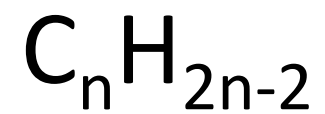


ALCHINE



- **Definiție, clasificare, nomenclatură**
- **Alchinele** sunt hidrocarburile care conțin una sau mai multe **triple legături** în moleculă. **Compușii nesaturați care conțin în molecula lor atât legături triple cât și duble se numesc enine.**
- Alchinele aciclice prezintă o nesaturare echivalentă egală cu de două ori numărul triplelor legături prezente în moleculă. Ca și combinații ale carbonului cu hidrogenul, alchinele aciclice cu o singură triplă legătură în moleculă prezintă o formulă moleculară generală C_nH_{2n-2} .
- Alchinele se pot clasifica după:
 - numărul triplelor legături din moleculă;
 - natura sistemelor ciclice sau aciclice din moleculă.

Nomenclatura alchinelor:

Se formează prin înlocuirea terminației „an” a denumirii hidrocarbunii saturate cu aceeași catenă de atomi de carbon prin terminația „ină”, precizându-se și poziția triplei legături în moleculă.

Catena este numerotată în așa fel încât legăturile triple să primească cele mai mici numere posibile. Dacă în moleculă sunt prezente două sau mai multe triple legături la terminații se adaugă particulele multiplicative „di”, „tri”, „tetra” etc., terminațiile devenind „-adiină”, „-atriină” etc.

Denumirile generice a acestor hidrocarburi (liniare sau ramificate) sunt „alchină”, „alcadiină”, „alcatriină” etc. Există și posibilitatea nomenclaturii radical-substitutive a alchinelor având ca și compus de referință acetilena: alchil- sau arilacetilenă, pentru alchine cu legătura triplă marginală, respectiv alchil(aril)-alchil’(aril’)-acetilenă, pentru alchine cu tripla legătură nemarginală

$\text{HC}\equiv\text{CH}$	etină sau acetilenă
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	propină sau metilacetilenă
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	1-butină sau etilacetilenă
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	2-butină sau dimetilacetilenă
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$	fenilacetilenă
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	1,4-hexadiină

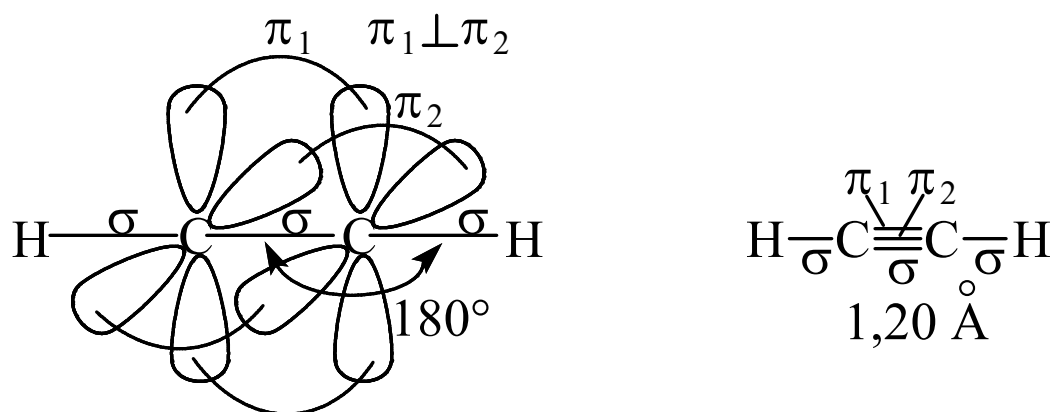
Hidrocarburile nesaturate aciclice neramificate având atât legături duble cât și triple se denumesc prin înlocuirea terminației „an” din numele hidrocarbunii saturate corespunzătoare cu terminația:

„en-ină”	(o legătură C=C și o legătură C≡C),
„adien-ină”	(două legături C=C și o legătură C≡C),
„atrien-ină”	(trei legături C=C și o legătură C≡C),
„en-diină”	(o legătură C=C și două legături C≡C).

Catena este numerotată în așa fel încât numerele de poziție cele mai mici posibile se dau legăturilor duble și triple, legăturile duble fiind prioritare.

$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1-hexen-5-ină
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	3-hexen-1-ină
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	1,3-hexadien-5-ină
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	1-penten-3-ină sau metil-vinilacetilenă
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$	butenină sau vinilacetilenă

Structură, reactivitate



Atomii de carbon ai triplei legături prezintă o **hibridizare *sp***.

Geometria celor doi orbitali atomici hibridi este liniară cu un unghi de 180° între legături și cu cei doi orbitali *p* nehibridizați în două planuri perpendiculare.

Prin întrepătrunderea liniară a doi orbitali atomici hibridizați *sp* se formează o legătură σ , iar prin întrepătrunderea paralelă a celor doi orbitali *p* se formează două legături de tip π situate în planuri reciproc perpendiculare.

Legătura σ și cele două legături π formează tripla legătură carbon-carbon.

Atât creșterea proporției de orbitali *s* în orbitalii *sp* de legătură, care reduce în mod corespunzător lungimea legăturii σ , cât și cele două legături π determină o lungime de legătură mai mică pentru tripla legătură carbon-carbon, de aproximativ 1,20 Å, față de 1,34 și 1,54 Å în legătura dublă respectiv simplă.

Coliniaritatea celor trei valențe ale atomilor de carbon din tripla legătură, determinată de hibridizarea sp a acestora, elimină prezența diastereoizomeriei „*cis-trans*” prezentă la alchene, iar lungimea relativ mare a elementului structural ce cuprinde tripla legătură conduce la imposibilitatea inserării acestuia într-un ciclu mai mic de opt atomi de carbon, fără a genera tensiuni angulare importante. Astfel alchena cu cel mai mic ciclu cunoscut este ciclooctina.

Legătura triplă este nepolară în molecule simetrice și este foarte puțin polară în molecule nesimetrice din cauza efectelor electronice ale grupelor alchil marginale.

Legăturile triple sunt însă ușor polarizabile datorită mobilității mari a electronilor π , polarizabilitatea acestora fiind mai importantă decât în cazul legăturilor duble carbon-carbon.

Aceasta face posibilă deplasarea unei perechi de electroni π la unul din atomii de carbon ai triplei legături atât sub influența unui reactant electrofil, cât și a unui reactant nucleofil, favorizând astfel o reacție de adiție.

În mod similar cu alchenele, alchinele dau reacții de adiții electrofile și radicalice. Sunt posibile de asemenea și adiții a căror mecanism de reacție este sincron, acestea fiind numite adiții concertate.

În mod similar cu alcanii, alchinele pot da și reacții de substituții radicalice.

Datorită proporției relativ mari (50%) de orbitali s în orbitalii sp de legătură a atomilor de carbon din tripla legătură, electronegativitatea acestora față de atomul de hidrogen va fi mărită în acetilenă sau alchinele cu triple legături marginale. Aceasta va conduce la o polarizare a legăturii carbon - hidrogen în favoarea atomului de carbon concretizată printr-un moment dipolar de legătură cu valoarea de $\sim 0,4$ D.

Astfel atomul de hidrogen al triplei legături marginale din alchine va prezenta un **caracter slab acid** putând fi ușor substituit cu reactanți electrofili în cataliză bazică.

În concluzie alchinele dau reacții de adiții nucleofile, electrofili, radicalice, concertate și reacții de substituție la atomii de hidrogen ai triplelor legături marginale.

Proprietăți fizice

Alchinele sunt molecule **nepolare sau foarte puțin polare** asociate intermolecular prin legături foarte slabe de tip **van der Waals sau prin legături slabe dipol-dipol**.

Punctele de fierbere și de topire ale alchinilor sunt scăzute, dar ceva mai mari decât ale alchenilor și alcanilor cu același număr de atomi de carbon.

Ca și în cazul alcanilor punctele de topire cresc într-o **serie omoloagă** odată cu creșterea catenei și implicit a masei moleculare.

Punctele de topire sunt influențate de posibilitățile de „împachetare” a moleculelor în rețeaua cristalină, respectiv de simetria moleculelor.

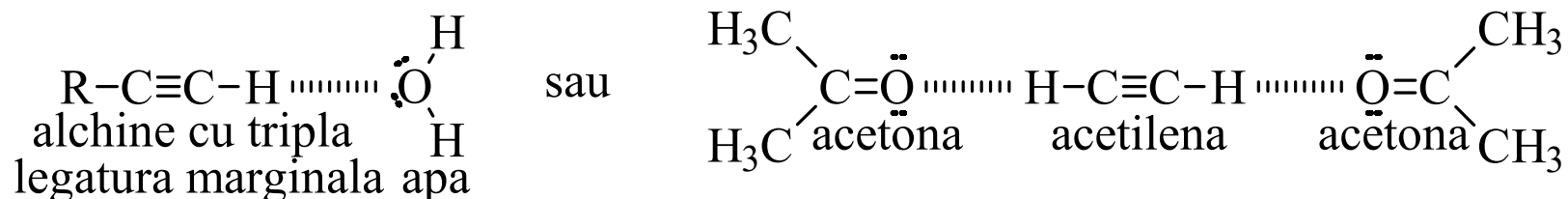
Datorită faptului că în fază lichidă simetria moleculară are un rol mai puțin important decât în fază cristalină solidă, punctele de fierbere vor crește liniar cu masa moleculară.

Densitatea și indicii de refracție ale alchinelor vor fi scăzute comparativ cu a altor compuși organici, ceea ce confirmă o slabă asociere intermoleculară în fază lichidă. Densitatea alchinelor este mai mică decât cea a apei.

Alchinele sunt insolubile în apă și foarte puțin solubile în solvenți polari. Sunt ușor solubile în solvenți nepolari (hidrocarburi, tetraclorură de carbon) sau puțin polari (eteri, esteri, derivați halogenați: chloroform, clorură de metilen CH_2Cl_2 etc.).

Datorită polarității legăturii carbon-hidrogen, acetilena și alchinele inferioare cu tripla legătură marginală prezintă o solubilitate crescută în apă sau alți solvenți polari cum ar fi acetona.

Astfel, un volum de apă dizolvă un volum de acetilenă la 18°C , un volum de alcool etilic dizolvă șase volume de acetilenă la 18°C , iar un volum de acetona dizolvă douăzeci și cinci de volume de acetilenă la 15°C și presiune atmosferică de 760 mmHg. Acest fenomen poate fi explicat prin formarea unor legături slabe de hidrogen cu atomii de oxigen din moleculele solventului polar.



Acetilena este un compus instabil din punct de vedere termodinamic, la comprimare se descompune prin explozie în carbon și hidrogen



Din acest motiv se transportă în butelii din oțel umplute cu o masă minerală poroasă în care acetilena este dizolvată în acetonă la presiune de 15 atm.

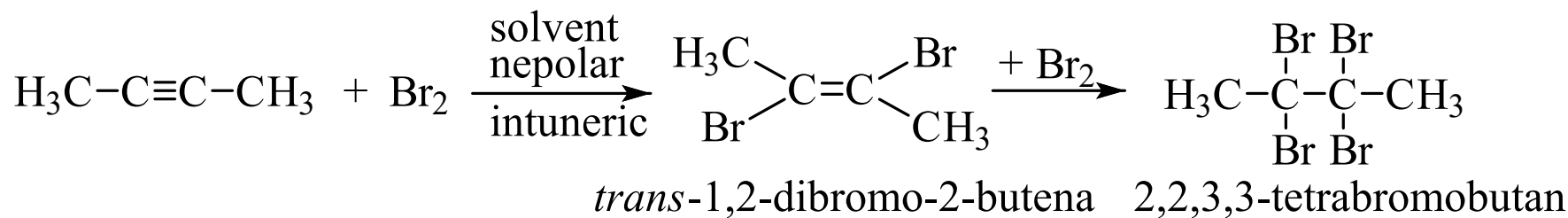
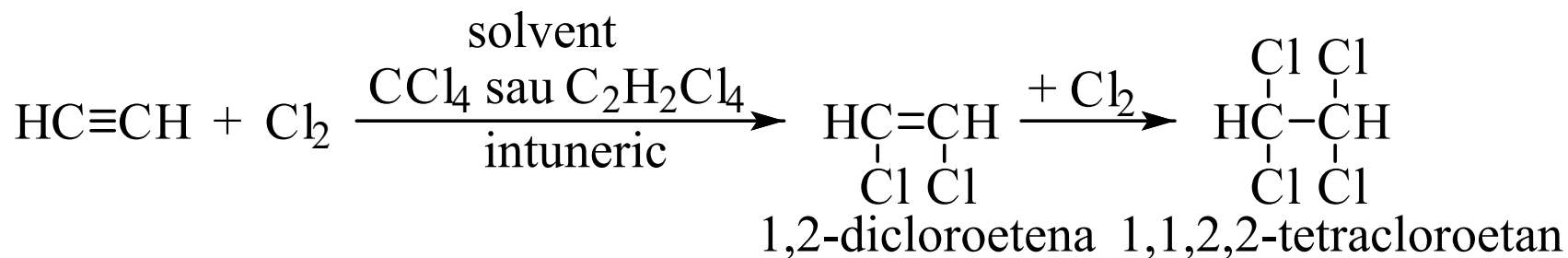
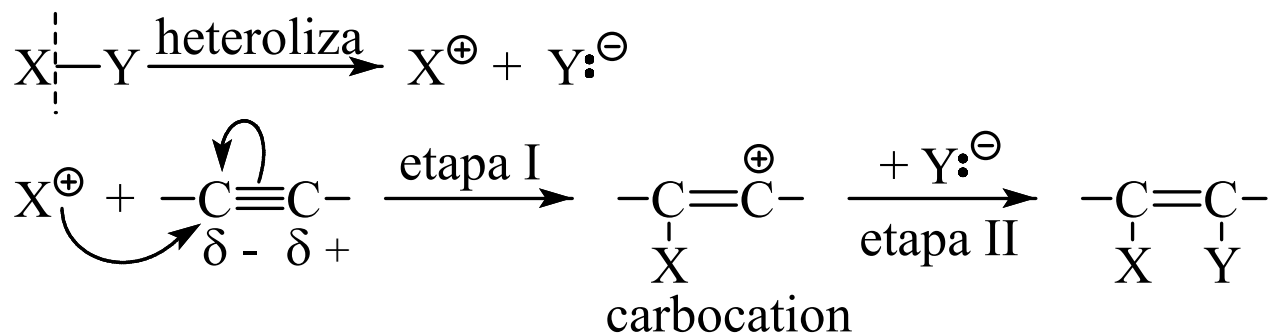
Astfel, la 15°C și o presiune de 12 atm., un volum de acetonă dizolvă trei sute de volume de acetilenă

Proprietăți chimice

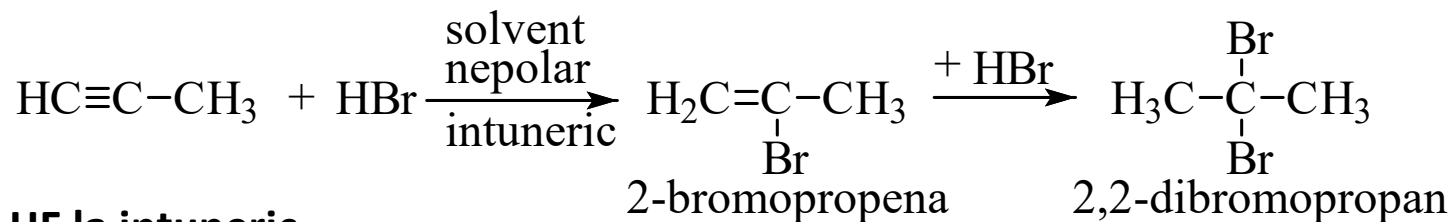
Proprietățile chimice ale alchinelor sunt determinate de prezența triplei legături carbon-carbon și de polaritatea legăturii carbon-hidrogen din acetilenă sau alchinele cu triplă legătură marginală. Cele mai importante reacții sunt cele de adiție **electrofile, nucleofile, radicalice și concertate** la tripla legătură din alchine și **reacții de substituție la atomii de hidrogen ai triplelor legături marginale**.

Reacții de adiții la alchine

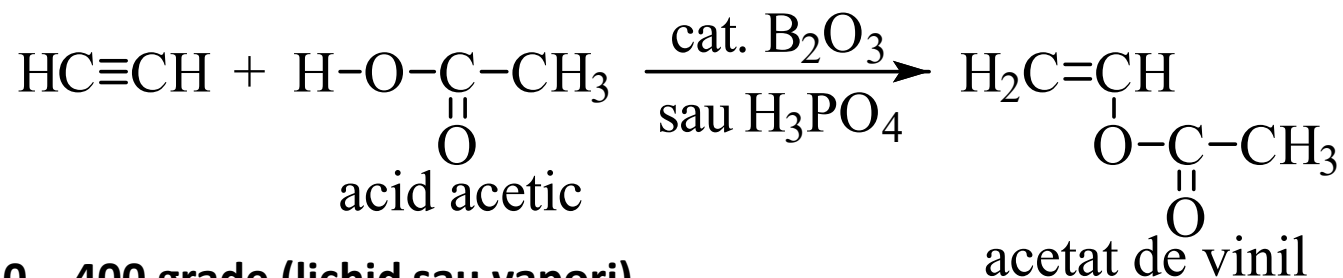
Reacțiile de adiție electrofile (AE) decurg după un **proces asincron**. Reactantul electrofil (notat cu X^+) va ataca atomul de carbon cu densitate mărită de electroni al triplei legături polarizate în prealabil formându-se un intermediar carbocationic. În a doua etapă de reacție, acesta va reacționa cu un reactant nucleofil (Y^-) din sistem formându-se produsul de adiție. Alchinele sunt mai puțin reactive decât alchenele în aceste reacții.



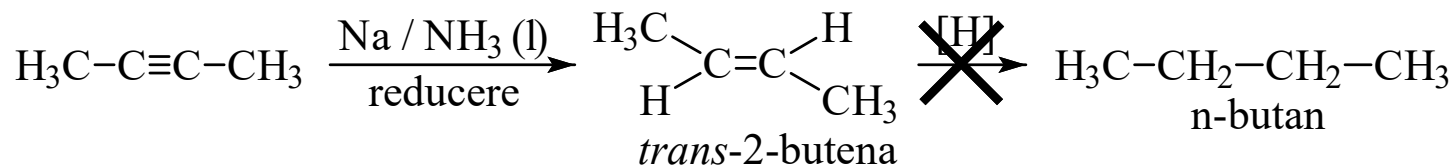
Aditie *trans* (de ce?)



HF la intuneric



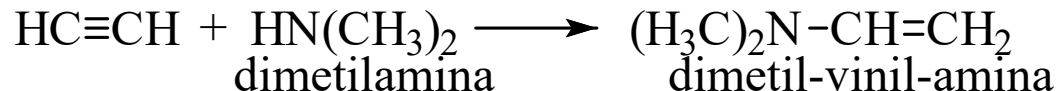
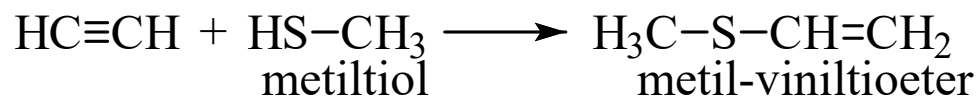
350 – 400 grade (lichid sau vapori)



Reducerea alchinelor poate fi realizată și cu sisteme redox formate din donori de electroni – donori de protoni, cum ar fi metale și acizi. Reacția este stereoselectivă conducând în principal la alchene în *trans*, fără a fi observată reducerea acestora la alcani. Reacția este aplicată în principal la alchine fără triplă legătură marginală. Pot fi utilizate sisteme reducătoare: zinc și acid clorhidric (Zn / HCl), dar și litiu sau sodiu în amoniac lichid (Li / NH₃ (lq.); Na / NH₃ (lq.)) sau sodiu și alcooli (Na / CH₃OH).

Reacțiile de adiție nucleofile

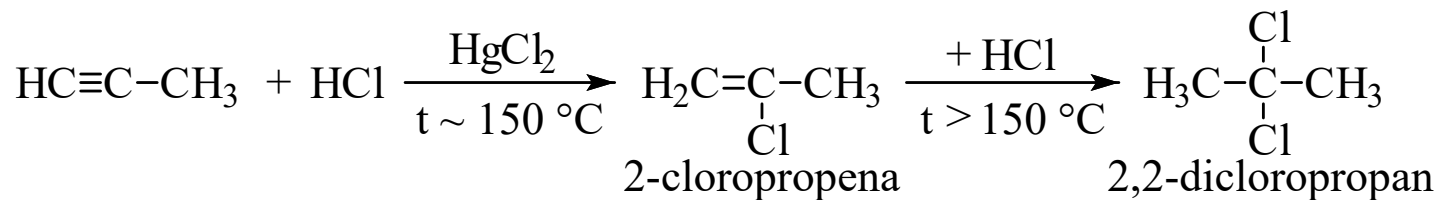
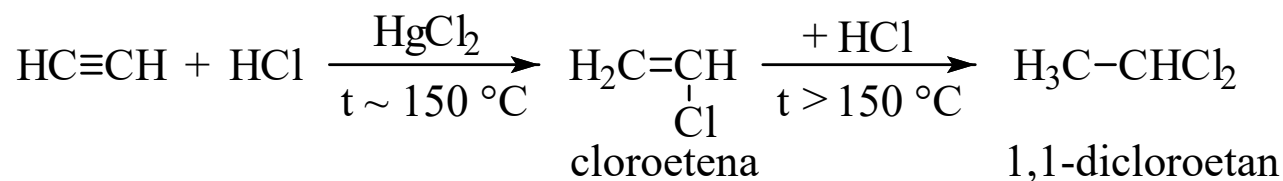
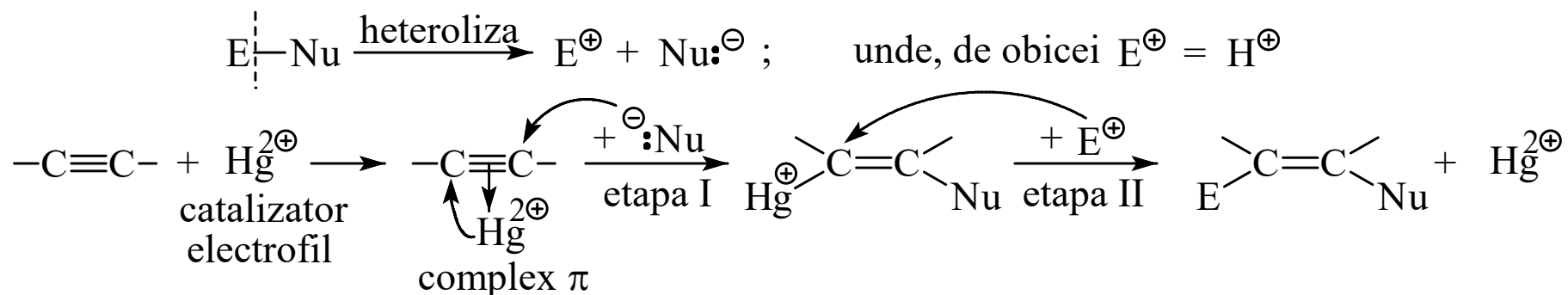
Doar agenții nucleofili prin heteroatomi de sulf sau azot se adăunează direct la alchine cu formarea derivaților vinilici corespunzători.



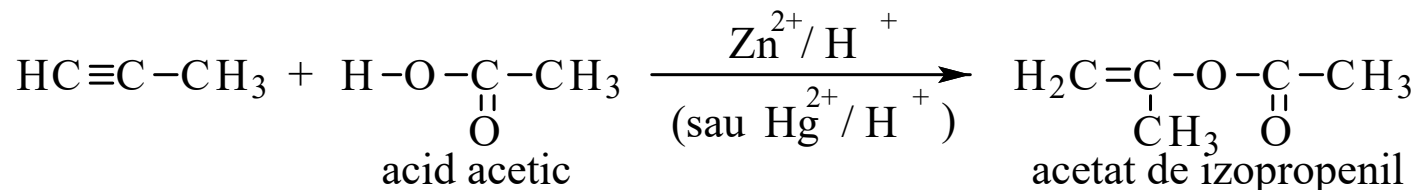
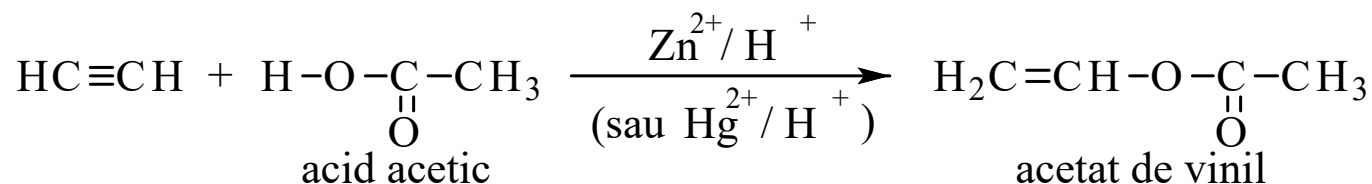
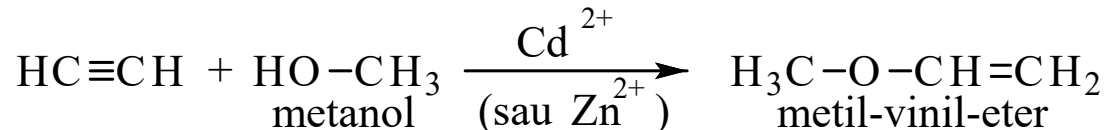
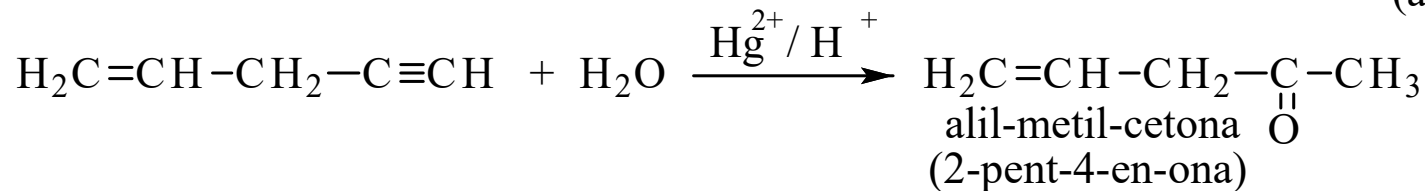
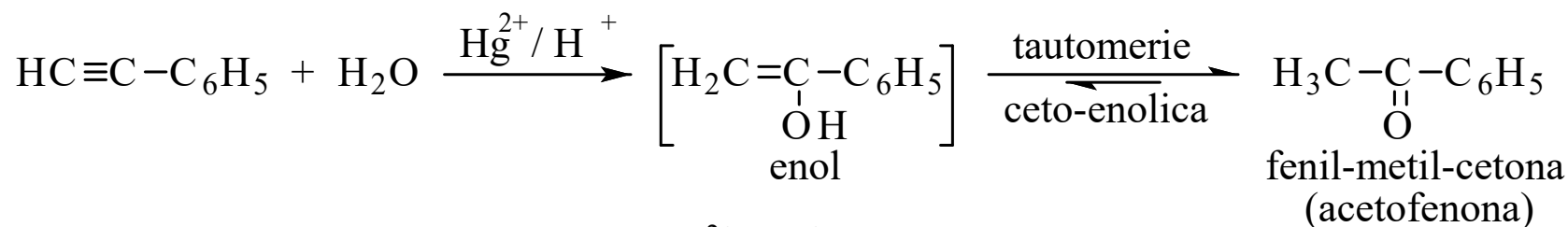
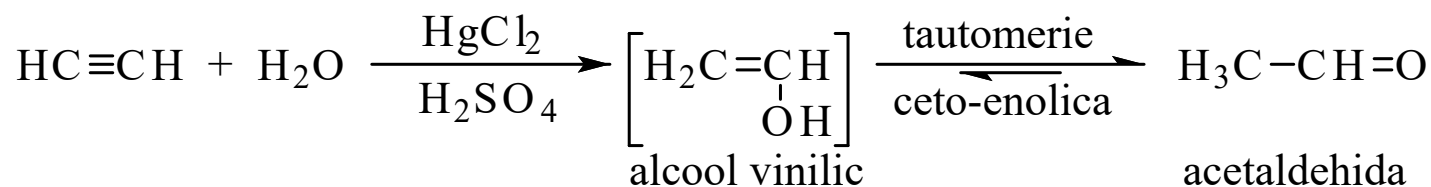
În cazul reactanților nucleofili prin atomi de oxigen, mai puțin reactivi, adăuniile nucleofile sunt posibile doar în prezența unor **catalizatori electrofili de tipul cationilor unor metale tranziționale ca: Hg^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+** etc, când adăuniile nucleofile (AN) sunt de fapt reacții ce decurg în cataliză electrofilă după un proces asincron.

Cationul metalului tranzițional (**care este un catalizator, nu un reactant electrofil**) formează un complex π cu o pereche de electroni π ai triplei legături carbon-carbon din molecula alchinei, favorizând polarizarea acesteia.

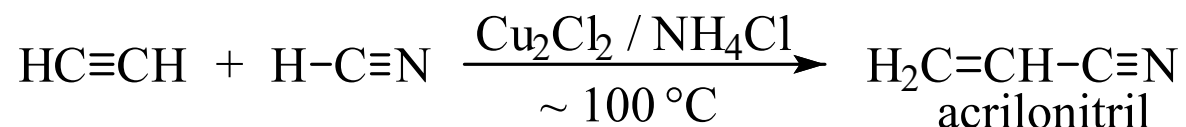
Reactantul nucleofil (notat Nu sau Nu^-) va ataca atomul de carbon cu densitate scăzută de electroni al triplei legături polarizate în prealabil, sub acțiunea catalizatorului electrofil, formându-se un intermediar carbocationic. În a doua etapă de reacție, acesta va reacționa cu un reactant electrofil din sistem (E^+ , care de regulă este protonul, H^+) formându-se produsul de adăune.



La alchinele nesimetrice → reactie regioselectiva

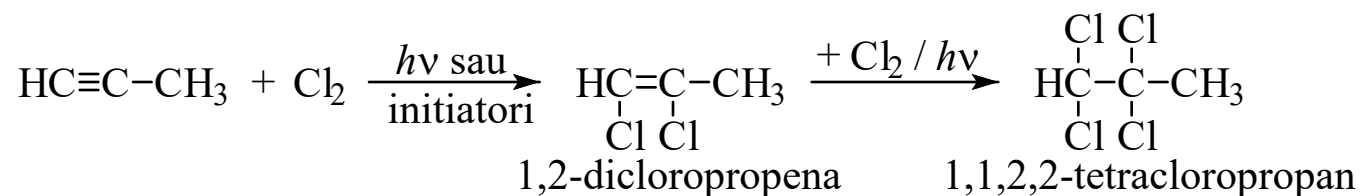


Acidul cianhidric se adăunează la alchine în prezența catalitică a clorurii cuprice și a clorurii de amoniu cu obținere de nitrili α,β -nesaturați (nitrili vinilici).

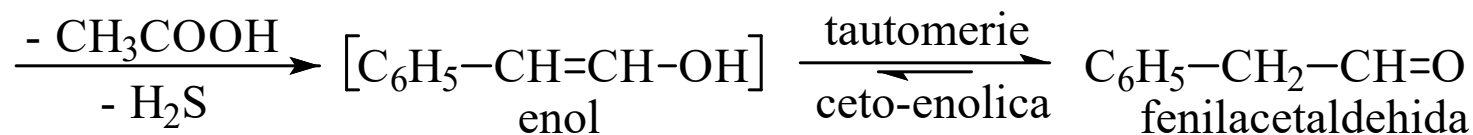
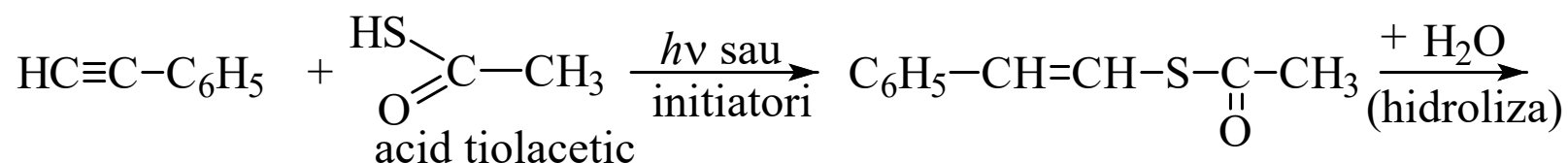
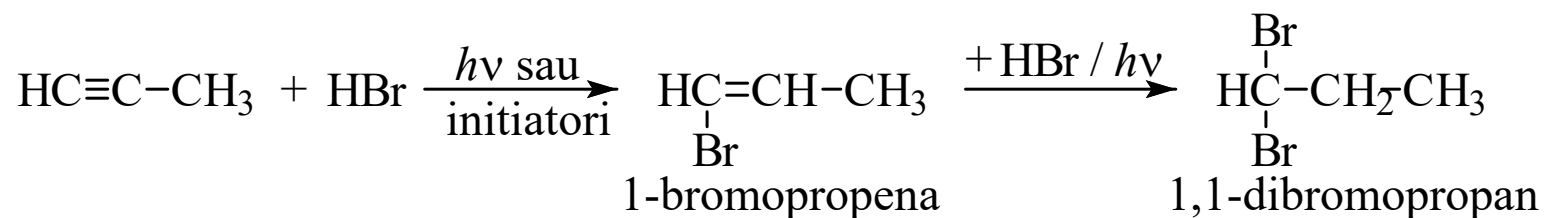


Reacțiile de adăune radicalice (AR)

decurg după un mecanism înlăntuit, ca și în cazul alchenelor. Adăune halogenilor (clorul și bromul) decurge în prezența radiațiilor UV sau a inițiatorilor reacțiilor radicalice

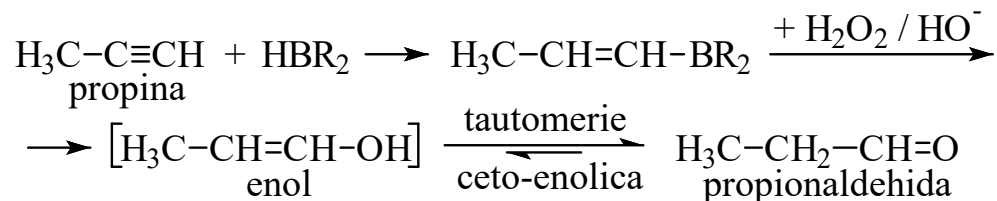
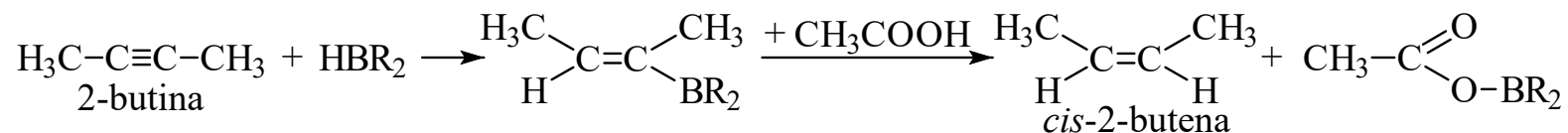
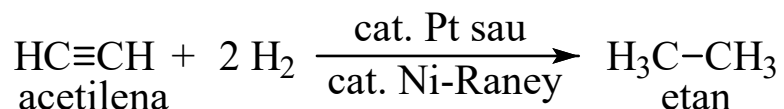
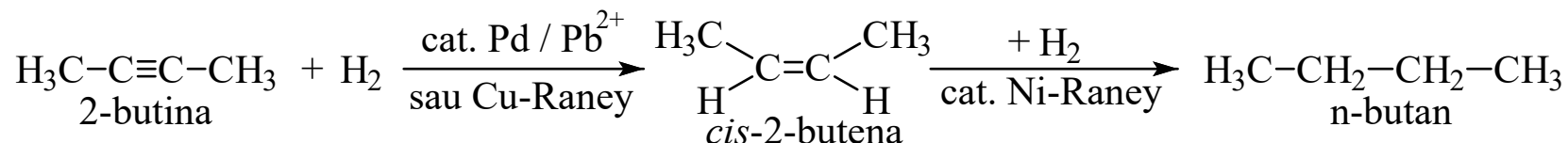


Acidul bromhidric și acizii tiolici se pot adăuna la alchine în mod similar ca și la alchene în prezența peroxizilor organici sau a radiațiilor UV, **reacția decurgând contrar regulii lui Markovnikov.**

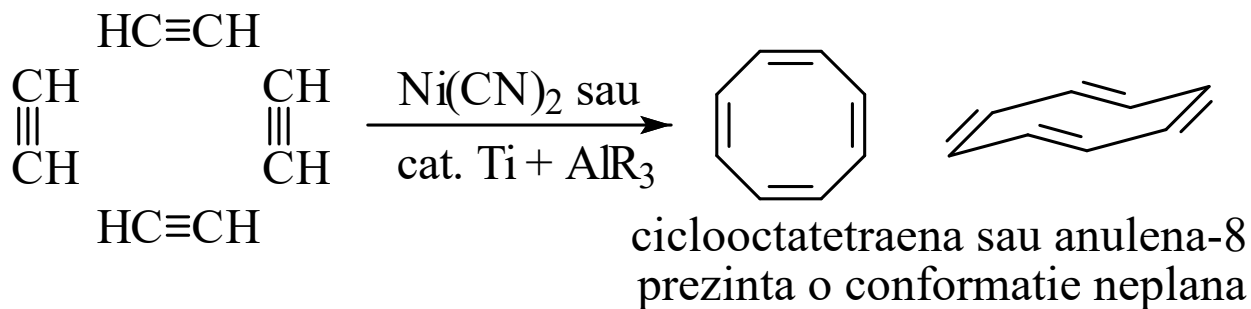
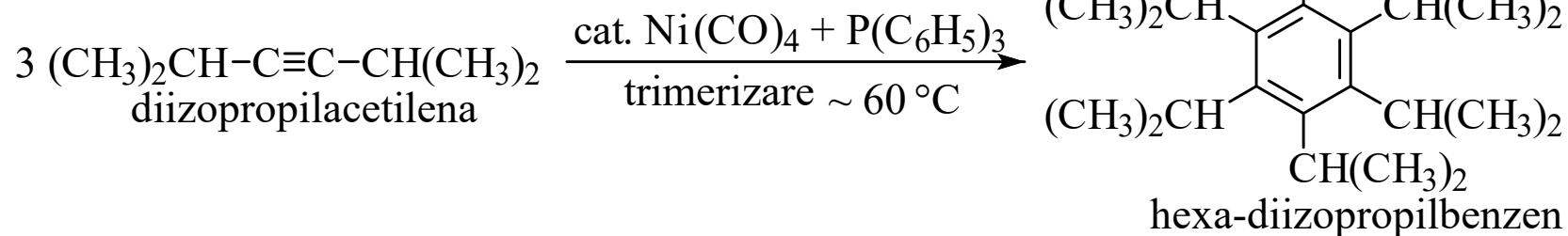
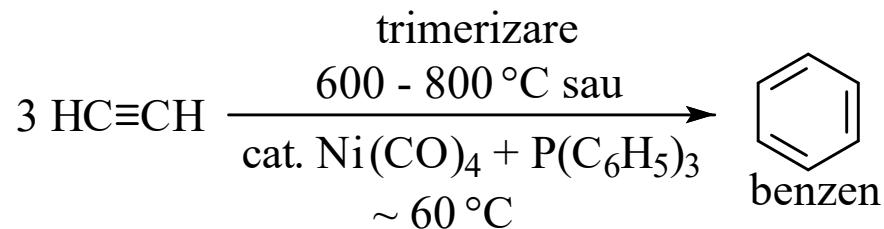
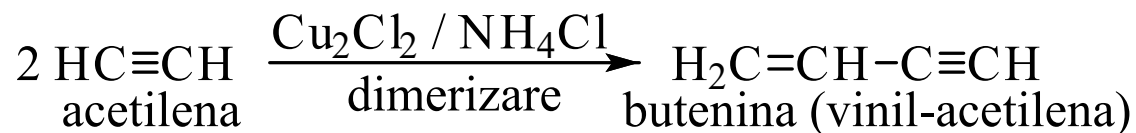


Reacțiile de adiții concertate (AC)

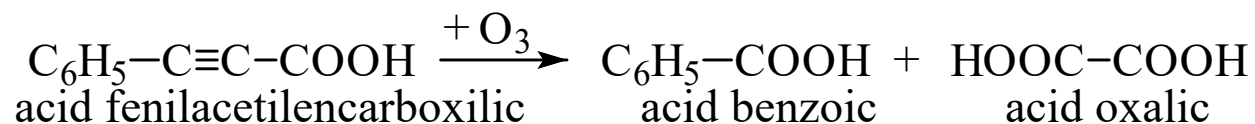
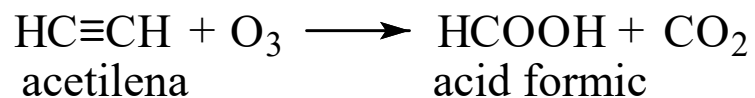
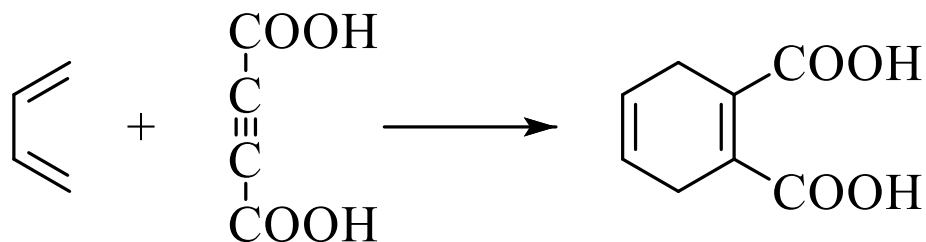
alchine decurg, ca și în cazul alchenelor, după un mecanism sincron. Dintre acestea amintim: hidrogenarea catalitică, adiția boranilor, dimerizarea (AC 2+2), trimerizarea (AC 2+2+2), tetramerizarea (AC 2+2+2+2), ozonizarea (AC 2+3), și sinteze Diels-Alder la alchine (AC 2+4).



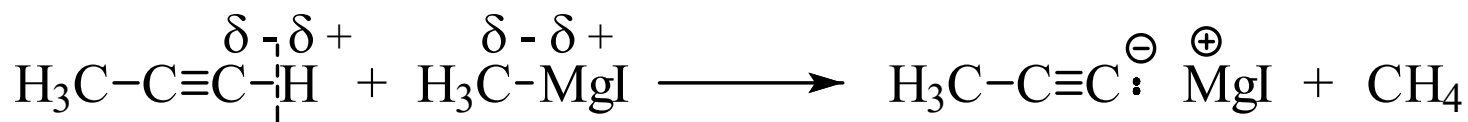
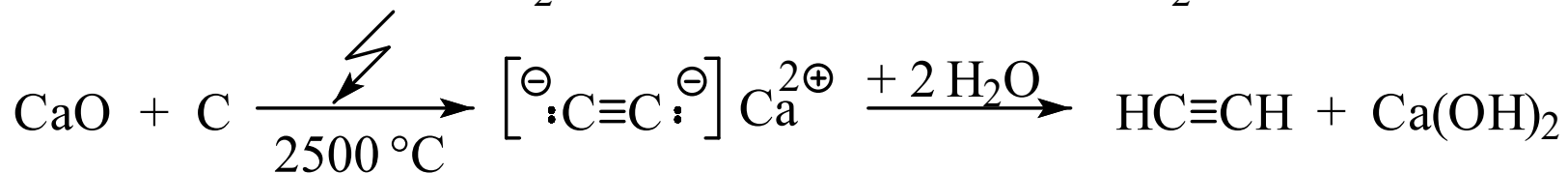
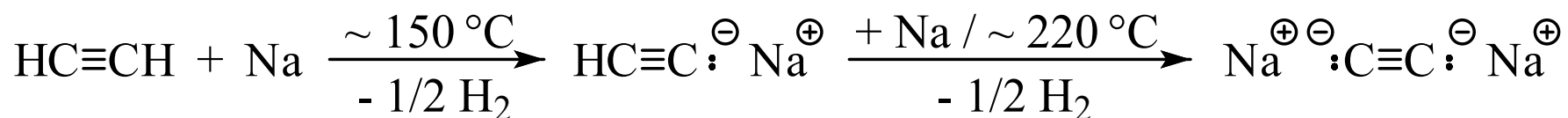
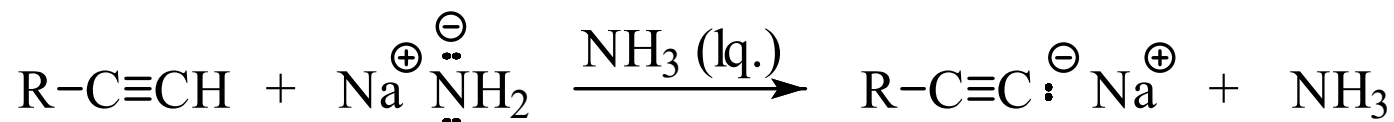
Adiția boranilor la alchine decurge în mod similar cu cea la alchene (contrar regulii lui Markovnikov), formându-se vinil-borani. Pentru a evita o nouă adiție a boranilor la dubla legătură din vinil-borani formați se vor utiliza dialchil-borani împiedicați steric (HBR₂, unde R = izopropil sau 1,2-dimetilpropil). Ca orice reacție de adiție concertată, adiția boranilor la alchine este stereoselectivă în *cis*.



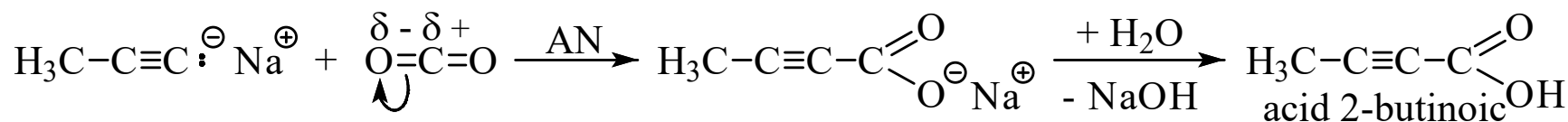
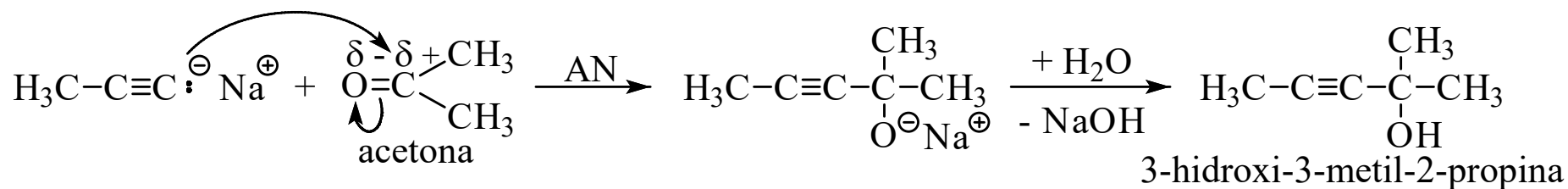
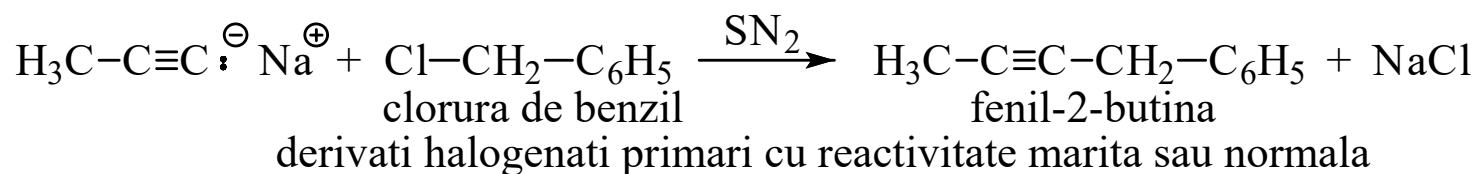
Reacțiile Diels-Alder au loc la alchine substituie cu grupe atrăgătoare de electroni prin simpla încălzire cu diene sau în prezența acizilor Lewis.



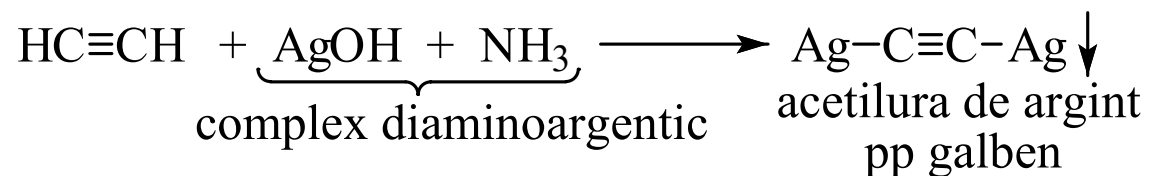
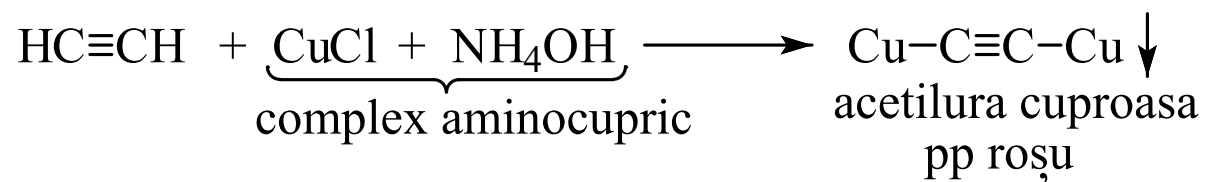
Reacții de substituție a atomului de hidrogen.



Anionii de acetilură sunt cunoscuți ca reactanți nucleofili activi în reacții de substituții sau aditii nucleofile la dublele legături polare carbonil din compuși carbonilici și tiocarbonilici.



Sunt cunoscute și acetiluri cu metale tranziționale (Cu(I) și Ag(I)) în care legătura carbon-metal este covalentă. Aceasta este o legătură slabă, acetilurile de argint și cupru în stare solidă se descompun la lovire sau încălzire cu mici explozii. Spre deosebire de acetilurile ionice, cele de cupru și argint nu reacționează cu apa, ci doar cu acizii tari regenerând acetilena și sărurile corespunzătoare de cupru, respectiv argint.



Acetilurile metalelor tranziționale se comportă ca reactanți nucleofili în reacții de adiții la compuși carbonilici reactivi

