

Alcani e cicloalcani

Gli alcani, chiamati anche paraffine per la loro scarsa reattività, sono idrocarburi alifatici saturi. Sono composti solo da carbonio e idrogeno con legami singoli.

La formula generale degli alcani è C_nH_{2n+2} . Nella nomenclatura IUPAC, la desinenza con cui si identificano gli alcani è -ano. Il nome dell'alcano dipende dal numero di atomi di carbonio

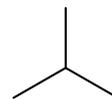
CH_4	Metano
C_2H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C_4H_{10}	Butano
C_5H_{12}	Pentano
C_6H_{14}	Esano
C_7H_{16}	Eptano
C_8H_{18}	Ottano
C_9H_{20}	Nonano
$C_{10}H_{22}$	Decano
$C_{11}H_{24}$	Undecano
$C_{12}H_{26}$	Dodecano
...	
$C_{20}H_{42}$	Eicosano

Con gli alcani, a partire dal composto con 4 atomi di carbonio, abbiamo degli isomeri strutturali o costituzionali. Si ha isomeria di struttura o costituzionale quando due molecole hanno la stessa formula molecolare ma hanno due diverse formule di struttura, cioè differiscono per come sono legati tra loro gli atomi (connettività).

Ad esempio, per il butano posso avere due isomeri costituzionali.



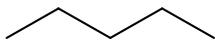
butano
(n-butano, normalbutano)



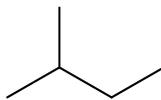
2-metilpropano
(isobutano)

Nella nomenclatura classica si definisce «normale» la struttura lineare, mentre si parla di forme «iso» quando la molecola presenta un metile laterale legato al secondo carbonio della catena «normale».

Per il pentano gli isomeri costituzionali sono i seguenti



pentano
(n-pentano, normalpentano)



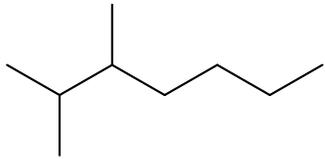
2-metilbutano
(isopentano)



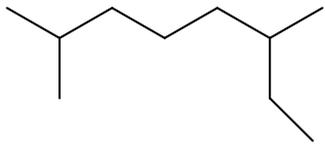
2,2-dimetilpropano
(neopentano)

Nomenclatura

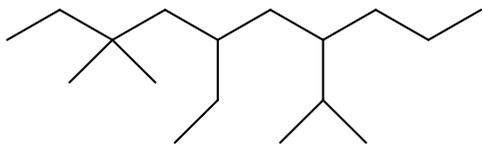
Per assegnare il nome agli alcani si seguono le regole viste precedentemente. Esempi



2,3-dimetileptano

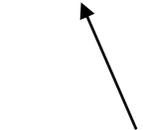
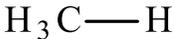


2-etil-6-metileptano (non 2-metil-6-etileptano)

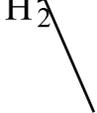
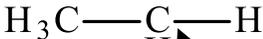


5-etil-7-isopropil-3,3-dimetildecano

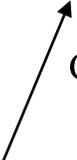
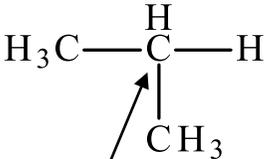
Tipologie di carbonio nei composti



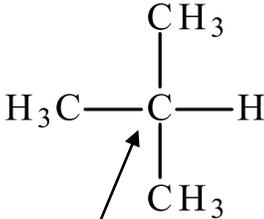
Carbonio metilico



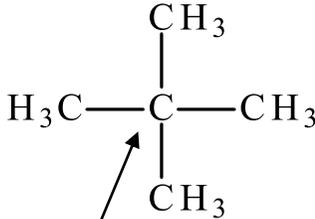
Carbonio primario



Carbonio secondario



Carbonio terziario



Carbonio quaternario

Proprietà fisiche degli alcani

Gli alcani sono composti solo da carbonio ed idrogeno, quindi ci sono legami singoli covalenti non polari. Questo vuol dire che le uniche interazioni intermolecolari che si possono avere sono le Forze di London. Dal punto di vista generale, a temperatura ambiente gli alcani fino a 4 atomi di carbonio sono gassosi, da C5 a C15 sono liquidi, oltre i C15 sono solidi.

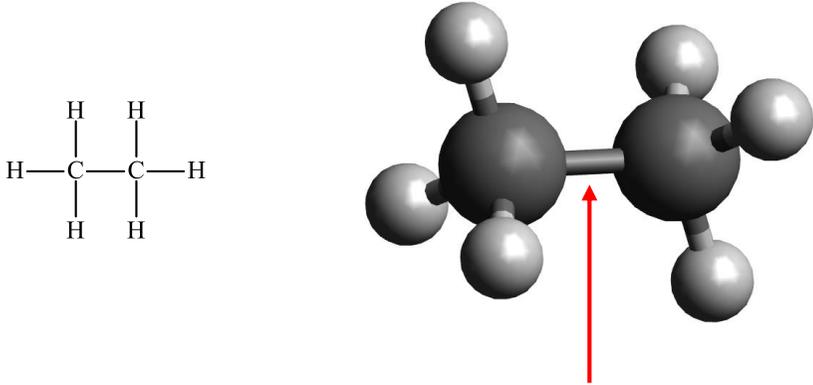
Il punto di fusione (e ebollizione) dipende anche dalla forma della molecola. Ad esempio, il normal pentano, a cui posso associare una forma estesa lineare, ha un punto di ebollizione più alto rispetto al neopentano che ha una forma (disposizione spaziale dei gruppi) sferica.

Isomeria conformazionale

L'isomeria conformazionale è una forma di isomeria spaziale in cui gli isomeri sono convertibili l'uno nell'altro senza che si rompano e riformino legami, ma attraverso rotazioni attorno al legame singolo C-C.

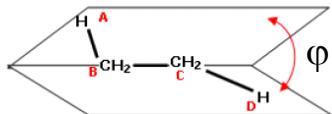
L'isomeria conformazionale deriva dalla possibilità di rotazione attorno al legame singolo C-C di una molecola. A seconda dell'angolo di rotazione la molecola può assumere diverse disposizioni nello spazio dei gruppi. Gli isomeri che si formano sono chiamati conformeri o rotameri. Si possono interconvertire l'uno nell'altro attraverso una semplice rotazione attorno al legame singolo. Ovviamente, per motivi quantomeccanici non posso avere rotazioni attorno a doppi legami.

Consideriamo l'etano e la disposizione degli atomi nello spazio.

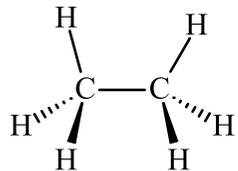


La rotazione attorno a questo legame C-C fa cambiare la disposizione relativa nello spazio degli atomi di idrogeno.

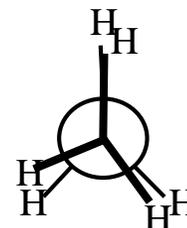
Posso definire la disposizione degli atomi di idrogeno nello spazio in base all'angolo diedro di rotazione, ϕ , attorno al legame C-C



Consideriamo due conformeri



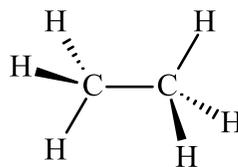
Se guardo la molecola lungo il legame C-C, gli atomi di idrogeno li vedo sovrapposti, si eclissano. Questo conformero si chiama forma (conformero) eclissata.



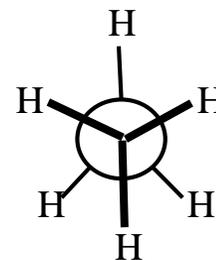
Proiezione di Newman.
Guardo la molecola lungo il legame C-C. Un carbonio è il punto e quello dietro è il cerchio

Forma eclissata

Ruotiamo il legame C-C di 60° in senso orario. Ottengo un nuovo conformero



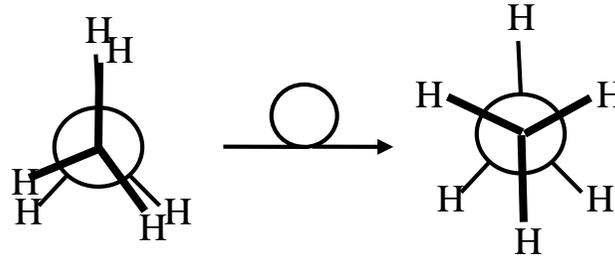
In questo caso, se guardo la molecola lungo il legame C-C, gli idrogeni non sono più sovrapposti, sono sfalsati. E' la forma (conformero) sfalsata.



Proiezione di Newman.

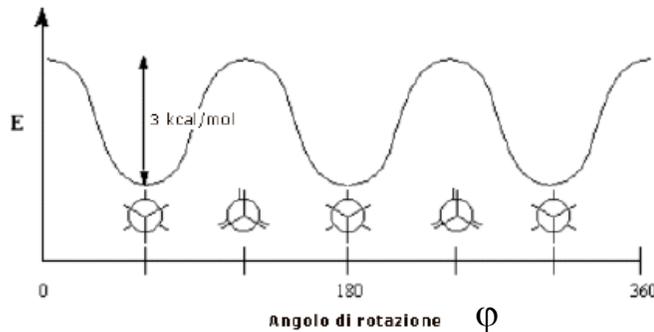
Forma sfalsata

Posso passare attraverso i conformeri per rotazione attorno al legame singolo C-C.



Questo tipo di freccia indica una rotazione attorno a legami singoli per passare da un conformero all'altro.

Per motivi quantomeccanici, l'energia dei conformeri dell'etano dipende dal valore dell'angolo di rotazione. L'energia del conformero eclissato è superiore a quella del conformero sfalsato. Per ciascun valore dell'angolo φ posso associare una energia al conformero (energia conformazionale). L'andamento dell'energia in funzione dell'angolo per l'etano è il seguente:

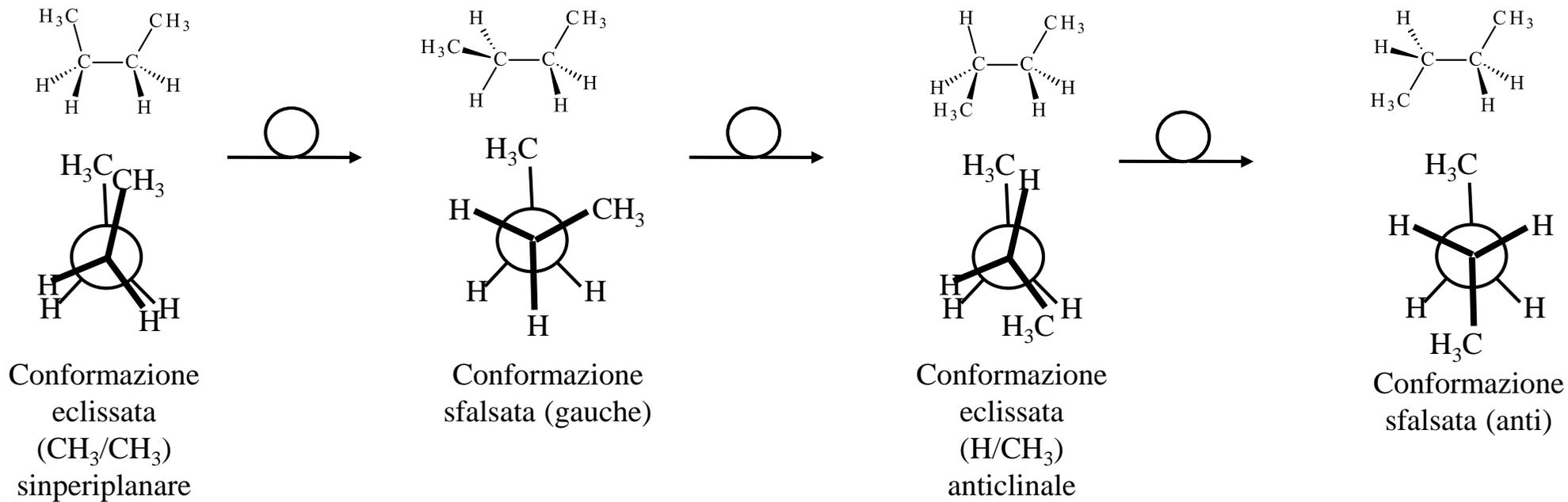


La differenza di energia tra la forma eclissata e sfalsata è di 3 kcal/mol. La probabilità di avere una conformazione dipende dalla sua energia nella seguente maniera.

$$p \propto e^{-\frac{E}{RT}}$$

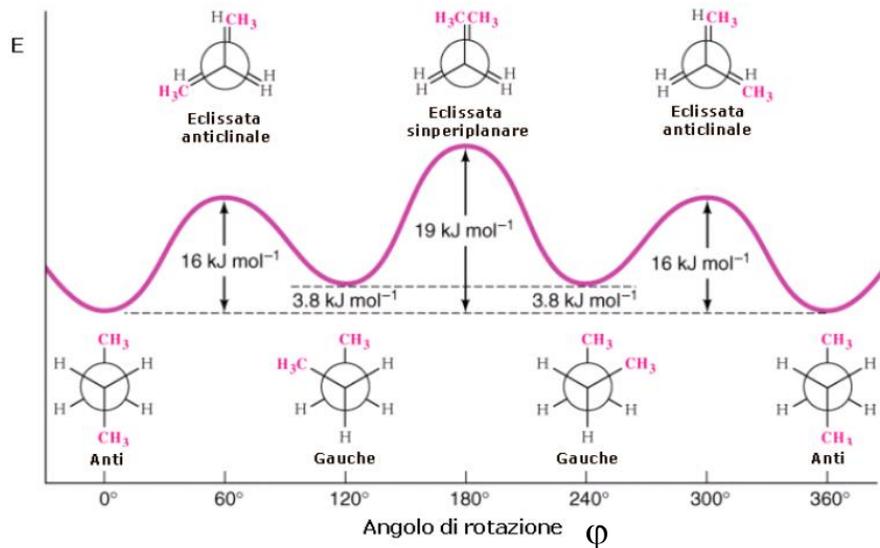
La forma sfalsata è più probabile di quella eclissata.

Consideriamo il butano. Partiamo da una conformazione in cui i due metili sono eclissati e procediamo con rotazioni di 60° .



La conformazione eclissata sinperiplanare ha energia più alta perché c'è un contributo di repulsione sterica tra i gruppi metilici che fa aumentare l'energia conformazionale. Le conformazioni eclissate anticlinale hanno energia leggermente più bassa perché la repulsione sterica con l'idrogeno è minore. C'è una componente di interazione sterica tra i metili anche nella conformazione gauche.

L'andamento dell'energia conformazionale in funzione dell'angolo di rotazione del legame C-C è più complesso.



Ovviamente, la conformazione anti è quella a minor energia. E' la più probabile... ma quanto probabile?

$$p_{anti} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{anti}}{R*T}}$$

$$Z = \sum e^{-\frac{E_i}{R*T}} \quad \text{Funzione di partizione}$$

Supponiamo che $E_{anti} = 0 \text{ kJ/mol}$, $E_{anticlin} = 2 \text{ kJ/mol}$, $E_{gauche} = 2 \text{ kJ/mol}$, $E_{sinperiplanare} = 4 \text{ kJ/mol}$

$$p_{anti} = \frac{e^{-\frac{E_{anti}}{RT}}}{e^{-\frac{E_{anti}}{RT}} + 2e^{-\frac{E_{anticlnal}}{RT}} + 2e^{-\frac{E_{gauche}}{RT}} + e^{-\frac{E_{sinperiplan}}{RT}}} = 0.31 \quad \text{Il 31 \% del butano è in conformazione anti}$$

Cicloalcani

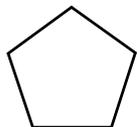
I cicloalcani sono alcani a struttura ciclica. La formula generale è C_nH_{2n} . Per indicarli in termini di nomenclatura si utilizza il termine ciclo davanti al nome dell'alcano.



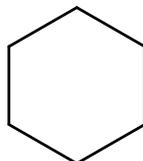
Ciclopropano



Ciclobutano



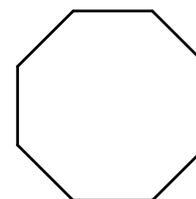
Ciclopentano



Cicloesano

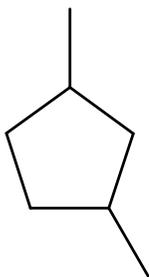


Cicloeptano

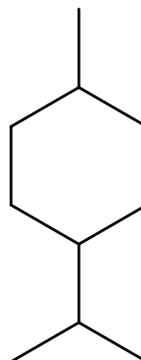


Cicloottano

Con i cicloalcani che presentano gruppi alchilici assegno il nome al cicloalcano e i gruppi ad esso legati sono sostituenti alchilici.



1,3-dimetilciclopentano



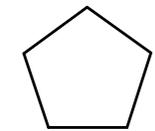
1-isopropil-4-metilcicloesano

Conformazione dei cicloalcani

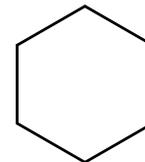
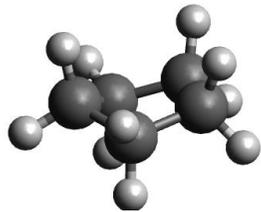
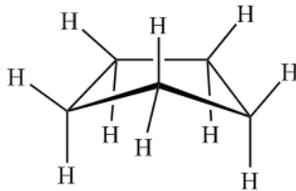
Ci concentreremo di più su cicli a 5 e 6 termini.

Se consideriamo il ciclopropano, l'angolo tra gli atomi di carbonio è di 60° . Tuttavia, dal momento che ciascun carbonio è descritto con una ibridazione sp^3 , l'angolo tra gli orbitali è di 109.5° . Questo fa sì che ci sia una forte distorsione degli orbitali di legame. Questo comporta che l'energia dei cicloalcani con cicli a 3 e 4 termini è molto elevata e i composti sono particolarmente reattivi.

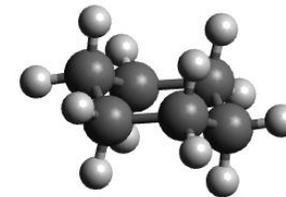
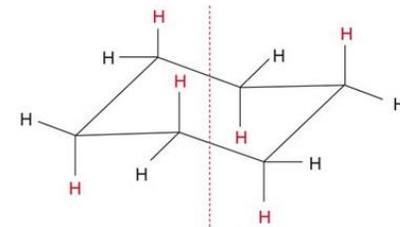
Se consideriamo il ciclopentano e il cicloesano, dal momento che l'ibridazione del carbonio è sp^3 , la conformazione dei cicloalcani non è planare. In particolare, per il ciclopentano la conformazione tridimensionale è la cosiddetta busta (4 atomi di C su un piano e 1 C sopra il piano) mentre per il cicloesano la struttura tridimensionale è quella a sedia (4 C sul piano, 1 C sopra il piano e 1 C sotto il piano).



Ciclopentano

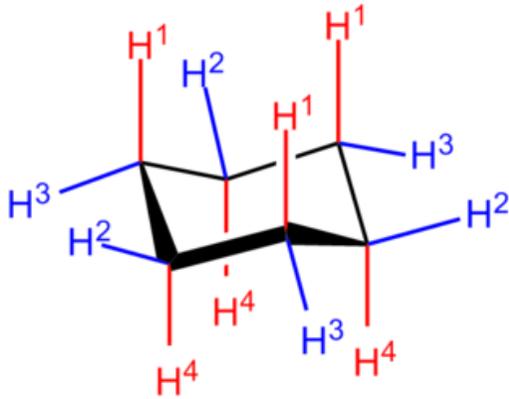


Cicloesano



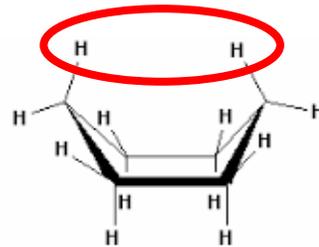
Cicloesano

Nella conformazione a sedia del cicloesano, ci sono due posizioni possibili degli idrogeni, cioè la posizione **equatoriale** e quella **assiale**. Si definisce posizione assiale quella dove l'idrogeno (o in generale il gruppo sostituito) è parallelo all'asse della molecola, cioè quello che attraversa perpendicolarmente il punto centrale del piano dato dai 4 carboni. Si definisce posizione equatoriale quella dove l'idrogeno (o in generale il gruppo sostituito) è (quasi) perpendicolare allo stesso asse della molecola.

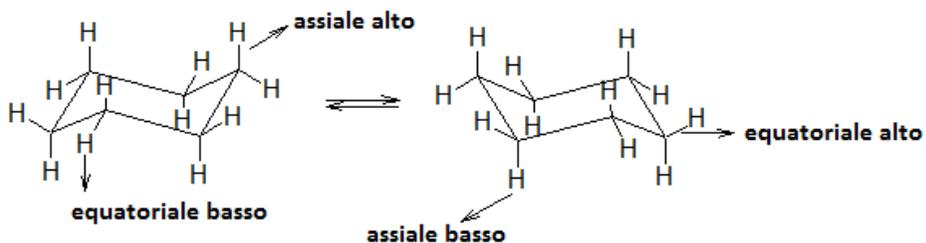


Gli idrogeni rossi sono assiali, quelli blu sono equatoriali. Gli idrogeni 1 e 2 si definiscono sopra il piano medio della molecola. Gli idrogeni 3 e 4 si definiscono sotto il piano medio.

Nel cicloesano posso avere delle rotazioni attorno a legami singoli. Questo fa sì che sia un equilibrio tra due conformazioni a sedia. Il passaggio tra una sedia e l'altra avviene attraverso una conformazione definita a barca che ha energia più alta per repulsione degli idrogeni ad asta di bandiera (flag-pole).



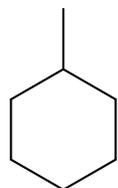
Consideriamo le due conformazioni a sedia del cicloesano.



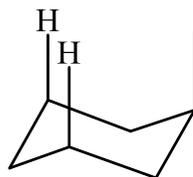
Nel passaggio da una sedia all'altra, se un idrogeno è in posizione assiale-sopra il piano medio in una sedia, diventa equatoriale-sopra il piano medio nell'altra. Quindi gli idrogeni (o i gruppi sostituenti) se sono sopra il piano medio, nel passaggio tra una sedia e l'altra, rimangono sopra il piano medio ma da assiali diventano equatoriali e viceversa.

Le due conformazioni a sedia hanno la stessa energia.

Consideriamo un cicloesano con un gruppo sostituito, ad esempio il metile. La posizione del metile può essere assiale o equatoriale. In questo caso, l'energia delle due molecole non è la stessa.



Metilcicloesano

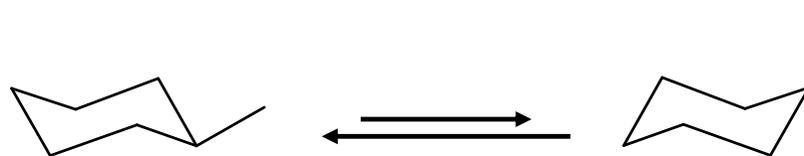


Nel caso del metile in posizione assiale, c'è una repulsione sterica tra il gruppo e i due idrogeni assiali. Questa è chiamata interazione 1,3-diassiale.

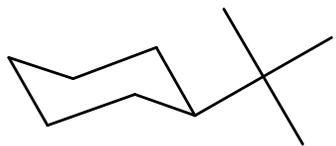


Nel caso del metile in posizione equatoriale non ho repulsione 1,3-diassiale

La differenza di energia tra le due posizioni del gruppo metilico fa sì che l'equilibrio conformazionale tra le due sedie del metilcicloesano sia spostato verso quella che presenta il metile in posizione equatoriale. Le due conformazioni a sedia del metilcicloesano non hanno la stessa energia.

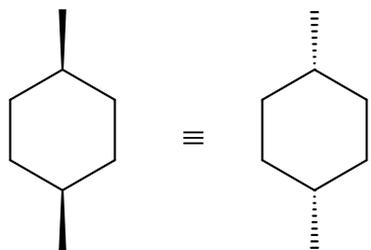


Maggiore è l'ingombro sterico del gruppo sostituito, maggiore è lo spostamento dell'equilibrio verso la conformazione in cui il gruppo sostituito è in posizione equatoriale. Tanto che per il *t*-butilcicloesano, l'equilibrio è congelato nella sola conformazione a sedia con il gruppo *tert*-butilico in posizione equatoriale.

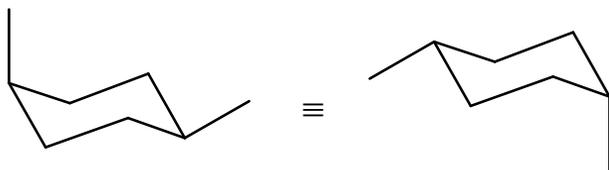


Consideriamo ora i cicloalcani disostituiti, in particolare ciclopentano e cicloesano.

1,4-dimetilcicloesano. Posso avere due isomeri geometrici, **cis** e **trans**. Nell'isomero cis, i due gruppi metilici sono dalla stessa parte rispetto al piano medio della molecola, cioè entrambi o sopra o sotto il piano medio. Nell'isomero trans, i due gruppi metilici sono da parte opposta rispetto al piano medio della molecola, cioè uno al di sopra e uno al di sotto del piano medio della molecola.

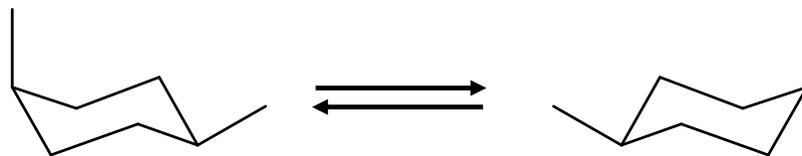


cis-1,4-dimetilcicloesano

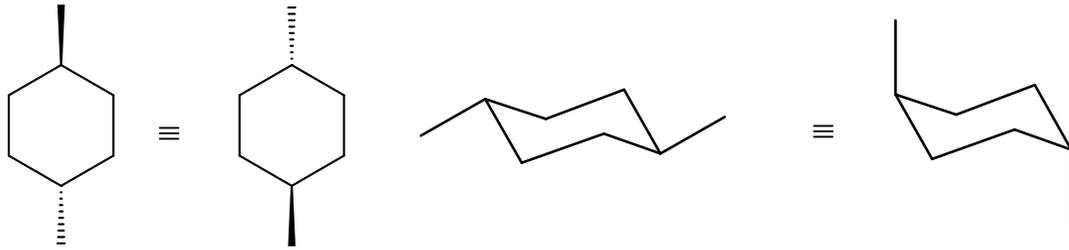


Nel caso dell'isomero cis, un metile è in posizione assiale e uno in posizione equatoriale.

Se considero l'equilibrio tra le conformazioni a sedia del cis-1,4-dimetilsicloesano, i due conformeri hanno la stessa energia perché in ciascuno un metile sarà interessato dall'interazione 1,3-diassiale con due idrogeni.

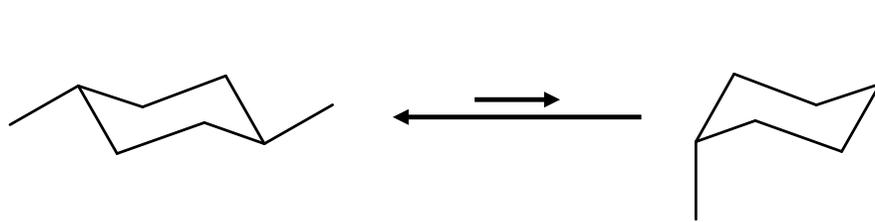


Consideriamo il trans-1,4-dimetilcicloesano.

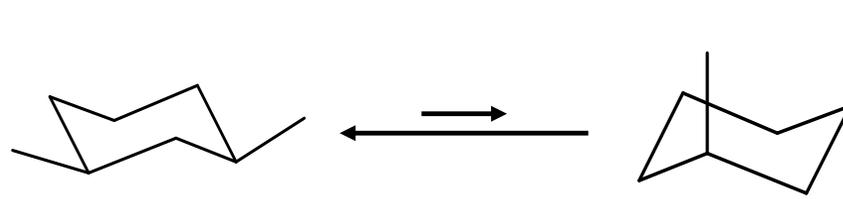


I due metili sono da parti opposte rispetto al piano medio della molecola. In un caso, i due metili sono entrambi in posizione assiale.

Nell'equilibrio tra i due conformeri a sedia del trans-1,4-dimetilcicloesano, uno dei due conformeri presenta entrambi i metili in posizione equatoriale, l'altro entrambi in posizione assiale. Quest'ultimo ha un'energia sensibilmente più elevata data l'interazione 1,3-diassiale che interessa entrambi i metili.



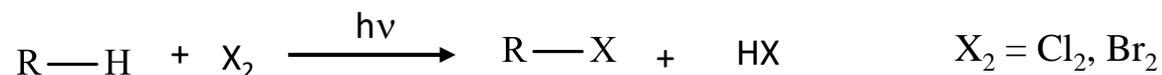
Nel caso del 1,3-dimetilcicloesano, ho un effetto simile di ripartizione diversa tra le due conformazioni a sedia per l'isomero cis.



Reazioni degli alcani

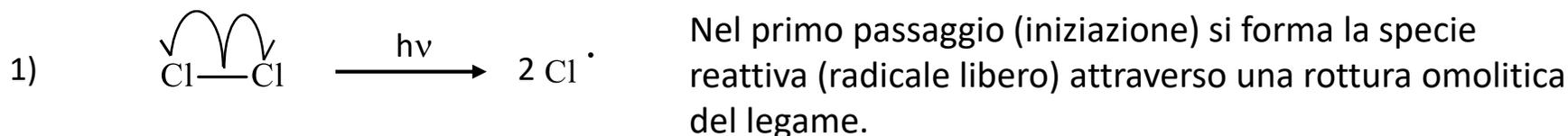
Gli alcani danno reazioni interessanti dal punto di vista industriale (industria del petrolio). Gli alcani danno luogo a poche altre reazioni come la combustione. Una reazione che può essere interessante perché porta all'ottenimento di alogenuri alchilici che sono un crocevia sintetico importante è la reazione di alogenazione degli alcani.

Questa è una reazione radicalica. Dal punto di vista generale, la reazione è la seguente:

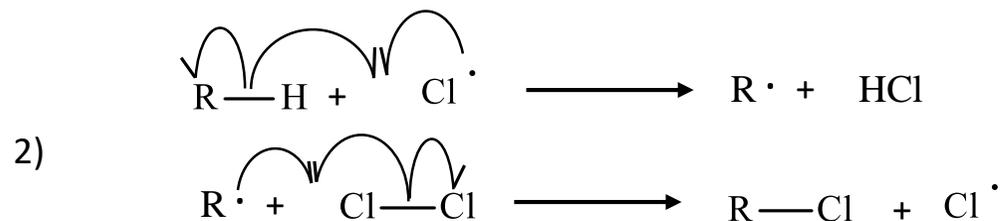


Il meccanismo della reazione è un esempio di **reazione a catena**. Si dicono reazioni a catena quelle reazioni che implicano una serie di passaggi, ognuno dei quali genera una particella reattiva che provoca il passaggio successivo.

La reazione a catena ha una prima reazione che da origine alla catena.



A questo stadio seguono le reazioni di propagazione



Nelle reazioni di propagazione ad ogni reazione si forma una specie radicalica reattiva e la reazione prosegue.

La reazione termina (reazione di terminazione) quando due radicali si incontrano.

