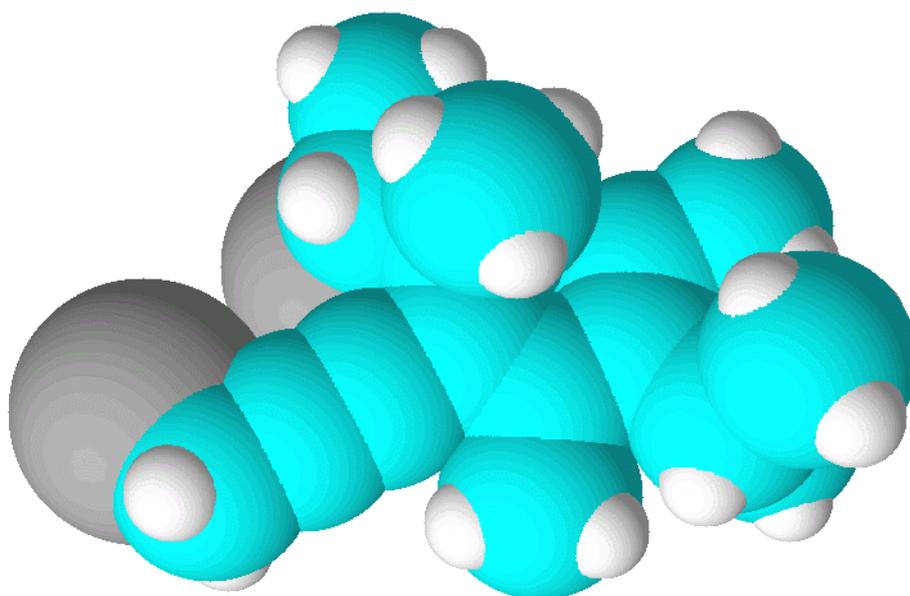


Imparare la chimica con l'aiuto del computer

Nomenclatura IUPAC e struttura di alcheni e alchini



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

Imparerete inoltre ad usare Chems sketch (uno dei più famosi software 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

Ricordiamo i quattro punti della procedura per assegnare il nome IUPAC ad una molecola.

- 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 sostituente
- 4) Scrivere il nome completo

La **nomenclatura** attribuita in questo modo è detta **sostitutiva** perché assegna alla 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.

Esaminiamo i quattro punti più in dettaglio:

1) **Determinare la catena principale.**

La catena principale è quella che contiene il maggior numero di gruppi funzionali principali. I gruppi funzionali in ordine di priorità crescente sono: ammine, alcoli, chetoni, aldeidi, derivati degli acidi (nitrili, ammidi, alogenuri, esteri, anidridi, acidi).

Per alcheni e alchini, la catena principale è quella più lunga (come negli alcani).

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 va numerata a cominciare dal lato che assegna il numero più basso al primo gruppo principale.

Per alcheni e alchini, il primo legame multiplo deve avere il numero più basso possibile.

In caso di parità si assegna il numero più basso al secondo e poi al terzo legame multiplo.

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

Se la disposizione dei 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, 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 sostituendo il suffisso **ano** di **esano** con **ene** o **ino** preceduto dal numero d'ordine: es-2-ene; es-2-ino; esa-1,3-diene; esa-1,3-diino; 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.

In caso di sostituenti complessi, il loro nome va ricavato applicando le 4 regole IUPAC e va poi messo tra parentesi. Nei sostituenti complessi, la catena principale e la numerazione devono iniziare dal punto di ramificazione.

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.

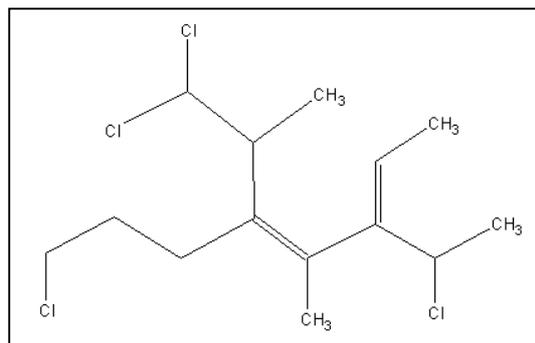
Questi vanno elencati in ordine alfabetico, preceduti dal loro numero d'ordine. In caso di sostituenti uguali, questi vanno raggruppati e nominati insieme facendoli precedere da tutti i loro numeri d'ordine separati da virgole e da un prefisso di quantità (di, tri, tetra, ecc.).

(esempio: 2,4,4-trimetil). Se vengono raggruppati sostituenti complessi, si devono usare prefissi di quantità greci (bis, tris, tetrakis, ecc.)

Disegnare la molecola

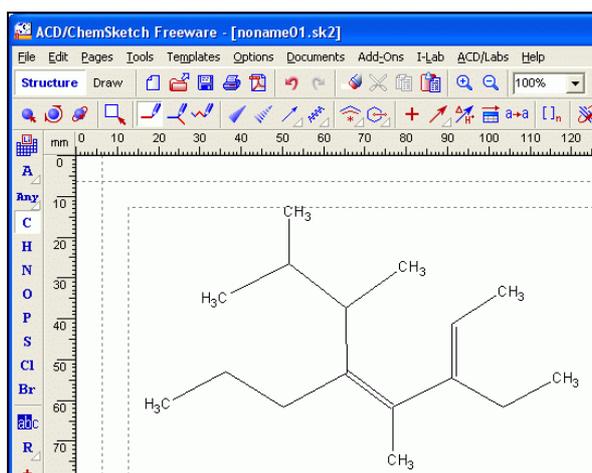
Per cominciare, disegnate al computer la molecola di fig. 1 utilizzando **Chemsketch 10** distribuito gratuitamente da ACDLabs. (<http://www.acdlabs.com/download/>)

fig. 1



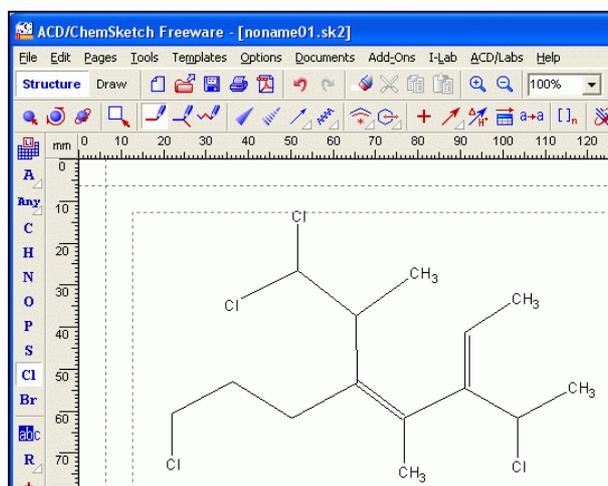
Con il cursore, scegliete **C** (carbonio) dal menù di sinistra e cominciate a tracciare la catena orizzontale formata da nove carboni utilizzando la tecnica clicca-trascina-rilascia col pulsante sinistro del mouse. Per maggior chiarezza disponete i legami leggermente a zigzag (fig. 2). Conviene utilizzare 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 carboni che volete convertire in cloro (fig. 3). Se nella struttura l'atomo manca, come per esempio alla sinistra della molecola, aggiungete il cloro con il metodo clicca-trascina-rilascia partendo dal carbonio al quale è legato il cloro in questione.

fig. 3



Assegnare la nomenclatura IUPAC

Punto n°1: determinare la catena principale

Si deve individuare la catena più lunga, in questo caso quella con otto carboni. Dato che contiene due doppi legami la molecola 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).

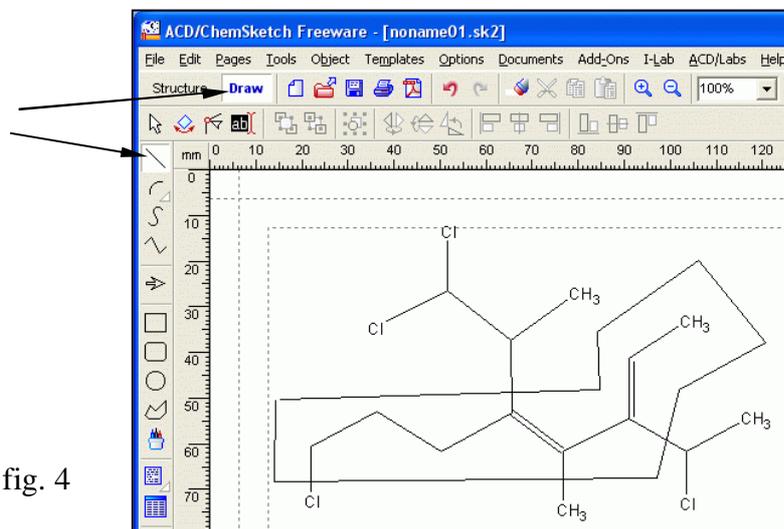


fig. 4

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 un 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.

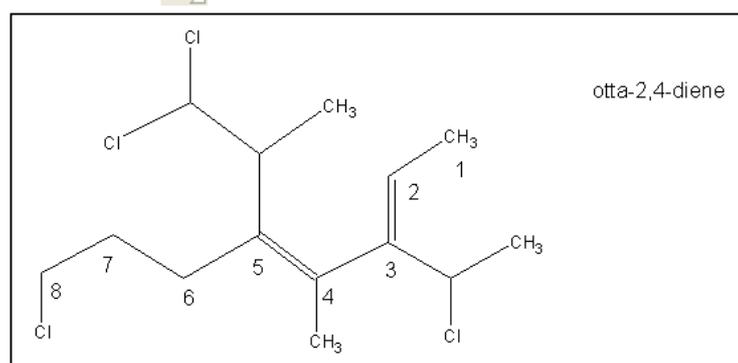
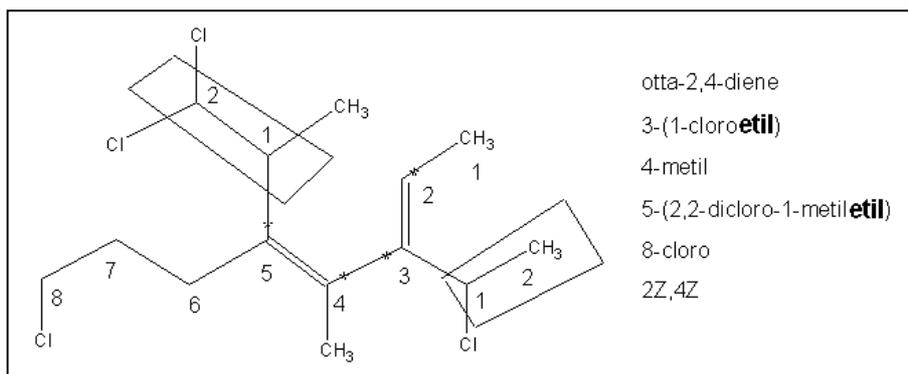


fig. 5

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, per prima cosa, individuare la loro catena e assegnare a questa la numerazione a partire dal carbonio legato alla catena principale. Per aiutarvi in questo, evidenziate la catena dei sostituenti complessi con l'opzione **Line** come in figura 6. Usate l'opzione **Text** per scrivere, 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. Per chiarezza la catena dei sostituenti complessi è stata indicata in grassetto. Contrassegnate con un asterisco i gruppi a maggior priorità attorno ai doppi legami secondo le regole di Cahn, Ingold e Prelog.

fig. 6



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-(2,2-dicloro-1-metiletil)-4-metilotta-2,4-diene

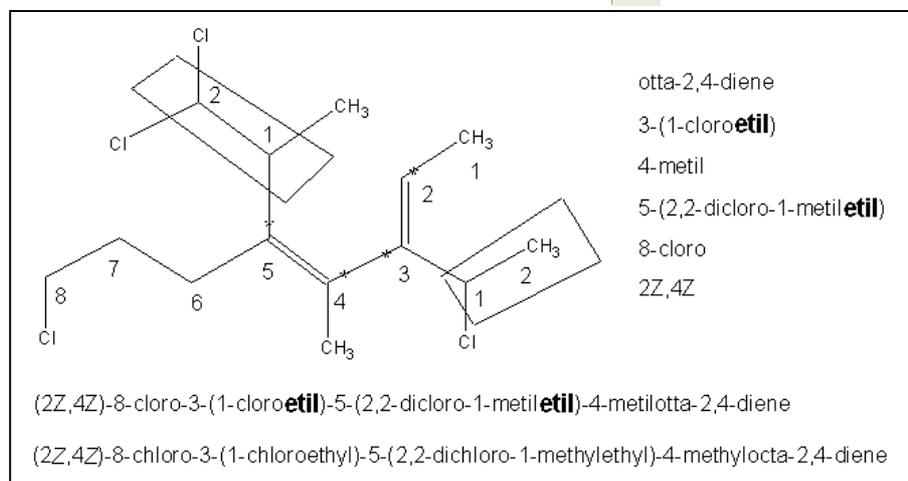
Scrivete il nome appena sotto la molecola, come in figura 7.

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:

fig. 7



Come vedete, il nome inglese è molto simile a quello italiano e quindi potete usare ChemsSketch per imparare meglio la 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.

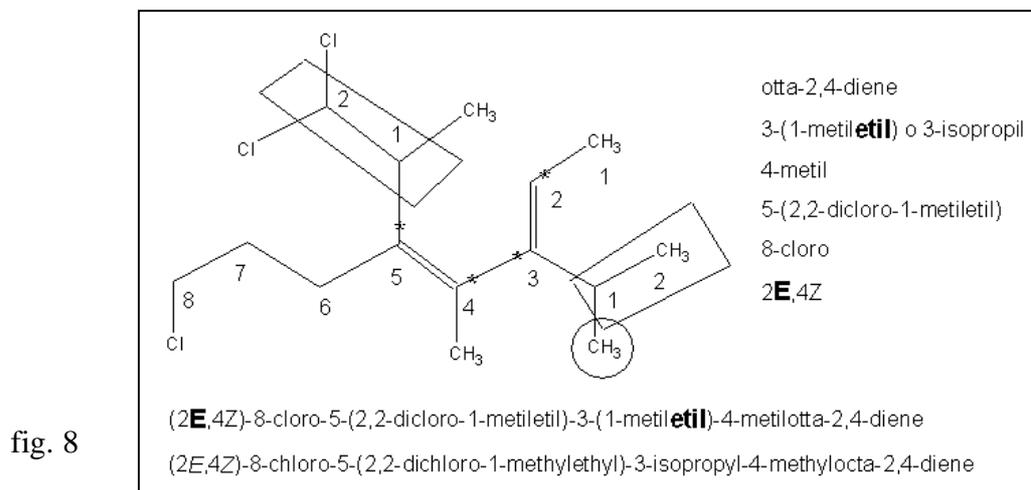
Prima di continuare, salvate la molecola attuale col nome **Molecola 1**. (menù **File** e poi **Save as**)

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.**

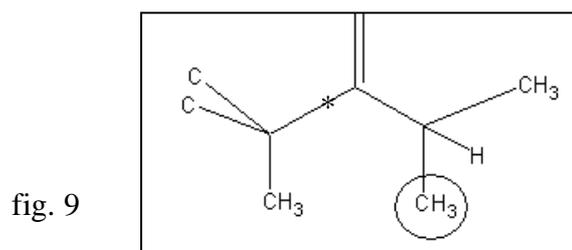
La modifica è messa in evidenza con un piccolo cerchio nella figura seguente.



Il nome del sostituente sul C3 è ora 1-metiletil, 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 dobbiamo trasformarlo in due legami sigma con due carboni).



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 il nome IUPAC per la nuova molecola.

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.

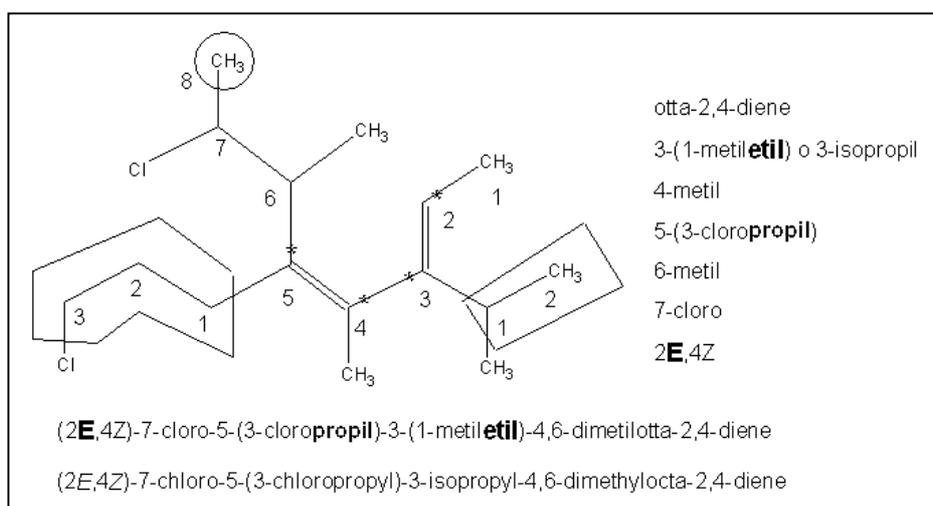


fig. 10

La molecola resta 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 sostituente 3-(1-metile**etil**) si può anche nominare 3-isopropil.

Scrivete il nome completo della molecola.

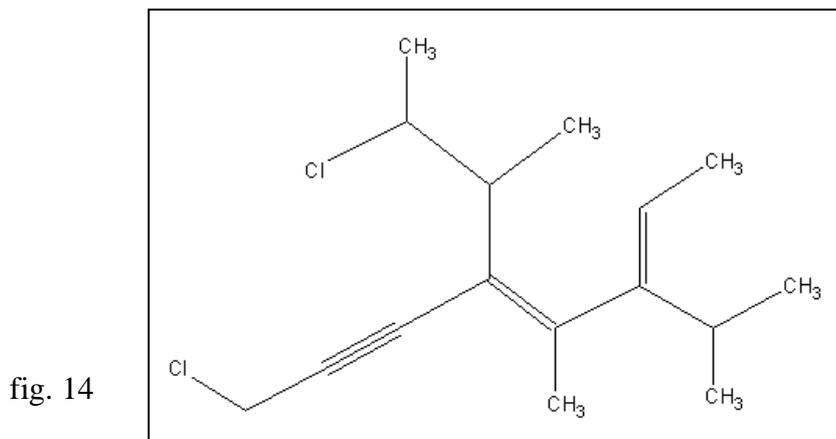
Ora siete pronti per chiedere al programma di generare il nome IUPAC.

Prima di continuare salvate la molecola attuale col nome **Molecola 2**. (menù **File** e poi **Save as**)

Correzione della geometria della molecola - 1

Metodo manuale

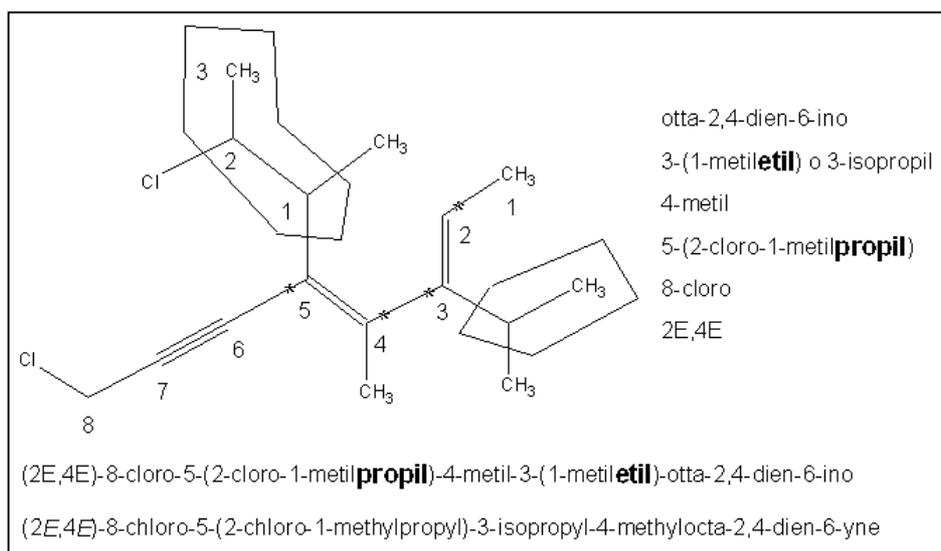
Selezionate la prima icona in alto a sinistra, sfera con freccia (Select/Move). Cliccate e trascinate in una nuova posizione gli atomi da allineare fino ad ottenere la molecola della figura 14.



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 ancora 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**.



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.

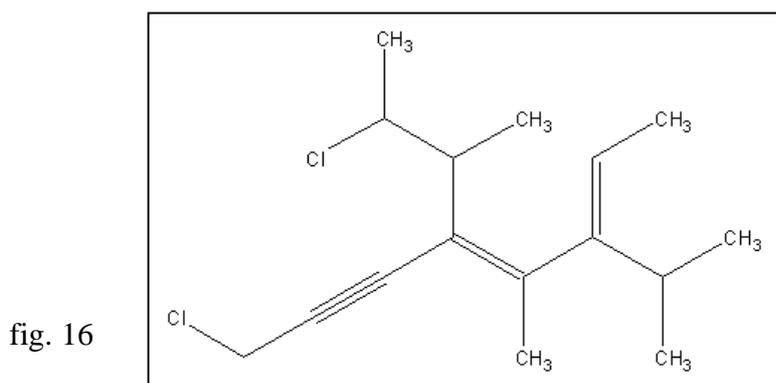
Dal menù **Tools** selezionate l'opzione **Generate Name from Structure** e confrontate il nome proposto dal programma con quello che voi avete previsto.

Correzione della geometria della molecola - 2

Metodo automatico

Dal menù **File** selezionate **Open** e caricate la molecola salvata prima: **Molecola 4**.

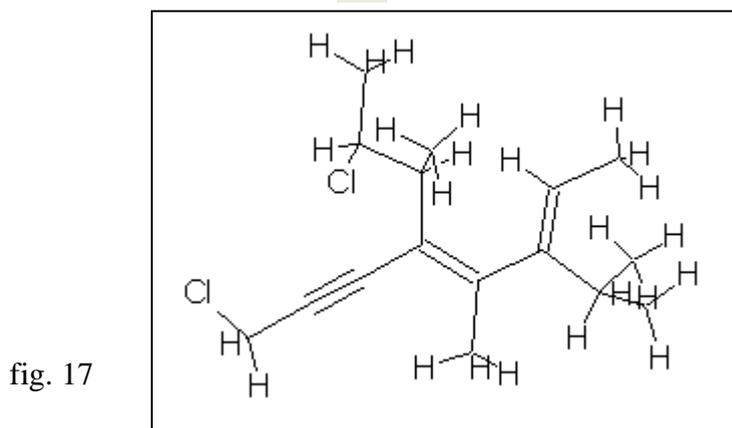
Ora andate al menù **Tools** e scegliete **Clean Structure** (oppure selezionate la terzultima icona in alto a destra ). Il programma ridisegna la molecola utilizzando lunghezze di legame standard, e i giusti angoli di legame. In particolare raddrizza gli atomi coinvolti nel triplo legame come nella 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. Chemsketch sa calcolare il modello tridimensionale delle molecole con una buona approssimazione. (Per calcolare il vero modello tridimensionale di una molecola servirebbero calcoli lunghi e 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.

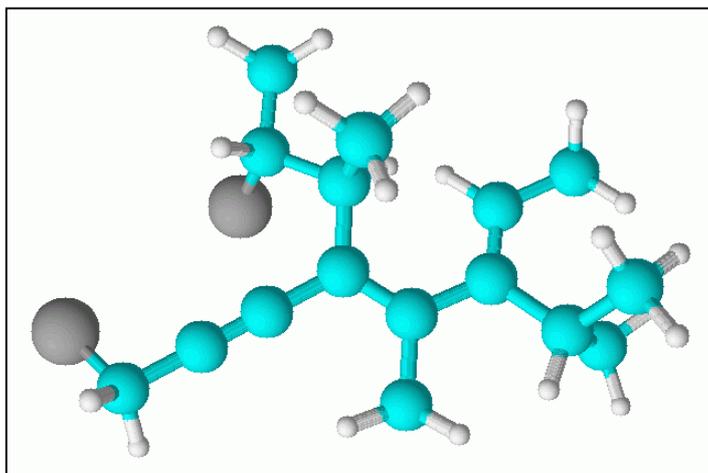


fig. 18

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.

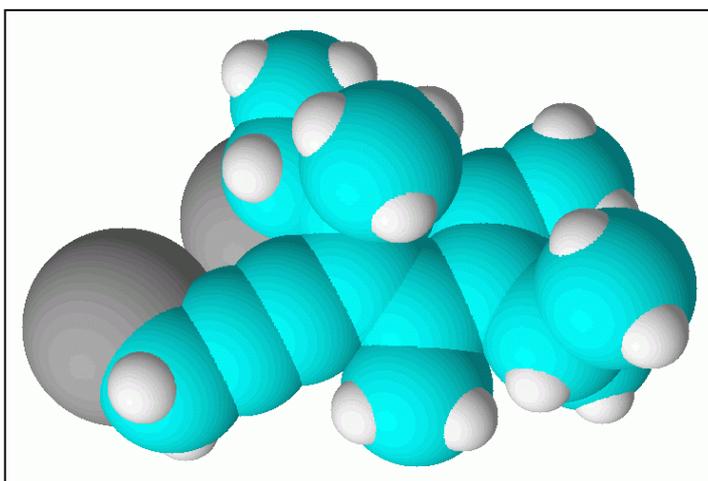


fig. 19

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.

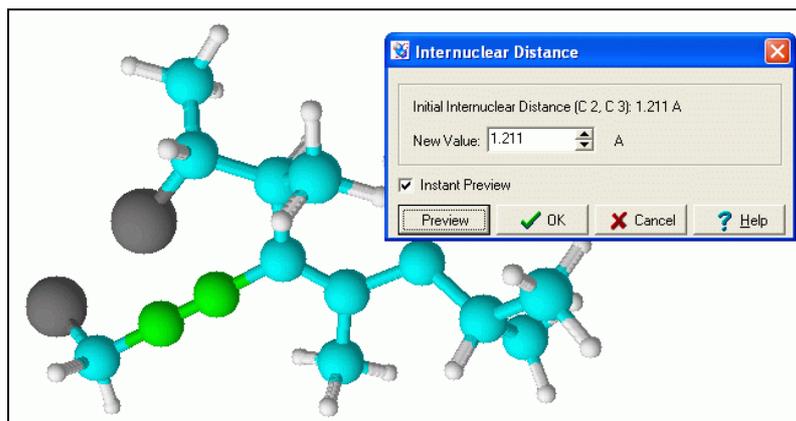


fig. 20

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

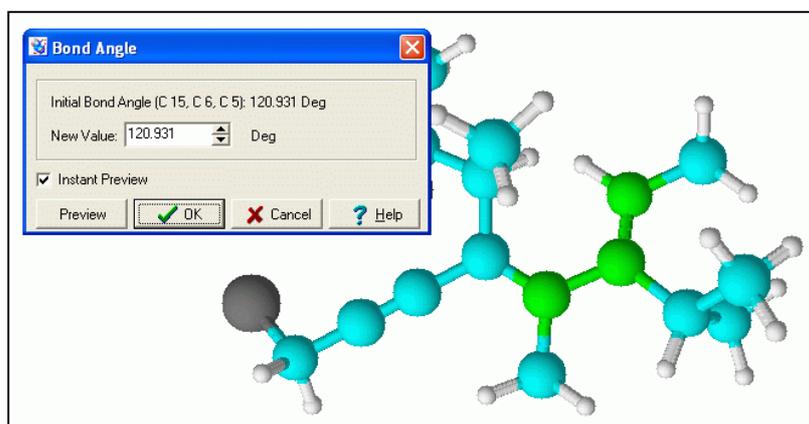


fig. 21

E' anche interessante poter intervenire sugli angoli diedri per fare 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 .

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**.

Chemsketch è un programma che offre davvero molto e questa non è certo la sede per esaminare tutte le sue possibilità. Voglio solo farvi notare che permette anche di simulare uno **spettro NMR**. Data una molecola, dovete individuare i gruppi di idrogeni diversi, il loro chemical shift, le costanti di accoppiamento. Il programma produce lo spettro in base a questi dati. Il confronto con lo spettro generato da altri programmi (per esempio gNMR) vi dirà se avete interpretato correttamente la molecola in questione. Nel menù **ACD/Labs** troverete la voce **CHNMR Viewer**, qui nel menù **Tools** troverete l'opzione **Simulation**.