

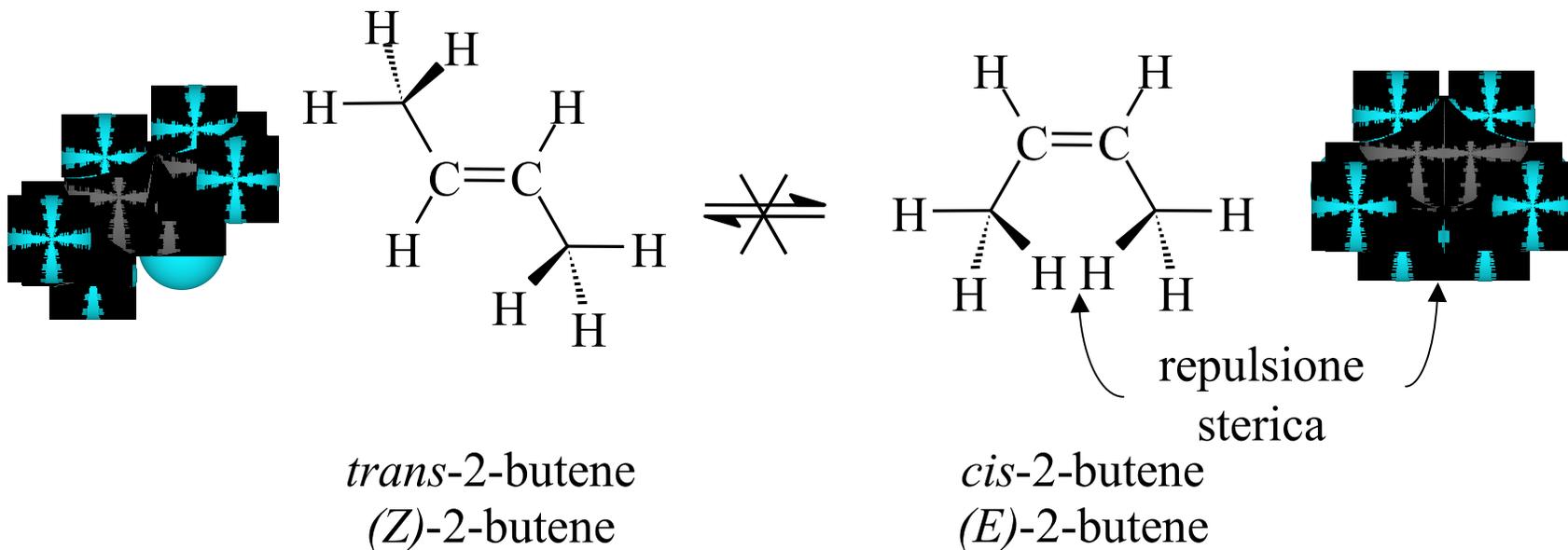
Alcheni

Stabilità

1. più sostituito = più stabile

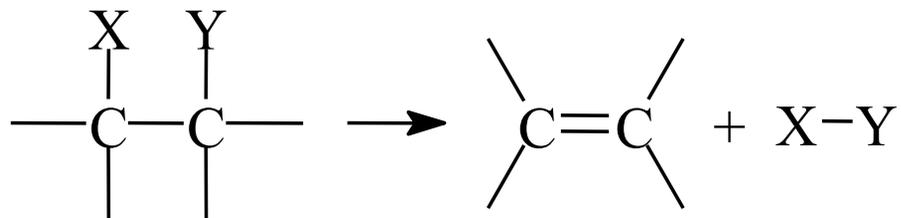


2. *trans* più stabile del *cis*; *E* più stabile del *Z*



Reazioni di Eliminazione

Il doppio legame si forma attraverso reazioni di eliminazione:



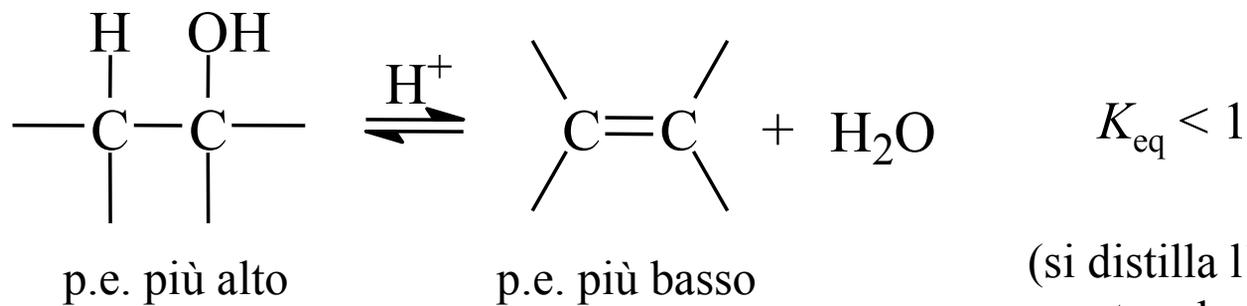
Reazione **di Eliminazione**

β -eliminazione o
1,2-eliminazione

- A. Disidratazione di alcoli
- B. Deidrogenazione di alogenuri alchilici
- C. Dealogenazione di dibromuri vicinali

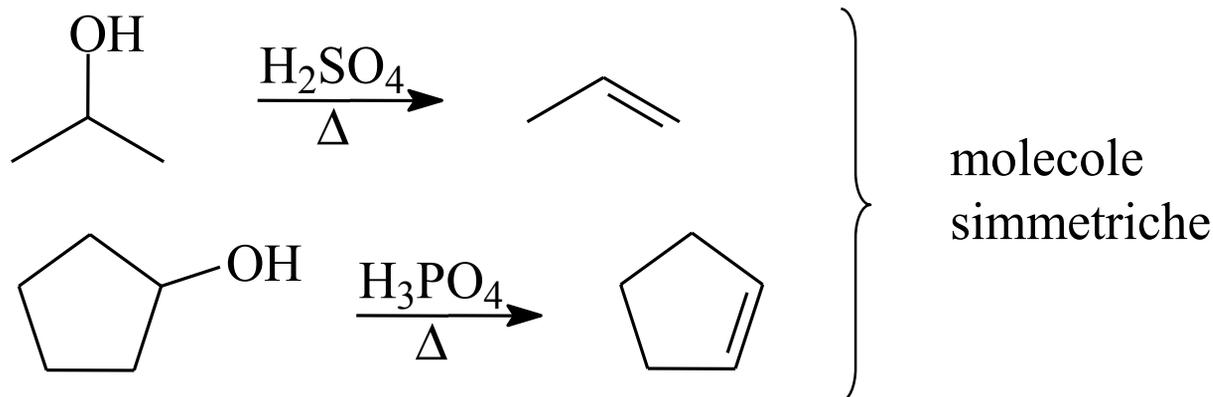
III. Preparazione di Alcheni: Reazioni di Eliminazione

A. Disidratazione di alcoli



(si distilla l'alchene per spostare la reazione a destra)

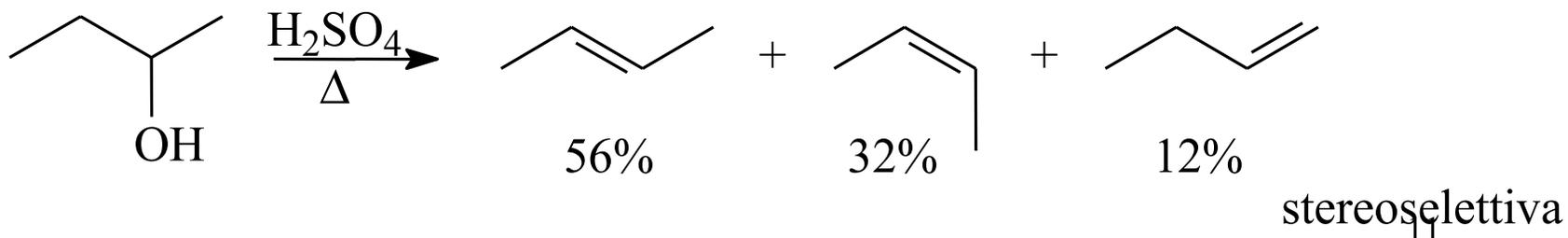
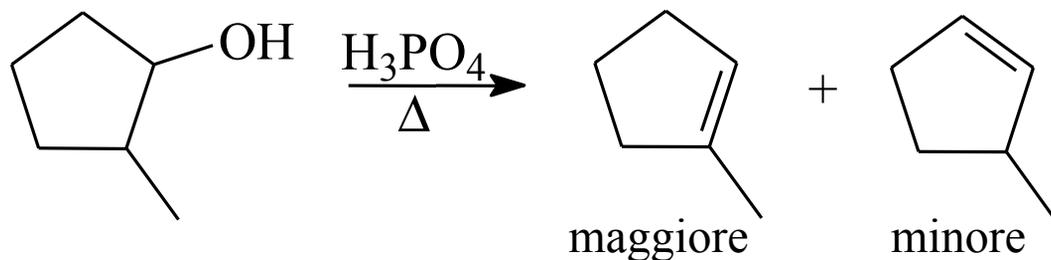
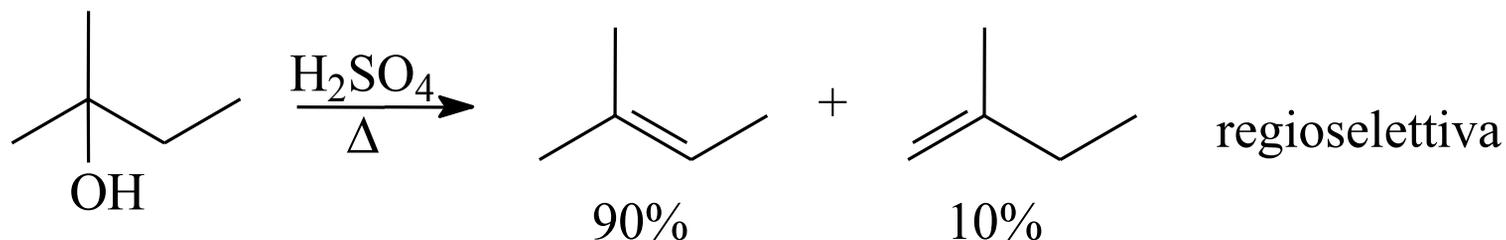
Esempi



A. Disidratazione di alcoli

1. Regola di **Zaitsev**: regioselettività e stereoselettività

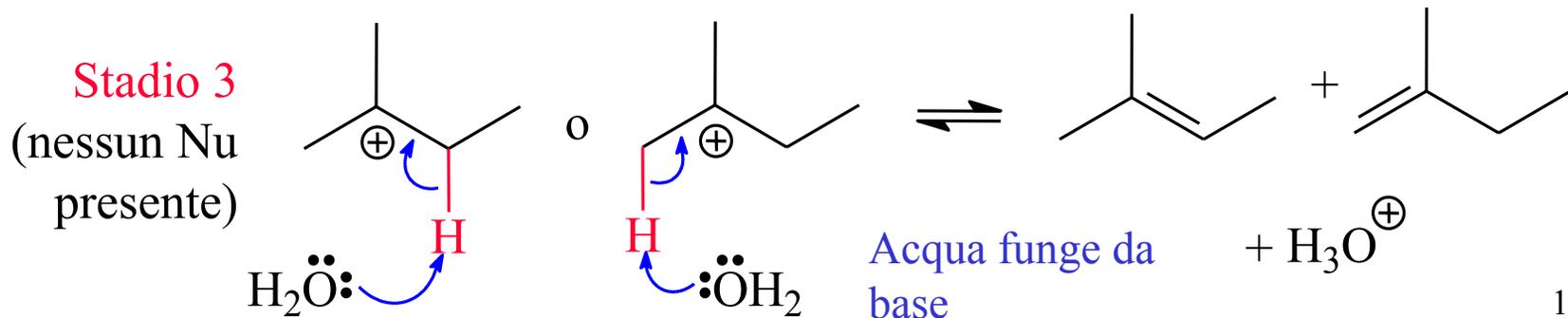
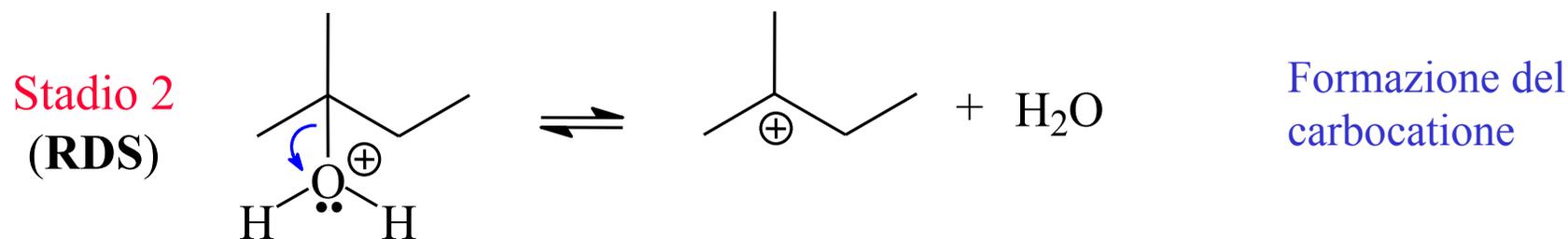
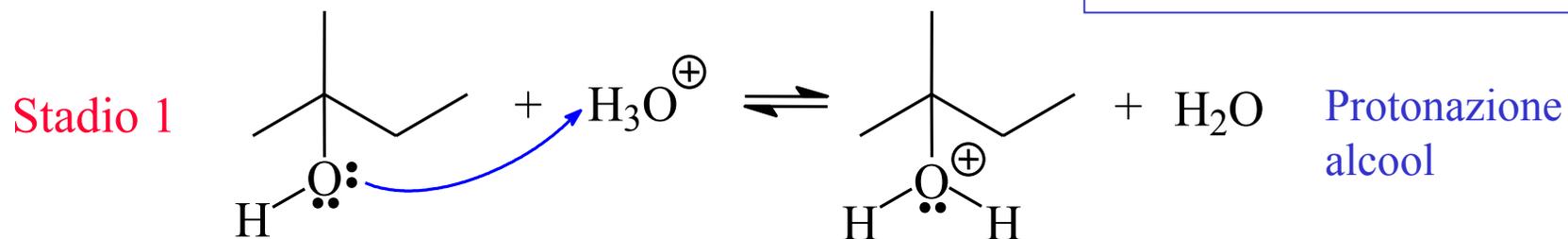
– il prodotto principale della β -eliminazione è **l'alchene più stabile**



A. Disidratazione di alcoli

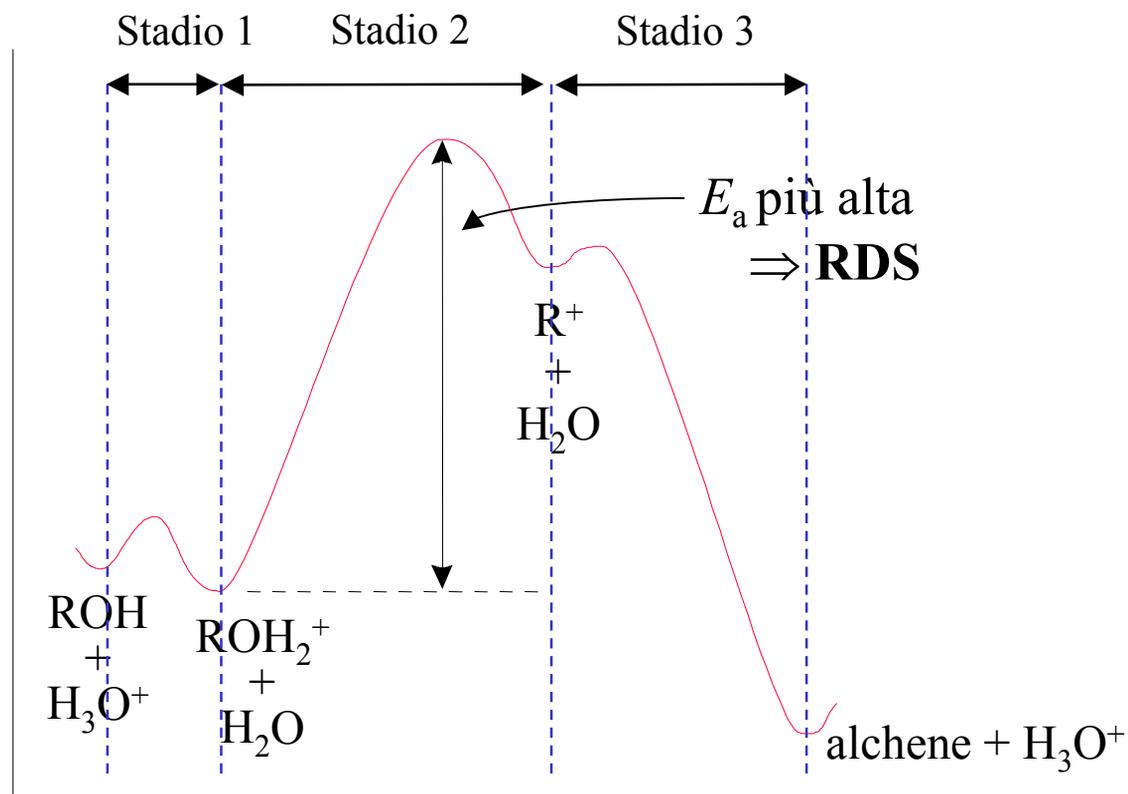
2. Meccanismo E1 catalizzato da acido ($E1_{CA}$)

- reversibile
- facilità di disidratazione:
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



A. Disidratazione di alcoli

2. Meccanismo E1 catalizzato da acido ($E1_{CA}$)

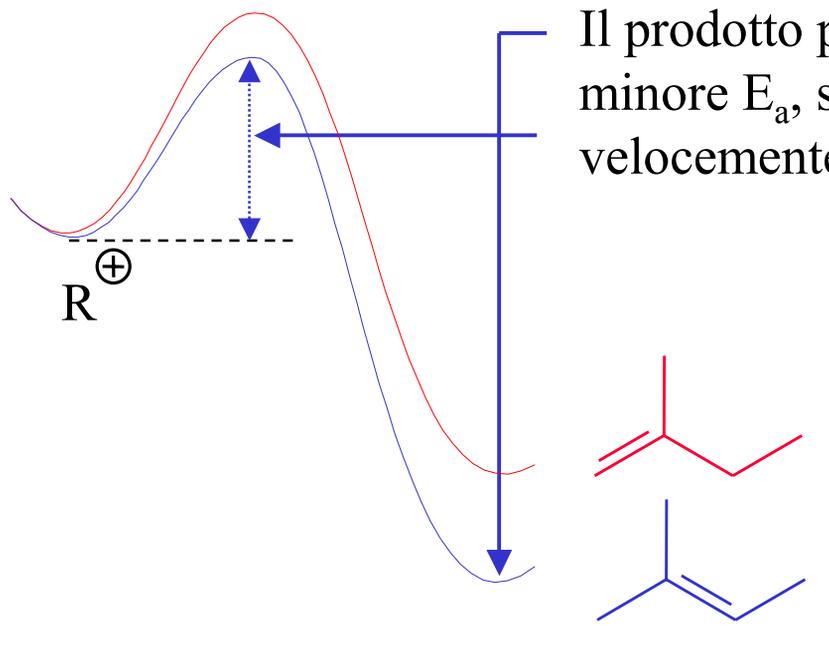


A. Disidratazione di alcoli

2. Meccanismo E1 catalizzato da acido ($E1_{CA}$)

Stadio 3

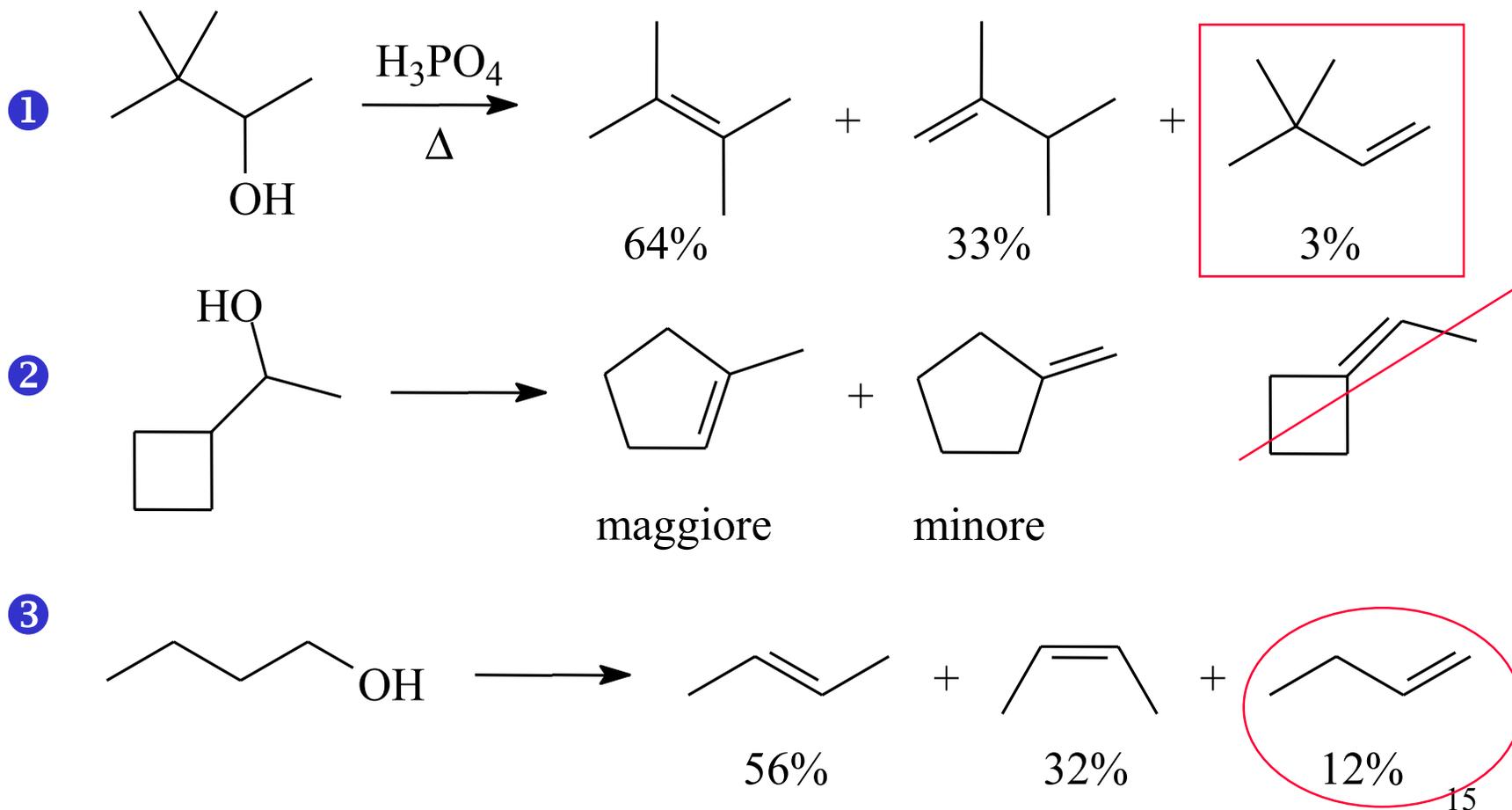
Entrambi i prodotti derivano dallo stesso carbocatione intermedio.



A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

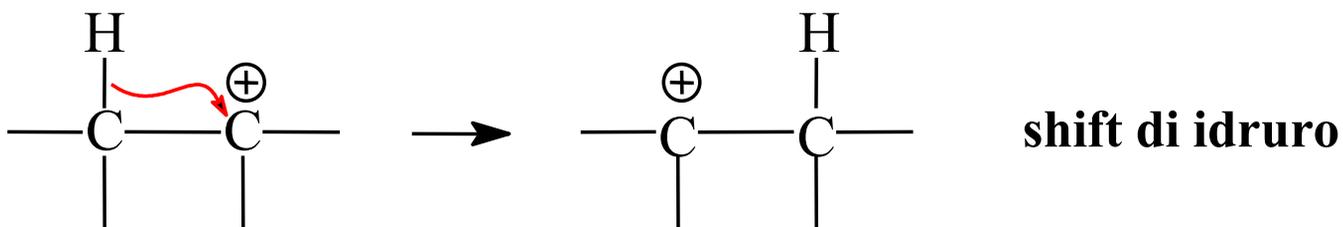
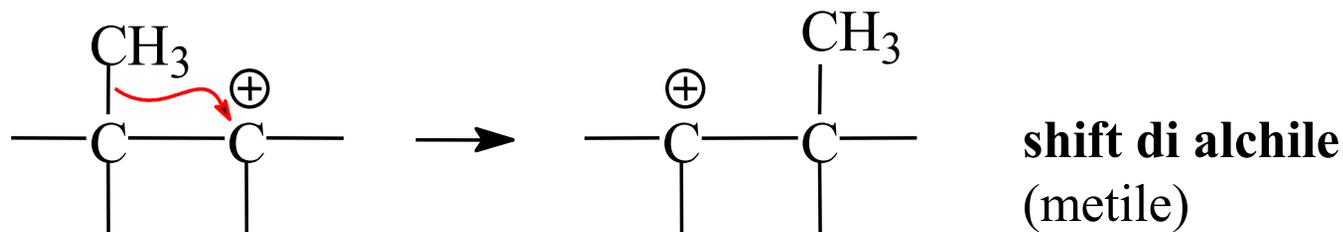
Esempi



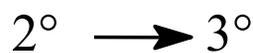
A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

shift 1,2: Il gruppo migra con la propria coppia di legame



In generale: R^+ riarrangia in un altro R^+ di energia uguale o più bassa:



veloce

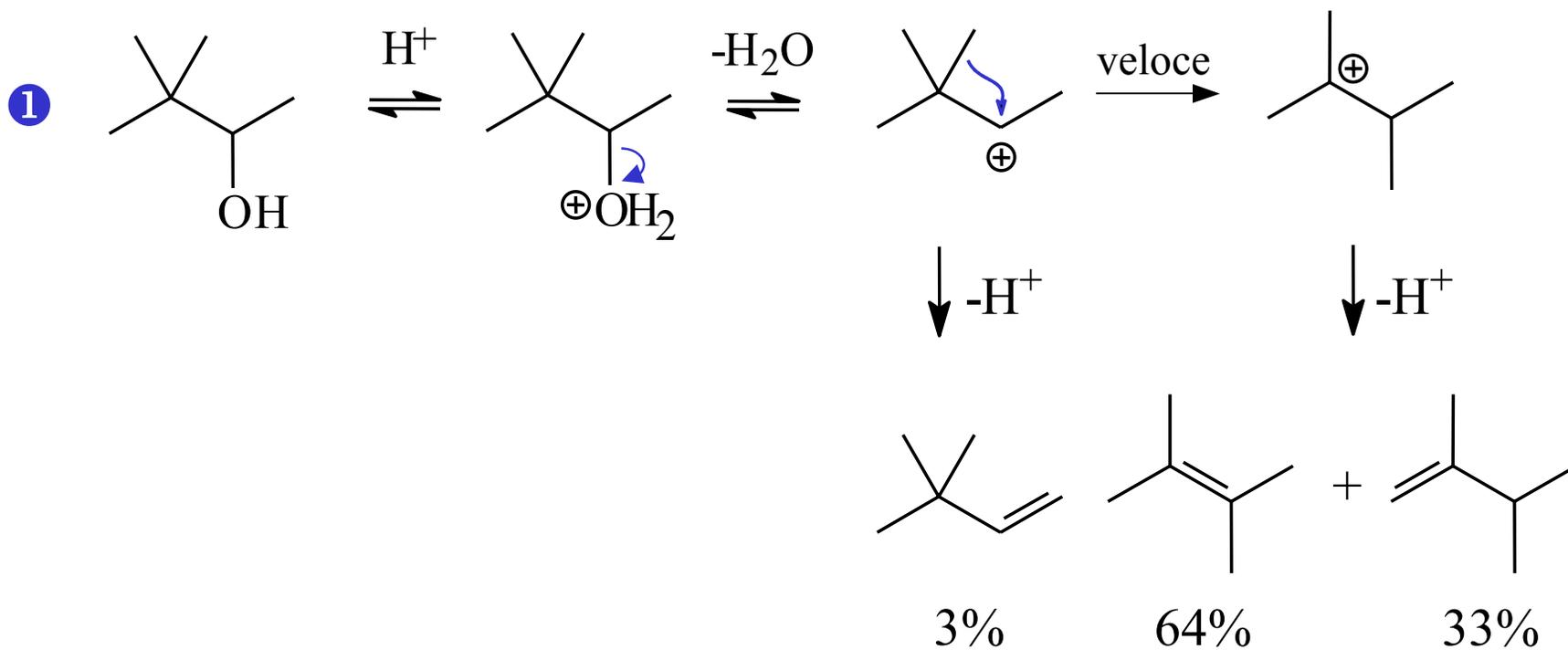


lenti



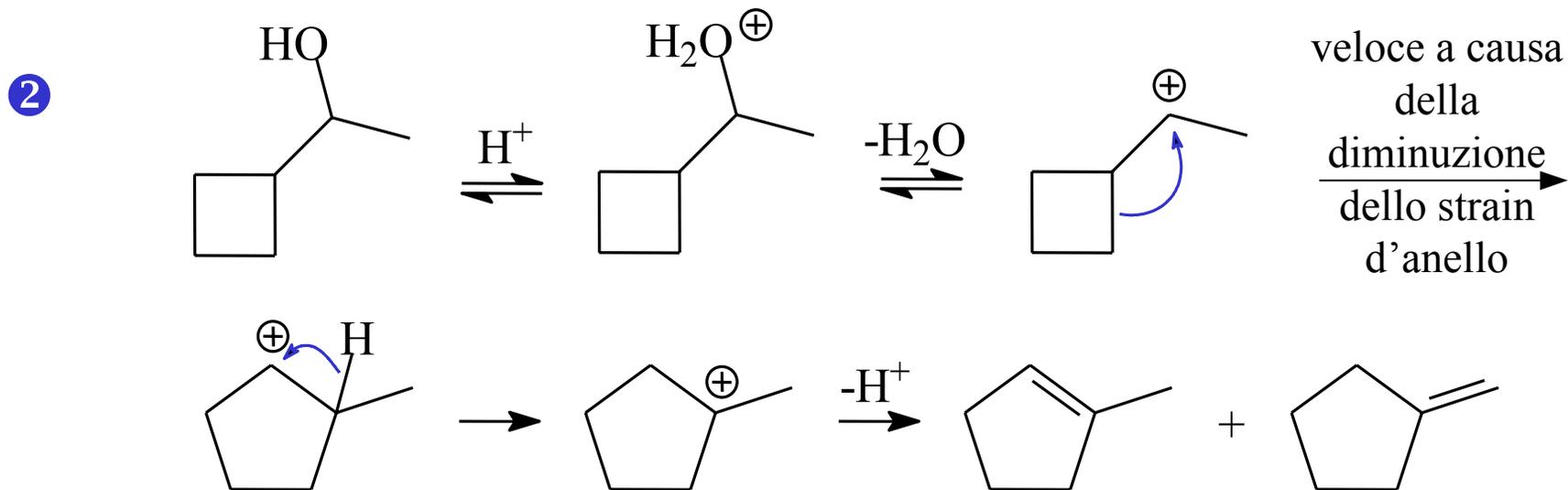
A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

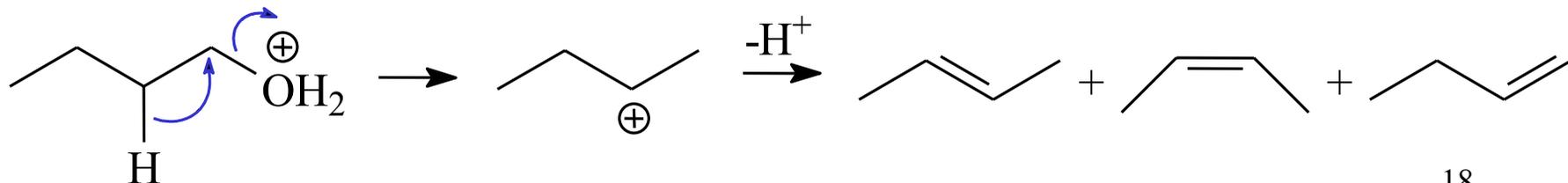


A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi



③ Carbocationi primari **non** si formano; ma la migrazione può avvenire ugualmente con concomitante perdita di H₂O:



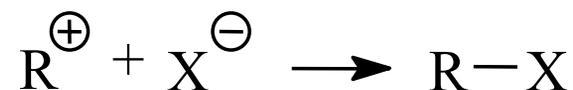
A. Disidratazione di alcoli

3. Riarrangiamenti dei carbocationi

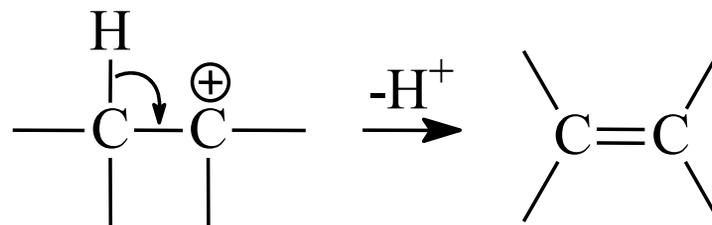
Sommario:

I carbocationi possono:

1) aggiungere un nucleofilo

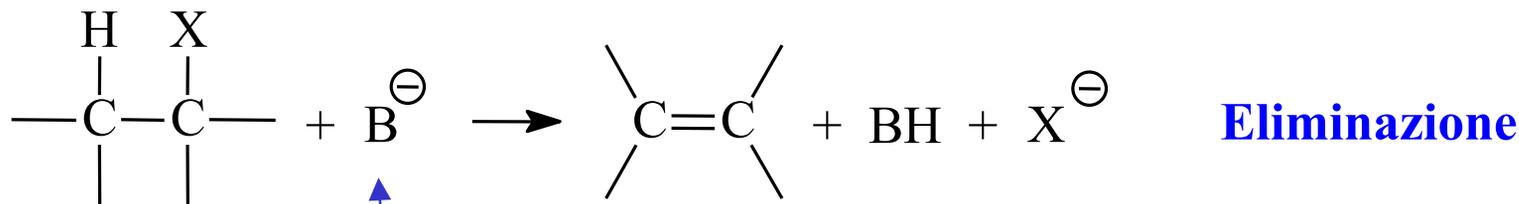


2) perdere un protone



3) riarrangiare a catione più stabile, poi step 1) o 2)

B. Deidrogenazione di alogenuri alchilici

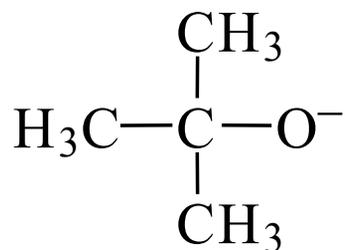


Eliminazione

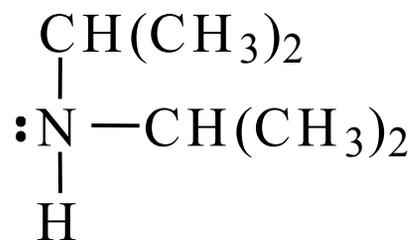
base forte: KOH/etanolo
CH₃CH₂ONa/CH₃CH₂OH
tBuOK/tBuOH

- Meccanismo E2:
 - Alogenuri alchilici 2° ingombrati e 3° danno buone rese.
 - Effetti stereoelettronici: **eliminazione anti**
 - Segue la regola di Zaitsev: si forma in prevalenza l'alchene più stabile.
- Meccanismo E1:
 - Alogenuri alchilici 3° con basi deboli
 - Se la S_N è competitiva (RX 1°), usare una base ingombrata.
 - Le basi ingombrate estraggono l'idrogeno meno ingombrato formando l'alchene meno sostituito.

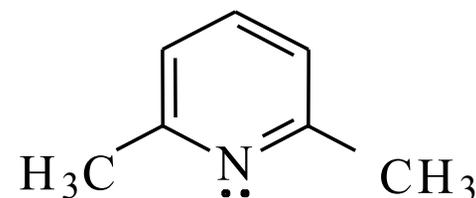
Basi ingombrate



tert -butossido



diisopropilammina



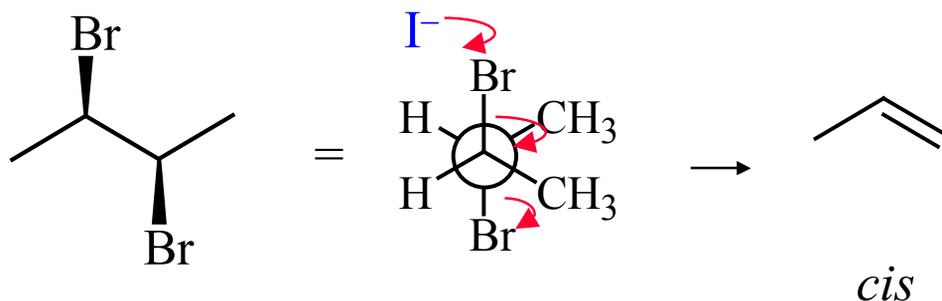
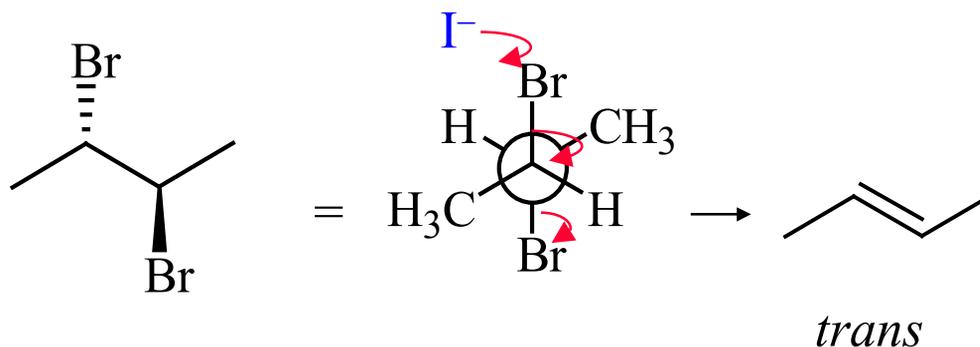
2,6-dimetilpiridina



triethylammina

C. Dibromuri vicinali

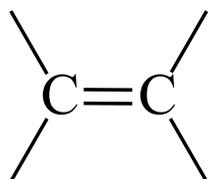
- Si usa NaI in acetone o Zn in acido acetico.
- Gli atomi di bromo devono essere antiperiplanari (E2).



Reazione stereospecifica

Reazioni di Alcheni

Il legame π



Il legame π è un sito
elettron-donatore

\therefore debolmente **basico**
e moderatamente
nucleofilo

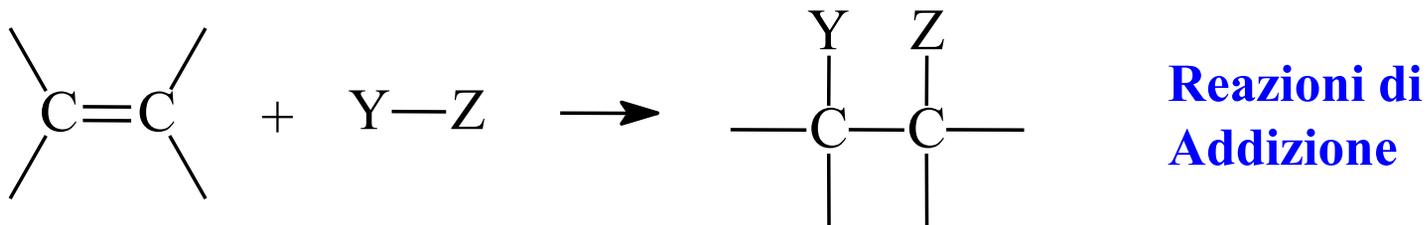
È relativamente
debole, ca. 65
kcal/mole

1. coordina acidi di Lewis

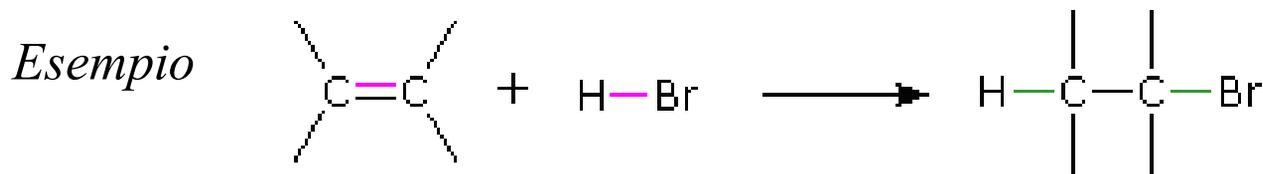
2. viene attaccato da **elettrofilo**:
Addizioni elettrofile

3. dà reazioni radicaliche:
Addizioni radicaliche

Reazioni di Addizione



Le reazioni sono esotermiche:



Legami che si rompono: π C=C e H-Br

63 87.5

Somma: 150.5 kcal/mole

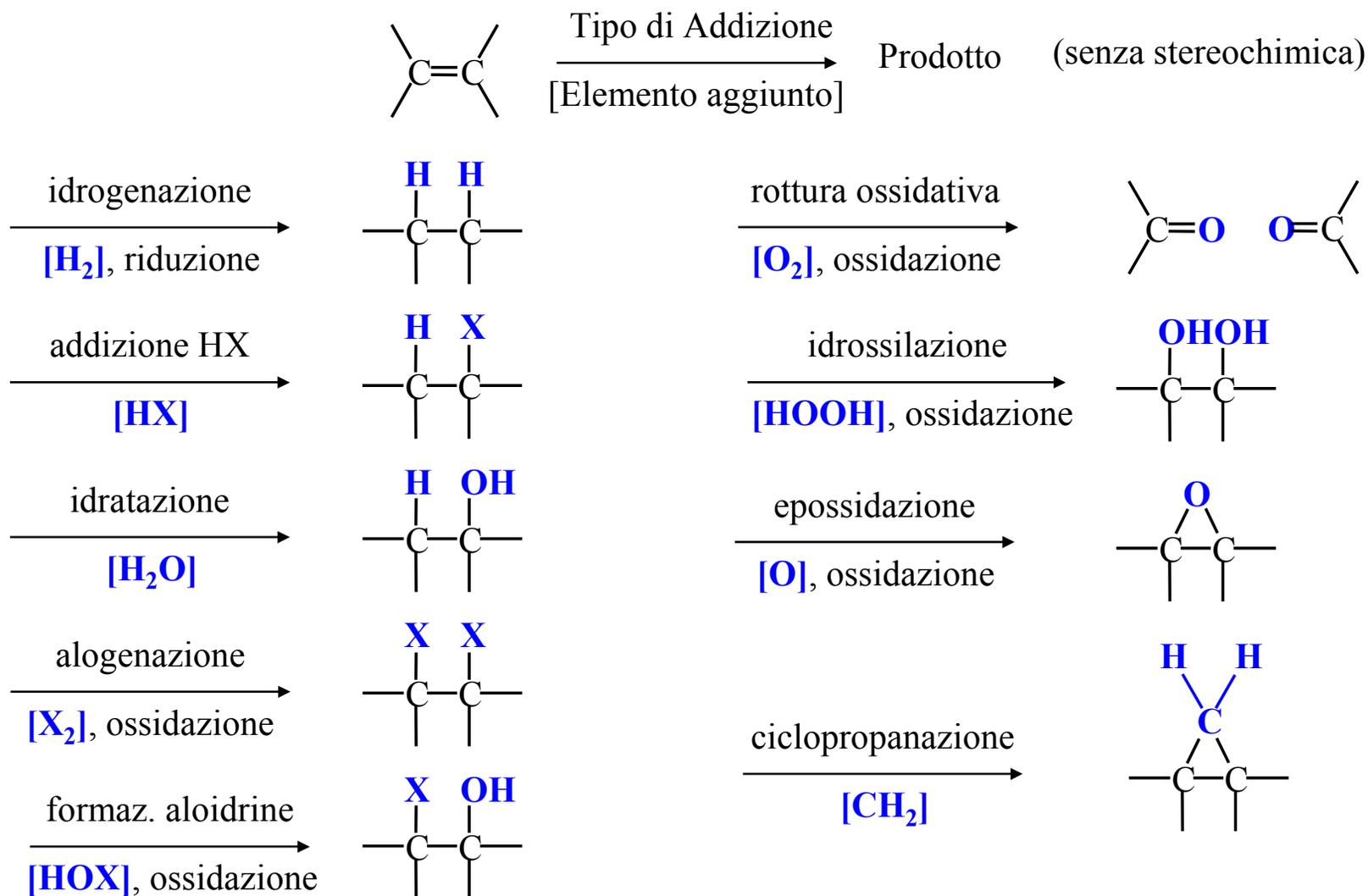
Legami che si formano: H-C e Br-C

99 68

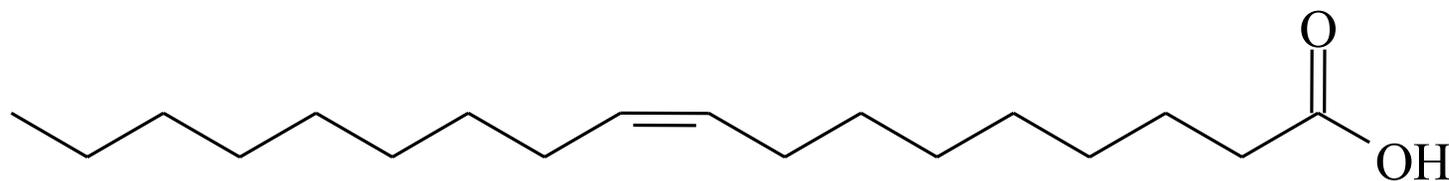
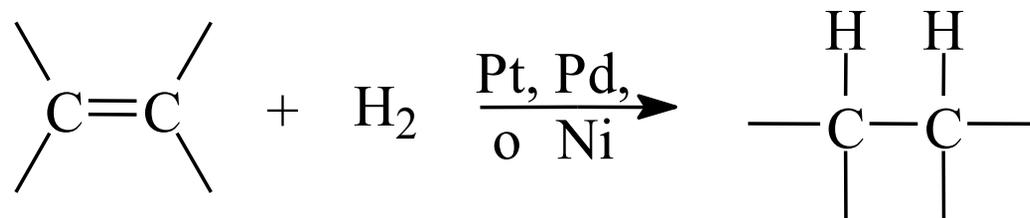
Somma: 167.0 kcal/mole

Calore di reazione -16.5 kcal/mole

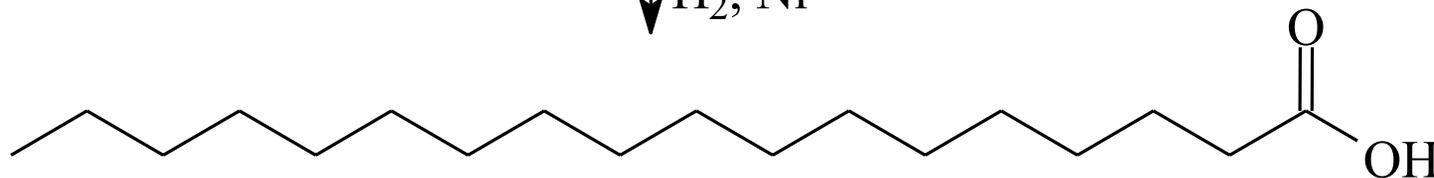
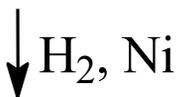
Reazioni di Addizione



Idrogenazione di Alcheni

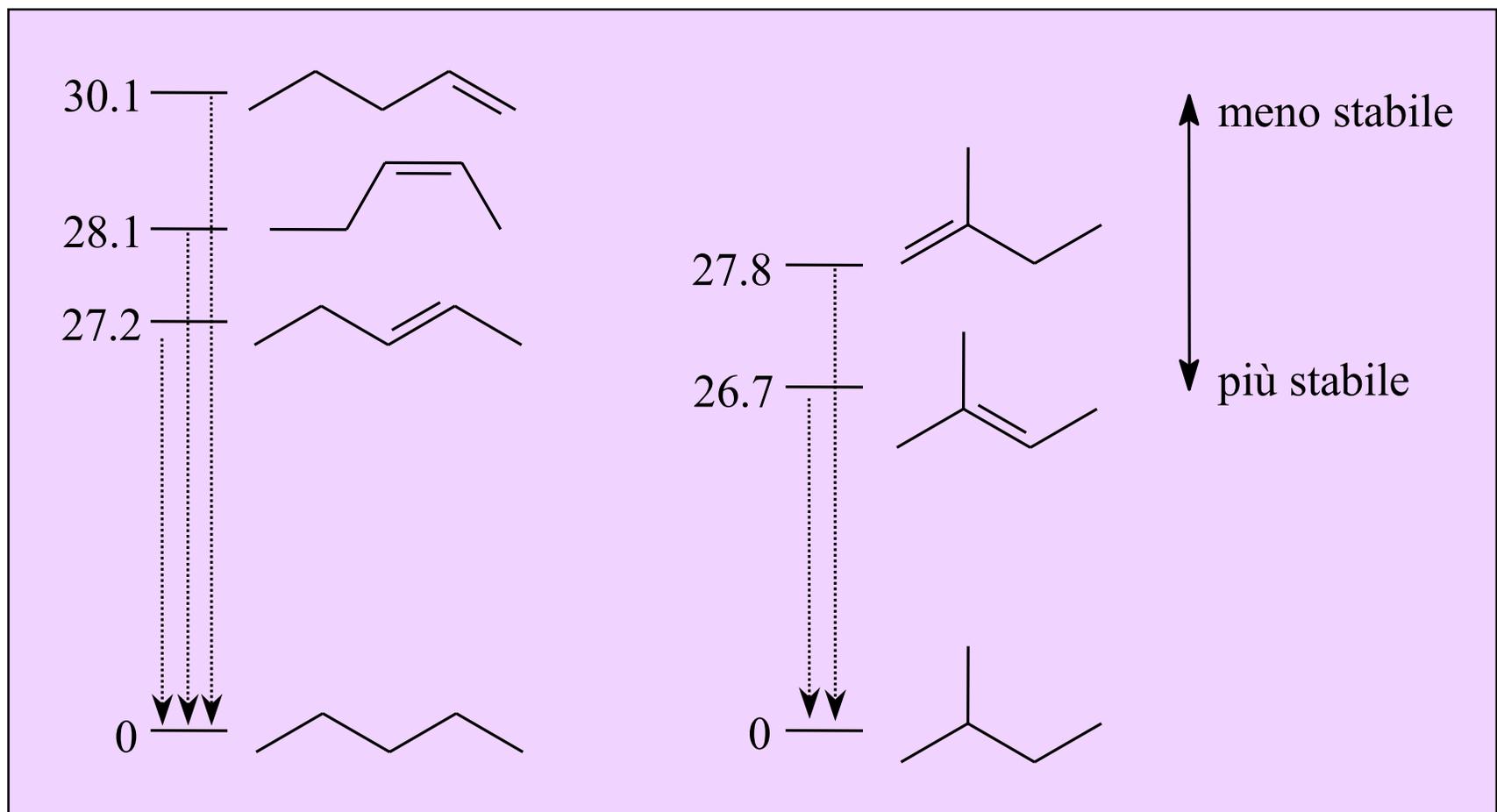
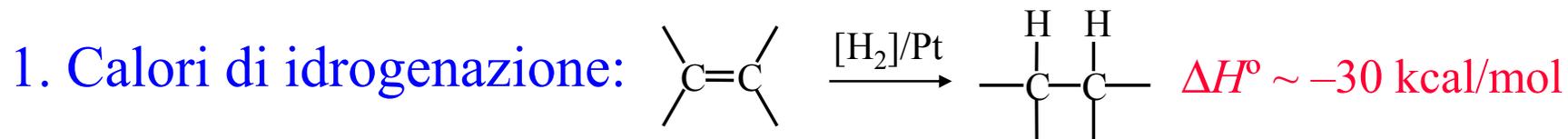


acido oleico
(insaturo)



acido stearico
(saturo)

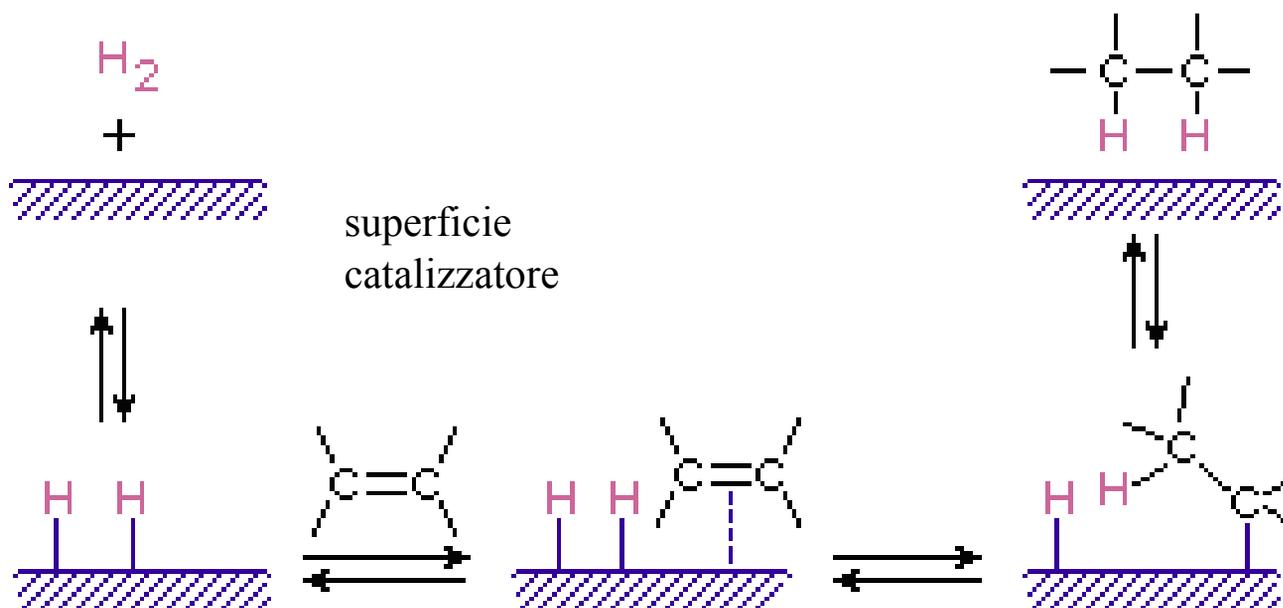
Idrogenazione di Alcheni



Idrogenazione di Alcheni

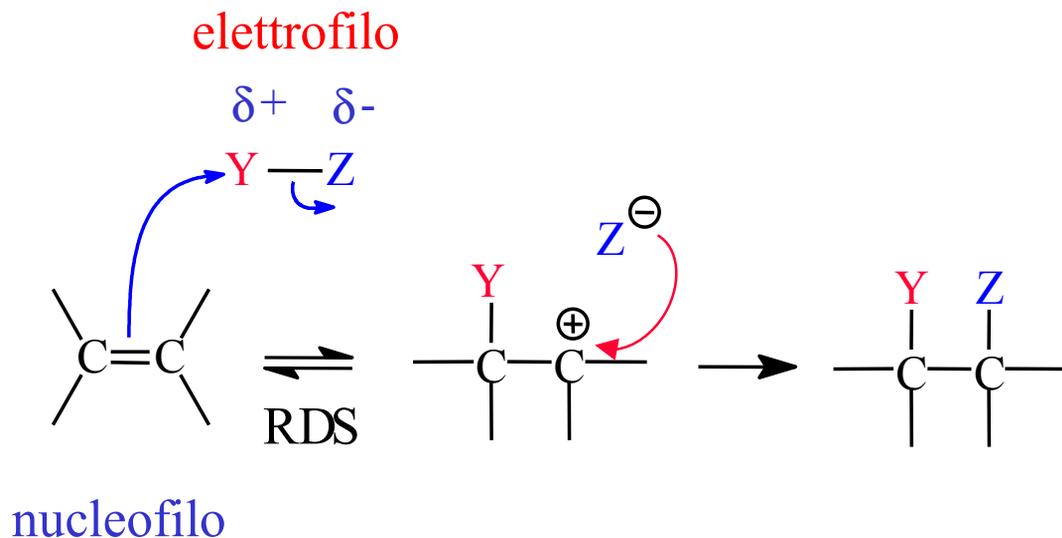
2. Stereochimica di idrogenazione: *sin*

Meccanismo probabile:

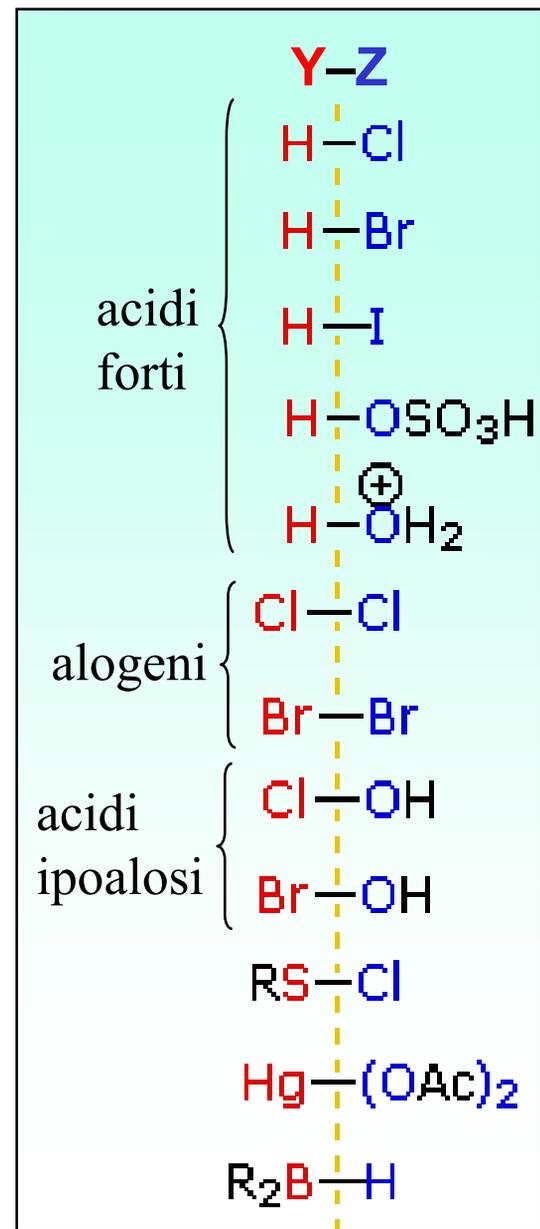


B. Addizione Elettrofila

- Gli elettroni π sono mobili e **nucleofili**, reagiscono con **elettrofili**.

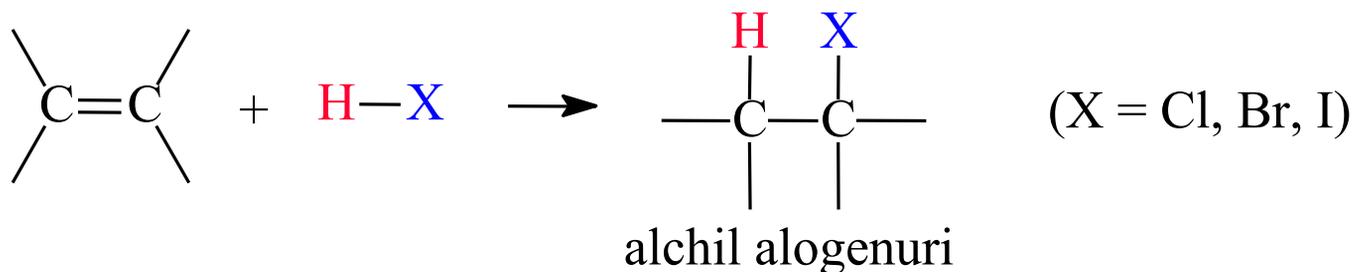


- L'elettrofilo $Y-Z$ è formato da una parte **elettrofila** e da una **nucleofila**

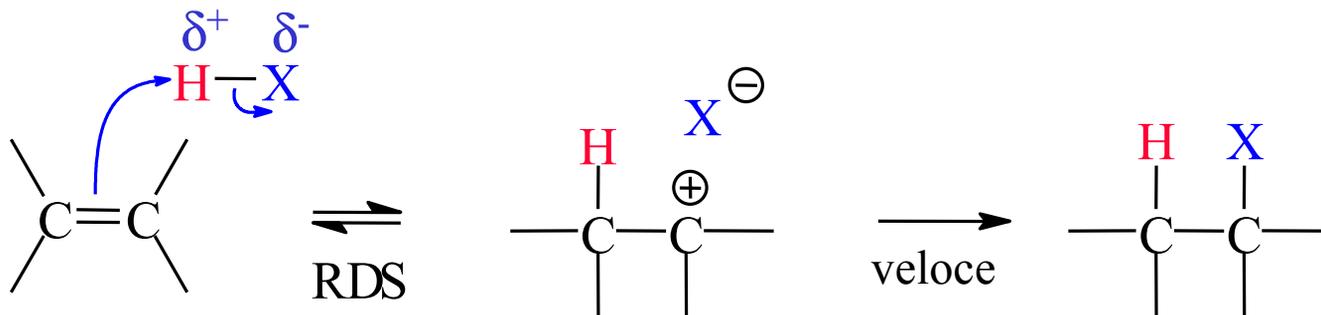


1. Addizione di acidi alogenidrici

- Acidi deboli come acqua ($pK_a = 15.7$) e acido acetico ($pK_a = 4.75$) non reagiscono con i doppi legami.



- Reattività: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$
(più forte l'acido = miglior elettrofilo)

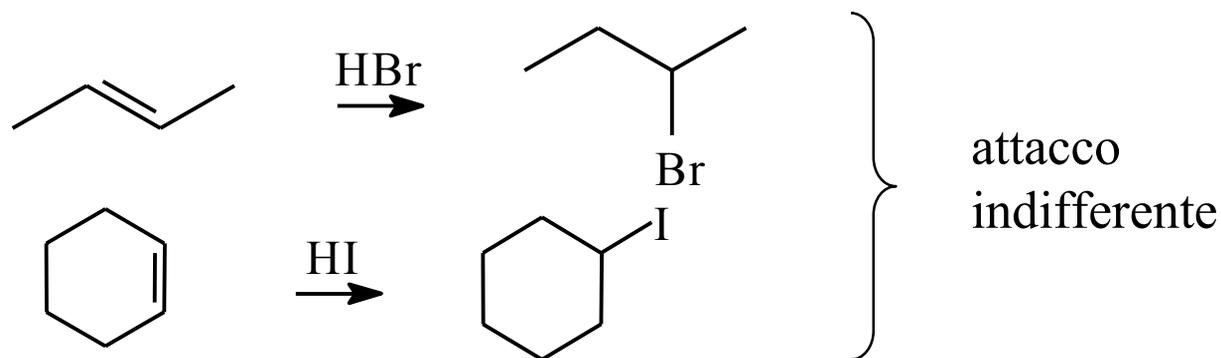


C⁺ planare: attacco di X sopra e sotto

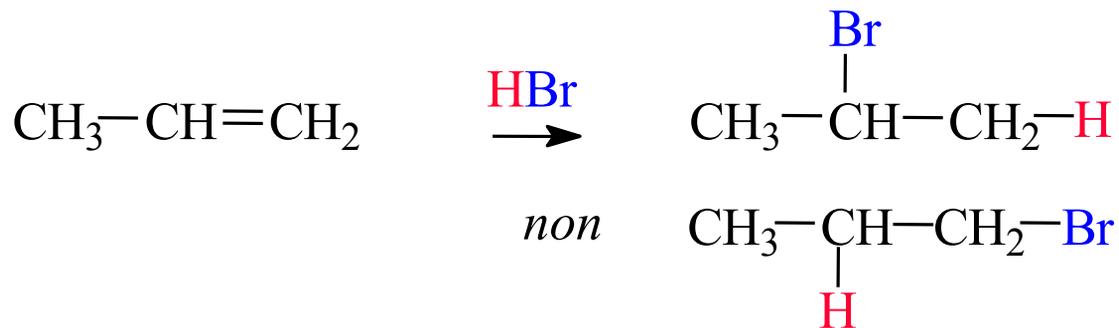
1. Addizione di acidi alogenidrici

I. Regola di Markovnikov

a) Doppio legame simmetricamente sostituito:



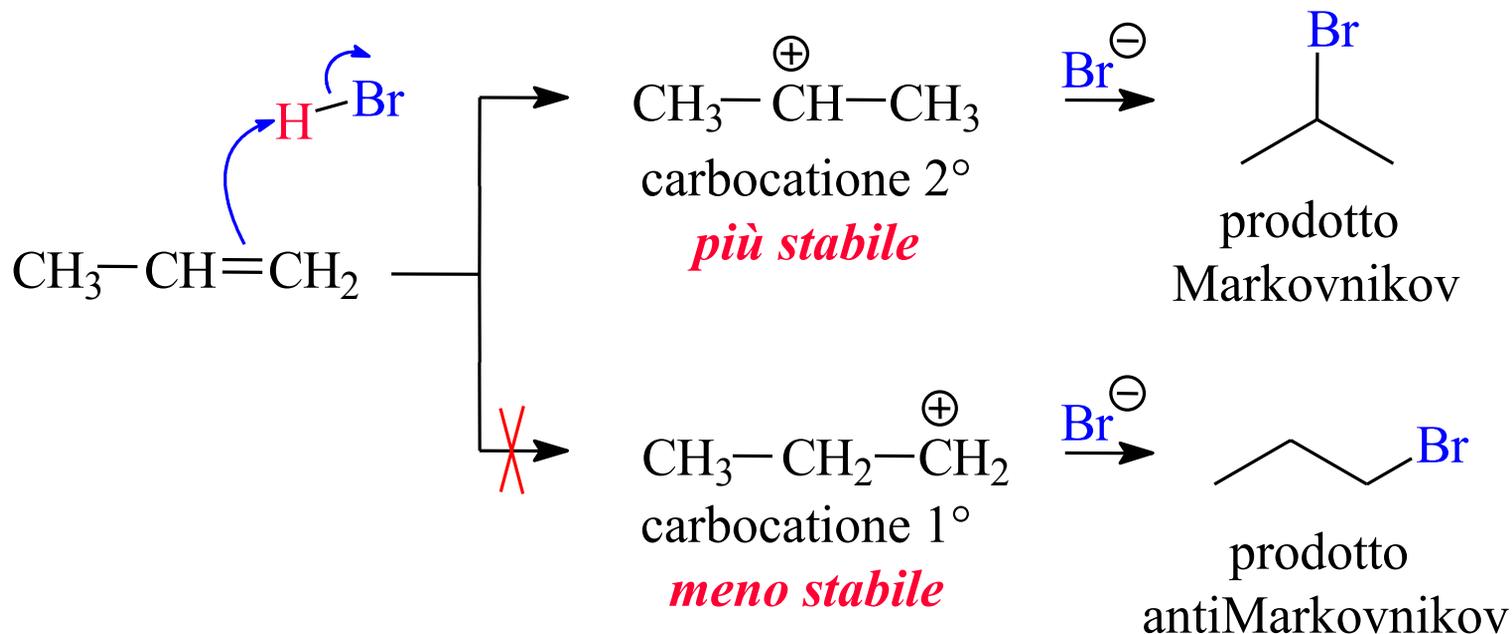
b) Doppio legame *non* simmetricamente sostituito:



Nell'addizione di HX a un alchene, l'H si lega al carbonio con più H.

1. Addizione di acidi alogenidrici

II. Meccanismo: 2 stadi con formazione del C⁺

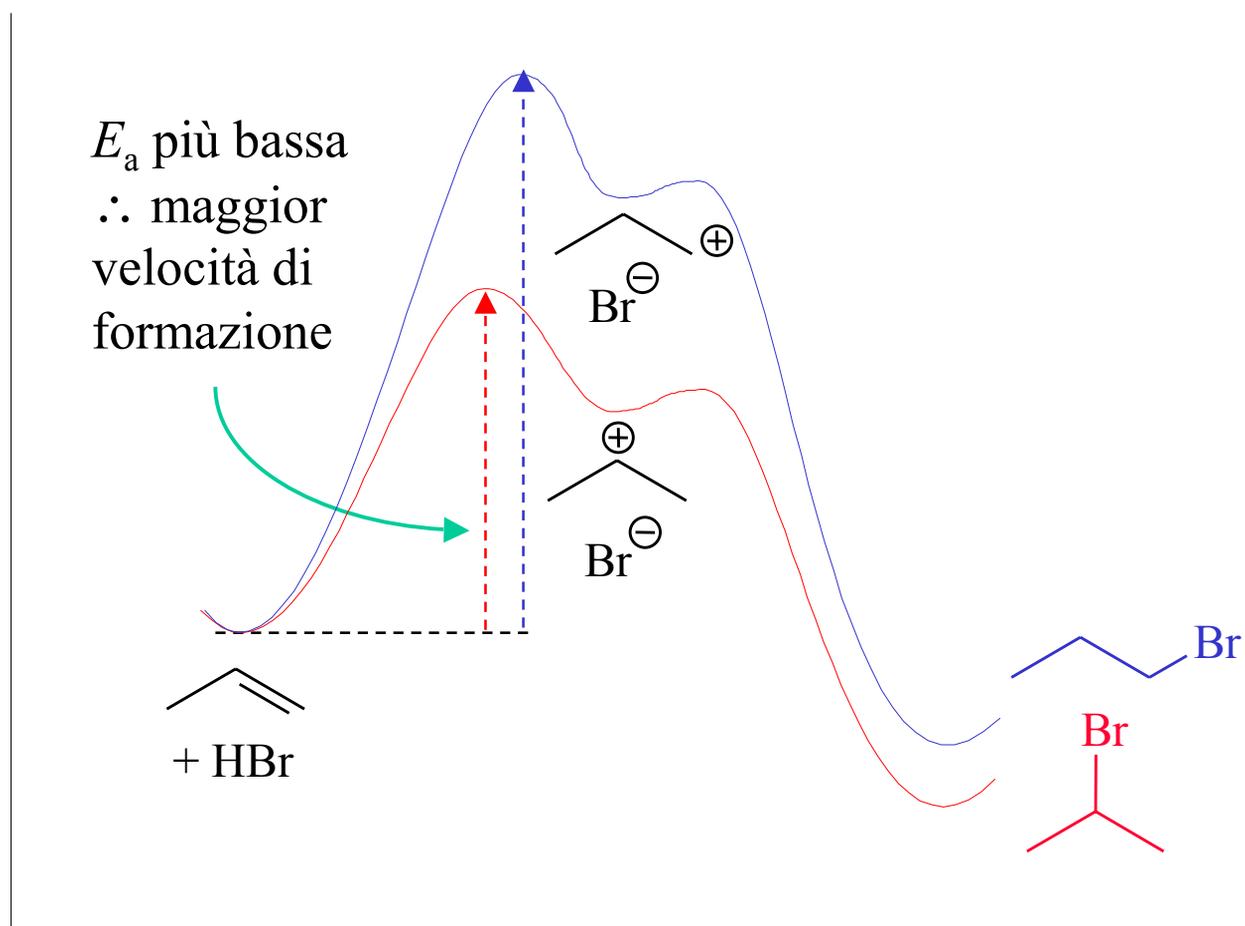


Interpretazione meccanicistica della regola di Markovnikov:

La reazione procede attraverso l'intermedio carbocationico più stabile.

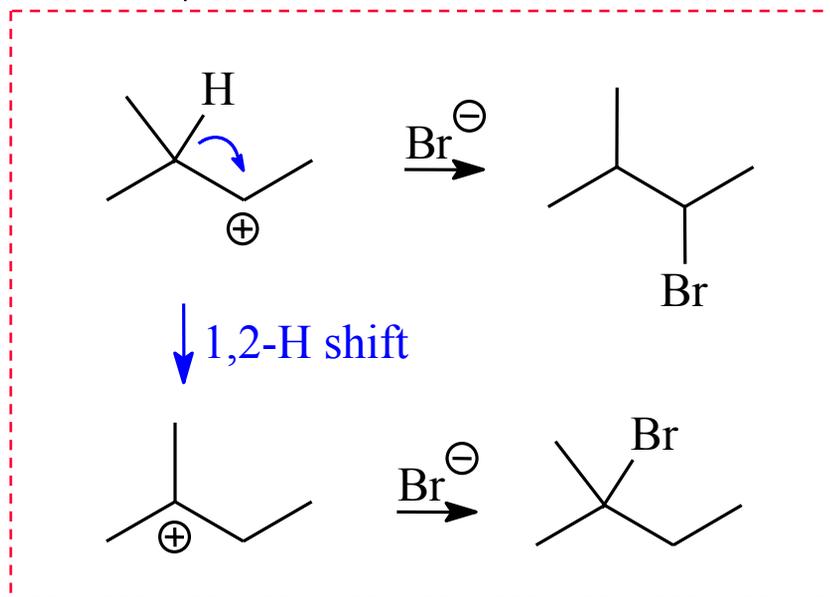
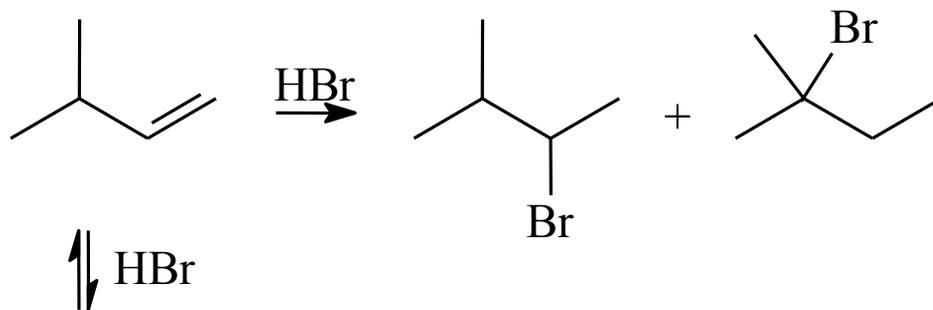
1. Addizione di acidi alogenidrici

II. Meccanismo



1. Addizione di acidi alogenidrici

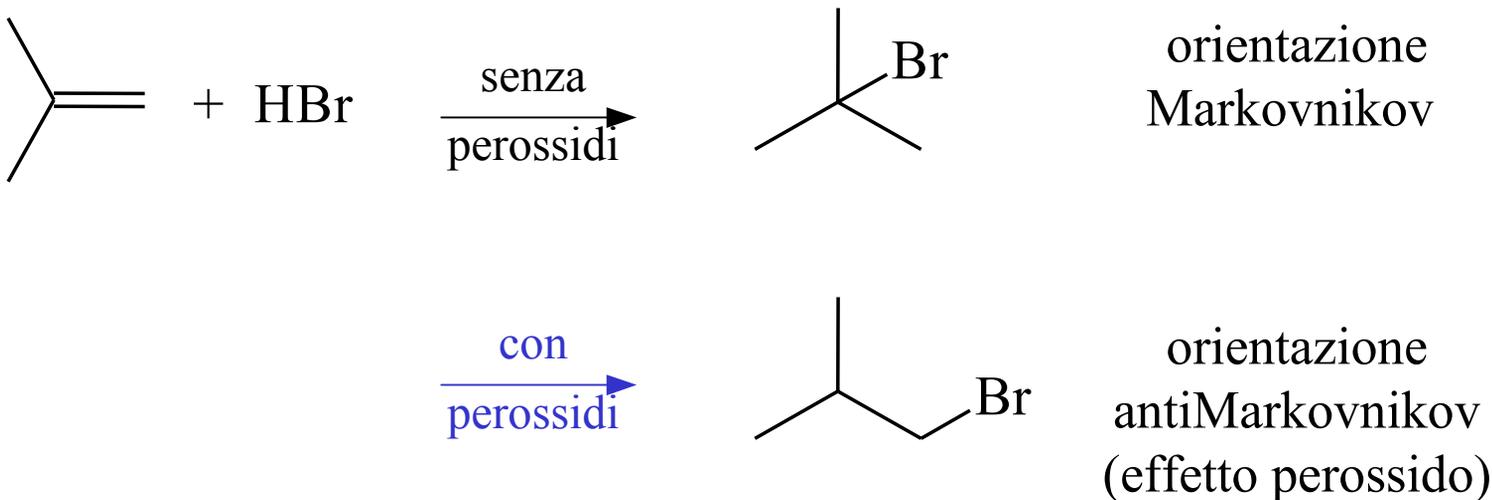
III. riarrangiamenti carbocationici



meccanismo

1. Addizione di acidi alogenidrici

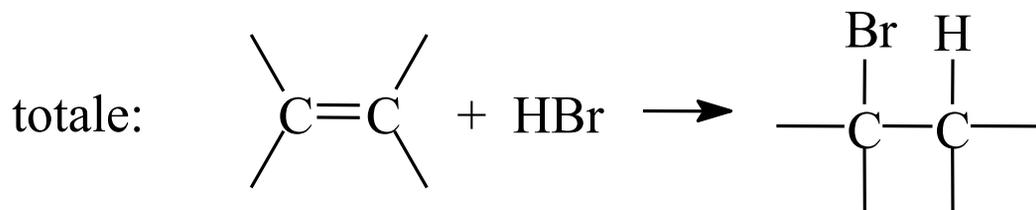
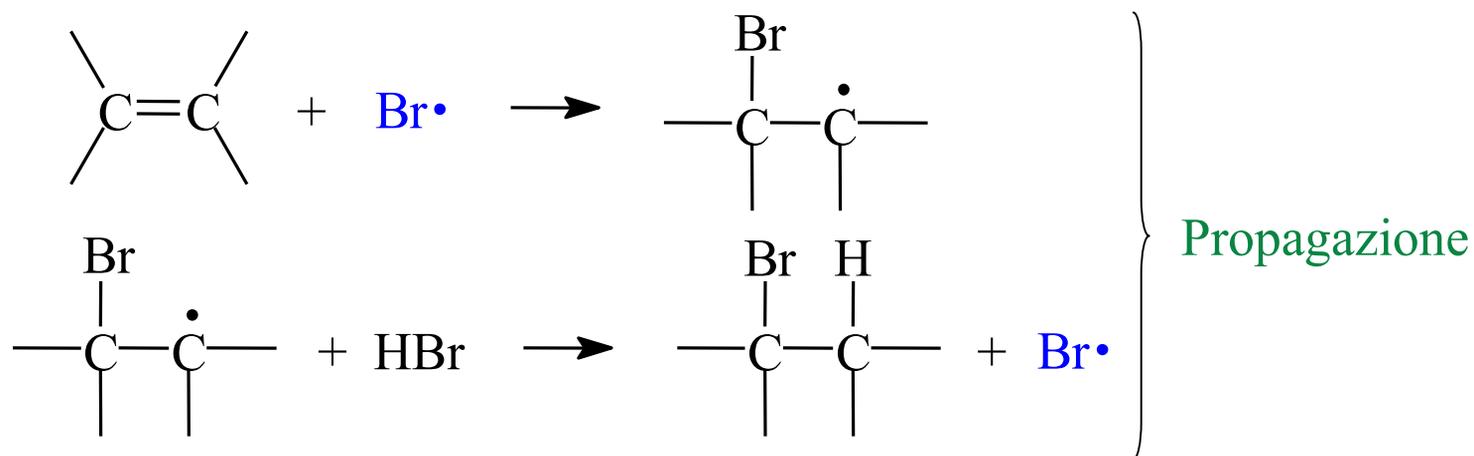
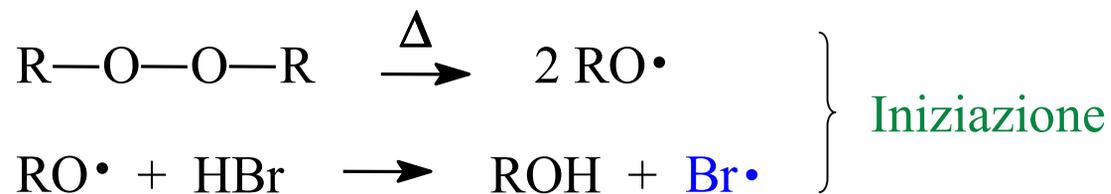
IV. Addizione radicalica di HBr



1. Addizione di acidi alogenidrici

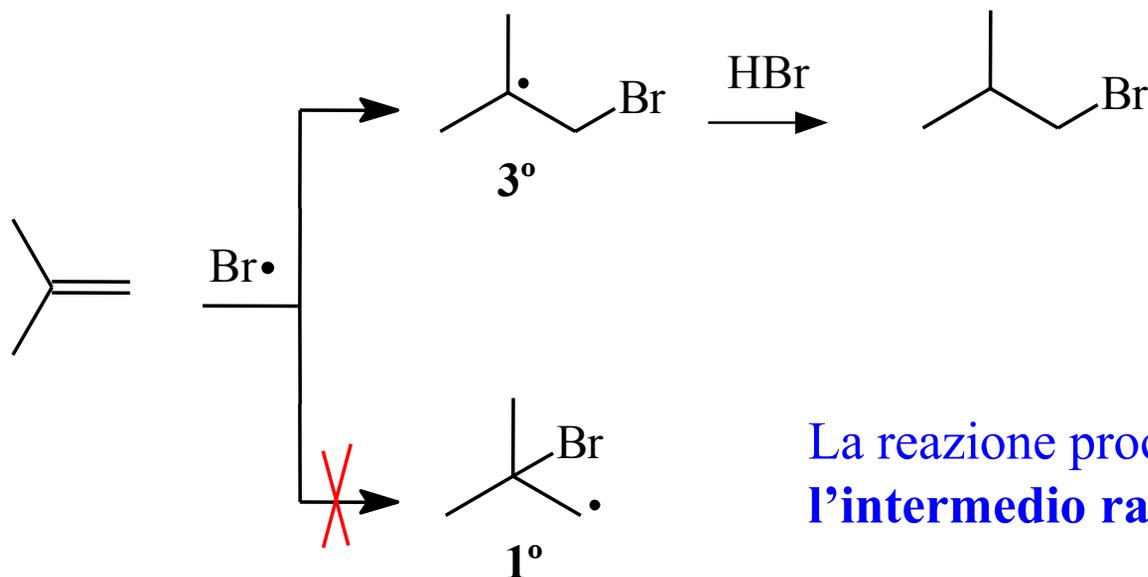
IV. Addizione radicalica di HBr:

Meccanismo a catena radicalico



1. Addizione di acidi alogenidrici

IV. Addizione radicalica di HBr

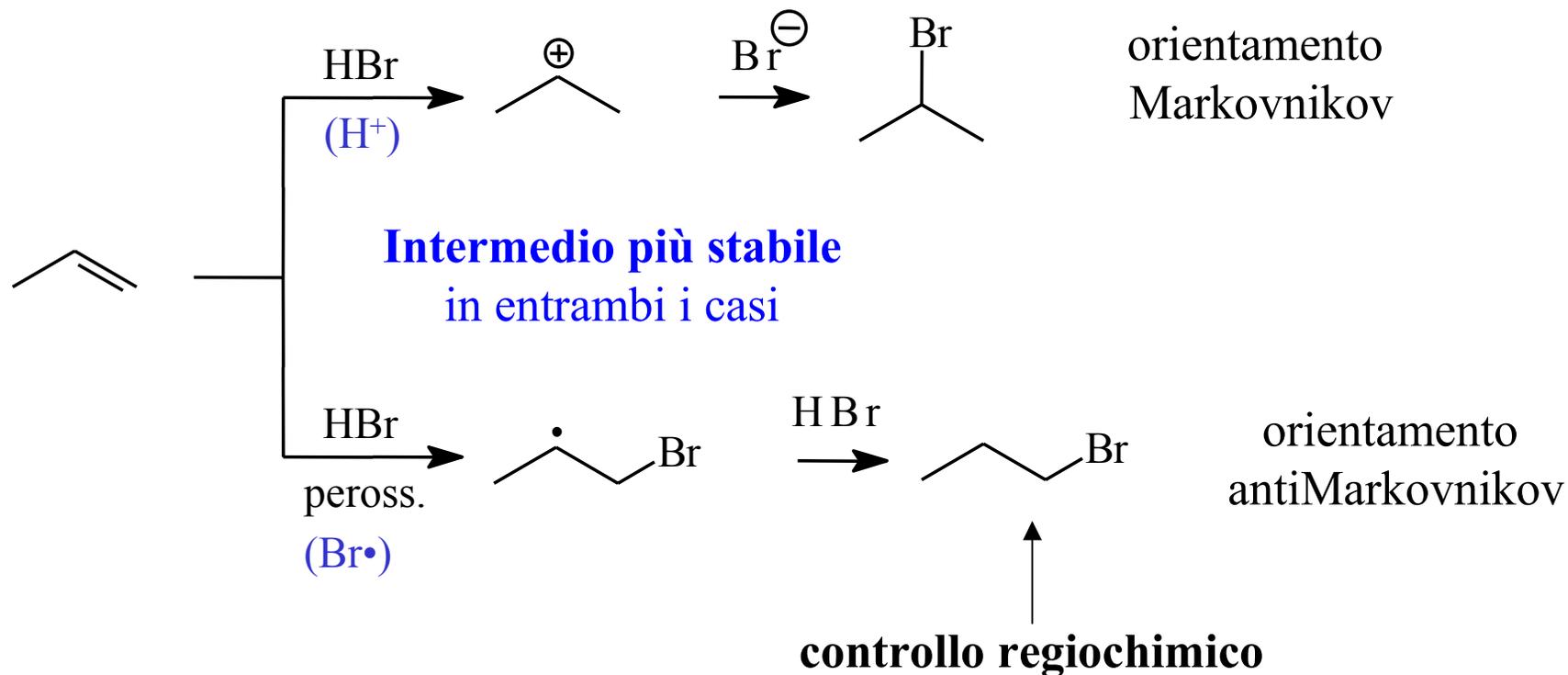


La reazione procede attraverso
l'intermedio radicalico più stabile

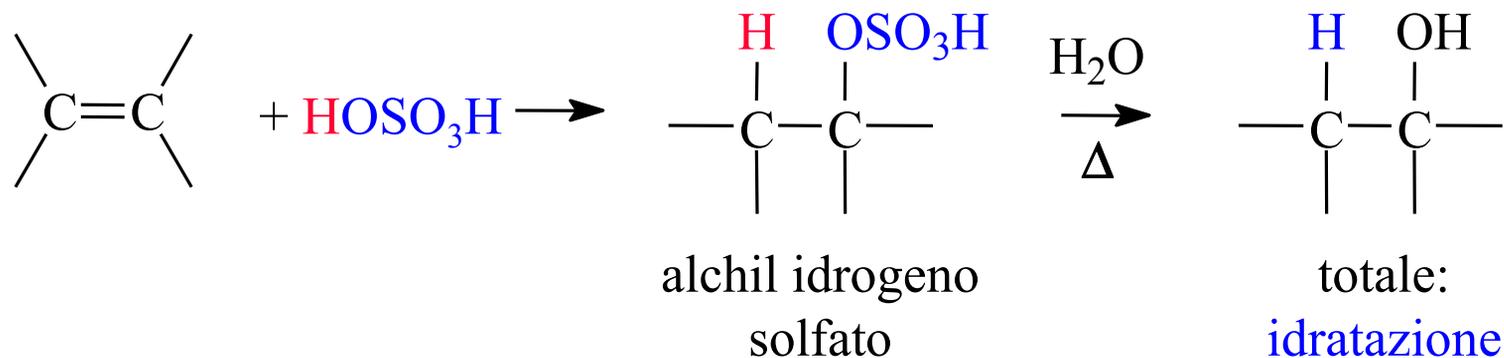
1. Addizione di acidi alogenidrici

IV. Addizione radicalica di HBr

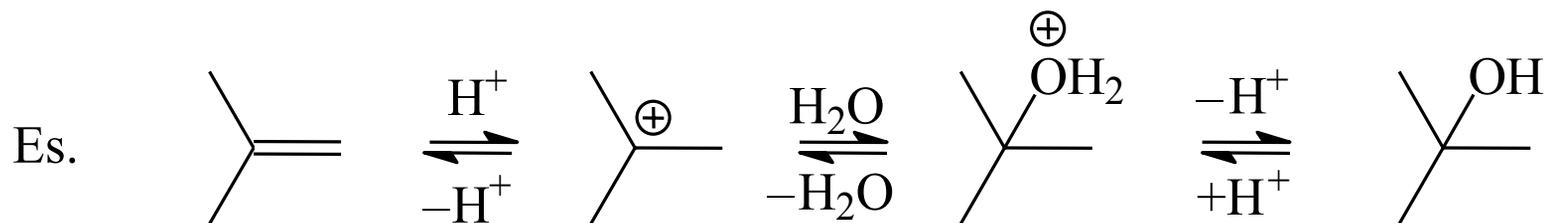
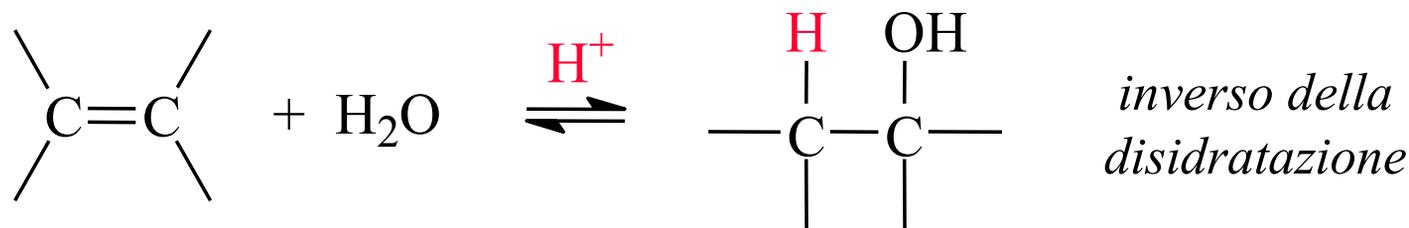
Paragone: addizione di HBr con e senza perossidi



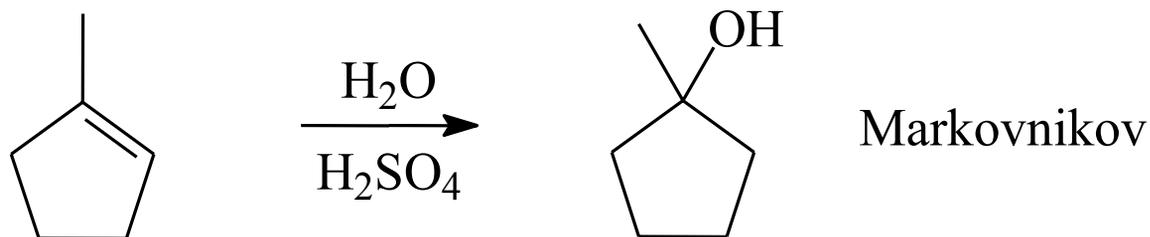
2. Addizione di acido solforico (industriale)



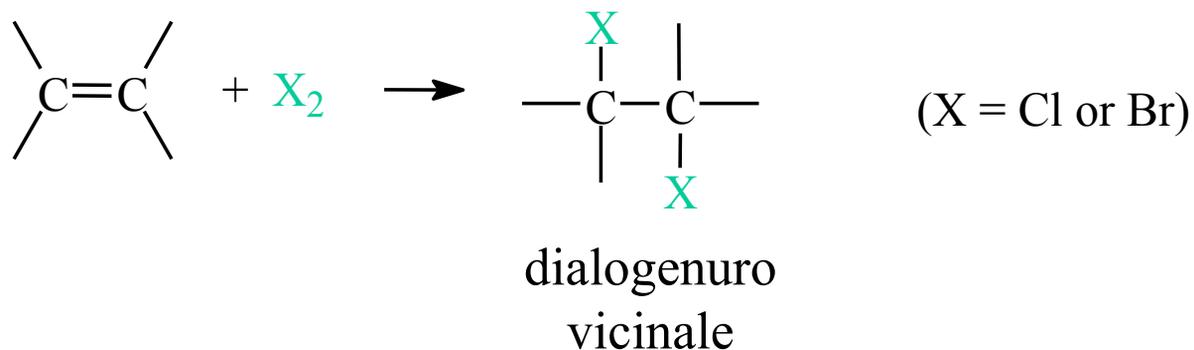
3. Idratazione acido-catalizzata



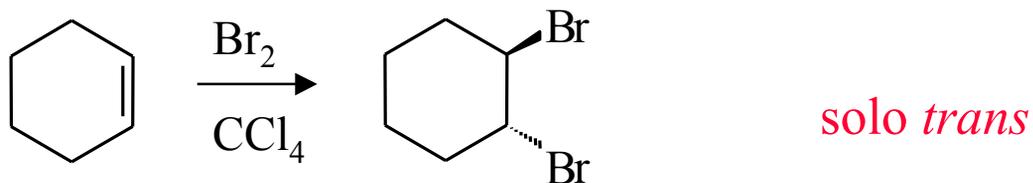
Principio di reversibilità microscopica



4. Addizione di alogeni

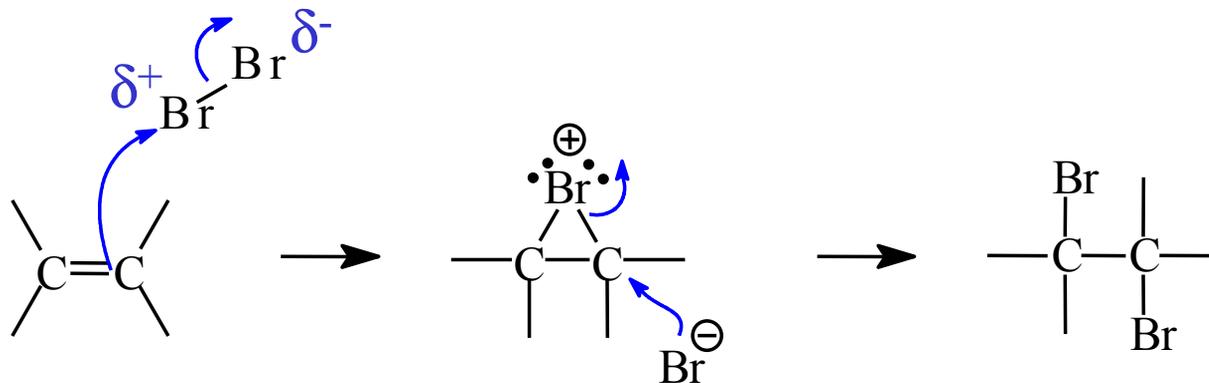


Addizione stereoselettiva *anti*:

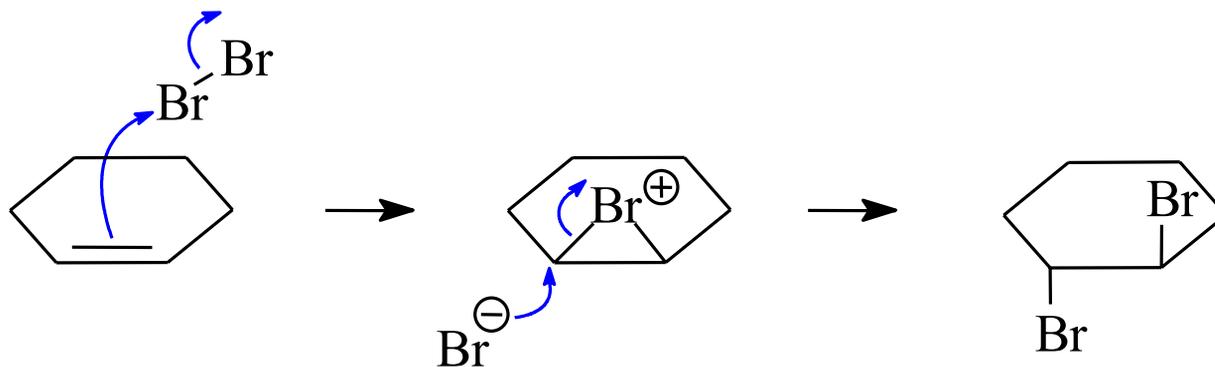


4. Addizione di alogeni

Meccanismo: ioni alonio



ione bromonio



addizione *anti*

prodotto *trans*