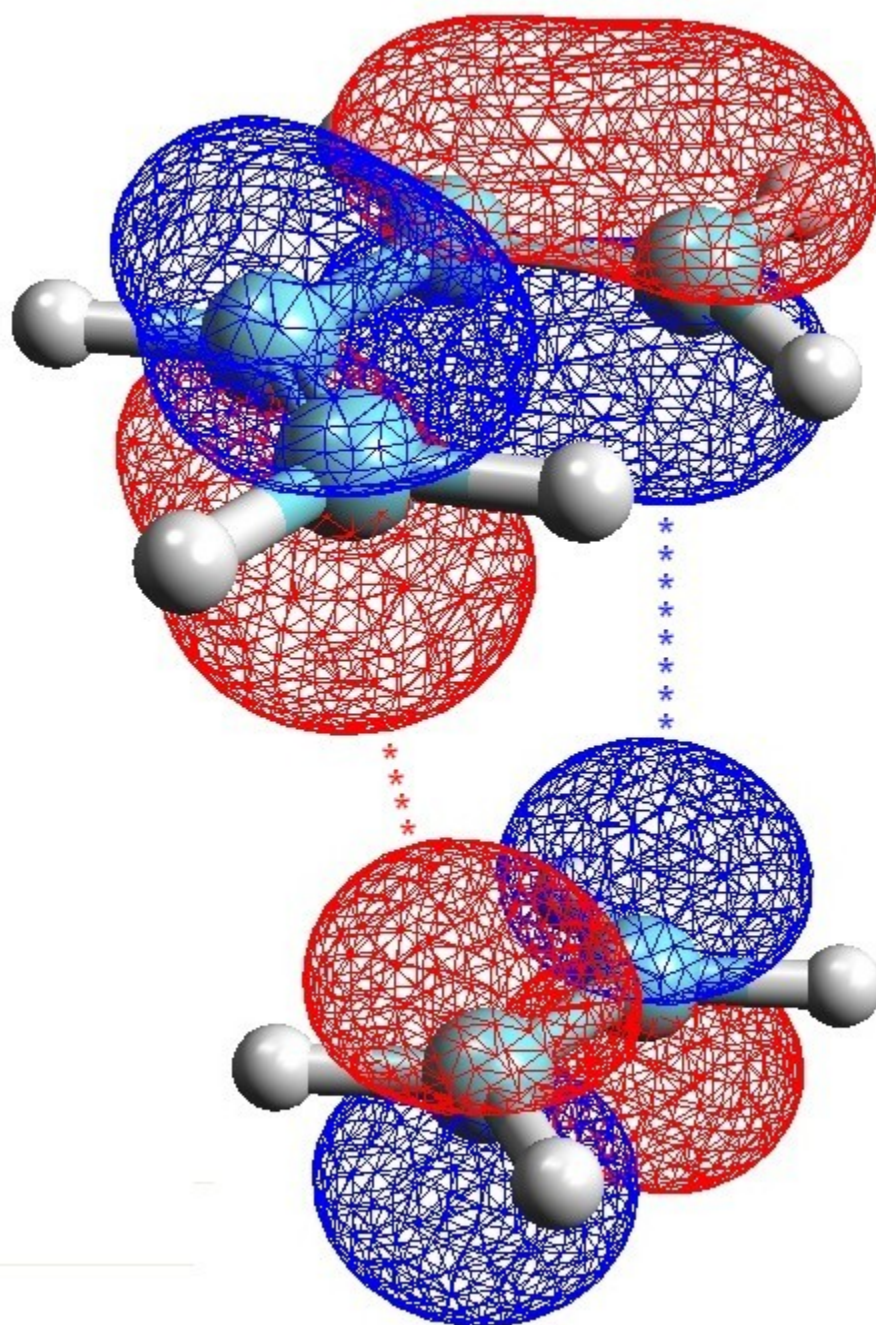


Mauro Tonellato

# Dieni coniugati e alchini

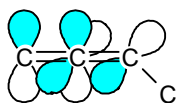


HOMO  
1,3-butadiene

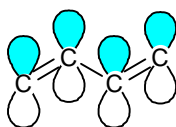
LUMO  
etilene

# Dieni coniugati

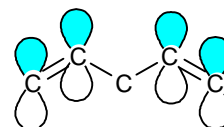
In un diene i doppi legami possono essere **cumulati** se sono consecutivi, **coniugati** se sono separati da un legame singolo o, infine, **isolati** se sono separati da più legami singoli.



doppi legami cumulati  
1,2-butadiene



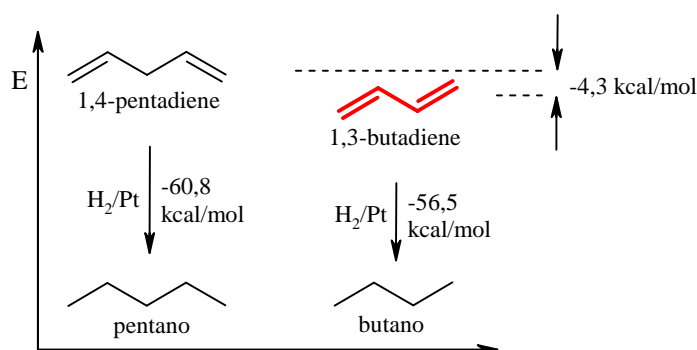
doppi legami coniugati  
1,3-butadiene



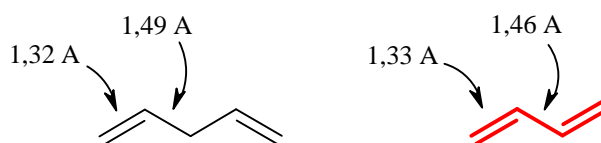
doppi legami isolati  
1,4-pentadiene

Mentre i dieni cumulati e quelli isolati hanno una reattività simile ai normali alcheni, i dieni coniugati, come l'1,3-butadiene mostrato qui sopra, vengono trattati come una classe di composti a sé perché hanno **stabilità**, **struttura** e **reattività** particolari. In un diene coniugato, infatti, i quattro carboni dei doppi legami sono consecutivi e quindi i loro quattro orbitali  $2p\pi$  possono disporsi tutti paralleli e sovrapporsi uno con l'altro formando **un unico gruppo funzionale**.

Esaminiamo dapprima la particolare **stabilità termodinamica** dei dieni coniugati che può essere misurata sperimentalmente. Infatti, il calore di idrogenazione di un diene coniugato è minore di quello di un diene isolato. La differenza di energia, 4,3 kcal/mol, è piccola, ma è significativa ed è attribuibile alla maggiore stabilità del diene coniugato, visto che il prodotto finale, un alcano, è lo stesso nelle due reazioni, come si vede nella figura qui sotto.



Esaminiamo ora le anomalie di **struttura** di un diene coniugato che riguardano la **lunghezza dei legami** carbonio-carbonio. I **doppi legami** di un diene coniugato, infatti, sono un po' **più lunghi** di quelli di un normale alchene (1,33 Å contro 1,32 Å). Inoltre il **singolo legame centrale** è un po' **più corto** di un normale singolo legame carbonio-carbonio (1,46 Å contro 1,49 Å).

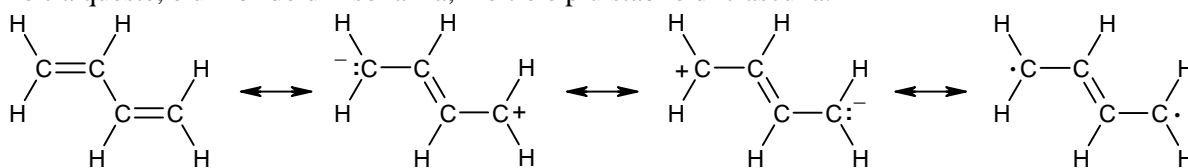


Questo indica che, in un diene coniugato, i due doppi legami (un po' più lunghi) hanno un minor carattere di doppio legame, mentre il singolo legame centrale (un po' più corto) ha un po' di carattere di doppio legame.

La teoria VB spiega queste anomalie con la **risonanza**.

La **teoria della risonanza** dice che se una molecola può essere disegnata con più strutture di Lewis con gli elettroni pigreco disposti in posizioni diverse, ma con gli atomi nella stessa posizione, allora la molecola ha caratteristiche particolari e le strutture disegnate vengono chiamate **forme limite di risonanza**. La molecola non ha la configurazione elettronica di nessuna delle forme limite disegnate, né passa da una configurazione elettronica all'altra, ma gli elettroni si trovano contemporaneamente in tutte le posizioni indicate e quindi la molecola è un misto delle diverse forme limite e viene chiamata **ibrido di risonanza**. La teoria dice che un ibrido di risonanza è più stabile di ognuna delle forme limite e quindi la risonanza ha sempre l'effetto di stabilizzare la molecola (**energia di risonanza**).

Consideriamo il più semplice diene coniugato: 1,3-butadiene. Questo è descritto dalla teoria VB con le seguenti quattro forme limite di risonanza. La molecola vera non è nessuna delle strutture mostrate qui sotto, ma è una via di mezzo tra queste, è un ibrido di risonanza, inoltre è più stabile di ciascuna.



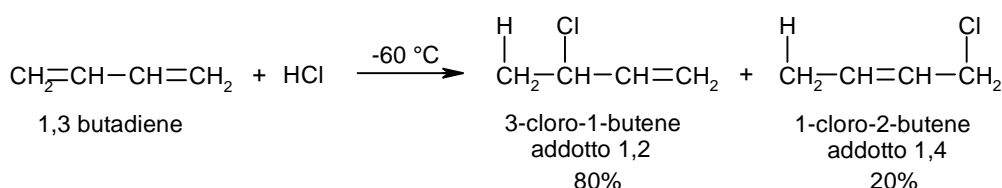
La prima forma limite è la più stabile delle quattro perchè ha due doppi legami. Le altre tre sono meno stabili perchè hanno un legame in meno e una separazione di carica o un carattere radicalico e quindi contribuiscono solo in piccola parte a spiegare le caratteristiche di 1,3-butadiene. La teoria dice però che la risonanza abbassa sempre l'energia della molecola e quindi questa è più stabile anche della migliore delle forme limite, quindi, è più stabile di un semplice diene isolato a causa della risonanza tra i due doppi legami.

I dieni coniugati danno tutte le reazioni tipiche degli alcheni (idrogenazione, addizione elettrofila e radicalica), ma talvolta mostrano qualche significativa differenza. La più grande diversità è nelle reazioni che producono come intermedio un carbocatione (addizione elettrofila di HCl, H<sub>2</sub>O, Cl<sub>2</sub>) perchè il **carbocatione** che formano è **allilico** ed è stabilizzato per risonanza. Queste reazioni possono dare **due prodotti diversi** che derivano da due vie di reazione alternative: **addizione 1,2** (sul primo e sul secondo dei carboni del diene) e **addizione coniugata 1,4** (sul primo e sull'ultimo dei quattro carboni del sistema dienico).

## Addizione di HCl

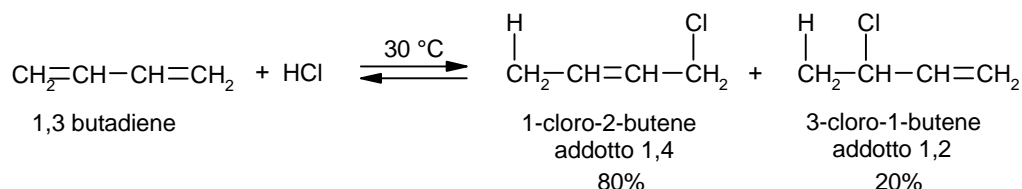
Se si fa reagire 1,3-butadiene con HCl in rapporto 1:1, si ottengono due diversi prodotti di mono addizione: oltre al normale **addotto 1,2**, dovuto alla somma di HCl ad uno dei doppi legami, si forma anche l'**addotto 1,4**, un prodotto a prima vista sorprendente. La reazione con HCl si può fermare alla mono addizione perchè i prodotti mono alogenati sono meno reattivi del diene di partenza a causa dell'effetto elettronattrattore del cloro.

La reazione procede in modo diverso a seconda della temperatura a cui viene condotta.



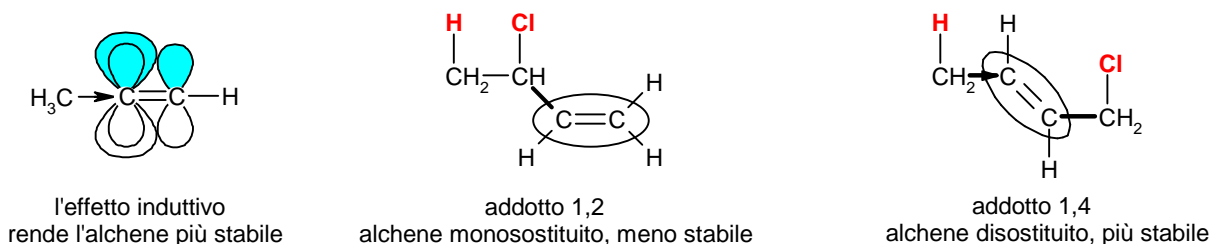
Se la reazione è condotta a **bassa temperatura** (-60 °C), si ottiene **soprattutto l'addotto 1,2** (80%) mentre l'addotto 1,4 si forma solo per il 20%. A bassa temperatura, infatti, non c'è equilibrio termodinamico e si ottiene in maggior quantità il **prodotto che si forma più velocemente**. Si dice che la reazione è sotto **controllo cinetico**. L'addotto 1,2, del resto, è il prodotto atteso in base alla regola di Markovnikov. Infatti, nell'addotto 1,2 il cloro è legato al carbonio allilico 2°, mentre nell'addotto 1,4 il cloro è legato al carbonio allilico 1°.

Se la reazione avviene a **temperatura più alta** (30 °C), invece, si ottiene **soprattutto l'addotto 1,4** (80%) mentre si forma solo il 20% di addotto 1,2.

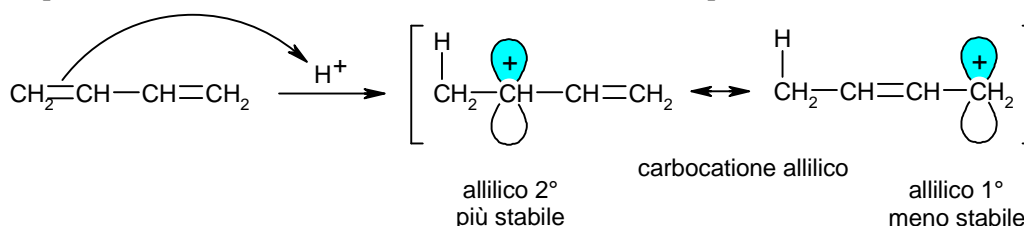


A 30 °C, infatti, si instaura l'equilibrio termodinamico e si ottiene in maggior quantità il **prodotto più stabile**. La reazione si dice sotto **controllo termodinamico**. Ricordiamo, infatti, che gli alcheni più stabili sono quelli **più sostituiti** perchè la donazione elettronica dei carboni sp<sup>3</sup>, legati al doppio legame, fa aumentare le dimensioni e quindi la sovrapposizione degli orbitali p greco del doppio legame, inoltre gli orbitali sp<sup>3</sup> dei sostituenti contribuiscono a stabilizzare gli orbitali p greco per iperconiugazione.

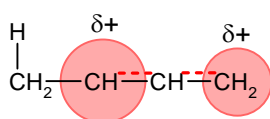
L'addotto 1,4 è un alchene disostituito quindi è più stabile dell'addotto 1,2 mono sostituito. Inoltre il sostituito alchilico stabilizza di più di quello alogenato.



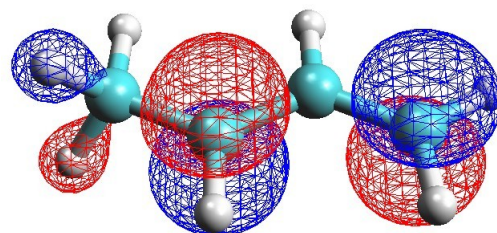
Questa reazione, apparentemente bizzarra, diventa chiara se esaminiamo il meccanismo di reazione. La reazione comincia quando uno dei doppi legami del diene attacca  $H^+$ . Questo si lega sempre all'estremità del sistema dienico perché così si forma un carbocatione allilico stabilizzato per risonanza.



Le due forme limite di risonanza non sono uguali, il carbocatione allilico secondario è più stabile del primario. La **carica positiva** sul carbocatione allilico è distribuita in modo **disuguale** tra i due carboni C-2 e C-4. Sul **carbonio C-2** c'è una **maggior quantità di carica positiva** rispetto al C-4, come si è cercato di mostrare nella figura qui sotto a sinistra con una sfera positiva più grande sul C-2. Alle stesse conclusioni arriva la teoria MO, infatti l'**orbitale LUMO** del carbocatione allilico, quello che regge la carica positiva, ha il lobo più grande sul C-2 (figura qui sotto a destra).



La carica positiva è distribuita in modo asimmetrico sul carbocatione allilico

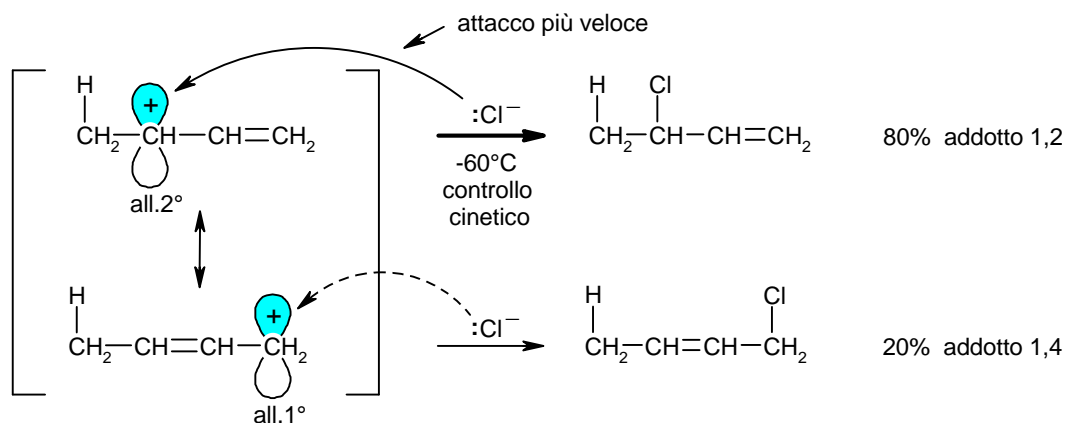


Quando  $Cl^-$  reagisce col carbocatione allilico, attacca più velocemente il C-2 ( $C^+$  allilico  $2^\circ$  più stabile) dove c'è una maggiore % di carica positiva, e attacca più lentamente il C-4 ( $C^+$  allilico  $1^\circ$ ).

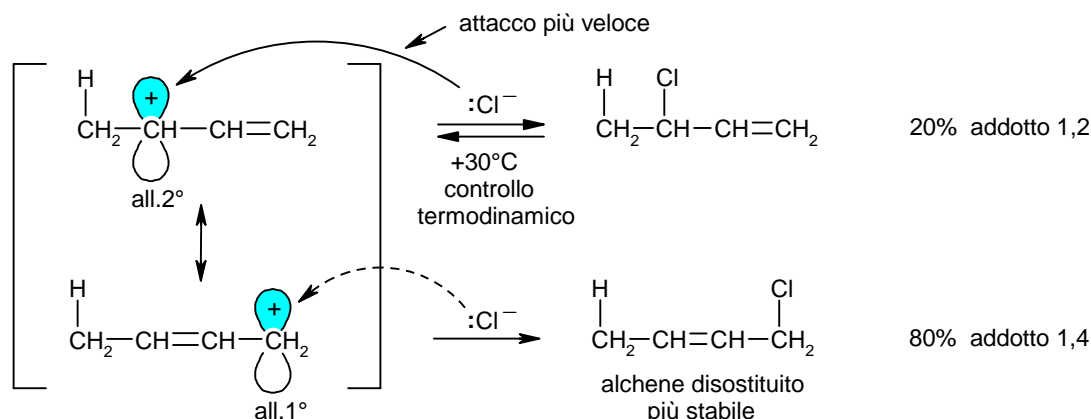
Per questo nell'1,3-butadiene l'**addizione 1,2 è più veloce di quella 1,4**.

Quindi, se la reazione viene condotta a **bassa temperatura** ( $-60^\circ C$ ), alla quale non c'è equilibrio termodinamico, si ottiene in maggior quantità il prodotto che si forma **più velocemente** cioè quello che passa per il **carbocatione più stabile**, in accordo con la regola di Markovnikov, come si vede nella seguente figura.

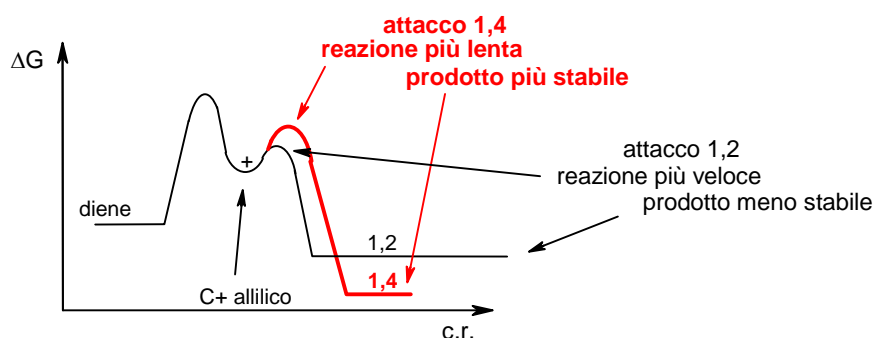
A  $-60^\circ C$  la reazione è sotto **controllo cinetico**.



Se invece la reazione viene condotta **a temperatura maggiore** (30 °C) si instaura l'**equilibrio termodinamico tra i prodotti** e quindi si ottiene in maggior quantità il prodotto **più stabile** cioè l'**alchene più sostituito**, anche se continua a formarsi più lentamente dell'altro. In questo caso la velocità di reazione è ininfluente, i prodotti continuano a formarsi e a disfarsi, e alla fine il prodotto più stabile si accumula perché è quello che **con più difficoltà può dare la reazione inversa**.

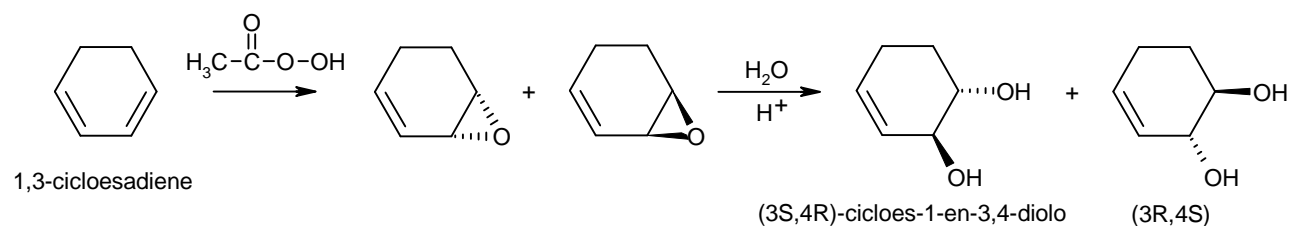
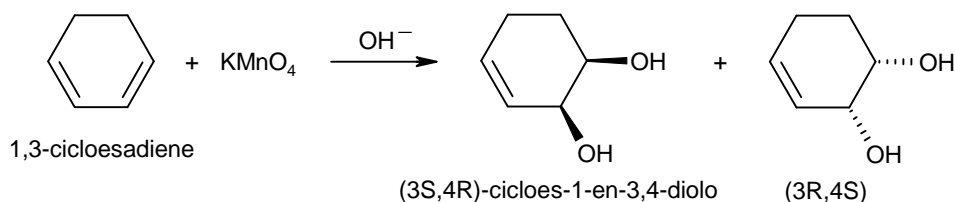


Il grafico Energia Libera contro Coordinata di Reazione ( $\Delta G/c.r.$ ) può chiarire meglio l'andamento delle addizioni 1,2 e 1,4. Notate che il prodotto più stabile (1,4) per dare la reazione inversa deve superare la collina di potenziale più alta, per questo la sua reazione inversa è impedita e il prodotto 1,4 si accumula.



## Idrossilazione

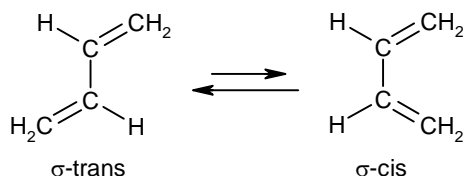
Coi dieni coniugati, le reazioni di **idrossilazione sin** (con permanganato) e di **idrossilazione anti** (con acido perossiacetico e apertura dell'eossido per idrolisi acida), avvengono con **attacco 1,2** senza attacco 1,4. Questo è dovuto al fatto che avvengono in **modo concertato**, e quindi attaccano contemporaneamente i due carboni del doppio legame, **senza formare il carbocatione allilico**.



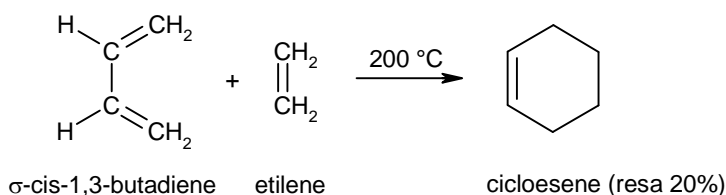
L'addizione ai dieni coniugati di  $\text{Cl}_2$  e  $\text{Br}_2$ , invece, può avvenire sia con attacco 1,2 che 1,4 perché il ponte cloronio non si forma dato che si può formare un intermedio più stabile, **il carbocatione allilico**.

## Cicloaddizione di Diels-Alder

I due doppi legami di un diene coniugato, come 1,3-butadiene, sono disposti sullo stesso piano perché solo così ci può essere risonanza, cioè solo così ci può essere sovrapposizione tra gli orbitali  $2p\pi$  di C-2 e C-3 con formazione di un parziale doppio legame nella posizione centrale. Il butadiene può assumere due diverse conformazioni planari chiamate  $\sigma$ -trans (sigma-trans) e  $\sigma$ -cis (sigma-cis). La più stabile è la  $\sigma$ -trans per questioni di ingombro sterico, ma all'equilibrio esiste una piccola percentuale di forma  $\sigma$ -cis. Le due conformazioni possono trasformarsi una nell'altra per rotazione attorno al legame sigma centrale, ma questa rotazione è parzialmente impedita da una barriera di potenziale pari all'energia di coniugazione del diene (4,3 kcal/mol).

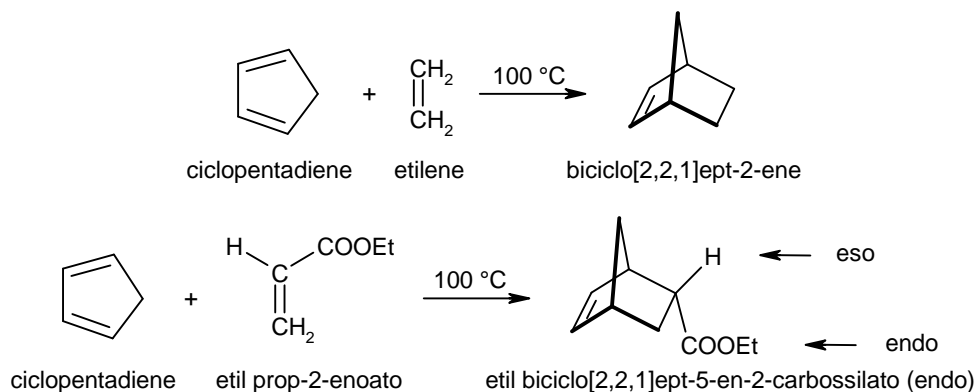


La forma  $\sigma$ -cis dei dieni coniugati può dare reazioni di addizione coniugata 1,4 con gli alcheni e con gli alchini che in questo caso vengono chiamati dienofili (amanti dei dieni). La reazione è nota come cicloaddizione di Diels-Alder e produce cicloeseni.



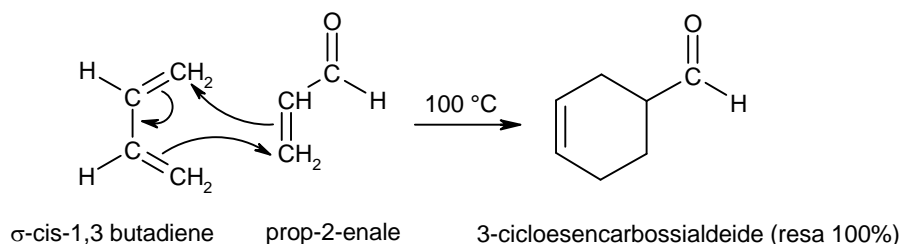
La resa della reazione non è alta, ma può essere aumentata in tre modi:

- 1) usando un diene ciclico come il ciclopentadiene che è bloccato nella conformazione  $\sigma$ -cis
- 2) usando un alchene con sostituenti elettron-attrattori come aldeidi, chetoni, acidi, esteri o nitrili
- 3) usando un diene con sostituenti elettron-donatori come gruppi alchilici.

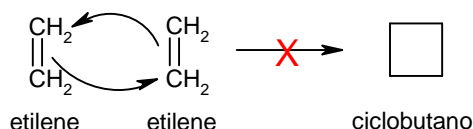


Una caratteristica interessante delle reazioni di Diels-Alder è che, nel prodotto di addizione, il sostituente dell'alchene (in questo caso il gruppo COOEt) si viene a trovare sempre in posizione **endo**, cioè dalla parte più vicina al doppio legame. Le due possibili posizioni sono **eso** (più vicina all'anello piccolo) ed **endo** (più vicina all'anello grande).

**La reazione è concertata**, dato che prevede la contemporanea rottura e formazione di numerosi legami e può essere descritta così, secondo la teoria VB:

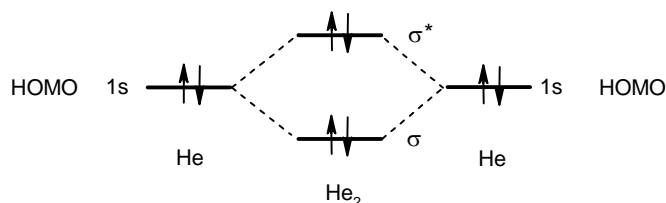


Questo meccanismo, però, non è sufficiente per capire la reazione, perché può essere applicato anche alla cicloaddizione di due molecole di etilene e suggerisce che si possa formare ciclobutano, come illustrato nella figura seguente. Questa reazione, però, non si osserva.



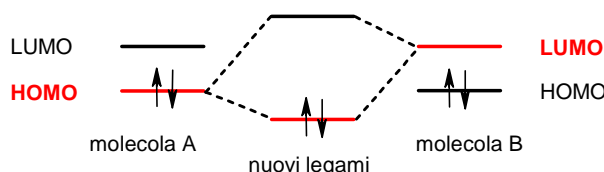
Per spiegare perché la cicloaddizione [4+2] del butadiene con l'etilene può avvenire, mentre la cicloaddizione [2+2] tra due molecole di etilene non avviene, bisogna ricorrere alla teoria MO degli orbitali molecolari.

La teoria MO dice che se due molecole si avvicinano e sovrappongono un orbitale **pieno** di una molecola con un orbitale **pieno** dell'altra (interazione HOMO-HOMO) non si ottiene una diminuzione dell'energia complessiva e la reazione non può avvenire. Il caso più semplice di questo tipo è quello dell'elio che non produce la molecola  $\text{He}_2$  perché gli orbitali 1s di entrambi gli atomi sono pieni e la molecola  $\text{He}_2$  dovrebbe alloggiare quattro elettroni, due nell'orbitale di legame  $\sigma$  e due in quello di antilegame  $\sigma^*$ . Questo non farebbe scendere l'energia della molecola rispetto agli atomi slegati e quindi la reazione non avviene.



Perché una reazione abbia successo, dopo l'iniziale **aumento** di energia dovuto alla repulsione tra elettroni esterni, devono avvenire interazioni favorevoli che provochino una **diminuzione** di energia del sistema come quella tra cariche positive e negative delle due molecole o tra l'orbitale HOMO di una molecola e l'orbitale LUMO dell'altra.

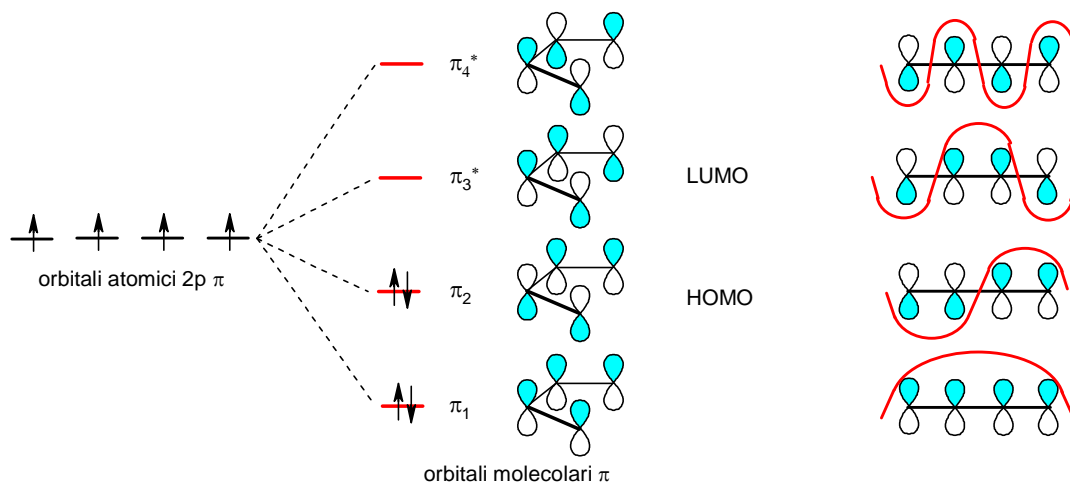
Quando l'orbitale **pieno** di più alta energia (**HOMO**, highest occupied molecular orbital) di una molecola interagisce con l'orbitale **vuoto** di minore energia (**LUMO**, lowest unoccupied molecular orbital) dell'altra, i due elettroni messi in comune riempiono solo l'orbitale di legame che si forma, lasciando vuoto quello di antilegame.



Gli orbitali HOMO e LUMO sono anche chiamati **orbitali frontiera** perché segnano il confine tra gli orbitali pieni e quelli vuoti della molecola.

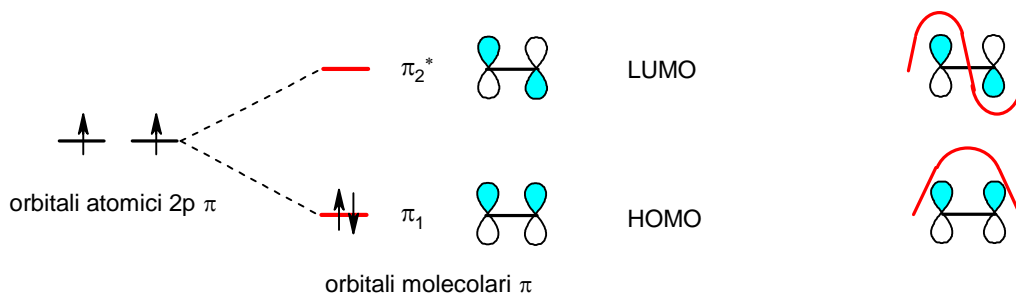
Dato che la cicloaddizione di Diels-Alder è più facile se il butadiene ha sostituenti elettrondonatori o se l'alchene ha sostituenti elettronattrattori, è logico considerare il **diene** come **nucleofilo**. Gli orbitali coinvolti nella reazione, quindi, sono l'orbitale pieno **HOMO del diene**, e l'orbitale vuoto **LUMO dell'alchene**.

Per individuare l'orbitale HOMO del butadiene, consideriamo i suoi orbitali p greco. I quattro carboni della molecola possiedono quattro orbitali  $2p\pi$  che, ricombinandosi tra loro, producono quattro orbitali molecolari p greco, due di legame e due di antilegame. L'orbitale HOMO è  $\pi_2$ . I colori azzurro e bianco sui lobi degli orbitali indicano il segno positivo e negativo della funzione d'onda.

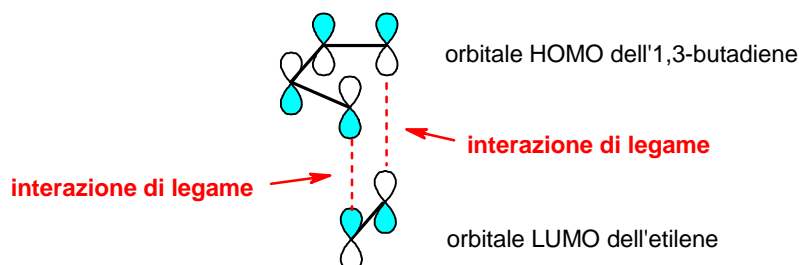


Quando i lobi degli orbitali p greco adiacenti sono dello stesso segno, producono un **legame**, mentre quando hanno segno opposto, si forma un **antilegame** perché la loro sovrapposizione azzerava la funzione d'onda che quindi tra di loro forma un nodo.

Per individuare l'orbitale LUMO dell'etilene, consideriamo i suoi orbitali p greco. I due carboni dell'etilene possiedono due orbitali  $2p\pi$  che, sovrapponendosi tra loro, producono due orbitali molecolari p greco, uno di legame e uno di antilegame, come si vede nella figura qui sotto.

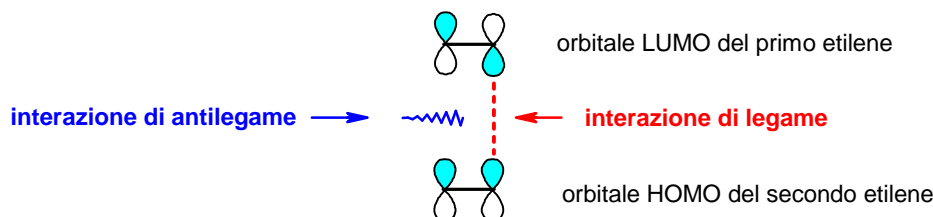


Ora che abbiamo individuato l'orbitale HOMO del butadiene e l'orbitale LUMO dell'etilene, dobbiamo avvicinarli per vedere come interagiscono tra di loro. Perché l'interazione sia favorevole è necessario che si sovrappongano **lobi con lo stesso segno**, mentre lobi di segno opposto produrrebbero antilegame.



Questo, secondo la teoria MO, spiega perché la cicloaddizione [4+2] tra 1,3-butadiene e etilene avviene con successo. Vediamo, infatti, che i lobi degli orbitali HOMO e LUMO delle due molecole che si devono sovrapporre durante la reazione, **hanno lo stesso segno** e così si producono interazioni di legame.

Se disegniamo lo stesso diagramma per la cicloaddizione [2+2] di due molecole di etilene, ci accorgiamo che l'interazione HOMO-LUMO non è favorevole.



L'interazione è favorevole solo tra i due carboni di destra, mentre a sinistra si affacciano lobi di **segno opposto** che producono **antilegame**. Questo spiega, secondo la teoria MO, perché la reazione di cicloaddizione [2+2] tra due molecole di etilene non avviene.



# Alchini

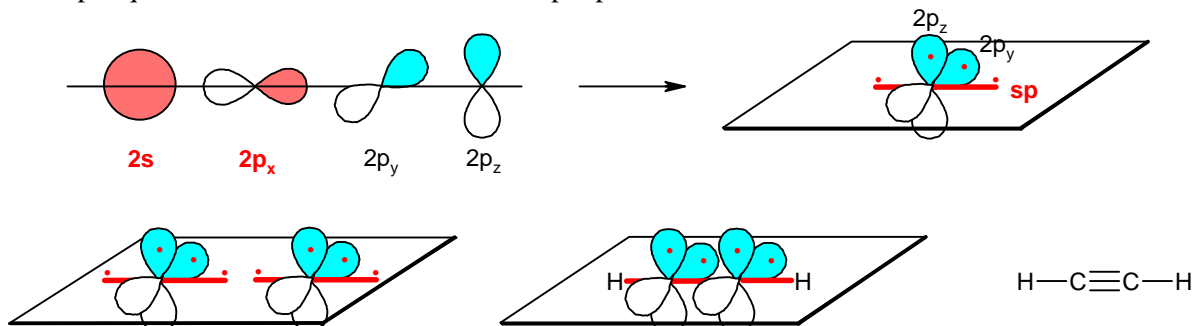
Il gruppo funzionale degli alchini è il triplo legame carbonio-carbonio mostrato qui sotto.

I due carboni del triplo legame rimescolano gli orbitali  $2s$  e  $2p_x$  per formare due orbitali ibridi  $sp$  e conservano gli orbitali  $2p_y$  e  $2p_z$  puri per realizzare i due legami  $\pi$ . Dato che il carbonio ha quattro elettroni di valenza, ognuno di questi quattro orbitali possiede un elettrone e può realizzare un legame.

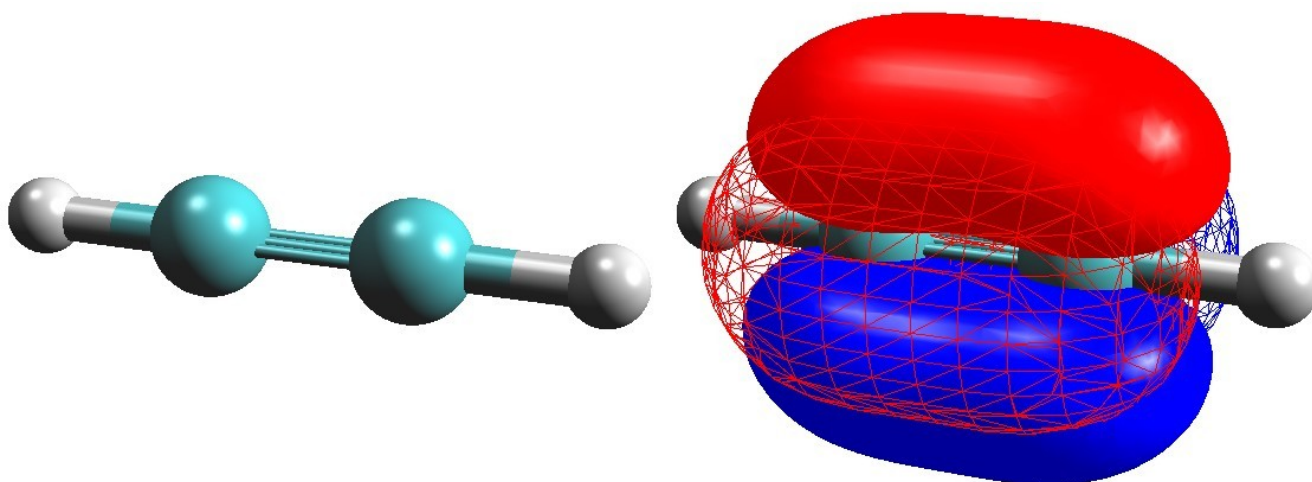
Gli orbitali ibridi  $sp$  sono disposti su una retta, formano angoli di  $180^\circ$  e possono formare due legami  $\sigma$ .

Gli orbitali  $2p_y$  e  $2p_z$  sono perpendicolari agli ibridi  $sp$  e possono formare due legami  $\pi$ .

Nell'esempio qui sotto vediamo la formazione del più piccolo alchino, l'acetilene



Dei tre legami  $C\equiv C$ , quello  $\sigma$  occupa lo spazio tra i carboni, mentre i due legami  $\pi$  occupano lo spazio sopra e sotto, a sinistra e a destra dei due carboni. I lobi dei due legami  $\pi$  sono mostrati qui sotto, il primo è stato rappresentato con una superficie piena, il secondo con una rete.



Gli alchini danno tutte le reazioni tipiche degli alcheni (idrogenazione, addizione elettrofila e radicalica) dato che la loro reattività dipende dagli elettroni dei legami  $\pi$ . Nelle reazioni che hanno come intermedio un carbocatione (addizione elettrofila di  $HCl$ ,  $H_2O$ ,  $Cl_2$ ) gli alchini sono meno reattivi degli alcheni perchè producono come intermedio un **carbocatione vinilico** che è **più instabile** dei normali carbocationi alchilici.

Nelle reazioni che procedono in modo concertato, però, come nell'idrogenazione catalitica, non si formano intermedi instabili e quindi gli alchini reagiscono più velocemente degli alcheni dato il **minore ingombro sterico** della molecola con triplo legame.

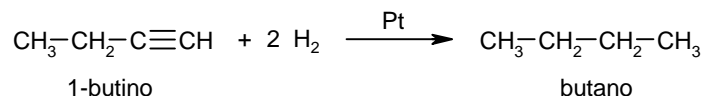
Le reazioni che esamineremo qui sono le seguenti:

- 1) Riduzione catalitica ad alcani
- 2) Riduzione catalitica ad alcheni cis
- 3) Riduzione ad alcheni trans
- 4) Riduzione ad alcheni cis (idroboração - idrolisi acida)
- 5) Idroboração - ossidazione
- 6) Addizione di alogeni e acidi alogenidrici
- 7) Addizione di  $H_2O$
- 8) Cicloaddizione di Diels-Alder

## Riduzione catalitica ad alcani

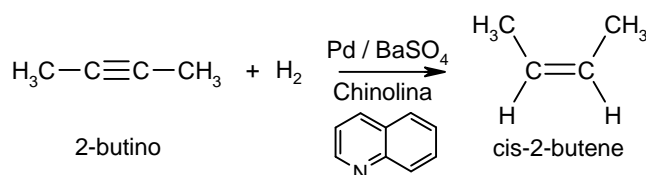
La reazione con  $H_2$  in presenza di un catalizzatore come Pt, Pd o Ni è in grado di ridurre sia gli alchini che gli alcheni, quindi **la riduzione degli alchini con  $H_2$ /Pt porta direttamente agli alcani** senza che gli alcheni, che si formano come intermedi di reazione, possano essere isolati.

Il meccanismo della reazione è identico a quello visto per gli alcheni.

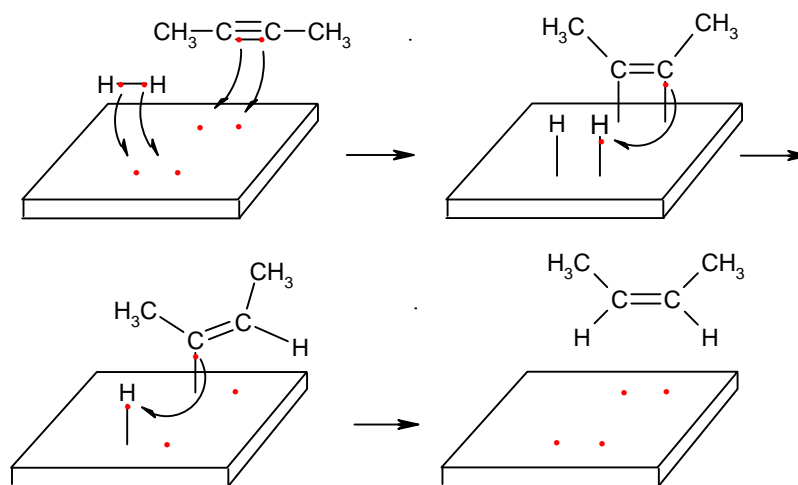


## Riduzione catalitica ad alcheni cis

La riduzione di un alchino può essere fermata allo stadio di alchene usando catalizzatori avvelenati come Pd/BaSO<sub>4</sub>/chinolina (un'ammina aromatica). I due atomi di idrogeno si legano dalla stessa parte rispetto all'alchino lineare e quindi, se il triplo legame è interno alla molecola, si forma un **alchene cis**. La reazione è una **sin-addizione** di  $H_2$  al triplo legame ed avviene in un unico stadio sulla superficie del catalizzatore.

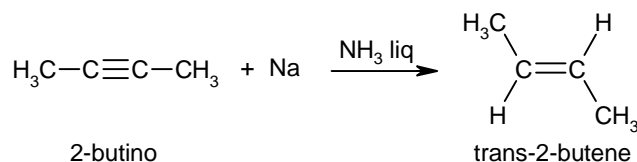


L'alchino si riduce più velocemente dell'alchene a causa del suo minore ingombro sterico, così un catalizzatore disattivato è appena sufficiente per ridurre l'alchino, ma non è in grado di ridurre l'alchene con velocità apprezzabile.

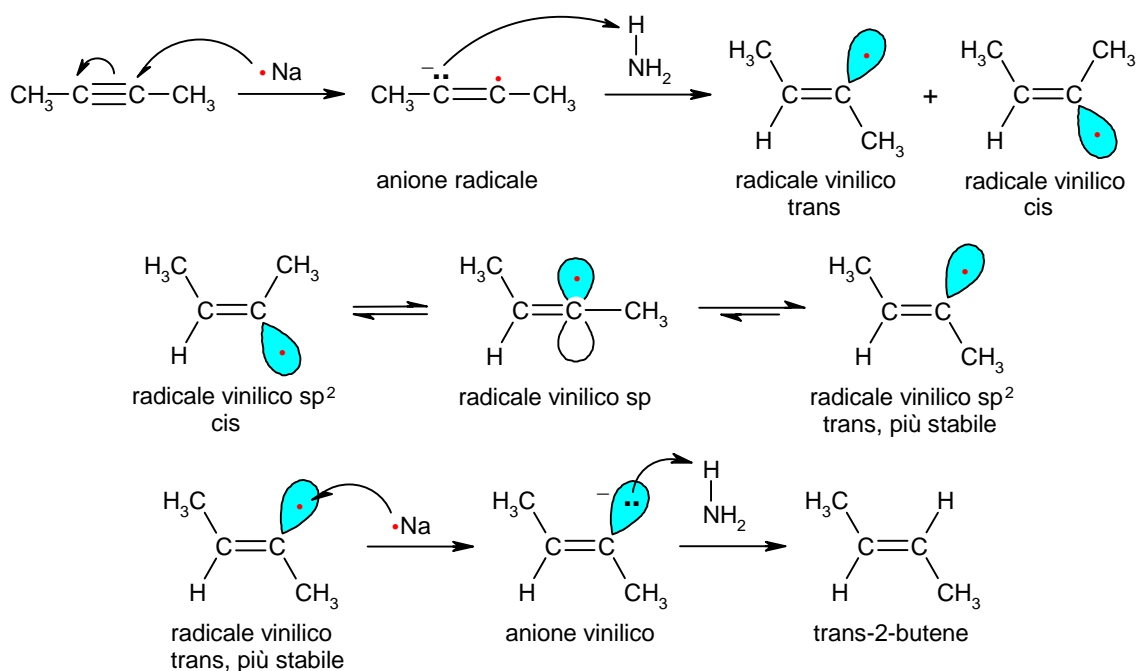


## Riduzione ad alcheni trans

La riduzione degli alchini con Na metallico in  $\text{NH}_3$  liquida produce gli alcheni trans se il triplo legame è interno alla molecola. ( $\text{NH}_3$  è gassosa a T ambiente, ma diventa liquida a temperature inferiori ai  $-33^\circ\text{C}$ )

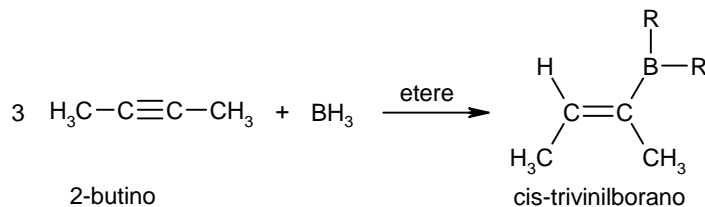


Questo è possibile perché **la reazione avviene in due tempi**. I due elettroni necessari per la riduzione vengono ceduti uno alla volta dal sodio metallico all'alchino in due passaggi successivi. L'intermedio di reazione radicalico può così sistemarsi nella configurazione più stabile, trans, dato che, fino a quando non si è formato il carbanione finale, la barriera di interconversione cis-trans è molto bassa.



## Riduzione ad alcheni cis (idroboração - idrolisi acida)

Anche gli alchini, come gli alcheni, possono reagire col borano,  $\text{BH}_3$ , in una reazione di idroboração. Si tratta di un' **addizione elettrofila al triplo legame** che produce inizialmente un trivinilborano (il carbonio vinilico è quello impegnato in un doppio legame). L'addizione è di tipo **sin** perché l'attacco di boro e idrogeno avviene contemporaneamente sui due carboni del triplo legame. Se l'alchino ha il triplo legame interno alla molecola, come nel 2-butino, si ottiene un cis-trivinilborano.

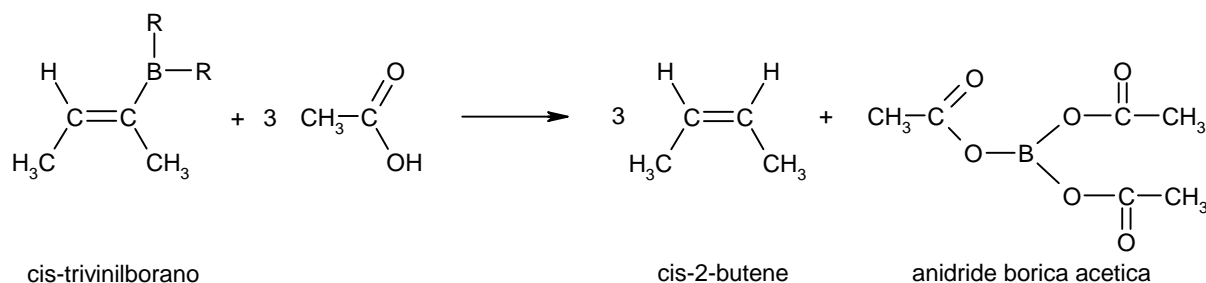


Il trivinilborano può essere fatto reagire in due modi distinti.

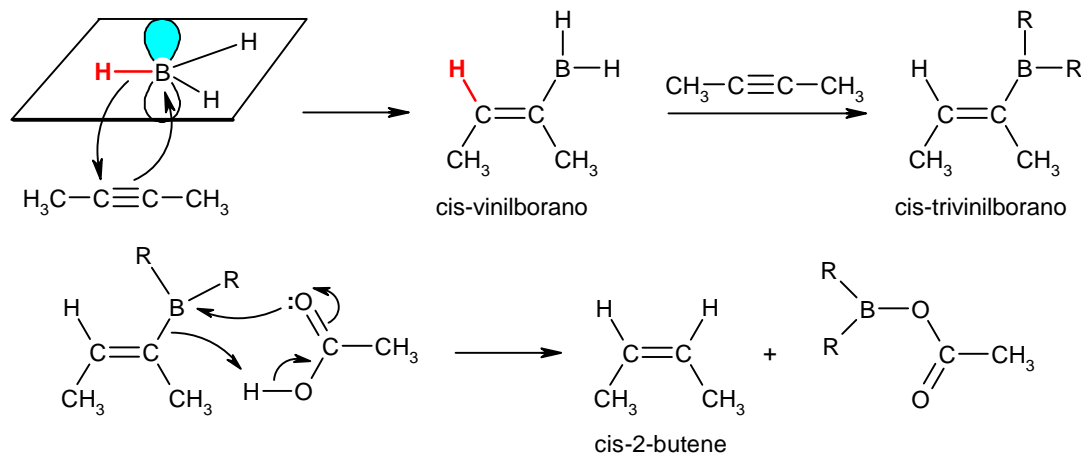
1) si può sostituire il boro con un gruppo ossidrilico per reazione con acqua ossigenata alcalina. Questa reazione di idroboração-ossidazione verrà esaminata più avanti.

2) si può sostituire il boro con  $\text{H}^+$  ed ottenere un alchene-cis.

Questa reazione di **idroboração-idrolisi acida** viene descritta qui sotto.



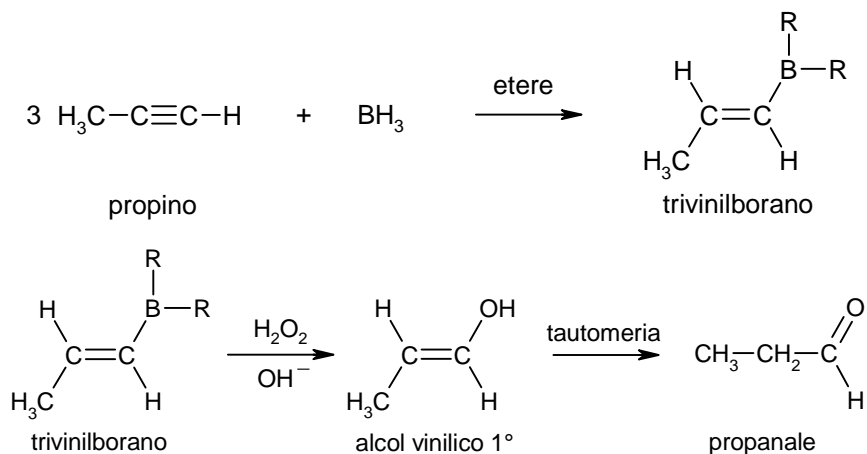
L'idrolisi acida si realizza con acido acetico e non con  $\text{HCl}$ . L'acido carbossilico reagisce più velocemente di  $\text{HCl}$  grazie alla catalisi intramolecolare perché il carbossile ha due "braccia". Con una attacca il boro sul suo orbitale vuoto  $\text{sp}^2$ , con l'altra cede  $\text{H}^+$  al carbonio vinilico, nel totale si ha la sostituzione del boro  $\delta^+$  con un  $\text{H}^+$ .



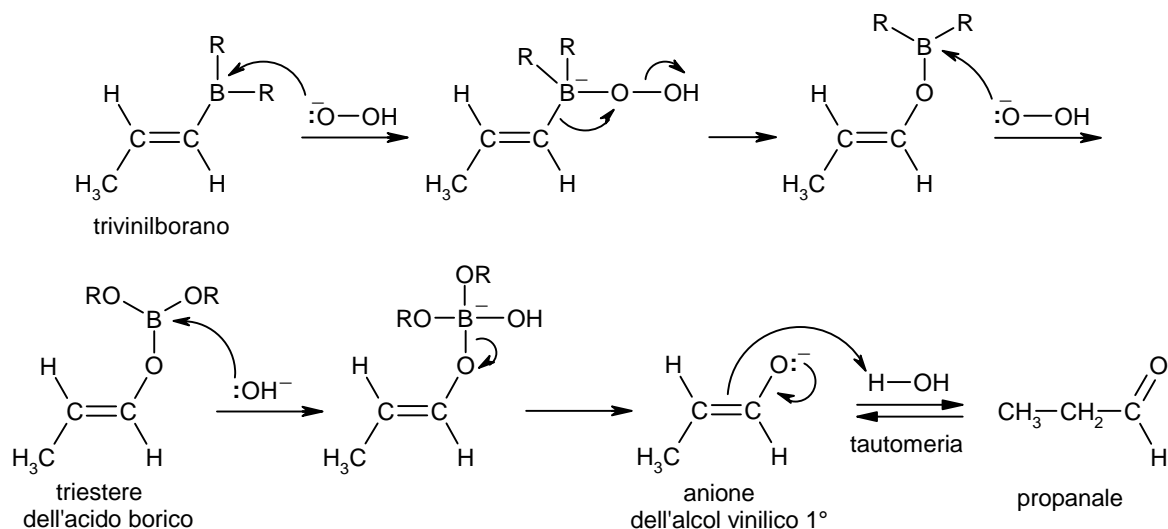
## Idroborazione-ossidazione

Anche gli alchini, come gli alcheni, danno la reazione di idroborazione-ossidazione. Si tratta di un' **addizione elettrofila al triplo legame** di tipo **sin** che, con gli alchini asimmetrici, ha una **orientazione anti Markovnikov**. Dato che si parte da un triplo legame, l'alcol che si ottiene è un alcol vinilico (enolo). Gli alcoli vinilici, però, non sono stabili e tautomerizzano velocemente per dare il corrispondente composto carbonilico con una reazione di **tautomeria cheto-enolica**. (tautomeria = rapida interconversione tra due isomeri).

Da un alchينو terminale si ottiene un alcol vinilico 1° e da questo, per tautomeria, si ottiene un'aldeide.

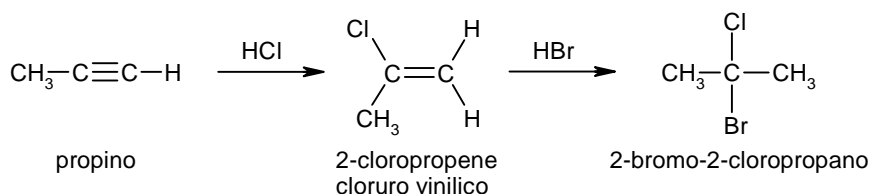


Meccanismo di reazione:



## Addizione di acidi alogenidrici e di alogeni

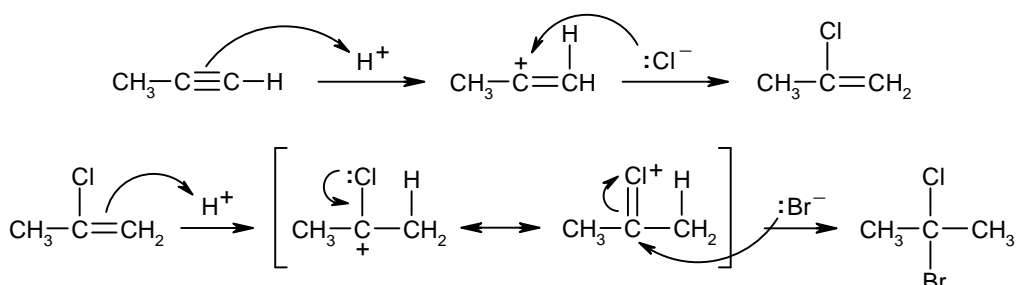
Le addizioni elettrofile di acidi alogenidrici agli alchini procedono in due stadi. La prima addizione forma un alchene alogenato, un alogenuro di vinile. Essendo questo meno reattivo dell'alchino di partenza, la reazione si può fermare alla mono alogenazione. Se, però, si aggiunge una seconda mole di acido alogenidrico, si ottiene un dialogenoalcano geminale (da gemello, sullo stesso carbonio). La reazione rispetta la regola di Markovnikov.



L'alchino dà questa reazione più **lentamente** di un alchene dato che deve formare un intermedio molto instabile, il **carbocatione vinilico**. Il cloruro vinilico che si forma, però, è meno reattivo dell'alchino di partenza perché il cloro disattiva il doppio legame per effetto induttivo. La reazione può quindi essere fermata alla mono alogenazione se si usa una sola mole di HCl.

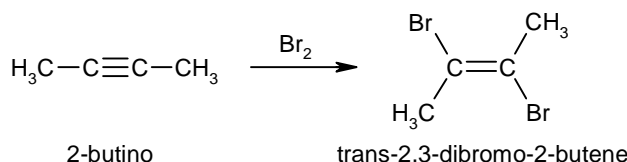
Se, invece, si usano due moli di HCl, oppure, come in questo caso, si usa prima una mole di HCl e poi si aggiunge una mole di HBr, la reazione produce un dialogenoalcano geminale.

Meccanismo di reazione:

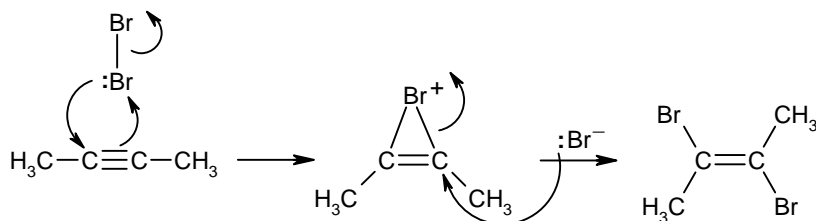


Il cloro destabilizza il catione 2° per effetto induttivo, ma lo stabilizza per risonanza, quindi il carbocatione secondario continua ad essere più stabile del primario anche se nella molecola c'è un cloro sostituito e quindi la regola di Markovnikov è rispettata.

L'addizione di alogeni porta agli alcheni trans 1,2-disostituiti.

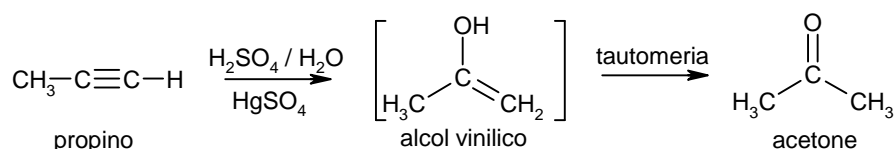


Meccanismo di reazione:



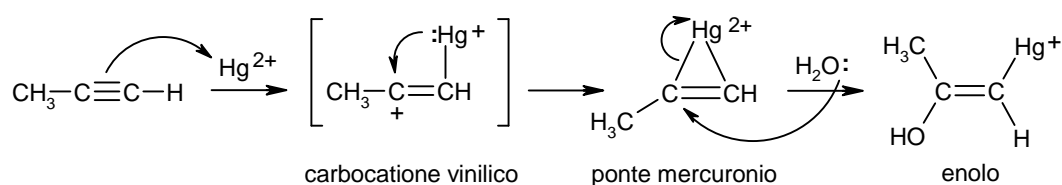
## Addizione di H<sub>2</sub>O

Come le altre addizioni elettrofile, anche l'addizione di H<sub>2</sub>O avviene più lentamente con gli alchini che con gli alcheni. In questo caso è necessaria la presenza oltre che di H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anche di un **catalizzatore specifico, Hg<sup>2+</sup>**. L'addizione **obbedisce alla regola di Markovnikov**, cioè l'ossigeno si lega sul carbonio più sostituito formando un alcol vinilico (enolo). Questo però è instabile e genera subito per tautomeria il corrispondente chetone.

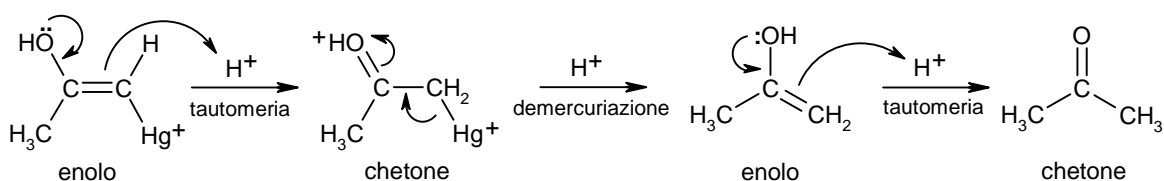


**Meccanismo di reazione:**

Il mercurio(II) è un catalizzatore per questa reazione perché, quando si lega al triplo legame, impedisce che si formi il carbocatione vinilico, instabile, dato che si lega a ponte tra i due carboni del triplo legame formando un **ponte mercuronio**.



L'enolo che si forma, per apertura del ponte mercuronio, non è stabile e si converte subito nel corrispondente chetone attraverso la tautomeria cheto-enolica. Il chetone, all'inizio, è ancora legato al mercurio, ma lo può scambiare facilmente con H<sup>+</sup> per ulteriori passaggi di tautomeria cheto enolica.



Il mercurio viene perso spontaneamente dalla molecola per tautomeria cheto enolica nello stesso modo in cui gli idrogeni in α del chetone vengono scambiati continuamente con il solvente.

## Cicloaddizione di Diels-Alder

Come gli alcheni, anche gli alchini possono reagire come dienofili nelle cicloaddizioni di Diels-Alder con gli 1,3-dieni. La reazione seguente ne mostra un esempio.

