

Alcani

Introduzione

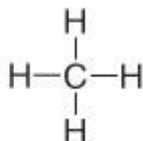
- presentano solo legami σ **C—C** e **C—H**. Possono essere classificati come aciclici o ciclici.
- **Gli alcani aciclici** che hanno formula molecolare C_nH_{2n+2} (dove n = numero intero), contengono solo catene di atomi di carbonio **lineari** o **ramificate**. Sono chiamati anche **idrocarburi saturi** perchè hanno il massimo numero di atomi di idrogeno per atomo di carbonio.
- **I cicloalcani** contengono atomi di carbonio uniti in uno o più anelli. Poichè la loro formula generale è C_nH_{2n} , essi hanno due atomi di idrogeno in meno rispetto ad un alcano aciclico con lo stesso numero di atomi di carbonio.

Alcani aciclici aventi da uno a cinque atomi di carbonio

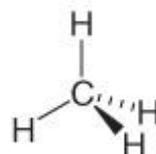
- Tutti gli atomi di carbonio in un alcano saturo sono circondati da quattro gruppi, sono pertanto ibridati sp^3 , tetraedrici e tutti gli angoli di legame sono di 109.5° .
- Le rappresentazioni tridimensionali (3-D) e i modelli a sfere e bastoncini per questi alcani mostrano la geometria tetraedrica intorno ad ogni atomi di carbonio.

CH_4
methane

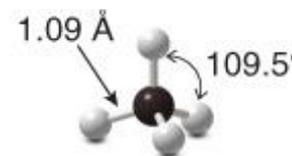
=



Lewis structure



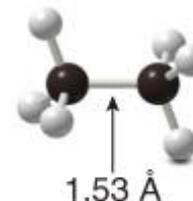
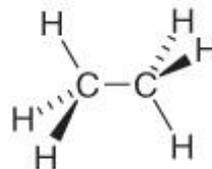
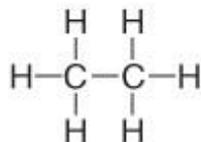
3-D representation



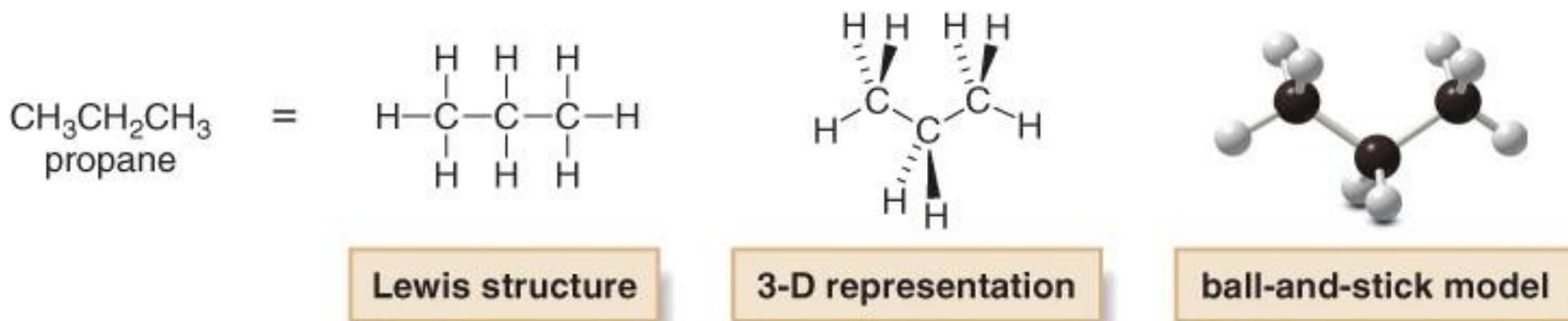
ball-and-stick model

CH_3CH_3
ethane

=

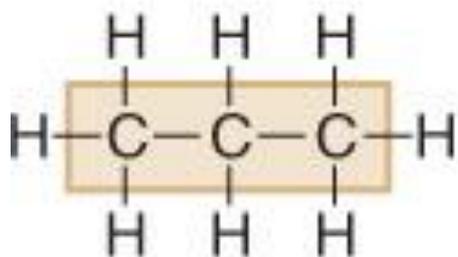


- L'alcano con tre atomi di carbonio, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, chiamato **propano**, ha formula molecolare C_3H_8 .
- Nella rappresentazione 3-D, ogni atomo di carbonio ha due legami nel piano (linee continue), un legame in avanti (sul cuneo) e un legame dietro al piano (su una linea a tratti).



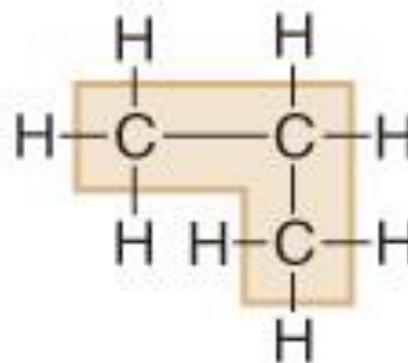
- In aggiunta, nel propano e in alcani con più alto peso molecolare, lo scheletro del carbonio può essere disegnato in una gran varietà di modi diversi pur rappresentando sempre la stessa molecola.
- Per esempio, i tre atomi di carbonio del propano possono essere disegnati su una riga orizzontale o con una curva. Queste rappresentazioni sono equivalenti.

- In una struttura di Lewis, le curve in una catena carboniosa non sono rilevanti.



3 C's in a row

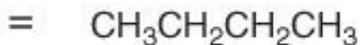
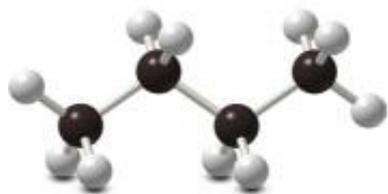
=



3 C's with a bend

- Ci sono due modi diversi di disporre quattro atomi di carbonio, da cui risultano due composti con formula molecolare C_4H_{10} , che sono il **butano** e l'**isobutano**.
- Il butano e l'isobutano sono **isomeri** — due composti diversi con la stessa formula molecolare. Più esattamente, essi sono isomeri costituzionali o isomeri strutturali.
- **Gli isomeri costituzionali** differiscono nel modo in cui gli atomi sono legati fra loro.

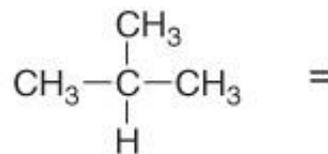
Two constitutional isomers having molecular formula C_4H_{10}



butane

4 C's in a row

straight-chain alkane



isobutane

(or 2-methylpropane)

3 C's in a row with a one-carbon branch

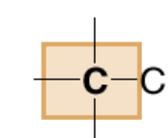


branched-chain alkane

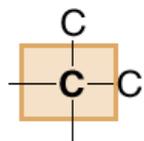
- Negli alcani e negli altri composti organici gli atomi di carbonio sono classificati in base al numero di altri atomi di carbonio a essi direttamente legati.

- A *primary carbon* (1° carbon) is bonded to *one* other C atom.
- A *secondary carbon* (2° carbon) is bonded to *two* other C atoms.
- A *tertiary carbon* (3° carbon) is bonded to *three* other C atoms.
- A *quaternary carbon* (4° carbon) is bonded to *four* other C atoms.

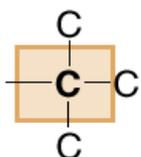
Classification of carbon atoms



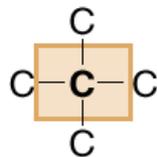
1° carbon



2° carbon

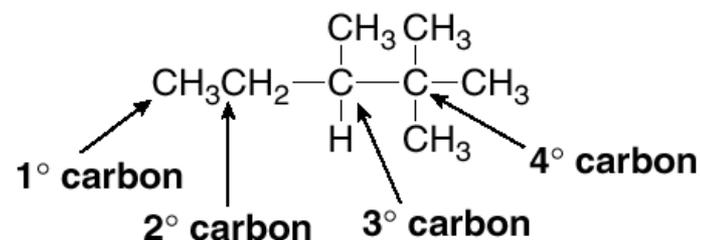


3° carbon



4° carbon

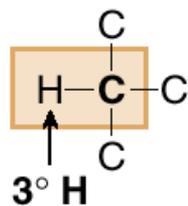
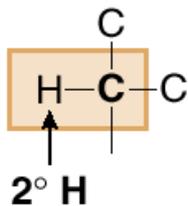
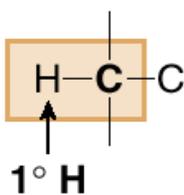
Example



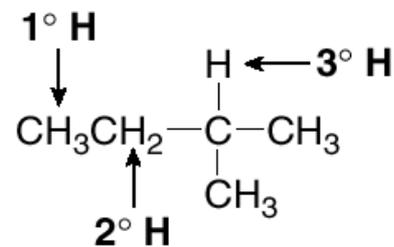
- Gli atomi di idrogeno sono classificati come primari (1°), secondari (2°), o terziari (3°) a seconda del tipo di atomo di carbonio al quale sono legati.

- A *primary hydrogen* (1° H) is on a C bonded to one other C atom.
- A *secondary hydrogen* (2° H) is on a C bonded to two other C atoms.
- A *tertiary hydrogen* (3° H) is on a C bonded to three other C atoms.

Classification of hydrogen atoms

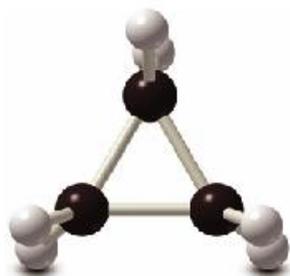


Example

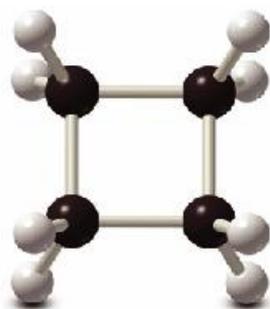


Cicloalcani

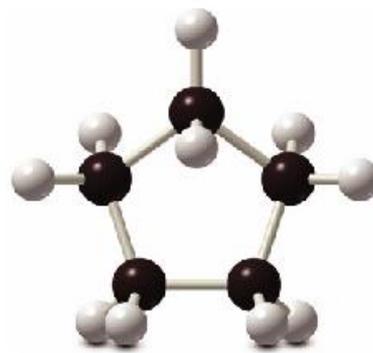
I cicloalcani hanno formula molecolare C_nH_{2n} e contengono atomi di carbonio disposti ad anello. I cicloalcani semplici sono nominati aggiungendo il prefisso *ciclo-* al nome dell'alcano aciclico che ha lo stesso numero di atomi di carbonio.



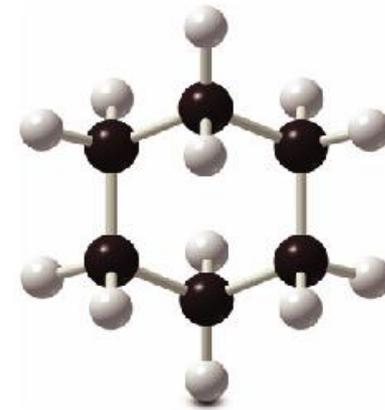
cyclopropane
 C_3H_6



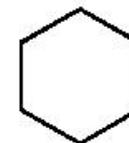
cyclobutane
 C_4H_8



cyclopentane
 C_5H_{10}



cyclohexane
 C_6H_{12}

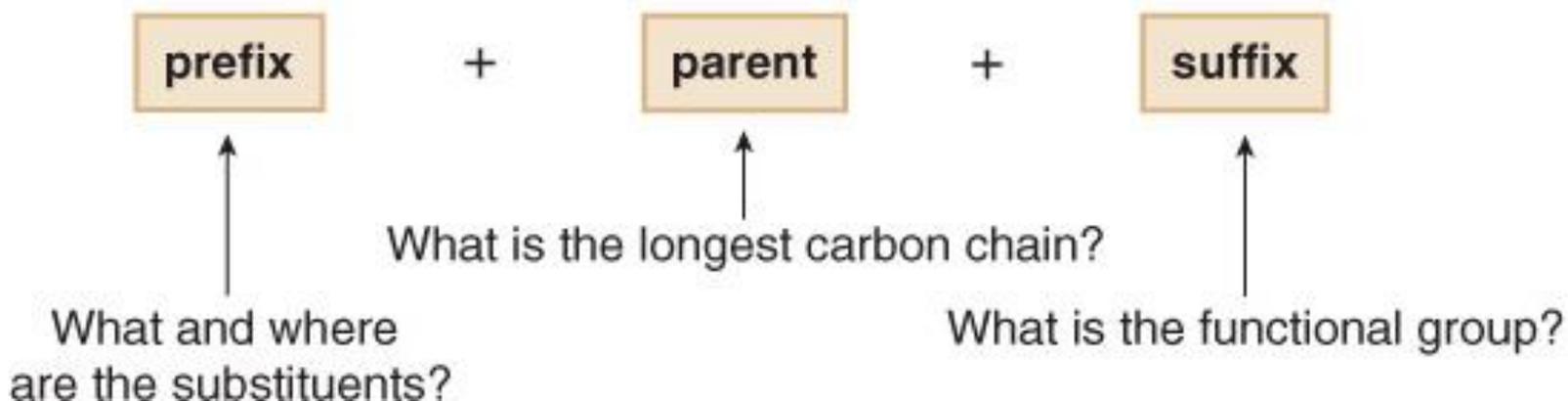


Nomenclatura per gli alcani

IUPAC *International Union of Pure and Applied Chemistry*

Il nome di ogni molecola organica ha 3 parti:

1. La radice indica il numero di atomi di carbonio presenti nella catena carboniosa continua più lunga nella molecola.
2. Il suffisso indica quale gruppo funzionale è presente.
3. Il prefisso ci dice l'identità, la posizione e il numero di sostituenti attaccati alla catena carboniosa.



Alcani aciclici aventi più di cinque atomi di carbonio

- Il suffisso “-ano” identifica una molecola come un alcano.
- Aumentando il numero di atomi di carbonio per aggiunta di un gruppo CH_2 , si ottiene una “serie omologa” di alcani.
- Il gruppo CH_2 è chiamato “metilene”

Prefissi usati nel sistema IUPAC per indicare la presenza in una catena non ramificata da 1 a 20 atomi di carbonio

Prefisso	Numero di atomi di carbonio	Prefisso	Numero di atomi di carbonio
met-	1	undec-	11
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

Number of C atoms	Molecular formula	Name (<i>n</i> -alkane)	Number of constitutional isomers
1	CH ₄	methane	—
2	C ₂ H ₆	ethane	—
3	C ₃ H ₈	propane	—
4	C ₄ H ₁₀	butane	2
5	C ₅ H ₁₂	pentane	3
6	C ₆ H ₁₄	hexane	5
7	C ₇ H ₁₆	heptane	9
8	C ₈ H ₁₈	octane	18
9	C ₉ H ₂₀	nonane	35
10	C ₁₀ H ₂₂	decane	75
20	C ₂₀ H ₄₂	eicosane	366,319

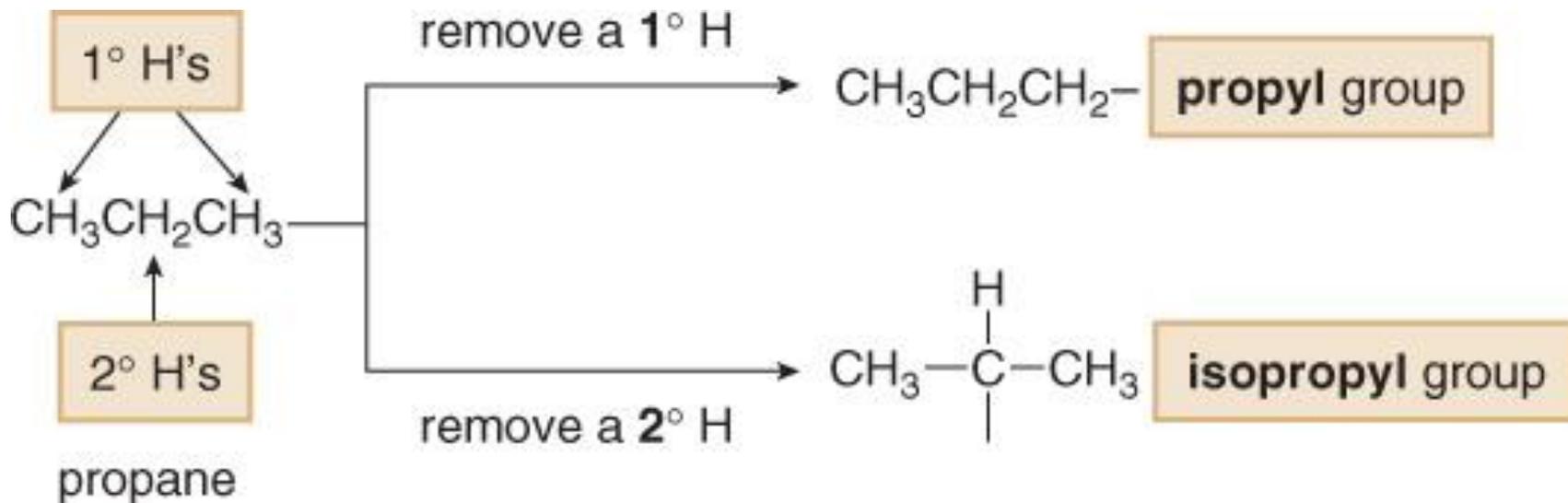
Nomenclatura per i sostituenti

- I sostituenti carboniosi legati a una lunga catena di atomi di carbonio sono chiamati gruppi alchilici.

❖ Un gruppo alchilico è formato rimuovendo un atomo di H da un alcano.

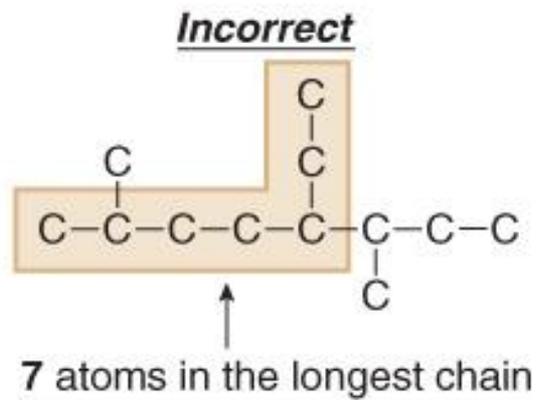
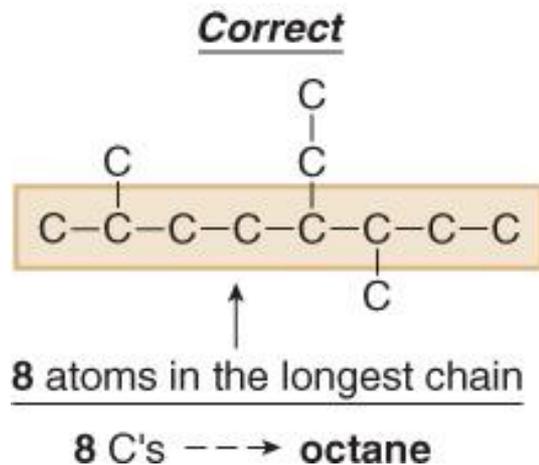
- Per nominare un gruppo alchilico, cambiare il suffisso *-ano* della radice dell'alcano corrispondente in *-ile*. Quindi metano (CH_4) diventa metile (CH_3-) e etano (CH_3CH_3) diventa etile (CH_3CH_2-).

Nominare i gruppi alchilici a tre- o a quattro- atomi di carbonio è più complicato perchè la catena idrocarburica ha diversi tipi di atomi di idrogeno. Per esempio, il propano ha atomi di idrogeno sia 1° che 2°, e la rimozione di ognuno di questi atomi di H forma un gruppo alchilico diverso, con un proprio nome, propile o isopropile.

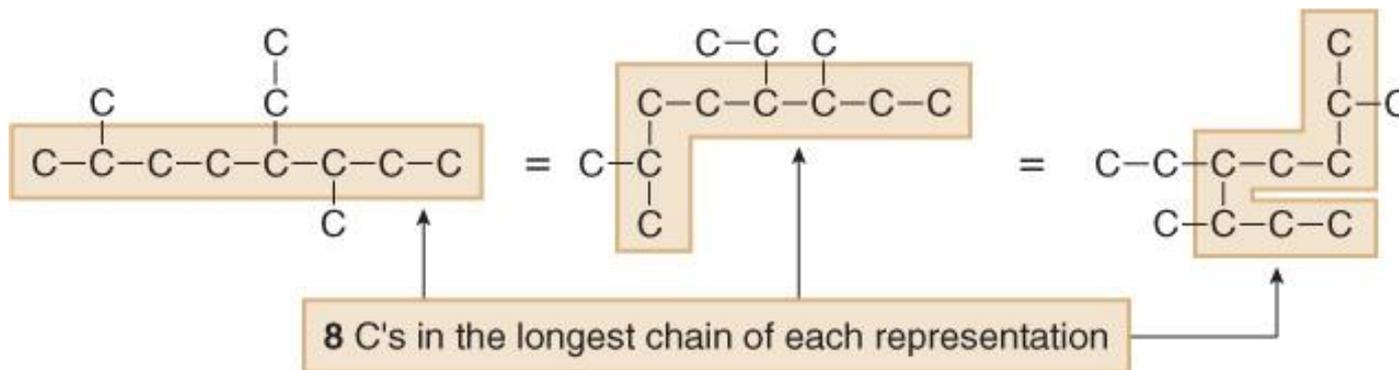


Nomenclatura per un alcano aciclico

1. Trovare la radice corrispondente alla catena carboniosa e aggiungere il suffisso.



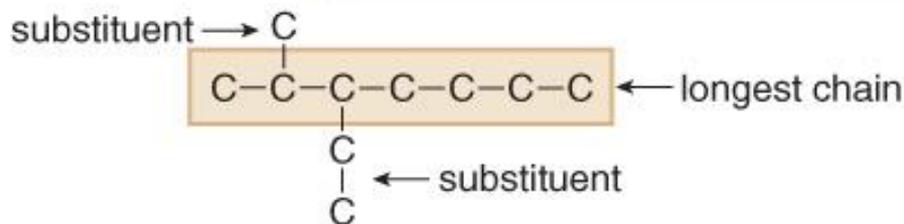
Non importa se la catena è lineare o piegata.



Se ci sono due catene di uguale lunghezza, selezionare la catena con più sostituenti.

Nell'esempio che segue due differenti catene nello stesso alcano contengono sette atomi di carbonio. Si evidenzia la catena più lunga come mostrato a sinistra, dal momento che questa presenta il maggior numero di sostituenti.

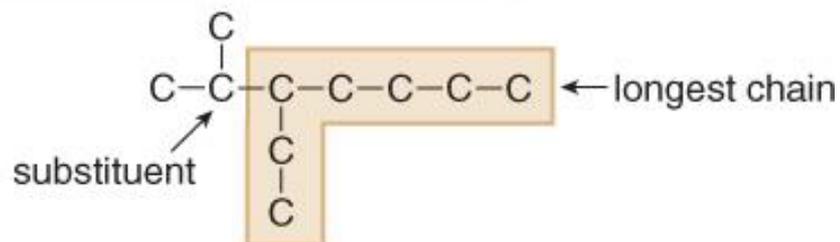
Example: Having two *different* longest chains of the *same* length



7 atoms in the longest chain
2 substituents

more substituents

Correct



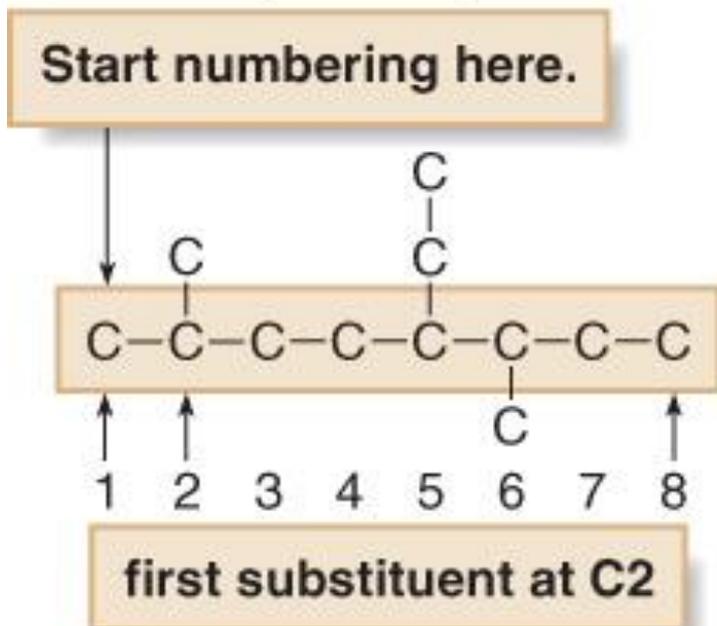
7 atoms in the longest chain
only 1 substituent

fewer substituents

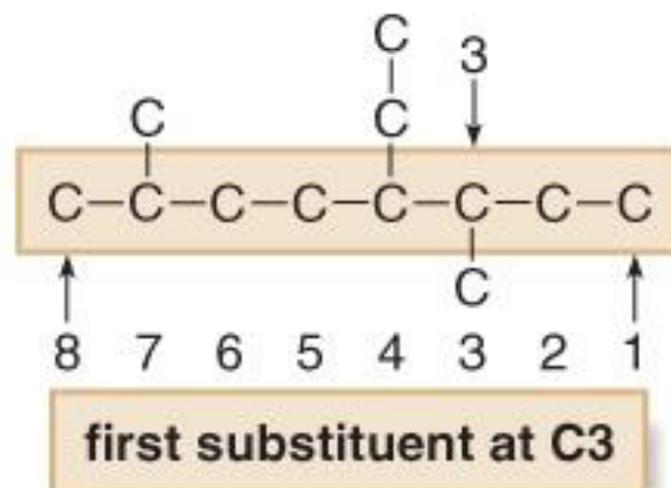
Incorrect

2. Numerare gli atomi della catena carboniosa in modo da assegnare al primo sostituente il numero più basso.

Correct



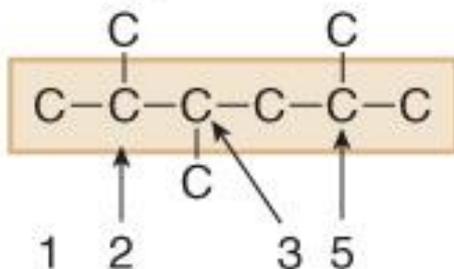
Incorrect



Se il primo sostituito è alla stessa distanza da entrambe le parti, numerare la catena in modo da assegnare al secondo sostituito il numero più basso.

Example: Giving a lower number to the *second* substituent

Numbering from *left* to right

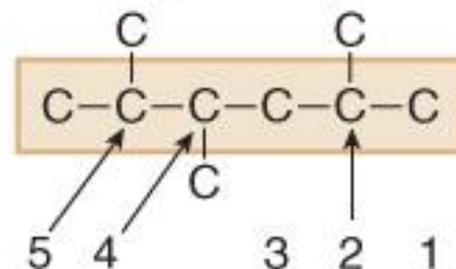


CH₃ groups at C2, **C3**, and C5.

The second substituent has a lower number.

Correct

Numbering from *right* to left



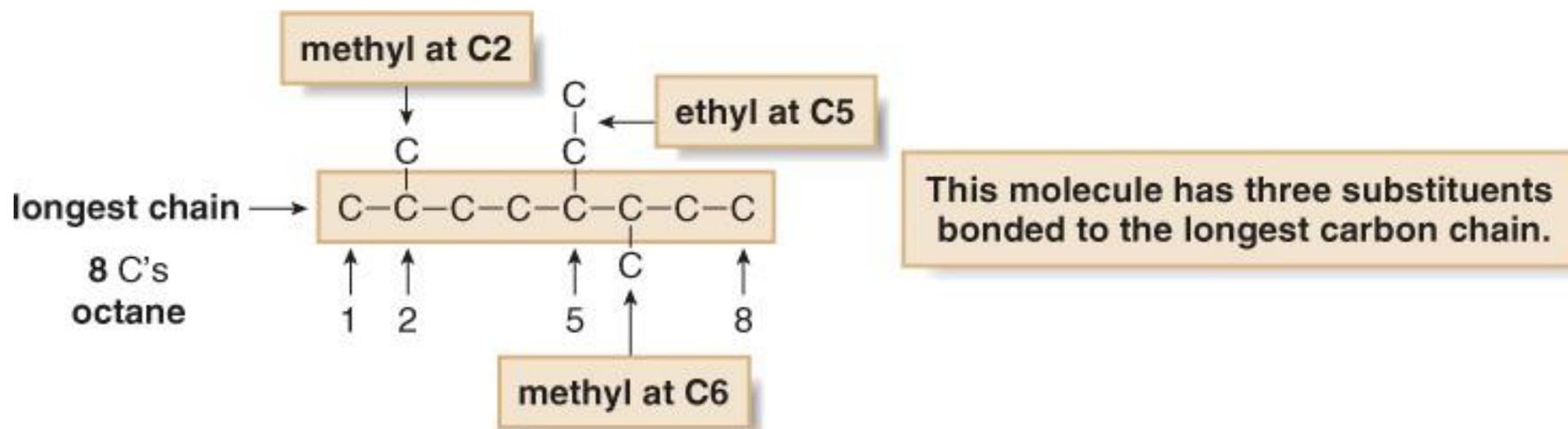
CH₃ groups at C2, **C4**, and C5.

higher number

Incorrect

3. Nominare e numerare i sostituenti.

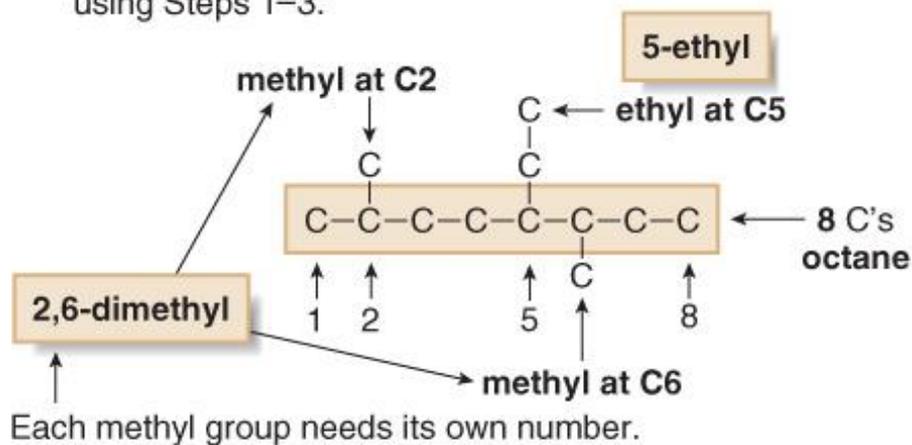
- **Nominare i sostituenti come gruppi alchilici.**
- Ogni atomo di carbonio appartiene o alla catena più lunga o a un sostituente, ma non a entrambi.
- **Ogni sostituente ha la sua propria numerazione.**
- **Se due o più sostituenti identici sono legati alla catena più lunga, si usa un prefisso per indicare la quantità: **di-** per due gruppi, **tri-** per 3 gruppi, **tetra-** per quattro gruppi, e così via.**



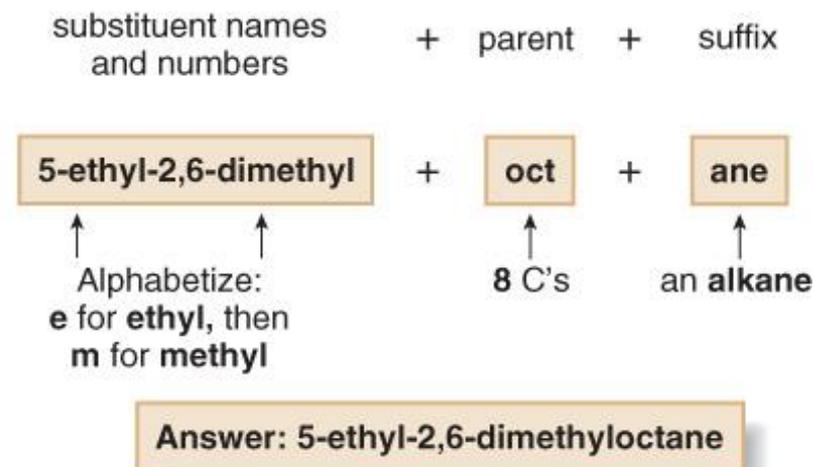
4. Unire i nomi dei sostituenti e il numero, la radice e il suffisso.

- Far precedere al nome della radice i nomi dei sostituenti.
- Mettere in ordine alfabetico i nomi dei sostituenti, **ignorando tutti i prefissi con l'eccezione di *iso*, come ad esempio in *isopropile* e *isobutile*.**
- Far precedere al nome di ogni sostituente il numero che indica la sua posizione.
- Separare i numeri con una virgola e separare i numeri dalle lettere con un trattino. Il nome di un alcano è una parola unica, senza spazi dopo il trattino o la virgola.

[1] Identify all the pieces of a compound, using Steps 1–3.

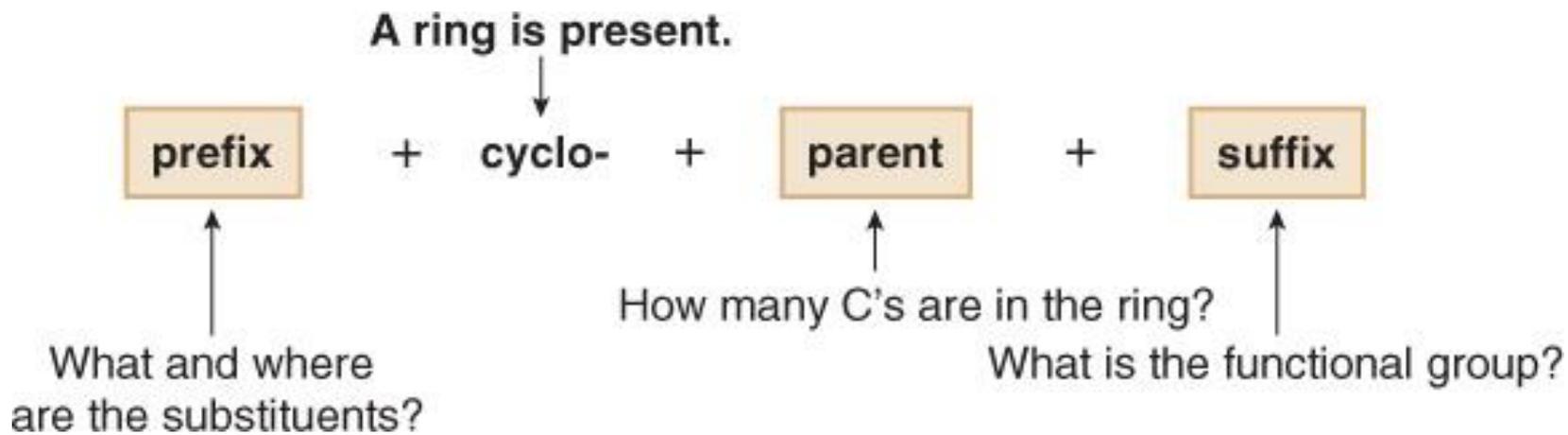


[2] Then, put the pieces of the name together.

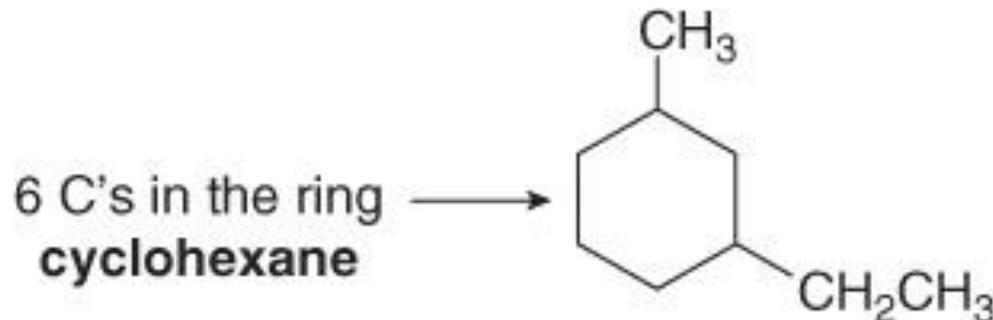


Nomenclatura per i cicloalcani

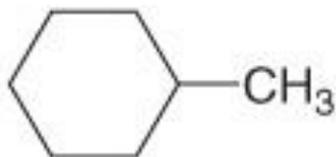
La nomenclatura dei cicloalcani prevede regole simili a quelle già viste, con l'aggiunta del prefisso *ciclo-* che precede immediatamente il nome della radice.



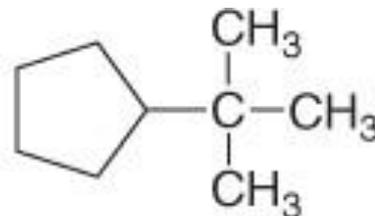
1. Trovare la radice del cicloalcano.



2. Nominare e numerare i sostituenti. Non è richiesto nessun numero per indicare la posizione di un singolo sostituente.



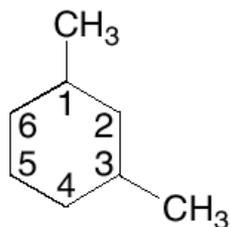
methylcyclohexane



tert-butylcyclopentane

Per anelli con più di un sostituente, iniziare la numerazione da un sostituente e procedere intorno all'anello in modo da assegnare al secondo sostituente il numero più basso.

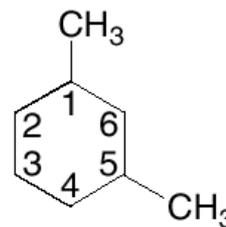
numbering clockwise



CH₃ groups at C1 and **C3**
The 2nd substituent has a lower number.

Correct: 1,3-dimethylcyclohexane

numbering counterclockwise

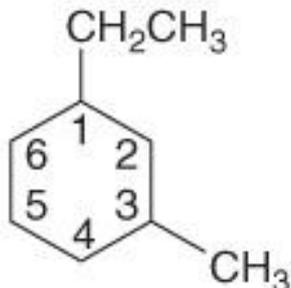


CH₃ groups at C1 and **C5**

Incorrect: 1,5-dimethylcyclohexane

Con due sostituenti diversi, numerare l'anello per assegnare la numerazione più bassa al sostituito che precede in **ordine alfabetico**.

Begin numbering at the ethyl group.

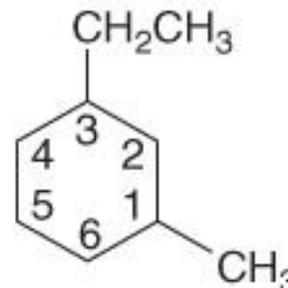


- ethyl group at **C1**
- methyl group at **C3**

earlier letter → lower number

Correct: 1-ethyl-3-methylcyclohexane

Begin numbering at the methyl group.



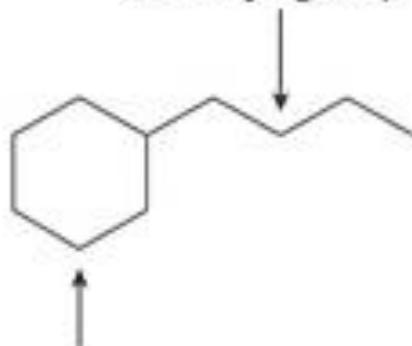
- methyl group at **C1**
- ethyl group at **C3**

Incorrect: 3-ethyl-1-methylcyclohexane

Considerare il caso particolare di un alcano composto sia da un anello che da una catena lunga. Se il numero degli atomi di carbonio dell'anello è maggiore o uguale al numero degli atomi di carbonio della catena più lunga, il composto è nominato come un cicloalcano.

more carbons in the ring

4 C's in the chain —
a **butyl** group



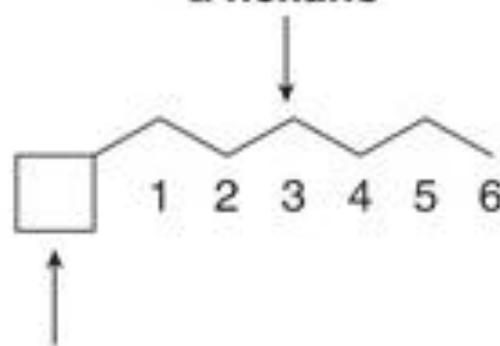
6 C's in the ring—**cyclohexane**

Name as a **cyclohexane** with a substituent.

Answer: butylcyclohexane

more carbons in the chain

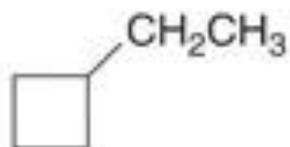
6 C's in the chain —
a **hexane**



4 C's in the ring—a **cyclobutyl** group

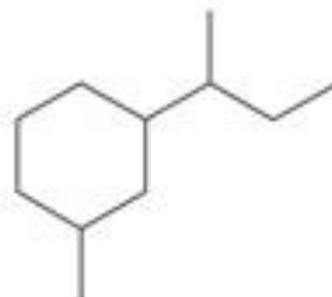
Name as a *hexane* with a substituent.

Answer: 1-cyclobutylhexane



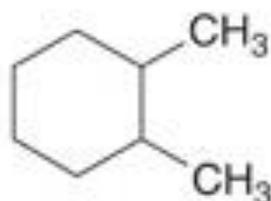
ethylcyclobutane

[No number is needed with only one substituent.]



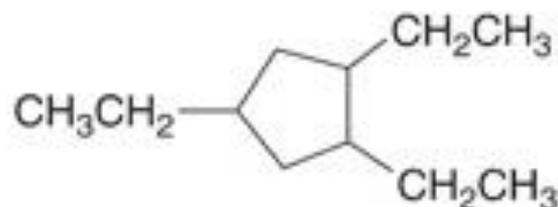
1-sec-butyl-3-methylcyclohexane

[Assign the lower number to the 1st substituent alphabetically: the **b** of **butyl** before the **m** of **methyl**.]



1,2-dimethylcyclohexane

[Number to give the 2nd CH₃ group the lower number: 1,2- not 1,6-.]

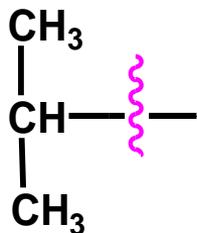


1,2,4-triethylcyclopentane

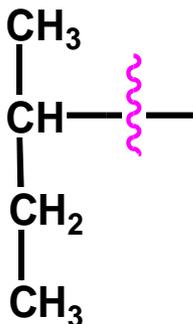
[Number to give the 2nd CH₃CH₂ group the lower number: 1,2,4- not 1,3,4- or 1,3,5-.]

Nomi comuni

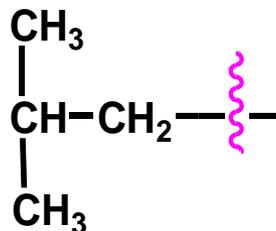
Alcuni composti organici sono identificati con nomi comuni, che non seguono il sistema di nomenclatura IUPAC. Molti di questi nomi sono stati attribuiti molto tempo fa, prima che il sistema IUPAC venisse adottato, e sono ancora ampiamente usati.



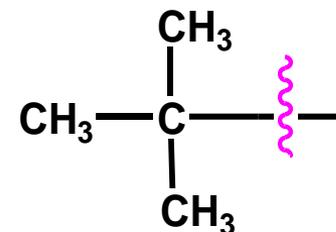
Isopropile (*i*-Pr)



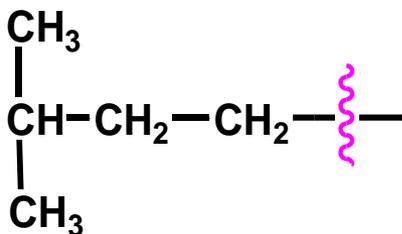
sec-Butile (*sec*-Bu)



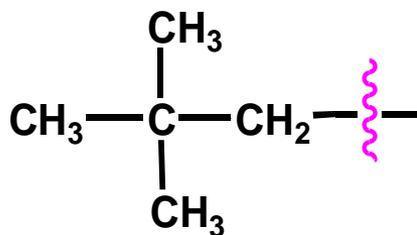
Isobutile (*i*-Bu)



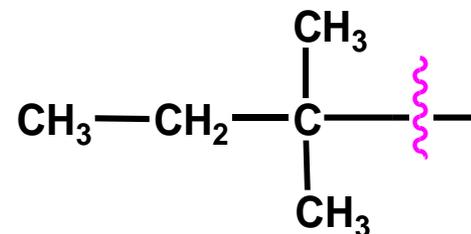
tert-Butile (*t*-Bu)



Isopentile detto anche
Isoamile (*i*-amile)

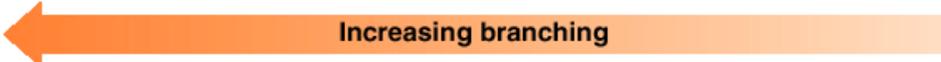


Neopentile



tert-Pentile detto anche
tert-amile (*t*-amile)

Proprietà Fisiche degli Alcani- $P_{\text{ebollizione}}$

Property	Observation																
Boiling point	<ul style="list-style-type: none"> Alkanes have low bp's compared to more polar compounds of comparable size. <div style="text-align: center;"> <table border="0"> <tr> <td></td> <td>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$</td> <td>$\text{CH}_3\text{CHO}$</td> <td>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>VDW</td> <td>VDW, DD</td> <td>VDW, DD, HB</td> </tr> <tr> <td></td> <td>MW = 44</td> <td>MW = 44</td> <td>MW = 46</td> </tr> <tr> <td></td> <td>bp = -42 °C</td> <td>bp = 21 °C</td> <td>bp = 79 °C</td> </tr> </table> <p>low bp →</p>  <p>Increasing strength of intermolecular forces Increasing boiling point</p> </div>		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$		VDW	VDW, DD	VDW, DD, HB		MW = 44	MW = 44	MW = 46		bp = -42 °C	bp = 21 °C	bp = 79 °C
		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	CH_3CHO	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$													
		VDW	VDW, DD	VDW, DD, HB													
	MW = 44	MW = 44	MW = 46														
	bp = -42 °C	bp = 21 °C	bp = 79 °C														
<ul style="list-style-type: none"> Bp increases as the number of carbons increases because of increased surface area. <div style="text-align: center;"> <table border="0"> <tr> <td>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$</td> <td>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$</td> <td>$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$</td> </tr> <tr> <td>bp = 0 °C</td> <td>bp = 36 °C</td> <td>bp = 69 °C</td> </tr> </table>  <p>Increasing surface area Increasing boiling point</p> </div>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	bp = 0 °C	bp = 36 °C	bp = 69 °C											
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$															
bp = 0 °C	bp = 36 °C	bp = 69 °C															
<ul style="list-style-type: none"> The bp of isomers decreases with branching because of decreased surface area. <div style="text-align: center;">  <p>Increasing branching</p> <table border="0"> <tr> <td> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>bp = 10 °C</p> </td> <td> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p>bp = 30 °C</p> </td> <td> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bp = 36 °C </td> </tr> </table>  <p>Increasing surface area Increasing boiling point</p> </div>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>bp = 10 °C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p>bp = 30 °C</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bp = 36 °C														
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>bp = 10 °C</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ <p>bp = 30 °C</p>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ bp = 36 °C															

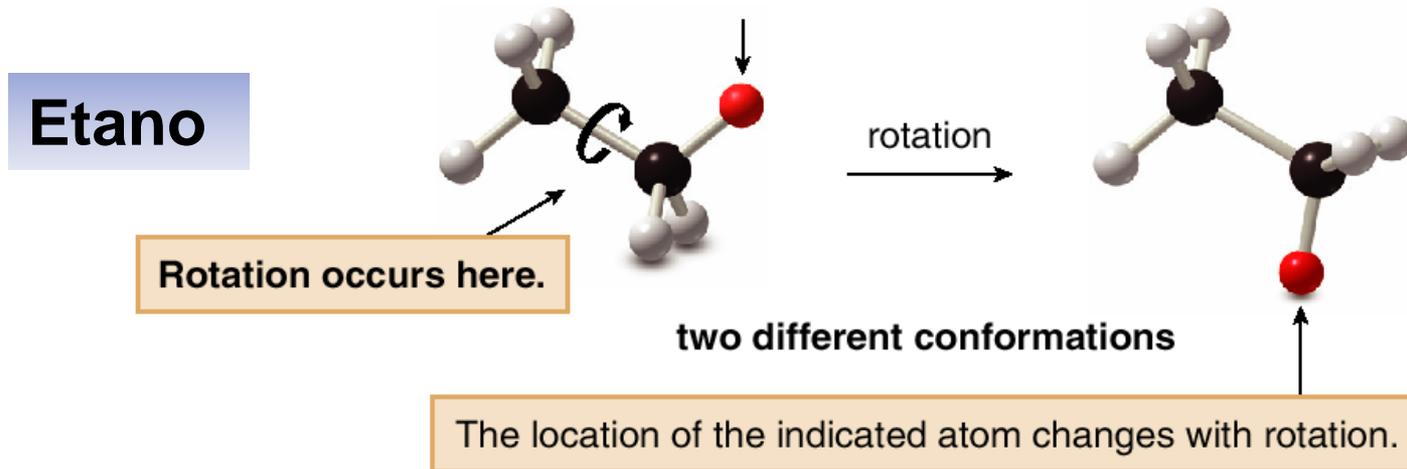
Proprietà Fisiche degli Alcani-P_{fusione}

Property	Observation
Melting point	<ul style="list-style-type: none"> Alkanes have low mp's compared to more polar compounds of comparable size. <div style="text-align: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">low mp</div> <div style="margin-left: 20px;"> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ VDW mp = -190 °C </div> <div style="margin-left: 20px;"> CH_3CHO VDW, DD mp = -121 °C </div> </div> <div style="margin: 10px 0;"> </div> <p style="text-align: center;">Increasing strength of intermolecular forces Increasing melting point</p> </div>
	<ul style="list-style-type: none"> Mp increases as the number of carbons increases because of increased surface area. <div style="text-align: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ mp = -138 °C </div> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ mp = -95 °C </div> </div> <div style="margin: 10px 0;"> </div> <p style="text-align: center;">Increasing surface area Increasing melting point</p> </div>
	<ul style="list-style-type: none"> Mp increases with increased symmetry. <div style="text-align: center;"> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ mp = -160 °C </div> <div style="text-align: center;"> $(\text{CH}_3)_4\text{C}$ mp = -17 °C </div> </div> <div style="margin: 10px 0;"> </div> <p style="text-align: center;">Increasing symmetry Increasing melting point</p> </div>
Solubility	<ul style="list-style-type: none"> Alkanes are soluble in organic solvents. Alkanes are insoluble in water.

Key: bp = boiling point; mp = melting point; VDW = van der Waals; DD = dipole-dipole; HB = hydrogen bonding; MW = molecular weight

Conformazione di alcani aciclici

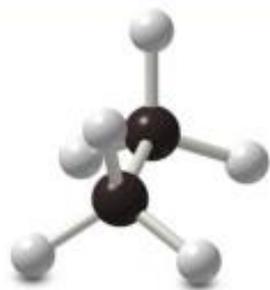
Le **conformazioni** sono arrangiamenti diversi di atomi che interconvertono per rotazione attorno a un legame singolo.



- *Conformations* are different arrangements of atoms that are interconverted by rotation about single bonds.

- **Arrangiamenti diversi hanno nomi specifici.**

- ❖ **Nella conformazione eclissata**, i legami C—H su un carbonio sono direttamente allineati con i legami C—H sul carbonio adiacente.
- ❖ **Nella conformazione sfalsata**, i legami C—H su un carbonio bisecano l'angolo di legame H—C—H del carbonio adiacente.



eclipsed conformation

The C—H bonds are all **aligned**.

rotate 60°
→

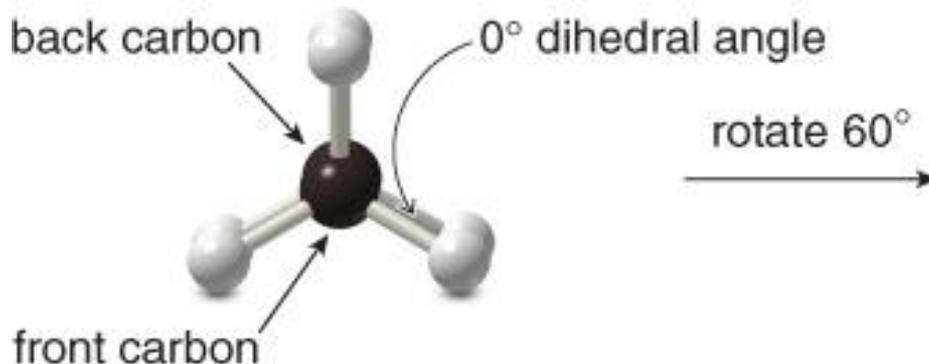


staggered conformation

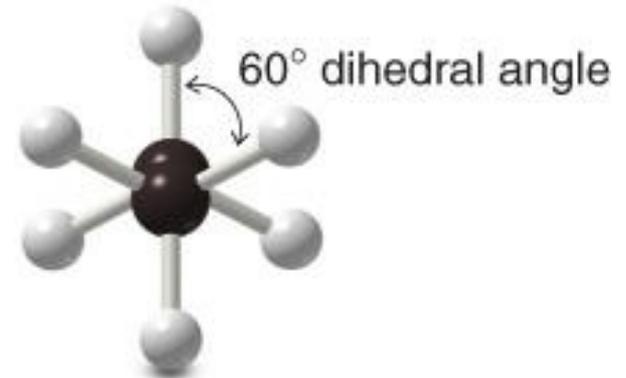
The C—H bonds in front **bisect** the H—C—H bond angles in back.

- La rotazione di 60° degli atomi che stanno su un atomo di carbonio converte una conformazione eclissata in una conformazione sfalsata, e viceversa.
- L'angolo che intercorre tra il legame su un atomo e il legame su un atomo adiacente è chiamato **angolo diedro**. Nella conformazione sfalsata dell'etano, l'angolo diedro per i legami C—H è di 60° . Nell'etano eclissato l'angolo è di 0° .

End-on view: looking directly down the C—C bond



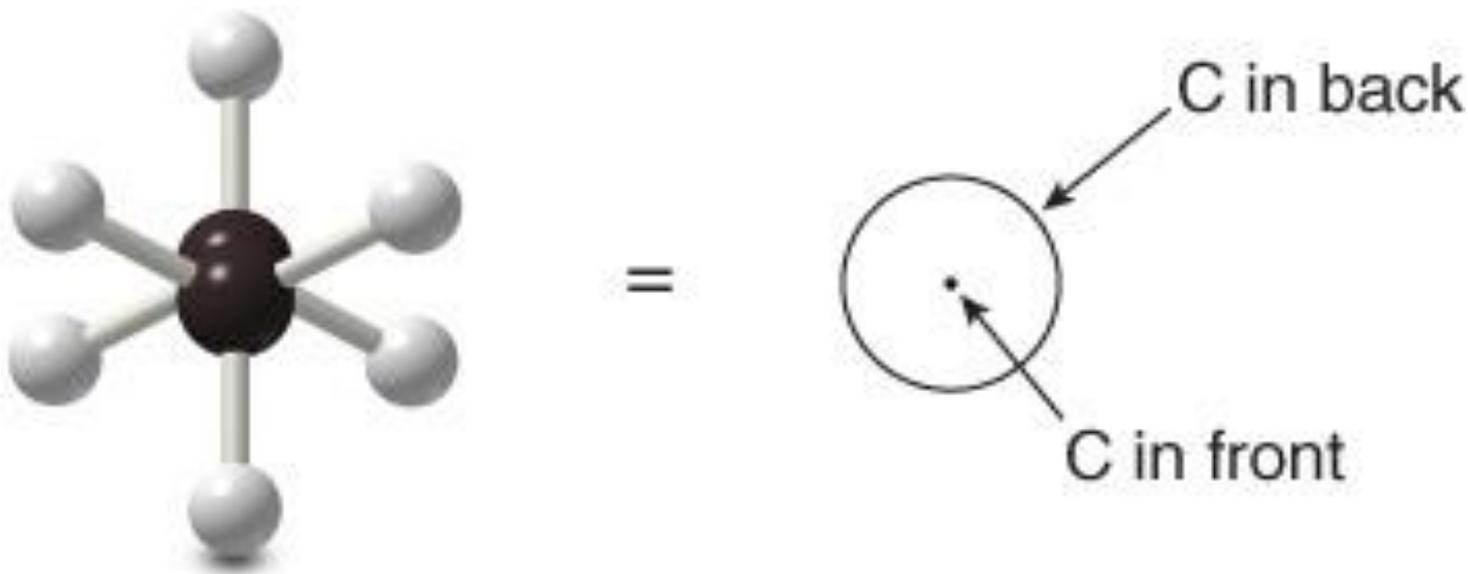
eclipsed conformation



staggered conformation

Come disegnare una proiezione di Newman:

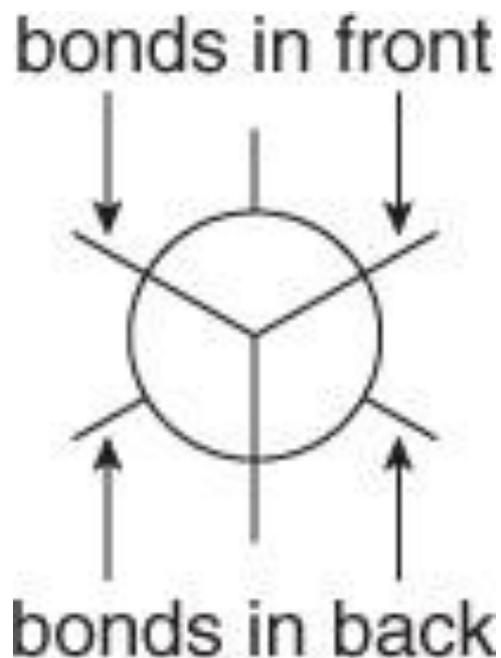
Stadio 1. Osservare direttamente lungo il legame C—C (da una estremità) e disegnare un cerchio con un punto nel mezzo per rappresentare gli atomi di carbonio del legame C—C.



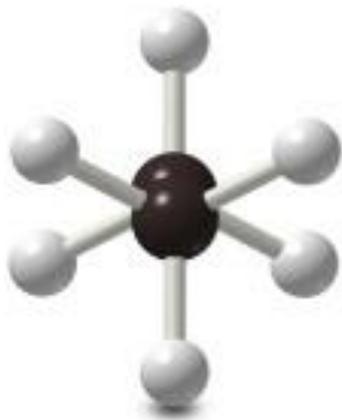
Stadio 2. Disegnare i legami.

Disegnare i legami sul C anteriore con tre linee che si incontrano al centro del cerchio.

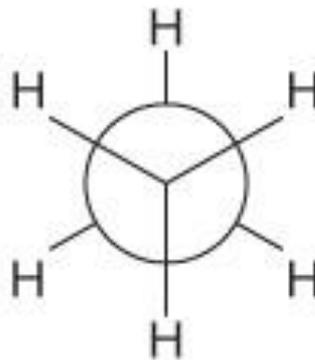
Disegnare i legami sul C posteriore con tre linee che escono dal bordo del cerchio.



Stadio 3. Aggiungere gli atomi a ogni legame.

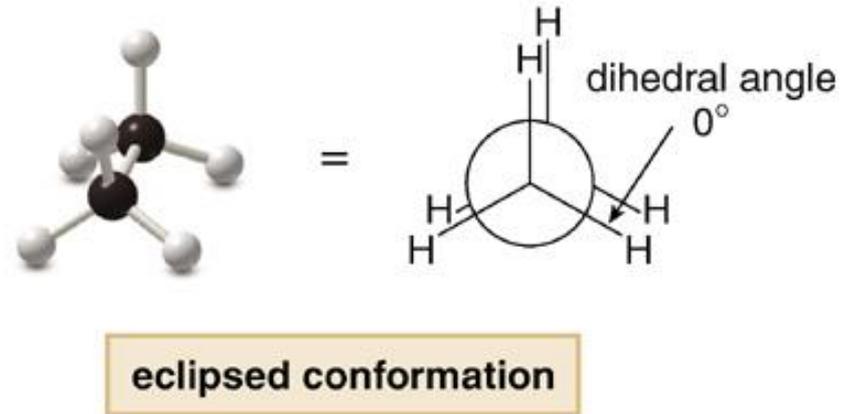
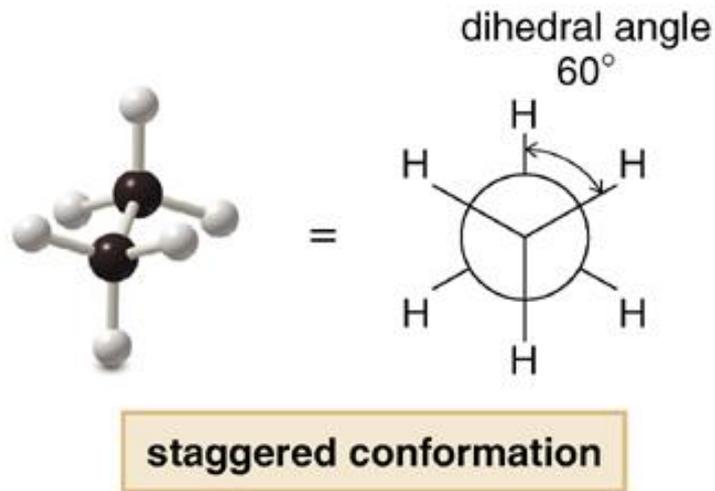


=



Each C has 3 H's in ethane.

Proiezioni di Newman per
le conformazioni sfalsata ed eclissata dell'etano

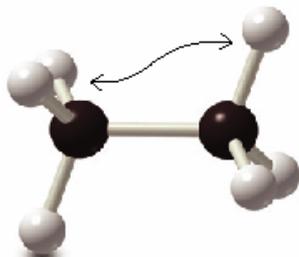


- Le conformazioni sfalsata ed eclissata dell'etano interconvertono a temperatura ambiente, ma i due conformeri *non* hanno la stessa stabilità.

❖ Le conformazioni sfalsate sono più stabili (hanno minor contenuto energetico) delle conformazioni eclissate.

- Nella conformazione eclissata la repulsione elettrone-elettrone tra i legami ne aumenta l'energia, se confrontata con la conformazione sfalsata, dove gli elettroni di legame sono più distanti.

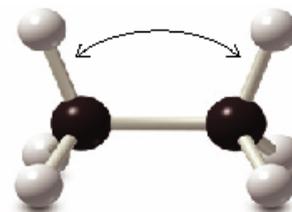
These C—H bonds are farther apart.



staggered conformation
side view

more stable

These C—H bonds are closer together.



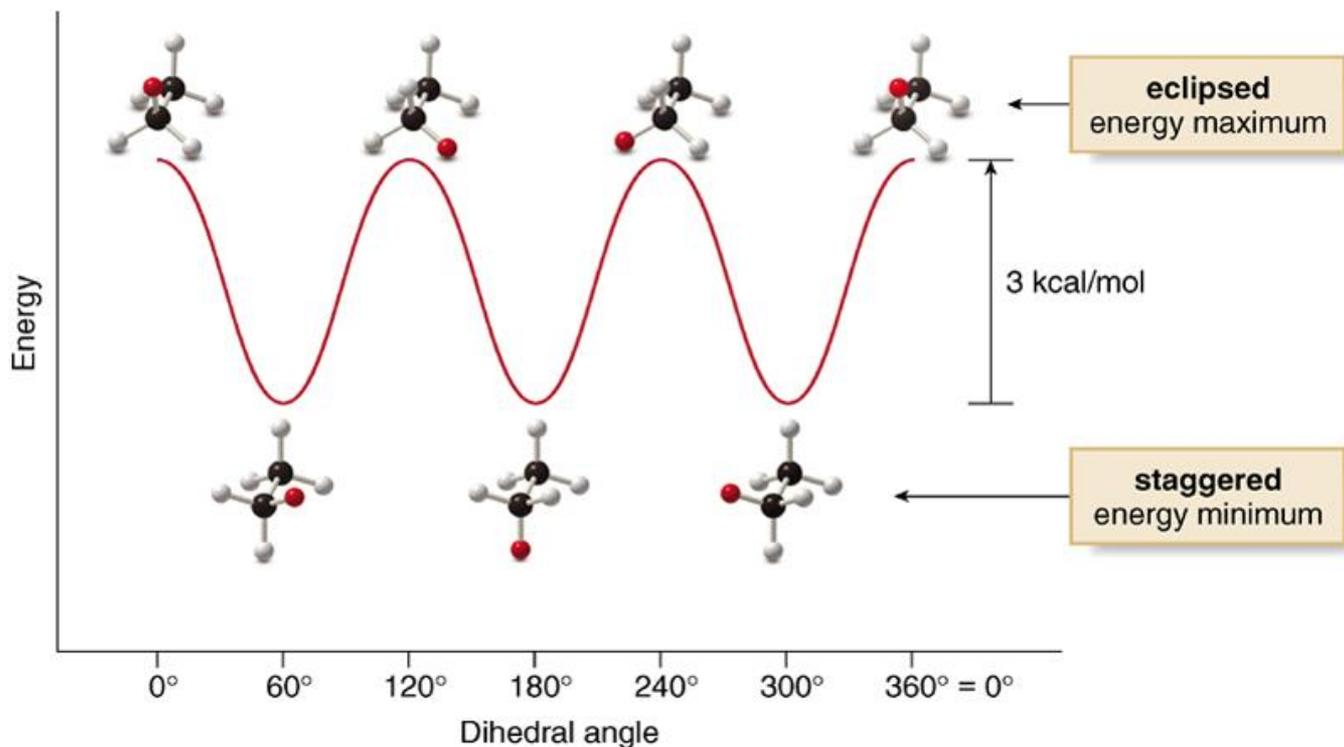
eclipsed conformation
side view

less stable

- La differenza energetica tra i conformeri eclissato e sfalsato è ~ 3 kcal/mole, per cui ogni legame C—H eclissato produce un aumento di energia di 1 kcal/mole. La differenza di energia tra i conformeri eclissato e sfalsato è chiamata **energia torsionale**.

❖ La tensione torsionale è un aumento di energia dovuto a interazioni di conformazioni eclissate.

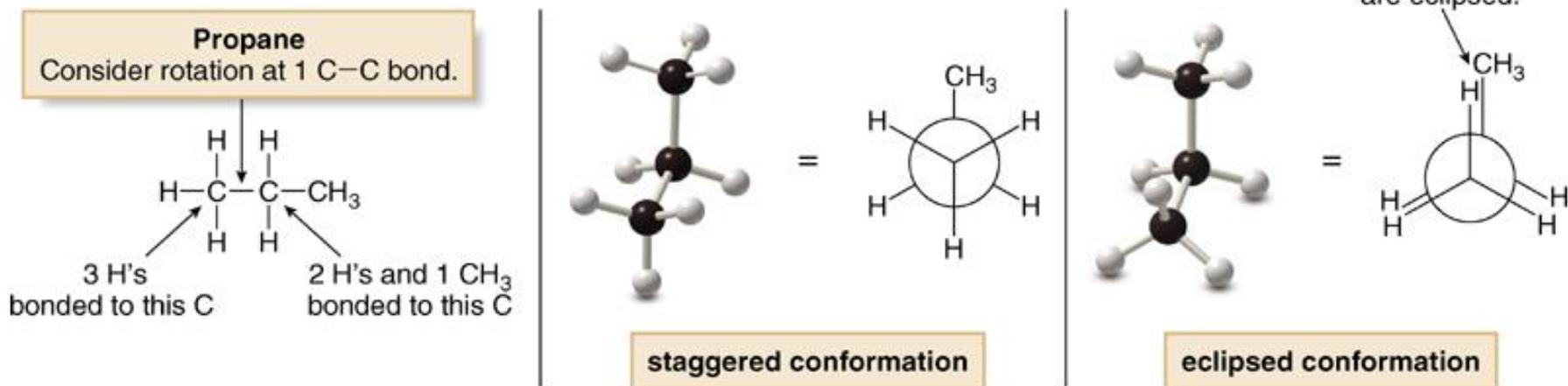
Diagramma: Energia dell'etano in funzione dell'angolo diedro



❖ Ogni 60° si alternano un minimo e un massimo di energia al cambio della conformazione da sfalsata a eclissata. Conformazioni che non sono né sfalsate né eclissate presentano una energia intermedia.

Propano

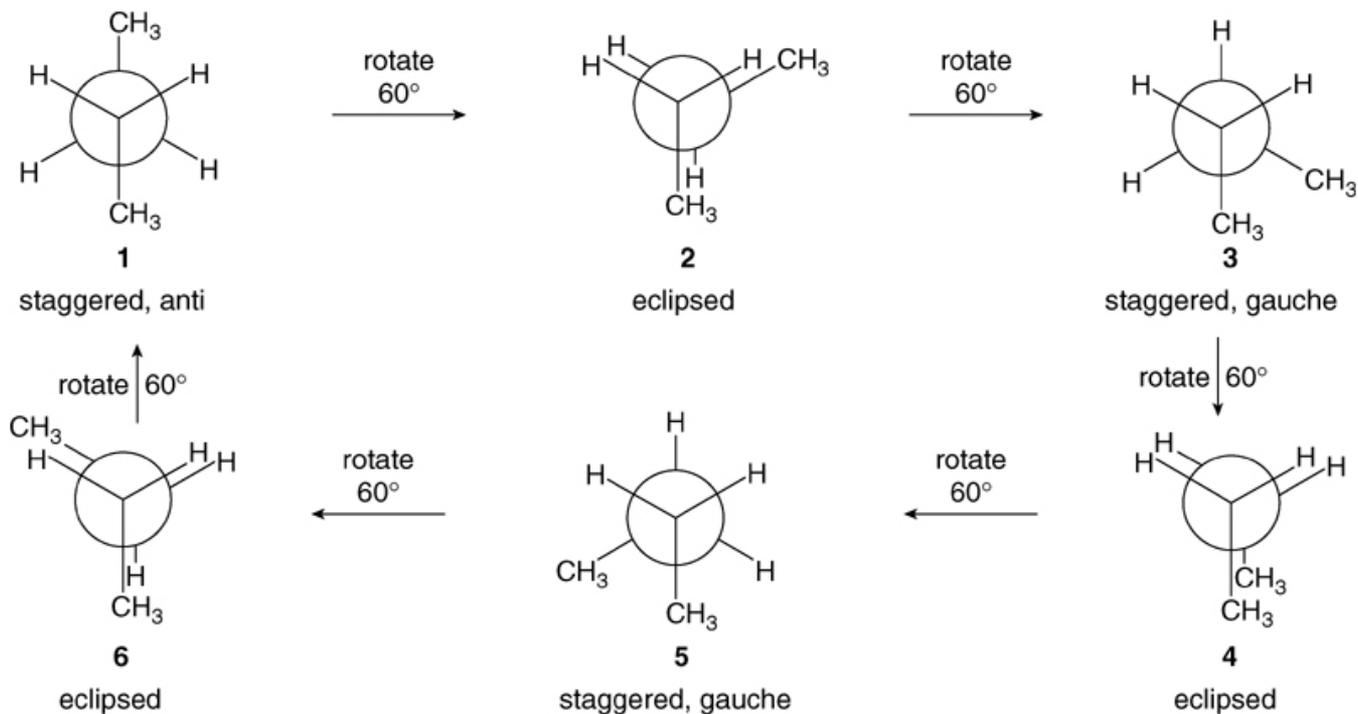
Proiezioni di Newman per le conformazioni sfalsata ed eclissata del propano



Butano

- Il butano e gli alcani a più alto peso molecolare hanno molti legami C—C, tutti in grado di ruotare. Sono necessarie sei rotazioni di 60° per ritornare alla conformazione originale.

Sei diverse conformazioni del butano

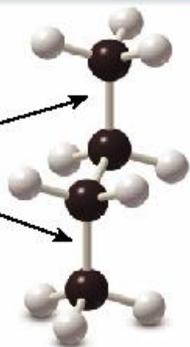


- **Una conformazione sfalsata** con i due raggruppamenti più voluminosi a 180° l'uno dall'altro è detta **anti**.
- **Una conformazione sfalsata** con i due raggruppamenti più voluminosi a 60° l'uno dall'altro è detta **gauche**.
- **Le conformazioni sfalsate sono a più bassa energia rispetto alle conformazioni eclissate.**
- La **tensione sterica** è un aumento di energia che si verifica quando gli atomi sono obbligati a essere molto vicini l'uno all'altro.
- **Le conformazioni gauche hanno generalmente energia maggiore delle conformazioni anti a causa della tensione sterica.**

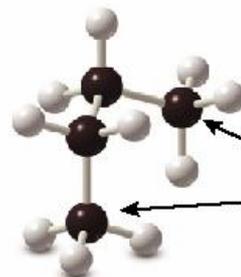
Anti conformation

Gauche conformation

The 2 CH₃ groups are **180°** apart.



lower in energy
1

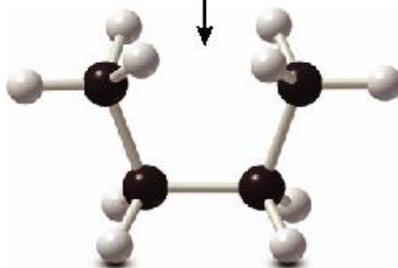


steric strain

The 2 CH₃ groups are only **60°** apart.

higher in energy
3

Steric strain caused by two eclipsed CH₃ groups

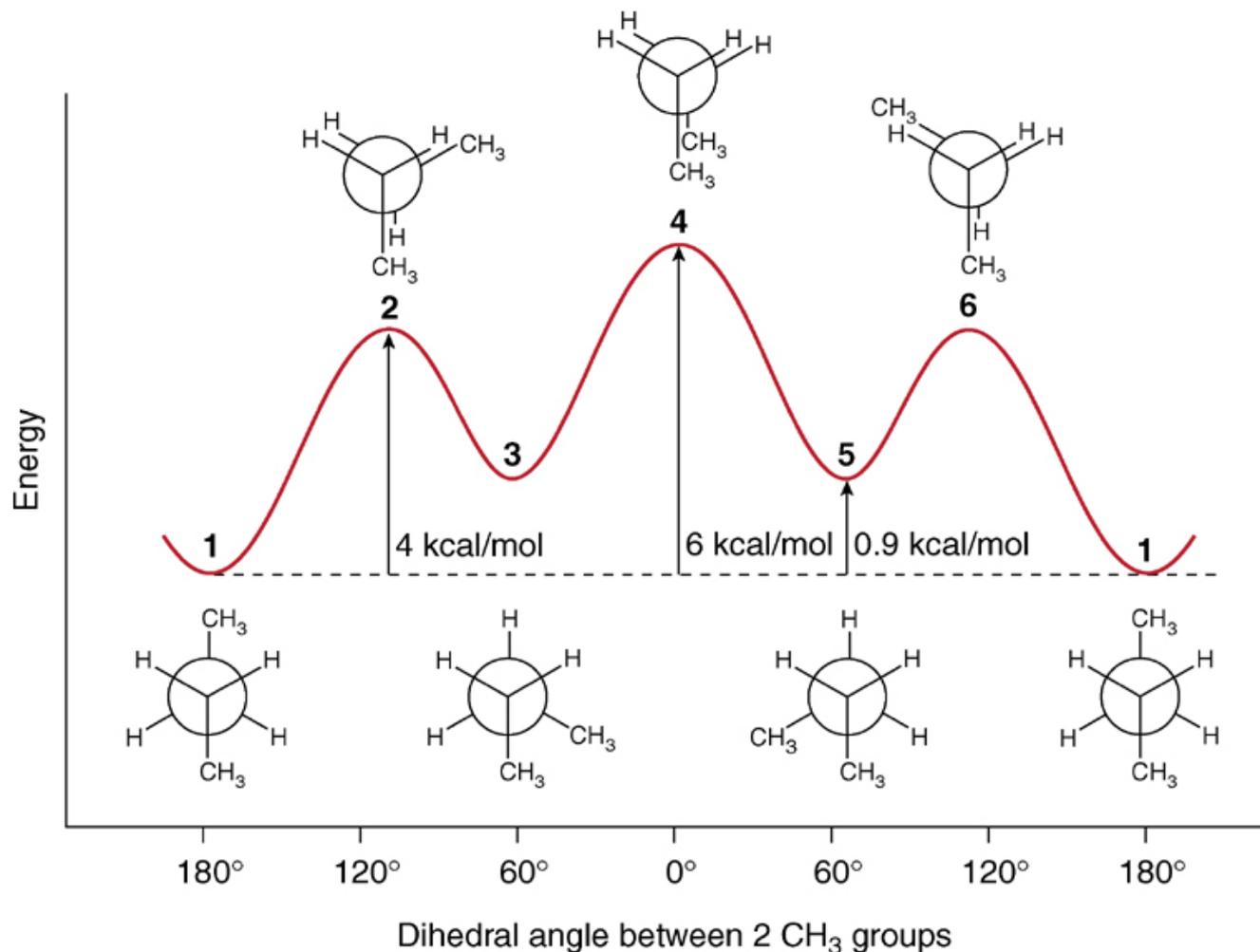


side view

4

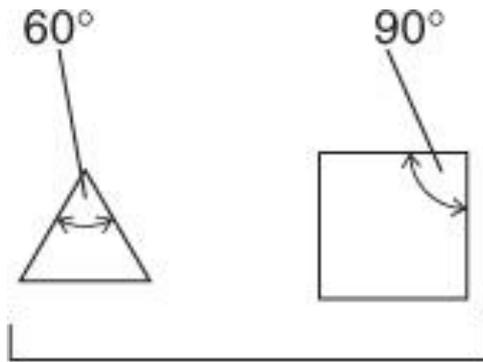
Grafico: Energia in funzione dell'angolo diedro per il butano

- Staggered conformations **1**, **3**, and **5** are at energy minima.
- Anti conformation **1** is lower in energy than gauche conformations **3** and **5**, which possess steric strain.
- Eclipsed conformations **2**, **4**, and **6** are at energy maxima.
- Eclipsed conformation **4**, which has additional steric strain due to two eclipsed CH₃ groups, is highest in energy.

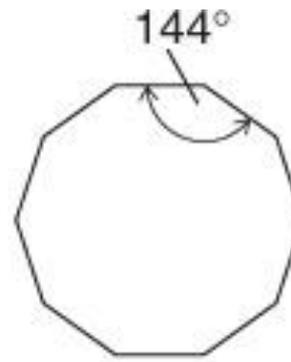


Stereochimica dei cicloalcani

- Oltre alla tensione torsionale e alla tensione sterica, le conformazioni dei cicloalcani sono caratterizzate anche dalla **tensione angolare**.
- La **tensione angolare** è un aumento di energia che si osserva quando gli angoli di legame si discostano dal valore tetraedrico ottimale di 109.5° .
- La **teoria della tensione di Baeyer** fu formulata quando si pensava che i cicloalcani fossero piatti. In base a questa teoria, anelli più grandi dovrebbero essere molto più tensionati, perchè i loro angoli di legame risulterebbero molto diversi dall'angolo ottimale di 109.5° .
- **In realtà i cicloalcani con più di tre atomi di C nell'anello non sono molecole planari, ma sono piegati per ridurre la tensione.**



angle strain

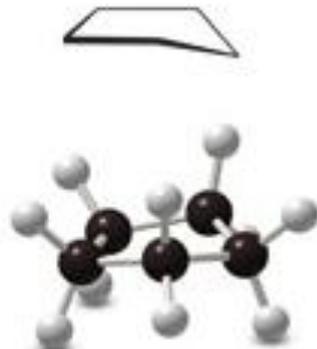


angle strain

Strutture tridimensionali
di alcuni cicloalcani



cyclobutane



cyclopentane



cycloheptane



cyclodecane

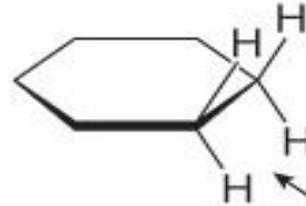
Cicloesano

If a cyclohexane ring were flat....

angle strain



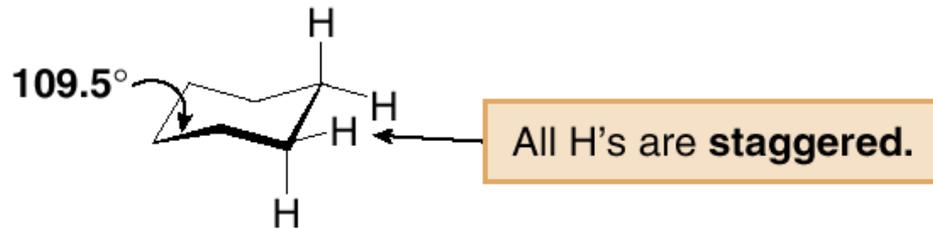
The internal bond angle is $>109.5^\circ$.



torsional strain

All H's are aligned.

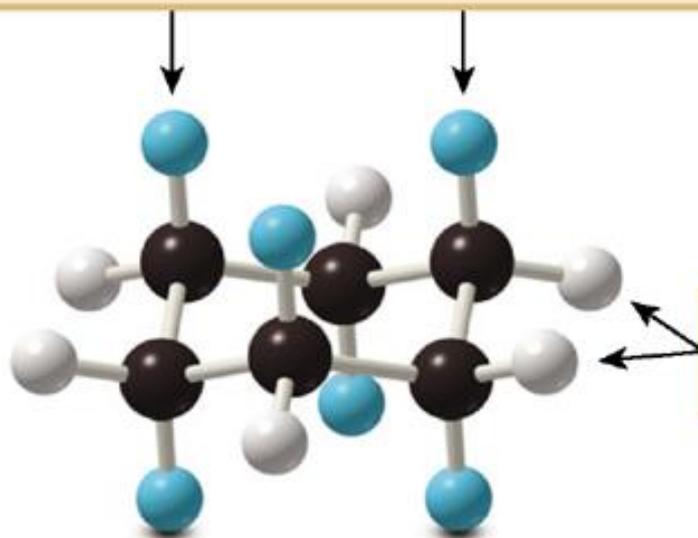
In realtà il cicloesano adotta una conformazione piegata chiamata conformazione a “**sedia**”, che è più stabile rispetto a ogni altra conformazione possibile.



La conformazione a sedia è così stabile perchè elimina la tensione angolare (tutti gli angoli di legame C—C—C sono di 109.5°), e la tensione torsionale (tutti gli idrogeni sugli atomi di carbonio adiacenti sono sfalsati).

Un modello tridimensionale
della forma a sedia del
cicloesano in cui tutti
gli atomi di idrogeno sono
rappresentati

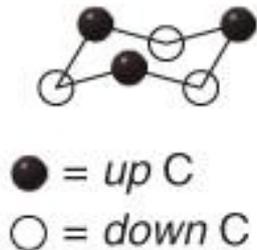
Axial H's are labeled in blue.



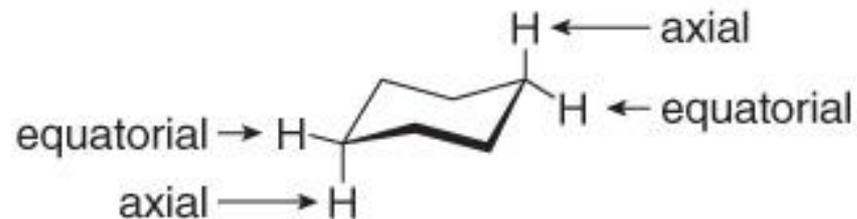
Equatorial H's are labeled in gray.

- Nel cicloesano, tre C si muovono verso l'alto, e tre C scendono in basso, alternandosi intorno all'anello.
- Ogni C nel cicloesano ha due diversi tipi di idrogeno: (1) **gli idrogeni assiali**, che sono localizzati sopra e sotto l'anello (lungo un asse perpendicolare); (2) **gli idrogeni equatoriali**, che sono localizzati nel piano dell'anello (intorno all'equatore).

3 *up* C's and 3 *down* C's



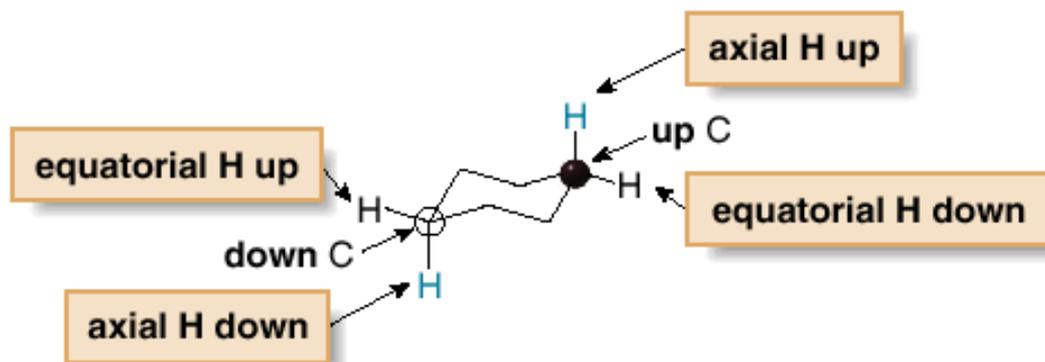
Two kinds of H's



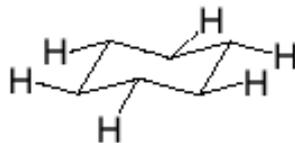
- **Axial** bonds are oriented **above** and **below**.
- **Equatorial** bonds are oriented around the **equator**.

Come disegnare gli idrogeni nel cicloesano

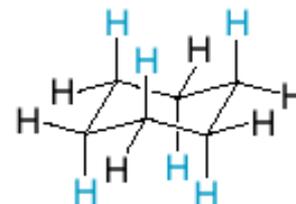
- The axial H is **down** on a down C, so the equatorial H must be up.
- The axial H is **up** on an up C, so the equatorial H must be down.



All equatorial H's drawn in.

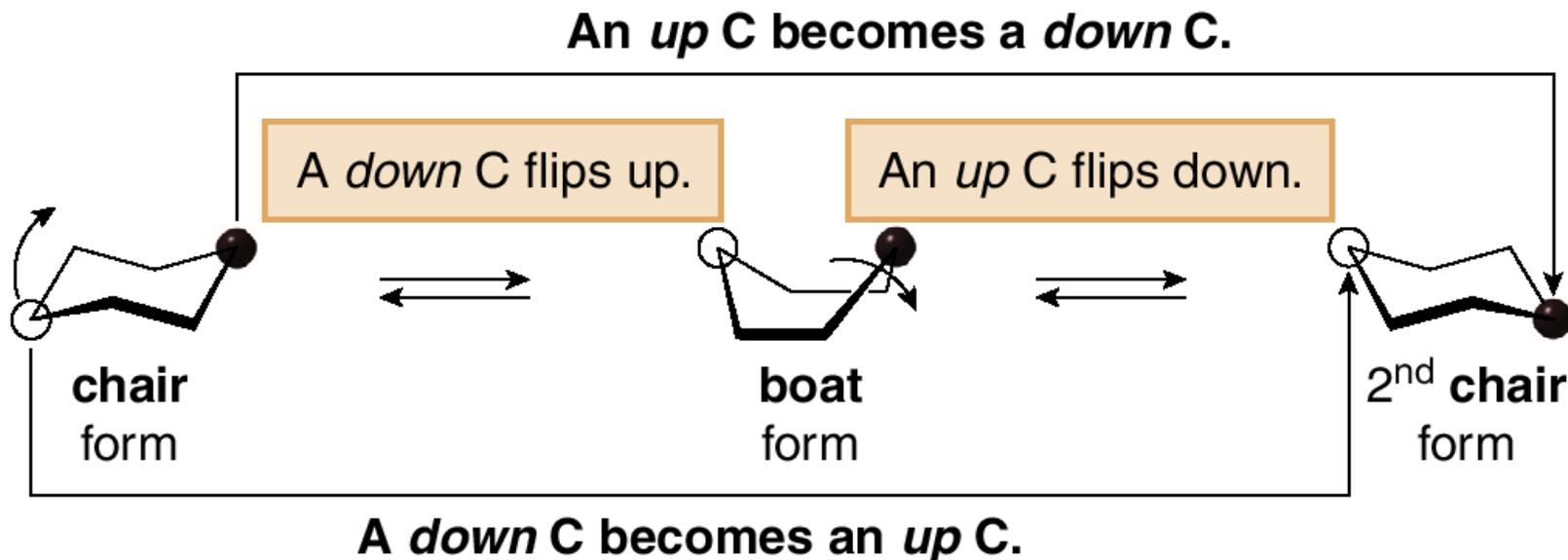


All H's drawn in.

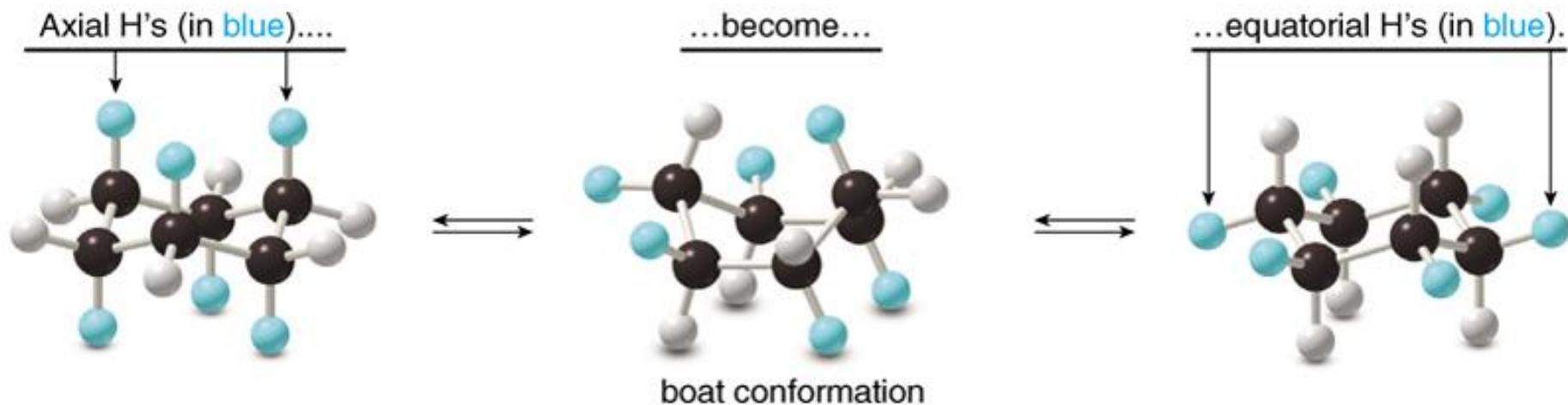


Axial H's are drawn in blue.

- **Un importante cambiamento di conformazione nel cicloesano comprende l'inversione dell'anello.** L'inversione dell'anello è un processo in due stadi.
- In seguito all'inversione dell'anello, gli atomi di carbonio in alto diventano atomi di carbonio in basso, e gli atomi di carbonio in basso diventano atomi di carbonio in alto.
- Anche gli H assiali ed equatoriali interconvertono durante l'inversione dell'anello. **Gli H assiali diventano H equatoriali e gli H equatoriali diventano H assiali.**



L'inversione dell'anello interconverte
gli idrogeni assiali ed
equatoriali nel cicloesano

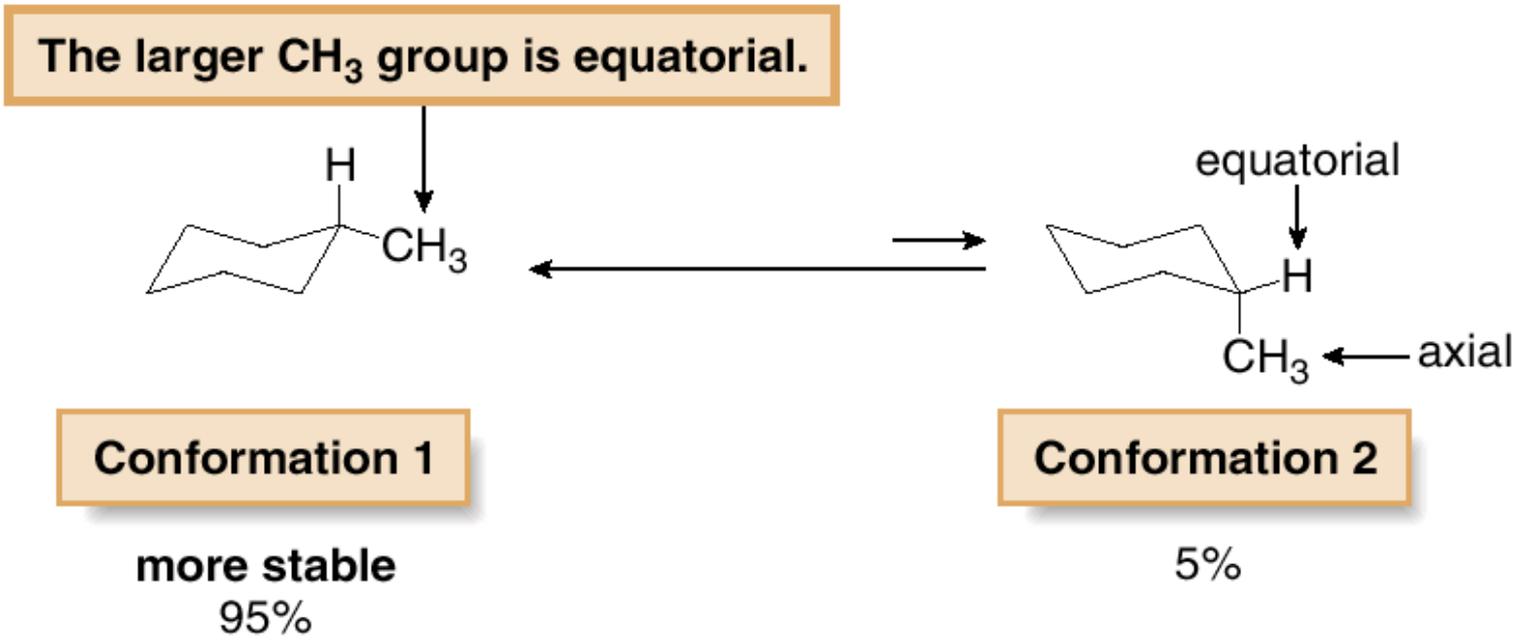


Il **conformero a barca** è destabilizzato dalla tensione torsionale perchè gli idrogeni che stanno sui quattro atomi di carbonio nel piano sono eclissati.

Cicloalcani sostituiti

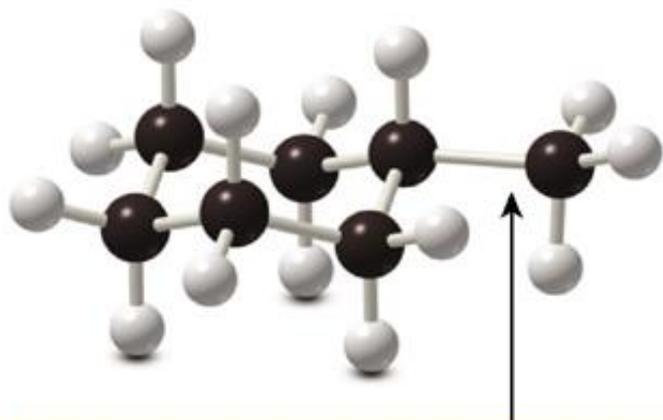
- **Considerare che la posizione equatoriale ha più spazio della posizione assiale, pertanto sostituenti più voluminosi sono più stabili nella posizione equatoriale.**
- **Ci sono due possibili conformazioni a sedia in un cicloesano monosostituito, come per esempio il metilcicloesano.**

- Considerare che i due conformeri del metilcicloesano sono diversi, quindi non sono ugualmente stabili.
- Sostituenti più voluminosi in posizione assiale creano interazioni destabilizzanti (e quindi sfavorevoli) chiamate **interazioni 1,3-diassiali**.
- Nel metilcicloesano, ogni interazione sfavorevole H,CH₃ destabilizza il conformero di 0.9 kcal/mole, pertanto il conformero 2 è 1.8 kcal/mole meno stabile de conformero 1.



Rappresentazioni
tridimensionali
per i due conformeri
del metilcicloesano

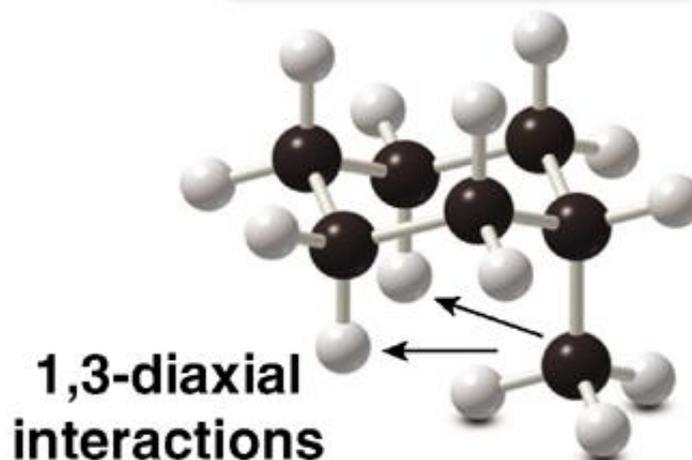
Equatorial CH₃ group



The CH₃ has more room.

Preferred conformation

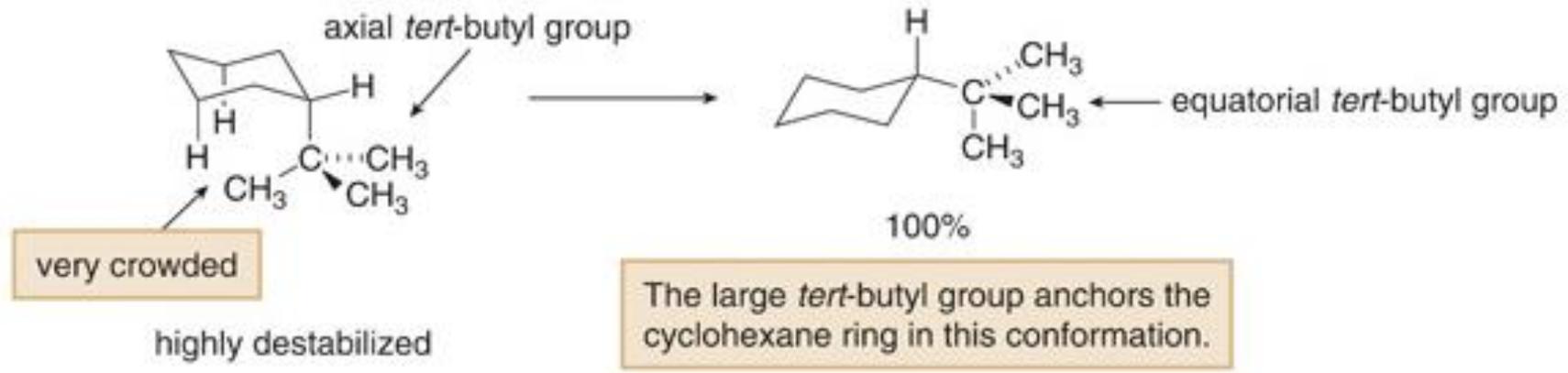
Axial CH₃ group



**1,3-diaxial
interactions**

An axial CH₃ group has
unfavorable steric interactions.

- Più voluminoso è il sostituente sull'anello a sei termini, più elevata, all'equilibrio, è la percentuale di conformero contenente il sostituente in posizione equatoriale.
- Con un sostituente molto voluminoso come il *t*-butile [(CH₃)₃C-], il conformero contenente il gruppo *t*-butile in posizione assiale è sostanzialmente assente a temperatura ambiente, così che l'anello è essenzialmente bloccato in un singolo conformero avente un gruppo *t*-butile in posizione equatoriale.



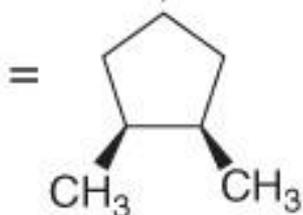
Cicloalcano disostituito

- Ci sono due diversi 1,2-dimetilciclopentani—uno avente i due gruppi CH_3 dalla stessa parte dell'anello e un altro in cui i due gruppi sono su parti opposte dell'anello.

A disubstituted cycloalkane: 1,2-dimethylcyclopentane

These two compounds cannot be interconverted.

A

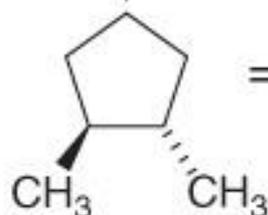


2 CH_3 's above the ring

cis isomer

two groups on the same side

B



1 CH_3 above and 1 CH_3 below

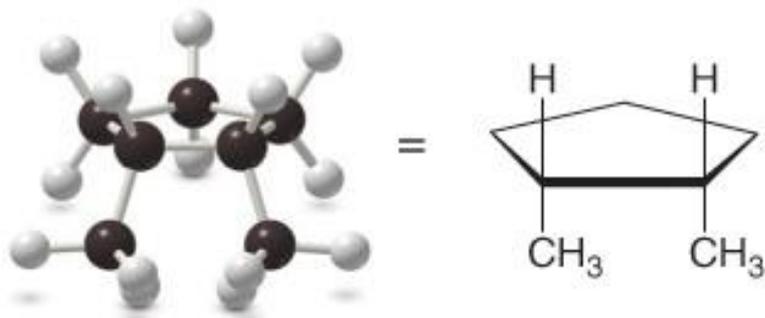
trans isomer

two groups on opposite sides

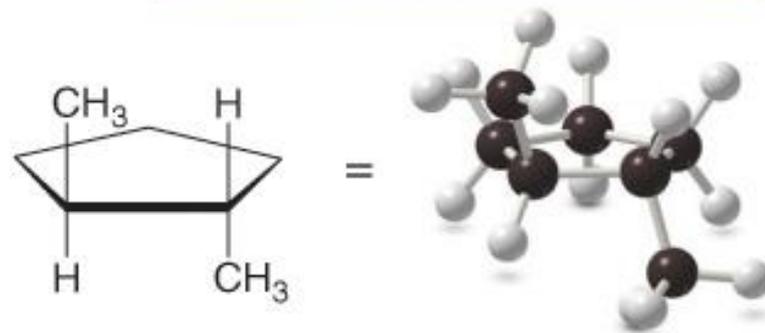
- A e B sono isomeri. Più precisamente, sono stereoisomeri.

- Gli stereoisomeri sono isomeri che differiscono solo nel modo in cui gli atomi sono orientati nello spazio.
- I prefissi *cis* e *trans* sono usati per distinguere questi stereoisomeri.
- L'isomero *cis* ha due gruppi dalla stessa parte dell'anello.
- L'isomero *trans* ha due gruppi su parti opposte dell'anello.

cis-1,2-dimethylcyclopentane

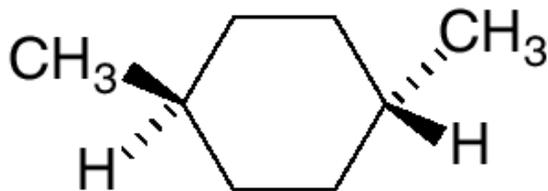


trans-1,2-dimethylcyclopentane

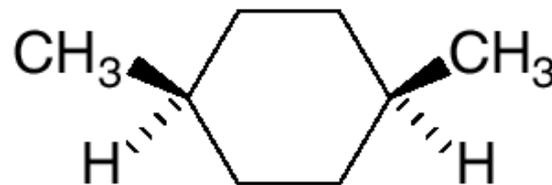


Cicloesano disostituito

- Anche un cicloesano disostituito, come per es. l'1,4-dimetilciclo-esano, ha stereoisomeri *cis* e *trans*. Inoltre, ciascuno di questi stereoisomeri ha due possibili conformeri a sedia.



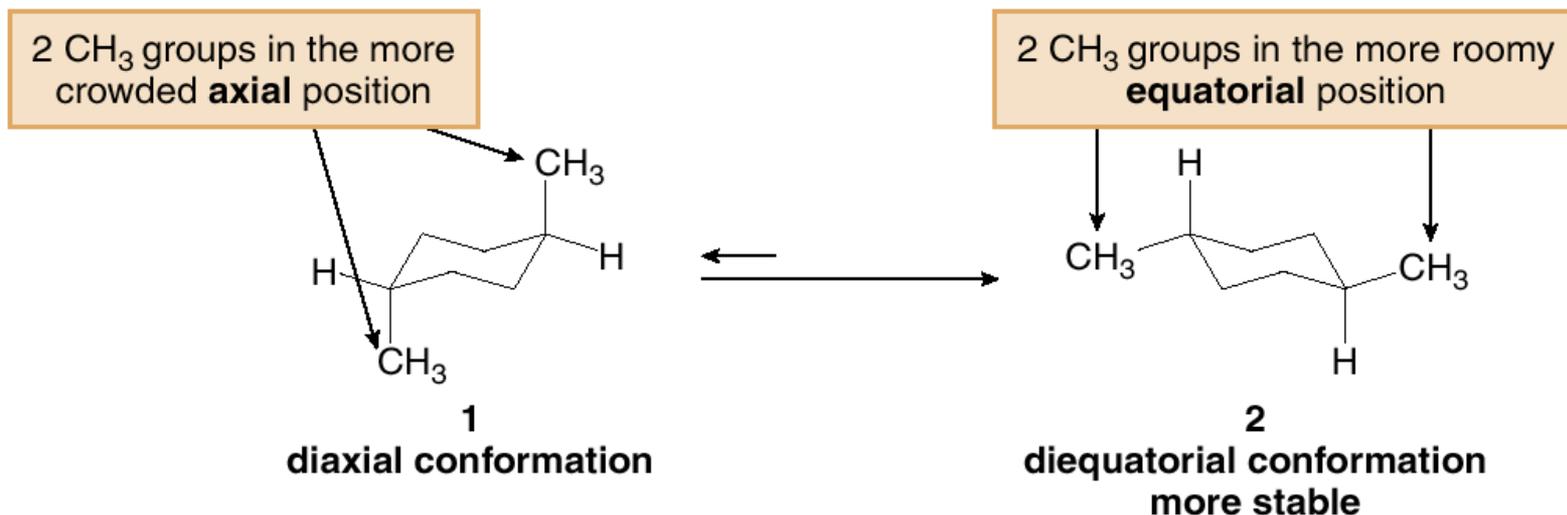
trans-1,4-dimethylcyclohexane



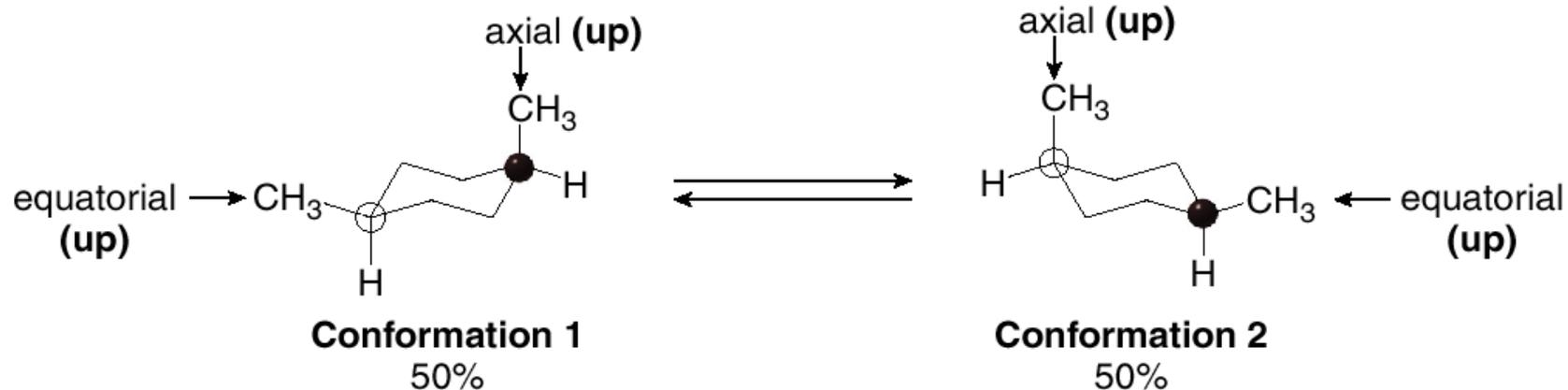
cis-1,4-dimethylcyclohexane

- Gli isomeri *cis* e *trans* sono nominati aggiungendo i prefissi *cis* e *trans* al nome del cicloalcano. Pertanto, l'isomero *cis* è chiamato *cis*-1,4-dimetilcicloesano, e l'isomero *trans* è chiamato *trans*-1,4-dimetilcicloesano.
- Tutti i cicloalcani disostituiti con due gruppi legati ad atomi diversi hanno isomeri *cis* e *trans*.

- **Se i sostituenti siano assiali o equatoriali dipende dalla posizione relativa dei due gruppi (su atomi di carbonio 1,2-, 1,3-, o 1,4-).**
- Un isomero *cis* ha due sostituenti dalla stessa parte, sia entrambi su legami verso l'alto, che entrambi su legami verso il basso.
- Un isomero *trans* ha due sostituenti su parti opposte, uno verso l'alto e uno verso il basso.
- **I conformeri 1 e 2 non sono ugualmente stabili.** Poichè il conformero 2 ha i gruppi CH₃ più voluminosi nella posizione equatoriale più spaziosa, ha perciò energia più bassa.



I due conformeri del *cis*-1,4-dimetilcicloesano



- A *cis* isomer has two groups on the same side of the ring, either both *up* or both *down*. In this example, Conformations **1** and **2** have two CH₃ groups drawn up.
- Both conformations have one CH₃ group axial and one equatorial, making them equally stable.

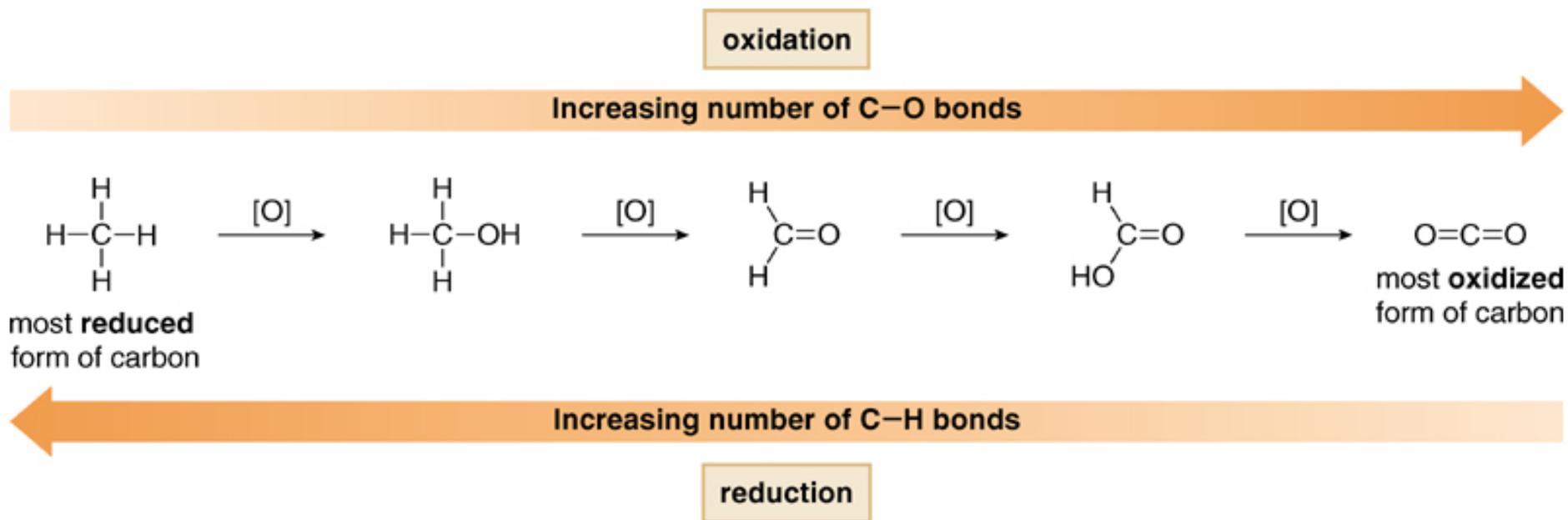
Ossidazione di alcani

Reazioni di ossidazione e riduzione

- **Gli alcani sono l'unica famiglia di molecole organiche che non ha gruppi funzionali. Pertanto sono molecole poco reattive.**
- **Subiscono combustione.**
- **La combustione è una reazione di ossido-riduzione.**
- **Si ricorda che l'ossidazione comporta una perdita di elettroni e la riduzione comporta l'acquisto di elettroni.**
- **Per determinare se un composto organico subisce un'ossidazione o una riduzione, si deve porre la nostra attenzione sugli atomi di carbonio del materiale di partenza e del prodotto finale, e confrontare il numero relativo di legami C—H e C—Z, dove Z è un elemento più elettronegativo del carbonio (solitamente O, N, o X).**

- L'ossidazione ha come risultato un aumento del numero dei legami C—Z; *oppure* L'ossidazione ha come risultato una diminuzione del numero dei legami C-H.
- La riduzione ha come risultato una diminuzione del numero dei legami C—Z; *oppure* La riduzione ha come risultato un aumento del numero dei legami C—H.

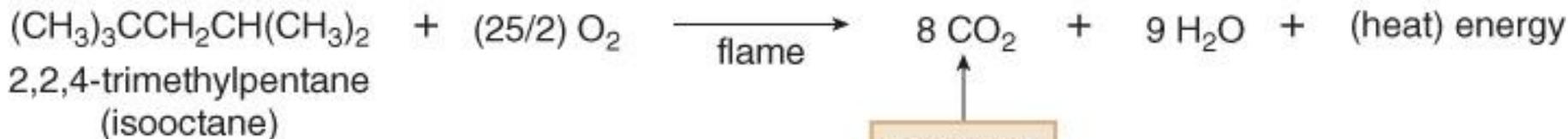
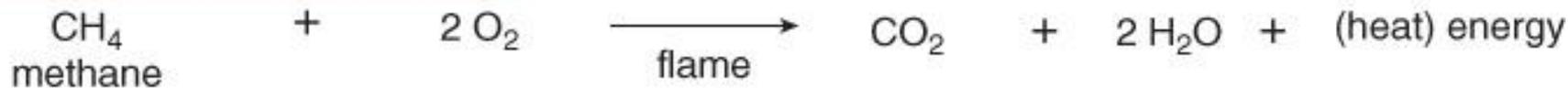
L'ossidazione e la riduzione di un composto carbonioso



Combustione degli alcani

- Gli alcani danno luogo alla combustione—cioè bruciano in presenza di ossigeno, per formare anidride carbonica e acqua.
- Questo è un esempio di ossidazione . Ogni legame C—H e C—C nel composto di partenza è convertito in un legame C—O nel prodotto.

Examples of alkane oxidation



↑
reduced
starting material

↑
oxidized
product