

cyclobutane

Capitolo 3 di Brown e Poon

Unità didattica 2

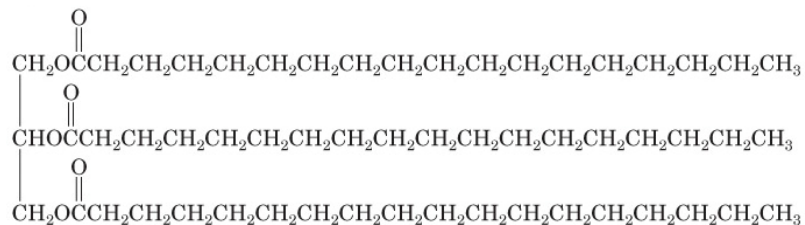
**Gli alcani
(o idrocarburi saturi
o idrocarburi alifatici
o paraffine)**

**Nomenclatura,
Proprietà fisiche e
strutturali**

- Gli alcani sono idrocarburi contenenti solo legami singoli (per cui sono completamente “saturi”)
- formula generale: C_nH_{2n+2}

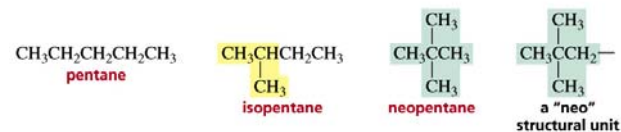
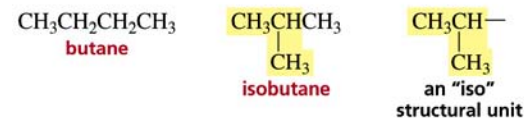
name	Kekulé structure	condensed structure	ball-and-stick model
methane	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	CH_4	
ethane	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	CH_3CH_3	
propane	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	
butane	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ & & & \\ \text{H}-\text{C} & -\text{C} & -\text{C} & -\text{C}-\text{H} \\ & & & \\ \text{H} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \end{array}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	

Gli alcani sono anche detti idrocarburi alifatici



Esempio di struttura di un grasso animale

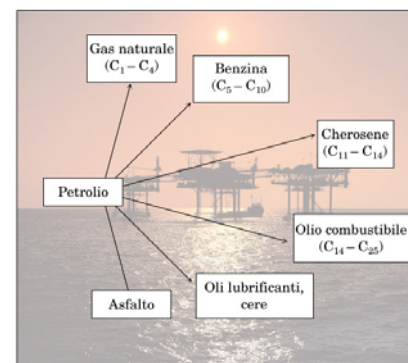
- Gli “isomeri costituzionali” o “isomeri di struttura” hanno la stessa formula molecolare bruta ma hanno diverse connessioni tra gli atomi



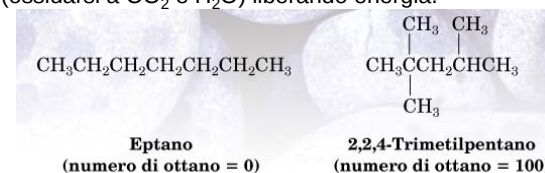
Nome IUPAC dei primi 20 alcani a catena lineare

radice	N° atomi di C	<u>desinenza</u>	radice	N° atomi di C	<u>desinenza</u>
met-	1	<u>-ano</u>	undec-	11	<u>-ano</u>
et-	2	"	dodec-	12	"
prop-	3	"	tridec-	13	"
but-	4	"	tetradec-	14	"
pent-	5	"	pentadec-	15	"
es-	6	"	esadec-	16	"
ept-	7	"	eptadec-	17	"
ott-	8	"	ottadec-	18	"
non-	9	"	nonadec-	19	"
dec-	10	"	eicos-	20	"

Il petrolio è prevalentemente una miscela di idrocarburi (ed altre molecole)



Gli idrocarburi alifatici, o paraffine, subiscono poche reazioni, ma possono fare combustione (ossidarsi a CO₂ e H₂O) liberando energia.

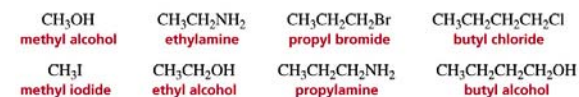


Sistema di nomenclatura IUPAC

(International Union of Pure and Applied Chemistry)



Nomenclatura dei sostituenti alchilici



Diversi tipi di carboni ed idrogeni

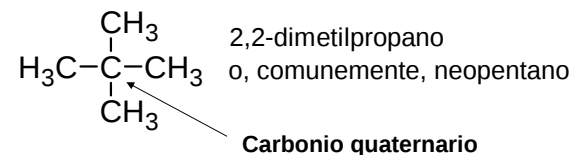
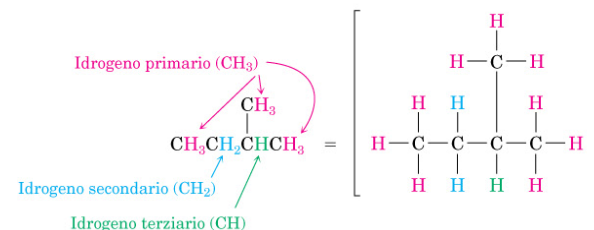
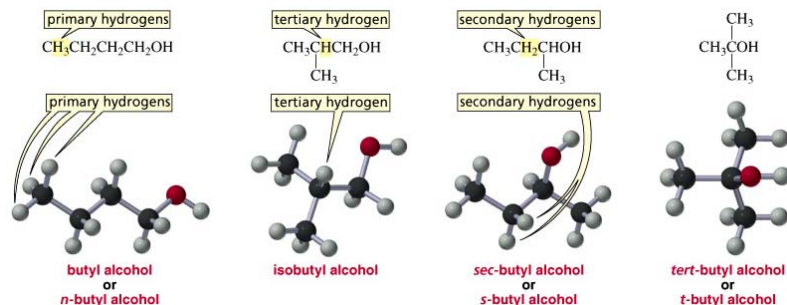
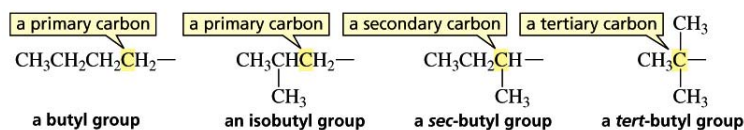
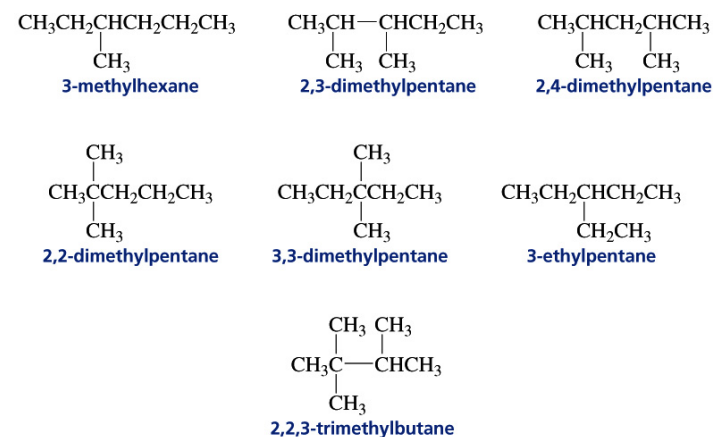


Table 2.2 Names of Some Alkyl Groups

methyl	CH_3-	sec-butyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$
ethyl	CH_3CH_2-		
propyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$		
isopropyl	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)-$	tert-butyl	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
butyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	pentyl	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
isobutyl	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$	isopentyl	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2-$

- Un composto può avere più di un nome, ma un nome deve identificare solo un composto

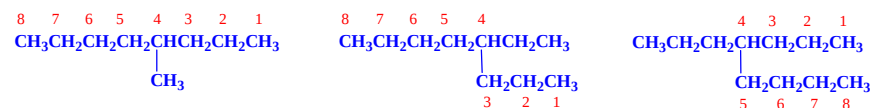
C_7H_{16} può essere ciascuno dei seguenti:



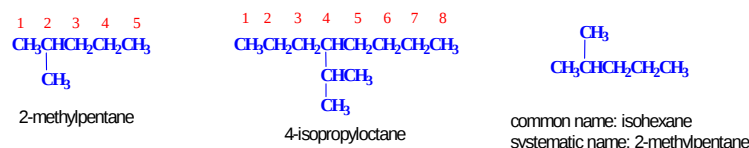
Nella pratica i nomi comuni spesso sopravvivono e prevalgono

Nomenclatura degli alcani

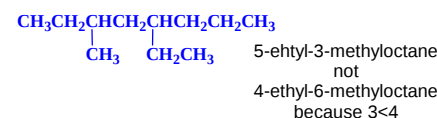
1. Determina il numero dei carboni nell'idrocarburo principale (la catena più lunga)



2. Attribuisce una numerazione progressiva nella catena in modo che i sostituenti abbiano il numero più basso possibile

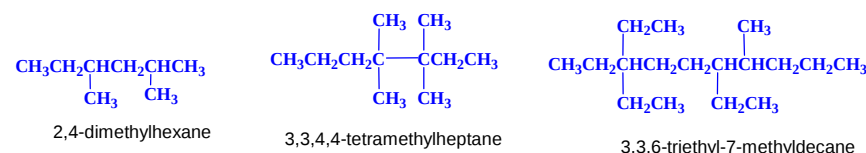


3. Numera i sostituenti in modo che si ottenga il più basso numero possibile per il sostituito del composto

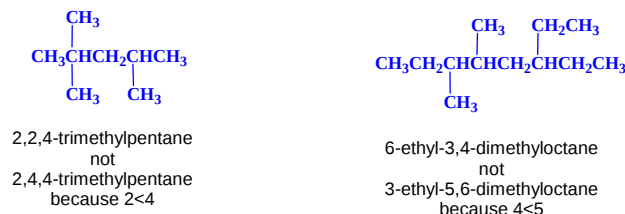


(I sostituenti sono elencati in ordine alfabetico – 'tert-butile' e 'sec-butile' iniziano entrambi con la 'b,' isobutile con la 'i.')

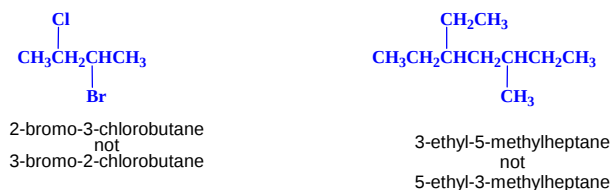
4. Assegna i numeri più bassi possibili per tutti i sostituenti



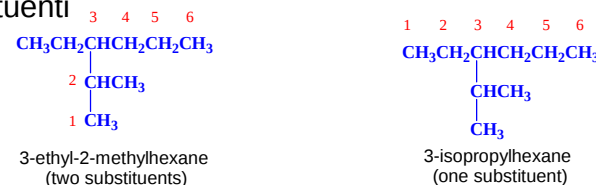
5. Quando entrambe le direzioni portano allo stesso numero inferiore per uno dei sostituenti, scegli la direzione che dia il numero più basso possibile per uno dei sostituenti rimanenti



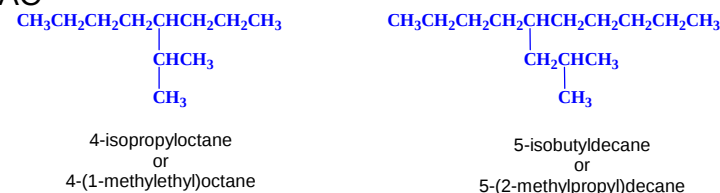
6. Se ottieni lo stesso numero in entrambi le direzioni, il primo gruppo (in ordine alfabetico) riceve il numero più basso



7. Nel caso di due catene idrocarburiche possibili con lo stesso numero di carboni, scegli quella con il più alto numero di sostituenti

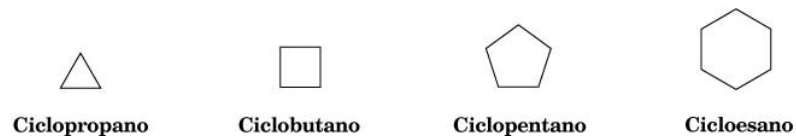


8. Si utilizzano alcune nomenclature comuni anche nel sistema IUPAC

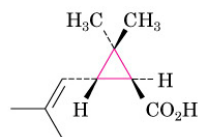


I cicloalcani (o idrocarburi aliciclici)

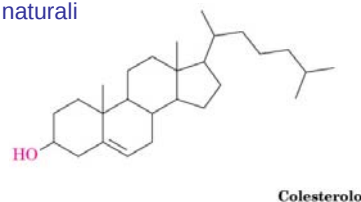
Sono idrocarburi formati da soli legami singoli, ma contenenti un tipo di insaturazione, la chiusura ad anello. La formula generale è C_nH_{2n} (come per gli alcheni, insaturi a causa di un doppio legame)



Sono presenti anche nei prodotti naturali



Acido crisantemico



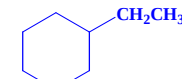
Colesterolo

Denominazione dei cicloalcani

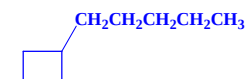
1. Non serve attribuire un numero se c'è un solo sostituito sull'anello



methylcyclopentane

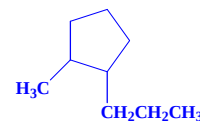


ethylcyclohexane

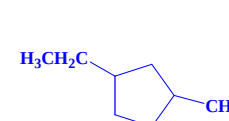


1-cyclobutylpentane

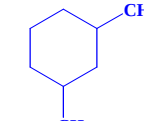
2. Due sostituenti sono elencati in ordine alfabetico



1-methyl-2-propylcyclopentane

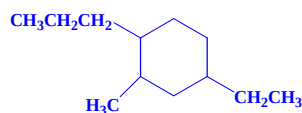


1-ethyl-3-methylcyclopentane

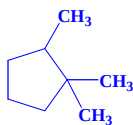


1,3-dimethylcyclohexane

3. Se ci sono più di due sostituenti, ...



4-ethyl-2-methyl-1-propylcyclohexane
not
1-ethyl-3-methyl-4-propylcyclohexane
because 2<3
not
5-ethyl-1-methyl-2-propylcyclohexane
because 4<5



1,1,2-trimethylcyclopentane
not
1,2,2-trimethylcyclopentane
because 1<2
not
1,1,5-trimethylcyclopentane
because 2<5

TABELLA 3.1 Struttura di alcuni comuni gruppi funzionali

Nome della famiglia	Struttura del gruppo funzionale*	Esempi semplici	Desinenza del nome
Alcano	(Contiene solo legami singoli C—H e C—C)	CH_3CH_3	-ano Etano
Alchene	$C=C$	$H_2C=CH_2$	-ene Etere (Etilene)
Alchino	$C\equiv C$	$H-C\equiv C-H$	-ino Etino (Acetilene)
Arene			nessuna Benzene
Alogenuro	$C-X$ (X = F, Cl, Br, I)	H_3C-Cl	nessuna Clorometano
Alcol	$C-OH$	H_3C-OH	-olo Metanolo
Etere	$C-O-C$	$H_3C-O-CH_3$	-etere Dimetiletere
Ammine	$C-NH_2$ $C-NH$ $C-N$	H_3C-NH_2	-ammina Metilammina
Nitrile	$C\equiv N$	$H_3C-C\equiv N$	-nitrile Etanonitrile (Acetonitrile)
Nitro	$C-NO_2$	H_3C-NO_2	nessuna Nitrometano
Solfuro	$C-S-C$	$H_3C-S-CH_3$	-solfuro Dimetilsolfuro
Solfossido	$C-S(=O)-C$	$H_3C-S(=O)-CH_3$	-solfossido Dimetilsolfossido

Indicazioni generali
per il riconoscimento
e la nomenclatura di
alcuni comuni gruppi
funzionali

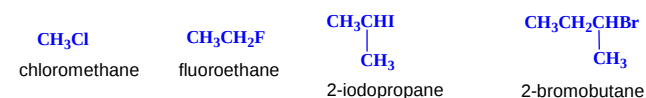
TABELLA 3.1 (continuazione)

Nome della famiglia	Struttura del gruppo funzionale*	Esempi semplici	Desinenza del nome
Solfone		$\text{H}_3\text{C}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$	<i>-solfone</i> Dimetilsolfone
Tiolo		$\text{H}_3\text{C}-\text{SH}$	<i>-tiolo</i> Metanttiolo
Carbonile			
Aldeide		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	<i>-ale</i> Etanale (Acetaldeide)
Chetone		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	<i>-one</i> Propanone (Acetone)
Acido carbossilico		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	<i>-acido -oico</i> Acido etanoico (Acido acetico)
Etere		$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$	<i>-oite</i> Metil etanoato (Metil acetato)
Ammide		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	<i>-ammide</i> Etanammide (Acetammide)
Cloruro di un acido carbossilico		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{Cl}$	<i>-oile cloruro</i> Etanolo cloruro (Acetile cloruro)
Anidride di un acido carbossilico		$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	<i>-anidride -oica</i> Anidride etanoica (Anidride acetica)

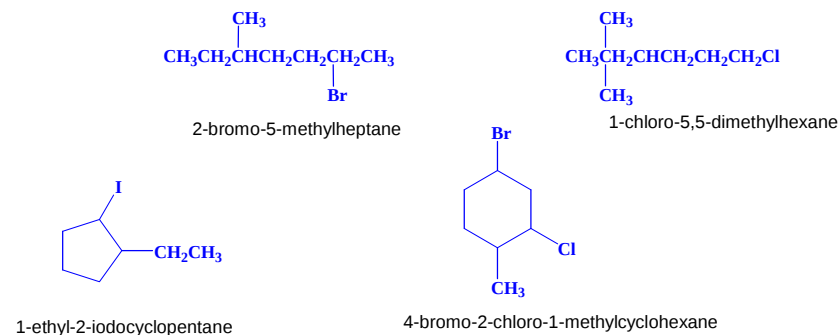
*I legami le cui connessioni non sono specificate si suppongono attaccati ad atomi di carbonio o di idrogeno nella restante parte della molecola.

Una delle più importanti ed utili principi guida della chimica organica è che le proprietà e la reattività di una molecola possono essere razionalizzate in funzione dei gruppi funzionali in essa presenti

Nomenclatura degli alogenuri alchilici



Nel sistema IUPAC, gli alogenuri alchilici sono denominati come alcani sostituiti



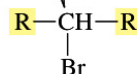
Tipi diversi di alogenuri alchilici

a primary carbon



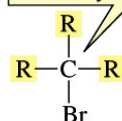
a primary alkyl halide

a secondary carbon



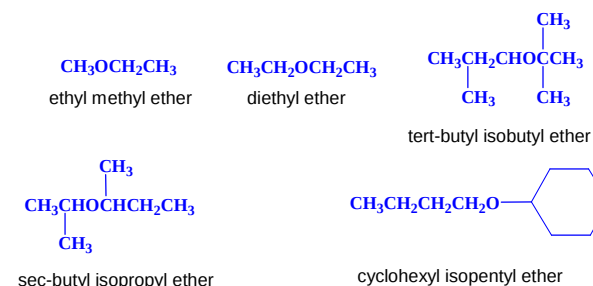
a secondary alkyl halide

a tertiary carbon

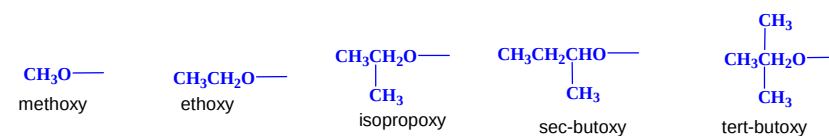


a tertiary alkyl halide

Nomenclatura degli eteri



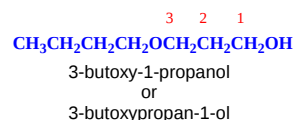
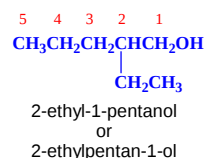
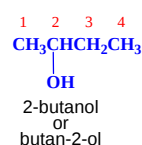
Come sostituenti:



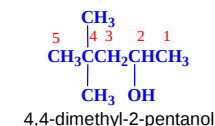
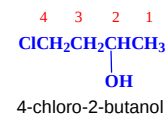
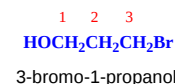
Nomenclatura degli alcoli

- In un alcol, l'OH è un gruppo funzionale
- Un gruppo funzionale è il centro di reattività di una molecola

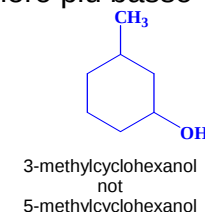
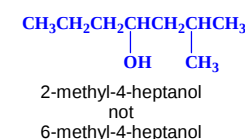
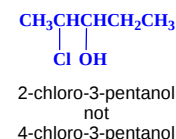
1. Determina la catena idrocarburica madre che contenga il gruppo funzionale



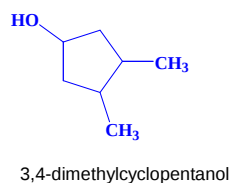
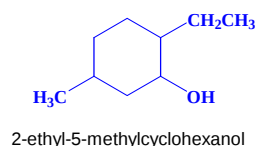
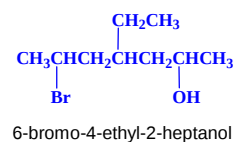
2. Il suffisso del gruppo funzionale dovrebbe ricevere il numero più basso



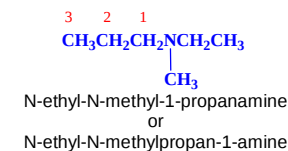
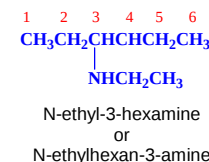
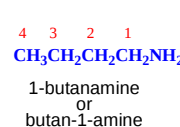
3. Quando c'è sia un suffisso di gruppo funzionale che un sostituito, il gruppo funzionale riceve il numero più basso



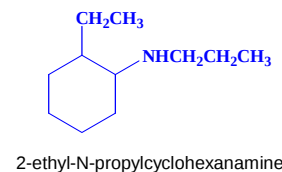
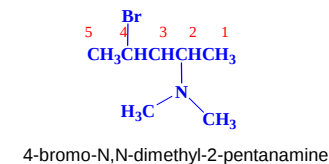
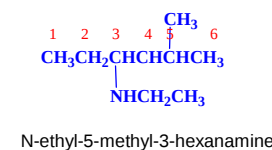
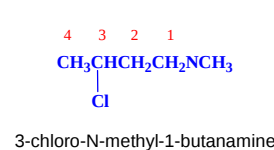
4. Se c'è più di un sostituito, i sostituiti sono elencati in ordine alfabetico



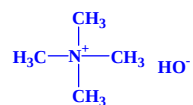
Nomenclatura delle Ammine



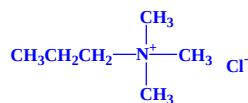
I sostituenti sono elencati in ordine alfabetico e un numero o 'N' è assegnato a ciascuno



Nomenclatura dei Sali di ammonio quaternario



tetramethylammonium hydroxide

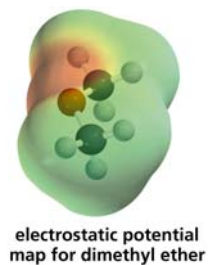
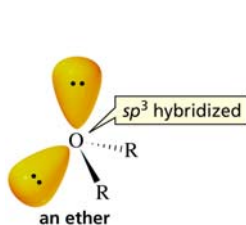
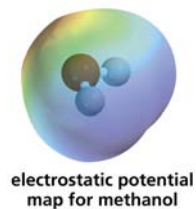
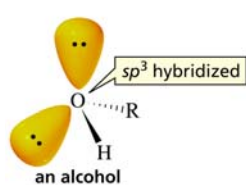


ethyldimethylpropylammonium chloride

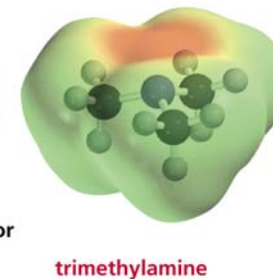
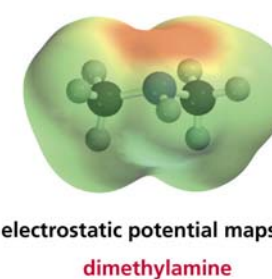
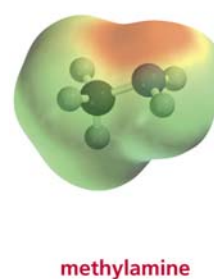
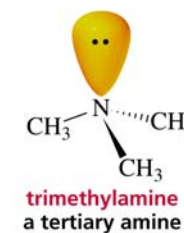
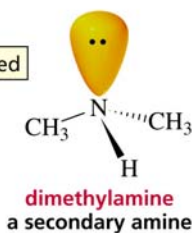
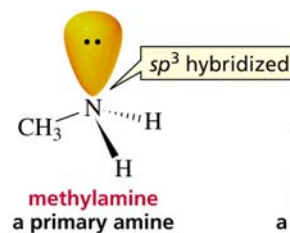
La struttura degli alogenuri alchilici

	Orbital interactions	Bond lengths	Bond strength kcal/mol	Bond strength kJ/mol
$\text{H}_3\text{C}-\text{F}$			108	451
$\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$			84	350
$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$			70	294
$\text{H}_3\text{C}-\text{I}$			57	239

La struttura degli alcoli e degli eteri



La struttura delle ammine



Le proprietà degli idrocarburi:
spesso spiegate da forze attrattive di varia natura:

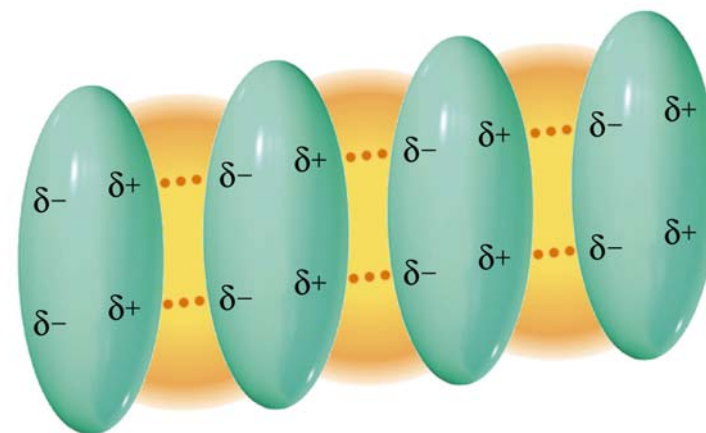
forze di van der Waals

interazioni dipolo–dipolo

legami idrogeno

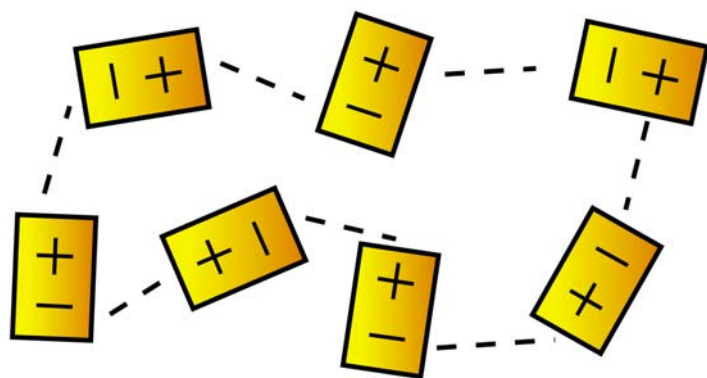
- Più alte sono le forze attrattive tra le molecole, più è alto il punto di ebollizione del composto

Forze di van der Waals



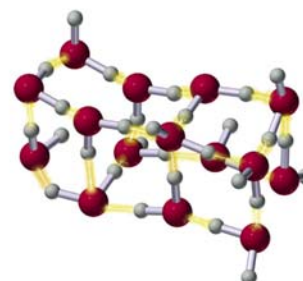
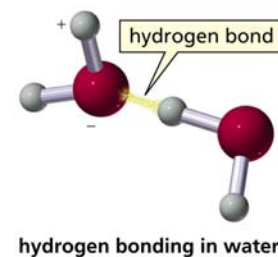
Il punto di ebollizione di un composto aumenta con l'aumento delle forze di van der Waals

Interazioni Dipolo–Dipolo



Le interazioni dipolo–dipolo sono più forti delle forze di van der Waals, ma più deboli dei legami ionici o covalenti

- Un legame idrogeno è un tipo particolare di interazione dipolo-dipolo

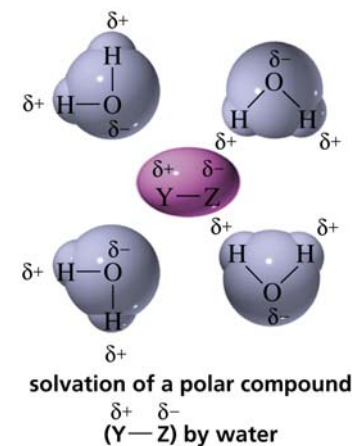


Alcuni punti di ebollizione di alcani e dei corrispondenti alogenuri

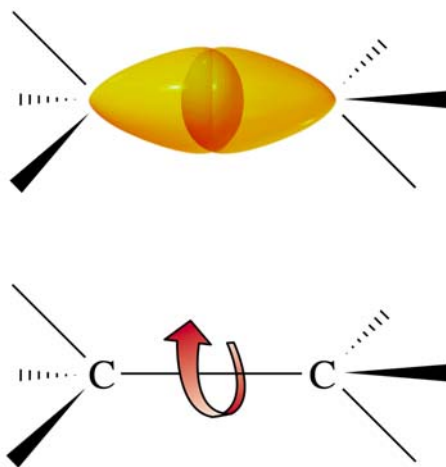
	H	F	Y		
			Cl	Br	I
$\text{CH}_3\text{—Y}$	-161.7	-78.4	-24.2	3.6	42.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—Y}$	-88.6	-37.7	12.3	38.4	72.3
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Y}$	-42.1	-2.5	46.6	71.0	102.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Y}$	-0.5	32.5	78.4	101.6	130.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—Y}$	36.1	62.8	107.8	129.6	157.0

Il simile scioglie il simile

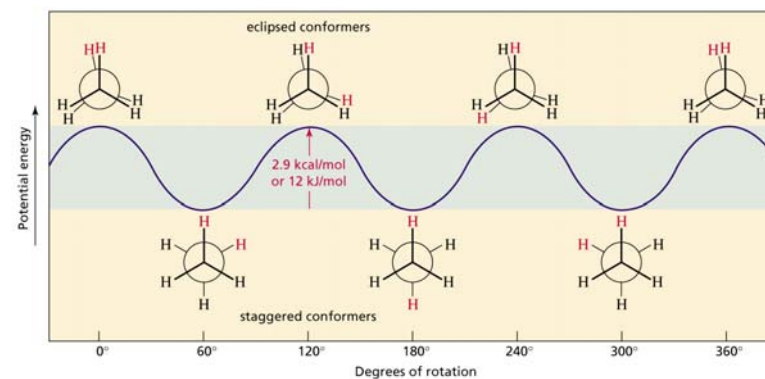
- Composti polari si sciolgono in solventi polari
- Composti non polari si sciolgono in solventi non polari



Analisi conformazionale degli alcani:
La rotazione attorno al legame carbonio-carbonio



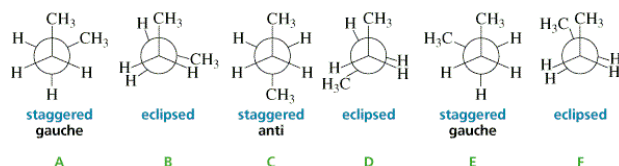
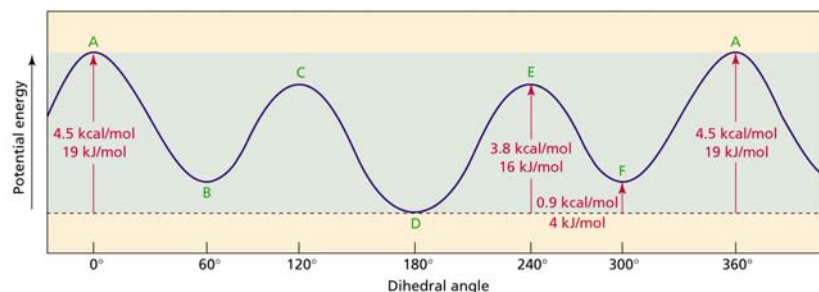
Diverse conformazioni per l'etano



- Un conformero sfalsato è più stabile di uno eclissato
- la tensione torsionale è una repulsione tra le coppie di elettroni di legame

La conformazione dell'*n*-butano

- Tensione sterica: la repulsione tra le nuvole elettroniche degli atomi o dei gruppi atomici



I cicloalcani: struttura e isomeria cis-trans

Il ciclopropano è il cicloalcano più piccolo

FIGURA 3.8 Struttura del ciclopropano. La rotazione intorno ai legami carbonio-carbonio non è possibile, a meno che non si rompa l'anello.

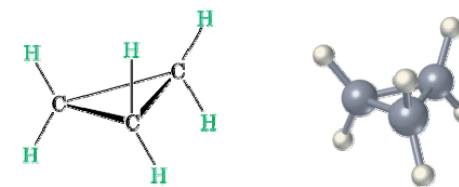
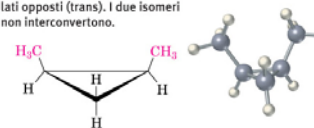
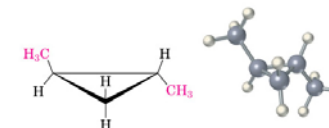


FIGURA 3.9 Esistono due diversi isomeri dell'1,2-dimetilciclopropano, uno con i gruppi metilici dallo stesso lato dell'anello (cis), l'altro con i gruppi metilici sui due lati opposti (trans). I due isomeri non interconvertono.



cis-1,2-Dimetilciclopropano



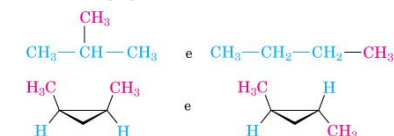
trans-1,2-Dimetilciclopropano

Un'importante distinzione:



Isomeri costituzionali
(differenti connessioni tra gli atomi)

Stereoisomeri
(stesse connessioni tra gli atomi ma differente orientamento tridimensionale)



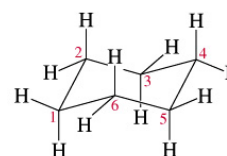
Tensione di anello nei cicloalcani

- La tensione di anello risulta quando gli angoli di legame deviano dal valore ideale di 109.5°. Questo è particolarmente importante per il ciclopropano (angoli di 60°!)

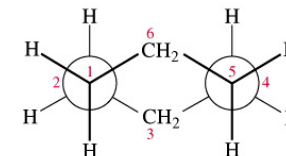


banana bonds

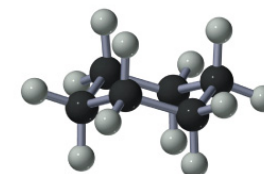
- La conformazione a sedia del cicloesano è priva di tensione



chair conformer of cyclohexane

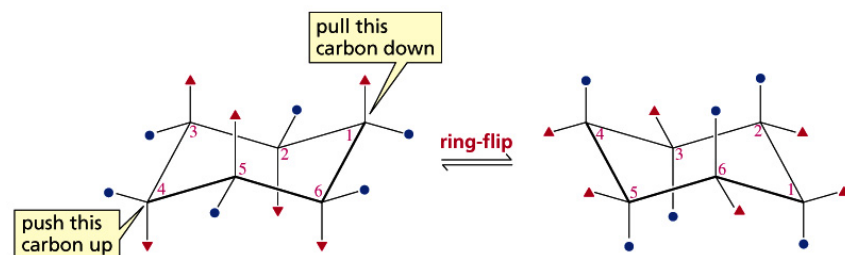


Newman projection of the chair conformer

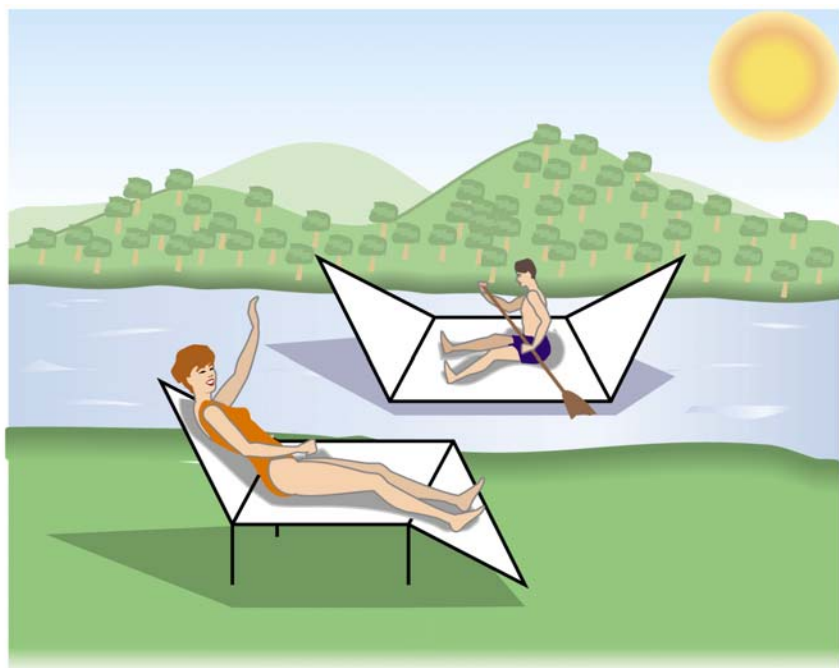
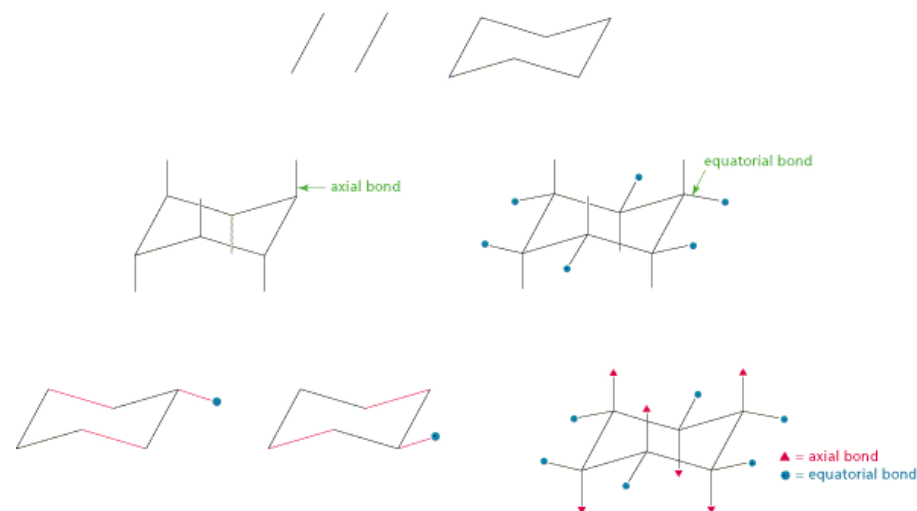


ball-and-stick model of the chair conformer of cyclohexane

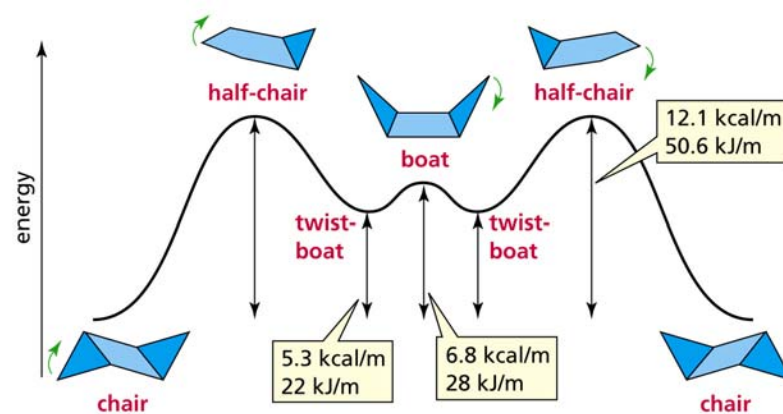
L'inversione di anello del cicloesano



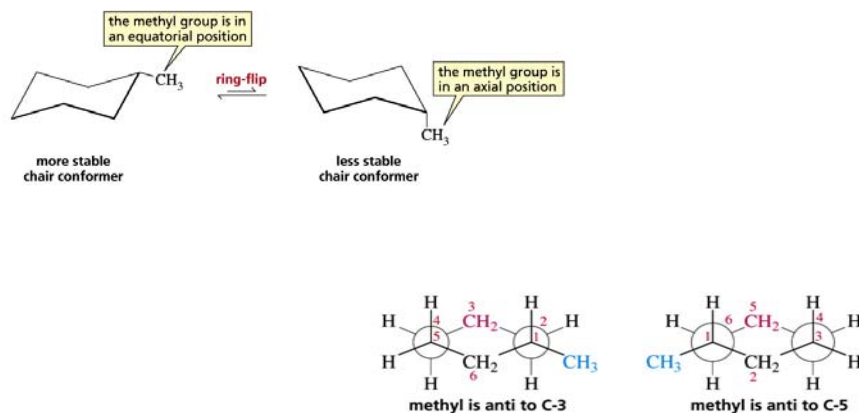
Come disegnare il cicloesano



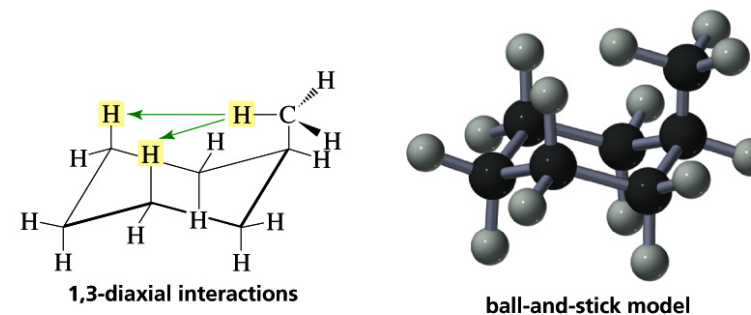
Le conformazioni del cicloesano e le loro rispettive energie



Le conformazioni dei cicloesani monosostituiti



Tensione sterica delle interazioni 1,3-diassiali nel metilcicloesano



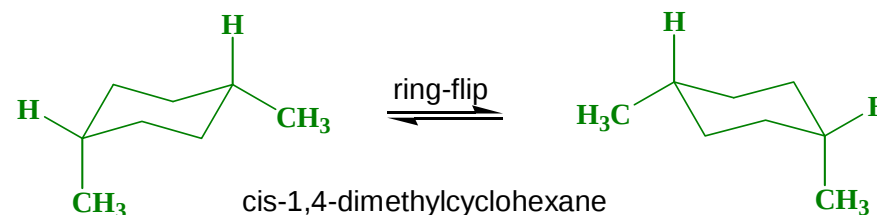
- Più è grande il sostituito di un anello cicloesanoico, maggiormente sarà favorito il conformero sostituito in posizione equatoriale

Table 2.10 Equilibrium Constants for Several Monosubstituted Cyclohexanes at 25 °C

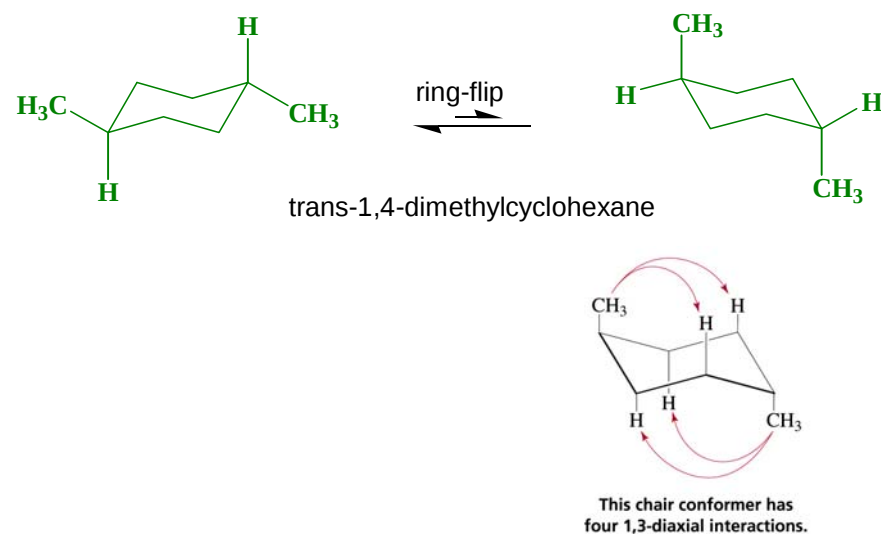
Substituent	Axial $\xrightleftharpoons{K_{eq}}$ Equatorial	Substituent	Axial $\xrightleftharpoons{K_{eq}}$ Equatorial
H	1	CN	1.4
CH ₃	18	F	1.5
CH ₃ CH ₂	21	Cl	2.4
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	35	Br	2.2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C} \end{array}$	4800	I	2.2
		HO	5.4

$$K_{eq} = [\text{conformero equatoriale}]/[\text{conformero assiale}]$$

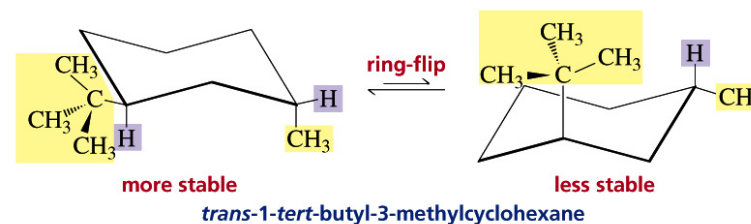
I conformeri a sedia del cis-1,4-dimetilcicloesano



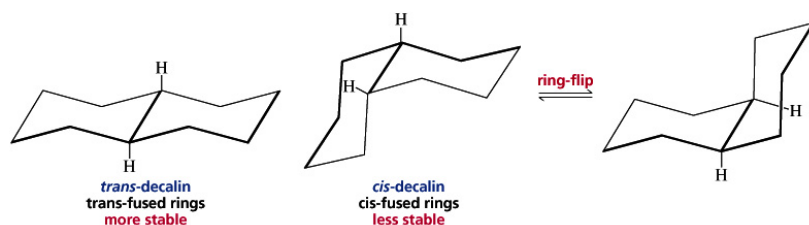
I conformeri a sedia del trans-1,4-dimetilcicloesano



1-*ter*-butil-3-metilcicloesano



Conformazioni degli anelli fusi



- il cicloesano fuso in trans è più stabile del cicloesano fuso in cis

Fattori che determinano le conformazioni a più bassa energia adottate dai cicloalcani

- ✓ **Tensione angolare** (espansione o compressione degli angoli di legame)
- ✓ **Tensione torsionale** (eclissamento di legami su atomi adiacenti)
- ✓ **Tensione sterica** (interazione repulsiva tra atomi troppo vicini tra loro)

Esercitazione: scrivere le ...

Formula di struttura di Lewis
(e formula di struttura a zig-zag)

Dodecano

3-isopropileptano

3-isopropil-2-metilesano

2,4-dimetilpentano

Esempi per la nomenclatura

