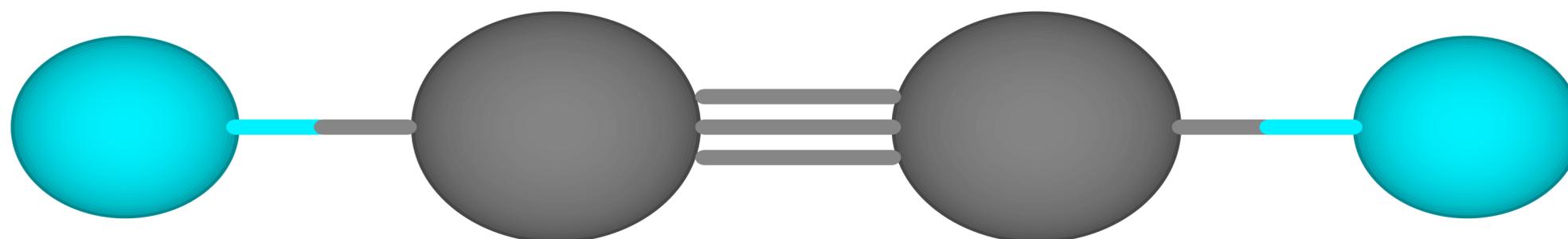
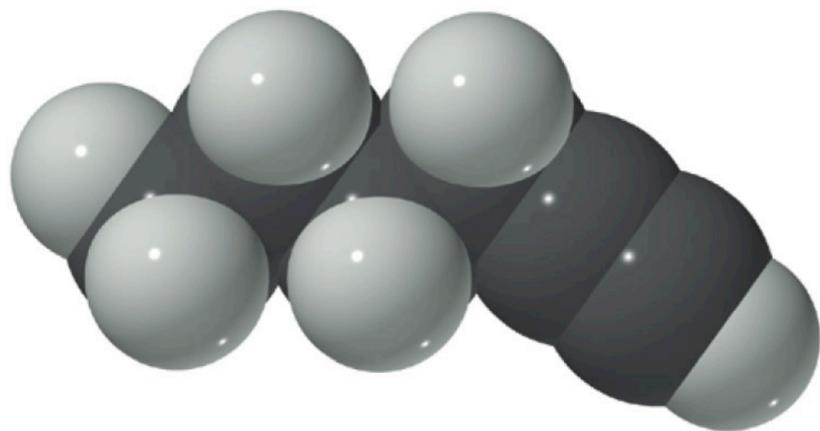


7. Reazioni degli Alchini

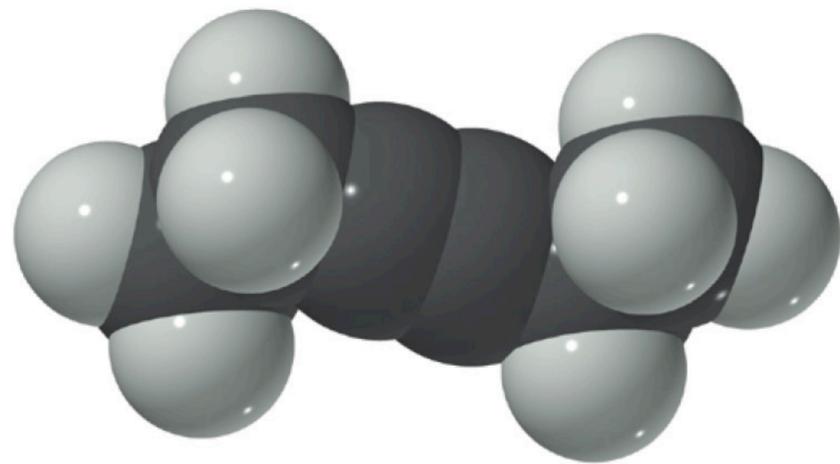
- (1) Nomenclatura, struttura e reattività degli alchini.
- (2) Addizioni elettrofile agli alchini: introduzione alla tautomeria cheto-enolica.
- (3) Idrogenazione catalitica di alchini e sua stereochimica.
- (4) Acidità degli alchini.
- (5) Uso degli ioni acetiluro nella sintesi organica.







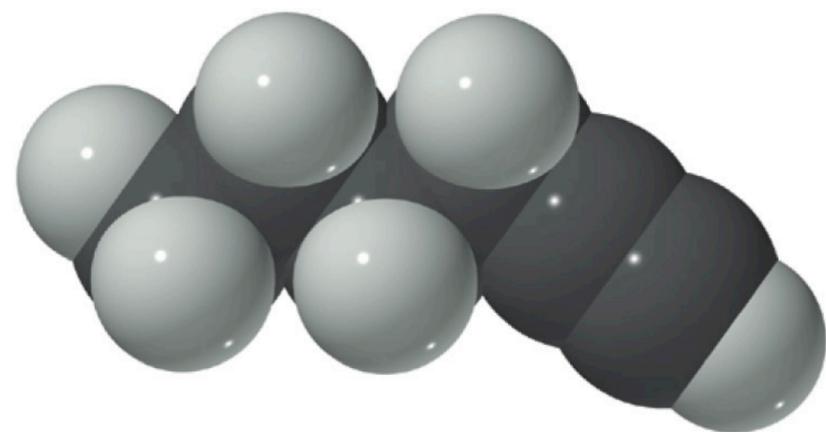
1-hexyne
a terminal alkyne



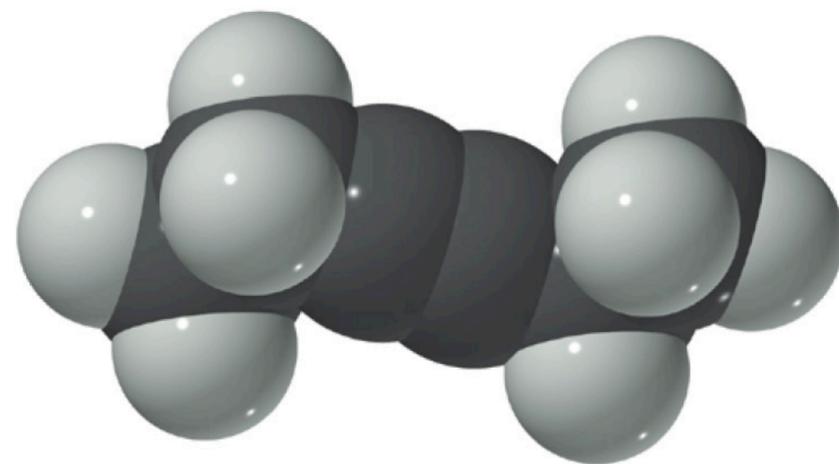
3-hexyne
an internal alkyne



Formula generala: C_nH_{2n-2} (aciclici); C_nH_{2n-4} (ciclici)

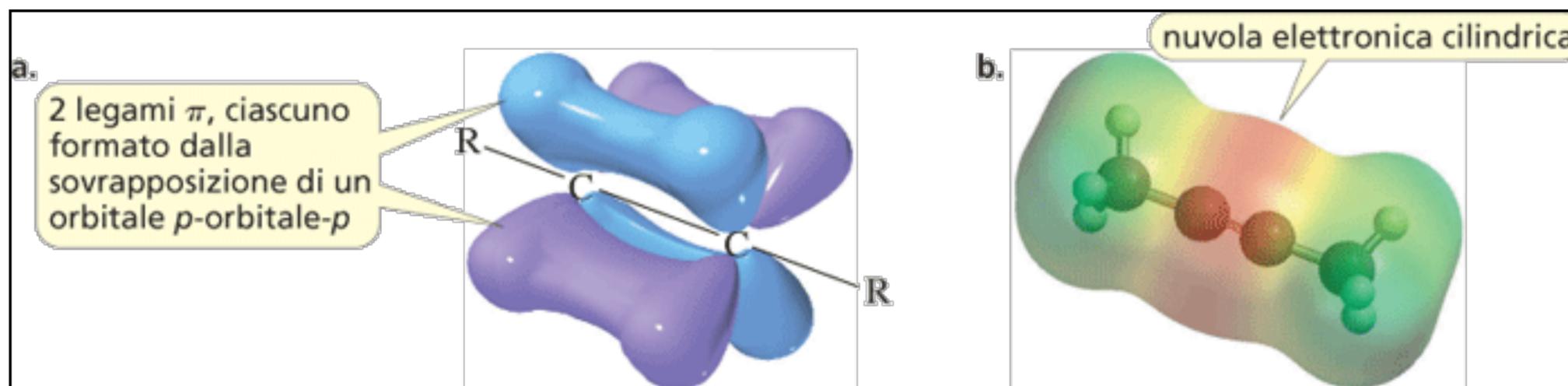
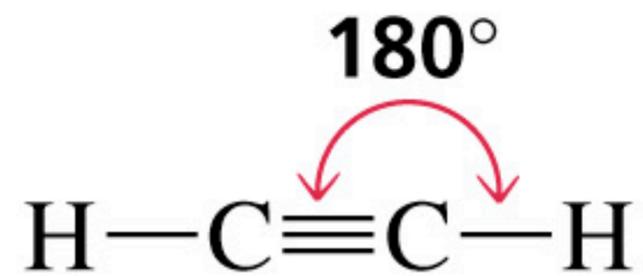
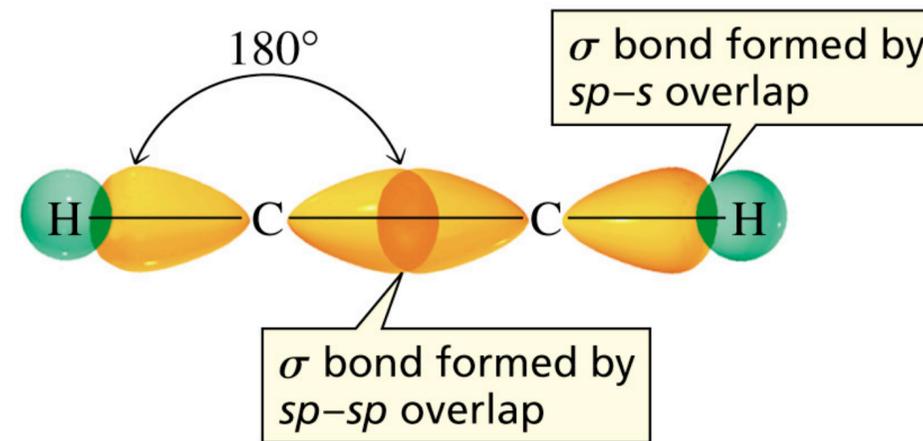
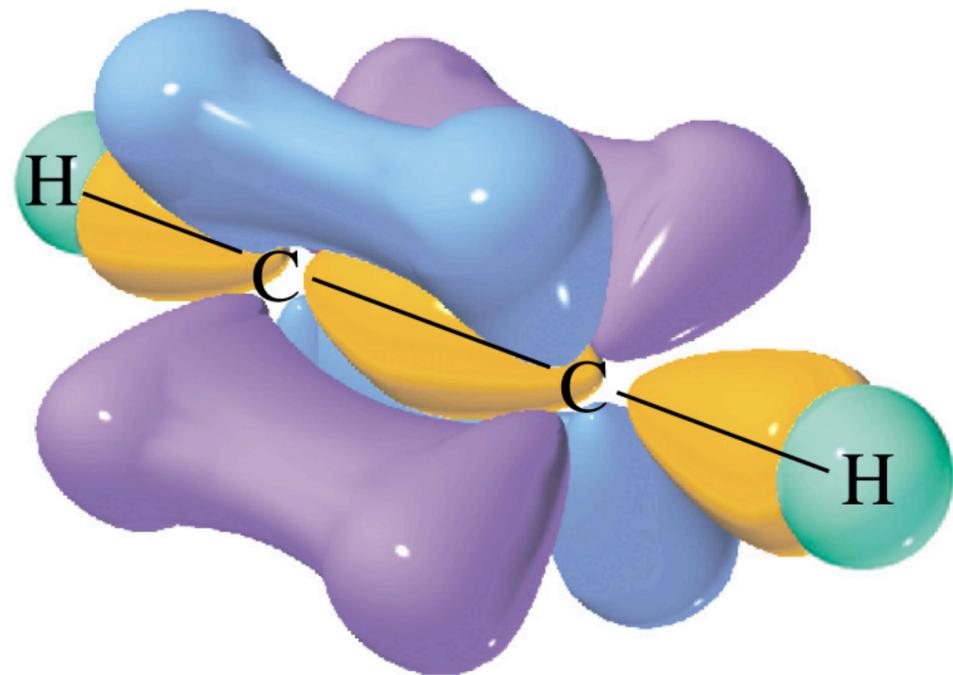


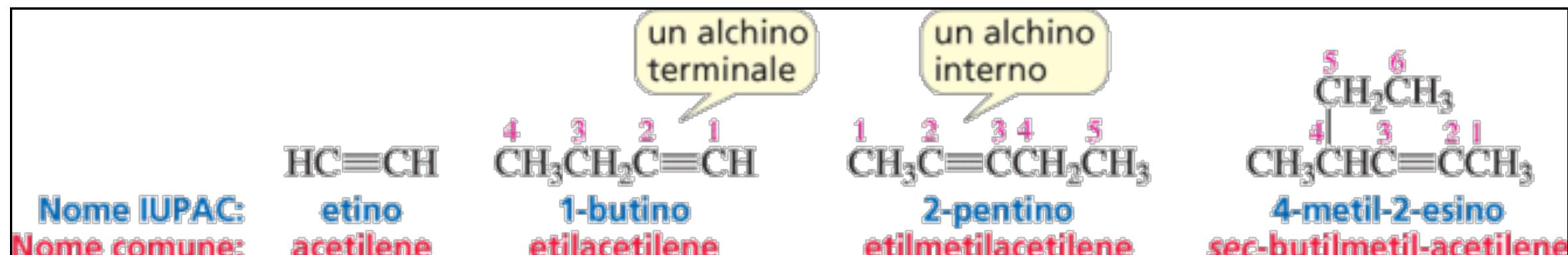
1-hexyne
a terminal alkyne



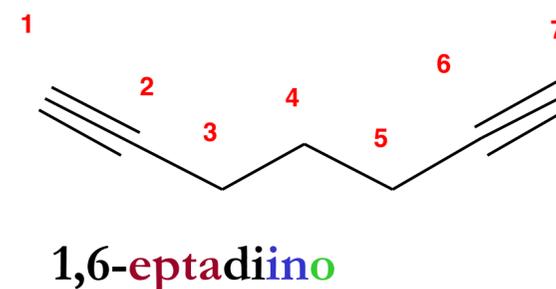
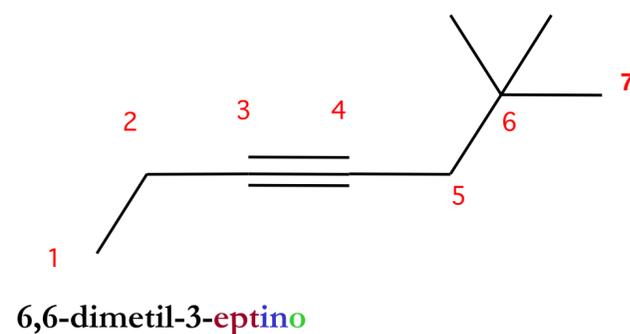
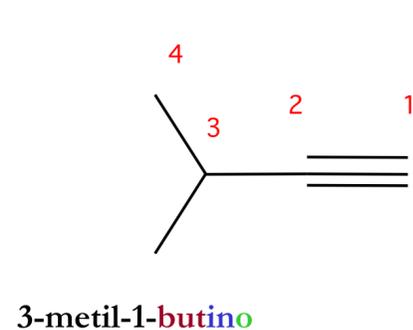
3-hexyne
an internal alkyne





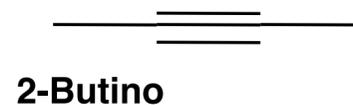


- ✓ IUPAC: Il suffisso -ino è usato per indicare la posizione del triplo legame fornendo il numero del primo carbonio alchino nella catena. Inizia la numerazione della catena principale dall'estremità più vicina al triplo legame in modo che riceve il numero più basso possibile.



- ✓ Nomi comuni: si premette il nome dei sostituenti sul triplo legame alla parola acetilene

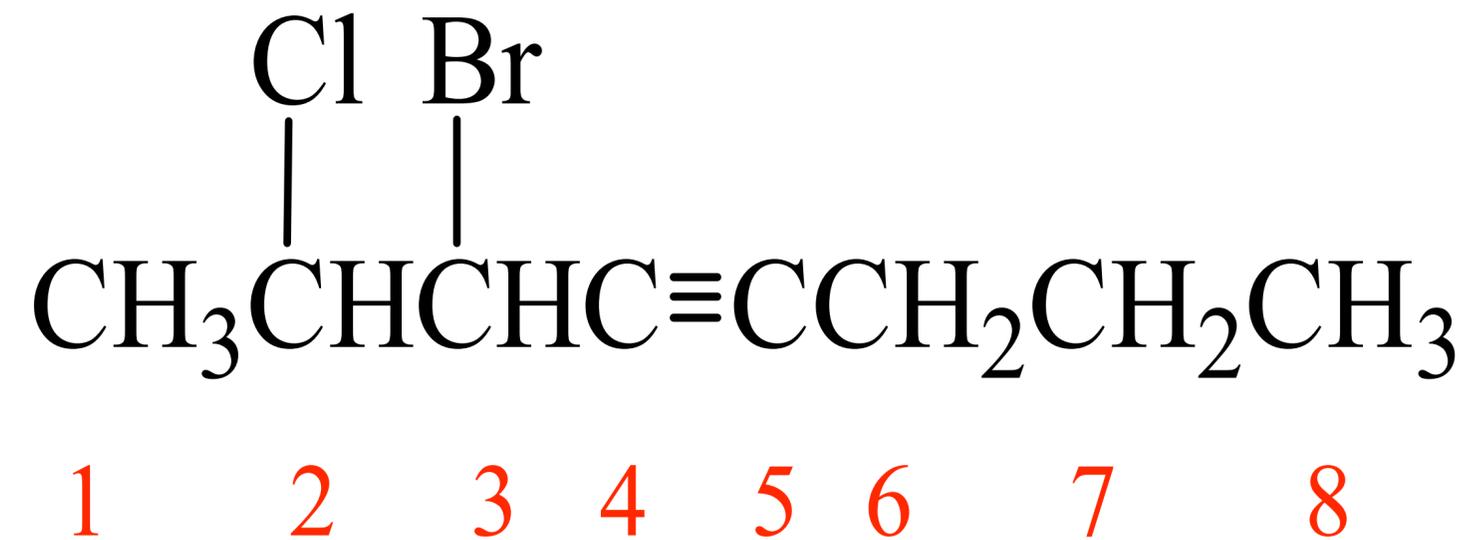
IUPAC name:



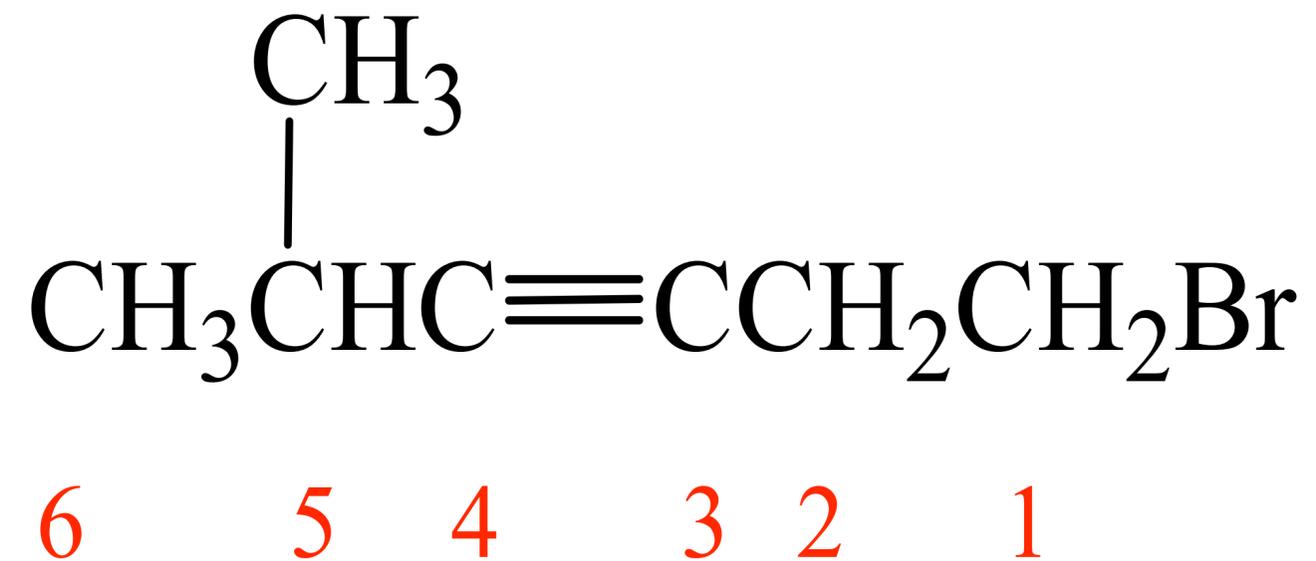
Dimetil-acetilene



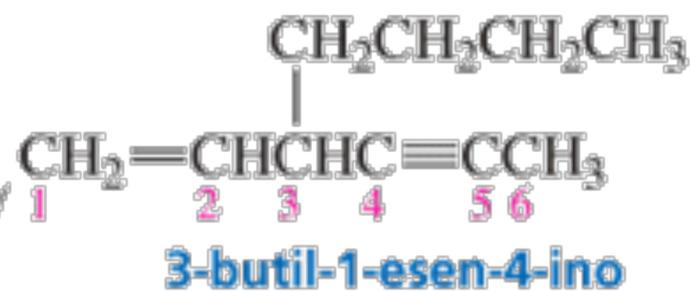
Vinil-acetilene



3-bromo-2-cloro-4-ottino
 não 6-bromo-7-cloro-4-ottino



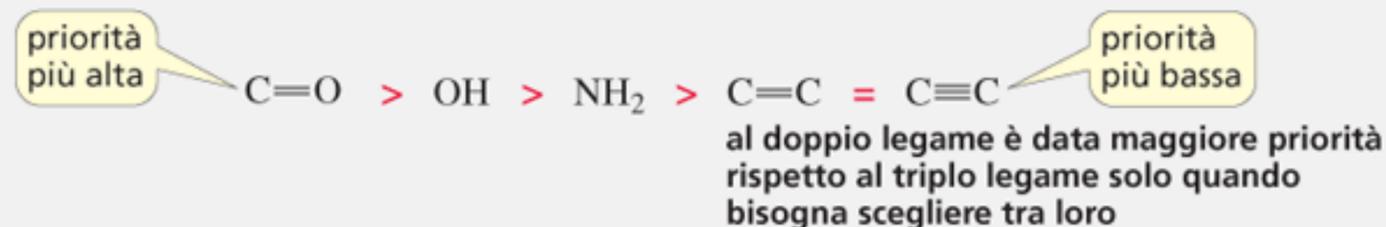
1-bromo-5-metil-3-esino
 não 6-bromo-2-metil-3-esino



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

3. Se i due gruppi funzionali sono un doppio e un triplo legame, la catena è numerata nella direzione che porta al nome contenente il numero più basso. Così, nei seguenti esempi, il numero più basso è dato al suffisso dell'alchino nel composto a sinistra e a quello dell'alchene nel composto a destra

Tabella 7.1 Ordine di priorità dei suffissi dei gruppi funzionali



Se il numero più basso è lo stesso in entrambe le direzioni, la catena è numerata nella direzione in cui il doppio legame ha 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



2-propen-1-olo
non 1-propen-3-olo



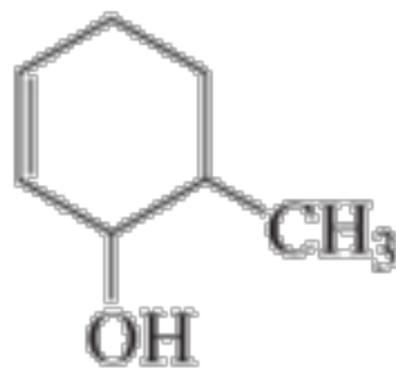
4-metil-3-penten-1-olo



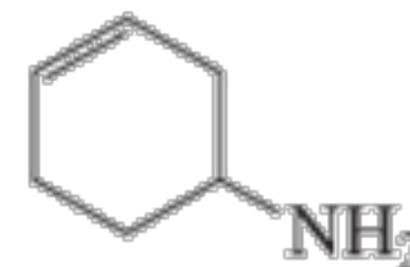
6-epten-2-ammina



3-esen-2-olo



6-metil-2-cicloesenolo



3-cicloesenammina

Simili ai corrispondenti alcani e alcheni

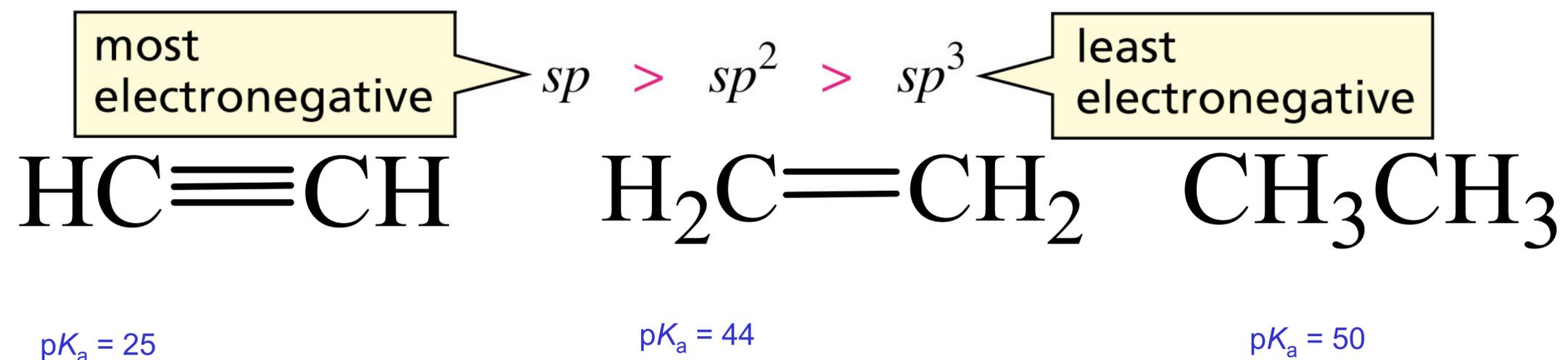
Tabella 7.2 Punti di ebollizione degli idrocarburi a più basso peso molecolare

	p.e. (°C)		p.e. (°C)		p.e. (°C)
CH_3CH_3 etano	-88.6	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ etene	-104	$\text{HC}\equiv\text{CH}$ etino	-84
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ propano	-42.1	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ propene	-47	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ propino	-23
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ butano	-0.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-butene	-6.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 1-butino	8
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ pentano	36.1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-pentene	30	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 1-pentino	39
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ esano	68.7	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 1-esene	63.5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 1-esino	71
		$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <i>cis</i> -2-butene	3.7	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 2-butino	27
		$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ <i>trans</i> -2-butene	0.9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 2-pentino	55

✓ Il pK_a degli alchini terminali è ca. 25; sono pertanto acidi più forti di alcani e alcheni, oltre che dell'ammoniaca (ma più deboli degli alcoli e dell'acqua)

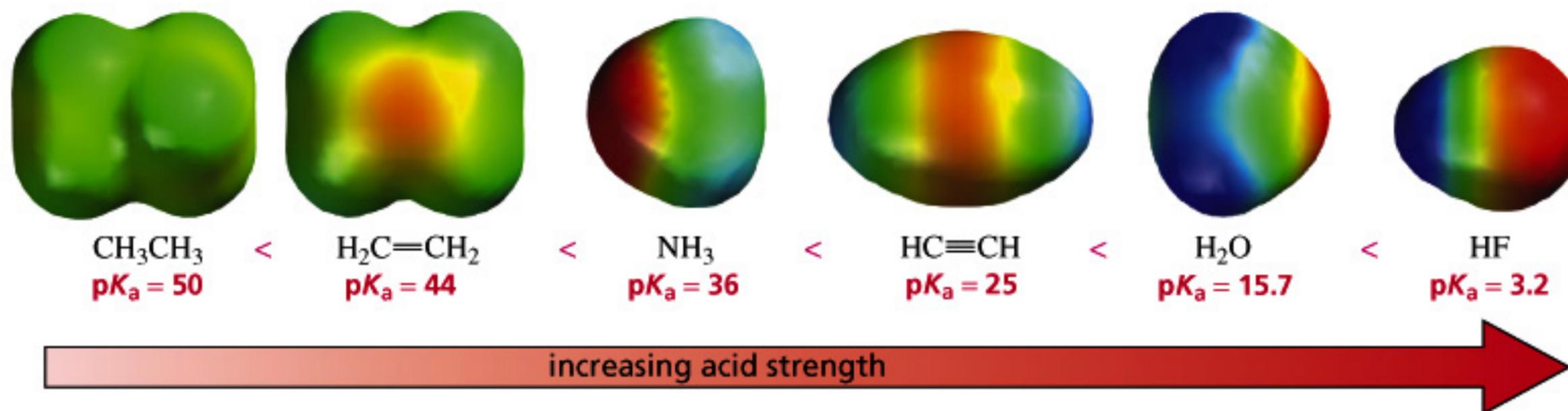
- Acidità di un idrogeno legato a un carbonio sp

relative electronegativities of carbon atoms



- Acidità relative di idrogeni legati ad elementi del 2° periodo

relative acid strengths



La base
più forte

La base
più debole

- Gli alchini terminali possono essere convertiti in anioni alchuinuro (acetiluri) con NaNH_2 , NaH o LDA.



Sodio ammido

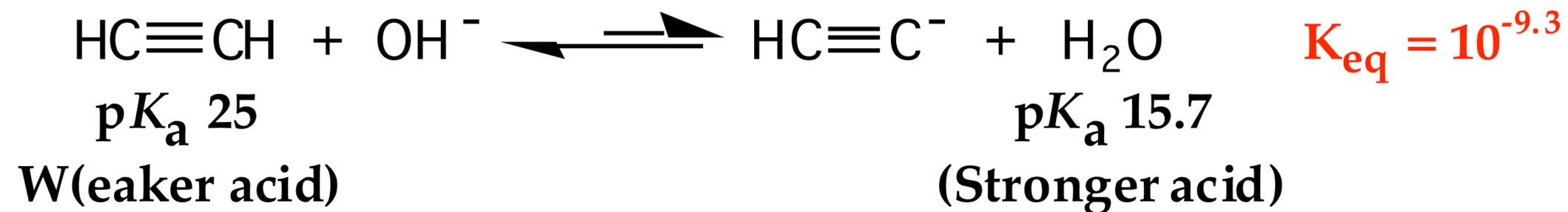


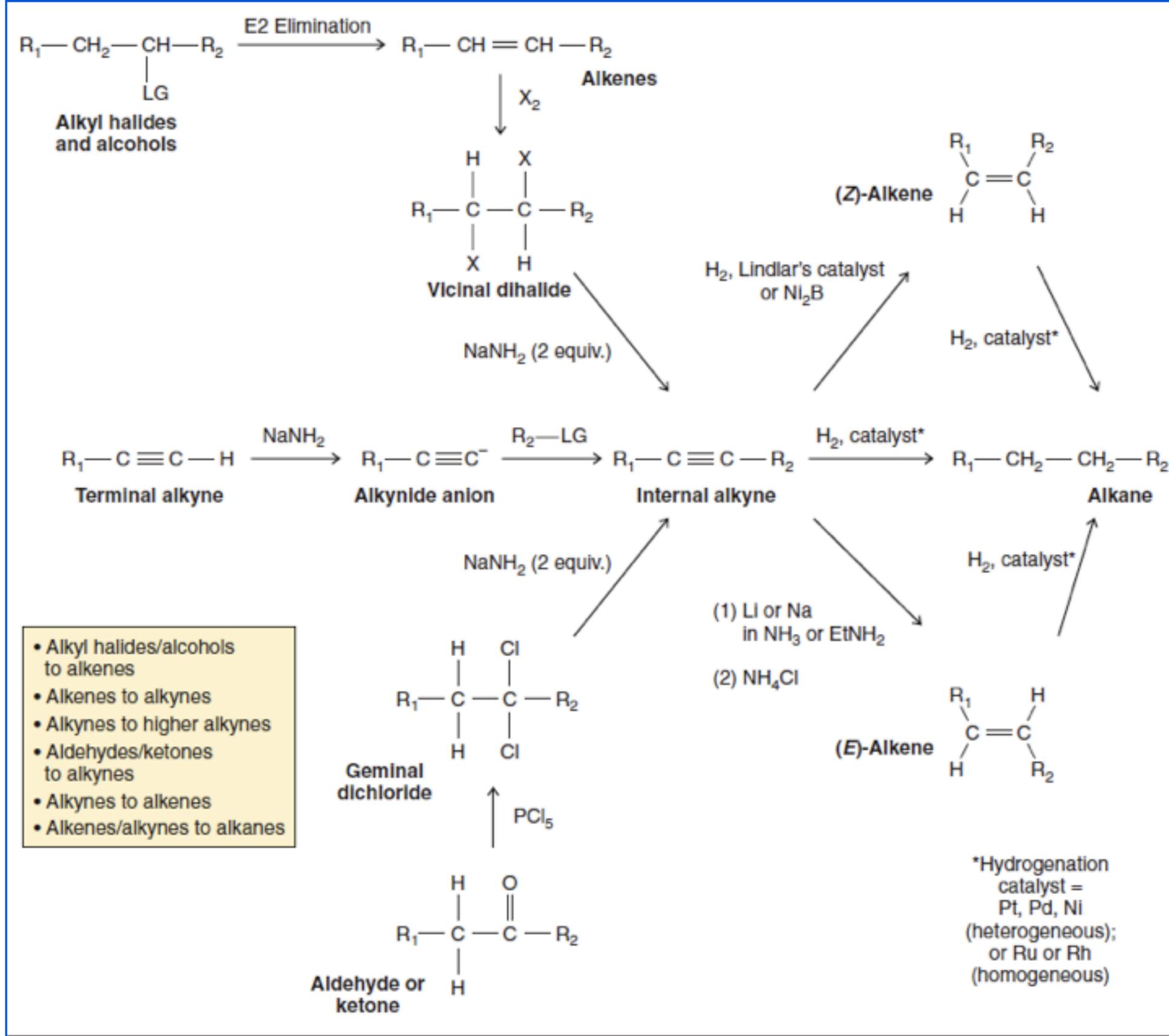
Sodio idruro



Litio diisopropil ammido
(LDA)

- Poichè l'acqua è un acido più forte degli alchini terminali, lo ione idrossido non è sufficientemente basico per deprotonare l'alchino.

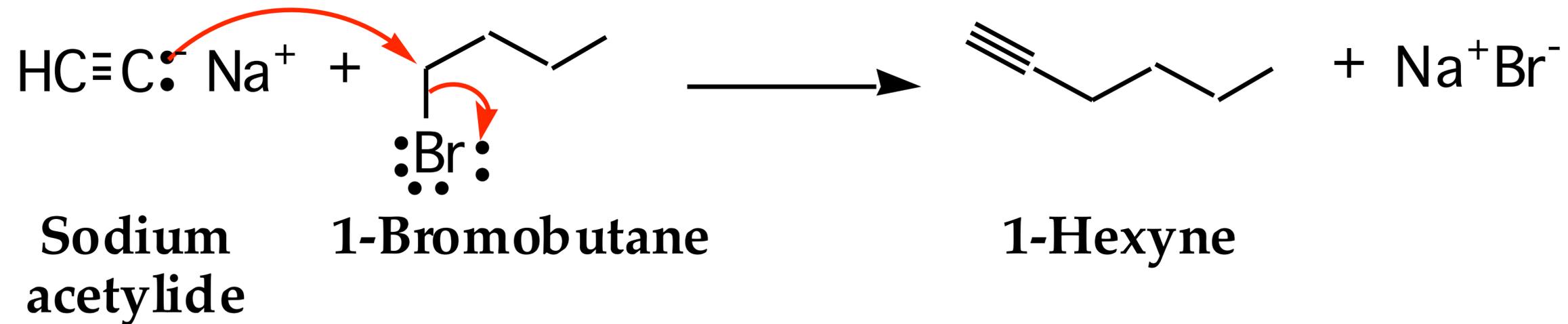




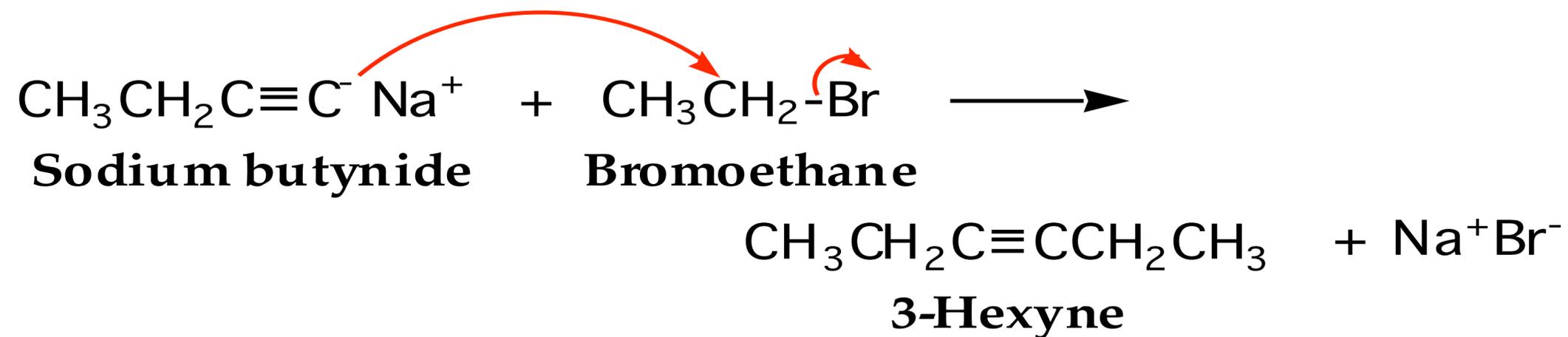
(1) Preparazione: alchilazione degli acetiluri

✓ Gli acetiluri sono basi forti e buoni nucleofili

- Prendono parte alle **sostituzioni nucleofile** (vedremo questa reazione più avanti) con gli alogenuri alchilici primari per formare un nuovo legame C-C: **alchilazione**

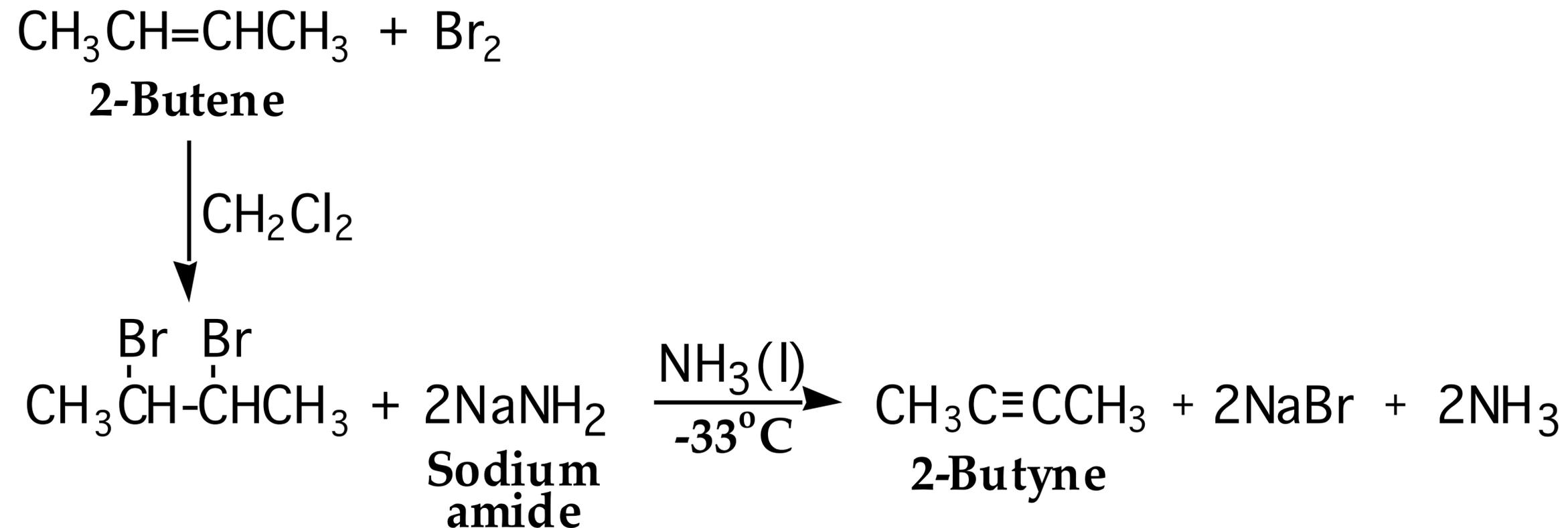


L'alchilazione può essere ripetuta e un alchine terminale può essere convertito in un Alchino interno

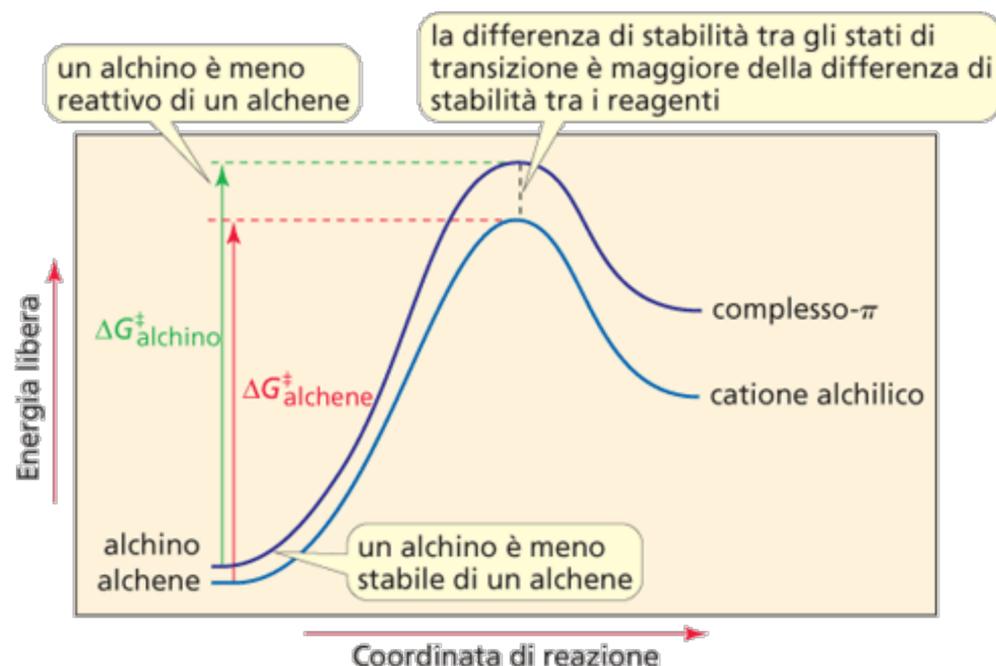
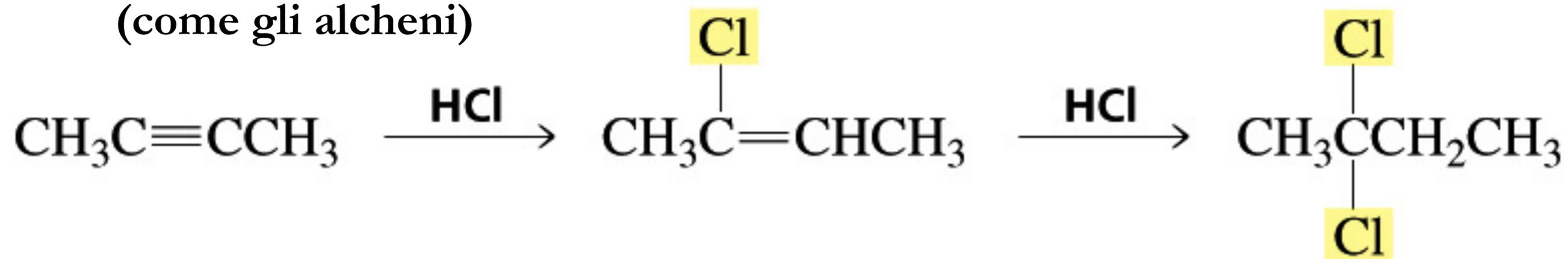


(2) Preparazione dagli alcheni

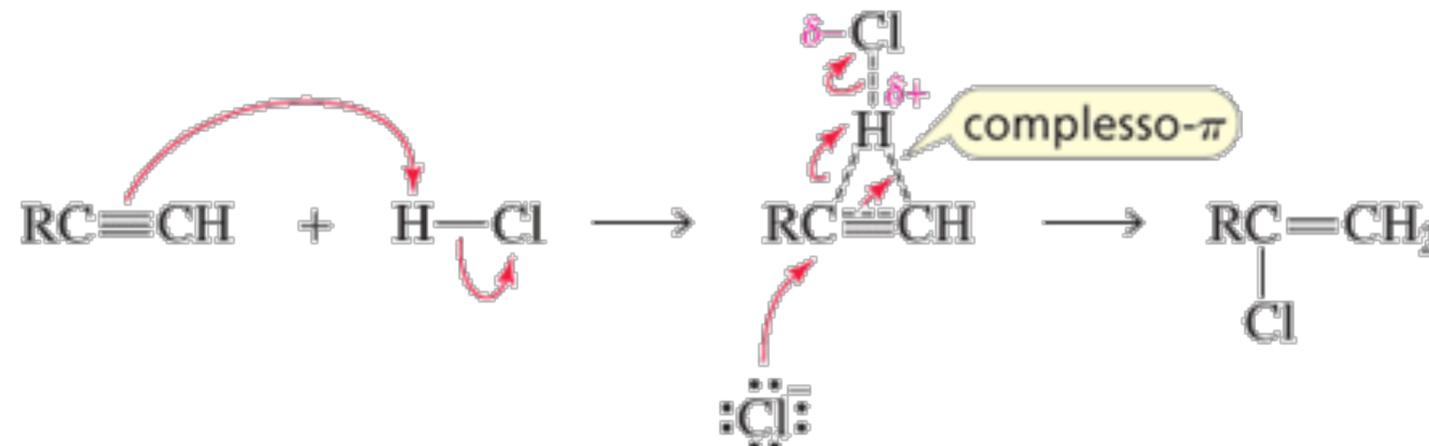
Il trattamento di un dibromoalcano vicinale con 2 eq di base (sodio ammidide), causa due successive **deidroalogenazioni** (una reazione di **eliminazione** - vedremo questa reazione più avanti) con formazione di un alchino



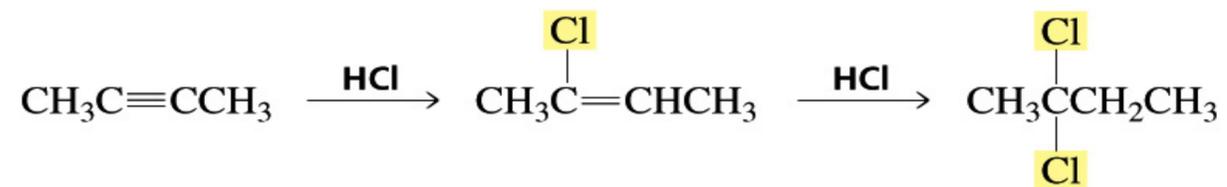
✓ Addizioni elettrofile
(come gli alcheni)



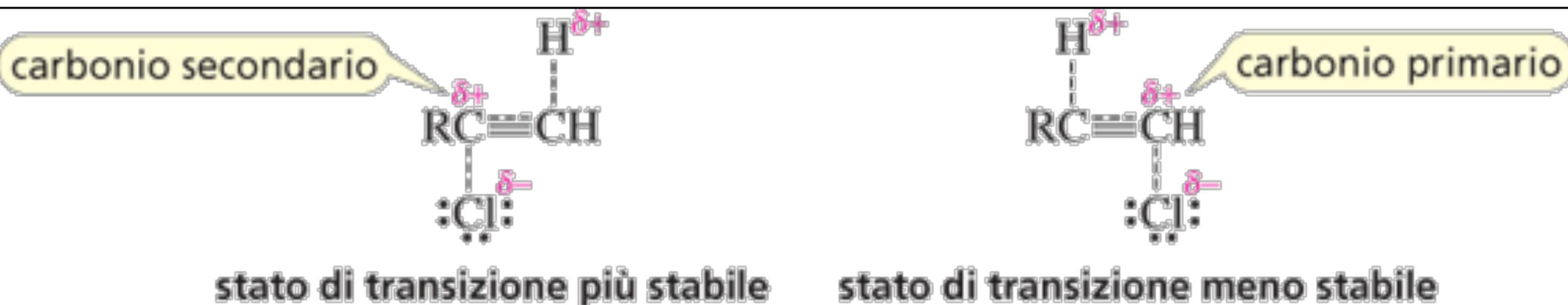
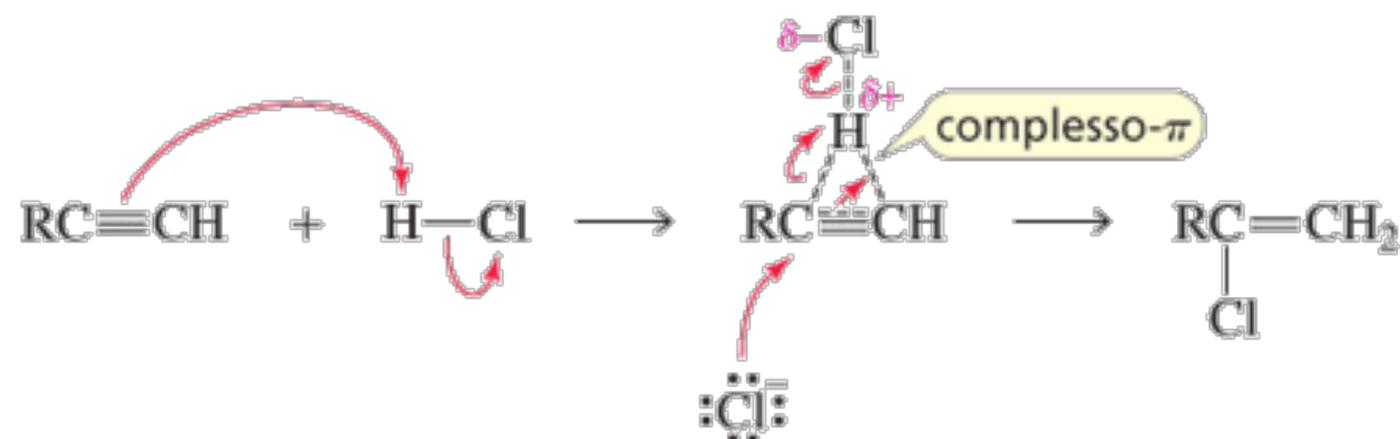
MECCANISMO DELL'ADDIZIONE ELETTROFILA DI UN ACIDO ALOGENIDRICO AGLI ALCHINI



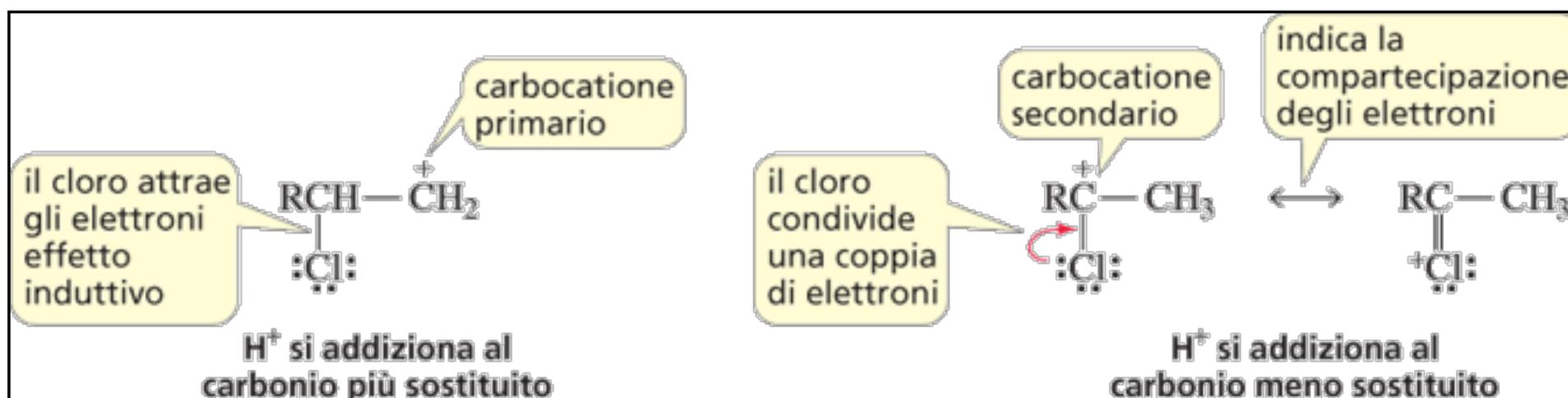
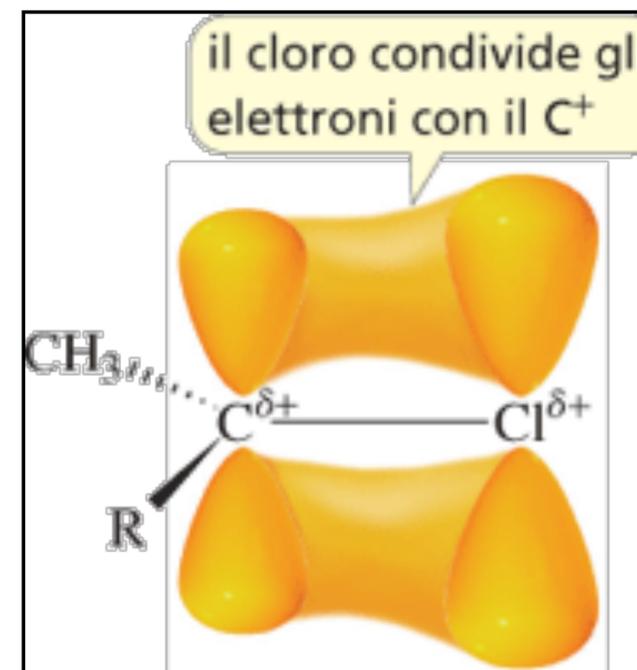
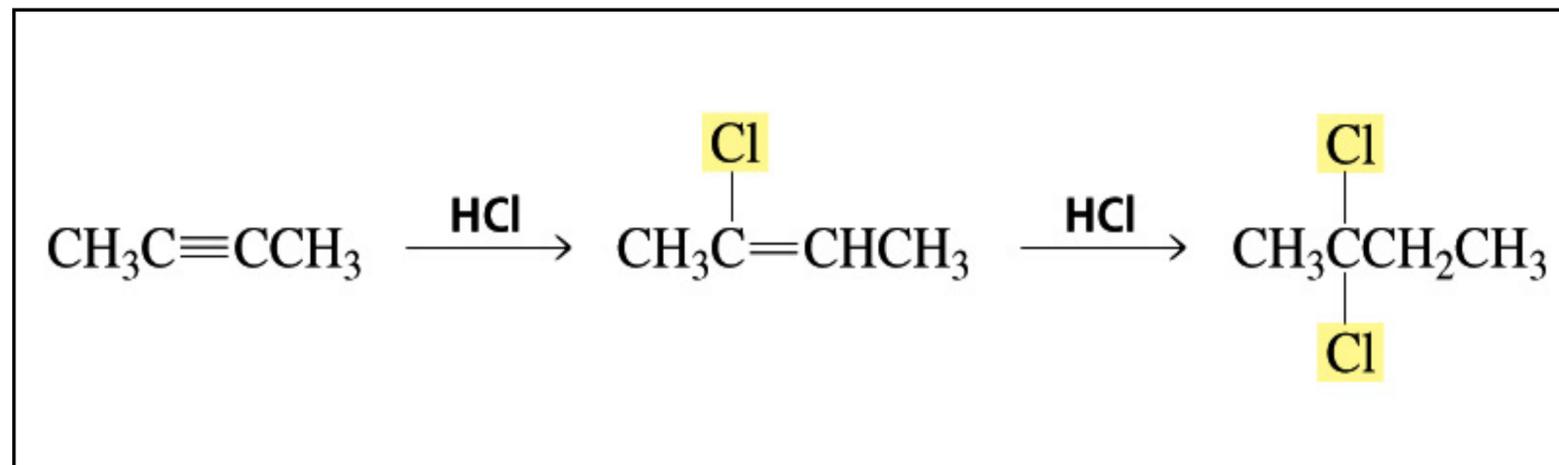
Gli alchini sono meno reattivi degli alcheni nelle reazioni di addizione elettrofila.



MECCANISMO DELL'ADDIZIONE ELETTROFILA DI UN ACIDO ALOGENIDRICO AGLI ALCHINI

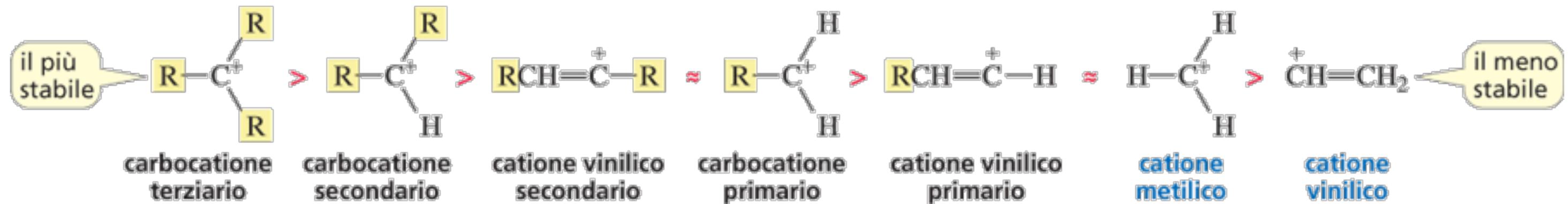


La reattività degli alchini



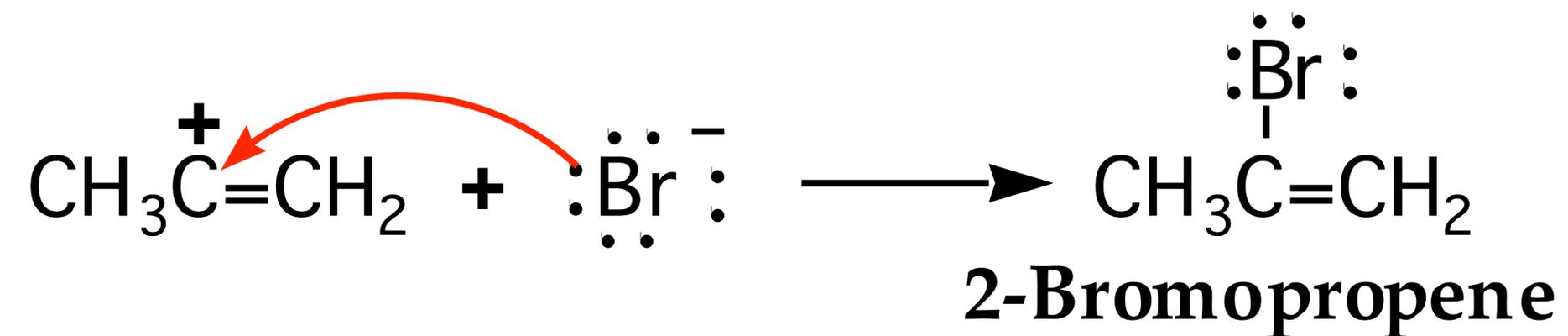
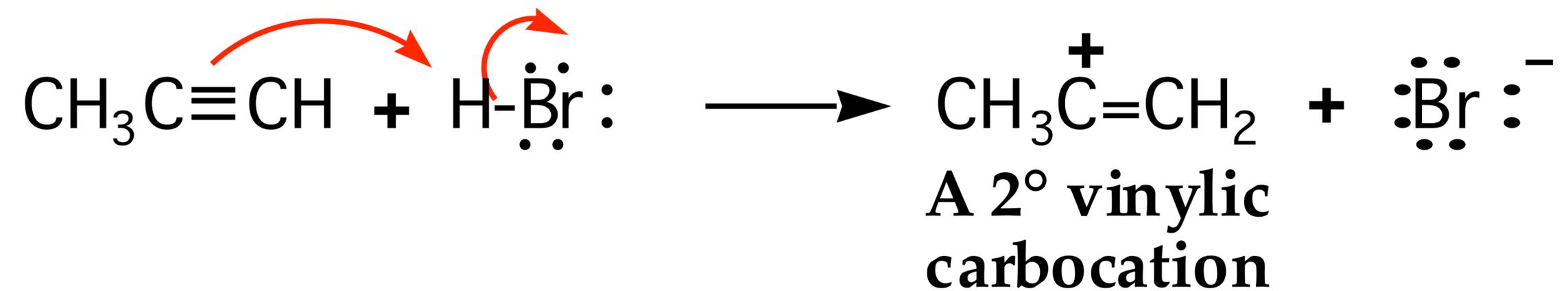
Il cloro condivide con il carbonio la carica positiva mediante la sovrapposizione di uno dei suoi orbitali che contiene una coppia di elettroni con l'orbitale p vuoto del carbonio carico positivamente

stabilità relative dei carbocationi

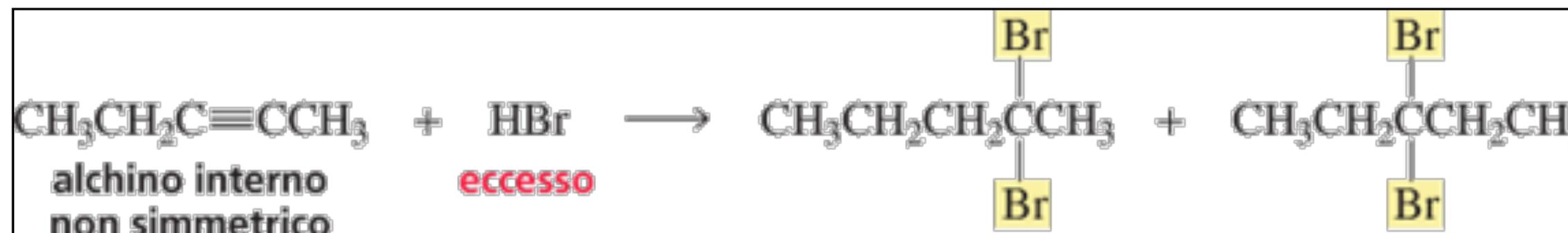
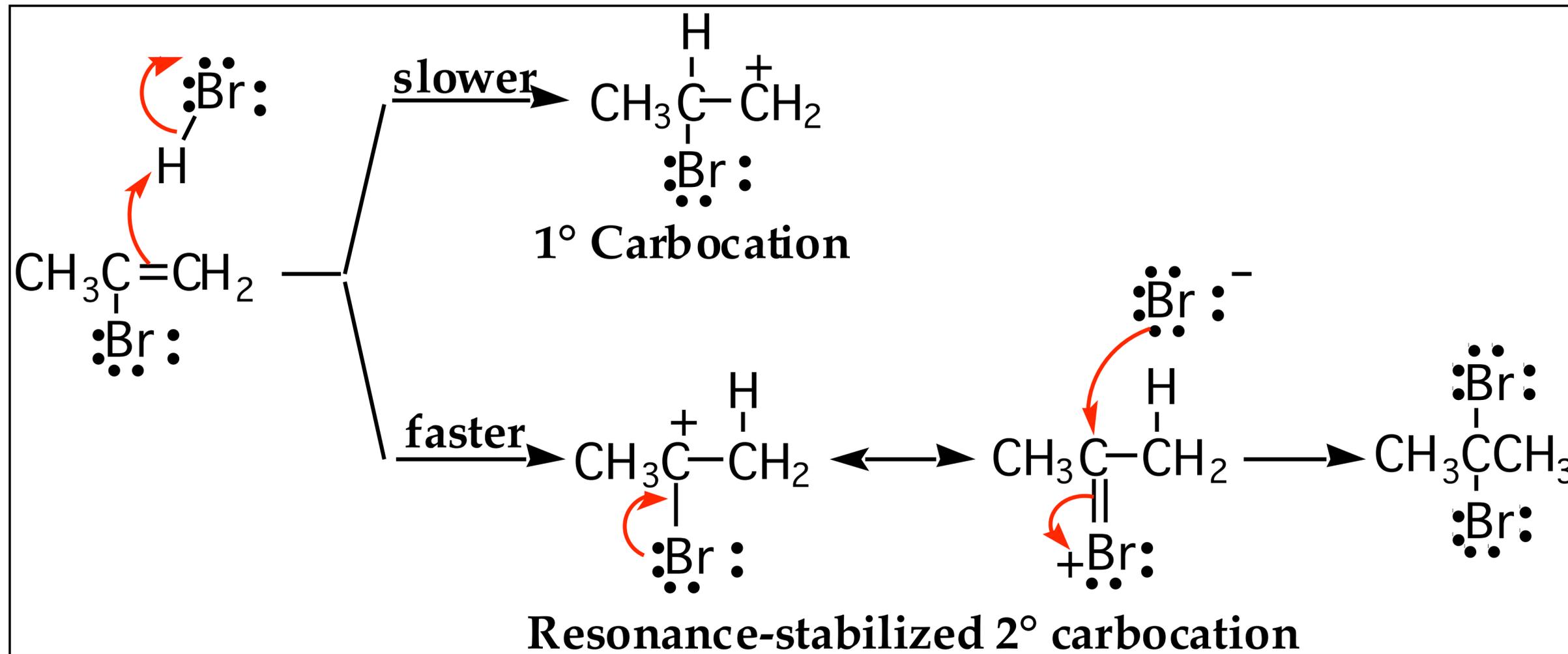


Gli alchini subiscono una addizione **regioselettiva** di 1 o 2 molecole di HX, a seconda del rapporti molare alchino/HX

Gli alchini subiscono una addizione **regioselettiva** di 1 o 2 molecole di HX, a seconda del rapporto molare alchino/HX



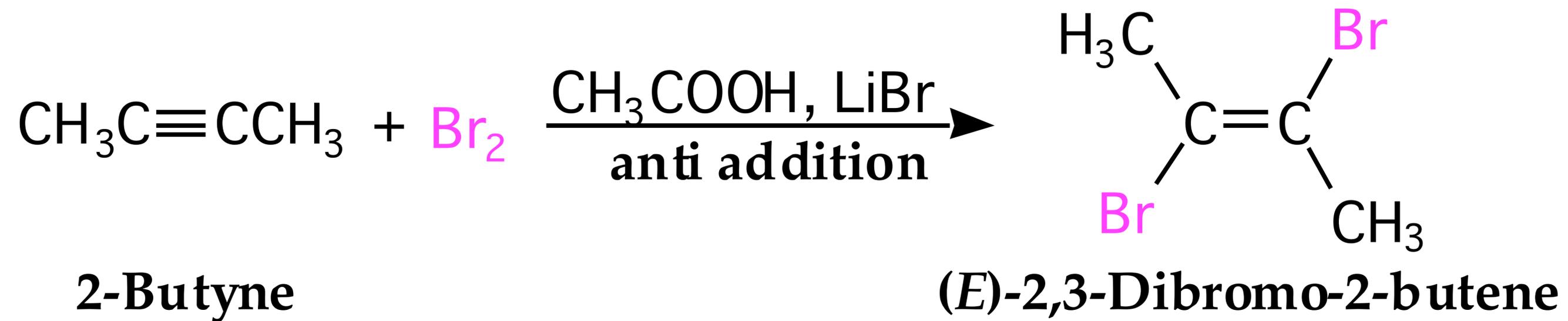
- Se è disponibile altro HX, si protona il doppio legame per formare un carbocatione
- Dei due possibili carboicazioni si forma quello più stabile (→ regioselettività)



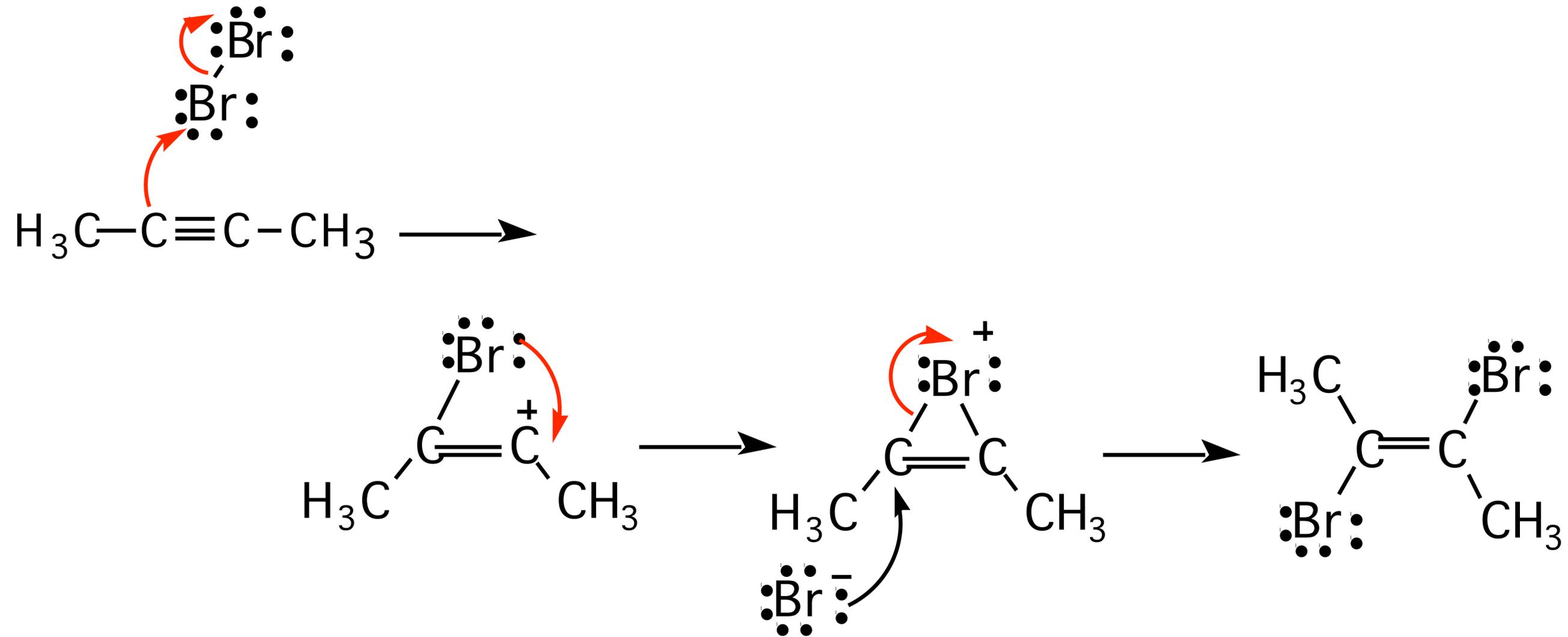
(2) Addizione di X₂

✓ Gli alchini addizionano 1 o 2 molecole di X₂ per dare un dibromoalchene o un tetrabromoalcano

- La addizione di 1 mol mostra **anti stereoselettività**

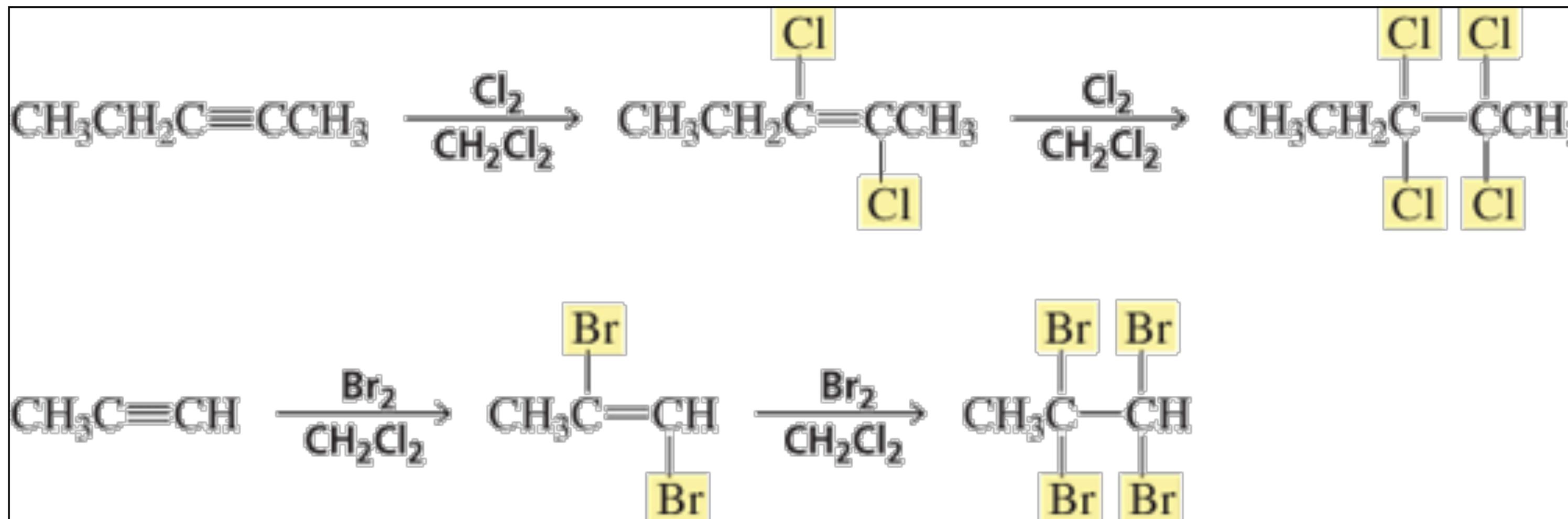


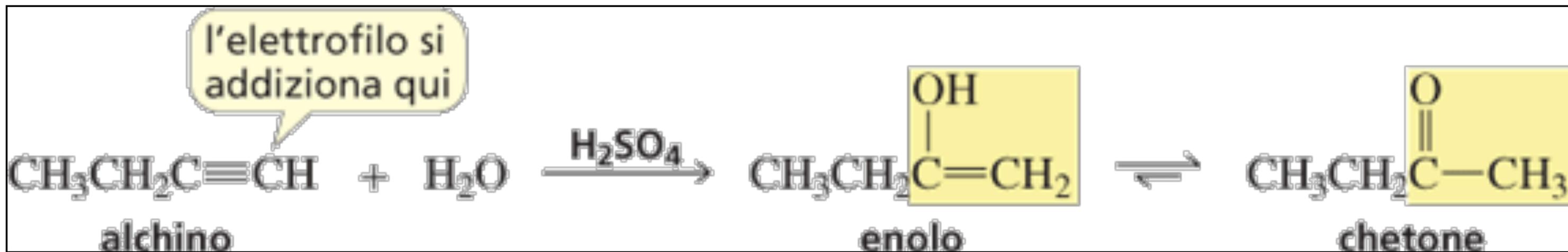
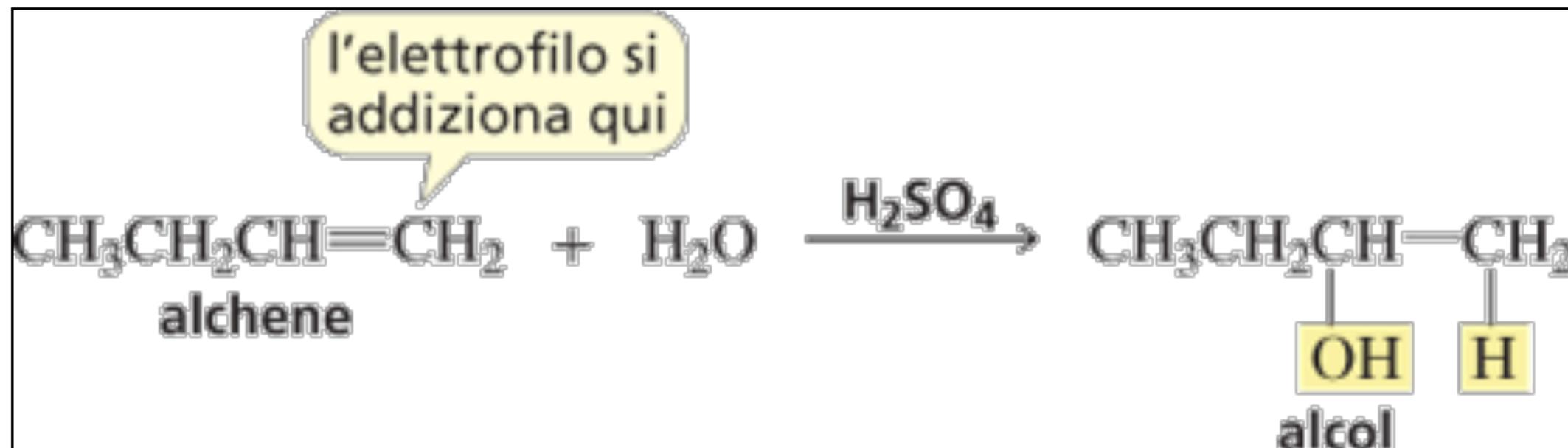
(2) Addizione di X₂



(2) Addizione di X₂

✓ L'addizione di 2 moli forma un tetrabromoalcano





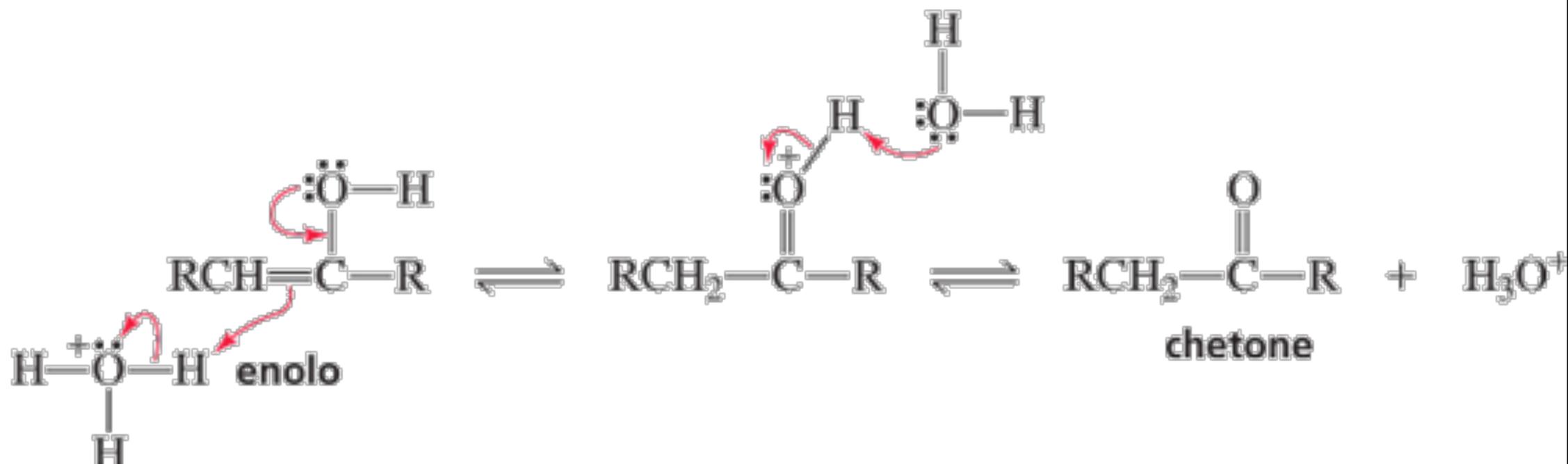
L'intermedio enolico riarrangia immediatamente per dare un chetone. Un chetone e il suo corrispondente enolo sono chiamati tautomeri cheto-enolici

I tautomeri sono isomeri costituzionali in rapido equilibrio

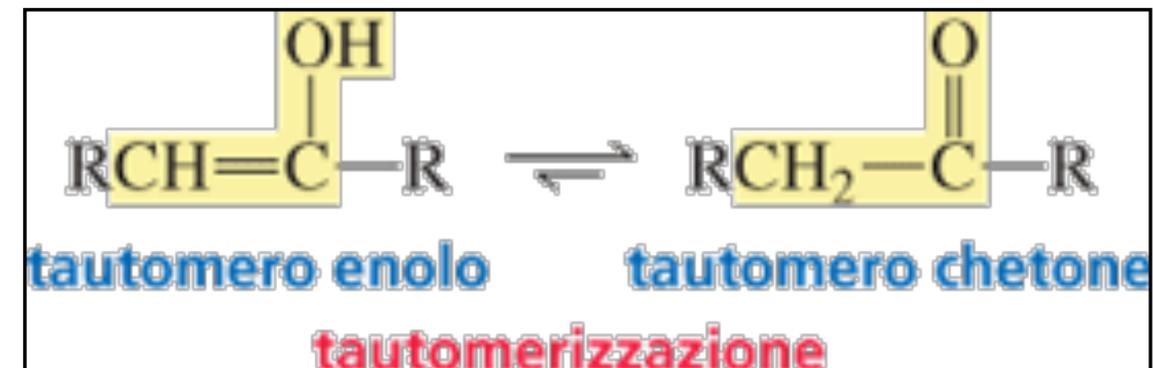
L'interconversione dei due tautomeri è chiamata interconversione cheto-enolica o tautomeria cheto-enolica.



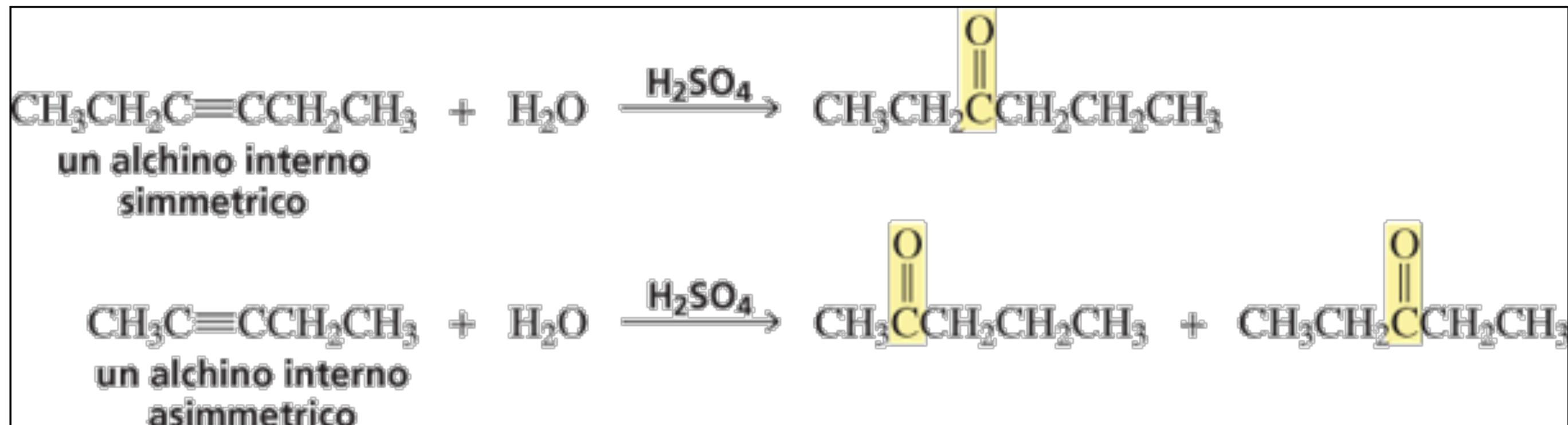
MECCANISMO DELLA CONVERSIONE DI UN ENOLO A CHETONE IN CONDIZIONI ACIDE



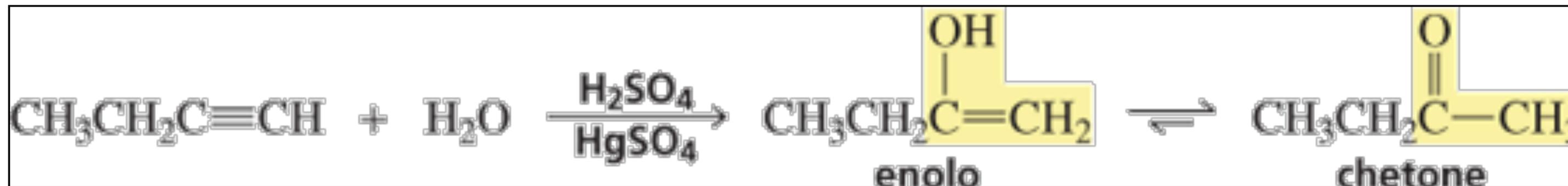
I tautomeri sono isomeri costituzionali in rapido equilibrio



Addizione a un alchino interno



Addizione a un alchino terminale

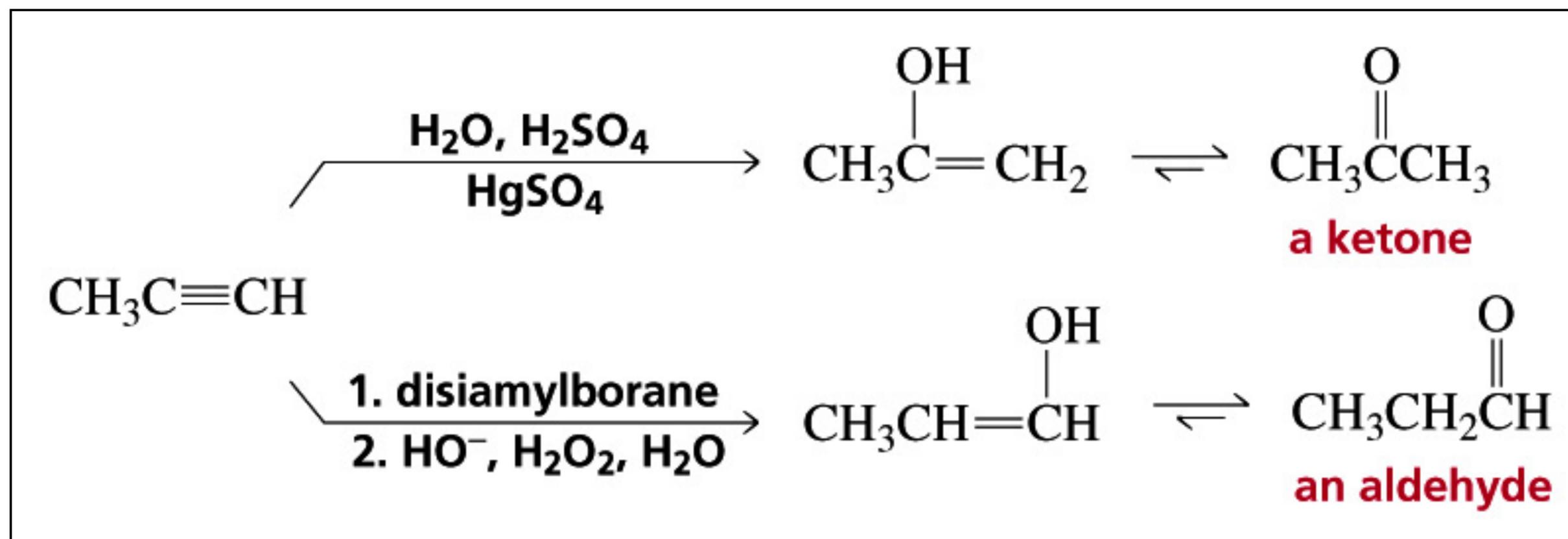


Confronto: idratazione – idroborazione/ossidazione

(4) Addizione di H₂O: idratazione

In presenza di H⁺ (e Hg^{II}) (catalizzatori), gli alchini addizionano acqua regioselettivamente (sec. Markovnikov)

Idratazione
secondo Markovnikov

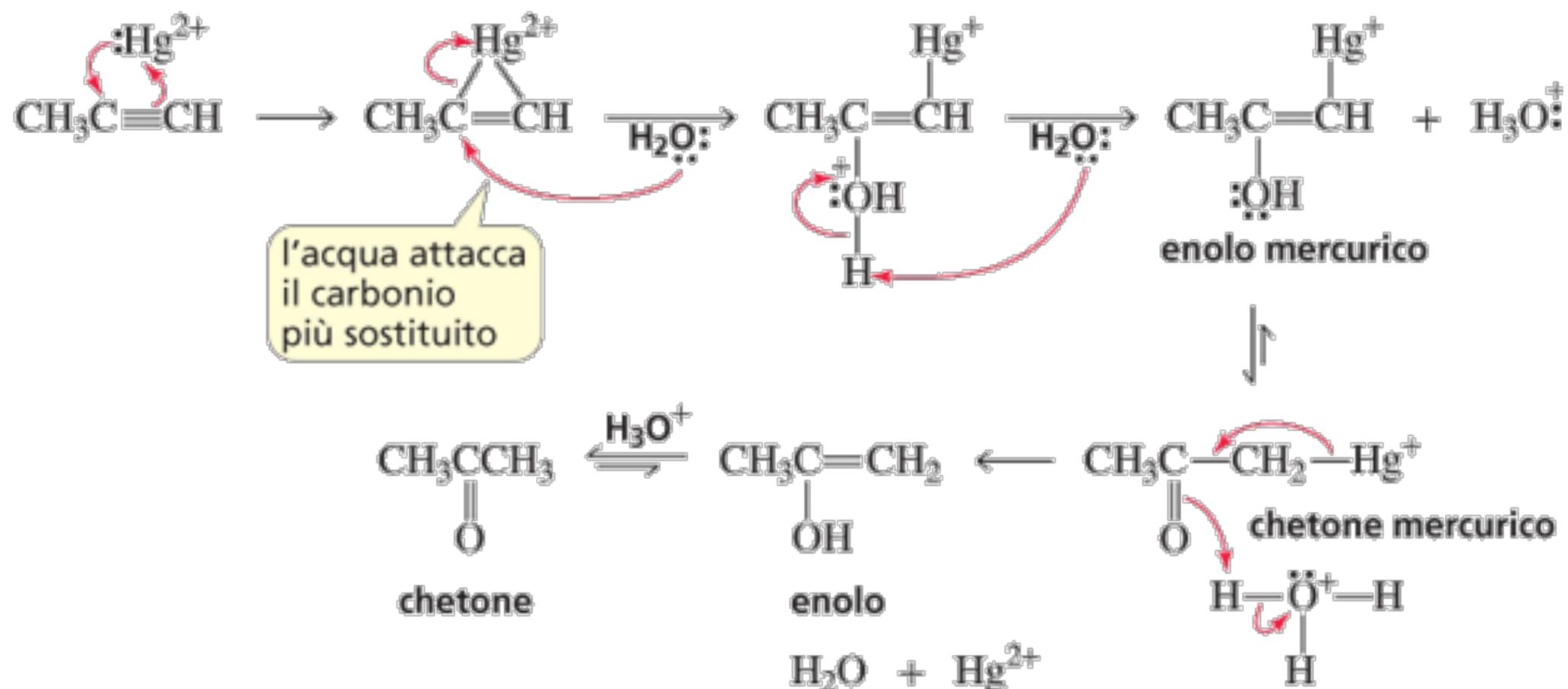


Idratazione
anti-Markovnikov

In presenza di H⁺ (e Hg^{II}) (catalizzatori), gli alchini addizionano acqua regioselettivamente (sec. Markovnikov)

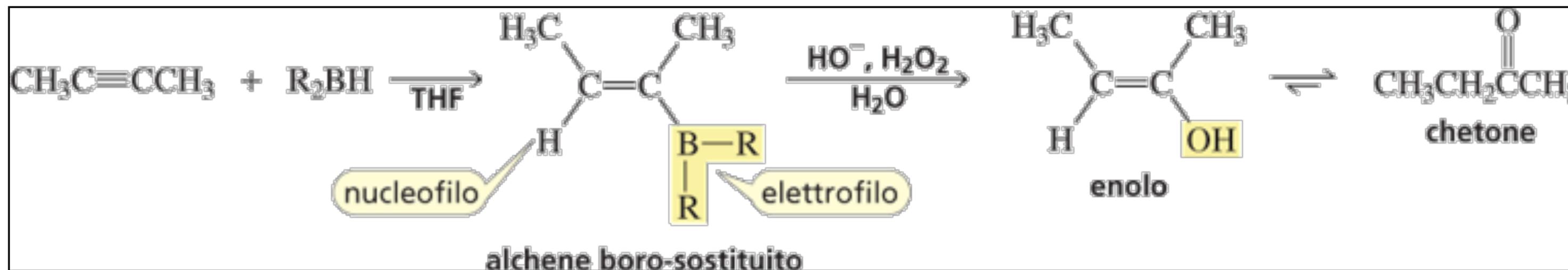
Idratazione
secondo Markovnikov

MECCANISMO DELL'IDRATAZIONE DEGLI ALCHINI CATALIZZATA DALLO IONE MERCURICO



(3) Idroborazione/ossidazione

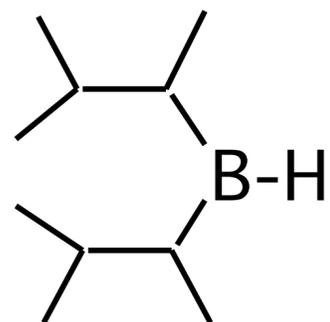
- ✓ L'addizione di borano ad un **alchino interno** seguita da ossidazione comporta la addizione di acqua (idratazione; cfr. reazione con alcheni)
 - L'addizione è **sin stereoselettiva**



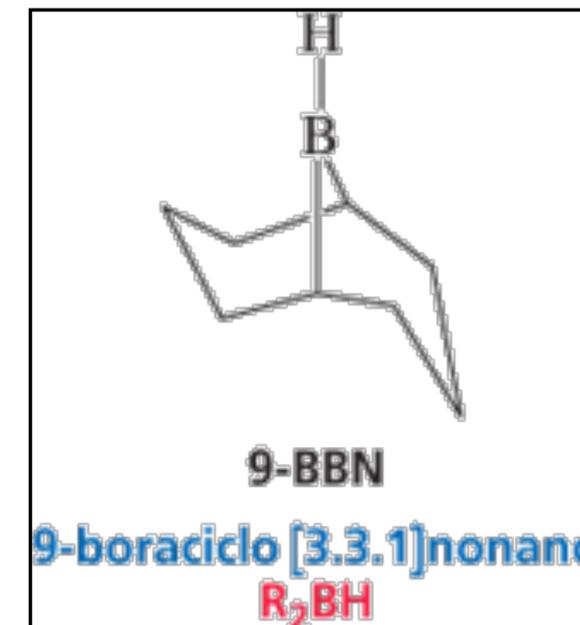
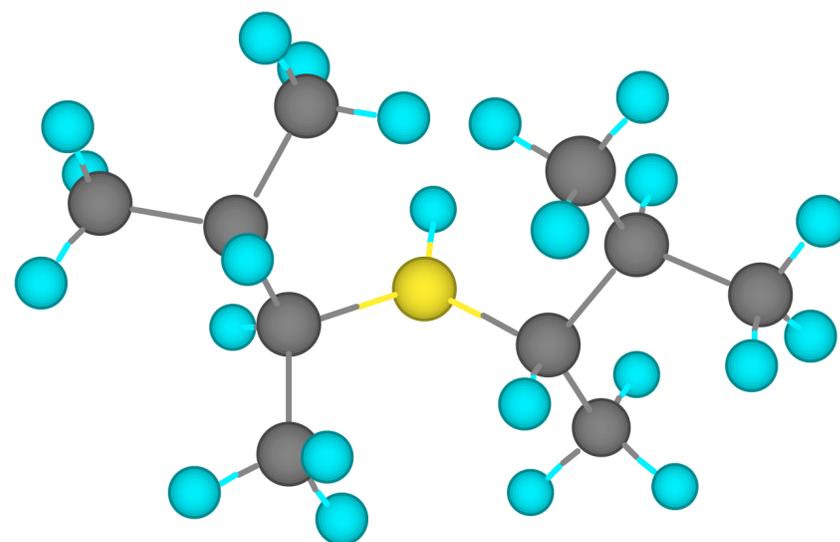
- L' idroborazione forma trialchenilborani che non addizionano ulteriormente borano

(3) Idroborazione/ossidazione

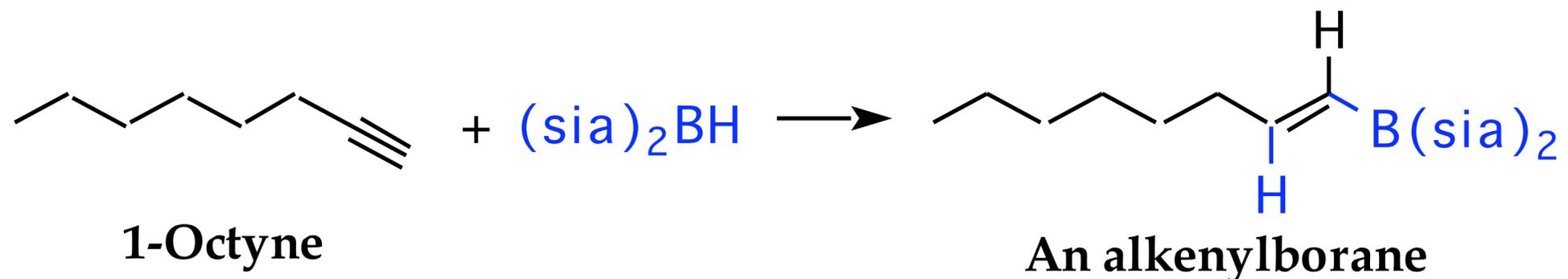
- ✓ Per prevenire la diidroborazione del triplo legame (idroborazione di alchenilborani) negli **alchini terminali** è necessario usare al posto di BH_3 un dialchilborano stericamente impedito come $(\text{sia})_2\text{BH}$



Di-*sec*-isoamylborane
 $[(\text{sia})_2\text{BH}]$

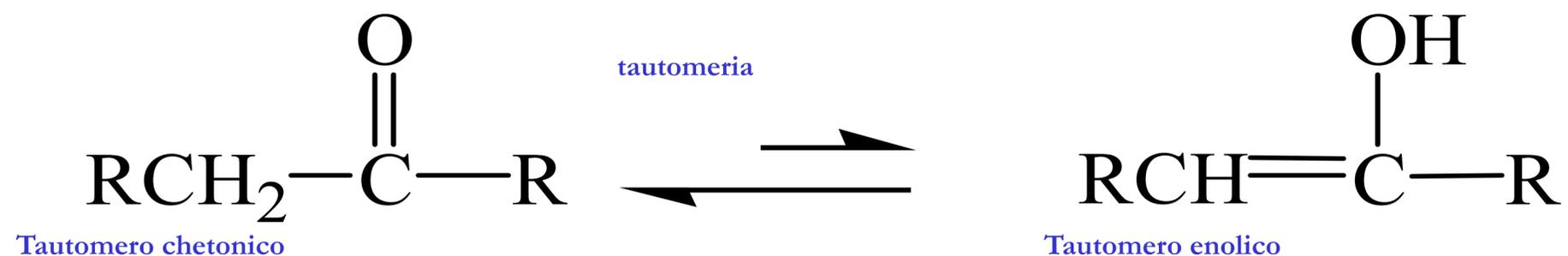


- La reazione di $(\text{sia})_2\text{BH}$ con alchini terminali è **stereo** e **regioselettiva**



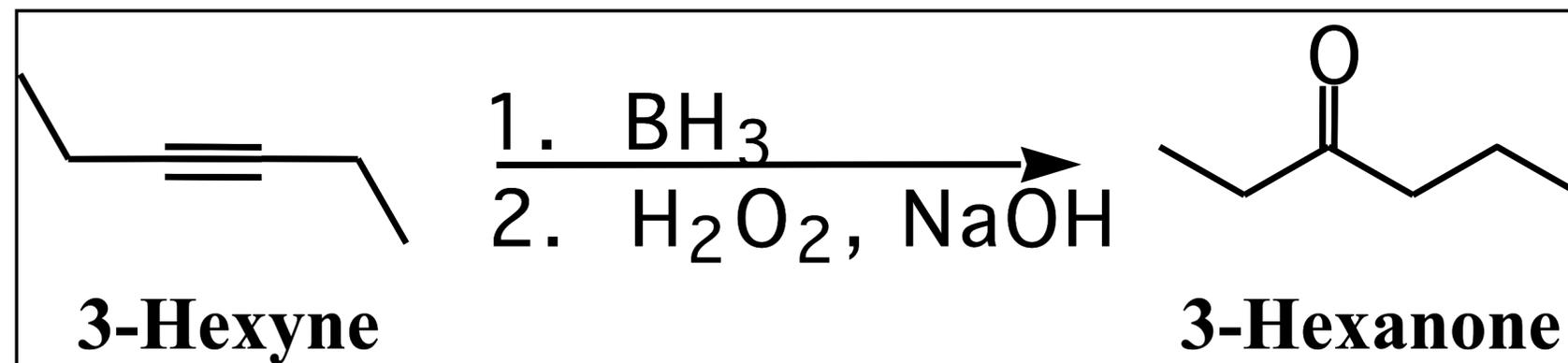
(3) Idroborazione/ossidazione: Tautomeria

- ✓ Il prodotto iniziale dell'ossidazione con H_2O_2 in NaOH acquoso dell'alchenilborano è un **enolo**

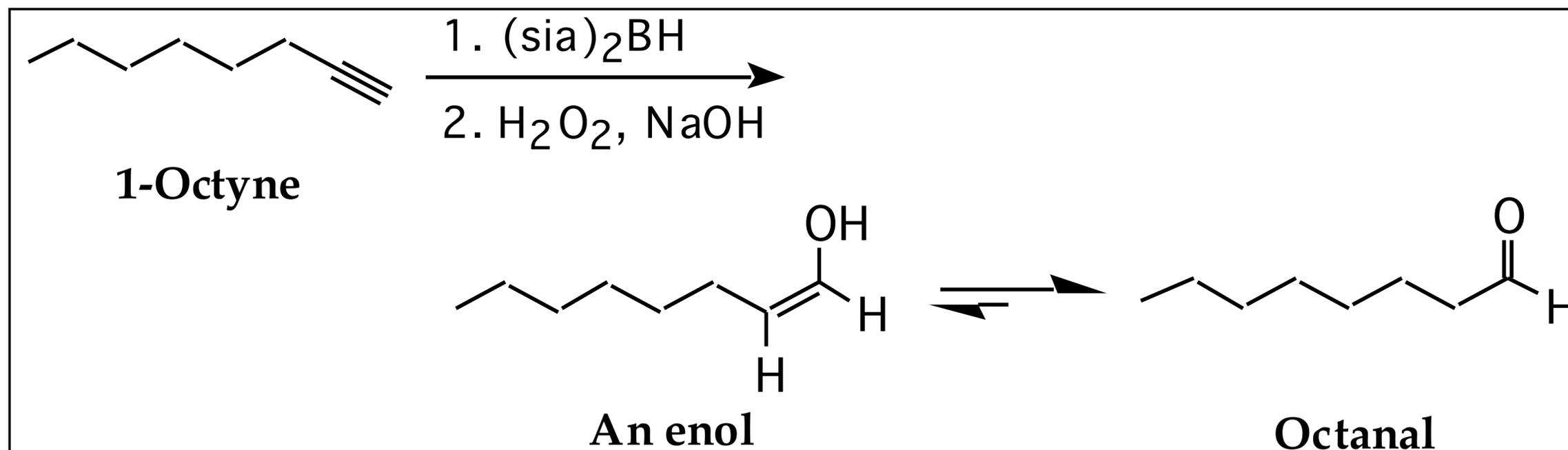


- **enolo**: un composto che contiene un gruppo OH (-olo) legato a un carbonio vinilico (-en-)
- un enolo è in equilibrio con una **forma chetonica** un isomero in cui un H cambia di posizione da O a C e il doppio legame migra da $\text{C}=\text{C}$ a $\text{C}=\text{O}$
- Le forme chetoniche predominano (in genere) all'equilibrio
- Le forme chetoniche ed enoliche sono **tautomeri** e la loro interconversione è detta **tautomeria**

- ✓ Quindi
- il prodotto di idroborazione/ossidazione di un alchene **interno** è un **chetone**

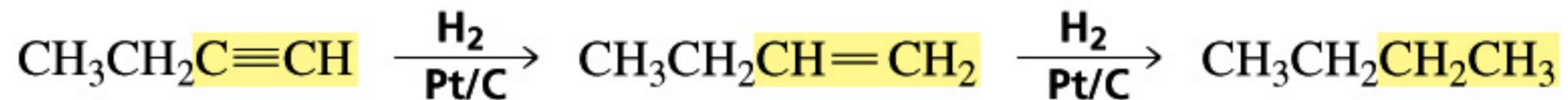


- il prodotto di idroborazione/ossidazione di un alchino **terminale** è una **aldeide**



(5) Riduzione con H₂

L'idrogenazione in presenza di metalli di transizione come catalizzatori, comunemente Pd, Pt o Ni, converte alchini in alcani

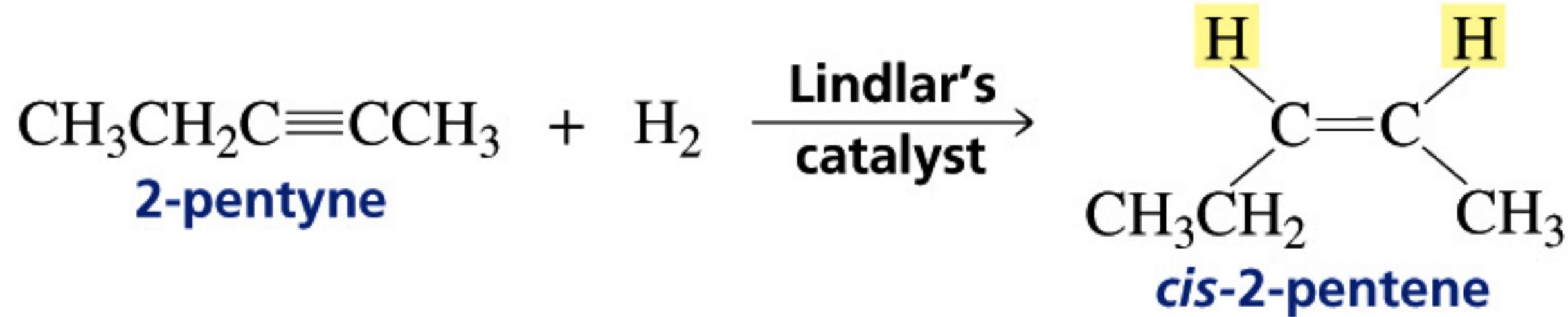


(5) Riduzione con H₂

- ✓ Con il catalizzatore di Lindlar (un catalizzatore “avvelenato”), la riduzione si ferma allo stadio di alchene (1 eq. H₂)
 - La reazione è **sin stereoselettiva**

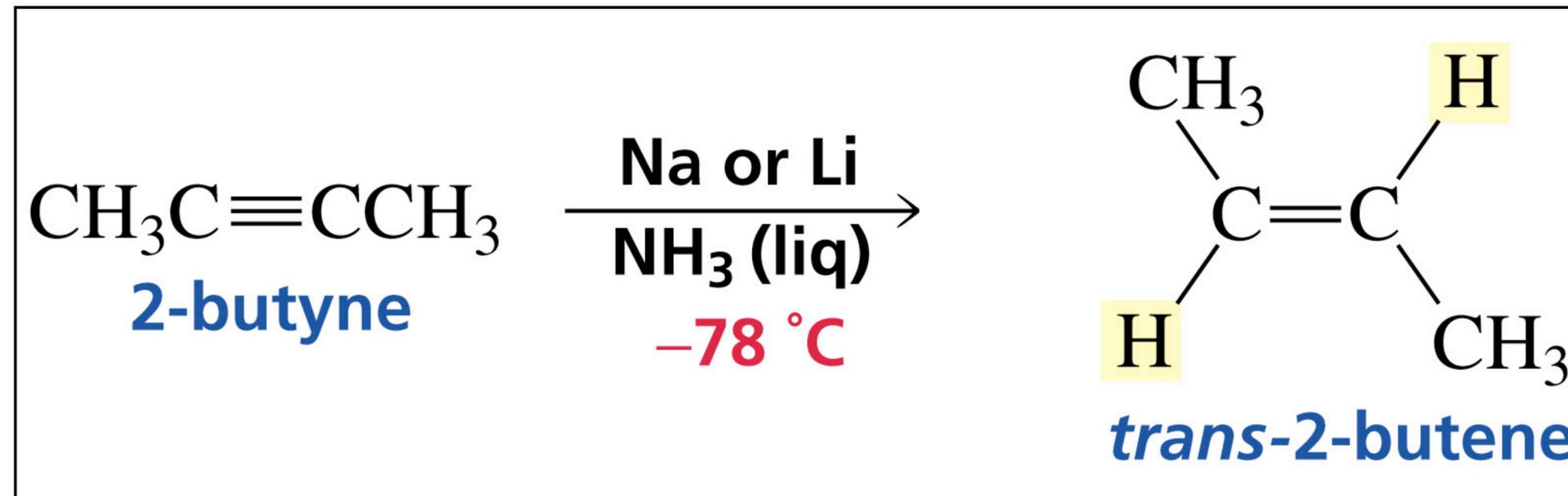
(5) Riduzione con H₂

- ✓ Con il catalizzatore di Lindlar (un catalizzatore “avvelenato”), la riduzione si ferma allo stadio di alchene (1 eq. H₂)
 - La reazione è **sin stereoselettiva**

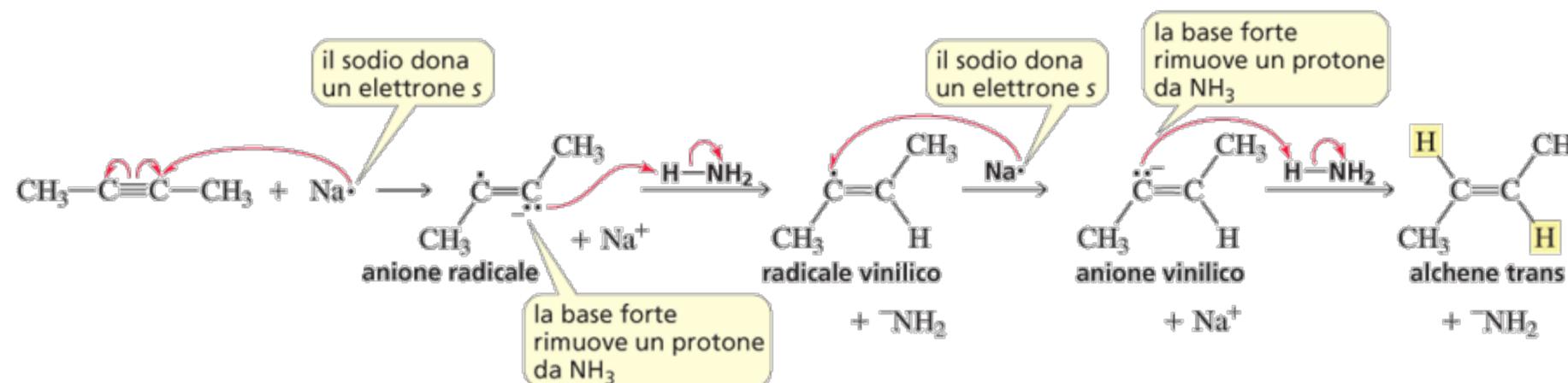


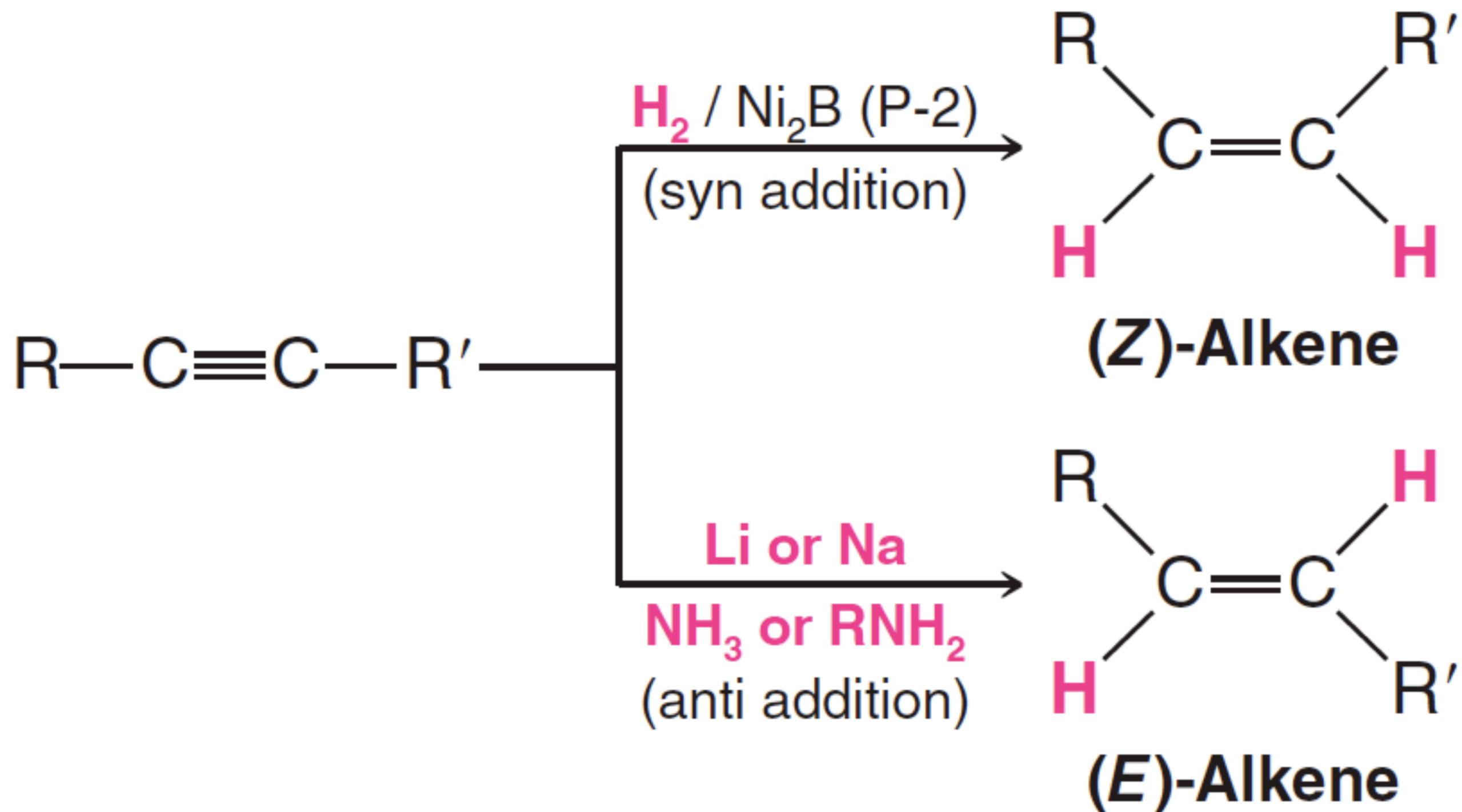
(5) Riduzione con Metalli

- ✓ Il trattamento di un alchino con Na o Li in ammoniaca liquida lo converte in un alchene con **anti stereoselettività**



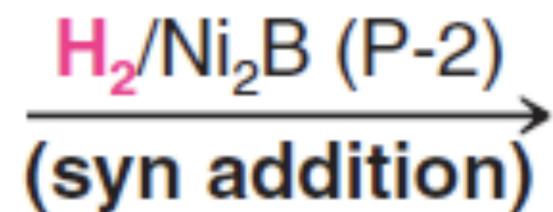
MECCANISMO DELLA CONVERSIONE DI UN ALCHINO AD ALCHENE TRANS







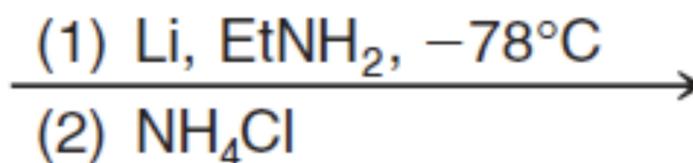
3-Hexyne



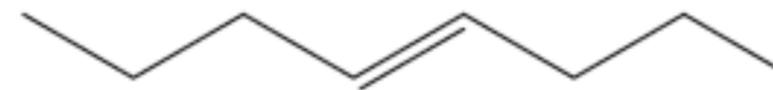
(Z)-3-Hexene
(cis-3-hexene)
(97%)



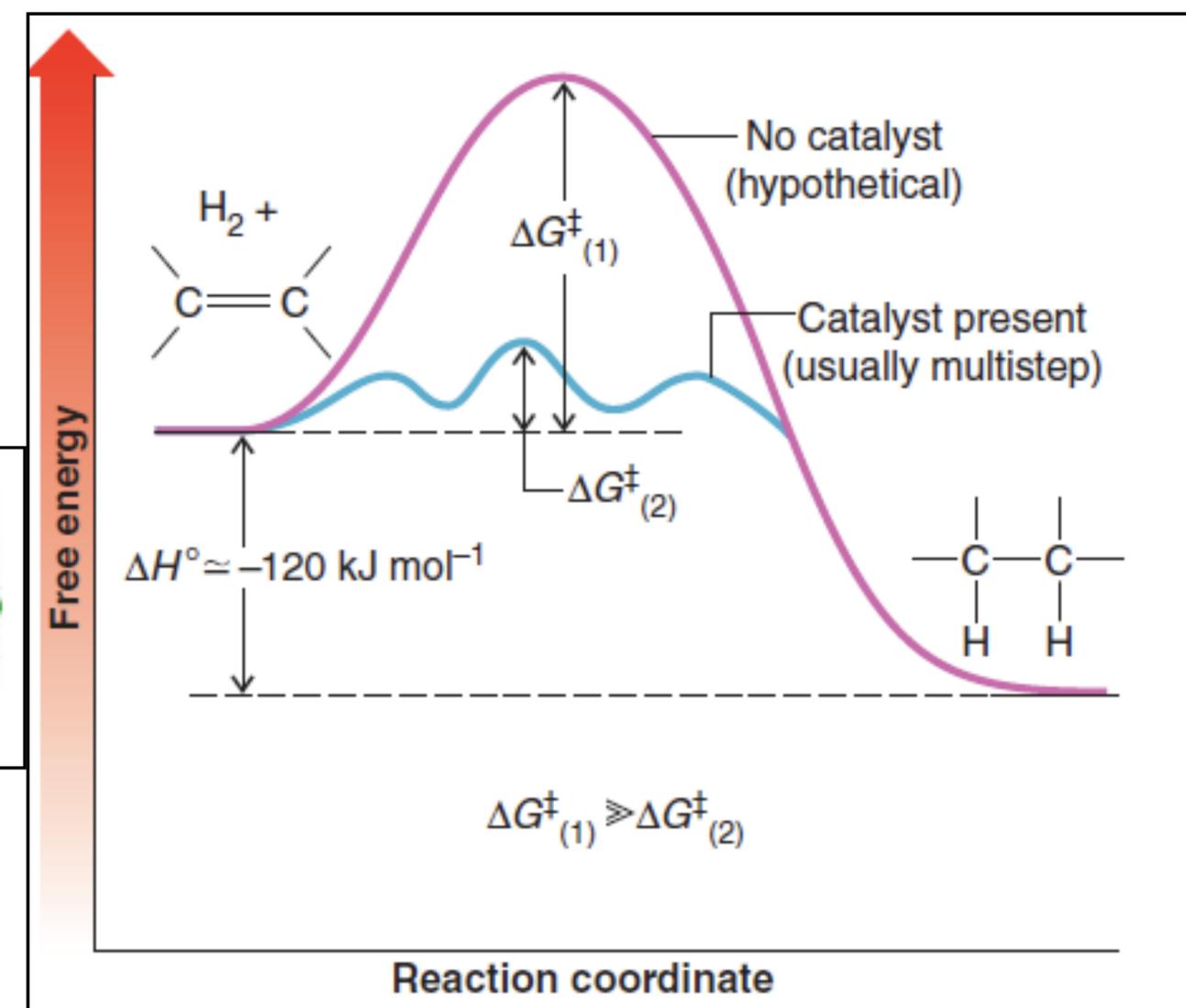
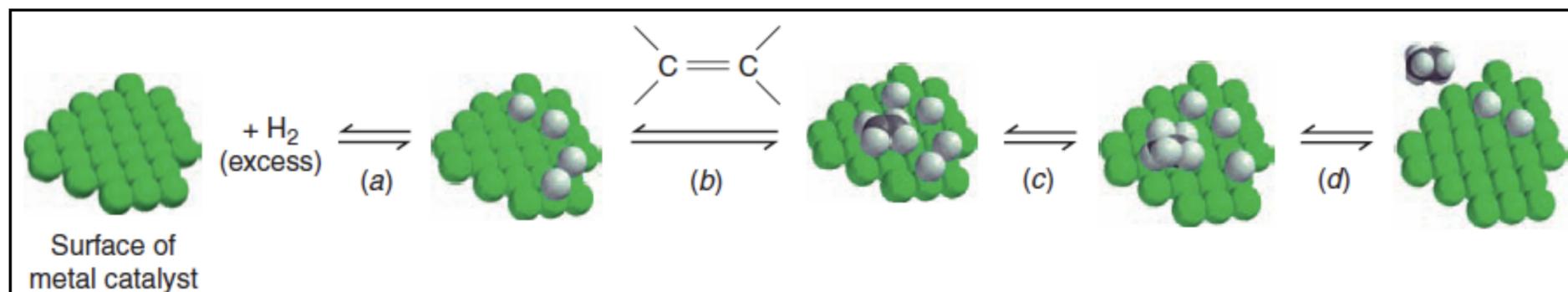
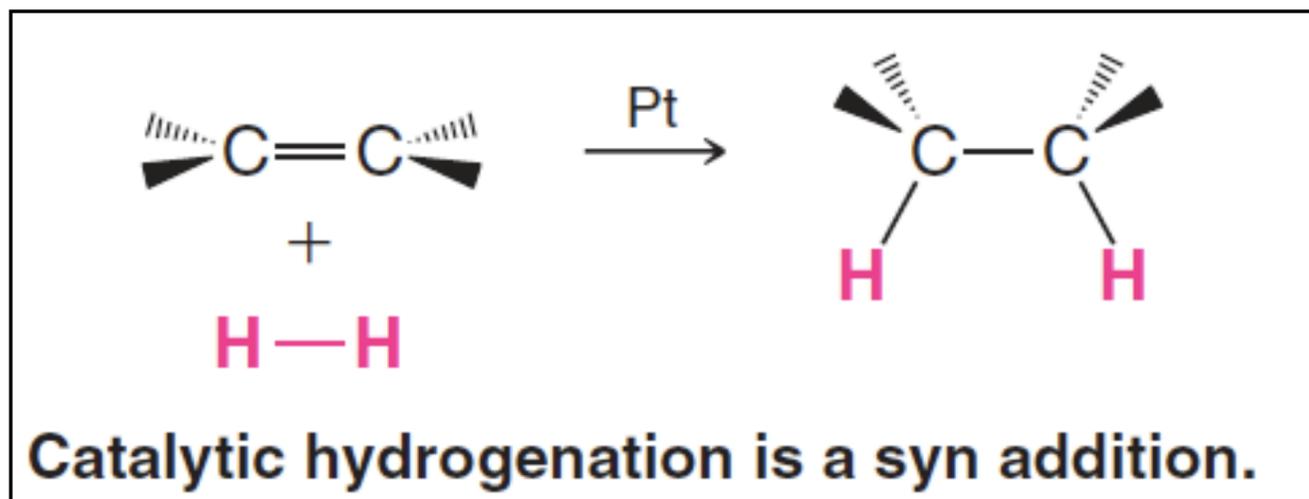
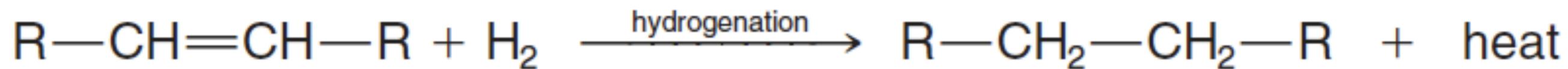
4-Octyne

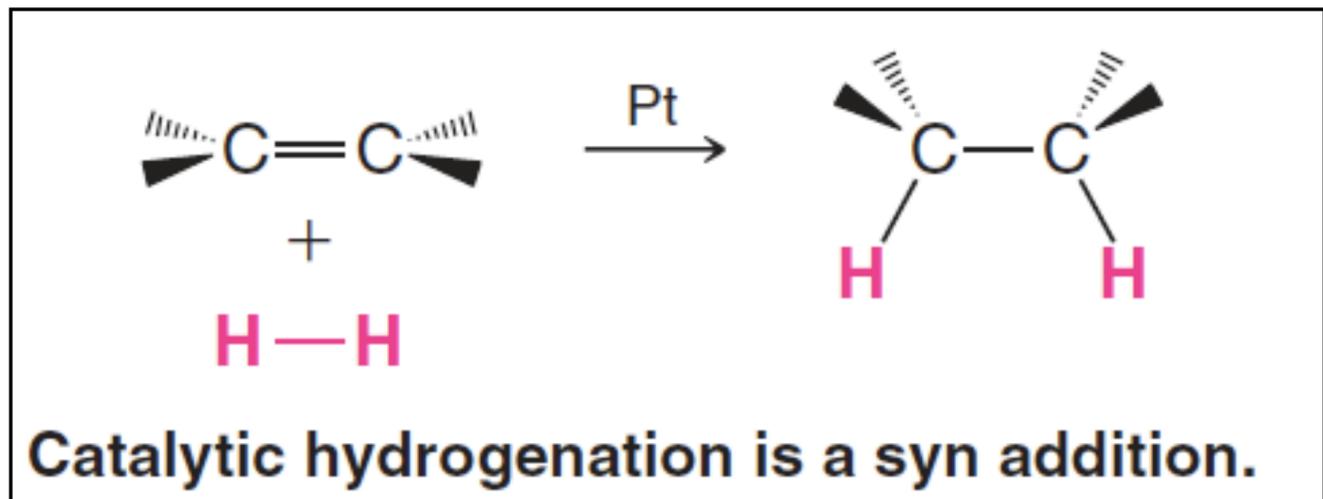


(anti addition)



(E)-4-Octene
(trans-4-octene)
(52%)



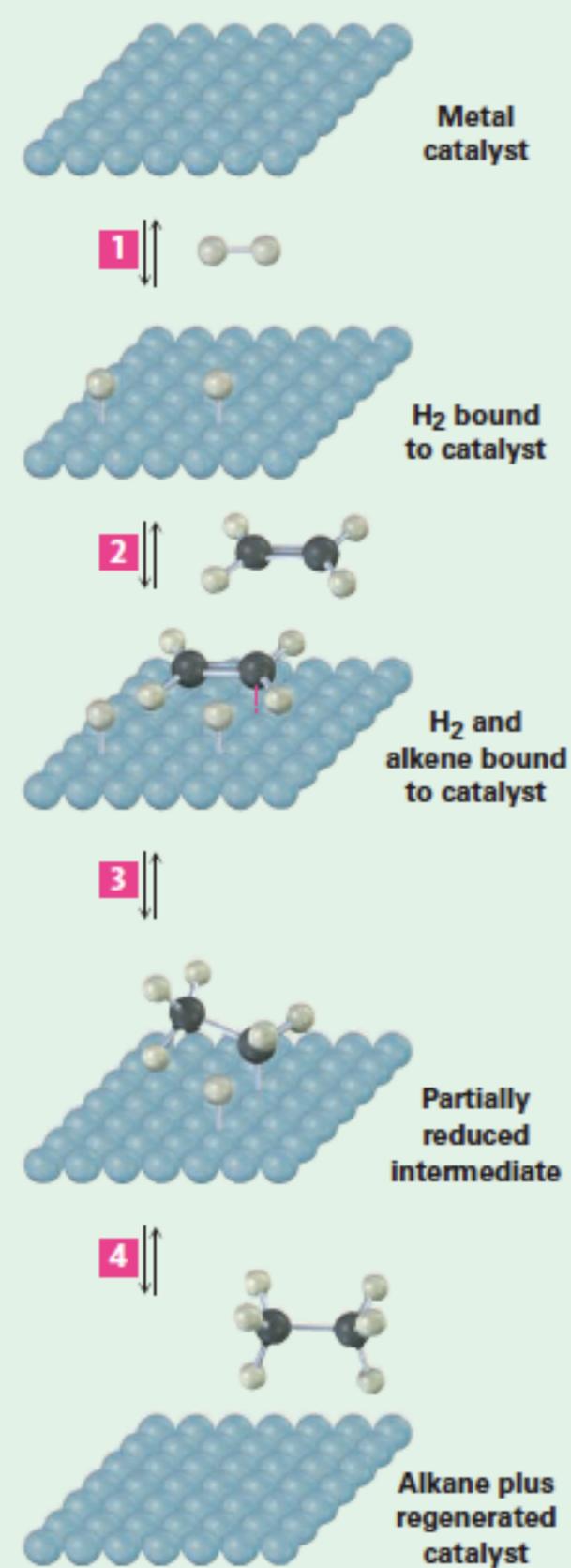


1 Molecular hydrogen adsorbs to the catalyst surface and dissociates into hydrogen atoms.

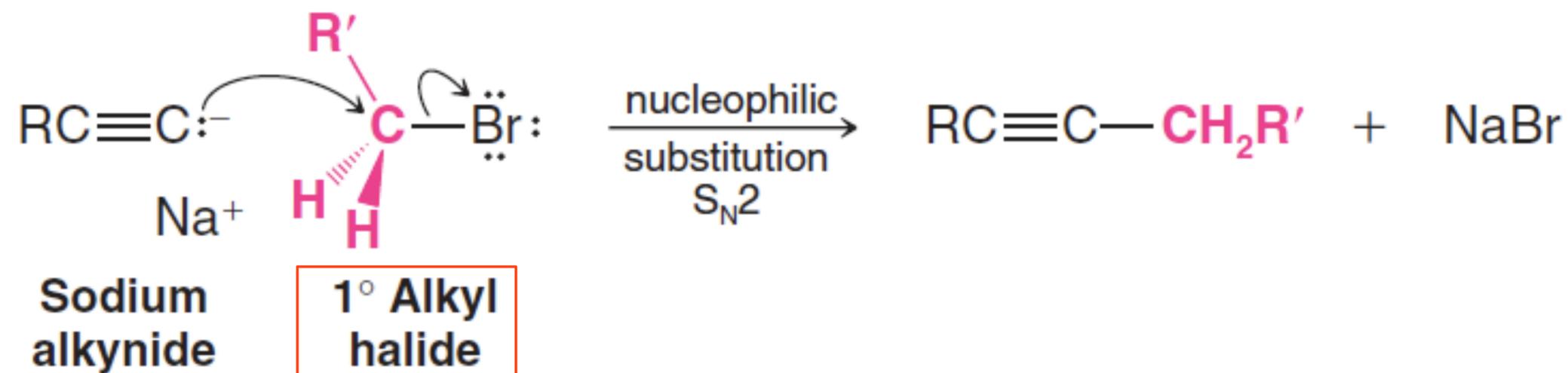
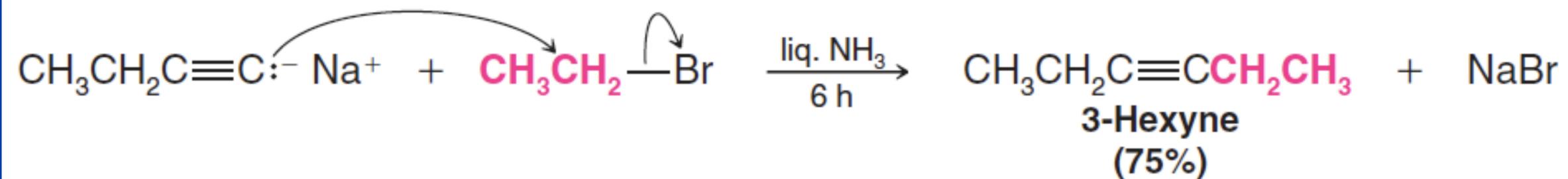
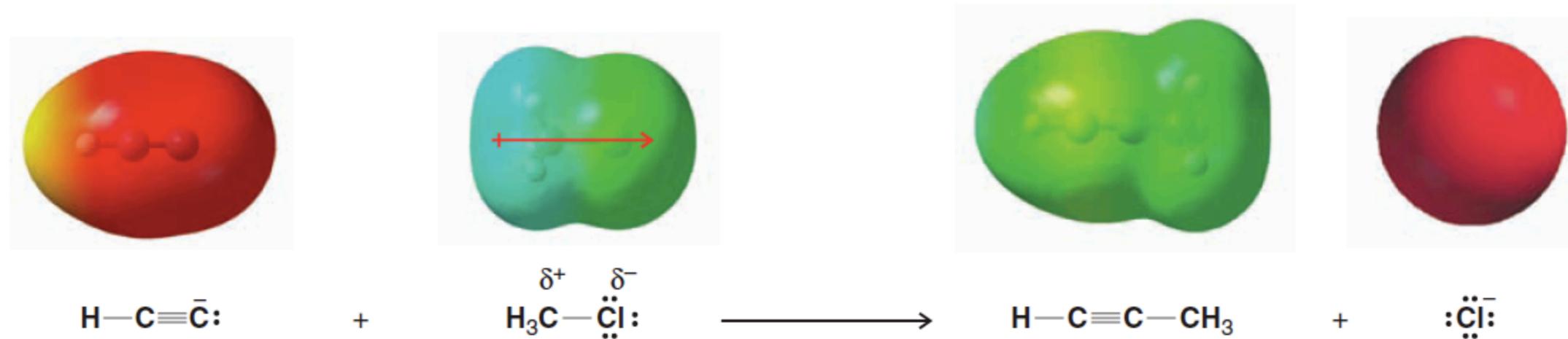
2 The alkene adsorbs to the catalyst surface, using its π bond to complex to the metal atoms.

3 A hydrogen atom is transferred from the metal to one of the alkene carbon atoms, forming a partially reduced intermediate with a C-H bond and carbon-metal σ bond.

4 A second hydrogen is transferred from the metal to the second carbon, giving the alkane product and regenerating the catalyst. Because both hydrogens are transferred to the same face of the alkene, the reduction has syn stereochemistry.

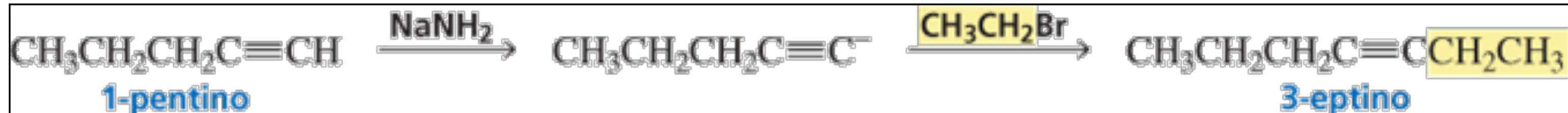


USO DEGLI IONI ACETILURO NELLA SINTESI ORGANICA



STRATEGIA SINTETICA :
INTRODUZIONE ALLA SINTESI MULTISTADIO

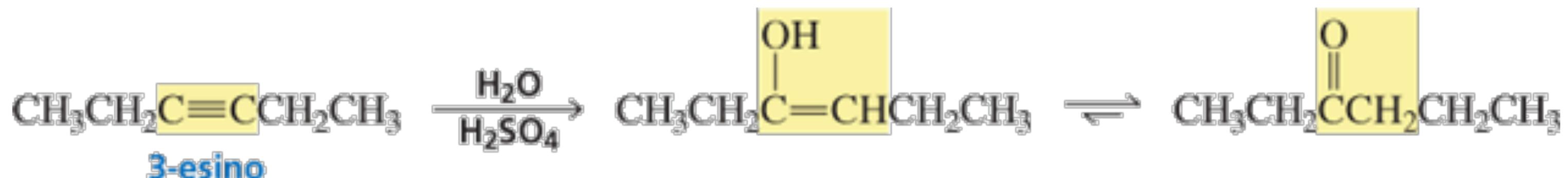
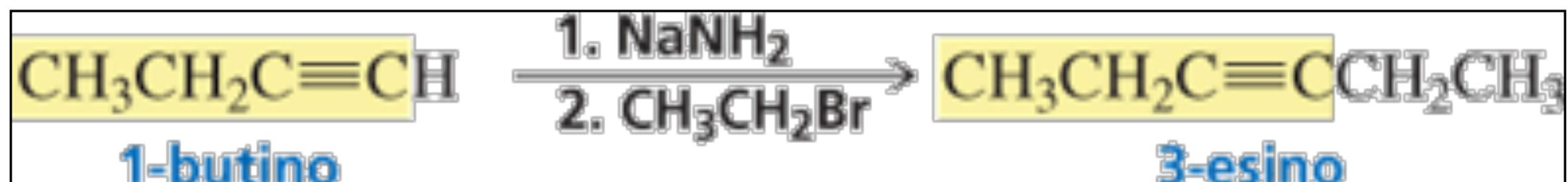
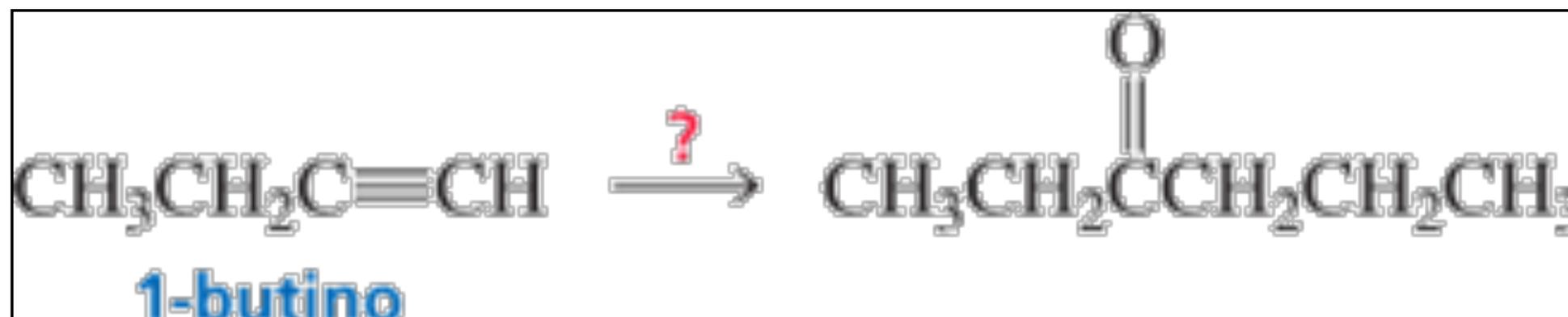
USO DEGLI IONI ACETILURO NELLA SINTESI ORGANICA



STRATEGIA SINTETICA :
INTRODUZIONE ALLA SINTESI MULTISTADIO

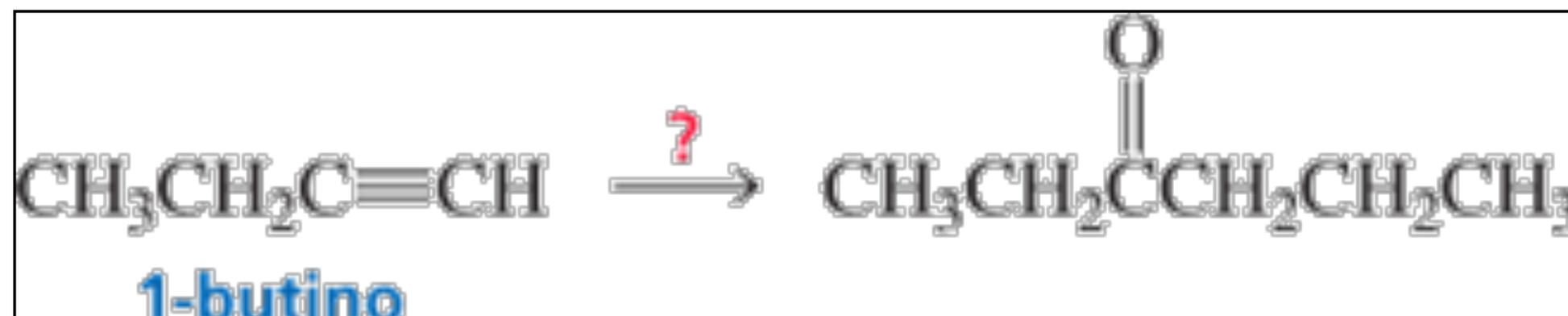
Esempio 1

Come si può sintetizzare il seguente chetone a partire dall'1-butino? Si può usare qualsiasi reattivo ritieni necessario.



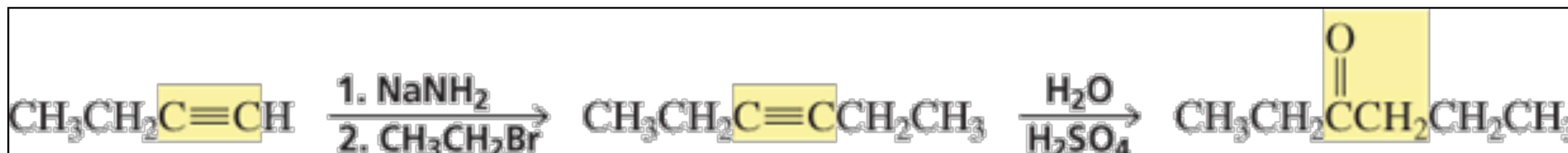
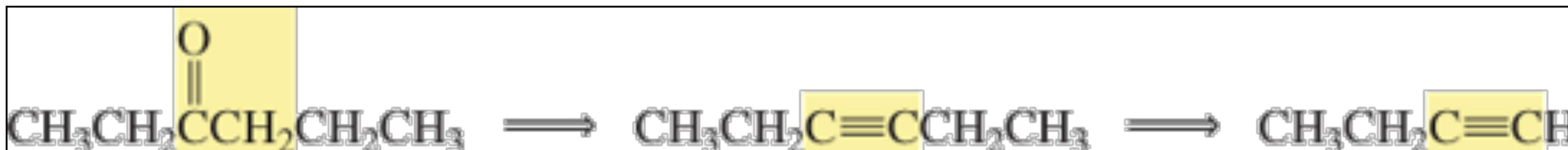
Esempio 1

Come si può sintetizzare il seguente chetone a partire dall'1-butino? Si può usare qualsiasi reattivo ritieni necessario.



I chimici usano delle frecce aperte per indicare che si sta procedendo a ritroso

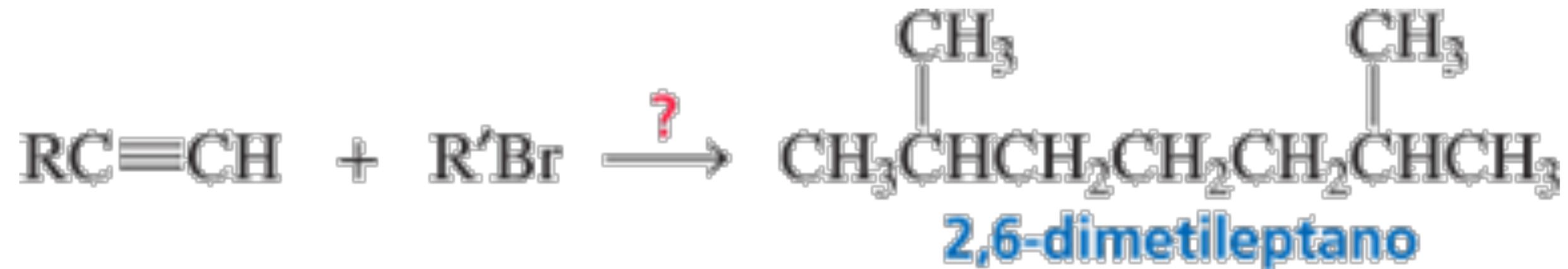
analisi retrosintetica



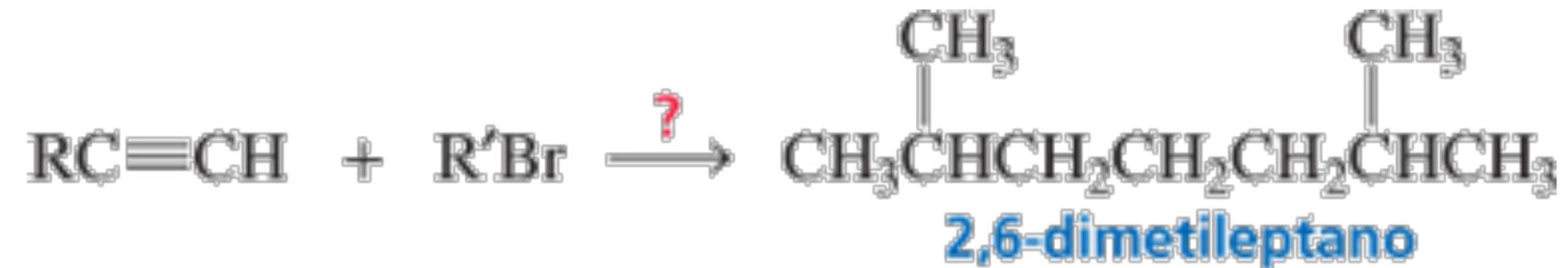
STRATEGIA SINTETICA : INTRODUZIONE ALLA SINTESI MULTISTADIO

Esempio 3

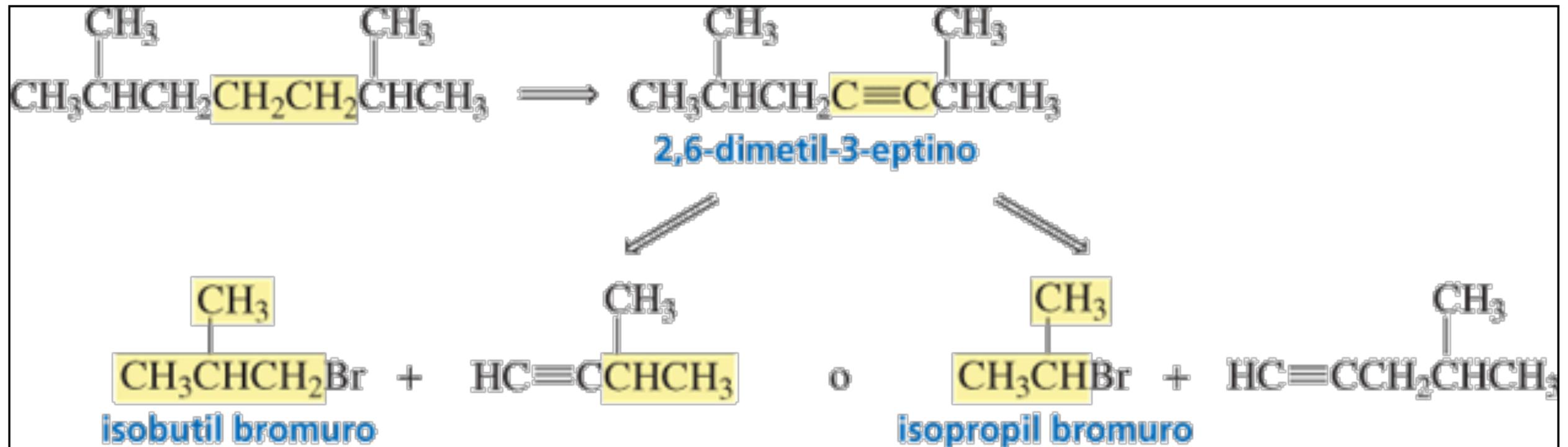
Come si può sintetizzare il 2,6-dimetileptano a partire da un alchino e da un alogenuro alchilico? (L'apice su R' serve a indicare che R ed R' sono due gruppi alchilici diversi).



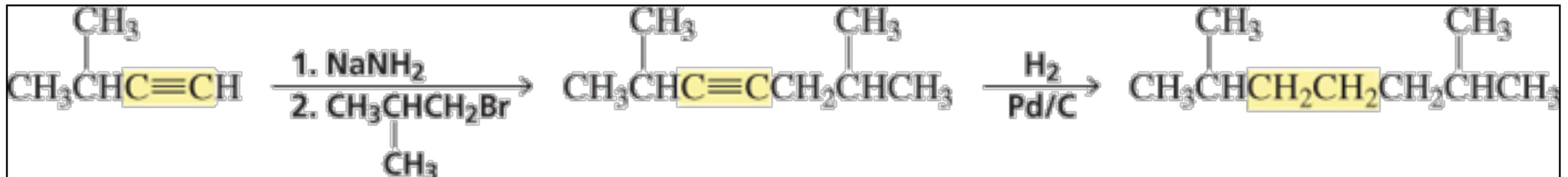
Esempio 3: Come si può sintetizzare il 2,6-dimetileptano a partire da un alchino e da un alogenuro alchilico? (L'apice su R' serve a indicare che R ed R' sono due gruppi alchilici diversi).



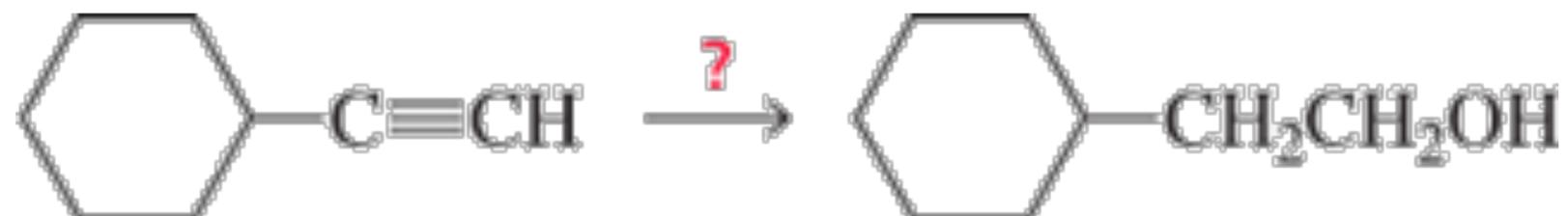
analisi
retrosintetica



sintesi

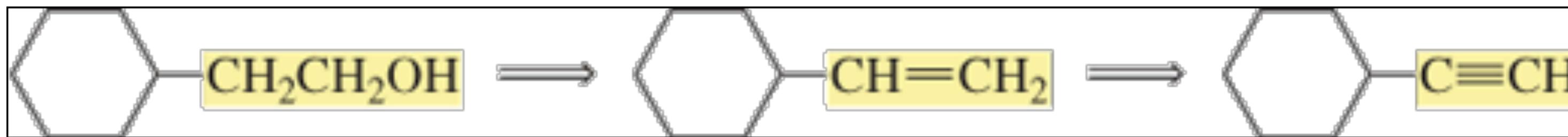


Esempio 4: Come si può realizzare la seguente trasformazione, utilizzando il materiale di partenza mostrato?

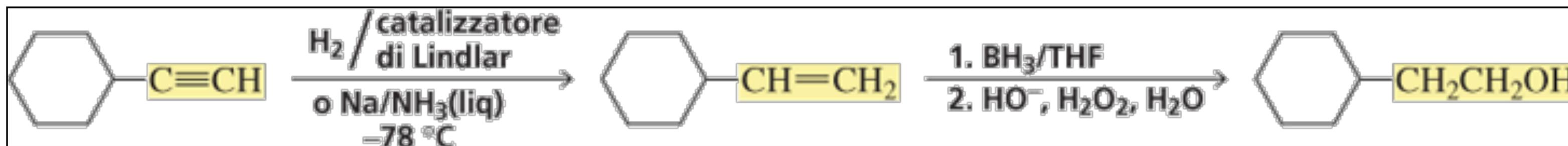


Un alcol può essere preparato a partire da un alchene che, a sua volta, si può ottenere da un alchino.

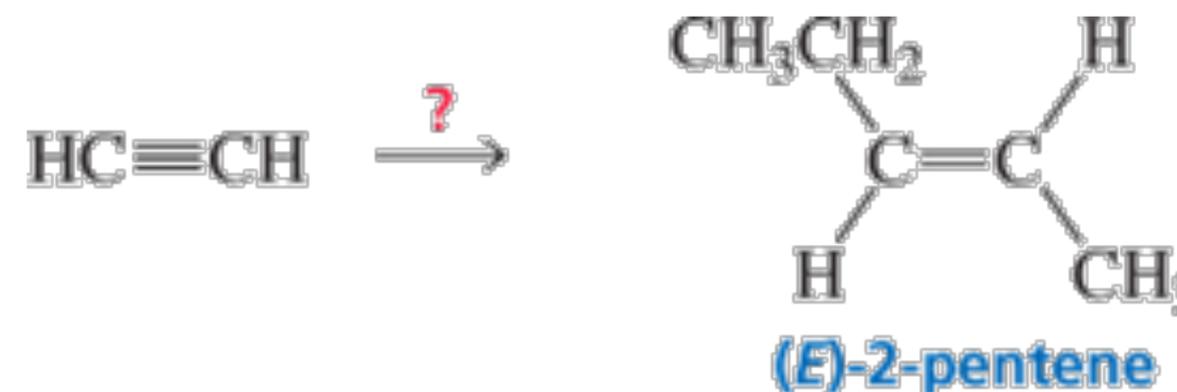
analisi retrosintetica



sintesi



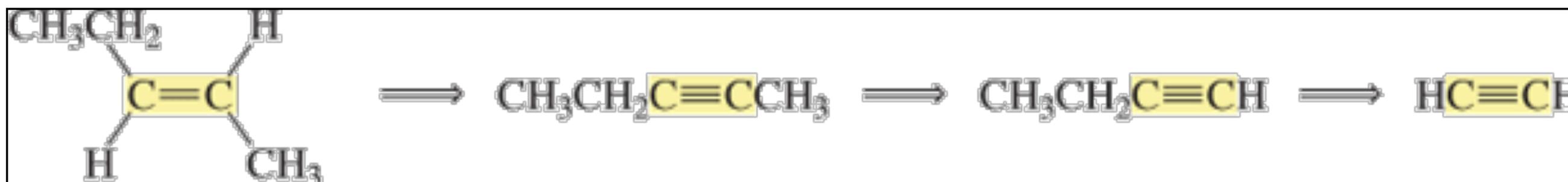
Esempio 5: Come si può preparare l'(E)-2-pentene a partire dall'etino?



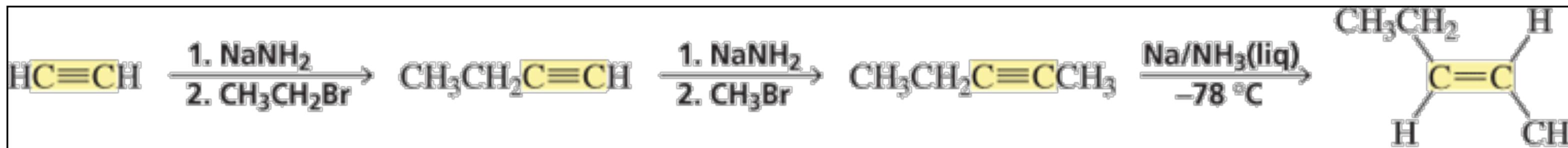
Un alchene trans si può preparare da un alchino interno per reazione con sodio in ammoniaca liquida. L'alchino che ci serve per sintetizzare l'alchene desiderato si può, a sua volta, preparare dalla reazione dell'1-butino con un alogenuro metilico.

L'1-butino, infine, si può ottenere dall'etino e da un alogenuro di etile.

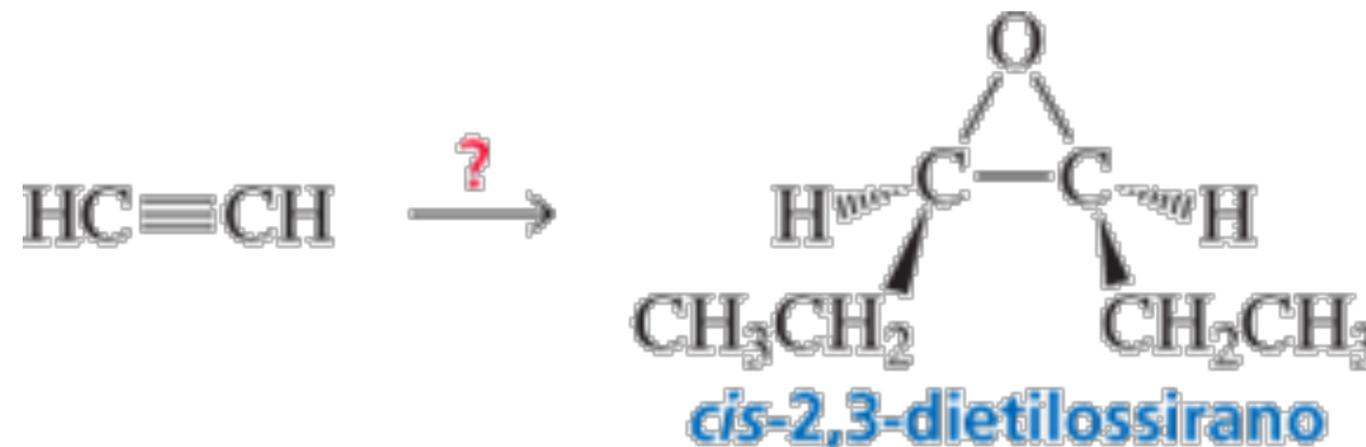
analisi retrosintetica



sintesi

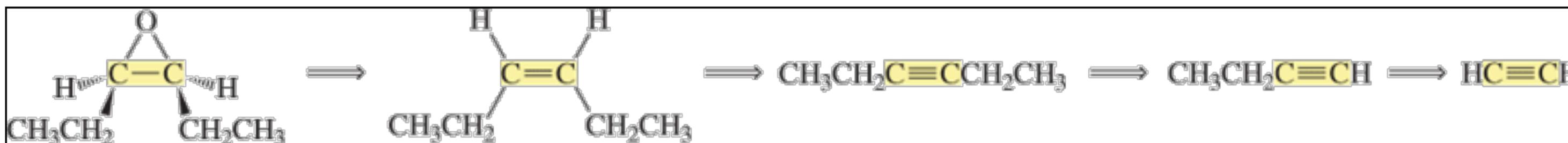


Esempio 6: Come si può preparare il cis-2,3-dietilossirano a partire dall'etino?

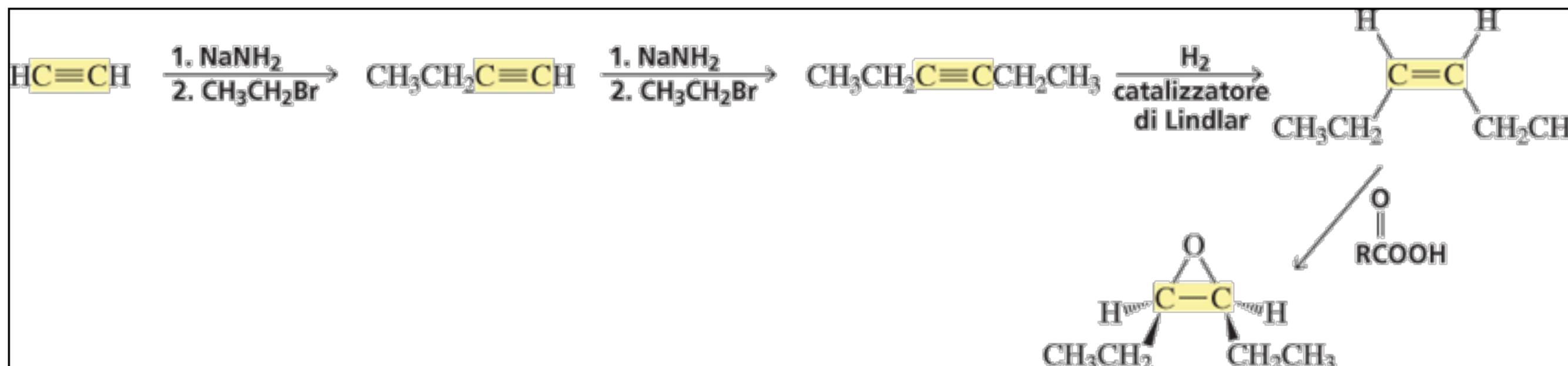


Un epossido cis può essere preparato dall'alchene cis con un perossiacido. L'alchene cis che deve essere usato è il cis-3-esene, che può essere a sua volta preparato dal 3-esino. Il 3-esino si prepara dall'1-butino e da un alogenuro di etile, e l'1-butino si prepara dall'etino e da un alogenuro di etile.

analisi retrosintetica

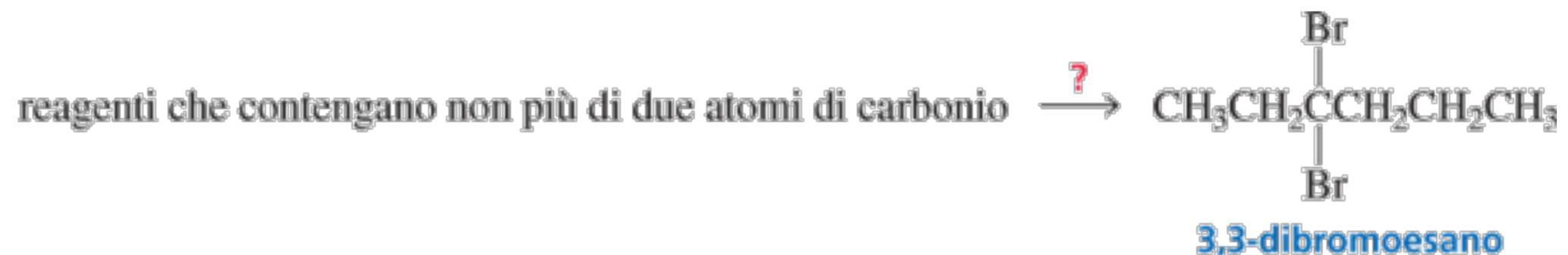


sintesi

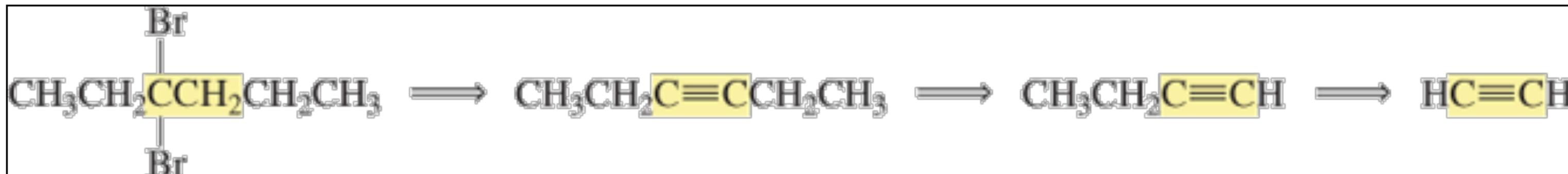


Esempio 7

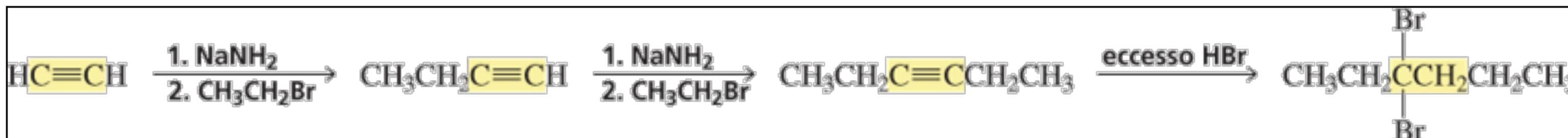
Come si può preparare il 3,3-dibromoesano a partire da reagenti che contengano non più di due atomi di carbonio?



analisi retrosintetica



sintesi

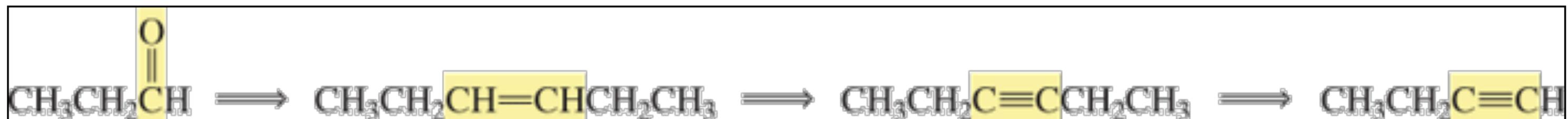


Esempio 8; Come si può preparare un'aldeide con tre atomi di carbonio a partire dal 1-butino?



Poiché il composto desiderato ha meno atomi di carbonio rispetto al materiale di partenza, sappiamo che deve avvenire una reazione di "rottura" della catena. L'aldeide desiderata può essere preparata mediante ozonolisi (una scissione ossidativa) del 3-esene. Il 3-esene può essere preparato dal 3-esino, che può essere preparato dall'1-butino e dal bromuro di etile.

analisi retrosintetica



sintesi



