



Appunti universitari

Tesi di laurea

Cartoleria e cancelleria

Stampa file e fotocopie

Print on demand

Rilegature

NUMERO: 2161A

ANNO: 2017

A P P U N T I

STUDENTE: Partiti Sofia

MATERIA: Fondamenti di chimica organica - Prof. Bongiovanni

Il presente lavoro nasce dall'impegno dell'autore ed è distribuito in accordo con il Centro Appunti.

Tutti i diritti sono riservati. È vietata qualsiasi riproduzione, copia totale o parziale, dei contenuti inseriti nel presente volume, ivi inclusa la memorizzazione, rielaborazione, diffusione o distribuzione dei contenuti stessi mediante qualunque supporto magnetico o cartaceo, piattaforma tecnologica o rete telematica, senza previa autorizzazione scritta dell'autore.

**ATTENZIONE: QUESTI APPUNTI SONO FATTI DA STUDENTIE NON SONO STATI VISIONATI DAL DOCENTE.
IL NOME DEL PROFESSORE, SERVE SOLO PER IDENTIFICARE IL CORSO.**

FONDAMENTI DI CHIMICA ORGANICA

IBRIDIZZAZIONI E LEGAMI DEL CARBONIO

29/09

H. in forte presenza

Formole di Lewis

La configurazione esterna del C (sp^2 e $2s$) dovrebbe generare angoli di 90° , ma non è così!

↳ si sono ipotizzati degli orbitali ibridi



C $2s^2 2p^2$ non ibridizzato

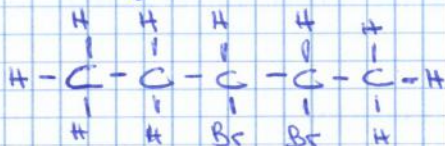
C $2 (sp^3)^4$ $\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$ tetraedro, $109,5^\circ$

metano (acqua) (ammoniac)

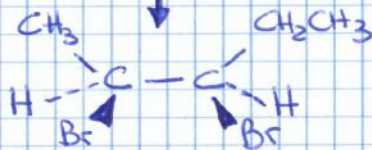
1 legame $\sigma C-C$



6 legami $\sigma C-H$



rotazione possibile



C $2 sp^2$ $\uparrow \uparrow \uparrow$ p \uparrow trigonale piana, 120°

legame doppio (σ, π)
sistema planare

etilene (formaldeide)

C $2 sp$ $\uparrow \uparrow$ p² $\uparrow \uparrow \uparrow$ 180°

sistema lineare

legame triplo (σ, π, π)

acetilene (etilino)

Forme allotropiche come diamante e grafite

(sp^3)

e grafite (sp^2)

↳ grafene (1 material bidimensionale)

30/09

LEGAMI SECONDARI O INTERMOLECULARI

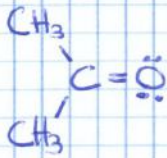
i legami primari danno l'identità alla molecola

i legami secondari descrivono come interagiscono con le altre molecole

↳
legami deboli

↳ sono nei polimeri, e sono legami secondari interni alla molecola

acetone



$\mu \neq 0$

le interazioni fra acetoni saranno quindi pi dipoli permanenti

infatti è liquido in STP (pochi le interazioni sono forti)



$\mu = 0$

creazione di dipoli fluttuanti che creano forze pi dipoli

infatti è un gas in STP



forte diff. di elettronegatività \Rightarrow legami dipolo-dipolo permanenti con E maggiore (pochi sono dipoli permanenti)

- 1 dipolo N-H o O-H \uparrow Energia
- 2 dipoli permanente
- 3 dipoli fluttuante

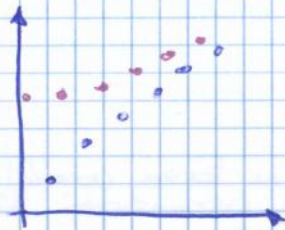
la temperatura di ebollizione dipende dai legami secondari (se sono dipoli permanenti sarà \uparrow)



all'aumentare della massa molecolare cresce il punto di eb.

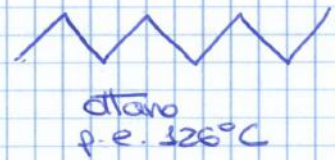
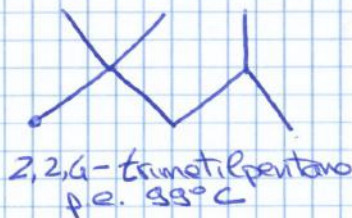
inserendo poi un gruppo funzionale come -OH cambia la polarità della molecola facendola diventare dipoli permanenti quindi si innalzano le t. di ebollizione

MA i dipoli avranno $\mu \neq 0$ e quindi più il sistema è grosso (all'aumentare della massa molecolare) meno influisce il gruppo -OH sulla t. di ebollizione



aggiunta del gruppo -OH

C_8H_{18}



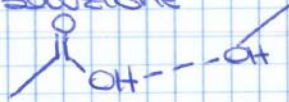
A parità di massa molecolare e μ (guardando gli isomeri) si guarda la quantità di area superficiale: meno sono le ramificazioni (più grande è l'area superficiale) più alta sarà la t. di eb.

L'acido acetico è solubile nel metanolo? Sì



Formeranno entrambi ponti a H

in soluzione



Il simile scioglie il simile

butano in acqua? No
 butano in CCl₄? Sì
 acetone in acqua? Sì

Un alcool R-OH in acqua? Sì, ma all'aumentare del numero di C diminuisce il valore della solubilità poiché il legame H è legato solo al gruppo OH (vedere grafico prima)

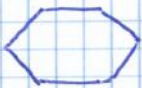
Classificazione solventi

1. Non polari: $\mu = 0$, non miscibili in acqua
 es. idrocarburi, CCl₄ → ridotta costante dielettrica

2. polari: $\mu \neq 0$, miscibili in acqua → dielettrica
 es. acqua, alcool, acetone

2.1 protico: hanno il sistema -OH

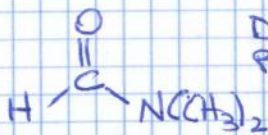
2.2 aprotico: non contiene la funzione -OH (vedere sostituzione nucleofila)



cicloesano C₆H₁₂
 solvente non polare



CH₃CH₂CH₂OH propanolo
 polare protico

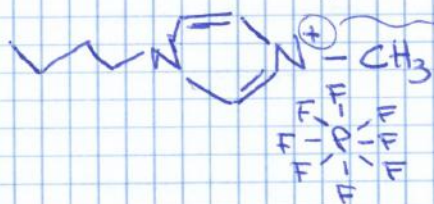


DMF
 polare aprotico



DMSO
 polare aprotico
 dimetile solfossido

RTIL → sali liquidi a temperatura ambiente (non infiammabili)



quindi è un catione

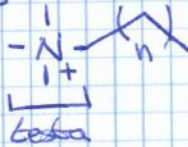
Classificazione tensioattivi

!! per esame (esempi soprattutto)

1. Anionici: possiede carica negativa
 La testa polare può quindi essere anionica
 es. $-SO_3^-$ $-COO^-$ a cui vengono attaccate delle catene (C_{12} almeno) di idrocarburi



2. Cationici: la testa polare ha carica positiva
 es. anche qui, catene di C_{12} almeno

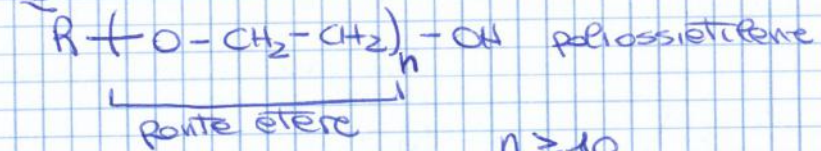


alcuni di questi possiedono proprietà germicide
 (=> usati come disinfettanti e c.c.)

La polare si rifilano nelle membrane cellulari e le distruggono

o anfoterico

3. Zwitterionici: sono presenti entrambe le cariche (shampoo cosmetici) - costosi
4. Non ionici: testa polare ma NO carica



!! definizione di tensioattivo, comportamento chimico fisico, classificazione + esempi, CCM

I COMPOSTI CHIMICI

↳ IUPAC regola la loro identificazione / nomenclatura

I composti di base comprendo gli idrocarburi (C e H) e gli eteroatomi

↳ I composti derivati modificano i composti di base introducendo delle funzioni (≠ da C e H) ad esempio inserendo un ossigeno (come i tensioattivi)

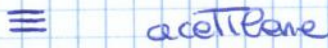
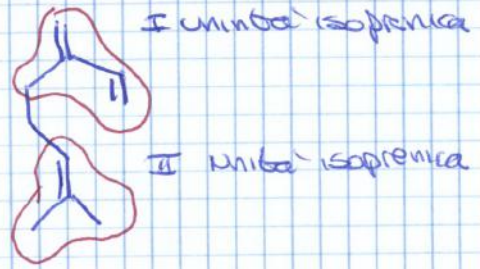
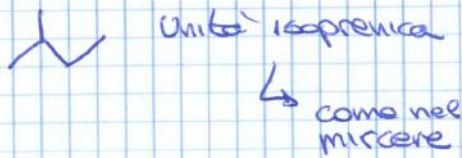
Idrocarburi (C+H) (R-H) → radicale

1. **alifatici**: lunghe catene di C

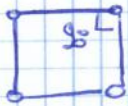
2. **alifatici**: catene diramate di C

3. **aromatici**: se si rispettano determinate condizioni

se è ciclico e piano e se ha un numero di e⁻ delocalizzati pari a 4n+2



!! a memoria !!



I legami sono sottoposti a una tensione di anello (se la catena è chiusa)
 ↳ debolezza maggiore

è più facile far reagire un cicloalcano piuttosto che il suo corrispettivo alcano

La tensione d'anello diminuisce all'aumentare della catena carboniosa

↳ il ciclopropano è più reattivo del cicloesano in quanto è soggetto a una > tensione d'anello (e quindi tende ad aprirsi più facilmente)

Per i sistemi insaturi a triplo legame è molto difficile chiudere la catena (anche se esistono comunque) (con anelli aventi angoli molto grandi, vicino ai 180°)

Sistemi ciclici insaturi con coniugazione dei doppi legami

1/10

cicloesatriene coniugato



cicloesene

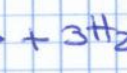


cicloesano

ΔE₁ = -28,6 kcal/mol dato sperimentale

↳ l'idrogenazione di un legame π è una reazione esotermica

ΔE₂ = 3ΔE₁ calcolato



↳ ma sperimentalmente ΔE₂ = -49,8 kcal/mol

↳ perché una differenza così grande? il cicloesatriene deve essere più stabile del previsto!

La differenza viene chiamata **energia di risonanza**

↳ **sistema aromatico** (benzene) o **areni**

Il sistema aromatico è più stabile rispetto a uno poli-insaturo grazie all'energia di risonanza

Delocalizzazione completa degli e⁻ in p

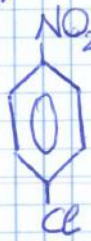
Tutti i legami di un sistema benzene sono di 139 pm (nei legami C-C)

↳ che è proprio una via di mezzo fra un legame doppio e uno singolo

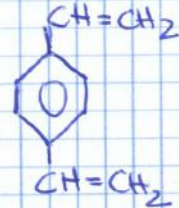
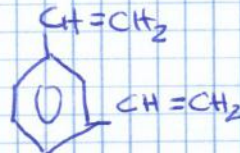
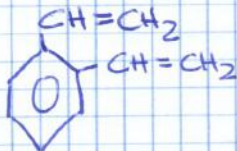
2-bromotoluene



paracloronitrobenzene



divinilbenzene



Eterocicli

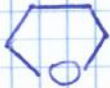
sistemi ciclici e almeno un atomo \neq da C e H inserito nel ciclo



!! ossirano (etilenoossido) !!



!! furano !!



!! tetraidrofurano, THF !!



!! tiofene !!



!! pirrolo !!



!! piridina !!

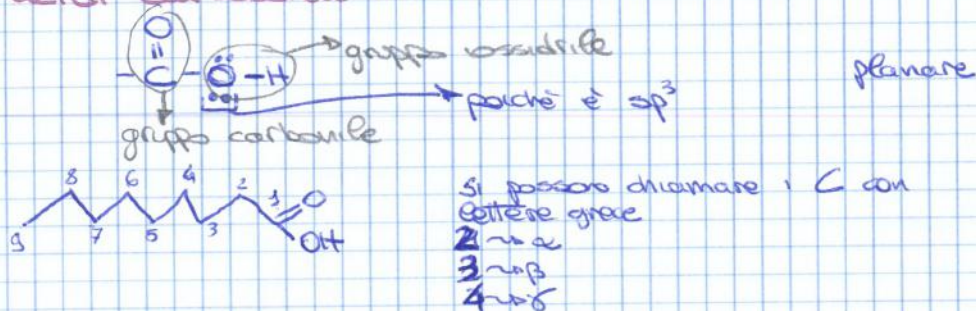


!! imidazole !! (vedi prima, solventi)

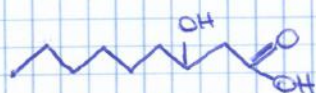


Composti contenenti O

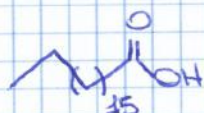
acidi carbossilici



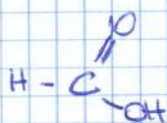
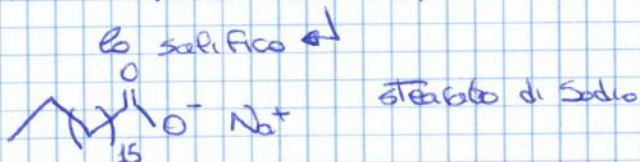
acido nonanoico



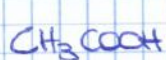
acido 3-idrossinonanoico



acido dodecanoico (acido stearico)



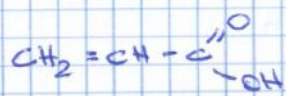
!! acido formico !!



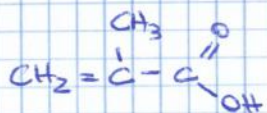
!! acido acetico !!



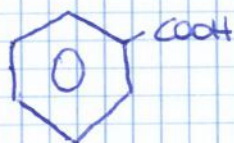
!! acido butirico !!



!! acido acrilico !!



!! acido metacrilico !!



!! acido benzoico !!



acido orto-cloro-benzoico

Stereoisomeria ottica

19/10

Talidomide (che assunso come farmaco da donne in gravidanza causò gravi malformazioni ai feti, arti in particolare)

↳ come è stato possibile? Perché ha 2 isomeri, optomeri

- 1) l'azienda chimica non ha separato gli isomeri
- 2) oppure un isomero muta naturalmente nell'altro

visibili le ≠ solo se guardati in 3D

stereoisomeri, enantiomeri e chiralità sono collegati

chiralità → molecole senza simmetria (come le mani), ma sono speculari (NON sovrapponibili)



enantiomeri

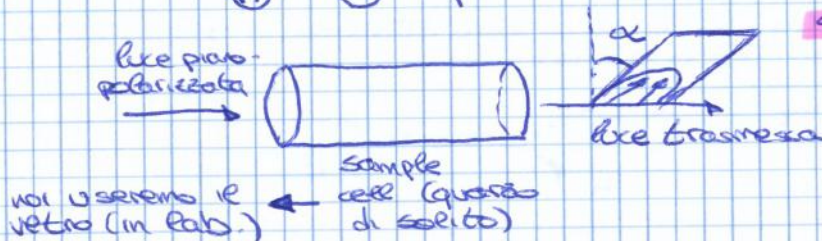
chiralità: C con sp^3 e 4 gruppi ≠

gli enantiomeri hanno uguale e opposta rotazione della luce polarizzata (in genere si usa una luce al Na) ⇒ $|\alpha_1| = |\alpha_2|$

↳ viene piano-polarizzata (polarizzato solo su un piano) con un filtro polaroid



↳ studi di Biot



α angolo di rotazione

$\alpha = 0$ ⇒ la molecola non è un isomero ottico

$\alpha \neq 0$ ⇒ la molecola è un isomero ottico

la rotazione α può essere destrogiro o levogiro

destrogiro
orario
simbolo: +

↳ levogiro
antiorario
simbolo: -

derivano solo da misure sperimentale

le proprietà fisiche sono le stesse

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \cdot l}$$

Rotazione specifica $[\alpha]$ (circled) = $\frac{\alpha}{c \cdot l}$ (circled) → rotazione osservata
 temperatura °C
 luce gialla dalla lampada a sodio
 lunghezza cella dm
 concentrazione g/mL

23/30

(-) carvone \rightarrow sapore di menta
 (+) carvone \rightarrow sapore di cumino \rightarrow PERCHÉ sono la differenza?
 perché i recettori sono specifici per alcuni isomeri

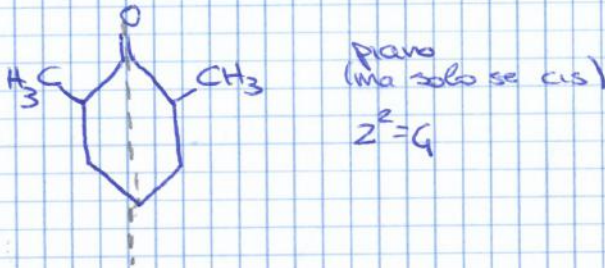
(+) naproxen \rightarrow analgesico (per viaggiatori lunghi ad es)

amminoacidi sono chirali

numero massimo di stereoisomeri: 2

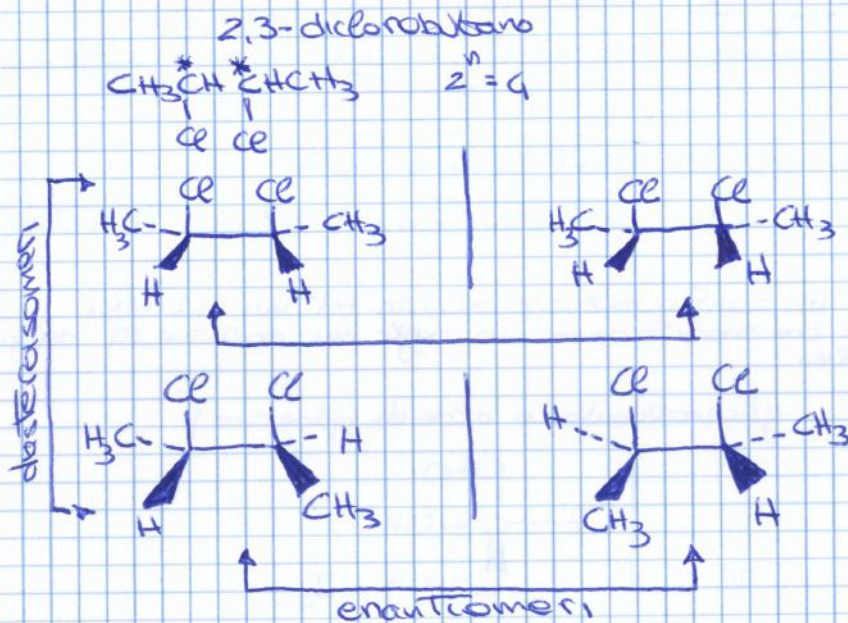
$n \rightarrow$ n° degli stereocentri
 \downarrow simbolo
 * C

!! se all'esame chiede di individuare i composti chirali scrivere la formula e contrassegnare con * i C chirali



2 coppie di enantiomeri... sono diastereoisomeriche l'una dell'altra

ma fra diastereoisomeri cambiano proprietà fisiche
 l'enantiomero e il suo doppio hanno le stesse proprietà fisiche (tranne la riflessione della luce polarizzata)



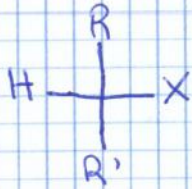
otticamente non attivo per compensazione interna
 uguale perché presenta un piano di simmetria: **isomero meso** (con $\alpha = 0$)
 Lo che si dice che ha stereocentri equivalenti
 $n = 1$
 $2 \rightarrow$ n° di stereocentri equivalenti

Se sperimentalmente si misura $\alpha = 0$, le opzioni possono essere:

- (1) otticamente non attiva perché non ha stereocentri
- (2) è una forma meso
- (3) è una miscela racemica

Quando si effettua la via indiretta di determinazione della configurazione assoluta si vede che la (+) gliceraldeide aveva la stessa configurazione relativa del (+) tartarico

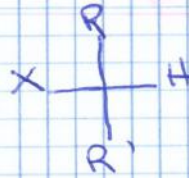
↳ quando si riuscì a scoprire la configurazione di quest'ultimo si seppe quindi anche quella della (+) gliceraldeide (che casualmente coincideva con quella assegnata arbitrariamente)



serie D

↳ gli zuccheri che contengono l'ultimo stereocentro con gruppo -OH a dx

↳ gli aminoacidi che hanno -NH₂ a dx



serie L

↳ gli zuccheri che contengono l'ultimo stereocentro con gruppo -OH a sx

↳ gli aminoacidi che hanno -NH₂ a sx

Le lettere **R** e **S** servono a descrivere la molecola, ma non hanno niente a che fare con (+) e (-)

orario

antiorario

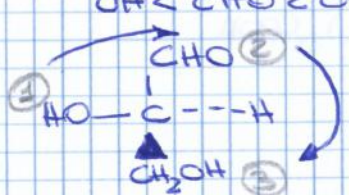
Per assegnare la configurazione di un stereocentro

① orientare la molecola in modo che le sostituenti a \leftarrow prioritarie sia lontano dall'osservatore



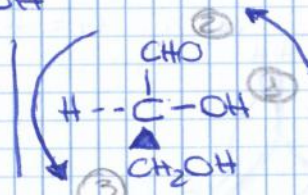
② eseguire la lettura dei sostituenti in ordine di priorità decrescente

OH < CHO < CH₂OH



orario

R-(-) gliceraldeide



antiorario

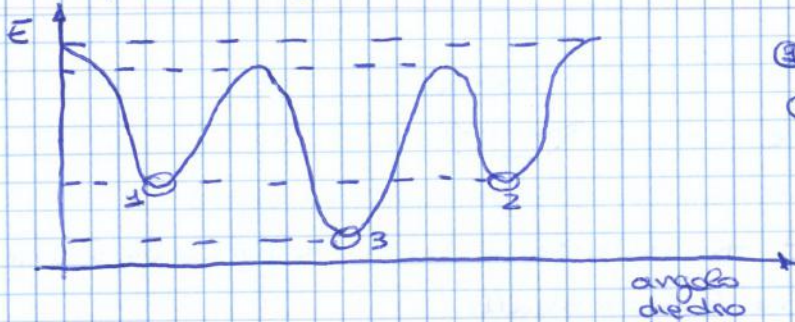
S-(+) gliceraldeide

Formando al butano

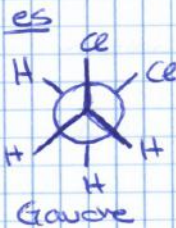
Si chiamano anti quando i costituenti più importanti sono più lontani (CH₃)

se la distanza è di 60° fra i costituenti principali si chiama Gauche

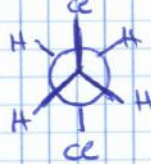
il profilo energetico non è più una sinusoide regolare



①② ⇒ Gauche conformaz.
③ ⇒ anti conformaz.

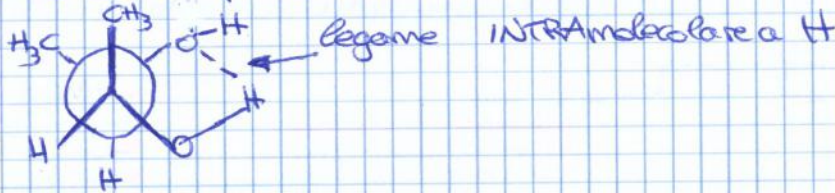


1,2-dicloro-metano



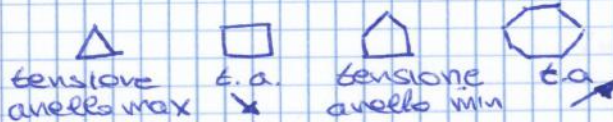
anti ⇒ la più stabile

se si formano ponti H la molecola si stabilizza, quindi può essere che la Gauche sia più stabile della anti



con i ciclobutani

↳ si ricordi il conflitto fra ragioni geometriche (di chiudere l'anello) e quelle chimiche (di formare un cicloalcano con l'ibridazione sp³ del C, quindi di ~~essere~~ tetraedri) ⇒ tensione d'anello quindi a guardare le figure:



⇒ ma NON succede così

sperimentalmente si è dimostrato che la tensione d'anello del ciclopentano è > di quella del cicloesano (che è = a 0)

$$\text{tensione d'anello} = E_{\text{totale del composto ciclico}} - E_{\text{del composto a catena aperta}} \quad \text{energia di combustione}$$

↳ PERCHÉ?

$$E_{\text{totale (meccanica molecolare)}} = \text{Tensione angolare} + \text{Tensione torsionale} + \text{Tensione sterica} + \text{Tensione di stiramento di legami}$$

↳ tensione di van der Waals

... limitazioni (o claims/ rivendicazioni)
 tipi di brevetti { EPO → europeo
 USPTO → americano

indiciati per numero

peer review ⇒ review fra pari (si invia anonimamente l'articolo a dei "pari" nel mondo che lo recensisce)
 ↳ articoli referati ↳ rifiutato o accettato
 servizio gratuito

Spettroscopia

27/30

è lo studio della struttura (e dinamica) delle molecole attraverso la luce (assorbita, emessa o scattenzata)

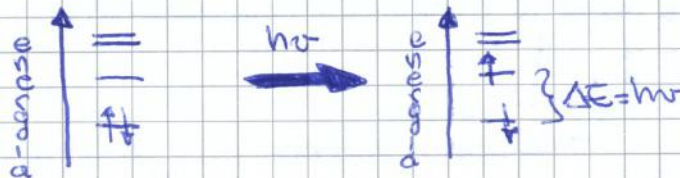
secondo Maxwell, la luce è un campo elettromagnetico $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$
 caratterizzata da una lunghezza d'onda λ

a noi interessano { ultravioletto con le relative spettroscopie
 visibile
 infrarosso
 onde radio

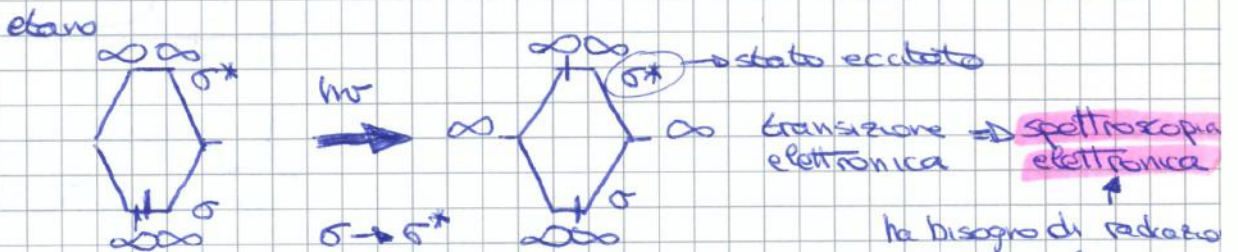
200-700 nm ⇒ UV Spettroscopia UV-Vis
 di λ

il materiale con una $\lambda = 10^5$ $E \approx 10^2$

① può assorbire ⇒ E di assorbimento ⇒ spettroscopia di assorbimento



c'è assorbimento se l'E fornita alla molecola è uguale a questo ΔE

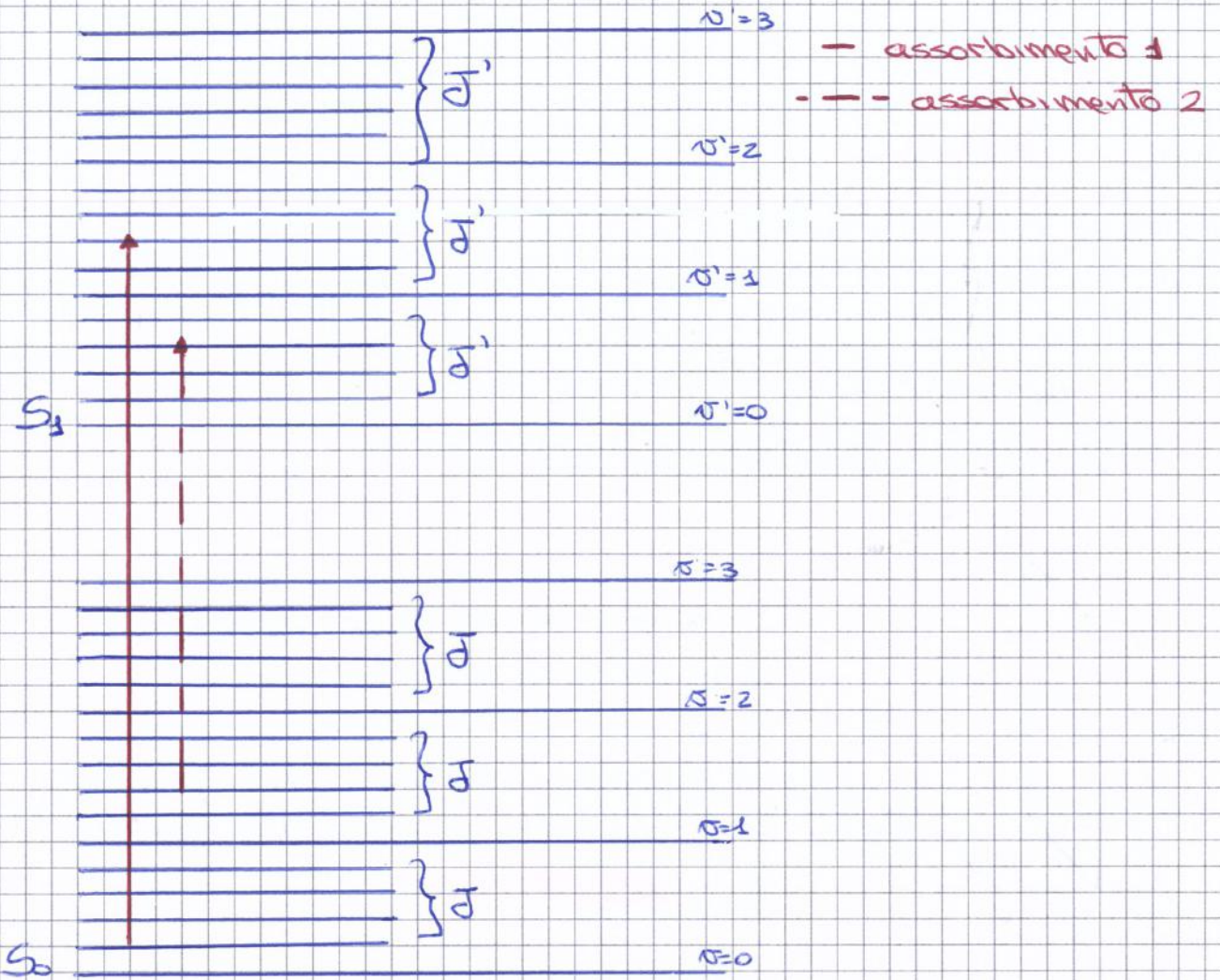


il passaggio da σ a σ^* richiede una certa E che in lunghezza d'onda $\lambda = 135 \text{ nm}$
 ha bisogno di radiazione nel campo ultravioletto visibile

⇒ con una specifica E fornita con la luce è possibile la transizione elettronica

anche in emissione

Perché la spettroscopia UV-Vis è così larga e poco definita? (spetto poco risolto)



Ogni molecola si può trovare nel suo **stato elettronico fondamentale** (detto S_0).

↳ eccitando la molecola essa passa a uno stato eccitato (S_1) ($n \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, sono esempi di queste transizioni)

In S_0 la molecola può esprimere vari stati energetici (tutti sempre associati a S_0)

- ↳ 1) **livello vibrazionale** variabile ($v=1, 2, 3, \dots$) di E
- 2) **stati rotazionali** di E (J)

⇒ pur mantenendo lo **stato elettronico** invariato (S_0) la molecola ha tante scelte (J, v) → la molecola ruota o vibra in modo \neq

Ma guardando l'assorbimento è chiaro che si può partire da S_0 e raggiungere S_1 interessando quelli rotazionali e vibrazionali di partenza e di arrivo molto diversi

↳ la transizione elettronica avrà valori \neq ($\Rightarrow \neq \lambda \Rightarrow \neq$ spettro)

$A = \epsilon b c$ incognita
assorbanza (misurabile sperimentalmente)

assorbività: molare o coefficiente di assorbimento
 (dipende da λ) \rightarrow specifico della molecola
 detto **coefficiente di estinzione molare**

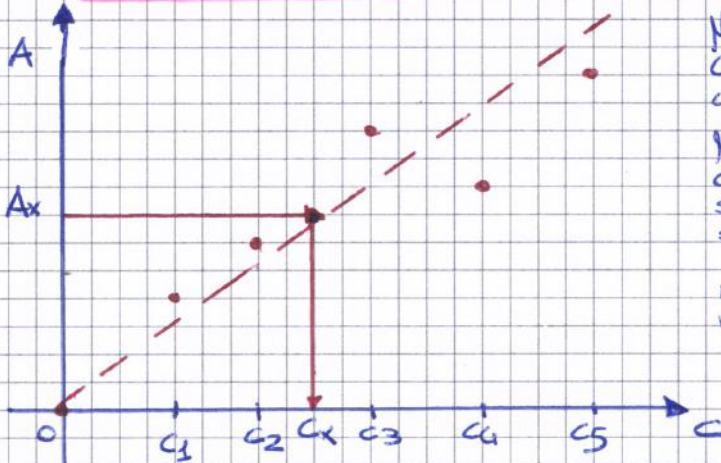
- sorgente
- monoromatizzazione
- luce su campione
- raccogliamo I_0 e I_c (in uscita sul detector)

per non dover avere a che fare con ϵ ci sono 2 metodi (generali):

2/11

- 1) metodo della retta di taratura (che useremo in laboratorio)
- 2) metodo delle aggiunte standard (applicabile anche alla spettroscopia infrarossa)

1) metodo della retta di taratura



Molecola con concentrazione ignota C_x di cui posso ricavare A_x con la spettroscopia.

Si preparano delle soluzioni a concentrazioni note della stessa molecola nello stesso solvente.

C_1, C_2, C_3, C_4, C_5
 in un campo di concentrazione non dissimile da quello di C_x

— — — **retta interpolante**

\rightarrow e mi ricavo C_x (dato che A_x è conosciuta)

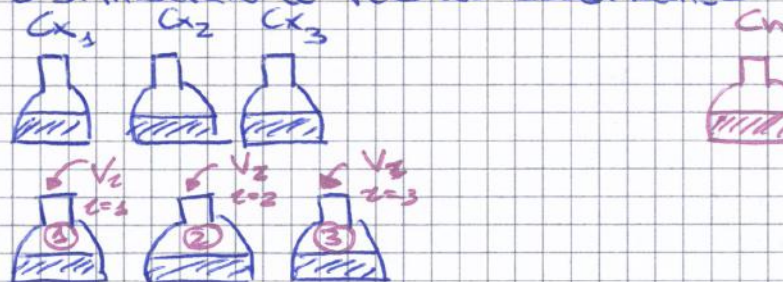
2) metodo delle aggiunte standard

Si preparano dei campioni con concentrazione C_x (si prelevano dei volumi V_x dalla soluzione madre).

Si prepara una concentrazione nota C_n

Nelle soluzioni a concentrazione C_x si aggiunge un volume V_i della soluzione a concentrazione C_n

e si misurano le relative assorbanze



Le vibrazioni molecolari possono essere
 ↳ di allungamento (simmetrico o asimmetrico) o di variazioni di angoli di legame (forbice, dandolio, scissoria o scandaglio)

bending
 ↓

per ogni sistema non lineare che ha N atomi ci sono $3N-6$ vibrazioni fondamentali, perché alcuni gruppi funzionali hanno lo stesso sistema vibrazionale

↳ Le vibrazioni fondamentali sono allungamento (basse E) e variazioni di angoli di legame (E più alte)

ci sono vibrazioni non permesse

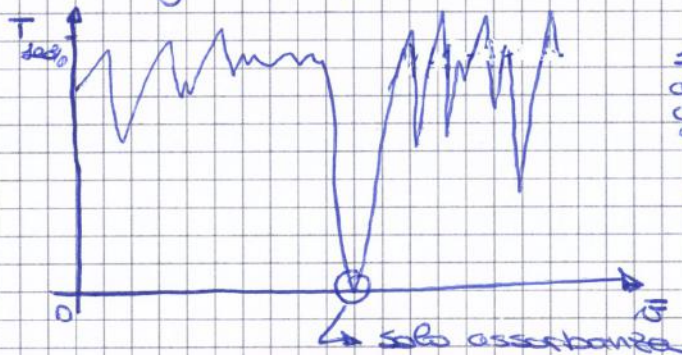
↳ una molecola è IR attiva se vi è un cambiamento di momento di dipolo elettrico (altrimenti non si vedono)

grafico **trasmissione** (T) - numero d'onda ($\tilde{\nu}$)

$$T = \frac{I_e}{I_0}$$

I_e → emergente
 I_0 → incidente

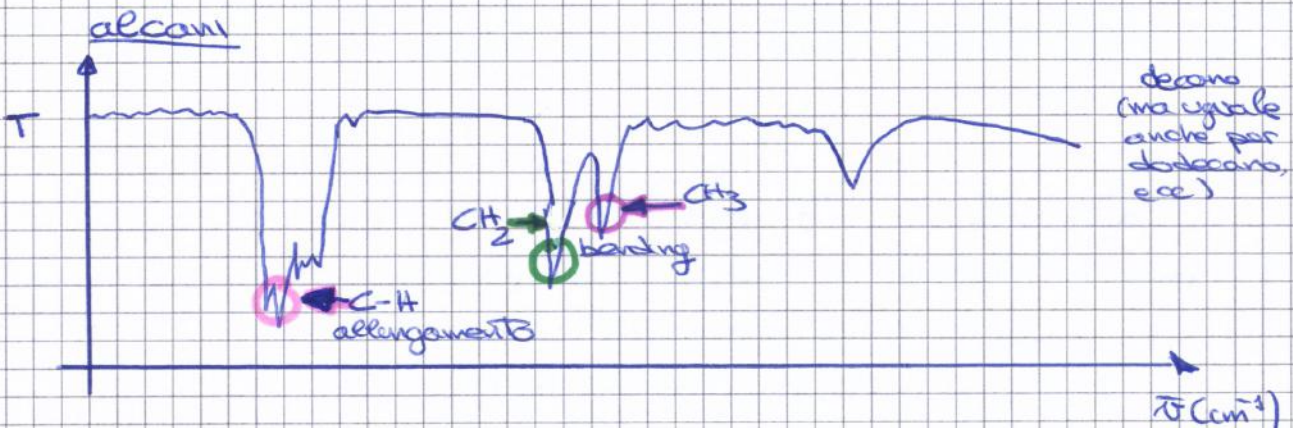
$A = -\log T \Rightarrow$ quando $T = 100\%$ No assorbimento



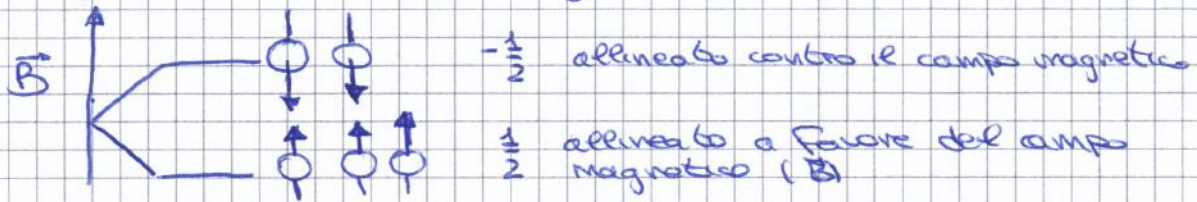
sopra 1500 cm^{-1} si può attribuire uno specifico gruppo funzionale

⇒ spettro più risolto dello UV-vis

!! all'esame si possono partire la tavola di correlazione e la tabella delle priorità per la nomenclatura



Schema probabilistico dell'allineamento o il disallineamento degli atomi nel campo magnetico



⇒ n° maggiore di atomi orientati a favore del campo magnetico
 obiettivo: promuovere i nuclei

- !!
- ↳ per promuovere e⁻: radiazione UV-VIS
- per promuovere di stati vibrazionali: radiazione IR
- per promuovere nuclei: radiazioni NMR

Spettroscopia NMR (RMN)

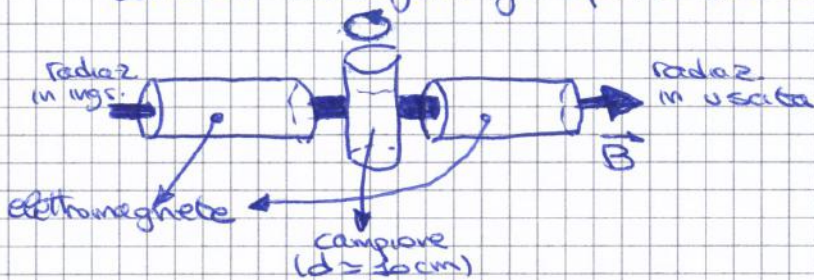
usato come diagnosi in campo medico

↳ risonanza magnetica nucleare

↳ "eccitazione" dei nuclei da un livello all'altro

si possono distinguere i nuclei

Come si raccolgono gli spettri (nel lab chimico)?



↳ di solito allo stato liquido perché è più semplice

↳ messo in rotazione per omogenizzare i dati (anche a v. sostenute)

si lancia una certa λ e si varia B per capire a quale assorbimento si verifica l'assorbimento (per ragioni tecniche)

↳ per le altre 2 spettroscopia facevamo iloppsto (imponevamo una E e variavamo λ)

e distinguo così la presenza/assenza di vari isotopi

MA esiste lo **scudo nucleare**

↳ gli e⁻ sono dei magneti e schermano le nuclei dal campo magnetico esterno

↳ le nuclei non risentono del campo magnetico da me applicato

concentrazione che varia nel tempo

$$\frac{dC}{dt} = v$$

↳ velocità di reazione (mol/L/h ad es.)

incremento o decremento della C nel tempo t

↳ se decrementa $-\frac{dC}{dt} = v$ (perché v deve essere > 0)

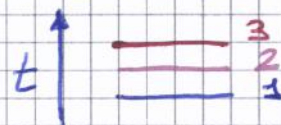
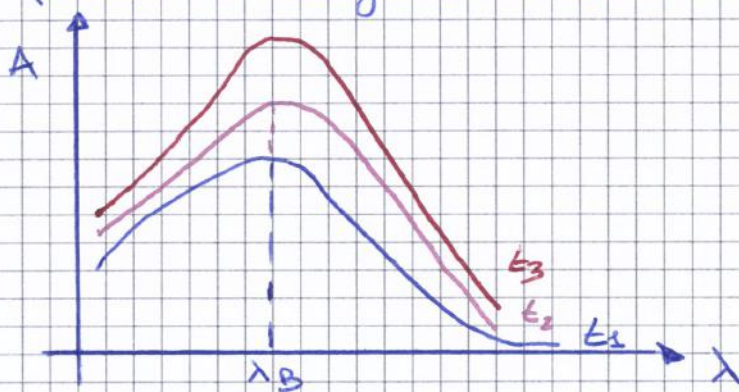
!! all'esame probabile una domanda

reazione $A \rightarrow B$

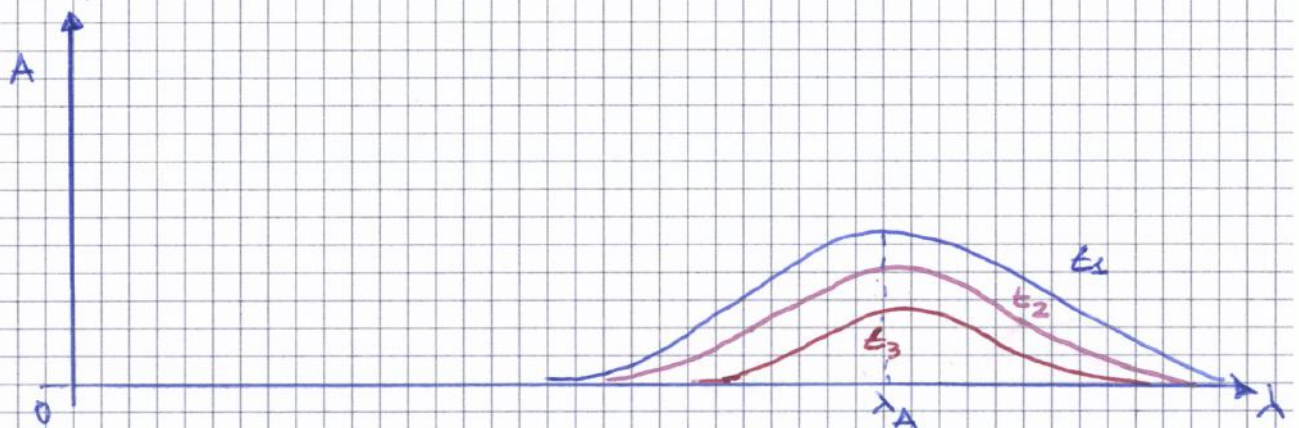
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = +\frac{d[B]}{dt} = v$$

la spettroscopia diventa quindi un metodo per monitorare la cinetica delle reazioni

possiamo raccogliere lo spettro di B in vari istanti

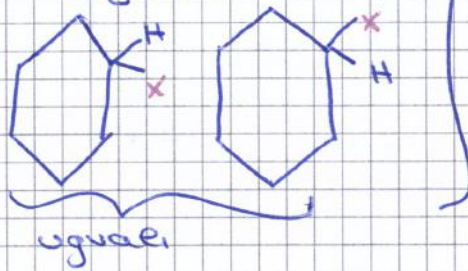
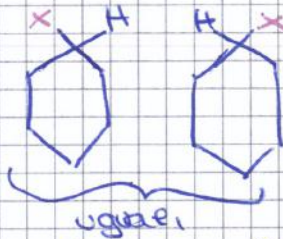
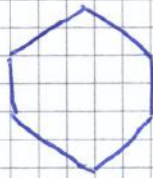
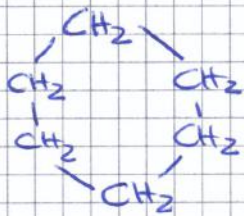


e monitoro A



λ_A deve essere \neq da λ_B altrimenti i 2 segnali si coprono

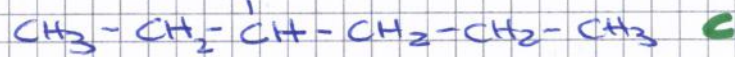
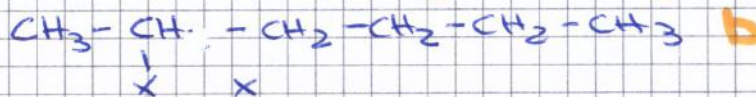
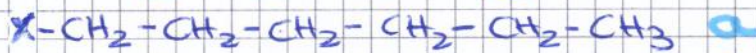
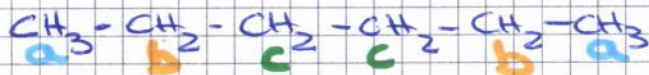
se il segnale di B è ascrivibile a un altro composto presente nella soluzione non posso di nuovo monitorare la reazione



uguali

→ manda un segnale unico

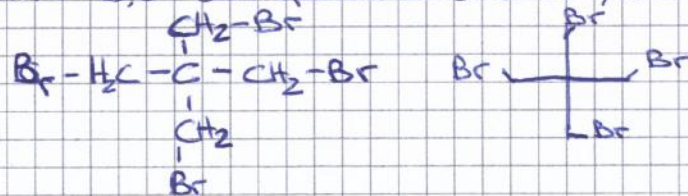
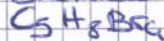
→ tutti e 12 i protoni sono equivalenti
 ↳ hanno lo stesso scudo nucleare
 quindi lo stesso spostamento chimico



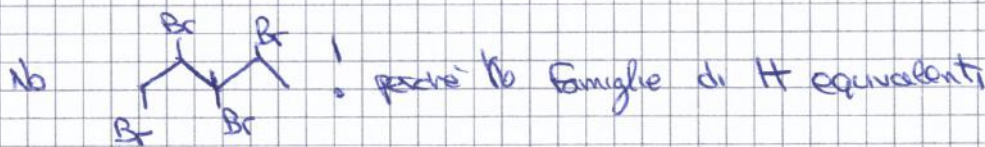
3 famiglie di nuclei equivalenti

es

Chemical shift = 3,6 corrispondente a 8 H, unico segnale



07/11

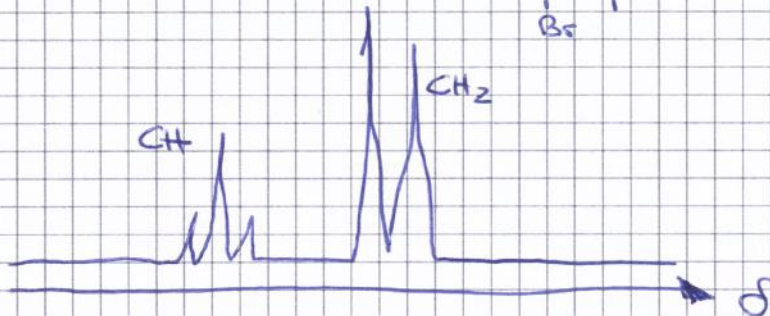
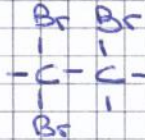


6 splitting segue la regola del n+1

1	Singoleto	0 protoni eq.
1 2 1	doppetto	1 " "
1 3 3 1	tripletto	2 " "
1 4 6 4 1	quadrupletto	3 " "
1 5 10 10 5 1	quintupletto	4 " "

1 6 15 20 15 6 1
 Rapporti d'intensità

es 1,1,2-tribromoetano



es 3-pentanone

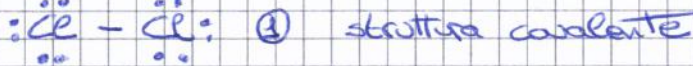
Fare a caso

La teoria della risonanza (Ingold e Poling)

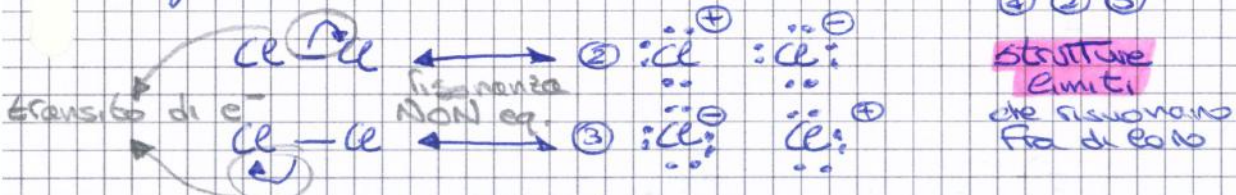
[16, 19]

metodo di legame di valenza

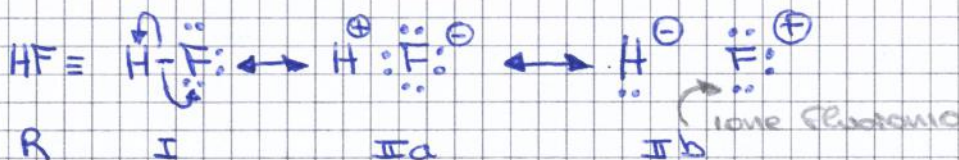
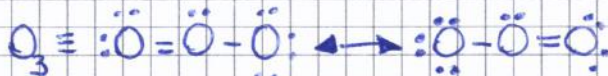
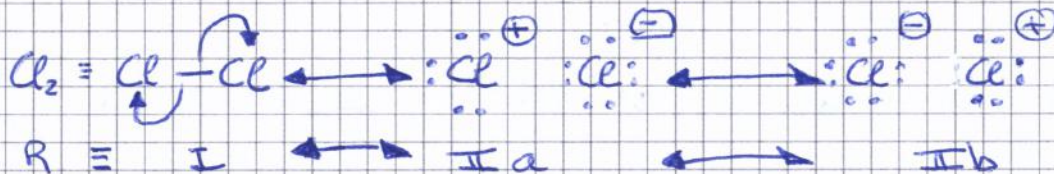
09/11

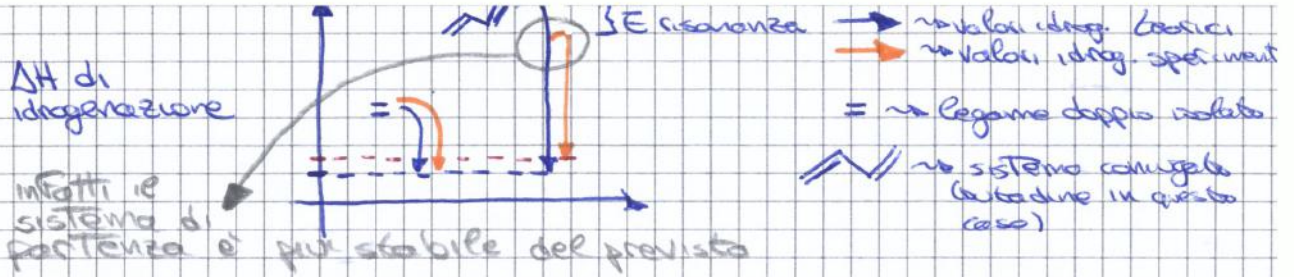


teorie probabilistiche della localizzazione degli e⁻
 gli e⁻ si trasferiscono momentaneamente

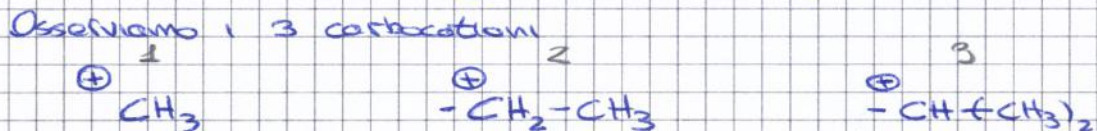
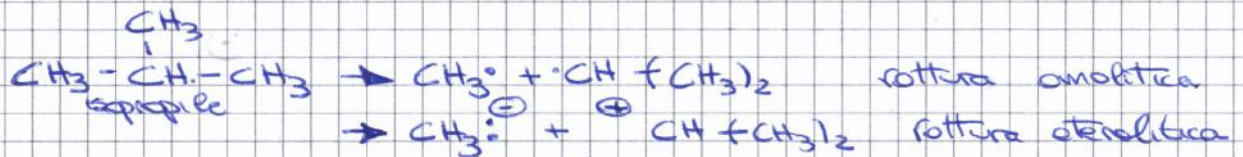
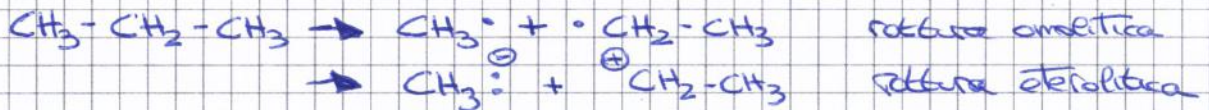
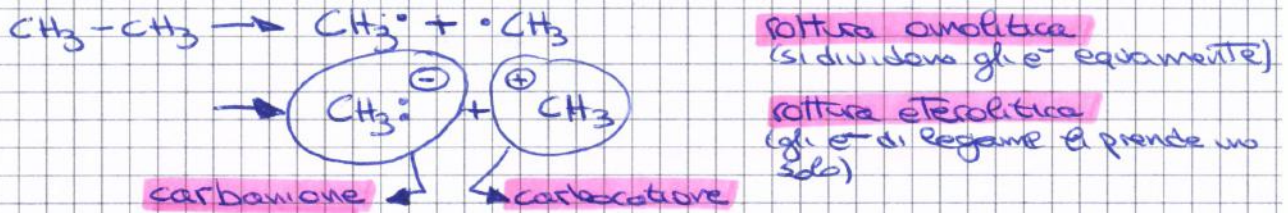


MA nessuna di queste ha vita propria

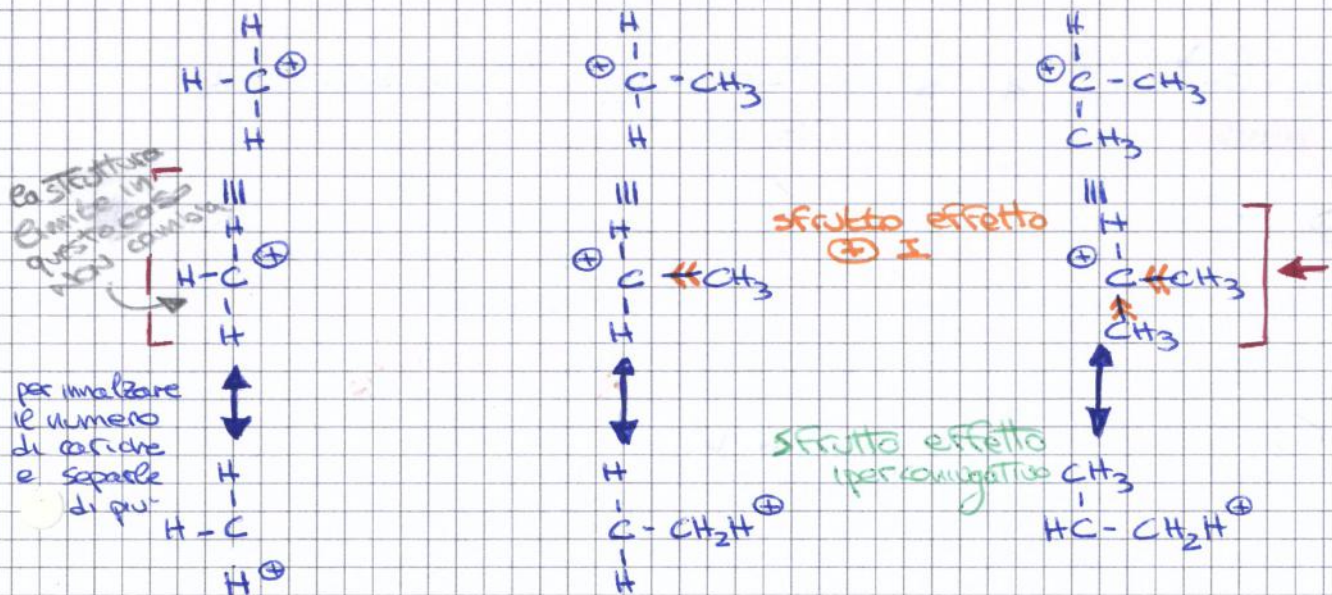


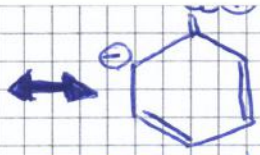


All'aumentare delle strutture limite aumenta la stabilità della molecola reale (perché è l'energia di risonanza e^-)



possiamo stabilire un ordine di stabilità? si parla quindi anche di reattività: è più facile formare 1, 2 o 3?





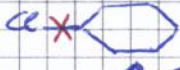
conseguenze di
su IIIa

IV !! quando si fanno queste reazioni o simili NON deve ovviamente cambiare né la massa né la carica della molecola di partenza

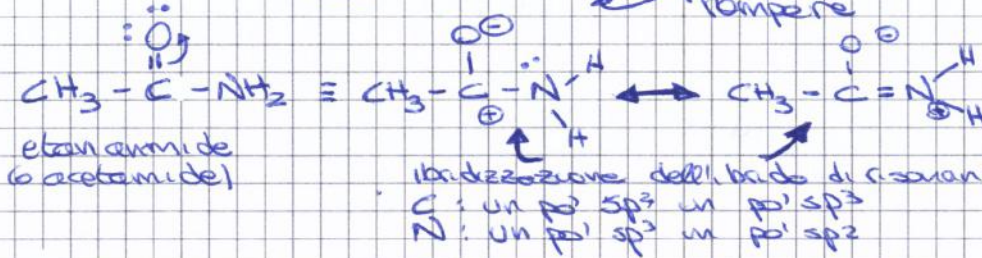
effetto $\oplus M$ coniugativo o mesomero

nel caso degli alogeni l'effetto M è più rilevante di I
sperimentalmente il legame $Cl-C_6H_5$ è più corto di quello teorico

↳ è più facile rompere un legame singolo che un doppio

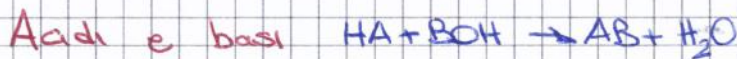


più facile da rompere



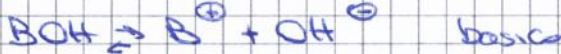
regole per scrivere strutture limite accettabili (sulle dispense)

carica formale \rightarrow n° e⁻ valenza - n° di lone pair + $\frac{1}{2}$ e⁻ compresi nei legami

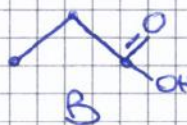
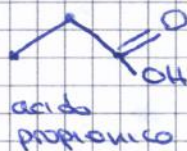
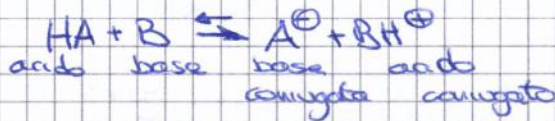
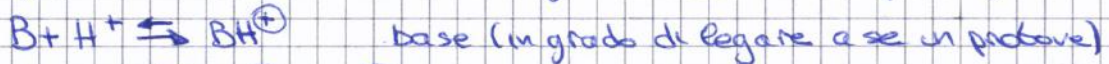
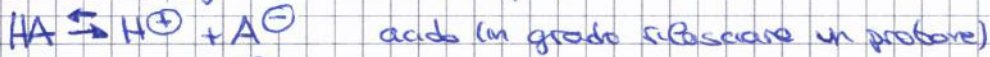


11/11

nella maggior parte dei casi Arrhenius è inutile



Bronsted-Lowry (de a servirsi di più)



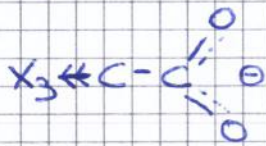
legame debole
tra orbitale vuoto e doppietti elettronici

avverrà in senso perché H-Ce è un acido acido più forte

(Vedi il Capitolo 11.2)



→ per effetto induttivo ⊖ I



quando il sistema da stabilizzare e' a più di 3 atomi di C dal gruppo G (che ha effetto induttivo) questo non influisce sulla stabilizzazione della molecola

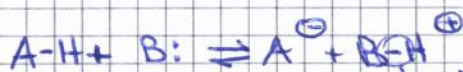


ad esempio

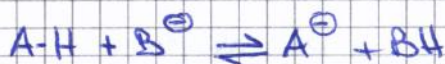


→ all'allontanarsi del gruppo da stabilizzare l'effetto induttivo perde la sua forza

14/11



→ legame dativo B deve avere una coppia di e⁻ a disposizione



Come determinare quale acido e' più forte:

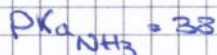
- 1) effetti elettronici +I, -I
- 2) effetti di risonanza



- 3) l'acidità aumenta all'aumentare dell'elettronegatività dell'anione (lungo il periodo)



$\text{pK}_{\text{CH}_4} = 51$ → perché eleg. spostati verso dx BH^+ deve essere molto debole → B deve essere una base molto forte



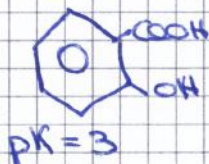
→ la pKa diminuisce spostandoci verso dx su ogni periodo

↳ perché dipende dalla elettronegatività (che aumenta)

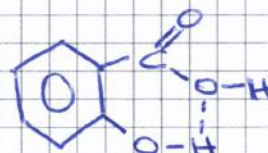
- 3) l'acidità aumenta scendendo il gruppo verso il basso (perché diminuisce l'elettronegatività)

↳ perché aumenta la dimensione dell'anione

- 4) acido orto-idrossi benzoico



legami a H intramolecolari

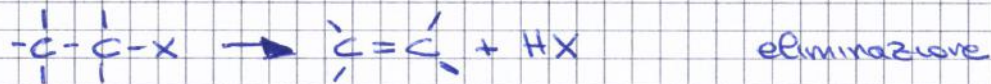
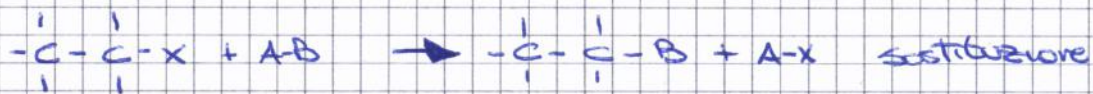


Reazioni chimiche sul C

23/11

- 1 addizione
- 2 sostituzione
- 3 eliminazione
- 4 trasposizione
- 5 redox
- 6 combinazioni delle precedenti

!! deve essere in grado di capire di reazione si tratta

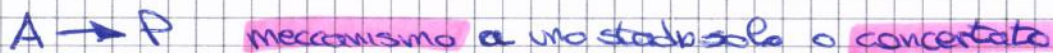
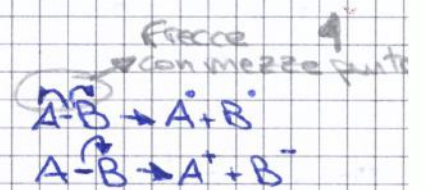


Meccanismi di reazione

↳ per i ≠ sistemi reagenti

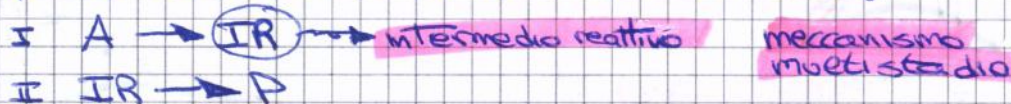
↳ - meccanismi omolitici

- meccanismi eterolitici



$\text{A} \rightarrow \text{P}$ questo è quello che vedo io (dopo aver inserito A in un reattore chimico)
cambiamenti di T, P

ma evidenze di chimica cinetica dicono che in realtà è successo questo (anche se io non me ne sono accorto)



considerazioni per i meccanismi multistadio

le reazioni I e II vengono dette reazioni elementari

↳ solo conoscendole posso prevederne la cinetica

$$v_I = - \frac{d[\text{A}]}{dt} = \frac{d[\text{IR}]}{dt}$$

$$v_{II} = - \frac{d[\text{IR}]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt}$$

Il sistema A significa Numero di Avogadro di molecole

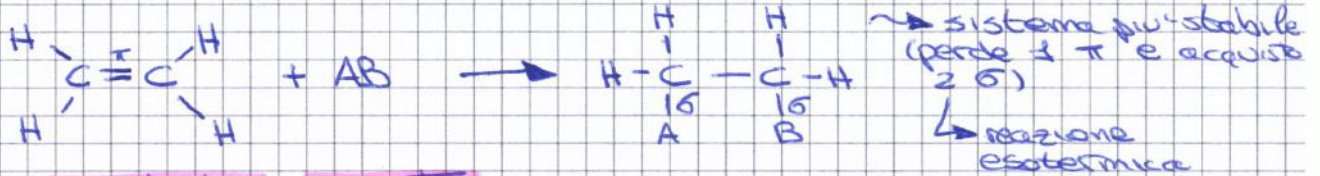
↳ distribuzioni di velocità → distribuzioni di E_a

↳ $\sum N_A$ di molecole che è sempre un n° di molecole che tenta la via NON ca

nel caso 2 se P → A l'energia di attivazione sono > di quella che serve per A → P

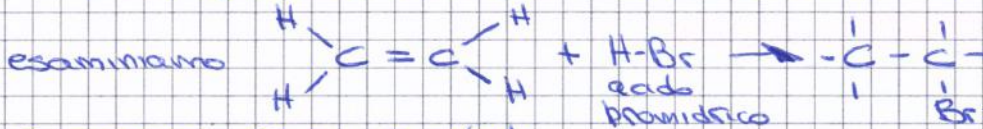
REAZIONI DI ADDIZIONE

↳ su sistemi che contengono legami π
es. C=C C=O C≡C

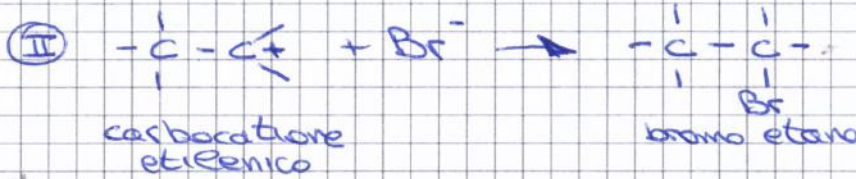


substrato reagente

↳ il reagente interviene sul substrato (che sono i C che reagiscono)

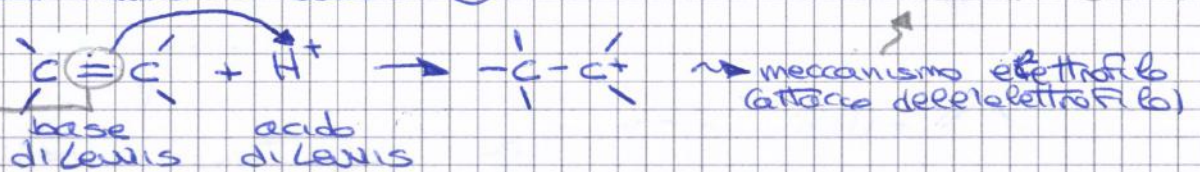


il processo è a 2 stadi



come mai questa proposta di 2 stadi è quella che effettivamente si verifica?

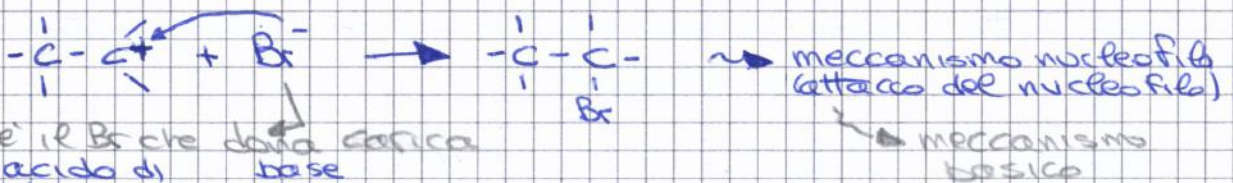
esaminiamo lo stadio Ⓘ



è il doppio che dona il positivo

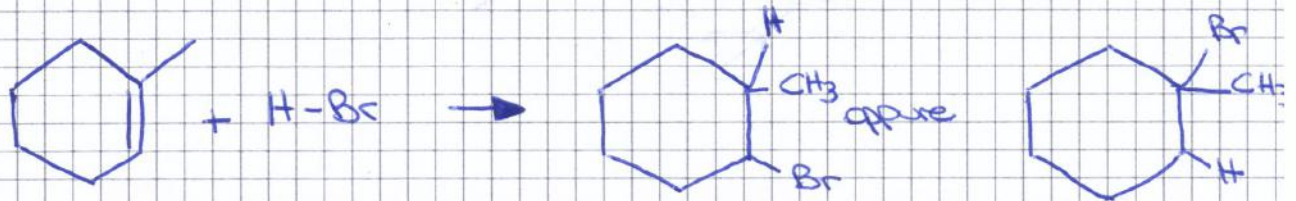
↳ meccanismo eterolitico

e il Ⓜ

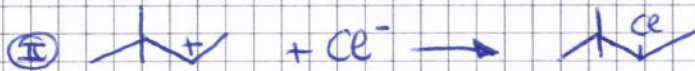
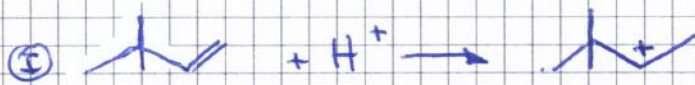
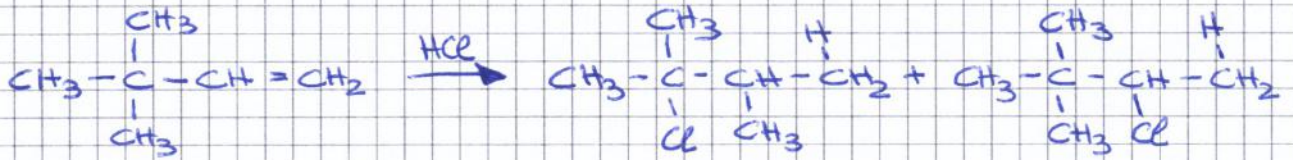


↳ gli alcheni (per la loro natura basica) sono soggetti all'attacco di addizione di tipo elettrofilo

!! se all'esame si chiede un esempio di meccanismo di addizione elettrofilo si possa usare gli alcheni

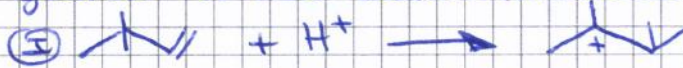


quale delle 2 si forma più facilmente? quella a destra



ma allora perché i dati sperimentali dimostrano che è a formarsi più facilmente

guarda il suo stadio intermedio



↳ meglio perché più stabile
 ↳ **trasposizione di un metile (o riarrangiamento)**

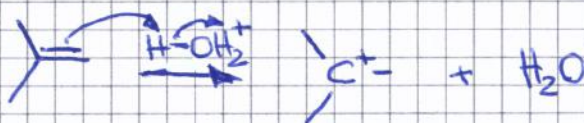
Idratazione (o addizione di H₂O)

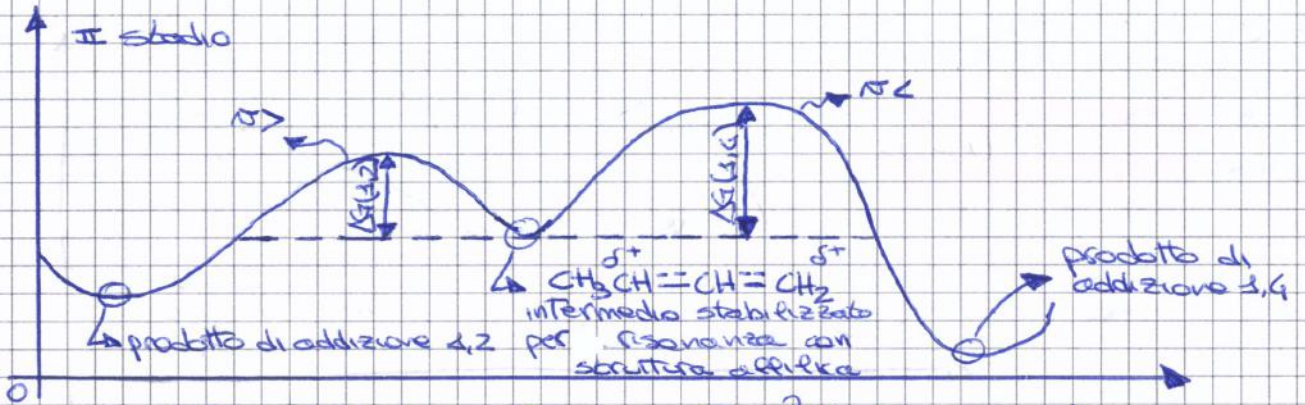
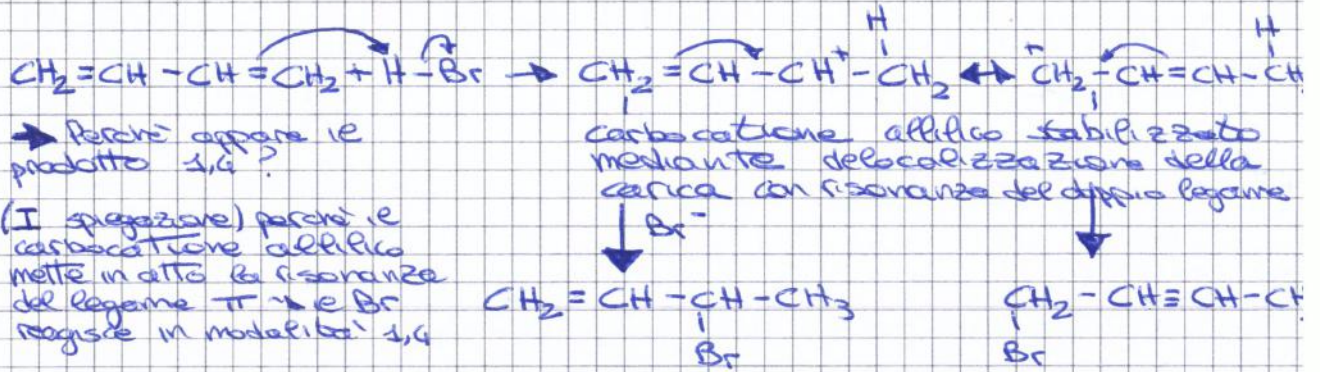


isobutire

il H₂O viene acidificata con H₂SO₄ (in quantità catalitiche)

↳ catalisi acida





perché il prodotto 1,4 si forma a T? (II spiegazione)

prodotto di addizione 1,2 è meno stabile di quello dell'addizione 1,4

velocità della via 1,2 è maggiore di quella 1,4

nonostante 1,4 sia più stabile si tenterà di formare 1,2 perché più veloce (ha un E_a minore dell'altra via)

MA alzando la temperatura la velocità non è più critica, influen. dall'energia di attivazione \Rightarrow la Termodinamica quindi predilige (a questo punto) la 1,4

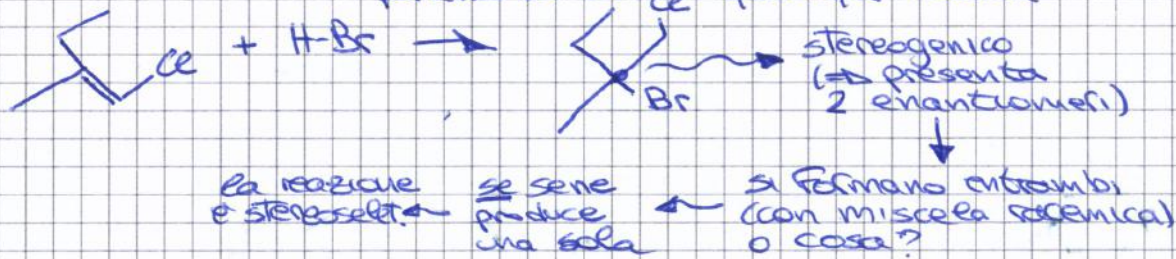
supponiamo di aver formato il sistema 1,2 (abbiamo lavorato a basse temperature), se aumentiamo la T si riforma il carbo-catione e arriva a formare 1,4

con il passare del tempo comunque si formerà la molecola 1,4 perché più stabile (la termodinamica va sempre ragione)

!! pietre miliari: (1) addizione elettrofila regioselectiva di HBr (2) idratazione (3) riarrangiamenti (4) addizioni nei sistemi coniugati

stereoselettività

\rightarrow produzione di un (UNO SOLO) stereoisomero partendo da una ce qualunque molecola

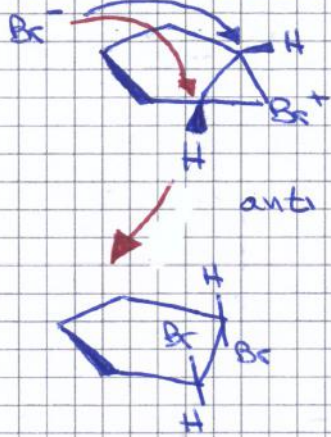


cambiando l'isomero della molecola di partenza tengo un controllo sul meccanismo di arrivo

ma la molecola di partenza (in questo caso) può essere E,Z

stereospecificità \rightarrow se posso da E a Z posso controllare la formaz.

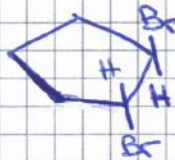
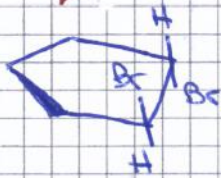
La ionizzazione ciclica obbliga elettrocanti



La carica positiva è risolvante sul sistema Br-C-C (sistema a 3 centri con eteroatomo e Br)

quindi di sicuro si ottiene il sistema trans, ma se si hanno dei sistemi ciclici bisostituiti è possibile avere dei C chirali

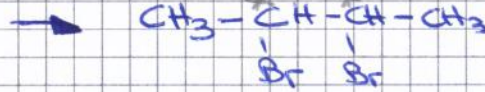
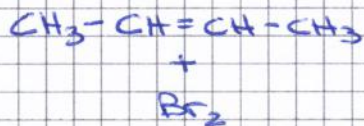
anti



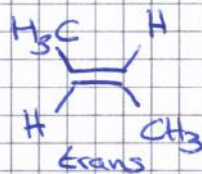
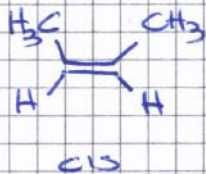
↳ sono possibili enantiomeri, ottici (a seconda dalla parte del piano in cui si forma la ionizzazione ciclica rispetto al ciclo, sopra o sotto)

➔ l'addizione del Br origina un unico isomero geometrico (quando si tratta di un composto ciclico (tipo il ciclo-pentene) proveniente dall'attacco anti

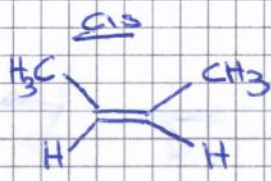
↳ si osserva la presenza di entrambi gli isomeri ottici (R,S) perché l'attacco anti forma un ciclo, che si può tagliare da una parte o dall'altra del piano: debbono essere l'originale ciclo-pentene (in questo caso) e quando si attacca Br- si formano 2 isomeri R,S



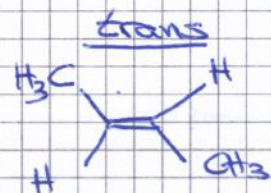
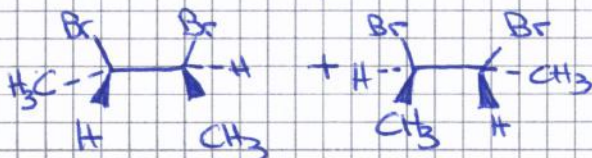
2° stereoisomeri?



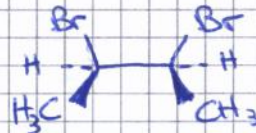
➔ questi stereoisomeri daranno gli stessi prodotti?



Br₂/CCl₄



Br₂/CCl₄



➔ 3 stereoisomeri

➔ la molecola è sia stereoselettiva che stereospecifica

!! alcune conclusioni: l'addizione di Br (e di I) avanza con un meccanismo a carbocatione chiuso (a parte) → elettrofilo nucleofilo avviene in anti (conseguenza: il concetto di stereospecificità e stereoselettività)

stiamo facendo delle semplificazioni:

- idroalogenaz. → meccanismo aperto
- bromurazione e clorurazione → meccanismo chiuso

↳ Ma in realtà molto spesso si osservano delle combinazioni di meccanismi

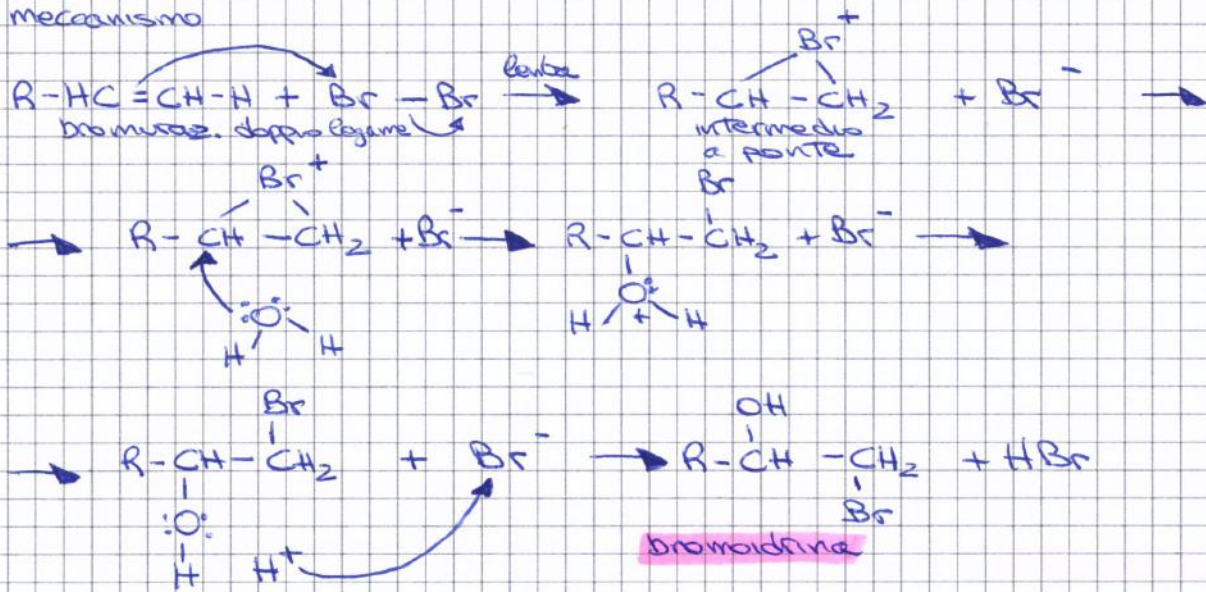
!! quando ci sono solventi in gioco controllare se sono polari (apolar, protici/aprotici)

perché non usiamo H_2O come solvente in queste reazioni?

↳ perché l'acqua diventerebbe un reagente quindi perde il suo ruolo di solvente (perché non è più inerte rispetto alla reazione che vogliamo condurre)

in particolare in presenza di un alogeno come il Br si ottiene come prodotto un prodotto ossidrilato e bromurato: la bromoidrina

meccanismo



dei due nucleofili (Br^- e OH^-) quale è la più forte/reattiva? OH^-

!! riepilogo delle addizioni elettrofile:

- idroalogenazioni
- idratazioni
- alogenazioni
- formazione di bromo/bromoidrina

quindi in questi casi la catena si ferma

osserviamo la propagazione per un alchene diverso



prodotto anti-Markov.

prodotto ≠ da quello ottenibile con l'addizione elettrofila (→ la regola di Markovnikov)

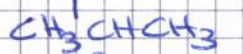
era il 2-bromo propano

immaginiamo di formare H^\bullet

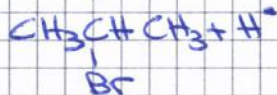
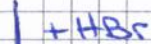
I stadio: iniziazione



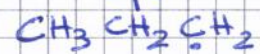
II stadio: propagazione



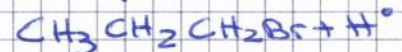
radicale più stabile



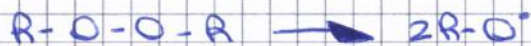
prodotto secondo Markovnikov



radicale meno stabile



prodotto anti-Markov.



ΔH
+35 E_{att}



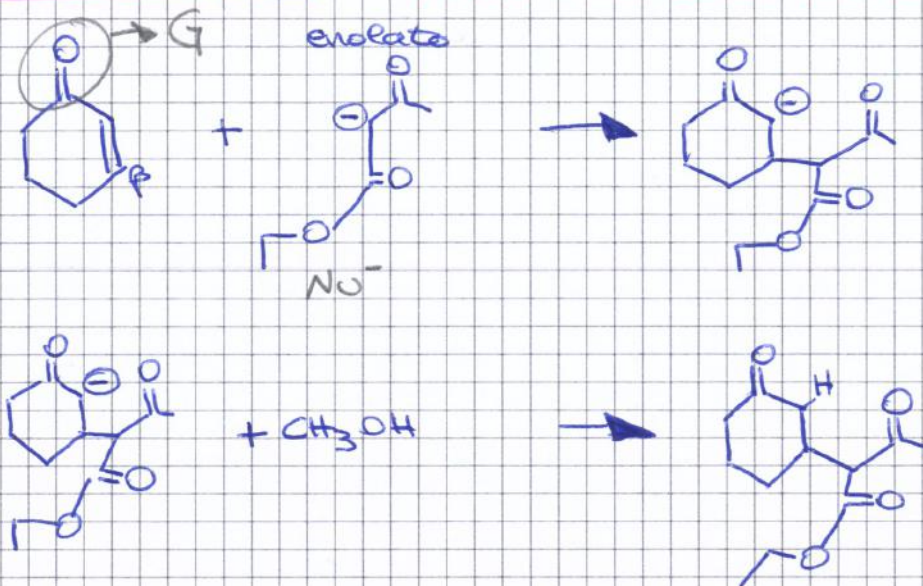
-35 bassa



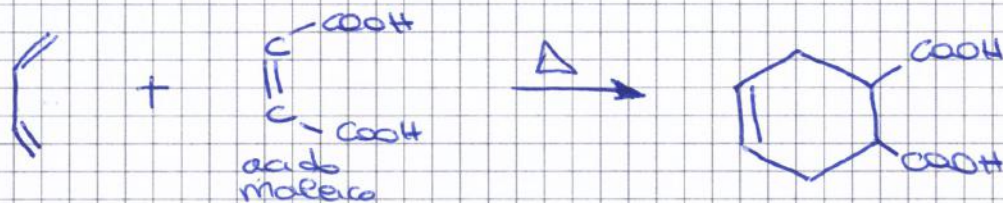
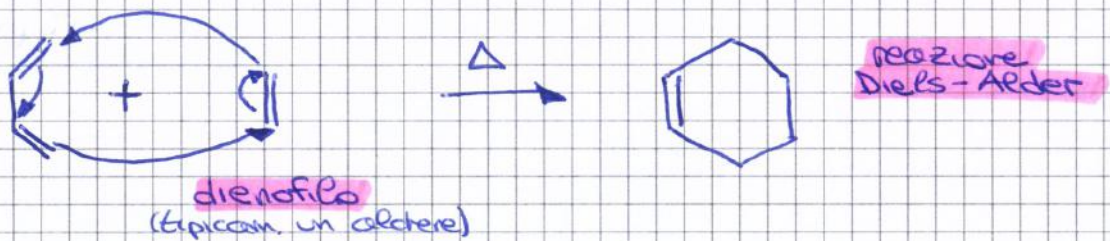
+39 alta

cineticamente (ed entalpicamente) favorito

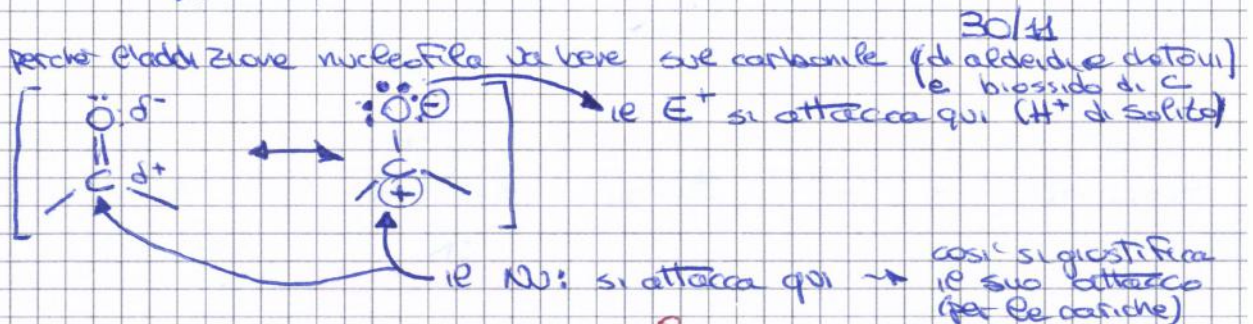
Addizione Michael !! Non la chiedo all'esame



meccanismo concertato con reazioni con substrato dei dieni



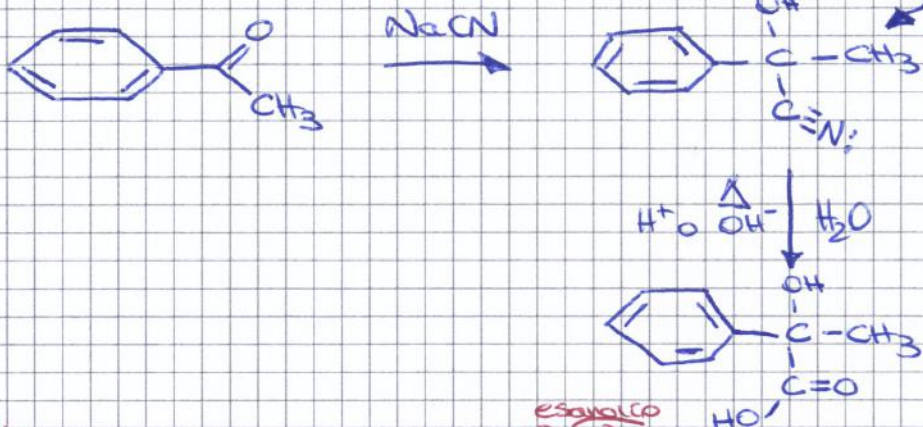
Il passaggio della sintesi di steroidi, alcaloidi ecc.



!! reazione attacco nucleofilo → C=O con aldeidi e chetoni
 elettrofilo → C=C

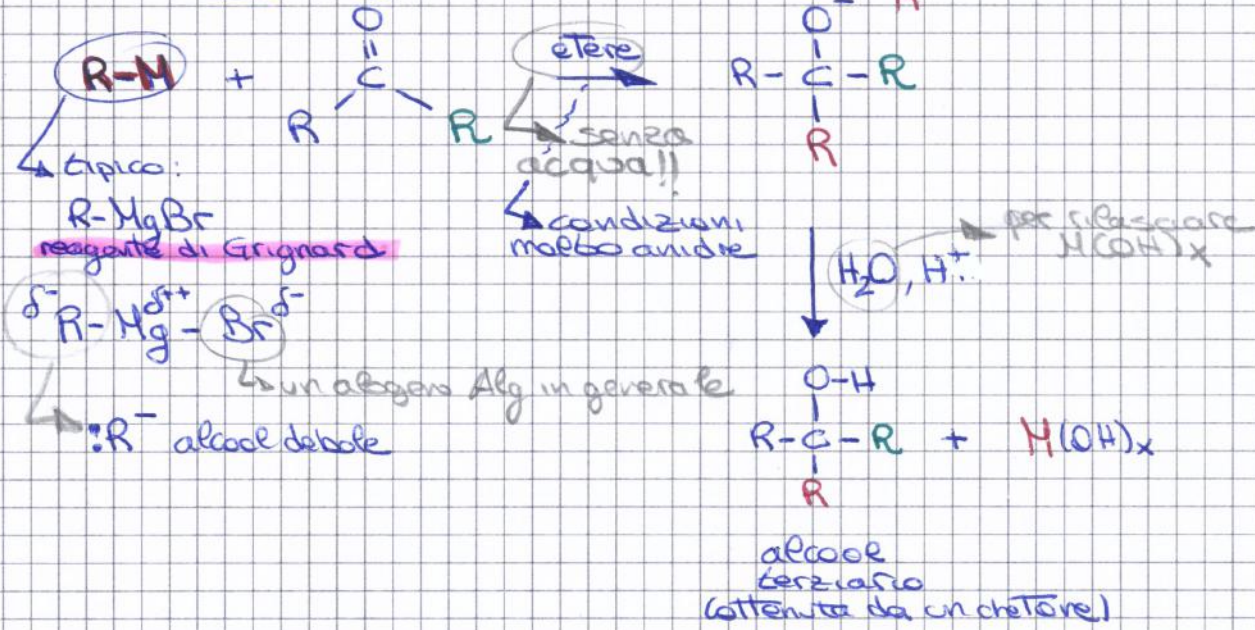
a parte chetoni, aldeidi, CO₂ → No reazione addizione di nucleofilo (ma solo sostituzione nucleofila)

II reazione sintesi di un α -idroacido

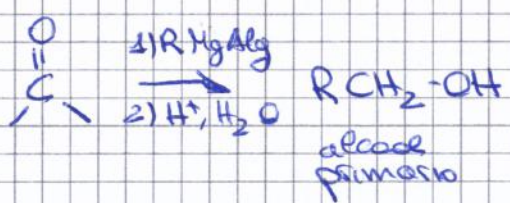
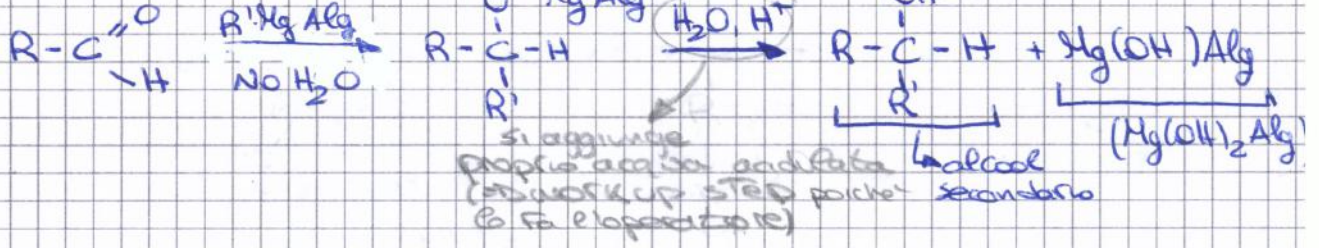


!! come ottengo l'acido α -idrossi? faccio i passaggi messi (rispetto da quale cianidrina lo ottengo ecc.)

III reazione organometallica, R-M



ora con un ~~alcol~~ chetone



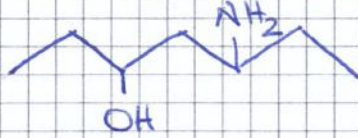
se voglio ottenere alcool {

 terziario \rightarrow aldeide

 secondario \rightarrow chetone

 primario \rightarrow formaldeide

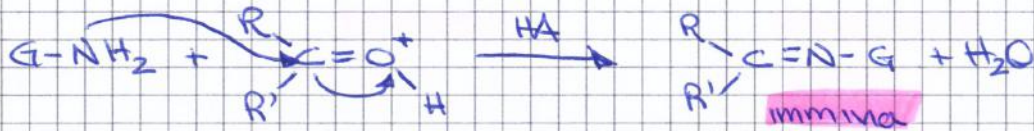
G- ammino - 3- esano



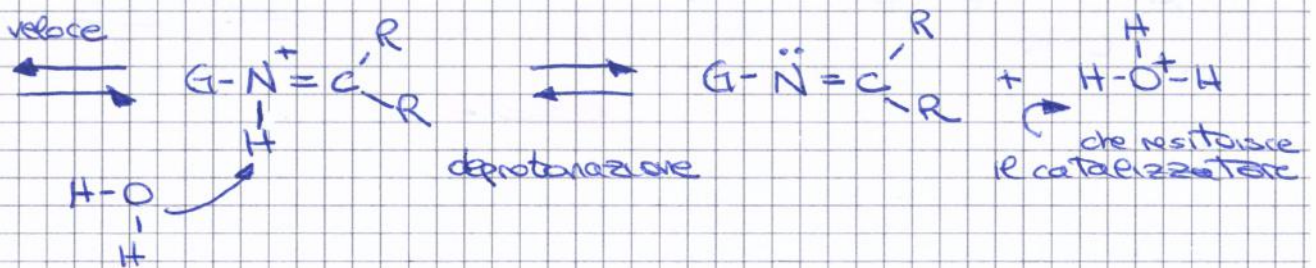
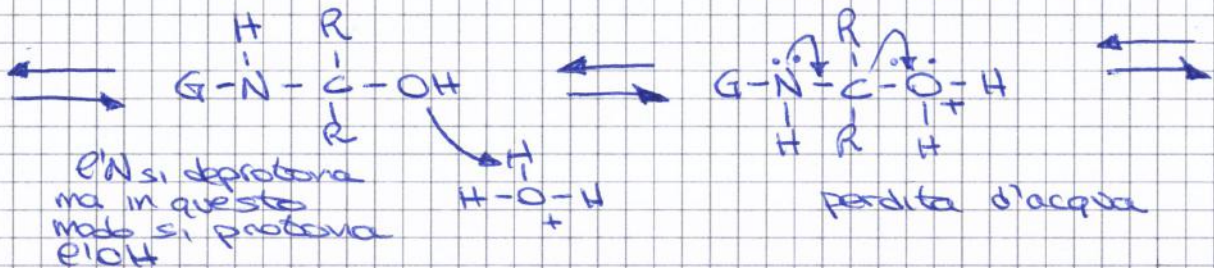
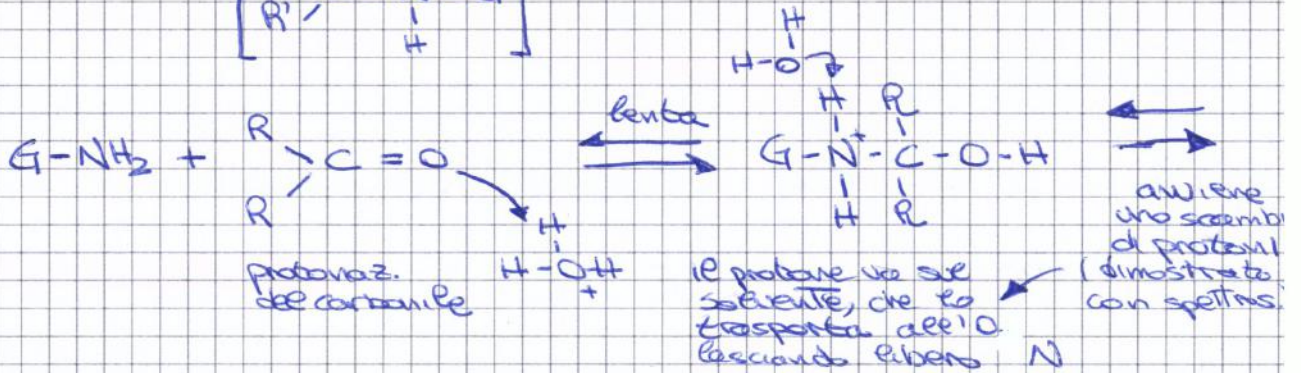
le ammine sono tipicamente a comportamento basico

le ammine primarie diventeranno immine (o basi di Schiff)
 le secondarie formano emmine
 le terziarie non reagiscono

Noi consideriamo solo le primarie



l'addizione dell'ammina è seguita da una disidratazione di H₂O

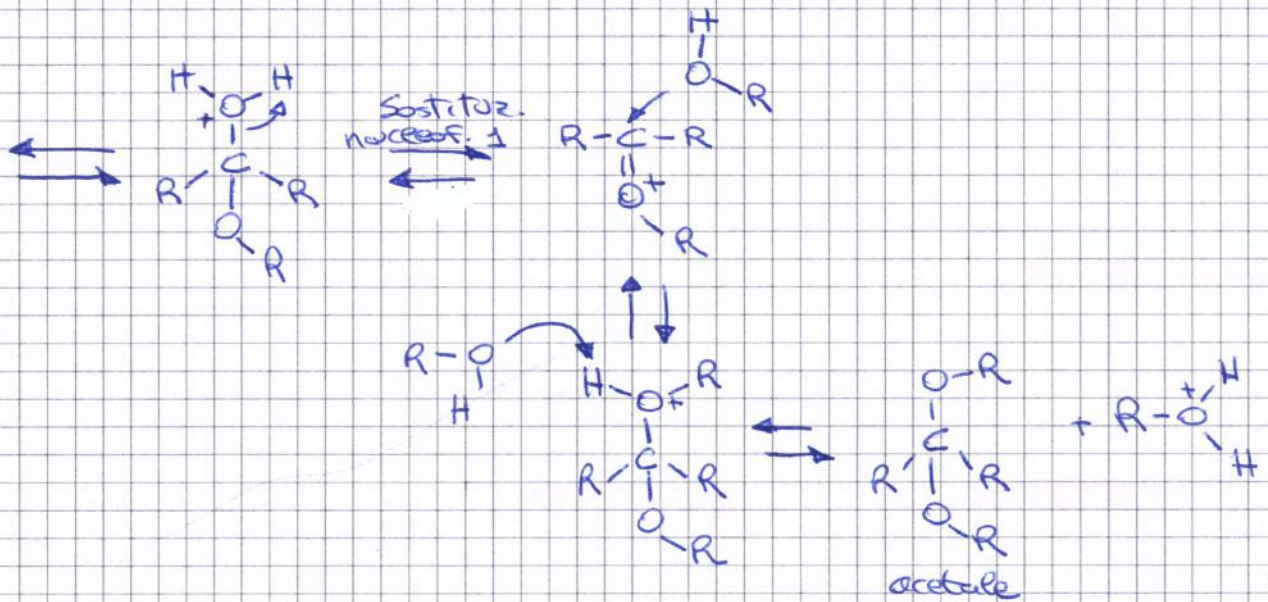
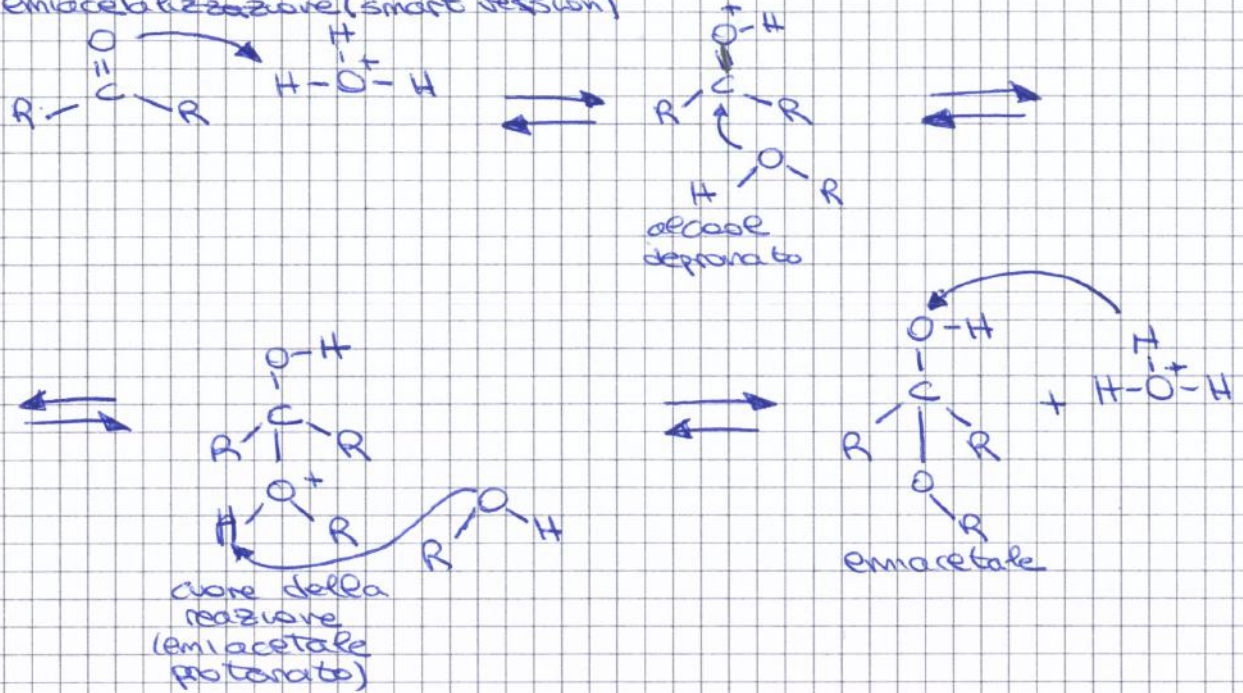


sono reazioni di equilibrio → per ottenere l'immina quindi devo applicare le Chatelier

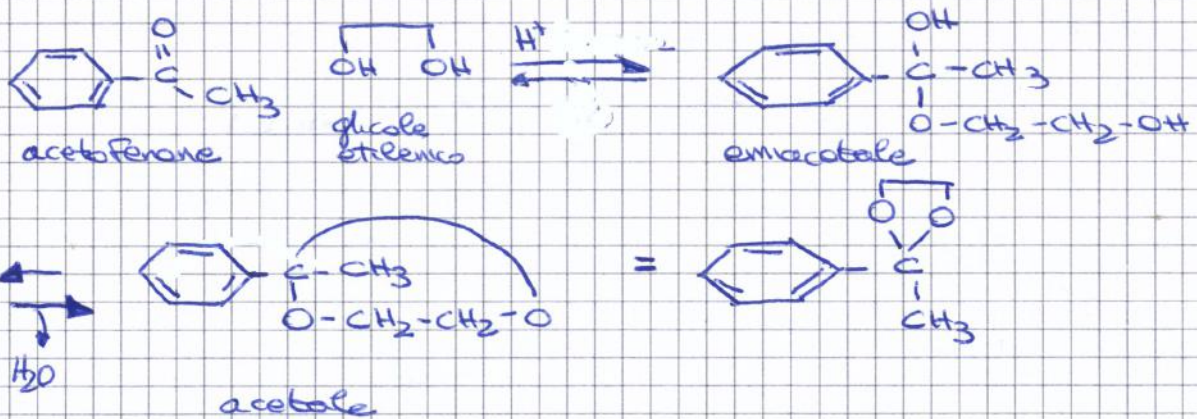
↳ togliere acqua (distillando) azeotropica è meglio
 l'immina è poco solubile in acqua ⇒ precipita (perché fa un'altra fase e l'eq. si sposta)

unicamente le immine si possono legare all'H₂O (processo inverso)

Emiacetalizzazione (smart version)



gli c carbonilico ha la possibilità di dupplicare un centro stereogenico 02/12

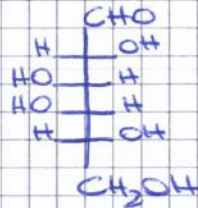


monosaccaridi (il modello è la gliceraldeide)
 } D → se penultimo C hanno OH sulla dx
 } L → se penultimo C hanno OH sulla sx

2 comuni D-aldoesosi

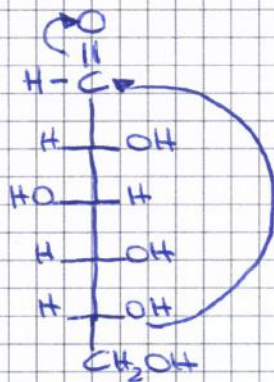


D-glucosio



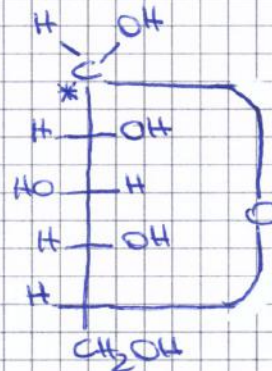
D-galattosio

ciclizzazione intramolecolare



glucosio

emiacetalizzazione



glucopiranosio

posso ottenere 2 enantiomeri detti **anomeri**

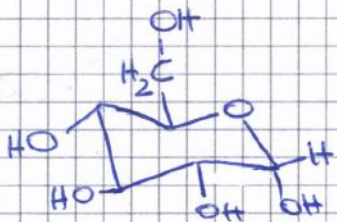
creazione di sistemi anomerici dalle emiacetali



β



α



α -D-(+)-glucosio

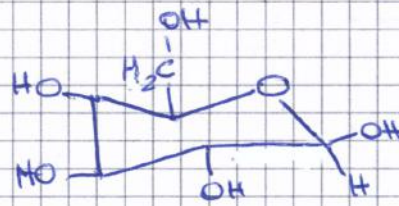
$[\alpha] = +112.2^\circ$

34%

emiacetali



equilibrio di apertura e chiusura che comprende anche il riarrangiamento dei sostituenti del C anomero $\rightarrow \approx 57^\circ$



β -D-(-)-glucosio

$[\beta] = -18^\circ$

66%

→ **Mutazione**: variazione di attività ottica nel tempo di un anomero specifico per effetto dell'apertura dell'anello e riarrangiamento del C anomero nella posizione dei suoi sostituenti (H e OH) che porta alla formazione dell'enantionero \neq

REAZIONI DI SOSTITUZIONE

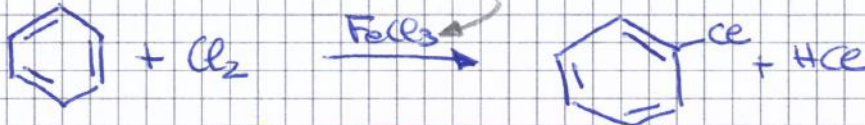
7/12

con anelli benzenici e addiz. elettrofila NON avviene

↳ PERCHÉ? perché il benzene ha una forte risonanza quindi è stabile (sarebbe termodinamicamente sfavorevole)

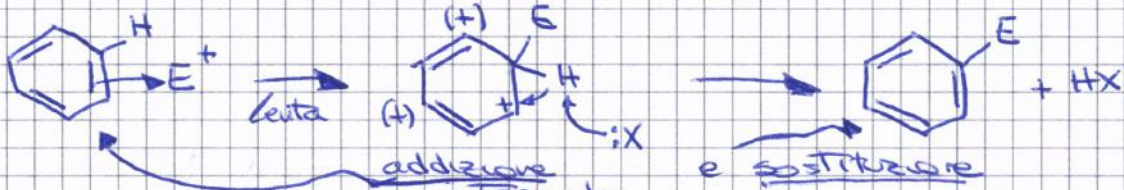
↳ quindi c1ccccc1 è una base debole

si agisce con una reazione di sostituzione (e non addizione) e l'elettrofilo che reagisce deve essere molto forte e spesso è necessario un catalizzatore



sostituzione elettrofila (poiché c1ccccc1 è una base)

meccanismo della **sostituzione elettrofila aromatica**

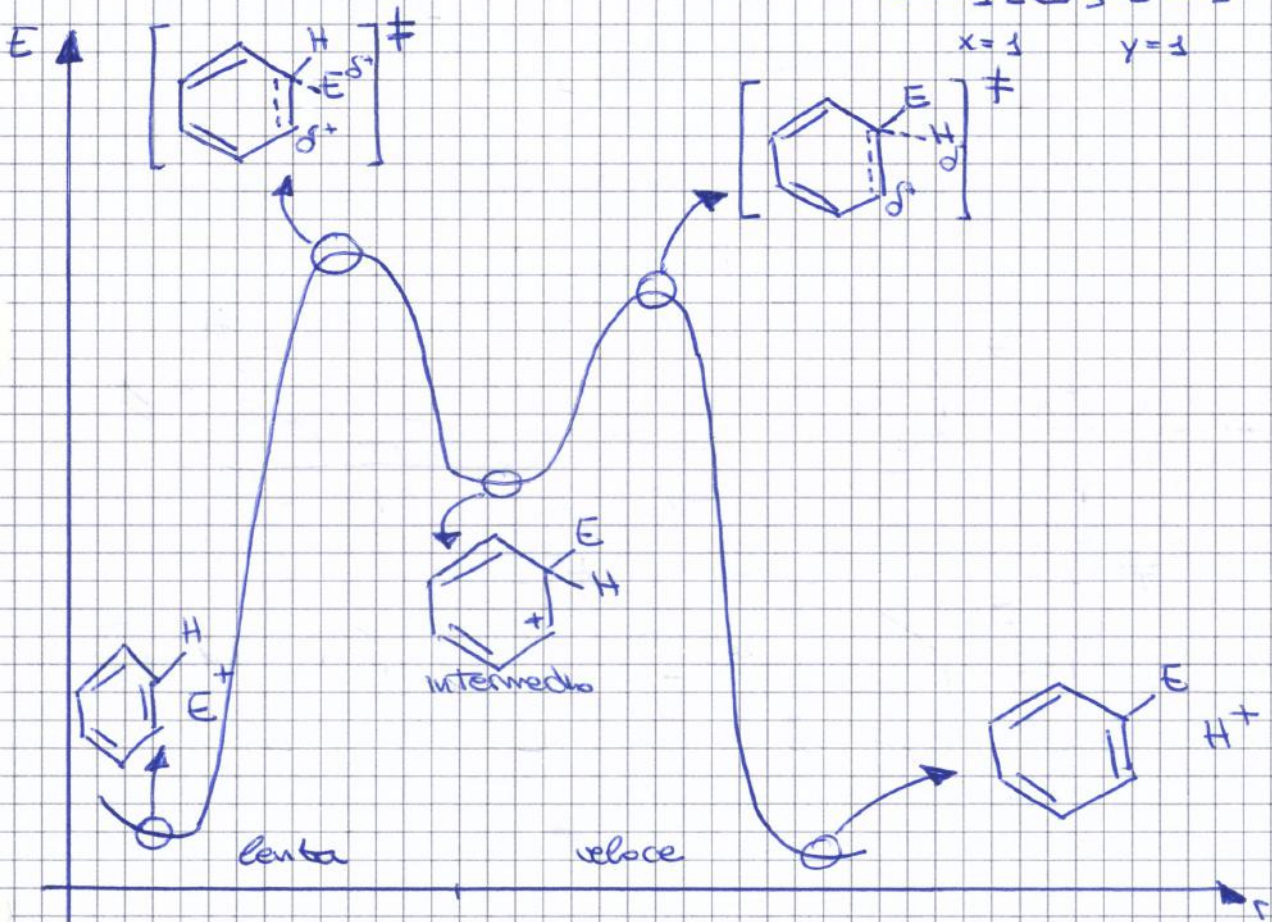


la v della reazione dipende dallo STEP 1 (quindi dipende dal benzene e dall'elettrofilo)

$$v = k_2 [c1ccccc1]^x [E^+]^y$$

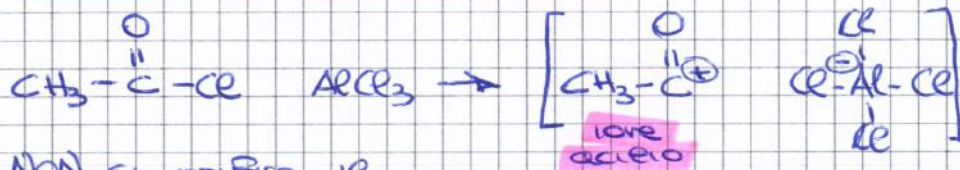
$x=1$ $y=1$

profilo energetico

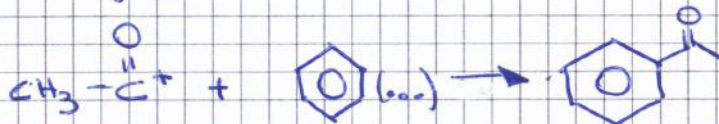


le carbocationi poco stabili, prima di addizionarsi di Friedel-Crafts si riarrangiano

3) Acilazione di Friedel-Crafts

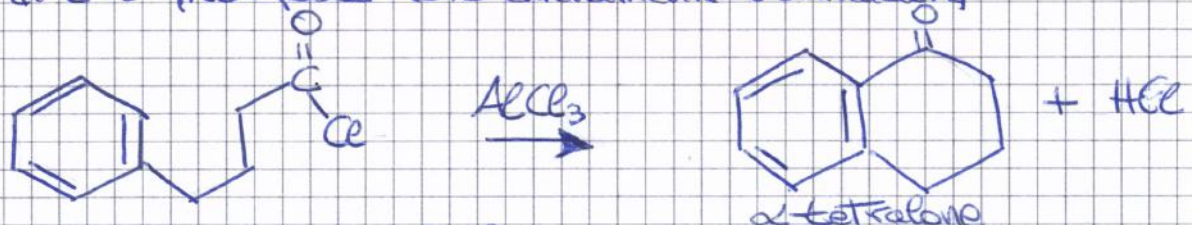


NON si verifica il riarrangiamento



acetofenone

le catene lineari quindi sono fatte con acilazione e rimozione di C=O (NON possono essere direttamente ciclizzate)

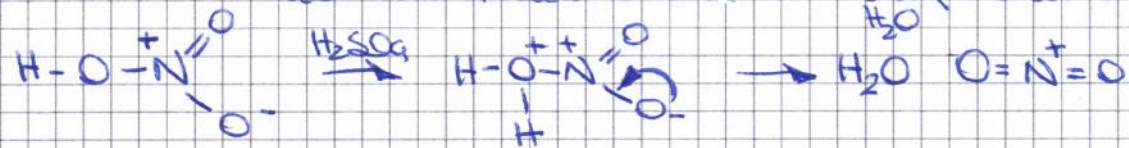


ciclizzazione intramolecolare

α -tetralone

4) Nitrazione

occorre una miscela solfonitrica \Rightarrow H_2SO_4 è più forte di HNO_3 e lo protona. Poi si libera H_2O

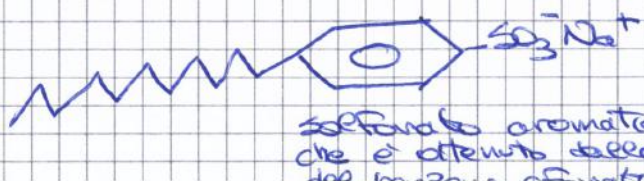
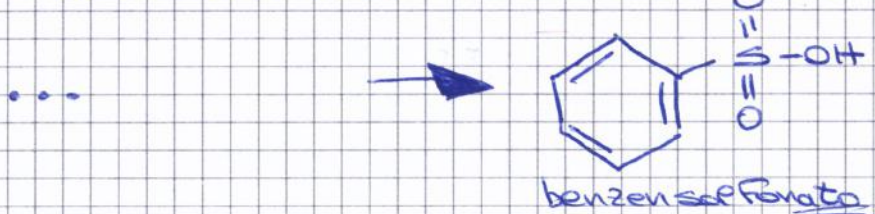


5) Solfonazione



acido solfonico rimanente (H_2SO_4 a grandi concentraz.)

si indica così nelle reazioni: $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_3$



solfonato aromatico (tensioattivo) che è ottenuto dalla solfonazione.

20

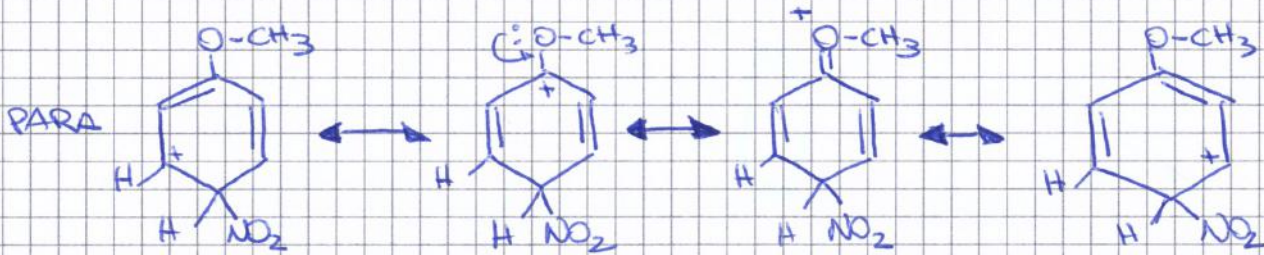
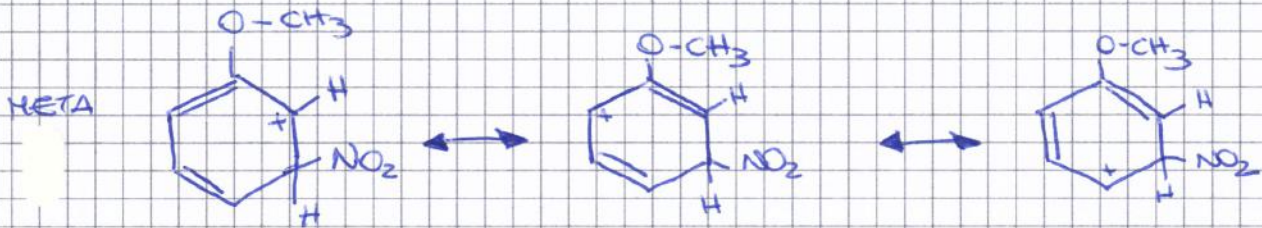
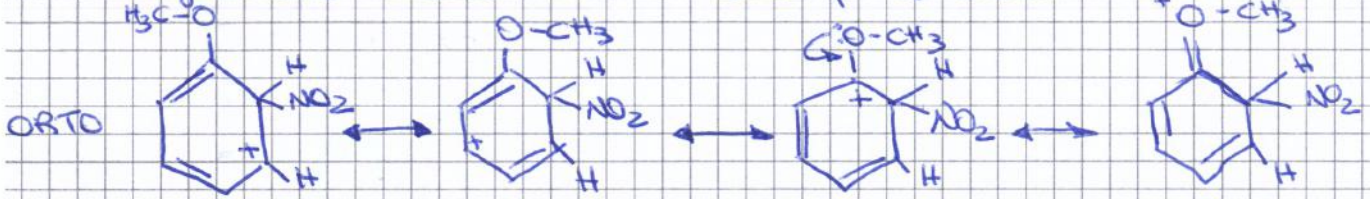
!! Come faccio a seguire attraverso la spettroscopia?

16/12

se i prodotti orto e para si formano, vuol dire che si formano anche i loro intermedi

perché il meta NON si forma?

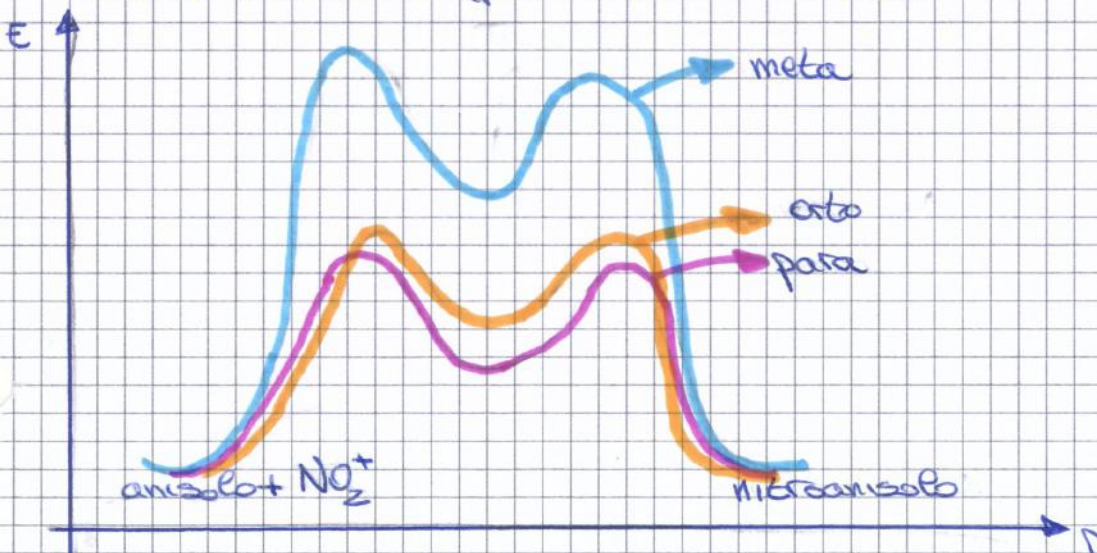
↳ guardiamo la teoria della risonanza per le 3 strutture



2230 carica positiva O separata

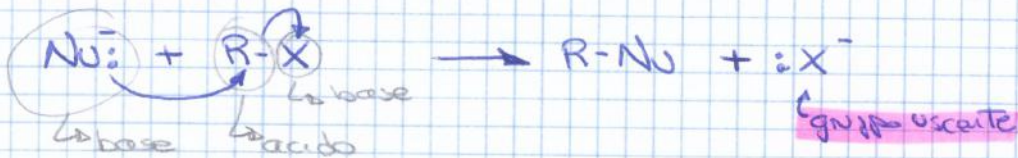
La struttura meta non permette la coniugazione con l'O esterno

↳ meta meno stabile (perché ha meno strutture simili)



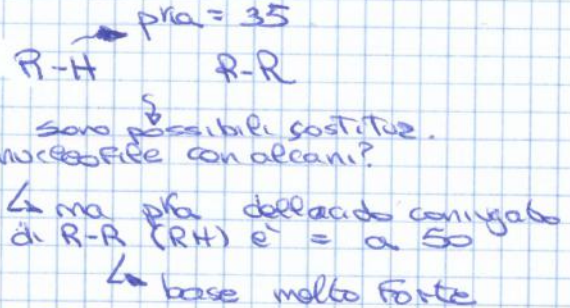
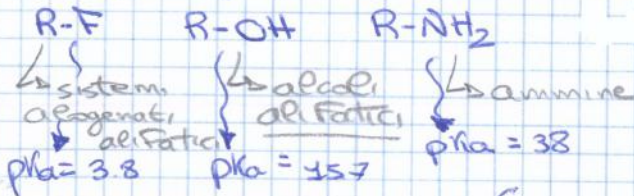
Sostituzione nucleofila

19/12



Nu deve essere più forte di X

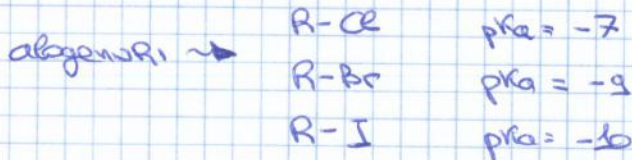
esempi di gruppi uscenti



è possibile la sostituzione nucleofila

non troveremo gruppi entranti che possono spiazzare il gruppo uscente

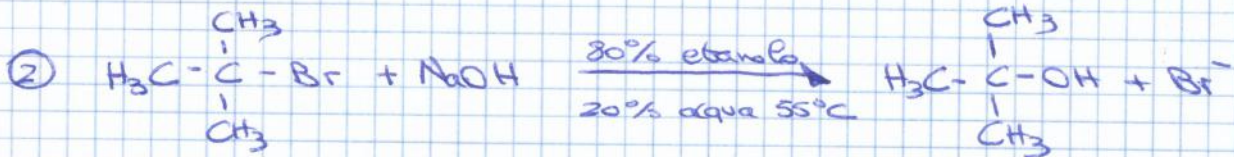
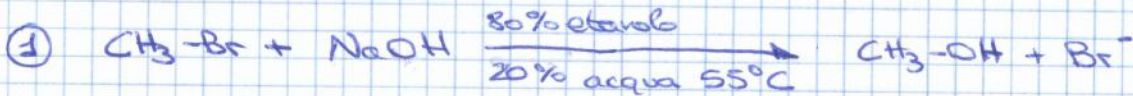
↳ No sostituz. nucleofila perché gruppi uscenti opposti



→ più facile cacciare uno I⁻, che un Br⁻ e così via

R-OH₂⁺ pKa = -1.7 → alcool preferibili. probanato meglio!
 usati anche i toluensolfati (i tosilati)

(1) con alogenuri ~~Alifatici~~ ACILICI



→ influenza sulla reattività dei solventi (+ altri alani con E₁ ed E₂) sui meccanismi

- | | | | | | |
|---|-------------------------|----------------|-----------------|----------|--------------------------------|
| ① | $\text{R} = \text{R}_2$ | $[\text{RBr}]$ | $[\text{NaOH}]$ | ordine 2 | alte concent. $[\text{NaOH}]$ |
| ② | $\text{R} = \text{R}_1$ | $[\text{RBr}]$ | | ordine 1 | basse concent. $[\text{NaOH}]$ |

perché?

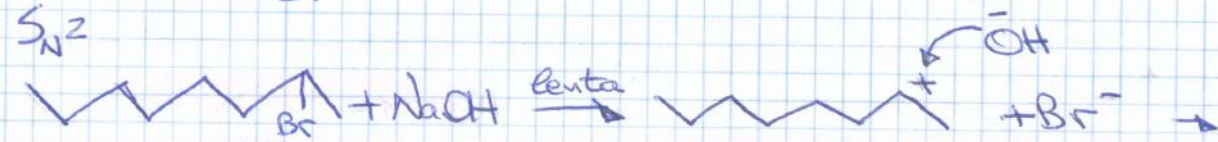
(Necessa reazione 2 dove seguire le legame C-Br con spettroscopia IR)

↳ NON uso quello di C-OH perché etanolo interferirebbe

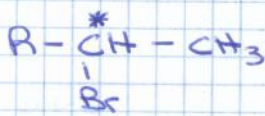
!! attenzione domanda di questo genere →



ipotizziamo che possa andare sia in S_N1 che in S_N2



stiamo sostituendo su C secondario



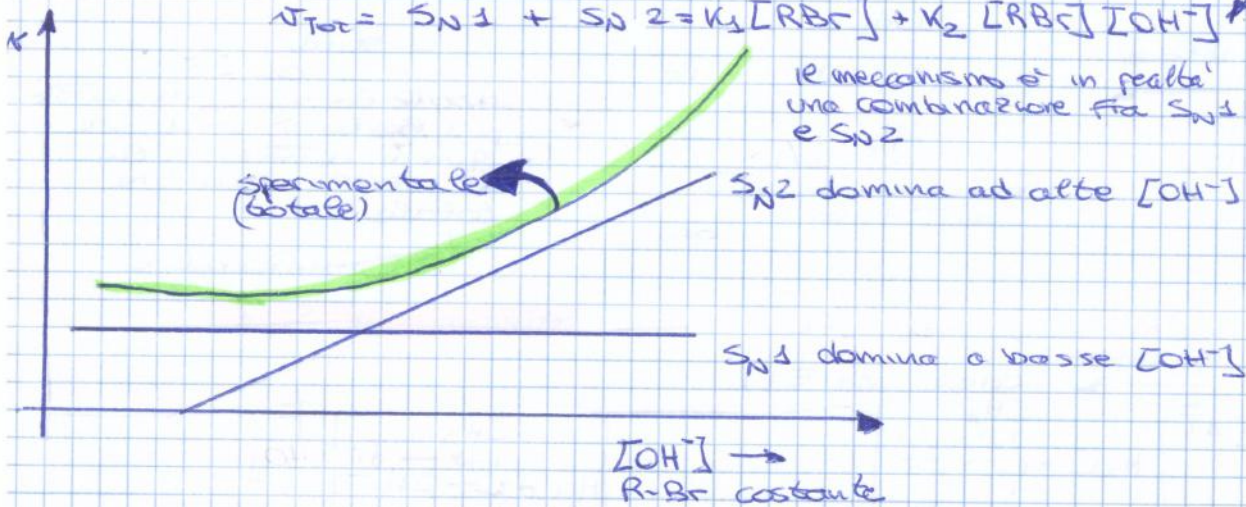
\rightarrow C chirale

meccanismo misto su un sistema alchilico secondario capace di dare un carbocatione secondario

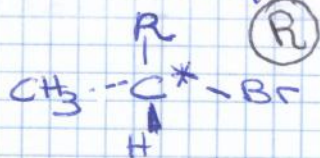
se $[OH^-] < 0,1 M \rightarrow S_N1$

se $[OH^-] > 1 M \rightarrow S_N2$

$$v_{Tot} = S_N1 + S_N2 = k_1[RBr] + k_2[RBr][OH^-]$$



essendo presente un C^* , se partiamo da 1, 2 \neq enantiomeri cambia qualcosa?

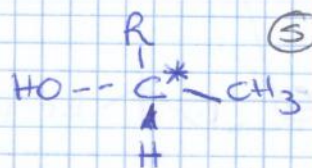
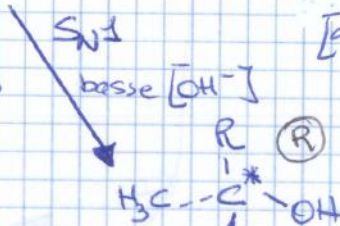


S_N2 inversione della configurazione

$$[\alpha]_D^{20} = +10,3^\circ$$

R -(-)-2-bromottano

$$[\alpha]_D^{20} = -36,0^\circ$$



$[\alpha]_D^{20} = 0 \rightarrow$ soluzione racemica!

Hughes e Ingold (~1940) hanno mostrato che sperimentalmente:

- composti primari sono a meccanismo S_N2
 - composti terziari sono a meccanismo S_N1
 - composti secondari dipende dalla concentrazione (può fare S_N1 o S_N2)
- poiché dipende dalla stabilità dei rispettivi carbocationi

parametri che influenzano la distribuzione nucleofila alifatica 23/32

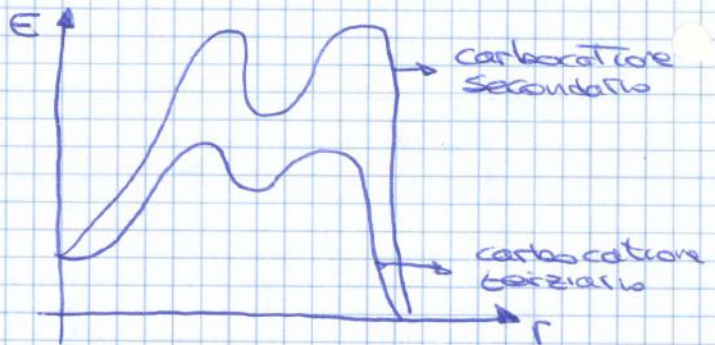
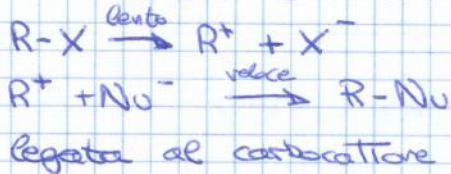


- a) struttura
- b) atomo esato
- c) concentrazione ✓
- d) forza della base
- e) solubilità
- f) dimensione

- a) struttura di R, ✓
stereochimica
- b) concentrazione
- c) forza legami

- a) natura di X
- b) atomo usato
- c) forza della base

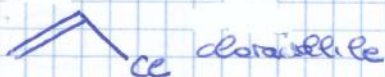
1) struttura del substrato S_N1



ν di reazione relativa

metile	1.0
primario	1.7
secondario	6.5
terziario	10^3 (ideale)

$$\nu_{rel} = \frac{\text{velocità}}{\text{velocità relativa metile}}$$



$\nu_{rel} = 76$

anche appare primario, data ν di reazione non si comporta come tale perché?



$\nu_{rel} = 160$

↳ il carbocatione è una struttura planare (sp^2), ma il

le benzine andava bene per S_N1 e lo è anche per S_N2

RIASSUNTO

	dipende dal substrato		dipende dal substrato E dal reagente
	<u>S_N1</u>		<u>S_N2</u>
	terziario		benzile
	benzile		metile
	allile		allile
	secondario		primario
	primario		secondario
	biciclico		terziario
			biciclico

3) nucleofilo in S_N2

essendo l'intermedio "affollato" poiché 5 pentavalente

↳ il nucleofilo è meglio se piccolo (sono importanti gli ingombri sterici)

Ideali sono le CN^- e N_3^- (azide)
 $:C \equiv N:$ $↳ :N = \bar{N} = N:$

gli alogenuri più piccoli sono meglio e!

↳ quindi F^- meglio di Cl^- , che è meglio di Br^- , ...
 (tendendo lungo la tavola periodica)

MA sperimentalmente si è visto che la K^- della
 Formula di K^- è inversa, quindi

	K^-	
F^-	5×10^2	più lento
Cl^-	23×10^4	
Br^-	6×10^5	
I^-	2×10^7	più veloce

PERCHÉ? a causa della solvatazione (essendo protico) (si possono formare legami H con il solvente)



↳ si valutava però la taglia di F^- , non di quello solvatato (che è ≠ da quello di F^- nudo)

↳ il solvente influenza la nucleofilia

infatti gli ioni più piccoli si solvatano di più rispetto agli altri (F^- più di Cl^- , Cl^- più di Br^- , ...)

reazioni di sostituzione su
acidi carbossilici e loro derivati

09/01

Derivati

- cloruri acilici
(alogenuri)



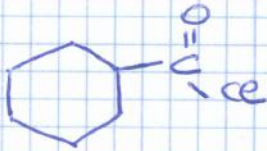
deriva dall'acido
acetico quindi si
chiama

acetil cloruro

-ico diventa -ile



esanoil cloruro
(da acido esanoico)



cicloesancarboneil cloruro
(da acido cicloesancarbossilico)

- anidridi

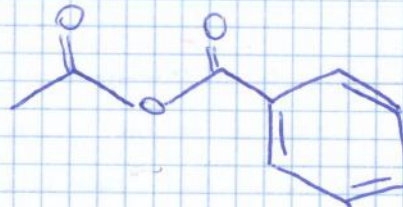


asimmetriche/miste

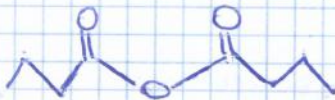
simmetriche \rightarrow fra carboni legati a parte stereo in modo simmetrico



anidride acetica
(da acido acetico)

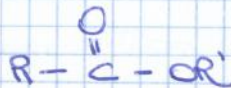


anidride acetico benzoica
(da acido acetico e acido benzoico)



anidride butirica

- ester



regole di nomenclatura \rightarrow dare il nome al gruppo alchilico R' e poi dare il nome al gruppo acilico e si mette -ato

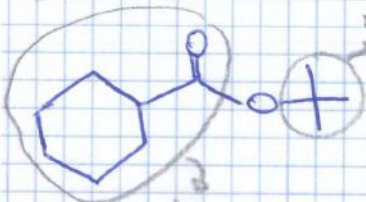


gruppo etile

etil acetato

\rightarrow -ico diventa -ato

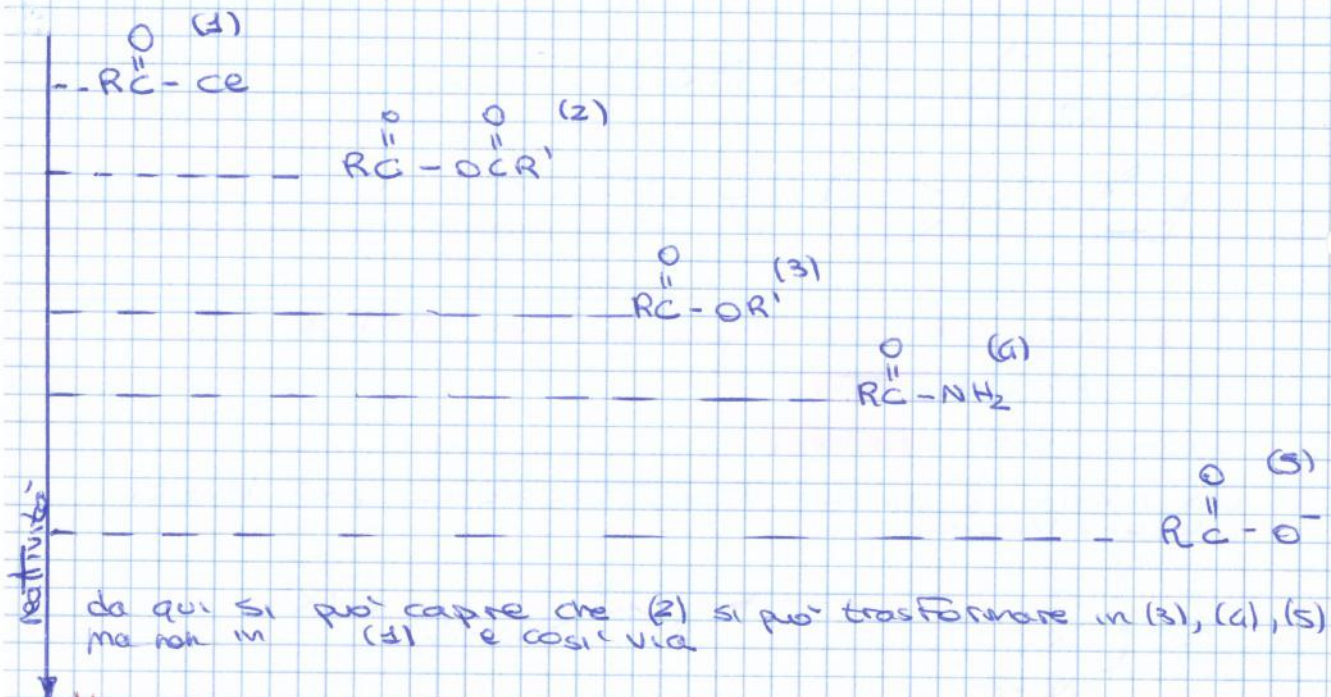
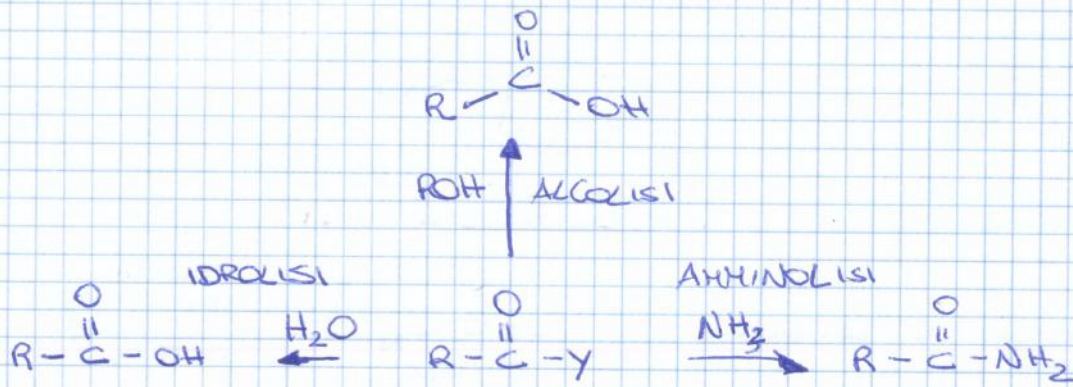
deriva dall'acido acetico



ter butile

ter butile cicloesancarbossilato

deriva da acido cicloesancarbossilico



!! per le reazioni conviene usare quindi i cloruri acilici

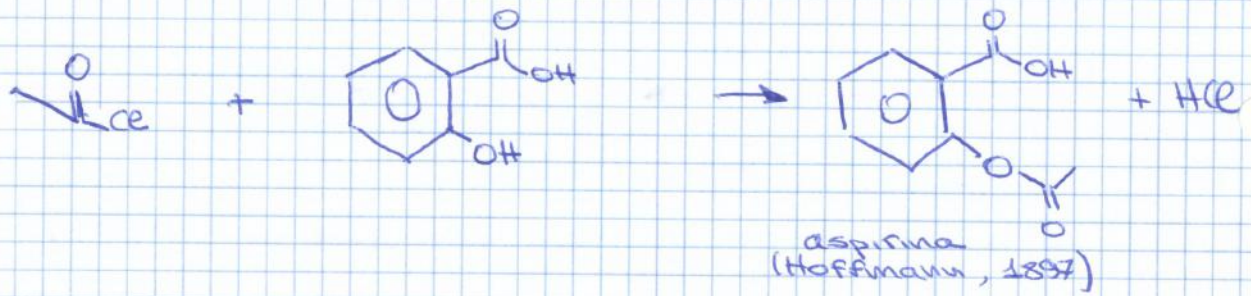
PERCHE' ? perché dipende dalla forza delle basi (-NH₂ e' più forte di ce⁻; che e' molto debole come base)

la reattività può comunque essere aumentata con la catalisi (cecuri acilici non ne hanno bisogno)

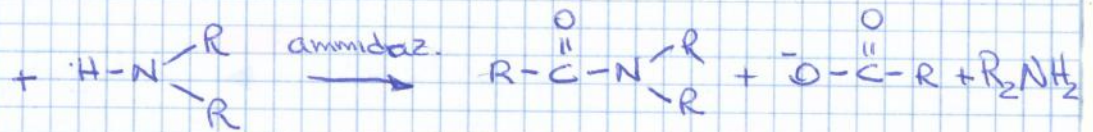
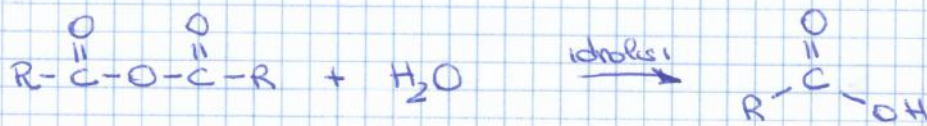
preparazione dei cloruri acilici



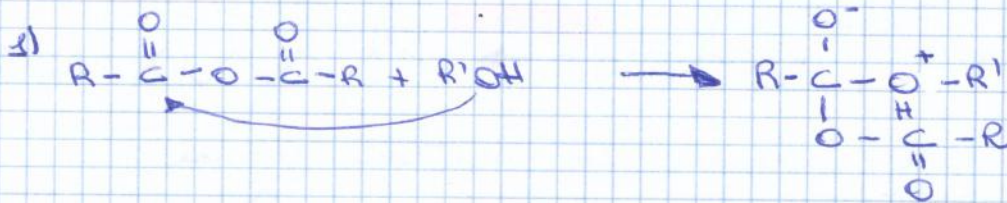
acetilcloruro + acido 2-idrossibenzoico
(etanilcloruro)



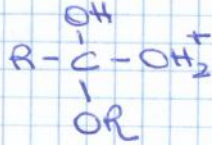
• scegliamo anidridi (-no catalizzatore)



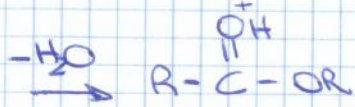
meccanismo esterificaz.



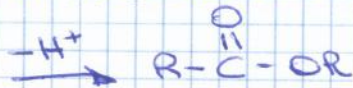
4) eliminazione del protone e successiva protonazione ossidrilica
 ottengo



5) viene espulsa acqua e si ottiene l'estere



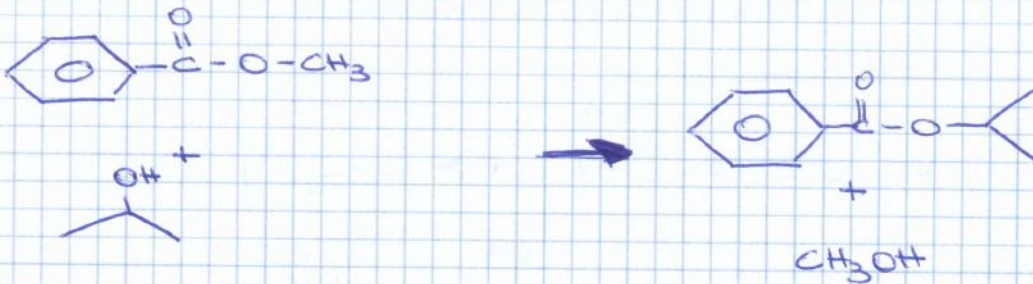
6) rimozione di un protone grazie all'aldeide



Transesterificazione di Fischer

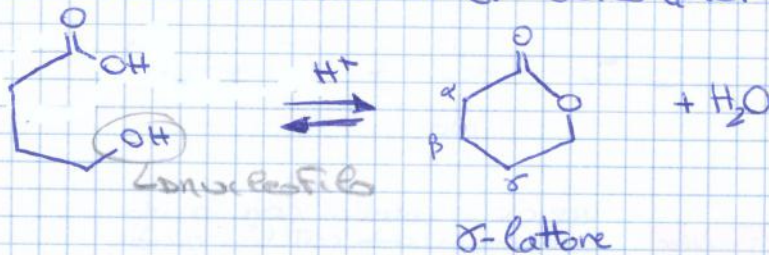


es



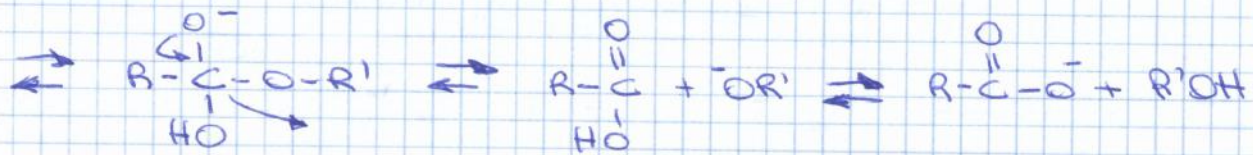
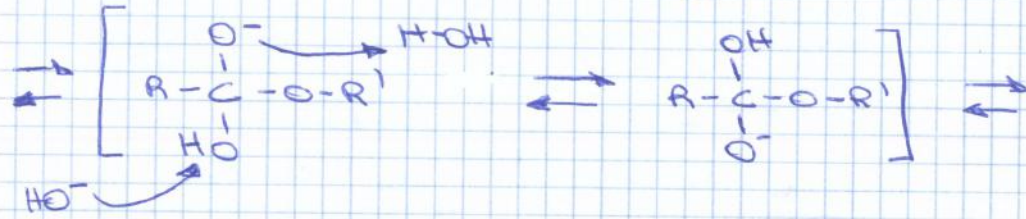
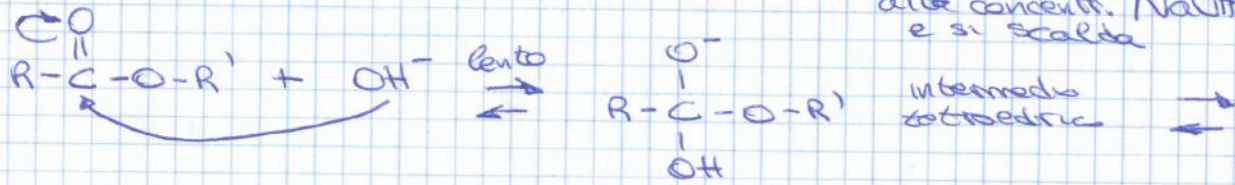
es

esterificazione di Fischer di acido 4-idrossibutanico

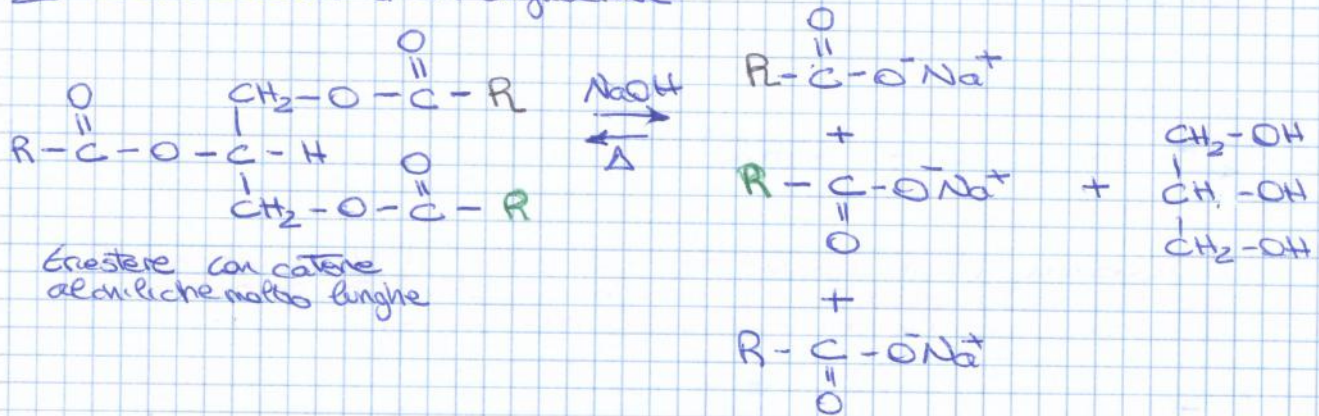


Idrolisi di un estere in catalisi basica (in condiz. estreme)

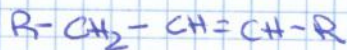
alle concent. NaOH e si scalda



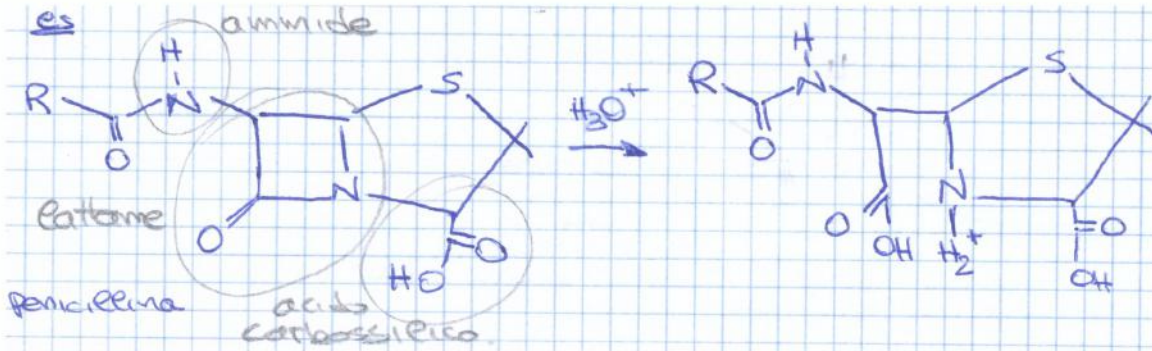
Idrolisi basica di un trigliceride



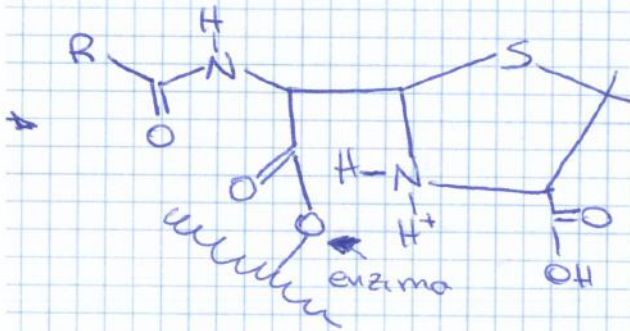
I sistemi allilici sono molto reattivi



essiccazione → usata per vernici a olio (valida solo per gli oli insaturi)



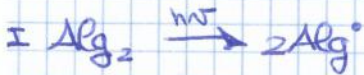
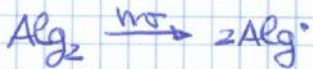
è più facile che si idrolizza il lattame per le tensioni d'anello
 piuttosto di essere in presenza di un alcol: avviene l'esterificazione di Fischer



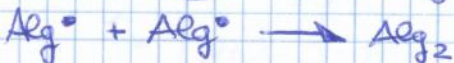
esterificazione
 con un enzima
 (che è quella che
 abbatte la colonia
 batterica)

Sostituzione radicalica

B/O

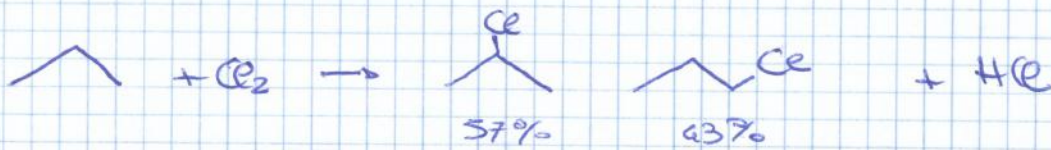
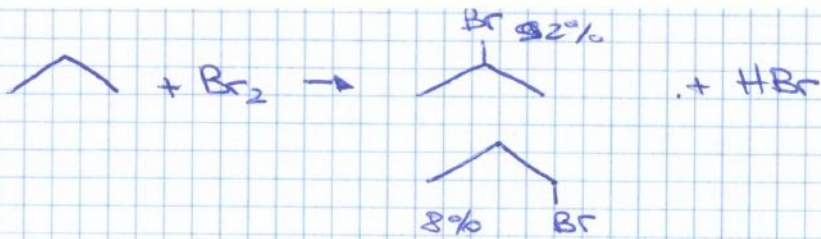


strazione
 a idrogeno

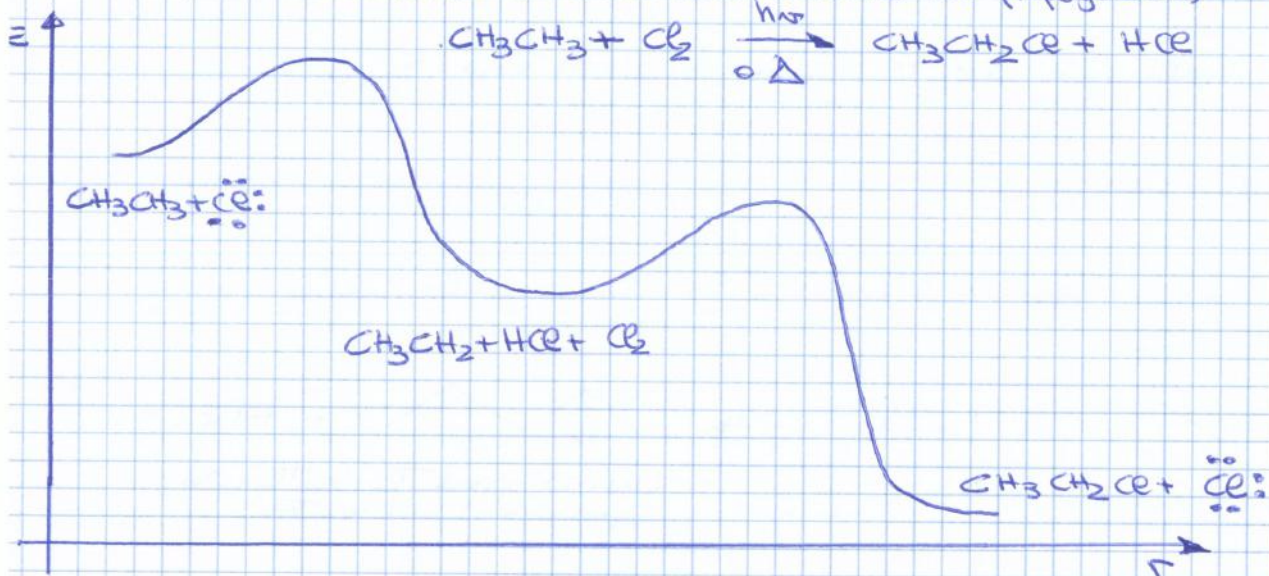


e così la
 propagazione
 si ferma

- I → iniziazione
- P → propagazione
- T → terminazione



⇒ La regiospecificità è più spiccata nella bromurazione PERCHÉ? osserviamo le cure della reazione (la propagazione)



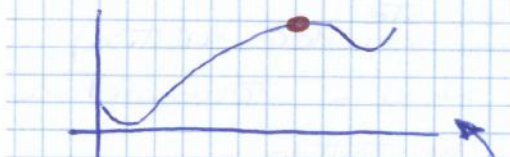
la formazione del radicale nella clorurazione è esotermica mentre la formazione del radicale nella bromurazione è endotermica (NONOSTANTE le abogenazioni sono sempre esotermiche, totalmente)

Postulato di Hammond

Gli stati di transizione delle reazioni endotermiche sono simili ai prodotti (in energia ad es.)

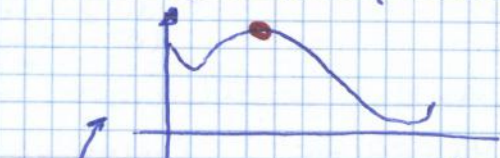
Gli stati di transizione delle reazioni esotermiche sono simili ai reagenti.

Lo stato di transizione si forma tardivamente



La bromurazione
basta alla # di stabilizzatori dei radicali perché è più vicino ai prodotti

Lo stato di transizione si forma precocemente



La clorurazione
non basta alla # di stabilizzatori dei radicali che si potranno formare (perché è precoce)

È simile per un 1° e un 2°