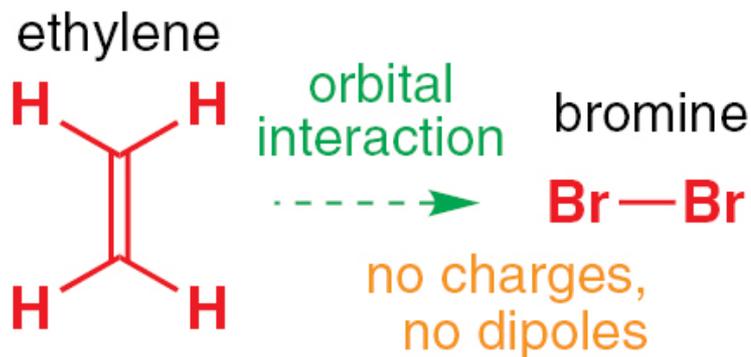
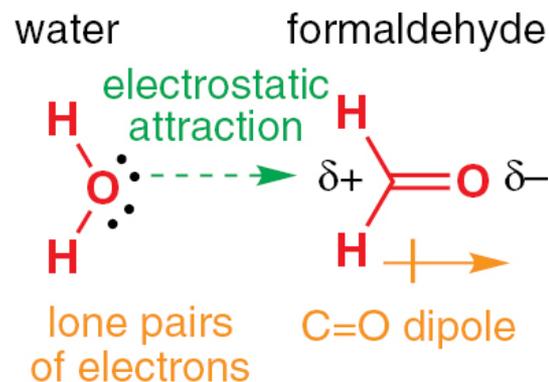
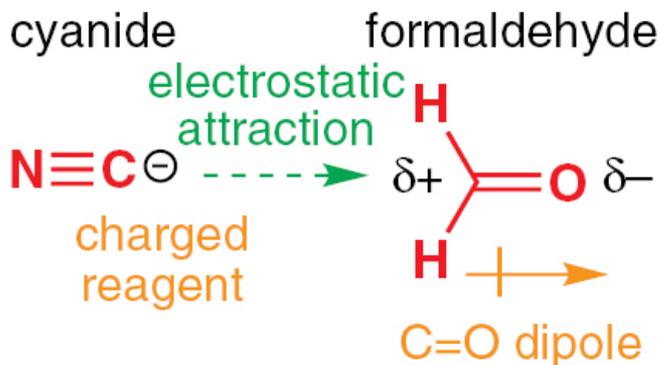
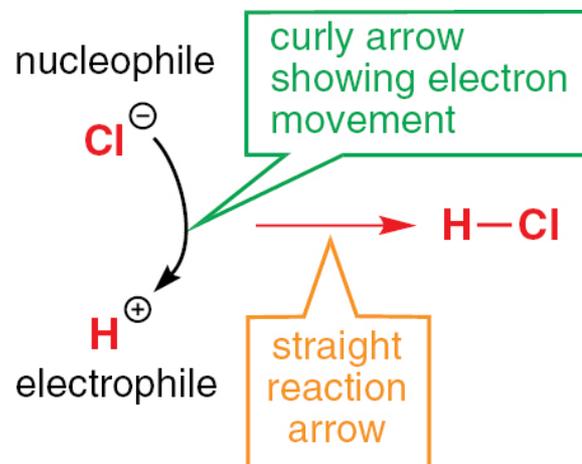
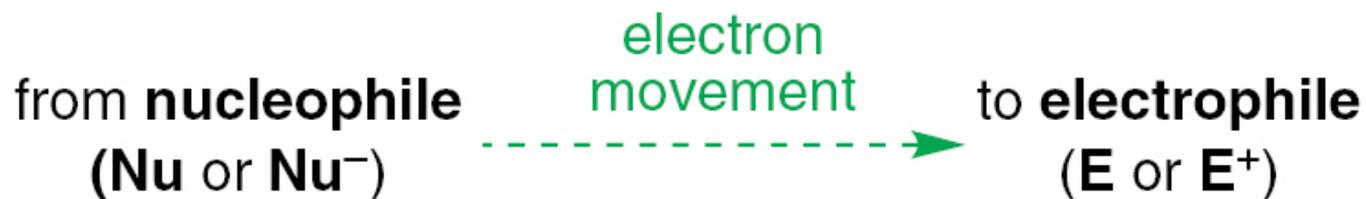


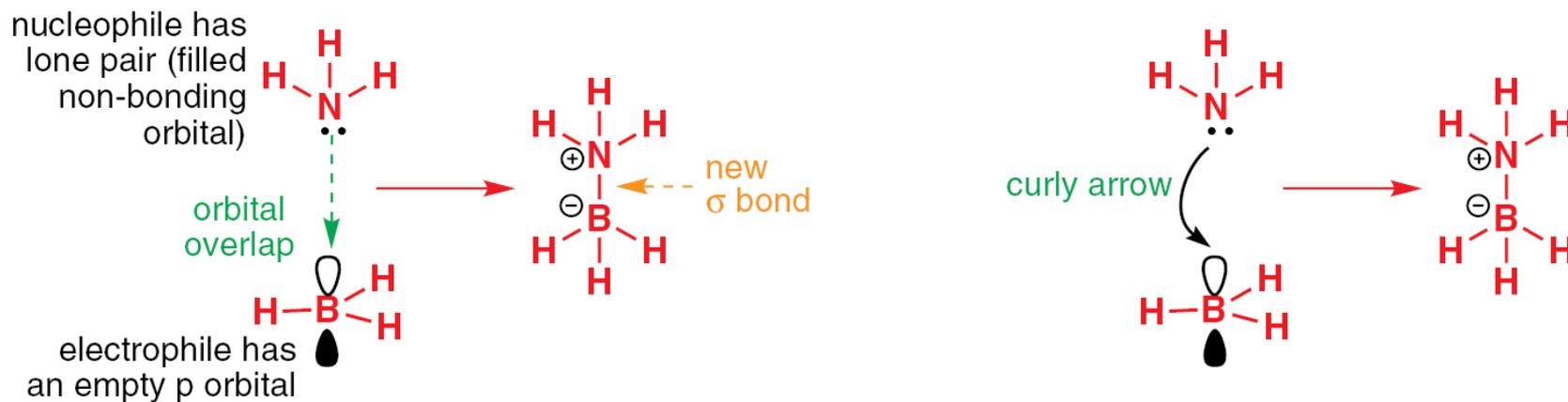
# reazioni chimiche



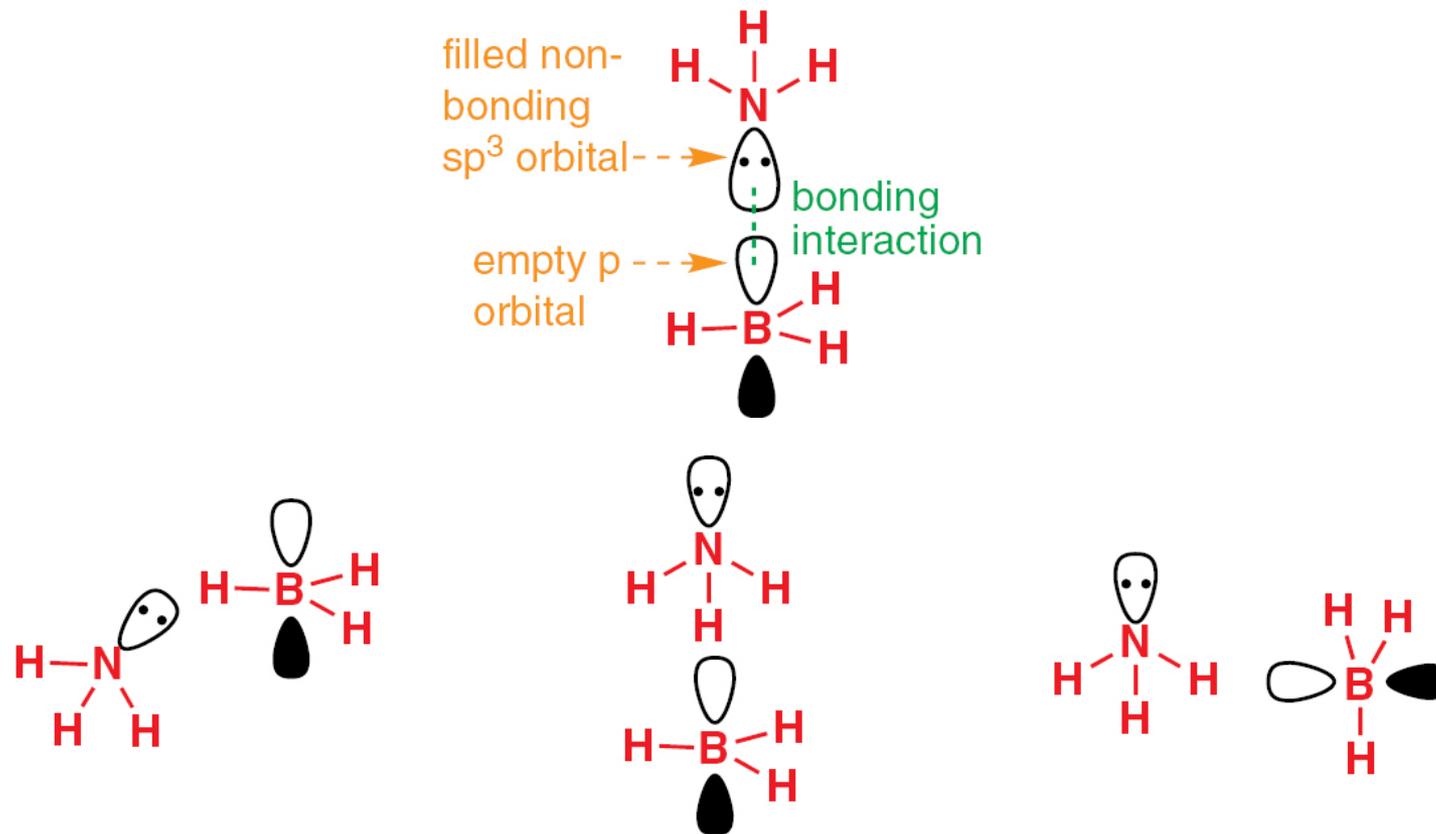
un legame si forma quando gli elettroni  
si muovono dal nucleofilo all'elettrofilo



# base di Lewis-acido di Lewis: interazione nucleofilo-elettrofilo

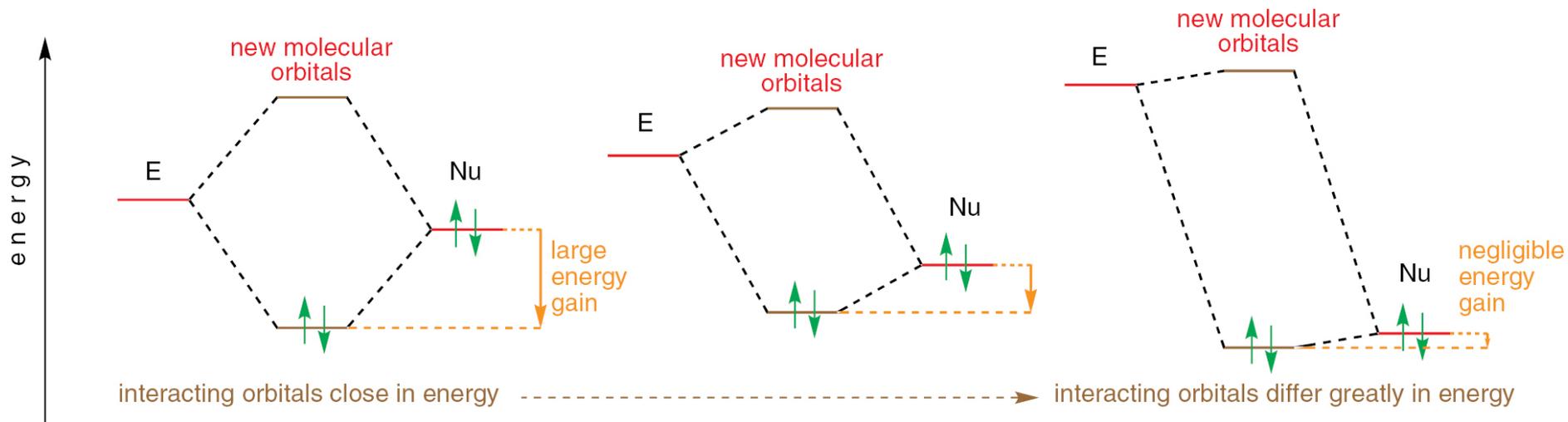


# le collisioni molecolari devono avvenire con gli orbitali allineati correttamente

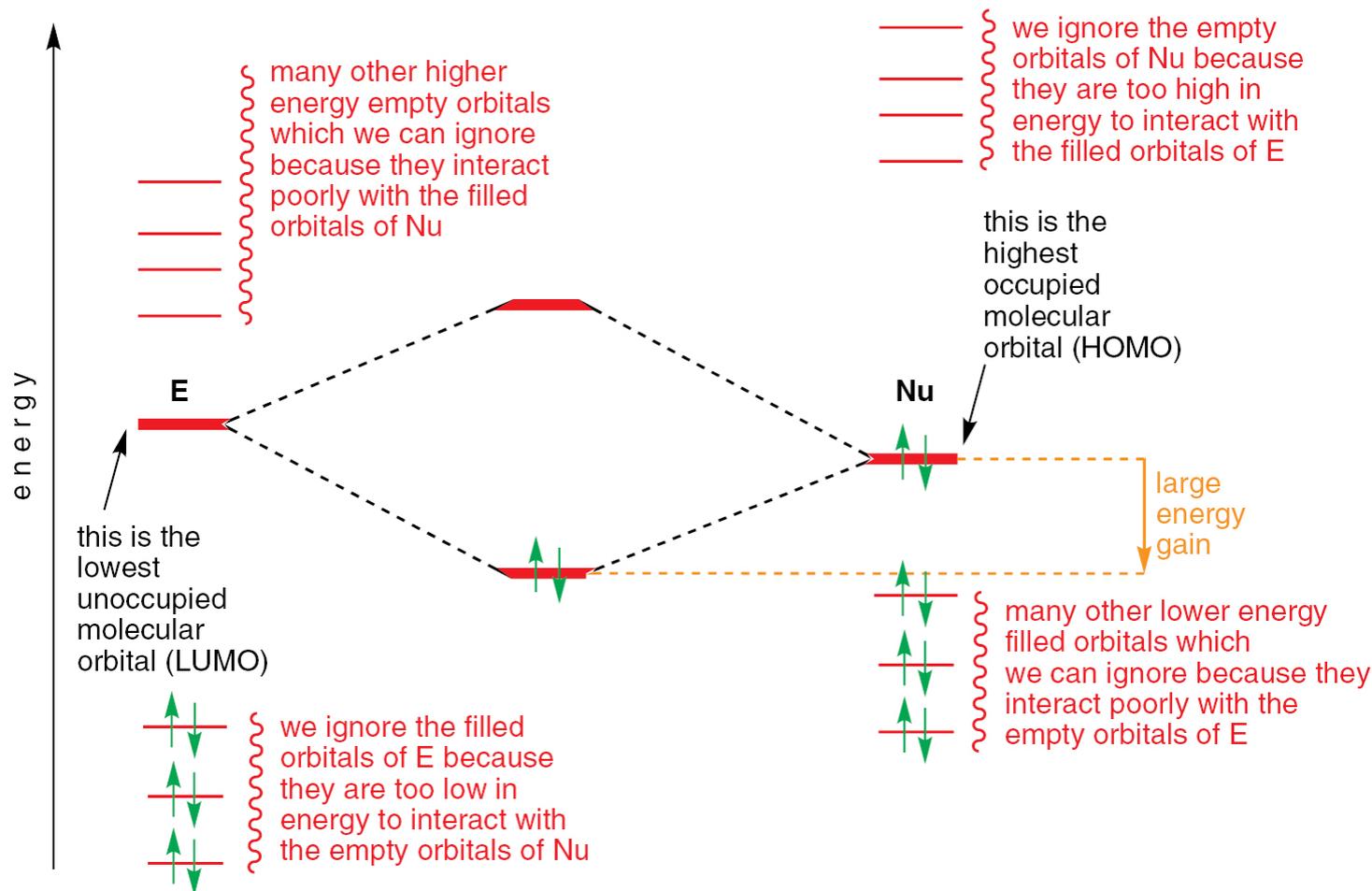


allineamento non corretto

# gli orbitali di Nu ed E devono avere energia appropriata



# le interazioni HOMO nucleofilo – LUMO elettrofilo sono quelle da considerare quando si analizza una reazione

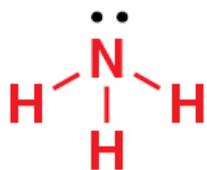


# energia HOMO-LUMO

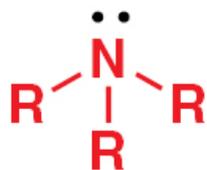
- il miglior nucleofilo ha un HOMO ad alta energia
- il miglior elettrofilo ha un LUMO a bassa energia

# identificazione di nucleofili

nucleophiles with a  
**lone pair**



ammonia



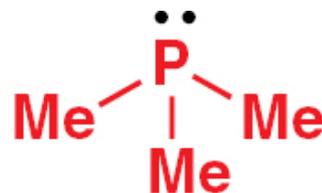
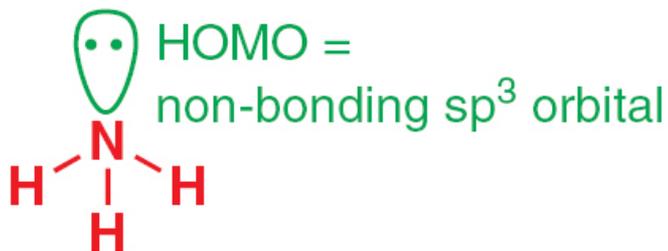
an amine



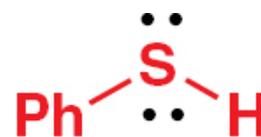
water



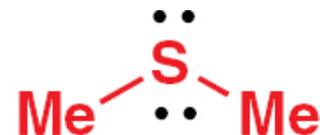
an alcohol



trimethylphosphine



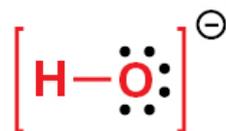
thiophenol



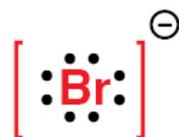
dimethylsulfide

# identificazione di nucleofili

nucleophiles with a  
**negative charge**

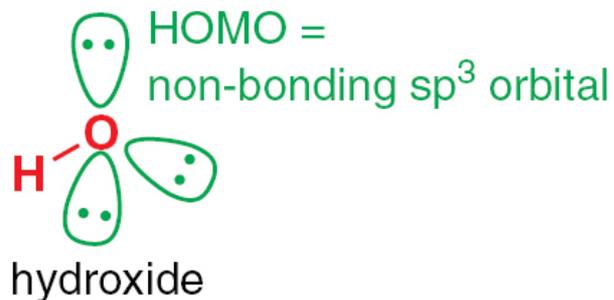


hydroxide

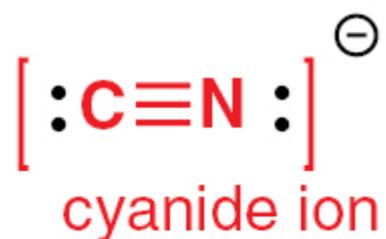


bromide

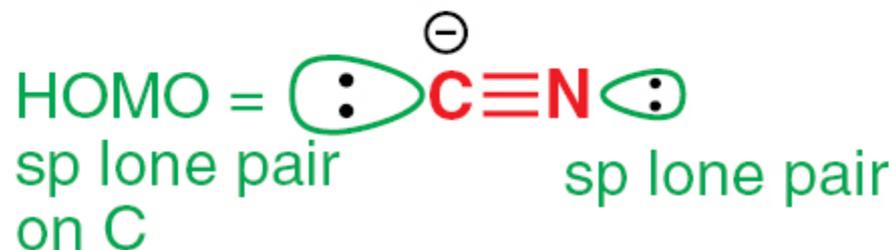
usually drawn simply as:



# identificazione di nucleofili

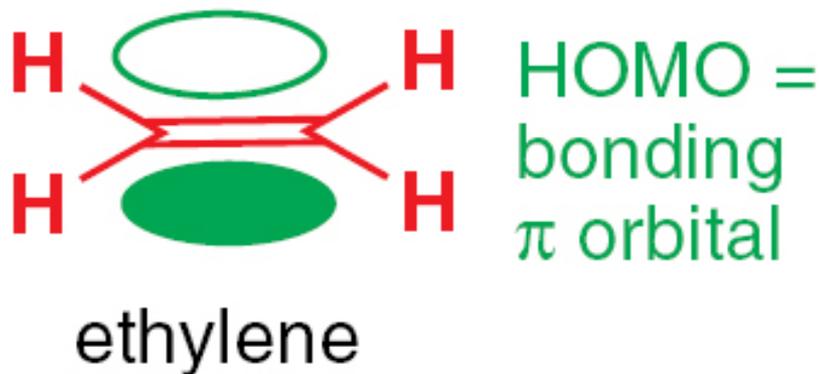


usually drawn  
simply as:



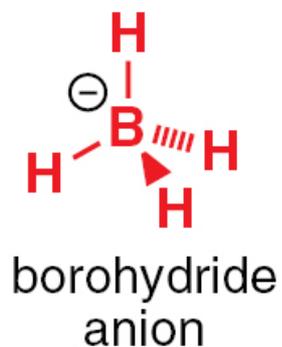
# identificazione di nucleofili

a nucleophile with a  
**C=C double bond**

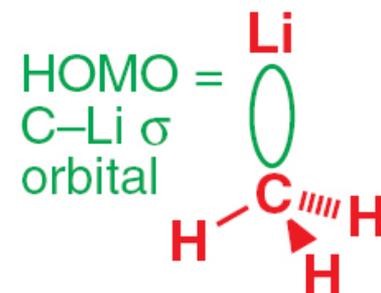
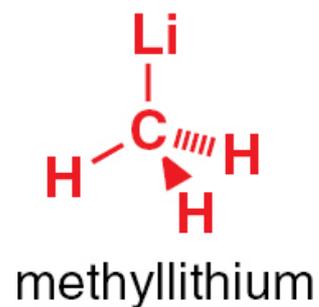
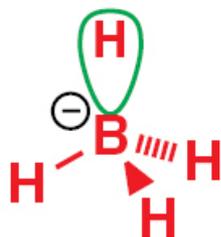


# identificazione di nucleofili

nucleophiles with a  $\sigma$  bond  
between electropositive atoms



HOMO =  
B-H  $\sigma$  orbital

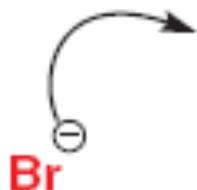


# identificazione di nucleofili

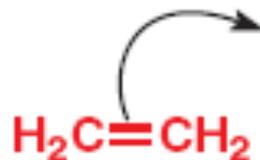
i nucleofili donano elettroni da orbitali disponibili ad alta energia



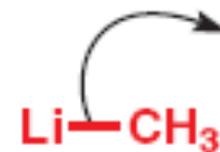
a lone pair



a negative charge



a double bond



a  $\sigma$  bond to an  
electropositive atom

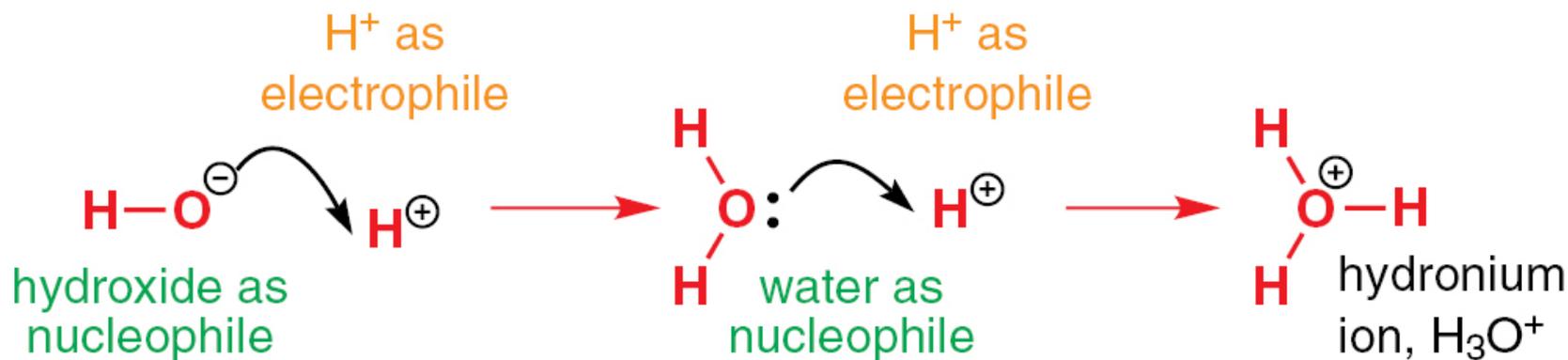
# identificazione di elettrofili

Gli elettrofili sono specie neutre o cariche positivamente con un orbitale atomico vuoto o con un orbitale di antilegame a bassa energia (LUMO) in grado di accettare elettroni

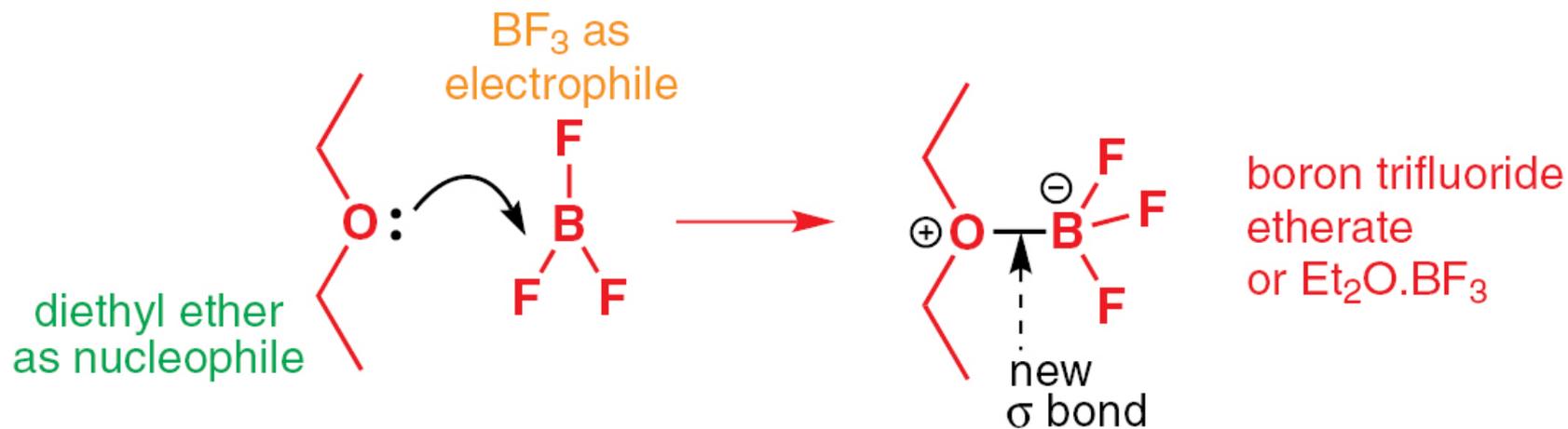
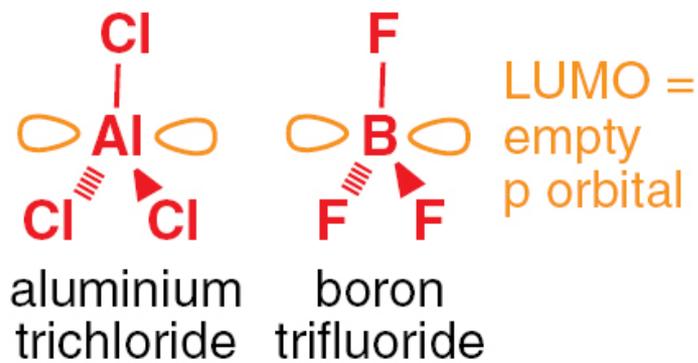
electrophiles with an  
**empty atomic orbital**



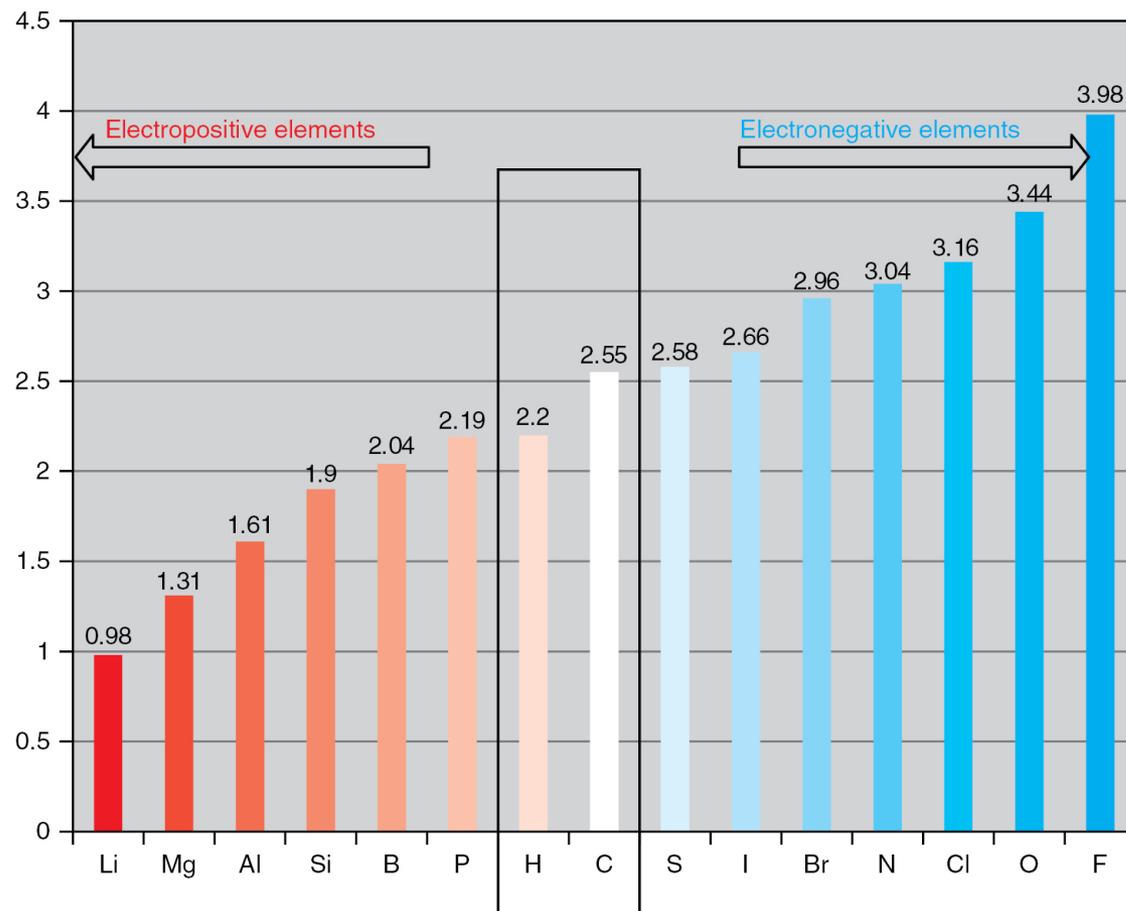
# l'elettrofilo più semplice è il catione idrogeno



# identificazione di elettrofili



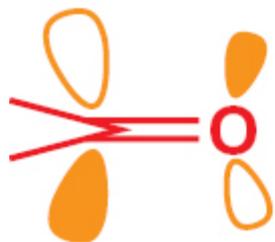
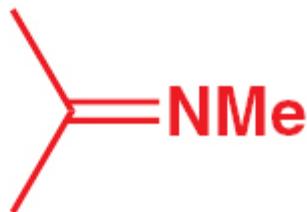
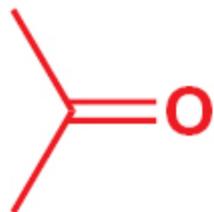
# il carbonio è speciale



Il C può essere **Nu** oppure **E** a seconda dell'elemento a cui è legato

# identificazione di elettrofili

electrophiles with a  
**double-bonded  
electronegative atom**



carbonyl compound  
LUMO is  $\pi^*$  orbital  
of C=O bond

# identificazione di elettrofili

electrophiles with a  
**single bond to an  
electronegative atom**



hydrogen  
chloride



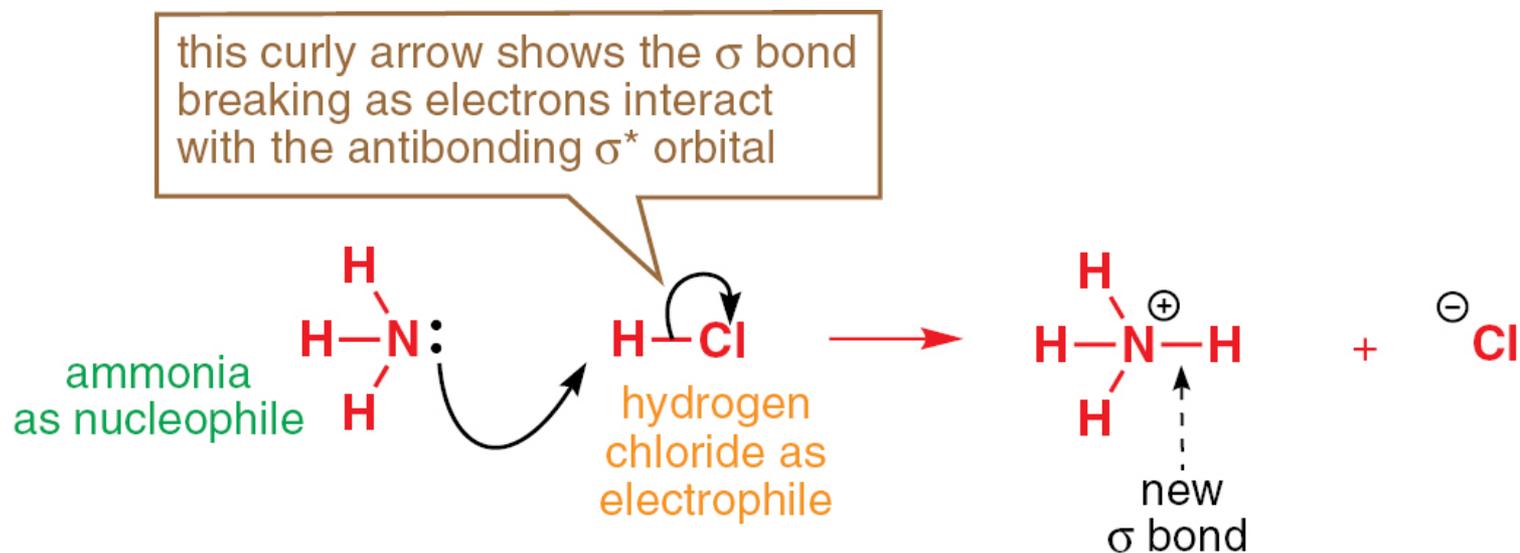
methyl  
bromide



bromine



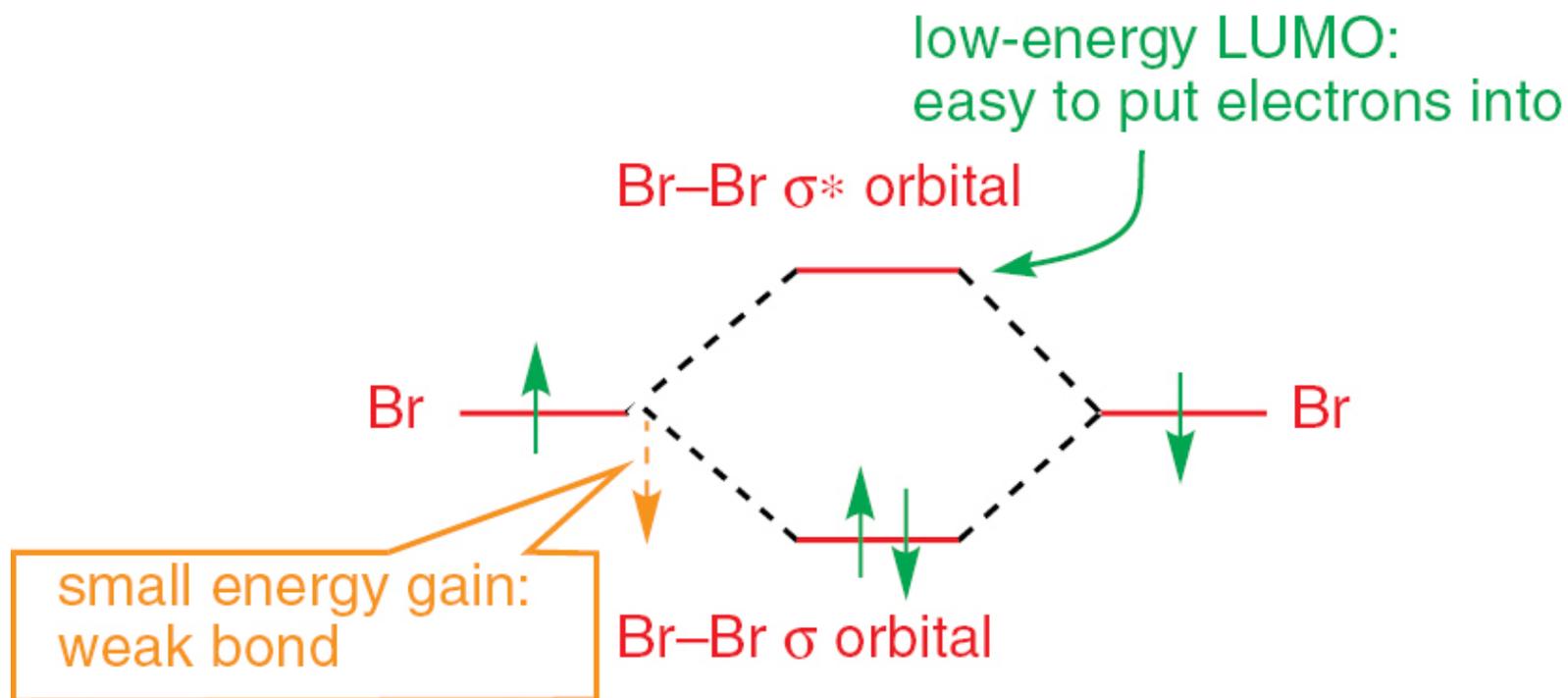
# interazioni Nu-E



si tratta di una interazione acido-base. Tutte le reazioni acido-base sono reazioni tra un Nu (la base) e un E (l'acido).

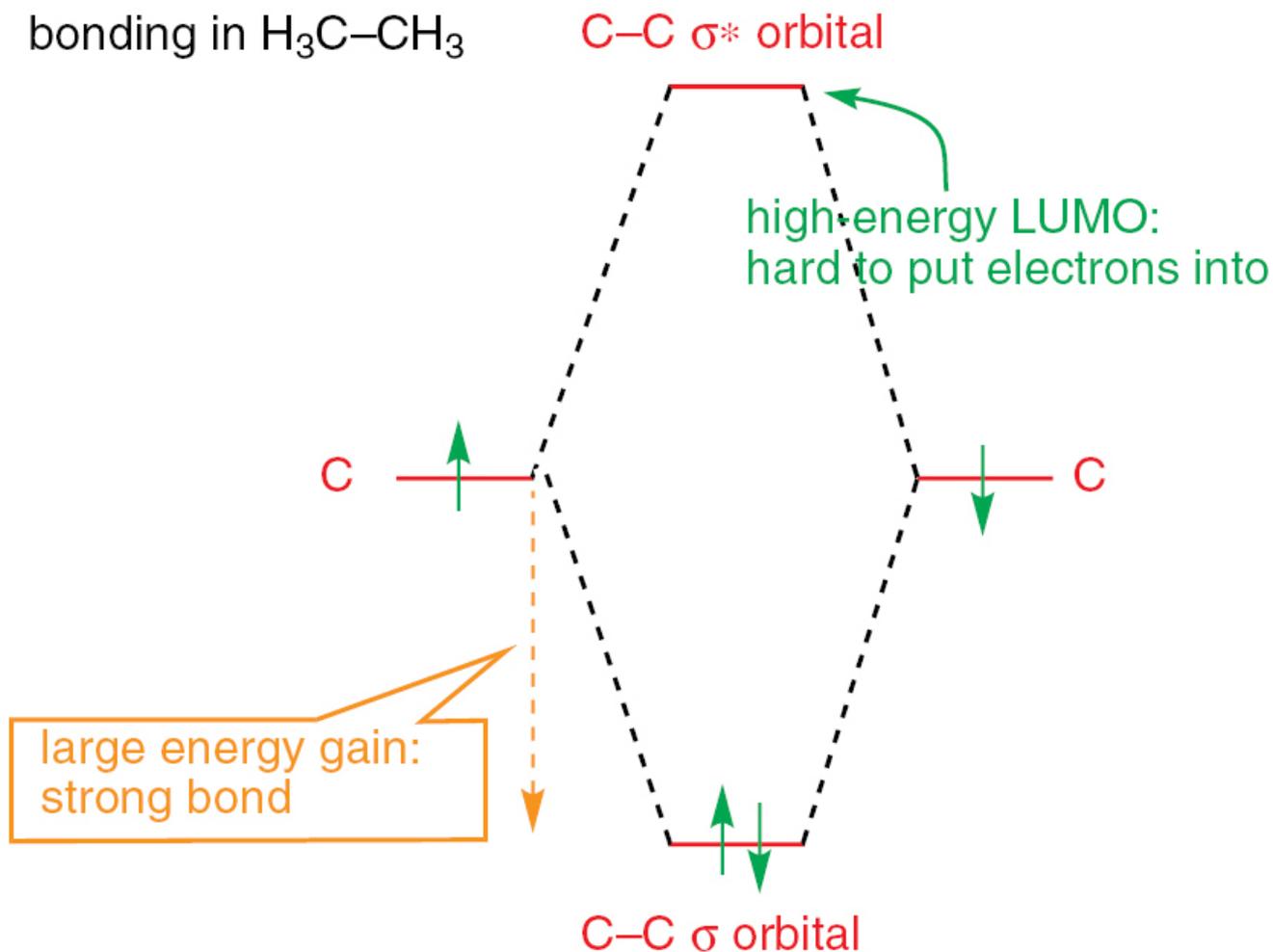
# perché il bromo ( $\text{Br}_2$ ) è un elettrofilo

bonding in Br–Br

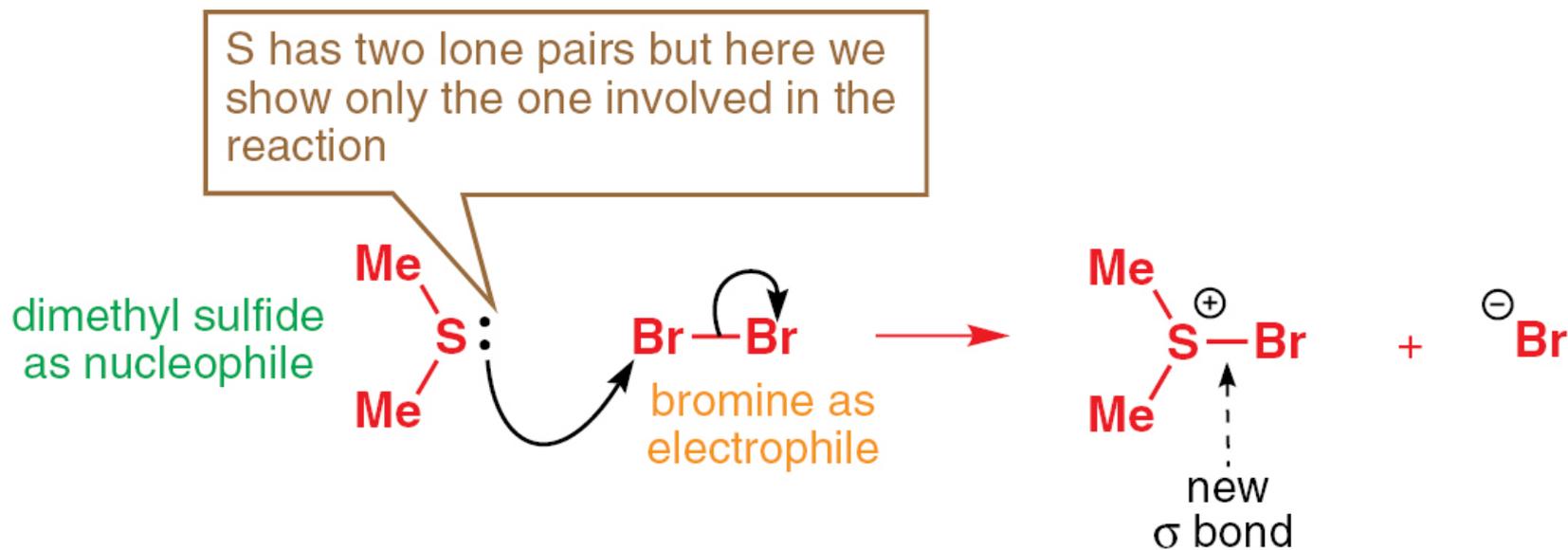


# perché i legami C-C non sono elettrofilici

bonding in  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$



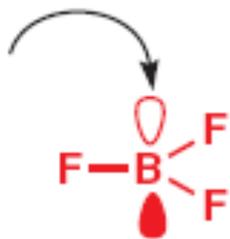
# Br<sub>2</sub> come elettrofilo: un sale di solfonio



# gli elettrofili accettano elettroni in orbitali vuoti a bassa energia (LUMO)



a positive charge representing an empty orbital



a neutral molecule with an empty p orbital



a double bond to an electronegative element

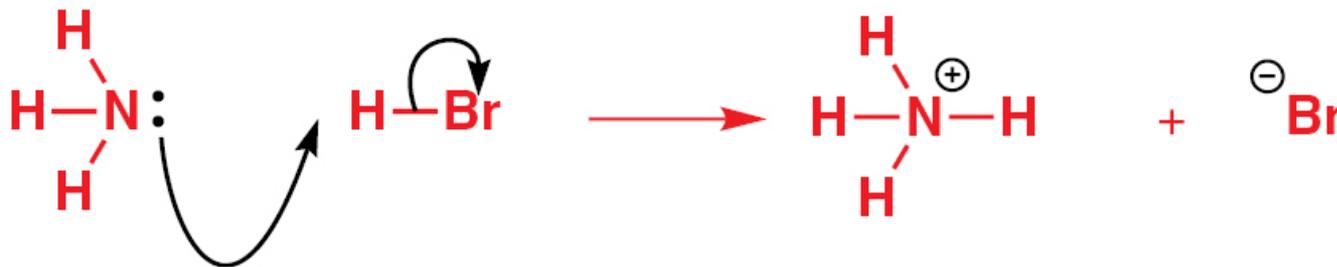
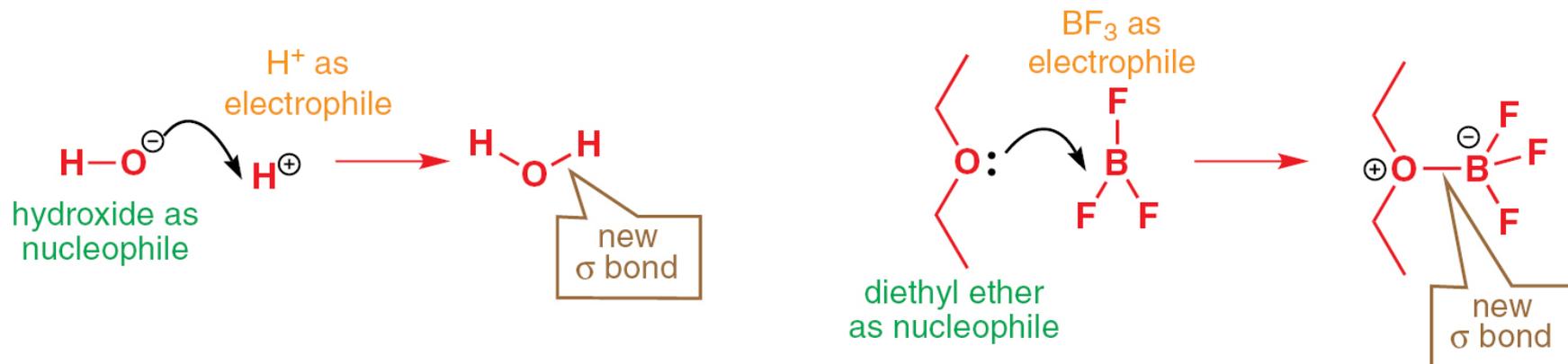


a single bond to an electronegative element

# frecce curve

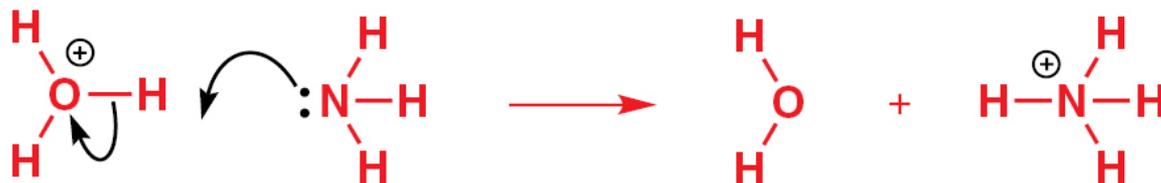
- le frecce curve rappresentano meccanismi di reazione
- le frecce curve esprimono un movimento di elettroni
- le frecce curve partono sempre da una coppia di elettroni: una **carica negativa**, una coppia di elettroni **lone pair**, un **legame chimico**

# movimento di elettroni



# la carica si conserva

starting materials have one positive charge between them

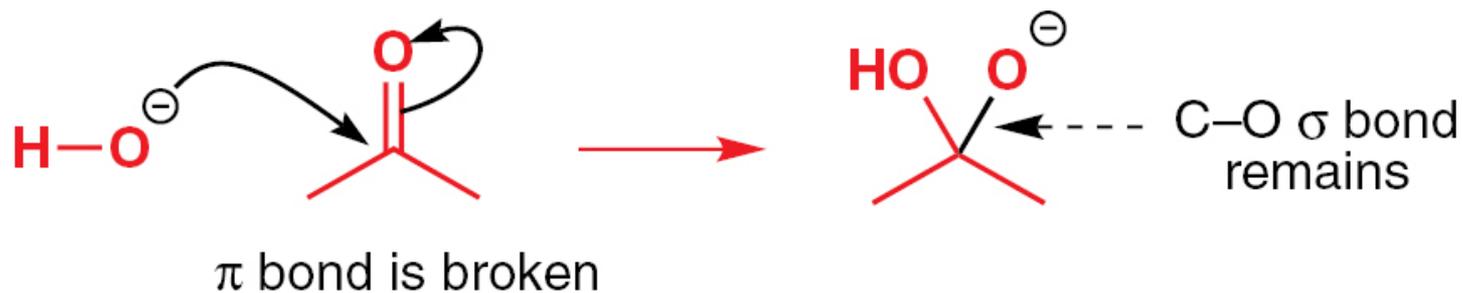


products must also have one positive charge overall

**$\text{H}_3\text{O}^+$  è elettrofilico all'idrogeno e non all'ossigeno (quest'ultimo ha già 8 elettroni).**

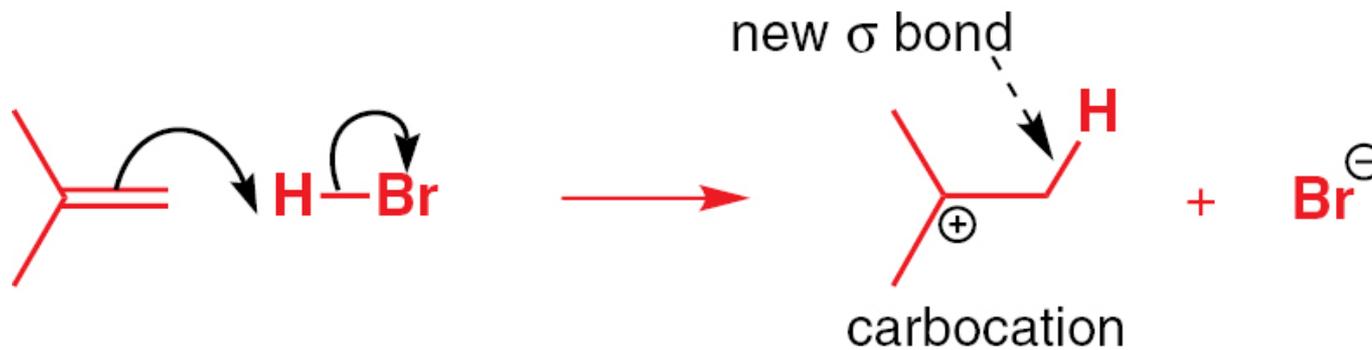
**Affinchè lo ione idronio possa espletare il ruolo di elettrofilo deve rompersi un legame O-H, generando  $\text{H}^+$  con un orbitale vuoto.**

# la carica si conserva



**in questo caso si rompe un legame  $\pi$  (carbonilico)**

# legami $\pi$ come nucleofili

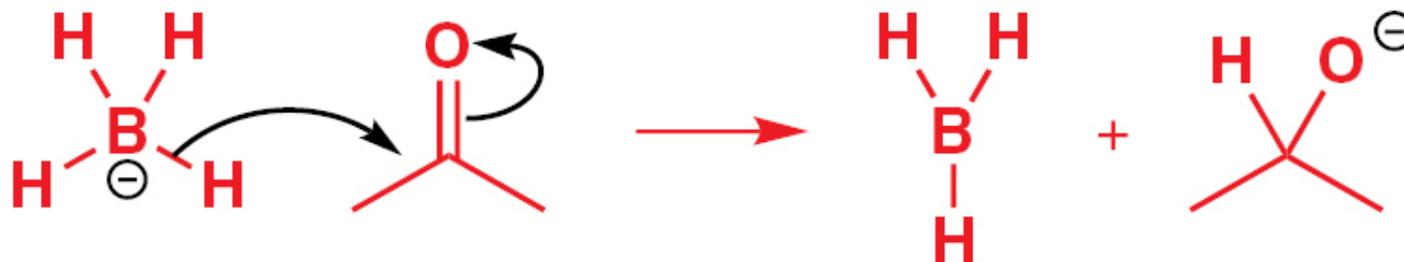


la reazione continua

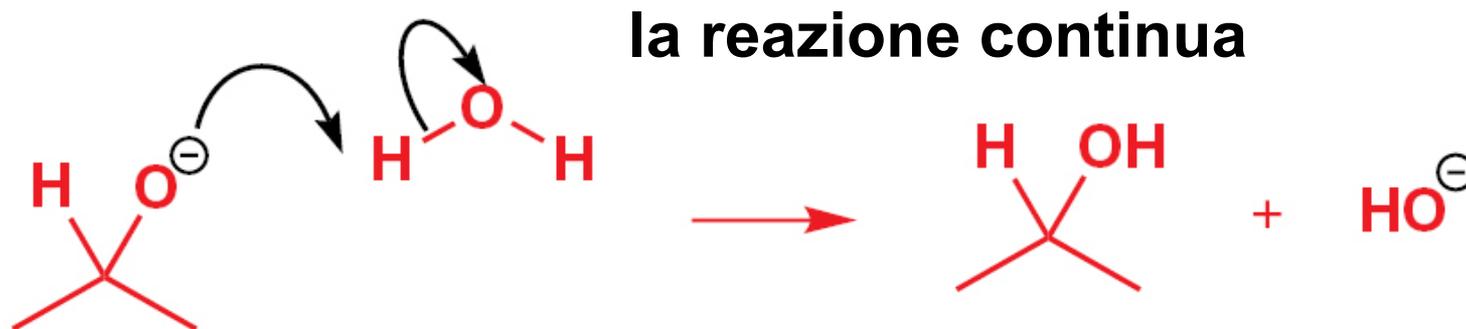


**il carbocatione ha 6 elettroni e quindi può accettarne altri due**

# legami $\sigma$ come nucleofili



il LUMO dell'elettrofilo è l'orbitale  $\pi^*$   
del doppio legame  $\text{C}=\text{O}$



# frecce curve health check

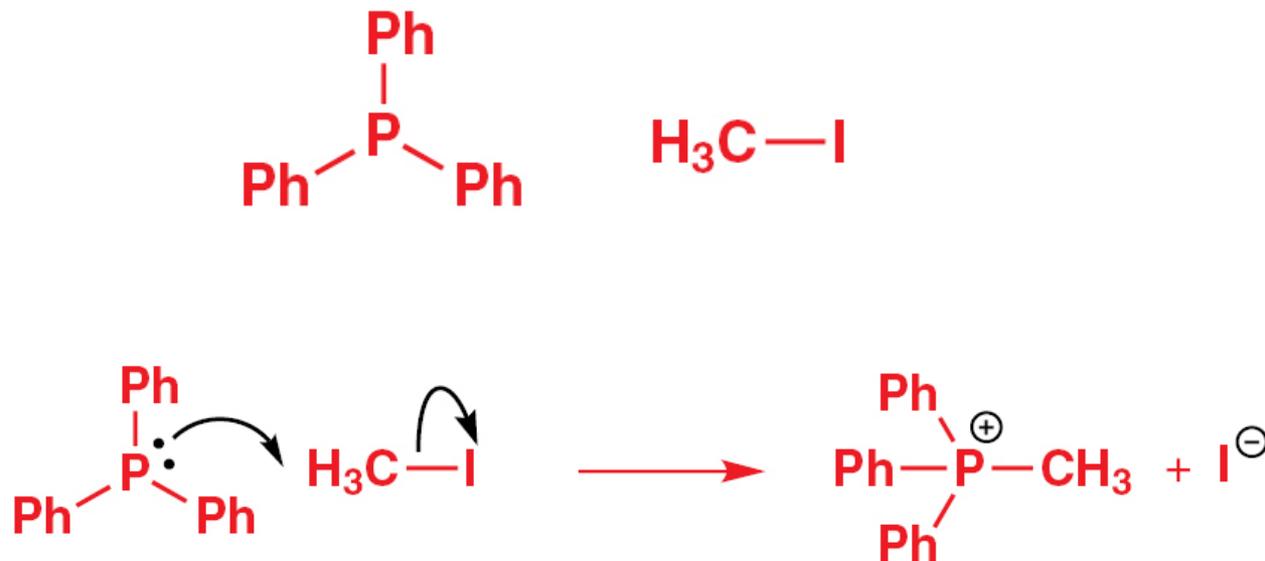
- una freccia curva mostra un movimento di elettroni
- la coda della freccia curva indica la sorgente di una coppia elettronica in un orbitale pieno (LUMO). Tale coppia può essere: un **lone pair**, una **carica negativa**, un **legame  $\pi$** , un **legame  $\sigma$** .
- la testa della freccia curva rappresenta la destinazione della coppia elettronica che può essere: un **orbitale atomico vuoto** dove un nuovo legame si forma, un **orbitale  $\pi^*$  o  $\sigma^*$**  di antilegame dove un nuovo legame si forma in concomitanza alla rottura di un vecchio legame.

# freccie curve health check

- la testa della freccia curva può avere come destinazione un atomo elettronegativo che può sopportare la carica negativa
- la carica totale è sempre mantenuta in una reazione

# disegnare i meccanismi delle reazioni

- identificare quali sono i legami che si rompono e quelli che si formano
- identificare NU ed E



# frecce curve e meccanismi

- le frecce curve sono fondamentali per rappresentare i meccanismi delle reazioni
  - moltissime reazioni pochi meccanismi
  - imparare a disegnare i meccanismi aiuta a capire gruppi di reazioni correlate evitando di dover imparare ciascuna reazione individualmente
1. disegnare reagenti e prodotti in modo chiaro
  2. individuare cosa è avvenuto nella reazione in esame: legami rotti, formati, è stato aggiunto/tolto qualcosa?

# frecce curve e meccanismi

3. identificare i centri nucleofilici ed elettrofilici (decidere quale è il più nucleofilico e quale più elettrofilico)
4. sistemare Nu ed E in modo tale che sia chiaro come si arriva ai prodotti
5. disegnare le frecce curve da Nu ad E
6. controllare la valenza degli atomi coinvolti
7. disegnare la struttura del prodotto che deriva dalla formazione/rottura di legami nella maniera specificata dalle frecce curve

# esercizio: disegnare il meccanismo della reazione sottostante

