CHIMICA ORGANICA

3. ALCANI E CICLOALCANI

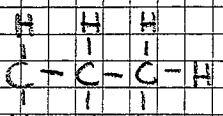
Gli ALCANI sono IDROCARBURI SATURI, cioè composti che contengono solo atomi di C e H e che fanno solo legami singoli tra i C; in questo caso, ogni C ha il numero massimo di H ad esso legati. Gli idrocarburi possono anche essere INSATURI, cioè composti dove tra i C ci sono doppi o tripli legami. Gli idrocarburi si dividono in ALIFATICI (saturi e insaturi) e AROMATICI.

COSA SONO GLI ALCANI?

Hanno una GEOMETRIA TETRAEDRICA e gli ANGOLI DI LEGAME di 109,5°. Si possono rappresentare in 3 modi:

FORMULA DI STRUTTURA CONDENSATA: $CH_3CH_2CH_3$

FORMULA DI STRUTTURA CONCISA:



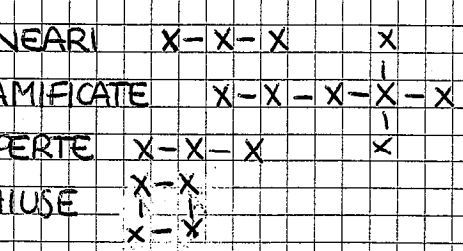
FORMULA A LINEE E ANGOLI:



FORMULA MOLECOLARE GENERALE = C_nH_{2n+2}

Le catene carboniose possono essere:

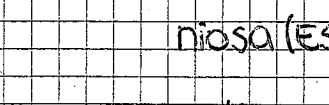
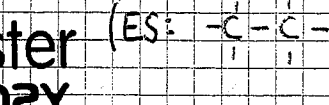
- LINEARI
- RAMIFICATE
- APERTE
- CHIUSE



Va evidenziato per mostrare il GRUPPO FUNZIONALE, cioè un atomo o un gruppo di atomi che: sono coinvolti nelle reazioni chimiche; determinano le proprietà fisiche di un composto; permettono di dare i nomi ai composti; permettono di classificare i composti nelle varie famiglie.

COS'È L'ISOMERIA COSTITUZIONALE DEGLI ALCANI?

Gli ISOMERI sono composti con stessa formula grezza ma diversa formula di struttura. Essi si dividono in: ISOMERI DI STRUTTURA (o COSTITUZIONALI) e STEREOISOMERI.

- ISOMERI DI STRUTTURA: differiscono per il modo in cui gli atomi sono legati
  - ISOMERI DI CATENA: differiscono per l'organizzazione della catena carboniosa (ES: )
  - ISOMERI DI POSIZIONE: differiscono per la posizione di gruppi chimici o doppi/tripli legami (ES: $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ $CH_3-CH=CH-CH_3$)
  - ISOMERI DI GRUPPO FUNZIONALE: gli atomi si legano in modo da formare gruppi atomici con funzionalità diverse (ES: )

master COPY


master
COPY

4. ALCHENI E ALCHINI

Gli idrocarburi insaturi si dividono in: ALCHENI, ALCHINI e ARENI; gli alcheni contengono doppi legami, gli alchini tripli legami mentre gli areni presentano anelli benzenici.

QUALI SONO LE STRUTTURE E LE FORME DI ALCHENI E ALCHINI?

Negli alcheni, i C con doppio legame formano un angolo di 120°; presentano una isomeria di posizione e geometrica. Negli alchini, invece, i C con triplo legame formano un angolo di 180°; presentano un'isomeria di catena e di posizione.

QUAL È LA NOMENCLATURA DI ALCHENI E ALCHINI?

FORMULA MOLECOLARE GENERALE = C_nH_{2n} ; C_nH_{2n-2} ✱

Un GRUPPO ALCHENILICO è un gruppo sostituente che deriva dalla rimozione di un H dall'alchene; ETENE → ETENILE/VINILE , PROPENE → PROPENILE/ALLILE

Gli alcheni hanno un'isomeria di posizione e geometrica; mentre gli alchini di catena e di posizione. Per specificare la configurazione degli alcheni disostituiti si usa cis e trans ("normalmente"); mentre, per i tri e tetrasostituiti si usa il SISTEMA E,Z, se i gruppi con priorità più alta sono dallo stesso lato si usa Z se no è E.

REGOLE DI PRIORITA': 1) Più è alto il numero atomico, più è alta la priorità.

1 6 7 8 16 17 35 53
$H, CH_3, NH_2, OH, SH, Cl, Br, I$ →

2) Se la priorità non può essere assegnata sulla base degli atomi legati al doppio legame, si osserva il gruppo successivo, e così via.

3) Per confrontare C non ibridati sp^3, si trattano i C in modo da massimizzare il n° di gruppi legati ad essi.

Per dare i nomi ai cicloalcheni, la catena va numerata in modo dare il n° più basso al primo sostituente che si incontra. Per quanto riguarda l'isomeria geometrica, non si può avere una configurazione trans nei cicloalcheni fino a 7 C.

Gli alcheni che hanno più di un doppio legame sono detti ALCADIENI, ALCATRIENI ... POLIENI. Per un alchene con n doppi legami, sono possibili 2^n isomeri CIS-TRANS.

QUALI SONO LE PROPRIETÀ FISICHE DI ALCHENI E ALCHINI?

I primi 3 sono gas, da 4 a 17 sono liquidi e da 17 in poi sono solidi. Sono insolubili in H_2O e anche meno densi.

PERCHÈ GLI 1-ALCHINI (ALCHINI TERMINALI) SONO ACIDI DEBOLI?

Un H legato ad un C di un alchino terminale è SUFFICIENTEMENTE acido da poter essere rimosso da una base forte; ecco perché sono detti acidi deboli ($pK_a = 25$)

master COPY

QUALI SONO LE FONTI DEGLI ALCANI?

Le 3 maggiori fonti di alcani sono: gas naturale, petrolio e carbone.

Il gas naturale è costituito da 90-95% CH_4 e 10-5% C_2H_6. Il C_2H_6 è molto diffuso nell'industria chimica, poichè si può facilmente separare dal gas naturale e trasformare in C_2H_4, grazie al CRACKING, una reazione di ELIMINAZIONE che avviene ad alte T e P.

$$CH_3CH_3 \longrightarrow CH_2=CH_2 + H_2$$

Il petrolio è costituito da idrocarburi derivanti dalla decomposizione di specie marine animali e vegetali; il principale processo di separazione è la DISTILLAZIONE FRAZIONATA.

Il gas di sintesi è una miscela di CO e H_2 preparata facendo passare vapore su C o con la parziale ossidazione di CH_4; dai gas, derivano CH_3OH e CH_3COOH.

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 \qquad \text{OPPURE} \qquad CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH \qquad CH_3OH + CO \longrightarrow CH_3COOH$$

master COPY

Il ciclopentano ha una conformazione planare, con angoli di legame di 108°, ed assume una TENSIONE ANGOLARE, che si origina quando un angolo di legame si riduce o si espande rispetto al valore ottimale. Tuttavia, vi sono 10 legami C-H eclissati che creano una tensione torsionale; per ridurla gli atomi dell'anello si piegano nella conformazione "A BUSTA", che risulta essere la più stabile.

ES:



PLANARE



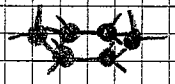
A BUSTA RIPIEGATA

Il cicloesano assume la CONFORMAZIONE A SEDIA, che è la più stabile; in questo caso, 6 legami C-H sono detti LEGAMI ASSIALI e gli altri 6 LEGAMI EQUATORIALI. Un altro tipo di conformazione è quello A BARCA; in questo caso, però, si genera sia tensione torsionale che TENSIONE STERICA, che avviene quando atomi non legati tra loro e separati da 4 o più legami, sono costretti ad avvicinarsi troppo l'uno all'altro.

ES:



A SEDIA



A BARCA



Per il cicloesano le 2 conformazioni a sedia equivalenti possono interconvertirsi passando da sedia a barca e alla sedia equivalente. Tuttavia, se un H è sostituito da un CH_3 le due conformazioni non sono più equivalenti; per descrivere le stabilità relative dei sostituenti si fa riferimento all' INTERAZIONE ASSIALE-ASSIALE, cioè una tensione sterica che si crea tra un sostituente assiale e un gruppo in una posizione assiale parallela dallo stesso lato dell'anello.

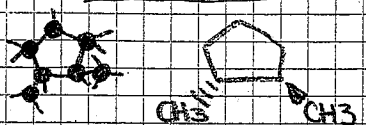
COS'E' L'ISOMERIA CIS-TRANS DEI CICLOALCANI?

I cicloalcani MONO/DI SOSTITUITI hanno un'isomeria geometrica, detta ISOMERIA CIS-TRANS.

ES:



CIS-1,2-DIMETIL-CICLOPENTANO



TRANS-1,2-DIMETIL-CICLOPENTANO

QUALI SONO LE PROPRIETÀ FISICHE DEGLI ALCANI E DEI CICLOALCANI?

Il punto di fusione e di ebollizione aumenta a seconda degli atomi di C nella molecola. Se la molecola ha catena ramificata ha un punto di fusione più alto e di ebollizione più basso della molecola "normale". Sono composti non polari e tra le loro molecole esistono deboli interazioni, dette forze di dispersione. Hanno densità < di H_2O.

I primi 4 sono gas, da 5 a 17 liquidi e da 17 in poi solidi.

QUALI SONO LE REAZIONI CARATTERISTICHE DEGLI ALCANI?

La reazione più importante è l'OSSIDAZIONE, detta COMBUSTIONE; grazie ad essa gli idrocarburi saturi vengono usati come combustibili per riscaldamento e carburanti.

$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ COMBUSTIONE TOTALE