

Alcani

- Sono idrocarburi **saturi** (solo legami σ C-H e C-C)
- Possono essere lineari, ramificati, ciclici, policiclici

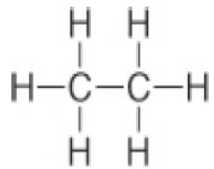
Alcani lineari (n-alcani)

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

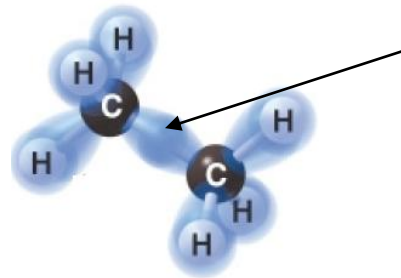
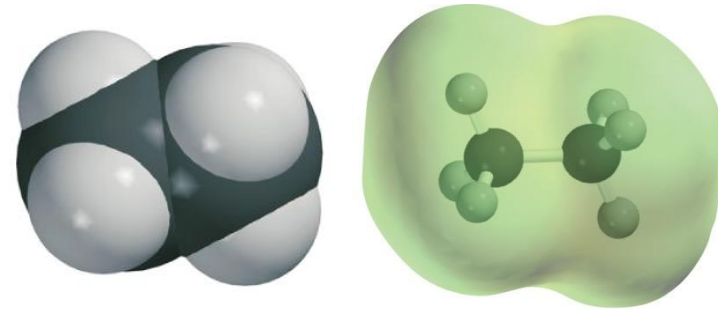
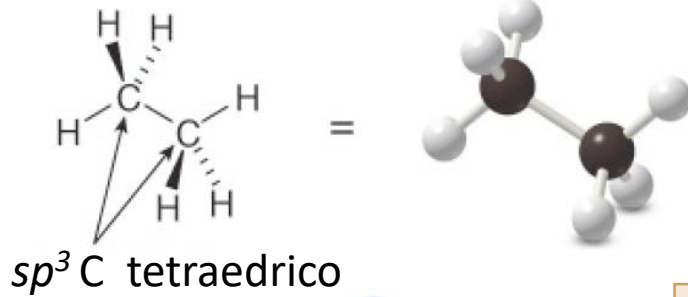
Nome	Formula molecolare	Formula di struttura condensata	Nome	Formula molecolare	Formula di struttura condensata
Metano	CH ₄	CH ₄	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃
Etano	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃
Propano	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	Tridecano	C ₁₃ H ₂₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH ₃
Butano	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	Tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ CH ₃
Pentano	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	Pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH ₃
Esano	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	Esadecano	C ₁₆ H ₃₄	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CH ₃
Eptano	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	Eptadecano	C ₁₇ H ₃₆	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ CH ₃
Ottano	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	Ottadecano	C ₁₈ H ₃₈	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ CH ₃
Nonano	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	Nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ CH ₃
Decano	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ CH ₃

Formula molecolare generale: C_nH_{2n+2}

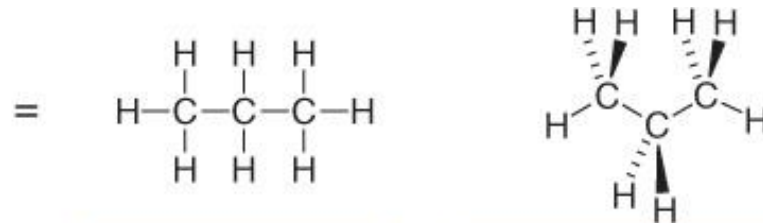
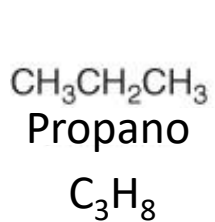
Etano e Propano



Etano
 C_2H_6



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

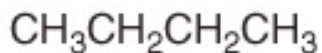


Lewis structure

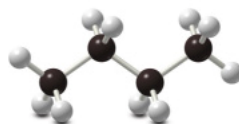
3-D representation

ball-and-stick model

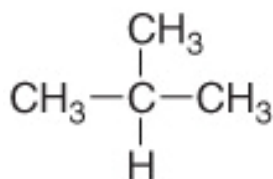
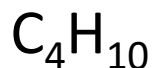
Alcani – Isomeria Strutturale (costituzionale)



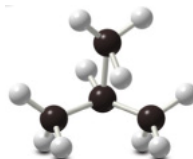
butano



Alcano Lineare



isobutano

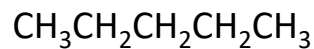
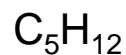


Alcano Ramificato

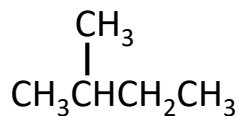
- **Isomeri:** composti diversi con la stessa formula empirica.
- Ci sono due idrocarburi con formula empirica C_4H_{10} : il butano e l'isobutano.
- Butano e isobutano sono isomeri strutturali (**costituzionali**): hanno la stessa composizione ma diverse strutture (**costituzioni**) e diverse proprietà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

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)

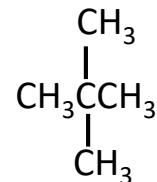
Alcani – Isomeria Strutturale



n-pentano

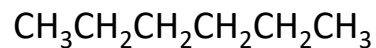
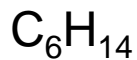


isopentano

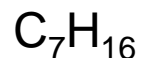
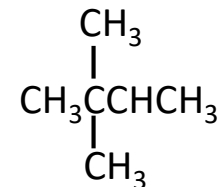
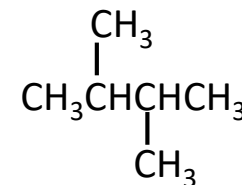
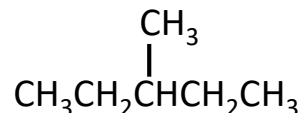
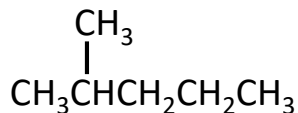


neopentano

nomi comuni



n-esano



9 isomeri

Atomi di C

Isomeri

1

1

5

3

10

75

15

4347

25

36.797.588

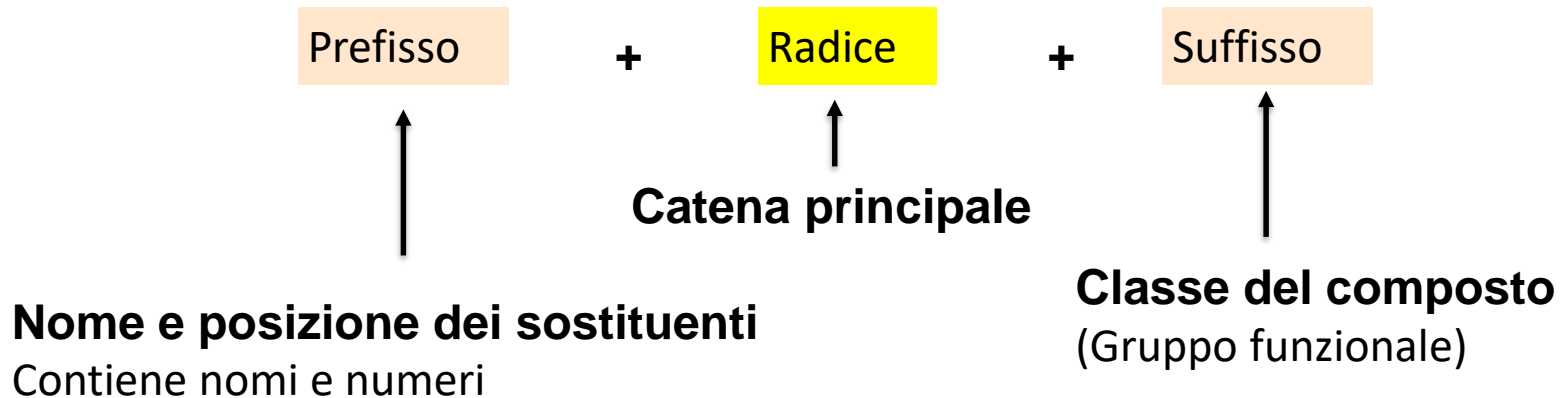
30

4.111.846.763

Nomenclatura IUPAC

International Union of Pure and Applied Chemistry



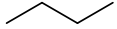
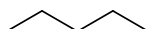

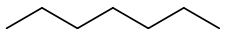
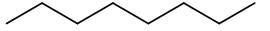
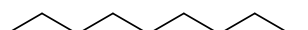

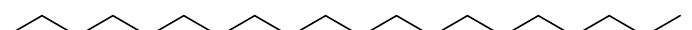
Sistema di regole che consente di assegnare un solo nome a una struttura e viceversa



Regole base:

1. **Identificare la catena idrocarbonica più lunga (catena principale)** e i suoi sostituenti e assegnare ad essi il nome IUPAC
2. Numerare la catena in modo da dare ai sostituenti il numero più basso possibile.
3. Assemblare il nome elencando i sostituenti in ordine alfabetico

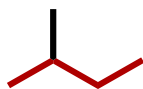
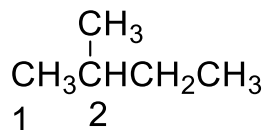
Nomenclatura IUPAC di alcani lineari

Numero di atomi di C	Formula molecolare	Nome	Formula strutturale a zig-zag
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 generale: C_nH_{2n+2}

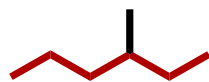
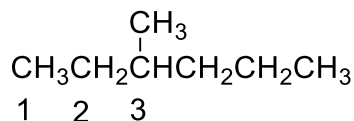
Nomenclatura degli alcani ramificati

1. Un solo sostituito sulla catena principale:

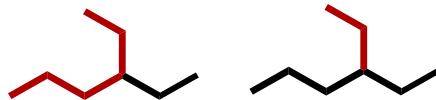
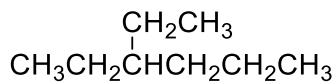


CH₃- metile

2-metilbutano



3-metilesano



CH₃CH₂- etile

3-etilesano

si numera la catena partendo dal terminale più vicino al primo sostituito

Gruppi Alchilici - Nomi Comuni

TABELLA 3.3 Nomi dei più comuni gruppi alchilici

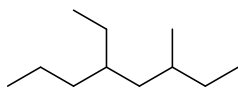
Nome	Formula di struttura condensata	Nome	Formula di struttura condensata
Metile	—CH_3	Isobutile	$\text{—CH}_2\text{CHCH}_3$ CH_3
Etile	$\text{—CH}_2\text{CH}_3$	<i>sec</i> -Butile	$\text{—CHCH}_2\text{CH}_3$ CH_3
Propile	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	<i>terz</i> -Butile	CH_3 —CCH_3 CH_3
Isopropile	—CHCH_3 CH_3		
Butile	$\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$		

abbreviazione di "secondario"

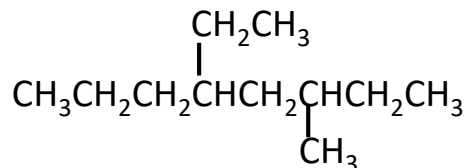
abbreviazione di "terziario"

Nomenclatura degli alcani

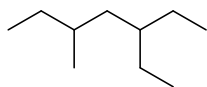
1. Più sostituenti sulla catena principale:



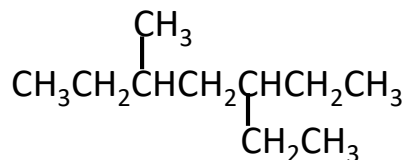
5-etil-3-metilottano



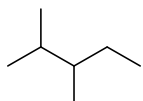
Numerare la catena principale in modo da dare al sostituito incontrato per primo il numero più basso



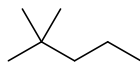
3-etil-5-metileptano



Se i due sostituenti sono su posizioni equivalenti dare il numero più basso a quello che precede nell'ordine alfabetico

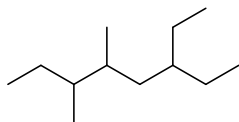


2,3-dimetilpentano



2,2-dimetilpentano

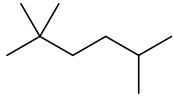
Se sono presenti più sostituenti identici, usare i prefissi di-, tri-, tetra- penta-... con tanti numeri quanti sono i residui uguali.



6-etil-3,4-dimetilottano

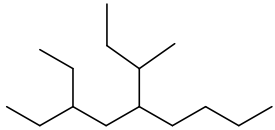
I prefissi moltiplicativi non sono considerati nell'ordine alfabetico

Nomenclatura degli alcani

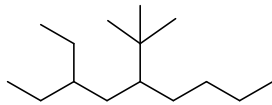


2,2,5-trimetilesano

Numerare la catena principale dal terminale più vicino al C più sostituito

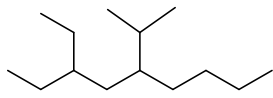


5-sec-butil-3-etilnonano



5-ter-butil-3-etilnonano

I prefissi sec- e ter- non sono considerati nell'ordine alfabetico



3-etil-5-isopropilnonano

Iso va considerato per l'ordine alfabetico (non è un'abbreviazione)

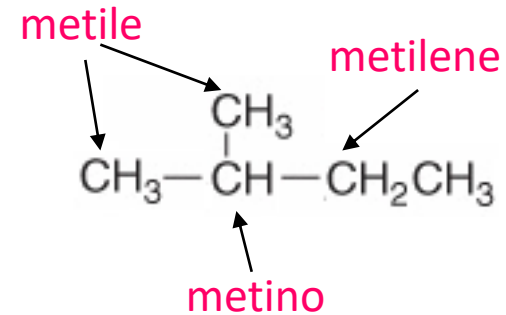
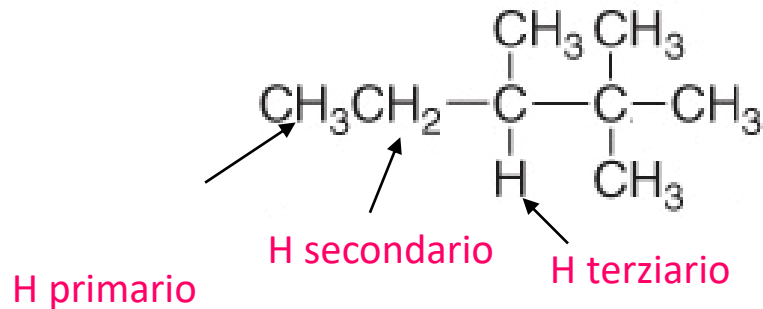
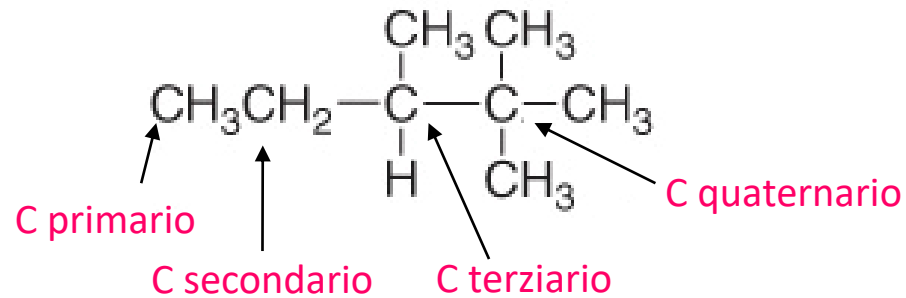
Regole di nomenclatura IUPAC degli alcani

- 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.

Classificazione degli atomi di carbonio



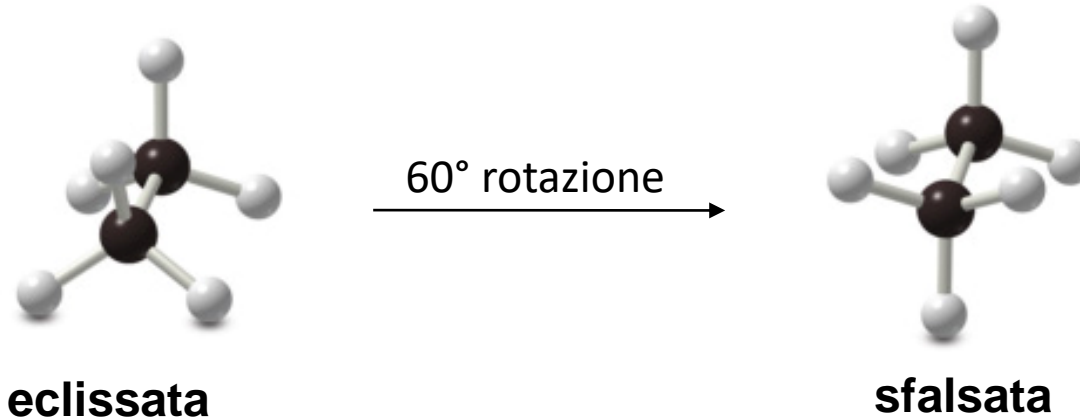
Esercizio

- Scrivere le formule di tutti gli isomeri costituzionali dell'eptano (9) e assegnare loro il nome IUPAC

Conformazioni

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

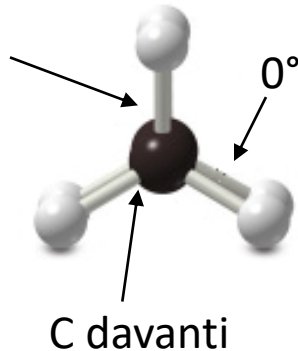
[modelli 3D](#)

Conformazioni dell'etano

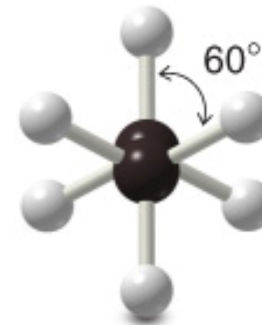
- L'angolo H-C-C-H è chiamato **angolo diedro** (0° nella conformazione eclissata e 60° nella conformazione sfalsata).

Vista lungo il legame C-C

C dietro



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.

[modelli 3D](#)

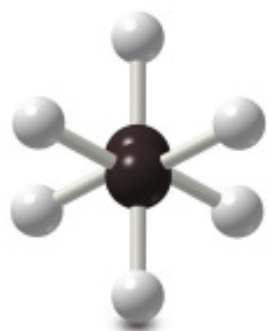
Proiezioni di Newman

- Come disegnare una proiezione di Newman

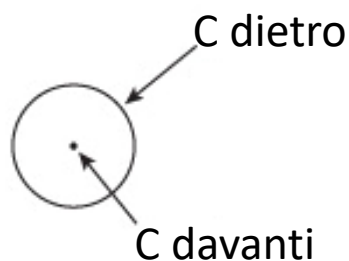
[1] Guardare lungo un legame C-C e disegnare un cerchio (atomo di C dietro) con un punto al centro (atomo di C davanti).

[2] Disegnare i legami

[3] Aggiungere gli atomi

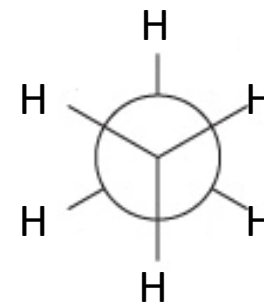
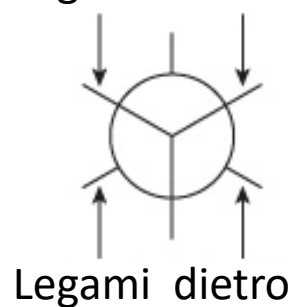


=



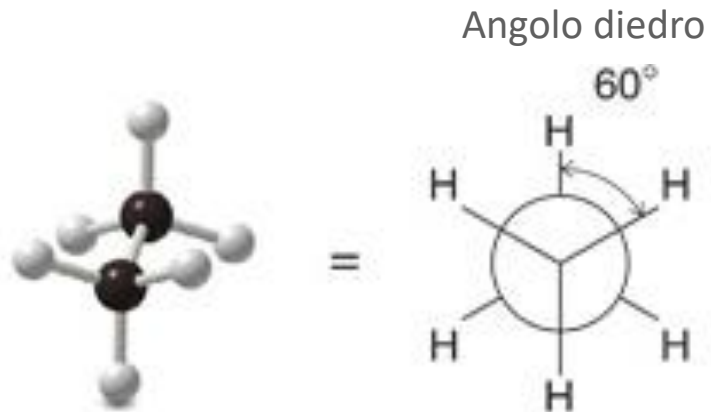
[modelli 3D](#)

Legami davanti

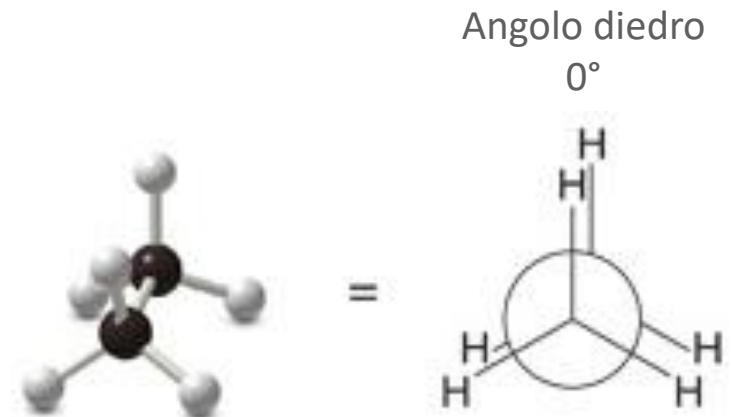


Proiezioni di Newman dell'etano

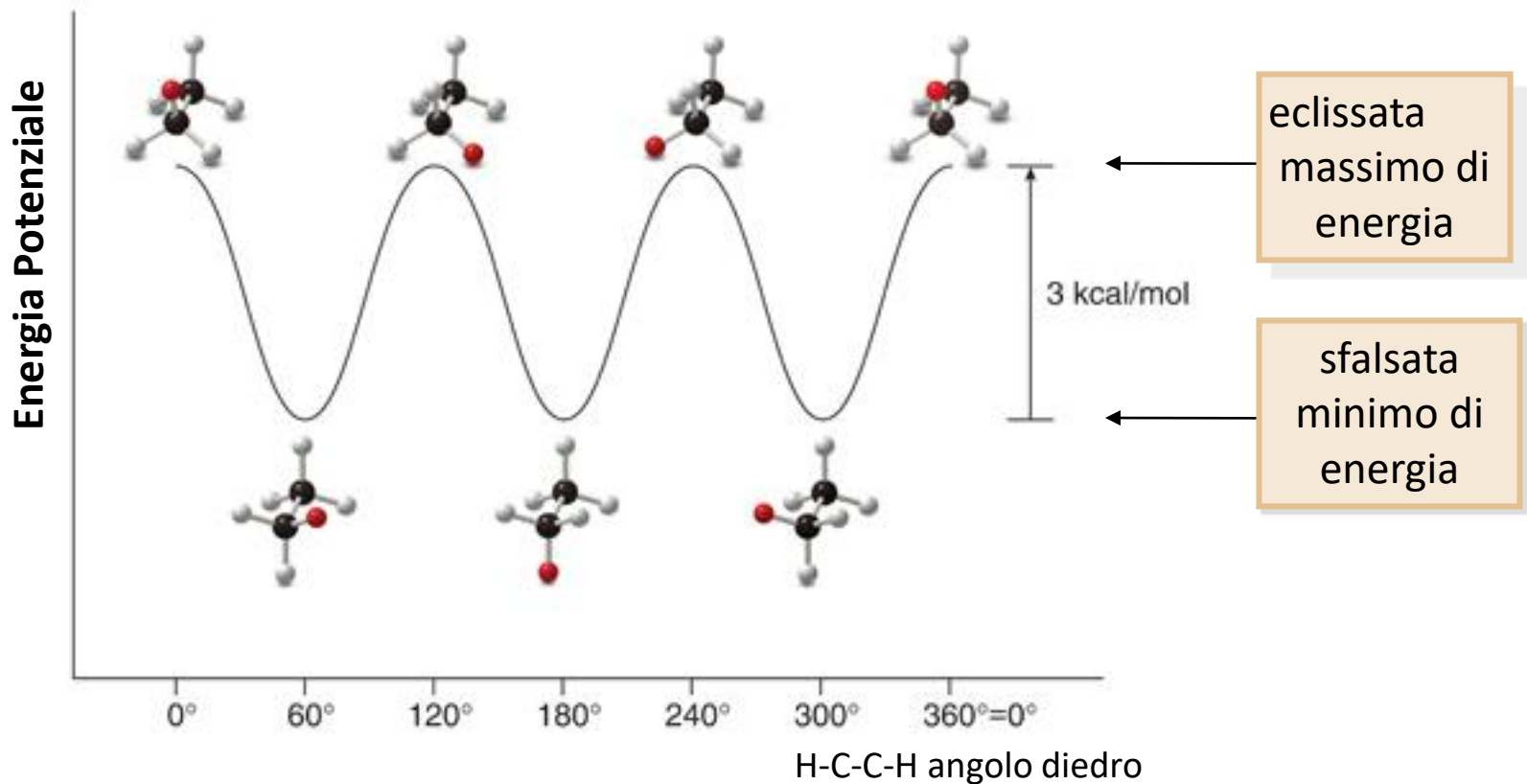
Conformazione sfalsata



Conformazione eclissata



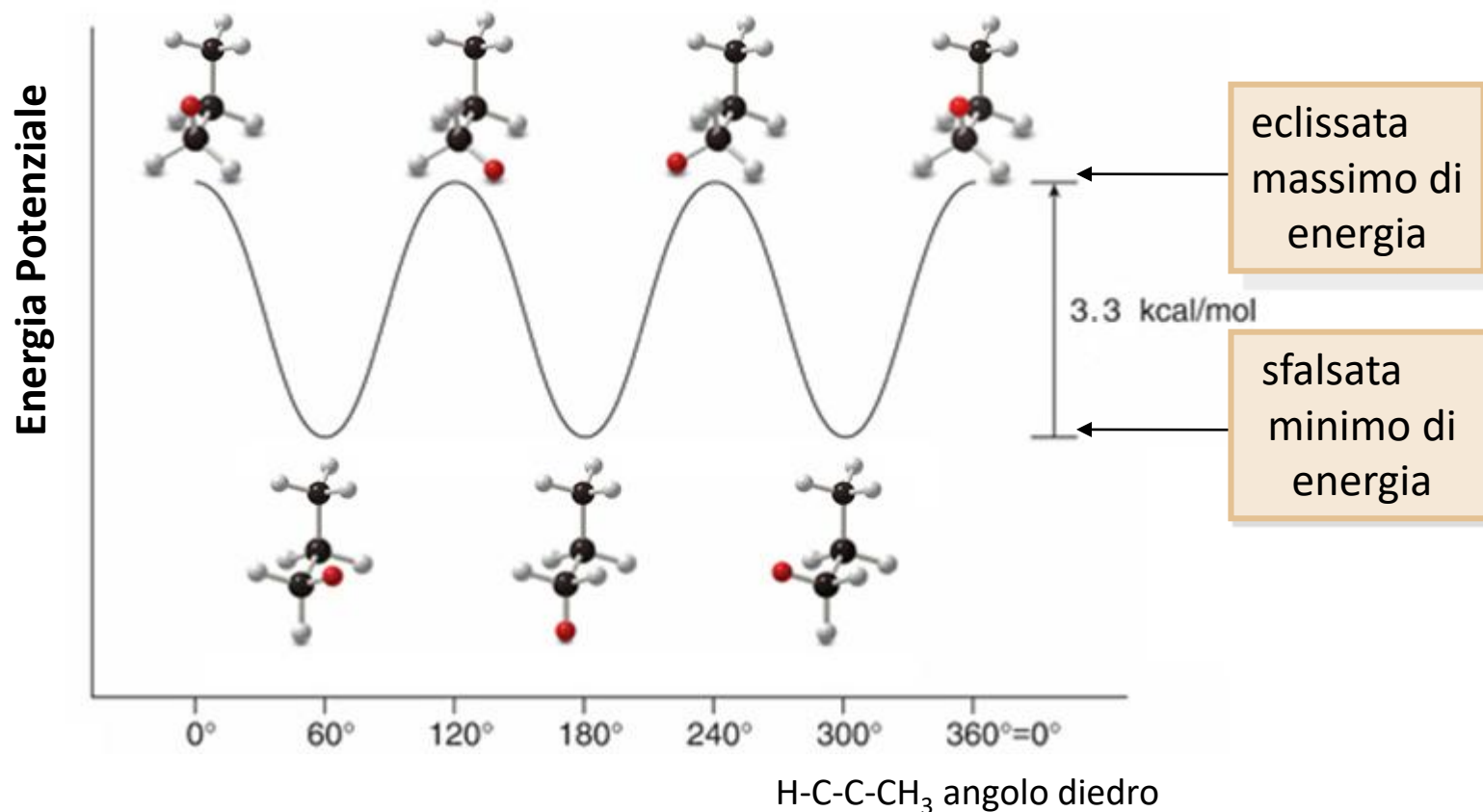
Energie conformazionali dell'etano



Strain (= tensione) torsionale è 3.0 kcal/mole

[video](#)

Energie conformazionali del propano

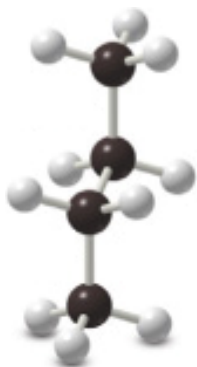


Lo **Strain torsionale** (3.3 kcal/mole) è maggiore che nell'etano. Il gruppo metile CH₃ è più ingombrato di un atomo di idrogeno.

Conformazioni del Butano

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

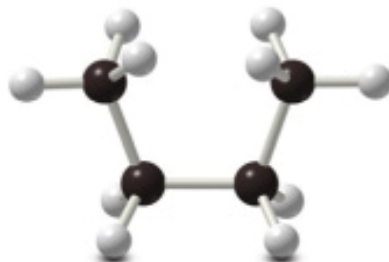


I CH_3 sono a 60°
Strain (tensione) sterico

3

Conformazione Eclissata

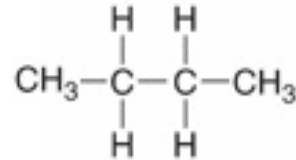
[modelli 3D](#)



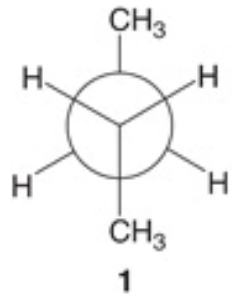
I due gruppi CH_3 sono a 0°
Strain sterico

4

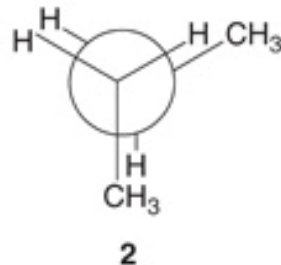
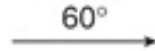
Conformazioni del Butano



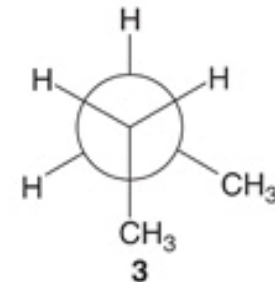
4 diverse conformazioni limite



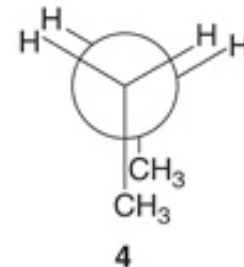
sfalsata, anti



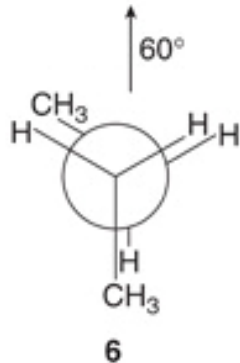
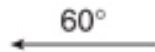
eclissata



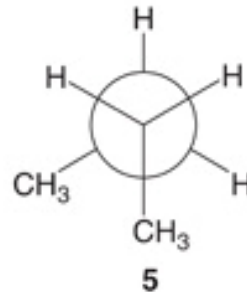
sfalsata, gauche



eclissata, syn



eclissata



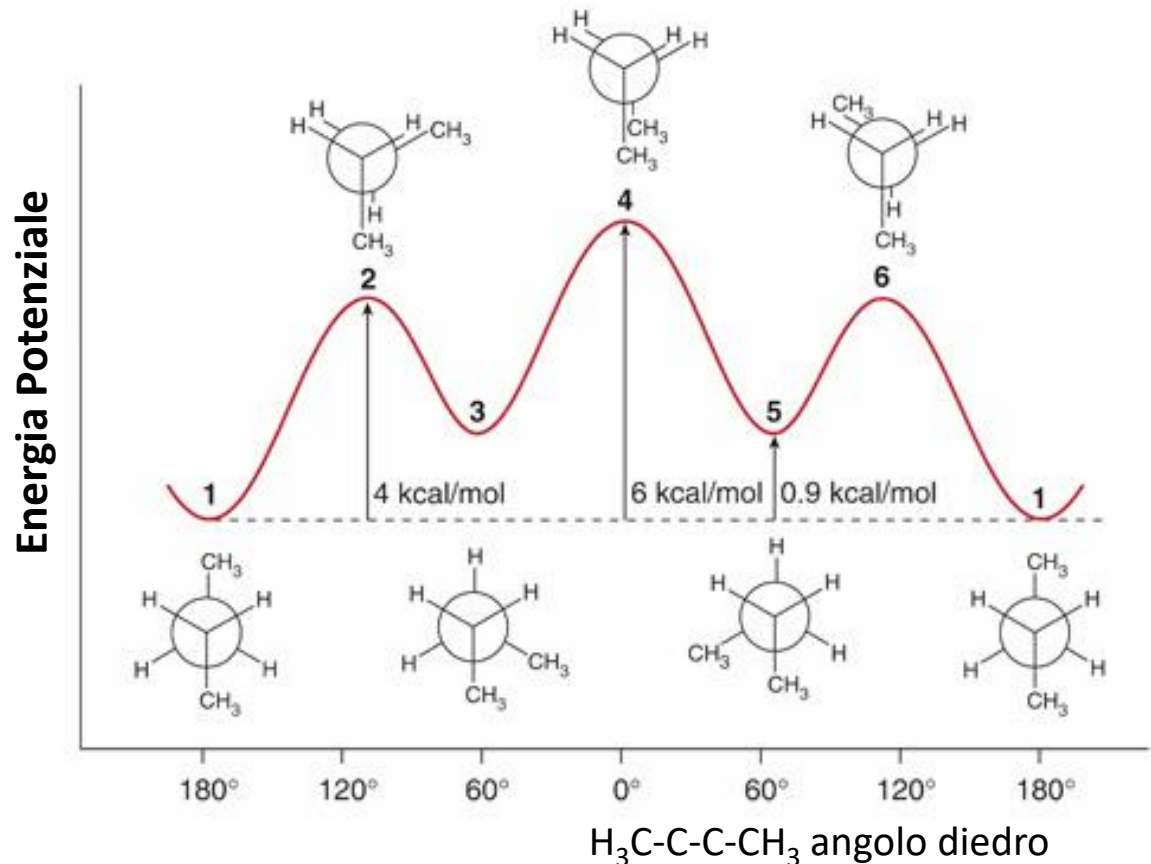
sfalsata, gauche



[modelli 3D](#)

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

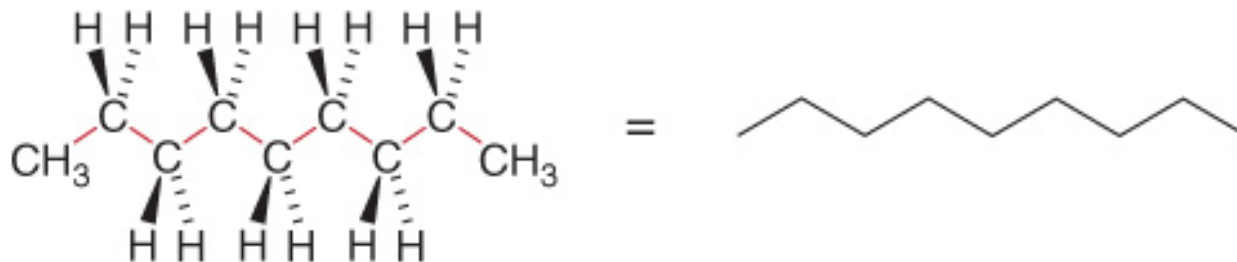


[video](#)

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

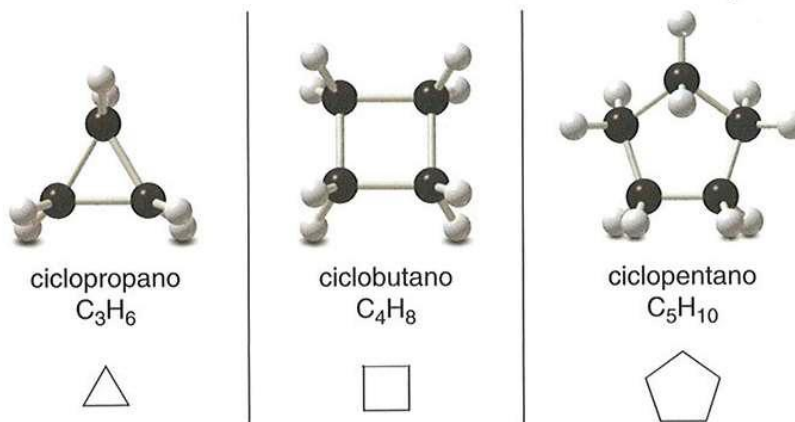
- Una **barriera rotazionale** è la differenza di energia fra due minimi.
- La conformazione più stabile di un alcano lineare è quella sfalsata con i gruppi ingombrati in anti. Per questo motivo catene lineari sono usualmente rappresentate a zig-zag.



[modello 3D](#)

Cicloalcani C_nH_{2n}

Cicloalcani semplici



Ciclopropano: angoli interni di 60° -> **Tensione angolare** (+ tensione torsionale)

Ciclobutano: angoli interni di 90° -> **Tensione angolare** (+ tensione torsionale)

Ciclopentano: angoli interni di 108° -> No tensione angolare (+ tensione torsionale)

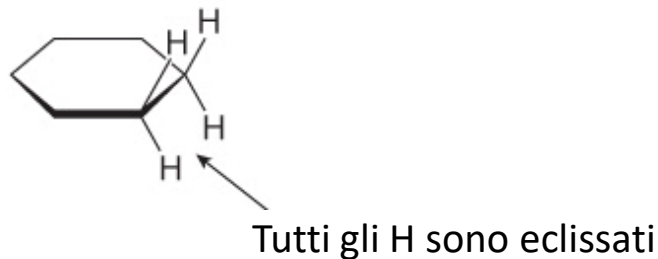
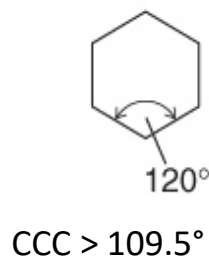
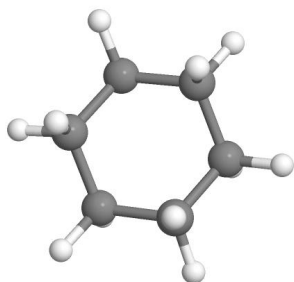
Tensione angolare: destabilizzazione dovuta alla deviazione dell'angolo interno rispetto al valore di 109.5°

Tensione d'anello: tensione torsionale + tensione angolare

[Modelli 3D](#)

Cicloesano C_6H_{12}

❑ Cicloesano planare: tensione angolare + tensione torsionale

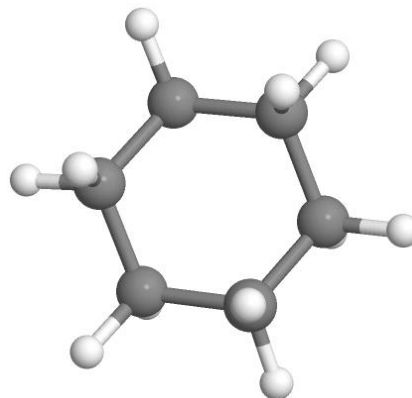
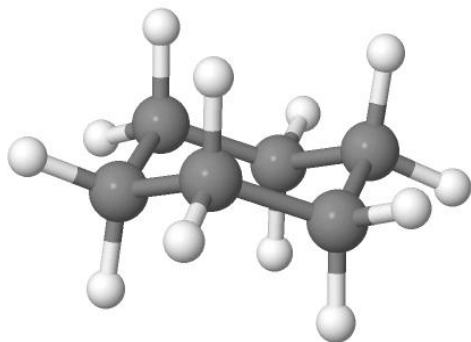


La forma planare del cicloesano non esiste. Il cicloesano ha la possibilità di annullare sia lo strain angolare che quello torsionale assumendo una conformazione **a sedia**.

Cicloesano C_6H_{12}

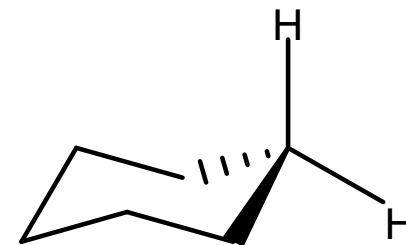
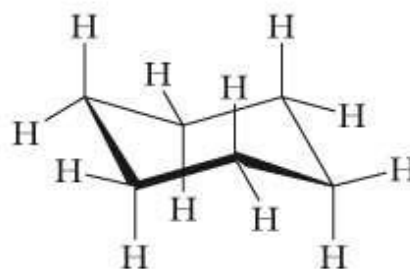
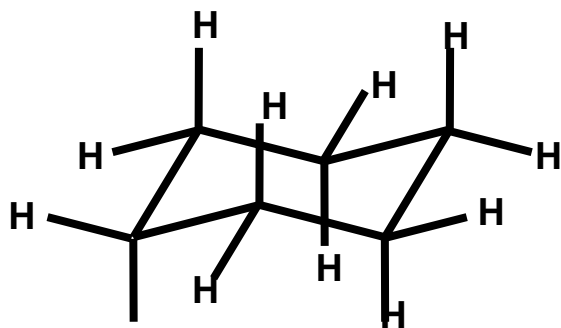
□ Conformazione a sedia (chair)

Priva di tensione !



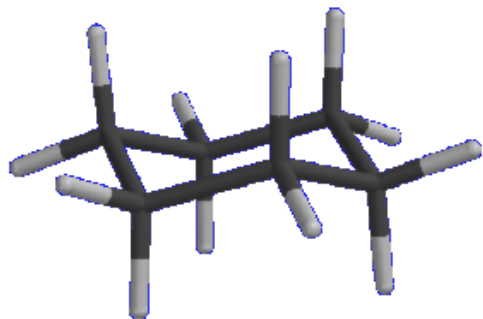
Modello 3D

Come si rappresenta:



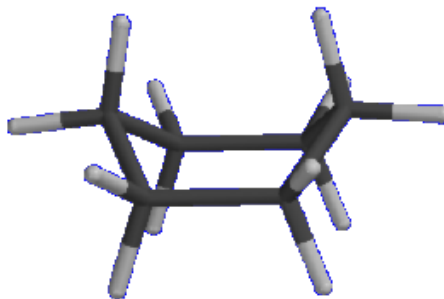
Gli angoli di legame sono tutti di 109.5° : no strain angolare
I legami C-H sono tutti sfalsati: no strain torsionale

Conformazioni del Cicloesano



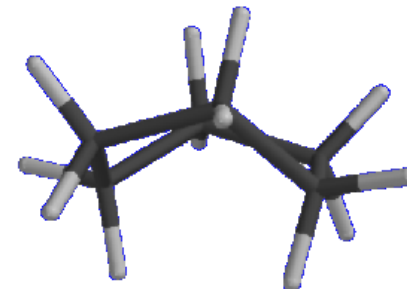
chair

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



boat

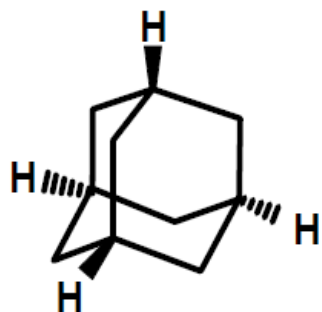
- Strain torsionale
- Strain sterico
- Strain di anello: ~ 7 kcal



twist

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

Conformazioni del Cicloesano costrette da elementi strutturali



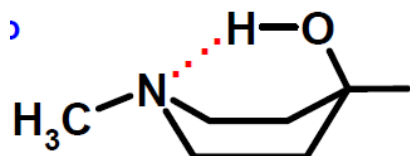
Adamantano

Sedie bloccate



Canfora

Barca
Costretta dal ponte



Barca

Favorita dal legame idrogeno

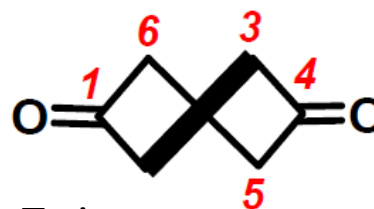


Twistano



pentaasterano

Barca Costretta

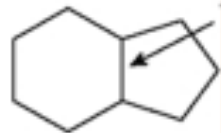


Twist

Dipoli elettrici in opposizione

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

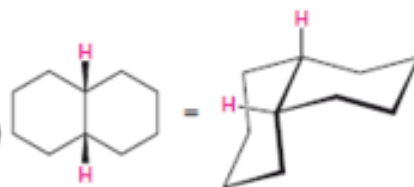
Sistema biciclico SPIRANICO



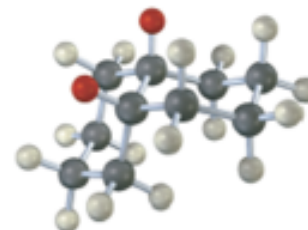
Un atomo in comune fra i due cicli

Idrocarburi policiclici

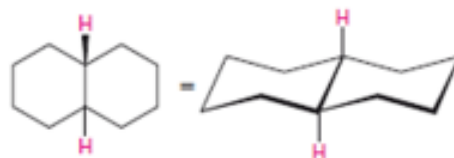
Meno stabile
(1 sostituito assiale)



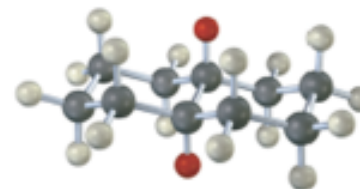
cis-decalina



Più stabile
(sostituenti equatoriali)

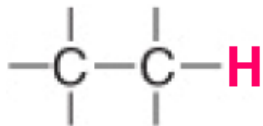


trans-decalina

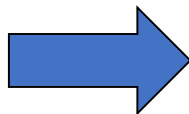


[modelli](#)

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

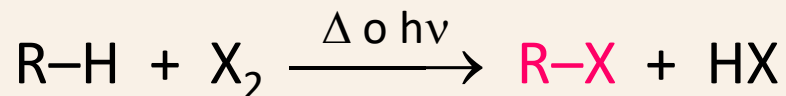


Gli alcani reagiscono solo ad alte temperature con meccanismi radicalici

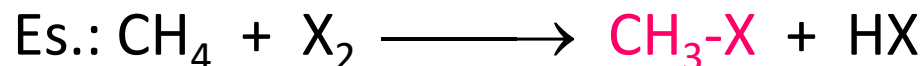
- Gli alcani sono l'unica famiglia di molecole organiche che non ha gruppi funzionali pertanto gli alcani danno luogo a poche reazioni (sono detti inerti)

Alogenazione di alcani

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



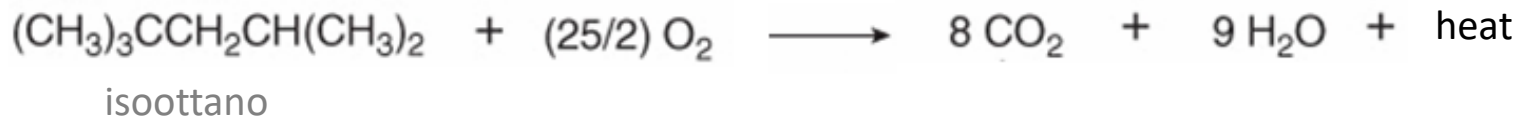
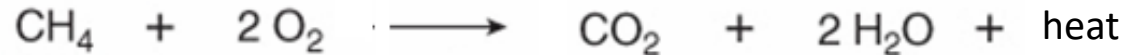
Sostituzione radicalica
di un H con un atomo di alogeno



- 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.

Combustione

- Tutti gli idrocarburi bruciano in presenza di O₂ per dare CO₂, acqua e una gran quantità di 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.

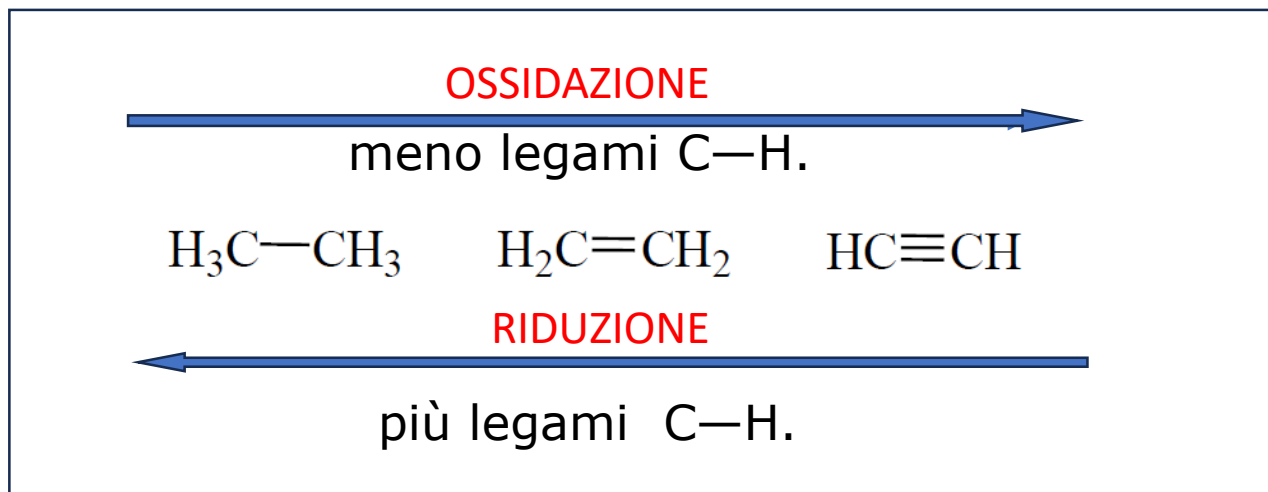
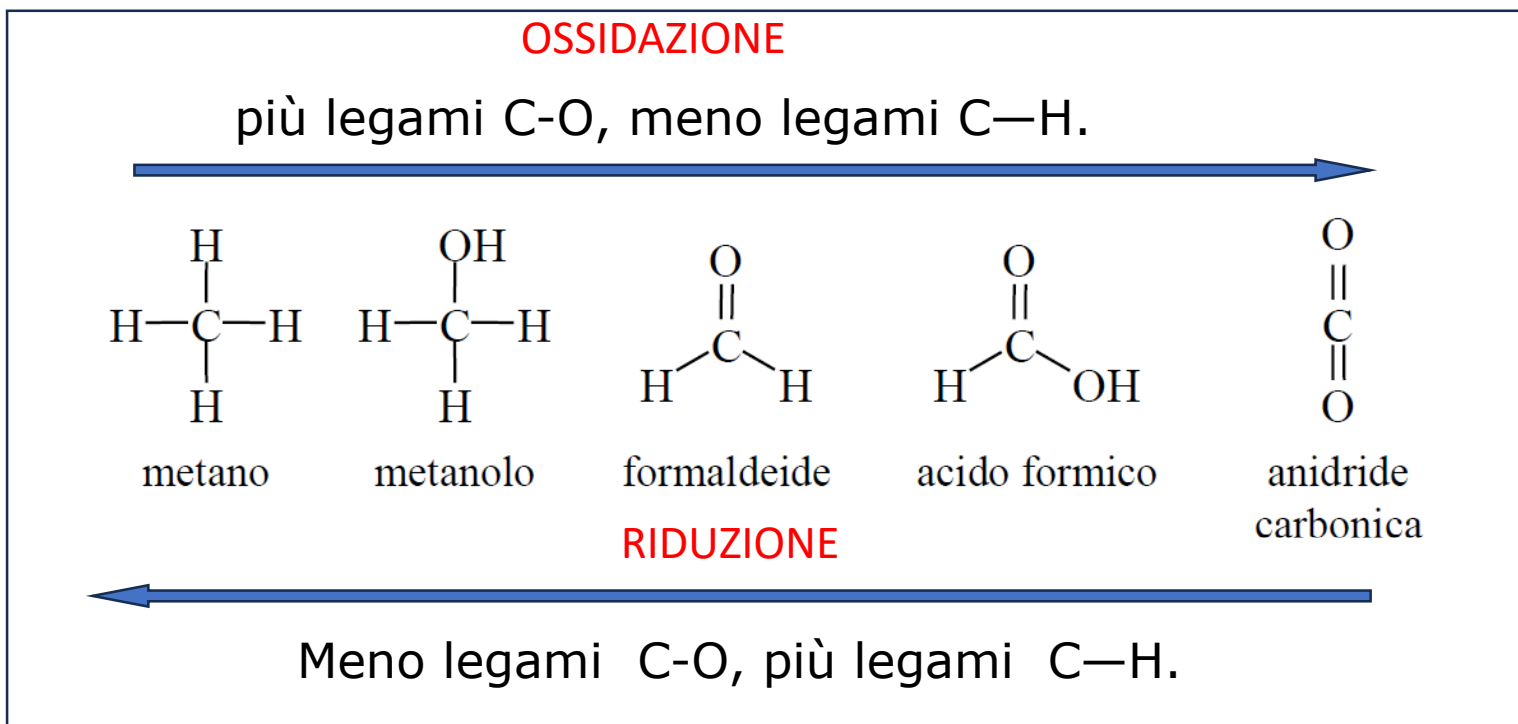


Ogni atomo di C è convertito in CO₂

Stati di ossidazione del carbonio

- Per determinare se, in una reazione chimica, un composto organico si ossida o si riduce bisogna confrontare il numero relativo di legami C-H e C-Z (**Z è un atomo più elettronegativo del C** (N, P, O, S, alogeni):
 - L'ossidazione ha come risultato un aumento del numero di legami C-Z o diminuzione del numero di legami C-H;
 - La riduzione ha come risultato una diminuzione del numero di legami C-Z o un aumento del numero di legami C-H.

Stati di ossidazione del carbonio

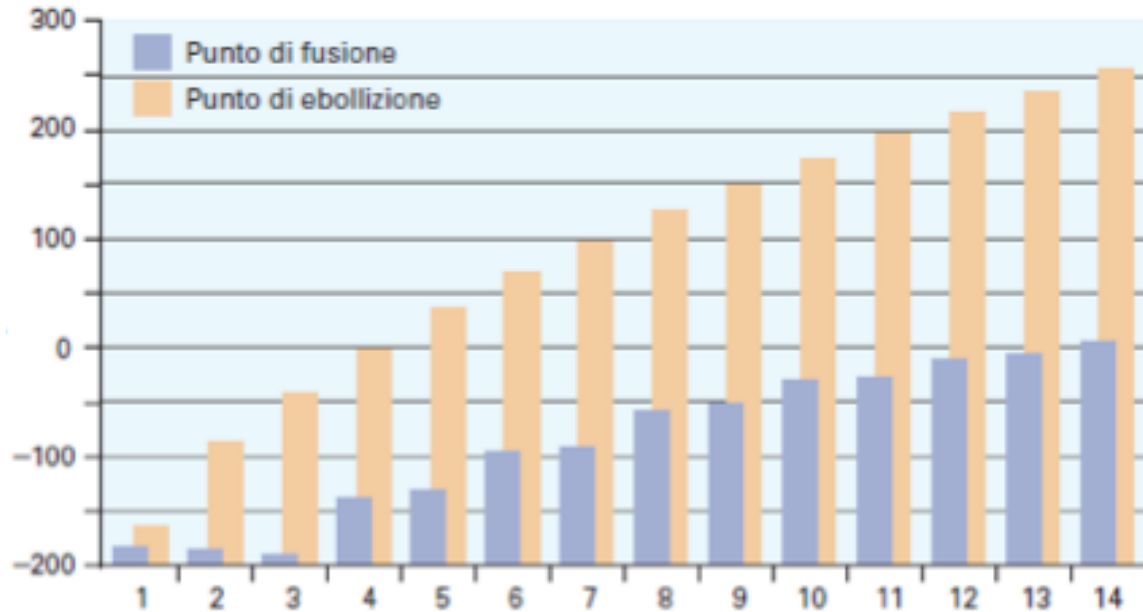


Proprietà fisiche degli alcani

- C1-C4 gas
- C5-C17 liquidi
- >C17 solidi
- Sono meno densi dell'acqua (0.7-0.8 g/mL)
- Sono insolubili in acqua e solubili nei solventi organici apolari

Proprietà fisiche degli alcani

Temperatura
°C



Numero di atomi di C

Solo forze di van der Waals tra le molecole

Fonti Naturali

Fonti naturali di alcani e idrocarburi in generale sono **i combustibili fossili** come il gas naturale e il petrolio.

I combustibili fossili derivano dalla lenta decomposizione, nel corso di milioni di anni, in condizioni anaerobiche e sotto alte pressioni e temperatura, di materiale organico sepolto, (principalmente plancton, alghe, batteri...)

Le fasi principali di questo lento processo sono la diagenesi ($T = 50^{\circ}\text{C}$ e nei primi 500 m di profondità) che produce materiale geopolimerico complesso e la metagenesi (a $T 50^{\circ}\text{C} - 150^{\circ}$ e fino a 5000 m di profondità) che decompone il materiale polimerico in molecole più piccole e semplici.

Il gas naturale contiene per lo più metano (95%). Componenti minori sono etano (5-10%), propano e butano.

Petrolio

Il Petrolio è una miscela complessa di migliaia di composti, formata principalmente da idrocarburi C_1 - C_{40} .

Il petrolio greggio si trova in tutto il mondo e varia moltissimo da zona in zona in densità, contenuto di composti aromatici, zolfo e metalli.

- La maggioranza dei suoi componenti sono:

- Idrocarburi**, quali alcani (chiamati paraffine), cicloalcani (chiamati nafteni), alcheni, aromatici (~10%), poliaromatici (PAH = Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).

- Composti contenenti eteroatomi** come zolfo (tiofene e derivati), ossigeno (acidi e fenoli), azoto (carbazolo, chinolina).

- Metalli**, presenti in tracce – V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu, e U.

C 84-87%

H 11-14

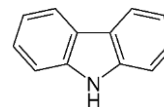
S 0-6

N 0-1

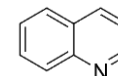
O 0-2



tiofene



carbazolo



chinolina

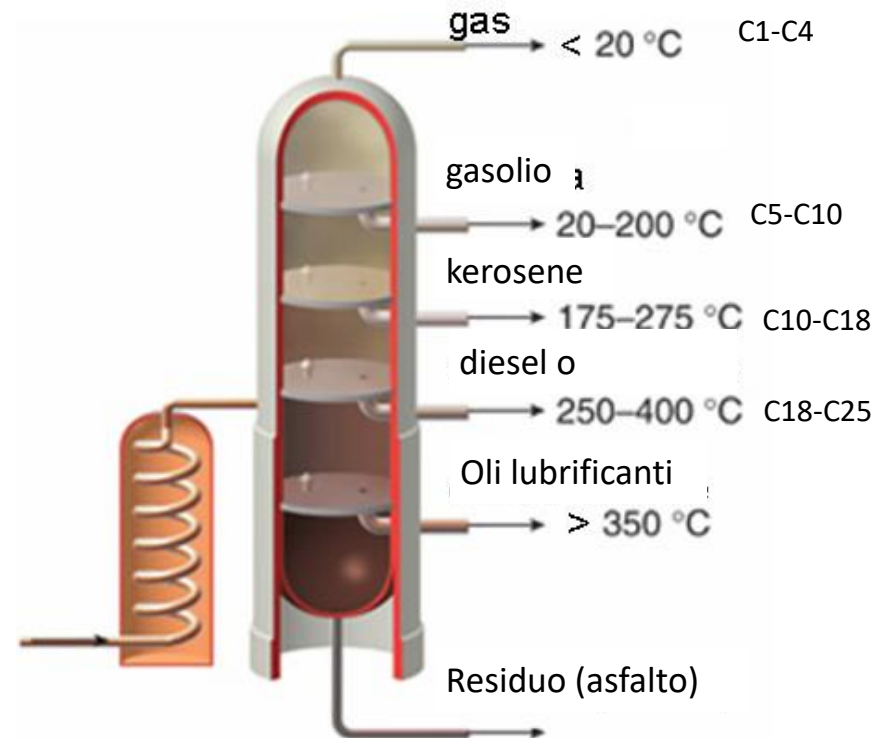
Composti eterociclici aromatici

Raffinazione del petrolio

- Il petrolio grezzo viene riscaldato e le frazioni più volatili distillano per prime, seguite da frazioni con p.eb. più alti
- Ogni frazione o “taglio” contiene gruppi di idrocarburi che distillano in un range di T.eb.



Gas e grezzo pre-riscaldato



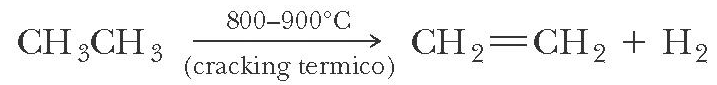
Frazioni del petrolio

Prodotto	Uso	Composizione (n. Carboni)	Range di p.eb. (°C)
Gas (metano, etano, propano, butano)	riscaldamento, cucina	1 – 4	< 20
Nafta (leggera e pesante)	intermedio che sarà ulteriormente lavorato per fare benzina	5 – 9	60 – 100
Benzina	carburante per motori	5 – 12	40 – 205
Kerosene	carburante per aerei	10 – 18	175 – 325
Gasolio	combustibile per diesel e olio riscaldante	12 – 20	250 – 350
Olio Lubrificante	lubrificanti, grassi	20 – 50	300 – 370
Olio pesante	combustibile industriale	20 – 70	370 – 600
Residui	coke, asfalto, peci, bitumi, cere	70 o più	sopra 600

Trattamento Industriale del petrolio raffinato

- Cracking (kerosene, diesel oil)
 - Converte idrocarburi ad alto PM in idrocarburi a più basso PM (hydrocracking).
 - Converte alcani in alcheni (intermedi per l'industria chimica fine)
- Reforming
 - Converte idrocarburi lineari in ramificati
 - Converte idrocarburi alifatici in aromatici (idrocarburi ramificati ed aromatici sono combustibili migliori per motori termici)

Cracking e reforming catalitici



Etano

Etilene

