

ALCHINI C_nH_{2n-2}

- **Idrocarburi (C+H) insaturi;**
- **Presentano lungo la catena tripli legami C-C (un legame σ , due legami π);**
- **Composti insaturi: 1 triplo legame = 2 insaturazioni**
- **Gli alchini presentano proprietà fisiche simili a quelle degli alcani e degli alcheni: composti idrofobici ed apolari, insolubili in acqua e solubili nei solventi organici;**
- **Hanno temperature di ebollizione che aumentano all'aumentare del numero di atomi di C e diminuiscono con la ramificazione della catena;**
- **Fino a 4 atomi di C sono gassosi, da 5 a 15 atomi sono liquidi e con più di 15 atomi di C sono solidi;**
- **Hanno densità minore di quella dell'acqua.**

Nomenclatura alchini

- L'alchino presenta nella catena più lunga il **triplo legame** (suffisso **-ino**);
- **Alchino terminale**: triplo legame all'estremità della catena carboniosa; c'è un **H legato al C sp** → caratteristica strutturale importante per il comportamento chimico;
- **Alchino interno** il triplo legame si trova lontano almeno di un atomo di C dall'estremità della catena carboniosa e **non ci sono H legati agli atomi di C del triplo legame**.



Etino, acetilene

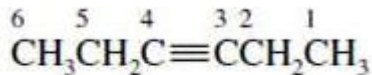
Gas infiammabile e incolore; usato come ossiacetilene, per produrre una fiamma con una temperatura di circa **3300 °C** (saldatura e il taglio di metalli)



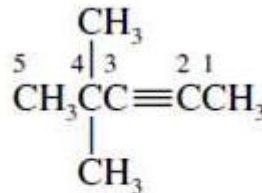
Propino



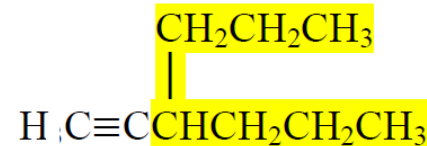
Butino



3-esino



4,4-dimetil-2-pentino



3-propil-1-esino

Ibridizzazione degli Orbitali Atomici

♣ carbonio sp

C $Z = 6$

$1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



Promozione di un e^-
dal 2s al 2p

$1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$



Ibridazione (mescolamento)

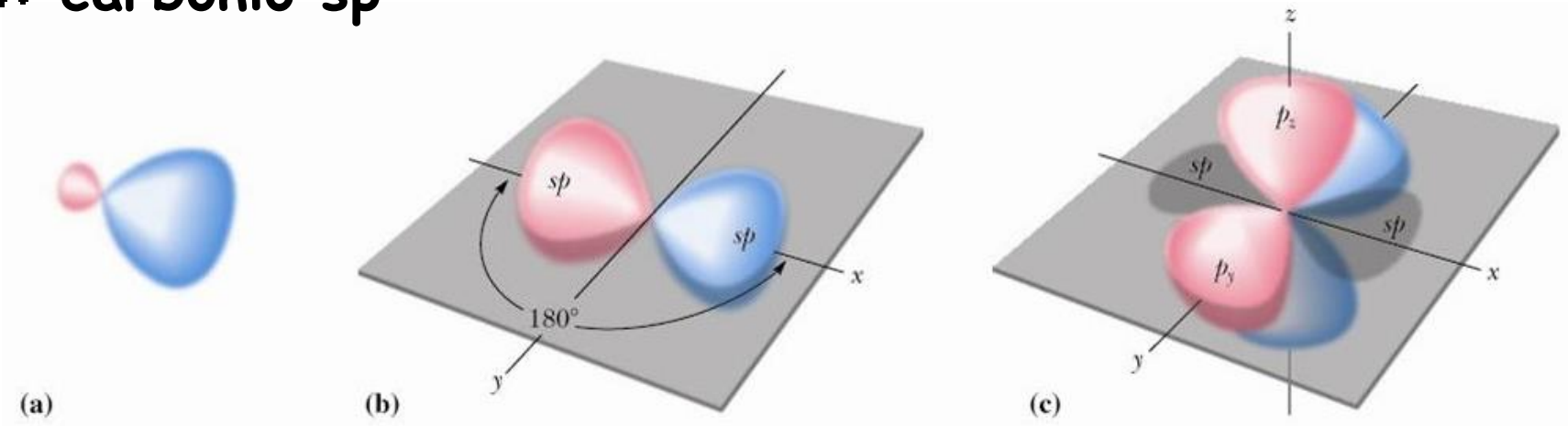
$1s^2 sp^1 sp^1 2p^1 2p^1$



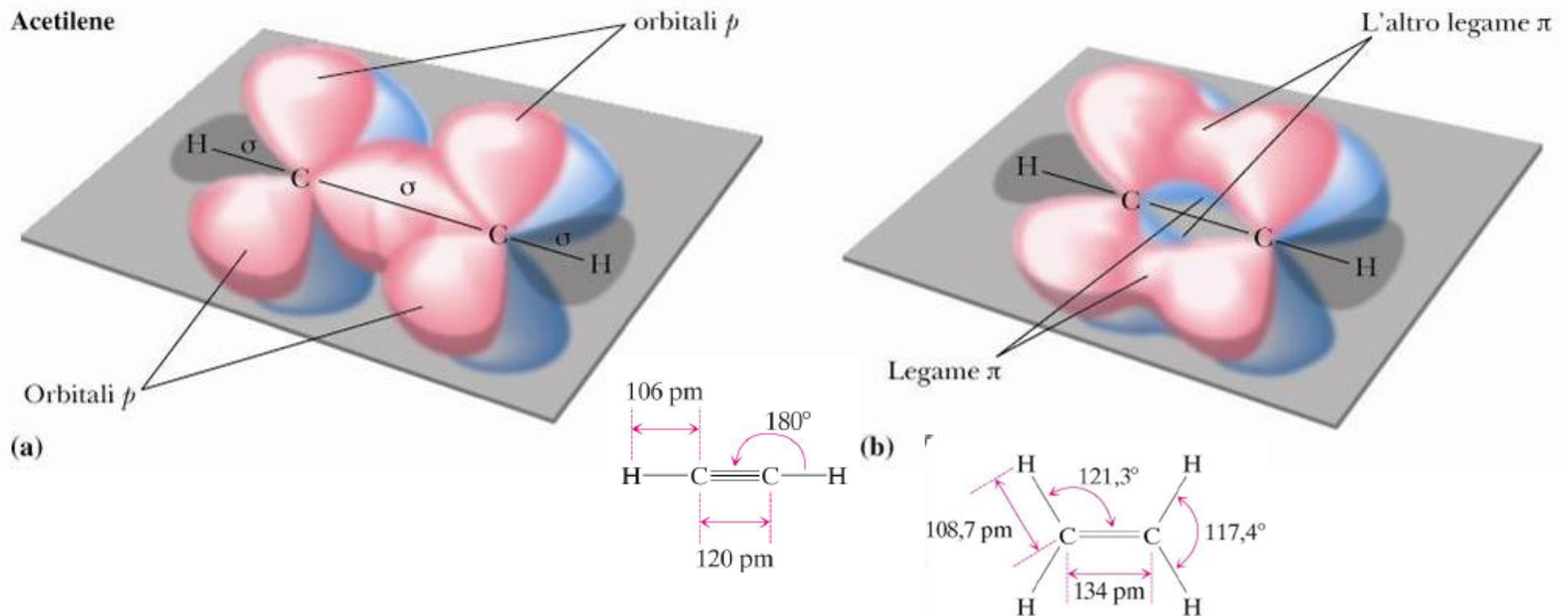
due orbitali ibridi sp
uguali e due 2p
mono-occupati

Ibridizzazione degli Orbitali Atomici

↗ carbonio sp



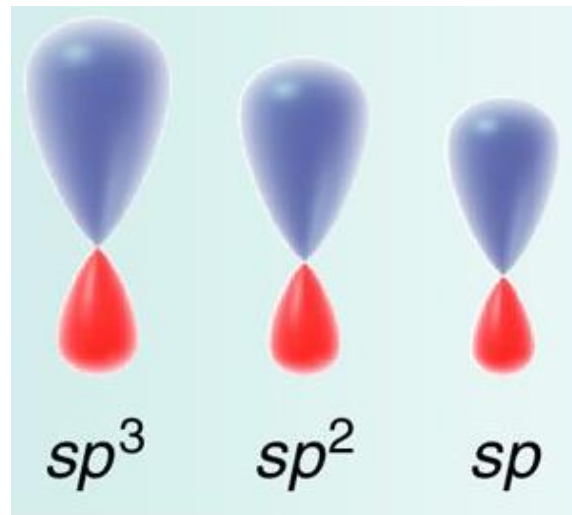
Acetilene



Lunghezza di legame e forza di legame

Nota:

- All'aumentare della percentuale di carattere s, un orbitale ibrido mantiene i suoi elettroni più vicini al nucleo e il legame diventa più corto e più forte.

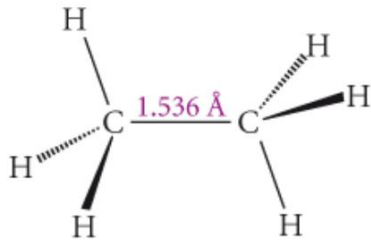


LUNGHEZZA di LEGAME

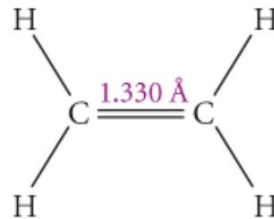
Distanza media di due nuclei tenuti insieme da legame covalente (o anche somma dei raggi covalenti degli stessi atomi).

Correlazione distanza di legame e forza di legame

Legame	Entalpia di legame (KJ) ΔH°	Lunghezza di legame (pm)
C-C	348	154
C=C	612	134
C \equiv C	837	120



etano



etilene



acetilene

Acidità degli alchini terminali

- In generale, gli idrocarburi sono acidi estremamente deboli
- Gli 1-alchini sono **idrocarburi relativamente acidi** se confrontati ad alcani ed alcheni.

	composto	pKa	
	HF	3.2	
HC≡CH	H ₂ O	15.7	26
	NH ₃	36	
	H ₂ C=CH ₂	45	
	CH ₄	60	

pKa minore → acido più forte

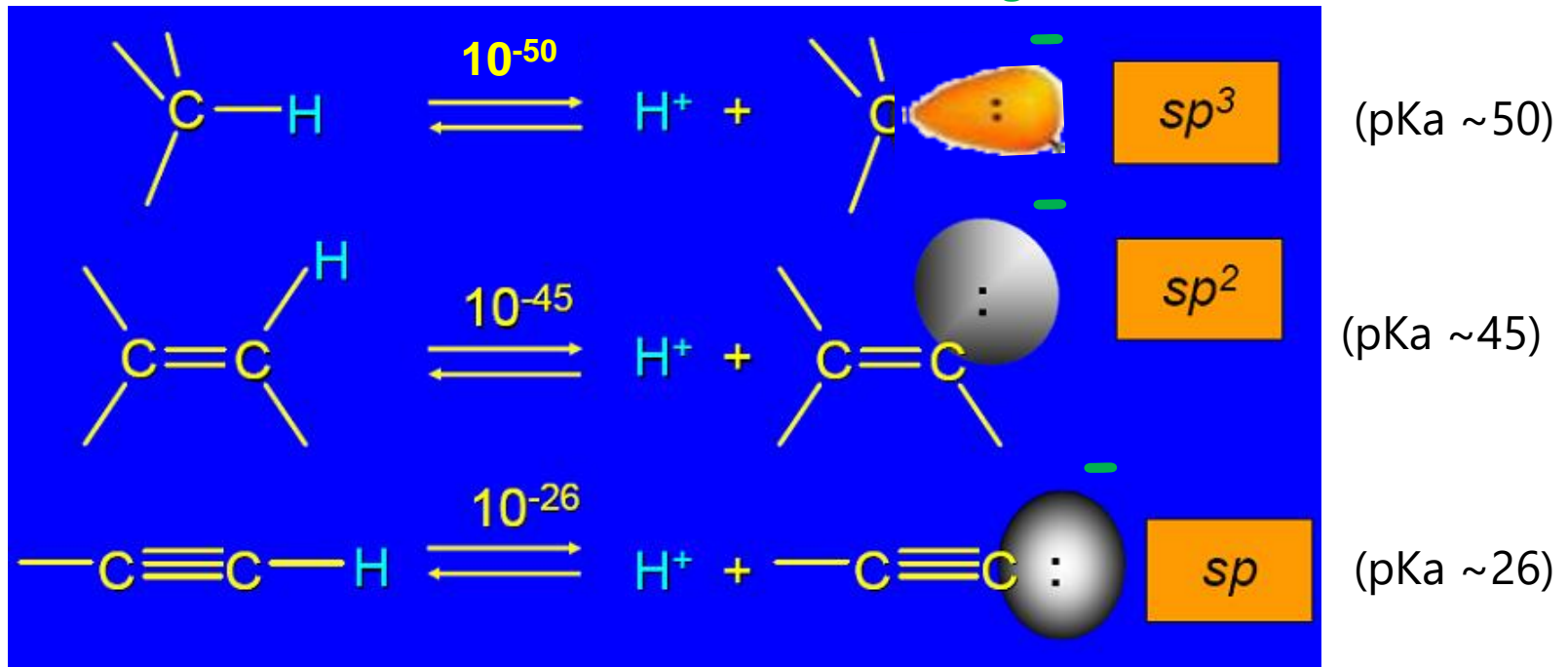
La (relativa) acidità degli alchini terminali dipende da:

↗ Ibridazione e elettronegatività

↗ Gli elettroni in un orbitale con maggior carattere *s* sono più vicini al nucleo e, quindi, più trattenuti

Acidi deboli

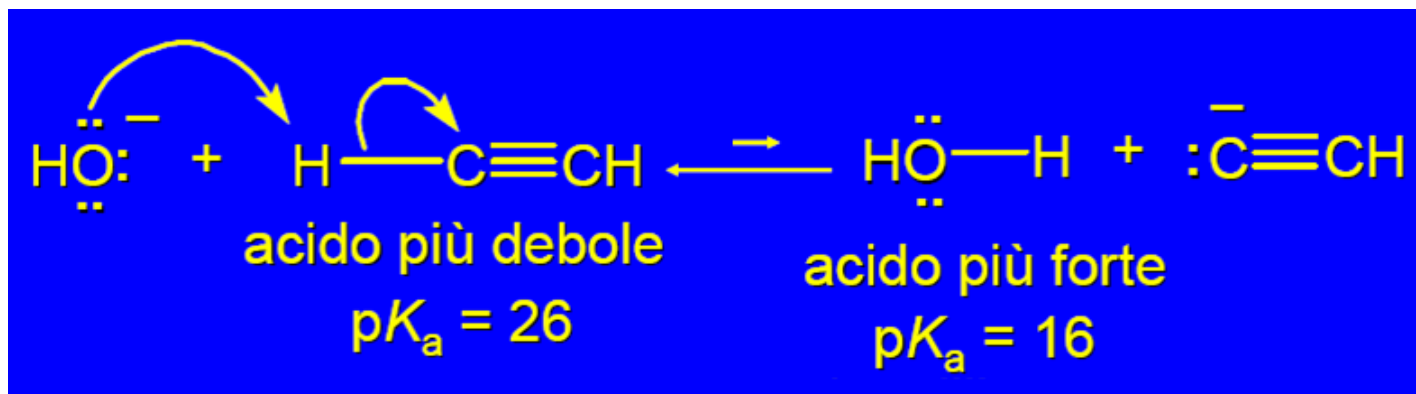
Basi coniugate = Carbanioni



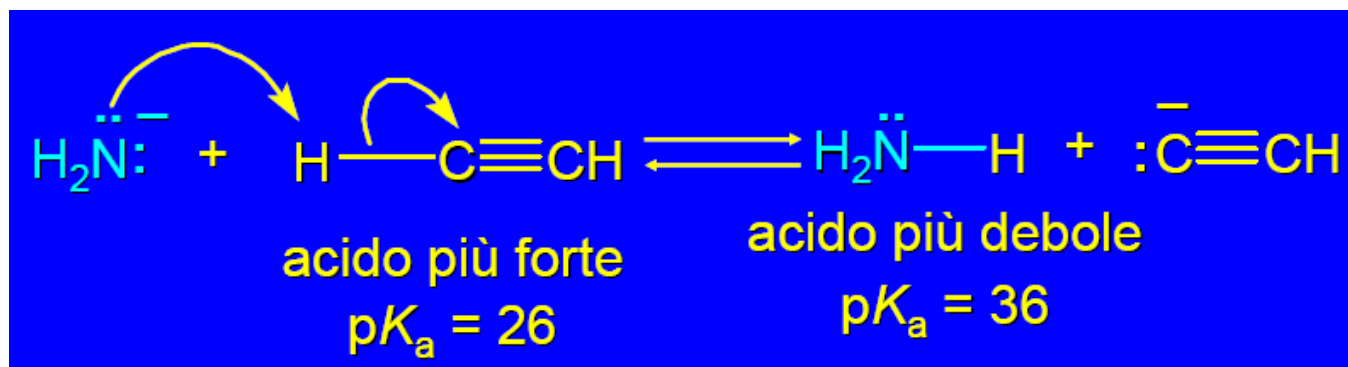
Quindi, il protone legato all'atomo di C del triplo legame, ibridato *sp*, è allontanato più facilmente di quello legato all'atomo di C del doppio legame.

Acidità degli alchini terminali

➤ nucleofili al carbonio: **Carbanioni**

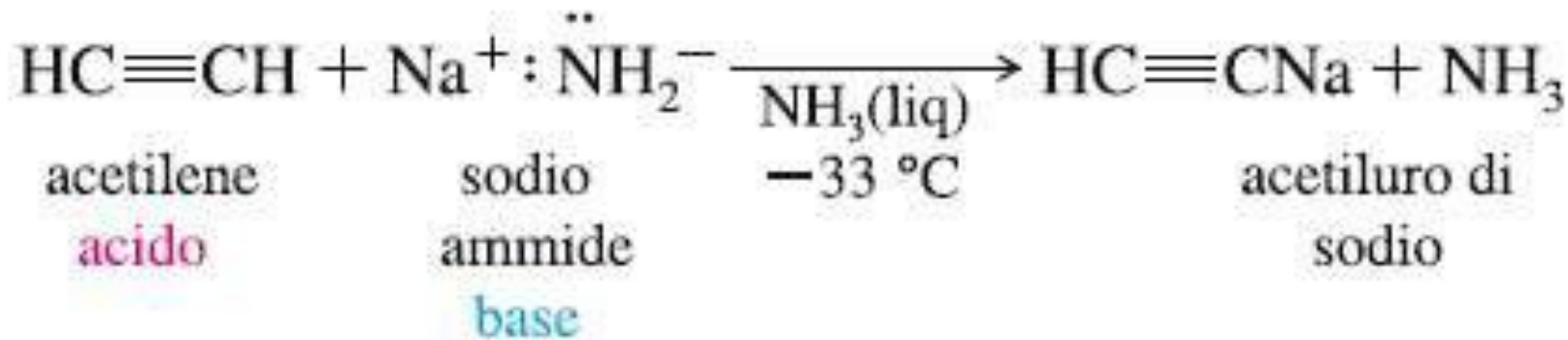
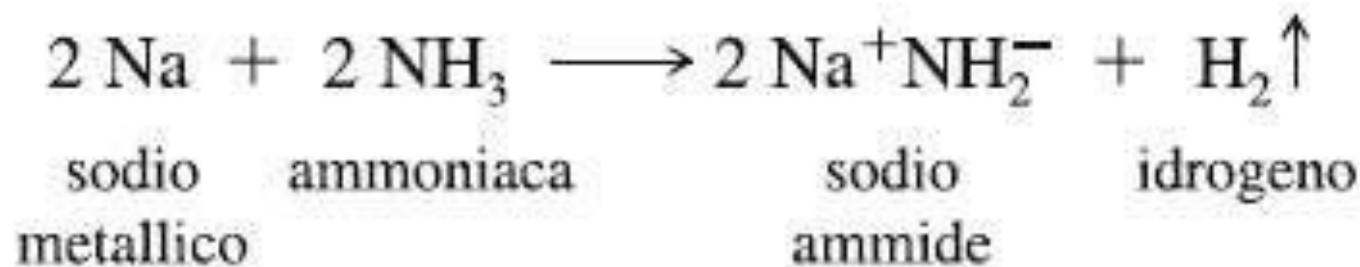


Nelle reazioni acido-base l'equilibrio è spostato verso la formazione delle specie più deboli.



Che base bisogna usare?

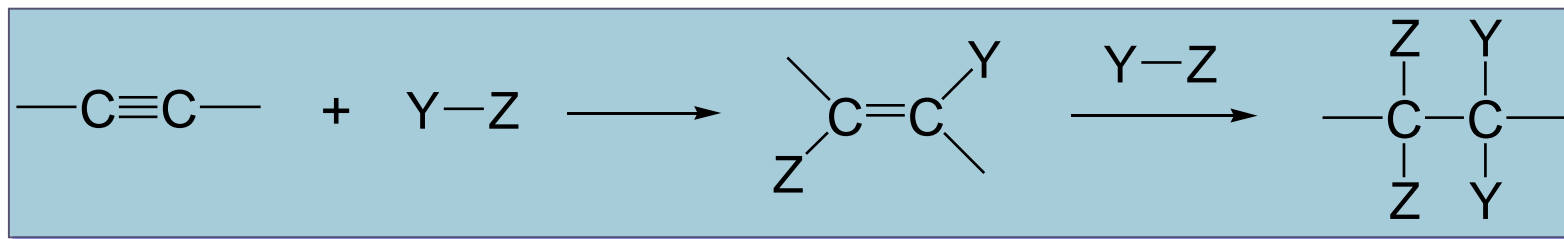
Per rimuovere l'idrogeno legato al carbonio sp dell'alchino terminale bisogna usare una base il cui acido coniugato sia più debole dell'alchino (pK_a maggiore).



Reazioni degli alchini

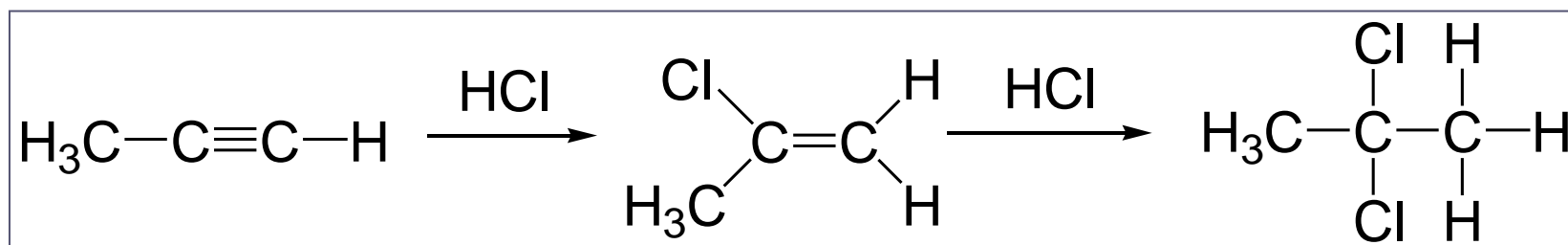
➤ Nella maggior parte dei casi, gli alchini si comportano come gli alcheni;

➤ La reazione caratteristica degli alchini è l'addizione elettrofila al triplo legame

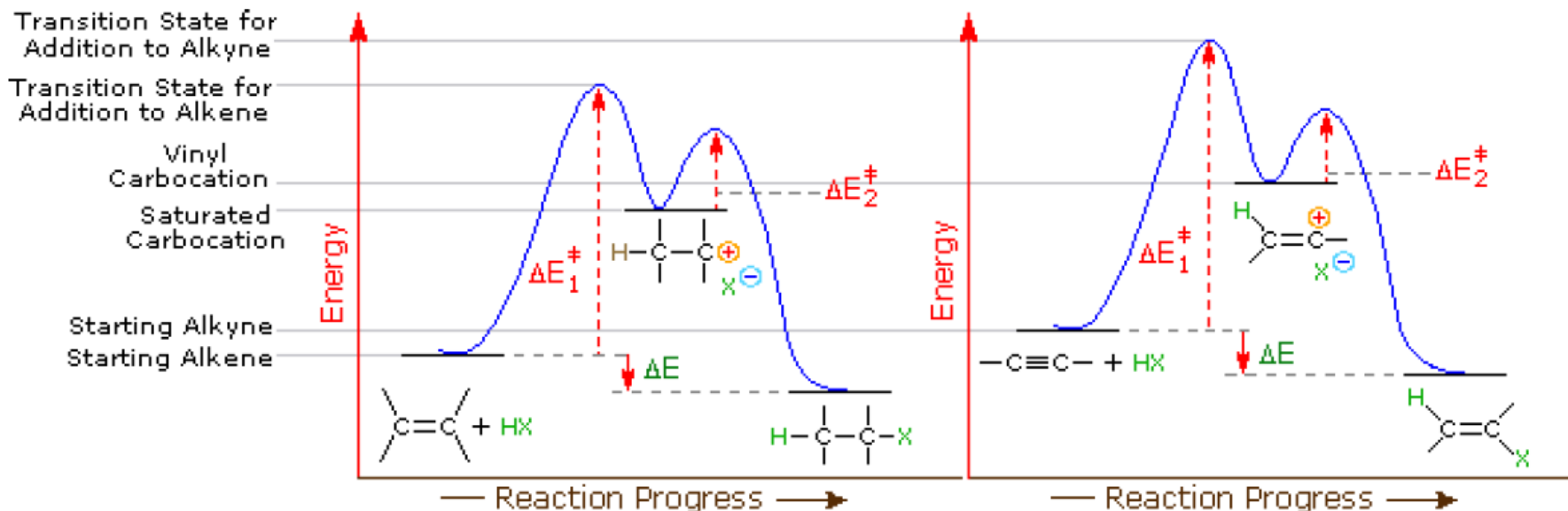


A seconda delle *quantità stechiometriche di reagente e/o condizioni operative*, è possibile fermarsi alla singola addizione (formazione *alchene*), o ottenere una *doppia addizione*, con formazione di un *composto saturo*.

➤ Le addizioni di reagenti asimmetrici agli alchini procedono con le orientazioni che si possono prevedere sulla base della stabilità relativa dei possibili carbocationi intermedi



La regola di Markovnikov viene rispettata in ogni passaggio e lo ione H^+ è l'elettrofilo attaccante



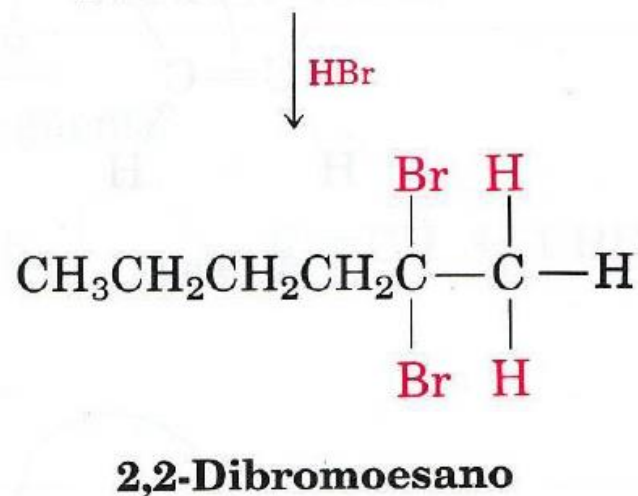
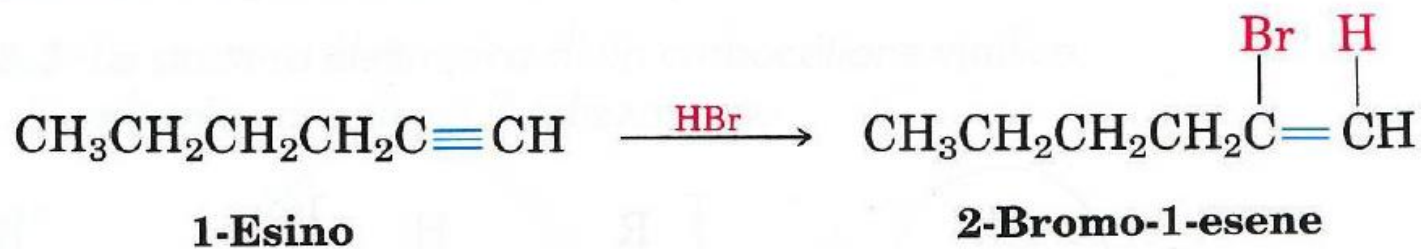
A Comparison of Energy Profiles for Electrophilic Addition to Alkenes and Alkynes

Carbocation Stability	CH_3^+	$\text{RCH}=\text{CH}^+$	RCH_2^+	$\text{RCH}=\text{CR}^+$	R_2CH^+	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$	R_3C^+
	Methyl	1°-Vinyl	1°	2°-Vinyl	2°	1°-Allyl	1°-Benzyl	3°

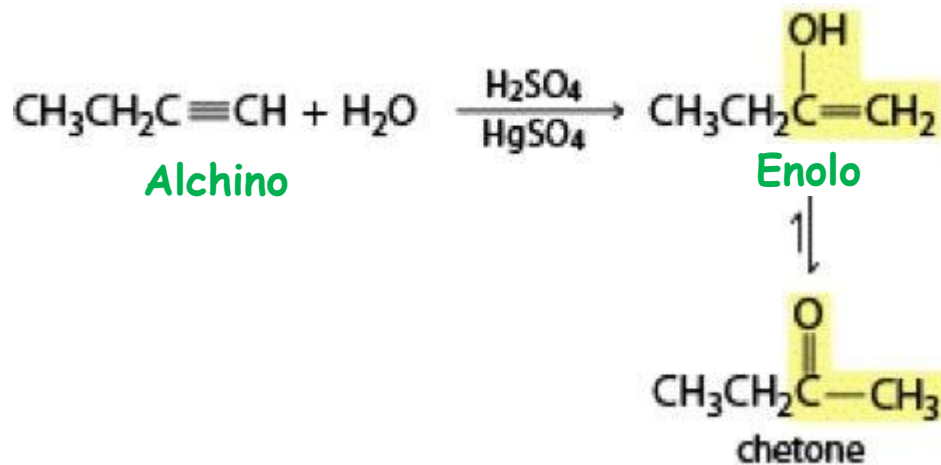
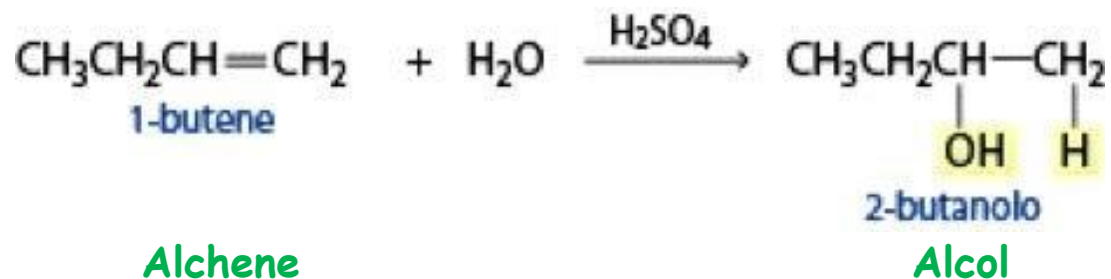
Alchini meno stabili degli alcheni corrispondenti (partono da un livello energetico più alto), **ma meno reattivi** verso l'addizione elettrofila (il carbocatione vinilico ha un energia maggiore del corrispondente C^+ saturo e quindi un' $E_{\text{attiv.}}$ per la sua formazione più alta)



Reazioni di addizione di HX

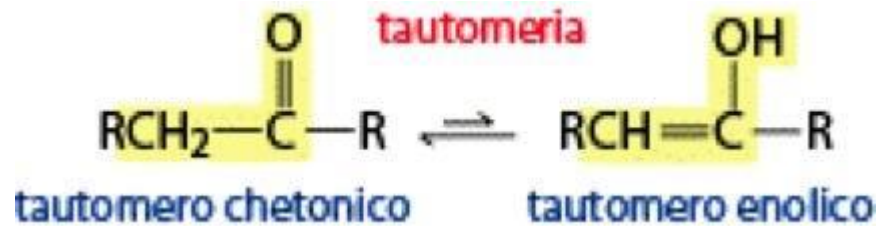


IDRATAZIONE DEGLI ALCHINI

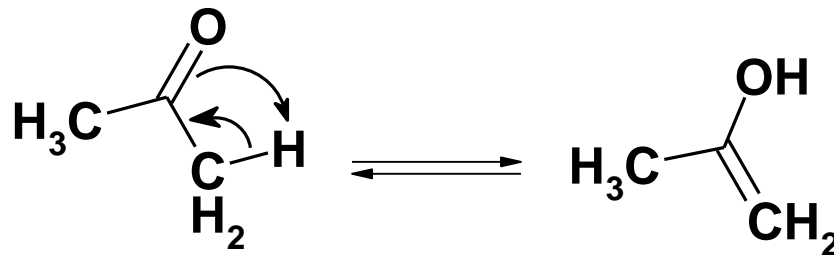


Enolo: un composto che presenta un **doppio legame C=C** e un **gruppo OH** legato a uno dei due carboni sp^2 .

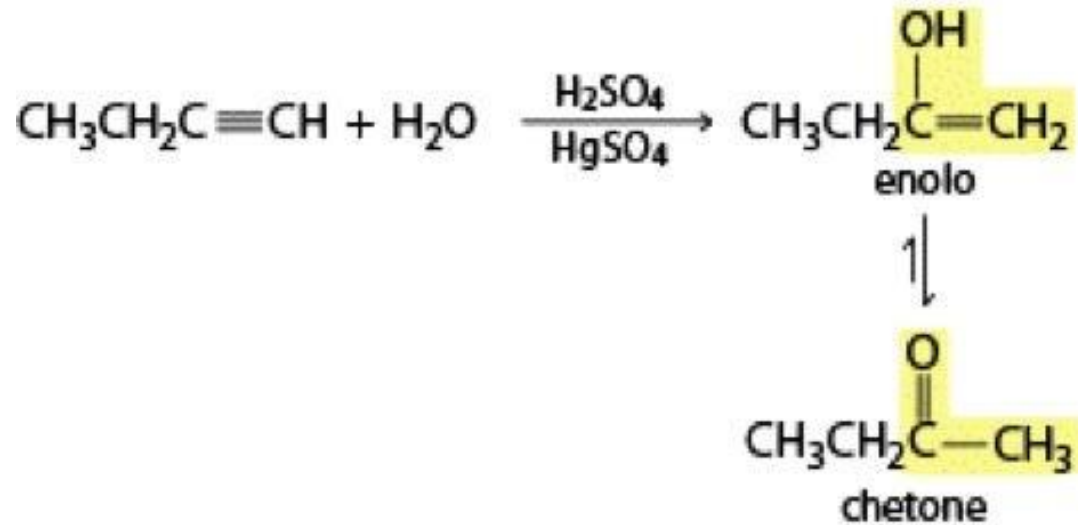
L'intermedio enolico **riarrangia** per formare un **gruppo carbonilico, C=O** (**TAUTOMERIA CHETO-ENOLICA: è un equilibrio**)



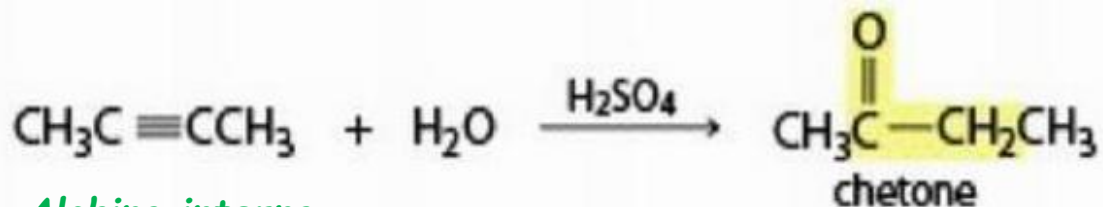
Chetoni ed enoli differiscono per la posizione del legame doppio e di un idrogeno e si definiscono **tautomeri**. Sono in equilibrio tra loro ma all'equilibrio predomina il tautomero chetonico.



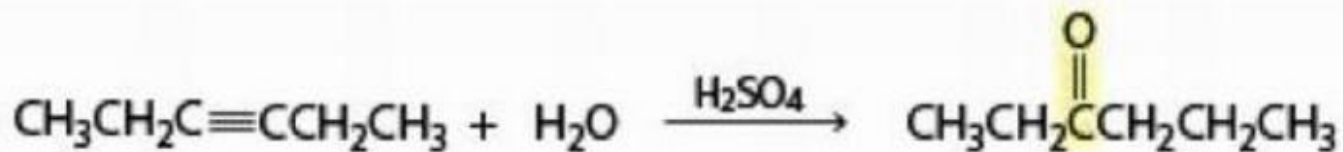
Movimento concertato di elettroni e protoni intramolecolare



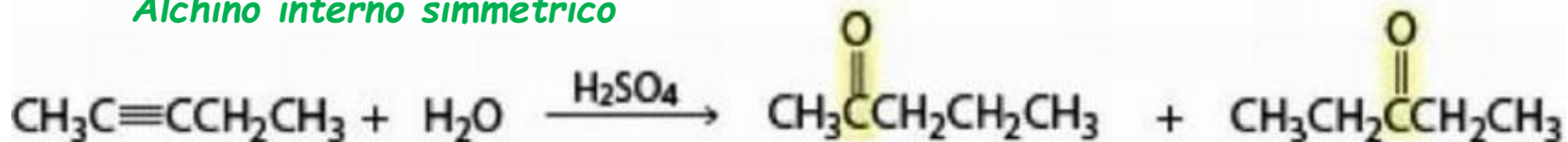
Gli alchini terminali sono meno reattivi degli alchini interni nelle reazioni di addizione di acqua. Essi reagiranno con H_2O se si aggiunge lo ione mercurico (Hg^{2+}) alla miscela di reazione



*Alchimo interno
simmetrico*



Alchimo interno simmetrico

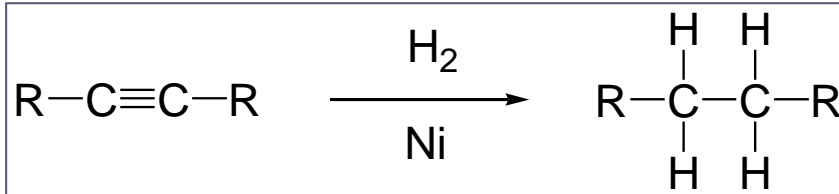


*Alchimo interno
asimmetrico*

Da un alchimo simmetrico o terminale si ottiene un unico chetone

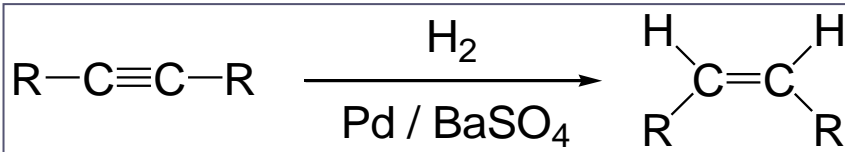
Idrogenazione degli alchini

Addizione sin



Alcano

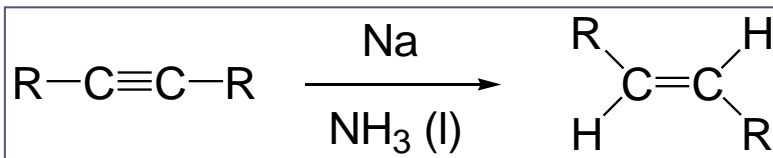
Idrogenazione Catalitica



(Catalizzatore metallico avvelenato) Alchene

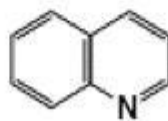
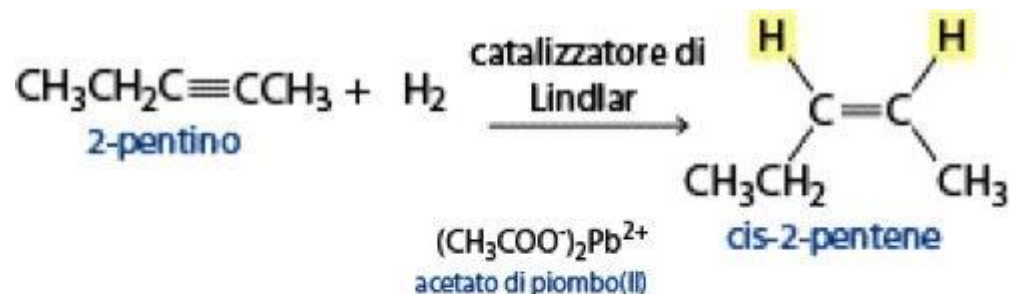
Lo stadio di riduzione ad alchene è di notevole interesse pratico.

Addizione anti



L'isomero che si forma dipende dall'agente riducente utilizzato

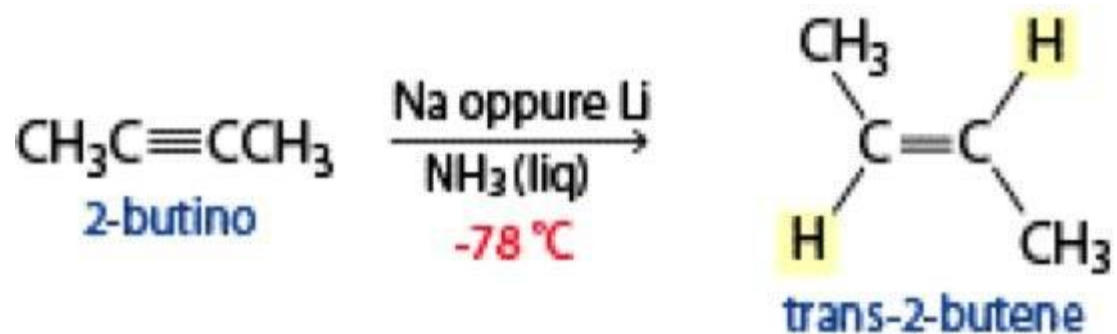
Formazione di alcheni Z



chinolina

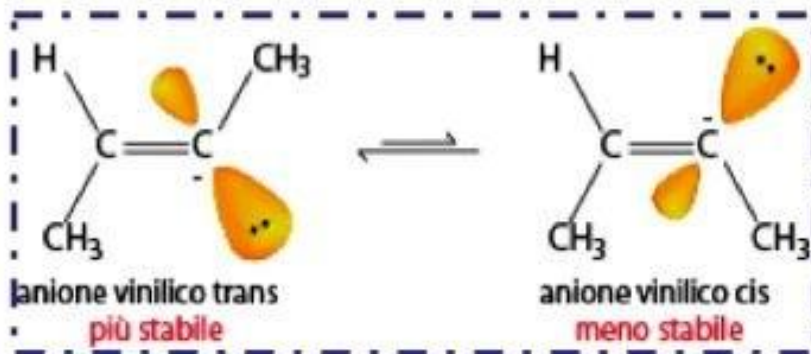
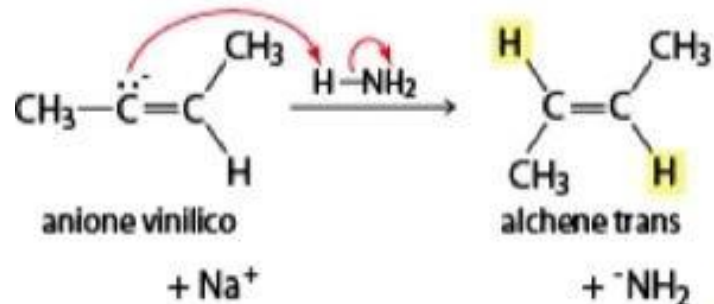
Utilizzando un catalizzatore avvelenato è possibile fermare l'addizione allo stadio di alchene

Formazione di alcheni *E*



riduzione con sodio o litio in
ammoniaca liquida

Meccanismo radicalico



Riassunto reazioni alchini

