

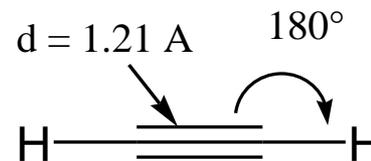
ALCHINI

C ibridato sp

Alchini: uno o più $C\equiv C$ es. **etino (acetilene)**

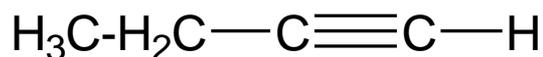
Un legame σ e due legami π

Geometria lineare con legami a 180°

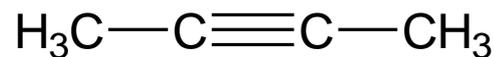


Nomenclatura

alchino terminale
ha un H sul C sp



1-butino
Etilacetilene



2-butino
Dimetilacetilene

Acetilene

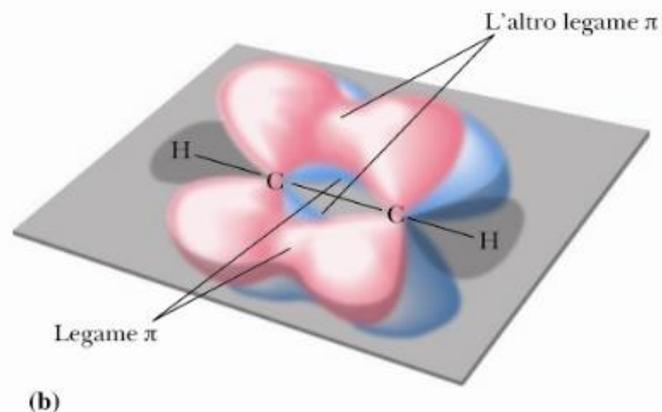
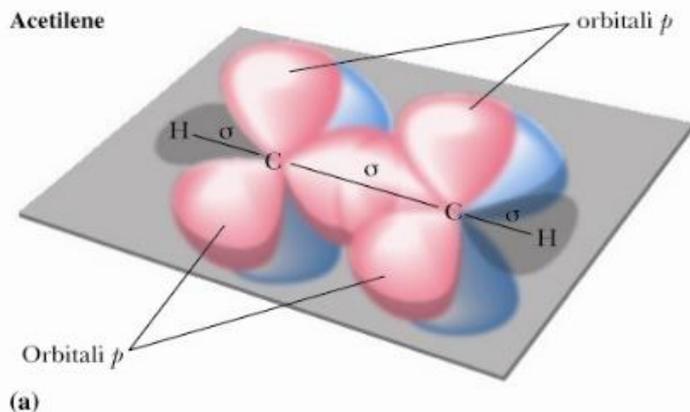


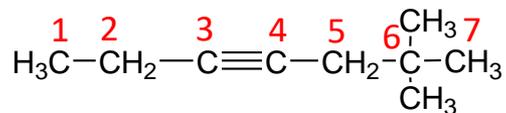
Figura 1.22

Formazione dei legami covalenti nell'acetilene. (a) Struttura del legame sigma mostrata insieme ai due orbitali atomici $2p$ non sovrapposti. (b) Formazione di due legami pi per sovrapposizione di due set di orbitali atomici $2p$ paralleli.

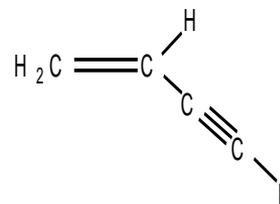
Nomenclatura IUPAC di alchini

Alchini: -in-

Si prende catena di C più lunga che contiene $C\equiv C$; si numera dall'estremità per cui $C\equiv C$ abbia numero più basso; quindi si inseriscono i sostituenti in ordine alfabetico ognuno col suo numero



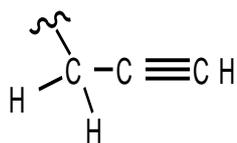
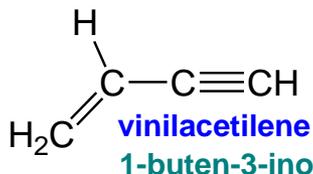
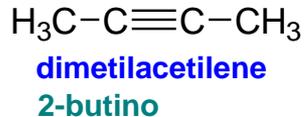
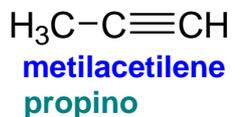
6,6-dimetil-3-eptino



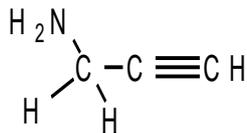
Priorità a doppio legame rispetto al triplo

1-buten-3-ino

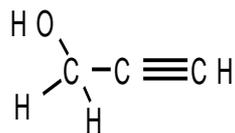
Nomi Comuni



propargile



propargil ammina
2-propin-1-ammina



alcol propargilico
2-propin-1-olo

LEGAME	ENERGIA DI LEGAME (kcal/mol)	LUNGHEZZA DI LEGAME (Å)
C \equiv C	200	1,2
C = C	152	1,34
C — C	88	1,53

Il legame π nel triplo legame ha l'energia di circa 50 Kcal/mol;
il legame π nel doppio legame di circa 65 Kcal/mol.

Alcani	$C_n H_{2n+2}$
Alcheni e Cicloalcani	$C_n H_{2n}$
Alchini - Cicloalcheni e Dieni	$C_n H_{2n-2}$

Alchini: n di C \geq 2

Isomeria di catena e di posizione del triplo legame

n=2 Etino od acetilene

n=3 Propino

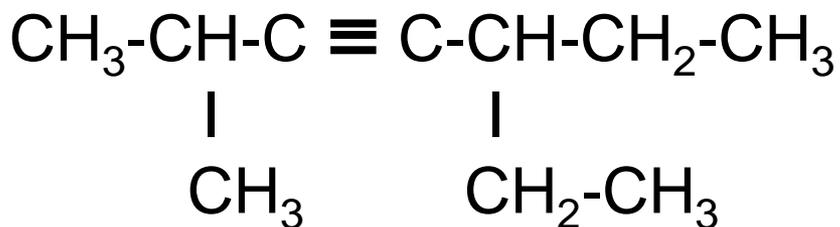
n=4 Catena lineare (tipo n-butano) 1-Butino e 2-Butino
 Catena ramificata (tipo isobutano) - Impossibile
 mettere il triplo legame - [Totale 2 Isomeri]

n=5 Catena lineare (tipo n-pentano) 1-Pentino e 2-Pentino
 Catena ramificata (tipo 2-metilbutano)
 Esiste una sola posizione in cui è possibile mettere il
 triplo legame - 3-metil-1-butino -
 Nessuna possibilità su catena tipo
 2,2-dimetilpropano - [Totale 3 Isomeri]

Scrivere le varie catene e provare.

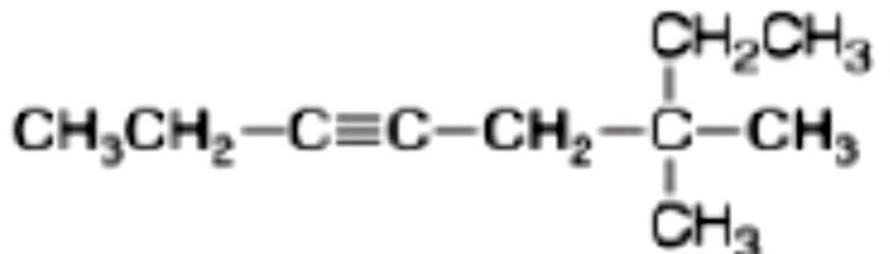
ESERCIZI

- Partendo dagli isomeri di catena dell'esano (n-esano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano) individuare i 7 alchini isomeri a 6 atomi di carbonio e dare loro la nomenclatura IUPAC.
- Nomenclatura IUPAC:



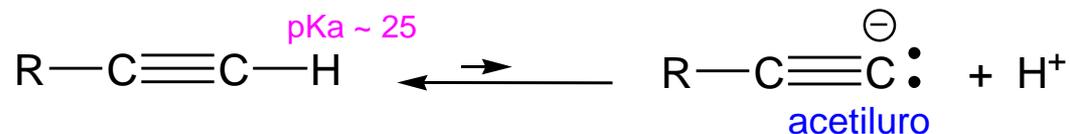
- Perché il cicloesino non ha possibilità di esistere ?

- Assegna il nome

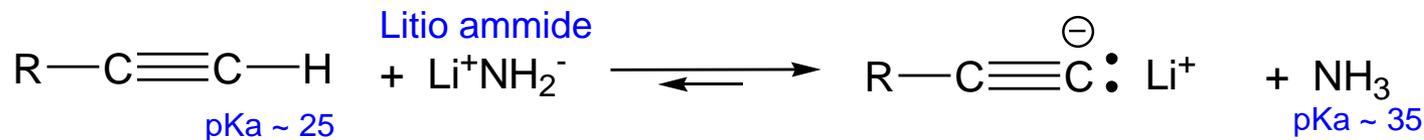


Acidità degli Alchini

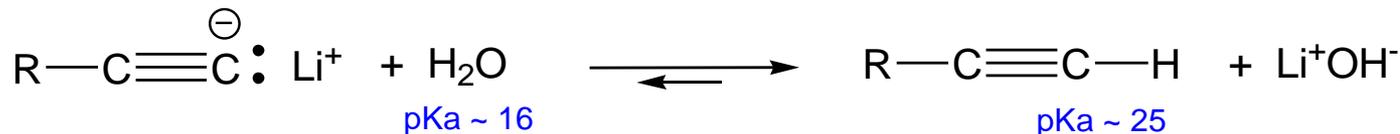
Il protone degli alchini terminali è «piuttosto» acido $pK_a \sim 25$



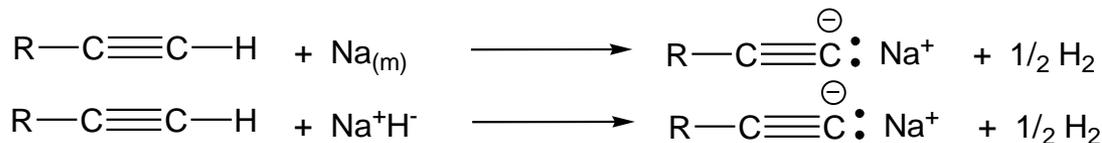
Per cui con basi molto forti



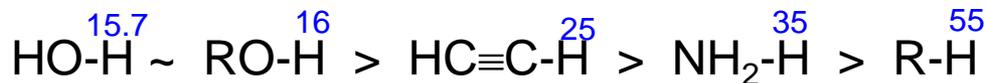
Sono comunque acidi molto più deboli dell'acqua



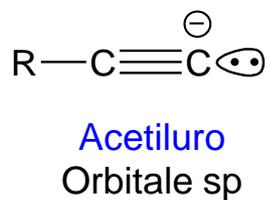
Per preparare acetiluri:



Acidità relativa

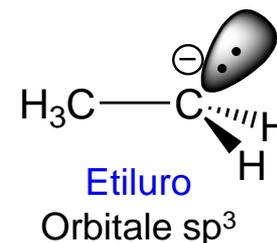


Basicità relativa

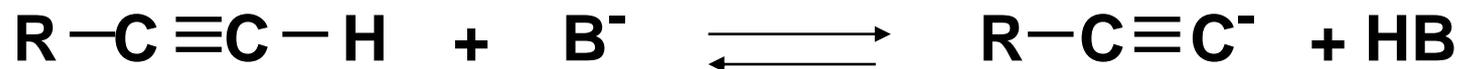


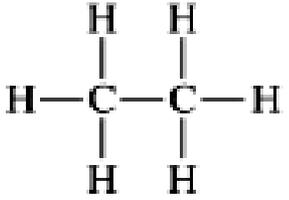
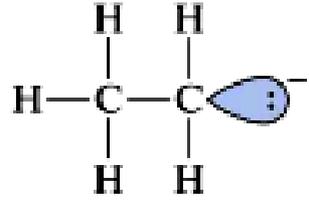
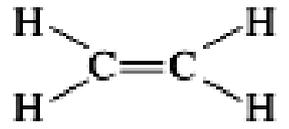
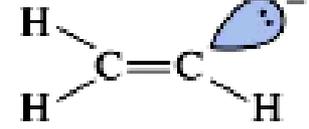
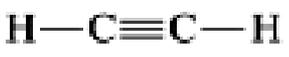
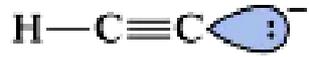
e^- in orbitali sp
Più vicini nucleo
Più trattenuti, meno disponibili
Base più debole

e^- in orbitali sp^3
Più lontani nucleo
meno trattenuti,
Più disponibili
Base più forte

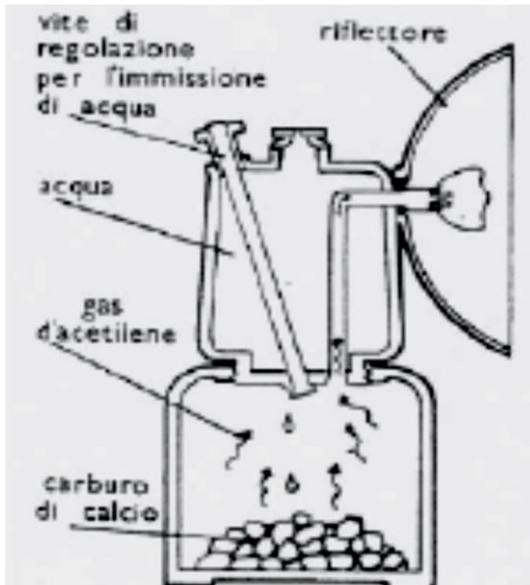


DEPROTONAZIONE DEGLI 1-ALCHINI



Compound	Conjugate Base	Hybridization	s Character	p <i>K_a</i>
		<i>sp</i> ³	25%	> 50
 :NH ₃	 :NH ₂ ⁻	<i>sp</i> ² (ammonia)	33%	44 35
 R-OH	 R-Ö: ⁻	<i>sp</i> (alcohols)	50%	25 16-18

La **lampada a carburo** o ad acetilene è un tipo di lampada che è stata utilizzata nel passato principalmente dai minatori, ed è attualmente utilizzata dagli speleologi all'interno di grotte (H₂O acido + forte sposta l'Acetilene, acido + debole, dal suo sale)



Principio di funzionamento della lampada a carburo



Lampada a carburo



Lampada a carburo per auto

	ACID	APPROXIMATE pK _a	CONJUGATE BASE	
Strongest Acid	HSbF ₆	> -12	SbF ₆ ⁻	Weakest Base:
	HI	-10	I ⁻	
	H ₂ SO ₄	-9	HSO ₄ ⁻	
	HBr	-9	Br ⁻	
	HCl	-7	Cl ⁻	
	C ₆ H ₅ SO ₃ H	-6.5	C ₆ H ₅ SO ₃ ⁻	
	H ₃ O ⁺	-1.74	H ₂ O	
	HNO ₃	-1.4	NO ₃ ⁻	
	CF ₃ CO ₂ H	1.0	CF ₃ CO ₂ ⁻	
	HF	3.2	F ⁻	
	CH ₃ CO ₂ H	4.76	CH ₃ CO ₂ ⁻	
	NH ₄ ⁺	9.2	NH ₃	
	C ₆ H ₅ OH	9.9	C ₆ H ₅ O ⁻	
	CH ₃ NH ₃ ⁺	10.6	CH ₃ NH ₂	
	H ₂ O	15.74	OH ⁻	
	CH ₃ CH ₂ OH	16	CH ₃ CH ₂ O ⁻	
	(CH ₃) ₃ COH	18	(CH ₃) ₃ CO ⁻	
	HC≡CH	25	HC≡C ⁻	
	H ₂	35	H ⁻	
	NH ₃	38	NH ₂ ⁻	
	CH ₂ =CH ₂	44	CH ₂ =CH ⁻	
Weakest Acid	CH ₃ CH ₃	60	CH ₃ CH ₂ ⁻	Strongest Base

Increasing acid strength

Increasing base strength

Gli equilibri acido-base sono spostati verso l'acido e la base coniugata più debole

$$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{OH}^- \leftarrow \text{HCC}^- + \text{H}_2\text{O}$$

(pK_a=25) (pK_a=16)

Acetilene non può essere deprotonato da OH⁻ (base coniugata di un acido più forte).

Viene deprotonato da basi che derivano da acidi più deboli dell'acetilene come H⁻, NH₂⁻, R-CH₂⁻

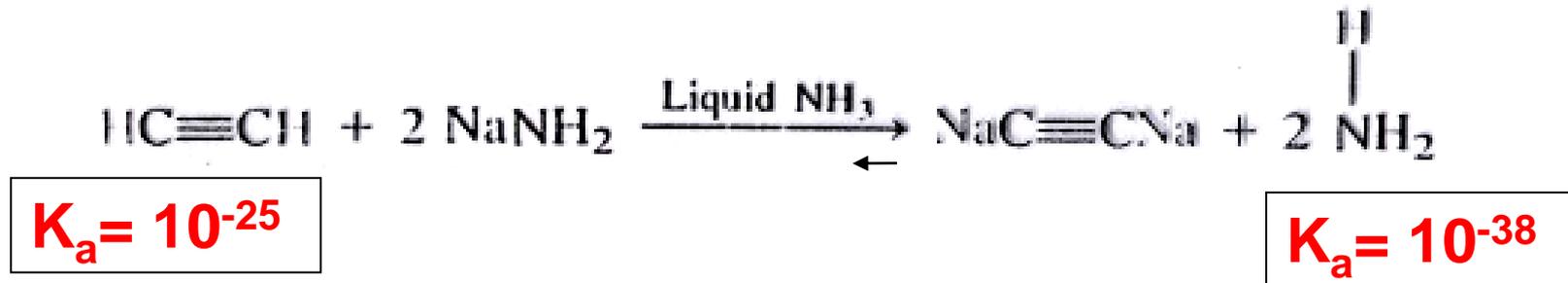
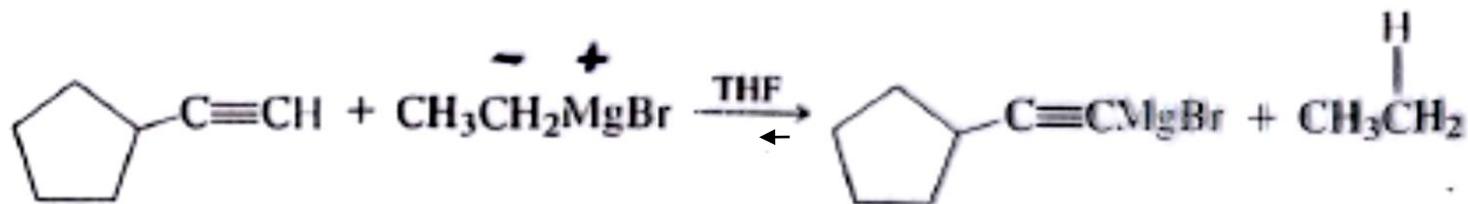
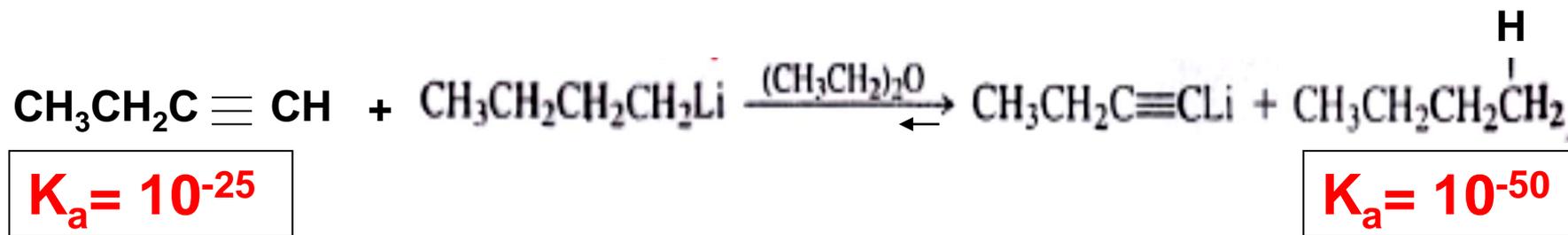
$$\text{HC}\equiv\text{CH} + \text{NH}_2^- \longrightarrow \text{HC}\equiv\text{C}^- + \text{NH}_3$$

(pK_a=25) (pK_a=38)

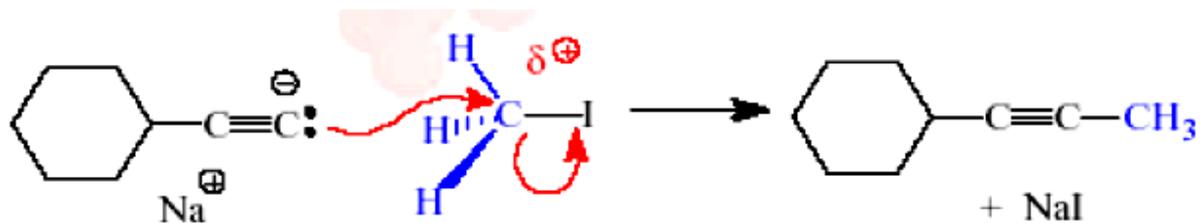
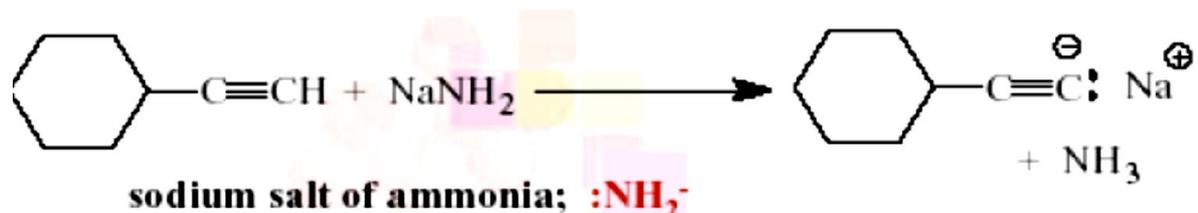
Composti Organometallici: contengono legame C-Metallo (δ^- su C e δ^+ su metallo)

Es.: R-Li, R-MgBr, R-ZnBr

Sono le basi coniugate degli alcani (quindi basi fortissime)



USO DI UNO IONE ALCHINO IN REAZIONI DI SOSTITUZIONE

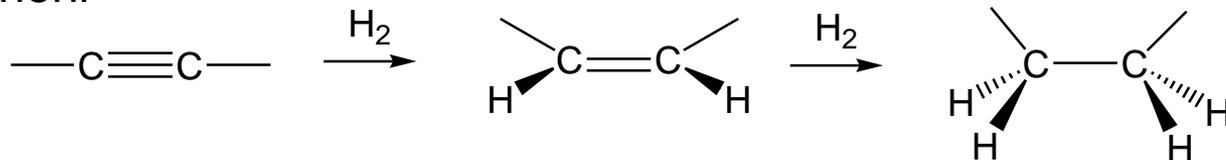


Sono ottimi nucleofili e quindi danno sostituzione degli alogeni negli alogenoalcani IMPORTANTI per la formazione di legami C-C e allungare la catena di atomi di C. VEDREMO DETTAGLIATAMENTE PIU' AVANTI

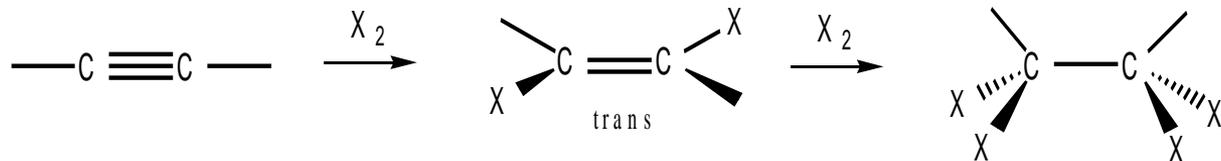
Reattività degli Alchini

Simile a quella degli alcheni

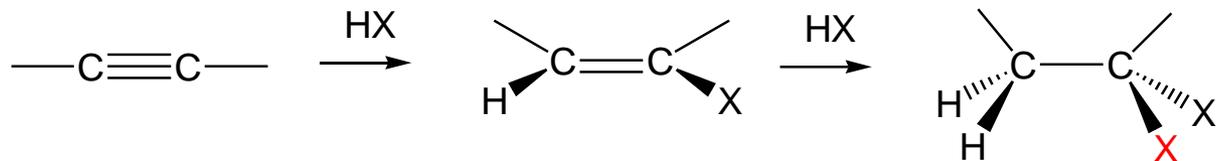
1. Addizione di H₂



2. Addizione di X₂ (X = Cl, Br)

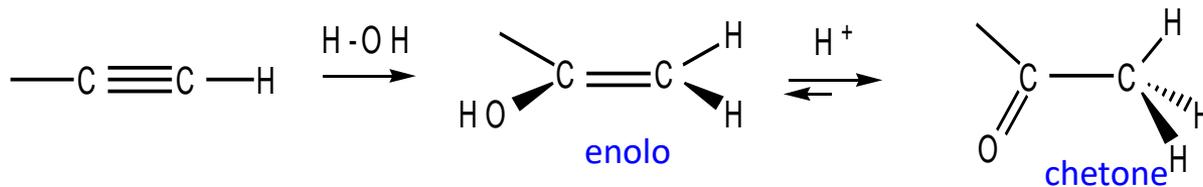


3. Addizione di HX



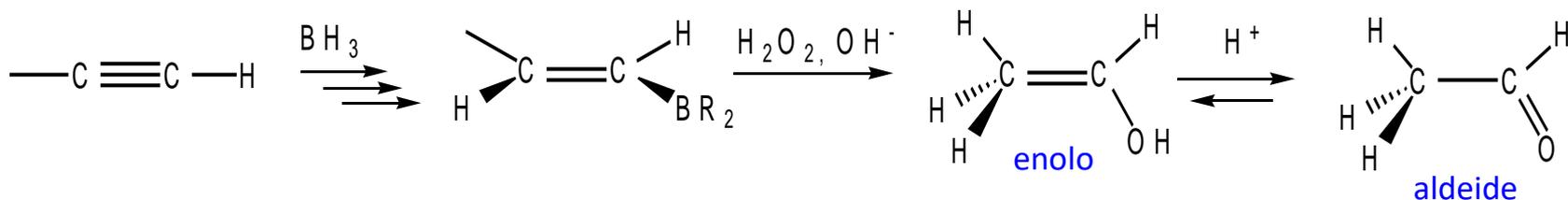
add. secondo
Markovnikov

4. Idratazione Markovnikov (somma di H₂O)

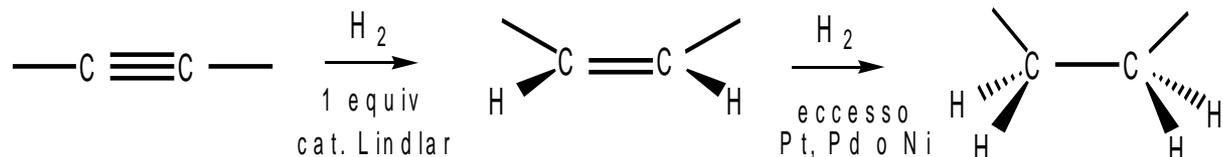


Tautomeria cheto-enolica

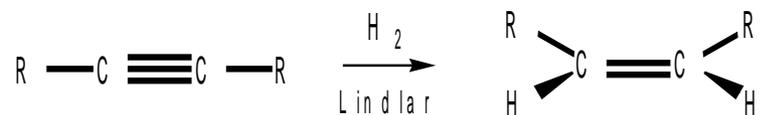
5. Idratazione Anti-Markovnikov (somma di H₂O)



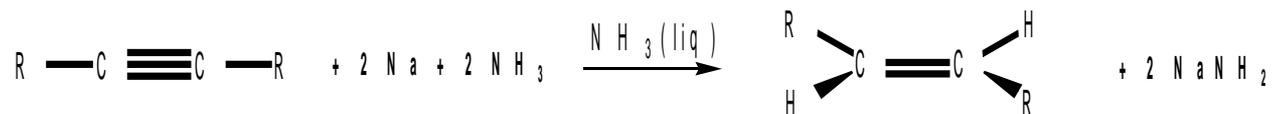
1. Riduzione ad alcheni o alcani: addizione di H₂



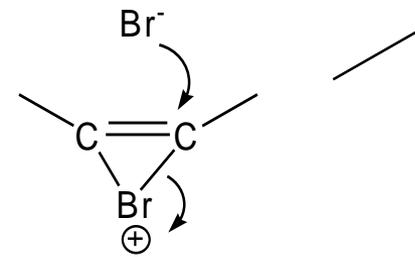
- Se si utilizza H₂ e Catalizzatore di Lindlar (Pd su CaCO₃ avvelenato con Pb) La reazione è **stereoselettiva SIN** e si forma prevalentemente alchene CIS



- Se si utilizza Na in ammoniaca liquida, si ha prevalentemente la formazione del TRANS La reazione è **stereoselettiva ANTI**



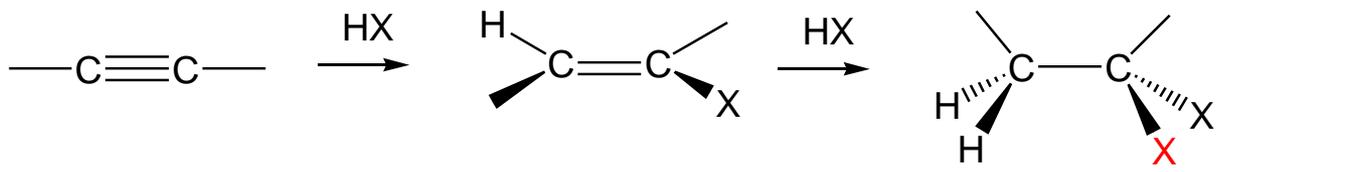
2. Addizione elettrofila di X₂



Stereoselettiva **ANTI**
per formazione ione
bromonio a ponte

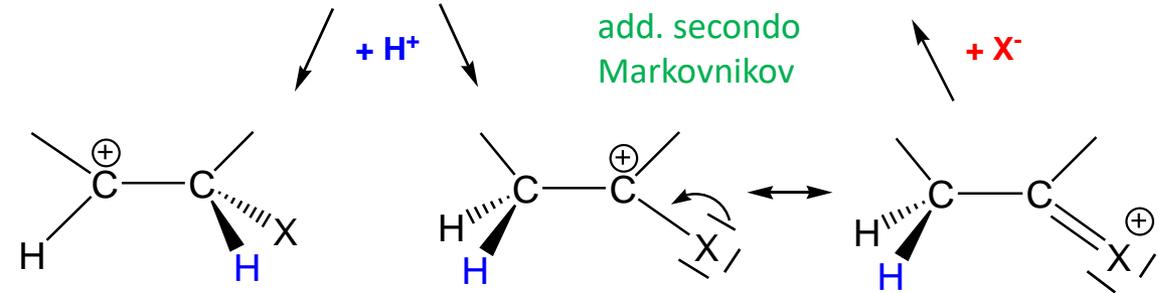
Un secondo equivalente
porta alla formazione
tetraalogenoalcano
(composto saturo)

3. Addizione elettrofila di HX



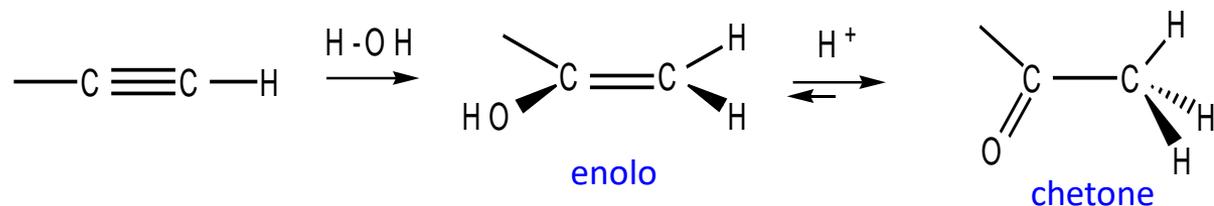
add. secondo
Markovnikov

Carbocatione 2°
meno stabile
reazione lenta,
non avviene



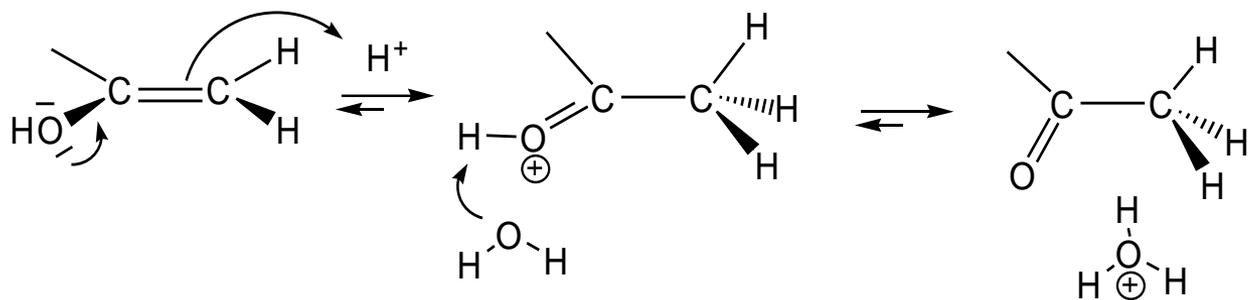
Carbocatione con
ottetto completo

4. Idratazione Markovnikov (somma di H₂O)



Tautomeria cheto-enolica

Tautomeria: equilibrio tra due isomeri che differiscono per posizione di un H e di un legame π



Forma chetonica più stabile
di circa 15 kcal/mol

Equilibrio spostato verso la
forma chetonica

C=O più forte C=C

O-H e C-H confrontabili

5. Idratazione Anti-Markovnikov (somma di H₂O)

