

IDROCARBURI



Idrocarburi

- Alifatici
 - **Alcani** o Idrocarburi saturi: idrocarburi con soli legami singoli.
 - Lineari o alcani *normali*, *n*-alcani
 - Ramificati
 - **Alcheni** o Olefine: idrocarburi con legami doppi.
 - **Alchini**: idrocarburi con legami tripli.
- Aromatici

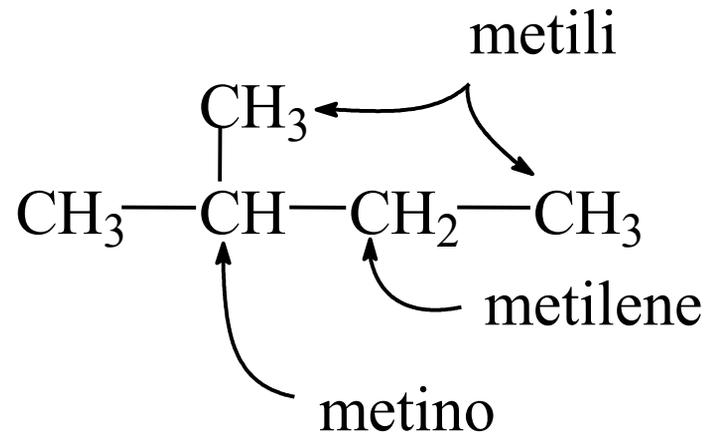
Alcani

- Formula generale : C_nH_{2n+2}

CH_4	metano	$n-C_{11}H_{24}$	undecano
CH_3CH_3	etano	$n-C_{12}H_{26}$	dodecano
$CH_3CH_2CH_3$	propano	$n-C_{13}H_{28}$	tridecano
$CH_3(CH_2)_2CH_3$	butano	$n-C_{14}H_{30}$	tetradecano
$CH_3(CH_2)_3CH_3$	pentano		
$CH_3(CH_2)_4CH_3$	esano	$n-C_{20}H_{42}$	icosano
$n-C_7H_{16}$	eptano	$n-C_{30}H_{62}$	triacontano
$n-C_8H_{18}$	ottano	$n-C_{40}H_{82}$	tetracontano
$n-C_9H_{20}$	nonano		
$n-C_{10}H_{22}$	decano	etc.	

Alcani

- Tipi di carboni:

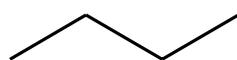


Relazione struttura-proprietà

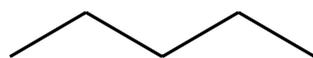
- Attrazioni intermolecolari: forze di London (o van der Waals)

	p.e.
CH_4	-160°C
C_2H_6	-89
C_3H_8	-42
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	-0.4
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	$+36$

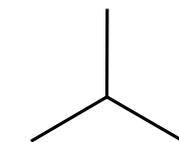
Le
ramificazioni
abbassano il
p.e.



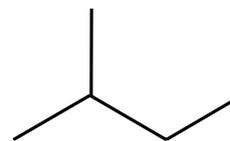
-0.4°C



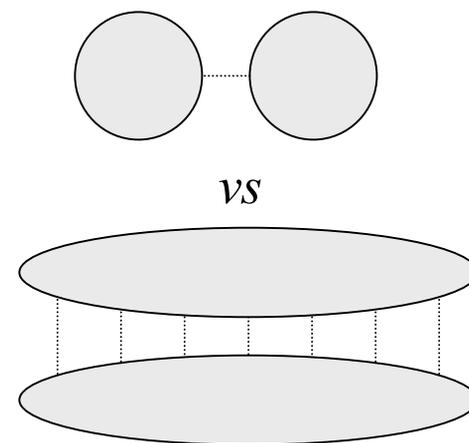
36°C



-10.2°C

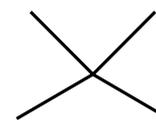


28°C



vs

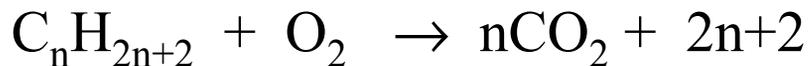
maggiore superficie
per l'attrazione



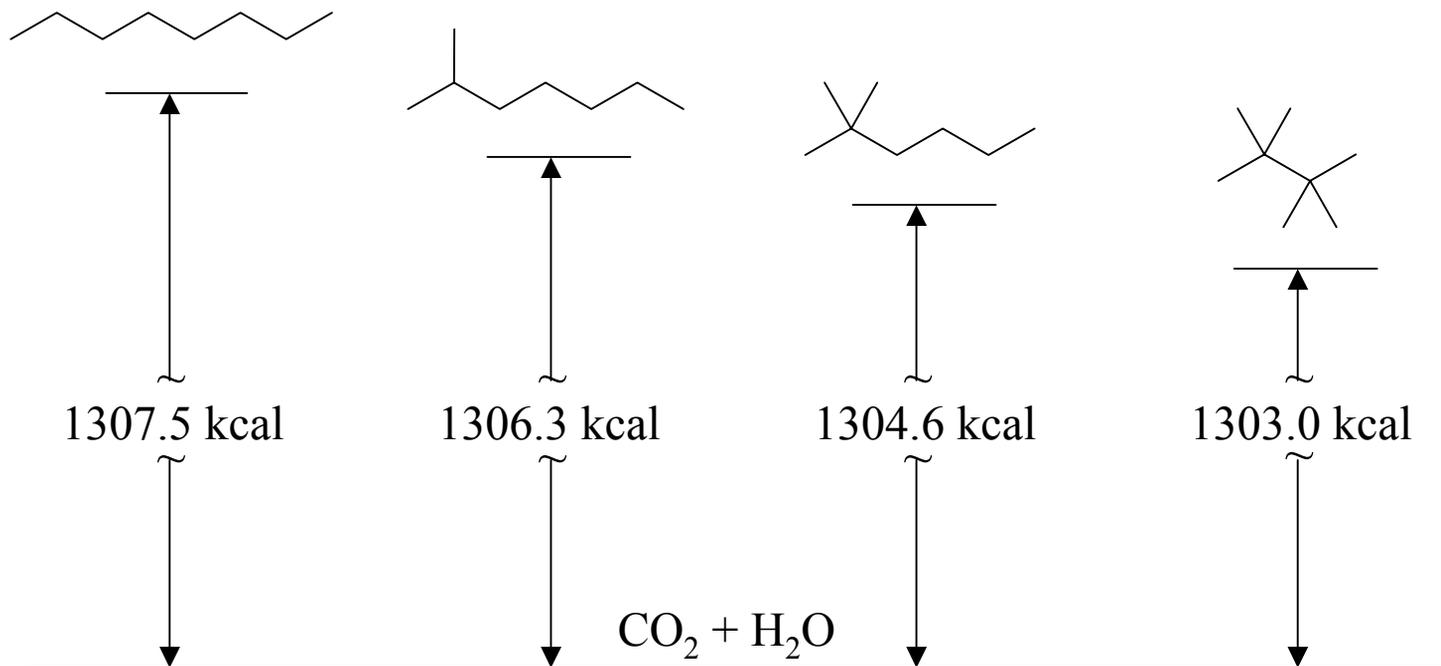
9°C

Proprietà chimiche degli alcani

Combustione

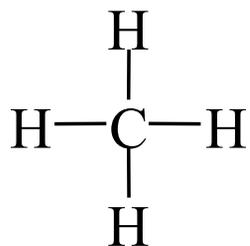
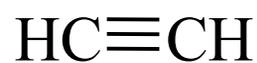
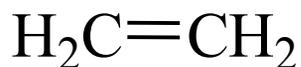
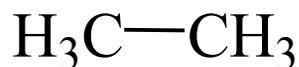


Calori (entalpie) di combustione: ΔH_{comb}

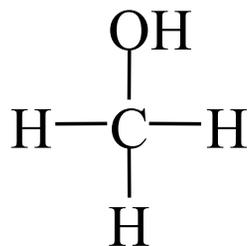


Isomeri *più ramificati* hanno ΔH_{comb} minore, sono *più stabili*.

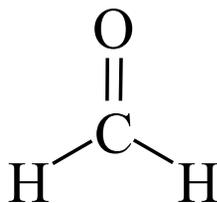
Ossidazione e riduzione



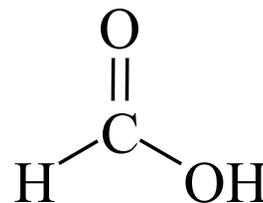
metano



metanolo



formaldeide



acido formico



anidride
carbonica

ossidazione



più legami C-O, meno legami C-H

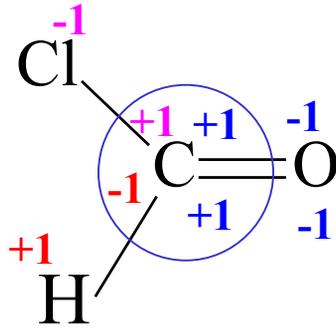
riduzione



meno legami C-O, più legami C-H

Numeri di ossidazione

1. A ciascun atomo di un legame assegnare +1 all'atomo più elettropositivo e -1 all'atomo più elettronegativo (se gli atomi sono uguali assegnare 0)
2. Sommare

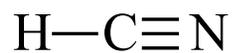


Numero di ossidazione del carbonio

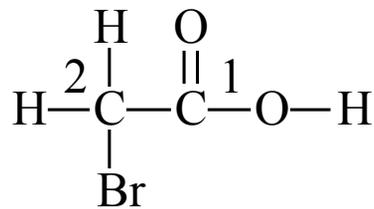
$$+1 +1 +1 -1 = +2$$

Esempi

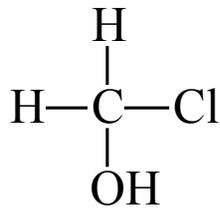
- Determinare il numero di ossidazione dei C



$$\text{C} = +2$$



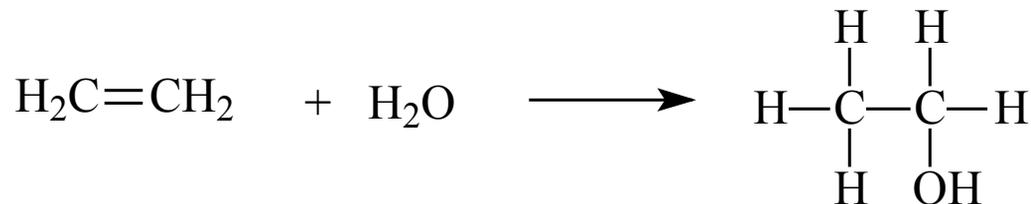
$$\text{C}_1 = +3; \text{C}_2 = -1$$



$$\text{C} = 0$$

Esempi

- Catalogare le seguenti reazioni come ossidazione, riduzione o nessuna di esse.



Nessuno. Un carbonio cambia da -2 a -3 (si riduce), l'altro da -2 a -1 (si ossida).

Non c'è una variazione netta.

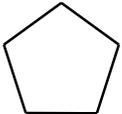
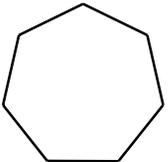
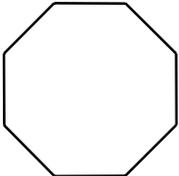
Cicloalcani

Alcani ciclici a n termini

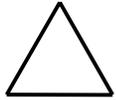
Conformazioni dei Cicloalcani

- I cicloalcani adottano conformazioni di minima energia.
- La stabilità dei cicloalcani dipende da:
 - *Strain d'anello* = strain degli angoli di legame (strain di Baeyer) + *strain torsionale* (eclissamento) + *strain sterico* (van der Waals)

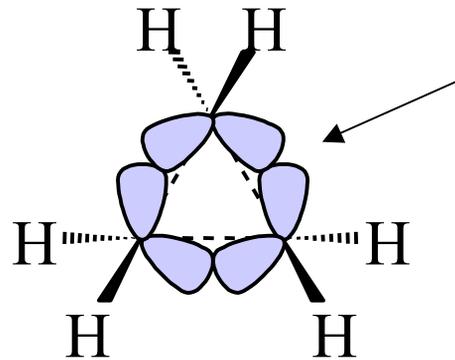
Strain d'anello

		Strain d'anello totale				
piccoli	{		31.5 kcal	}	strain angolare e torsionale	
			26.4			
normali	{		7.0	}	strain minimo	
			0			←
			6.3			
medi	{		9.6	}	strain sterico transanulare	
grandi	{	> C ₁₂	1.2			

Conformazioni nel ciclopropano



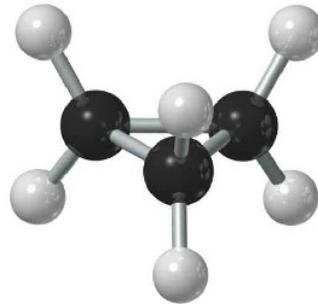
ciclopropano



legami curvi, a banana
sovrapposizione debole
= **strain degli angoli di legame**

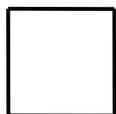
(109.5° sp^3 , 60° nel triangolo)

più,

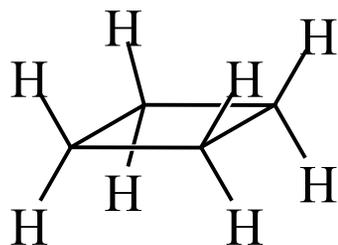


tutti gli H eclissati =
strain torsionale

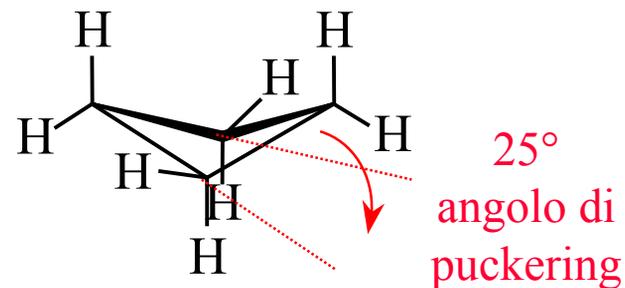
Conformazioni nel ciclobutano



ciclobutano

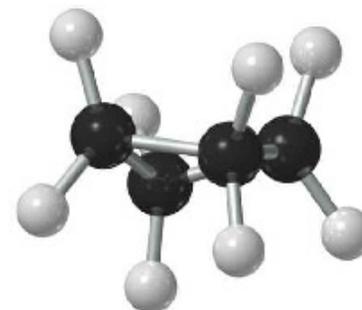


se fosse planare, 90°
tutti gli H eclissati

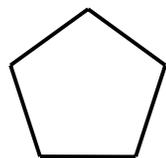


“puckered”, 88°

strain angolare leggermente maggiore,
ma minore strain d'eclissamento

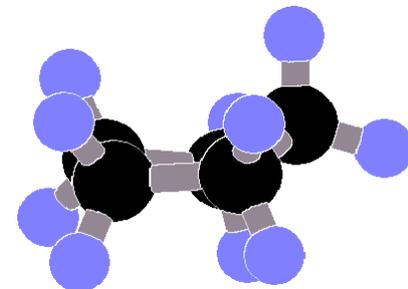
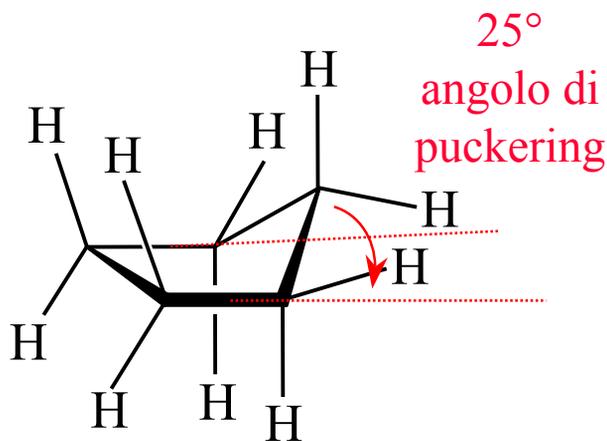


Conformazioni nel ciclopentano

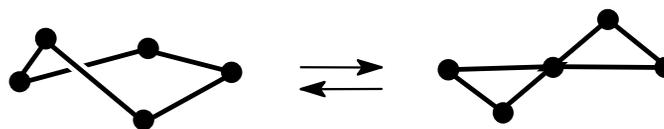


ciclopentano

se fosse planare, 108°
tutti gli H eclissati



“envelope”
rileva l’eclissamento

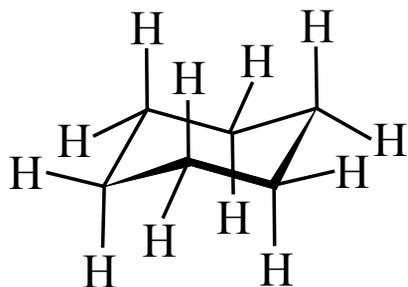


envelope

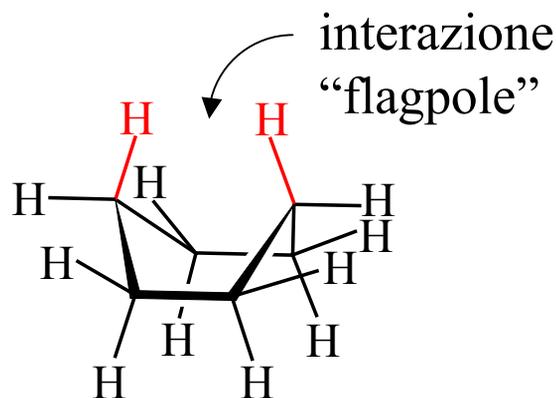
half-chair

Conformazioni nel cicloesano

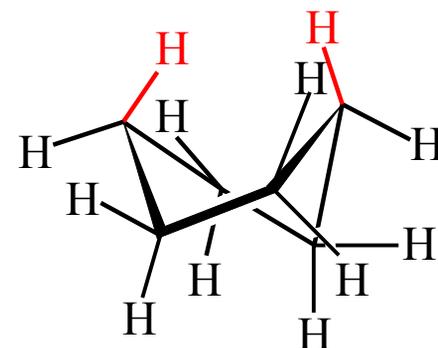
1. Conformazioni a “sedia” e a “barca”



conformazione “**chair**”
- tutti gli atomi sfalsati
- nessun eclissamento
- nessuno strain sterico
∴ nessuno strain d’anello
(99.99% a t.a.)



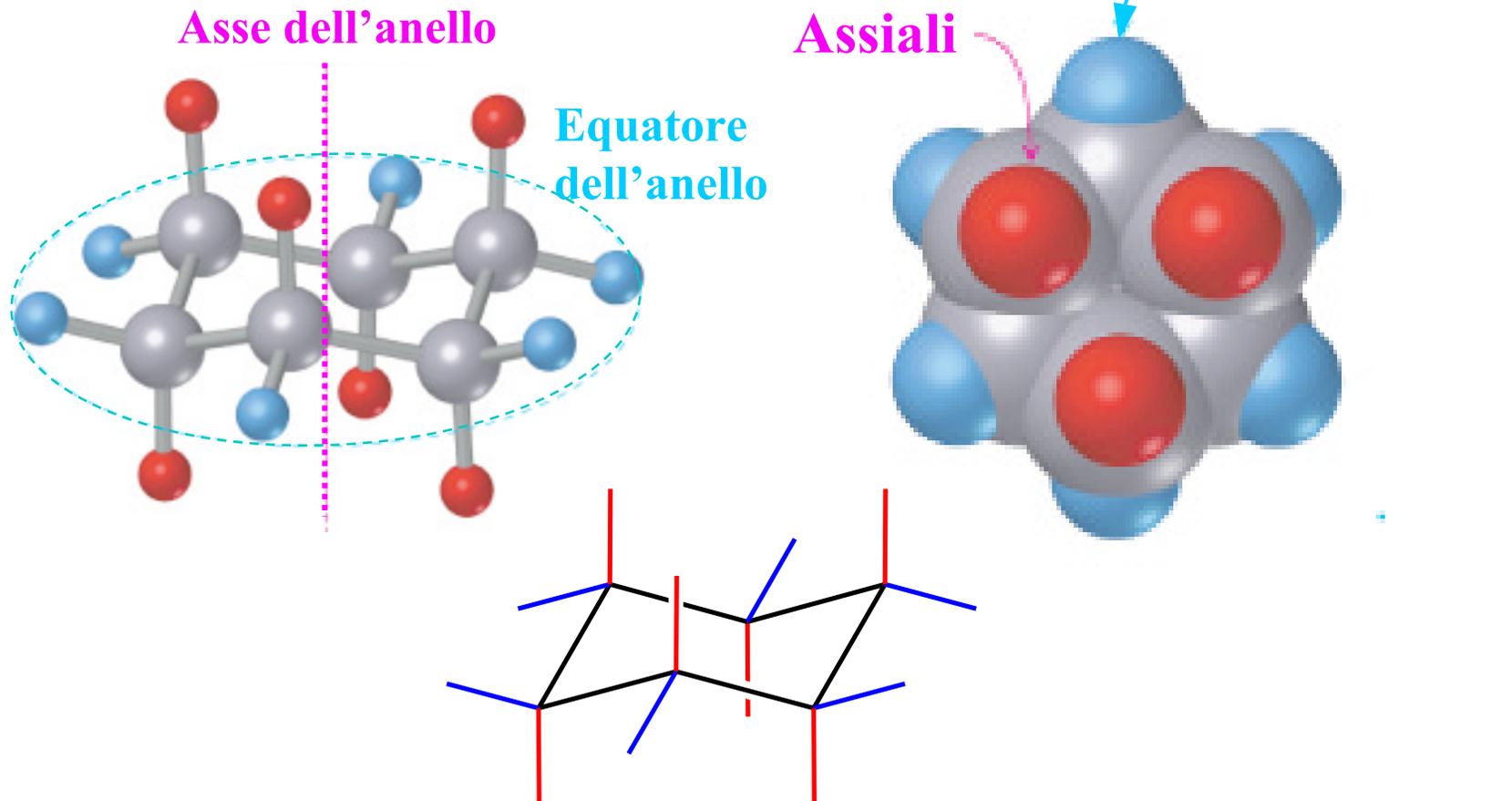
conformazione “**boat**”
- eclissamento
- strain sterico
∴ strain d’anello 10.8 kcal



“**skewed boat**” ~ 1.5 kcal
più stabile della “boat”
(0.01% a t.a.)

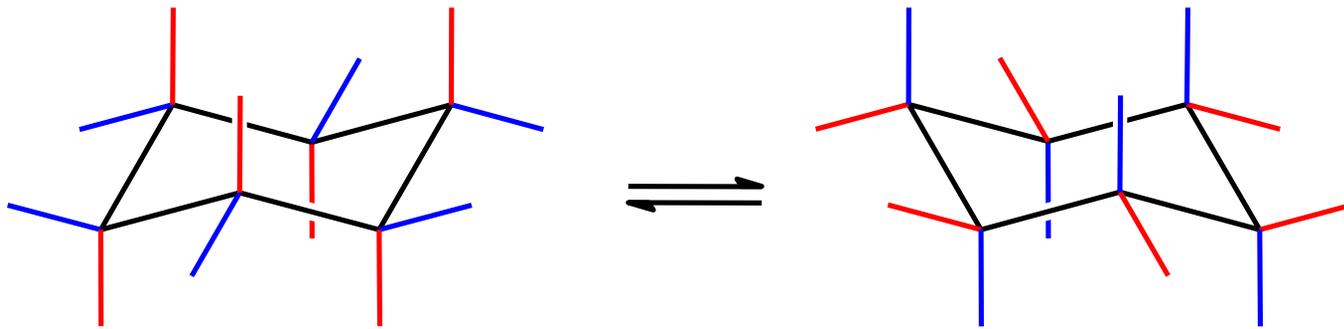
Cicloesano

2. Posizioni equatoriali e assiali



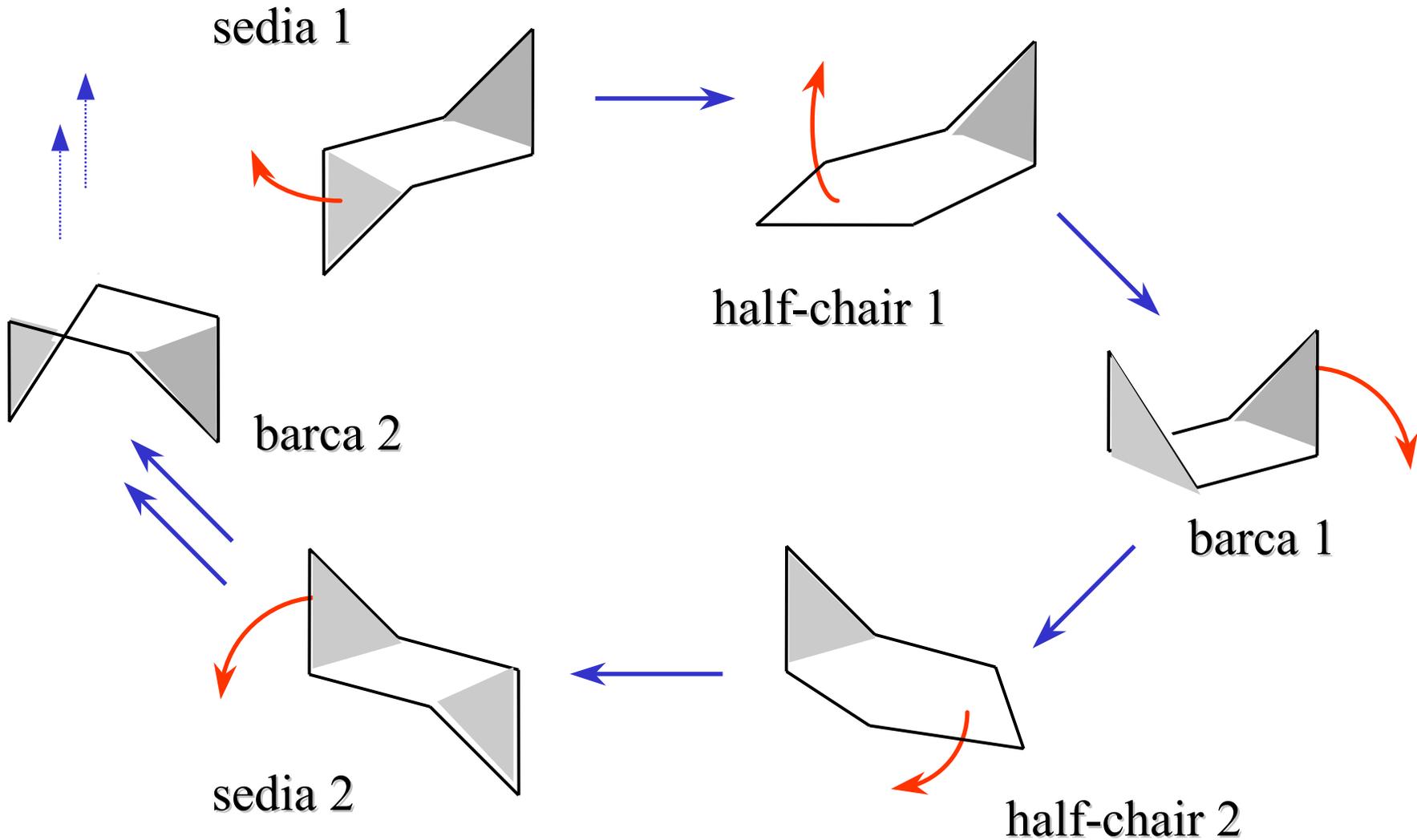
Cicloesano

3. Interconversione sedia-sedia nel cicloesano

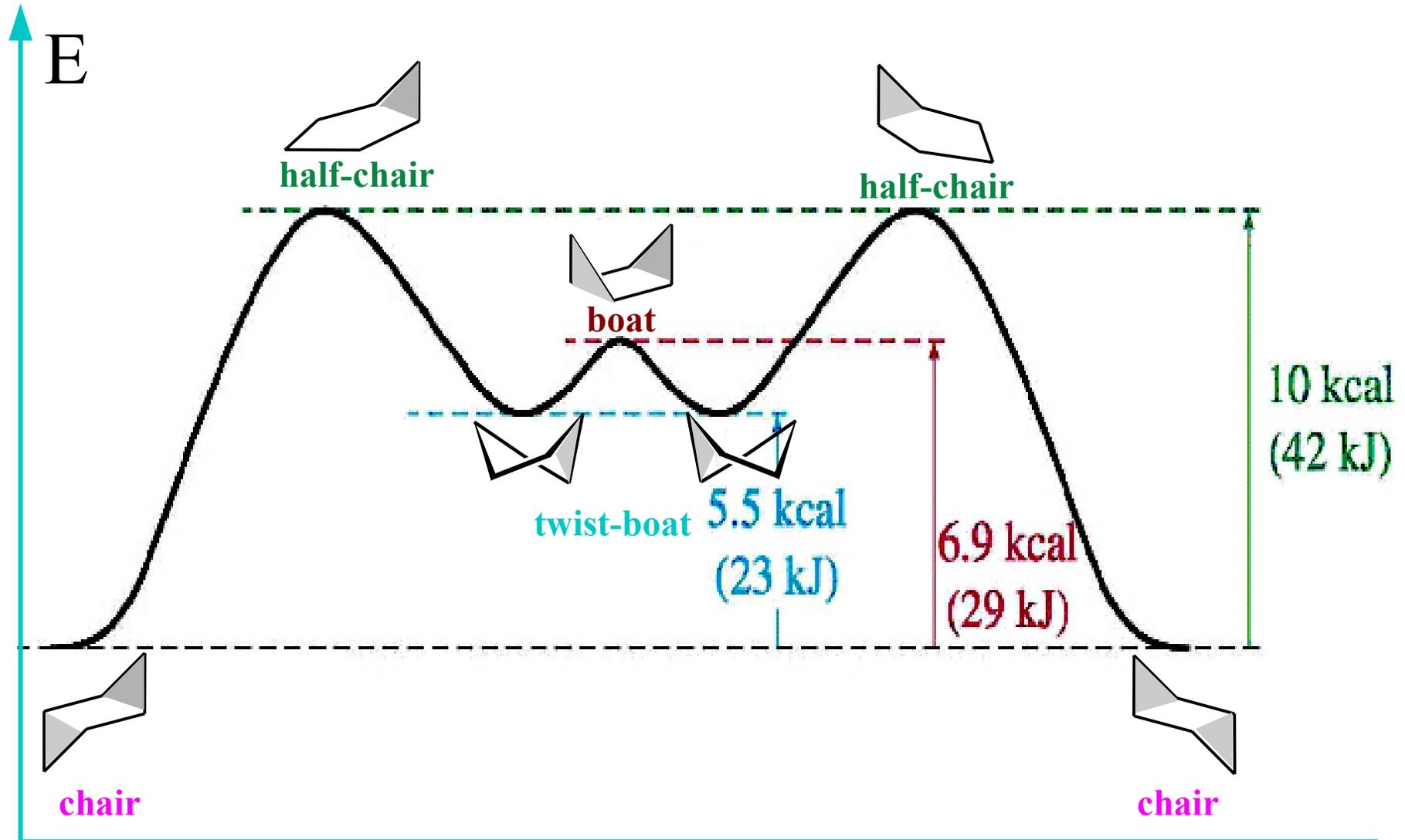


$E_a \sim 10 \text{ kcal}$

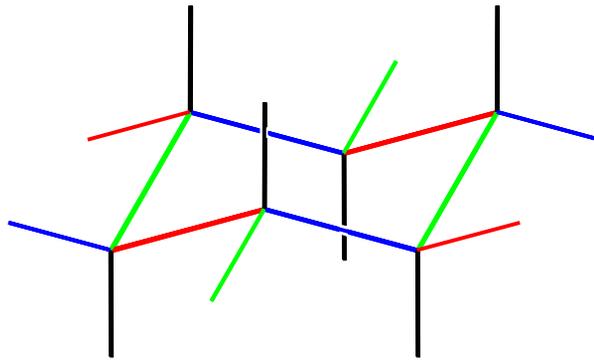
Inversione sedia-sedia



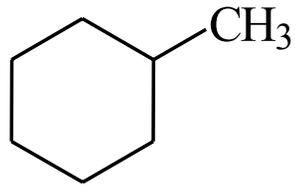
La curva di interconversione



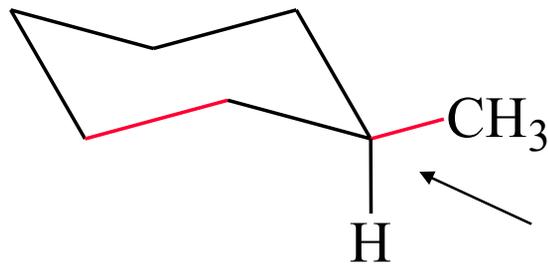
Disegnare il cicloesano a sedia



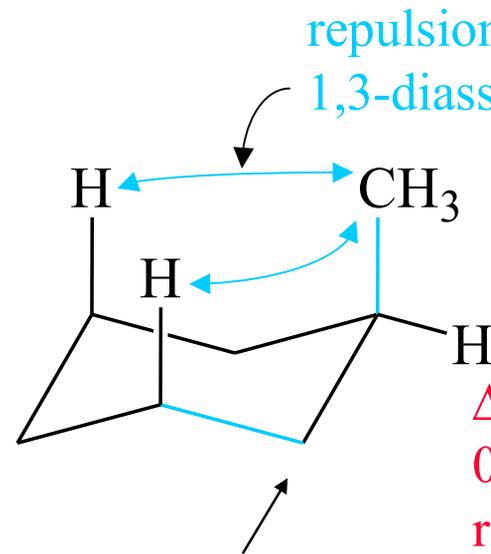
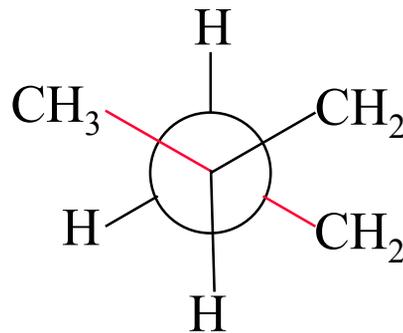
Interazioni 1,3-diassiali



metilcicloesano



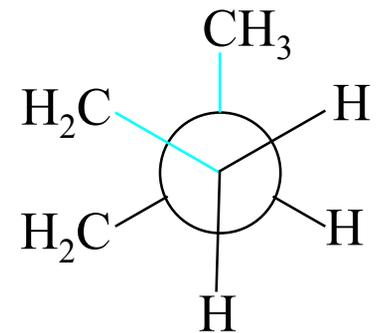
equatoriale
(95%)
nessuno
strain sterico
(anti)



repulsioni
1,3-diassiali

$\Delta G \sim 1.8$ kcal
0.9 kcal per ogni
repulsione CH₃-H

assiale
(5%)
repulsioni
steriche
(gauche)



Cicloesani disostituiti

Stereoisomeri

configurazionali

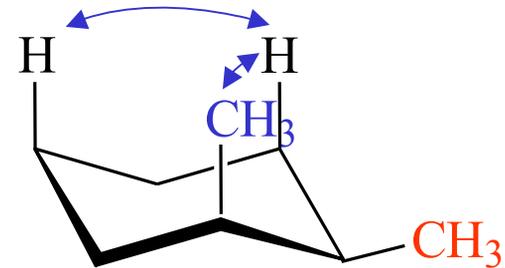
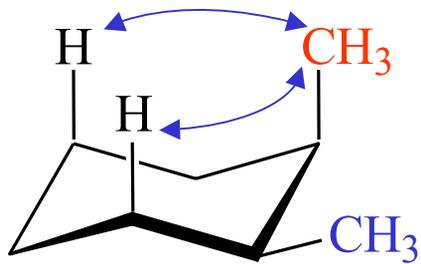
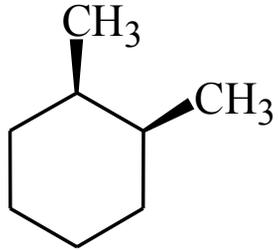
non si possono
interconvertire se
non rompendo un
legame

isomeri geometrici

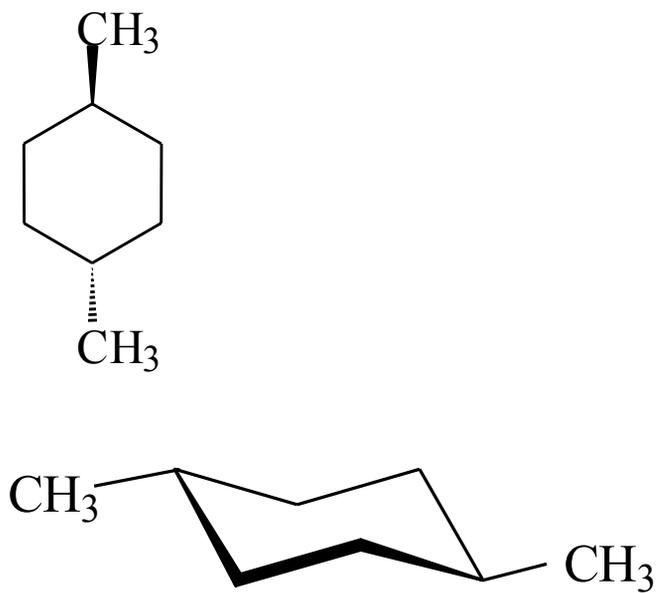
conformazionali

si possono
interconvertire per
rotazione attorno a
un legame

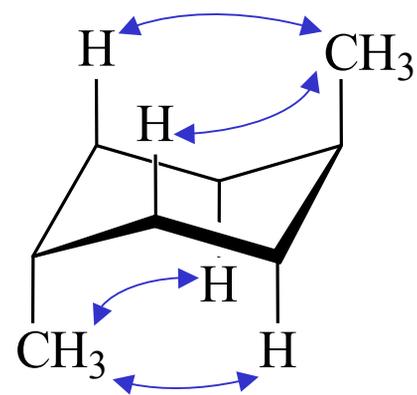
cis-1,2-dimetilcicloesano



trans-1,4-dimetilcicloesano



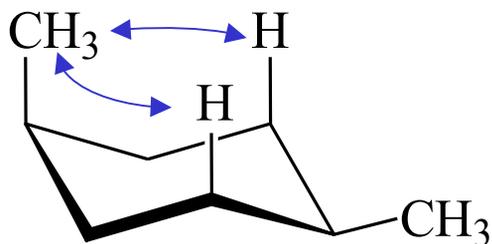
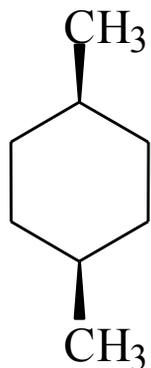
diequatoriale
nessuna repulsione



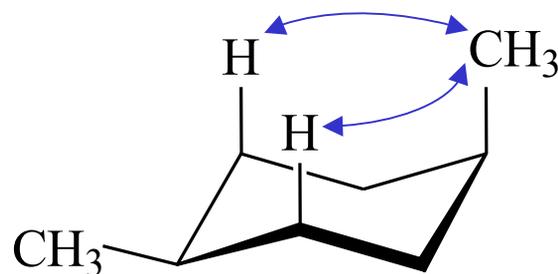
diassiale
4 repulsioni 1,3-diassiali
= 4 x 0.9 = 3.6 kcal

$\Delta G \sim 3.6$ kcal

cis-1,4-dimetilcicloesano



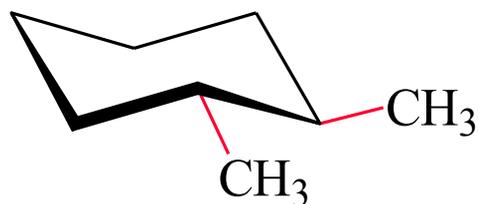
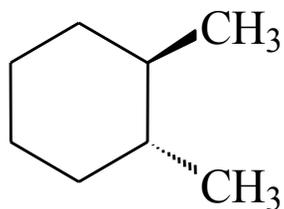
equatoriale-**assiale**
2 x 0.9 = 1.8 kcal



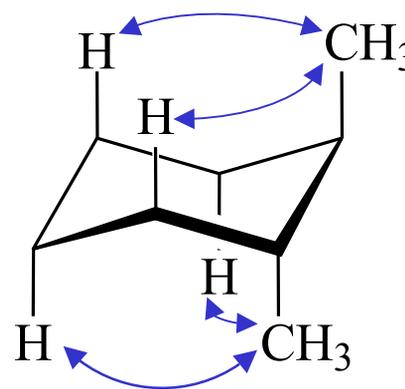
assiale-equatoriale
2 x 0.9 = 1.8 kcal

$\Delta G = 0$ kcal

trans-1,2-dimetilcicloesano



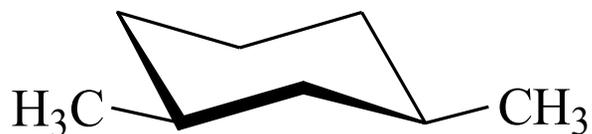
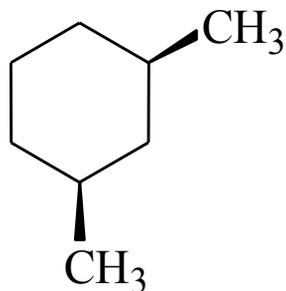
1 interazione *gauche*
= 0.9 kcal



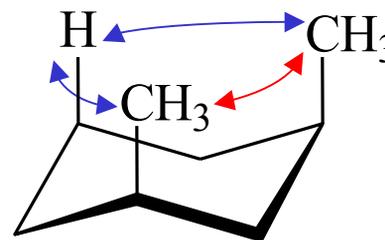
4 repulsioni 1,3-diassiali
= 4 x 0.9 = 3.6 kcal

$\Delta G \sim 2.7$ kcal

cis-1,3-dimetilcicloesano



nessuna repulsione



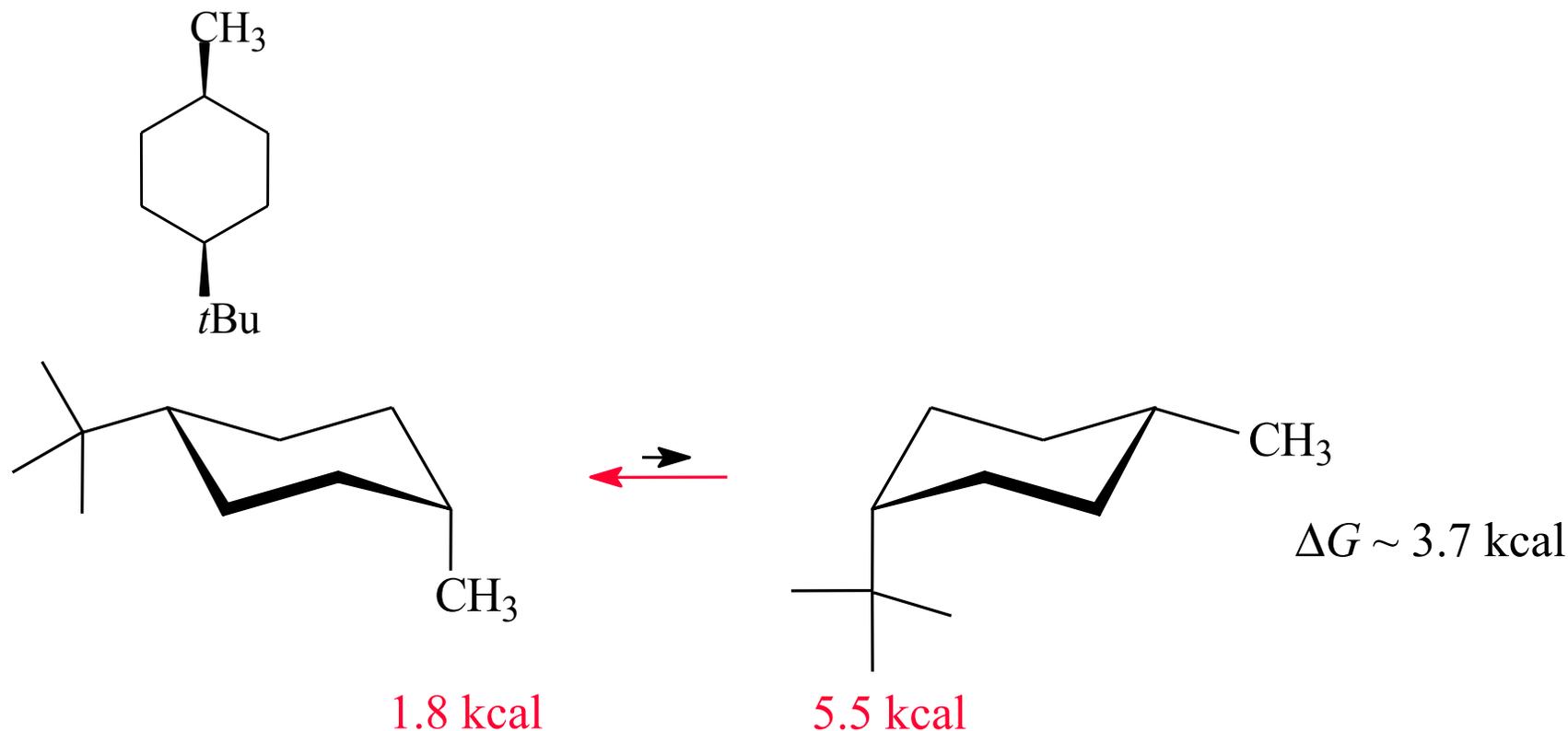
$\Delta G \sim 5.4$ kcal

2 interazioni 1,3-diassiali CH₃-H
= 1.8 kcal

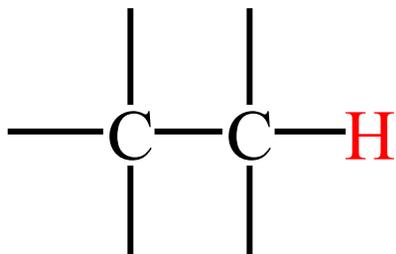
1 interazione 1,3-diassiale CH₃-CH₃
= 3.6 kcal

1-*t*-butil-4-metilcicloesano

Il gruppo *tert*-butile blocca la conformazione sedia-sedia



Reazioni degli idrocarburi



- nessun lone pair
- nessun legame π
- non acidi
- non basici
- C-C, C-H legami forti

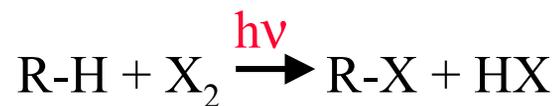
Sostituzione
radicalica

reagiscono solo con **specie
altamente energetiche**
o ad **alta temperatura**

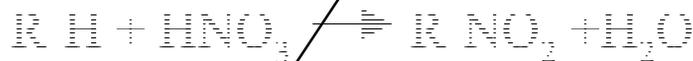
1. Ossidazione non selettiva:
combustione



2. Alogenazione



3. Nitrazione

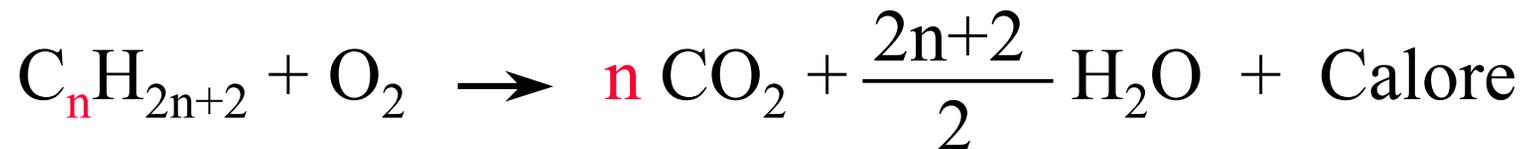


alogenuri alchilici

nitrocomposti

Ossidazione

- È una reazione importante economicamente.
- Tutti gli idrocarburi bruciano formando carbonio diossido, acqua e calore.
- Sono infatti usati come combustibili.



Ogni C dà una molecola di CO₂

Meccanismo di una reazione radicalica a catena

Radicale libero: specie con un numero dispari di elettroni

Stadio 1: $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Cl}\cdot$ (rottura omolitica) **Iniziazione**

Stadio 2: $\text{Cl}\cdot + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3\cdot$

Stadio 3: $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$

migliaia di cicli = reazione a "catena"

Propagazione

determina la
reazione totale

totale: $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$

Talvolta: $\text{Cl}\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{Cl}_2$

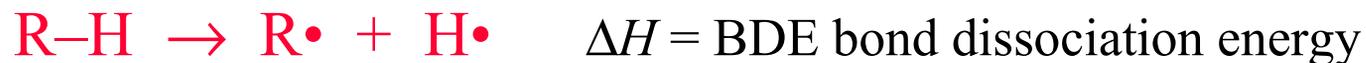
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{--CH}_3$

$\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$

Terminazione

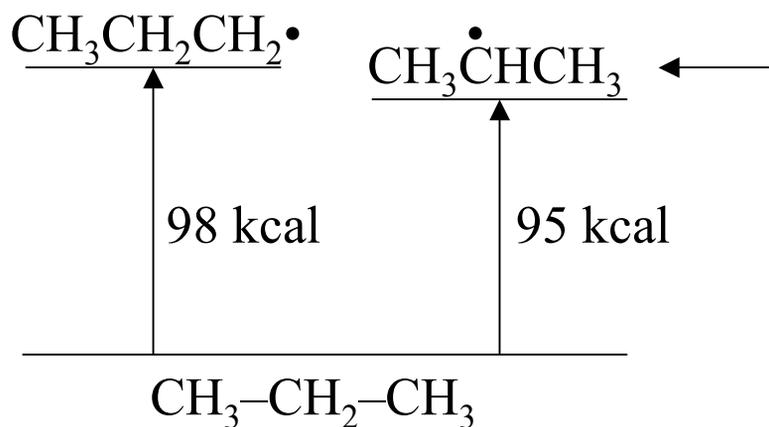
(infrequente a causa
della bassa [rad•])

Stabilità dei radicali liberi



	<u>BDE</u>	
CH ₃ -H	104 kcal	
CH ₃ CH ₂ -H	98 kcal	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -H	98 kcal	(ogni 1°)
(CH ₃) ₂ CH-H	95 kcal	(ogni 2°)
(CH ₃) ₃ C-H	91 kcal	(ogni 3°)

legami più facili a rompersi
∴ radicali liberi più stabili



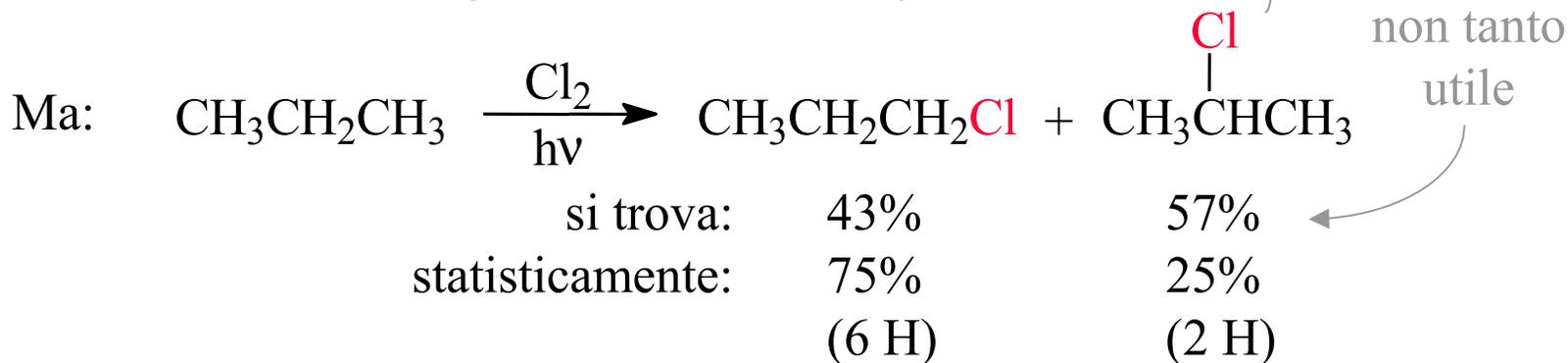
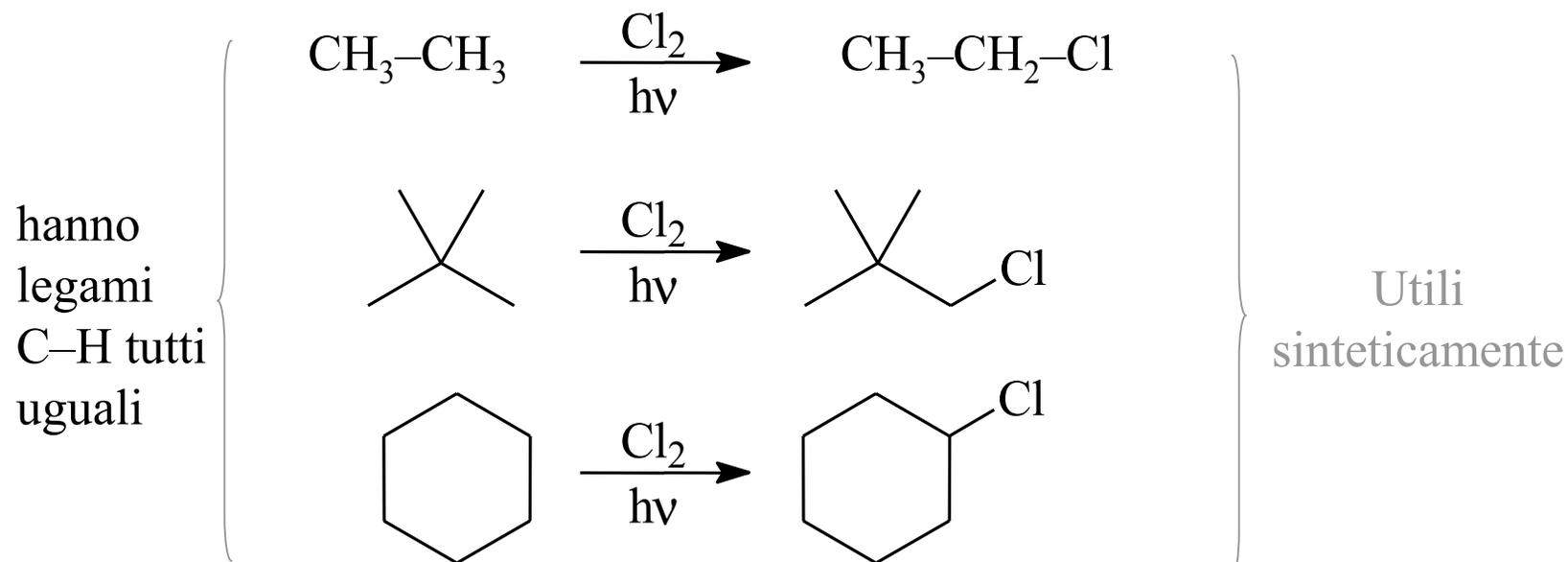
minor energia, maggior stabilità,
più facile a formarsi

∴ Reattività dei C-H:
3° > 2° > 1° > CH₃-H

∴ Stabilità dei C radicali:
3° > 2° > 1° > CH₃-H

Regioselettività

Alcuni alcani danno un solo prodotto monoalogenato:

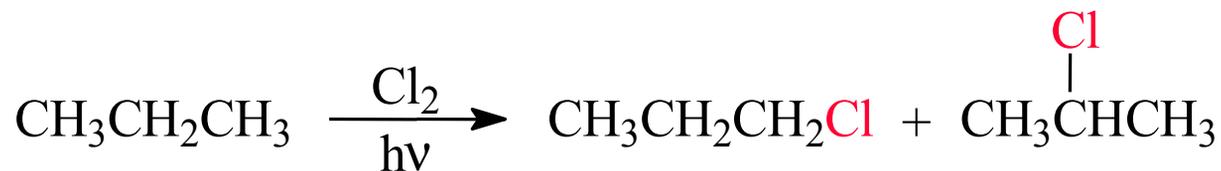


Regioselettività

Reattività dei C–H: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

– per Cl_2 , la reattività relativa è $5.2 : 3.9 : 1$

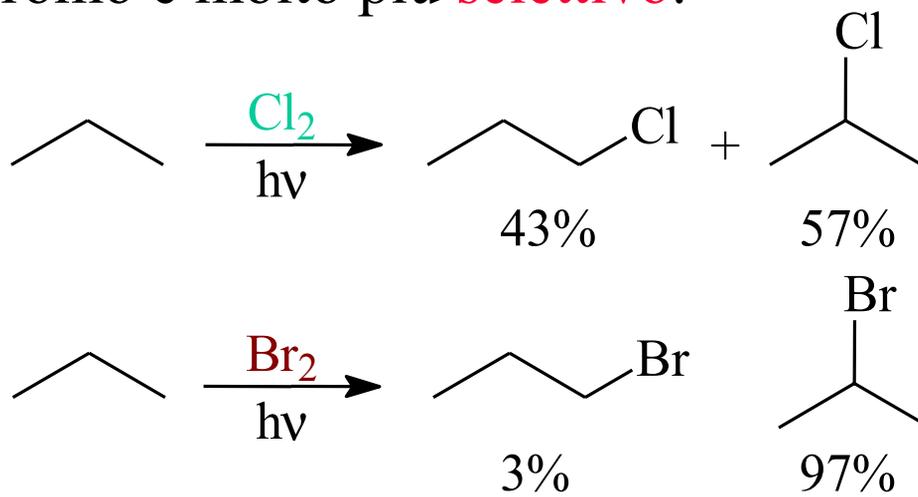
Predire le quantità relative del prodotto monoclorurato:



$$\begin{aligned} \frac{\text{prodotto } 2^\circ}{\text{prodotto } 1^\circ} &= \frac{\text{reattività dell'H } 2^\circ}{\text{reattività dell'H } 1^\circ} \times \frac{\text{numero di H } 2^\circ}{\text{numero di H } 1^\circ} \\ &= \frac{3.9 \times 2}{1 \times 6} = \frac{7.8}{6} = \frac{57\%}{43\%} \end{aligned}$$

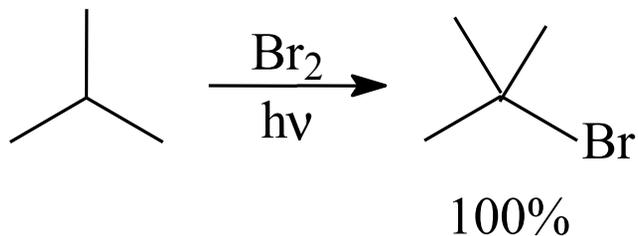
Regioselettività

Il bromo è molto più **selettivo**:

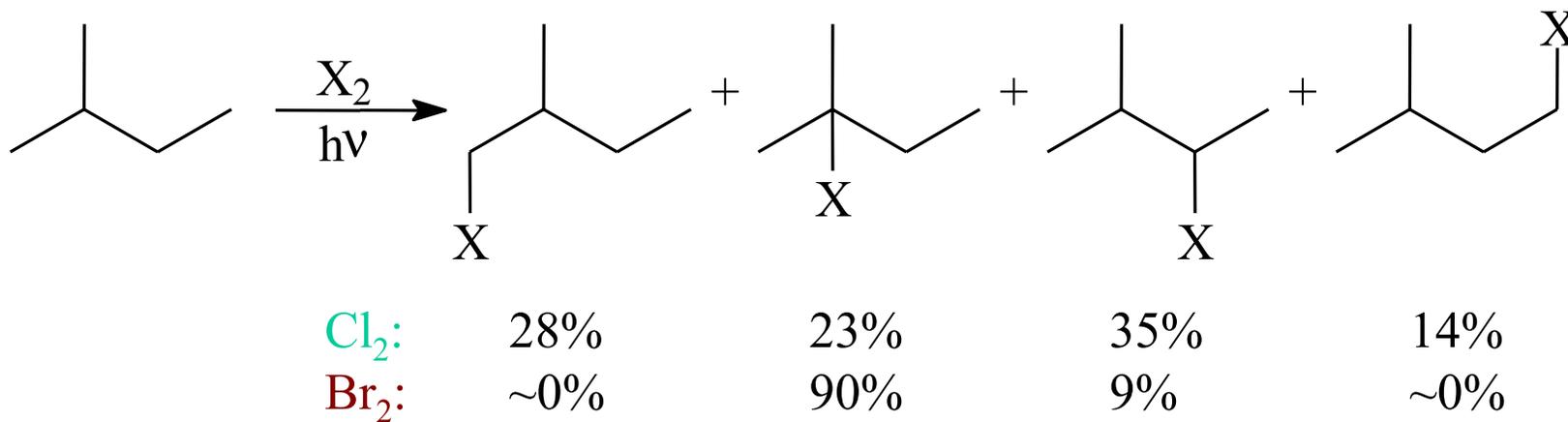


← Sinteticamente più utile

Relative reattività per il Br_2 : 3° 2° 1°
1640 82 1



Regioselettività



Alogenazione del metano

Memento:

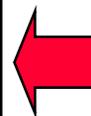
- Il Fluoro reagisce in modo esplosivo
- Il Bromo reagisce ma non come il Cloro
- Lo Iodio non reagisce

Quale stadio è responsabile di tale differenza?

ΔH° , Kcal/mole



F	Cl	Br	I
+38	+58	+46	+36
-32	+1	+16	+33
-70	-26	-24	-20



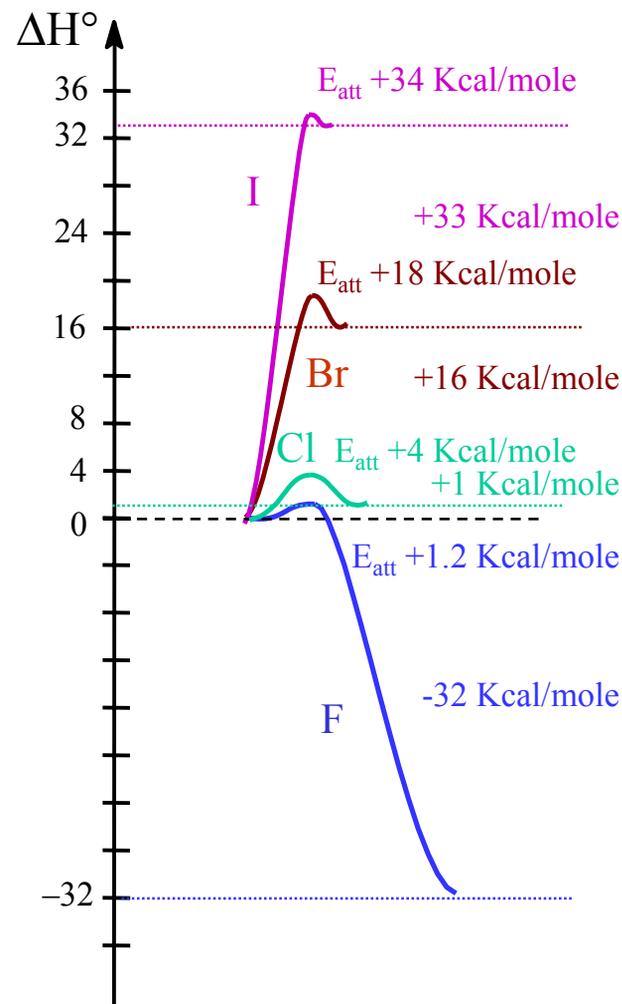
Energetica della reazione



reagenti prodotti

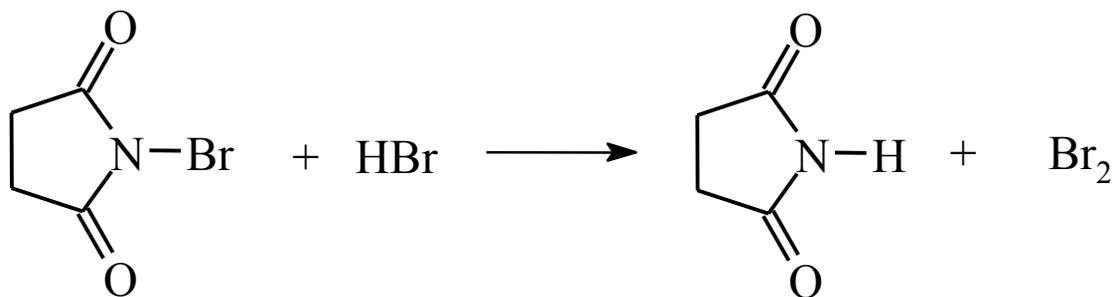
ΔH° , Kcal/mole

F	Cl	Br	I
-32	+1	+16	+33



Alogenazione alilica

- La bromurazione avviene con buona resa sul C allilico (C sp^3 vicino a C=C). Il radicale allilico è stabilizzato per risonanza.
- Evitare un largo eccesso di Br_2 usando N-bromosuccinimide.



NBS

- Perché la reazione sia utile le posizioni alliliche devono essere equivalenti, altrimenti si ottiene una miscela di prodotti.

