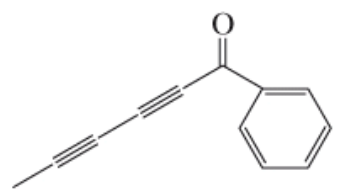


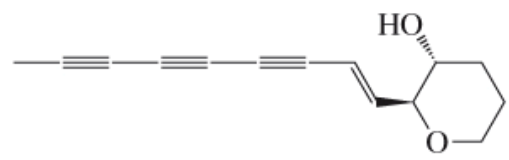
# Le reazioni degli alchini • Introduzione alle sintesi multistadio



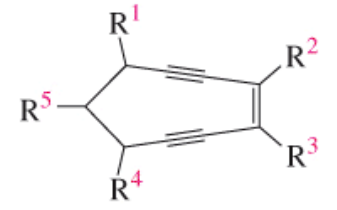
rana dal dardo velenoso



capillina  
fungicida

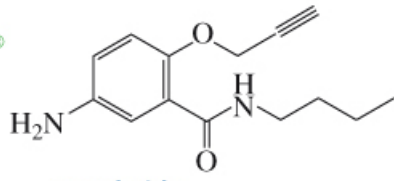


ittiotereolo  
convulsivante



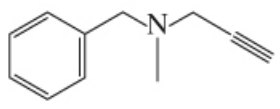
enediino  
classe di farmaco antitumorale

Sinovial®



parsalmide  
analgesico

Supirdyl®

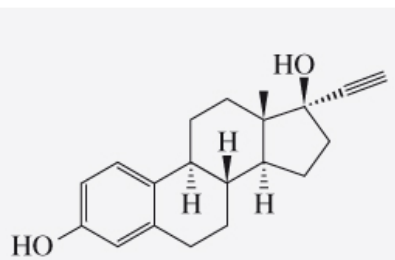


pargilina  
antipertensivo

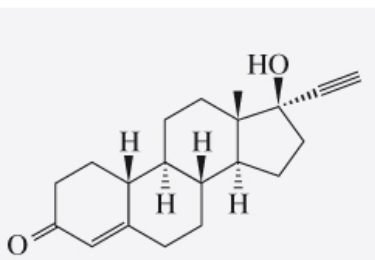
selegilina  
Eldepryl®

rasagilina  
Azilect®

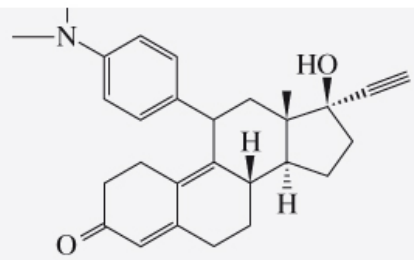
## Alchini sintetici utilizzati nel trattamento del morbo di Parkinson



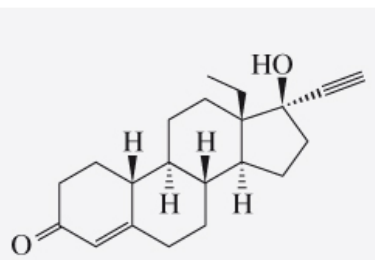
etinil estradiolo



noretindrone  
Aygestin®



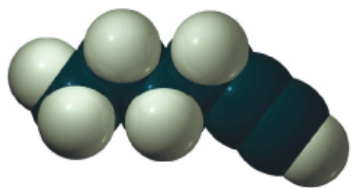
mifepristone  
RU-486  
Mifegyne®



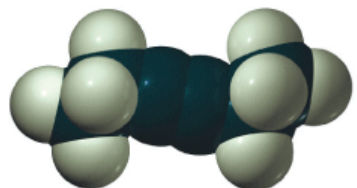
levonorgestrel  
Norplant®

## Alchini sintetici utilizzati per il controllo delle nascite

# NOMENCLATURA DEGLI ALCHINI

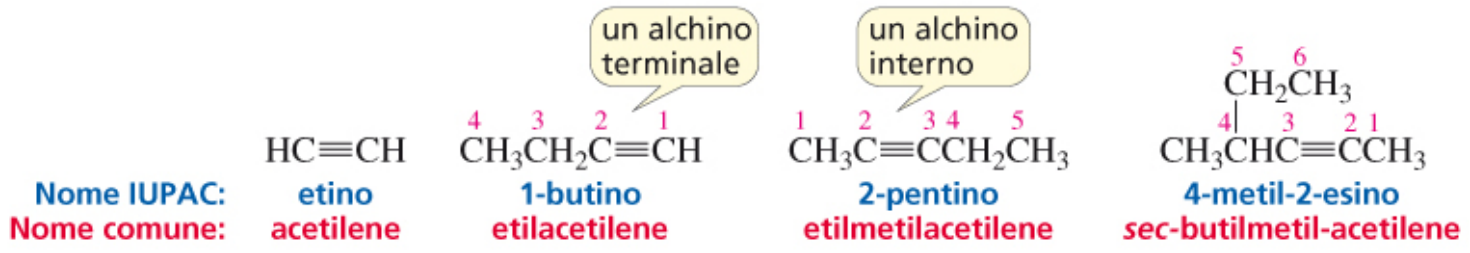


1-esino  
un alchino terminale

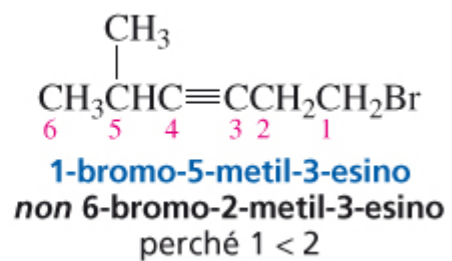


3-esino  
un alchino interno

- la formula molecolare di un alchino aciclico è  $C_nH_{2n-2}$ .
- la formula molecolare di un alchino ciclico è  $C_nH_{2n-4}$ .

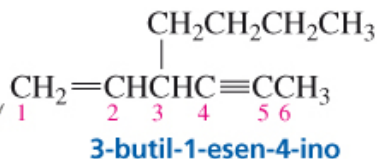
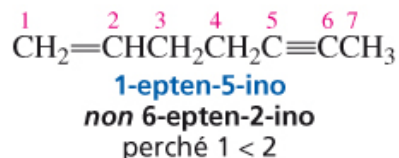
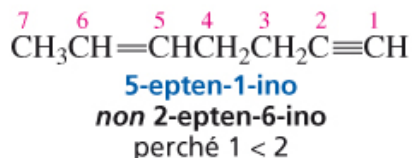


Il nome IUPAC di un alchino si ottiene sostituendo la desinenza "ano" dell'alcano corrispondente con "ino". Analogamente a quanto si fa per assegnare il nome a composti con altri gruppi funzionali, si numera la catena continua più lunga contenente il triplo legame carbonio-carbonio, nella direzione che ci permette di dare al gruppo funzionale degli alchini il numero più basso possibile

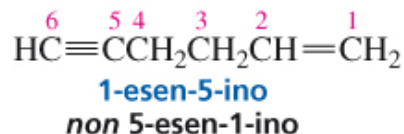
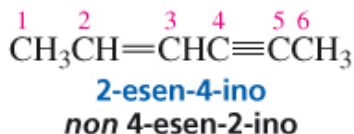


Se numerando la catena in entrambe le direzioni si ottiene lo stesso numero per il suffisso del gruppo funzionale, il nome IUPAC corretto è quello che permette di dare il numero più basso ai sostituenti. Se il composto contiene più di un sostituito, questi vengono elencati in ordine alfabetico.

# NOMENCLATURA DEI COMPOSTI CHE CONTENGONO PIÙ DI UN GRUPPO FUNZIONALE



la catena continua più lunga ha 8 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 6 carboni



Quando i gruppi funzionali sono un doppio e un triplo legame, la catena viene numerata nella direzione che porta al nome contenente il numero più basso possibile, indipendentemente dal gruppo funzionale al quale viene dato il numero più basso.

Se bisogna scegliere tra il doppio e il triplo legame, al doppio legame viene assegnato il numero più basso.

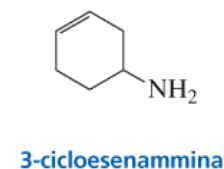
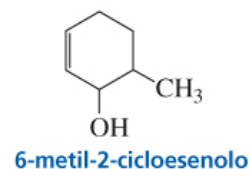
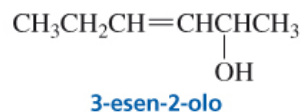
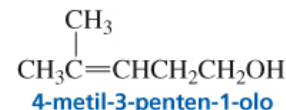
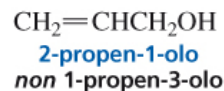
**Tabella 7.1** Ordine di priorità dei suffissi dei gruppi funzionali

priorità più alta

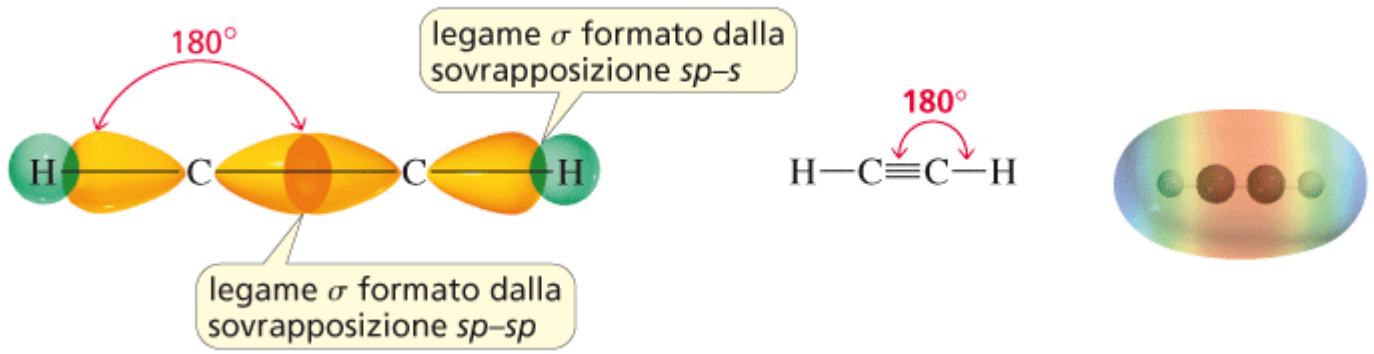


priorità più bassa

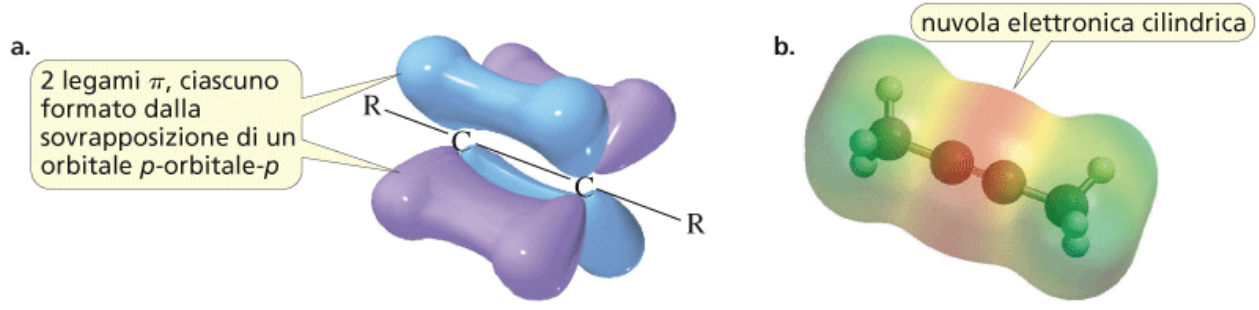
al doppio legame è data maggiore priorità rispetto al triplo legame solo quando bisogna scegliere tra loro



# STRUTTURA DEGLI ALCHINI

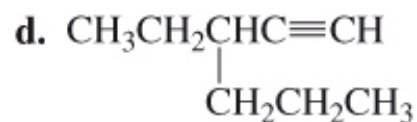
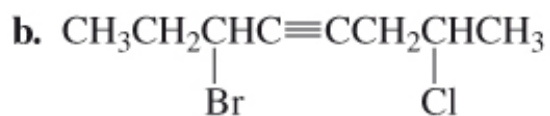
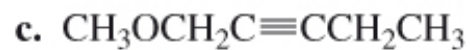


► **Figura 7.1**  
 (a) Ciascuno dei due legami  $\pi$  di un triplo legame è formato dalla sovrapposizione laterale di un orbitale  $p$  di un carbonio con un orbitale  $p$  parallelo del carbonio adiacente.  
 (b) La mappa di potenziale elettrostatico del 2-butino mostra la disposizione cilindrica della nube di elettroni attorno al legame  $\sigma$ .  
**Un triplo legame è formato da un legame  $\sigma$  e da due legami  $\pi$ .**



PROBLEMA 1 ♦

Assegna il nome IUPAC a ciascuno dei seguenti composti:



---

**PROBLEMA 4** ♦

Rappresenta le formule di struttura condensate e quelle a segmenti per ciascuno dei seguenti composti:

**a.** 1-cloro-3-esino.

**b.** cicloottino.

**c.** isopropilacetilene.

**d.** *sec*-butilsosbutilacetilene.

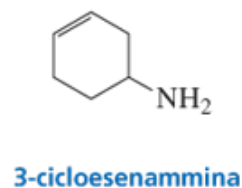
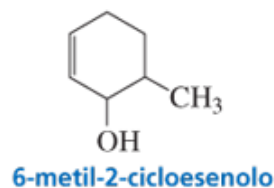
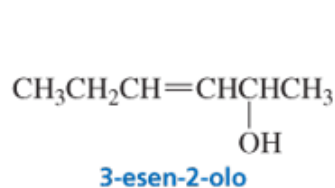
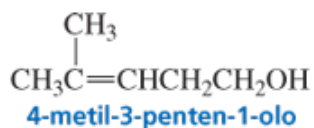
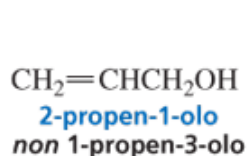
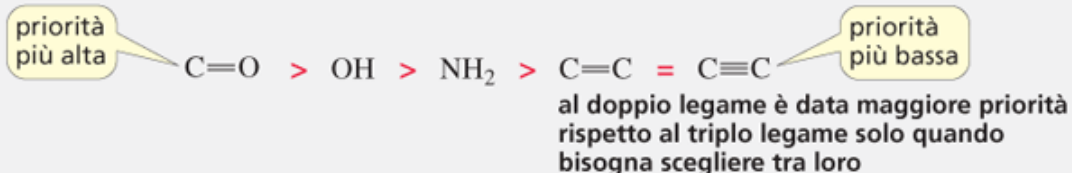
**e.** 4,4-dimetil-1-pentino.

**f.** dimetilacetilene.



5. Se il suffisso del secondo gruppo funzionale ha la priorità più alta rispetto al suffisso dell'alchene, la catena è numerata nella direzione in cui si assegna il numero più basso al gruppo funzionale a maggiore priorità (le priorità relative dei suffissi dei gruppi funzionali sono indicate nella Tabella 7.1). Nei composti ciclici il gruppo a priorità più alta assume il numero 1.

**Tabella 7.1** Ordine di priorità dei suffissi dei gruppi funzionali



# PROPRIETÀ FISICHE DEGLI IDROCARBURI INSATURI

Tutti gli idrocarburi – alcani, alcheni e alchini – hanno proprietà fisiche molto simili.

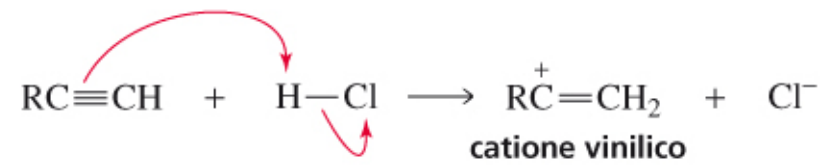
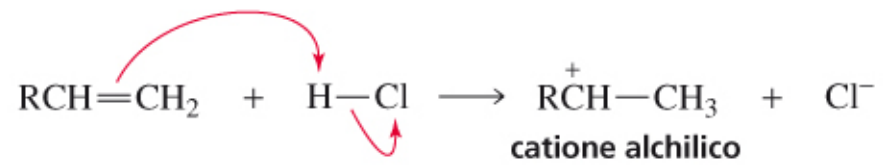
- I loro punti di ebollizione aumentano all'aumentare del peso molecolare (Tabella 7.2).
- Sono insolubili in acqua, ma solubili in solventi non polari (Paragrafo 3.9).
- Sono meno densi dell'acqua.

Gli alchini sono più lineari rispetto agli alcheni, e un triplo legame è più polarizzabile rispetto al doppio legame (Paragrafo 3.10). Queste due caratteristiche fanno sì che gli alchini abbiano forze di dispersione di London più forti e, di conseguenza, punti di ebollizione più alti rispetto agli alcheni a parità di numero di atomi di carbonio.

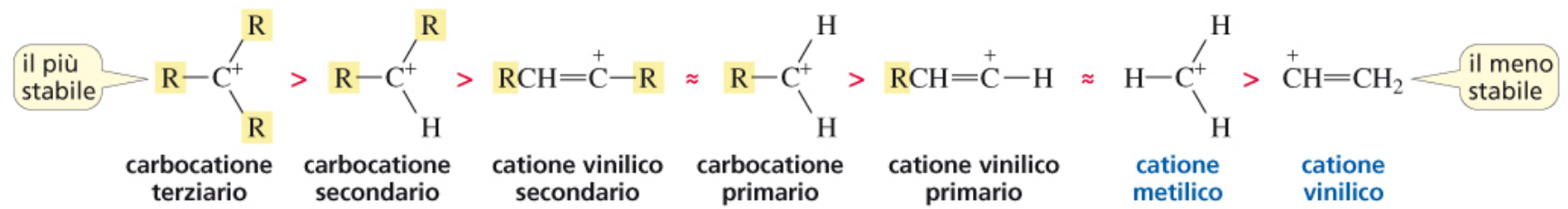
**Tabella 7.2** Punti di ebollizione degli idrocarburi a più basso peso molecolare

	p.e. (°C)		p.e. (°C)		p.e. (°C)
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <b>etano</b>	-88.6	H <sub>2</sub> C=CH <sub>2</sub> <b>etene</b>	-104	HC≡CH <b>etino</b>	-84
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <b>propano</b>	-42.1	CH <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub> <b>propene</b>	-47	CH <sub>3</sub> C≡CH <b>propino</b>	-23
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <b>butano</b>	-0.5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> <b>1-butene</b>	-6.5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CH <b>1-butino</b>	8
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> <b>pentano</b>	36.1	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> <b>1-pentene</b>	30	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡CH <b>1-pentino</b>	39
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> <b>esano</b>	68.7	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> <b>1-esene</b>	63.5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C≡CH <b>1-esino</b>	71
		CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> <i>cis</i> - <b>2-butene</b>	3.7	CH <sub>3</sub> C≡CCH <sub>3</sub> <b>2-butino</b>	27
		CH <sub>3</sub> CH=CHCH <sub>3</sub> <i>trans</i> - <b>2-butene</b>	0.9	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> C≡CCH <sub>3</sub> <b>2-pentino</b>	55

# REATTIVITÀ DEGLI ALCHINI

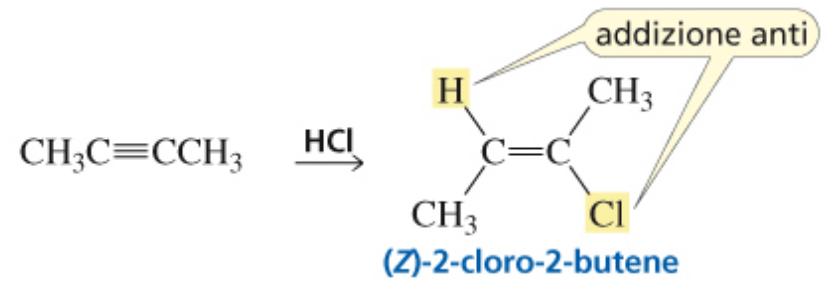
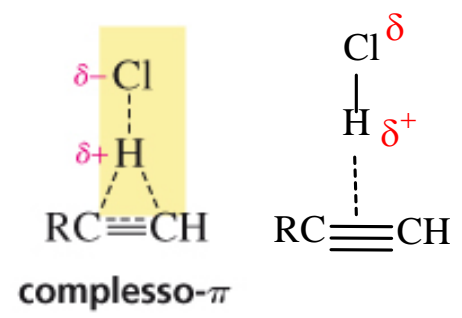


### stabilità relative dei carbocationi



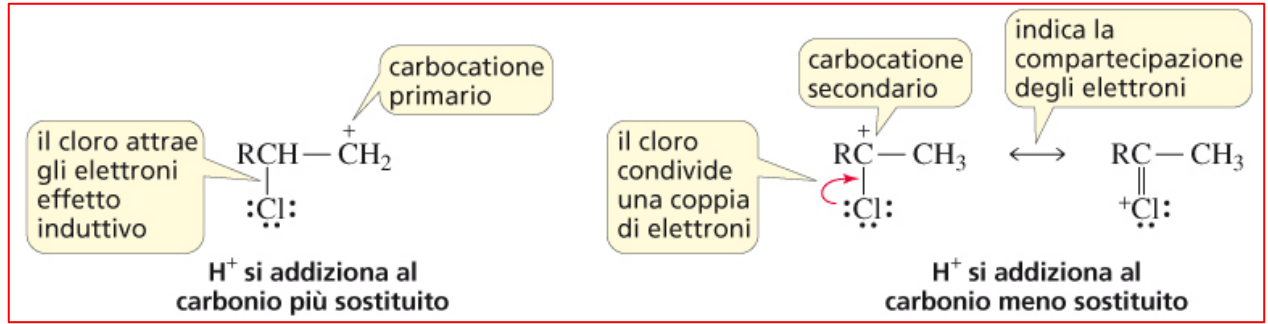
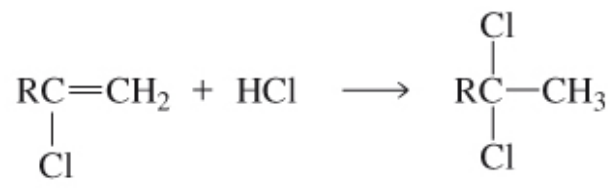
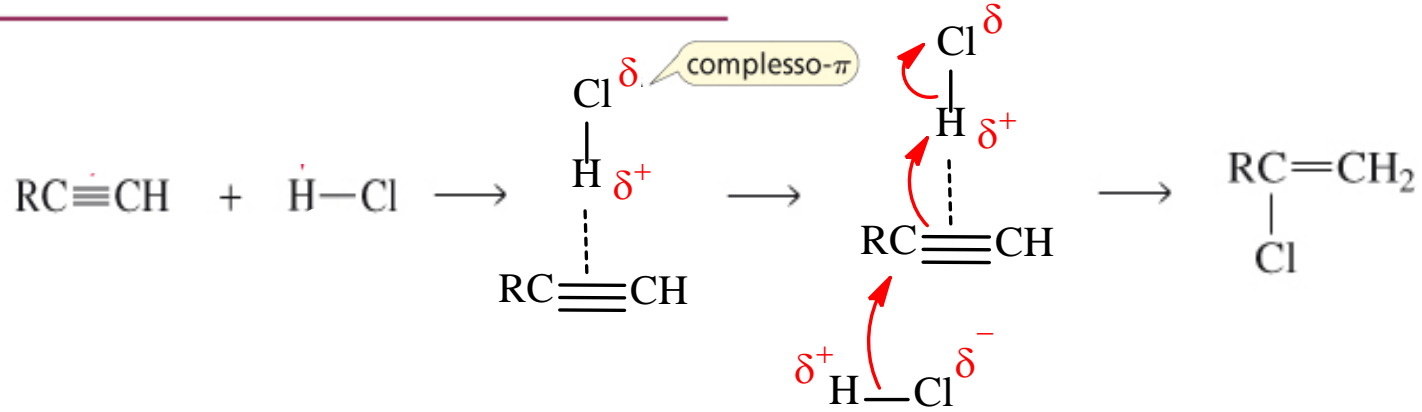
Poiché i cationi vinilici sono poco stabili hanno una scarsa probabilità di formarsi

## Formazione del complesso-π

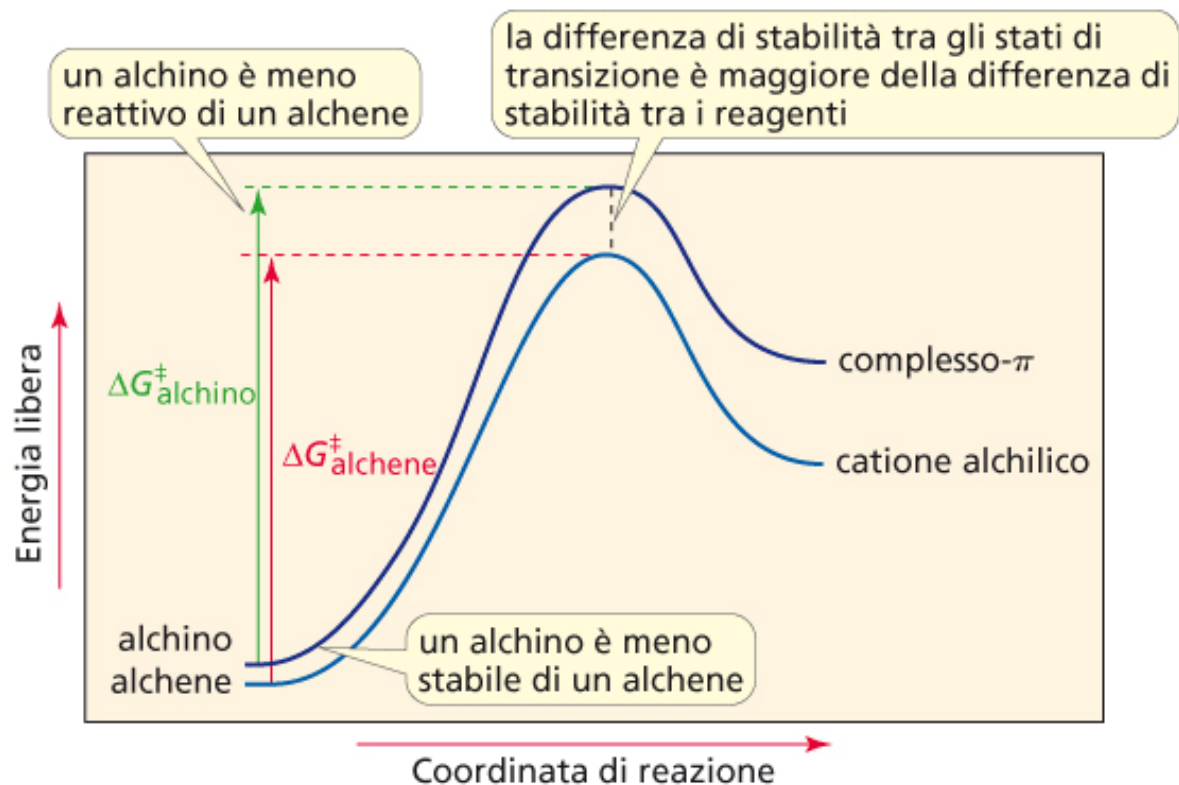


La teoria della formazione del complesso-π nasce dalla constatazione che molte (ma non tutte) delle reazioni di addizione agli alchini sono stereoselettive.

# MECCANISMO DELL'ADDIZIONE ELETTROFILA DI UN ACIDO ALOGENIDRICO AGLI ALCHINI



## Gli alchini sono meno reattivi degli alcheni

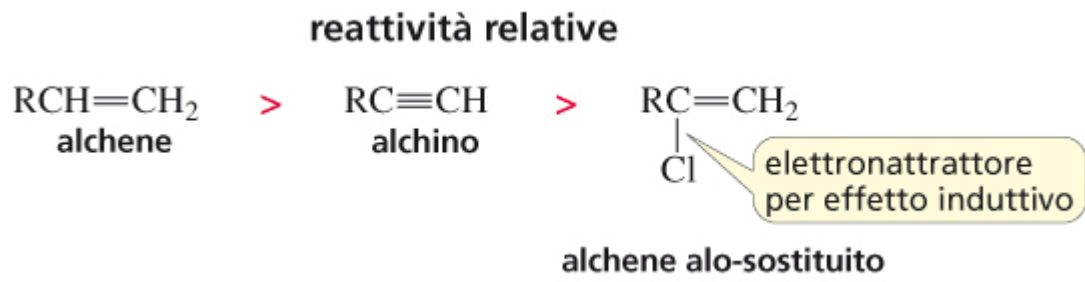
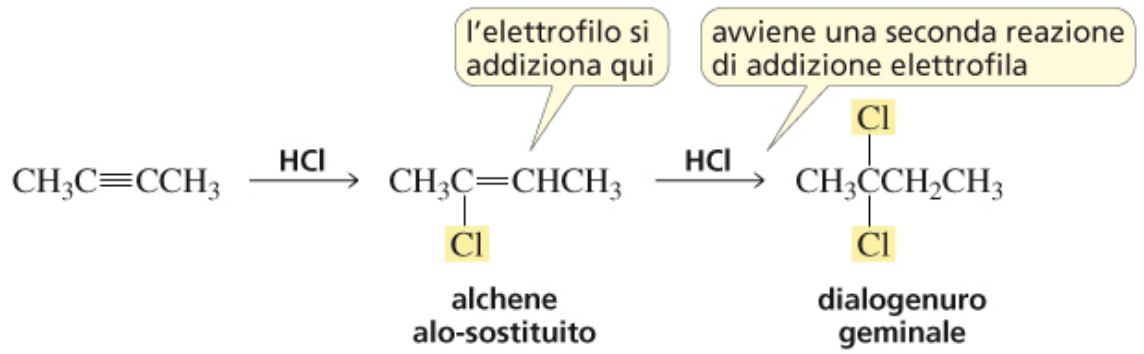


▲ **Figura 7.2**

Confronto tra le energie libere di attivazione per l'addizione di un protone a un alchino e a un alchene. Il  $\Delta G^\ddagger$  per la reazione di un alchino è maggiore del  $\Delta G^\ddagger$  per la reazione di un alchene, quindi un alchino è meno reattivo di un alchene.

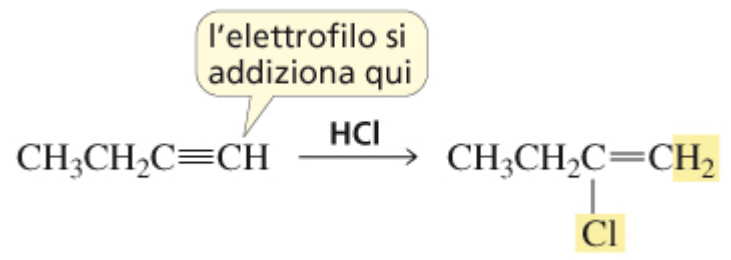
# ADDIZIONE DI ACIDI ALOGENIDRICI E DI ALOGENI AGLI ALCHINI

## Addizione di un acido alogenidrico a un alchino



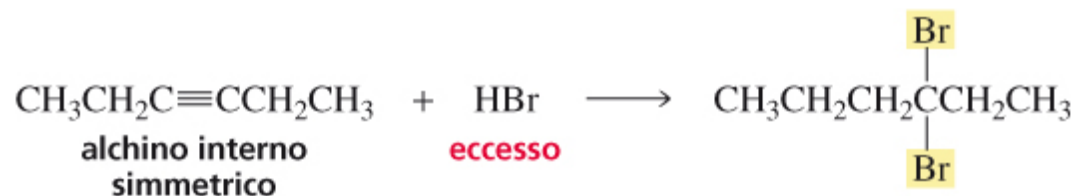
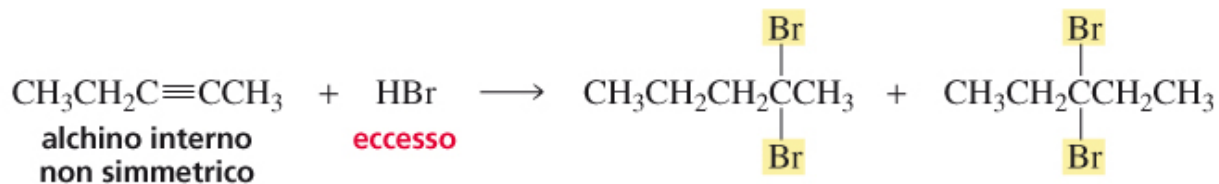
L'alchene alo-sostituito è meno reattivo rispetto all'alchino perché l'alo-sostituente attrae gli elettroni per effetto induttivo (attraverso il legame  $\sigma$ ), diminuendo in tal modo il carattere nucleofilo del doppio legame.

## Addizione a un alchino terminale

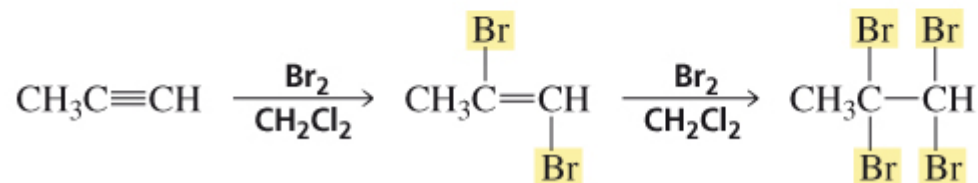
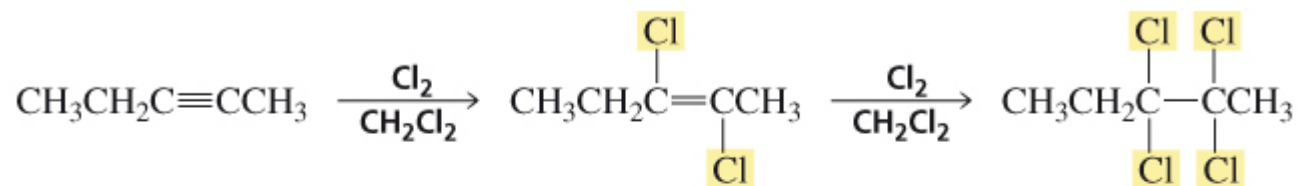


L'elettrofilo si addiziona al carbonio sp che lega gli atomi di idrogeno.

## Addizione a un alchino interno



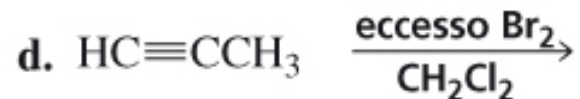
## Addizione di un alogeno a un alchino



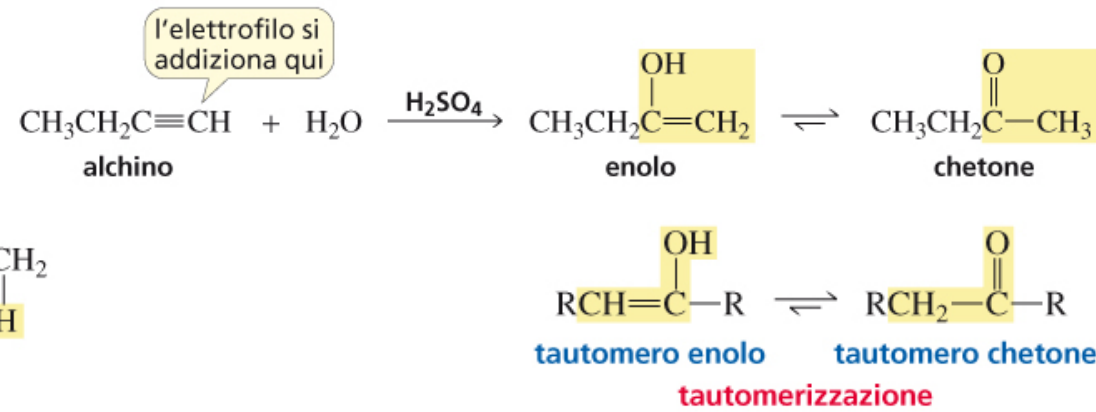
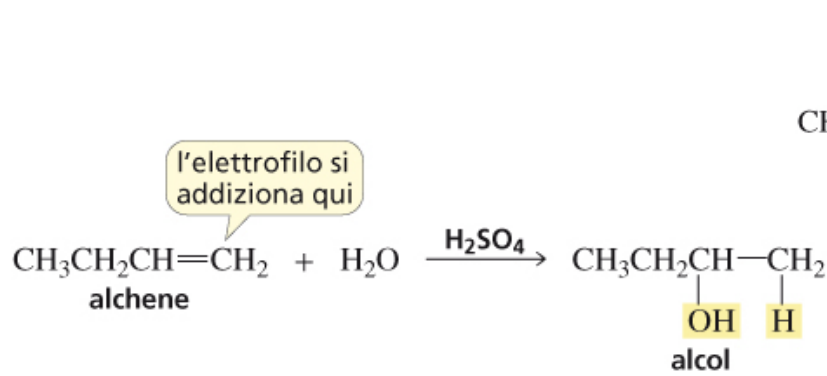
**Il meccanismo è uguale a quello degli alcheni**

PROBLEMA 12 ♦

Indica il prodotto principale che si ottiene da ciascuna delle seguenti reazioni:

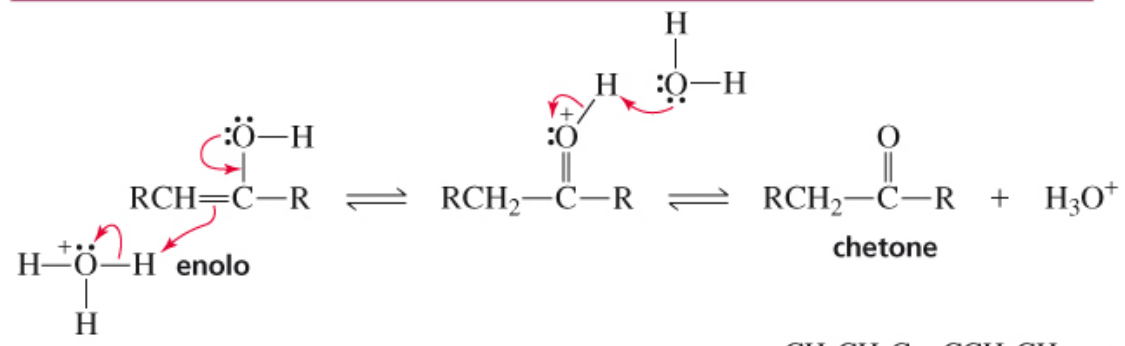


# ADDIZIONE DI ACQUA AGLI ALCHINI

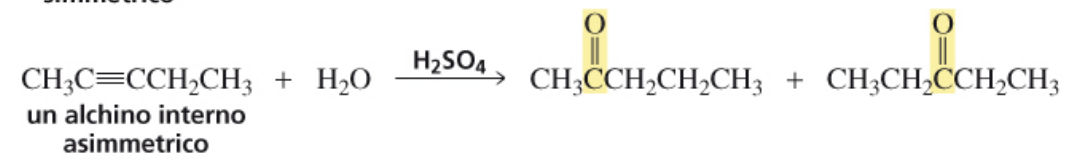
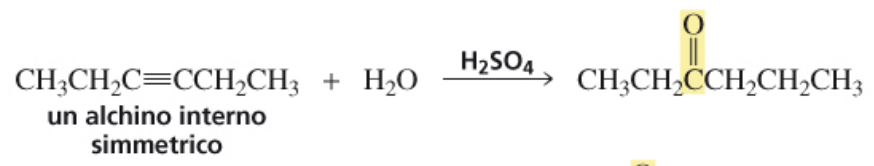


- I **tautomeri** sono isomeri costituzionali in rapido equilibrio.
- Un chetone e un enolo si differenziano solo per la posizione di un doppio legame e di un atomo di idrogeno.
- In soluzione il tautomero chetonico predomina perché è solitamente più stabile rispetto al tautomero enolico
- L'interconversione dei due tautomeri è chiamata **interconversione cheto-enolica** o **tautomeria cheto-enolica**.

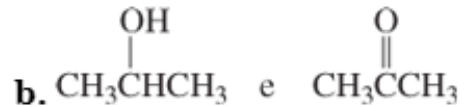
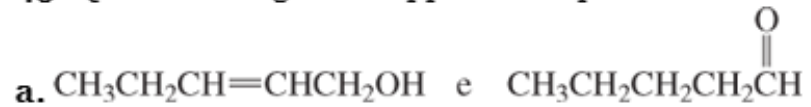
## MECCANISMO DELLA CONVERSIONE DI UN ENOLO A CHETONE IN CONDIZIONI ACIDE



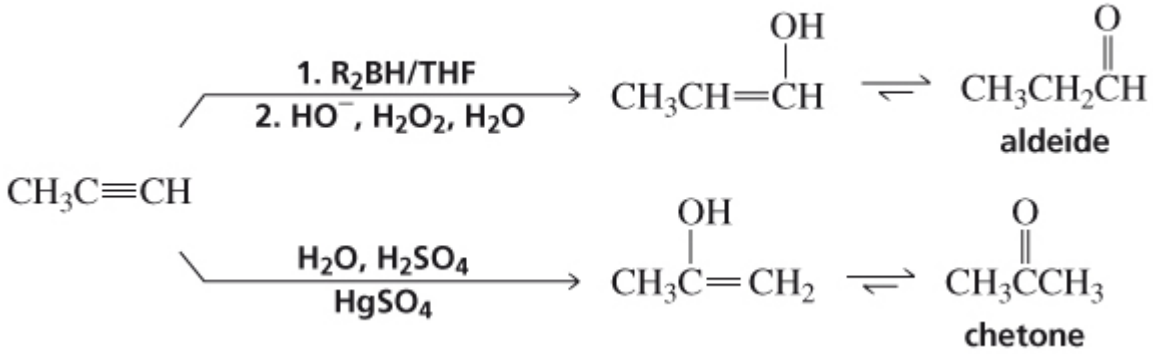
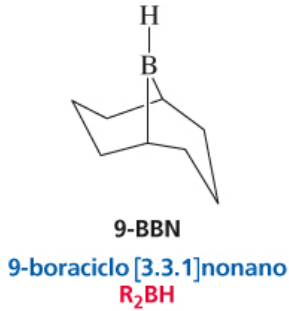
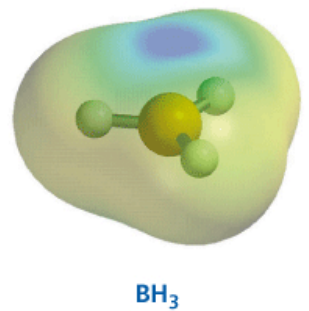
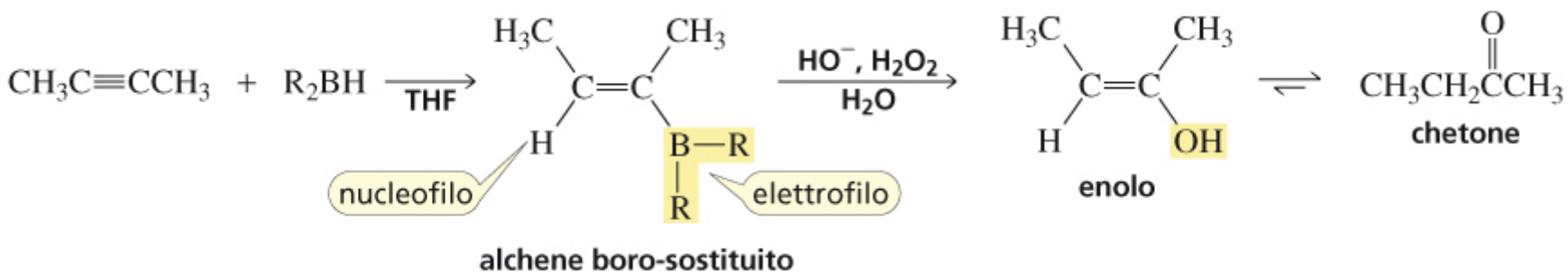
Addizione a un alchينو interno ➔



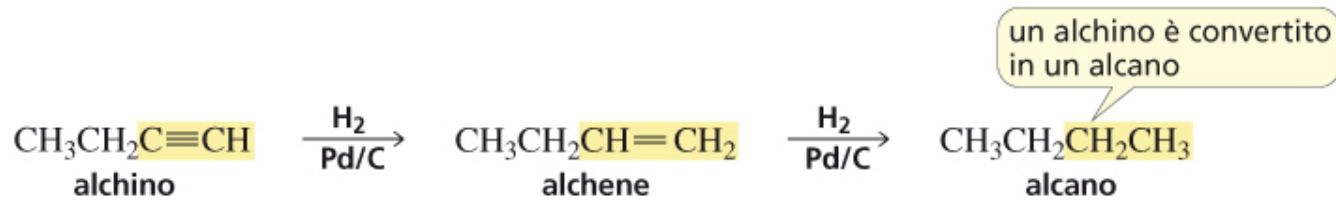
45. Quali delle seguenti coppie di composti sono tautomeri cheto-enolici?



# IDROBORAZIONE-OSSIDAZIONE DEGLI ALCHINI

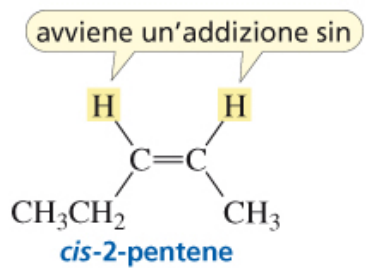
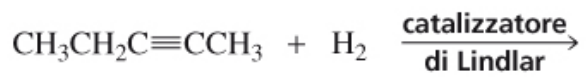
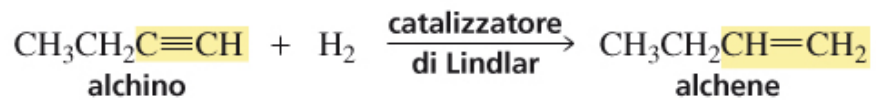


# ADDIZIONE DI IDROGENO AGLI ALCHINI

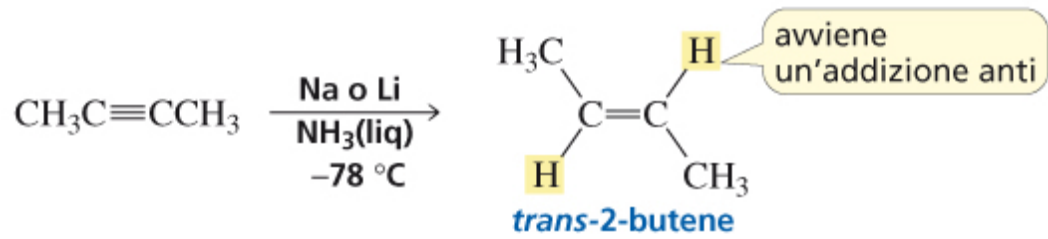


Il prodotto iniziale è un alchene, ma è difficile fermare la reazione a questo stadio, perché gli alcheni sono più reattivi degli alchini. Il prodotto finale della reazione di idrogenazione è quindi un alcano.

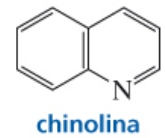
## Formazione di un alchene cis



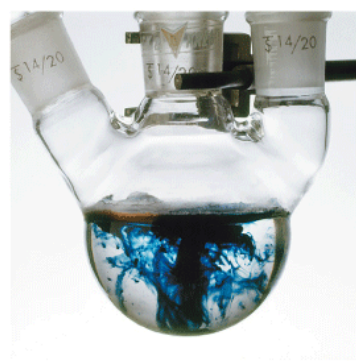
## Formazione di un alchene trans



$(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2\text{Pb}^{2+}$   
acetato di piombo(II)



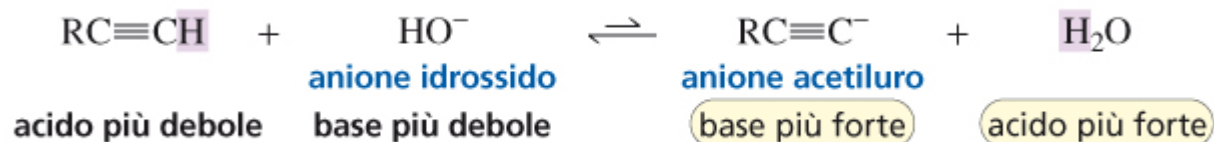
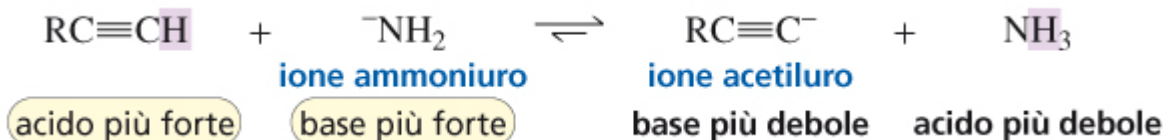
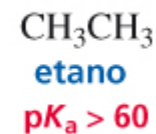
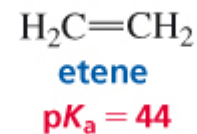
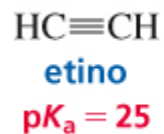
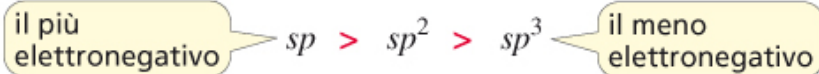
▲ **Figura 7.4**  
Il catalizzatore di Lindlar viene preparato mediante precipitazione del palladio su carbonato di calcio e trattandolo con acetato di piombo(II) e chinolina. Questo trattamento modifica la superficie del palladio, rendendolo molto più efficace nel catalizzare l'addizione di idrogeno a un triplo legame che a un doppio.



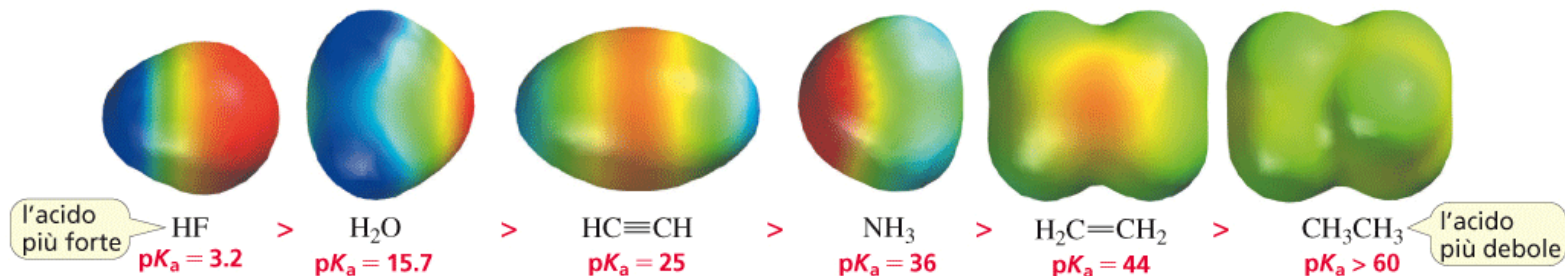
Quando il sodio si dissolve in ammoniaca liquida, forma una soluzione blu intenso di ioni  $\text{Na}^+$  ed elettroni.

# ACIDITÀ DI UN IDROGENO LEGATO A UN CARBONIO $sp$

elettronegatività relative degli atomi di carbonio



forza relativa degli acidi

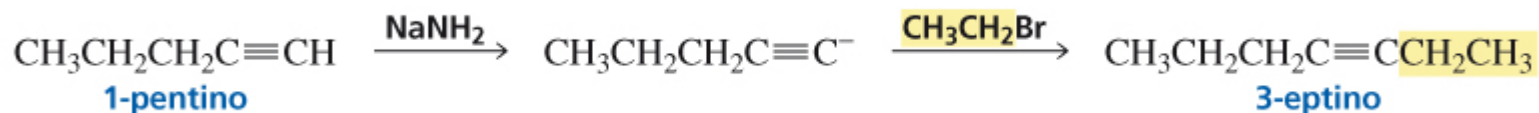
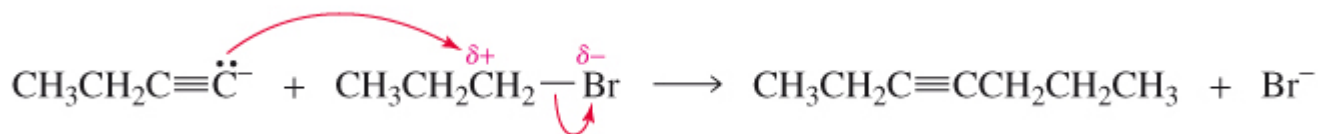
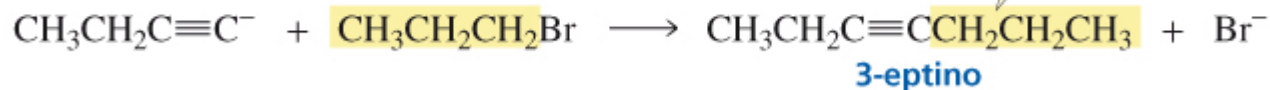


## L'ammoniuro di sodio e il sodio in ammoniacca

Bisogna stare attenti a non confondere l'ammoniuro di sodio ( $Na^+ \overset{-}{N}H_2$ , detta anche sodioammide o ammiduro di sodio) con una miscela di sodio (Na) in ammoniacca liquida. Lo ione ammoniuro è una base forte usata per rimuovere un protone da un alchino terminale. Il sodio in ammoniacca liquida è la fonte di elettroni e protoni, rispettivamente, utilizzati per convertire un alchino interno in alchene in configurazione trans (Paragrafo 7.9).

# USO DEGLI IONI ACETILURO NELLA SINTESI ORGANICA

una reazione di alchilazione  
lega un alchile a un reagente



# INTRODUZIONE ALLA SINTESI MULTISTADIO

## Fattori che influenzano la strategia sintetica

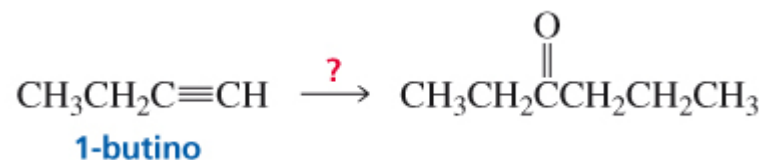
**Tempo:** minor numero possibile di stadi

**Costo** dei materiali di partenza

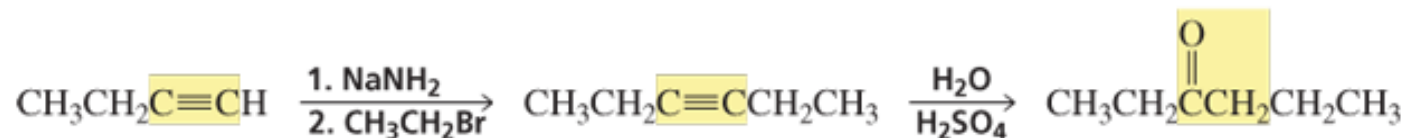
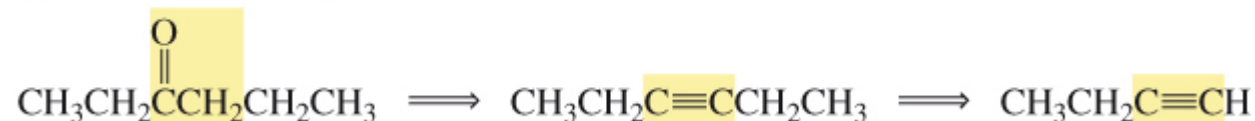
**Resa** dei vari stadi

Progettare una sintesi

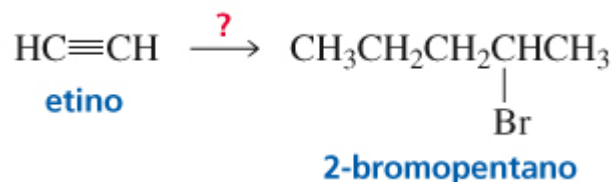
### Esempio 1



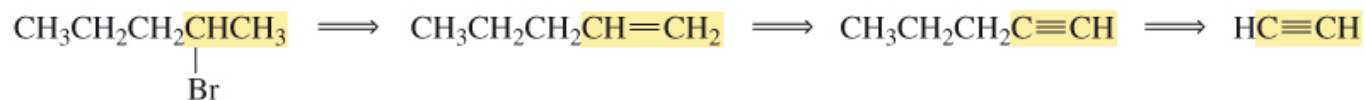
analisi retrosintetica



## Esempio 2

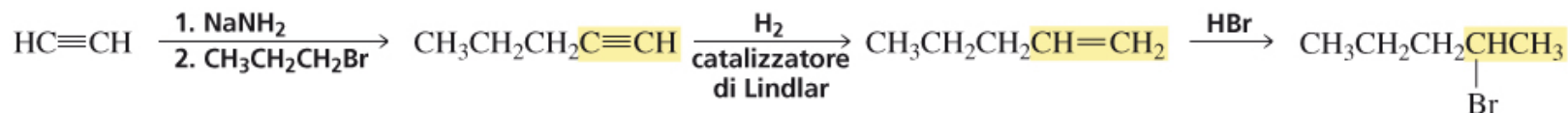


analisi retrosintetica

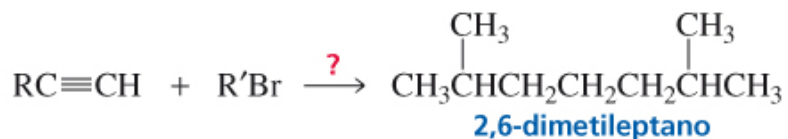


Ora possiamo scrivere lo schema sintetico:

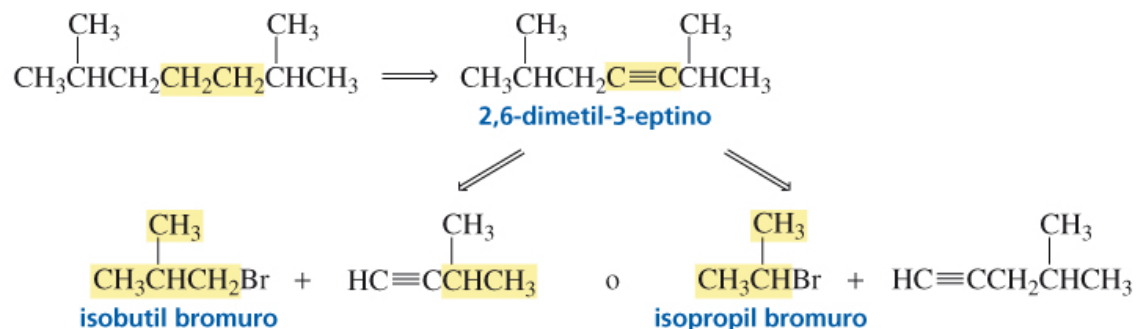
sintesi



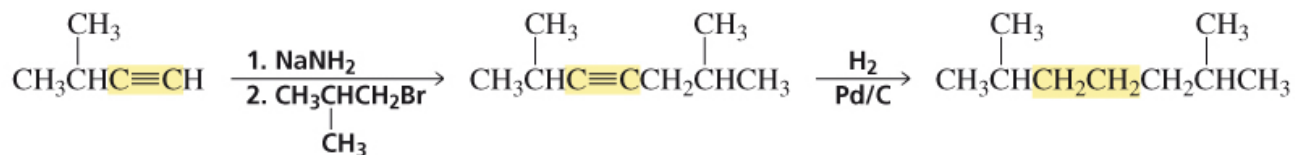
## Esempio 3



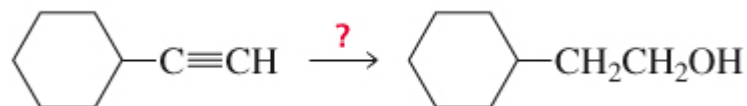
analisi retrosintetica



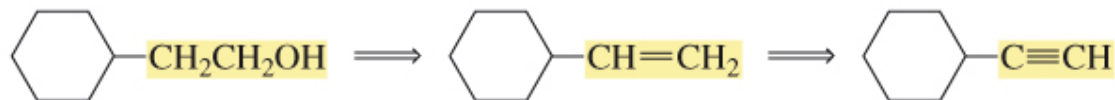
sintesi



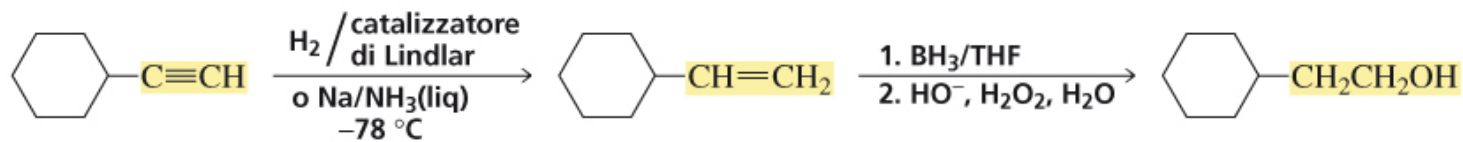
## Esempio 4



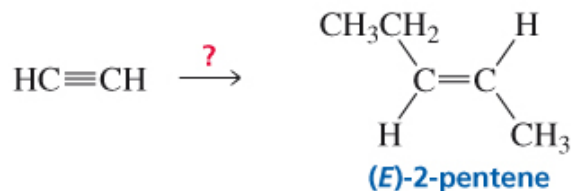
analisi retrosintetica



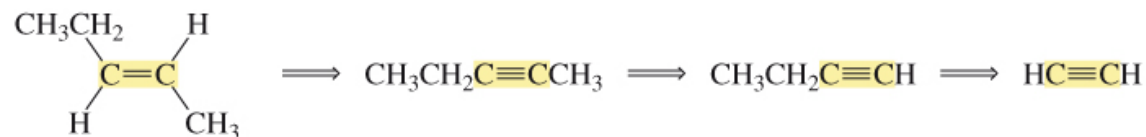
sintesi



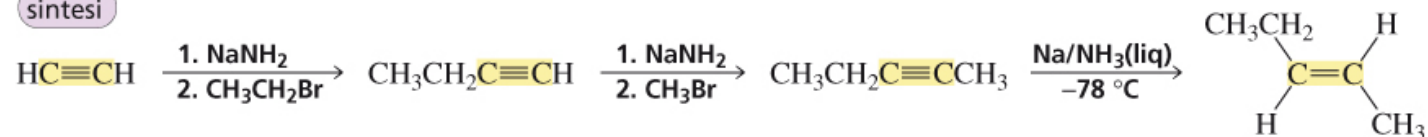
## Esempio 5



analisi retrosintetica

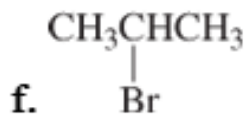
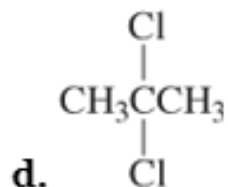
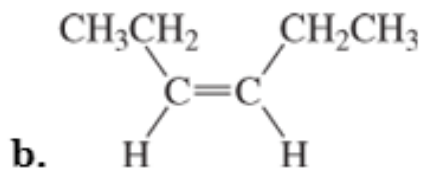


sintesi

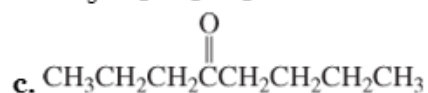
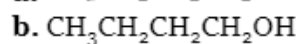
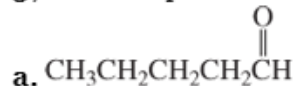


## PROBLEMA 28

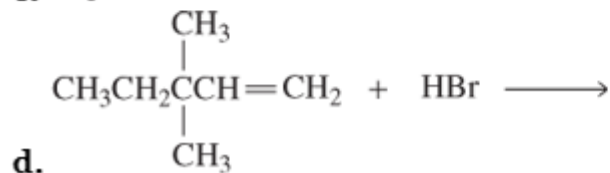
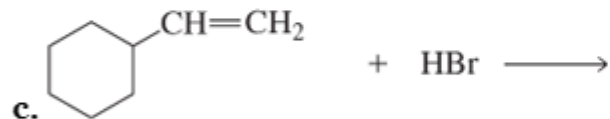
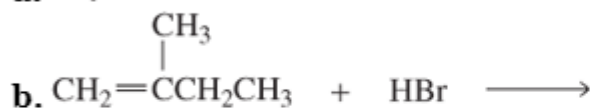
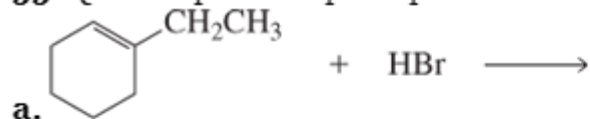
Come si possono sintetizzare i seguenti composti a partire dall'acetilene?



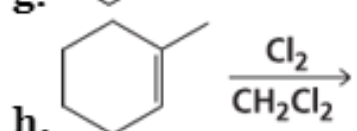
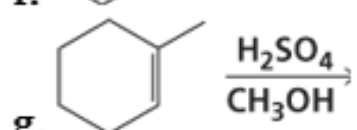
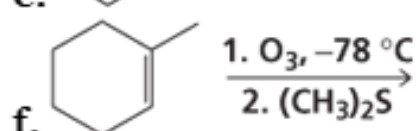
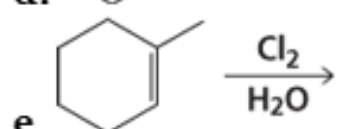
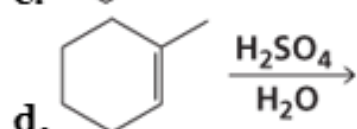
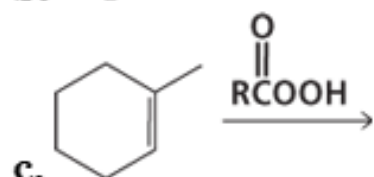
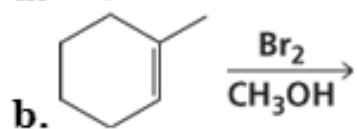
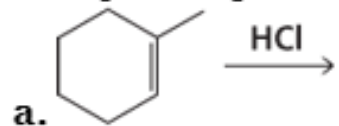
37. Come si possono sintetizzare i seguenti composti, a partire da un idrocarburo con lo stesso numero di atomi di carbonio del prodotto desiderato?



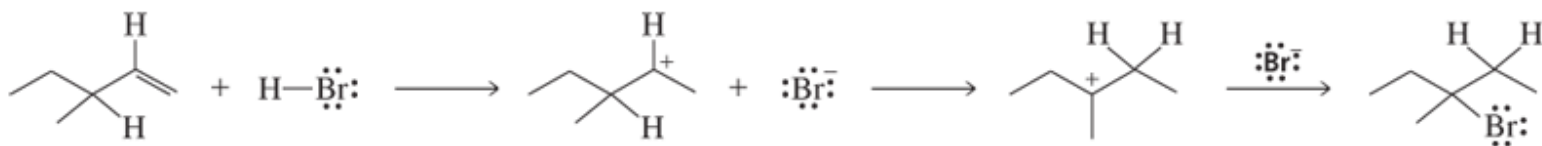
55. Qual è il prodotto principale che si ottiene da ognuna delle seguenti reazioni?



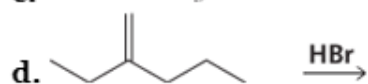
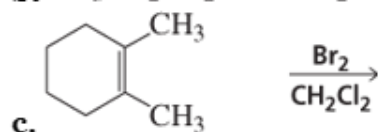
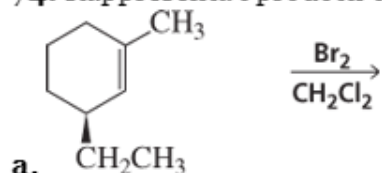
66. Qual è il prodotto principale per ciascuna delle seguenti reazioni?



69. a. Usa le frecce curve per mostrare il movimento degli elettroni in ciascuno stadio del seguente meccanismo.  
 b. Disegna un diagramma di energia libera/coordinata di reazione. (*Suggerimento*: Un alogenuro alchilico è più stabile di un alchene).



74. Rappresenta i prodotti delle seguenti reazioni. Se i prodotti possono esistere come stereoisomeri, mostra quali stereoisomeri si formano.



**70. a.** Indica il prodotto o i prodotti che otterresti dalla reazione del *cis*-2-butene e del *trans*-2-butene con ciascuno dei seguenti reagenti. Se un prodotto può esistere come stereoisomeri, mostra quali stereoisomeri si formano.

**1.** HCl.

**2.**  $\text{BH}_3/\text{THF}$ , seguito da  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

**3.** Un perossiacido.

**4.**  $\text{Br}_2$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**5.**  $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

**6.**  $\text{H}_2 + \text{Pd/C}$ .

**7.**  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

**8.**  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

## OBIETTIVI DELLA 7° LEZIONE

- Definire la nomenclatura degli alchini e dei composti con più di un gruppo funzionale
- Descrivere la struttura degli alchini
- Descrivere la reattività degli alchini
- Illustrare le reazioni di addizione elettrofila degli alchini (add. di acidi alogenidrici, alogeni, acqua, idrogeno, idroborazione-ossidazione)
- Applicare la reazione di addizione di acqua e alcoli agli alcheni
- Descrivere l'acidità degli alchini e l'uso degli ioni acetiluro nella sintesi organica.