

Alchini

Francesca Anna Scaramuzzo, PhD

Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria - Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria

francesca.scaramuzzo@uniroma1.it

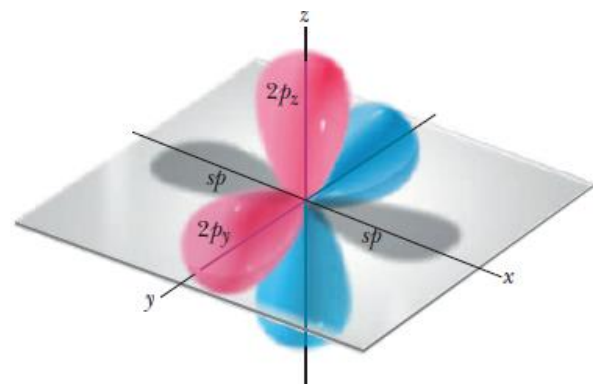
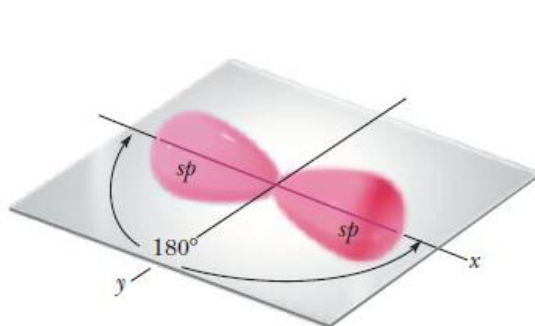
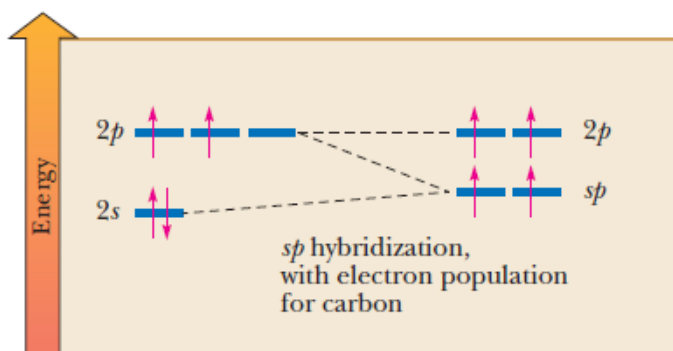
Definizione



Alchino: idrocarburo contenente uno o più tripli legami carbonio-carbonio

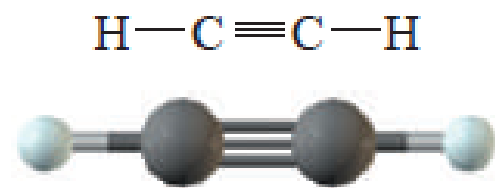
Formula generale in caso di una sola insaturazione: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

Struttura

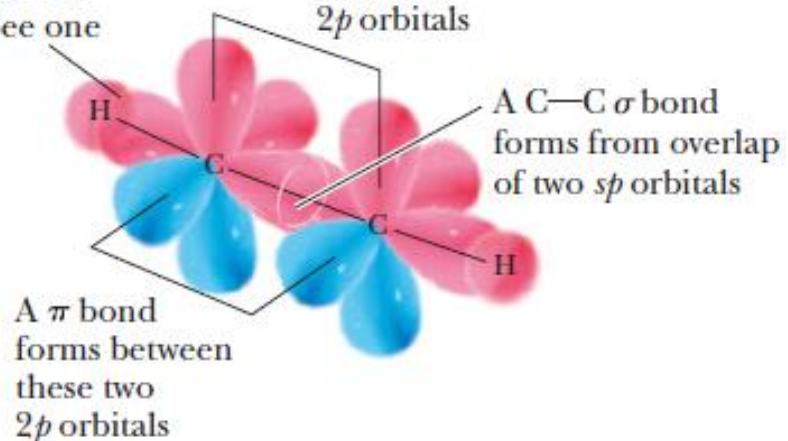


Two C—H σ bonds form from overlap of a C sp and a H $1s$ orbital. See one here.

A π bond forms between these two $2p$ orbitals



Acetylene



Nomenclatura IUPAC

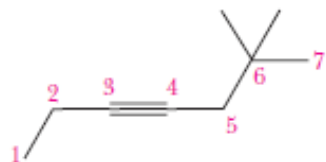
Prefisso → Numero di atomi di C
Suffisso → Tipologia di composto → **-ino**

- **Nome base:** catena più lunga di atomi di C
- **Direzione della catena:** C insaturi con numeri più bassi possibile
- **Indicazione delle insaturazioni:** numero del primo carbonio insaturo
- **Sostituenti:** come negli alcani e negli alcheni
- **2 insaturazioni:** suffisso *-diino*
- **3 insaturazioni:** suffisso *-triino*

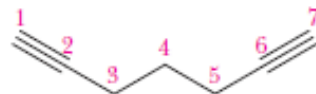
Esempi



3-Methyl-1-butyne



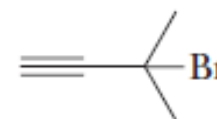
6,6-Dimethyl-3-heptyne



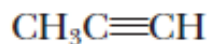
1,6-Heptadiyne

Esercizio

Attribuire il corretto nome IUPAC ai seguenti composti

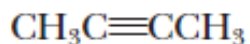


Nomenclatura comune



IUPAC name:
Common name:

Propyne
Methylacetylene



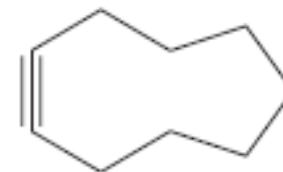
2-Butyne
Dimethylacetylene



1-Buten-3-yne
Vinylacetylene

Alchini ciclici

- Il più piccolo è il cicloottino, che polimerizza a temperatura ambiente
- Il ciclonoonino è stabile a temperatura ambiente



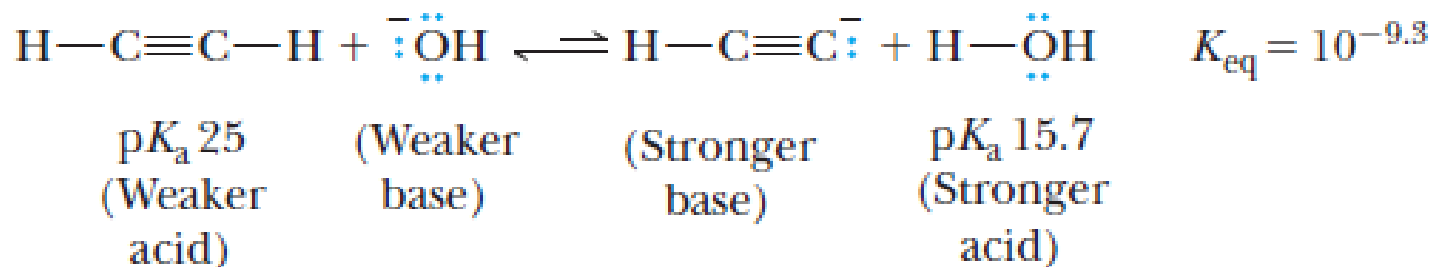
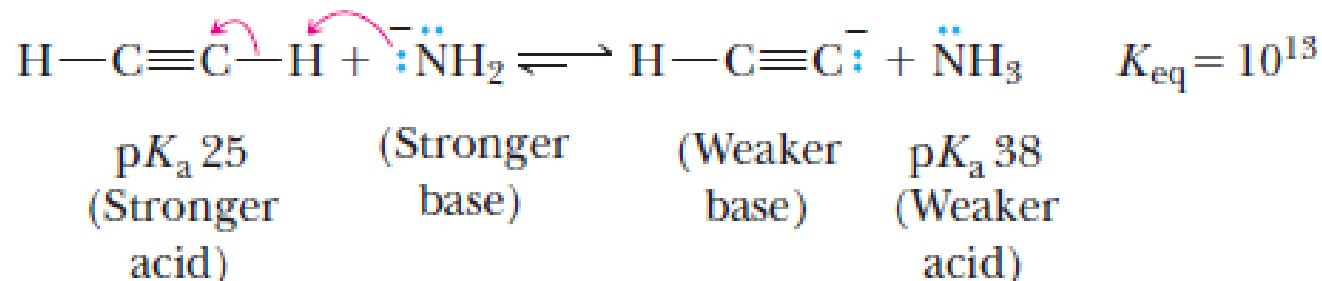
Proprietà fisiche degli alchini

Name	Formula	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Density at 20°C (g/mL)
Ethyne	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-81	-84	(a gas)
Propyne	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-102	-23	(a gas)
1-Butyne	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-126	8	(a gas)
2-Butyne	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-32	27	0.691
1-Pentyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-90	40	0.690
1-Hexyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-132	71	0.716
1-Octyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	-79	125	0.746
1-Decyne	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$	-36	174	0.766

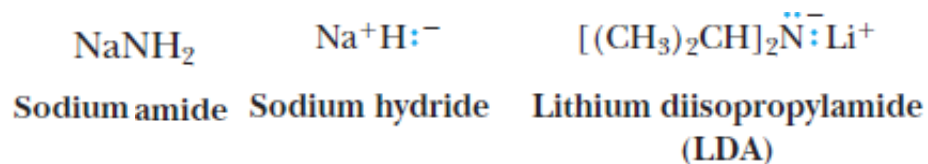
- Proprietà fisiche simili a quelle degli alcani e degli alchini
- Sono insolubili in acqua ma miscibili tra loro
- Sono meno densi dell'acqua

Acidità degli alchini

Gli alchini sono molto più acidi di alcani e alcheni per via del maggiore carattere s del triplo legame

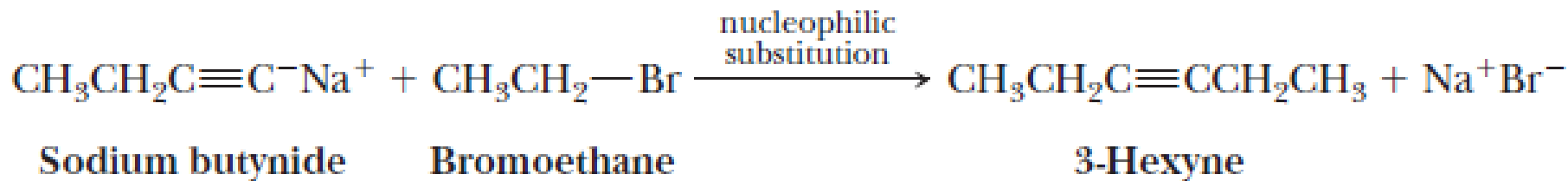
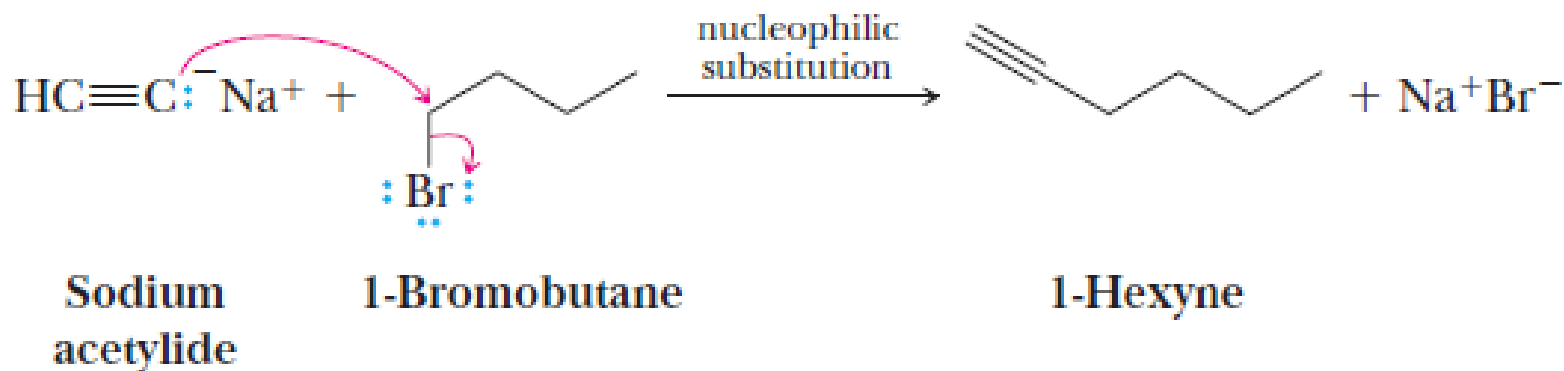


- Basi forti che deprotonano gli alchini:



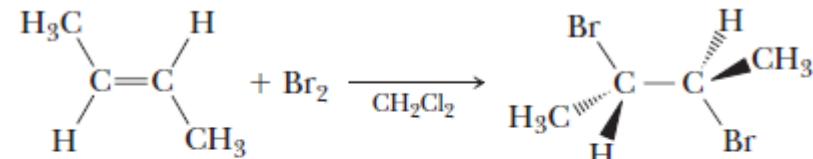
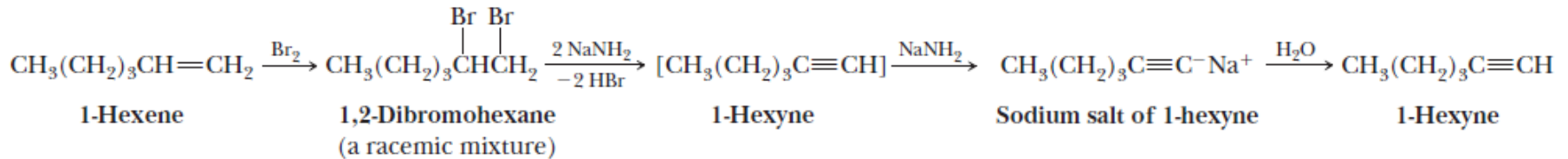
Preparazione degli alchini

Sintesi da acetiluro di sodio e alogenuri alchilici



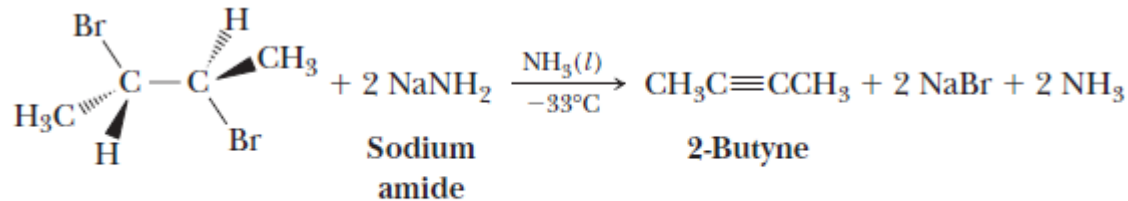
Preparazione degli alchini

Sintesi da alcheni



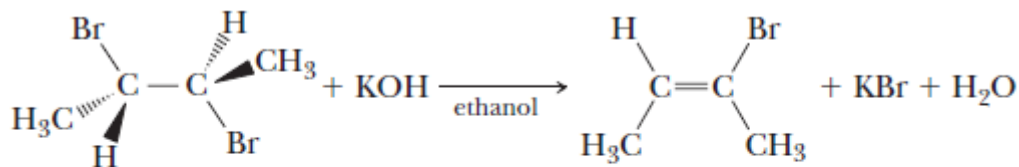
trans-2-Butene

2,3-Dibromobutane
(meso)



2,3-Dibromobutane
(meso)

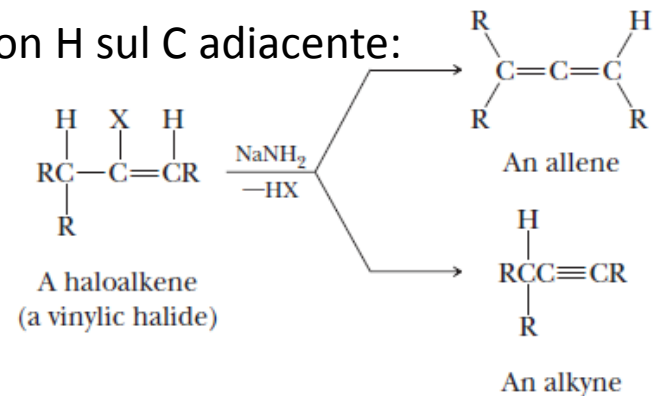
- Con una base non abbastanza forte:



2,3-Dibromobutane
(meso)

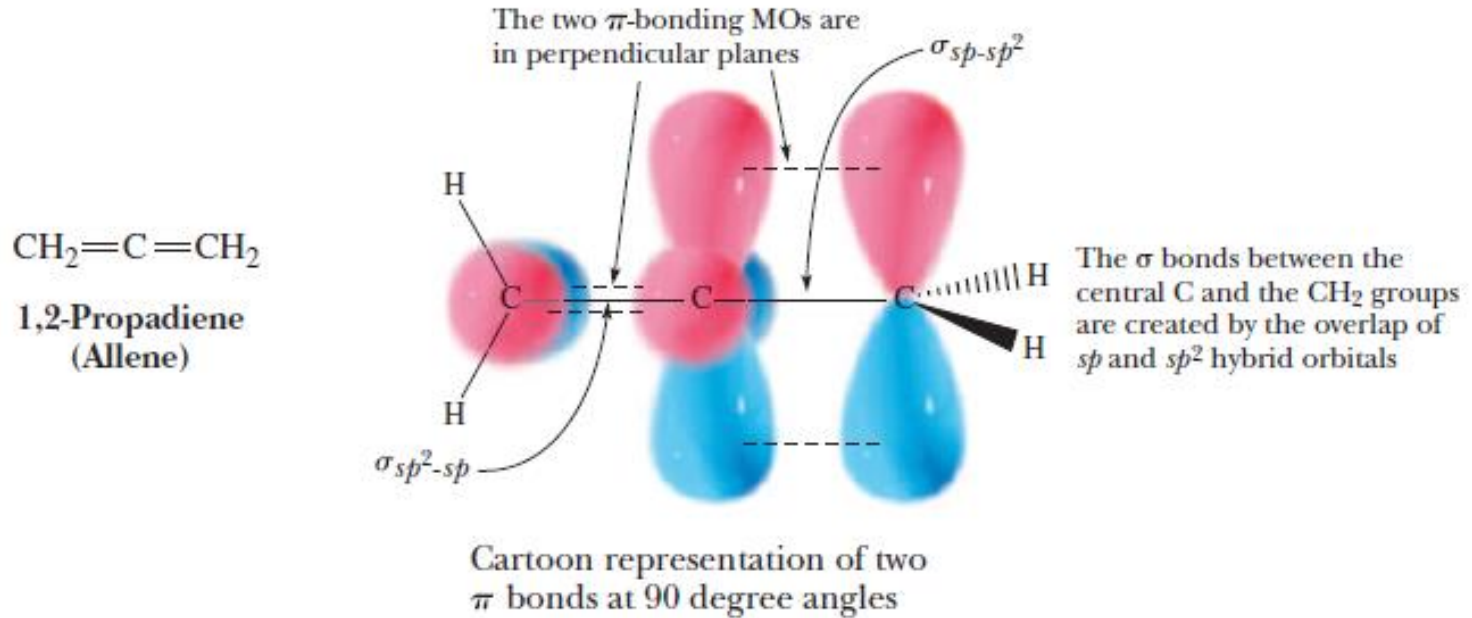
(*E*)-2-Bromo-2-butene

- Con H sul C adiacente:



Alleni

Molecole che contengono un gruppo C=C=C



Gli alleni sono di solito meno stabili dei corrispondenti alchini

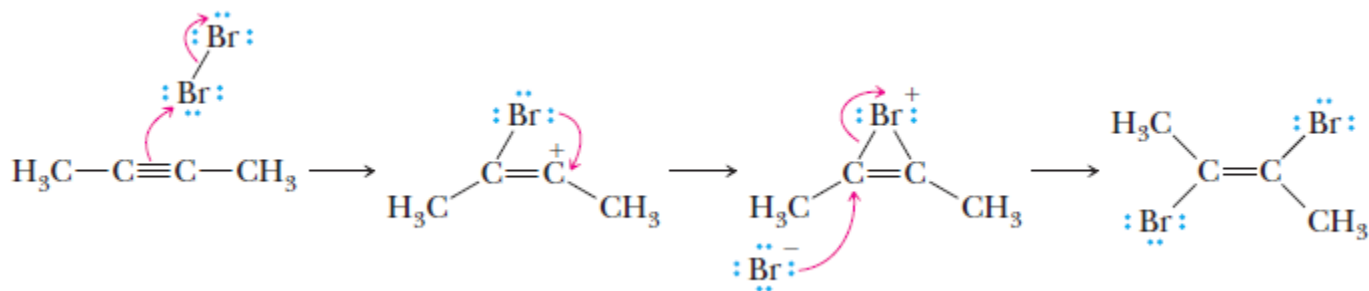
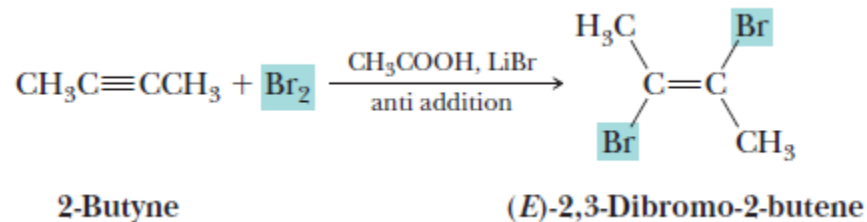
Esercizio

Convertire il composto 1-pentene in 1-pentino

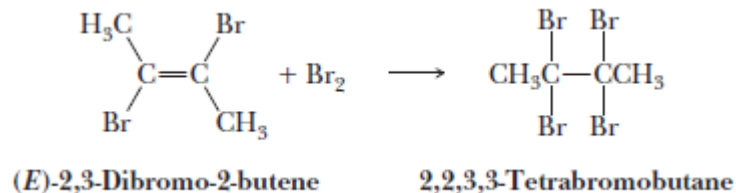
Addizione elettrofila

Reazione tipica degli alchini in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Addizione di alogeni



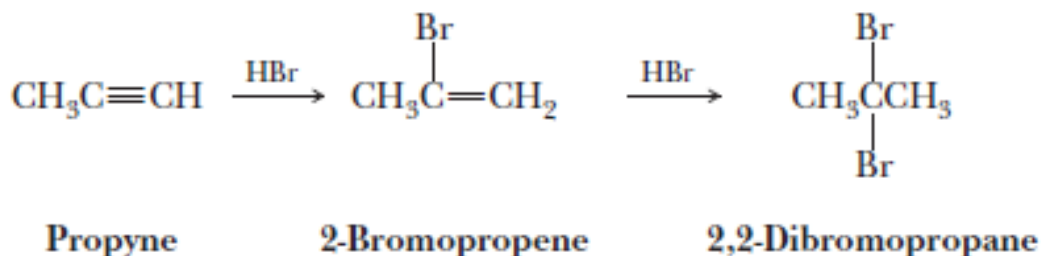
Reazione stereoselettiva: reazione in cui si forma preferenzialmente uno stereoisomero



Addizione elettrofila

Reazione tipica degli alchini in cui un elettrofilo viene addizionato a un legame π

Addizione di acidi alogenidrici

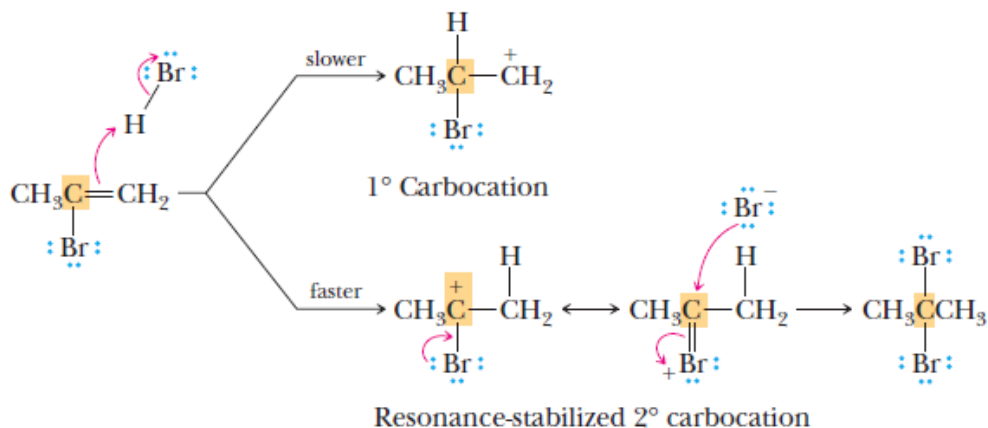
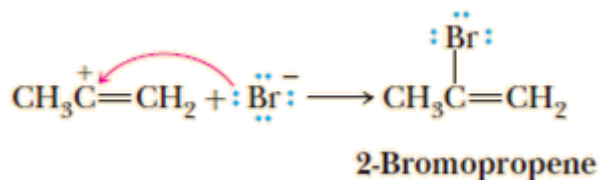


Reazione regioselettiva: reazione in cui la formazione (rottura) di uno o più legami avviene preferenzialmente in un modo, e dunque si ottiene uno solo dei possibili prodotti

Regola di Markovnikov: in una reazione di addizione di acido alogenidrico, acqua o alcol ad un alchene, l'idrogeno si lega al C meno sostituito.

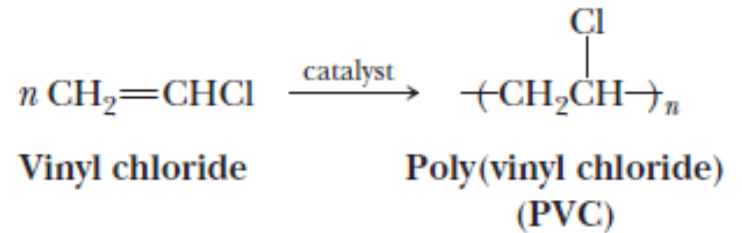
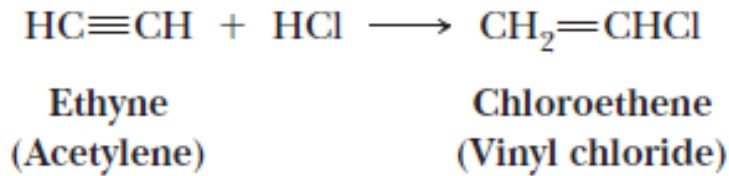


A 2° vinylic carbocation

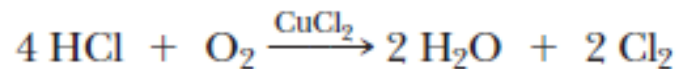
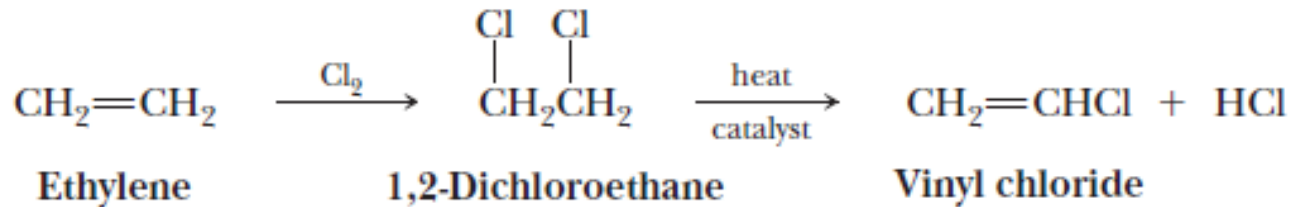


La sintesi del vinil-cloruro

- Il vinil-cloruro è il monomero del PVC
- Inizialmente era sintetizzato dall'acetilene per addizione di HCl

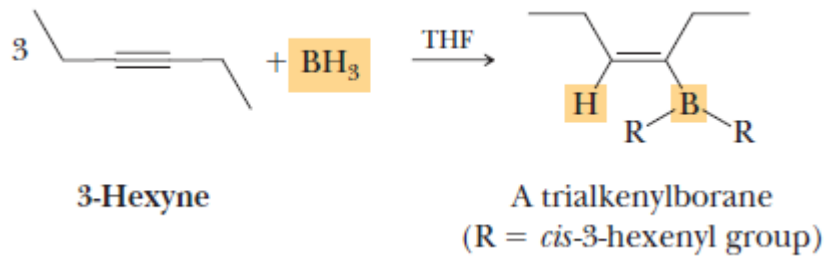


- Attualmente si parte dall'etilene

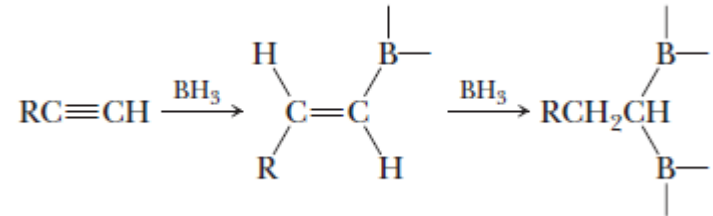


Idroborazione-ossidazione

Reazione tipica degli alchini per ottenere aldeidi o chetoni: l'alchino reagisce con BH_3 dando un alchenilborano, che poi viene ossidato ad enolo. L'enolo tautomerizza dando il corrispondente composto carbonilico

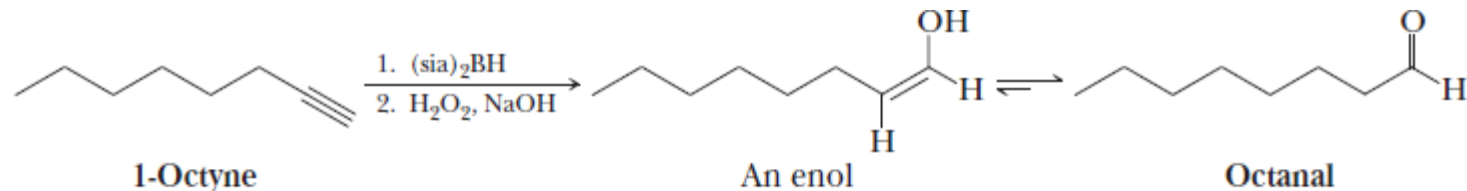
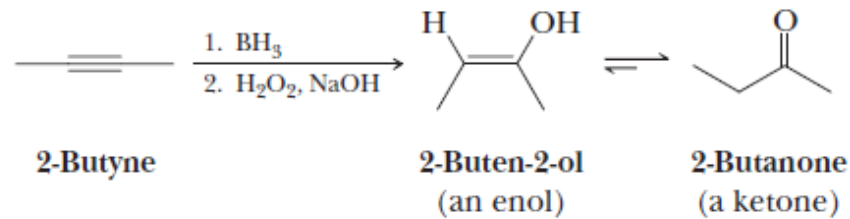
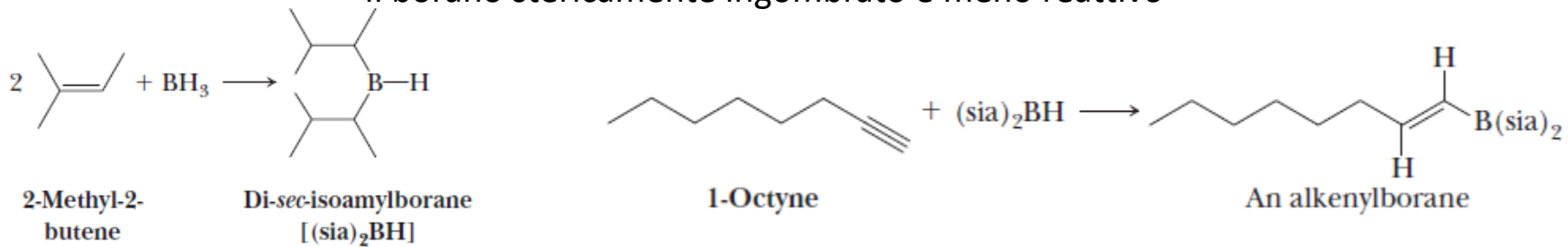


La reazione va avanti con attacco al doppio legame



Reazione regioselettiva e synstereoselettiva

Il borano stericamente ingombrato è meno reattivo

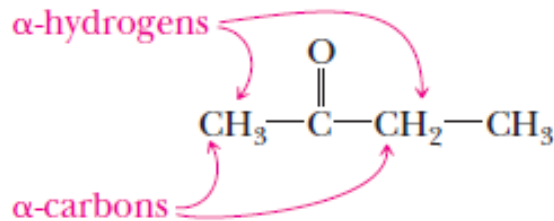
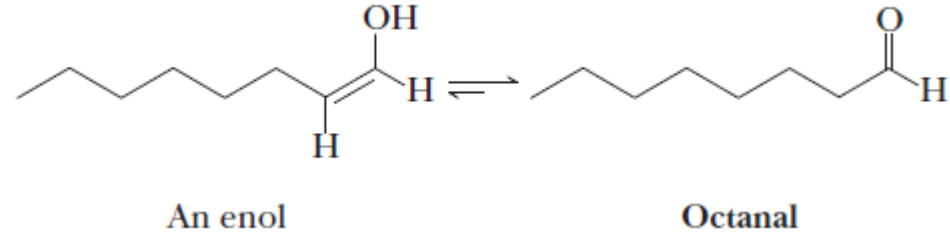
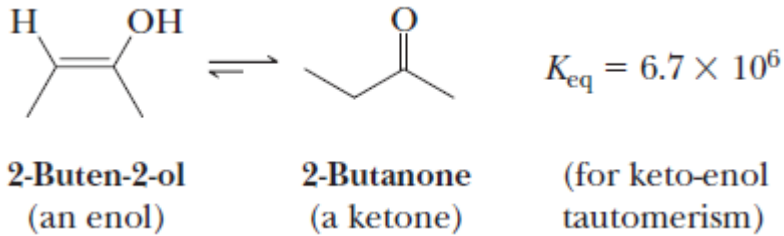


Tautomeria cheto-enolica

Enolo: composto che contiene un gruppo –OH legato a un C impegnato in un doppio legame

Tautomeri: isomeri posizionali in equilibrio tra loro che differiscono per la posizione di un idrogeno e di un doppio legame rispetto ad un eteroatomo (O, N, S)

Tautomeria cheto-enolica: isomeria che coinvolge un composto carbonilico e l'enolo tautomero corrispondente

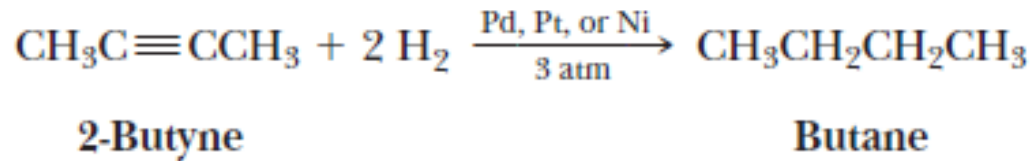


Type of Bond	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16
$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-\text{H}$	20
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	25
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	44
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	51

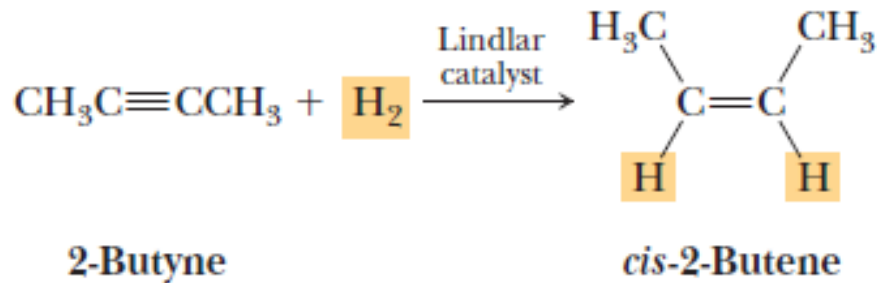


Resonance-stabilized enolate anion

Riduzione



Catalizzatore di Lindlar: polvere di Pd metallico finemente suddivisa depositata su CaCO_3 opportunamente modificato con sali di piombo



Reazione synstereoselettiva

Meccanismo simile a quello della riduzione degli alcheni