

Alcani

Capitoli 3, 4, 10.2, 10.4
Chimica Organica, 8^a Edizione
John E. McMurry

Idrocarburi

Composti organici formati da C e H

□ **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**

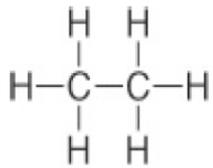
Alcheni, alchini e aromatici sono idrocarburi **insaturi**

Alcani

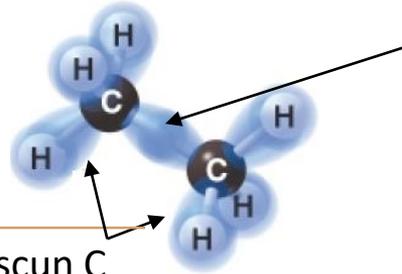
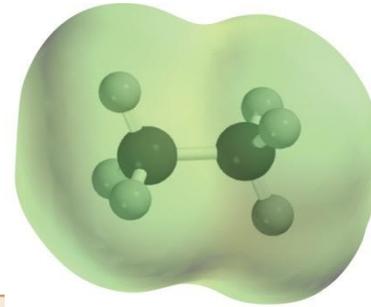
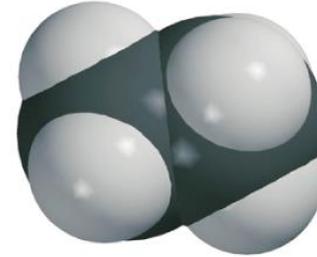
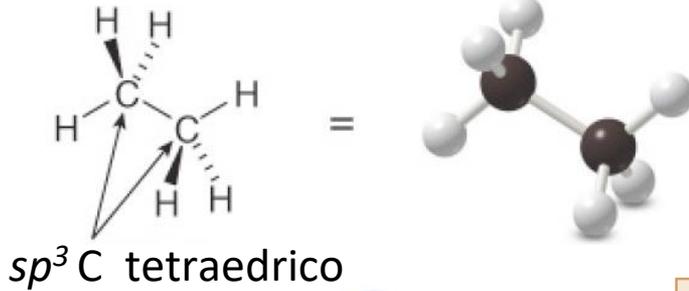
Numero di atomi di C	Formula molecolare	Nome (<i>n</i> -alcano)
1	CH ₄	metano
2	C ₂ H ₆	etano
3	C ₃ H ₈	propano
4	C ₄ H ₁₀	butano
5	C ₅ H ₁₂	pentano
6	C ₆ H ₁₄	esano
7	C ₇ H ₁₆	eptano
8	C ₈ H ₁₈	ottano
9	C ₉ H ₂₀	nonano
10	C ₁₀ H ₂₂	decano
20	C ₂₀ H ₄₂	eicosano

Formula empirica: C_nH_{2n+2}

Etano e Propano

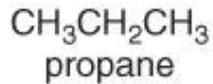


etano

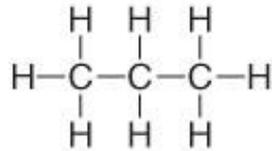


Due orbitali ibridi sp^3 sovrappongono per dare un legame σ C-C

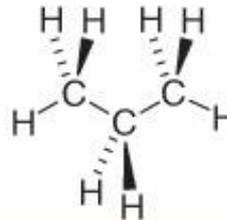
Orbitali ibridi sp^3 su ciascun C sovrappongono con gli orbitali $1s$ dell'H per dare i legami σ C-H.



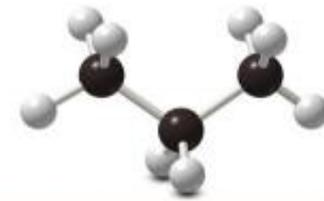
=



Lewis structure



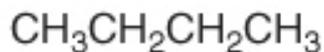
3-D representation



ball-and-stick model

Alcani – Isomeria Strutturale

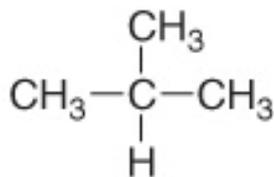
- ❑ Ci sono due idrocarburi con formula empirica C_4H_{10} : il butano e l'isobutano.
- ❑ Butano e isobutano sono isomeri strutturali (costituzionali): hanno la stessa composizione ma diverse strutture (costituzioni) e diverse proprietà chimico-fisiche.



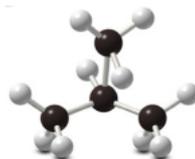
butano



Alcano Lineare



isobutano



Alcano Ramificato

Costituzione: sequenza e tipo di legami con cui gli atomi di una molecola sono legati fra loro. E' fornita dalla formula di struttura (di Lewis)

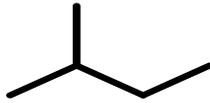
*

Alcani – Isomeria Strutturale

C_5H_{12}



n-pentano



isopentano



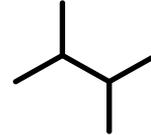
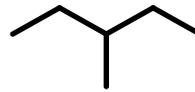
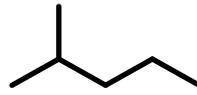
neopentano

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

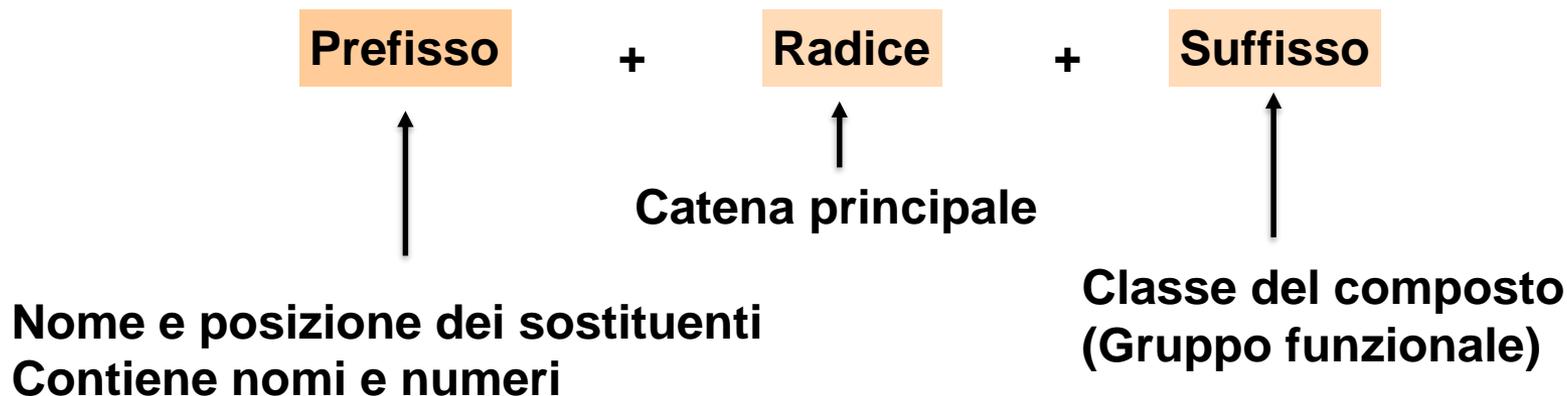
30

4.111.846.763

Nomenclatura IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry

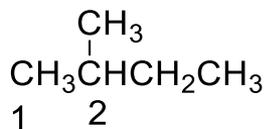
Sistema di regole che consente di assegnare un solo nome a una struttura e viceversa



Regole base:

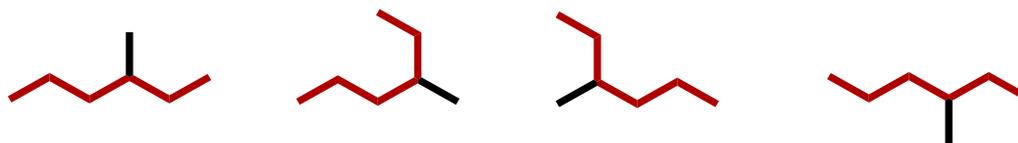
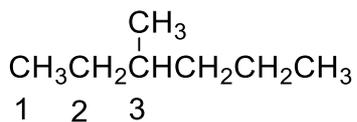
1. Identificare la catena idrocarbonica più lunga (catena principale)
2. Nominare in ordine alfabetico i sostituenti legati alla catena principale
3. Assegnare il numero più basso alla posizione dei sostituenti.
4. Assemblare il nome

Nomenclatura degli alcani

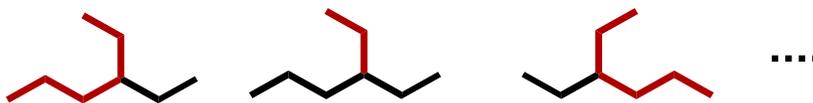
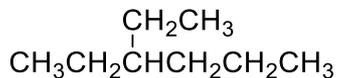


CH₃- metile

2-metilbutano



3-metilesano



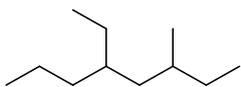
CH₃CH₂- etile

3-etilesano

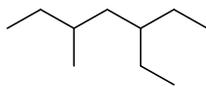
Gruppi Alchilici

C-Atomi	Struttura	Nome	C-Atomi	Struttura	Nome
1	CH_3-	metile	5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<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
2	CH_3CH_2-	etile			
3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<i>n</i> -propile			
	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-$	isopropile			
4	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	<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

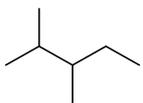


5-etil-3-metilottano

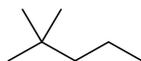


3-etil-5-metileptano

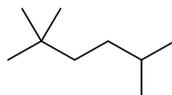
di-
tri-
tetra-
penta-
esa-



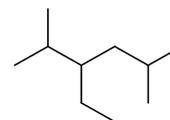
2,3-dimetilpentano



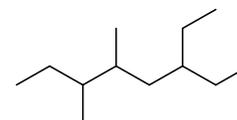
2,2-dimetilpentano



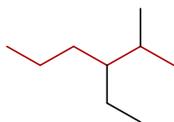
2,2,5-trimetilesano



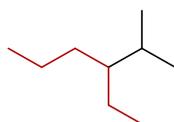
3-etil-2,5-dimetilesano



6-etil-3,4-dimetilottano

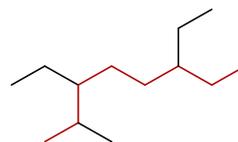


3-etil-2-metilesano



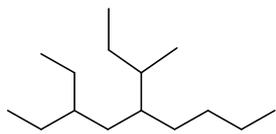
3-isopropilesano

SBAGLIATO

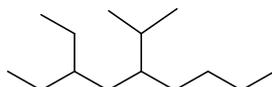


3,6-diethyl-2-metilottano

e non: 3-etil-6-isopropilottano



5-sec-butil-3-etilnonano



3-etil-5-isopropilnonano

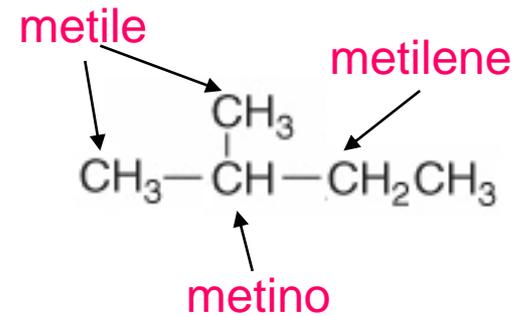
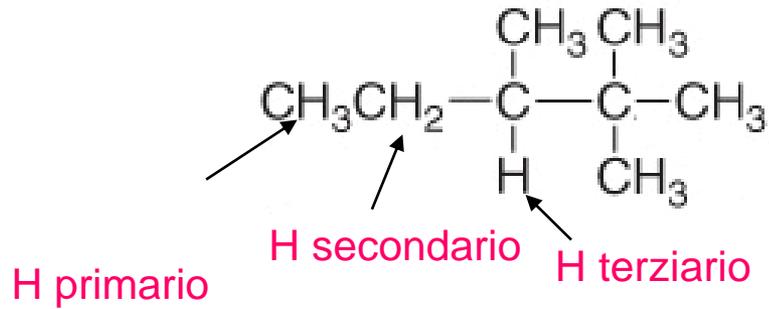
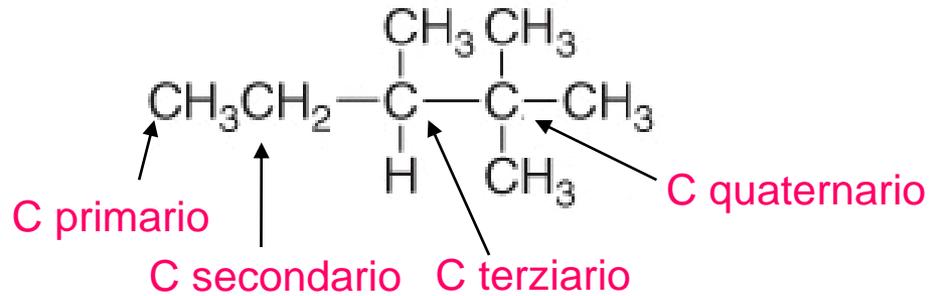
Regole di nomenclatura IUPAC degli alcani

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

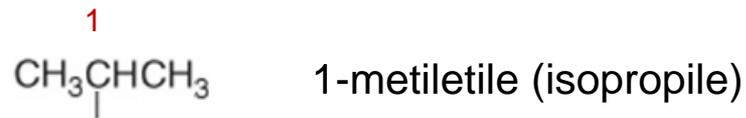
Per assemblare il nome:

- 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



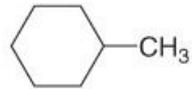
ciclopentano



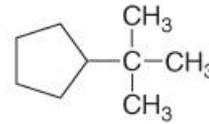
cicloesano



cicloeptano



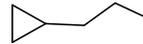
metilcicloesano



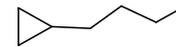
tert-butilciclopentano



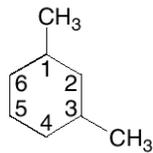
metilciclopropano



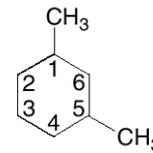
n-propilciclopropano



ciclopropilbutano

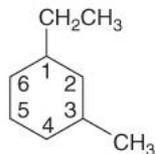


1,3-dimetilcicloesano

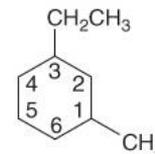


SBAGLIATO

1,5-dimetilcicloesano



1-etil-3-metilcicloesano



SBAGLIATO

3-etil-1-metilcicloesano

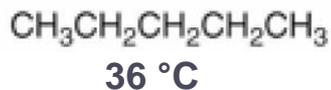
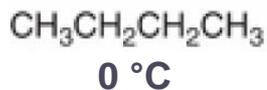
Proprietà Fisiche

Stato fisico: C1-C4 gas /b.p. -160° - 0°
C5-C17 liq./m.p. -130° - 20°
>C17 solido

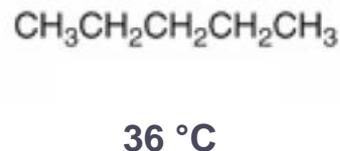
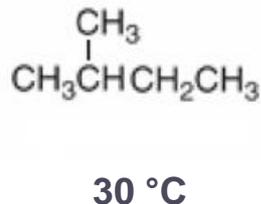
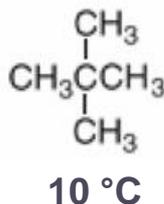
Solubilità: solubili in solventi organici (apolari)
Insolubili in H₂O

Proprietà Fisiche

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

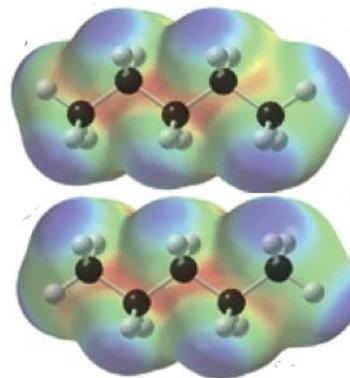
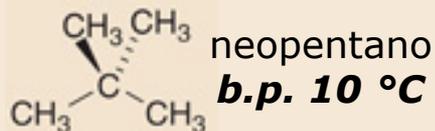
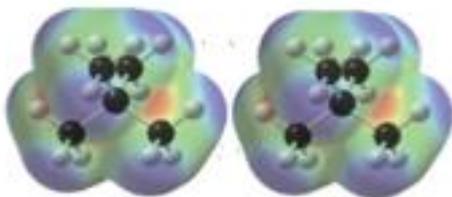


Aumento dell'area superficiale con gli atomi di C

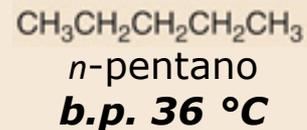


Diminuzione dell'area superficiale con le ramificazioni

Forma sferica
compatta:
Interazioni più
deboli

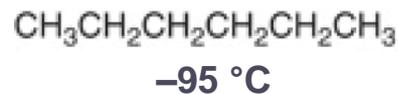
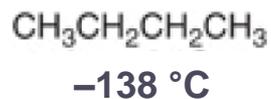


Forma
cilindrica
allungata:
Interazioni più
forti

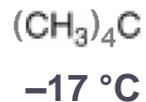
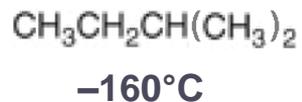
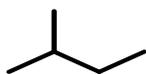


Proprietà Fisiche

P.f.
(m.p.)



Aumento dell'area superficiale con gli atomi di C 

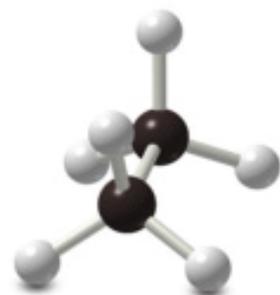


Aumento con la simmetria della molecola 

Conformazioni

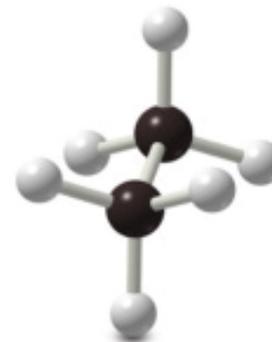
Conformazioni: arrangiamenti tridimensionali di atomi (gruppi) di una molecola che differiscono per rotazione di legami singoli.

Etano



eclissata

60° rotazione



sfalsata

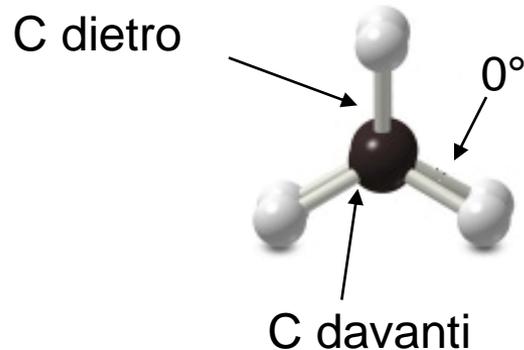
- ❑ Nella conformazione **eclissata**, tutti i **legami** C–H sono allineati.
- ❑ Nella conformazione **sfalsata**, i legami C–H su ciascun atomo di C bisecano gli angoli H–C–H angles sull'altro atomo di C.

[modelli 3D](#)

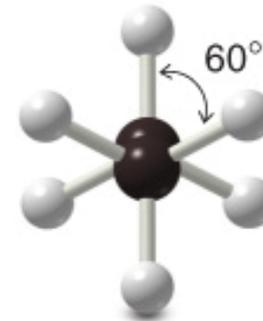
Conformazioni dell'etano

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

Vista lungo il legame C-C



Rotazione di 60°



Conformazione eclissata

Conformazione sfalsata

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

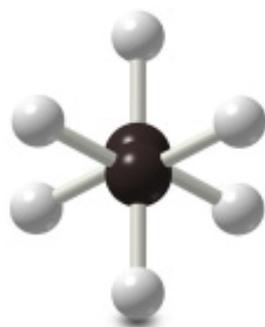
Proiezioni di Newman

□ Come disegnare una proiezione di Newman

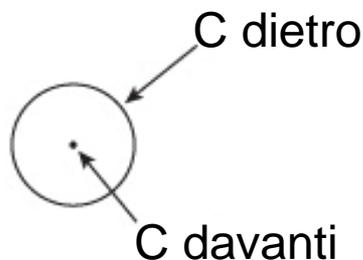
[1] Guardare lungo un legame C-C e disegnare un cerchio (atomo di C dietro) con un punto al centro (atomo di C davanti).

[2] Disegnare i legami

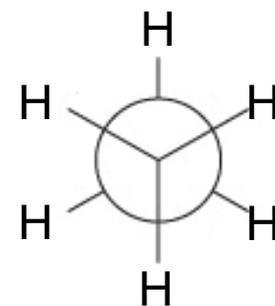
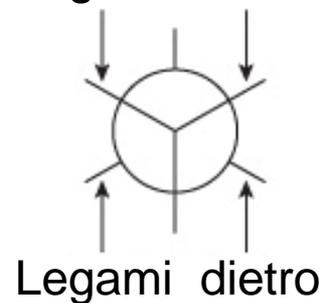
[3] Aggiungere gli atomi



=

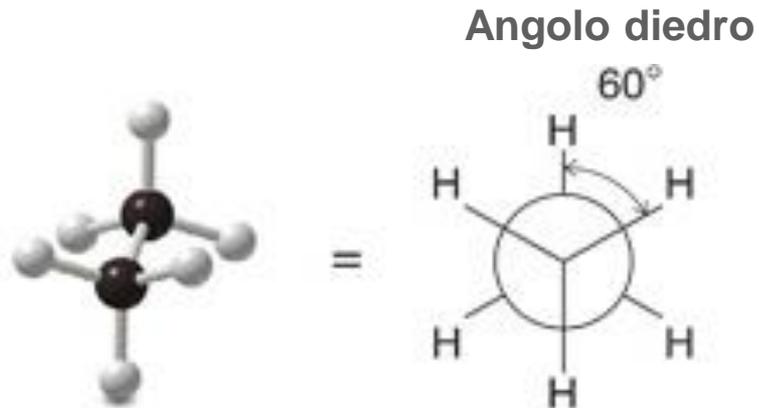


Legami davanti

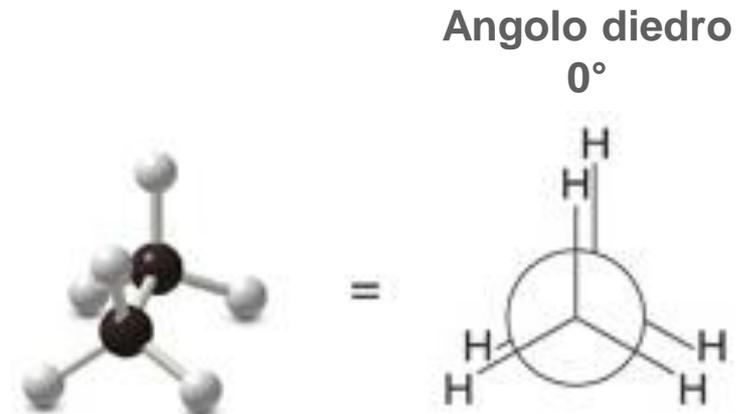


Proiezioni di Newman dell'etano

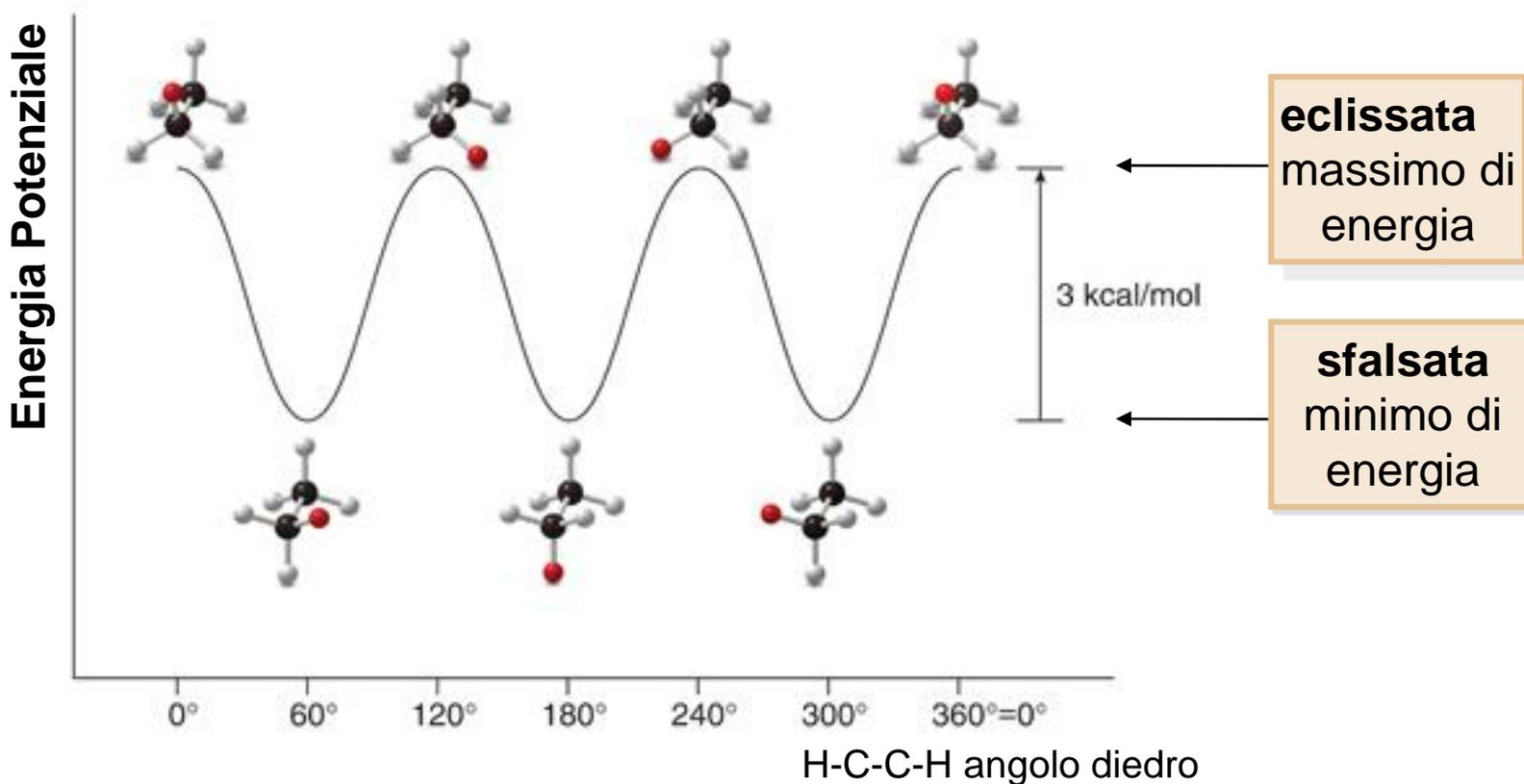
Conformazione sfalsata



Conformazione eclissata



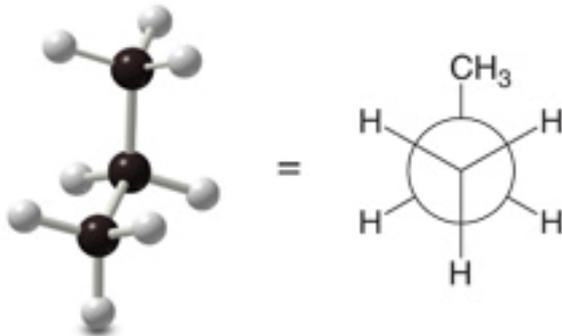
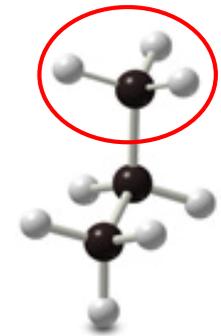
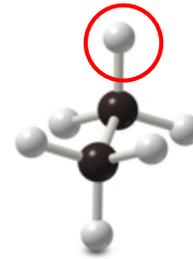
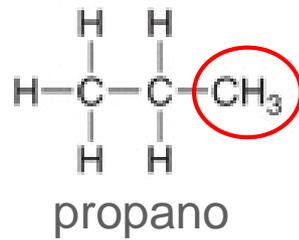
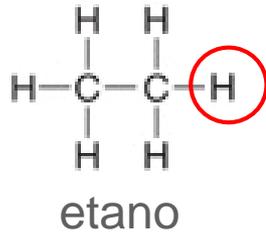
Conformazioni dell'etano



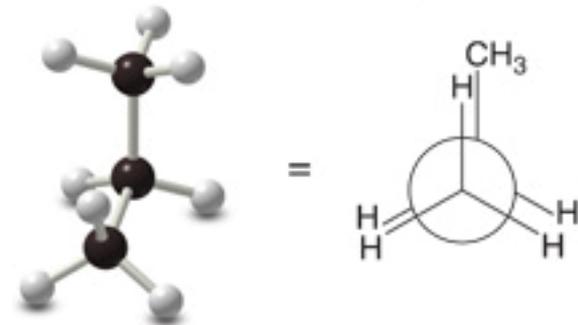
Strain (= tensione) torsionale è 3.0 kcal/mole

[video](#)

Conformazioni del Propano

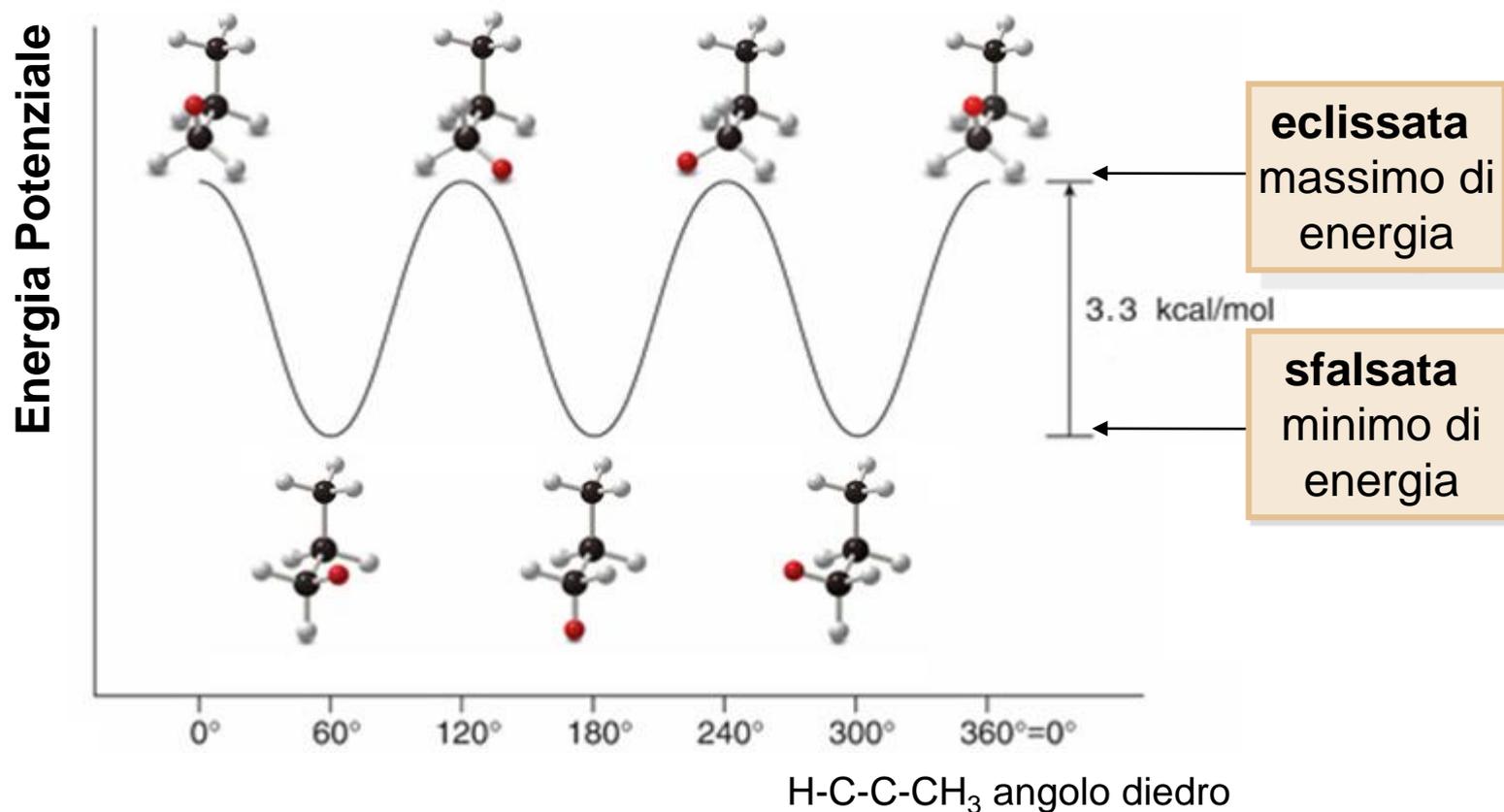


Conformazione sfalsata



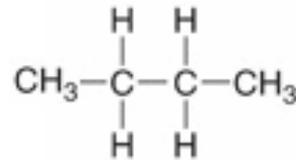
Conformazione eclissata

Conformazioni del Propano

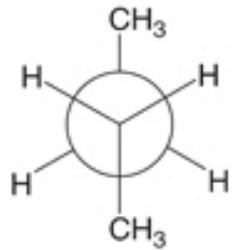


Lo Strain torsionale (3.3 kcal/mole) è maggiore che nell'etano. Il gruppo metile CH₃ è più ingombrato di un atomo di idrogeno.

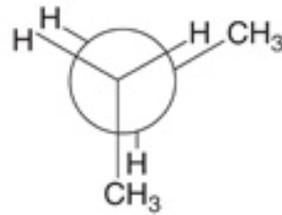
Conformazioni del Butano



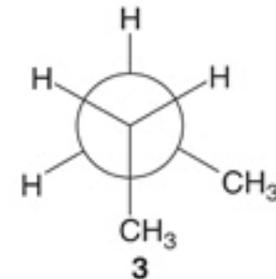
4 diverse conformazioni limite



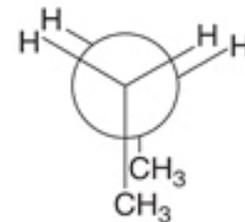
sfalsata, anti



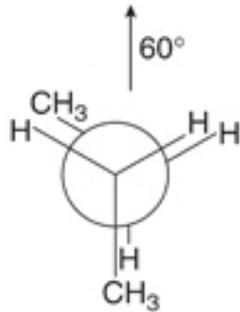
eclissata



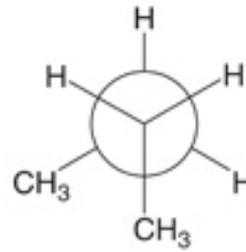
sfalsata, gauche



eclissata, syn



eclissata



sfalsata, gauche

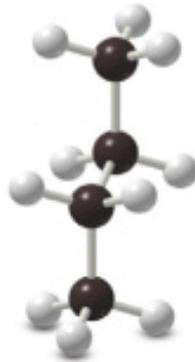
[modelli 3D](#)

Conformazioni del Butano

Una conformazione **sfalsata** con due gruppi "grandi" a 180° è chiamata **anti**

Sfalsata, anti

I CH_3 sono a 180°



1

Una conformazione **sfalsata** con due gruppi "grandi" a 60° è chiamata **gauche**

Sfalsata, gauche

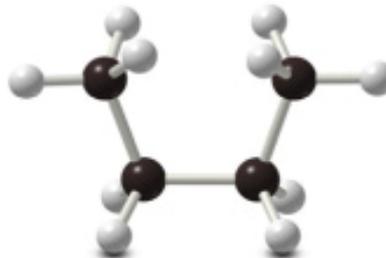
I CH_3 sono a 60°
Strain (tensione) sterico



3

Conformazione Eclissata

[modelli 3D](#)

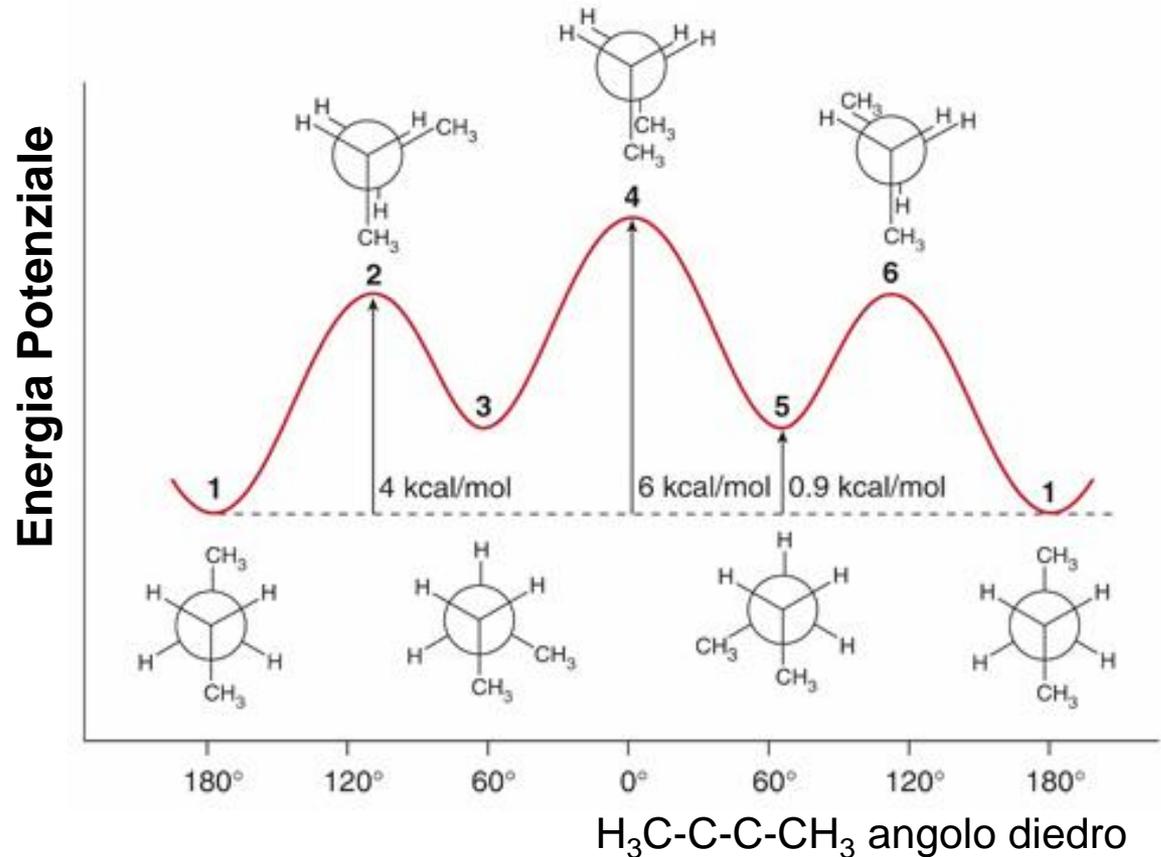


I due gruppi CH_3 sono a 0°
Strain sterico

4

Conformazioni del Butano

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

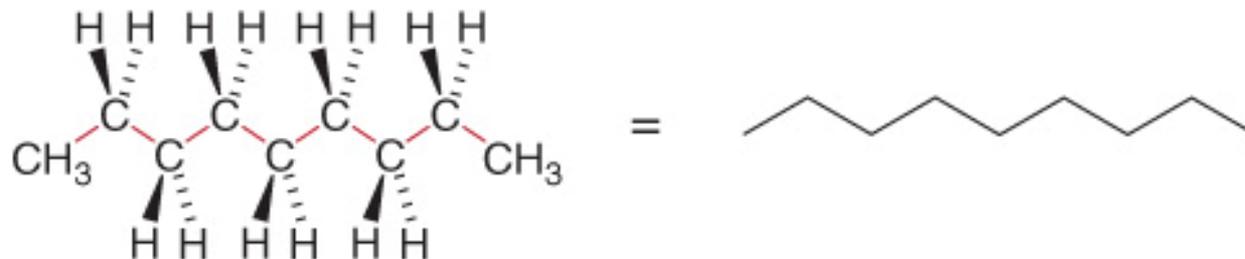


[video](#)

Strain Torsionale negli Alcani Lineari

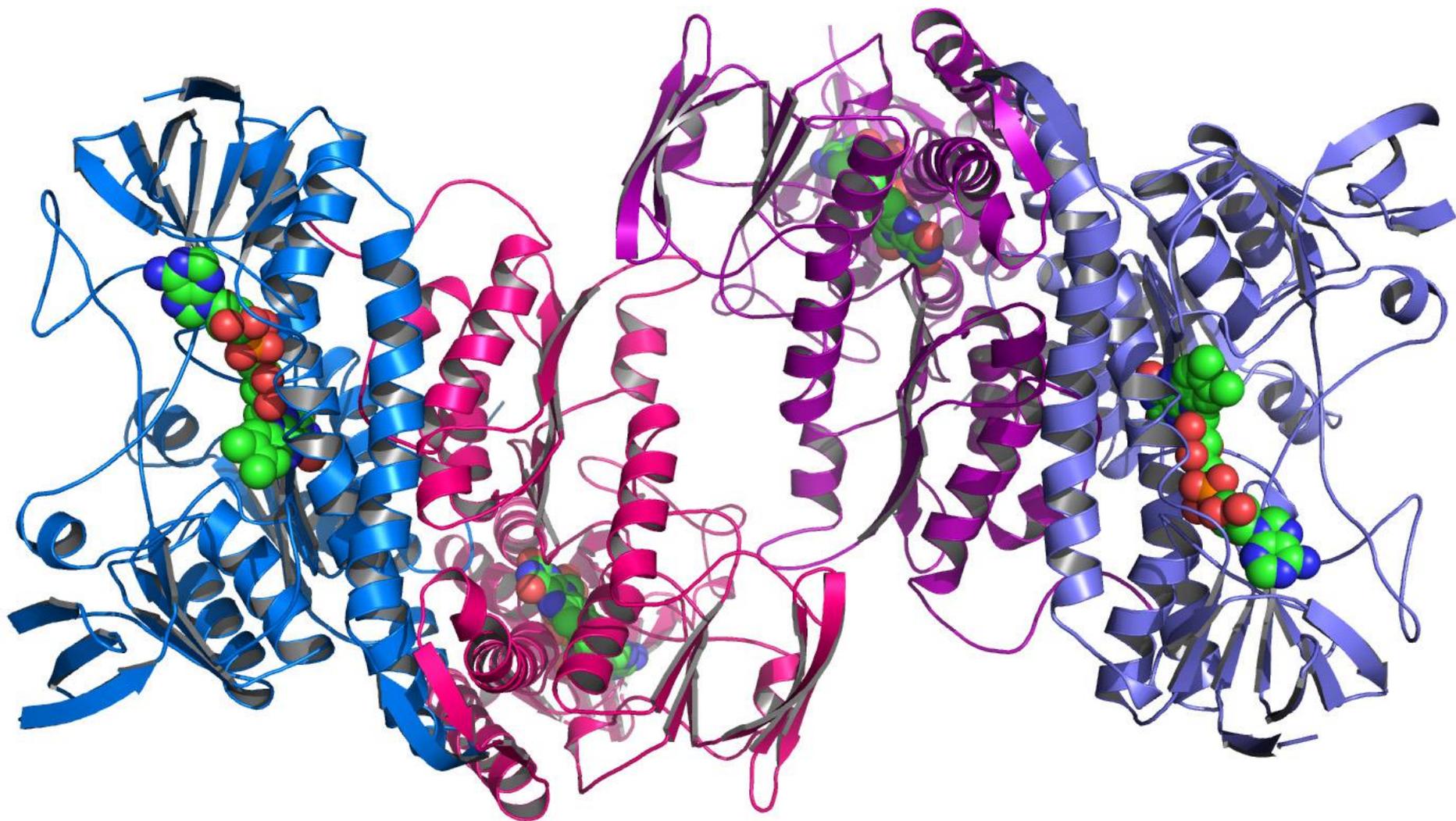
Interazione	Energia (kcal/mole)
Eclissamento H,H	1
Eclissamento H,CH ₃	1.5
Eclissamento CH ₃ ,CH ₃	4
Gauche CH ₃ ,CH ₃	0.9

- Una **barriera rotazionale** è la differenza di energia fra due minimi.
- 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



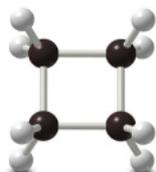
Cicloalcani

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



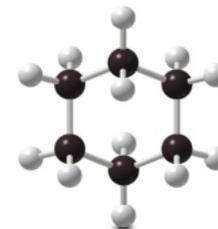
ciclopropano
 C_3H_6



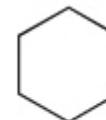
ciclobutano
 C_4H_8



ciclopentano
 C_5H_{10}

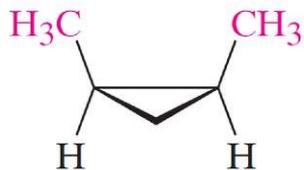


cicloesano
 C_6H_{12}

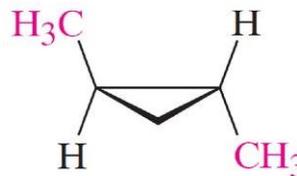


[modelli 3D](#)

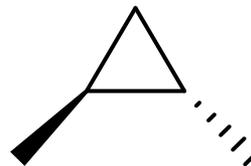
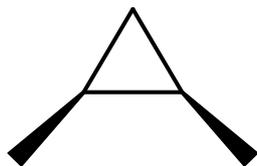
Stereoisomeria



cis-1,2-dimetilciclopropano



trans-1,2-dimetilciclopropano

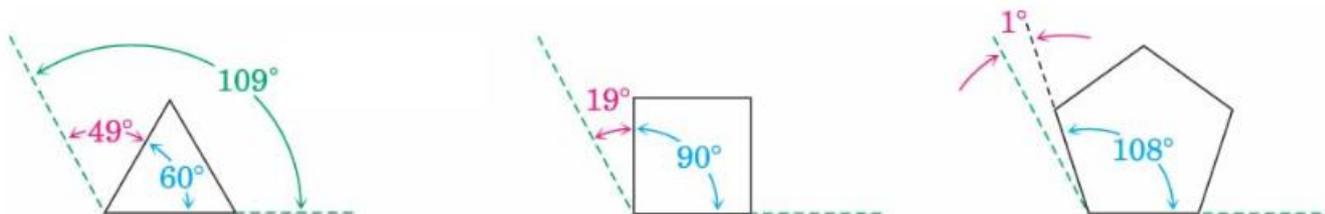


Stereoisomeri: composti con la stessa costituzione ma diversa struttura 3D.

Le strutture 3D sono due diverse **CONFIGURAZIONI**

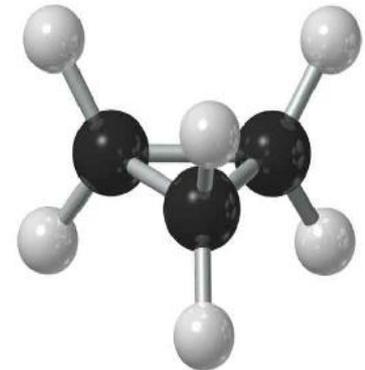
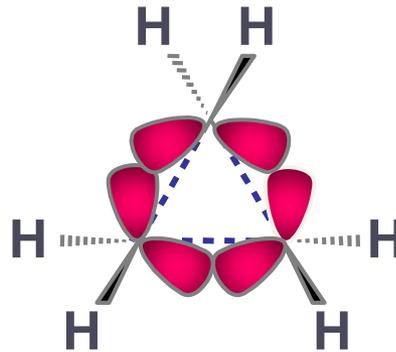
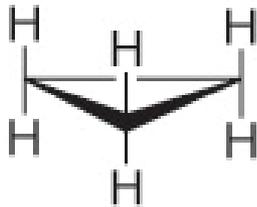
Stabilità: Tensione Angolare (Baeyer's Strain)

- ❑ Baeyer (1885): siccome il carbonio saturo preferisce una geometria tetraedrica con angoli di legame di 109° , 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 .



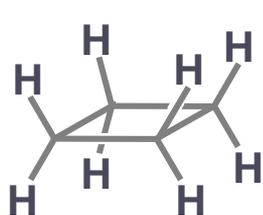
Ciclopropano C₃H₆

- ❑ Planare.
- ❑ Tensione (Strain) angolare: Angoli CCC di 60°.
- ❑ Tensione (Strain) Torsionale: tutti gli H sono eclissati.
- ❑ I C possono essere descritti come ibridi sp³ con distorsioni “a banana”



Ciclobutano C_4H_8

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



Planare
Strain angolare
strain torsionale



25°
Angolo di puckering



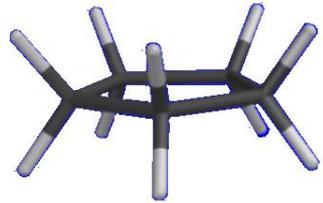
Puckered
Strain angolare lievemente maggiore
Strain torsionale minore
Piccola interazione di VdW

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.

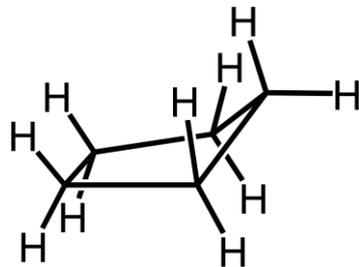
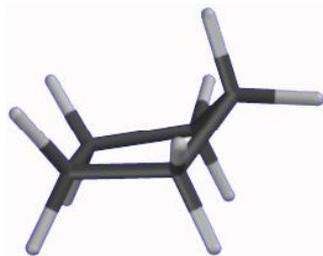
Ciclopentano C_5H_{10}



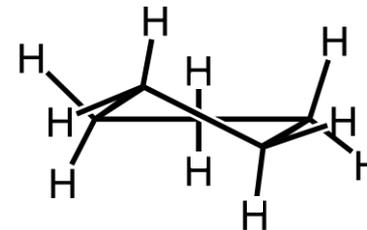
25°
Angolo di puckering

Strain angolare piccolo (108°)
Strain torsionale

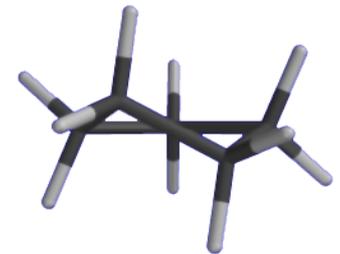
Conformazione "envelope" (busta)
Diminuisce la tensione torsionale



envelope



half-chair

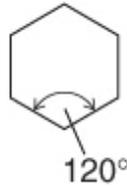


envelope ed *half-chair* sono due conformazioni che hanno un'energia simile e convertono rapidamente una nell'altra

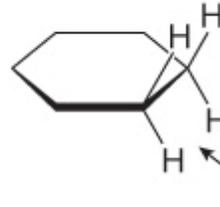
Cicloesano C₆H₁₂

❑ Cicloesano planare.

Strain angolare



CCC > 109.5°



Strain torsionale

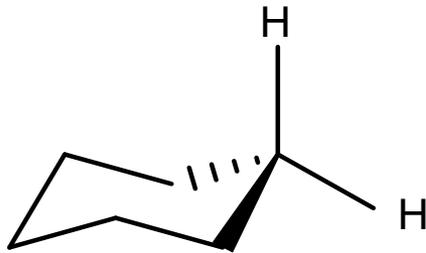
Tutti gli H sono eclissati

La forma planare del cicloesano non esiste. Il cicloesano ha la possibilità di annullare sia lo strain angolare che quello torsionale assumendo una conformazione **a sedia**.

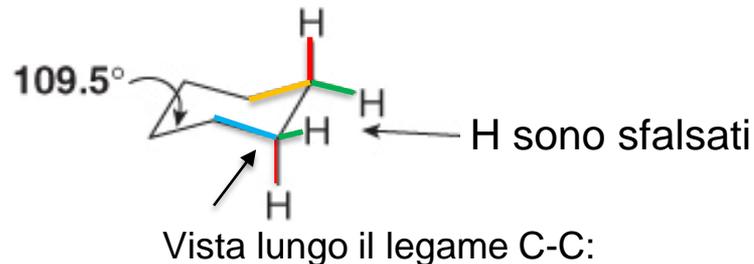
❑ Conformazione *Chair (Sedia)*.

Priva di strain!

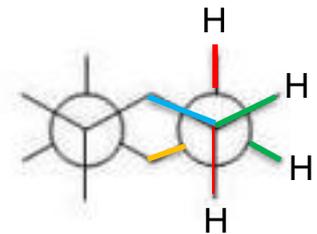
Gli angoli di legame sono tutti di 109.5°



**Angoli CCC di 109°
no strain angolare**

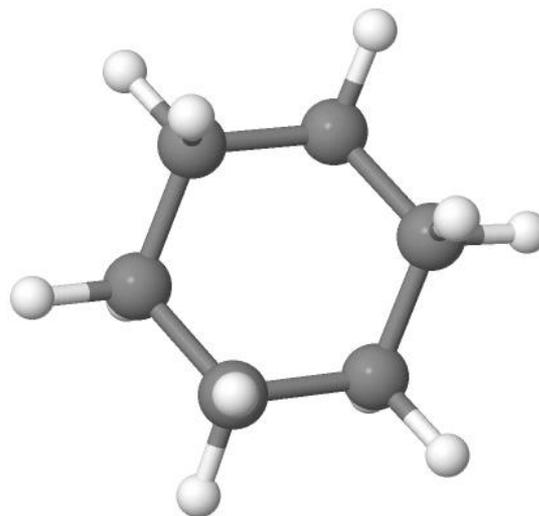
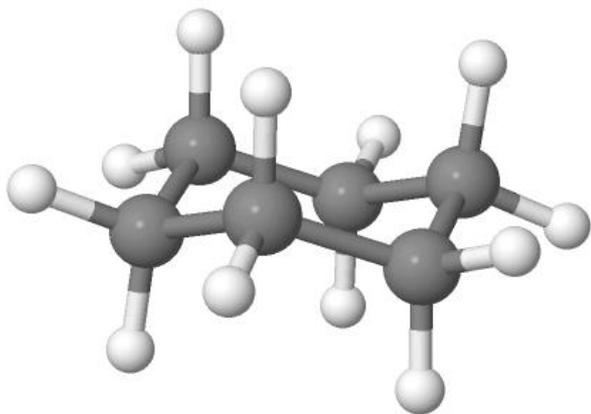


**Legami C-H tutti sfalsati
No strain torsionale**



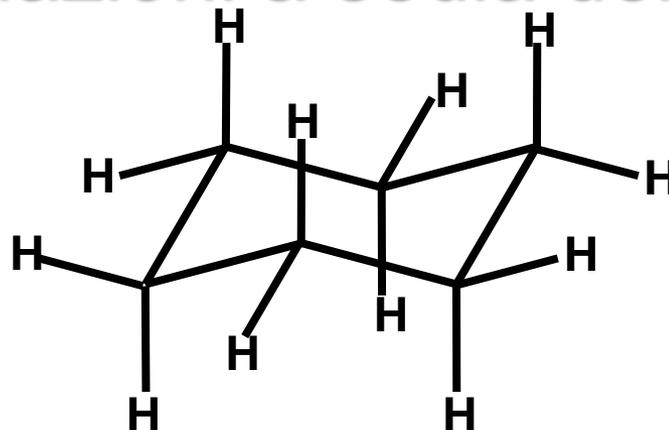
Cicloesano C_6H_{12}

- ❑ Conformazione *Chair* (*Sedia*).



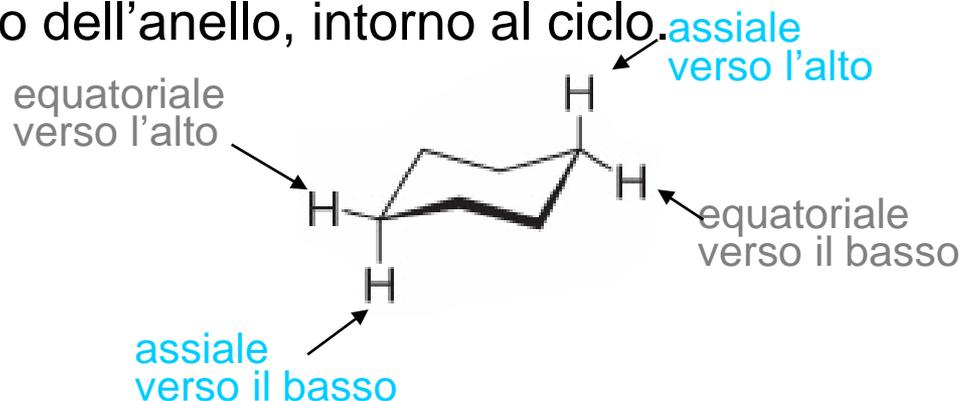
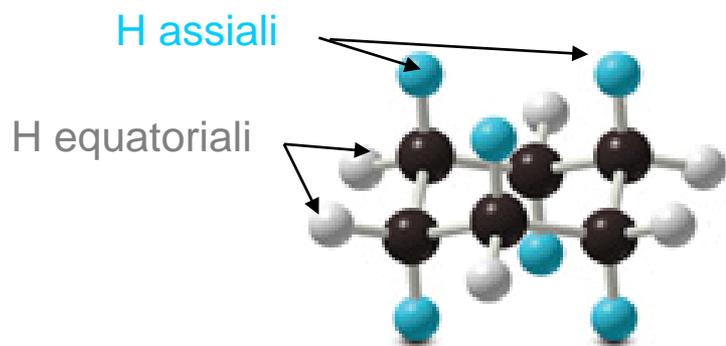
[Modello 3D](#)

Conformazioni a sedia del cicloesano



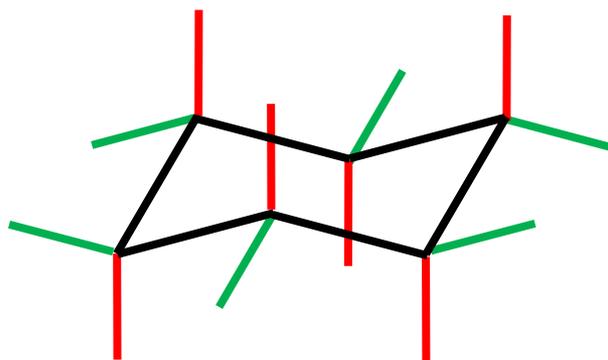
□ Si distinguono due tipi di idrogeni:

- **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°!

Legami Assiali

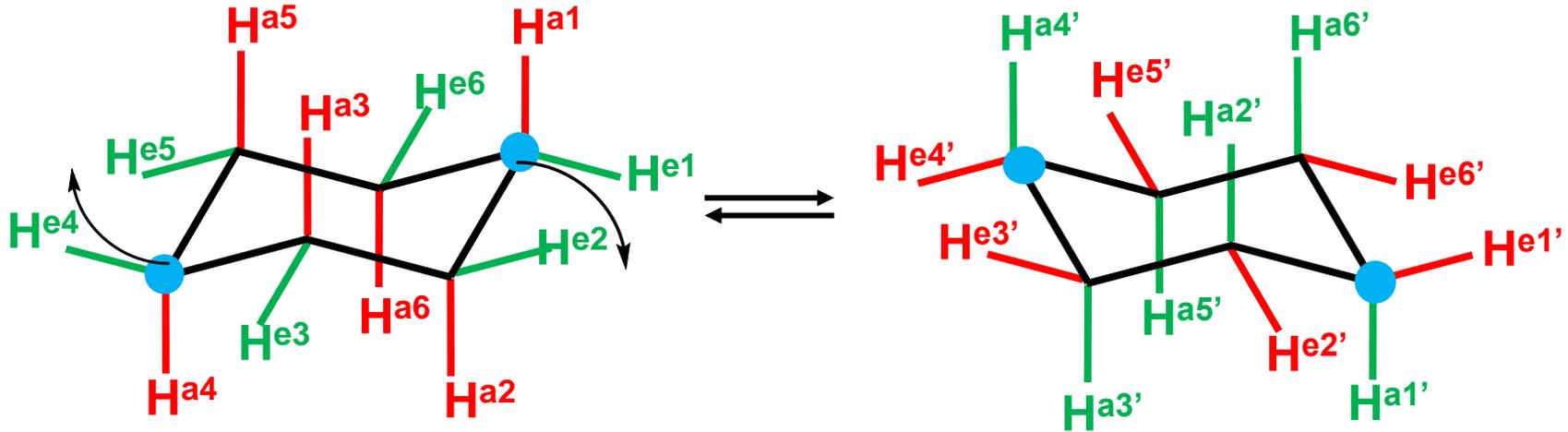
Legami equatoriali

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.



Ring flipping



Gli idrogeni assiali $\text{Ha}^1 - \text{Ha}^6$ diventano gli equatoriali $\text{He}^1' - \text{He}^6'$

Gli idrogeni equatoriali $\text{He}^1 - \text{He}^6$ diventano gli assiali $\text{Ha}^1' - \text{Ha}^6'$

Più in particolare:

Gli idrogeni assiali verso l'alto $\text{Ha}^1 \text{ Ha}^3 \text{ Ha}^5$ diventano gli equatoriali verso l'alto $\text{He}^1' \text{ He}^3' \text{ He}^5'$

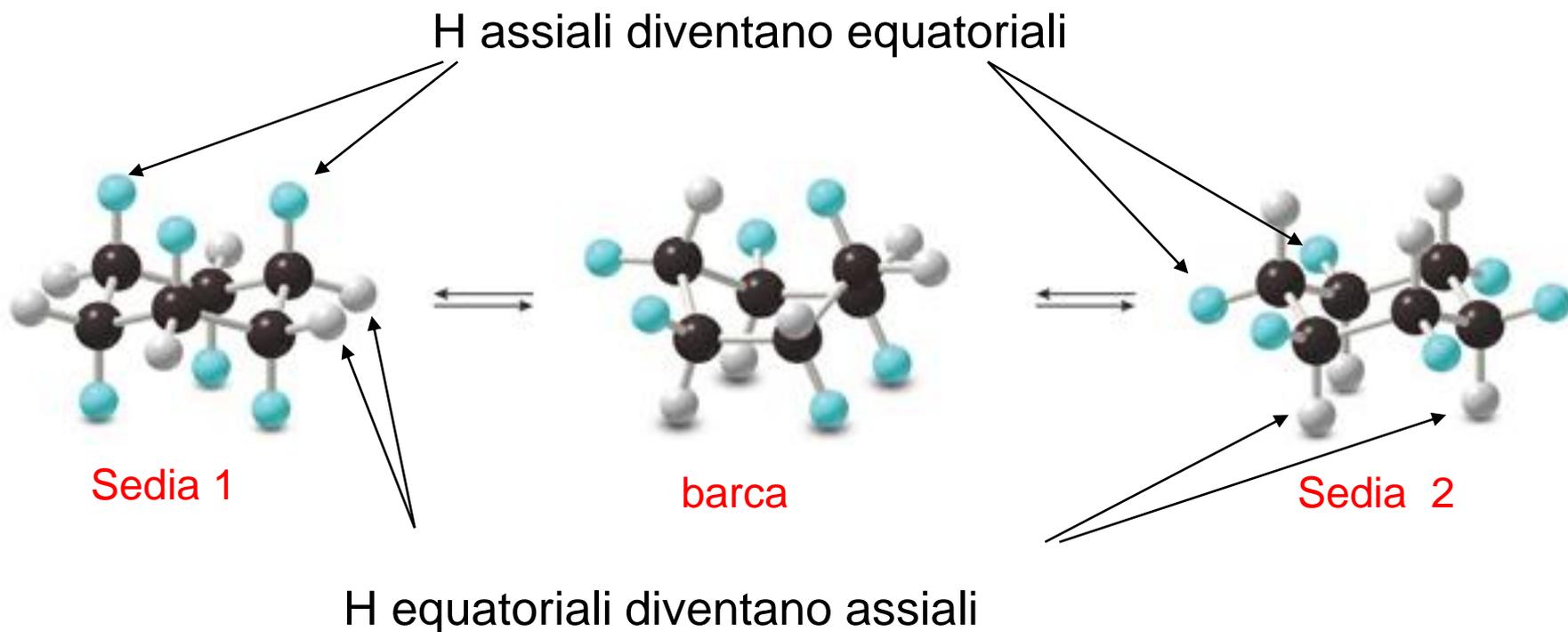
Gli idrogeni assiali verso il basso $\text{Ha}^2 \text{ Ha}^4 \text{ Ha}^6$ diventano gli equatoriali verso il basso $\text{He}^2' \text{ He}^4' \text{ He}^6'$

Gli idrogeni equatoriali verso il basso $\text{He}^1 \text{ He}^3 \text{ He}^5$ diventano gli assiali verso il basso $\text{Ha}^1' \text{ Ha}^3' \text{ Ha}^5'$

Gli idrogeni equatoriali verso l'alto $\text{He}^2 \text{ He}^4 \text{ He}^6$ diventano gli assiali verso l'alto $\text{Ha}^2' \text{ Ha}^4' \text{ Ha}^6'$

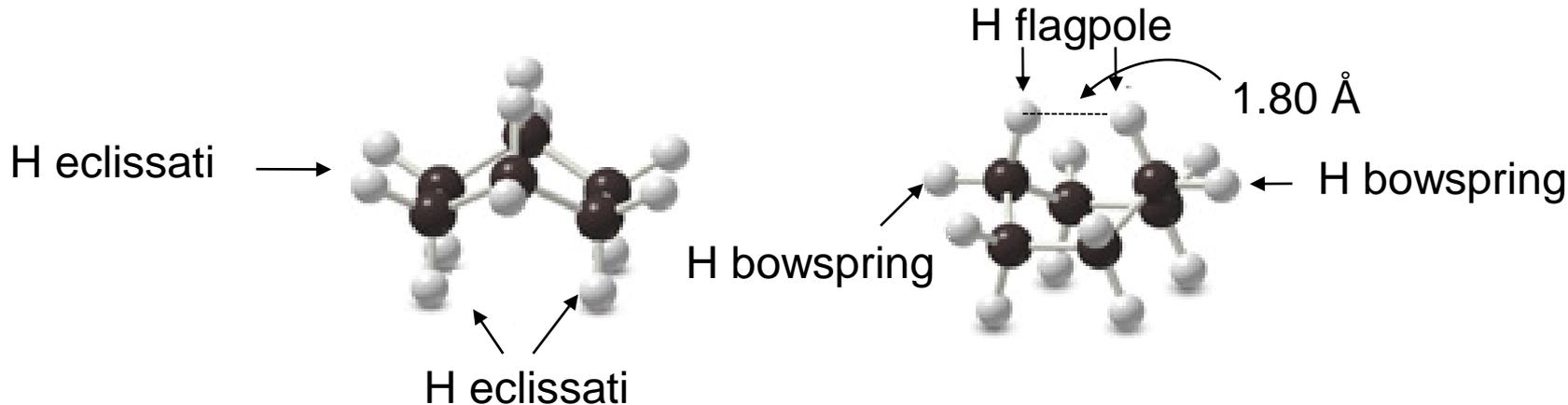
Ring Flipping

- 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

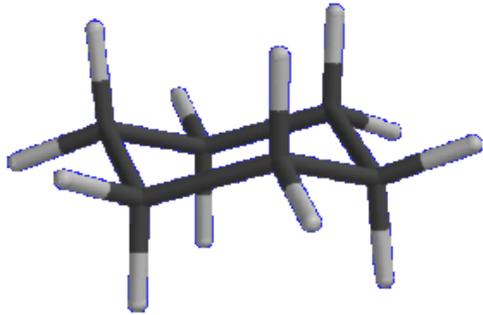


Conformazioni del Cicloesano

- ❑ 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.

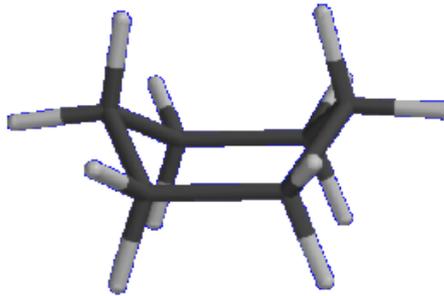


Conformazioni del Cicloesano



chair

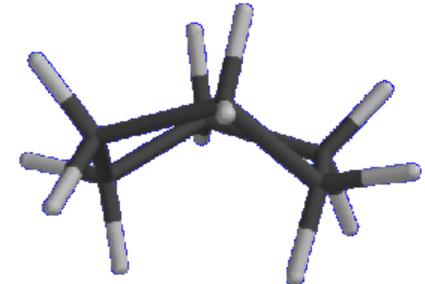
Nessuno strain di anello
(99.99% at 25°C)



boat

- Strain torsionale
- Strain sterico

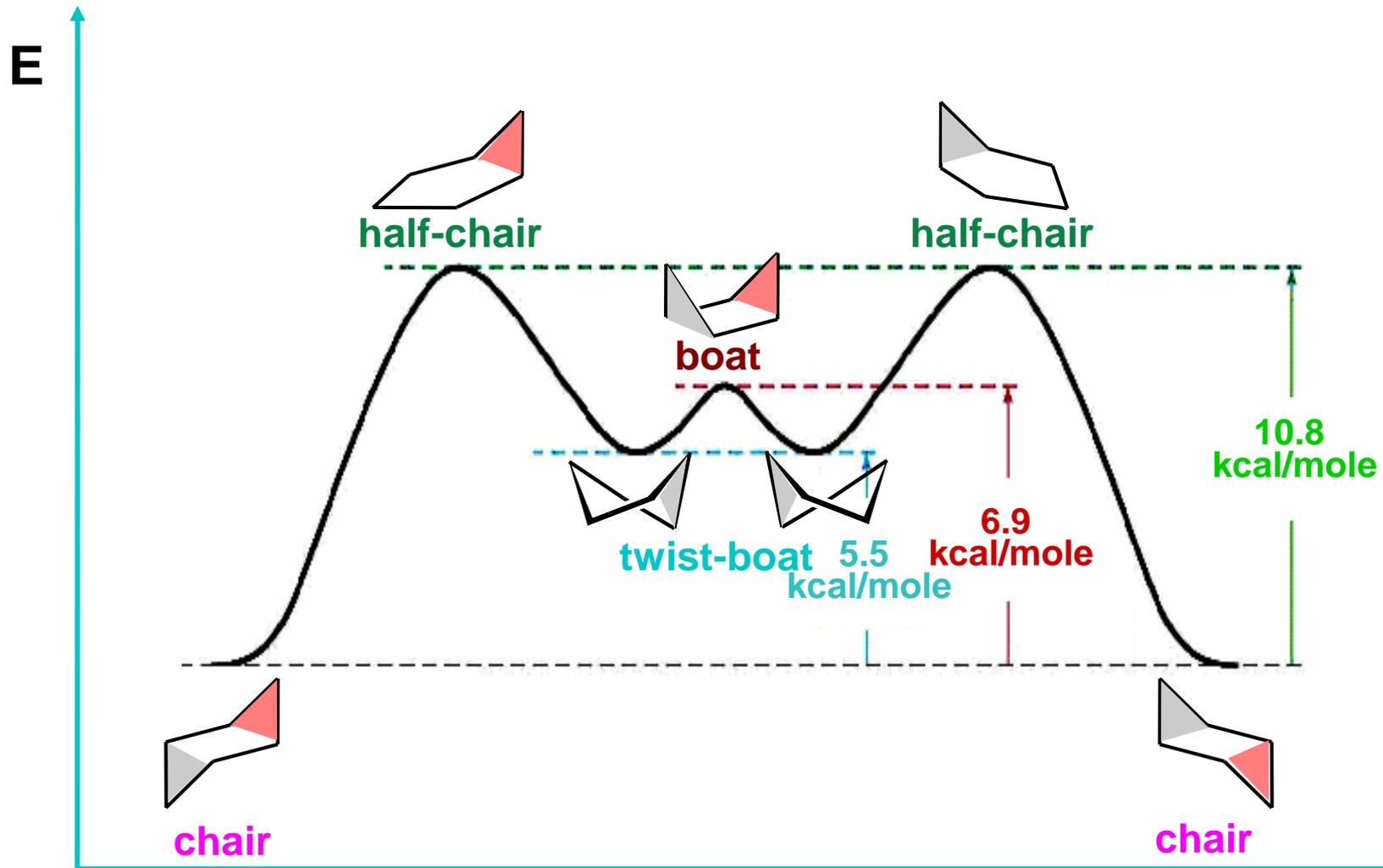
Strain di anello: ~ 7 kcal



twist-boat

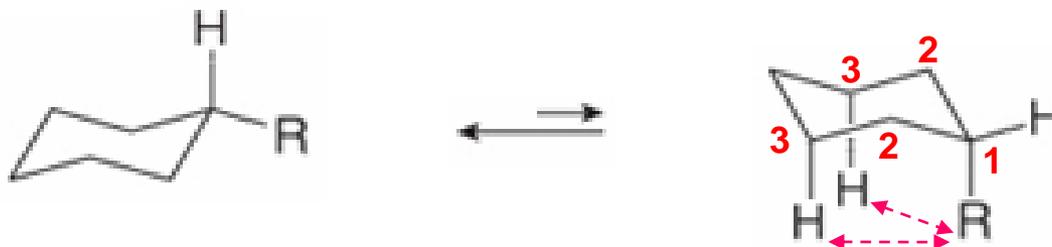
~ 1.5 kcal più stabile della barca
(0.01% at 25°C)

Conformazioni del Cicloesano



Cicloesani sostituiti

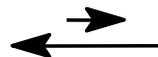
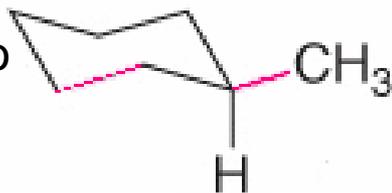
- In presenza di un sostituyente R le due conformazioni a sedia non sono più equivalenti: hanno diverse energie.



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

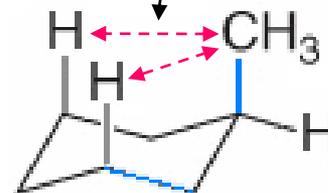
Metilcicloesano

equatoriale
(95%)
no strain sterico



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

Interazioni
1,3-diassiali

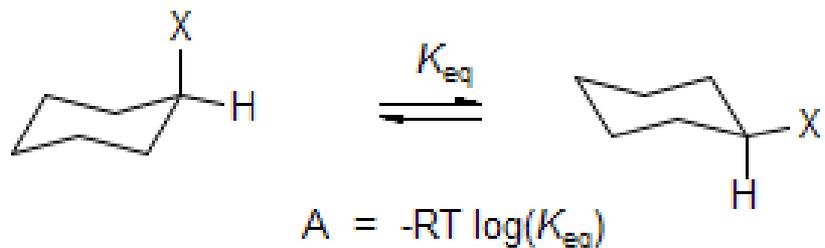


assiale
(5%)
repulsioni
steriche

Ogni interazione CH_3 / H destabilizza il conformero assiale di 0.9 kcal/mol

[modelli](#)

Energie conformazionali di gruppo



Sono le differenze di energia libera fra il conformero con il sostituito in posizione assiale e quello in posizione equatoriale nei cicloesani monosostituiti

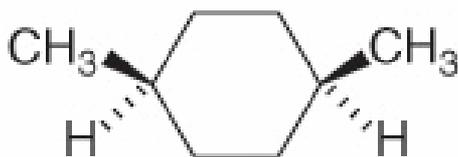
Group	A-Value (kcal/mol)	Group	A-Value (kcal/mol)
Me	1.70	Et	1.75
CF ₃	2.1	CH=CH ₂	1.35, 1.68 ⁸
C≡N	0.17, 0.24 ^{2a} , 0.21 ⁹	C≡C-H	0.41 ^{2a} , 0.52 ⁹
CH ₂ CMe ₃	2.0	CH ₂ OTs	1.75
i-Pr	2.15	c-Hexyl	2.15
t-Bu	>4.5	Ph	3.0
D	0.008 ¹	T	0.011
F	0.15, 0.28 ^{2a} , 0.36 ⁹	Cl	0.43, 0.53 ^{2a} , 0.51 ⁹
Br	0.38, 0.48 ^{2a9}	I	0.43, 0.47 ^{2a} , 0.49 ⁹
O-Me	0.60, 0.75 ⁹	O-CD ₃	0.56, 0.55 ^{2a}
O-Et	0.9	O-H*	0.87, 1.0 ⁹
O-Ac	0.6, 0.71 ^{2a} , 0.79 ⁹	O-C(=O)CF ₃	0.68, 0.58 ⁹

[Tabella](#) completa in Moodle

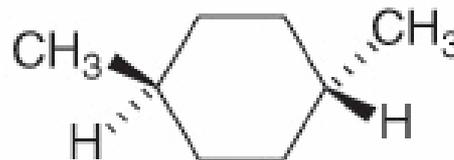
Cicloesani disostituiti.

Stereoisomeria geometrica

- ❑ Ci sono due isomeri geometrici dell'1,4-dimetilcicloesano.
- ❑ I due isomeri geometrici hanno una diversa **configurazione** indicata con i prefissi *cis* e *trans*.



cis



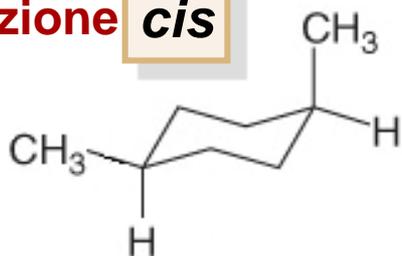
trans

- ❑ Due configurazioni non possono interconvertire. I due isomeri sono due molecole diverse.
- ❑ Ogni isomero geometrico ha due **conformazioni** a sedia all'equilibrio, che interconvertono. Sono arrangiamenti tridimensionali della stessa molecola.

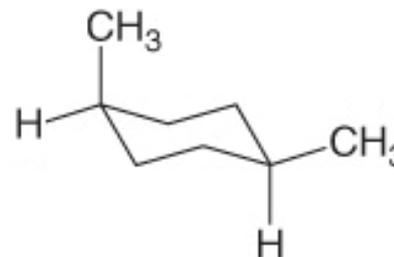
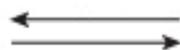
1,4-Dimetilcicloesano

Ogni **configurazione** ha diverse **conformazioni** a sedia:

configurazione **cis**



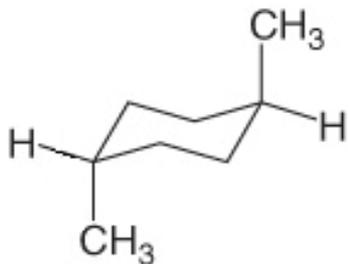
assiale-equatoriale
2 interazioni 1,3-diassiali
 $2 \times 0.9 = 1.8 \text{ kcal}$



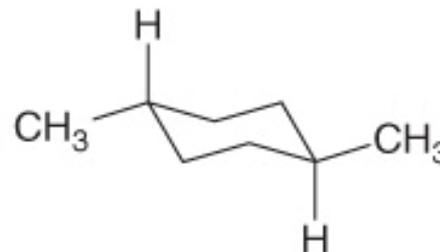
assiale-equatoriale
2 interazioni 1,3-diassiali
 $2 \times 0.9 = 1.8 \text{ kcal}$

$\Delta G = 0 \text{ kcal}$

configurazione **trans**



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



bisequatoriale
nessuna repulsione

$\Delta G \sim 3.6 \text{ kcal}$

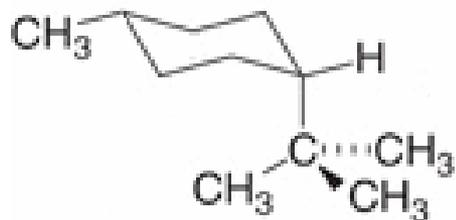
Esercizio

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

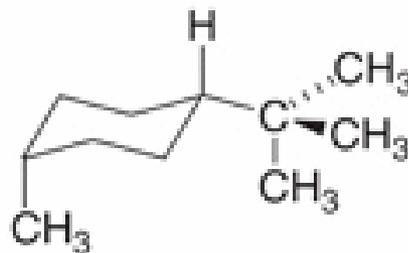
Per ogni isomero geometrico indicare la conformazione più favorita

cis-1-t-Butil-4-metilcicloesano

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



5.5 kcal/mol

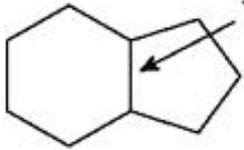


1.8 kcal/mole

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

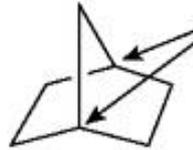
Composti policiclici

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

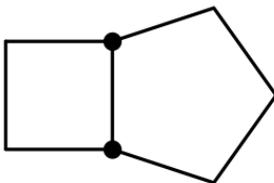


Un atomo in comune fra i due cicli

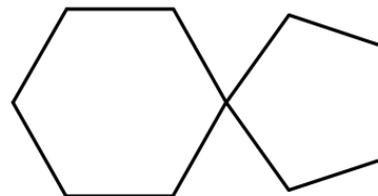
Composti policiclici



Biciclo[2,2,2]ottano



Biciclo[3,2,0]eptano

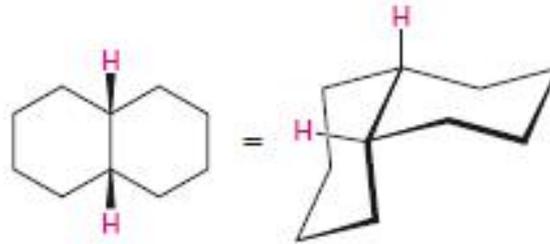


Spiro[4,5]decano

[modelli](#)

Idrocarburi policiclici

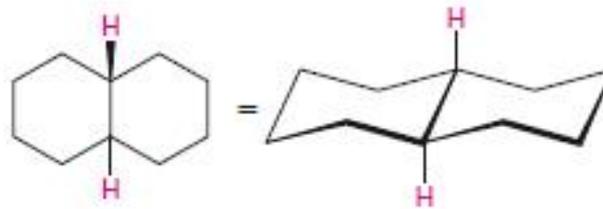
Meno stabile
(1 sostituyente assiale)



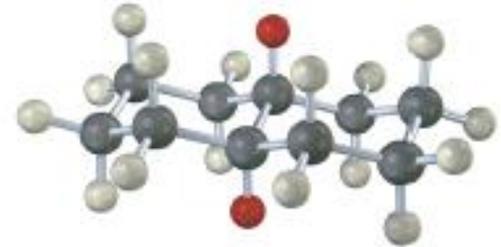
cis-decalina



Più stabile
(sostituenti equatoriali)

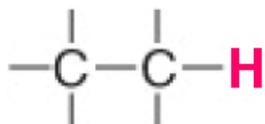


trans-decalina

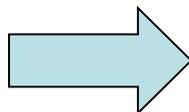


[modelli](#)

Reazioni di Alcani



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



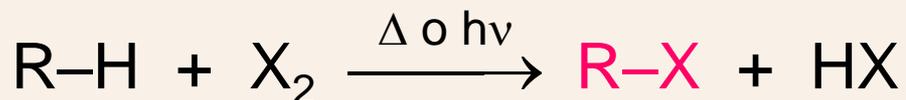
Gli alcani reagiscono solo ad alte temperature con meccanismi radicalici

Alogenazione di alcani

Capitolo 10
Chimica Organica, 8^a 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 alogenocalcani



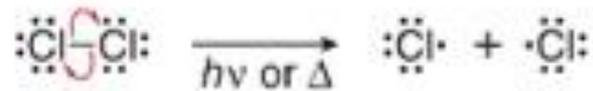
Sostituzione radicalica

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

Alogenazione del metano

Fase [1]: Inizio

formazione dei radicali Cl[•]



Fase [2]: Propagazione

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

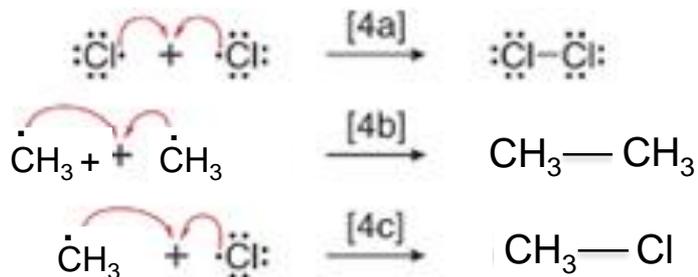


Migliaia di cicli.
Reazione a catena



Fase [3]: Terminazione

Due radicali si ricombinano per formare un legame σ



[video](#)

Energetica

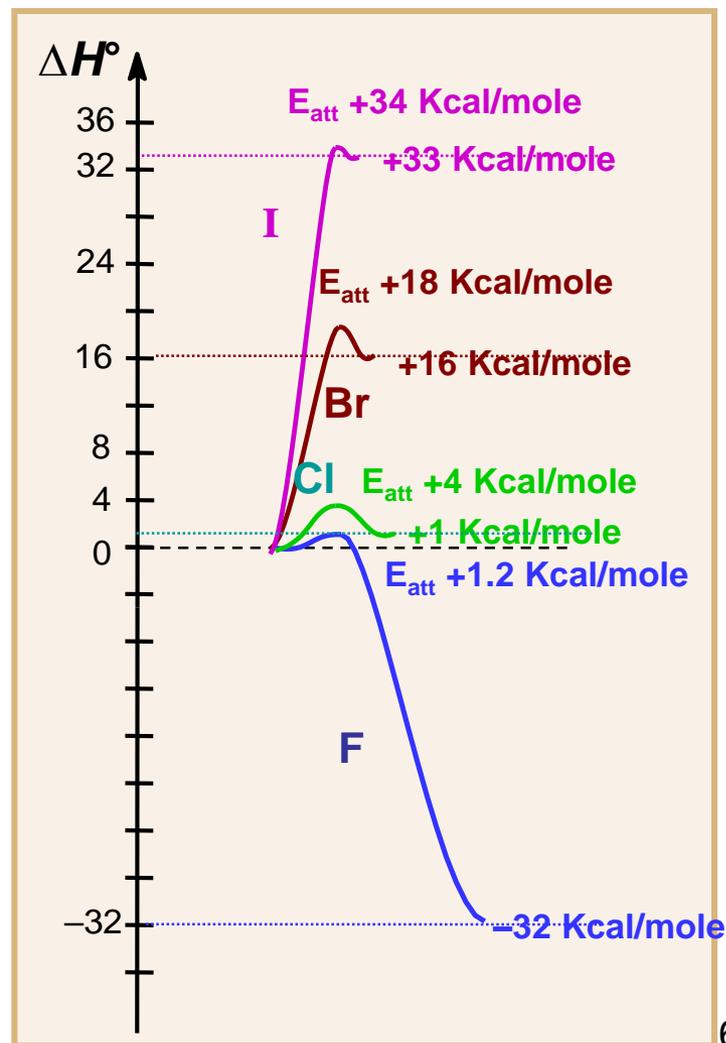
La fase [2a] (primo passaggio della propagazione) è lo stadio lento della reazione:



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

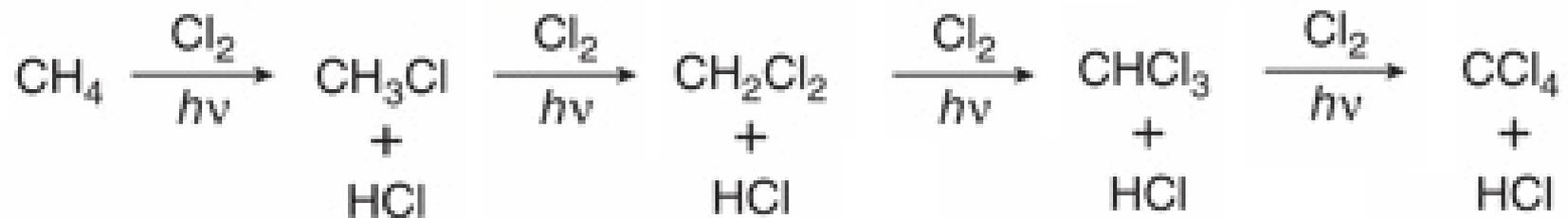
ΔH° , Kcal/mole

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



Alogenazione di Alcani

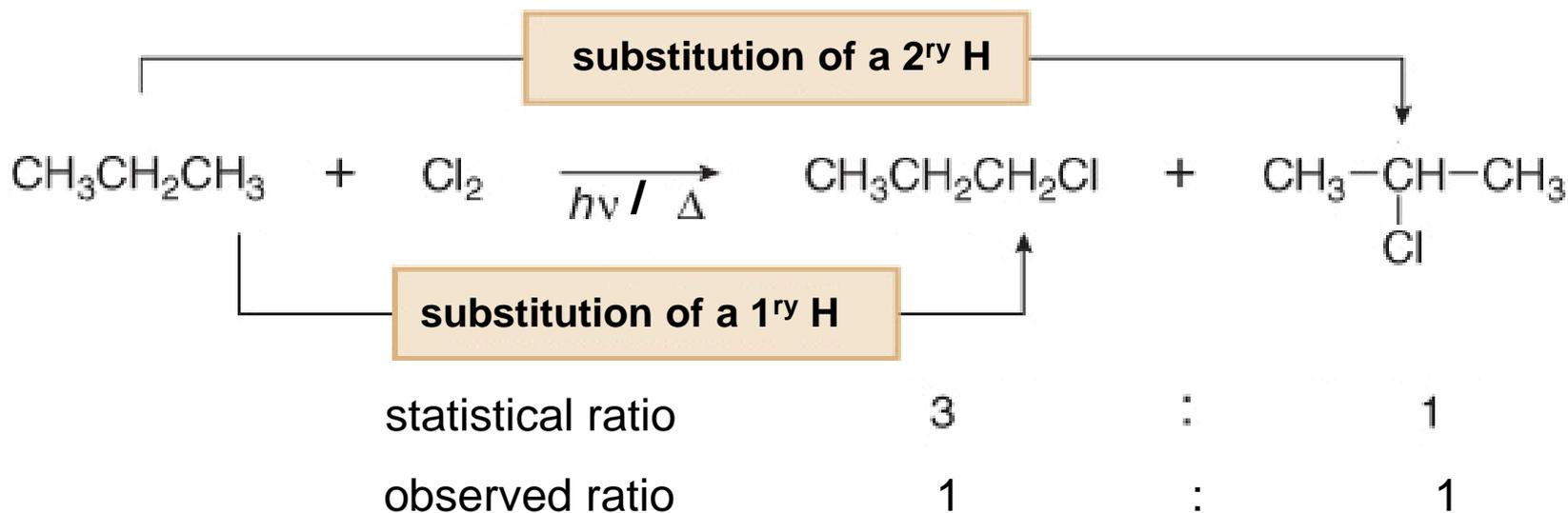
- La monoalogenazione è possibile solo con un eccesso di alcano, altrimenti predomina la polialogenazione.



- Problema: miscela di prodotti alogenati.
- Soluzione: CH_4 in largo eccesso e riciclato.

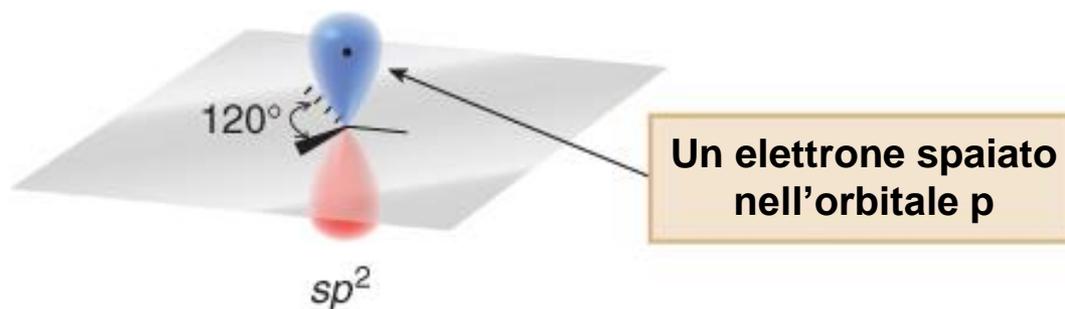
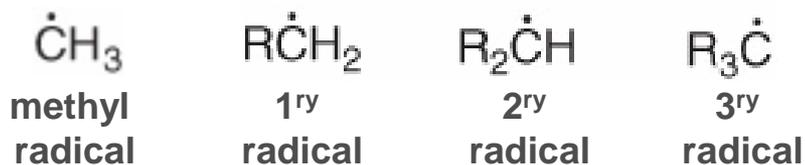
Regioselettività

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



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

Energia necessaria per scindere omoliticamente il legame C-H

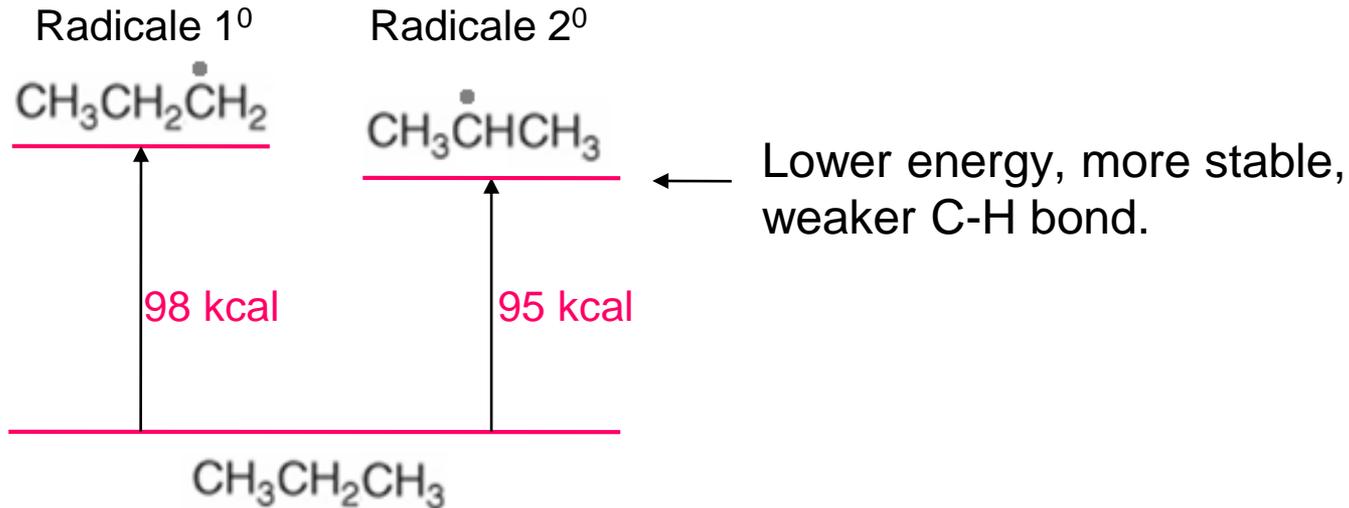


$\Delta H = \text{BDE}$ bond dissociation energy

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

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

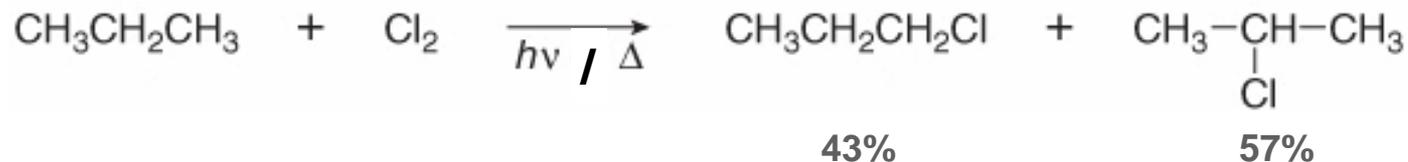
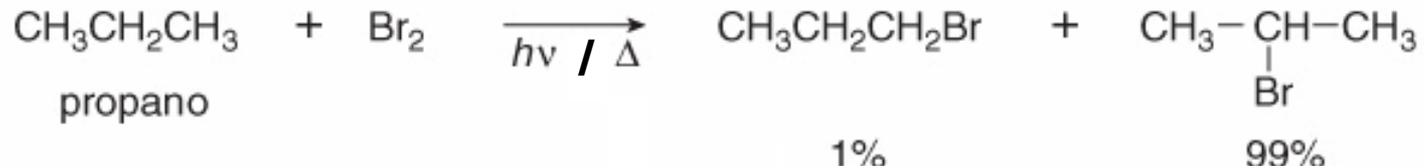
Regioselettività



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

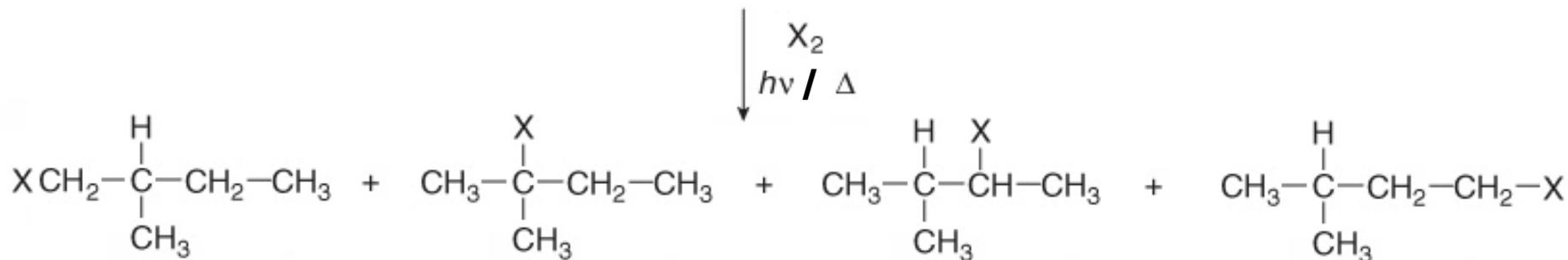
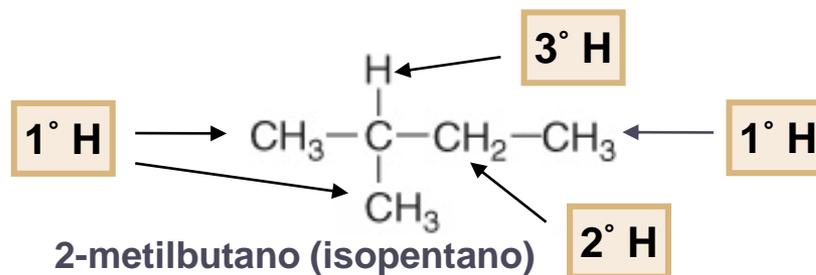
Reattività e Selettività

- La clorurazione degli alcani è più veloce della bromurazione.
- La bromurazione degli alcani è più selettiva.
- Selettiva è una reazione che forma un prodotti prevalente fra diversi che si possono formare



La bromurazione degli alcani è una reazione **regioselettiva**:
Avviene preferenzialmente al C-H più sostituito.

Regioselettività

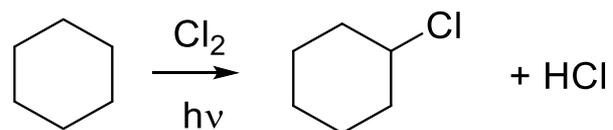


Cl₂:	28%	23%	35%	14%
Br₂:	~0%	90%	9%	~0%

C-H reattività relativa	3°	2°	1°
with Cl₂	5.2	3.9	1
with Br₂	1640	82	1

Regioselettività

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

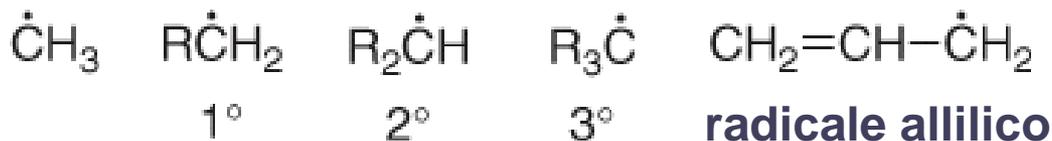


Alogenazione dei Carboni Allilici

- ❑ 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.

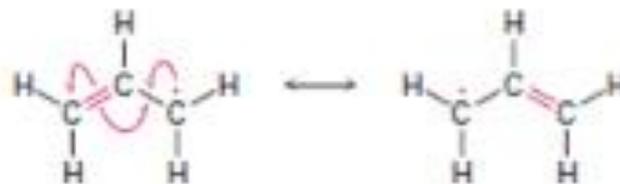
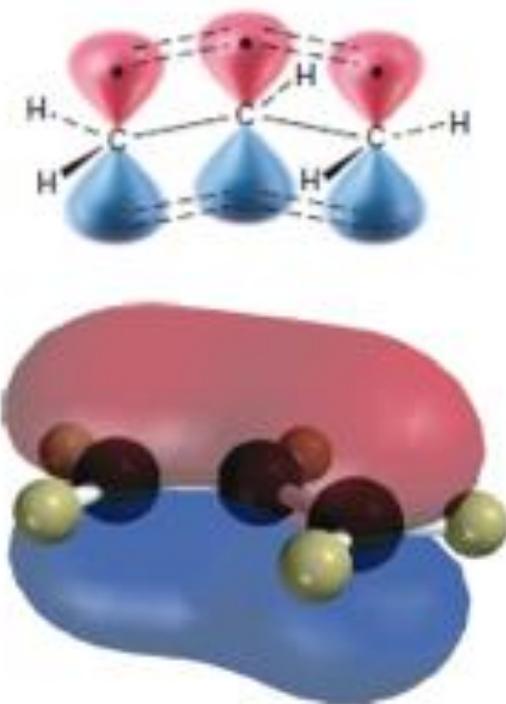


- ❑ BDE (energie di dissociazione di legame) di legami C-H allilici sono circa 4 kcal/mol più basse delle BDE di legami C-H terziari.
- ❑ Il radicale allilico è tre volte più stabile di un radicale terziario



Stabilità dei radicali 

Il Radicale Alilico

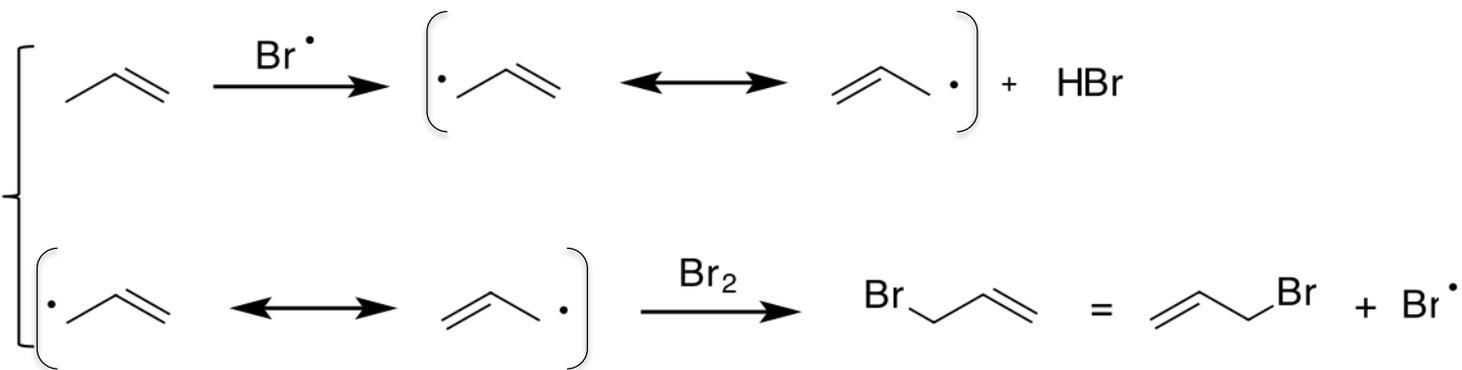


Alogenazione di Carboni Allilici

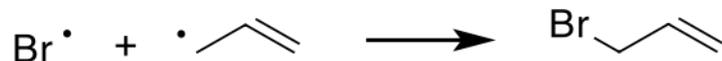
inizio



propagazione

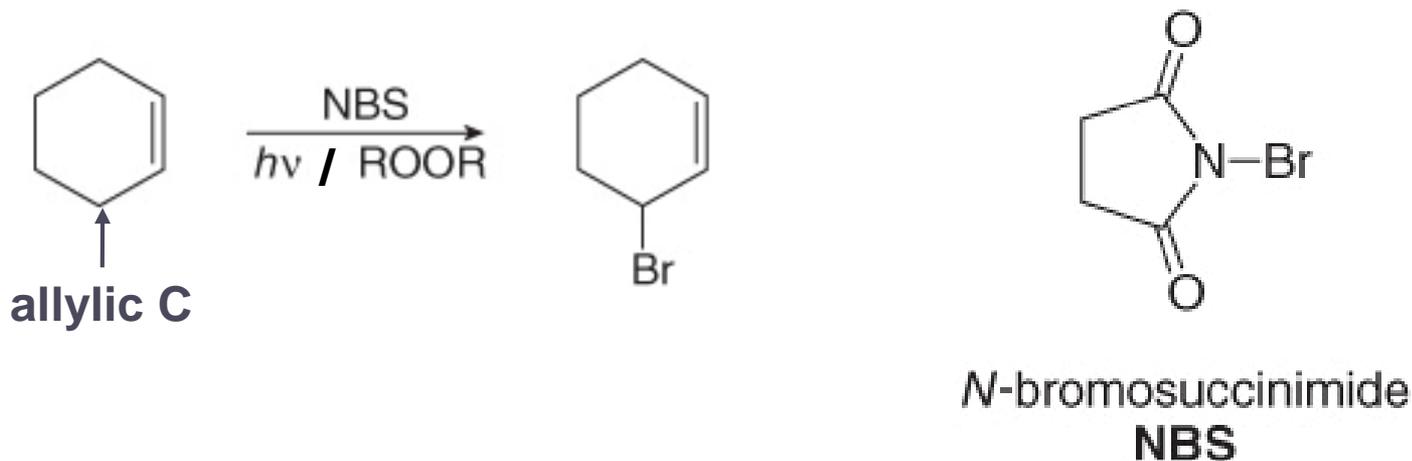


terminazione

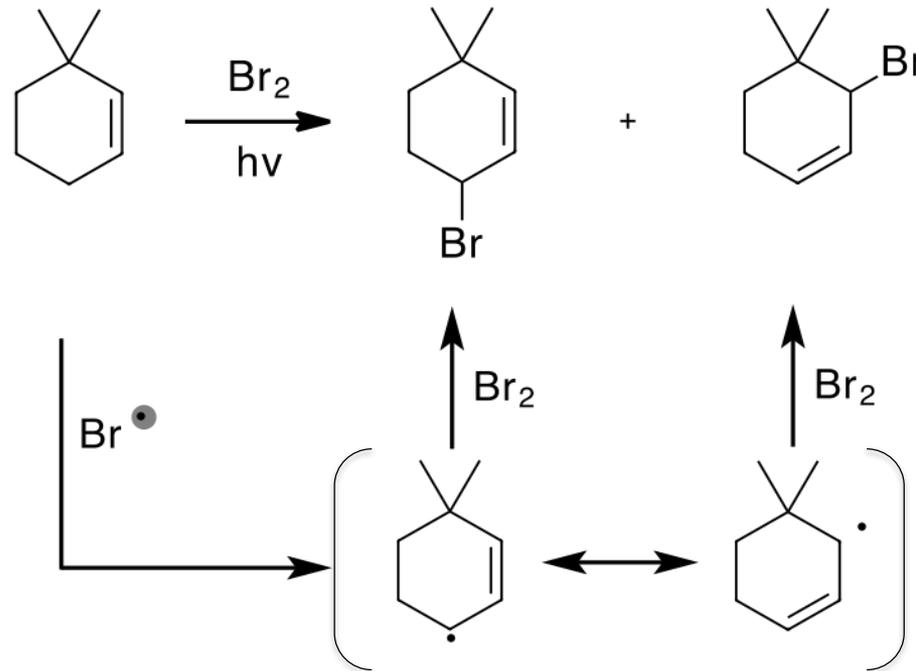


Alogenazione di Carboni Allilici

- ❑ 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

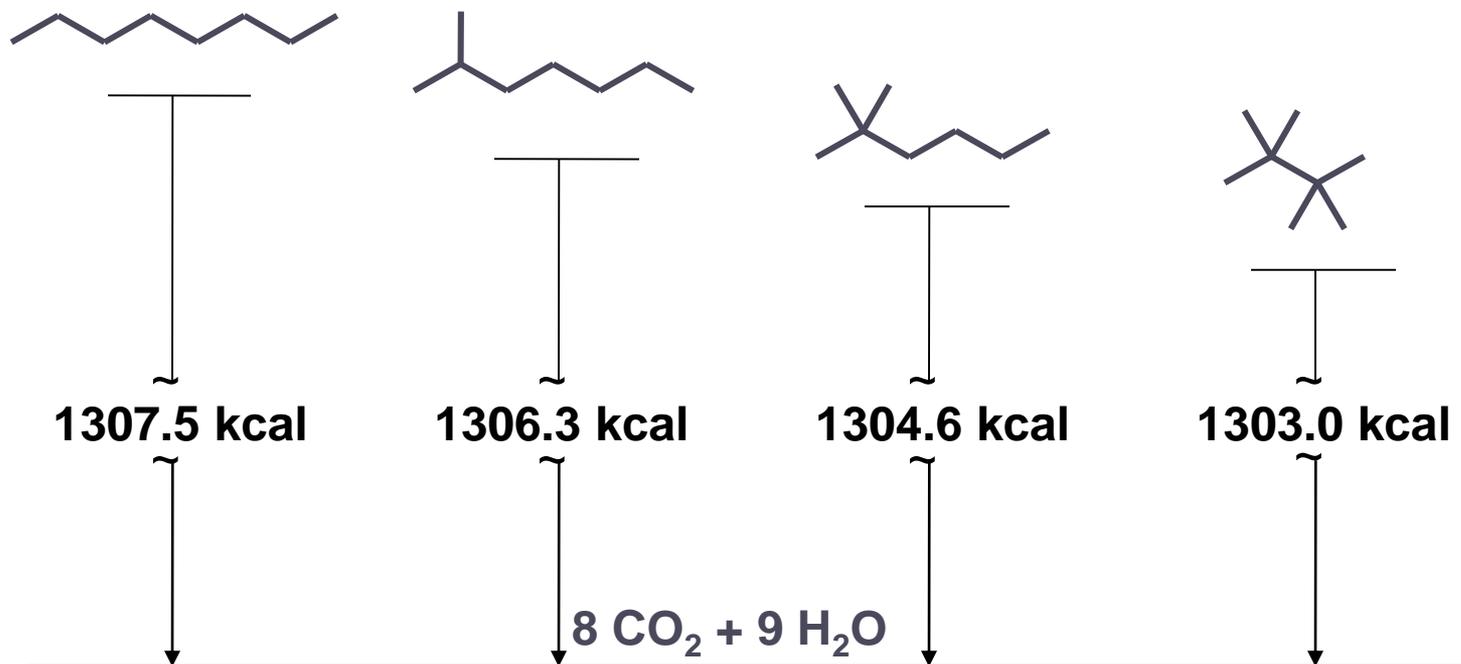
- ❑ Tutti gli idrocarburi bruciano per dare CO_2 , acqua e calore. ($\Delta H < 0$).
- ❑ La combustione è una reazione redox. Il C viene ossidato e l'O viene ridotto.
- ❑ Legami C-C e C-H sono convertiti in legami C-O and H-O.



Ogni atomo di C è convertito in CO_2

Stabilità degli Isomeri

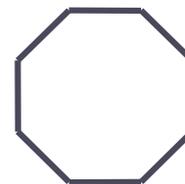
- I calori di combustione sono usati per confrontare la stabilità di isomeri. E.g.: C_8H_{18}

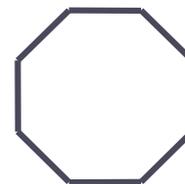


Isomeri più ramificati sono più stabili di quelli lineari

Energie di strain dei cicloalcani

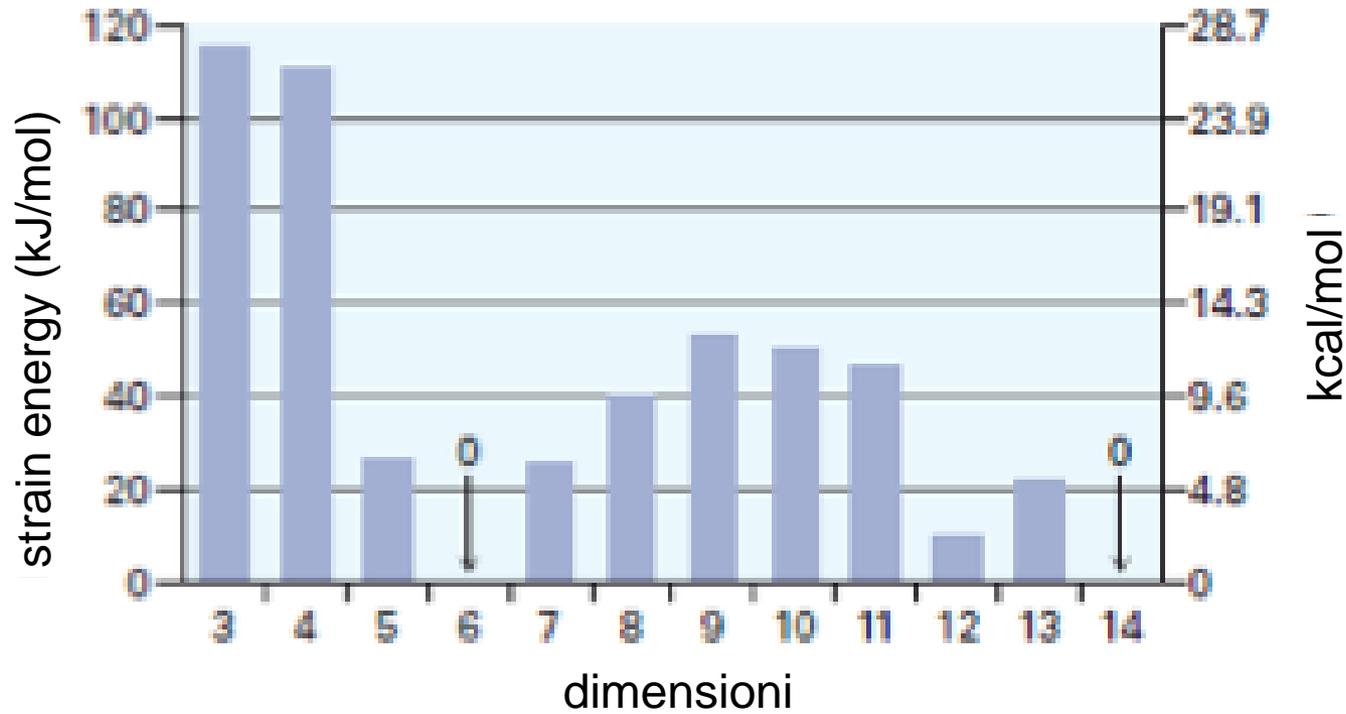
- ❑ Le energie di strain dei cicloalcani vengono determinate attraverso la misura dei calori di combustione.
- ❑ I calori di combustione aumentano con il numero di atomi di C.
- ❑ Il cicloesano è considerato come riferimento (Strain = 0).



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

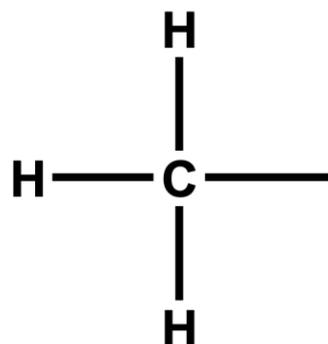
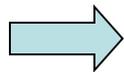
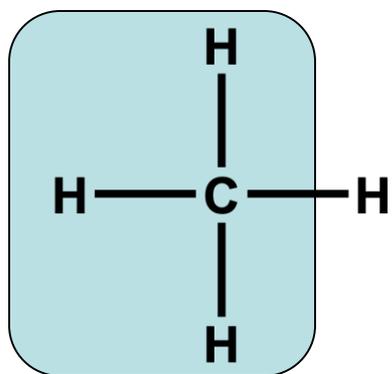
$$(697 - 653) \times 3$$

Energie di strain dei cicloalcani



Alkyl Groups

Root-Suffix (= yl)



Free
valence = CH₃-

methyl



ethyl



propyl