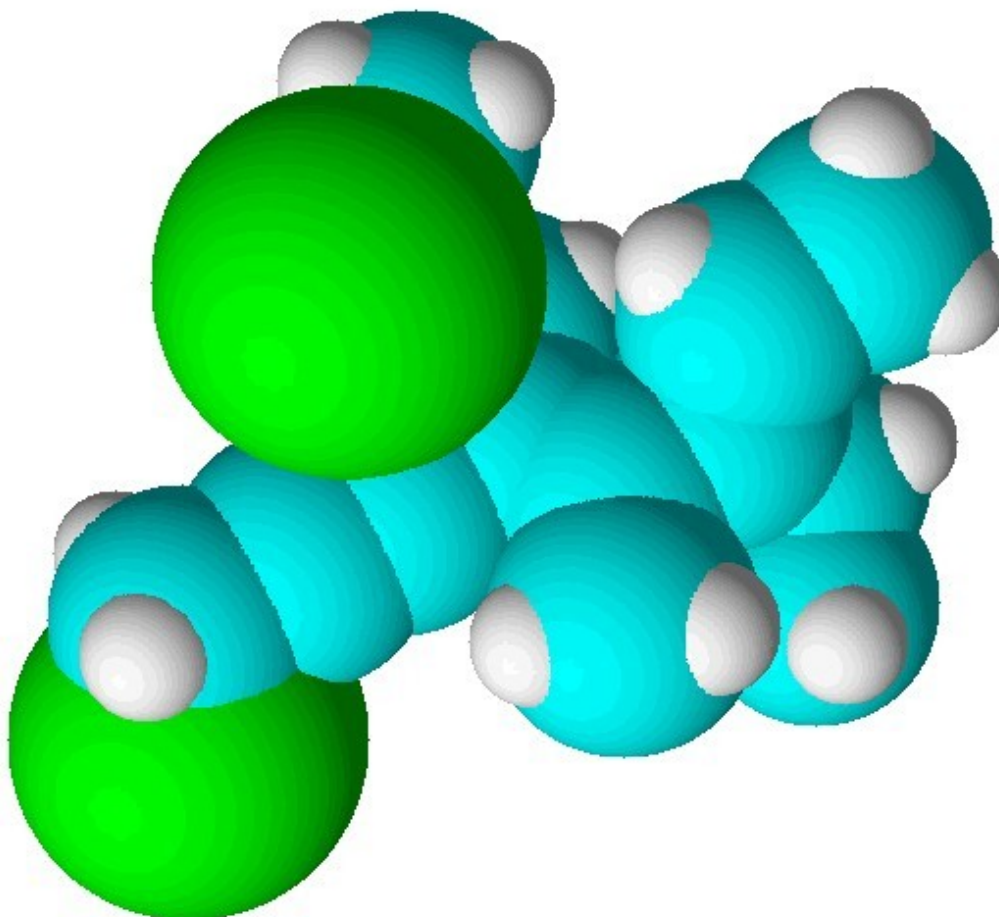


Imparare la chimica con l'aiuto del computer

Nomenclatura IUPAC e struttura di alcheni e alchini



Aggiornata alla nuova nomenclatura IUPAC 2009.

Con questa esercitazione imparerete a disegnare semplici molecole col computer e ad assegnare la corretta nomenclatura IUPAC.

Imparerete inoltre ad usare **Chemsketch 12** (uno dei migliori software gratuiti di chimica) per affinare le vostre abilità nell'attribuire la nomenclatura IUPAC alle molecole più complesse.

Infine imparerete a costruire il modello tridimensionale delle molecole per esplorarne nei dettagli la struttura.

Nomenclatura IUPAC

La nomenclatura IUPAC meno recente è detta **radico-funzionale** e nomina le molecole citando il radicale alchilico e il gruppo funzionale (per esempio: etil alcol, dimetil etere, etil metil chetone, alcol benzilico).

La moderna **nomenclatura** IUPAC delle molecole organiche è detta **sostitutiva** perché assegna ad ogni molecola il nome ricavato dalla sua catena principale non ramificata e poi indica il nome e la posizione dei sostituenti cioè delle ramificazioni che sostituiscono gli atomi di idrogeno della catena principale.

Per assegnare il nome IUPAC sostitutivo ad una molecola si deve seguire una procedura complessa che può essere riassunta in quattro punti:

- 1) Determinare la catena principale
- 2) Numerare la catena principale ed assegnarle un nome
- 3) Assegnare il nome e il numero d'ordine ad ogni sostituito
- 4) Scrivere il nome completo

1) DETERMINARE LA CATENA PRINCIPALE.

La **catena principale** è la catena **più lunga** che contiene il **gruppo funzionale principale** della molecola.

Il gruppo funzionale principale è quello a maggiore priorità e viene nominato con un **suffisso**, i gruppi funzionali secondari vengono declassati a semplici sostituenti e vengono nominati con un **prefisso**. Qui è riportato l'elenco dei gruppi funzionali in ordine crescente di priorità: ammina, alcol, chetone, aldeide, derivati degli acidi (nitrile, ammido, cloruro, estere, anidride, acido).

gruppo funzionale	principale (suffisso)	esempio	secondario (prefisso)
alcano	<i>alcano</i>	butano	
alchene	<i>alchene</i>	butene	
alchino	<i>alchino</i>	butino	
ammina	<i>alcanammina</i>	butanammina	ammino
alcol	<i>alcanolo</i>	butanolo	idrossi
chetone	<i>alcanone</i>	butanone	oxo
aldeide	<i>alcanale</i>	butanale	oxo
nitrile	<i>alcanonitrile</i>	butanonitrile	ciano
ammide	<i>alcanammide</i>	butanammide	ammio-oxo
cloruro acilico	cloruro di <i>alcanoile</i>	cloruro di butanoile	cloro-oxo
estere	<i>alchil alcanooato</i>	metil butanoato	alcossi-oxo
anidride	anidride <i>alcanoica</i>	anidride butanoica	alcanoilossi-oxo
acido	acido <i>alcanoico</i>	acido butanoico	carbossi

Se ci sono più gruppi funzionali principali identici, la catena principale è quella che ne contiene di più. Per esempio se ci sono tre ossidrilici si sceglie la catena che li comprende tutti o che ne contiene almeno due. In caso di parità tra più catene quella principale è la più lunga.

Quando la molecola è solo un alcano, un alchene o un alchino la catena principale è semplicemente la catena più lunga e può anche non contenere il doppio o il triplo legame.

In caso di parità tra più catene, la principale è la catena con più doppi o tripli legami.

Se la parità persiste, va scelta la catena con più doppi legami. Poi quella con più ramificazioni, poi quella con la prima ramificazione più vicina al bordo, (la seconda, la terza...).

Poi quella che ha la prima ramificazione con priorità alfabetica, (la seconda, la terza...).

Se la parità persiste allora le due catene principali sono identiche.

2) NUMERARE LA CATENA PRINCIPALE ED ASSEGNARLE UN NOME

La catena può essere numerata partendo da un capo oppure da quello opposto. La catena va numerata a cominciare dal lato che assegna il numero più basso al gruppo funzionale principale. Per alcheni e alchini, la catena va numerata in modo che il primo legame multiplo abbia il numero più basso possibile.

In caso di parità si assegna il numero più basso al secondo legame multiplo, (al terzo...)

Se la parità persiste si dà la preferenza al doppio legame dell'alchene.

Se la disposizione di doppi e tripli legami è simmetrica allora si valuta la catena.

Si assegna il numero più basso alla prima ramificazione, (alla seconda, alla terza...)

Se la parità persiste si considera la prima ramificazione da entrambi i lati e si assegna il numero più basso a quella con priorità alfabetica, (si considera la seconda, la terza,...).

Se la parità persiste allora la catena è perfettamente simmetrica.

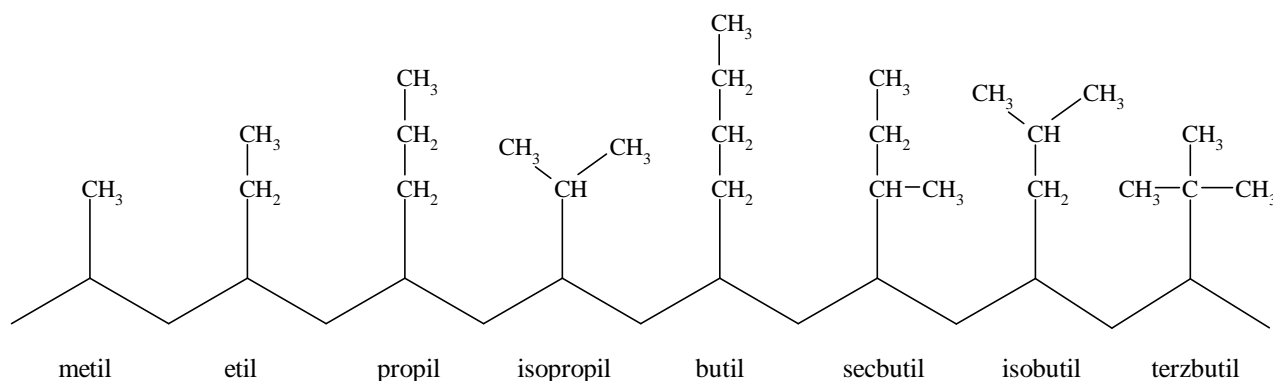
Una catena di 6 carboni va nominata **esano**. Se contiene un doppio legame sul C2 si sostituisce il suffisso **ano** di **esano** con **ene** preceduto dal numero d'ordine: **es-2-ene**; se contiene due doppi legami su C1 e C3 diventa: **esa-1,3-diene**; con un triplo legame sul C2: **es-2-ino**; con due tripli legami su C1 e C3: **esa-1,3-diino**; con un doppio e un triplo legame su C1 e C3: **es-1-en-3-ino**.

3) ASSEGNARE IL NOME E IL NUMERO D'ORDINE AD OGNI SOSTITUENTE

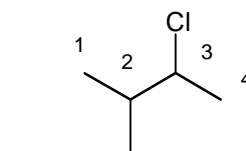
Si assegna la nomenclatura E/Z e R/S ai doppi legami e ai centri stereogenici.

Si assegna un nome ad ogni sostituente facendolo precedere dal numero d'ordine. Esempio: 4-etil.

Il nome dei sostituenti alchilici si ottiene da quello dell'alcano corrispondente sostituendo la desinenza **-ano** con **-il**. I sostituenti ramificati più semplici si indicano facendoli precedere dal prefisso iso, sec, terz come è indicato nella seguente figura.



In caso di sostituenti più complessi, il loro nome va ricavato applicando al sostituente le 4 regole IUPAC e il nome ottenuto, terminante con **-il**, va messo tra parentesi. Nei sostituenti complessi, la catena principale è la più lunga e la numerazione deve iniziare dal punto più vicino al punto di aggancio. Per esempio il sostituente mostrato qui diventa: **(3-clorobutan-2-il)**.



4) SCRIVERE IL NOME COMPLETO

Il nome della molecola va scritto in un unico blocco, le varie parti devono essere unite da trattini. Le configurazioni E/Z e R/S vanno indicate tra parentesi prima del nome, precedute da un numero d'ordine e separate da virgole.

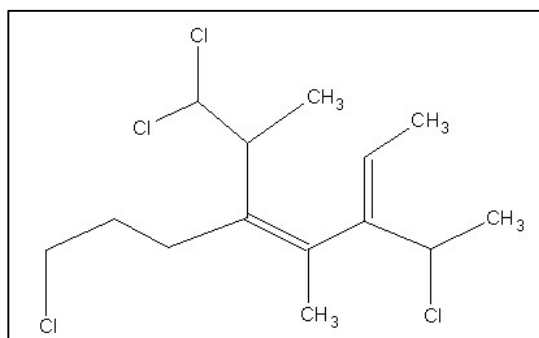
Il nome della catena principale va scritto per ultimo preceduto dal nome dei sostituenti. Questi vanno elencati in ordine alfabetico, preceduti dal loro numero d'ordine. In caso di sostituenti uguali, questi vanno raggruppati e nominati insieme facendoli precedere da tutti i loro numeri d'ordine separati da virgole e da un prefisso di quantità (di, tri, tetra, ecc.). Esempio: **2,4,4-trimetil**.

Se vengono raggruppati sostituenti complessi, si devono usare prefissi di quantità greci (bis, tris, tetrakis, ecc.). Esempio: **4,6,8-tris-(2,2-dicloroetil)**.

Disegnare la molecola

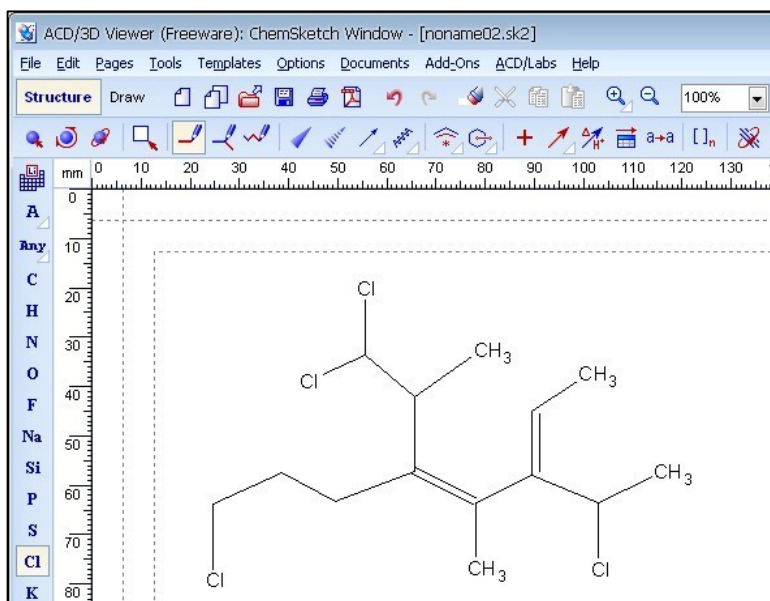
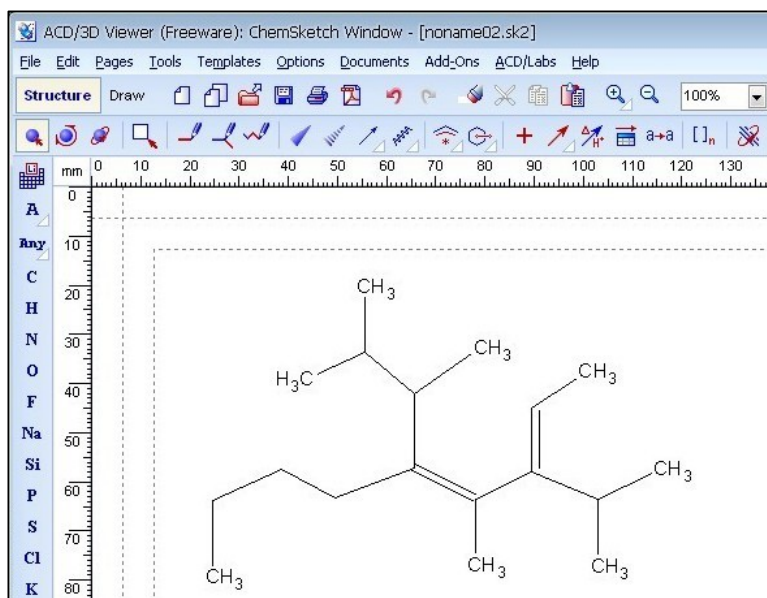
Per cominciare, disegnate al computer la molecola di fig. 1 utilizzando **Chemsketch 12** (distribuito gratuitamente da ACDLabs <http://www.acdlabs.com/download/>)

fig. 1



Con il cursore, scegliete **C** (carbonio) dal menù di sinistra e cominciate a tracciare la catena orizzontale formata da nove carboni utilizzando la tecnica **clicca-trascina-rilascia** col pulsante sinistro del mouse. Per maggior chiarezza disponete i legami leggermente a zig-zag (fig. 2). Conviene utilizzare l'atomo di carbonio per disegnare tutta la struttura anche lì dove compaiono atomi diversi. I legami doppi e tripli si possono ottenere con un clic del mouse nel centro di un legame.

fig. 2



In un secondo momento scegliete **Cl** (cloro) nel menù di sinistra e cliccate sopra i quattro carboni che dovete convertire in cloro (fig. 3).

fig. 3

Assegnare la nomenclatura IUPAC

Punto n°1: determinare la catena principale

Dato che ci sono solo doppi o tripli legami senza altri gruppi funzionali, la catena principale è la catena di carboni più lunga. Si può individuare una catena di otto carboni. Dato che contiene due doppi legami questa catena è un **ottadiene** (ottano => ottene => ottadiene).

Se vi può aiutare, evidenziate la catena principale tracciando una linea spezzata con l'opzione **Draw** nel menù in alto e poi scegliendo l'opzione **Line** nel menù a sinistra (fig. 4).

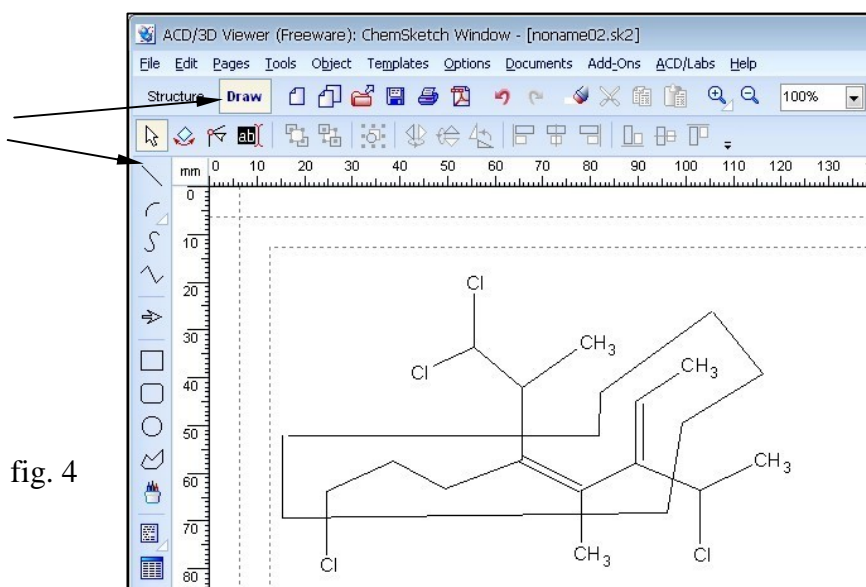


fig. 4

Punto n°2: Numerare la catena principale ed assegnarle un nome

La catena va numerata da destra verso sinistra perché così il primo doppio legame è in posizione 2, mentre numerando dalla parte opposta, il primo doppio legame sarebbe stato in posizione 4.

La molecola è quindi un **otta-2,4-diene** (e non otta-4,6-diene). Scrivete i numeri d'ordine accanto ai carboni e poi scrivete sulla destra il nome della catena (otta-2,4-diene) come in figura 5.

Per scrivere usate l'opzione **Text**  nel menù **Draw**: cliccate l'icona in basso a sinistra di fig. 4.

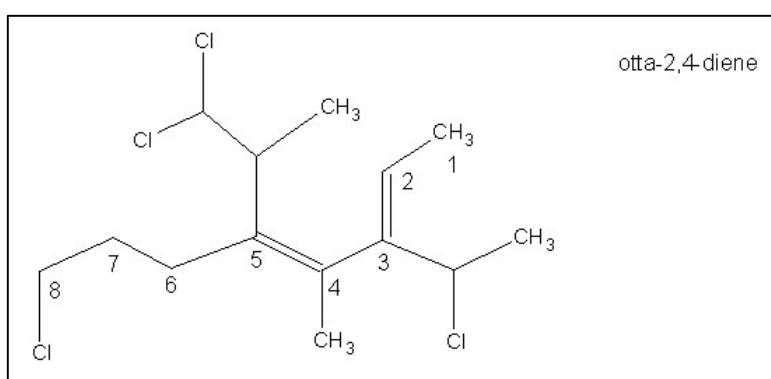


fig. 5

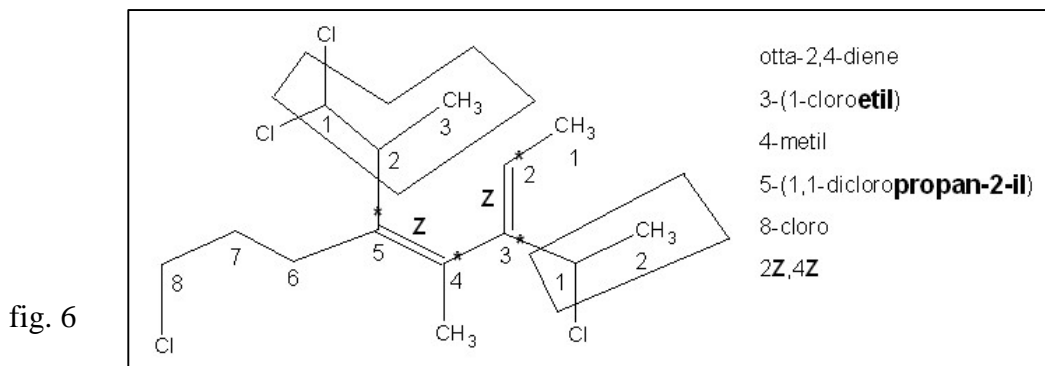
Punto n°3: Assegnare il nome e il numero d'ordine ad ogni sostituente

Notate che i sostituenti che si trovano in posizione 3 e 5 sono complessi, per nominarli dovete individuare la loro **catena più lunga** di atomi di carbonio e assegnare a questa la numerazione in modo che il carbonio legato alla catena principale abbia il numero più basso possibile. Per aiutarvi in questo, evidenziate le catene dei sostituenti complessi con l'opzione **Line** come in figura 6.

Scrivete, nella stessa casella di testo che contiene otta-2,4-diene, i nomi dei sostituenti in ordine numerico crescente. I nomi complessi vanno posti tra parentesi. La catena del sostituente sul C3 è **etil**, quindi il sostituente si chiama **3-(1-cloroetil)**. La catena del sostituente sul C5 è **propan-2-il**,

cioè è una catena di tre atomi di carbonio (**propil**) legata col carbonio 2 (**2-il**), quindi il sostituito si chiama **5-(1,1-dicloropropan-2-il)**.

Attenzione, **questa nomenclatura è nuova!** La vecchia nomenclatura prevedeva che la catena cominciasse dal punto di sostituzione, il sostituito sul C5 avrebbe avuto una catena di 2 atomi di carbonio (**etil**) e si sarebbe nominato **5-(2,2-dicloro-1-metiletil)**.



Contrassegnate con un asterisco i gruppi a maggior priorità attorno ai doppi legami secondo le regole di Cahn, Ingold e Prelog (CIP).

Nel doppio legame sul C2 i gruppi a maggior priorità sono in posizione cis, quindi va assegnata la configurazione **Z**. Anche il doppio legame sul C4, ha una situazione cis e anche qui va assegnata la configurazione **Z**. La molecola è quindi un **(2Z,4Z)-otta-2,4-diene**.

Punto n°4: Scrivere il nome completo


Ora siete in grado di scrivere il nome completo della molecola elencando i sostituenti in ordine alfabetico e ponendo in fondo il nome della catena principale.

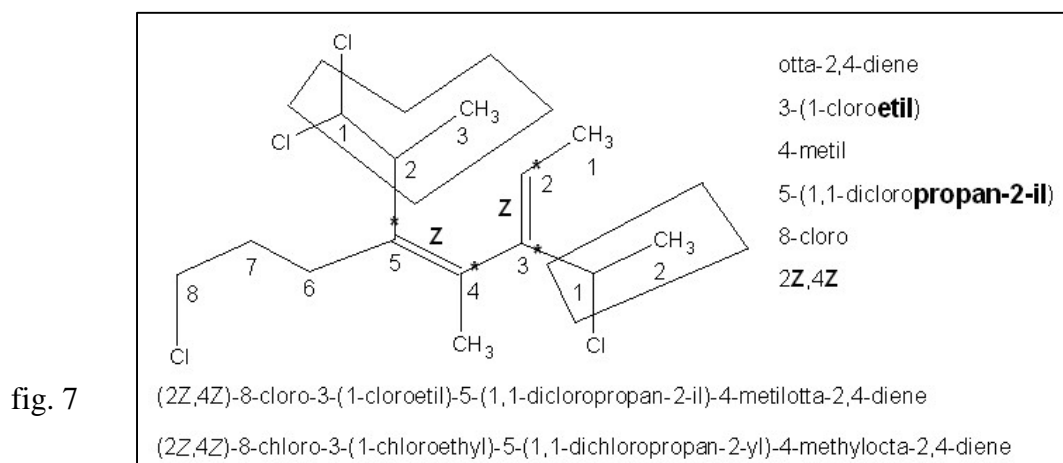
(2Z,4Z)-8-cloro-3-(1-cloroetil)-5-(1,1-dicloropropan-2-il)-4-metilotta-2,4-diene

Scrivete il nome appena sotto la molecola, come in figura 7.

Potete confrontare questo nome con quello generato dal programma.

Nel menù **Tools** scegliete la voce **Generate Name from Structure**.

Oppure nel menù a pulsanti scegliete quello **in alto a destra** . Si ottiene:



Come vedete, il nome inglese è molto simile a quello italiano e quindi potete usare ChemsSketch per migliorare le vostre conoscenze sulla nomenclatura IUPAC.

Potete inoltre esplorare ogni possibile variazione di struttura per capire come cambia il nome assegnato e per vedere se le vostre previsioni, basate sulle regole IUPAC studiate in classe, sono in accordo con la nomenclatura proposta dal programma.

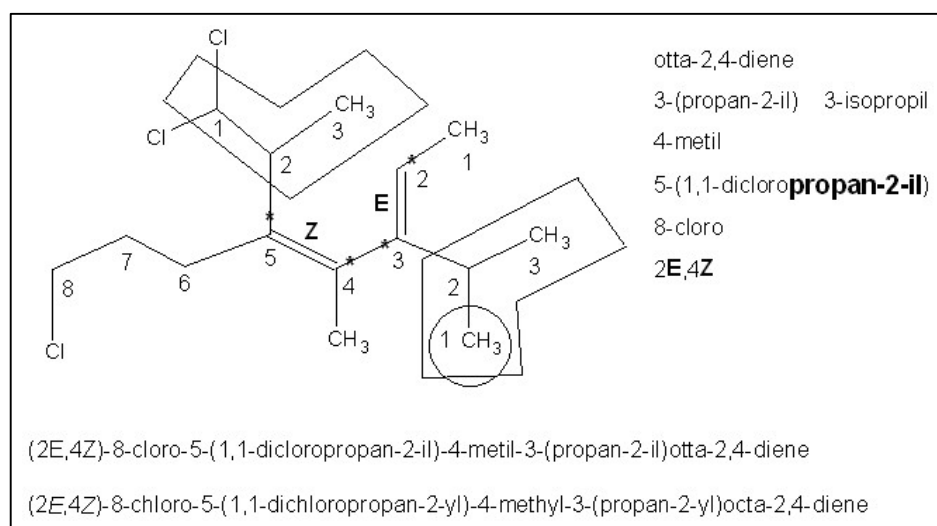
Prima di continuare, salvate la molecola col nome **Molecola 1**. (menù **File** e poi **Save as**)

Prima modifica della struttura

Passate al menù **Structure**. Cancellate i nomi in basso e preparatevi ad apportare una piccola modifica alla molecola:

- **Sostituite il cloro legato sul gruppo etile in posizione 3 con un metile, un gruppo CH₃.**

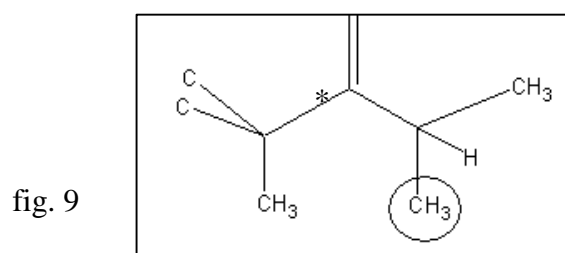
La modifica è messa in evidenza con un piccolo cerchio nella figura seguente.



Il nome del sostituente sul C3 è ora (propan-2-il), ma è anche possibile nominarlo isopropil.

La modifica ha cambiato anche la configurazione del doppio legame sul C2. Determinate le nuove priorità e registratele sulla figura cambiando la posizione degli asterischi.


Come è messo in evidenza nel particolare ingrandito di figura 9, il sostituente sul C3 in basso a destra non ha più la priorità rispetto a quello di sinistra perchè, dopo il primo carbonio, ha legati C,C,H, mentre il sostituente di sinistra dopo il primo carbonio ha legati C,C,C (il doppio legame sul C4 deve essere trasformato in due legami sigma con due carboni secondo le regole CIP).



La priorità spetta al gruppo di sinistra ed è sottolineata dall'asterisco, la situazione dei sostituenti del doppio legame sul C2 è di tipo trans e quindi va attribuita la configurazione **E** (2E in fig. 8).

Correggete la priorità nella casella di testo in fianco alla struttura.

Scrivete il nome completo della molecola.

Verificate la vostra previsione generando, con il tasto , il nome IUPAC per la nuova molecola.

Prima di continuare, salvate la molecola col nome **Molecola 2**.

Seconda modifica della struttura

Passate al menù **Structure**. Cancellate dalla molecola i nomi in basso, spostate a lato i numeri e gli asterischi.

Operate ora la seguente modifica:

- **Sostituite il cloro nella parte alta della molecola con un CH₃** indicato dal cerchio in figura 10.

In questo modo avete allungato una ramificazione, che è passata da 2 a 3 atomi di carbonio.

La molecola ottenuta ha una diversa catena principale, infatti i due segmenti a sinistra del secondo doppio legame hanno la stessa lunghezza di tre atomi di carbonio, ma ora bisogna scegliere quello superiore perché è più ramificato.

Individuate la nuova catena principale e posizionate i numeri accanto ai carboni, cominciando dal lato più vicino al doppio legame come in fig. 10.

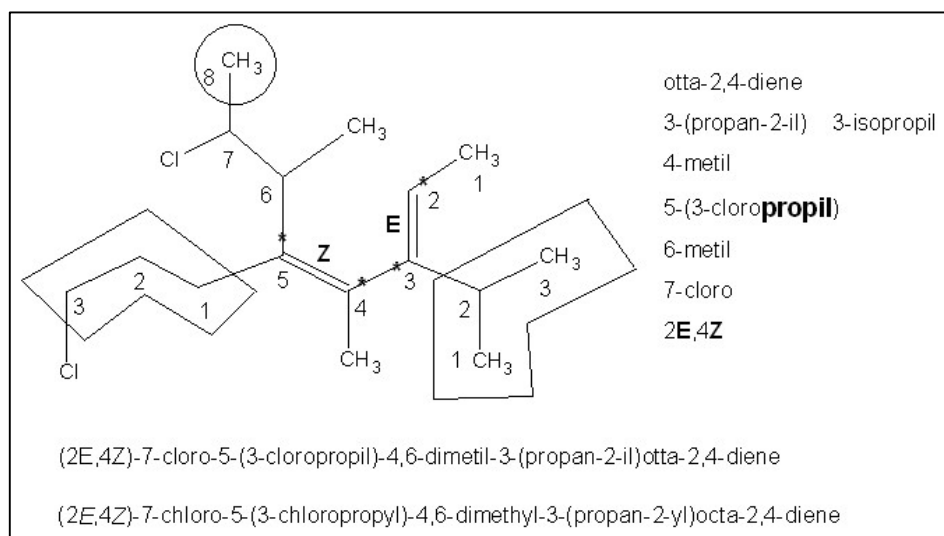


fig. 10

La molecola è ancora un **otta-2,4-diene**. Annotate nella casella di testo i nuovi sostituenti, decidete le priorità, posizionate gli asterischi e assegnate la configurazione ai doppi legami (2E,4Z).

Il sostituito 3-(propan-2-il) si può anche nominare 3-isopropil.

Scrivete il nome completo della molecola.

Ora siete pronti per chiedere a Chemscketch di generare il nome IUPAC. Confrontatelo con il nome proposto da voi.

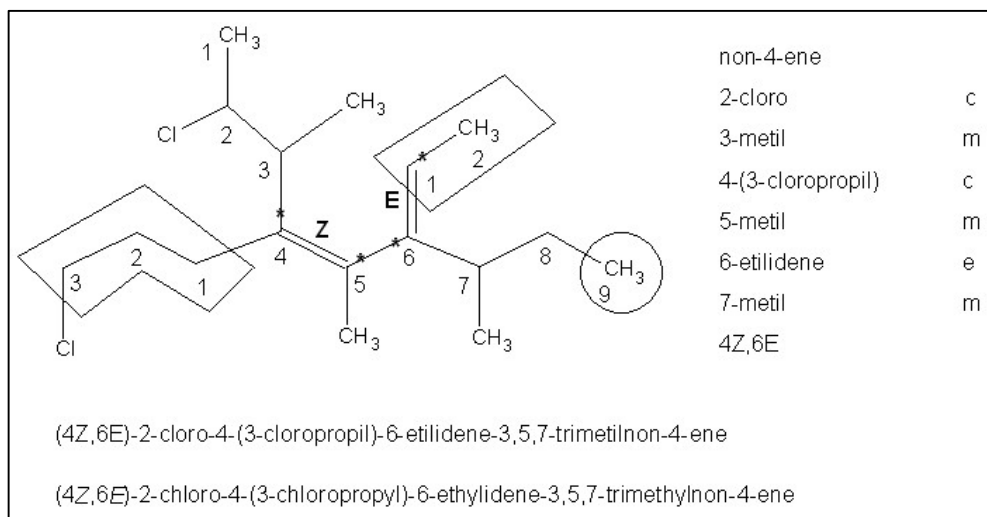
Prima di continuare salvate la molecola col nome **Molecola 3**.

Terza modifica della struttura

Passate al menù **Structure**. Cancellate dalla molecola i nomi in basso, spostate a lato i numeri e gli asterischi.

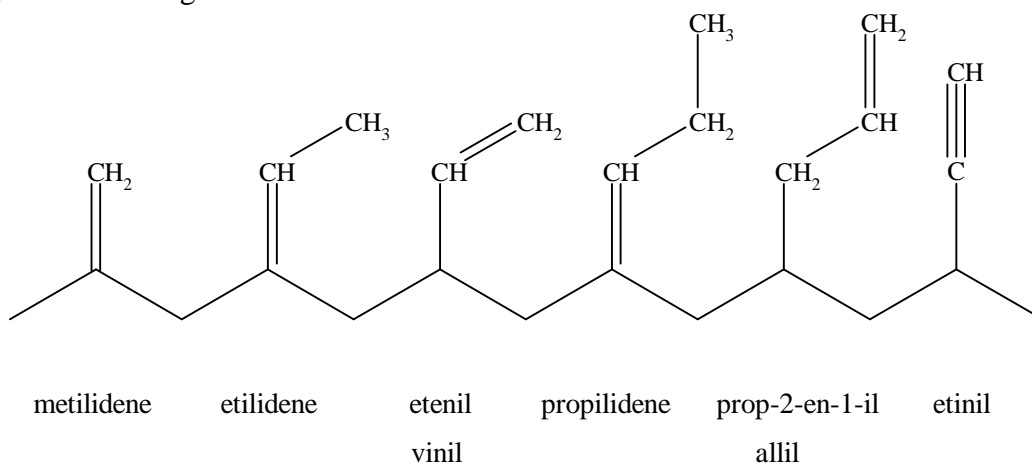
Operate ora la seguente modifica:

- **Aggiungete un CH₃ nella parte destra della molecola in basso** come indicato dal cerchio in figura 11.



Questa modifica ha creato una catena di 9 carboni, più lunga di quella di 8 carboni considerata prima. Questa catena più lunga è la nuova catena principale anche se contiene un solo doppio legame, infatti la priorità nella scelta della catena principale non va ai doppi legami, ma alla catena più lunga. La numerazione inizia da sinistra, il lato più vicino al doppio legame. La catena diventa nonano => nonene => **non-4-ene**.

Il sostituente sul carbonio 6 si nomina etilidene. Per una rassegna dei sostituenti con doppio legame o triplo legame si veda fig.12.



Posizionate i numeri vicino ai carboni, evidenziate le catene dei sostituenti complessi, scrivete nella casella di testo il nome dei sostituenti, decidete le priorità, posizionate gli asterischi e assegnate la configurazione ai doppi legami. Notate che la configurazione del doppio legame sul C6 si scrive comunque all'inizio dato che l'asimmetria ha origine sulla catena principale: si scrive 4Z,6E. Scrivete il nome completo della molecola.

Ora siete pronti per chiedere a Chemscketch di generare il nome IUPAC.

Prima di continuare salvate la molecola col nome **Molecola 4**.

Quarta modifica della struttura

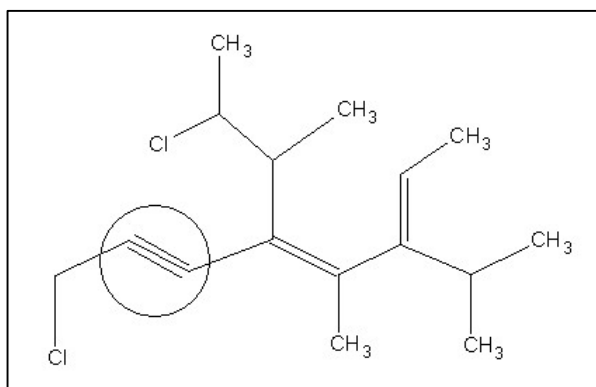
Passate al menù **Structure.**, cancellate i nomi in basso, spostate a lato i numeri e gli asterischi. Operate ora la seguente modifica:

- **Cancellate dalla molecola il CH₃ appena aggiunto e create un triplo legame nel punto indicato da un cerchio in figura 13.**

Con il puntatore del mouse scegliete dal menù di sinistra **C** (carbon).

Ora cliccate due volte sul secondo legame carbonio-carbonio (a sinistra). Notate che ad ogni clic cambia l'ordine di legame in modo ciclico.

fig. 13



Dopo aver così modificato la struttura, salvate la molecola come **Molecola 5**.

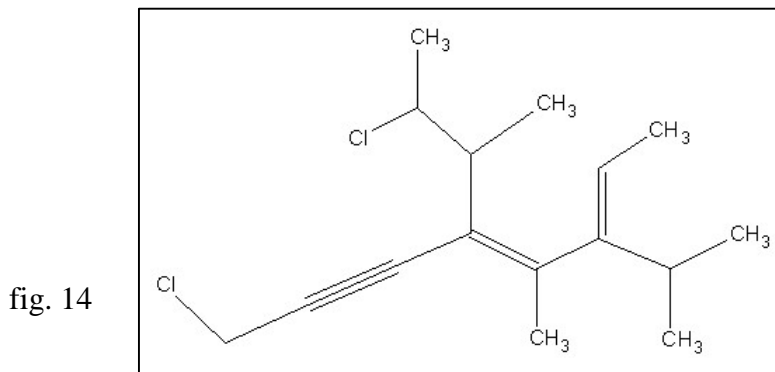
Osservando il triplo legame, notate che la sua geometria non è corretta, infatti i carboni coinvolti nel triplo legame hanno ibridazione **sp** e dovrebbero avere una struttura **lineare**, mentre in figura i legami sono piegati.

Per modificare la geometria della molecola si può operare manualmente o in modo automatico.

Correzione della geometria della molecola - 1

Metodo manuale

Selezionate la prima icona in alto a sinistra, sfera con freccia (Select/Move). Cliccate e trascinate in una nuova posizione gli atomi che devono essere allineati fino ad ottenere la molecola di figura 14.



Ora finalmente i legami formati dagli **orbitali ibridi sp** hanno una **struttura lineare**, cioè formano una fila di 4 atomi perfettamente allineati: i due carboni del triplo legame più i due atomi adiacenti. La catena principale è cambiata rispetto a quella di figura 10 perché, a parità di lunghezza, otto carboni, bisogna preferire la catena con più legami multipli.

La posizione dei legami multipli è simmetrica e non consente di decidere da quale lato della catena iniziare la numerazione. Applicate allora la regola di riserva: a parità di posizioni la preferenza va al doppio legame piuttosto che al triplo.

La numerazione quindi comincia dal lato destro e la catena principale diventa **otta-2,4-dien-6-ino**.

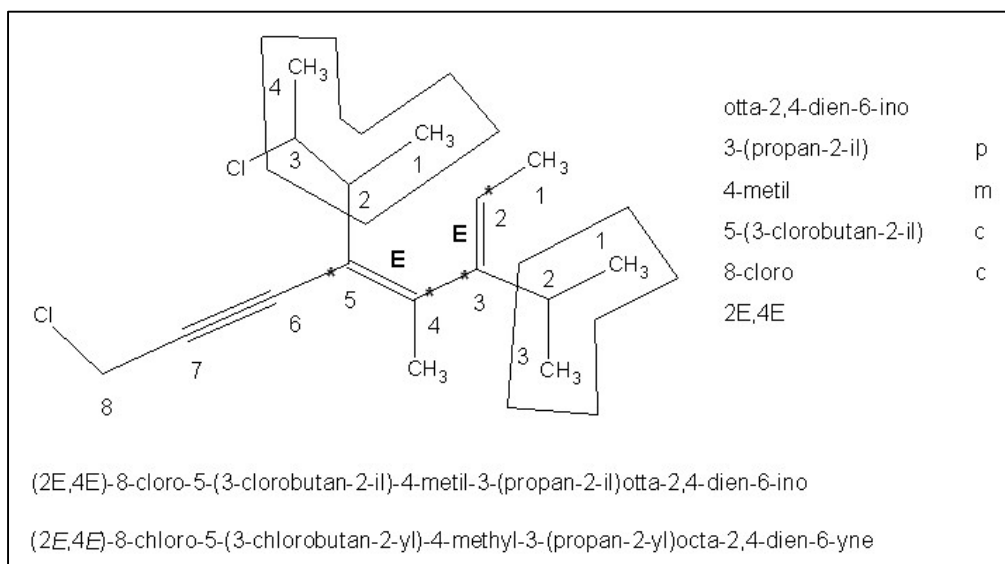


fig. 15

Riposizionate i numeri vicino ai carboni, evidenziate le catene dei sostituenti complessi, scrivete nella casella di testo il nome dei sostituenti, decidete le priorità, posizionate gli asterischi e assegnate la configurazione ai doppi legami (2E,4E).

Scrivete il nome completo della molecola.


Dal menù **Tools** selezionate l'opzione **Generate Name from Structure** e confrontate il nome proposto da Chemschetch con quello che voi avete previsto.

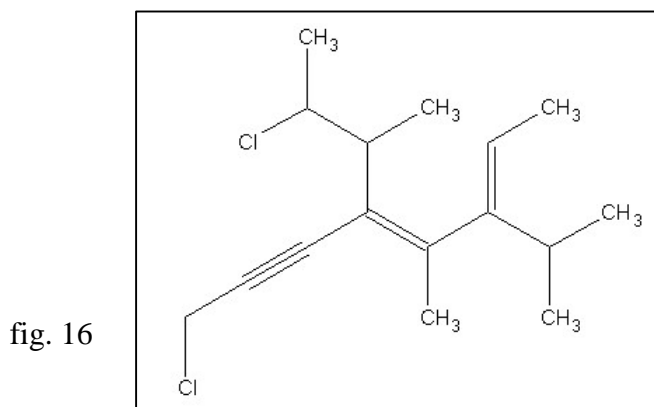
Prima di continuare salvate la molecola col nome **Molecola 5b**.

Correzione della geometria della molecola - 2

Metodo automatico


Dal menù **File** selezionate **Open** e caricate la **Molecola 5**, quella con gli atomi del triplo legame non allineati.

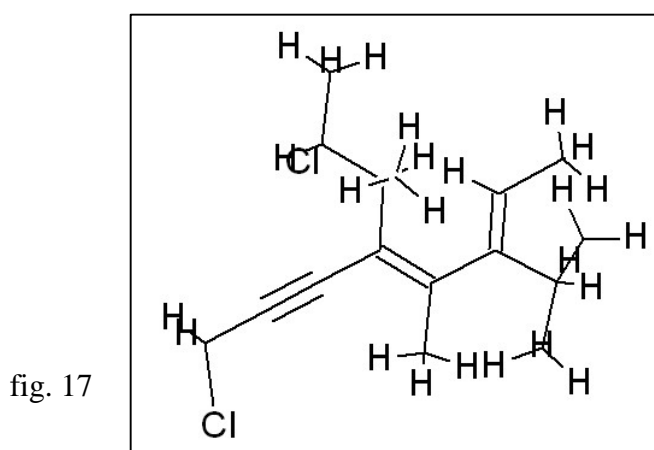
Ora andate al menù **Tools** e scegliete **Clean Structure** (oppure selezionate la terzultima icona in alto a destra ). Il programma ridisegna la molecola utilizzando lunghezze di legame standard, e i giusti angoli di legame. In particolare raddrizza gli atomi coinvolti nel triplo legame come nella seguente figura.






Ottimizzazione tridimensionale

La molecola illustrata qui sopra in figura 16 è ben disegnata, ma la sua struttura vera non è piatta come questa. Le molecole hanno una struttura tridimensionale. Chemschetch sa calcolare il modello tridimensionale delle molecole con una buona approssimazione. (Per calcolare il vero modello tridimensionale di una molecola servirebbero calcoli più complessi).

Dal menù **Tools** scegliete **3D Structure Optimization** (oppure selezionate l'ultima icona in alto a destra, quella con la molecola tetraedrica ).



L'immagine che avete di fronte è quella di una molecola tridimensionale, per verificarlo ponete il cursore sopra un atomo e poi cliccate e trascinate per ruotare la molecola (assicuratevi che sia selezionata l'opzione 3D Rotation   ).

Immagini tridimensionali

Nel menù **ACD/Labs** scegliete **3D Viewer** ed otterrete una realistica rappresentazione tridimensionale della molecola. Anche qui si può vedere molto bene la struttura lineare del triplo legame e la struttura planare dei doppi legami.

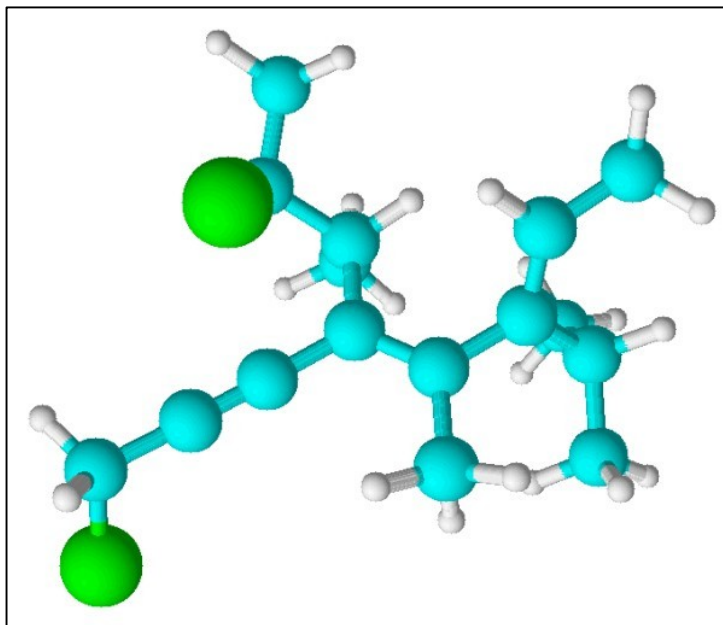


fig. 18

Premendo il pulsante destro del mouse si ottengono altre rappresentazioni della molecola come quella mostrata qui sotto che permette di apprezzare anche la diversa dimensione degli atomi.

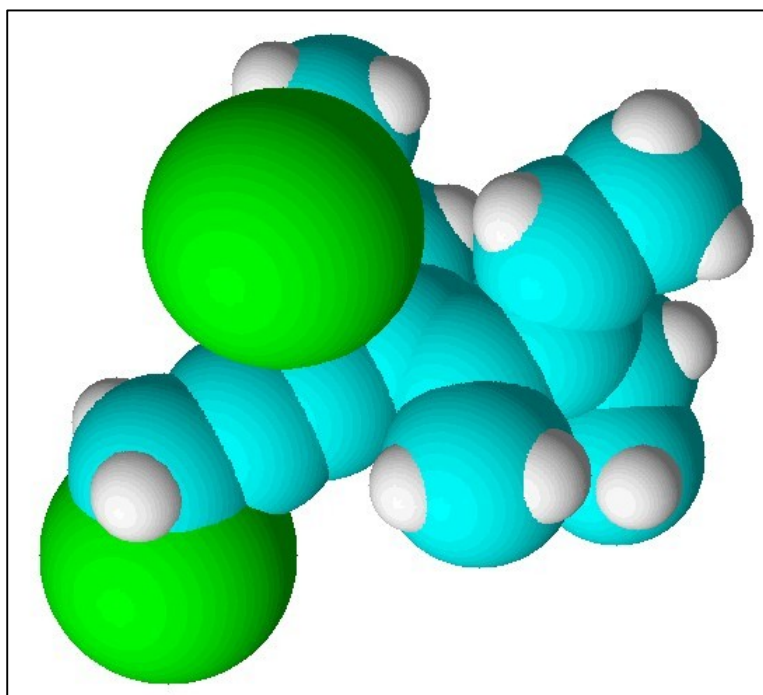


fig. 19

Infine nel menù **Tools** (o nel menù ad icone ) potete trovare le opzioni per misurare e modificare **lunghezze di legame**, **angoli di legame**, **angoli diedri**, per creare la **molecola speculare** o per **invertire** un particolare **centro asimmetrico** e trasformarlo per esempio da R a S.

Misurate per esempio la lunghezza del legame carbonio-carbonio nei legami singoli, doppi e tripli, dovrete trovare circa 150 Å, 135 Å, 120 Å rispettivamente.

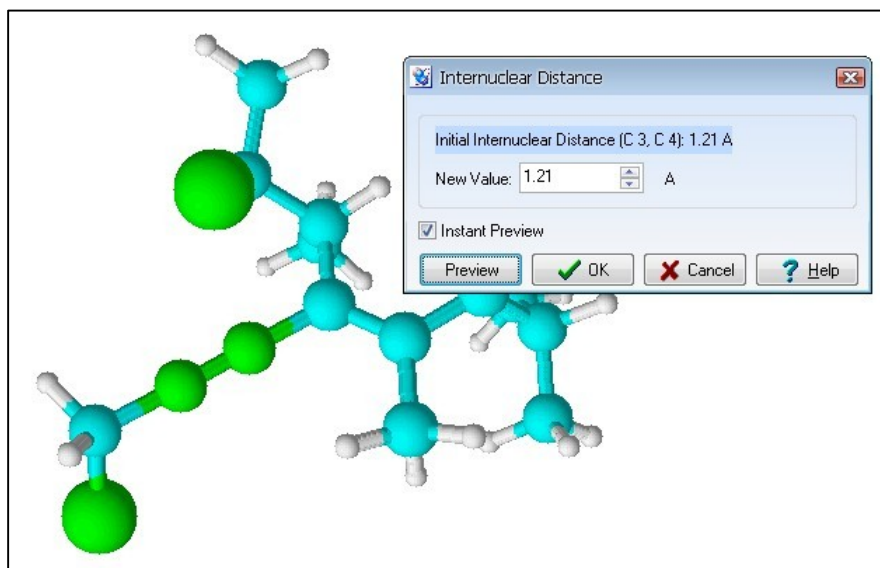


fig. 20

Nello stesso modo potete misurare, o cambiare gli angoli di legame.

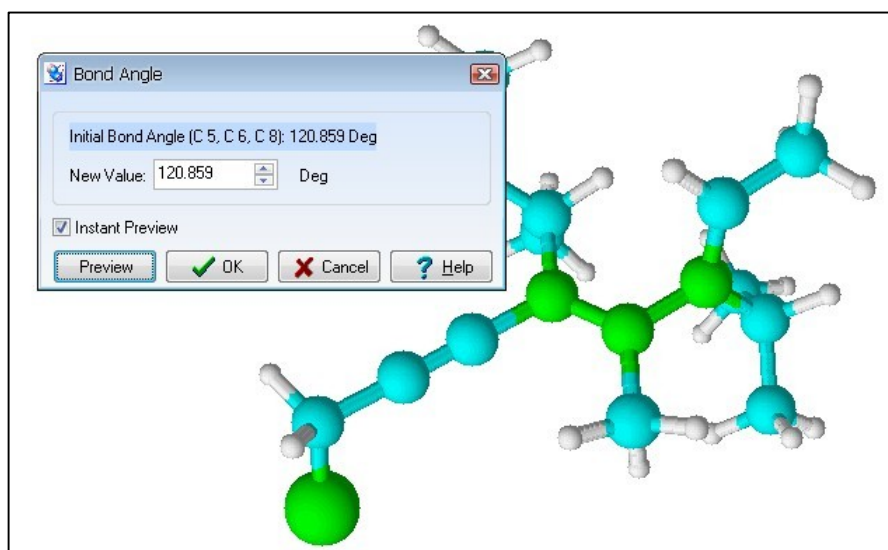



fig. 21

E' anche interessante poter intervenire sugli angoli diedri per far ruotare parti della molecola, o invertire la configurazione di un carbonio per ottenere l'enantiomero desiderato. Per un problema del programma quando invertite la configurazione R/S la struttura si altera e dovete ottimizzare ancora la molecola col tasto .

Infine osservate che si può registrare un movimento molecolare come per esempio una rotazione e creare un'animazione che può essere salvata come immagine **gif animata**.