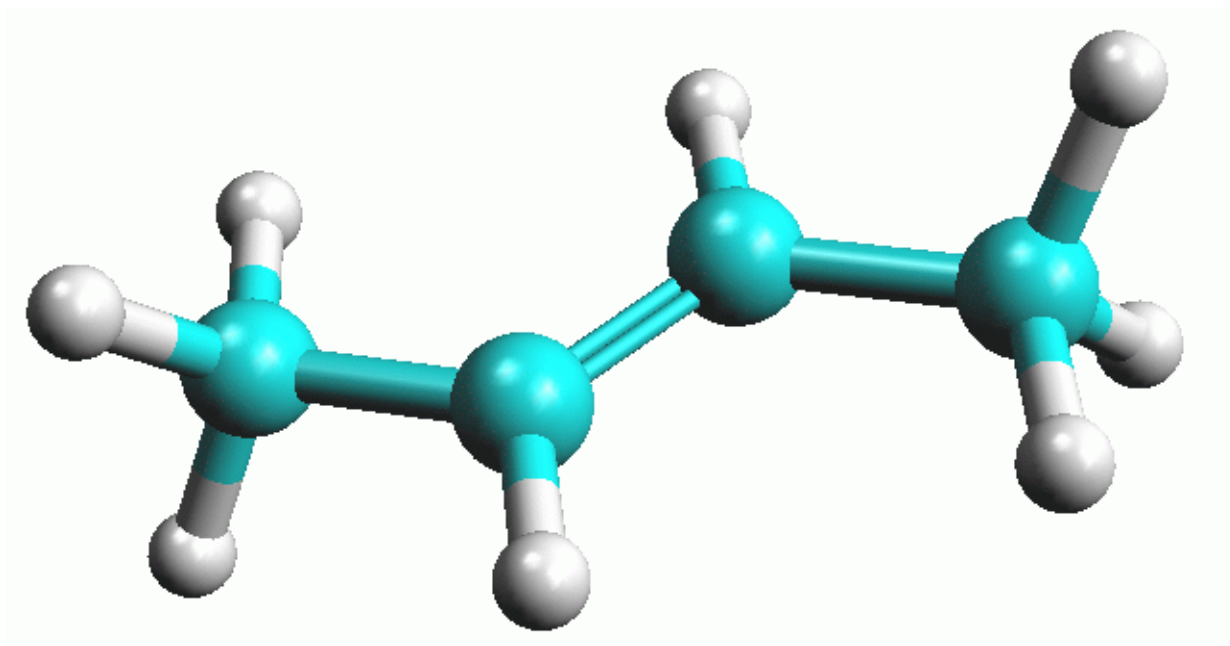


Reazioni degli Alcheni



Indice delle reazioni

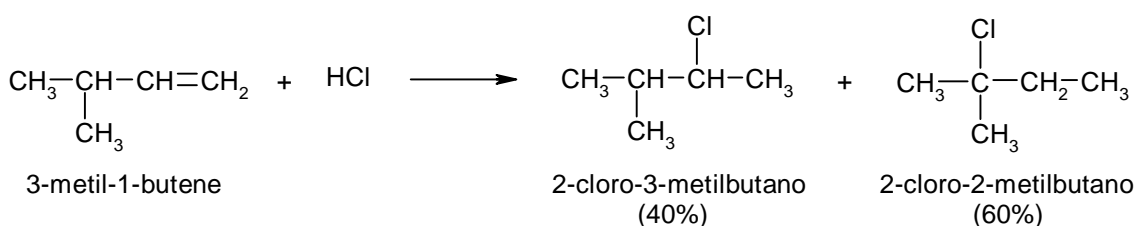
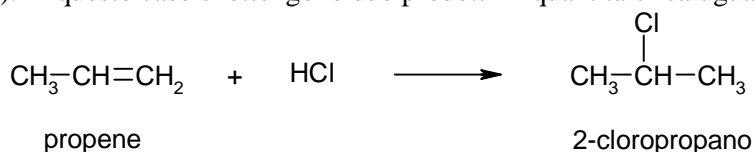
- 1) Addizione di acidi alogenidrici
- 2) Addizione di acqua
- 3) Alogenazione
- 4) Formazione di aloidrine
- 5) Idrogenazione catalitica
- 6) Epossidazione e idrossilazione anti
- 7) Idrossilazione sin con KMnO_4
- 8) Addizione radicalica di HBr
- 9) Idroborazione – ossidazione
- 10) Ozonolisi
- 11) Alogenazione alilica con NBS

(1) ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI

Gli acidi alogenidrici, HCl, HBr, HI, si sommano regolarmente agli alcheni per formare gli alogeno-alcani. La reazione è una **addizione elettrofila** che segue la **regola di Markovnikov**.

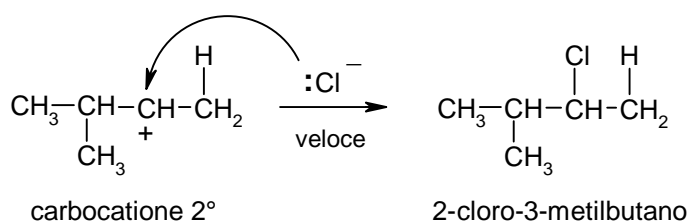
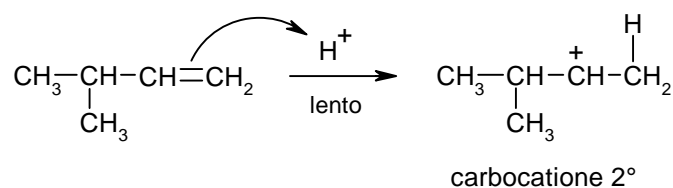
L'H⁺ si lega quindi sul carbonio meno sostituito del doppio legame, mentre l'alogeno si lega sul carbonio più sostituito, quello che forma il carbocatione più stabile.

Se però vicino al doppio legame c'è un carbonio terziario, come nel 3-metil-1-butene mostrato qui sotto, il carbocatione 2° che si forma può subire una **trasposizione 1,2 di idruro** per trasformarsi in un carbocatione 3° (più stabile del 2°). In questo caso si ottengono due prodotti in quantità circa uguali.

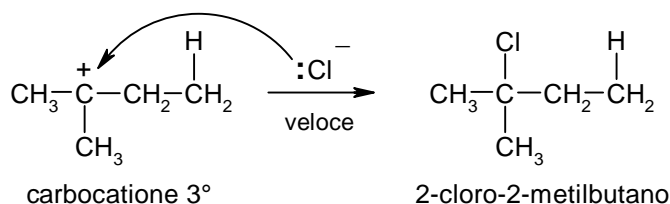
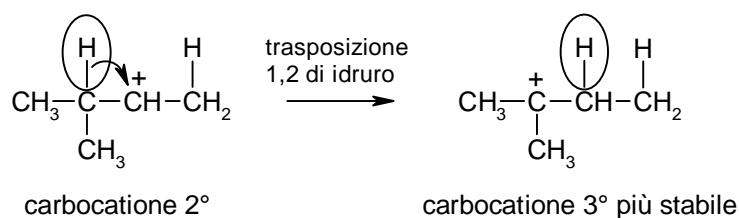


Meccanismo:

La reazione procede attraverso il carbocatione 2° e produce 2-cloro-3-metilbutano:



Il carbocatione 2° oltre che reagire con Cl⁻, può anche formare un carbocatione 3° più stabile attraverso una **trasposizione 1,2 di idruro**. La reazione del carbocatione 3° con Cl⁻ dà un prodotto inaspettato: 2-cloro-2-metilbutano.



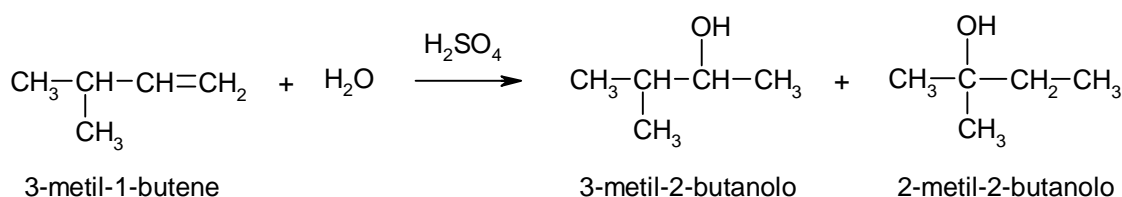
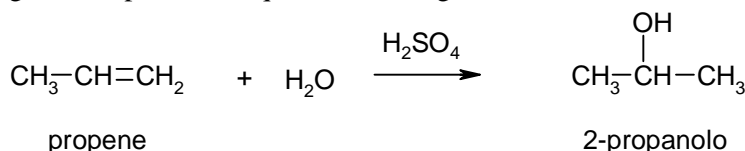
(2) ADDIZIONE DI ACQUA

Gli alcheni reagiscono con acqua in ambiente acido per dare gli alcoli.

La reazione è una **addizione elettrofila** ed **obbedisce alla regola di Markovnikov**.

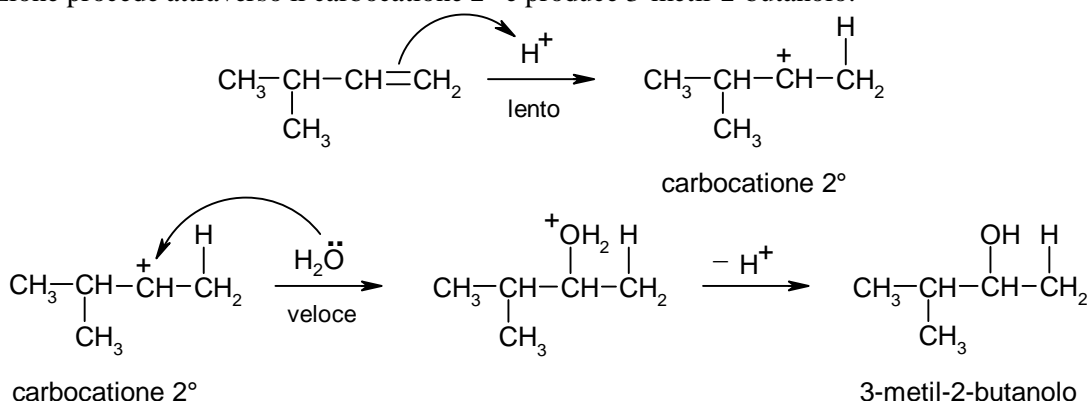
L' H^+ si lega quindi sul carbonio meno sostituito del doppio legame, mentre **H_2O si lega sul carbonio più sostituito**, quello che forma il carbocatione più stabile.

Se vicino al doppio legame c'è un carbonio terziario, come nel 3-metil-1-butene, il carbocatione 2° che si forma può subire una **trasposizione 1,2 di idruro** per trasformarsi in un carbocatione 3° (più stabile del 2°). In questo caso si ottengono due prodotti in quantità circa uguali.

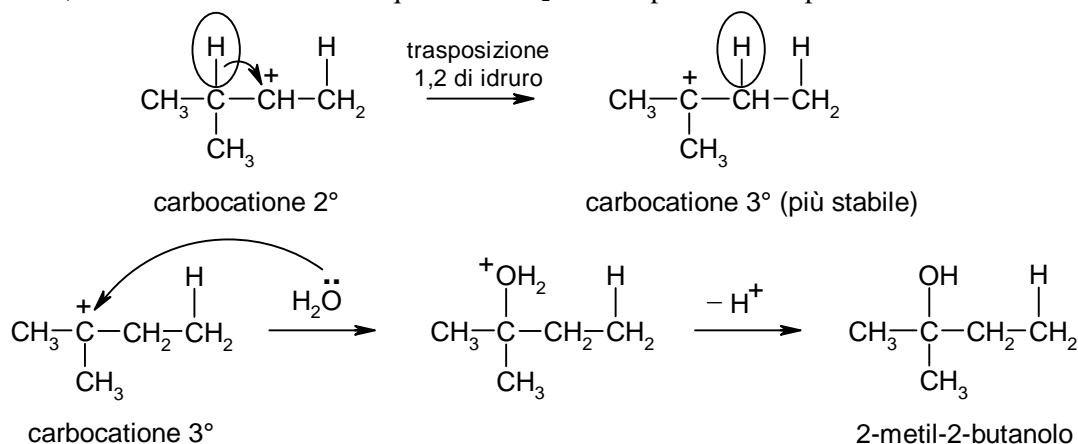


Meccanismo:

La reazione procede attraverso il carbocatione 2° e produce 3-metil-2-butanolo:



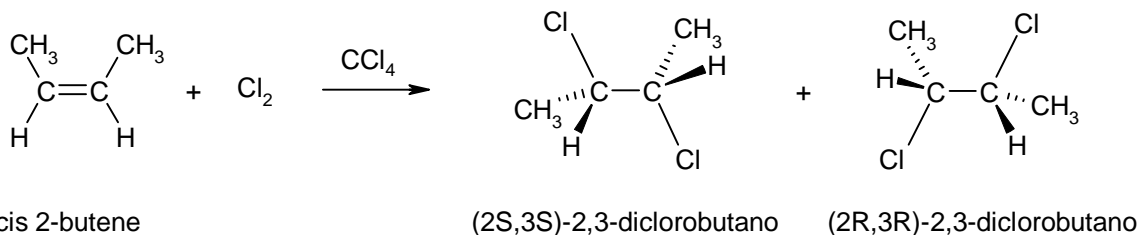
Il carbocatione 2° oltre che reagire con H_2O , può anche formare un carbocatione 3° più stabile attraverso una trasposizione 1,2 di idruro. La reazione di questo con H_2O dà un prodotto inaspettato: 2-metil-2-butanolo.



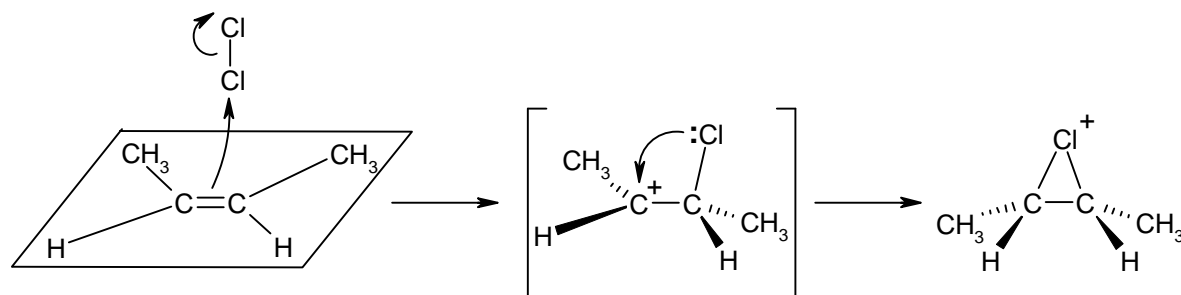
(3) ALOGENAZIONE

Gli alogeni reagiscono facilmente con gli alcheni per formare i dialogenoalcani. La reazione è una **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 alonio** nel quale l'alogeno che ha attaccato l'alchene forma un anello a tre atomi donando una coppia di elettroni al carbocatione che così ottiene l'ottetto elettronico. L'intermedio risulta stabilizzato, nonostante la tensione angolare dell'anello a tre atomi. Il ponte alonio impedisce al carbocatione di ruotare e inoltre, dato che occupa una faccia, costringe l'alogeno che deve attaccare il catione intermedio ad entrare dalla parte opposta (anti). Il solvente della reazione deve essere inerte, si usa quindi etere o CCl₄.



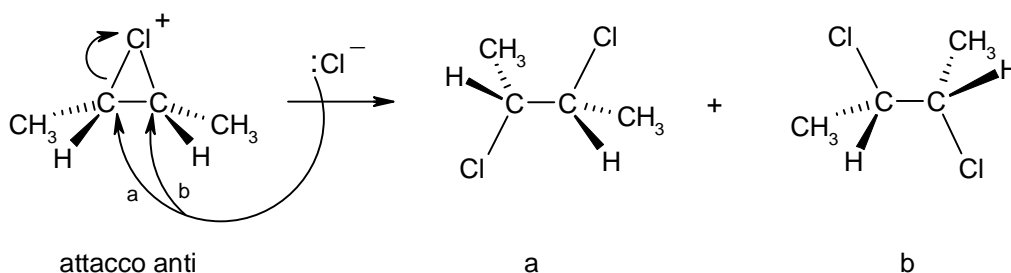
Meccanismo:



Il Cl₂ 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

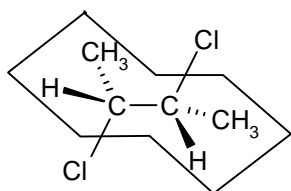


attacco anti

a

b

Il Cl⁻ attacca sempre il carbonio più sostituito, cioè quello con una maggior percentuale di carica positiva. In questo caso i due carboni sono equivalenti e quindi entrambi gli attacchi (a e b) sono possibili.



Per chiarezza **nei disegni si usa la seguente convenzione:**

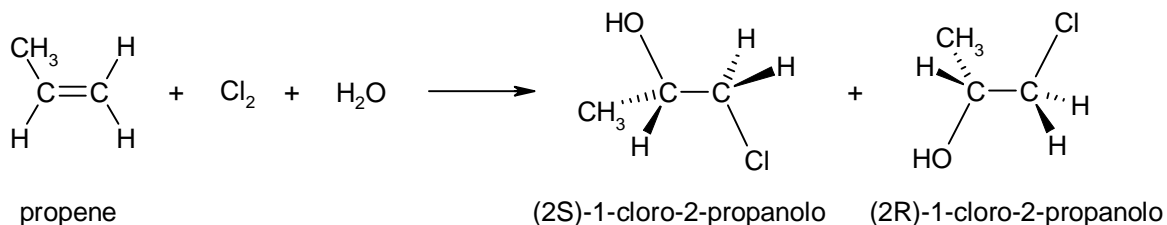
il dicloro derivato deve essere disegnato in modo da permettere di riconoscere facilmente la **struttura dell'alchene di partenza**. Nel disegno qui a lato il vecchio piano dell'alchene è riconoscibile **visto dall'alto**, in prospettiva e **senza torsioni**.

(4) FORMAZIONE DI ALOIDRINE

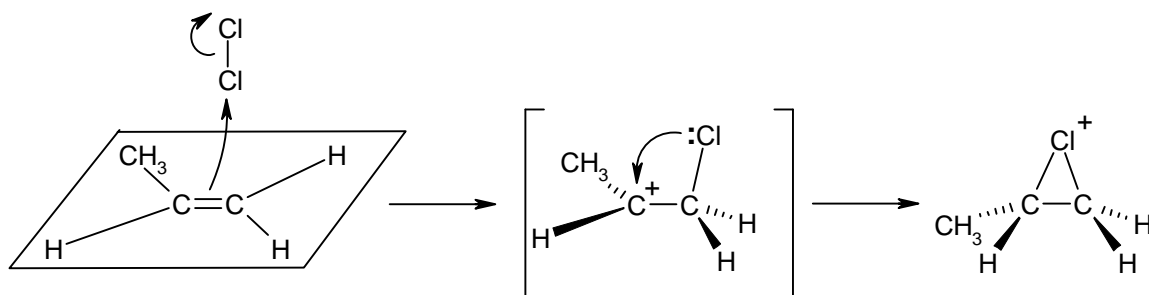
Quando l'addizione di alogeni agli alcheni avviene in ambiente acquoso, si formano le aloidrine.

Si tratta di una **addizione elettrofila anti-coplanare**, alogeno e acqua entrano da parti opposte rispetto al piano dell'alchene, inoltre **segue la regola di Markovnikov**, cioè l'OH si lega al carbonio più sostituito.

In questa reazione, dopo che il doppio legame attacca il Cl^+ , si forma un intermedio a ponte cloronio circondato da una sfera di solvatazione di molecole d'acqua. L'acqua attacca l'intermedio dalla parte opposta rispetto al ponte cloronio sul carbonio più sostituito, quello che regge meglio la carica positiva. Si ottengono due cloridrine, S e R, che si formano dai due intermedi a ponte cloronio generati dai due attacchi del cloro sopra e sotto il piano dell'alchene.



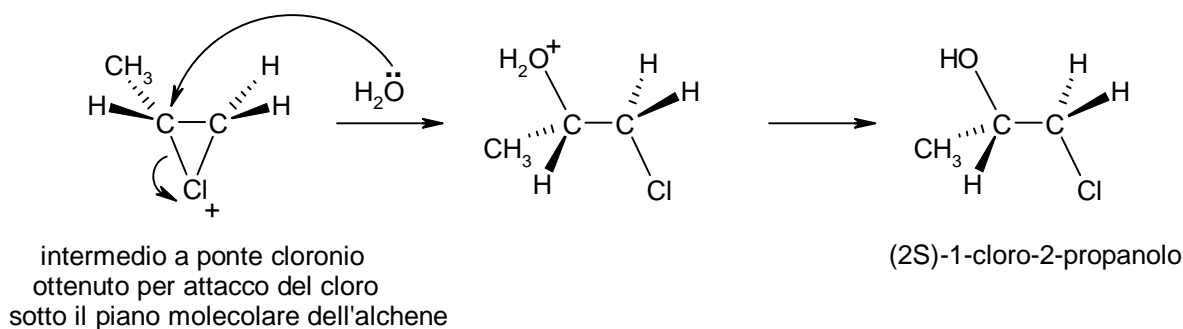
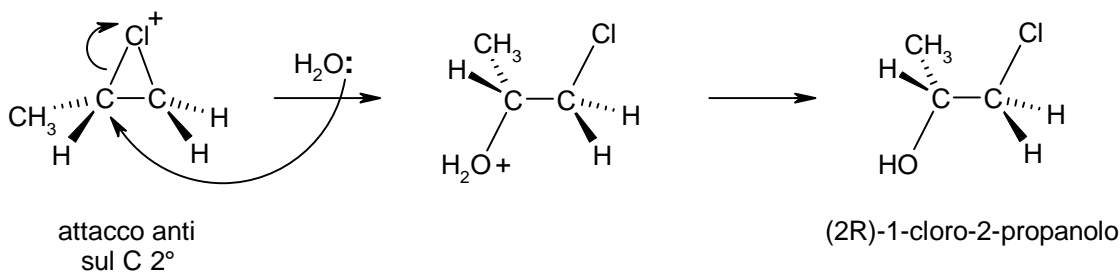
Meccanismo:



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

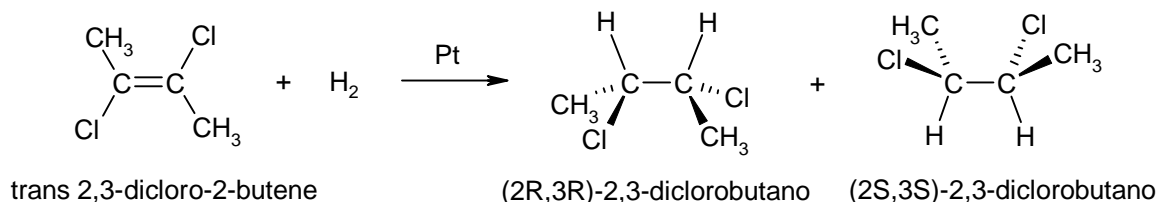


(5) IDROGENAZIONE CATALITICA

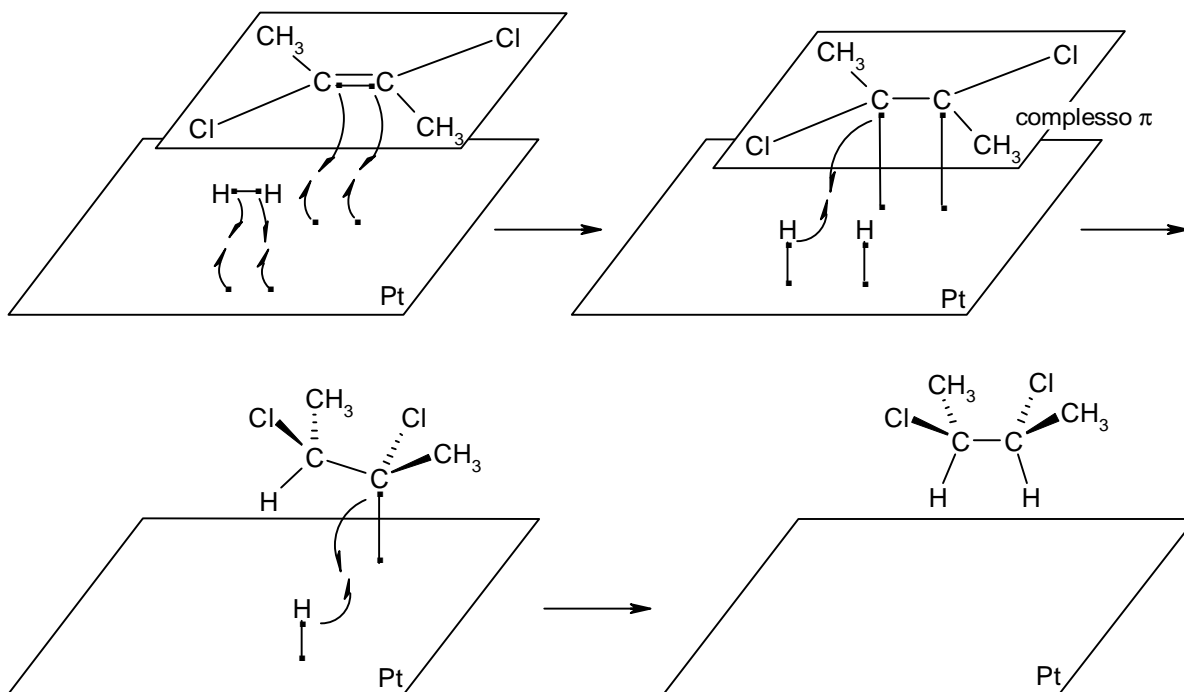
Questa reazione può avvenire solo in presenza di un **catalizzatore metallico** come Pt, Pd, Ni.

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 e possono reagire in modo concertato. Il legame labile che l'alchene realizza inizialmente col metallo viene chiamato **complesso π**.

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. Il meccanismo di reazione è radicalico.



Meccanismo:



In questi disegni sono rappresentati il piano dell'alchene e il piano della superficie del catalizzatore.

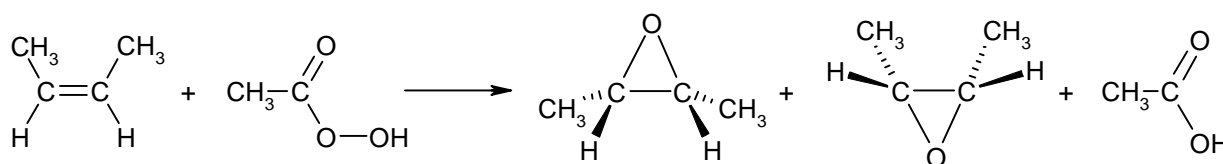
I due atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie del catalizzatore sono ancora parzialmente legati tra loro anche se qui per semplicità è mostrato solo il loro legame col metallo. La stessa osservazione vale anche per i due atomi di carbonio del doppio legame.

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.

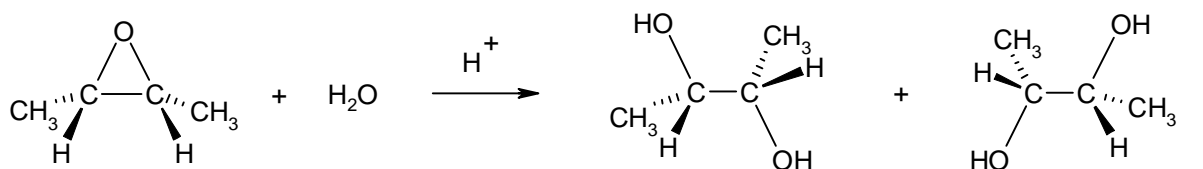
(6) EPOSSIDAZIONE E IDROSSILAZIONE ANTI

Gli alcheni reagiscono con acido perossiacetico per dare gli epossidi. Questa reazione è una **addizione elettrofila** al doppio legame nella quale la specie elettrofila che attacca l'alchene è il secondo ossigeno del perossiacido che infatti è parzialmente positivo.

L'acido perossiacetico è efficace nel condurre la reazione perchè possiede due "braccia". Da una parte c'è l'ossigeno positivo che attacca il doppio legame, ma che poi deve perdere H⁺, dall'altra c'è l'altro ossigeno che può accogliere l'H⁺. Quando una parte della molecola aiuta un'altra parte a reagire nello stadio difficile della reazione, si dice che c'è **assistenza anchimerica**. L'eossido ottenuto è una specie molto reattiva, può dare reazioni di apertura di anello con una serie di nucleofili come acqua, alcol, ammoniaca, ammine, reattivi di Grignard, ecc. La reazione con acqua è interessante perchè produce dioli. Rispetto all'alchene di partenza si ottengono dioli con una **addizione anti-coplanare**, cioè la seconda molecola d'acqua entra nell'eossido dalla parte opposta rispetto al primo ossigeno. Il meccanismo è simile a quello dell'alogenazione.



cis 2-butene acido perossiacetico cis (2S,3R)-2,3-dimetilossirano

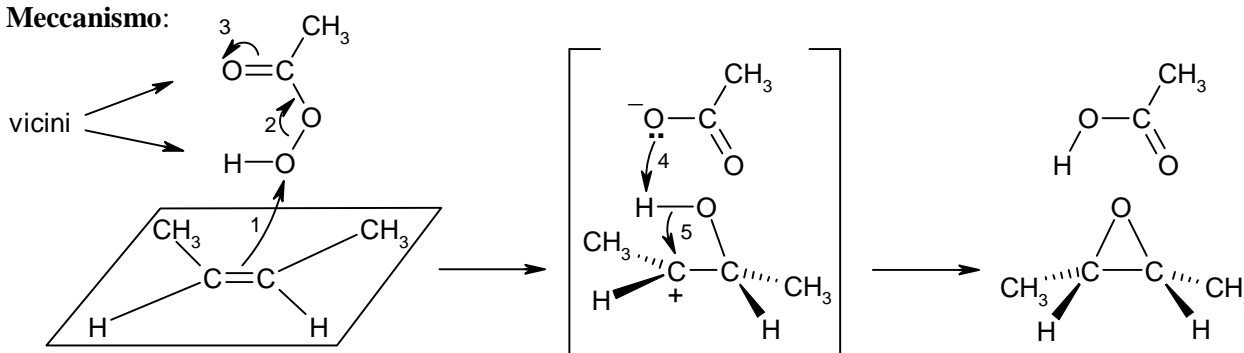


i due epossidi ottenuti sono identici

(2S,3S)-2,3-butanediolo

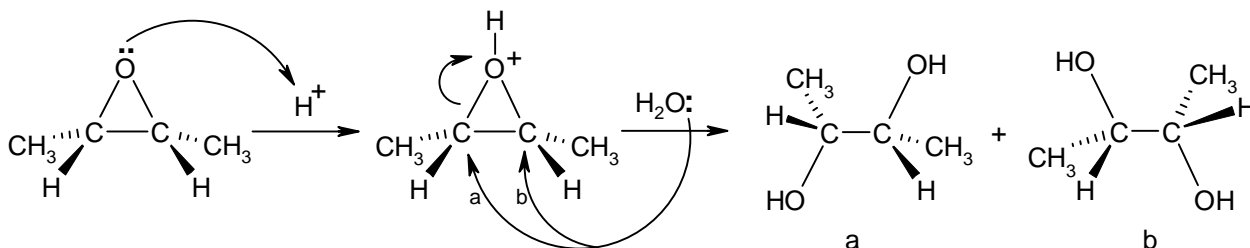
(2R,3R)-2,3-butanediolo

Meccanismo:



1^a parte del meccanismo.
I 5 atomi H-O-O-C-O hanno una conformazione ad anello che permette l'assistenza anchimerica: il primo H si trova vicino all'ultimo O.

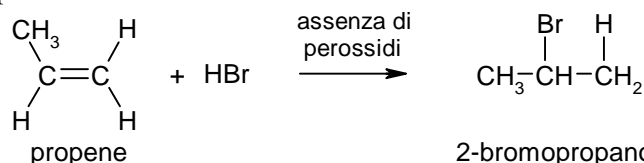
2^a parte del meccanismo.
Il carbossilato strappa l'H⁺ e aiuta l'ossigeno a formare l'eossido.
1^a e 2^a parte, in realtà, avvengono contemporaneamente.



(8) ADDIZIONE RADICALICA DI HBr

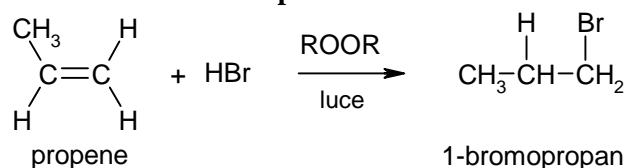
HBr può sommarsi agli alcheni in due modi diversi a seconda delle condizioni sperimentali: per via ionica o per via radicalica. HCl e HI, invece, reagiscono solo con addizione ionica.

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.



2-bromopropano (unico prodotto, resa 90%)

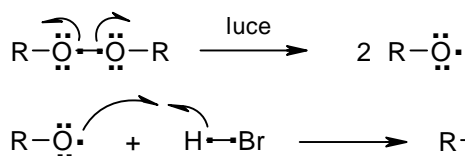
L'**addizione radicalica di HBr agli alcheni**, invece, avviene con orientazione **anti-Markovnikov** e si realizza in presenza di **perossidi e luce o calore**. I perossidi possono essere aggiunti intenzionalmente o per errore utilizzando reattivi vecchi, infatti perossidi del tipo ROOH si formano spontaneamente nella posizione allilica degli alcheni esposti per lungo tempo all'aria. La reazione è **a catena** e quindi si svolge in tre momenti: inizio, propagazione, terminazione. **Non dà trasposizioni**.



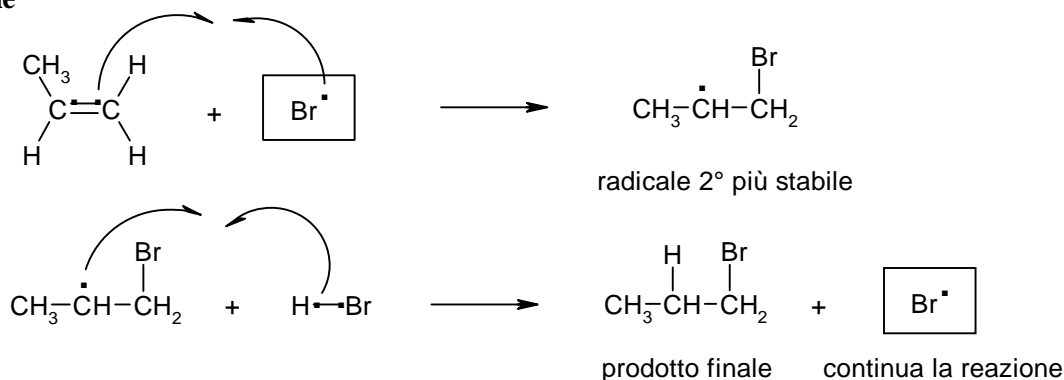
1-bromopropano (unico prodotto, resa 95%)

Meccanismo:

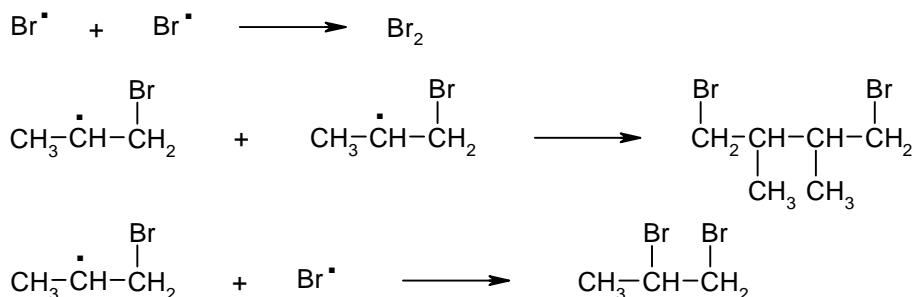
Inizio



Propagazione



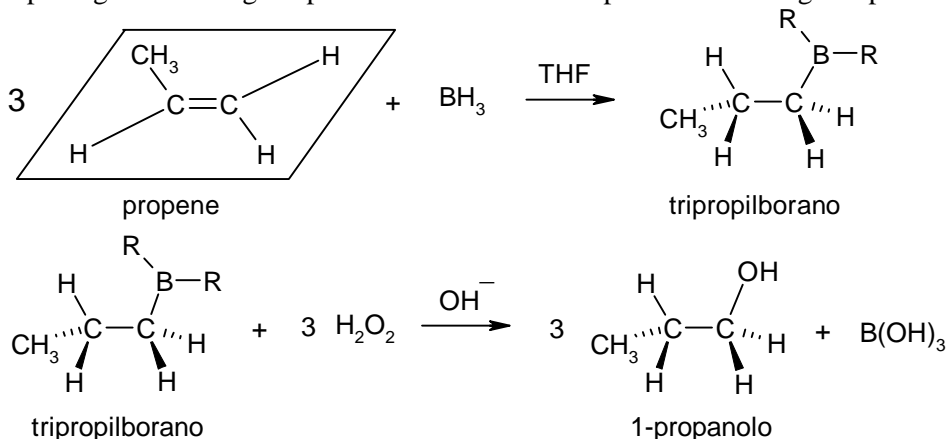
Terminazione: accoppiamento di radicali



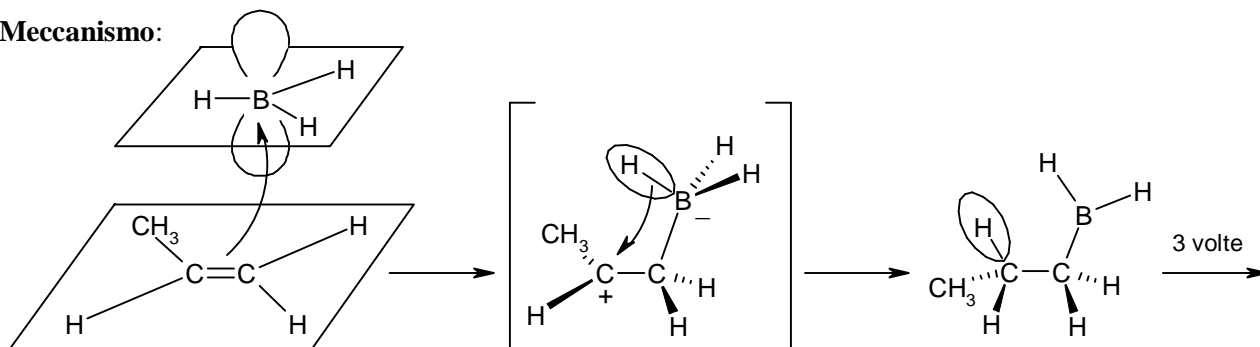
Una reazione di inizio produce due catene di reazioni costituite da migliaia di propagazioni concatenate. Alla fine si ha una reazione di terminazione. **I prodotti di reazione si ottengono solo dalle propagazioni**. Le molecole ottenute con le terminazioni sono presenti solo in tracce e non vengono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

(9) IDROBORAZIONE – OSSIDAZIONE

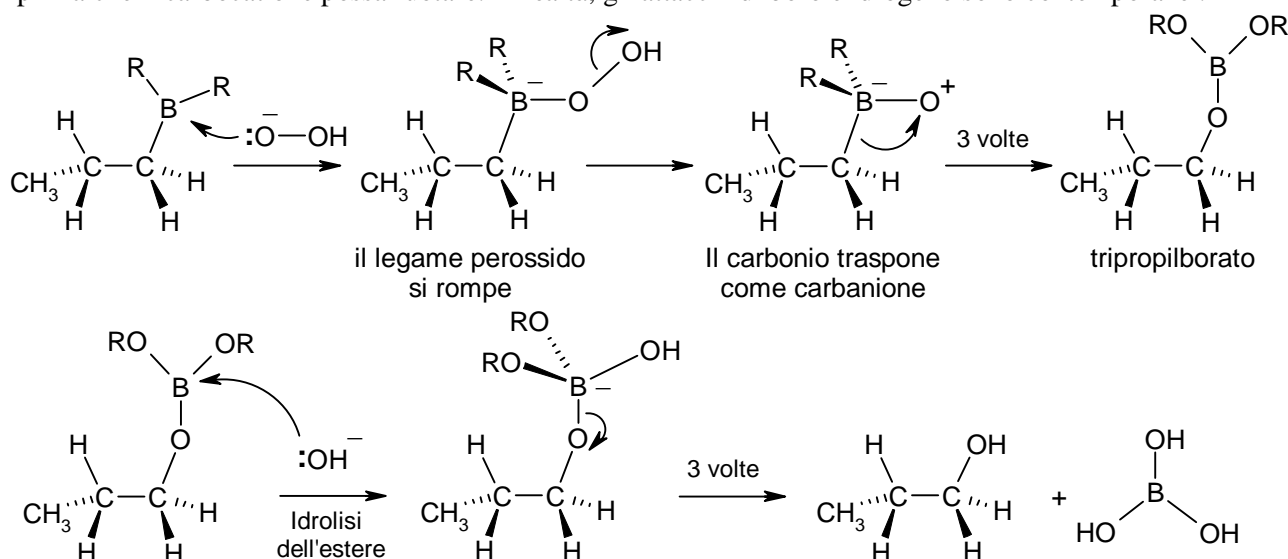
Idroborazione e ossidazione sono due reazioni distinte. Nel totale si ottengono **alcoli** con orientazione **anti-Markovnikov** pur rispettando la **regola del carbocatione più stabile**. Questo è possibile per la particolare natura della molecola del borano. In BH_3 il boro è meno elettronegativo dell'idrogeno ($B^{\delta+}$, $H^{\delta-}$), così gli elettroni del doppio legame attaccano il Boro positivo, mentre lo ione idruro H^- attacca il carbocatione che si forma. Visto che l'idrogeno entra come H^- e non come H^+ , si lega al doppio legame sul carbonio opposto a quello delle normali reazioni secondo Markovnikov. L'attacco di boro e idrogeno al doppio legame è concertato: si ha una **sin-addizione**. Il solvente più indicato è tetraidrofurano. Il trialchilborano ottenuto viene poi fatto reagire con acqua ossigenata alcalina. In questo modo si introduce un gruppo OH al posto del boro e si ottiene l'alcol finale. Durante la reazione avviene una trasposizione della catena alchilica che si stacca dal boro negativo per legarsi all'ossigeno positivo che si è formato per rottura del legame perossido instabile.



Meccanismo:

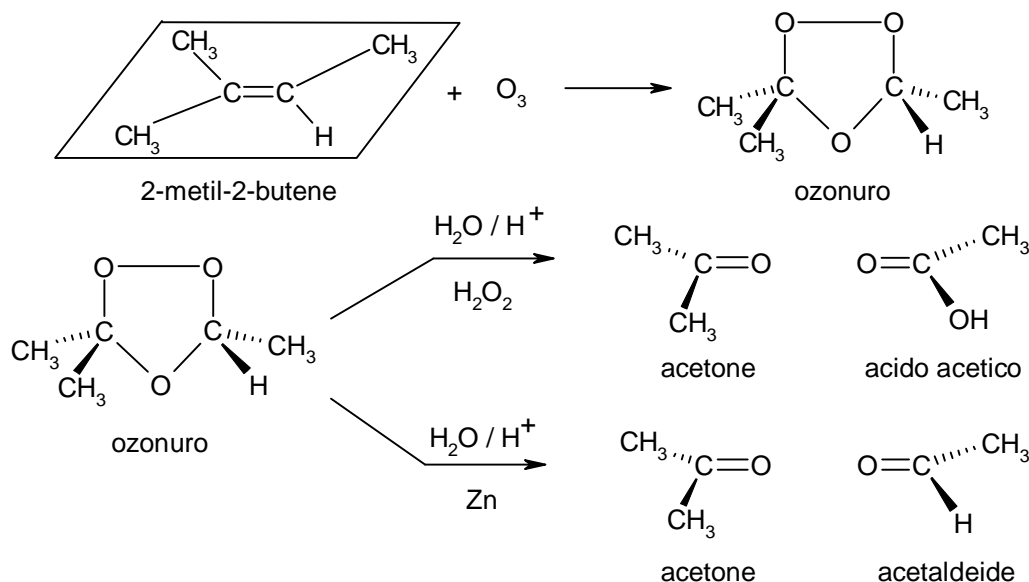


Tra parentesi è mostrato un dettaglio della 2^a parte dell'attacco. Il Boro si è già legato al C 1° in modo da formare il carbocatione 2° più stabile. La trasposizione di H^- avviene istantaneamente prima che il carbocatione possa ruotare: in realtà, gli attacchi di boro e idrogeno sono contemporanei.

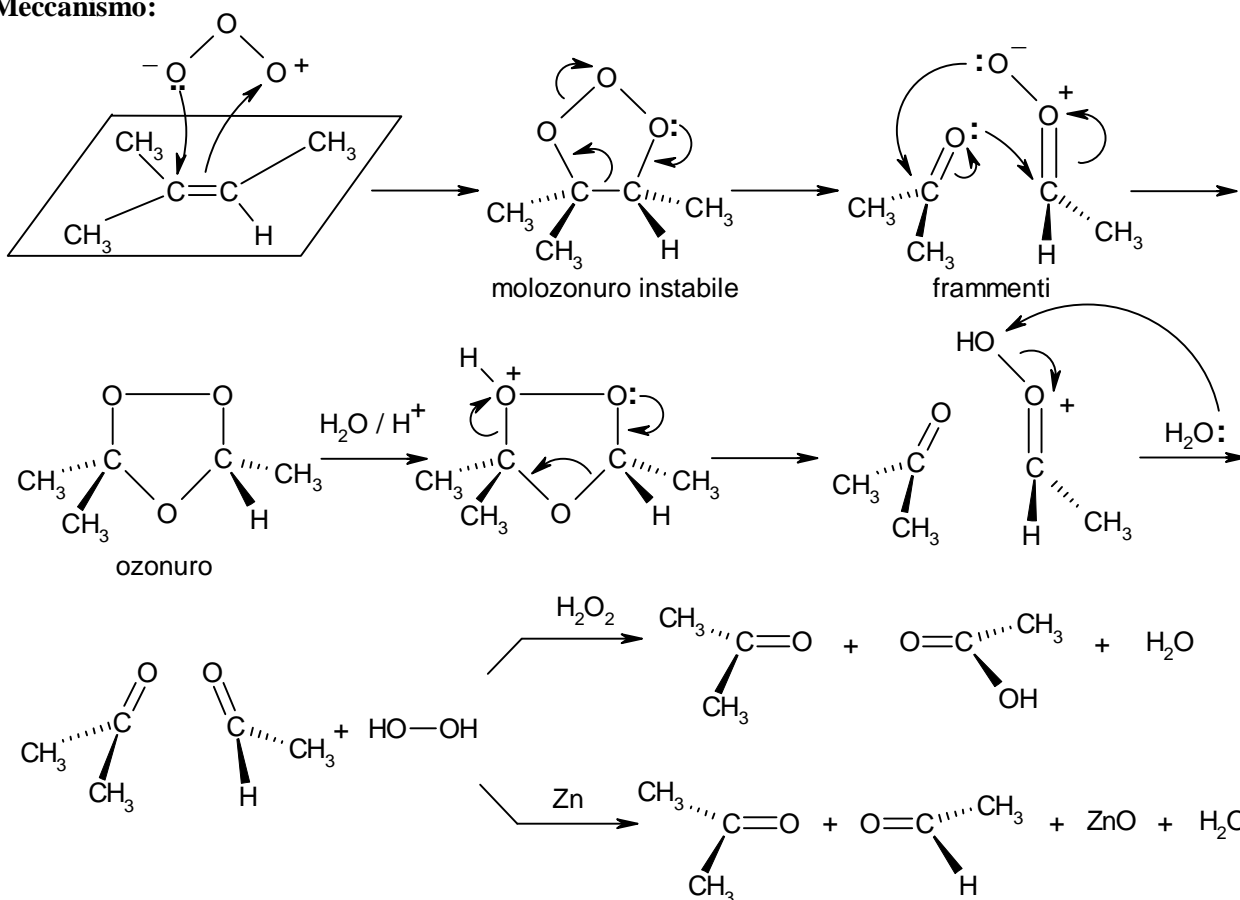


(10) OZONOLISI

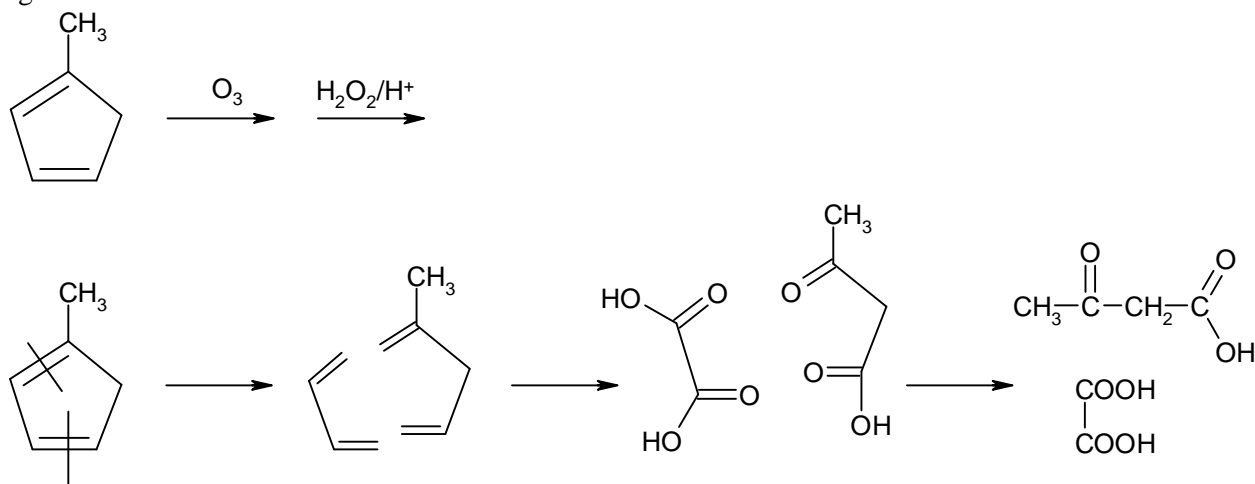
L'ozonolisi spezza le molecole degli alcheni in corrispondenza del doppio legame. E' una reazione di **addizione elettrofila** molto veloce a causa della particolare struttura di O_3 che può legarsi al doppio legame senza formare un carbocatione. La reazione forma inizialmente un **ozonuro** che non può essere isolato perché è **esplosivo**. L'ozonuro viene fatto subito reagire idrolizzandolo in ambiente acido acquoso. Se l'idrolisi avviene in **condizioni ossidanti** (H_2O_2), si ottengono acidi carbossilici e chetoni. Se l'idrolisi avviene in **condizioni riducenti** (Zn), si ottengono aldeidi e chetoni.



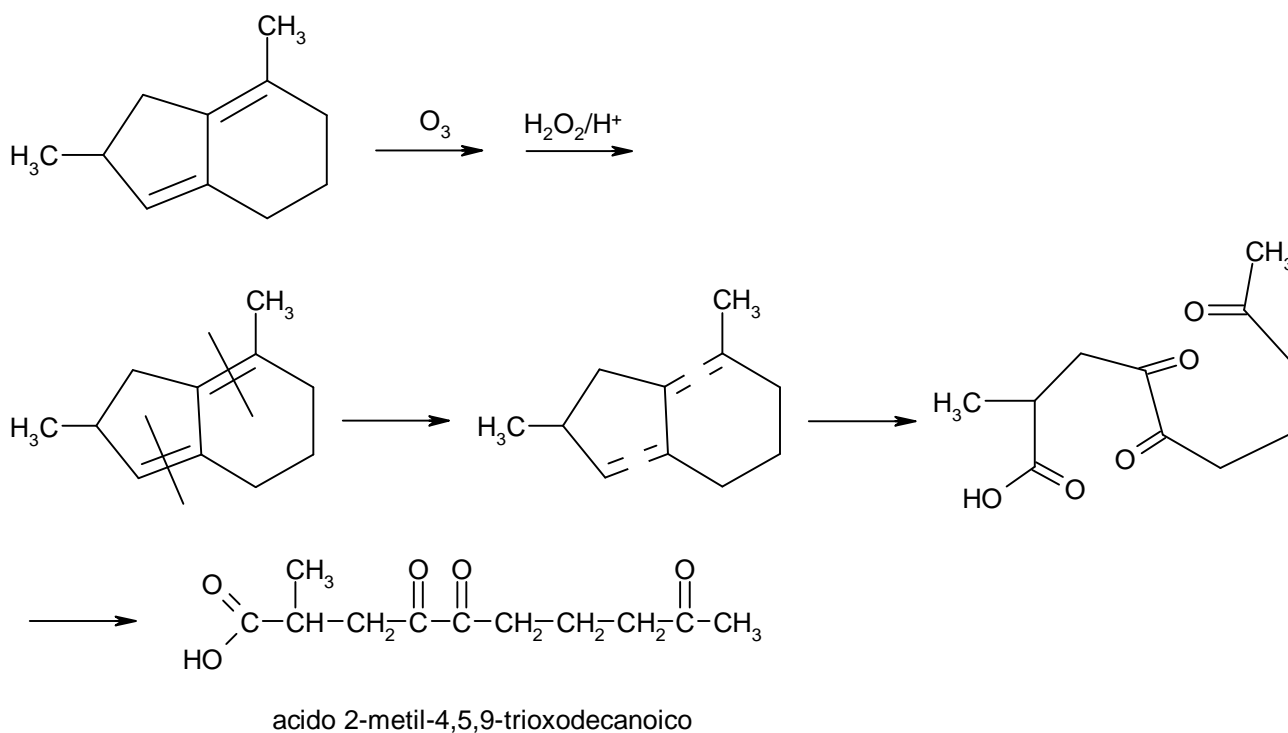
Meccanismo:



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 in condizioni ossidanti con H_2O_2 si ottengono acidi carbossilici e chetoni come negli esempi seguenti.



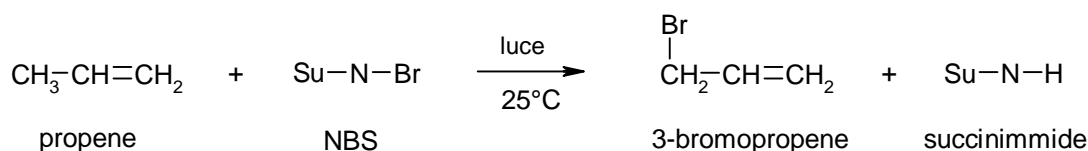
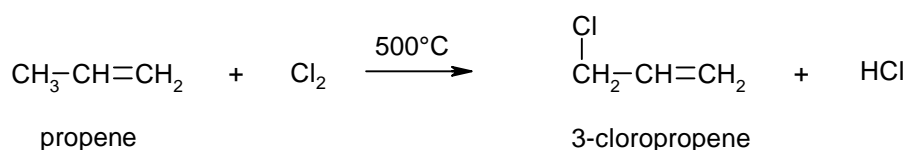
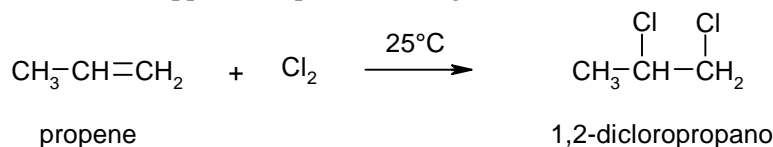
Si sono ottenuti acido ossalico e acido acetacetico (o acido 3-oxo-butanoico).



(11) ALOGENAZIONE ALLILICA CON NBS

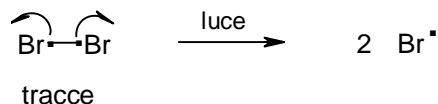
Cloro e Bromo, possono dare due diverse reazioni con gli alcheni, **addizione elettrofila** al doppio legame oppure **sostituzione radicalica** sulla posizione allilica. La prima reazione, ionica, è favorita a temperatura ambiente. La seconda reazione, radicalica, è favorita a temperature maggiori di 500°C. Queste sono condizioni realizzabili solo a livello industriale e solo con molecole stabili a quella temperatura. Per le molecole termolabili o per le reazioni condotte su piccola scala in laboratorio, si utilizza la reazione con NBS, N-bromosuccinimide, che ha la caratteristica di fornire concentrazioni molto basse, ma costanti, di Br₂. Il bromo molecolare viene generato a partire da HBr vicino ad un radicale allilico che è molto più reattivo di un normale doppio legame.

La concentrazione di Br₂ è troppo bassa perchè avvenga la normale reazione di somma al doppio legame.

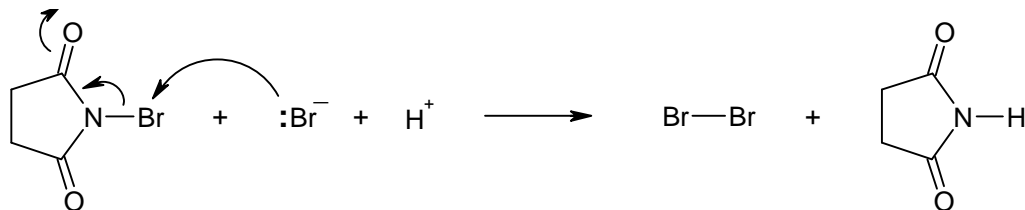
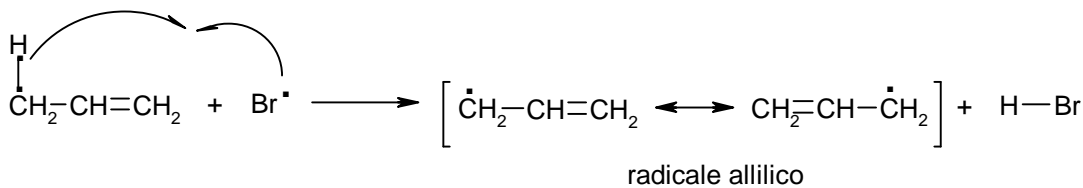


Meccanismo:

Inizio:



Propagazione:



Terminazione: (accoppiamento di radicali)