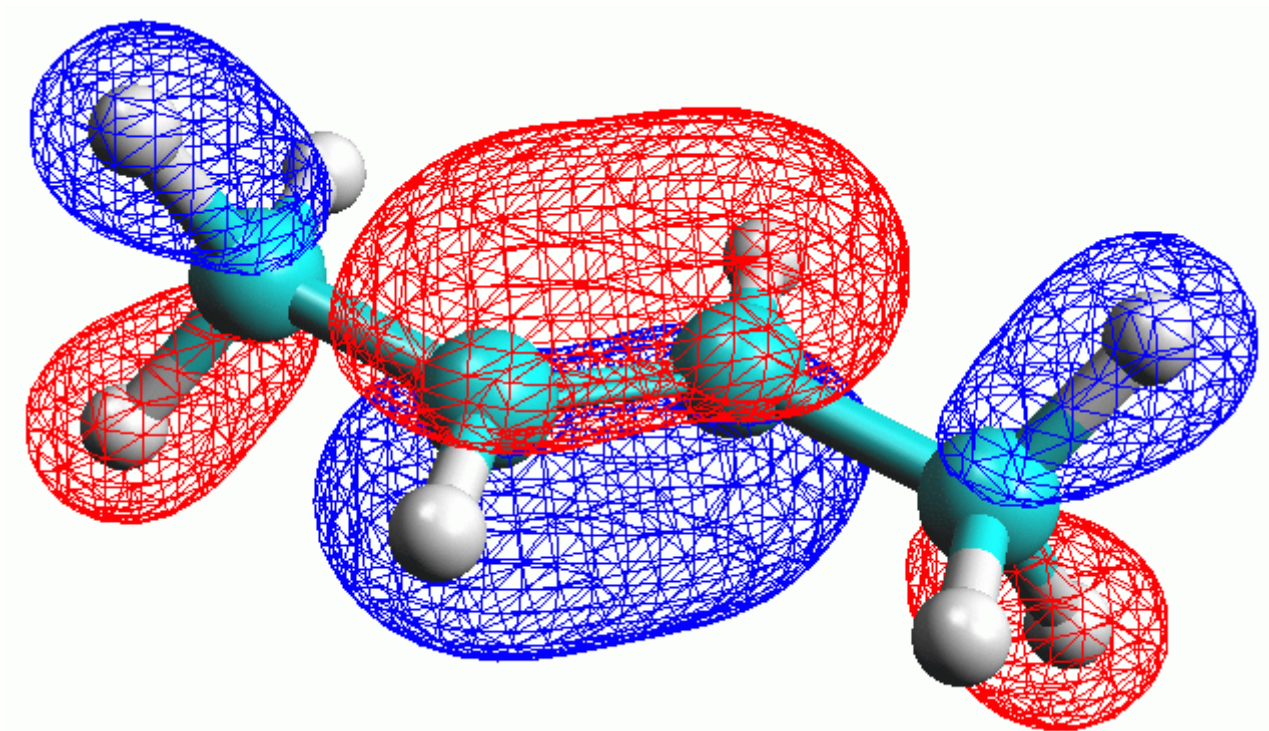


Alcheni

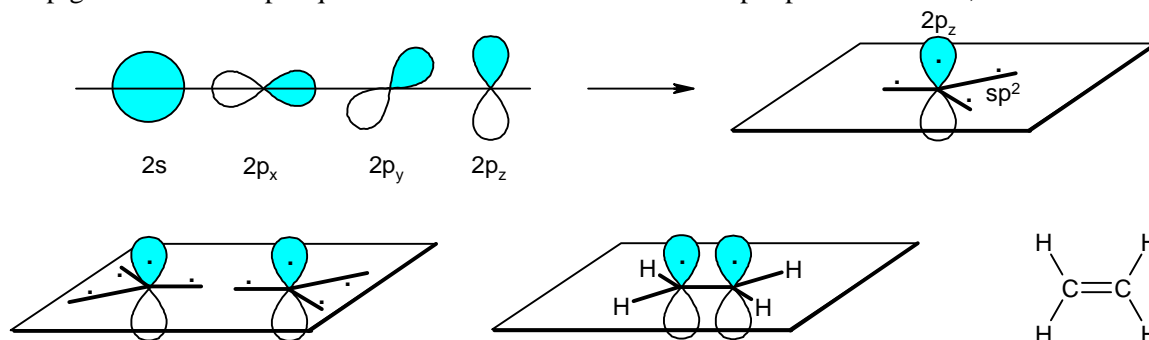


Indice

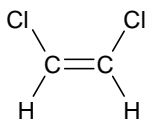
1. struttura e reattività
2. addizione di acidi alogenidrici
3. addizione di acqua
4. ossimercuriazione demercuriazione
5. alogenazione
6. formazione di aloidrine
7. idrogenazione catalitica
8. epossidazione e idrossilazione anti
9. idrossilazione sin con KMnO_4
10. idrossilazione sin con OsO_4
11. addizione radicalica di HBr
12. idroborazione – ossidazione
13. ozonolisi
14. alogenazione allilica con NBS

1. STRUTTURA E REATTIVITÀ

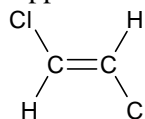
Gli alcheni sono molecole caratterizzate dalla presenza del doppio legame carbonio carbonio. I due carboni del doppio legame rimescolano gli orbitali $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ per formare tre orbitali ibridi sp^2 e conservano l'orbitale $2p_z$ puro per realizzare il legame π . Dato che il carbonio ha quattro elettroni di valenza, ognuno di questi quattro orbitali possiede un elettrone e può realizzare un legame. Gli orbitali sp^2 sono disposti su un piano, formano angoli di 120° e formano tre legami σ . L'orbitale $2p_z$ è perpendicolare al piano e realizza un legame π . Nell'esempio qui sotto vediamo la formazione del più piccolo alchene, etilene



Dato che un'eventuale rotazione di uno dei carboni del doppio legame farebbe disallineare gli orbitali π e romperebbe il doppio legame, negli alcheni la rotazione attorno al doppio legame è impedita. Quindi, se due sostituenti sono legati dallo stesso lato del doppio legame, continueranno a restare tali e si dice che la molecola ha configurazione *cis*. Se i due sostituenti si trovano da parti opposte le configurazioni sono *trans*.



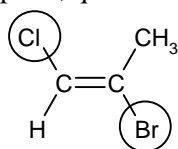
cis 1,2-dicloroetilene



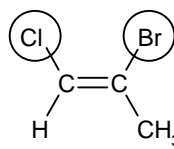
trans 1,2-dicloroetilene

Se vi sono più di due idrogeni sostituiti da altri atomi, la nomenclatura *cis-trans* può essere ambigua e si deve adottare la nomenclatura *E-Z* dove *E* (dal tedesco *Entgegen*) significa da parti opposte e corrisponde a *trans*, mentre *Z* (dal tedesco *Zusammen*) significa insieme e corrisponde a *cis*. Bisogna individuare il sostituito con maggiore priorità secondo le regole CIP (Cahn, Ingold e Prelog) su un carbonio del doppio legame e poi fare altrettanto sull'altro. Se i due sostituenti sono dalla stessa parte si attribuisce la configurazione *Z* (insieme), se sono da parti opposte, si attribuisce la configurazione *E* (da parti opposte).

Nella figura qui sotto, sul carbonio di sinistra (che lega Cl e H), il sostituito con maggior priorità (maggior numero atomico) è Cl, evidenziato con un cerchietto. Sul carbonio di destra (che lega CH_3 e Br) il sostituito con maggior priorità è Br, evidenziato con un cerchietto. Nella molecola sulla sinistra i due atomi sostituenti con maggiore priorità (Cl e Br) sono da parti opposte, quindi la configurazione è *E*. Nella molecola sulla destra, Cl e Br sono dalla stessa parte, quindi la configurazione è *Z*.



(E) 2-bromo-1-cloroprop-1-ene



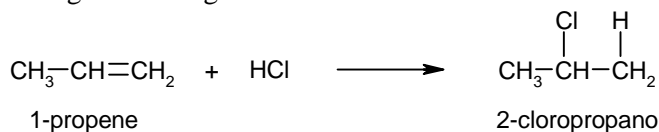
(Z) 2-bromo-1-cloroprop-1-ene

La reattività degli alcheni è dettata dalla presenza del doppio legame. Il legame π è più debole del legame σ , quindi gli alcheni reagiscono per rompere il doppio legame e formare nuovi legami σ . La reazione tipica degli alcheni è quindi l'**addizione elettrofila** nella quale un reattivo povero di elettroni (H^+ , Cl^+) attacca gli elettroni del doppio legame formando un legame σ con uno dei carboni del doppio legame, mentre l'altro carbonio privato degli elettroni, diventa un carbocatione, una specie molto reattiva che subito reagisce per legarsi ad una specie ricca di elettroni, un nucleofilo. Un esempio classico di questa reazione è l'addizione elettrofila di HCl che è descritta nel prossimo paragrafo.

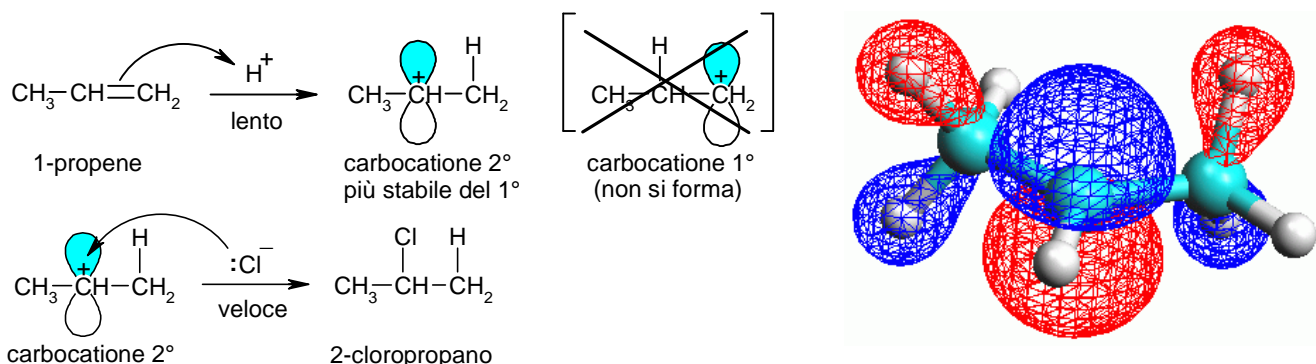
Le reazioni di addizione elettrofila agli alcheni sono usate nelle sintesi perchè sono ben controllabili e danno un prodotto di monoaddizione. Gli alcheni, naturalmente, oltre che con i cationi, possono reagire anche con gli anioni e con i radicali, ma queste reazioni sono poco controllabili e danno luogo a poliaddizioni con formazione di polimeri. Queste reazioni saranno trattate nel capitolo dedicato ai polimeri.

2. ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI

Gli acidi alogenidrici, HCl, HBr, HI, si sommano agli alcheni per formare gli alogeno-alcani. La reazione è un' **addizione elettrofila** e segue la **regola di Markovnikov**. Questa afferma che l' H^+ si lega al carbonio che ha più idrogeni, quindi al carbonio meno sostituito del doppio legame, mentre l'alogeno si lega al carbonio più sostituito. Oggi diciamo che l'alogeno si lega al carbonio che forma il **carbocatione più stabile**.



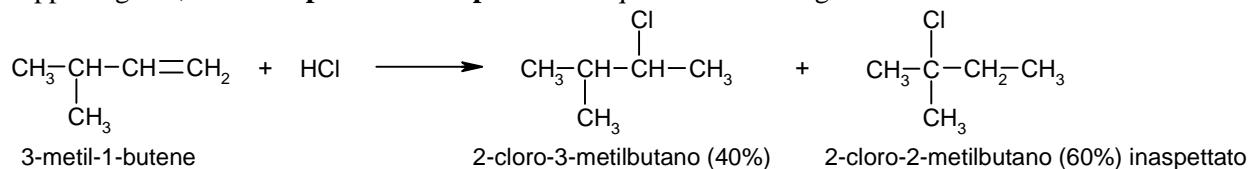
Il meccanismo della reazione si realizza in due passaggi, il primo lento, il secondo veloce.



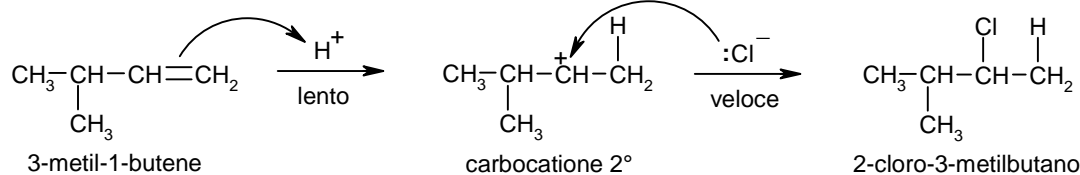
Nel primo passaggio, lento, l' H^+ si lega al carbonio più esterno in modo da formare il carbocatione secondario più stabile del 1° perché è più sostituito. Qui sopra è illustrato il carbocatione secondario con l'orbitale LUMO, quello dove si manifesta la carica positiva del carbocatione. Notate che è composto non solo dall'orbitale 2p del carbonio positivo, ma si estende anche sui legami CH dei carboni adiacenti. Per questo motivo il carbocatione secondario, che ha due carboni adiacenti, è più stabilizzato di quello primario che ne ha uno soltanto.

Nel secondo passaggio, veloce, lo ione cloruro si lega al carbocatione 2° formando 2-cloropropano.

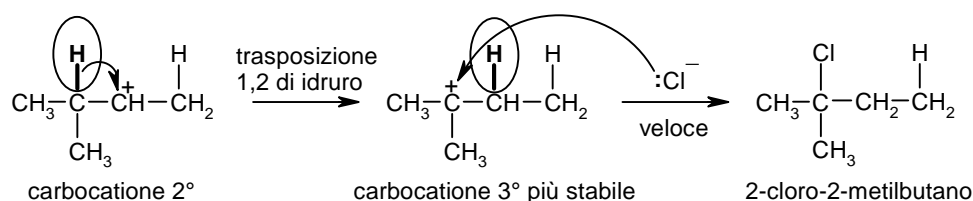
Se però, nell'alchene di partenza c'è un **carbonio 3° vicino al doppio legame**, come nel 3-metil-1-butene mostrato qui sotto, il carbocatione 2° che si forma inizialmente può subire una **trasposizione 1, 2 di idruro** per trasformarsi in un carbocatione 3°, più stabile del 2°. Si ottiene così, oltre al normale prodotto di addizione al doppio legame, anche un **prodotto inaspettato** nel quale il cloro è legato al carbonio terziario.



La reazione forma inizialmente il carbocatione 2° che produce regolarmente 2-cloro-3-metilbutano:

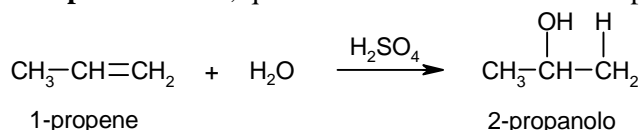


Il carbocatione 2°, però, oltre a reagire con Cl^- , può anche formare un carbocatione 3° (più stabile del 2°) attraverso una trasposizione 1,2 di idruro. La trasposizione può avvenire solo se forma un carbocatione più stabile di quello iniziale ($2^\circ \rightarrow 3^\circ$). La reazione del carbocatione 3° con Cl^- dà il prodotto inaspettato: 2-cloro-2-metilbutano. Le due reazioni, addizione di Cl^- e trasposizione, hanno circa la stessa velocità, per questo si ottengono quantità simili dei due prodotti finali.

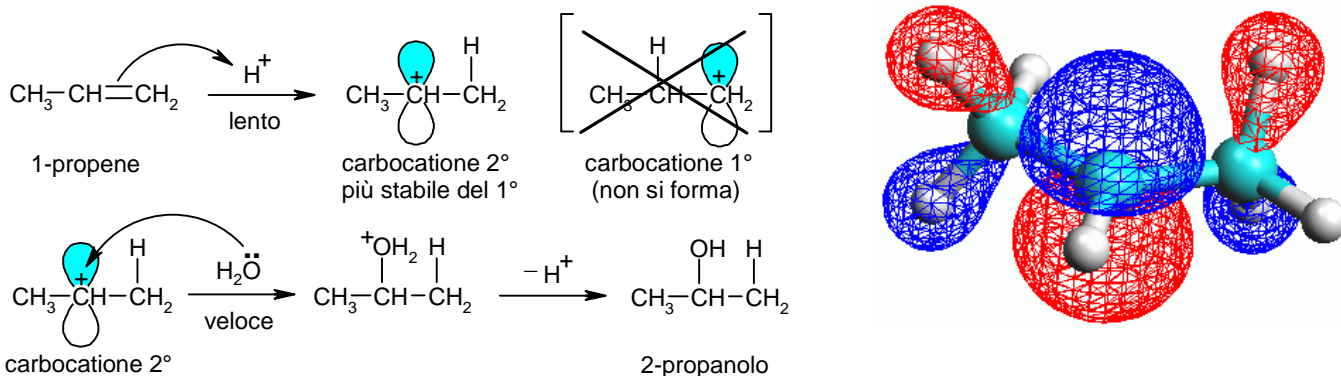


3. ADDIZIONE DI ACQUA

Gli alcheni reagiscono con acqua in ambiente acido per dare gli alcoli. La reazione è un' **addizione elettrofila** e **obbedisce alla regola di Markovnikov**. L' H^+ si lega quindi al carbonio meno sostituito del doppio legame, mentre l' H_2O si lega al carbonio più sostituito, quello che forma il carbocatione più stabile.



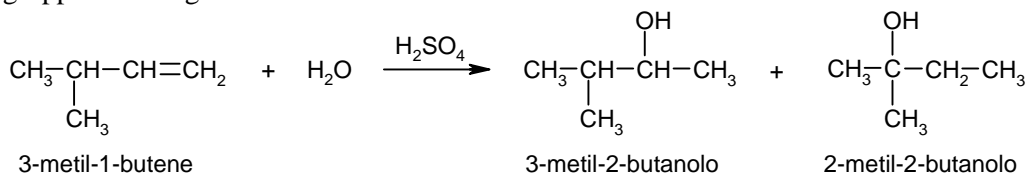
Il meccanismo della reazione si realizza in due passaggi: il primo lento, il secondo veloce.



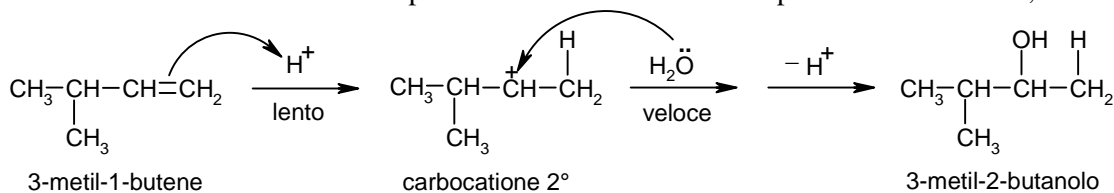
Nel primo passaggio, lento, si forma il carbocatione pi\`u stabile, secondario, perch\`e, essendo pi\`u sostituito, \`e molto pi\`u stabile del primario. Su questo carbocatione, l'orbitale vuoto che si \`e formato, chiamato LUMO, \`e identico a quello visto nella reazione precedente di addizione di HCl.

Nel secondo passaggio, veloce, l'ossigeno dell'acqua si lega al carbocatione 2° formando 2-propanolo.

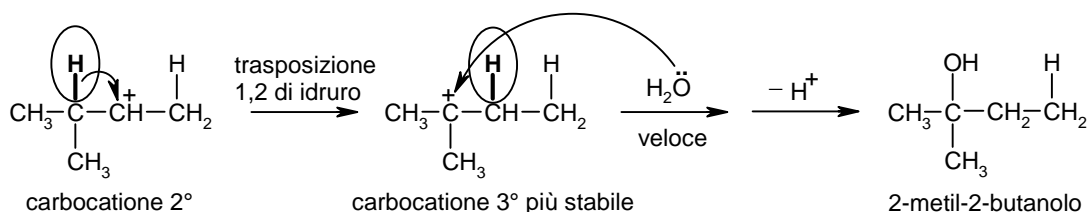
Dato che i carbocationi possono trasporre, se nell'alchene di partenza c'\`e un **carbonio 3° vicino al doppio legame**, come nel 3-metil-1-butene mostrato qui sotto, il carbocatione 2° che si forma inizialmente pu\`o subire una **trasposizione 1, 2 di idruro** per trasformarsi in un carbocatione 3° (pi\`u stabile del 2°). Quindi, oltre al normale prodotto di addizione al doppio legame, si ottiene anche un altro **prodotto, inaspettato**, nel quale il gruppo OH \`e legato al carbonio terziario.



La reazione forma inizialmente il carbocatione 2° , ma questo pu\`o fare **due cose, sommare acqua o trasporre** formando un carbocatione 3° . Nel primo caso si forma il normale prodotto di addizione, 3-metil-2-butanolo.



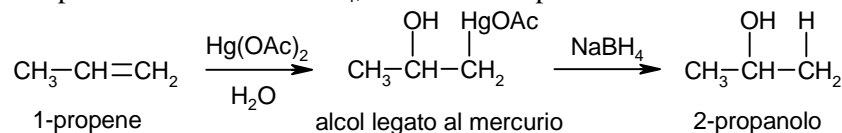
Nel secondo caso, il carbocatione 2° si trasforma in un carbocatione 3° (pi\`u stabile del 2°) attraverso una trasposizione 1,2 di idruro. La reazione del carbocatione 3° con H_2O d\`a il prodotto inaspettato: 2-metil-2-butanolo. Le due reazioni, addizione di H_2O e trasposizione, hanno circa la stessa velocit\`a e per questo si ottengono quantit\`a simili dei due prodotti finali.



4. OSSIMERCURIAZIONE – DEMERCURIAZIONE

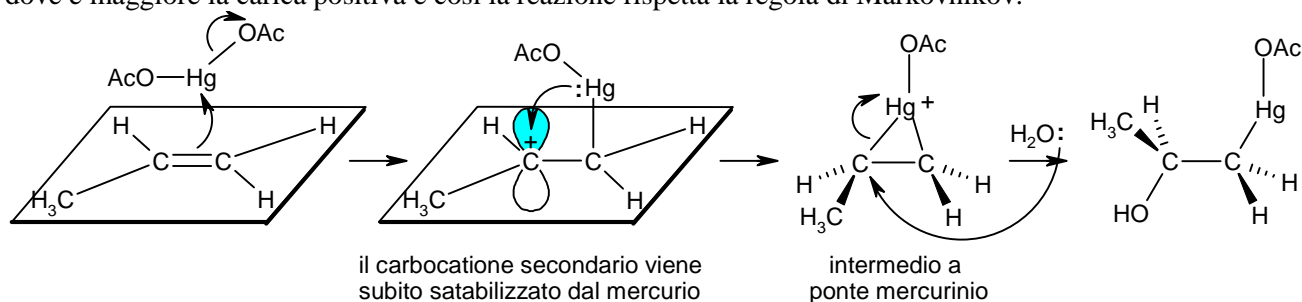
La reazione appena vista di idratazione degli alcheni con H_2O e H_2SO_4 è veloce solo per la sintesi di alcoli terziari, ma è molto più lenta per gli alcoli secondari e primari. Inoltre è una reazione di equilibrio, infatti, con H_2SO_4 , l'alcol appena ottenuto può disidratarsi ricreando l'alchene di partenza. Infine soffre del problema della trasposizione dei carbocationi.

Per idratare gli alcheni conviene usare la reazione di ossimercuriazione-demercuriazione, che è più affidabile, avviene con rese molto alte, obbedisce alla regola di Markovnikov, e non dà trasposizioni. Il reattivo chiave è un metallo di transizione, Hg^{2+} , che attacca con facilità il doppio legame degli alcheni e degli alchini. L'alchene viene trattato con un sale di Hg^{2+} , acetato mercurico, e H_2O in una reazione chiamata **ossimercuriazione** formando un alcol che contiene ancora mercurio. Questo viene poi sottoposto alla reazione di **demercuriazione** che rimuove il mercurio per riduzione con $NaBH_4$, un idruro complesso chiamato sodioboroidruo.



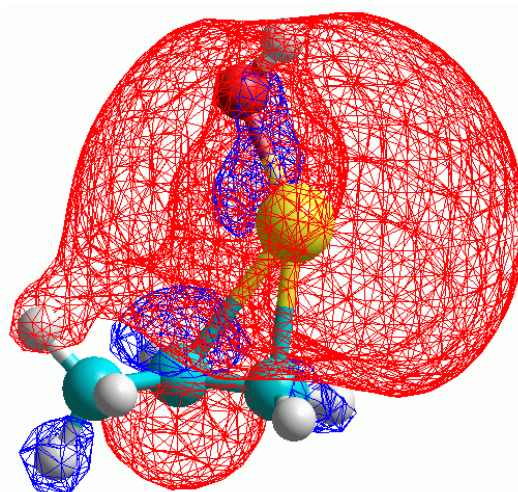
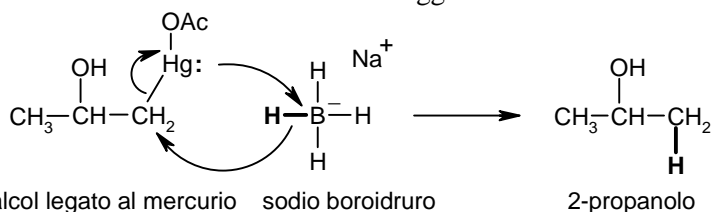
La reazione di **ossimercuriazione** inizia con l'attacco degli elettroni del doppio legame al mercurio (Hg^{2+}). Questo si lega al carbonio meno sostituito, sul bordo della molecola, ma sul carbonio secondario non si forma un vero carbocatione perché subito il mercurio dona i propri elettroni di non legame al carbocatione incipiente chiudendo una **anello a tre atomi** chiamato a ponte mercurinico tra i due carboni che prima formavano il doppio legame. Il mercurio, però, è legato in modo **asimmetrico**: il legame mercurio-carbonio secondario è più lungo perché il carbonio secondario può sopportare una maggior percentuale di carica positiva.

Nell'ultimo passaggio l'ossigeno dell'acqua attacca l'anello da sotto, sul carbonio secondario più sostituito, dove è maggiore la carica positiva e così la reazione rispetta la regola di Markovnikov.

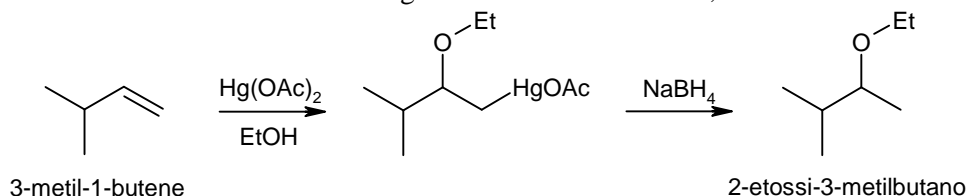


Nell'immagine qui a fianco si può vedere l'orbitale vuoto LUMO dell'intermedio a ponte mercurinico. L'orbitale dominante che lo compone, è il grande $6s$ sferico del mercurio. In basso, il LUMO è formato dall'orbitale $2p$ del carbonio centrale, è qui che attacca l'acqua. Si intravede, infine, il legame a ponte asimmetrico.

Per eliminare il mercurio dalla molecola, si deve eseguire la reazione di **demercuriazione** con $NaBH_4$, sodio boro idruo, una molecola riducente che contiene lo ione BH_4^- in grado di trasferire uno ione idruro H^- al carbonio che regge il mercurio.

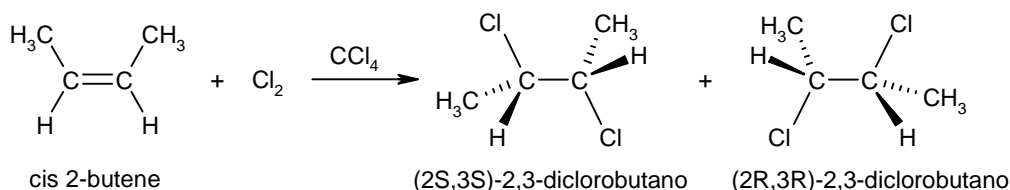


Al posto dell'acqua, che produce alcoli, si possono usare altri nucleofili come alcoli od ammine per ottenere eteri o ammine alchilate. Nella seguente reazione in etanolo, si ottiene un etere.

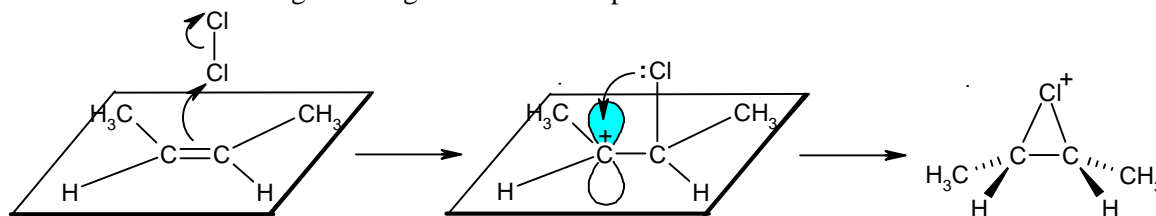


5. ALOGENAZIONE

Gli alogeni reagiscono facilmente con gli alcheni per formare dihalogeno-alcani. La reazione è un' **addizione elettrofila** ed è **anti-coplanare**, cioè i due atomi di alogeno si legano da parti opposte rispetto al piano dell'alchene.



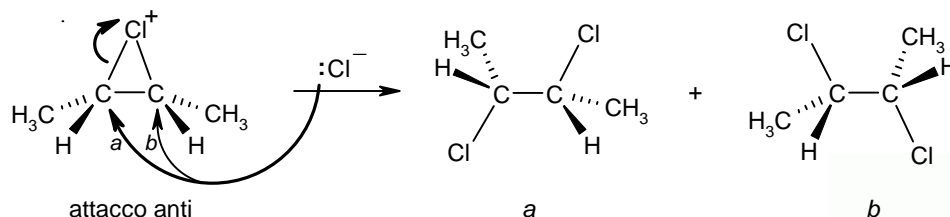
L'addizione anti-coplanare viene spiegata ammettendo la formazione di un **intermedio a ponte cloronio**. Dopo che l'alchene ha attaccato Cl_2 (legandosi a Cl^+ ed espellendo Cl^-), il carbocatione risultante può stabilizzarsi accettando gli elettroni del cloro che si è appena legato e formando un anello a tre atomi con il cloro positivo nel quale, però, ogni atomo ha l'ottetto elettronico. Questo intermedio a ponte cloronio (cloro positivo) è **più stabile** di un normale carbocatione dato che la carica positiva è distribuita un po' sul carbonio e un po' sul cloro, per questo la reazione avviene **più velocemente**. Il ponte cloronio impedisce al carbocatione di ruotare e inoltre, dato che occupa una faccia della molecola, costringe l'alogeno, che deve attaccare il catione intermedio, ad entrare dalla parte opposta (anti). Come solvente si usa etere o CCl_4 perché non deve stabilizzare il carbocatione così da costringere l'alogeno a formare il ponte cloronio.



Il Cl_2 può reagire con l'alchene sopra o sotto il piano molecolare

il Cl chiude subito il ciclo senza permettere al carbocatione di ruotare

intermedio a ponte cloronio



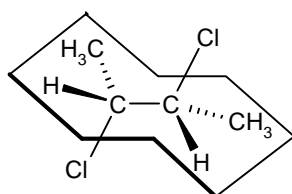
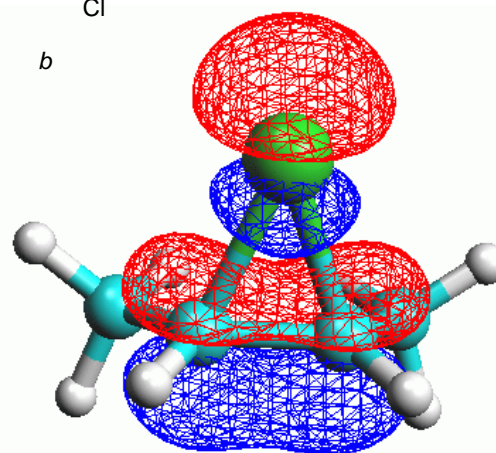
attacco anti

a

b

Il Cl^- attacca il carbonio più sostituito, cioè quello con una maggior percentuale di carica positiva. In questo caso, però, i due carboni sono equivalenti e quindi entrambi gli attacchi (a e b) sono possibili. Questo appare evidente anche osservando l'orbitale LUMO dell'intermedio a ponte cloronio mostrato qui a fianco.

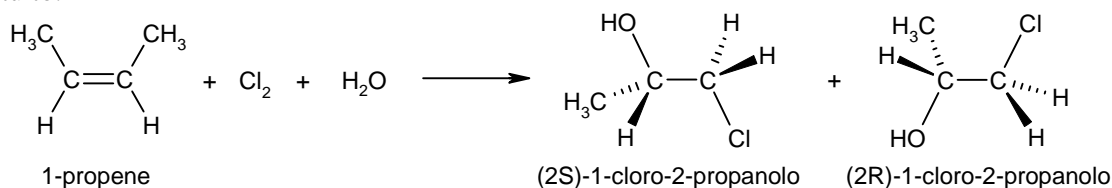
L'orbitale LUMO è formato dagli orbitali 2p di entrambi i carboni che reggono il cloro che offrono all'attacco del nucleofilo Cl^- solo il lobo blu in basso perché il lato superiore è ingombro dal cloro.



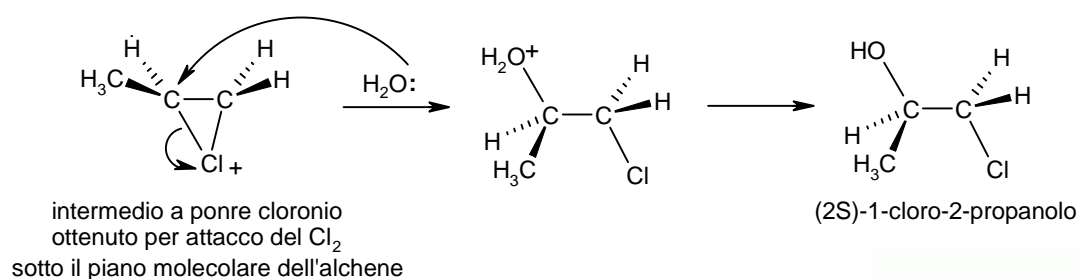
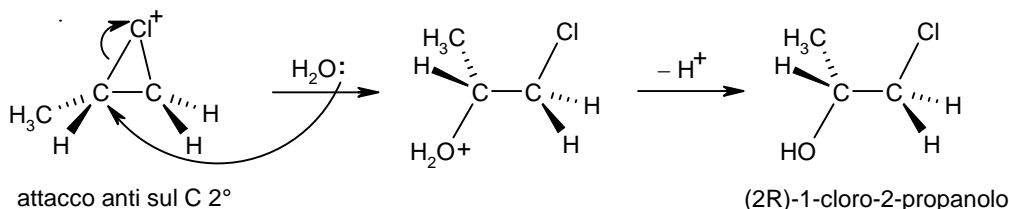
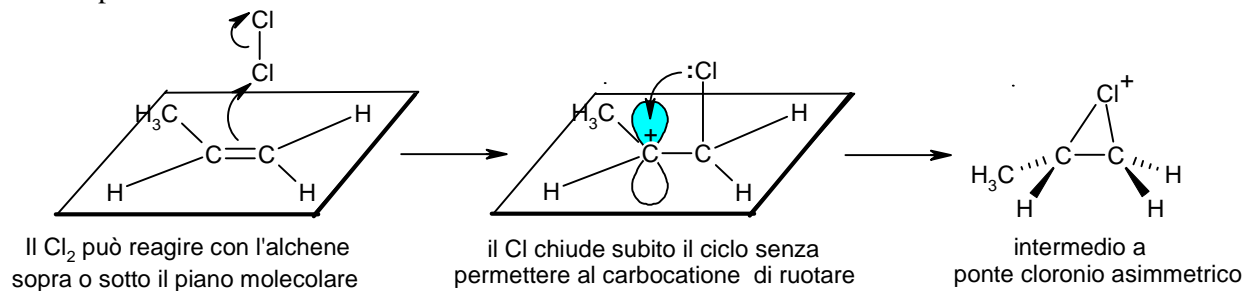
Chi esamina le strutture molecolari che illustrano una reazione deve poter riconoscere con facilità cos'è accaduto in ogni passaggio. Per questo **le strutture molecolari devono essere disegnate** come nei disegni qui sopra, cioè **conservando** il più possibile la struttura **della molecola di partenza**. Per esempio, nella molecola qui sopra ottenuta con l'attacco **a**, si può riconoscere la struttura planare dell'alchene originale. Qui a fianco il piano è stato messo in evidenza: è **visto dall'alto**, in prospettiva e **senza torsioni**.

6. FORMAZIONE DI ALOIDRINE

Si formano aloidrine, quando l'addizione di alogeni agli alcheni avviene in presenza di piccole quantità di acqua. Si tratta di una **addizione elettrofila anti-coplanare**, perchè alogeno e acqua entrano da parti opposte rispetto al piano dell'alchene. La reazione **segue la regola di Markovnikov**, infatti, l'OH si lega al carbonio più sostituito.

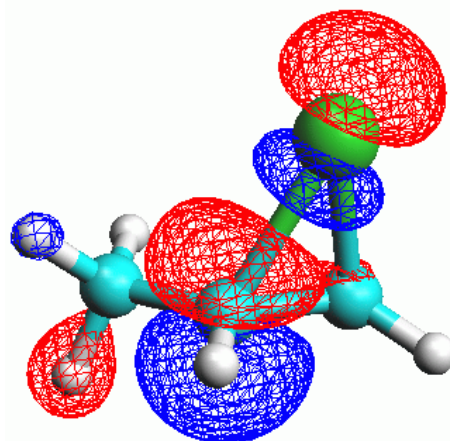


In questa reazione, dopo che il doppio legame ha attaccato Cl_2 (legandosi a Cl^+ ed espellendo Cl^-), si forma un **intermedio a ponte cloronio**. Questo ingombra un lato della molecola e obbliga il nucleofilo ad attaccare dal lato opposto. Le molecole d'acqua che si trovano già sul lato opposto, possono attaccare con successo l'intermedio a ponte cloronio prima che arrivi Cl^- . Il ponte cloronio, però, è asimmetrico dato che coinvolge un carbonio primario e uno secondario. Il carbonio primario si lega più fortemente al cloro, mentre il carbonio secondario, dove la carica positiva è più stabile, si lega in modo più blando con un legame più lungo. L'attacco dell'acqua avviene sul carbonio secondario, il più sostituito, dove è maggiore la carica positiva. Si ottengono due cloridrine, S e R, che si formano dai due intermedi a ponte cloronio generati dai due attacchi del Cl_2 sopra e sotto il piano dell'alchene.



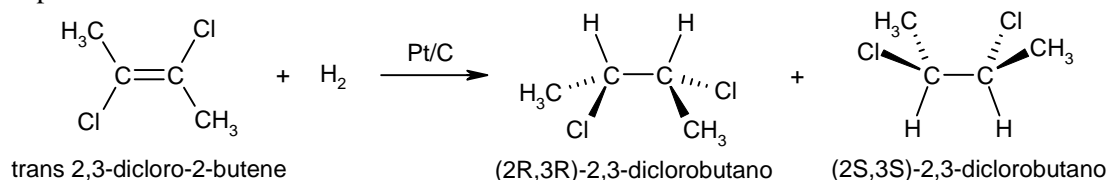
Nell'immagine qui a fianco si vede l'orbitale LUMO del ponte cloronio sul propil carbocatione. L'orbitale LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) è l'orbitale vuoto di più bassa energia, sul quale arriva l'attacco dal nucleofilo. E' formato prevalentemente dall'orbitale 2p del carbonio centrale secondario. Notate che l'attacco è libero da ingombro sterico solo se avviene da sotto, sul lobo blu, mentre l'attacco dall'alto è impedito dal cloro.

Questo orbitale spiega chiaramente perchè l'attacco dell'acqua al ponte cloronio rispetta la regola di Markovnikov ed avviene in anti.

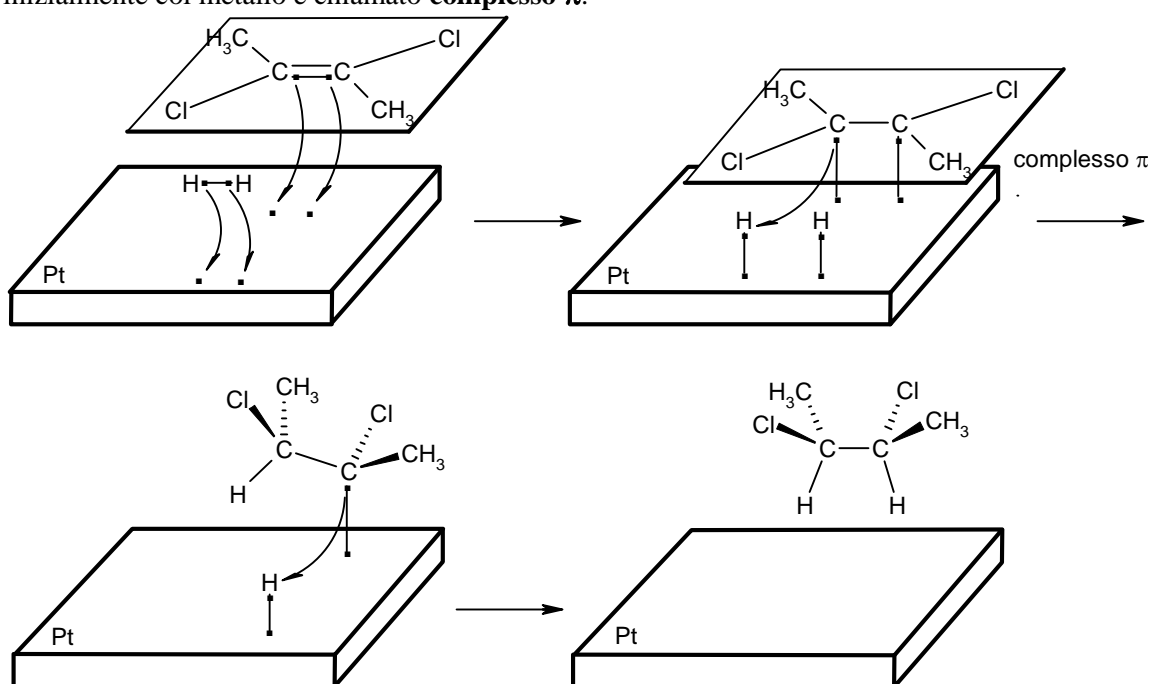


7. IDROGENAZIONE CATALITICA

L'idrogenazione degli alcheni può avvenire solo in presenza di un **catalizzatore metallico** di transizione come Pt, Pd, Ni perché il legame H-H è troppo forte per reagire direttamente col doppio legame. La reazione è una **sin-addizione** di idrogeno al doppio legame degli alcheni, infatti, i due atomi di H si legano sullo stesso lato del piano dell'alchene. L'idrogeno gassoso H_2 può essere prodotto per elettrolisi dell'acqua e fatto gorgogliare nel recipiente che contiene l'alchene e il catalizzatore. Questo in genere è costituito da metallo finemente suddiviso disperso in polvere di carbone e si indica come Pt/C.



Il meccanismo di reazione è probabilmente radicalico. Il metallo adsorbe sulla sua superficie sia l'idrogeno sia l'alchene. Questi si vengono così a trovare legati alla superficie del metallo uno di fronte all'altro con il legame originale indebolito e possono reagire tra loro in modo **concertato**. Il legame labile che l'alchene realizza inizialmente col metallo è chiamato **complesso π** .



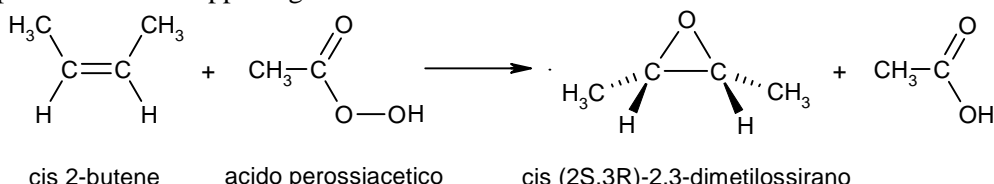
In questi disegni il catalizzatore di platino è rappresentato come un parallelepipedo per ricordare che è un solido. I due atomi di idrogeno, adsorbiti sulla sua superficie, sono ancora parzialmente legati tra loro, anche se qui per semplicità è mostrato solo il loro legame col metallo. La stessa osservazione vale anche per i due atomi di carbonio del doppio legame.

Questo meccanismo produce la molecola (S,S). La molecola (R,R) si forma, quando l'alchene si avvicina alla superficie del Pt porgendo l'altra faccia.

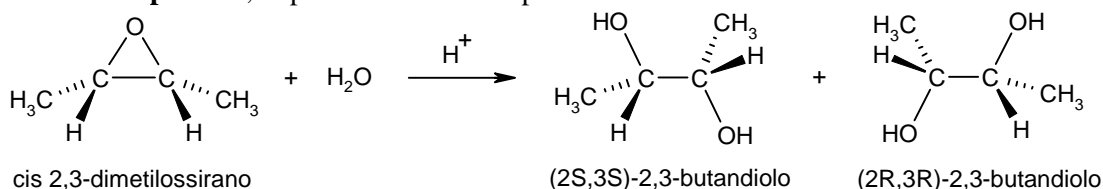
La reazione porta anche ad una piccola percentuale di prodotto (R,S) nel quale l'addizione non è stata sin. Questo si può verificare quando l'alchene, dopo l'addizione del primo idrogeno, si stacca per qualche motivo dalla superficie del catalizzatore senza aver sommato il secondo. L'alchene parzialmente ridotto è un radicale instabile che torna subito a legarsi al metallo, ma lo può fare con entrambe le facce della molecola e la successiva idrogenazione può portare, oltre al prodotto atteso, anche a quello opposto.

8. EPOSSIDAZIONE E IDROSSILAZIONE ANTI

Gli alcheni possono essere trasformati in epossidi per reazione con un acido perossicarbossilico come l'acido perossiacetico o, meglio, l'acido meta-cloroperossibenzoico m-CPBA. Questi acidi hanno un ossigeno extra tra il carbossile e l'idrogeno acido e quindi si possono immaginare esteri dell'acqua ossigenata H_2O_2 . Sono molto meno acidi degli acidi carbossilici perché la carica negativa non può essere stabilizzata per risonanza, inoltre sono elettrofili sull'ossigeno extra, perché l'attacco di un nucleofilo su questo ossigeno fa uscire un buon gruppo uscente, il carbossilato. La reazione di epossidazione, quindi, è un'**addizione elettrofila** del secondo ossigeno del perossiacido al doppio legame dell'alchene.

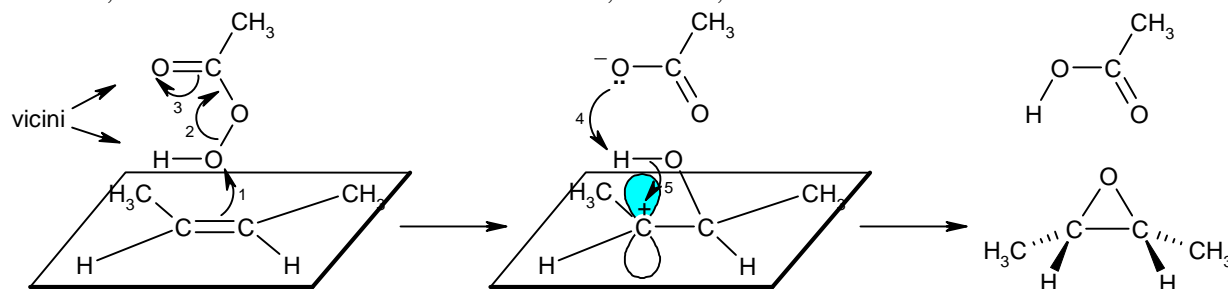


L'eossido ottenuto è una specie reattiva che può dare reazioni di apertura d'anello con una serie di nucleofili come acqua, alcol, ammoniacca, ammine, reattivi di Grignard, ecc. La reazione con acqua è interessante perché produce dioli. Dato che l'acqua attacca l'eossido dalla parte opposta rispetto all'ossigeno già presente, le due reazioni combinate di epossidazione e apertura dell'anello con acqua, permettono di ottenere dioli con un'**addizione anti-coplanare**, rispetto all'alchene di partenza.

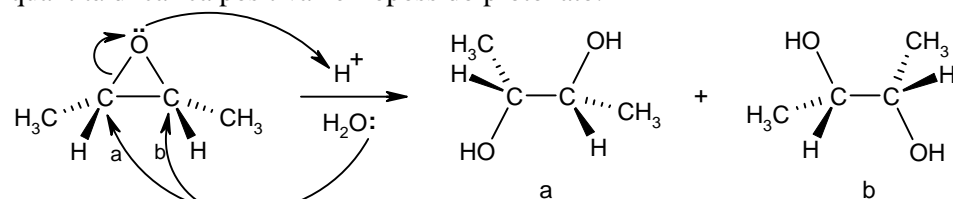


Gli acidi perossicarbossilici sono più efficaci dei semplici perossidi, come l'acqua ossigenata, nel condurre questa reazione perché hanno due "braccia". Da una parte hanno un ossigeno parzialmente positivo che viene attaccato dal doppio legame, ma che poi deve **perdere H^+** per stabilizzare l'eossido. Dall'altra hanno l'ossigeno del carbonile che può **accogliere l' H^+** e così realizza una **catalisi intramolecolare**, dato che una parte della molecola aiuta l'altra a reagire nello stadio lento della reazione.

Il meccanismo è simile a quello dell'alogenazione. L'acido perossiacetico assume una struttura a pentagono nella quale l'ossigeno del carbonile si viene a trovare vicino all' H^+ che deve essere estratto. Per chiarezza la reazione è stata rappresentata in due diversi stadi, mostrando nel primo i movimenti 1, 2 e 3 di elettroni, nel secondo, i successivi movimenti 4 e 5. La reazione, in realtà, avviene in un unico stadio.



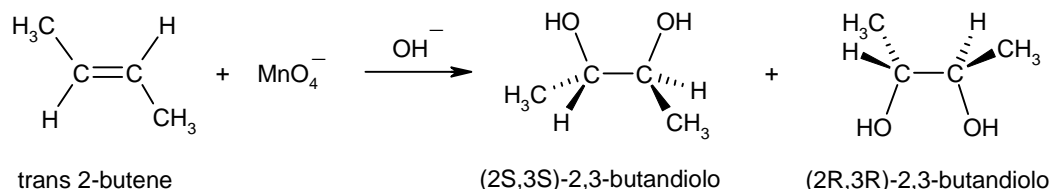
L'apertura dell'anello epossidico può avvenire sia con catalisi acida che basica. Qui è mostrata la reazione in ambiente acido. In questo caso la molecola è simmetrica e l'attacco può avvenire su entrambi i carboni. Con un'eossido asimmetrico, l'attacco avviene preferenzialmente sul carbonio più sostituito sul quale vi è una maggior quantità di carica positiva nell'eossido protonato.



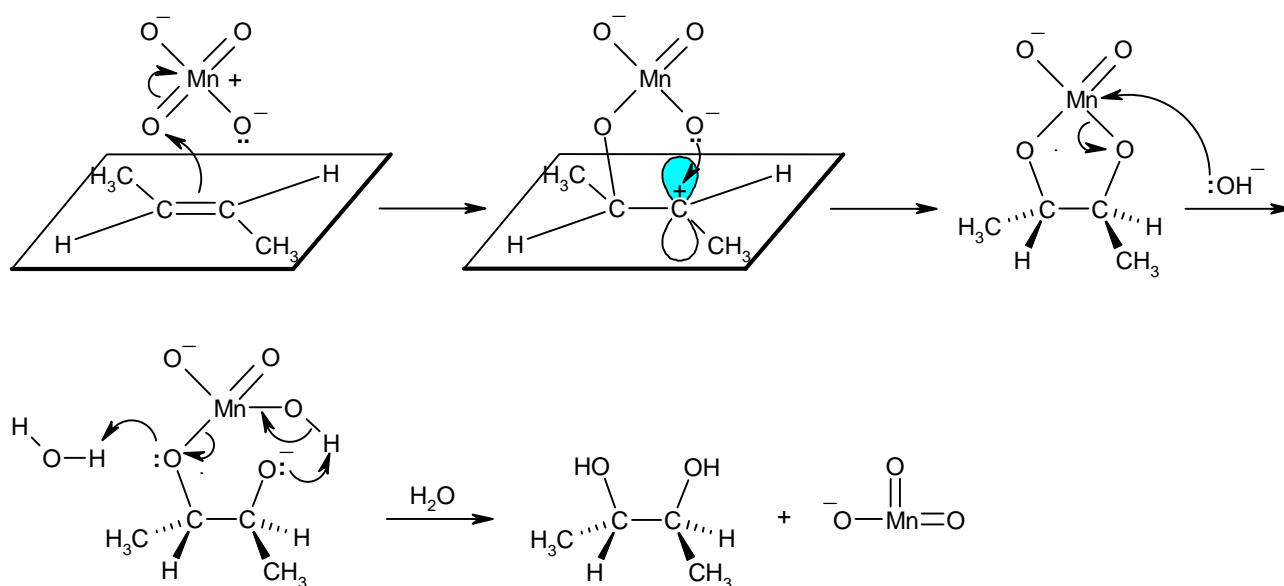
Nell'apertura dell'eossidi in catalisi basica, invece, l'attacco avviene preferenzialmente sul carbonio meno sostituito sul quale l'attacco del nucleofilo è meno ingombrato.

9. IDROSSILAZIONE SIN CON KMnO_4

In soluzione diluita e basica, il permanganato ossida gli alcheni formando i dioli. La reazione è un' **addizione elettrofila sin-coplanare**, cioè i due ossidrilici si legano sullo stesso lato del piano dell'alchene. Se la reazione fosse condotta a pH acido, il permanganato ossiderebbe ulteriormente i dioli e la reazione proseguirebbe con la rottura del legame carbonio-carbonio e la formazione di acidi carbossilici, come nell'ozonolisi.



Il permanganato attacca il doppio legame in modo concertato con due ossigeni, uno parzialmente positivo e l'altro negativo. In questo modo l'attacco è molto veloce perché non si forma il carbocatione. Per chiarezza l'attacco è stato mostrato in due passaggi, anche se avviene in un'unica fase. Si forma, come intermedio, un estere ciclico dell'acido manganico che, in ambiente basico acquoso, si idrolizza liberando il diolo.

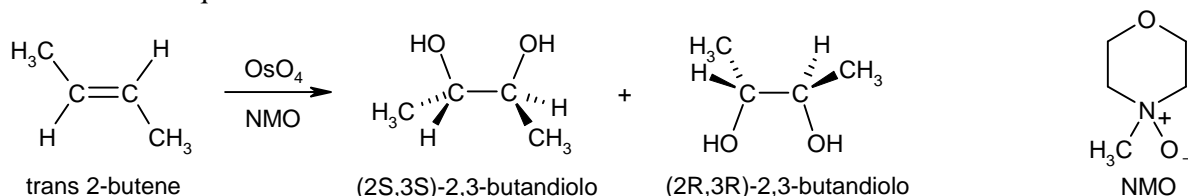


10. IDROSSILAZIONE SIN CON OsO_4

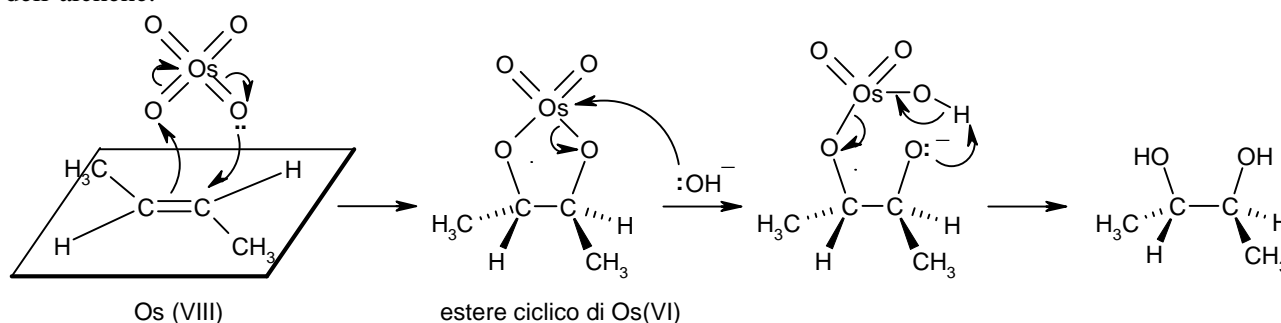
La reazione precedente di idrossilazione sin con KMnO_4 , anche operando a freddo in ambiente basico, è esposta al rischio che il permanganato prosegua l'ossidazione e tagli il diolo appena formato tra i due OH.

Se la reazione di idrossilazione sin viene condotta con OsO_4 , invece, è perfettamente sotto controllo e assicura rese migliori. Il solo inconveniente di OsO_4 è che è un reattivo costoso e tossico, ma se usato in presenza di un co-ossidante, viene rigenerato alla fine della reazione e quindi ne bastano quantità catalitiche anche per la sintesi di grandi quantità di diolo. Per questo motivo nella sintesi organica OsO_4 è preferito a KMnO_4 .

Il co-ossidante usato qui è N-metilmorfolina N-ossido NMO.



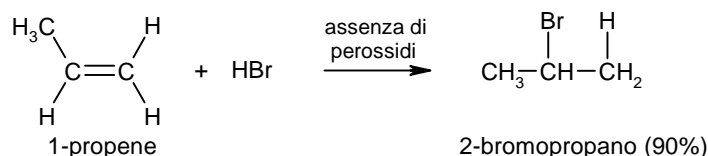
L'attacco al doppio legame è concertato e così i due ossigeni si legano sulla stessa faccia del piano molecolare dell'alchene.



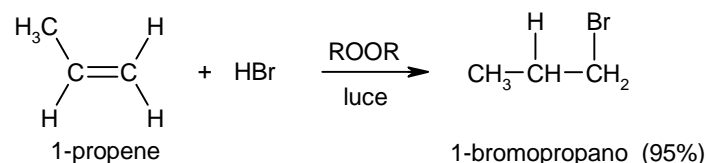
11. ADDIZIONE RADICALICA DI HBr

L'acido bromidrico HBr può sommarsi agli alcheni in modo **ionico** o **radicalico** secondo le condizioni sperimentali: HCl e HI, invece, reagiscono solo in modo ionico.

L'**addizione ionica**, descritta a pagina 2, segue la regola di **Markovnikov** e si ottiene operando in assenza di perossidi, al buio, a temperatura ambiente.

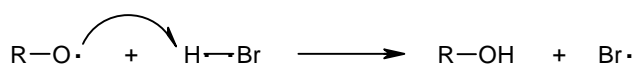
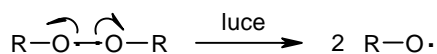


L'**addizione radicalica di HBr agli alcheni**, invece, avviene con orientazione **anti-Markovnikov** e si realizza in presenza di **perossidi e luce o calore**. I perossidi possono essere aggiunti intenzionalmente o per errore. Per questo le reazioni vanno sempre eseguite con reattivi e solventi freschi. Solventi e reattivi vecchi, infatti, possono contenere tracce di perossidi del tipo ROOH o ROOR che si formano spontaneamente nel tempo per esposizione all'aria e alla luce.

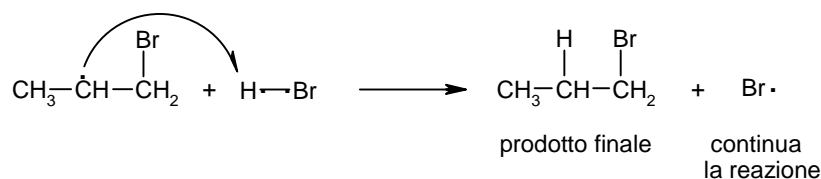
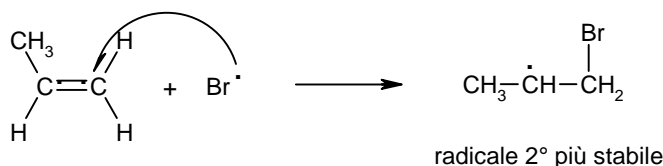


La reazione è **a catena** e si svolge in tre momenti: inizio, propagazione, terminazione e **non dà trasposizioni**.

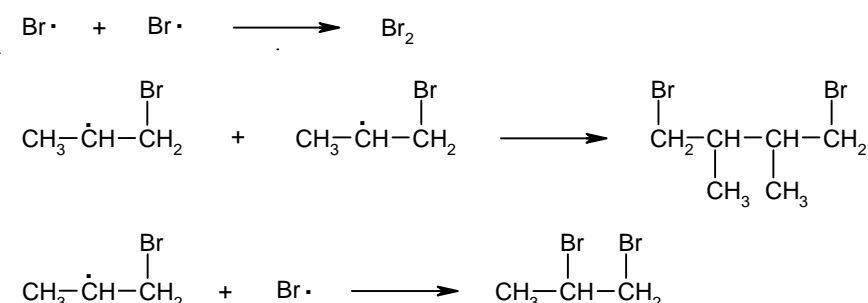
Inizio



Propagazione



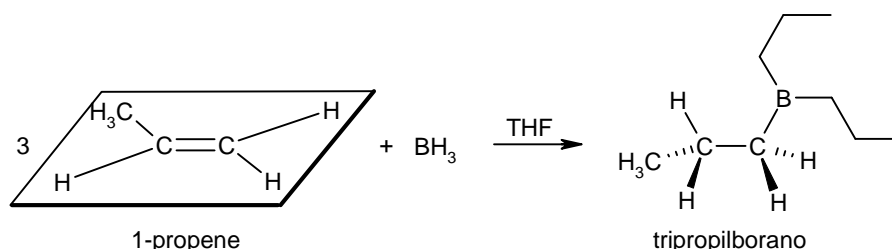
Terminazione: accoppiamento di radicali



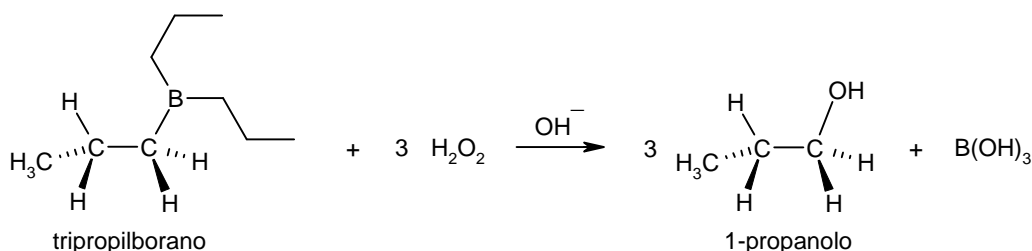
Una singola reazione di inizio produce due catene di reazioni costituite da migliaia di propagazioni concatenate. Alla fine si ha una reazione di terminazione. **I prodotti di reazione si ottengono solo dalle propagazioni**. Le molecole ottenute con le terminazioni sono presenti solo in tracce e sono ininfluenti ai fini della resa.

12. IDROBORAZIONE – OSSIDAZIONE

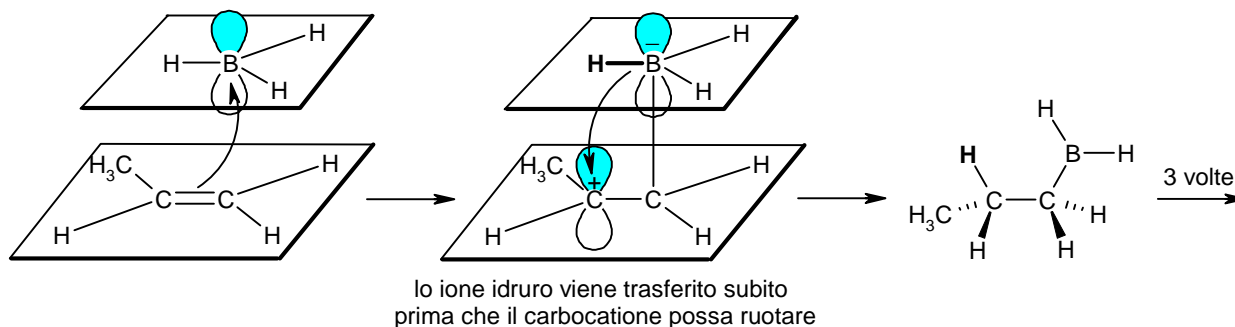
Con le due reazioni di idroborazione e ossidazione, eseguite in sequenza, si possono idratare gli alcheni formando **alcoli anti-Markovnikov** pur rispettando la **regola del carbocatione più stabile**. Questo è possibile per la particolare natura del reattivo utilizzato, il borano BH_3 . Il boro, infatti, è meno elettronegativo dell'idrogeno per cui nel BH_3 vi è una parziale carica positiva sul boro, mentre gli idrogeni sono parzialmente negativi e questo capovolge la logica della reazione di idratazione degli alcheni con $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$. Il boro positivo, quindi, si lega sul carbonio meno sostituito, mentre l'idrogeno negativo si lega al carbonio più sostituito. L'attacco di boro e idrogeno al doppio legame è concertato e produce una **sin-addizione**. Il solvente è un etere, tetraidrofurano THF. Il borano può reagire con tre molecole di alchene formando un trialchilborano.



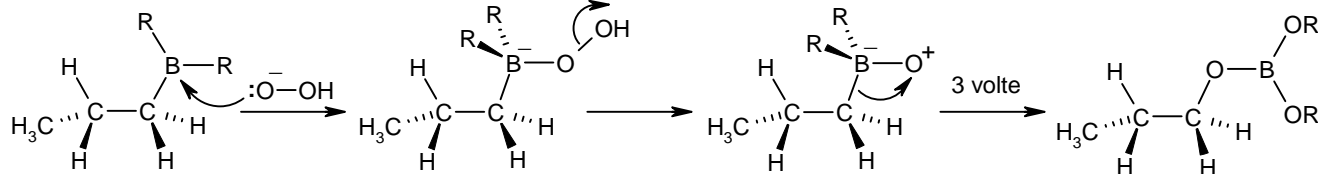
Per ottenere un alcol, si fa reagire il trialchilborano con acqua ossigenata alcalina. In questo modo si introduce un gruppo OH al posto del boro e si ottiene l'alcol finale **anti-Markovnikov**.



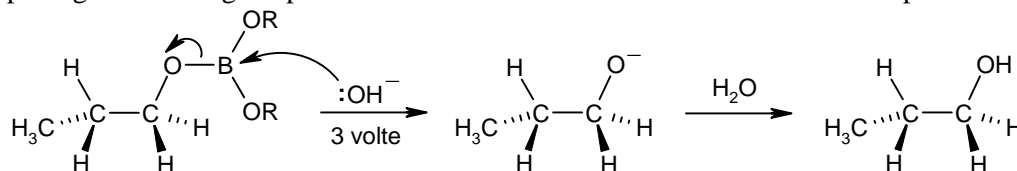
Il boro si lega al carbonio meno sostituito non solo per formare il carbocatione più stabile, ma anche perché così produce meno ingombro sterico soprattutto nel secondo e nel terzo attacco. Per rendere più forte l'ingombro sterico già dal primo attacco, al posto del borano BH_3 si possono usare borani dialchilati BHR_2 (come 9-BBN 9-borabicyclononano) che però reagiscono una sola volta con l'alchene.



L'attacco di boro e idrogeno al doppio legame avvengono contemporaneamente, il carbocatione non può ruotare tra un attacco e l'altro. Qui, solo per chiarezza, abbiamo mostrato questi due attacchi separati.



Dopo la rottura del legame perossido, la catena alchilica traspare come carbanione, si stacca dal boro negativo per legarsi all'ossigeno positivo formando un triestere dell'acido borico che per idrolisi libera l'alcol finale.

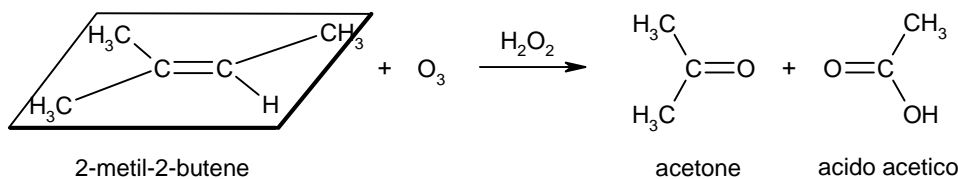
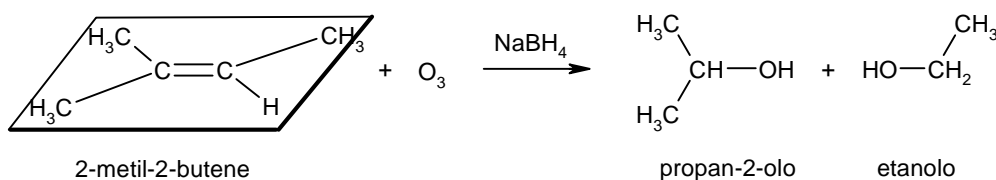
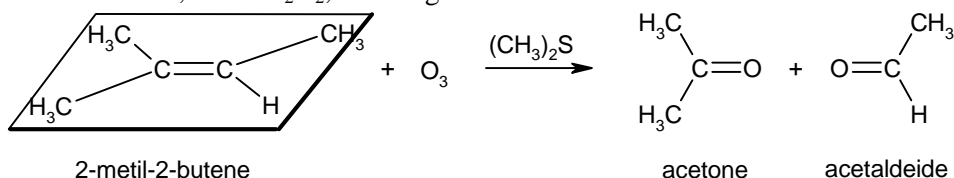


13. OZONOLISI

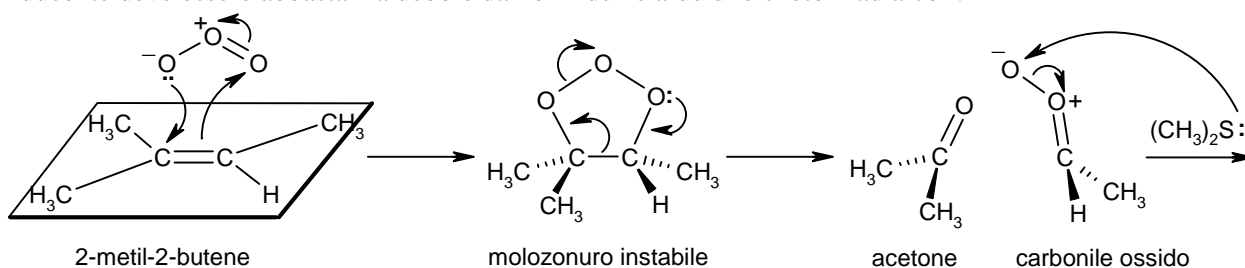
L'ozono è una molecola angolata che può essere rappresentata dalle seguenti forme limite di risonanza nelle quali l'ossigeno centrale è positivo e i due ossigeni terminali si dividono una carica negativa.



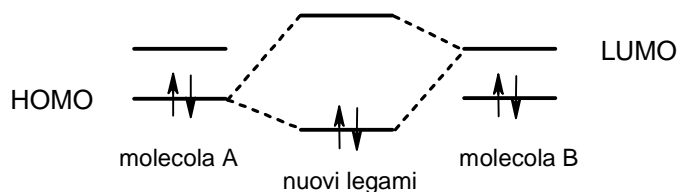
L'ozonolisi spezza le molecole degli alcheni in corrispondenza del doppio legame. La reazione è una cicloadizione [3+2], cioè un'addizione elettrofila che procede con meccanismo ciclico senza formare carbocatione e per questo è molto veloce. Se la reazione avviene in presenza di un riducente molto blando, come $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, si ottengono **aldeidi e chetoni**, in presenza di un riducente più forte, come NaBH_4 , si ottengono **alcoli**, in presenza di un ossidante, come H_2O_2 , si ottengono **acidi carbossilici e chetoni**.



Il meccanismo di reazione, anche se in realtà è un po' più complesso, si può schematizzare così. Gli elettroni del doppio legame attaccano l'ozono e producono una cicloadizione [3+2] che forma un composto ciclico molto instabile a 5 atomi chiamato molozonuro. Questo si decompone immediatamente formando un composto carbonilico normale (acetone) e uno molto instabile, un carbonile ossido, che, in presenza di un blando riducente come il dimetilsolfuro, perde l'ossigeno extra e diventa un composto carbonilico normale, acetaldeide. Il riducente deve essere abbastanza debole da non ridurre aldeidi e chetoni ad alcoli.



Secondo la teoria MO, una reazione è possibile solo se un orbitale pieno su una molecola (HOMO) interagisce con un orbitale vuoto sull'altra (LUMO). In questo modo vi è una sola coppia di elettroni da sistemare nei due nuovi orbitali che si formano (uno di legame e uno di antilegame), così, nella nuova molecola in formazione, viene riempito solo l'orbitale di legame mentre quello di antilegame resta vuoto e così l'energia complessiva può abbassarsi.

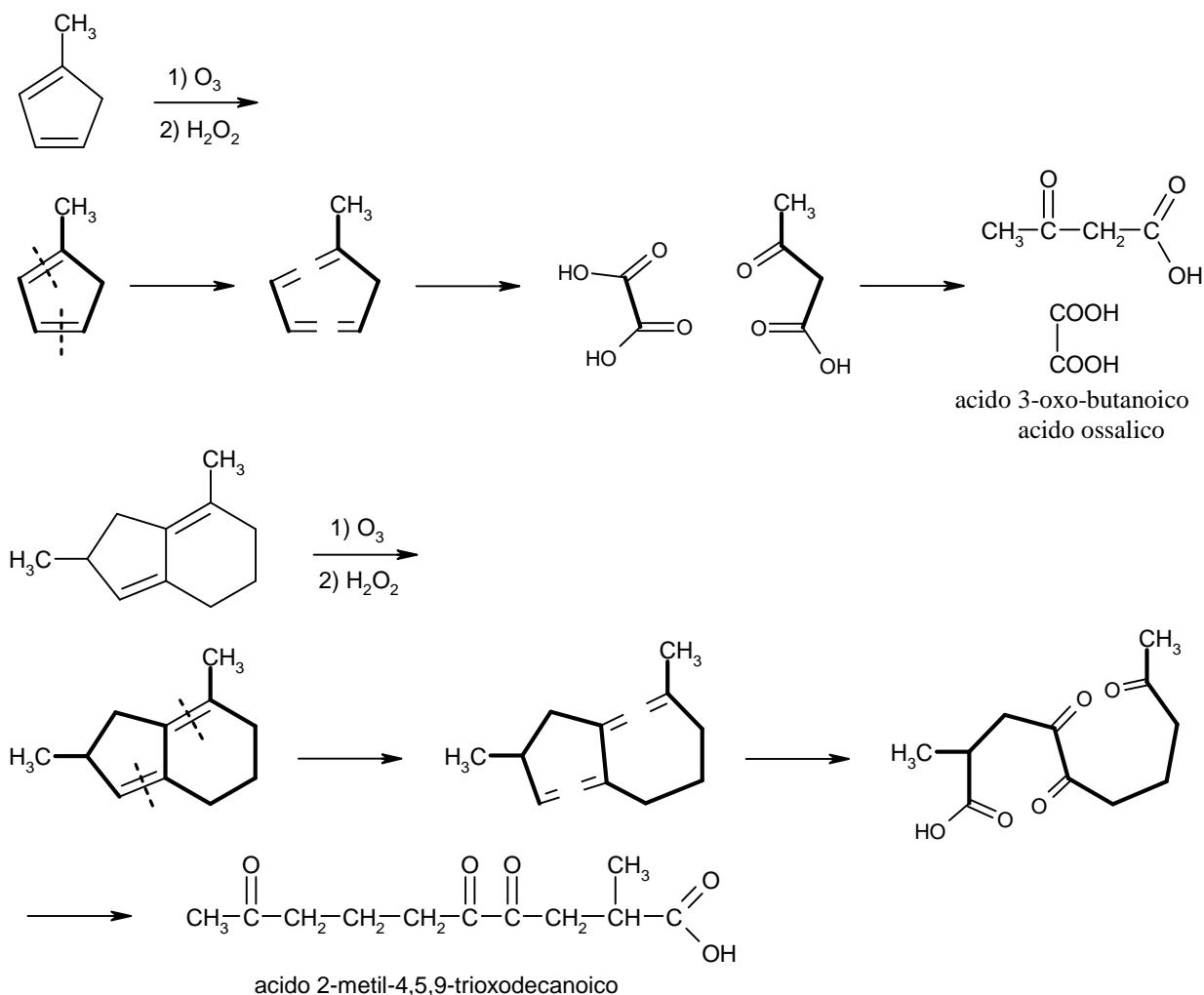


Inoltre gli orbitali HOMO e LUMO, avvicinandosi, devono poter sovrapporre lobi dello stesso segno, solo così possono sommarsi e sviluppare interazioni di legame.

Come si vede qui sotto, questo è quello che accade nella reazione di ozonolisi: i due lobi estremi dell'orbitale LUMO dell'ozono e quelli dell'orbitale HOMO dell'alchene hanno lo stesso segno (stesso colore).

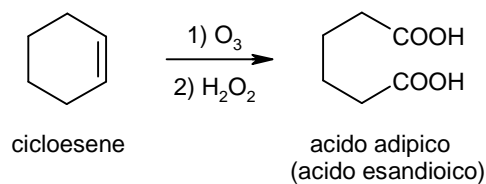


Per determinare i prodotti di una reazione di ozonolisi, conviene immaginare di rompere la molecola in corrispondenza dei doppi legami e sostituirli con doppi legami con l'ossigeno. Se la seconda parte della reazione è fatta in condizioni ossidanti con H_2O_2 , si ottengono acidi carbossilici e chetoni come negli esempi seguenti.

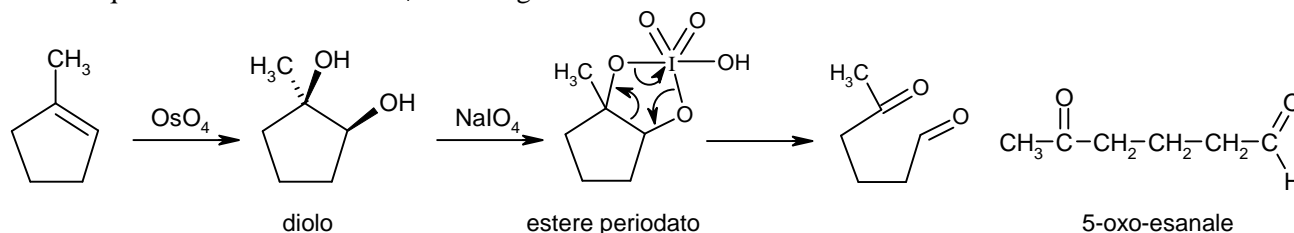


La reazione di ozonolisi ha avuto importanza in passato per determinare la struttura di molecole complesse. Oggi queste determinazioni si fanno prevalentemente con la cristallografia a raggi X o con la spettroscopia NMR.

Un'importante reazione di ozonolisi a livello industriale è la sintesi dell'acido adipico, uno dei monomeri usati nella sintesi del nylon. Questo è un acido bicarbossilico che si può ottenere per ozonolisi del cicloesene.



Nelle sintesi organiche, l'ozonolisi può essere sostituita, dalla reazione con OsO_4 e NaIO_4 . L'alchene reagisce prima con OsO_4 per produrre un diolo, poi questo reagisce con sodio periodato NaIO_4 che taglia e ossida la molecola tra i due OH vicinali. In questa reazione NaIO_4 ri ossida Os(VI) a Os(VIII) e così è sufficiente usare solo una quantità catalitica di OsO_4 . Si ottengono aldeidi e chetoni.

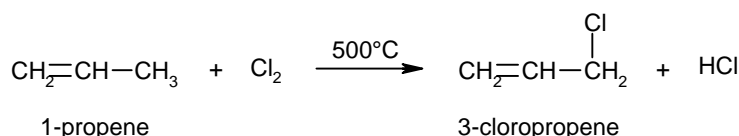
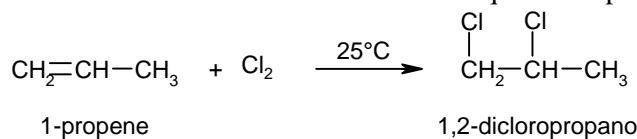


La reazione procede con due successive ossidazioni, la prima con OsO_4 ossida i carboni rompendo il legame π , la seconda con NaIO_4 ossida i carboni rompendo il legame σ con un meccanismo ciclico.

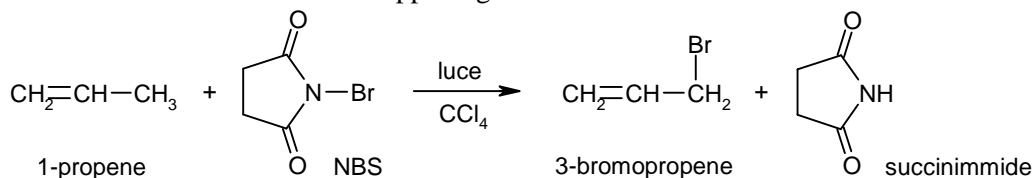
OsO_4 e NaIO_4 in questa reazione vengono usati insieme, ma NaIO_4 può essere usato anche da solo per tagliare e ossidare un qualsiasi diolo vicinale come vedremo nella chimica dei carboidrati.

14. ALOGENAZIONE ALLILICA CON NBS

Cloro e Bromo, possono dare due diverse reazioni con gli alcheni, **addizione elettrofila** al doppio legame oppure **sostituzione radicalica** sulla posizione allilica. La prima reazione, ionica, è favorita a temperatura ambiente. La seconda reazione, radicalica, è favorita a temperature maggiori di 500 °C. Queste, però, sono condizioni realizzabili solo a livello industriale e solo con molecole stabili a quella temperatura.



Per realizzare l'alogenazione allilica su molecole termolabili o in laboratorio, si utilizza la reazione con NBS, **N-bromosuccinimide**, che ha la caratteristica di fornire concentrazioni molto basse e costanti di Br₂. Si deve operare in condizioni rigorosamente anidre per preservare NBS e con un solvente apolare come CCl₄ per impedire la reazione ionica di addizione al doppio legame.



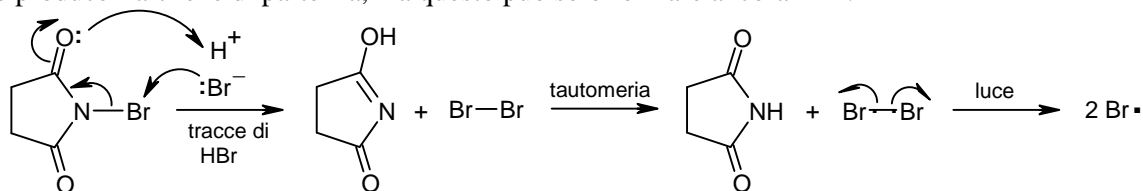
Nella prima reazione di propagazione, il bromo radicale, generato dalla fotodissociazione del Br₂, estrae un idrogeno dalla posizione allilica e così genera un radicale allilico, stabilizzato da due forme limite di risonanza, ed una molecola di HBr.

Nella seconda reazione di propagazione, NBS trasforma HBr in bromo molecolare Br₂. Le concentrazioni di HBr e Br₂ sono troppo basse perchè avvenga la normale reazione di somma al doppio legame. Entrambi, invece, possono reagire col radicale allilico che è molto più reattivo di un alchene.

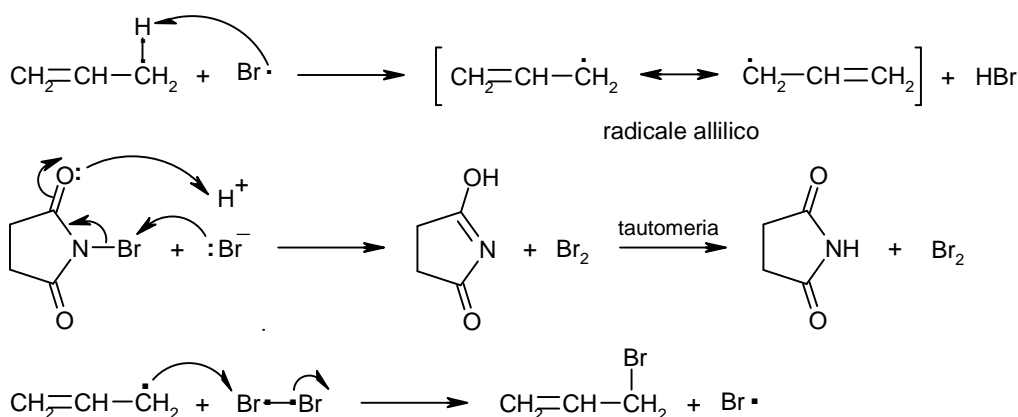
La reazione di Br₂ col radicale allilico è la terza reazione di propagazione e produce il bromuro allilico e nuovo bromo radicale che continua la catena di reazioni.

La reazione di HBr col radicale allilico, invece, è ininfluyente perchè è la reazione inversa della prima delle propagazioni, e produce l'alchene di partenza, ma questo può solo formare ancora HBr.

Inizio:



Propagazione:



Terminazione: (accoppiamento di radicali)

Se il radicale allilico fosse stato asimmetrico, si sarebbero ottenuti due diversi alogenuri allilici, con l'alogenuro più sostituito in maggior quantità, dato che i radicali più sostituiti sono più stabili.