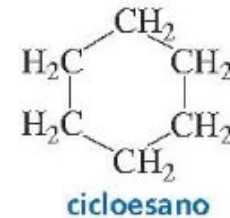
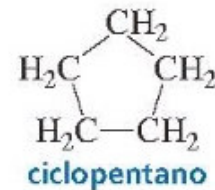
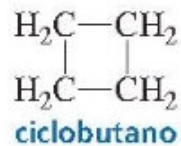
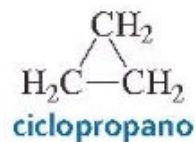


CICLOALCANI

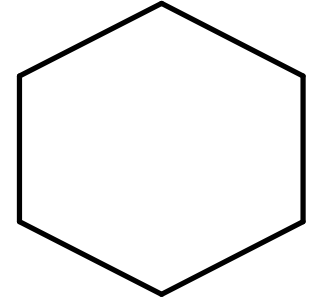
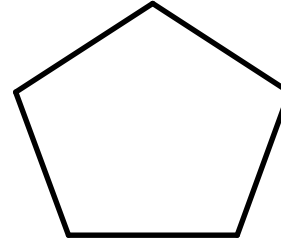
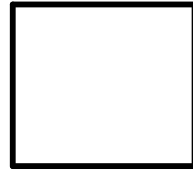
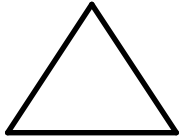


Nomenclatura IUPAC dei CICLOALCANI

I **cicloalcani** sono alcani i cui atomi di carbonio sono disposti ad anello. A causa della presenza dell'anello, i cicloalcani hanno due idrogeni in meno degli alcani aciclici (non ciclici) con lo stesso numero di atomi di carbonio. Quindi la formula generale di un cicloalcano è C_nH_{2n} . Il nome dei cicloalcani si ottiene aggiungendo il prefisso "ciclo" al nome dell'alcano che corrisponde al numero di atomi di carbonio dell'anello.



CICLOALCANI

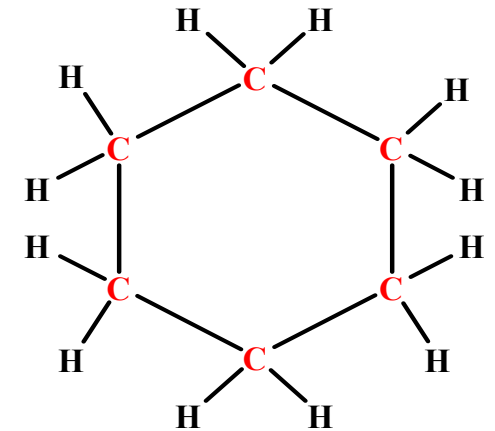
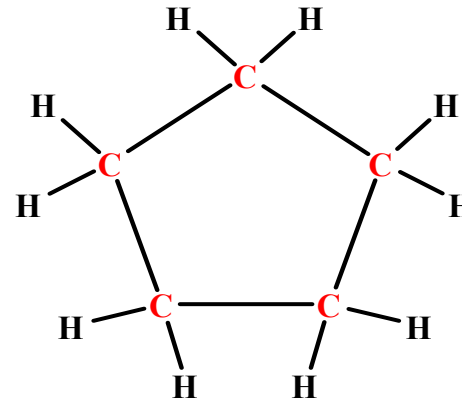
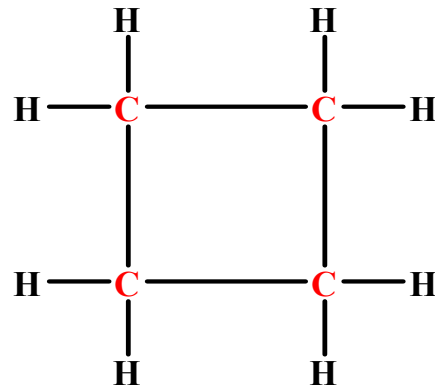
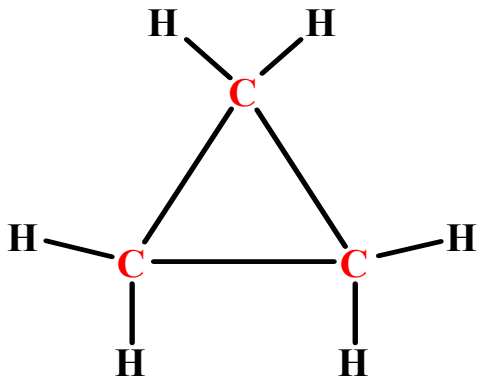


Ciclopropano

Ciclobutano

Ciclopentano

Cicloesano



ciclo -ano

Nomenclatura IUPAC dei CICLOALCANI

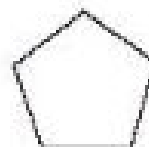
I cicloalcani sono quasi sempre rappresentati utilizzando le **strutture a segmenti**. Nelle strutture a segmenti i legami carbonio-carbonio sono rappresentati da linee, mentre non sono rappresentati né i carboni, né gli idrogeni legati ai carboni. Gli atomi diversi dal carbonio, e gli idrogeni legati ad atomi diversi dal carbonio sono rappresentati. In una struttura a segmenti ogni vertice rappresenta un atomo di carbonio. È sottinteso che ad ogni carbonio è legato il numero di idrogeni necessario a dargli i quattro legami.



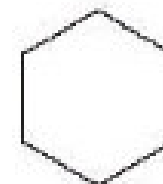
ciclopropano



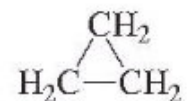
ciclobutano



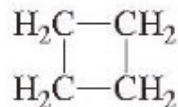
ciclopentano



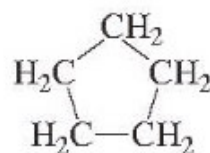
cicloesano



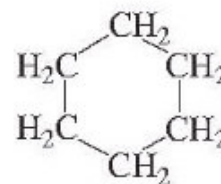
ciclopropano



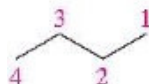
ciclobutano



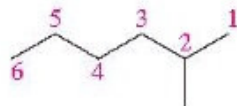
ciclopentano



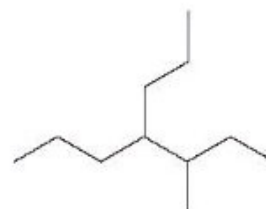
cicloesano



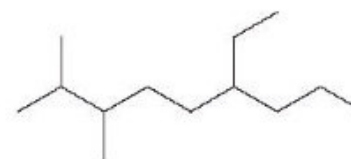
butano



2-metilesano



3-metil-4-propileptano

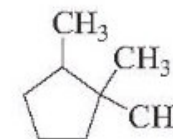
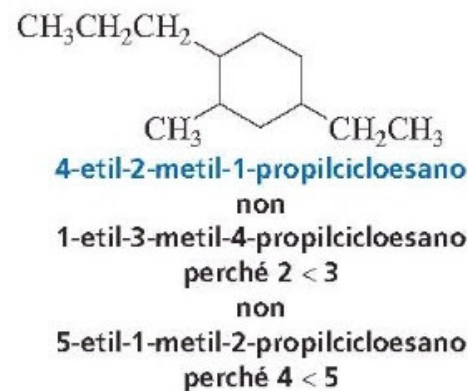
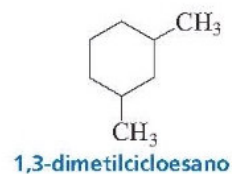
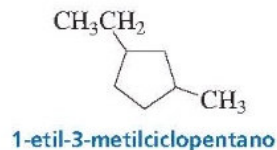
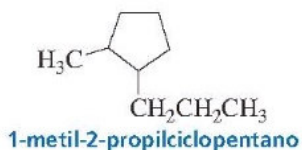


6-etil-2,3-dimetilnonano

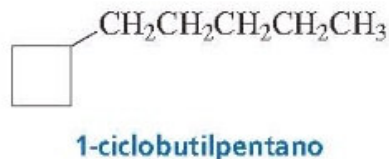
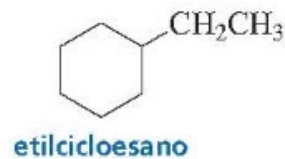
Nomenclatura IUPAC dei CICLOALCANI

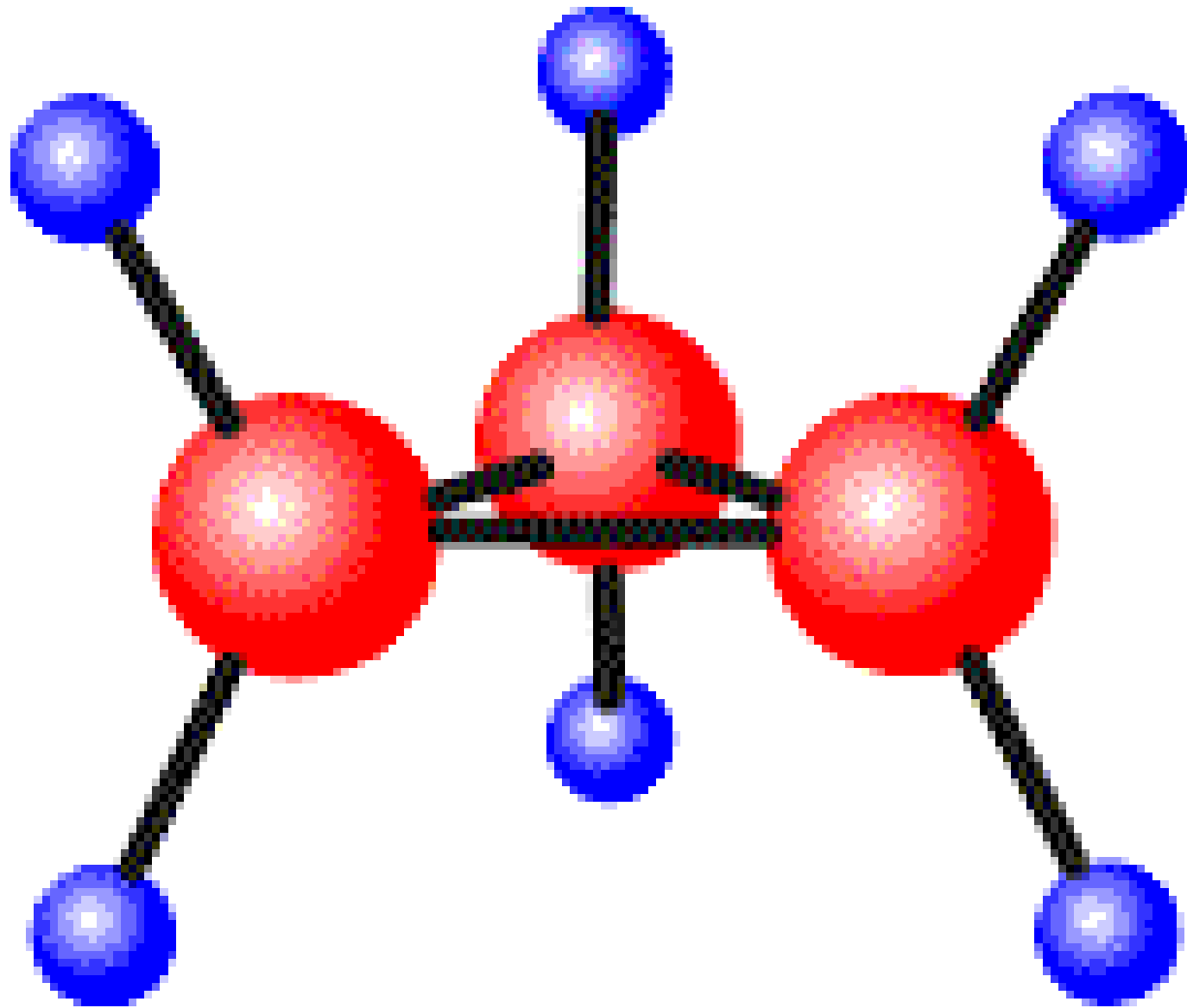
Le regole di nomenclatura dei cicloalcani ricordano le regole di nomenclatura degli alcani aciclici:

1. Nel caso si un cicloalcano legato ad un sostituito alchilico, si considera come idrocarburo genitore l'anello, a meno che il sostituito abbia più atomi di carbonio dell'anello. In questo caso l'idrocarburo genitore è l'alchile e l'anello è considerato come sostituito. Non è necessario numerare la posizione sull'anello di un singolo sostituito.
2. Se l'anello ha due sostituiti diversi, essi sono citati *in ordine alfabetico* e al sostituito citato per primo è assegnato il numero 1.
3. Se su un anello ci sono più di due sostituiti, essi sono citati in ordine alfabetico. La posizione numero 1 è assegnata a quel sostituito che fa sì che il secondo sostituito abbia il numero



1,1,2-trimetilciclopentano
non
1,2,2-trimetilciclopentano
perché 1 < 2
non
1,1,5-trimetilciclopentano
perché 2 < 5





Il più semplice è il *ciclopropano* C_3H_6 in cui gli atomi di C formano un triangolo equilatero con angoli di 60°

CICLOALCANI: tensione angolare

Nel caso ideale, un atomo di carbonio ibridato sp^3 ha un angolo di legame di $109,5^\circ$. Secondo Baeyer, la stabilità di un cicloalcano poteva essere prevista considerando quanto l'angolo di legame di un cicloalcano planare si discostasse dall'angolo di legame ideale tetraedrico di $109,5$.

In un triangolo equilatero gli angoli sono di 60 . Perciò gli angoli di legame del ciclopropano sono compressi dal valore ideale di $109,5^\circ$ fino a 60 , con una deviazione di $49,5$ che causa una tensione detta **tensione angolare**.

cyclopropane

cyclobutane

cyclopentane

cyclohexane

cycloheptane

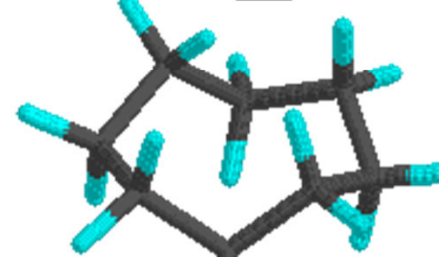
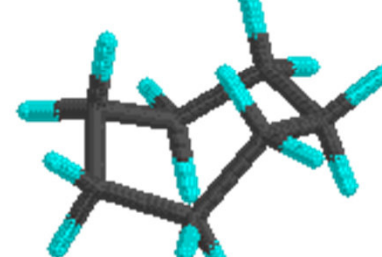
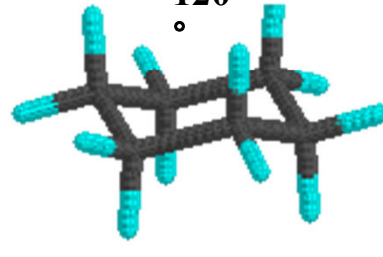
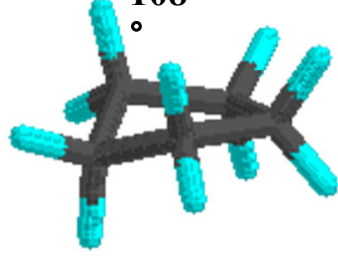
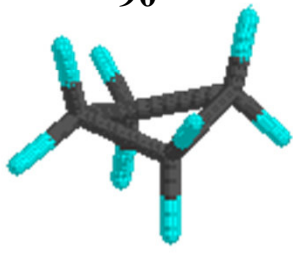
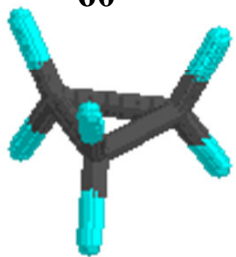
cyclooctane

60°

90°

108°

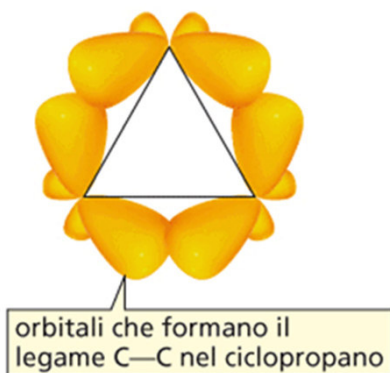
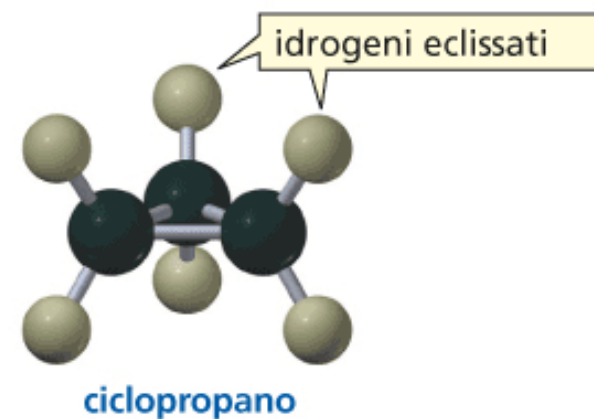
120°



CICLOPROPANO: tensione angolare e tensione torsionale

La tensione angolare di un anello a tre termini può essere apprezzata osservando gli orbitali che si sovrappongono per formare i legami σ del ciclopropano. I normali legami σ sono formati dalla sovrapposizione di due orbitali sp^3 che sono diretti l'uno verso l'altro lungo l'asse degli orbitali. Nel ciclopropano la sovrapposizione tra gli orbitali è minore che in un normale legame C—C e causa la tensione angolare.

Poiché gli assi degli orbitali che formano il legame C—C del ciclopropano non sono allineati, gli orbitali di legame che si formano hanno una forma curva che ricorda le banane e, per questo, sono spesso chiamati **legami curvi** o **legami a banana**. Oltre a possedere tensione angolare, gli anelli a tre termini hanno tensione torsionale poiché i legami C—H adiacenti sono eclissati.



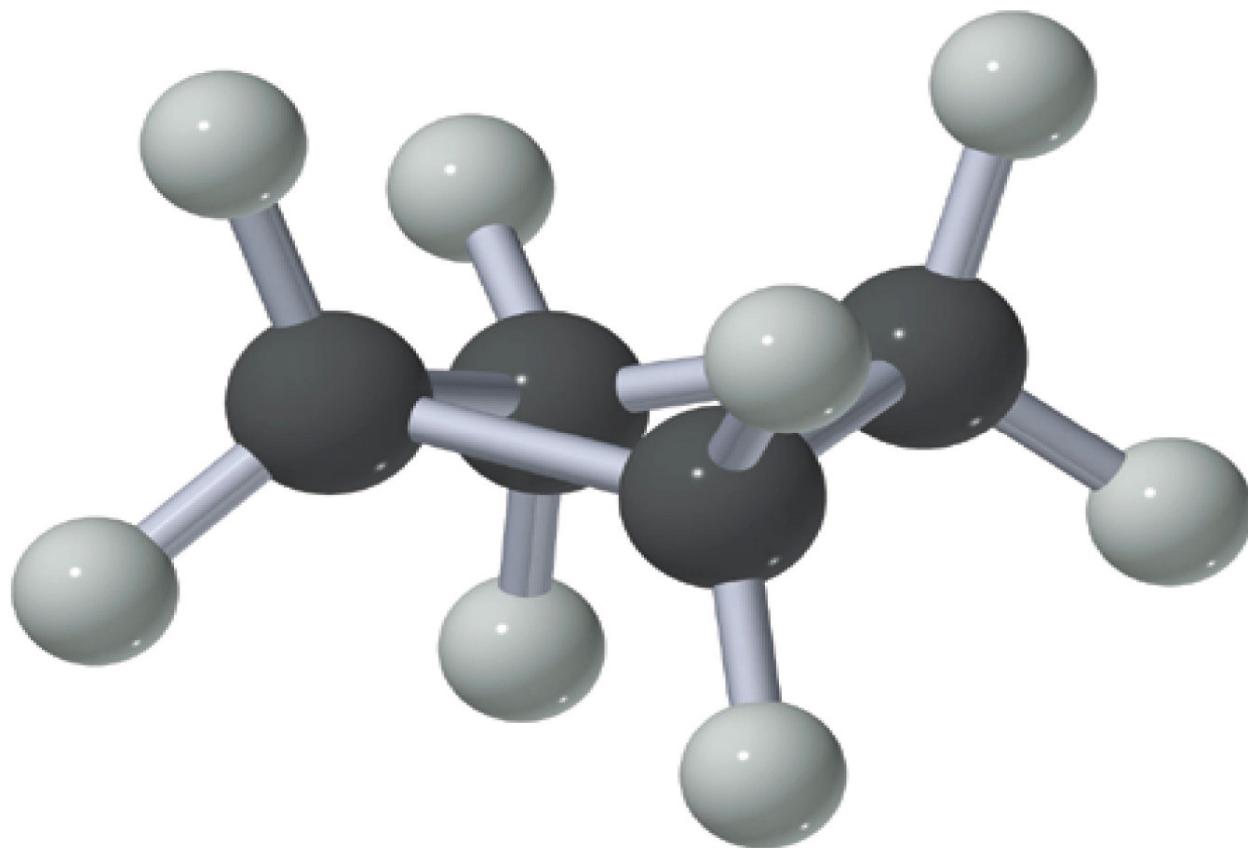
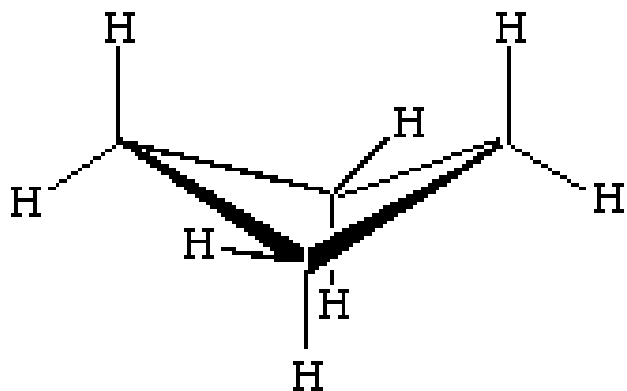
•Ad eccezione del ciclopropano che è necessariamente planare (tre punti definiscono un piano), tutti gli altri cicloalcani non sono planari, allo scopo di minimizzare tre diversi tipi di tensione:

•**tensione angolare** (per la deviazione dall'angolo tetraedrico)

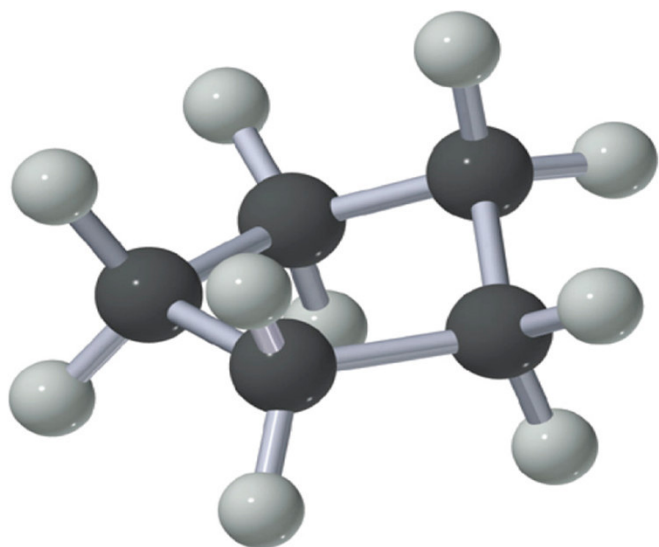
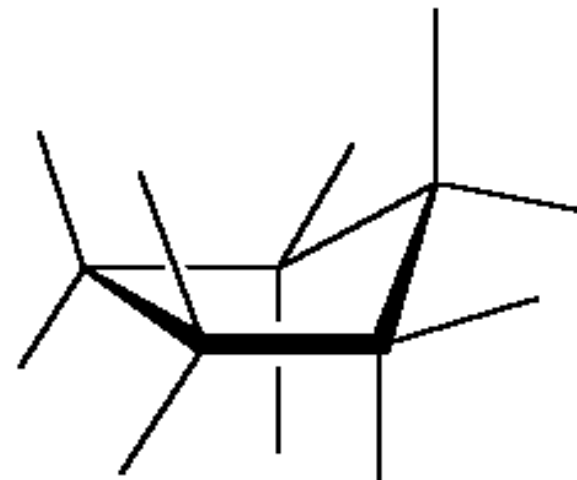
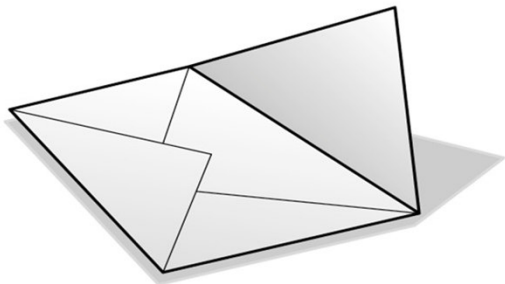
•**tensione torsionale** causata dalla repulsione tra elettroni di legame di un sostituente ed elettroni di legame di un sostituente vicino (conformazione eclissata)

•**tensione sterica** (dovuta ad atomi o gruppi atomici ingombranti che si avvicinano troppo tra loro)

CICLOBUTANO



Uno dei suoi metileni è piegato ad un angolo di circa 25° dal piano definito dagli altri tre atomi di carbonio. Questo **augmenta la tensione angolare**, ma l'aumento è più che compensato dalla **diminuzione della tensione torsionale**.



cyclopentane

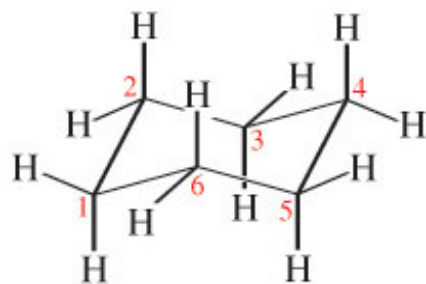
Il ciclopentano assume una conformazione a busta per minimizzare la tensione torsionale

Se il ciclopentano fosse planare esso non avrebbe praticamente nessuna tensione angolare, ma le sue 10 coppie di idrogeni eclissati sarebbero soggette a una considerevole tensione torsionale. Per questo il ciclopentano si piega, in modo che gli idrogeni diventino quasi sfalsati. Nel fare ciò, tuttavia, esso acquista una certa tensione angolare.

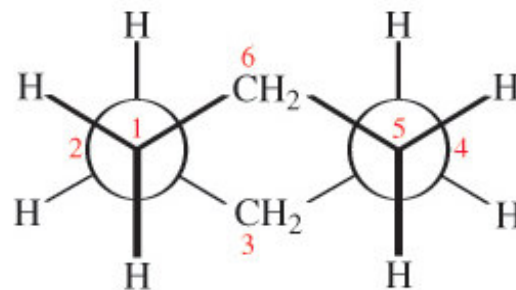
CICLOESANO

Figura 2.7

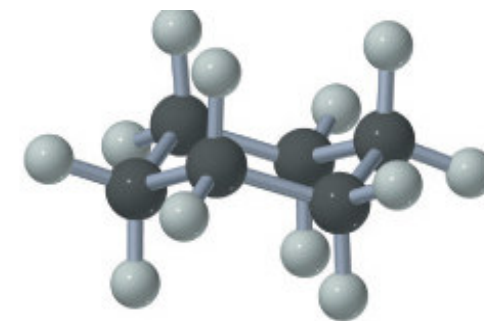
Il conformero a sedia del cicloesano, una proiezione di Newman del conformero a sedia, e un modello a sfere e bastoncini che mostra che tutti i legami sono sfalsati.



conformero a sedia
del cicloesano

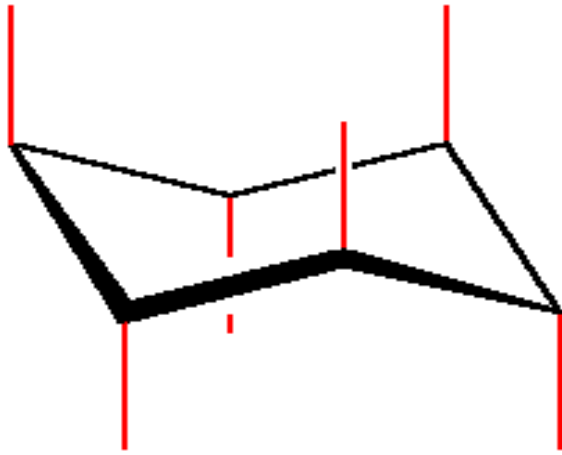


proiezione di Newman
del conformero a sedia

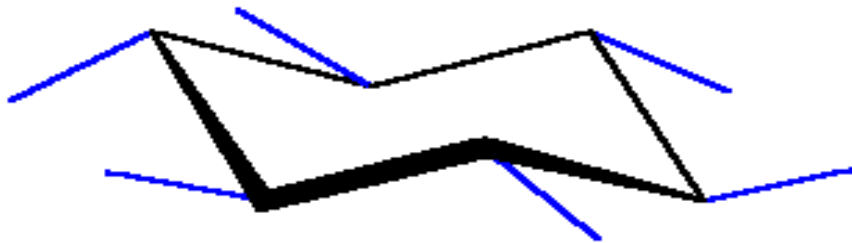


modello a sfere e bastoncini del
conformero a sedia del cicloesano

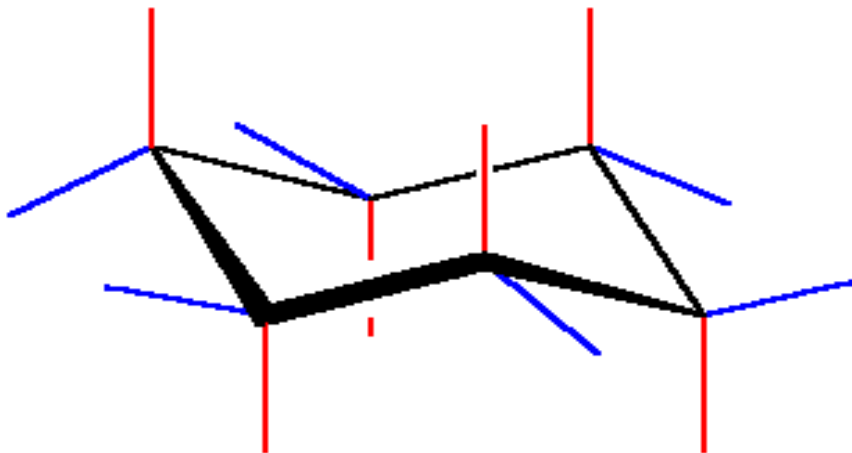
Nel conformero a sedia del cicloesano tutti gli angoli di legame sono di 111° (molto vicini all'angolo tetraedrico di $109,5^\circ$) e tutti i legami adiacenti sono sfalsati (di tipo *gauche*).



legami assiali –
perpendicolari al
“quasi” piano della
molecola

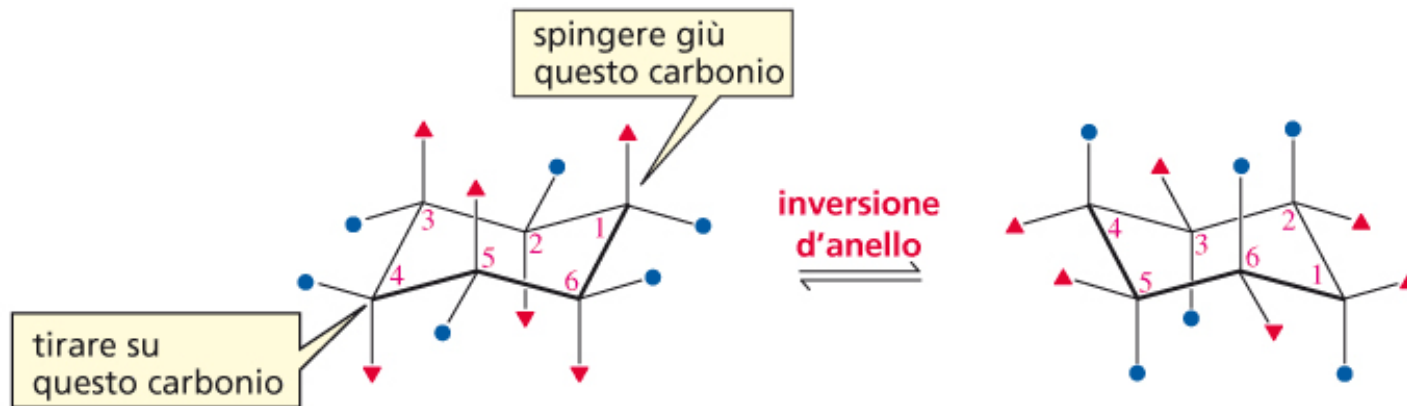


legami equatoriali –
diretti verso l'esterno
della molecola

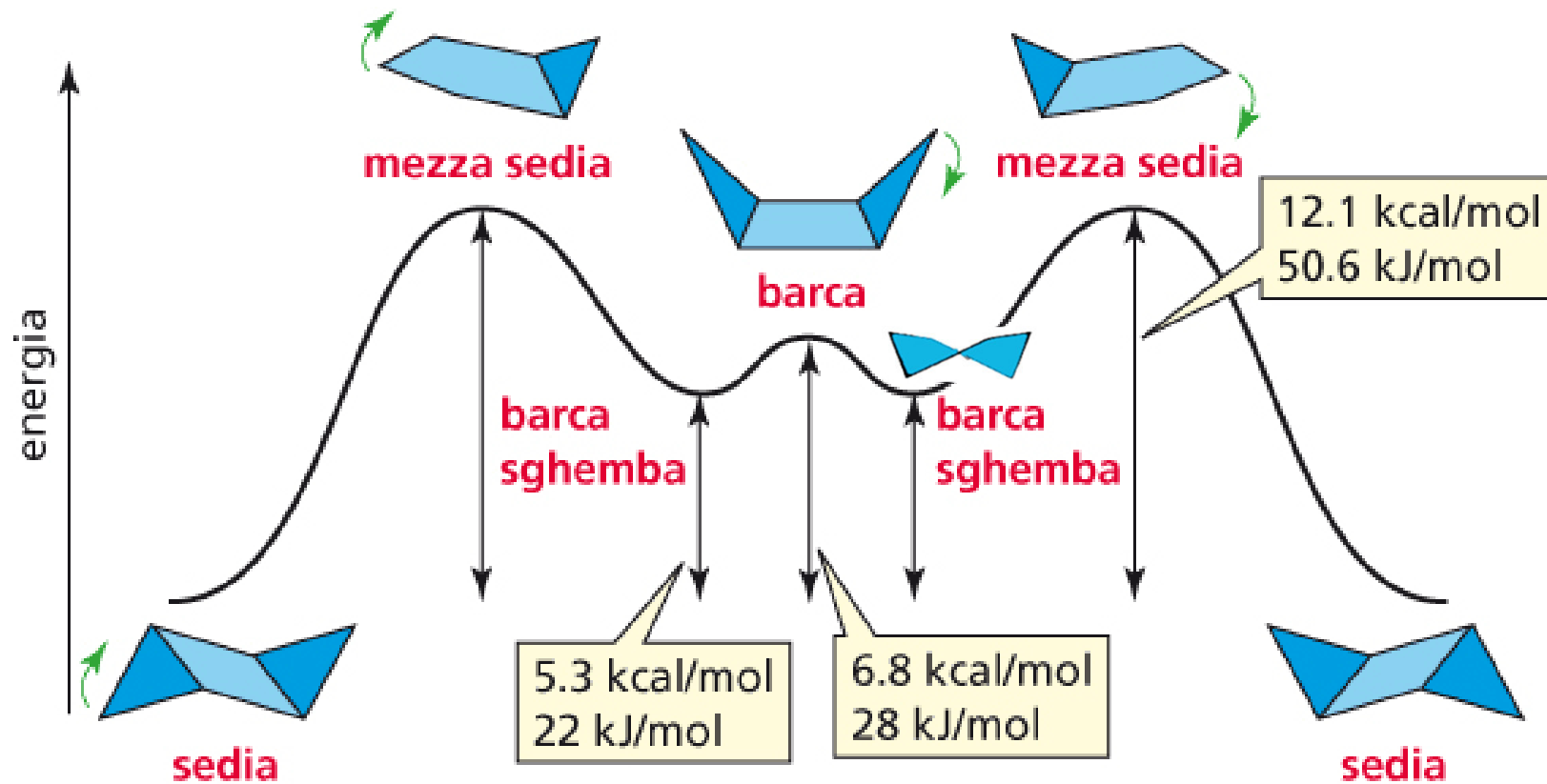


Il cicloesano si interconverte rapidamente tra le due stabili conformazioni a sedia a causa della facilità di rotazione intorno ai suoi legami carbonio-carbonio.

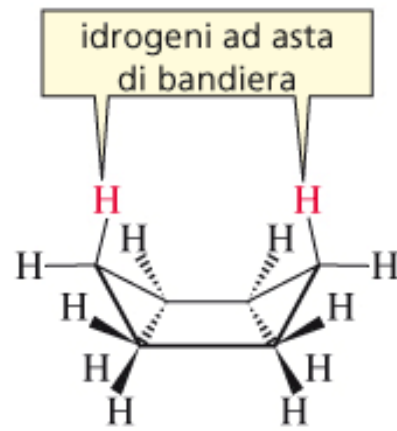
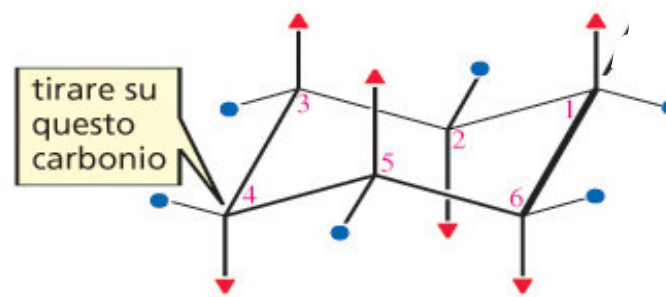
Questa interconversione è nota come **inversione di anello**. Quando i due conformeri a sedia si interconvertono, i legami che erano equatoriali in un conformero a sedia diventano assiali nell'altro conformero a sedia e viceversa.



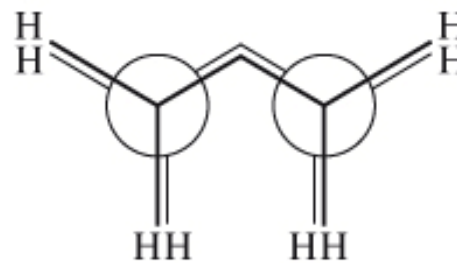
**Il cicloesano subisce 10^5 inversioni di anello al secondo.
I due conformeri a sedia sono in rapido equilibrio.**



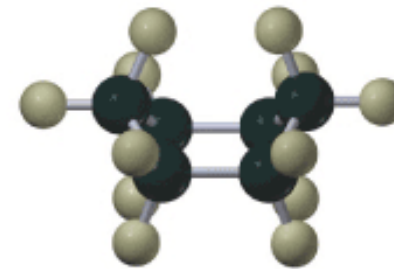
Per passare dal conformero a barca ad uno dei due conformeri a sedia, uno dei carboni superiori della barca deve spostarsi verso il basso in modo da diventare il carbonio più in basso della sedia. Quando il carbonio si sposta in basso appena un po', si ottiene il conformero a barca sghemba. Il conformero a barca sghemba è più stabile del conformero a barca poiché è meno eclissato ed ha quindi meno tensione torsionale, e poiché gli idrogeni ad asta di bandiera sono più lontani tra loro, eliminando parte della tensione sterica. Quando il carbonio arriva al punto in cui è sullo stesso piano dei lati della barca, si ottiene l'instabile conformero a mezza sedia. L'ulteriore spostamento verso il basso del carbonio produce il conformero a sedia.



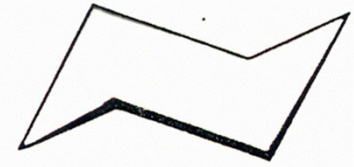
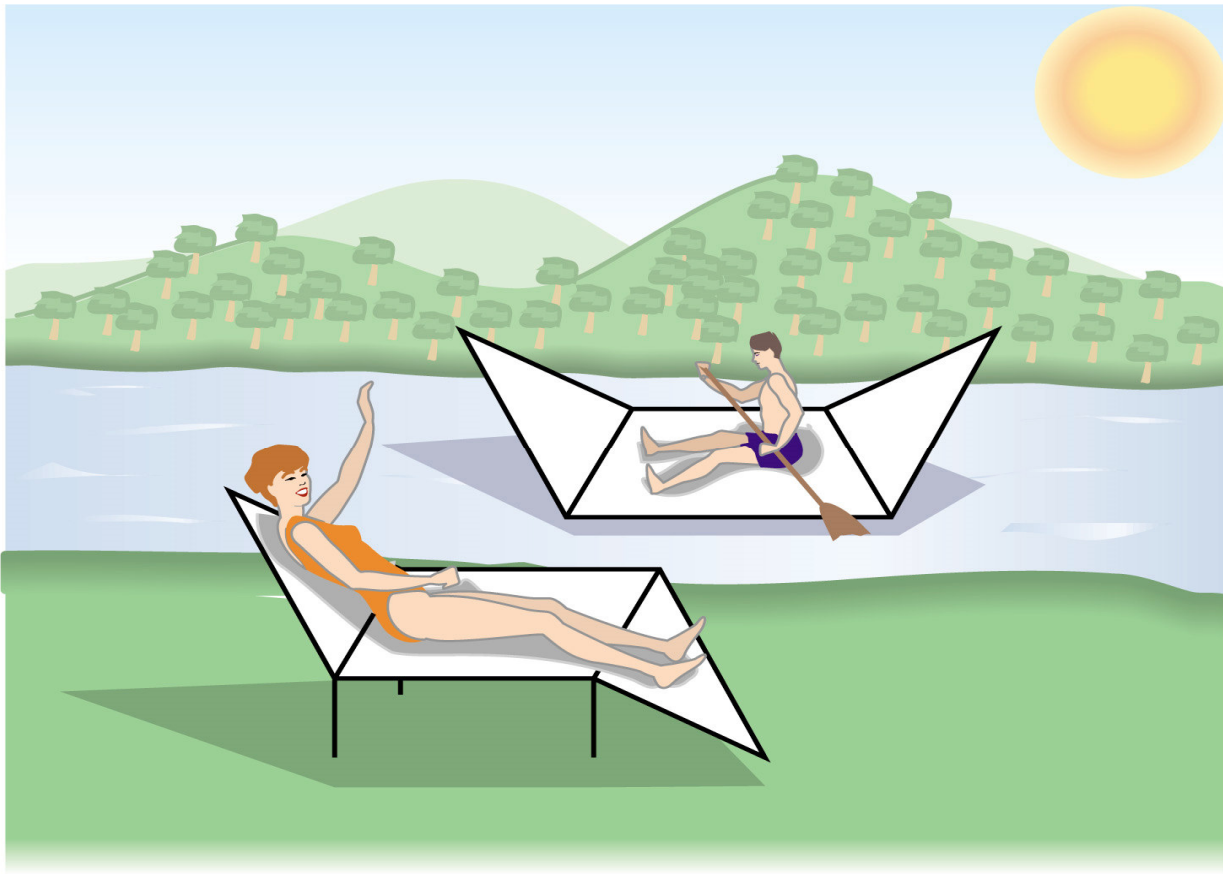
conformero a barca del cicloesano



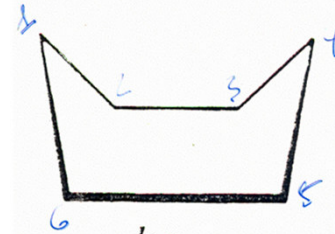
proiezione di Newman del conformero a barca



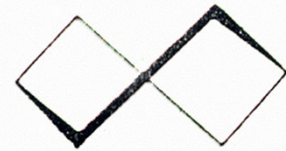
modello a sfere e bastoncini del conformero a barca del cicloesano



sedia



barca

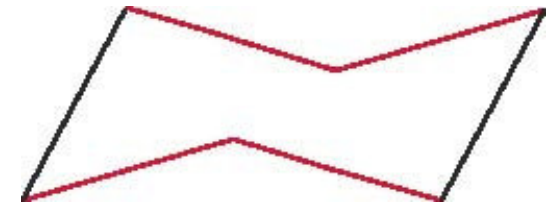


barca sfalsata

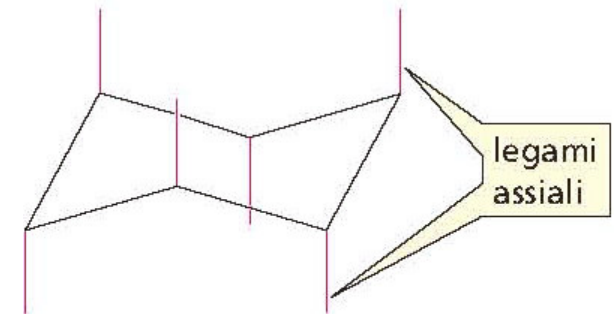
1. Disegnare due linee parallele della stessa lunghezza, inclinate verso l'avanti. Entrambe le linee devono partire dalla stessa altezza.



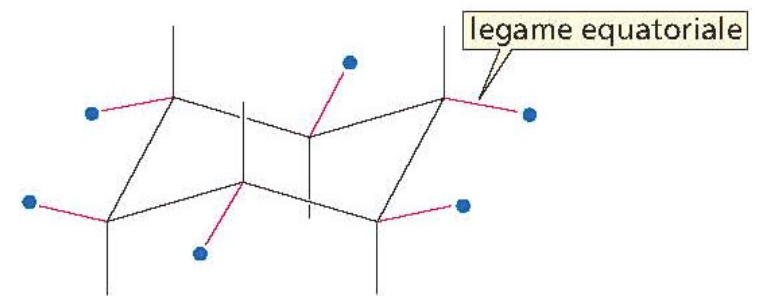
2. Connettere le estremità superiori delle linee con una V; il lato sinistro delle V deve essere un po' più lungo del lato destro. Connettere le estremità inferiori delle linee con una V capovolta; le linee della V e della V capovolta devono essere parallele. Questo completa lo scheletro dell'anello a sei termini.



3. Ogni carbonio ha un legame assiale ed un legame equatoriale. I legami assiali (in rosso) sono verticali ed alternativamente al di sopra ed al di sotto del piano. Il legame assiale di un carbonio è in alto, il successivo è in basso, il successivo è in alto, e così via.



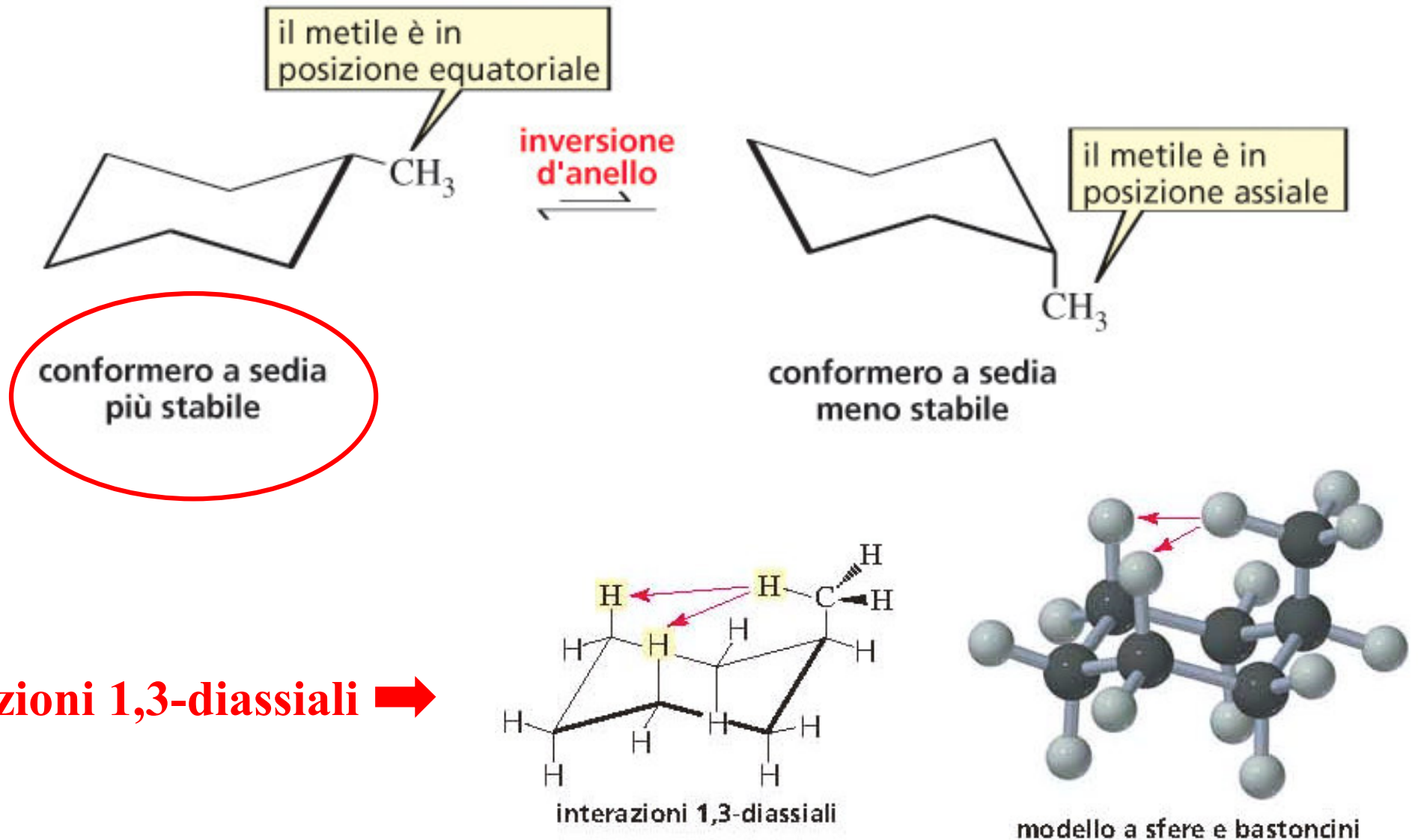
4. I legami equatoriali (linee in rosso con i pallini blu) sono diretti verso l'esterno dell'anello. Poiché gli angoli di legame sono maggiori di 90° , i legami equatoriali sono obliqui. Se il legame assiale è diretto verso l'alto, il legame equatoriale sullo stesso carbonio è inclinato verso il basso. Se il legame assiale è diretto verso il basso, il legame equatoriale sullo stesso carbonio è diretto verso l'alto.



Si può osservare che ogni legame equatoriale è parallelo a due legami dell'anello (distanti due carboni) e parallelo al legame equatoriale opposto.

Il cicloesano è visto di lato. I legami dell'anello che nel disegno sono in basso sono vicini all'osservatore, e quelli che sono in alto sono lontani dall'osservatore.

I due conformeri a sedia di un cicloesano monosostituito come il metilcicloesano non sono equivalenti. Il sostituyente metilico è in posizione equatoriale in un conformero ed in posizione assiale nell'altro conformero.

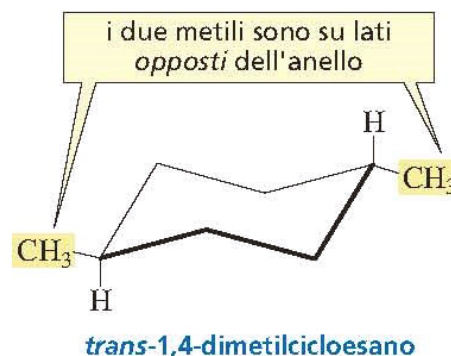
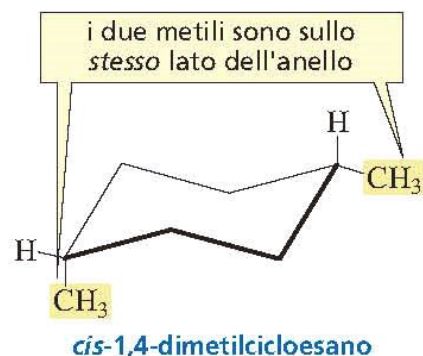


Le conformazioni dei cicloesani disostituiti

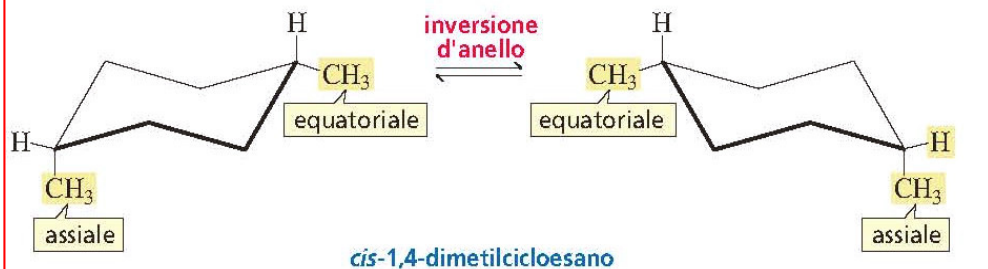
1,4-dimetilcicloesano

Esistono due diversi 1,4-dimetilcicloesani. In uno, i sostituenti metilici sono entrambi *sullo stesso lato* dell'anello del cicloesano; questo è detto **isomero cis** (*cis* significa "al di qua" in latino). L'altro ha i due sostituenti metilici *sui lati opposti* dell'anello del cicloesano; questo è detto **isomero trans** (*trans* significa "al di là" in latino).

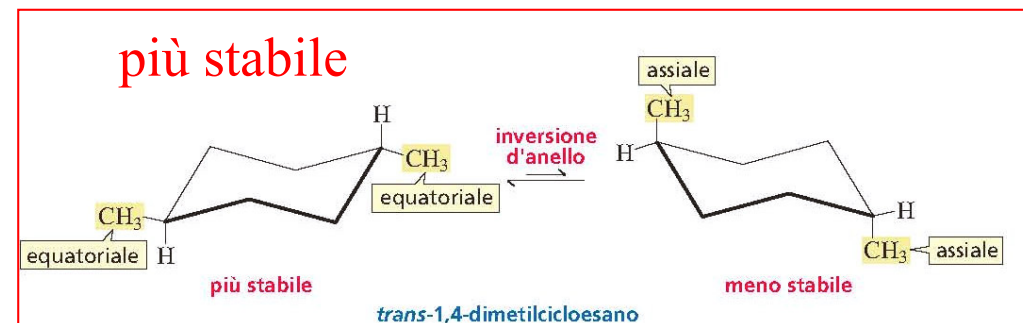
Il *cis*-1,4-dimetilcicloesano ed il *trans*-1,4-dimetilcicloesano sono detti **isomeri geometrici** o **isomeri cis-trans**. Essi hanno gli stessi atomi, e gli atomi sono legati nello stesso ordine, ma differiscono per come gli atomi sono disposti nello spazio.



uguale stabilità

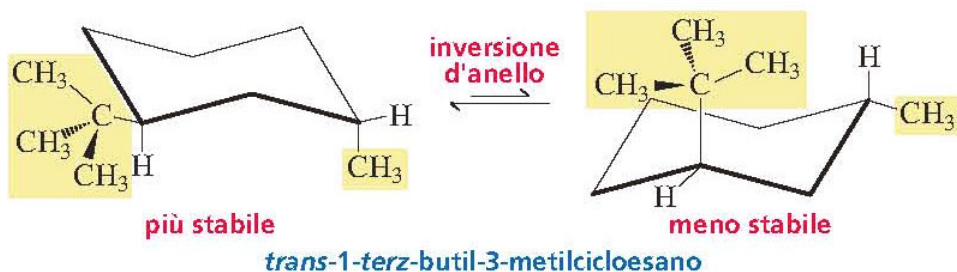
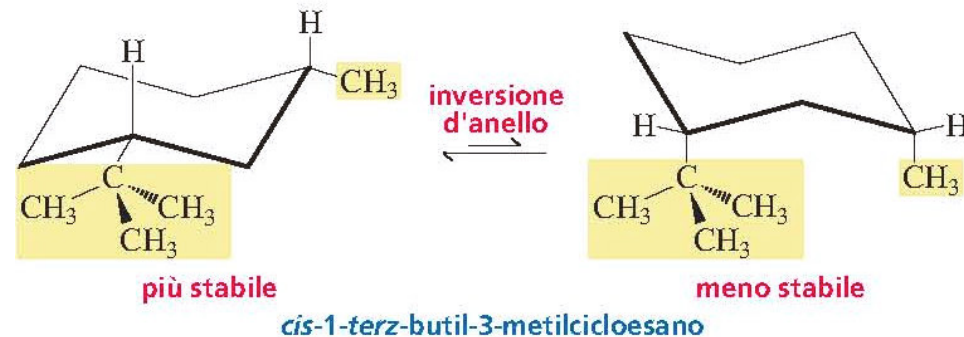


più stabile



Isomeri geometrici dell'1-*terz*-butil-4-metilcicloesano

Nell'isomero *cis* i due sostituenti sono entrambi in posizione equatoriale in un conformero ed in posizione assiale nell'altro conformero. Il conformero con entrambi i sostituenti in posizione equatoriale è più stabile.



I due conformeri dell'isomero *trans* hanno entrambi un sostituito in posizione equatoriale e l'altro in posizione assiale. Poiché il gruppo *terz*-butilico è più ingombrante del metile, le interazioni 1,3-diassiali sono più forti quando in posizione assiale è il gruppo *terz*-butilico. Pertanto, il conformero con il gruppo *terz*-butilico in posizione equatoriale è più stabile.