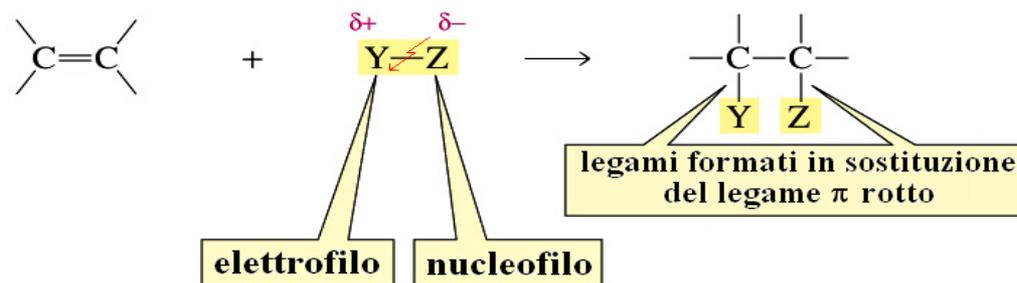


Reazioni degli Alcheni e Alchini

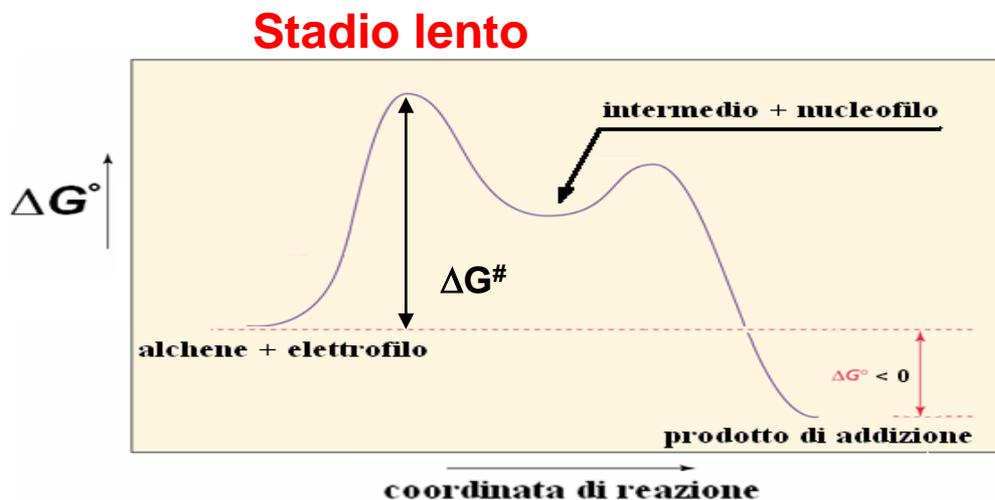
ALCHENI

Reazioni di addizione elettrofila

La caratteristica comune delle reazioni degli alcheni può essere così riassunta: **gli elettroni del legame π , relativamente labile, sono attratti da un elettrofilo.** 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:

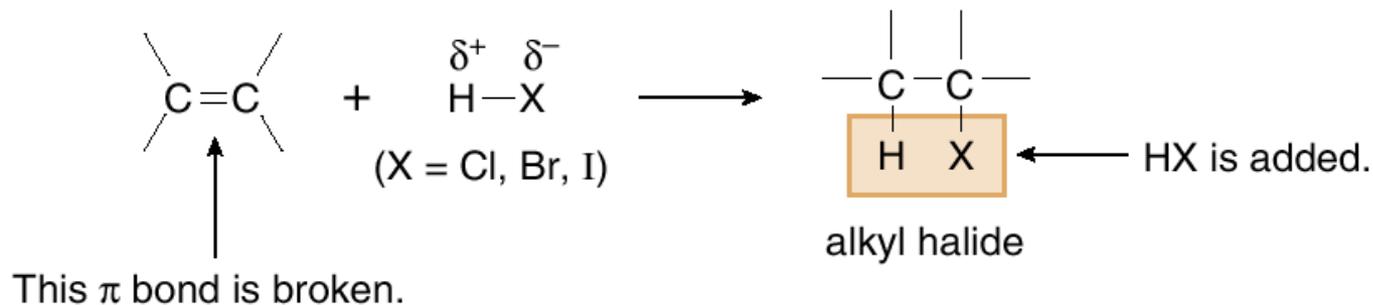


ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI AD ALCENI

Idroalogenazione – Addizione elettrofila di HX

Da questa reazione si ottengono **alogenuri alchilici**.

Hydrohalogenation

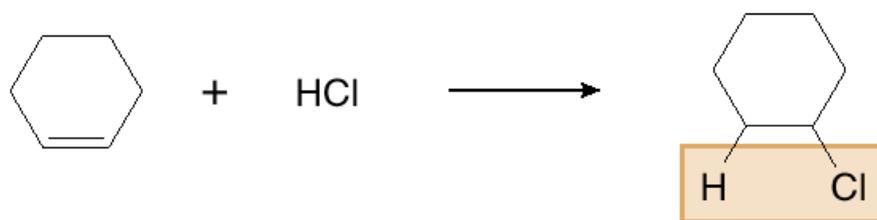
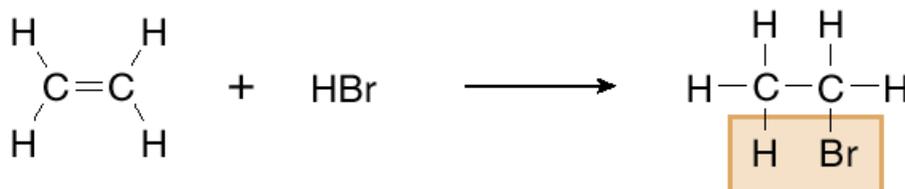


- In questa reazione si verificano la scissione di due legami (il debole legame π dell'alchene e il legame HX) e la formazione di due nuovi legami σ (uno con H e uno con X).
- Il legame H—X è polare, con una parziale carica positiva su H. Poichè l'estremità elettrofila di HX è attratta dal doppio legame elettron-ricco, queste reazioni sono definite *addizioni elettrofile*.

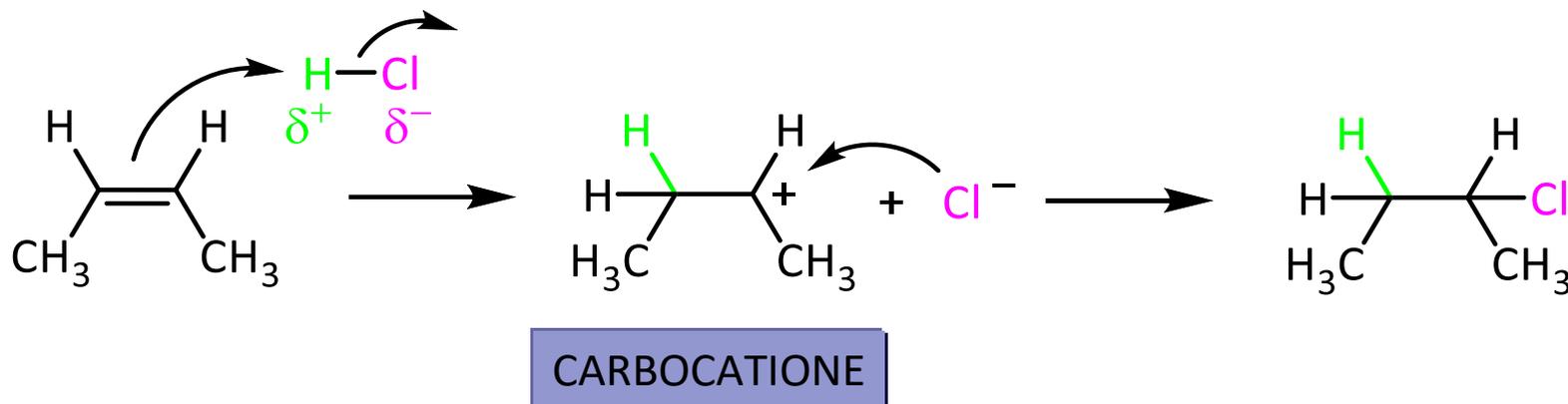
Per disegnare i prodotti di una reazione di addizione:

- **Locate the C–C double bond.**
- **Identify the σ bond of the reagent that breaks—namely, the H–X bond in hydrohalogenation.**
- **Break the π bond of the alkene and the σ bond of the reagent, and form two new σ bonds to the C atoms of the double bond.**

Examples



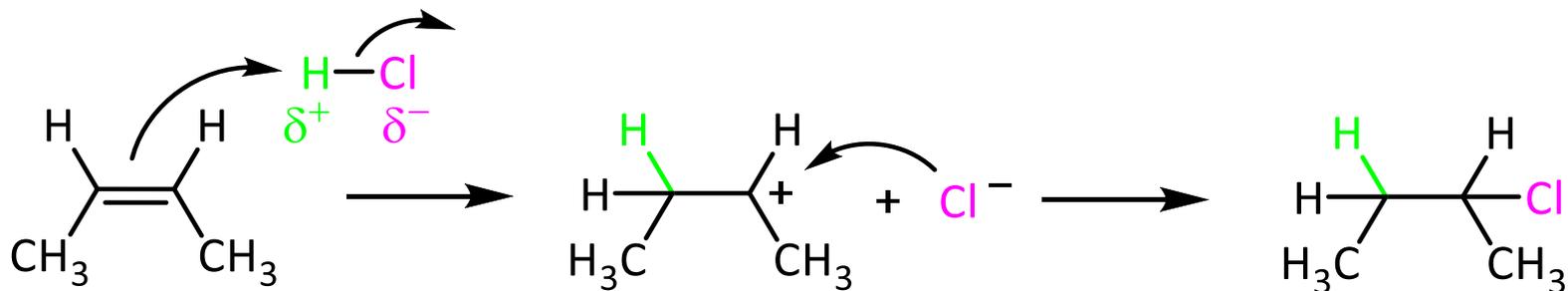
Meccanismo dell'addizione di acidi alogenidrici agli alcheni



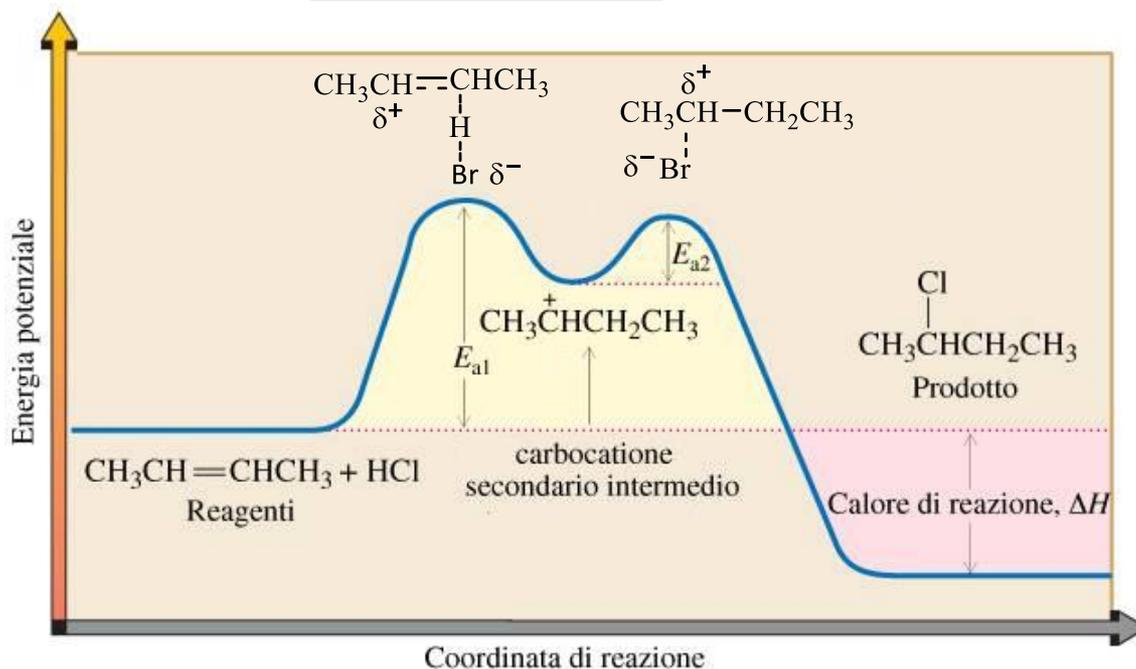
Il meccanismo dell'addizione elettrofila consiste di due successive reazioni acido-base di Lewis:

- *Nel primo stadio, l'alchene è la base di Lewis che dona una coppia di elettroni ad H—Br, l'acido di Lewis;*
- *Nel secondo stadio, Br^- è la base di Lewis che dona una coppia di elettroni al carbocatione, l'acido di Lewis.*

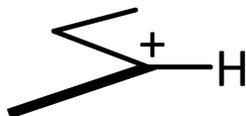
Meccanismo dell'addizione di acidi alogenidrici agli alcheni



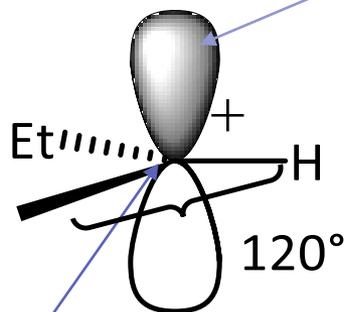
CARBOCATIONE



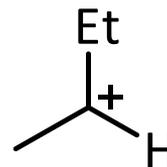
Struttura dei carbocationi



orbitale p_z vacante

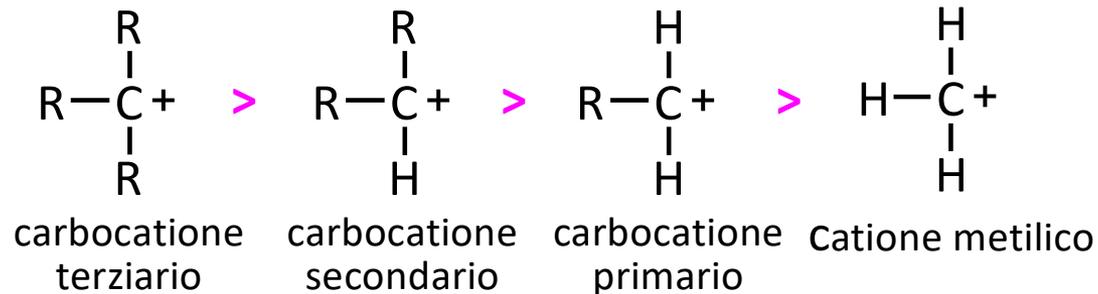


carbonio sp²



CARBOCATIONI ALCHILICI

Scala di stabilità dei carbocationi alchilici

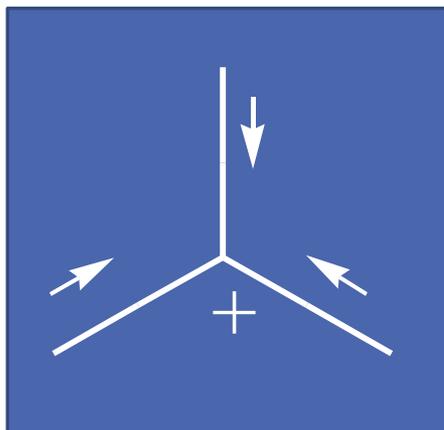


Fattori che influenzano la stabilità dei carbocationi alchilici:

- effetto induttivo
- polarizzabilità
- iperconiugazione

EFFETTO INDUTTIVO

L'effetto induttivo dipende dalla capacità intrinseca di un sostituente di attirare o respingere elettroni, cioè dalla sua **elettronegatività**. Questo effetto si trasmette lungo i **legami σ** e diminuisce all'aumentare della distanza tra il sostituente e il centro reattivo.

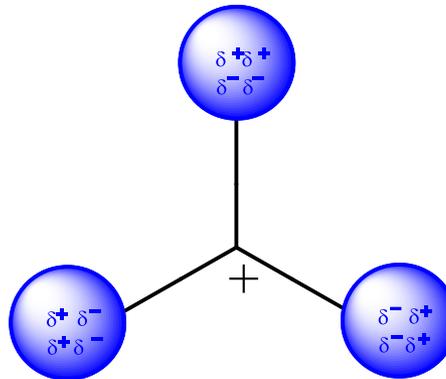


Il carbonio carico positivamente esercita un **effetto induttivo elettroneattrattore** sugli elettroni dei legami σ .

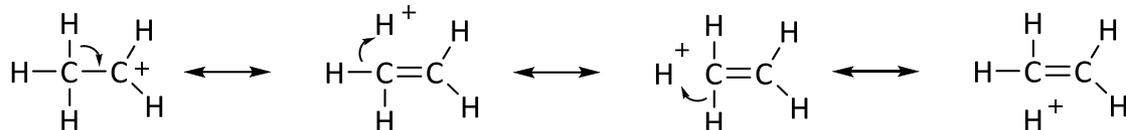
POLARIZZABILITÀ

La **polarizzabilità** è una misura della facilità con cui le **nubi elettroniche di una molecola non carica vengono distorte** (quindi, sviluppano un dipolo elettrico) in presenza di un **dipolo transiente o permanente** generalmente dovuto a una molecola vicina.

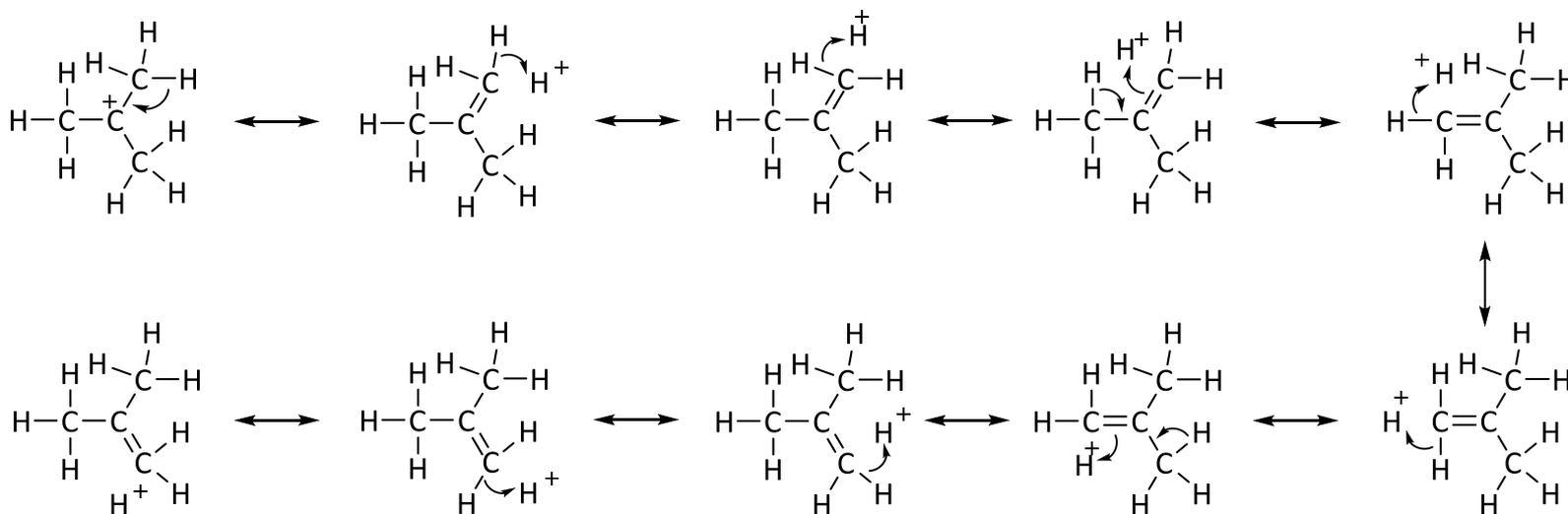
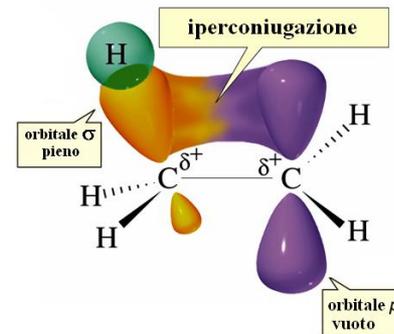
La polarizzabilità di una molecola aumenta all'aumentare del numero di elettroni e all'aumentare della loro distanza dal nucleo.



Iperconiugazione



ibrido di risonanza (iperconiugazione) del carbocatione etilico



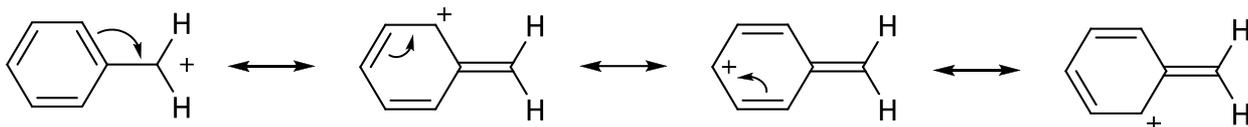
ibrido di risonanza (iperconiugazione) del carbocatione *terz*-butilico

In generale, maggiore è il numero dei sostituenti, maggiore è la delocalizzazione della carica perché più alto è il numero delle formule limite che possono essere scritte:

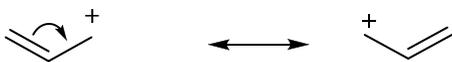
10 per il carbocatione *terz*-butilico (un carbocatione 3°), 7 per il carbocatione *iso*-propilico (un carbocatione 2°) e 4 per quello etilico (un carbocatione 1°).

Nel caso del carbocatione metilico, il meno stabile, non può essere invocato nessun effetto iperconiugativo.

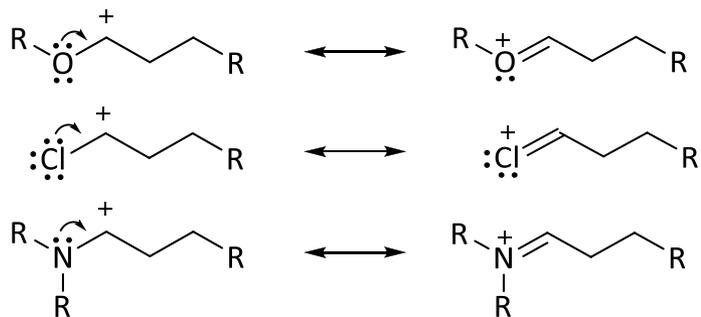
Carbocationi stabilizzati dalla risonanza



ibrido di risonanza del carbocatione benzilico (coniugazione $p-\pi$)



ibrido di risonanza del carbocatione allilico (coniugazione $p-\pi$)

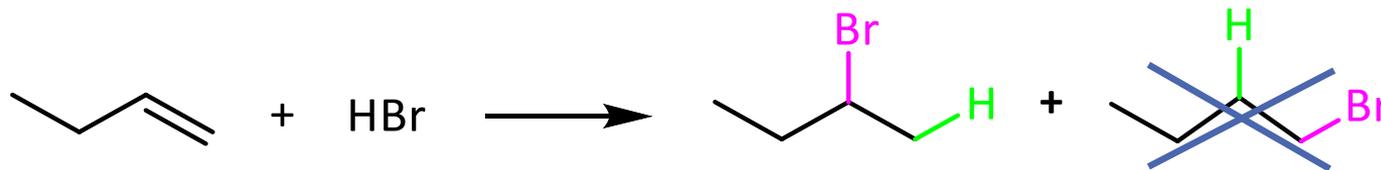


coniugazione p -elettroni non condivisi

Gli eteroatomi esercitano un duplice effetto:
- effetto induttivo elettrone-attrattore ($-I$)
- effetto mesomerico elettrone-donatore ($+M$)

Regioselettività nell'addizione di HX agli alcheni

Nel caso di un alchene asimmetrico, l'addizione di HX al doppio legame può fornire due isomeri costituzionali, ma in realtà si forma un unico prodotto:

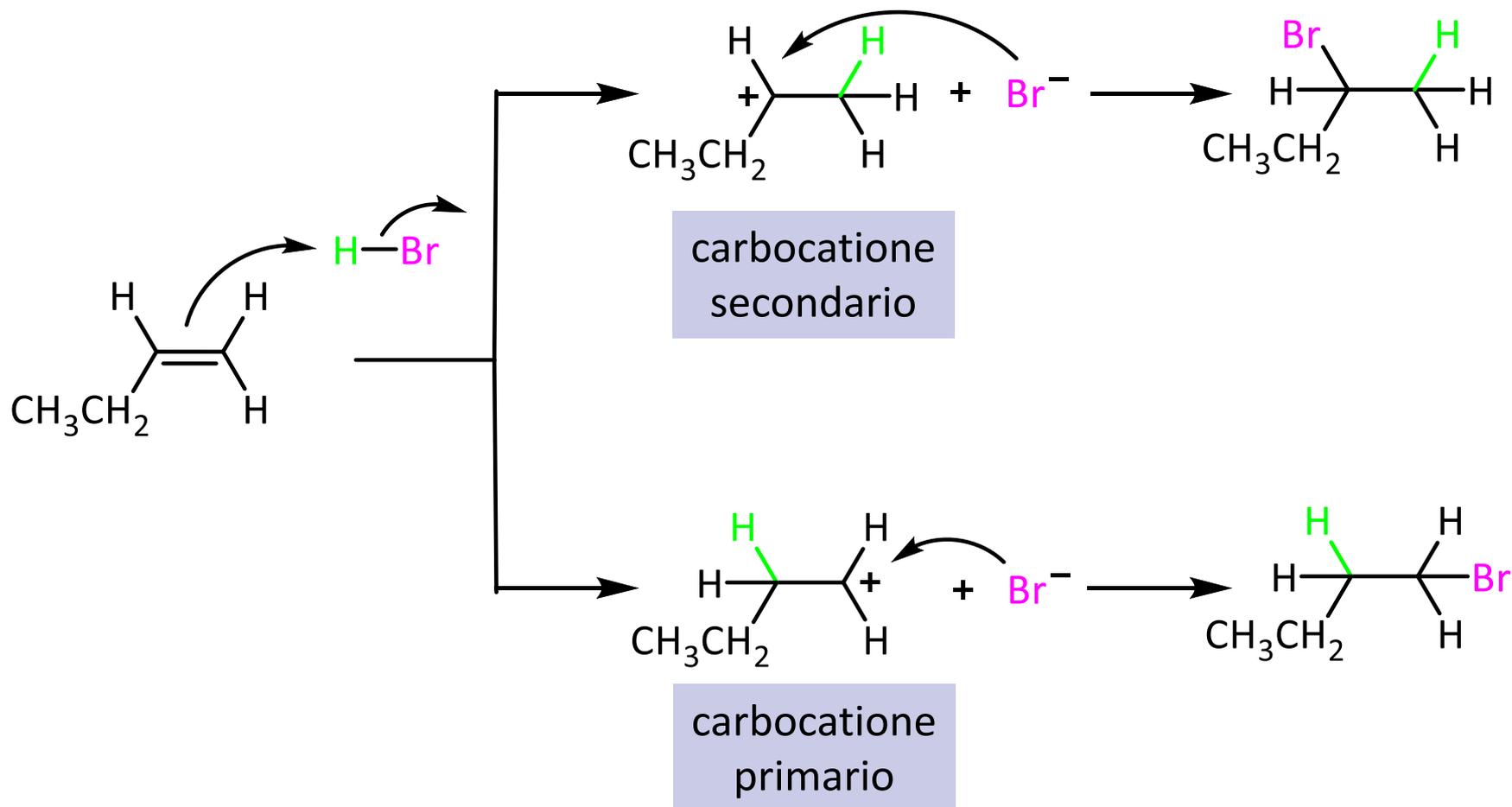


la reazione è regioselettiva:
si forma esclusivamente
il 2-bromobutano

Viene detta **regioselettiva** una reazione in cui la formazione di un isomero strutturale o posizionale è favorita rispetto a quella dell'altro, con il risultato di generare una miscela di prodotti in cui uno dei due isomeri prevale.

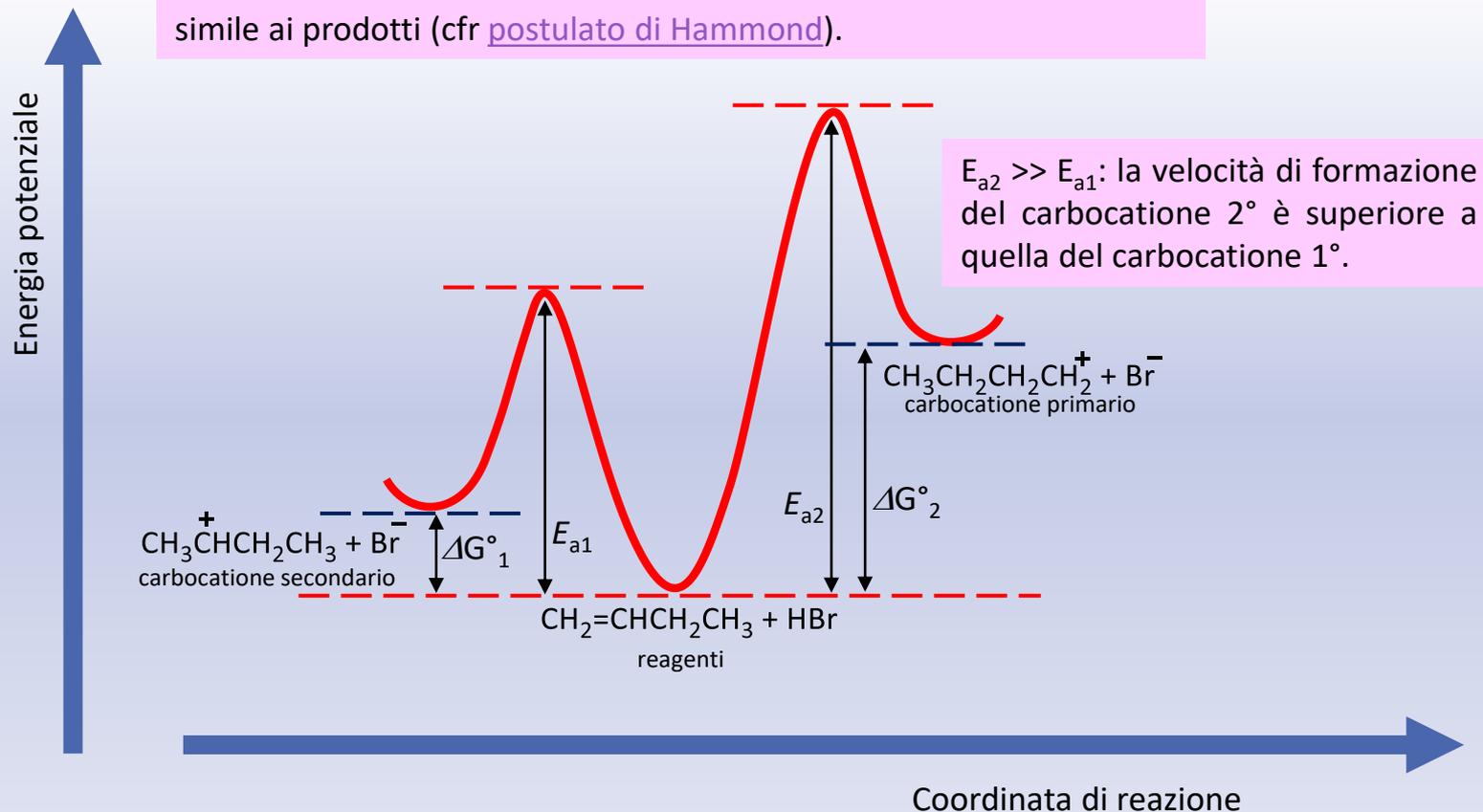
REGOLA di MARKOVNIKOV: nell'addizione di HX agli alcheni, l'elettrofilo H^+ si addiziona al carbonio sp^2 legato al maggior numero di atomi di idrogeno e il nucleofilo X^- all'altro carbonio sp^2

Regioselettività nell'addizione di HX agli alcheni



Perché l'1-bromobutano non si forma?

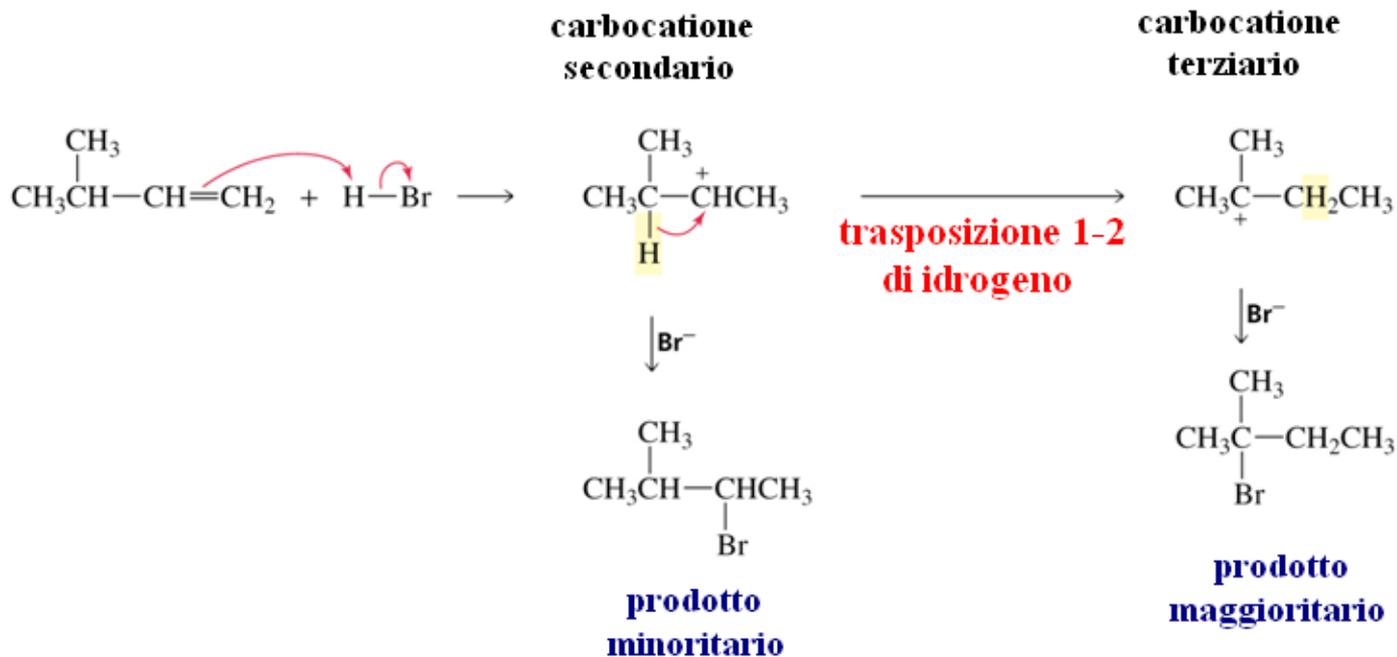
La reazione di formazione di un carbocatione è endotermica: lo *ST* è simile ai prodotti (cfr [postulato di Hammond](#)).



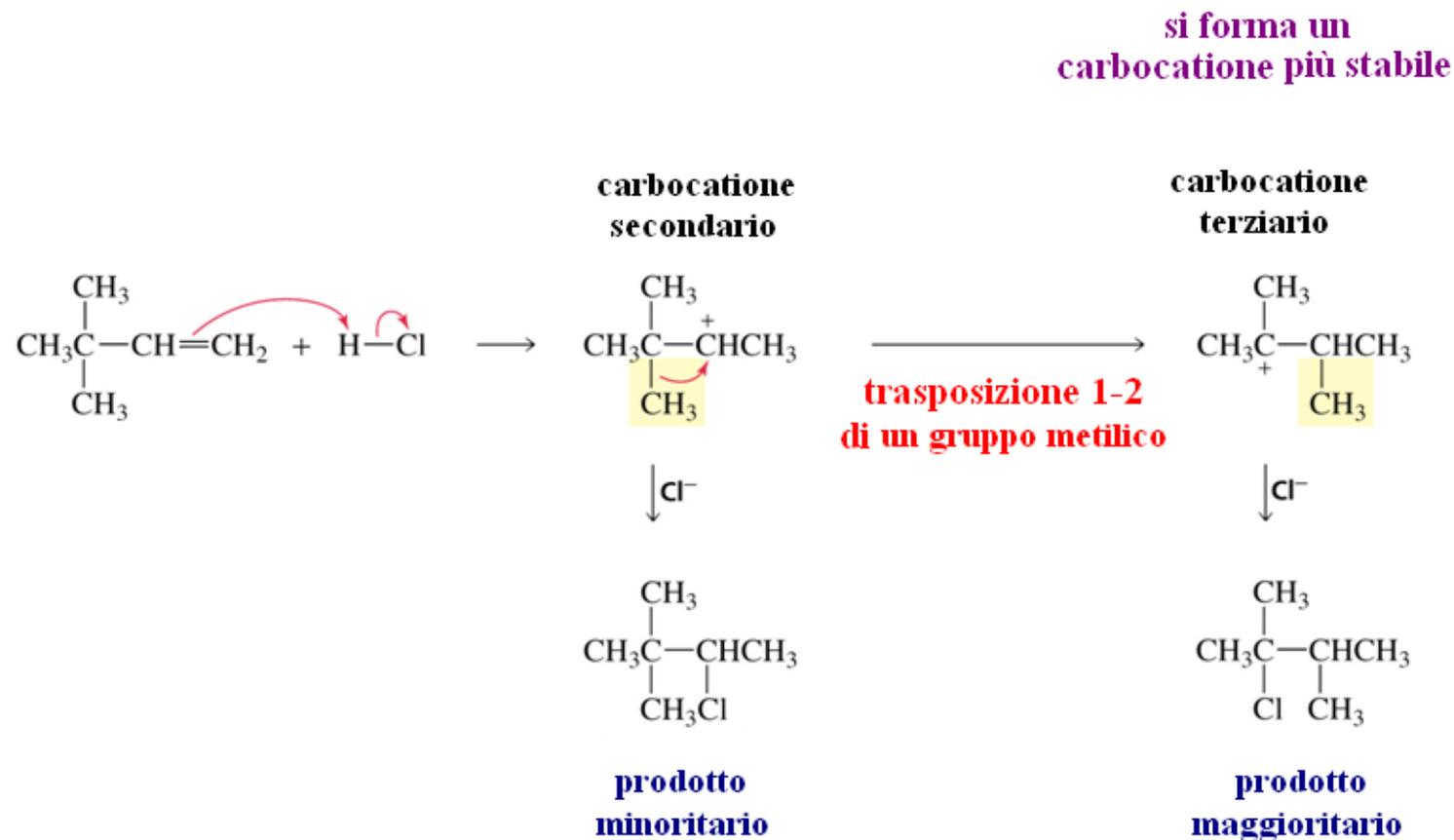
Durante la reazione di H-X con un alchene possono aver luogo *trasposizioni* di atomi di idrogeno o gruppi alchilici.

Trasposizione 1-2 di idrogeno

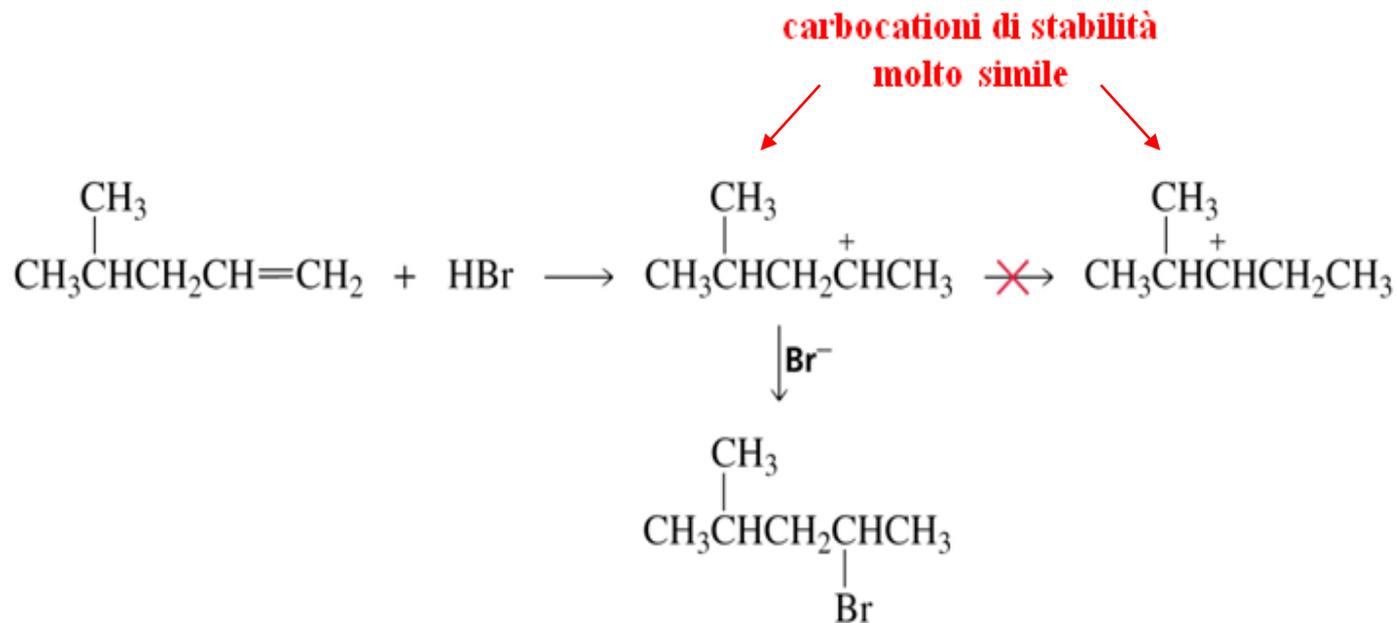
si forma un
carbocatione più stabile



Trasposizione 1-2 di alchile (metile)

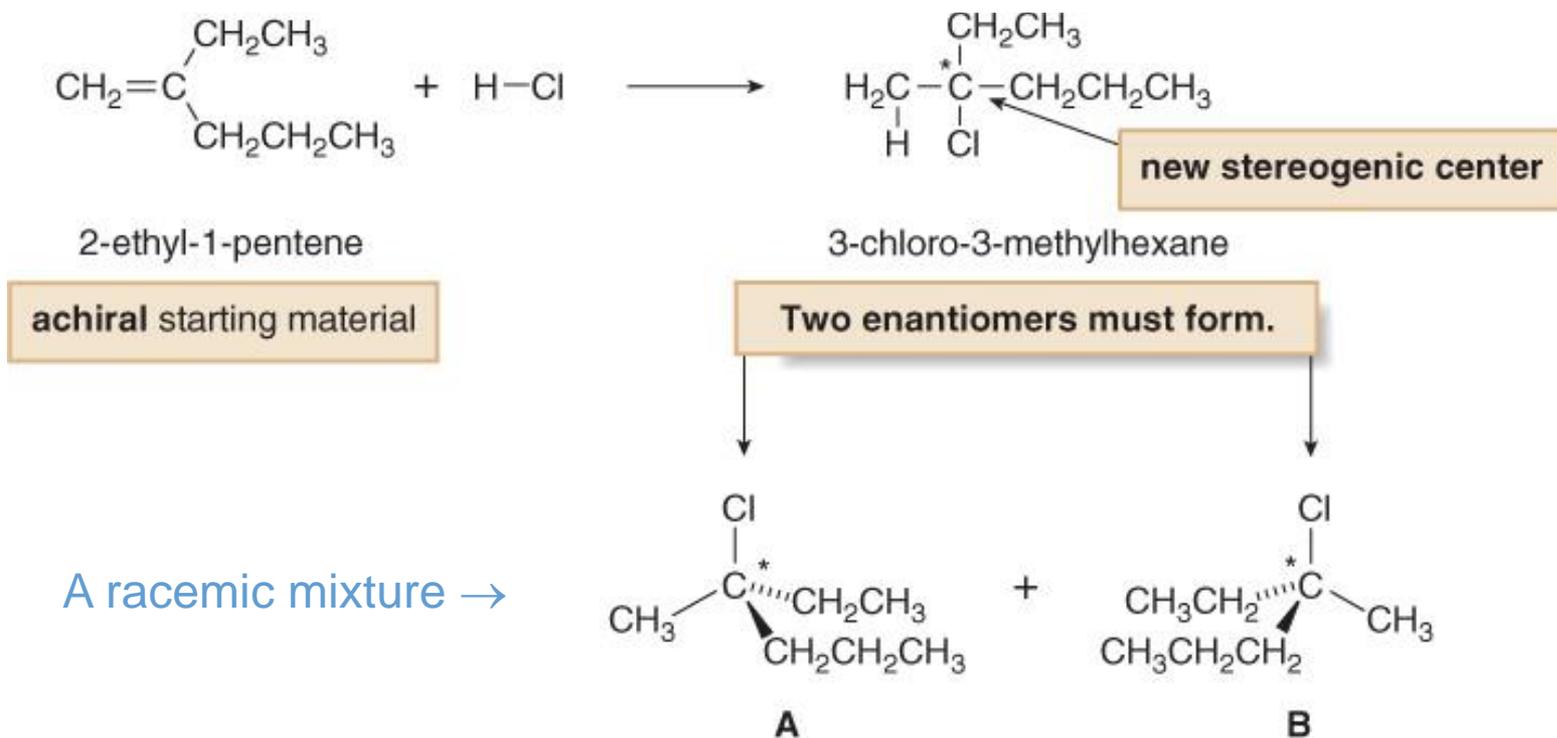


La trasposizione *non* ha luogo se non porta ad un carbocatione più stabile

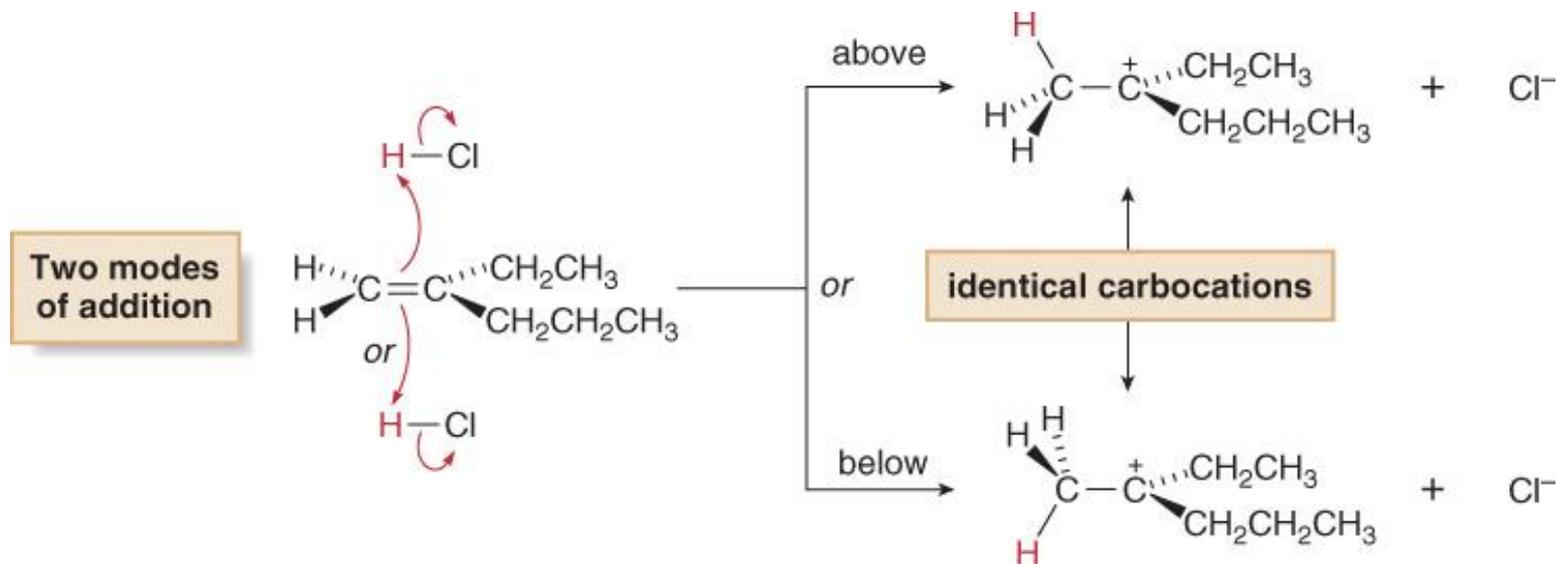


Stereochimica dell'addizione elettrofila di HX

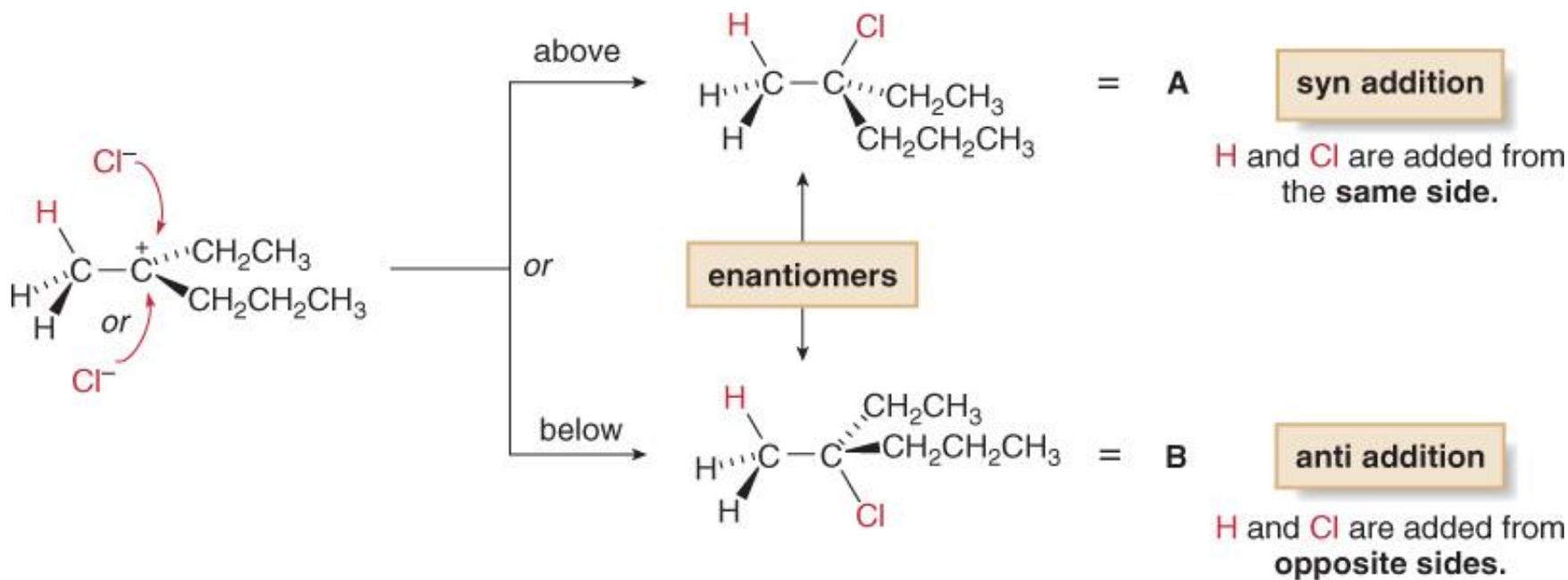
- Gli atomi trigonali planari reagiscono con i reagenti da due direzioni opposte con uguale probabilità.
- Materiali di partenza achirali forniscono prodotti achirali o racemici.
- Talvolta la idroalogenazione forma nuovi centri stereogenici:



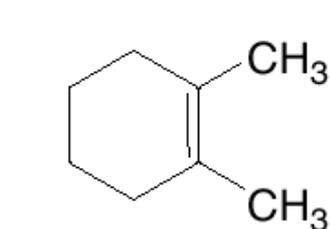
- Il meccanismo della idroalogenazione chiarisce il motivo della formazione di due enantiomeri. L'addizione iniziale di H^+ avviene da entrambi i lati del piano del doppiolegame.
- Entrambi i modi di addizione generano lo stesso carbocatione achirale. Si può utilizzare una qualunque delle rappresentazioni di questo carbocatione per disegnare il secondo stadio del meccanismo.



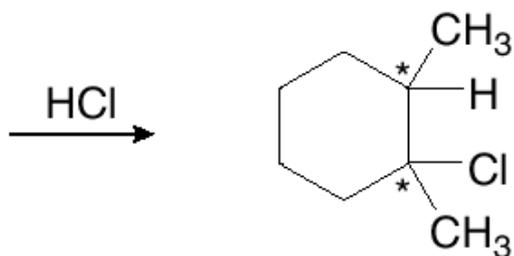
- Anche l'attacco nucleofilo di Cl^- sul carbocatione trigonale piano avviene da due differenti direzioni, formando due prodotti A e B, che possiedono un nuovo centro stereogenico.
- A e B sono enantiomeri. Poichè l'attacco può avvenire con uguale probabilità da entrambe le direzioni, si forma una miscela racemica di A e B.



- La idroalogenazione avviene con addizione *sin* e *anti* di HX.
- *Sin* e *anti* descrivono la stereochimica di un processo, per esempio come due gruppi si addizionano a un doppio legame.
- L'addizione di HCl all'1,2-dimetilcicloesene forma due nuovi centri stereogenici, originando quattro stereoisomeri (2 coppie di enantiomeri).



1,2-dimethyl-
cyclohexene



[* denotes a stereogenic center]

Two new stereogenic centers
are formed.

Table 10.3**Summary: Electrophilic Addition of HX to Alkenes****Observation**

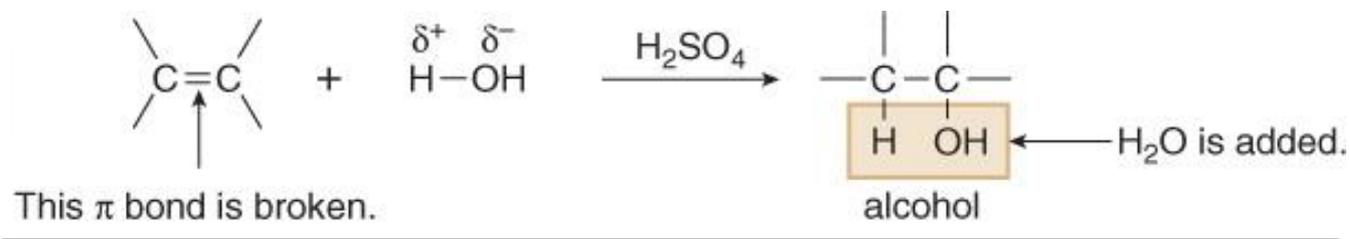
Mechanism	<ul style="list-style-type: none">• The mechanism involves two steps.• The rate-determining step forms a carbocation.• Rearrangements can occur.
Regioselectivity	<ul style="list-style-type: none">• Markovnikov's rule is followed. In unsymmetrical alkenes, H bonds to the less substituted C to form the more stable carbocation.
Stereochemistry	<ul style="list-style-type: none">• Syn and anti addition occur.

**IDRATAZIONE DI ALCENI:
ADDIZIONE ACIDO-CATALIZZATA DI H₂O**

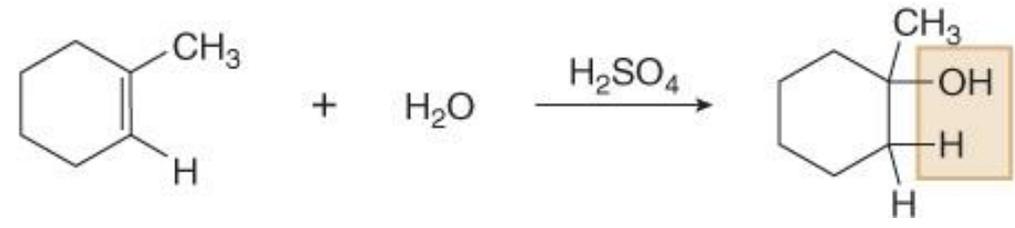
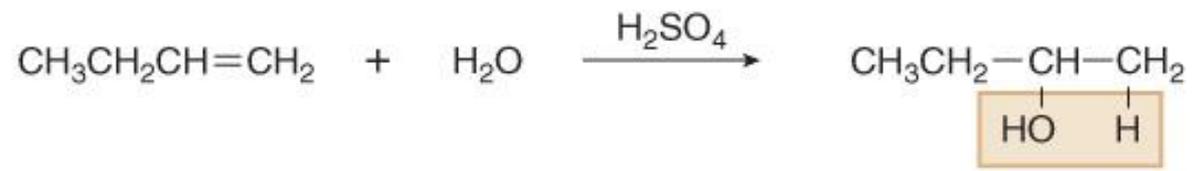
Idratazione – Addizione elettrofila di acqua

- L'idratazione è l'aggiunta di acqua a un alchene con formazione di un **alcol**.

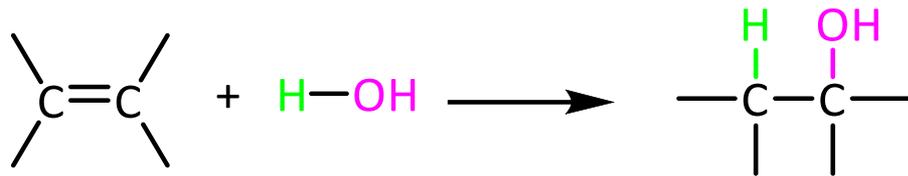
Hydration—
General reaction



Examples



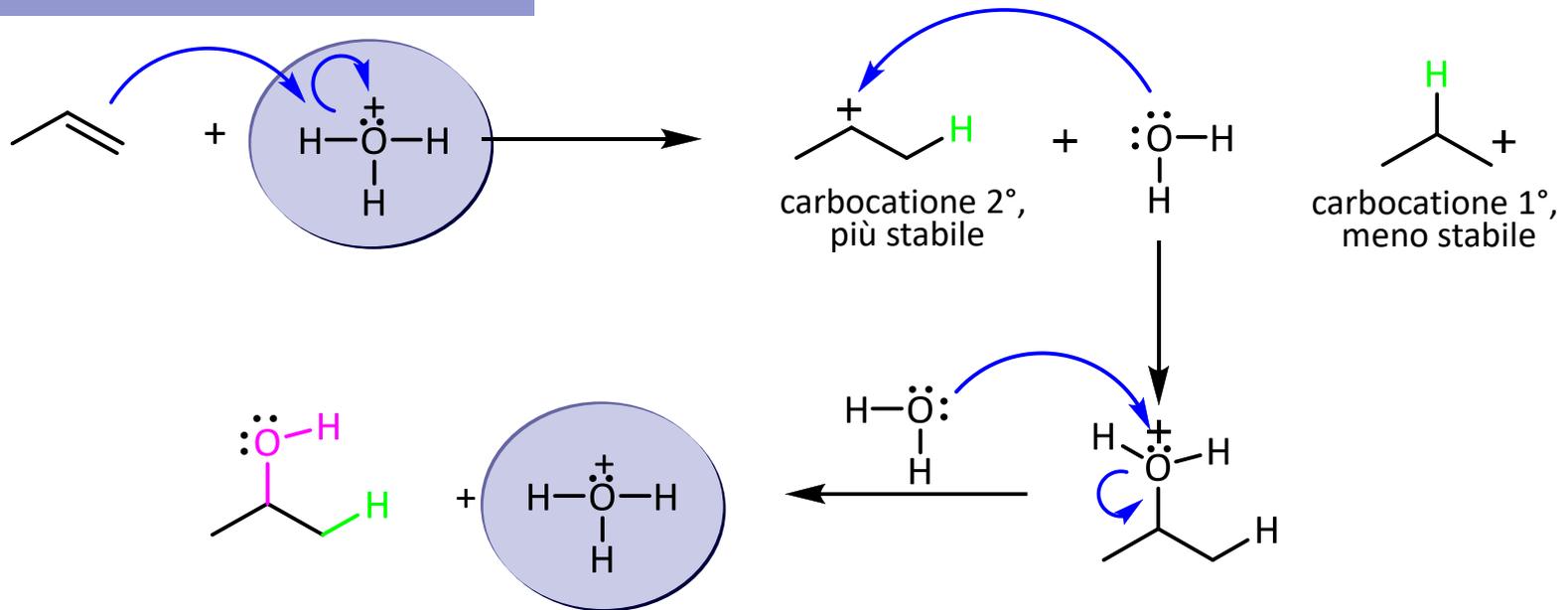
Meccanismo



ROTTURA DEL LEGAME π

FORMAZIONE DI DUE LEGAMI σ

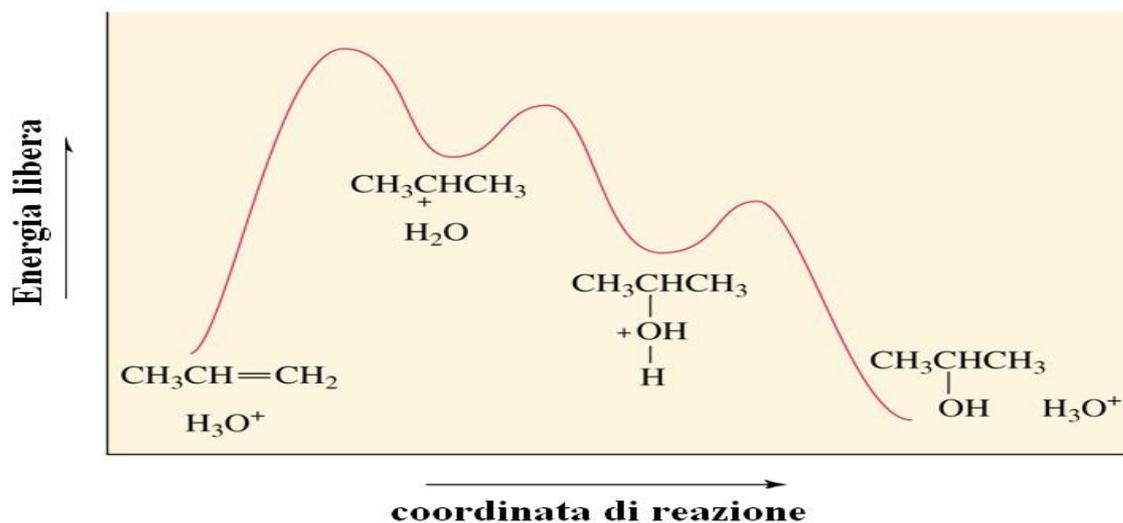
meccanismo di reazione



La formazione di intermedi carbocationici comporta tre conseguenze:

1. Vale la regola di Markovnikov.
2. L'addizione di H e di OH avviene in entrambi i modi *sin* e *anti*.
3. Possono avvenire trasposizioni di carbocationi.

Profilo energetico della reazione

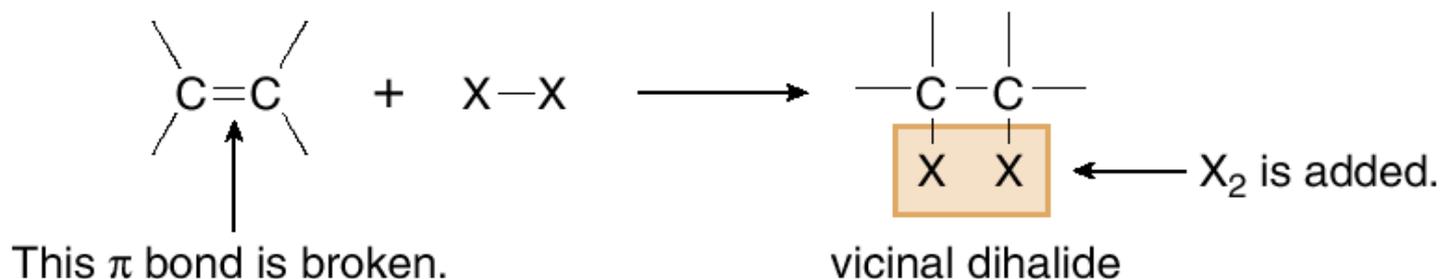


ADDIZIONE DI ALOGENI AD ALCENI

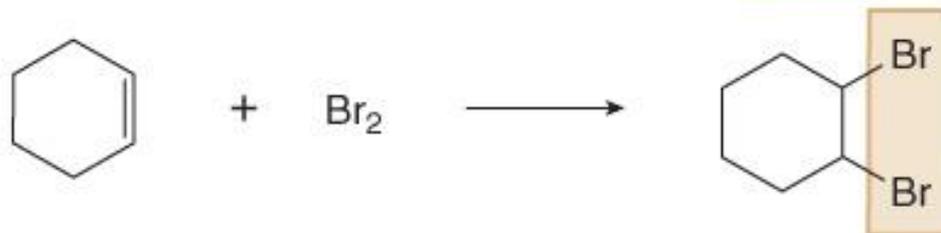
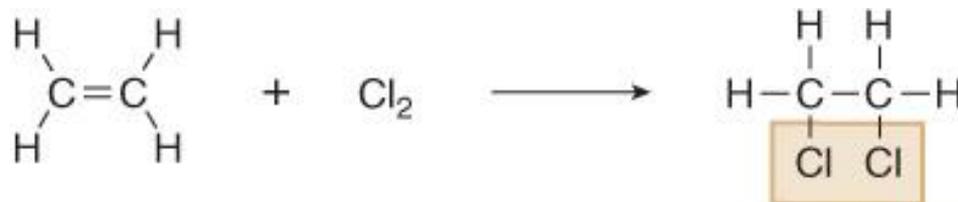
Alogenazione – Addizione di alogeno

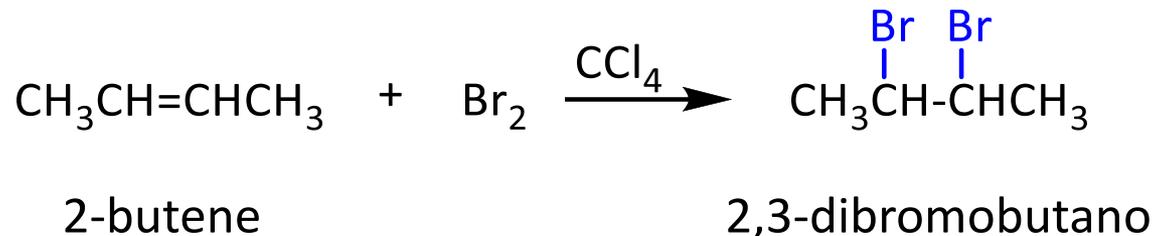
- L'alogenazione è l'addizione di X_2 ($X = \text{Cl}$ or Br) a un alchene, con formazione di un **dialogenuro vicinale**.

Halogenation



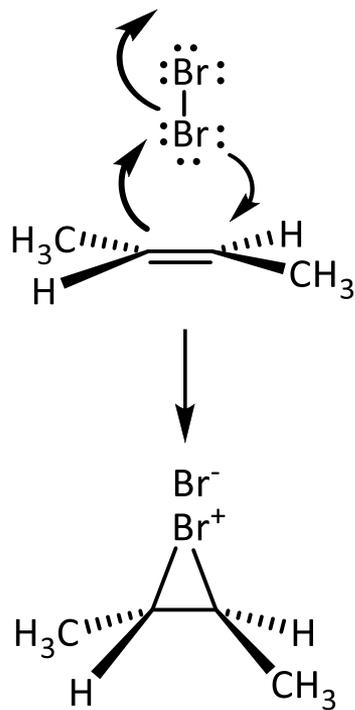
Examples



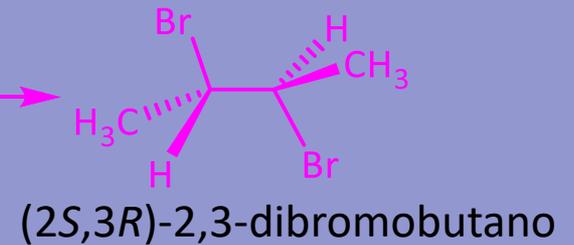
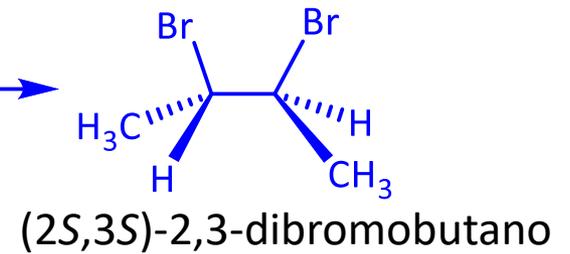
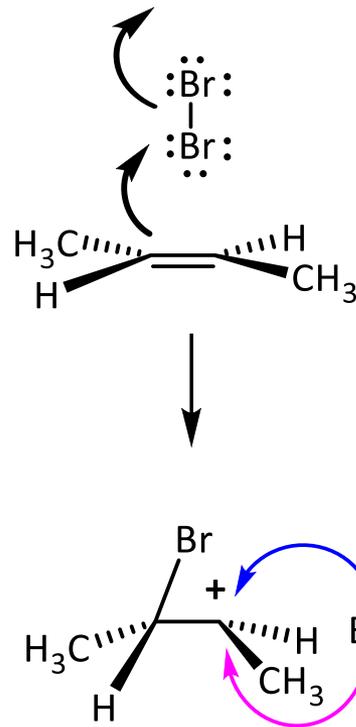


- Gli alogeni si addizionano ai legami π perché gli alogeni sono polarizzabili.
- Il doppio legame elettron-ricco induce un dipolo in una molecola di alogeno adiacente, rendendo uno degli atomi di alogeno elettron-deficiente e l'altro elettron-ricco ($\text{X}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$).
- L'atomo di alogeno elettrofilo è quindi attratto dal doppio legame nucleofilo, rendendo possibile l'addizione.
- L'evidenza dimostra che **l'alogenazione segue un meccanismo diverso da quelli della idroalogenazione o della idratazione**. Per esempio, l'addizione di Br_2 al cicloesene è di tipo *anti*, formando due enantiomeri trans. Questo suggerisce che i carbocationi non sono degli intermedi delle alogenazioni.

Meccanismo di reazione

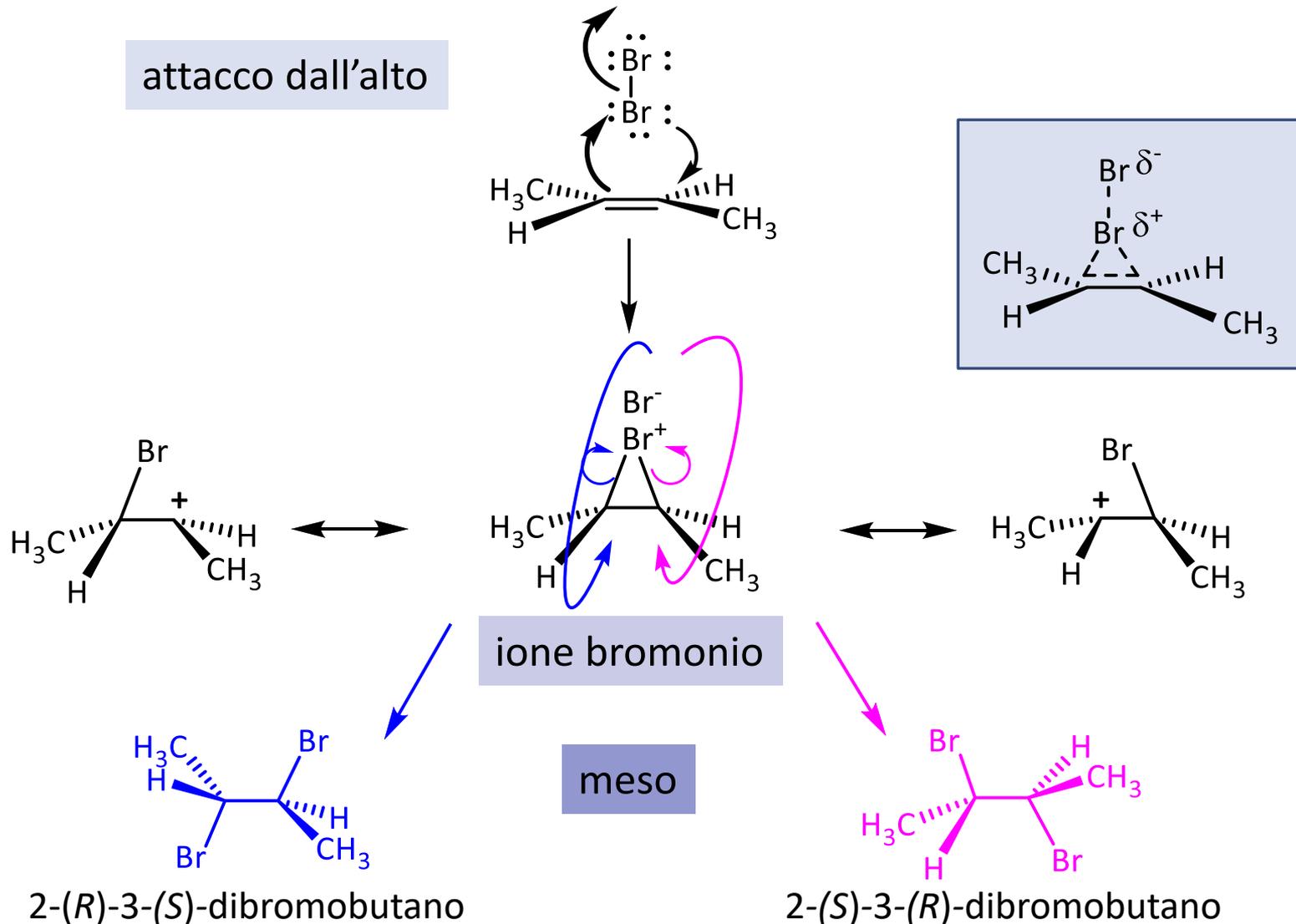


ione bromonio



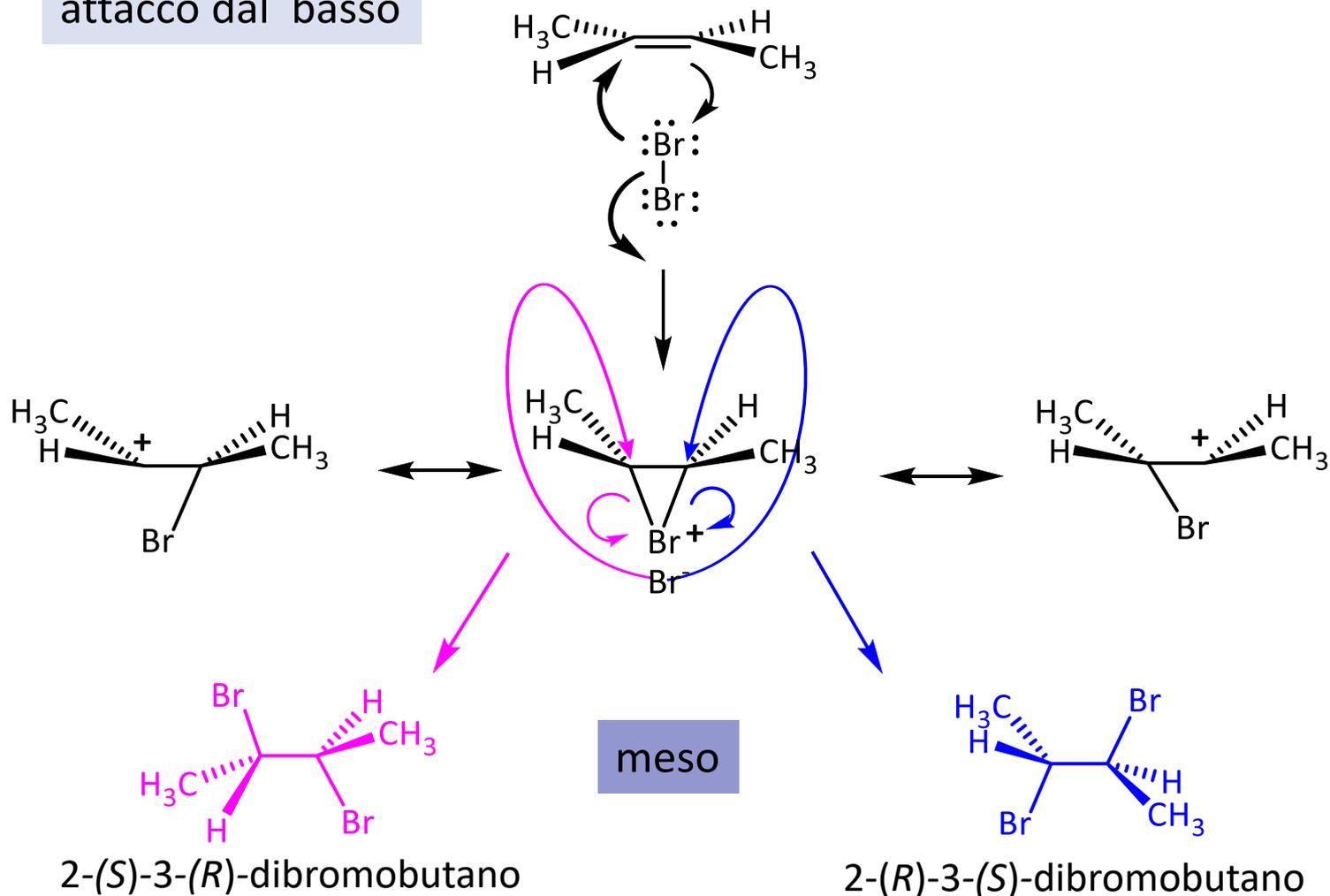
Meccanismo di reazione con il trans-2-butene

attacco dall'alto



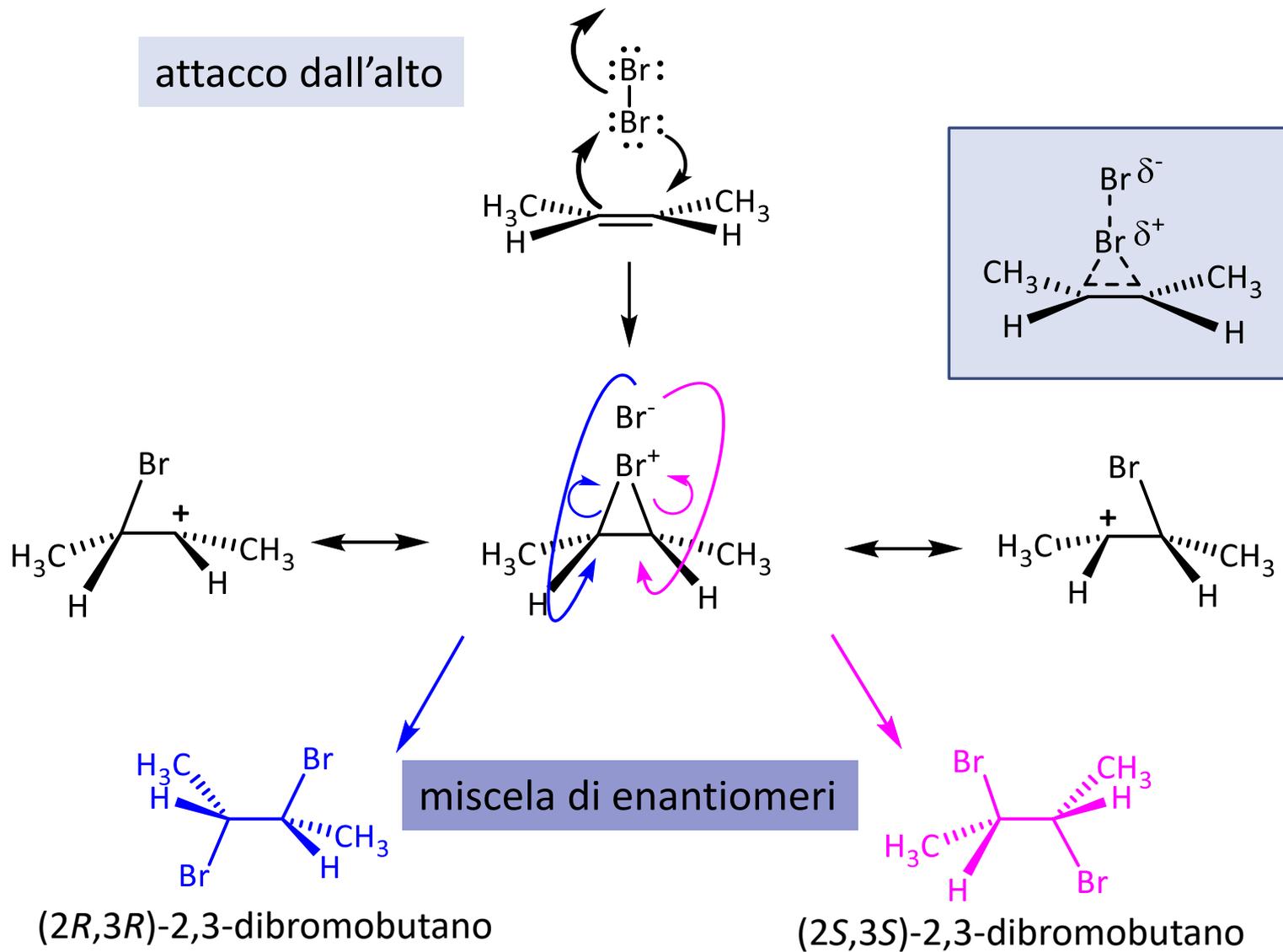
Meccanismo di reazione con il trans-2-butene

attacco dal basso



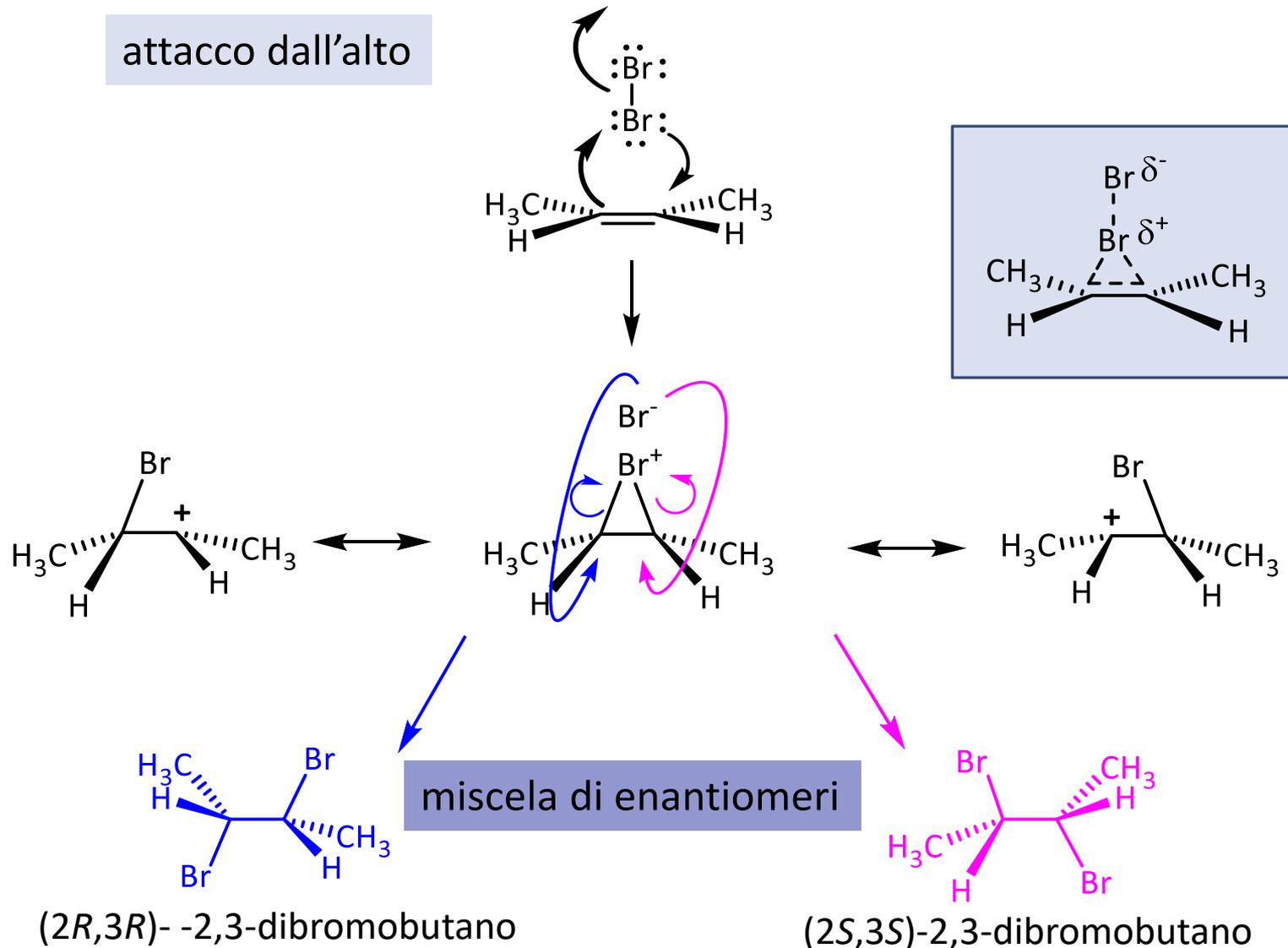
Meccanismo di reazione con il CIS-2-butene

attacco dall'alto

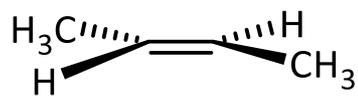


Meccanismo di reazione con il CIS-2-butene

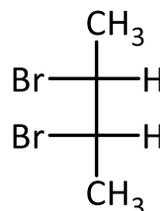
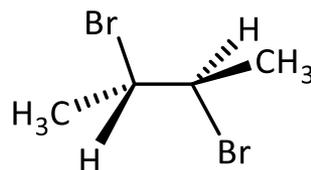
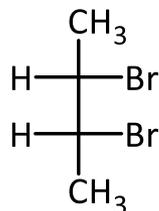
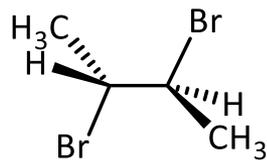
attacco dall'alto



Riepilogo del risultato stereochimico



trans-2-butene

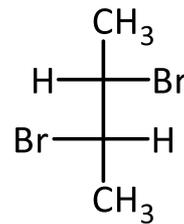
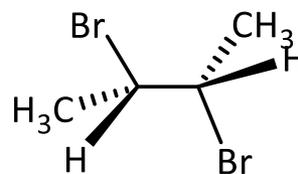
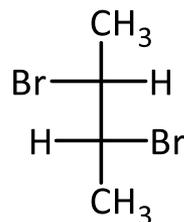
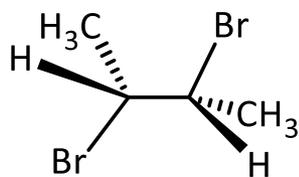


composto meso

proiezioni di Fisher



cis-2-butene



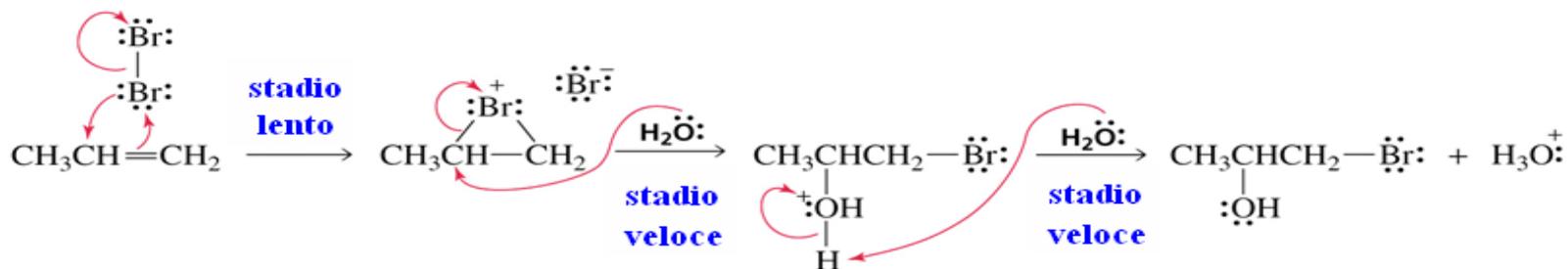
miscela di enantiomeri

proiezioni di Fisher

ADDIZIONE DI ALOGENI AD ALCHEMI IN PRESENZA DI H₂O

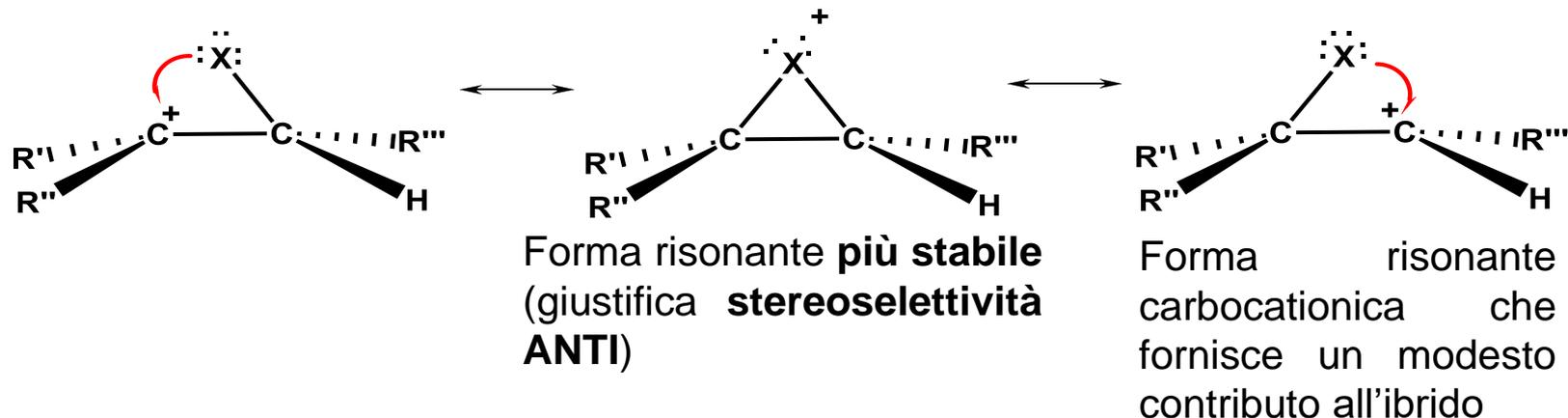
Da questa reazione si ottengono **alogeno-alcoli vicinali**, che prendono il nome di **aloidrine**

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.



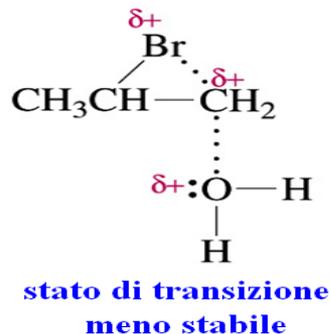
La reazione è sia **regio-** che **stereo-selettiva**.

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:



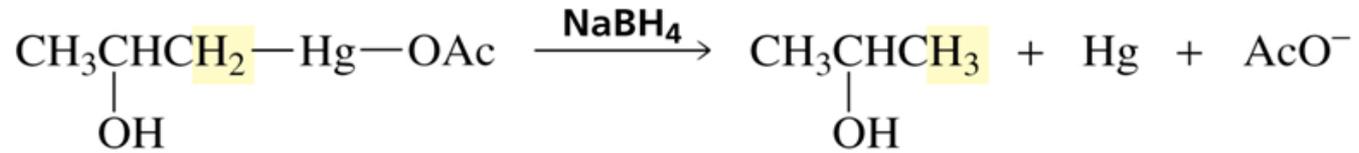
La stereo-selettività *anti* è dovuta al carattere ciclico-rigido dello ione alonio, che costringe l'H₂O ad attaccare dalla parte opposta

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



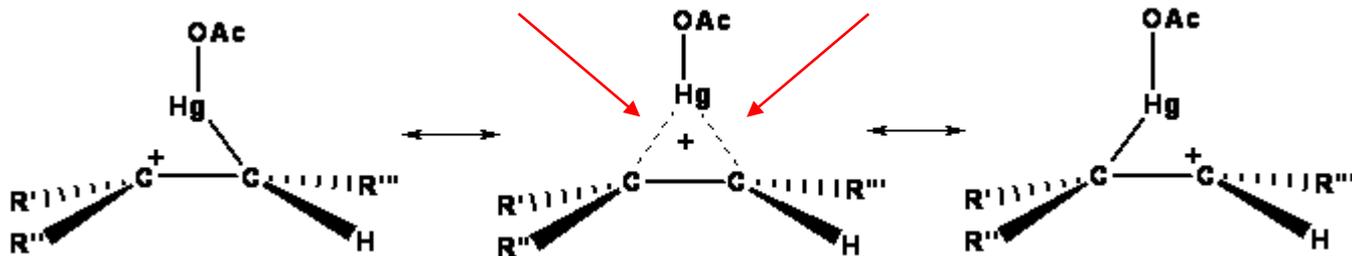
OSSIMERCURIAZIONE-RIDUZIONE

La riduzione finale con sodio boro idruro NaBH_4 serve a sostituire HgOAc con H

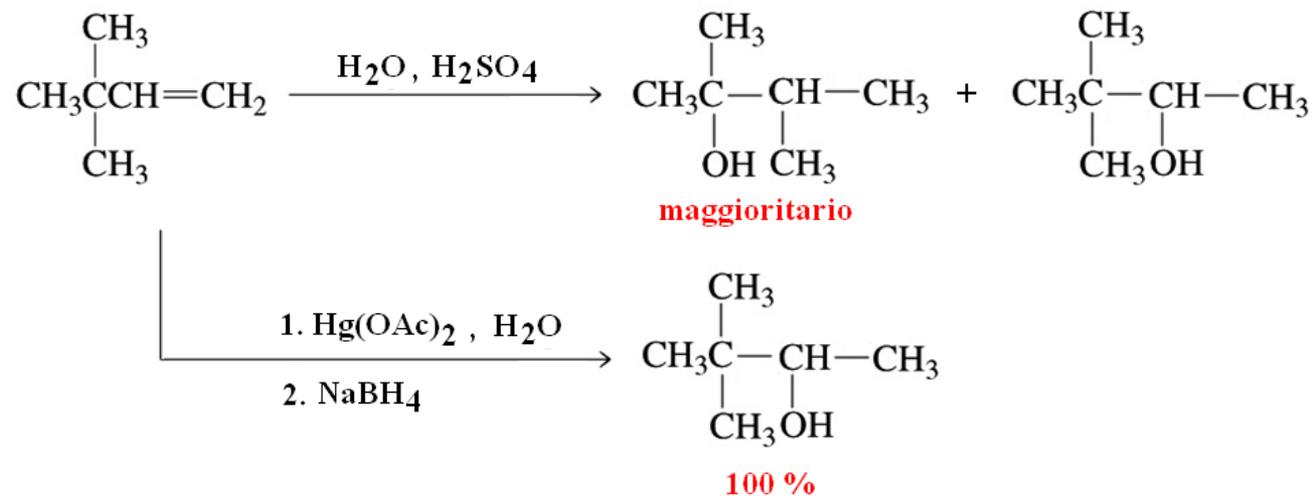


Le **trasposizioni** sono **inibite** dal fatto che lo ione mercurinico, come lo ione alonico, ha solo un parziale carattere di carbocatione (cioè, nel 2° stadio non si forma un carbocatione intermedio trasponibile)

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

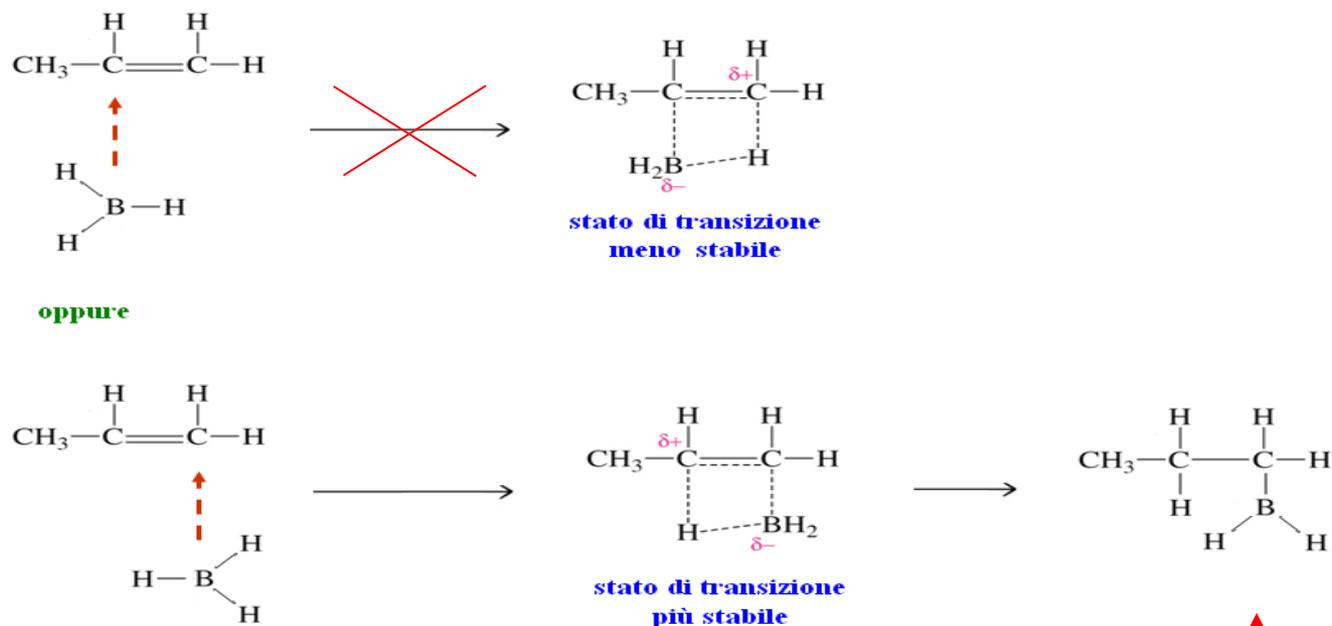


IDROBORAZIONE – OSSIDAZIONE DI ALCHEMI

Da questa reazione si ottengono **alcoli** evitando trasposizioni.

La reazione porta all'**addizione formale di H₂O** apparentemente in **opposizione alla regola di Markovnikov**.

Idroborazione. All'alchene si aggiunge un reattivo chiamato **borano BH₃**, che funge da **elettrofilo** (il borano è utilizzato in forma di complesso THF-BH₃). Il meccanismo prevede la formazione di uno stato di transizione ciclico a 4 termini:

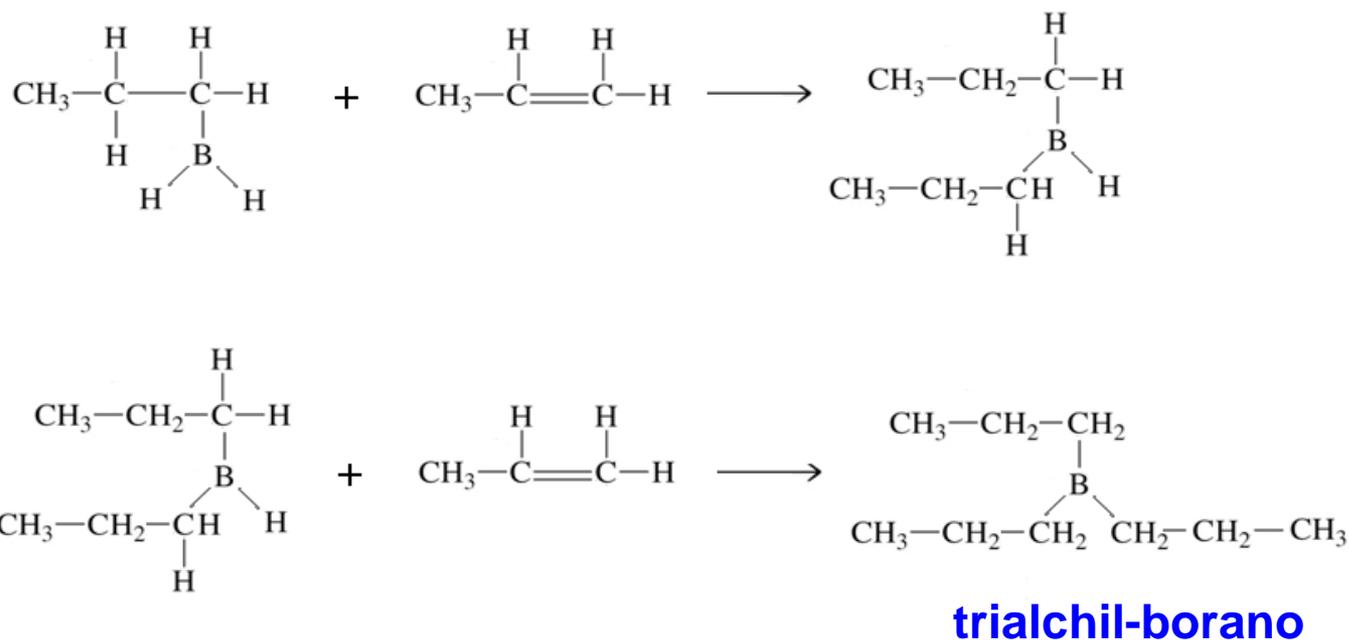


oppure

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

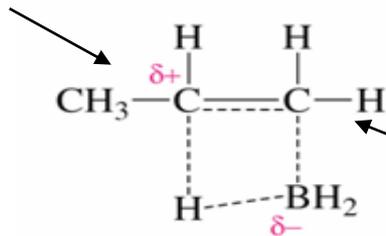
L'addizione è **sin stereoselettiva**

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

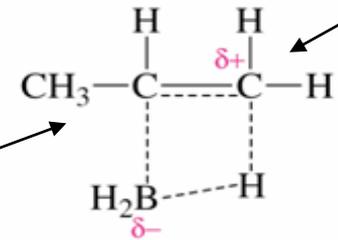


In pratica, il boro, più ingombrante dell'idrogeno, attacca l'atomo di carbonio meno sostituito e quindi più facile da avvicinare. In aggiunta, nello stato di transizione sul carbonio più sostituito che addiziona l'idrogeno risiede una parziale carica positiva che sarà, più efficacemente delocalizzata.

Carica parziale più facile da delocalizzare



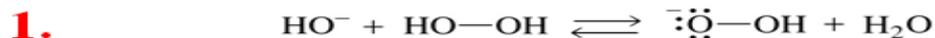
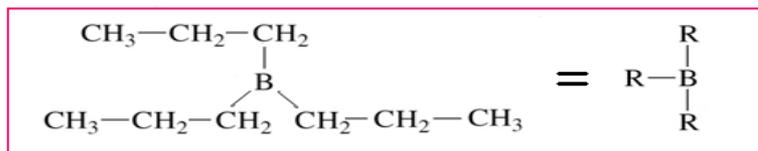
meno facile da avvicinare



Carica parziale delocalizzata con minore efficienza

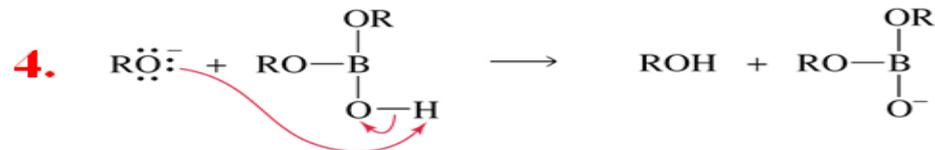
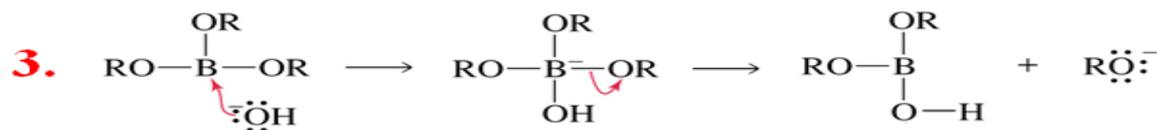
Più facile da avvicinare

Ossidazione. Il trialchil-borano così formato non viene isolato, ma direttamente trattato con acqua ossigenata (H_2O_2) in ambiente basico (NaOH).



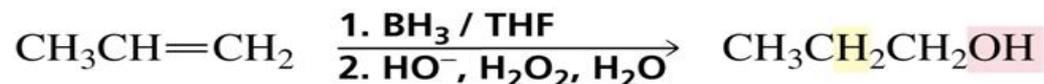
Questo doppio passaggio si ripete altre 2 volte ottenendo RO---B(OR)_2

poi:

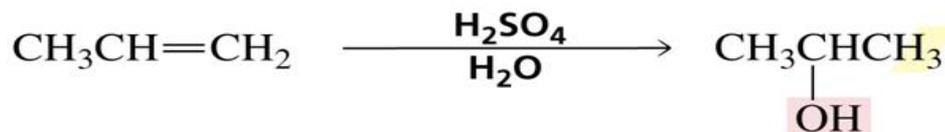


i passaggi 3. e 4. si ripetono altre due volte, ottenendo $3 \text{ ROH} + \text{BO}_3^{3-}$

L'alcol ottenuto in questo modo è perciò il risultato di una **formale addizione anti-Markovnikov di H₂O** ad un alchene:

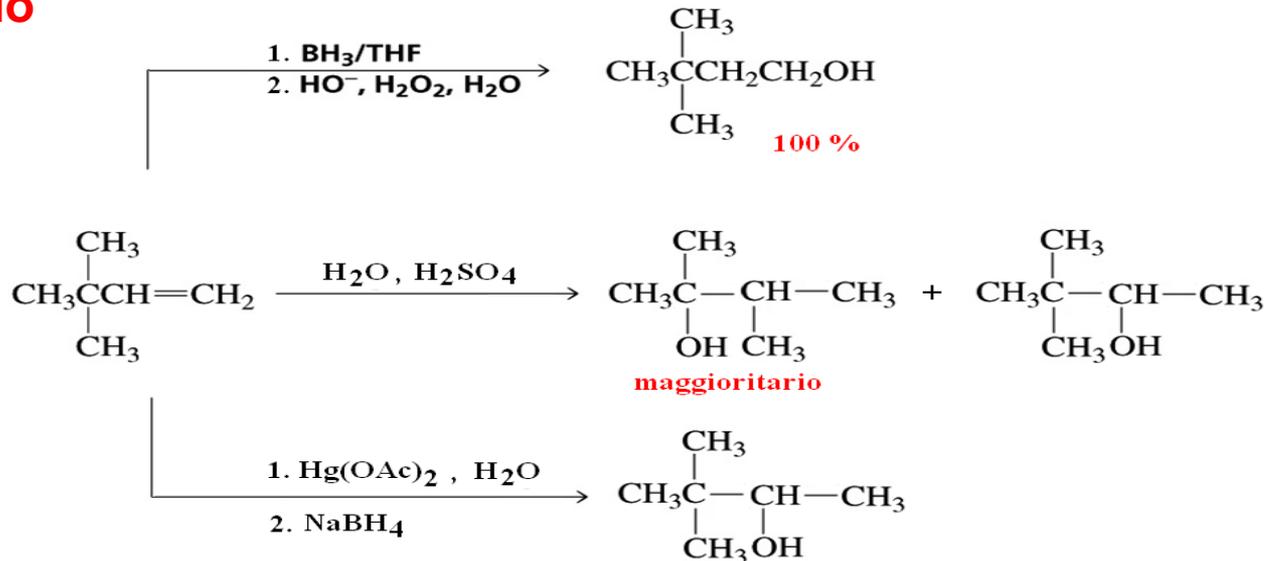


Prodotto ottenuto con una formale addizione di H₂O anti-Markovnikov



Prodotto ottenuto in accordo alla regola di Markovnikov

Altro esempio



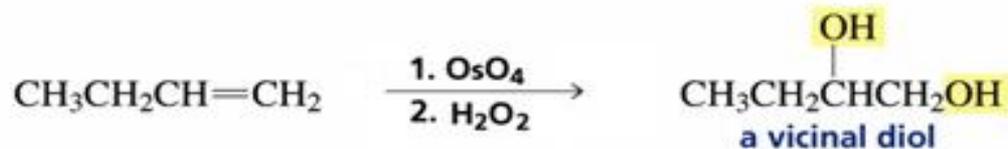
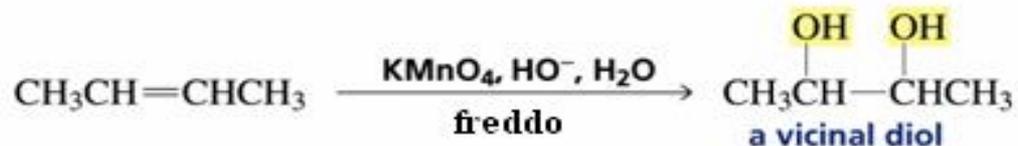
IDROSSILAZIONE DI ALCENI

Da questa reazione si ottengono **dioli vicinali**

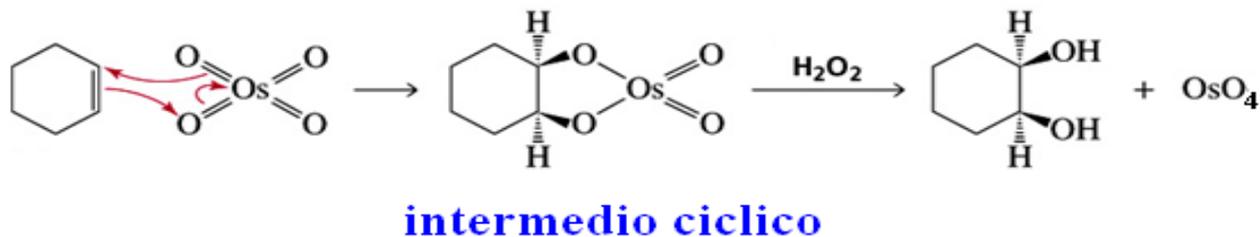
La formazione di dioli vicinali da molecole di alchene può essere indipendentemente ottenuta con l'impiego di due diversi reattivi;

- una soluzione basica e fredda di permanganato di potassio: KMnO_4 , OH^- ;
- tetrossido di osmio e acqua ossigenata: OsO_4 , H_2O_2

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).



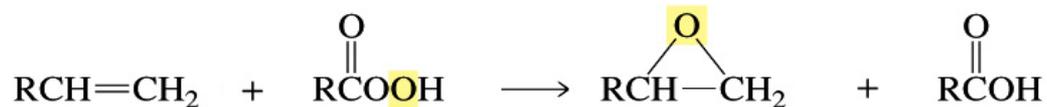
Indipendentemente dal reattivo utilizzato per addizione SIN si forma un **intermedio ciclico** (la reazione è **stereospecifica**)



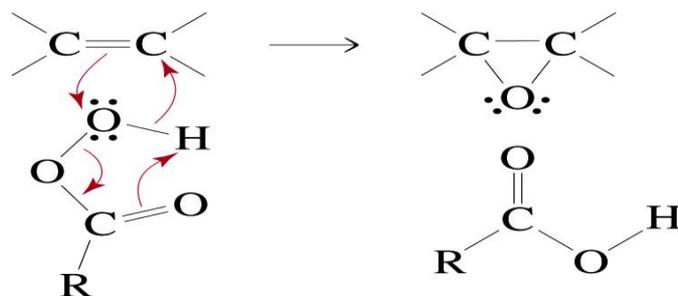
Rese migliori sono ottenute con il tetrossido di osmio, perché con il permanganato è facile che la reazione di ossidazione possa proseguire provocando la scissione del legame C-C.

FORMAZIONE DI EPOSSIDI PER REAZIONE ALCHENE-PEROSSICIACIDO

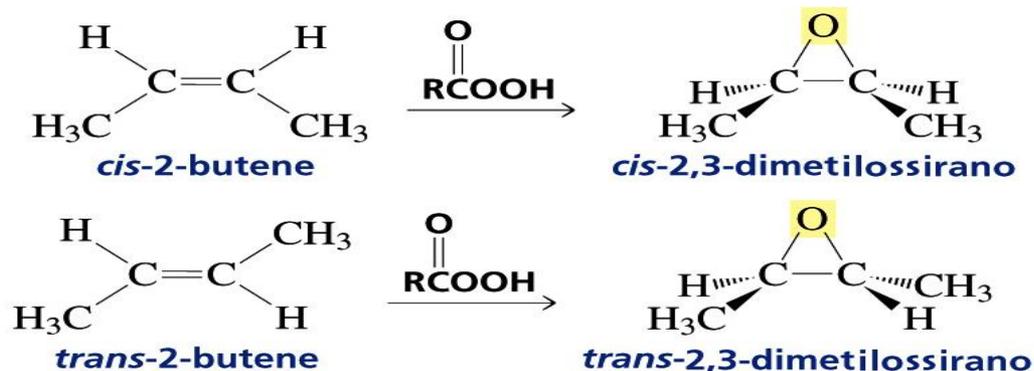
Da questa reazione si ottengono **epossidi** variamente sostituiti



meccanismo

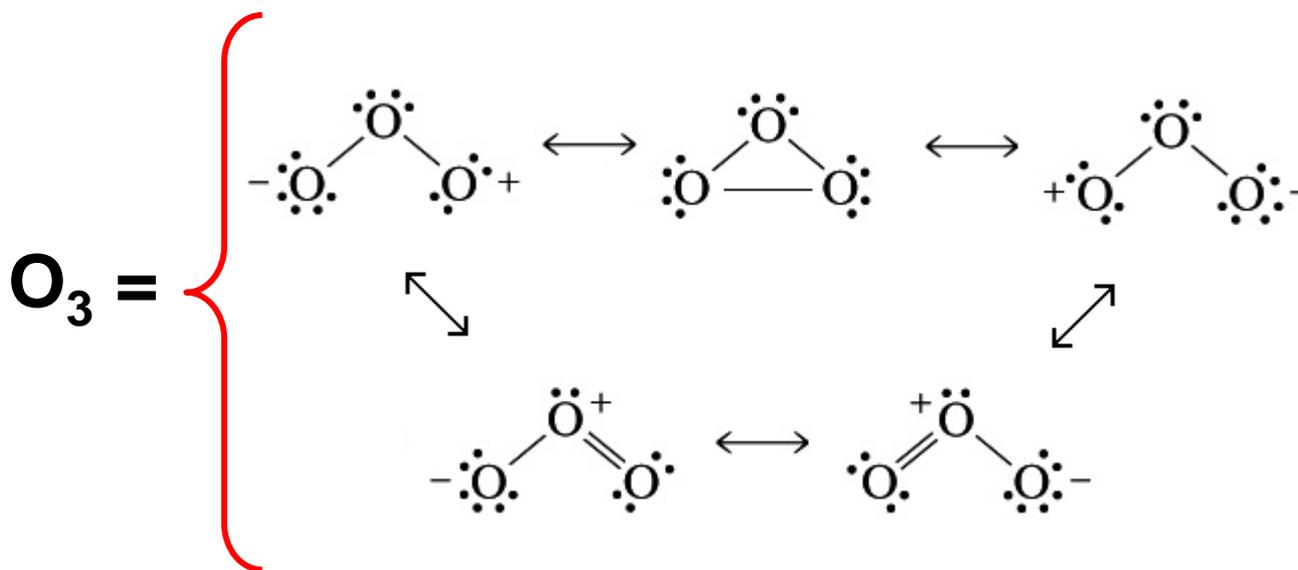


L'addizione di ossigeno al doppio legame è **stereospecifica**:



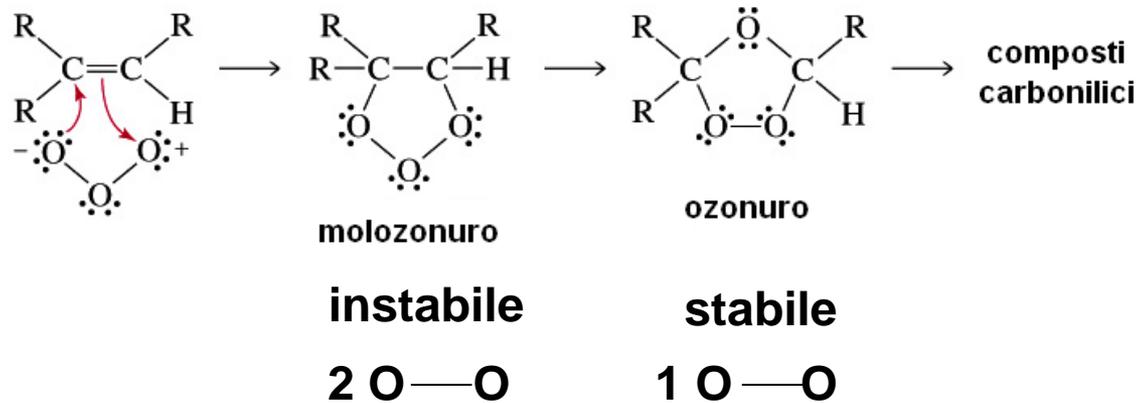
Ozonolisi

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**.

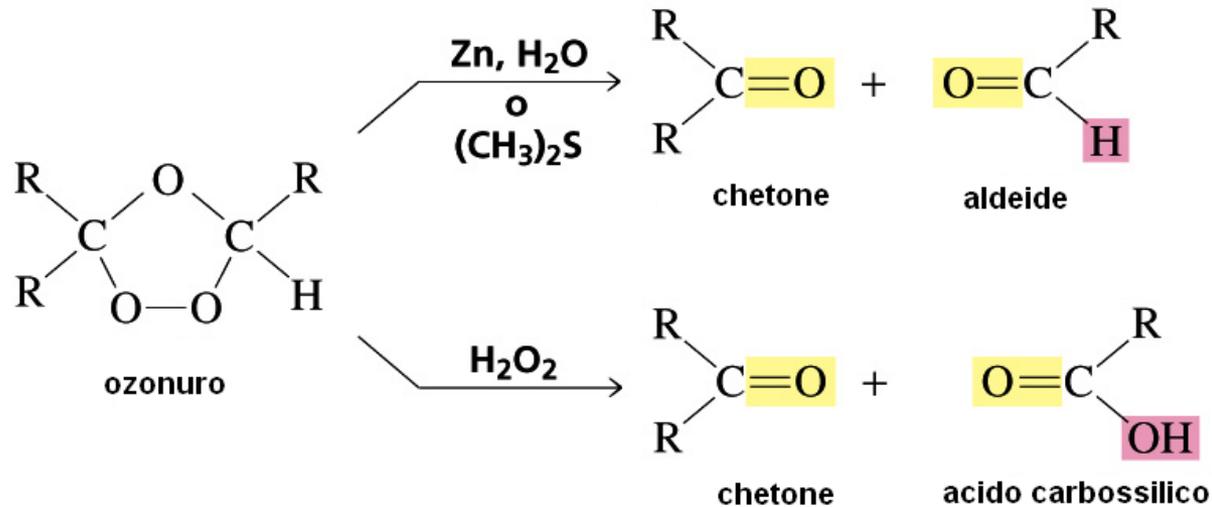


meccanismo

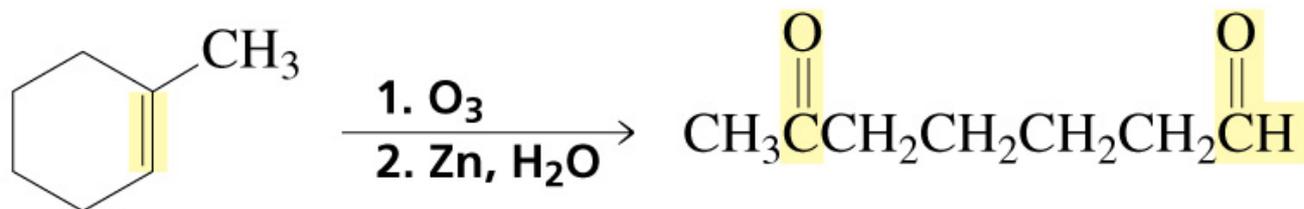
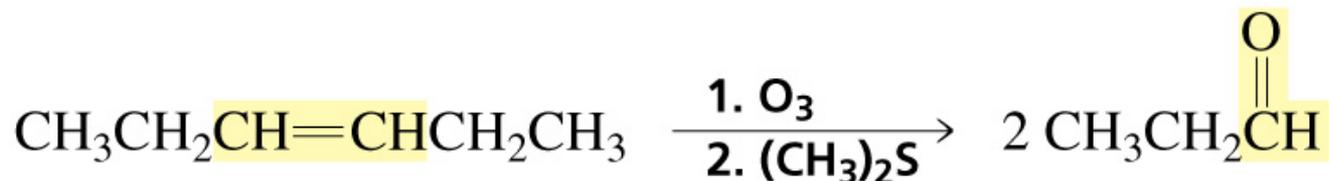
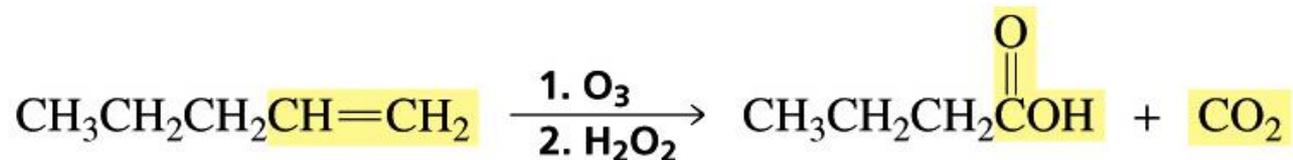
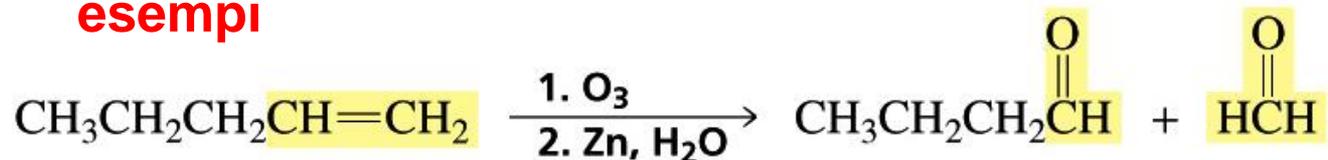
Cicloaddizione concertata



L'ozonuro può essere scisso per formare composti carbonilici:



esempi



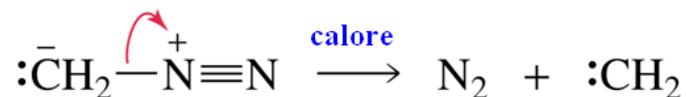
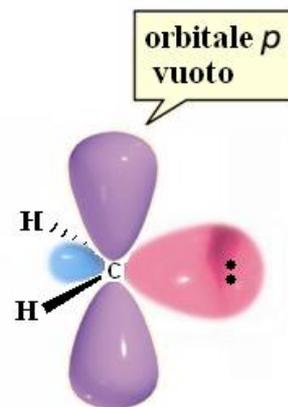
Formazione di ciclopropani per reazione alchene-carbene

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

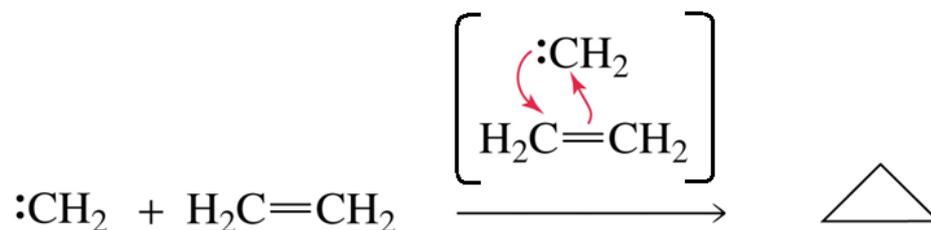
Il carbene è una molecola molto particolare ed instabile, nella quale un atomo di carbonio possiede una coppia solitaria di elettroni (cioè non impegnata nella formazione di un legame covalente) e un orbitale vuoto.

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

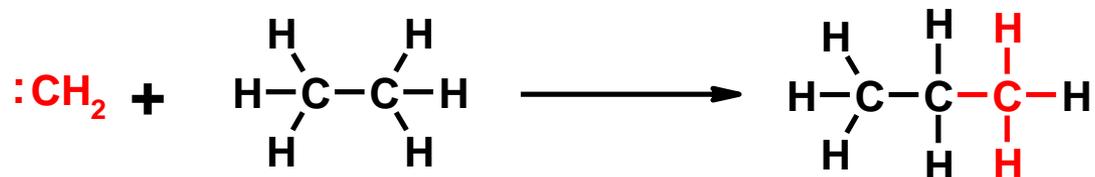
Il carbene più semplice è il metilene (:CH_2), che può essere prodotto per termolisi (rottura attivata dal riscaldamento) o fotolisi (rottura attivata dalla luce) del diazometano ($\text{CH}_2\text{-N}_2$)



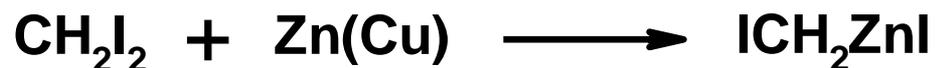
In presenza di un alchene il **carbene** potrà fungere da **elettrofilo** (coinvolgendo nella delocalizzazione degli elettroni π provenienti dal doppio legame l'orbitale vuoto) e da **nucleofilo** (delocalizzando la coppia solitaria verso il carbonio sp^2 dell'olefina rimasto con la lacuna elettronica):



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:

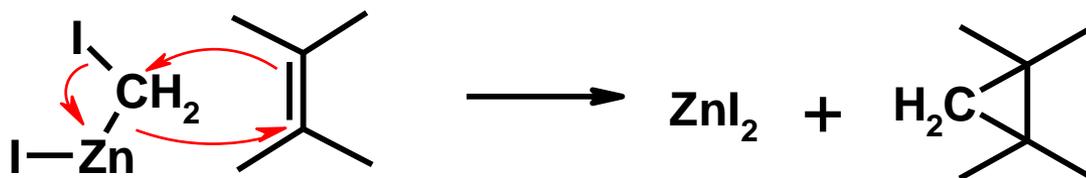


Una forma molto meno reattiva di metilene (e per questo utile a fini sintetici perché non dà reazioni di inserzione) è ottenibile utilizzando il così detto reattivo di Simmons-Smith:

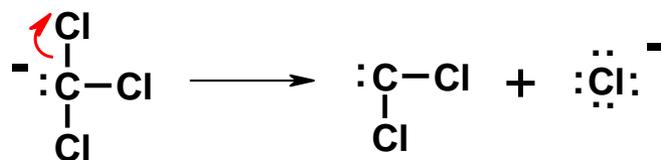
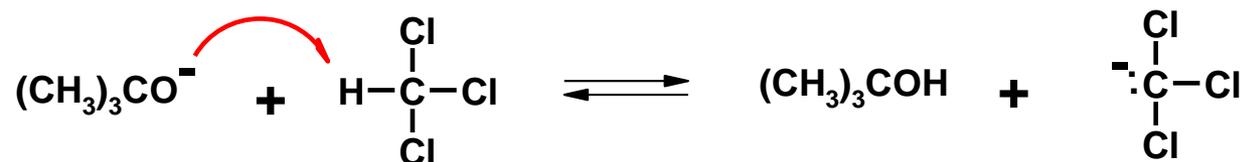


**reattivo di Simmons- Smith
(un carbenoide)**

Il reattivo di Simmons-Smith è un composto che riunisce in se le proprietà tipiche di un carbene metilenico senza generare realmente il carbene libero. Molecole dotate di queste caratteristiche sono definite carbenoidi.

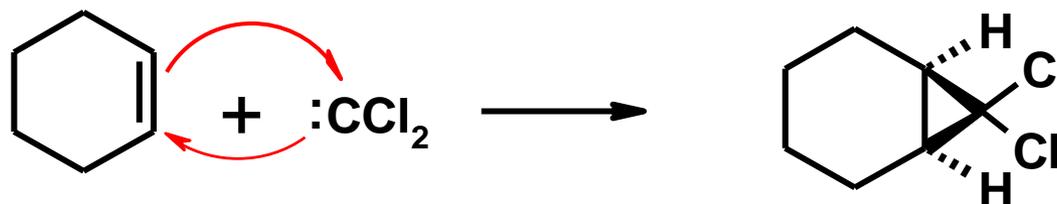


Un utile reattivo carbenico, molto più stabile del metilene per motivi di risonanza, può essere generato dalla reazione del cloroformio con terz-butossido di potassio:



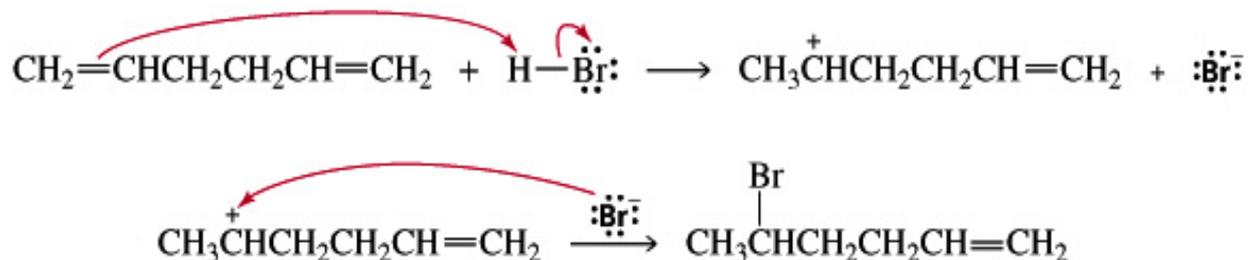
DICLORO-CARBENE

Il diclorocarbene si addiziona al doppio legame con stereoselettività SIN

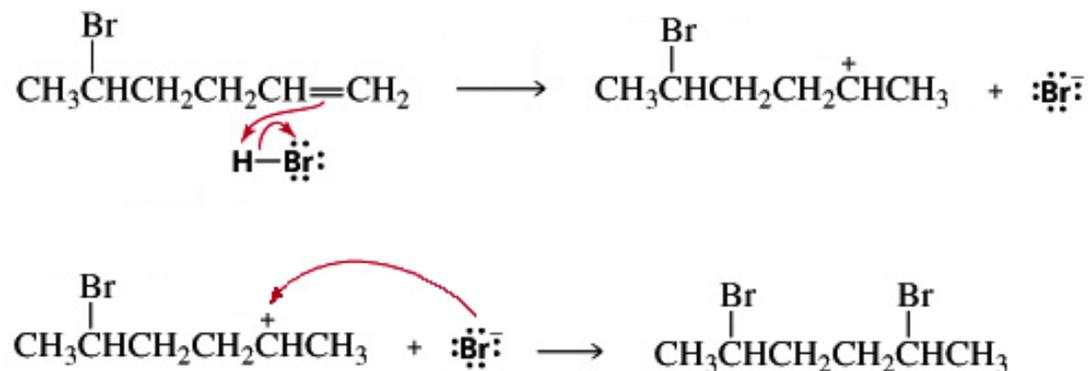


Reazioni di addizione su dieni

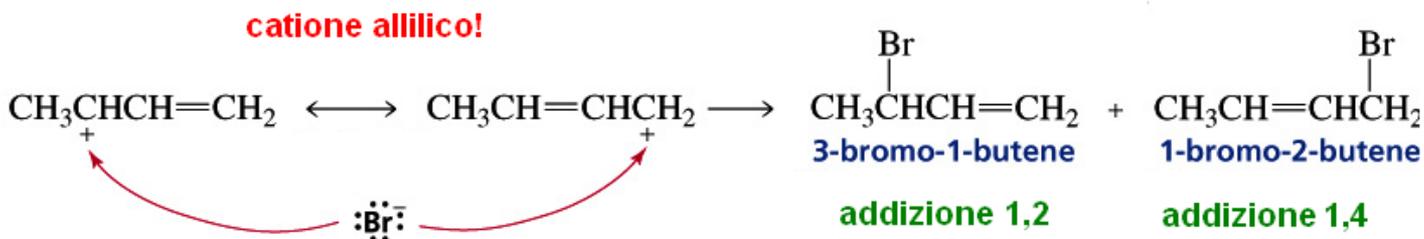
I **dieni a doppi legami isolati** fatti reagire con un equivalente di reattivo si comportano come alcheni contenenti un singolo doppio legame :



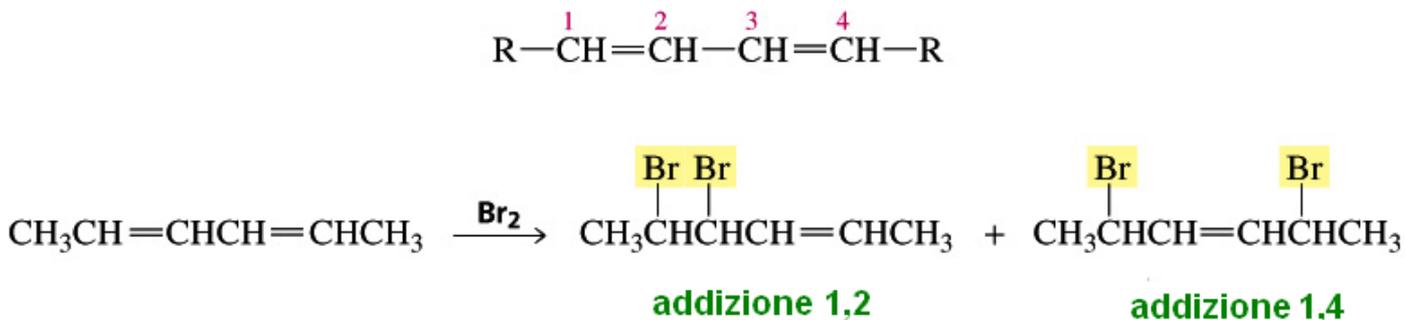
Con un eccesso di reattivo si otterrà semplicemente la doppia addizione:



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



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 carbocatione allilico.



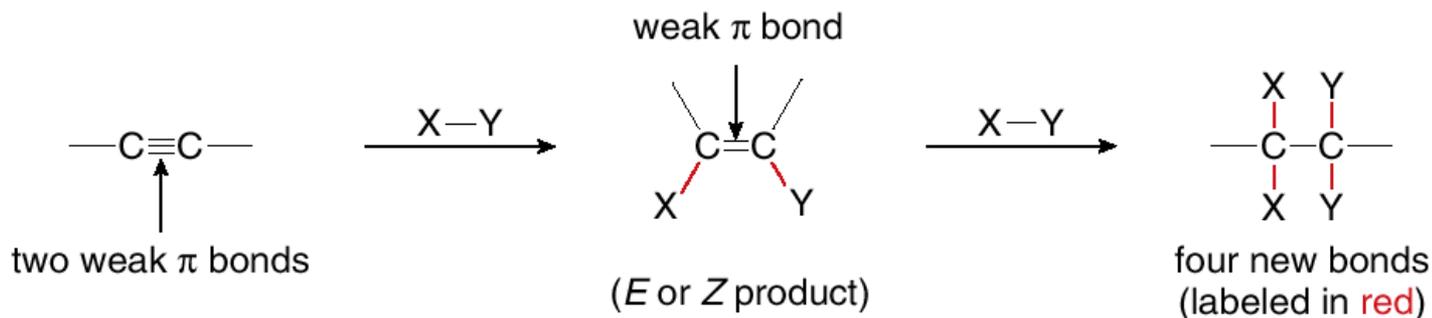
ALCHINI

Reazioni degli alchini

Reazioni di addizione

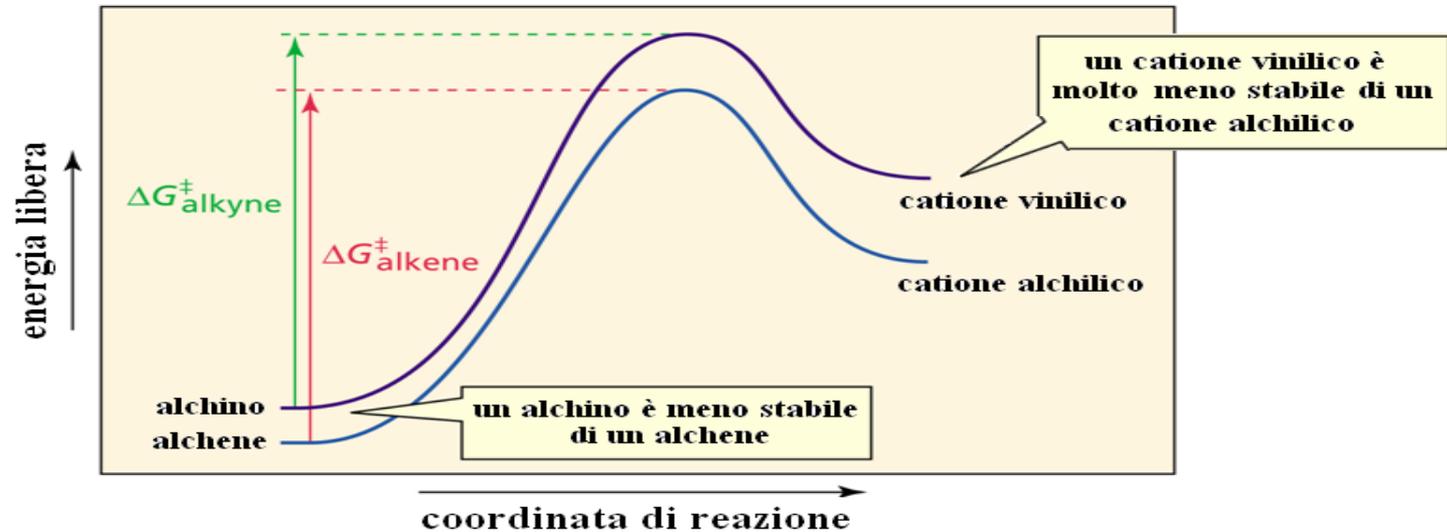
- Come gli alcheni, gli alchini subiscono reazioni di addizione perchè contengono legami π deboli.
- Si verificano due reazioni in successione: l'addizione di un equivalente di reagente forma un alchene, che in seguito addiziona un secondo equivalente di reagente per dare un prodotto che ha quattro nuovi legami.

Addition reaction



Reattività degli alchini in processi di addizione elettrofila

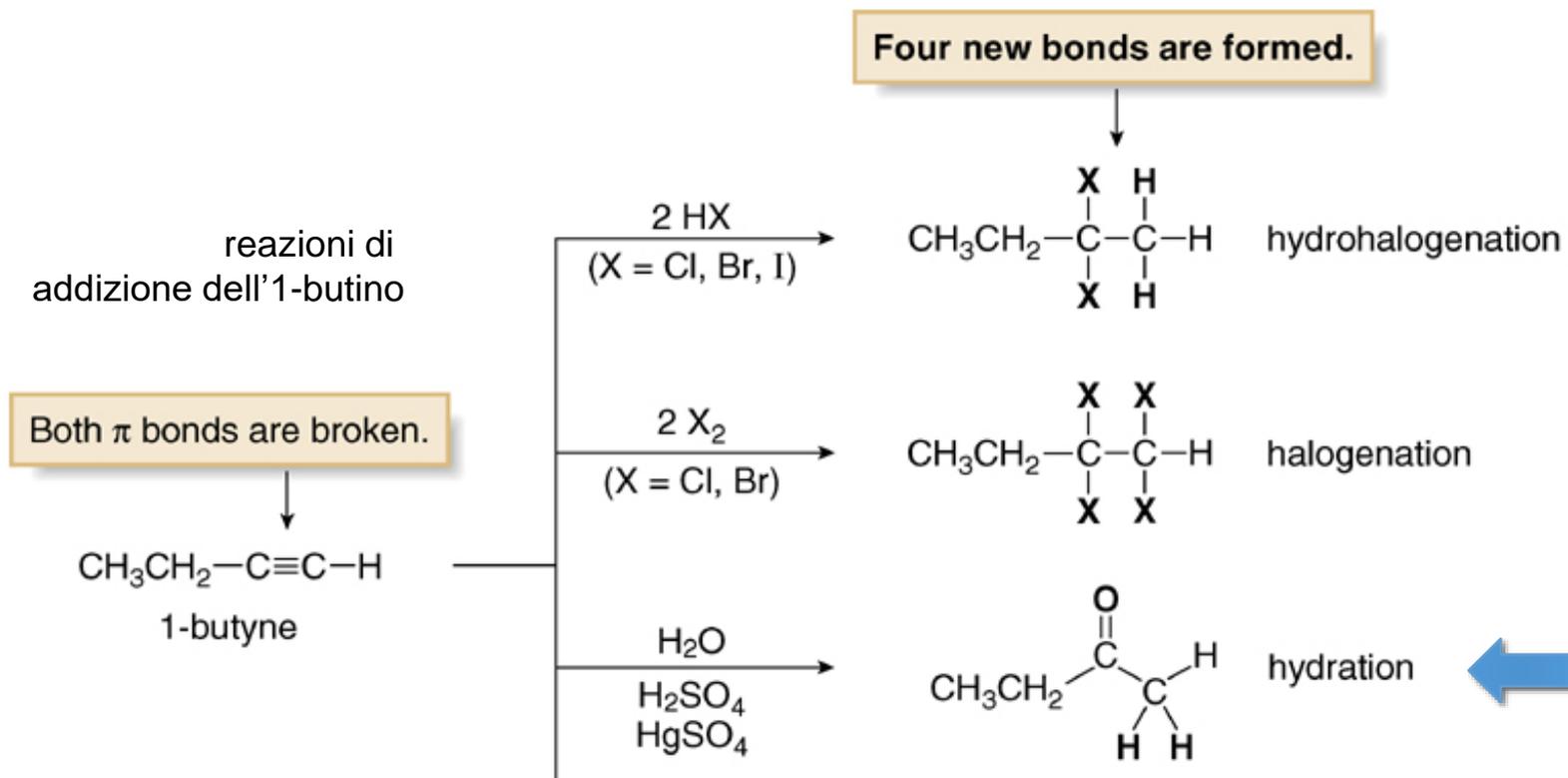
Gli alchini sono **meno reattivi** degli alcheni nelle reazioni di addizione elettrofila perché:



- 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 π dell'alchino è molto meno stabile del catione alchilico formato per la stessa reazione sull'alchene.

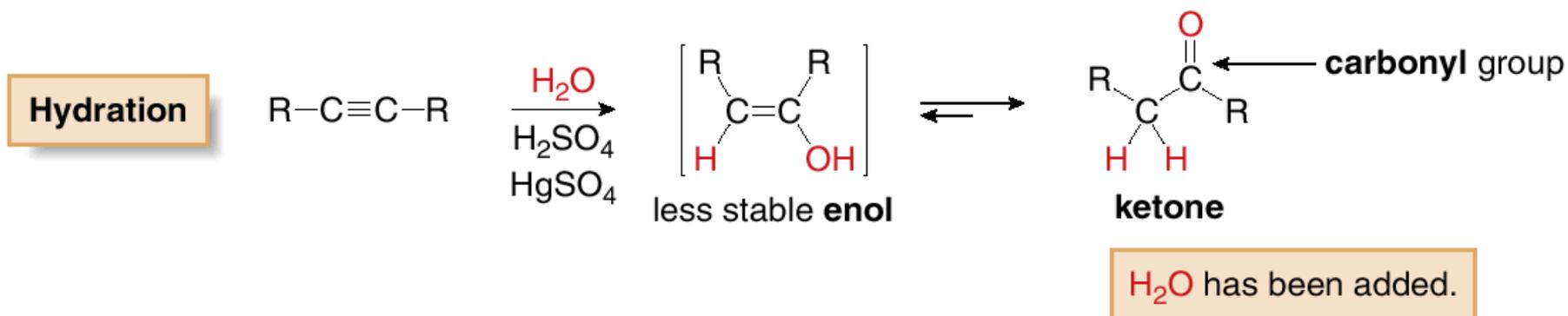
Per il **postulato di Hammond**, gli stati di transizione per la formazione dei 2 diversi carbocationi intermedi somiglieranno più a quest'ultimi che ai reagenti, visto che il processo è **endotermico**. Perciò il ΔG^{\ddagger} relativo all'alchino sarà maggiore di quello relativo all'alchene

Reazioni degli alchini

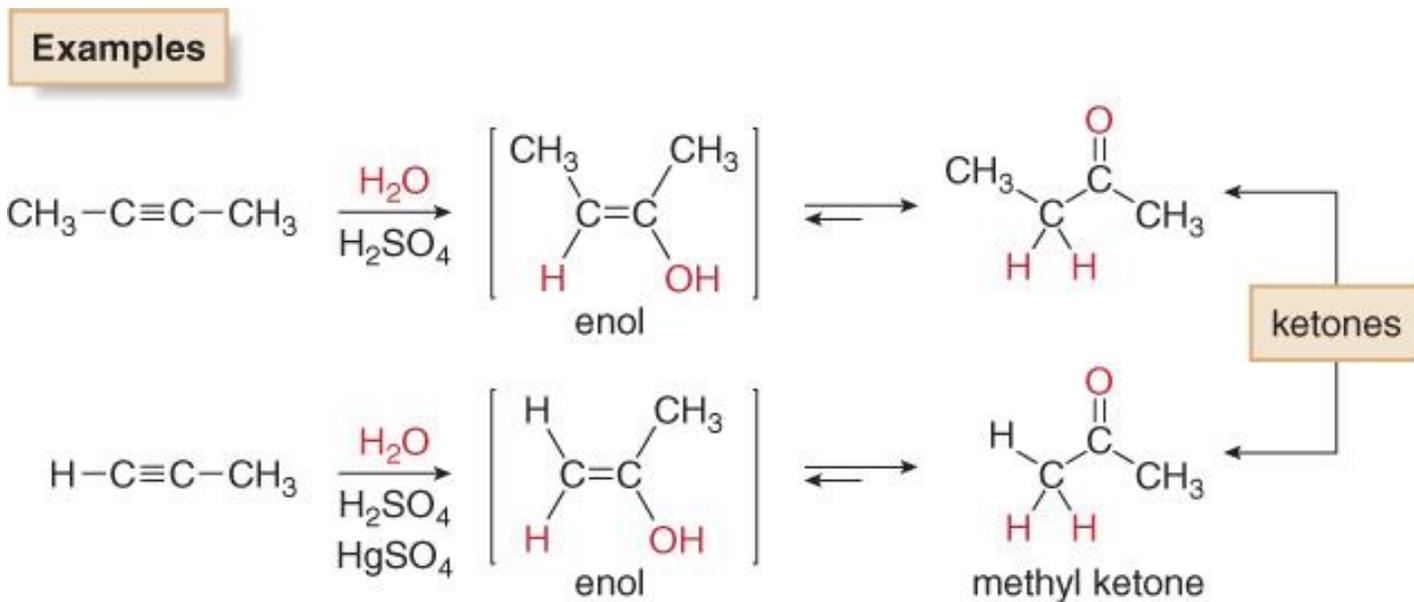


Addizione di acqua

- In presenza di un acido forte o del catalizzatore Hg^{2+} , l' H_2O si addiziona al triplo legame, ma il prodotto di addizione iniziale, un enolo, è instabile e riarrangia a un prodotto contenente un gruppo carbonilico, cioè un $\text{C}=\text{O}$. Un composto carbonilico, che ha due gruppi alchilici legati al carbonio del $\text{C}=\text{O}$, è detto chetone.



- Gli alchini interni subiscono l'idratazione con acidi concentrati, mentre gli alchini terminali richiedono la presenza anche del catalizzatore Hg^{2+} , di solito HgSO_4 , per dare metil chetoni, in seguito ad addizione di H_2O secondo Markovnikov.



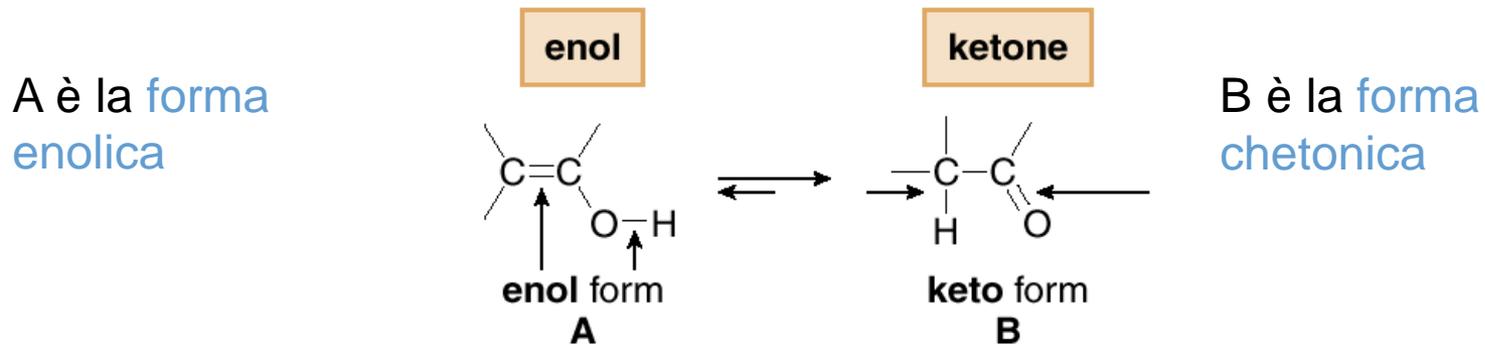
Markovnikov addition of H_2O

H adds to the terminal C.

- Consideriamo la conversione di un enolo generico A in un composto carbonilico B.

- A e B sono detti **tautomeri**:

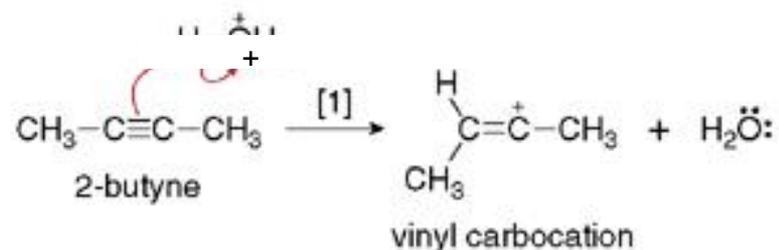
- Tautomers* are constitutional isomers that differ in the location of a double bond and a hydrogen atom. Two tautomers are in equilibrium with each other.



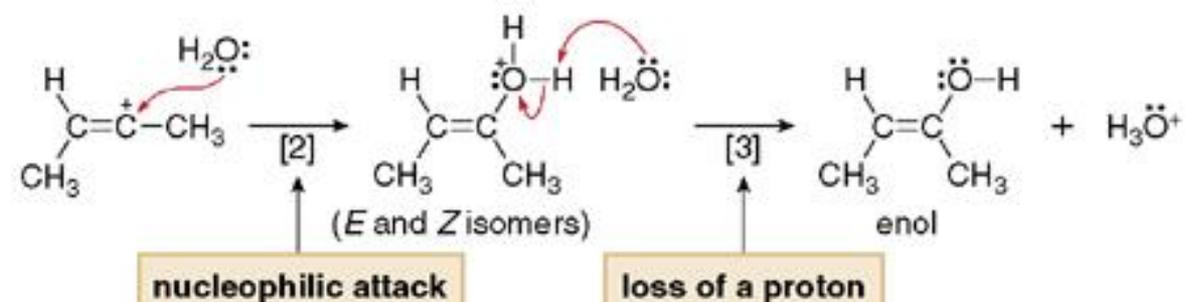
- An enol tautomer has an O–H group bonded to a C=C.
- A keto tautomer has a C=O and an additional C–H bond.

- L'equilibrio favorisce di gran lunga la forma chetonica, perchè il legame C=O è molto più forte del legame C=C.

Step [1] Addition of the electrophile (H^+) to a π bond



Steps [2] and [3] Nucleophilic attack of H_2O and loss of a proton



Steps [4] and [5] Tautomerization

