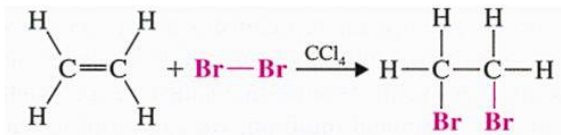


Le principali tipologie di reazioni in chimica organica

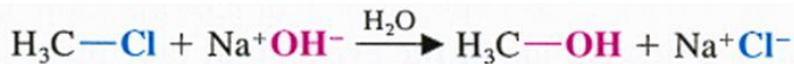
Reazioni di chimica organica

Classificabili in 4 categorie

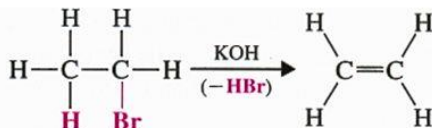
1) ADDIZIONI



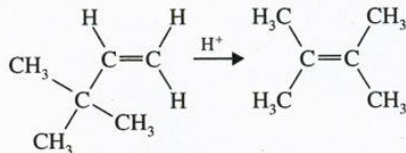
2) SOSTITUZIONI



3) ELIMINAZIONI



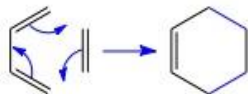
4) RIARRANGIAMENTI



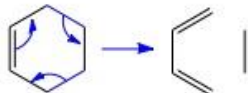
Le reazioni pericicliche sono reazioni concertate che procedono attraverso uno stato di transizione ciclico

Le tre classi più importanti sono: reazioni di cicloaddizione, sigmatropiche, elettrocicliche. Le reazioni pericicliche procedono con attivazione TERMICA o FOTOCHIMICA

Cycloadditions

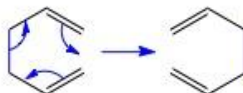


Two new sigma-bonds are formed...



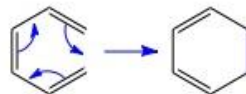
...or broken.

Sigmatropic rearrangements

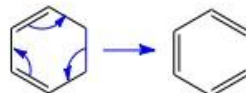


One new sigma-bond is formed as another breaks.

Electrocyclic Reactions



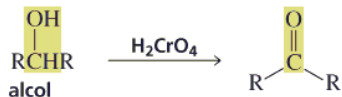
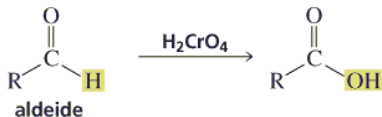
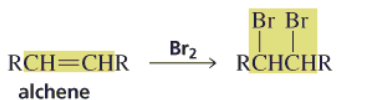
One new sigma-bond is formed...



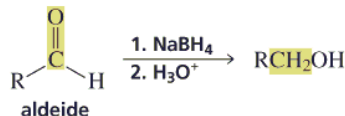
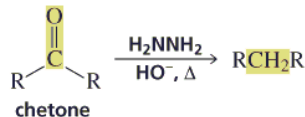
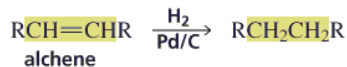
...or broken.

Ossidazioni e riduzioni di composti organici

In chimica organica un'OSSIDAZIONE è la somma di ossigeno (oppure azoto, alogeni) o la perdita di idrogeno;
una RIDUZIONE è la somma di idrogeno o la perdita di ossigeno (azoto, alogeni)



ossidazioni



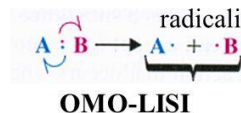
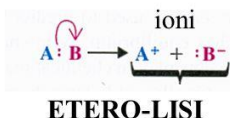
riduzioni

I processi fondamentali delle reazioni organiche

a) Rottura di legami

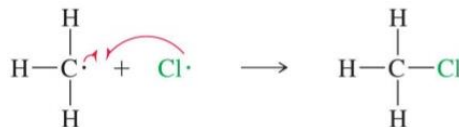
Eterolisi ed Omolisi

Due meccanismi fondamentali di rottura di legami covalenti.

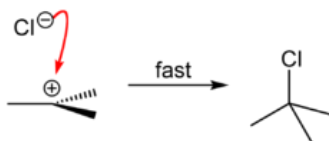


b) Formazione di legami

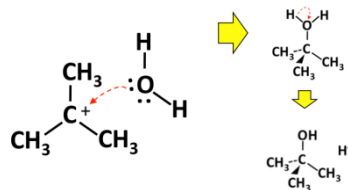
Combinazione di radicali



Combinazione di ioni



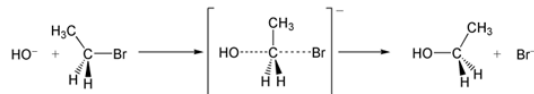
Addizione di ioni a molecole neutre



I processi fondamentali delle reazioni organiche

c) Rottura e formazione sincrona di legami

Scissione di un legame singolo e formazione concomitante di un legame singolo

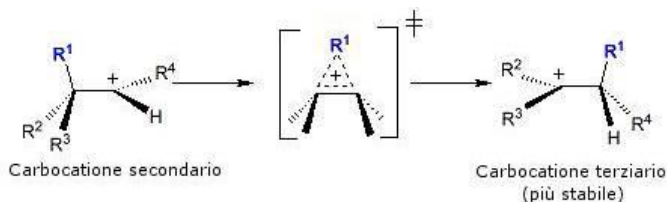


Trasformazione di un legame doppio (triplo) in un legame singolo (doppio) e formazione di un legame singolo

d) Trasposizioni

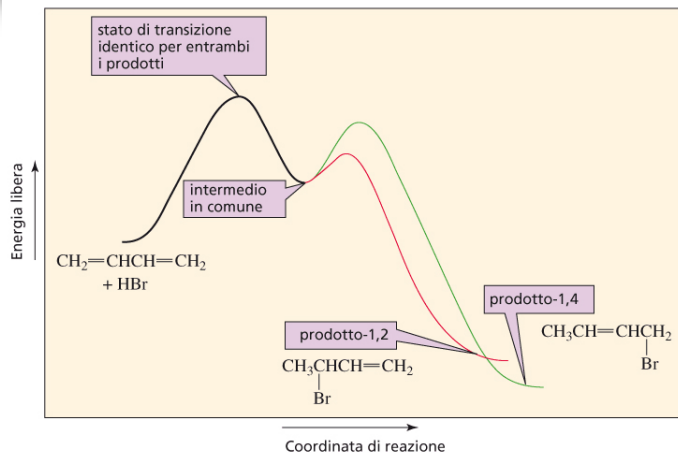
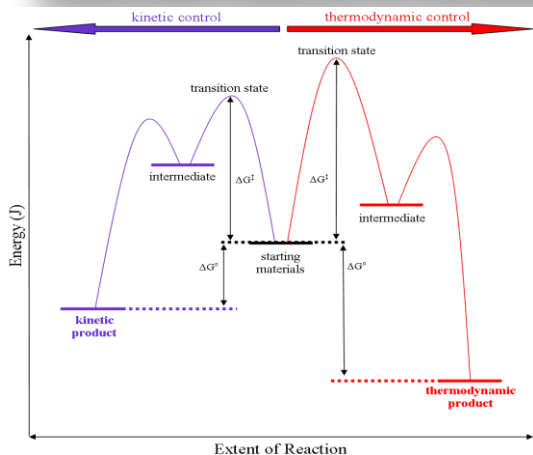
Il gruppo migra su un catione con il doppietto di legame

Il gruppo migra con un elettrone (radicale)



Il gruppo migra su un anione

Controllo cinetico e termodinamico



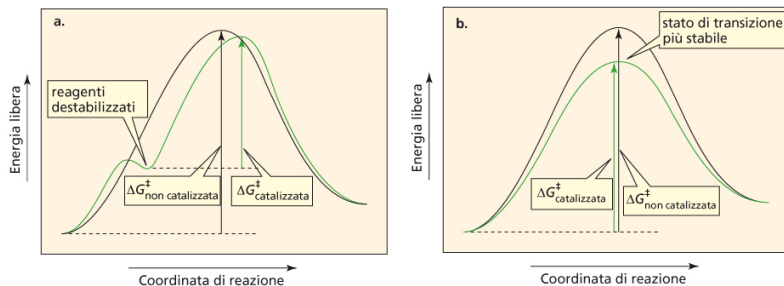
Addizione di HBr al butadiene: la protonazione sulle posizioni terminali genera il catione allilico più stabile

A -80°C prevale il prodotto 1,2 (controllo cinetico); a 45°C prevale il prodotto 1,4 (controllo termodinamico).

Il prodotto 1,2 si forma più velocemente (**effetto vicinanza**) ma il prodotto 1,4 è più stabile (**alchene più sostituito**)

Le reazioni **irreversibili** sono sotto **controllo cinetico**. In questo caso le quantità relative dei prodotti riflettono la velocità con cui si formano. Le reazioni **reversibili** (c'è energia sufficiente per riformare l'intermedio) sono sotto **controllo termodinamico** e le quantità relative dei prodotti riflettono le loro stabilità relative.

I catalizzatori nelle reazioni organiche

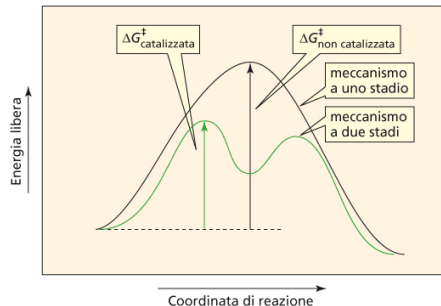


▲ **Figura 24.1**

Diagrammi di coordinata di reazione per una reazione non catalizzata e per una reazione catalizzata.

(a) Il catalizzatore trasforma i reagenti in specie più reattive.

(b) Il catalizzatore stabilizza lo stato di transizione.



I catalizzatori possono:

- a) Destabilizzare i reagenti rendendoli più reattivi, senza modificare il meccanismo;
- b) Stabilizzare lo stato di transizione abbassandone l'energia;
- c) Modificare il meccanismo di reazione indirizzandolo verso un percorso con energia di attivazione inferiore

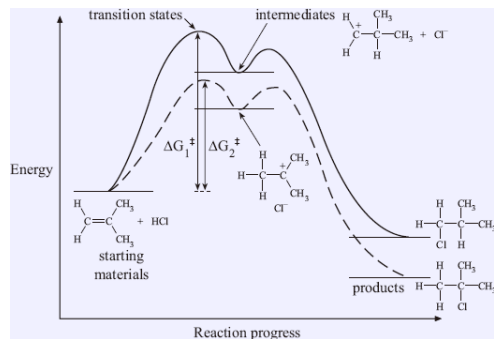
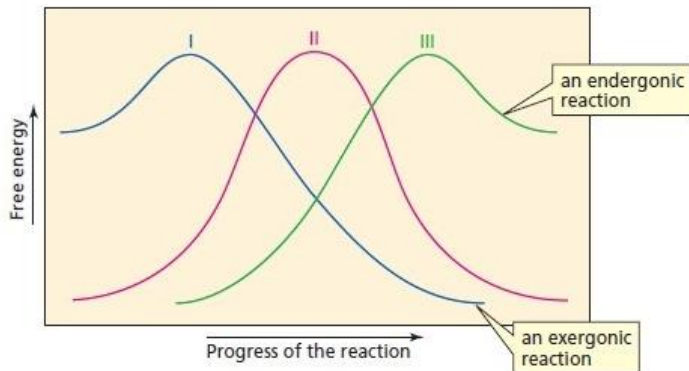
◀ **Figura 24.2**

Diagrammi di coordinata di reazione per una reazione non catalizzata e per una reazione catalizzata. La reazione catalizzata intraprende un cammino alternativo energeticamente favorevole.

I catalizzatori aumentano la velocità di una reazione senza alterare gli equilibri e recuperandosi inalterati al termine

Il postulato di Hammond

Lo stato di transizione di una reazione assomiglia alla struttura della specie ad esso più vicina in energia. Lo ST è sempre ad energia superiore sia dei reagenti che dei prodotti: assomiglierà quindi all'uno o all'altro a seconda di chi è ad energia maggiore.



Caso I: reazione altamente esoergonica. Lo ST è precoce, la struttura è simile al reagente.

Caso II: reazione né esoergonica né endoergonica. Lo ST è a metà della coordinata di reazione, e somiglia sia ai reagenti che ai prodotti.

Caso III: reazione endoergonica. Lo ST è tardivo, la struttura è simile ai prodotti.

Verifica

- Quali sono le principali tipologie di reazioni in chimica organica in base ai prodotti ? E al meccanismo ?
- Quali sono i processi fondamentali delle reazioni organiche ?
- In cosa consiste il controllo cinetico e termodinamico di una reazione ?
- Come si definiscono i catalizzatori ? Come possono operare sul meccanismo di reazione ?
- Cosa afferma il postulato di Hammond ?

Le principali tipologie di reazioni in chimica organica

Reazione di addizione (indicata con A).

Reazioni con formazione di nuovi legami, si suddividono in:

Addizione elettrofila (AE)

Addizione nucleofila (AN)

Addizione radicalica (AR)

Reazione di eliminazione (indicata con E)

Reazione di sostituzione (indicata con S). Reazioni con scambio di legami, si suddividono in

Sostituzione elettrofila (SE)

Sostituzione elettrofila aromatica (SEA)

Sostituzione nucleofila (SN)

Sostituzione nucleofila aromatica (SNA)

Sostituzione radicalica (SR)

Reazione di trasposizione o riarrangiamento.

Reazioni con modifica dell'ordine di legami. Si dividono in

Riarrangiamenti 1,2

Reazioni pericicliche

Metatesi

Reazione di condensazione

Reazione di ossido-riduzione