

Alcani

Generalità e proprietà degli alcani

Gli alcani sono idrocarburi che impiegano solo [legami singoli \(legami di tipo sigma \$\sigma\$ \)](#).

La formula generale degli alcani è C_nH_{2n+2} , dove $n = 1, 2, 3, 4$, ecc. Pertanto:

per $n = 1$ CH_4 (metano)

per $n = 2$ C_2H_6 (etano)

per $n = 3$ C_3H_8 (propano)

per $n = 4$ C_4H_{10} (butano)

per $n = 5$ C_5H_{12} (pentano)

ecc.

Ovvero:

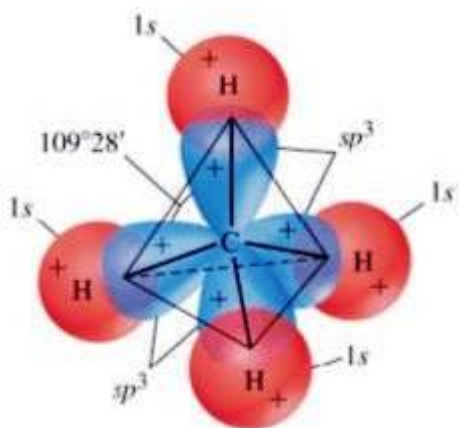
metano	CH_4
etano	CH_3-CH_3
propano	$CH_3-CH_2-CH_3$
butano	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
pentano	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
etc	

TABELLA 3.1 Nomi, formule molecolari e formule di struttura abbreviate dei primi 20 alcani con catene non ramificate

Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata
metano	CH_4	CH_4	undecano	$C_{11}H_{24}$	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
etano	C_2H_6	CH_3CH_3	dodecano	$C_{12}H_{26}$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
propano	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	tridecano	$C_{13}H_{28}$	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
butano	C_4H_{10}	$CH_3(CH_2)_2CH_3$	tetradecano	$C_{14}H_{30}$	$CH_3(CH_2)_{12}CH_3$
pentano	C_5H_{12}	$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentadecano	$C_{15}H_{32}$	$CH_3(CH_2)_{13}CH_3$
esano	C_6H_{14}	$CH_3(CH_2)_4CH_3$	esadecano	$C_{16}H_{34}$	$CH_3(CH_2)_{14}CH_3$
eptano	C_7H_{16}	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	eptadecano	$C_{17}H_{36}$	$CH_3(CH_2)_{15}CH_3$
ottano	C_8H_{18}	$CH_3(CH_2)_6CH_3$	ottadecano	$C_{18}H_{38}$	$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$
nonano	C_9H_{20}	$CH_3(CH_2)_7CH_3$	nonadecano	$C_{19}H_{40}$	$CH_3(CH_2)_{17}CH_3$
decano	$C_{10}H_{22}$	$CH_3(CH_2)_8CH_3$	eicosano	$C_{20}H_{42}$	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$

Gli alcani sono anche chiamati **idrocarburi saturi** perché, per un dato numero di atomi di carbonio, contengono il più alto numero possibile di atomi di idrogeno. Il carbonio negli alcani ha sempre una [ibridazione \$sp^3\$](#) e sono presenti solo [legami singoli](#), perciò la configurazione di questa classe di composti è quella tetraedrica.

Nel metano, ad esempio, ci sono 4 legami sigma (σ), nati dalla sovrapposizione dei 4 orbitali ibridi sp^3 del carbonio con 4 orbitali di tipo s dell'idrogeno.



Struttura del metano

Isomeria degli alcani

Gli alcani, come molti altri composti organici, possono dare isomeri di struttura detti anche isomeri strutturali o isomeri di catena. Per i primi tre termini degli alcani non ci sono problemi di questo tipo, ma con il butano si sono isolati due composti che corrispondono alla stessa formula bruta (C_4H_{10}) ma che presentano proprietà fisiche diverse. Questi sono il *n*-butano e l'isobutano:

n-butano	Isobutano (2-metilpropano)
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$	$ \begin{array}{c} CH_3 - CH - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array} $

Isomeri di struttura del butano: si definisce "normale" la struttura lineare, mentre si definisce "iso" la struttura in cui un metile è legato al secondo atomo di C della catena lineare.

Come indicato nella tabella seguente, all'aumentare del numero di atomi di carbonio, aumenta anche il numero dei possibili isomeri:

Nomi	Formule	Numero possibili isomeri
metano	CH_4	1
etano	C_2H_6	1
propano	C_3H_8	1
butano	C_4H_{10}	2
pentano	C_5H_{12}	3
esano	C_6H_{14}	5
eptano	C_7H_{16}	9
ottano	C_8H_{18}	18
nonano	C_9H_{20}	35
decano	$C_{10}H_{22}$	75

Gruppi Alchilici

Nomenclatura di gruppi alchilici

Si dicono alchilici quei gruppi che contengono un atomo di idrogeno in meno rispetto all'alcano corrispondente (cioè a quello con lo stesso numero di atomi di carbonio).

Per ottenere il nome dei gruppi alchilici, il suffisso *-ano* viene sostituito dal suffisso *-ile*.

Così:

CH₄ è metano, CH₃– è metile;

CH₃CH₃ è etano, CH₃CH₂– è etile.

Nomi e simboli abbreviati per i più comuni gruppi alchilici

I nomi e i simboli abbreviati per i più comuni gruppi alchilici sono riportati nella tabella seguente:

Gruppo	Nome	Abbreviazione
CH ₃ -	Metile	Me
CH ₃ CH ₂ -	Etile	Et
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -Propile	<i>n</i> -Pr
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_3 \\ \\ \phantom{\text{CH}_3\text{-CH-CH}_3} \end{array}$	Isopropile	<i>i</i> -Pr
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -Butile	<i>n</i> -Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Isobutile	<i>i</i> -Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>sec</i> -Butile	<i>s</i> -Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>ter</i> -Butile o <i>t</i> -Butile	<i>t</i> -Bu
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	<i>n</i> -Pentile o <i>n</i> -Amile	<i>n</i> -Am

Si noti che i nomi *sec*-butile e *ter*-butile sono utilizzati per quei casi in cui i punti di attacco sono situati su atomi di carbonio che sono legati rispettivamente ad altri due o ad altri tre atomi di C.

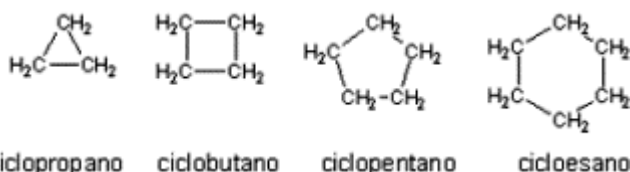
In chimica organica, molto spesso il simbolo R– viene usato per indicare un radicale alchilico qualunque; allo stesso modo il simbolo R–H viene usato per indicare un idrocarburo qualunque e il simbolo R–Cl per indicare un cloruro alchilico qualsiasi.

Cicloalcani

Generalità, proprietà e analisi conformazionale dei cicloalcani

I **cicloalcani**, che sono chiamati anche **nafteni** o **cicloparaffine**, sono idrocarburi ciclici che hanno formula generale C_nH_{2n} (identica a quella degli [alcheni](#) dei quali sono [isomeri strutturali](#)) in cui $n=1, 2, 3$, ecc.

Le strutture e i nomi dei primi quattro cicloalcani sono le seguenti:



Anelli che contengono da 5 a 7 atomi di carbonio vengono definiti **anelli comuni**, mentre quelli a 3 o 4 atomi vengono definiti **piccoli cicli**, quelli a 8-10 atomi di carbonio **cicli medi** e infine quelli a 12 o più atomi sono chiamati **macrocicli** o **cicli larghi**.

I cicli comuni e i macrocicli sono simili agli idrocarburi aciclici per la maggior parte delle proprietà fisiche e chimiche, mentre sia i cicli piccoli che quelli medi mostrano proprietà abbastanza differenti. La caratteristica inusuale degli anelli piccoli deriva dal fatto che i [carboni a ibridazione \$sp^3\$](#) tendono ad avere angoli di legame vicini al valore tetraedrico ($109,5^\circ$) mentre le richieste geometrie degli anelli piccoli riducono questi angoli a valori inferiori.

Classificazione degli atomi di carbonio

Carbonio primario, secondario, terziario e quaternario

Gli atomi di carbonio vengono spesso classificati in base al numero di altri atomi di carbonio a cui sono legati; pertanto gli atomi di carbonio possono essere classificati in:

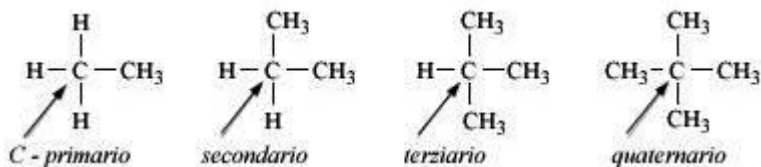
- primari;
- secondari;
- terziari;
- quaternari.

Un atomo di carbonio è detto **primario** se è legato unicamente ad un altro atomo di carbonio.

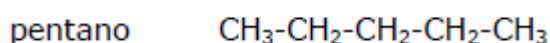
Un atomo di carbonio è detto **secondario** se è legato ad altri due atomi di carbonio.

Un atomo di carbonio è detto **terziario** se è legato ad altri tre atomi di carbonio.

Un atomo di carbonio è detto **quaternario** se è legato ad altri quattro atomi di carbonio.



Nella molecola:



I carboni in posizione:

C1 e C5 sono carboni primari;

mentre i carboni in posizione:

C2, C3 e C4 sono carboni secondari.

Riassumendo: un atomo di carbonio può essere classificato come primario, secondario, terziario o quaternario a seconda che sia legato ad uno, a due, a tre o a quattro altri atomi di carbonio.

Classificazione degli atomi di idrogeno

Gli atomi di idrogeno possono essere classificati in primari, secondari e terziari.

Un atomo di idrogeno è detto primario se è legato ad un carbonio primario.

Un atomo di idrogeno è detto secondario se è legato ad un carbonio secondario.

Un atomo di idrogeno è detto terziario se è legato ad un carbonio terziario.

Riassumendo: un atomo di idrogeno può essere classificato come primario, secondario o terziario a seconda che sia legato ad un atomo di carbonio primario, secondario o terziario.

Proprietà fisiche

Gli alcani a catena lineare dal metano al butano sono gassosi ed inodori, dal pentano al pentadecano (C₁₅) sono liquidi ed i restanti sono solidi ed inodori.

Le caratteristiche fisiche ([punto di ebollizione](#), [punto di fusione](#), [densità](#) e [viscosità](#)) di questa classe omologa, variano con il peso molecolare. Gli isomeri lineari bollono a temperatura più alta di quelli ramificati. Così, ad esempio il n-butano, visto in precedenza, bolle a temperatura più alta dell'isobutano.

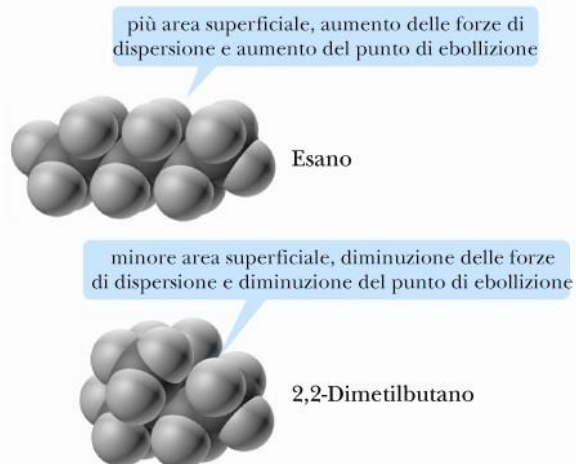
TABELLA 3.4 Proprietà fisiche di alcuni alcani non ramificati

Nome	Formula di struttura abbreviata	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	*Densità del liquido (g/mL a 0°C)
metano	CH ₄	-182	-164	(gas)
etano	CH ₃ CH ₃	-183	-88	(gas)
propano	CH ₃ CH ₂ CH ₃	-190	-42	(gas)
butano	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	-138	0	(gas)
pentano	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	-130	36	0.626
esano	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	-95	69	0.659
eptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	-90	98	0.684
ottano	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	-57	126	0.703
nonano	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	-51	151	0.718
decano	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	-30	174	0.730

* Per confronto, la densità di H₂O è 1 g/mL a 0°C.

TABELLA 3.5 Proprietà fisiche di alcani isomerici di formula molecolare C₆H₁₄

Nome	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Densità (g/mL)
esano	-95	69	0.659
3-metilpentano	-6	64	0.664
2-metilpentano	-23	62	0.653
2,3-dimetilbutano	-129	58	0.662
2,2-dimetilbutano	-100	50	0.649



Gli alcani sono sostanze non polari e quindi insolubili in acqua ma sono buoni solventi per numerose sostanze organiche non polari. Hanno un lieve ma caratteristico odore di benzina. Hanno densità massima pari a 0,8 g/mL, per cui galleggiano sull'acqua.

Tra molecole non polari (come quelle degli alcani) si esercitano deboli forze attrattive note come [forze di London](#). L'intensità di queste forze cresce al crescere delle dimensioni molecolari: è per questo motivo che lo stato fisico degli alcani passa gradualmente - al crescere del numero di atomi di C - da gassoso a liquido a infine solido.

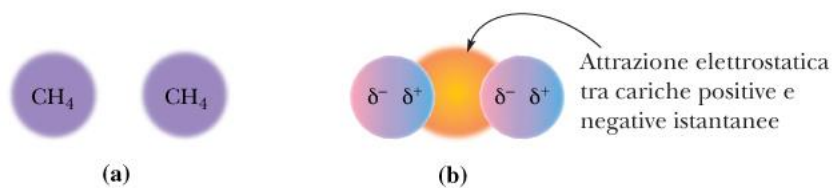
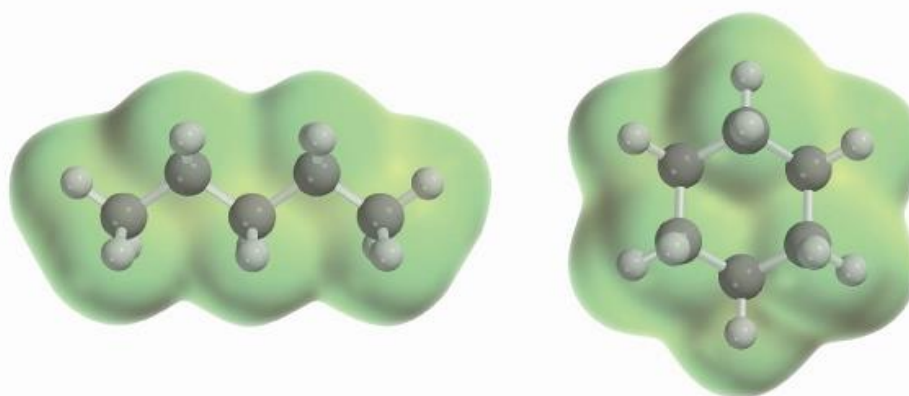


Figura 3.12

Forze di dispersione. (a) La distribuzione media della densità elettronica in una molecola di metano è simmetrica e non esiste polarità. (b) La polarizzazione istantanea di una molecola induce la polarizzazione istantanea di una molecola adiacente. Le attrazioni elettrostatiche tra cariche parziali positive e negative istantanee sono chiamate *forze di dispersione*.



Pentano e ciclopentano. I modelli di densità elettronica non mostrano segni di alcuna polarità negli alcani e nei cicloalcani.

Preparazione degli alcani

Distillazione frazionata del petrolio: cracking e reforming

Petrolio e gas naturale sono le principali fonti degli alcani. Per [distillazione frazionata](#) del petrolio è possibile ottenere varie frazioni ciascuna delle quali è una miscela complessa di idrocarburi. Alcune frazioni vengono sfruttate direttamente, mentre altre frazioni vengono trasformate in altri prodotti tramite procedimento di isomerizzazione, cracking, alchilazione e reforming catalitico.

Idrogenazione catalitica degli alcheni

Gli alcani possono essere ottenuti per idrogenazione degli alcheni tramite idrogeno e catalizzatore. Questo processo prevede una sin-addizione dell'idrogeno al doppio legame dell'alchene.

Distillazione frazionata del petrolio

Preparazione degli alcheni tramite distillazione frazionata del petrolio: cracking e reforming

Le principali fonti industriali da cui ricavare gli alcani sono i gas naturali e il petrolio.

Il petrolio greggio è una miscela di idrocarburi che sono principalmente degli **alcani**, ma esso può contenere anche quantità variabili di **nafteni (cicloalcani)** e composti aromatici. Essi possono venire separati tramite **distillazione frazionata** in una serie di frazioni a seconda dei rispettivi punti di ebollizione e massa molecolare. Ogni frazione così ottenuta è una miscela di idrocarburi contenente alcani in un intervallo di atomi di carbonio abbastanza ampio. Una definizione comune delle frazioni è la seguente:

Frazione	Temperatura di distillazione (°C)	Numero di atomi di carbonio
Gas	< 20	C ₁ ÷ C ₄
Etere di petrolio	20 ÷ 60	C ₅ ÷ C ₇
Benzina	40 ÷ 200	C ₅ ÷ C ₁₀ e cicloalcani
Cherosene	175 ÷ 325	C ₁₂ ÷ C ₁₈ e aromatici
Gasolio	> 275	> C ₁₂
Olio lubrificante	Liquidi non volatili	Lunghe catene legate a cicloalcani
Asfalto	Solidi non volatili	Anelli policiclici

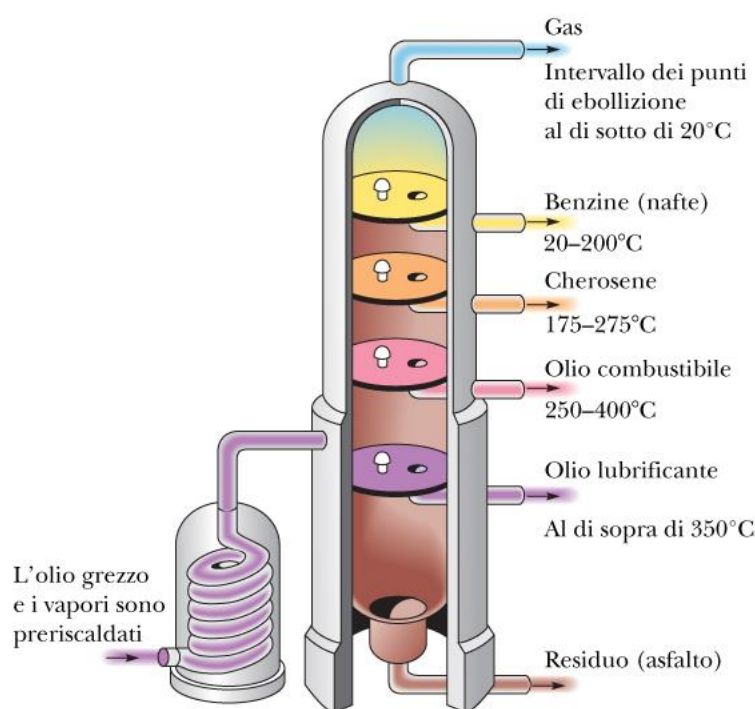


Figura 3.13

Distillazione frazionata del petrolio. Le frazioni più leggere, più volatili, sono rimosse dalla parte alta della colonna mentre le frazioni più pesanti, meno volatili, dal basso.

Alcune frazioni del petrolio vengono sfruttate direttamente, mentre altre frazioni vengono trasformate.

Queste frazioni differenti del petrolio hanno usi differenti, ma le quantità in cui si trovano nel greggio non corrispondono molto spesso a quelle richieste dal mercato. Sono state perciò

sviluppare delle tecniche per ottenere molecole piccole partendo da quelle più grandi, e viceversa, a seconda delle esigenze.

Le principali operazioni effettuate nella raffinazione del greggio sono:

- **isomerizzazione;**
- **cracking;**
- **alchilazione;**
- **reforming catalitico.**

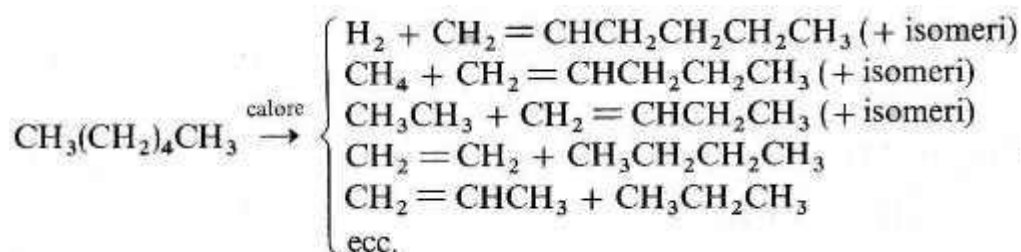
Cracking termico e catalitico

La produzione di benzine dalle frazioni idrocarburiche più altobollenti: il cracking

Il cracking rappresenta una delle operazioni industrialmente più importanti nell'industria petrolifera. Con questo processo, infatti, si trasformano gli alcani (e più in generale gli idrocarburi) più pesanti in una serie di sostanze più piccole e più altamente ramificate, e quindi decisamente più pregiate. Tra queste, una buona percentuale è costituita da gas e benzine che presentano un numero di ottano particolarmente elevato.

Il cracking si ottiene scaldando in assenza di ossigeno e ad alte temperature gli alcani; in queste condizioni essi si frammentano in alcani ed alcheni più piccoli e più altamente ramificati.

Ad esempio il *n*-esano viene degradato principalmente in metano, etilene, propene, butene e butadiene.



Nell'industria petrolifera questo processo è noto con il nome di **cracking termico**; il meccanismo procede per formazione e frammentazione di radicali.

Cracking catalitico

Intorno agli anni 1940 il **cracking catalitico** prese il sopravvento sul cracking termico ed è oggi il processo più utilizzato.

Nel cracking catalitico viene impiegato un catalizzatore, come cromoallumina. La possibilità di isomerizzazione fa sì che i prodotti del processo possano essere idrocarburi con catene laterali; questo costituisce un notevole vantaggio in quanto gli idrocarburi ramificati presentano un numero di ottano molto maggiore di quelli lineari e quindi un pregio maggiore.

La caratteristica principale del cracking catalitico è la formazione di coke che disattiva il catalizzatore eterogeneo depositandosi sulla sua superficie. La formazione di coke è una conseguenza inevitabile del processo di cracking. Per tale motivo, il cracking catalitico si realizza oggi sfruttando un sistema di rapida rigenerazione del catalizzatore ottenuto bruciando con aria il coke.

Reforming catalitico

Come avviene il processo industriale di reforming catalitico

Il reforming catalitico è un processo chimico che viene sfruttato industrialmente sia per produrre benzine ad alto numero di ottano, sia per produrre idrocarburi aromatici da miscele di alcani e cicloalcani. Ai giorni d'oggi, il benzene, il toluene e gli xileni vengono prodotti tramite reforming catalitico.

Tale processo prevede il passaggio ad alte temperature e ad alte pressioni di idrocarburi alifatici su catalizzatori di platino. Ad esempio, trattando l'eptano per riscaldamento su opportuno catalizzatore si ottiene il toluene.

In un processo di reforming catalitico si possono verificare contemporaneamente [isomerizzazione](#), deidrogenazione, deidrociclizzazione e cracking

Reazioni degli alcani

Principali reazioni degli alcani

Gli alcani sono caratterizzati dalla loro scarsa reattività. Se si verificano delle reazioni, esse tendono ad essere piuttosto non selettive, a meno che certe parti della molecola non siano molto diverse dal resto della molecola stessa.

Vengono di seguito elencate le principali reazioni degli alcani.

Ossidazione degli alcani

Quando gli [alcani](#) (e in generale tutti gli idrocarburi) vengono scaldati in presenza di ossigeno, bruciano producendo anidride carbonica, acqua e calore. La produzione di calore è proprio la caratteristica più importante di queste reazioni.

Di seguito sono riportate le reazioni di ossidazione rispettivamente del metano e del propano:



Quando la reazione di ossidazione viene condotta in difetto di ossigeno, vengono invece prodotte grandi quantità di monossido di carbonio, un gas altamente nocivo per la salute.

Alogenazione degli alcani

Un'altra tipica reazione degli alcani è la reazione di alogenazione. Si tratta di una reazione radicalica che avviene per sostituzione di un atomo di idrogeno dell'alcano con un alogeno.

La reazione, nel caso del metano, è la seguente:



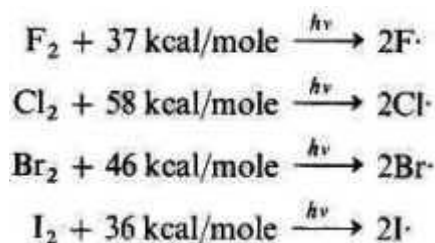
Essa avviene per esposizione alla luce o per riscaldamento a temperature elevate.

Essa è una reazione a catena cioè è una reazione in cui si ottiene grandi quantità di prodotti finali partendo dalla iniziazione con un piccolo numero di specie radicaliche.

Alogenazione di alcani: meccanismo di reazione e aspetti termodinamici

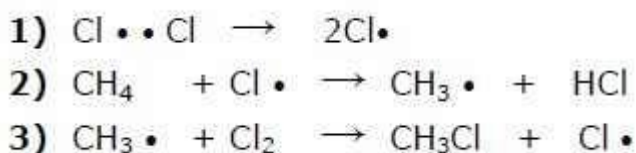
Meccanismo di reazione

La reazione che si svolge è radicalica. Nell'alogenazione degli alcani i radicali (si tratta di atomi o raggruppamenti di atomi con elettroni spaiati) possono essere generati dalla luce; infatti se una **radiazione luminosa** a **frequenza** adatta colpisce una molecola di alogeno, la luce può venir assorbita e il legame alogeno-alogeno si rompe generando due radicali:



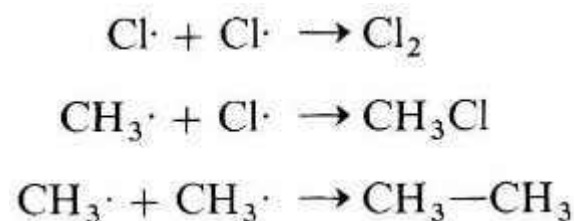
Nel nostro caso (reazione tra CH₄ e Cl₂) il primo stadio della reazione 1) è quindi la **scissione omolitica** del legame Cl–Cl con formazione di due radicali Cl·. Il legame Cl–Cl è più debole sia del legame C–H che del legame C–C; perciò è l'alogeno e non l'alcano che assorbe energia e si scinde omoliticamente.

Nello stadio successivo della reazione 2) il radicale Cl· strappa un H· al CH₄ formando HCl e un radicale metile CH₃· che, nello stadio successivo della reazione 3) attacca il Cl₂ ripristinando il radicale Cl· e producendo CH₃Cl (cloruro di metile).



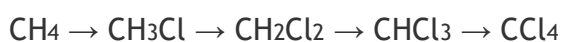
Il radicale Cl· prodotto nel terzo stadio della reazione può nuovamente attaccare una molecola di CH₄ (stadio 2) in una reazione che si ripete a catena.

La reazione viene terminata per accoppiamento di due radicali:



Tuttavia, finché la concentrazione dei radicali è bassa, la propagazione è più probabile da verificarsi della terminazione; è statisticamente improbabile che due radicali possano incontrarsi.

È difficile fermare l'alogenazione radicalica allo stadio della monosostituzione. Nel nostro caso, ad esempio, la reazione può portare alla formazione oltre che al cloruro di metilene (CH₃Cl), anche al diclorometano (CH₂Cl₂), al cloroformio (CHCl₃) e al tetracloruro di metano (CCl₄). Infatti il radicale Cl· ha la possibilità di strappare H· oltre che a CH₄, anche a CH₃Cl, a CH₂Cl₂ e a CHCl₃.



L'alogenazione può avvenire oltre che con il cloro, anche con il fluoro, il bromo e lo iodio. In tutti i casi il primo stadio della reazione è necessariamente la scissione omolitica del legame X–X (in cui X è un generico alogeno) con formazione di due radicali X·.

Lo stadio successivo è l'attacco del radicale X· al CH₄

Se è presente un legame C–H meno forte di quello del metano, ad esempio un legame C–H benilico, allora la bromurazione può essere energeticamente favorita e quindi può verificarsi.

