

Alchini

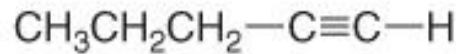
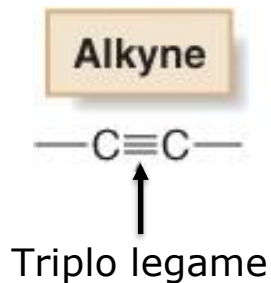
Capitolo 9

Chimica Organica, *8^a Edizione*

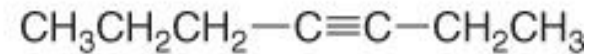
John E. McMurry

Struttura e Legame

- Idrocarburi insaturi contenenti un triplo legame
- Formula generale: C_nH_{2n-2}
- Il triplo legame introduce due gradi di insaturazione



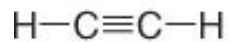
Alchino terminale



Alchino interno

Due legami π si estendono

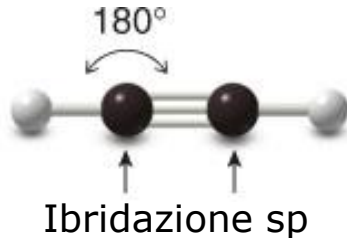
Al di fuori dell'asse della molecola lineare



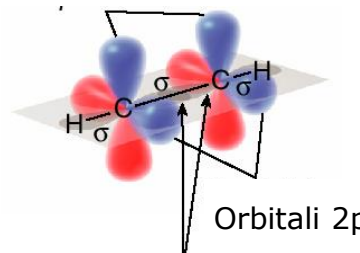
Acetilene

Etino

=

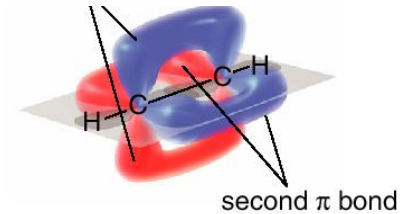


Orbitali 2p



Orbitali 2p

Sovrapposizione di due orbitali ibridi sp
Forma il legame σ C-C

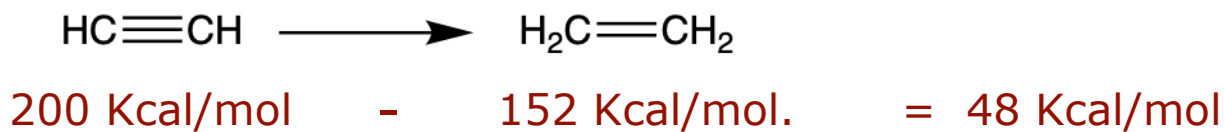
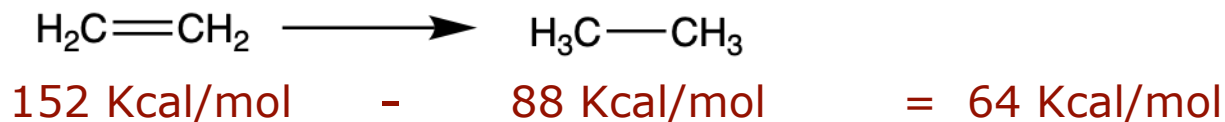


Sovrapposizione di due set di due orbitali p forma due legami π C-C

- il legame σ C-C è formato per sovrapposizione in linea di due orbitali sp
- Ogni legame π è formato per sovrapposizione in parallelo di due orbitali 2p

Struttura e Legame

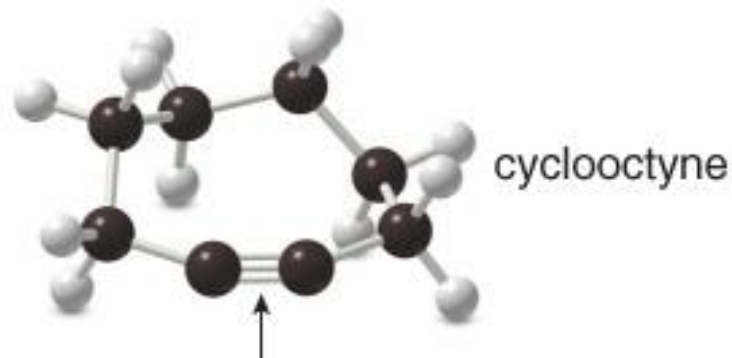
Gli alchini sono più reattivi degli alcheni



- I due legami π di un triplo legame sono più deboli di un legame σ C-C, per cui si rompono molto più facilmente.
- Come conseguenza gli alchini danno più reazioni di addizione.
- Gli alchini sono più polarizzabili degli alcheni perchè gli elettroni π sono più debolmente legati.

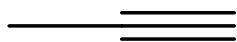
Struttura e Legame

- I cicloalchini con anelli piccoli sono instabili.
- Il **Cicloottino** è il più piccolo cicloalchino isolabile, però si decompone facilmente a temperatura ambiente.

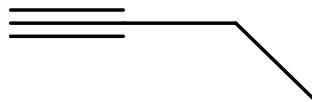


Per accomodare un triplo legame in un anello, deve avvenire un piegamento dei legami dei due C sp, questo destabilizza la molecola

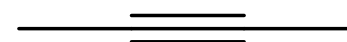
Nomenclatura



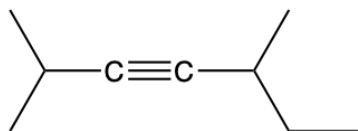
propino



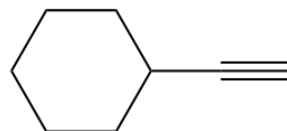
1-butino



2-butino



2,5-dimetil-3-epino



etinilcicloesano



1,3-esadiino

Proprietà fisiche

- Le proprietà fisiche degli alchini sono simili a quelle di idrocarburi con la stessa forma e peso molecolare.
- Gli alchini sono apolari, hanno bassi p.eb e p.f., che aumentano con il numero di atomi di C.
- Gli alchini sono solubili in solventi organici e insolubili in H₂O.

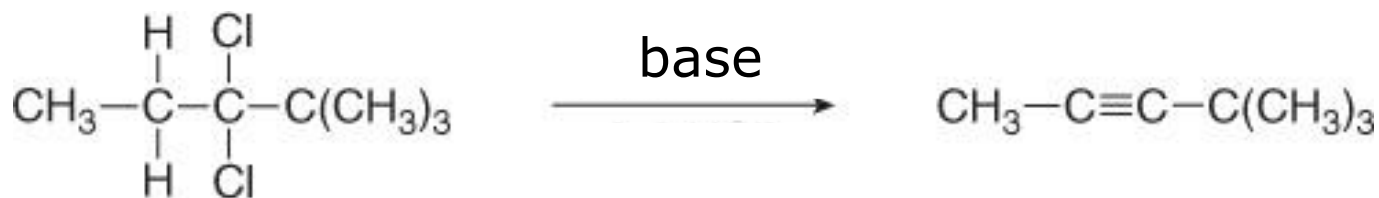
Acetilene

- La combustione dell'acetilene rilascia più energia per mole di O₂ consumata di ogni altro idrocarburo. Esso brucia con una fiamma molto calda (3300 °C) ed è un eccellente combustibile.

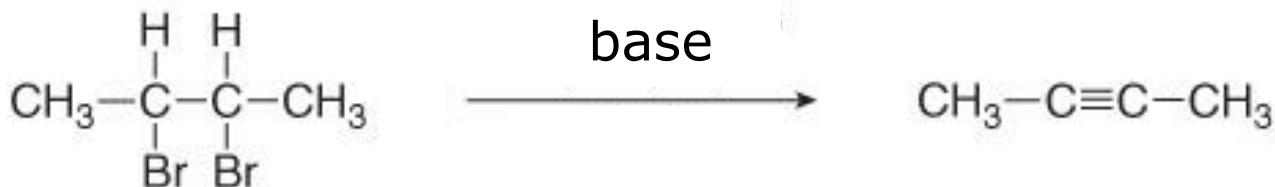
Reazione	$\Delta H/\text{mol O}_2$ (Kcal/mol)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 + 7/2 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	-442
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	-467
$\text{HC}\equiv\text{CH} + 5/2 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-520

Preparazione di Alchini

Gli alchini vengono preparati mediante reazioni di eliminazione.

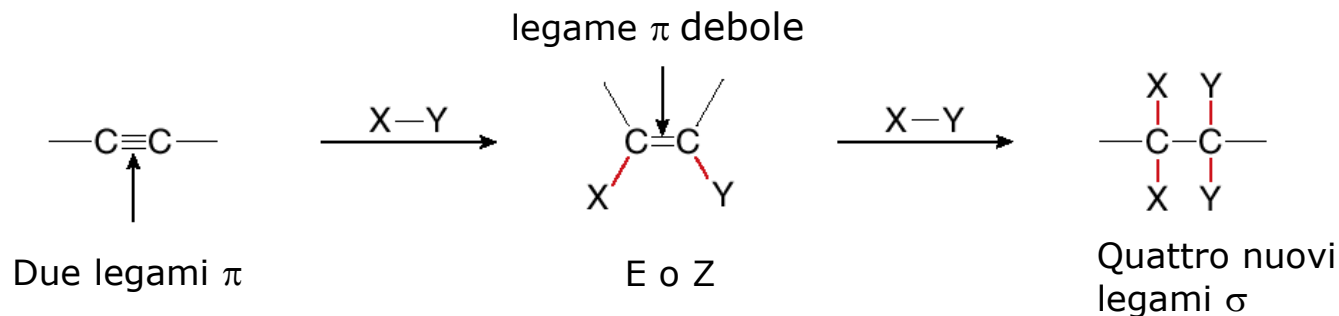


Dialogenuro **geminale**



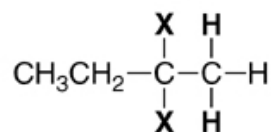
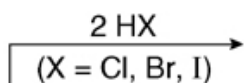
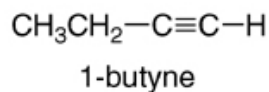
Dialogenuro **vicinale**

Reazioni degli Alchini — Addizioni

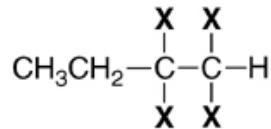
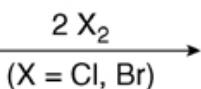


Si formano quattro nuovi legami σ

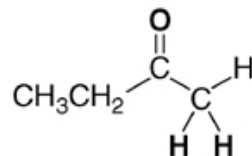
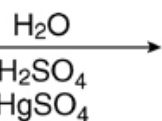
Entrambi i legami π si rompono



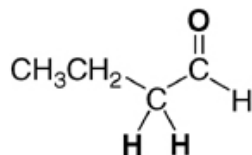
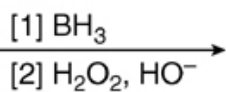
Idroalogenazione



Alogenazione



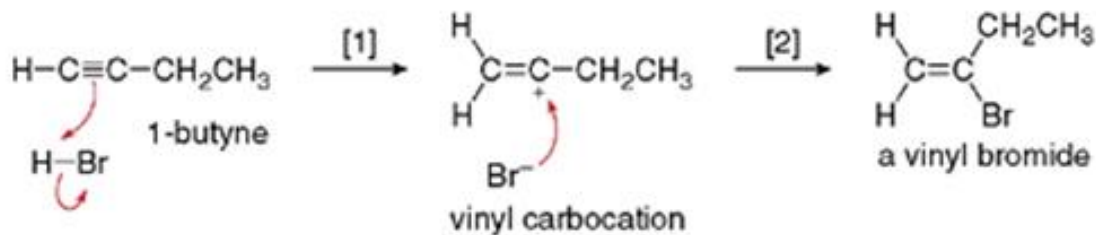
Idratazione



Idroborazione-ossidazione

Idroalogenazione

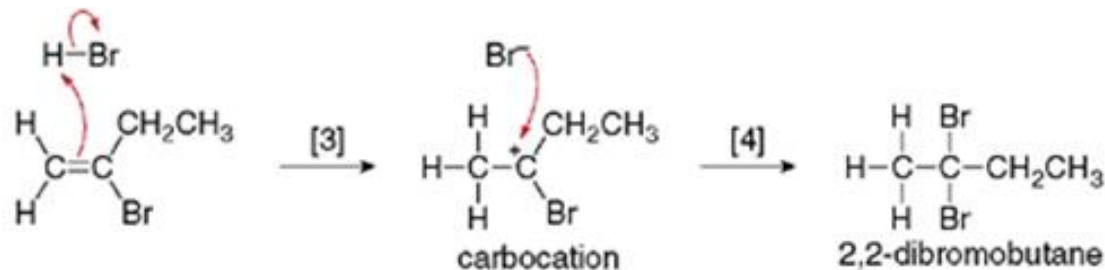
Fase [1] Addizione di HBr per formare un vinilalogenuro



lenta

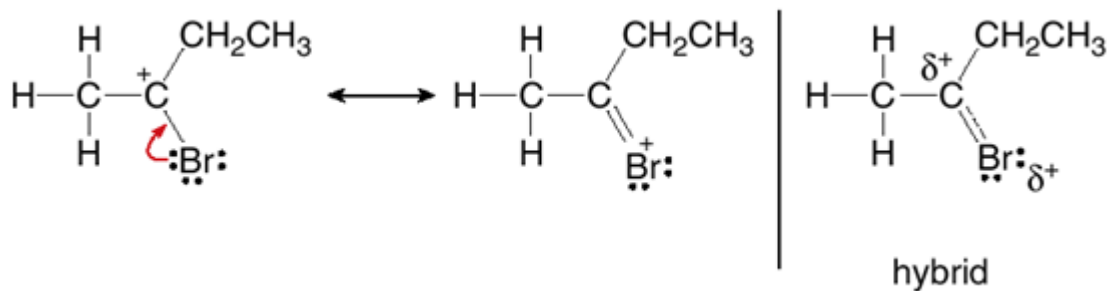
(si forma il vinilcarbocatione)

Fase [2] Addizione di HBr per formare un dialogenuro **geminale**



Più veloce

(si forma il carbocatione secondario, più stabile)

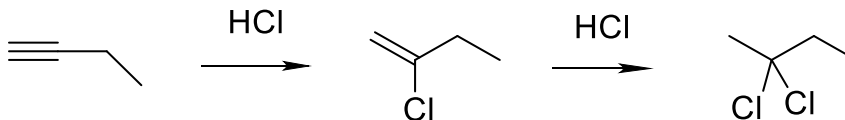


La carica positiva è delocalizzata

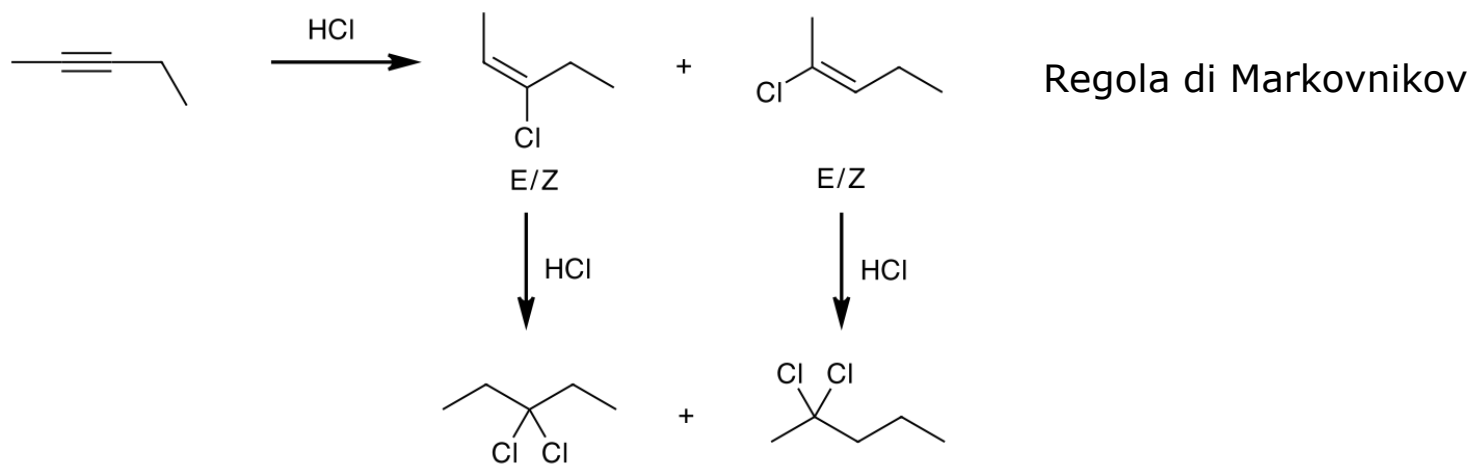
Reattività di Alchini

1. Idroalogenazione (Addizione elettrofila di acidi alogenidrici)

Alchino terminale

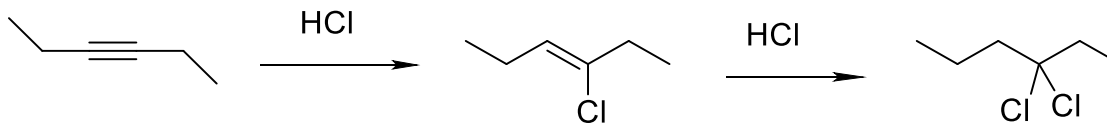


Alchino interno



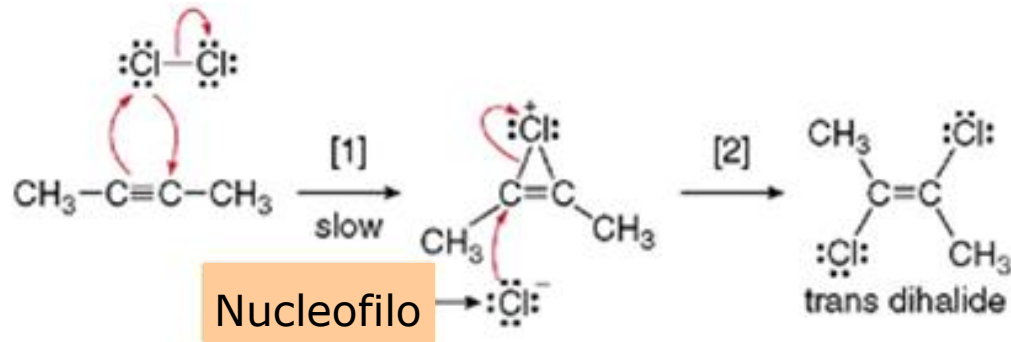
Non è regioselettiva con alchini interni, a meno che non siano simmetrici

Alchino interno
simmetrico



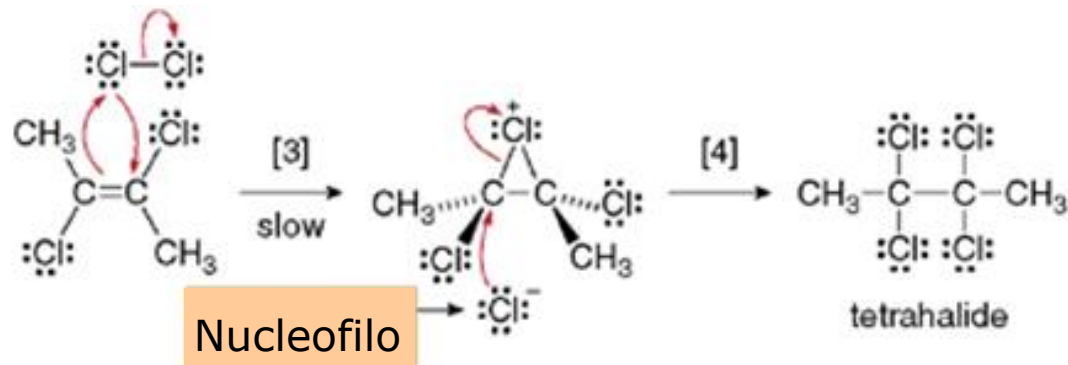
Alogenazione

Fase [1] Addizione di X_2 per formare dihalogeno vicinale trans



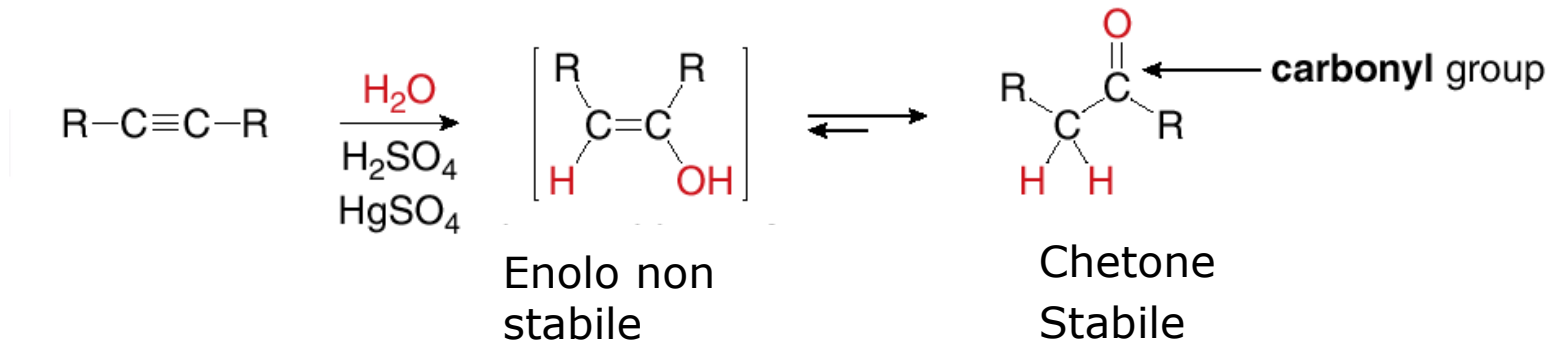
Ione alonio a ponte

Fase [2] Addizione di X_2 per formare un tetraalogenuro



Ione alonio a ponte

Idratazione-Tautomeria cheto-enolica

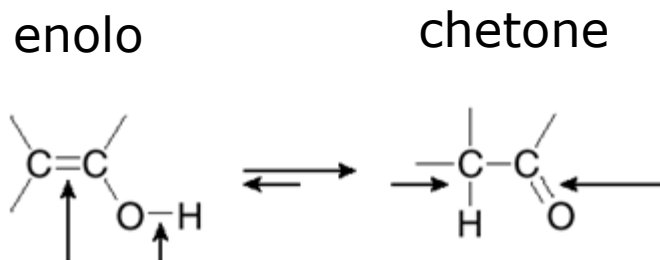


Equilibrio tautomerico

L'equilibrio favorisce la forma chetonica perchè il C=O è molto più forte di un C=C.

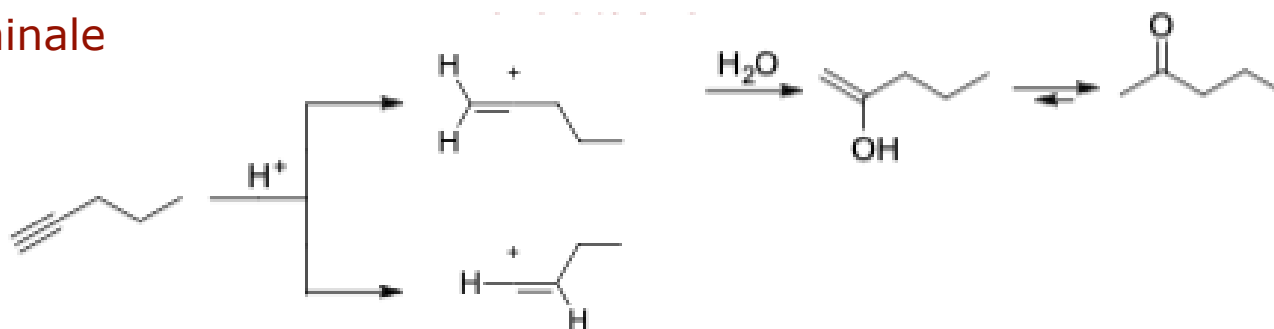
Due **tautomeri** sono isomeri costituzionali che differiscono per la posizione di un doppio legame e di un atomo di idrogeno. Due tautomeri sono speci all'equilibrio

Tautomeria cheto-enolica



Idratazione

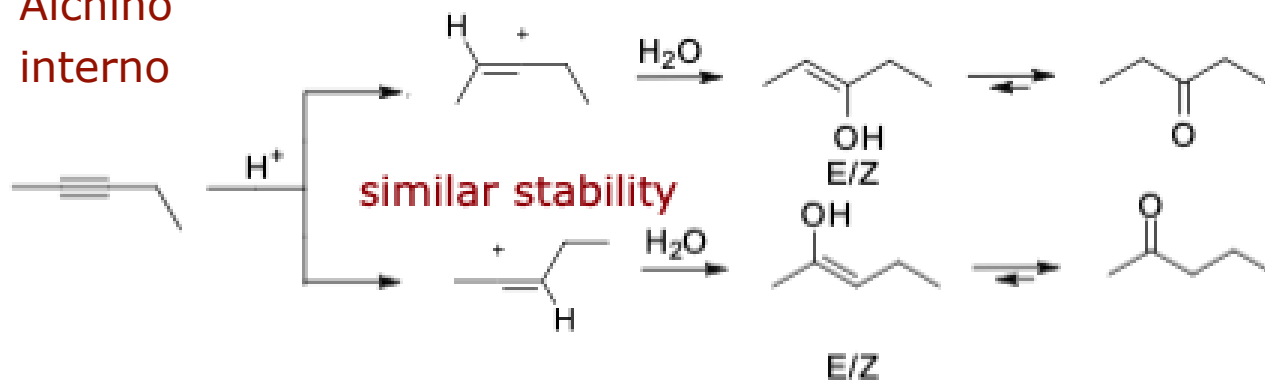
Alchino
terminale



Regioselettiva

I due intermedi carbocationici hanno diversa stabilità

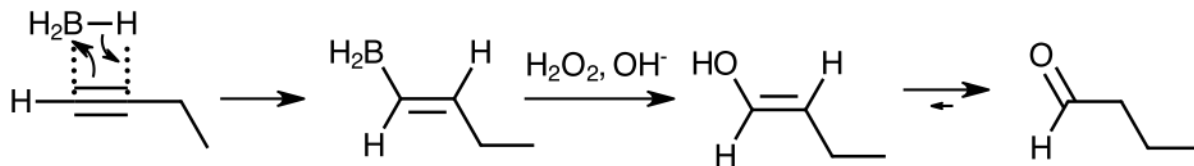
Alchino
interno



Non
regioselettiva

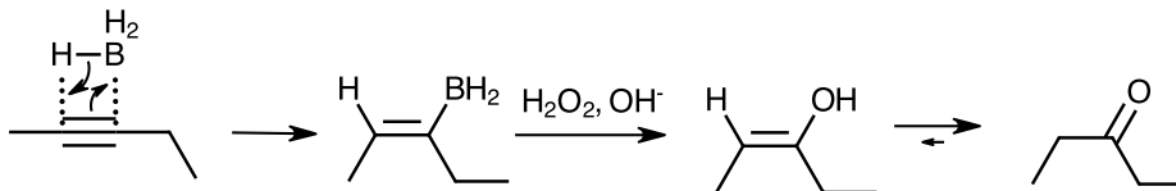
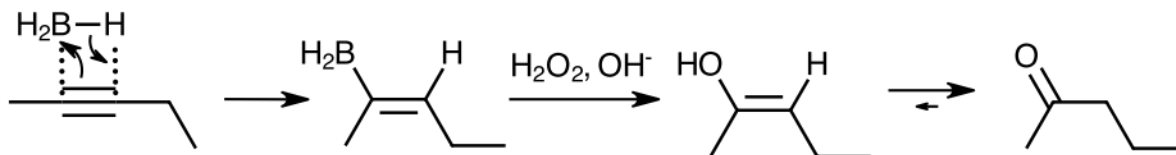
I due intermedi carbocationici hanno stabilità simile

Idroborazione—Ossidazione



Alchimo
terminale

aldeide

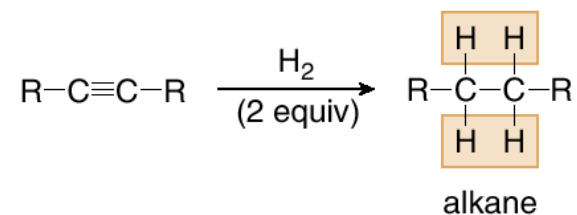


Alchimo
interno

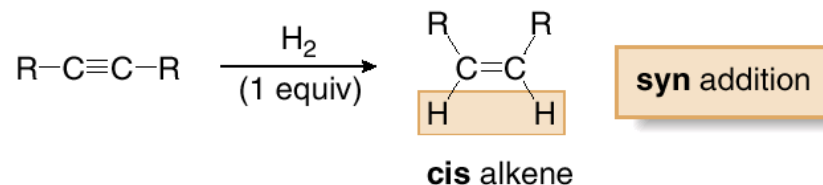
2 isomeri

Riduzione di alchini

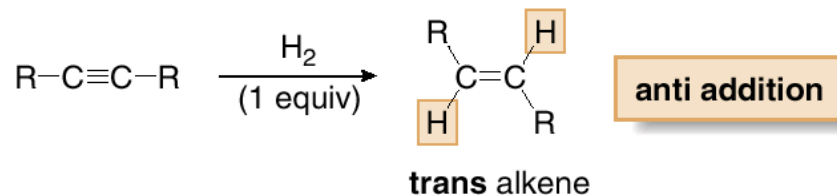
1. Addizione di due equivalenti di H₂ forma un alcano



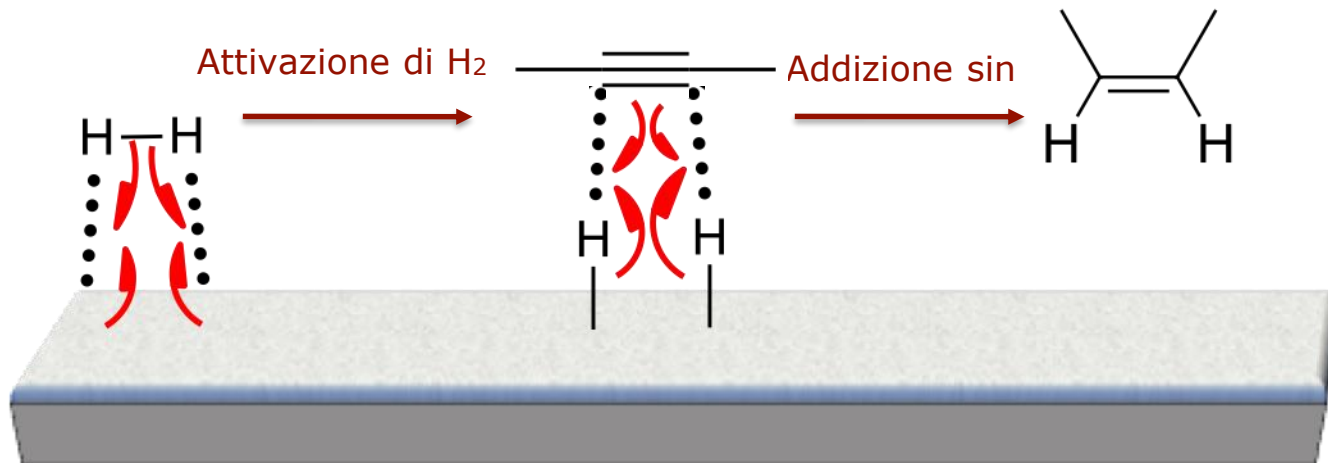
2. Addizione sin di un equivalente di H₂ forma un alchene cis



3. Addizione anti di un equivalente di H₂ forma un alchene trans

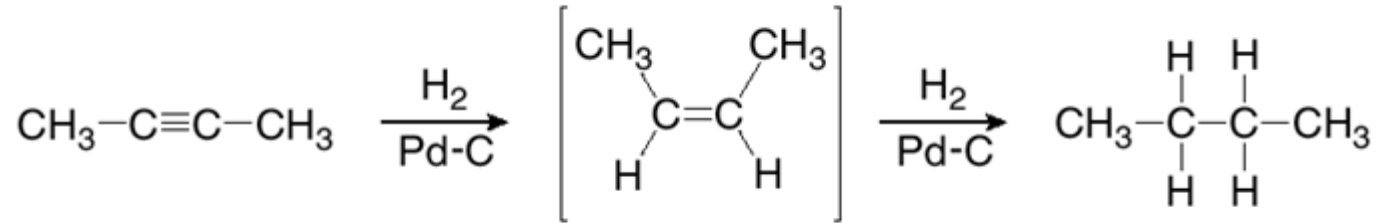


Idrogenazione catalitica



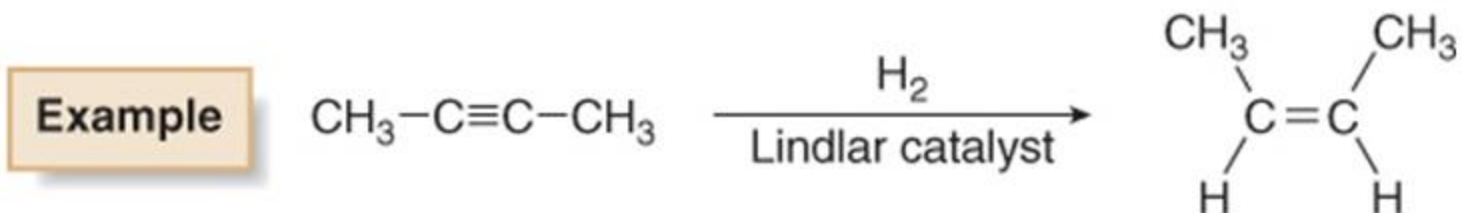
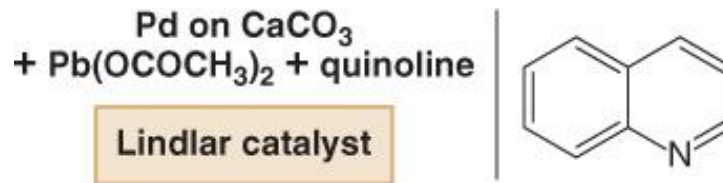
Idrogenazione catalitica - prodotti

Alcani



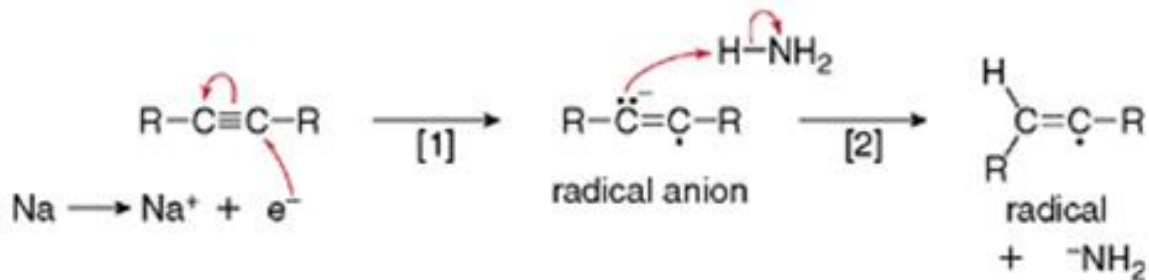
Cis-Alcheni:

- Il Pd o Pt metallici sono molto reattivi e l'addizione di H₂ procede fino alla formazione dell'alcano.
- Usando un catalizzatore di Pd meno reattivo si ha addizione di un solo equivalente di H₂ e formazione di un alchene cis. Il catalizzatore è Pd adsorbito su CaCO₃ e «avvelenato» con Pb(II) acetato e chinolina. E' chiamato **catalizzatore di Lindlar**. (Lindlar's catalyst).

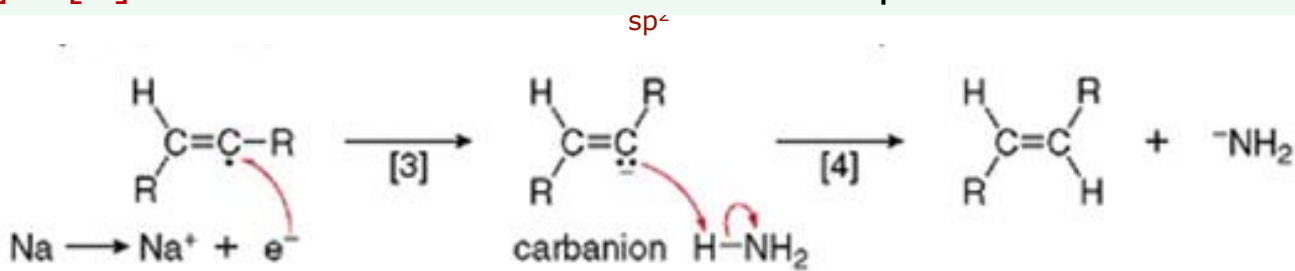


Riduzione con Na in NH₃ liquida

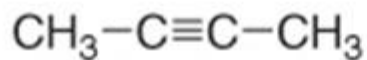
Steps [1] e [2] Addizione di un elettrone e un H⁺ per formare un radicale



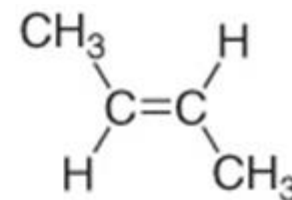
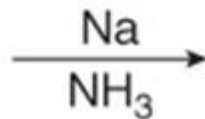
Steps [3] e [4] Addizione di un elettrone e un H⁺ per formare un trans alchene



Example

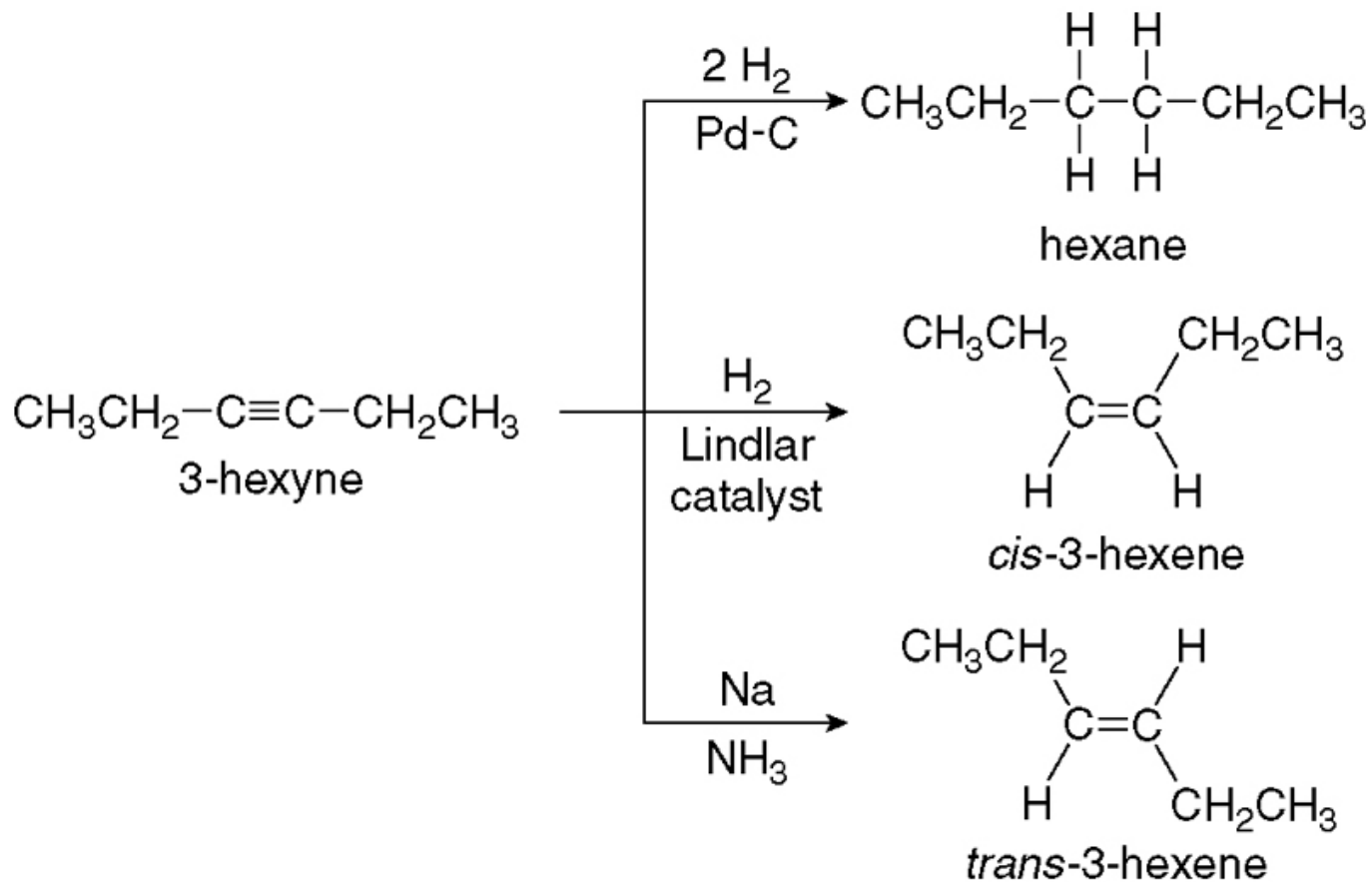


2-butino



Trans-2-butene

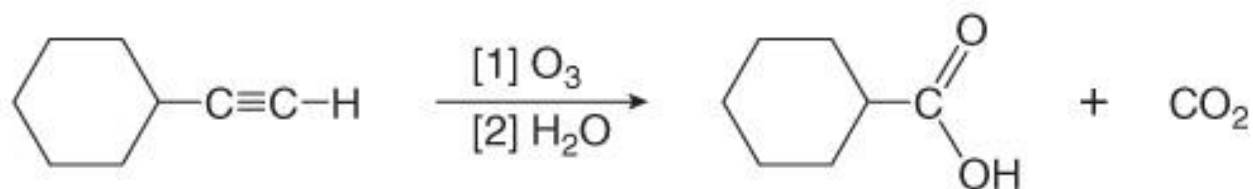
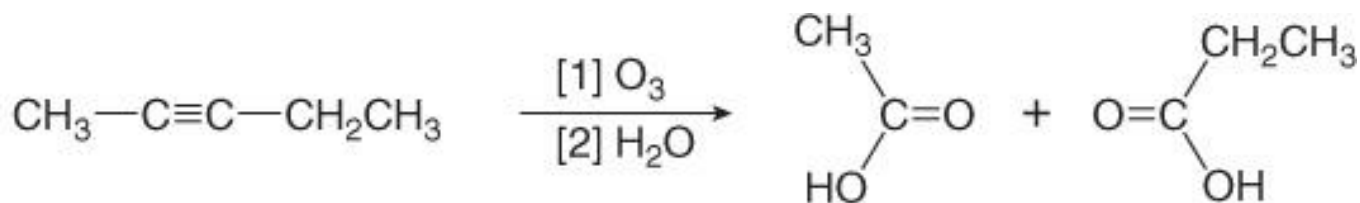
Sommario delle riduzioni di alchini



Scissione ossidativa degli alchini

- Alchini interni sono ossidati ad acidi carbossilici (RCOOH).
- Alchini terminali sono ossidati a un acido carbossilico e CO₂

Examples



Anioni Acetiluro



Alchini terminali
pKa circa 25

Ione acetiluro

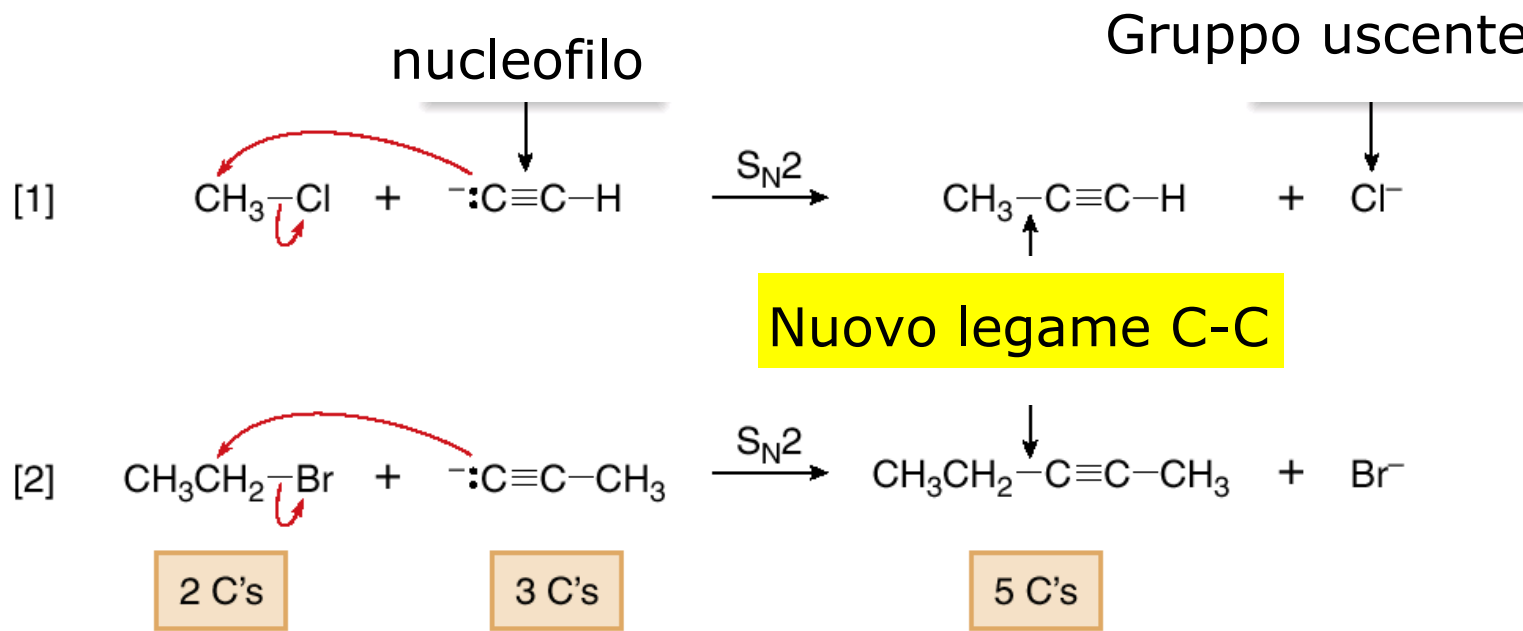
Queste basi sono sufficientemente forti per deprotonare un alchino terminale

Queste basi *non* sono sufficientemente forti per deprotonare un alchino terminale

	Base	pK _a of the conjugate acid
{	⁻ NH ₂	38
	H ⁻	35
{	⁻ OH	15.7
	⁻ OR	15.5–18

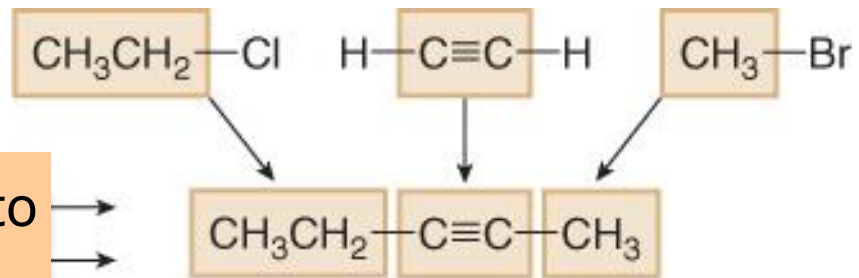
Anioni Acetiluro

- Anioni acetiluro sono forti nucleofili e reagiscono con metilalogenuri e alogenuri primari per dare prodotti di sostituzione nucleofila
- Gli acetiluri non reagiscono con alogenocalcani secondari o terziari



La sostituzione nucleofila con un acetiluro forma un legame C-C

Anioni Acetiluro



L'alchino interno è preparato da tre reagenti

Nuovo legame C-C