

# Reazioni di alcheni e alchini

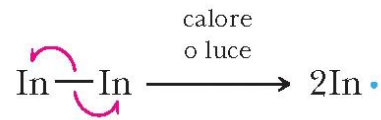
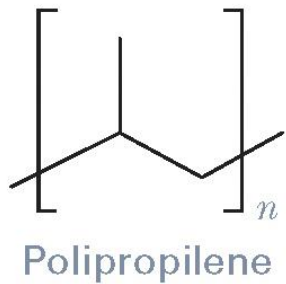
# Reazioni di alcheni e alchini

- La reazione più caratteristica è l'**addizione** al doppio o triplo legame
- Si ha rottura del legame  $\pi$  e formazione di nuovi legami  $\sigma$  con due nuovi atomi o gruppi di atomi

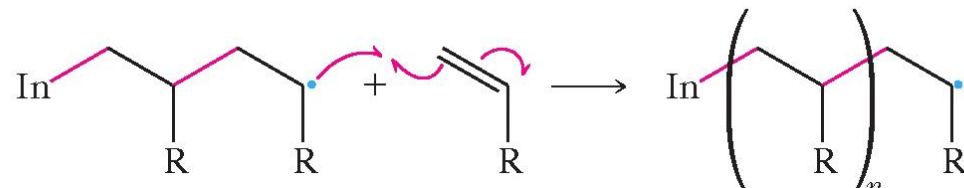
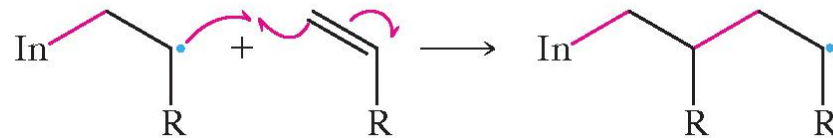
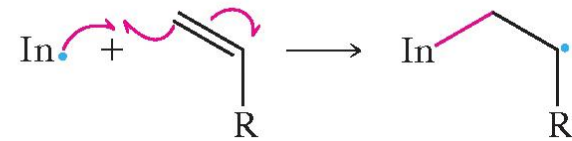


# Reazioni degli alcheni

- **Polimerizzazione:** la reazione più importante per l'industria chimica è la reazione di polimerizzazione che vede l'impiego di alcheni a basso peso molecolare e l'utilizzo di un opportuno catalizzatore (iniziatore)



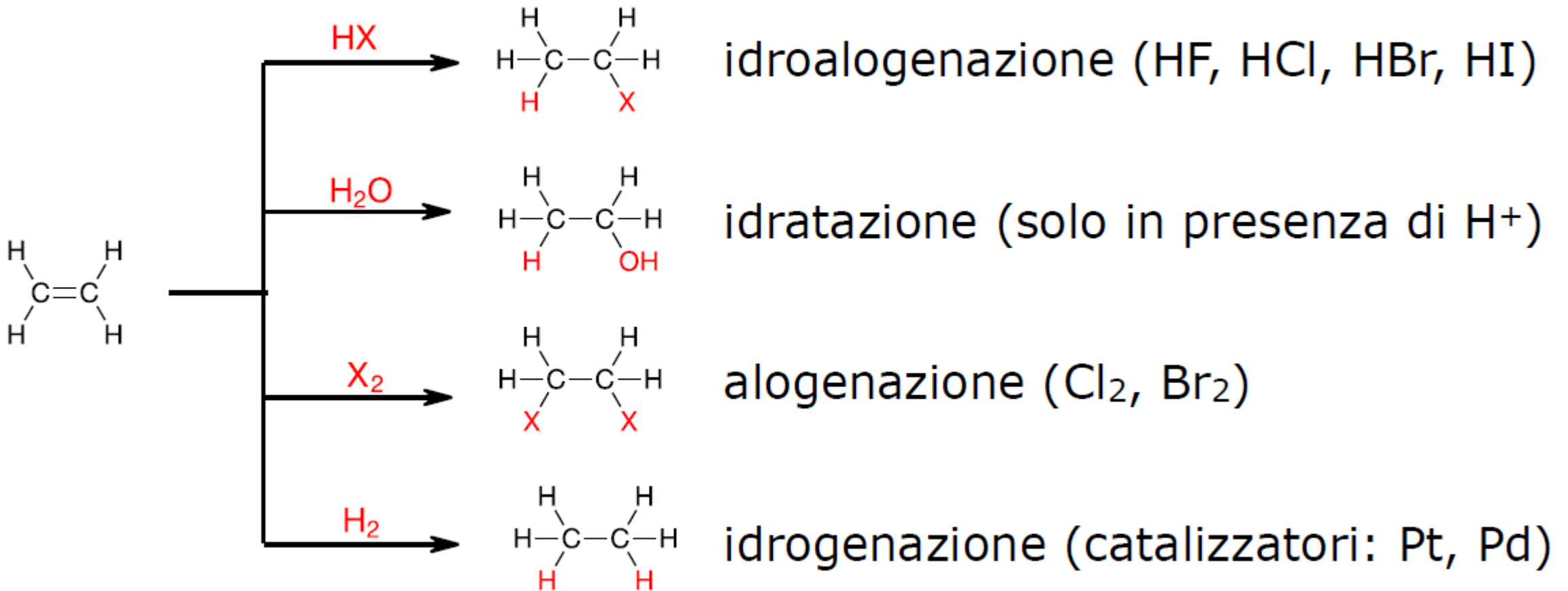
In = RO-OR  
Un perossido



# Reazioni degli alcheni

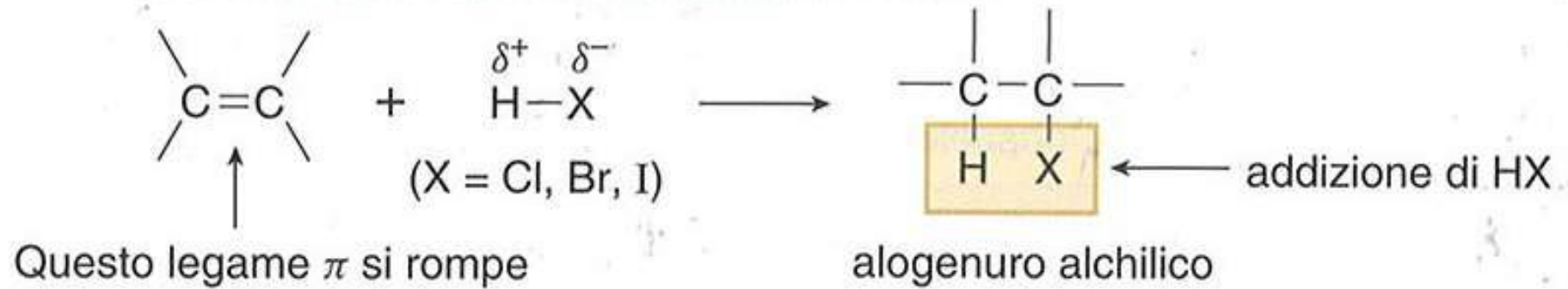
- Le reazioni caratteristiche degli alcheni sono le reazioni di addizione elettrofila
- Gli alcheni essendo elettron-ricchi sono nucleofili e reagiscono con gli elettrofili
  - Idroalogenazione
  - Idratazione
  - Alogenazione
- Idrogenazione (riduzione)

# Principali Reazioni degli Alcheni

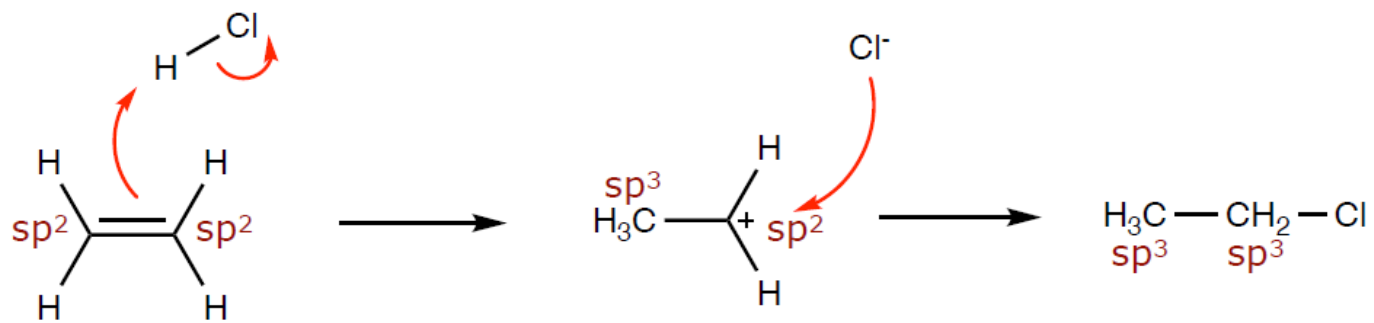
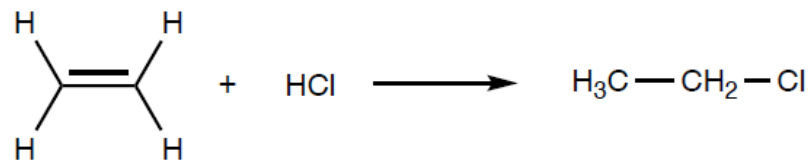


# Idroalogenazione

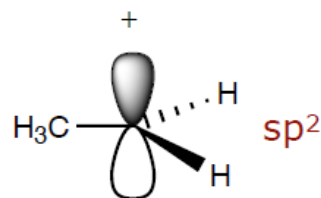
## Idroalogenazione – Reazione generale



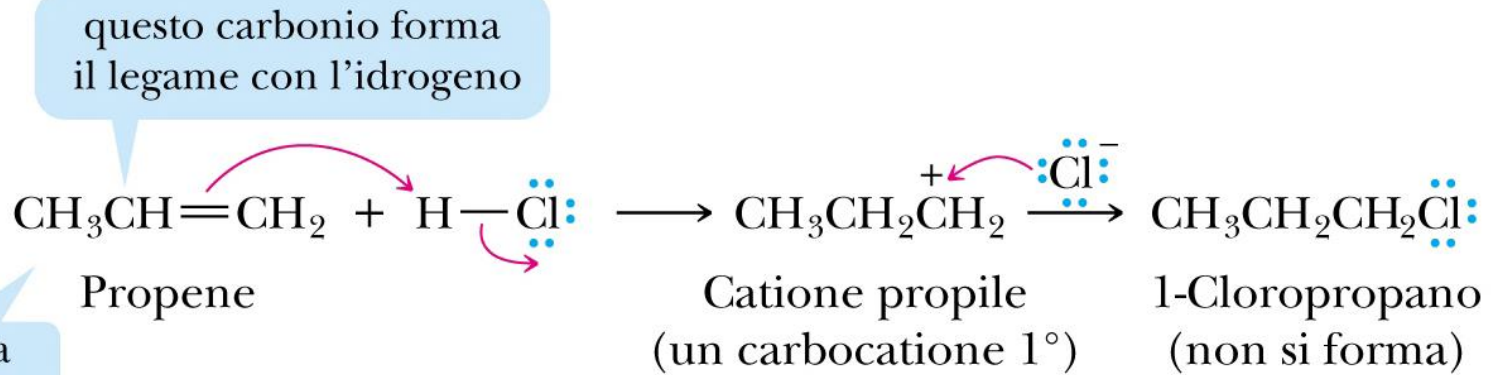
# Meccanismo



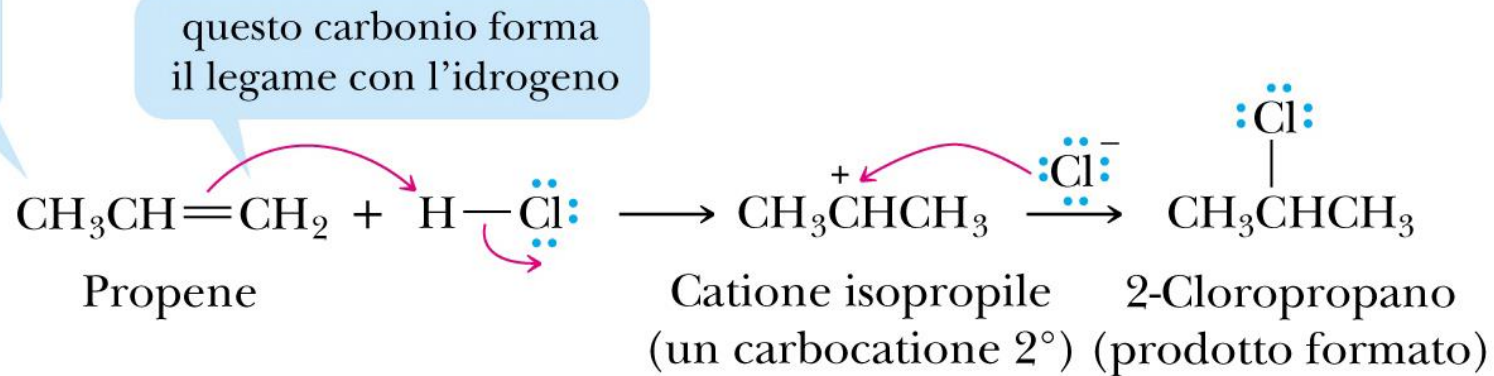
carbocatione



# Idroalogenazione



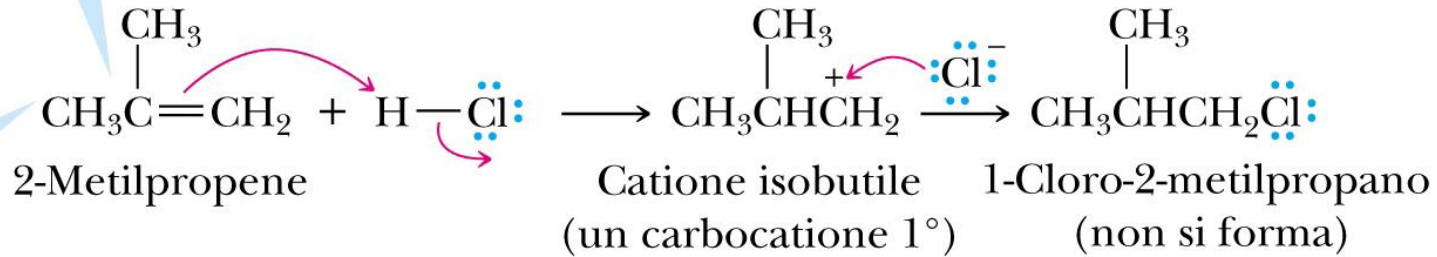
per questa reazione sono possibili due risultati



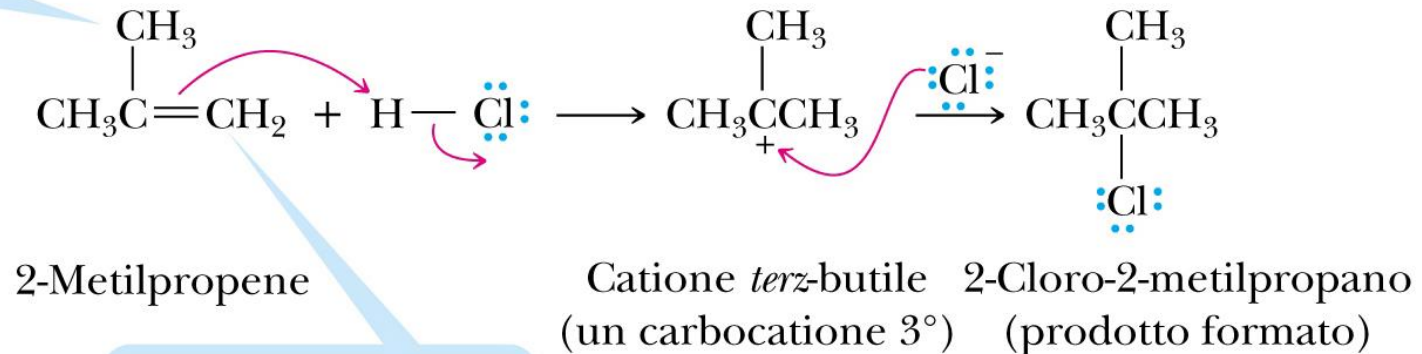


# Idroalogenazione

questo carbonio forma il legame con l'idrogeno



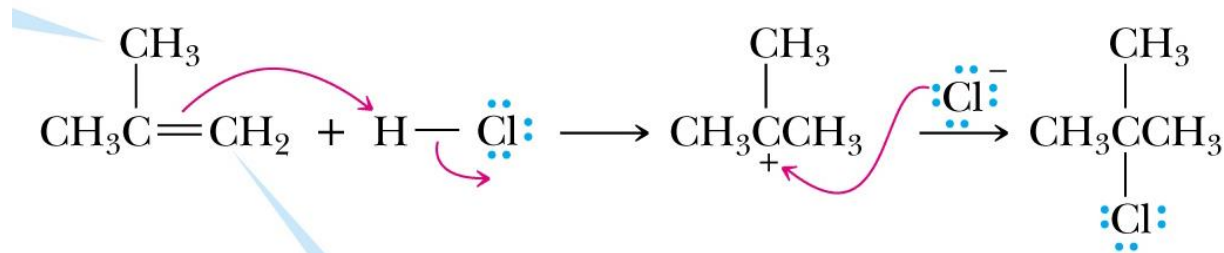
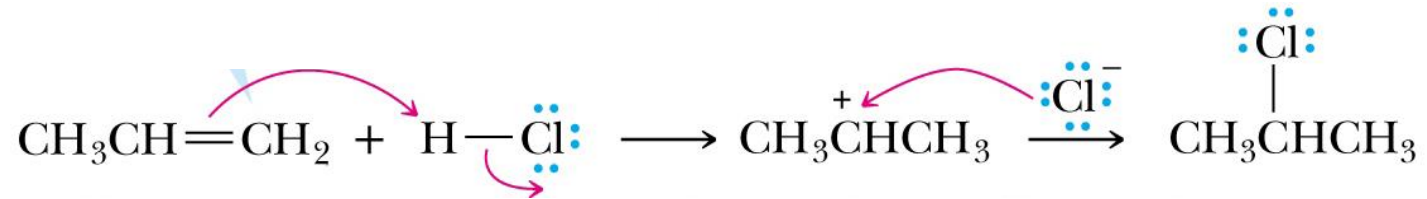
per questa reazione sono possibili due risultati



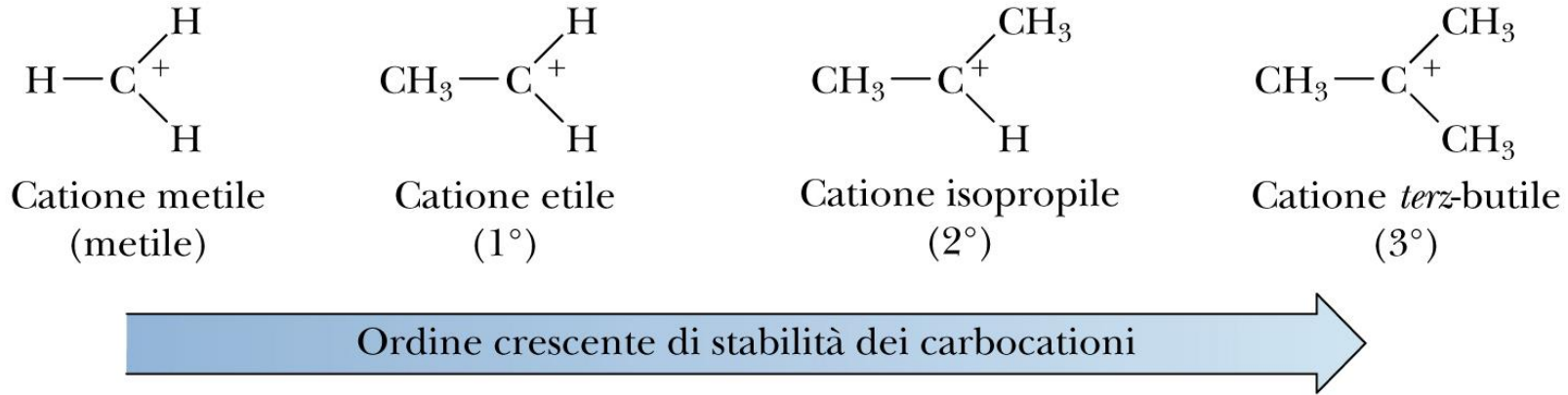
questo carbonio forma il legame con l'idrogeno

# Regola di Markovnikov

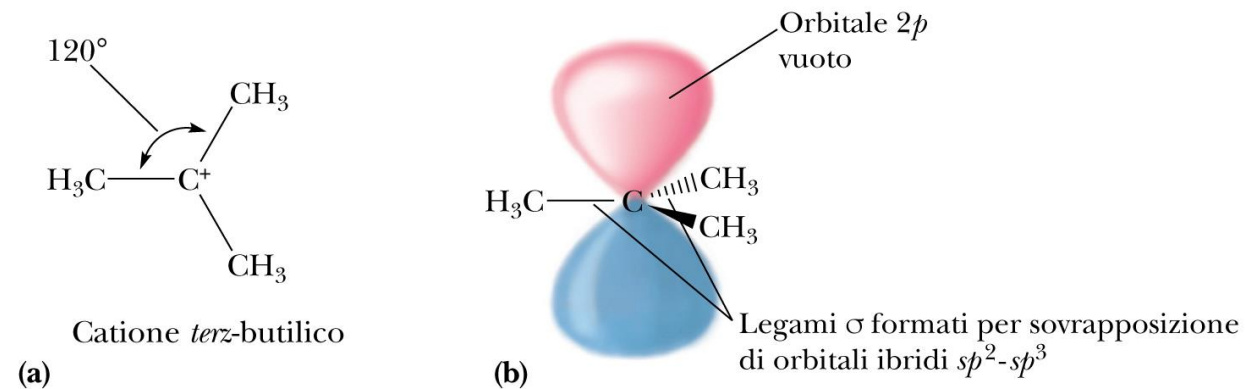
- Nell'addizione di acidi alogenidrici agli alcheni, l'idrogeno si addiziona al carbonio a cui sono legati più idrogeni



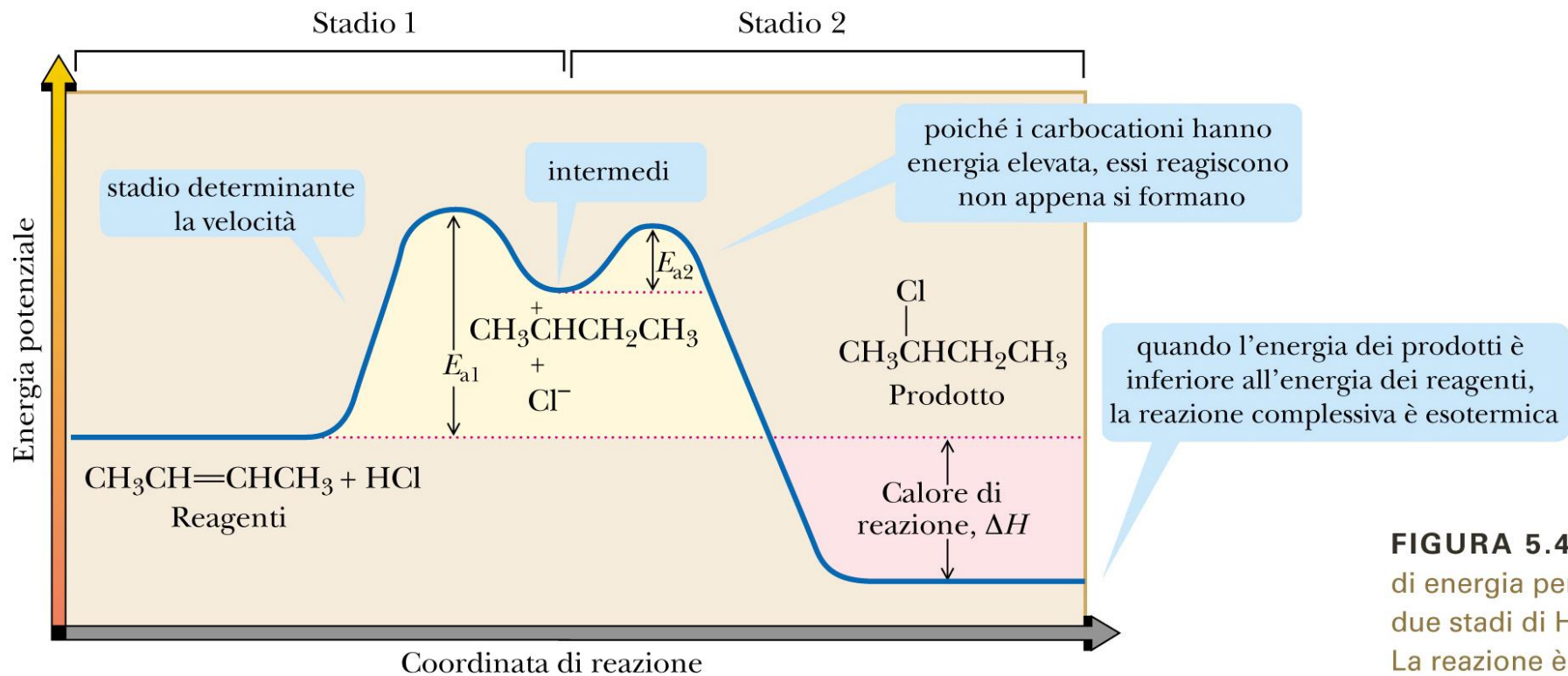
# Stabilità dei carbocationi



**FIGURA 5.3** Struttura del catione *terz*-butilico.  
(a) Struttura di Lewis e  
(b) immagine degli orbitali.

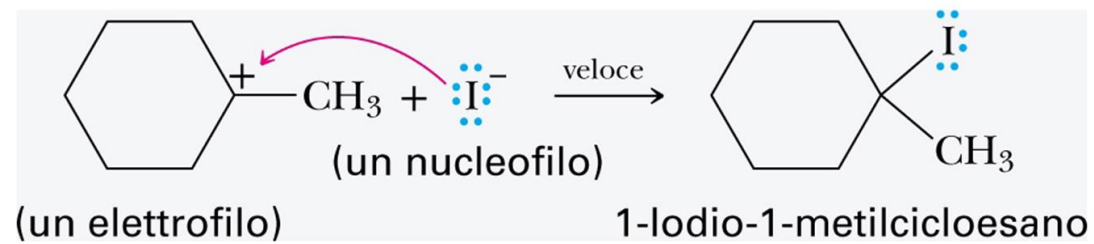
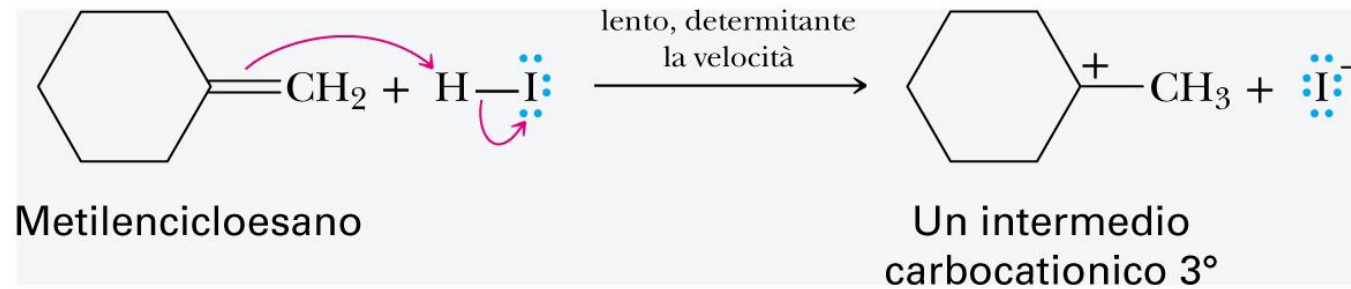
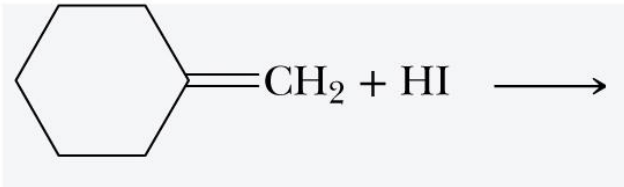


# Diagramma di energia

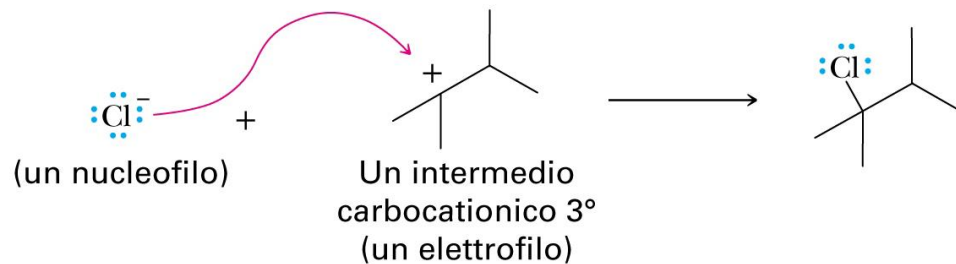
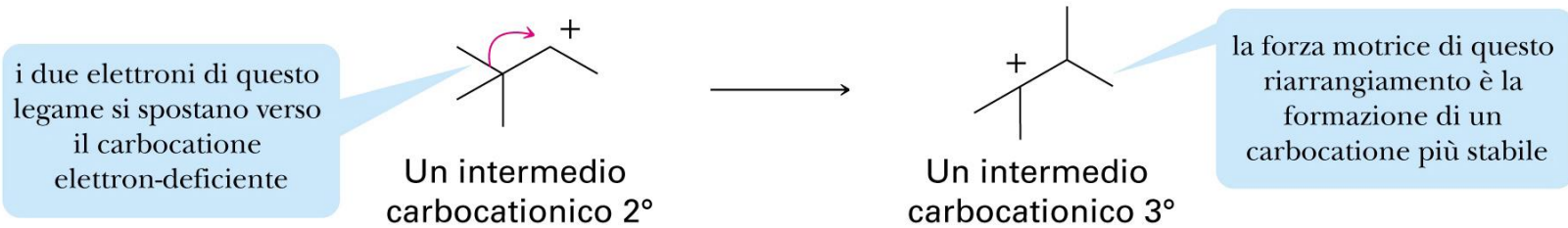


**FIGURA 5.4** Diagramma di energia per l'addizione in due stadi di HCl al 2-butene. La reazione è esotermica.

# Metilencicloesano + HI

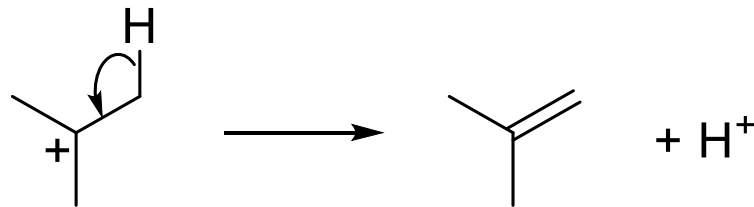


# Riarrangiamento dei carbocationi

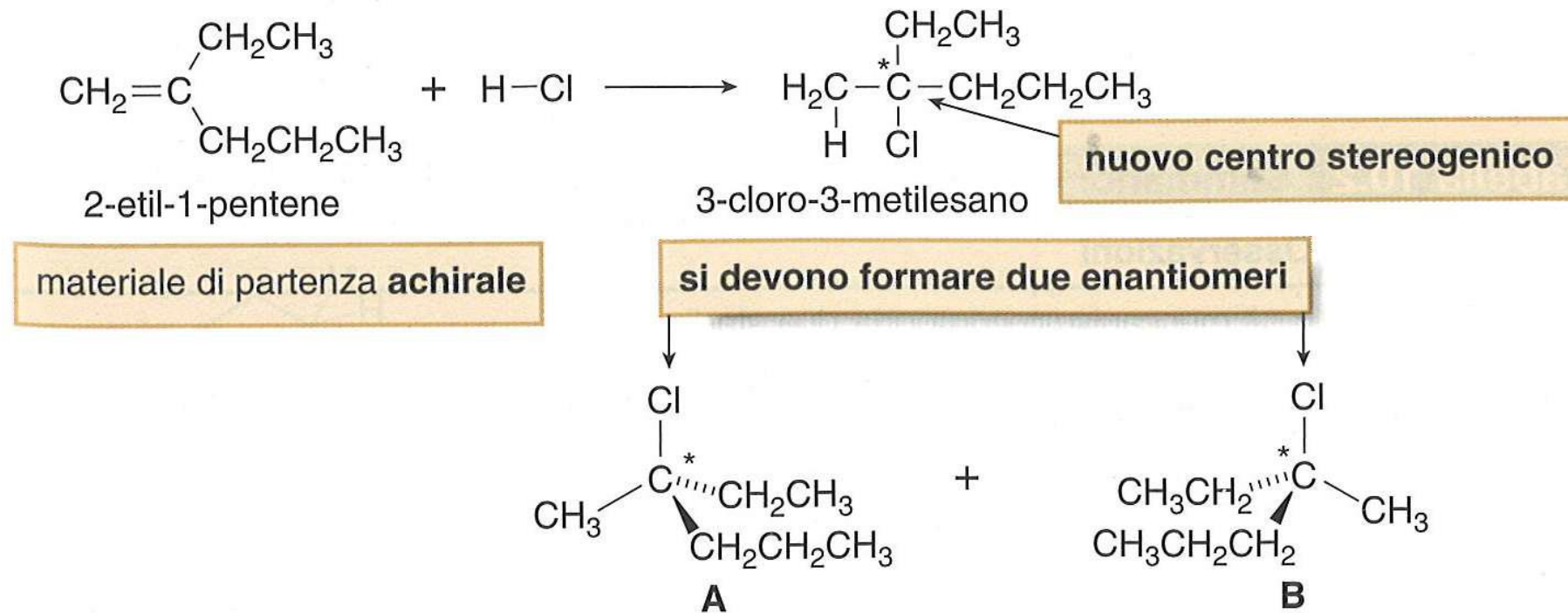


# Carbocationi

- Possono reagire con un nucleofilo
- Possono riarrangiare per formare un carbocatione più stabile
- Possono perdere un  $H^+$  per dare origine a un alchene

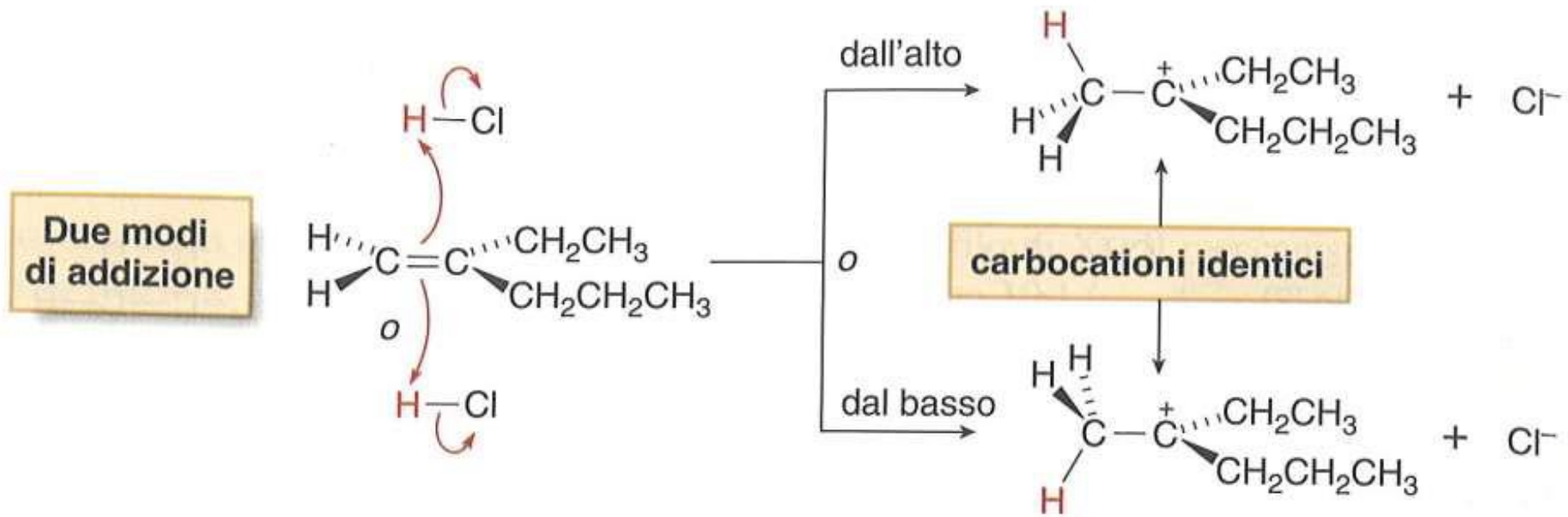


# Formazione di uno stereocentro

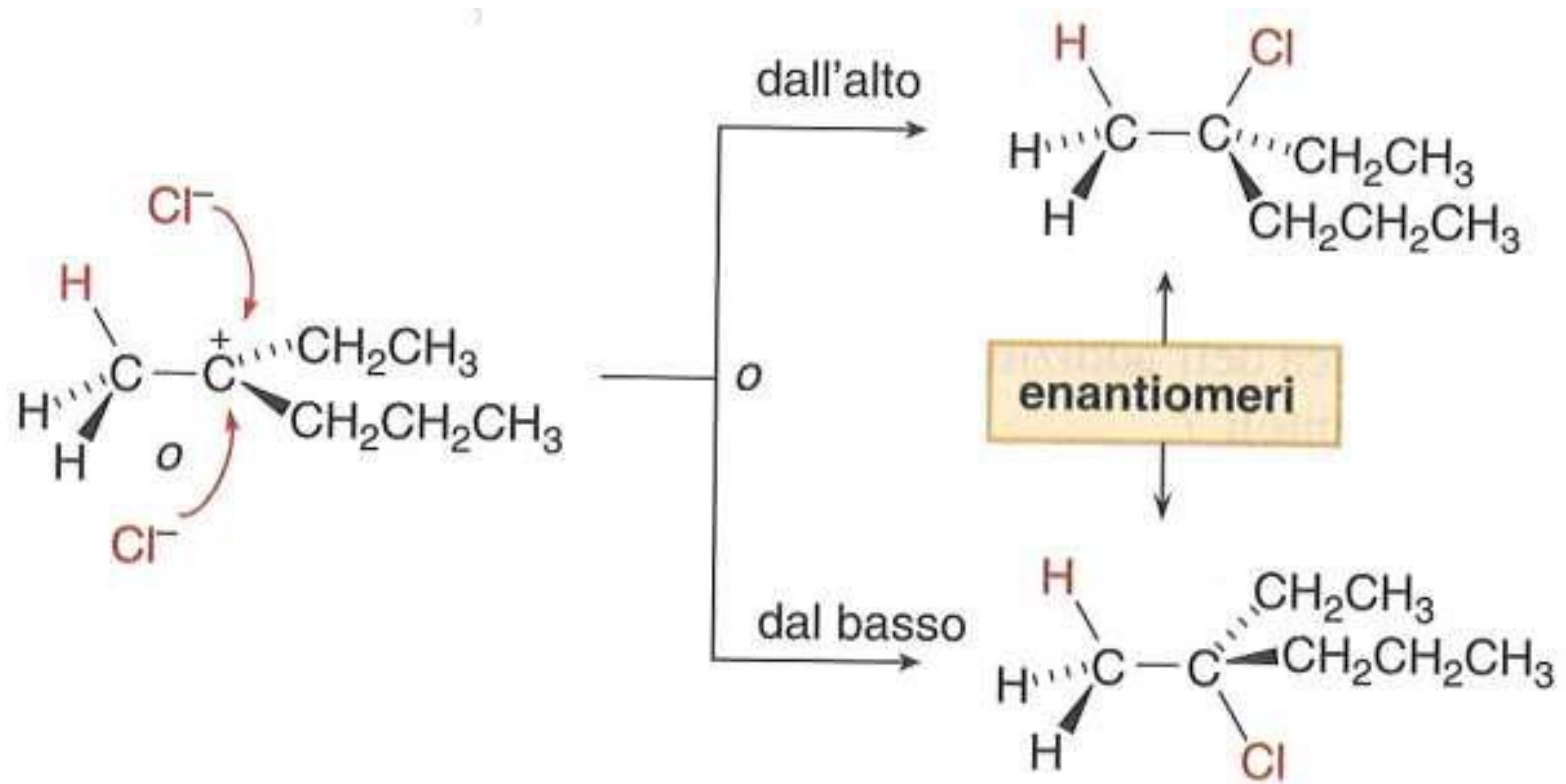




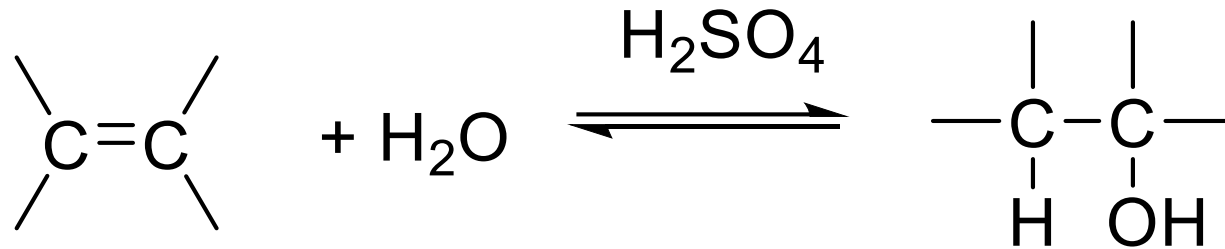
# Formazione di uno stereocentro



# Formazione di uno stereocentro



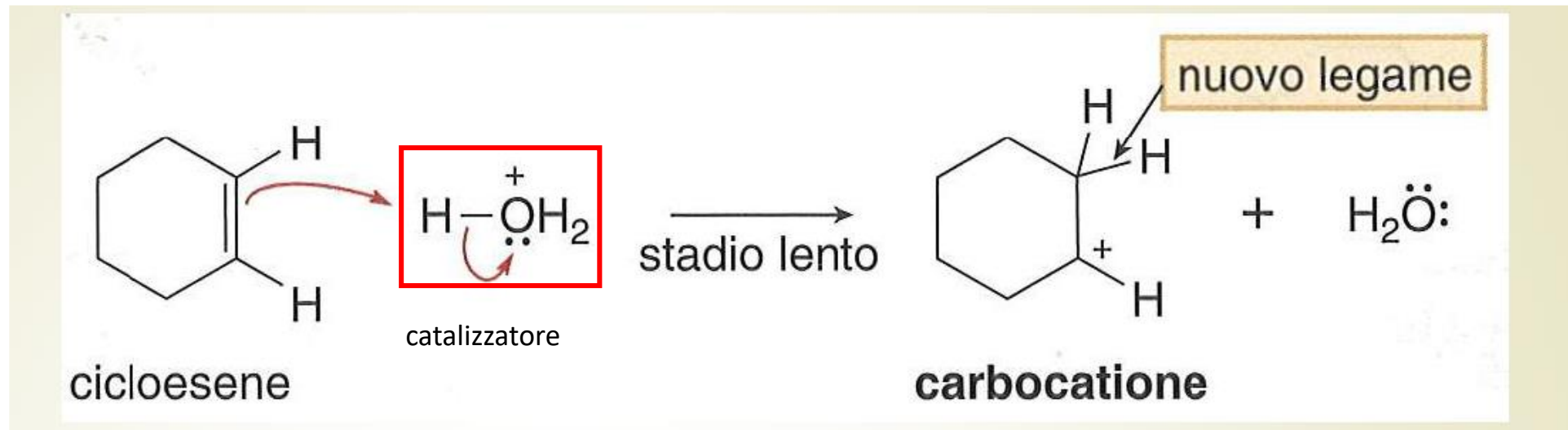
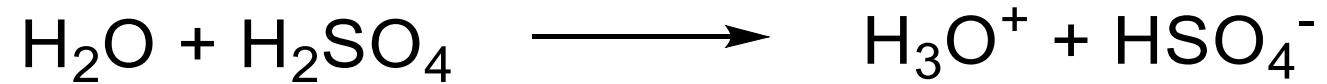
# Idratazione – Addizione elettrofila di acqua



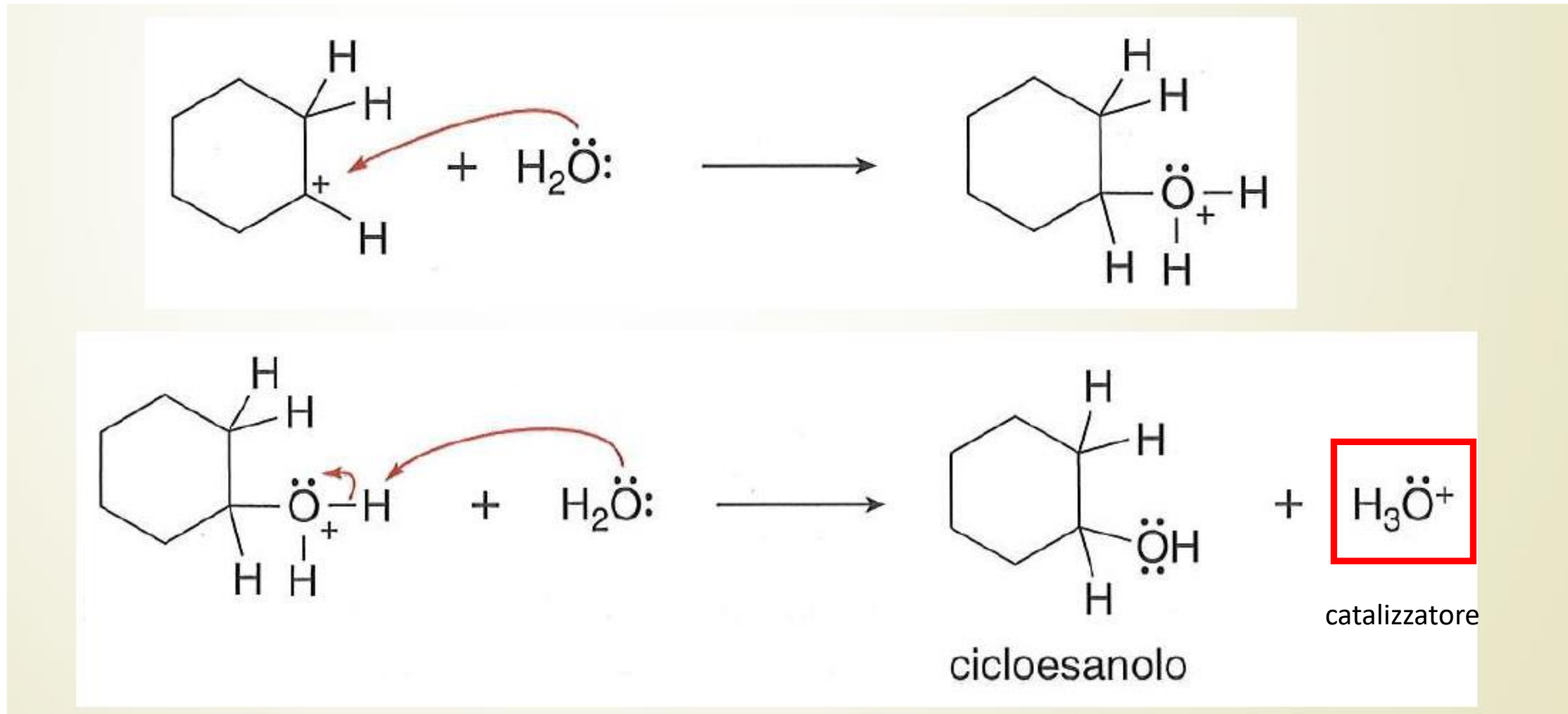
E' una reazione a due stadi catalizzata dagli acidi

- Addizione dell'elettrofilo  $\text{H}^+$  al legame  $\pi$  (stadio lento)
- Attacco del nucleofilo  $\text{H}_2\text{O}$  e deprotonazione
- La reazione è regioselettiva: viene seguita la regola di Markovnikov
- Possono avvenire trasposizioni di carbocationi
- E' una reazione di equilibrio

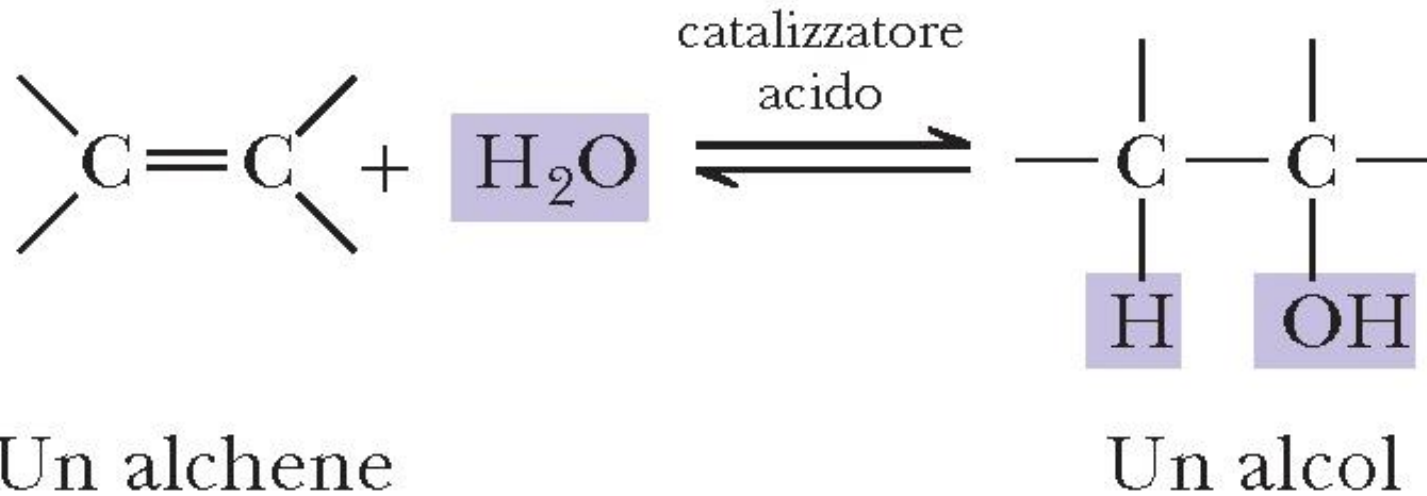
# Idratazione – Addizione elettrofila di acqua



# Idratazione – Addizione elettrofila di acqua

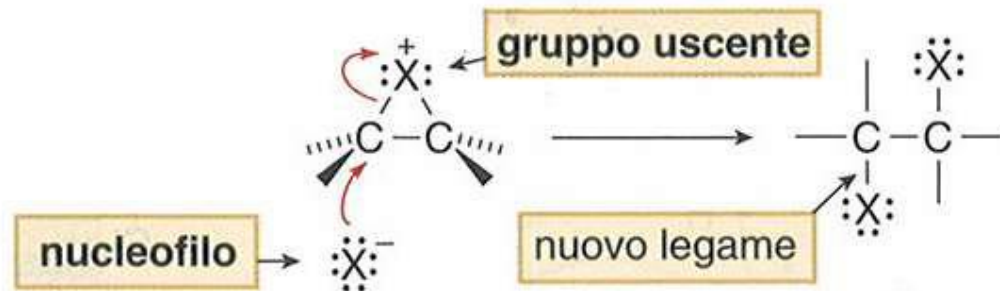
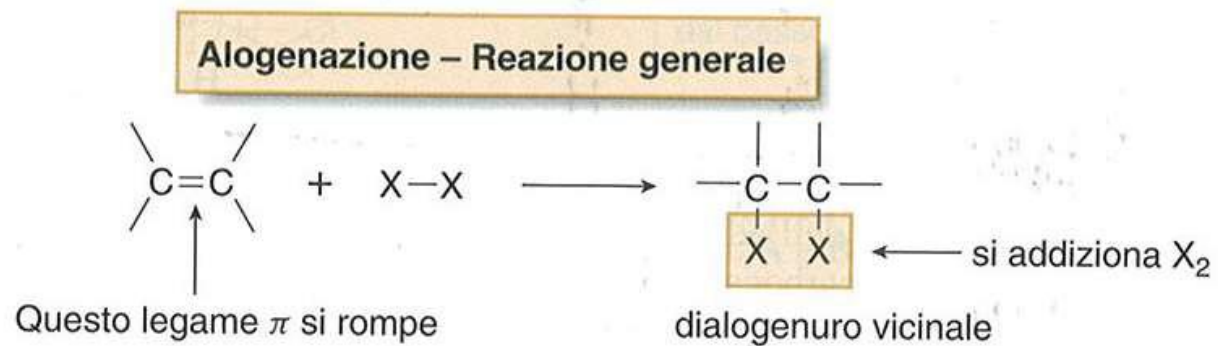


# Reazione di equilibrio

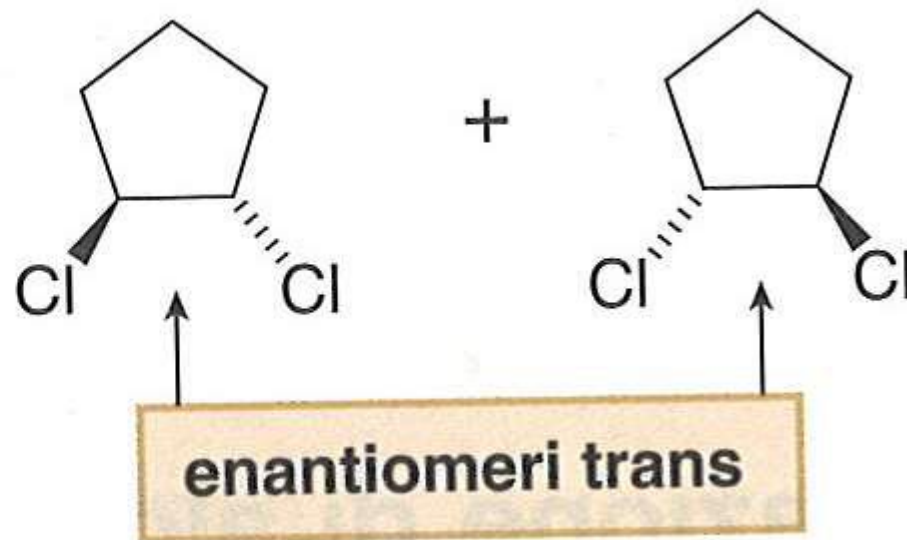
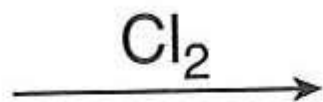
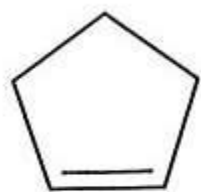


# Alogenazione

- E' una reazione a due stadi ma non si ha la formazione di carbocationi.
- Si ha la formazione di uno ione **alonio** ciclico che porta ad una addizione di tipo anti.

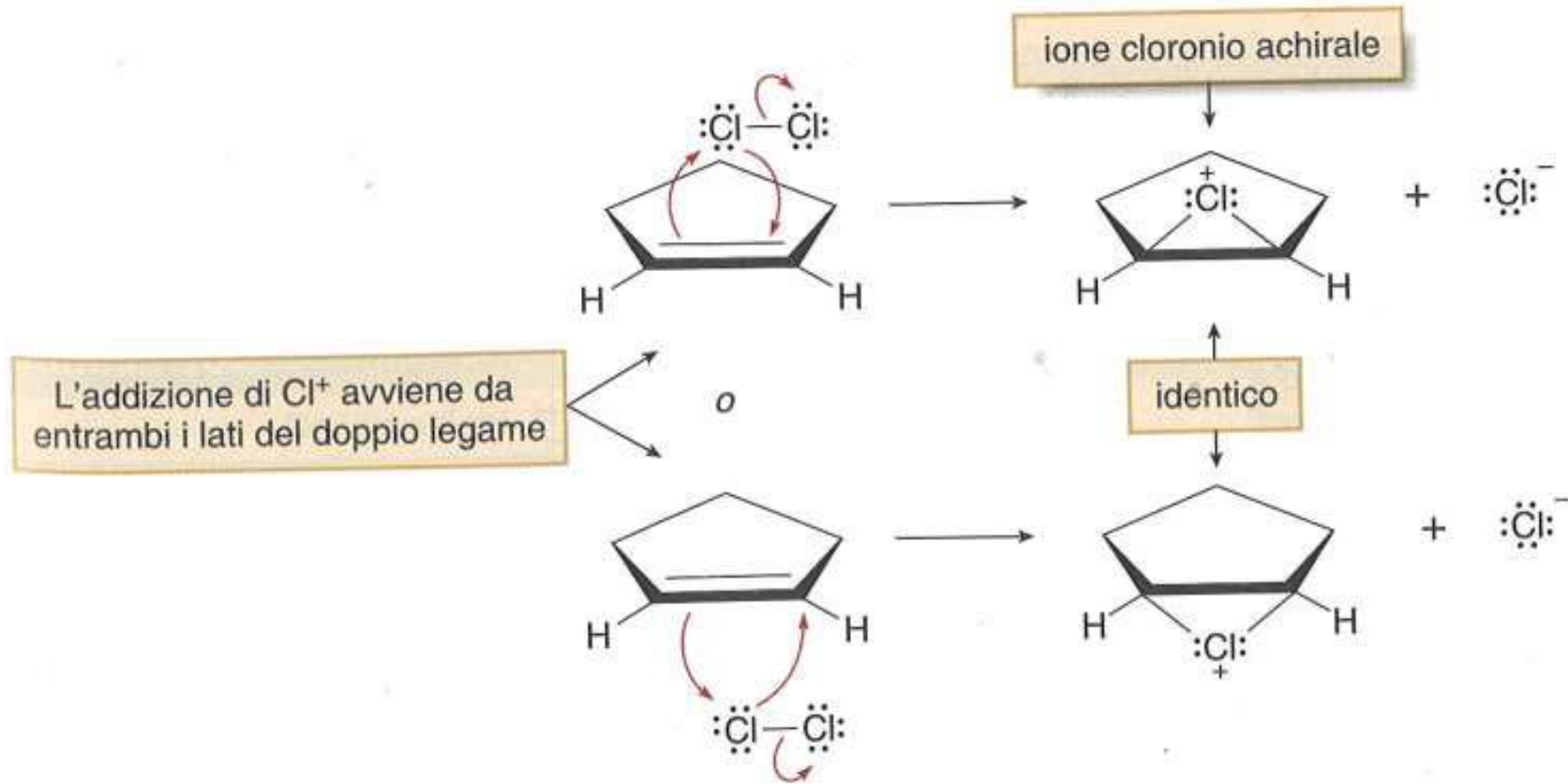


# Alogenazione del ciclopentene

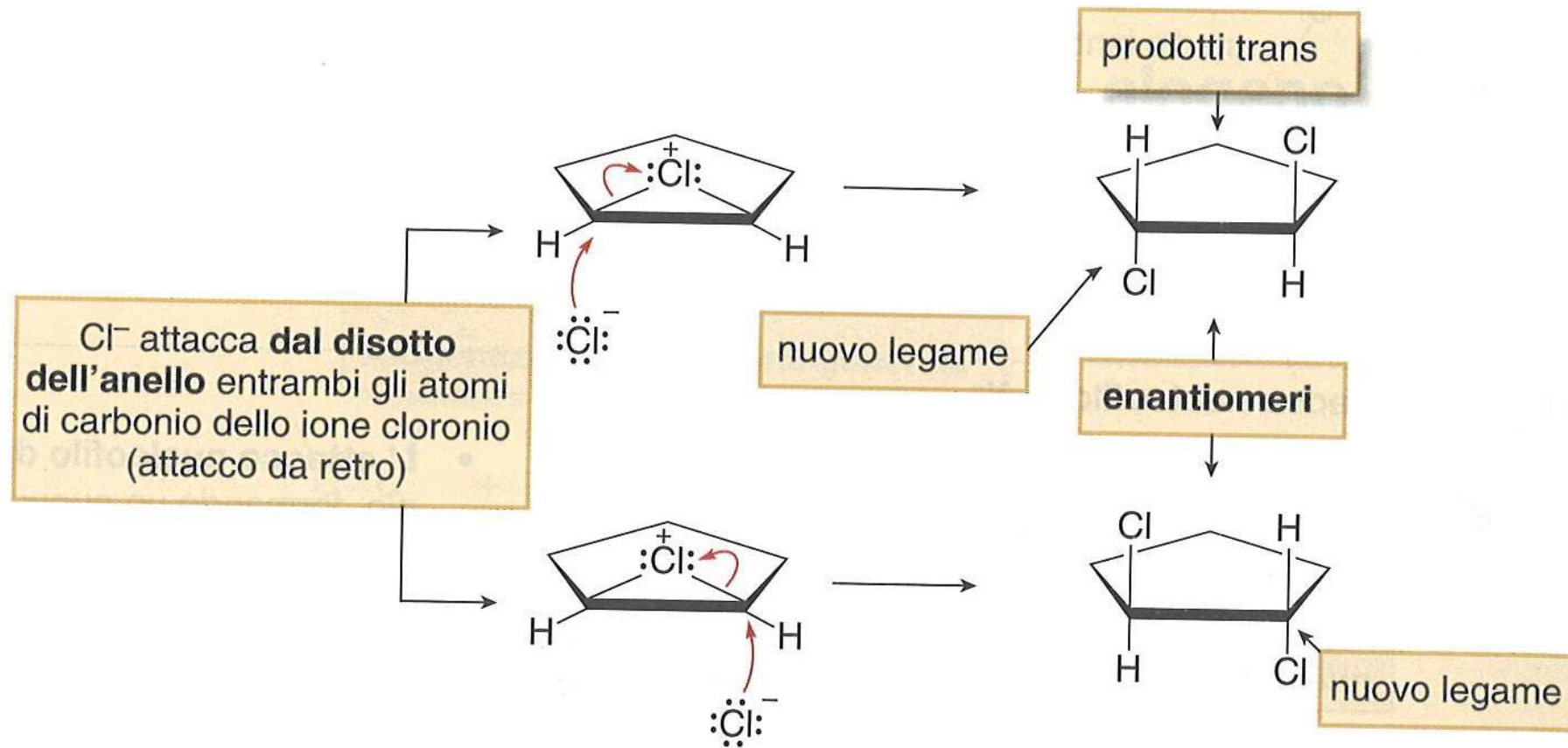




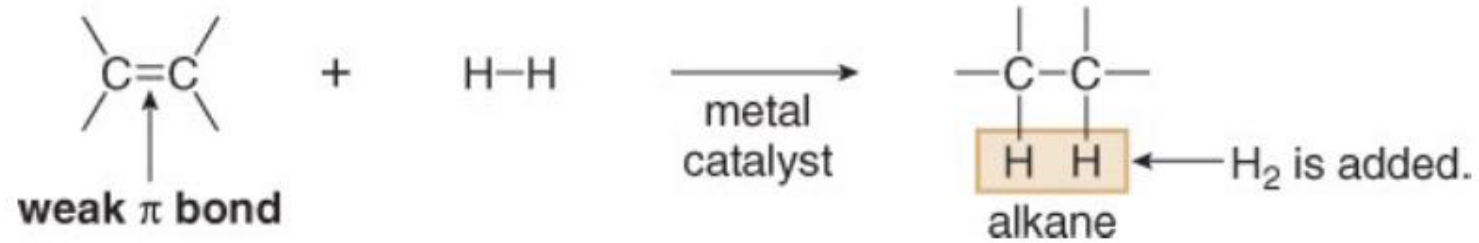
# Alogenazione del ciclopentene



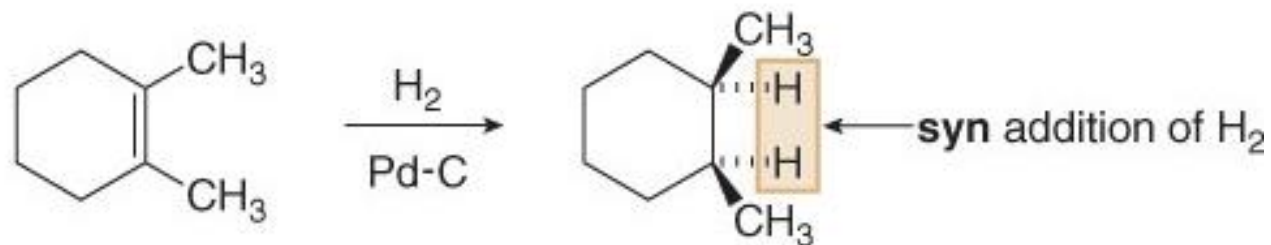
# Alogenazione del ciclopentene



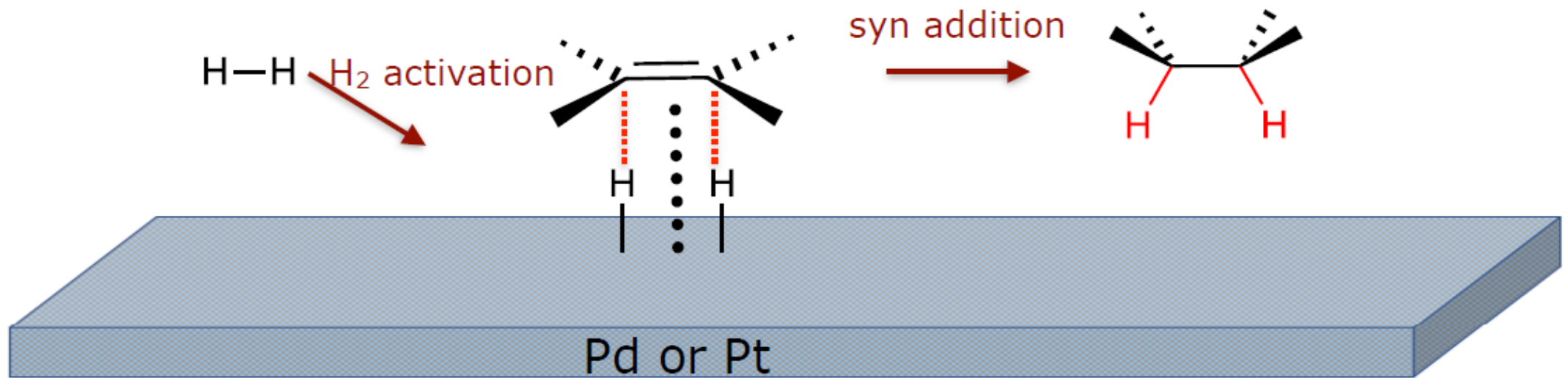
# Idrogenazione catalitica



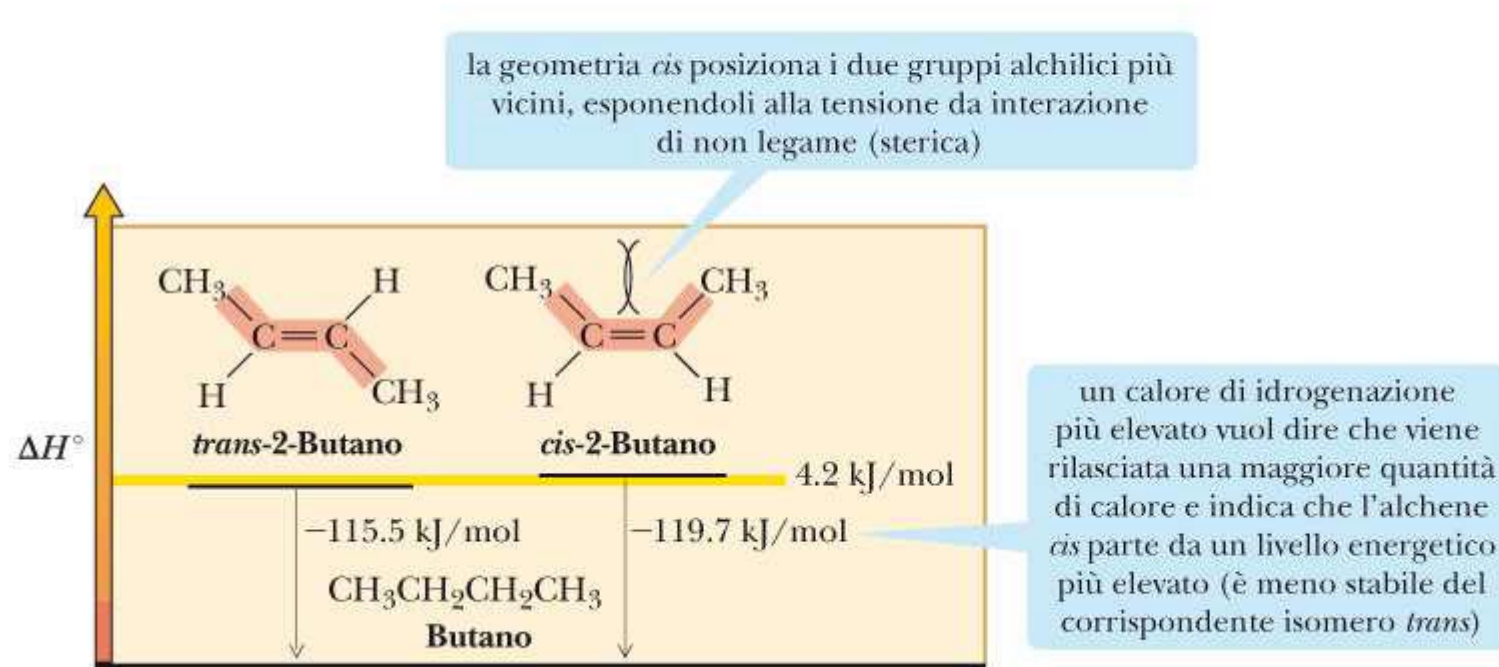
- L'aggiunta di H<sub>2</sub> avviene solo in presenza di un catalizzatore metallico (Pd, Pt, or Ni) assorbito su un solido inerte finemente suddiviso come il carbone.
- H<sub>2</sub> si addiziona in syn



# Idrogenazione catalitica



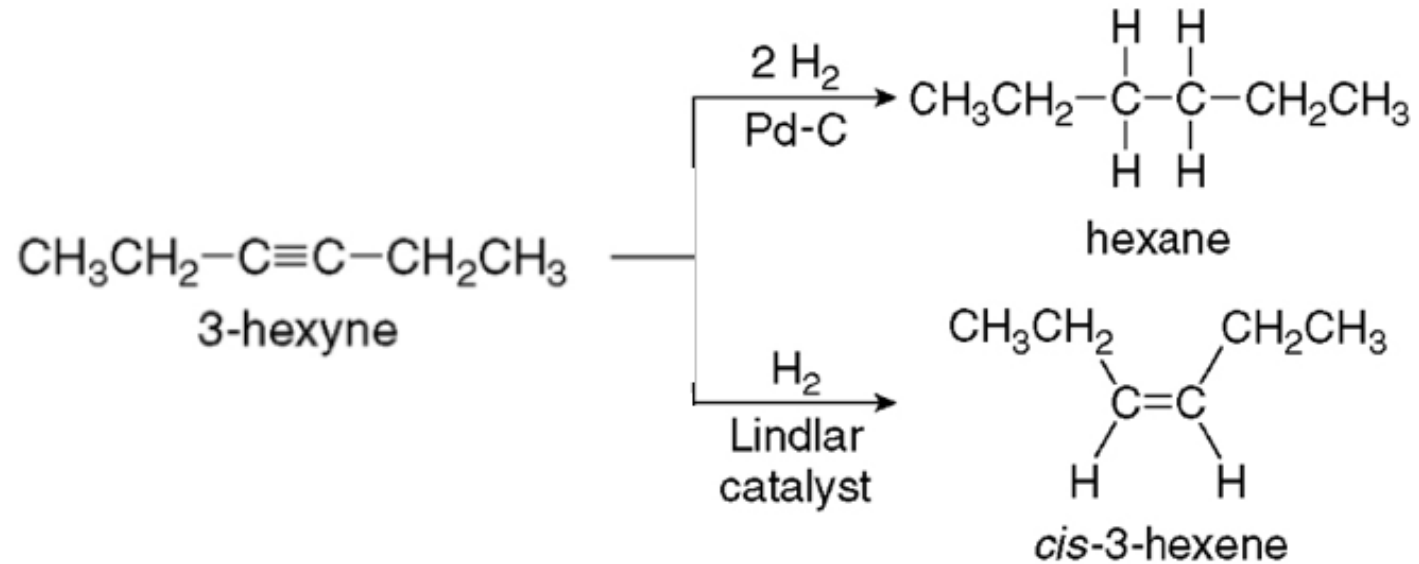
# Calori di idrogenazione



**FIGURA 5.7**

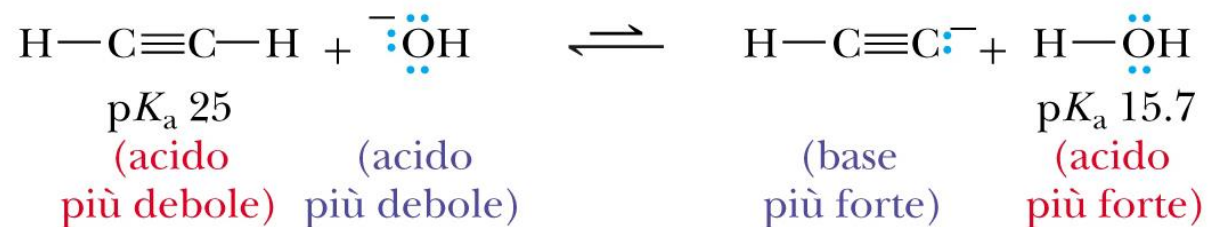
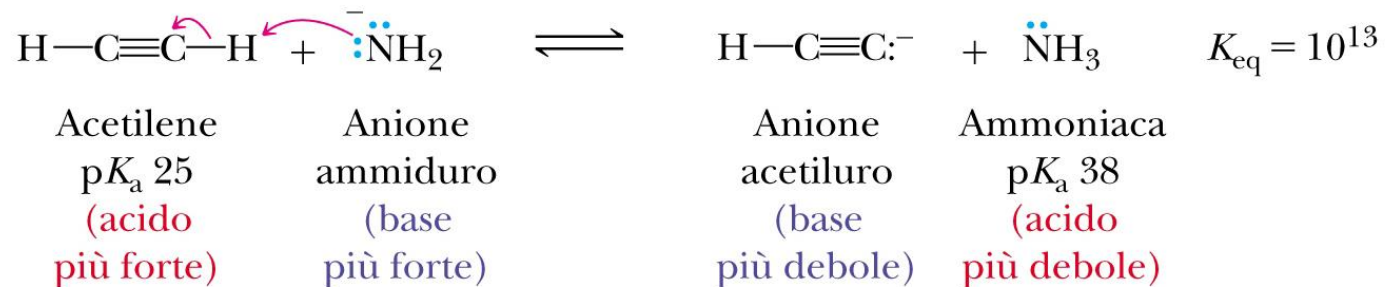
Calori di idrogenazione del *cis*-2-butene e del *trans*-2-butene. Il *trans*-2-butene è più stabile del *cis*-2-butene di 4.2 kJ/mol (1.0 kcal/mol).

# Riduzione di alchini



Catalizzatore di Lindlar = palladio avvelenato con Pb o S per renderlo meno attivo, disperso su carbonato di calcio

# Acidità degli alchini



	Base	$pK_a$ dell'acido coniugato
Queste basi sono abbastanza <b>forti</b> da deprotonare un alchino	$\left\{ \begin{array}{l} \text{:NH}_2^- \\ \text{H}^- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 38 \\ 35 \end{array} \right.$
Queste basi <b>non</b> sono abbastanza forti da deprotonare un alchino	$\left\{ \begin{array}{l} \text{:OH}^- \\ \text{:OR}^- \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 15.7 \\ 15.5-18 \end{array} \right.$

# Esercizi

