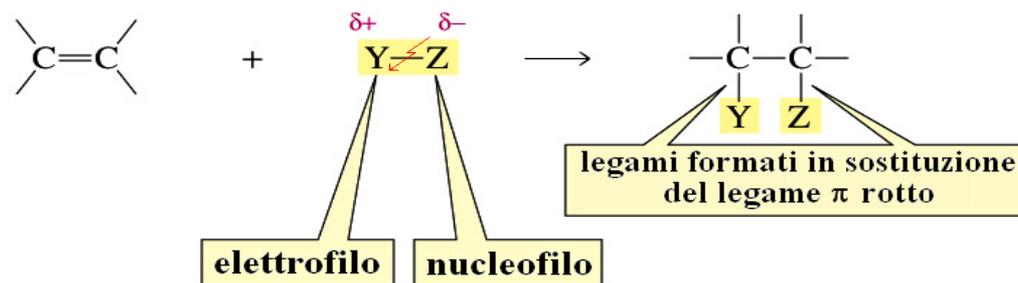


# ***Reazioni degli Alcheni e Alchini***

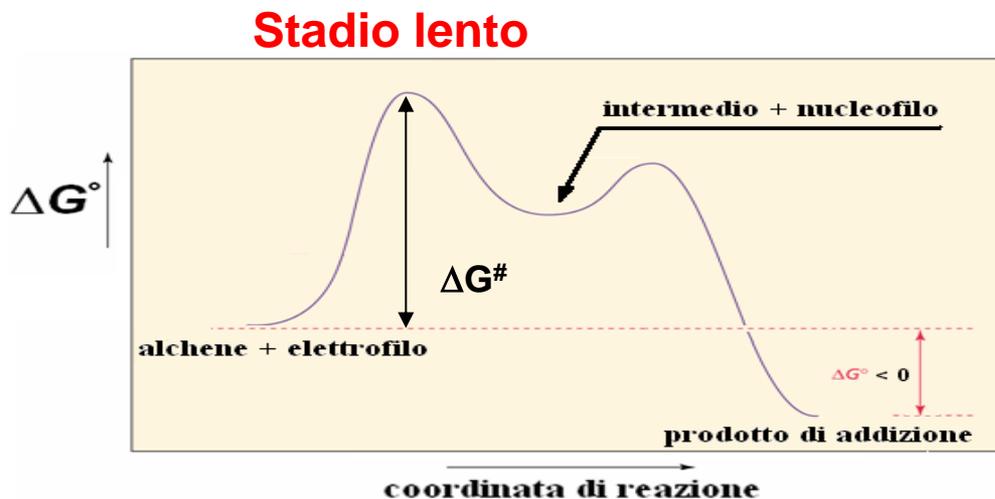
# ALCHENI

# Reazioni di addizione elettrofila

La caratteristica comune delle reazioni degli alcheni può essere così riassunta: **gli elettroni del legame  $\pi$ , 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:

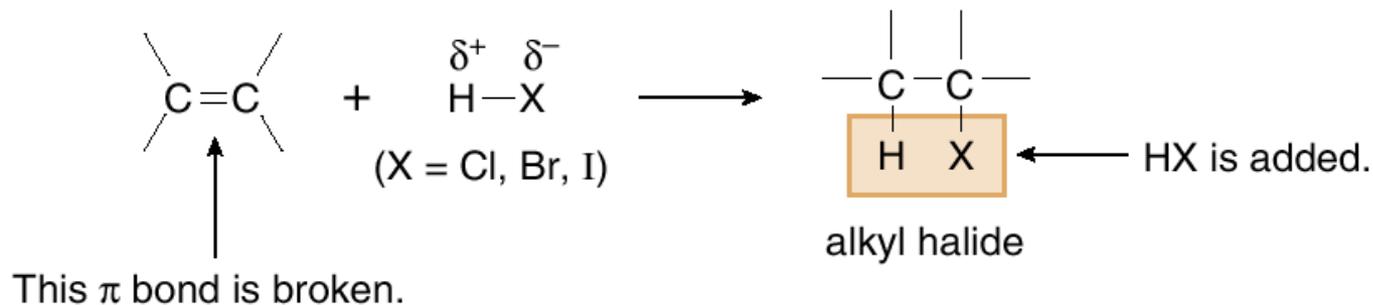


# ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI AD ALCENI

# Idroalogenazione – Addizione elettrofila di HX

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

## Hydrohalogenation

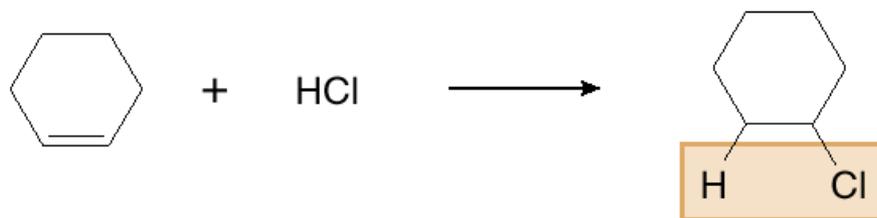
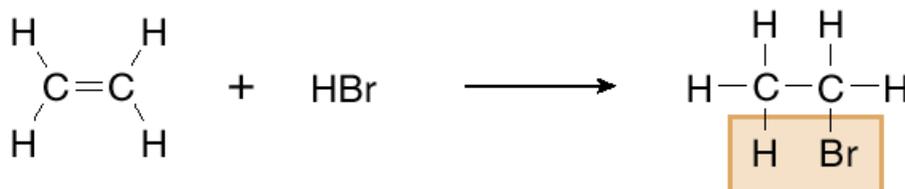


- In questa reazione si verificano la scissione di due legami (il debole legame  $\pi$  dell'alchene e il legame HX) e la formazione di due nuovi legami  $\sigma$  (uno con H e uno con X).
- Il legame H—X è polare, con una parziale carica positiva su H. Poichè l'estremità elettrofila di HX è attratta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

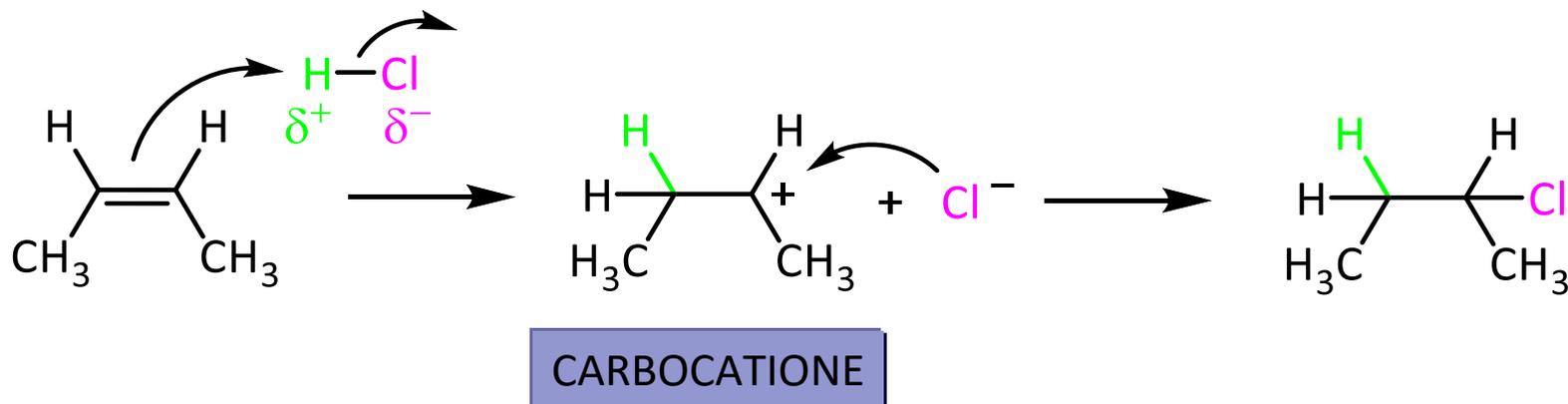
Per disegnare i prodotti di una reazione di addizione:

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

Examples



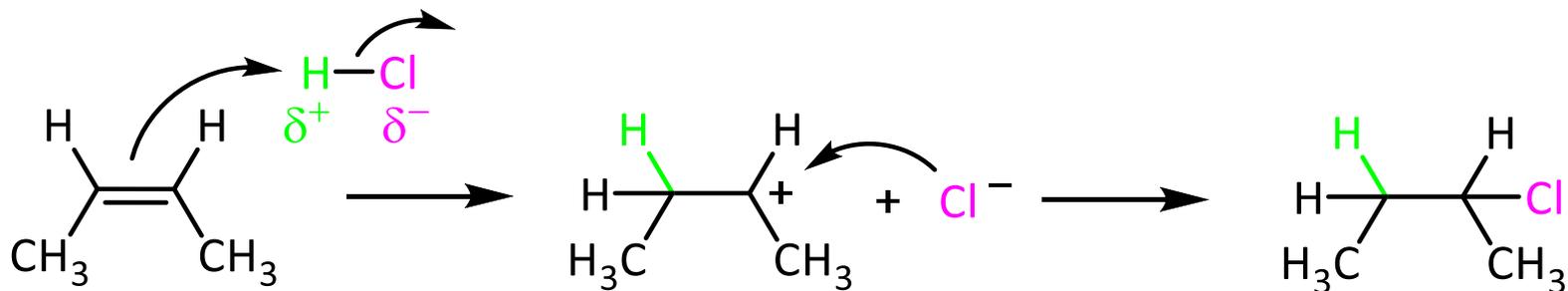
## Meccanismo dell'addizione di acidi alogenidrici agli alcheni



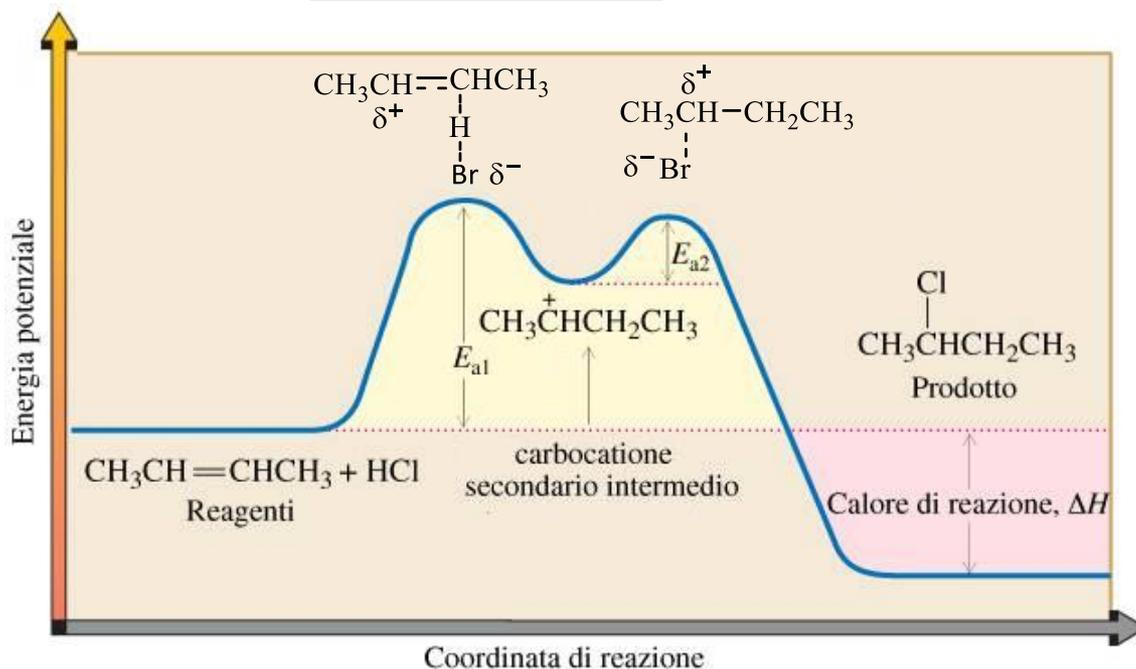
Il meccanismo dell'addizione elettrofila consiste di due successive reazioni acido-base di Lewis:

- *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,  $\text{Br}^-$  è la base di Lewis che dona una coppia di elettroni al carbocatione, l'acido di Lewis.*

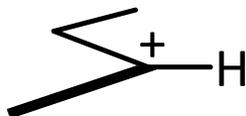
# Meccanismo dell'addizione di acidi alogenidrici agli alcheni



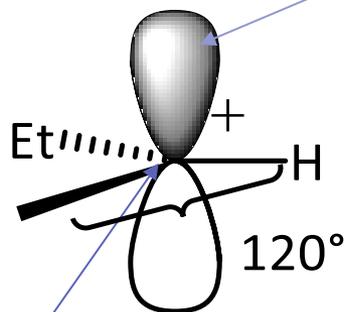
CARBOCATIONE



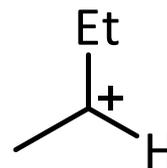
# Struttura dei carbocationi



orbitale p<sub>z</sub> vacante

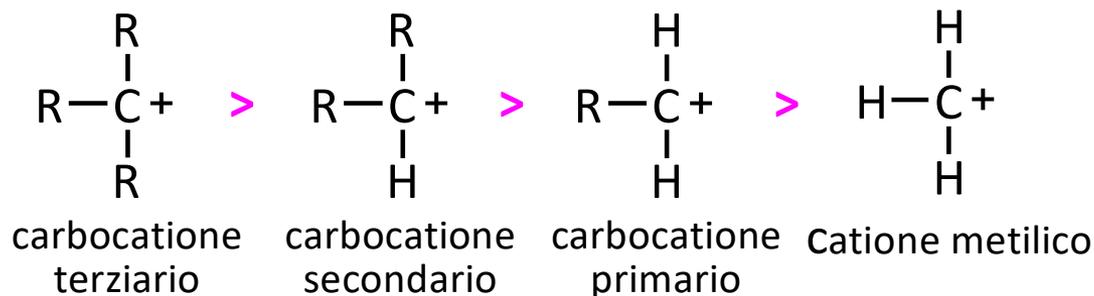


carbonio sp<sup>2</sup>



# CARBOCATIONI ALCHILICI

## Scala di stabilità dei carbocationi alchilici

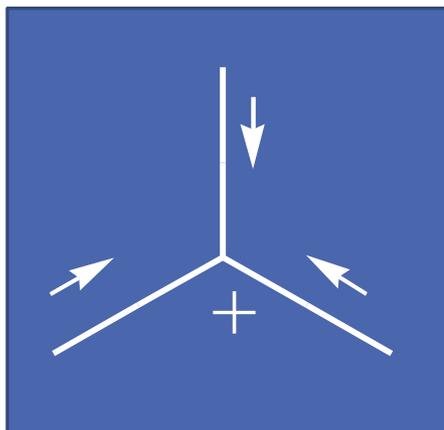


Fattori che influenzano la stabilità dei carbocationi alchilici:

- 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  $\sigma$**  e diminuisce all'aumentare della distanza tra il sostituente e il centro reattivo.

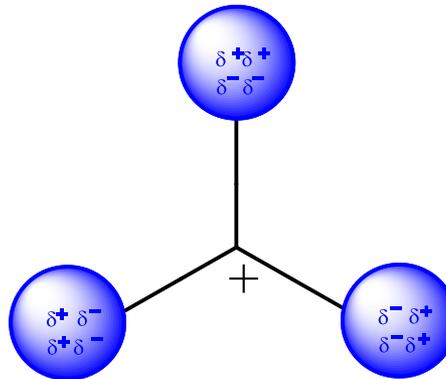


Il carbonio carico positivamente esercita un **effetto induttivo elettroneattrattore** sugli elettroni dei legami  $\sigma$ .

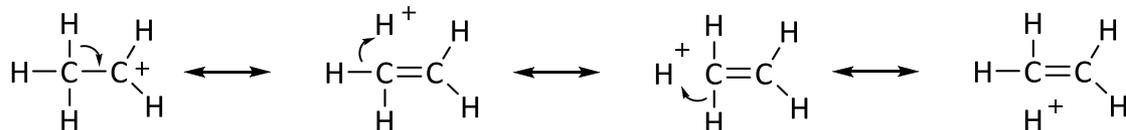
# POLARIZZABILITÀ

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.

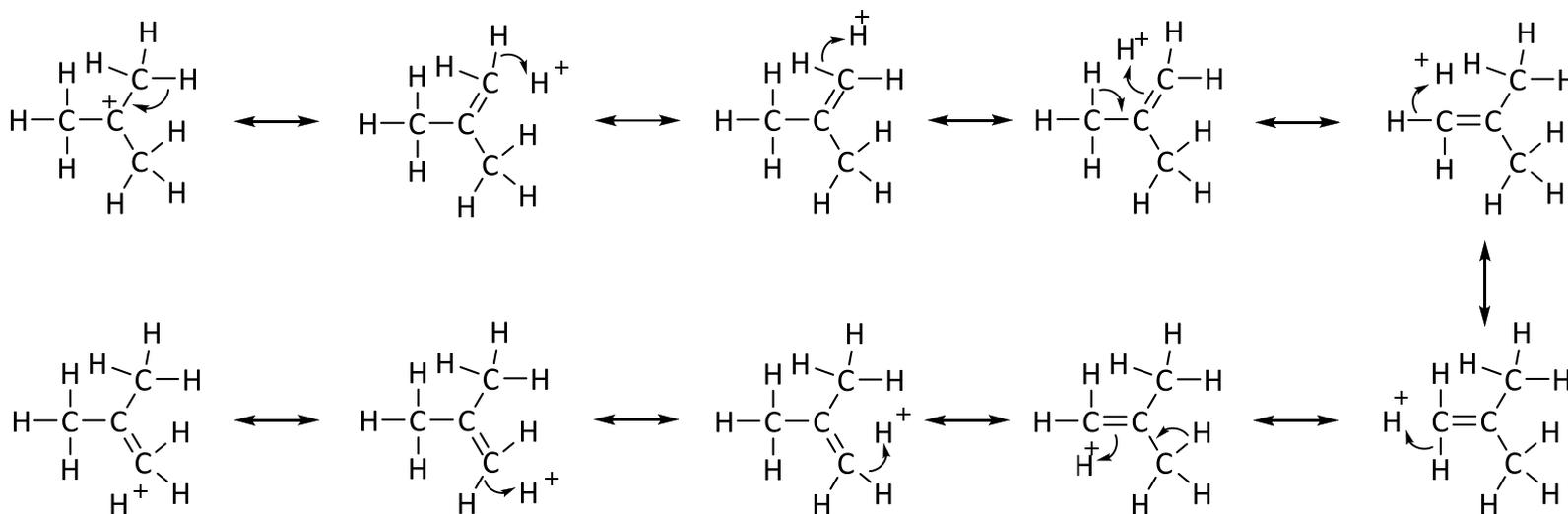
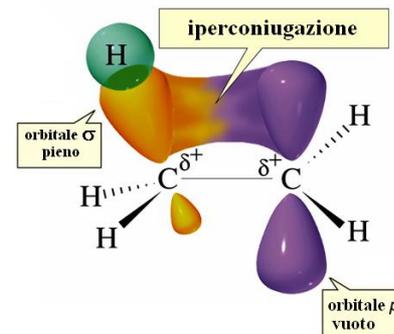
La polarizzabilità di una molecola aumenta all'aumentare del numero di elettroni e all'aumentare della loro distanza dal nucleo.



# Iperconiugazione



ibrido di risonanza (iperconiugazione) del carbocatione etilico



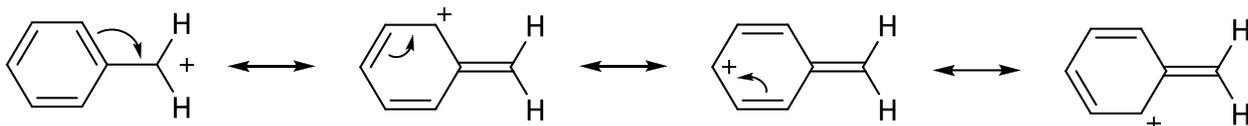
ibrido di risonanza (iperconiugazione) del carbocatione *terz*-butilico

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:

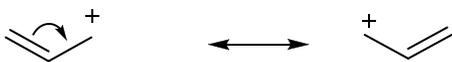
10 per il carbocatione *terz*-butilico (un carbocatione 3°), 7 per il carbocatione *iso*-propilico (un carbocatione 2°) e 4 per quello etilico (un carbocatione 1°).

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

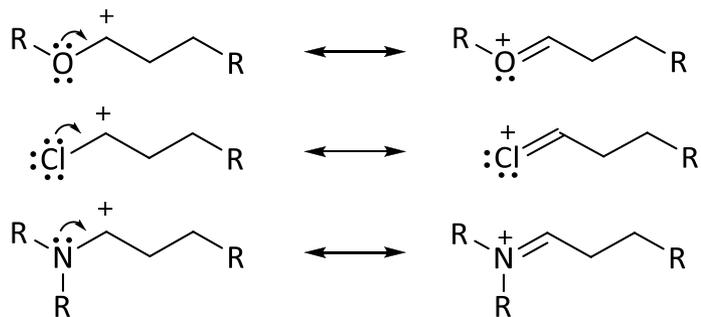
# Carbocationi stabilizzati dalla risonanza



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



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

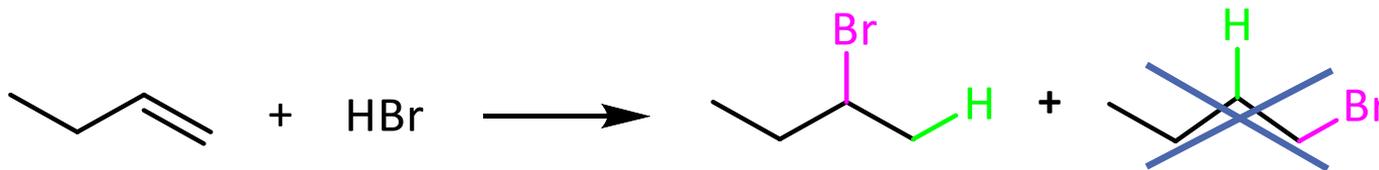


coniugazione p-elettroni non condivisi

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:

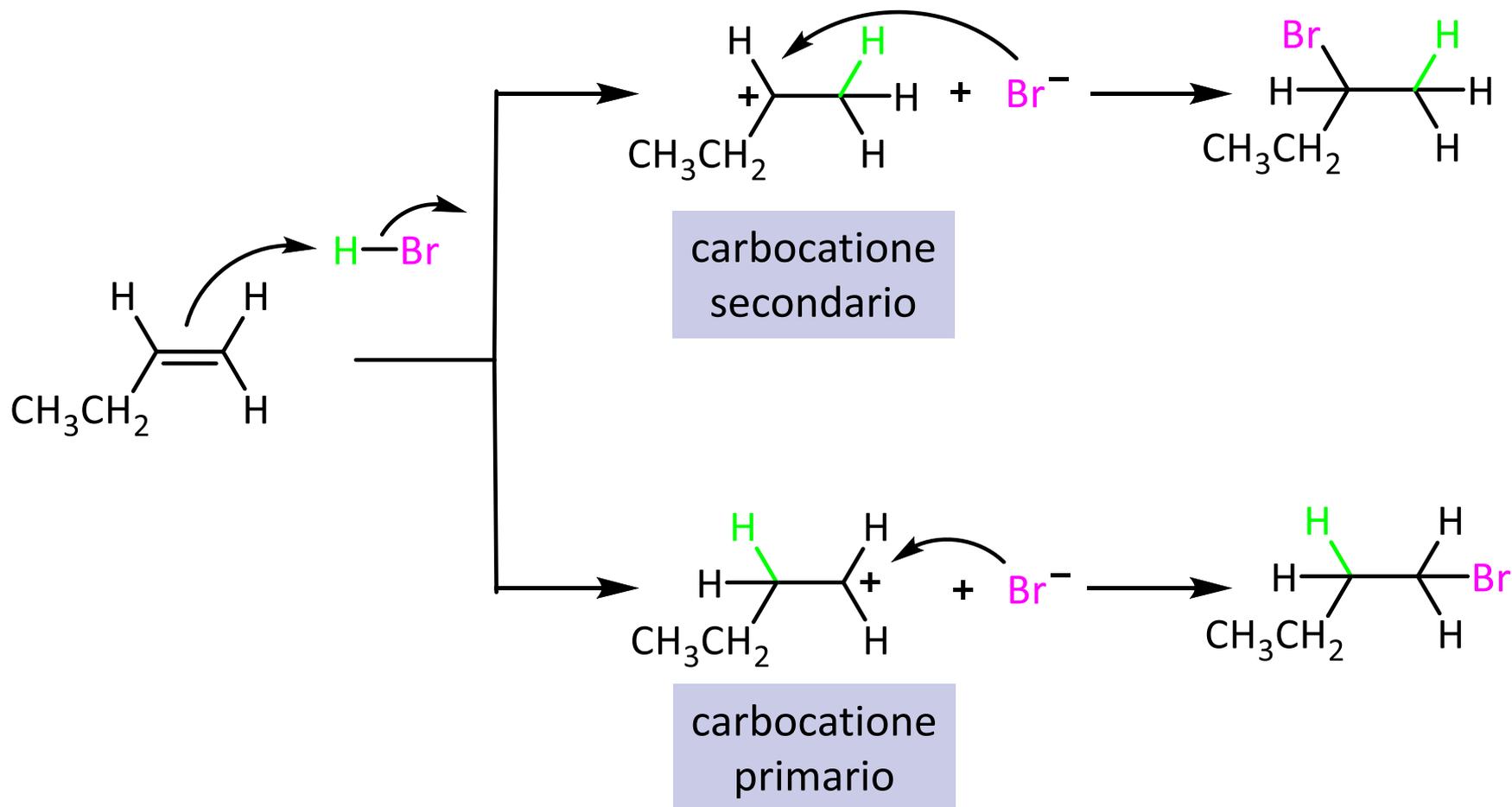


la reazione è regioselettiva:  
si forma esclusivamente  
il 2-bromobutano

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.

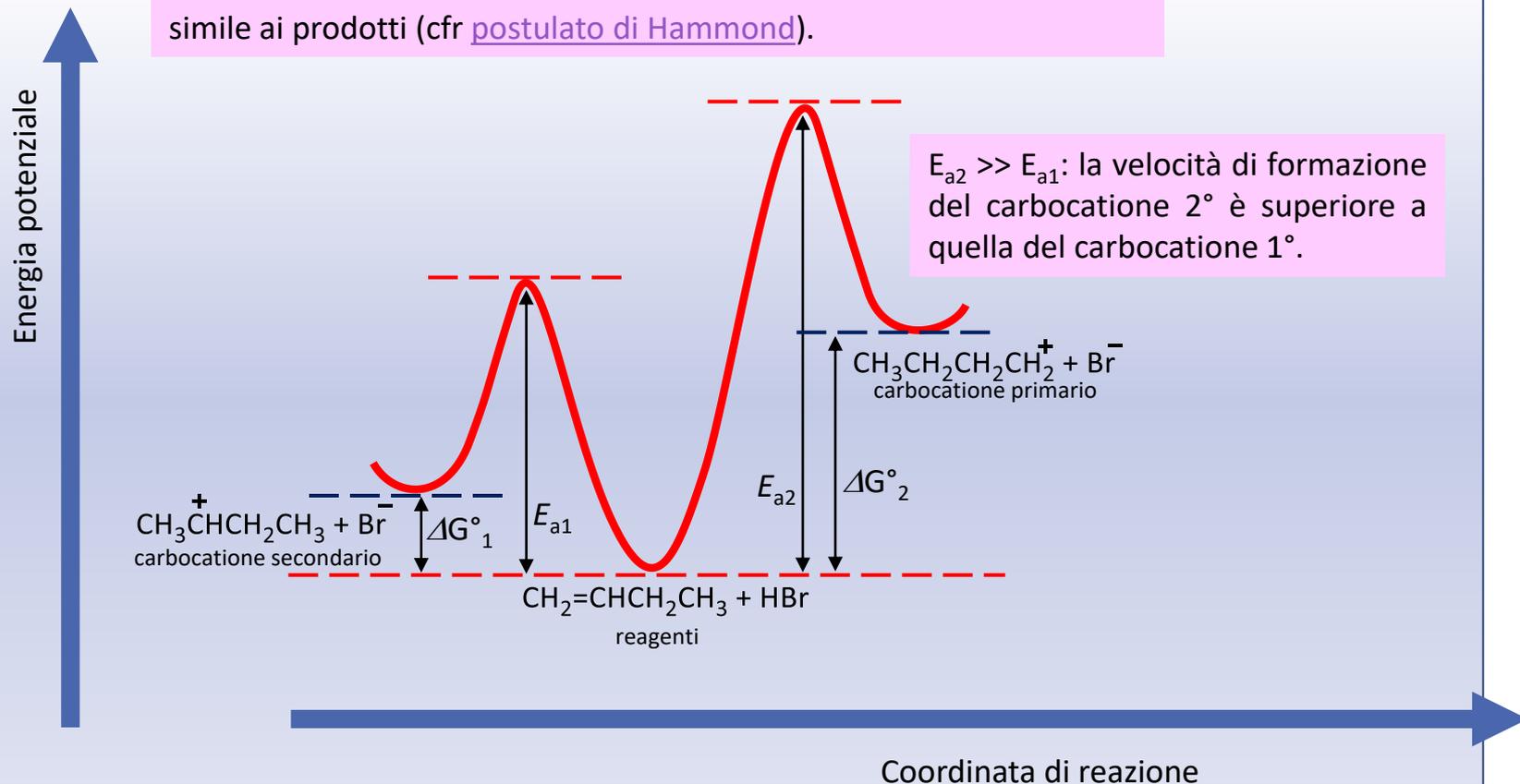
**REGOLA di MARKOVNIKOV:** nell'addizione di HX agli alcheni, l'elettrofilo  $H^+$  si addiziona al carbonio  $sp^2$  legato al maggior numero di atomi di idrogeno e il nucleofilo  $X^-$  all'altro carbonio  $sp^2$

# Regioselettività nell'addizione di HX agli alcheni



# Perché l'1-bromobutano non si forma?

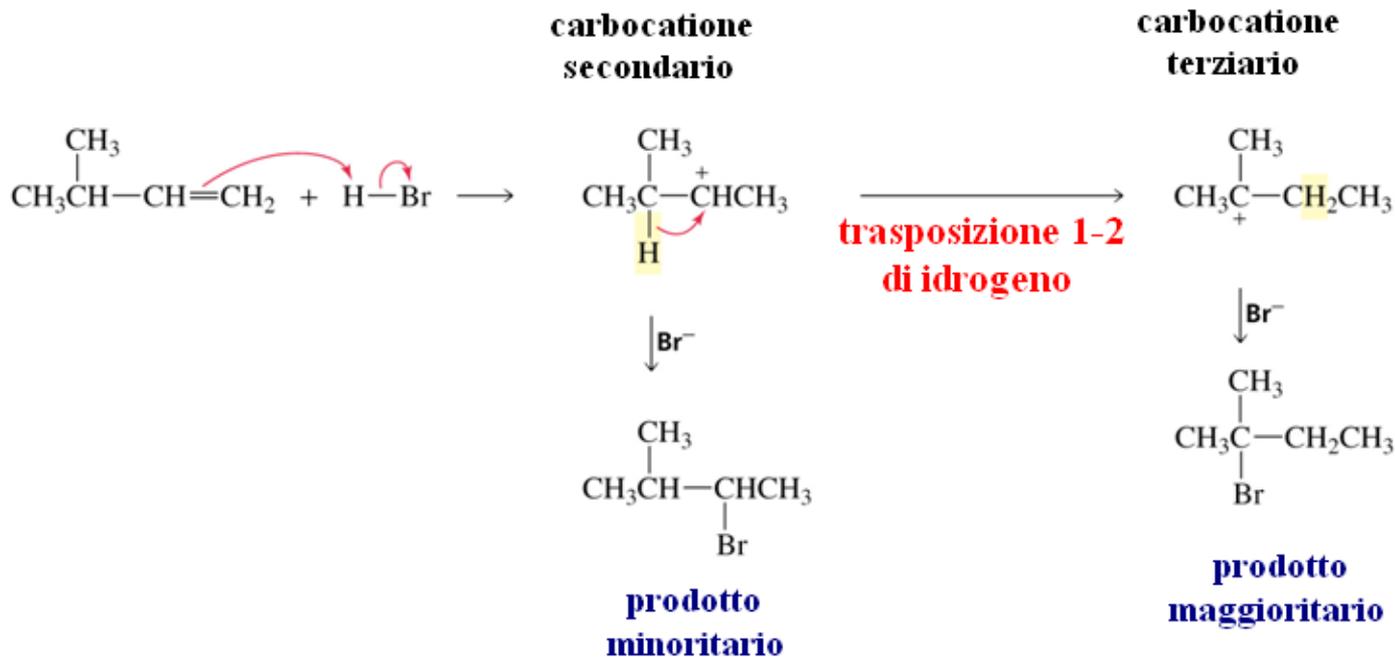
La reazione di formazione di un carbocatione è endotermica: lo *ST* è simile ai prodotti (cfr [postulato di Hammond](#)).



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

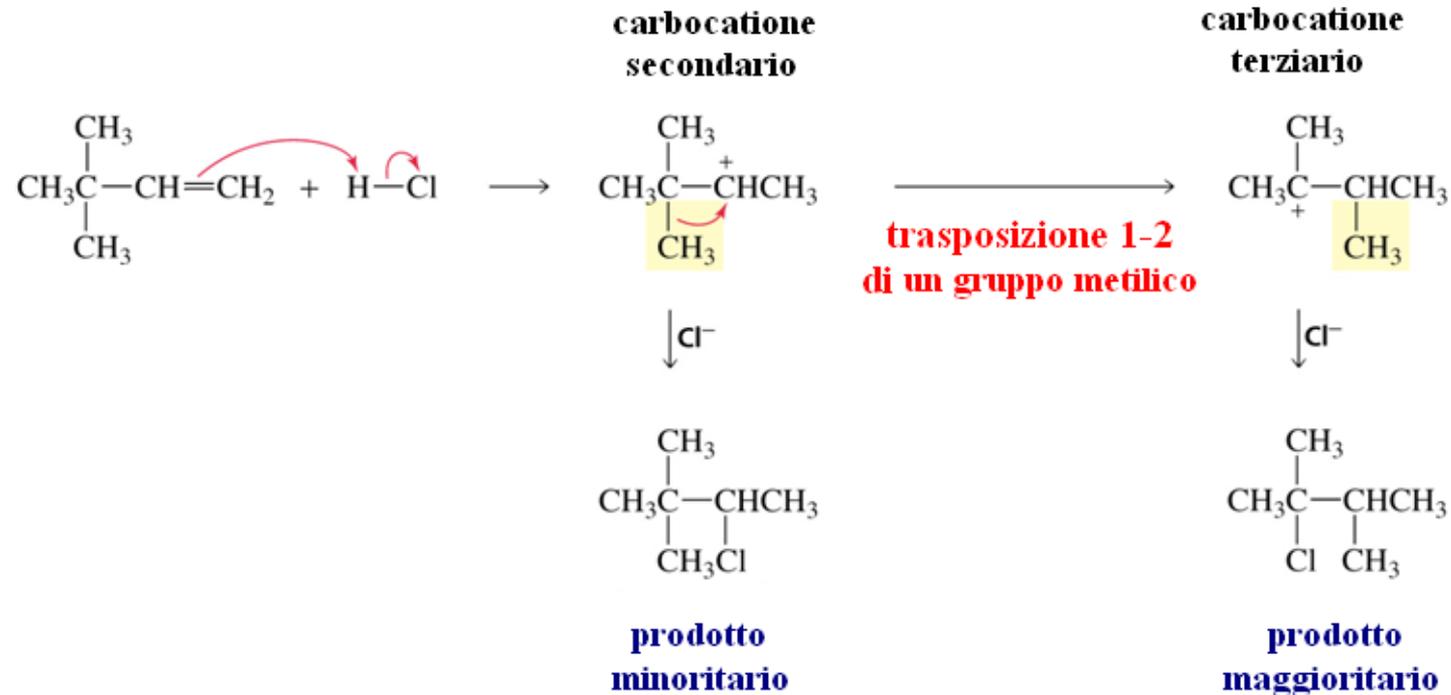
## Trasposizione 1-2 di idrogeno

si forma un  
carbocatione più stabile

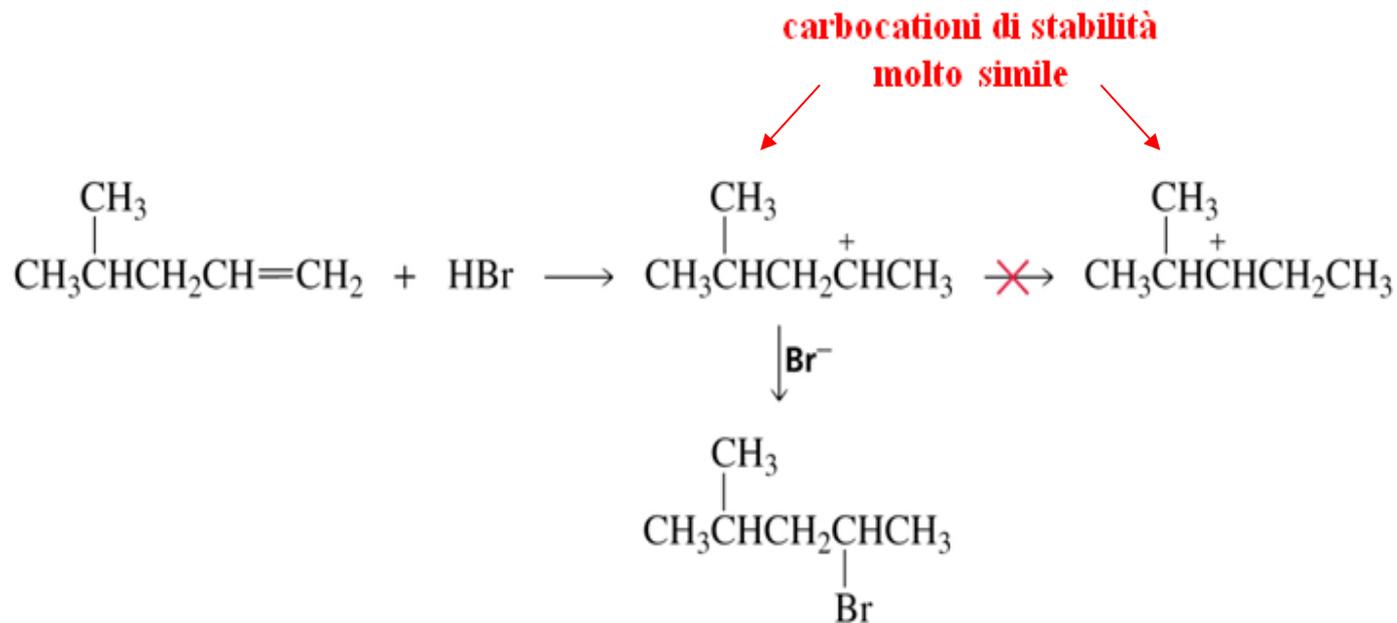


# Trasposizione 1-2 di alchile (metile)

si forma un  
carbocatione più stabile

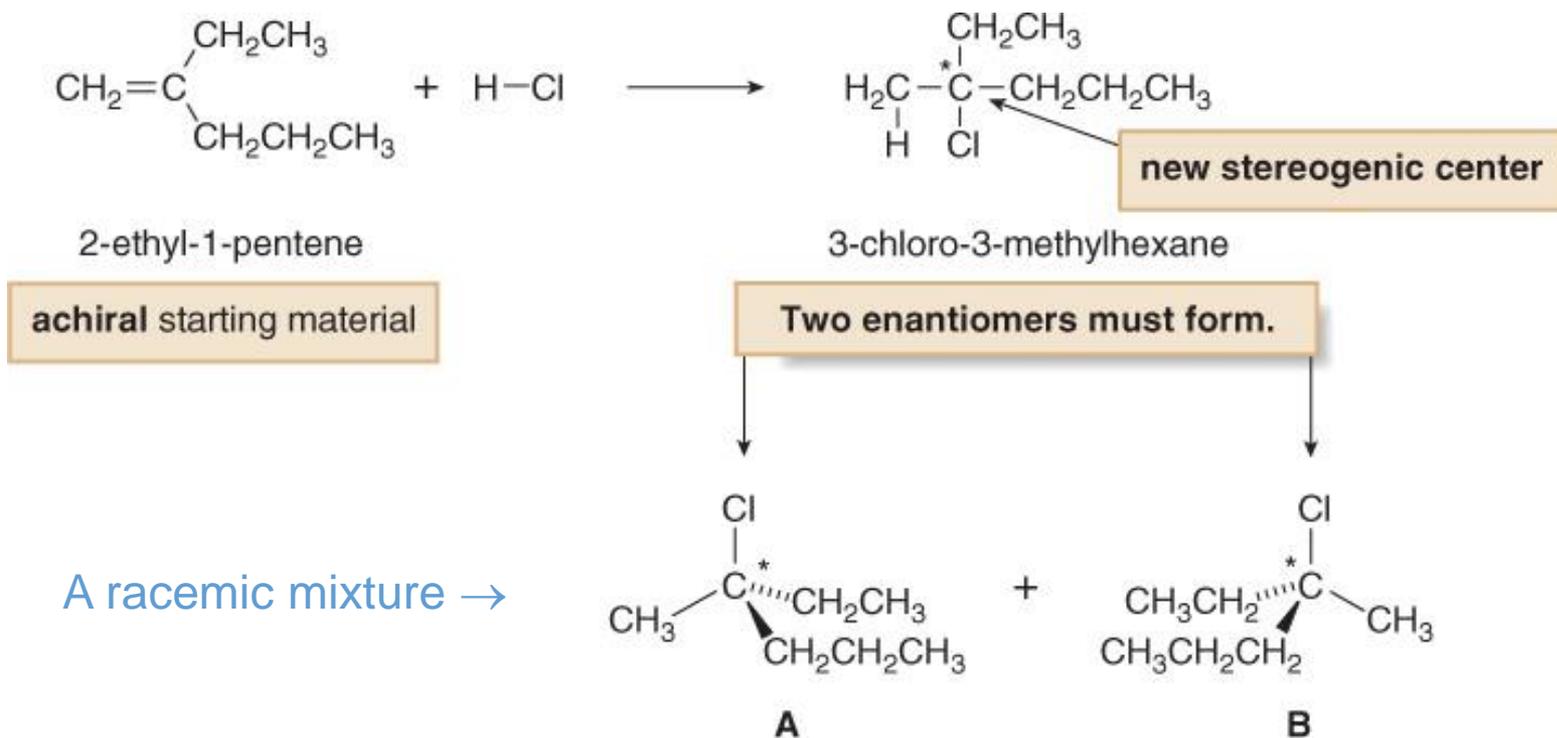


La trasposizione *non* ha luogo se non porta ad un carbocatione più stabile

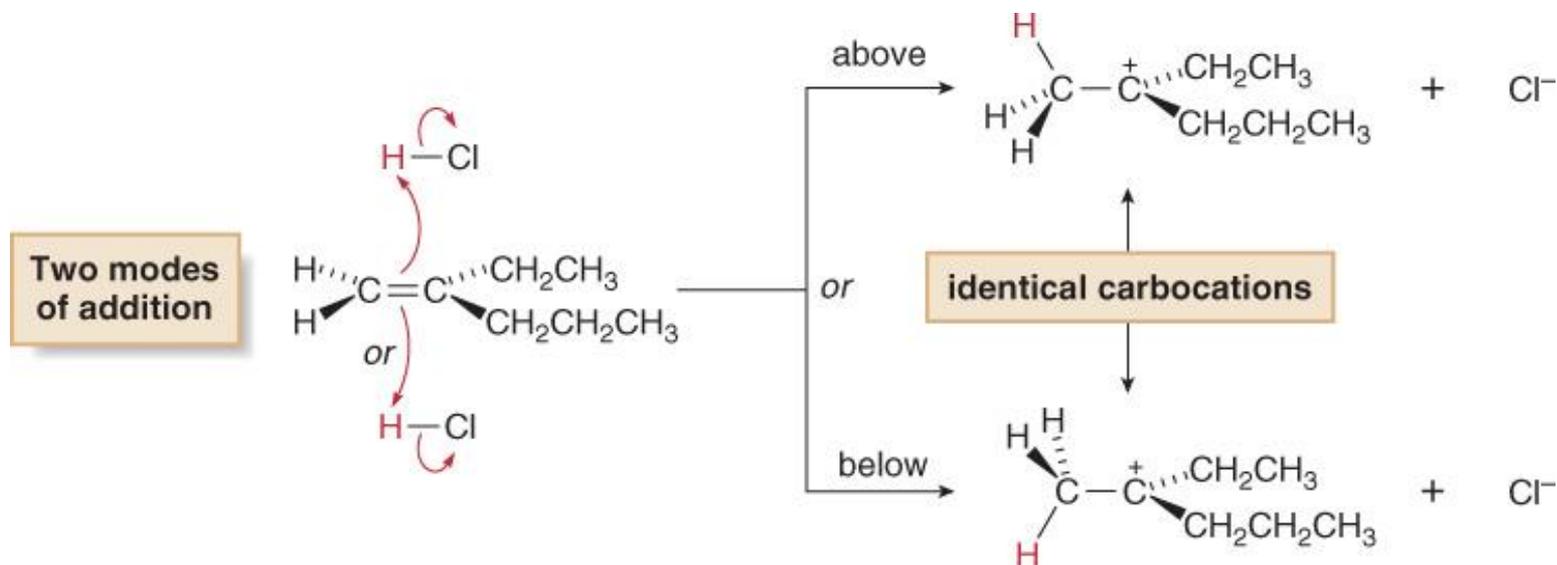


## Stereochimica dell'addizione elettrofila di HX

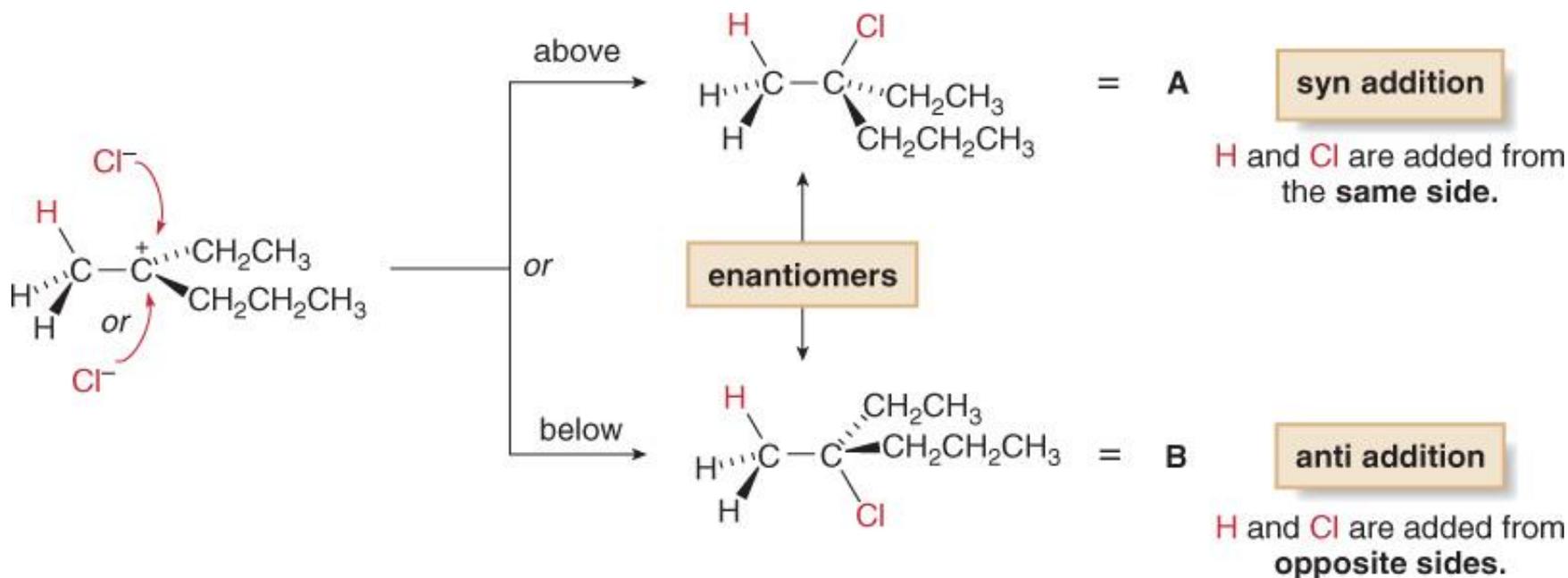
- Gli atomi trigonali planari reagiscono con i reagenti da due direzioni opposte con uguale probabilità.
- Materiali di partenza achirali forniscono prodotti achirali o racemici.
- Talvolta la idroalogenazione forma nuovi centri stereogenici:



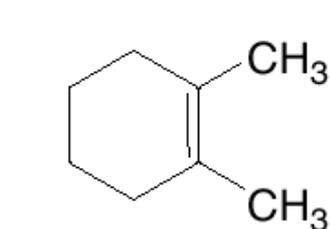
- Il meccanismo della idroalogenazione chiarisce il motivo della formazione di due enantiomeri. L'addizione iniziale di  $H^+$  avviene da entrambi i lati del piano del doppiolegame.
- Entrambi i modi di addizione generano lo stesso carbocatione achirale. Si può utilizzare una qualunque delle rappresentazioni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



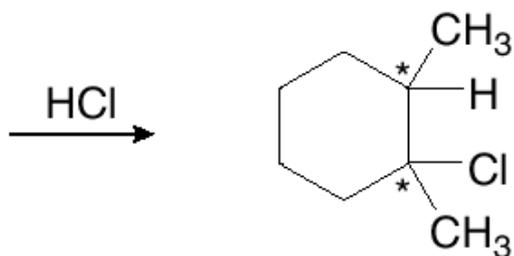
- Anche l'attacco nucleofilo di  $\text{Cl}^-$  sul carbocatione trigonale piano avviene da due differenti direzioni, formando due prodotti A e B, che possiedono un nuovo centro stereogenico.
- A e B sono enantiomeri. Poiché l'attacco può avvenire con uguale probabilità da entrambe le direzioni, si forma 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"><li>• The mechanism involves two steps.</li><li>• The rate-determining step forms a carbocation.</li><li>• Rearrangements can occur.</li></ul>
Regioselectivity	<ul style="list-style-type: none"><li>• Markovnikov's rule is followed. In unsymmetrical alkenes, H bonds to the less substituted C to form the more stable carbocation.</li></ul>
Stereochemistry	<ul style="list-style-type: none"><li>• Syn and anti addition occur.</li></ul>

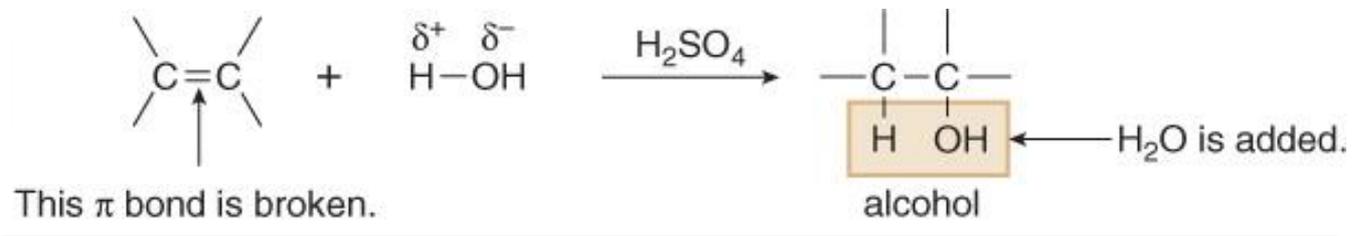
---

**IDRATAZIONE DI ALCHEMI:  
ADDIZIONE ACIDO-CATALIZZATA DI H<sub>2</sub>O**

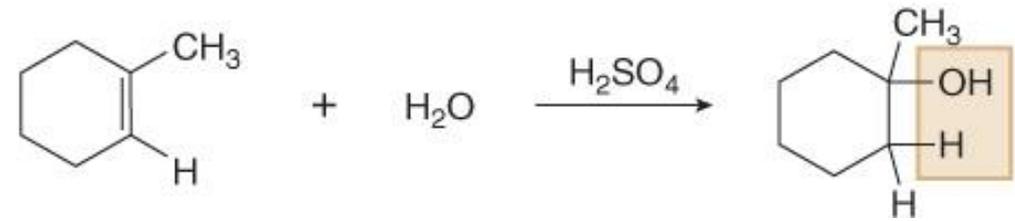
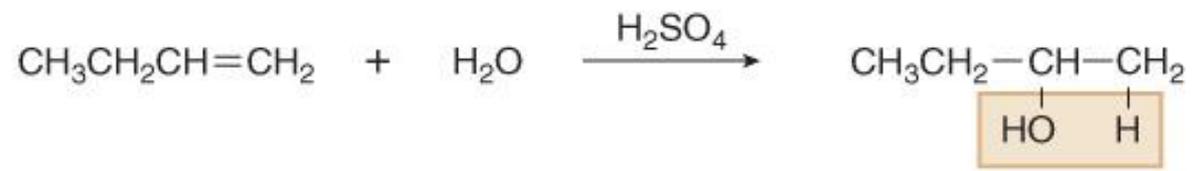
# Idratazione – Addizione elettrofila di acqua

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

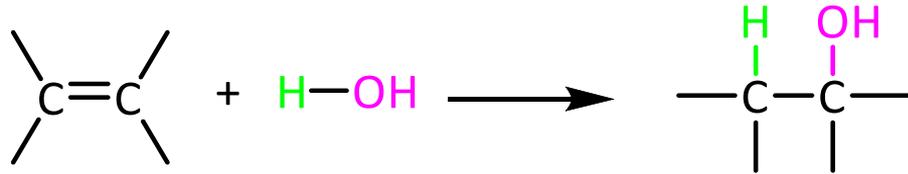
Hydration—  
General reaction



Examples



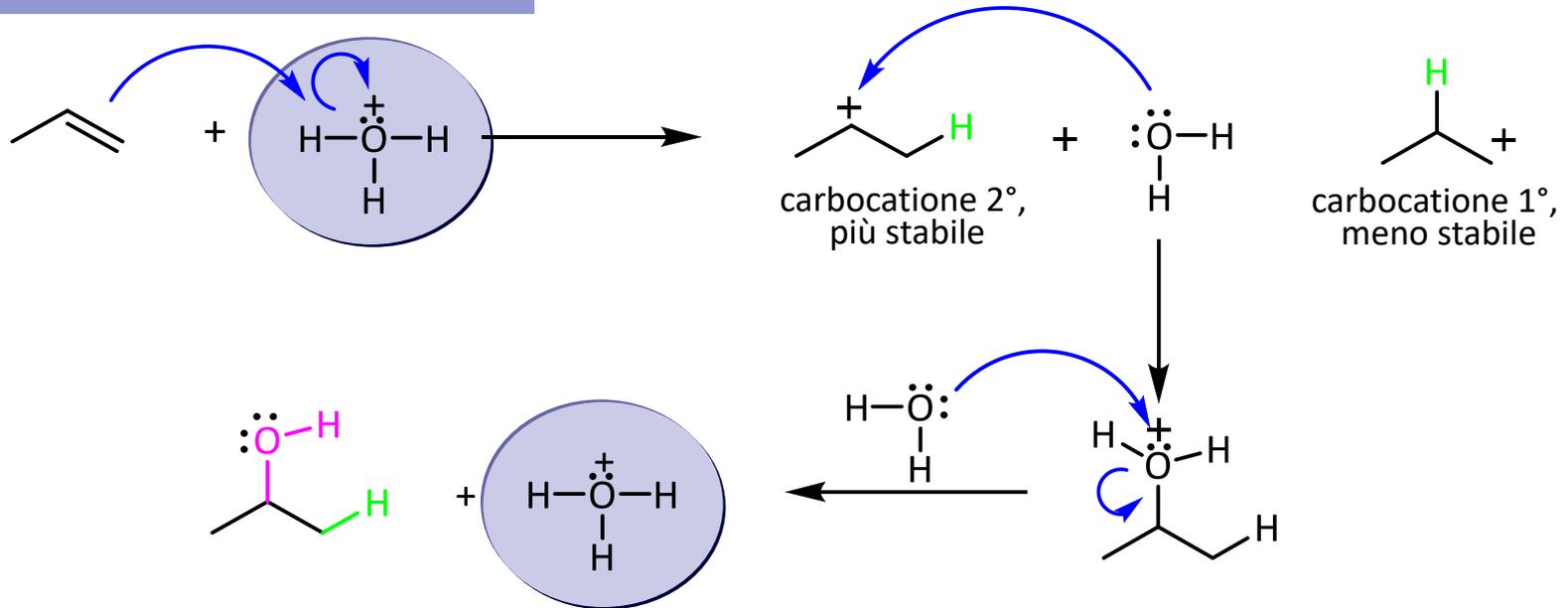
# Meccanismo



ROTTURA DEL LEGAME  $\pi$

FORMAZIONE DI DUE LEGAMI  $\sigma$

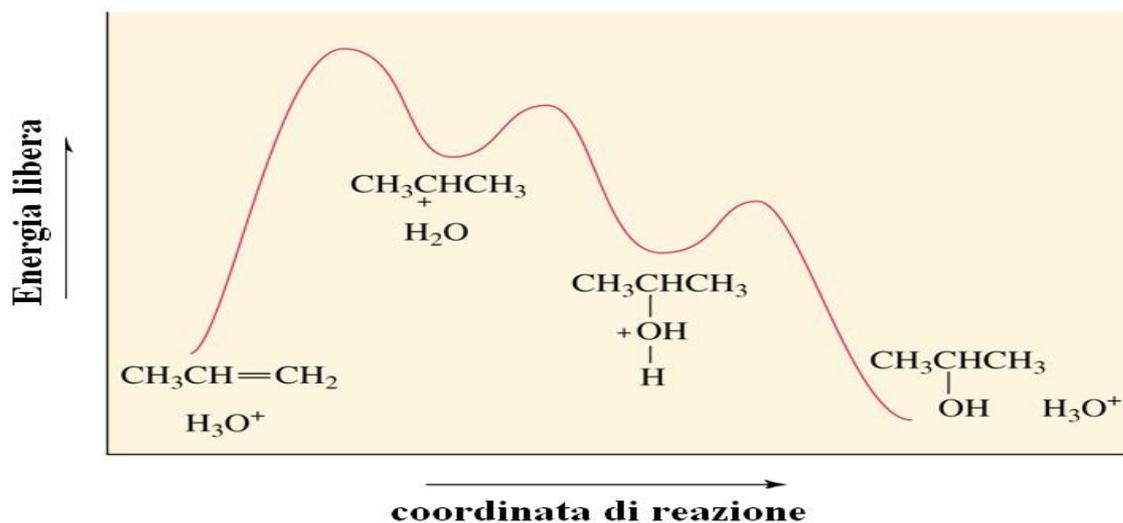
## meccanismo di reazione



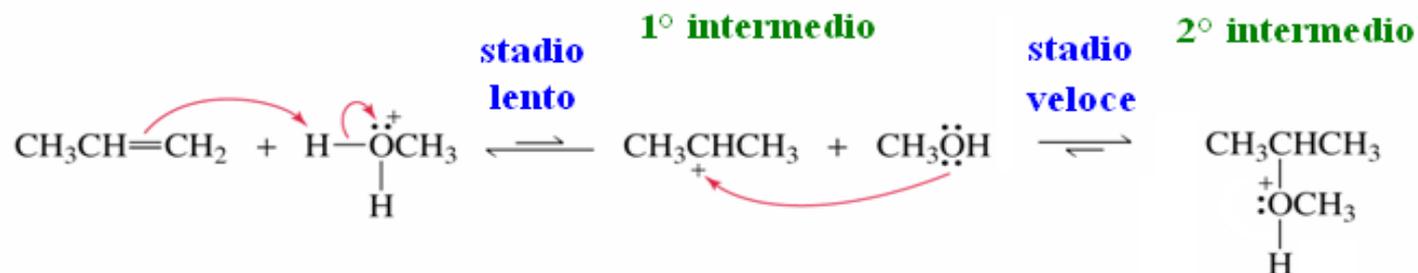
La formazione di intermedi carbocationici comporta tre conseguenze:

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



Gli alcoli si addizionano agli alcheni con lo stesso meccanismo, con formazione di eteri. Per esempio, l'addizione di  $\text{CH}_3\text{OH}$  al 2-metilpropene forma *tert*-butil metil etere (MTBE), un additivo per carburanti con elevato potere antidetonante.

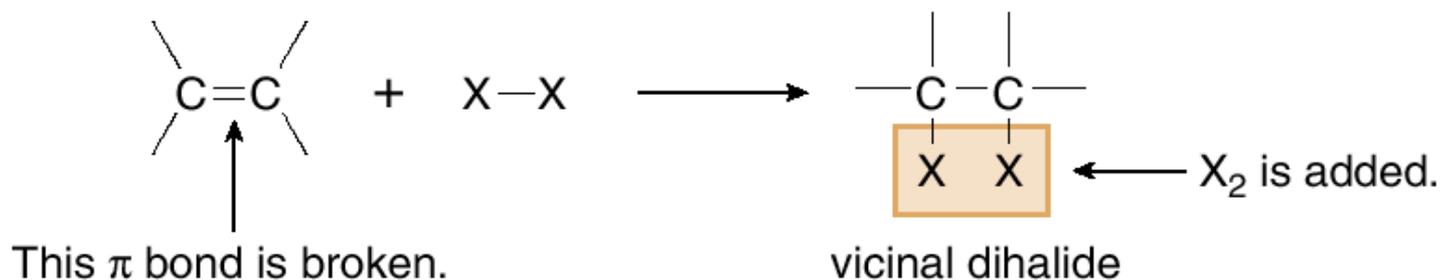


# **ADDIZIONE DI ALOGENI AD ALCHEMI**

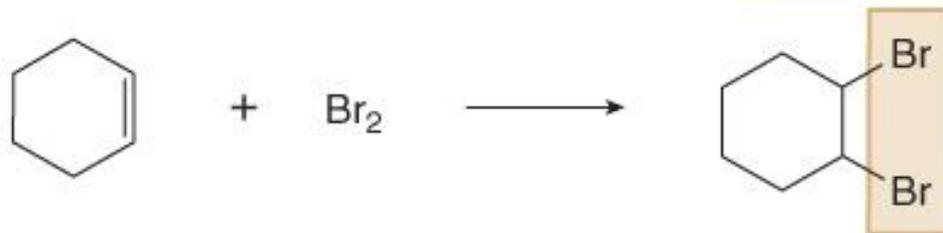
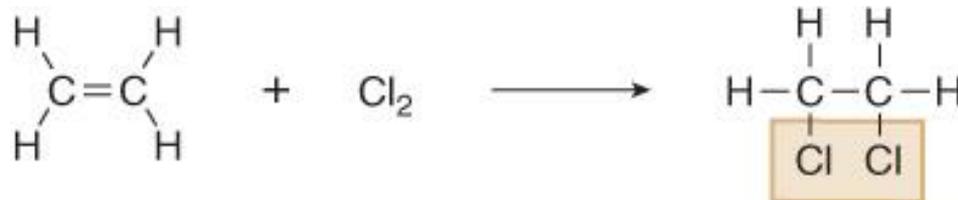
# Alogenazione – Addizione di alogeno

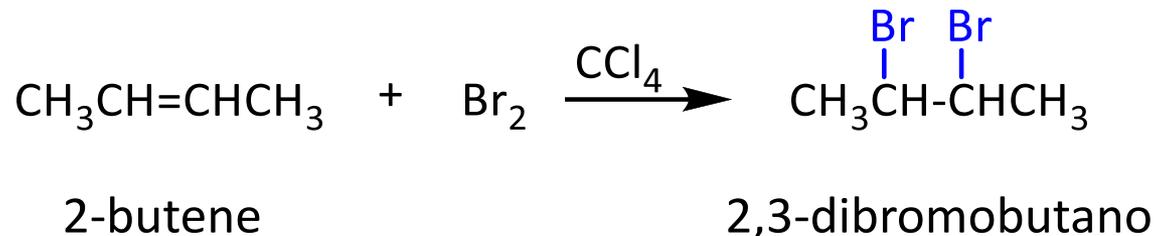
- L'alogenazione è l'addizione di  $X_2$  ( $X = \text{Cl}$  or  $\text{Br}$ ) a un alchene, con formazione di un **dialogenuro vicinale**.

## Halogenation



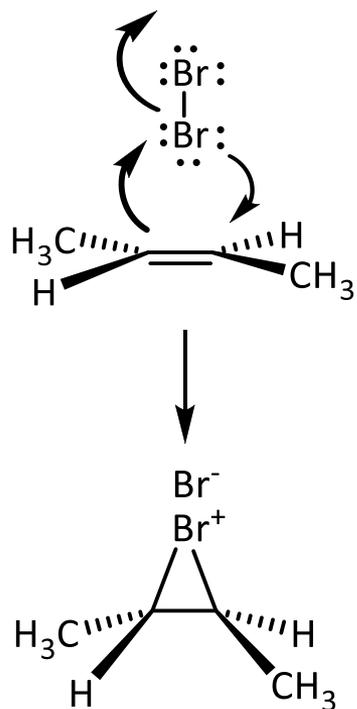
## Examples



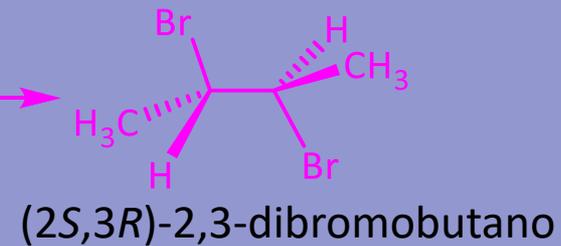
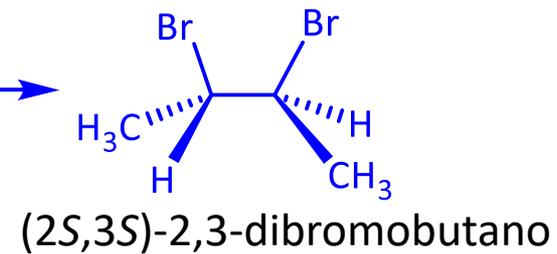
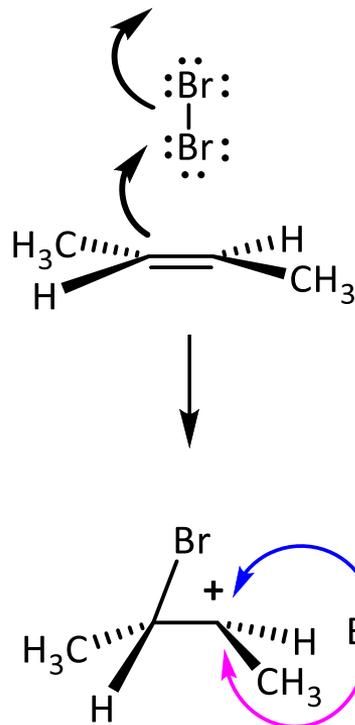


- Gli alogeni si addizionano ai legami  $\pi$  perché gli alogeni sono polarizzabili.
- Il doppio legame elettron-ricco induce un dipolo in una molecola di alogeno adiacente, rendendo uno degli atomi di alogeno elettron-deficiente e l'altro elettron-ricco ( $\text{X}^{\delta+}-\text{X}^{\delta-}$ ).
- 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  $\text{Br}_2$  al cicloesene è di tipo *anti*, formando due enantiomeri trans. Questo suggerisce che i carbocationi non sono degli intermedi delle alogenazioni.

# Meccanismo di reazione

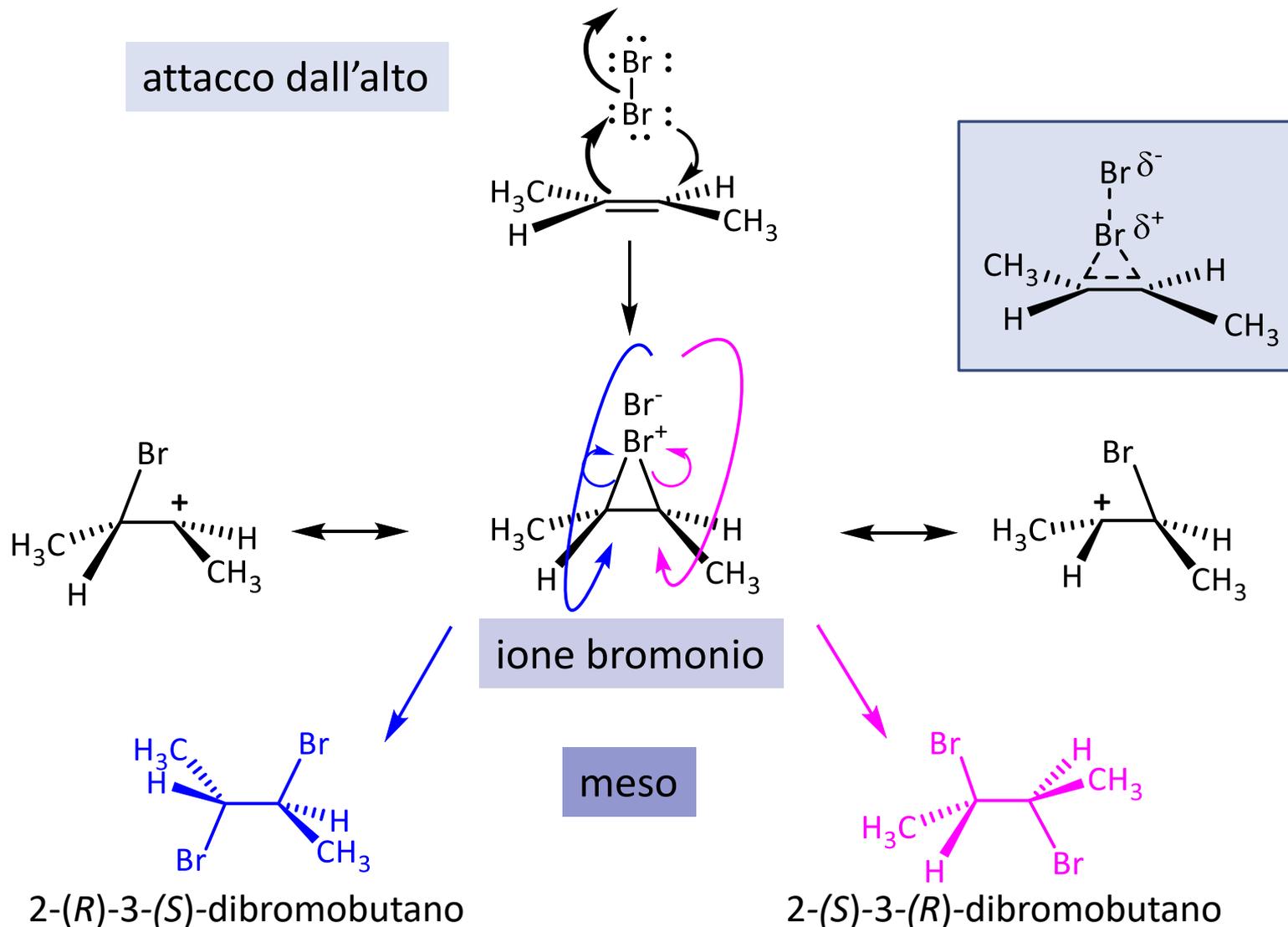


ione bromonio



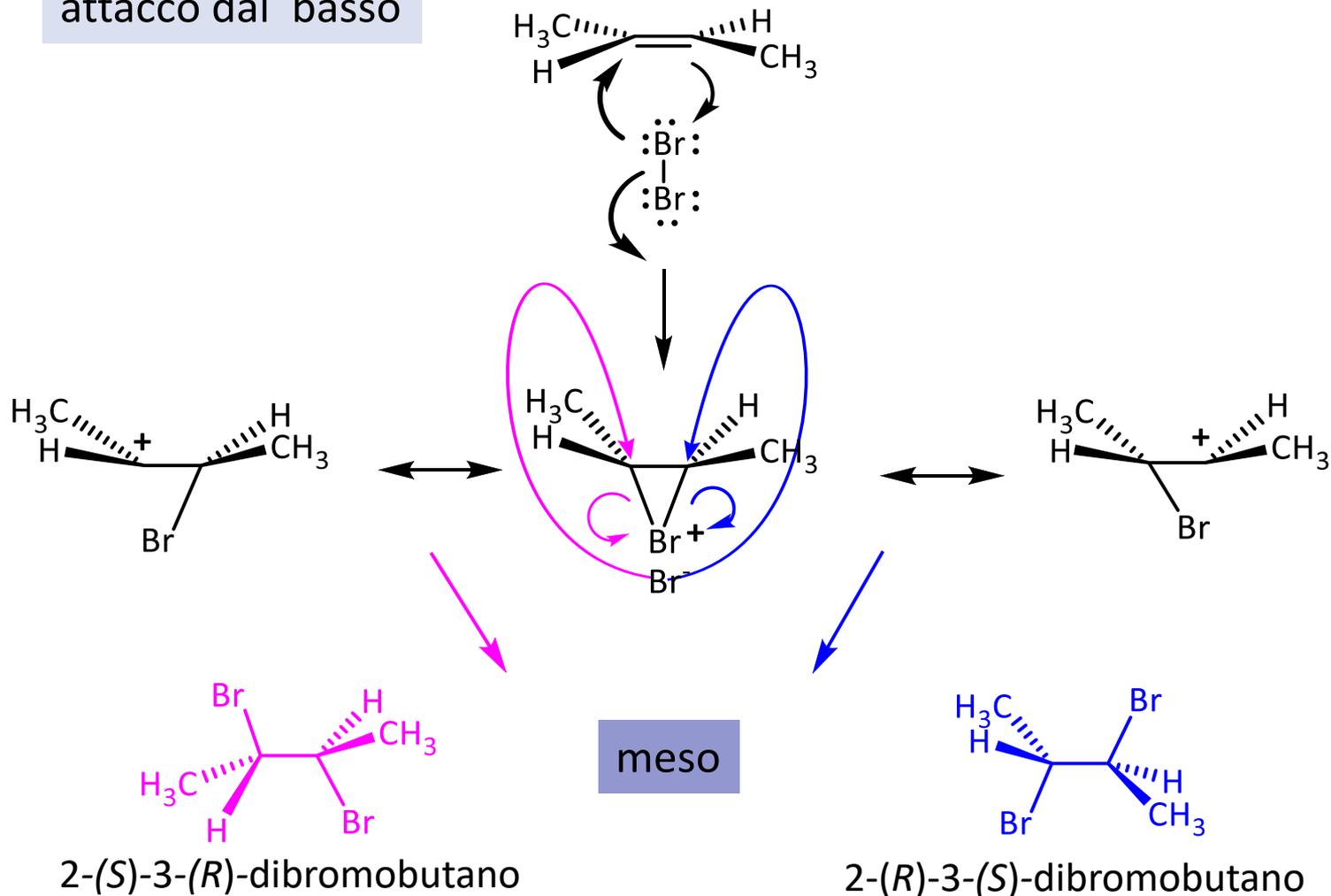
# Meccanismo di reazione con il trans-2-butene

attacco dall'alto



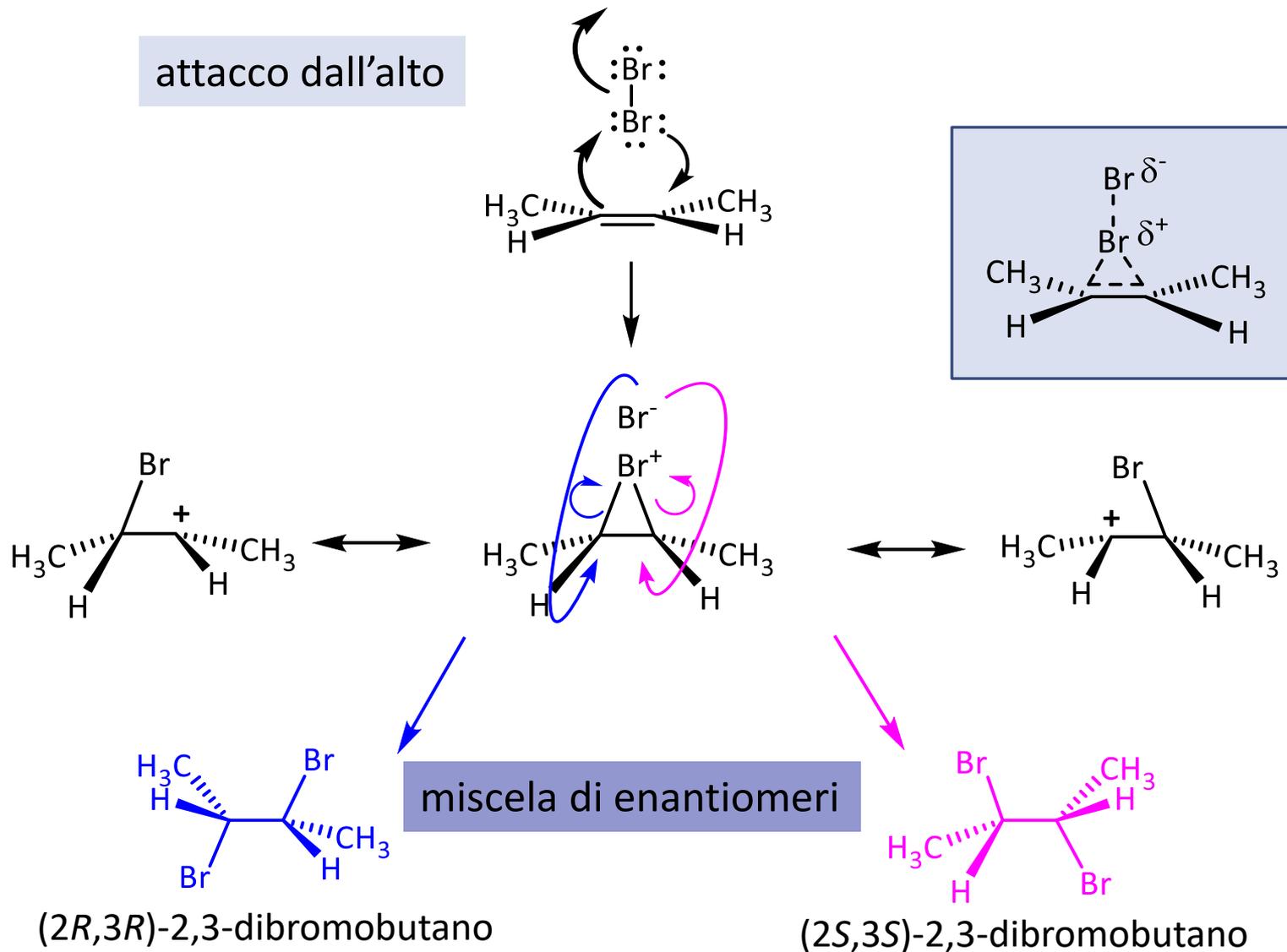
# Meccanismo di reazione con il trans-2-butene

attacco dal basso



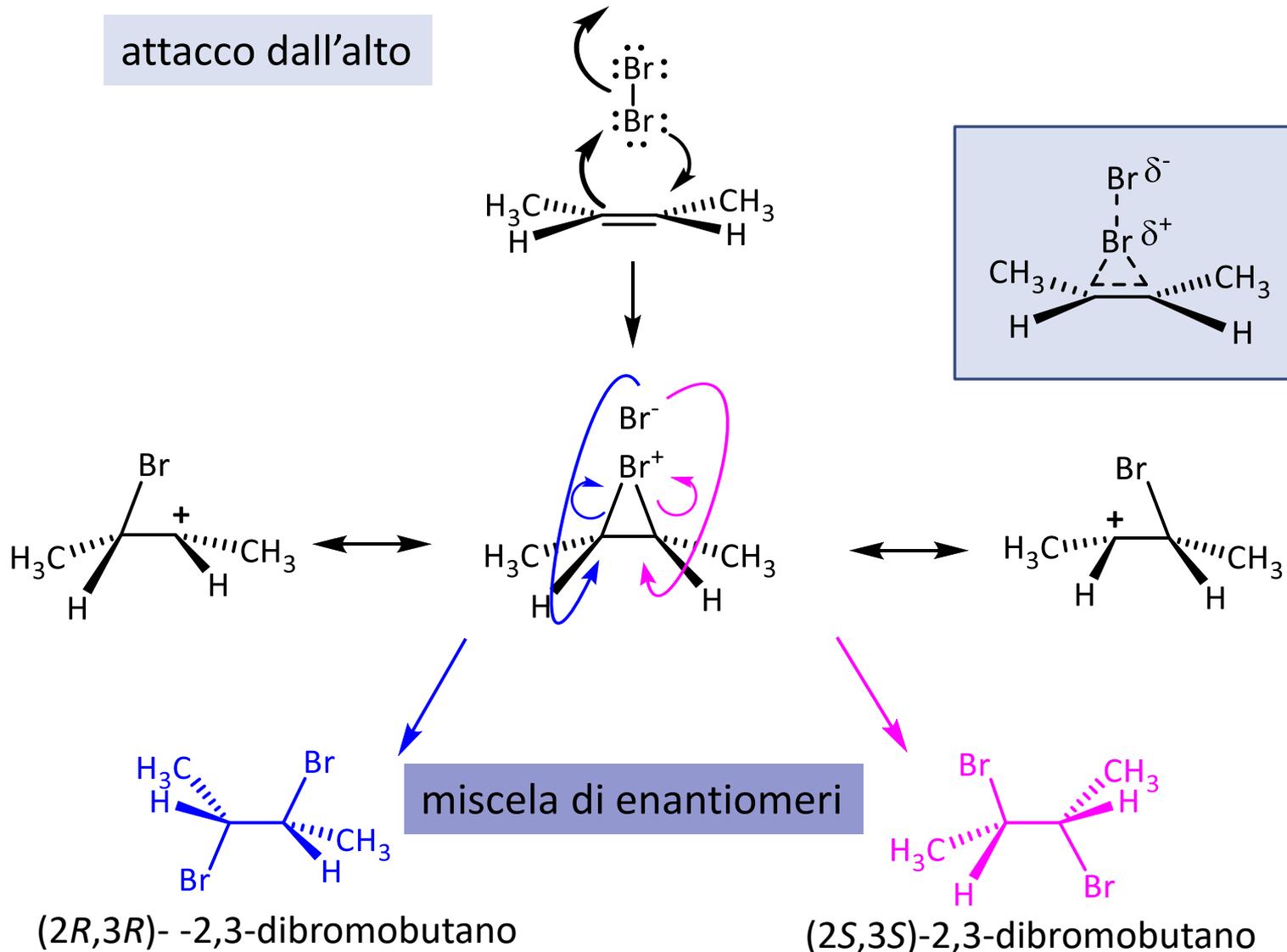
# Meccanismo di reazione con il CIS-2-butene

attacco dall'alto

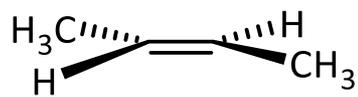


# Meccanismo di reazione con il CIS-2-butene

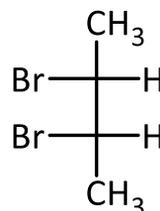
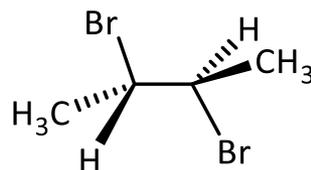
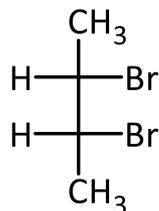
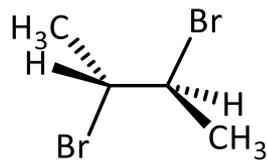
attacco dall'alto



# Riepilogo del risultato stereochimico



*trans*-2-butene

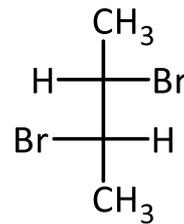
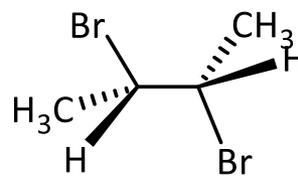
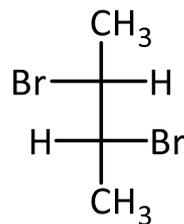
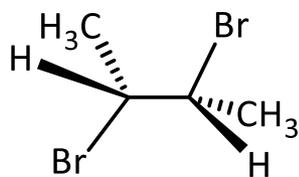


composto meso

proiezioni di Fisher



*cis*-2-butene



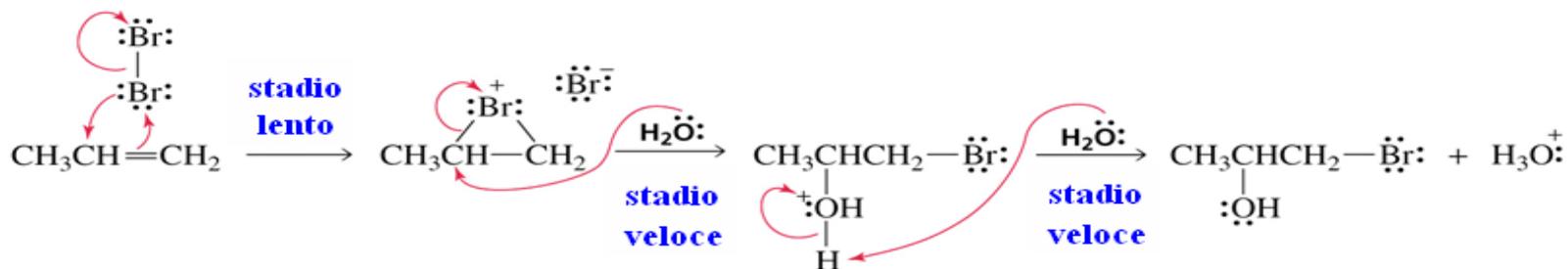
miscela di enantiomeri

proiezioni di Fisher

# ADDIZIONE DI ALOGENI AD ALCHEMI IN PRESENZA DI H<sub>2</sub>O

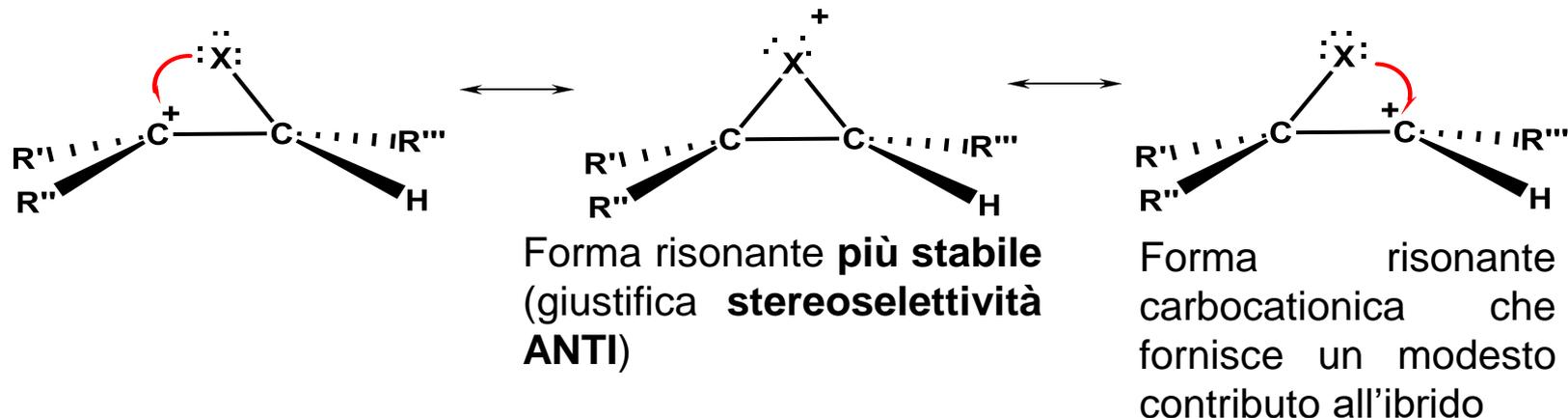
Da questa reazione si ottengono **alogeno-alcoli vicinali**, che prendono il nome di **aloidrine**

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.



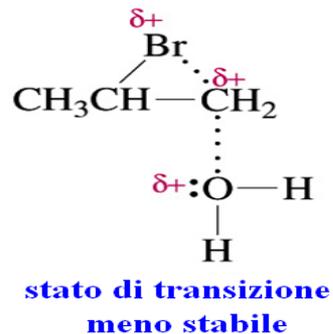
La reazione è sia **regio-** che **stereo-selettiva**.

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' $\text{H}_2\text{O}$  ad attaccare dalla parte opposta

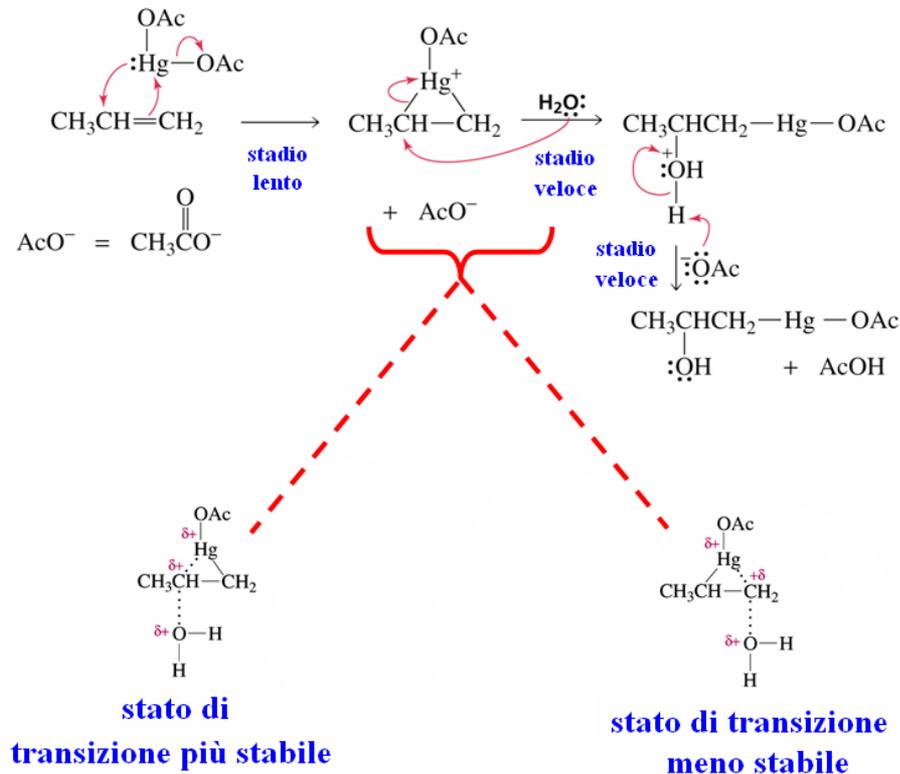
**Possibili stati di transizione riguardanti l'attacco della molecola di acqua sullo ione bromonio**



# OSSIMERCURIAZIONE-RIDUZIONE

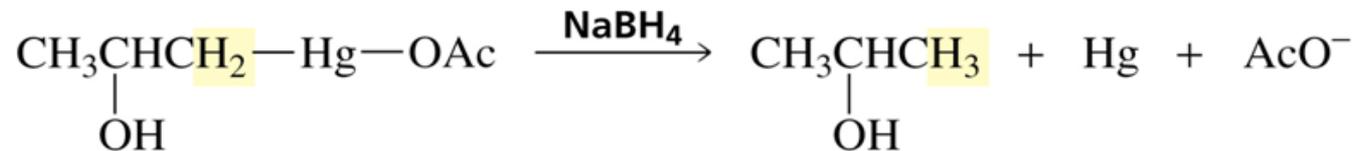
Da questa reazione si ottengono **alcoli** evitando però la possibilità di trasposizioni del carbocatione

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**:



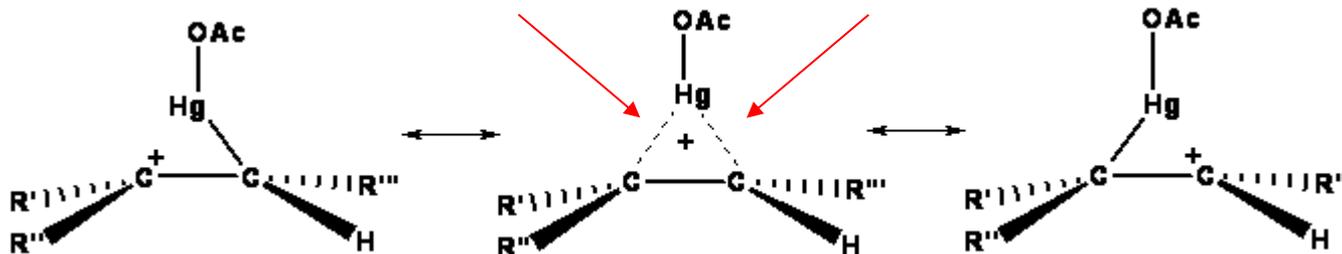
la reazione è sia regio- che stereo-selettiva.

La riduzione finale con sodio boro idruro  $\text{NaBH}_4$  serve a sostituire  $\text{HgOAc}$  con  $\text{H}$

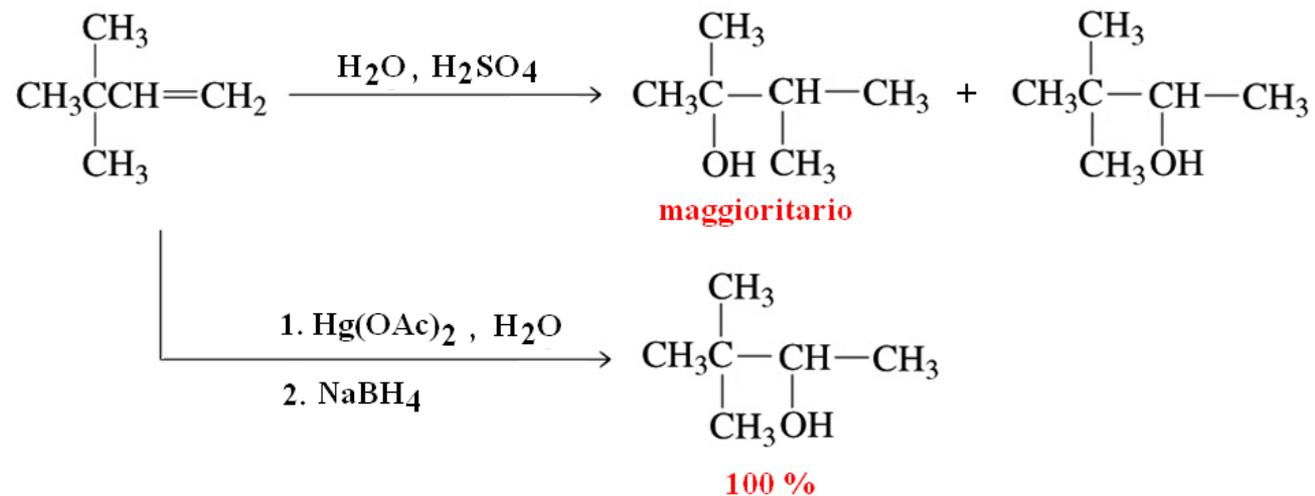


Le **trasposizioni** sono **inibite** dal fatto che lo ione mercurinico, come lo ione alonico, ha solo un parziale carattere di carbocatione (cioè, nel 2° stadio non si forma un carbocatione intermedio trasponibile)

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



## esempio

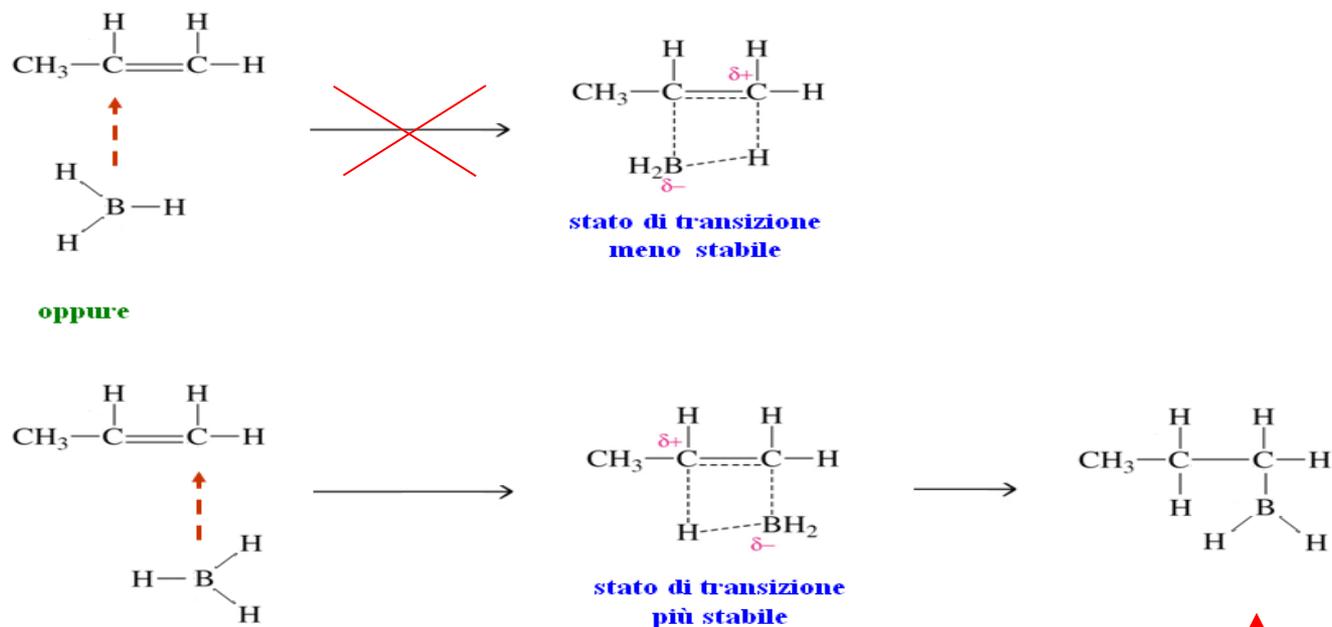


# **IDROBORAZIONE – OSSIDAZIONE DI ALCHEMI**

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

La reazione porta all'**addizione formale di H<sub>2</sub>O** apparentemente in **opposizione alla regola di Markovnikov**.

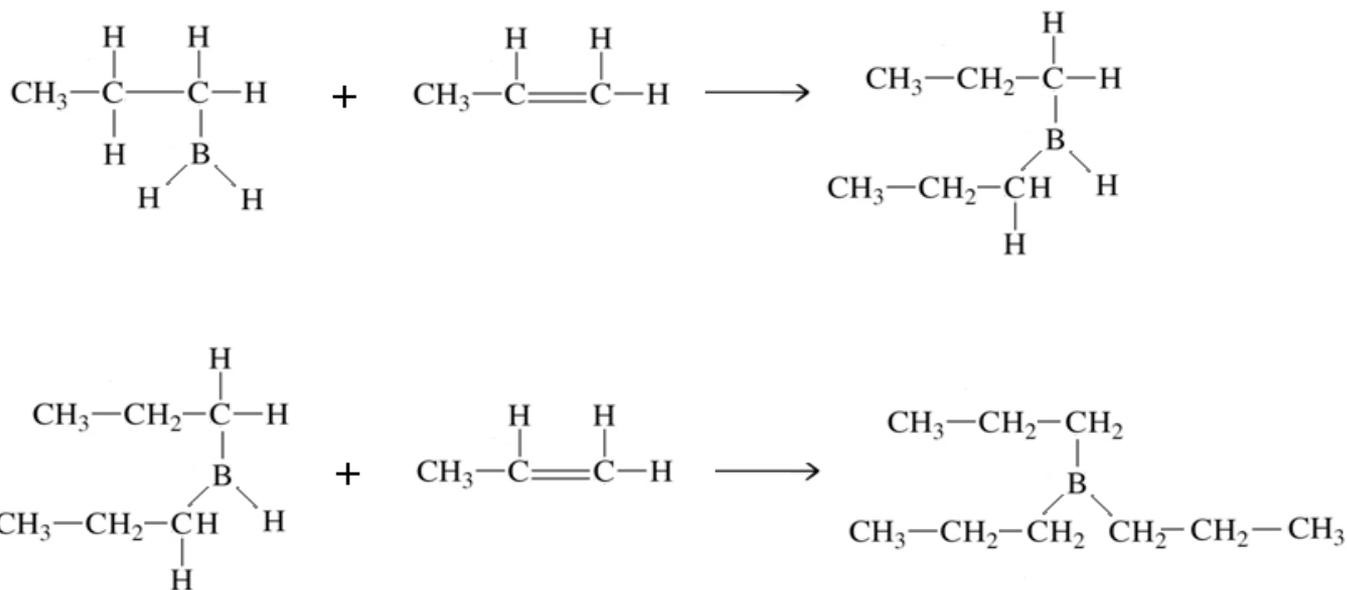
**Idroborazione.** All'alchene si aggiunge un reattivo chiamato **borano BH<sub>3</sub>**, che funge da **elettrofilo** (il borano è utilizzato in forma di complesso THF-BH<sub>3</sub>). Il meccanismo prevede la formazione di uno stato di transizione ciclico a 4 termini:



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

L'addizione è **sin stereoselettiva**

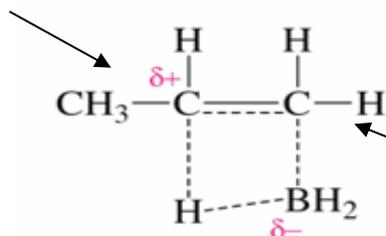
La reazione procede fino ad ottenere l'addizione di 3 molecole di alchene su ogni molecola di borano



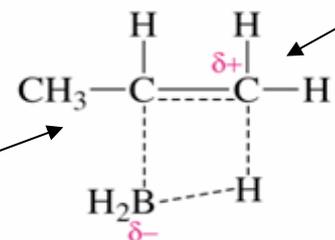
**trialchil-borano**

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



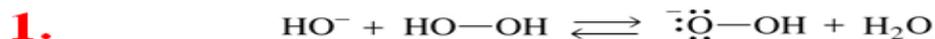
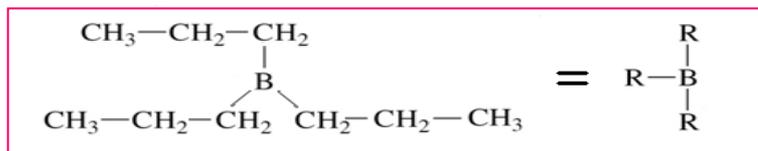
meno facile da avvicinare



Carica parziale delocalizzata con minore efficienza

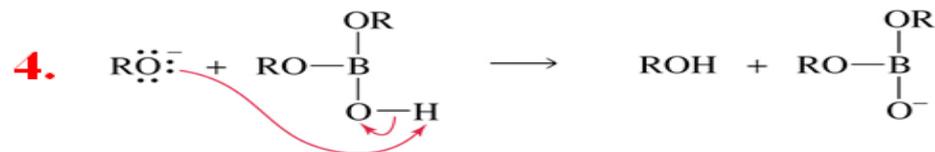
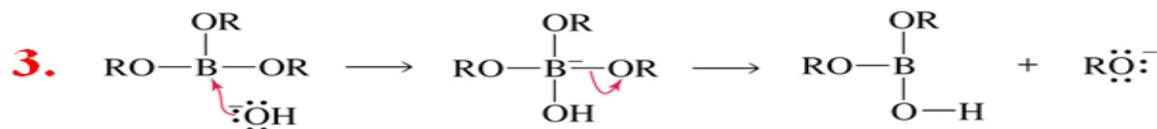
Più facile da avvicinare

**Ossidazione.** Il trialchil-borano così formato non viene isolato, ma direttamente trattato con acqua ossigenata ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in ambiente basico ( $\text{NaOH}$ ).



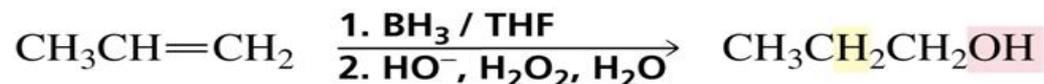
Questo doppio passaggio si ripete altre 2 volte ottenendo  $\text{RO---B(OR)}_2$

**poi:**

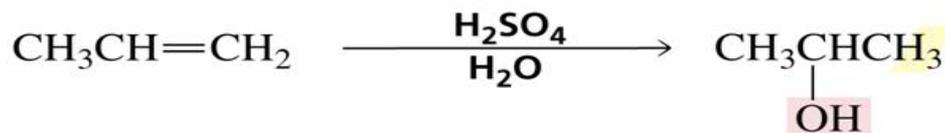


**i passaggi 3. e 4. si ripetono altre due volte, ottenendo  $3 \text{ ROH} + \text{BO}_3^{3-}$**

L'alcol ottenuto in questo modo è perciò il risultato di una **formale addizione anti-Markovnikov di H<sub>2</sub>O** ad un alchene:

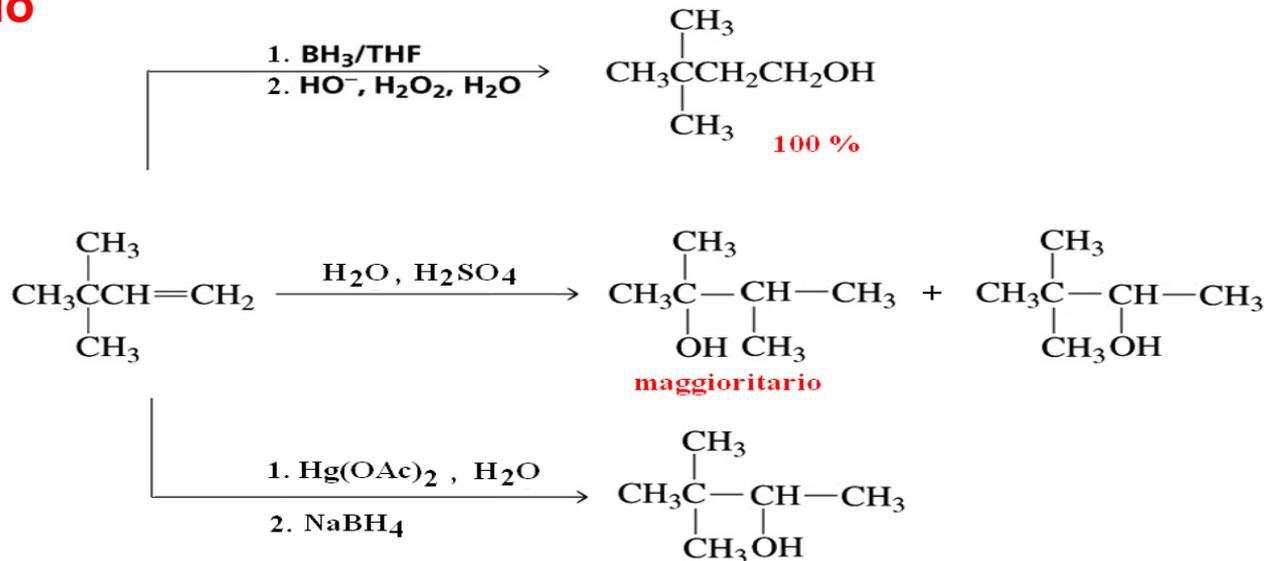


Prodotto ottenuto con una formale addizione di H<sub>2</sub>O anti-Markovnikov



Prodotto ottenuto in accordo alla regola di Markovnikov

### Altro esempio



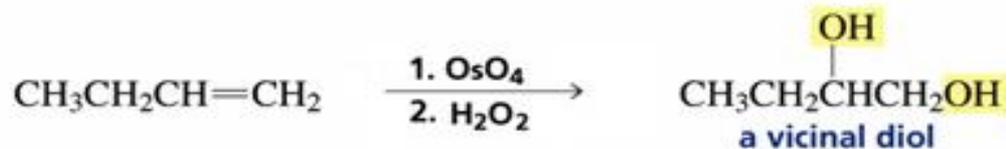
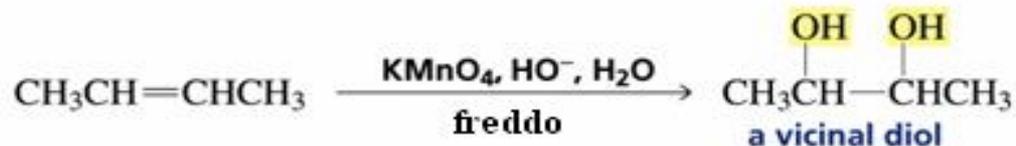
# **IDROSSILAZIONE DI ALCENI**

Da questa reazione si ottengono **dioli vicinali**

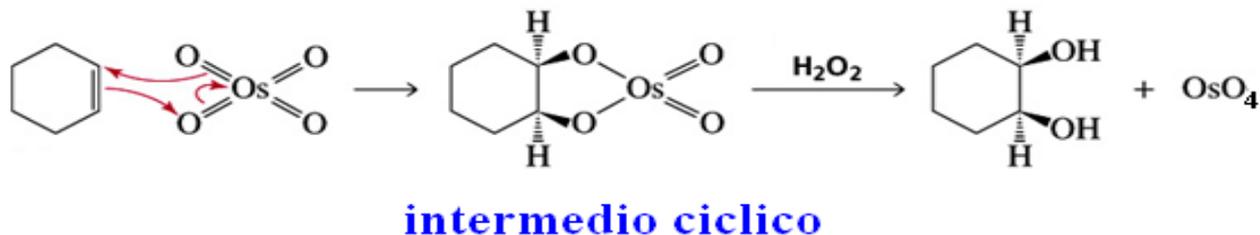
La formazione di dioli vicinali da molecole di alchene può essere indipendentemente ottenuta con l'impiego di due diversi reattivi;

- una soluzione basica e fredda di permanganato di potassio:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OH}^-$ ;
- tetrossido di osmio e acqua ossigenata:  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$

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**)



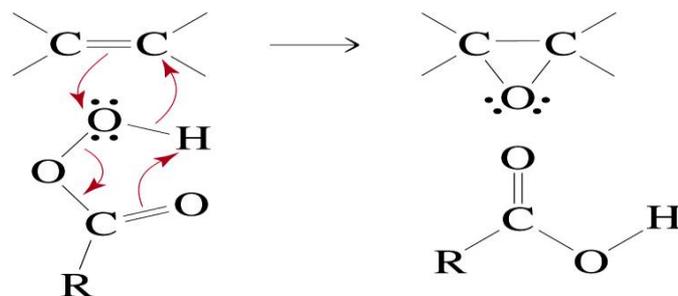
Rese migliori sono ottenute con il tetrossido di osmio, perché con il permanganato è facile che la reazione di ossidazione possa proseguire provocando la scissione del legame C-C.

# FORMAZIONE DI EPOSSIDI PER REAZIONE ALCHENE-PEROSSICIACIDO

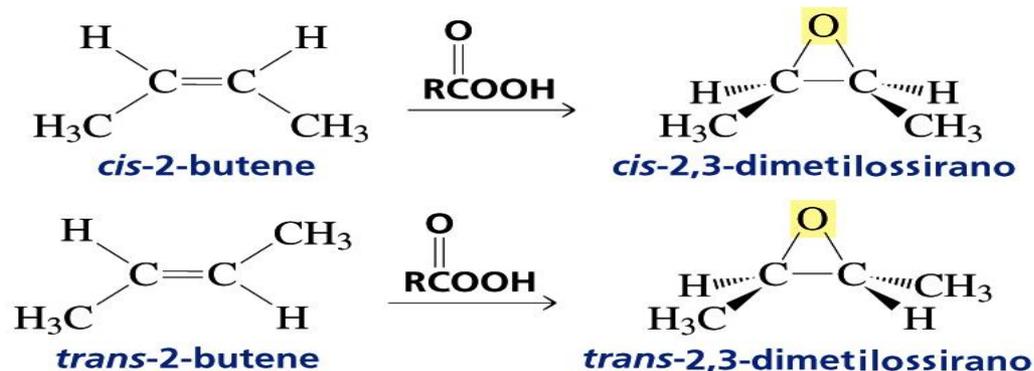
Da questa reazione si ottengono **epossidi** variamente sostituiti



### meccanismo

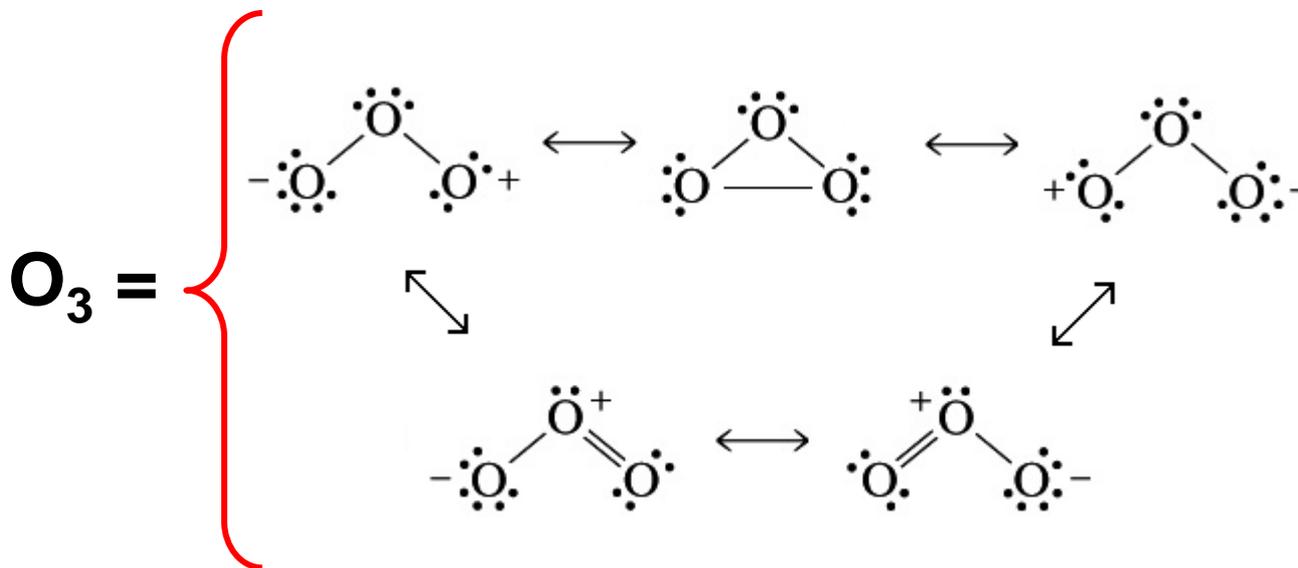


L'addizione di ossigeno al doppio legame è **stereospecifica**:



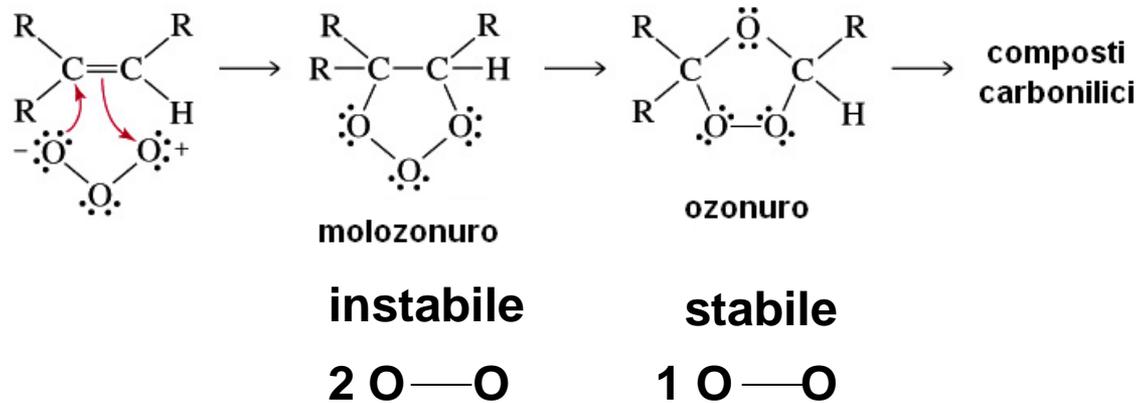
# Ozonolisi

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**.

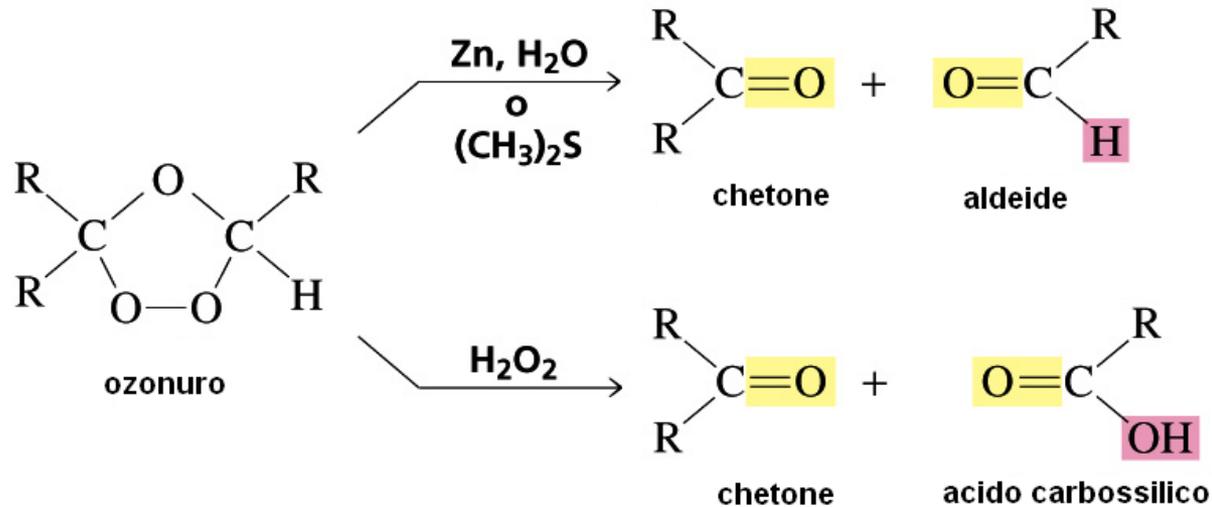


# meccanismo

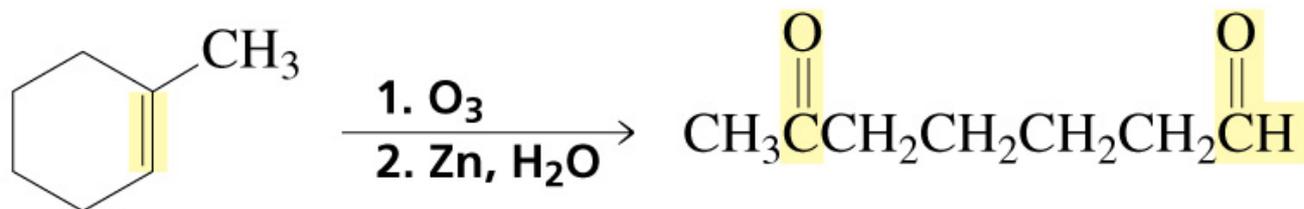
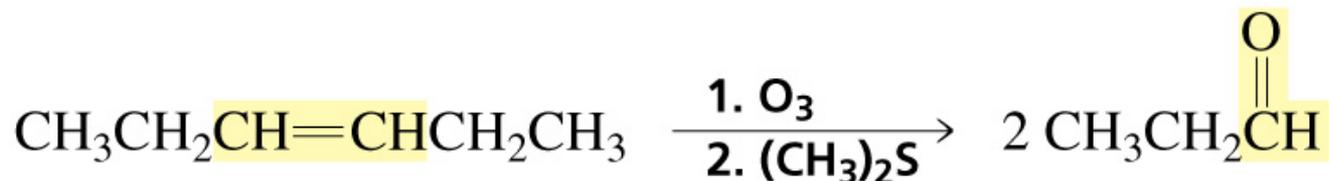
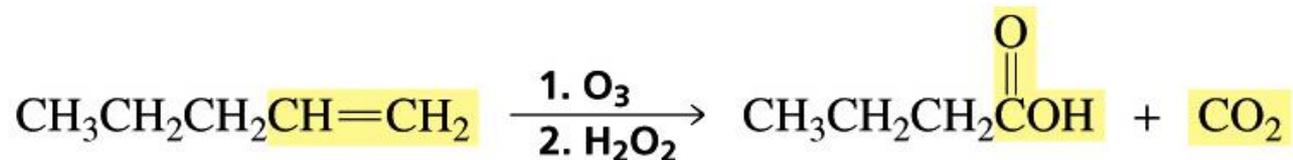
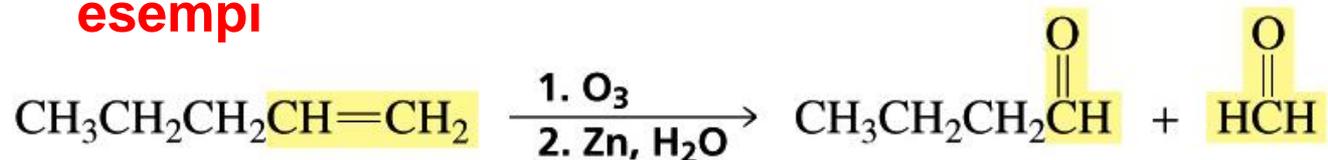
## Cicloaddizione concertata



L'ozonuro può essere scisso per formare composti carbonilici:

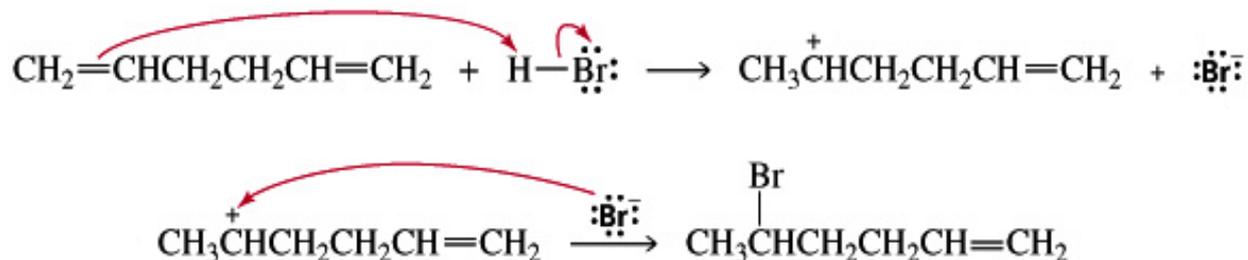


## esempi

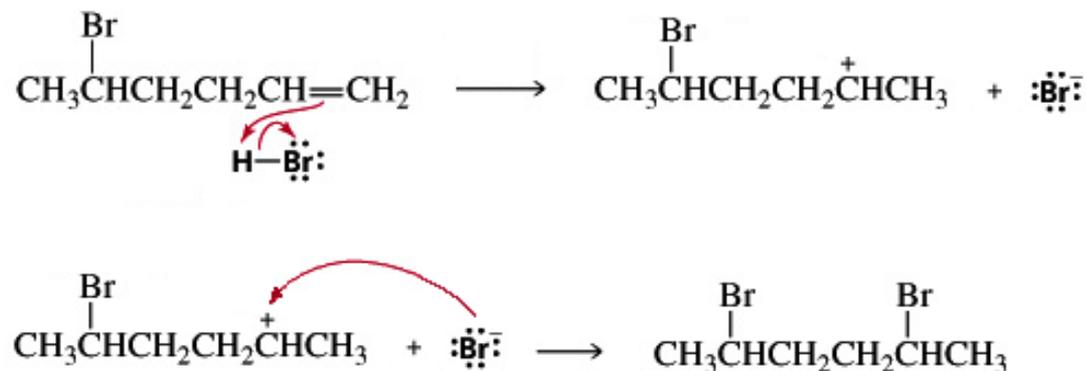


# Reazioni di addizione su dieni

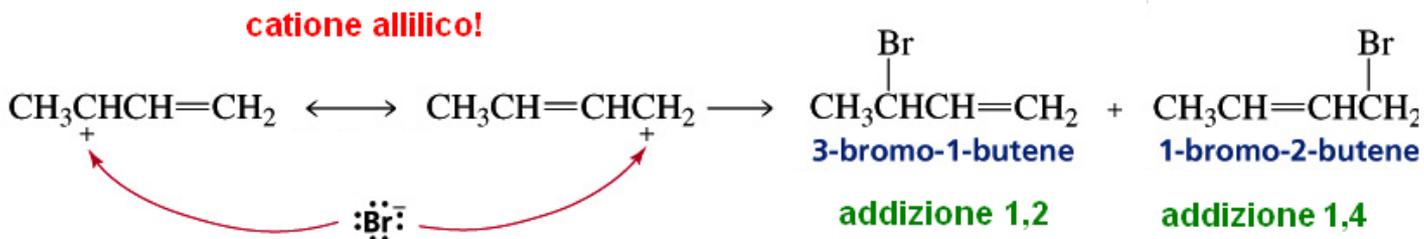
I **dieni a doppi legami isolati** fatti reagire con un equivalente di reattivo si comportano come alcheni contenenti un singolo doppio legame :



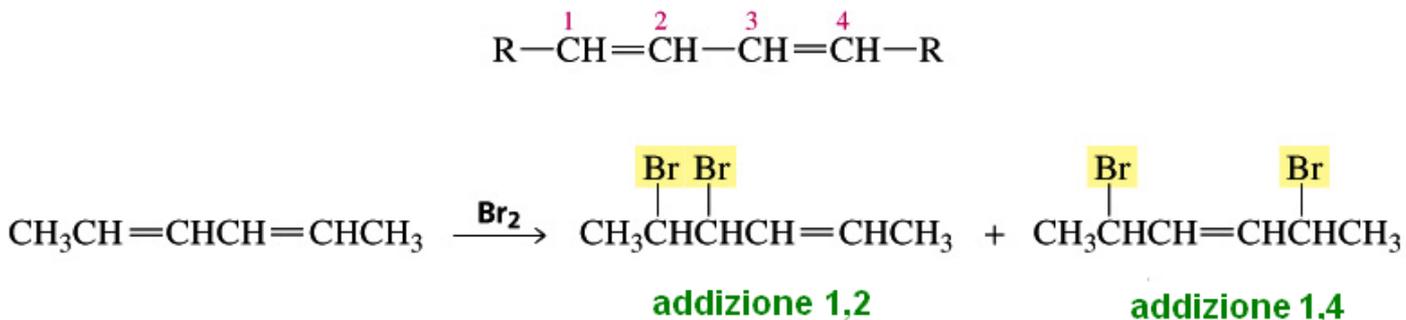
Con un eccesso di reattivo si otterrà semplicemente la doppia addizione:



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.



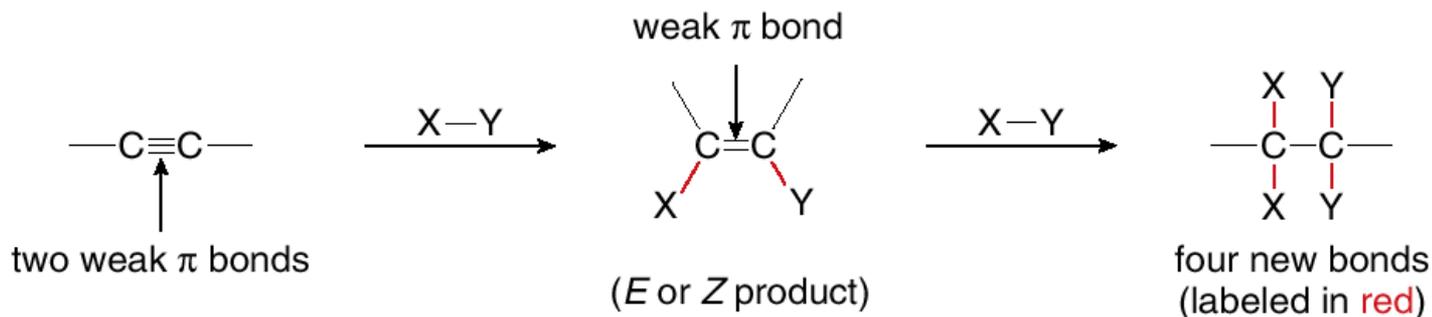
**ALCHINI**

# Reazioni degli alchini

## Reazioni di addizione

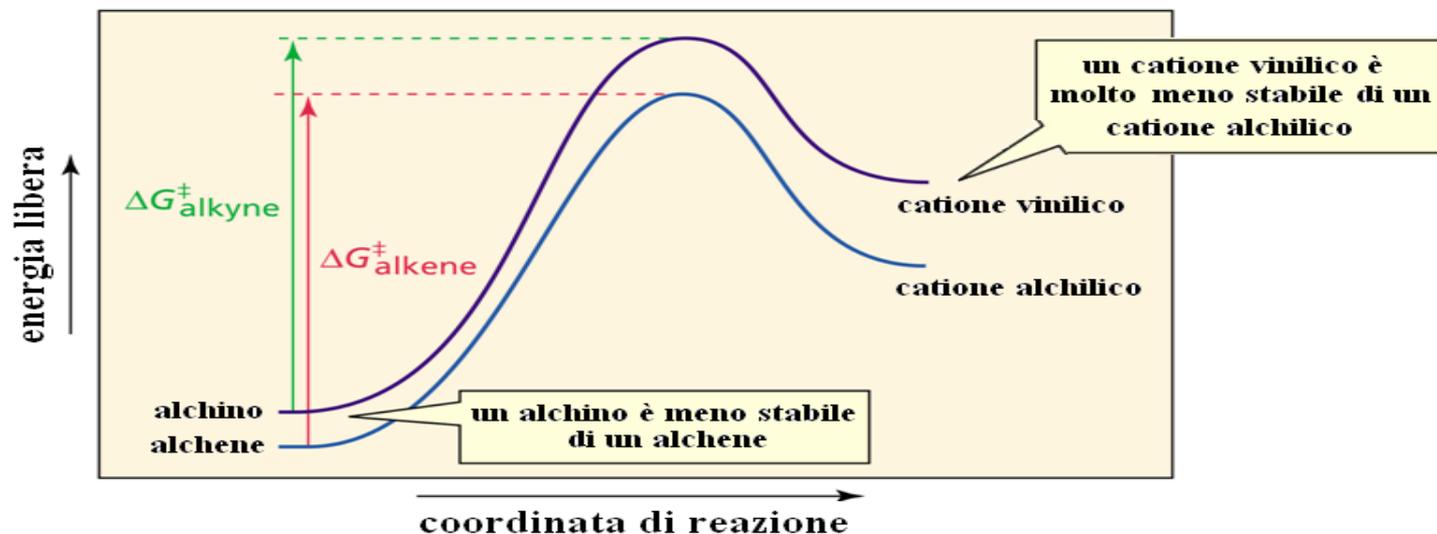
- Come gli alcheni, gli alchini subiscono reazioni di addizione perchè contengono legami  $\pi$  deboli.
- Si verificano due reazioni in successione: l'addizione di un equivalente di reagente forma un alchene, che in seguito addiziona un secondo equivalente di reagente per dare un prodotto che ha quattro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

### Addition reaction



# Reattività degli alchini in processi di addizione elettrofila

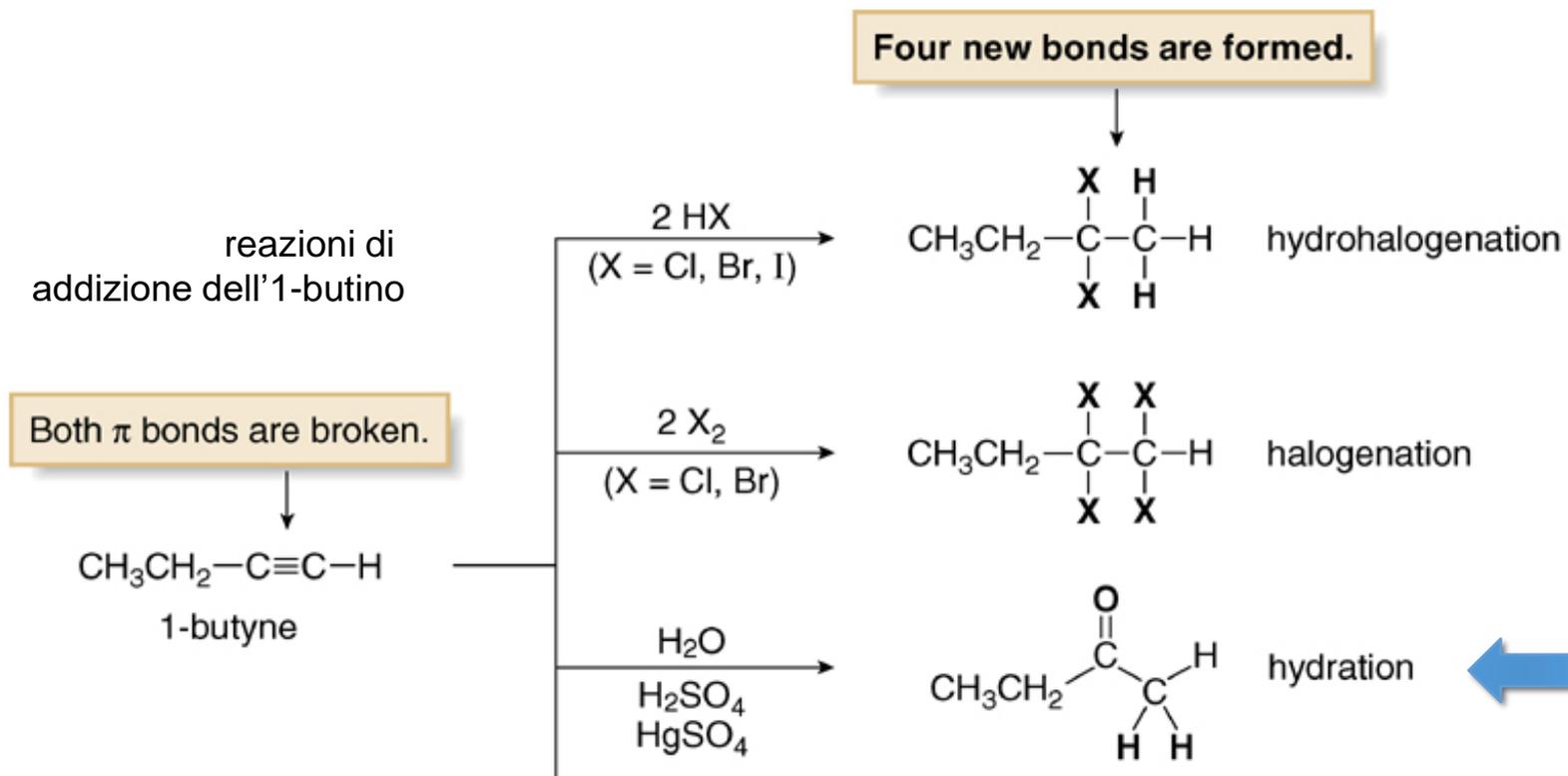
Gli alchini sono **meno reattivi** degli alcheni nelle reazioni di addizione elettrofila perché:



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

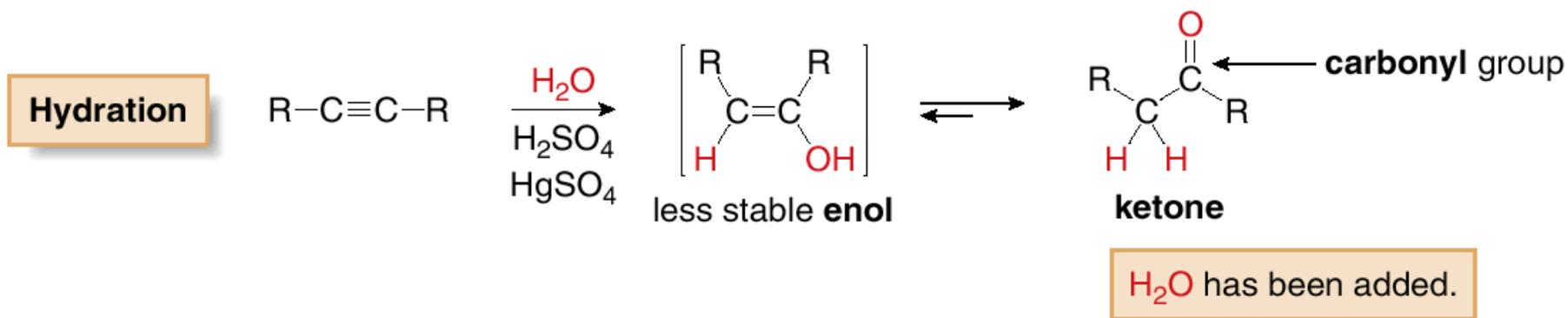
Per il **postulato di Hammond**, gli stati di transizione per la formazione dei 2 diversi carbocationi intermedi somiglieranno più a quest'ultimi che ai reagenti, visto che il processo è **endotermico**. Perciò il  $\Delta G^{\ddagger}$  relativo all'alchino sarà maggiore di quello relativo all'alchene

# Reazioni degli alchini

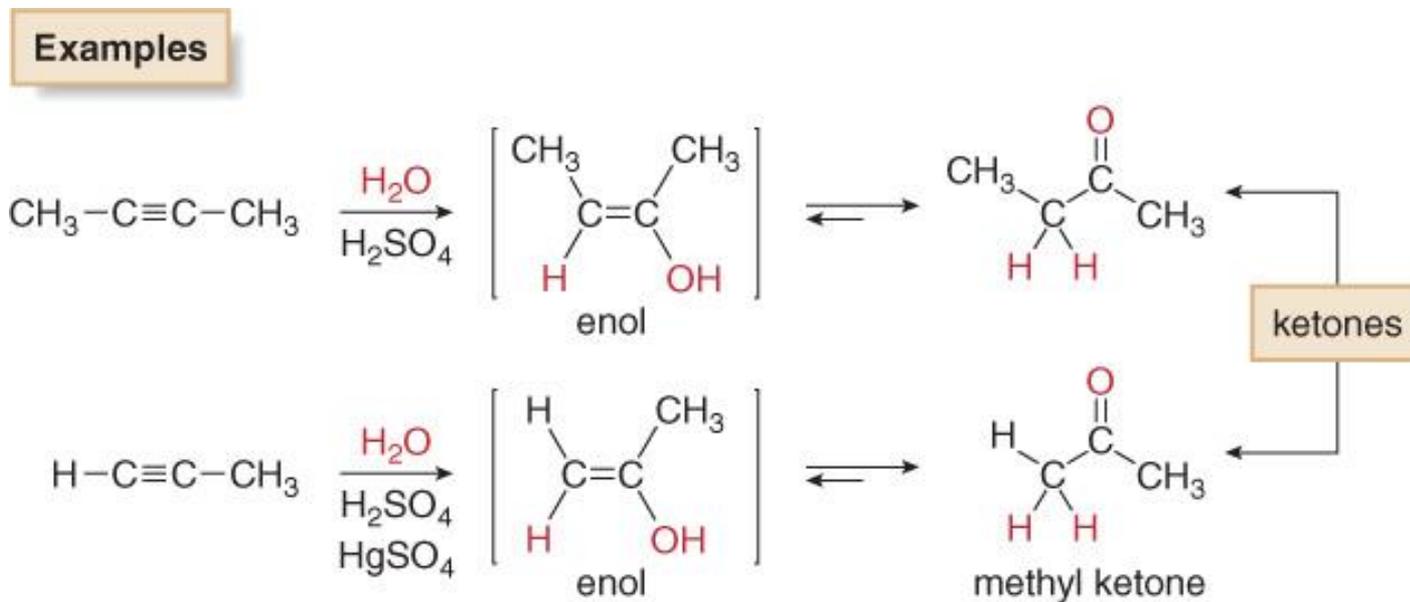


# Addizione di acqua

- In presenza di un acido forte o del catalizzatore  $\text{Hg}^{2+}$ , l' $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Hg}^{2+}$ , di solito  $\text{HgSO}_4$ , per dare metil chetoni, in seguito ad addizione di  $\text{H}_2\text{O}$  secondo Markovnikov.



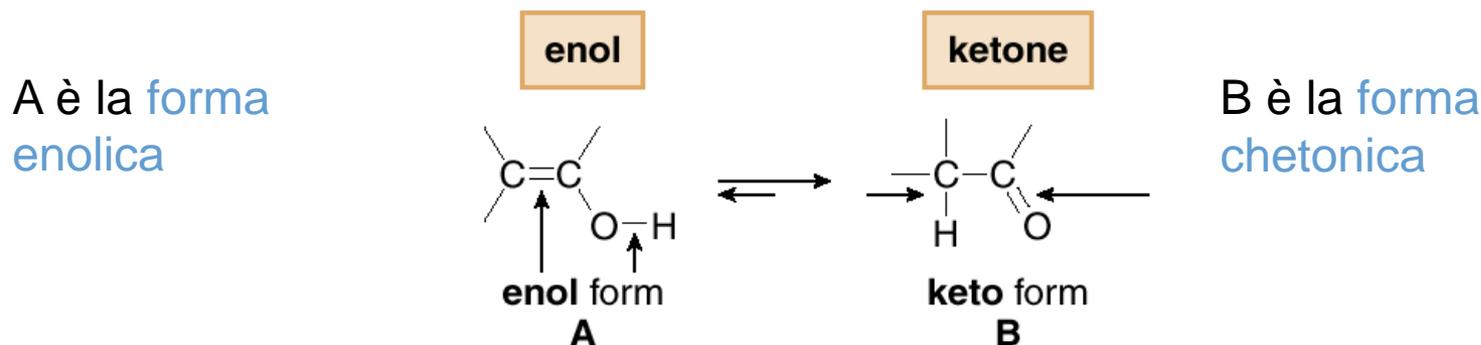
**Markovnikov addition of  $\text{H}_2\text{O}$**

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**:

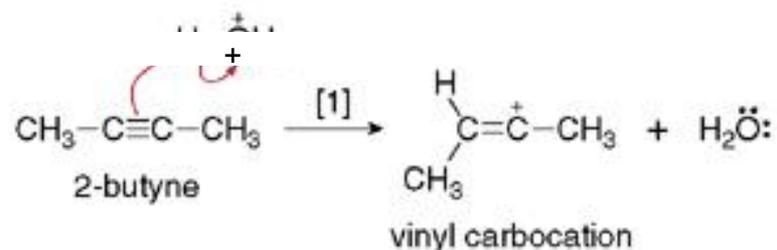
- *Tautomers* are constitutional isomers that differ in the location of a double bond and a hydrogen atom. Two tautomers are in equilibrium with each other.



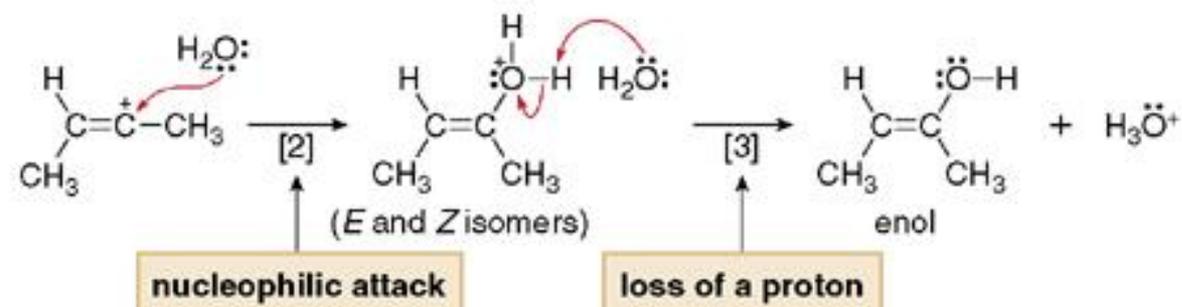
- An enol tautomer has an O–H group bonded to a C=C.
- A keto tautomer has a C=O and an additional C–H bond.

- 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  $\pi$  bond



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



**Steps [4] and [5]** Tautomerization

