

# Cicloalcani

## Contenuto

1. Generalità
2. Reazioni dei cicloalcani
3. Teoria della tensione di Baeyer
4. La nuova teoria
5. Conformazione del cicloesano

## 1 Generalità

Si definiscono *alicyclici* i composti alifatici con struttura chiusa ad anello, costituito esclusivamente da atomi di carbonio. Vengono anche detti *omocicli*, in contrapposizione agli eterocicli, il cui anello contiene anche atomi diversi dal carbonio. I composti aliciclici hanno caratteristiche che ricordano in larga parte quelle degli idrocarburi alifatici. Sono noti comunemente come *cicloalcani*.

## 2 Reazioni dei cicloalcani

Oltre alle reazioni di sostituzione radicalica, caratteristiche degli alcani in generale, il ciclopropano e il ciclobutano possono dare *reazioni di addizione* che provocano la rottura dell'anello e la formazione di composti a catena aperta. Il fatto insolito che un alcano dia reazioni di addizione è possibile in quanto i cicloalcani (almeno i termini minori della serie e cioè ciclopropano e ciclobutano) hanno una cosiddetta *tensione di anello* o *tensione angolare*.

## 3 Teoria della tensione di Baeyer

Assumendo che i cicloalcani abbiano una struttura planare, il **ciclopropano** avrebbe una forma *triangolare* con angoli legame di  $60^\circ$  e il **ciclobutano** una forma *quadrata* con angoli di  $90^\circ$ . In entrambi i casi gli angoli di legame devierebbero notevolmente dal valore normale tetraedrico per atomi ibridi  $sp^3$  ( $109.5^\circ$ ), quali quelli dei cicloalcani.

Su queste basi, von Baeyer (1885) ipotizzò che i primi due cicloalcani fossero *in tensione* e quindi *instabili* rispetto a molecole con angoli di legame tetraedrici. Il fatto che il ciclopropano e il ciclobutano dessero reazioni di addizione (cosa insolita per dei composti saturi) confermava la validità di questa teoria, che trovava ulteriore sostegno nell'elevata stabilità mostrata dal **ciclopentano** (gli angoli al vertice del pentagono sono di  $108^\circ$ ) rispetto ai primi termini.

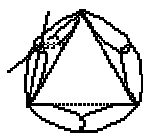
L'ipotesi di von Baeyer prevedeva che dal **cicloesano** in poi la tensione angolare riprendesse a crescere (in un poligono regolare, l'angolo al vertice aumenta con il numero dei lati) e parallelamente con essa diminuiva la stabilità del cicloalcano.

Successivamente, i risultati sperimentali del confronto della stabilità dei vari cicloalcani, basata sui loro calori di combustione, hanno mostrato che l'ipotesi di Baeyer era corretta solo per i primi tre termini della serie, mentre il **cicloesano** risulta ancor più stabile del **ciclopentano** ed i termini superiori hanno tutti stabilità confrontabili.

L'errore di Baeyer fu quello di considerare tutti planari gli anelli dei cicloalcani. In realtà, tranne il **ciclopropano** che è necessariamente planare (per 3 punti passa un solo piano), tutti i cicloalcani hanno una struttura più o meno ripiegata. Lo stesso **ciclobutano**, per il quale ogni tentativo di ridurre la tensione angolare attraverso un ripiegamento avrebbe l'effetto opposto di aumentarla, risulta leggermente ripiegato in modo da ridurre la *tensione torsionale* (vedi oltre). Anche il **ciclopentano**, in cui gli angoli di legame per una struttura planare ( $108^\circ$ ) risultano molto prossimi al valore dell'angolo tetraedrico, è leggermente ripiegato. Per gli anelli dei cicloalcani superiori il ripiegamento è assai più consistente: il **cicloesano** è fortemente ripiegato in modo che gli angoli di legame possano assumere il valore tetraedrico.

#### 4 La nuova teoria

Il legame chimico covalente è il risultato della sovrapposizione di due orbitali. Quando la sovrapposizione è massima (quando cioè gli assi dei due orbitali coincidono) si parla di legame s; viceversa, quando la sovrapposizione è ridotta (al limite, gli assi degli orbitali sono paralleli) si ha un legame p.



Disposizione degli orbitali al legame C-C nel ciclopropano

Nel ciclopropano, poiché la geometria molecolare "forza" l'angolo di legame C-C-C ad un valore prossimo a  $60^\circ$  (vedi figura), non è possibile avere la massima sovrapposizione degli orbitali  $sp^3$ : di conseguenza, il legame risulta più debole di un normale legame s carbonio-carbonio e assume un certo "carattere p". Poiché i legami del ciclopropano sono tutti equivalenti, lo stesso discorso vale per tutti e tre i legami carbonio-carbonio: secondo recenti

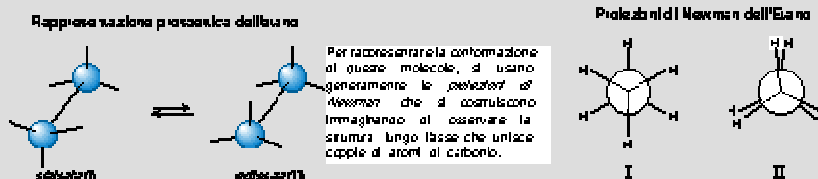
interpretazioni, gli elettroni di legame si troverebbero delocalizzati su tutta la molecola, in modo che la destabilizzazione dovuta alla *tensione angolare* (cioè alla scarsa sovrapposizione degli orbitali di legame) sarebbe parzialmente compensata da una certa *energia di risonanza*.

Secondo calcoli quantomeccanici, gli orbitali di legame tra gli atomi di carbonio del ciclopropano sono deviati di circa 22° verso l'esterno del triangolo immaginario che unisce i nuclei del carbonio. L'instabilità della molecola sarebbe dovuta alla ridotta sovrapposizione degli orbitali di legame che non sono diretti l'uno contro l'altro ed assumono così un certo "carattere p". Un discorso analogo si può fare per il ciclobutano. La riprova di questo "carattere p" dei legami del ciclopropano e del ciclobutano è costituita dal fatto che entrambi danno reazioni di addizione tipiche dei legami p.

### **Isomeria conformazionale e Tensione torsionale**

Occorre a questo punto aprire una parentesi per introdurre i concetti di *libera rotazione* e di *isomeria conformazionale*.

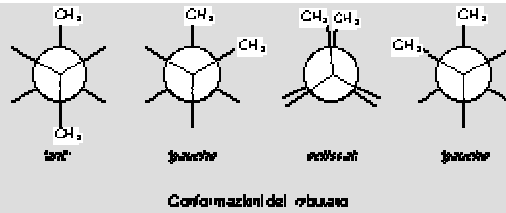
Se non vi sono impedimenti di tipo "energetico", intorno al legame s vi è libera rotazione. Per questo motivo la struttura dell'etano può assumere tutte le possibili posizioni intermedie tra due conformazioni limite: la *sfalsata* e la *eclissata*.



La conformazione sfalsata (I) è più stabile (ha una energia potenziale inferiore alla eclissata (II) di circa 3 kcal/mole) e ciò significa che la molecola dell'etano passa la maggior parte del suo tempo nella disposizione (I).

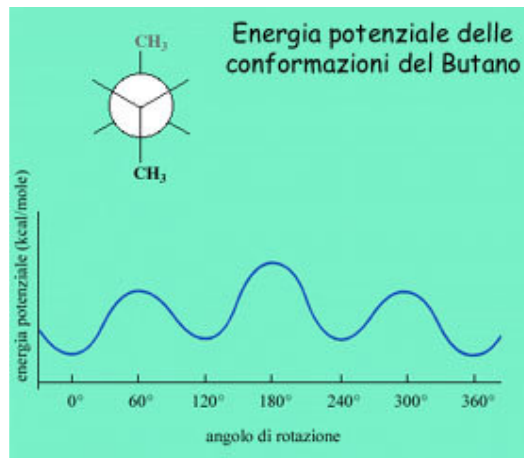
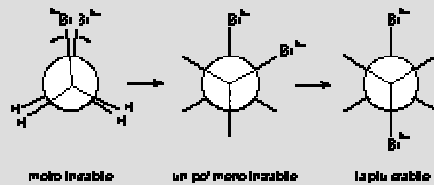
Poiché la "barriera energetica" non è molto elevata, intorno al legame carbonio-carbonio dell'etano si può avere libera rotazione che in effetti avviene attraverso un rapido passaggio da una conformazione sfalsata ad un'altra. La barriera di energia fra le due forme limite si dice **tensione torsionale** ed è di 3 kcal/mole nel caso dell'etano.

Anche nel caso del *n*-butano la barriera torsionale è sufficientemente bassa (5÷6 kcal/mole), da consentire la libera rotazione. Le conformazioni possibili sono in questo caso più numerose; di esse le più stabili sono la "*anti*" e la "*gauche*" (contengono un'energia potenziale minore).



Le conformazioni che corrispondono a un *minimo di energia* si dicono **isomeri conformazionali**: essi differiscono a causa della rotazione attorno al legame semplice e sono quindi interconvertibili. Le forme "anti" e "gauche" del butano sono dunque isomeri conformazionali.

Se invece di gruppi metile, si avessero sostituenti più grossi o fortemente polarizzati (tipo bromo o cloro), la libera rotazione risulterebbe ostacolata sia a causa di interazioni elettrostatiche, sia per effetto delle forze di repulsione di van der Waals, più forti fra atomi di grosse dimensioni (il cosiddetto *ingombro sterico*). In questo caso, gli atomi di carbonio tenderebbero a disporsi preferenzialmente in una configurazione di tipo *anti*.



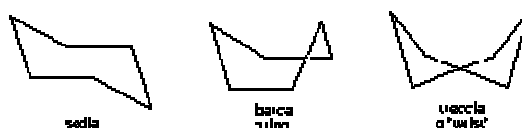
## 5 Conformazione del cicloesano

Quello che abbiamo visto nei paragrafi precedenti può essere riassunto sostanzialmente in due punti:

- Per un carbonio  $sp^3$ , ogni deviazione da un angolo tetraedrico è accompagnata da una *tensione angolare*.
- Ogni coppia di atomi di carbonio  $sp^3$  tende a "disporre" e "mantenere" i propri legami sfalsati l'uno rispetto all'altro: qualsiasi deviazione da una tale disposizione comporta una *tensione torsionale*.

Entrambi questi fattori concorrono a determinare la struttura conformazionale di un cicloalcano e a determinarne la stabilità.

Il **cicloesano** esiste sostanzialmente in tre diverse conformazioni, tutte prive di tensioni angolari, in equilibrio fra di loro: **sedia**, **barca**, **twist**.



La forma a **sedia** è la più stabile perché ad essa corrisponde una situazione **priva di tensioni torsionali** data dalla disposizione sfalsata dei legami di ogni coppia carbonio-carbonio:



La forma a **barca** è invece la meno stabile delle tre: ad essa infatti corrisponde una tensione torsionale **maggiore** perché è data dalla disposizione **eclissata** dei legami carbonio-carbonio:



La forma **twist** è intermedia, ma più vicina alla **barca** che alla **sedia** come contenuto in energia potenziale. Le forme a **sedia** e **twist** sono dunque **isomeri conformazionali** trovandosi ad energie potenziali minori (il rapporto sedia/twist a temperatura ambiente è 10.000/1).

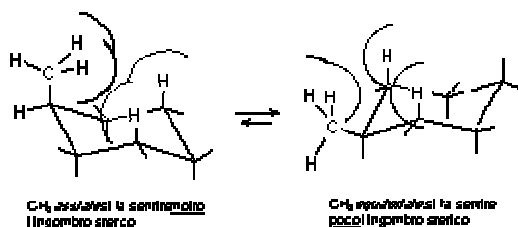
## Legami assiali e legami equatoriali

Nel **cicloesano**, ciascun atomo di carbonio ha un legame **equatoriale** ed un legame **assiale**. L'interconversione di una forma **a sedia** in un'altra forma **a sedia rovesciata** trasforma tutti i legami assiali in equatoriali e viceversa.



Anche in un anello ciclico è quindi possibile una sorta di isomeria di tipo conformazionale (*isomeria equato-assiale*), che è sempre correlata alla possibilità di rotazione intorno al legame semplice.

Ad esempio, se prendiamo un cicloesano nel quale un idrogeno è sostituito con un gruppo metilico,  $\text{CH}_3$ , si possono avere due forme isomere: una con il metile equatoriale ed una con il metile assiale. Diciamo subito che la forma col metile equatoriale è più stabile; in questa posizione infatti l'ingombro sterico del relativamente grosso gruppo metilico si fa sentire di meno.



Si può dire che un dato atomo o gruppo ha più spazio disponibile nelle posizioni equatoriali che in quelle assiali. Quindi, tra le configurazioni *a sedia*, sono più stabili quelle con i gruppi più voluminosi nelle posizioni equatoriali.

Tutto ciò non è casuale, ma corrisponde a quanto avevamo visto a proposito della stabilità del butano "*anti*" e "*gauche*".

Infatti il metile assiale corrisponde ad una conformazione "*gauche*" (meno stabile), mentre il metile equatoriale corrisponde ad una conformazione "*anti*" (più stabile).

