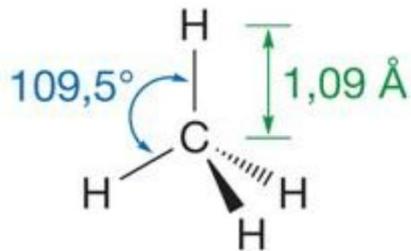
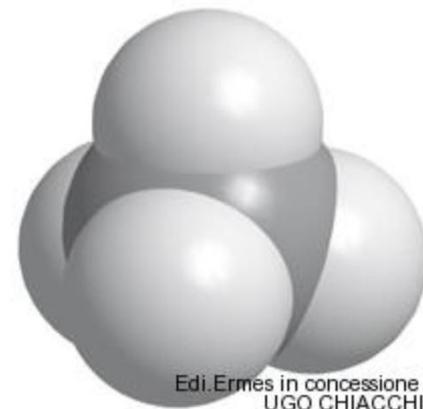
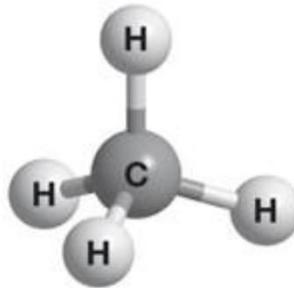


ALCANI

Idrocarburi alifatici aciclici saturi con formula molecolare generale **C_nH_{2n+2}**
(n=numero di atomi di C presenti nella catena)

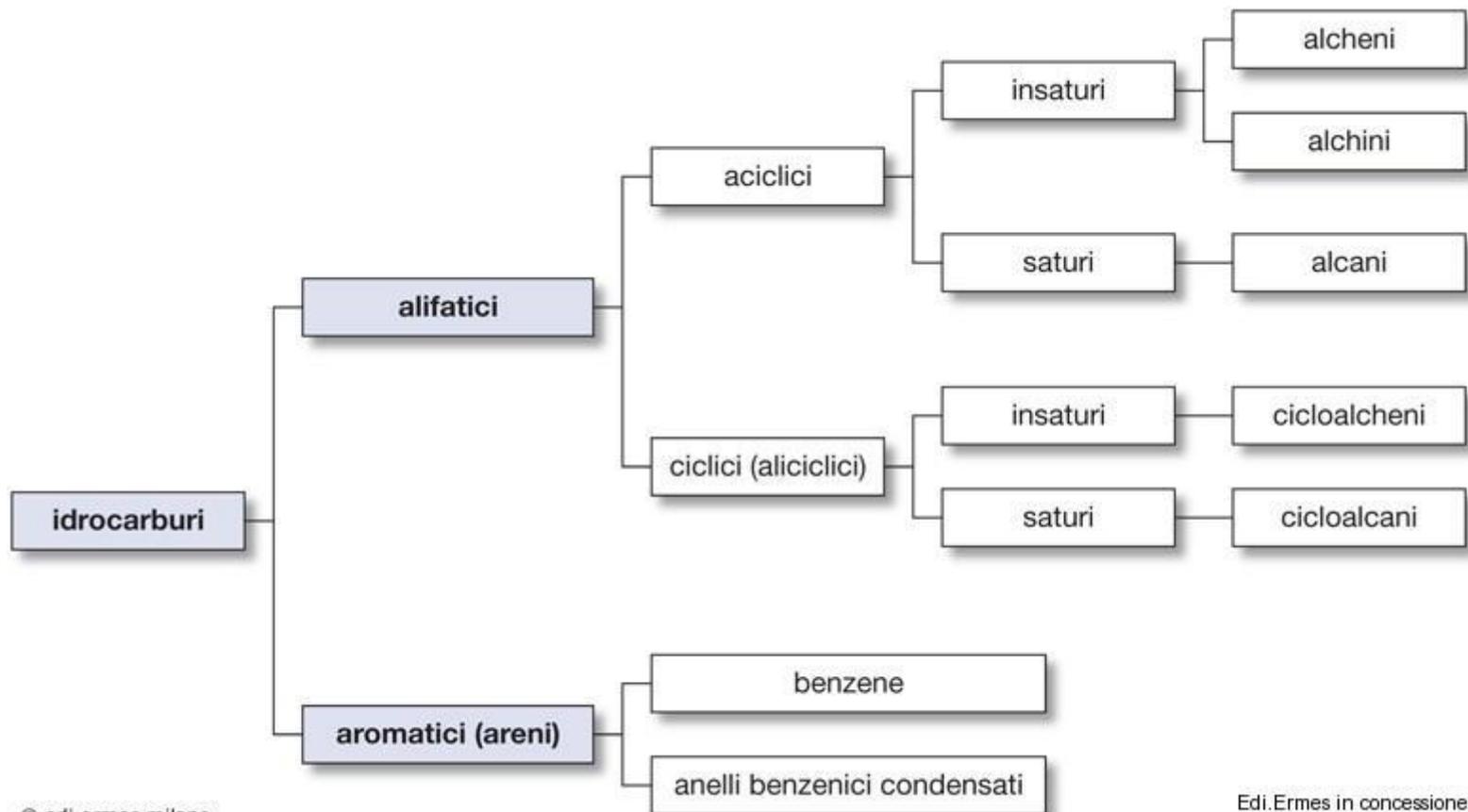


© edi.ermes milano



Edi. Ermes in concessione a
UGO CHIACCHIO

Classificazione idrocarburi



Proprietà fisiche

- Punto di ebollizione
- Punto di fusione
- Solubilità

Dipendono dalle caratteristiche strutturali ed elettroniche

Punto di ebollizione = temperatura a cui avviene il
passaggio da liquido a gassoso

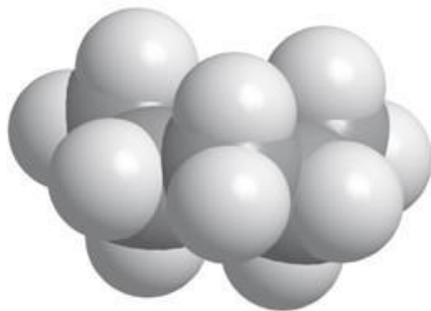
Devono essere vinte le forze di interazione intermolecolari che uniscono le molecole

Maggiori sono le forze più calore deve essere somministrato, quindi più elevato sarà il punto di ebollizione

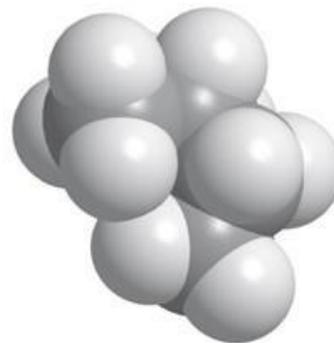
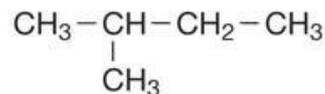
Perché gli alcani, a parità di P.M, hanno punti di ebollizione inferiori, cioè sono tra le molecole organiche più volatili?

Perché sono presenti solo legami semplici C-H che rendono gli alcani apolari
uniche forze di interazione deboli dette forze di dispersione di van der Waals (forze di London)

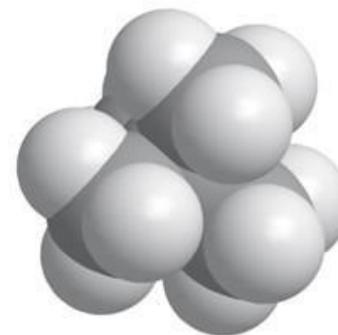
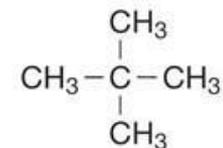
Gli alcani ramificati, a parità di P.M., hanno punti di ebollizione più bassi rispetto agli alcani lineari, perché diminuisce la superficie di contatto con le molecole adiacenti e le forze di interazione intermolecolari sono più deboli



pentano
p.e. = 36 °C

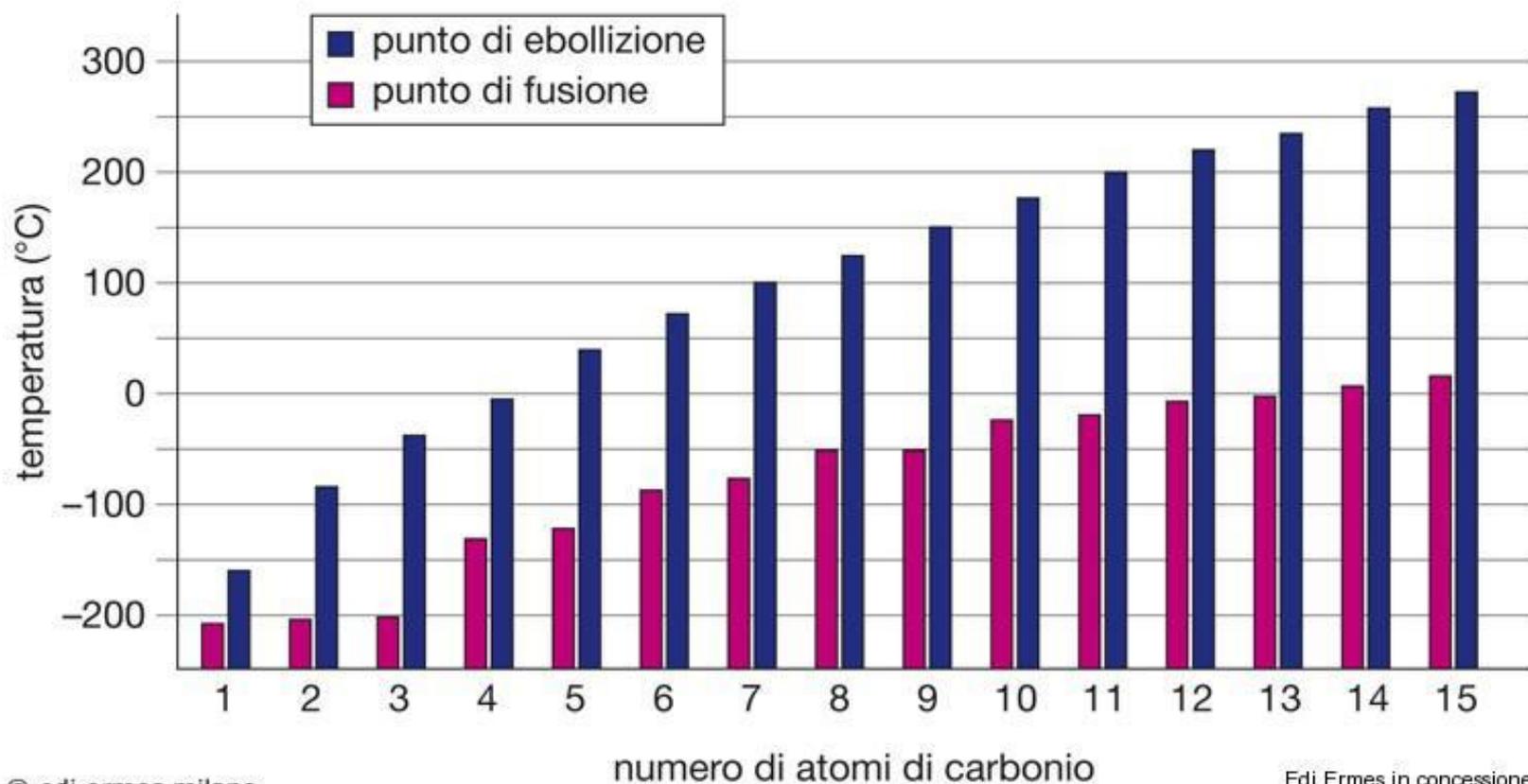


isopentano
p.e. = 28 °C



neopentano
p.e. = 10 °C

Anche il punto di fusione (passaggio da stato solido a liquido) dipende dalle forze che si instaurano all'interno del reticolo cristallino e aumenta all'aumentare delle dimensioni delle molecole.

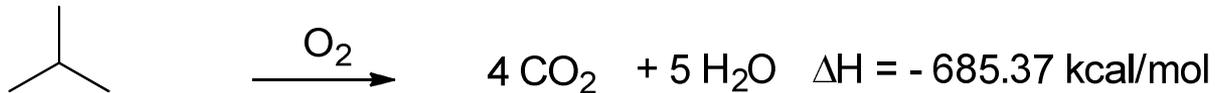
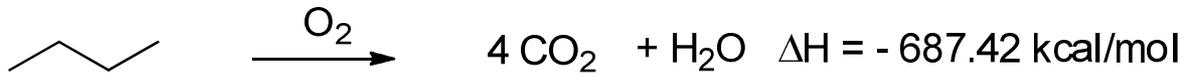


SOLUBILITA'

Gli alcani sono insolubili in acqua
Sono solubili in solventi organici apolari

REAZIONI:

1) Ossidazione

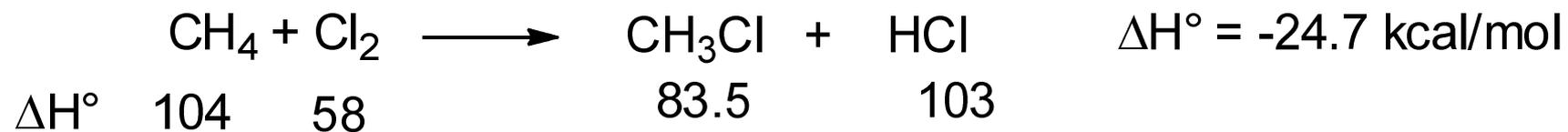


Questa reazione è detta combustione.

E'una reazione esotermica

2) Alogenazione

formazione di alogenuri alchilici



Polialogenazione

Primo stadio: iniziazione

- Si ha la rottura omolitica del legame Cl-Cl ad opera di iniziatori radicalici, con formazione del radicale di iniziazione (Cl·), una specie molto reattiva



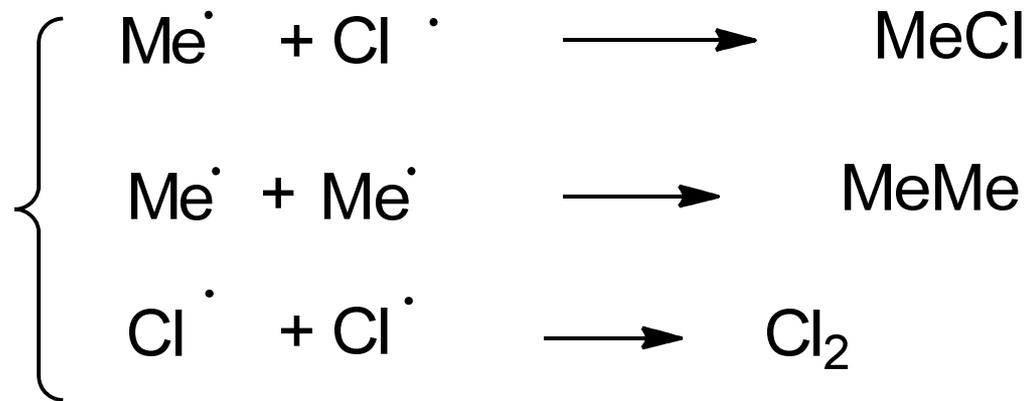
Secondo stadio: propagazione

Il radicale alogeno ($\text{Cl}\cdot$), generato nella fase di iniziazione, attacca la molecola di alcano. Il radicale provoca la rottura omolitica del legame C-H, con formazione di una molecola di H-Cl e del radicale metilico ($\text{CH}_3\cdot$). Tale radicale, a sua volta reattivo, attacca una molecola di cloro, formando il prodotto di alogenazione (CH_3Cl) e rigenerando il radicale di iniziazione



Terzo stadio: terminazione

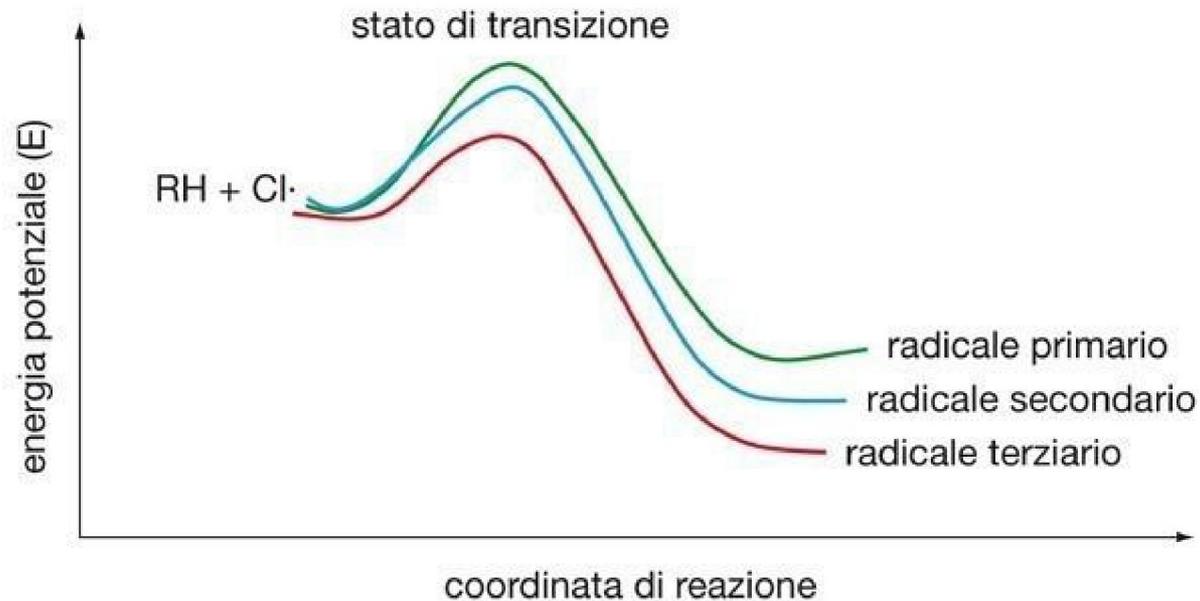
- Coppie di radicali reagiscono tra loro generando specie che bloccano la reazione.



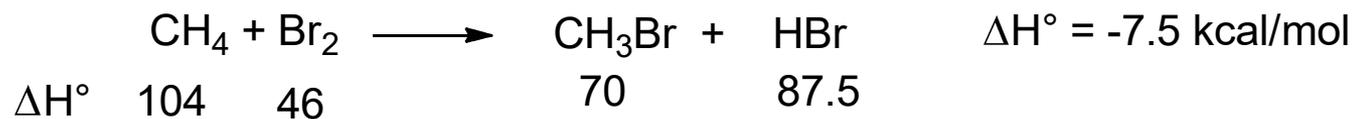
Clorurazione = reazione esoergonica

Postulato di Hammond (1).

In uno stadio di reazione esoergonica, lo stato di transizione si raggiunge nella fase relativamente iniziale della trasformazione e la sua struttura sarà simile a quella dei reagenti in quello stadio



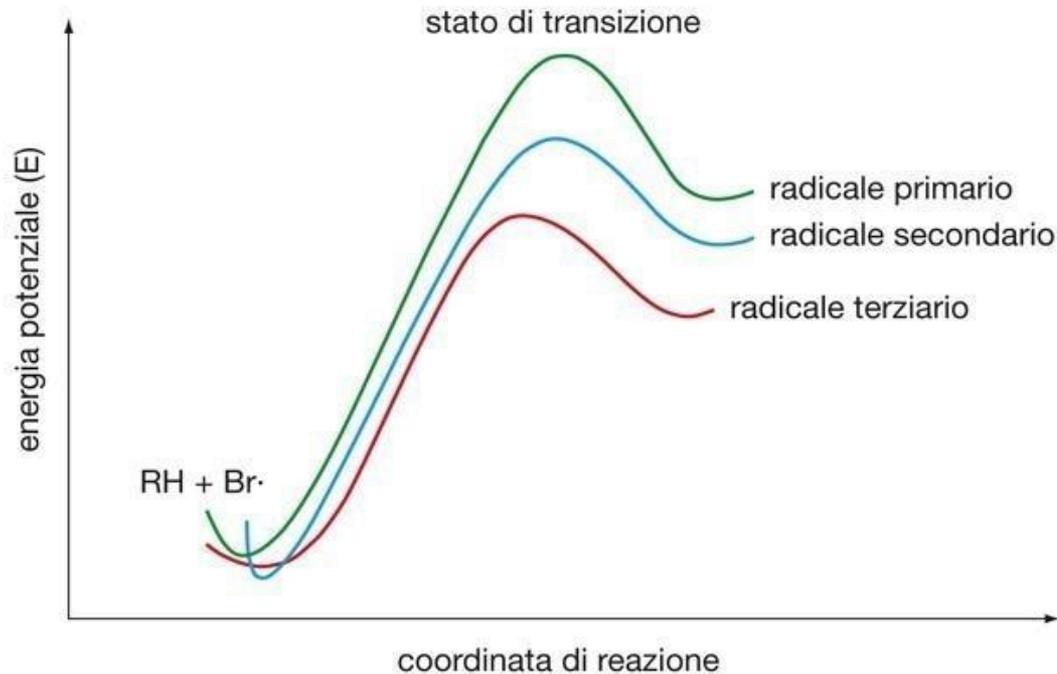
Alogenazione: bromurazione



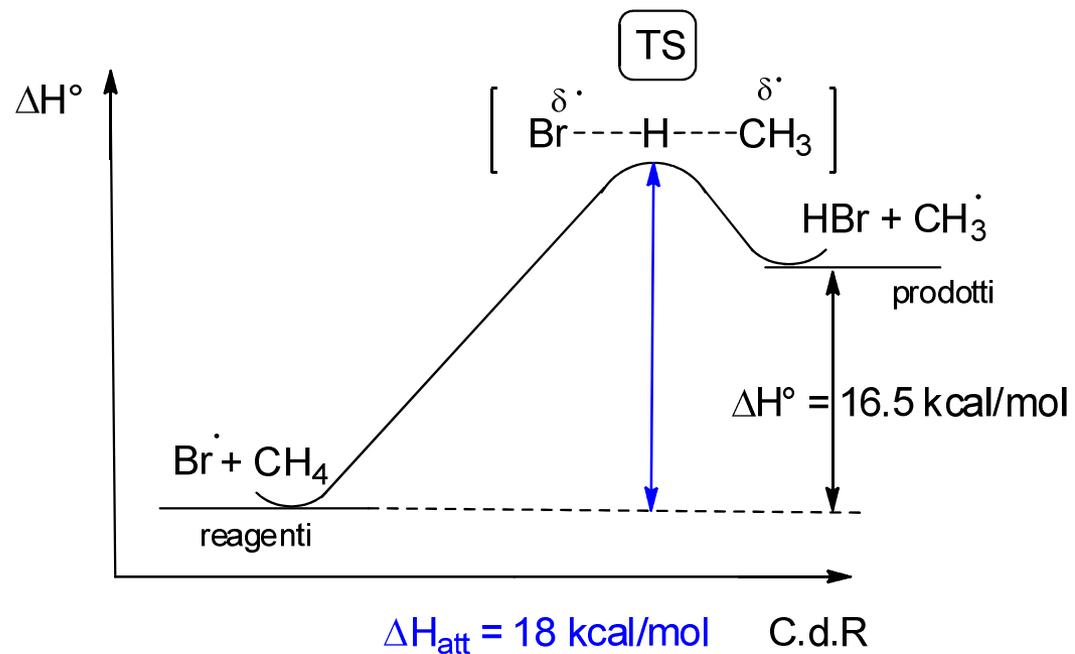
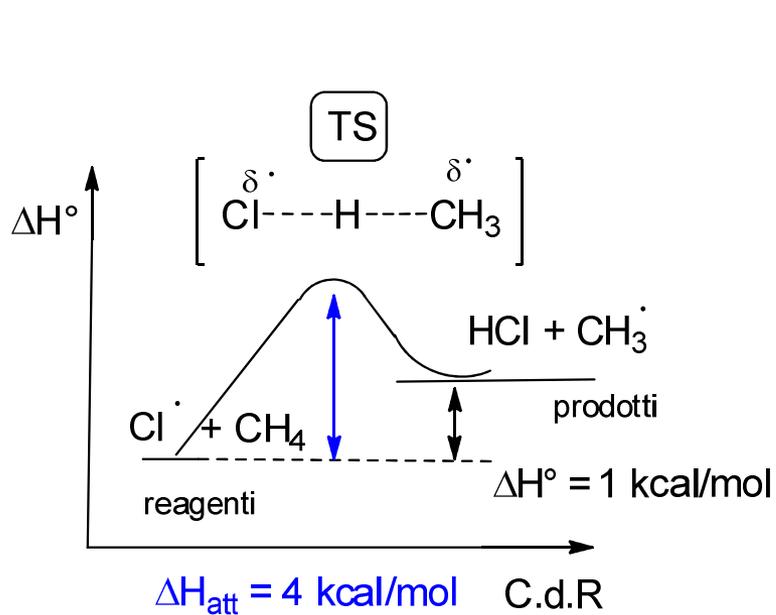
Bromurazione= reazione endoergonica

Postulato di Hammond (2).

In uno stadio di reazione endoergonica, lo stato di transizione si raggiunge nella fase relativamente finale della trasformazione e la sua struttura sarà simile a quella dei prodotti in quello stadio

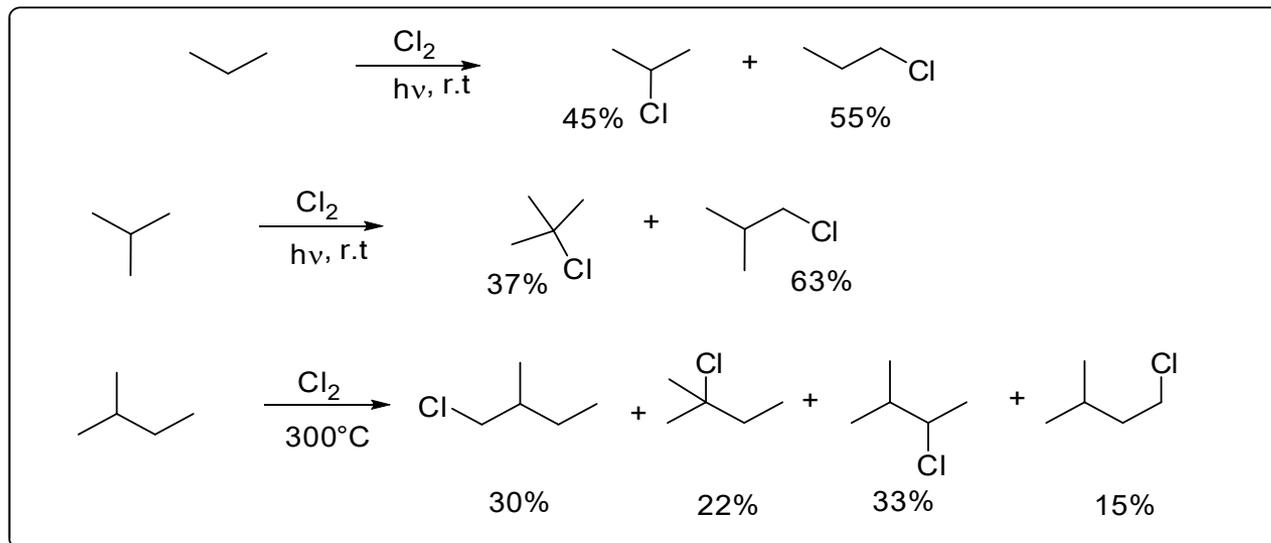


Confronto energetico tra clorurazione e bromurazione

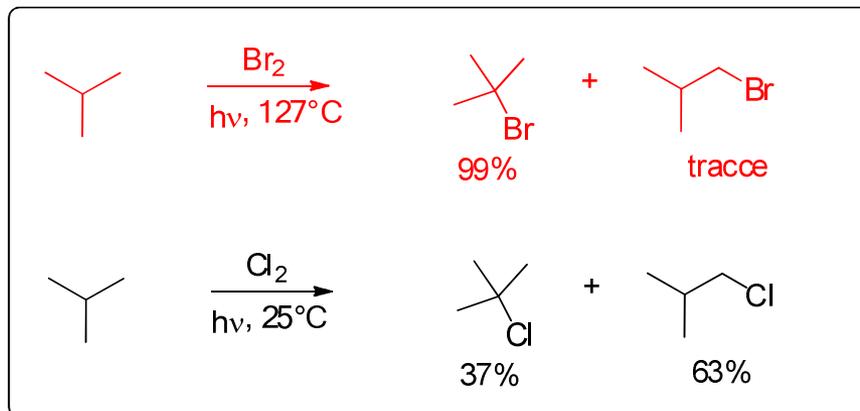


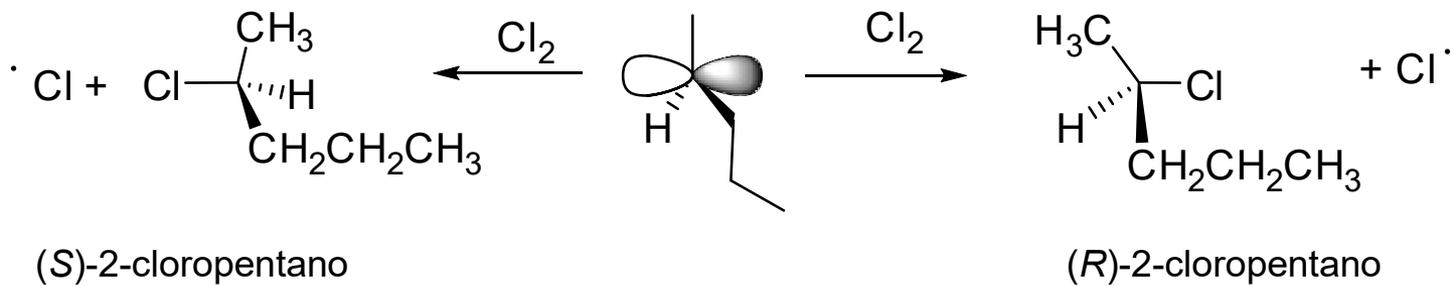
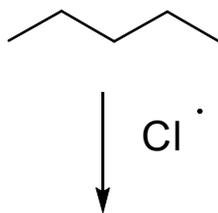
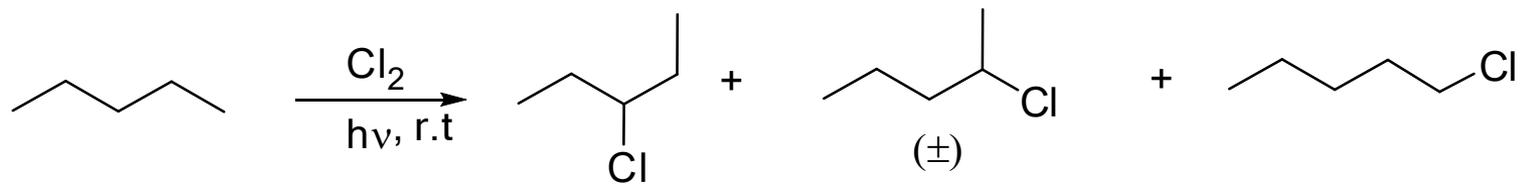
Regioselettività: confronto tra clorurazione e bromurazione

No Selettività

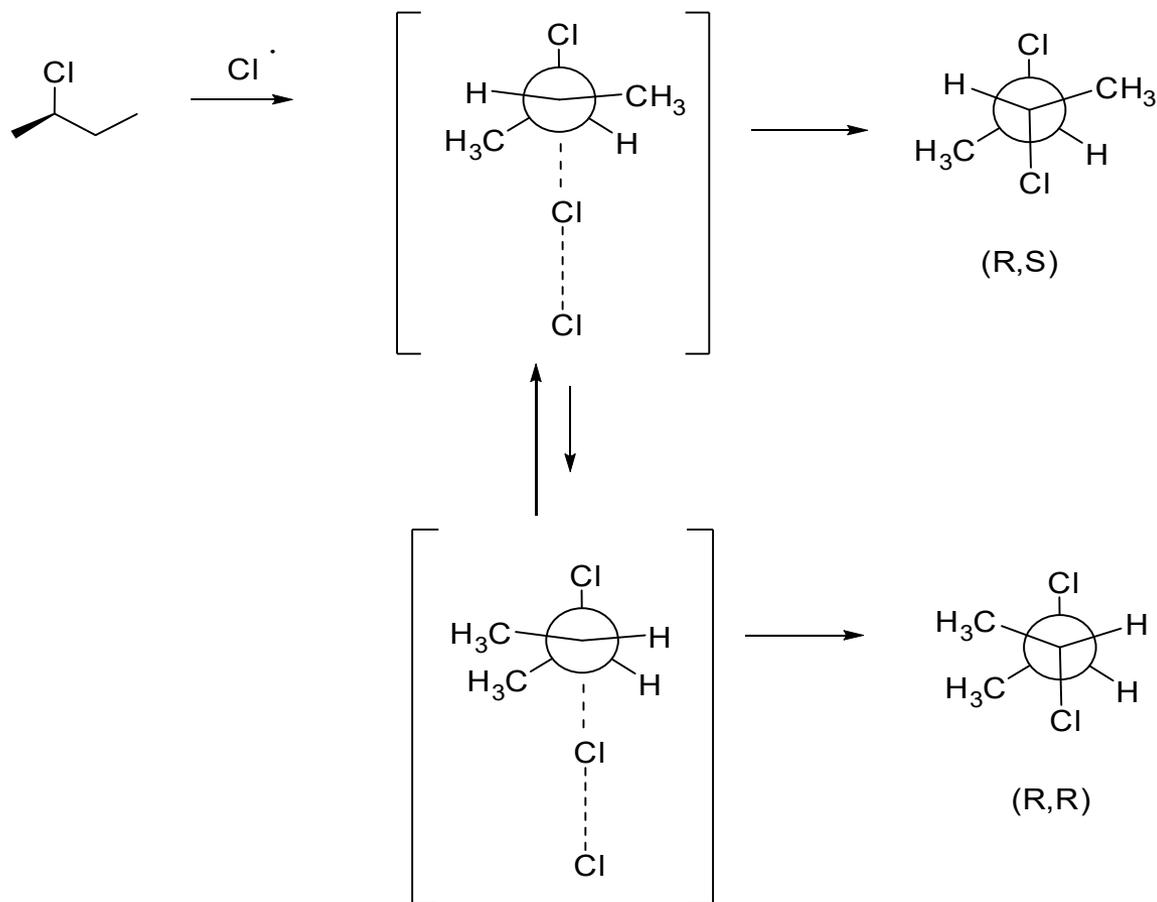
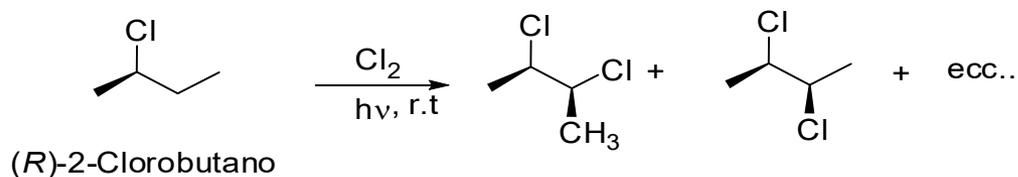


Selettività:





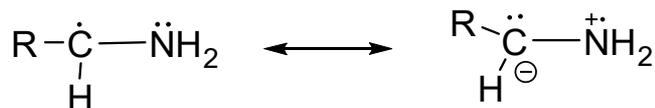
Se la molecola da clorurare contiene un carbonio stereogenico la reazione diventa stereoselettiva



RSE = Energia di stabilizzazione dei radicali in kcal/mol

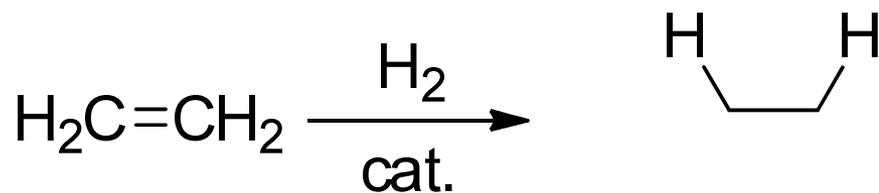
		Radicale	RSE
Radicale	RSE	$(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{H}$	2.57
$\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_3$	-1.67	$\text{F}_3\dot{\text{C}}$	-4.17
$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	2.11	$\text{Cl}_3\dot{\text{C}}$	-13.79
$\text{CNCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	6.50	$(\text{CH}_3)_3\dot{\text{C}}$	4.35
$\text{NH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	3.92	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	13.08
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	12.18	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	12.08
$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	14.72	$\text{CH}_2=\dot{\text{C}}\text{H}$	-6.16
$\text{HOCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	3.13	$\text{HC}\equiv\dot{\text{C}}$	-15.57
$\text{FCH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$	-1.67	$\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}$	-10.57
$\text{F}_2\dot{\text{C}}\text{H}$	-4.11	$\text{H}_3\text{C}-\dot{\text{C}}=\text{O}$	7.10

Questo radicale è stabilizzato dalla interazione con la coppia di elettroni liberi dell'azoto



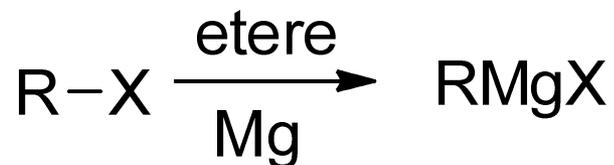
Idrogenazione catalitica degli alcheni

In presenza di catalizzatori (Pt, Pd, catalizzatore di Adam PtO₂), gli alcheni vengono idrogenati ai corrispondenti alcani; l'aggiunta di idrogeno è sempre di tipo sin, e quindi stereospecifica.

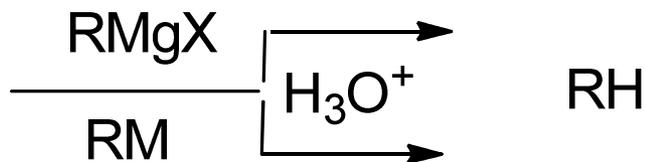


Idrolisi dei reattivi di Grignard

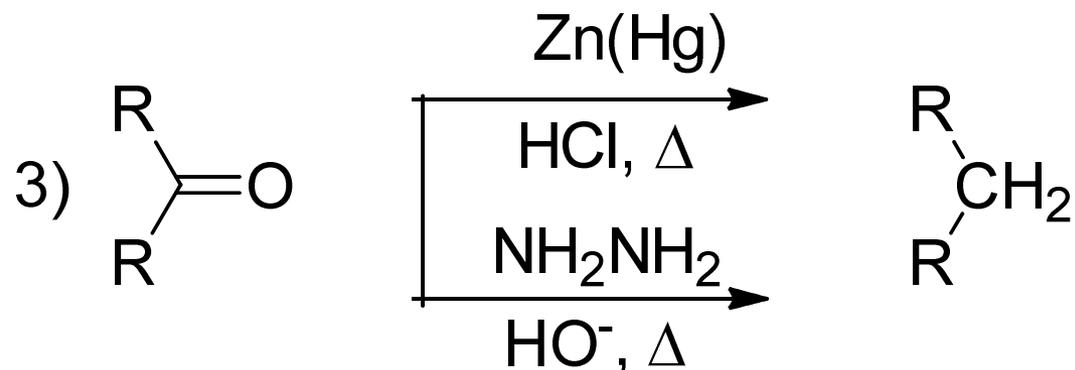
Aggiungendo del truciolato di magnesio ad una soluzione di alogenuri alchilici R-X in etere, si formano dei composti organometallici detti *reattivi di Grignard*. L'etere è un solvente adatto alla preparazione, perché i doppietti dell'ossigeno complessano il magnesio, stabilizzando il composto.



I Grignard hanno un legame C-Mg fortemente polarizzato ed il carbonio si comporta quindi come un carbanione mascherato ed attacca un protone dell'acqua, formando l'alcano corrispondente.



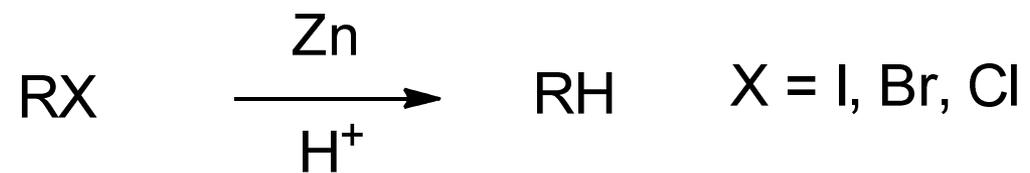
Riduzione di aldeidi e chetoni



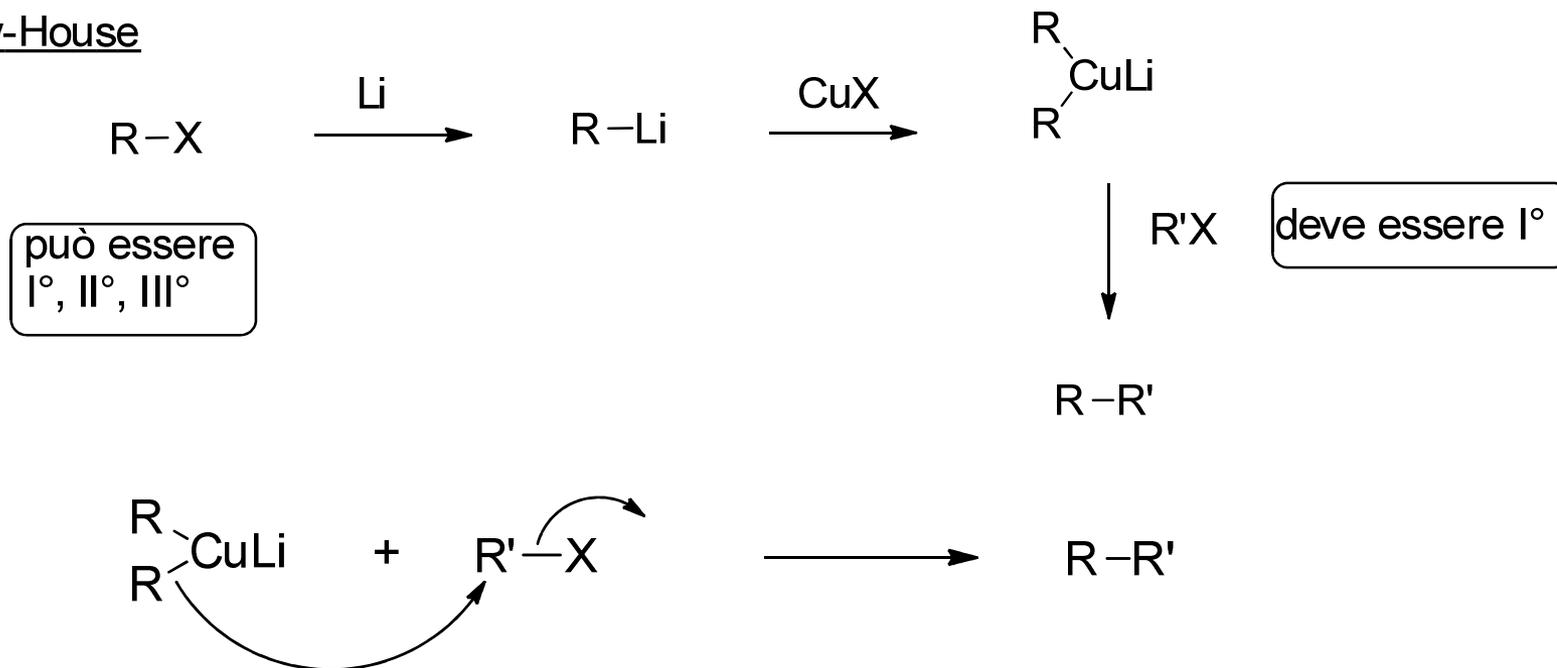
La riduzione di Clemmensen, prevede il trattamento dell'aldeide o del chetone con un amalgama zinco-mercurio ed acido cloridrico

La riduzione di Wolff-Kishner consiste nella decomposizione termica in ambiente alcalino dell'idrazone ottenuto per reazione tra l'idrazina e l'aldeide o il chetone

Riduzione con metallo ed acido



Corey-House



L'uso del Sodio in sostituzione del litio produce dei composti di alchil-sodio troppo reattivi che reagiscono immediatamente con il medesimo alogenuro alchilico (sintesi di Wurtz degli alcani simmetrici)

