

CONFORMAZIONE degli ALCANI

- Le molecole organiche sono tri-dimensionali (ma le rappresentiamo spesso solo in due dimensioni, il foglio)
- La struttura tri-dimensionale influenza le proprietà fisiche e chimiche
- La **CONFORMAZIONE** disposizione 3D di atomi che deriva dalla rotazione intorno a legami semplici C-C

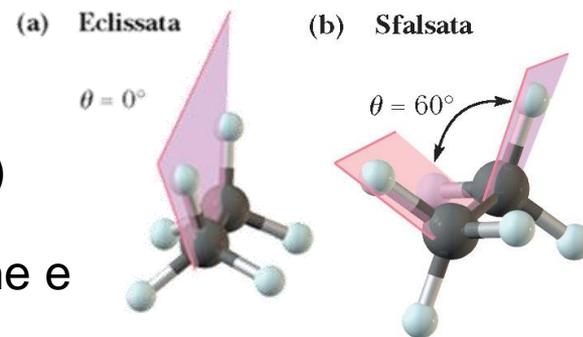
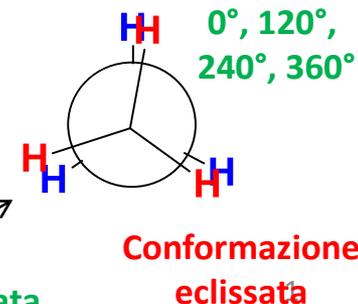
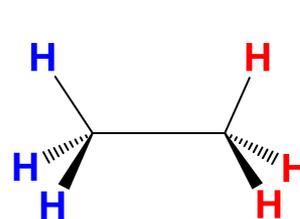
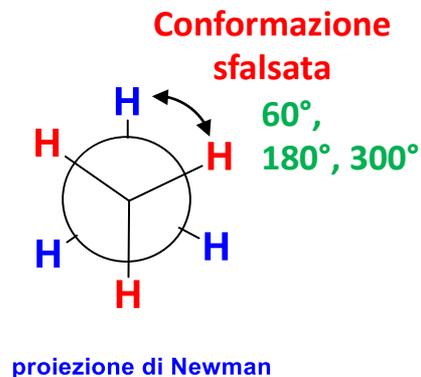
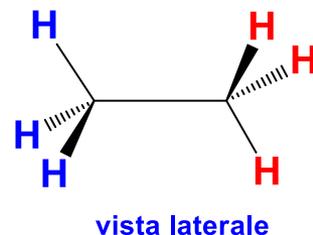
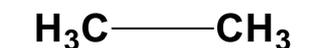


FIGURA 2.7 Angoli diedri nell'etano. (a) Una conformazione eclissata e (b) una sfalsata.

Etano



Tensione Torsionale: Tensione da interazione eclissata

Diverse ipotesi per spiegare diversa energia conformeri

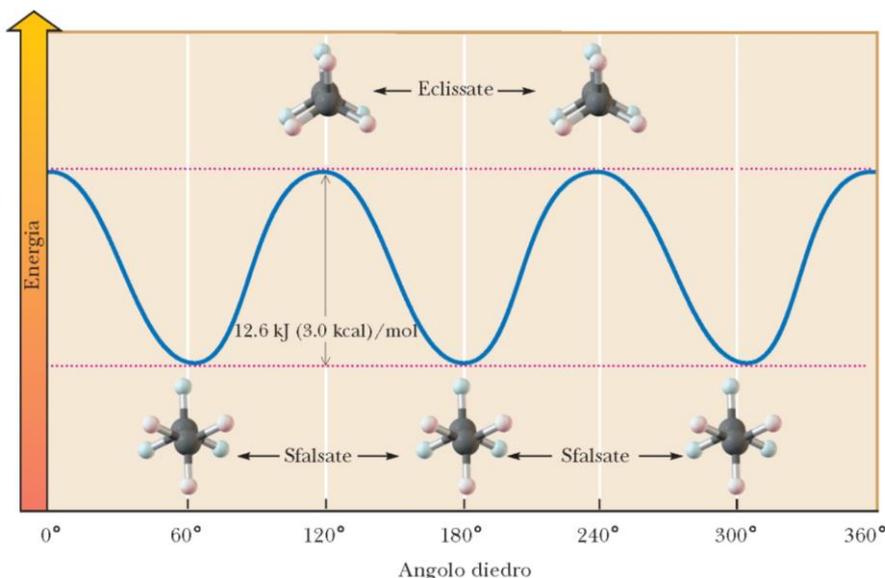
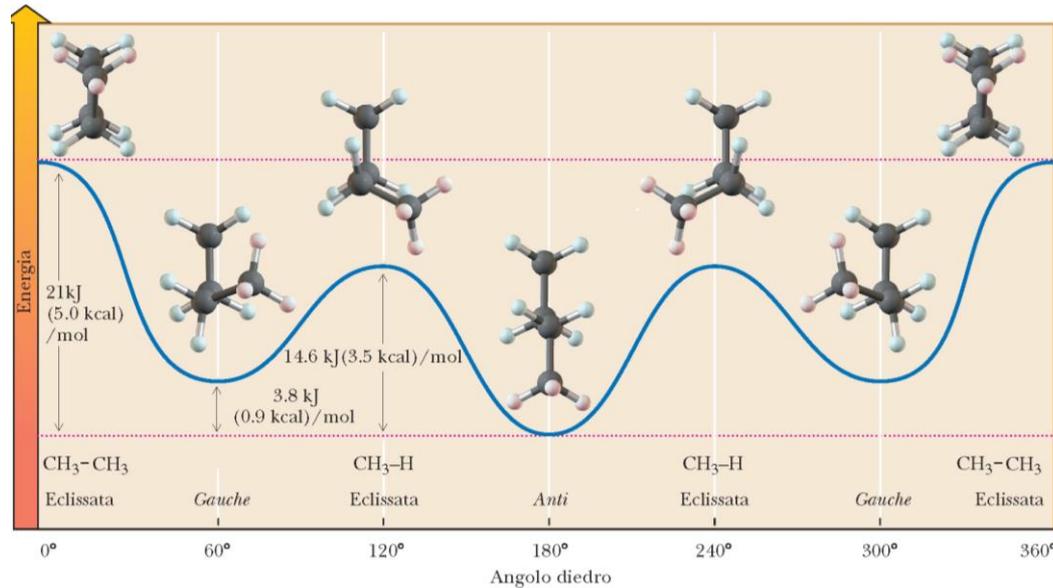
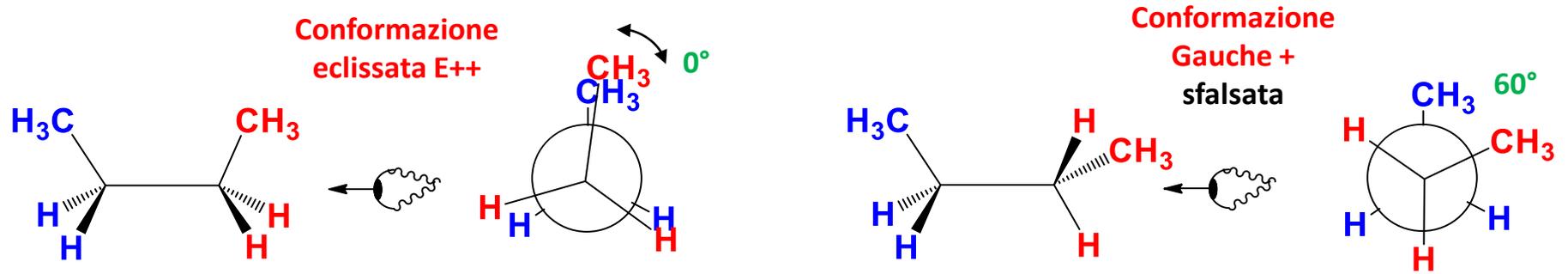
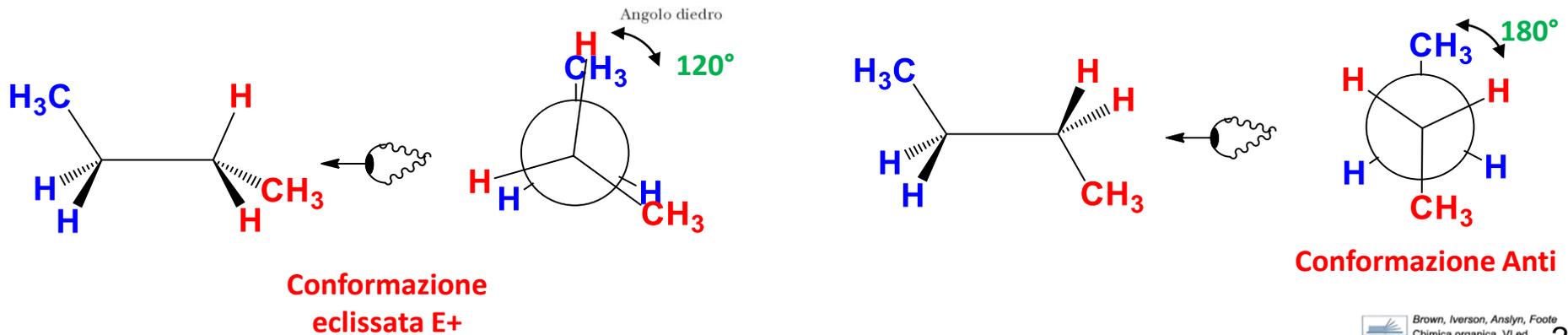


FIGURA 2.8 Energia dell'etano in funzione dell'angolo diedro. Le conformazioni eclissate hanno un'energia di circa 12.6 kJ (3.0 kcal)/mol più alta delle conformazioni sfalsate.

Butano



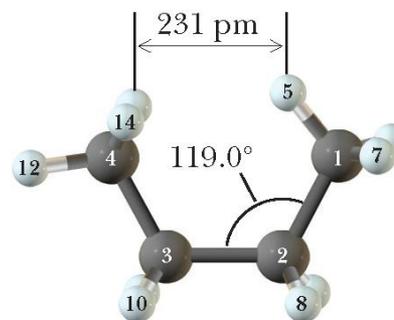
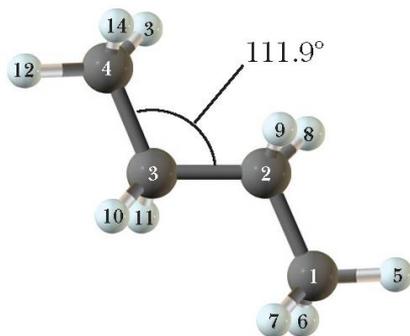
Energia del butano in funzione dell'angolo diedro tra C2 e C3



Ragioni diversa stabilità dei conformeri

Nell'**etano**, ove non vi è grande tensione sterica sfavorevole (atomi di H sono piccoli), si pensa che la **tensione torsionale** sia dovuta ad una **stabilizzazione della conformazione sfalsata**, più che ad una destabilizzazione di quella eclissata. Questa stabilizzazione sembra dovuta ad un'interazione favorevole tra orbitale molecolare pieno di un C-H e l'orbitale molecolare di antilegame (parzialmente) vuoto del C-H adiacente.

Negli **alcani superiori** (propano, butano....), invece, la **tensione torsionale** si può giustificare anche con la **tensione sterica sfavorevole** e la **tensione angolare**.



Tensione angolare: quando un angolo di legame subisce una compressione o espansione rispetto al suo valore teorici

Tensione sterica: quando atomi non legati tra loro e separati da quattro o più legami, sono costretti a stare più vicini del loro raggio atomico (detta anche **interazione di non legame** o **tensione di van der Waals**).

Viste le relativamente «grandi» differenze di Energie (3-5 kcal/mol) le conformazioni a più bassa energia sono prevalenti (70-90%).

Dobbiamo però sempre ricordare che gli equilibri chimici sono dinamici per cui le molecole passano la maggior parte del tempo nelle conformazioni più stabili, ma a temperatura ambiente vi è una continua e veloce interconversione tra tutte le conformazioni.

Barriere energetiche di 5-10 kcal/mol indicano che l'interconversione può avvenire diversi milioni di volte in un secondo.

Esercizi:

Costruire il grafico Energia verso Angolo diedro per il Propano.

Discutere l'analisi conformazionale relativa al C2-C3 del 2,2-dimetilpentano e del 2,3-dimetilpentano utilizzando le formule a cavalletto, le proiezioni di Newman ed i diagrammi Energia verso Angolo Diedro.

Me-Et eclissati	5 Kcal/mol
Et-H eclissati	1.5 Kcal/mol
Me-Et Gauche	1 Kcal/mol

CONFORMAZIONE dei CICLOALCANI

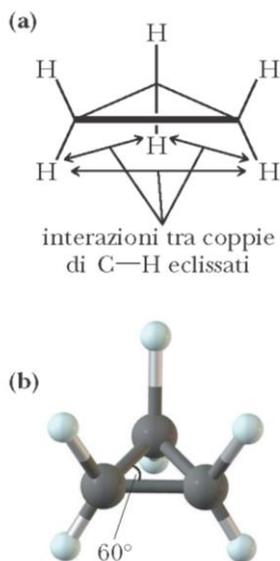
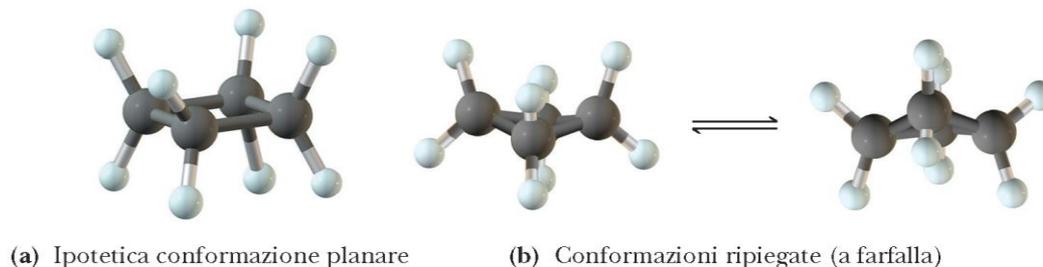


FIGURA 2.12 Ciclopropano. (a) Formula di struttura e (b) modello a sfere e bastoncini.

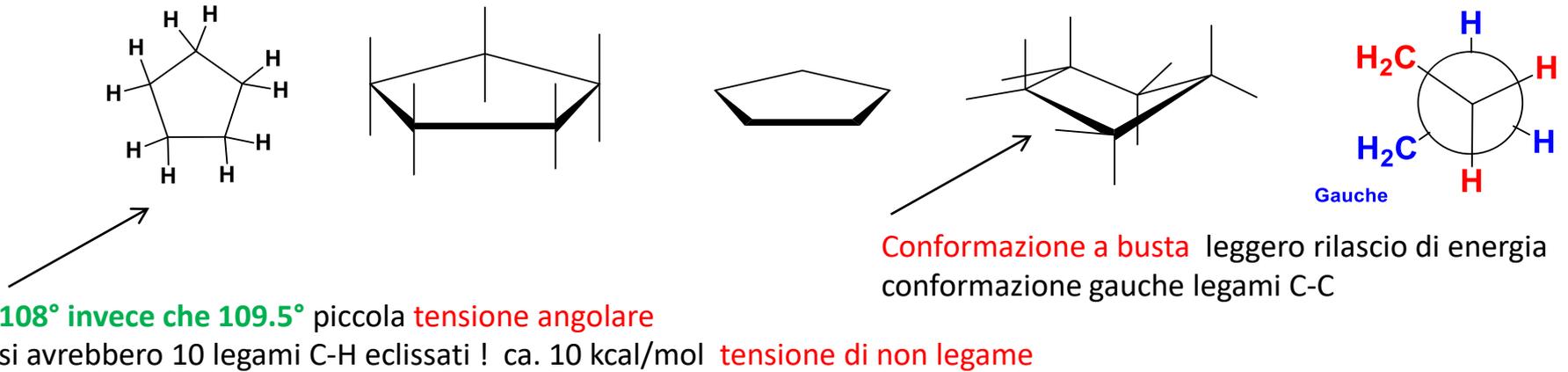
Nei cicli «piccoli» (3-4 atomi di carbonio) si osserva una **grande tensione angolare e torsionale**

- **CICLOPROPANO** angoli C-C-C di 60° e 3 coppie di legami C-H completamente eclissati. Circa 116 kJ/mol (28 kcal/mol) meno stabile di un ipotetico propano aperto, per cui sono molto reattivi e tendono facilmente a dare reazioni in cui si aprono
- **CICLOBUTANO** angoli C-C-C di 90° e 4 coppie di legami C-H completamente eclissati. A differenza ciclopropano può assumere conformazioni non-planari che ne riducono un po' l'instabilità, comunque alta 110 kJ/mol (26 kcal/mol).

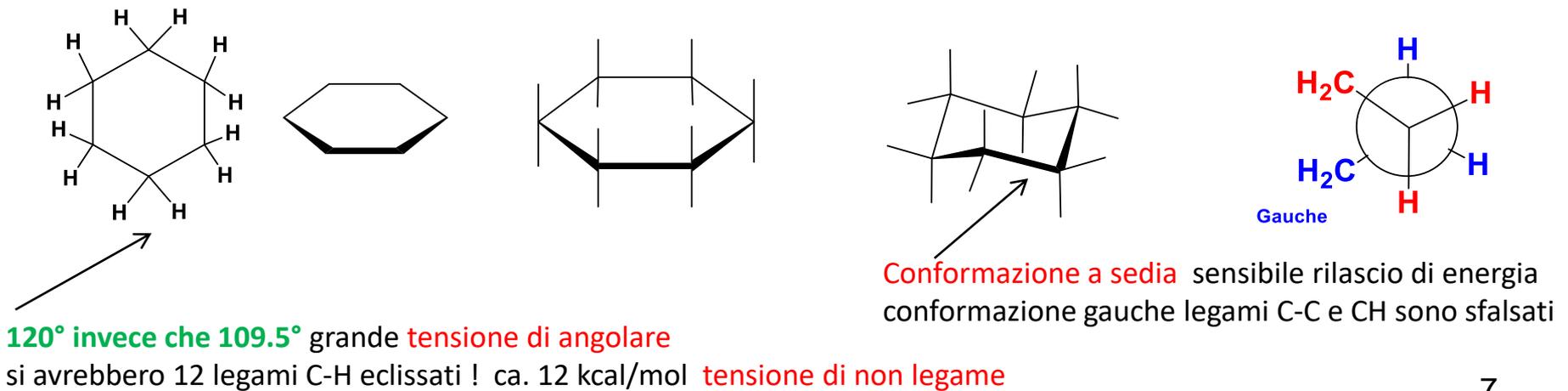
FIGURA 2.13 Ciclobutano. (a) Nella conformazione planare ci sono interazioni tra otto coppie di legami C—H eclissati. (b) L'energia raggiunge un minimo nella conformazione ripiegata (a farfalla).



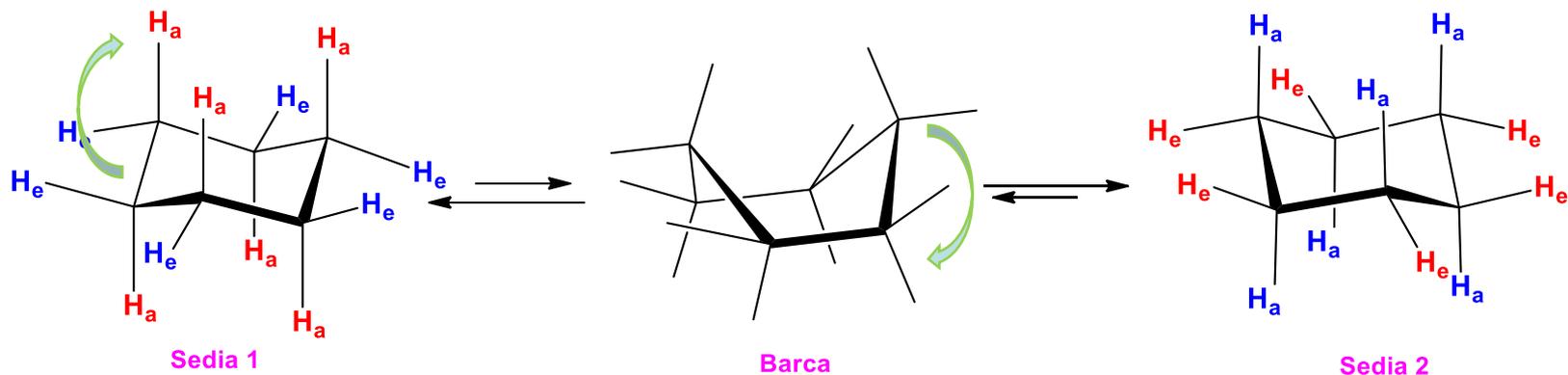
• CICLOPENTANO



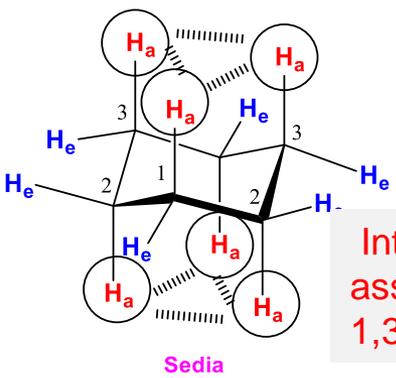
• CICLOESANO



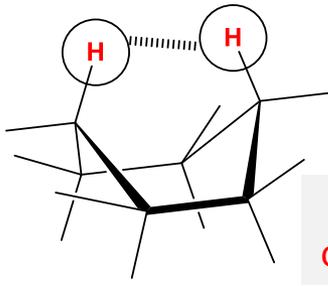
Equilibri conformazionali del cicloesano



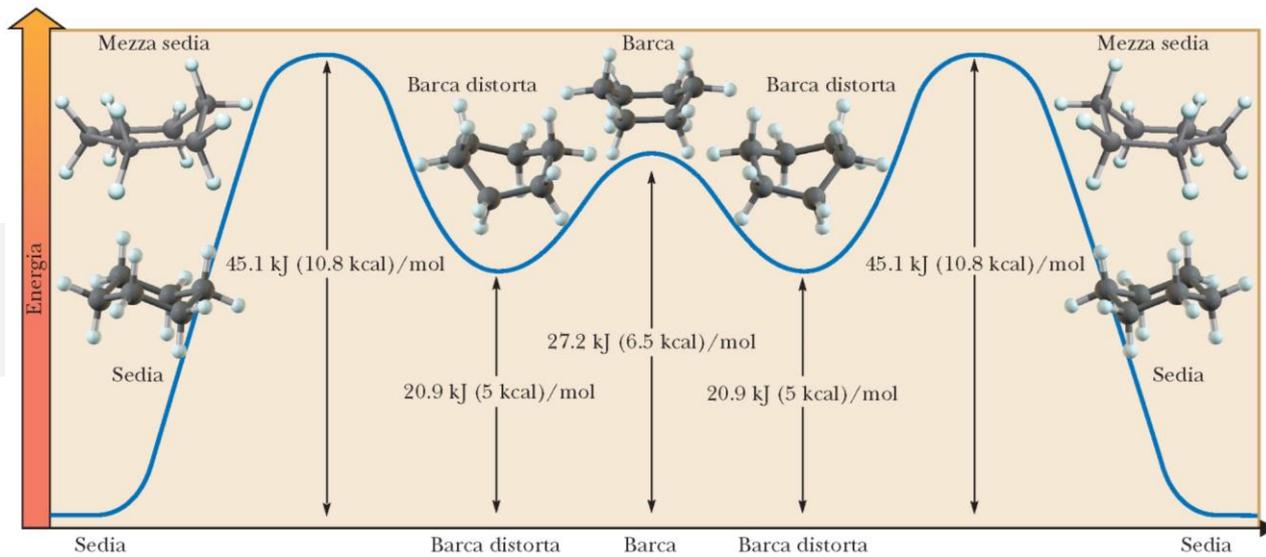
H_a protoni assiali ; H_e protoni equatoriali



Interazioni assiale-assiale o 1,3-diassiale

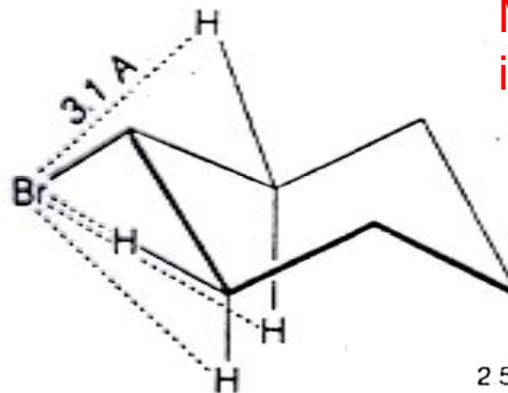
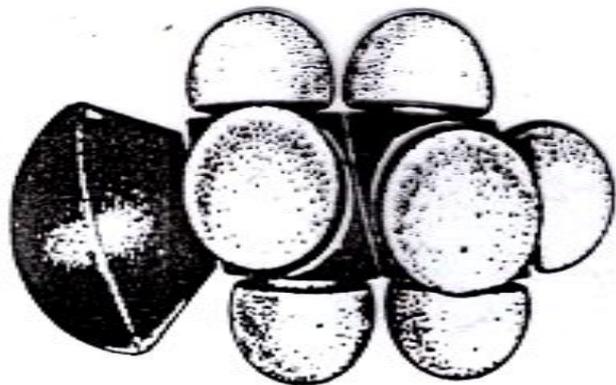


Interazioni ad asta di bandiera

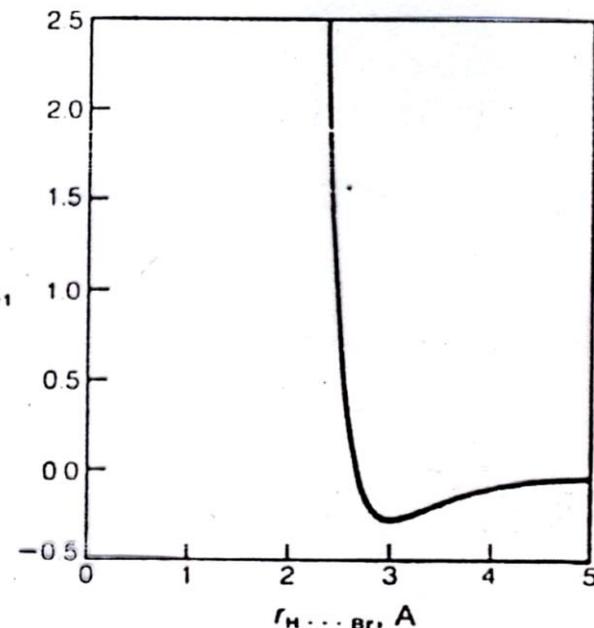
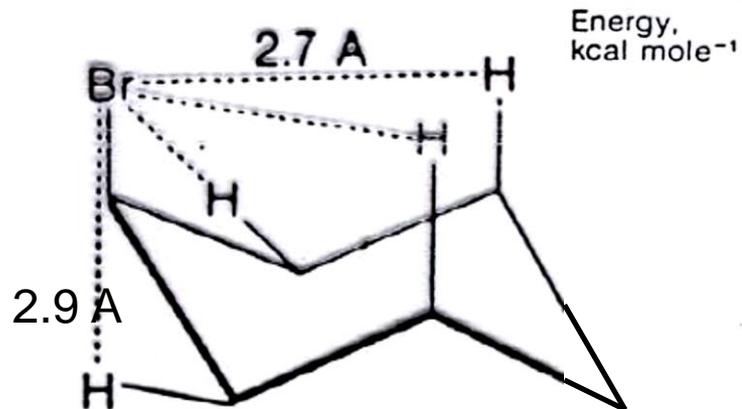
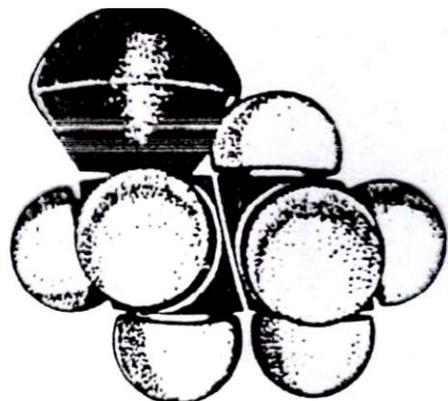


Equilibrio spostato al **99,99%** verso la sedia
 ΔE (twist-boat e sedia) = **5,3 kcal/mol**

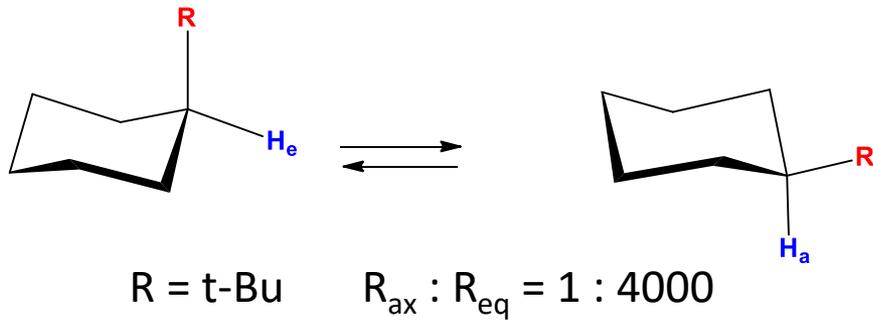
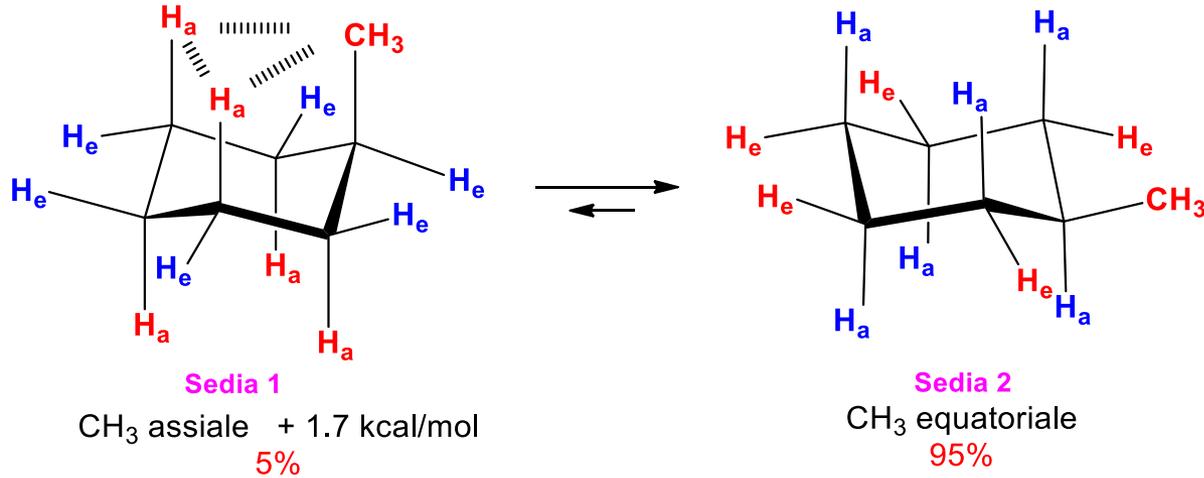
DERIVATI DEL CICLOESANO



Molto importanti le interazioni 1,3-diassiali



- Cicloesani MonoSostituiti



Aumentando ingombro sterico di R, aumenta preferenza per SEDIA con R_{eq}

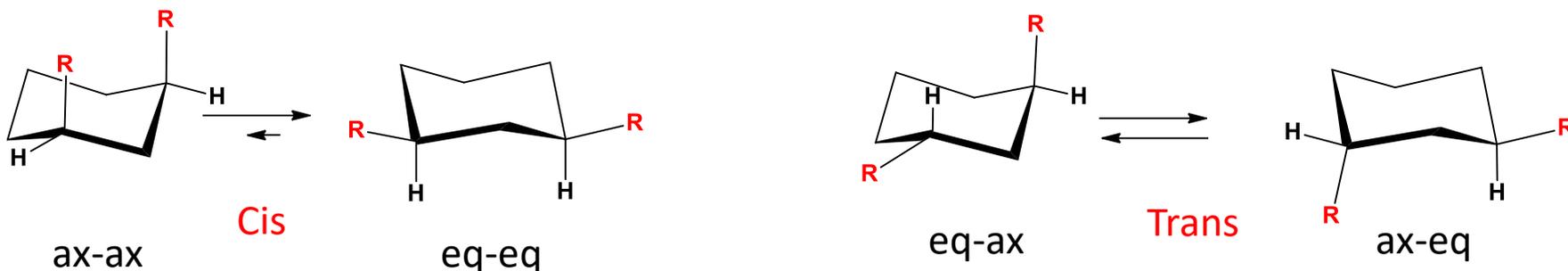
Tabella 2.4 ΔG^0 per il passaggio dalla posizione assiale a quella equatoriale per cicloesani monosostituiti a 25 °C

assiale \rightarrow equatoriale					
$-\Delta G^0$			$-\Delta G^0$		
Gruppo	kJ/mol	kcal/mol	Gruppo	kJ/mol	kcal/mol
C \equiv N	0.8	0.19	NH ₂	5.9	1.41
F	1.0	0.24	COOH	5.9	1.41
C \equiv CH	1.7	0.41	C=CH ₂	7.1	1.70
I	1.9	0.45	CH ₃	7.28	1.74
Cl	2.2	0.53	CH ₂ CH ₃	7.3	1.75
Br	2.4	0.57	CH(CH ₃) ₂	9.0	2.15
OH	3.9	0.93	C(CH ₃) ₃	21.0	5.00

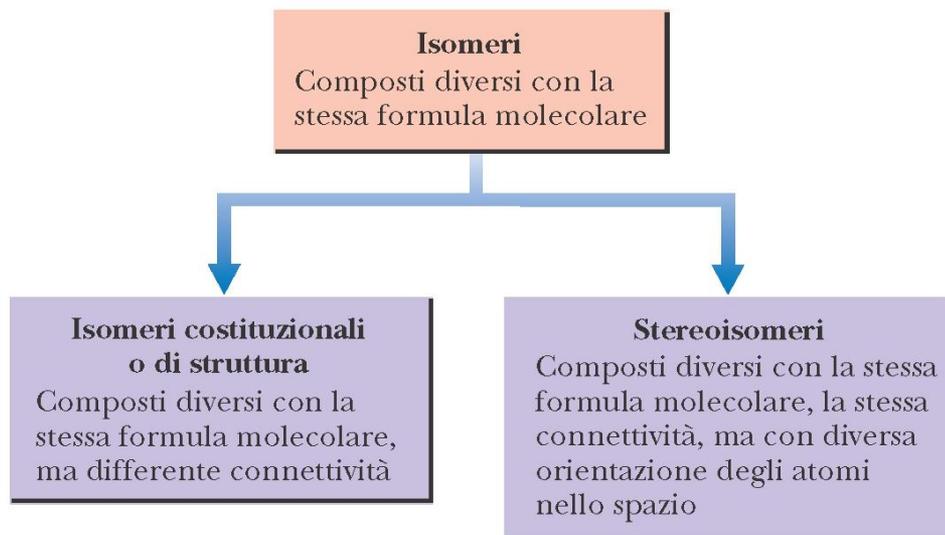
Ingombro sterico di R: $F < I < Br < Cl < CH_3 < CH_2CH_3 < CH(CH_3)_2 < C(CH_3)_3$

Anomalia dello Iodio dovuta ad un legame C-I è molto lungo e allontana il centro dell'atomo di iodio dagli idrogeni assiali

• Cicloesani DiSostituiti

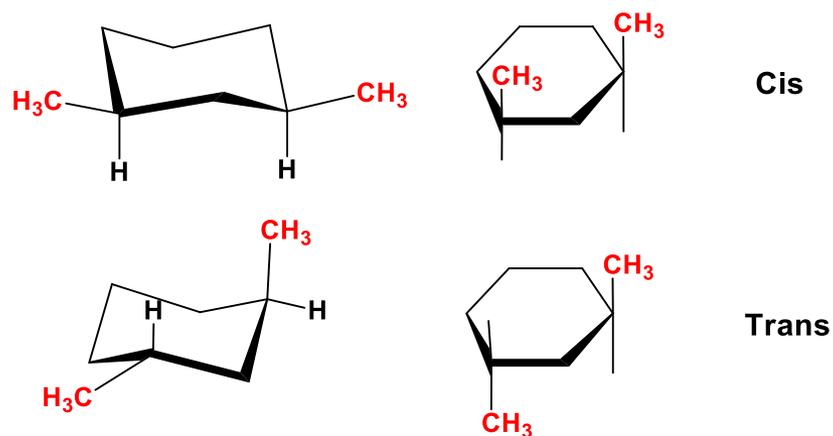


Non si può passare dall'uno all'altro e viceversa senza rompere almeno un legame: sono **STEREoisomeri Configurazionali**
Cis e Trans NON interconvertono mai uno nell'altro



• Cicloesani DiSostituiti: isomeria configurazionale CIS-TRANS

1,3-dimetil cicloesano



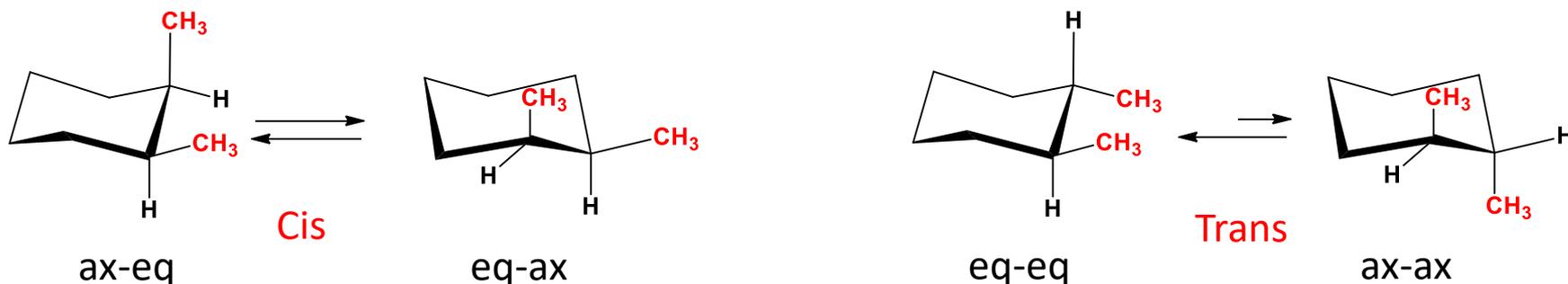
Per tutti i cicloalcani con due o più sostituenti

gli **isomeri configurazionali** Cis-Trans hanno

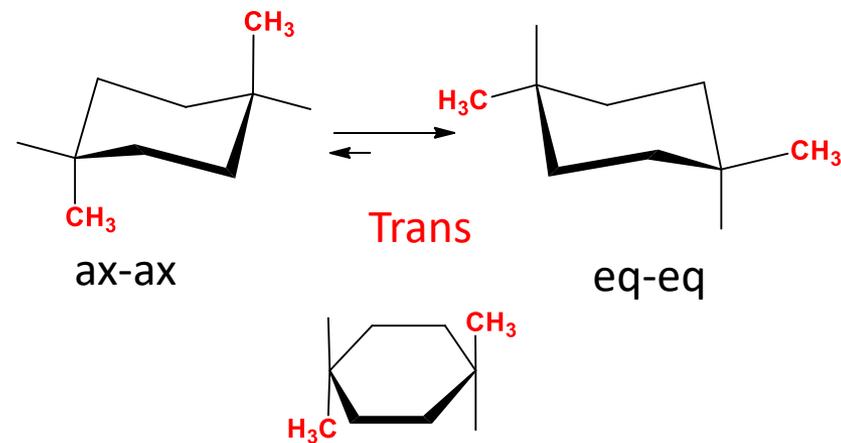
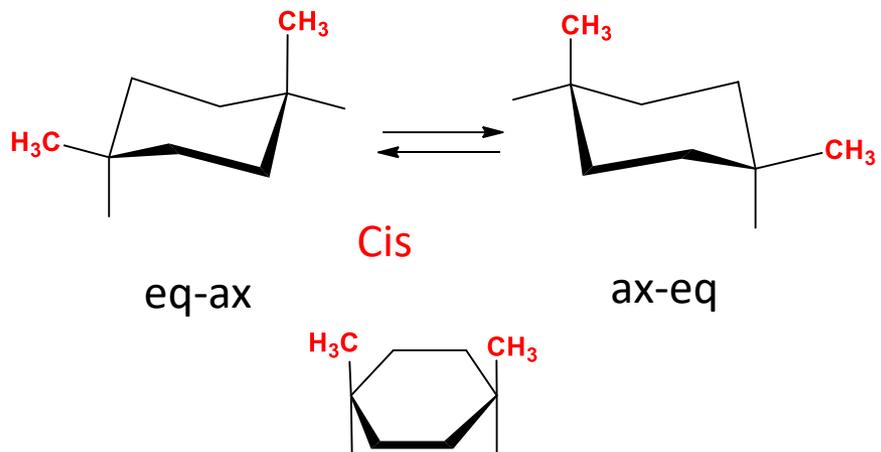
- stessa formula molecolare
- stesso ordine con cui sono legati atomi tra loro
- diversa orientazione relativa dei sostituenti che non sono intercambiabili per rotazione attraverso a legami sigma

Per passare da un isomero configurazionale ad un altro occorre rompere dei legami (e riformarli). Quindi è altamente dispendioso e non avviene in condizioni normali

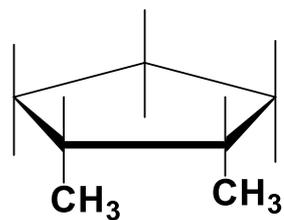
1,2-dimetil cicloesano



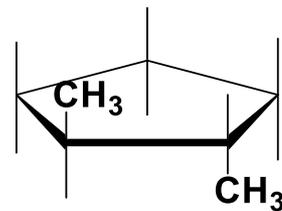
1,4-dimetil cicloesano



ISOMERIA CIS-TRANS NEI CICLOPENTANI SOSTITUITI



Cis

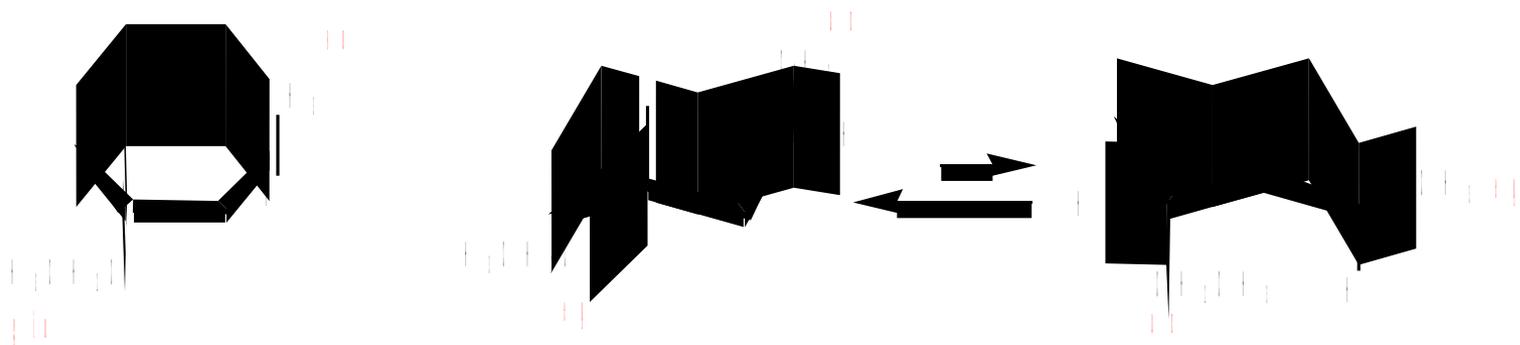


Trans

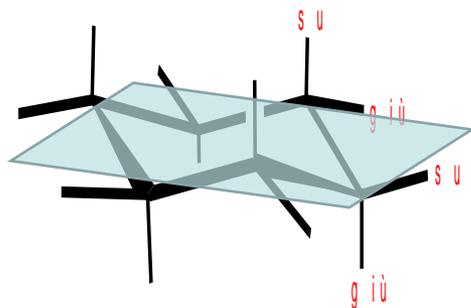
Quanti sono i cicloesani che portano un sostituito etilico ed uno metilico?

- 1-etil -1-metilcicloesano
- (cis + trans) 1-etil -2 -metilcicloesano
- (cis + trans) 1-etil -3-metilcicloesano
- (cis + trans) 1-etil -4-metilcicloesano

Disegnare ora il trans-1-etil-3-metilcicloesano



NB: non c'è nessuna correlazione tra su/giù e assiale/equatoriale



Su-su o giù-giù: sono **cis-sostituiti**

Su-giù o giù-su: sono **trans-sostituiti**

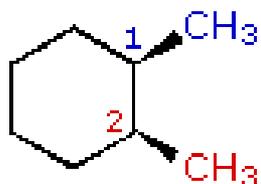
Su-su

1ax, 2eq

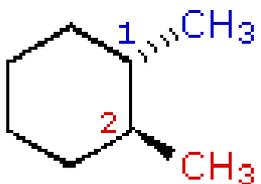
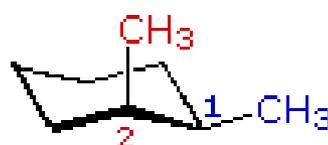
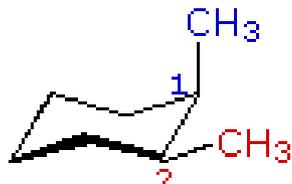
Su-su

1eq, 2ax

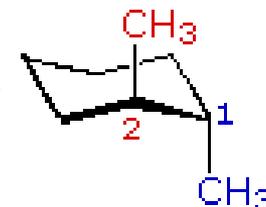
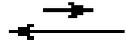
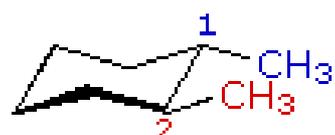
CIS



≡



≡



Giù-su

1eq, 2eq

Giù-su

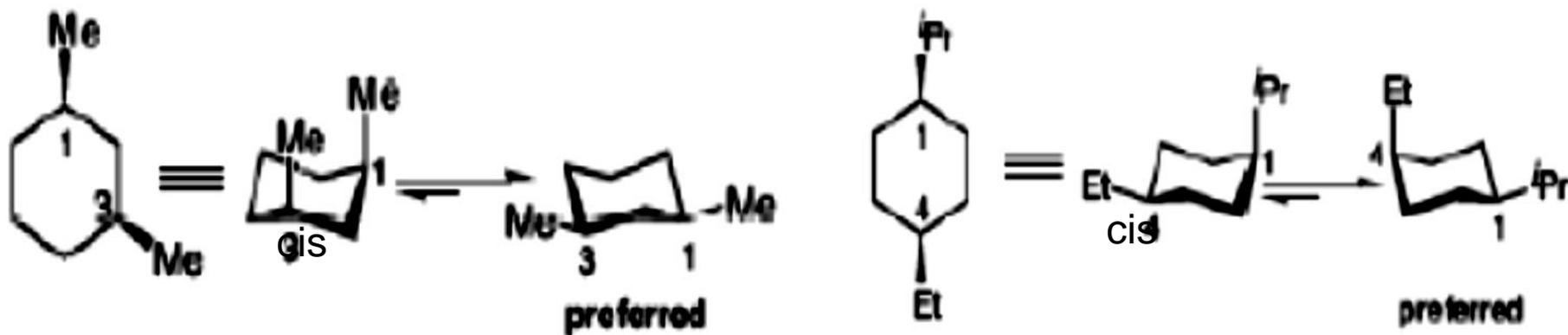
1ax, 2ax

TRANS

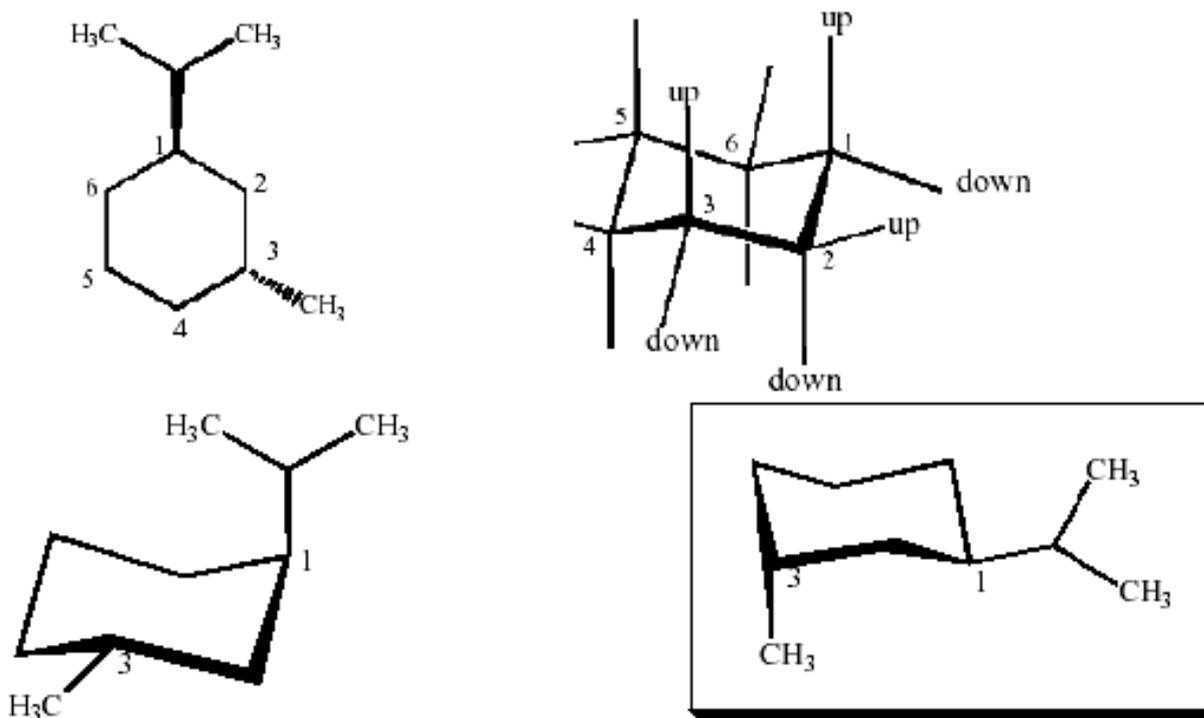
STABILITA' DEI CICLOALCANI DISOSTITUITI

I conformeri con sostituenti equatoriali sono più stabili di quelli assiali; i diequatoriali sono più stabili dei diassiali.

Se uno è assiale e l'altro equatoriale, il conformero preferito è quello in cui il sostituyente più ingombrante è in posizione equatoriale.



Es: trans-1-isopropil-3-metilcicloesano



Trans → su-giù

Conformazione più stabile

Esercizi

1-Scrivere tutti gli isomeri del dimetilcicloesano.

2-Aspetti conformazionali del trans-1-etil-3-isopropilcicloesano

Es.: C₆H₁₂ (composto ciclico)

• **Cicloesano**

• **Metilciclopentano**

• **Ciclobutano+2C (6 isomeri):**

• **Etilciclobutano**

• **1,1-dimetilciclobutano - Trans e Cis**

• **1,2-dimetilciclobutano - Trans e Cis**

• **1,3-dimetilciclobutano**

• **Ciclopropano+3C (8 isomeri):**

• **n-propilciclopropano**

• **iso-propilciclopropano**

• **1-etil-1-metilciclopropano - Trans e Cis**

• **1-etil-2-metilciclopropano**

• **1,1,2-trimetilciclopropano- Trans e Cis**

• **1,2,3-trimetil ciclopropano**

Totale: 16 Cicloalcani Isomeri

Esercizio: Ricavare in maniera sistematica tutti i Cicloalcani isomeri aventi formula C₅H₁₀ (Totale 6 isomeri)