

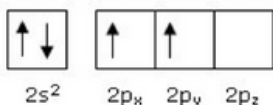


IL CARBONIO

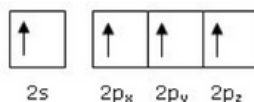
La **chimica organica** si concentra sullo studio dei composti del carbonio. A differenza di altri elementi, i composti a base di carbonio sono notevolmente più numerosi, superando il milione di varianti. Questa straordinaria diversità è dovuta alle uniche proprietà e reattività del carbonio, che possono essere attribuite alla sua specifica configurazione elettronica.

L'ATOMO DI CARBONIO

Il carbonio ha configurazione elettronica $1s^2 2s^2 2p^2$. Forma quasi sempre quattro legami, con alcune rare eccezioni come il monossido di carbonio (CO). La tetravalenza del carbonio si spiega attraverso il coinvolgimento di tutti gli elettroni del suo strato esterno, che ha una configurazione $2s^2 2p^2$. Con un modesto investimento energetico—che è poi bilanciato dalla capacità di formare quattro legami covalenti invece di soli due—il carbonio può spostare uno degli elettroni dall'orbitale $2s$ a un orbitale $2p$ vuoto. Questo porta a una nuova configurazione elettronica: $1s^2 2s^1 2p^3$, permettendo così al carbonio di formare quattro legami.



Configurazione elettronica del carbonio allo stato fondamentale



Configurazione elettronica del carbonio allo stato eccitato

Per rendere conto del fatto che i quattro legami del carbonio nei composti saturi sono effettivamente equivalenti, nonostante originino da orbitali atomici di diversa energia, si introduce il concetto di ibridazione. In questo contesto, i quattro orbitali atomici del carbonio—un orbitale s e tre orbitali p —si combinano o "rimescolano" per formare quattro nuovi orbitali ibridati, energeticamente equivalenti, noti come orbitali sp^3 .

Questa **teoria dell'ibridazione sp³** spiega perché i quattro legami del carbonio sono indistinguibili dal punto di vista energetico e geometrico nei composti saturi. Gli orbitali ibridi sp³ si organizzano in modo da massimizzare la distanza tra di loro, orientandosi quindi verso i vertici di un tetraedro regolare.

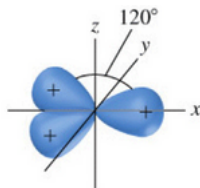


Rappresentazione d'insieme degli orbitali sp³

Il legame che si forma tra un orbitale sp³ del carbonio e un orbitale s dell'idrogeno è un **legame sigma** (σ). Questo tipo di legame è altamente localizzato nella regione tra i due nuclei atomici e presenta simmetria lungo l'asse che collega i nuclei. È un legame direzionale che massimizza la sovrapposizione tra gli orbitali atomici coinvolti. Legami sigma simili si formano anche quando orbitali p si sovrappongono lungo il loro asse principale.

Questa situazione caratterizza gli **alcani**, in cui il carbonio forma 4 legami di tipo σ , disposti nello spazio con geometria **tetraedrica**.

Oltre all'ibridazione tetraedrica sp³, il carbonio può anche sottoporsi a due altri tipi di ibridazione: sp² e sp. Nel caso dell'ibridazione sp², gli orbitali s, p_x e p_y si combinano per formare tre orbitali ibridi equivalenti. Questi orbitali si distribuiscono su un piano in maniera tale da formare angoli di 120 gradi tra di loro, dando luogo a una geometria triangolare planare. L'orbitale p_z rimane inalterato e si posiziona perpendicolarmente al piano in cui sono situati gli orbitali ibridi.

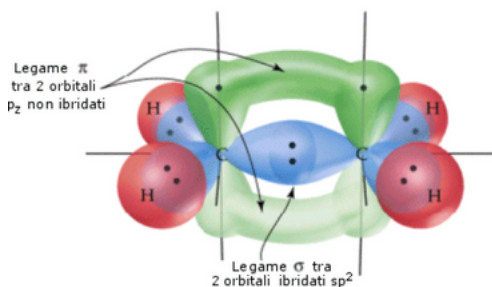


Rappresentazione d'insieme dei 3 orbitali sp^2

Nell'ibridazione sp^2 , i tre orbitali ibridi complanari si impegnano nella formazione di legami sigma, mentre l'orbitale p_z rimanente è responsabile della formazione di un legame π . Quest'ultimo si origina dalla sovrapposizione laterale di due orbitali p , che può essere meno efficiente rispetto alla sovrapposizione testa a testa nei legami sigma. Di conseguenza, i legami π tendono ad essere più deboli dei legami sigma.

In composti con un **doppio legame C-C**, il legame doppio è costituito da un legame sigma forte, che si forma attraverso la sovrapposizione di due orbitali sp^2 dei carboni coinvolti, e da un legame π più debole. Quest'ultimo è frutto della sovrapposizione laterale dei due orbitali p_z , che sono perpendicolari al piano formato dagli orbitali ibridi e paralleli tra di loro.

Esempio di doppio legame nell'etene

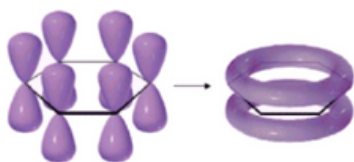


Nel caso di **alcheni**, che contengono un doppio legame $C=C$, non è possibile avere una rotazione libera intorno al doppio legame, a differenza di quanto avviene per i legami sigma singoli. Questa limitazione alla rotazione

è una caratteristica distintiva degli alcheni.

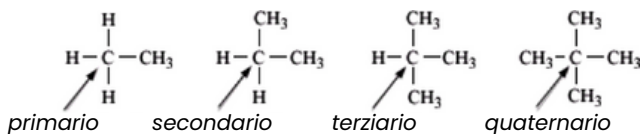
Il **legame sigma**, derivante dalla massima sovrapposizione degli orbitali atomici dei due atomi coinvolti, è particolarmente stabile e di conseguenza più forte rispetto al legame p.

L'ibridazione sp^2 non è unicamente presente nei composti con doppio legame $C=C$, ma è anche una caratteristica dei composti ciclici planari, in particolare di quelli aromatici. In questi composti, gli orbitali p non coinvolti nell'ibridazione si sovrappongono per formare due **anelli aromatici**, uno sopra e uno sotto il piano della molecola. Questa sovrapposizione genera un legame p che conferisce una maggiore stabilità alla struttura molecolare.



COME CLASSIFICARE GLI ATOMI DI CARBONIO E IDROGENO

La **classificazione degli atomi di carbonio** può essere utile per comprendere la loro reattività e interazioni in una molecola. Un atomo di carbonio si può definire come **primario**, **secondario**, **terziario** o **quaternario** a seconda del numero di altri atomi di carbonio ai quali è connesso: uno, due, tre o quattro, rispettivamente.



In modo analogo, un atomo di idrogeno può essere classificato in base al tipo di atomo di carbonio a cui è

legato. Un idrogeno sarà definito **primario** se è connesso a un atomo di carbonio primario, **secondario** se è collegato a un atomo di carbonio secondario, e **terziario** se è legato a un atomo di carbonio terziario.

MODI DI RAPPRESENTARE LE MOLECOLE CON FORMULE

I composti organici possono essere espressi attraverso diverse tipologie di formule:

1. **Formula Molecolare** (o Bruta):

- Mostra gli atomi costituenti la molecola e il loro rapporto numerico.
- Non fornisce dettagli sulla disposizione dei legami.

Esempi:

- Metano: CH₄
- Etano: C₂H₆
- Propano: C₃H₈
- Propanolo: C₃H₈O

2. **Formula di Struttura:**

- Evidenzia la disposizione degli atomi e dei legami tra di essi.

Metano	Etano	Propano	Propanolo
H	H H	H H H	H H H
H - C - H	H - C - C - H	H - C - C - C - H	H - C - C - C - OH
H	H H	H H H	H H H


3. Formula Razionale:

- o Una via intermedia tra le due formule precedenti.
- o Descrive in modo sintetico la struttura, mettendo in evidenza i gruppi funzionali e rappresentando in modo condensato gli atomi di idrogeno attorno al carbonio al quale sono legati.

Metano	Etano	Propano	Propanolo
	CH ₃ - CH ₃	CH ₃ - CH ₂ - CH ₃	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - OH

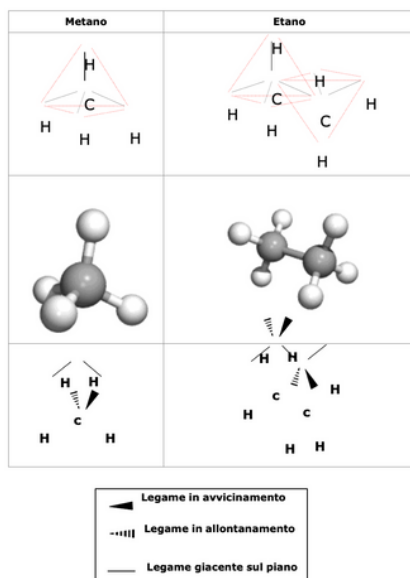
4. Formula Schematica:

- o Rappresenta solamente la catena carboniosa della molecola tramite una linea spezzata.
- o Le estremità aperte della linea indicano gruppi CH₃, mentre i punti di convergenza rappresentano gruppi CH₂, CH, o C, a seconda che siano presenti rispettivamente 2, 3, o 4 legami (segmenti).
- o Gli elementi chimici diversi da carbonio e idrogeno, così come i gruppi funzionali, sono anch'essi inclusi nella rappresentazione.

Metano	Etano	Propano	Propanolo
			OH

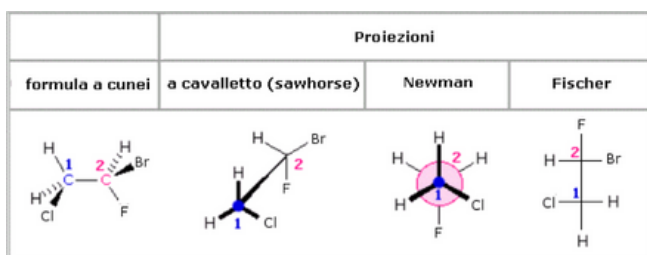
5. Formula Spaziale o Tridimensionale:

- o Rappresenta la disposizione reciproca degli atomi e dei legami nello spazio tridimensionale.



DIVERSE PROIEZIONI PER RAPPRESENTARE LE MOLECOLE

Per visualizzare la conformazione tridimensionale delle molecole, esistono varie tecniche di proiezione.



Nella proiezione di Fischer, ad esempio, i legami orizzontali sono diretti verso chi osserva, mentre i legami verticali si allontanano dall'osservatore, emergendo dal lato opposto della rappresentazione su carta. È importante notare che, per arrivare a questa configurazione nella proiezione di Fischer, la molecola è stata ruotata di 180 gradi attorno al suo legame C-C rispetto ad altre modalità di proiezione.

LE REAZIONI IN CHIMICA ORGANICA

Le reazioni in chimica organica di solito coinvolgono la **rottura** e la **formazione di legami**. Dato che un legame è sempre costituito da una coppia di elettroni condivisi tra due atomi (A:B), può essenzialmente rompersi in due modi diversi:

- rottura eterolitica o ionica $A\bullet\bullet B \rightarrow A:^- + B^+$
- rottura omolitica o radicalica $A\bullet\bullet B \rightarrow A\bullet + B\bullet$

Il formalismo delle frecce curve

Per illustrare il meccanismo della reazione, si utilizzano spesso delle **"frecce curve"** (conosciute anche come frecce ad amo o curly arrows) che mostrano il percorso degli elettroni nel corso della reazione. È importante notare che esistono due tipi principali di frecce curve.



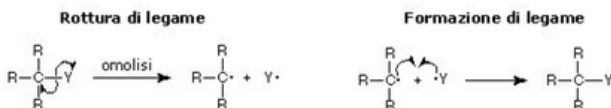
Così il meccanismo di rottura eterolitica di un legame covalente viene rappresentato così:

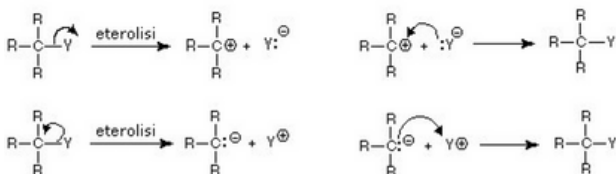


Mentre il meccanismo di rottura omolitica di un legame covalente viene rappresentato così:



Di seguito alcuni esempi di meccanismi di rottura e formazione di legami:



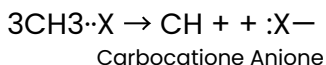


Ognuna di queste formule fornisce informazioni diverse sulla struttura delle molecole organiche, consentendo una comprensione più completa della loro composizione e disposizione atomica.

Rottura eterolitica o ionica

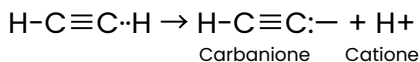
Nella **scissione eterolitica**, il doppietto elettronico viene completamente acquisito da uno dei due atomi, dando luogo alla formazione di un anione e un catione ($A:B \rightarrow A:- + B+$). Questo tipo di rottura è comune nei legami π o quando c'è una significativa differenza di elettronegatività tra i due atomi coinvolti. Gli ioni generati sono reattivi ma tendono ad avere una vita media più lunga dei radicali. La maggior parte delle reazioni organiche avviene attraverso meccanismi ionici, mentre le reazioni radicaliche sono prevalentemente confinate agli alcani e alle reazioni di polimerizzazione.

Quando la scissione eterolitica coinvolge un atomo di carbonio che perde entrambi gli elettroni di legame, si forma un carbocatione. Un carbocatione è un ione positivo con la carica localizzata su un atomo di carbonio.



Al contrario, se la scissione eterolitica riguarda un atomo di carbonio che acquista entrambi gli elettroni

di legame, si forma un carbanione. Un carbanione è un ione negativo con la carica localizzata su un atomo di carbonio.



Sia i carbocationi che i carbanioni sono intermedi molto reattivi e generalmente non sono isolabili.

I **carbocationi** e **carbanioni** possono essere classificati come primari, secondari o terziari, a seconda del numero di atomi di carbonio legati all'atomo di carbonio carico. Per denominarli, si utilizza la parola "catione" seguita dal nome della catena carboniosa più lunga che contiene l'atomo di carbonio carico, numerando la catena a partire dall'atomo di carbonio carico.

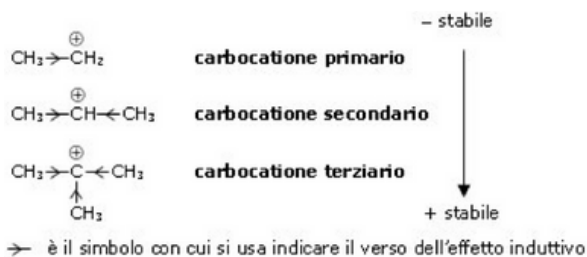
+ C H ₃	catione metilico	
+ CH ₃ — C H ₂	catione etilico	primario
+ CH ₃ — C H—CH ₃	catione 1-metiletilico (catione isopropilico)	secondario
+ CH ₃ — C —CH ₃ CH ₃	catione 1,1-dimetiletilico (catione terz-butilico)	terziario
+ CH ₃ — C H—CHCH ₂ CH ₃ CH ₃	catione 1,2-dimetilbutilico	secondario

La classificazione di un carbocatione come primario, secondario o terziario ha un impatto significativo sulla sua stabilità e, di conseguenza, sulla sua reattività. L'ordine di stabilità dei carbocationi alchilici è il seguente:

Terziario>Secondario>Primario>Metilico
Terziario>Secondario>Primario>Metilico

Questa gerarchia suggerisce che i gruppi alchilici sono in grado di stabilizzare un carbocatione. In altre parole, possono donare elettroni all'atomo di carbonio carico, riducendo così la densità della sua carica positiva. Questa stabilizzazione avviene principalmente attraverso due meccanismi: l'**effetto induttivo elettron-donante** e l'**effetto iperconiugativo**, che saranno discussi in dettaglio nei paragrafi successivi.

In questo contesto, un gruppo alchilico agisce come un donatore di elettroni, mitigando la carica positiva sull'atomo a cui è legato. Questo effetto donante deve essere inteso in relazione all'effetto di un semplice atomo di idrogeno. Inoltre, la capacità di un gruppo alchilico di disperdere la carica positiva è proporzionale alla sua dimensione.

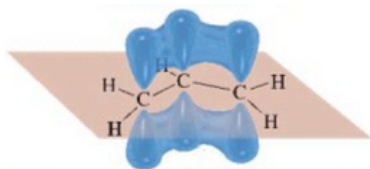
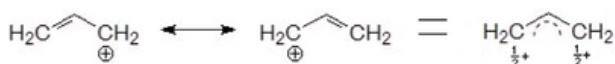


La stabilità di un carbocatione è inversamente proporzionale all'intensità della sua carica positiva. Ad esempio, un carbocatione secondario, che ha due gruppi alchilici legati al carbonio carico, presenta una carica meno intensa e quindi una maggiore stabilità rispetto a un carbocatione primario. La gerarchia di stabilità generalmente è: terziario > secondario > primario > metilico. Studi hanno dimostrato che quanto più stabile è un carbocatione, tanto più facilmente si forma come intermedio di reazione.

Interessante è il caso del carbocatione allilico, che si forma dalla rottura eterolitica del propene. Nonostante sia un carbocatione primario, la sua stabilità è comparabile a quella di un carbocatione terziario. Questa eccezione è spiegata dalla risonanza, che permette di delocalizzare la carica positiva tra più atomi di carbonio, aumentando così la stabilità del carbocatione. Le diverse strutture possibili sono rappresentate da formule limite, mentre la struttura reale del composto è un ibrido di risonanza tra queste formule.

Infine, i carbocationi possono subire un fenomeno noto come trasposizione, in cui un atomo di idrogeno o un gruppo alchilico si sposta da un carbonio adiacente verso il carbonio carico.

Questa migrazione avviene sempre in modo da aumentare la stabilità del carbocatione. Ad esempio, i carbocationi primari tendono a trasformarsi in carbocationi secondari o terziari, e i carbocationi secondari in terziari.



Infine, i carbocationi possono subire un fenomeno noto come trasposizione, in cui un atomo di idrogeno o un gruppo alchilico si sposta da un carbonio adiacente verso il carbonio carico. Questa migrazione avviene sempre in modo da aumentare la stabilità del carbocatione. Ad esempio, i carbocationi primari tendono a trasformarsi in carbocationi secondari o terziari, e i carbocationi secondari in terziari.

I carbocationi sono fortemente elettrofili a causa della

loro carica positiva e di un orbitale p vuoto, rendendoli molto reattivi e desiderosi di accettare elettroni.

D'altro lato, i gruppi chimici che contribuiscono alla stabilità dei carbocationi tendono a destabilizzare i carbanioni. Per questo motivo, l'ordine di stabilità per i carbanioni alchilici è esattamente opposto a quello dei carbocationi, andando da terziario a metilico come meno stabile a più stabile.

I carbanioni sono fortemente nucleofili a causa della loro carica negativa e della presenza di un orbitale che contiene un doppietto elettronico solitario. Queste caratteristiche li rendono particolarmente reattivi, pronti a donare un doppietto elettronico a un elettrofilo durante una reazione chimica.

Effetto induttivo

L'**effetto induttivo** è il fenomeno attraverso il quale un gruppo chimico può attirare o respingere elettroni dal legame sigma che lo collega al resto della molecola. Questo effetto può essere sia elettrondonante (+I) che elettronnattrattore (-I).

Va notato che l'effetto induttivo non è una caratteristica esclusiva dei gruppi alchilici. Altri gruppi chimici possono anche manifestare effetti induttivi, sia elettrondonanti che elettronnattrattori, e sono spesso classificati in base a queste proprietà.

Se, ad esempio, un gruppo metilico in un carbocatione viene rimpiazzato da un nitrogruppo ($-\text{NO}_2$), che ha un effetto induttivo elettronnattrattore (-I), la stabilità del carbocatione diminuirà. Questo accade perché l'effetto elettronnattrattore del nitrogruppo intensifica la carica positiva del carbocatione.

Gruppo	Struttura	+I	-I
alchilico	-R	*	
Alogeni	-X		*
idrossile	-OH		*
etereo (alcossi)	-OR		*
alcolato (alcossido)	-O-	*	
carbossile	-COOH		*
ammidico	-CONH ₂		*
aldeidico	-COH		*
chetonico	-COR		*
amminico	-NH ₂		*
estereo	-COOR		*
nitro	-NO ₂		*
tiolato	-S-	*	
tioetereo	-SR		*
ciano	-CN		*
solfidrilico (tiolico)	-SH		*
tioetereo	-SR		*

In sostanza, l'effetto induttivo è strettamente collegato al momento di dipolo del legame, che a sua volta è in-

-fluenzato dalla differenza di elettronegatività tra gli atomi coinvolti. L'effetto si propaga lungo i legami sigma, causando la loro polarizzazione, e tende a diminuire con l'aumentare della distanza dal gruppo che esercita l'effetto.

Iperconiugazione

La variazione nella stabilità dei carbocationi può essere attribuita anche al fenomeno dell'**iperconiugazione**. Questo è un tipo speciale di risonanza che coinvolge la delocalizzazione degli elettroni di un legame sigma verso un orbitale p o π adiacente che è vuoto o parzialmente riempito. Prendiamo come esempio il carbocatione etilico, $\text{CH}_3\text{—}^+\text{CH}_2$, che è primario. A causa dell'iperconiugazione, un orbitale sp^3 del gruppo metilico entra in sovrapposizione parziale con l'orbitale p non ibridato portante la carica positiva del carbocatione. Questo effetto aiuta a disperdere la carica positiva tra i due atomi di carbonio, migliorando quindi la stabilità del carbocatione.

I gruppi alchilici sono in definitiva deboli elettrondonatori sia per effetto induttivo che per iperconiugazione.

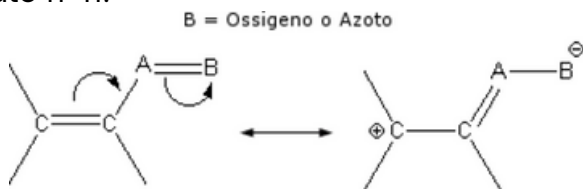
Effetto Mesomero (o Coniugativo o di Risonanza)

L'**effetto mesomero** è il fenomeno in cui gli elettroni di un legame π interagiscono con un orbitale p o π di un atomo vicino, creando una nuvola elettronica delocalizzata nel composto. Questo fenomeno è anche conosciuto come **effetto di risonanza**, poiché la delocalizzazione degli elettroni viene illustrata tramite diverse strutture di risonanza. Inoltre, è chiamato effetto coniugativo quando la delocalizzazione coinvolge si-

-stemi coniugati di legami π - π e π -p.

L'effetto mesomero è spesso indicato con la lettera "M," ma può anche essere rappresentato con la lettera "R" (per risonanza). I gruppi chimici possono essere categorizzati in base alla loro capacità di attrarre o respingere elettroni attraverso questo effetto. Un effetto mesomero che attrae elettroni è segnato come -M (o -R), mentre uno che li respinge è etichettato come +M (o +R).

Tipicamente, un gruppo che esercita un effetto mesomero elettronnattrattore (-M) possiede una struttura $-A=B$, dove B è ossigeno o azoto. Per manifestare il suo effetto elettronnattrattore, tale gruppo deve essere coniugato con un doppio legame carbonio-carbonio ($C=C$), formando così un sistema coniugato π - π .



L'effetto induttivo e l'effetto mesomero possono coesistere all'interno dello stesso gruppo chimico, potenziandosi o attenuandosi a vicenda. È il caso di sostituenti come $-NO_2$ e $-CN$. In questi gruppi, l'effetto induttivo elettronnattrattore è presente a causa dell'elevata elettronegatività degli atomi di azoto e ossigeno. Questo effetto viene ulteriormente rafforzato dall'effetto mesomero, che è anch'esso elettronnattrattore. Di conseguenza, gruppi come $-NO_2$ e $-CN$ sono estremamente forti nell'attrarre elettroni.

In generale, l'effetto mesomero tende a essere più preponderante rispetto all'effetto induttivo. Ad esempio, gruppi come $-NH_2$ e $-OH$ sono elettrondonatori a causa del loro effetto mesomero, nonostante contengano α -

-tomi altamente elettronegativi. Questi atomi elettronegativi potrebbero normalmente causare un effetto induttivo elettronattrattore, ma l'effetto mesomero elettrondonante prevale, neutralizzando o invertendo la direzione dell'effetto induttivo.

Gruppo	Struttura	+I	-I	+M	-M
alchilico	-R	*		*	
Alogeni	-X		*	*	
idrossile	-OH		*	*	
etero (alcossi)	-OR		*	*	
alcolato (alcossido)	-O-	*		*	
carbossile	-COOH		*		*
ammidico	-CONH ₂		*		*
aldeidico	-CHO		*		*
chetonico	-CRO		*		*
amminico	-NH ₂		*	*	
estereo	-COOR		*		*
nitro	-NO ₂		*		*
tiolato	-S-	*		*	
tioetero	-SR		*	*	
ciano	-CN		*		*

solfidrilico (tiolico)	-SH		*	*	
tioetereo	-SR		*	*	

Dato che gli effetti induttivo e mesomero possono coesistere e interagire, intensificandosi o annullandosi a vicenda, è possibile classificare i gruppi chimici in base al loro effetto complessivo. Essi possono essere categorizzati come gruppi elettron-attrattori o EWG (Electron Withdrawing Groups) e gruppi elettron-donatori, noti anche come EDG (Electron Donating Groups) o ERG (Electron Releasing Groups).

Una tabella classificatoria potrebbe elencare questi gruppi chimici considerando entrambi gli effetti e ordinandoli in base alla loro capacità di donare elettroni in modo decrescente. L'idrogeno funge da punto di riferimento nella tabella, con un effetto elettron-donatore o elettron-attrattore convenzionalmente considerato nullo.

Rottura omolitica o radicalica

Nella **scissione omolitica o radicalica**, ciascun atomo coinvolto nel legame riceve uno degli elettroni del legame, generando radicali ($A\bullet\bullet B \rightarrow A\bullet + B\bullet$). Questi radicali sono entità estremamente reattive costituite da atomi o gruppi di atomi con un elettrone non accoppiato. Le reazioni che coinvolgono questo tipo di rottura sono denominate reazioni radicaliche. Sono reazioni spesso violente e possono essere esplosive, seguendo spesso un meccanismo a catena.

I radicali sono altamente reattivi a causa dell'elettrone spaiato e hanno una vita media molto breve. La generazione di radicali è un processo che richiede un input energetico ed è favorito da calore e radiazioni ul-

-traviolette. Anche il tipo di solvente può influenzare la velocità di questa reazione: è più difficile che si verifichi in solventi polari e più probabile in solventi apolari.

La rottura omolitica è particolarmente comune per i legami sigma. Ad esempio, nella scissione dell'etano, si formano due radicali metilici.

L'atomo di carbonio che ospita l'elettrone spaiato in un radicale è ibridato in modo sp^2 e presenta quindi una geometria planare. L'elettrone spaiato, o singoletto elettronico, si trova in un orbitale p non ibridato.

La **reattività** di un radicale è direttamente correlata alla sua stabilità: un radicale meno stabile è più reattivo. Per i radicali formati da alcani, noti come radicali alchilici, l'ordine di stabilità è il seguente: terziario (3°) > secondario (2°) > primario (1°) > metilico ($\bullet CH_3$).

L'**ordine di stabilità** dei diversi radicali alchilici è spiegato dagli effetti induttivo e di iperconiugazione, in modo simile a quanto accade per i carbocationi. In questo contesto, la stabilità maggiore è risultato della diminuzione delle proprietà di singoletto elettronico dell'elettrone spaiato nell'orbitale p, grazie all'influenza di gruppi elettrondonatori.

Contrariamente ai carbocationi, i radicali alchilici non subiscono trasposizioni, rendendoli diversi in questo aspetto comportamentale.

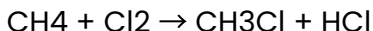
Meccanismi e tipi di reazione

Il **meccanismo di reazione** dettaglia i singoli passaggi attraverso cui i reagenti si trasformano nei prodotti finali. Se più passaggi si verificano simultaneamente, il meccanismo è detto "concertato".

In chimica organica, le reazioni sono tipicamente categorizzate in base al loro meccanismo in quattro tipi

principali: **sostituzione**, **eliminazione**, **addizione** e **riarrangiamento**.

- Nelle reazioni di sostituzione, un atomo o un gruppo chimico prende il posto di un altro.

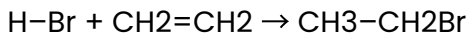


Qui, un atomo di cloro sostituisce un atomo di idrogeno nel metano. A seconda del tipo di reagente sostituyente, si distinguono Sostituzione Nucleofila (SN), Sostituzione Elettrofila (SE) e Sostituzione Radicalica (SR).

- Nelle reazioni di eliminazione, atomi o gruppi vengono rimossi da atomi di carbonio vicini, formando un legame multiplo tra gli atomi di carbonio.



- Le reazioni di addizione coinvolgono la rottura di legami multipli per permettere l'aggiunta di altri atomi o gruppi.



Qui anche si possono avere Addizioni Nucleofile (AN), Addizioni Elettrofile (AE) e Addizioni Radicaliche (AR).

- Le reazioni di riarrangiamento implicano spostamenti interni di gruppi all'interno della molecola stessa.

Oltre a queste classificazioni basate sul meccanismo, le reazioni possono anche essere divise in reazioni di ossidoriduzione e reazioni acido-base.

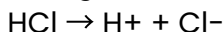
Reazioni acido-base

Acidi e basi secondo Arrhenius: Nel 1887, il chimico svedese Svante Arrhenius introdusse una definizione specifica di acidi e basi:

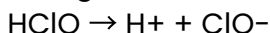
- Gli acidi secondo Arrhenius sono sostanze che rilasciano ioni H^+ in soluzione acquosa ($HA \rightarrow H^+ + A^-$).
- Le basi secondo Arrhenius rilasciano ioni OH^- in soluzione acquosa ($BOH \rightarrow B^+ + OH^-$).

Vari tipi di acidi seguono questa definizione, tra cui acidi inorganici come idracidi e ossoacidi, e acidi organici come gli acidi carbossilici.

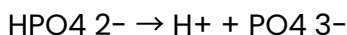
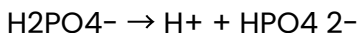
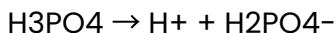
- L'acido cloridrico (HCl) è un idracido, completamente dissociato in acqua grazie alla differenza di elettronegatività tra H e Cl .



- L'acido ipocloroso ($HClO$) è un ossoacido. La dissociazione qui riguarda principalmente il legame tra l'ossigeno e l'idrogeno.



- L'acido fosforico (H_3PO_4) è un ossoacido triprotico, capace di rilasciare fino a tre ioni H^+ .



- Gli acidi carbossilici contengono il gruppo $-COOH$ e si dissociano come segue:



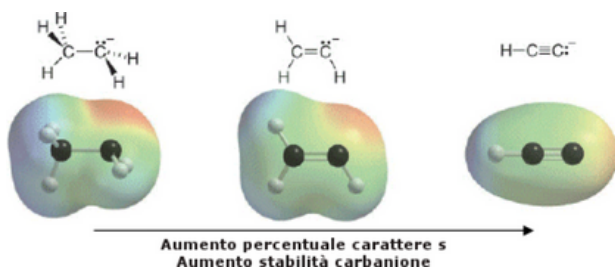
Gli **acidi forti** si dissociano completamente, il che significa che la loro reazione di dissociazione viene rappresentata con una singola freccia diretta verso destra. D'altra parte, gli **acidi deboli** non si dissociano completamente e la loro reazione di dissociazione è meglio descritta attraverso un equilibrio chimico, indicato da una doppia freccia nella rappresentazione. In questa situazione, si raggiunge un equilibrio quando la velocità di dissociazione dell'acido si equilibra con la velocità di riassociazione degli ioni, mantenendo cos-

costanti le concentrazioni di tutte le specie chimiche coinvolte (concentrazioni di equilibrio).

In generale, l'acidità di un idrogeno dipende da diversi fattori, tra cui:

- **Gruppi Sostituenti:** Atomi o gruppi che attraggono o donano elettroni possono modificare l'acidità, al quale è legato l'idrogeno e diminuisce la polarità del legame con l'idrogeno, provocando una diminuzione dell'acidità. Così l'acido 2-cloroacetico è più acido dell'acido acetico per la presenza di un gruppo elettronattrattore (l'atomo di cloro) che stabilizza l'anione 2- cloroacetato.
- **Anione Risonante:** Se l'anione risultante dalla dissociazione ha una carica delocalizzata, ciò ne aumenta la stabilità e, di conseguenza, l'acidità dell'acido.
- **Ibridazione:** L'acidità aumenta con l'aumento del "carattere s" dell'orbitale. Ad esempio, gli idrogeni dell'etino ($\text{HC}\equiv\text{CH}$) sono più acidi di quelli dell'etano ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$).

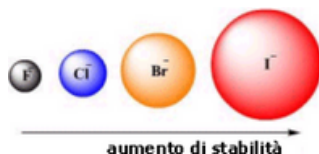
La forza di un acido è anche determinata dalla sua **dissociazione**: acidi forti sono completamente dissociati, mentre acidi deboli raggiungono un equilibrio tra la forma acida e la forma dissociata.



La **stabilità di un anione** e, di conseguenza, l'acidità di una molecola sono influenzate da vari fattori:

- **Polarità e Interazione Solvente:** Un solvente polare può stabilizzare anioni polarizzati attraverso la solvatazione, contribuendo alla dispersione della carica negativa e aumentando così l'acidità della molecola.
- **Ingombro Sterico:** Gruppi chimici ingombranti possono impedire la solvatazione efficace dell'anione da parte del solvente. Questo diminuisce la stabilità dell'anione e, di conseguenza, riduce l'acidità della molecola.
- **Dimensione e Elettronegatività:** Un elemento più elettronegativo e più grande è generalmente migliore nel stabilizzare la carica negativa di un anione. Ad esempio, l'acido iodidrico (HI) è più acido dell'acido fluoridrico (HF) perché l'atomo di iodio, essendo più grande, è più efficace nella dispersione della carica negativa, nonostante sia meno elettronegativo del fluoro.

Questi fattori agiscono insieme per determinare l'acidità generale di una sostanza.



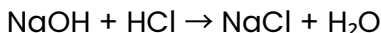
Gli idrossidi metallici come NaOH, KOH e Ca(OH)₂ sono esempi tipici di basi secondo la definizione di Arrhenius. In questi composti, la dissociazione in acqua è facilitata dalla natura ionica del legame tra l'ossigeno e il metallo, producendo ioni OH⁻ in soluzione.



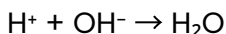
La dissociazione è spiegata dalla differenza di elettronegatività tra gli atomi coinvolti nel legame. La presenza dello ione OH⁻ in soluzione è la caratteristica principale che definisce una sostanza come base se-

-condo Arrhenius.

Nelle reazioni acido-base, gli idrossidi neutralizzano gli acidi per via della tendenza dello ione OH^- a combinarsi con lo ione H^+ per formare acqua, che è una molecola neutra.



Qui, gli ioni Na^+ e Cl^- sono noti come ioni spettatori perché non partecipano attivamente alla reazione chimica. La reazione fondamentale che avviene è:



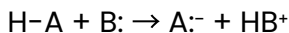
Il prodotto finale della reazione è un sale dissociato in soluzione. È interessante notare che l'energia liberata in queste reazioni acido-base, misurata come calore di reazione, è quasi sempre di -57 kJ/mol , a prescindere dalla specifica natura dell'acido e della base coinvolti. Questo è un'ulteriore conferma sperimentale che il meccanismo fondamentale alla base delle reazioni acido-base secondo Arrhenius è il trasferimento di un protone tra ioni idronio e idrossido per formare acqua.

Acidi e basi secondo Brønsted e Lowry

Nel 1923, Johannes Brønsted e Thomas Lowry, operando indipendentemente, estesero il concetto di acidi e basi, offrendo una definizione più generale che è particolarmente utile in chimica organica. Secondo la teoria di Brønsted-Lowry:

- Un acido è una sostanza che può donare protoni (ioni H^+).
- Una base è una sostanza che può accettare protoni (ioni H^+).

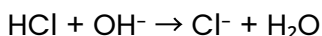
Una reazione acido-base, in questo contesto, implica il trasferimento di un protone da un acido a una base.



Interessante notare che la definizione di acido secondo Arrhenius è in linea con quella di Brønsted-Lowry; tutti gli acidi di Arrhenius sono anche acidi secondo Brønsted-Lowry e viceversa.

Tuttavia, la definizione di base da parte di Brønsted-Lowry è più inclusiva, coprendo non solo le basi di Arrhenius ma anche sostanze che Arrhenius non avrebbe considerato basi.

Ad esempio, gli idrossidi metallici come NaOH sono sia basi di Arrhenius che di Brønsted-Lowry. In questo caso, è lo ione idrossido (OH^-) generato in soluzione che agisce come base di Brønsted, accettando un protone.



Allo stesso modo, composti come ammoniaca e ossidi metallici, che non sono basi secondo la teoria di Arrhenius, vengono classificati come basi di Brønsted.

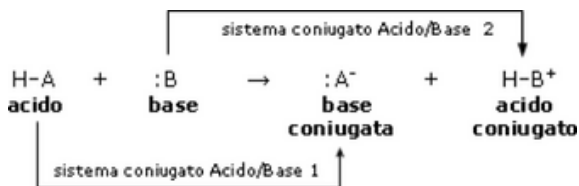
La teoria di Brønsted-Lowry introduce anche l'idea di composti anfiprotici o anfoteri, come l'acqua, che possono funzionare sia come acidi che come basi a seconda del contesto della reazione.

Esempio:

Nella dissociazione dell'acido cloridrico, l'acqua agisce come una base di Brønsted. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

Nella reazione dell'ammoniaca in acqua, l'acqua agisce come un acido di Brønsted. $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$

Infine, la teoria di Brønsted-Lowry vede le reazioni acido-base come equilibri dinamici e introduce il concetto di **coppie acido-base coniugate**. Quando un acido dona un protone, forma una base coniugata che è capace di accettare quel protone in una reazione inversa, e viceversa per le basi. Questo concetto enfatizza la reversibilità delle reazioni acido-base e la loro natura dinamica.



Nella reazione data, si identificano due coppie acido-base coniugate: HA/A⁻ e HB⁺/B. Considerando l'acqua come una sostanza anfotera, essa è coinvolta in due coppie acido-base coniugate: H₃O⁺/H₂O e H₂O/OH⁻.

È noto che la forza di un acido è inversamente proporzionale alla forza della sua base coniugata. Un acido forte avrà una base coniugata debole, e viceversa. Questo concetto è fondamentale nella teoria di Brønsted-Lowry, che sottolinea come la forza di un acido o una base non sia una misura assoluta ma relativa, dipendente dal solvente e dall'altro acido o base coinvolti nella reazione.

In una soluzione acquosa, la forza degli acidi e delle basi è valutata in relazione all'acqua stessa. L'acqua si dissocia leggermente formando ioni H₃O⁺ e OH⁻, seguendo un equilibrio specifico. Questo permette di definire costanti di equilibrio, come la costante acida (k_a) e la costante basica (k_b), che aiutano a quantificare l'acidità o la basicità relativa di altre sostanze in soluzione.

Le costanti di equilibrio si correlano attraverso il prodotto ionico dell'acqua (k_w), che è un altro parametro utile per valutare le proprietà acido-base dell'acqua. Questa interrelazione si può esprimere come $k_w = k_a \times k_b$, e trasformando in termini logaritmici, si ottiene $pK_a + pK_b = pK_w$, che è una relazione fondamentale in chimica acido-base.

La teoria di Brønsted-Lowry offre quindi un quadro coerente per comprendere le relazioni tra acidi e basi, non solo in termini qualitativi ma anche quantitativi, at-

-traverso l'uso di costanti di equilibrio.

Nella reazione acido-base secondo la teoria di Brønsted-Lowry, una molecola d'acqua agisce come acido cedendo uno ione H^+ a un'altra molecola d'acqua, che funge da base. In questo contesto, l'ione ossidrile (OH^-) diventa la base coniugata dell'acido H_2O , mentre l'ione idronio (H_3O^+) è l'acido coniugato della base H_2O .

A $25^\circ C$, la costante di equilibrio (K_{eq}) per questa reazione è 3.24×10^{-18} . Questo valore molto basso indica che l'equilibrio è fortemente spostato verso i reagenti, suggerendo che la dissociazione dell'acqua è minima. Di conseguenza, la concentrazione di acqua non dissociata all'equilibrio è praticamente uguale a quella dell'acqua pura indissociata, che è $55,55 \text{ mol/l}$.

Moltiplicando entrambi i lati dell'equazione di equilibrio per la concentrazione di acqua pura indissociata, otteniamo un parametro noto come costante di acidità, o K_a (kappa acida). Il logaritmo naturale negativo di K_a è denominato pK_a , e viene calcolato come $-\log(K_a)$. Questo valore serve a quantificare la tendenza di una molecola d'acqua a cedere uno ione H^+ , offrendo una misura della sua acidità.

Ovviamente, si può applicare lo stesso principio per quantificare la tendenza della seconda molecola d'acqua ad assorbire ioni H^+ , al fine di misurare la sua basicità. Questa grandezza è indicata come K_b (kappa basica). Il logaritmo naturale negativo di K_b è definito come $pK_b = -\ln(K_b)$.

Per l'acqua, è anche utile considerare un'ulteriore costante associata al suo equilibrio di dissociazione, chiamata prodotto ionico dell'acqua (K_w). Questa si calcola moltiplicando entrambi i lati dell'equazione di equilibrio per la concentrazione di acqua pura indisso-

-ciata.

Per un acido generico HA, possiamo misurare la sua acidità relativa all'acqua, con la coppia acido/base H_3O^+/H_2O , utilizzando una costante di acidità K_a . Questa K_a incorpora la concentrazione dell'acqua nella costante di equilibrio. Più alto è il valore di K_a (e più basso è il pK_a), maggiore sarà la tendenza dell'acido a donare ioni H^+ all'acqua, indicando quindi una maggiore forza acida.

La costante di equilibrio sarà:

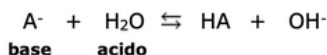
$$K_a = \frac{[A^-] \cdot [H_3O^+]}{[HA] \cdot [H_2O]}$$

Allo stesso modo, possiamo definire la basicità della sua base coniugata (A^-), valutando la sua inclinazione a ricevere ioni H^+ dall'acqua. In questo caso, la coppia acido/base relativa è H_2O/OH^- . Utilizzando questi concetti, possiamo avere una comprensione completa e quantitativa dell'acidità e della basicità relative di vari composti in soluzione acquosa.

Naturalmente, un valore elevato di K_a (e un valore basso di pK_a) indica che l'equilibrio è maggiormente spostato verso i prodotti, suggerendo una maggiore tendenza dell'acido a donare ioni H^+ e, quindi, una sua maggiore forza acida.

Per la base coniugata (A^-), possiamo misurare la sua basicità in riferimento all'acqua, utilizzando la coppia acido/base H_2O/OH^- . Come fatto per K_a , definiamo anche per la base coniugata una costante di basicità K_b , che incorpora la concentrazione dell'acqua nel valore dell'equilibrio.

La costante di equilibrio sarà:



Se ora moltiplichiamo sia il numeratore che il denominatore dell'equazione di equilibrio per la concentrazione degli ioni H_3O^+ , possiamo stabilire una relazione tra K_a dell'acido e K_b della sua base coniugata.

Questa relazione offre un quadro completo e quantitativo della capacità di un acido e della sua base coniugata di donare e ricevere ioni H^+ , rispettivamente, in un dato ambiente acquoso.

Dunque per un acido e la sua base coniugata vale la relazione:

$$K_w = 10^{-14} = K_a \cdot K_b$$

E, passando ai logaritmi vale:

$$pK_a(AH) + pK_b(A^-) = pK_w = 14$$

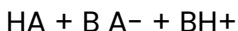
Le costanti di dissociazione acida **K_a** e basica **K_b** sono inversamente proporzionali tra loro. Un acido forte avrà una base coniugata debole, e conoscendo il pK_a di un acido, si può facilmente derivare il pK_b della sua base coniugata, e viceversa.

Questa stessa logica si applica sia per un acido e la sua base coniugata sia per una base e il suo acido coniugato.

Riguardo all'equilibrio di dissociazione dell'acqua, dove $K_a = K_b = 10^{-14}$, possiamo affermare che la base coniugata OH^- avrà un pK_b di $14 - 14 = 0$, che è uguale al pK_a dell'acido coniugato H_3O^+ .

Inoltre, in un equilibrio acido-base secondo Brønsted, le costanti di dissociazione per le due coppie acido/base sono legate alla costante globale dell'equilibrio. Prendiamo come esempio una generica reazione tra un acido HA e una base B secondo un equilibrio dato. In

questo contesto, le costanti di dissociazione delle due coppie saranno correlate e offriranno una visione completa della dinamica dell'equilibrio acido-base.



acido	base	base C	acido C
(Ka)	(Kb)	(Kbc)	(Kac)

La sua costante vale quindi:

$$K_c = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{BH}^+]}{[\text{HA}] \cdot [\text{B}]}$$

La costante di equilibrio è direttamente proporzionale al prodotto delle costanti di dissociazione acida e basica dei reagenti coinvolti. Quindi, un acido forte e una base forte (con costanti di dissociazione elevate) avranno una costante di equilibrio elevata, spingendo la reazione principalmente verso i prodotti. Al contrario, un acido debole e una base debole avranno una costante di equilibrio bassa, e la reazione sarà prevalentemente spostata verso i reagenti.

Tenendo a mente che la costante acida del reagente coniugato (K_{ac}) è K_w/K_b , la costante di equilibrio K_c può essere espressa come il rapporto tra K_a dell'acido iniziale e K_{ac} dell'acido coniugato che si forma. Applicando i logaritmi a queste relazioni, possiamo approfondire ulteriormente la nostra comprensione dell'equilibrio.

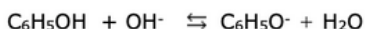
$$pK = pka - pkac$$

Inoltre, la direzione dell'equilibrio e la spontaneità di una reazione acido-base di Brønsted sono dettate dal

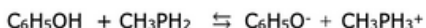
ΔG° e dalla forza relativa degli acidi e delle basi delle coppie coniugate. Le reazioni con $\Delta G^\circ < 0$ sono spontanee e tenderanno a formare l'acido e la base più deboli.

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$$

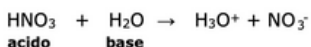
Ad esempio, per prevedere l'efficienza della reazione che trasforma il fenolo (C_6H_5OH) nel suo anione fenato ($C_6H_5O^-$), utilizzando l'ione idrossido (OH^-), basta confrontare il pKa del fenolo (9,95) con il pKa dell'acqua (15,74), che è l'acido coniugato della base OH^- . La differenza di pK è -5,79, che indica una costante di equilibrio molto elevata di 6.2×10^5 . L'equilibrio sarà quindi spostato fortemente verso la formazione del prodotto, l'anione fenato.



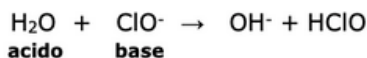
Ora, se ci interessa esaminare la reazione del fenolo con la metilfosfina, che ha un pKb di 11,3, dovremmo fare un'analisi simile per determinare la direzione in cui l'equilibrio si sposterà.



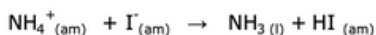
Per esaminare l'interazione tra il fenolo e lo ione metilfosfonio $CH_3PH_3^+$, dobbiamo considerare il pKa del metilfosfonio, che è $14 - 11.3 = 2.7$. La differenza tra i valori di pKa del fenolo e del metilfosfonio è $9.95 - 2.7 = 7.25$. Questa differenza corrisponde a una costante di equilibrio $k = 5.6 \times 10^{-8}$, indicando che l'equilibrio è fortemente spostato verso i reagenti. Questo suggerisce che la metilfosfina è una base troppo debole, mentre il suo acido coniugato è piuttosto forte.



La teoria di Brønsted-Lowry amplia il concetto di acidi e basi ben oltre la definizione di Arrhenius. Ad esempio, la dissociazione dell'acqua può essere interpretata come una reazione acido-base secondo Brønsted-Lowry. Gli acidi secondo Brønsted, come l'acido nitrico HNO₃, donano un protone all'acqua, che agisce come una base secondo Brønsted.



Anche reazioni che secondo la teoria di Arrhenius sono classificate come reazioni di idrolisi salina, possono essere interpretate come reazioni acido-base secondo Brønsted-Lowry. Ad esempio, nella reazione di idrolisi basica dell'ipoclorito di sodio, l'acqua (acido di Brønsted) cede un protone all'anione ipoclorito ClO⁻ (base di Brønsted).



La teoria di Brønsted-Lowry è più versatile perché può essere applicata anche a soluzioni non acquose. In una soluzione di ammoniaca, ad esempio, lo ione ammonio NH₄⁺ (acido di Brønsted) può donare un protone allo ione ioduro I⁻ (base di Brønsted), formando ammoniaca e acido iodidrico.

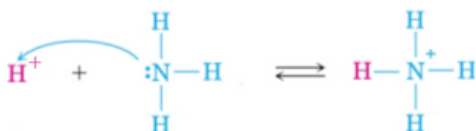
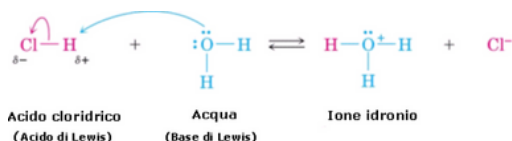
La teoria è valida anche per reazioni in fase gassosa. Ad esempio, l'acido cloridrico gassoso può donare un protone all'ammoniaca gassosa, formando una nube di particelle solide di cloruro di ammonio. In questo modo, la teoria di Brønsted-Lowry fornisce un quadro concettuale più generale per comprendere le reazioni acido-base, indipendentemente dallo stato fisico o dal solvente utilizzato.

Acidi e basi secondo Lewis

La definizione più ampia di acido e base è stata formulata da Lewis.

Un **acido di Lewis** è una sostanza in grado di accettare coppie di elettroni, ed è quindi un elettrofilo. Al contrario, una base di Lewis è una sostanza in grado di donare coppie di elettroni, ed è quindi un nucleofilo. Nelle reazioni tra una base e un acido di Lewis, vengono utilizzate frecce curve che indicano la cessione di una coppia di elettroni dalla base all'orbitale vuoto dell'acido.

È importante notare che tutte le basi e gli acidi di Brønsted rientrano anche nella categoria degli acidi e delle basi di Lewis.



Ad esempio, la reazione tra il trifluoruro di boro e l'ammoniaca può essere descritta come una reazione acido-base secondo la definizione di Lewis. Il trifluoruro di boro agisce come acido di Lewis, accettando una coppia di elettroni dall'ammoniaca, anche se non è considerato un acido di Brønsted.

Un altro esempio di reazione acido-base secondo la definizione di Lewis è la formazione dell'ione idratato esaquoalluminio [Al(H₂O)₆]³⁺. In questa reazione, l'ione metallico Al³⁺ funge da acido di Lewis, mentre le sei molecole di acqua si comportano come basi di Lewis, donando coppie di elettroni all'Al³⁺.

La definizione di Lewis consente di classificare come acidi un numero maggiore di sostanze rispetto alla de-

-finizione di Brønsted. Tra gli esempi di acidi di Lewis vi sono cationi metallici come Mg^{2+} e composti del gruppo 3A come BF_3 e $AlCl_3$, che presentano orbitali vuoti. Inoltre, anche i composti dei metalli di transizione con orbitali vuoti, come $TiCl_4$, $FeCl_3$ e $ZnCl_2$, rientrano nella categoria degli acidi di Lewis.

REAZIONI REDOX

Le **reazioni di ossidoriduzione**, comunemente chiamate reazioni redox, sono processi chimici in cui uno o più elementi subiscono ossidazione, cioè un aumento nel loro numero di ossidazione, mentre contemporaneamente cedono elettroni ad uno o più elementi che si riducono, ossia diminuiscono il loro numero di ossidazione.

In ambito della chimica organica, le reazioni redox coinvolgono principalmente il carbonio e possono alterare il suo stato di ossidazione. All'interno dei composti organici, il carbonio ha la capacità di assumere valori di numero di ossidazione che variano da -4 a $+4$. È importante notare che all'interno di una molecola organica, i diversi atomi di carbonio possono presentare numero di ossidazione differenti. Di conseguenza, è possibile calcolare un numero di ossidazione medio per il carbonio all'interno di una molecola.

Per esemplificare, consideriamo il caso dell'etanolo (CH_3CH_2OH), che è composto da 6 atomi di idrogeno (con numero di ossidazione $+1$), 1 atomo di ossigeno (con numero di ossidazione -2) e 2 atomi di carbonio (con numero di ossidazione x). Il numero di ossidazione medio del carbonio nell'etanolo può essere calcolato ricordando che la somma algebrica dei numeri di ossidazione di tutti gli atomi all'interno di una molecola neutra deve essere uguale a zero. Pertanto, possiamo scrivere:

$$2\text{C} \quad 6\text{H} \quad 1\text{O}$$

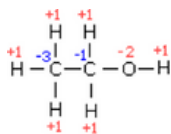
$$2x + 6(+1) + 1(-2) = 2x + 4 =$$

$$0x = -4/2 = -2$$

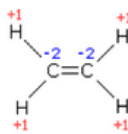
Nell'etene ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), i due atomi di carbonio presentano un numero di ossidazione medio di -2 . Questo calcolo si basa sulla presenza di 4 atomi di idrogeno (con un numero di ossidazione di $+1$ ciascuno) e 2 atomi di carbonio (con numero di ossidazione x).

Tuttavia, se esaminiamo le formule di struttura dell'etanolo e dell'etene, noteremo che i singoli atomi di carbonio hanno numeri di ossidazione differenti.

Nell'etanolo, il carbonio metilico è legato a tre atomi di idrogeno, ciascuno con un numero di ossidazione di $+1$, il che significa che il carbonio metilico ha un numero di ossidazione di -3 . L'altro atomo di carbonio ha invece un numero di ossidazione di -1 , poiché i due atomi di idrogeno contribuiscono con una carica formale di -2 (cedendo il loro elettrone al carbonio), mentre l'atomo di ossigeno contribuisce con una carica formale di $+1$ (il carbonio cede il suo elettrone all'ossigeno).



Etanolo



Etene

Nell'etene, ciascun atomo di carbonio è legato a 2 atomi di idrogeno con un numero di ossidazione di $+1$ ciascuno, il che significa che ogni atomo di carbonio ha un numero di ossidazione di -2 . Questa differenza nei numeri di ossidazione dei carboni è dovuta alla natura del legame doppio $\text{C}=\text{C}$, in cui gli elettroni sono condivisi tra atomi dello stesso elemento.

È importante notare che la reazione di idratazione che trasforma l'etene in etanolo non è considerata una reazione redox. In questa reazione, non vi è un cam-

-biamento nel numero di ossidazione medio del carbonio, ma piuttosto una redistribuzione degli elettroni all'interno della stessa molecola.

In chimica organica, le reazioni redox sono fondamentali per trasformare una classe di composti in un'altra. Ad esempio, le aldeidi (R-CHO) con un numero di ossidazione di +1 possono subire un'ossidazione per formare acidi carbossilici (R-COOH) con un numero di ossidazione di +3, oppure possono essere ridotte a alcoli (R-CH₂OH) con un numero di ossidazione di -1.



Un esempio comune di reazione redox è la combustione di sostanze organiche ad alta temperatura in presenza di ossigeno, uno degli ossidanti più comuni in natura. In questa reazione, i prodotti principali sono sempre acqua e anidride carbonica. È importante notare che questa reazione è esoergonica, il che significa che avviene con rilascio di energia.

Durante la combustione, gli atomi di carbonio aumentano il loro numero di ossidazione, ossidandosi, mentre l'ossigeno si riduce, passando da uno stato di ossidazione di zero a -2.

Tuttavia, è anche possibile ridurre le sostanze organiche, il che comporta una reazione in cui le molecole dei prodotti risultano più energetiche. In questi casi, la reazione non è spontanea e richiede l'apporto di energia esterna.

Un esempio di riduzione è quando un atomo di carbonio si riduce, passando da uno stato di ossida-

-zione di -1 a -3, mentre l'idrogeno si ossida, passando da uno stato di ossidazione di zero a +1.

Molte reazioni di ossidoriduzione si verificano in natura, ma è anche possibile condurle in laboratorio utilizzando appositi agenti ossidanti o riducenti.

Agenti ossidanti

Cromo

Il Cromo (VI) è noto per essere un forte agente ossidante che trasforma i legami C-H in legami Carbonio-Ossigeno senza rompere i legami carbonio-carbonio nelle molecole. Ad esempio, può ossidare gli alcoli secondari in chetoni e le aldeidi in acidi carbossilici. I reagenti comuni per queste reazioni includono l'acido cromico (H_2CrO_4), il dicromato di potassio ($K_2Cr_2O_7$) con acido solforico (H_2SO_4) e il triossocromio (CrO_3) con acido solforico (H_2SO_4). In soluzioni non acquose, l'ossidazione da Cromo (VI) non si completa senza l'idrolisi dell'intermedio parzialmente ossidato. Pertanto, in queste condizioni, gli alcoli primari possono essere ossidati ad aldeidi senza proseguire fino alla formazione di acidi carbossilici.

Tuttavia, i reagenti contenenti Cromo (VI) sono cancerogeni poiché le cellule incorporano l'anione cromato (CrO_4^{2-}), che agisce come ossidante e si converte in Cromo (III), causando effetti dannosi. Il Cromo (III) assomiglia a ioni biologicamente importanti come lo Zinco (II). È importante notare che il Cromo (III) può entrare nelle cellule solo quando si trova nella forma Cromo (VI).

Permanganato

L'ione permanganato MnO_4^- è simile al cromato come agente ossidante e può ossidare gli alcoli, spesso in

soluzione basica o acida. In soluzione basica, il permanganato viene ridotto a MnO_2 , mentre in soluzione acida si riduce a ione Mn^{2+} solubile. Il permanganato può ossidare gli alcoli senza rompere i legami C-C, ma non esistono forme inattive di permanganato per interrompere l'ossidazione degli alcoli primari fino alle aldeidi.

Tetrossido di osmio

Il tetrossido di osmio OsO_4 è un agente ossidante molto tossico che viene utilizzato per ossidare selettivamente e stereospecificamente gli alcheni a 1,2-dioli. Di solito, questa reazione viene condotta con un altro agente ossidante nella soluzione per rigenerare OsO_4 , consentendo così l'uso di una quantità catalitica di reagente. È importante notare che il tetrossido di osmio è altamente tossico, con effetti simili a quelli del piombo e del mercurio, danneggiando il sistema nervoso e il fegato.

Acido nitrico

L'acido nitrico concentrato è una soluzione molto pericolosa, con una concentrazione al 69%, ed è un potente agente ossidante. In presenza di acido solforico, può formare il catione NO_2^+ che può reagire con gli anelli aromatici, causando una reazione di ossidazione. L'acido nitroso (HNO_2), in presenza di un catalizzatore come l'acido solforico, può essere utilizzato per introdurre gruppi nitroso $-NO$ su anelli aromatici o per ossidare ammine e ammidi a N-nitrosammine ($R_2N-N=O$). Le aniline possono formare sali del diazonio che possono essere utilizzati per la sintesi di azocomposti o per introdurre nucleofili negli anelli aromatici.

Alogeni

Gli alogeni, come il Cl_2 e il Br_2 , sono agenti ossidanti e seguono l'ordine di reattività $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, con il Fluoro che è altamente esplosivo in molte reazioni con composti organici. Questi alogeni possono ossidare i legami C-H, con quelli benzilici reattivi più facilmente degli alchilici e una reattività primario > secondario > terziario. Per legami C-H meno reattivi, Cl_2 , Br_2 e I_2 richiedono calore e/o luce per reagire in modo significativo. Gli idrogeni legati ad atomi di carbonio sp^2 o sp non reagiscono. Queste ossidazioni procedono attraverso reazioni a catena con radicali liberi come intermedi.

Alcuni reagenti, come la N-bromosuccinimide, possono sostituire selettivamente idrogeni alilici o benzilici senza addizionarsi ai doppi legami. Gli anelli aromatici, più resistenti e stabili, richiedono un catalizzatore forte come l'acido di Lewis FeCl_3 per reagire con gli alogeni.

Ossigeno, ozono e perossidi

L'**ozono** (O_3) è una molecola leggermente polare e reattiva, che può reagire con gli alcheni formando un composto a 5 termini chiamato molozonuro. Tuttavia, i molozonuri sono instabili e si decompongono rapidamente in composti carbonilici, convertendo i doppi legami alchenilici in doppi legami $\text{C}=\text{O}$. In presenza di agenti ossidanti come il perossido di idrogeno, si possono formare acidi carbossilici e chetoni. Questa reazione contribuisce all'effetto dannoso dell'ozono sulla gomma e sui polmoni.

L'**ossigeno** (O_2) è raramente utilizzato come reagente in laboratorio ma ha applicazioni industriali dove il costo è un fattore critico. Spesso richiede catalizzatori, calore o luce per reagire. La luce ultravioletta nell'at-

-mosfera permette la dissociazione dell'ossigeno nei suoi atomi, che possono quindi reagire tra loro per formare l'ozono. La luce a energia più bassa eccita l'ossigeno a uno stato reattivo che può reagire con gli alcheni. In assenza di luce, l'ossigeno può ossidare lentamente le aldeidi esposte all'aria, trasformandole in acidi carbossilici.

Il **perossido di idrogeno** (H_2O_2) è un agente ossidante moderatamente forte che può ossidare lentamente persino l'acqua. Le sue reazioni solitamente procedono attraverso meccanismi radicalici, ma è più semplice considerare la sua reattività immaginando che il perossido si divida in OH^- e OH^+ . Quest'ultimo ione, OH^+ , è l'agente ossidante principale. La reattività del perossido aumenta quando un idrogeno viene sostituito da un gruppo elettronattrattore, come nei perossiacidi RCO_3H , dove il gruppo $-OOH$ è legato a un gruppo carbonilico. I perossiacidi sono agenti ossidanti più forti del perossido di idrogeno e possono convertire gli alcheni in epossidi, simile al meccanismo della bromazione degli alcheni.

Agenti ossidanti deboli

Gli agenti ossidanti deboli come Ag^+ e Cu^{2+} vengono comunemente utilizzati per eseguire ossidazioni semplici, ad esempio la conversione di un'aldeide in un acido carbossilico. Questi agenti sono particolarmente adatti per il test di zuccheri riducenti, che contengono un gruppo aldeidico suscettibile all'ossidazione. Il reagente di Tollens impiega una soluzione di $Ag(NH_3)_2^+$ che reagisce con gli zuccheri riducenti, formando uno specchio d'argento quando vengono ridotti. I test di Benedict e di Fehling, d'altra parte, si basano sull'utilizzo di Cu^{2+} complessato con il tartrato o il citrato. Dopo la riduzione, entrambi i test producono

un precipitato rosso-mattone di Cu_2O .

Agenti riducenti

Idruro di Boro e Alluminio

Il Litio Alluminio Idruro LiAlH_4 è un agente riducente potente e poco selettivo che agisce come una fonte di ioni H^- . Questo agente è in grado di ridurre una vasta gamma di composti, inclusi aldeidi, chetoni, esteri, cloruri degli acidi carbossilici, acidi carbossilici e persino carbossilati, convertendoli in alcoli. Inoltre, può ridurre ammidi e nitrili a formare ammine. Queste reazioni coinvolgono l'interazione tra l'idrogeno parzialmente negativo e il carbonio parzialmente positivo nel substrato.

L'alluminio, con la sua bassa elettronegatività, crea un legame Al-H altamente polarizzato, con l'alluminio portato alla carica positiva e l'idrogeno alla carica negativa. Questa polarizzazione insolita per l'idrogeno (che di solito ha carica positiva) conferisce una notevole reattività all'idruro di alluminio nei confronti di atomi che possono accettare elettroni, causando la riduzione dell'idrogeno da negativo a positivo.

Va notato che l'idruro di alluminio può reagire con altri centri positivi, specialmente con idrogeni debolmente acidi, come quelli presenti negli alcoli, nell'acqua, negli acidi carbossilici e negli alchini, producendo idrogeno molecolare, che è altamente infiammabile. Pertanto, il LiAlH_4 richiede condizioni di reazione anidre e spesso viene utilizzato in eccesso. L'etere etilico è un solvente comune per queste reazioni.

Per ottenere una maggiore selettività, è possibile utilizzare un composto come il $\text{LiAl}(\text{tBuO})_3\text{H}$ (Litio Alluminio triterzbutossi Idruro), che è meno reattivo e consente di ridurre i cloruri acilici per formare aldeidi,

una reazione che non è possibile eseguire con il LiAlH_4 o il NaBH_4 .

Boroidruro di sodio

Il **boroidruro di sodio**, NaBH_4 , è un agente riducente meno reattivo rispetto al LiAlH_4 , ma con comportamenti simili. È in grado di ridurre specificamente aldeidi, chetoni e cloruri acilici in alcoli, ma esteri, ammidi, acidi e nitrili sono in gran parte insensibili alla riduzione. Inoltre, può agire come nucleofilo nei confronti di alogenuri ed epossidi. Un vantaggio è che il NaBH_4 risparmia i doppi legami $\text{C}=\text{C}$, consentendo la riduzione selettiva di un carbonio carbonilico all'interno di un alchene.

Questo reattivo non è estremamente forte, quindi le riduzioni possono essere condotte in soluzioni alcoliche o persino in acqua, il che può essere utile per substrati polari poco solubili nell'etere.

Diborano e 9-BBN

Il **diborano**, con formula B_2H_6 , ma talvolta indicato come BH_3 , è una molecola con una carenza elettronica. Si compone di 4 idrogeni terminali e 2 idrogeni che formano un legame a ponte tra due atomi di boro. Tuttavia, non agisce come fonte di ioni idruro H^- , ma si aggiunge ai doppi legami carbonio-carbonio in un modo concertato, con il boro che si lega al carbonio meno sostituito e l'idrogeno al carbonio più sostituito (antiMarkovnikov). Questo processo permette l'introduzione di un eteroatomo sul carbonio meno sostituito.

Poiché il boro ha una carica parzialmente positiva a causa della sua minor elettronegatività rispetto al carbonio, può essere sostituito solo da gruppi più positivi. Pertanto, sono necessari substrati che possano

generare alogeni o ossigeno positivi, cioè agenti ossidanti. La reazione con bromo o cloro (Br_2 , Cl_2) produce l'alogenuro legato al carbonio meno sostituito dell'alchene, mentre la reazione con il perossido di idrogeno (HOOH) forma l'alcol meno sostituito e la reazione con la clorammina (NH_2Cl) genera l'ammina meno sostituita.

Per migliorare la selettività verso il carbonio meno sostituito, è possibile aggiungere un gruppo ingombrante. Il reagente più comune di questo tipo è il 9-borabicyclo[3.3.1]nonano o 9-BBN.

B_2H_6 può anche ridurre i gruppi carbonilici, ma generalmente il NaBH_4 è più conveniente per questa applicazione.

Idrogenazione catalitica

L'**idrogenazione catalitica** è una reazione in cui l'idrogeno gassoso (H_2) agisce come agente riducente, ma a causa della sua bassa reattività intrinseca dovuta al legame H-H resistente, è spesso necessario l'intervento di catalizzatori metallici come platino, palladio e nichel. Questi metalli fungono da catalizzatori e permettono all'idrogeno di aggiungersi selettivamente ai legami multipli presenti in molecole come alcheni, alchini e carbonili.

La reazione di idrogenazione avviene sulla superficie del catalizzatore ed è sin-stereospecifica, il che significa che la configurazione stereochemica del prodotto viene mantenuta. Modificando con cura le condizioni di reazione e il tipo di catalizzatore, è possibile ridurre selettivamente un tipo di legame multiplo senza intaccarne altri eventualmente presenti nella molecola di partenza. Ad esempio, è possibile ridurre un alchino a un cis-alchene controllando il catalizzatore al platino in modo da fermare l'aggiunta

dell'idrogeno quando si raggiunge l'alchene. Questa selettività può essere ottenuta utilizzando composti "avvelenanti" per il catalizzatore, come il solfato di bario o ammine organiche come la chinolina. Un altro catalizzatore comune, il catalizzatore di Lindlar, contiene palladio associato a CaCO_3 e $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ed è utilizzato per ridurre alcheni in modo selettivo senza influenzare i carbonili presenti nella stessa molecola, anche se sono coniugati tra loro.

Reattivi di Grignard

I **reattivi di Grignard** sono ottenuti attraverso la reazione tra un alogenuro alchilico RX e il magnesio metallico in etere etilico. Questo processo genera un composto organometallico RMgX , con il magnesio che prende il posto dell'alogenuro. Durante questa reazione, il carbonio subisce una riduzione, passando da un carico positivo a uno negativo, mentre il magnesio, che funge da agente riducente, si ossida da uno stato di ossidazione 0 a +2.

Il carbonio con carica negativa risultante diventa molto reattivo e agisce come un nucleofilo. Il reattivo di Grignard trova la sua applicazione più utile nell'addizione ai gruppi carbonilici, riducendo aldeidi, chetoni, esteri e cloruri degli acidi carbossilici a alcoli, e nitrili ad ammine. Questa riduzione non è selettiva, quindi l'addizione si verifica due volte, producendo alcoli secondari dalle aldeidi e alcoli terziari da chetoni, esteri e cloruri degli acidi carbossilici.

Il carbonio con carica negativa nel reattivo di Grignard può anche reagire con il gruppo OH presenti negli alcoli e negli acidi carbossilici, ma è fondamentale che l'attrezzatura e i reagenti siano completamente privi di umidità, poiché persino piccole quantità di acqua possono interrompere il processo di formazione dei Gri-

-gnard. Inoltre, ci sono restrizioni significative sui gruppi funzionali che possono essere presenti nelle molecole di partenza con cui vengono sintetizzati i Grignard o con cui reagiscono: non possono essere presenti doppi legami polari o idrogeni acidi. Inoltre, l'uso di etere (come etere etilico o tetraidrofurano, THF) è essenziale per stabilizzare il reattivo di Grignard.

Litio dialchilcuprati

I Litio dialchilcuprati R_2CuLi sono spesso ottenuti a partire dai reattivi di Grignard e, rispetto a questi ultimi, mostrano una minore reattività ma una maggiore selettività. Questi composti reagiscono lentamente con aldeidi e chetoni, ma in modo molto rapido con i cloruri acilici. Di conseguenza, possono essere utilizzati per ridurre i cloruri acilici a chetoni senza subire ulteriori riduzioni a alcoli terziari.

Sodio, alchilsodio e alchillitio

Il sodio, gli alchilsodio e gli alchillitio sono ottenuti trattando gli alogenuri alchilici $R-X$ con il sodio, il quale subisce un'ossidazione rapida con la formazione di composti di alchilsodio $R-Na$. Tuttavia, il carbonio negativo del $R-Na$ ottenuto reagisce con il carbonio positivo dell'alogenuro $R-X$ residuo, portando alla formazione di $R-R$. Questa reazione è nota come copolazione o reazione di Wurtz. I composti di alchillitio, invece, sono meno reattivi e vengono utilizzati come reagenti nucleofili per l'addizione ai gruppi carbonilici. Spesso, vengono impiegati anche come basi forti, ad esempio, per convertire un alchino nella sua base coniugata corrispondente.

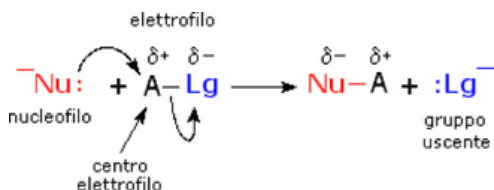
Agenti riducenti acidi

Esiste anche una famiglia di agenti riducenti acidi che

coinvolge metalli moderatamente reattivi in combinazione con acido cloridrico. La riduzione di Clemmensen utilizza un amalgama liquido (soluzione del metallo) di zinco e mercurio insieme all'HCl per ridurre i chetoni a idrocarburi. Lo stagno (Sn) o il ferro (Fe) in combinazione con HCl possono essere impiegati per ridurre gruppi nitro a gruppi amminici.

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA

La sostituzione nucleofila è una reazione in cui un nucleofilo, indicato come Nu, sostituisce un atomo o un altro gruppo su una molecola elettrofila. Il gruppo che viene sostituito è chiamato gruppo uscente, abbreviato come LG (Leaving Group).



Quando il nucleofilo funge anche da solvente nella reazione, la reazione di sostituzione è chiamata solvolisi.

In generale, la sostituzione nucleofila può verificarsi solo quando l'atomo di carbonio legato al gruppo uscente LG è ibridato sp³. Questo tipo di reazione non si verifica nei sistemi vinilici e arilici in cui il carbonio è ibridato sp². In tali sistemi, l'alta densità elettronica presente nel doppio legame vicino al gruppo uscente tende a respingere il nucleofilo.

L'esito di una sostituzione nucleofila dipende dalla natura specifica del nucleofilo e del gruppo uscente coinvolto nella reazione.

Nucleofili

Nel contesto della sostituzione nucleofila, i nucleofili sono specie chimiche che hanno una grande affinità per i siti ricchi di cariche positive, come gli atomi di carbonio elettrofili, e sono in grado di donare coppie di elettroni per formare nuovi legami chimici. Essi svolgono un ruolo cruciale in molte reazioni chimiche, tra cui la sostituzione nucleofila, in cui un nucleofilo sostituisce un gruppo uscente da una molecola.

Un aspetto importante da considerare nella caratterizzazione dei nucleofili è la loro **basicità**. La basicità è la capacità di accettare un protone (H^+) o, in altre parole, di donare una coppia di elettroni per formare un legame covalente con un protone. La relazione tra nucleofilia e basicità è strettamente correlata in quanto entrambe coinvolgono la disponibilità di coppie di elettroni.

Nucleofilia vs. Basicità:

- I nucleofili sono spesso basi di Lewis, cioè specie chimiche capaci di donare coppie di elettroni.
- Tuttavia, non tutti i nucleofili sono basi forti, poiché la loro basicità dipende dalla loro capacità di donare coppie di elettroni in una reazione specifica.

Effetto del solvente:

- Il solvente utilizzato nella reazione può influenzare la nucleofilia e la basicità dei reagenti.
- In solventi polari, ad esempio, i nucleofili carichi negativamente, come gli ioni idrossido (OH^-) o i tiofenossidi (RS^-), tendono ad essere più reattivi, poiché il solvente polarizza ancora di più il loro carico negativo, aumentando la loro capacità nucleofila.

Effetto dell'ambiente chimico

- La natura chimica del substrato (la molecola su cui agisce il nucleofilo) può influenzare la nucleofilia del nucleofilo stesso.
- I siti elettronegativi o i gruppi elettronegativi nel substrato possono rendere più attraente un nucleofilo, aumentandone la sua reattività.

Classificazione dei nucleofili:

- I nucleofili possono essere classificati in base alla loro nucleofilia, cioè alla loro capacità di attaccare elettrofili.
- Comuni classificazioni includono nucleofili forti e nucleofili deboli, a seconda di quanto siano reattivi nella sostituzione nucleofila.

Effetto del gruppo uscente:

- Il gruppo uscente è il gruppo o l'atomo che viene sostituito dal nucleofilo.
- Un gruppo uscente migliore è generalmente associato a una maggiore reattività nucleofila, poiché un gruppo uscente efficiente favorisce la formazione del prodotto.

In sintesi, la nucleofilia e la basicità sono concetti collegati che giocano un ruolo chiave nella comprensione delle reazioni di sostituzione nucleofila. La capacità di un nucleofilo di attaccare efficacemente un elettrofilo dipende dalla sua basicità, dalla sua interazione con il solvente, dal contesto chimico del substrato e dal gruppo uscente coinvolto nella reazione. Questa relazione complessa tra nucleofilia e basicità è fondamentale per la progettazione e la comprensione delle reazioni chimiche che coinvolgono nucleofili.

Gruppi uscenti

I **gruppi uscenti** sono una parte fondamentale delle reazioni di sostituzione nucleofila (SN). In queste reazioni, un nucleofilo attacca un substrato, sostituendo un gruppo uscente. La scelta e la natura del gruppo uscente influenzano notevolmente il meccanismo e la cinetica della reazione di sostituzione nucleofila. Vediamo in dettaglio cosa sono i gruppi uscenti, quali caratteristiche importanti presentano e forniamo alcuni esempi.

Definizione dei gruppi uscenti:

- I gruppi uscenti sono atomi o gruppi di atomi che vengono sostituiti da un nucleofilo durante una reazione di sostituzione nucleofila (SN).
- Un buon gruppo uscente deve essere in grado di lasciare la molecola come un'entità stabile, spesso sotto forma di ione o molecola neutra, una volta che è stato attaccato dal nucleofilo.
- I gruppi uscenti possono essere carichi positivamente o neutrali, ma devono avere la capacità di lasciare la molecola reattiva in modo efficiente.

Caratteristiche dei buoni gruppi uscenti:

1. **Buona stabilità come specie a carica positiva o neutra:** Dopo il distacco dal substrato, il gruppo uscente deve essere stabile come specie ionica o neutra. Ad esempio, i bromuri (Br⁻) e i cloruri (Cl⁻) sono buoni gruppi uscenti, poiché formano ioni Br⁻ o Cl⁻ stabili dopo la loro partenza.
2. **Buona polarizzabilità:** La polarizzabilità del gruppo uscente influisce sulla sua abilità a dissociarsi facilmente dal substrato. Gruppi uscenti più grandi e polarizzabili tendono ad essere migliori.

3. **Buona capacità di formare un legame con il carbonio:** Durante la reazione di sostituzione nucleofila, il gruppo uscente forma un legame con il carbonio reattivo prima di lasciare la molecola. La forza di questo legame influisce sulla cinetica della reazione.

Esempi di gruppi uscenti:

1. **Ioduro (I⁻):** L'ione ioduro è un eccellente gruppo uscente, poiché è stabile e ha una grande polarizzabilità. Ad esempio, nella reazione di sostituzione nucleofila S_N2, l'ioduro è un gruppo uscente molto efficace.

2. **Cloruro (Cl⁻):** L'ione cloruro è un altro esempio di gruppo uscente comune. È stabile e spesso utilizzato in reazioni di S_N2 e S_N1.

3. **Bromuro (Br⁻):** L'ione bromuro è un gruppo uscente simile all'ioduro, ma leggermente meno reattivo. È comunque una scelta accettabile in molte reazioni di sostituzione nucleofila.

4. **Tosilato (tosil⁻):** Il gruppo tosilato (tosile) è un gruppo uscente neutro che viene spesso utilizzato in reazioni di sostituzione nucleofila S_N2. La sua stabilità lo rende una buona scelta in molti contesti.

5. **Acqua (H₂O) :** In alcune reazioni, l'acqua stessa può agire come gruppo uscente. Ad esempio, nelle reazioni di idrolisi degli esteri, l'acqua funge da gruppo uscente, producendo un acido carbossilico e un alcol.

Sostituzione Nucleofila bimolecolare S_N2

La sostituzione nucleofila bimolecolare, comunemente abbreviata come S_N2, è uno dei principali meccanismi di reazione nelle reazioni di sostituzione nucleofila. Questo meccanismo è caratterizzato da una reazione concertata in cui un nucleofilo attacca un a-

-tomo di carbonio, mentre contemporaneamente un gruppo uscente viene espulso. Vediamo i dettagli di questo meccanismo, le sue caratteristiche principali e forniamo alcuni esempi.

Caratteristiche principali dell'SN2:

1. **Meccanismo concertato:** Nell'SN2, l'attacco nucleofilo e la partenza del gruppo uscente avvengono simultaneamente in un solo passo di reazione. Questo è noto come meccanismo concertato.
2. **Stereochemica inversione:** Durante l'SN2, l'atomo di carbonio centrale subisce una completa inversione della configurazione stereochemica. Questo significa che se un centro stereogenico era in configurazione R prima della reazione, diventerà S dopo l'SN2 e viceversa. Questo fenomeno è noto come inversione di Walden.
3. **Meccanismo tipico per i substrati primari e secondari:** L'SN2 è più comune e reattivo in substrati primari (quelli con il carbonio reattivo collegato a uno solo altro gruppo) e substrati secondari (quelli con il carbonio reattivo collegato a due gruppi).
4. **Gruppi uscenti buoni:** L'efficienza dell'SN2 è influenzata dalla natura del gruppo uscente. I gruppi uscenti migliori sono quelli che formano ioni o molecole neutre stabili dopo la partenza.
5. **Nucleofilo forte:** L'SN2 richiede un nucleofilo forte, poiché deve competere efficacemente con il gruppo uscente per attaccare il centro di carbonio.

Il meccanismo dell'SN2 in dettaglio:

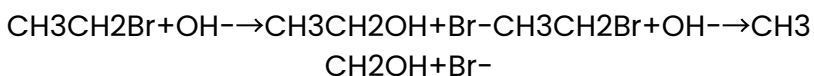
- Un nucleofilo attacca il carbonio reattivo dal retro dell'atomo di carbonio, in modo da espellere il gruppo uscente dalla parte anteriore. Questo attac-

-co posteriore è responsabile dell'inversione della configurazione stereochemica.

- Il nucleofilo e il gruppo uscente condividono lo stesso piano durante il passo di reazione, rendendo il meccanismo concertato.
- La reazione procede molto rapidamente, in un unico passo di reazione, con la formazione simultanea del nuovo legame nucleofilo-carbonio e la partenza del gruppo uscente.

Esempio:

- Sostituzione di un alogenuro alchilico: Un esempio classico è la sostituzione di un alogenuro alchilico (come il bromuro di etile) con un nucleofilo come l'ione idrossido (OH⁻) in ambiente alcalino per formare un alcol. L'equazione chimica sarebbe:



- Durante questa reazione, l'idrossido attacca il carbonio del bromuro di etile dal retro, espellendo il bromuro e formando il nuovo legame C-OH.
- Sostituzione in un substrato chirale: In una reazione tipica di S_N2 su un substrato chirale, come il cloruro di isobutilo [(CH₃)₂CHCH₂Cl], l'attacco nucleofilo dal retro porta all'inversione della configurazione stereochemica al carbonio centrale.

L'SN2 è un importante meccanismo di reazione che viene ampiamente utilizzato in chimica organica per la sintesi di una vasta gamma di composti. La comprensione delle sue caratteristiche e delle sue condizioni di reazione è fondamentale per la progettazione di reazioni chimiche controllate e specifiche.

Sostituzione nucleofila unimolecolare S_N1

La sostituzione nucleofila unimolecolare, abbreviata come **S_N1**, è uno dei principali meccanismi di reazione nelle reazioni di sostituzione nucleofila. A differenza dell'S_N2, in cui la reazione avviene in un singolo passaggio concertato, l'S_N1 coinvolge due passaggi distinti. Vediamo i dettagli di questo meccanismo, le sue caratteristiche principali e forniamo alcuni esempi.

Caratteristiche principali dell'S_N1:

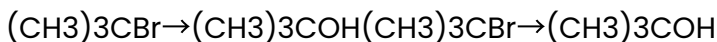
1. **Meccanismo a due passaggi:** L'S_N1 coinvolge due passaggi distinti. Nel primo passo, avviene la formazione di un carbocatione, mentre nel secondo passo, il nucleofilo attacca il carbocatione per completare la reazione di sostituzione.
2. **Stereochimica non definita:** A differenza dell'S_N2, l'S_N1 non comporta una inversione della configurazione stereochemica poiché il carbocatione può essere attaccato dal nucleofilo da qualsiasi direzione. Di conseguenza, si osservano miscele di stereoisomeri come prodotti.
3. **Meccanismo tipico per substrati terziari:** L'S_N1 è più comune e reattivo in substrati terziari (quelli con il carbonio reattivo collegato a tre gruppi).
4. **Gruppi uscenti buoni:** Come nell'S_N2, l'efficienza dell'S_N1 è influenzata dalla natura del gruppo uscente. I gruppi uscenti migliori sono quelli che formano carbocationi stabili dopo la partenza.
5. **Nucleofilo non necessariamente forte:** L'attacco nucleofilo nella fase successiva non richiede necessariamente un nucleofilo molto forte poiché il carbocatione è altamente reattivo.

Il meccanismo dell'S_N1 in dettaglio:

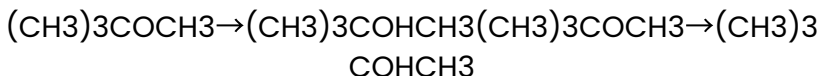
- Nel primo passo, il gruppo uscente (LG) lascia il substrato, formando un carbocatione. Questo passo è detto "passo limitante" poiché determina la velocità complessiva della reazione. Durante questo passo, il carbonio centrale diventa altamente elettrofilo.
- Nel secondo passo, il nucleofilo attacca il carbocatione da una direzione qualsiasi, formando il prodotto di sostituzione. Poiché il nucleofilo può attaccare da qualsiasi direzione, si formano miscele di stereoisomeri.

Esempio

- Sostituzione di un alogenuro alchilico: Un esempio comune è la sostituzione di un alogenuro alchilico (come il bromuro di tert-butilo) con un nucleofilo come l'acqua per formare un alcol terziario. L'equazione chimica sarebbe:



- Durante questa reazione, il bromuro di tert-butilo forma un carbocatione terziario stabile prima di essere attaccato dall'acqua.
- Formazione di alcol secondario: In alcuni casi, quando il nucleofilo attacca il carbocatione, può formare un alcol secondario. Ad esempio, nell'SN1 di etere terz-butile con acqua, si forma 2-metil-2-propanolo:



L'SN1 è un meccanismo di reazione importante e viene spesso osservato in reazioni di sostituzione nucleofila in

cui il substrato è terziario o stabilizza facilmente i carbocationi intermedi. La comprensione delle sue caratteristiche e delle sue condizioni di reazione è fondamentale per la progettazione di reazioni chimiche controllate e specifiche.

SOSTITUZIONE ELETTROFILA

La **sostituzione elettrofila** è una reazione chimica in cui un elettrofilo, una specie chimica che cerca elettroni, sostituisce un atomo o un gruppo all'interno di una molecola. Questo tipo di reazione è particolarmente comune nei composti aromatici ed è noto come sostituzione elettrofila aromatica, abbreviata come SEAr.

Nella SEAr, gli elettroni dell'anello π nell'aromatico fungono da punto di attacco per l'elettrofilo, che di solito è un ione positivo generato in situ tramite catalizzatori appropriati. L'elettrofilo si lega all'anello aromatico, trasferendo la sua lacuna elettronica e formando un intermedio carbocationico noto come ione arenio. Questa fase di formazione dell'ione arenio è considerata il passo lento della reazione.

Successivamente, l'anello aromatico viene ripristinato mediante l'espulsione veloce di un ione H^+ , generando il prodotto sostituito. È importante notare che l'intermedio carbocationico non è aromatico, ma è comunque stabilizzato per risonanza. Questo significa che la carica positiva che si forma viene distribuita sull'anello attraverso la risonanza, aumentando la stabilità complessiva dell'intermedio.

SOSTITUZIONE RADICALICA

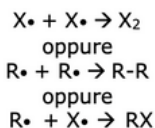
La **sostituzione radicalica** (SR) è un tipo di reazione chimica in cui un radicale, una specie chimica altamente reattiva con un elettrone spaiato, sostituisce

un atomo o un gruppo in una molecola. Questa reazione si articola in tre fasi fondamentali: iniziazione, propagazione e terminazione.

Iniziazione: Questa fase inizia con la generazione di un radicale di iniziazione ($X\cdot$), di solito attraverso una rottura omolitica di un legame indotta da calore o luce ($h\nu$). Un esempio comune è la rottura dell'elemento di origine X_2 per formare due radicali $X\cdot$.

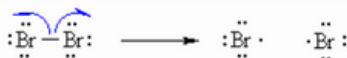
Propagazione: Durante questa fase, il radicale generato nella fase di iniziazione ($X\cdot$) attacca una molecola da sostituire, formando così un nuovo radicale ($R\cdot$). Questo nuovo radicale $R\cdot$ può quindi generare a sua volta un radicale di propagazione ($X\cdot$). La reazione può procedere attraverso un meccanismo a catena, in cui ogni stadio di questa catena produce un prodotto necessario per avviare lo stadio successivo. Ad esempio, un radicale $X\cdot$ può reagire con una molecola RH per formare un radicale $R\cdot$ e un prodotto HX .

Terminazione: La fase di terminazione è quando la reazione viene interrotta. Ciò accade quando due radicali reattivi si combinano tra loro. Le combinazioni comuni includono $X\cdot + X\cdot$ che forma X_2 , $R\cdot + R\cdot$ che forma una molecola $R-R$, o $R\cdot + X\cdot$ che forma una molecola RX .

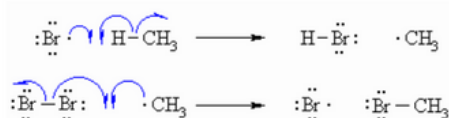


Nella maggior parte dei casi, i radicali utilizzati sono derivati da composti come Cl_2 o Br_2 . La sostituzione radicalica è una reazione interessante e importante in chimica organica, spesso utilizzata per la sintesi di molecole complesse o per la modifica controllata di strutture chimiche esistenti.

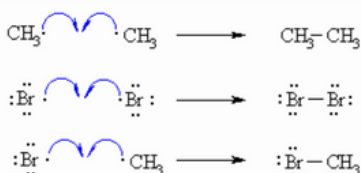
Iniziazione



Propagazione



Terminazione



ELIMINAZIONE

Una **reazione di eliminazione** è un processo chimico in cui due atomi o gruppi chimici adiacenti a due atomi di carbonio vengono rimossi, creando un legame multiplo (come un doppio o triplo legame) tra questi atomi di carbonio.

Questi sono i tre eventi fondamentali che si verificano durante una reazione di eliminazione:

- 1. Rimozione di un protone:** Un protone viene rimosso da uno dei due atomi di carbonio adiacenti, generando una situazione in cui entrambi gli atomi di carbonio hanno un elettrone spaiato.
- 2. Formazione del legame π tra i due atomi di carbonio:** Gli atomi di carbonio adiacenti, entrambi con un elettrone spaiato, condividono questi elettroni per formare un legame π (legame pi) tra di loro, creando così un doppio o triplo legame.
- 3. Rottura del legame con il gruppo uscente Lg:** Il

gruppo chimico (noto come gruppo uscente, indicato come Lg) che era precedentemente legato a uno dei due atomi di carbonio viene rimosso durante questo processo di eliminazione.

A seconda di come si svolgono questi eventi, esistono tre diversi meccanismi di eliminazione:

- **Eliminazione E1** (unimolecolare) in due stadi:
 1. Perdita del gruppo uscente $-Lg$ e formazione di un intermedio carbocationico.
 2. Successiva estrazione di uno ione H^+ e formazione del doppio legame $C=C$.
- **Eliminazione E1CB** (unimolecolare Base Coniugata) in due stadi:
 3. Estrazione di uno ione H^+ con formazione di un carbanione.
 4. Successiva perdita del gruppo uscente con formazione del doppio legame $C=C$.
- **Eliminazione E2** (bimolecolare) in un unico stadio concertato: La rottura dei legami $C-H$ e $C-Lg$ e la formazione simultanea del doppio legame $C=C$ avvengono nello stesso momento.

Ogni meccanismo di eliminazione ha le sue condizioni specifiche e determina il tipo di prodotti che verranno generati durante la reazione.

Eliminazione unimolecolare E1

L'eliminazione unimolecolare, spesso indicata come E1, è uno dei tre principali meccanismi di reazione di eliminazione. Questo meccanismo coinvolge una serie di passaggi in cui un substrato organico perde un gruppo uscente (Lg) e forma un doppio legame tra due atomi di carbonio adiacenti.

Passaggio 1: Formazione dell'intermedio carbocationico (C⁺)

- 1. Iniziazione:** La reazione può iniziare con l'applicazione di calore o l'assorbimento di luce ($h\nu$), che fornisce l'energia necessaria per rompere un legame chimico nel substrato organico. Di solito, il gruppo uscente (Lg) è un buon gruppo uscente, come un alogenuro (Cl, Br, I) o un tosile (Ts). Il legame tra il carbonio portante il gruppo uscente e il gruppo uscente stesso si rompe omoliticamente, generando un carbocatione (C⁺) e il gruppo uscente Lg[•].
- 2. Formazione dell'intermedio carbocationico:** Il carbocatione è un carbonio che ha tre legami sigma e una carica positiva. È un intermediario altamente reattivo e instabile che forma una carica positiva sul carbonio. Questo è spesso lo stadio lento (il più lento) della reazione E1.

Passaggio 2: Estrazione di uno ione H⁺

Un secondo reagente, che è spesso una molecola di solvente o una molecola di acqua presente nell'ambiente reattivo, agisce come una base debole. Questa base debole estrae uno ione H⁺ (un protone) da uno degli atomi di carbonio adiacenti al carbocatione. La formazione del legame π (doppio legame) tra i due carboni adiacenti avviene contemporaneamente a questa estrazione di uno ione H⁺.

Passaggio 3: Formazione del doppio legame C=C

Mentre viene estratto uno ione H⁺, i due atomi di carbonio adiacenti condividono un paio di elettroni per formare un doppio legame (legame π , π -bond) tra di

loro. Questa formazione del doppio legame completa il processo di eliminazione e genera il prodotto finale, che contiene un doppio legame tra i due atomi di carbonio adiacenti.

Terminazione: La reazione termina con la formazione del prodotto e la rimozione del gruppo uscente $\text{Lg}\cdot$, che può reagire ulteriormente o essere catturato da altri reagenti presenti nell'ambiente reattivo.

Un esempio comune di reazione di eliminazione unimolecolare E1 coinvolge la deidratazione di alcoli, in cui un alcol perde una molecola di acqua per formare un doppio legame tra gli atomi di carbonio adiacenti.

È importante notare che la reazione E1 richiede la presenza di un substrato che possa formare un carbocatione stabile e un ambiente reattivo in cui una base debole possa estrarre uno ione H^+ . La selettività della reazione E1 dipende dalla stabilità del carbocatione formatosi durante il processo.

Eliminazione unimolecolare Base Coniugata E1CB

L'eliminazione unimolecolare Base Coniugata, abbreviata come E1CB, è un meccanismo di reazione di eliminazione che coinvolge la formazione di un carbanione (un anione contenente un atomo di carbonio con una carica negativa) come intermediario chiave. Questo meccanismo è una variante dell'eliminazione unimolecolare E1, ma al posto di un carbocatione instabile come intermediario, si forma un carbanione stabile.

Passaggio 1: Formazione del carbanione

- **Iniziazione:** La reazione può iniziare con l'applicazione di calore o l'assorbimento di luce ($h\nu$),

fornendo l'energia necessaria per rompere un legame chimico nel substrato organico. Di solito, il gruppo uscente (Lg) è un buon gruppo uscente, come un alogenuro (Cl, Br, I) o un tosile (Ts). Il legame tra il carbonio portante il gruppo uscente e il gruppo uscente stesso si rompe omoliticamente, generando un carbanione (R-C:), spesso indicato come R⁻ con una carica negativa sul carbonio.

Passaggio 2: Estrazione di uno ione H⁺

1. **Estrazione di uno ione H⁺**: A questo punto, un secondo reagente agisce come una base forte e estrae uno ione H⁺ (un protone) da un atomo di carbonio adiacente al carbanione. Questa base forte, chiamata base coniugata, è in grado di estrarre uno ione H⁺ perché il carbanione è altamente reattivo e ha una carica negativa.

Passaggio 3: Formazione del doppio legame C=C

1. **Formazione del doppio legame C=C**: Mentre viene estratto uno ione H⁺, i due atomi di carbonio adiacenti condividono un paio di elettroni per formare un doppio legame (legame π , π -bond) tra di loro. Questa formazione del doppio legame completa il processo di eliminazione e genera il prodotto finale, che contiene un doppio legame tra gli atomi di carbonio adiacenti.

Terminazione: La reazione termina con la formazione del prodotto e la rimozione del gruppo uscente Lg.

Un esempio comune di reazione di eliminazione unimolecolare E1CB coinvolge la deprotonazione degli acidi carbonilici, come un chetone o un estere, per formare un enolate (carbanione contenente un atomo di ossigeno) e un doppio legame tra gli atomi di carbo-

-nio adiacenti.

L'eliminazione E1CB è preferibile quando il substrato non forma facilmente un carbocatione stabile ma è in grado di formare un carbanione stabile. Questo meccanismo può essere importante in reazioni di chimica organica, specialmente quando è necessario evitare la formazione di carbocationi instabili.

Eliminazione bimolecolare E2

L'eliminazione bimolecolare, abbreviata come E2, è un meccanismo di reazione di eliminazione in chimica organica che coinvolge due molecole che reagiscono insieme per formare un prodotto di eliminazione. Questo meccanismo è comunemente usato per la formazione di legami insaturi, come i legami doppi (doppio legame carbonio-carbonio) o legami tripli (triplo legame carbonio-carbonio), ed è noto per la sua regioselettività e stereoselettività.

Passaggio 1: Formazione di un sistema coniugato

1. **Iniziazione:** La reazione può iniziare quando il substrato organico contiene un buon gruppo uscente (Lg), come un alogenuro (Cl, Br, I), e un atomo di idrogeno (H) adiacente al carbonio che deve subire l'eliminazione. La reazione richiede spesso la presenza di una base forte (B), che fungerà da nucleofilo e si leggerà al protone (H) durante il processo.

Passaggio 2: Abstrazione simultanea di H e Lg

1. **Abstrazione simultanea di H e Lg:** La base forte (B) si avvicina al substrato e "rubano" contemporaneamente uno ione H⁺ dal carbonio adiacente al gruppo uscente (Lg). In altre parole, il

legame C-H e il legame C-Lg vengono rotti contemporaneamente, mentre si forma un legame tra il carbonio e la base forte (C-B).

Passaggio 3: Formazione del doppio legame C=C

1. **Formazione del doppio legame C=C:** Durante il passaggio 2, mentre si formava il legame tra il carbonio e la base forte (C-B), si creava anche un doppio legame (legame π , π -bond) tra i due atomi di carbonio adiacenti (carbonio dal quale è stato rimosso l'atomo di idrogeno e il carbonio con il gruppo uscente Lg). Questa formazione del doppio legame completa il processo di eliminazione e genera il prodotto finale, che contiene un doppio legame tra gli atomi di carbonio adiacenti.

Terminazione: La reazione termina con la formazione del prodotto e la rimozione del gruppo uscente Lg.

L'eliminazione E2 è regioselettiva, il che significa che il doppio legame si forma preferibilmente tra gli atomi di carbonio specifici del substrato. Inoltre, può anche essere stereoselettiva, il che significa che può produrre stereoisomeri specifici del prodotto, come isomeri cis o trans, a seconda della conformazione dei gruppi adiacenti.

Un esempio comune di reazione di eliminazione bimolecolare E2 è l'eliminazione dell'idrogeno bromuro (HBr) da un bromuro alchilico in presenza di una base forte. Questo processo è spesso utilizzato per sintetizzare alcheni a partire da alogenuro alchilico.

COMPETIZIONE TRA S_N ED E

Le reazioni di sostituzione nucleofila e di eliminazione sono entrambe tipi di reazioni chimiche in cui un sub-

-strato elettrofilo reagisce con un reagente che può comportarsi sia come un nucleofilo, generando una reazione di sostituzione, sia come una base, generando una reazione di eliminazione. Queste due reazioni spesso competono tra loro, ed è importante comprendere i fattori che influenzano il processo, determinando se si verificherà una reazione di sostituzione (S_N) o di eliminazione (E).

Competizione S_N 2-E2

La competizione tra le reazioni S_N2 (sostituzione nucleofila bimolecolare) ed E2 (eliminazione bimolecolare) è un fenomeno comune in chimica organica. Queste due reazioni avvengono quando un substrato elettrofilo viene attaccato da un nucleofilo o una base, ma il risultato dipende da diversi fattori.

- **Natura del substrato:** Il tipo di substrato influenzerà in modo significativo quale reazione avrà luogo. Gli elettroni possono essere più o meno disponibili per la reazione in base alla loro densità elettronica. In generale, i substrati primari (carbonio legato a un solo altro carbonio) tendono ad essere favorevoli per l'S_N2, mentre i substrati terziari (carbonio legato a tre altri carboni) favoriscono l'E2. I substrati secondari possono andare in entrambe le direzioni.
- **Nucleofilo o base:** La natura del reagente (nucleofilo o base) è cruciale. Se il reagente è un nucleofilo forte e non sterico, l'S_N2 è più probabile. Se il reagente è una base forte e può essere sterico, l'E2 è favorito.
- **Stereoisomeria:** Nel caso di un composto chirale, la competizione S_N2-E2 può anche influenzare la stereochimica del prodotto. L'S_N2 solitamente porta

a inversione di configurazione (retroflessione dell'atomo centrale), mentre l'E2 può portare a inversione o conservazione della configurazione, a seconda delle condizioni.

- **Temperatura:** L'energia termica (calore) gioca un ruolo importante. Temperature più elevate favoriscono l'E2 poiché aumentano l'energia cinetica delle molecole e la probabilità di collisioni efficaci.
- **Basi deboli:** In presenza di basi deboli, l'eliminazione E2 diventa meno probabile poiché le basi deboli non riescono a rimuovere l'idrogeno in modo efficiente. In questo caso, l'SN2 può prevalere.

In generale, è importante notare che l'SN2 ed E2 sono in competizione solo quando il substrato è adatto per entrambe le reazioni. In molti casi, uno dei due processi sarà chiaramente favorito a seconda delle condizioni reattive. La comprensione di questi fattori aiuta a prevedere il risultato di una reazione SN2-E2 e a progettare condizioni reattive specifiche per ottenere il prodotto desiderato.

Competizione S_N1-E1

La competizione tra le reazioni SN1 (sostituzione nucleofila unimolecolare) ed E1 (eliminazione unimolecolare) è un fenomeno interessante in chimica organica. Queste reazioni si verificano quando si tratta di un substrato terziario e quando si utilizza un nucleofilo o una base debole.

- **Natura del substrato:** Le reazioni SN1 ed E1 sono più probabili quando il substrato è terziario. Ciò significa che il carbonio reattivo è legato a tre altri atomi di carbonio. Questi substrati sono più stabili e favoris-

-cono la formazione di un carbocatione, che è uno degli intermedi chiave in entrambe le reazioni.

- **Nucleofilo o base debole:** L'uso di un nucleofilo o di una base debole favorisce entrambe le reazioni. Un nucleofilo o una base deboli non sono abbastanza reattivi da promuovere una reazione selettiva verso l'una o l'altra via. Questo significa che il nucleofilo o la base debole non è in grado di competere efficacemente con altre reazioni.
- **Miscele di prodotti:** Poiché entrambe le reazioni possono avvenire contemporaneamente e non c'è una preferenza significativa in termini di orientamento, si ottengono spesso miscele di prodotti. Questo può complicare la purificazione e l'isolamento dei prodotti desiderati.
- **Temperatura:** La temperatura può influenzare la distribuzione dei prodotti. Temperature più basse tendono a favorire l'SN1 ed E1, mentre temperature più elevate possono aumentare la probabilità di reazioni di eliminazione.

L'ADDIZIONE

La reazione di addizione può essere considerata, da un punto di vista formale, come l'opposto della reazione di eliminazione. Queste reazioni coinvolgono molecole che contengono legami multipli, che possono aprire per legare altri atomi o gruppi.

Le reazioni di addizione possono essere suddivise in tre categorie principali in base al tipo di reagente coinvolto: **addizione elettrofila**, **addizione nucleofila** ed **addizione radicalica**.

Nel caso delle addizioni elettrofile e radicaliche, i legami multipli più comunemente coinvolti sono il doppio legame $C=C$ e il triplo legame $C\equiv C$. In questi scenari, gli elettroni π dei legami multipli proteggono la mole-

-cola da attacchi nucleofili.

D'altra parte, le addizioni nucleofili si concentrano principalmente su gruppi funzionali come $C=O$ e $C\equiv N$. In questi casi, gli elettroni dei legami multipli sono spostati verso gli atomi più elettronegativi, come ossigeno (O) e azoto (N), che permettono all'atomo di carbonio di sviluppare una parziale carica positiva, rendendolo suscettibile all'attacco da parte del nucleofilo.

Addizione elettrofila

L'addizione elettrofila è una reazione in cui un reagente elettrofilo (E^+) si lega a un doppio o triplo legame C-C, mentre l'altro carbonio si lega a un nucleofilo (Nu^-).

Solitamente, questa reazione avviene in due fasi distintive. Nella prima fase, l'elettrofilo si lega al substrato, e la densità elettronica del doppio legame offre una protezione iniziale contro un possibile attacco da parte del nucleofilo. Ciò porta alla formazione di un carbocatione. Successivamente, il nucleofilo si lega al carbocatione formato nella prima fase.

In generale, c'è una preferenza dell'elettrofilo per legarsi al carbonio meno sostituito, il che porta alla formazione del carbocatione più sostituito e quindi più stabile. Questo comportamento regioselettivo è noto come regola di Markovnikov: in un'addizione elettrofila, l'elettrofilo si lega al carbonio meno sostituito, seguito dall'attacco del nucleofilo al carbonio più sostituito.

Quando la reazione coinvolge un reagente asimmetrico e un alchene asimmetrico, possono formarsi due stereoisomeri. Tuttavia, la reazione solitamente non è stereoselettiva e porta alla formazione di una miscela racemica (entrambi gli stereoisomeri in quantità uguali). Questo perché il nu-

-cleofilo può legarsi indifferentemente a entrambi i lati dell'orbitale p del carbocatione, consentendo attacchi sia da una direzione ("attacco sin") che dall'altra ("attacco anti").

Esiste anche una categoria speciale di elettrofili (come I^+ , Br^+ , HgX^+ , RS^+) che reagiscono in modo stereospecifico, dando luogo a un'addizione anti. In questo caso, si forma uno ione ciclico che costringe il nucleofilo ad attaccare solo da un lato. Inoltre, il carbonio più sostituito continua a portare la maggior parte della carica, rispettando generalmente la regola di Markovnikov.

Va notato che durante l'addizione elettrofila si può generare un carbocatione intermedio, il che può portare a fenomeni di trasposizione 1,2 (idruro o alchile) per generare carbocationi più stabili.

Addizione radicalica

Nelle reazioni di addizione radicalica al doppio legame, l'addizione avviene in presenza di perossidi, luce o calore. Queste reazioni, come tutte le reazioni radicaliche, seguono un meccanismo a catena che comprende tre fasi: iniziazione, propagazione e terminazione.

Il meccanismo inizia con la fase di iniziazione, in cui si forma un radicale X^\bullet , di solito derivato da un acido alogenidrico HX (dove $X = Cl$ o Br). Successivamente, durante la prima fase di propagazione, il radicale X^\bullet attacca il doppio legame, creando un radicale intermedio.

In seguito, il radicale intermedio reagisce con una molecola di HX , da cui estrae un atomo di idrogeno, generando un altro radicale X^\bullet che continua la catena di reazioni.

In generale, l'attacco radicalico avviene preferibilmente sul carbonio meno sostituito, poiché ciò porta alla formazione di un radicale più sostituito e quindi più stabile. Poiché il radicale $X\cdot$ che attacca ha anche caratteristiche nucleofile, la regioselettività in queste reazioni è anti-Markovnikov.

Questo contrasta con l'addizione elettrofila, in cui è l'elettrofilo a legarsi per primo al carbonio meno sostituito (generando il carbocatione più sostituito), e quindi il nucleofilo si lega al carbonio meno sostituito. Nell'addizione radicalica, invece, è il radicale nucleofilo a legarsi per primo al carbonio meno sostituito (generando il radicale più sostituito), seguito dal legame del radicale nucleofilo al carbonio meno sostituito (regioselettività anti-Markovnikov).

Addizione nucleofila

Le reazioni di addizione nucleofila rappresentano un importante processo chimico che converte principalmente il gruppo $C=O$ in una varietà di gruppi funzionali significativi.

Il meccanismo di queste reazioni coinvolge il nucleofilo che attacca il carbonio parzialmente positivo all'interno del gruppo $C=O$. Questo attacco comporta la rottura del legame π del doppio legame e la formazione di un alcossido RO^- (alcolato), seguito dalla protonazione dell'ossigeno per formare un ossidrile OH .

A seconda della reattività del nucleofilo, queste reazioni possono seguire due vie principali:

1. Nelle reazioni con nucleofili forti (cioè anioni), l'addizione avviene **direttamente al gruppo $C=O$ in un ambiente basico**. Si forma un intermedio alcossido (alcolato), che successivamente viene protonato con un acido diluito per dare il prodotto finale.

2. Per i nucleofili deboli (quelli neutri), **il gruppo C=O deve essere attivato in anticipo**. Questo può essere fatto, ad esempio, utilizzando un catalizzatore acido (come BH) che protona l'ossigeno, rendendo così il sistema più elettrofilo e pronto per l'attacco nucleofilo.

È importante notare che, rappresentando entrambe le strutture limite del carbonile protonato, diventa evidente il carattere più elettrofilo del carbonio carbonilico.

Un tipo speciale di reazione di addizione è la polimerizzazione per addizione (o poliaddizione). In questo caso, la reazione è innescata dalla formazione di una specie chimica attiva, come un radicale, un carbocatione o un carbanione, che si somma in modo ricorsivo su di sé stesso. Questo sposta il centro di reattività (l'elettrone non appaiato o la carica elettrica) all'estremità della catena mentre cresce.

La polimerizzazione per condensazione (o policondensazione), d'altra parte, coinvolge la reazione tra specie chimiche con due o più estremità reattive. Queste specie si legano reciprocamente formando catene lunghe attraverso l'unione di catene più corte.

TRASPOSIZIONI

Le **trasposizioni** rappresentano processi chimici in cui avviene lo spostamento di un atomo o di un gruppo chimico da una posizione all'interno di una molecola a un'altra. Questi processi comportano una riorganizzazione della struttura molecolare, portando alla formazione di un isomero costituzionale o strutturale. Anche se solitamente per descrivere le trasposizioni si utilizzano le "frecce curve," che sono comunemente impiegate nelle reazioni chimiche per rappresentare il flusso di elettroni da un legame che si

rompe a uno che si forma, questo formalismo potrebbe non essere completamente adeguato. Si ritiene, infatti, che durante una trasposizione non avvenga necessariamente una rottura completa del legame, ma piuttosto un tipo di "scivolamento" o "spostamento" (shift) del gruppo che si trasferisce lungo i legami della molecola.

La maggior parte delle trasposizioni coinvolge lo **spostamento di un atomo o di un gruppo chimico** da un atomo di carbonio all'atomo di carbonio adiacente, ed è comunemente chiamata trasposizione 1,2 o 1,2-shift, oppure è nota come trasposizione di Whitmore.

Un modo di rappresentare la migrazione di un gruppo chimico Y da un atomo A all'atomo B adiacente è tramite due legami tratteggiati, che indicano che Y è parzialmente legato sia ad A che a B.

Esistono quattro principali meccanismi attraverso cui le trasposizioni possono avvenire.

Trasposizioni nucleofiliche e cationotropiche

Le **trasposizioni nucleofiliche o cationotropiche** sono reazioni chimiche in cui un atomo o un gruppo chimico **si sposta all'interno di una molecola** in risposta a una forza nucleofila o cationotropica. Questi processi comportano solitamente il riarrangiamento della struttura della molecola e possono portare alla formazione di nuovi composti o isomeri. Ecco una spiegazione più dettagliata insieme ad alcuni esempi:

Meccanismo delle trasposizioni nucleofiliche o cationotropiche:

Queste trasposizioni coinvolgono un nucleofilo o una specie cationica che attacca un atomo o un gruppo chimico all'interno di una molecola. Il nucleofilo può

sostituire un altro gruppo o atomo all'interno della stessa molecola, causando il riarrangiamento della struttura.

Esempio di Trasposizione di Beckmann:

Un esempio classico di trasposizione nucleofila è la **Trasposizione di Beckmann**, che coinvolge la conversione di una ammide in una ammina primaria. In questo processo, una molecola di acido cloridrico (HCl) funge da nucleofilo attaccando il carbonio legato all'azoto nella struttura dell'ammide, causando la migrazione del gruppo acile (RCO-) dal carbonio all'azoto. Questa reazione produce una nuova ammina primaria.

Esempio di Trasposizione di Claisen:

Un esempio di trasposizione cationotropica è la **Trasposizione di Claisen**, che coinvolge la migrazione di un gruppo alchile da un carbonio all'altro all'interno di una molecola. Questa reazione avviene spesso nelle reazioni di condensazione di Claisen, dove due esteri o chetoni reagiscono in presenza di una base forte per formare un β -chetoestere o una β -dicetone. Durante questo processo, il gruppo alchile si sposta all'interno della struttura.

Esempio di Trasposizione di Wagner-Meerwein:

Un altro esempio di trasposizione cationotropica è la **Trasposizione di Wagner-Meerwein**, in cui un carbocatione subisce una migrazione intramolecolare. Questo può comportare la formazione di nuove molecole o la formazione di carbocationi più stabili. Ad esempio, nella Trasposizione di Wagner-Meerwein, un gruppo alchile o un idrogeno si sposta all'interno di un carbocatione, portando a una riorganizzazione della struttura chimica.

Questi sono solo alcuni esempi di trasposizioni nucleofiliche o cationotropiche. In generale, queste reazioni sono importanti per la sintesi di composti chimici e per la comprensione della chimica organica avanzata.

Trasposizioni elettrofiliche o anionotropiche

Le **trasposizioni elettrofiliche o anionotropiche** sono reazioni chimiche in cui **un gruppo o un atomo all'interno di una molecola si sposta in risposta all'attacco di un elettrofilo o di una specie cationica**. Questi processi comportano spesso il riarrangiamento della struttura della molecola e possono portare alla formazione di nuovi composti o isomeri.

Meccanismo delle trasposizioni elettrofiliche o anionotropiche:

In queste reazioni, un elettrofilo o una specie cationica attacca una molecola, causando il riarrangiamento di un gruppo o di un atomo all'interno della stessa molecola. Questo può portare a una modifica della struttura chimica della molecola di partenza.

Esempio di Trasposizione di Pinacol:

Un esempio classico di trasposizione elettrofila è la Trasposizione di Pinacol. In questa reazione, un chetone è convertito in un'alcol usando l'**acido solforico** (H_2SO_4) come agente elettrofilo. L'acido solforico protona il chetone per formare un carbocatione, che subisce quindi una migrazione intramolecolare del gruppo alchile da un carbonio all'altro, formando un diolo geminale (pinacolo). Questa reazione rappresenta una trasposizione elettrofila.

Esempio di Trasposizione di Favorskii:

Un altro esempio di trasposizione elettrofila è la Trasposizione di Favorskii. In questa reazione, un α -clorochetone subisce una migrazione del gruppo anione cloruro, spostandosi da un carbonio all'altro. Questa migrazione porta alla formazione di un α -chetocarbossilato. Questo processo è mediato da una base forte come l'idrossido di sodio (NaOH) o l'idruro di sodio (NaH).

Esempio di Trasposizione di Schmidt:

La Trasposizione di Schmidt coinvolge la conversione di una ammido in una amina. In questa reazione, una ammido è trattata con un acido, come acido cloridrico (HCl), per formare un carbocatione. Il carbocatione subisce quindi una migrazione intramolecolare del gruppo amminio (NHR_2) da un carbonio all'altro, generando una amina.

Esempio di Trasposizione di Hofmann:

La Trasposizione di Hofmann è un'altra trasposizione elettrofila in cui un ammido viene convertita in una amina primaria. Questa reazione implica la formazione di un isocianato come intermedio elettrofilo, che successivamente subisce una migrazione intramolecolare per produrre la amina primaria desiderata.

Trasposizioni radicaliche

Le **trasposizioni radicaliche** sono reazioni chimiche in cui **un gruppo o un atomo all'interno di una molecola si sposta in risposta a un attacco da parte di un radicale libero**. Questi processi comportano spesso il riarrangiamento della struttura della molecola e possono portare alla formazione di nuovi composti o i-

-someri.

Meccanismo delle trasposizioni radicaliche:

In queste reazioni, un radicale libero attacca una molecola, causando il riarrangiamento di un gruppo o di un atomo all'interno della stessa molecola. Questo può portare a una modifica della struttura chimica della molecola di partenza. Le trasposizioni radicaliche spesso coinvolgono una catena di reazioni a catena, in cui un radicale genera un altro radicale, che a sua volta attacca una diversa parte della molecola.

Esempio di Trasposizione di Hunsdiecker:

La Trasposizione di Hunsdiecker è un esempio di una trasposizione radicalica. In questa reazione, un sale d'argento dell'acido carbossilico viene trattato con bromo (Br_2) e luce o calore. Questa reazione genera un radicale alchile, che successivamente attacca il carbonio adiacente all'ossigeno del gruppo carbossilico, causando la formazione di un estere e un radicale bromuro. Questo processo rappresenta una trasposizione radicalica.

Esempio di Trasposizione di Barton-McCombie:

La Trasposizione di Barton-McCombie è un altro esempio di trasposizione radicalica. In questa reazione, un acido carbossilico è convertito in un aldeide o un chetone usando un complesso di diazometano come agente di trasposizione. Il diazometano si decompone per formare un radicale metilico, che attacca il gruppo carbossilico, causando il riarrangiamento e la formazione dell'aldeide o del chetone desiderati.

Esempio di Trasposizione di Stevens:

La Trasposizione di Stevens è una trasposizione radica-

-lica che coinvolge la conversione di un ammido in una amina. In questa reazione, un ammido è trattato con tiostere e un radicale viene generato in situ. Questo radicale attacca la molecola, causando il riarrangiamento e la formazione della amina desiderata.

Esempio di Trasposizione di Favorskii:

La Trasposizione di Favorskii, precedentemente menzionata come una trasposizione elettrofila, può anche coinvolgere una trasposizione radicalica in alcuni casi. In questa reazione, un α -clorochetone subisce una migrazione del gruppo anione cloruro, spostandosi da un carbonio all'altro. Questa migrazione può avvenire attraverso un meccanismo radicalico in cui il cloruro funge da radicale.

Trasposizioni sigmatropiche

Le **trasposizioni sigmatropiche** sono reazioni chimiche in cui **due frammenti all'interno di una molecola si spostano in modo concertato** (cioè simultaneamente) per formare nuovi legami chimici. Questi tipi di reazioni sono note per il loro meccanismo altamente stereospecifico e regioselettivo, il che significa che determinate trasposizioni sigmatropiche seguono rigorosamente specifiche regole di stereochemica e di posizionamento degli atomi.

Meccanismo delle trasposizioni sigmatropiche: Le trasposizioni sigmatropiche coinvolgono la migrazione di un gruppo o di un atomo lungo una catena carboniosa, con la contemporanea formazione di nuovi legami. Questi spostamenti avvengono attraverso un processo concertato, il che significa che gli atomi si

spostano insieme in una sola reazione. Le trasposizioni sigmatropiche sono classificate in base al tipo di migrazione che si verifica:

- **Trasposizioni sigmatropiche 1,2:** In queste reazioni, un atomo o un gruppo si sposta da una posizione all'adiacente all'interno della catena carboniosa. Sono chiamate "1,2" perché coinvolgono la migrazione da un carbonio all'altro adiacente.
- **Trasposizioni sigmatropiche 1,3:** In queste reazioni, un atomo o un gruppo si sposta da una posizione a due carboni di distanza all'interno della catena carboniosa. Sono chiamate "1,3" perché coinvolgono la migrazione di tre atomi di carbonio in totale.

REAZIONI SOTTO CONTROLLO CINETICO E TERMODINAMICO

Nel corso di una reazione chimica, la formazione dei prodotti può variare notevolmente in base alle diverse condizioni di reazione. Questo fenomeno è particolarmente rilevante quando il prodotto A si forma più rapidamente del prodotto B (cioè l'energia di attivazione per la formazione di A è più bassa di quella per B), ma B è più stabile di A.

In queste situazioni, la reazione che porta alla formazione di A è considerata "**sotto controllo cinetico**", mentre la reazione che porta a B è "**sotto controllo termodinamico**".

Nel caso di una reazione sotto controllo cinetico, la composizione finale della miscela di reazione è determinata dalla velocità con cui si formano i prodotti, che a loro volta dipendono dall'energia di attivazione richiesta per ciascuna reazione. D'altra parte, in una reazione sotto controllo termodinamico, la composizione finale è determinata dalla stabilità relativa dei prodotti.

Una reazione è considerata **sotto controllo termodinamico** quando l'equilibrio tra reagenti e prodotti viene raggiunto rapidamente. In questo caso, la formazione del prodotto più stabile è favorita perché i reagenti hanno abbastanza energia cinetica per superare sia l'energia di attivazione per la reazione A che quella per la reazione B. Pertanto, entrambi i prodotti possono formarsi, anche se a diverse velocità, e raggiungono l'equilibrio tra di loro. Poiché la costante di equilibrio K dipende dalla differenza di stabilità (ΔH) tra reagenti e prodotti, l'equilibrio sarà spostato verso il prodotto più stabile.

D'altra parte, in una reazione **sotto controllo cinetico**, la formazione del prodotto meno stabile è favorita. Questo avviene quando si lavora in condizioni di reazione più miti, come basse temperature o con catalizzatori deboli. In queste condizioni, l'energia cinetica dei reagenti è sufficiente solo per superare l'energia di attivazione della reazione A, mentre il prodotto B, che richiede un'energia di attivazione più elevata, si forma lentamente e in quantità insignificanti. Per raggiungere l'equilibrio tra A e B (con B come prodotto prevalente), sarebbe necessario consentire alla reazione di procedere per un tempo estremamente lungo.



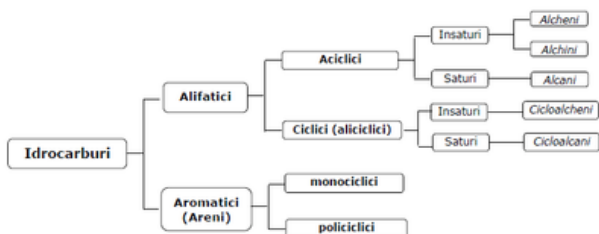
**GLI
IDROCARBURI**

Gli **idrocarburi** costituiscono una categoria di composti chimici formati da **carbonio e idrogeno**. Questi composti rappresentano la **base fondamentale della chimica organica** e sono numerosi. Inoltre, è possibile considerare tutti gli altri composti organici come derivati dagli idrocarburi attraverso la sostituzione di un atomo di idrogeno con un gruppo funzionale specifico. Il termine "**gruppo funzionale**" si riferisce a un gruppo chimico che conferisce al composto proprietà caratteristiche e lo classifica in una specifica famiglia di composti organici. Ogni famiglia di composti organici è contraddistinta dalla presenza di uno o più gruppi funzionali distintivi.

Gli idrocarburi possono essere suddivisi in due categorie principali: **alifatici** ed **aromatici**. Il primo gruppo include sia i composti alifatici, che possono avere catene aperte o chiuse ad anello, noti rispettivamente come composti aciclici e aliciclici, e condividono alcune proprietà simili.

Ulteriormente, gli idrocarburi alifatici possono essere classificati come **saturo**, in cui il carbonio ha ibridazione sp^3 , e includono gli alcani (o paraffine), o **insaturo**, che contengono doppi legami (carbonio ibridato sp^2) come gli alcheni (o olefine) e tripli legami (carbonio ibridato sp) come gli alchini. Queste differenze nella struttura dei legami tra carbonio e idrogeno influenzano le proprietà chimiche e fisiche dei vari tipi di idrocarburi.

Gli idrocarburi saturi sono noti per la loro **scarsa reattività chimica**, tanto che il termine alternativo "pa-



-affine" (derivato dal latino "parum affinis") suggerisce la loro tendenza a reagire debolmente, persino in presenza di acidi e basi forti. Quando reagiscono, principalmente conducono a reazioni di ossidazione e sostituzione.

D'altra parte, gli idrocarburi insaturi mostrano una chimica distintiva basata principalmente su **reazioni di addizione**. Queste reazioni tendono a saturare la molecola, convertendo gli ibridi di carbonio da sp^2 a sp^3 .

Gli aromatici, invece, sono una categoria di composti con proprietà chimiche uniche che li rendono un gruppo omogeneo e ben definito, chiaramente distinto dagli altri. Nella sua forma più stretta, la categoria degli aromatici include solo gli idrocarburi che contengono almeno un anello benzenico.