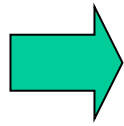
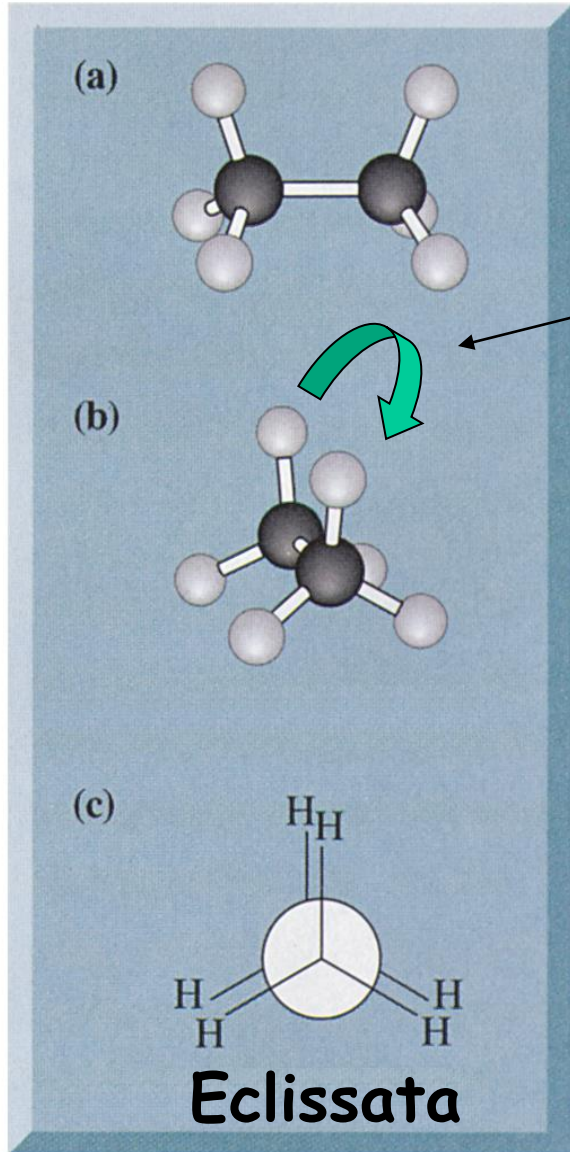


Conformazione:



Ciascuna disposizione degli atomi di una molecola nello spazio derivante dalla rotazione intorno ad un legame semplice

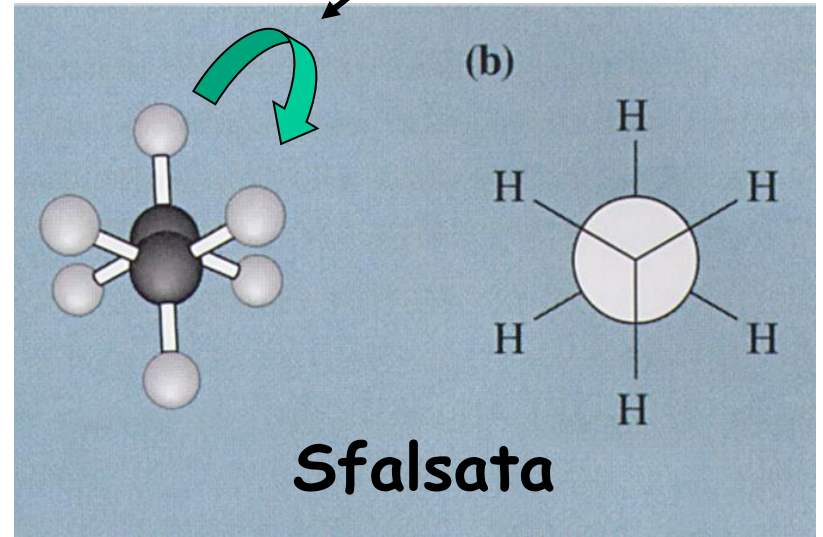


Meno stabile

Atomi più vicini, c'è repulsione

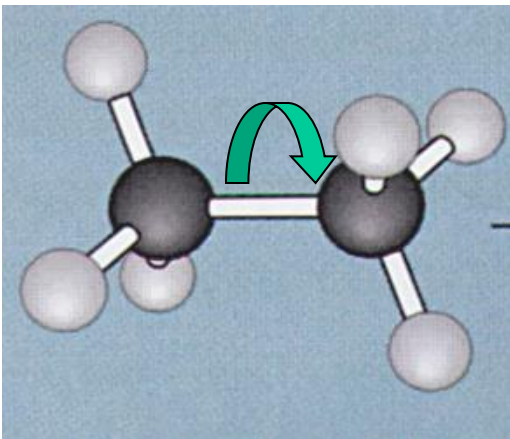
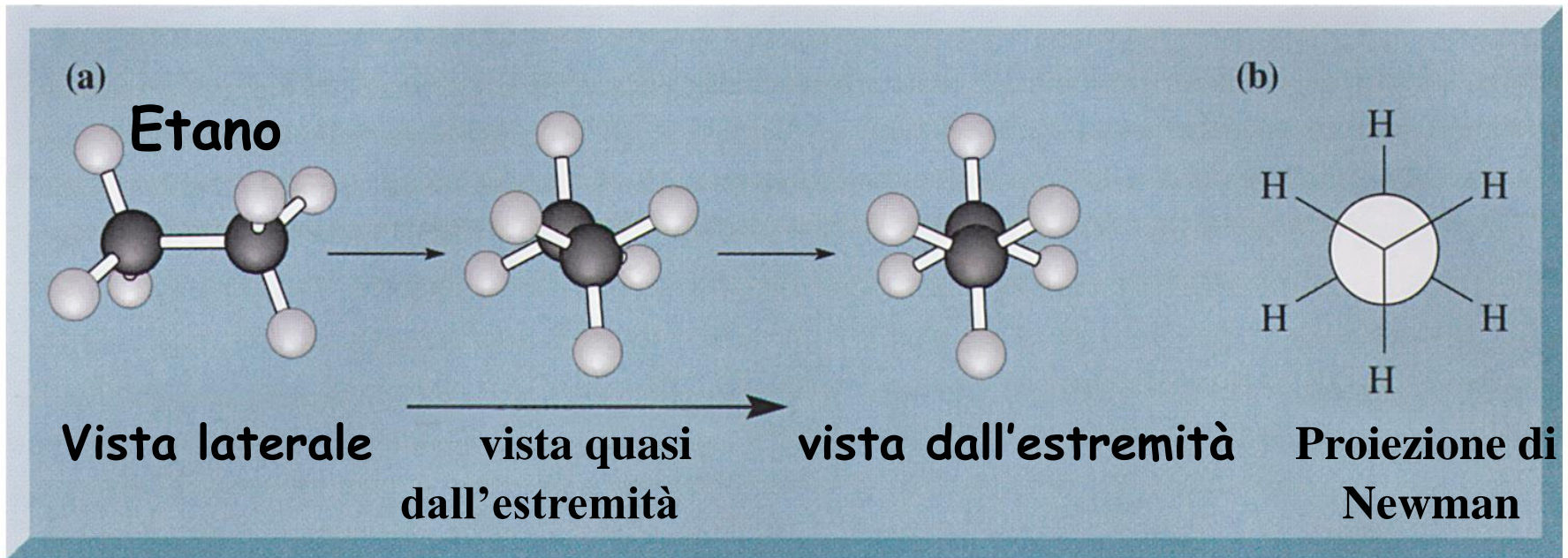
(tensione da interazioni di non legame)

Atomi più lontani =
minore repulsione



Più stabile

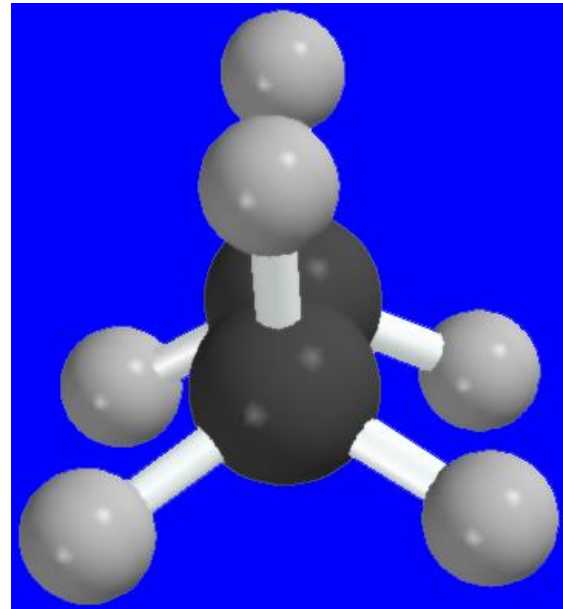
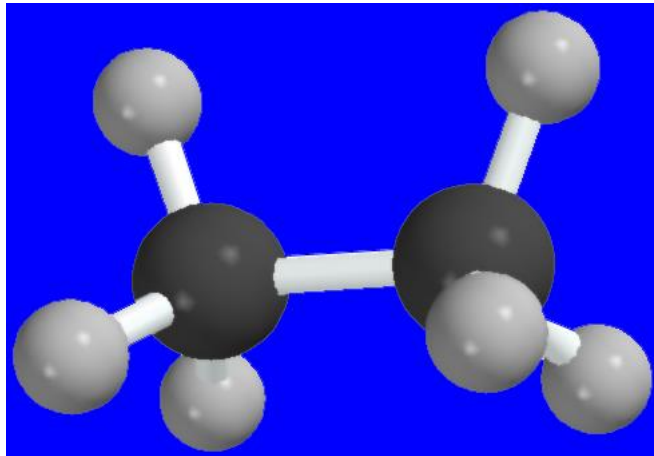
Conformazioni degli alcani



I due metili possono ruotare intorno al legame semplice

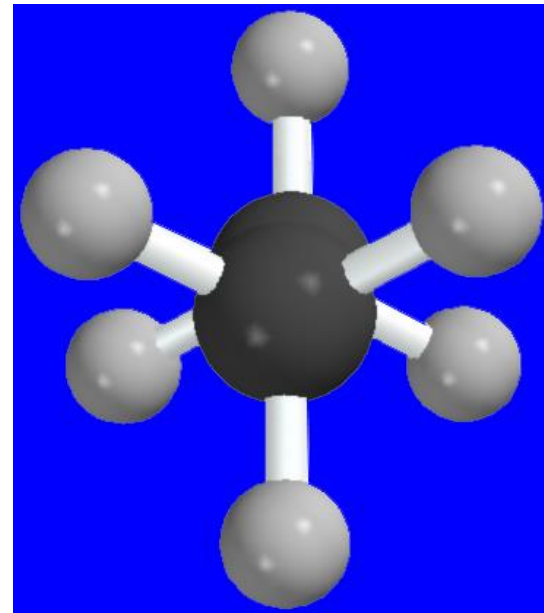
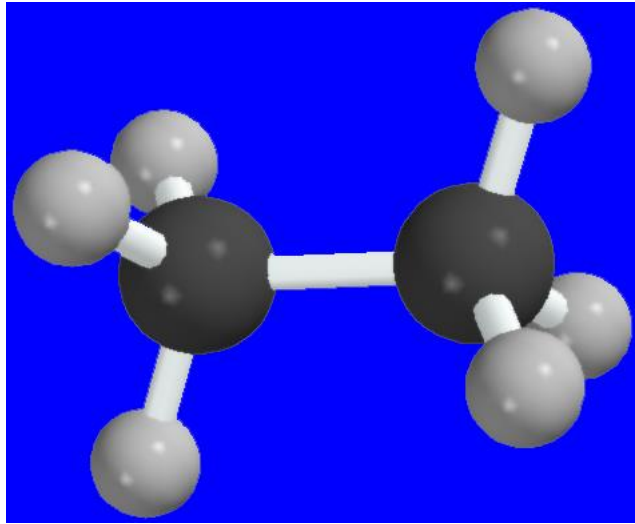
Le diverse (infinite) possibili disposizioni degli atomi nello spazio così ottenute sono dette **CONFORMAZIONI**

Etano



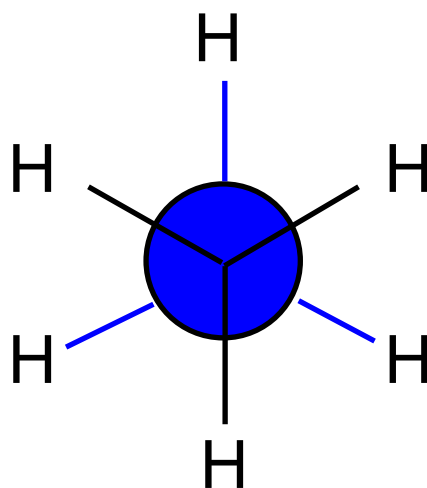
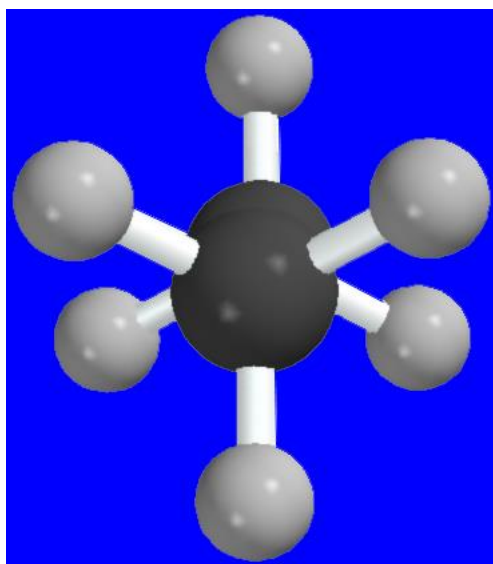
Conformazione eclissata

Etano

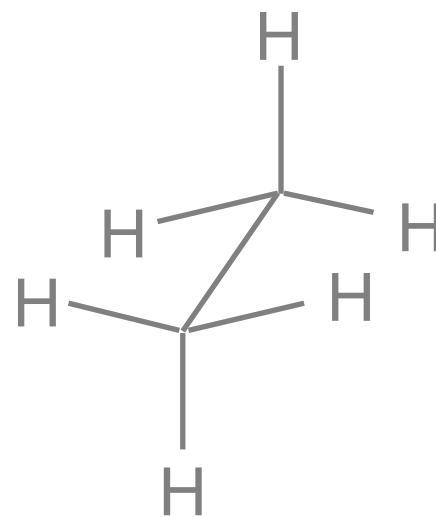


Conformazione sfalsata

Proiezioni dell'etano in conformazione sfalsata

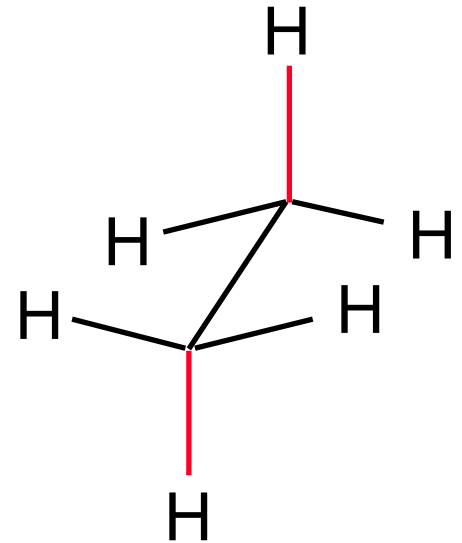
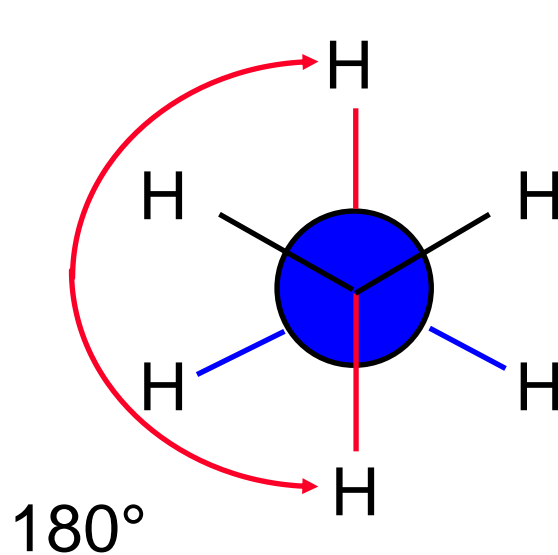
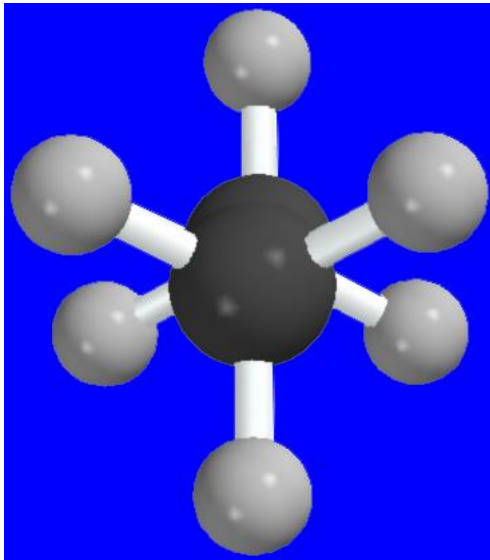


Proiezioni di Newman



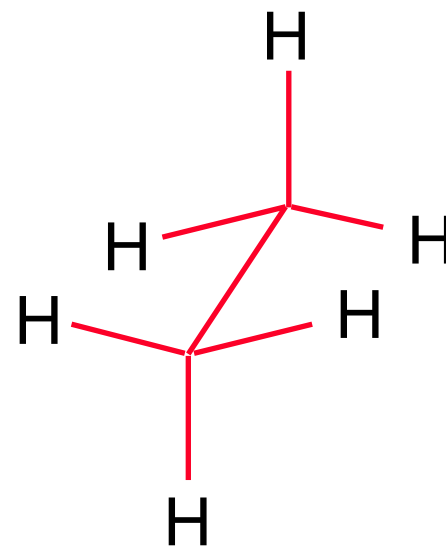
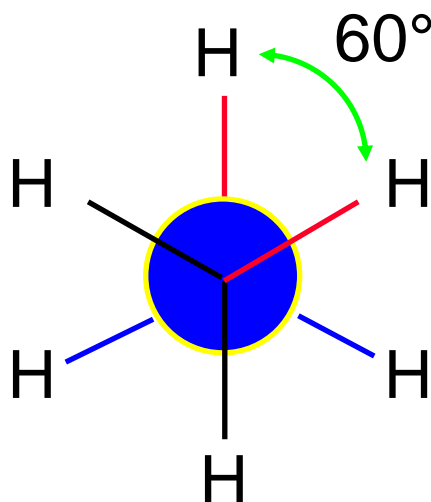
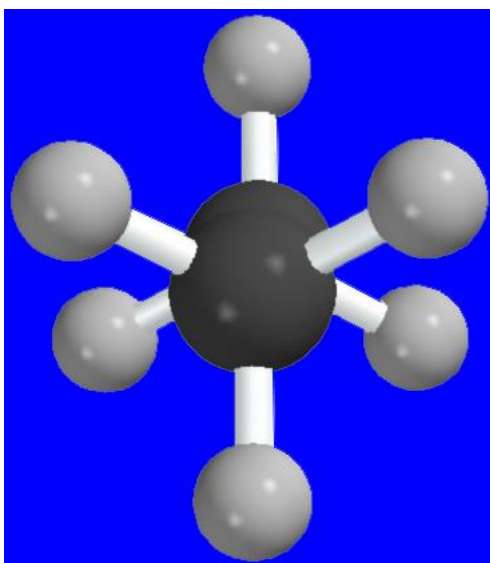
Proiezioni a
cavalletto

Relazioni ANTI fra gli atomi di idrogeno



Due legami sono in ANTI quando formano un angolo di 180°

Relazioni *GAUCHE* fra gli atomi di idrogeno

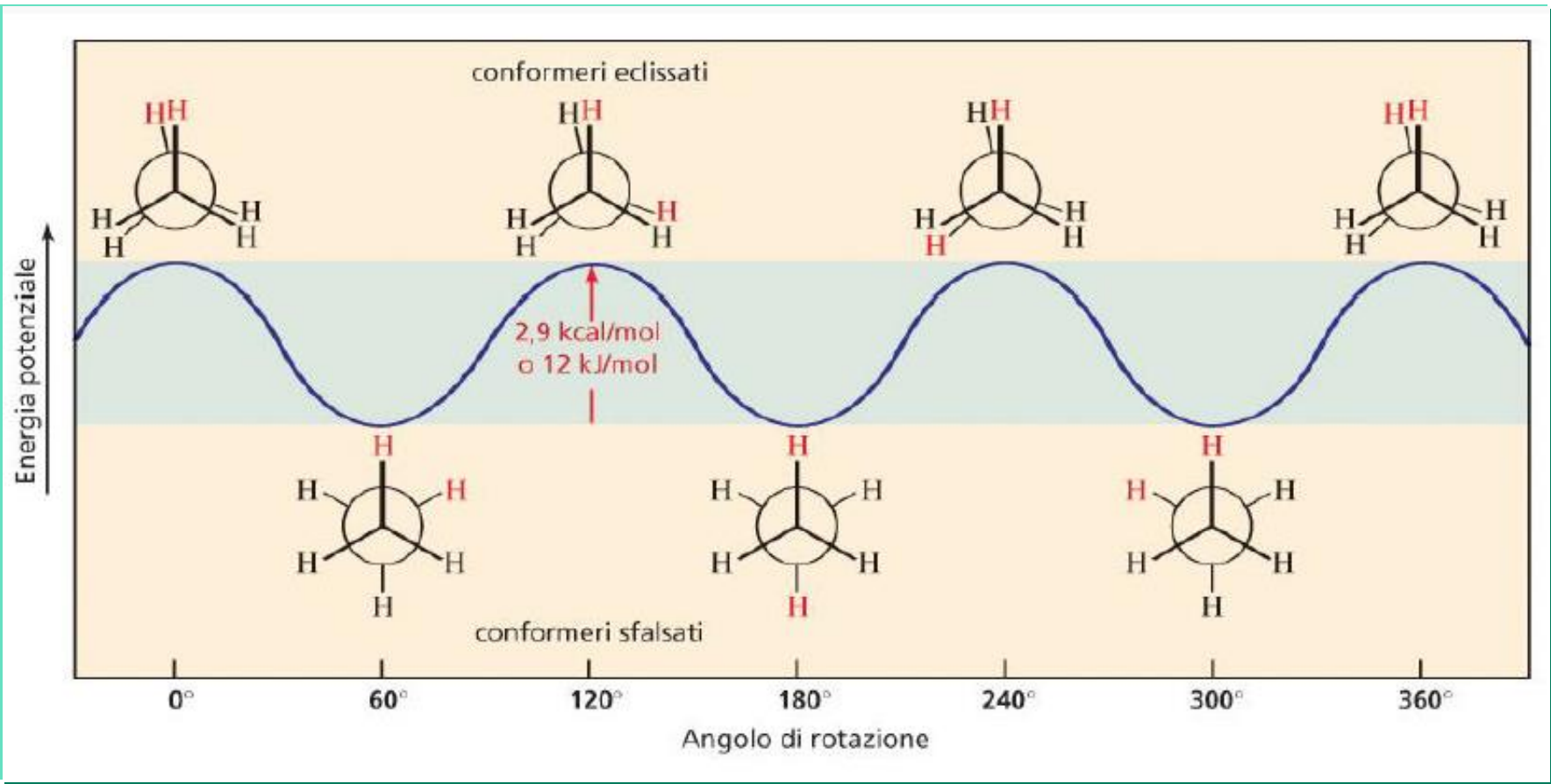


Due legami sono in *GAUCHE* quando formano un angolo di 60°

Nota bene:

- I termini **anti** e **gauche** si applicano solo a quei legami (o gruppi) presenti su carboni adiacenti e solo a conformazioni sfalsate

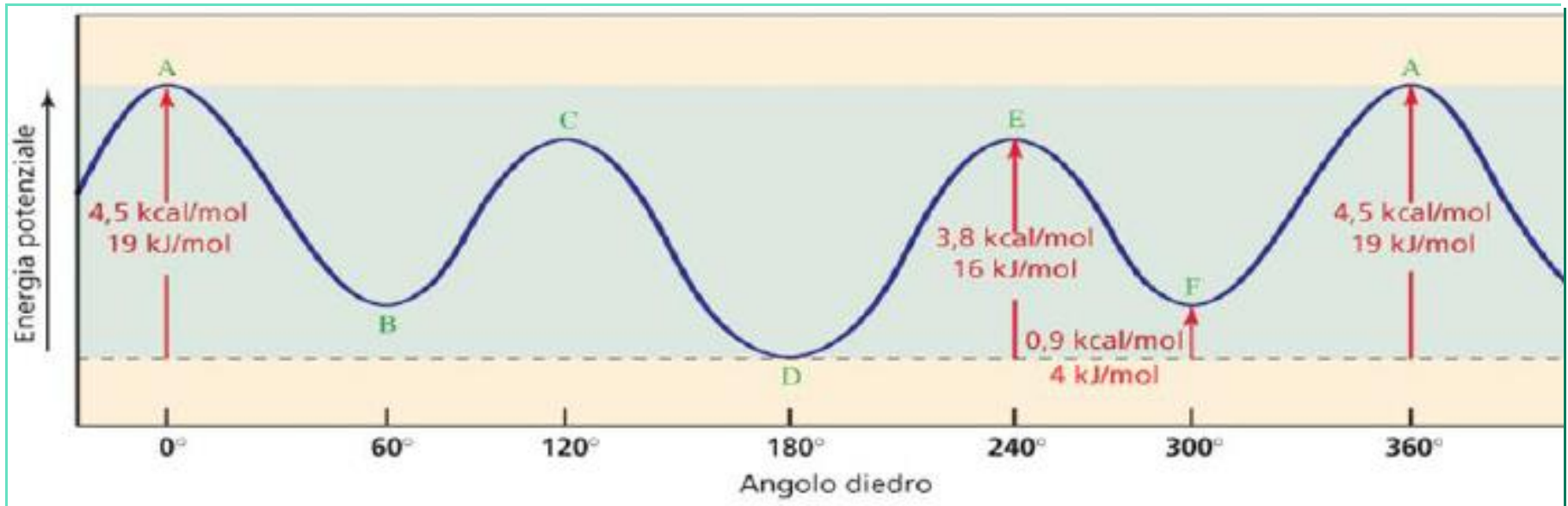
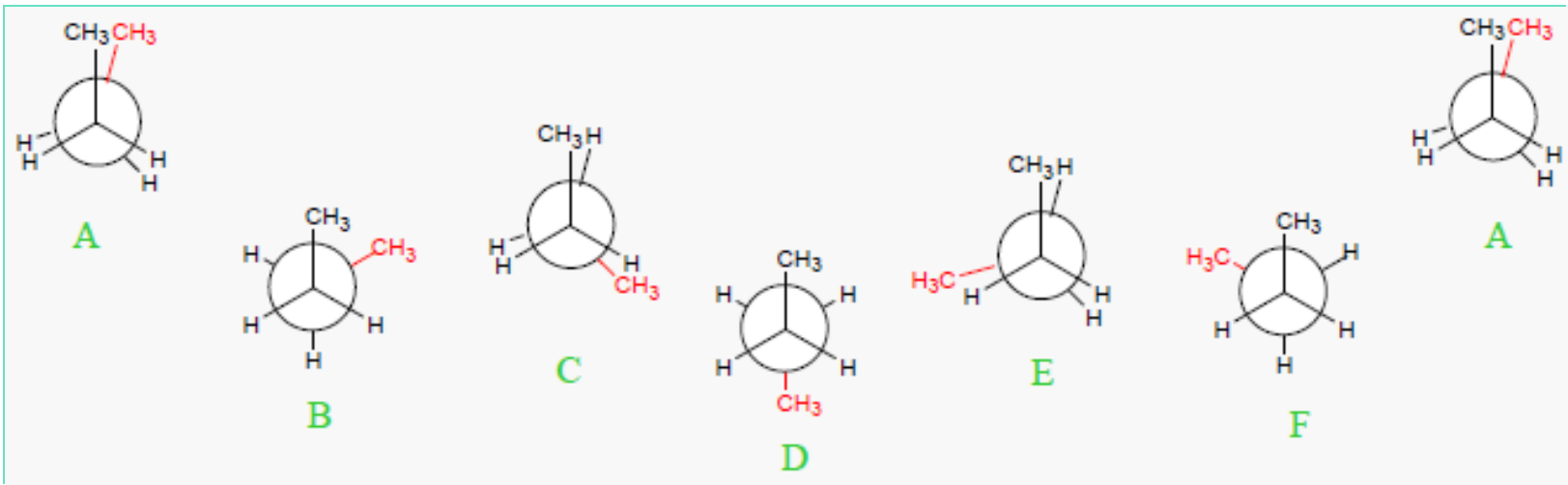
Analisi conformazionale dell'etano

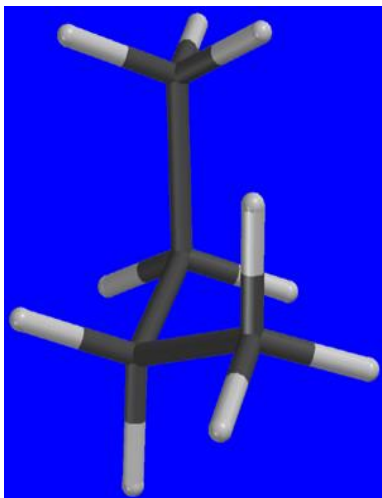


Tensione torsionale

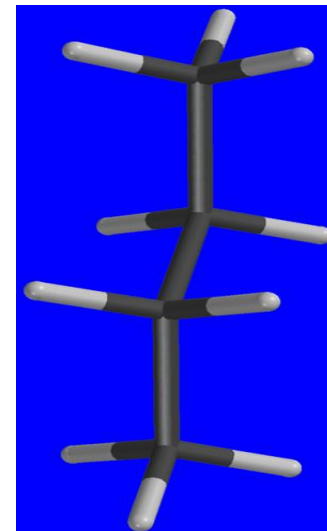
- La conformazione eclissata dell'etano è 12 kJ/mol meno stabile di quella sfalsata.
- La conformazione eclissata è destabilizzata dalla **tensione torsionale**.
- La tensione torsionale è la destabilizzazione che si origina da legami eclissati.

Analisi conformazionale del butano

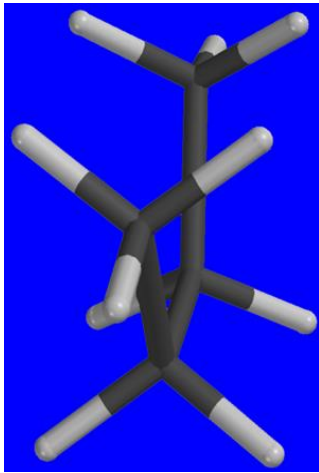




Tensioni steriche

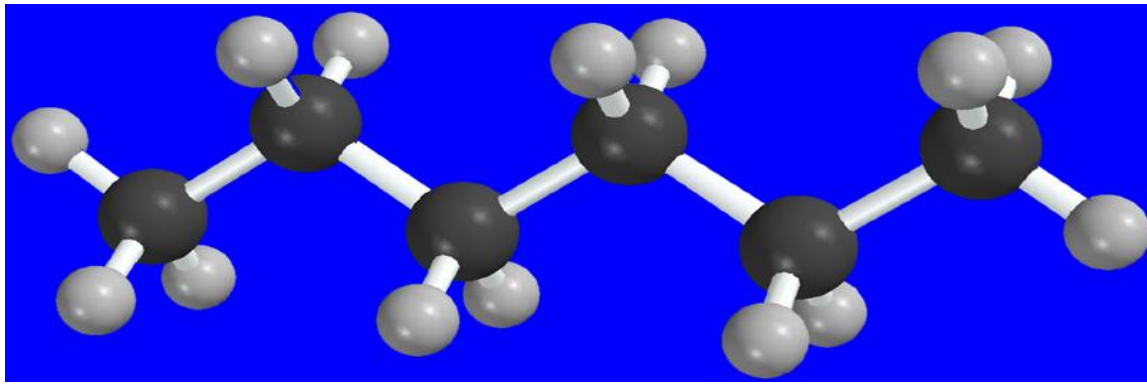


- La conformazione gauche del butano è 3 kJ/mol meno stabile di quella anti.
- La conformazione gauche è destabilizzata da tensioni steriche, o tensioni di van der Waals, che si originano quando atomi o gruppi atomici voluminosi sono troppo vicini nello spazio.



- La conformazione del butano in cui i due metili terminali si eclissano l'uno con l'altro è la meno stabile fra tutte le conformazioni.
- Questa è destabilizzata sia da tensioni torsionali (legami eclissati) sia da tensioni steriche (o di van der Waals).

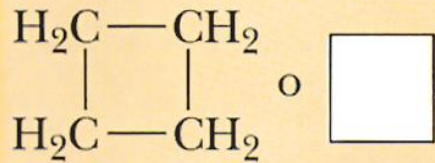
Conformazioni di alcani a catena lineare



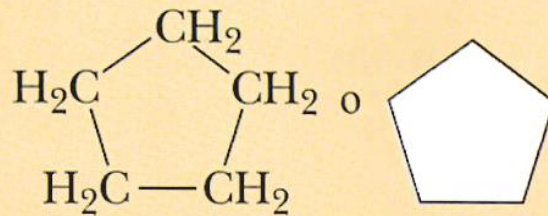
La conformazione più stabile degli alcani non ramificati è quella che prevede tutti gli atomi di carbonio in ANTI fra loro

CICLOALCANI

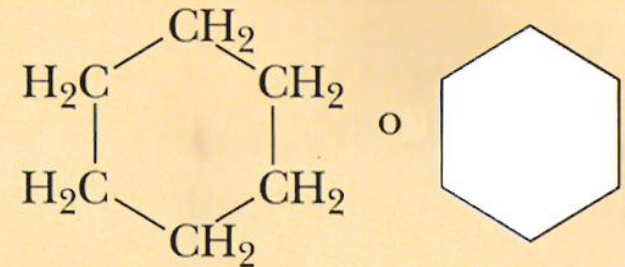
Un cicloalcano è un alcano con struttura ciclica (non ha carboni terminali)



ciclobutano



ciclopentano



cicloesano



I cicloalcani hanno formula generale



Hanno un difetto di idrogeno (2H) rispetto agli alcani

- I cicloalcani hanno forma di poligoni regolari
- La distorsione degli angoli di legame da 109.5° comporta una tensione angolare nei cicloalcani, tranne che nel ciclopentano (**tensione angolare \rightarrow fattore destabilizzante**)
- Oggi sappiamo che i cicloalcani non sono planari.

Classificazione delle tensioni

- *Tensione torsionale* -
è generata quando ci sono atomi eclissati
- *Tensione di van der Waals (o tensione sterica)* -
è generata quando ci sono atomi o gruppi atomici troppo vicini
- *Tensione angolare* -
è generata quando si ha distorsione degli angoli di legame dai valori normali

Ciclopropano

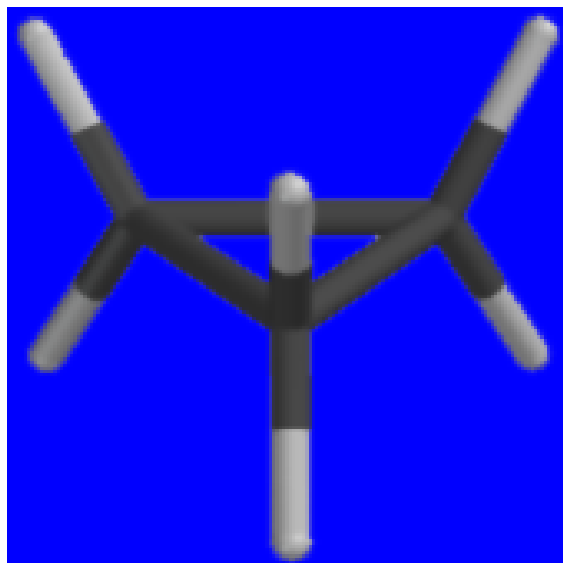


Figura 2.6

(a) Sovrapposizione degli orbitali sp^3 in un normale legame σ . (b) Sovrapposizione degli orbitali sp^3 nel ciclopropano.

a.

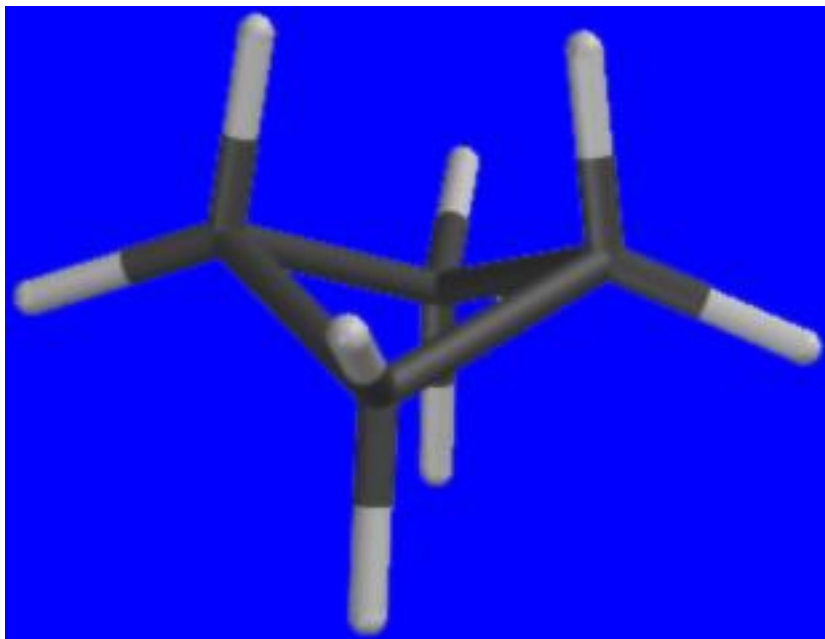


b.



Tipo di tensioni presenti:

- Tensione angolare
(angoli di legame C-C-C = 60°)
- Tensione torsionale
(tutti gli atomi di idrogeno sono eclissati)

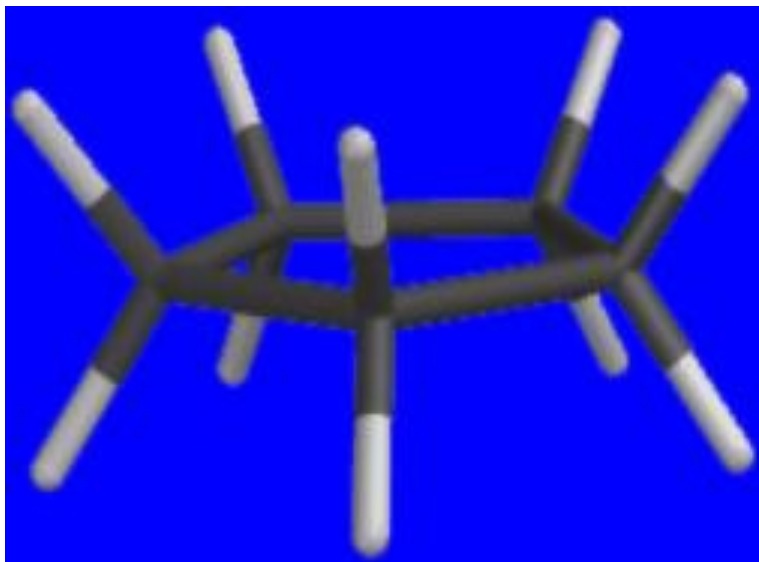


Ciclobutano

Tipo di tensioni presenti:

- Tensione angolare (angoli di legame $C-C-C=90^\circ$)
- Tensione torsionale

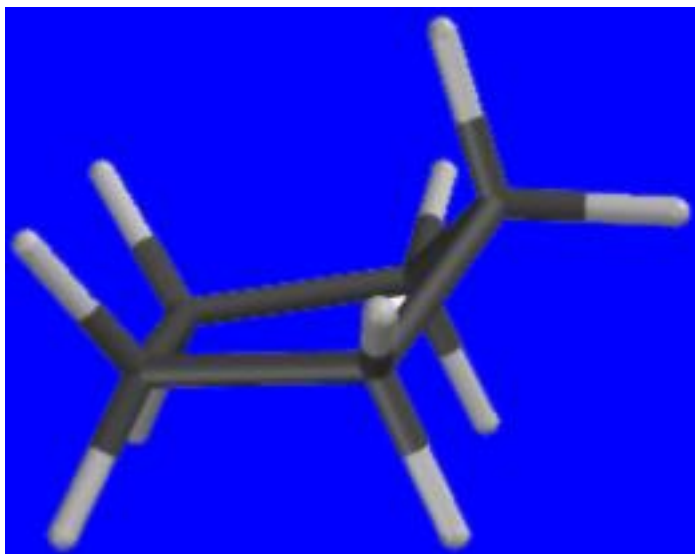
La conformazione non planare porta ad un abbassamento della tensione torsionale



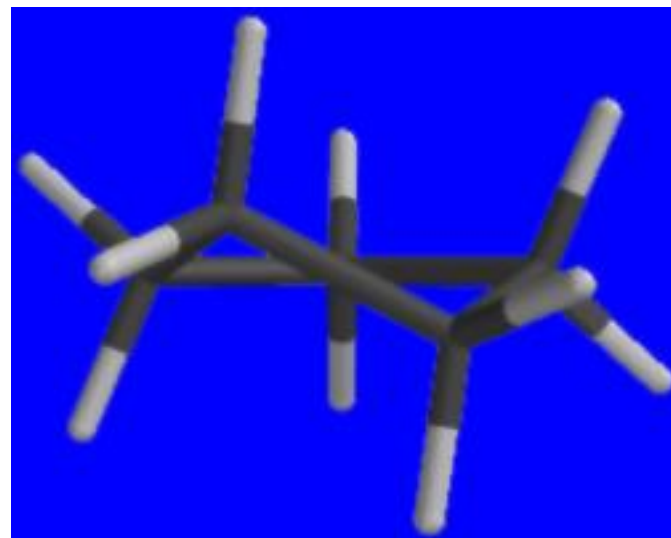
Ciclopentano

In una conformazione
perfettamente planare, tutti gli
atomi di H sono eclissati
→ si genera tensione torsionale

Conformazioni non planari del ciclopentano



Conformazione
"A busta"

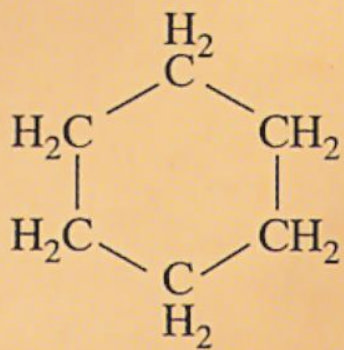


Mezza-sedia
(o forma "Twisted")

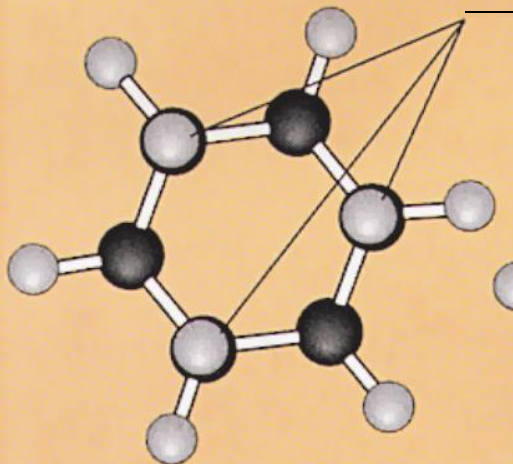
Queste due conformazioni hanno energia equivalente
e si interconvertono fra loro rapidamente

Conformazioni del cicloesano

Cicloesano



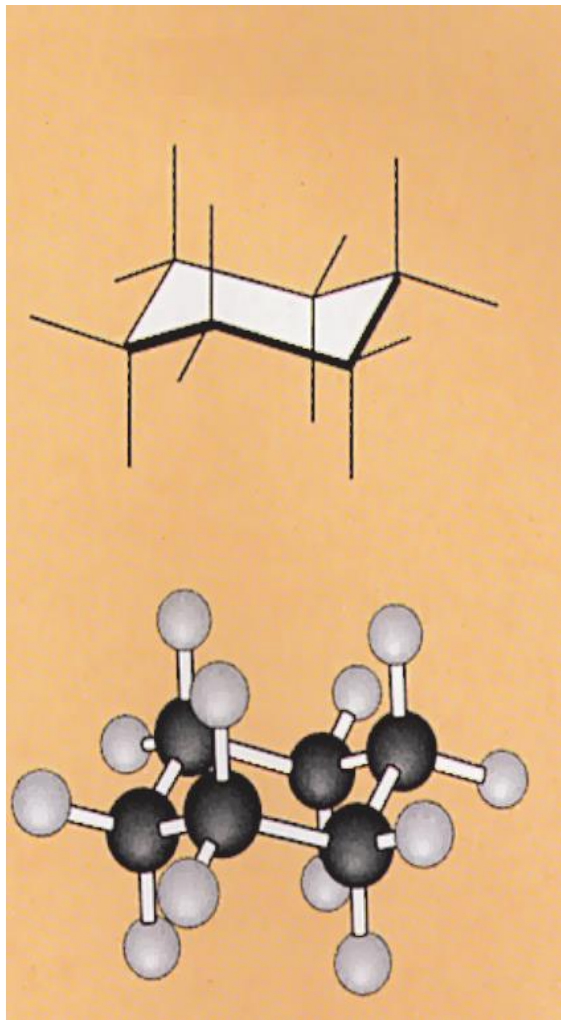
Formula di
struttura



Idrogeni
visti
dall'alto

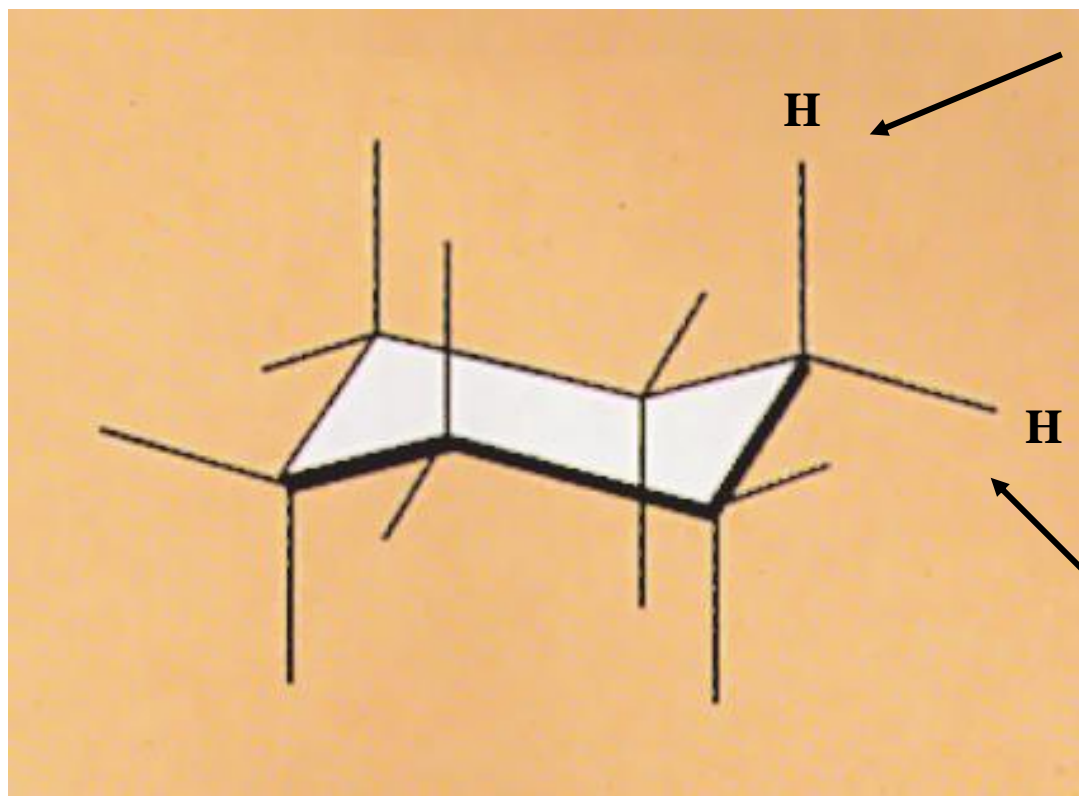
Vista dall'alto

Non è planare



Vista laterale

Conformazione a sedia: la più stabile



Legame assiale

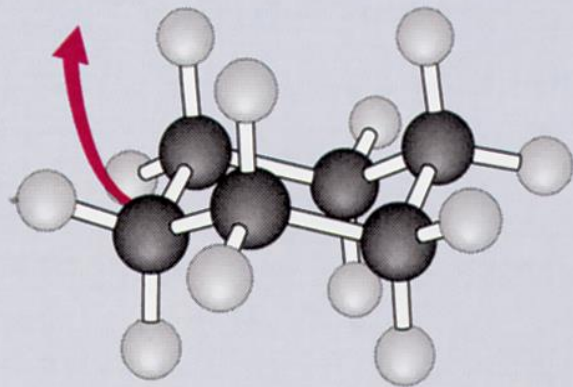
Legame equatoriale

Tutti gli angoli tra i legami sono di 109.5°

Tutti gli atomi di idrogeno sono sfalsati

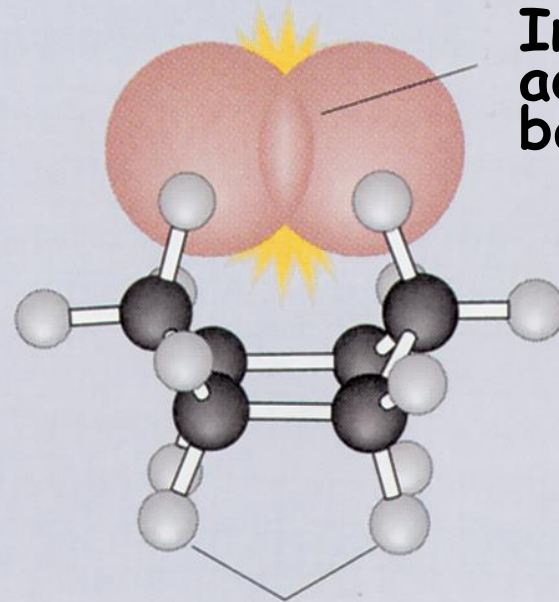
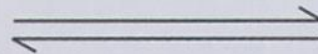
La rotazione intorno a legami C-C porta ad altre conformazioni

Torci questo C verso l'alto



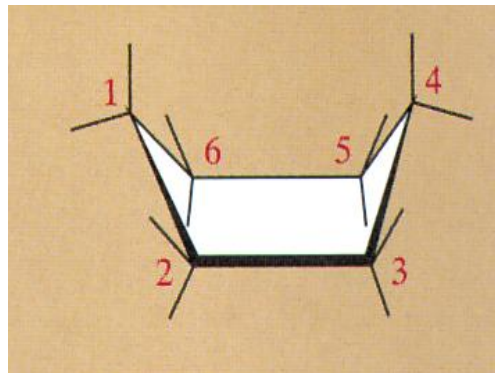
99.99%

6.5 Kcal/mol

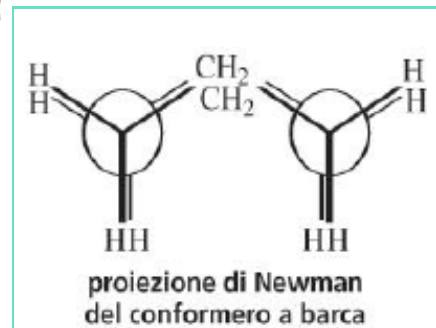


Interazione ad asta di bandiera

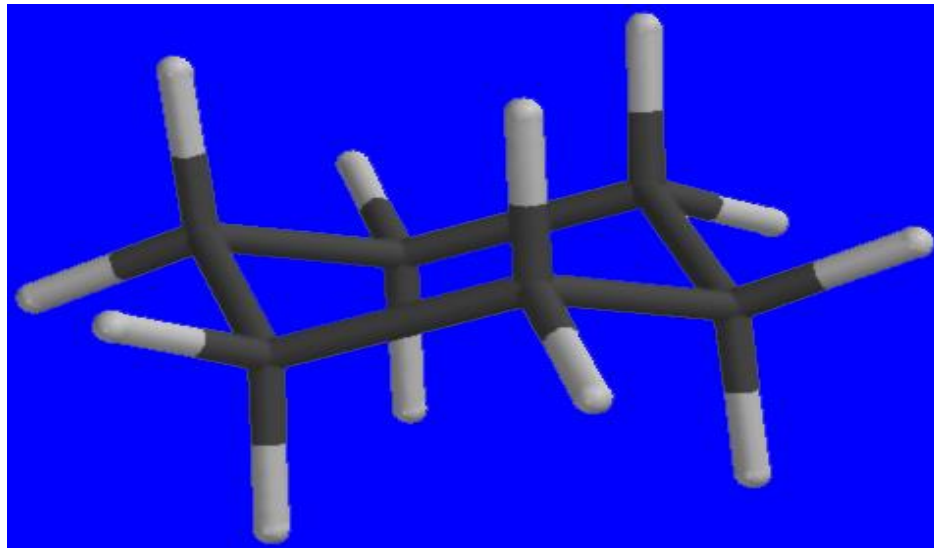
Conformazione del cicloesano "a barca"



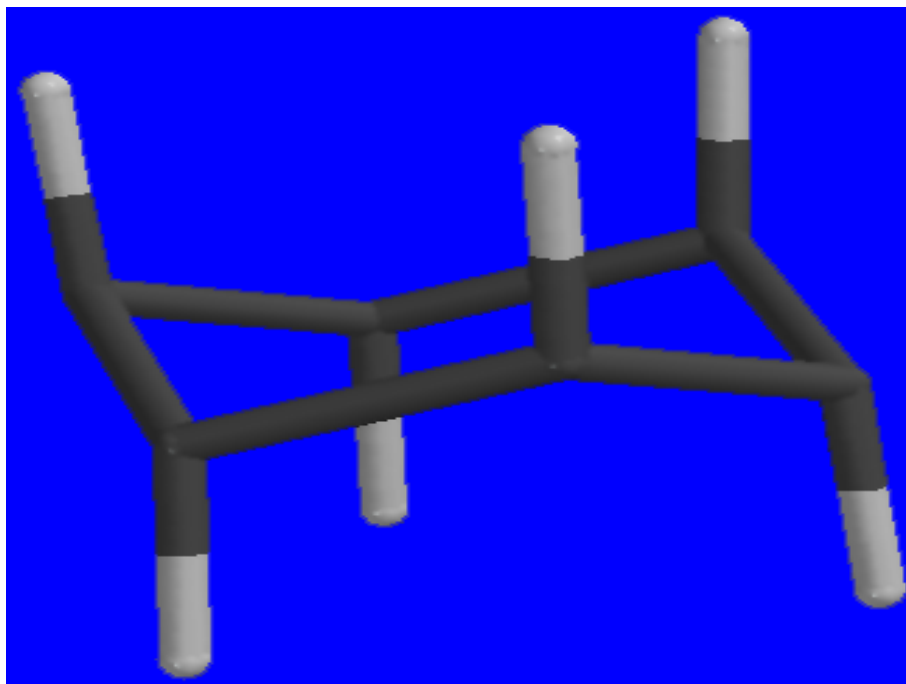
Idrogeni eclissati



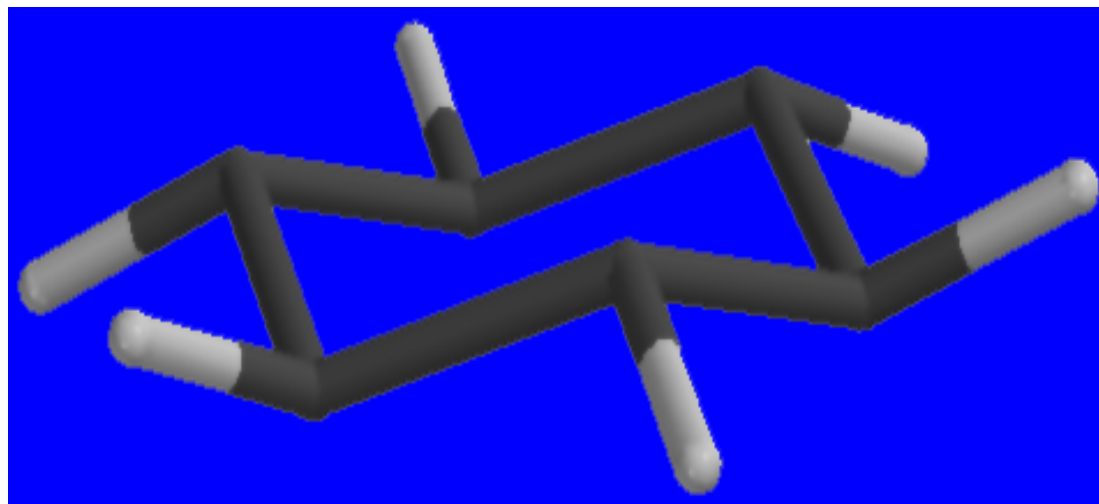
**I 12 atomi di H nel
cicloesano possono
essere divisi in 2
classi:**



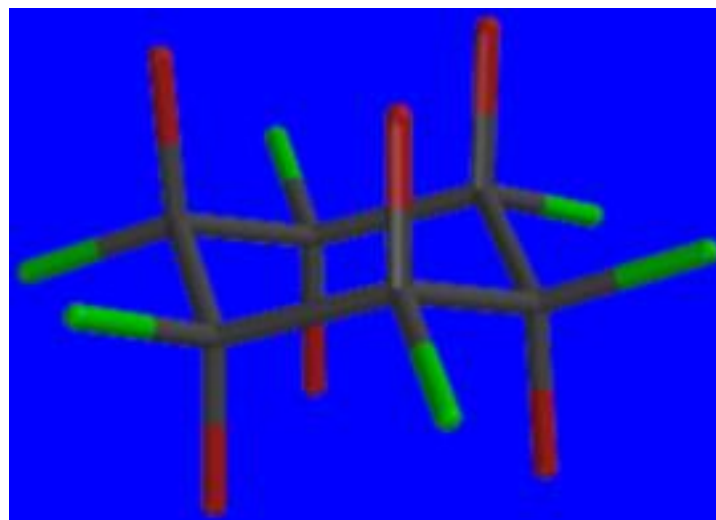
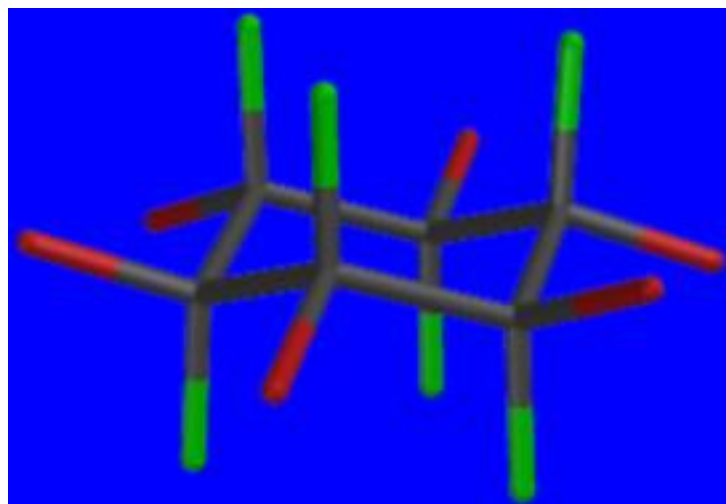
**6 H assiali,
che puntano alternatamente verso
l'alto e verso il basso**



**I 6 idrogeni equatoriali giacciono nel
"piano medio" della molecola**



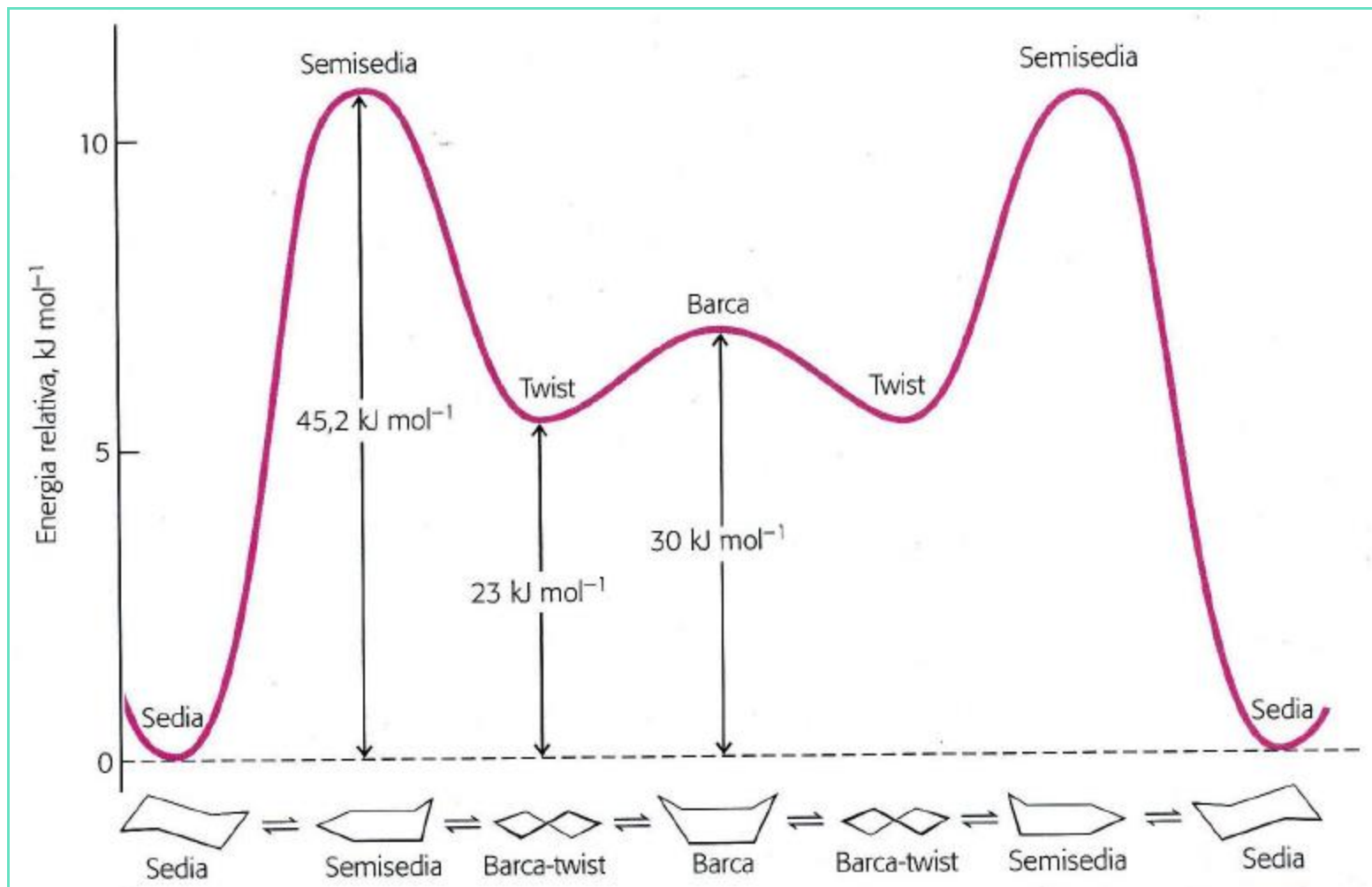
Interconversione fra le due conformazioni a sedia nel cicloesano



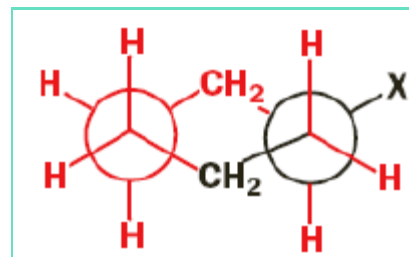
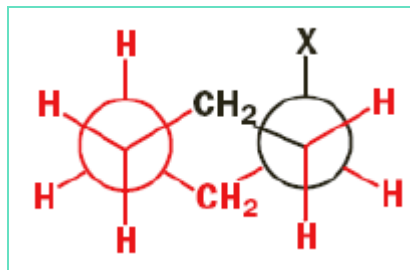
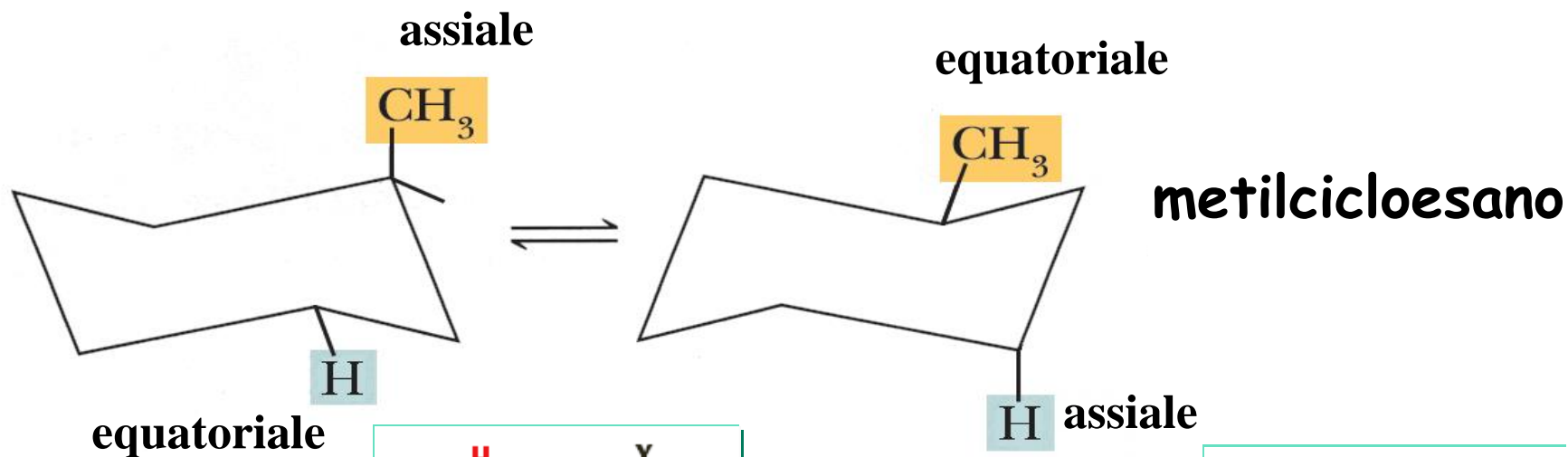
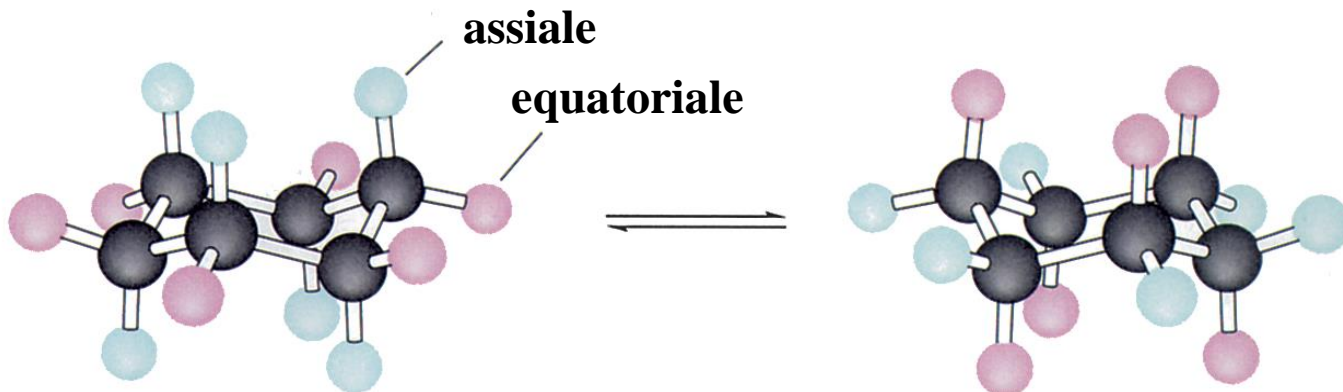
Il processo di interconversione è rapido
(energia di attivazione = 45 kJ/mol, circa 11 kcal/mol)

*Tutti i legami assiali diventano equatoriali
e viceversa*

Diagramma dell'energia potenziale per il cicloesano



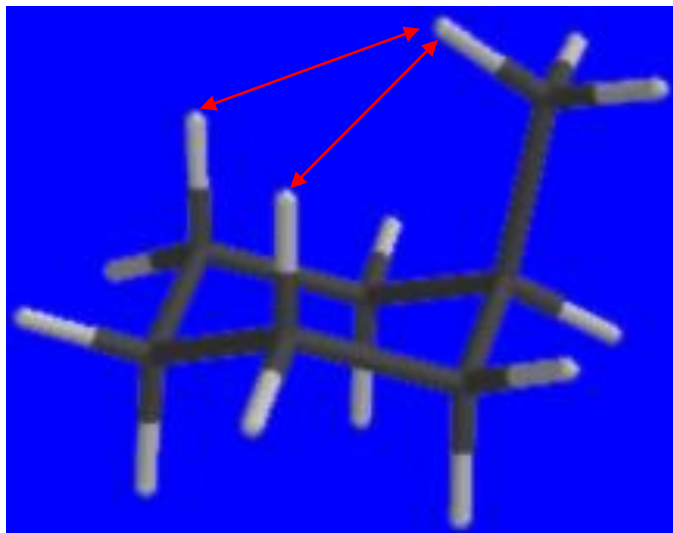
Interconversione tra le due conformazioni a sedia



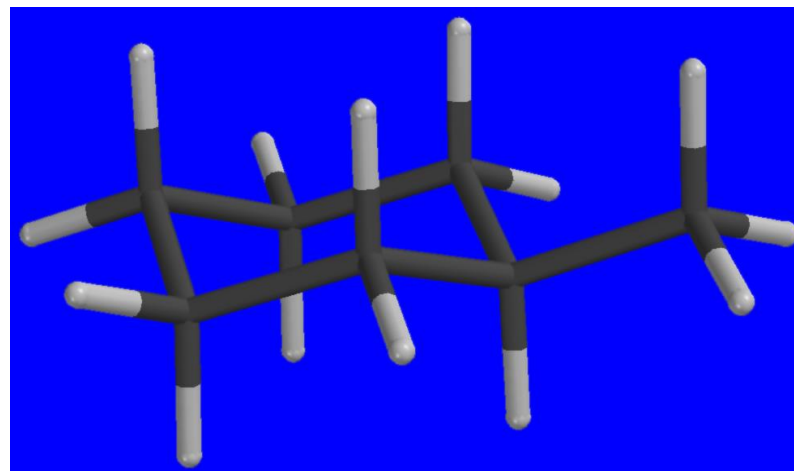
Generalizzando...

- La conformazione più stabile per il cicloesano è quella detta "a sedia".
- Nel caso di un cicloesano sostituito, è preferita quella conformazione "a sedia" in cui il gruppo sostituyente è in posizione equatoriale.

Equilibrio conformationale nel metil-cicloesano



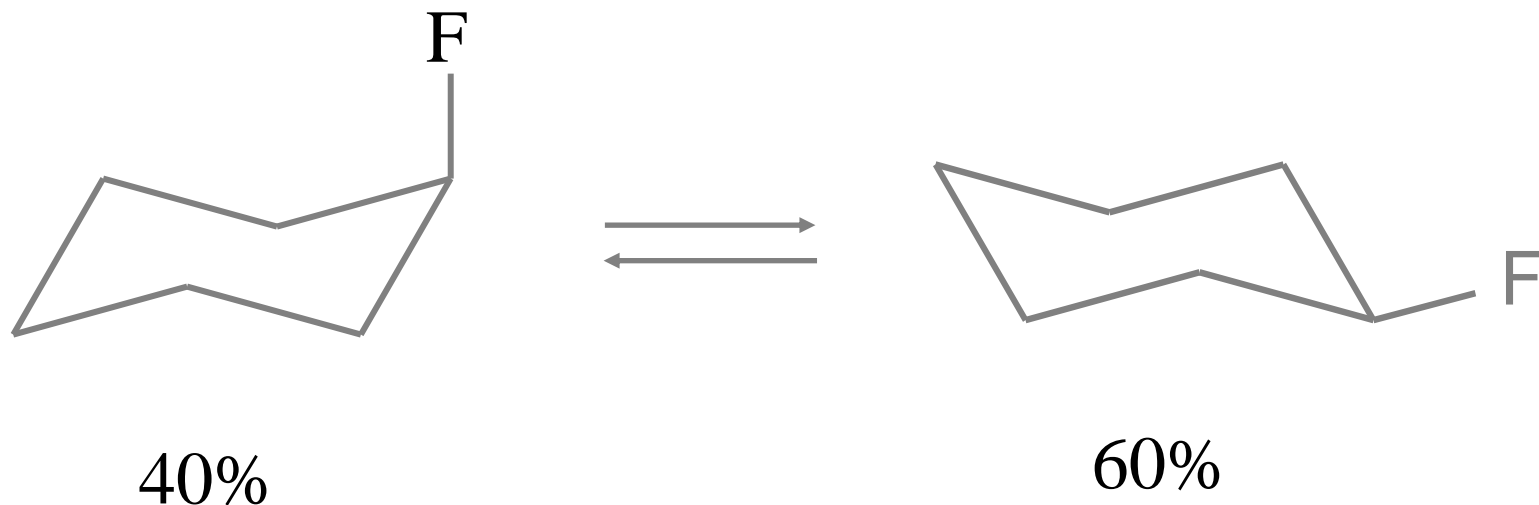
5%



95%

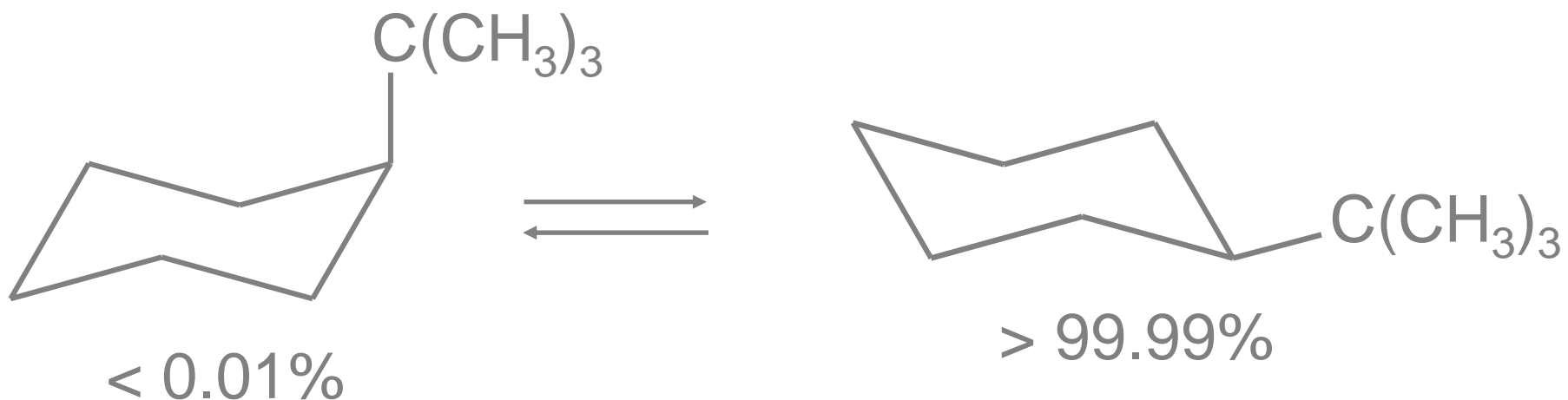
Nella conformazione in cui il metile è assiale, abbiamo **interazioni 1,3-diassiali**, destabilizzanti

Equilibrio conformazionale nel fluorocicloesano



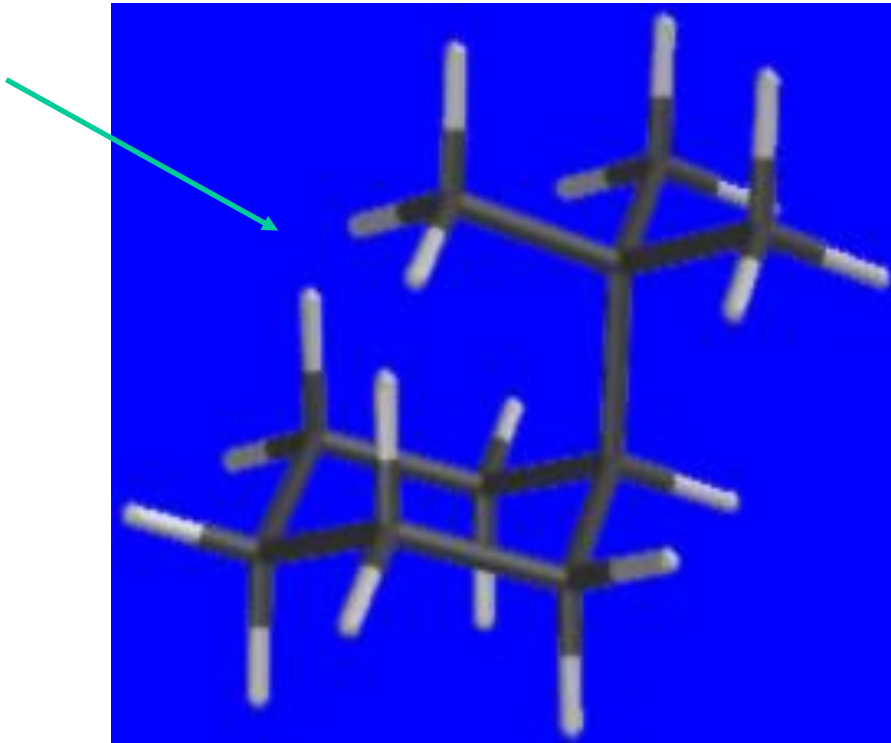
La posizione dell'equilibrio è funzione delle dimensioni (ingombro sterico) del sostituente

Equilibrio conformazionale nel *t*-butilcicloesano



L'ingombro sterico è molto pronunciato nel caso del gruppo *tert*-butile

tert-butilcicloesano



Con il *tert*-butile in posizione assiale, le interazioni 1,3-diassiali sono fortemente destabilizzanti

Cicloalcani di-sostituiti

- I cicloalcani disostituiti possono esistere sotto forma di **STEREOISOMERI**

Isomeri

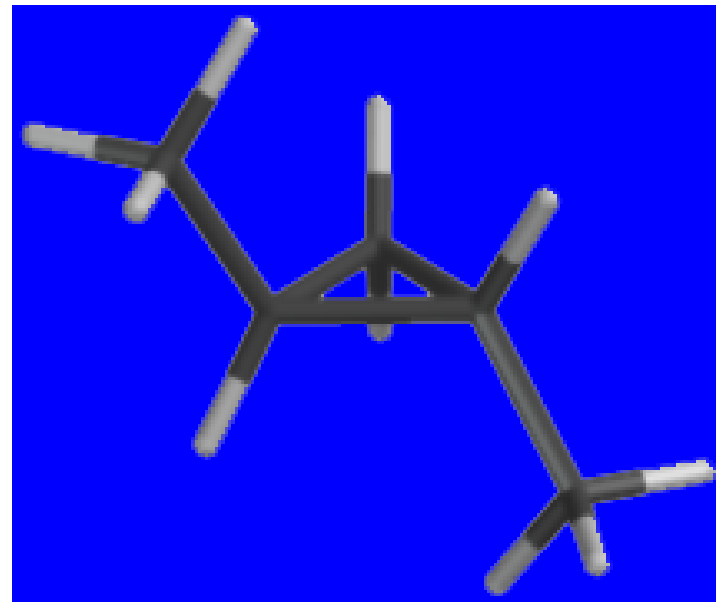
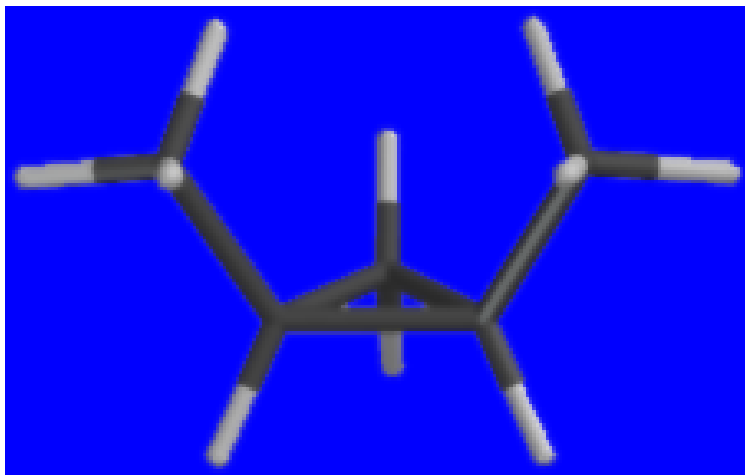
```
graph TD; A[Isomeri] --- B[Isomeri costituzionali]; A --- C[Stereoisomeri]
```

Isomeri costituzionali

Stereoisomeri

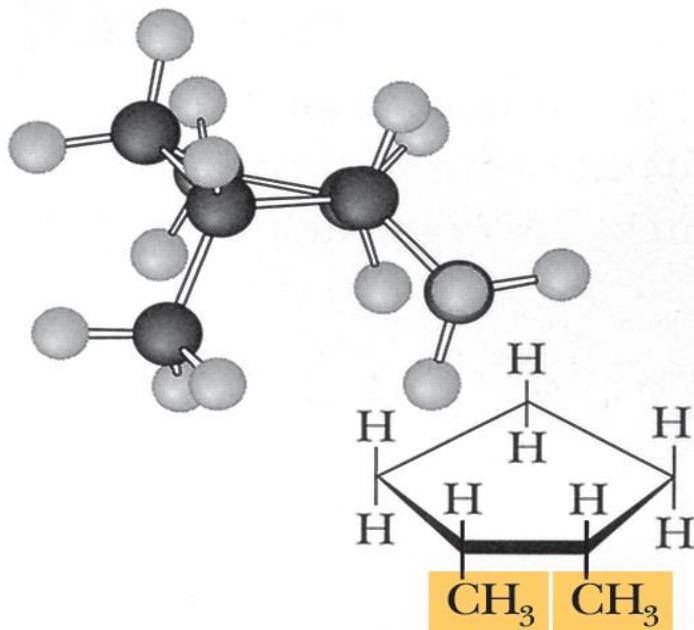
Gli stereoisomeri sono composti che presentano la stessa costituzione, ma differiscono per l'arrangiamento nello spazio di atomi o gruppi atomici

1,2-Dimetilciclopropano

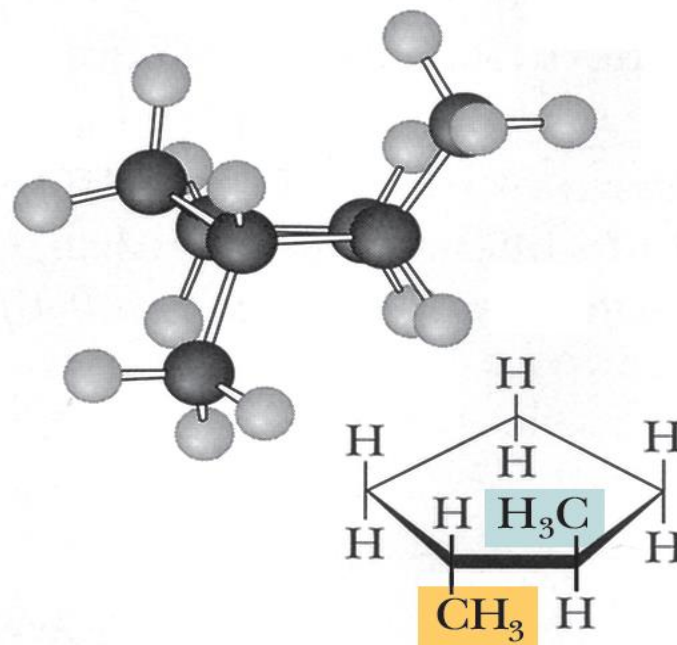


Esistono due molecole che corrispondono al nome di 1,2-dimetilciclopropano:
l'isomero **CIS** e l'isomero **TRANS**

Isomeria cis-trans (o isomeria geometrica)



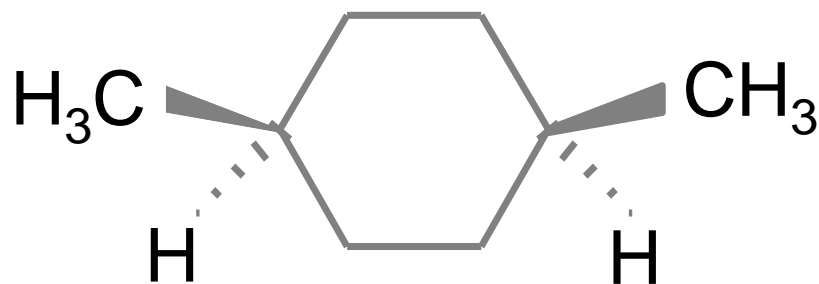
cis-1,2-dimetilciclopentano



trans-1,2-dimetilciclopentano

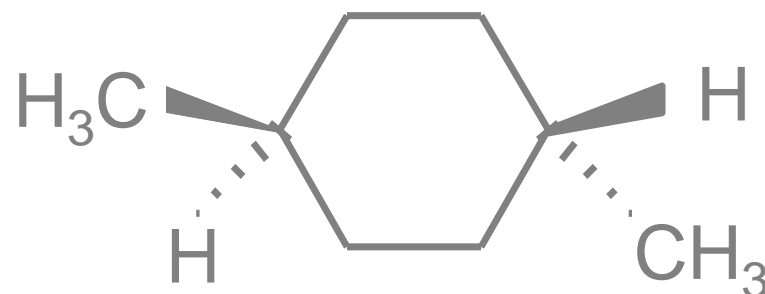
ISOMERI cis-trans sono isomeri che presentano lo stesso ordine con cui sono legati gli atomi, ma diversa disposizione nello spazio. Ciò è dovuto all'impedita rotazione intorno al legame C-C per la presenza del ciclo. Questa isomeria si ritrova anche nei composti con doppi legami C=C, gli alcheni.

Stereoisomeri dell'1,4-dimetilcicloesano



cis

5219 kJ/mol

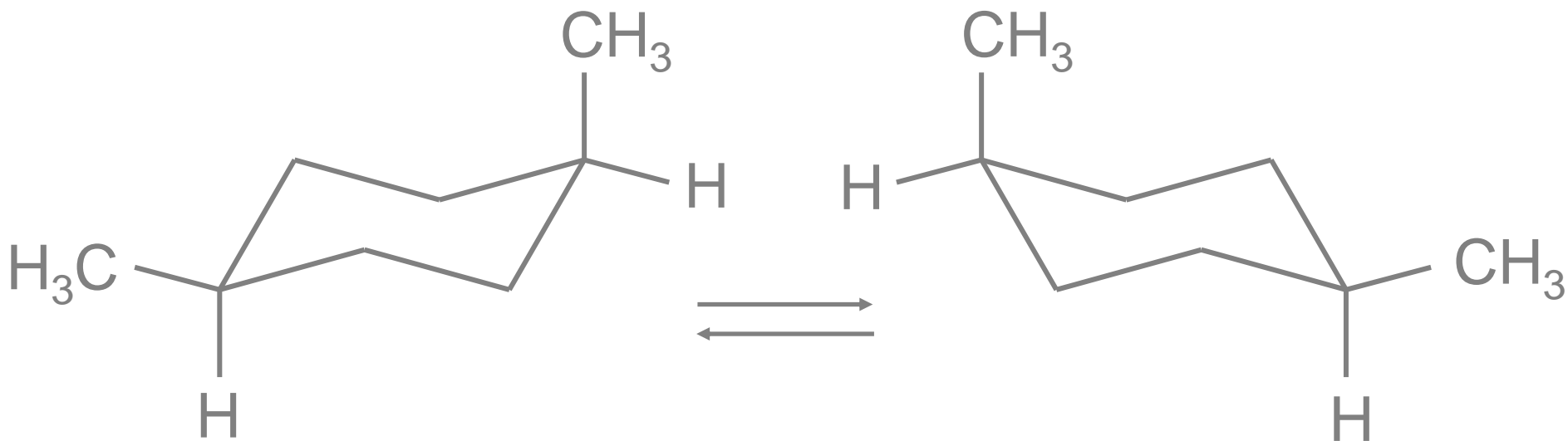


trans

5212 kJ/mol

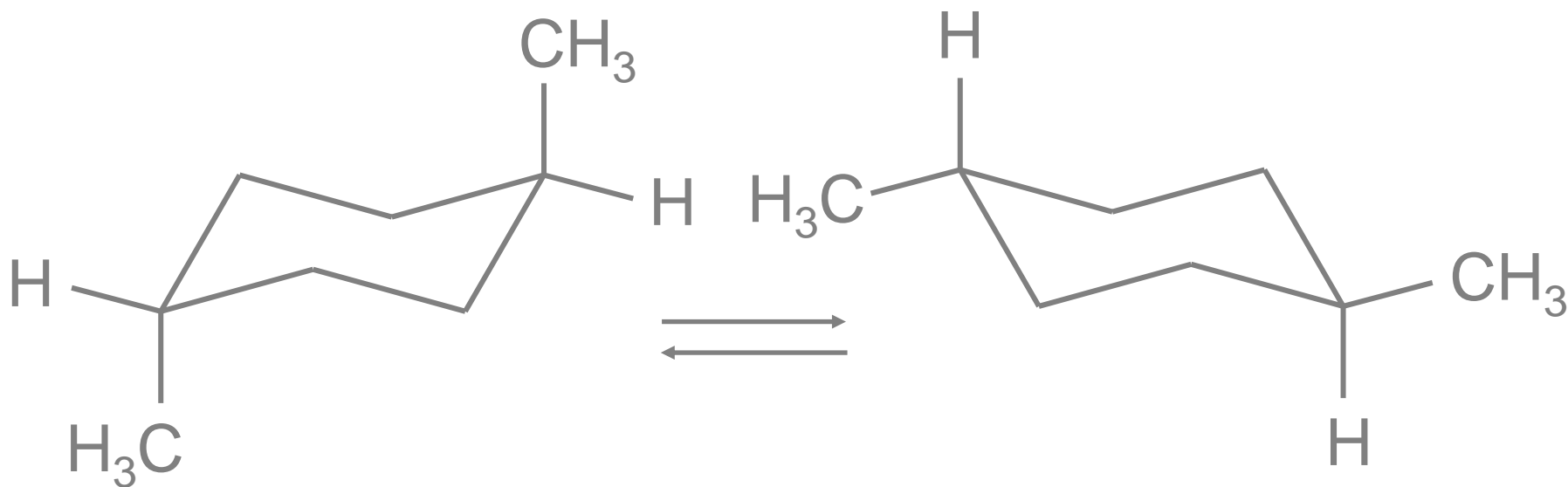
Lo stereoisomero *trans* è più stabile del *cis*; i due gruppi metili sono ben distanti fra loro

Analisi conformazionale del *cis* 1,4-dimetilcicloesano

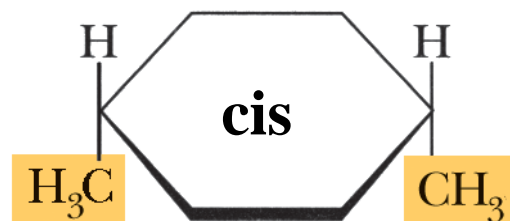
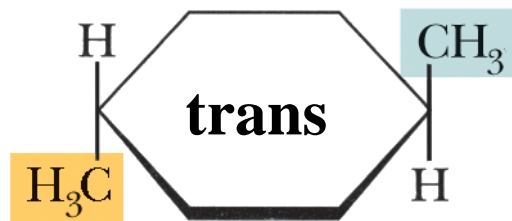


Due conformazioni equivalenti;
ognuna presenta un metile assiale ed un
metile equatoriale

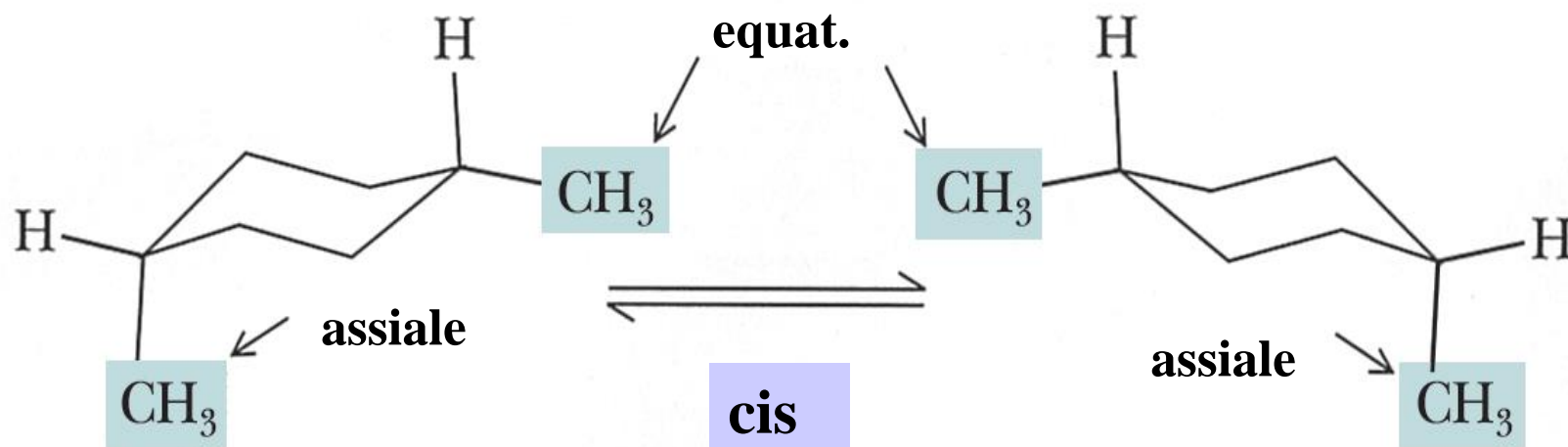
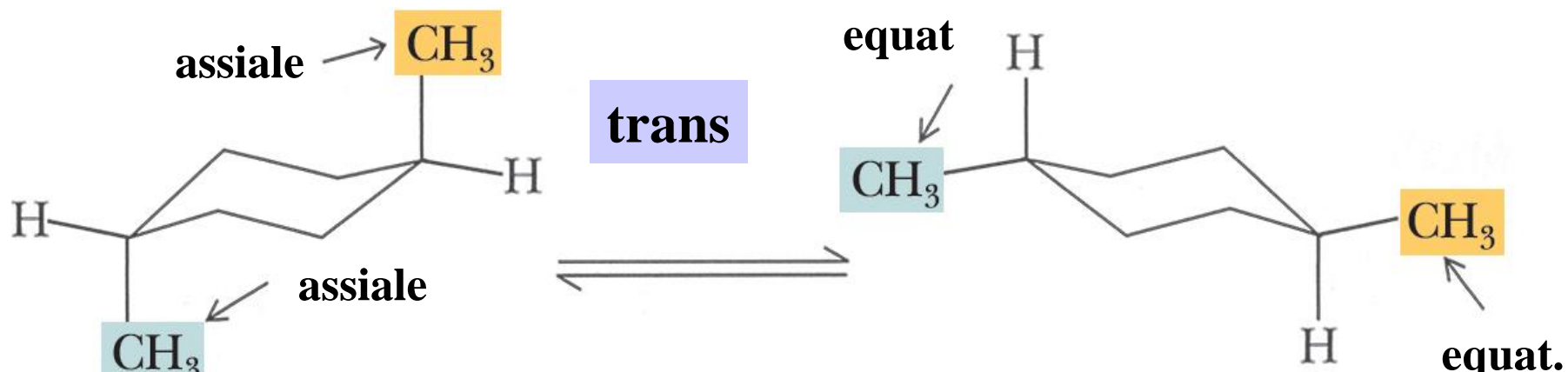
Analisi conformazionale del *trans* 1,4-dimetilcicloesano



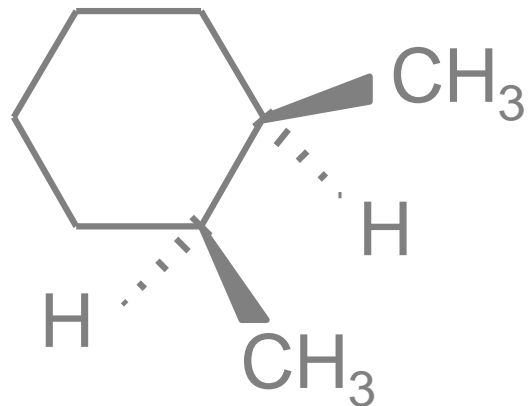
Le due conformazioni non sono equivalenti; la conformazione più stabile presenta tutti e due i metili in posizione equatoriale



1,4-dimetilcicloesano

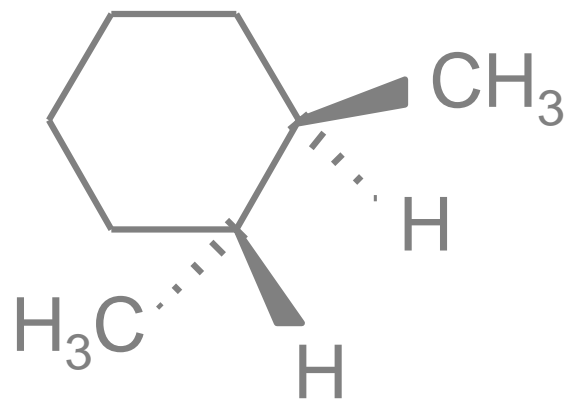


Stereoisomeri dell'1,2-dimetilcicloesano



cis

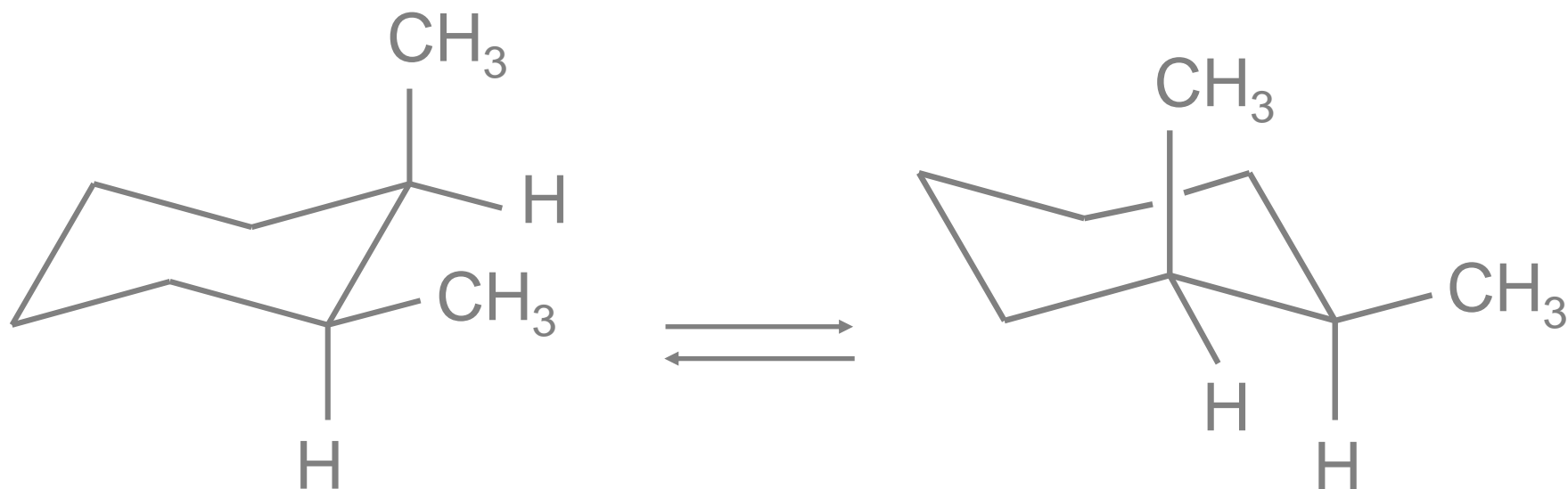
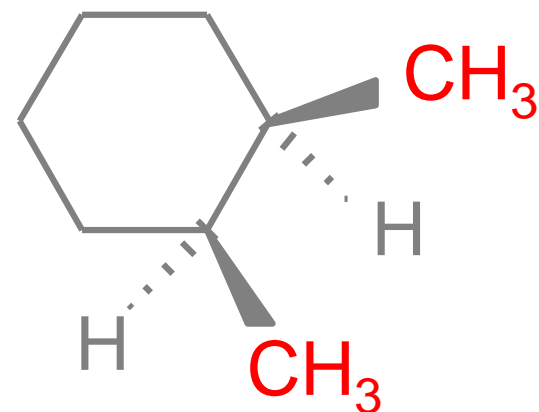
5223 kJ/mol
meno stabile



trans

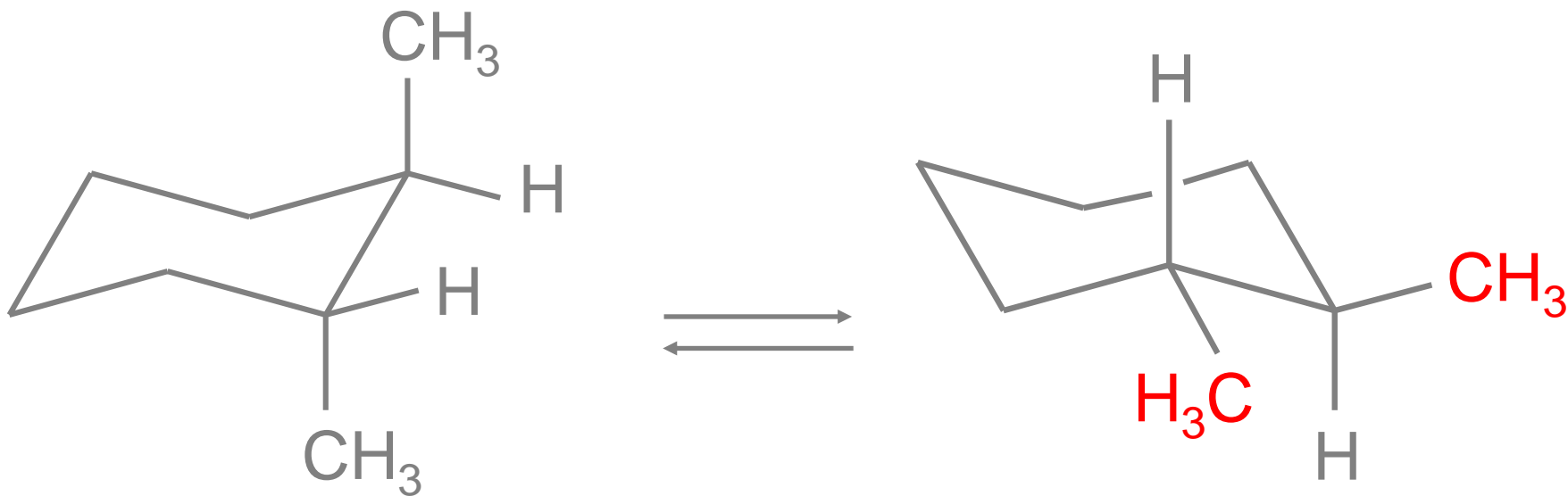
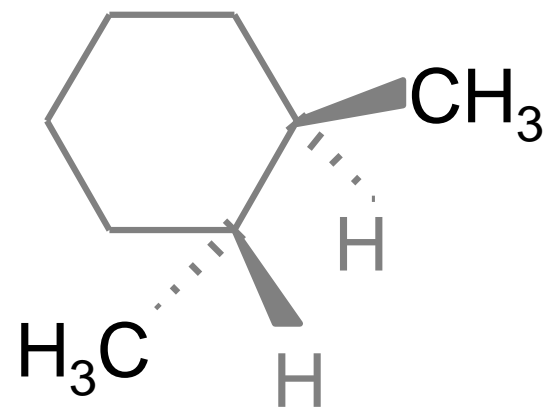
5217 kJ/mol

Analisi conformazionale del *cis*-1,2-dimetilcicloesano



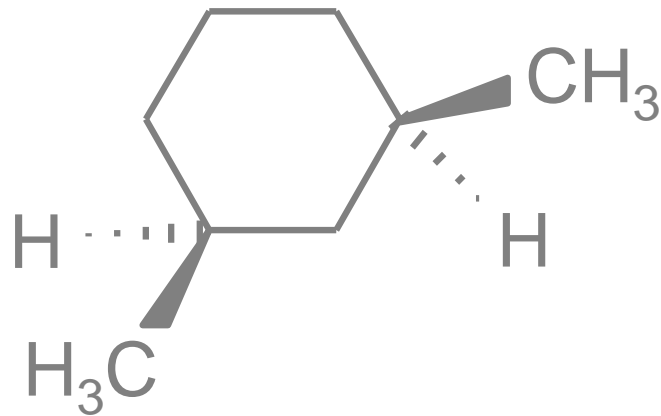
Due conformazioni equivalenti; ognuna presenta un gruppo metile in posizione assiale ed uno in equatoriale

Analisi conformazionale del *trans*-1,2-dimetilcicloesano



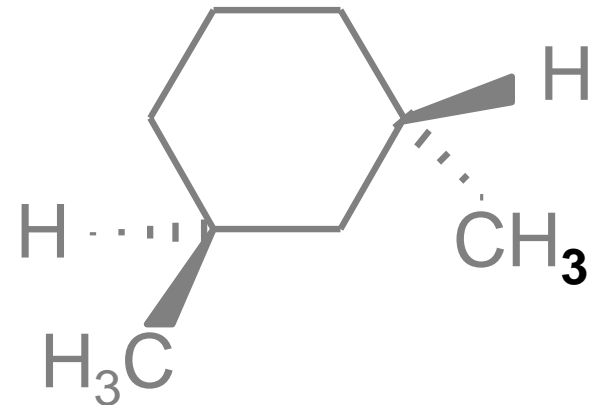
Le due conformazioni non sono equivalenti; la conformazione più stabile presenta entrambi i metili in posizione equatoriale

Stereoisomeri dell'1,3-dimetilcicloesano



cis

5212 kJ/mol



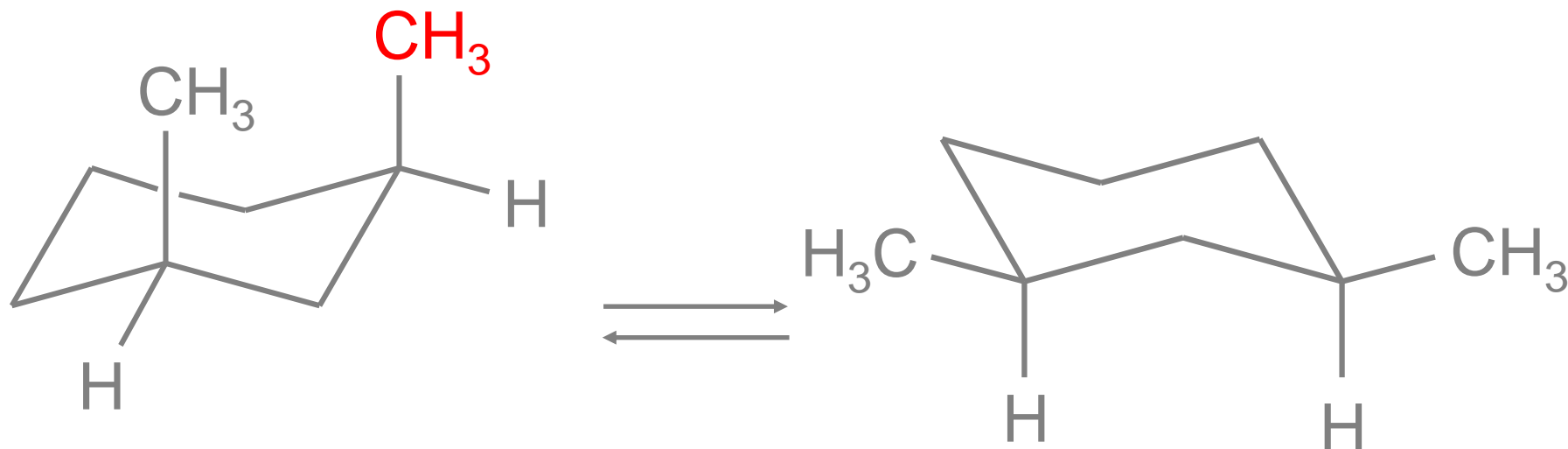
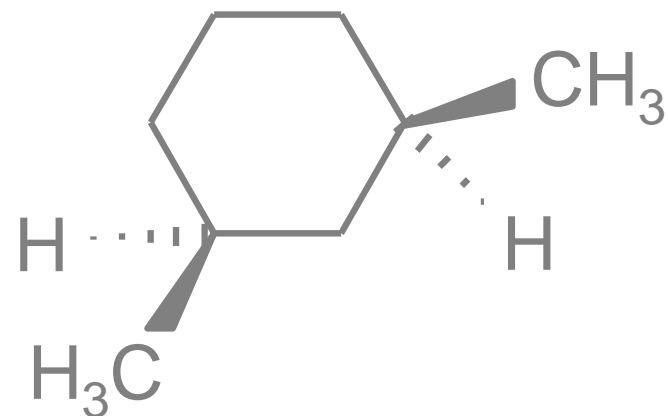
trans

5219 kJ/mol

Meno stabile

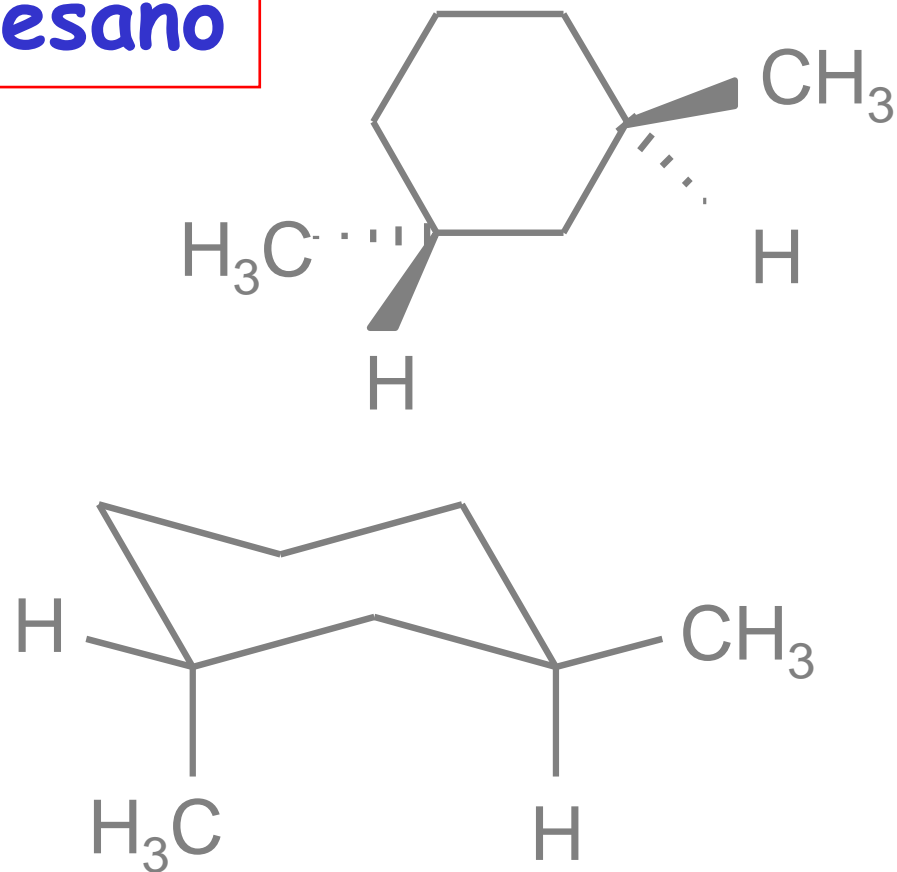
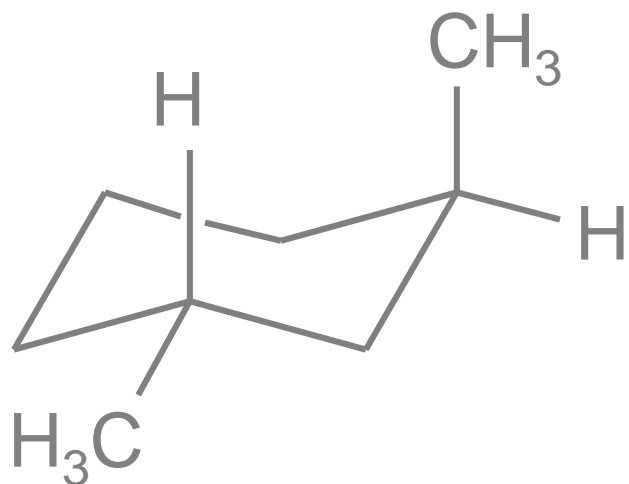
A differenza degli isomeri 1,4 e 1,2, il cis-1,3-dimetilcicloesano è più stabile dell'isomero trans

Analisi conformazionale del *cis*-1,3-dimetilcicloesano

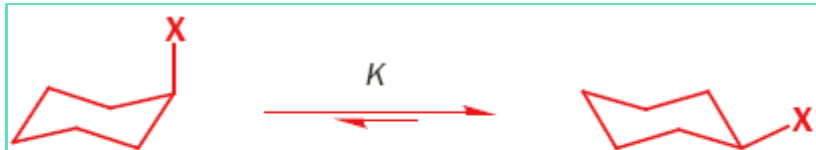


**Le due conformazioni non sono equivalenti;
la più stabile ha entrambi i metili in
posizione equatoriale**

Analisi conformazionale del *trans*-1,3-dimetilcicloesano



**Due conformazioni equivalenti;
ognuna presenta un metile assiale
ed uno in equatoriale**



$$K = \frac{\text{concentration of equatorial conformer}}{\text{concentration of axial conformer}}$$

X	Equilibrium constant, K	Energy difference between axial and equatorial conformers, kJ mol^{-1}	% with substituent equatorial
H	1	0	50
Me	19	7.3	95
Et	20	7.5	95
<i>i</i> Pr	42	9.3	98
<i>t</i> Bu	>3000	>20	>99.9
OMe	2.7	2.5	73
Ph	110	11.7	99