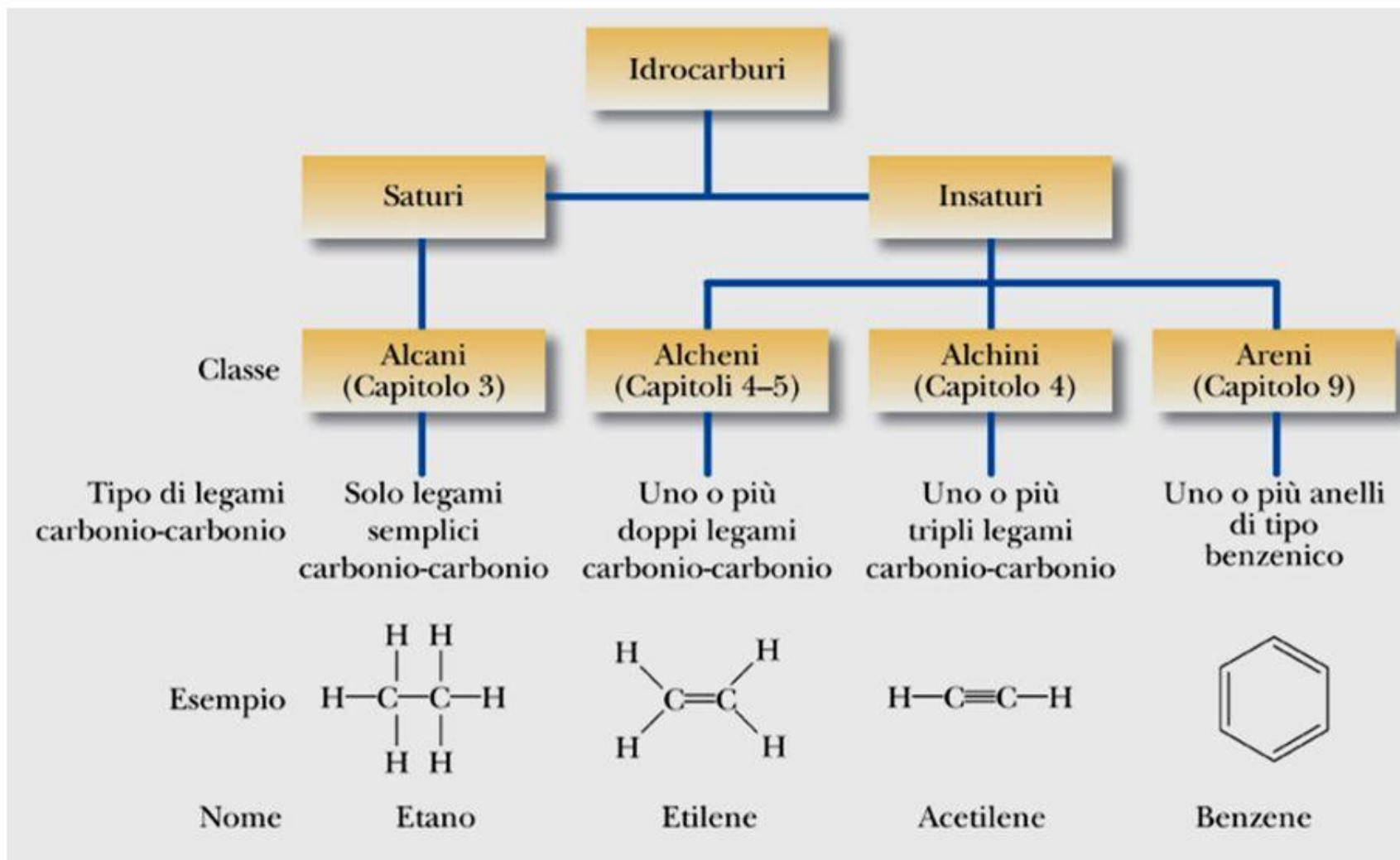


Alcani, cicloalcani e alogenazione radicalica

Classificazione degli idrocarburi



Alcani, Alcheni e Alchini sono chiamati **Idrocarburi Alifatici** (áleiphar = unguento). Gli Areni sono chiamati **Idrocarburi Aromatici**.

Alcani

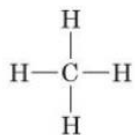
Gli **alcani** sono idrocarburi che contengono solo legami singoli (σ). La formula generale degli alcani è C_nH_{2n+2} , dove $n = 1, 2, 3, 4$, ecc.

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

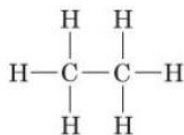
Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata	Nome	Formula molecolare	Formula di struttura abbreviata
metano	CH_4	CH_4	undecano	$C_{11}H_{24}$	$CH_3(CH_2)_9CH_3$
etano	C_2H_6	CH_3CH_3	dodecano	$C_{12}H_{26}$	$CH_3(CH_2)_{10}CH_3$
propano	C_3H_8	$CH_3CH_2CH_3$	tridecano	$C_{13}H_{28}$	$CH_3(CH_2)_{11}CH_3$
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	$C_{20}H_{42}$	$CH_3(CH_2)_{18}CH_3$

Alcani

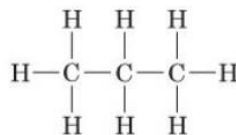
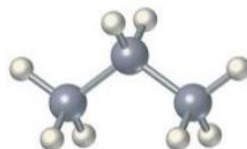
Gli alcani sono anche chiamati idrocarburi saturi perché, per un dato numero di atomi di carbonio, contengono il più alto numero possibile di atomi di idrogeno. Il carbonio negli alcani ha sempre una ibridazione sp^3 e sono presenti solo legami singoli, perciò la geometria del carbonio è tetraedrica.



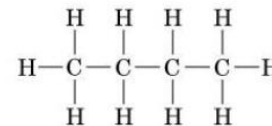
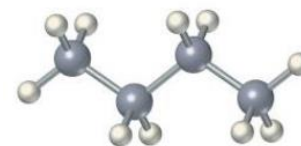
Metano, CH_4



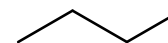
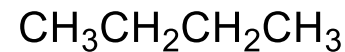
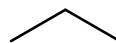
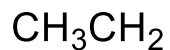
Etano, C_2H_6



Propano, C_3H_8



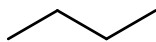
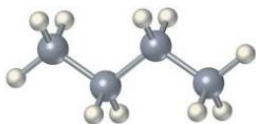
Butano



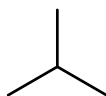
Alcani: isomeria strutturale

Sono **isomeri strutturali (costituzionali)** composti che hanno la stessa formula molecolare (formula bruta) ma diversa connessione tra gli atomi. Sono composti diversi con diverse proprietà fisico-chimiche.

C_4H_{10}

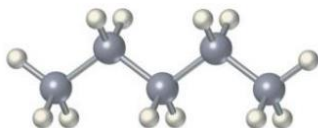


n-butano
alcano lineare

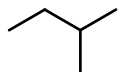
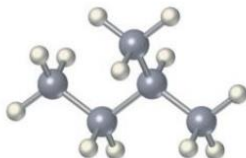


iso-butano
2-Metilpropano
alcano ramificato

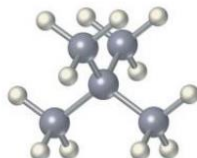
C_5H_{12}



pentano
alcano lineare



2-metilbutano



2,2-dimetilpropano

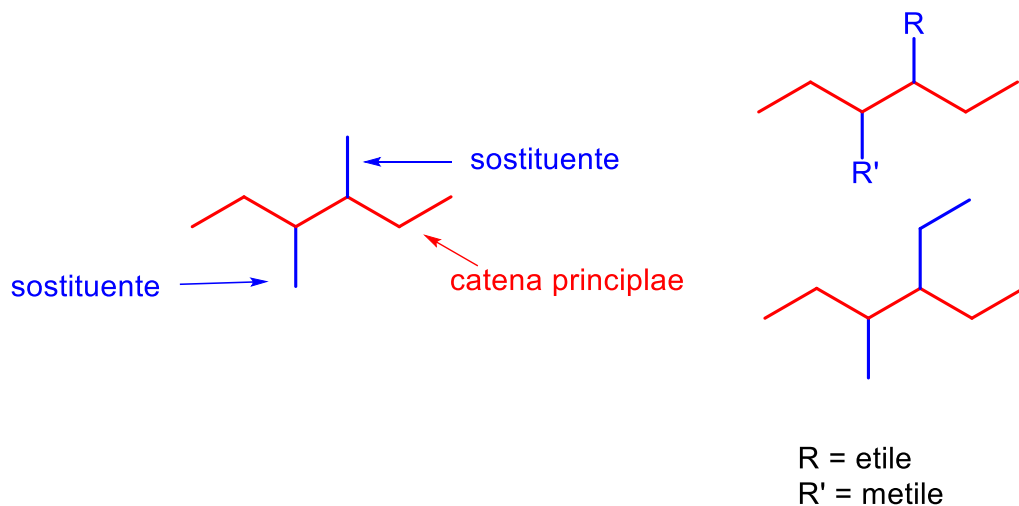
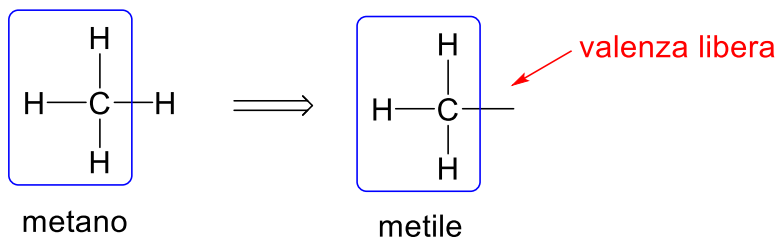
alcani ramificati

Nomi	Formule	Numero possibili isomeri
metano	CH ₄	1
etano	C ₂ H ₆	1
propano	C ₃ H ₈	1
butano	C ₄ H ₁₀	2
pentano	C ₅ H ₁₂	3
esano	C ₆ H ₁₄	5
eptano	C ₇ H ₁₆	9
ottano	C ₈ H ₁₈	18
nonano	C ₉ H ₂₀	35
decano	C ₁₀ H ₂₂	75

Gruppi alchilici (radicali alchilici)

Negli alcani ramificati si identifica una **catena principale** (la più lunga); i gruppi attaccati alla catena principale sono considerati **sostituenti della catena principale** e vengono chiamati **gruppi alchilici**. I gruppi alchilici 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.

In termini generali il sostituente alchilico viene indicato come -R.



Classificazione degli atomi di carbonio



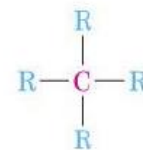
Il carbonio *primario* (1°) è legato ad un altro atomo di carbonio



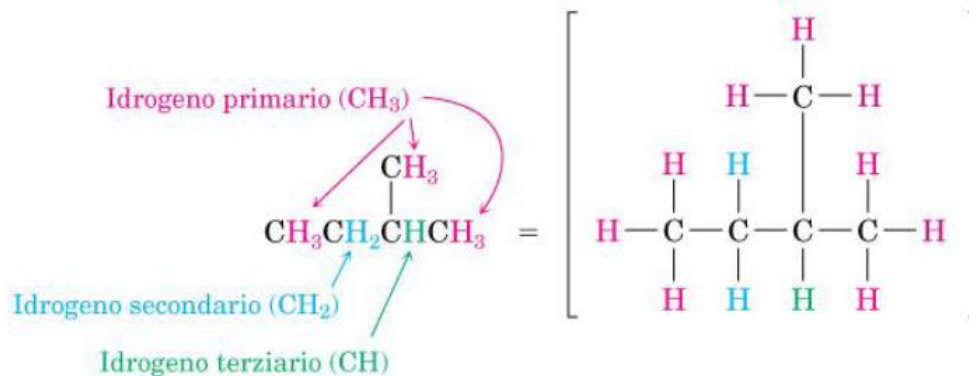
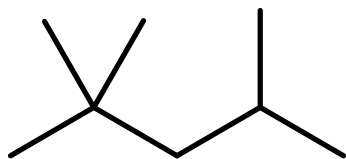
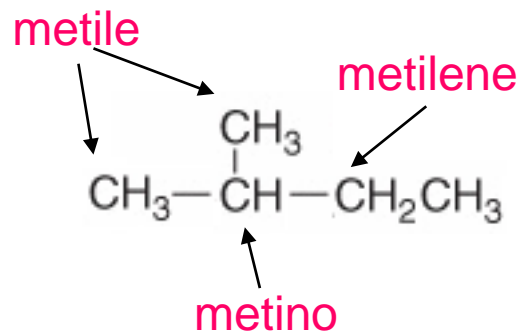
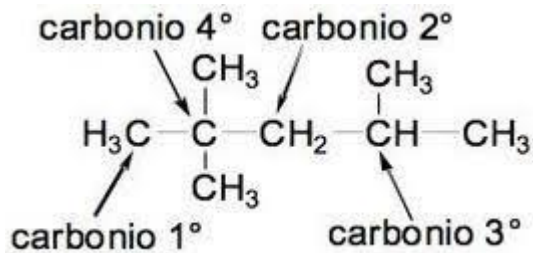
Il carbonio *secondario* (2°) è legato ad altri due atomi di carbonio



Il carbonio *terziario* (3°) è legato ad altri tre atomi di carbonio



Il carbonio *quaternario* (4°) è legato ad altri quattro atomi di carbonio



Nomenclatura IUPAC

Costruzione del nome

prefisso + infisso + suffisso

- numero di carboni (but-, pent- ecc.)
- presenza di doppi o tripli legami (an-, en-, in-)
- classe chimica (-o, -e, -olo, -ale, -one, ecc.)

et-an-o

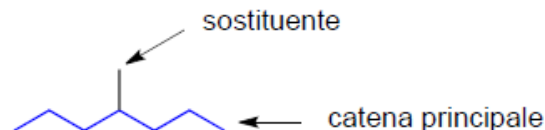
et-en-e

et-in-o

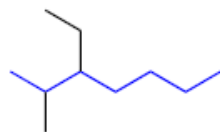
1. Agli alcani lineari il nome è assegnato in base al numero degli atomi di carbonio presenti:

Metano, etano, propano, butano, pentano, esano, eptano, ottano, nonano, decano, undecano, dodecano, ...

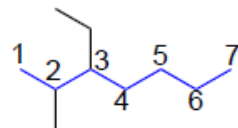
2. Per alcani contenenti catene di carbonio ramificate, si individua la catena principale:



3. Se due o più catene, nell'ambito della struttura, hanno la stessa lunghezza, si deve scegliere, come catena principale, quella con il numero maggiore di ramificazioni:

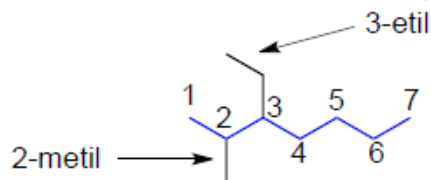


4. Si numerano consecutivamente i carboni della catena principale da una parte all'altra, nella direzione che attribuisce il numero più basso al primo punto di ramificazione:



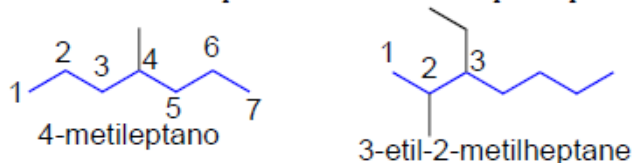
Nomenclatura IUPAC

5. Si assegna il nome a ciascuna ramificazione e si identifica il numero del carbonio della catena principale sul quale essa si trova. (ricorda: isopropile, isobutile, sec-butile, t-butile, neopentile):

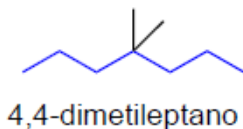


6. Costruisci il nome scrivendo il numero del carbonio della catena principale cui è legato il sostituente. un trattino. il nome del sostituente e il nome

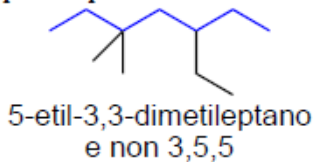
dell'alcano corrispondente alla catena principale:



7. Se la catena principale contiene più sostituenti dello stesso tipo, ognuno di essi riceve il proprio numero. Si utilizzano i prefissi di, tri, tetra e così via, per indicare il numero dei sostituenti uguali:



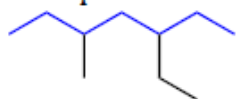
8. Se i gruppi sostituenti sono legati a carboni diversi della catena principale, si confrontano, posizione per posizione, i possibili schemi di numerazione alternative e viene scelto quello che attribuisce il numero più piccolo al primo punto di differenza:



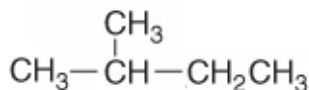
Nomenclatura IUPAC

9. I gruppi sostituenti sono citati nel nome in ordine alfabetico, senza tener conto della loro posizione nella catena principale. Nello stabilire quest'ordine alfabetico, i prefissi numerici di, tri, tetra e così via, così come i prefissi uniti con un trattino t- e sec- sono ignorati, a differenza dei prefissi iso, neo e ciclo che vanno invece considerati.

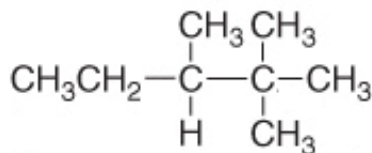
10. Se la scelta della numerazione dei gruppi differenti non può essere effettuata sulla base delle regole precedenti, al gruppo citato per primo viene attribuito il numero più basso:



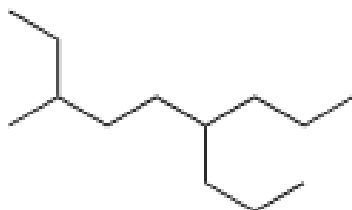
3-etil-5-metileptano
e non 5-etil-3-metileptano



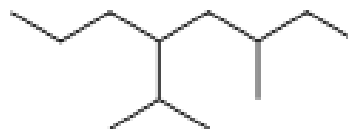
2-metilbutano



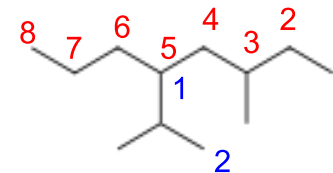
2,2,3-trimetilpentano



3-metill-6-propilnonano



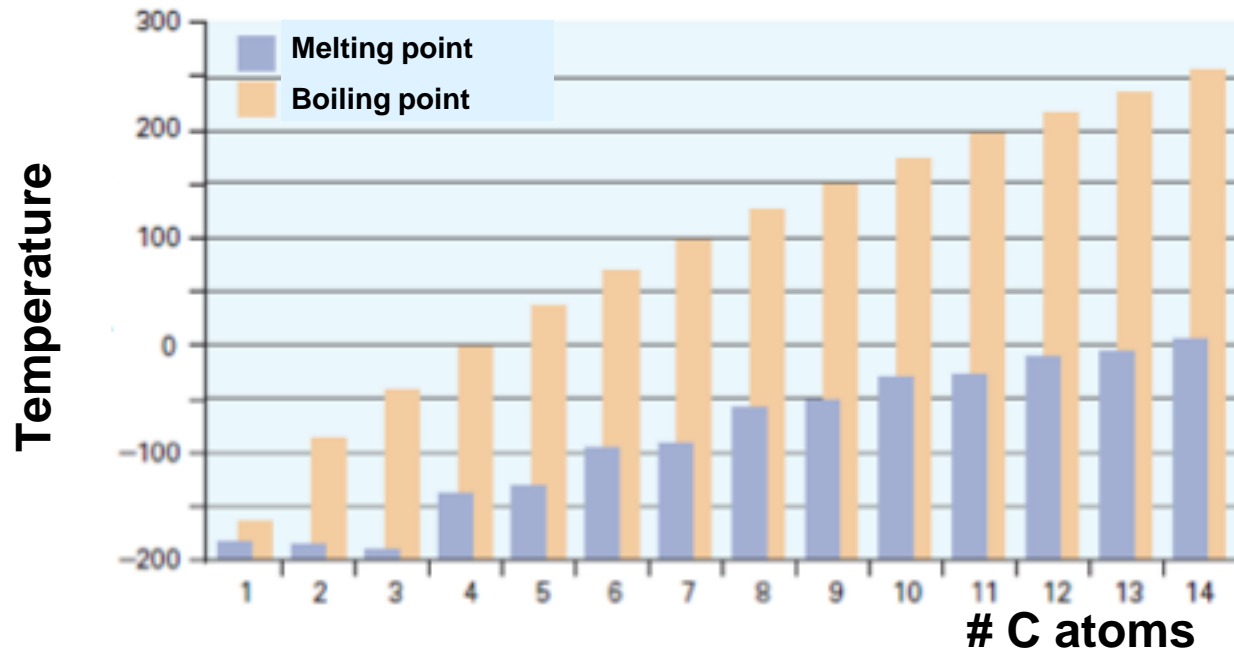
5-isopropil-3-metilottano



5-(1-metiletil)-3-metilottano

Proprietà Fisiche

- Composti apolari, solubili solo in solventi organici poco polari
- Le uniche interazioni intramolecolari sono le interazioni di Van der Waals



Stato fisico a T ambiente: C1-C4 gas /b.p. -160°-0°

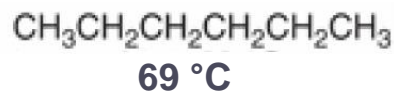
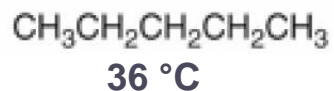
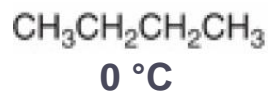
C5-C17 liquidi./m.p. -130°-20°

>C17 solidi

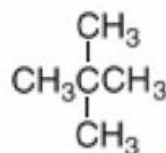
Gli idrocarburi più lunghi (> C20) hanno aspetto e consistenza cerosa (paraffine) e punto di fusione attorno ai 50 °C

Proprietà fisiche

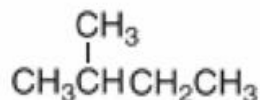
b.p.



L'area superficiale cresce al crescere del numero di C



10 °C



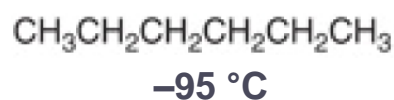
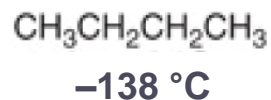
30 °C



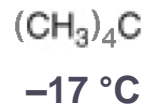
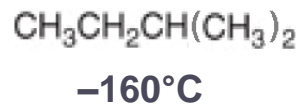
36 °C

L'area superficiale diminuisce al crescere delle ramificazioni

m.p.



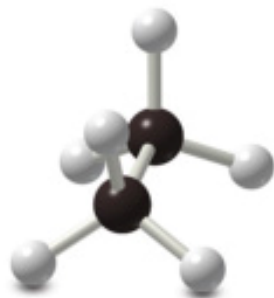
L'area superficiale cresce al crescere del numero di C



Aumenta con la simmetria della molecola

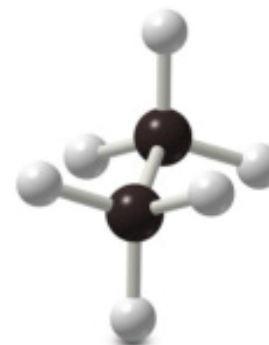
Isomeria conformazionale

Etano



eclissata

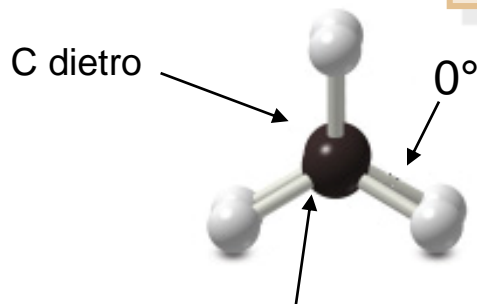
Rotazione di 60°



sfalsata

- Nella conformazione **eclissata** tutti i legami C-H bonds sono allineati.
- Nella conformazione **sfalsata**, i legami C-H di ogni carbonio bisecano gli angoli H-C-H angles degli altri carboni.
- L'angolo H-C-C-H è chiamato angolo diedro (0° nella eclissata e 60° nella conformazione sfalsata).
- Le due strutture sono chiamate conformeri e non hanno la stessa energia per via della tensione torsionale.

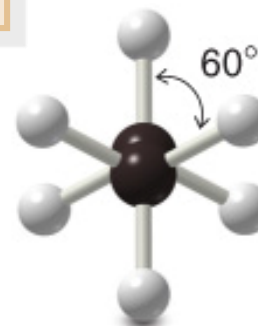
Vista lungo il legame C-C



C davanti

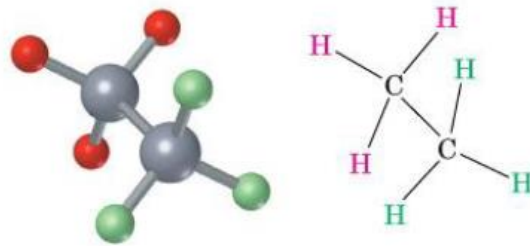
eclissata

Rotazione di 60°

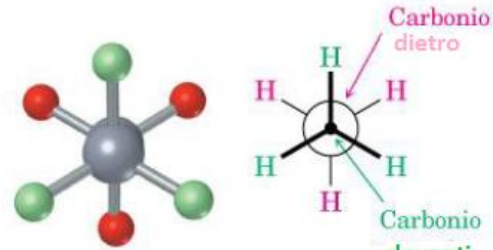


sfalsata

Proiezioni di Newman - etano



Rappresentazione
a cavalletto



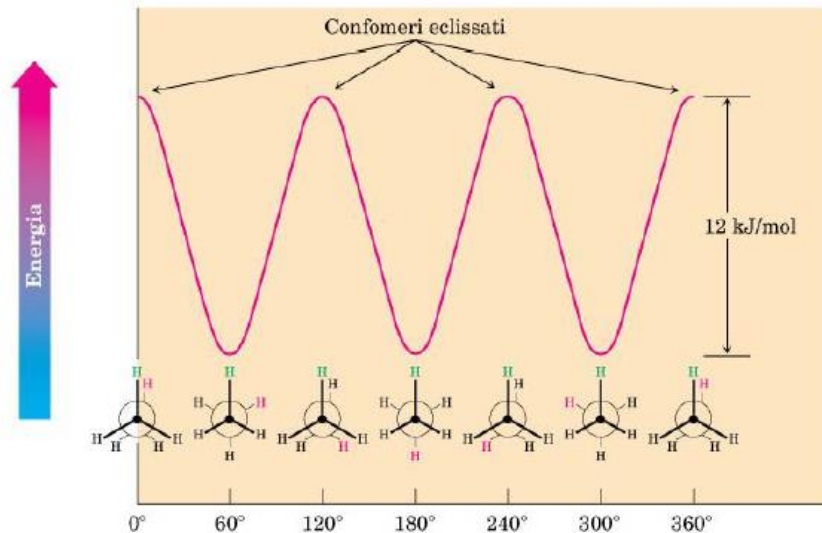
Proiezione
di Newman



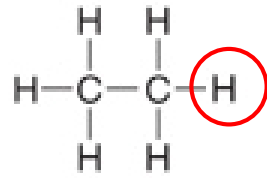
Etano: conformazione
sfalsata

Etano: conformazione
eclissata

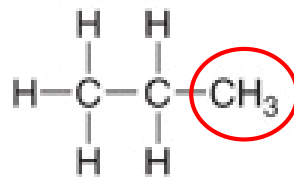
FIGURA 4.3 Grafico dell'energia potenziale in funzione dell'angolo diedro nell'etano. Le conformazioni sfalsate sono più stabili delle conformazioni eclissate di 12 kJ/mol.



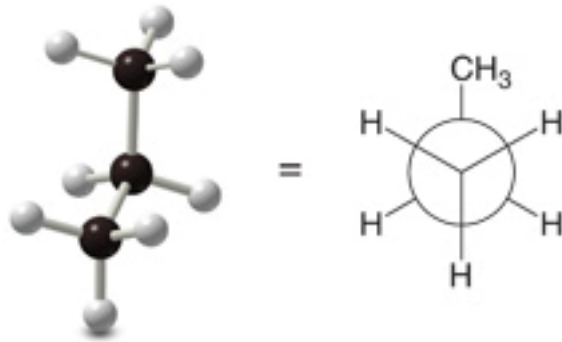
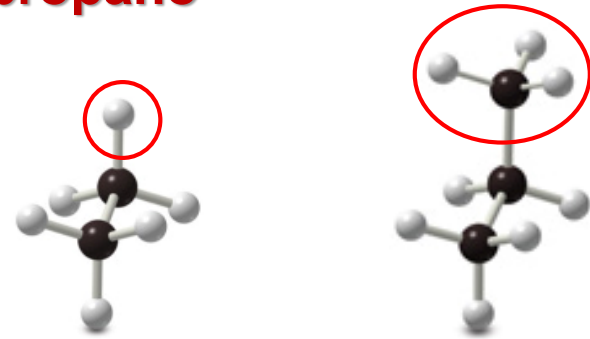
Conformazioni del propano



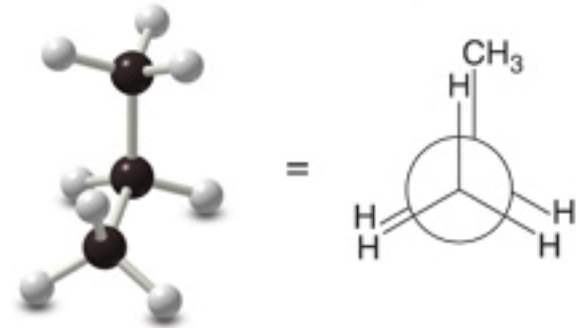
etano



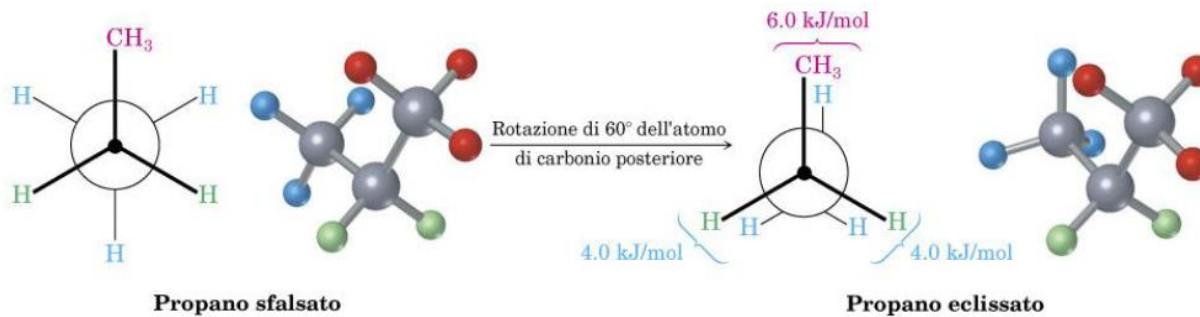
propano



sfalsata



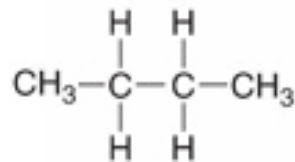
eclissata



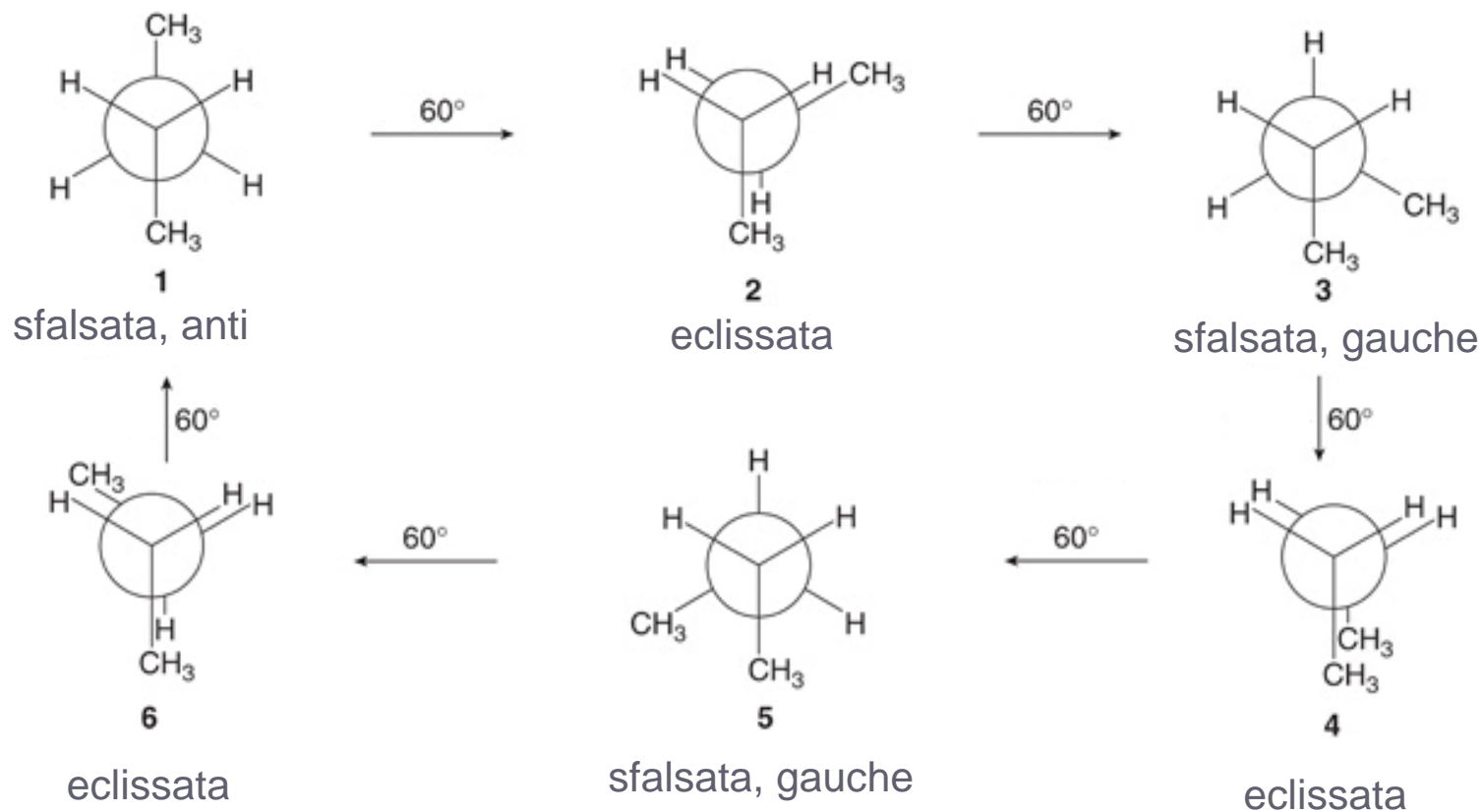
Propano sfalsato

Propano eclissato

Conformazioni del butano

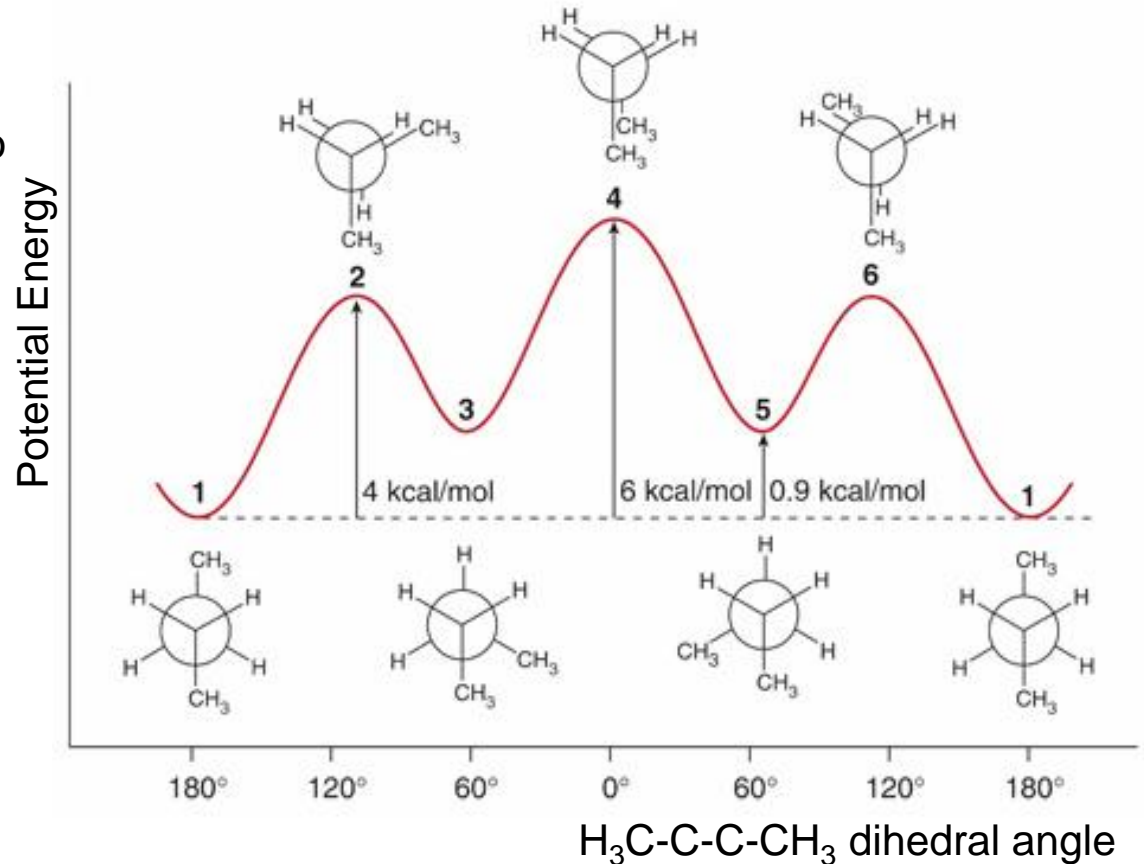


6 conformazioni differenti



Conformazioni del butano

- *Conformazioni sfalsate:*
 - **1** (anti) è il minimo assoluto
 - **3,5** (gauche) sono minimi relativi
- *Conformazioni eclissate:*
 - **4** è il massimo assoluto (CH₃ eclissati)
 - **2,6** minimi relativi



Le varie strutture sono chiamate **conformeri** e non hanno la stessa energia per via della tensione torsionale. Il fenomeno è chiamato **isomeria conformazionale**. I conformeri sono **steroisomeri** perché hanno la stessa formula bruta, la stessa connessione tra gli atomi ma **diversa orientazione degli atomi nello spazio**, dovuta ad una rotazione attorno ad un legame semplice.

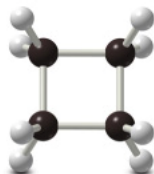
I conformeri sono separati da una barriera energetica rotazionale. Normalmente questa è bassa (poche kcal/mole) e quindi l'equilibrio è veloce e i conformeri non si possono isolare.

Cicloalcani

I cicloalcani hanno formula molecolare C_nH_{2n} e contengono una catena di atomi di carbonio chiusa in un anello.



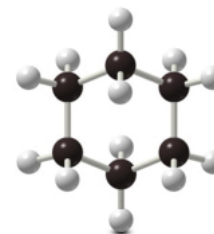
ciclopropano
 C_3H_6



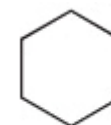
ciclobutano
 C_4H_8



ciclopentano
 C_5H_{10}

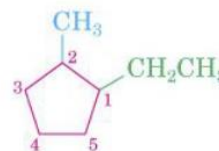
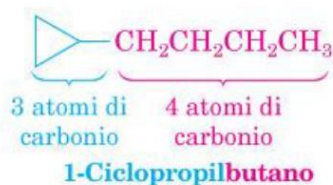


cicloesano
 C_6H_{12}



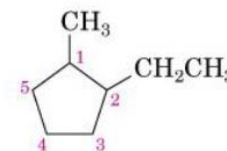
Metilciclopentano

MA

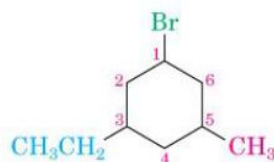


1-Etil-2-metilciclopentano

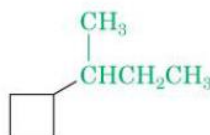
NON



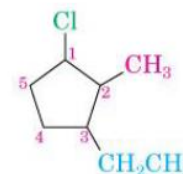
2-Etil-1-metilciclopentano



1-Bromo-3-etil-5-metilcicloesano



(1-Metilpropil)ciclobutano
(o *sec*-Butilciclobutano)

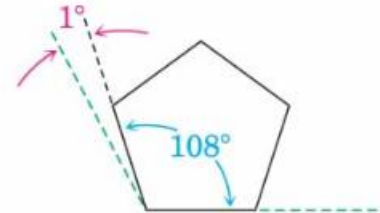
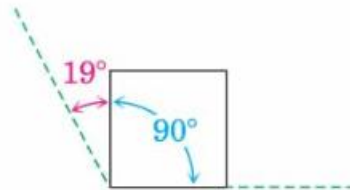
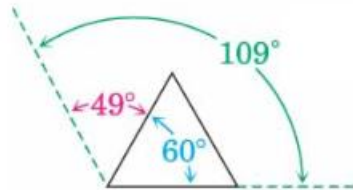


1-Cloro-3-etil-2-metilciclopentano

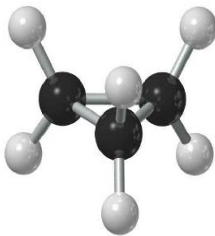
Cicloalcani

La stabilità dei cicloalcani dipende dalla cosiddetta tensione di anello:

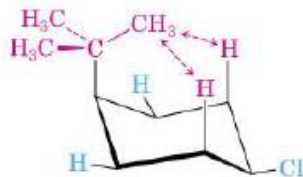
- Tensione angolare, distorsione degli angoli di legame.
- Tensione torsionale, eclissamento di idrogeni o sostituenti
- Tensione sterica: repulsione tra atomi e gruppi non legati tra di loro



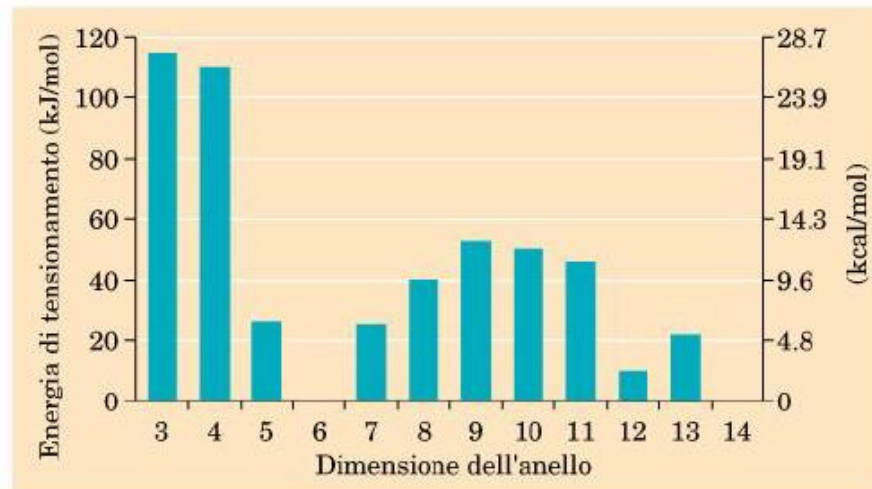
Tensione angolare



Tensione torsionale



Tensione sterica

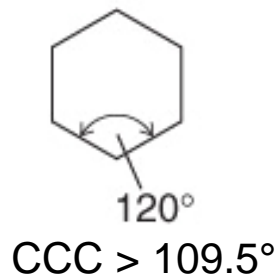


Conformazioni nei cicloalcani: cicloesano

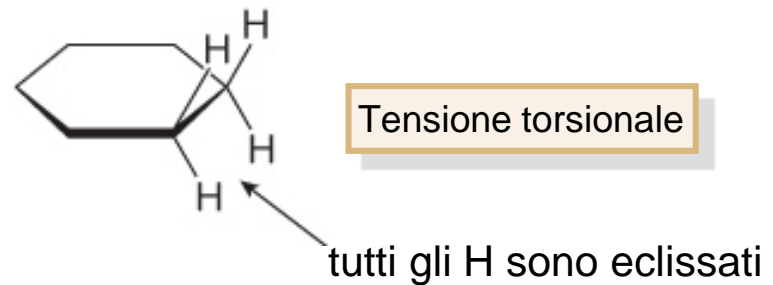
I cicloalcani non sono planari ma assumo conformazioni diverse per diminuire la tensione di anello.

Cicloesano planare

Tensione angolare

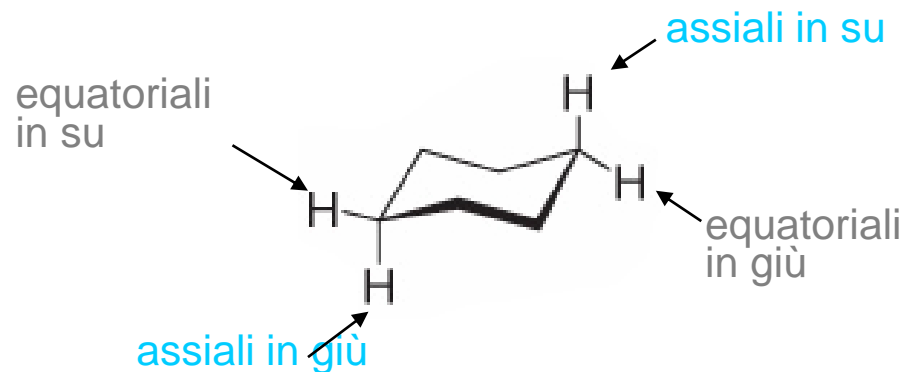
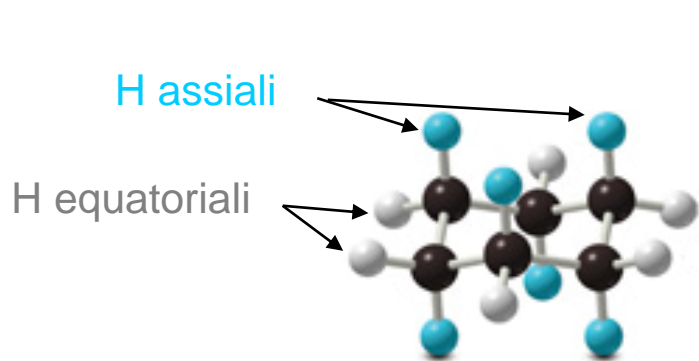
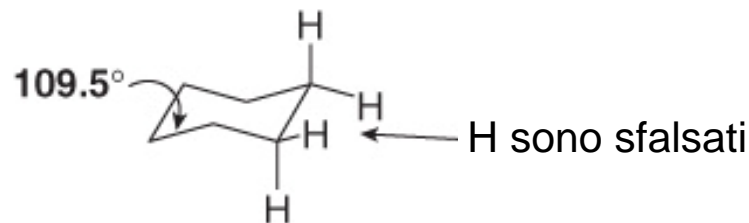


Tensione torsionale

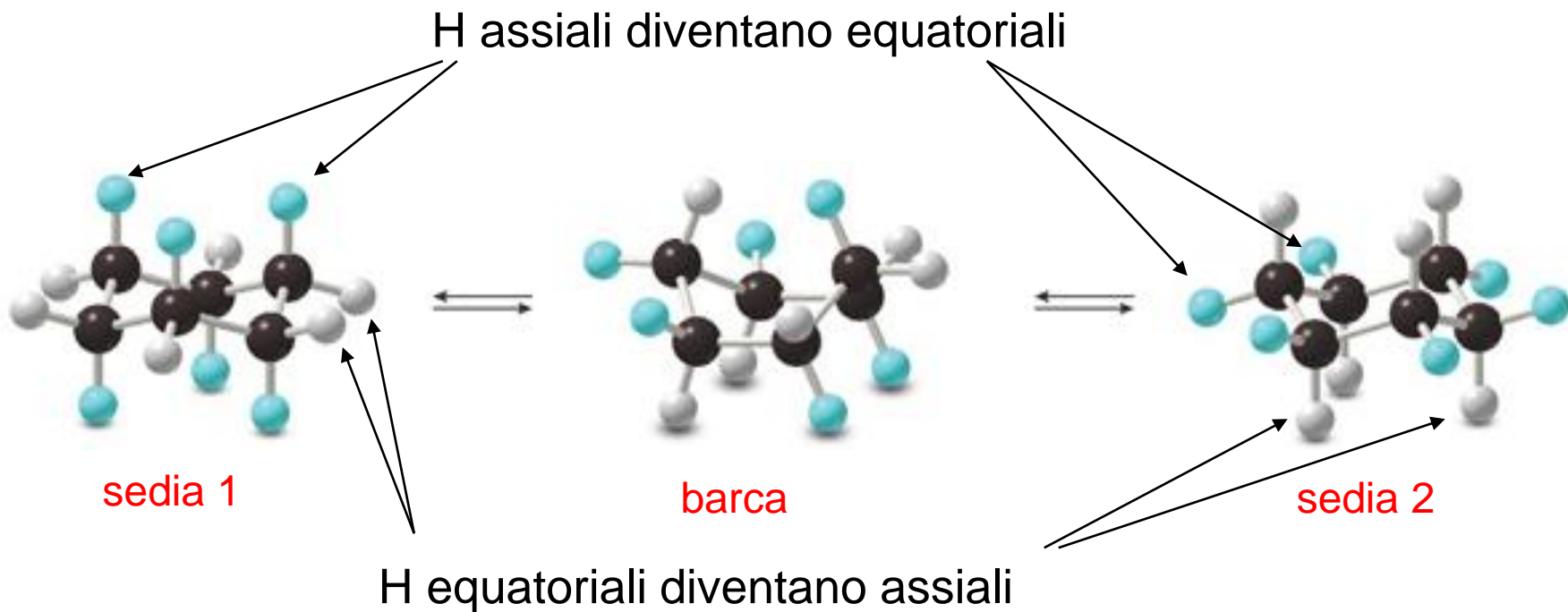
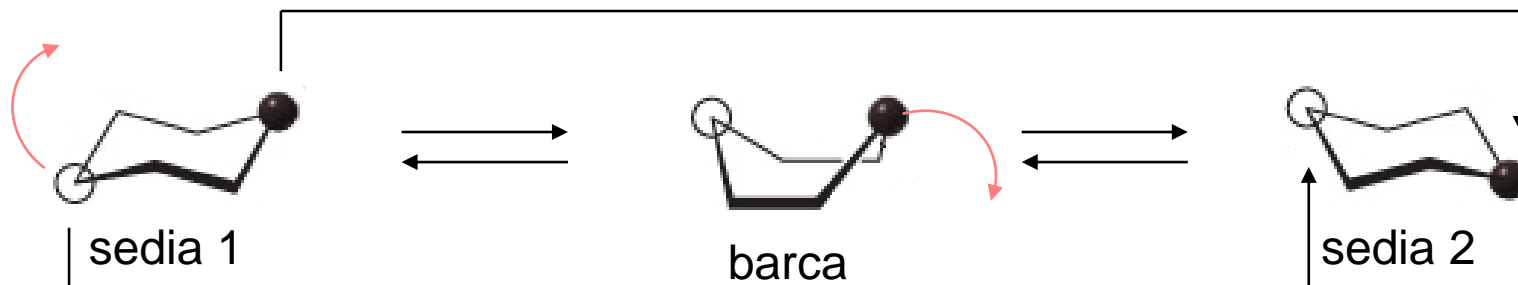


Cicloesano non-planare

Senza tensioni

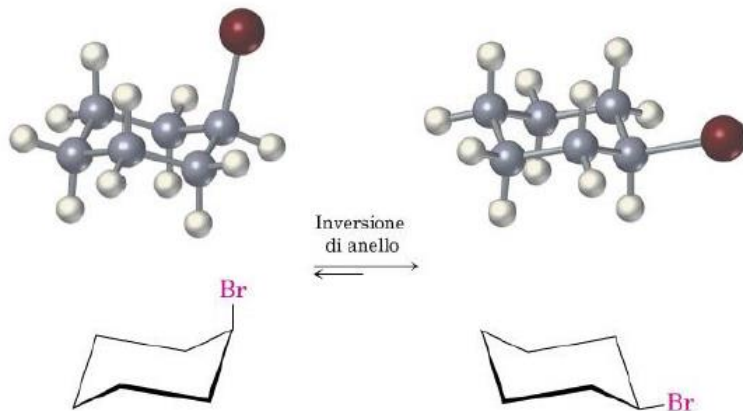


Conformazioni nei cicloalcani: cicloesano



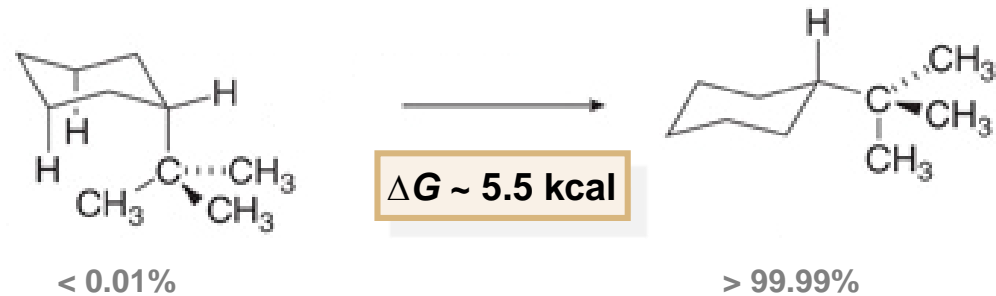
Conformazioni nei cicloalcani: cicloesani sostituiti

Nei cicloesani sostituiti le due conformazioni a sedia non sono equivalenti. La più stabile è quella con i sostituenti più ingombranti in posizione equatoriale. La differenza di stabilità dipende dalle dimensioni del sostituente e nel caso del t-butile esiste solo la conformazione equatoriale e l'equilibrio conformazionale è congelato



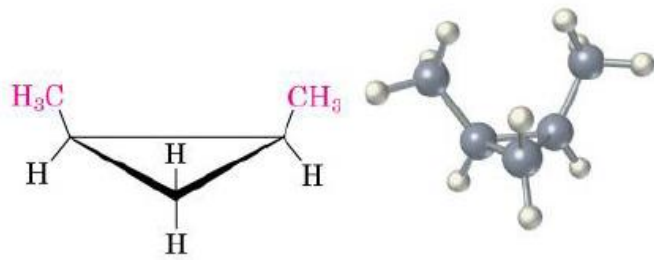
Bromocicloesano assiale

Bromocicloesano equatoriale

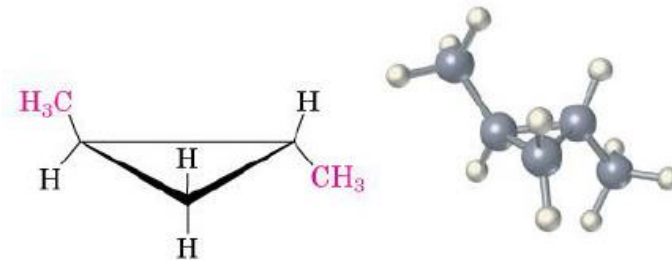


Isomeria CIS/TRANS nei cicloalcani

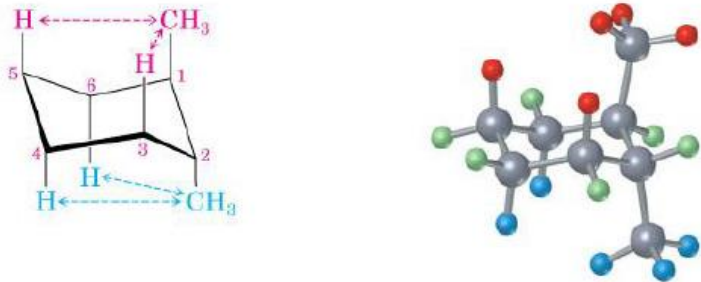
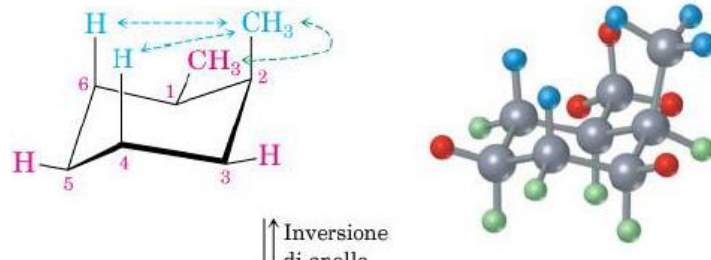
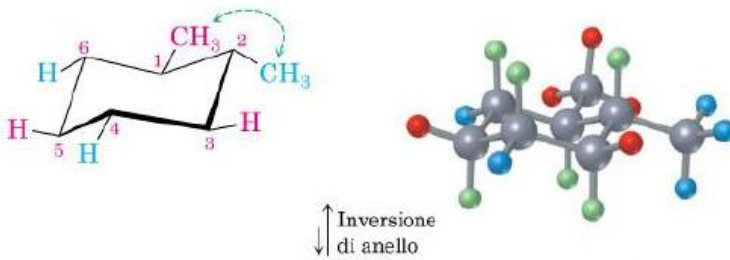
Nei cicloalcani disostituiti i due sostituenti possono stare dalla stessa parte (cis) o da parti opposte del piano (trans). Cicloalcani cis e trans sono **steroisomeri** perché hanno la stessa formula bruta, la stessa connessione tra gli atomi ma **diversa orientazione degli atomi nello spazio**. Per convertire il cis in trans bisogna rompere un legame σ e quindi i due isomeri sono stabili.



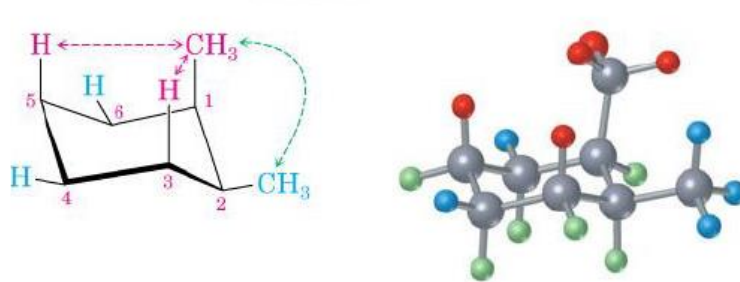
cis-1,2-Dimetilciclopropano



trans-1,2-Dimetilciclopropano



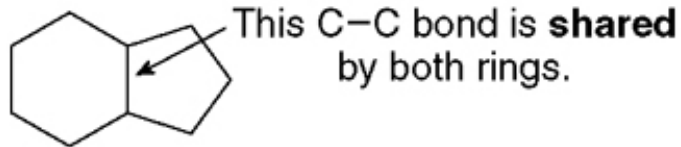
trans-1,2-dimetilcicloesano



cis-1,2-dimetilcicloesano

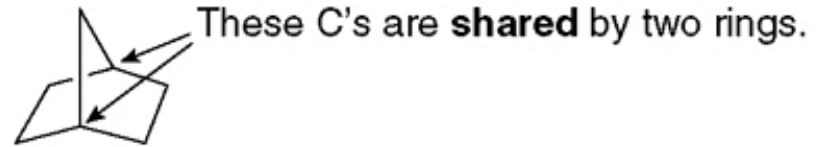
Idrocarburi policiclici

A fused bicyclic system



- One bond is shared by two rings.
- The shared C's are adjacent.

A bridged bicyclic system

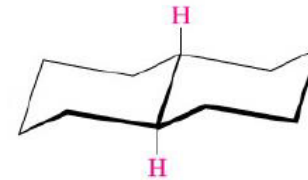


- Two non-adjacent atoms are shared by both rings.

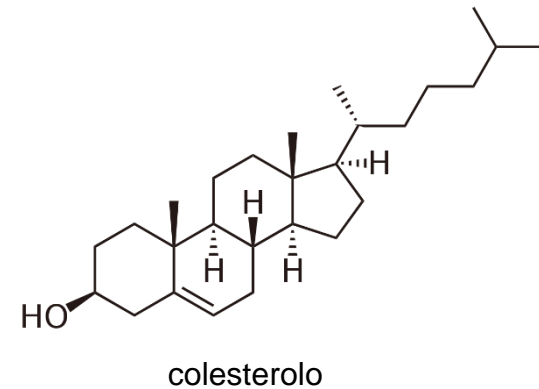
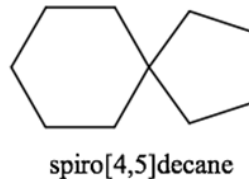
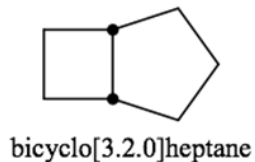
A spiro bicyclic system



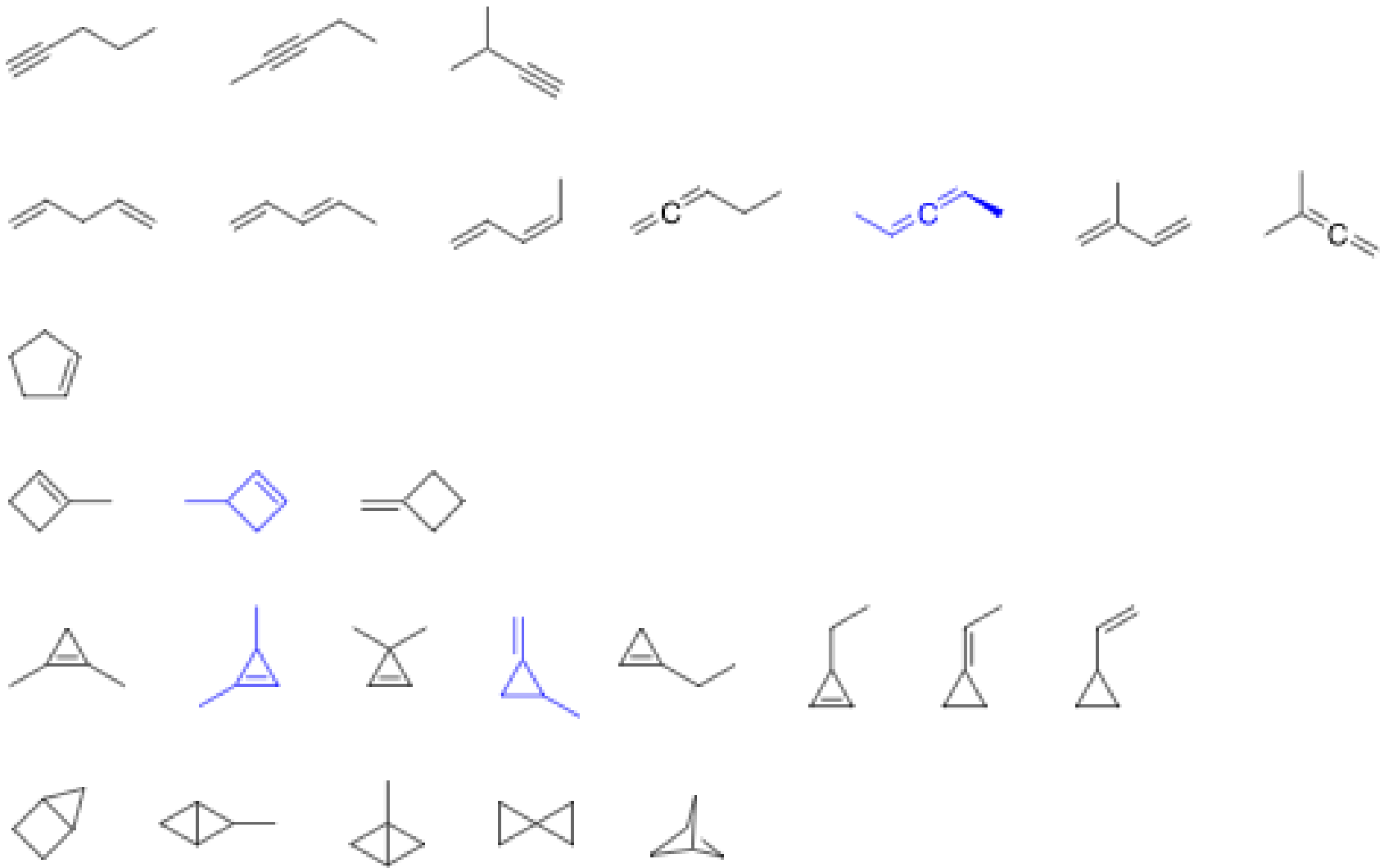
- One atom is shared by two rings



decalina



Isomeri del C₅H₈



Reazioni degli alcani

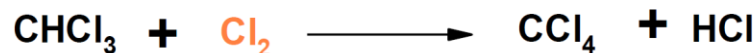
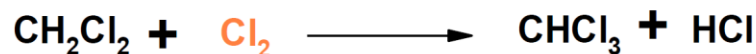
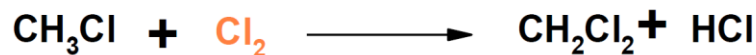
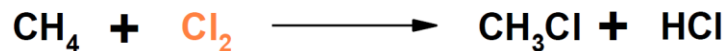
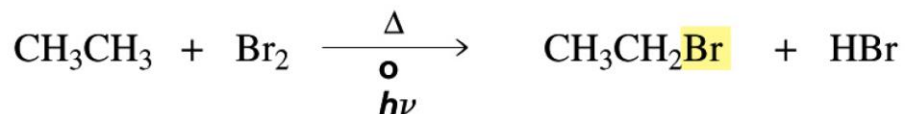
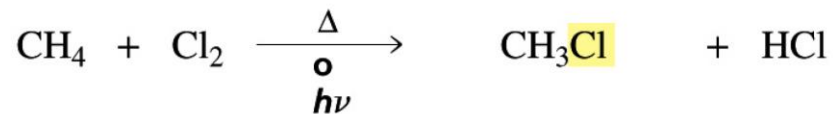
Gli alcani sono pochissimo reattivi perché contengono solo legami σ C-C e C-H, che sono legami forti e non polarizzati. Le uniche reazioni importanti sono la **combustione** e le **reazioni radicaliche**.

ALOGENAZIONE RADICALICA DEGLI ALCANI:

In presenza di calore o luce, gli alcani reagiscono con gli alogeni, con un meccanismo radicalico, per dare alogenuri alchilici

L'alogenazione degli alcani viene effettuata con Cl_2 o Br_2 . La reazione con F_2 è troppo violenta e la reazione con I_2 è troppo lenta.

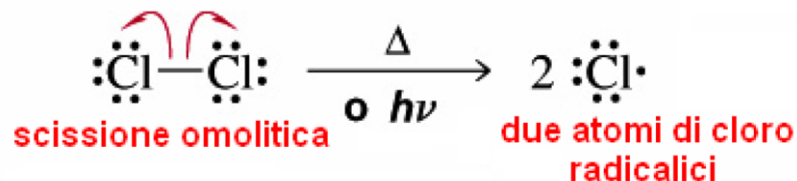
Si può avere polialogenazione. La monoalogenazione è possibile solo in eccesso di alcano.



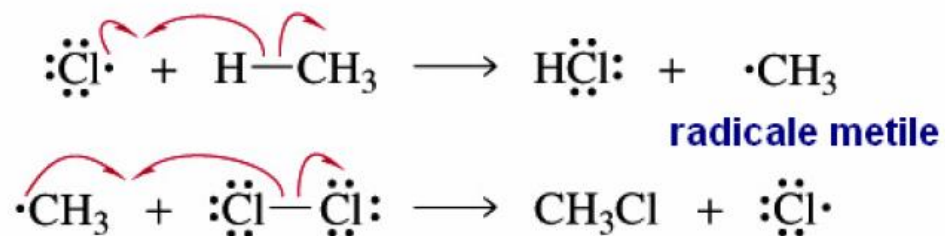
Alogenazione radicalica degli alcani

primo stadio

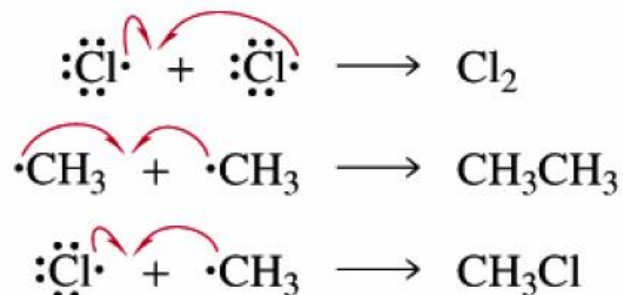
iniziazione



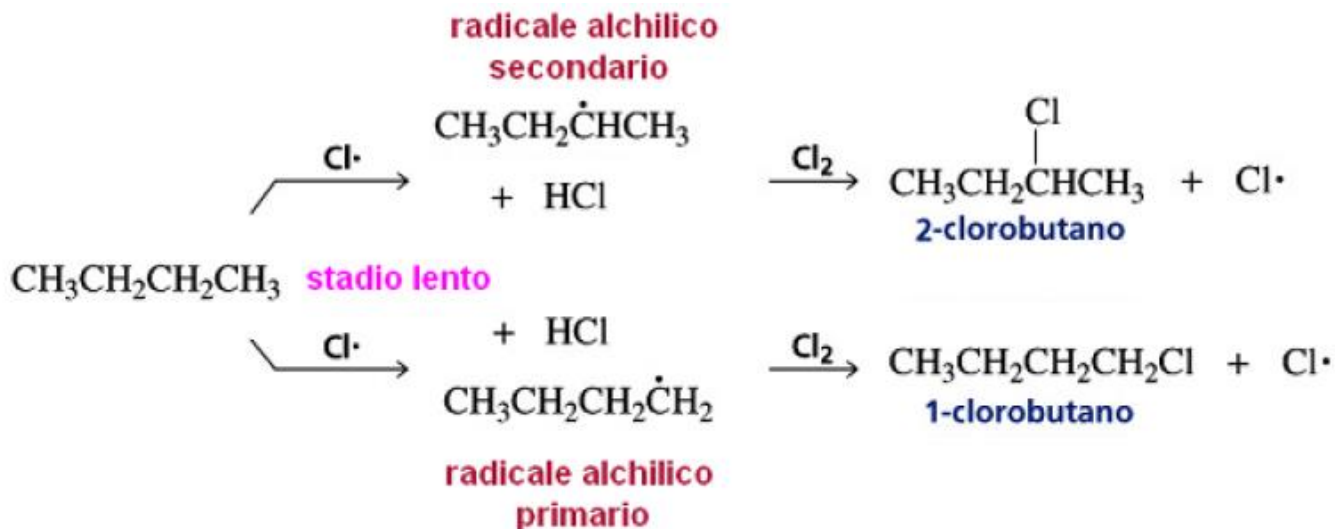
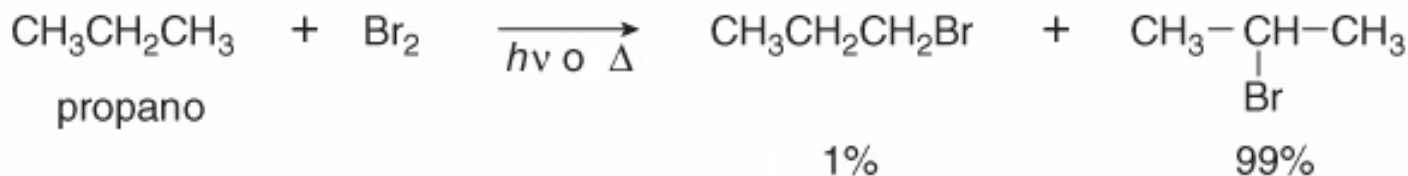
stadio di propagazione



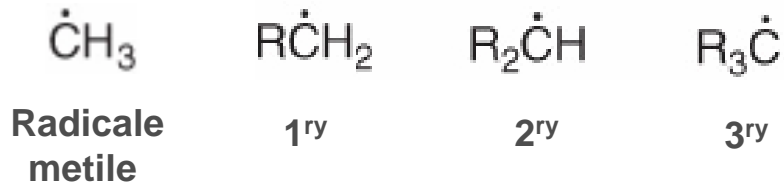
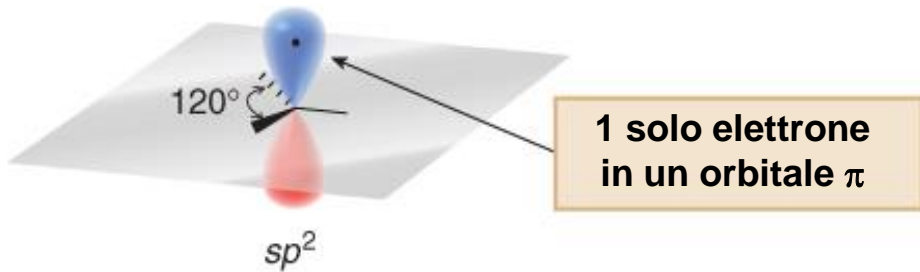
stadio di terminazione



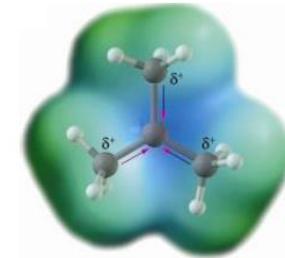
Regioselettività nella bromurazione radicalica



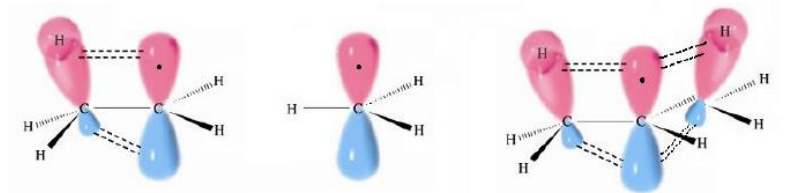
Stabilità dei radicali



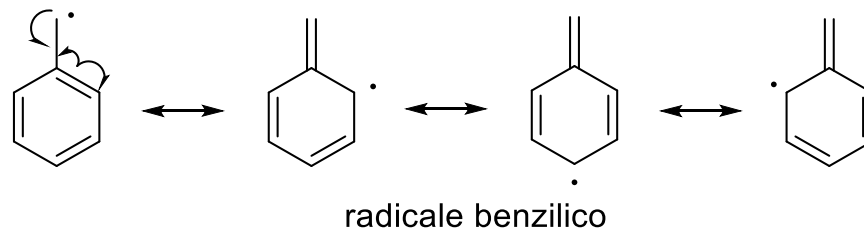
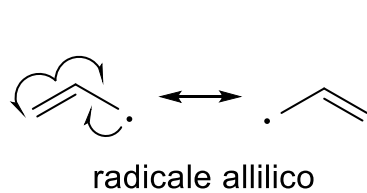
I gruppi alchilici hanno un effetto
elettrondonatore e stabilizzano il radicale



effetto induttivo



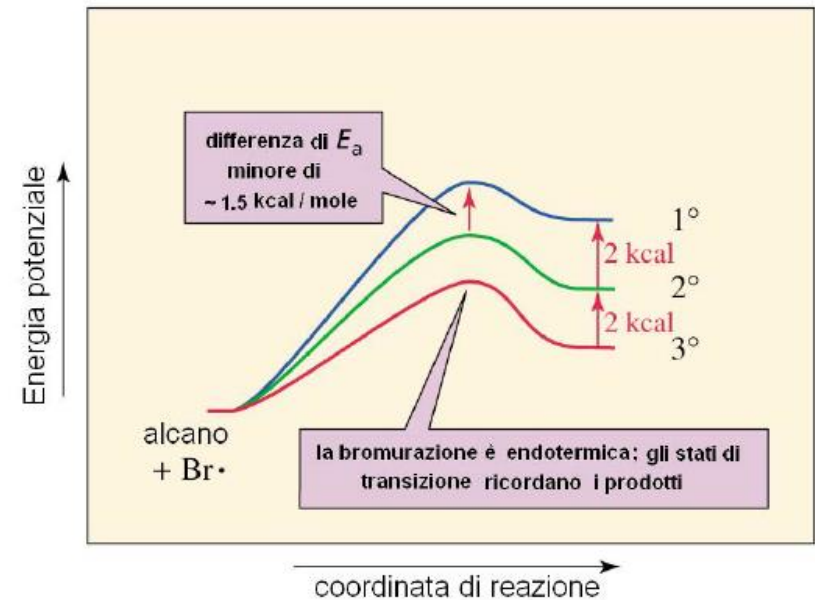
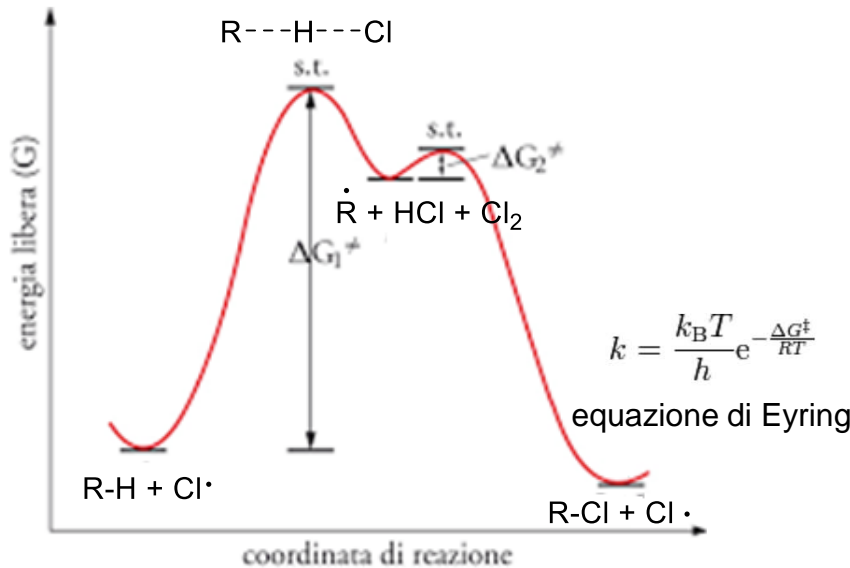
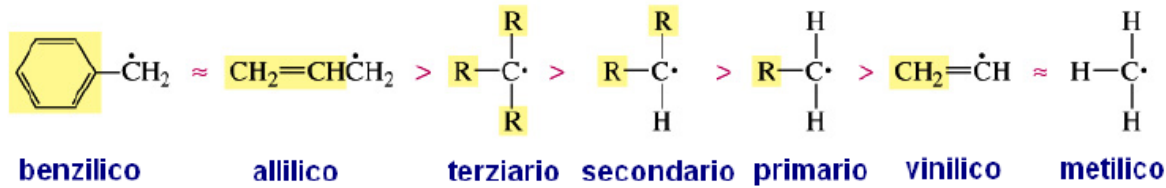
iperconiugazione



risonanza

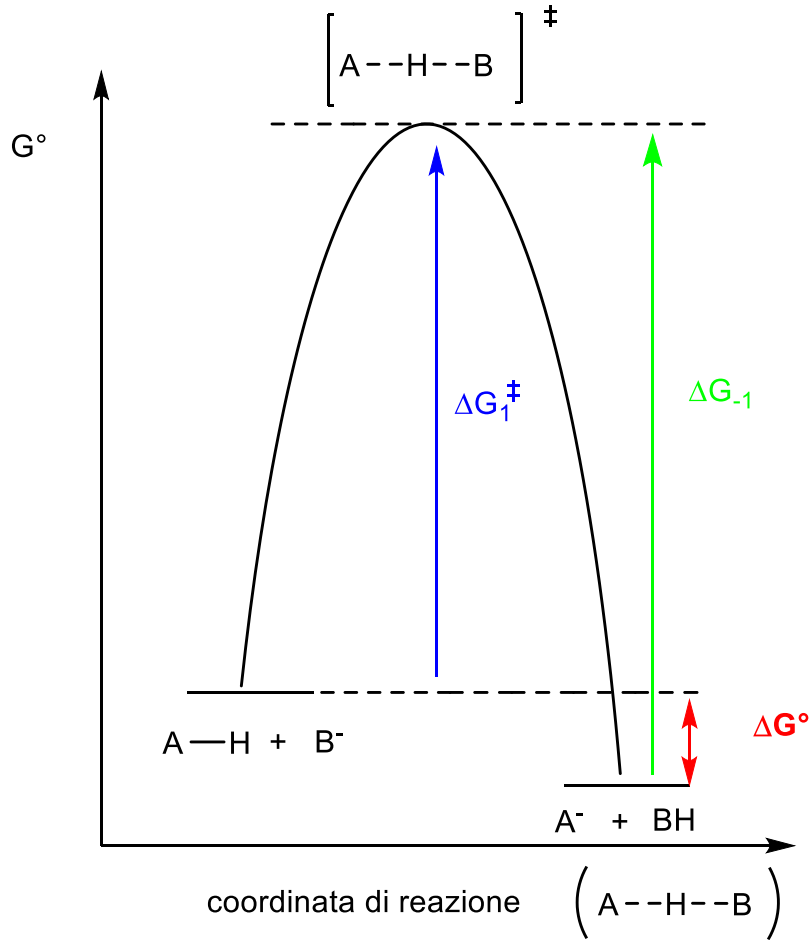
Stabilità dei radicali

radicale:

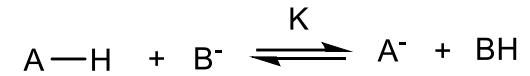


Si forma più velocemente il radicale più stabile e quindi il prodotto che deriva da quel radicale.

Termodinamica e cinetica chimica



a) Termodinamica

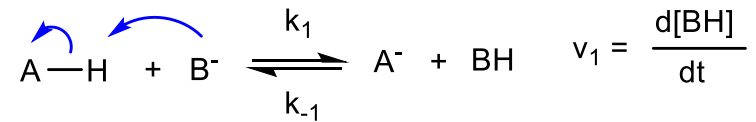
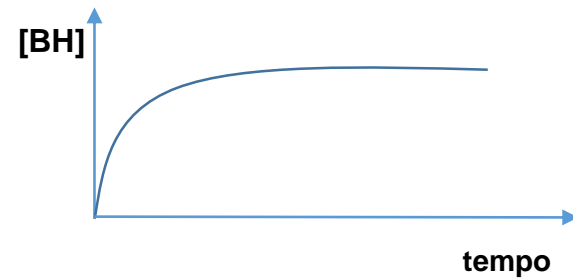


$$K = \frac{[A^-][BH]}{[AH][B^-]}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Equazione di van't Hoff

b) Cinetica



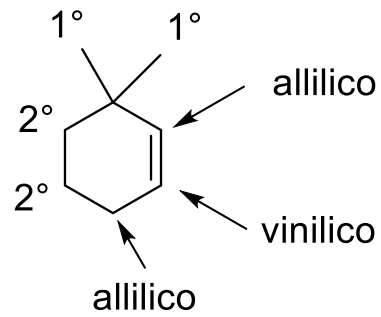
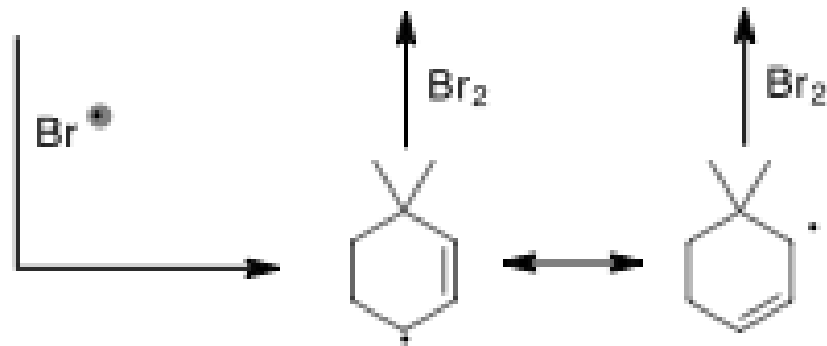
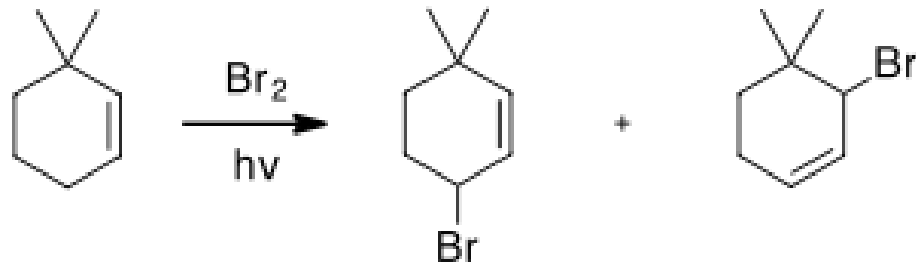
$$v_1 = k_1[AH][B^-]$$

$$v_{-1} = k_{-1}[A^-][BH]$$

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

Equazione di Eyring

Monobromurazione dei carboni allilici



Combustione

- La combustione è una reazione di ossidoriduzione in cui il C si ossida e l'O₂ si riduce.
- Gli idrocarburi bruciano dando come prodotti CO₂, H₂O e calore ($\Delta H < 0$).
- I legami C-C e C-H sono convertiti in legami C-O e H-O.
- La reazione è molto esotermica ma ha una elevata energia di attivazione. Quando inizia il calore emesso è sufficiente a sostenerla.



Fonti naturali di idrocarburi

Le fonti naturali di alcani sono il gas naturale e il petrolio. Composti organici si possono ottenere anche dal carbone.

Il gas naturale contiene principalmente metano: i componenti minori sono etano, propano e butano.

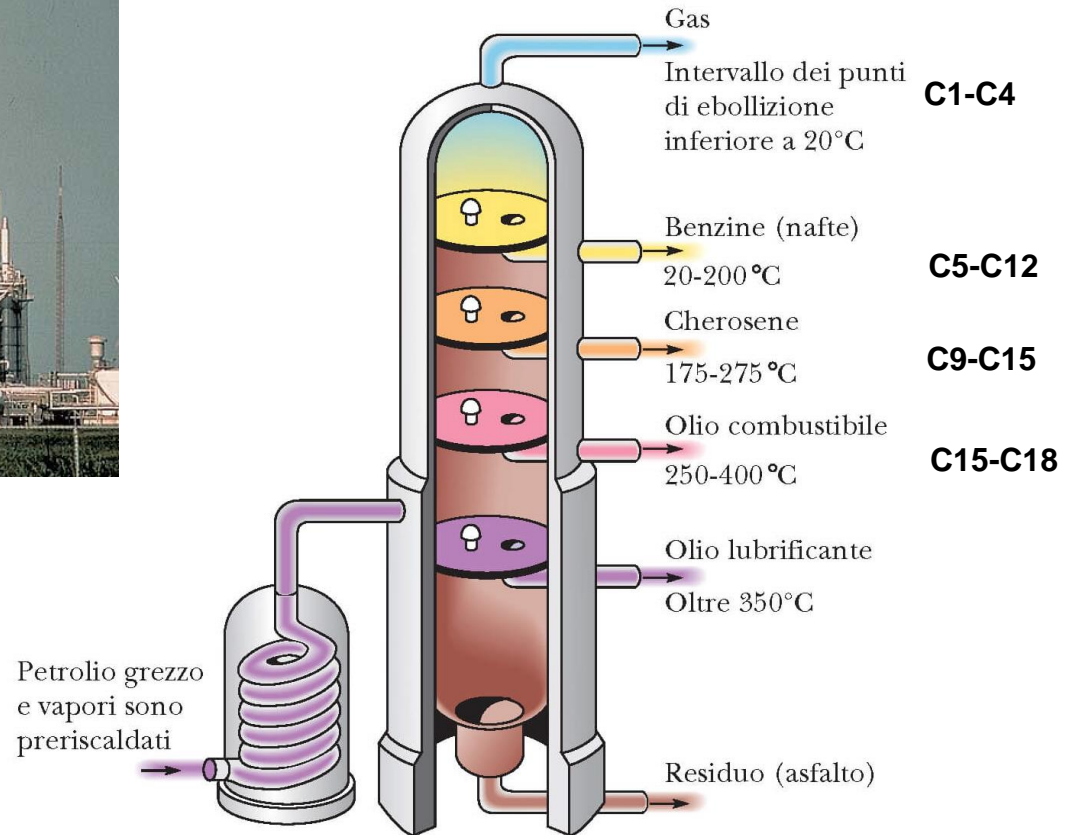
Il petrolio è una miscela molto complessa costituita principalmente da idrocarburi C_1 - C_{40} formatasi per decomposizione di specie marine, vegetali e animali.

La distillazione del petrolio greggio (raffinazione) separa il petrolio in frazioni con diverso punto di ebollizione. Le frazioni principali sono:

- gas: idrocarburi a basso peso molecolare (propano, butano, 2-metilpropano). Liquefatte sotto pressione sono il GPL (gas di petrolio liquido)
- Benzine (nafte): C_5H_{12} – $C_{12}H_{26}$ + piccole quantità di aromatici (benzene, toluene, xilene). Questa frazione è circa il 25% del petrolio grezzo ed è importante per l'ottenimento della benzina e come fonte di materiali per l'industria chimica)
- cherosene: C_9H_{20} – $C_{15}H_{32}$
- olio combustibile: $C_{13}H_{32}$ – $C_{18}H_{38}$. Da questa frazione si ottiene il carburante per motori diesel.

Raffinazione

Nel processo di raffinazione, il petrolio greggio viene riscaldato e le frazioni volatili distillano per prime, seguite da frazioni con punti di ebollizione più alti.



Trattamento industriale del petrolio

Cracking (cherosene, gasolio)

Converte gli idrocarburi ad alto peso molecolare in idrocarburi a basso peso molecolare (idrocracking).

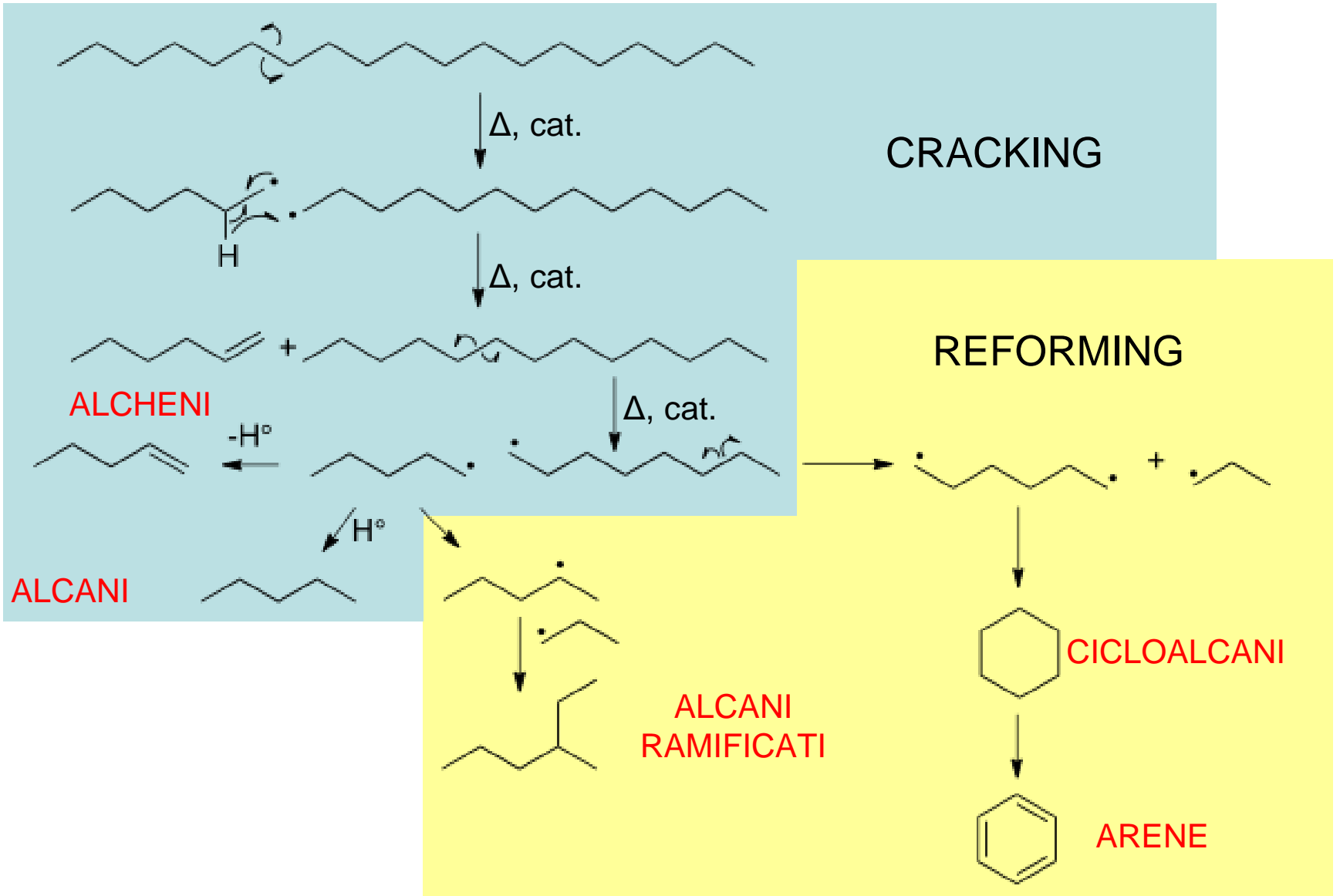
Converte gli alcani in alcheni (intermedi per l'industria chimica fine).

Reforming

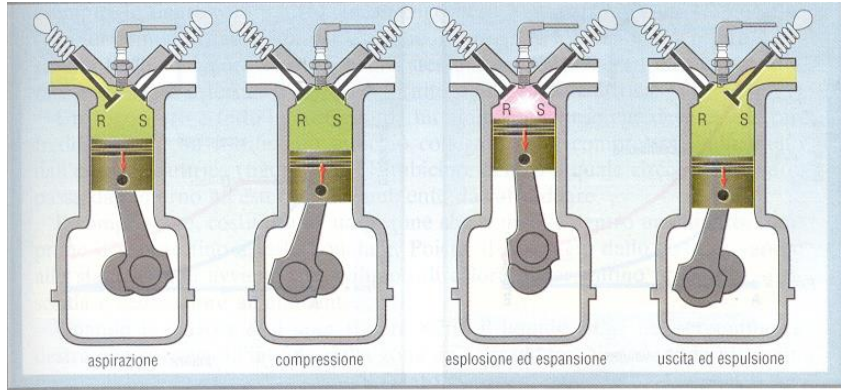
Aumenta la ramificazione

Converte gli idrocarburi alifatici in aromatici (gli idrocarburi ramificati e aromatici sono carburanti migliori per i motori a combustione).

Trattamento industriale del petrolio



Benzina – numero di ottano



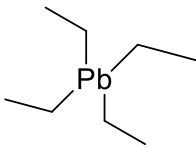
Il numero di ottano è un indice della resistenza alla detonazione (o caratteristica antidetonante) della benzina o di altri carburanti.



Eptano = 0



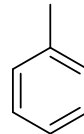
Isoottano = 0



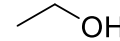
piombo tetraetile
benzina rossa
cancerogeno e avvelena il
catalizzatore



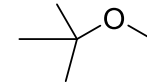
benzene: 101



toluene: 114



etanolo: 116



metil-t-butiletere
MTBE: 118

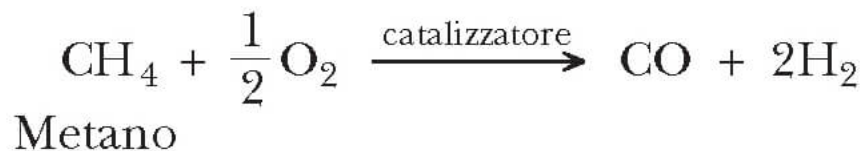
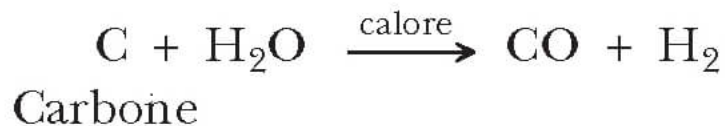
Petrolio



Barile
42 gal
159 l

1 US gal = 3.78 l

Composti organici dal carbone e dal metano



Gas di sintesi: si ottiene facendo passare vapore sul carbone riscaldato o per ossidazione parziale del metano

