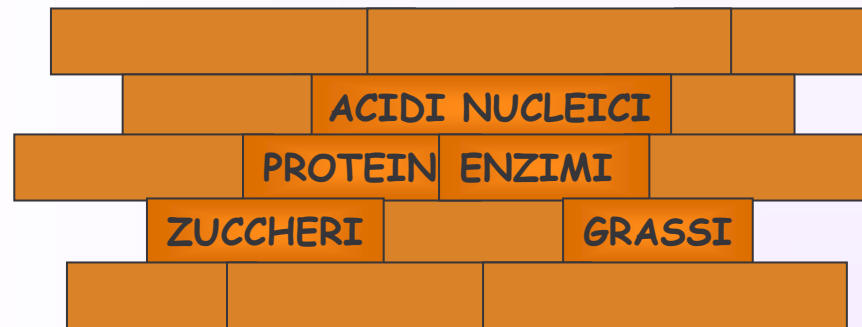


# CONSIDERAZIONI GENERALI

La chimica Organica è la chimica dei composti del **CARBONIO**.

Le **molecole organiche** sono le *strutture molecolari* che formano e sono presenti nella materia vivente.



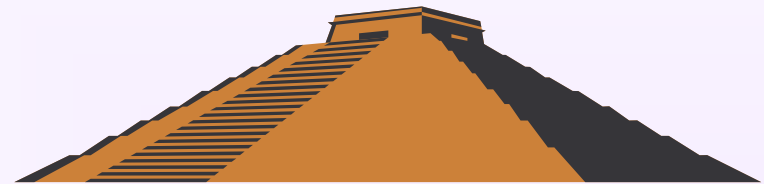
Come esiste una evoluzione biologica, si può parlare di una **evoluzione chimica** precedente all'evoluzione biologica stessa.



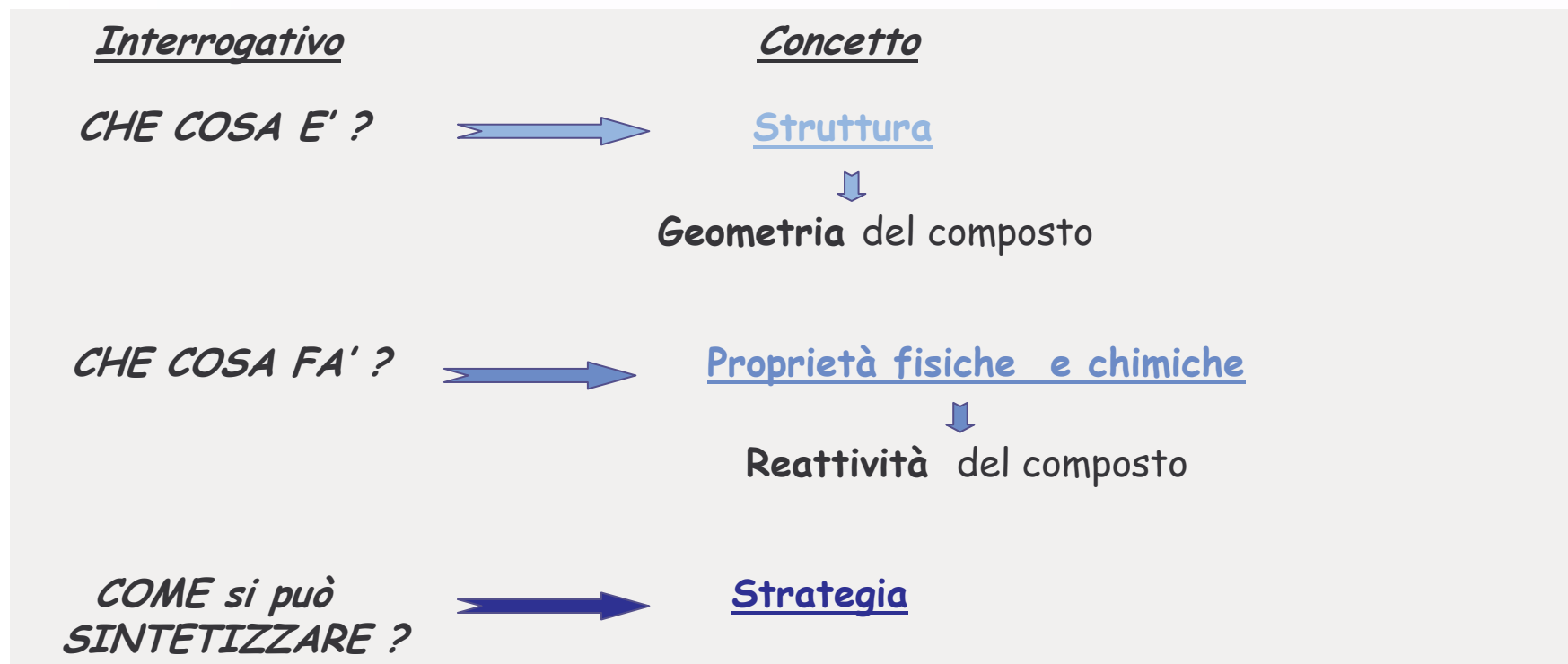
AMMINO ACIDI

EVOLUZIONE

STRUTTURE PIU'  
COMPLESSE



# FATTI E PRINCIPI



## STRUTTURA

- Metodi sperimentali
- Modelli Teorici

## REATTIVITA'

- Profilo **ENERGETICO** (termodinamica)
- Profilo **CINETICO** (velocità della reazione, teoria della collisione)
- **MECCANISMO** della reazione (Profili di reazione)

## CONVENZIONI

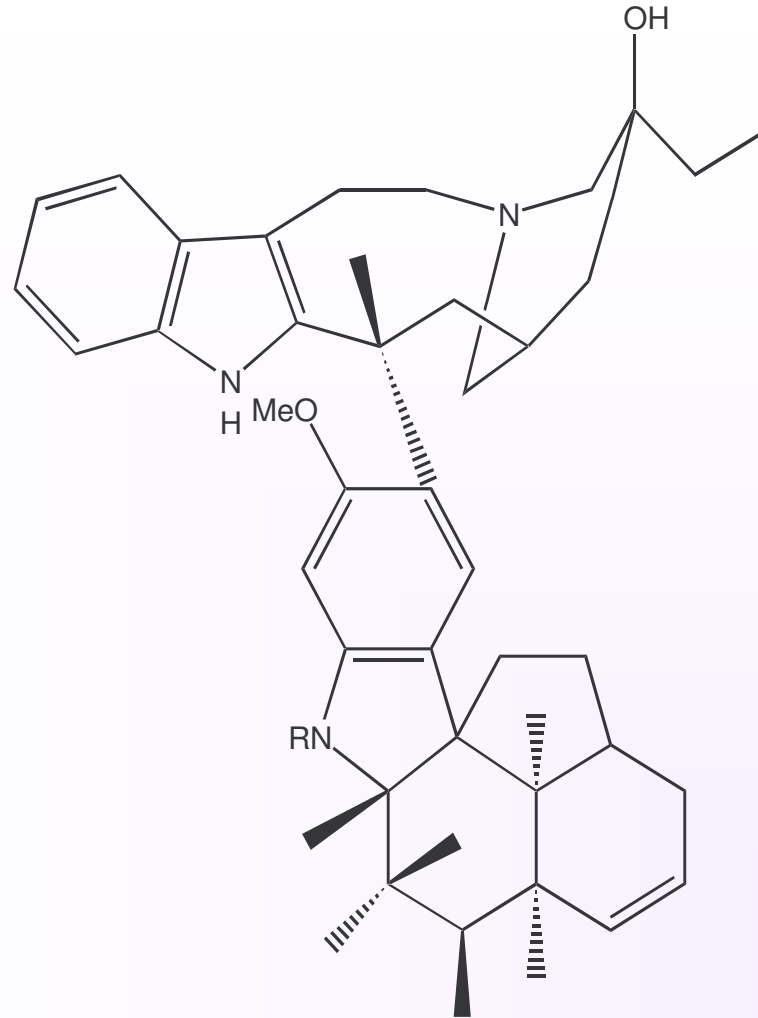
- TIPI di reazioni
- **INTERMEDI** reattivi
- Reattività dei **GRUPPI FUNZIONALI**

## Introduzione

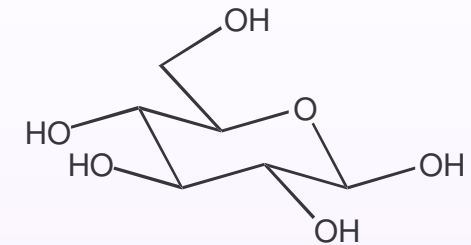
Sono passati più di 100 anni da quando E. Fischer chiarì la struttura del **glucosio** e la relazione strutturale fra i vari "zuccheri".

La **Vinblastina** e la **Vincristina** sono due alcaloidi complessi, potenti Antitumorali, la cui delucidazione strutturale risale al 1964.

Tutti e tre questi composti sono chiaramente prodotti Naturali, ma mentre il **GLUCOSIO** è molto abbondante ed essenziale alla vita, i due **ALCALOIDI** sono prodotti da pochissime specie di piante come la *Catharanthus roseus*, senza un'apparente funzione.

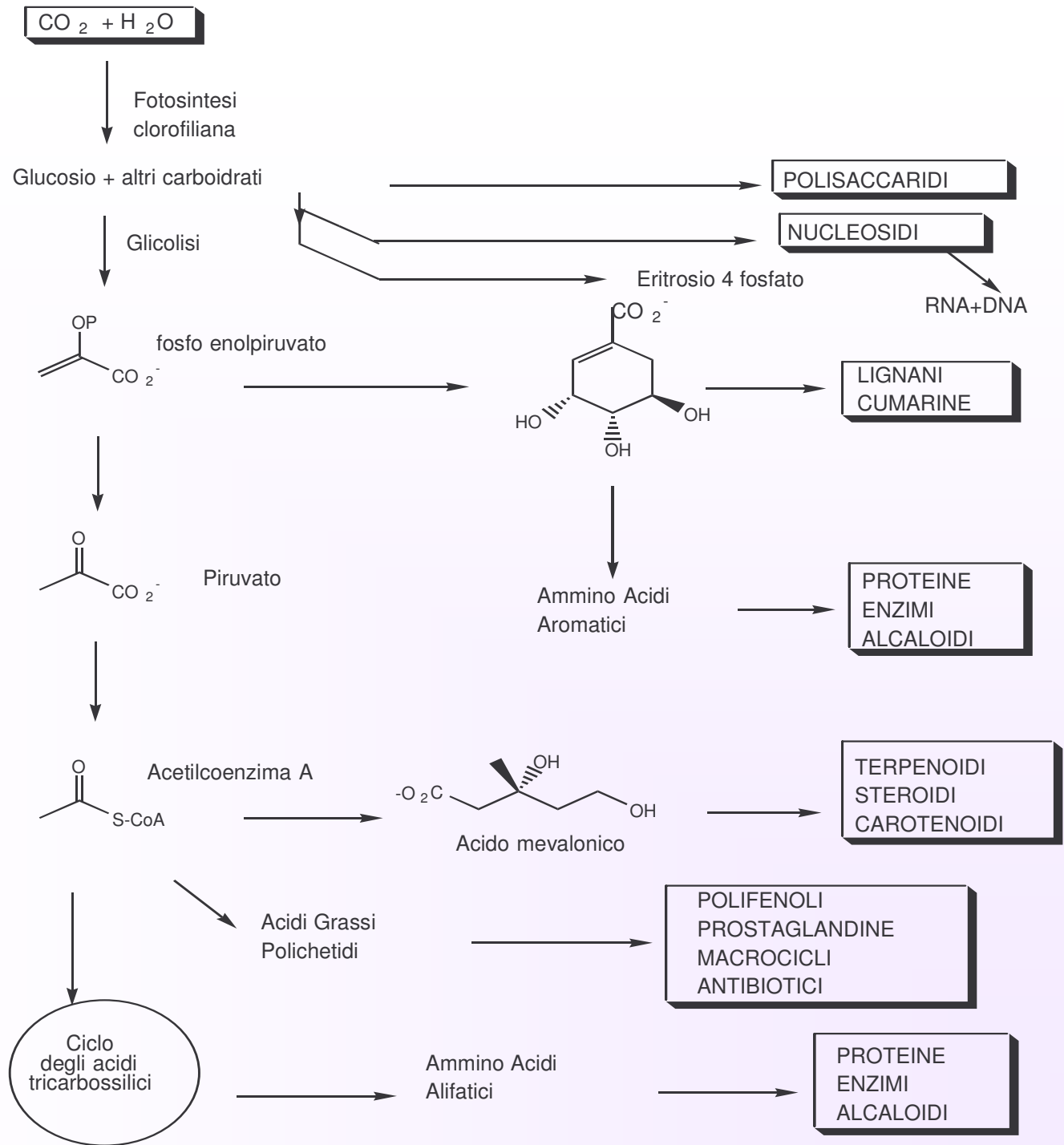


R = Me Vinblastina  
R = CHO Vincristina



B D- Glucosio

Queste due strutture molecolari così diverse sono invece legate da una *complessa via metabolica*



# BIOENERGETICA

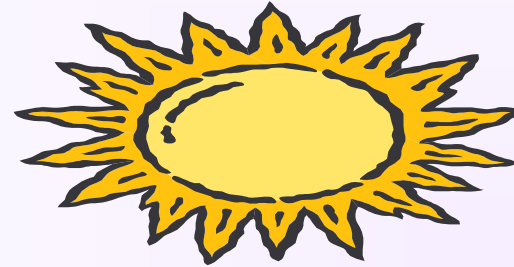
## Organizzazione cellulare, Energia, Lavoro

*La CELLULA vive in un ambiente "ostile":  
deve compiere costantemente un lavoro che può essere :*

- *CHIMICO ( sintesi )*
- *Mantenimento di gradienti*
- *Elettrico*
- *Meccanico*

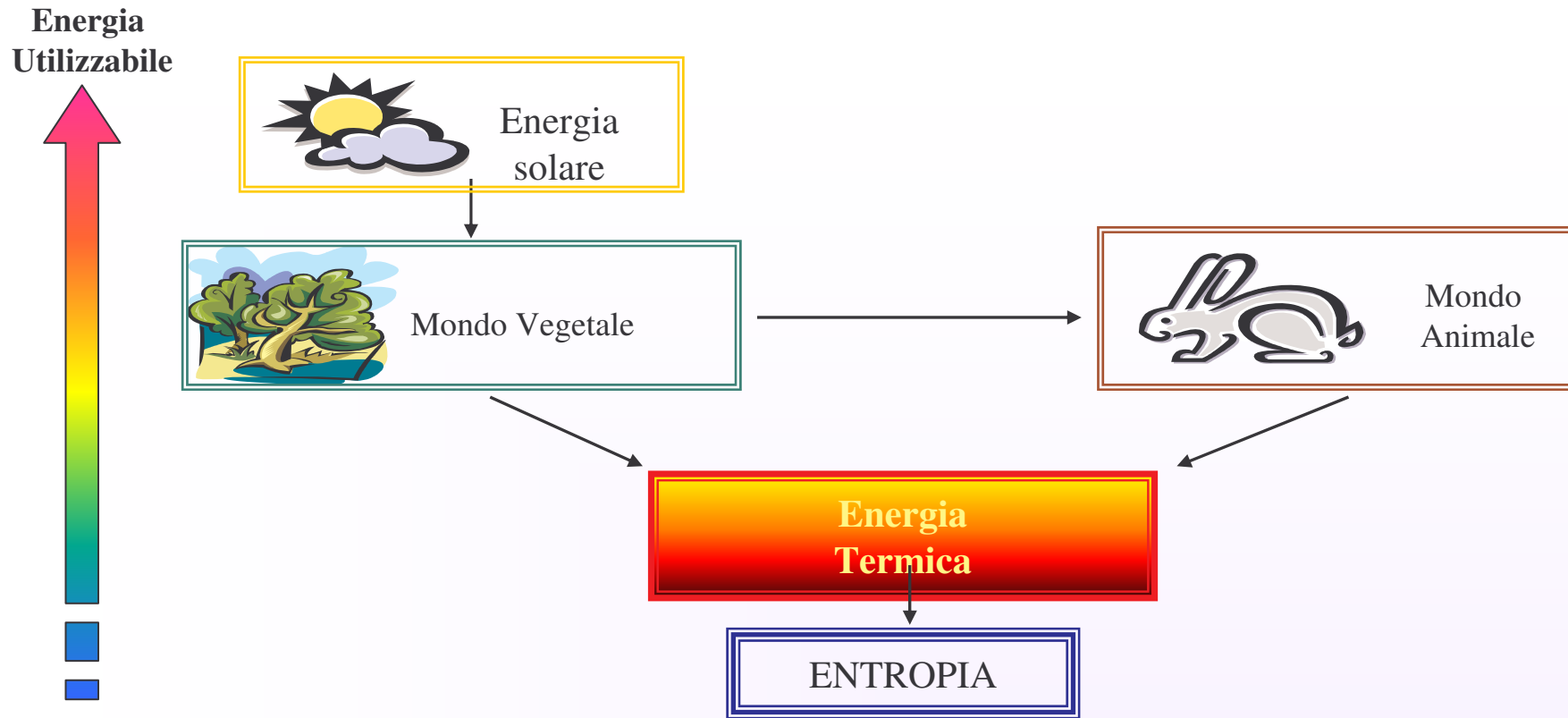
Per tutto questo lavoro è necessaria una grande quantità di "**COMBUSTIBILE** " (contenitore di energia )

Unica FONTE ⇒      **IL SOLE**



Nel mondo Biologico l'energia solare subisce una costante degradazione:

- *immagazzinata come legame chimico*
- *degradata a livello di energia termica*
- *dissipazione come Entropia*

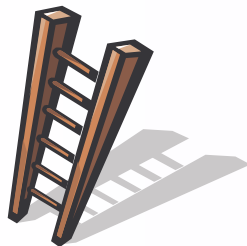


Le leggi Termodinamiche affermano che tutti i sistemi esistenti tendono costantemente ad UN AUMENTO di ENTROPIA (stato energeticamente omogeneo sia come contenuto Entalpia che come grado di disordine).

**TERMODINAMICA** ⇒ omogeneo, disorganizzato, indeterminato

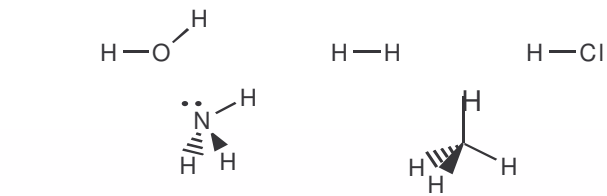
**EVOLUZIONE** ⇒ forme organizzate, sistemi e strutture più complesse

UN CONTINUO LAVORO IN SALITA  
VIENE COMPIUTO DAL MONDO BIOLOGICO



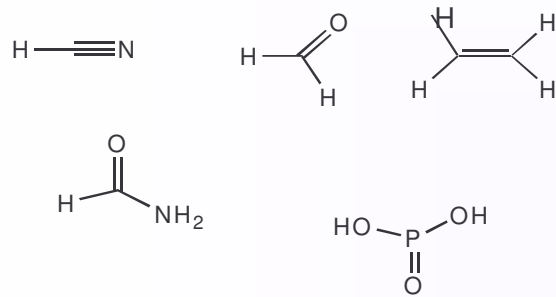
- La "memoria" collegata alla sequenza di basi nel DNA, è una forma di energia più nobile.
- Le membrane cellulari sono uno stato più ordinato ed organizzato, adatte a compiere un lavoro.
- Uno stato disordinato non è capace di compiere un lavoro.





$h \nu$  1000 Å

Energia assorbita  
nella regione bassa  
dello spettro



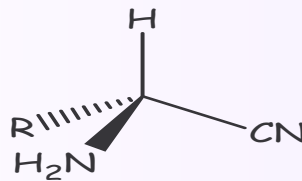
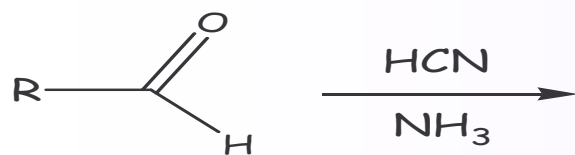
$h \nu$  2000 Å

Molecole che assorbono  
nella regione più alta dello  
spettro (energia incamerata  
maggiore)

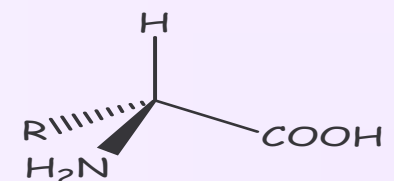
AMMINO ACIDI      BASI PURINICHE e PIRIMIDINICHE

ZUCCHERI      ACIDI GRASSI

### REAZIONE DI STRECKER



Idrolisi



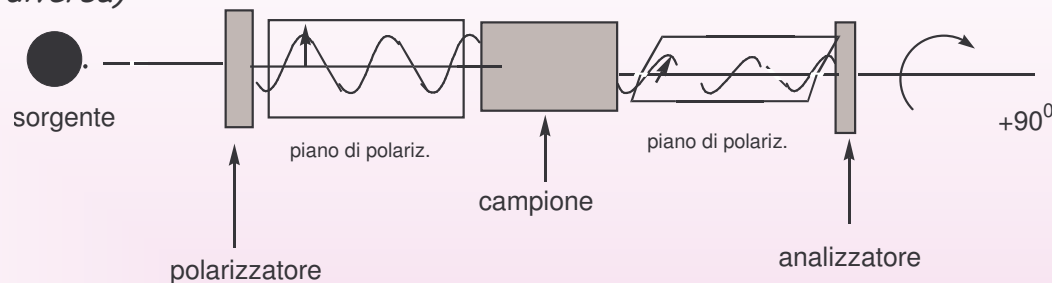
Ammino acido

# Stereochimica

Gli **isomeri** sono composti caratterizzati dalla stessa formula molecolare o bruta. Fino ad ora abbiamo conosciuto tre tipi di isomeria :

- **CONFORMAZIONALE** (*eclissata, sfalsata*)
- **STRUTTURALE** (*pentano, 2 metil butano*)
- **STEREOISOMERIA** (*cis, trans: gli atomi sono legati nello stesso ordine, ma la disposizione nello spazio è diversa*)

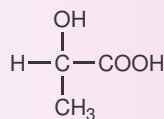
Esistono molecole che presentano **ATTIVITA' OTTICA**, analizzabili con un **POLARIMETRO**:



$$\text{rotazione specifica} = \frac{\text{rotazione oss.}}{\text{lungh.} \times \text{conc.}}$$

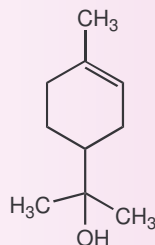
$$\text{saccarosio} = [\alpha] = +66.5^{\circ}, \text{H}_2\text{O}$$

lunghezza in dm, conc. in g/ml



dal tessuto muscolare destrorotatorio

dal latte cagliato levorotatorio



fiori d'arancio  $\text{pf} = 37^{\circ}\text{C}$  ,  $\alpha = + 100.5^{\circ}$

olio di canfora  $\text{pf} = 37^{\circ}\text{C}$  ,  $\alpha = - 100.5^{\circ}$

# ENANTIOMERIA

Per interpretare tale fenomeno dobbiamo capire la *relazione fra attività ottica e dissimetria della molecola*,

**Di un qualsiasi oggetto possiamo vedere l'assenza o la presenza di elementi di simmetria**

Elementi di simmetria :

- ASSE  $C_n$  : per rotazione attorno a quell'asse di  $360/n$  , l'oggetto riacquista una orientazione indistinguibile dalla precedente.
- PIANO SPECULARE : su entrambi i lati del piano ritrovo situazioni identiche
- CENTRO : lungo una qualsiasi retta passante per il centro si trova da parti opposte la stessa entità.

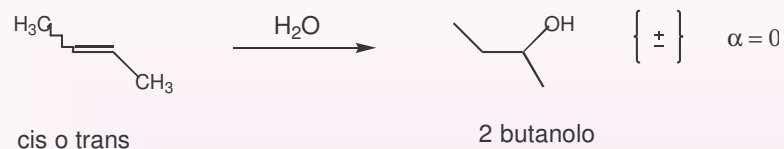
**L'esistenza di un elemento di simmetria in un oggetto, assicura che esso sia identico alla sua immagine speculare.**

**Se mancano elementi di simmetria, quell'oggetto è detto essere *dissimmetrico o CHIRALE*.**

Un atomo di Carbonio con quattro sostituenti diversi è **CHIRALE**: quindi esisteranno due stereoisomeri l'uno l'immagine speculare dell'altro non sovrapponibile.

Questi due isomeri si chiamano: **ENANTIOMERI**.

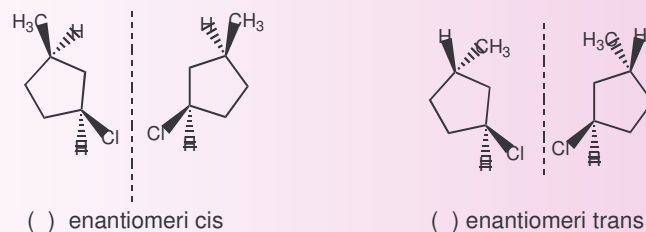
Quando da **REAGENTI ACHIRALI** si sintetizzano **MOLECOLE CHIRALI**, tali prodotti sono una modificazione **RACEMICA**, ovvero una miscela al 50% dei due **ENANTIOMERI**.

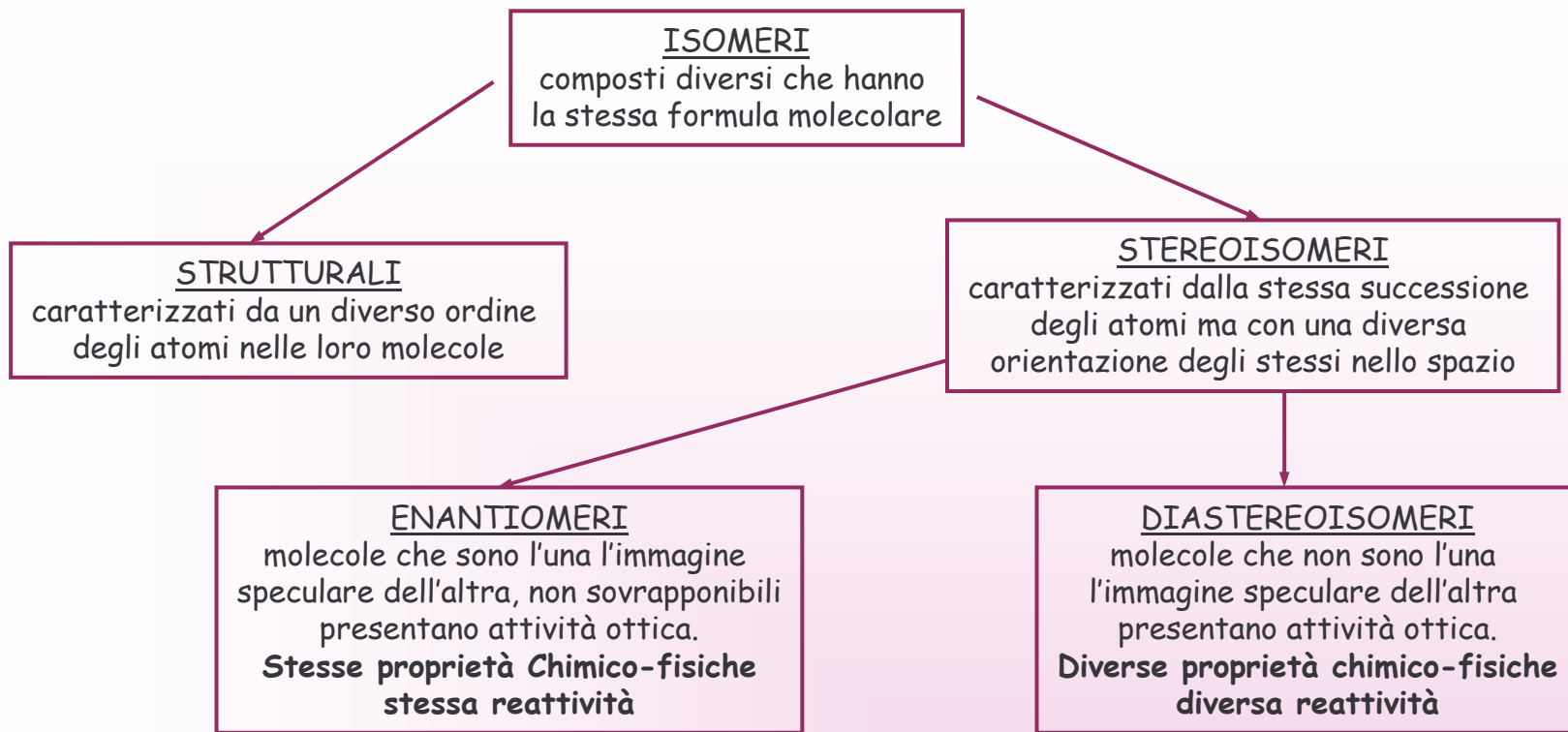


## **DIASTEREOISOMERIA**

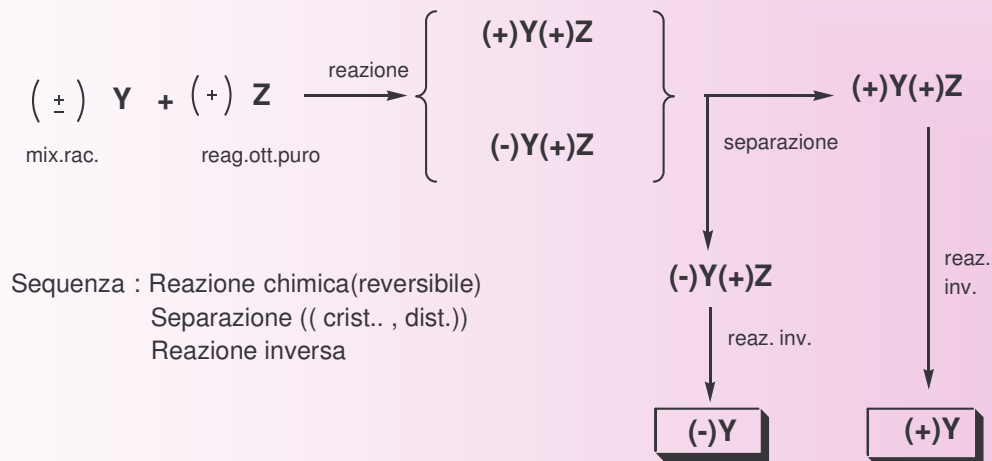
Poichè una unità chirale incorpora due configurazioni distinte (enantiomeri), una molecola con **n** centri chirali avrà **2<sup>n</sup>** stereoisomeri.

*Stereoisomeri che non sono in rapporto di specularità fra loro sono detti **DIASTEREOISOMERI**.*



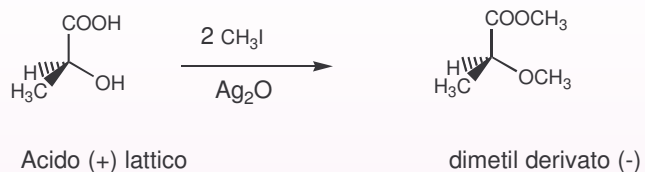


## Risoluzione di miscele racemiche



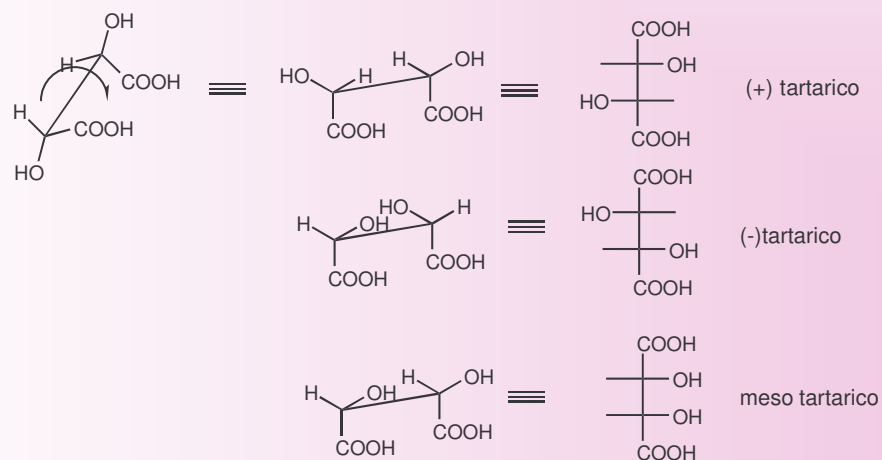
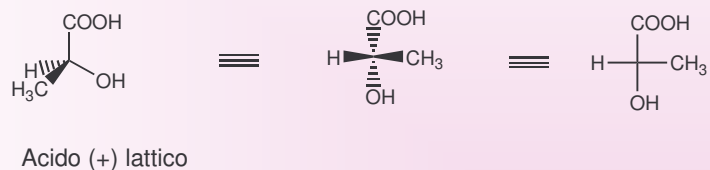
## Il dilemma strutturale

Non esiste nessuna relazione tra **configurazione assoluta** e **segno** della rotazione



Una particolare tecnica di fluorescenza ai raggi X ha permesso di verificare che l'acido (+) lattico ha la stereochimica rappresentata sopra.

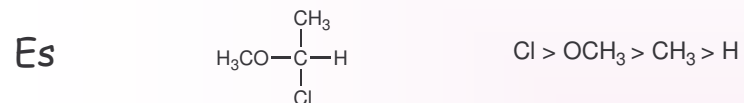
## RAPPRESENTAZIONI CONFIGURAZIONALI



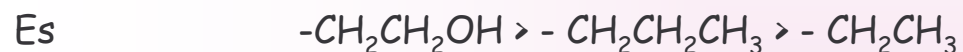
## CONFIGURAZIONE RELATIVA

Ad ogni centro di chiralità presente nella molecola si assegna il simbolo **R** (rectus) o **S** (sinister) secondo le regole di Cahn-Ingold-Prelog.

- **I quattro atomi sono ordinati** in priorità ( $A > B > C > C$ ) rispetto al **numero atomico** dell'atomo



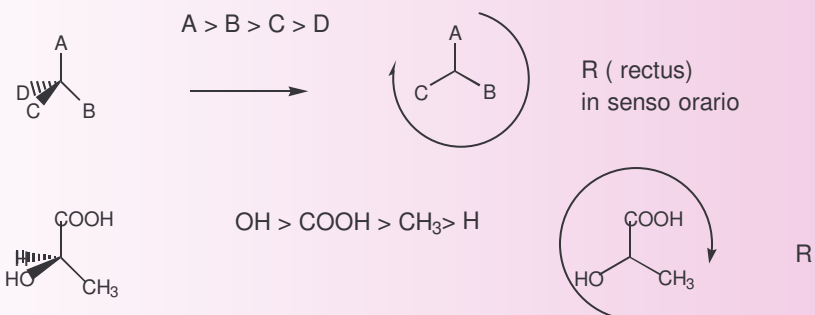
**Se ci sono atomi ad uguale priorità** si passa ai secondi atomi



**I legami multipli** sono considerati come ipotetici legami semplici.

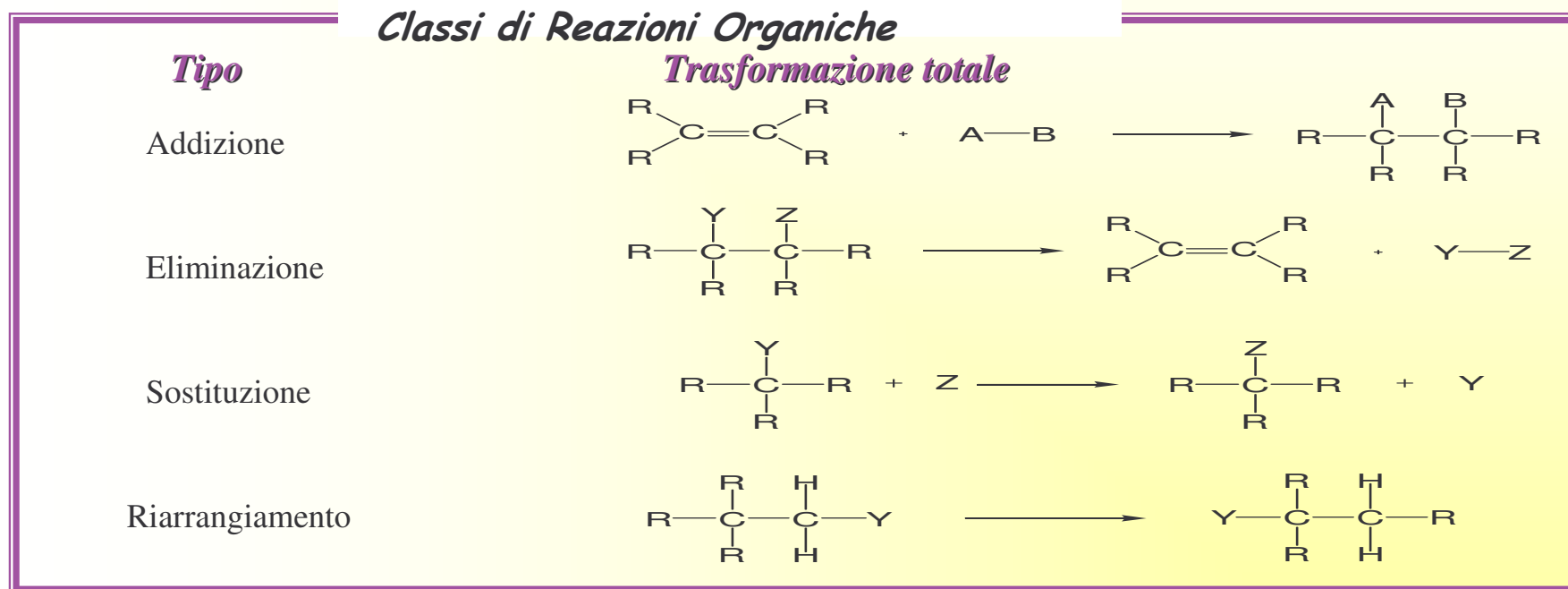


Definita la priorità si osserva il carbonio dalla parte opposta al gruppo a priorità minore (D), osservando in che senso si gira per andare da (A) a (B) a (C).



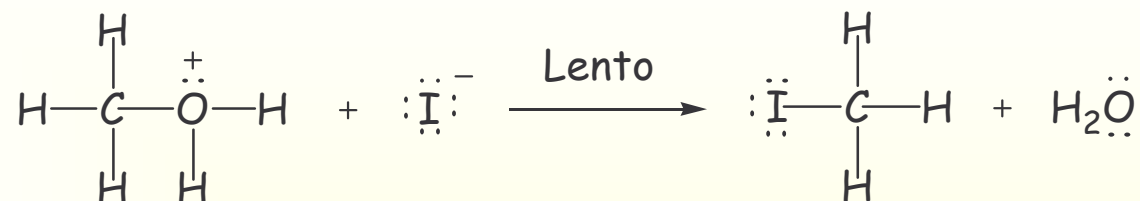
# CONVENZIONI per lo studio delle REAZIONI , INTERMEDI REATTIVI, GRUPPI FUNZIONALI.

La maggior parte del corso verte sullo studio della REATTIVITA' dei composti organici :  
cioè il modo in cui le molecole cambiano struttura molecolare.





*Sebbene il trasferimento del protone  $H^+$  non sia elencato, esso gioca spesso un ruolo molto importante.*

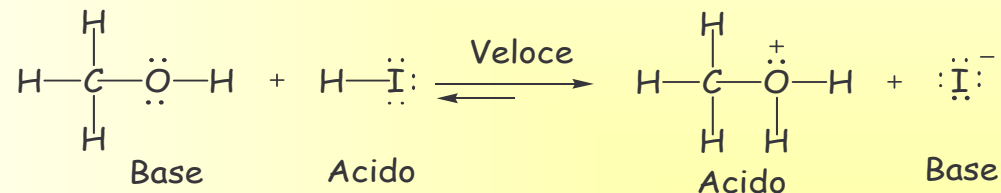


Tale reazione avviene in due step:

1. Trasferimento di un protone

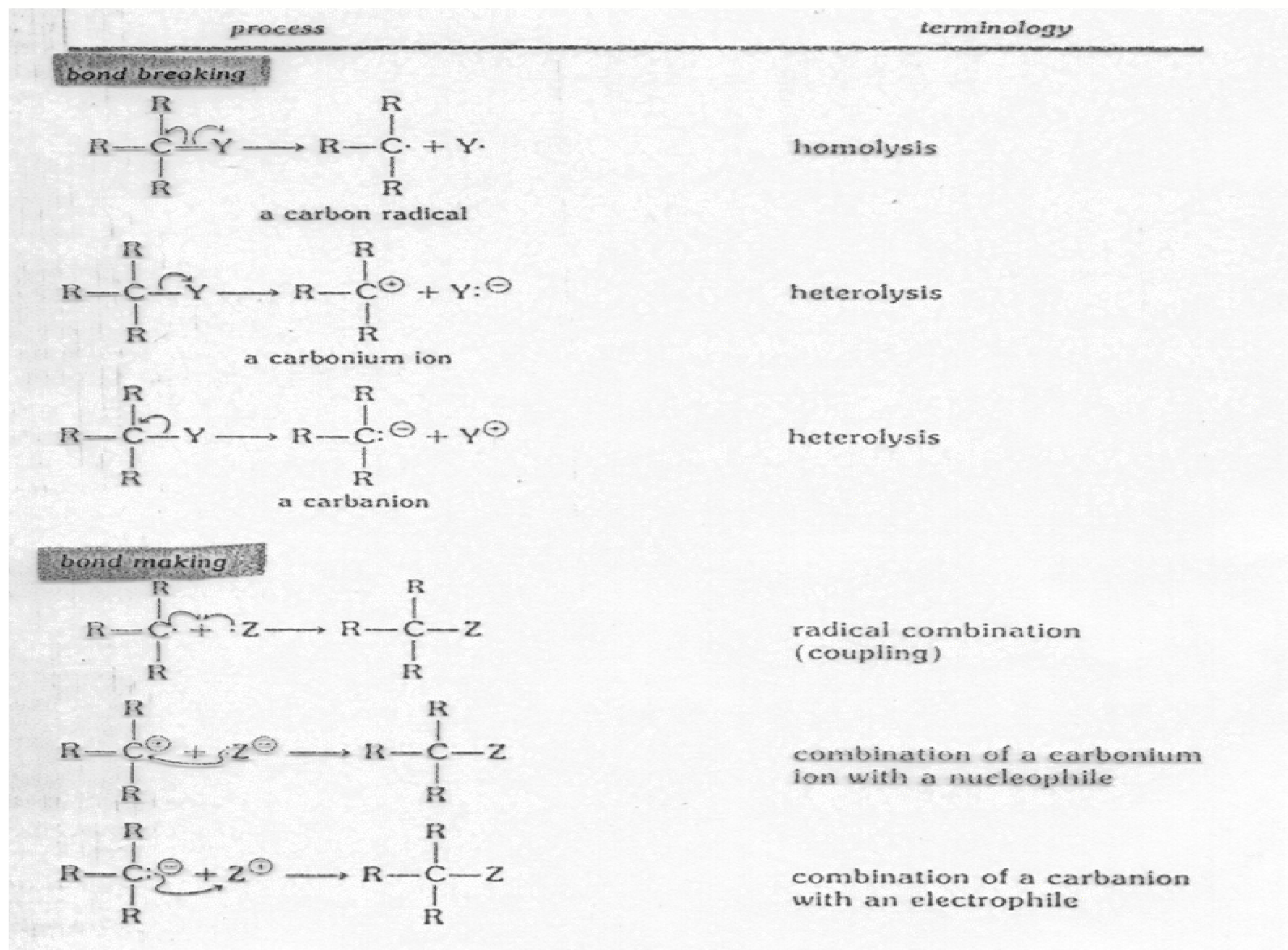


2. Sostituzione sul carbonio



*Ovviamente il trasferimento di un  $H^+$  è discusso meglio in termini di modello di Bronsted-Lowry, in accordo con il concetto che un acido è un donatore di  $H^+$ , e una base un accettore di protoni.*

*CONVENZIONE e terminologia usata per discutere un meccanismo di reazione*



functional group	name of class	characteristic reactions	examples
	alkenes (olefins)	addition	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{Br}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{Br} & \text{Br} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	alkynes (acetylenes)	addition proton transfer	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{HCN} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & & \text{CN} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$
	alkyl halides (X=Cl, Br, I)	substitution elimination	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{I} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{NaCN} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{CN} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{NaI}$ $\begin{array}{c} \text{H} & \text{Br} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{KOH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \backslash & / \\ & \text{C} = \text{C} \\ & / & \backslash \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{KBr} + \text{H}_2\text{O}$
	alcohols	substitution proton transfer	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ $\text{CH}_3-\text{OH} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3-\text{ONa} + \text{H}_2\text{O}$
	ethers	substitution	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + 2\text{HI} \longrightarrow 2\text{H}-\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{I} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
	carbonyl compounds	addition	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} \\   &    &   \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C} & - & \text{H} \\   & &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{HCN} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CN} \end{array}$
	carboxylic acids	substitution proton transfer	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\   &    \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C} \\ & &   \\ & & \text{O}-\text{H} \end{array} + \text{SOCl}_2 \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{O} \\   &    \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{C} \\ & &   \\ & & \text{Cl} \end{array} + \text{SO}_2 + \text{HCl}$ $\text{CH}_3-\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{O}-\text{H} \end{array} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3-\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \\   \\ \text{O}^\ominus \text{Na}^\ominus \end{array} + \text{H}_2\text{O}$
	amines	proton transfer addition†	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\   &   \\ \text{H}-\text{C} & - & \text{N}^\oplus-\text{H} \\   &   \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} + \text{Cl}^\ominus$ $\text{CH}_3-\text{N}^\oplus\text{H}_2 + \text{CH}_3-\text{I} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{N}^\oplus-\text{CH}_3 \\   \\ \text{H} \end{array} + \text{I}^\ominus$

## GRUPPI FUNZIONALI

Si parla di gruppi funzionali in quanto in una reazione chimica che coinvolge molecole organiche, **solo pochi atomi sono interessati alla rottura o alla formazione dei nuovi legami.**

La natura della reazione dipende dalla natura degli atomi e di come sono legati fra di loro, ma che comunque non sono, generalmente, più di quattro, cinque o sei, anche se la molecola in esame ha migliaia di atomi.

Ognuno dei gruppi funzionali presentati nella tabella verrà esaminato per esteso, e rappresenta un modello. Questo ci darà le chiavi di lettura per comprendere le reazioni di molecole più complesse, ovvero di molecole che presentano più gruppi funzionali.

Va ricordato che tali gruppi funzionali sono identificabili all'interno di una struttura molecolare con **prove chimiche e prove spettroscopiche.**

# INTERMEDI REATTIVI

La rottura di un legame produce **specie reattive** perché hanno un atomo di C in uno stato di valenza **anormale**.

Ci sono prove sperimentali che dimostrano l'esistenza e il ruolo importante di queste specie.

A seconda della carica che porta l'atomo di carbonio trivalente o divalente, si chiamano :

- Radicali (nessuna carica)
- Carbanioni (carica negativa)
- Carbocationi (carica positiva)

La reazione successiva *riflette la tendenza che ha la specie a raggiungere la configurazione più stabile.*

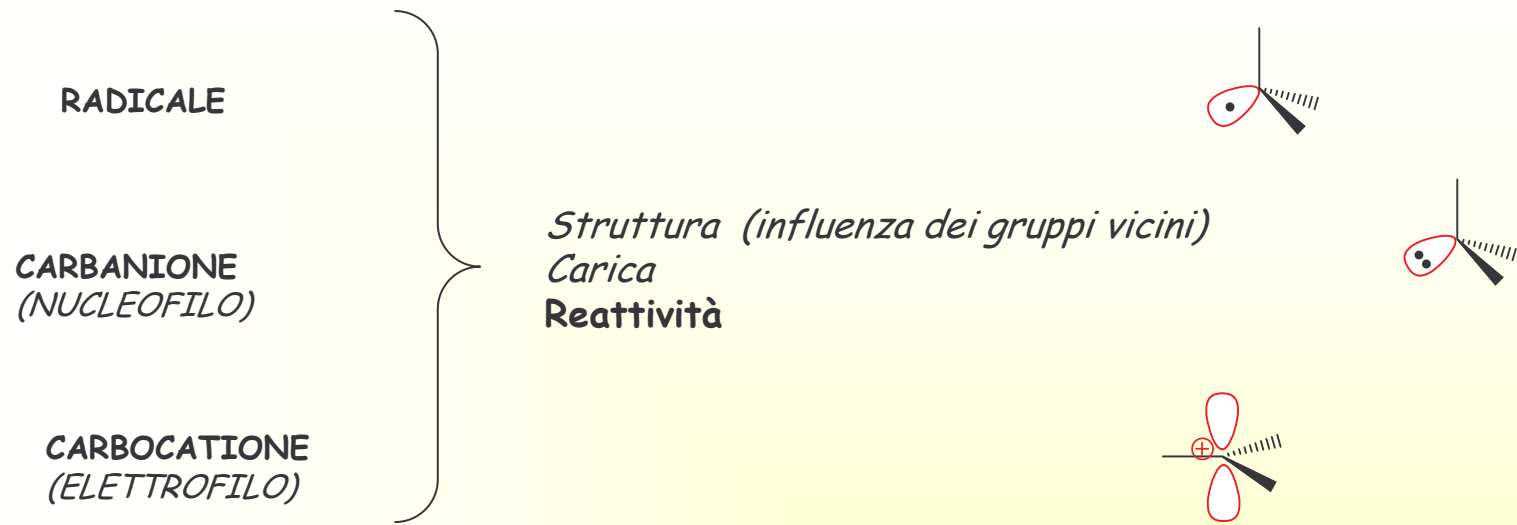
*La specie ricca di elettroni si combinerà con un ELETTROFILO.*

*La specie carente di elettroni si combinerà con un NUCLEOFILO.*

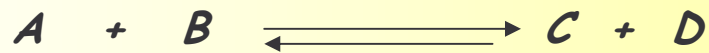
Da ricordare che

*nucleofilo è una base di Lewis*

*elettrofilo è un acido di Lewis*



**REAZIONE CHIMICA**



Modello

- Acido      Base } *Bronsted*
- Elettrofilo*    *Nucleofilo* } *Lewis.*
- Radiacalica

# REAZIONI ORGANICHE

## Variazioni di energia e velocità di reazione

Abbiamo visto che i composti organici e le loro reazioni possono essere suddivisi in categorie omogenee. Per ottenere la massima razionalizzazione occorre effettuare lo studio dei Meccanismi di Reazione, cioè di

tutti gli eventi che hanno luogo a livello molecolare quando le molecole dei reagenti si trasformano in molecole di prodotti.

*Il verificarsi di una reazione dipende essenzialmente da due fattori :*

**1. Dal bilancio energetico tra prodotti e reagenti:** in genere una reazione è spontanea quando i prodotti hanno un' energia minore dei reagenti. Queste energie sono legate alla *Costante di equilibrio*.

**2. Dalla velocità con cui avviene la reazione:** una reazione, per essere *utile*, oltre che *possibile* dal punto di vista energetico, *deve avvenire* con una velocità ragionevole.



**Riassumendo:**

*di fronte ad una reazione occorre essere in grado di rispondere alle seguenti domande :*

- a) - in che direzione reagisce il sistema ? (Aspetto Energetico)
- b) - con che velocità reagisce ? (Aspetto Cinetico)
- c) - come avviene la reazione ? (Aspetto meccanicistico)



## ASPETTO ENERGETICO

La trasformazione di un reagente in prodotto comporta la **rottura** di un legame che **richiede energia** dall'esterno e la **formazione** di un legame che **sviluppa energia**.

Riprendiamo alcuni concetti di Termodinamica :

### ENTALPIA $\Delta H$ (o contenuto termico)

Possiamo associare ai prodotti un contenuto termico  $H_p$  e ai reagenti un  $H_r$

per una reazione  $R \rightarrow P$   $\Delta H = H_p - H_r$



Poichè il  $\Delta H$  dipende dalla  $P$  e dalla  $T$  si fa riferimento a condizioni standard :  $T = 25^\circ \text{C}$ ,  $P = 1$  atm. Si parla quindi di  $\Delta H^0$

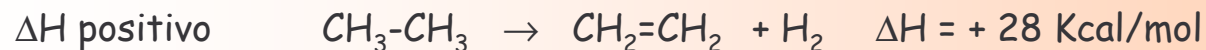
### Calore di Reazione $\Delta H$

Calore sviluppato o assorbito in una reazione a  $T$  e  $P$  costante è chiamato calore di reazione o variazione di entalpia e si indica con  $\Delta H$ .

#### Reazioni esotermiche



#### Reazioni endotermiche



## Calore di Combustione $\Delta H^0_c$

Entalpia di combustione o calore di combustione è il calore che si sviluppa quando 1 mole di composto brucia completamente con formazione di  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ed altri elementi allo stato standard.

Il  $\Delta H^0_c$  è la massima energia ottenibile da una sostanza

Es. Glucosio +  $\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   $\Delta H^0_c = - 673 \text{ Kcal/mole}$

## Entalpia standard di Formazione $\Delta H^0_f$

È la quantità di calore assorbita o emessa nella formazione di un composto a partire dagli elementi allo stato standard. Serve per calcolare il  $\Delta H^0$  di una reazione.

### Determinazione del $\Delta H^0$ di una reazione

1. Sperimentalmente mediante misure calorimetriche, cioè misurando il calore sviluppato o assorbito dalla reazione.

2. Per calcolo attraverso le entalpie standard di formazione o le entalpie standard di combustione :

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_f \text{ prodotti} - \sum \Delta H^0_f \text{ reagenti}$$

$$\Delta H^0 = \sum \Delta H^0_c \text{ reagenti} - \sum \Delta H^0_c \text{ prodotti}$$



## ENTROPIA $\Delta S$

Esiste un altro fattore di cui bisogna tener conto per sapere se una reazione è spontanea. Un sistema chimico, dalla Termodinamica, tende :

- a) ad uno stato in cui il contenuto termico sia minimo
- b) ad uno stato in cui il disordine molecolare sia massimo

Questa tendenza al massimo disordine si esprime con un'altra grandezza termodinamica : l'**ENTROPIA S**.

Essa **esprime il numero di stati o di gradi di Libertà delle molecole del sistema**.  
Maggiori sono i *gradi di libertà*, maggiore è il disordine, maggiore è l'Entropia.

Cioè saranno favorite le reazioni con un aumento di disordine  $\Delta S = S_p - S_r =$  positivo.

## Energia Libera $\Delta G$

Un sistema chimico tende a :

- .minimo contenuto termico* (minimo valore di  $H$ )
- .massimo disordine* (massimo valore di  $S$ )

Per poter prevedere la direzione e la posizione dell'equilibrio si utilizza una nuova Grandezza Termodinamica che lega le due viste prima e cioè :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

per una reazione  $A \rightarrow B$

il  $\Delta G$  rappresenta il lavoro massimo ricavabile da una reazione.

Una reazione procede spontaneamente nella direzione in cui può fornire lavoro, cioè corrisponde ad una diminuzione di  $G$  cioè  $\Delta G < 0$ .

Quando la reazione ha raggiunto l'equilibrio  $\Delta G = 0$ .

## Energia Libera ed Equilibrio chimico

Si può dimostrare che :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{per una reazione} \quad a A + b B \rightarrow c C + d D$$

$\Delta G^0$  è la variazione standard dell'energia Libera ed è caratteristica per una data reazione.

Se la reazione raggiunge l'equilibrio avremo :

$$\Delta G = 0 \quad \text{e} \quad K_{eq} = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b$$

cioè

$$\Delta G^0 = - RT \ln K_{eq}$$

il  $\Delta G^0$  è importante per lo studio di una reazione sia perché è legato alla  $K_{eq}$  sia al  $\Delta G$

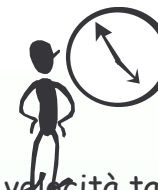
il Calcolo del  $\Delta G^0$  si può fare :

- dalla  $K$  di equilibrio
- dalle  $\Delta G^0_{\text{formazione}}$  dei reagenti e dei prodotti

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G^0_{f(\text{prodotti})} - \sum \Delta G^0_{f(\text{reagenti})}$$

## ASPETTO CINETICO

### Velocità di Reazione



Spesso si verifica il caso di una reazione chimica con un  $\Delta G < 0$  e che tuttavia avviene con una velocità talmente piccola da essere trascurabile



la reazione in assenza di un'innesco (attivazione) iniziale non procede

Prendiamo ad esempio una reazione



Velocità della reazione  $V =$  quantità di  $A$  o  $B$  che scompaiono o  $C$  che compare nel tempo  
Dai dati sperimentati otteniamo equazioni tipo :

$$V = k [A] [B]$$

$k =$  costante di velocità ;  $[A]$  e  $[B]$  sono le concentrazioni dei reagenti l'ordine della reazione è la somma degli esponenti delle concentrazioni

$$\text{Es. } V = k [A]^2 [B]$$

2° ordine rispetto ad  $A$

1° ordine rispetto ad  $B$

3° ordine complessivo

## Velocità di reazione e Teoria della Collisione

*La velocità di reazione può essere interpretata con la Teoria della Collisione che si basa sull'ipotesi che le molecole reagiscono per collisione ma che solo una frazione del numero totale degli urti porta ai prodotti.*

La Frazione di urti utili rappresenta la velocità di reazione.

Essa dipende da tre fattori :

1. *Frequenza di collisioni*  $Z$
2. *Orientazione delle particelle*  $P$
3. *Energia di attivazione*  $E_{att}$

### Frequenza delle collisioni

Rappresenta il numero di urti che avvengono tra i reagenti nell'unità di tempo e nell'unità di volume.  $Z$  è quindi proporzionale alle concentrazioni e alla temperatura.

### Fattore probabilistico (orientazione)

L'urto deve avere un'orientazione ben precisa per essere produttivo (può essere visto come la richiesta di "ordine" della reazione).

### Energia di attivazione

Contenuto energetico minimo affinché la reazione proceda.

Frazione di molecole attivate =  $e^{-E_{att}/RT}$

Es. : energia necessaria per "stirare" il legame che si deve rompere.

$$\text{Velocità Globale } V = Z * P * e^{-E_{att}/RT}$$

Per meglio capire l'origine e il significato dell'  $E_{att}$ , dobbiamo ricorrere all'uso dei grafici

Energia / Coordinata di reazione

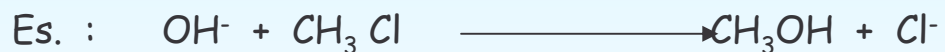
## ASPETTO MECCANICISTICO



### *Profili di reazione e meccanismi*

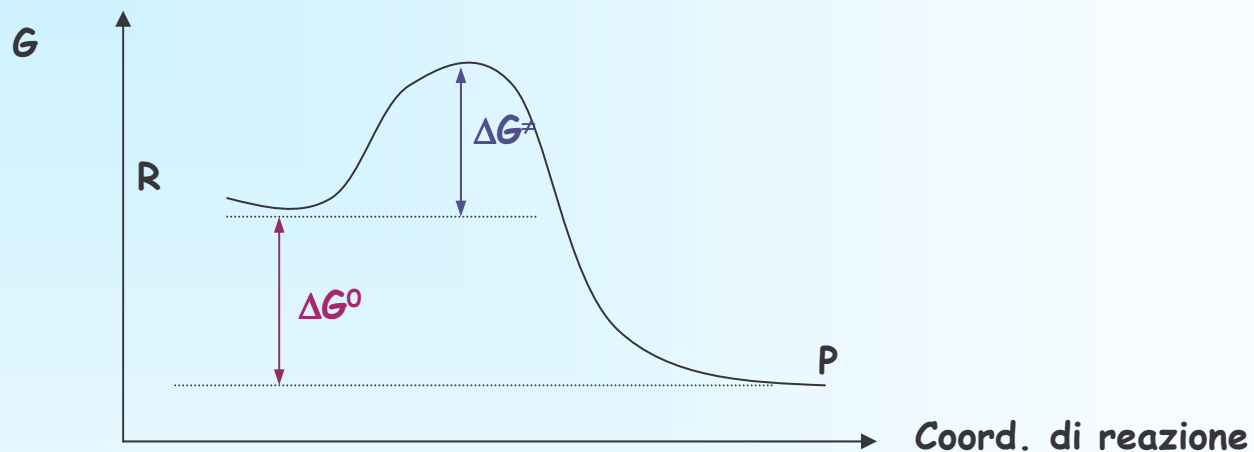
Uno dei concetti più importanti in Chimica Organica è il considerare come cambia la struttura dell'intero sistema al procedere della reazione.

Ad ogni configurazione degli atomi, durante il processo di trasformazione, corrisponde un certo contenuto energetico che, per quello che abbiamo detto, tende ad aumentare fino ad un punto di massima energia (stato di trasformazione), da questo punto in poi le strutture che portano ai prodotti, diminuiscono il loro contenuto energetico. La misura nel progredire della reazione è detta coordinata di reazione.



la coordinata di reazione può essere rappresentata ad esempio, dalla lunghezza del legame C-O o C-Cl, o dalla carica negativa dello ione  $\text{OH}^-$ .

Comunque si scelga, il profilo energetico della reazione può essere così visto:



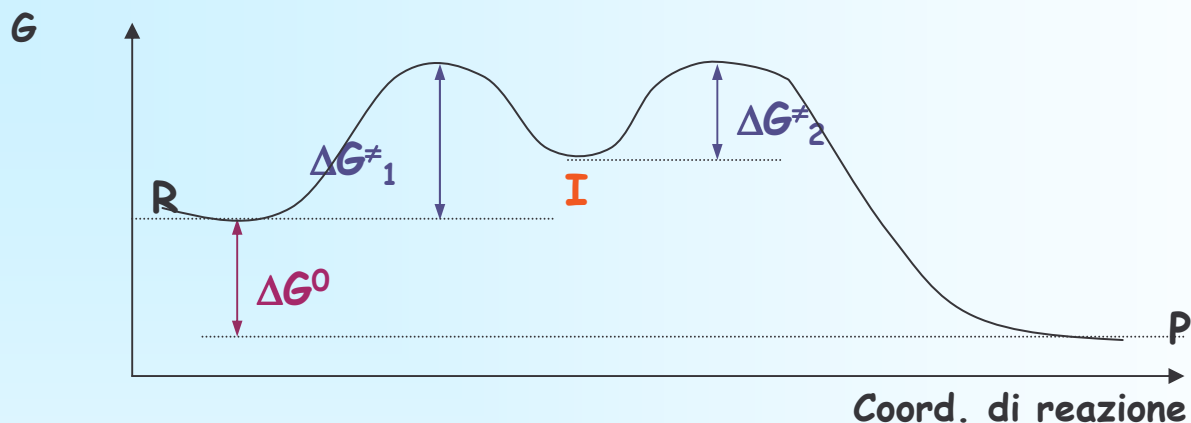
Le differenze di energie potenziali sono proporzionali ma non identiche ai  $\Delta G^\circ$  o  $\Delta G^\ddagger$ .

La grandezza  $\Delta G^\ddagger$  ci determina la velocità della reazione.

La grandezza  $\Delta G^\circ$  ci determina la posizione dell'equilibrio.

Un profilo energetico del tipo visto viene considerato come indice di una reazione ad un unico stadio, con un solo stato di transizione.

Molte altre reazioni procedono con dei profili del tipo :



Tali tipi di reazioni comprendono uno o più intermedi di reazione e uno o più stati di transizione. L'intermedio **I** è sempre in un minimo di energia e può essere più o meno instabile.

Possiamo così definire :

**Meccanismo di una reazione come la descrizione di tutti gli stati di transizione e di tutti gli intermedi di una reazione complessiva.**

La velocità della reazione risultante è determinata dallo stato di transizione più elevato.

Per il profilo visto possiamo scrivere :

