

# Alcani

Capitoli 3, 4, 10.2, 10.4  
Chimica Organica, 8<sup>a</sup> Edizione  
John E. McMurry

# Idrocarburi

## □ **Alifatici** (Αλειφαρ = Unguento).

- **Alcani** (idrocarburi **saturi**): idrocarburi aventi solo legami singoli C–C C–H.
  - Lineari (alcani *normali*, *n*-alcani)
  - Ramificati
  - Ciclici
- **Alcheni** (olefine): idrocarburi con doppi legami C=C.
- **Alchini** idrocarburi con tripli legami C≡C.

## □ **Aromatici**

# Alcani

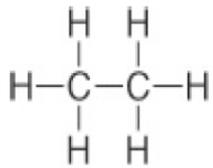
Formula empirica:  $C_nH_{2n+2}$

| Numero di atomi di C | Formula molecolare              | Nome ( <i>n</i> -alcano) |
|----------------------|---------------------------------|--------------------------|
| 1                    | CH <sub>4</sub>                 | metano                   |
| 2                    | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>   | etano                    |
| 3                    | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>   | propano                  |
| 4                    | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  | butano                   |
| 5                    | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  | pentano                  |
| 6                    | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>  | esano                    |
| 7                    | C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  | eptano                   |
| 8                    | C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>  | ottano                   |
| 9                    | C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>  | nonano                   |
| 10                   | C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> | decano                   |
| 20                   | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | eicosano                 |

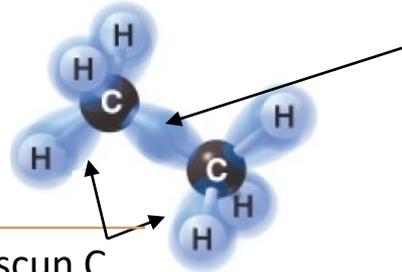
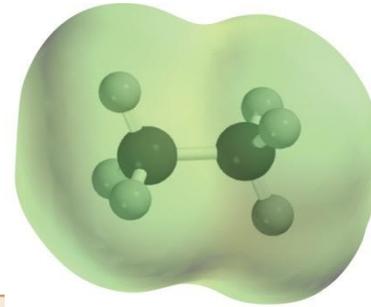
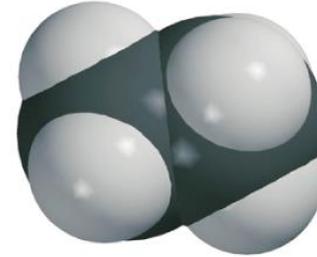
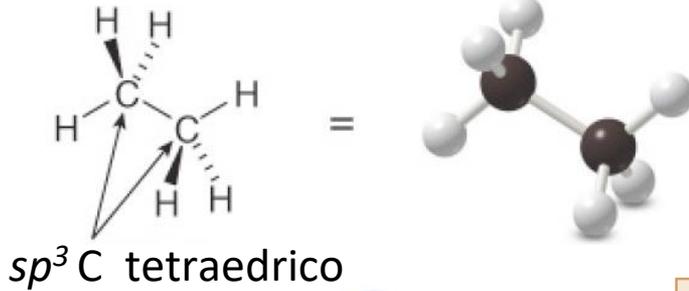
Radice: **Met, Et, Prop..** indica il numero di C

Suffisso (desinenza) **Ano** indica la classe di appartenenza dei composti

# Etano e Propano

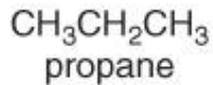


etano

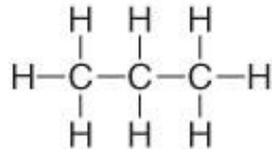


Due orbitali ibridi  $sp^3$  sovrappongono per dare un legame  $\sigma$  C-C

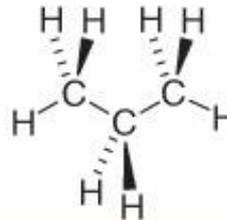
Orbitali ibridi  $sp^3$  su ciascun C sovrappongono con gli orbitali  $1s$  dell'H per dare i legami  $\sigma$  C-H.



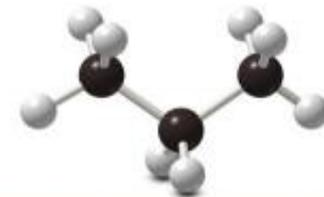
=



Lewis structure



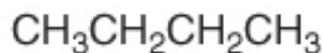
3-D representation



ball-and-stick model

# Alcani – Isomeria Strutturale

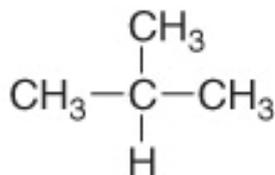
- ❑ Ci sono due idrocarburi con formula empirica  $C_4H_{10}$ : il butano e l'isobutano.
- ❑ Butano e isobutano sono isomeri strutturali (costituzionali): hanno la stessa composizione ma diverse proprietà chimico-fisiche.



butano



Alcano Lineare



isobutano



Alcano Ramificato

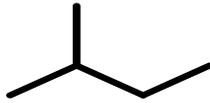
\*

# Alcani – Isomeria Strutturale

$C_5H_{12}$



n-pentano



isopentano



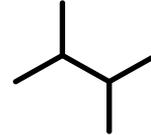
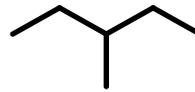
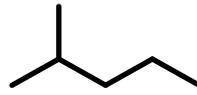
neopentano

nomi comuni

$C_6H_{14}$



n-esano



$C_7H_{16}$

9 isomeri

**Atomi di C**

**Isomeri**

1

1

5

3

10

75

15

4347

25

36.797.588

30

4.111.846.763

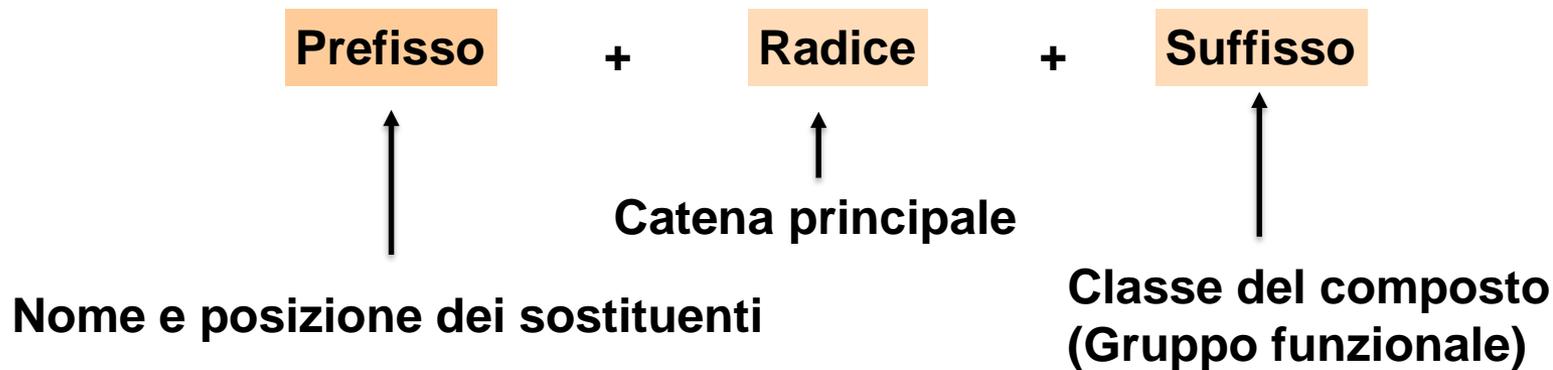
# Nomenclatura IUPAC

## International Union of Pure and Applied Chemistry

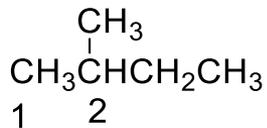
Sistema di regole che consente di assegnare un solo nome a una struttura e viceversa

Regole base:

1. Identificare la catena idrocarbonica più lunga (catena principale)
2. Nominare i sostituenti in ordine alfabetico
3. Assegnare il numero più basso alla posizione dei sostituenti.



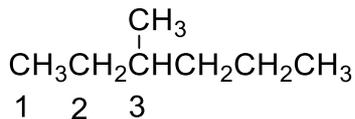
# Nomenclatura degli alcani



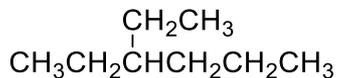
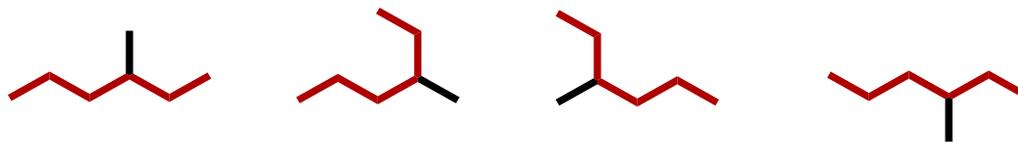
2-metilbutano



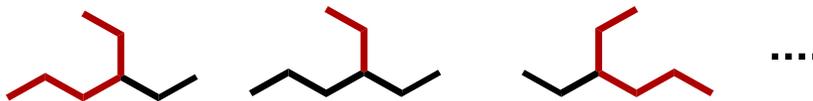
$\text{CH}_3\text{-}$  **metile**



3-metilesano



3-etilesano

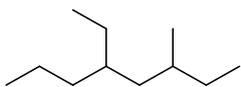


$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-}$  **etile**

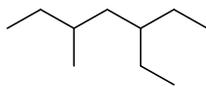
# Gruppi Alchilici

| C-Atomi  | Struttura                                       | Nome                | C-Atomi  | Struttura  | Nome              |
|----------|---|---------------------|----------|--|-------------------|
| <b>1</b> | $\text{CH}_3-$                                  | metile              | <b>5</b> | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | <i>n</i> -pentile |
|          | $-\text{CH}_2-$                                 | metilene            |          | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | isopentile        |
|          | $-\overset{ }{\text{C}}\text{H}-$               | metino              |          | $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$           | neopentile        |
| <b>2</b> | $\text{CH}_3\text{CH}_2-$                       | etile               |          |  |                   |
| <b>3</b> | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$            | <i>n</i> -propile   |          |  |                   |
|          | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-$            | isopropile          |          |  |                   |
| <b>4</b> | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ | <i>n</i> -butile    |          |  |                   |
|          | $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ | isobutile           |          |  |                   |
|          | $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ | sec-butile          |          |  |                   |
|          | $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2-$           | <i>tert</i> -butile |          |  |                   |

# Nomenclatura degli alcani

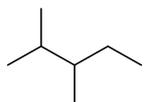


5-etil-3-metilottano



3-etil-5-metileptano

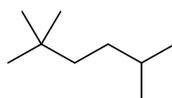
di-  
tri-  
tetra-  
penta-  
esa-



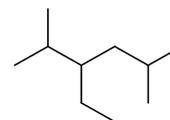
2,3-dimetilpentano



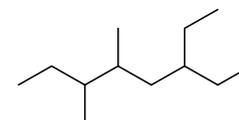
2,2-dimetilpentano



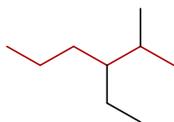
2,2,5-trimetilesano



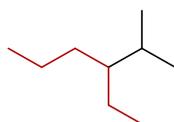
3-etil-2,5-dimetilesano



6-etil-3,4-dimetilottano

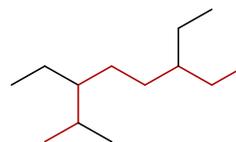


3-etil-2-metilesano



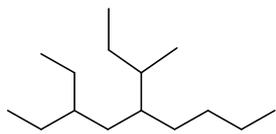
3-isopropilesano

SBAGLIATO

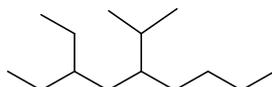


3,6-diethyl-2-metilottano

e non: 3-etil-6-isopropilottano



5-sec-butil-3-etilnonano



3-etil-5-isopropilnonano

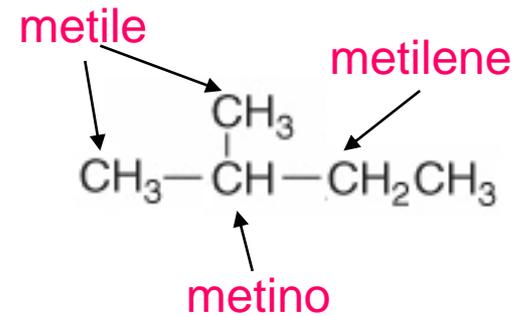
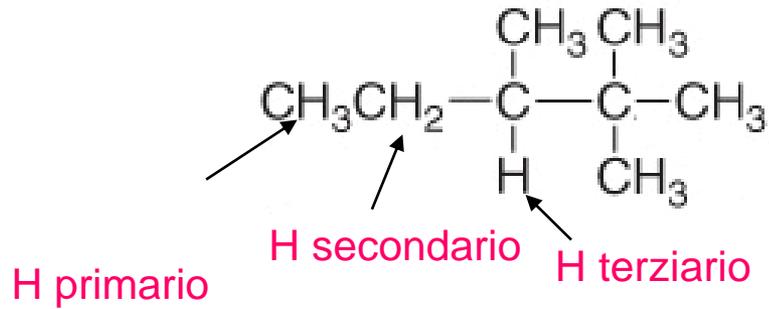
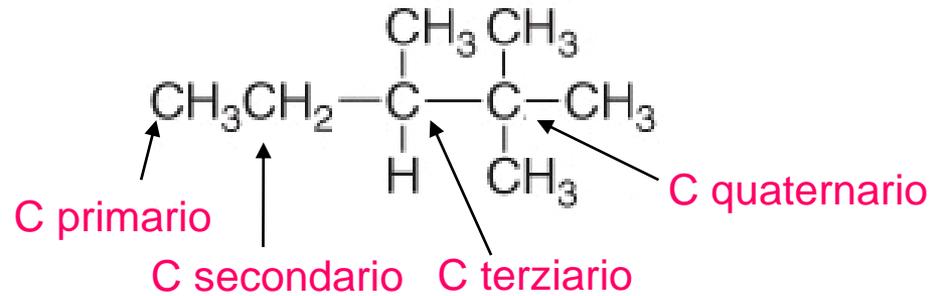
## Regole di nomenclatura IUPAC degli alcani

- Identificare la catena principale
- Identificare i sostituenti e dare loro il nome
- Assegnare un numero a ciascun sostituente

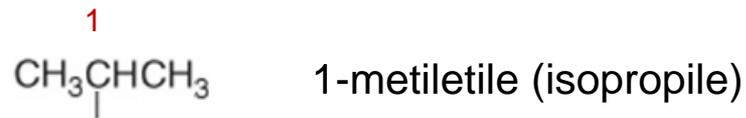
### Per assemblare il nome:

- Nominare i sostituenti in ordine alfabetico.
- I prefissi ter-, sec- e quelli moltiplicativi di-, tri- etc vengono ignorati per l'ordine alfabetico
- **ISO** in isopropile e isobutile non viene ignorato nell'ordine alfabetico
- Far precedere al nome di ogni sostituente il numero che indica la sua posizione.
- Numeri sono separati fra loro da una virgola.
- Numero e nome sono separati da un trattino.
- Il nome dell' alcano è una parola unica.

# Esempi



# Nomenclatura IUPAC per gruppi alchilici



# Nomenclatura dei Cicloalcani



ciclopropano



ciclobutano



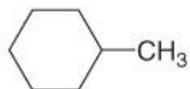
ciclopentano



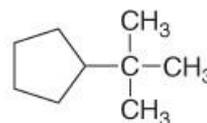
cicloesano



cicloeptano



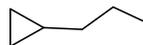
n metilcicloesano



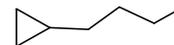
tert-butilciclopentano



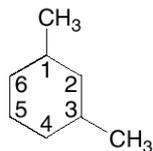
metilciclopropano



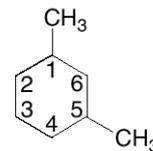
n-propilciclopropano



ciclopropilbutano

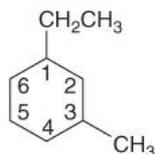


1,3-dimetilcicloesano

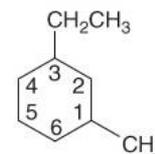


**SBAGLIATO**

1,5-dimetilcicloesano



1-etil-3-metilcicloesano

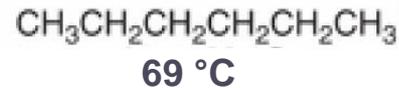
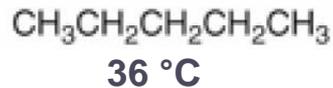


**SBAGLIATO**

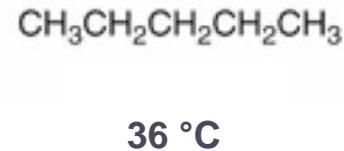
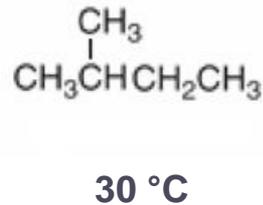
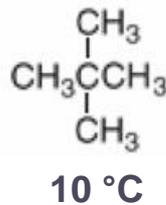
3-etil-1-metilcicloesano

# Proprietà Fisiche

**P.eb.  
(b.p.)**

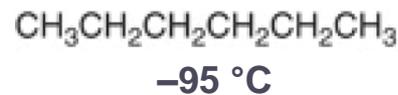
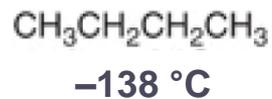


Aumento dell'area superficiale con gli atomi di C 

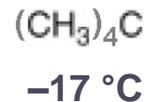
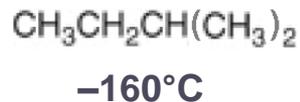


Diminuzione dell'area superficiale con le ramificazioni 

**P.f.  
(m.p.)**



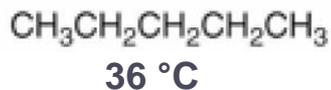
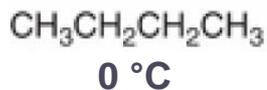
Aumento dell'area superficiale con gli atomi di C 



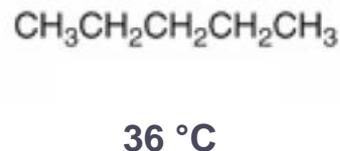
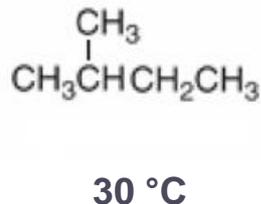
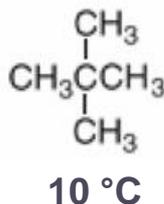
Aumento con la simmetria della molecola 

# Proprietà Fisiche

**P.eb.  
(b.p.)**

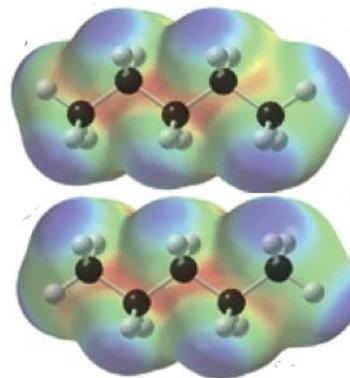
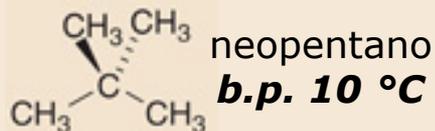
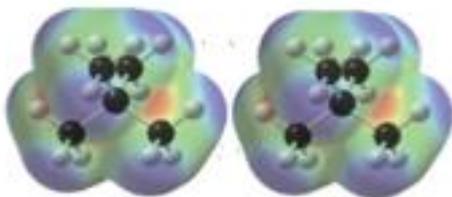


Aumento dell'area superficiale con gli atomi di C

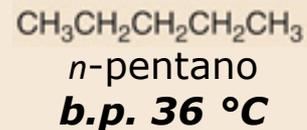


Diminuzione dell'area superficiale con le ramificazioni

Forma sferica  
compatta:  
Interazioni più  
deboli



Forma  
cilindrica  
allungata:  
Interazioni più  
forti

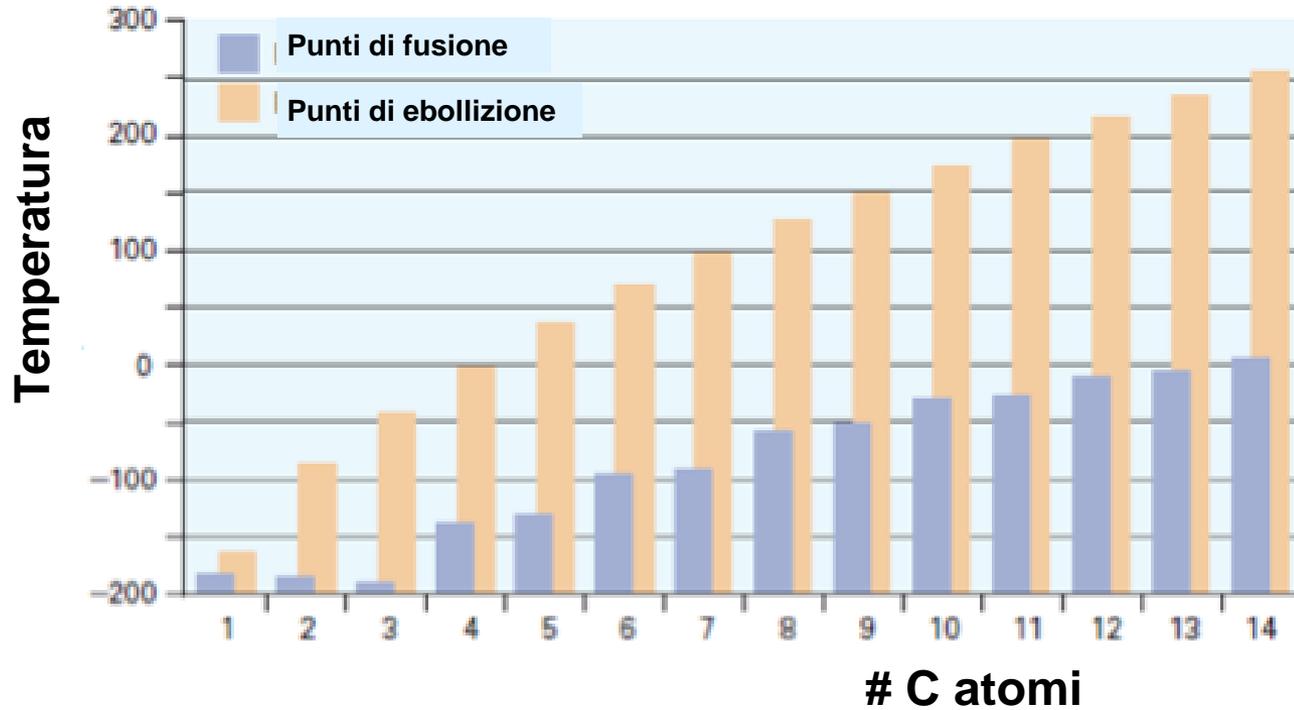


# Proprietà Fisiche

Stato fisico: C1-C4 gas /b.p.  $-160^{\circ}$ - $0^{\circ}$   
C5-C17 liq./m.p.  $-130^{\circ}$ - $20^{\circ}$   
>C17 solido

Solubilità: solubili in solventi organici (apolari)  
Insolubili in H<sub>2</sub>O

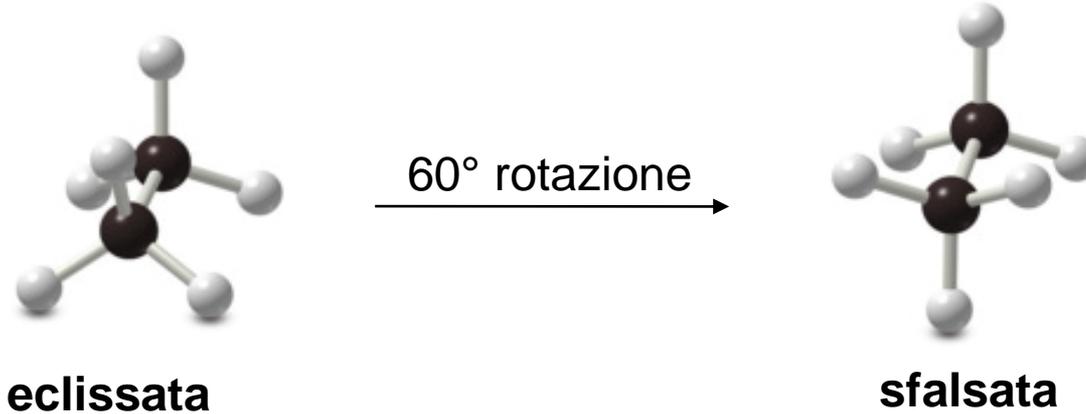
# Proprietà Fisiche



# Conformazioni

Conformazioni: arrangiamenti tridimensionali di atomi (gruppi) di una molecola che differiscono per rotazione intorno a legami singoli.

## Etano



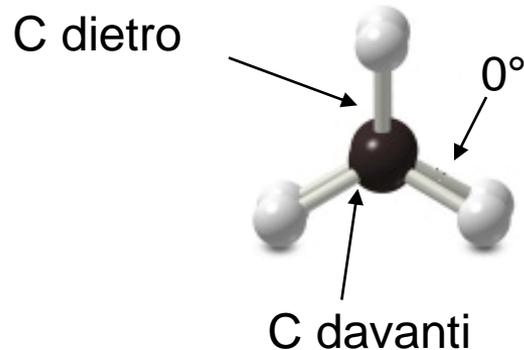
- ❑ Nella conformazione **eclissata**, tutti i **legami** C–H sono allineati.
- ❑ Nella conformazione **sfalsata**, i legami C–H su ciascun atomo di C bisecano gli angoli H–C–H angles sull'altro atomo di C.

[modelli 3D](#)

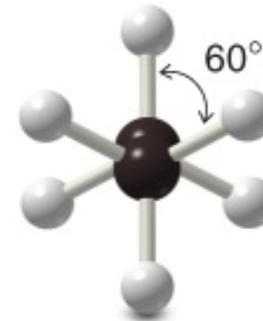
# Conformazioni dell'etano

- L'angolo H-C-C-H è chiamato **angolo diedro** ( $0^\circ$  nella conformazione eclissata e  $60^\circ$  nella conformazione sfalsata).

Vista lungo il legame C-C



Rotazione di  $60^\circ$



Conformazione eclissata

Conformazione sfalsata

I legami C-H davanti all'osservatore bisecano gli angoli H-C-H sull'atomo di C dietro.

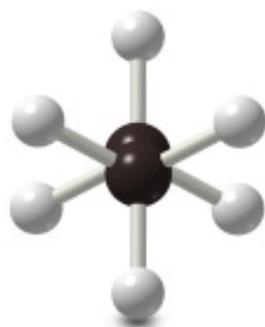
# Proiezioni di Newman

□ Come disegnare una proiezione di Newman

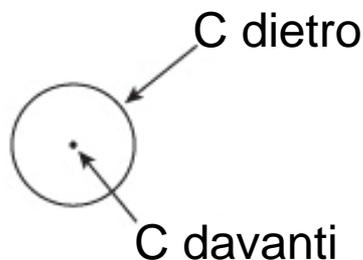
[1] Guardare lungo un legame C-C e disegnare un cerchio (atomo di C dietro) con un punto al centro (atomo di C davanti).

[2] Disegnare i legami

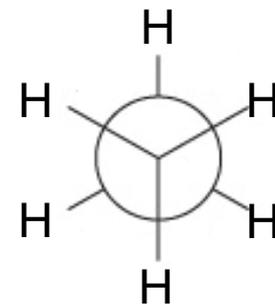
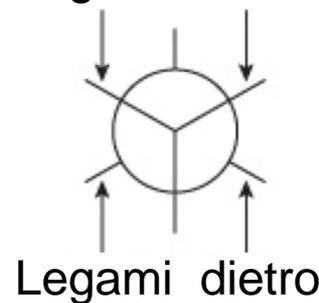
[3] Aggiungere gli atomi



=



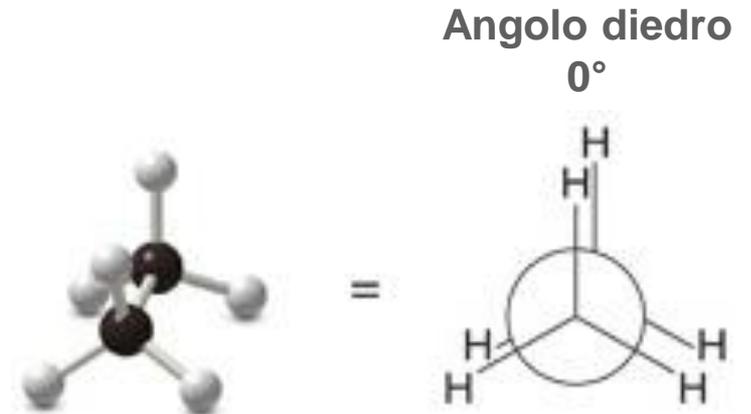
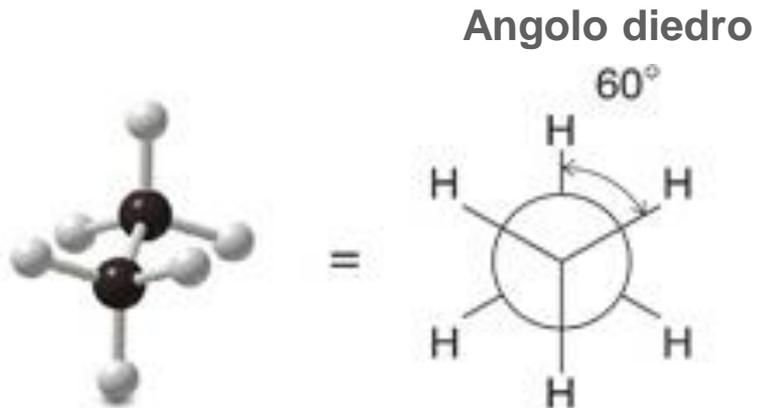
Legami davanti



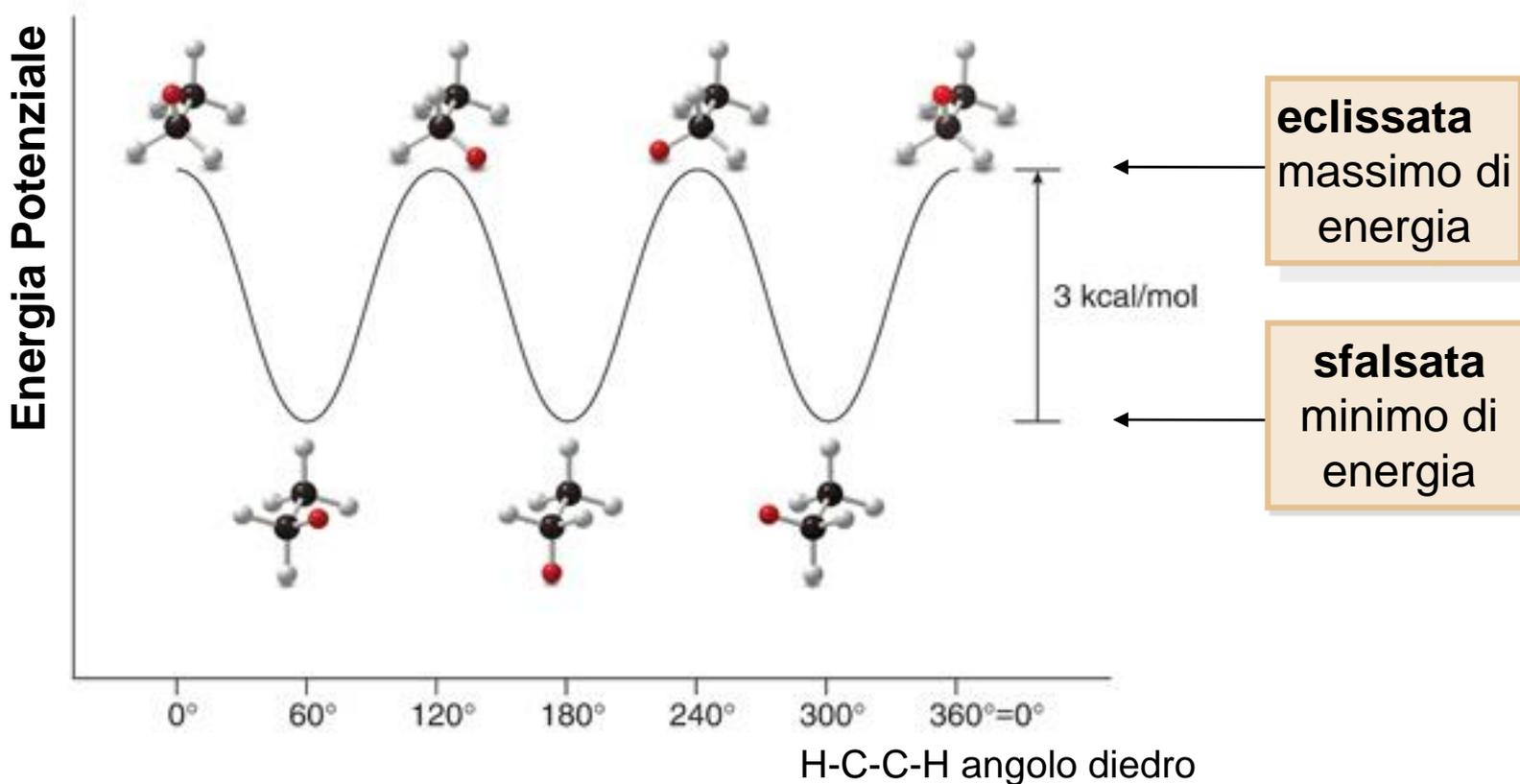
# Proiezioni di Newman dell'etano

Conformazione sfalsata

Conformazione eclissata



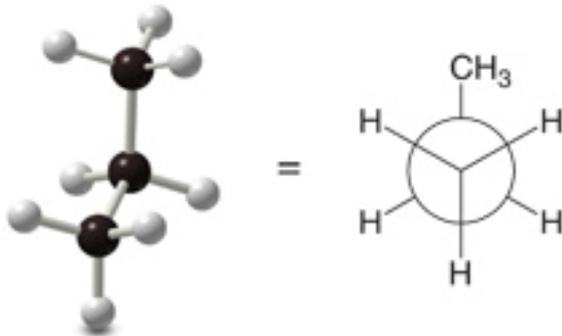
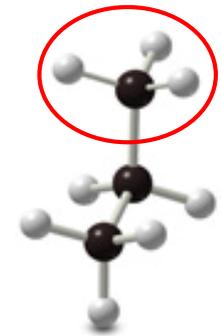
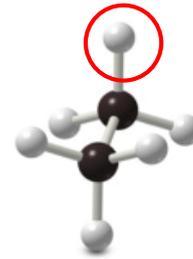
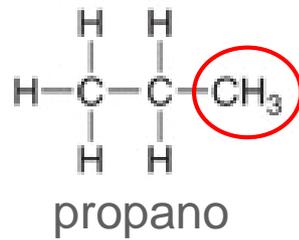
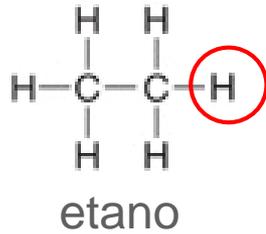
# Conformazioni dell'etano



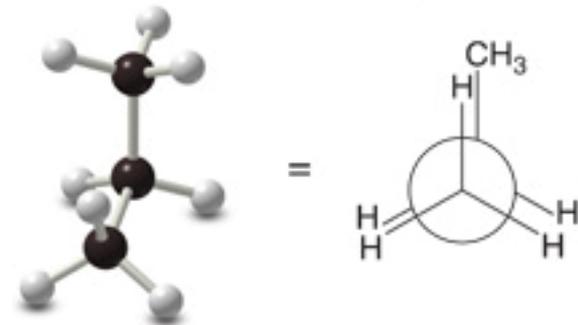
**Strain (= tensione) torsionale è 3.0 kcal/mole**

[modelli 3D](#)  
[video](#)

# Conformazioni del Propano

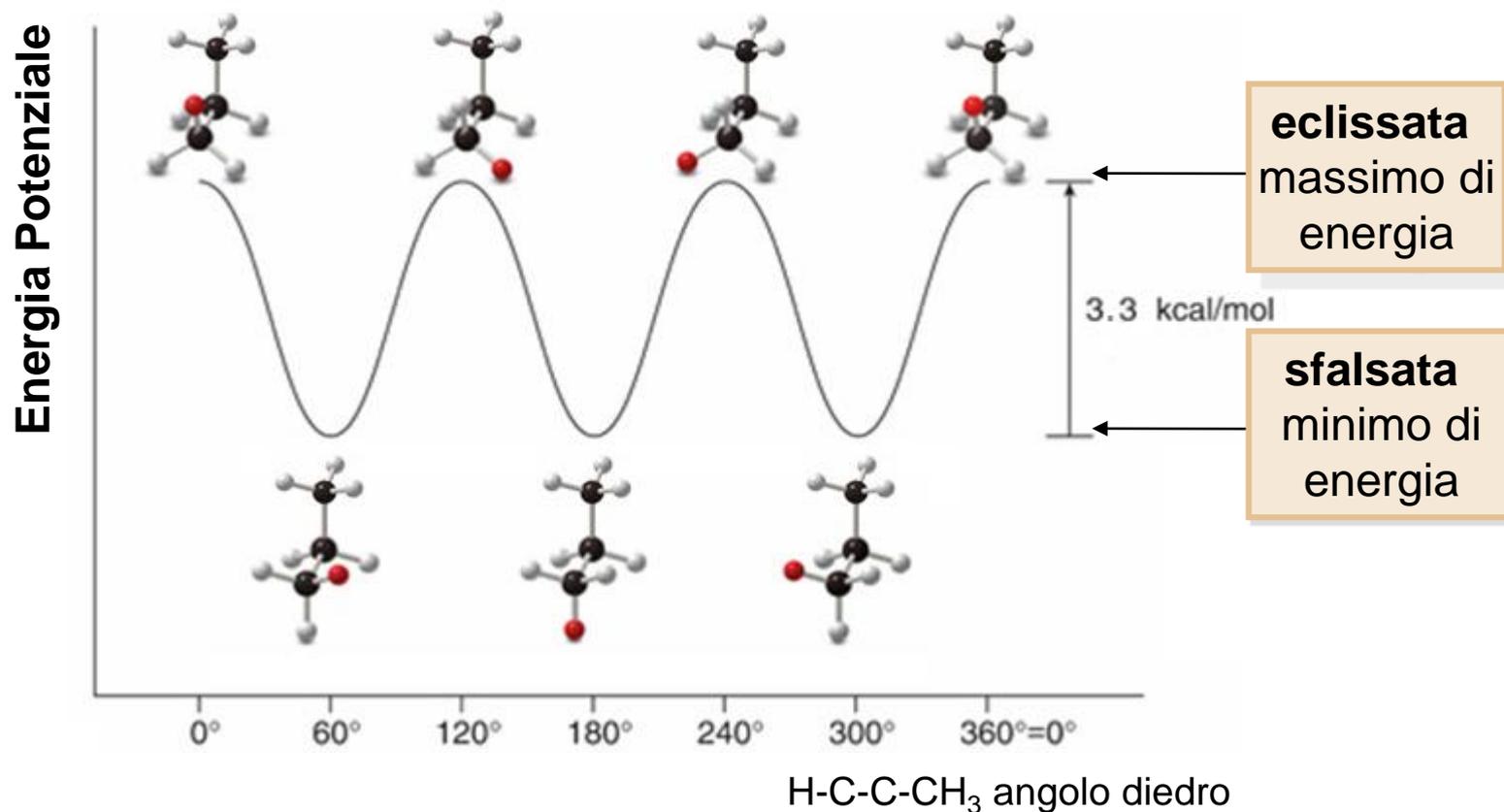


Conformazione sfalsata



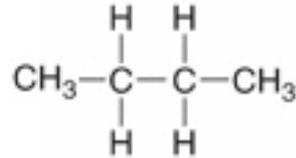
Conformazione eclissata

# Conformazioni del Propano

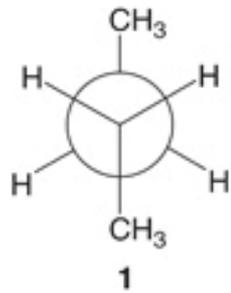


**Lo Strain torsionale** (3.3 kcal/mole) è maggiore che nell'etano. Il gruppo metile CH<sub>3</sub> è più ingombrato di un atomo di idrogeno.

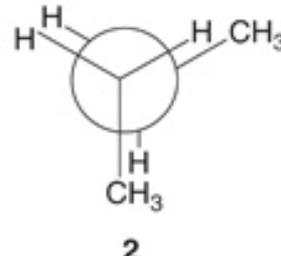
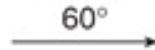
# Conformazioni del Butano



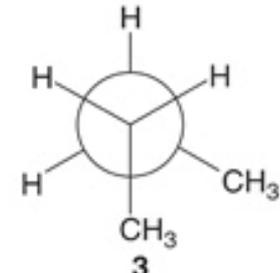
6 diverse conformazioni limite



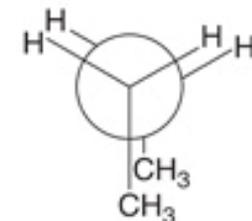
1  
sfalsata, anti



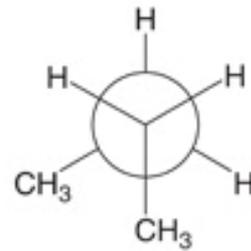
2  
eclissata



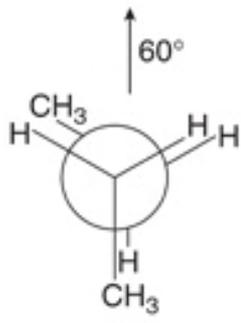
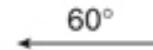
3  
sfalsata, gauche



4  
eclissata, syn



5  
sfalsata, gauche



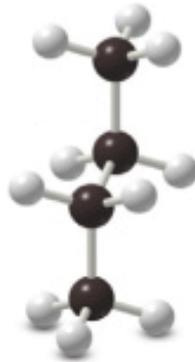
6  
eclissata



# Conformazioni del Butano

Una conformazione **sfalsata** con due gruppi ingombrati a  $180^\circ$  è chiamata **anti**

**Sfalsata, anti**



1

I gruppi  $\text{CH}_3$  sono a  $180^\circ$

Una conformazione **sfalsata** con due gruppi ingombrati a  $60^\circ$  è chiamata **gauche**

**Sfalsata, gauche**

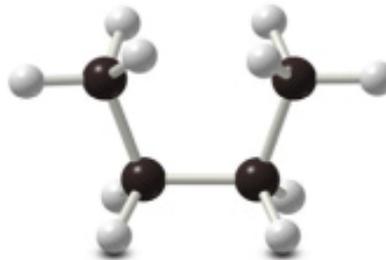


3

I  $\text{CH}_3$  sono a  $60^\circ$   
**Tensione sterica**

---

**Conformazione Eclissata**

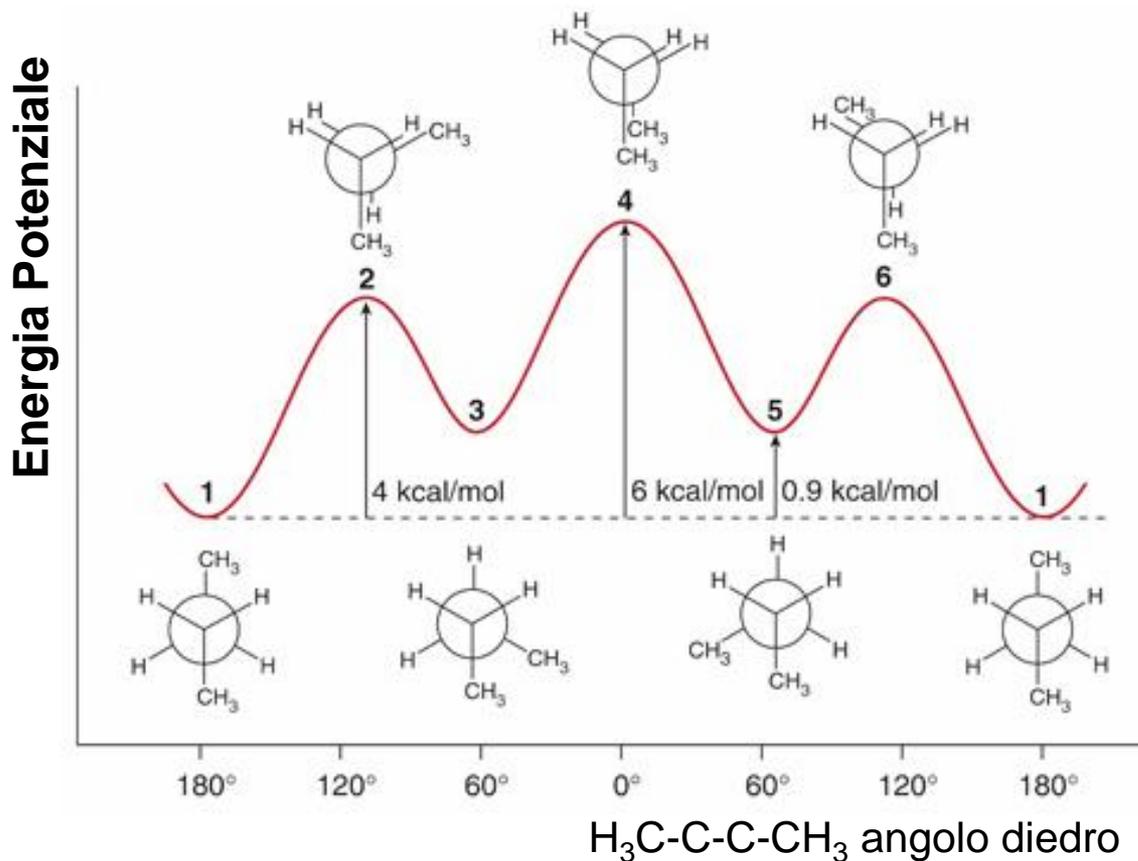


4

I gruppi  $\text{CH}_3$  sono a  $0^\circ$   
**Tensione sterica**

# Conformazioni del Butano

- *Conformazioni sfalsate:*
  - **1** (anti) è il minimo assoluto
  - **3,5** (gauche) sono minimi relativi
- *Conformazioni Eclissate:*
  - **4** è il massimo assoluto (CH<sub>3</sub> eclissati)
  - **2,6** sono massimi assoluti



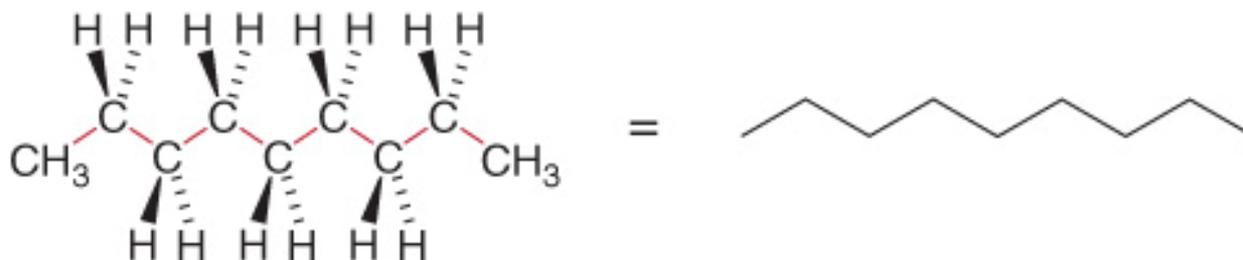
[modelli 3D](#)

[video](#)

# Strain Torsionale negli Alcani Lineari

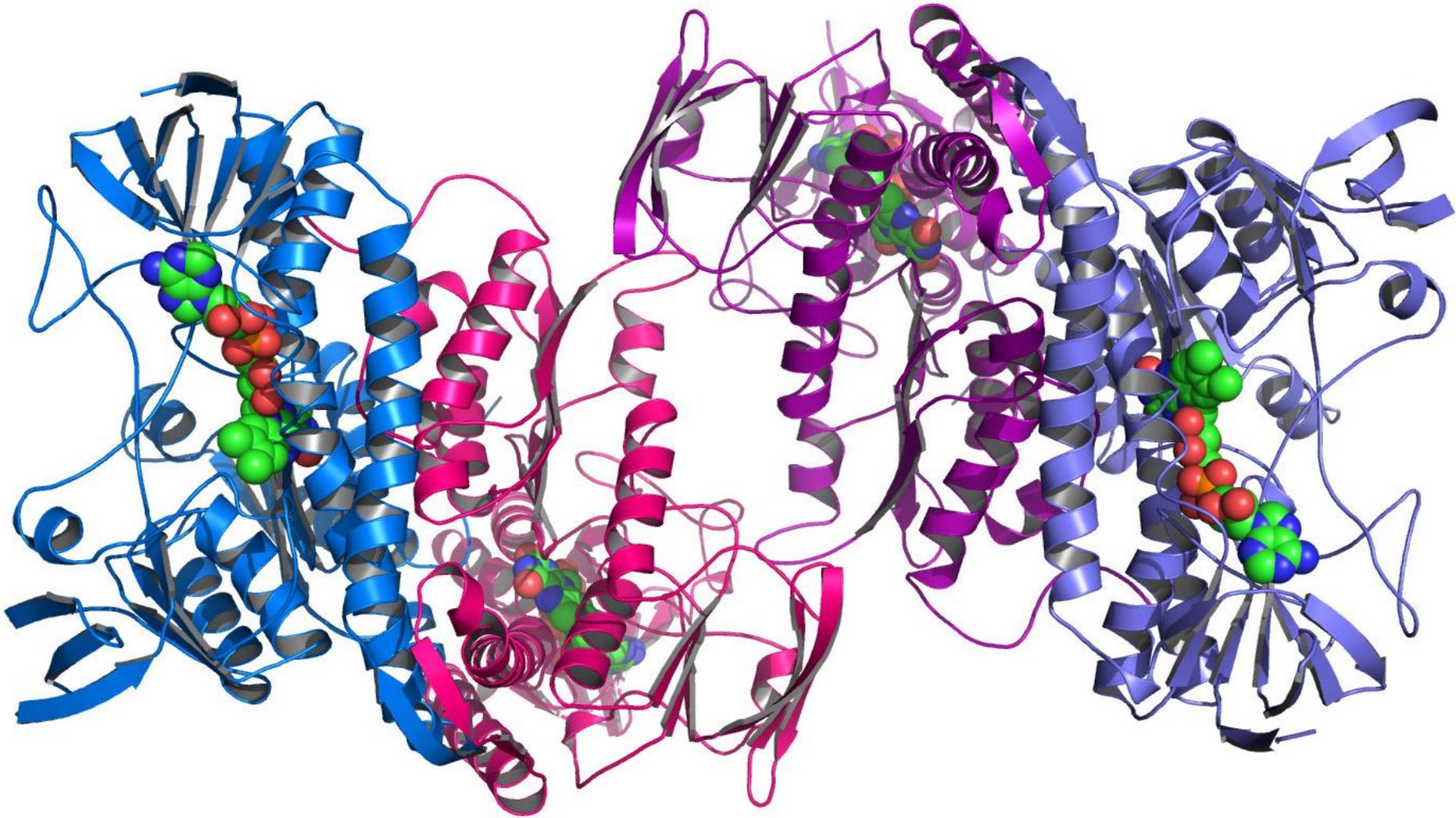
| Interazione                                   | Energia (kcal/mole) |
|---|---------------------|
| Eclissamento H,H                              | 1                   |
| Eclissamento H,CH <sub>3</sub>                | 1.5                 |
| Eclissamento CH <sub>3</sub> ,CH <sub>3</sub> | 4                   |
| Gauche CH <sub>3</sub> ,CH <sub>3</sub>       | 0.9                 |

- Una **barriera rotazionale** è la differenza di energia fra un massimo e un minimo di energia.
- La conformazione più stabile di un alcano lineare è quella sfalsata con i gruppi ingombrati in anti. Per questo motivo catene lineari sono usualmente rappresentate a zig-zag.



[modello 3D](#)

# Conformazioni in molecole complesse



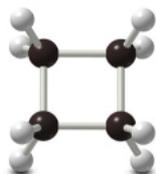
# Cicloalcani

# Cicloalcani

- I Cicloalcani hanno formula empirica  $C_nH_{2n}$  e contengono atomi di C arrangiati a formare un ciclo
- Nomenclatura: ciclo + il nome dell'alcano corrispondente



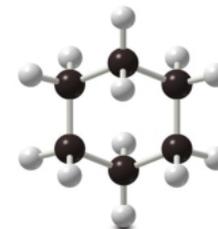
ciclopropano  
 $C_3H_6$



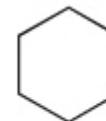
ciclobutano  
 $C_4H_8$



ciclopentano  
 $C_5H_{10}$

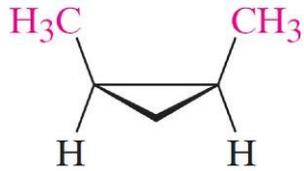


cicloesano  
 $C_6H_{12}$

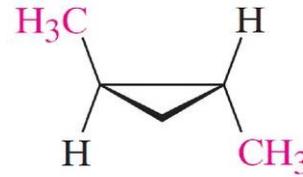


[modelli 3D](#)

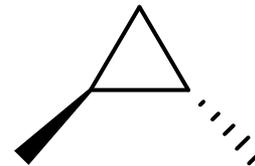
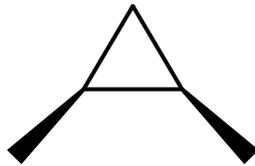
# Stereoisomeri



**cis**-1,2-dimetilciclopropano



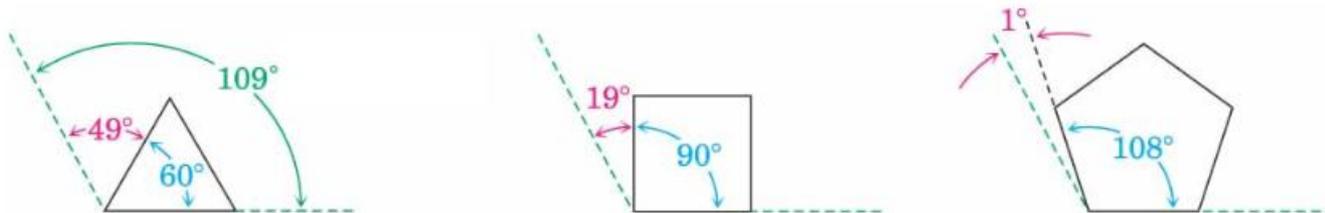
**trans**-1,2-dimetilciclopropano



Stereoisomeri: composti con la stessa costituzione ma diversa struttura 3D

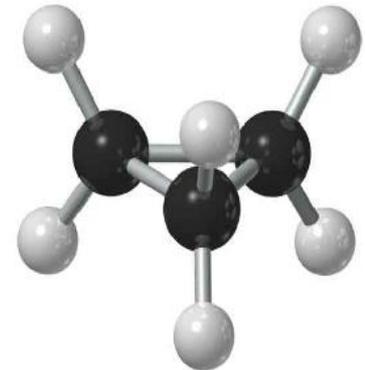
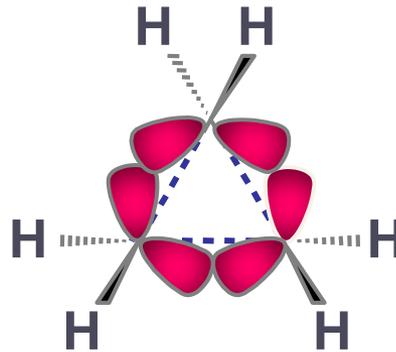
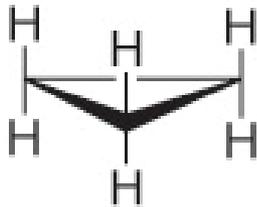
# Stabilità: Tensione Angolare (Baeyer's Strain)

- ❑ Baeyer (1885): siccome il carbonio saturo preferisce una geometria tetraedrica con angoli di legame di  $109^\circ$ , anelli diversi da quelli pentaed esaatomici possono essere in tensione (**strained**).
- ❑ Cicloalcani da  $C_3$  a  $C_{30}$  esistono, ma alcuni di essi sono in tensione a causa di forti distorsioni .



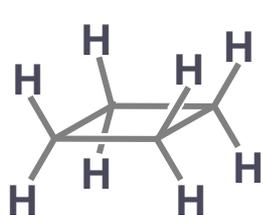
# Ciclopropano C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

- ❑ Planare.
- ❑ Tensione (Strain) angolare: Angoli CCC di 60°.
- ❑ Tensione (Strain) Torsionale: tutti gli H sono eclissati.
- ❑ I C possono essere descritti come ibridi sp<sup>3</sup> con distorsioni “a banana”



# Ciclobutano $C_4H_8$

- ❑ Nella forma planare tutti gli idrogeni sarebbero eclissati (tensione torsionale) e gli angoli CCC di  $90^\circ$  (tensione angolare).
- ❑ Per diminuire lo strain torsionale (eclissamento) il ciclobutano si piega di circa  $25^\circ$  (angolo di puckering).
- ❑ In questo modo gli angoli di legame CCC diminuiscono a  $88^\circ$  e gli idrogeni su C opposti si avvicinano.
- ❑ Stabilizzazione complessiva



$25^\circ$   
Angolo di puckering



**Planare**  
Strain angolare  
strain torsionale

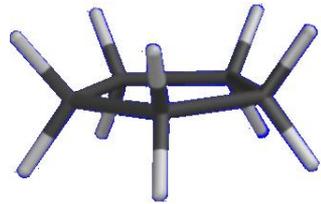
**Puckered**  
Strain angolare lievemente maggiore  
Strain torsionale minore  
Piccola interazione di VdW

# Tensione (Strain) d'anello

La stabilità dei cicloalcani dipende dalla **tensione d'anello**:

- **Tensione angolare**: angoli di legame distorti.
- **Tensione torsionale**: eclissamento dei legami C-H.
- **Tensione sterica o di VdW** : repulsioni fra atomi non legati.

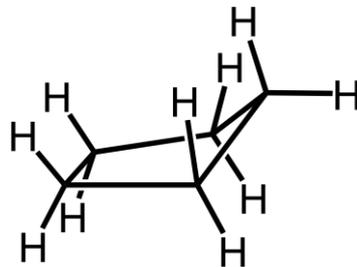
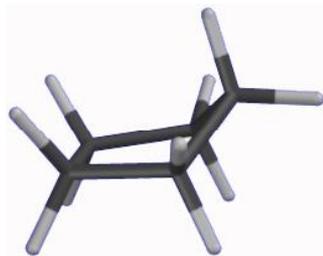
# Ciclopentano $C_5H_{10}$



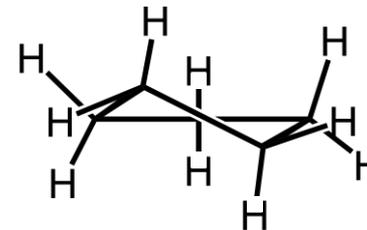
25°  
Angolo di puckering

Strain angolare piccolo (108°)  
Strain torsionale

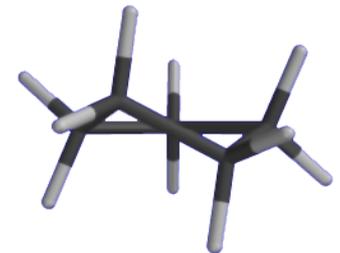
Conformazione “envelope” (busta)  
Diminuisce la tensione torsionale



envelope



half-chair

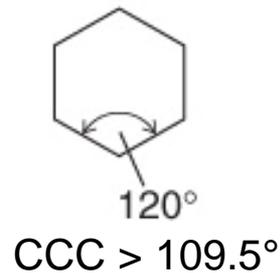


*envelope* ed *half-chair* sono due conformazioni che hanno un'energia simile e convertono rapidamente una nell'altra

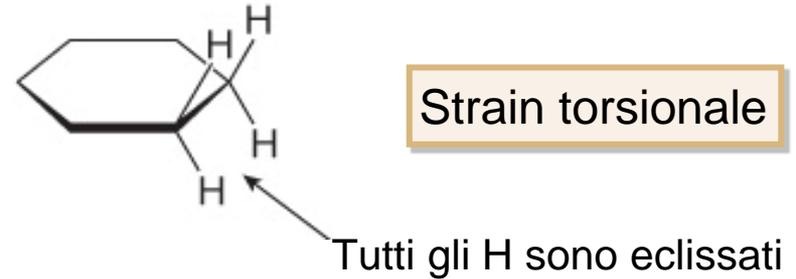
# Cicloesano $C_6H_{12}$

- ❑ Cicloesano planare.

Strain angolare

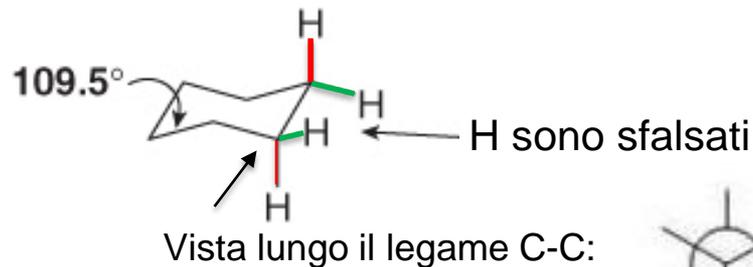


Strain torsionale

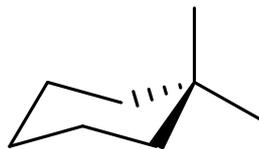
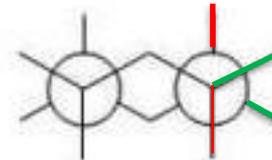


- ❑ Conformazione *Chair (Sedia)*.

Priva di strain!



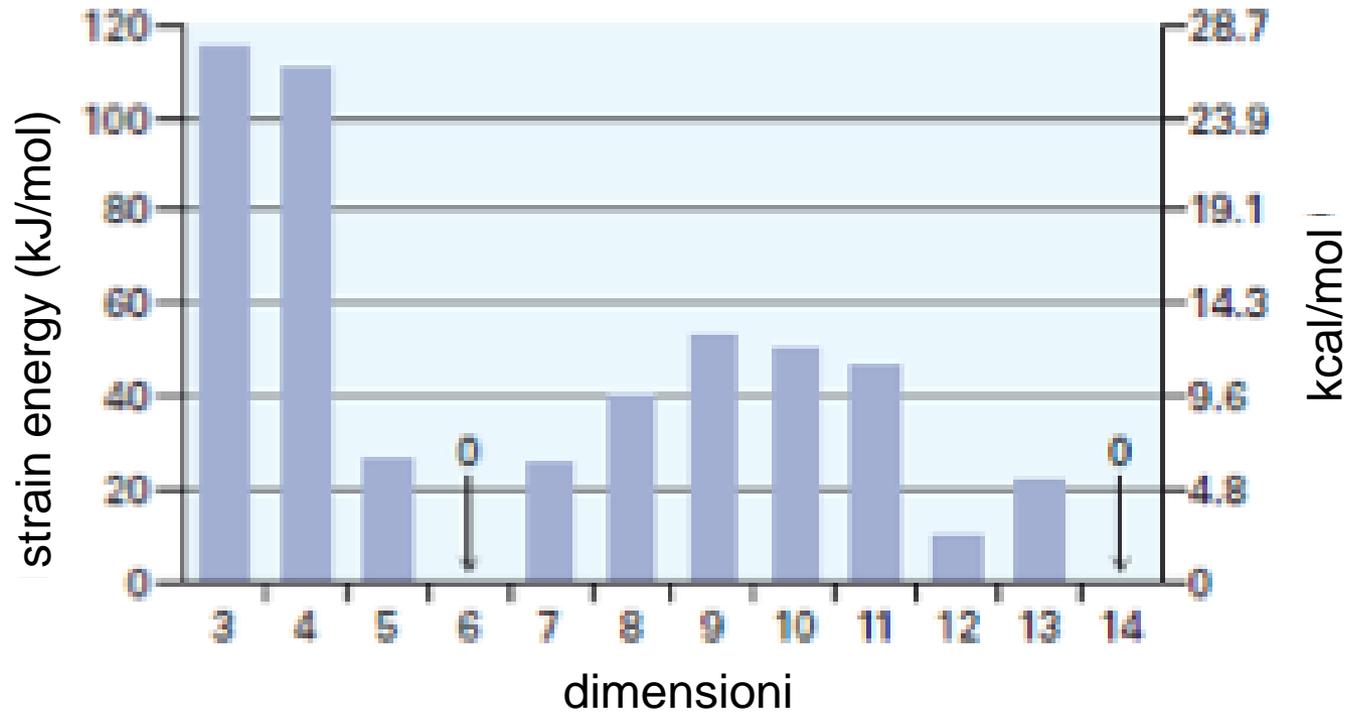
Vista lungo il legame C-C:



Angoli CCC di 109°

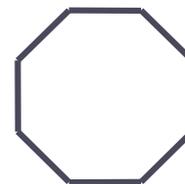
[video](#)

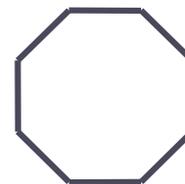
# Energie di strain dei cicloalcani



# Energie di strain dei cicloalcani

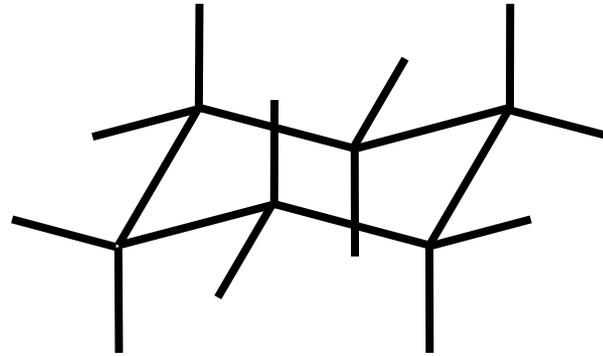
- ❑ Le energie di strain dei cicloalcani vengono determinate attraverso la misura dei calori di combustione.
- ❑ I calori di combustione aumentano con il numero di atomi di C.
- ❑ Il cicloesano è considerato come riferimento (Strain = 0).



|                     |   |   |   |   |   |   |
|---------------------|---|---|---|---|---|---|
|                     |  |  |  |  |  |  |
| kJ/mol              | 2091  | 2724  | 3290  | 3910  | 4599  | 5264  |
| Per CH <sub>2</sub> | 697   | 681   | 658   | 653   | 657   | 658   |
| Strain              | 132   | 112   | 25  | 0   | 28  | 40  |

$$(697 - 653) \times 3$$

# Conformazioni a sedia del cicloesano

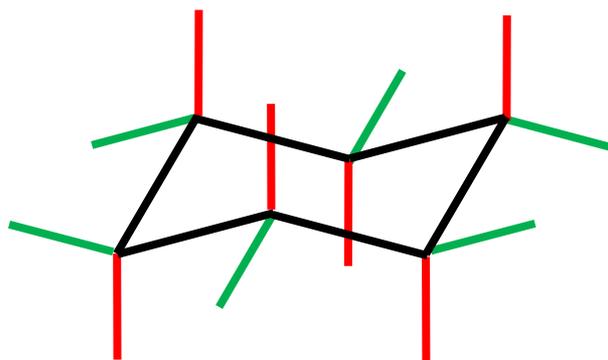


- Si distinguono due tipi di idrogeni:
  - **Assiali:** perpendicolari al piano medio dell'anello, sopra e sotto il ciclo.
  - **Equatoriali:** Nel piano medio dell'anello, intorno al ciclo.



- Ci sono 6 idrogeni assiali e 6 idrogeni equatoriali nel cicloesano.

# Come si disegna il cicloesano a sedia



Angoli CCC 109°!

H Assiali

H equatoriali

# Inversione dell'anello del cicloesano (Ring Flipping)

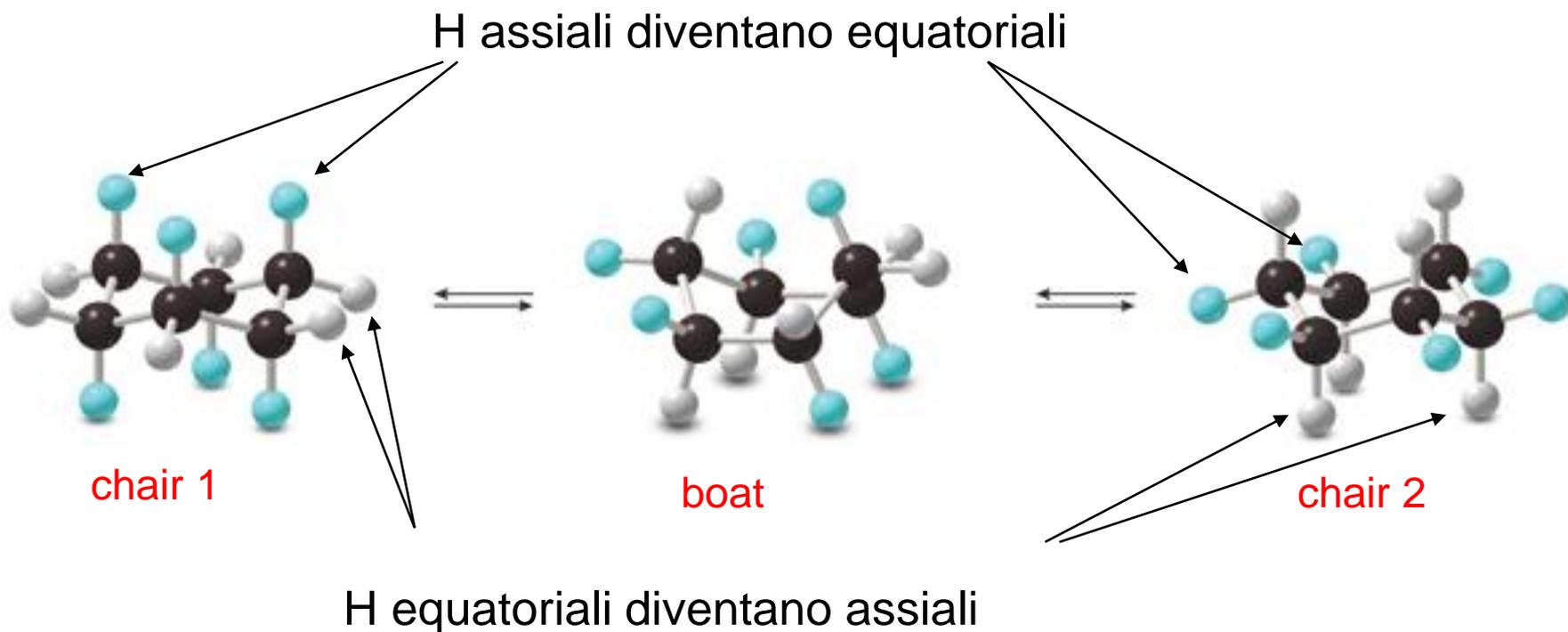
- ❑ **Ring flipping** è l'interconversione fra due conformazioni a sedia del cicloesano.
- ❑ I carboni verso l'alto C diventano verso il basso e viceversa.



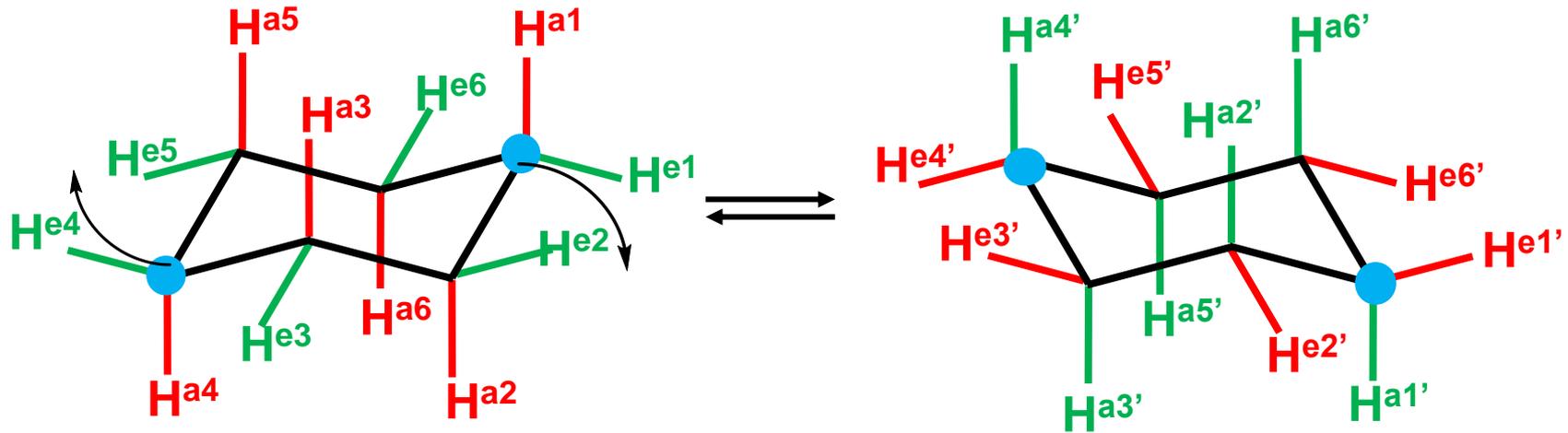
[video](#)

# Ring Flipping

- Gli H assiali verso l'alto diventano equatoriali verso l'alto e viceversa.
- Gli H assiali verso il basso diventano equatoriali verso il basso e viceversa



# Ring flipping



Gli idrogeni assiali  $H_{a1} - H_{a6}$  diventano gli equatoriali  $H_{e1'} - H_{e6'}$

Gli idrogeni equatoriali  $H_{e1} - H_{e6}$  diventano gli assiali  $H_{a1'} - H_{a6'}$

## Più in particolare:

Gli idrogeni assiali verso l'alto  $H_{a1} H_{a3} H_{a5}$  diventano gli equatoriali verso l'alto  $H_{e1'} H_{e3'} H_{e5'}$

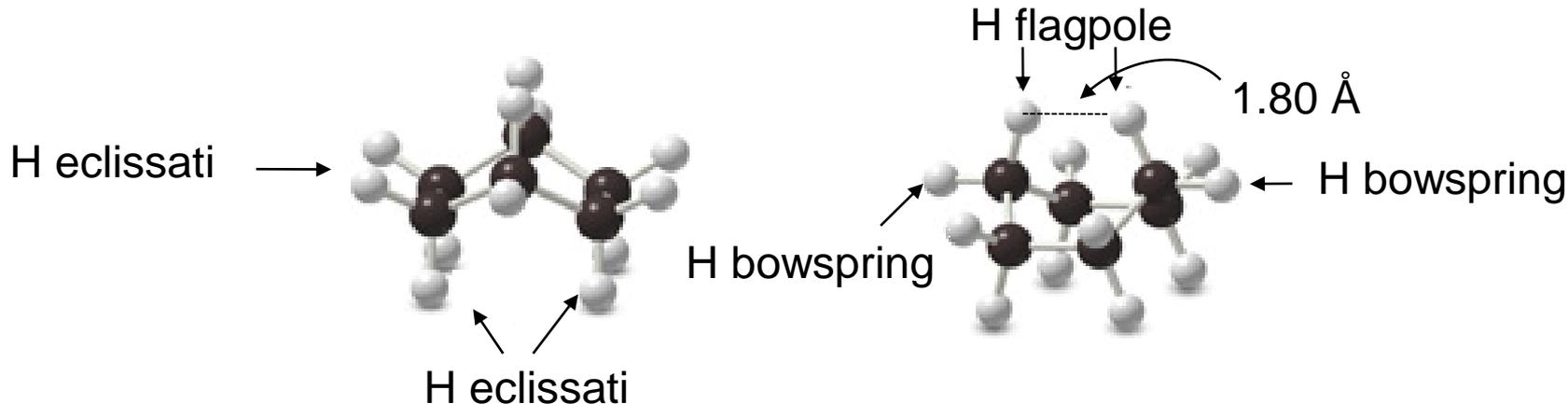
Gli idrogeni assiali verso il basso  $H_{a2} H_{a4} H_{a6}$  diventano gli equatoriali verso il basso  $H_{e2'} H_{e4'} H_{e6'}$

Gli idrogeni equatoriali verso il basso  $H_{e1} H_{e3} H_{e5}$  diventano gli assiali verso il basso  $H_{a1'} H_{a3'} H_{a5'}$

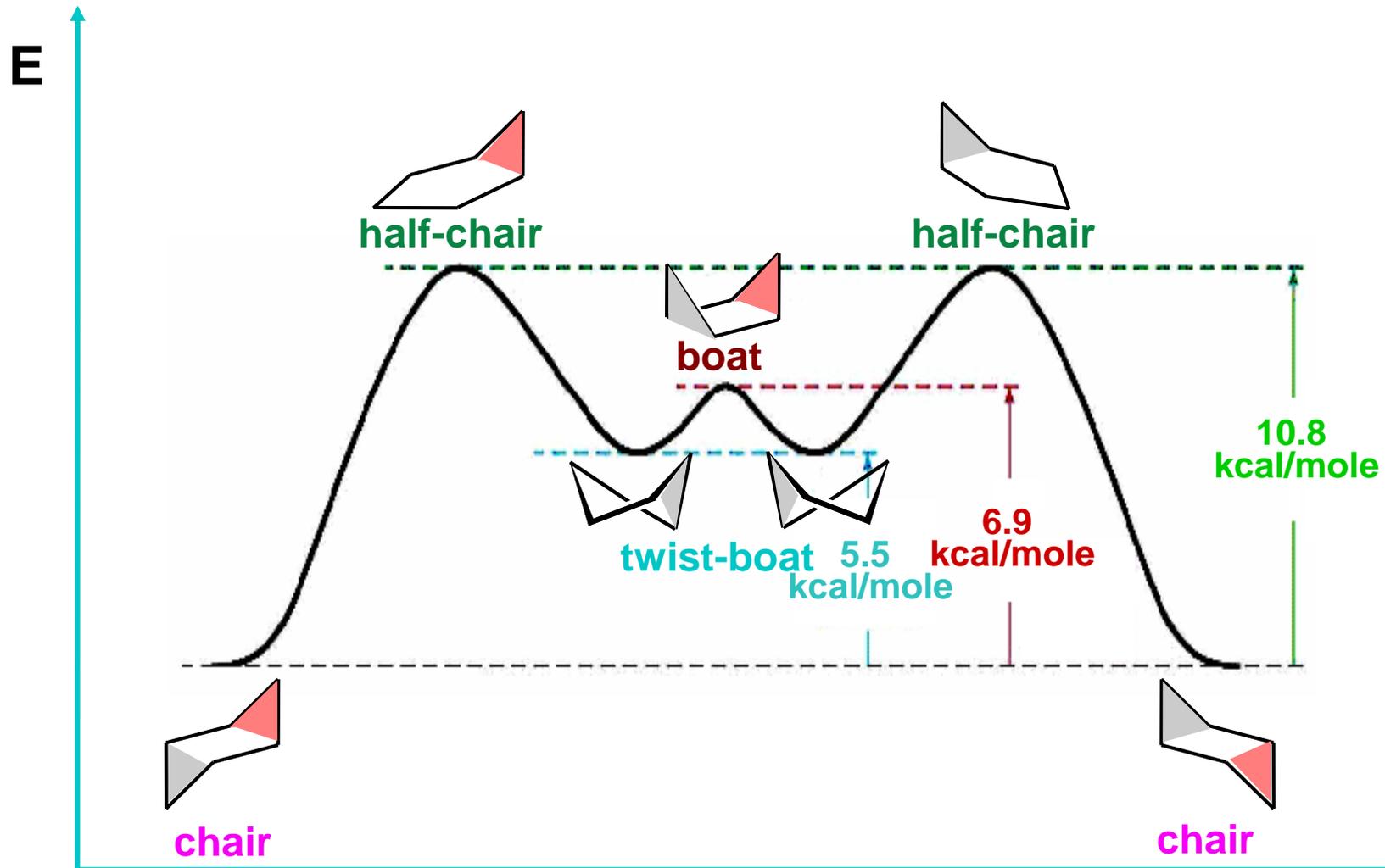
Gli idrogeni equatoriali verso l'alto  $H_{e2} H_{e4} H_{e6}$  diventano gli assiali verso l'alto  $H_{a2'} H_{a4'} H_{a6'}$

# Conformazioni del Cicloesano

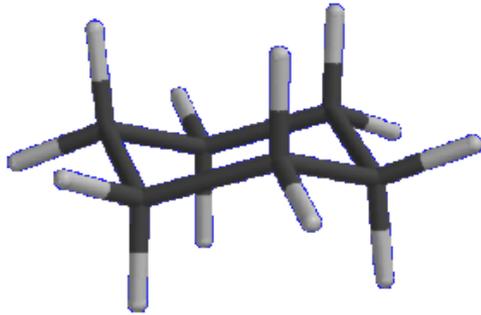
- ❑ Le conformazioni a sedia del cicloesano sono più stabili della barca di circa 7 kcal/mol
- ❑ **Strain torsionale.** Nella conformazione a barca gli H della base sono eclissati.
- ❑ **Strain sterico.** Gli H flagpole (ad asta di bandiera) sono vicini nello spazio.



# Conformazioni del Cicloesano

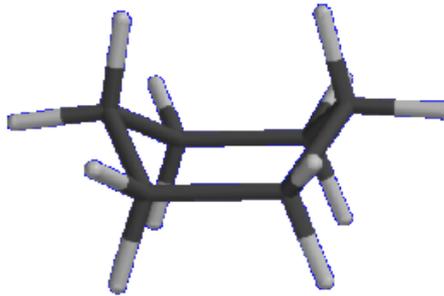


# Conformazioni del Cicloesano



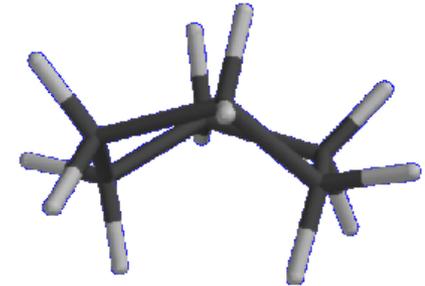
**chair**

Nessuno strain di anello  
(99.99% at 25°C)



**boat**

- Strain torsionale
- Strain sterico
- Strain di anello: ~ 7 kcal

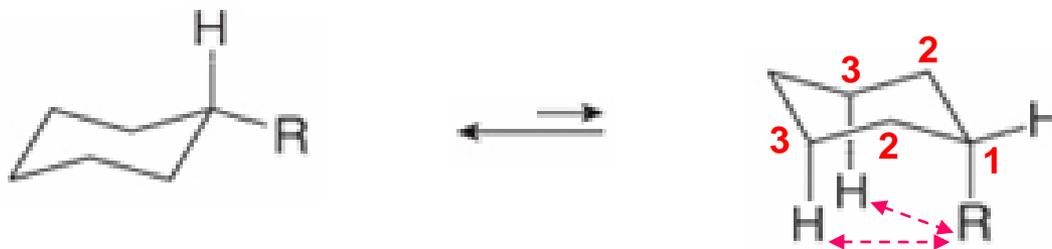


**twist-boat**

~ 1.5 kcal più stabile  
della barca  
(0.01% at 25°C)

# Cicloesani sostituiti

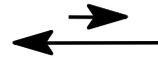
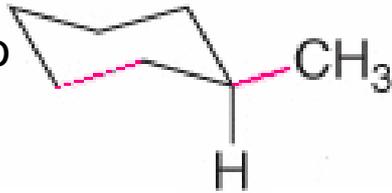
- In presenza di un sostituyente R le due conformazioni a sedia non sono più equivalenti: hanno diverse energie.



- Il conformero con R assiale è destabilizzato dalle **interazioni 1,3-diassiali** (VdW) fra il sostituyente R e gli idrogeni assiali.
- Più grande è R, meno stabile sarà il conformero assiale.

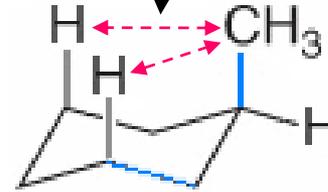
# Metilcicloesano

equatoriale  
(95%)  
no strain sterico



$\Delta G \sim 1.8 \text{ kcal}$

Interazioni  
1,3-diassiali



assiale  
(5%)  
repulsioni  
steriche

Ogni interazione  $\text{CH}_3 / \text{H}$  destabilizza il conformero assiale di 0.9 kcal/mol

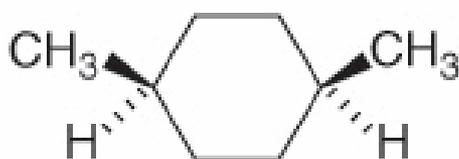
[modelli](#)



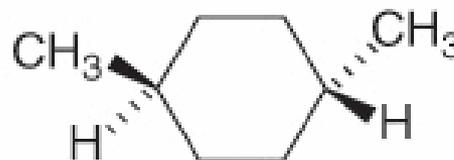
# Cicloesani disostituiti.

## Stereoisomeria geometrica

- Ci sono due isomeri geometrici dell'1,4-dimetilcicloesano.



*cis*

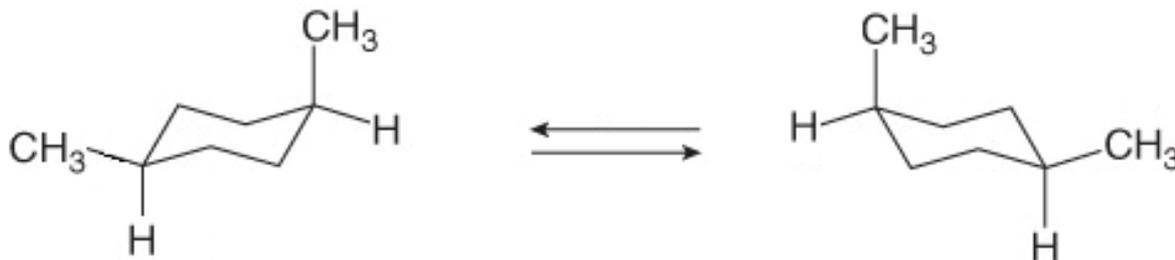


*trans*

- Ogni isomero geometrico ha due conformazioni a sedia all'equilibrio.

# 1,4-Dimetilcicloesano

**cis**

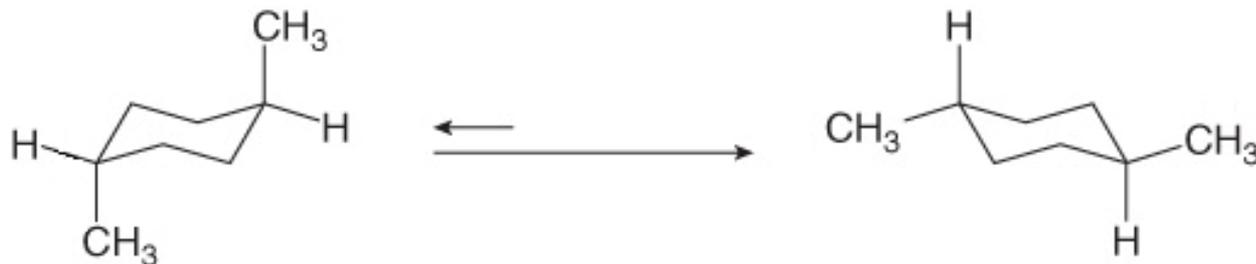


$\Delta G = 0$  kcal

assiale-equatoriale  
2 interazioni 1,3-diassiali  
 $2 \times 0.9 = 1.8$  kcal

assiale-equatoriale  
2 interazioni 1,3-diassiali  
 $2 \times 0.9 = 1.8$  kcal

**trans**



$\Delta G \sim 3.6$  kcal

bisassiale  
4 interazioni 1,3-diassiali  
 $4 \times 0.9 = 3.6$  kcal

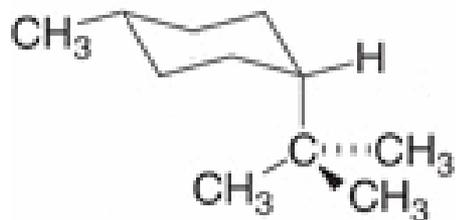
bisequatoriale  
nessuna repulsione

# Esercizio

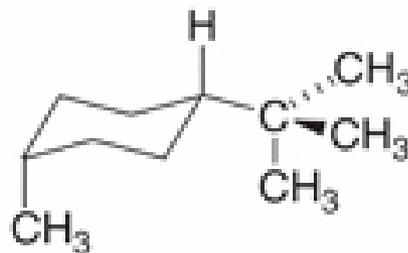
Scrivere gli stereoisomeri cis e trans dell'1,2- e 1,3-dimetilcicloesano e i due conformeri per ogni stereoisomero.

# cis-1-t-Butil-4-metilcicloesano

- L'equilibrio conformazionale è congelato dal gruppo t-butile



5.5 kcal/mol



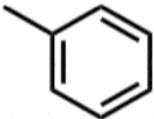
1.8 kcal/mole

$\Delta G \sim 3.7 \text{ kcal}$

# Energia conformazionale di Gruppo (A-values)

E' la differenza di energia libera  $\Delta G^\circ$  fra il conformero assiale e il conformero equatoriale del cicloesano monosostituito

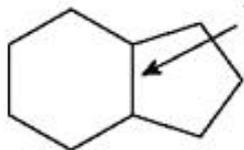
Table of A-Values (Values in kcal/mol)

|  |                   |                   |                   |
|--|-------------------|-------------------|-------------------|
| —CH <sub>3</sub>   | 1.70              | —OH               | 0.87              |
| —CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 1.75              | —OCH <sub>3</sub> | 0.67 <sup>a</sup> |
| —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   | 2.15              | —SH               | 1.20 <sup>a</sup> |
| —C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 4.9               | —F                | 0.26 <sup>b</sup> |
|  | 3.0               | —Cl               | 0.48 <sup>a</sup> |
| —C≡C—H   | 0.46 <sup>a</sup> | —Br               | 0.43 <sup>a</sup> |
| —C≡N   | 0.21 <sup>b</sup> | —I                | 0.46 <sup>a</sup> |

Source: <http://www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm>

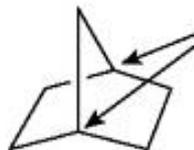
# Composti policiclici

## Sistema biciclico fuso



Legame C-C in comune fra i due cicli = due atomi di C adiacenti in comune

## Sistema biciclico a ponte



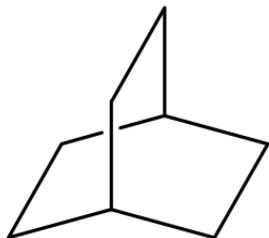
Due atomi di C non adiacenti in comune fra i due cicli

## Sistema biciclico SPIRANICO

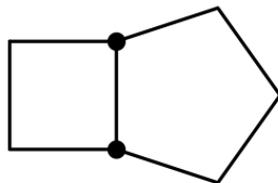


Un atomo in comune fra i due cicli

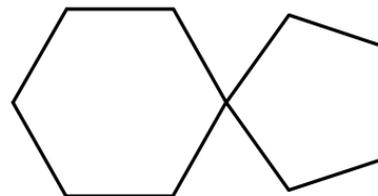
# Composti policiclici



Biciclo[2,2,2]ottano



Biciclo[3,2,0]eptano

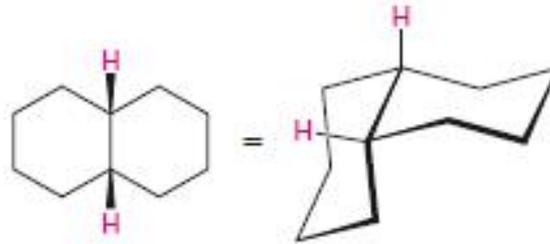


Spiro[4,5]decano

[modelli](#)

# Idrocarburi policiclici

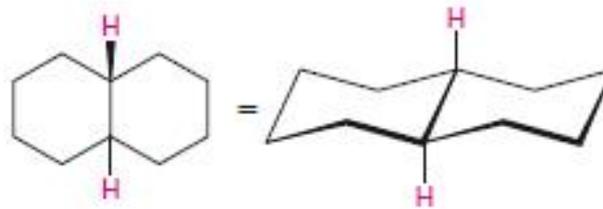
Meno stabile  
(1 sostituyente assiale)



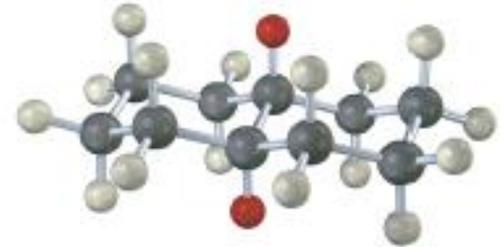
cis-decalina



Più stabile  
(sostituenti equatoriali)

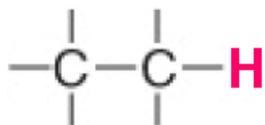


trans-decalina

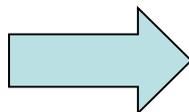


[modelli](#)

# Reazioni di Alcani



- no lone pairs
- no legami  $\pi$
- no eteroatomi
- no siti nucleofili
- no siti elettrofili
- Solo legami C–C, C–H forti e apolari



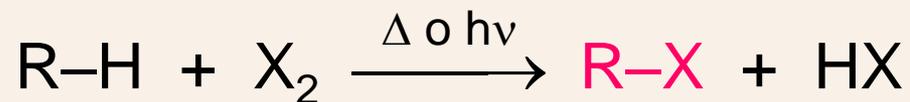
**Gli alcani reagiscono solo ad alte temperature con meccanismi radicalici**

# Alogenazione di alcani

Capitolo 10  
Chimica Organica, 8<sup>a</sup> Edizione  
John E. McMurry

# Alogenazione di alcani

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



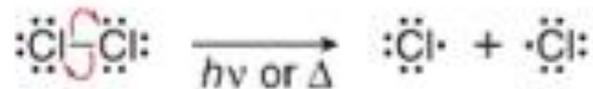
Sostituzione radicalica

- L'alogenazione degli alcani viene condotta con  $\text{Cl}_2$  o  $\text{Br}_2$ . La reazione con  $\text{F}_2$  è troppo violenta e quella con  $\text{I}_2$  è troppo lenta.

# Alogenazione dell'etano

## Fase [1]: Inizio

formazione dei radicali Cl<sup>•</sup>



## Fase [2]: Propagazione

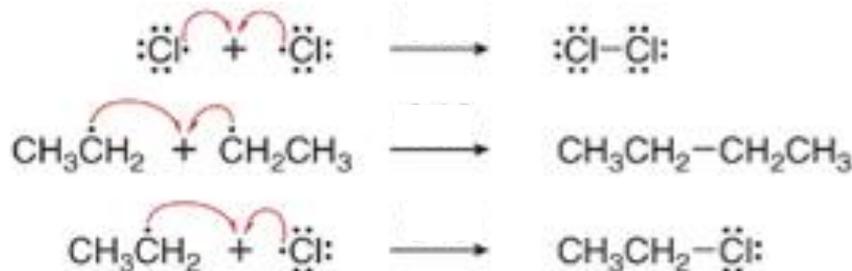
[2a] e [2b]: per ogni radicale reattivo si forma un nuovo radicale



Migliaia di cicli.  
Reazione a catena

## Fase [3]: Terminazione

Due radicali si ricombinano per formare un legame  $\sigma$



[video](#)

# Energetica

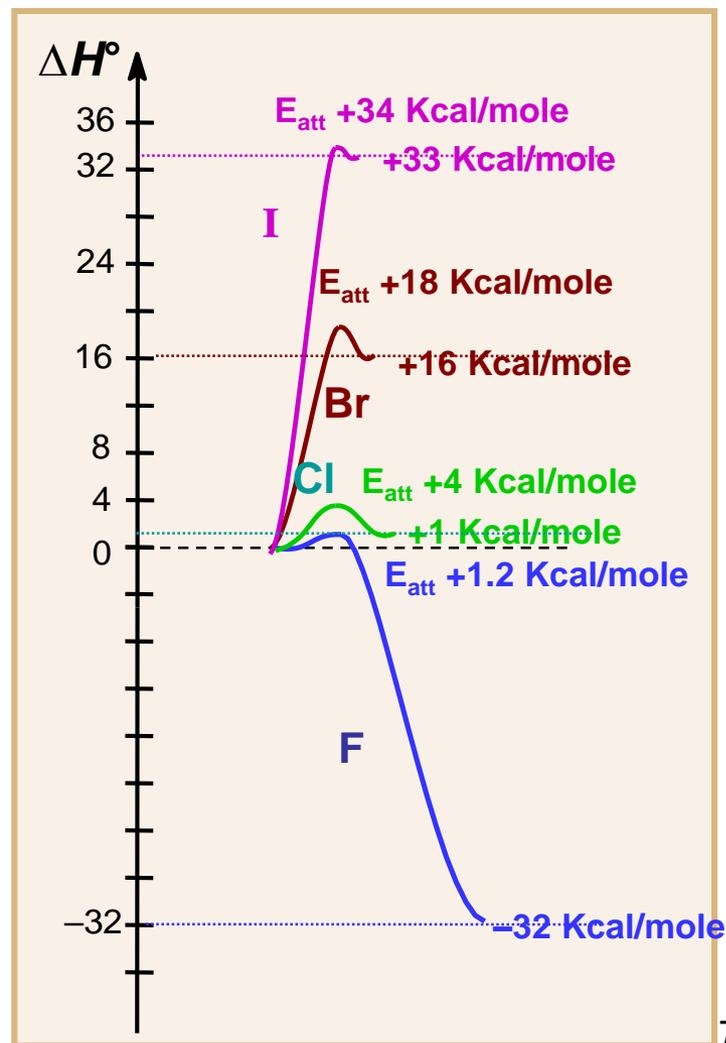
La fase [2a] è lo stadio lento (che determina la velocità dell'intero processo):



$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ(\text{C-H}) - \Delta H^\circ(\text{X-H})$$

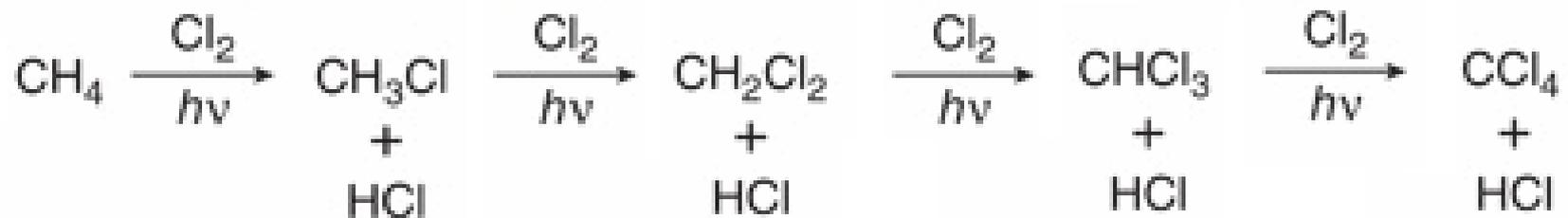
$\Delta H^\circ$ , Kcal/mole

|                              |     |     |     |     |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|
| $\Delta H^\circ(\text{C-H})$ | 104 |     |     |     |
| X =                          | F   | Cl  | Br  | I   |
| $\Delta H^\circ(\text{X-H})$ | 136 | 103 | 88  | 71  |
| $\Delta H^\circ$             | -32 | +1  | +16 | +33 |



# Alogenazione di Alcani

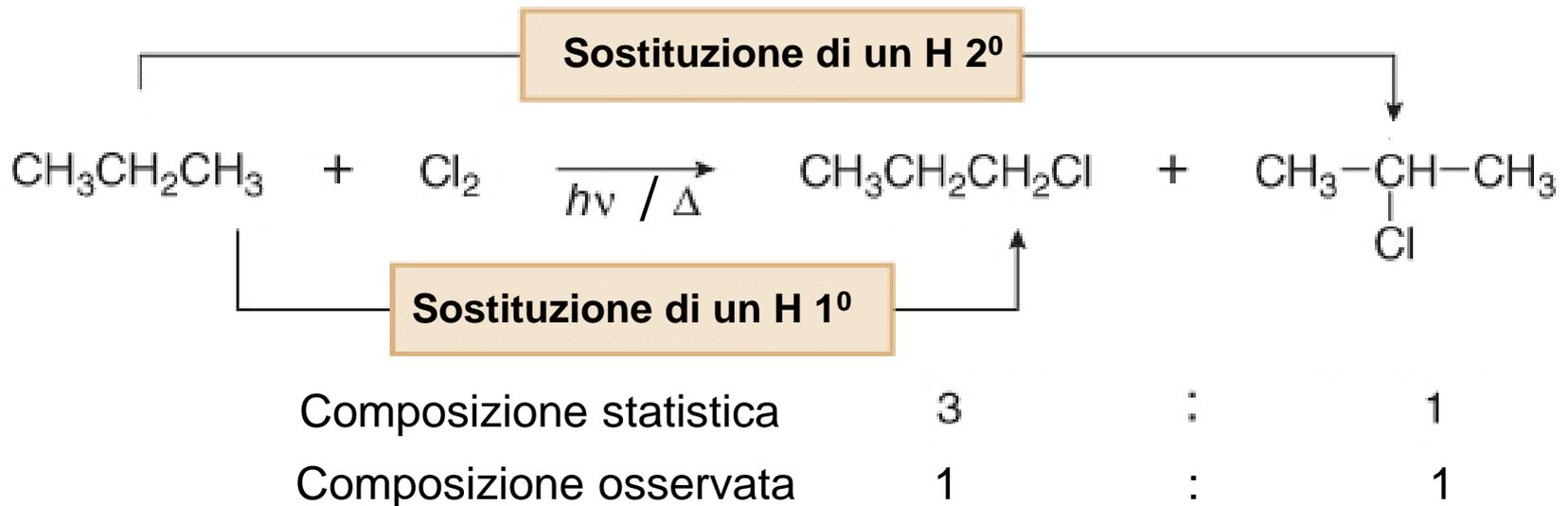
- La monoalogenazione è possibile solo con un eccesso di alcano, altrimenti predomina la polialogenazione.



- Problema: miscela di prodotti alogenati.
- Soluzione:  $\text{CH}_4$  in largo eccesso e riciclato.

# Regioselettività

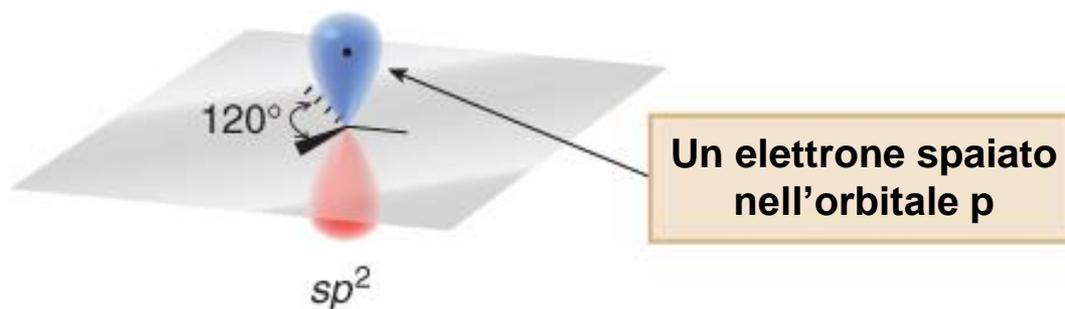
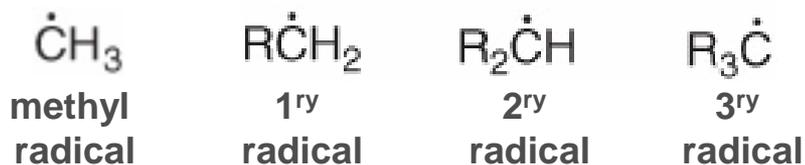
- Nella alogenazione di propano e idrocarburi a catena più lunga si formano isomeri:



Composizione statistica: se le velocità di reazione alle due posizioni fosse uguale

# Struttura dei Radicali

- ❑ Radicali alchilici sono ibridizzati  $sp^2$  con una geometria trigonale planare.
- ❑ L'orbitale p contiene un elettrone spaiato.



# Energie di dissociazione del legame C-H

Sono la misura della stabilità relativa dei radicali alchilici



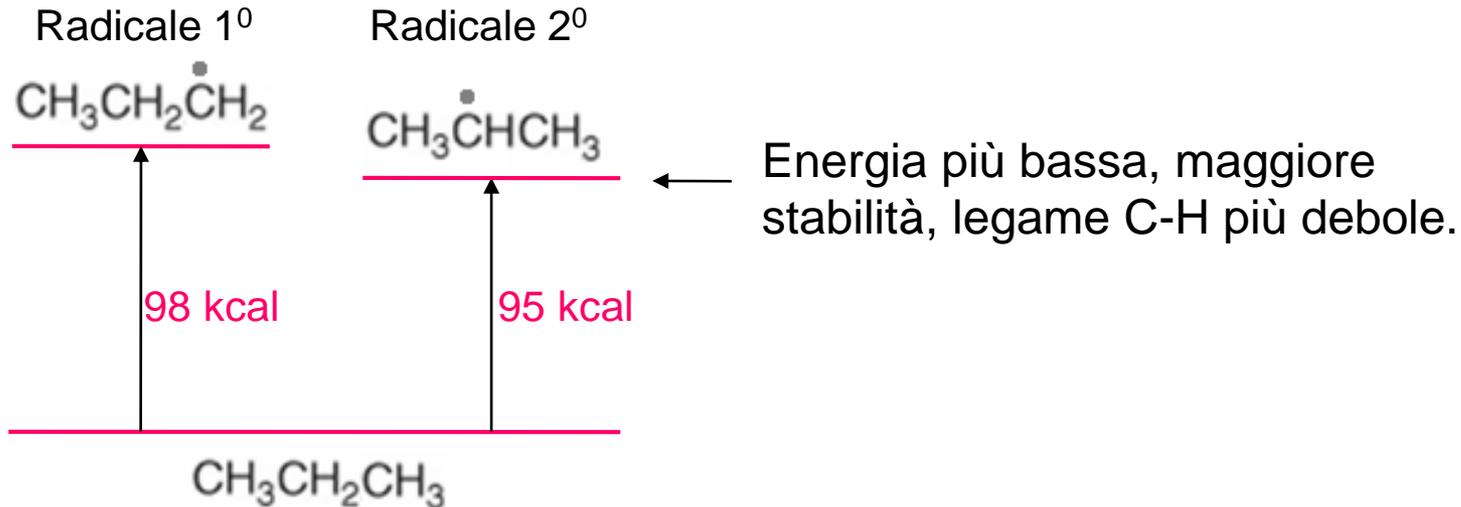
$\Delta H = \text{BDE}$  bond dissociation energy

|   |               |  |                                    |                                    |             |
|---|---------------|--|------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| $\text{CH}_3\text{-H}$  | 104 kcal/mole |  | $\dot{\text{C}}\text{H}_3$         | Radicale metile                    |             |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-H}$   | 98 kcal/mole  |  | $\text{R}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ | Radicale 1°                        |             |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-H}$                                  | 98 kcal/mole  |  | (1° C-H)                           |                                    |             |
| $\text{CH}_3\underset{\text{H}}{\text{C}}\text{HCH}_3$                        | 95 kcal/mole  |  | (2° C-H)                           | $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{H}$ | Radicale 2° |
| $\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-H}$ | 91 kcal/mole  |  | (3° C-H)                           | $\text{R}_3\dot{\text{C}}$         | Radicale 3° |

**STABILITÀ** 

Reattività dei legami C-H :  
 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{-H}$

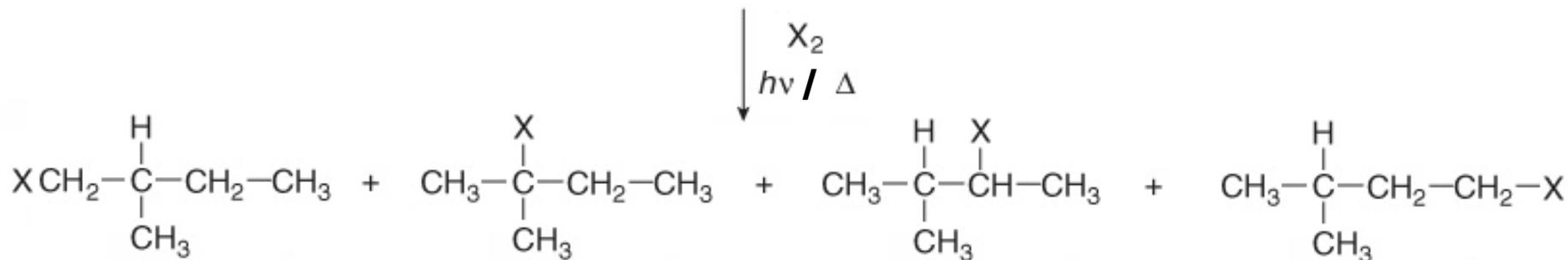
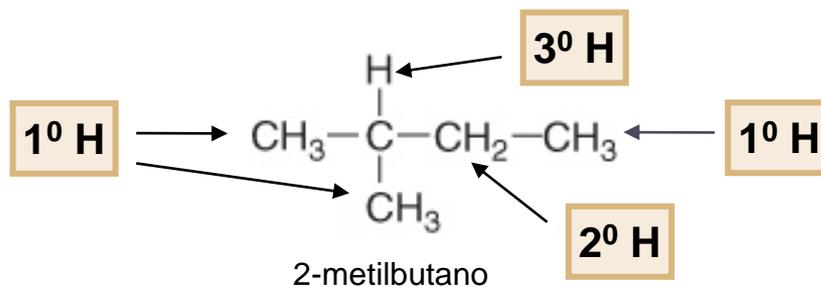
# Regioselettività



- Stabilità dei radicali:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ .
- Forza dei legami C-H:  $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ$ .



# Regioselettività

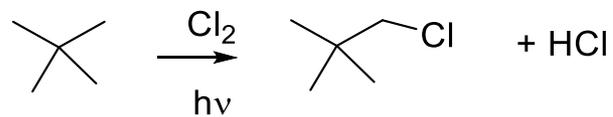
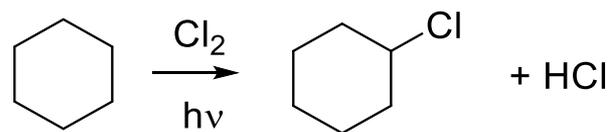


|                        |            |            |            |            |
|------------------------|------------|------------|------------|------------|
| <b>Cl<sub>2</sub>:</b> | <b>28%</b> | <b>23%</b> | <b>35%</b> | <b>14%</b> |
| <b>Br<sub>2</sub>:</b> | <b>~0%</b> | <b>90%</b> | <b>9%</b>  | <b>~0%</b> |

| C-H reattività relativa   | 3°   | 2°  | 1° |
|---------------------------|------|-----|----|
| con <b>Cl<sub>2</sub></b> | 5.2  | 3.9 | 1  |
| con <b>Br<sub>2</sub></b> | 1640 | 82  | 1  |

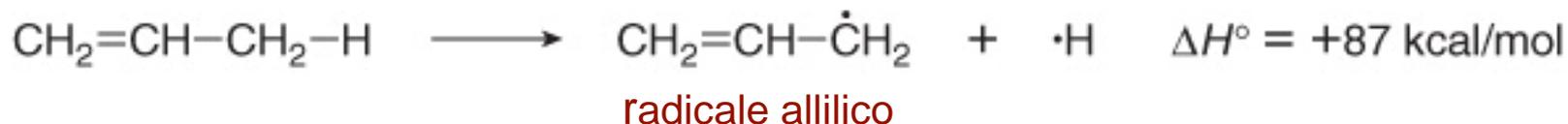
# Regioselettività

La clorurazione è conveniente solo se i C-H sono equivalenti

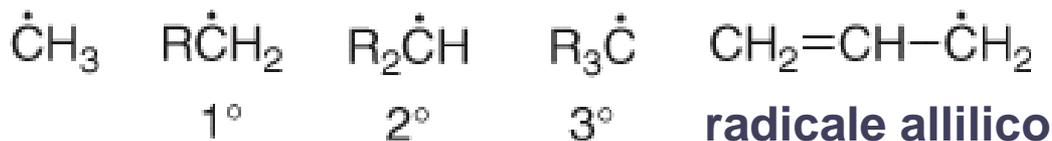


# Alogenazione dei Carboni Allilici

- Atomi di carbonio **allilici** sono C  $sp^3$  adiacenti a un doppio legame.
- Per omolisi di un legame C-H allilico si forma un **radicale allilico** stabilizzato per risonanza.

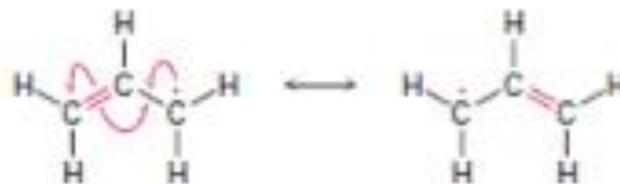
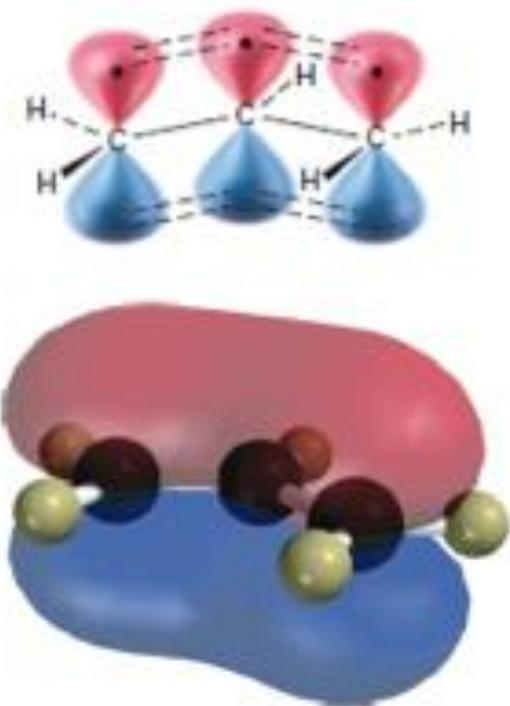


- BDE (energie di dissociazione di legame) di legami C-H allilici sono circa 4 kcal/mol più basse delle BDE di legami C-H terziari.
- Il radicale allilico è tre volte più stabile di un radicale terziario



**Stabilità dei radicali**

# Il Radicale Alilico

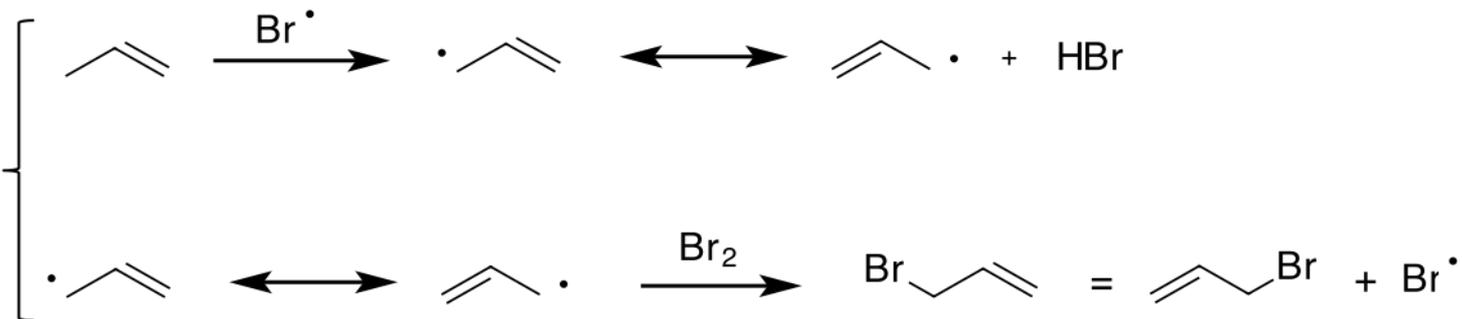


# Alogenazione di Carboni Allilici

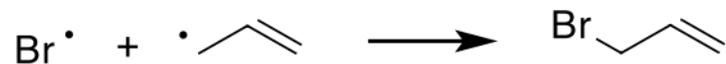
**inizio**



**propagazione**

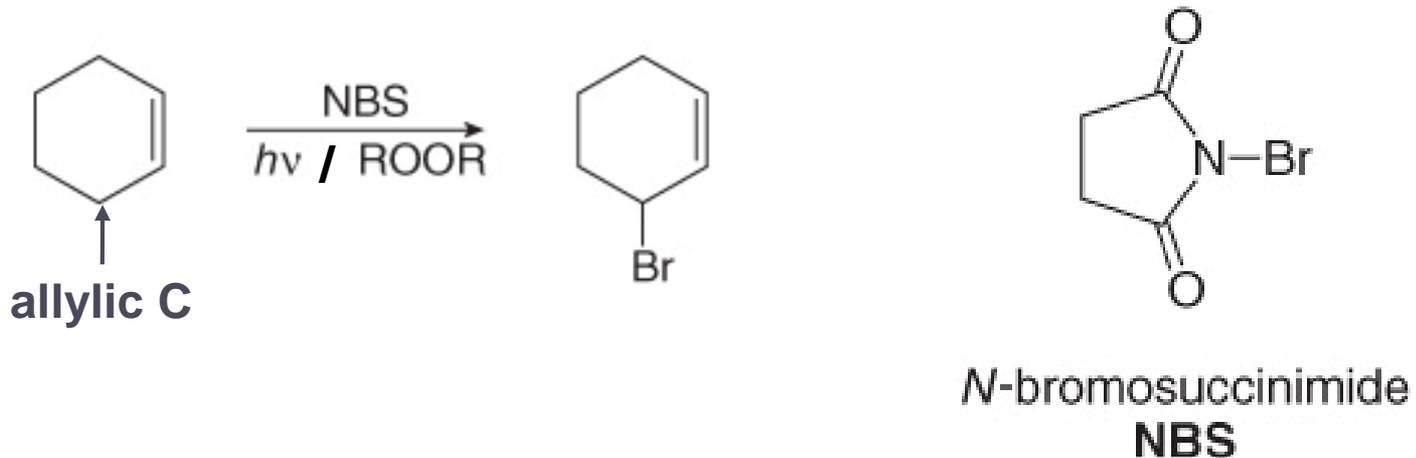


**terminazione**

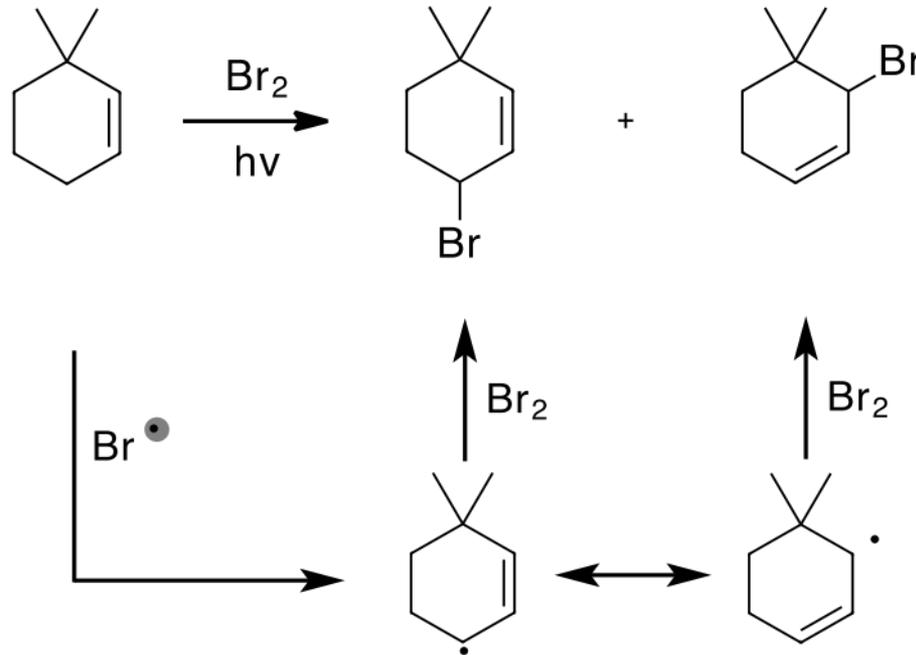


# Alogenazione di Carboni Allilici

- ❑ Carboni allilici possono essere bromurati selettivamente con **NBS** (N-bromosuccinimide) e iniziatore radicalico o irraggiamento UV.
- ❑ La rottura del debole legame N-Br della NBS inizia la catena della reazione radicalica



# Alogenazione di Carboni Allilici



# Combustione di Alcani

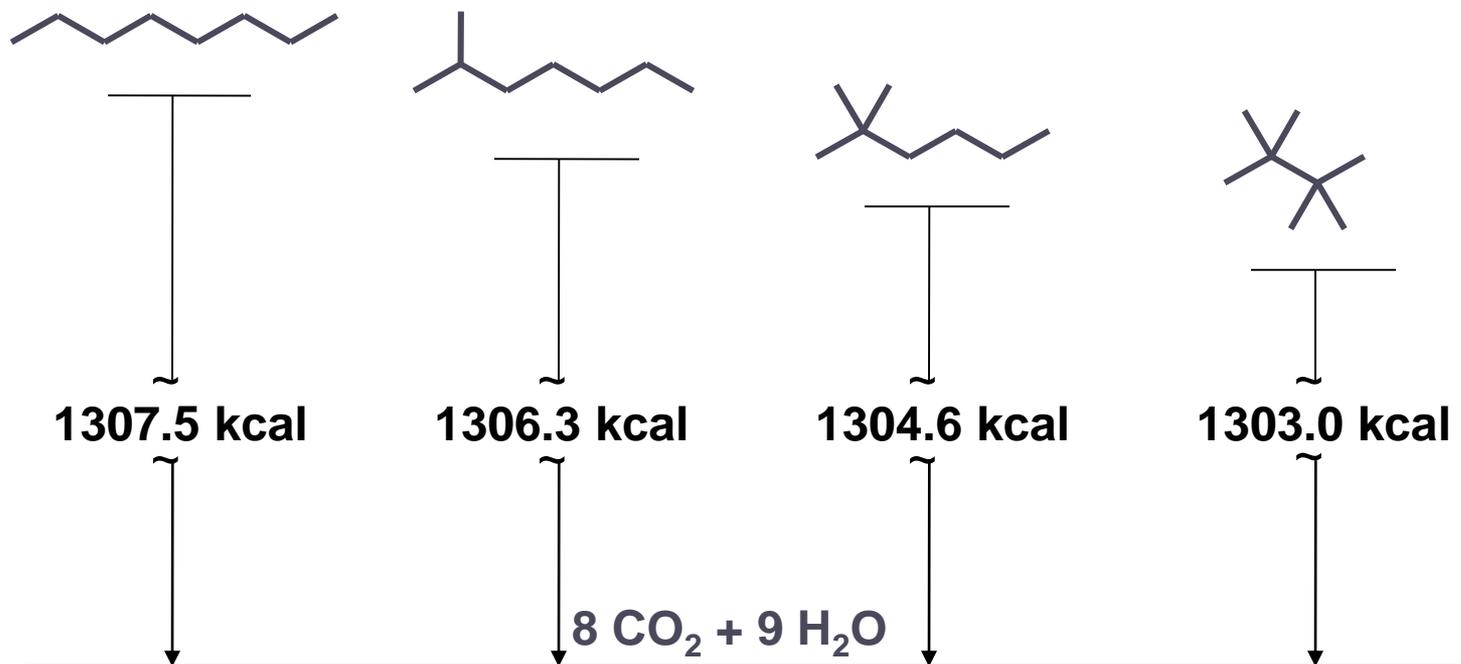
- ❑ La combustione è una reazione redox. Il C viene ossidato e l'O viene ridotto.
- ❑ Tutti gli idrocarburi bruciano per dare CO<sub>2</sub>, acqua e calore. ( $\Delta H < 0$ ).
- ❑ Legami C-C e C-H sono convertiti in legami C-O and H-O.



Ogni atomo di C è convertito in CO<sub>2</sub>

# Stabilità degli Isomeri

- I calori di combustione sono usati per confrontare la stabilità di isomeri. E.g.:  $C_8H_{18}$



**Isomeri più ramificati sono più stabili di quelli lineari**