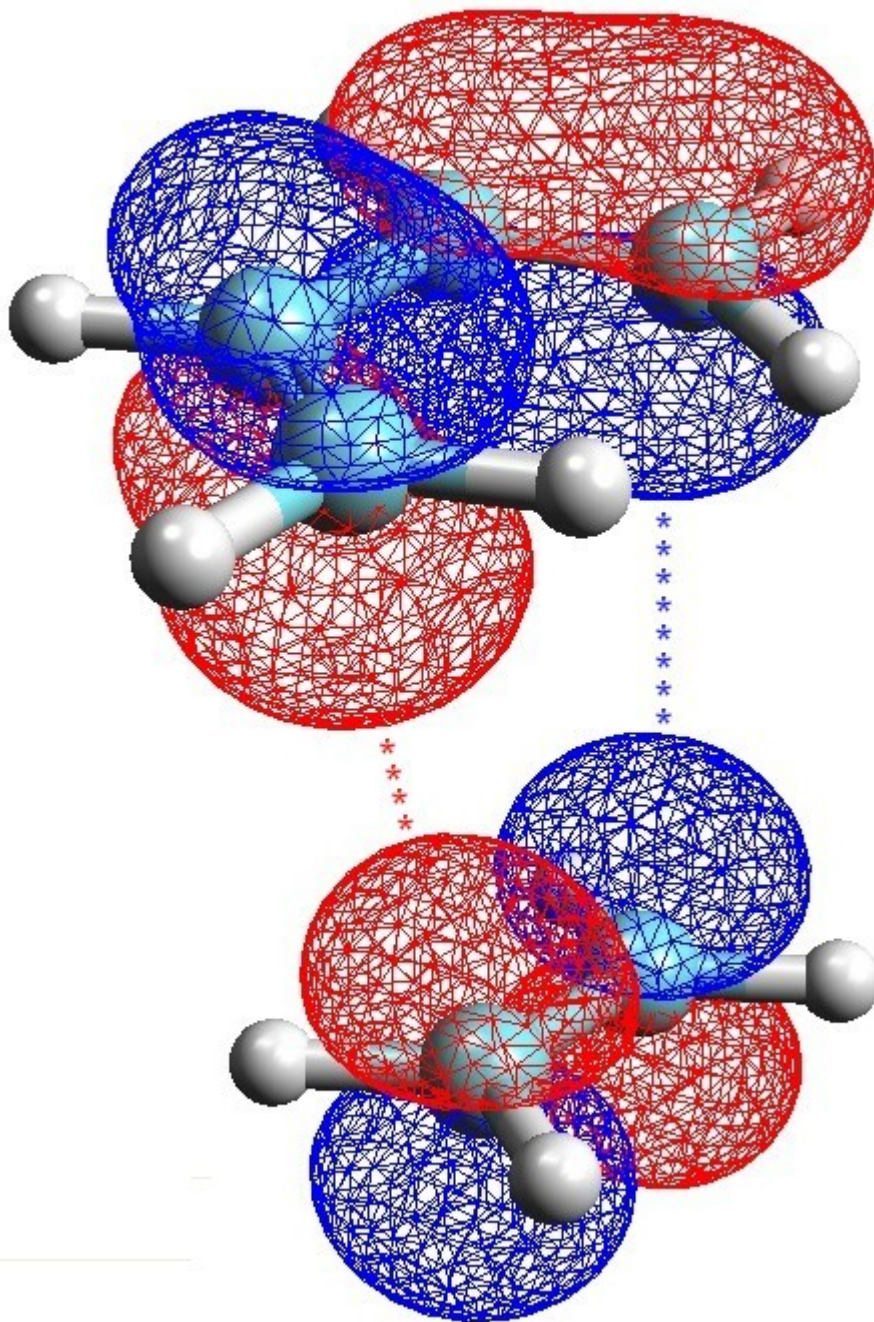


Prof. Mauro Tonellato

DIENI CONIUGATI E ALCHINI

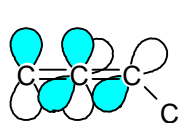


HOMO
1,3-butadiene

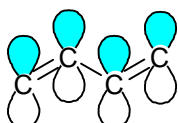
LUMO
etilene

DIENI CONIUGATI

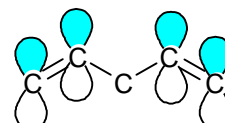
In un diene i doppi legami sono detti **cumulati** se sono consecutivi, **coniugati** se sono separati da un legame singolo o, infine, **isolati** se sono separati da più legami singoli.



doppi legami cumulati
1,2-butadiene



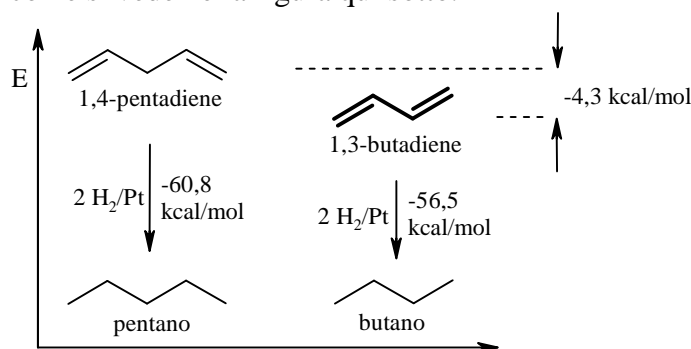
doppi legami coniugati
1,3-butadiene



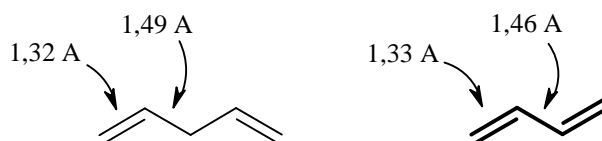
doppi legami isolati
1,4-pentadiene

Mentre i dieni cumulati e isolati hanno una reattività simile ai normali alcheni, i dieni coniugati, come l'1,3-pentadiene mostrato qui sopra, vengono trattati come una classe di composti a sé stante 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. Per esempio, il calore di idrogenazione di un diene coniugato è minore di quello di un diene isolato. La differenza di energia è piccola, 4,3 kcal/mol, 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 strutturali di un diene coniugato che riguardano la **lunghezza dei legami** carbonio-carbonio. I suoi **doppi legami**, 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).

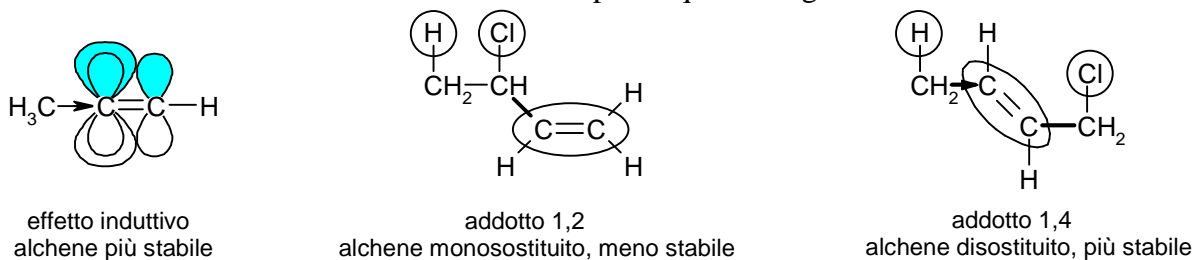


Questo indica che, in un diene coniugato, i due doppi legami (un po' più lunghi) hanno un minor carattere di doppio legame, mentre il singolo legame centrale (un po' più corto) ha un po' di carattere di doppio legame.

La teoria VB usa la **risonanza** per spiegare queste anomalie.

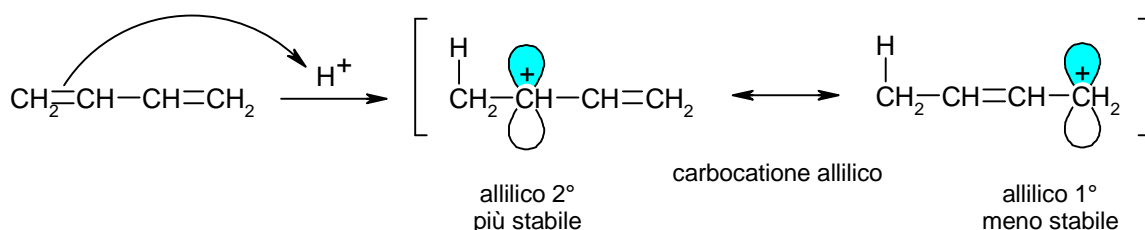
La **teoria della risonanza** dice che se una molecola può essere disegnata con più strutture di Lewis con gli elettroni pigreco disposti in posizioni diverse (ma gli atomi nella stessa posizione) allora la molecola ha caratteristiche particolari e le strutture disegnate vengono chiamate **forme limite 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 le molecola (**energia di risonanza**).

stabili sono quelli **più sostituiti** (infatti la donazione elettronica dei carboni sp^3 , legati al doppio legame, fa aumentare le dimensioni e quindi la sovrapposizione degli orbitali p greco del doppio legame, inoltre gli orbitali sp^3 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.



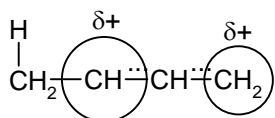
Questa reazione, apparentemente bizzarra, diventa chiara se ne esaminiamo il meccanismo.

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.

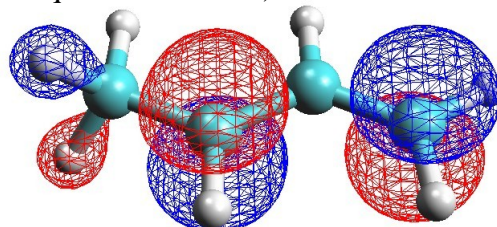


Le due forme limite di risonanza non sono uguali, il carbocatione allilico secondario è più stabile del primario. La **carica positiva** sul carbocatione allilico, quindi, è distribuita in modo **disuguale** tra i due carboni C2 e C4. Sul **carbonio C2** c'è una **maggiore quantità di carica positiva** rispetto al C4, come è mostrato nella figura qui sotto a sinistra con una sfera positiva più grande sul C2.

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 C2 (figura qui sotto a destra).

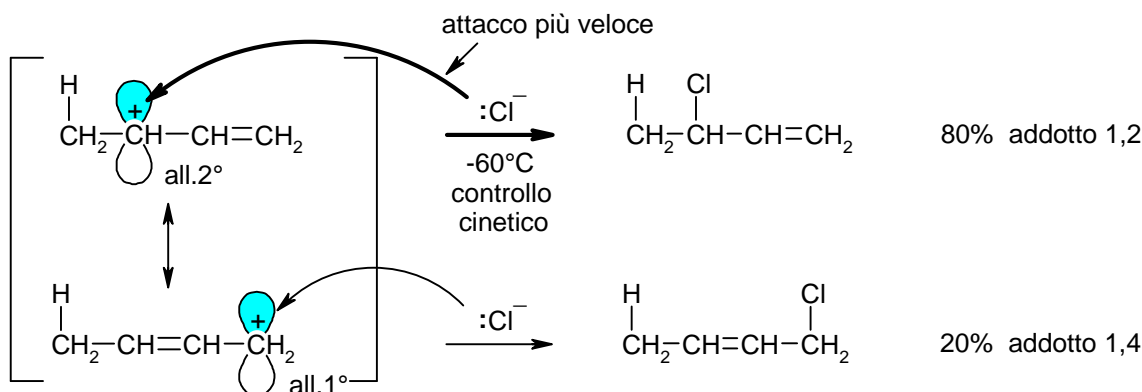


La carica positiva è distribuita in modo asimmetrico sul carbocatione allilico

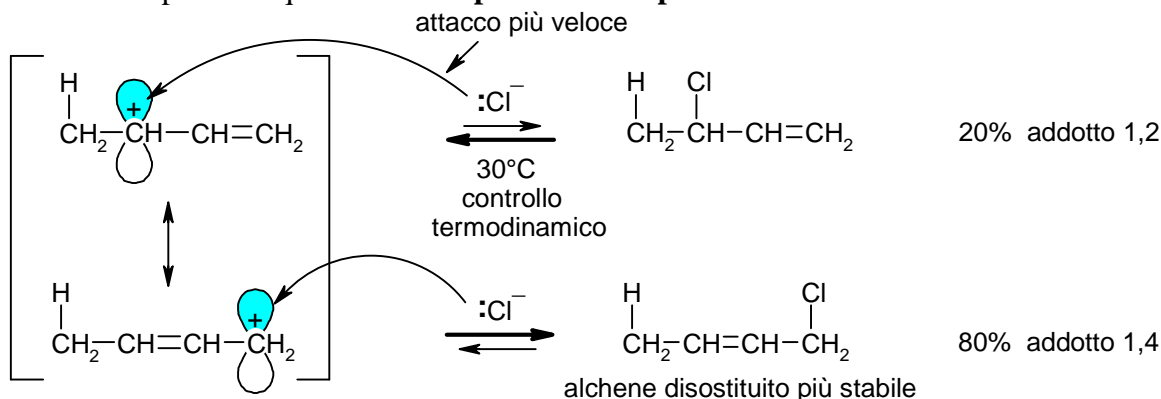


Quando Cl^- reagisce col carbocatione allilico, attacca più velocemente il C2 (C^+ allilico 2° più stabile) dove c'è una maggiore % di carica positiva, e attacca più lentamente il C4 (C^+ allilico 1°). Per questo nell'1,3-butadiene l'**addizione 1,2 è più veloce di quella 1,4**.

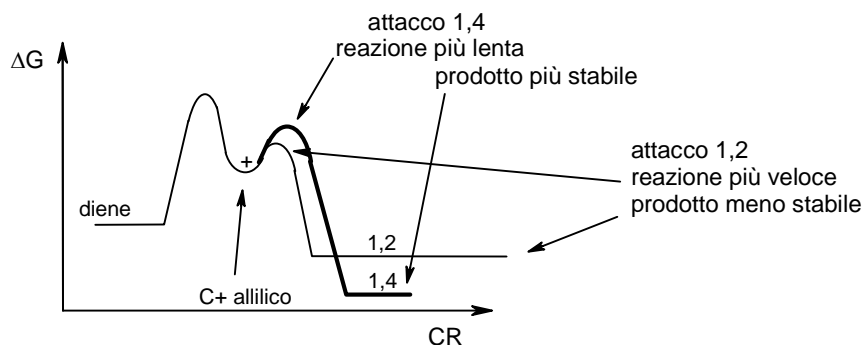
Quindi, se la reazione viene condotta a **bassa temperatura** ($-60^\circ C$), alla quale non c'è equilibrio termodinamico, si ottiene in maggior quantità il prodotto che si forma **più velocemente** cioè quello che passa per il **carbocatione più stabile**, in accordo con la regola di Markovnikov, come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



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**.

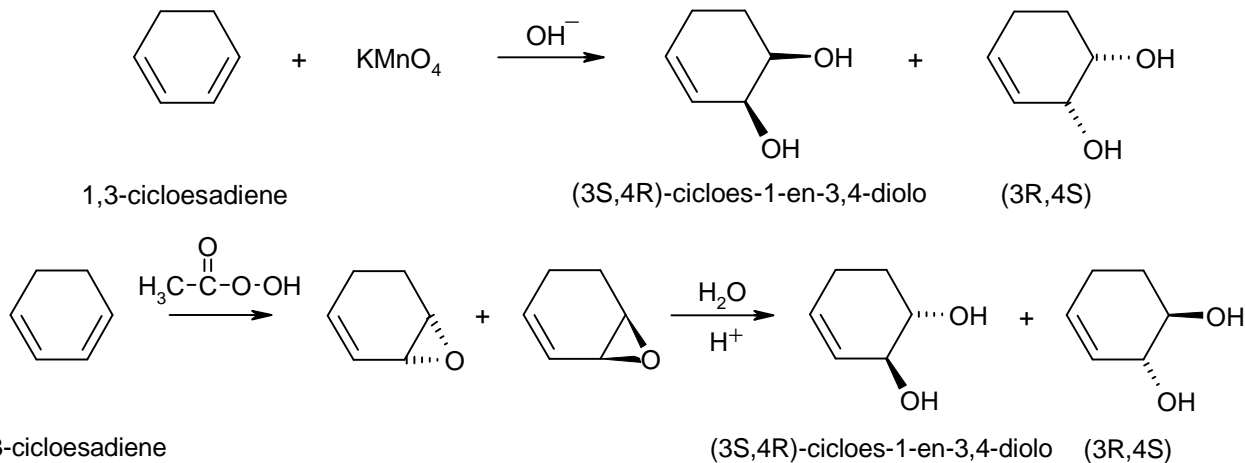


Il grafico Energia Libera contro Coordinata di Reazione ($\Delta G/CR$) può chiarire meglio l'andamento delle addizioni 1,2 e 1,4. Notate che il prodotto più stabile (1,4) per dare la reazione inversa deve superare la collina di potenziale più alta, per questo la sua reazione inversa è più lenta e il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



IDROSSILAZIONE

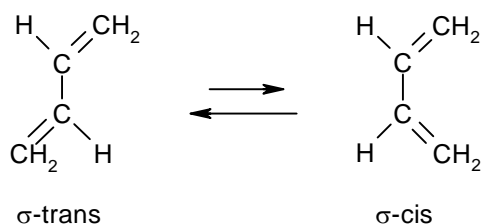
Coi dieni coniugati, le reazioni di **idrossilazione sin** (con permanganato) e di **idrossilazione anti** (con acido perossiacetico e apertura dell'eossido per idrolisi acida), avvengono con **attacco 1,2** senza attacco 1,4. Questo è dovuto al fatto che avvengono in **modo concertato**, e quindi attaccano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



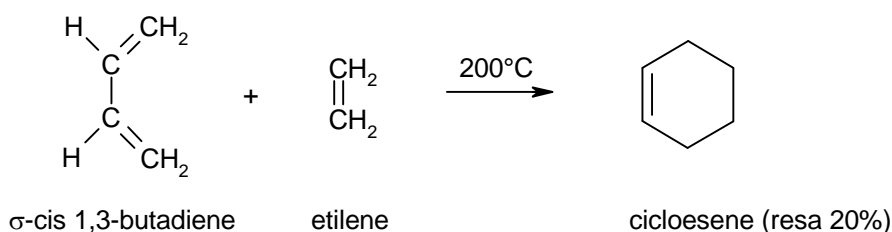
L'addizione ai dieni coniugati di Cl_2 e Br_2 , invece, può avvenire sia con attacco 1,2 che 1,4 perché il ponte cloronio non si forma dato che si può formare un intermedio più stabile, **il carbocatione allilico**.

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 C2 e C3 con formazione di un parziale doppio legame nella posizione centrale. Esistono due possibili conformazioni planari chiamate σ -trans (sigma-trans) e σ -cis, la più stabile è la σ -trans per questioni di ingombro sterico, ma all'equilibrio esiste una piccola percentuale di forma σ -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.

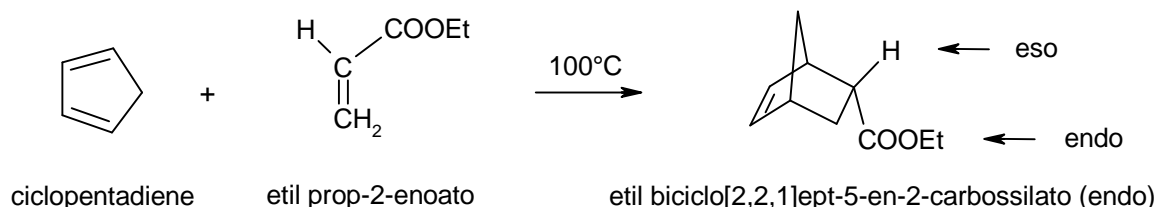
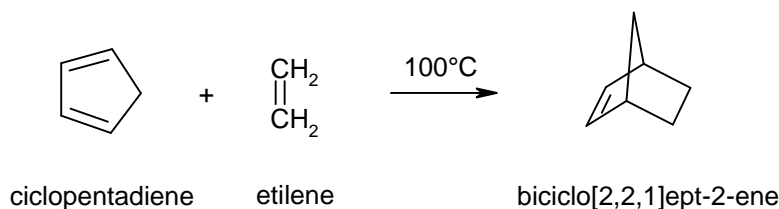


La forma σ -cis dei dieni coniugati può dare reazioni di addizione coniugata 1,4 con gli alcheni e con gli alchini che in questo caso vengono chiamati dienofili (amanti dei dieni). La reazione è nota come cicloaddizione di Diels-Alder e produce cicloeseni.



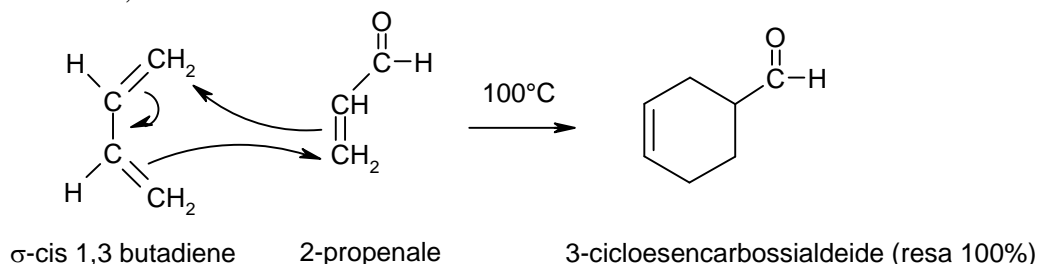
La resa della reazione può essere aumentata in tre modi:

- 1) usando un diene ciclico come il ciclopentadiene che è bloccato nella conformazione σ -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.

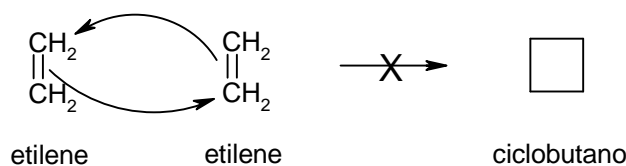


Una caratteristica interessante delle reazioni di Diels-Alder è che, nel prodotto di addizione, il sostituente dell'alchene (in questo caso il gruppo COOEt) si viene a trovare sempre in posizione **endo**, cioè dalla parte più vicina al doppio legame. Le due possibili posizioni sono **eso** (più vicino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

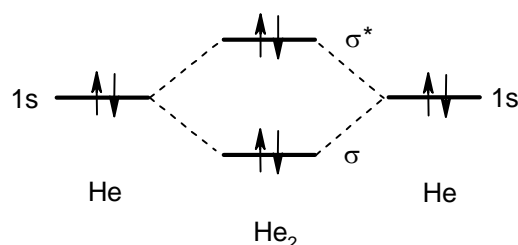


Questo meccanismo, però, non è sufficiente per capire la reazione, perché può essere applicato anche alla cicloaddizione di due molecole di etilene e suggerisce che si possa formare ciclobutano, come illustrato nella figura seguente. Questa reazione, però, non si osserva.



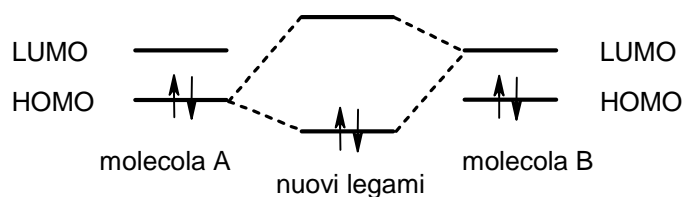
Per spiegare perché la cicloaddizione [4+2] del butadiene con l'etilene può avvenire, mentre la cicloaddizione [2+2] tra due molecole di etilene non avviene, bisogna ricorrere alla teoria MO degli orbitali molecolari.

La teoria MO dice che quando 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 He_2 perché gli orbitali 1s di entrambi gli atomi sono pieni e la molecola He_2 dovrebbe alloggiare quattro elettroni, due nell'orbitale di legame σ e due in quello di antilegame σ^* . 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 quelle tra cariche positive e negative delle due molecole o tra l'orbitale HOMO di una molecola e l'orbitale LUMO dell'altra.

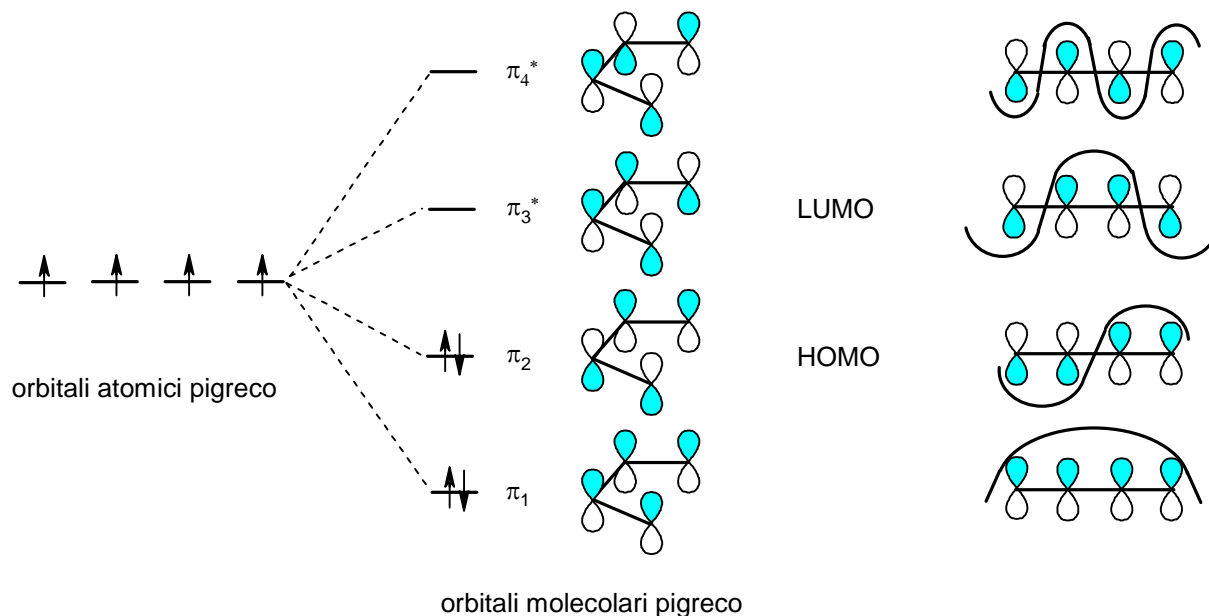
Quando l'orbitale **pieno** di più alta energia (**HOMO**, highest occupied molecular orbital) di una molecola interagisce con l'orbitale **vuoto** di minore energia (**LUMO**, lowest unoccupied molecular orbital) dell'altra, i due elettroni messi in comune riempiono solo l'orbitale di legame che si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



Gli orbitali HOMO e LUMO sono anche chiamati **orbitali frontiera** perché segnano il confine tra orbitali di legame e di antilegame.

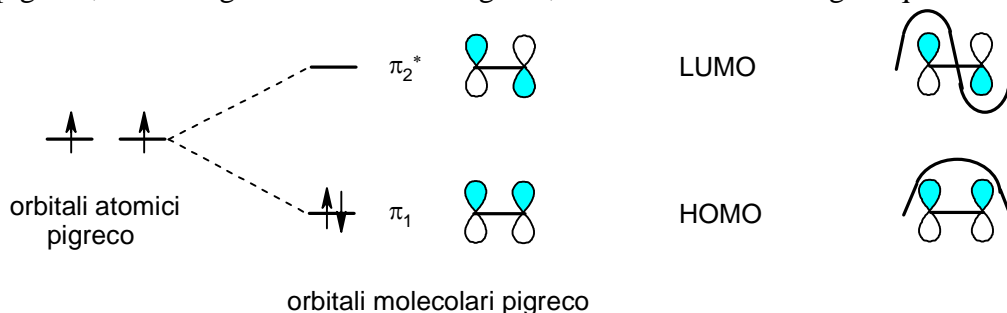
Dato che la cicloaddizione di Diels-Alder è più facile se il butadiene ha sostituenti elettrondonatori o se l'alchene ha sostituenti elettronattrattori, è logico considerare il **diene** come **nucleofilo**. Gli orbitali coinvolti nella reazione sono quindi l'orbitale pieno **HOMO del diene**, e l'orbitale 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, sovrapponendosi tra loro, producono quattro orbitali molecolari p greco, due di legame e due di antilegame, come si vede nella figura seguente. L'orbitale HOMO è π_2 . I colori azzurro e bianco sui lobi degli orbitali indicano il segno positivo e negativo della funzione d'onda.

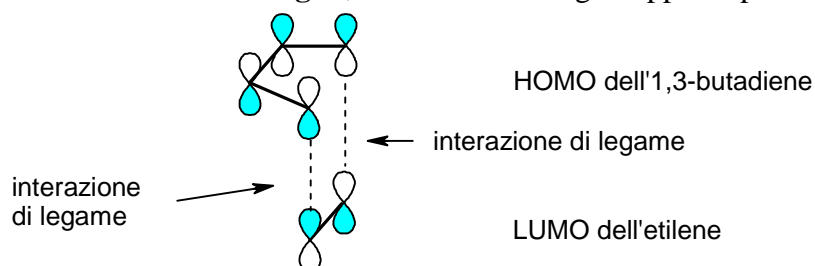


Quando i lobi degli orbitali adiacenti sono dello stesso segno, producono un **legame**, mentre quando hanno segno opposto, si forma un **antilegame** perché la loro sovrapposizione azzerava la funzione d'onda che infatti tra di loro forma un nodo.

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.

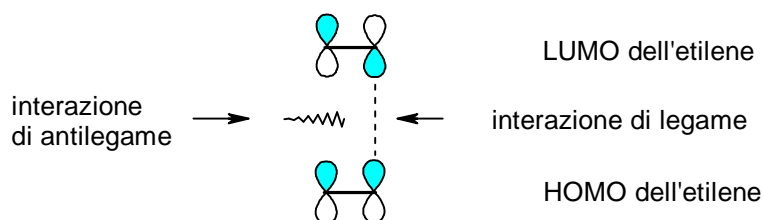


Ora che abbiamo individuato l'orbitale HOMO del butadiene e l'orbitale LUMO dell'etilene, dobbiamo avvicinarli per vedere come interagiscono tra di loro. Perché l'interazione sia favorevole è necessario che si sovrappongano **lobi con lo stesso segno**, mentre lobi di segno opposto produrrebbero antilegame.



Questo, secondo la teoria MO, spiega perché la cicloaddizione [4+2] tra 1,3-butadiene e etilene avviene con successo, i lobi degli orbitali HOMO e LUMO hanno lo stesso segno e così si producono dei legami.

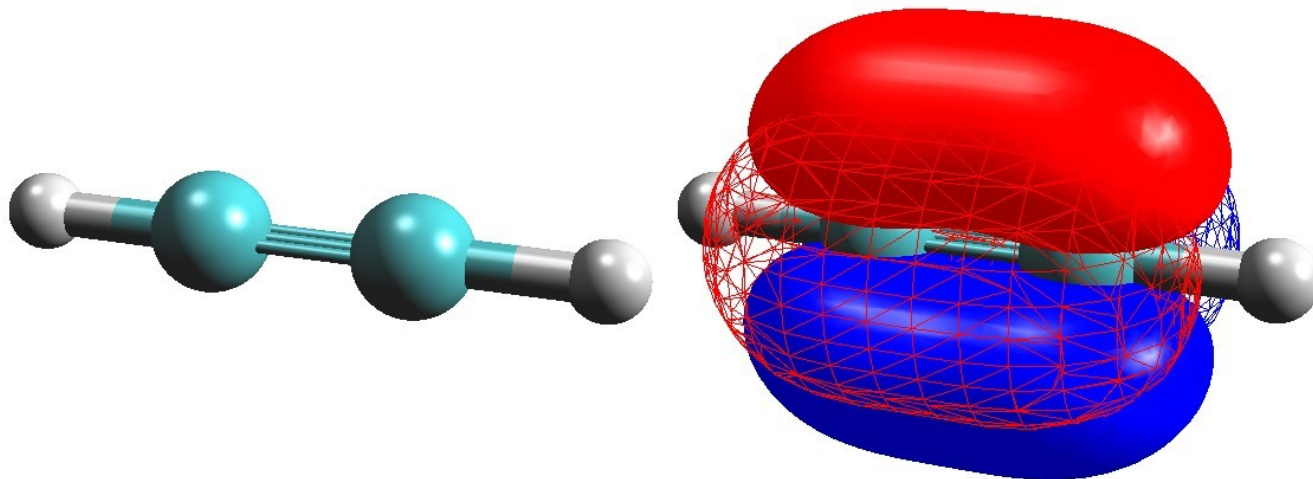
Se disegniamo lo stesso diagramma per la cicloaddizione [2+2] di due molecole di etilene, ci accorgiamo che l'interazione HOMO-LUMO non è favorevole.



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. Dei tre legami, quello sigma occupa lo spazio tra i carboni, mentre i due legami pi greco occupano lo spazio sopra e sotto, a sinistra e a destra dei due carboni. I lobi di quest'ultimo legame pi greco sono mostrati come una rete nell'immagine qui sotto.



Gli alchini danno tutte le reazioni tipiche degli alcheni (idrogenazione, addizione elettrofila e radicalica) dato che per entrambi la reattività dipende dagli elettroni del legame pi greco. Nelle reazioni che producono come intermedio un carbocatione (addizione elettrofila di HCl, H₂O, Cl₂) 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 producono intermedi instabili e quindi gli alchini reagiscono più velocemente degli alcheni dato il **minore ingombro sterico** di una molecola con triplo legame.

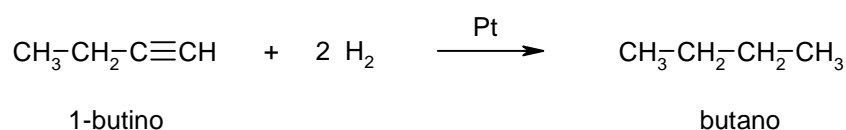
In questa dispensa esamineremo le seguenti reazioni:

- 1) Riduzione ad alcani
- 2) Riduzione 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 H₂O
- 8) Cicloadizione di Diels-Alder

RIDUZIONE AD ALCANI

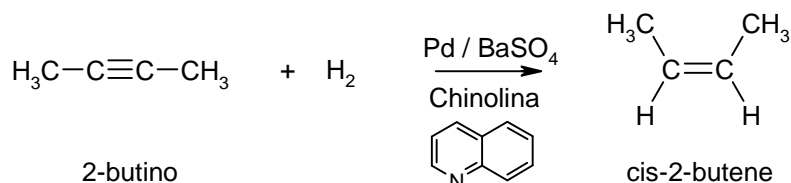
La reazione con H₂ in presenza di un catalizzatore come Pt, Pd o Ni è in grado di ridurre sia gli alchini che gli alcheni, quindi **la riduzione degli alchini con H₂/Pt porta direttamente agli alcani** senza che gli alcheni intermedi possano essere isolati.

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

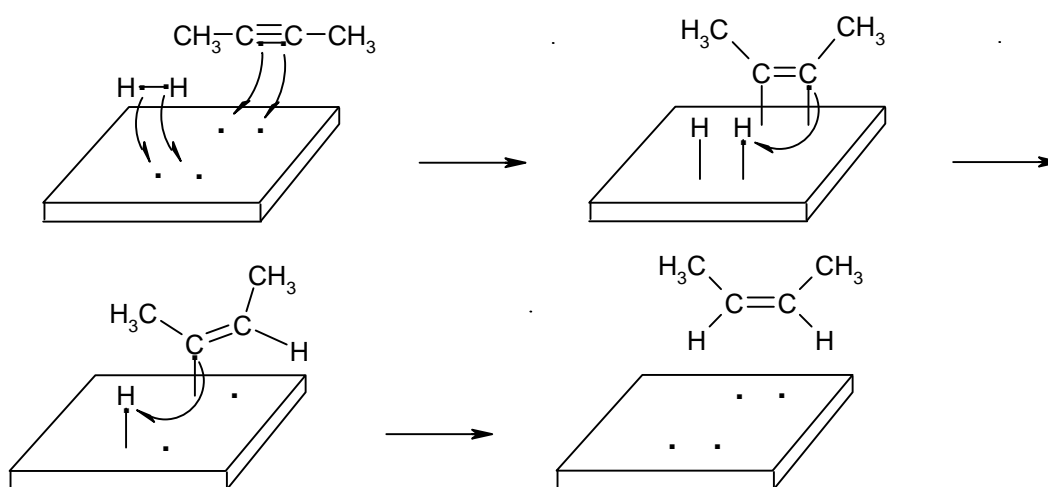


RIDUZIONE AD ALCHENI-CIS

La riduzione di un alchino può essere fermata allo stadio di alchene usando catalizzatori avvelenati come Pd/BaSO₄/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 H₂ al triplo legame ed avviene in un unico stadio sulla superficie del catalizzatore.

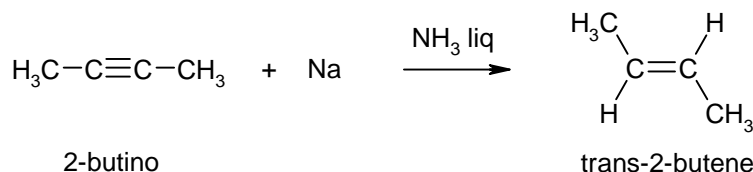


L'alchino si riduce con una velocità superiore a quella dell'alchene a causa del suo minore ingombro sterico, così un catalizzatore disattivato è appena sufficiente per ridurre l'alchino, ma non è in grado di ridurre l'alchene con velocità apprezzabile.

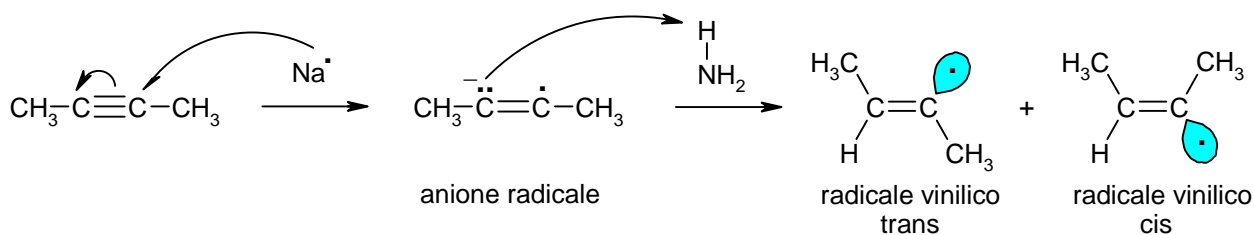


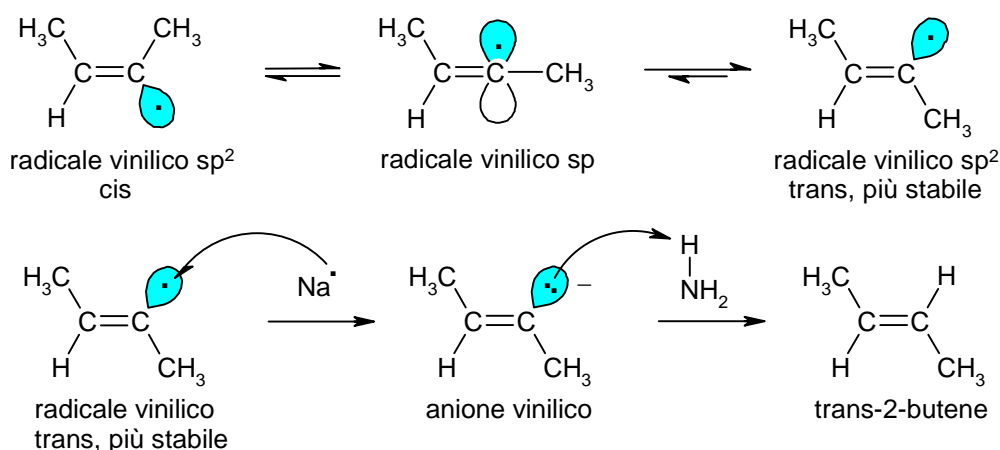
RIDUZIONE AD ALCHENI TRANS

La riduzione degli alchini con Na metallico in NH₃ liquida produce gli alcheni trans se il triplo legame è interno alla molecola.



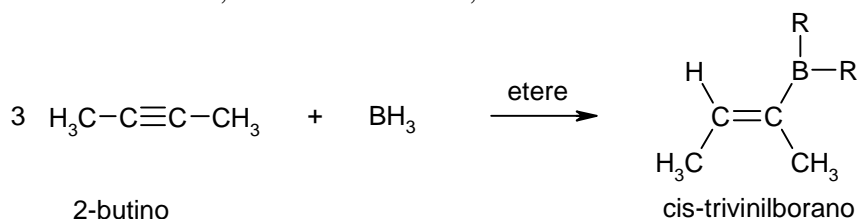
Questo è possibile perché **la reazione avviene in due tempi**. I due elettroni necessari per la riduzione vengono ceduti uno alla volta dal sodio metallico all'alchino. L'intermedio di reazione può così sistemarsi nella configurazione più stabile, trans, dato che, fino a quando non si è formato l'alchene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





RIDUZIONE AD ALCHENI CIS (idroborazione - idrolisi acida)

Anche gli alchini, come gli alcheni, possono reagire col borano, BH_3 , in una reazione di idroborazione. Si tratta di una **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.

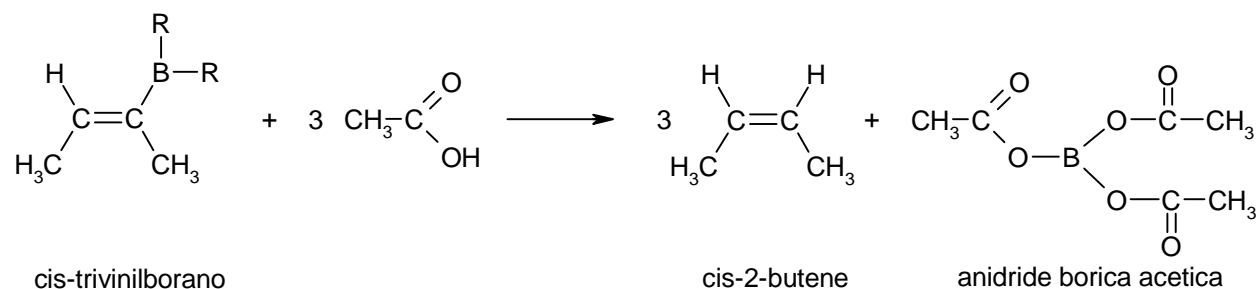


Il trivinilborano può essere fatto reagire in due modi distinti.

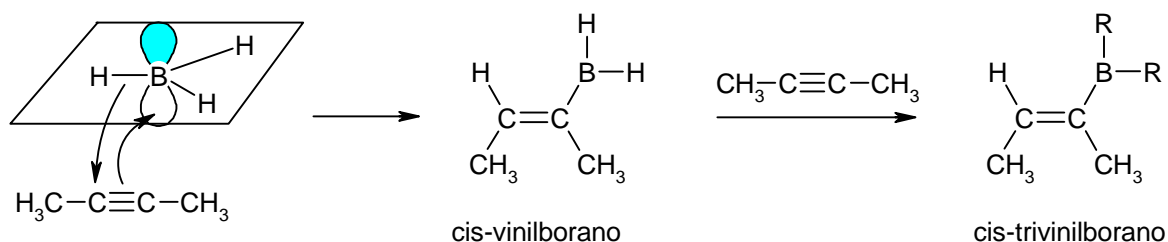
a) si può sostituire il boro con un gruppo ossidrilico per reazione con acqua ossigenata alcalina. Questa reazione di idroborazione-ossidazione verrà esaminata più avanti.

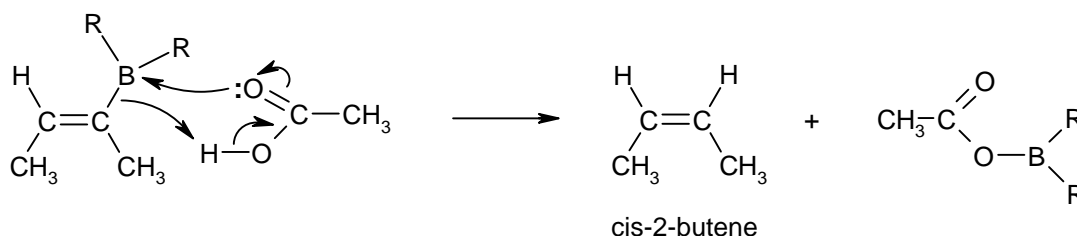
b) si può sostituire il boro con H^+ ed ottenere un alchene-cis.

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



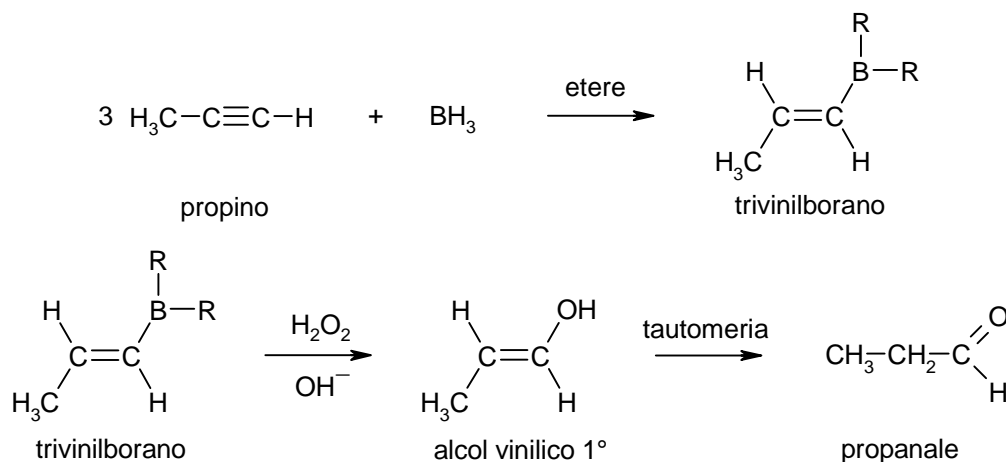
L'idrolisi acida si realizza con acido acetico piuttosto che con HCl . L'acido carbossilico reagisce più velocemente di HCl grazie alla catalisi intramolecolare perché il carbossile ha due "braccia". Con una attacca il boro sul suo orbitale vuoto sp^2 , con l'altra cede H^+ al carbonio vinilico, nel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



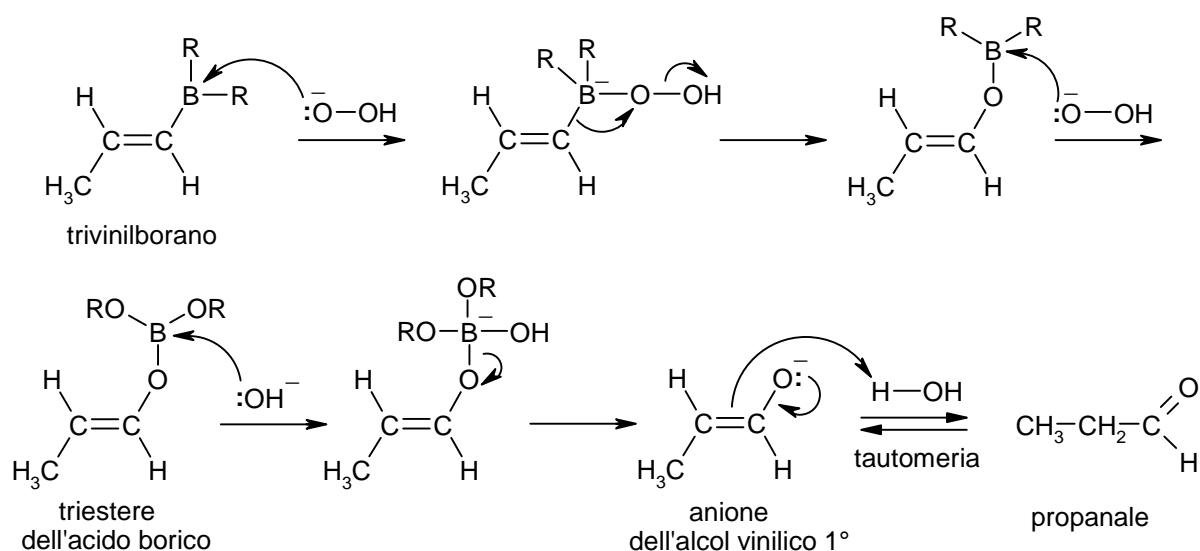


IDROBORAZIONE - OSSIDAZIONE

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 (enolo). Gli alcoli vinilici, però, non sono stabili e tautomerizzano velocemente per dare il corrispondente composto carbonilico con una reazione chiamata **tautomeria cheto-enolica**. (tautomeria = rapida interconversione tra due isomeri). Da un alchino terminale si ottiene un alcol vinilico 1° e da questo, per tautomeria, si ottiene un'aldeide.

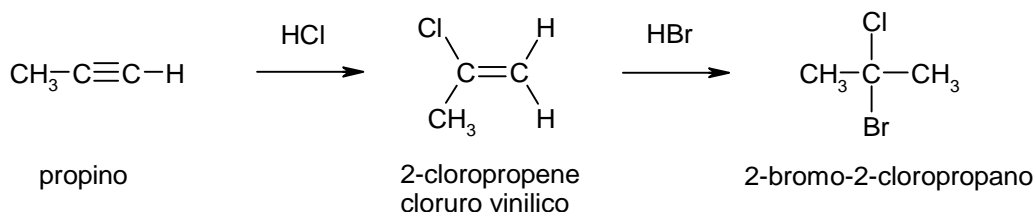


Meccanismo di reazione:



ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI E DI ALOGENI

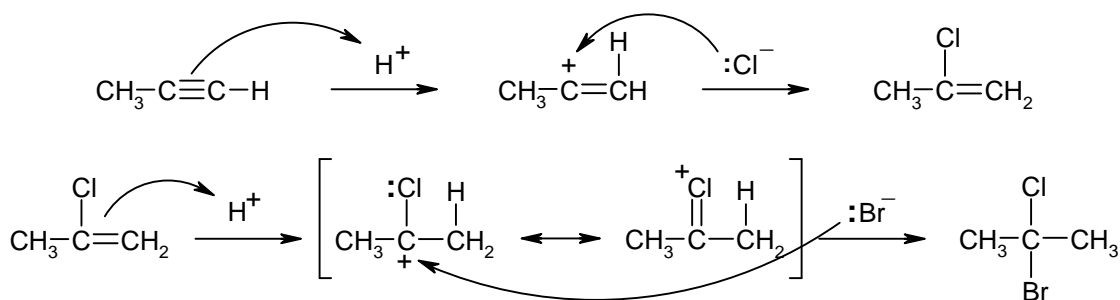
Le addizioni elettrofile di acidi alogenidrici agli alchini procedono in due stadi. La prima addizione forma un alchene alogenato, un alogenuro di vinile. Essendo questo meno reattivo dell'alchino di partenza, la reazione si può fermare alla mono alogenazione. Se, però, si aggiunge una seconda mole di 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.

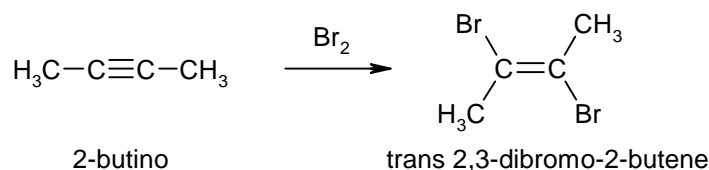
Se, invece, si usano due moli di HCl, oppure, come in questo caso, si usa prima una mole di HCl e poi si aggiunge una mole di HBr, la reazione produce un dialogenoalcano geminale.

Meccanismo di reazione:

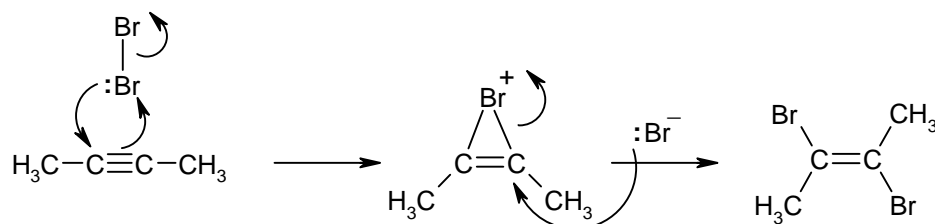


Il cloro destabilizza il catione 2° per effetto induttivo, ma lo stabilizza per risonanza, quindi il carbocatione secondario continua ad essere più stabile del primario anche se nella molecola c'è un cloro sostituito e quindi la regola di Markovnikov è rispettata.

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

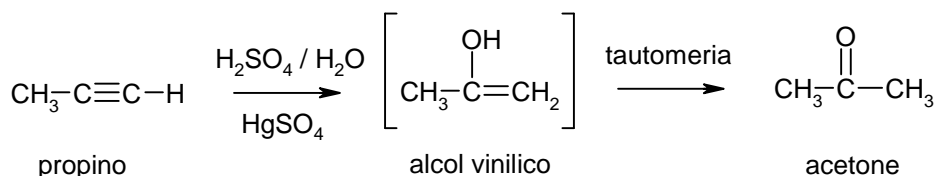


Meccanismo di reazione:



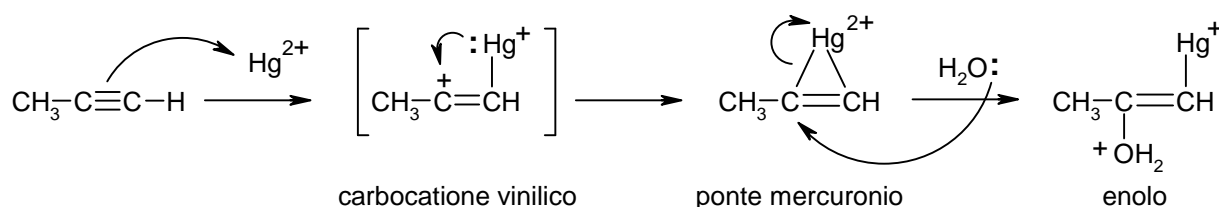
ADDIZIONE DI H₂O

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**, Hg²⁺. 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.

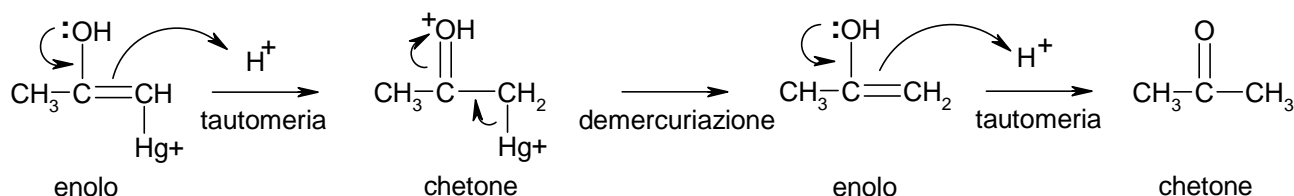


Meccanismo di reazione:

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⁺ 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 è un esempio.

