



# Alcani

Gli alcani sono i composti organici più semplici costituiti solo da atomi di C e di H (Idrocarburi); Sono composti saturi poiché ogni atomo di carbonio è legato al numero massimo possibile (4) di altri atomi (Ibridazione  $sp^3$ ). Hanno formula  $C_nH_{2n+2}$

Alcani a catena lineare sono idrocarburi contenenti solo carboni ibridati  $sp^3$  legati in una sequenza continua senza ramificazioni nella catena.



## Ibridazione $sp^3$

Il processo di "mescolamento" degli orbitali mediante una combinazione matematica delle loro funzioni d'onda è noto come ibridazione.

Il carattere degli orbitali ibridi  $sp^3$  è intermedio tra quello  $s$  e  $p$  (25% di carattere  $s$  e 75% di carattere  $p$ ) e anche il loro contenuto energetico è intermedio tra quelli degli orbitali  $2s$  e  $2p$ .

Ogni orbitale ibrido  $sp^3$  ospita un elettrone disponibile per un legame covalente.



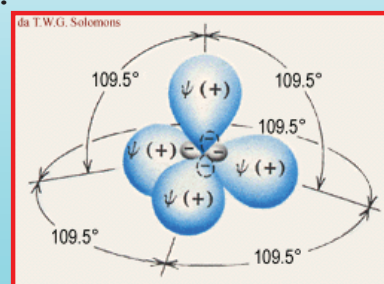
## Ibridazione $sp^3$

Gli orbitali ibridi  $sp^3$ , equivalenti tra loro, assommano per un quarto le caratteristiche dell'orbitale  $s$  e per tre quarti quelle degli orbitali  $p$ .



Rispettando la regola che vuole che gli orbitali si dispongano nello spazio alla massima distanza l'uno dall'altro per minimizzare la repulsione elettrostatica fra le nubi elettroniche, ognuno di questi nuovi orbitali è diretto dall'atomo di Carbonio verso uno dei vertici di un tetraedro regolare formando angoli di  $109^\circ 28'$  fra di loro secondo una geometria **tetraedrica**.

*Orientazione spaziale tetraedrica degli orbitali ibridi  $sp^3$*



## Legami $\sigma$

La particolare geometria degli orbitali ibridi  $sp^3$  consente la formazione di legami covalenti ottimali (sovrapposizione ottimale degli orbitali).

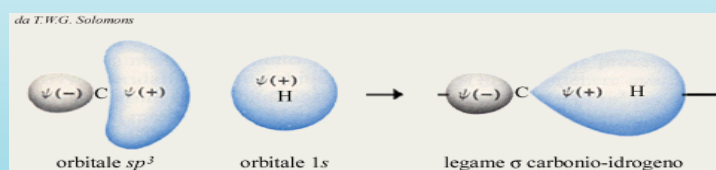
Un legame C-H risulta dalla combinazione di un elettrone  $sp^3$  del C e dell'elettrone  $1s$  dell'idrogeno.

Un legame C-C risulta dalla combinazione di un elettrone  $sp^3$  del primo C e di un elettrone  $sp^3$  del secondo C.

In entrambi i casi il legame è fortemente concentrato nella regione fra i due nuclei ed ha simmetria cilindrica rispetto all'asse che unisce i due nuclei

Questo tipo di legame è definito **legame  $\sigma$** .

*Legame sigma carbonio-idrogeno*



**Negli ALCANI, quindi, il carbonio forma quattro legami di tipo  $\sigma$ , disposti nello spazio con geometria tetraedrica.**

TABELLA 12.4 Proprietà fisiche di alcuni alcani a catena non ramificata

Nome	Formula di struttura condensata	Peso molecolare (uma)	Punto di fusione (°C)	Punto di ebollizione (°C)	Densità del liquido (g/mL a 0°C)*
Metano	CH <sub>4</sub>	16.0	-182	-164	(un gas)
Etano	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	30.1	-183	-88	(un gas)
Propano	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	44.1	-190	-42	(un gas)
Butano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	58.1	-138	0	(un gas)
Pentano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	72.2	-130	36	0.626
Esano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86.2	-95	69	0.659
Eptano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	100.2	-90	98	0.684
Ottano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	114.2	-57	126	0.703
Nonano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	128.3	-51	151	0.718
Decano	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	142.3	-30	174	0.730

\*Come confronto, la densità dell'acqua è 1.000 g/mL a 4°C.



Bettelheim, Brown, Campbell, Farrell  
Chimica e propedeutica biochimica  
Edises

A 25°C i primi 4 membri della serie degli alcani non ramificati sono gas, mentre gli n-alcani dal pentano all'eptadecano sono liquidi, e quelli con catena più lunga sono solidi.

- I punti di ebollizione degli alcani aumentano all'aumentare della **lunghezza** della catena di carboni in maniera regolare.
- I punti di fusione variano in maniera omogenea solo nell'ambito della sottoclasse avente catene con **n° pari (dispari) di atomi di carbonio**.

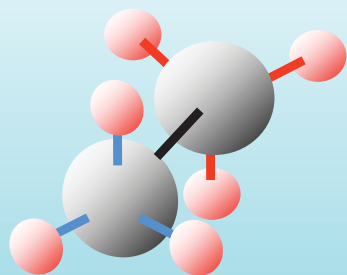
## Alcani: stereoisomeria conformazionale

Differenti disposizioni di atomi nello spazio, originate da rotazioni di gruppi atomici intorno a legami semplici sono dette

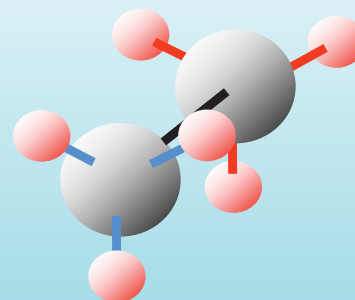
### CONFORMAZIONI.

L'analisi delle variazioni di energia delle molecole connesse con tali rotazioni è detta **analisi conformazionale**.

Es.: Etano



**Conformazione alternata**  
(o sfalsata)



**Conformazione eclissata**

Qual è la conformazione più stabile??

# Conformazioni: stabilità

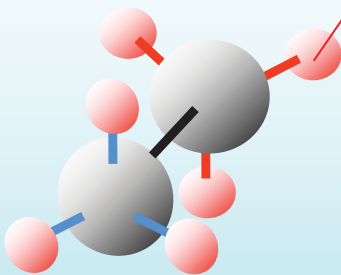
I fattori che determinano la stabilità di una conformazione sono:

**Tensione da eclissi (o torsionale):** si ha in presenza di atomi o gruppi legati a due C adiacenti in posizione "eclissata". E' una tensione correlata alla mutua repulsione delle nuvole elettroniche dei legami in questione.

**Tensione sterica:** si origina quando due atomi o gruppi si avvicinano ad una distanza inferiore rispetto alla somma dei loro raggi di van der Waals

**Tensione Angolare (nel caso di cicloalcani):** si ha quando gli angoli di legame in una molecola sono forzati a valori diversi da quelli previsti dalla geometria degli orbitali interessati. In particolare, nel caso di cicloalcani, tanto più l'angolo di legame si allontana dal valore  $109^{\circ}28'$  (corrispondente alla geometria tetraedrica del C ibridato  $sp^3$ ), tanto maggiore è la tensione angolare.

## Etano



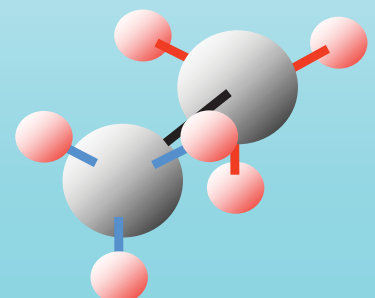
### Conformazione alternata (o sfalsata): è la più stabile

perché

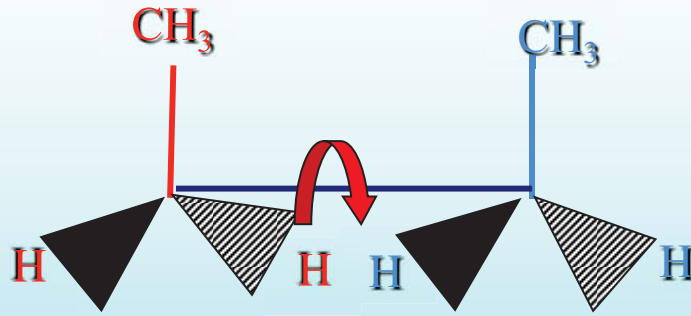
dispone le coppie di elettroni dei sei legami alla massima distanza possibile. Non c'è tensione da eclissi.

### Conformazione eclissata:

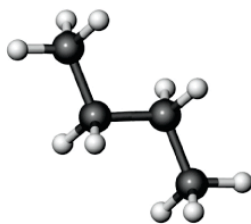
gli H di un metile coprono quelli dell'altro quando si guarda la molecola lungo la direzione del legame carbonio-carbonio. C'è tensione da eclissi.



## ANALIZZIAMO LE POSSIBILI ROTAZIONI ATTORNO AL LEGAME SEMPLICE PER LA MOLECOLA DEL BUTANO

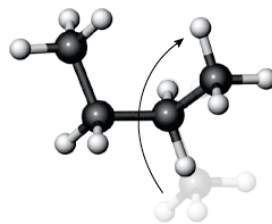


**FIGURA 12.5** Tre conformazioni della molecola di butano.



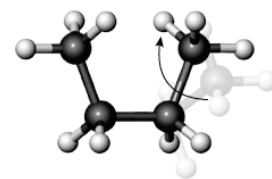
(a) Conformazione meno affollata; i gruppi metilici sono il più lontano possibile.

rotazione di 120°



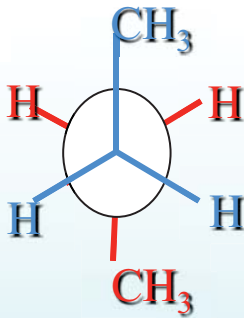
(b) Affollamento intermedio; i gruppi metilici sono più vicini tra loro rispetto alla conformazione in (a).

rotazione di 60°

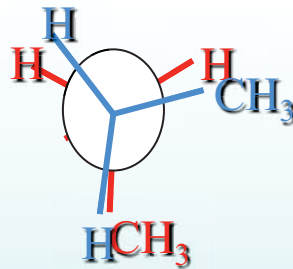


(c) Conformazione più affollata; i gruppi metilici sono il più vicino possibile.

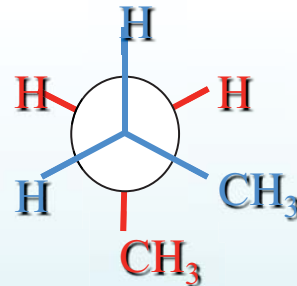
## CONFORMAZIONI POSSIBILI PER IL BUTANO



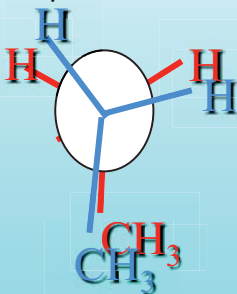
Conformazione anti: sfalsata (non c'è tensione da eclissi) con gruppi ingombranti alla maggior distanza possibile



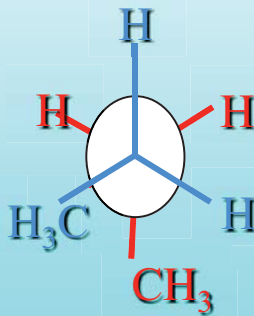
Conformazione eclissata: tensione da eclissi e sterica



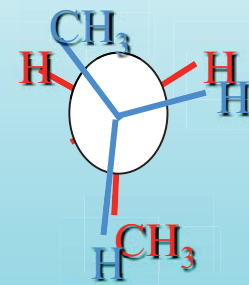
Conformazione gauche: è sfalsata, quindi non c'è tensione da eclissi ma c'è tensione sterica



Conformazione eclissata con gruppi ingombranti alla minor distanza possibile: tensione da eclissi e sterica

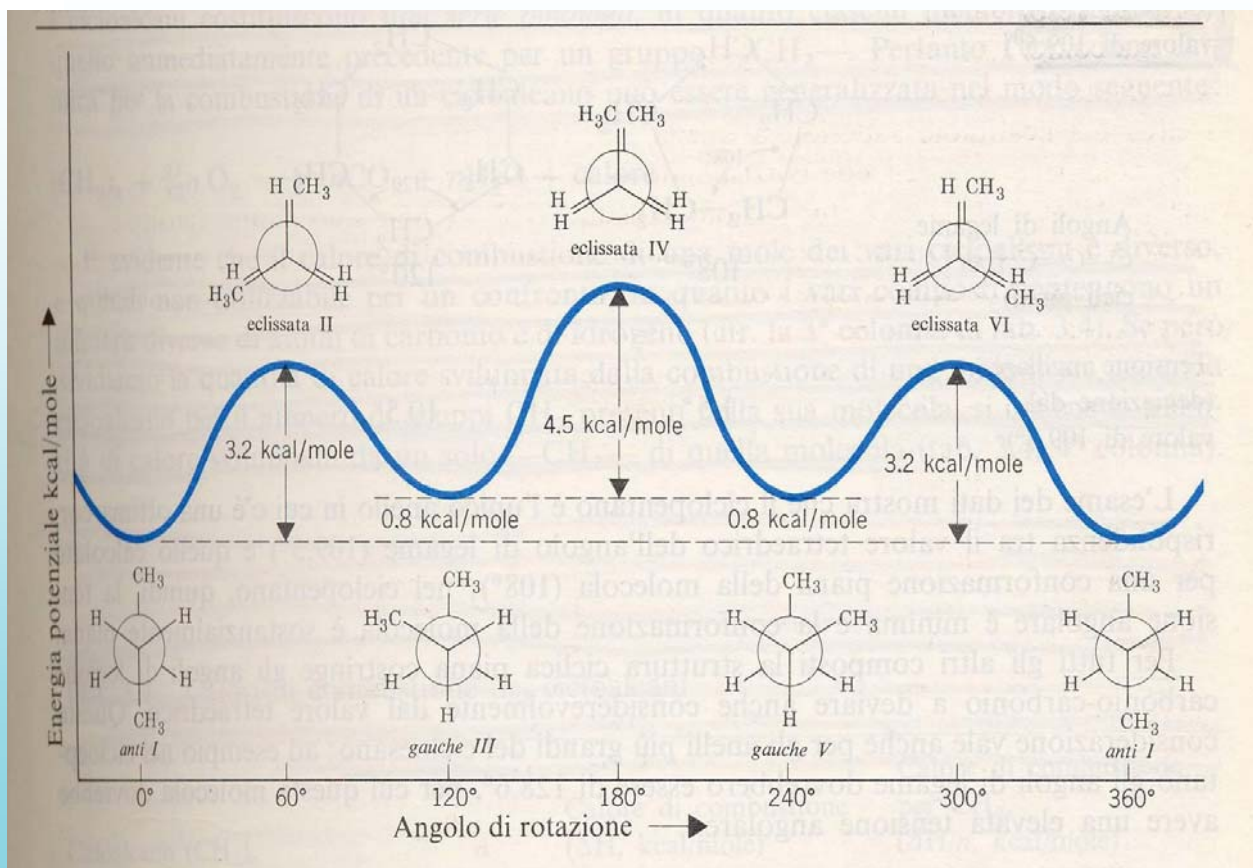


Conformazione gauche: è sfalsata, quindi non c'è tensione da eclissi ma c'è tensione sterica



Conformazione eclissata: tensione da eclissi e sterica

## Butano: Analisi conformazionale



## Cicloalcani

I cicloalcani sono idrocarburi di formula  $C_nH_{2n}$  contenenti carboni ibridati  $sp^3$  e costituiti da anelli ciclici.

Un cicloalcano possiede due atomi di H in meno di un alcano lineare avente stesso numero di atomi di C.

### Nomenclatura

Il nome dei cicloalcani si forma facendo precedere il prefisso **ciclo-** al nome dell'alcano che ha lo stesso numero di atomi di carbonio di quelli costituenti l'anello.

## Nomenclatura dei cicloalcani

Prefisso: ciclo-  
Desinenza: -ano



### Nomi di alcuni cicloalcani

### Formula



Ciclopropano



Ciclobutano



Ciclopentano

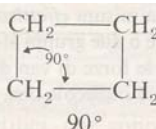
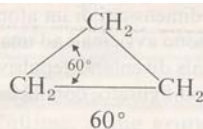


Cicloesano



## Conformazioni dei cicloalcani

Angoli di legame  
C—C—C (per  
cicli piani)

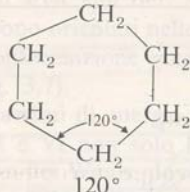
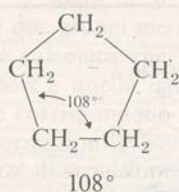


Tensione angolare  
(deviazione dal  
valore di 109,5°)

49,5°

19,5°

Angoli di legame  
C—C—C (per  
cicli piani)

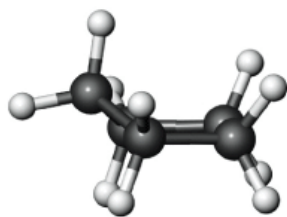


Tensione angolare  
(deviazione dal  
valore di 109,5°)

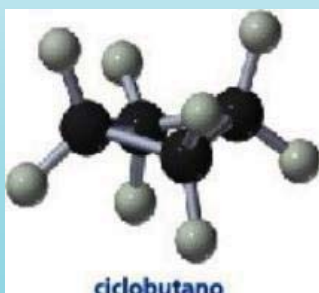
1,5°

10,5°

I cicloalcani, ad eccezione del ciclopropano, non sono piani ma adottano delle conformazioni ripiegate tridimensionali che consentono di diminuire la tensione di anello (tensione angolare, tensione da eclissi e tensione sterica)

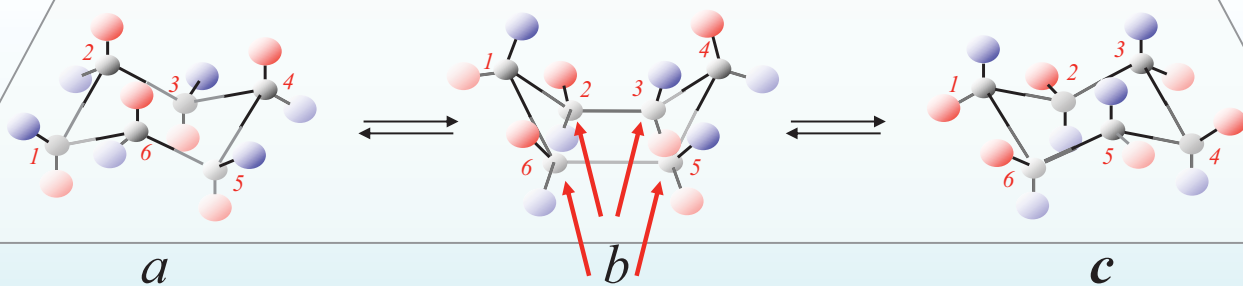


**FIGURA 12.6** La conformazione più stabile del cicloesano.



Nel ciclobutano, uno dei  $CH_2$  è a  $25^\circ$  rispetto al piano definito dagli altri 3 gruppi  $CH_2$ . In questa conformazione i legami C-H non sono completamente eclissati.

# Cicloesano



a,c: conformazioni a sedia; b: conformazione a barca

Sono sufficienti semplici rotazioni intorno ai legami  $\sigma$  C-C per passare dal conformero *a* al conformero *b*, al conformero *c*.

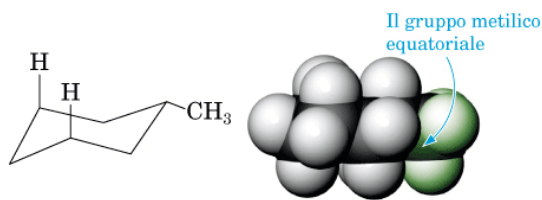
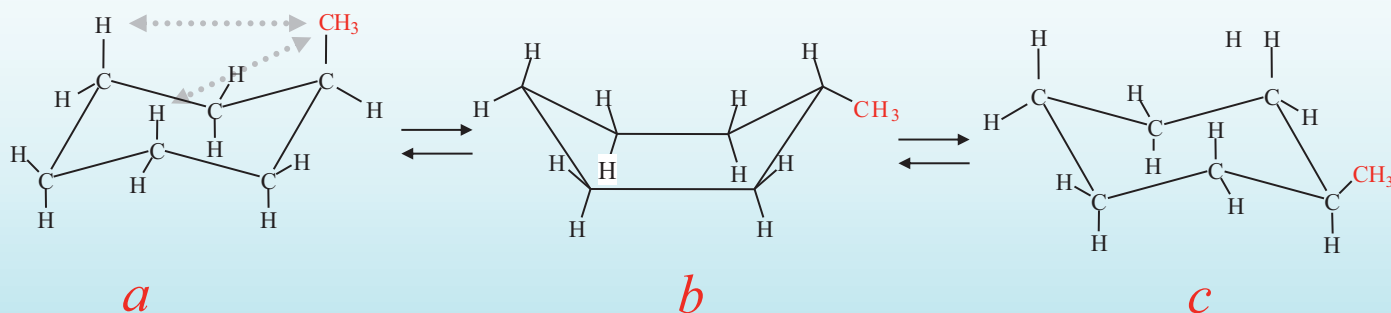
Nella conformazione a barca (*b*) ci sono tensioni da eclissi non presenti nelle conformazioni a sedia  $\Rightarrow$  Il conformero *b* è il meno stabile; *a* e *c* hanno la stessa energia.

N.B. 2 tipi di legami nella conformazione a sedia: equatoriali (rivolti verso l'esterno dell'anello) e assiali (rivolti sopra e sotto rispetto al piano medio dell'anello)

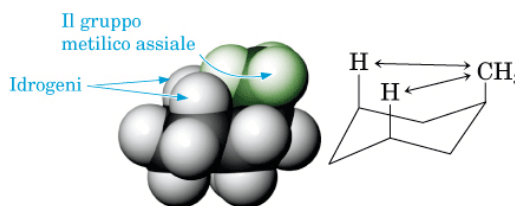
# Cicloesani sostituiti

*a*, *b* e *c* sono stereoisomeri conformazionali del metilcicloesano.

Il conformero più stabile è *c*, in quanto il gruppo metile, che è il più ingombrante, occupa una posizione equatoriale (non c'è tensione sterica).



(a) Metilcicloesano equatoriale



(b) Metilcicloesano assiale

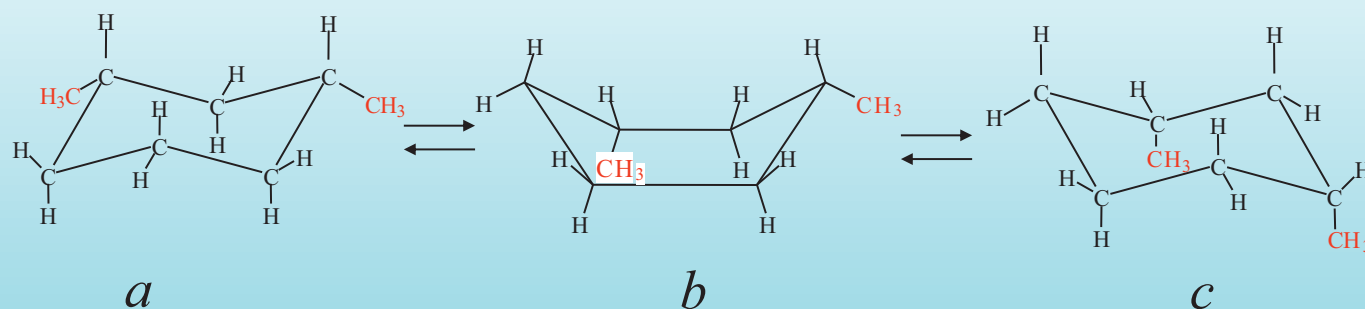




# Cicloesani sostituiti

*a*, *b* e *c* sono stereoisomeri conformazionali del  
**1,3-dimetilcicloesano cis.**

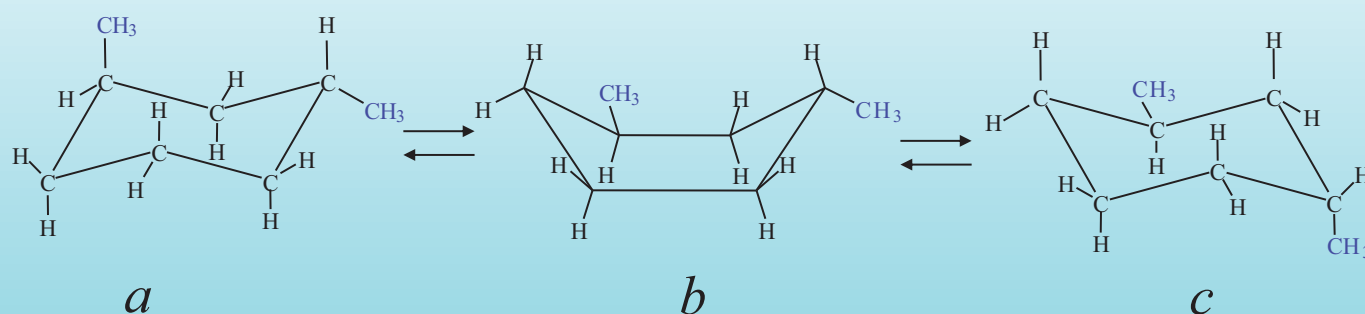
Il conformero più stabile è *a*, in quanto i due gruppi metile, che sono i più ingombranti, occupano posizioni equatoriali.



# Cicloesani sostituiti

*a*, *b* e *c* sono stereoisomeri conformazionali del  
**1,3-dimetilcicloesano trans.**

I conformeri *a* e *c* sono ugualmente stabili; infatti in ambedue i conformeri uno dei due gruppi metile è legato assialmente e l'altro equatorialmente.





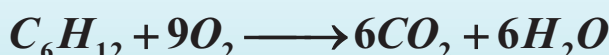
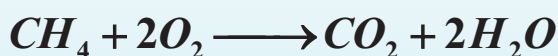
## Reattività degli alcani

- I legami presenti negli alcani sono semplici, covalenti, non polari quindi questi composti sono relativamente inerti (paraffine = poco affini).
- Gli alcani non reagiscono con gli acidi, le basi o gli agenti ossidanti più comuni e proprio per la loro inerzia possono essere usati come solventi per estrazioni.
- Le loro reazioni tipiche sono di ossidazione e di alogenazione.



## Reazioni di ossidazione

- I prodotti di combustione completa sono sempre CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O



Se l'ossigeno è limitante, l'ossidazione dell'alcano è parziale con formazione di CO o addirittura carbonio elementare secondo le seguenti reazioni:





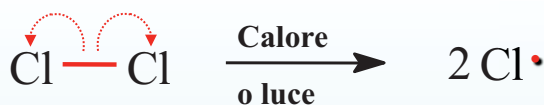
## Reazioni di alogenazione



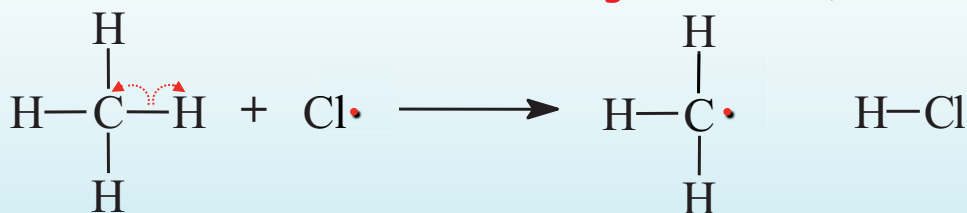
Le reazioni di alogenazione degli alcani, da cui si originano gli alogenuri alchilici, procedono con un meccanismo di reazione radicalico a catena che porta alla sostituzione di un atomo di H con uno di alogeno.



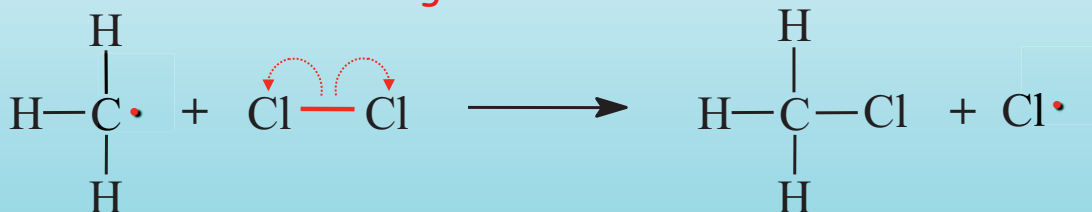
### Sostituzione radicalica: meccanismo di reazione



Nella prima fase della reazione si scinde il legame Cl-Cl (rottura omolitica)



Nella seconda fase un atomo (radicale) di cloro induce la scissione omolitica di un legame C-H del metano



Nella terza fase il radicale metile induce la scissione omolitica di una seconda molecola di cloro.

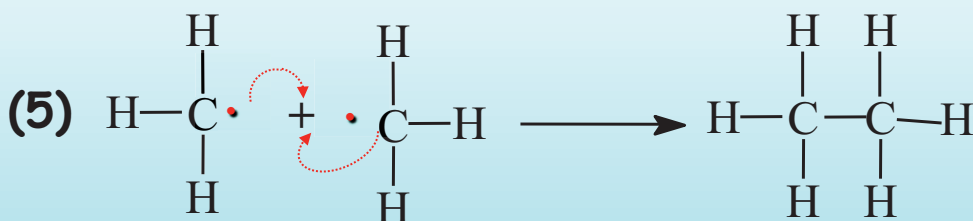
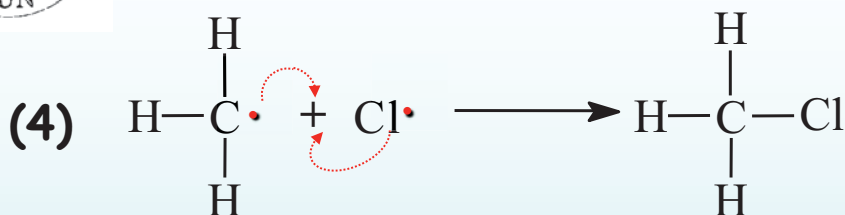
Quando termina una reazione a catena?

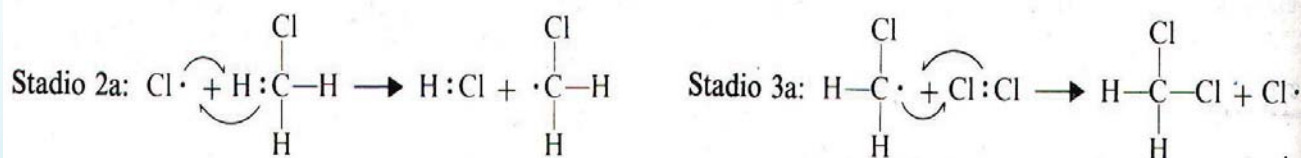
Una reazione a catena termina quando si verificano reazioni di combinazione tra i radicali intermedi che in questo modo si neutralizzano a vicenda.

Queste reazioni sono dette

**stadi di terminazione della catena**

**Alcuni stadi di terminazione della catena potrebbero essere i seguenti:**





Man mano che il **clorometano** si accumula nella miscela di reazione esso comincia a competere con il metano nella reazione con i radicali cloro per formare **diclorometano**, e così via fino al tetracloruro di carbonio.