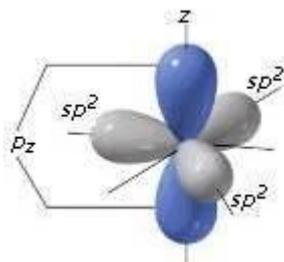


Alchini

Gli **alchini** sono idrocarburi alifatici insaturi caratterizzati dalla presenza di un **triplo legame**, il gruppo funzionale caratteristico di questa famiglia, e hanno **formula bruta** generale:

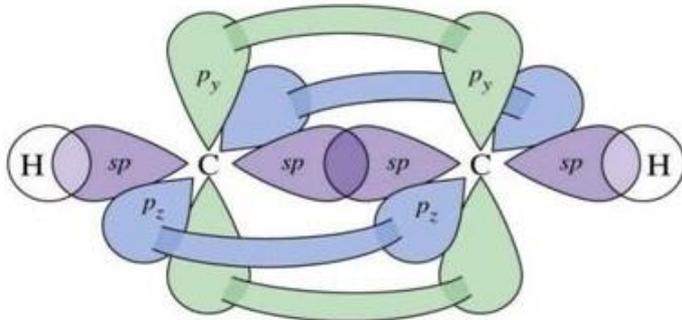
C_nH_{2n-2} dove "n" è un numero intero ≥ 2 **N.B.:** Questa formula corrisponde anche a quella di un diene)



In questi composti i due atomi di carbonio coinvolti nel triplo legame hanno **ibridazione sp** e quindi una **struttura lineare** con i due orbitali sp che si trovano allineati con **angoli di 180°**. I due restanti orbitali p, ognuno dei quali è occupato da un solo elettrone ed è formato da due lobi, giacciono sopra e sotto il precedente piano.

Il **triplo legame** è costituito da:

- un **forte legame σ** , dovuto alla sovrapposizione assiale tra gli orbitali sp di due atomi di carbonio adiacenti,
- **due più deboli legami π** che si formano per sovrapposizione laterale dei lobi dei restanti orbitali $2p_y$ e $2p_z$ dei due atomi di carbonio, posti perpendicolarmente agli orbitali ibridi.



Nell'alchino più semplice, $CH\equiv CH$, i due atomi di C condividono tre coppie di elettroni per formare:

- a) un **forte legame σ** (sp – sp)
- b) **due più deboli legami π**

Ogni atomo di carbonio forma poi un altro legame σ per sovrapposizione tra il rimanente orbitale sp e l'orbitale s di un atomo di idrogeno.

Rispetto ad un doppio legame, il legame triplo $C\equiv C$:

- è più forte (198 kcal/mol contro 163 Kcal/mol);
- ha una lunghezza di legame minore (1,21 nm contro 1,34 nm);
- ha una distanza C – H minore (1,08 nm contro 1,1 nm) perché gli orbitali sp, a causa del maggior carattere s, sono più corti degli orbitali sp^2 .

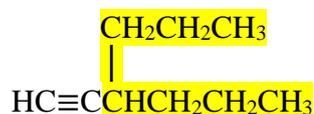
Tutti gli altri atomi di carbonio presenti, facendo parte di una normale catena satura, sono ibridati sp^3 e quindi hanno geometria tetraedrica con angoli di $109,5^\circ$.

L'alchino più semplice è l'etino o acetilene, C_2H_2 . Anche gli alchini costituiscono una **serie omologa** cioè sono una serie di composti nella quale ogni termine differisce da quello successivo per una quantità costante che è, come per gli alcani e gli alcheni, il gruppo **CH₂**.

Nomenclatura

Le regole IUPAC sono quelle utilizzate per gli altri idrocarburi alifatici e quindi:

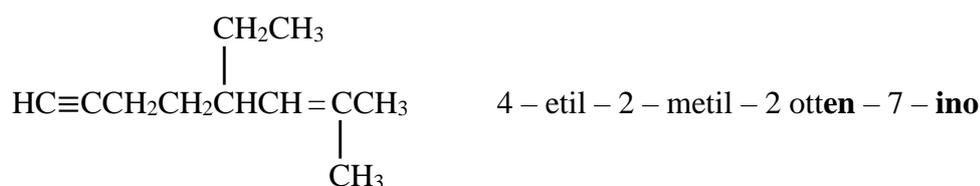
- 1) la desinenza caratteristica è – **ino**;
- 2) la catena base è la lineare più lunga contenente il triplo legame;



La catena in giallo, pur essendo quella con più atomi di C, **non è la catena base** perché non contiene il triplo legame.

3 – propil – 1 – esino

- 3) la numerazione della catena deve iniziare dall'atomo di carbonio più vicino al triplo legame;
- 4) se il legame multiplo è equidistante dalle due estremità della catena, la numerazione deve iniziare dall'atomo di carbonio che permette di assegnare ai sostituenti il numero di posizione più basso;
- 5) per indicare la posizione del triplo legame, si fa riferimento all'atomo di carbonio del legame con il numero più basso;
- 6) se ci sono doppi e tripli legami, il triplo legame ha priorità e quindi il suffisso è – **enino** ma la numerazione parte dall'atomo di carbonio che assegna il numero più basso al doppio legame. Deve comparire la numerazione sia del doppio che del triplo legame



Proprietà fisiche

La maggior parte delle proprietà fisiche degli alchini sono analoghe a quelle degli altri idrocarburi alifatici. In particolare:

- a) sono composti poco polari;
- b) sono solubili in solventi a bassa polarità (ligroina, etere di petrolio, tetracloruro di carbonio) ed insolubili in acqua e solventi polari;
- c) hanno temperature di ebollizione, che aumentano all'aumentare del numero di atomi di carbonio e diminuiscono con la ramificazione della catena, simili ma leggermente superiori a quelle degli alcani e alcheni aventi struttura analoga;
- d) fino a 4 atomi di carbonio sono gassosi, da 5 a 15 atomi sono liquidi e con più di 15 atomi di carbonio sono solidi;
- e) quelli liquidi e solidi hanno densità minore di quella dell'acqua.

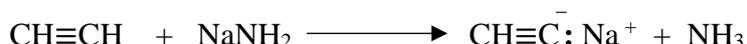
Gli alchini si distinguono dagli altri idrocarburi per la **relativa maggior acidità** (secondo Brønsted – Lowry).

Nella chimica inorganica hanno acidità apprezzabile quei composti in cui l'idrogeno, legato ad un atomo relativamente elettronegativo (ossigeno, azoto, un alogeno), assume una parziale carica positiva (δ^+) e si può allontanare come idrogenione (H^+). Un atomo di carbonio ibridato sp si comporta come se fosse più elettronegativo e quindi **l'idrogeno legato ad un atomo di carbonio impegnato in un triplo legame posto al termine della catena è piuttosto acido**.

Ovviamente tutto è relativo quindi gli alchini sono comunque acidi molto deboli. Per dare un'idea:



Grazie a questa relativa acidità, gli idrogeni di un alchino terminale sono in grado di reagire con una base molto forte, come la sodioammide, per formare il corrispondente ione acetiluro, molto utile nella preparazione di alchini a catena lunga:



La maggior acidità degli alchini rispetto alcani ed alcheni è dovuta al fatto che un elettrone in un orbitale p (più distante dal nucleo) è meno trattenuto di un elettrone posto in un orbitale s e quindi, poiché gli orbitali sp hanno più carattere s e meno carattere p degli altri due tipi di ibridi, trattengono di più il doppietto di elettroni favorendo il distacco dell'ione H^+ .

Reazioni degli alchini

(Reazioni di addizione)

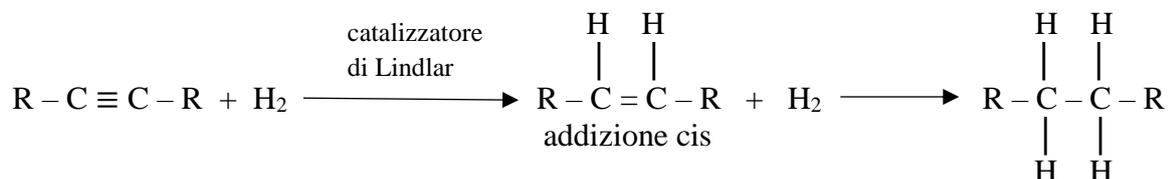
La reattività di questa classe di idrocarburi è strettamente dipendente dalla presenza del triplo legame formato da un forte legame σ assiale e da due più deboli legame π laterali che, come nel caso del doppio legame, costituiscono il punto di attacco della molecola.

Gli elettroni π , essendo meno legati di quelli σ , sono esposti agli attacchi degli elettrofili e quindi le reazioni tipiche degli alchini sono **reazioni di addizione elettrofila** analoghe a quelle degli alcheni ma che avvengono:

- più lentamente;
- a seconda delle quantità stechiometriche di reagente e/o condizioni operative, è possibile fermarsi alla singola addizione (formazione alchene), o ottenere una doppia addizione, con formazione di un composto saturo. In alcuni casi è facile fermarsi al primo stadio, perché gli atomi introdotti nel primo passaggio sfavoriscono l'ulteriore addizione.

Le principali reazioni degli alchini sono le addizioni con H₂, alogeni e acidi alogenidrici, più la formazione di acetiluri.

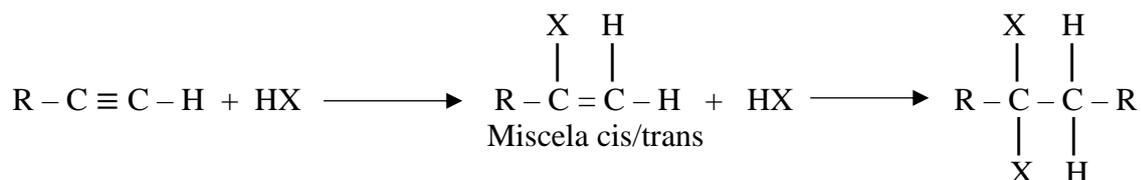
a) Addizione di H₂ (idrogenazione)



In presenza di un classico catalizzatore al platino, palladio o nichel, l'idrogenazione è completa (addizione di due moli) con formazione del corrispondente alcano. Se si utilizza un **catalizzatore di Lindlar (palladio su CaCO₃ avvelenato con tracce di un sale di piombo)** è possibile aggiungere una sola mole di idrogeno e ottenere l'alchene; l'addizione è "cis" (resa 98 %) perché gli atomi di idrogeno, trovandosi entrambi sulla matrice del catalizzatore si addizionano dalla stessa parte.

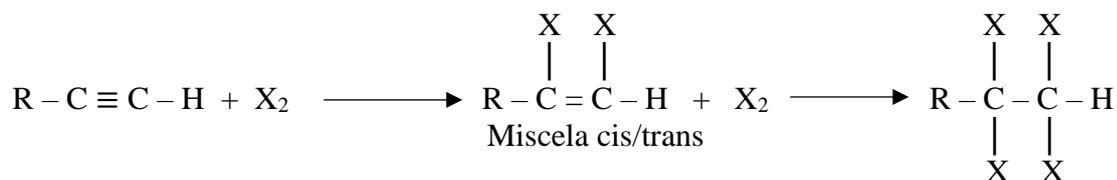
Nota: Per ottenere l'alchene trans l'idrogenazione deve avvenire con Na in NH₃ liquida.

b) Addizione di acidi alogenidrici (HCl, HBr, HI)



La regola di Markovnikov viene rispettata in ogni passaggio e lo ione H⁺ è l'elettrofilo attaccante (vedi alcheni). La reazione avviene in etere.

c) Addizione di alogeni (Cl₂ e Br₂)



Bibliografia e sitografia essenziale:

- R. T. Morrison, R. N. Boyd – Chimica organica – Casa Editrice Ambrosiana
- G. Valitutti, G. Fornari, M.T. Gando – Chimica organica, biochimica e laboratorio – Zanichelli
- H. Hart, C. Hadad, L. Craine, D. Hart – Chimica organica – Zanichelli
- www.chimica-online.it
- www.pianetachimica.it
- www.chimicamo.org
- www.unicam.it