CHIMICA ORGANICA

CAPITOLO 3 : ALCANI E CICLOALCANI

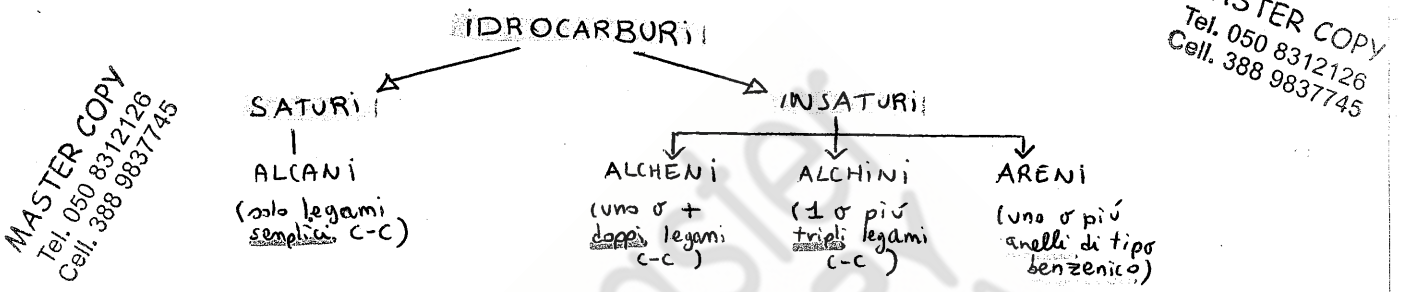
La famiglia più ampia di composti organici:

IDROCARBURI = composti contenenti soltanto carbonio e idrogeno

SATURI
- contengono soltanto legami semplici carbonio-carbonio
- ciascun carbonio in un idrocarburo ha il max numero di atomi di idrogeno ad esso legati

INSATURI
- contengono uno o più doppi o tripli legami C-C o un anello benzenico

MASTER COPY Tel. 050 8312126 Cell. 388 9837745

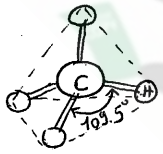


MASTER COPY Tel. 050 8312126 Cell. 388 9837745

STRUTTURA DEGLI ALCANI

Gli alcani sono i composti organici più semplici. Sono anche conosciuti come IDROCARBURI ALIFATICI perché le proprietà fisiche dei membri a + alto peso molecolare somigliano a quelle delle molecole con lunghe catene carboniose, che troviamo nei grassi animali e vegetali.

Negli alcani i 4 legami intorno a ciascun atomo di carbonio (tetravalente) sono sistemati in maniera tetraedrica e tutti gli angoli di legame H-C-H sono approssimativamente 109.5°.

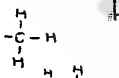


TETRAEDRO = piramide a base triangolare, con al centro l'atomo di carbonio

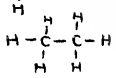
I legami semplici sp^3-s (tra orbitali ibridi del carbonio (sp^3) e gli orbitali **s** degli atomi di idrogeno) vengono chiamati LEGAMI SIGMA (σ)

FORMULA GENERALE ALCANI: C_nH_{2n+2}

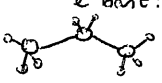
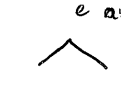
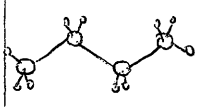
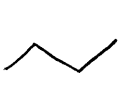
es. CH_4 metano



C_2H_6 etano



Si possono rappresentare mediante il modello a "sfere e bastoncini" o con un tipo di formula più abbreviato, in cui ogni segmento rappresenta un legame semplice carbonio-carbonio, ogni vertice un atomo di carbonio e l'estremità di una linea un gruppo $-CH_3$ (modello dreiding / modello a linee e angoli)
In questo tipo di formula non sono mostrati gli atomi di H ma ci sono! (in n° sufficiente a dare a ciascun atomi di C 4 legami).

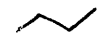
Esempio:	Formula molecolare	modello a sfere e bast.	modello a linee e angoli	formula di struttura concisa
propano	C_3H_8			$CH_3CH_2CH_3$
butano	C_4H_{10}			$CH_3CH_2CH_2CH_3$

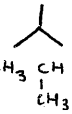
Altra formula + abbreviata:
formula di struttura abbreviata → i gruppi CH_2 nel centro catena possono essere raggruppati insieme
es. pentano (C_5H_{12}) → $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ ⇒ $CH_3(CH_2)_3CH_3$

ISOMERIA COSTITUZIONALE NEGLI ALCANI

Isomeri costituzionali = composti con stessa formula molecolare ma diversa formula di struttura (differiscono cioè per il tipo di legami: singoli, doppi, tripli; o per l'ordine con cui sono legati i loro atomi).

Per CH_4, C_2H_6, C_3H_8 → possibile 1 solo ordine
Per C_4H_{10} → 2 modi diversi di legare gli atomi:


$CH_3CH_2CH_2CH_3$ butano (C_4H_{10})


2-metil propano (C_4H_{10})

(2 composti diversi, con proprietà diverse)

La capacità degli atomi di C di formare forti, stabili legami con altri atomi di C conduce ad un n° strabiliante di isomeri costituzionali.

NOMENCLATURA DEGLI ALCANI

- SISTEMA IUPAC (International Union of Pure and Applied chemistry)
  = sistema di nomenclatura per tutti i composti organici
  Tale nomenclatura stabilisce per tutti i nomi degli alcani la desinenza **-ano**.
- ALCANI non ramificati → (prefisso) che indica il n° di atomi di carbonio + il suffisso (-ano)

n° atomi di C	prefisso
1	met-
2	et-
3	prop-
4	but-
5	pent-
6	es-
7	ept-
8	ott-
9	non-
10	dec-

(scelti anche già radicati nel linguaggio chimico organico)

n° atomi di C	prefisso
11	undec-
12	dodec-
13	tridec-
14	tetradec-
15	pentadec-
16	esadec-
17	eptadec-
18	ottadec-
19	nonadec-
20	eicos-

- ALCANI con catene ramificate → (nome base), che indica la catena + lunga di atomi di C + indicazione dei gruppi sostituenti legati a catena.

gruppo alchilico → gruppo sostituente derivante dalla rimozione di un atomo di H da 1 alcano
Comunemente rappresentato dal simbolo R-
Nome assegnato rimuovendo la desinenza -ano dal nome del corrispondente alcano e aggiungendo il suffisso (-ile).

es. $-CH_3$ (gruppo) metile
$-CH_2CH_3$ etile
$-CH_2CH_2CH_3$ propile
$-CH(CH_3)CH_3$ isopropile

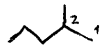
$-CH_2CH_2CH_2CH_3$ butile
$-CH_2CH(CH_3)CH_3$ isobutile
$-CH(CH_3)CH_2CH_3$ sec-butile
$-C(CH_3)_3$ terz-butile

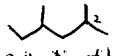
abbreviaz. di secondario (carbonio legato ad altri 2 C) e terziario (carbonio legato ad altri 3 C)

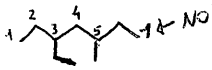
Regole:

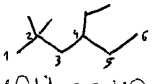
1. Trovare catena + lunga di atomi di C (catena base) e assegnare un nome e un n° ai sostituenti (il n° indica l'atomo di C al quale è legato il sostituente)
2. Se vi è un solo sostituente: numerare la catena base dall'estremità più vicina a esso (numero-trattino-nome)
3. Se vi sono + sostituenti uguali: // la catena base dall'estremità + vicina alla 1ª ramificaz.
   Il n° di volte che il gruppo sostituente capita è indicato dal prefisso: di-, tri-, tetra-, penta-, esa- ... (si usa virgola per separare i numeri che indicano posiz.)
4. Se vi sono + sostituenti diversi: elencarli in ordine alfabetico
   al sostituente di ordine alfabetico + basso → assegnato il n° + basso
5. I prefissi di-, tri-, tetra-.... non vengono considerati per stabilire l'ordine alfabetico.
   Lo stesso vale per prefisso sec-, terz- ma non per iso, che si usa senza trattino.

es:


2-metilpentano


2,4-Dimetil pentano


3-etil-5-metil eptano


4-etil-2,2-dimetil esano

NOMI COMUNI

Per gli alcani oltre il propano, iso è usato per indicare che un'estremità di una catena non ulteriorm. ramificata termina con un gruppo $(CH_3)_2CH-$

butano: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ → $CH_3CH(CH_3)CH_3$ isobutano

pentano: $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ → $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_3$ isopentano

ATOMO DI CARBONIO → primario → legato ad 1 solo altro Carbonio
→ secondario → legato a 2 altri C
→ terziario → " a 3
→ quaternario → " a 4

ATOMI DI IDROGENO → 1°, 2°, 3° o 4° a seconda del tipo di C a cui sono legati

CICLOALCANI

IDROCARBURO CICLICO = idrocarburo che contiene atomi di C uniti in modo da formare 1 anello
Se atomi di C sono saturi → cicloalcano.
Anelli → rappresentati in una forma + abbreviata come poligoni regolari aventi lo stesso numero di lati (rappresentaz. a linee e angoli).

ciclobutano □
ciclopentano ⬠ → abbondanti in natura
cicloesano ⬡

formula GENERALE: C_nH_{2n} (2 atomi di H in meno risp. a alcani)

Per assegnare il NOME:
- prefisso CICLO- al nome del corrispondente idrocarburo a catena aperta e indicare sostituenti
- se vi è un solo sostituente → non necessario assegnare un n°
- se vi sono 2 sostituenti → numerare l'anello a partire da quello che precede l'altro in ordine alfabetico (del sostituente che viene per 1° in ordine alfabetico)
- se 3 o + sostituenti → numerarlo in modo da assegnare il set di n° + bassi possibili e elencarli in ordine alfabetico

SISTEMA IUPAC: SISTEMA GENERALE DI NOMENCLATURA

Nome assegnato a ciascun composto con 1 catena di atomi di C consiste in:
-prefisso, -infisso (elem. di modificaz.) e -suffisso-

- prefisso: indica n° atomi di C nella catena base
- infisso: indica natura dei legami C-C nella catena base

-AN-	solo legami semplici
-EN-	1 o + doppi legami
-IN-	1 o + tripli legami

- suffisso: indica la classe di composti alla quale la sostanza appartiene

-o, -e	IDROCARBURO
-olo	ALCOL
-ALE	ALDEIDE
-ONE	CHETONE
ACIDO -OICO	ACIDO CARBOSSILICO

CONFORMAZIONE DI ALCANI E CICLOALCANI

MOLECOLE organiche sono oggetti 3Dmensionali.

ALCANI

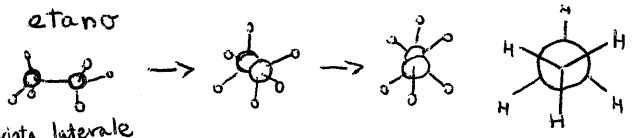
Gli alcani con 2 o + atomi di C possono assumere diverse CONFORMAZIONI = disposizioni 3Dmensionali di atomi che derivano dalla rotazione intorno a legami semplici.

CONFORMAZIONE:
- SFALZATA = conformaz. intorno ad un legame semplice C-C in cui gli atomi su un carbonio sono alla MAX distanza possibile dagli atomi sul carbonio adiacente.
- ECLISSATA = conformaz. intorno ad un legame semplice C-C in cui gli atomi su un carbonio sono alla MINIMA distanza possibile risp. agli atomi sul carbonio adiacente.

Tra le 2 c'è una diff. di energia potenziale! En. pot. di quella eclis. si trova ad un MAX, e quella della conform. sfalzata a un MINIMO.

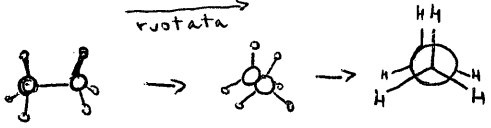
Modo x rappresentare queste conformazioni:
PROIEZIONE DI NEWMAN → rappresentaz. della molecola osservandola lungo l'asse del legame C-C.

es. etano



vista laterale → ruotata

Proiezione di Newman (conformaz. sfalzata)



Proiezione di Newman (conformaz. eclissata)

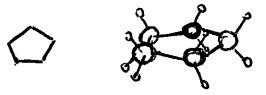
TENSIONE TORSIONALE = forma di tensione che si origina quando atomi, non legati tra loro, sono forzati a passare da 1 conformaz. sfalzata a 1 eclissata.

CICLOALCANI → ci limitiamo ai + comuni:

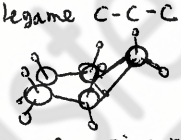
- **CICLOPENTANO** → può essere disegnato in 1 CONFORMAZ. PLANARE con angoli di legame C-C-C 108°.

Esiste una: TENSIONE ANGOLARE = quando un legame in una molecola è espanso o compresso rispetto al suo valore ottimale.

Vi sono 10 legami C-H eclissati che creano una tensione torsionale.
Per ridurre qsta tensione, gli atomi dell'anello si torcono nella CONFORMAZIONE A BUSTA
→ qui 4 atomi di C sono in un piano, mentre il 5° è spostato fuori dal piano.
→ è ridotto il n° di interazioni tra H eclissati.
→ si riducono però anche gli angoli di legame C-C-C => aumenta tensione angolare



conformazione planare



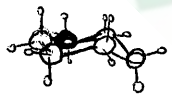
conformazione ripiegata a BUSTA

- **CICLOESANO** → può adottare 2 conformazioni non planari:

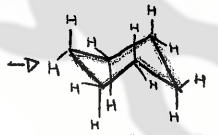
CONFORMAZIONE A SEDIA (la + STABILE) → tutti gli angoli di legame C-C-C sono 109,5° (< tens. angolare) e gli H su C adiacenti sono sfalzati (< tens. torsionale)

I legami C-H sono disposti in 2 diverse orientazioni:
LEGAMI ASSIALI → paralleli all'asse immaginario passante attr. centro della sedia. 3 puntano verso l'alto e 3 verso il basso, si alternano. 1ª sopra e poi sotto da un C al successivo

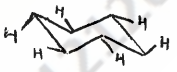
LEGAMI EQUATORIALI → perpendicolari all'asse immaginario e si alternano prima leggermente verso l'alto, poi leggermente verso il basso da un C a quello successivo.



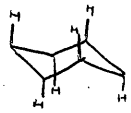
modello a sfere e bastoncini



modello scheletrico



i sei C-H equatoriali



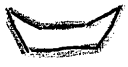
i sei C-H assiali

⚠ Se il legame assiale su un C punta verso l'alto, il legame equatoriale sullo stesso C punta leggerm. verso basso.
Se il legame assiale su un C " " il basso, " " " " verso l'alto.

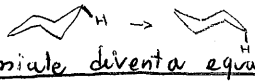
CONFORMAZIONE A BARCA (meno stabile) → conformazione ripiegata del cicloesano in cui i carboni 1 e 4 dell'anello sono diretti uno verso l'altro.

Si crea tensione torsionale (a causa dell'interaz. di 4 gruppi di H eclissati) e tensione STERICA (a causa dell'interaz. tra 2 H ad asta di bandiera).

= quando atomi non legati tra loro sono costretti ad avvicinarsi troppo, ad una dist. inferiore a quanto permesso dai loro raggi atomici.



➤ INTERCONVERSIONE tra 2 conformaz a sedia



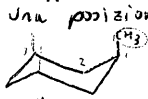
Quando una sedia è convertita nell'altra: un idrogeno assiale diventa equatoriale e viceversa.
Se un atomi di H è sostituito da un gruppo sostituente (es. $-CH_3$), il gruppo occupa una posizione equatoriale in una sedia e assiale nell'altra. => le 2 sedie non hanno uguale stabilità!!

Si parla di INTERAZIONE ASSIALE-ASSIALE → rappresenta la tensione sterica che si genera tra un sostituente assiale e un gruppo su una posizione assiale parallela dallo stesso lato dell'anello.

es.



metilcicloesano equatoriale (favorita)



metilcicloesano assiale → 2 interaz. metile-idrogeno assiale-assiale sfavorevoli

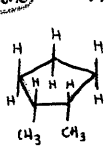
Man mano che la dimensione del sostituente >, aumenta pure la preferenza per la conformazione con il sostituente in posizione equatoriale.

ISOMERIA CIS-TRANS nei CICLOALCANI

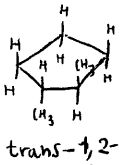
Isomeri cis-trans = hanno stessa formula molecolare, stesso ordine con cui sono legati atomi ma diverse disposizioni dei loro atomi nello spazio.

Cis → prefisso che significa "dallo stesso lato" dell'anello (entrambi sopra o entrambi sotto piano dell'anello)
Trans → " " "da parte opposta" (uno al di sopra e uno al di sotto)

es.

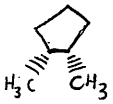


cis-1,2-dimetil-ciclopentano

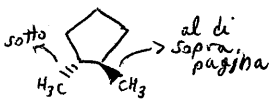


trans-1,2-dimetil ciclopentano

oppure



cis



trans

PROPRIETÀ FISICHE DI ALCANI E CICLOALCANI

Gli alcani e cicloalcani sono composti NON POLARI (diff di elettroneg. tra C e H è 0,4 perciò legame C-H è un legame covalente non polare).
ALCANI dal 1 a 4 atomi di C sono (gas), da 5 a 17 sono (liquidi) incolori; da 18 o più sono (solidi).
Le uniche forze di attrazione tra le loro molecole sono FORZE DI DISPERSIONE = deboli interaz. intermolecolari tra parziali cariche positive e negative istantanee su atomi o molecole vicine.
(la polarizzazione temporanea crea cariche parziali ⊕ e ⊖.
la polarizzaz. istantanea di 1 molecola induce la polarizzaz. istantanea di 1 molecola adiacente)
Per l'esistenza di solo queste deboli forze di dispersione, i punti di ebollizione degli alcani sono i più bassi di ogni altro tipo di composto.
Se > n° di atomi → > forze di dispersione => > punto di ebollizione
Anche punti di fusione >, all'aumentare del peso molecolare (ma l'aumento non è regolare)

Il punto di ebollizione degli isomeri è + basso di quello del composto non ramificato
Maggiore è la ramificazione, + basso è il punto di ebollizione (poiché l'area della superficie <, e forze di dispersione <)

REAZIONI DEGLI ALCANI

ALCANI → bassa reattività; inerti verso la maggior parte dei reagenti.
(poiché non polari e contengono legami sigma molto forti)
Tuttavia reagiscono con l'ossigeno (O_2) • OSSIDAZIONE (COMBUSTIONE) con O_2 per formare biossido di C e H_2O.

es. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

FONTI DI ALCANI

Le maggiori fonti di alcani sono i combustibili fossili (che forniscono circa il 90% di tutta l'energia consumata negli stati Uniti)

- gas naturale → consiste di circa il 90-95% di metano con minori quantità di etano e altri idrocarburi a basso peso molecolare

2 fonti NON rinnovabili

L'etano può essere facilmente separato dal gas naturale e trasformato in etilene mediante cracking = processo mediante il quale un idrocarburo saturo si trasforma in 1 insaturo.

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{\text{cracking termico}} CH_2{=}CH_2 + H_2$$

etano → etilene (etilene deriva dal gas naturale o dal petrolio)

- petrolio → liquido formato da migliaia di differenti idrocarburi, formati per decomposizione di antiche specie marine, animali e vegetali.
Fornisce carburante x auto, aerei, treni.

- carbone

Il gas di sintesi (miscela di monossido di C e idrogeno) può essere ottenuto dal gas naturale e dal carbone.