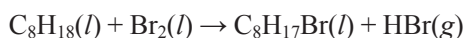


Le reazioni che possono modificare la molecola di un idrocarburo, come sappiamo, possono essere classificate in due grandi categorie: le *reazioni di sostituzione* e le *reazioni di addizione*.

Vogliamo ora prendere nuovamente in considerazione questi tipi di reazione studiando i corrispondenti meccanismi di reazione, cioè analizzando la successione delle trasformazioni che portano alla formazione dei prodotti finali. Il meccanismo di reazione, come sappiamo, è strettamente connesso alla velocità di reazione.

## Reazioni di sostituzione radicalica

Prendiamo in considerazione una reazione di sostituzione, la reazione di bromurazione dell'ottano rappresentata dalla seguente equazione:

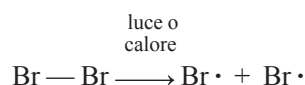


Questo è un esempio che riguarda, più in generale, la reazione tra alogeni e alcani, cioè una reazione che viene detta *alogenazione*. Molte prove sperimentali consentono di affermare che le reazioni di alogenazione avvengono attraverso una sequenza di eventi chiamata *meccanismo di tipo radicalico*. La particella necessaria per avviare e mantenere questo tipo di meccanismo è un atomo, o un gruppo di atomi, a cui si dà il nome di **radicale**. I radicali, pur essendo particelle elettricamente neutre, hanno una elevata instabilità elettronica perché hanno sempre un elettrone non accoppiato e di conseguenza, una spiccata tendenza a reagire.

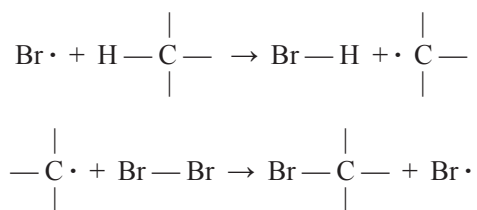
In generale tutte le reazioni radicaliche procedono con un meccanismo costituito da tre diverse fasi: inizio, propagazione, termine.

Presentiamo pertanto le trasformazioni che avvengono per ciascuna fase nel caso della bromurazione di un alcano. Nelle equazioni, per brevità, rappresentiamo soltanto la parte della molecola di alcano che subisce l'attacco del bromo.

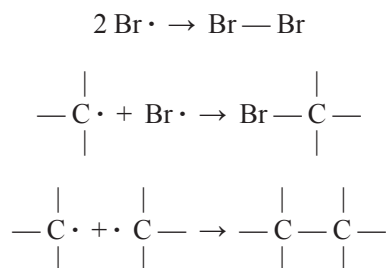
*Inizio.* In questa fase si ha la formazione del radicale bromo ( $\text{Br}\cdot$ ):



*Propagazione.* In questa fase si formano il bromoderivato e altri radicali:



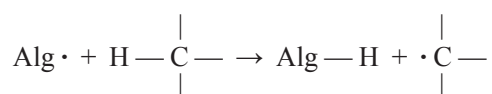
*Termine.* In questa fase avvengono quelle reazioni che pongono termine al processo in quanto i radicali reagiscono tra loro:



Una volta innescata la reazione procede spontaneamente: infatti il meccanismo radicalico è un meccanismo a catena in quanto la serie delle reazioni di propagazione viene mantenuta da un intermedio reattivo (il radicale) che si autorigenera continuamente.

Naturalmente oltre che con il bromo, gli atomi di idrogeno degli alcani possono essere sostituiti con atomi di alogeni diversi. L'alogeno che reagisce più facilmente, addirittura in modo violentissimo, è il fluoro; seguono nell'ordine il cloro, il bromo e lo iodio, che in pratica non reagisce quasi per nulla.

È significativo notare che la scala di reattività degli alogeni non dipende dalla forza di legame tra i due atomi della molecola dell'alogeno perché se così fosse non si spiegherebbe la scarsa reattività dello iodio, a cui corrisponde la minore energia di legame. Questo fatto consente di dedurre che lo stadio che condiziona la velocità di reazione, cioè lo stadio a cui corrisponde la maggiore energia di attivazione, non è la scissione radicalica della molecola dell'alogeno, bensì l'attacco del radicale alogeno ( $\text{Alg}\cdot$ ) sul carbonio tetraedrico dell'alcano, ovvero la reazione che dà inizio alla propagazione della catena:



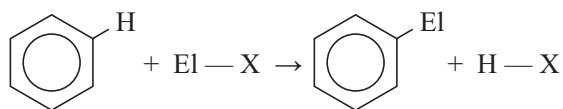
## Reazioni di sostituzione elettrofila aromatica

Come sappiamo anche gli idrocarburi aromatici reagiscono con gli alogeni dando prevalentemente reazioni di sostituzione in quanto l'anello aromatico è reso particolarmente stabile per effetto della delocalizzazione elettronica,

In questo caso però il meccanismo di reazione è molto diverso da quello illustrato per gli alcani e questa reazione prende il nome di *sostituzione elettrofila aromatica*.

Gli studi sul meccanismo di reazione hanno consentito di accertare che per «attaccare» l'anello aromatico occorre un reagente «avid» di elettroni, cioè un **elettrofilo** (letteralmente, amico di elettroni, dal termine greco «philos»).

In modo del tutto generale, la sostituzione elettrofila può essere rappresentata dalla seguente equazione:

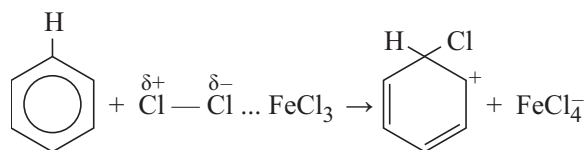


Con la formula  $\text{El-X}$  indichiamo una generica sostanza in grado di fornire la particella con carica positiva (atomo o gruppo di atomi) cioè l'elettrofilo ( $\text{El}^+$ ).

Per esempio nella clorurazione del benzene si utilizza, oltre al  $\text{Cl}_2$ , un catalizzatore come  $\text{FeCl}_3$  che consente la formazione dell'elettrofilo attraverso la seguente reazione:

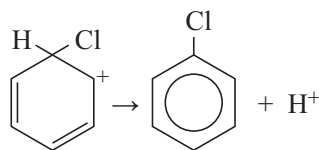


L'equazione mostra che  $\text{FeCl}_3$  non riesce a rompere la molecola dell'alogeno ma è comunque in grado di polarizzare fortemente il legame covalente. Successivamente si ha l'attacco dell'elettrofilo all'anello benzenico:

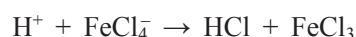


L'attacco elettrofilo porta alla formazione di uno ione positivo che non presenta più carattere aromatico; la fase successiva del meccanismo consiste nell'espulsione di uno ione  $\text{H}^+$ , così che la coppia di elettroni resa disponibile è in grado di ripristinare

l'aromaticità dell'anello:



Infine l'ultimo stadio del processo consiste nella reazione che ripristina il catalizzatore:

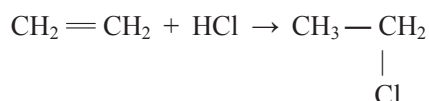


## Le reazioni di addizione elettrofila

Abbiamo già visto che gli idrocarburi insaturi, alcheni e alchini, sono meno stabili degli alcani e quindi più reattivi; la presenza di un'elevata densità di carica elettronica nella parte della molecola dove si trova il legame multiplo fa sì che gli idrocarburi insaturi diano prioritariamente reazioni di addizione rispetto a quelle di sostituzione.

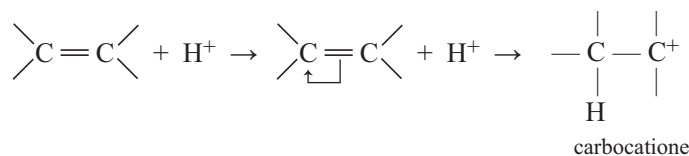
Tra queste prendiamo in considerazione la reazione di addizione degli acidi alogenidrici (HAlg) che procede secondo un *meccanismo di addizione elettrofila*. In generale una reazione di addizione elettrofila avviene tra una sostanza che è capace di donare elettroni e un'altra che tende ad acquistarli.

In ogni reazione di addizione, come sappiamo, da due molecole reagenti si ottiene un solo prodotto; per esempio la reazione tra etene e HCl può essere così rappresentata:



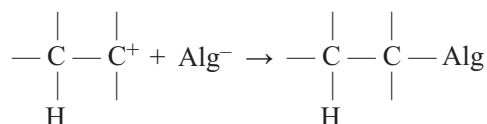
In generale, il meccanismo di una addizione elettrofila si spiega sapendo che nella prima fase una particella elettrofila, cioè dotata di carica positiva (o comunque carente di elettroni), attacca il doppio legame, zona in cui si addensano cariche negative.

Nel caso degli acidi alogenidrici, l'elettrofilo è lo ione  $\text{H}^+$  come mostra la seguente equazione:



La specie che si forma è chiamata *carbocatione* ed è particolarmente instabile dato che l'atomo di carbonio con carica positiva ha soltanto sei elettroni nel guscio di valenza.

Nella seconda fase del meccanismo l'anione alogenuro, ricco di elettroni e per questo definito *nucleofilo*, attacca il carbocatione portando al prodotto finale:



In generale un **nucleofilo** è un anione o una molecola avente almeno un atomo con un doppietto elettronico non impegnato in legami.