

**Alcheni,**

**Dieni**

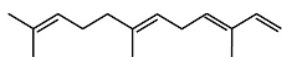
**e**

**Alchini**

# Alcheni

Sono idrocarburi che contengono uno o più

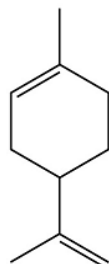
**doppi legami**



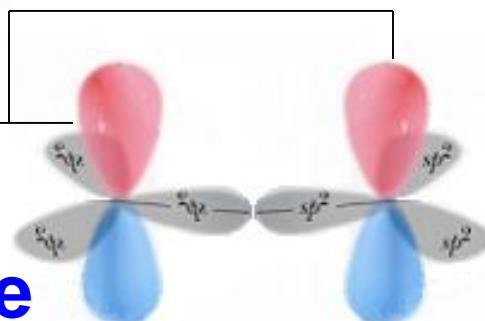
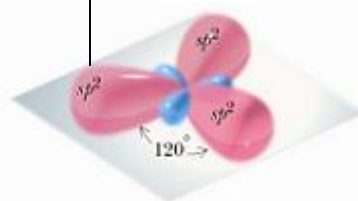
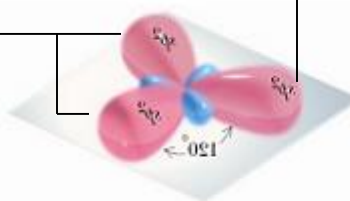
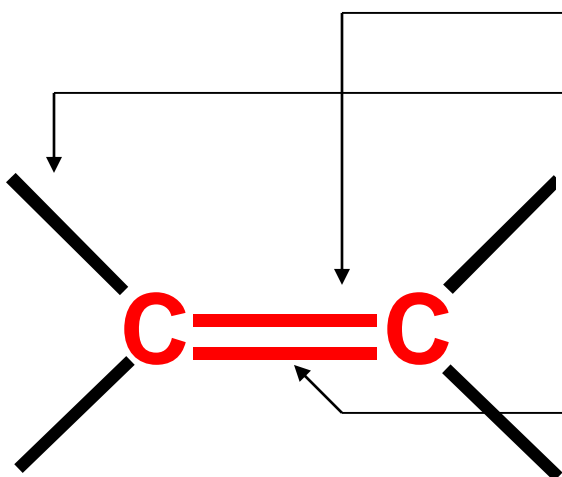
**α-farnesene**  
nella cera che ricopre la buccia delle mele



**muscalure**  
feromone sessuale della mosca domestica

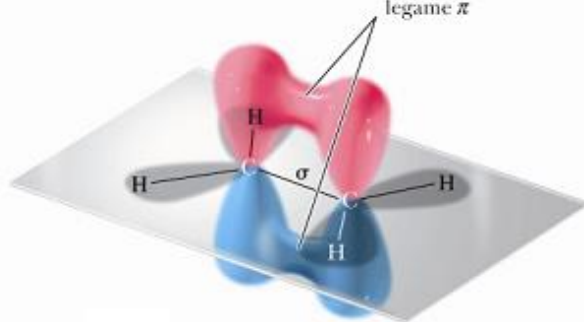
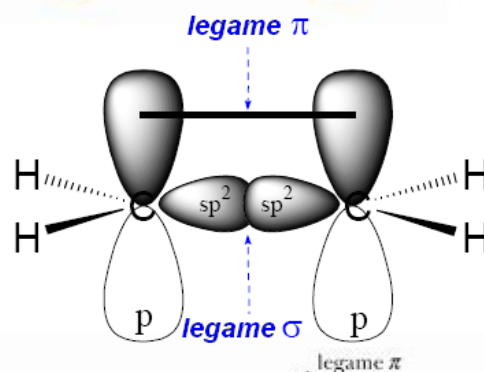


**limonene**  
dagli olii di arancio e di limone

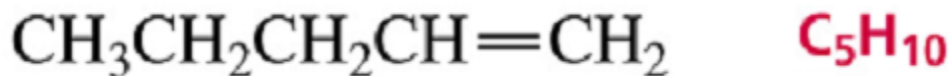


Sono anche chiamati **olefine**

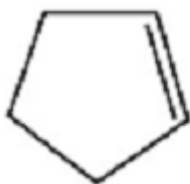
Gli atomi di **C** impegnati nella formazione dei doppi legami sono **ibridati  $sp^2$**  ed hanno quindi **struttura trigonale planare**



La formula generale di un alchene non ciclico (con un solo doppio legame) è



La formula generale di un alchene ciclico (con un solo doppio legame) è

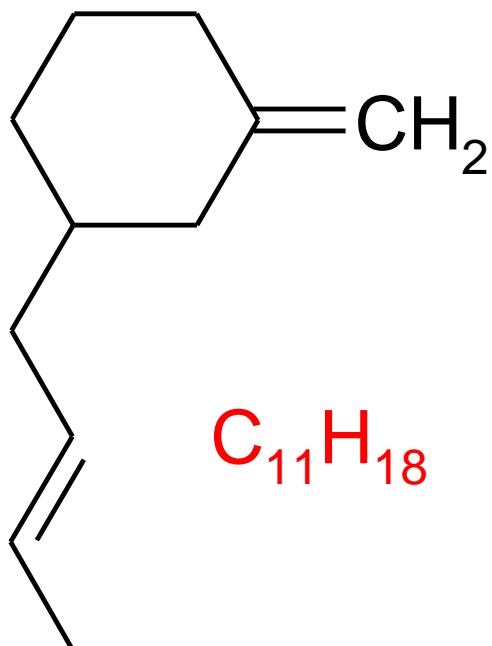


E' detto **indice di insaturazione di una molecola** il difetto di atomi di idrogeno che questa ha rispetto all'alcano lineare contenente un uguale numero di atomi di carbonio.

L'indice di insaturazione corrisponde alla **somma** del **numero di cicli** e di **legami pi greco** presenti nella molecola analizzata.



Es. 1

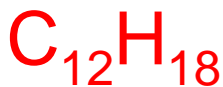
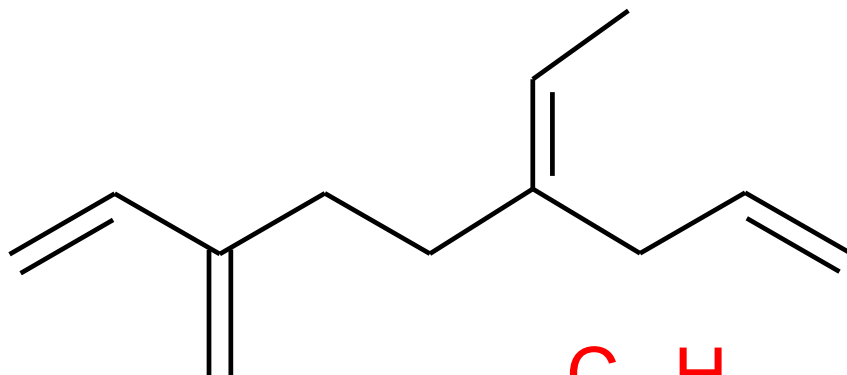


**Ind. Ins.** =  $(2n+2-m)/2$

=  $(2*11+2-18)/2$

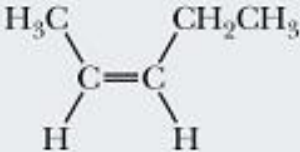
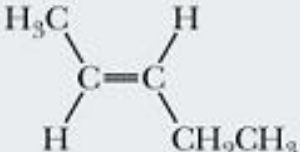
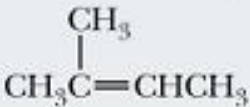
=  $(24-18)/2 = 3$

Es. 2



**Ind. Ins.** =  $(2*12+2-18)/2 = 4$

# Proprietà fisiche degli alcheni

Nome	Formula di struttura	p.f. (°C)	p.e. (°C)
Etilene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-169	-104
Propene	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	-185	-47
1-Butene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-185	-6
1-Pentene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	-138	30
<i>cis</i> -2-Pentene		-151	37
<i>trans</i> -2-Pentene		-156	36
2-Metil-2-butene		-134	39

Sono composti **non polari** e, come negli alcani, le sole **forze** di attrazione attive tra le loro molecole sono quelle **di dispersione (van der Waals)**.

Stato fisico:

**solubilità**

- da **2** a **4** atomi di carbonio: **gassosi**;
- da **5** a **17** atomi di carbonio: **liquidi**;
- oltre **17** atomi di carbonio: **solidi**
- **Insolubili in H<sub>2</sub>O**
- **Solubili in idrocarburi**
- **Solubili in solventi organici apolari**
- **Solubili in etanolo**

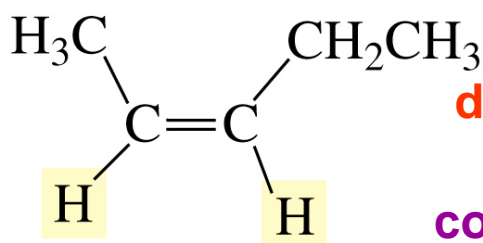
**Sono meno densi dell'acqua**

# Isomeria geometrica

E' una forma di isomeria configurazionale che deriva dalla presenza nella molecola di un elemento di rigidità (generalmente un doppio legame Carbonio-Carbonio, o un anello ciclico) che impedisce agli isomeri di interconvertire rapidamente.

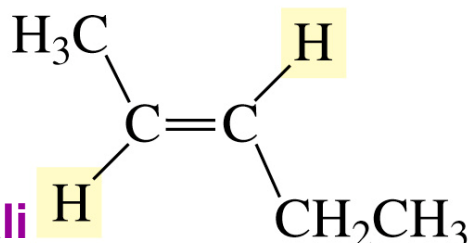
Le forme isomere differiscono per la posizione spaziale statica (configurazione) di due sostituenti:

l'isomero è detto **cis** se i sostituenti risultano disposti dalla stessa parte del doppio legame (o del ciclo) e **trans** se disposti su lati opposti

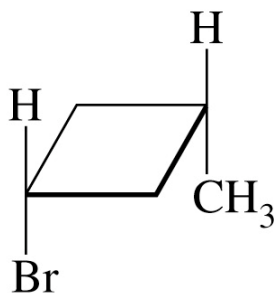


*cis*-2-pentene

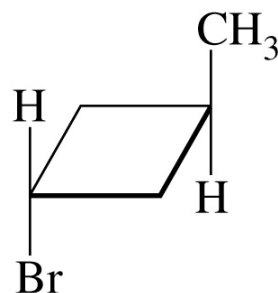
diastereomeri  
Isomeri  
configurazionali



*trans*-2-pentene



diastereomeri  
Isomeri  
configurazionali

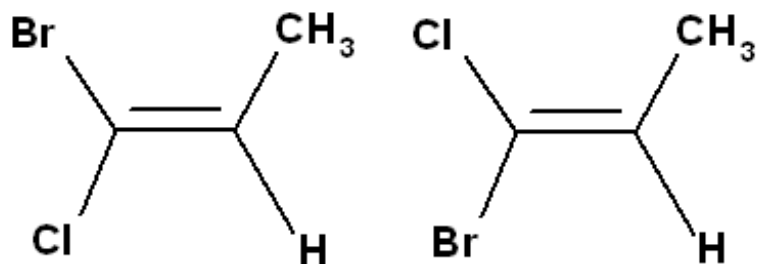


*cis*-1-bromo-3-metilciclobutano

*trans*-1-bromo-3-metilciclobutano

Gli isomeri geometrici hanno proprietà fisiche diverse (punto di fusione, punto di ebollizione, densità, indice di rifrazione ecc.) e sono quindi separabili con metodi fisici.

Quale dei due alogeni, il bromo o il cloro, deve essere considerato in posizione trans rispetto al metile e quale in posizione cis?



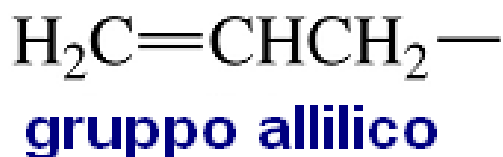
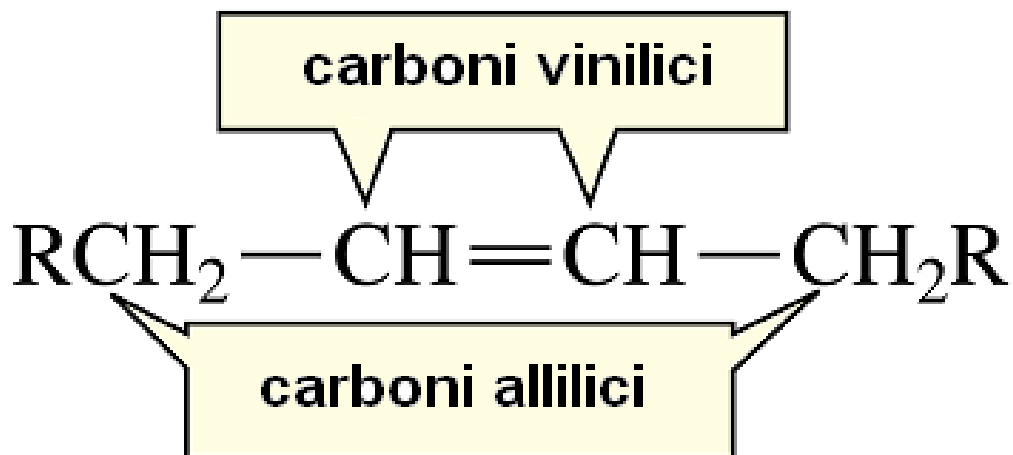
Quando i due atomi di carbonio impegnati nel doppio legame (o appartenenti al ciclo) sono legati a 4 sostituenti a coppie a coppie diversi (almeno 3 diversi dall'idrogeno), la notazione cis/trans non è adeguata e va sostituita con la notazione E/Z.

Per l'attribuzione dei descrittori E/Z è necessario:

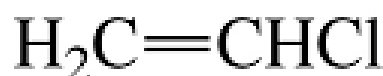
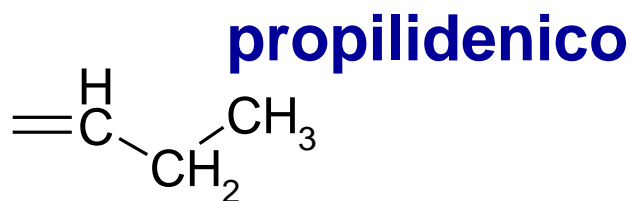
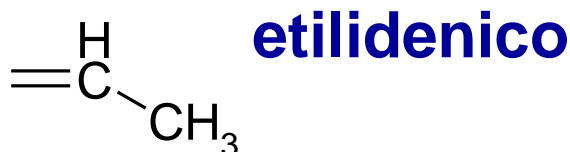
- 1) individuare il gruppo sostituente a maggior priorità tra quelli legati al carbonio sp<sup>2</sup> di destra ed il gruppo a maggior priorità tra quelli legati al carbonio sp<sup>2</sup> di sinistra utilizzando le regole di Cahn-Ingold-Prelog (regole CIP)
- 2) Il prefisso **E** (entgegen = opposti) viene assegnato allo stereoisomero in cui i due gruppi a maggior priorità si trovano ai lati opposti rispetto al doppio legame
- 3) Il prefisso **Z** (zusammen = insieme) viene assegnato allo stereoisomero in cui i due gruppi a priorità più elevata si trovano dallo stesso lato del doppio legame.

# Nomenclatura

nomi comuni utilizzati nella nomenclatura di gruppi alchenici



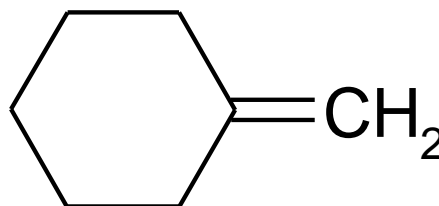
**gruppi:**



**cloruro di vinile**



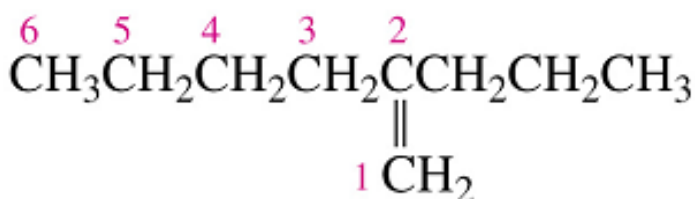
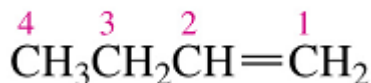
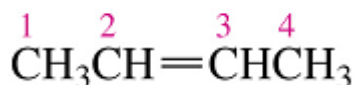
**bromuro di allile**



**metilidencicloesano**



# Nomenclatura sistematica

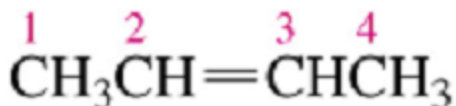


1. Individuare come catena principale quella più lunga che contiene il doppio legame, numerandola in modo che al doppio legame risulti assegnato il più basso valore possibile

2. Per l'attribuzione del nome occorre ;

- selezionare un **prefisso** riferito al numero di atomi di carbonio che costituisce la catena principale (vedi tabella);
- far seguire tale **prefisso** dal numero che identifica la posizione del doppio legame e dal suffisso **-ene**

Prefissi usati nel sistema IUPAC per indicare la presenza in una catena non ramificata da 1 a 20 atomi di carbonio



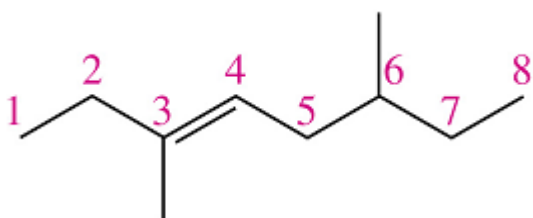
**but-2-ene**



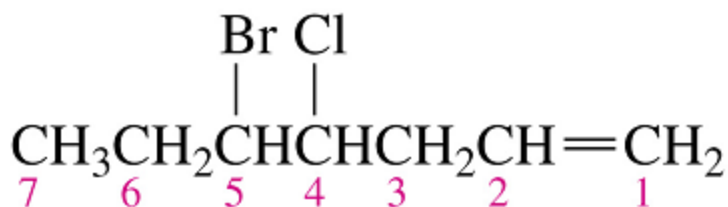
**but-1-ene**

Prefisso	Numero di atomi di carbonio	Prefisso	Numero di atomi di carbonio
met-	1	undec-	11
et-	2	dodec-	12
prop-	3	tridec-	13
but-	4	tetradec-	14
pent-	5	pentadec-	15
es-	6	esadec-	16
ept-	7	eptadec-	17
ott-	8	ottadec-	18
non-	9	nonadec-	19
dec-	10	eicos-	20

3. Gli eventuali sostituenti vanno citati in ordine alfabetico, riportando l'indice dell'atomo su cui risultano attaccati

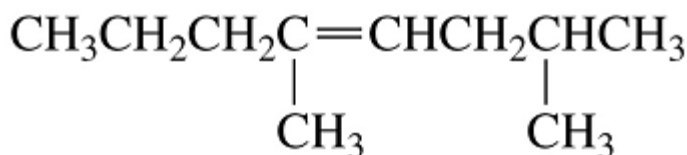


3,6-dimetil-ott-3-ene



5-bromo-4-cloro-ept-1-ene

4. A parità di indice che individua la posizione del doppio legame, la numerazione della catena va effettuata in modo che agli eventuali sostituenti sia assegnata la più bassa numerazione possibile

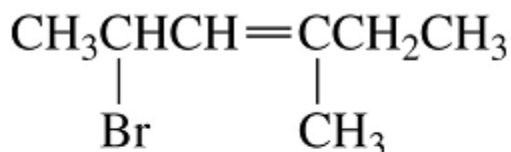


2,5-dimetil-ott-4-ene

e non

4,7-dimetil-ott-4-ene

perchè  $2 < 4$



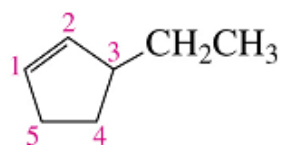
2-bromo-4-metil-es-3-ene

e non

5-bromo-3-metil-es-3-ene

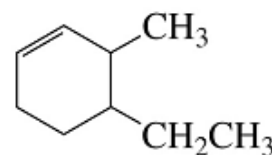
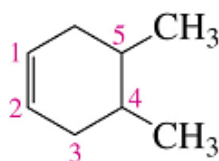
perchè  $2 < 3$

**5. Negli alcheni ciclici non è necessario indicare la posizione del doppio legame, a meno che nella molecola non siano presenti raggruppamenti di maggiore priorità (p.es. C=O, COOH, ecc.)**

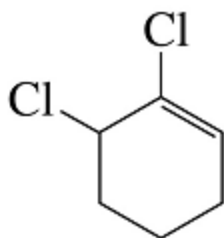


**3-etilciclopentene**

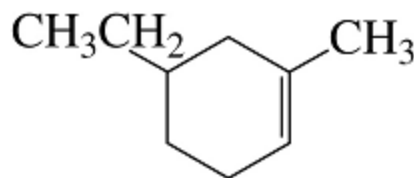
**4,5-dimetilcicloesene**



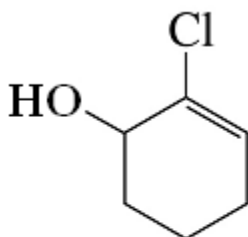
**4-etil-3-metilcicloesene**



**1,6-diclorocicloesene**



**5-etil-1-metilcicloesene**



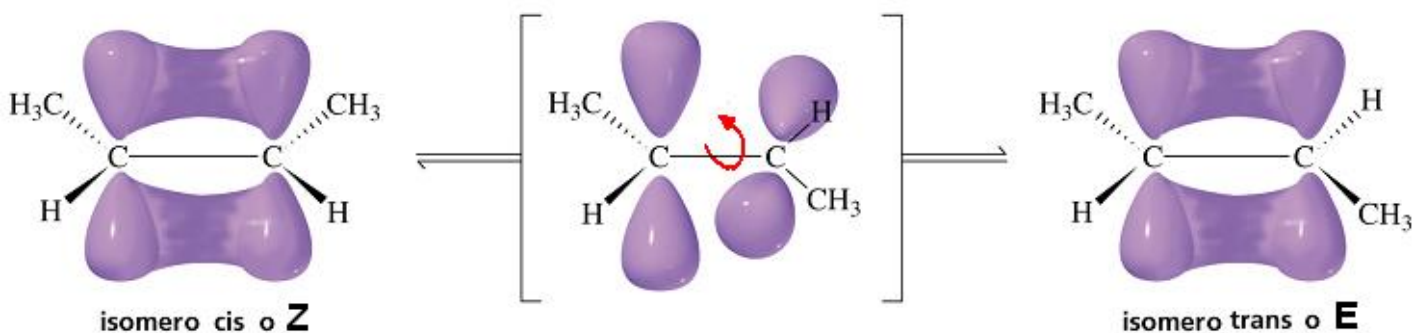
**2-clorocicloes-2-enolo**

# Alcheni stereoisomeri: isomeria cis/trans ed E/Z

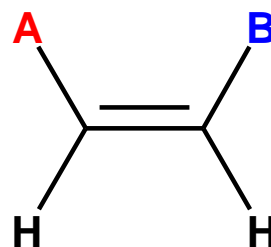
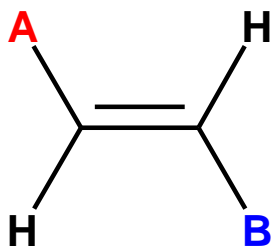
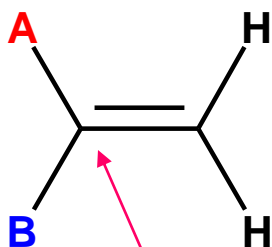
L'esistenza di alcheni stereoisomeri è possibile quando, a coppie, i sostituenti legati agli atomi impegnati nel doppio legame sono diversi tra loro



L'isomeria nasce dal fatto che la veloce rotazione intorno al doppio legame è inibita dalla perdita di sovrapposizione tra i due orbitali p affacciati (rottura del legame  $\pi$ ).



La notazione **cis/trans** è comunemente utilizzata per distinguere alcheni isomeri disostituiti non in posizione **geminale** (cioè non sullo stesso atomo di carbonio; simbolo: **gem**)



Isomero  
**trans**

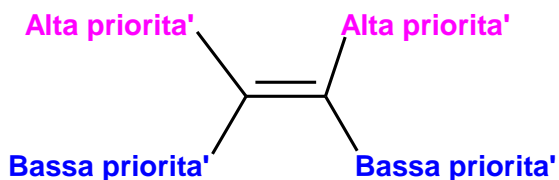
Isomero  
**cis**

Sostituzione

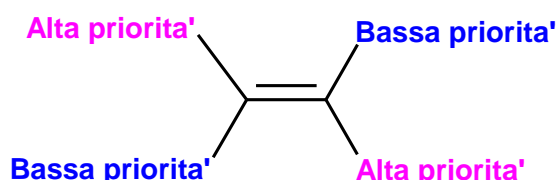
**gem** (geminale).

**Non determina  
isomeria**

La notazione **E/Z** è proficuamente utilizzata quando almeno 3 dei 4 sostituenti dei carboni  $sp^2$  non sono atomi di idrogeno.

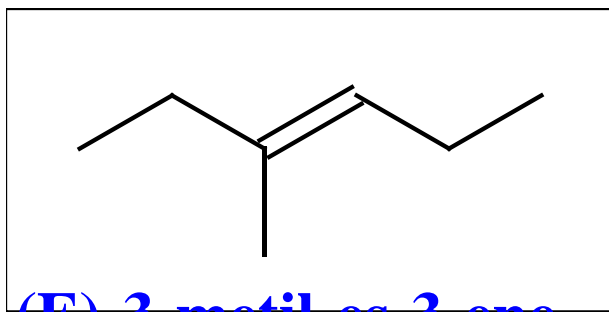


isomero **Z**

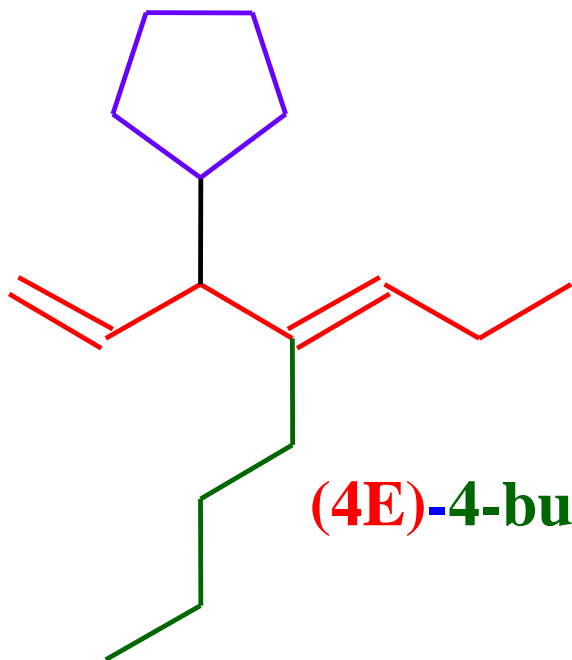


isomero **E**

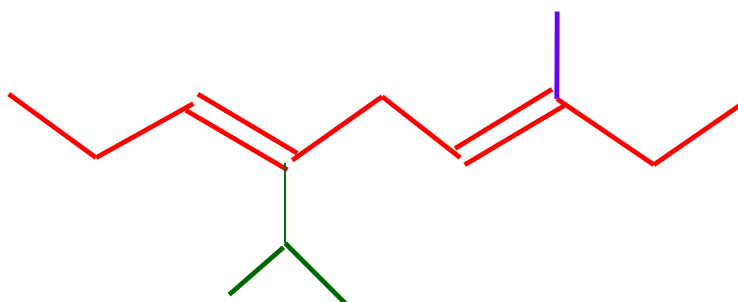
Le regole per l'attribuzione delle priorità sono quelle già considerate nella sezione dedicata alla stereochimica



**(E)-3-metil-es-3-ene**



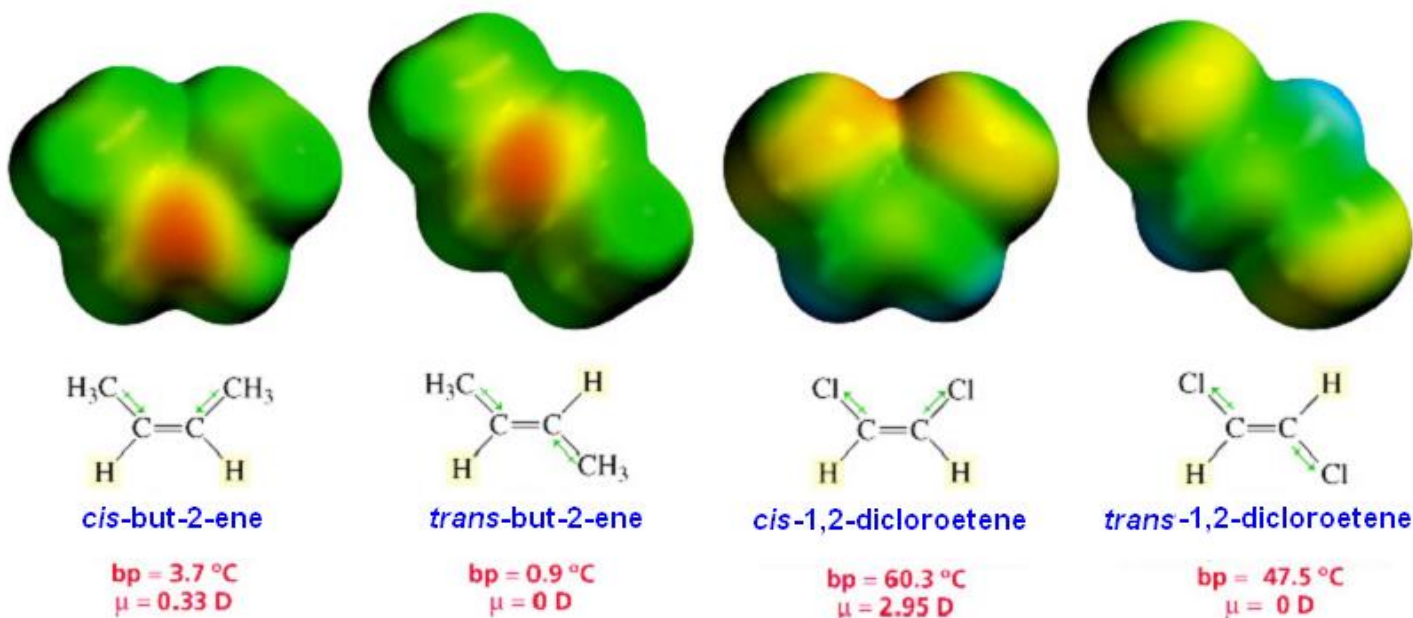
**(4E)-4-butil-3-cicloesil-epta-1,4-diene**



**(3E,6Z)-6-isopropil-3-metil-nona-3,6-diene**

# Influenza dell'isomeria geometrica sulle proprietà degli alcheni

Il valore assunto dal momento dipolare della molecola può essere fortemente condizionato dal tipo di sostituzione esistente



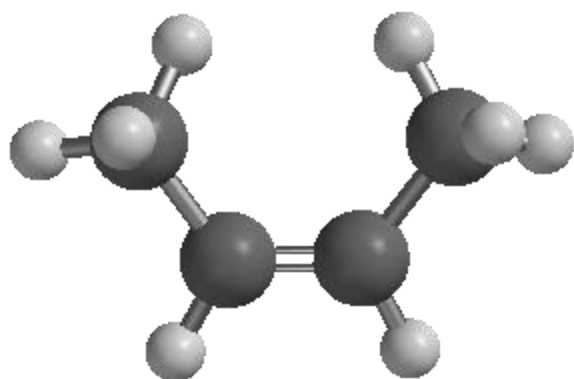
Il legame  $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$  è **moderatamente polarizzato** a causa del maggiore carattere s dell'orbitale ibrido  $\text{sp}^2$ . Questo, infatti, favorisce il richiamo degli elettroni di legame verso il carbonio  $\text{Csp}^2$

Negli alcheni **trans disostituiti** con gruppi uguali il momento dipolare è nullo perché i momenti di dipolo locali risultano sistematicamente orientati in senso opposto (le rispettive componenti vettoriali si elidono reciprocamente).

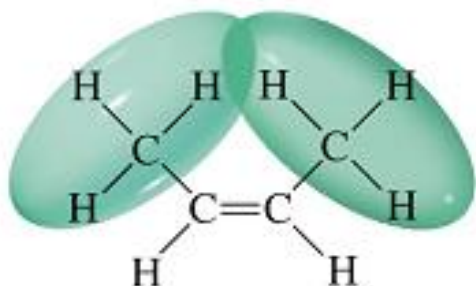
La stabilità energetica di alcheni isomeri è governata da fattori sterici, quella di alcheni sostituiti è influenzata anche da fattori elettronici.

I primi favoriscono la stabilità dell'isomero **trans**, i secondi possono giocare a favore dell'uno o dell'altro stereoisomero, a seconda del tipo di gruppi implicati nella sostituzione (caso di alcheni funzionalizzati)

**cis**

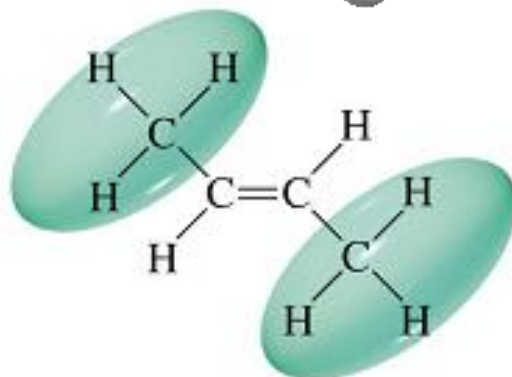
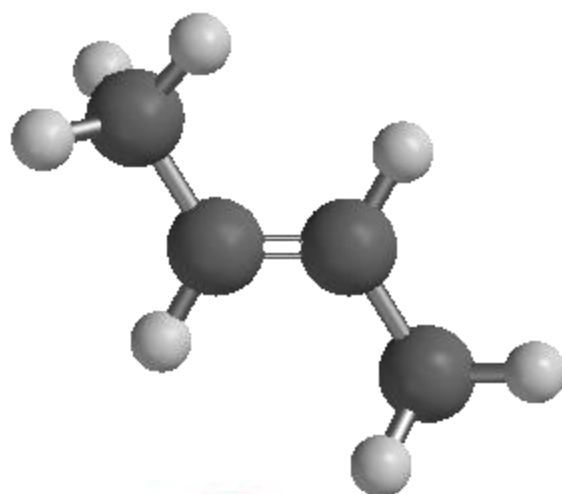


ingombro sterico



**Isomero più stabile**

**trans**

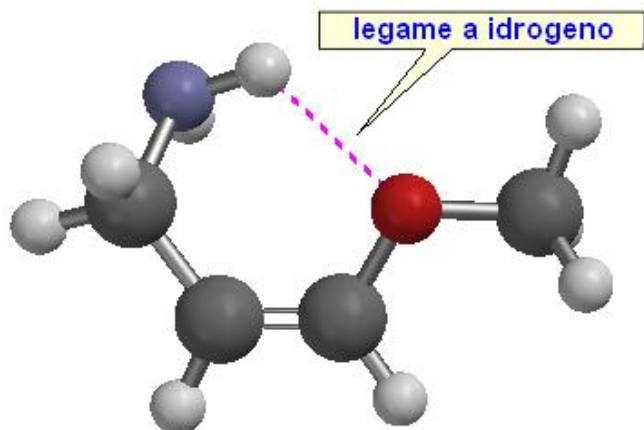


non c'è ingombro sterico  
sfavorevole

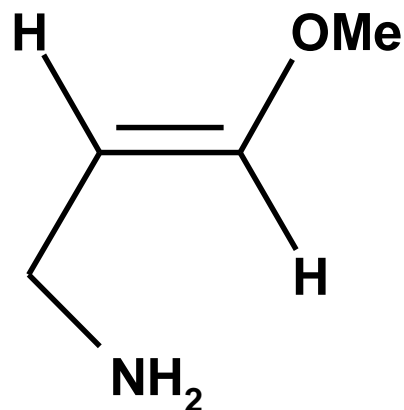
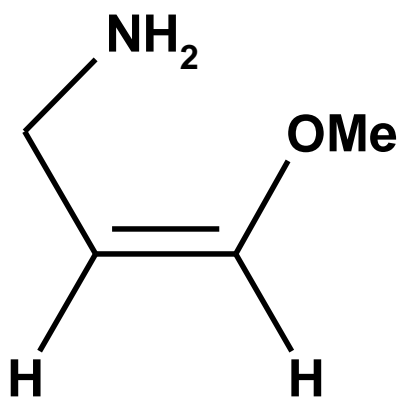
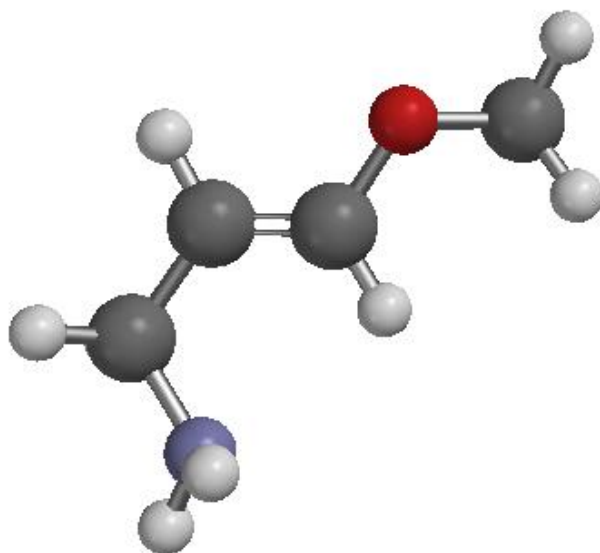


# Isomero più stabile

**cis**

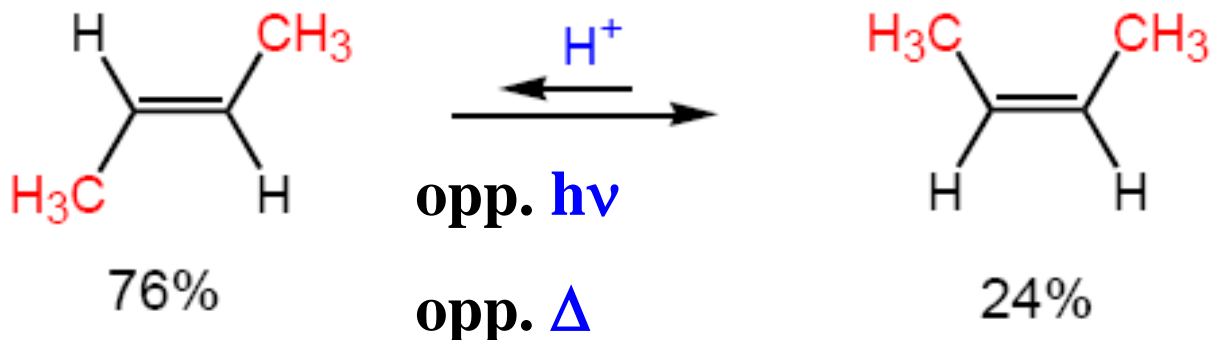


**trans**

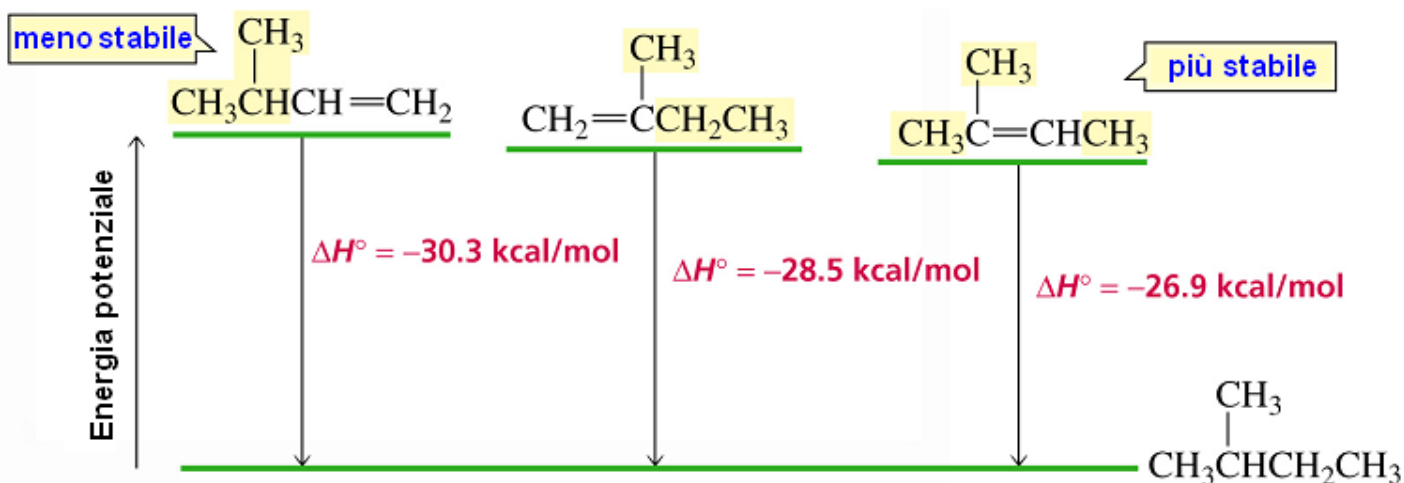


**In questo caso la formazione di uno stabile legame a idrogeno intramolecolare rende più stabile l'isomero cis, annullando lo svantaggio dovuto all'ingombro sterico presente in questa stessa struttura**

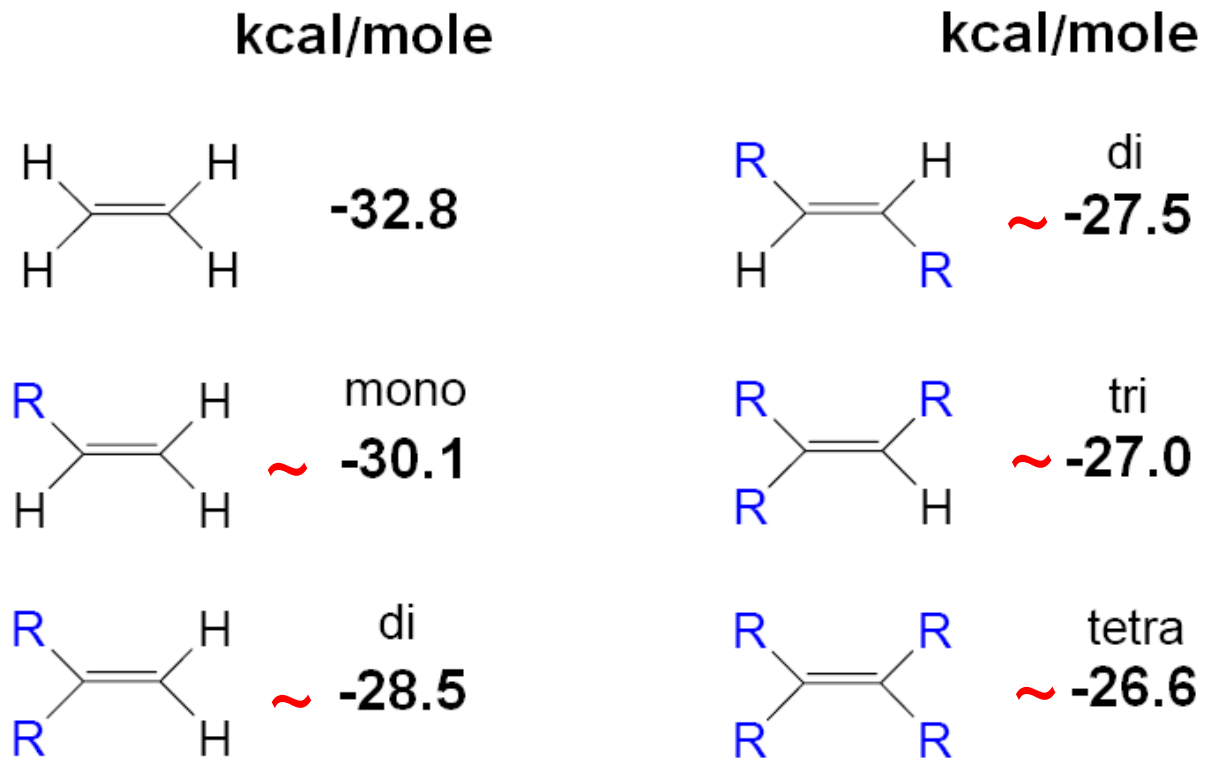
L'isomerizzazione **cis-trans** non ha luogo spontaneamente, ma può essere promossa da un ambiente acido, dalla luce o da un opportuno riscaldamento



Sfruttando la reazione di idrogenazione catalitica (che trasforma un alchene nel corrispondente alcano) è possibile stilare un ordine di stabilità relativa delle insaturazioni in funzione della posizione che queste assumono all'interno della molecola



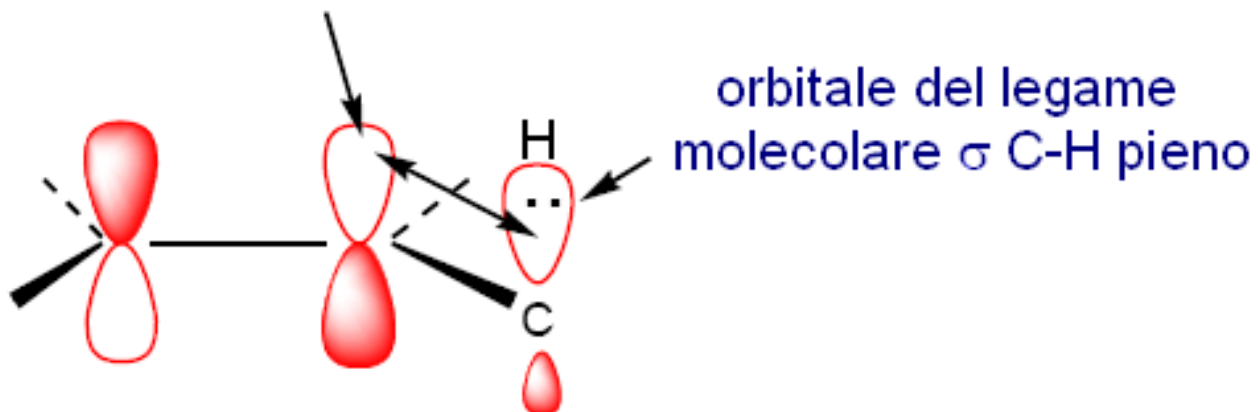
# In generale



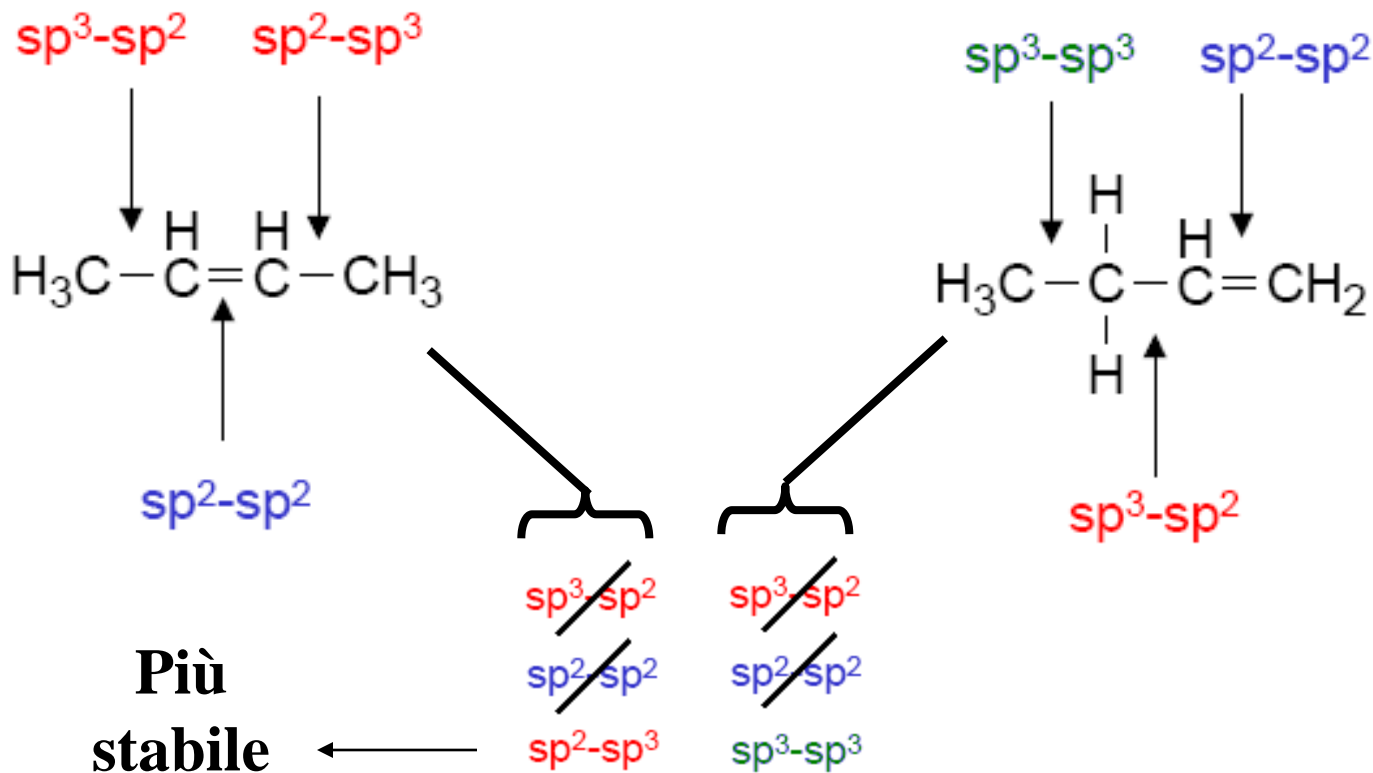
**Quindi, gli alcheni più sostituiti sono i più stabili (alcheni interni). La spiegazione di questo comportamento può essere dato in termini di iperconiugazione**

## Iperconiugazione

orbitale vuoto  $\pi^*$  di antilegame C-C



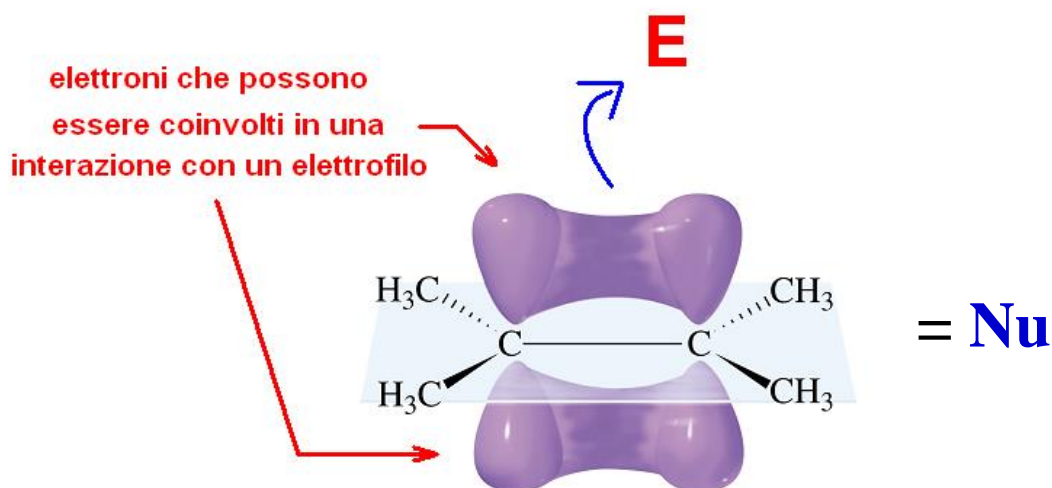
**Il legame Carbonio-Carbonio  $sp^2-sp^3$  è più forte, e quindi più stabile, del legame Carbonio-Carbonio  $sp^3-sp^3$  (l'ordine del legame  $sp^3-sp^3$  è 1, mentre quello del legame  $sp^2-sp^3$  è maggiore di 1 )**



**Pertanto, negli alcheni isomeri al crescere del numero di sostituenti alchilici legati ai carboni  $sp^2$  aumenta il numero di legami  $sp^2-sp^3$  che sostituiscono i legami  $sp^3-sp^3$  meno stabili**

# Proprietà chimiche degli alcheni

Mentre le proprietà fisiche degli alcheni sono piuttosto simili a quelle dei corrispondenti alcani le proprietà chimiche sono profondamente diverse. Questo deriva dalla presenza dei doppi legami. **Gli elettroni  $\pi$  hanno energia più elevata e sono pertanto più disponibili, conferendo alla molecola carattere elettrone-ricco**






In generale, specie **elettrone-ricche** (atomi o molecole) hanno la tendenza a interagire, in modo covalente o non covalente, con specie **elettrone-povere**.

Le specie elettrone-ricche sono chiamate **Nucleofili** (simbolo: **Nu**)

Le specie elettrone-povere sono chiamate **Elettrofili** (simbolo: **E**)

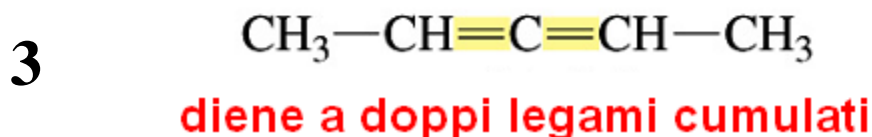
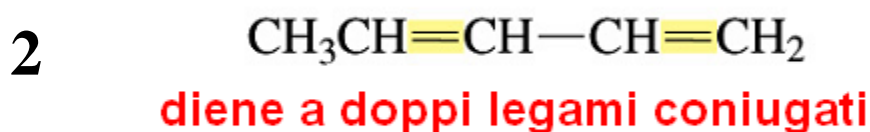
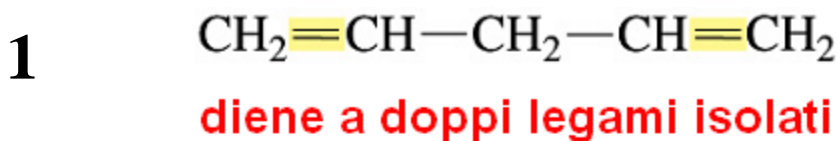
# Polieni

Idrocarburi contenenti più doppi legami ( **==** )  
sono chiamati **polieni**. In particolare:

2	<b>==</b>		<b>diene</b>
3	<b>==</b>		<b>triene</b>
4	<b>==</b>		<b>tetraene</b>

Le proprietà generali delle molecole polieniche  
possono essere dedotte per estrapolazione da quelle  
possedute dalle più semplici strutture dieniche

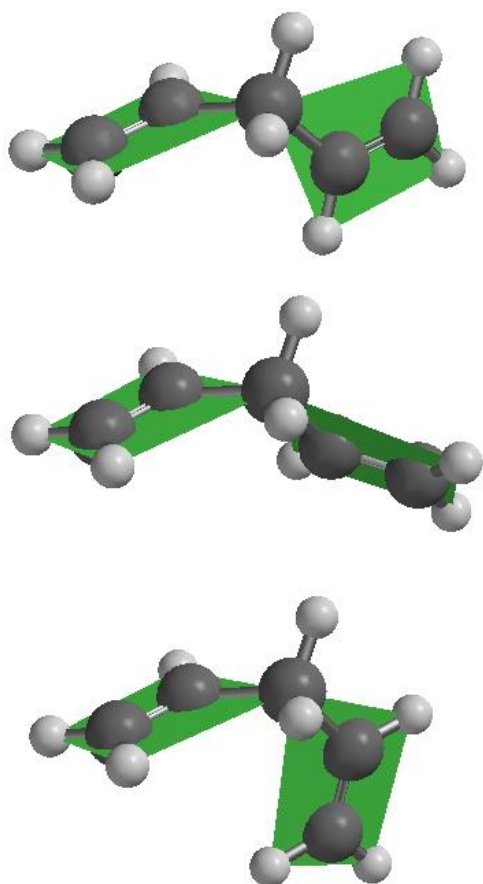
## Possibili disposizioni relative dei doppi legami nei dieni



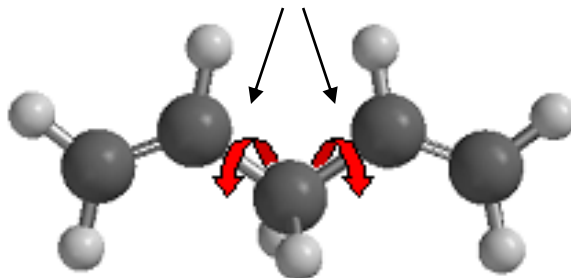
1



**diene a doppi legami isolati**



**libera rotazione**



**In questo tipo di diene i due doppi legami non si influenzano reciprocamente (non c'è sovrapposizione tra orbitali p dei carboni impegnati nei due distinti legami  $\pi$ ) e quindi, sotto il profilo della reattività, si comportano come sistemi insaturi indipendenti**

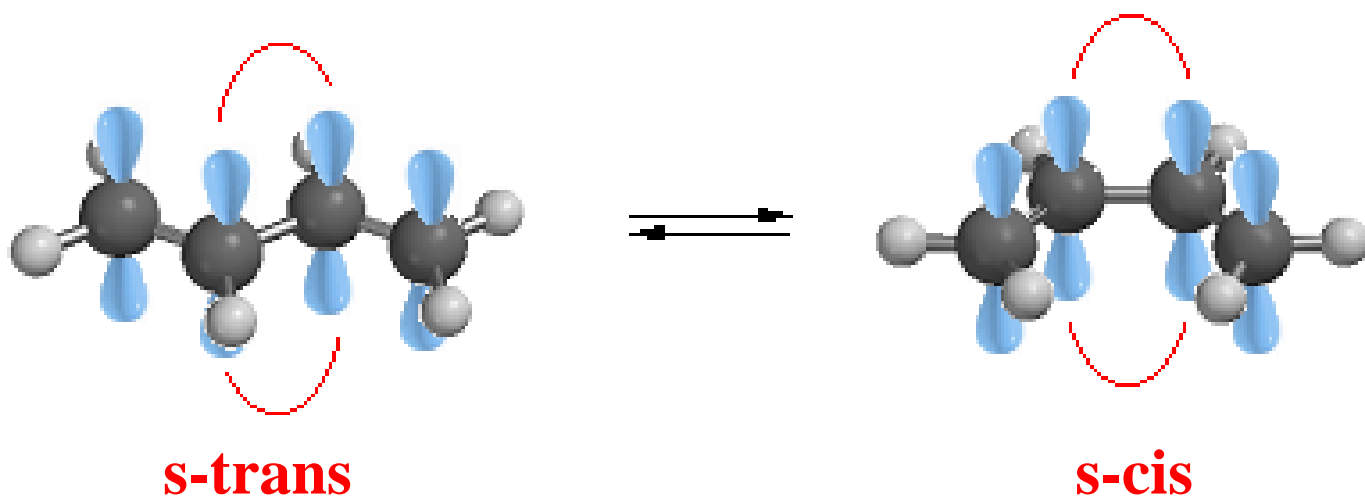
**Sotto il profilo della struttura, non c'è limitazione alla disposizione relativa che i due sottosistemi insaturi possono assumere nello spazio**

2



**diene a doppi legami coniugati**

In questi dieni le due porzioni insature assumono una disposizione complanare perchè questo garantisce una buona sovrapposizione laterale tra gli orbitali p degli atomi di carbonio dei due distinti doppi legami.

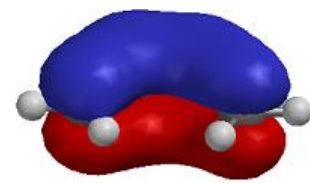
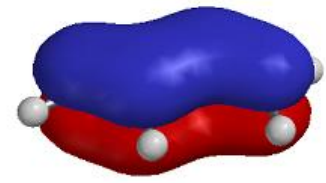
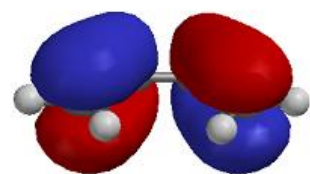
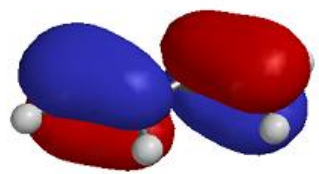
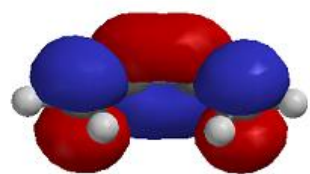
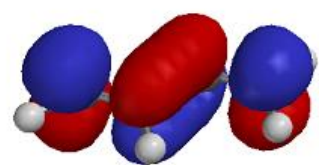
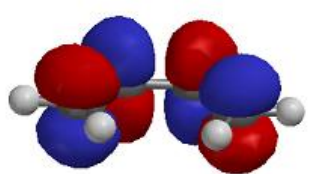
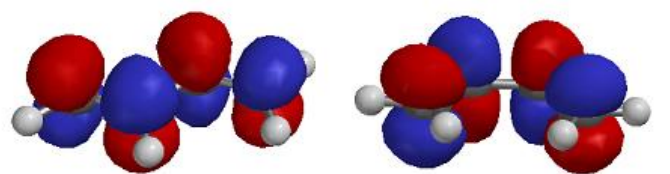
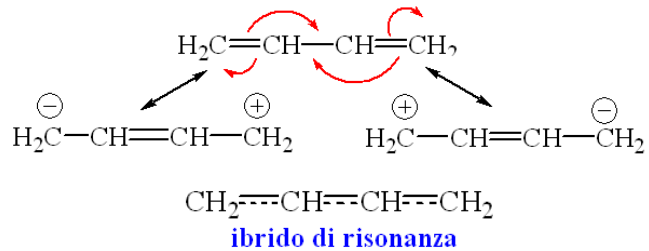


Perciò sono possibili due distinte disposizioni spaziali, una con i due doppi legami in **posizione trans** rispetto al legame semplice che li unisce (disposizione **s-trans**) e l'altra con i due doppi legami in **posizione cis** rispetto al legame semplice che li unisce (disposizione **s-cis**)



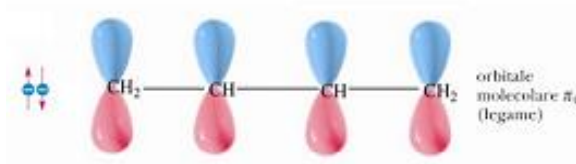
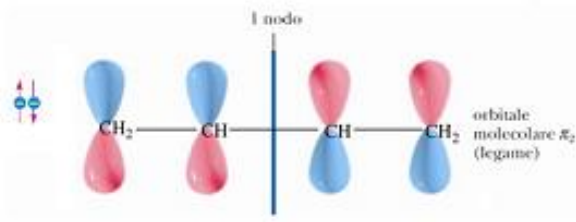
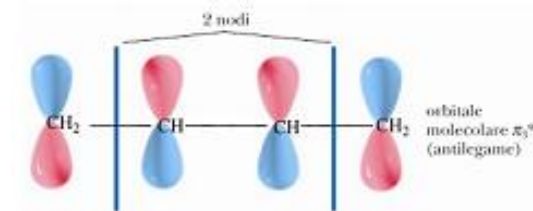
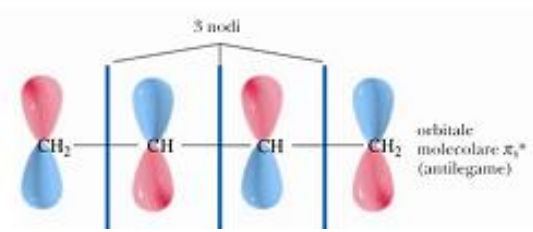
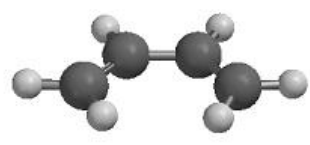
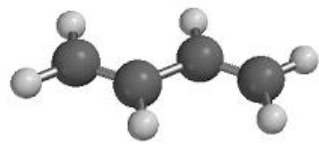
La buona sovrapposizione laterale tra gli orbitali p degli atomi di carbonio appartenenti ai due distinti doppi legami consente la **delocalizzazione dei 4 elettroni  $\pi$**  sui 4 atomi di carbonio ibridati  $sp^2$ .

Questo determina un contributo di stabilizzazione aggiuntivo della molecola (**risonanza**) assente negli altri tipi di dieni.



s-trans

s-cis



3

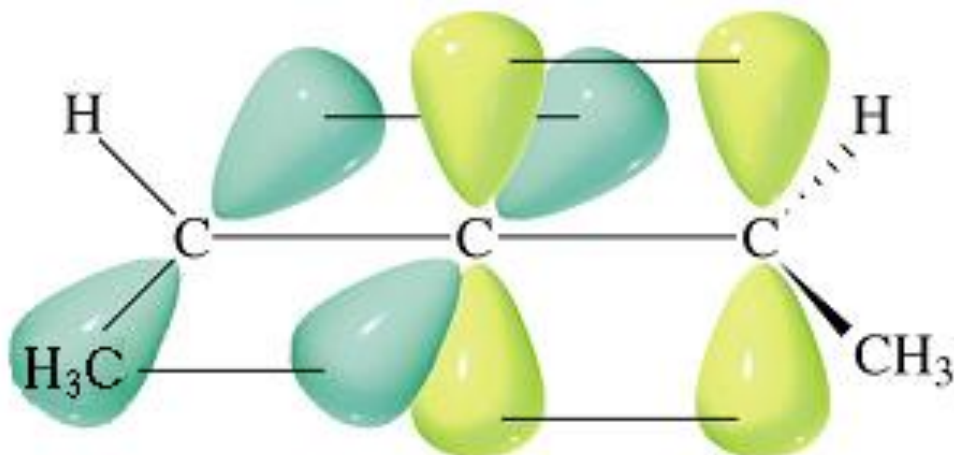
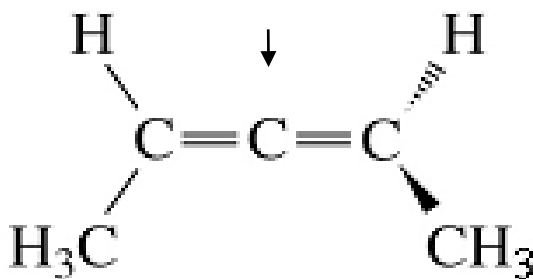


**diene a doppi legami cumulati**

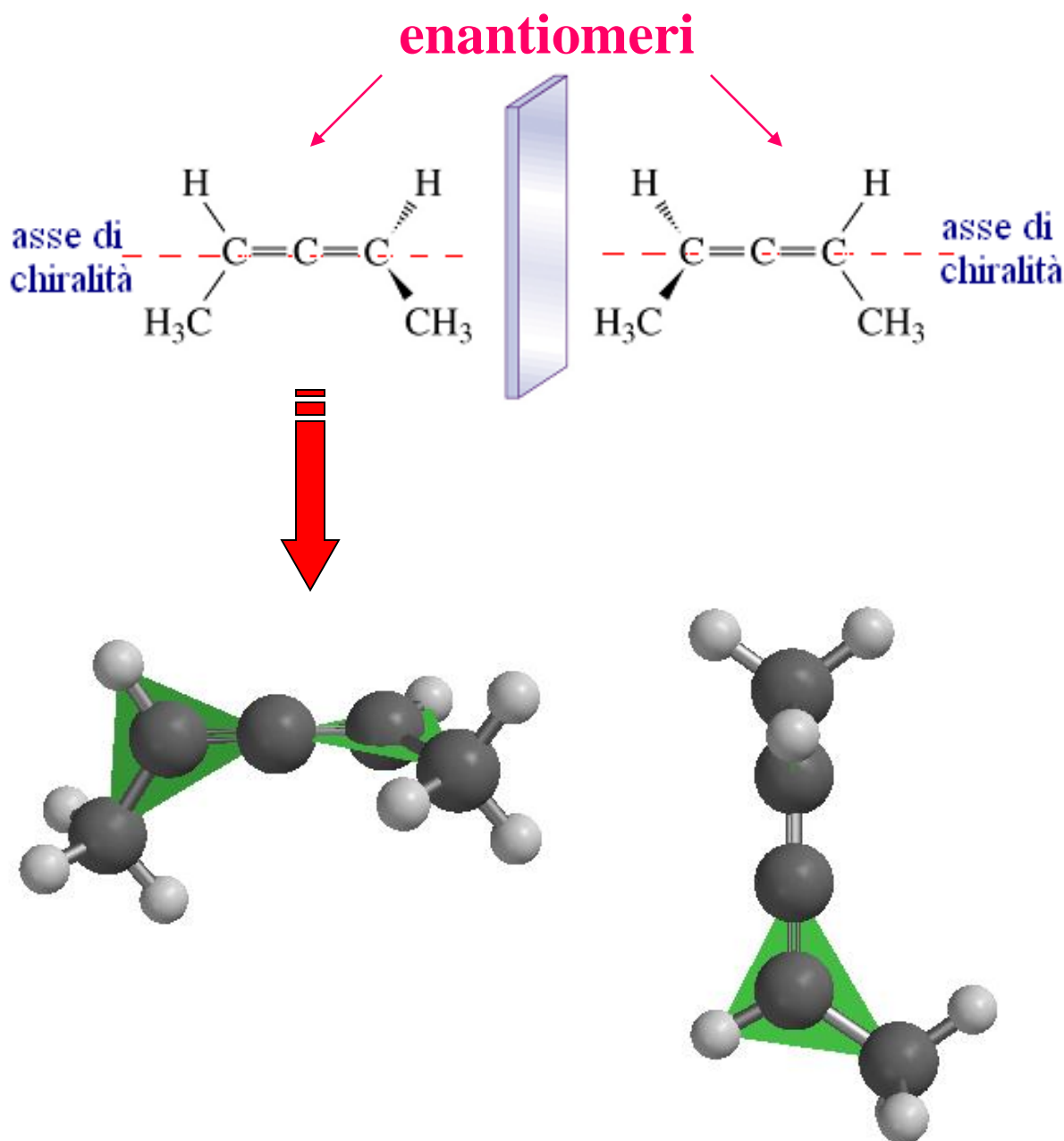
**Sono anche chiamati alleneni**

In questi dieni l'atomo di carbonio comune alle due insaturazioni ha ibridazione  $sp$ . Questo comporta l'impossibilità di una diretta interazione tra i due doppi legami, poiché le due nuvole di elettroni  $\pi$  saranno rigidamente disposte su piani ortogonali

**Ibridazione  
 $sp$**



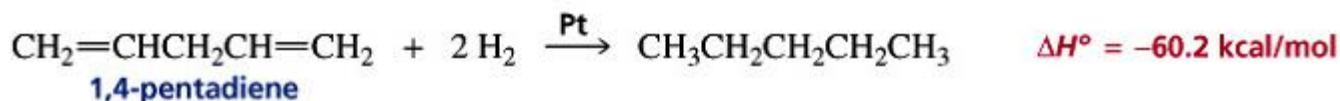
Una diretta conseguenza della disposizione a  $90^\circ$  dei piani associati alle due insaturazioni è che i sostituenti degli atomi di carbonio ibridati  $sp^2$  giacciono anch'essi, a coppie, su piani ortogonali e possono dare luogo (se diversi) alla esistenza di un **asse di chiralità** (e quindi a isomeria ottica)



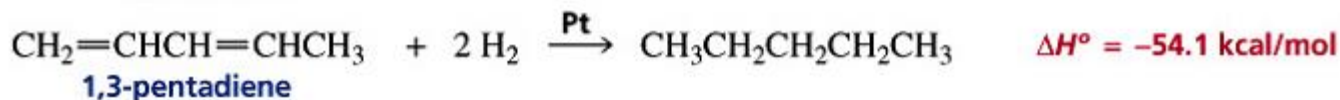
# Stabilità relativa di dieni isomeri

Può essere dedotta confrontando le **entalpie di idrogenazione** relative ai diversi isomeri, essendo il **prodotto di reazione** (l'alcano corrispondente) lo stesso in tutti i casi

## doppi legami isolati



## doppi legami coniugati



## doppi legami cumulati



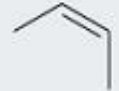






doppi legami coniugati > doppi legami isolati > doppi legami cumulati

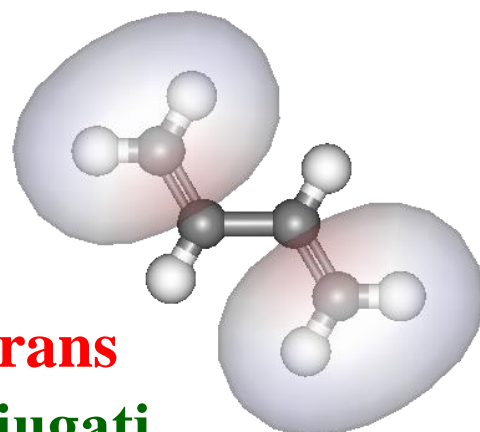
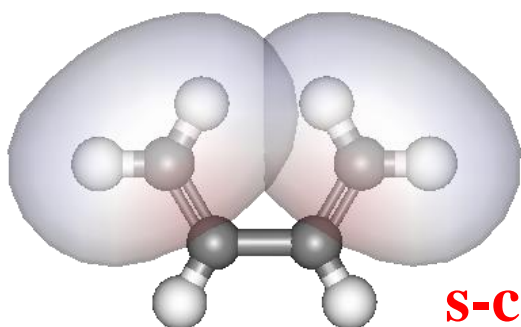


In particolare, l'energia di due doppi legami isolati può essere calcolata come 2 volte l'energia di un singolo doppio legame.

## Reazioni di idrogenazione di alcheni

Nome	Formula di struttura	$\Delta H^0$ kcal /mole
1-Butene		- 30.3
1-Pentene		- 30.1
<i>cis</i> -2-Butene		- 28.6
<i>trans</i> -2-Butene		- 27.6
1,3-Butadiene		- 56.5
<i>trans</i> -1,3-Pentadiene		- 54.1
1,4-Pentadiene		- 60.8

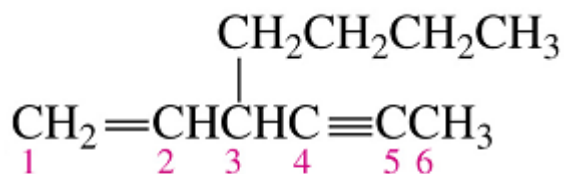
La **stabilizzazione di risonanza** dovuta alla coniugazione di 2 doppi legami è invece quantificabile in circa **4 kcal/mole**



Infine, nell'ambito dei dieni coniugati, per motivi sterici, le geometrie **s-trans** risultano notevolmente più stabili di quelle **s-cis** (poco meno di **3 kcal/mole**)

# Nomenclatura

**1. Selezionare come catena principale quella contenente il maggior numero di legami multipli (doppi legami ma, eventualmente, anche tripli legami)**



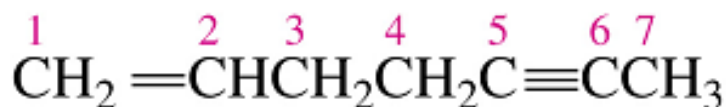
**3-butil-1-esen-4-ino**

**2. Attribuire al legame multiplo più vicino all'estremità di catena la più bassa numerazione; a parità di posizione un doppio legame ha però priorità su un triplo legame**



**5-epten-1-ino**

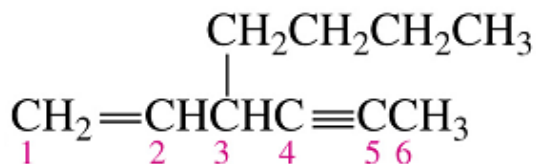
**e non 2-epten-6-ino**



**1-epten-5-ino**

**e non 6-epten-2-ino**

**3. Il numero che indica la posizione di ogni legame multiplo deve essere citato o prima del nome complessivo del poliene o prima del suffisso -en, -ene. Ricordare di anteporre al suffisso la desinenza che indica il numero di doppi legami (di-, tri-, tetra-, ecc.)**



3-butil-1-esen-4-ino

|||  
3-butil-es-1-en-4-ino



1-epten-5-ino

|||  
ept-1-en-5-ino

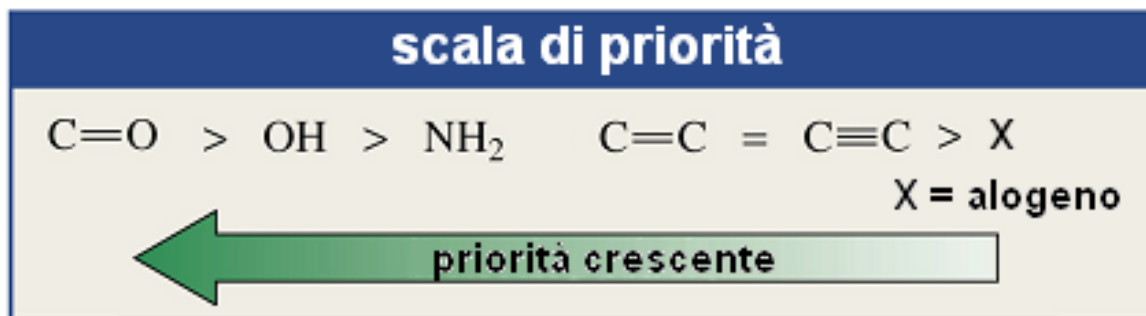


5-epten-1-ino

|||  
ept-5-en-1-ino

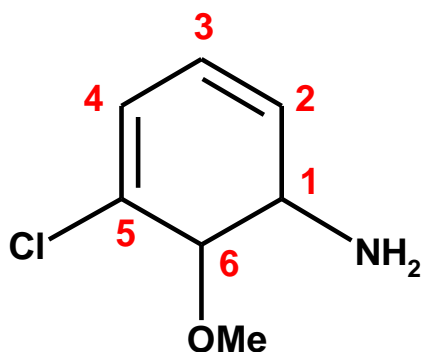
**4. Se sono presenti sostituenti, tenere conto che:**

- a) **la catena va numerata ricordando che questi potrebbero avere maggiore priorità rispetto al doppio legame;**

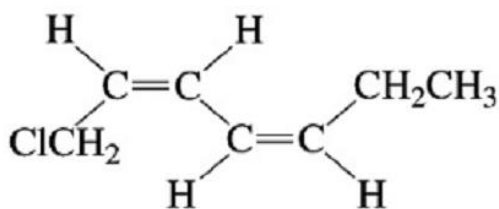


- b) **i sostituenti vanno citati in ordine alfabetico**

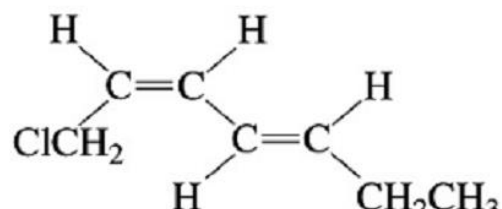
# 6-cloro-5-metossi-cicloesa-2,4-dienammina



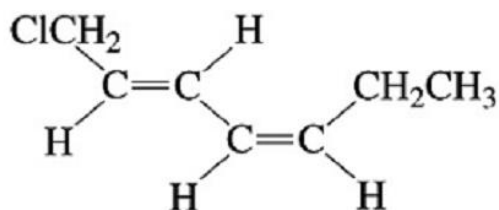
**5. In caso di possibile isomeria geometrica, riportare tra parentesi tonde, prima del nome completo della molecola, i descrittori E/Z relativi ad ogni doppio legame. Ognuno di questi dovrà essere preceduto dal numero che identifica la posizione del doppio legame.**



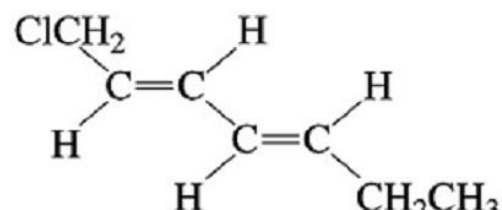
s-trans (2Z,4Z)-1-cloro-2,4-eptadiene



s-trans (2Z,4E)-1-cloro-2,4-eptadiene



s-trans (2E,4Z)-1-cloro-2,4-eptadiene

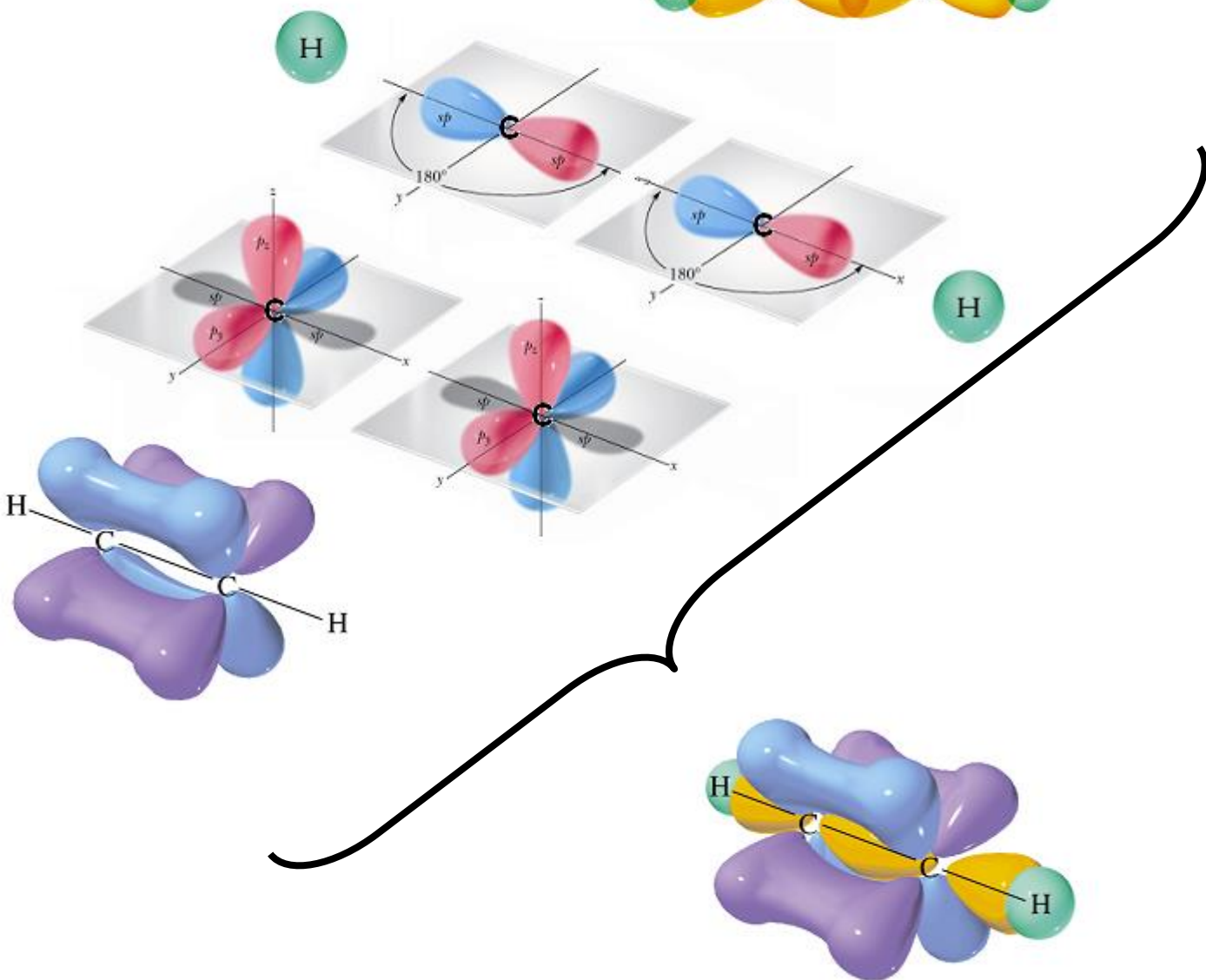
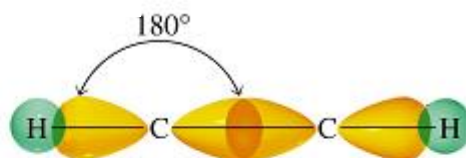
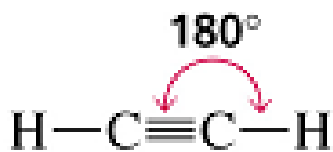


s-trans (2E,4E)-1-cloro-2,4-eptadiene



# Alchini

Gli alchini sono idrocarburi contenenti **uno o più tripli legami**.



La formula generale degli alchini aciclici  
contenenti un solo triplo legame è



mentre quella degli alchini ciclici (un solo ciclo) è



Tenere presente che ogni triplo legame ha un indice  
di insaturazione pari a 2

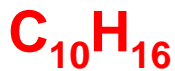
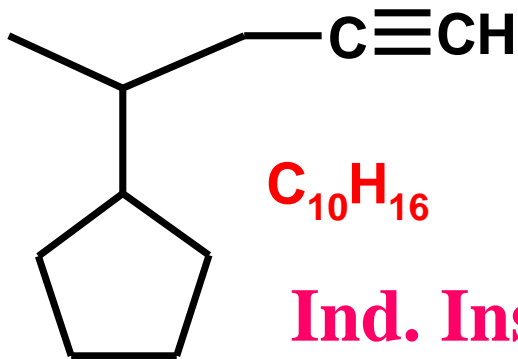


$$\text{Ind. Ins.} = (2n+2-m)/2$$

$$= (2*5+2-8)/2$$

$$= (12-8)/2 = 2$$

## Es.1

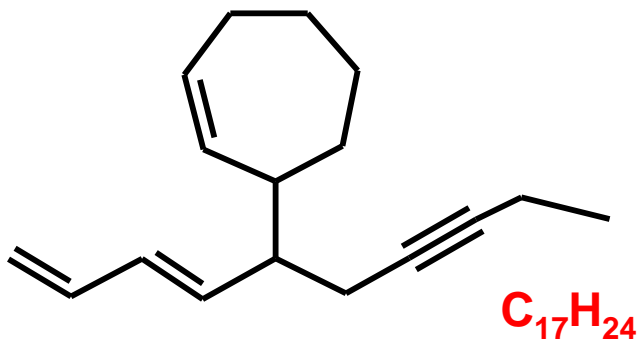


$$\text{Ind. Ins.} = (2 \cdot 10 + 2 - 16) / 2$$

$$= (22 - 16) / 2 = 3$$

2 = 1 triplo legame  
1 = 1 ciclo

## Es.2



$$\text{Ind. Ins.} = (2 \cdot 17 + 2 - 24) / 2$$

$$= (36 - 24) / 2 = 6$$

2 = 1 triplo legame  
1 = 1 ciclo  
3 = 3 doppi legami

# Nomenclatura



L'alchino più semplice (2 atomi di carbonio) è chiamato **acetilene**

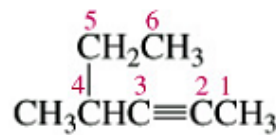
Nella nomenclatura comune gli alchini sono nominati riferendoli come **acetileni sostituiti**



**etilacetilene**



**etilmetilacetilene**



**sec-butilmetilacetilene**

## Il raggruppamento



è chiamato **propargile**



**bromuro di propargile**

La nomenclatura sistemática IUPAC è del tutto simile a quella già descritta per gli alcheni.

In tale nomenclatura ciò che diversifica gli alchini dagli alcheni è il diverso suffisso da utilizzare: **–ene viene modificato in –ino** (**–in** quando sono presenti altri gruppi funzionali a più alta priorità).



1-butino

III

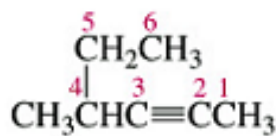
but-1-ino



2-pentino

III

pent-2-ino



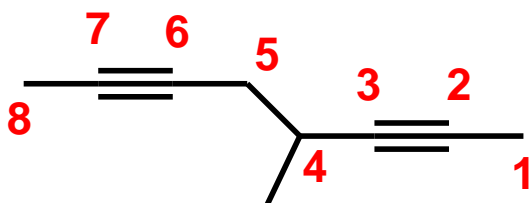
4-metil-2-esino

III

4-metil-es-2-ino

Nei nomi di alchini contenenti più tripli legami andranno utilizzati gli infissi

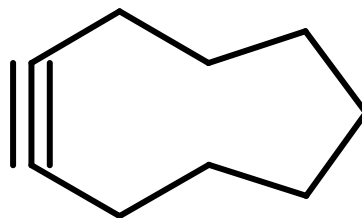
–adiin (2) –atriin (3) –atetrain (4) e così via



4-metil-2,6-ottadiino

III

4-metil–otta-2,6-diino



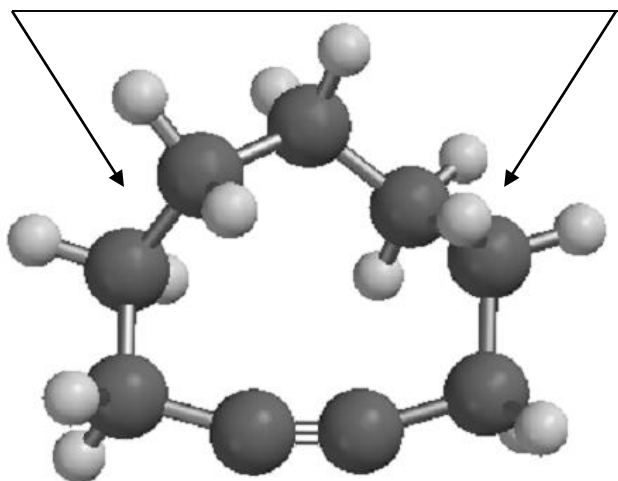
ciclononino

# Cicloalchini

Tra gli alchini ciclici il più piccolo isolato è il **cicloottino**. Questo, comunque, è instabile e polimerizza velocemente a temperatura ambiente. L'instabilità deriva dalla deformazione piuttosto marcata dell'angolo tra gli atomi  $C-C\equiv C$  che invece di essere di  $180^\circ$  è di circa  $158^\circ$  e da fenomeni di eclissamento nella conformazione.

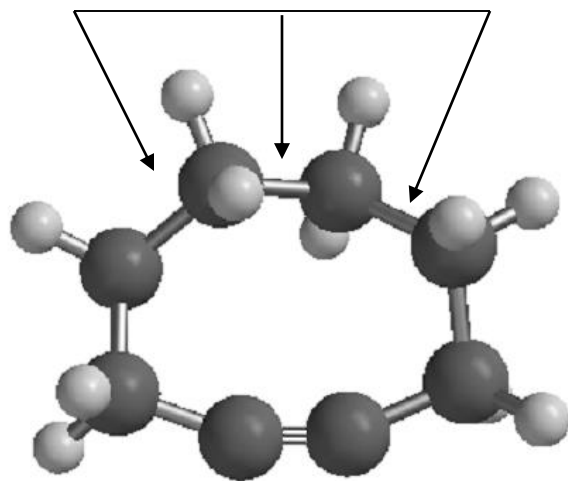
Il **ciclononino**, invece, pur presentando ancora una discreta distorsione dell'angolo  $C-C\equiv C$  ( $\sim 164^\circ$ ), è stabile a temperatura ambiente

Due situazioni di eclissamento



ciclononino

Tre situazioni di eclissamento



cicloottino

# Proprietà fisiche degli alchini

Nome	Formula	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Densità a 20° C (g/mL)
Etino	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	-81	-84	(un gas)
Propino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-102	-23	(un gas)
1-Butino	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-126	8	(un gas)
2-Butino	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$	-32	27	0.691
1-Pentino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$	-90	40	0.690
1-Esino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$	-132	71	0.716
1-Ottino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}\equiv\text{CH}$	-79	125	0.746
1-Decino	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{CH}$	-36	174	0.766

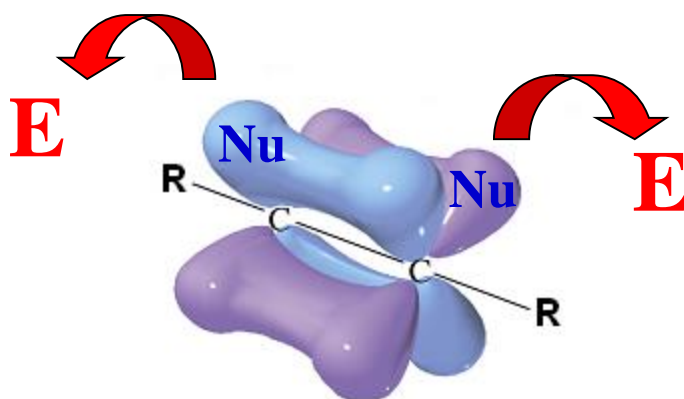
Sono composti **non polari** e, come negli alcani e alcheni, le sole **forze** di attrazione attive tra le loro molecole sono quelle **di dispersione (van der Waals)**.  
**Stato fisico:** **solubilità**

- da **2 a 4** atomi di carbonio: **gassosi**;
- **liquidi** con più di **5** atomi di carbonio
- **Insolubili in  $\text{H}_2\text{O}$  e solventi organici polari**
- **Solubili in idrocarburi**
- **Solubili in solventi organici apolari**

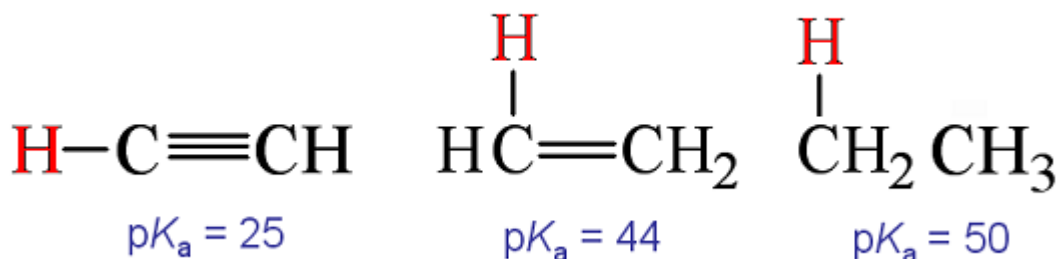
**Sono meno densi dell'acqua**

# Proprietà chimiche degli alchini

Le proprietà chimiche degli alchini sono per molti versi simili a quelle degli alcheni. Questo deriva dalla presenza della doppia insaturazione a chiaro carattere elettron-ricco. Pertanto molte delle reazioni elettrofilo-nucleofilo tipiche degli alcheni sono possibili anche per gli alchini.



Tuttavia tra alcheni ed alchini (e ancor più tra alchini ed alcani) esiste una differenza di fondamentale importanza, collegata alla **diversa acidità** posseduta dagli idrogeni legati agli atomi di carbonio ibridati  $sp$  negli alchini terminali e  $sp^2$  negli alcheni (o  $sp^3$  negli alcani).

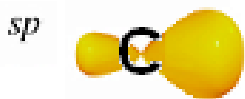
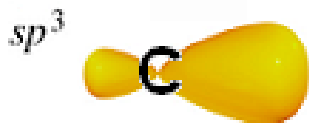




La diversa percentuale di carattere  $s$  degli orbitali impegnati dagli atomi di carbonio di alchini, alcheni ed alcani per legare l'atomo di idrogeno è alla base della diversa acidità riscontrata.

**1)** L'elettronegatività di un atomo di carbonio cresce al crescere del carattere  $s$  del suo orbitale impegnato nel legame covalente. Nel legame con atomi di idrogeno la maggiore elettronegatività di C si traduce in una maggiore polarizzazione del legame C-H e quindi in una più facile reazione di deprotonazione.

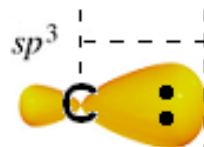
C meno elettronegativo



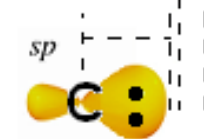
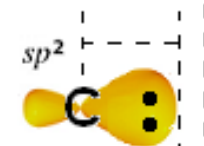
C più elettronegativo

**2)** Inoltre, la carica negativa che si genera sulla base coniugata dell'idrocarburo deprotonato (carbanione) sarà stabilizzata tanto più efficacemente quanto più marcato sarà il carattere  $s$  dell'orbitale che la ospita

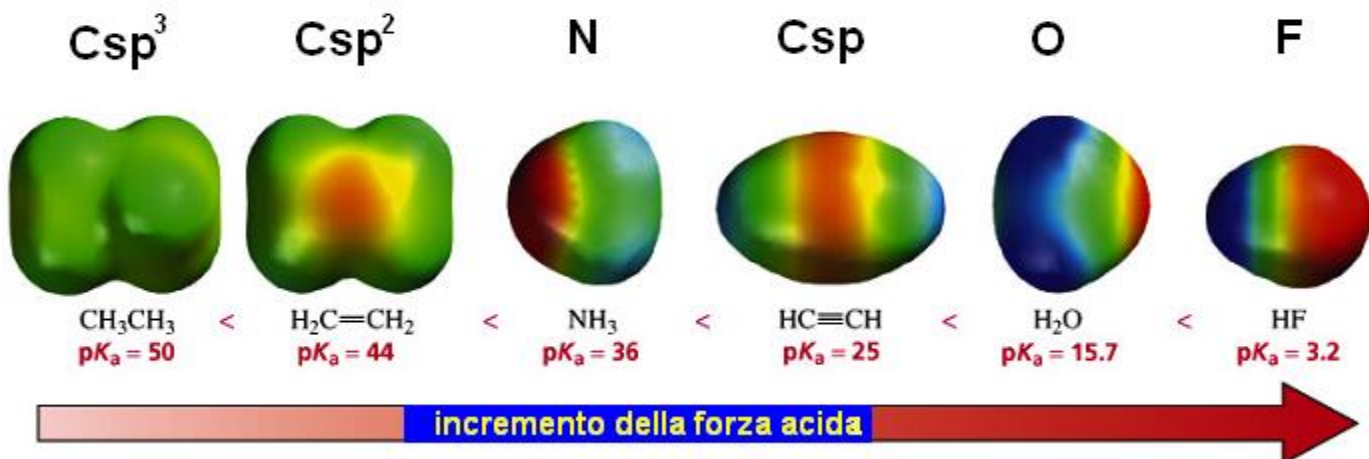
il doppietto è meno trattenuto perchè più lontano dal nucleo



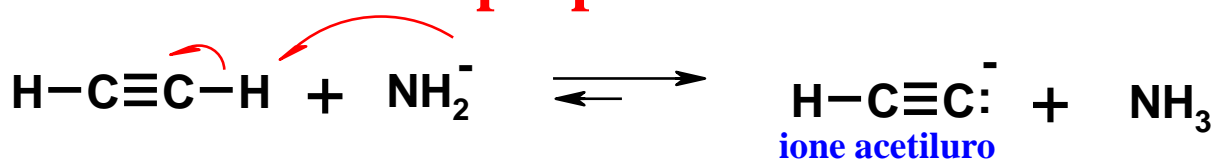
il doppietto è più trattenuto perchè più vicino al nucleo



**Effetto esercitato dalla diversa elettronegatività dell'atomo legato all'idrogeno sull'acidità della specie**



L'acidità di un idrogeno alchिनico è sufficientemente elevata da consentire che la base coniugata dell'ammoniaca (lo **ione amiduro**,  $NH_2^-$ ) possa quantitativamente ionizzarlo. Altri esempi di basi in grado di deprotonare quantitativamente un alchino sono i composti di **alchil-litio**, i **reattivi di Grignard**, l'**idruro di sodio**, la **litio diisopropilammide**.



L'acidità degli idrogeni alchिनici è molto importante da un punto di vista sintetico perché un alchino deprotonato (**ione acetiluro**) è un carbanione che possiede spiccate proprietà nucleofile, utilizzabili per la formazione di nuovi legami **C-C**