

ALCANI E CICLO-ALCANI

Sono idrocarburi (composti solo da C ed H). Hanno formula generale C_nH_{2n+2} (ALCANI LINEARI) C_nH_{2n} (CICLO-ALCANI).

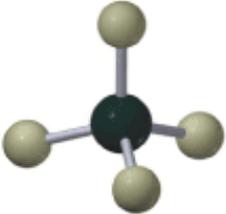
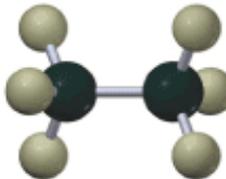
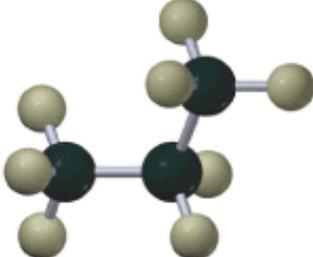
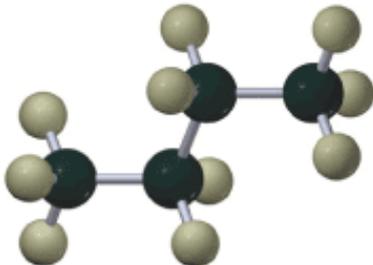
Nomenclatura degli alcani

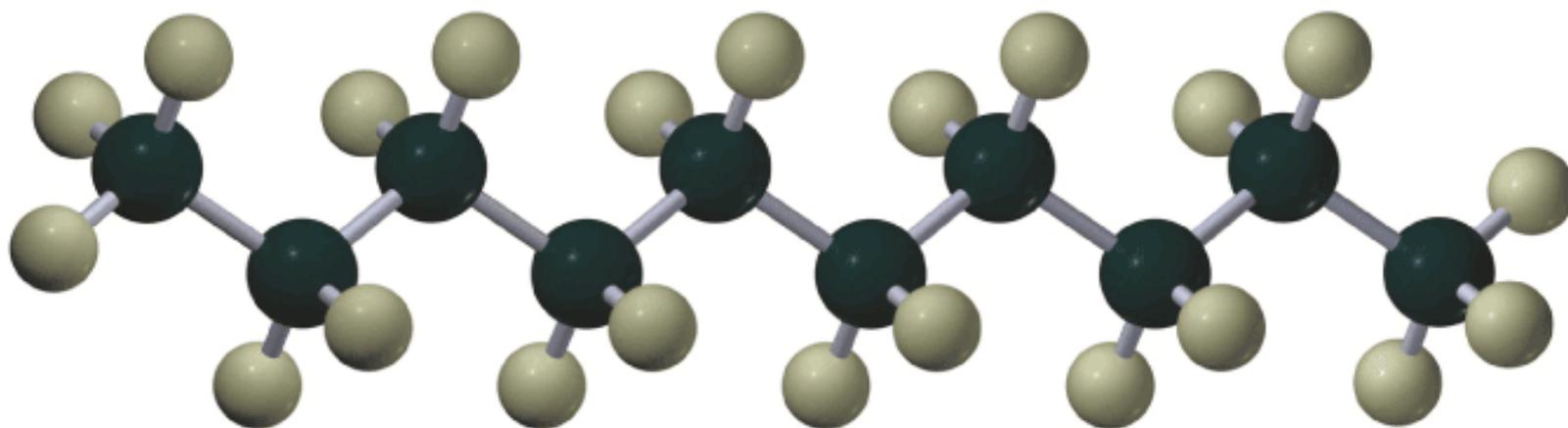
La nomenclatura degli alcani prevede l'uso della desinenza **-ano**.

I primi idrocarburi della serie degli alcani sono:

CH_4		metano
C_2H_6 ,	CH_3CH_3	etano
C_3H_8 ,	$CH_3CH_2CH_3$	propano
C_4H_{10} ,	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	butano

Dall'alcano a 5 atomi di carbonio, oltre al suffisso **-ano**, si userà un prefisso di origine greca relativo al numero di atomi di carbonio, avendo così: **pentano**, se gli atomi di carbonio sono 5, **esano** se sono 6, **eptano** se sono 7 e così via.

nome	struttura di Kekulé	struttura condensata	modello a sfere e bastoncini
metano	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH ₄	
etano	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	CH ₃ CH ₃	
propano	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	CH ₃ CH ₂ CH ₃	
butano	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	



modello a sfere e bastoncini del decano



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

ISOMERI di STRUTTURA

Dagli alcani con 4 atomi di carbonio in poi, la catena potrà essere lineare o ramificarsi. Si possono perciò individuare molecole diverse (con proprietà fisiche e formule di struttura diverse) ma con composizione chimica (e formula bruta) identica: due composti che, pur avendo la stessa formula bruta, hanno diversa disposizione degli atomi rispetto alla catena principale sono detti **isomeri di Struttura o posizione**.



butano



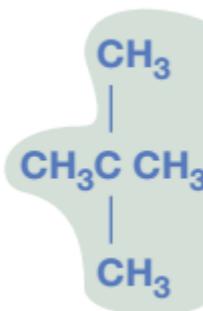
isobutano



pentano



isopentano



neopentano

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ (dodecano) presenta ben 355 isomeri!

NOMENCLATURA IUPAC

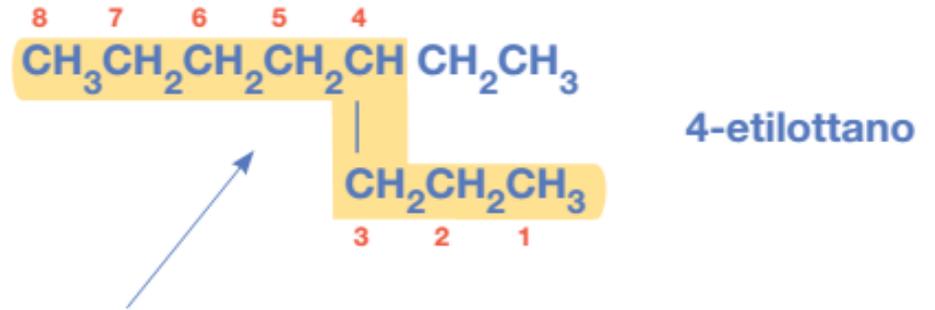
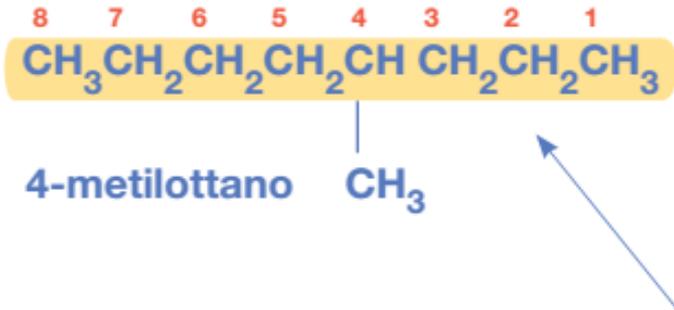
Ogni idrocarburo avrà sempre un isomero di forma lineare, il cui nome si farà precedere dal prefisso **n-**(si legge normal-). Nel lucido precedente chi è n-butano e n-pentano?

Tabella 2.2 Nomi di alcuni gruppi alchilici comuni

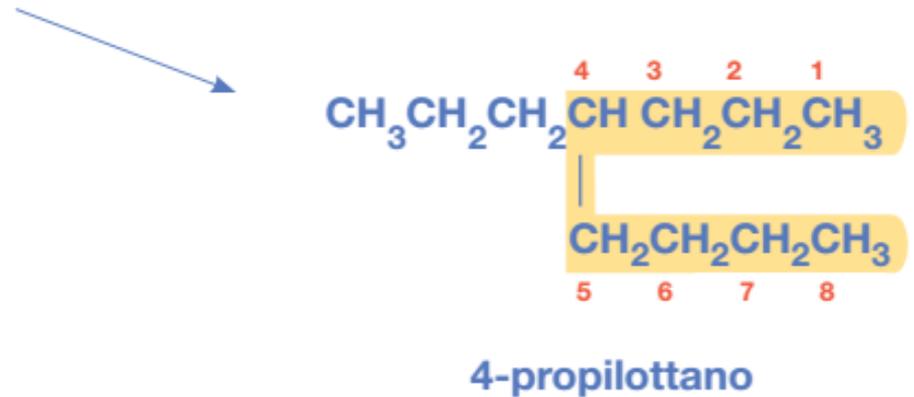
metile	CH_3	isobutile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	pentile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
etile	CH_3CH_2			isopentile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
propile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	sec-butile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	esile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$
isopropile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$			isoesile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
butile	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	terz-butile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$		

Alcani a catena ramificata (6 semplici regole)

1) selezionare la catena di atomi di carbonio più lunga:

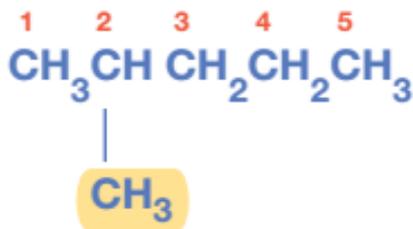


tre diversi alcani con idrocarburo genitore a 8 atomi di carbonio

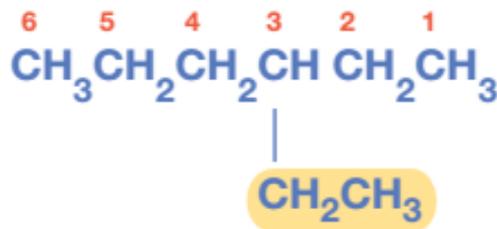


2) identificare e nominare i gruppi alchilici attaccati a questa catena

3) numerare gli atomi di carbonio, partendo da quello terminale più vicino al gruppo sostituente



2-metilpentano



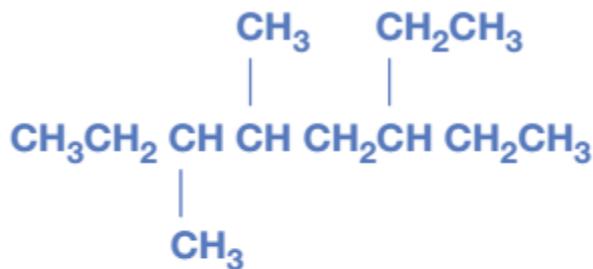
3-etilesano



4-etilesano NO!

4) designare la posizione di ogni gruppo alchilico sostituente con l'appropriato numero e nome

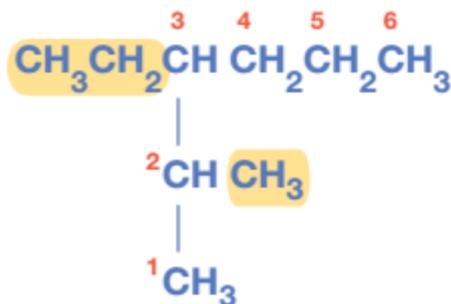
5) nel nome finale elencare i gruppi sostituenti in ordine alfabetico, facendo precedere il loro nome, eventualmente, dai prefissi di-, tri-, tetra- ecc. usati per designare più di un gruppo dello stesso tipo



6-etil-3,4-dimetilottano

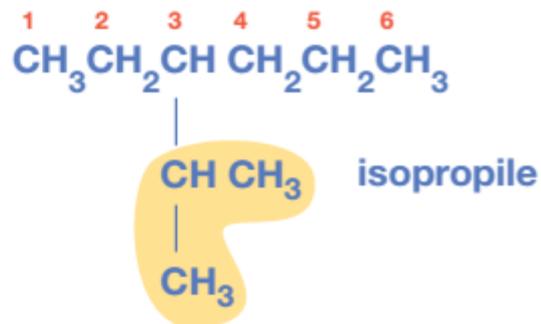
(non 3-etil-5,6-dimetilottano perché 4<5)

6) nel caso in cui siano presenti due o più catene di lunghezza uguale, si sceglie quella che presenta il maggior numero di sostituenti



3-etil-2-metilesano
(2 sostituenti)

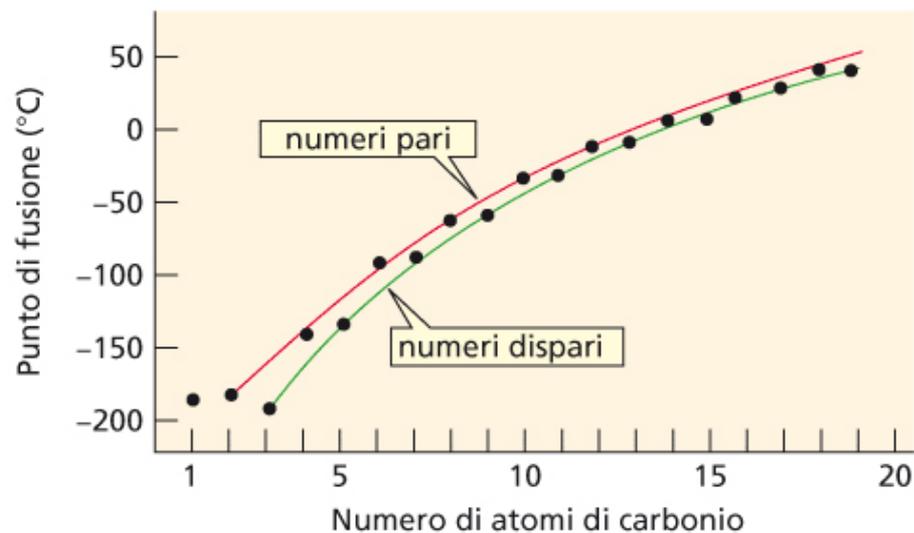
non



3-isopropilesano
(1 sostituyente)

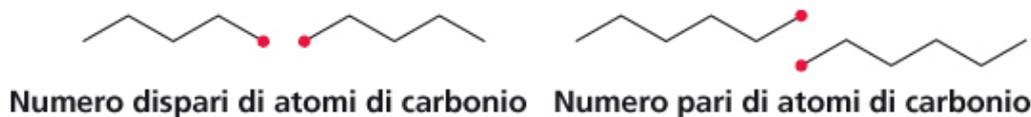
Tabella 2.1 Nomenclatura e proprietà fisiche di alcani lineari

Numero di carboni	Formula molecolare	Nome	Struttura condensata	Punto di ebollizione (°C)	Punto di fusione (°C)	Densità ^a (g/mL)
1	CH ₄	metano	CH ₄	-167.7	-182.5	
2	C ₂ H ₆	etano	CH ₃ CH ₃	-88.6	-183.3	
3	C ₃ H ₈	propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-42.1	-187.7	
4	C ₄ H ₁₀	butano	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-0.5	-138.3	
5	C ₅ H ₁₂	pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	36.1	-129.8	0.5572
6	C ₆ H ₁₄	esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	68.7	-95.3	0.6603
7	C ₇ H ₁₆	eptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	98.4	-90.6	0.6837
8	C ₈ H ₁₈	ottano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	125.7	-56.8	0.7026
9	C ₉ H ₂₀	nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	150.8	-53.5	0.7177
10	C ₁₀ H ₂₂	decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	174.0	-29.7	0.7299
11	C ₁₁ H ₂₄	undecano	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	195.8	-25.6	0.7402
12	C ₁₂ H ₂₆	dodecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	216.3	-9.6	0.7487
13	C ₁₃ H ₂₈	tridecano	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃	235.4	-5.5	0.7546
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
20	C ₂₀ H ₄₂	eicosano	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃	343.0	36.8	0.7886
21	C ₂₁ H ₄₄	eneicosano	CH ₃ (CH ₂) ₁₉ CH ₃	356.5	40.5	0.7917
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
30	C ₃₀ H ₆₂	triacontano	CH ₃ (CH ₂) ₂₈ CH ₃	449.7	65.8	0.8097



◀ **Figura 2.2**

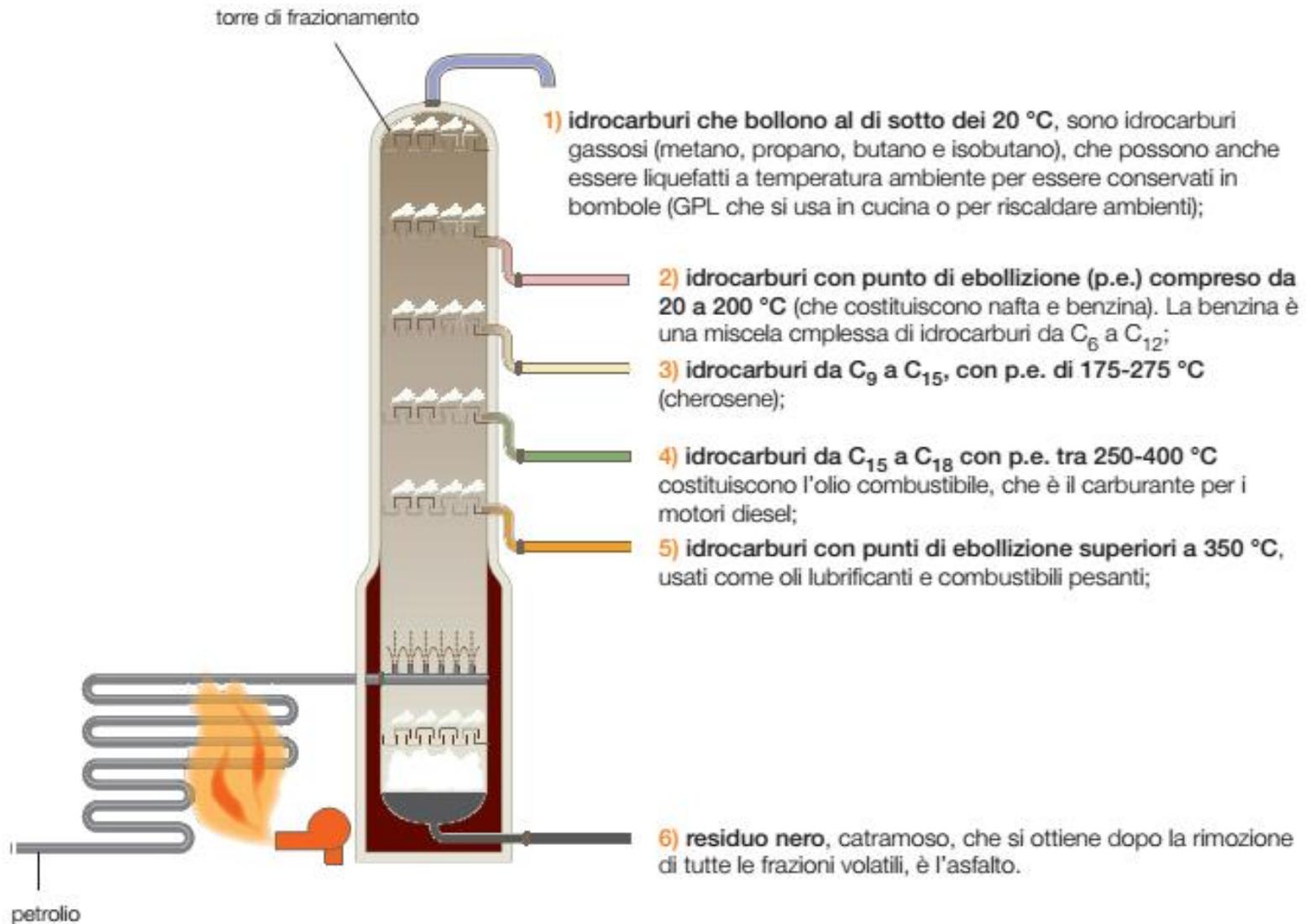
I punti di fusione degli alcani lineari. I punti di fusione degli alcani a numero pari di atomi di carbonio si dispongono su una curva più in alto di quella degli alcani a numero dispari di atomi di carbonio.



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

Forze di London dipendono dalla vicinanza dei dipoli indotti ma anche dal peso molecolare. Perché?

Le principali fonti degli alcani sono il **petrolio** e il **gas naturale**.



Reazioni degli alcani

Gli alcani sono idrocarburi privi di doppi e tripli legami tra atomi di carbonio, e si presentano **poco reattivi**, tanto da essersi guadagnato il nome di **paraffine**, cioè **poco affini**. Presentano, comunque, alcune importanti reazioni, quali:

1) Reazione di alogenazione

È la reazione tra l'alcano e un alogeno (cloro, iodio ecc.):



Un classico esempio è quello di clorurazione del metano, che procede fino alla totale alogenazione dell'alcano, formando progressivamente il cloruro di metile CH_3Cl , il cloruro di metilene CH_2Cl_2 , il cloroformio CHCl_3 e infine il tetracloruro di carbonio CCl_4 .

Per preparare il noto anestetico cloroformio, si verifica la reazione



Questa reazione procede a stadi successivi (propagazione a catena) ed è favorita dalla luce ultravioletta che, rompendo la molecola del cloro, favorisce la formazione dell'alogenuro alchilico.

2) Combustione

La reazione di combustione è sicuramente quella più comune. La reazione di combustione del metano, che è il gas usato nelle nostre case, è la seguente:



3) Cracking

Il processo di cracking trasforma gli idrocarburi a più alto peso molecolare (contenuti in abbondanza nel petrolio) in idrocarburi a più basso peso molecolare, che risultano diversi a seconda delle condizioni (temperatura, catalizzatori) in cui il processo viene effettuato.



CICLO-ALCANI

Nomenclatura dei cicloalcani

Per la loro nomenclatura si usano il prefisso **ciclo-** e la desinenza **-ano**.

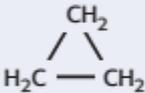
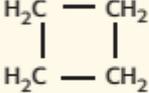
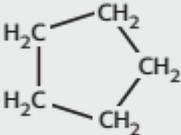
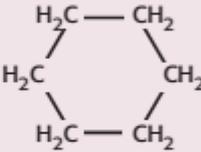
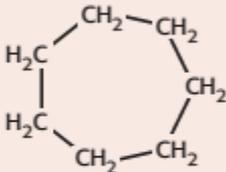
I primi idrocarburi della serie dei cicloalcani sono:

C_3H_6 **ciclopropano**

C_4H_8 **ciclobutano**

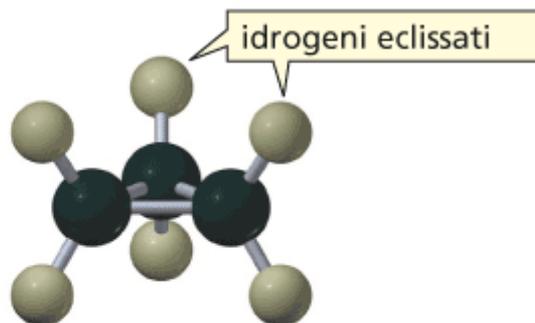
C_5H_{10} **ciclopentano**

C_6H_{12} **cicloesano**

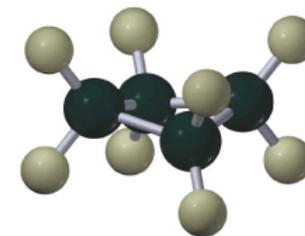
Nomenclatura dei cicloalcani					
Nome	Ciclopropano	Ciclobutano	Ciclopentano	Cicloesano	Cicloeptano
Formula molecolare	C_3H_6	C_4H_8	C_5H_{10}	C_6H_{12}	C_7H_{14}
Struttura condensata					
Struttura lineare					



legami a banana



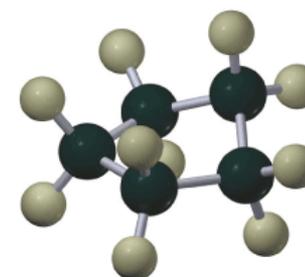
ciclopropano



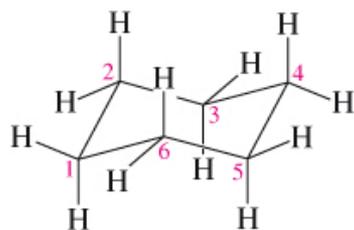
ciclobutano



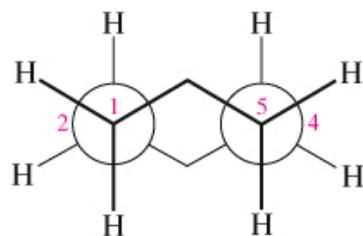
Bruice
Chimica Organica, II Ed.
Edises



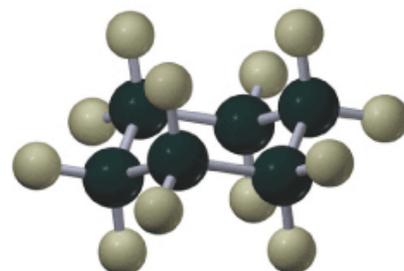
ciclopentano



conformero a sedia
del cicloesano



proiezione di Newman
del conformero a sedia



modello a sfere e bastoncini del
conformero a sedia del cicloesano

◀ **Figura 2.7**

Il conformero a sedia del cicloesano, una proiezione di Newman del conformero a sedia che mostra che tutti i legami sono sfalsati, e un modello a sfere e bastoncini.

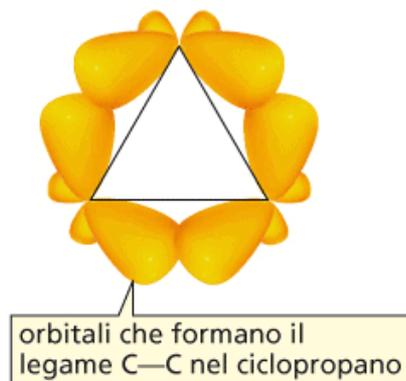
Tabella 2.9 Calori di formazione ed energie di tensione dei cicloalcani

	Calore di formazione (kcal/mol)	Calore di formazione "privo di tensione" (kcal/mol)	Energia totale di tensione (kcal/mol)	Energia di tensione per i gruppi CH ₂ (kcal/mol)
Ciclopropano	+12.7	-14.6	27.3	9.1
Ciclobutano	+6.8	-19.7	26.5	6.6
Ciclopentano	-18.4	-24.6	6.2	1.2
Cicloesano	-29.5	-29.5	0	0
Cicloeptano	-28.2	-34.4	6.2	0.9
Cicloottano	-29.7	-39.4	9.7	1.2
Ciclononano	-31.7	-44.3	12.6	1.4
Ciclodecano	-36.9	-49.2	12.3	1.2
Cicloundecano	-42.9	-54.1	11.2	1.0



Ciclopropano e ciclobutano sono intrinsecamente reattivi!

ALTA TENSIONE di ANELLO = SCARSA SOVRAPPOSIZIONE degli ORBITALI

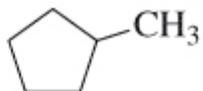


◀ **Figura 2.6**

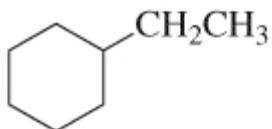
(a) Sovrapposizione degli orbitali sp^3 in un normale legame σ .

(b) Sovrapposizione degli orbitali sp^3 nel ciclopropano.

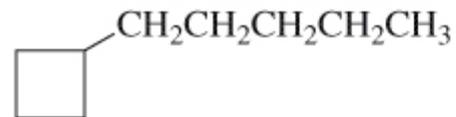
NOMENCLATURA IUPAC



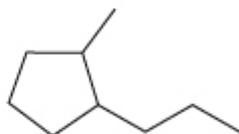
metilciclopentano



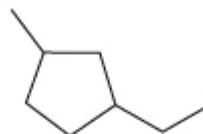
etilcicloesano



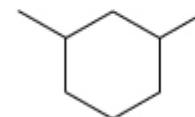
1-ciclobutilpentano



1-metil-2-propilciclopentano

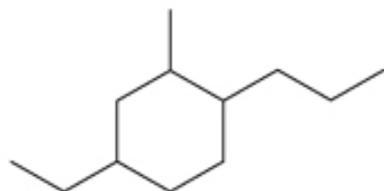


1-etil-3-metilciclopentano



1,3-dimetilcicloesano





4-etil-2-metil-1-propilcicloesano

non

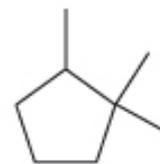
1-etil-3-metil-4-propilcicloesano

perché $2 < 3$

non

5-etil-1-metil-2-propilcicloesano

perché $4 < 5$



1,1,2-trimetilciclopentano

non

1,2,2-trimetilciclopentano

perché $1 < 2$

non

1,1,5-trimetilciclopentano

perché $2 < 5$



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

I loro punti di fusione ed ebollizione sono sensibilmente più alti di quelli degli alcani corrispondenti, come si può vedere nell'esempio in tabella.

Composti	Punto di ebollizione (°C)	Punto di fusione (°C)
Propano	-42	-187
Ciclopropano	-33	-127

Cicloesano: Punto di ebollizione: 80,7°C. Punto di fusione: 6,47°C

Esano: Punto di ebollizione: 68,7°C. Punto di fusione: -95,3°C

Reazioni dei cicloalcani

Cicloalcani e alcani presentano lo stesso comportamento chimico, ad eccezione dei cicloalcani più piccoli, come il ciclopropano e il ciclobutano, i quali, a causa dell'anello piccolo e della forte tensione dei legami — C — C — dell'anello, si presentano particolarmente reattivi.

All'aumentare del numero di atomi di carbonio dell'anello, i legami C — C sono sempre meno in tensione e la reattività dei cicloalcani diventa simile a quelli degli alcani a catena aperta.

Le reazioni tipiche dei cicloalcani sono le seguenti:

1) reazioni di combustione (i cicloalcani sono composti infiammabili);

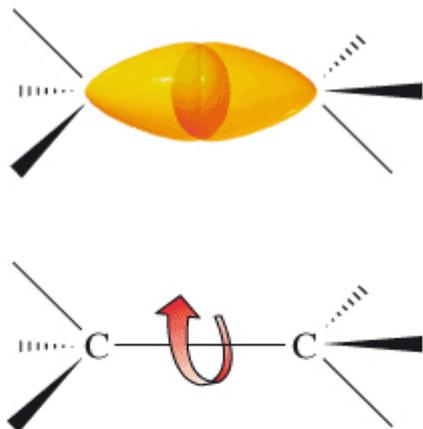
2) reazione di alogenazione. Reagendo con gli idracidi (come HCl) il ciclopropano, altamente reattivo, dà origine a reazioni di sostituzione radicalica, con apertura dell'anello catalizzata dalla luce, di uno o più idrogeni con alogeni, dando luogo a propani alogenati.



3) reazione di idrogenazione. I cicloalcani a basso numero di atomi di carbonio come il ciclopropano, per la loro forte reattività, danno luogo a reazioni anche con l'idrogeno, con apertura dell'anello e formazione dell'alcano corrispondente.



LIBERA ROTAZIONE ATTORNO C-C e CONFORMAZIONI

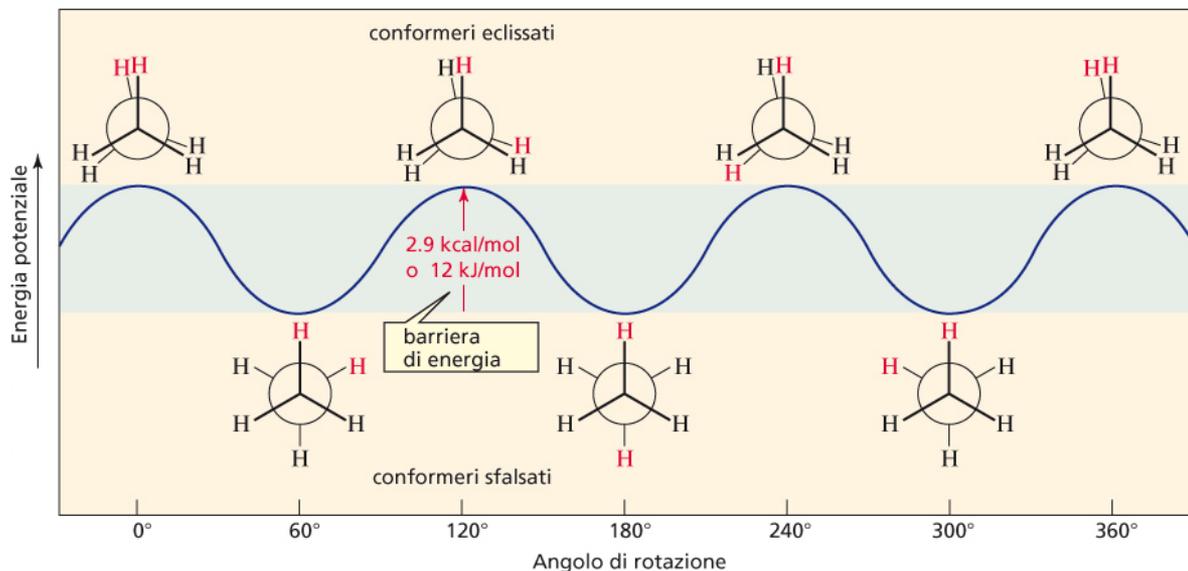


▲ **Figura 2.3**

Il legame carbonio-carbonio è formato dalla sovrapposizione di orbitali sp^3 a simmetria cilindrica. Per questo, si può avere rotazione intorno al legame senza che l'entità della sovrapposizione cambi.

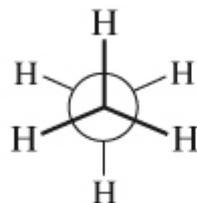
CONFORMAZIONI o ISOMERI CONFORMAZIONALI

due molecole dello stesso composto con diversa disposizione degli atomi nello spazio derivanti da rotazione attorno ad un legame semplice. Possono differenziarsi per energia.

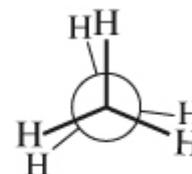
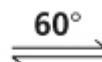


Interconversione non ostacolata anche alle basse temperature.

proiezioni
di Newman



conformazione sfalsata per rotazione
intorno al legame C-C nell'etano

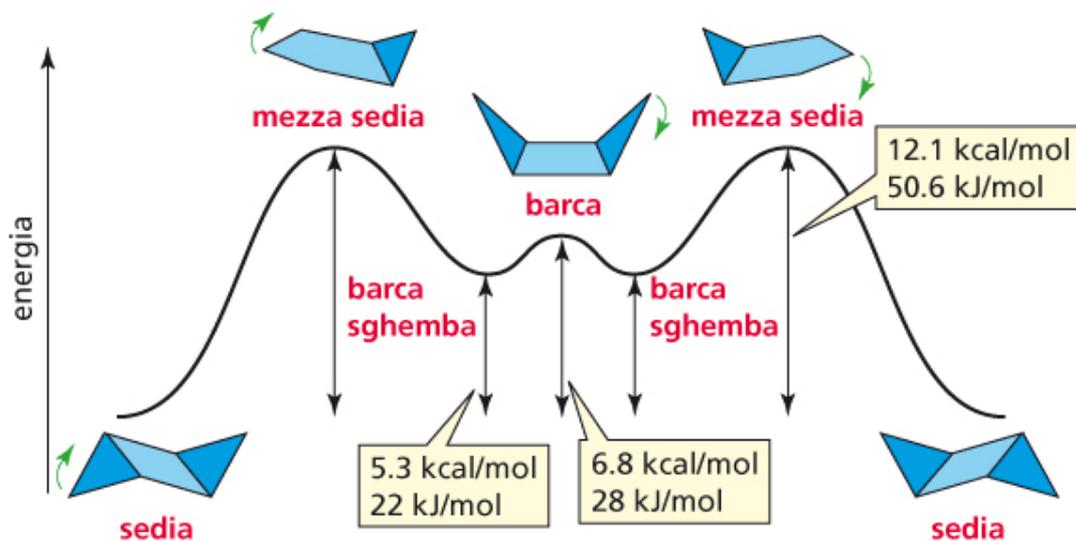


conformazione eclissata per rotazione
intorno al legame C-C nell'etano



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

CONFORMAZIONI nei CICLO-ALCANI: esempio del CICLOESANO



Bruice
Chimica Organica, II Ed.
EdiSES

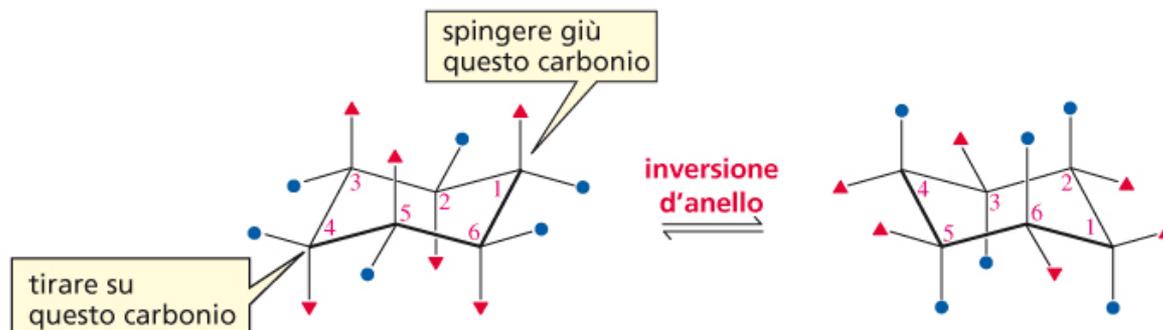
◀ **Figura 2.10**

I conformeri del cicloesano e le loro energie relative quando uno dei conformeri a sedia si trasforma nell'altro conformero a sedia

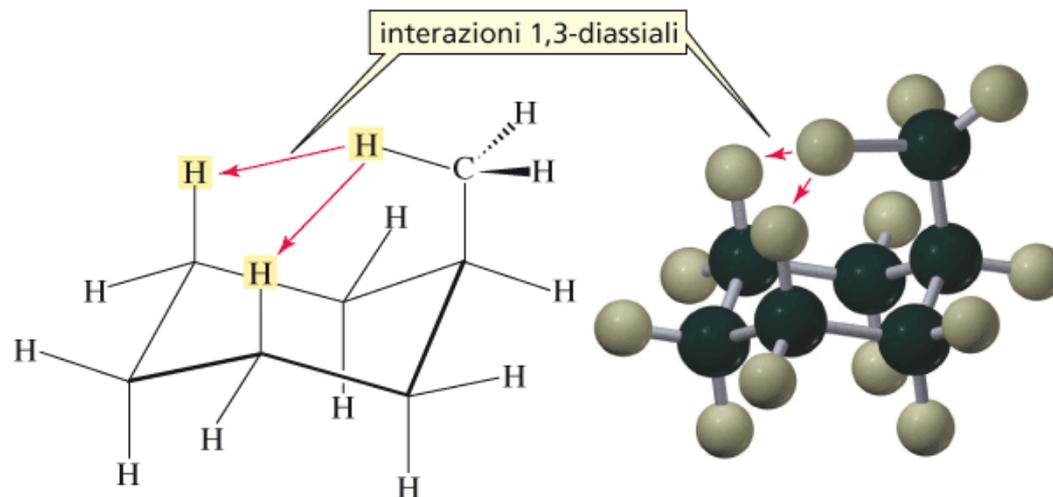
INTERCONVERSIONE SOSTITUENTI ASSIALI-EQUATORIALI

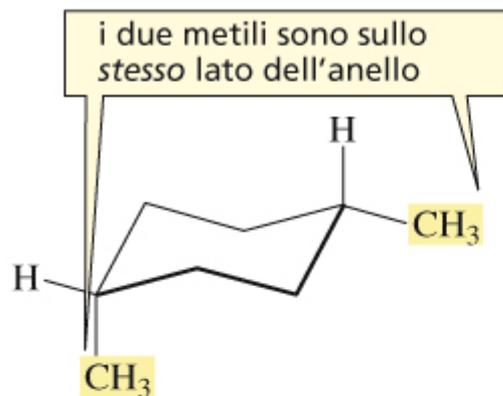
► Figura 2.8

I legami che sono assiali in un conformero a sedia sono equatoriali nell'altro conformero a sedia. I legami che sono equatoriali in un conformero a sedia sono assiali nell'altro conformero a sedia.

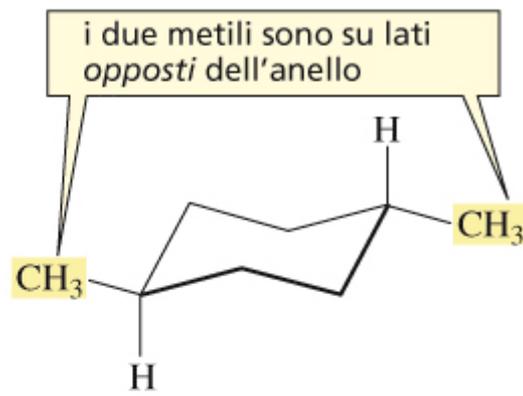


INTERAZIONI 1,3-DIASSIALI: FONTI di INSTABILITA'

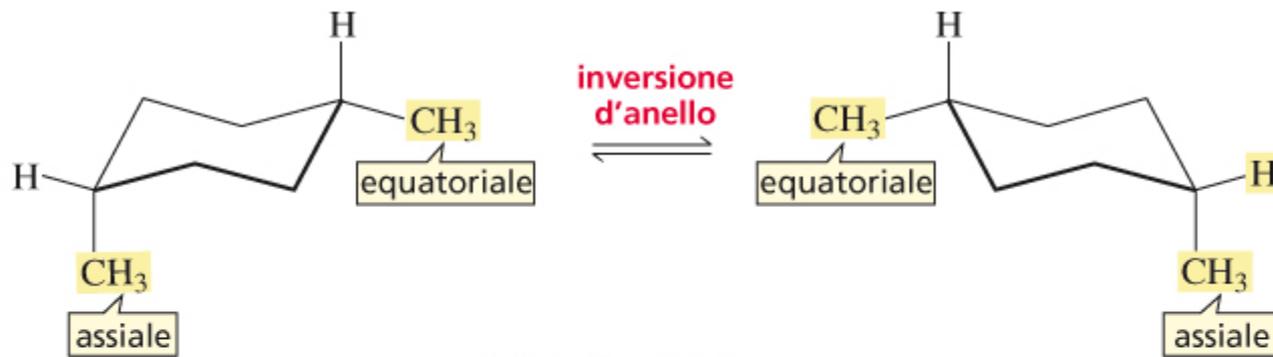




cis-1,4-dimetilcicloesano



trans-1,4-dimetilcicloesano



cis-1,4-dimetilcicloesano

INTERAZIONI 1,3-DIASSIALI e GIUNZIONE in ANELLI CONDENSATI

