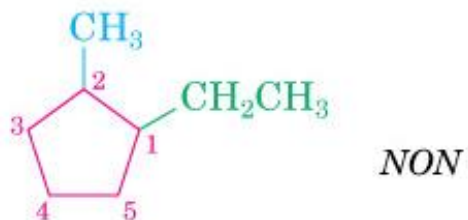
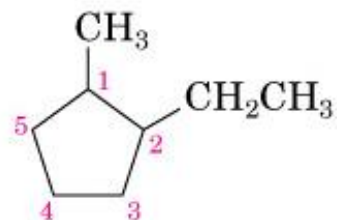


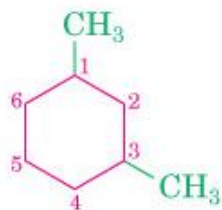
Cicloalcani



1-Etil-2-metilciclopentano

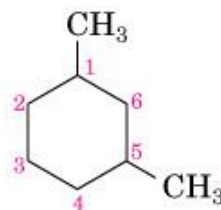


2-Etil-1-metilciclopentano



1,3-Dimetilcicloesano

↑
più basso



1,5-Dimetilcicloesano

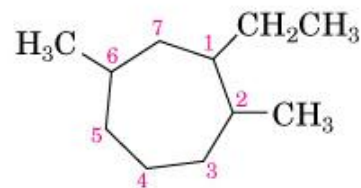
↑
più alto

NON



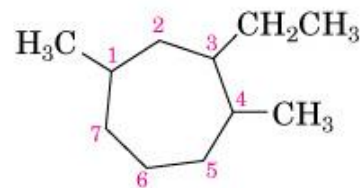
2-Etil-1,4-dimetilcicloeptano

↑ ↑
più basso più basso



1-Etil-2,6-dimetilcicloeptano

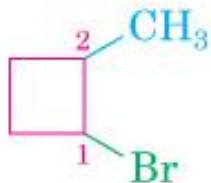
↑
più alto



3-Etil-1,4-dimetilcicloeptano

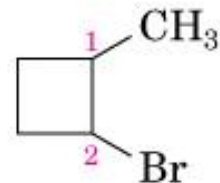
↑
più alto

NON

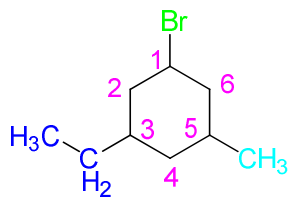


1-Bromo-2-metilciclobutano

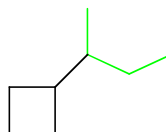
NON



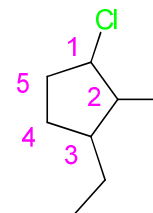
2-Bromo-1-metilciclobutano



1-bromo-3-etil-5-metilciclosano



**butan-2-ilciclobutano
o sec-butilciclobutano**



1-cloro-3-etil-2-metilciclopentano

Dare il nome ai seguenti composti:

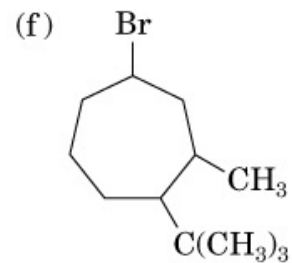
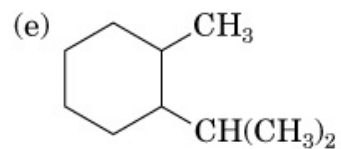
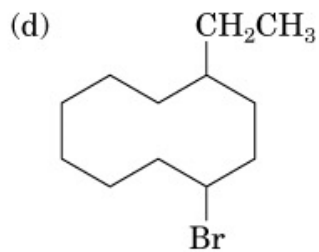
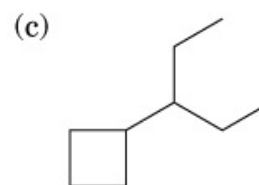
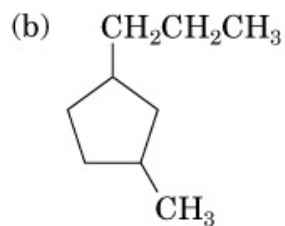
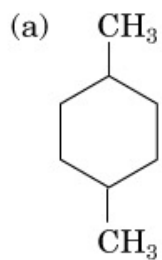


FIGURA 3.8 Struttura del ciclopropano. La rotazione intorno ai legami carbonio-carbonio non è possibile, a meno che non si rompa l'anello.

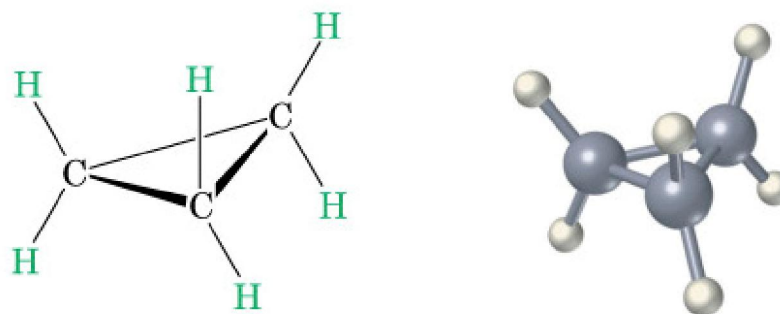
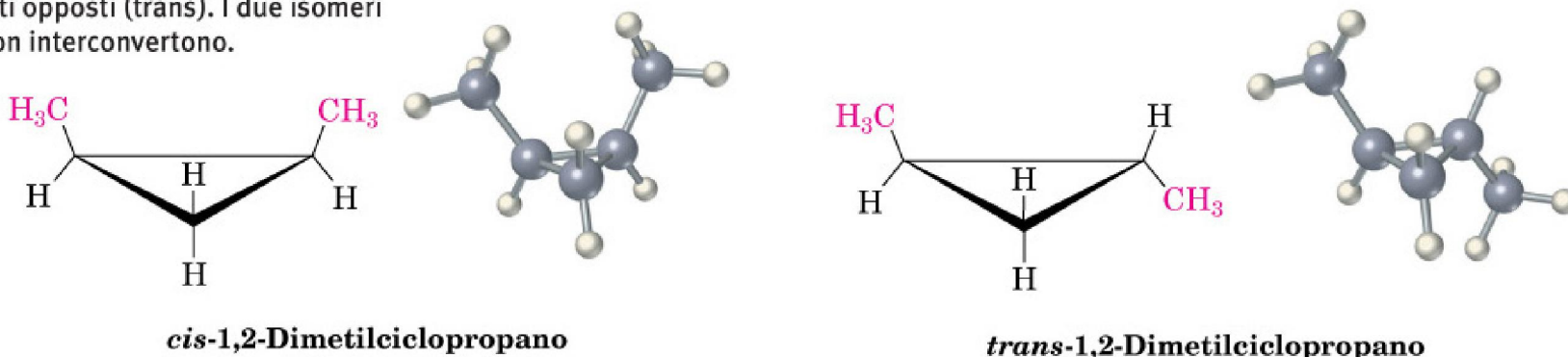


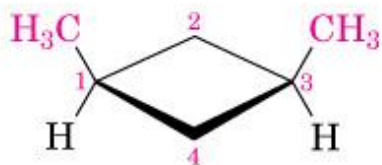
FIGURA 3.9 Esistono due diversi isomeri dell'1,2-dimetilciclopropano, uno con i gruppi metilici dallo stesso lato dell'anello (cis), l'altro con i gruppi metilici sui due lati opposti (trans). I due isomeri non interconvertono.



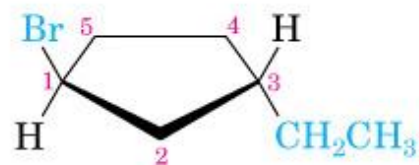
Isomeri costituzionali
(**differenti connessioni**
tra gli atomi)



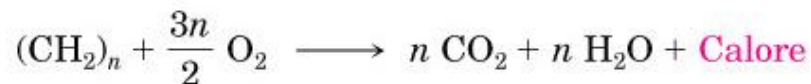
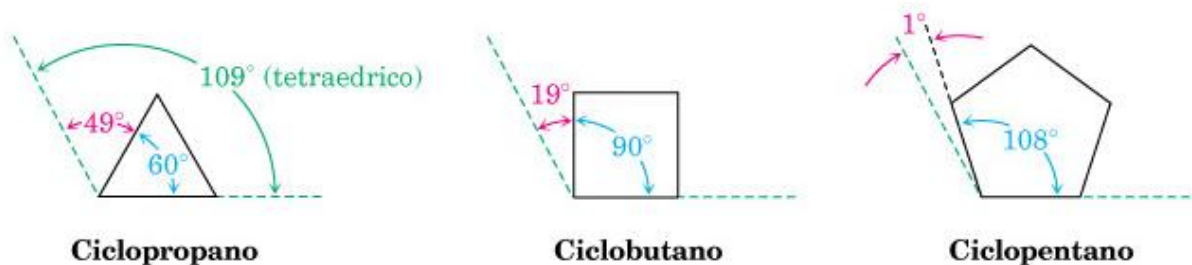
Stereoisomeri
(**stesse connessioni tra**
gli atomi ma differente
orientamento
tridimensionale)



cis-1,3-Dimetilciclobutano

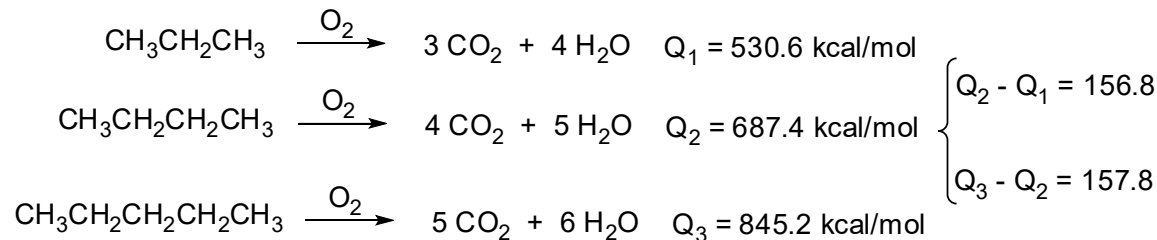


trans-1-Bromo-3-etilciclopentano



Calore di combustione dei cicloalcani: Misura dell'instabilità di un ciclo

I calori di combustione degli alcani lineari aumentano in misura pressochè costante passando da un omologo all'altro.



Il calore di combustione mediato di un CH₂ tende a 157.4 kcal/mol

Un cicloalcano è formato da n(CH₂), così il calore di combustione previsto per questi composti è pari a (n x 157.4) kcal/mol

Calori di combustione calcolati e sperimentali per alcuni cicloalcani

(Cn)	Q teorico	Q sperimentale	Tensione d'anello	Tensione per CH ₂
3	472.2	499.8	27.6	9.2
4	629.6	655.9	26.3	6.6
5	787.0	793.5	6.5	1.3
6	944.4	944.5	0.1	0.0
7	1101.8	1108.2	6.4	0.9
8	1259.2	1269.2	10.0	1.3
9	1416.6	1429.5	12.9	1.4
10	1574.0	1586.0	14.0	1.4
11	1731.4	1742.4	11.0	1.1
12	1888.8	1891.2	2.4	0.2
14	2203.6	2203.6	0.0	0.0

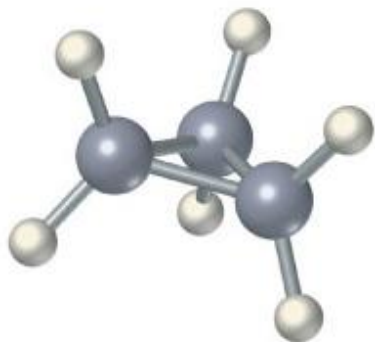
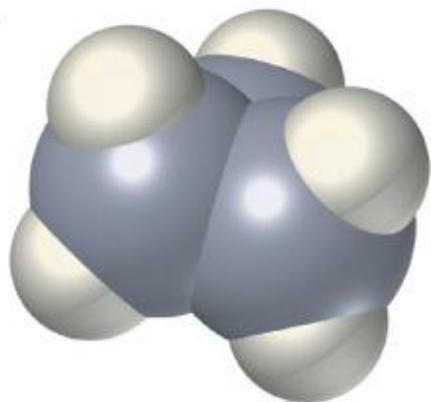
I calori di combustione sperimentali variano in funzione delle dimensioni dell'anello e non corrispondono a quelli teorici ($n < 14$).

Così la differenza tra il calore misurato e quello sperimentale viene presa come indice di stabilità del ciclo. **Più piccola è la differenza, maggiore è la stabilità.**

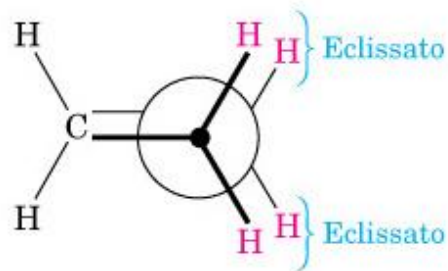
Ciclopropano

FIGURA 4.9 Conformazione del ciclopropano. L'eclissamento dei legami C—H adiacenti determina tensione torsionale. La parte (b) è una proiezione di Newman lungo un legame C—C.

(a)



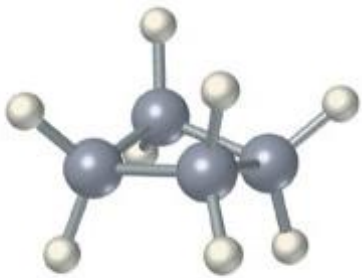
(b)



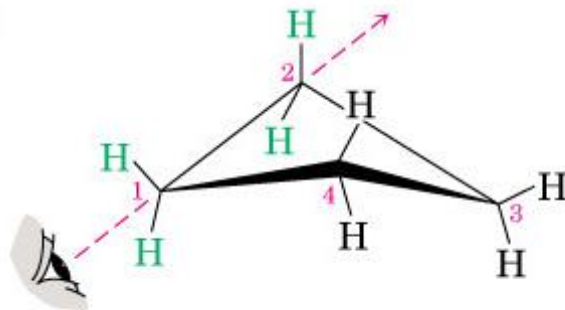
Ciclobutano

FIGURA 4.11 Conformazione del ciclobutano. La parte (c) è una proiezione di Newman rispetto al legame C₁-C₂ che evidenzia il non completo eclissamento dei legami C-H adiacenti.

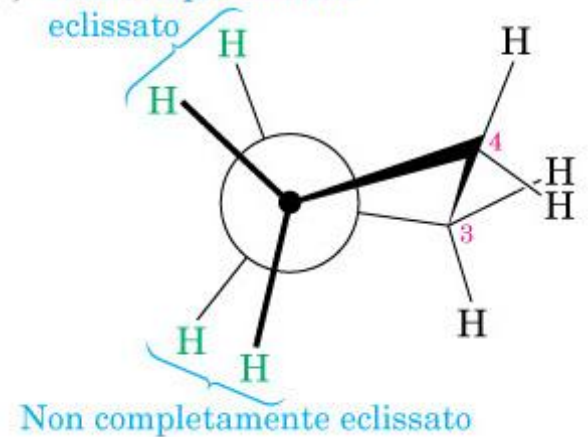
(a)



(b)

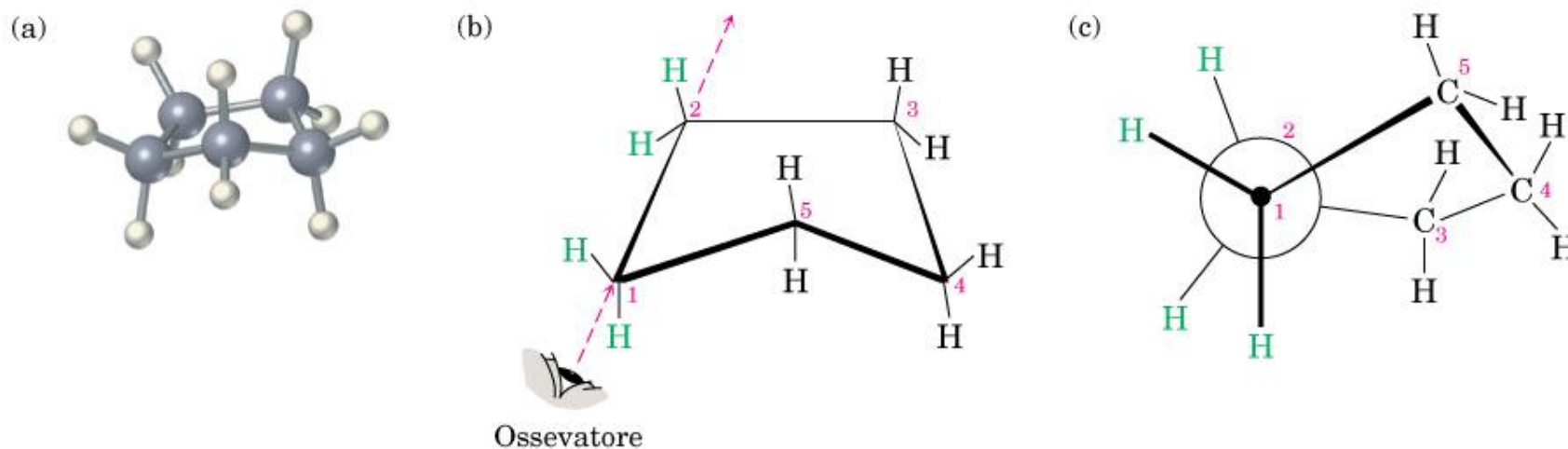


(c) Non completamente eclissato



Ciclopentano

FIGURA 4.12 Conformazione del ciclopentano. Gli atomi di carbonio 1, 2, 3 e 4 sono pressoché planari, mentre il carbonio 5 è al di fuori del piano. Nella parte (c) la proiezione di Newman rispetto al legame C1–C2 evidenzia che i legami C–H adiacenti sono pressoché sfalsati.



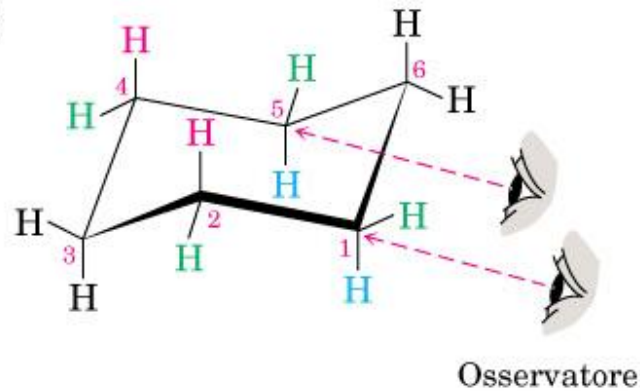
Cicloesano

FIGURA 4.13 La conformazione a sedia del cicloesano esente da tensione. Tutti gli angoli di legame C—C—C sono di 111.5° (un valore vicino al valore tetraedrico ideale di 109.5°), e tutti i legami C—H adiacenti sono sfalsati.

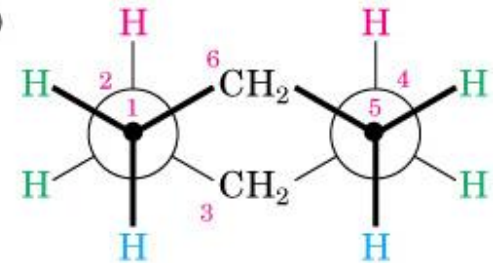
(a)



(b)



(c)



Come costruire il cicloesano

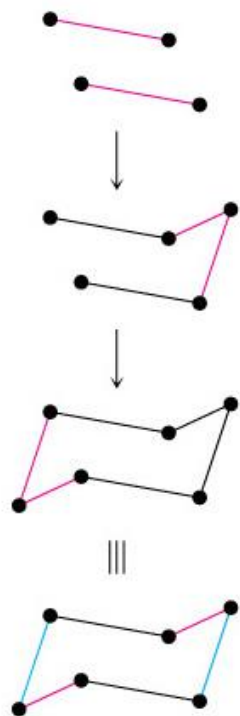


FIGURA 4.14 Atomi di idrogeno assiali (in rosso) ed equatoriali (in blu) in un cicloesano a sedia. I sei atomi di idrogeno assiali sono paralleli all'asse dell'anello e i sei atomi di idrogeno equatoriali si trovano in una fascia intorno all'equatore dell'anello.

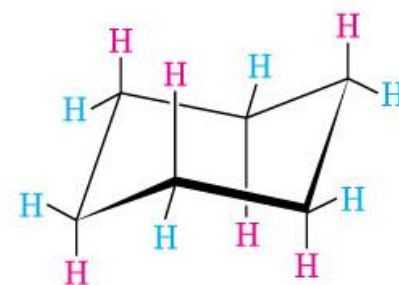
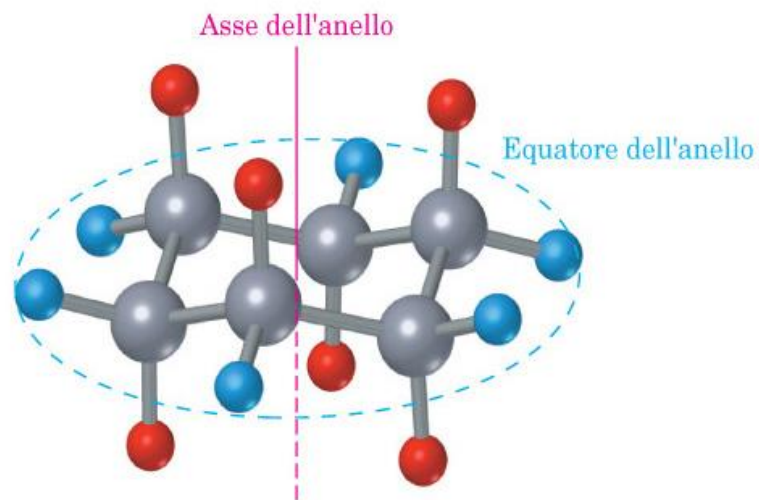
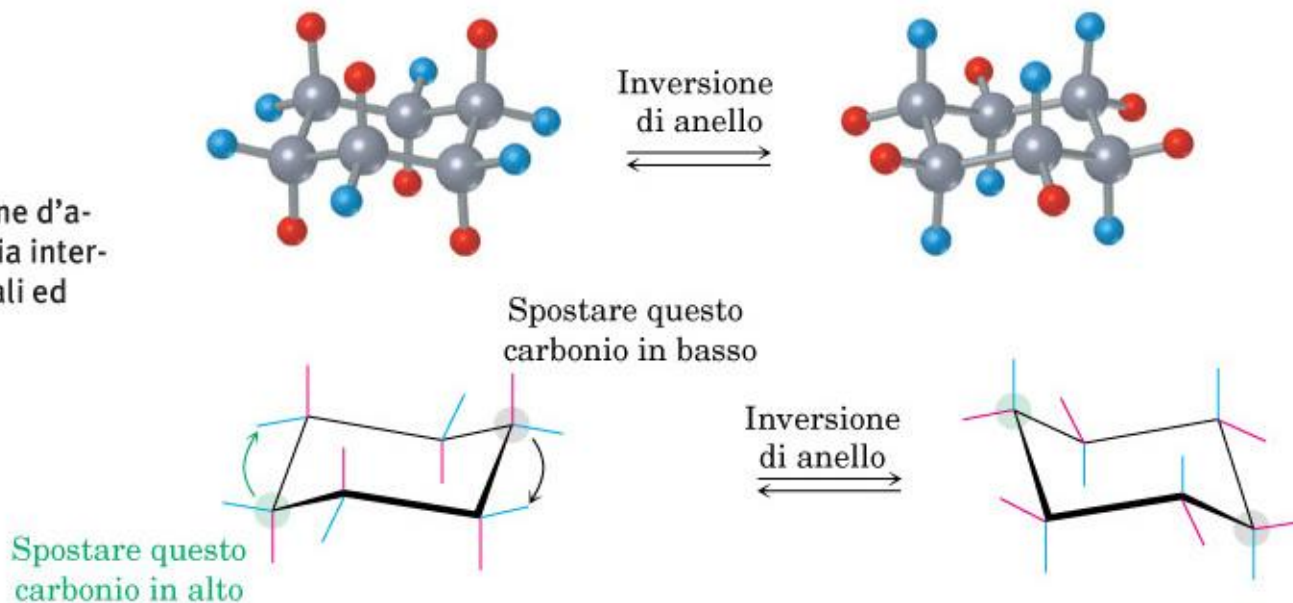


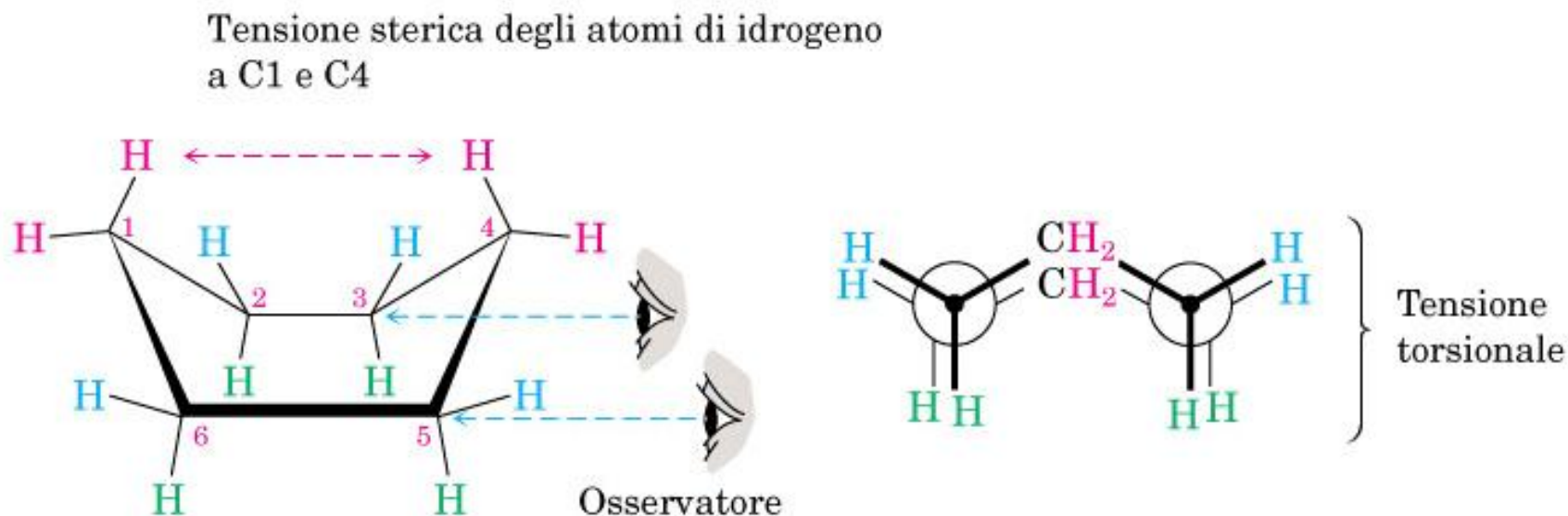
FIGURA 4.17 L'inversione d'anello nel cicloesano a sedia interconverte le posizioni assiali ed equatoriali.



L'inversione d'anello è rapidissima; a r.t. il passaggio da una forma all'altra avviene ad una velocità di 100.000 volte al secondo.

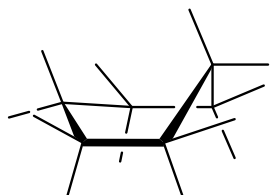
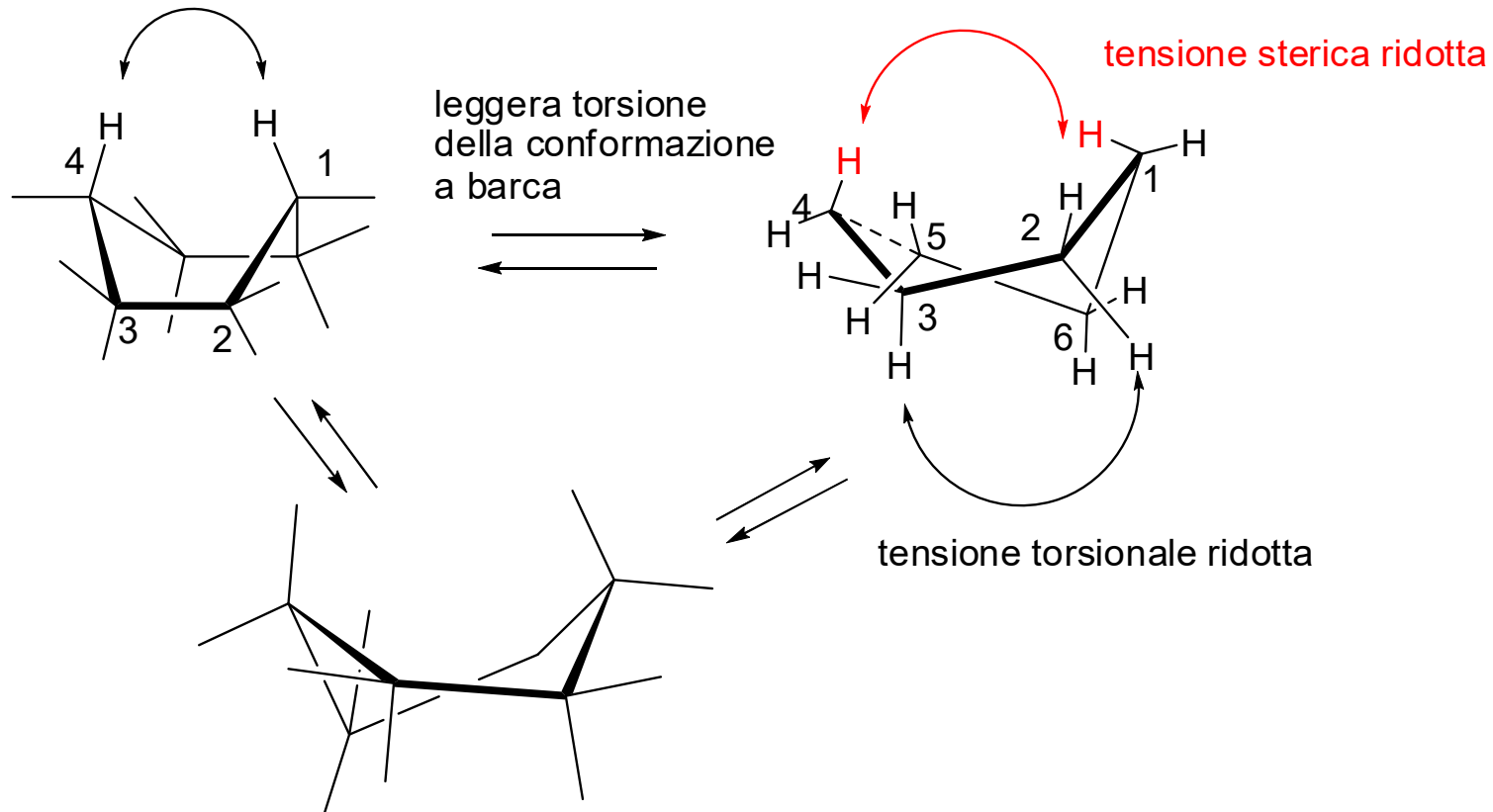
Il passaggio da una sedia all'altra avviene attraverso una serie di conformazione intermedie di energia superiore, che sono: la conformazione a semisedia, a barca e a twist.

La Conformazione a barca si ottiene flettendo una estremità della conformazione a sedia. Per es. portando l'atomo di carbonio C1 verso l'alto e bloccando gli altri atomi di carbonio.



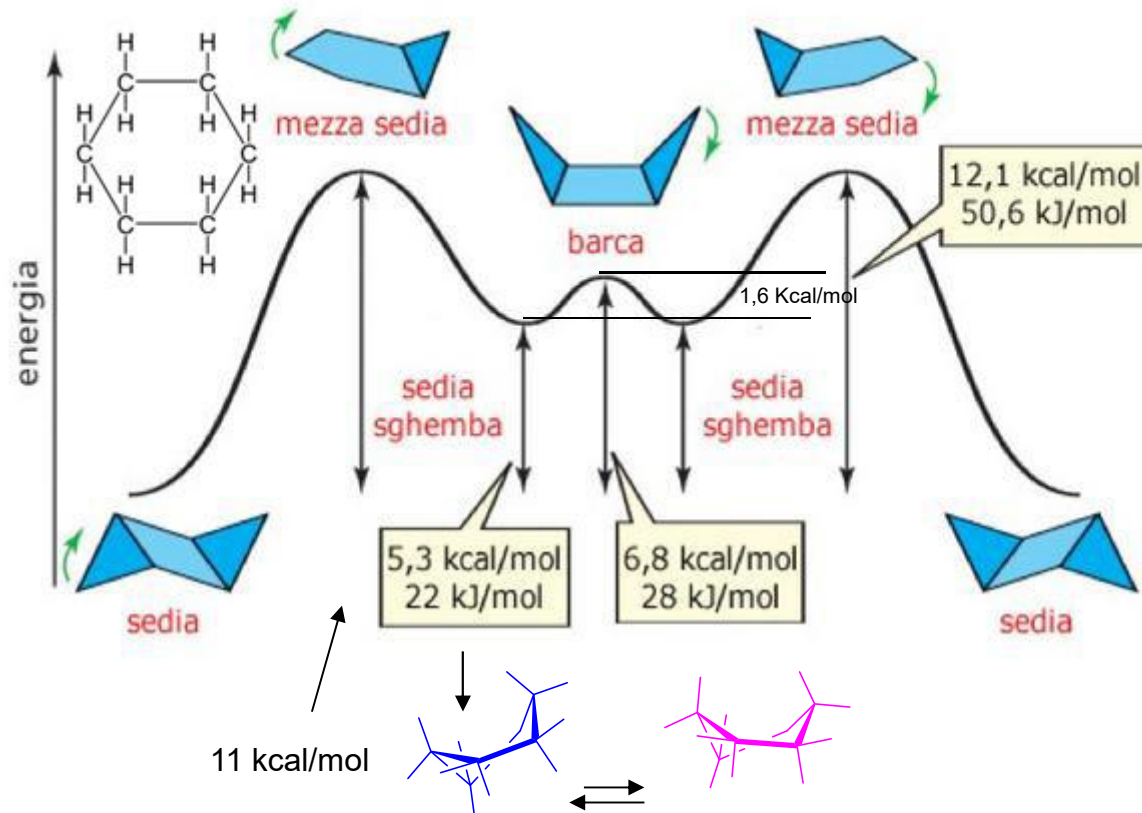
In questa situazione gli atomi di idrogeno C1-C4 si trovano ad una distanza di 1.83 \AA , notevolmente inferiore alla somma dei loro raggi di van der Waals (2.5 \AA). Per cui in tale conformazione è presente una tensione sterica (C1-C4) ed una tensione torsionale dovuta alla disposizione eclissata degli atomi di idrogeno dei metileni adiacenti.

La conformazione a treccia o a barca obliqua (twist), si ottiene da una leggera torsione della conformazione a barca. Per es. se afferriamo nella mano destra i C2-C3 e nella mano sinistra i C5-C6, e ruotiamo leggermente la molecola in modo che C3 e C6 si abbassino e C2-C5 si innalzino troviamo la struttura a twist.



La conformazione a semisedia presenta quasi 5 atomi del ciclo sullo stesso piano. Vi è una notevole tensione torsionale, ma anche una certa tensione angolare derivante dalla deviazione rispetto agli angoli di $109,5^\circ$ previsti dalla ibridazione tetraedrica

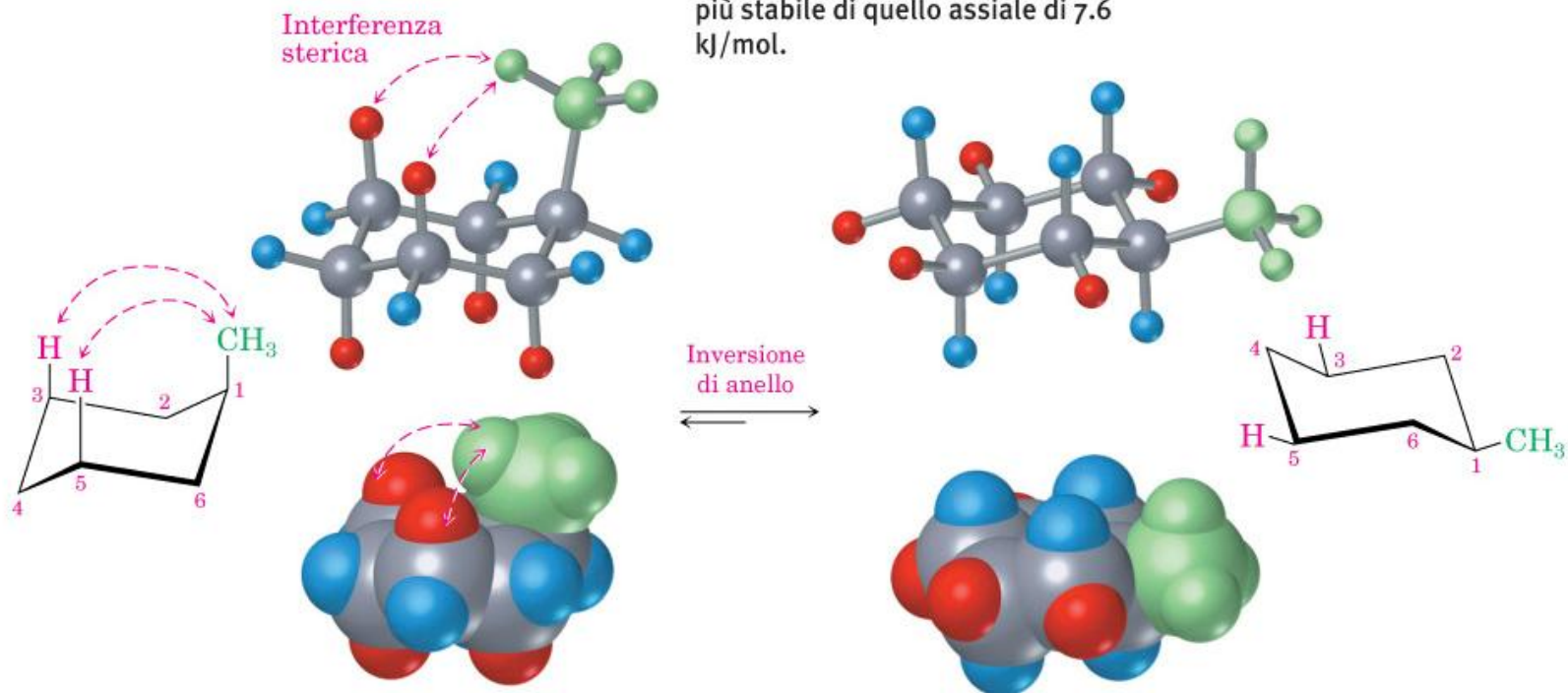
Energia potenziale delle conformazioni del cicloesano



Solo la conformazione a twist porta ad un isomero conformazionale (conformero), perché si trova su un minimo di energia

A temperatura ambiente l'equilibrio tra le forme a sedia e a twist, è tale per cui la forma a sedia è 10000:1 più favorita.

FIGURA 4.19 L'interconversione assiale-equatoriale di un metilcicloesano è rappresentata in vari modi. Il conformero equatoriale è più stabile di quello assiale di 7.6 kJ/mol.



Tensione sterica nei cicloesani sostituiti

X	tensione sterica kcal/mol
F	0.24
Cl, Br	0.50
OH	1.0
Me	1.8
i-Pr	2.2
t-Bu	5.4
Ph	3.0
CO ₂ H	1.4

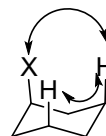


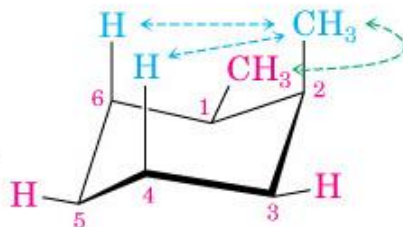
FIGURA 4.21

Conformazioni del *cis*- e del *trans*-1,2-dimetilcicloesano. Nell'isomero *cis* (in alto nella figura) le due conformazioni a sedia hanno la stessa energia, in quanto entrambe posseggono un metile assiale e uno equatoriale. Nell'isomero *trans* (in basso nella figura), la conformazione con i due gruppi metilici in posizione equatoriale è più stabile di 11.4 kJ/mol (2.7 kcal/mol) di quella con i due metili assiali.

cis-1,2-Dimetilcicloesano

Una interazione
gauche (3.8 kJ/mol)
Due interazioni diassiali
CH₃-H (7.6 kJ/mol)

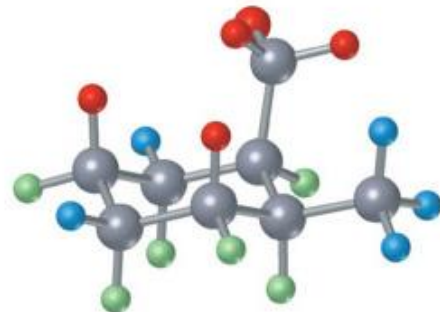
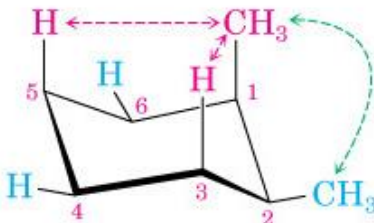
Tensione totale: 3.8 + 7.6 = 11.4 kJ/mol



↕ Inversione
di anello

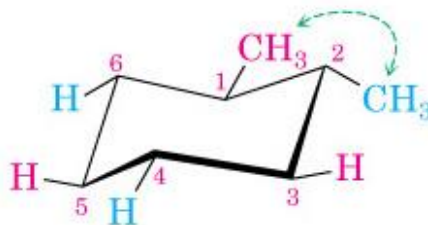
Una interazione
gauche (3.8 kJ/mol)
Due interazioni diassiali
CH₃-H (7.6 kJ/mol)

Tensione totale: 3.8 + 7.6 = 11.4 kJ/mol



trans-1,2-Dimetilcicloesano

Una interazione
gauche (3.8 kJ/mol)



↑
↓ Inversione
di anello

Quattro interazioni diassali
 $\text{CH}_3\text{-H}$ (15.2 kJ/mol)

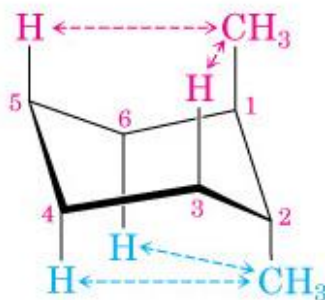


FIGURA 4.21 (continuazione)

Relazione Assiale Equatoriale nei Cicloesani Cis- e Trans bisostituiti

1,2 Cis	a,e	or	e,a
1,2 Trans	a,a	or	e,e
1,3 Cis	a,a	or	e,e
1,3 Trans	a,e	or	e,a
1,4 Cis	a,e	or	e,a
1,4 trans	a,a	or	e,e

