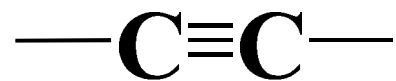
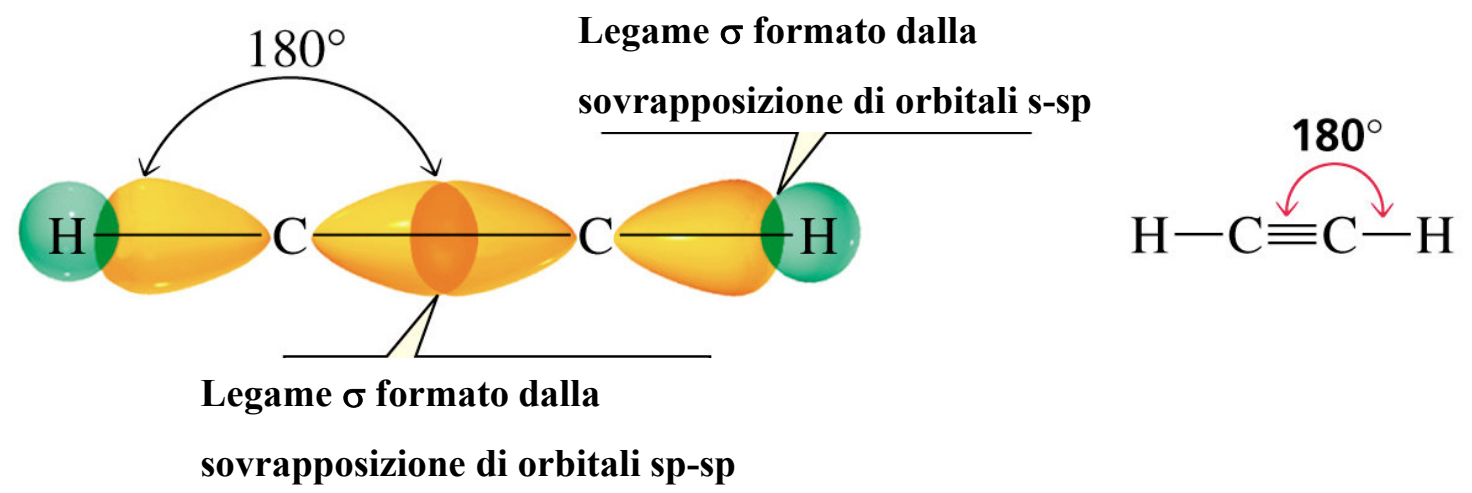
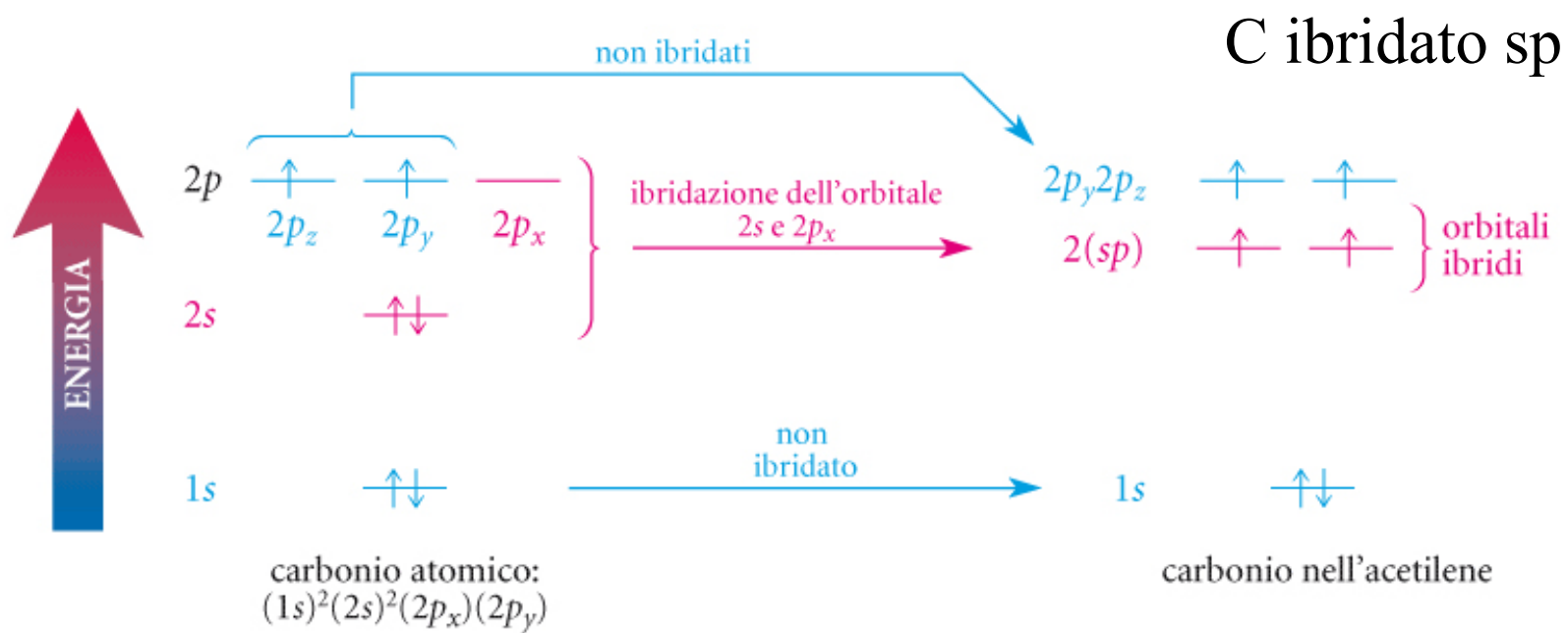
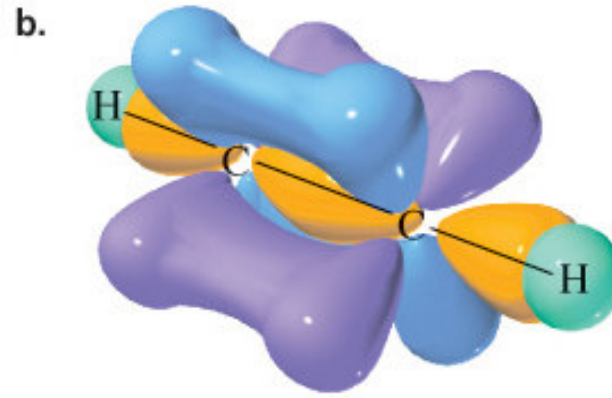
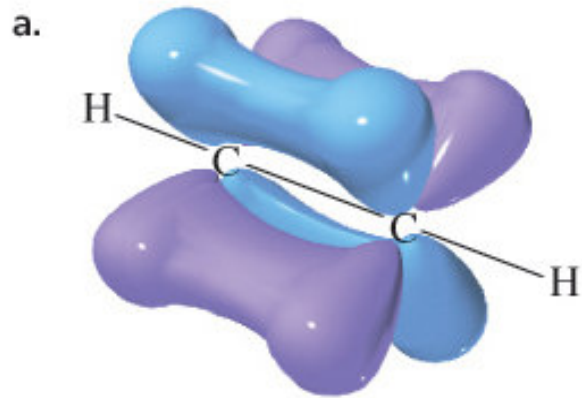


# ALCHINI



Gruppo funzionale degli alchini (idrocarburi insaturi):  
triplo legame carbonio-carbonio





◀ **Figura6.1**

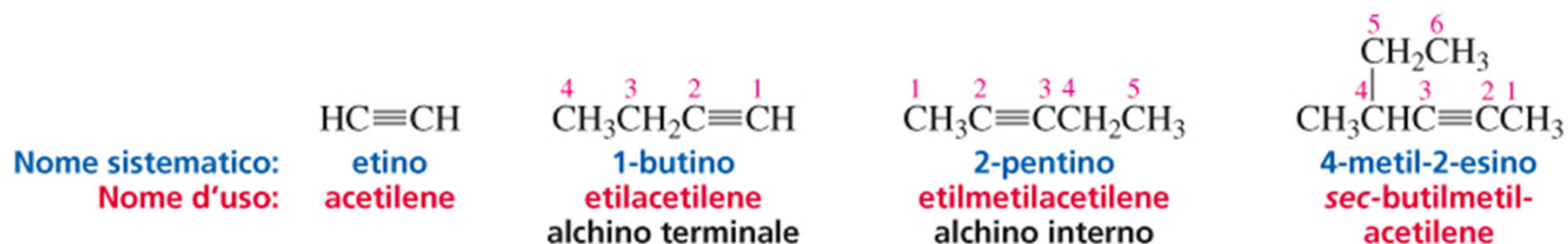
(a) Ciascuno dei due legami  $\pi$  di un triplo legame è formato dalla sovrapposizione laterale di un orbitale  $p$  di un carbonio con un orbitale  $p$  parallelo del carbonio adiacente.

(b) Un triplo legame è formato da un legame  $\sigma$  originato dalla sovrapposizione  $sp-sp$  (in giallo) e da due legami  $\pi$  originati dalla sovrapposizione  $p-p$  (in viola ed in blu).

## Nomenclatura

Il nome sistematico di un alchino si ottiene sostituendo la desinenza “ano” dell’alcano con quella “ino”.

Analogamente a quanto si fa per dare il nome a composti con altri gruppi funzionali, si numera la catena carboniosa più lunga contenente il triplo legame nella direzione che ci permette di dare al suffisso del gruppo funzionale alchino il numero più basso possibile.



Nella nomenclatura d’uso, gli alchini vengono denominati come *acetileni sostituiti*.

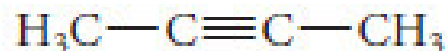
## Nomenclatura

Nella **nomenclatura d'uso**, gli alchini vengono denominati come *acetileni sostituiti*.

Il nome d'uso si ottiene citando, in ordine alfabetico, il nome dei gruppi alchilici che hanno sostituito i due idrogeni dell'acetilene.



**metilacetilene**



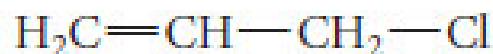
**dimetilacetilene**



**etilmetilacetilene**



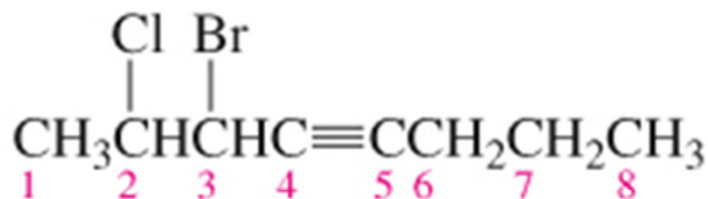
**cloruro di propargile**



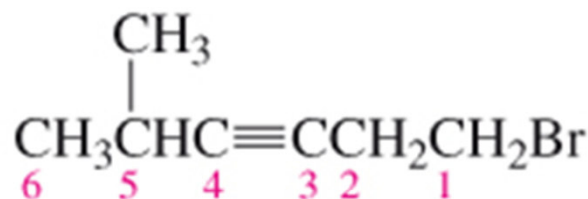
**cloruro di allile**

## Nomenclatura

Il **nome sistematico** corretto è quello che permette di dare il numero più basso al primo sostituito. Se il composto contiene più di un sostituito, questi vengono elencati in ordine alfabetico.



**3-bromo-2-cloro-4-ottino**  
e non 6-bromo-7-cloro-4-ottino  
perché  $2 < 6$

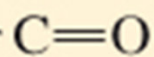


**1-bromo-5-metil-3-esino**  
e non 6-bromo-2-metil-3-esino  
perché  $1 < 2$

# Nomenclatura in presenza di più gruppi funzionali

Tabella 6.1 Ordine di priorità dei suffissi dei gruppi funzionali

alta  
priorità



>



>



>

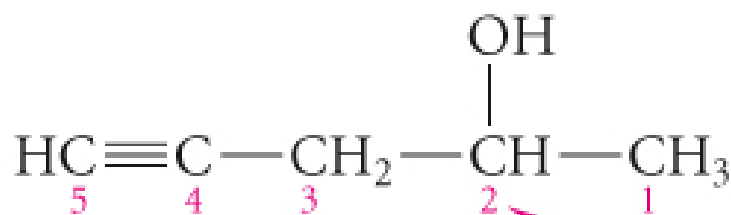


=



bassa  
priorità

al doppio legame è data maggiore priorità rispetto al triplo legame solo quando bisogna scegliere tra loro



4-pentin-2-olo

il gruppo OH ha la  
priorità nella numerazione

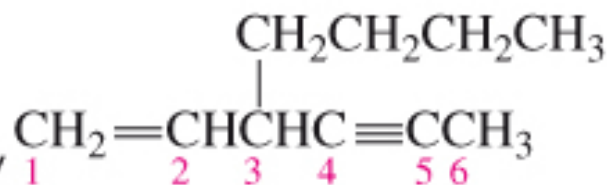
## Nomenclatura in presenza di più gruppi funzionali



**5-epten-1-ino**  
e non 2-epten-6-ino  
perché  $1 < 2$



**1-epten-5-ino**  
e non 6-epten-2-ino  
perché  $1 < 2$



**3-butil-1-esen-4-ino**

la catena continua più lunga ha otto carboni, ma essa non contiene entrambi i gruppi funzionali; quindi, il composto è nominato come un esino perché la catena più lunga contenente entrambi i gruppi funzionali ha sei carboni

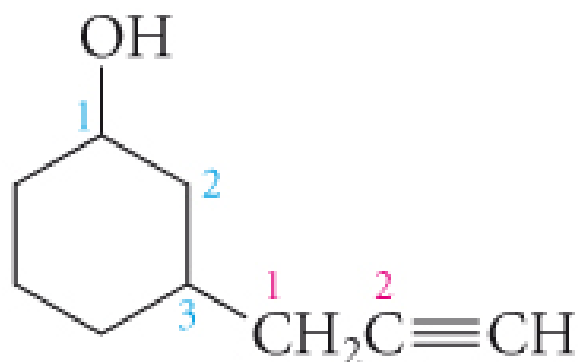
Quando i gruppi funzionali sono un doppio ed un triplo legame, la catena viene numerata nella direzione che porta **al nome contenente il numero più basso possibile** per il primo gruppo funzionale trovato



**gruppo etinile**  
(etinø + ile)



**gruppo 2-propinile**



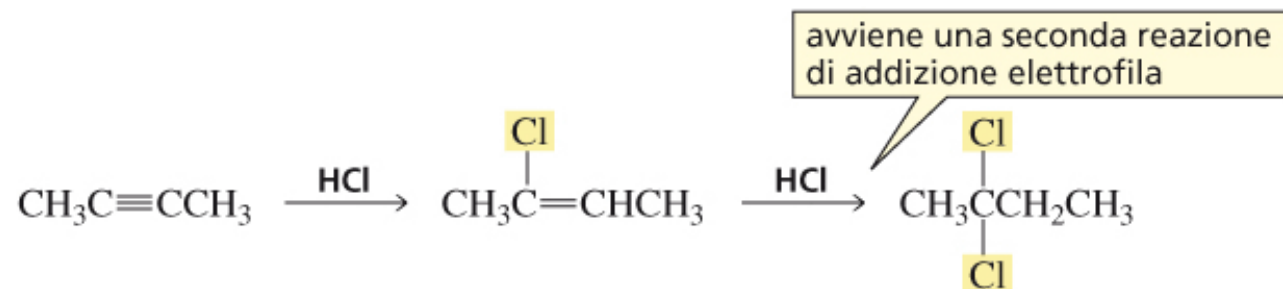
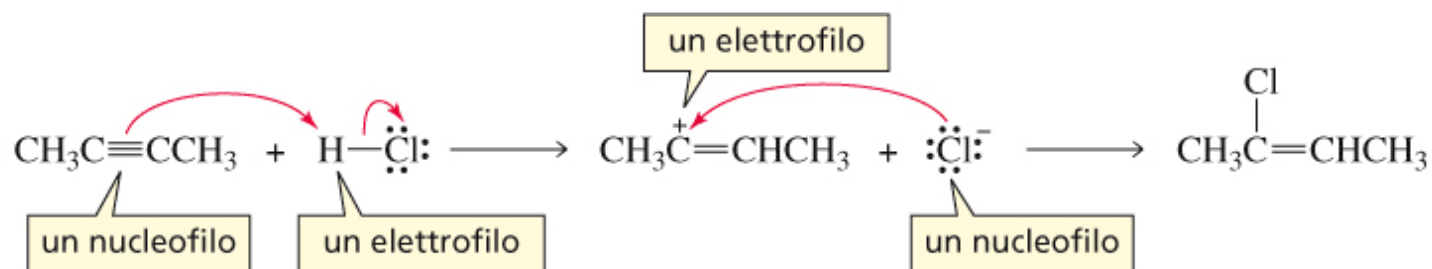
**3-(2-propinil)cicloesano**

↑  
posizione del gruppo 2-propinile sull'anello

↑  
posizione del triplo legame nel sostituente

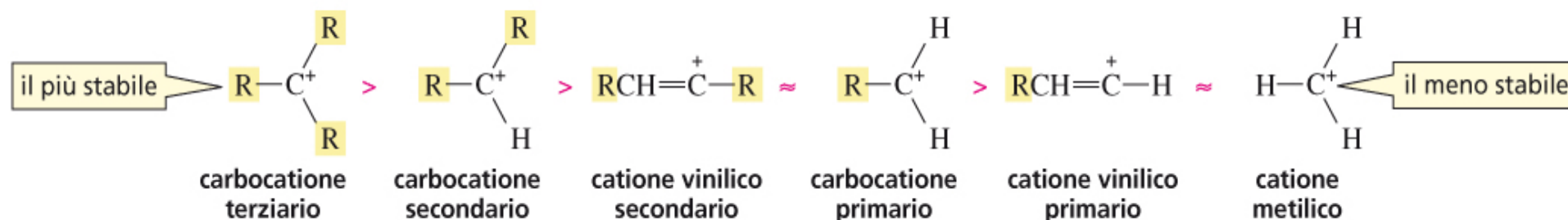


## MECCANISMO DELLA REAZIONE DI ADDIZIONE ELETTROFILA



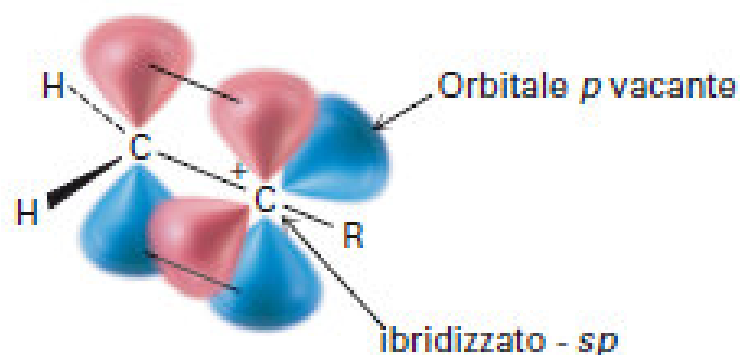
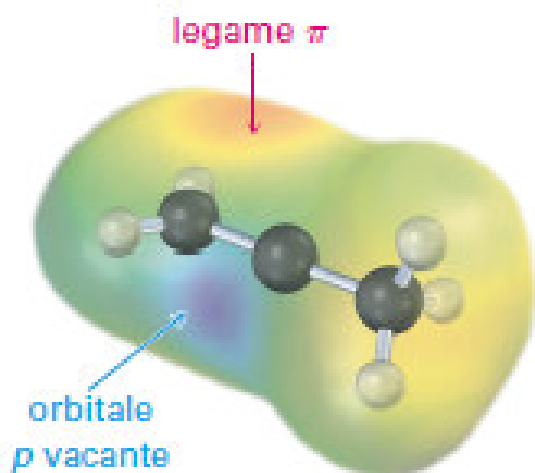
**diogenuro geminale**

stabilità relative dei carbocationi

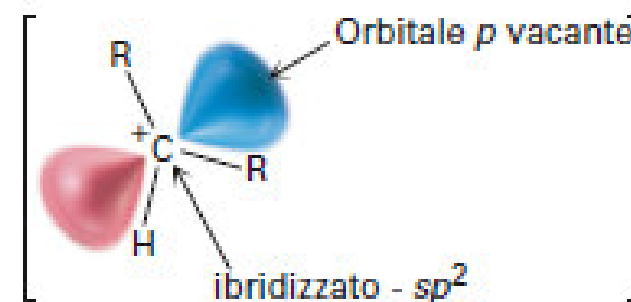


## Addizione di HCl, HBr, Cl<sub>2</sub> e Br<sub>2</sub>

Il carbocatione vinilico ha un carbonio ibridizzato  $sp$  e si forma con maggiore difficoltà di un carbocatione alchilico

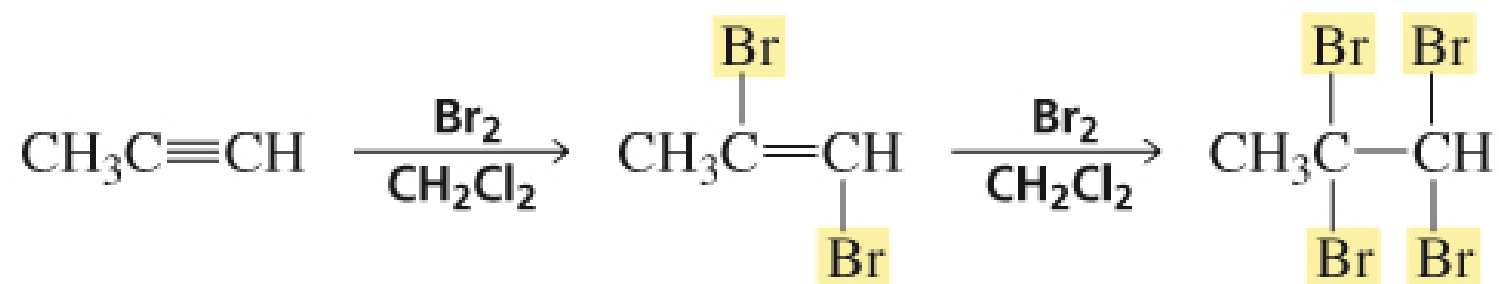
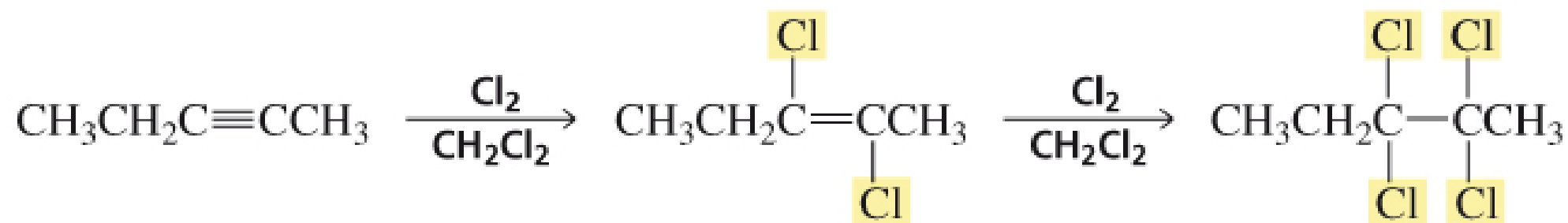


Carbocatione vinilico 2°

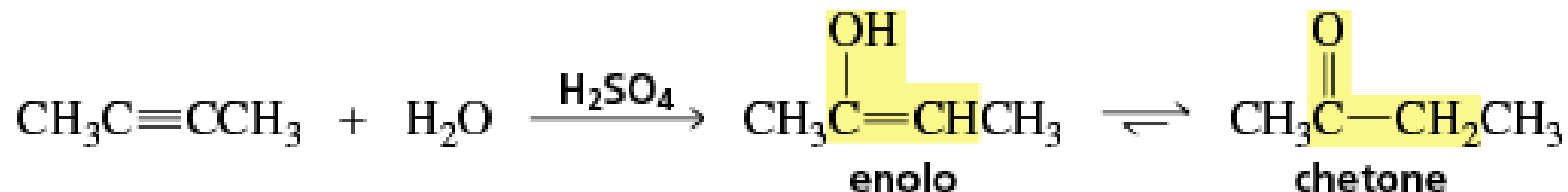


Carbocatione alchilico 2°

**Figura 9.2** Struttura di un carbocatione vinilico secondario. L'atomo di carbonio cationico è ibridizzato  $sp$  ed ha un orbitale  $p$  vacante perpendicolare al piano degli orbitali del legame  $\pi$ . Un solo gruppo  $R$  è attaccato al carbonio carico positivamente, invece che due come in un carbocatione alchilico secondario. La mappa di potenziale elettrostatico mostra che le **regioni maggiormente positive** coincidono con i lobi dell'orbitale  $p$  vacante e sono perpendicolari alle **regioni maggiormente negative** associate al legame  $\pi$ .



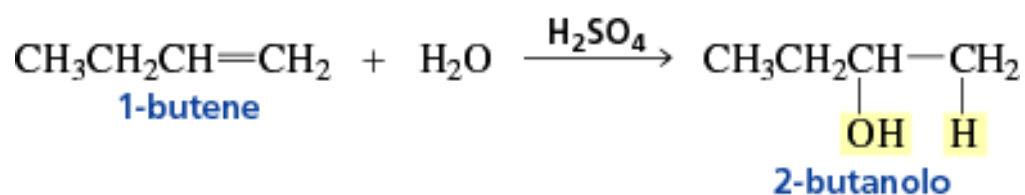
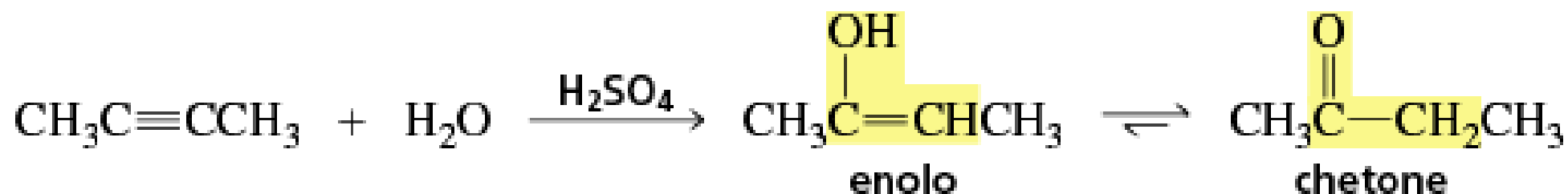
## Addizione di H<sub>2</sub>O



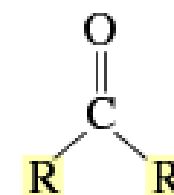
Gli alchini subiscono l'addizione acido-catalizzata di acqua. Il prodotto della reazione è un **enolo**: ovvero un composto che presenta un doppio legame carbonio-carbonio ed un gruppo OH legato ad uno dei carboni  $sp^2$ .

(la desinenza “ene” indica la presenza del doppio legame e la desinenza “olo” quella del gruppo OH)

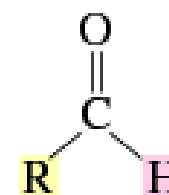
## ADDIZIONE di H<sub>2</sub>O



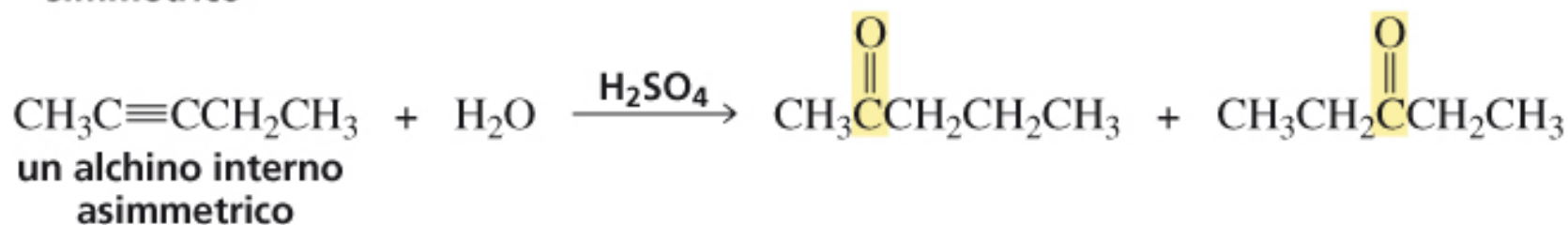
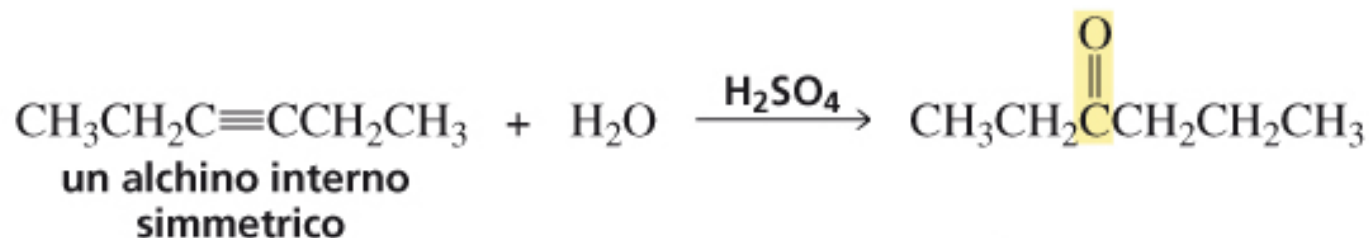
gruppo carbonilico



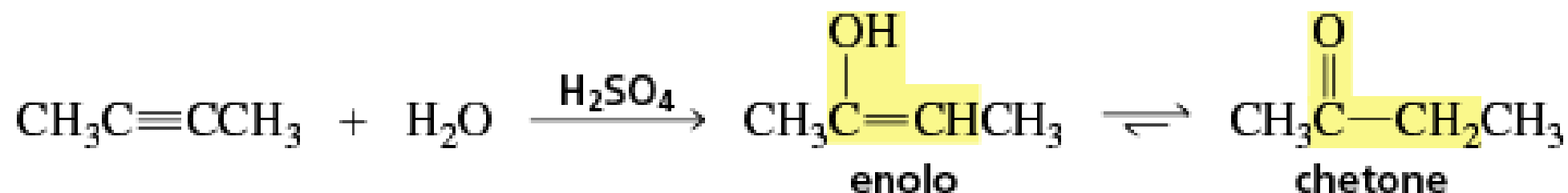
chetone



aldeide



## ADDIZIONE di H<sub>2</sub>O

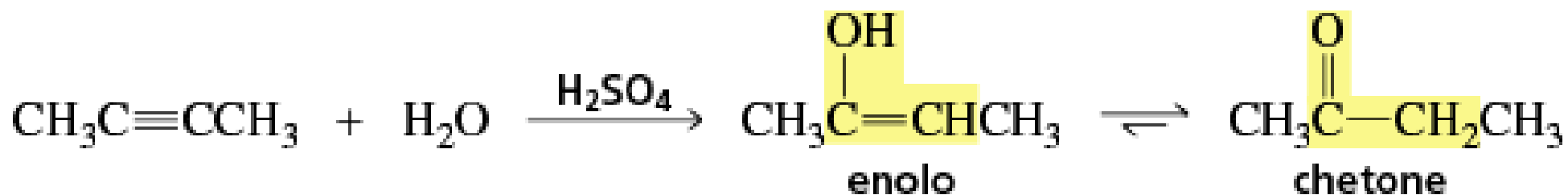


L'intermedio enolico si riarrangia per dare un *chetone*.

Un carbonio legato attraverso un doppio legame ad un ossigeno viene detto **carbonile**:

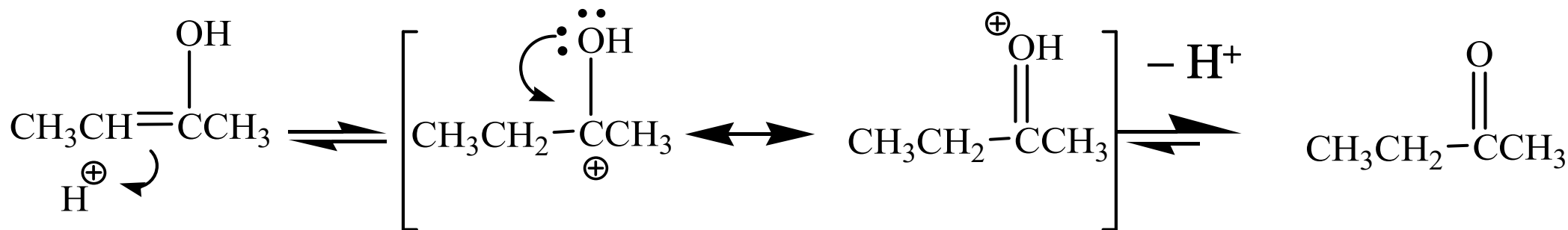
un **chetone** è un composto che presenta due gruppi alchilici legati ad un gruppo carbonilico;

un'**aldeide** è un composto che presenta almeno un idrogeno legato ad un gruppo carbonilico.



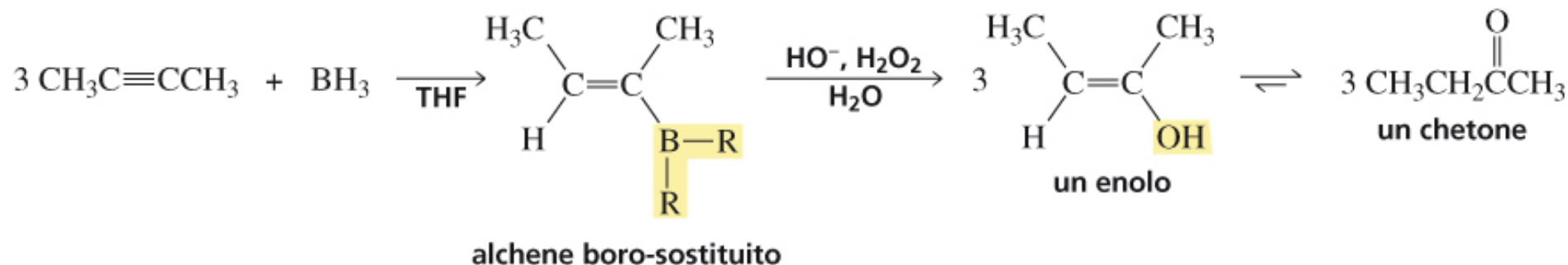
I **tautomeri** sono isomeri in rapido equilibrio.

I tautomeri cheto-enolici differiscono nella posizione di un doppio legame e di un idrogeno.



# ALCHINI TERMINALI

## Idroborazione-ossidazione

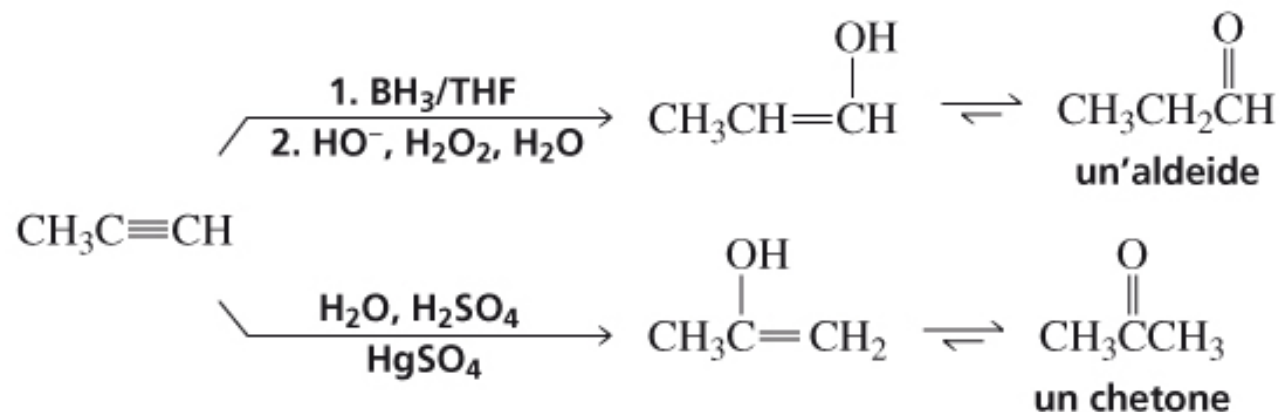


**Una mole** di  $\text{BH}_3$  (si deve arrestare la reazione allo stadio di alchene\*) reagisce con **tre moli** di alchino per formare una mole di trialchenilborano; poi si aggiunge alla miscela di reazione idrossido di sodio acquoso e perossido di idrogeno e il risultato finale, come nel caso degli alcheni, è la sostituzione del boro con un gruppo OH. L'enolo riarrangia a chetone.

*\*Nel caso degli alchini interni, i sostituenti presenti sul trialchenilborano impediscono lo svolgersi della seconda reazione di addizione.*

*Con gli alchini terminali (meno impedimento sterico) si usa disiamilborano i cui gruppi alchilici piuttosto ingombranti del disiamilborano ostacolano una seconda addizione all'alchenildisiamilborano. ("siamil" sta per secondario iso **amile**; amile è un nome d'uso per un frammento a cinque atomi di carbonio).*

## Idroborazione-ossidazione

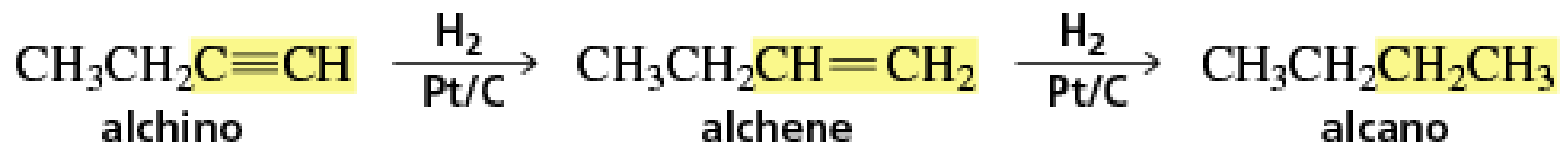


L'addizione del borano (o del disiamilborano) **agli alchini terminali** mostra la stessa regioselettività che abbiamo visto per l'addizione di borano agli alcheni. Il boro, con il suo orbitale vuoto in cerca di elettroni, si addiziona preferenzialmente al carbonio *sp* legato all'idrogeno; il boro, quindi, viene rimpiazzato da un gruppo OH e l'ossidazione porta ad una **aldeide**.

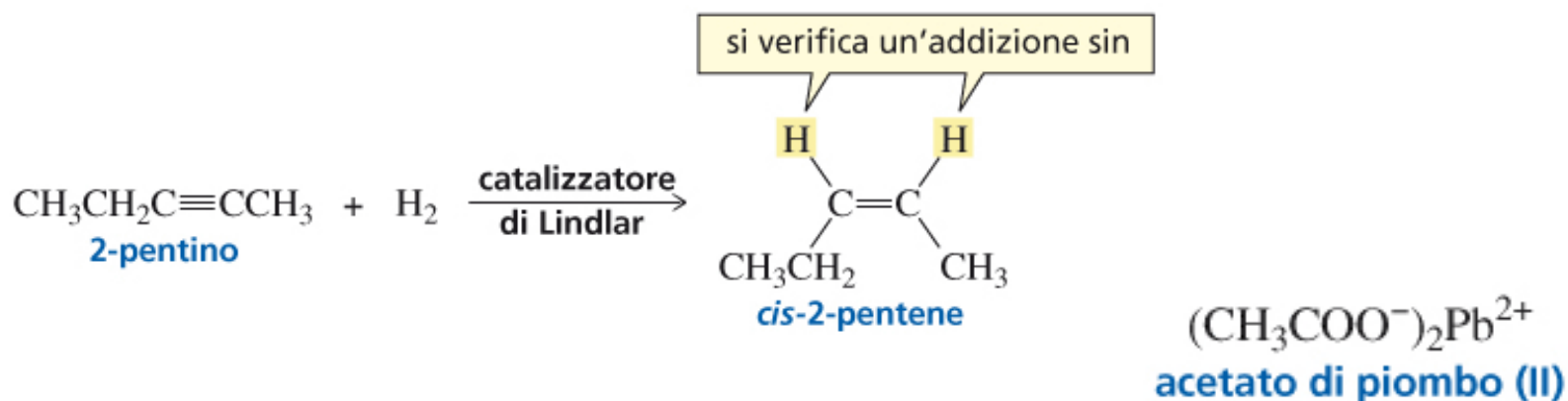
**L'addizione di acqua catalizzata dallo ione mercurico ad un alchene terminale** produce un **chetone** (il gruppo carbonilico *non* è il carbonio terminale) mentre **l'idroborazione-ossidazione di un alchino terminale produce un'aldeide** (il gruppo carbonilico è il carbonio terminale).

**Quindi, per idratare gli alchini interni si usa il borano, mentre per l'idratazione degli alchini terminali si preferisce usare il disiamilborano.**

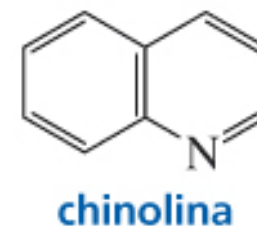
## Addizione di H<sub>2</sub>



Si può fermare la reazione dopo l'aggiunta di una mole di idrogeno utilizzando un **catalizzatore "avvelenato"** (parzialmente disattivato).

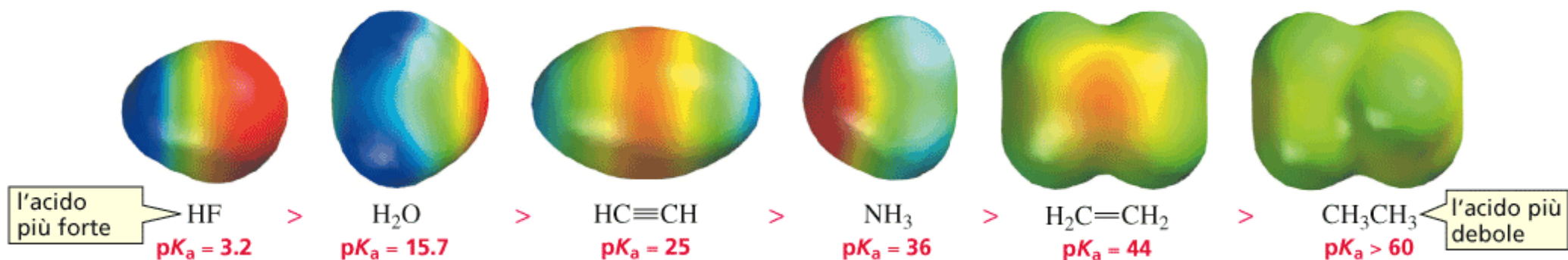


Il catalizzatore metallico parzialmente disattivato più comunemente utilizzato è il **catalizzatore di Lindlar**, che si prepara facendo precipitare il palladio su carbonato di calcio e trattandolo con acetato di piombo (II) e chinolina.

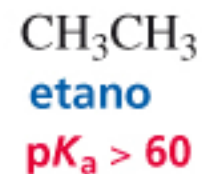
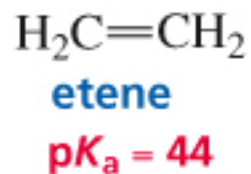
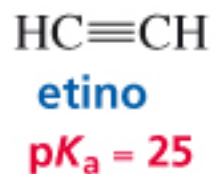
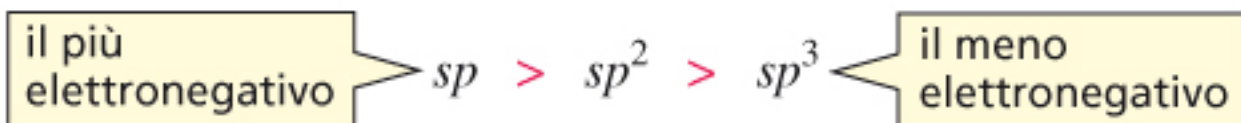


## ACIDITA' RELATIVA

forza relativa degli acidi

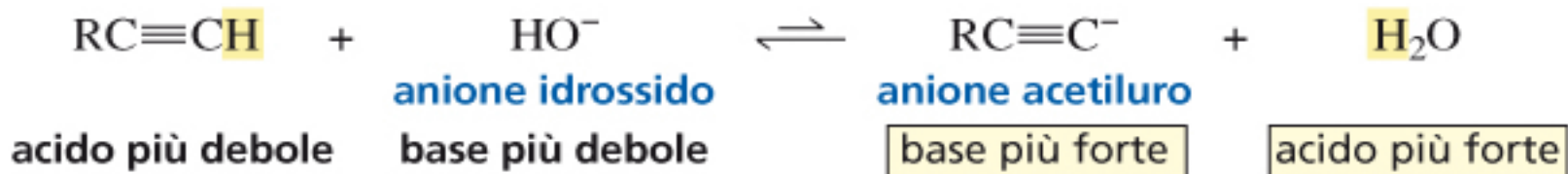


elettronegatività relative degli atomi di carbonio



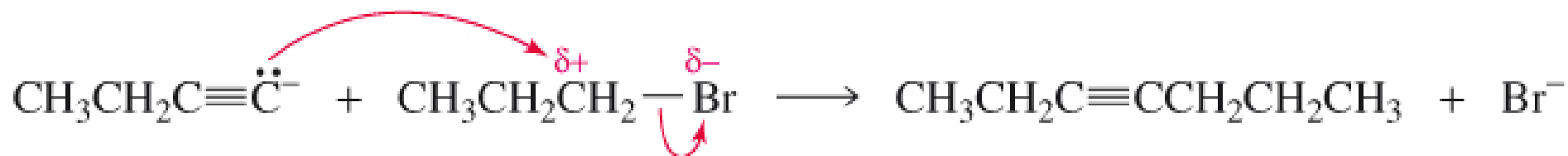
## Più forte è l'acido, più debole è la sua base coniugata

Per rimuovere un protone da un acido si deve usare una base più forte di quella che si formerà



Lo ione ammiduro ( $\text{}^{-}\text{NH}_2$ ) è in grado di rimuovere un idrogeno legato ad un carbonio *sp* di un alchino terminale per formare un carbanione detto **ione acetiluro**, perché lo ione ammiduro è una base più forte dello ione acetiluro.

## Formazione di un nuovo legame C-C



**Lo ione acetiluro è un nucleofilo in grado di formare un nuovo legame C-C**

Bisogna stare attenti a non confondere la sodio ammido ( $\text{Na}^+ \text{ } ^-\text{NH}_2$ ) con il sodio ( $\text{Na}$ ) in ammoniaca liquida.

La sodio ammido è la base forte che si usa per rimuovere un protone da un alchino terminale.

Il sodio si usa come fonte di elettroni per la riduzione di un alchino interno ad un alchene *trans*.