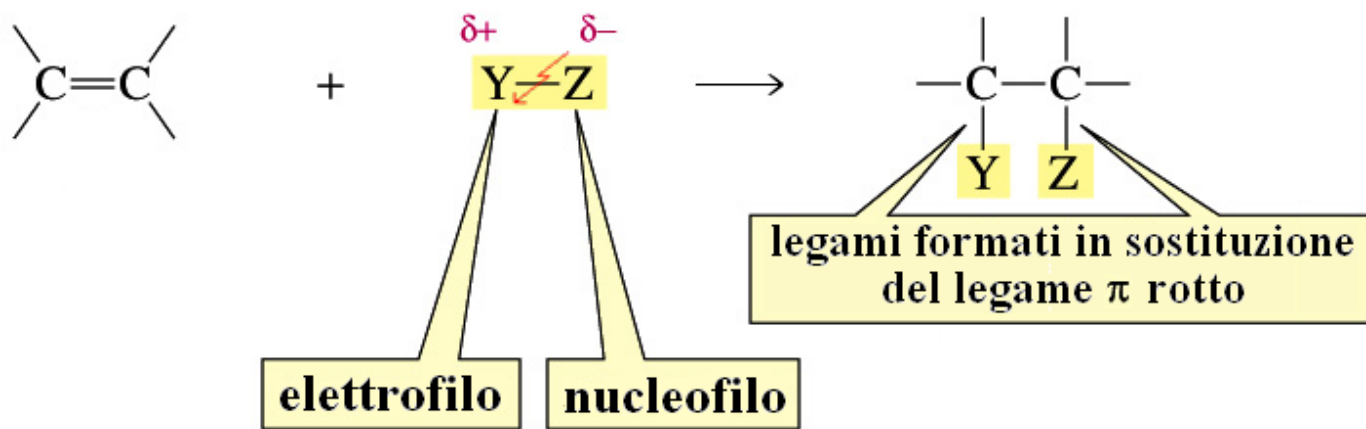


**Reazioni  
degli  
Alcheni  
e degli  
Alchini**

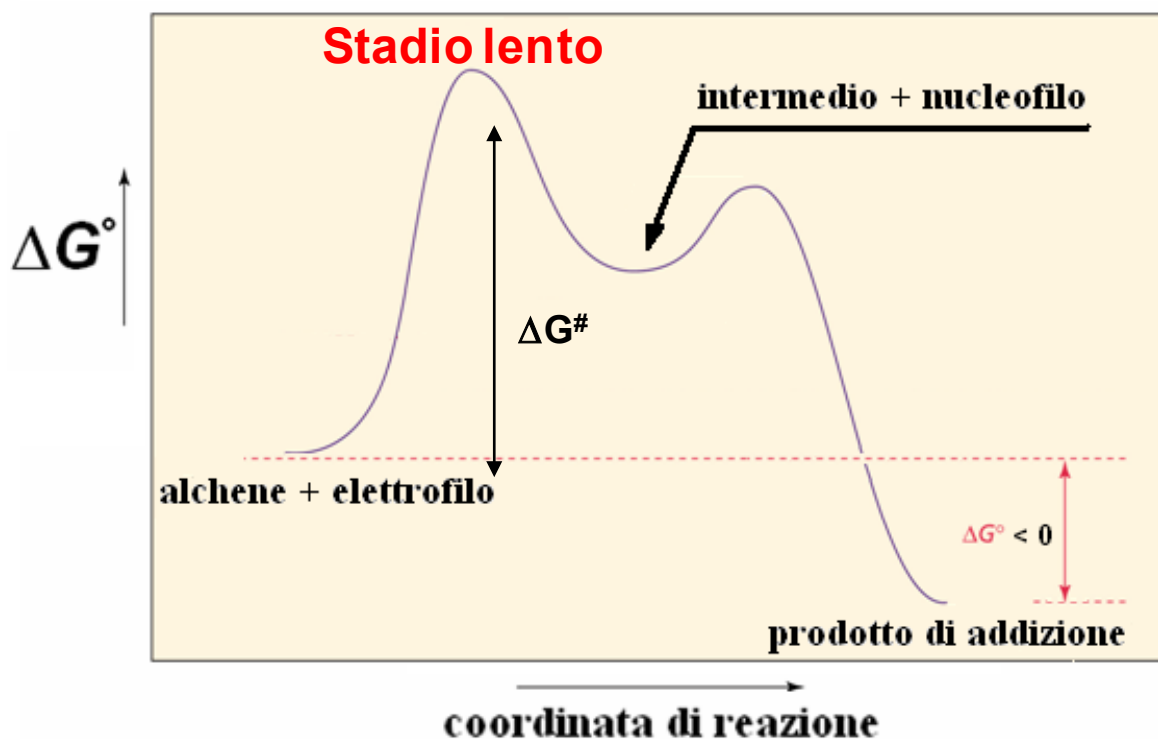
# Reazioni di addizione elettrofila

La caratteristica comune a tutte le reazioni degli alcheni può essere riassunta dicendo che:

gli elettroni del legame  $\pi$ , relativamente labile, sono attratti da un elettrofilo. Così ogni reazione ha inizio con l'addizione di un elettrofilo ad uno dei carboni  $sp^2$  dell'alchene e termina con l'addizione di un nucleofilo all'altro carbonio  $sp^2$

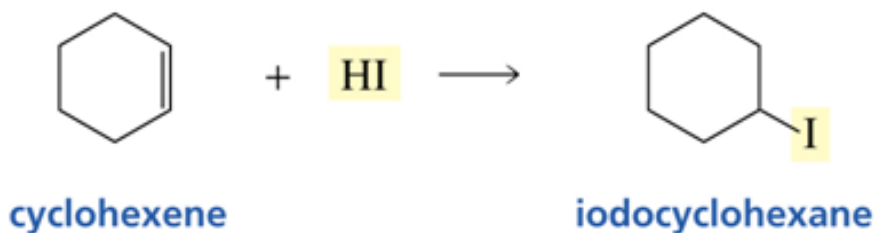
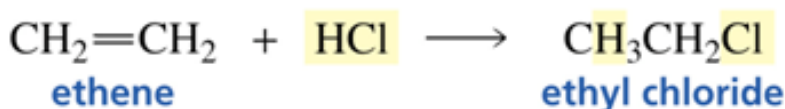
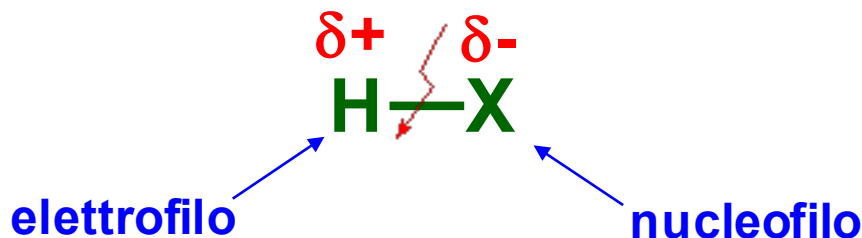


Il profilo energetico generale di questo tipo di reazioni è quello appresso riportato:



# Addizione di acidi alogenidrici ad alcheni

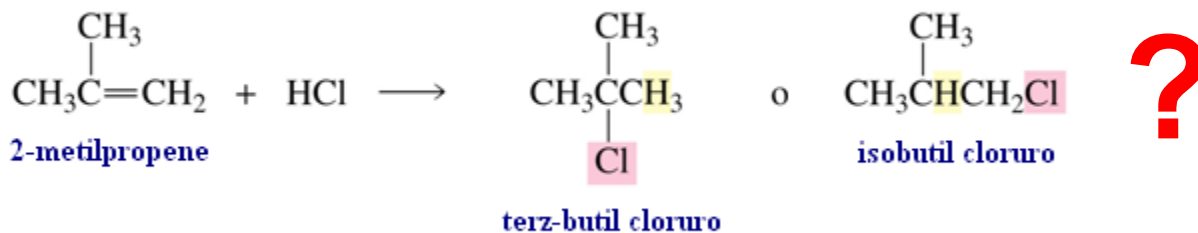
Gli alcheni reagiscono con gli acidi alogenidrici H-X formando alogenuri alchilici:



Negli esempi sopra riportati gli alcheni considerati possiedono un piano di simmetria che secca il doppio legame, e pertanto possono formare come prodotto un solo tipo di alogenuro alchilico.

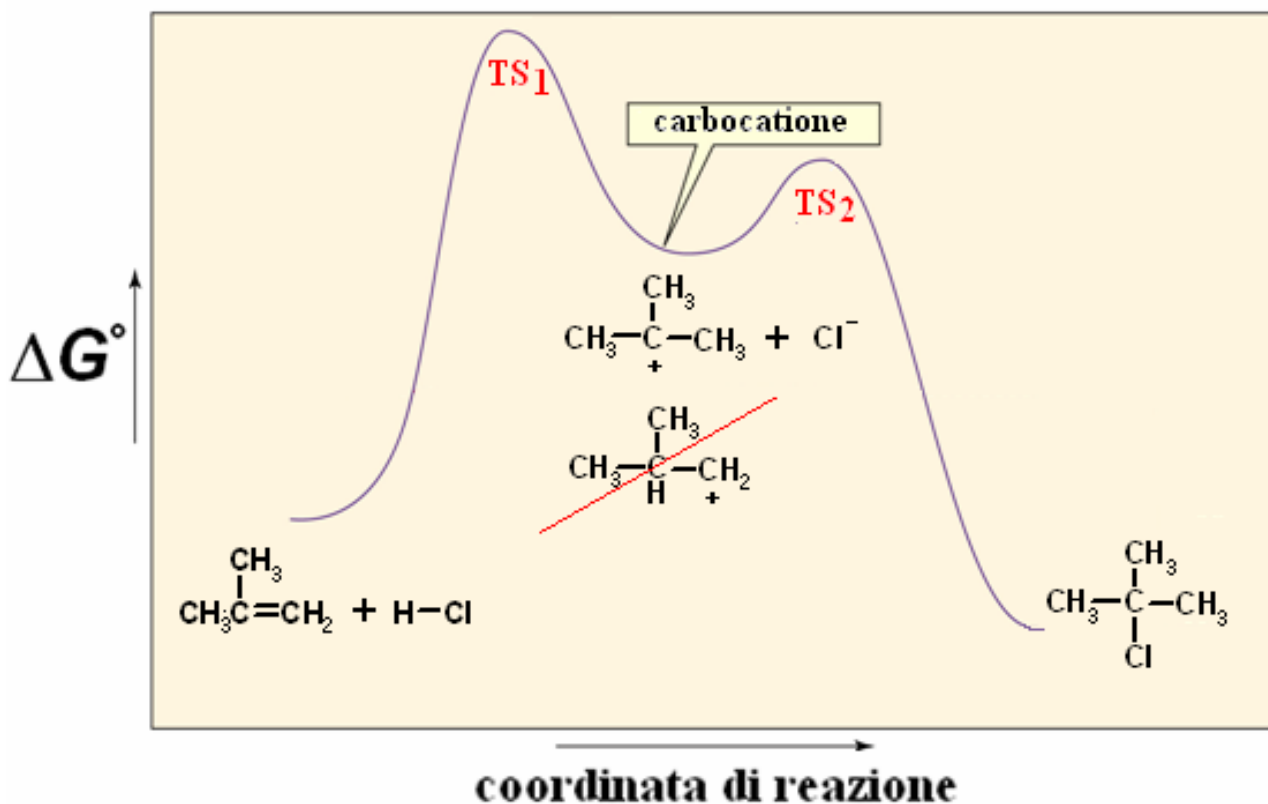
Ma quale regioisomero, dei due possibili, si formerà partendo da alcheni non simmetrici?

Ad esempio, quale sarà il prodotto formato per addizione di acido cloridrico al 2-metilpropene?



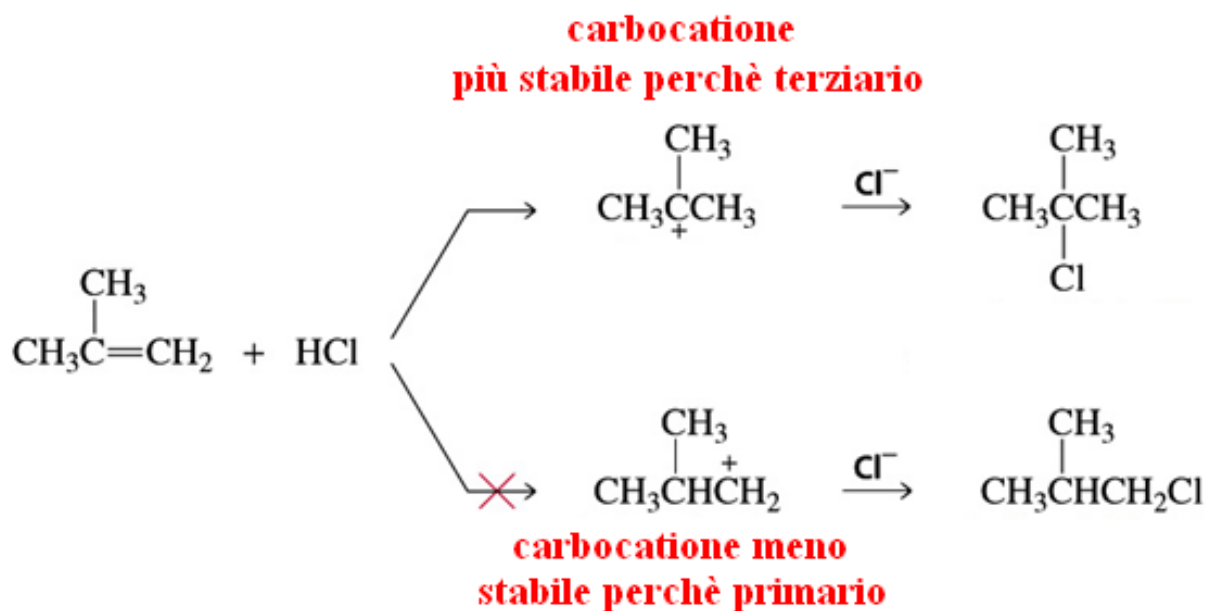
Il risultato sperimentale indica che l'unico prodotto formato è il **terz-butil cloruro**

La spiegazione è chiara considerando il meccanismo implicato da questa reazione



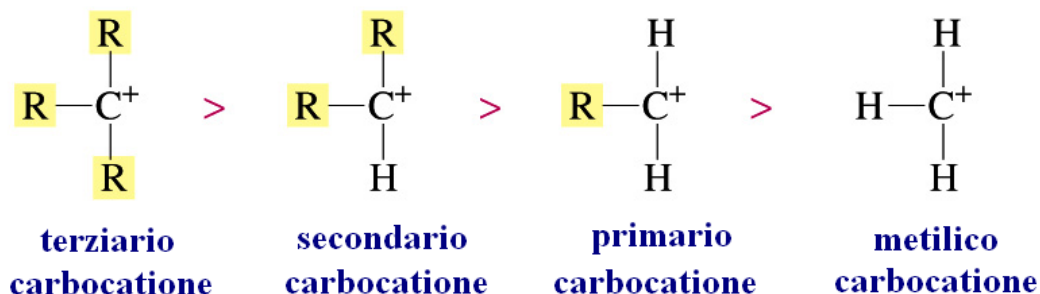
**Il passaggio chiave della reazione è il primo, quello lento, che porta alla formazione del carbocatione.**

**Siccome il carbocatione terziario è generato molto più velocemente di quello primario (perché più stabile) in pratica sarà quest'ultimo l'unico a formarsi e a poter reagire velocemente con il Cl<sup>-</sup>**



**Perciò per poter prevedere quale alogenuro alchilico sarà formato in prevalenza partendo da un generico alchene non simmetrico occorrerà valutare la diversa stabilità dei carbocationi generabili nel 1° stadio della reazione.**

**La stabilità differenziale dei carbocationi rispetta il seguente ordine:**

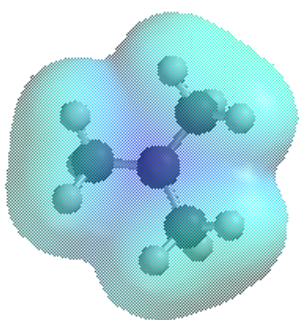


# Fattori che stabilizzano la struttura di un carbocatione

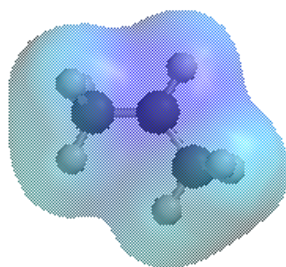
Sono quelli che consentono la delocalizzazione della carica positiva sulla più estesa porzione di struttura possibile :

1. Effetti induttivi +I
2. Effetti iperconiugativi

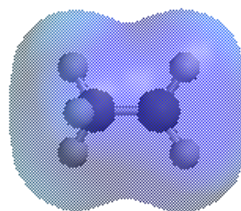
Un maggior numero di gruppi alchilici legati al carbonio carbocationico delocalizzano in modo più efficiente la carica



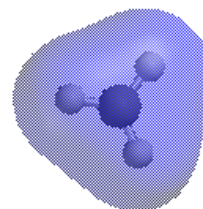
Carbocatione terz-butilico



Carbocatione isopropilico

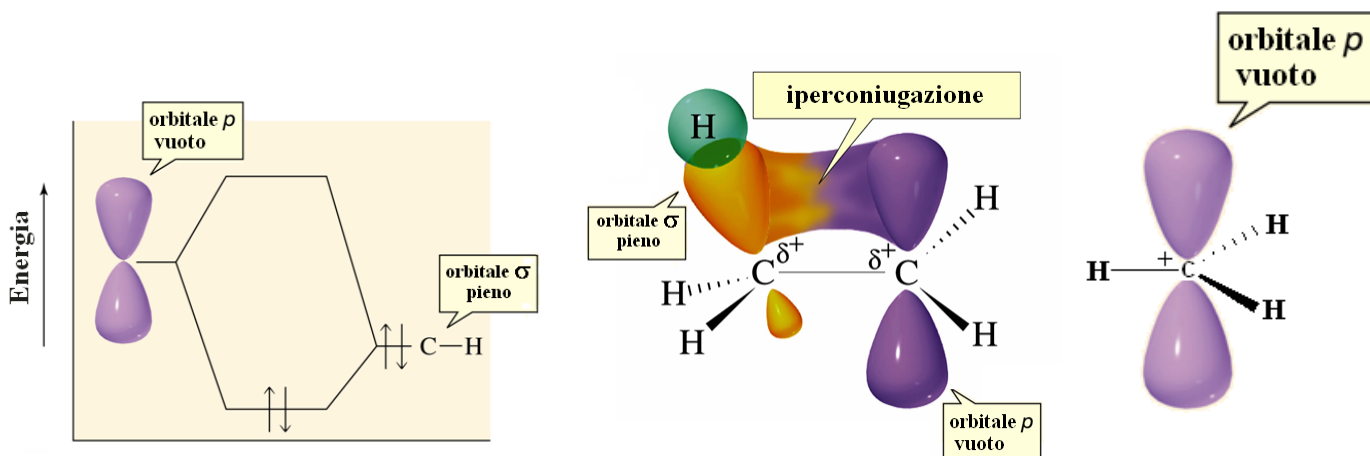


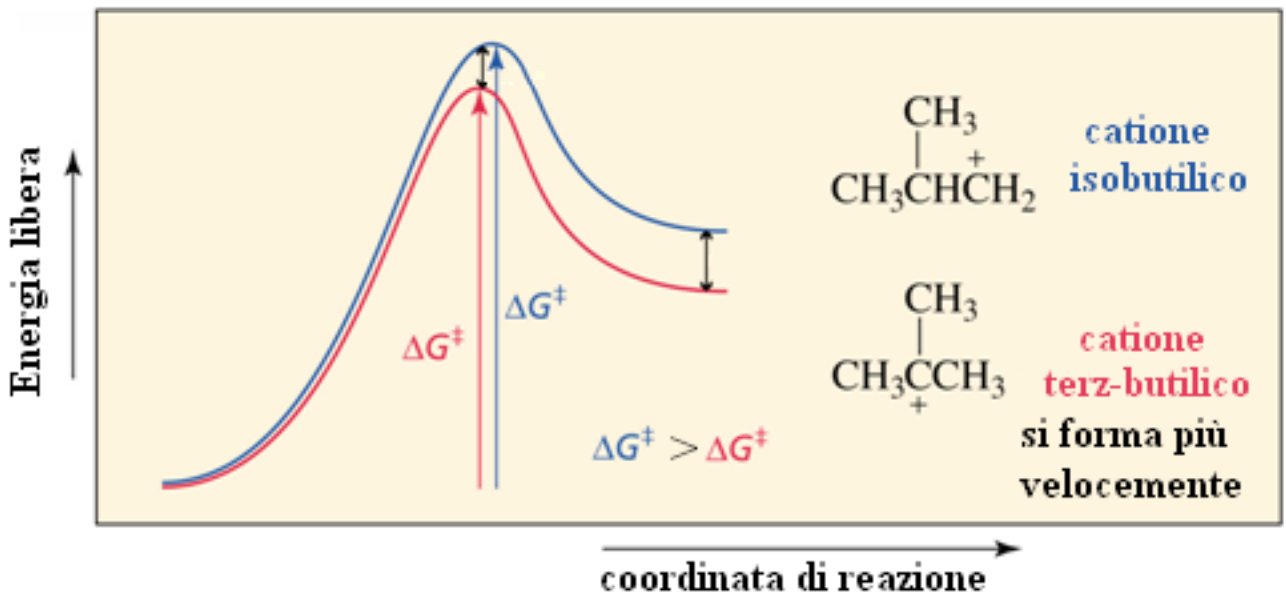
Carbocatione etilico



Carbocatione metilico

La possibilità di iperconiugazione aumenta il grado di delocalizzabilità della carica positiva sulle porzioni alchiliche adiacenti al carbonio carbocationico



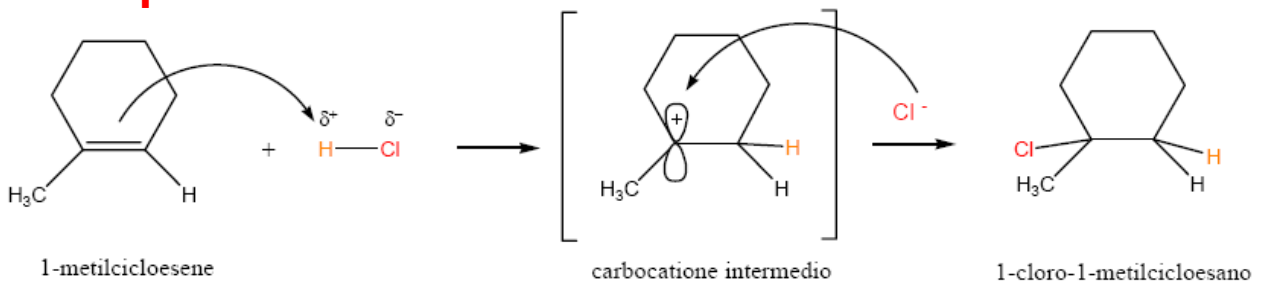


Per i motivi appena discussi un maggior grado di sostituzione del carbonio che deve formalmente portare la carica positiva si traduce in una maggiore stabilità del carbocatione.

Questo può essere tradotto nella cosiddetta **regola di Markovnicov:**

l'elettrofilo si addiziona al carbonio  $\text{sp}^2$  a cui è legato il maggior numero di idrogeni

**esempi**



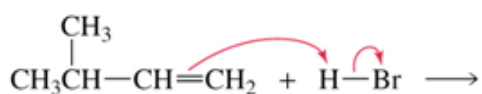
**Addizione regioselettiva**

(perché i carbocationi generabili nel 1° step hanno stabilità molto diverse)

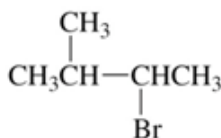
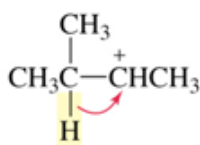
**Durante la reazione di H-X con un alchene possono aver luogo *trasposizioni* di atomi di idrogeno o gruppi alchilici.**

### Trasposizione 1-2 di idrogeno

si forma un carbocatione più stabile



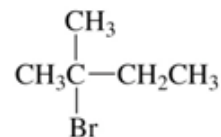
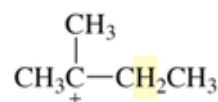
carbocatione  
secondario



prodotto  
minoritario

trasposizione 1-2  
di idrogeno

carbocatione  
terziario

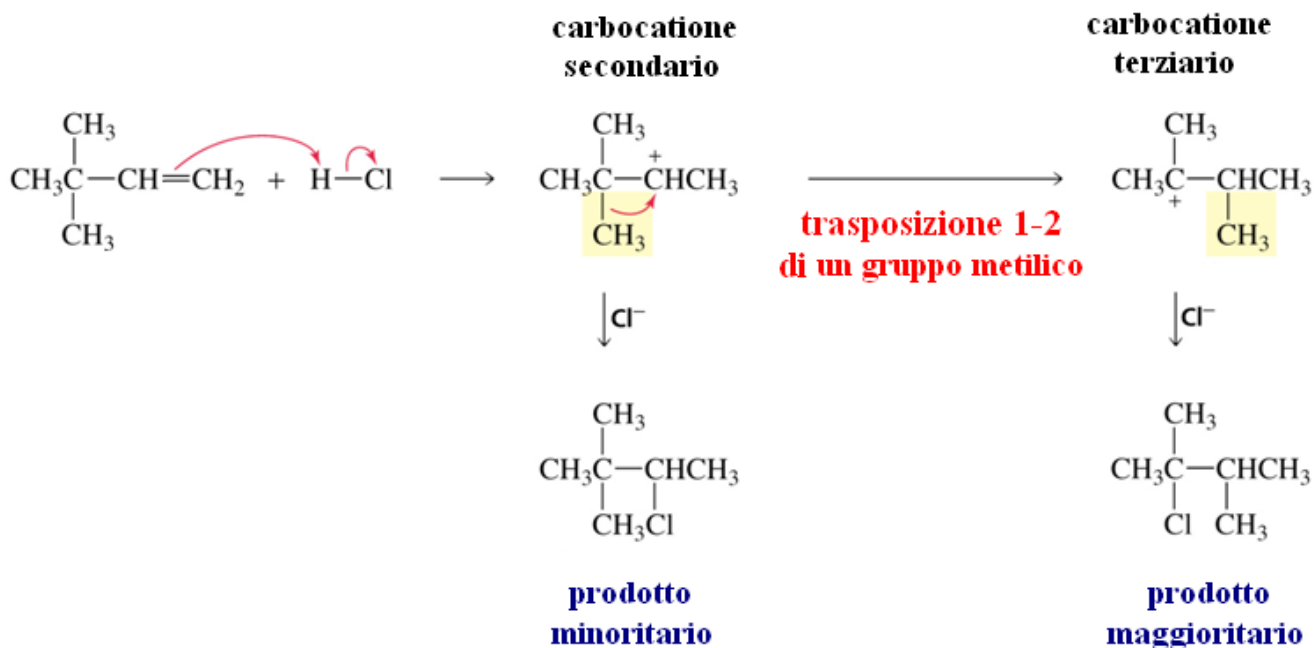


prodotto  
maggioritario

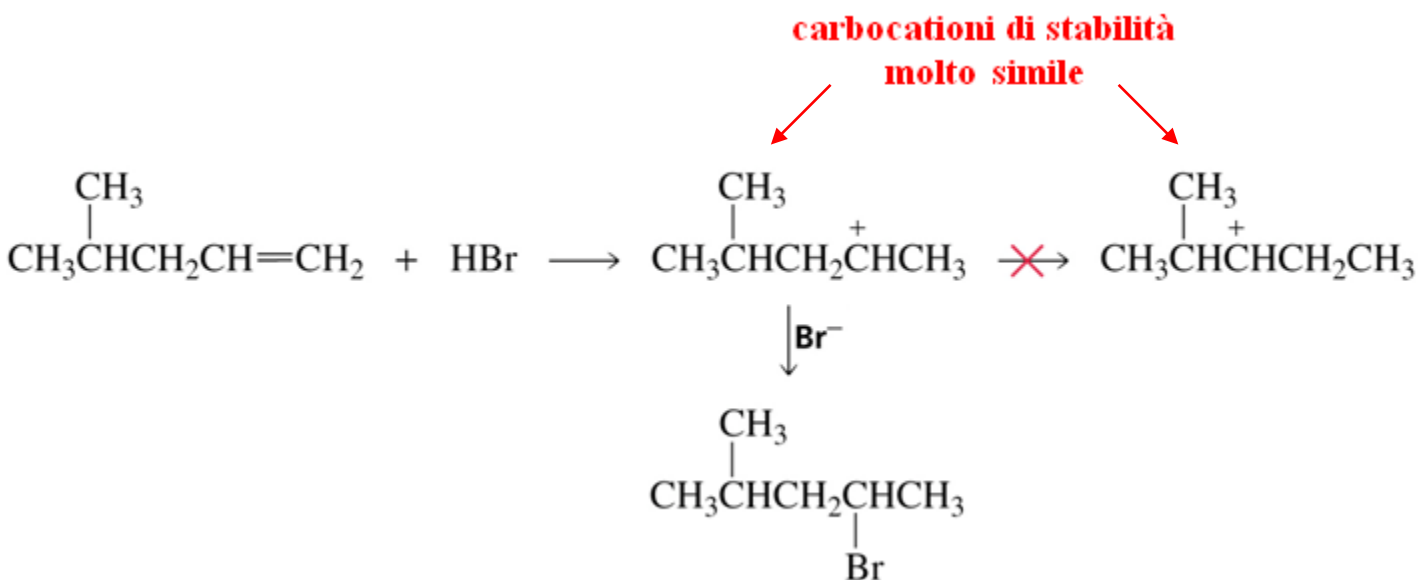


# Trasposizione 1-2 di alchile (metile)

si forma un carbocatione più stabile

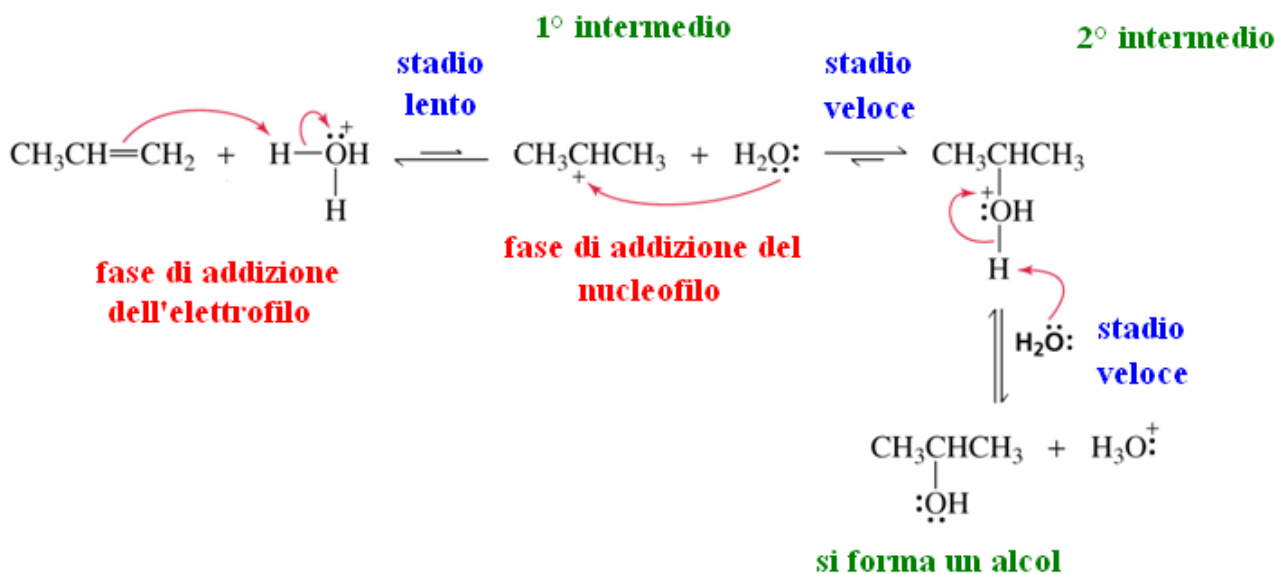


La trasposizione non ha luogo se non porta ad un carbocatione più stabile



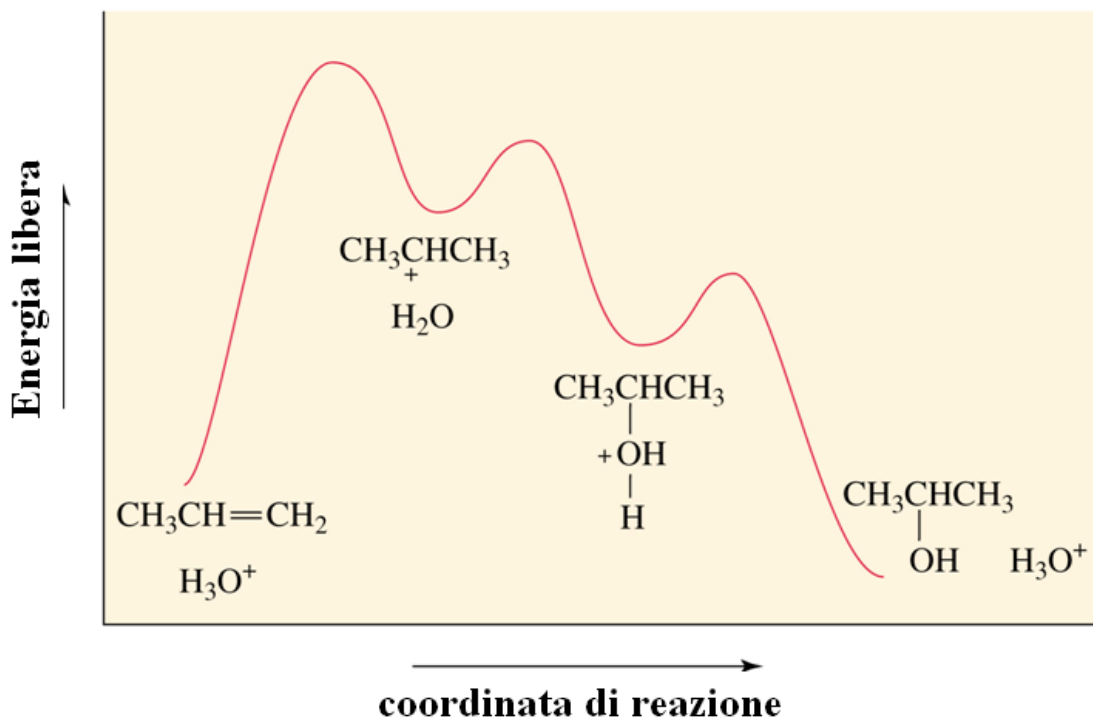
# Reazione di idratazione di alcheni: addizione acido-catalizzata di acqua

Da questa reazione si ottengono alcoli



Come è visibile dal risultato della reazione, è rispettata la regola di Markovnicov

## Profilo energetico della reazione

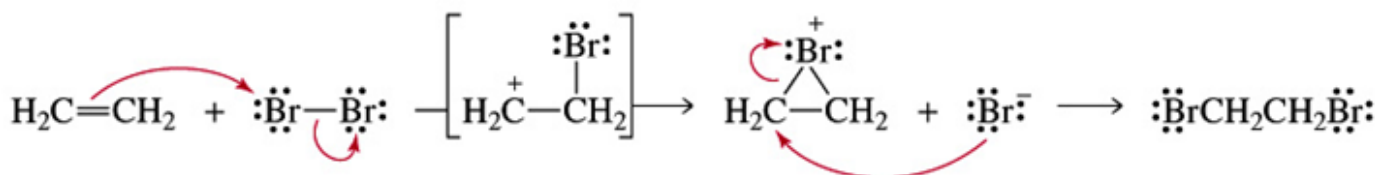


# Addizione di alogeni ad alcheni

Da questa reazione si ottengono **dialogeni alcani vicinali**

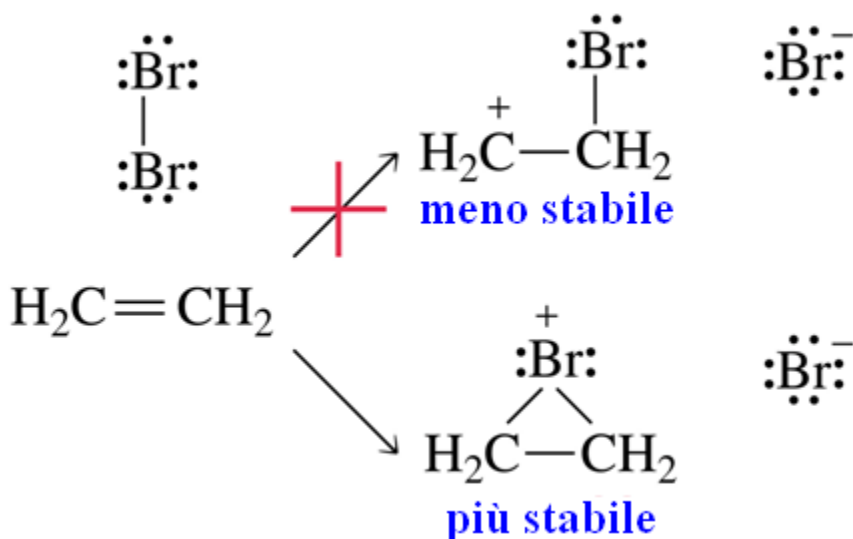
L'elettrofilo è rappresentato da una molecola di alogeno. In partenza i due atomi di alogeno nella molecola che li vede legati condividono equamente gli elettroni del legame  $\sigma$ . In seguito all'avvicinamento della molecola di alchene, però, il legame viene polarizzato e, con relativa facilità, rotto in modo eterolitico (il legame Br-Br e Cl-Cl è debole):

ione bromonio  
(in generale ione alonio)

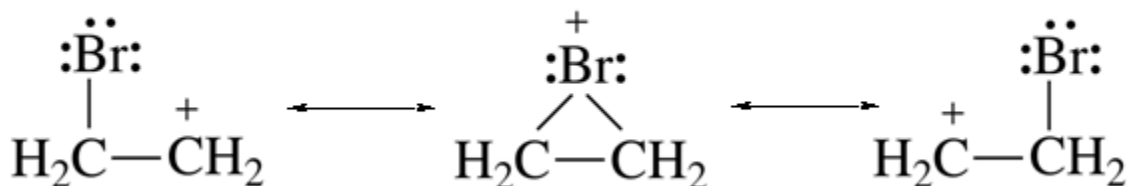


A differenza degli esempi incontrati in precedenza, nel primo stadio di questa reazione **non si forma un carbocatione, ma uno ione alonio.**

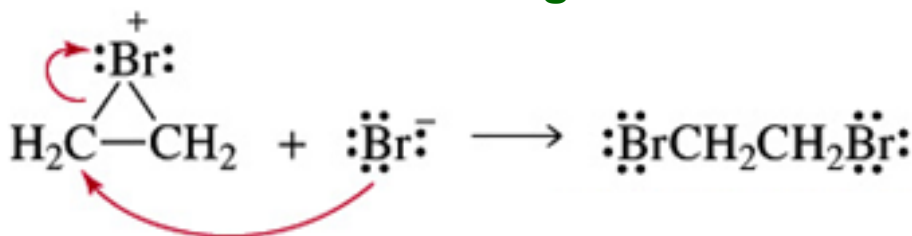
Questo ione è più stabile perchè in esso tutti gli atomi possiedono la configurazione dell'ottetto. Questo ione non può dare luogo a trasposizioni



Comunque anche lo ione alonio possiede un parziale carattere di carbocatione dovuto alla possibilità di risonanza:



Nel secondo stadio della reazione lo ione alogenuro  $\text{X}^-$ , che ha proprietà nucleofile, attacca lo ione alonio, annullando la tensione dell'anello a 3 termini e generando il dialogenuro.



La reazione appena considerata viene normalmente realizzata in un solvente inerte capace di solubilizzare con efficienza sia l'alchene che l'alogeno (per esempio, un buon solvente è il diclorometano).

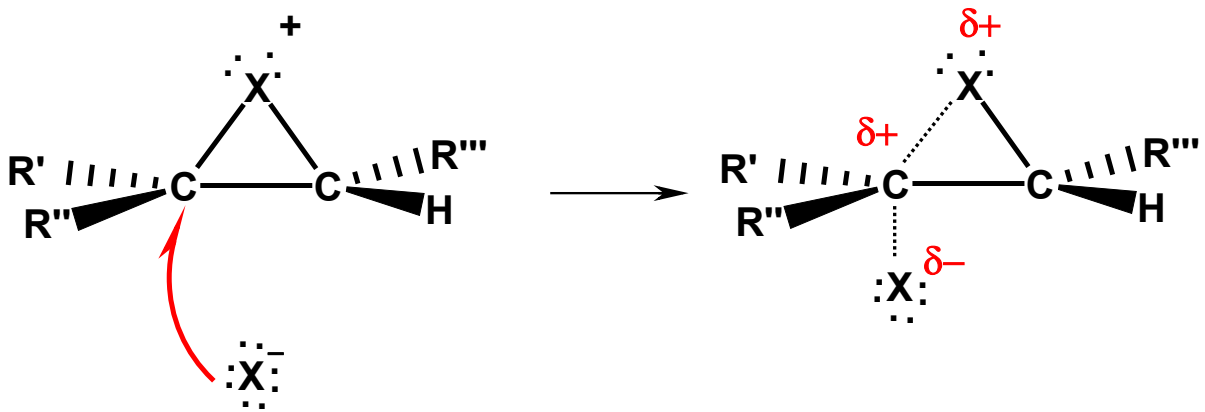
Come alogeni **il fluoro e lo iodio non sono utilizzati** in questa reazione perché;

- 1. Il fluoro reagisce con gli alcheni in maniera esplosiva (reazione fortemente esotermica);**
- 2. I diioduri vicinali formati dalla reazione con  $\text{I}_2$  sono instabili e rigenerano l'alchene e lo iodio molecolare di partenza**

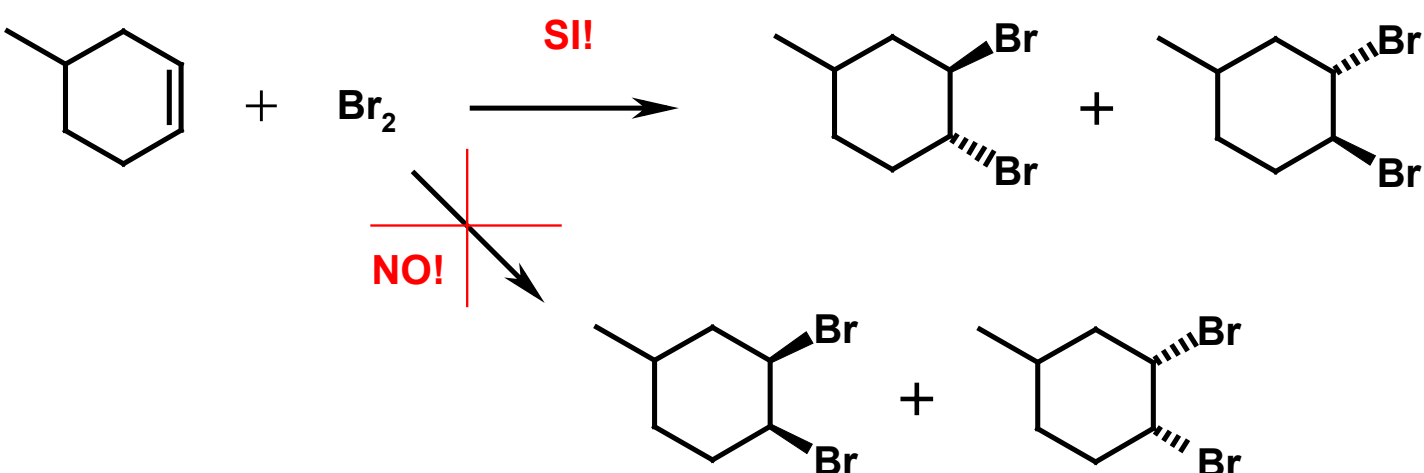
# Stereoselettività della reazione di addizione di alogeni

L'addizione di  $\text{Cl}_2$  o  $\text{Br}_2$  ad un doppio legame avviene in modo stereoselettivo:

lo ione alogenuro  $\text{X}^-$  nel secondo stadio della reazione attacca il carbonio più sostituito dello ione alonio dalla parte opposta rispetto all'alogeno già legato.



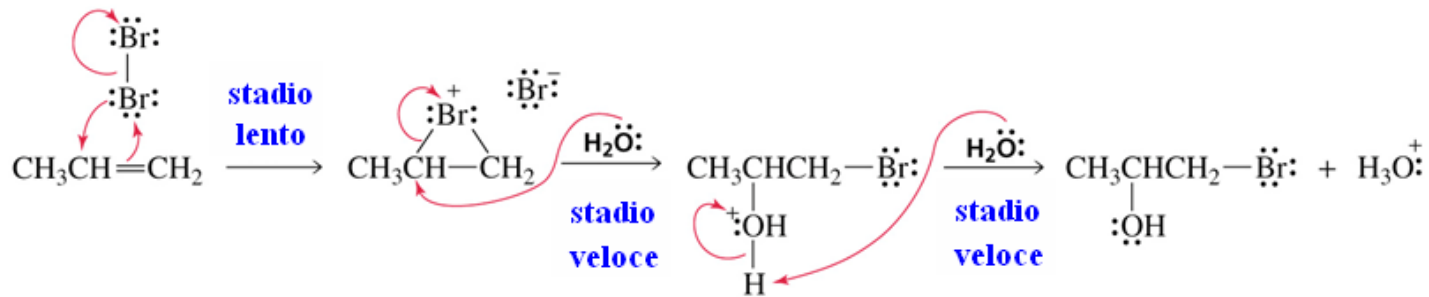
Perciò l'addizione è **ANTI**, e, se ad esempio il doppio legame è parte di un ciclo, la doppia alogenazione genererà soltanto gli **stereoisomeri trans**



# Addizione di alogeni ad alcheni in presenza di acqua

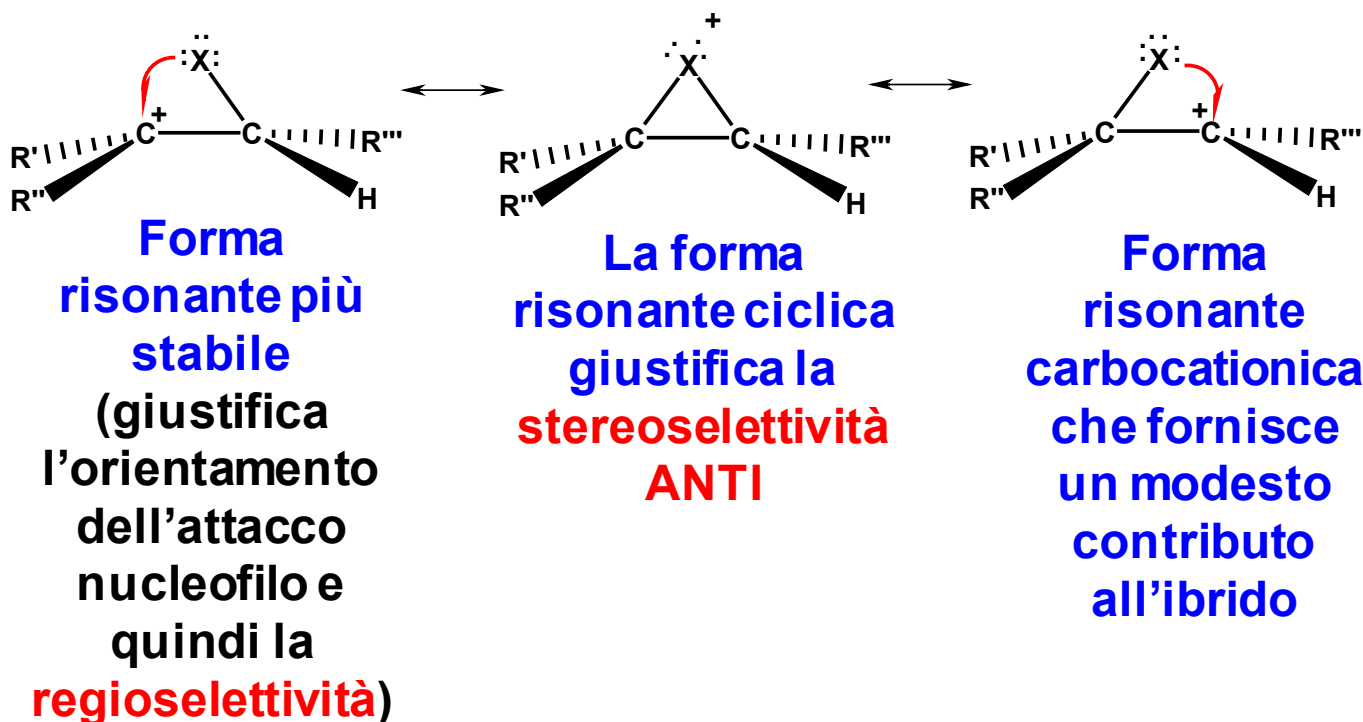
Da questa reazione si ottengono **alogeno-alcoli vicinali**, chiamati **aloidrine**

Il meccanismo della reazione è identico a quello di addizione di alogeni. Si diversifica nel 2° stadio, perchè l'attacco nucleofilo sullo ione alonio è effettuato dall'acqua, e per la presenza di un 3° stadio (equilibrio acido-base) che serve per la deprotonazione della molecola di acqua addizionata:



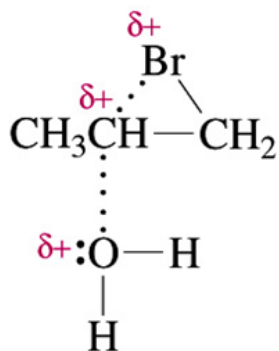
la reazione è sia **regio-** che **stereo-selettiva**.

La **regio-selettività** è dovuta al fatto che lo ione alonio ha un parziale carattere di carbocatione, più stabile quando la forma risonante è quella con la **carica positiva sul carbonio più sostituito**:

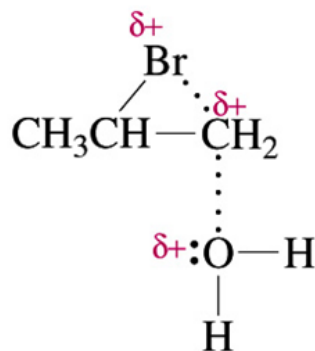


La **stereo-selettività ANTI** è dovuta al carattere ciclico-rigido dello ione alonio, che costringe l'H<sub>2</sub>O ad attaccare dalla parte opposta

Possibili stati di transizione riguardanti l'attacco della molecola di acqua sullo ione bromonio



**stato di transizione più stabile**

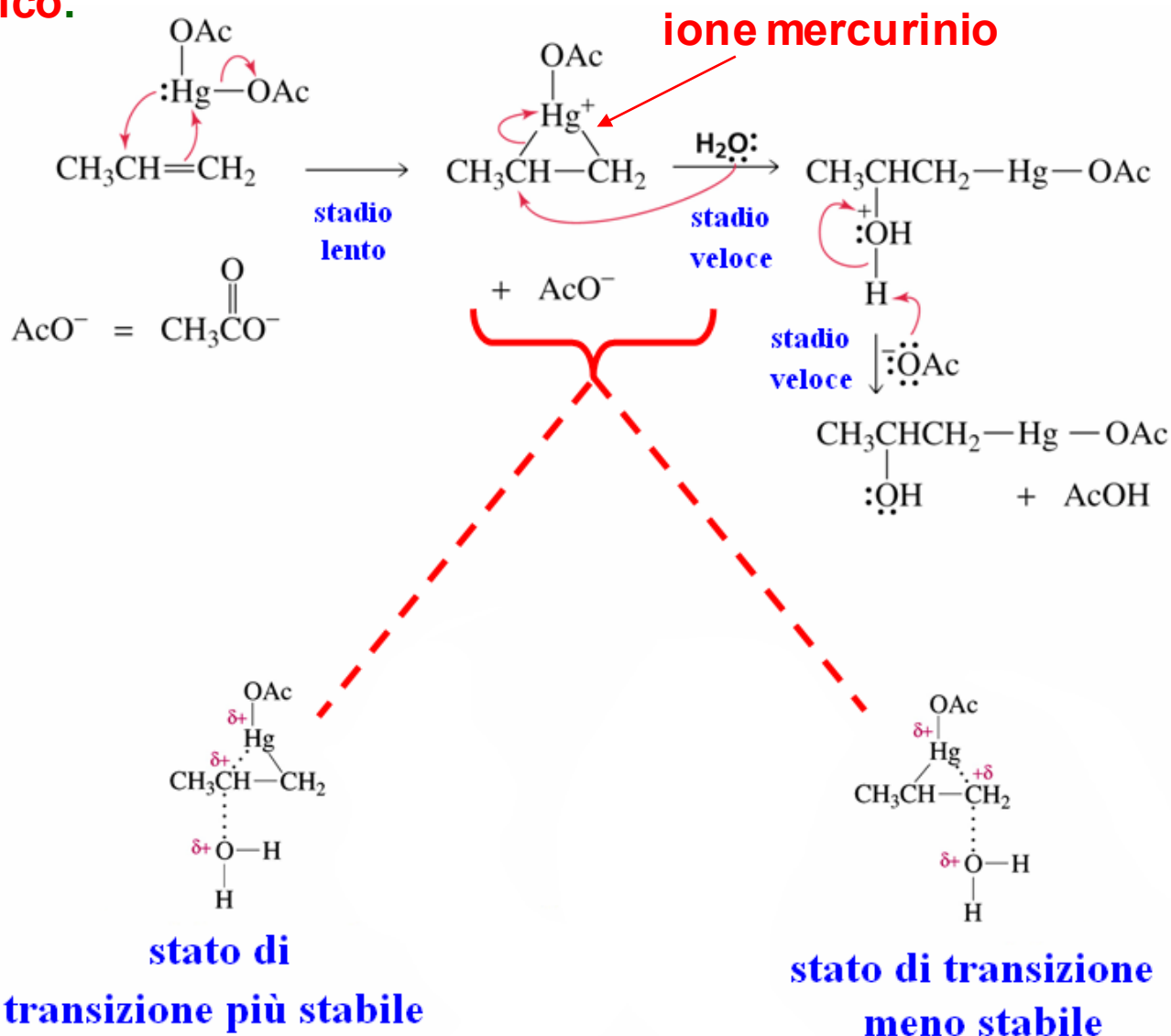


**stato di transizione meno stabile**

# Ossimercuriazione-Riduzione

Da questa reazione si ottengono **alcoli** evitando però la possibilità di trasposizioni del carbocatione

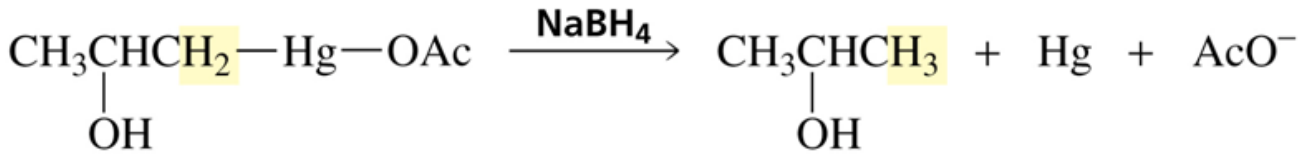
Praticamente, è una reazione di **idratazione di un alchene** che segue la **regola di Markovnicov**, realizzata con acetato mercurico. Il meccanismo della ossimercuriazione è molto simile a quello di formazione delle aloidrine. **Al posto dello ione alonio** si genera in questo caso uno **ione mercurinio ciclico**:



la reazione è sia **regio-** che **stereo-**selettiva.

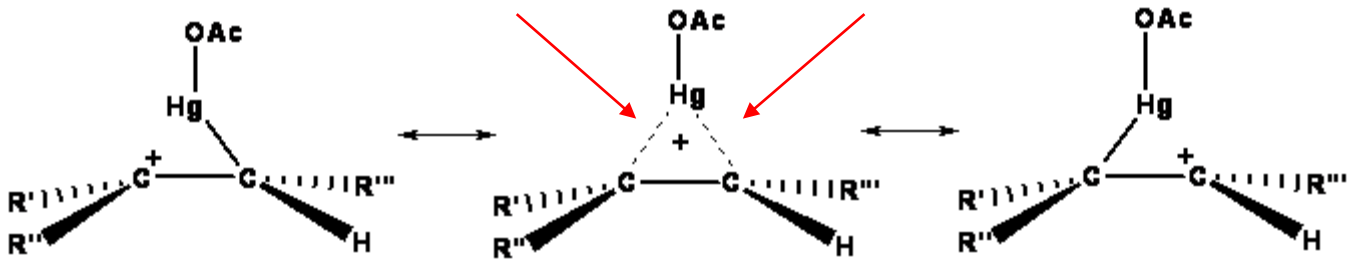


La riduzione finale con **sodio boro idruro NaBH<sub>4</sub>** serve a sostituire **HgOAc** con **H**

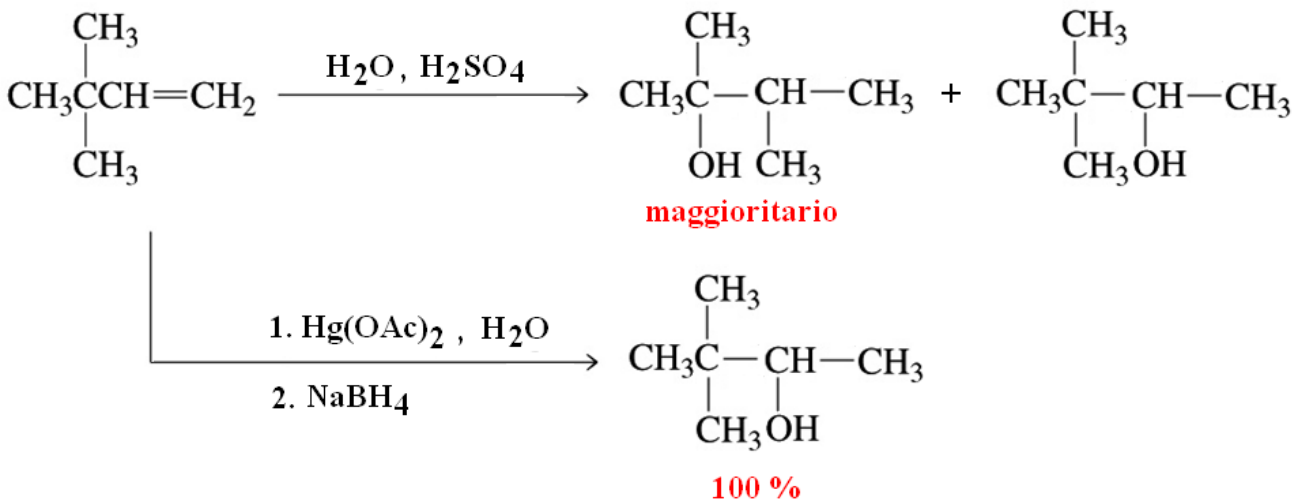


Le trasposizioni sono inibite dal fatto che **lo ione mercurinico**, come lo ione alonio, ha solo un parziale carattere di **carbocatione** (cioè, nel 2° stadio non si forma un carbocatione intermedio trasponibile)

**Legame a ponte formato da 2 soli elettroni (quelli provenienti dal legame π) o da questi e un lonepair localizzato in orbitali d del mercurio**



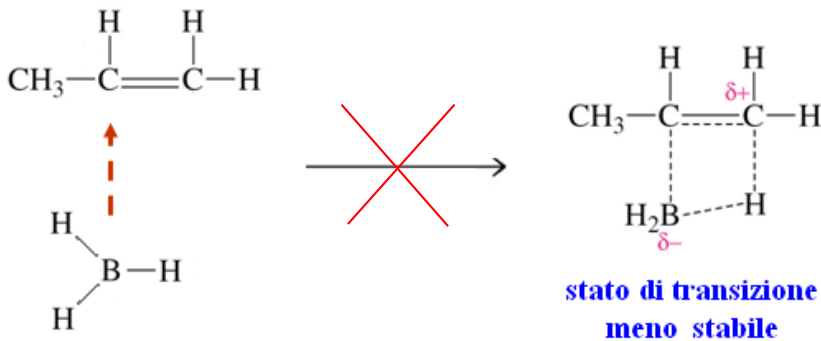
**esempio**



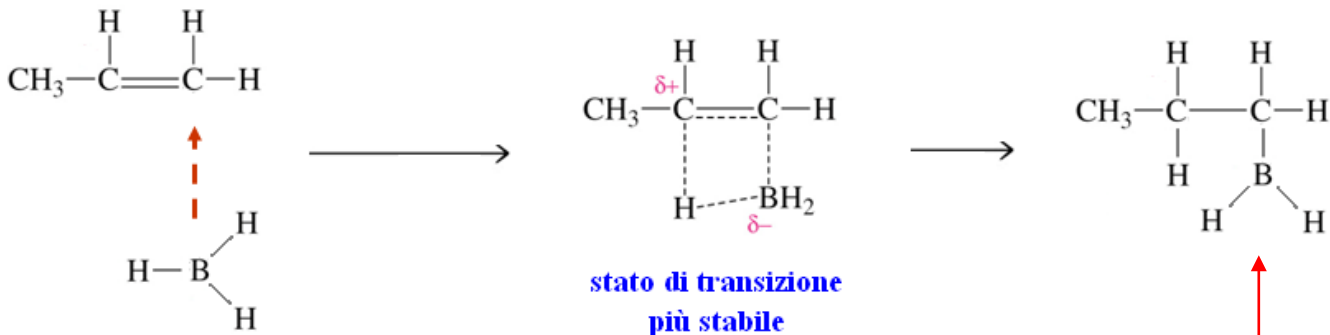
# Idroborazione – Ossidazione di alcheni

Da questa reazione si ottengono **alcoli meno sostituiti** e si evitano trasposizioni.

**Idroborazione.** All'alchene è inizialmente addizionato un reattivo chiamato **borano**  $\text{BH}_3$ , che funge da elettrofilo (il **borano** è utilizzato in forma di complesso  $\text{THF-BH}_3$ ). Il meccanismo prevede la formazione di uno stato di transizione ciclico a 4 termini:



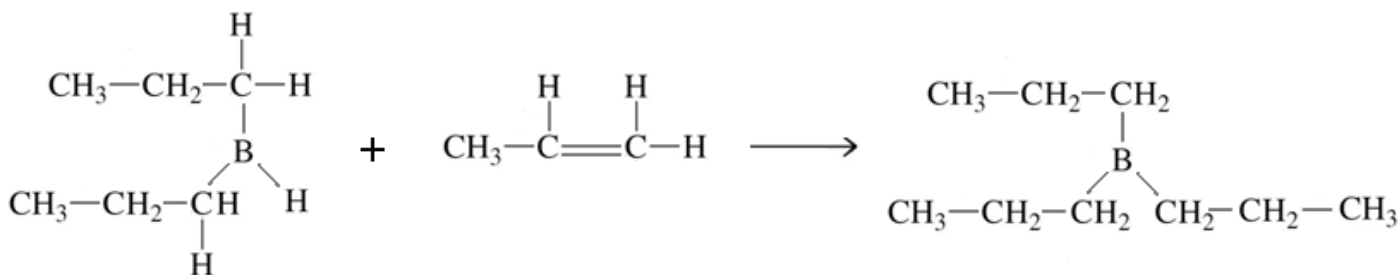
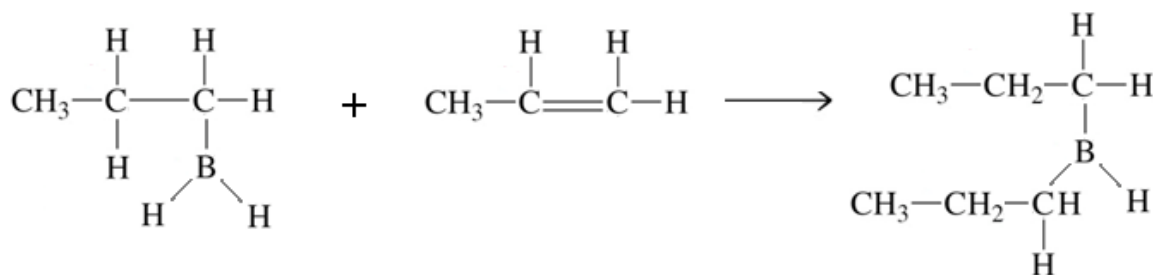
oppure



Solo quello più stabile evolve verso la formazione di un **alchil-borano**

L'addizione è **SIN stereoselettiva**

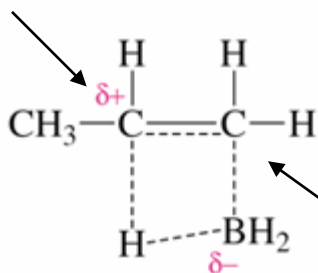
**La reazione procede fino ad ottenere l'addizione di 3 molecole di alchene su ogni molecola di borano**



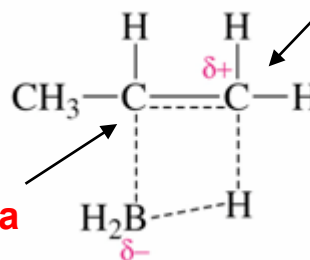
**trialchil-borano**

In pratica, **il boro**, più ingombrante dell'idrogeno, **attacca l'atomo di carbonio meno sostituito** e quindi più facile da avvicinare. In aggiunta, nello stato di transizione sul carbonio più sostituito che addiziona l'idrogeno risiede una parziale carica positiva che sarà, più efficacemente delocalizzata.

**Carica parziale più facile da delocalizzare**



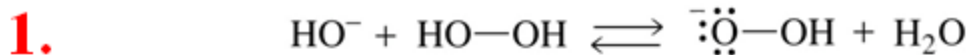
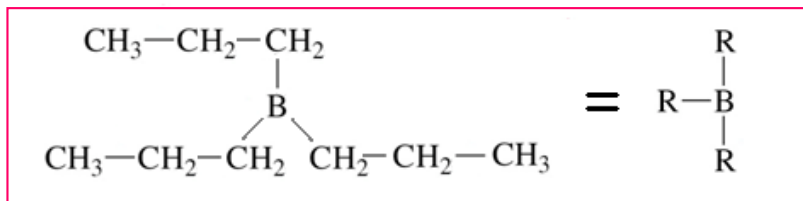
**Più facile da avvicinare**



**meno facile da avvicinare**

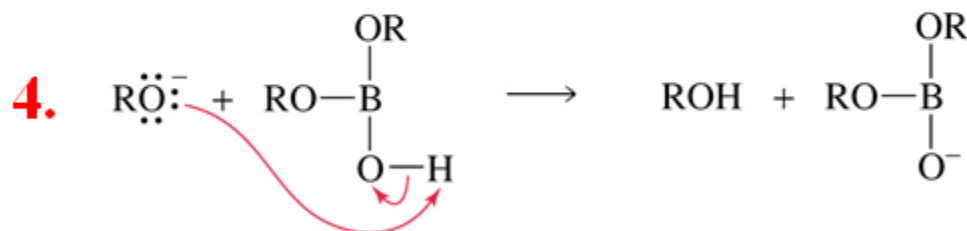
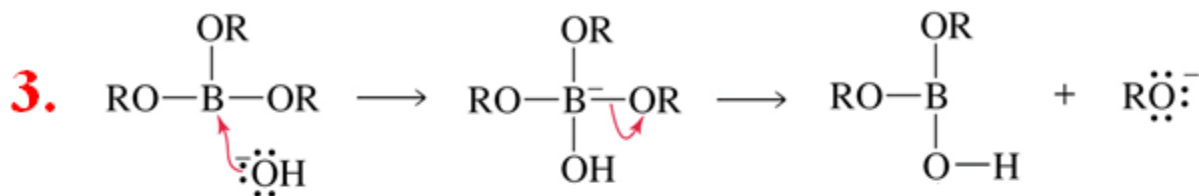
**Carica parziale delocalizzata con minore efficienza**

**Ossidazione.** Il trialchil-borano formato nella idroborazione non viene isolato, ma direttamente trattato con acqua ossigenata ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in ambiente basico per idrossido di sodio acquoso ( $\text{OH}^-$ ).



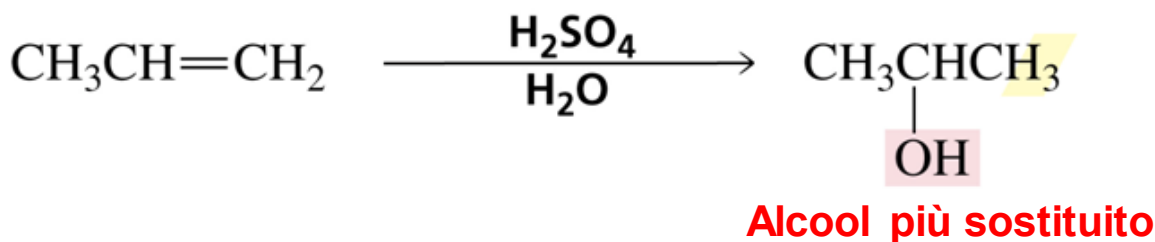
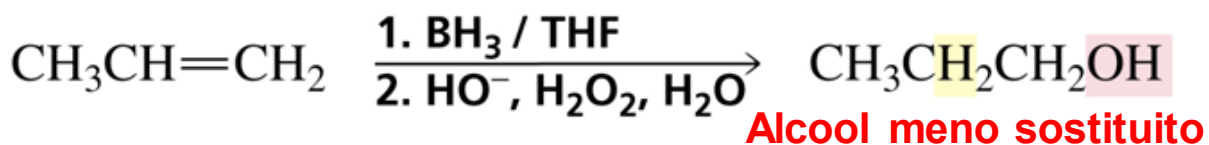
Questo doppio passaggio si ripete altre 2 volte ottenendo 
$$\begin{array}{c}
 \text{OR} \\
 | \\
 \text{RO}-\text{B}-\text{OR}
 \end{array}$$

poi:

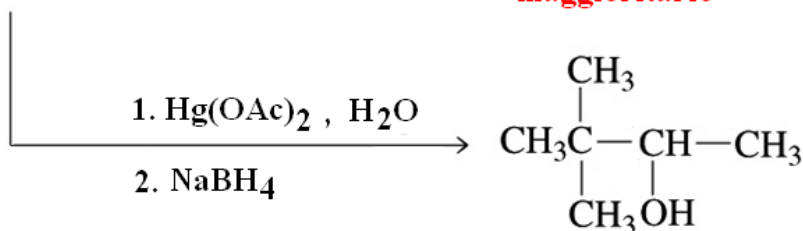
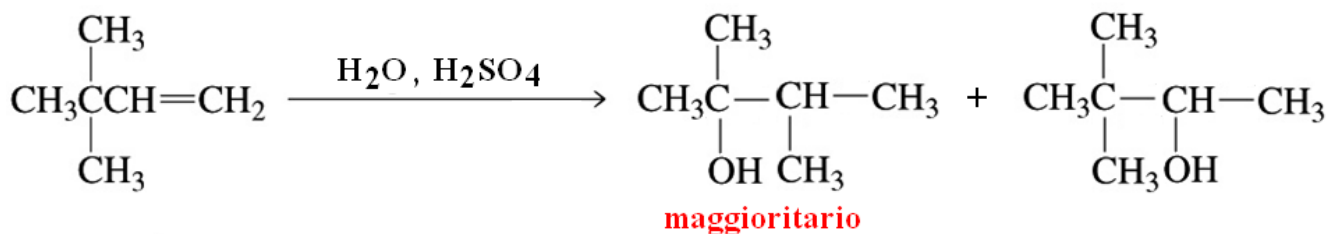
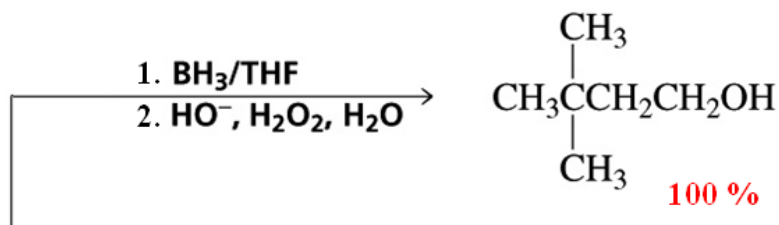


i passaggi 3. e 4. si ripetono altre due volte, ottenendo  $3 \text{ROH} + \text{BO}_3^{3-}$

L'alcol ottenuto in questo modo è quello meno sostituito.



### Altro esempio



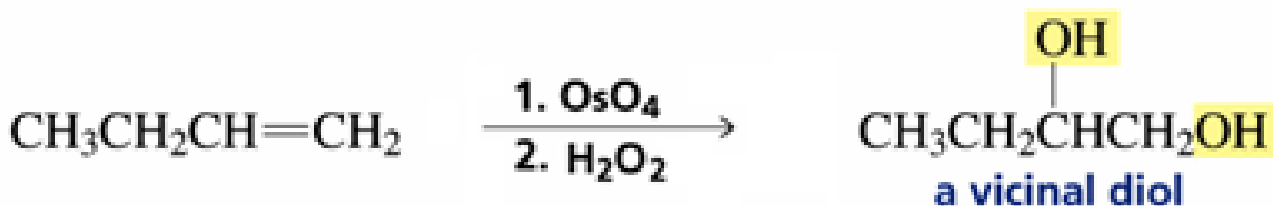
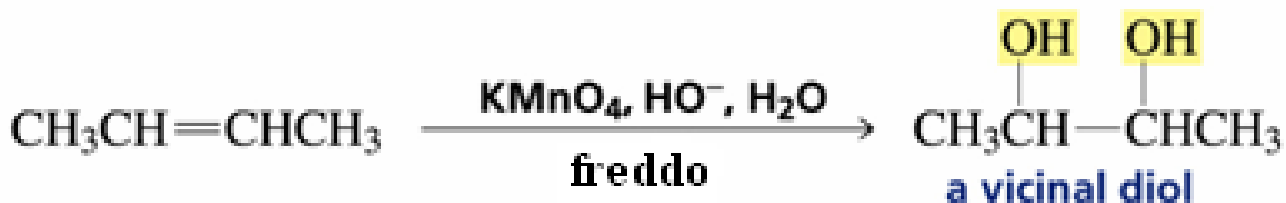
# Idrossilazione di Alcheni

Da questa reazione si ottengono **dioli vicinali**

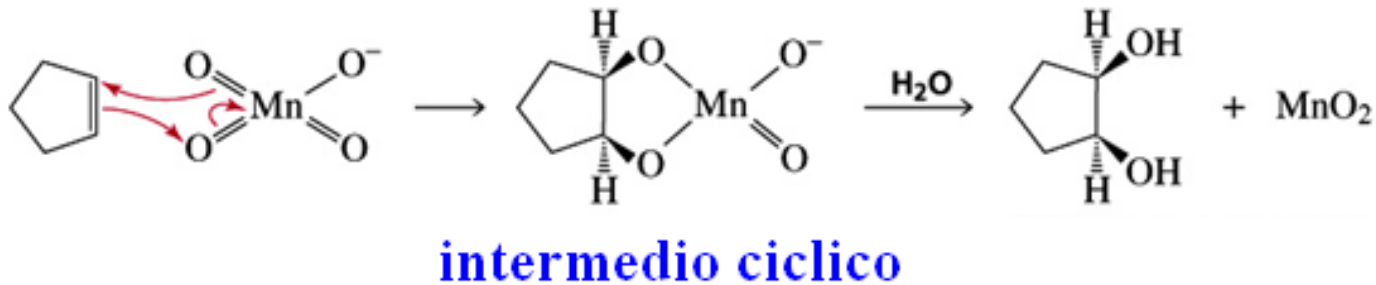
La formazione di dioli vicinali da molecole di alchene può essere indipendentemente ottenuta con l'impiego di due diversi reattivi;

1. una soluzione basica e fredda di permanganato di potassio: **KMnO<sub>4</sub>**, **OH<sup>-</sup>**;
2. Tetrossido di osmio e acqua ossigenata: **OsO<sub>4</sub>**, **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

In entrambi i casi il metallo del reattivo utilizzato (**Mn** o **Os**) svolge la funzione di elettrofilo (cioè, di richiamo di elettroni), favorita dall'elevato stato di ossidazione che esso possiede nel composto (**+7 il manganese**, **+8 l'osmio**).



Indipendentemente dal reattivo utilizzato per **addizione SIN** si forma un **intermedio ciclico** (la reazione è **stereospecifica**)



Rese migliori sono ottenute con il tetrossido di osmio, perché con il permanganato è facile che la reazione di ossidazione possa proseguire provocando la scissione del legame C-C.

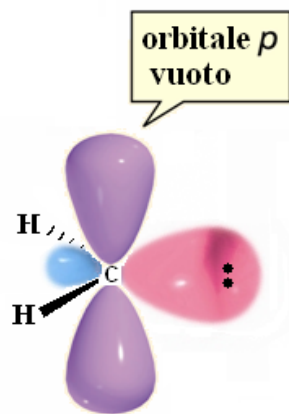
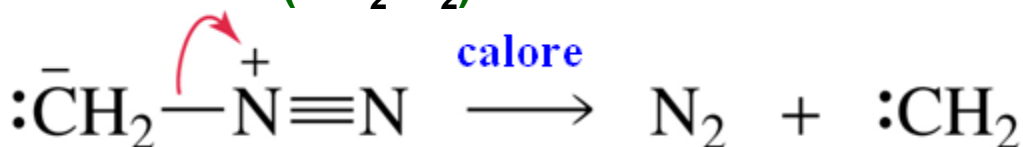
# Formazione di ciclopropani per reazione alchene-carbene

Da questa reazione si ottengono **ciclopropani** variamente sostituiti

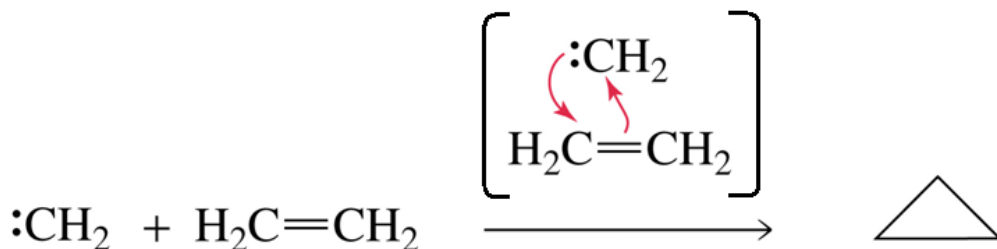
Il **carbene** è una molecola molto particolare ed **instabile**, nella quale un atomo di carbonio possiede **una coppia solitaria di elettroni** (cioè non impegnata nella formazione di un legame covalente) e un **orbitale vuoto**.

Pertanto questo atomo ha contemporaneamente proprietà di **nucleofilo** (doppietto disponibile) e di **elettrofilo** (orbitale vuoto).

Il carbene più semplice è il **metilene** ( $\text{:CH}_2$ ), che può essere prodotto per termolisi (rottura attivata dal riscaldamento) o fotolisi (rottura attivata dalla luce) del **diazometano** ( $\text{CH}_2\text{-N}_2$ )

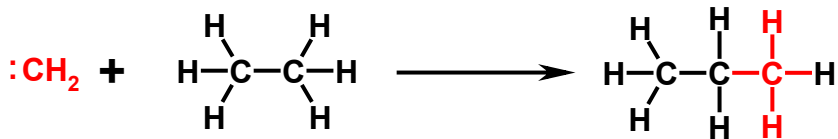


In presenza di un alchene il carbene potrà fungere da **elettrofilo** (coinvolgendo nella delocalizzazione degli elettroni  $\pi$  provenienti dal doppio legame l'orbitale vuoto) e da **nucleofilo** (delocalizzando la coppia solitaria verso il carbonio  $\text{sp}^2$  dell'olefina rimasto con la lacuna elettronica):

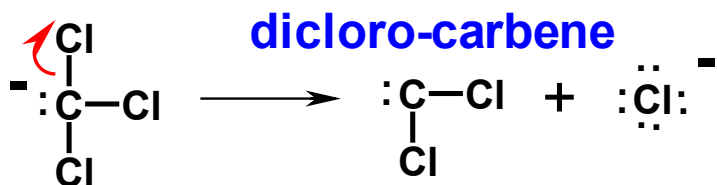
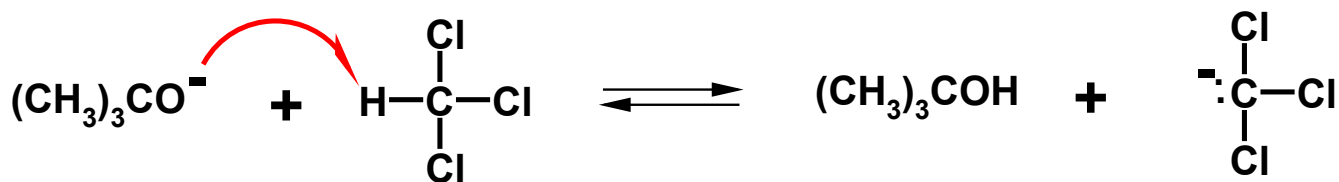




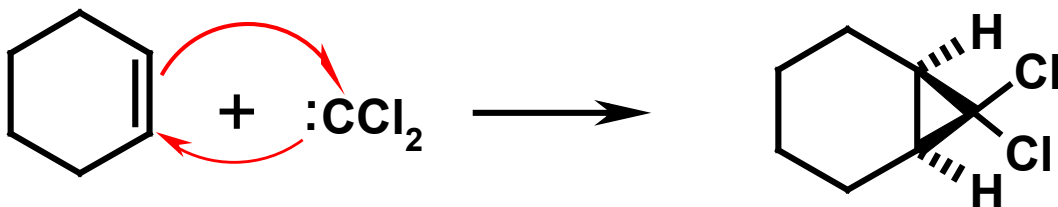
Il limite di questa reazione è nel fatto che il metilene reagisce non solo con il doppio legame, ma anche con i legami C-H, dando luogo a inserzione:



Un utile reattivo carbenico, molto più stabile del metilene per motivi di risonanza, può essere generato dalla reazione del **cloroformio** con **terz-butossido di potassio**:

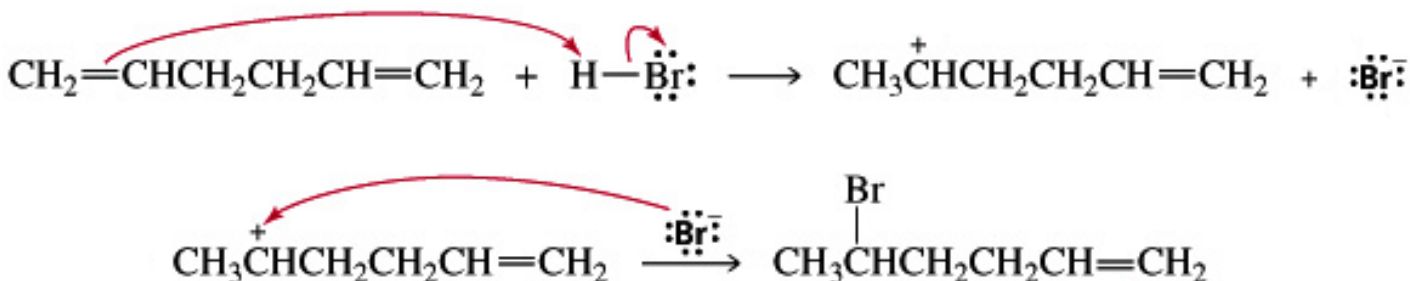


Il diclorocarbene si addiziona al doppio legame con **stereoselettività SIN**

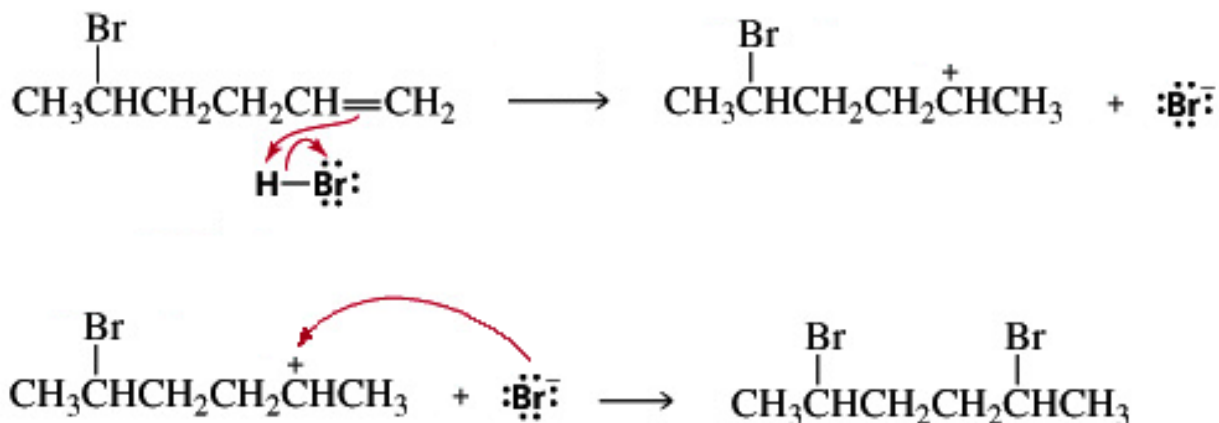


# Reazioni di addizione su dieni

I dieni a doppi legami isolati fatti reagire con un equivalente di reattivo si comportano come alcheni contenenti un singolo doppio legame :



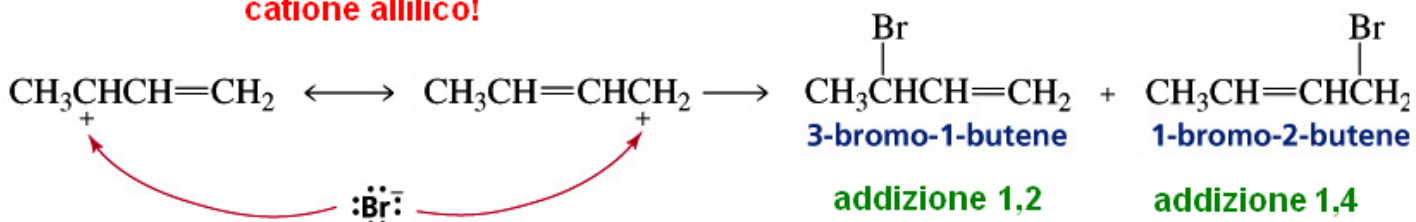
Con un eccesso di reattivo si otterrà semplicemente la doppia addizione:



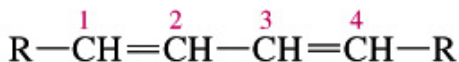
Invece i dieni a doppi legami coniugati possono dare luogo ad **addizioni 1,2 e 1,4**:



**catione allilico!**

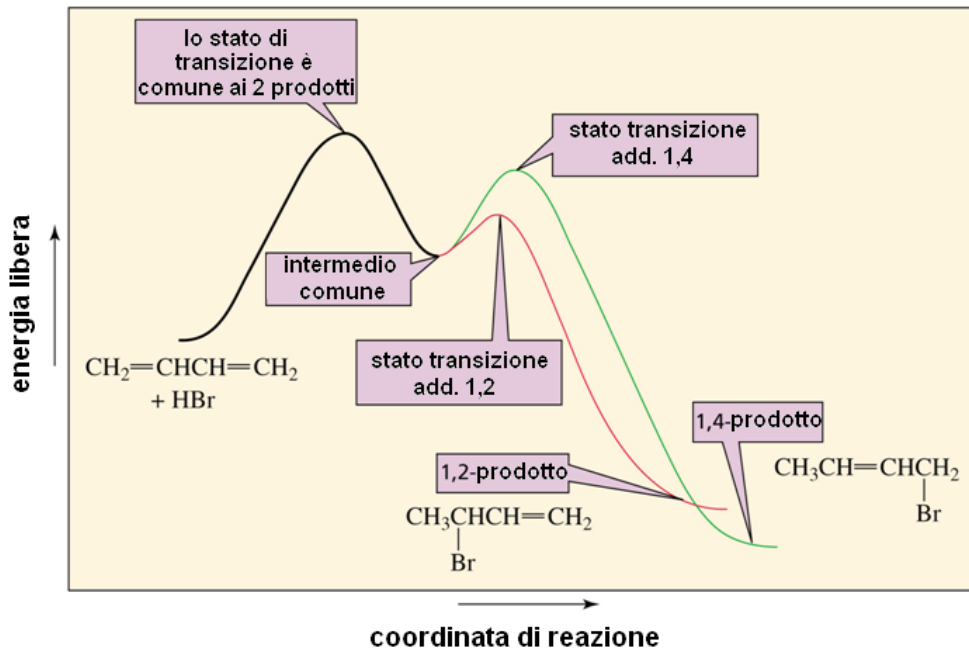
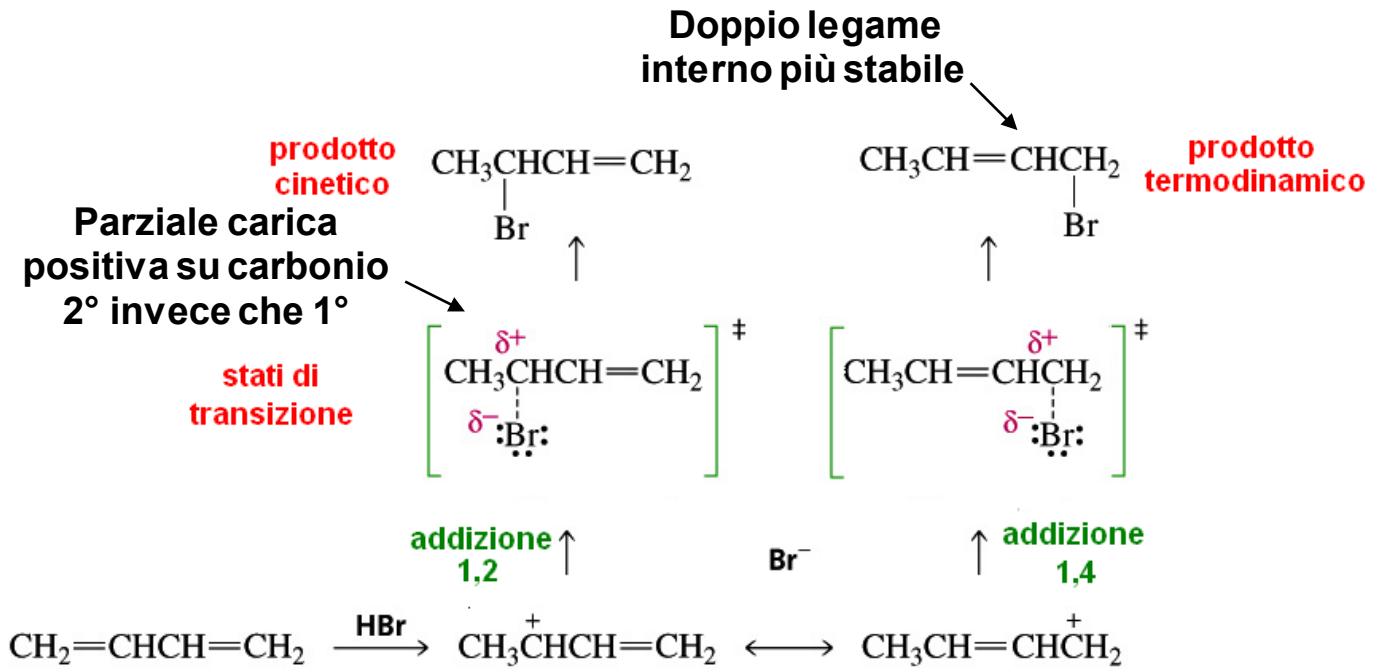


Nel caso di addizione di alogeni **non si genera lo ione alonio** (assenza di carbocatione esplicito) perché al suo posto si forma il **più stabile catione allilico**



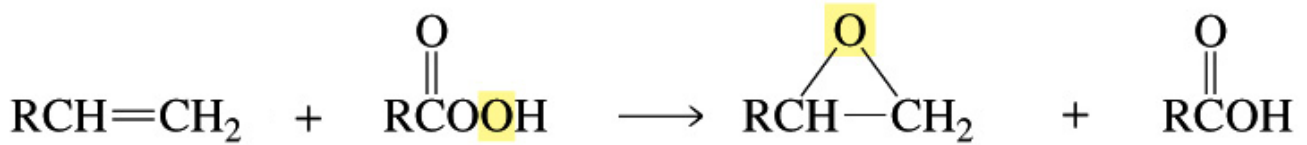
Generalmente il **regioisomero 1,4 è più stabile**, mentre il regioisomero 1,2 si forma più velocemente.

Così, se si opera in condizioni sperimentali che favoriscono lo stabilirsi dell'equilibrio (p.e. elevata temperatura) prevarrà il regioisomero 1,4 perché più stabile (**controllo termodinamico**) altrimenti (p.e. bassa temperatura) quello 1,2 perché si formerà più velocemente (**controllo cinetico**)

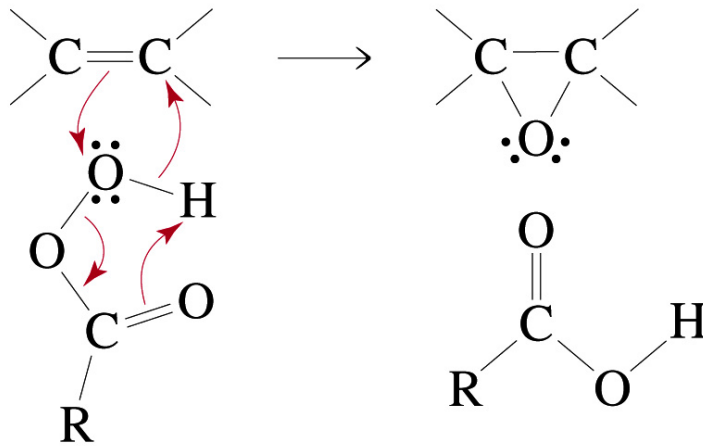


# Formazione di epossidi per reazione alchene-perossiacido

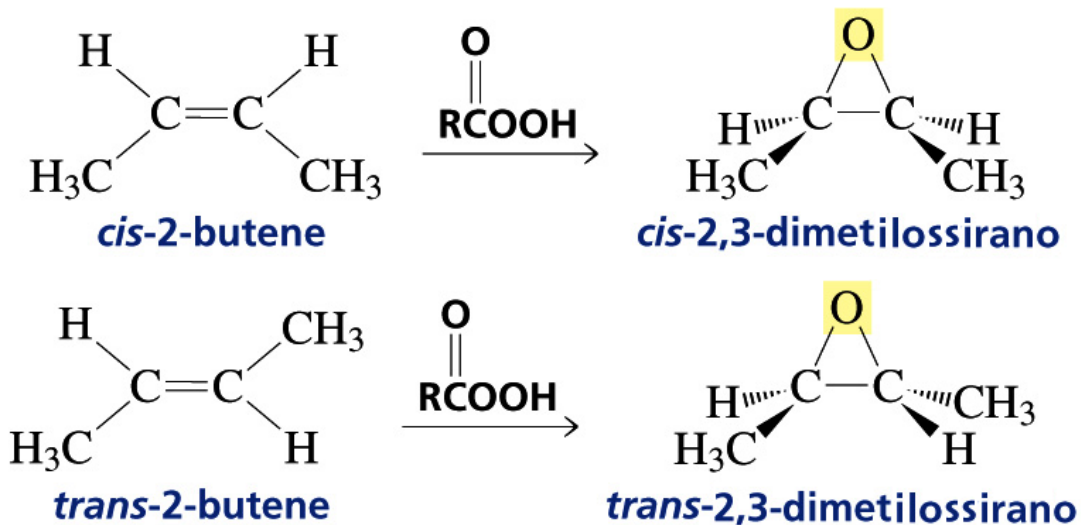
Da questa reazione si ottengono **eossidi** variamente sostituiti



## meccanismo

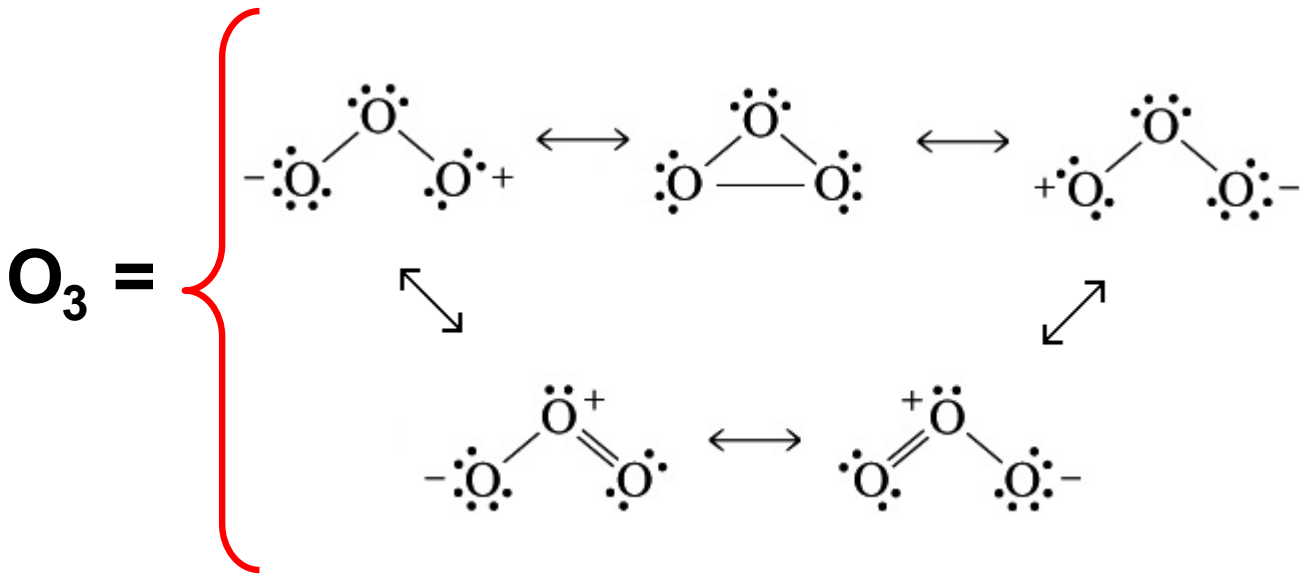


L'aggiunzione di ossigeno al doppio legame è stereospecifica:



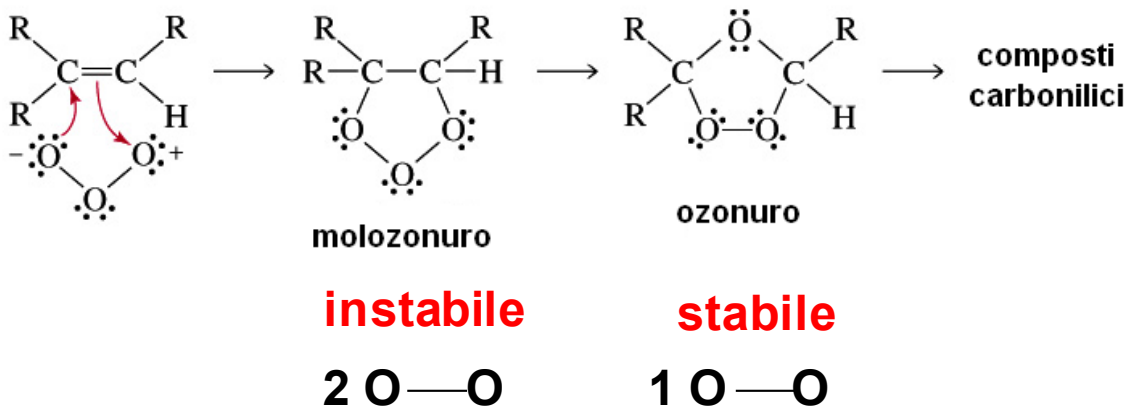
# Ozonolisi

Da questa reazione tra alcheni e ozono, seguita dal trattamento con una specie ossidante o riducente, si ottiene la **scissione del doppio legame** e formazione di **composti carbonilici**.

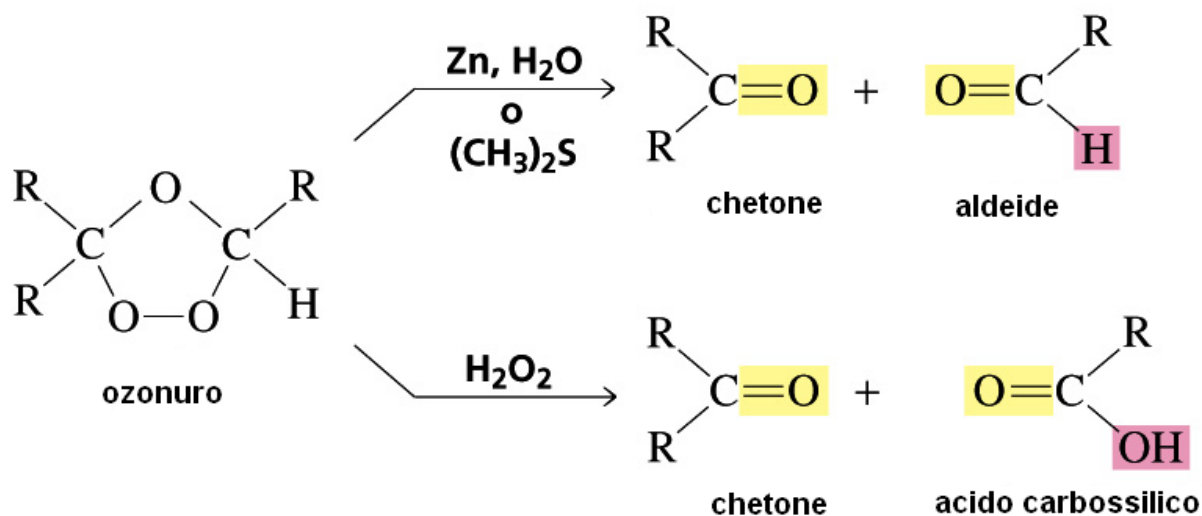


## meccanismo

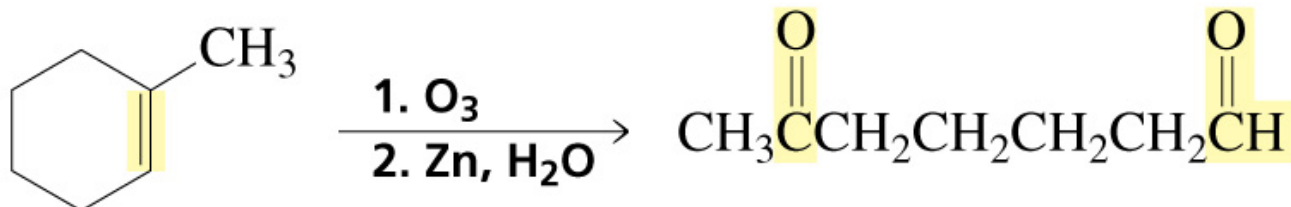
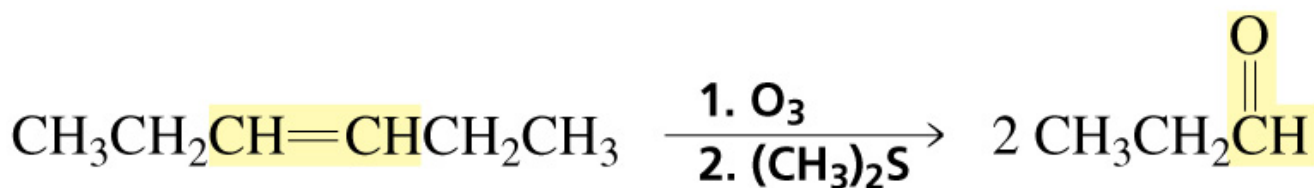
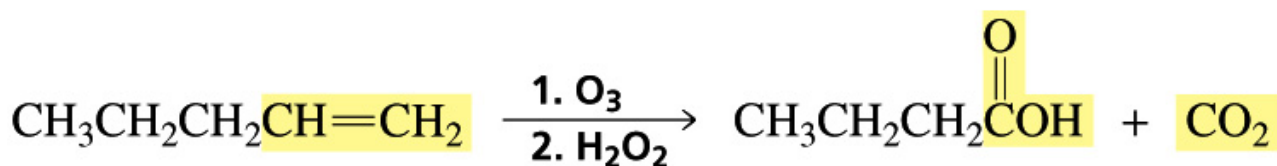
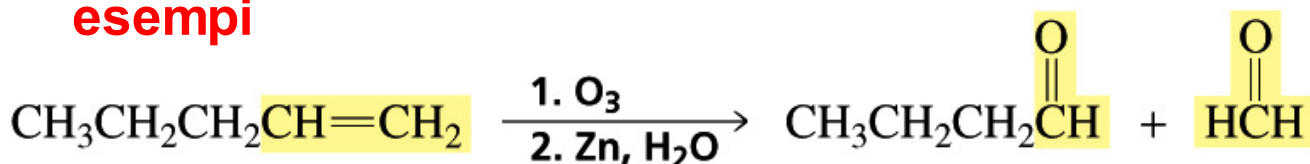
### Cicloaddizione concertata



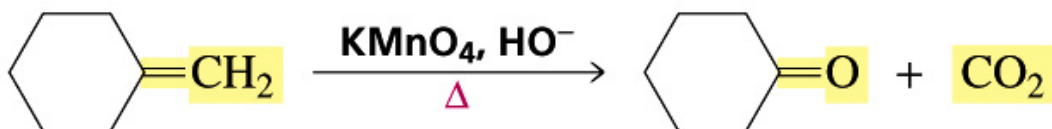
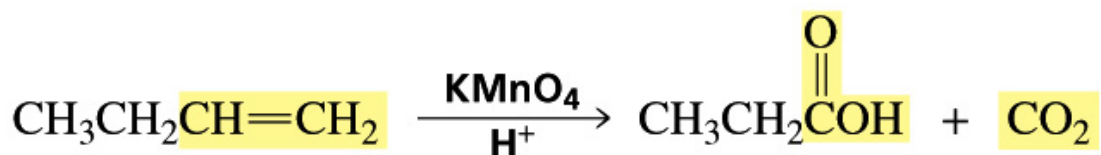
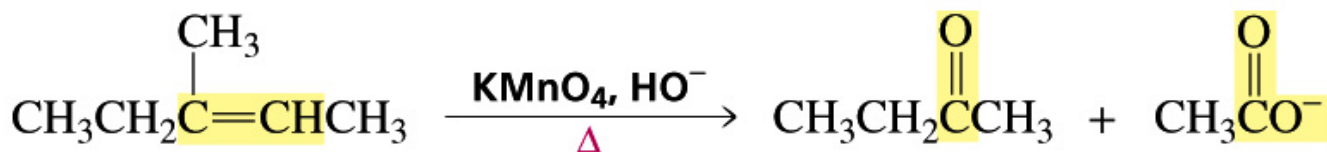
## L'ozonuro può essere scisso per formare composti carbonilici:



### esempi



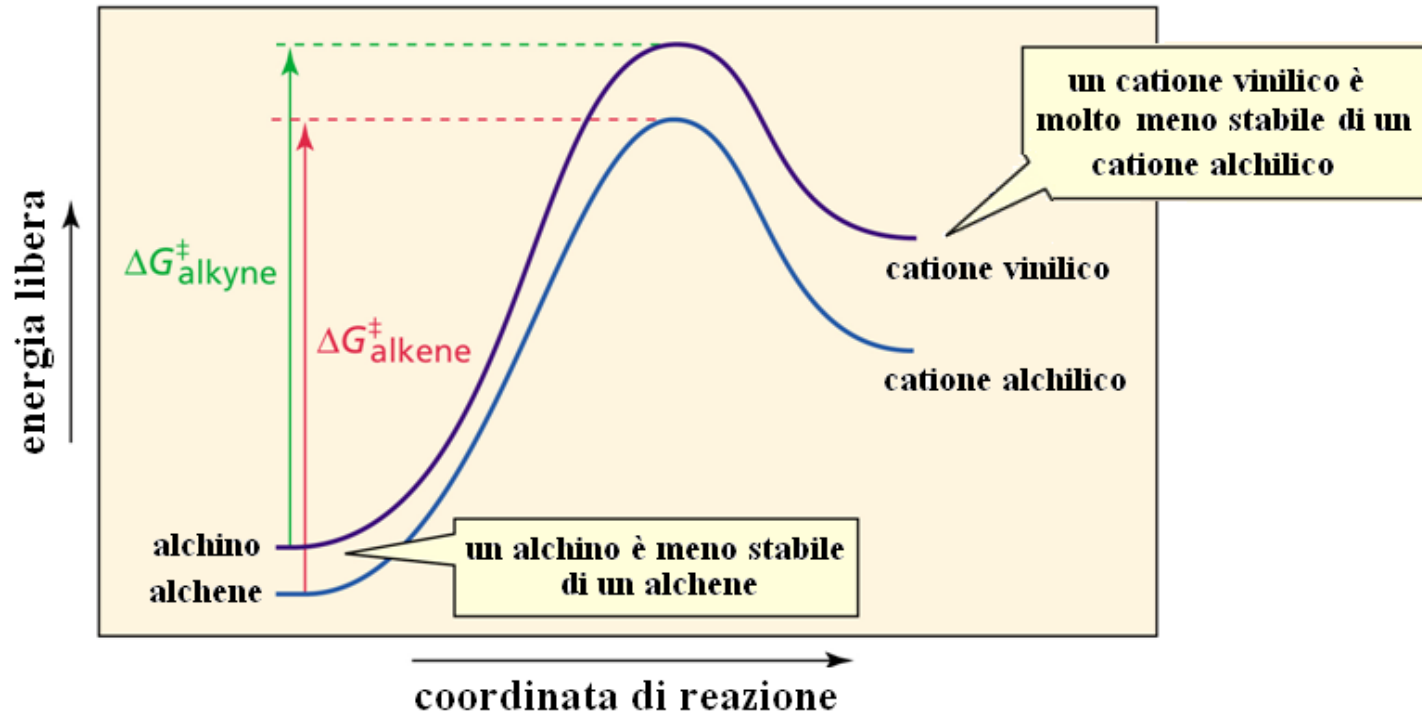
Scissioni ossidative dei doppi legami possono essere ottenute anche con il permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ) già considerato come reattivo utilizzabile per l'ossidazione, ma con l'aggiunta di un ambiente acido a freddo, oppure di riscaldamento in ambiente basico:





# Reattività di alcheni ed alchini in processi di addizione elettrofila

Gli alchini sono meno reattivi degli alcheni nelle reazioni di addizione elettrofila perché:



- 1) un alchino è termodinamicamente meno stabile dell'alchene equivalente (con uguale numero di C)
- 2) un catione vinilico formato per addizione di un protone su uno dei due legami  $\pi$  dell'alchino è molto meno stabile del catione alchilico formato per la stessa reazione sull'alchene.

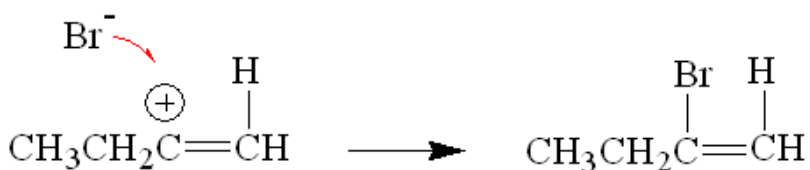
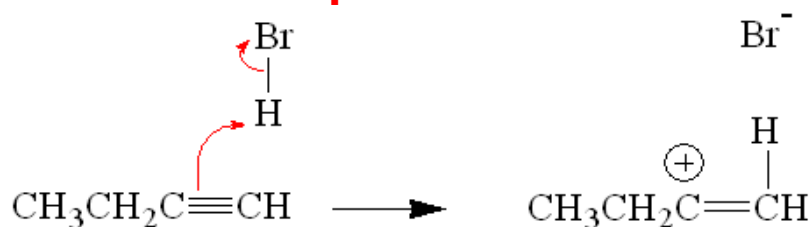
Per il postulato di Hammond, gli stati di transizione per la formazione dei 2 diversi carbocationi intermedi somiglieranno più a quest'ultimi che ai reagenti, visto che il processo è endotermico. Perciò il  $\Delta G^{\ddagger}$  relativo all'alchino sarà maggiore di quello relativo all'alchene

# Addizione di acidi alogenidrici ad alchini

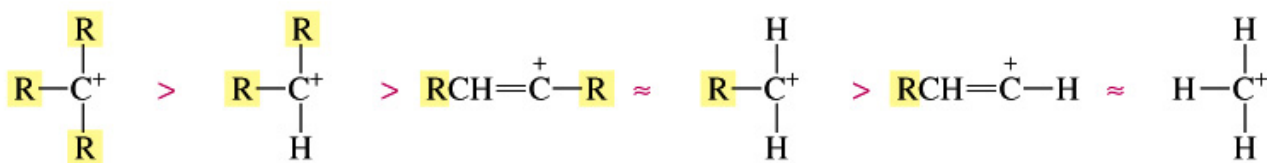
Da questa reazione si ottengono **alogenuri vinilici** in difetto di acido e **gem-dialogenoalcani** in eccesso di acido.

Il meccanismo è praticamente identico a quello già incontrato nella reazione di acidi alogenidrici con gli alcheni.

## Addizione della prima molecola di idracido

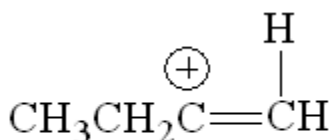


L'addizione è regioselettiva, perché un catione vinilico secondario è più stabile di uno primario (stesse considerazioni avanzate per i carbocationi alchilici)

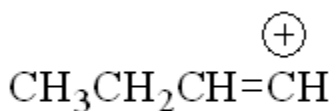


← stabilità dei carbocationi

**Perciò:**

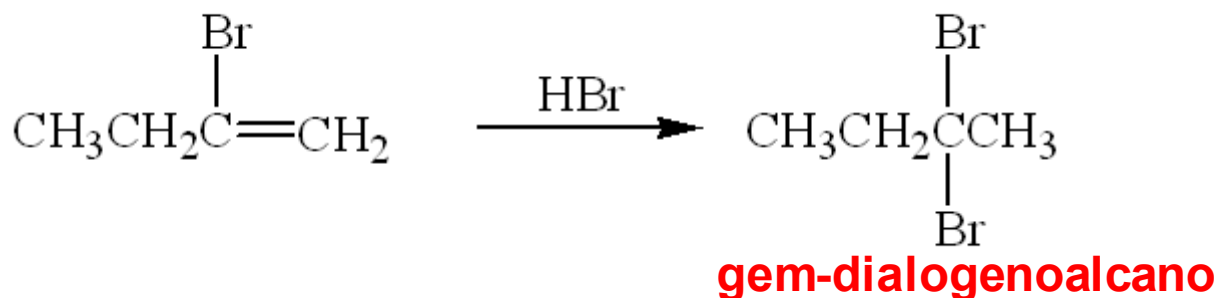


**più stabile**

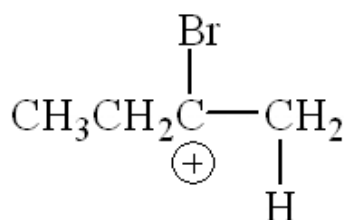


**meno stabile**

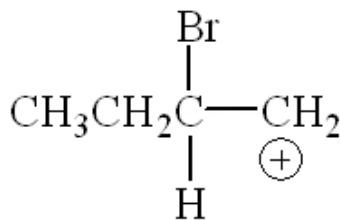
In eccesso di acido la reazione proseguirà e si formerà il seguente prodotto:



Questo perché dei due possibili carbocationi:

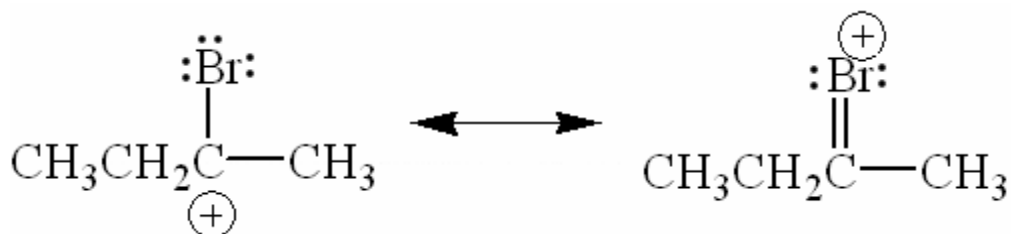


**più stabile**



**meno stabile**

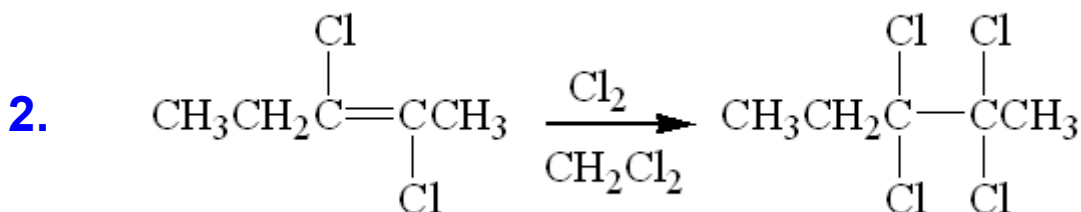
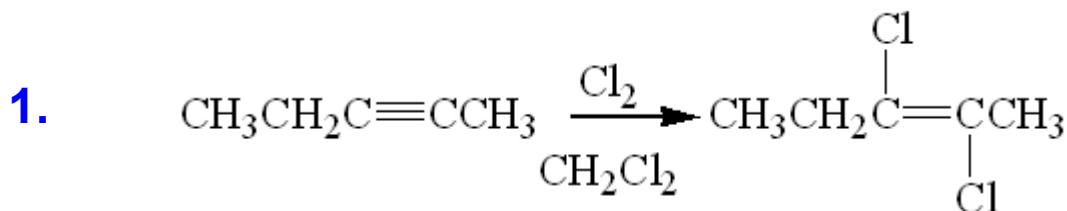
il più stabile è quello che consente la delocalizzazione per risonanza della carica positiva sull'atomo di alogeno:



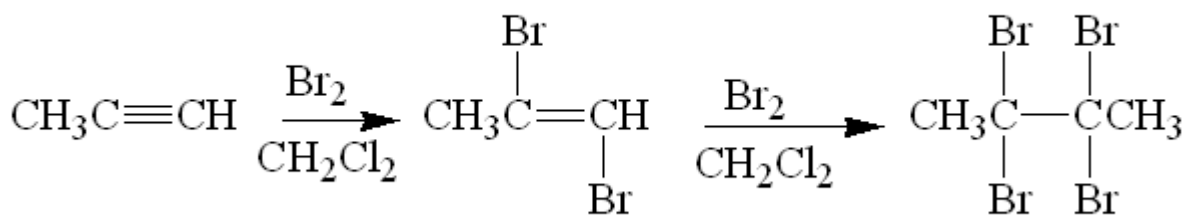
# Addizione di alogeni ad alchini

Da questa reazione si ottengono **tetraalogenoalcani vicinali**

Il meccanismo è quello già incontrato nella reazione tra alogeni e alcheni.



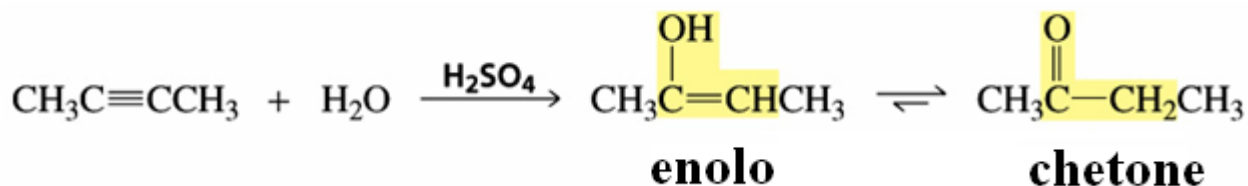
**Altro esempio:**



# Addizione di acqua ad alchini

Da questa reazione si ottengono **chetoni** (e i corrispondenti **tautomeri enolici**)

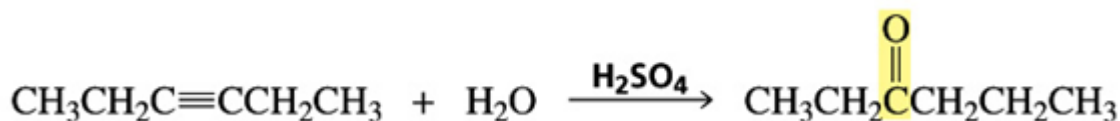
La reazione è catalizzata dall'ambiente acido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):



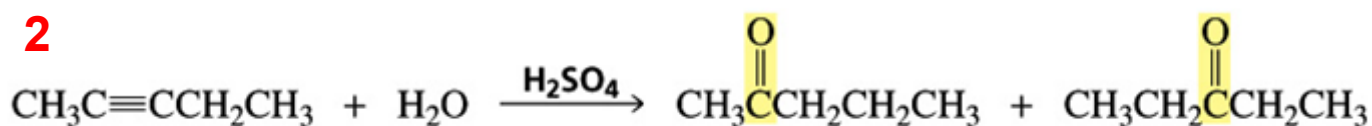
**Equilibrio tautomerico**

**esempi**

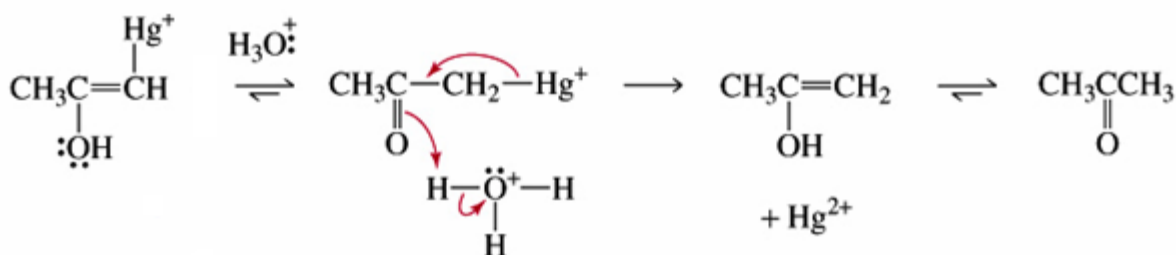
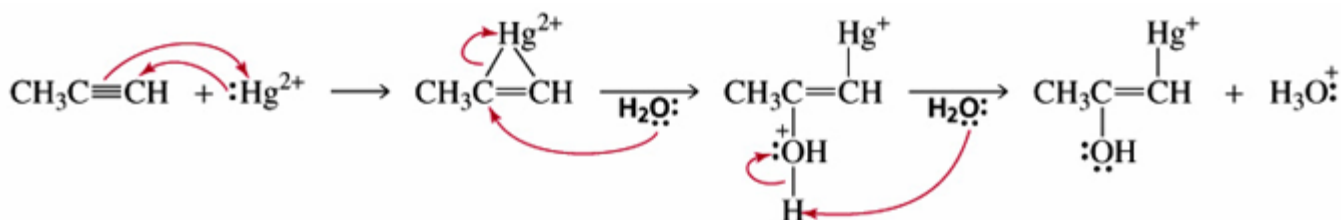
**1**



**2**



La reazione deve essere catalizzata con l'aggiunta di ioni mercurici ( $\text{Hg}^{+2}$  sotto forma di  $\text{HgSO}_4$ ) nel caso di alchini terminali (troppo poco reattivi):

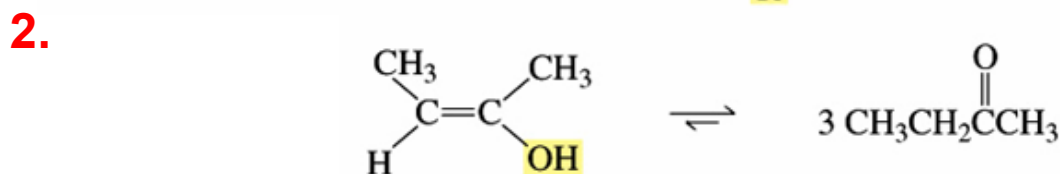
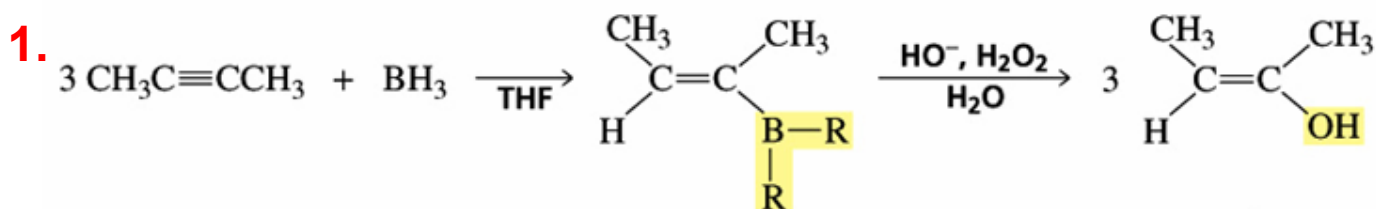


# Idroborazione – Ossidazione di alchini

Con questa reazione si ottengono **chetoni** da alchini interni ed **aldeidi** da alchini terminali

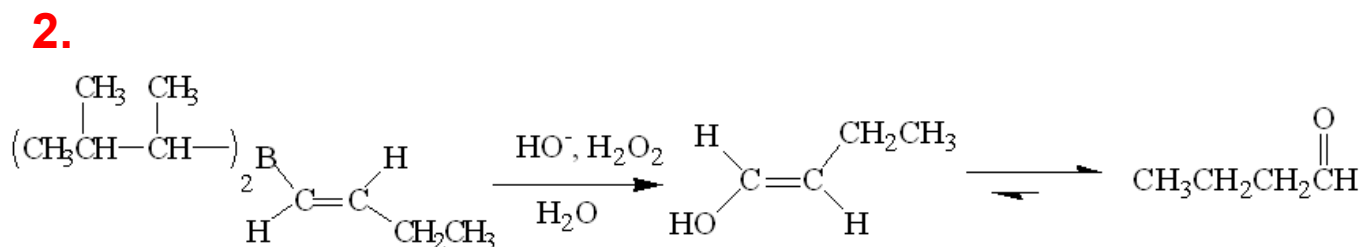
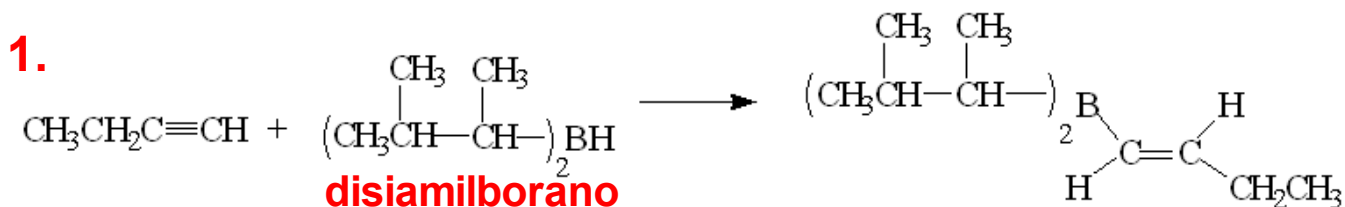
## da alchini interni

Bisogna aggiungere  $\text{BH}_3$  nel rapporto **1 a 3** rispetto all'alchino per impedire che la reazione coinvolga il doppio legame formatosi nel 1° stadio (quello dell'enolo):



## da alchini terminali:

Per impedire che il borano possa reagire con l'enolo appena formato bisogna aumentare l'ingombro sterico intorno al boro. Per questo si usa un derivato del borano (**disiamilborano**)



Quindi, **da alchini terminali** possono essere ottenuti **chetoni**, se idratati in presenza di ioni mercurici, oppure **aldeidi**, se sottoposti a idroborazione-ossidazione:

