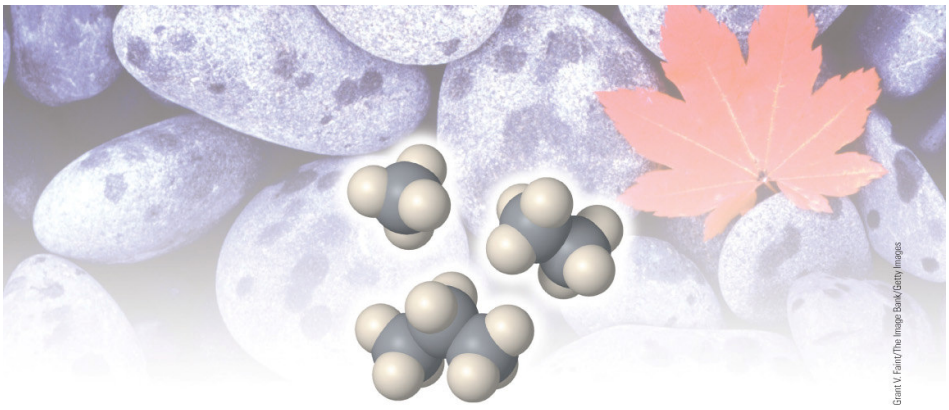
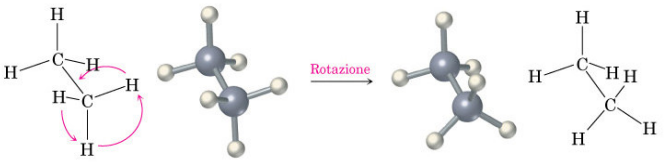
Stereochimica di alcani e cicloalcani

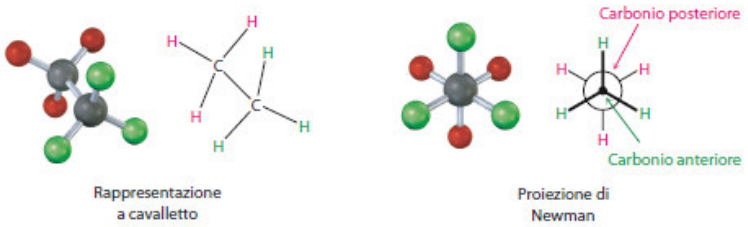


Conformazioni, conformeri



Due conformazioni dell'**etano**.
I differenti conformeri si 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.



Tensione torsionale

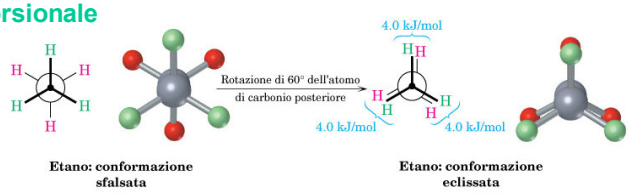
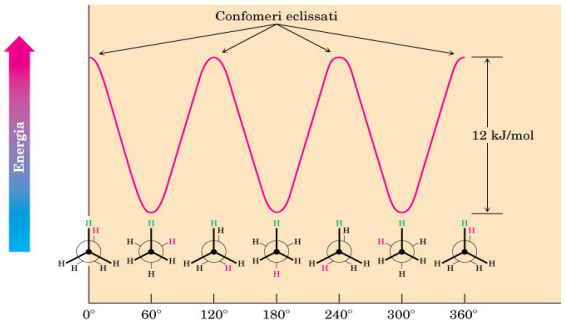
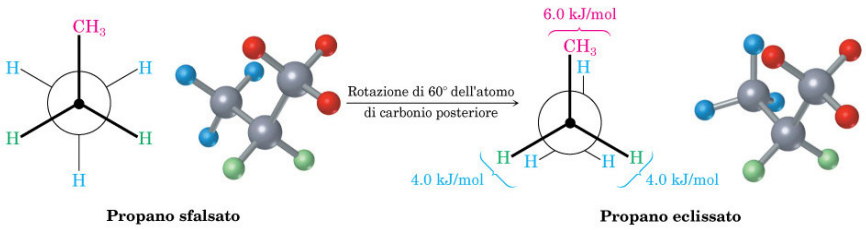


Grafico dell'energia potenziale in funzione dell'angolo diedro nell'etano. Le conformazioni sfalsate sono più stabili delle conformazioni eclissate di 12 kJ/mol (tensione torsionale).



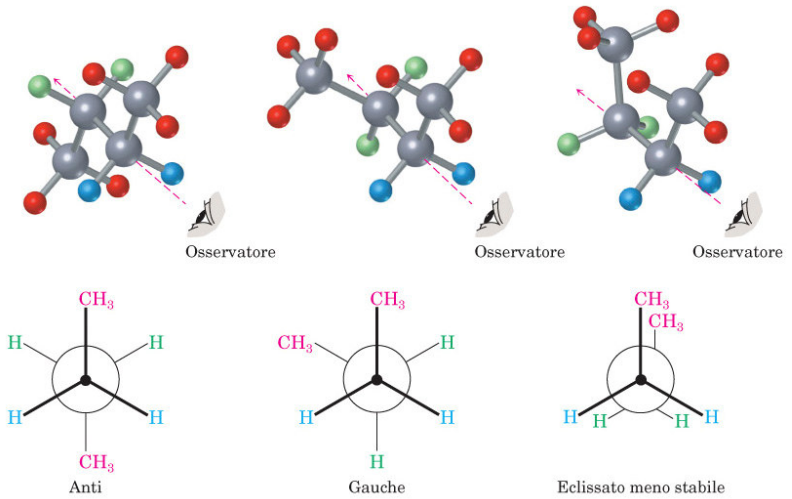
Stereochimica

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



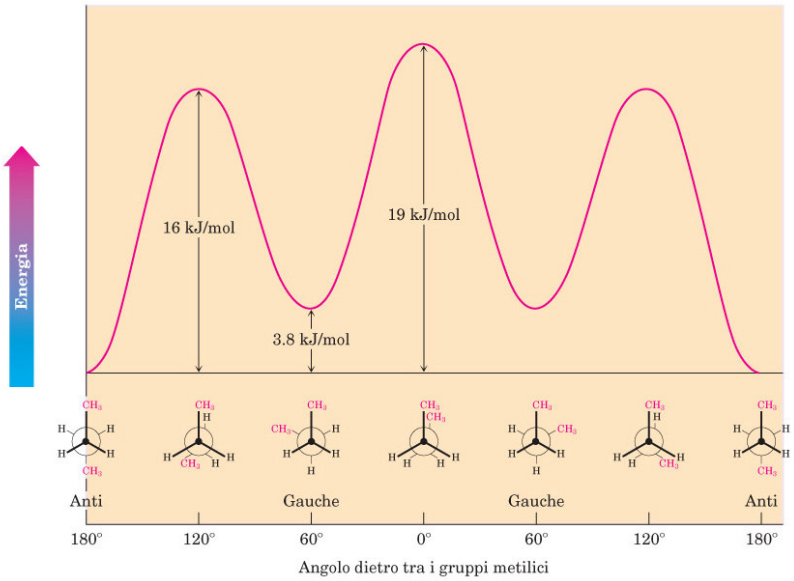
Stereochimica

butano

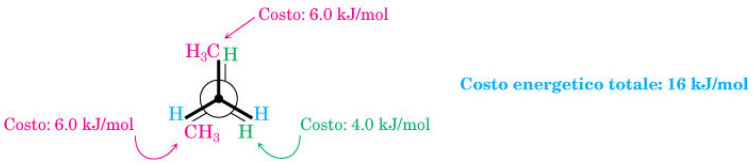


Stereochimica

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° (assetto anti).

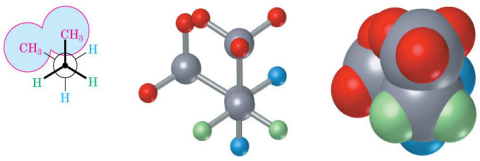


Stereochimica

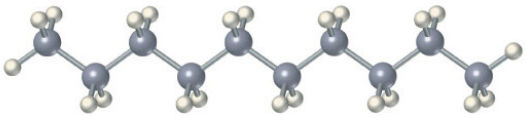


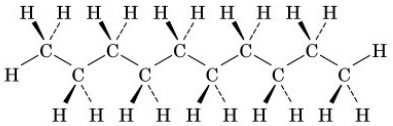
Tensione sterica

Interazione fra gli atomi di idrogeno metilici nel butano gauche. La tensione sterica deriva dal fatto che i due gruppi metilici sono troppo vicini fra loro.

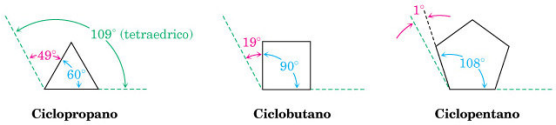


La conformazione più stabile di un alcano è quella totalmente sfalsata in cui i legami carbonio-carbonio presentano un assetto anti, come mostrato in questo modello del decano.



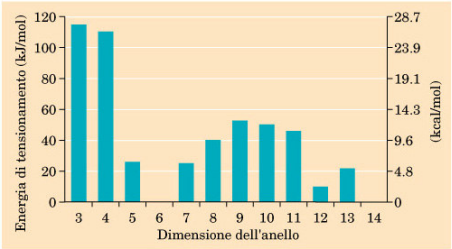


Tensione angolare



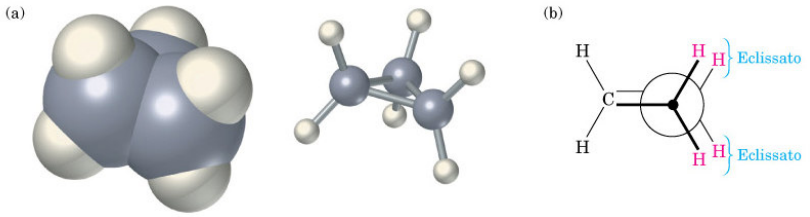
$$(CH_2)_n + \frac{3n}{2}\,O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + n\,H_2O + \text{Calore}$$

Energia di tensione dei cicloalcani, calcolate per differenza fra il calore di combustione per CH_2 di un cicloalcano e il calore di combustione per CH_2 di un alcano aciclico e moltiplicando per il numero di unità CH_2 dell'anello. Gli anelli di piccole e medie dimensioni sono tensionati, mentre il cicloesano risulta esente da tensione.



Stereochimica

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.

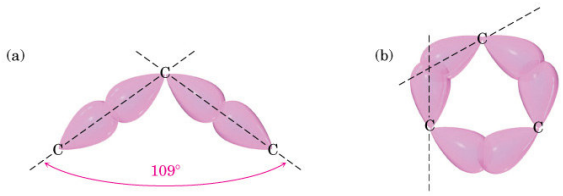


Tensione angolare: si origina dalla espansione o compressione degli angoli di legame

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

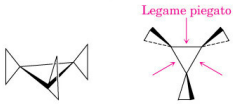
Tensione sterica: causata dall'interazione repulsiva tra atomi che vengono a trovarsi troppo vicini

Stereochimica

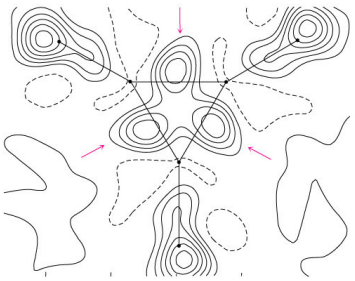


Tipico legame C—C negli alcani **Legame C—C piegato nel ciclopropano**

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.

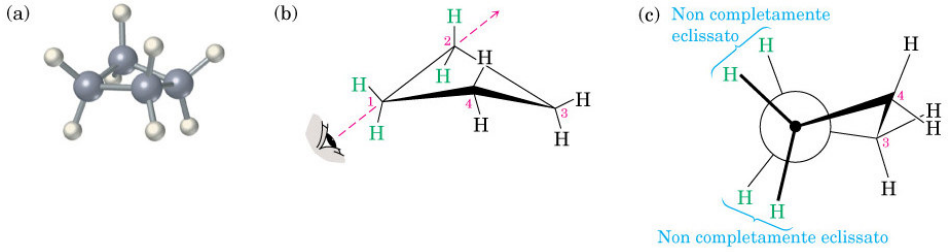


Vista laterale **Vista dall'alto**



Stereochimica

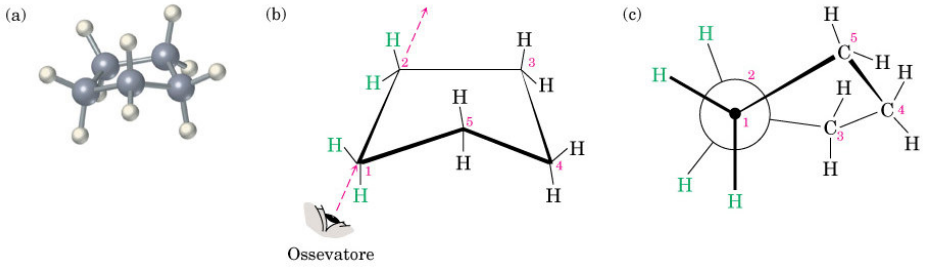
Conformazione del **ciclobutano**. La parte (c) è una proiezione di Newman rispetto al legame C1–C2 che evidenzia il non completo eclissamento dei legami C-H adiacenti.



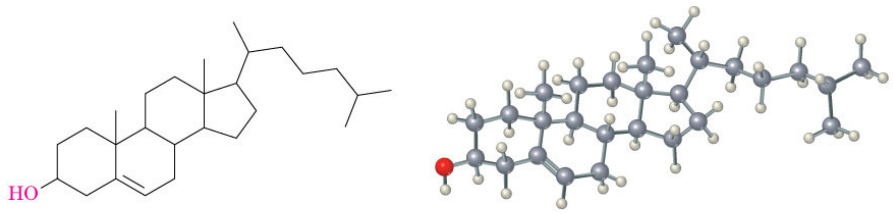
Minor tensione angolare rispetto al ciclopropano
Maggior tensione torsionale (più atomi di idrogeno)
Analoga tensione totale

Stereochimica

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.

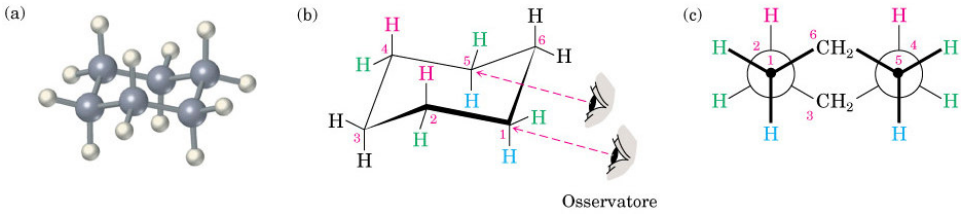


cicloesano

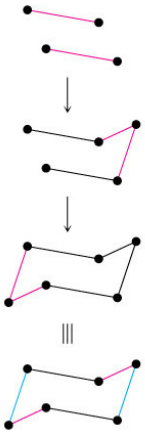


Colesterolo

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.

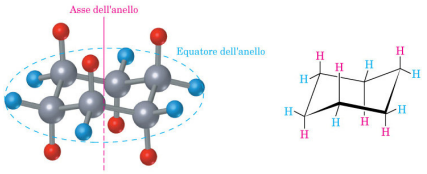


Stereochimica

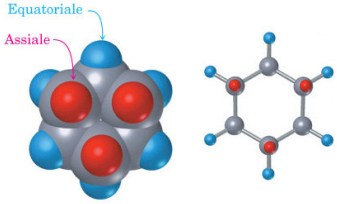


Stereochimica

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 sostituente assiale e uno equatoriale e ogni faccia ha sostituenti assiali ed equatoriali che si alternano.



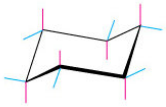
Stereochimica

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.

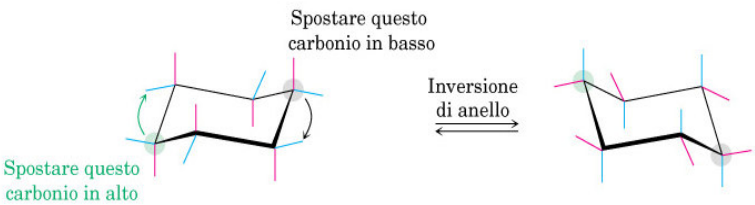
Legami equatoriali: I sei legami equatoriali, uno su ciascun atomo di carbonio, rientrano in tre gruppi di due linee parallele. Ogni gruppo è parallelo anche a due legami dell'anello. I legami equatoriali si alternano sulle due facce dell'anello.

Cicloesano completo



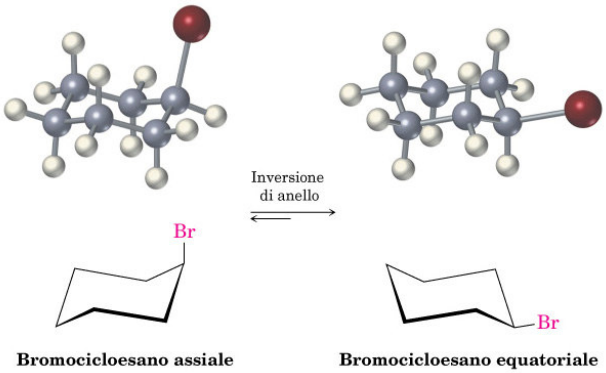
Stereochimica

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



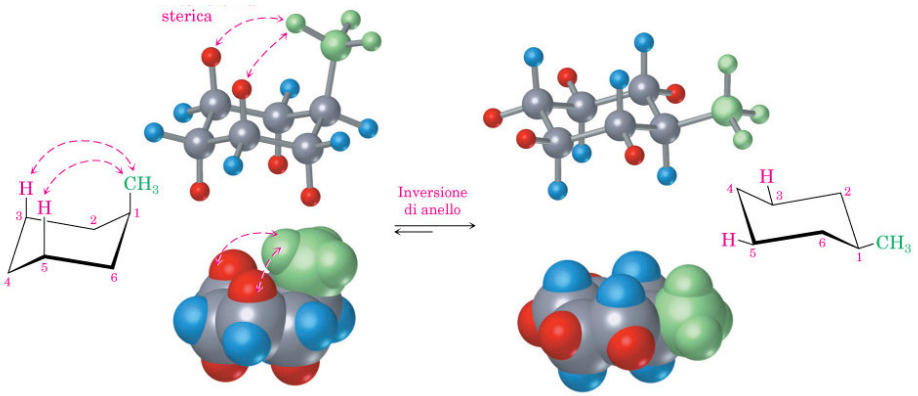
45 $kJmol^{-1}$
Inversione rapida a temperatura ambiente

Stereochimica



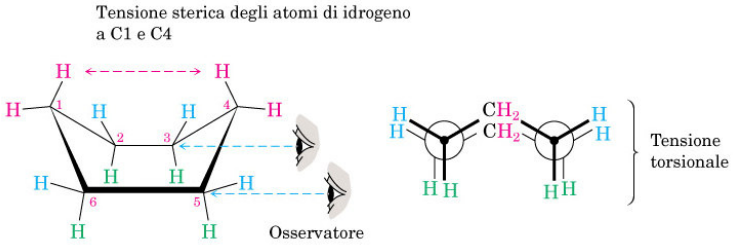
Stereochimica

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.



Stereochimica

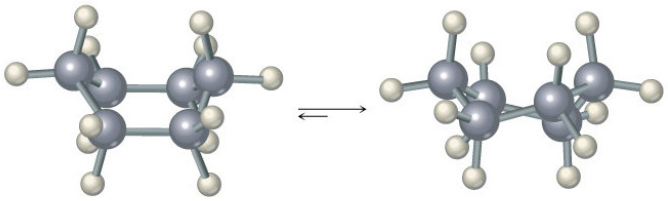
Conformazione a barca



No tensione angolare
Ma tensione torsionale e sterica

Stereochimica

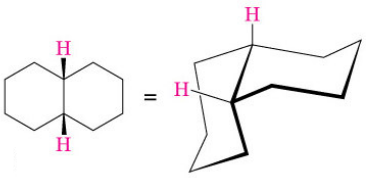
Conformazioni a barca e barca ritorta del cicloesano. La conformazione ritorta è più stabile di quella a barca di circa 6 kJ/mol, ma entrambe sono molto più tensionate della conformazione a sedia.

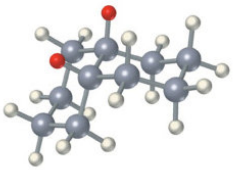


Cicloesano a barca (tensione 29 kJ/mol) ⇌ **Cicloesano a barca ritorta (tensione 23 kJ/mol)**

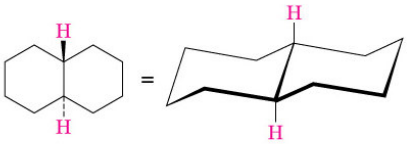
Molecole policicliche

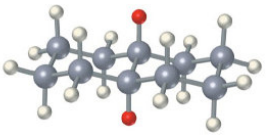
Rappresentazioni della cis- e trans-decalina. Nell'isomero cis, gli atomi di idrogeno (in rosso) legati agli atomi di carbonio a testa di ponte sono sulla stessa faccia dei due anelli, mentre nell'isomero trans giacciono su facce opposte.



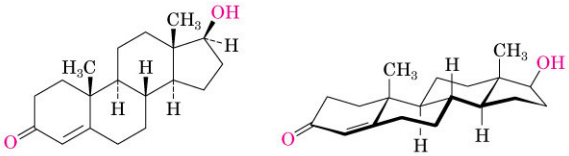


***cis*-Decalina**

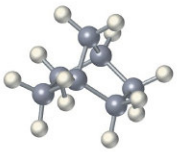




***trans*-Decalina**

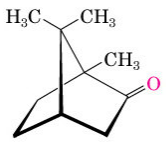


Testosterone (steroide)

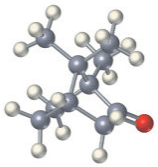


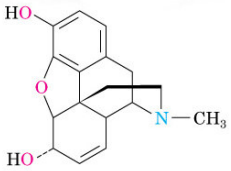
Norbornano
(Biciclo[2.2.1]eptano)

Stereochimica

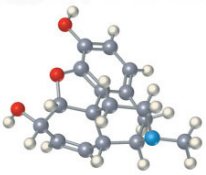


Canfora





Morfina



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