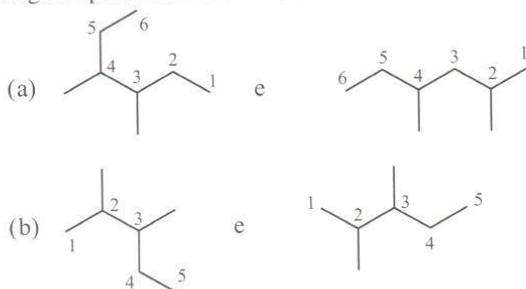


## Capitolo 3: Alcani e cicloalcani

### Problemi

- 3.1 Le due formule di struttura di ciascuna coppia rappresentano lo stesso composto o isomeri costituzionali?

Gli isomeri costituzionali hanno la stessa formula molecolare, ma diversa connettività tra gli atomi. Per identificare gli isomeri costituzionali, è conveniente individuare prima di tutto la catena più lunga di atomi di carbonio. Quindi, numera la catena partendo dall'estremità più vicina alla prima ramificazione. Infine, paragona la lunghezza di ciascuna catena, la posizione di ciascuna ramificazione e la natura delle ramificazioni. Se uno di questi elementi non è uguale per le due strutture, esse sono isomeri costituzionali.

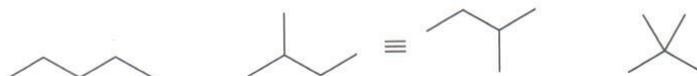


Nella coppia (a), la catena più lunga in entrambe le strutture ha sei atomi di carbonio. La struttura sulla sinistra ha ramificazioni corrispondenti a gruppi  $-\text{CH}_3$  nelle posizioni 3 e 4, mentre la struttura sulla destra ha i gruppi  $-\text{CH}_3$  sugli atomi di carbonio con indici 2 e 4. La coppia (a) rappresenta una coppia di isomeri costituzionali.

Nella coppia (b), la catena più lunga in entrambe le strutture ha cinque atomi di carbonio. Entrambe le strutture presentano ramificazioni corrispondenti a gruppi  $-\text{CH}_3$  sugli atomi di carbonio 2 e 3. La coppia (b) rappresenta lo stesso composto.

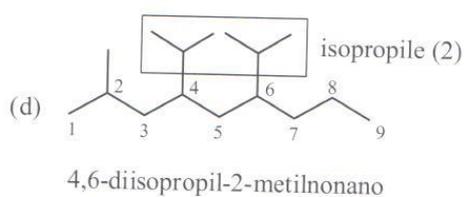
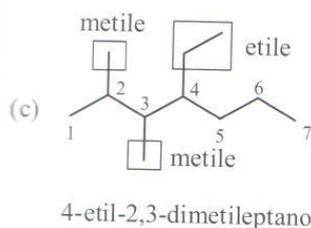
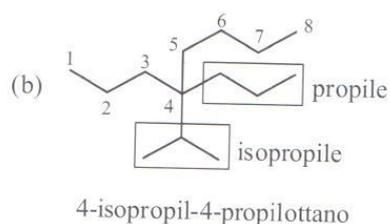
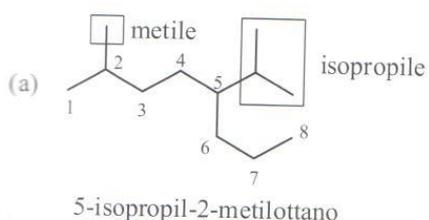
- 3.2 Disegna le formule di struttura dei tre isomeri costituzionali di formula molecolare  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ .

Per disegnare gli isomeri costituzionali corrispondenti ad una determinata formula molecolare, concentrati sulla catena di atomi di carbonio e disegna la formula a linee e angoli della catena di atomi di carbonio più lunga possibile. Poi accorcia la catena di un atomo di carbonio e disegna tutte le possibili combinazioni ramificate. Ripeti il processo fino a che non può essere disegnata nessun'altra struttura (Attenzione: strutture che rappresentano lo stesso isomero costituzionale possono sembrare uniche mentre non lo sono; per esempio, le due strutture mostrate al centro rappresentano lo stesso composto).

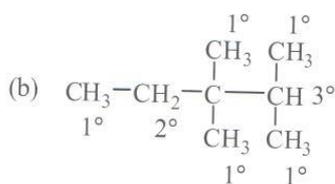
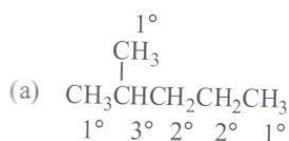


**3.3** Assegna i nomi IUPAC ai seguenti alcani.

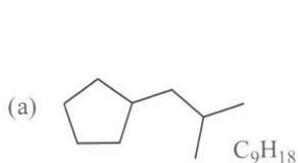
Per assegnare il nome agli alcani, occorre individuare la catena piú lunga di atomi di carbonio, che è numerata a partire dall'estremità che permette di assegnare il numero piú basso al sostituito incontrato per primo. I sostituiti (mostrati di seguito nei riquadri) sono identificati e posizionati in ordine alfabetico davanti al nome della catena base dell'alcano. I prefissi come *di*, *tri*, *sec* e *ter* non sono considerati nello stabilire l'ordine alfabetico, mentre il prefisso *iso* (come in *isopropil*) è incluso.


**3.4** Classifica ciascun atomo di idrogeno nei seguenti composti come 1°, 2° o 3°.

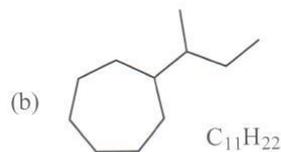
Gli atomi di idrogeno possono essere classificati come primari, secondari o terziari a seconda del tipo di carbonio al quale sono legati. Ciò è simile al modo in cui sono classificati gli alcoli. Un atomo di idrogeno è 1° se l'atomo di carbonio cui è legato lega solo un altro atomo di carbonio, è 2° se l'atomo di carbonio cui è legato lega altri due atomi di carbonio ed è 3° se l'atomo di carbonio cui è legato lega altri tre atomi di carbonio.



3.5 Scrivi la formula molecolare e il nome IUPAC di ciascun cicloalcano.



isobutilciclopentano

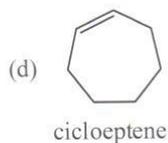
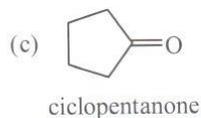
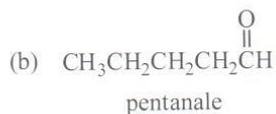
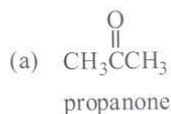


sec-butilcicloeptano



1-etil-1-metilciclopropano

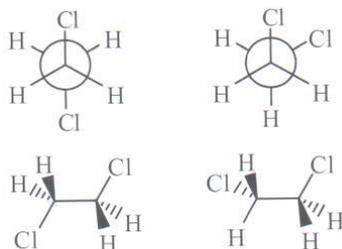
3.6 Utilizzando l'opportuna combinazione di prefisso, infisso e suffisso, scrivi il nome IUPAC di ciascuno dei seguenti composti.



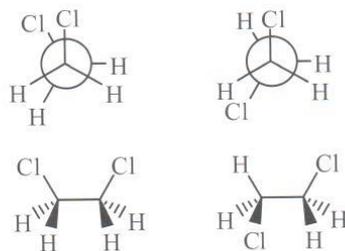
3.7 Disegna le proiezioni di Newman per due conformazioni sfalsate e due conformazioni eclissate dell'1,2-dicloroetano.

Sotto le proiezioni di Newman sono riportate, come riferimento, anche le rappresentazioni a linee e angoli.

Sfalsate

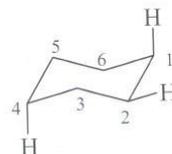


Eclissate



3.8 Di seguito è riportata una conformazione a sedia del cicloesano con gli atomi di carbonio numerati da 1 a 6.

- (a) Disegna gli atomi di idrogeno dei carboni 1 e 2 che sono al di sopra del piano dell'anello e del carbonio 4 che è sotto il piano dell'anello.



- (b) Quali di questi idrogeni sono assiali e quali equatoriali?

Gli idrogeni sui carboni 1 e 4 sono assiali e gli idrogeni sul carbonio 2 sono equatoriali.

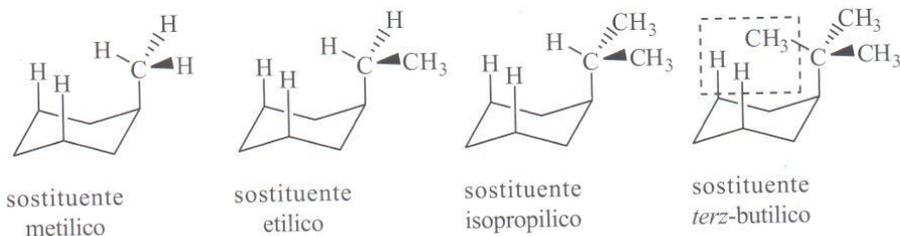
- (c) Disegna l'altra conformazione a sedia. Ora, quali idrogeni sono assiali e quali equatoriali? Quali sono al di sopra del piano e quali al di sotto?



L'interconversione sedia-sedia cambia la posizione di un gruppo da assiale ad equatoriale e viceversa, ma non cambia gli orientamenti verso l'alto o verso il basso. I sostituenti che puntavano verso l'alto continueranno a puntare verso l'alto, quelli che puntavano verso il basso continueranno a puntare verso il basso. Dopo il capovolgimento della struttura di destra, la struttura sulla sinistra ha gli idrogeni equatoriali sul carbonio 1 (che punta ancora verso l'alto) e sul carbonio 4 (che punta ancora verso il basso) e l'idrogeno assiale sul carbonio 2 (che punta ancora verso l'alto).

3.9 Gli equilibri conformazionali per il metil-, l'etil- e l'isopropilcicloesano sono tutti in favore della conformazione equatoriale di circa il 95%, mentre per il *terz*-butilcicloesano l'equilibrio è praticamente tutto spostato verso la conformazione con il gruppo in posizione equatoriale. Spiega perché gli equilibri conformazionali per i primi tre composti sono comparabili, mentre l'equilibrio conformazionale per il *terz*-butilcicloesano è notevolmente più spostato verso la conformazione equatoriale.

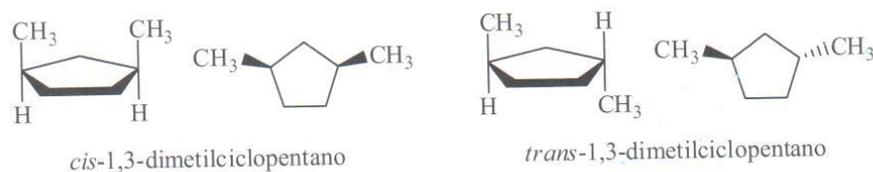
Per minimizzare le interazioni 1,3-diassiali, un sostituito ingombrante si trova nella posizione equatoriale. I dati suggeriscono che per il metil-, l'etil- e l'isopropilcicloesano le conformazioni con i rispettivi gruppi metilico, etilico e isopropilico in posizione assiale hanno approssimativamente la stessa energia, in quanto si formano nelle stesse percentuali (5%). Di contro, la minore quantità di *terz*-butilcicloesano con il gruppo *terz*-butilico in posizione assiale suggerisce che esso abbia maggiore energia rispetto agli altri tre. Un gruppo *terz*-butilico assiale avrà sempre un gruppo  $-\text{CH}_3$  diretto verso gli altri sostituenti assiali, mentre i gruppi metilico, etilico e isopropilico degli altri tre composti possono adottare una conformazione in cui i gruppi  $-\text{CH}_3$  sono diretti lontano dagli altri sostituenti assiali.



- 3.10** Quali dei seguenti cicloalcani presentano isomeria *cis-trans*? Per quelli che presentano tale isomeria, disegna entrambi gli isomeri.

Ricorda che l'isomeria *cis-trans* nei cicloalcani si riferisce alle posizioni relative di due sostituenti che sono legati a differenti atomi di carbonio dell'anello del cicloalcano. Quindi, l'isomeria *cis-trans* è possibile solo nei casi (a) e (c).

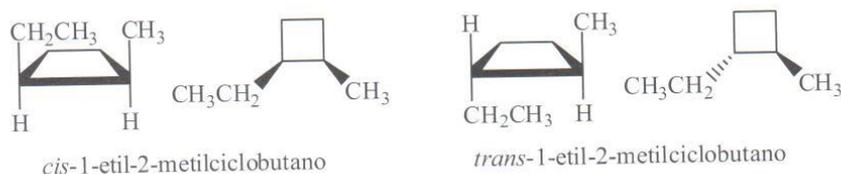
- (a) 1,3-Dimetilciclopentano



- (b) Etilciclopentano

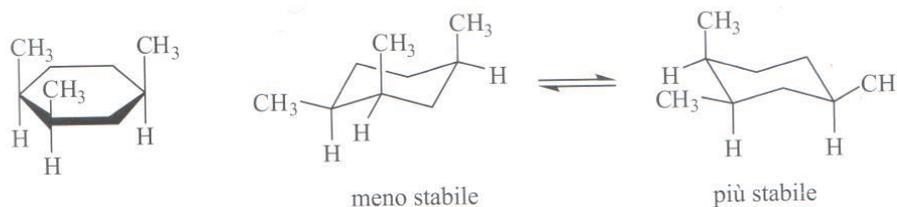
Poiché c'è solo un sostituente, l'isomeria *cis-trans* non è possibile.

- (c) 1-Etil-2-metilciclobutano



- 3.11** Qui di seguito è mostrata una rappresentazione ad esagono planare di un isomero dell'1,2,4-trimetilcicloesano. Disegna le due conformazioni a sedia alternative per questo composto e stabilisci qual è più stabile.

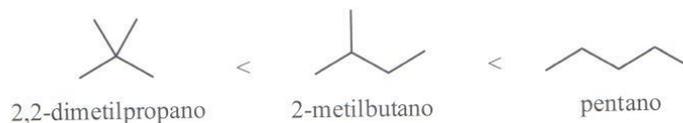
La conformazione più stabile è quella che presenta il maggior numero possibile di sostituenti metilici nelle posizioni equatoriali dell'anello del cicloesano. Ciò consente di ridurre il numero di interazioni repulsive 1,3-diassiali. Nota che quando si disegnano le rappresentazioni conformazionali, devono essere mantenute le opportune relazioni *cis-trans* tra i sostituenti.



3.12 Ordina gli alcani in ciascun gruppo secondo il punto di ebollizione crescente.

Quando una sostanza bolle, sono superate le forze intermolecolari tra le molecole nello stato liquido. Le uniche forze intermolecolari presenti negli alcani sono le forze di dispersione, che aumentano con le dimensioni molecolari e l'area di superficie. Per gli alcani che sono isomeri costituzionali, l'area di superficie diminuisce con l'aumentare delle ramificazioni. Questa diminuzione dell'area di superficie diminuisce l'entità delle forze di dispersione, risultando in un abbassamento dei punti di ebollizione.

(a) 2-Metilbutano, 2,2-dimetilpropano e pentano

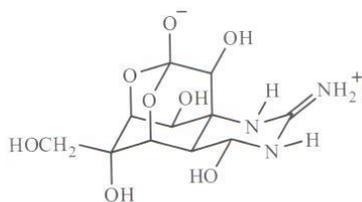


(b) 3,3-Dimetileptano, 2,2,4-trimetilesano e nonano



### Connessioni chimiche

3A. Quante conformazioni a sedia sono presenti nella tetrodotosina? Quali sostituenti nella tetrodotosina sono coinvolti nelle interazioni assiale-assiale?



La tetrodotosina contiene quattro conformazioni a sedia, indicate in grassetto nelle seguenti strutture. Le interazioni assiale-assiale tra sostituenti sono presenti in tre delle quattro sedie; questi sostituenti sono evidenziati e sono assiali rispetto alla sedia indicata in grassetto.