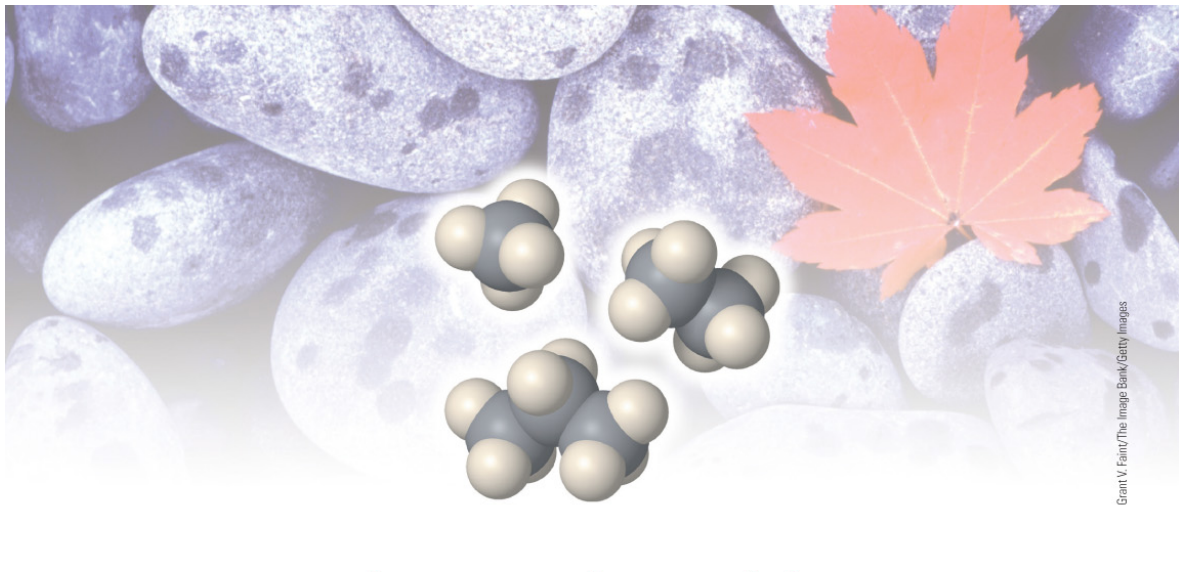
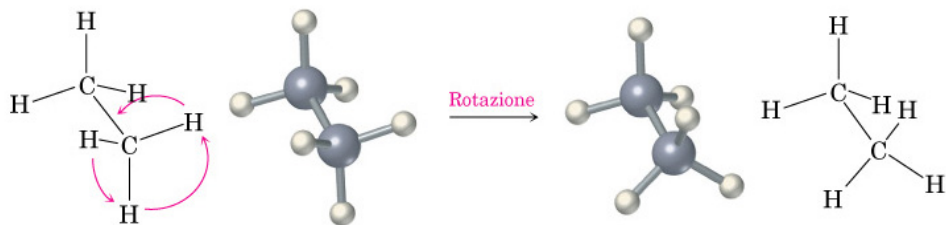


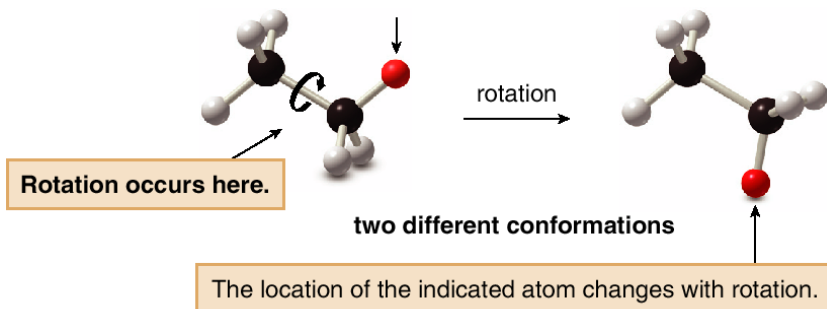
# Stereochimica di alcani e cicloalcani



## Conformazioni, conformeri

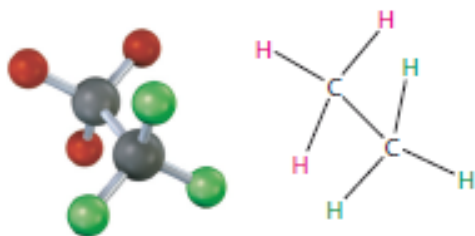


Due conformazioni dell'etano

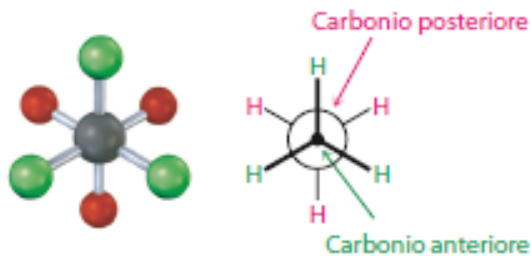


Le conformazioni sono arrangiamenti diversi di atomi che interconvertono per rotazione attorno al legame C-C

**Rappresentazione a cavalletto e proiezione di Newman** dell'etano. Nella rappresentazione a cavalletto la molecola è vista da un angolo obliquo, mentre nella proiezione di Newman, la molecola è vista lungo la direzione del legame carbonio-carbonio.



Rappresentazione  
a cavalletto



Proiezione di  
Newman

## Tensione torsionale dovuta a repulsioni elettrone elettrone tipiche della conformazione eclissata

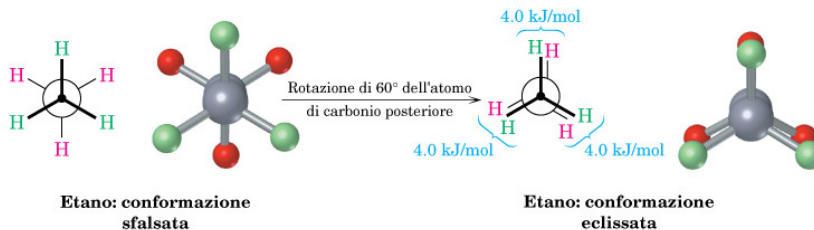
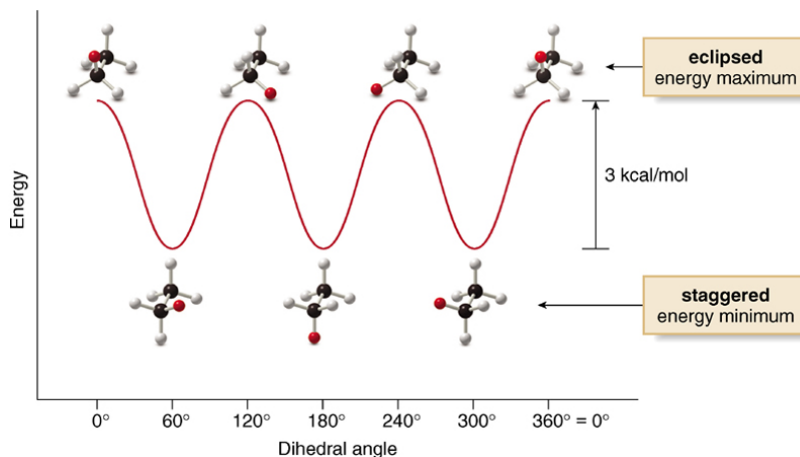
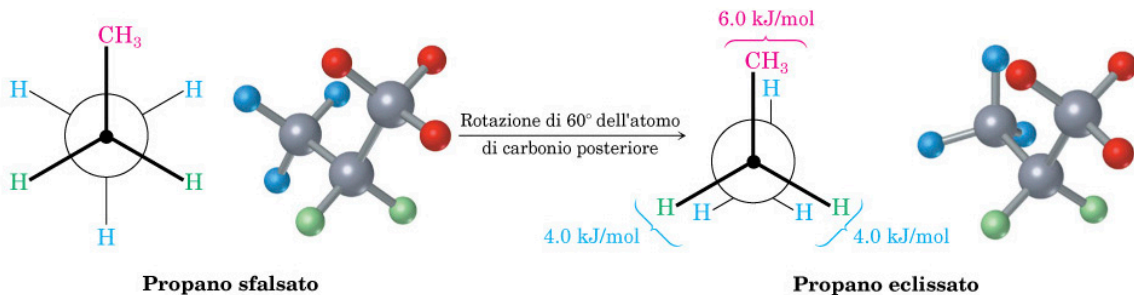


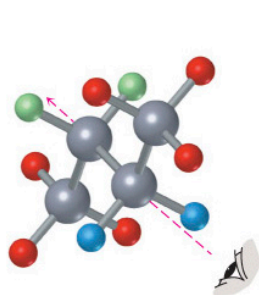
Grafico dell'energia potenziale in funzione dell'angolo diedro nell'etano. Le conformazioni sfalsate sono più stabili delle conformazioni eclissate di 12 kJ/mol (tensione torsionale).



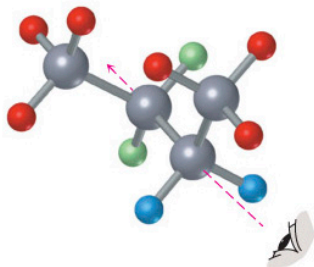
Conformazioni sfalsate ed eclissate del **propano** in proiezione di Newman. La conformazione sfalsata è più stabile di quella eclissata di 14 kJ/mol.



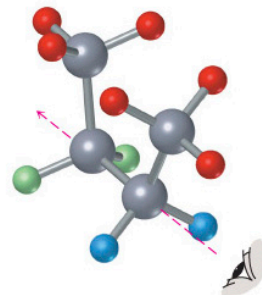
butano



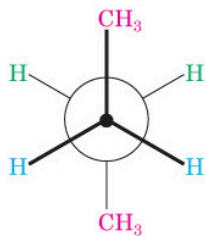
Osservatore



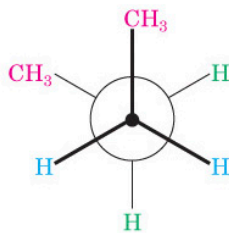
Osservatore



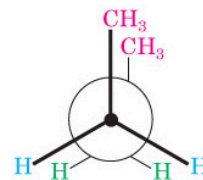
Osservatore



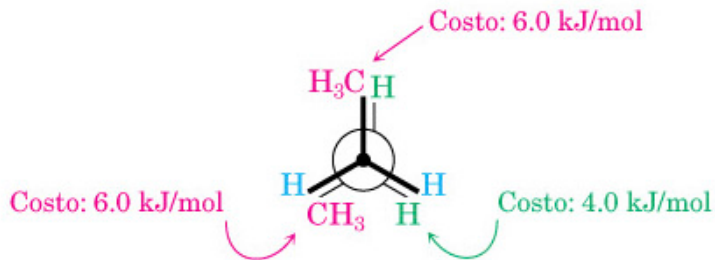
Anti



Gauche



Eclissato meno stabile



Costo energetico totale: 16 kJ/mol

## Tensione sterica

Aumento di energia che si verifica quando gli atomi sono obbligati a essere molto vicini l'uno all'altro.

Le conformazioni gauche hanno generalmente energia maggiore delle conformazioni anti a causa della tensione sterica

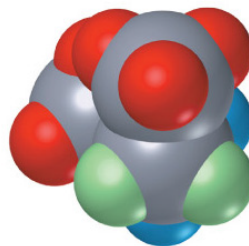
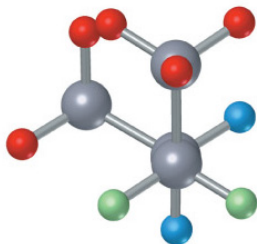
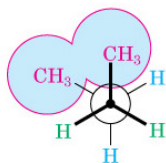
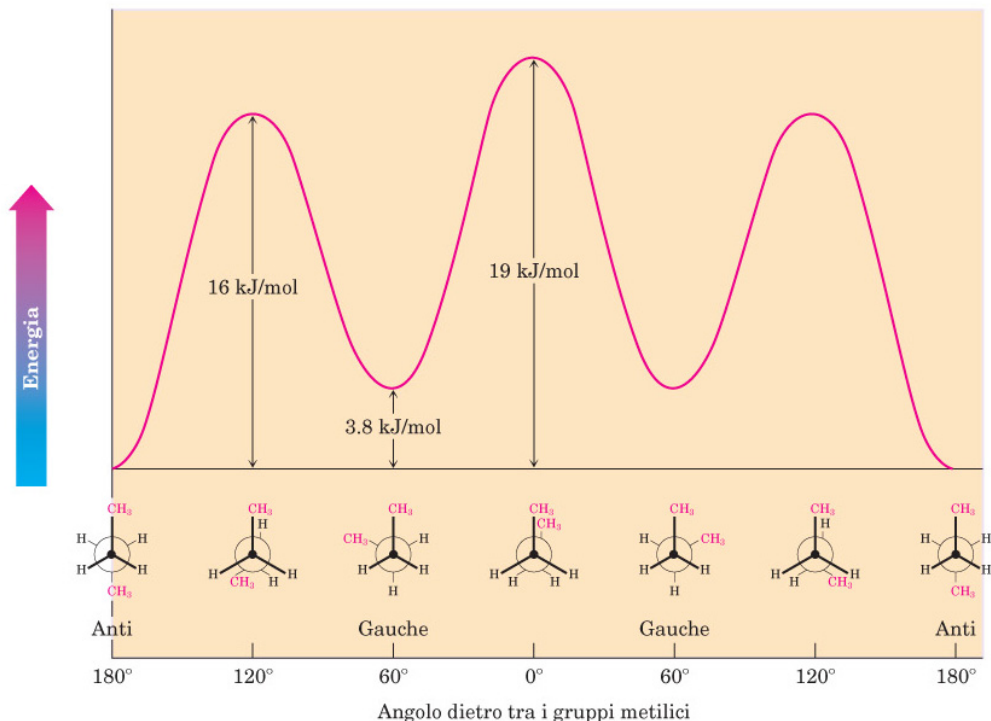
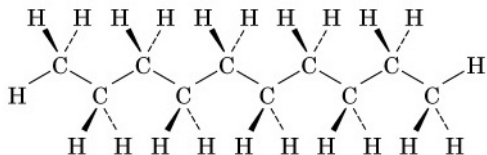
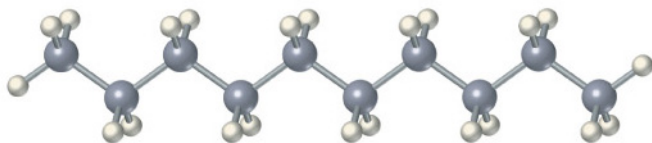


Grafico di energia potenziale in funzione della rotazione del legame C2-C3 nel butano. Il massimo di energia corrisponde alla conformazione con i due gruppi metilici eclissati e il minimo di energia corrisponde alla situazione in cui due metili sono a  $180^\circ$  (assetto anti). La differenza di energia tra le due conformazioni a più bassa e a più alta energia è chiamata **barriera di rotazione**

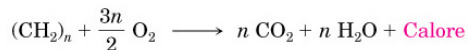
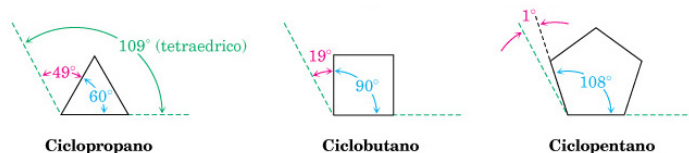




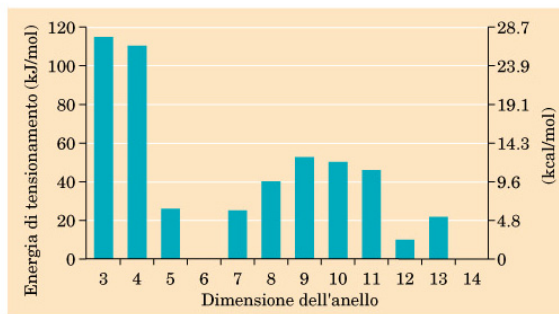
La conformazione piú stabile di un alcano è quella totalmente sfalsata in cui i legami carbonio-carbonio presentano un assetto anti, come mostrato in questo modello del decano.



**Tensione angolare** si osserva quando gli angoli di legame si discostano dal valore di  $109.5^\circ$

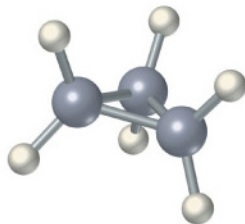
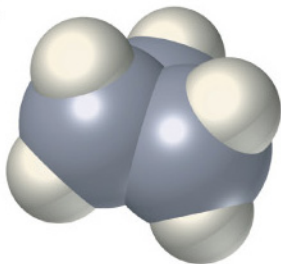


Energia di tensione dei cicloalcani, calcolate per differenza fra il calore di combustione per  $\text{CH}_2$  di un cicloalcano e il calore di combustione per  $\text{CH}_2$  di un alcano aciclico e moltiplicando per il numero di unità  $\text{CH}_2$  dell'anello. Gli anelli di piccole e medie dimensioni sono tensionati, mentre il cicloesano risulta esente da tensione.

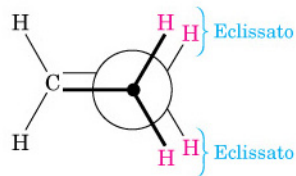


Conformazione del **ciclopropano**. L' eclissamento dei legami C-H adiacenti determina tensione torsionale. La parte (b) è una proiezione di Newman lungo un legame C-C.

(a)



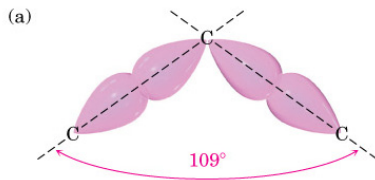
(b)



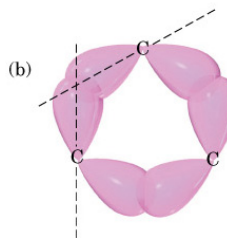
Tensione angolare: si origina dalla espansione o compressione degli angoli di legame

Tensione torsionale: causata dall' eclissamento di legami su atomi adiacenti

Tensione sterica: causata dall' interazione repulsiva tra atomi che vengono a trovarsi troppo vicini



Tipico legame C—C negli alcani



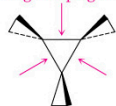
Legame C—C piegato nel ciclopropano

Mappa di densità elettronica determinata attraverso studi ai raggi X effettuati a bassa temperatura. La prospettiva dall'alto della molecola evidenzia come la densità elettronica dei legami del ciclopropano dell'anello centrale sia piegata al di fuori dell'asse internucleare.

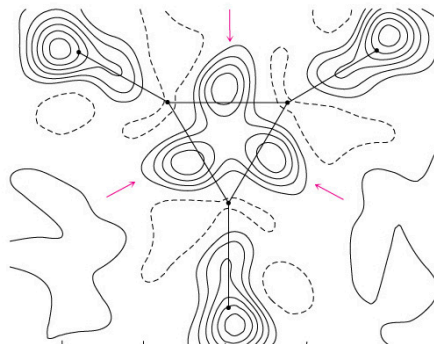


Vista laterale

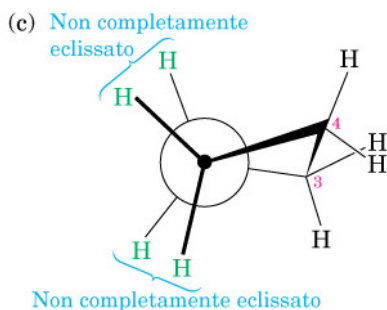
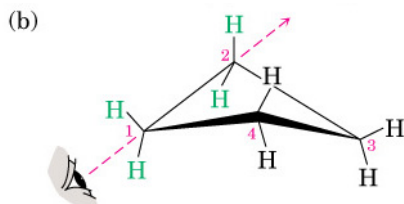
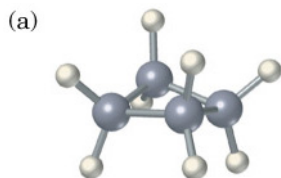
Legame piegato



Vista dall'alto



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.

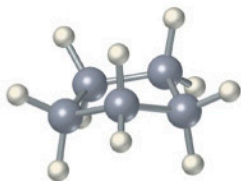


Minor tensione angolare rispetto al ciclopropano  
 Maggior tensione torsionale (più atomi di idrogeno)  
 Analoga tensione totale

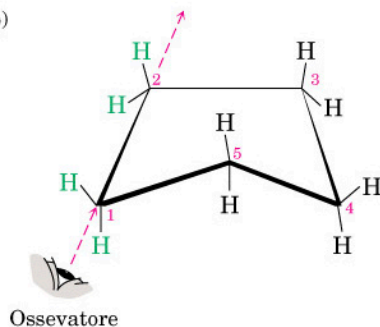
Conformazione del **ciclopentano**. Gli atomi di carbonio 1, 2, 3 e 4 sono pressoché su un piano, mentre il carbonio 5 è al di fuori del piano.

Nella parte (c) la proiezione di Newman rispetto al legame C1–C2 evidenzia che i legami C–H adiacenti sono pressoché sfalsati.

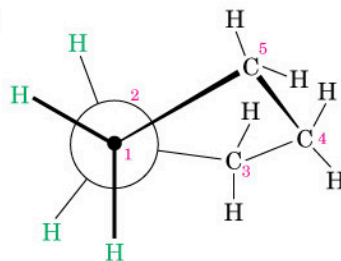
(a)



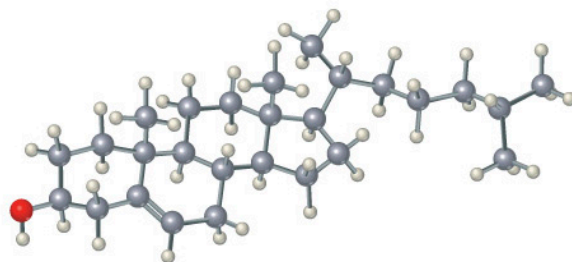
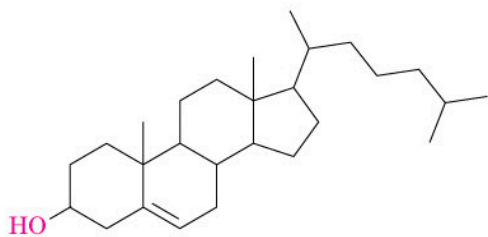
(b)



(c)



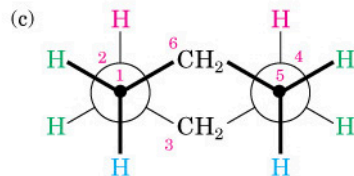
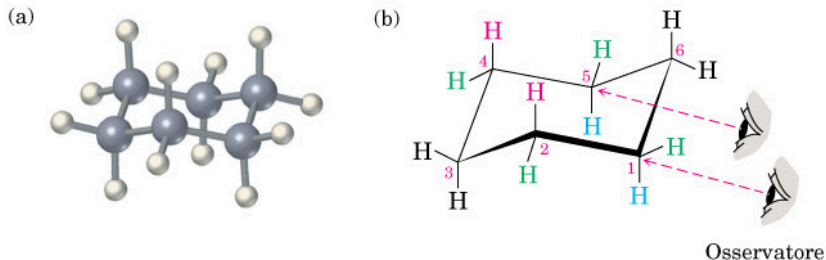
cicloesano



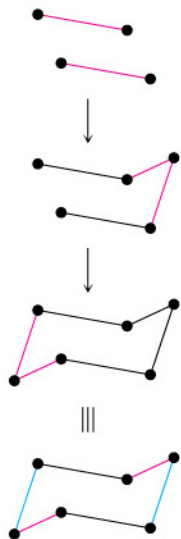
**Colesterolo**

La conformazione a sedia del cicloesano esente da tensione.

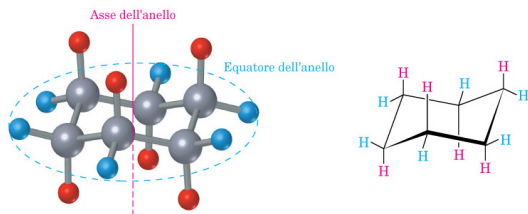
Tutti gli angoli di legame C-C-C sono di  $111.5^\circ$  (un valore vicino al valore tetraedico ideale di  $109.5^\circ$ ), e tutti i legami C-H adiacenti sono sfalsati.



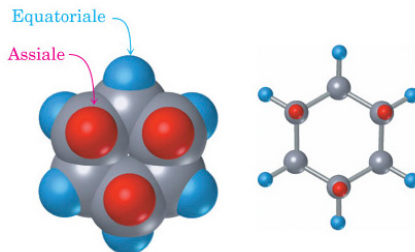




Atomi di idrogeno assiali (in rosso) ed equatoriali (in blu) in un cicloesano a sedia. I sei atomi di idrogeno assiali sono paralleli all'asse dell'anello e i sei atomi di idrogeno equatoriali si trovano in una fascia intorno all'equatore dell'anello.

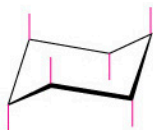


Disposizione alternata delle posizioni assiali ed equatoriali nel cicloesano a sedia come si evidenzia guardando la molecola lungo la direzione dell'asse dell'anello. Ogni atomo di carbonio ha un sostituyente assiale e uno equatoriale e ogni faccia ha sostituyente assiali ed equatoriali che si alternano.



Procedimento per disegnare i legami assiali ed equatoriali nel cicloesano a sedia.

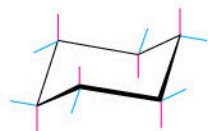
**Legami assiali:** I sei legami assiali, uno su ciascun atomo di carbonio sono paralleli e alternativamente su-giù.



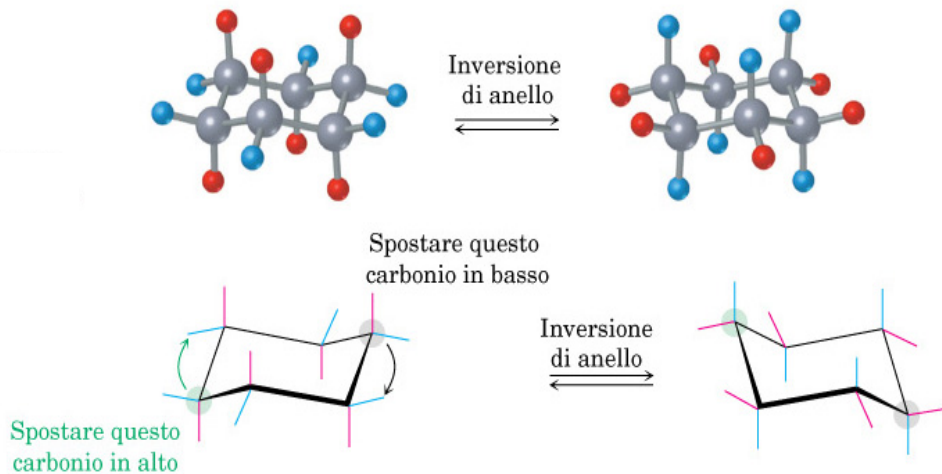
**Legami equatoriali:** I sei legami equatoriali, uno su ciascun atomo di carbonio, rientrano in tre gruppi di due linee parallele. Ogni gruppo è parallelo anche a due legami dell'anello. I legami equatoriali si alternano sulle due facce dell'anello.



**Cicloesano completo**

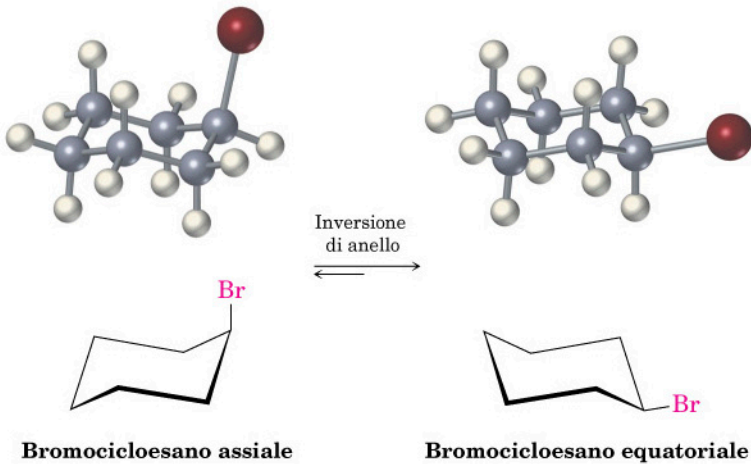


L' inversione d' anello nel cicloesano a sedia interconverte le posizioni assiali ed equatoriali.

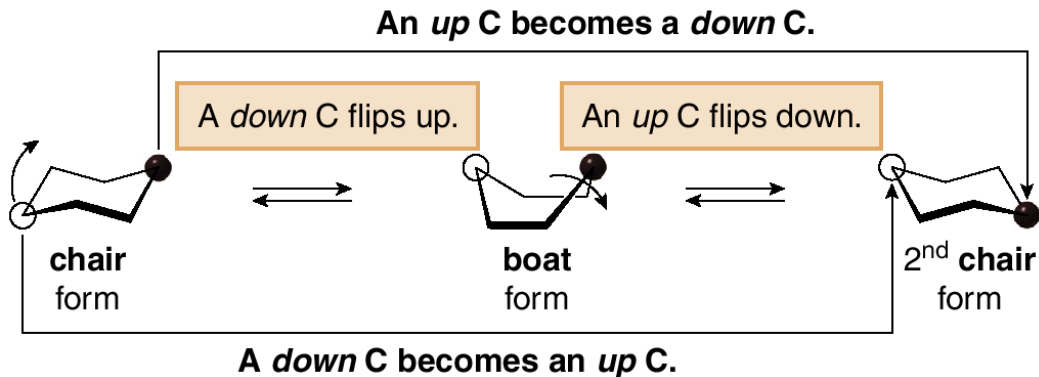


45 kJmol<sup>-1</sup>

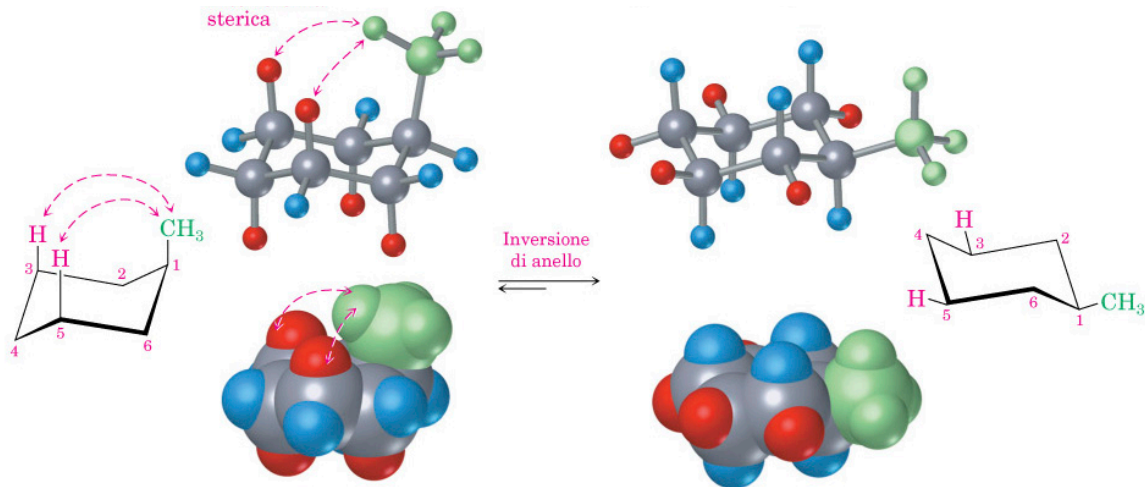
Inversione rapida a temperatura ambiente



- Un importante cambiamento di conformazione nel cicloesano comprende l'**inversione dell'anello**. L'inversione dell'anello è un processo in due stadi.
- In seguito all'inversione dell'anello, gli atomi di carbonio in alto diventano atomi di carbonio in basso, e gli atomi di carbonio in basso diventano atomi di carbonio in alto.
- Anche gli H assiali ed equatoriali interconvertono durante L'inversione dell'anello. Gli H assiali diventano H equatoriali e gli H equatoriali diventano H assiali.

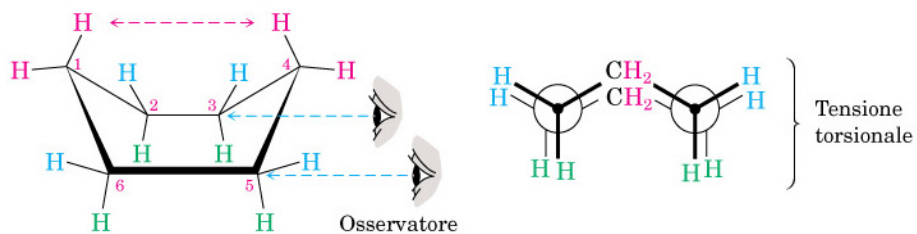


L'interconversione assiale-equatoriale di un metilcicloesano è rappresentata in vari modi. Il conformero equatoriale è più stabile di quello assiale di 7.6 kJ/mol.



## Conformazione a barca

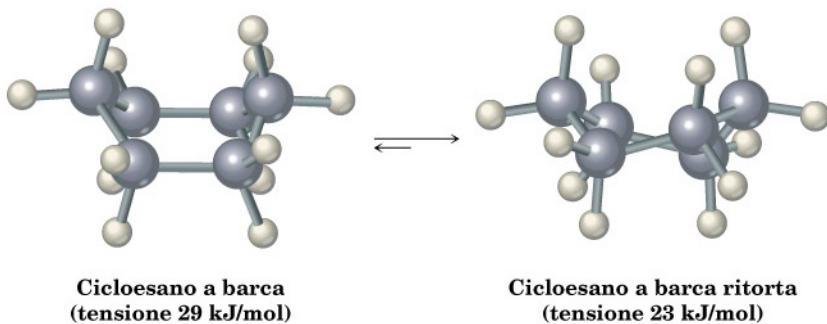
Tensione sterica degli atomi di idrogeno  
a C1 e C4



No tensione angolare  
Ma tensione torsionale e sterica

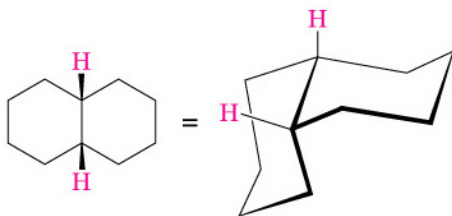
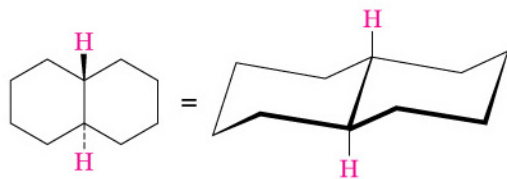
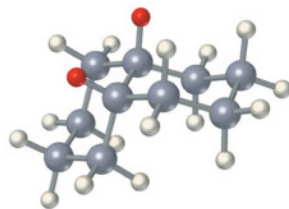
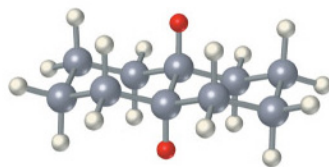


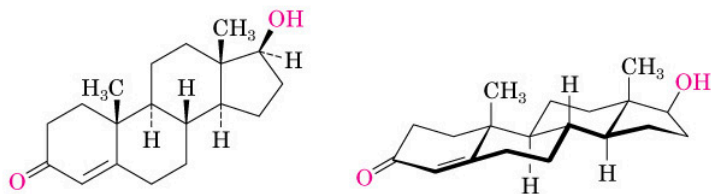
Conformazioni a barca e barca ritorta del cicloesano. La conformazione ritorta è più stabile di quella a barca di circa 6 kJ/mol, ma entrambe sono molto più tensionate della conformazione a sedia.



## Molecole policicliche

Rappresentazioni della *cis*- e *trans*-decalina. Nell' isomero *cis*, gli atomi di idrogeno (in rosso) legati agli atomi di carbonio a testa di ponte sono sulla stessa faccia dei due anelli, mentre nell' isomero *trans* giacciono su facce opposte.

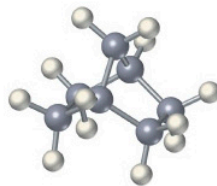
*cis*-Decalina*trans*-Decalina

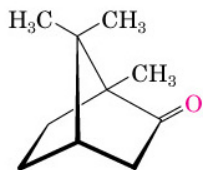


**Testosterone (steroide)**

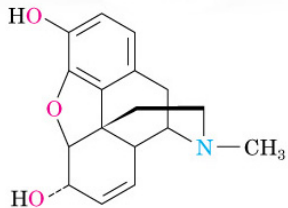
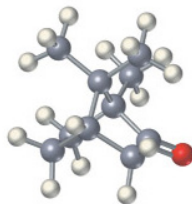


**Norbornano**  
(Biciclo[2.2.1]eptano)

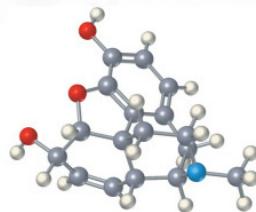




**Canfora**



**Morfina**



Struttura della morfina e modello molecolare della sua conformazione di minima energia determinata attraverso calcoli di meccanica molecolare.