

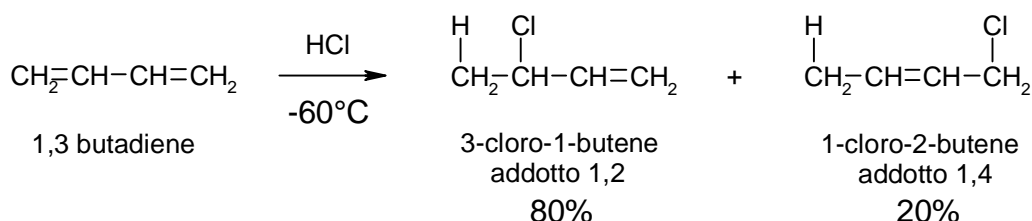
DIENI CONIUGATI

I dieni coniugati sono diversi dai dieni isolati perché hanno **lunghezze anomale dei legami** e perché sono **più stabili termodinamicamente** dato che liberano meno energia nella reazione di idrogenazione.

I dieni coniugati danno tutte le reazioni tipiche degli alcheni: idrogenazione, addizione elettrofila e radicalica, ma mostrano alcune particolarità. Nelle reazioni di addizione elettrofila, sono **più veloci** a reagire **degli alcheni** perché formano **intermedi di reazione più stabili** come il **carbocatione allilico** stabilizzato per risonanza.

Le reazioni danno delle **miscele di prodotti** che derivano da due vie diverse di reazione: **addizione 1,2** cioè addizione sui due carboni di un solo doppio legame o **addizione coniugata 1,4** sul primo e sull'ultimo dei quattro carboni del sistema dienico.

ADDIZIONE DI HCl



Per capire perché si ottengono prodotti a prima vista sorprendenti, è indispensabile esaminare il meccanismo di reazione.

Questa reazione però nasconde un'altra complicazione: procede in modo diverso a seconda della temperatura a cui viene condotta.

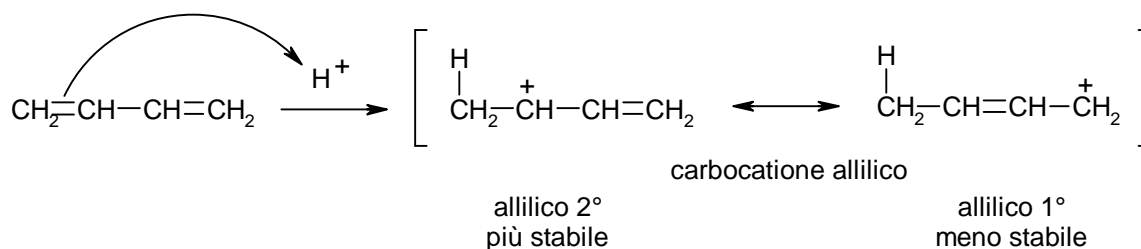
Se la reazione viene condotta a **bassa temperatura** (-60°C) si ottiene **l'80% di addotto 1,2** e il 20% di addotto 1,4. Infatti a bassa temperatura non c'è equilibrio termodinamico e si ottengono in maggior quantità i **prodotti che si formano più velocemente**. Si dice che la reazione è sotto **controllo cinetico**. Nell'addotto 1,2 il cloro si trova sul carbonio allilico 2° mentre nell'addotto 1,4 si trova sul carbonio allilico 1°, l'addotto 1,2 è favorito in accordo con la regola di Markovnikov.

Se invece la reazione avviene a **temperatura più alta** (+30°C) si ottiene **l'80% di addotto 1,4** e solo il 20% di addotto 1,2. Infatti a 30°C c'è equilibrio termodinamico e si ottengono in maggior quantità i **prodotti più stabili**. La reazione si dice sotto **controllo termodinamico**. L'addotto 1,4 è un alchene disostituito ed è più stabile dell'addotto 1,2 che è un alchene monosostituito.

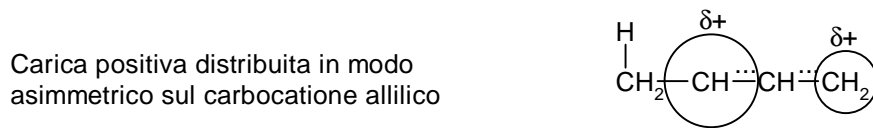


Meccanismo di reazione:

L'H⁺ si lega sempre all'estremità del sistema dienico perché così si forma un carbocatione allilico stabilizzato per risonanza.

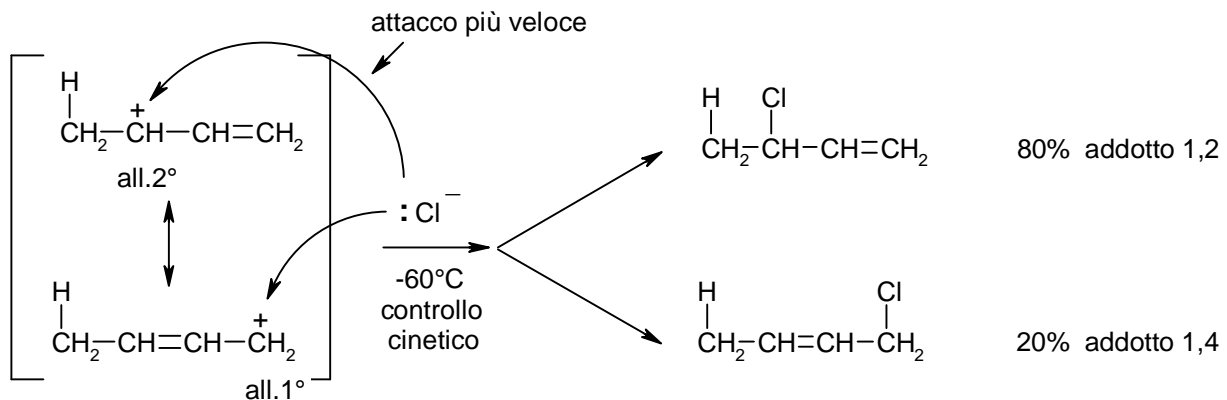


Dato che la forma limite di risonanza del carbocatione allilico 2° è più stabile, la carica positiva sul carbocatione allilico reale è distribuita in modo disuguale tra i due carboni C2 e C4. Sul C2 c'è una maggiore quantità di carica positiva rispetto al C4 e può essere rappresentata così:

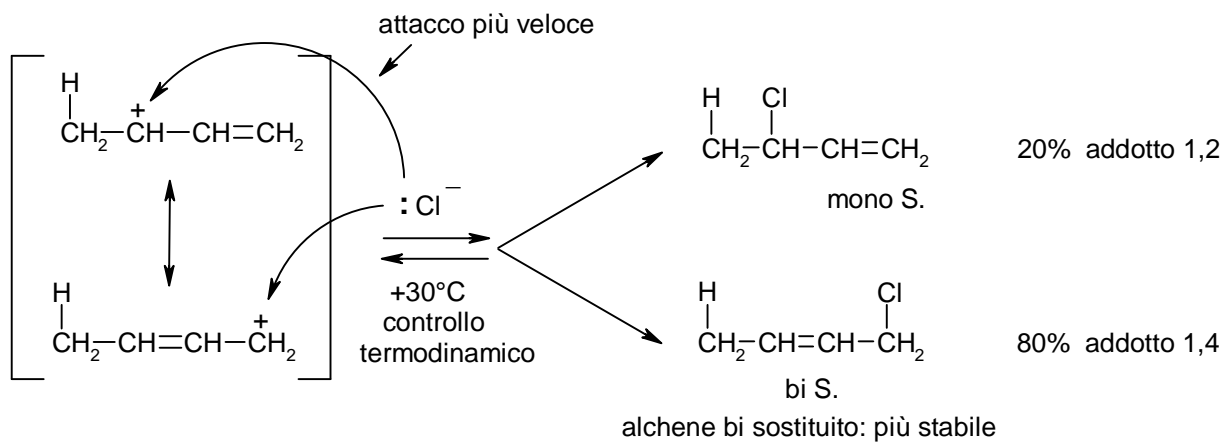


Quando reagisce col carbocatione allilico, il Cl⁻ attacca più velocemente il C2 (C⁺ allilico 2° più stabile) dove c'è una maggiore % di carica positiva, più lentamente il C4 (C⁺ allilico 1°). E' per questo che con l'1,3-butadiene l'**addizione 1,2 è più veloce della 1,4**.

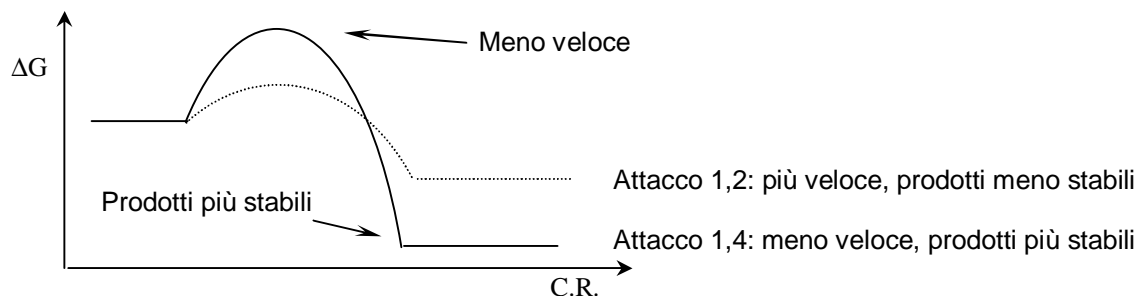
Quindi se la reazione viene condotta **a bassa temperatura (-60°C)** non c'è equilibrio termodinamico e si ottiene in maggior quantità il prodotto che si forma **più velocemente** cioè quello che passa per il **carbocatione più stabile**, in accordo con la regola di Markovnikov.



Se invece la reazione viene condotta **a temperatura maggiore (+30°C)** si instaura l'equilibrio termodinamico 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.

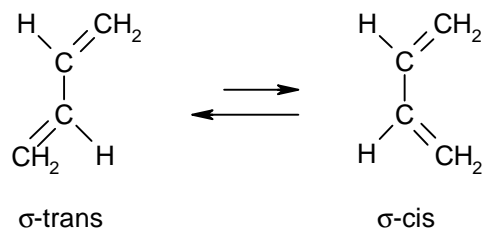


Il grafico dell'energia libera / coordinata di reazione può chiarire meglio l'andamento delle addizioni 1,2 e 1,4.

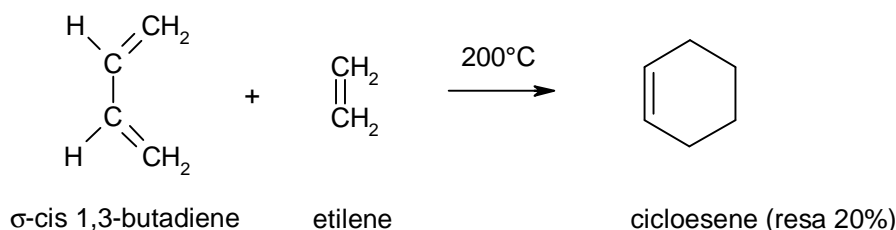


CICLOADDIZIONI DI DIELS ALDER

I due doppi legami di un diene coniugato come l'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 $2p\pi$ del C2 e del C3 con formazione di un parziale doppio legame. Esistono due possibili conformazioni planari chiamate σ -trans e σ -cis, la più stabile è la σ -trans (sigma-trans) per questioni di ingombro sterico, ma esiste all'equilibrio una piccola percentuale di forma σ -cis. Le due conformazioni possono trasformarsi una nell'altra per semplice rotazione attorno al legame sigma centrale, la barriera energetica che si oppone alla rotazione è modesta ed è legata all'energia di coniugazione dato che durante la rotazione viene a mancare la risonanza.

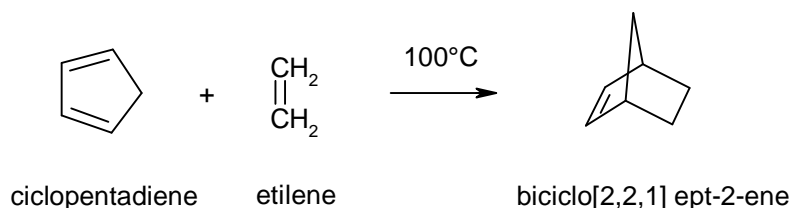


La forma σ -cis dei dieni coniugati può dare addizioni coniugate 1,4 con gli alcheni che in questo caso vengono chiamati dienofili. La reazione è chiamata cicloaddizione di Diels-Alder e produce dei cicloeseni.

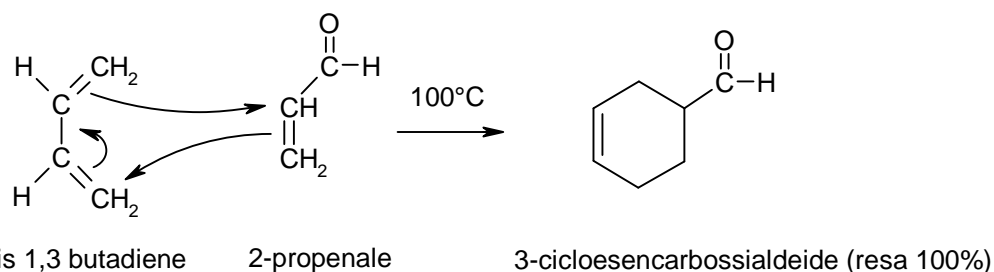


La reazione è più favorita nei seguenti 3 casi:

- 1) se il diene è bloccato nella conformazione σ -cis come accade con i dieni ciclici come nel ciclopentadiene.
- 2) Se l'alchene ha sostituenti elettron attrattori come aldeidi, chetoni, acidi, esteri, nitrili.
- 3) Se il diene ha sostituenti elettron donatori come gruppi alchilici.



Meccanismo di reazione:



Si noti che **la reazione è concertata**, dato che prevede la contemporanea rottura e formazione di numerosi legami.

ALCHINI

Il gruppo funzionale degli alchini è il triplo legame. Gli alchini danno le stesse reazioni degli alcheni pur con qualche significativa differenza. Qui vedremo addizioni elettrofile e radicaliche. Le prime avvengono più lentamente con gli alchini che con gli alcheni perché producono come intermedio il **carbocatione vinilico** che è **più instabile** dei normali carbocationi. Le seconde, nel caso della idrogenazione catalitica, procedono senza produrre intermedi e quindi hanno velocità maggiore con gli alchini rispetto agli alcheni dato il **minore ingombro sterico** che rende più accessibile la nuvola elettronica π .

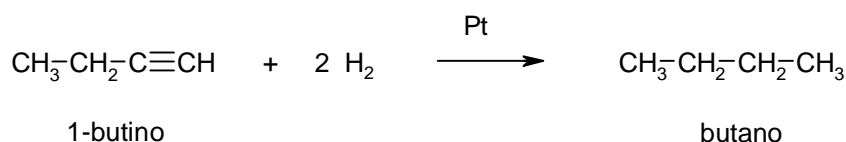
Esamineremo le seguenti reazioni:

- 1) Riduzione ad alcani - idrogenazione catalitica
- 2) Riduzione ad alcheni cis - Idrogenazione con catalizzatore disattivato
- 3) Riduzione ad alcheni trans - riduzione con Na / NH₃ liquida
- 4) Riduzione ad alcheni cis - idroboração / idrolisi acida
- 5) Idratazione anti-Markovnikov - idroboração / ossidazione
- 6) Addizione di alogeni e acidi alogenidrici
- 7) Addizione di H₂O secondo Markovnikov catalizzata da HgSO₄
- 8) Cicloaddizioni di Diels-Alder con 1,3 dieni

1) RIDUZIONE AD ALCANI idrogenazione catalitica

Gli alchini in presenza di idrogeno e di un catalizzatore come Pt, Pd o Ni vengono ridotti ad alcheni e questi vengono subito dopo ridotti ad alcani. I normali catalizzatori, infatti, producono la reazione di idrogenazione sia sugli alchini sia sugli alcheni, quindi **la riduzione degli alchini porta direttamente agli alcani** senza che gli alcheni intermedi possano essere isolati.

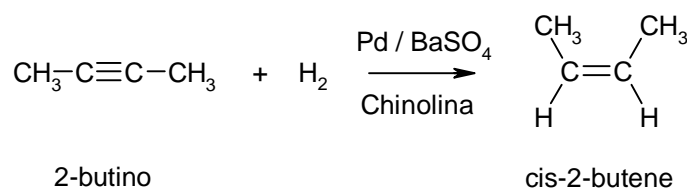
Il meccanismo della reazione è identico a quello visto per gli alcheni.



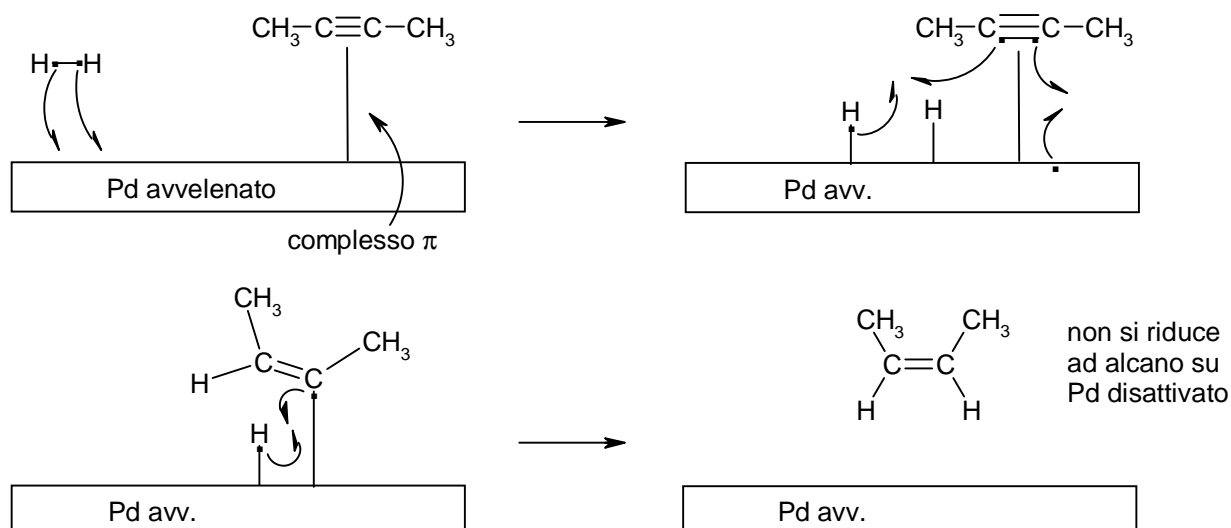
2) RIDUZIONE AD ALCHENI-CIS idrogenazione con catalizzatori disattivati

La riduzione di un alchino può essere fermata allo stadio di alchene usando catalizzatori avvelenati come Pd / BaSO₄ / chinolina. I due atomi di idrogeno si legano dalla stessa parte rispetto all'alchino lineare formando **alcheni cis**, se il triplo legame è interno alla molecola. La reazione è quindi una **sin-addizione** di H₂ al triplo legame ed avviene in un unico stadio sulla superficie del catalizzatore.

L'alchino dà questa reazione con una velocità un po' superiore all'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.

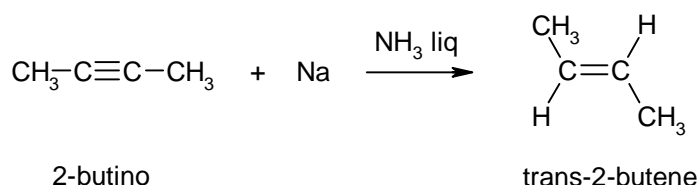


Meccanismo di reazione:

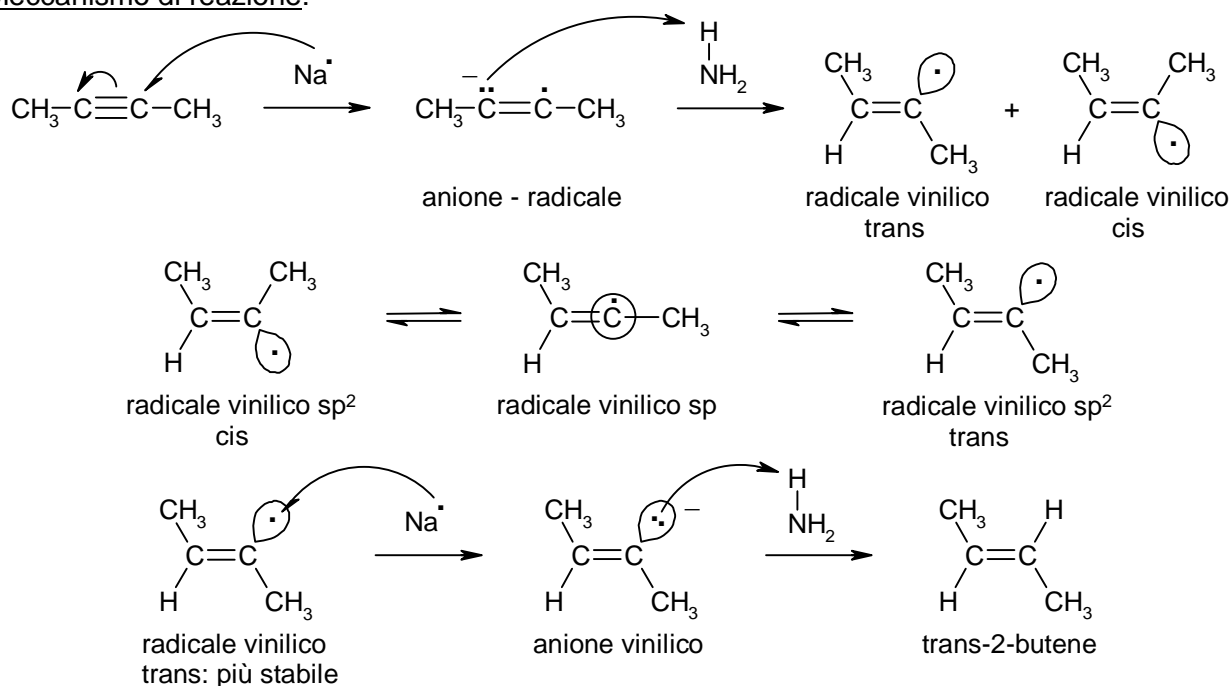


3) RIDUZIONE AD ALCHENI TRANS con Na e NH_3 liquida

La riduzione degli alchini con Na metallico in NH_3 liquida produce gli alcheni trans se il triplo legame è interno alla molecola. Questo è possibile perché la reazione **avviene in due tempi**. I due elettroni necessari per la riduzione vengono ceduti uno alla volta all'alchino dal sodio metallico. L'intermedio di reazione può così sistemarsi nella configurazione più stabile, la trans, dato che, fino a quando non si è formato l'alchene finale, la barriera di interconversione cis-trans è molto bassa.

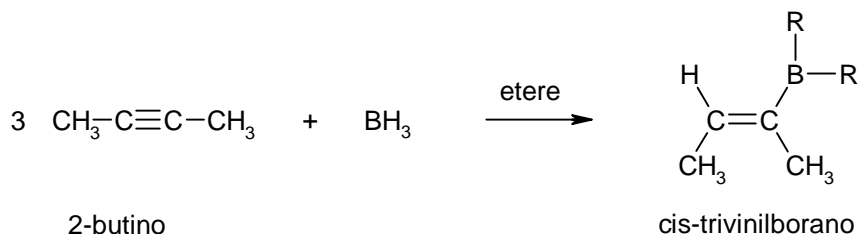


Meccanismo di reazione:



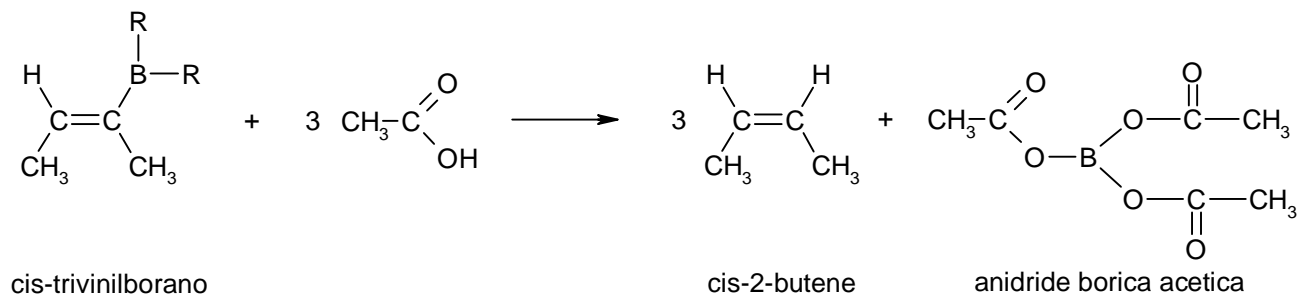
4) RIDUZIONE AD ALCENI CIS - idroborazione / idrolisi acida

Anche gli alchini, come gli alcheni, possono reagire col borano, BH_3 , in una reazione chiamata idroborazione. Si tratta di una **addizione elettrofila al triplo legame** che produce inizialmente un trivinilborano, vinil perché il boro è legato ad un carbonio 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.



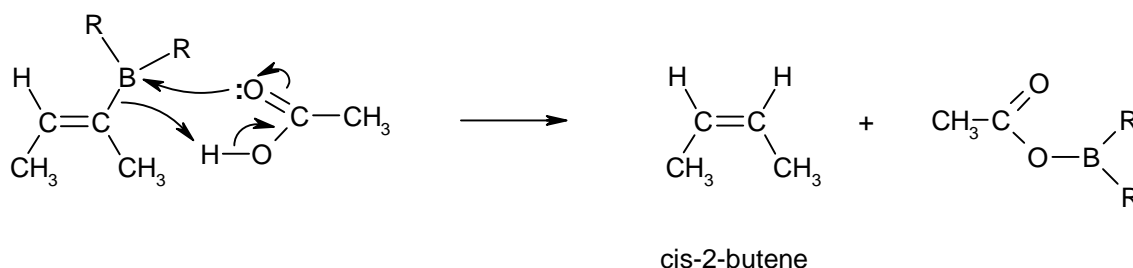
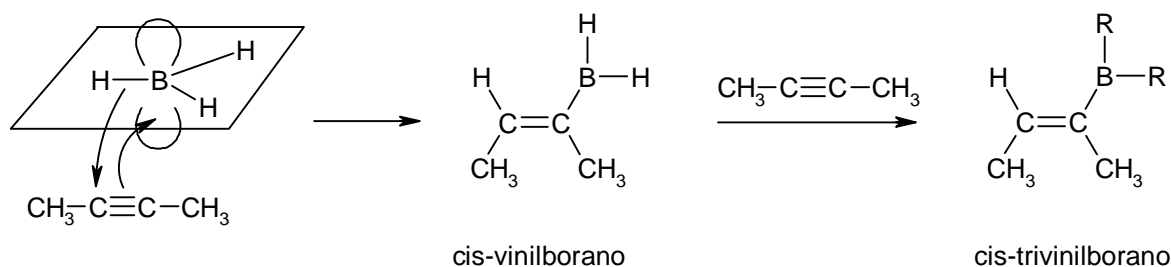
Il trivinilborano può essere fatto reagire in due modi distinti.

- si può sostituire il boro con H^+ ed ottenere un cis-alchene. Questa reazione di **idroborazione-idrolisi acida** viene descritta qui.
- Si può ossidare il trivinilborano con acqua ossigenata alcalina sostituendo al boro un gruppo ossidrilico. Questa reazione di idroborazione-ossidazione verrà esaminata più avanti.



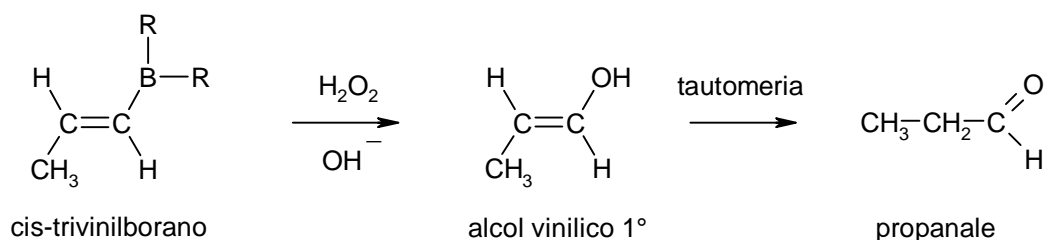
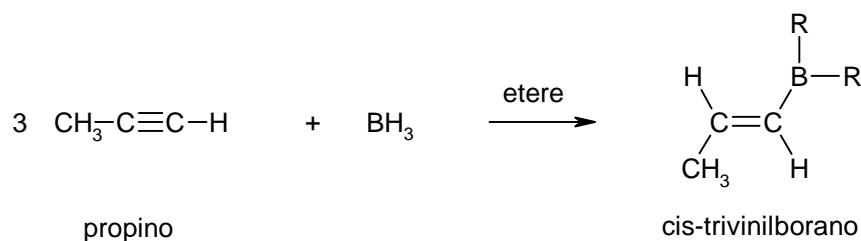
L'idrolisi acida si realizza con acido acetico piuttosto che con HCl. L'acido carbossilico reagisce più velocemente di HCl grazie all'**assistenza anchimerica** perché il carbossile ha due "braccia". Con una attacca il boro sul suo orbitale vuoto sp^2 , con l'altra cede H^+ al carbonio vinilico, nel totale si ha la sostituzione del boro δ^+ con un H^+ .

Meccanismo di reazione:

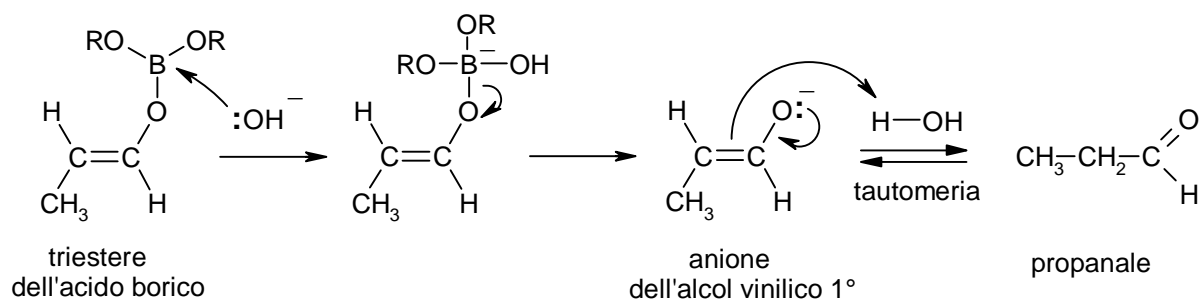
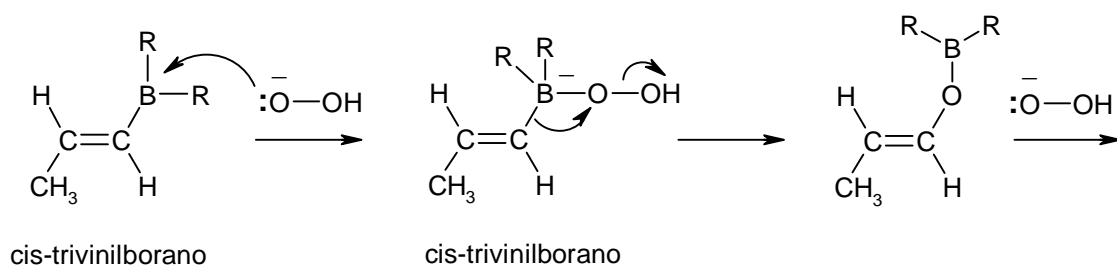


5) IDRATAZIONE ANTI-MARKOVNIKOV - idroborazione / ossidazione

Anche gli alchini, come gli alcheni, danno la reazione di idroborazione-ossidazione. Si tratta di una **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 (un enolo). Gli alcoli vinilici non sono stabili e tautomerizzano velocemente per dare il corrispondente composto carbonilico con una reazione chiamata **tautomeria cheto-enolica**. Da un 1-alchino si ottiene un alcol vinilico 1° e da questo per tautomeria si ottiene un'aldeide.

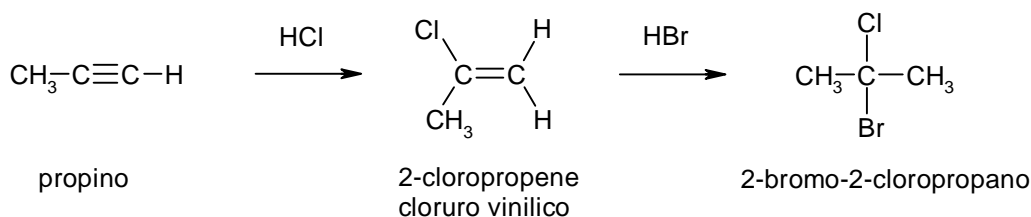


Meccanismo di reazione:



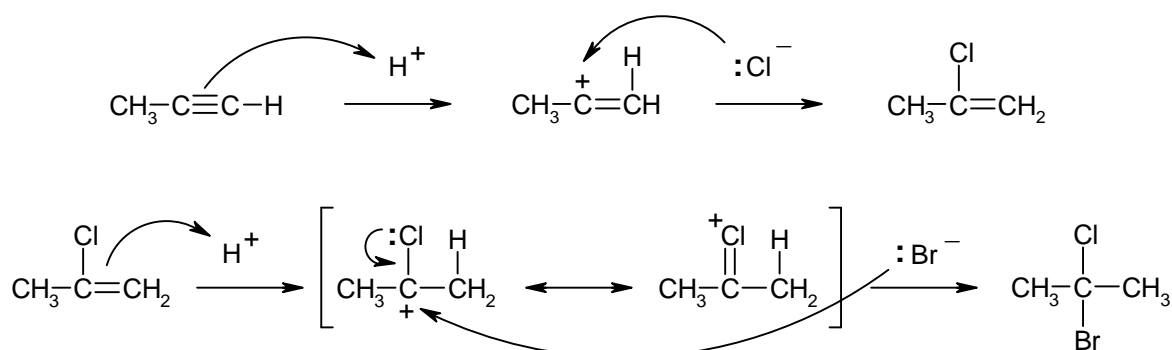
6) ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI E DI ALOGENI

Le addizioni elettrofile di acidi alogenidrici sugli alchini procedono in due stadi. La prima addizione forma un alchene sostituito, un alogenuro di vinile, la seconda trasforma quest'ultimo in un dialogenoalcano. La reazione rispetta la regola di Markovnikov.



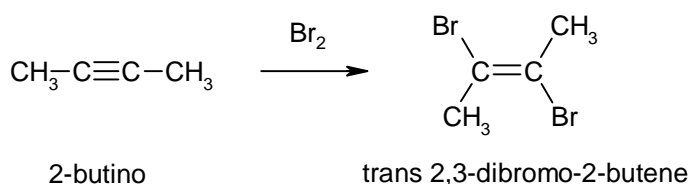
L'alchino dà questa reazione più lentamente di un alchene dato che deve formare un intermedio molto instabile, un carbocatione vinilico. Il cloruro vinilico che si forma è però ancora meno reattivo perché il cloro disattiva il doppio legame per effetto induttivo. La reazione può quindi essere fermata al primo stadio se si usa una sola mole di HCl. Se si aggiungono invece due moli di HCl, oppure, come in questo caso, una mole di HCl e una di un altro acido alogenidrico, la reazione produce un dialogenoalcano.

Meccanismo di reazione:

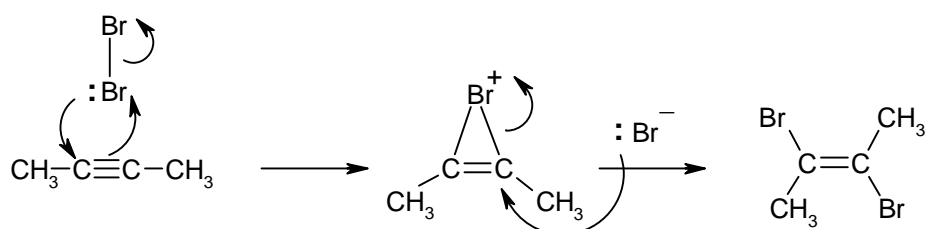


Il cloro destabilizza il catione 2° per effetto induttivo, ma lo stabilizza per risonanza, quindi il carbocatione secondario continua ad essere più stabile del primario anche se nella molecola c'è un cloro sostituito e quindi la regola di Markovnikov è rispettata.

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

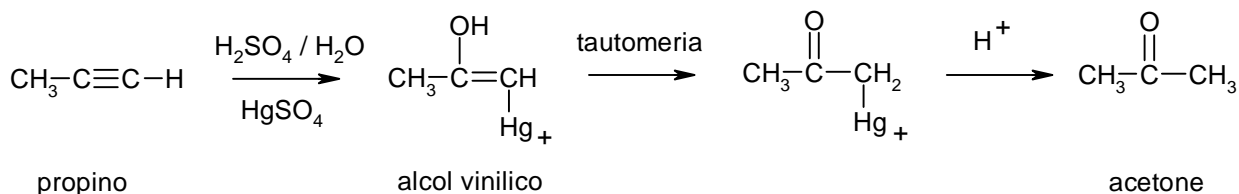


Meccanismo di reazione:



7) ADDIZIONE DI H₂O CATALIZZATA DA H₂SO₄ e HgSO₄

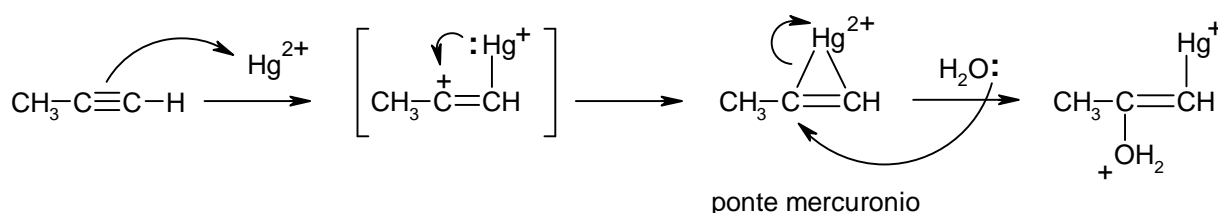
Come le altre addizioni elettrofile, anche l'addizione di H₂O avviene più lentamente con gli alchini che con gli alcheni. In questo caso è necessaria la presenza oltre che di H₂SO₄ anche di un **catalizzatore specifico, HgSO₄**. L'addizione **obbedisce alla regola di Markovnikov**, cioè l'ossigeno si lega sul carbonio più sostituito, ma l'alcol vinilico che si ottiene si trasforma subito per tautomeria nel corrispondente chetone.



La prima parte della reazione è una ossimercuriazione, cioè si forma un alcol legato al mercurio, anzi, dato che resta ancora un doppio legame, in realtà si forma un alcol vinilico legato al mercurio. L'alcol vinilico o enolo non è stabile e non può essere isolato, infatti si converte subito nel corrispondente chetone attraverso la ben nota reazione di tautomeria cheto-enolica.

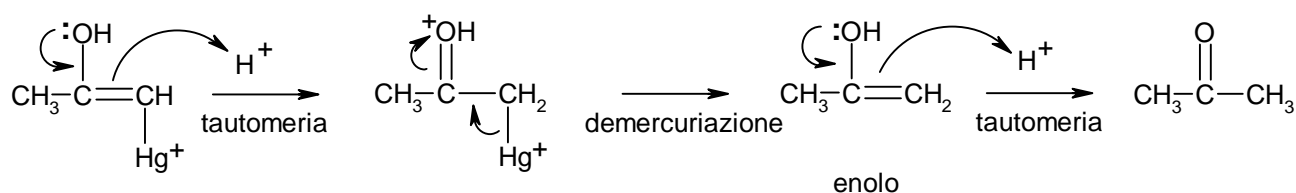
La demercuriazione del chetone avviene spontaneamente, infatti il mercurio si trova legato nella posizione α rispetto al carbonile e quindi può essere staccato facilmente grazie ad una nuova tautomeria e sostituito con un H⁺.

Meccanismo di reazione:



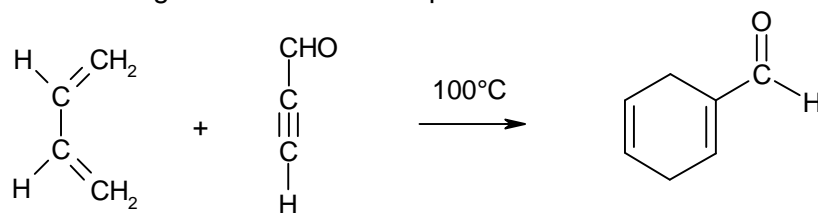
Il mercurio (II) è un catalizzatore per questa reazione perché quando si lega al triplo legame non forma un carbocatione vinilico dato che si lega a ponte tra i due carboni del triplo legame.

La demercuriazione può avvenire spontaneamente perché gli elettroni che il mercurio lascia sulla molecola quando viene perso come ione Hg²⁺, sono lasciati sul carbonio in α rispetto al carbonile e quindi possono essere stabilizzati per risonanza sull'ossigeno.



8) CICLOADDIZIONI DI DIELS-ALDER CON 1,3-DIENI

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



1,4-cicloesadiencarbossilaldeide