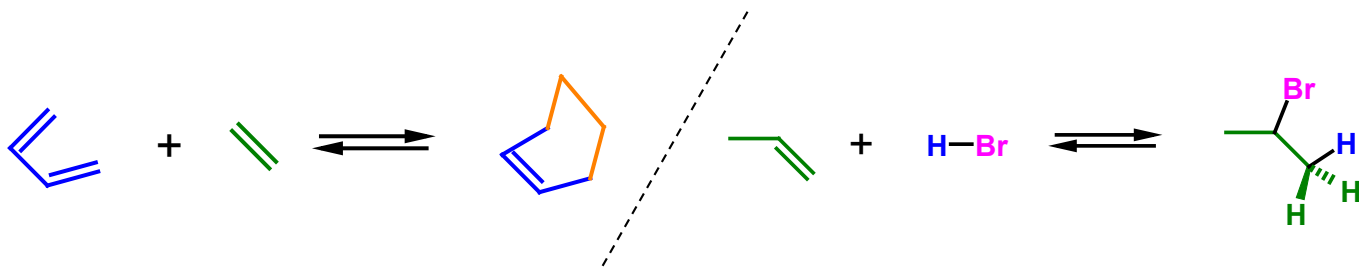


Reazioni della Chimica Organica

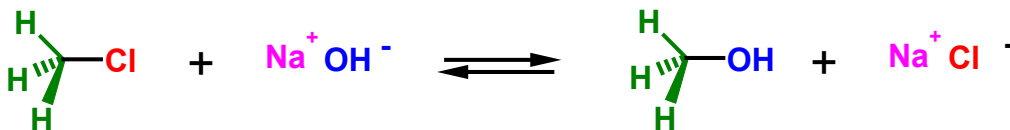
Chimica Organica: classificazione delle reazioni

Possono essere riassunte in 4 tipologie

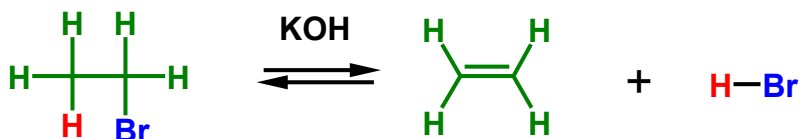
1) ADDIZIONI



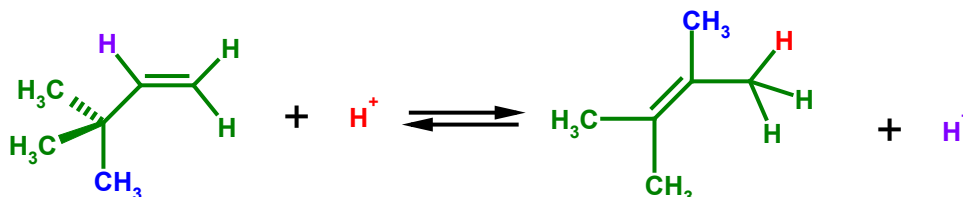
2) SOSTITUZIONI



3) ELIMINAZIONI



4) RIARRANGIAMENTI

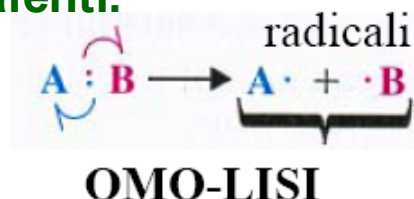
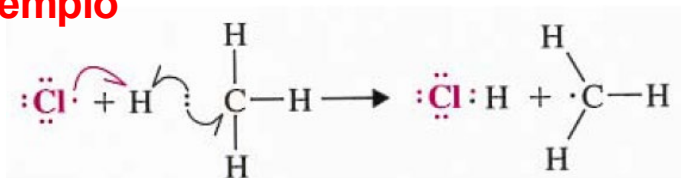


Il meccanismo implicato può appartenere a una di 3 possibili categorie:

Reazioni radicaliche

Implicano la **formazione di intermedi altamente reattivi** a numero dispari di elettroni (e spesso privi di carica elettrica), **chiamati radicali**, generati per scissione omolitica di legami covalenti.

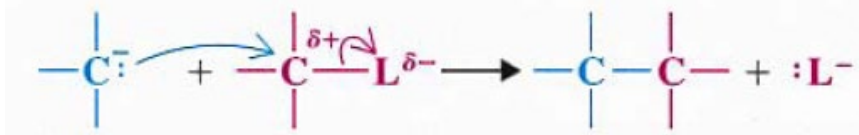
esempio



Reazioni polari

Implicano la **scissione-formazione di legami per interazione tra specie polari**, una elettrone-ricca chiamata **nucleofilo**, l'altra elettrone-povera chiamata **elettrofilo**. Il grado di polarità del solvente ha grande influenza sul decorso della reazione.

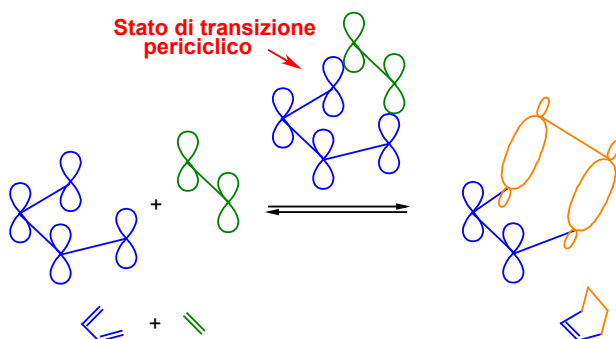
esempio



Reazioni pericicliche

Sono sempre reversibili e caratterizzate dall'assenza di intermedi di reazione (cioè sono reazioni elementari).

Implicano la formazione di uno stato di transizione periciclico, caratterizzato cioè da una successione ininterrotta e ciclica di orbitali atomici in interazione



Aspetti cinetici e termodinamici delle reazioni

La **termodinamica** descrive le proprietà di un sistema chimico che abbia raggiunto l'equilibrio, stabilendo quali siano le quantità relative di prodotti e reagenti in funzione delle rispettive stabilità energetiche:



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

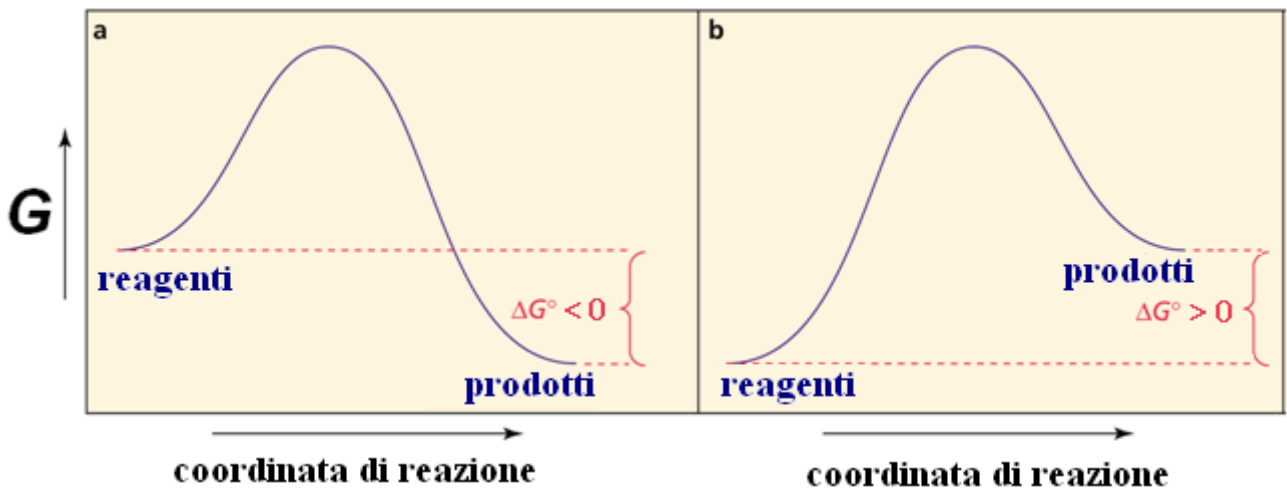
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_{eq} + \frac{[C]^s [D]^t}{[A]^m [B]^n}$$

$$\Delta G = (sG^\circ_C + tG^\circ_D) - (mG^\circ_A + nG^\circ_B)$$

reazione esoergonica

reazione endoergonica



$$\Delta G^\circ < 0$$

$$K_{eq} > 1$$

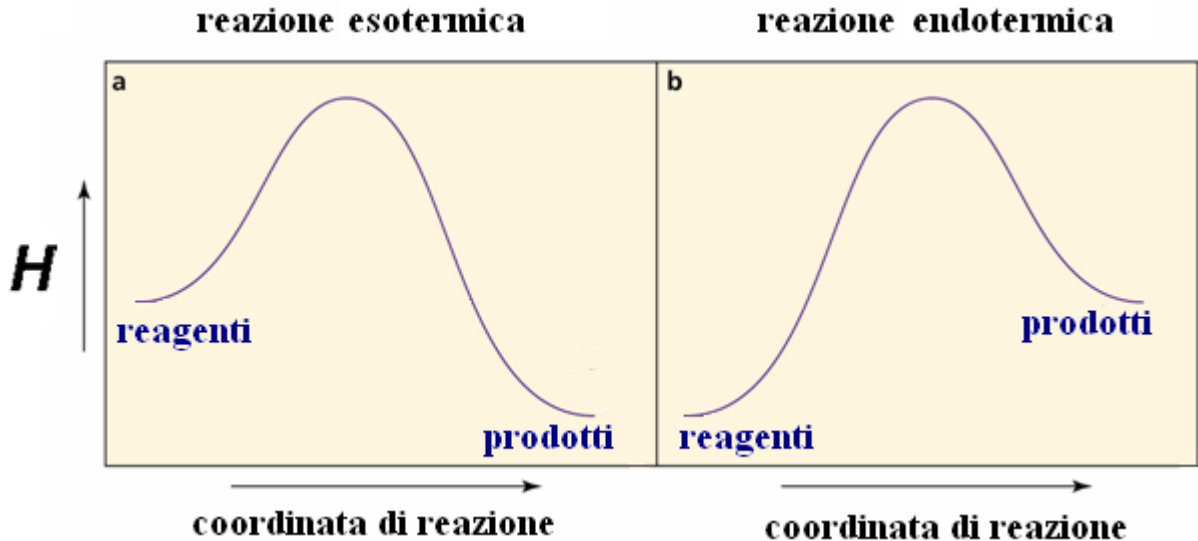
$$\Delta G^\circ > 0$$

$$K_{eq} < 1$$

Equazione di Gibbs:

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

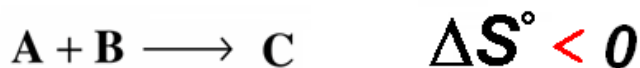
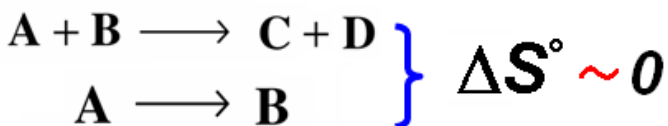
La variazione di energia libera può essere distinta in due componenti: quella entalpica ΔH° e quella entropica ΔS°



$$\Delta H^\circ = (\text{energia dei legami che si sono rotti}) - (\text{energia dei legami che si sono formati})$$

Analoghe considerazioni possono essere estese al caso delle variazioni di entropia

$$\Delta S^\circ = (\text{libertà di movimento dei prodotti}) - (\text{libertà di movimento dei reagenti})$$



Processo:

governato dall'entalpia

sfavorito dall'entropia

favorito dall'entropia

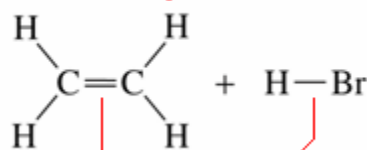
Energie di dissociazione di legame

L'energia di dissociazione del legame (EDL) è definita come la quantità di energia richiesta per scindere omoliticamente un legame in due radicali in fase gas a 25°C.

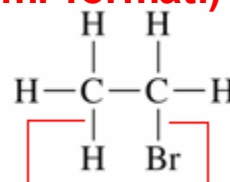


Legame	ΔH°	Legame	ΔH°	Legame	ΔH°
Legami H—H		Legami multipli C—C		Legami C—Br	
H—H	435 (104)	CH ₂ =CH ₂	727 (174)	CH ₃ —Br	301 (72)
D—D	444 (106)	HC≡CH	966 (231)	C ₂ H ₅ —Br	301 (72)
Legami X—X		Legami C—H		(CH ₃) ₂ CH—Br	309 (74)
F—F	159 (38)	CH ₃ —H	439 (105)	(CH ₃) ₃ C—Br	305 (75)
Cl—Cl	247 (59)	C ₂ H ₅ —H	422 (101)	CH ₂ =CHCH ₂ —Br	247 (59)
Br—Br	192 (46)	(CH ₃) ₂ CH—H	414 (99)	C ₆ H ₅ —Br	351 (84)
I—I	151 (36)	(CH ₃) ₃ C—H	405 (97)	C ₆ H ₅ CH ₂ —Br	265 (63)
Legami H—X		CH ₂ =CH—H	464 (111)	Legami C—I	
H—F	568 (136)	CH ₂ =CHCH ₂ —H	372 (89)	CH ₃ —I	242 (58)
H—Cl	431 (103)	C ₆ H ₅ —H	472 (113)	C ₂ H ₅ —I	258 (57)
H—Br	368 (87)	C ₆ H ₅ CH ₂ —H	376 (90)	(CH ₃) ₂ CH—I	298 (57)
H—I	297 (71)	HC≡C—H	556 (133)	(CH ₃) ₃ C—I	234 (56)
Legami O—H		Legami C—F		CH ₂ =CHCH ₂ —I	192 (46)
HO—H	497 (119)	CH ₃ —F	481 (115)	C ₆ H ₅ —I	280 (67)
CH ₃ O—H	459 (103)	C ₂ H ₅ —F	472 (113)	C ₆ H ₅ CH ₂ —I	215 (51)
C ₆ H ₅ O—H	376 (90)	(CH ₃) ₂ CH—F	464 (111)	Legami singoli C—N	
Legami O—O		C ₆ H ₅ —F	531 (127)	CH ₃ —NH ₂	355 (85)
HO—OH	213 (51)	Legami C—Cl		C ₆ H ₅ —NH ₂	435 (104)
CH ₃ O—OCH ₃	159 (38)	CH ₃ —Cl	351 (84)	Legami singoli C—O	
(CH ₃) ₃ CO—OC(CH ₃) ₃	159 (38)	C ₂ H ₅ —Cl	355 (85)	CH ₃ —OH	385 (92)
Legami singoli C—C		(CH ₃) ₂ CH—Cl	355 (85)	C ₆ H ₅ —OH	468 (112)
CH ₃ —CH ₃	376 (90)	(CH ₃) ₃ C—Cl	355 (85)		
C ₂ H ₅ —CH ₃	372 (89)	CH ₂ =CHCH ₂ —Cl	288 (69)		
CH ₂ =CH—CH ₃	422 (101)	C ₆ H ₅ —Cl	405 (97)		
CH ₂ =CHCH ₂ —CH ₃	322 (77)	C ₆ H ₅ CH ₂ —Cl	309 (74)		
C ₆ H ₅ —CH ₃	435 (104)				
C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₃	326 (78)				

$$\Delta H^{\circ} = (\Delta H^{\circ} \text{ legami rotti}) - (\Delta H^{\circ} \text{ legami formati})$$



legami che subiscono rottura



legami formati

$$C-H \quad \Delta H^{\circ} = 101 \text{ kcal/mol}$$

$$C-Br \quad \Delta H^{\circ} = 72 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{tot}} = 173 \text{ kcal/mol}$$

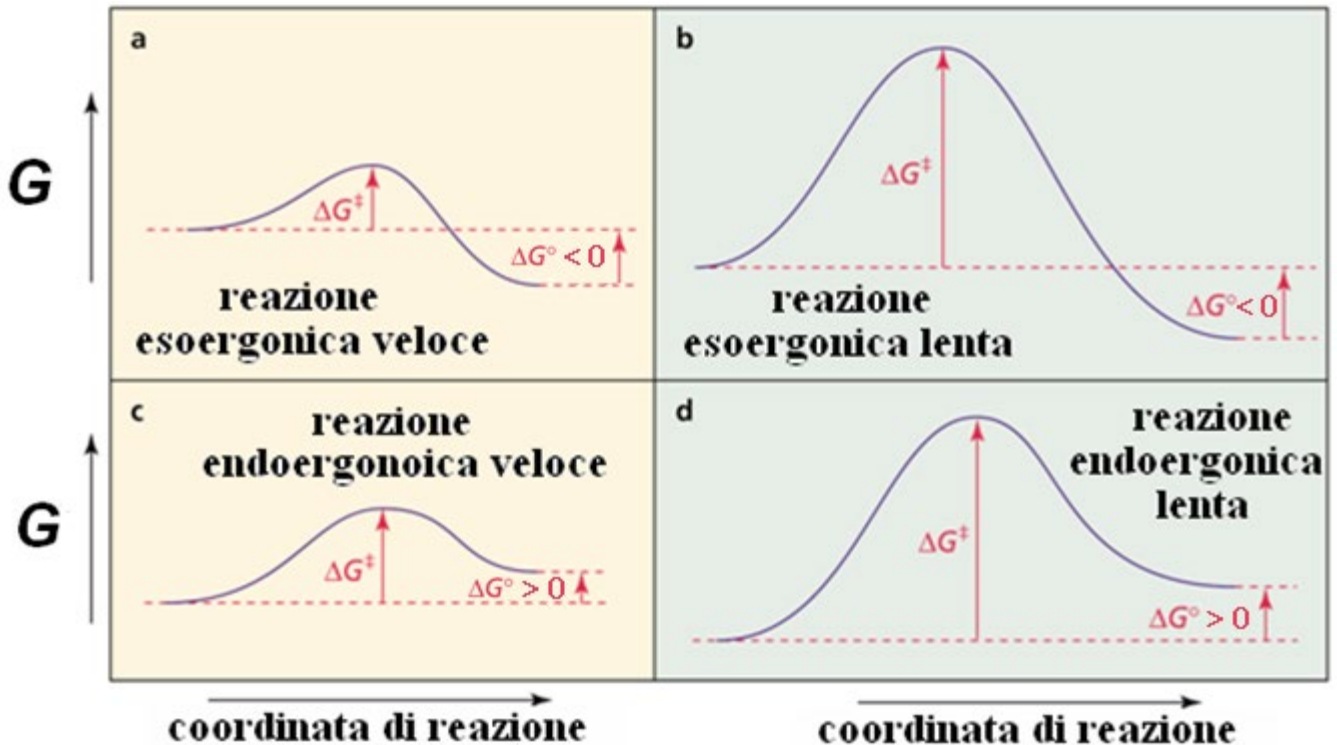
$$\text{legame } \pi \quad \Delta H^{\circ} = 63 \text{ kcal/mol}$$

$$H-Br \quad \Delta H^{\circ} = 87 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ}_{\text{tot}} = 150 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H^{\circ} = 150 \text{ kcal/mol} - 173 \text{ kcal/mol} = -23 \text{ kcal/mol}$$

La cinetica di una reazione **descrive la velocità con la quale il processo si compie** (cioè, raggiunge l'equilibrio), indipendentemente dalla diversa stabilità esistente tra reagenti e prodotti.



E' importante ricordare che, considerata una certa reazione reversibile, il valore assunto dalla costante di equilibrio è indipendente dal particolare catalizzatore utilizzato. Perciò ricorrendo a catalizzatori diversi l'equilibrio sarà raggiunto in tempi diversi, ma la costante di equilibrio avrà sempre lo stesso valore (a parità di temperatura).

Le reazioni elementari (cioè, quelle che si compiono attraverso un unico atto reattivo) possono essere distinte in **monomolecolari** o **bimolecolari**. Infatti l'urto contemporaneo di più di 2 molecole (che, va ricordato, deve avvenire rispettando un opportuno orientamento tra le specie) è altamente improbabile.

reazione monomolecolare



$$v = k[A]$$

Cinetica del 1° ordine

reazione bimolecolare



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

Cinetica del 2° ordine

Molte reazioni della chimica organica non sono elementari, ma formate dal concatenamento di più reazioni elementari. La velocità che caratterizza questi processi complessi è direttamente collegata a quella dello stadio più lento.

reazione bimolecolare



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

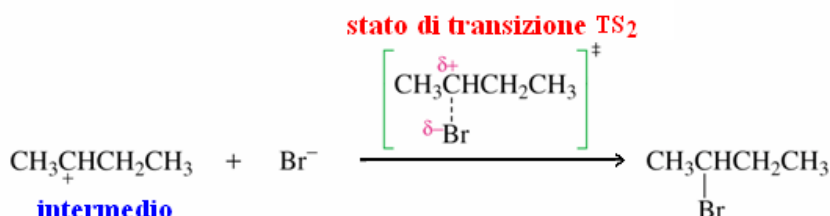
Cinetica del 2° ordine

esempio

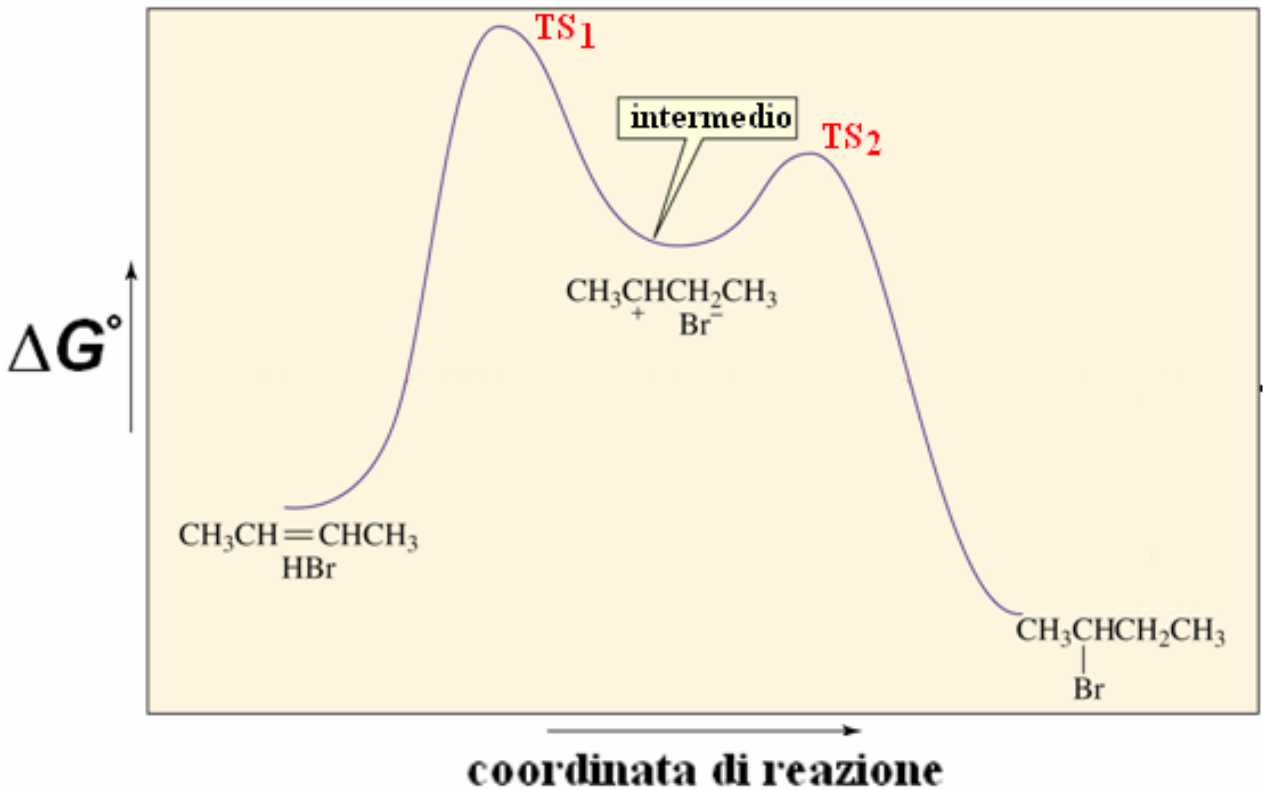
reazione elementare n.1



reazione elementare n.2 concatenata con la n.1

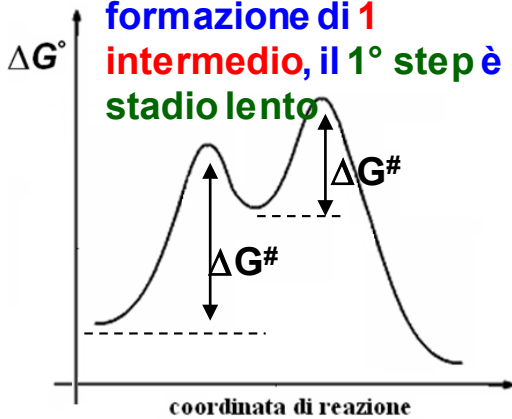


La reazione 1 è molto più lenta della 2. Pertanto la prima trasformazione rappresenterà lo stadio lento dell'intero processo e la cinetica risulterà del 2° ordine: del 1° rispetto all'alchene e del 1° rispetto all'idracido

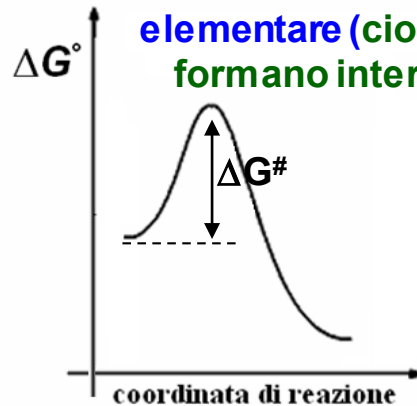


Alcuni esempi:

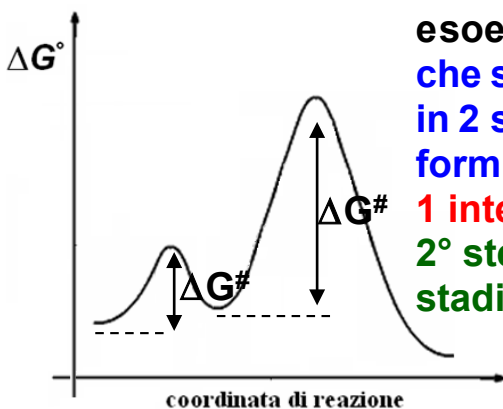
Reazione esoergonica che si compie in 2 steps: formazione di 1 intermedio, il 1° step è lo stadio lento



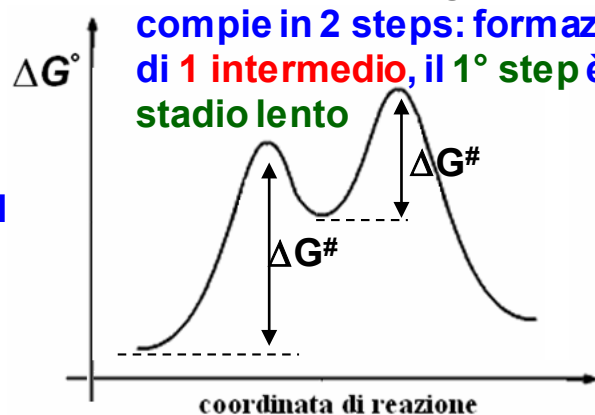
Reazione esoergonica elementare (cioè non si formano intermedi)



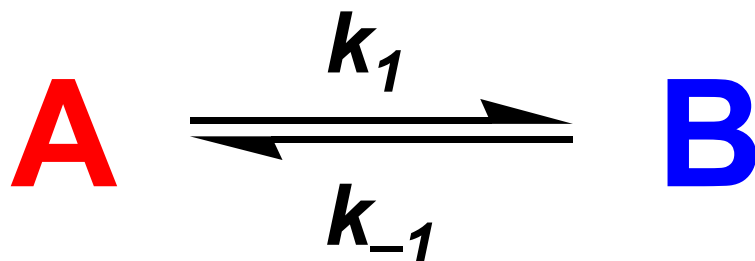
Reazione esoergonica che si compie in 2 steps: formazione di 1 intermedio, il 2° step è lo stadio lento



Reazione endoergonica che si compie in 2 steps: formazione di 1 intermedio, il 1° step è lo stadio lento



Relazione esistente tra costanti di velocità e costante di equilibrio



$$v_1 = k_1 [\text{A}]$$

$$v_{-1} = k_{-1} [\text{B}]$$



$$k_1 [\text{A}] = k_{-1} [\text{B}]$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = K_{eq}$$

Questa relazione è valida sia per reazioni elementari che composte. In quest'ultimo caso, a parità di solvente e temperatura, un eventuale cambio della specie che catalizza il processo (per esempio OH^- invece di H^+) potrebbe modificare fortemente il valore di k_1 e k_{-1} , ma non inciderebbe su quello della K_{eq} .