

Alcani

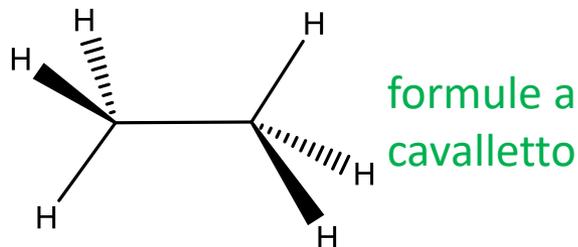
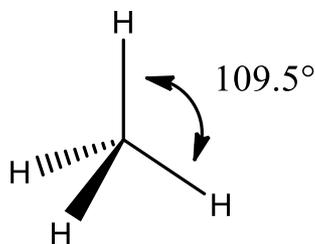
Sono idrocarburi saturi

Idrocarburi: composti che contengono solo C e H

Saturo: contiene solo legami semplici C-C

Alcano: idrocarburo saturo con catena aperta C_nH_{2n+2}

Noti anche come idrocarburo **alifatici** (dal greco: grasso, olio)



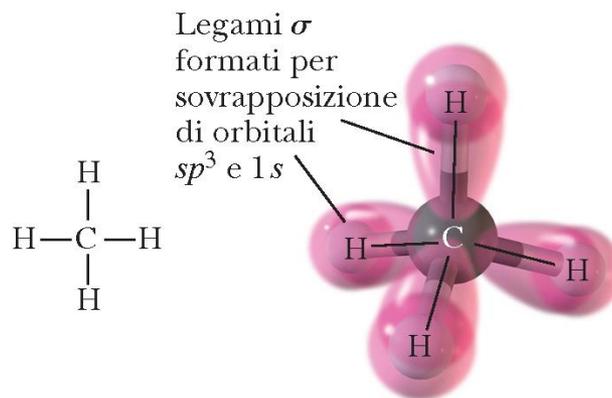
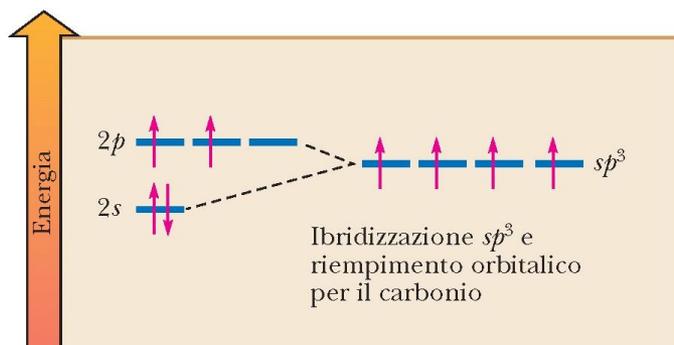
C_1 metano
 C_3 propano
 C_5 pentano
 C_7 eptano
 C_9 nonano
 C_{11} undecano

C_2 etano
 C_4 butano
 C_6 esano
 C_8 ottano
 C_{10} decano
 C_{12} dodecano

H_3C-CH_3 formula compatta

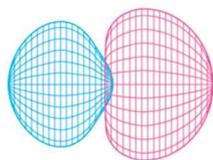
C_2H_6 formula brutta o molecolare

Negli alcani gli atomi di C sono sempre ibridizzati sp^3



Metano

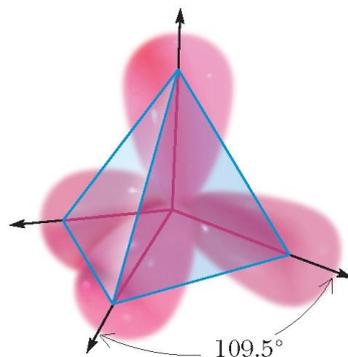
Rappresentazione computerizzata



Rappresentazione grafica



(a) Un orbitale sp^3



(b) Quattro orbitali sp^3 disposti secondo i vertici di un tetraedro



(c)

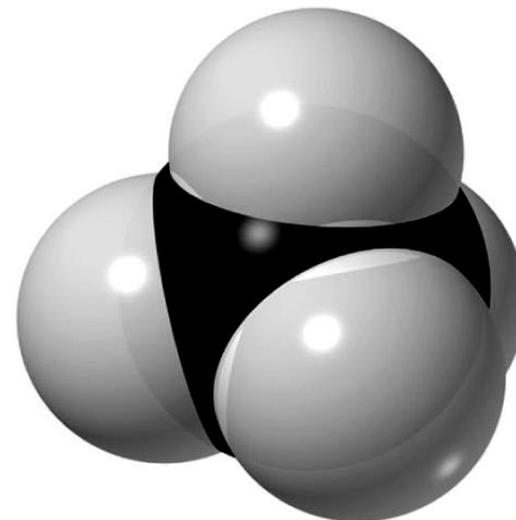
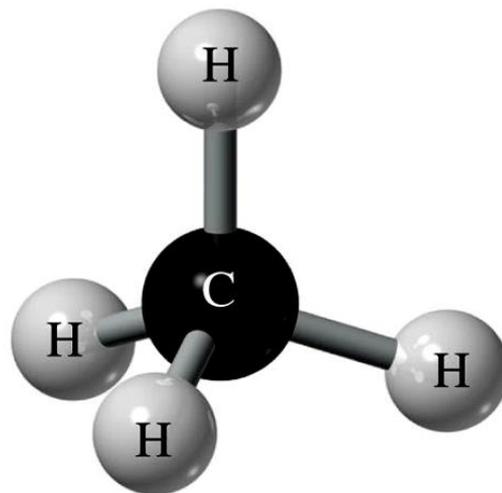
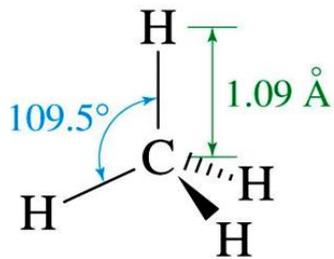
FIGURA 1.12

Orbitali ibridi sp^3 .

(a) Rappresentazione computerizzata e grafica degli orbitali ibridi sp^3 .

(b) Rappresentazione tridimensionale dei quattro orbitali ibridi sp^3 centrati su un atomo e diretti secondo i vertici di un tetraedro regolare. (c) Se quattro palloncini di dimensioni e forma simili vengono legati insieme, assumono spontaneamente una geometria tetraedrica.

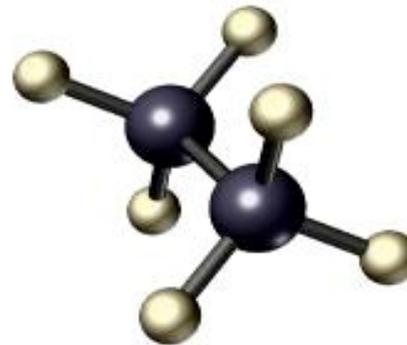
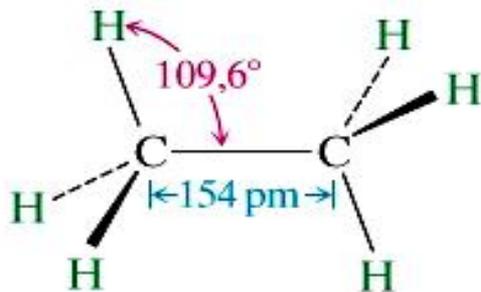
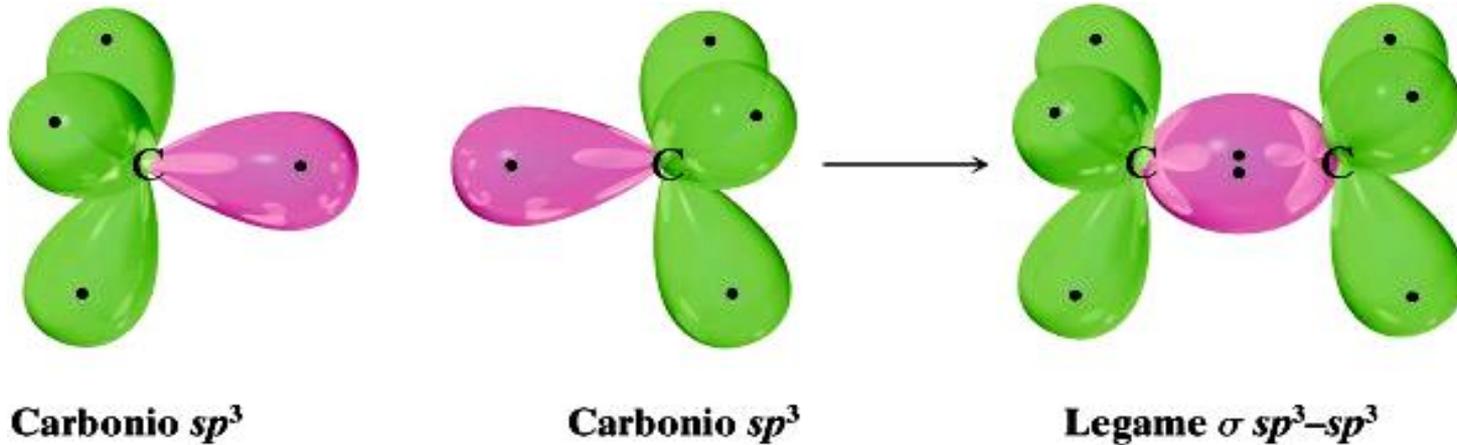
© Cengage Learning/Charles D. Winters



P. e. = $-162 \text{ }^\circ\text{C}$ a 760 mm Hg
Energia di legame C-H = 104 kcal/mole

Lunghezza del legame C-H = 1.10 \AA

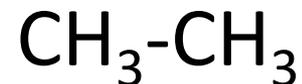
LEGAMI σ NELL'ETANO C_2H_6



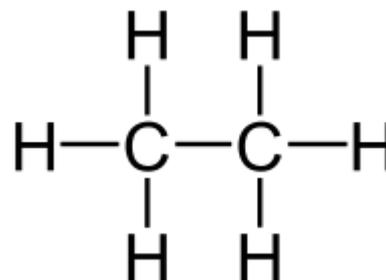
Legame C-C stabile

ETANO C_2H_6

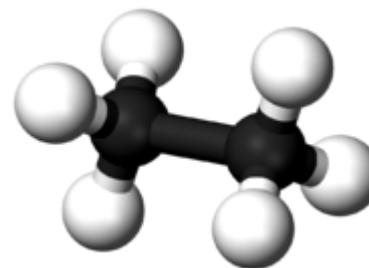
- Formula compatta



- Formula estesa



- Struttura tridimensionale



P.e.= $-88^{\circ}C$

Legame C-C: 1,53 Å 88 kcal/mol

Legame C-H: 1,12 Å 98 kcal/mol

PROPANO C₃H₈

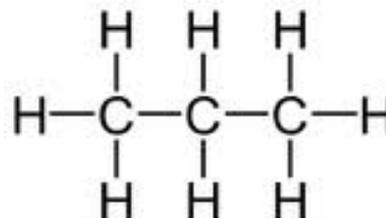
- Formula compatta



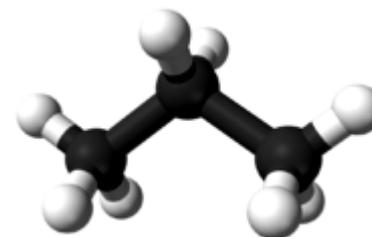
-CH₃ = carbonio primario

-CH₂- = carbonio secondario

- Formula estesa



- Struttura tridimensionale



P.e. = - 42°C

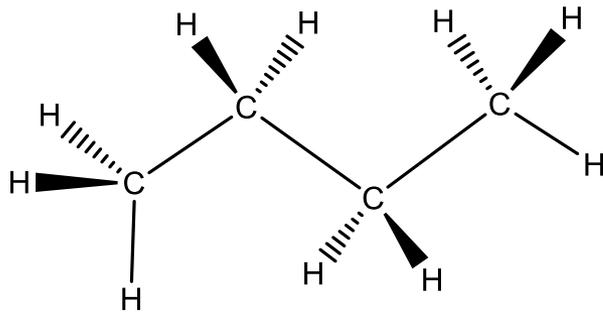
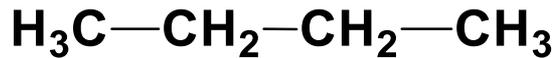
Energia legame C-H su C primario = 98 kcal/mol

Energia legame C-H su C secondario = 95 kcal/mol

Isomeria costituzionale

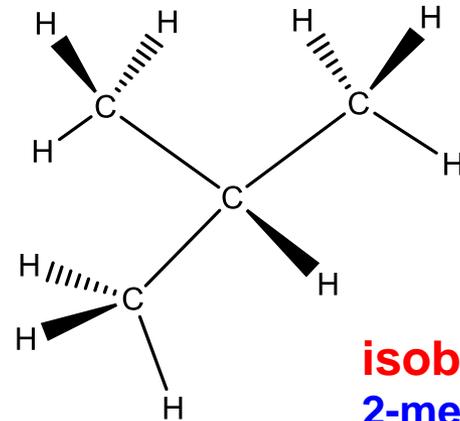
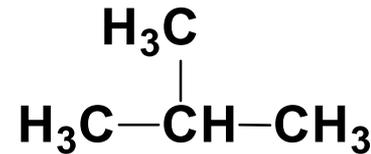
Mentre per composti come CH_4 , $\text{CH}_3\text{—CH}_3$, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ vi è un solo modo per unire tra loro gli atomi di C, a partire dal Butano (C_4H_{10}) esiste **isomeria costituzionale**

Es. C_4H_{10} **BUTANO**



butano

p.eb = $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$



isobutano
2-metil-propano

p.eb = $-11.6\text{ }^\circ\text{C}$

Gli **isomeri costituzionali** (o **di struttura**) hanno **stessa formula molecolare** (bruta) ma diverso modo con cui gli atomi sono connessi tra loro, **diversa struttura**.

Hanno diverse proprietà chimiche e fisiche.

$3\text{C (1}^\circ) + 1\text{C (3}^\circ)$: C-H $1^\circ = 98\text{ kcal/mol}$ C-H $3^\circ = 92\text{ kcal/mol}$

Energia Legami C-H: $\text{CH}_4 > \text{C-H } 1^\circ > \text{C-H } 2^\circ > \text{C-H } 3^\circ$

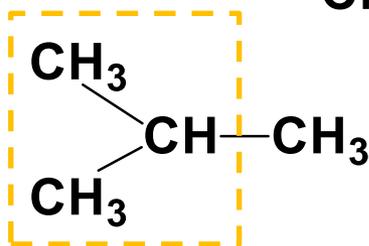
Nomi comuni degli alcani

Per alcani semplici fino a C5



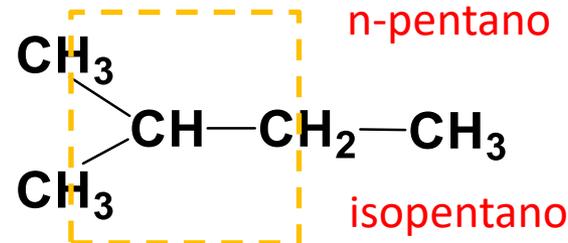
n-butano

isobutano

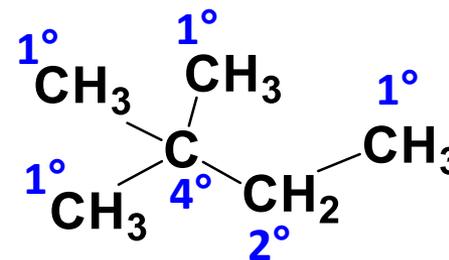
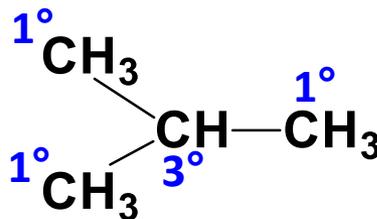
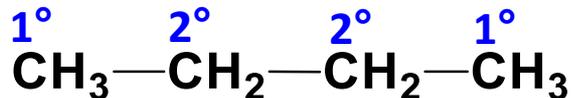


n-pentano

isopentano



Classificazione degli atomi di C e H



1° = **primario** (se attaccato ad un solo altro C)

2° = **secondario** (se attaccato a due C)

3° = **terziario** (se attaccato a tre C)

4° = **quaternario** (se attaccato a quattro C)

Per gli H, sono 1° , 2° o 3° rispettivamente se sono attaccati a Carboni 1° , 2° o 3°

PENTANO C₅H₁₂

3 Isomeri di catena:

1: Catena Lineare

2: Catena C₄ + C₁

3: Catena C₃ + 2C

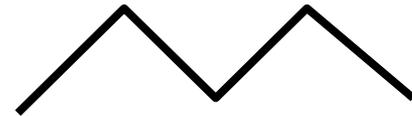
1- n-Pentano:



P.e. = 36 °C



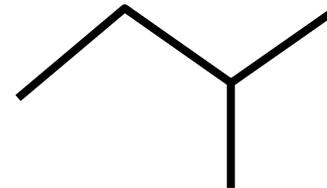
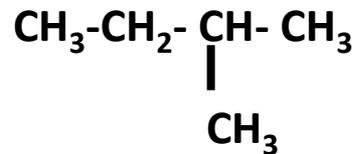
2 C primari 3 C secondari



2 - Isopentano: CH₃-CH-CH₂-CH₃

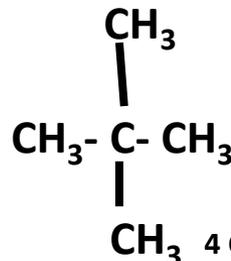


P.e. = 28 °C



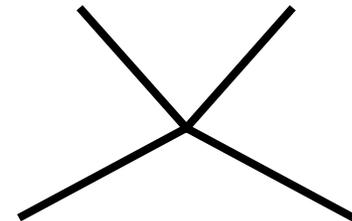
3 C primari 1 C secondari 1 C terziario

3 - Neopentano:



P.e. = 9.5 °C

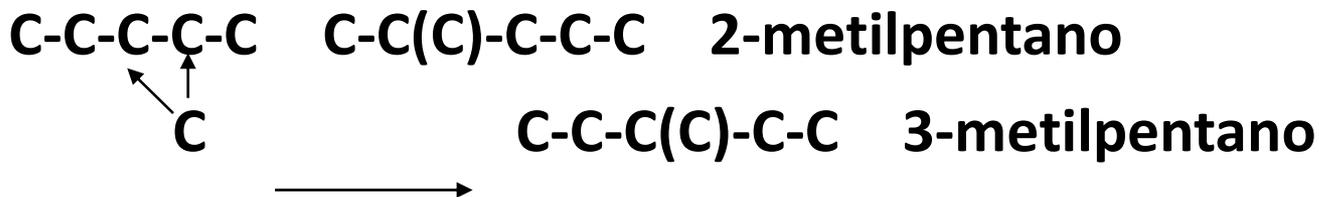
4 C primari 1 C quaternario



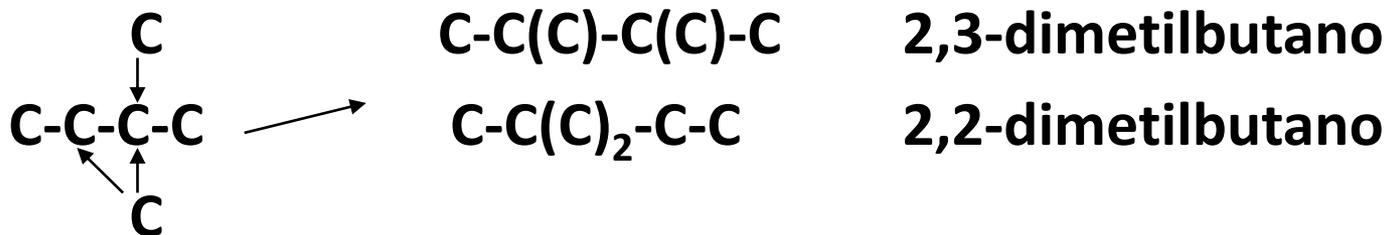
ESANO C_6H_{14}

- Catena lineare: C-C-C-C-C-C n-esano

- Catene ramificate C_5 lineari + 1C



- Catene ramificate C_4 lineari + 2C



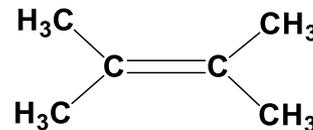
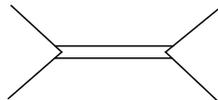
Gli isomeri strutturali aumentano all'aumentare del numero di atomi di carbonio.

Rappresentazioni a linee e vertici

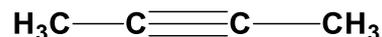
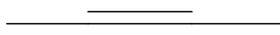
Ogni vertice è un atomo di C

Ogni linea è un legame C-C

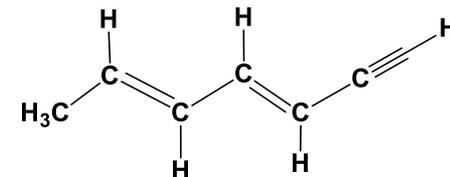
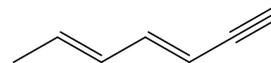
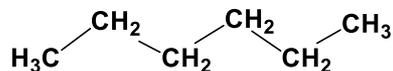
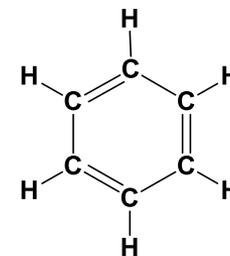
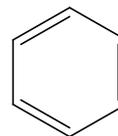
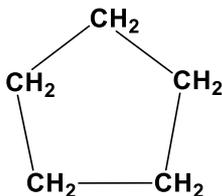
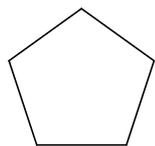
Doppi legami $C=C$



Tripli legami $C\equiv C$



Gli H sono omessi (per semplificare le formule) e sono in numero pari al complemento a 4 (es. un C con 2 legami ha due H, un C con 3 legami ha un solo H)



Esercizio: ISOMERI DI CATENA EPTANO C_7H_{16}

Ricavare seguendo una logica sistematica i 9 isomeri

- Catena lineare 1
- C6 + C1 2
- C5 + C2 5
- C4 + C3 1

Numero di isomeri

C = 5	3
C = 10	75
C = 15	4347
C = 20	366.319
C = 25	36.797.588
C = 30	4.111.846.763
C = 40	62.419.178.805.831

Nomenclatura degli Alcani

Sistema IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)

1. Composti non ramificati:

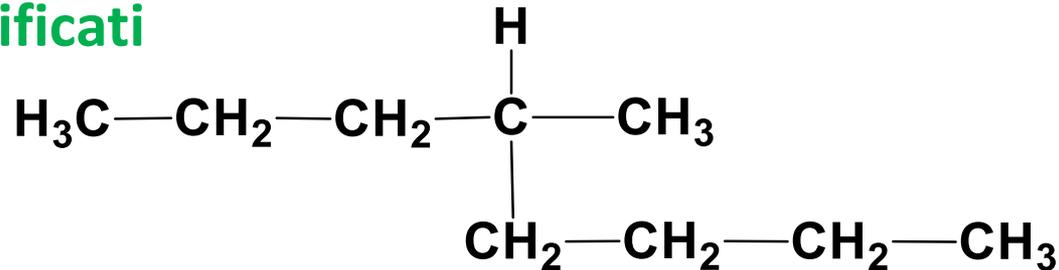
Es.: metano, etano, propano...

prefisso + suffisso

Indica il n.
di atomi di C

- ano Indica la classe
di composti: Alcani saturi

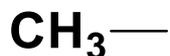
2. Composti ramificati



- si prende la catena di atomi di C più lunga **ottano**
- si mettono i sostituenti con la relativa posizione **4-metil**
contare dall'estremità che dà la posizione del sostituito più bassa
- Nome IUPAC **4-metil-ottano**
- Se ci sono sostituenti uguali **2,4-dimetil.....**
- Se ci sono sostituenti diversi metterli in ordine alfabetico **_etil-_metil...**
e poi si numera la catena in modo da dare il numero più basso al primo sostituito **3-etil-5-metil...**
- Non si considera l'ordine alfabetico per i prefissi di-, tri-, tetra,....
- I prefissi sec-, terz- che sono delle abbreviazioni non si considerano, mentre iso- si considera

Gruppi alchilici struttura e nomenclatura

- Sono quei gruppo che derivano da un alcano per rimozione di un idrogeno e sono spesso abbreviati con **R-**
- Prendono il suffisso **_ile**



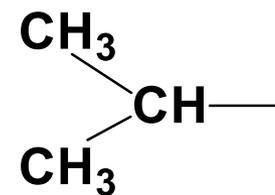
metile



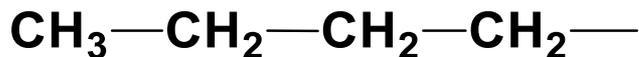
etile



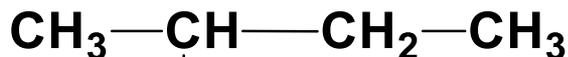
propile



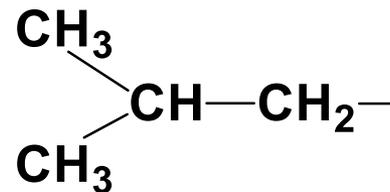
isopropile



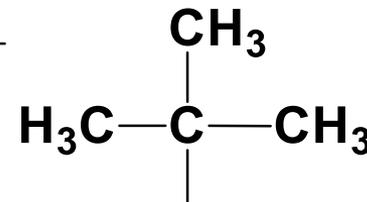
n-butile



sec-butile



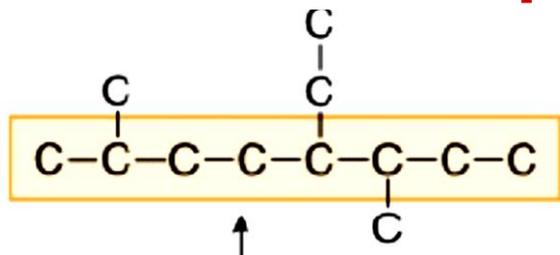
isobutile



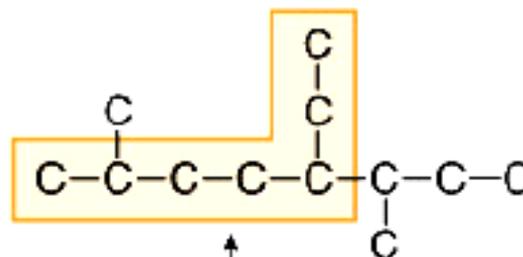
terz-butile

NOMENCLATURA: PROCEDURA

1. Trova la catena principale e metti il suffisso

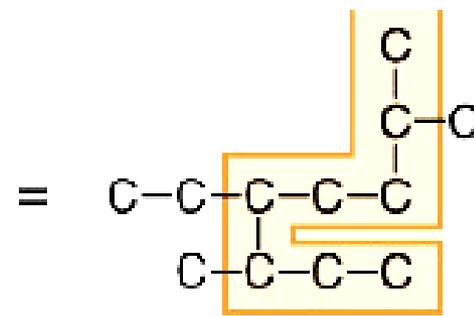
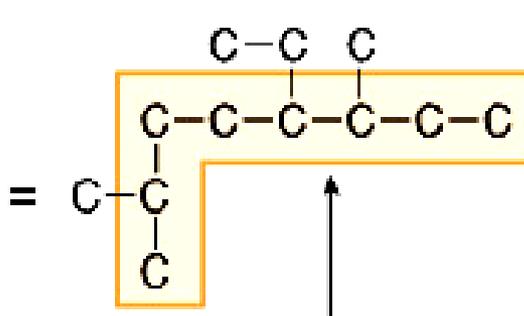
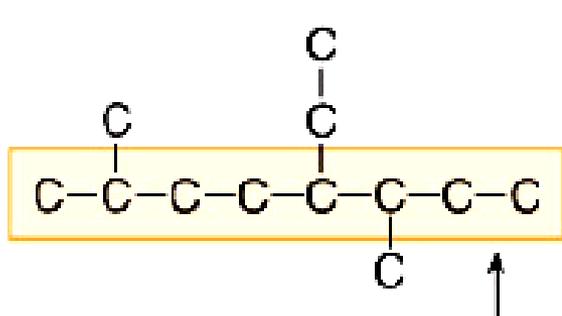


Corretto (8C)



Sbagliato (7C)

Nota che non ha importanza se la catena non è diritta

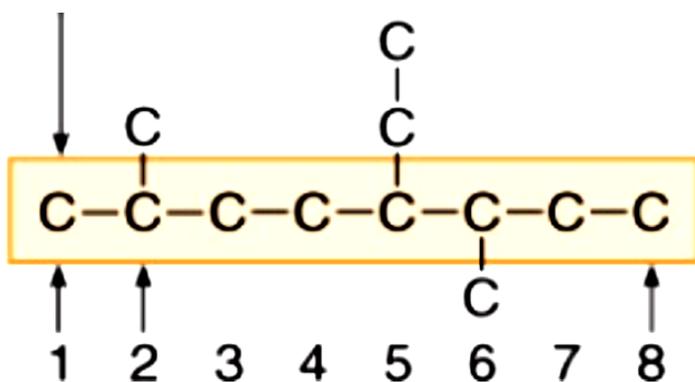


Hanno tutte 8C

2. Numera gli atomi di C sulla catena in modo che il primo sostituente abbia il numero più basso

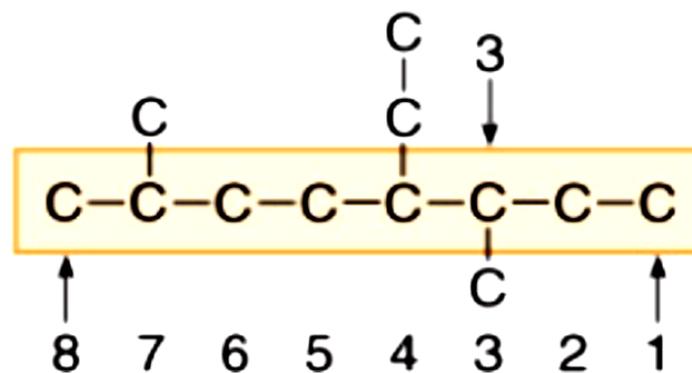
corretto

la numerazione
inizia qui



primo sostituente sul C2

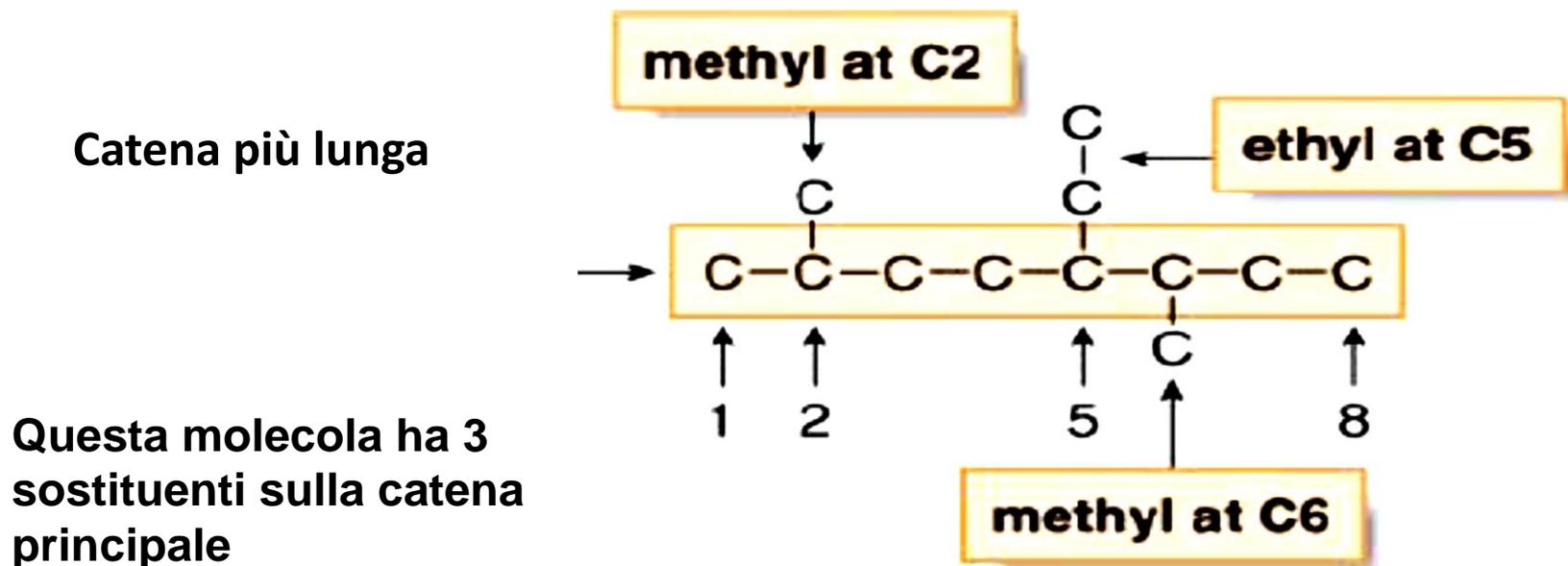
sbagliato



primo sostituente sul C3

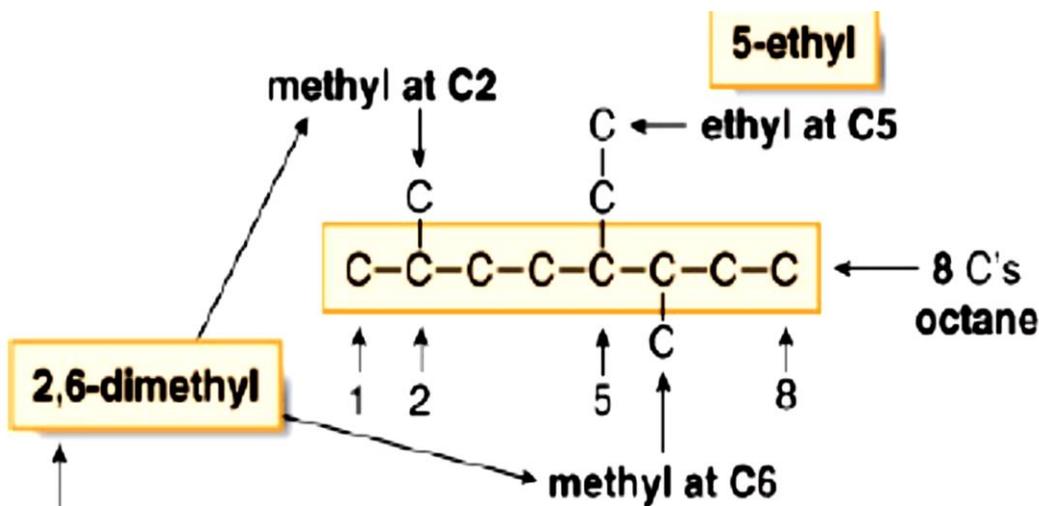
3. Nome e numero ai sostituenti

- Assegna il nome ai sostituenti come gruppi alchilici
- Ogni sostituente deve avere il proprio numero (posizione sulla catena)
- Se 2 o più sostituenti sono legati alla catena usano i prefissi per indicare quanti sono: di- per 2, tri- per 3, tetra- per 4, penta- per 5 e così via.



4. Combina la posizione, il numero e il nome dei sostituenti con la catena principale

- Il nome dei sostituenti precede il nome della catena
- Assegna il nome ai sostituenti
- Il nome dei sostituenti viene preceduto dal numero in cui è posizionato sulla catena
- Separa i numeri con virgole e lettere dai numeri con trattini



Sostituenti + catena + suffisso

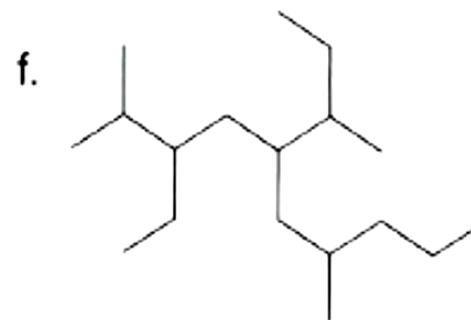
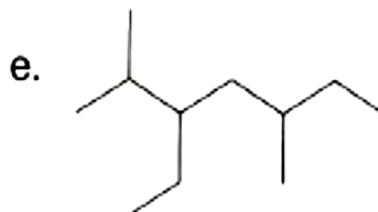
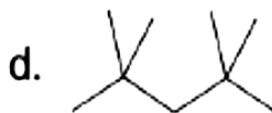
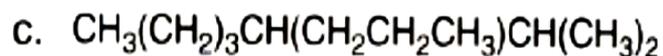
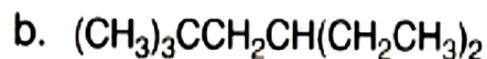
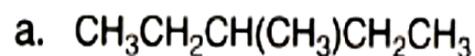
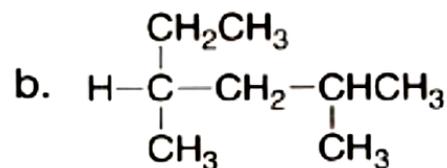
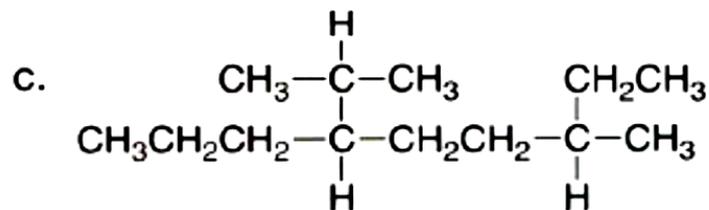
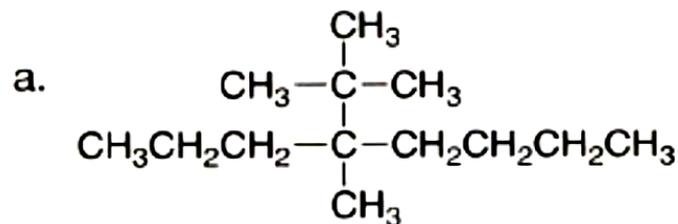
5-**e**til-2,6-**d**imetil + ott + ano

Ordine alfabetico

5-**e**til-2,6-**d**imetilottano

Ogni gruppo metile deve avere il proprio numero

ESERCIZI: Assegna il nome indicando anche C primari, secondari e terziari e quaternari



ISOMERIA E PROPRIETA' CHIMICO FISICHE

La struttura molecolare, lineare o ramificata degli isomeri, è responsabile della diversa energia delle interazioni intermolecolari di Van der Waals con altre molecole.

Ad esempio i **punti di ebollizione dei n-alcani sono più alti** di quelli osservati con i corrispondenti isomeri a catena ramificata.

Questo può essere spiegato con le **maggiori energie nelle Forze di dispersione di London** (dipolo istantaneo - dipolo indotto) **dovute ad una più elevata area superficiale** e maggiore complementarità esistente fra catene di tipo lineare con conseguente maggior numero di queste interazioni con isomeri lineari.

I punti di ebollizione e di fusione degli alcani aumentano all'aumentare dei Pesì Molecolari (es. Esano - liquido)

1- n-Pentano: PM = 72.15 P.e. = 36 °C



2 - Isopentano: PM = 72.15 P.e. = 28 °C



3 - Neopentano: PM = 72.15 P.e. = 9.5 °C



Proprietà fisiche degli alcani

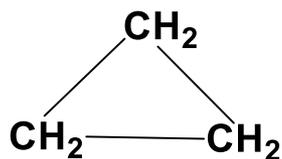
Composto	Formula	Punto di ebollizione (P.e.)	Punto di fusione (P.f.)
pentano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36 °C	-130 °C
esano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	69 °C	-95 °C
eptano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	98 °C	-91 °C
ottano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	126 °C	-57 °C
nonano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	151 °C	-54 °C
decano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	174 °C	-30 °C
tetrametilbutano	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	106 °C	+100 °C

Cicloalcani

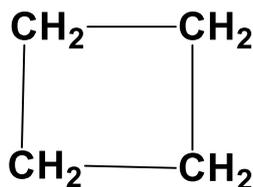
Idrocarburo ciclico: contiene atomi di C uniti per formare un anello. Da un minimo di 3 atomi fino a 30+

Cicloalcano: idrocarburo ciclico saturo (senza doppi o tripli legami)

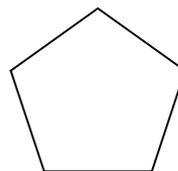
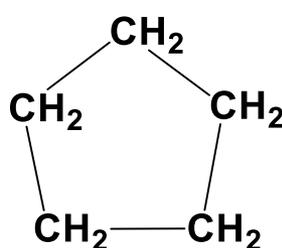
C_nH_{2n} (se c'è un solo ciclo)



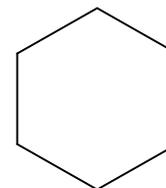
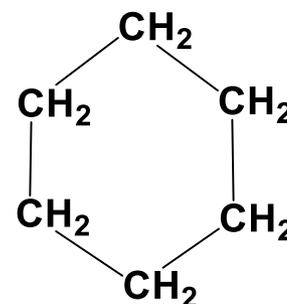
Ciclopropano



Ciclobutano



Ciclopentano

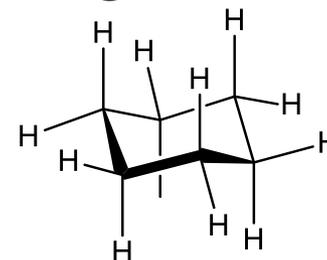


Cicloesano

molto comuni
in natura

Cicloalcani si possono rappresentare anche con poligoni regolari ma **NON sono piatti!!!**

Cicloesani nella conformazione a sedia



Cicloalcani - C_nH_{2n} ($n \geq 3$)

[Alcani – C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$)]

Calcolo dei “**Gradi di insaturazione**” indice della deficienza di idrogeni = n° anelli + n° doppi legami) dalla formula molecolare

Formula generale di un alcano:

C_nH_{2n+2} ...dove n è un numero intero (C_6H_{14} , C_5H_{12})

Per un Cicloalcano:

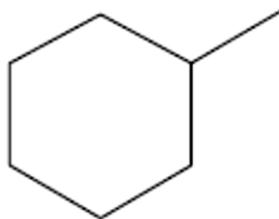
C_nH_{2n} (C_6H_{12} , C_5H_{10})

Per i cicloalcani, i due idrogeni “mancanti” sono riferiti ad un “grado di insaturazione” (un anello).

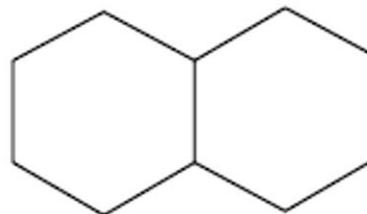
C_6H_{12} (confronta con alcano C_6H_{14})

...un grado di insaturazione (un anello o un doppio legame)

Calcolare il grado di insaturazione del seguente composto:



Metilcicloesano: C_7H_{14} (vs C_7H_{16} $\Delta = 2 H$)
...un grado di insaturazione

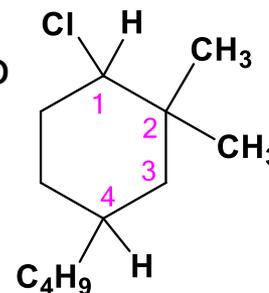


Decalina: $C_{10}H_{18}$ (vs $C_{10}H_{22}$ $\Delta = 4 H$)
...due gradi di insaturazione

Esercizio: Il Benzene ha formula C_6H_6 . Calcolare il numero di insaturazioni presenti in questa molecola.

Nomenclatura dei cicloalcani

- ciclo...ano
 - con un solo sostituito è inutile mettere il numero
 - con due sostituenti, si mettono in ordine alfabetico e si inizia a contare dal più basso in ordine alfabetico
 - con tre sostituenti, si numerano gli atomi dell'anello individuando la terna di numeri più bassa e poi si mettono in ordine alfabetico
- cicloesano
 - metilcicloesano
 - 1-etil-3-propilcicloesano



• 4-butyl-1-cloro-2,2-dimetil cicloesano

Nomenclatura IUPAC GENERALE

1. **prefisso**: n. di atomi di carbonio

met_, et_, prop_, ...

2. **infisso**: tipo dei legami C C

an solo C-C
en uno o più C=C
in uno o più C≡C

3. **suffisso**: indica la classe

_o, _e idrocarburo
_olo alcol
_ale aldeide
_one chetone
acido _oico acidi carbossilici

STABILITA' RELATIVA DEI CICLOALCANI

I cicloalcani costituiscono una **serie omologa**; ogni membro della serie differisce da quello immediatamente precedente per un $-\text{CH}_2-$. La reazione di combustione di un cicloalcano può essere così formulata



Siccome i cicloalcani non sono isomeri tra loro, il loro calore di combustione non può essere paragonato direttamente. Possiamo però calcolare la quantità di calore sviluppata per ogni (CH_2) .

Così le stabilità dei cicloalcani possono essere direttamente paragonate come riportato in tabella 4.7

TABLE 4.7 Heats of combustion of cycloalkanes

CYCLOALKANE (CH ₂) _n	<i>n</i>	HEAT OF COMBUSTION		HEAT OF COMBUSTION PER CH ₂ GROUP	
		(kcal mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)	(kcal mol ⁻¹)	(kJ mol ⁻¹)
Cyclopropane	3	499.8	2091	166.6	697.5
Cyclobutane	4	655.9	2744	164.0	686.2
Cyclopentane	5	793.5	3220	158.7	664.0
Cyclohexane	6	944.5	3952	157.4	658.6
Cycloheptane	7	1108.2	4636.7	158.3	662.3
Cyclooctane	8	1269.2	5310.3	158.6	663.6
Cyclononane	9	1429.5	5981.0	158.8	664.4
Cyclodecane	10	1586.0	6635.8	158.6	663.6
Cyclopentadecane	15	2362.5	9984.7	157.5	659.0
Unbranched alkane				157.4	658.6

Physical Properties of Alkanes and Cycloalkanes

Compounds	Bp, °C	Mp, °C	Density, d_4^{20} , g ml ⁻¹
propane	-42	-187	0.580 ^a
cyclopropane	-33	-127	0.689 ^a
butane	-0.5	-135	0.579 ^b
cyclobutane	13	-90	0.689 ^b
pentane	36	-130	0.626
cyclopentane	49	-94	0.746
hexane	69	-95	0.659
cyclohexane	81	7	0.778
heptane	98	-91	0.684
cycloheptane	119	-8	0.810
octane	126	-57	0.703
cyclooctane	151	15	0.830
nonane	151	-54	0.718
cyclononane	178	11	0.845

I Cicloalcani presentano un punto di ebollizione, un punto di fusione ed una densità molto più alti rispetto ai corrispondenti alcani lineari -> Interazioni intermolecolari di London più forti.

^aAt -40°

^bUnder pressure.

Reattività dei cicloalcani

- Sono più reattivi degli alcani

Per esempio

Per gli alcani non ciclici $\Delta H_{\text{comb.}} = 157,4 \text{ kcal/mol}$

Il ciclopropano ha ΔH_{comb} circa 9 kcal/mol superiore e il ciclobutano 7 kcal/mol superiore.

(vedi tabella Energia combustione cicloalcani)

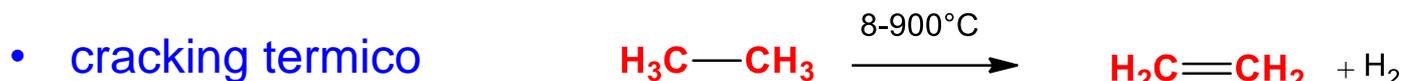
Questo è conseguenza dell'energia di tensione

PROPRIETA' FISICHE DI ALCANI E CICLOALCANI

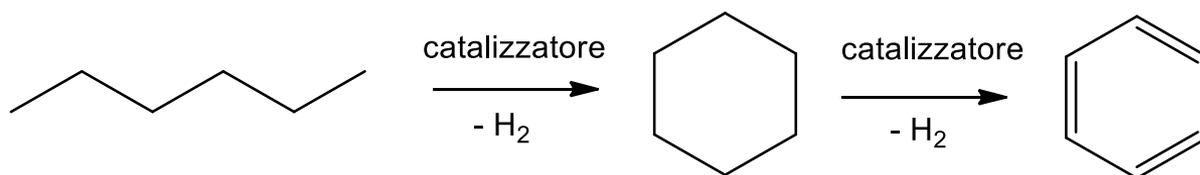
- Sono **gas, liquidi o solidi** a seconda del valore di P.M. Questo perché quando aumenta il P.M. aumentano anche le forze di attrazione intermolecolari (forze di dispersione)
- A parità di peso P.M., maggiore è la ramificazione minore è il punto di ebollizione dei composti

Fonti di alcani e cicloalcani

- **gas naturale** metano (90-95%), etano (5-10%)



- **petrolio**
 - raffinazione
 - reforming catalitico



- **benzine** C₆-C₁₂ ottani (100% isottano – 0% n-eptano)
2,2,4-trimetilpentano

