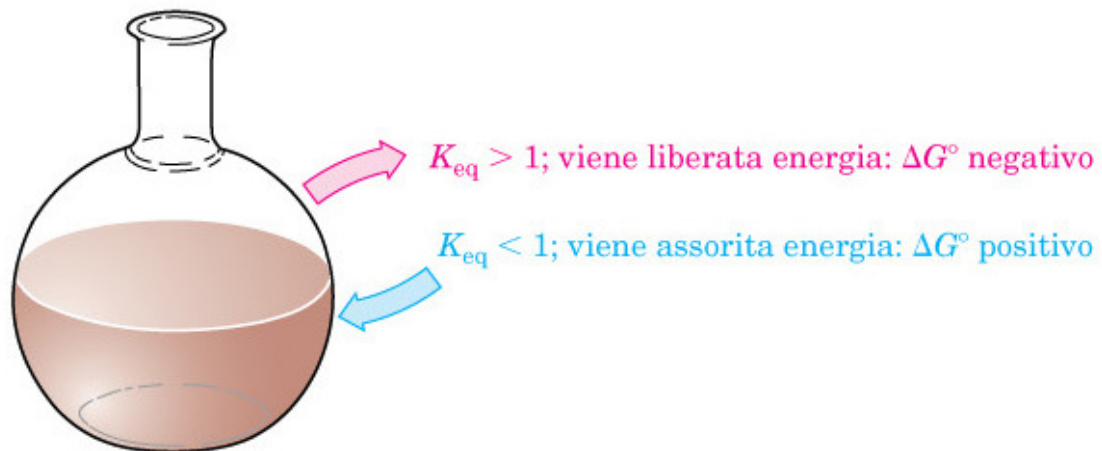


Questo atomo di carbonio possiede otto elettroni. Quando un'altra coppia di elettroni si muove dal  $\text{CN}^-$  verso questo atomo di carbonio, deve partire una coppia di elettroni del legame  $\text{C}=\text{O}$ .

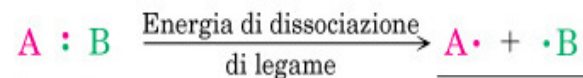


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}]}{[\text{HBr}][\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2]} = 7.5 \times 10^7$$











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



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

## Reazioni chimiche: profilo di reazione

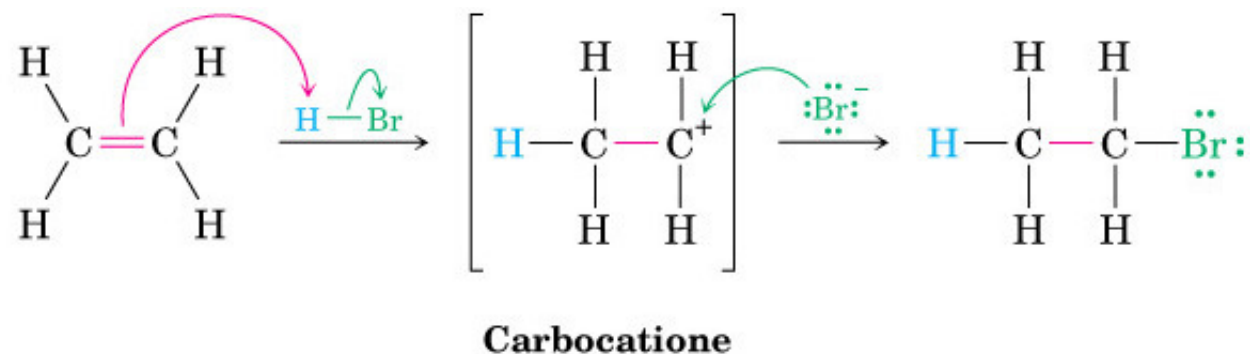
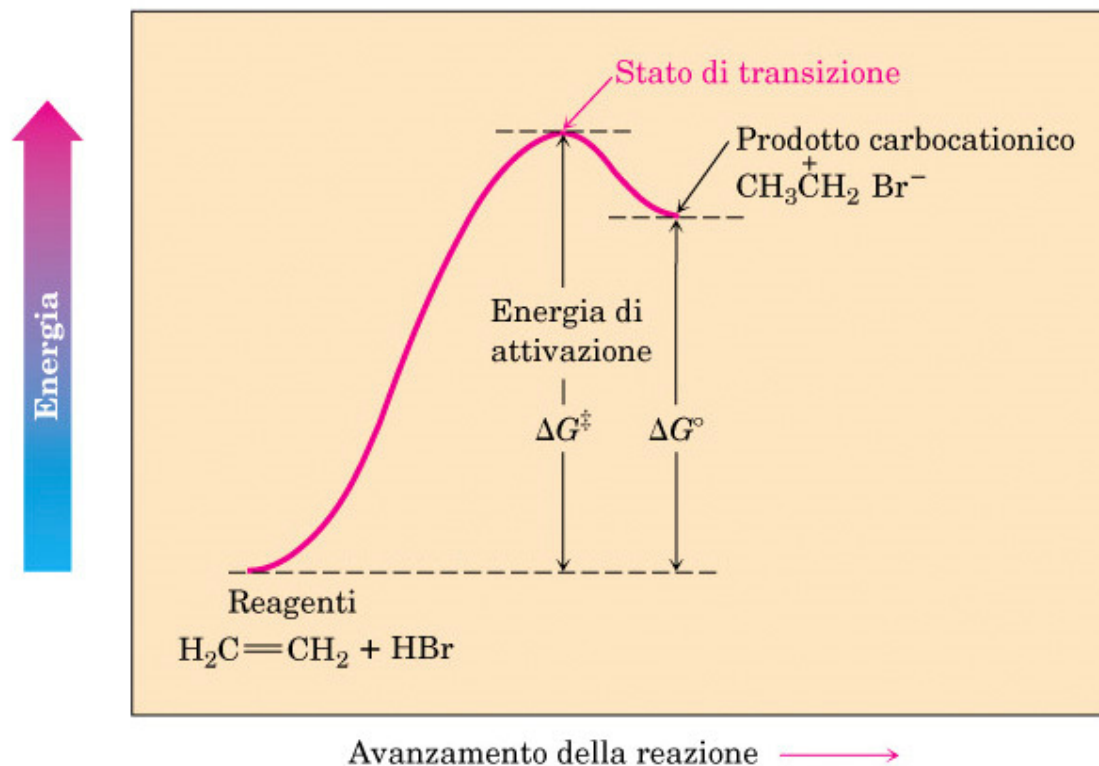


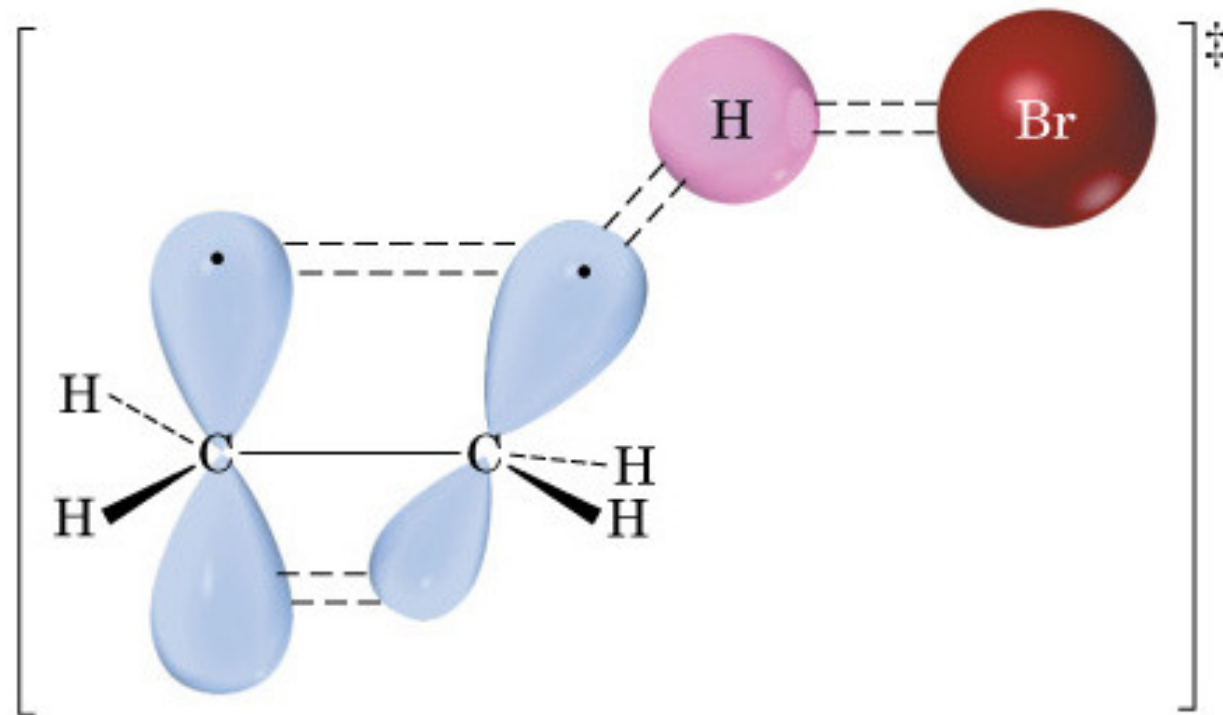
Diagramma di energia di reazione per il primo stadio della reazione tra etilene ed HBr. La differenza di energia tra reagenti e stato di transizione,  $\Delta G^\ddagger$ , controlla la velocità della reazione. La differenza di energia tra reagenti e stato di transizione,  $\Delta G^\circ$ , controlla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





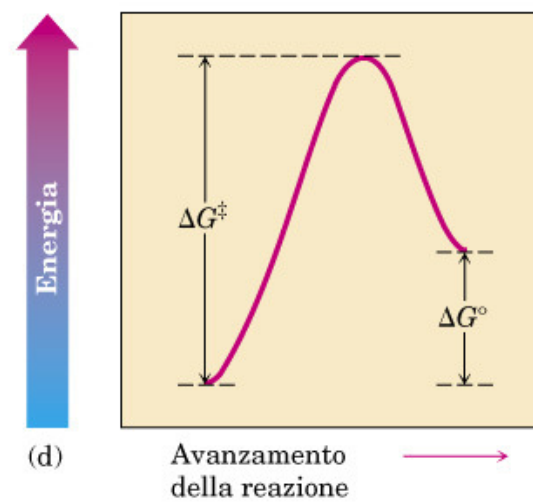
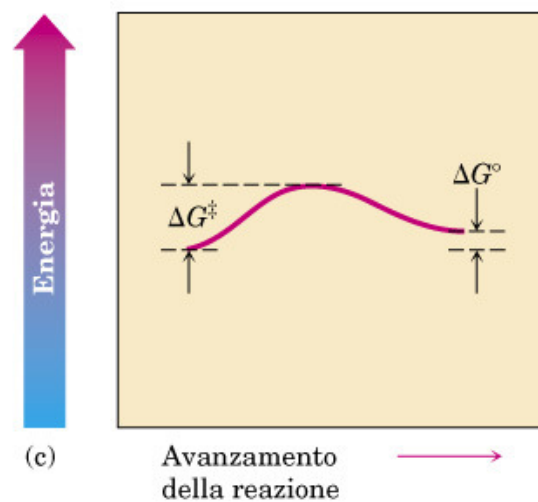
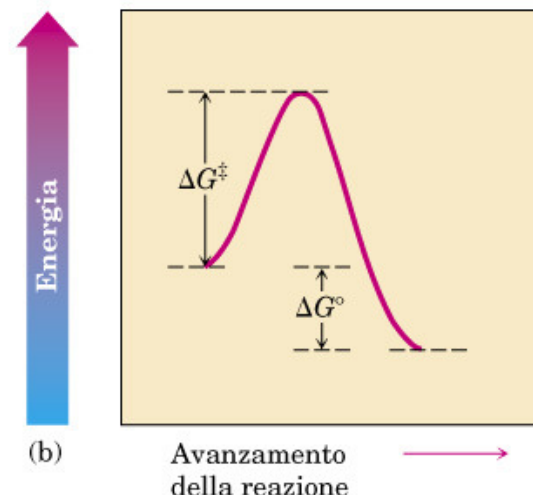
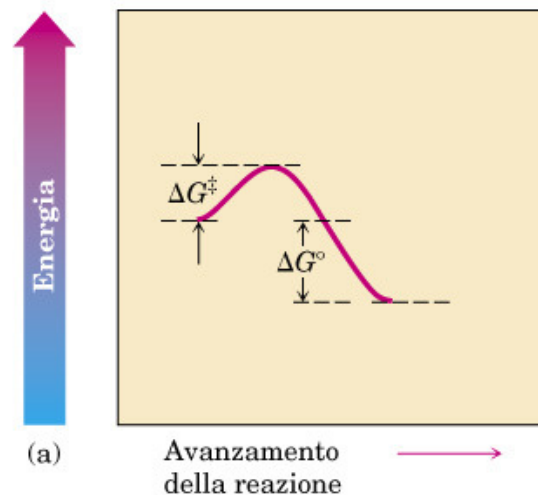
## Reazioni chimiche: stato di transizione

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.

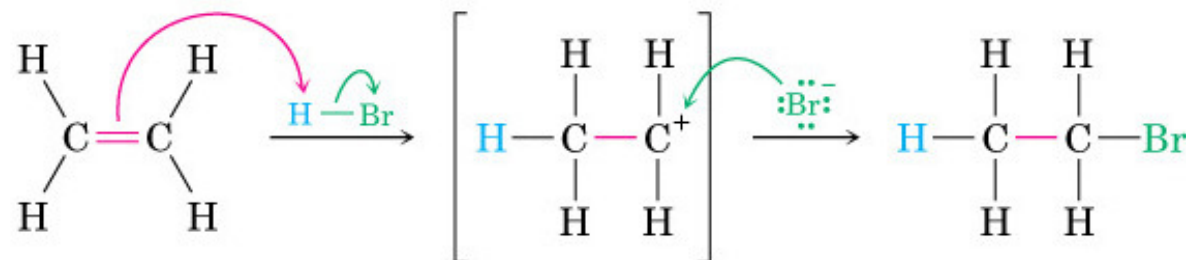


## Reazioni chimiche

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

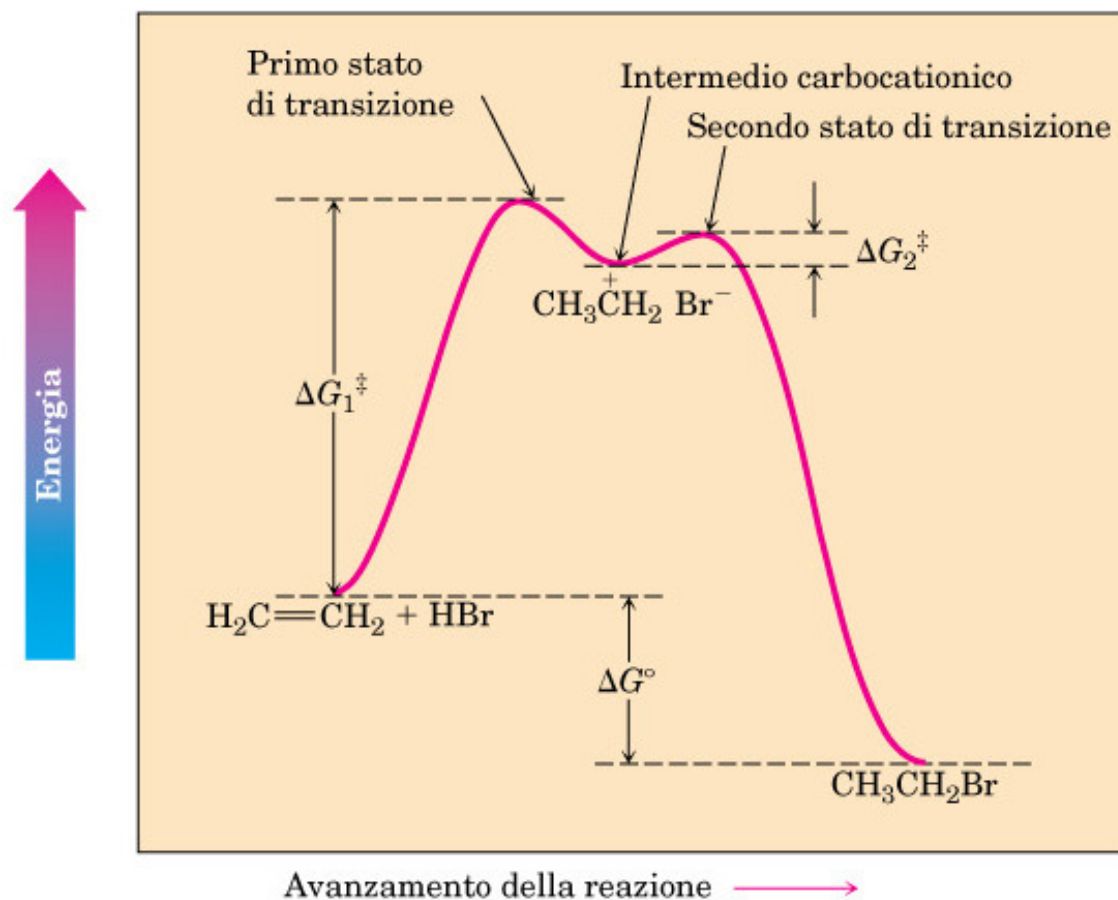


## Reazioni chimiche: intermedio



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.

