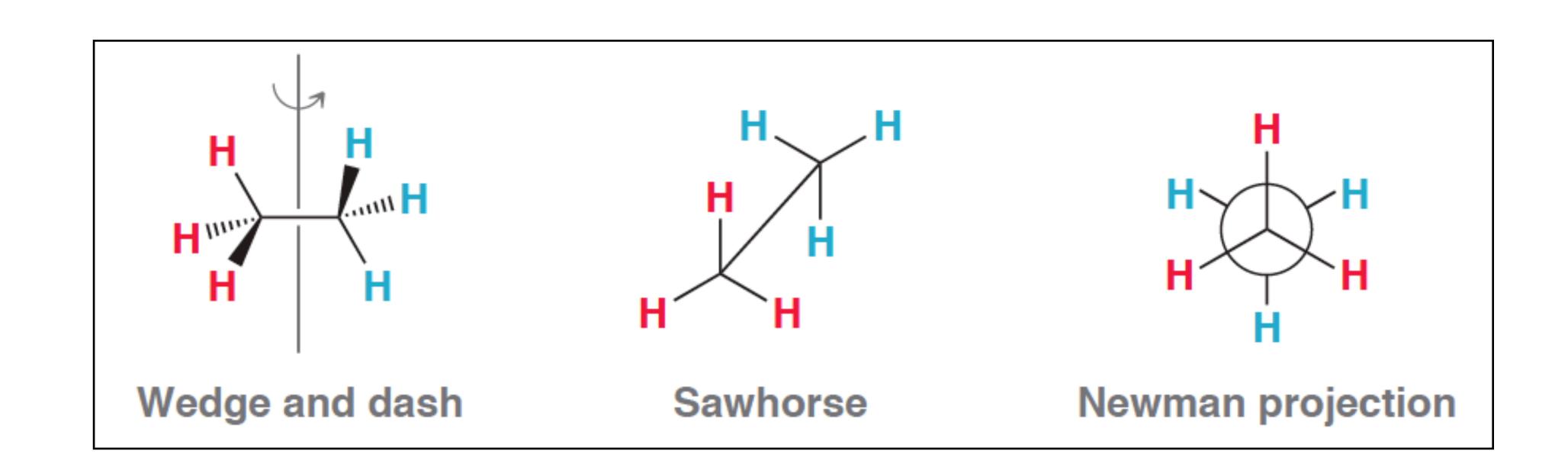
4. Introduzione ai composti organici: nomenclatura, proprietà fisiche e struttura

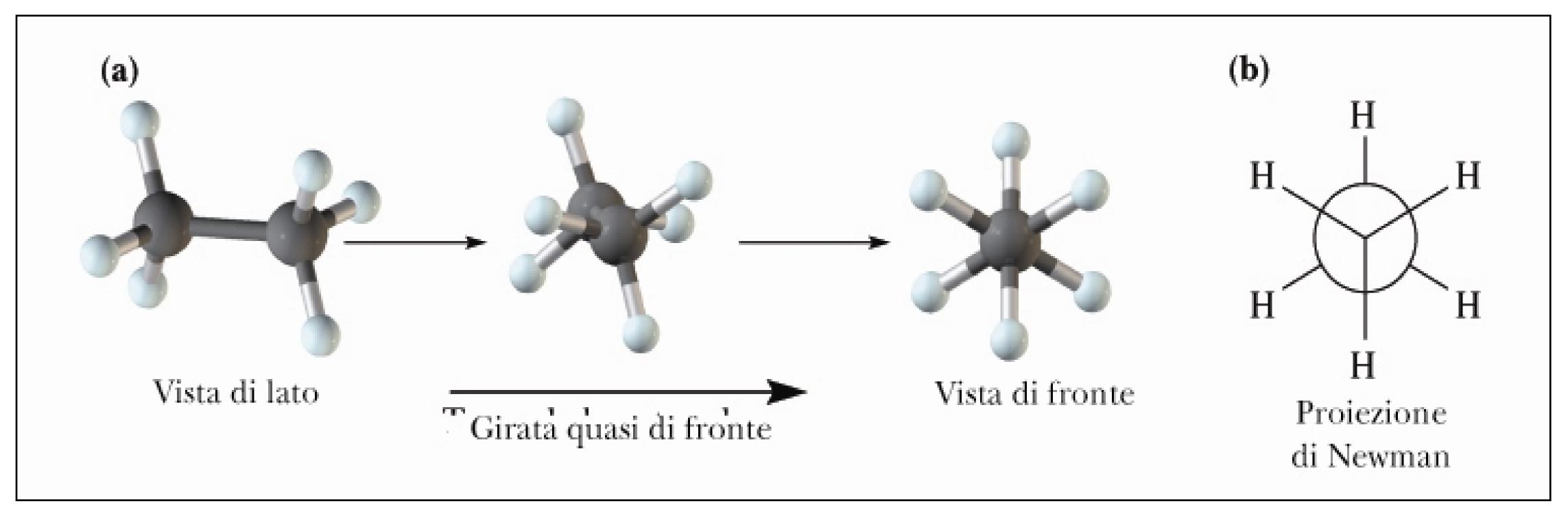
- (1) Introduzione ai composti organici: nomenclatura, proprietà fisiche e struttura
- (2) Nomenclatura di alcani e cicloalcani, alcoli e eteri, alogenuri alchilici e ammine.
- (3) Rotazione attorno al legame singolo sigma (C-C).
- (4) Analisi conformazionale degli alcani e dei suoi rotameri.
- (5) Proiezione di Newman degli isomeri conformazionali di un alcano lineare
- (6) . Tensione d'anello dei cicloalcani.
- (7) Analisi conformazione del cicloesano.
- (8) Conformeri di cicloesani, mono-, di- e trisostituiti. Isomerismo cis-trans dei cicloalcani.
- (9) Cicloesani condensati nella decalina e ormoni steroidei.

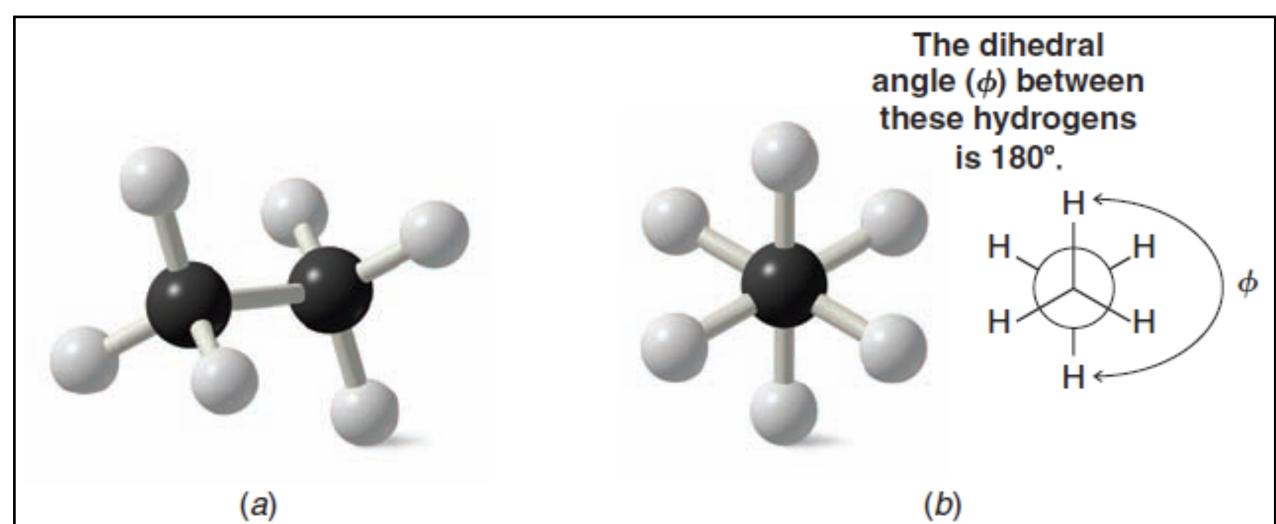


La stereochimica è la branca della chimica focalizzata sugli aspetti tridimensionali delle molecole



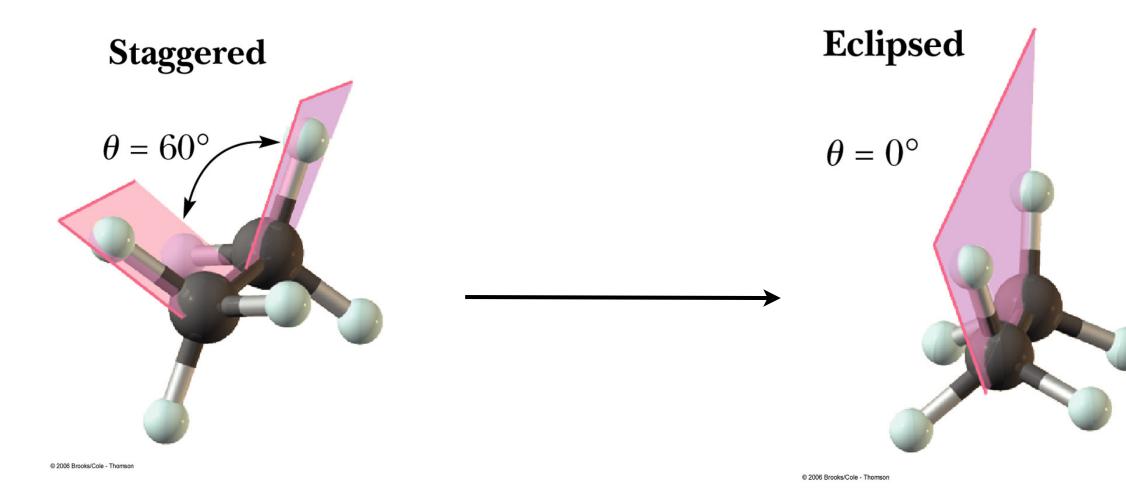
Proiezioni di Newman



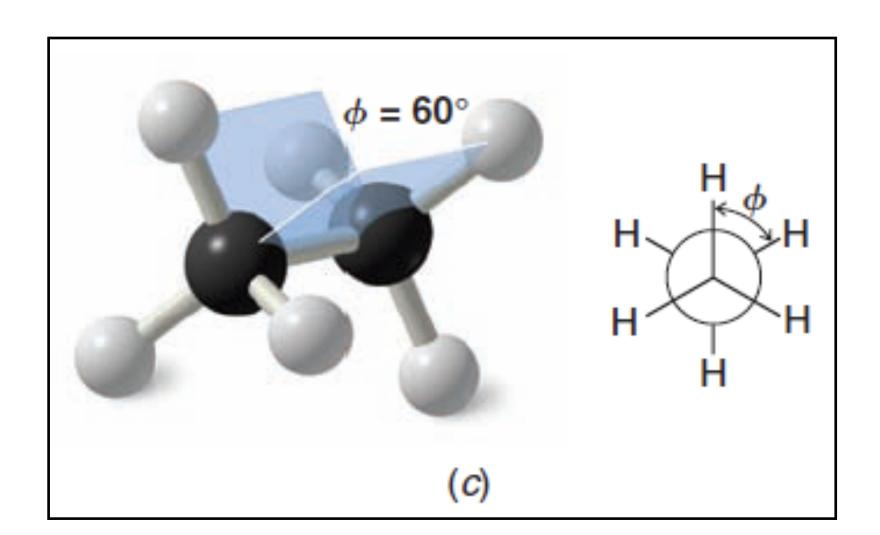




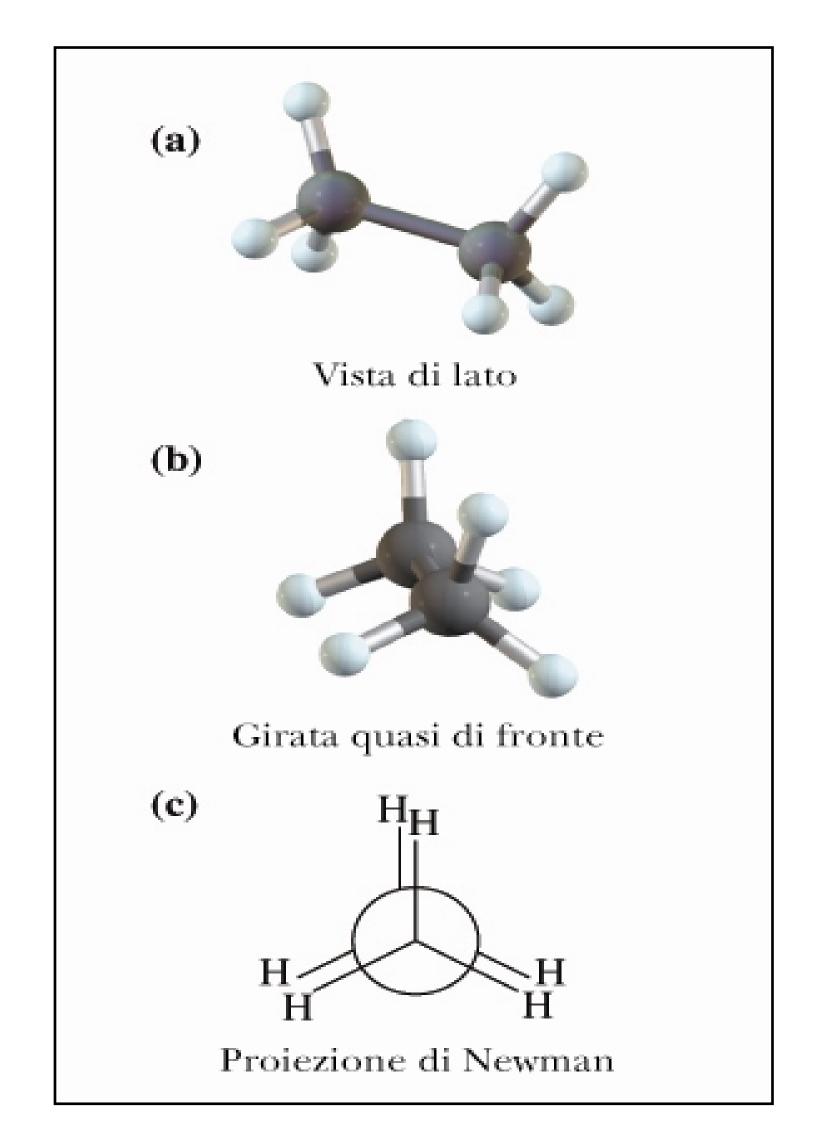
Angolo diedro dei Conformeri



Etano: conformazione alternata o sfalsata

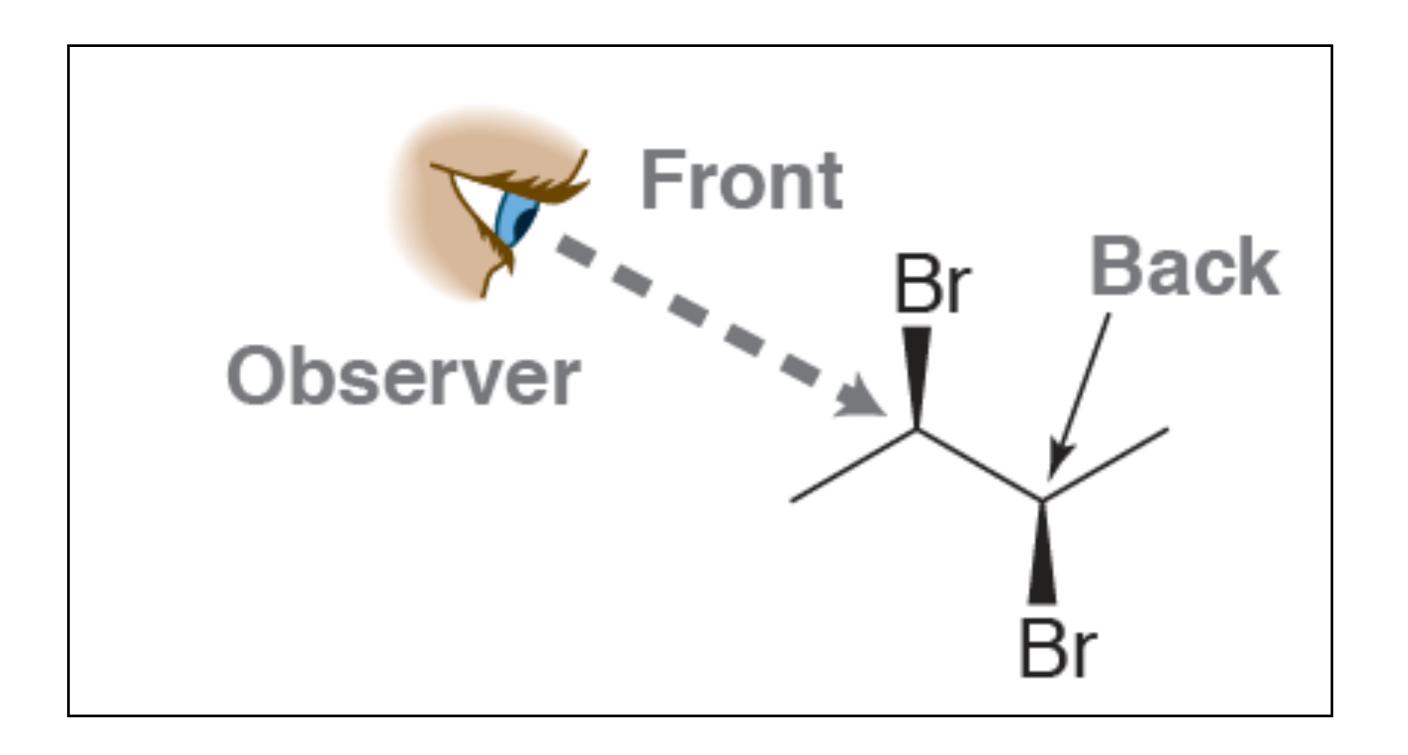


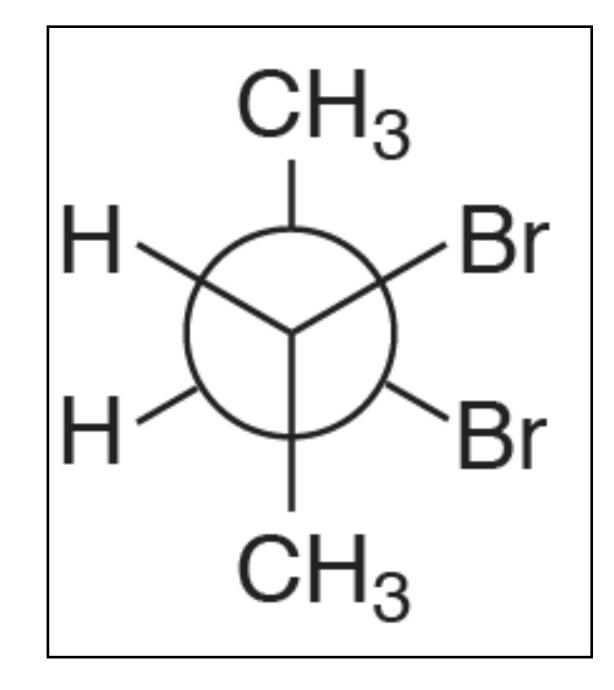
Etano: conformazione eclissata



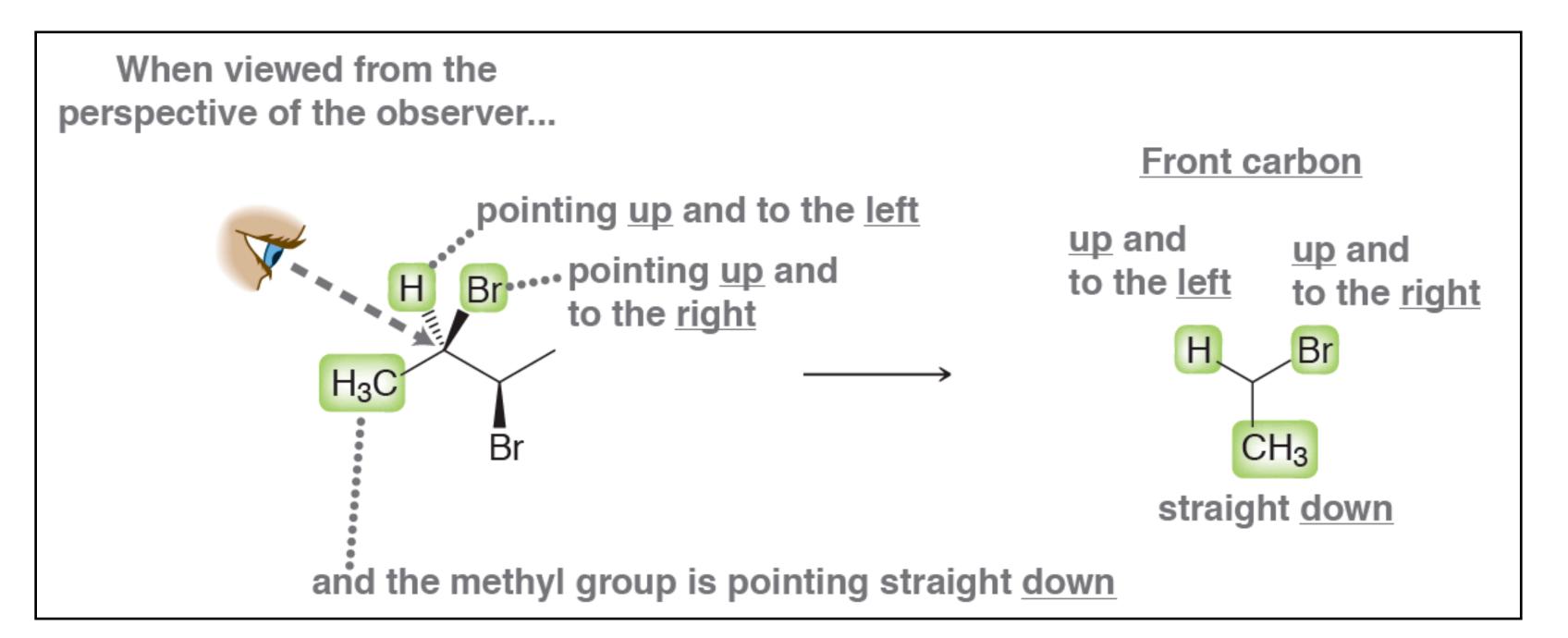


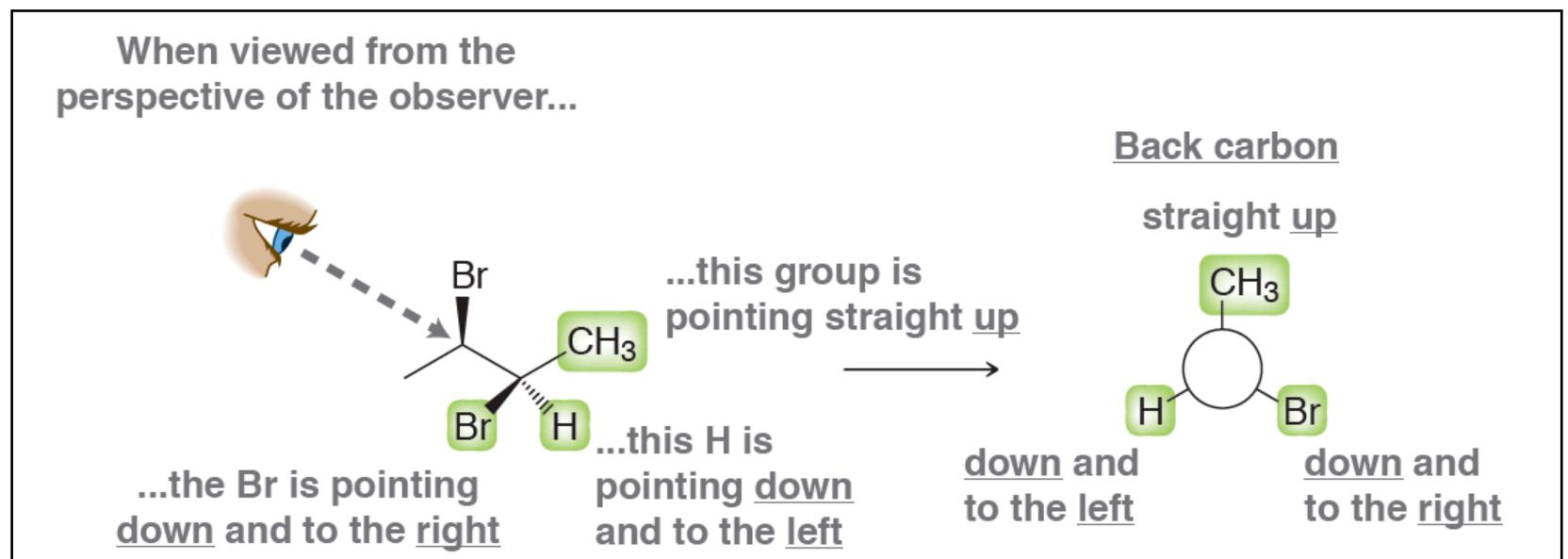
Come costruire una rappresentazione di Newman...

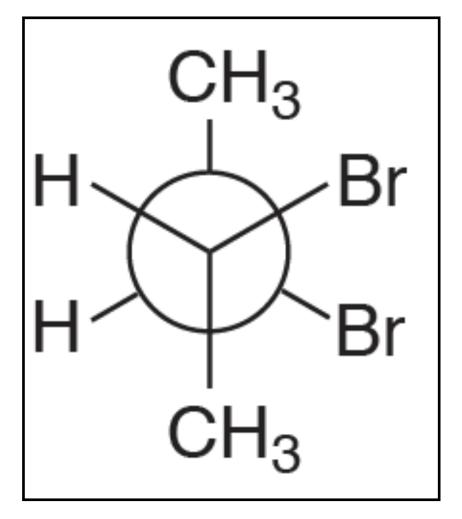




Come costruire una rappresentazione di Newman...

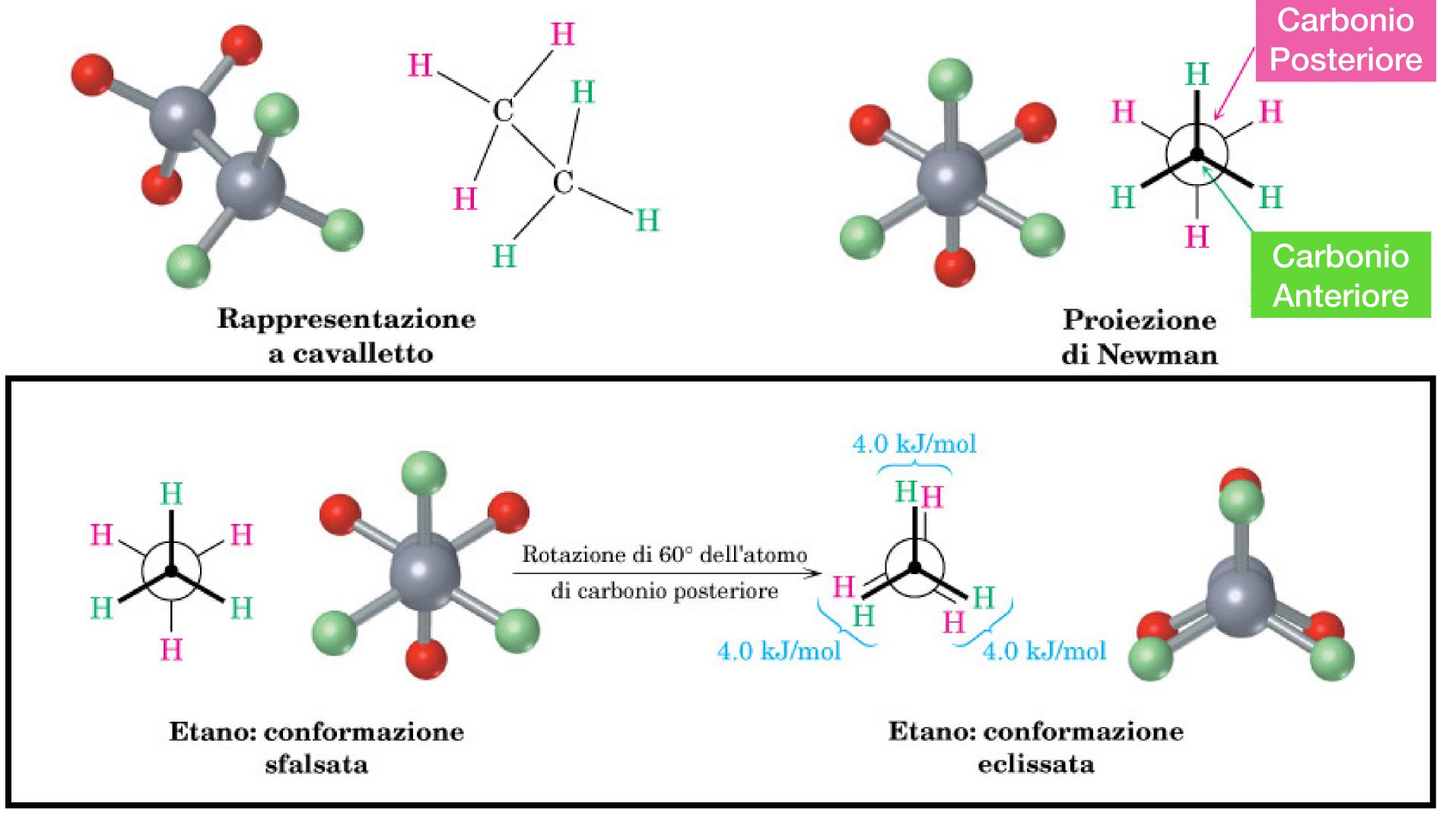








Barriera torsionale di un legame semplice C-C nell'etano

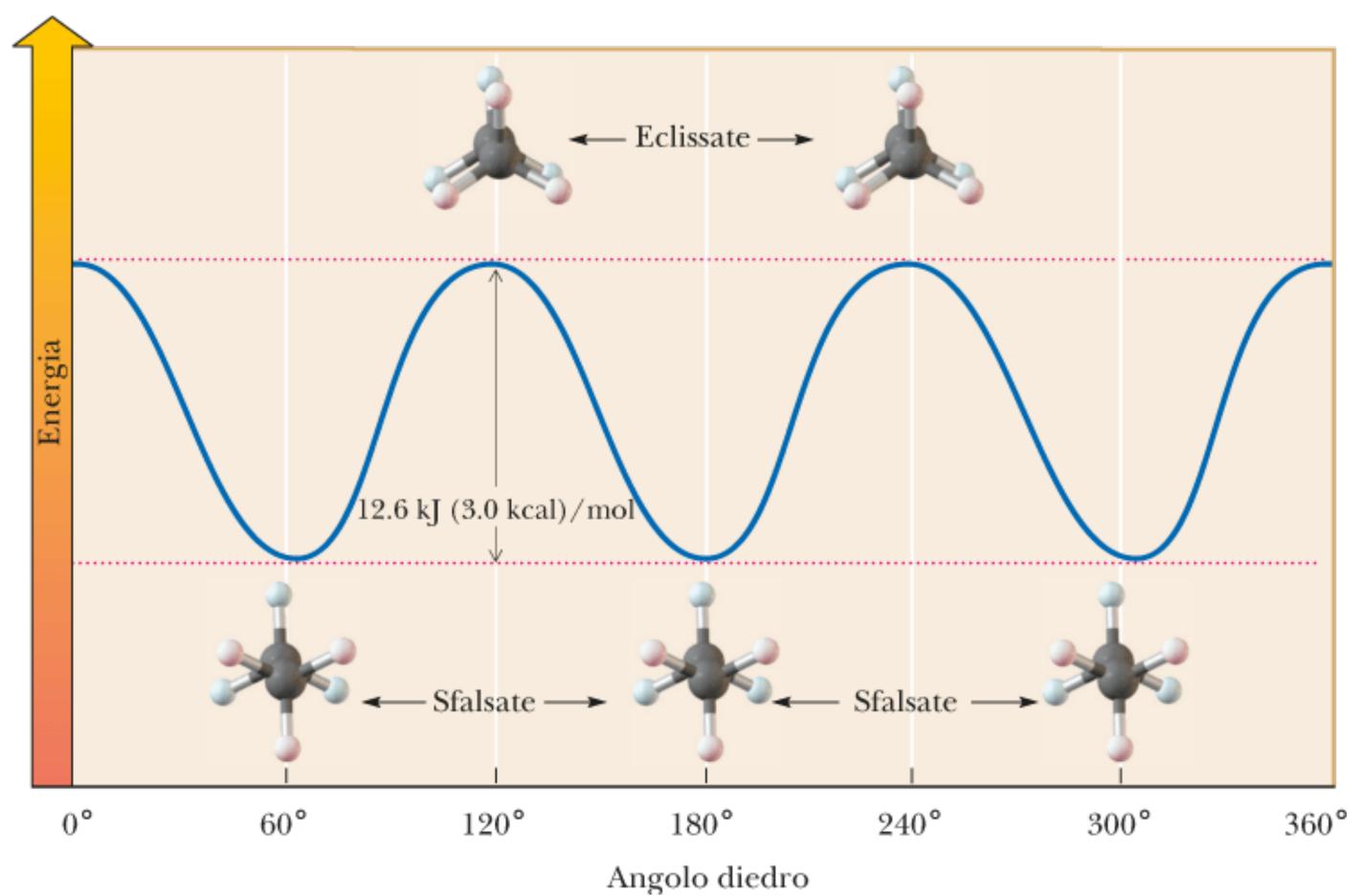


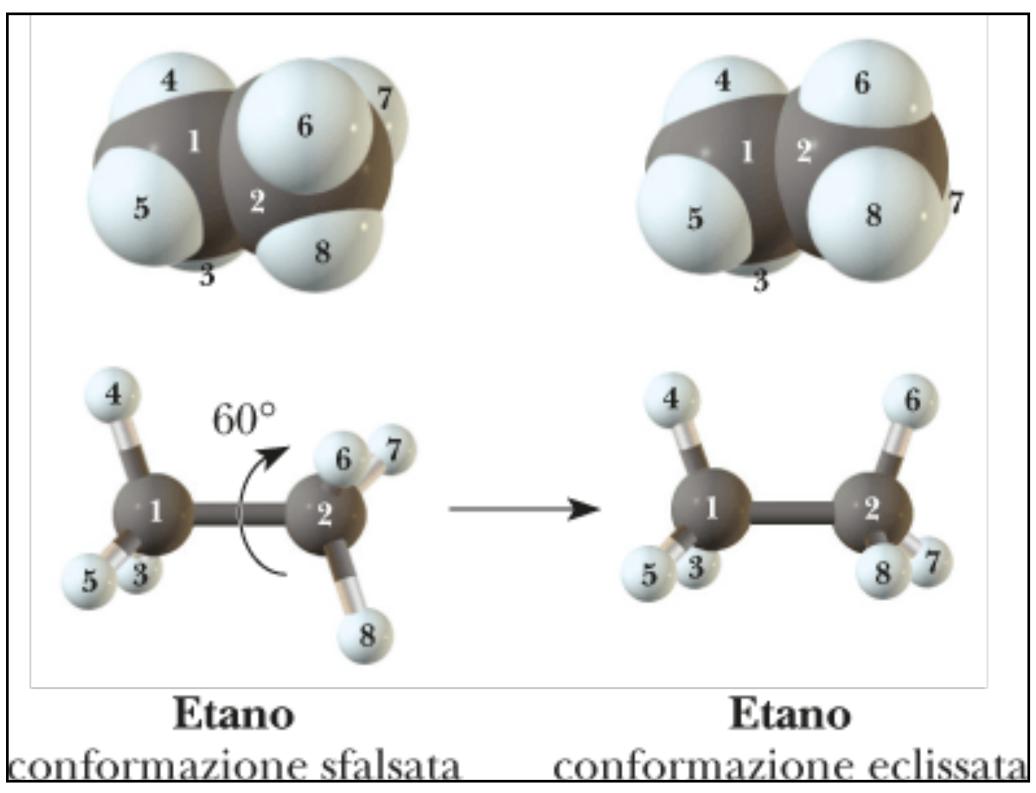
I conformeri alternati sono 12 KJ/mol più stabili rispetto ai conformeri eclissati. Ogni interazione eclissata H-H contribuisce per 4,0 KJ/mol



Barriera torsionale di un legame semplice C-C nell'etano

I conformeri alternati sono 12 KJ/mol più stabili rispetto ai conformeri eclissati. Ogni interazione eclissata H-H contribuisce per 4,0 KJ/mol



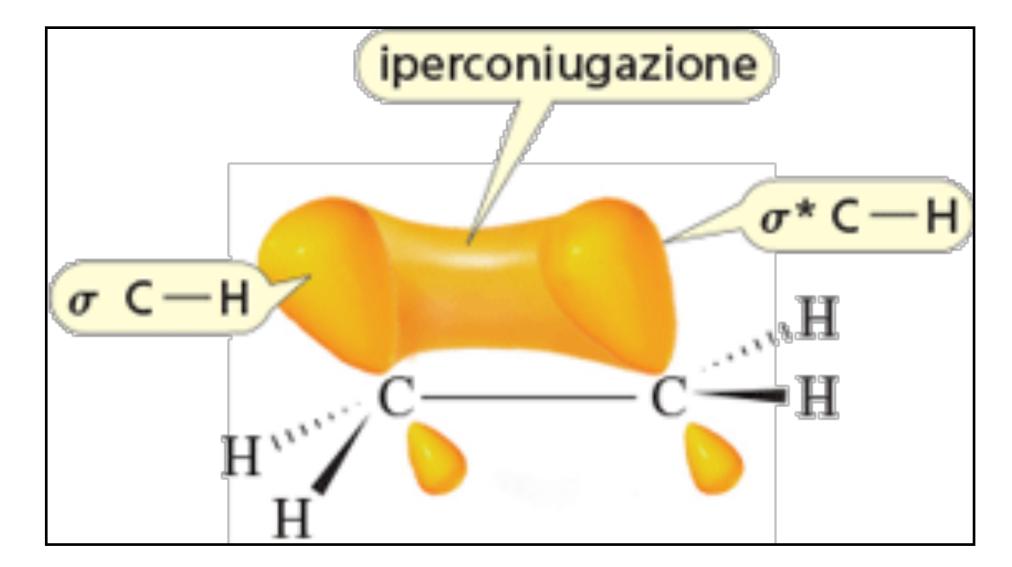


Energie potenziali dei conformeri dell'etano ottenuti per una rotazione completa di 360° intorno al legame C—C. Le conformazioni sfalsate si trovano in minimi di energia, mentre le conformazioni eclissate si trovano in massimi di energia.

Perché il conformero sfalsato è più stabile di quello eclissato?

Il maggior contributo alla differenza di energia è un'interazione stabilizzante tra l'orbitale di legame σ C-H dell'altro carbonio: gli elettroni nell'orbitale molecolare di legame pieno si muovono parzialmente nell'orbitale molecolare di antilegame non occupato. Solo nella conformazione sfalsata i due orbitali sono paralleli, per cui nei conformeri sfalsati queste interazione stabilizzanti sono massime. La delocalizzazione di elettroni attraverso la sovrapposizione di un orbitale σ con un orbitale vuoto è chiamata

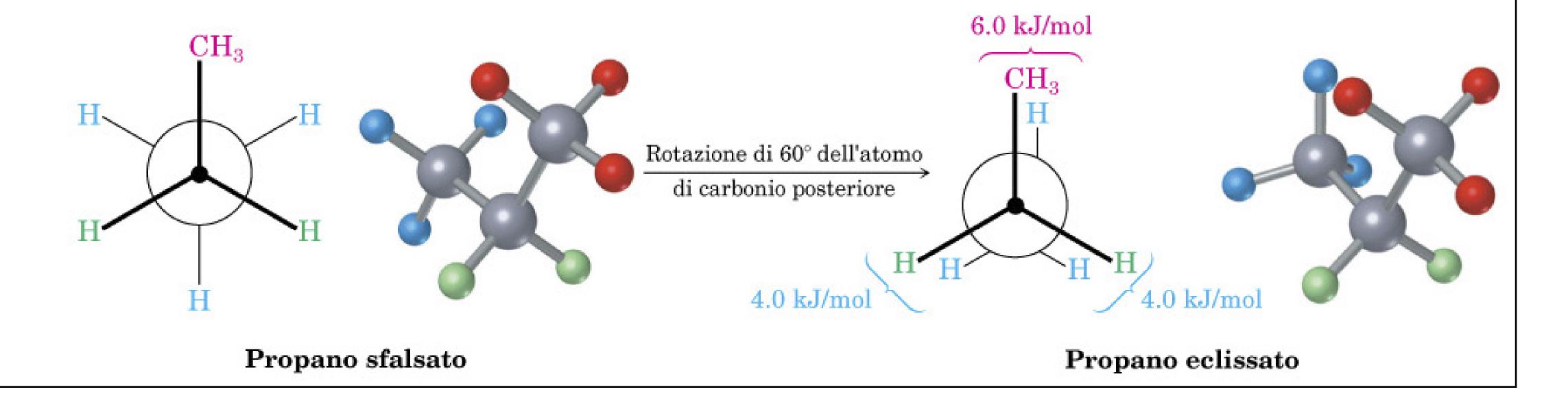
iperconiugazione.



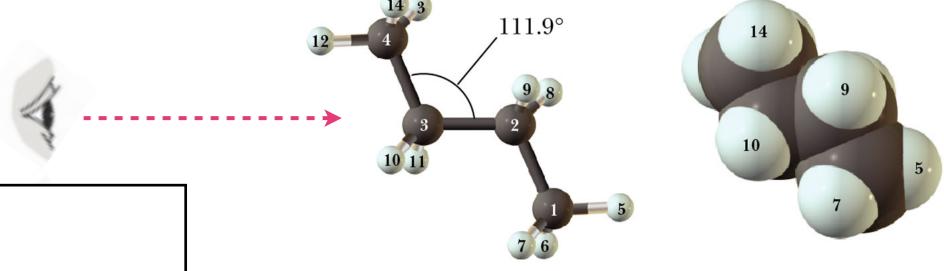
calcoli teorici di orbitali molecolari suggeriscono che la differenza di energia tra le due conformazioni derivi non tanto dalla destabilizzazione della conformazione eclissata, quanto dalla stabilizzazione della conformazione sfalsata. Tale stabilizzazione nella conformazione sfalsata nasce dalla piccola interazione donatore-accettore (cessione di densità elettronica da un orbitale pieno a un orbitale accettore vuoto) tra l'orbitale molecolare di legame pieno di un legame C-H e un orbitale molecolare di antilegame, vuoto o parzialmente riempito, di un legame C-H di un atomo di carbonio adiacente con il quale il primo è allineato. La stabilizzazione do-natore-accettore viene persa passando da una conformazione sfalsata a una conformazione eclissata. In conclusione, è certo che la conformazione eclissata dell'etano abbia un contenuto energetico superiore alla conformazione sfalsata, ma le ragioni di questa differenza non sono ancora del tutto chiarite.

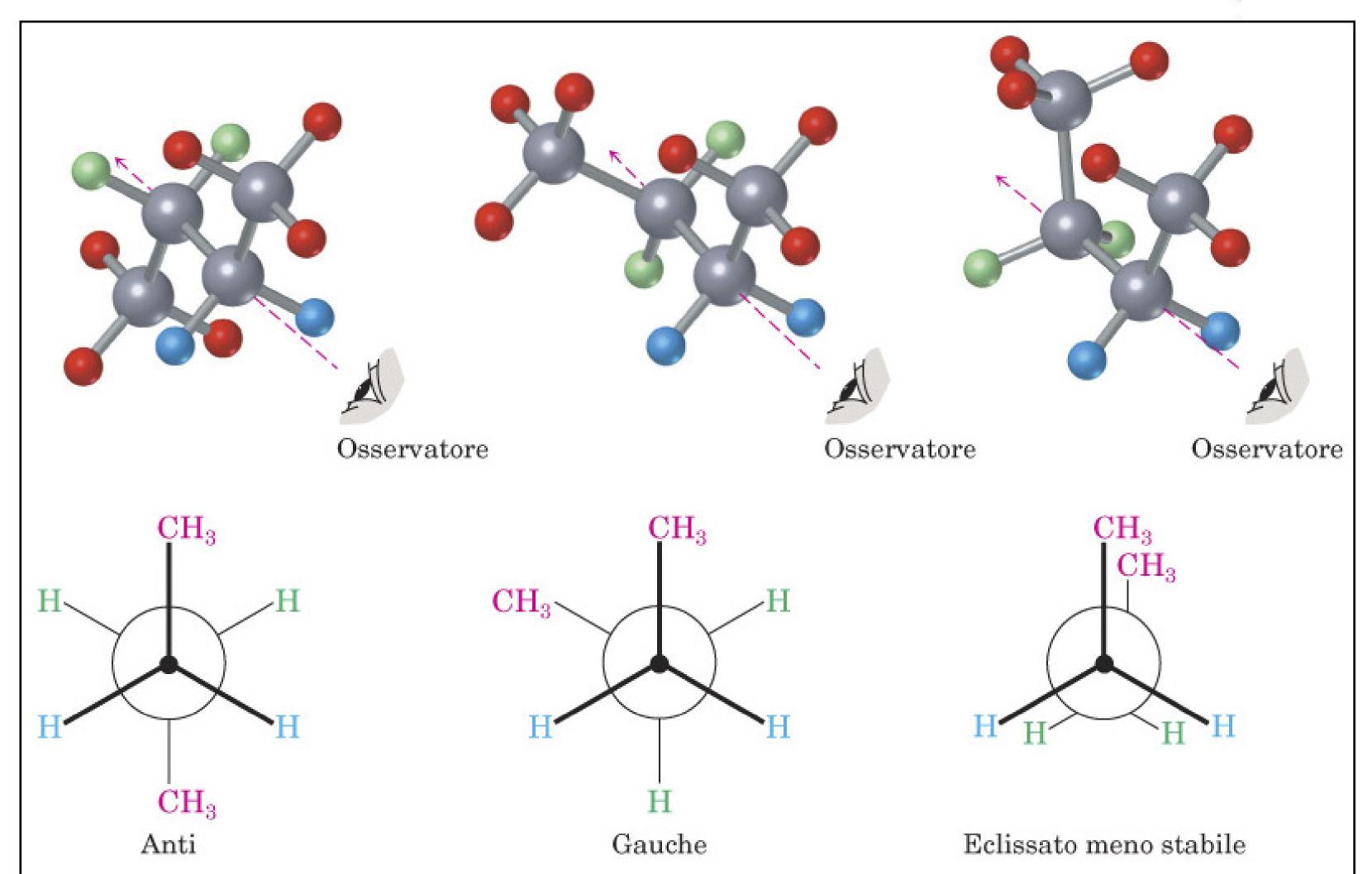
Conformeri del propano

FIGURA 4.4 Conformazioni sfalsate ed eclissate del propano in proiezione di Newman. La conformazione sfalsata è più stabile di quella eclissata di 14 kJ/mol.



Conformeri del butano

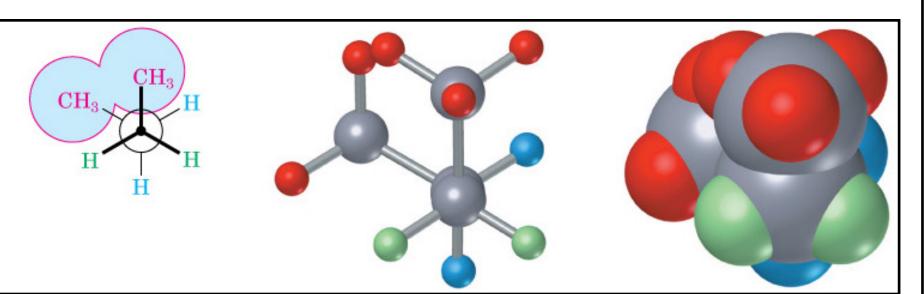


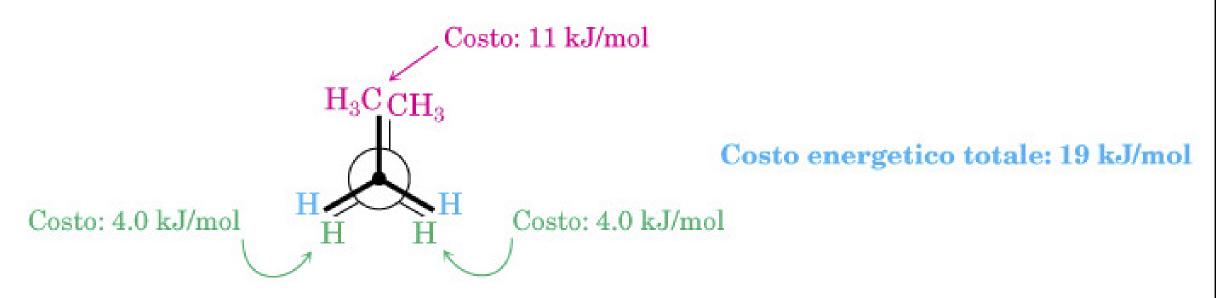


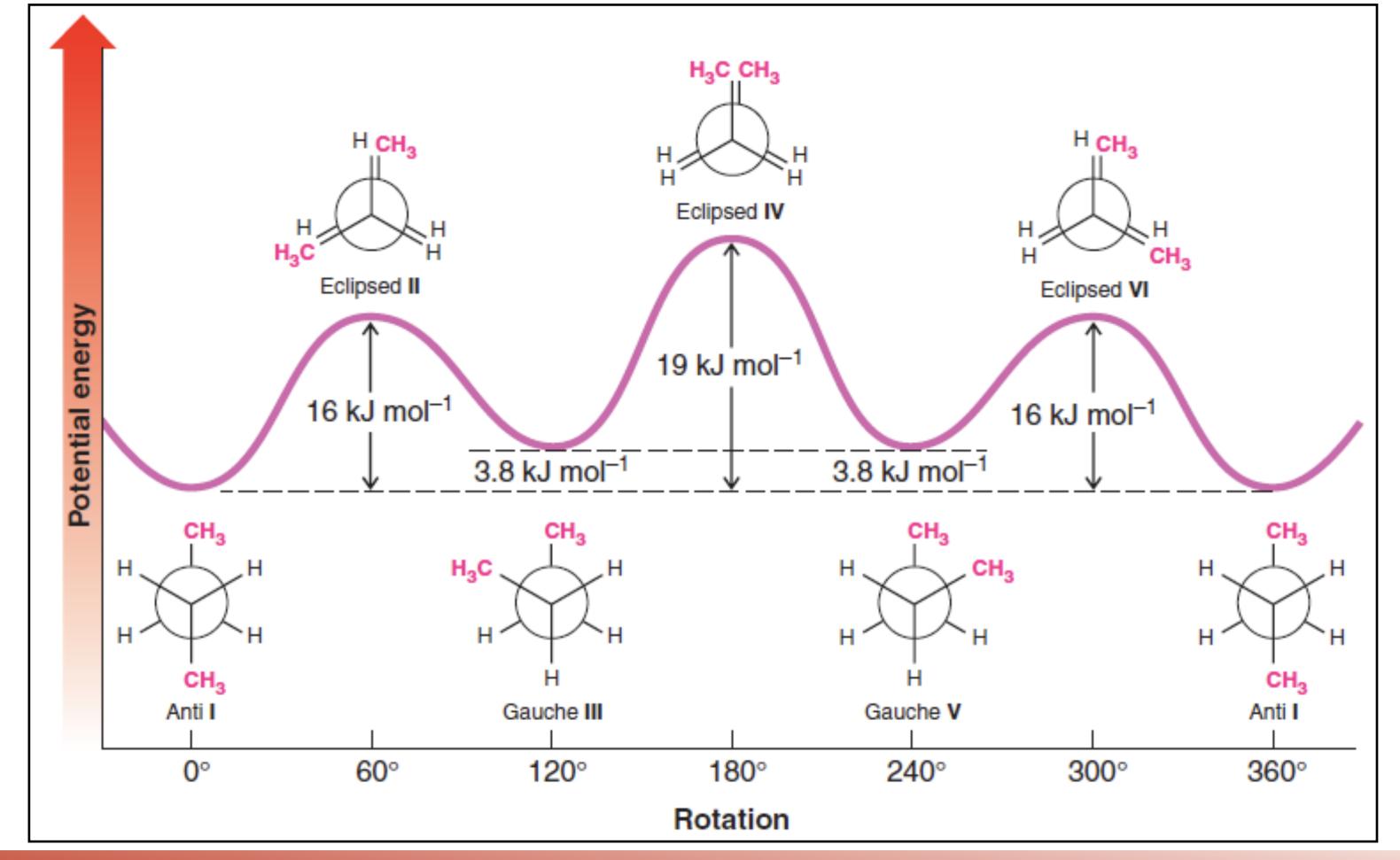


Conformeri del butano

FIGURA 4.6 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.

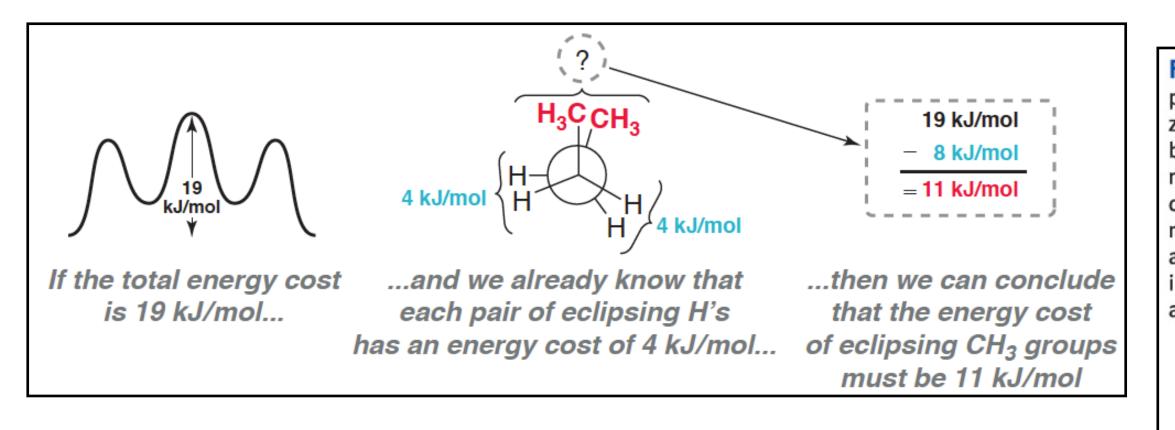


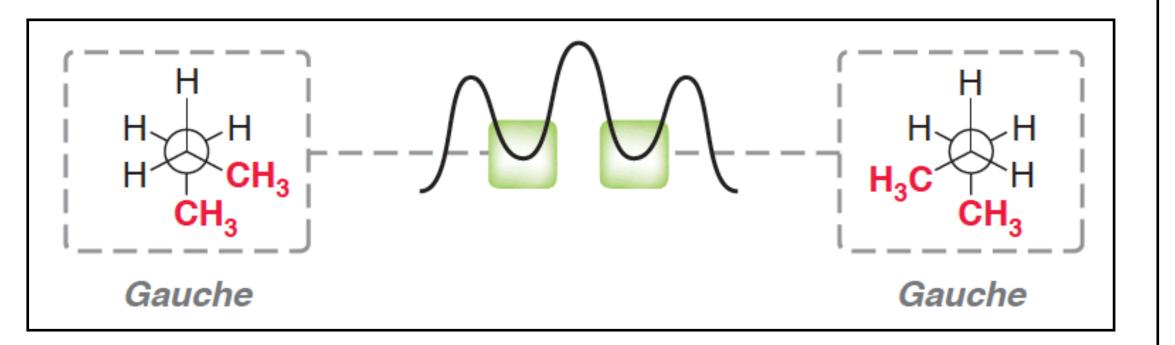


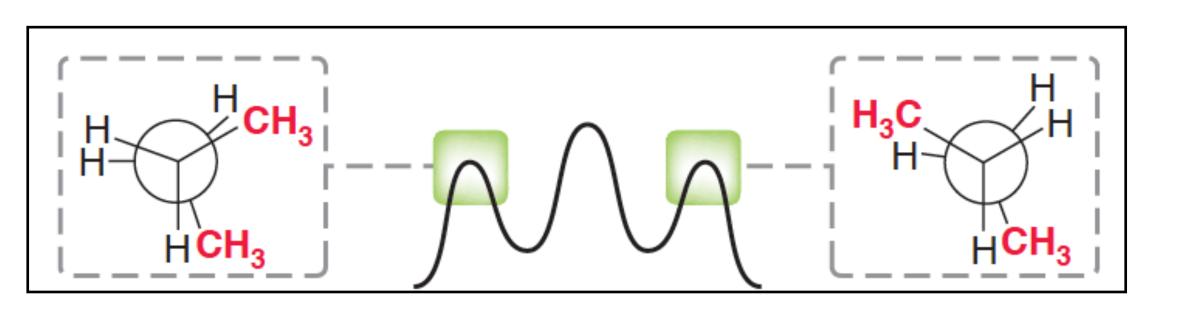


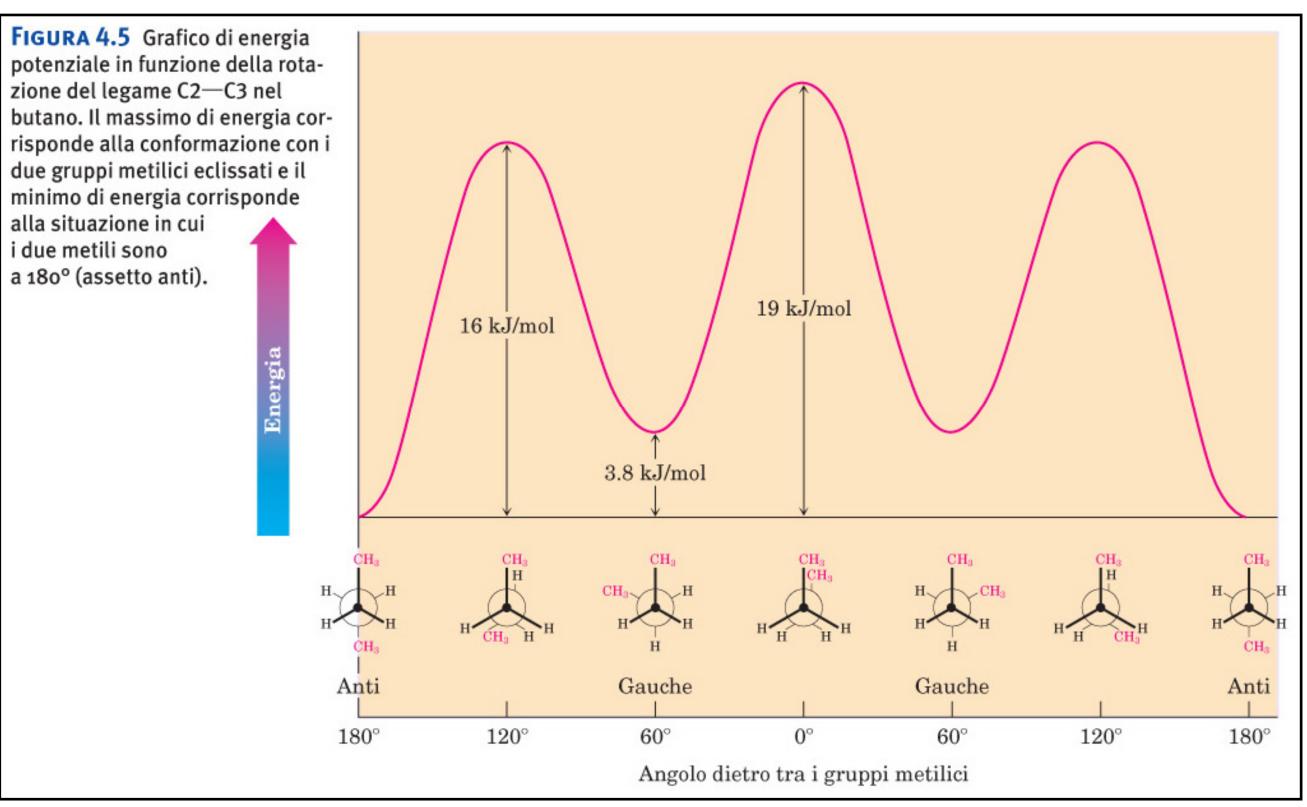


Conformeri del butano











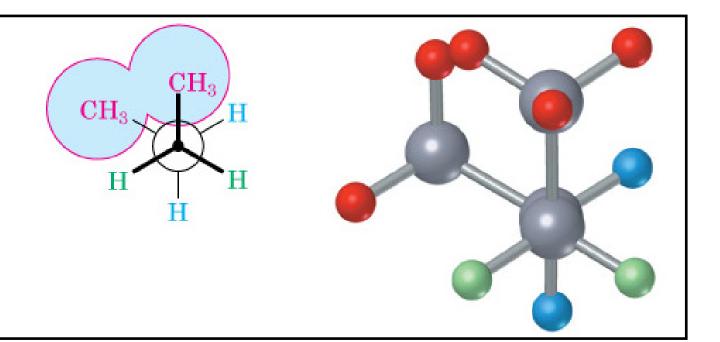
Conformeri anti e gauche

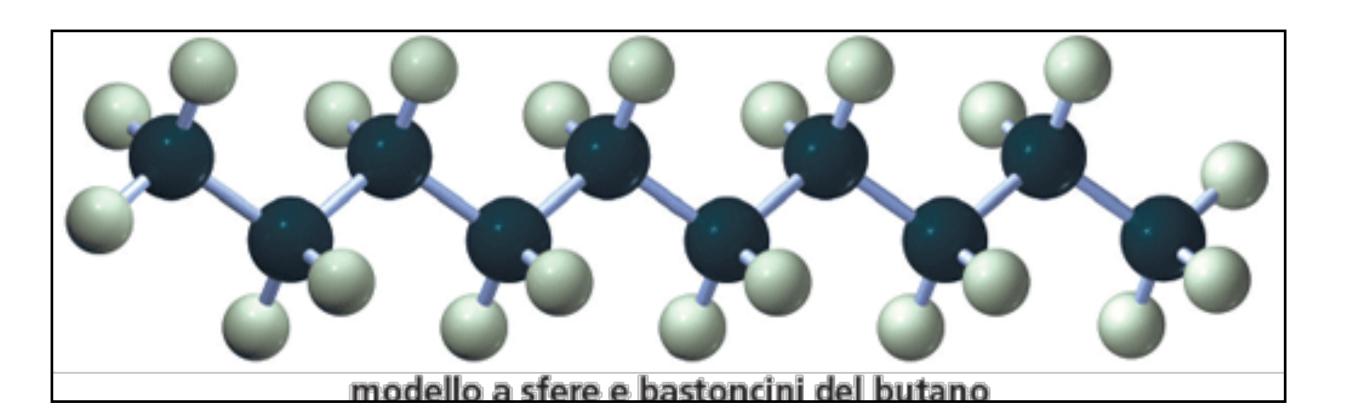
I conformeri anti e gauche hanno energie diverse a causa della tensione sterica.

La tensione sterica è la tensione (cioè l'energia in più) che una molecola assume quando due atomi o due gruppi atomici vengono a trovarsi così vicini tra loro che le loro nuvole elettroniche iniziano a respingersi.

Nei conformeri gauche la tensione sterica è maggiore poiché i due sostituenti (in questo caso i due metili) sono più vicini tra loro. Questo tipo di tensione sterica è detta interazione gauche. In generale, la tensione sterica di una molecola aumenta all'aumentare della dimensione degli atomi o dei gruppi.

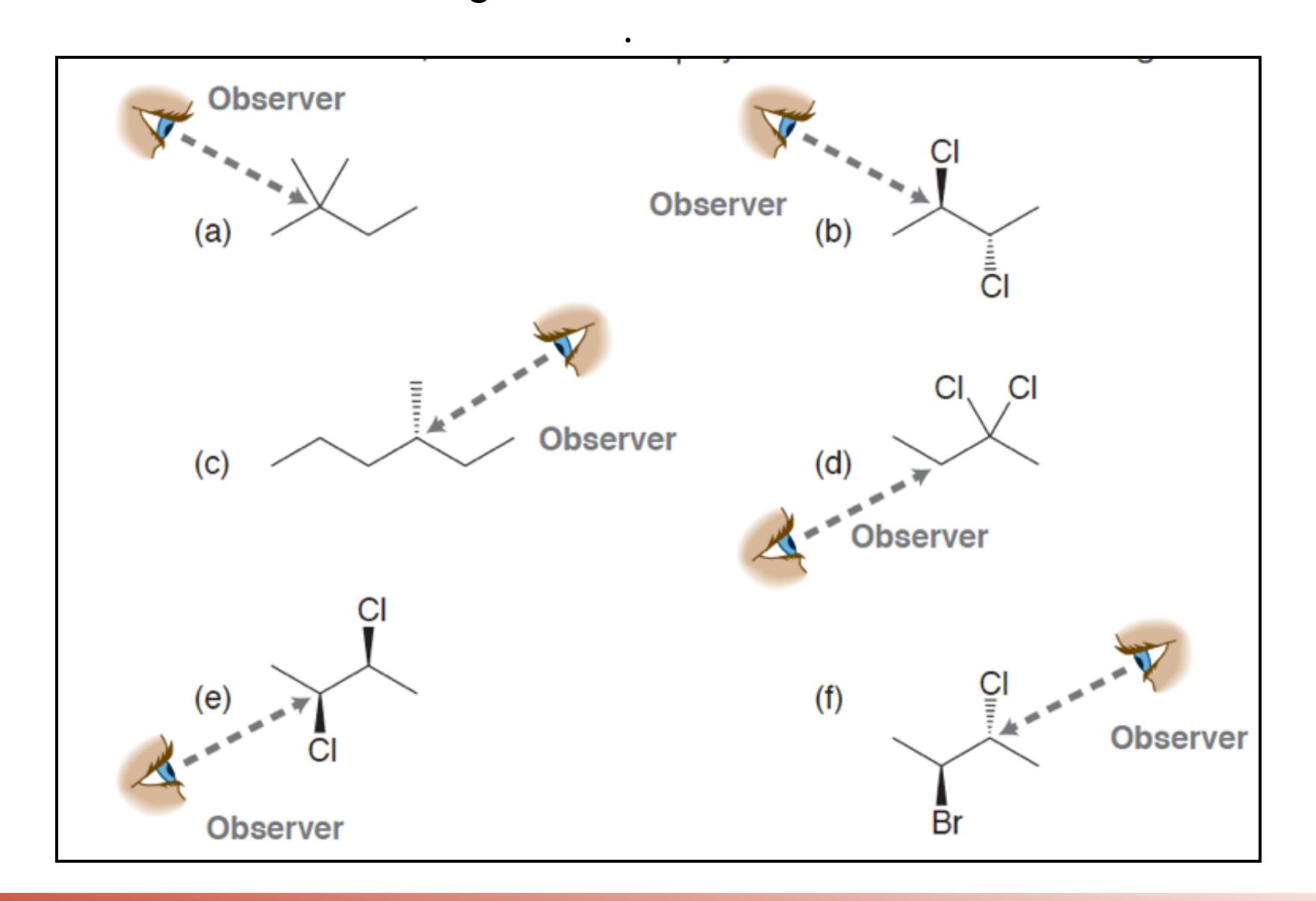
FIGURA 4.6 Interazione fra gli atomi di idrogeno metilici nel butano gauche. La tensione sterica deriva dal fatto che i due gruppi metilici sono troppo vicini fra loro.



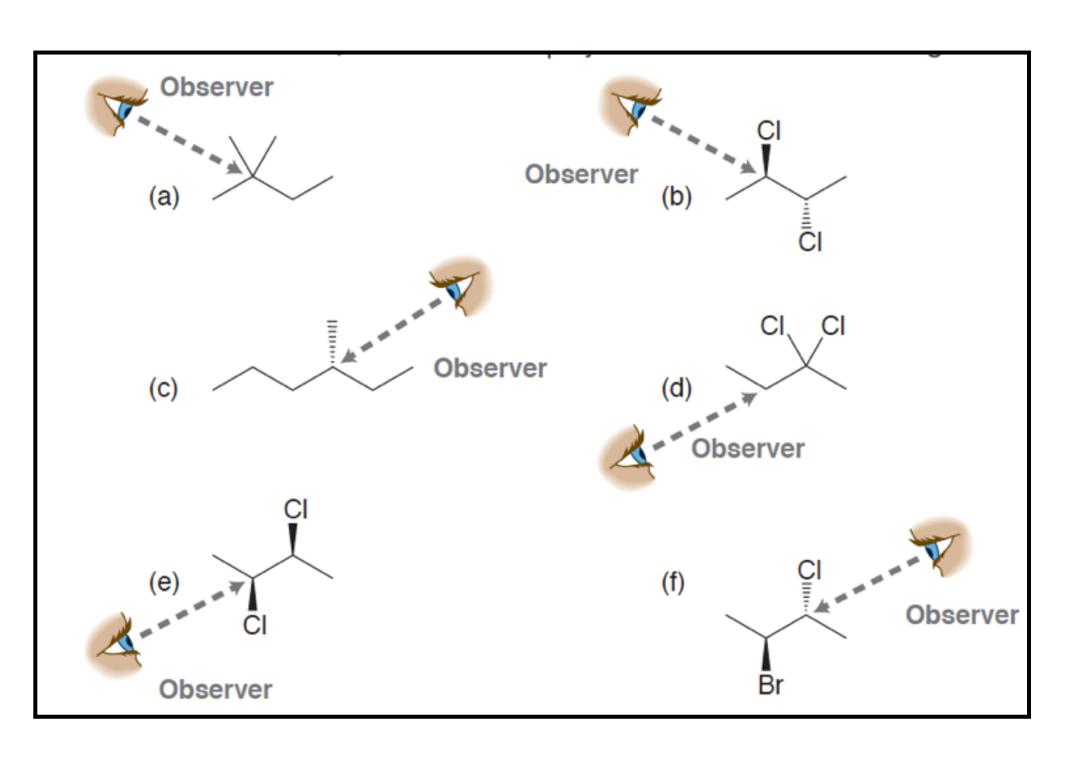


La tendenza ad assumere una conformazione sfalsata fa sì che le catene di atomi di carbonio abbiano la tendenza a disporsi a zig-zag, come mostrato dal modello a sfere e bastoncini del decano

ESERCIZIO: In ciascuno dei casi visti di seguito, disegna una proiezione di Newman come vista dall'angolo indicato dall'osservatore.

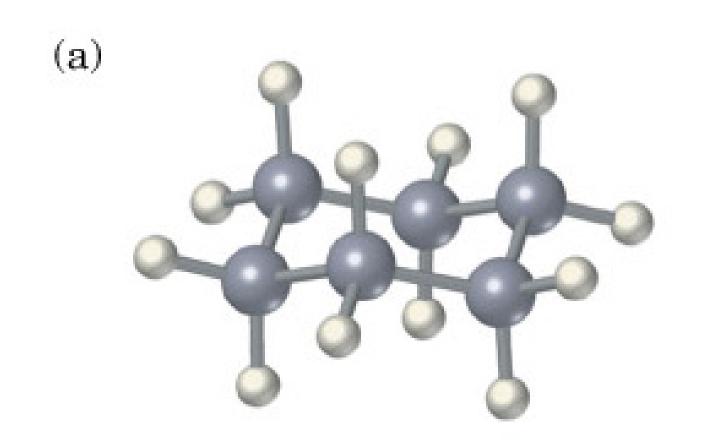


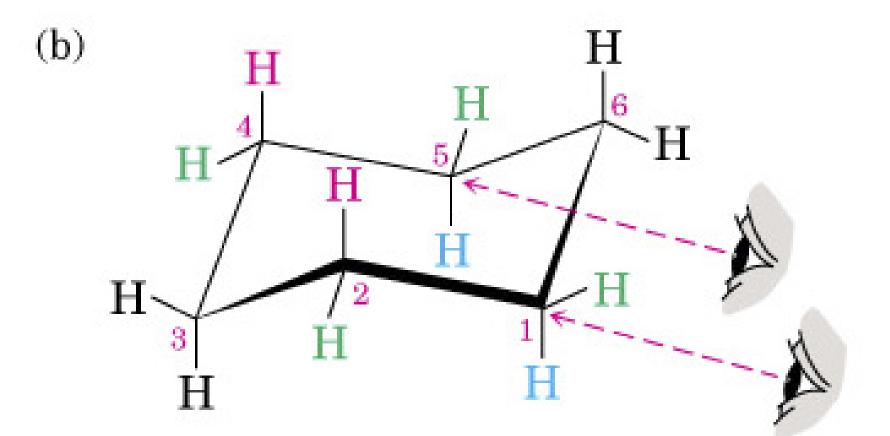
ESERCIZIO: In ciascuno dei casi visti di seguito, disegna una proiezione di Newman come vista dall'angolo indicato dall'osservatore.

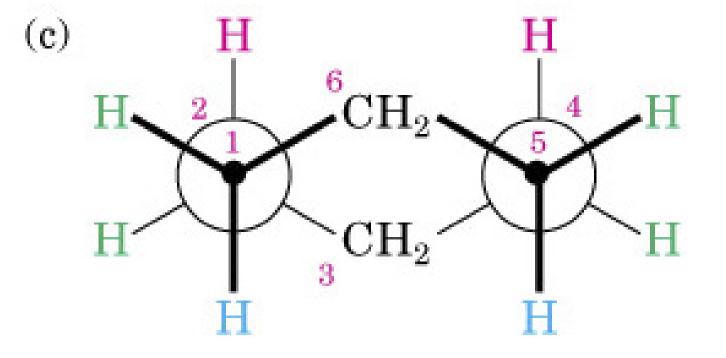


Proiezioni di Newman per il cicloesano a sedia

FIGURA 4.13 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.

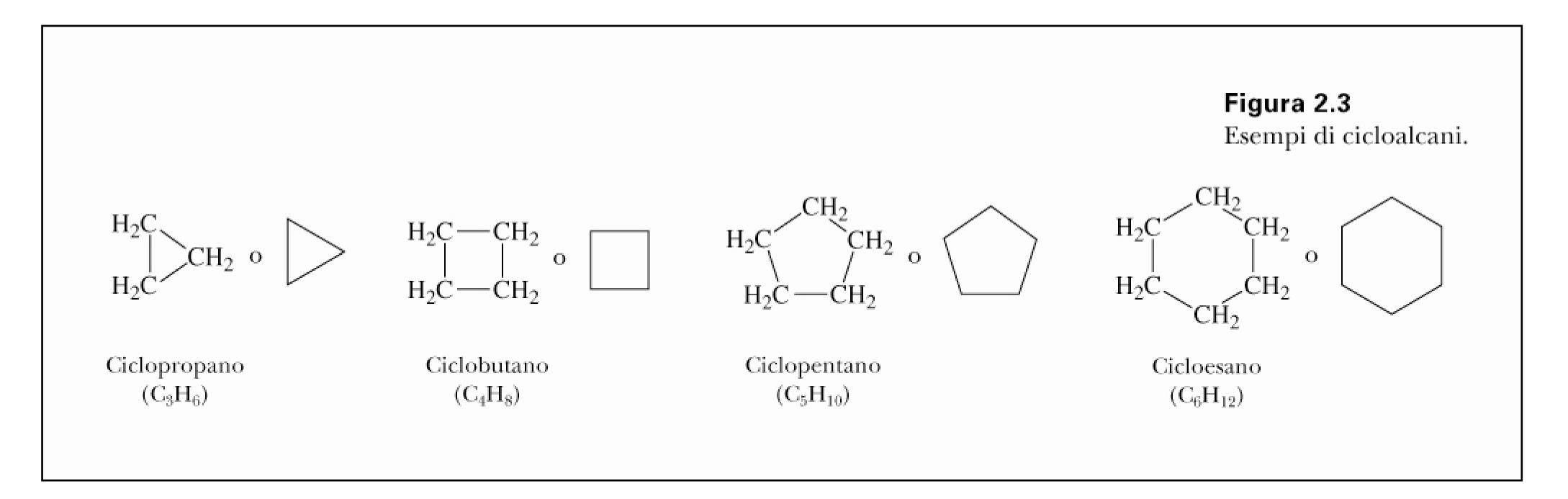


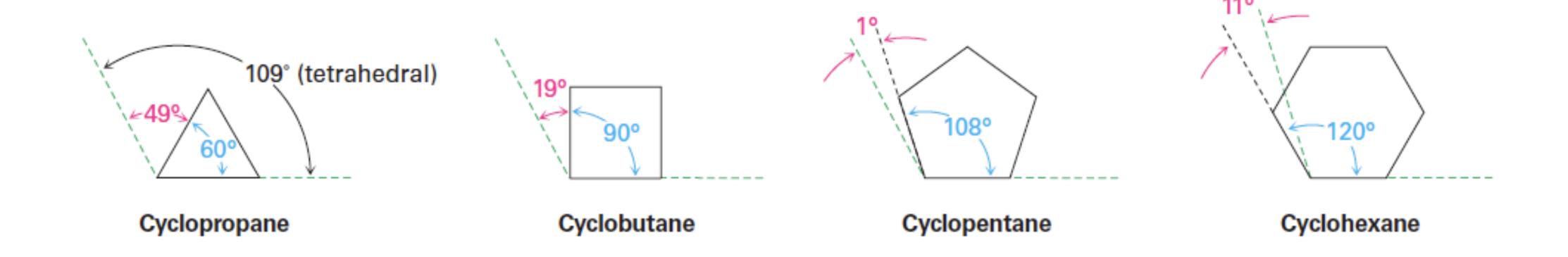




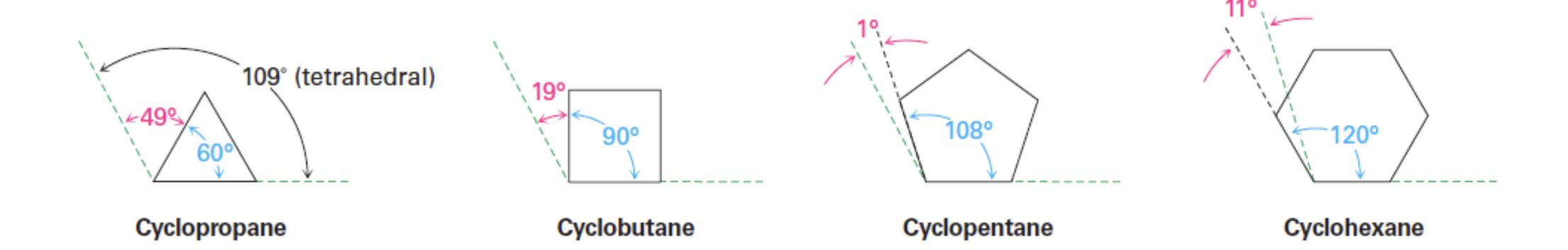
Osservatore

CICLOALCANI E TENSIONE D'ANELLO





CICLOALCANI E TENSIONE D'ANELLO



Il calore di combustione è la quantità di calore rilasciata quando il composto brucia completamente con l'ossigeno

$$(CH_2)_n + 3n/2 O_2 \longrightarrow n CO_2 + n H_2O + Heat$$

Più energia (tensione) contiene il composto, più energia (calore) verrà rilasciata nella combustione.

TENSIONE: Instabilità all'interno di una struttura associata ad una elevata energia interna. La tensione, concetto chiave della chimica organica, è una misura dell'energia immagazzinata in un composto in seguito a una distorsione nella struttura.



Tre Tipi di Tensione Contribuiscono all'energia globale di un cicloalcano

- Tensione angolare: la tensione dovuta all'espansione o alla compressione degli angoli di legame.
- Tensione torsionale: la tensione dovuta all'eclissi dei legami degli atomi vicini
- •Tensione sterica: tensione causata da interazioni repulsive quando gli atomi si avvicinano troppo l'uno all'altro.

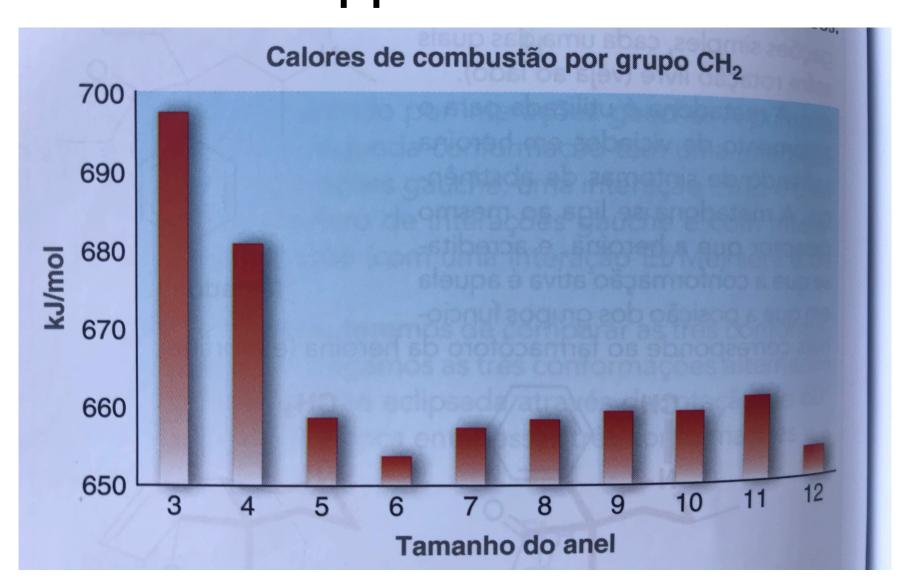
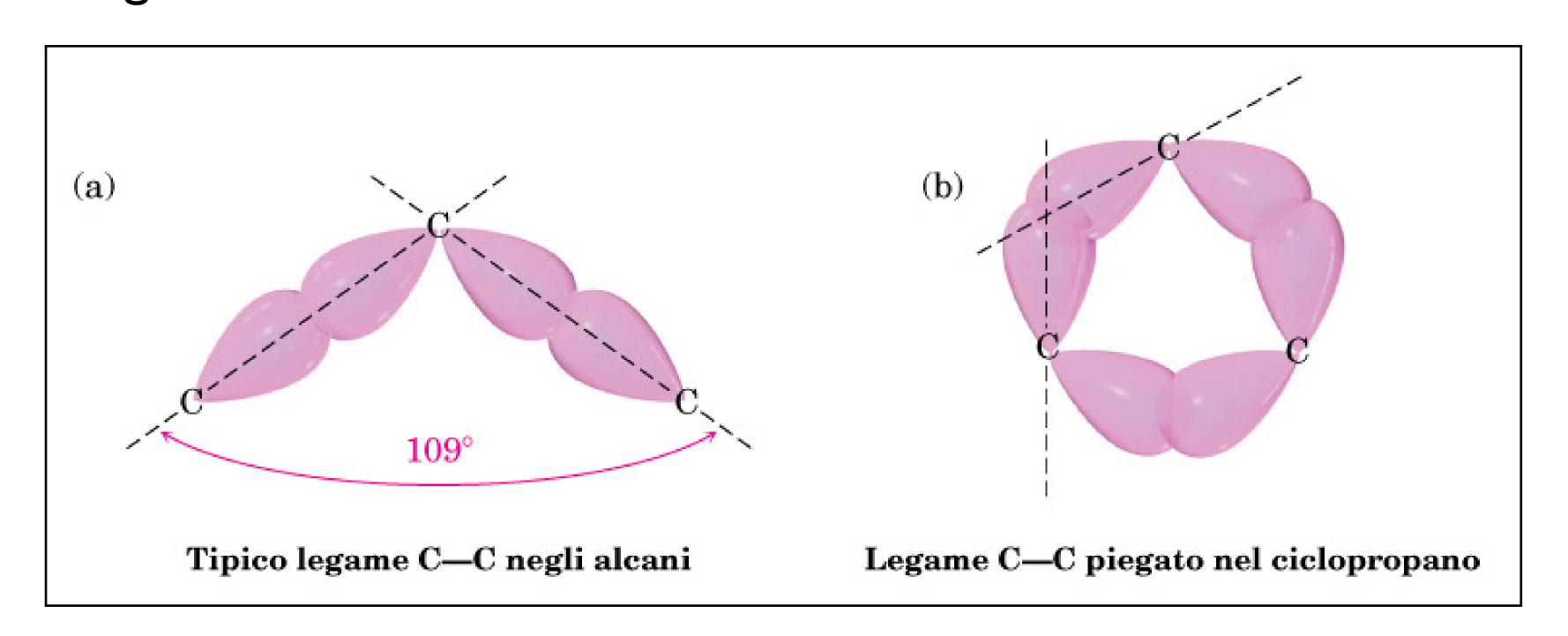


TABELA 4.7 CALORES DE COMBUSTÃO POR GRUPO CH ₂ PARA CICLOALCANOS			
CICLOALCANO	NÚMERO DE GRUPOS CH ₂	CALOR DE COMBUSTÃO (kJ/MOL)	CALOR DE COMBUSTÃO POR GRUPO CH ₂ (kJ/mol)
Ciclopropano	3	2091	697
Ciclobutano	4	2721	680
Ciclopentano	5	3291	658
Ciclo-hexano	6	3920	653
Ciclo-heptano	7	4599	657
Ciclo-octano	8	5267	658
Ciclononano	9	5933	659
Ciclodecano	10	6587	659
Cicloundecano	11	7273	661
Ciclododecano	12	7845	654

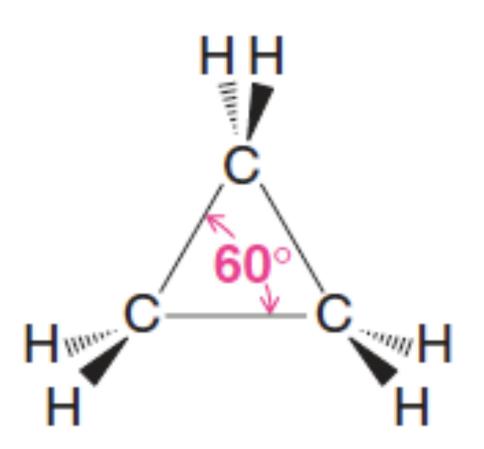


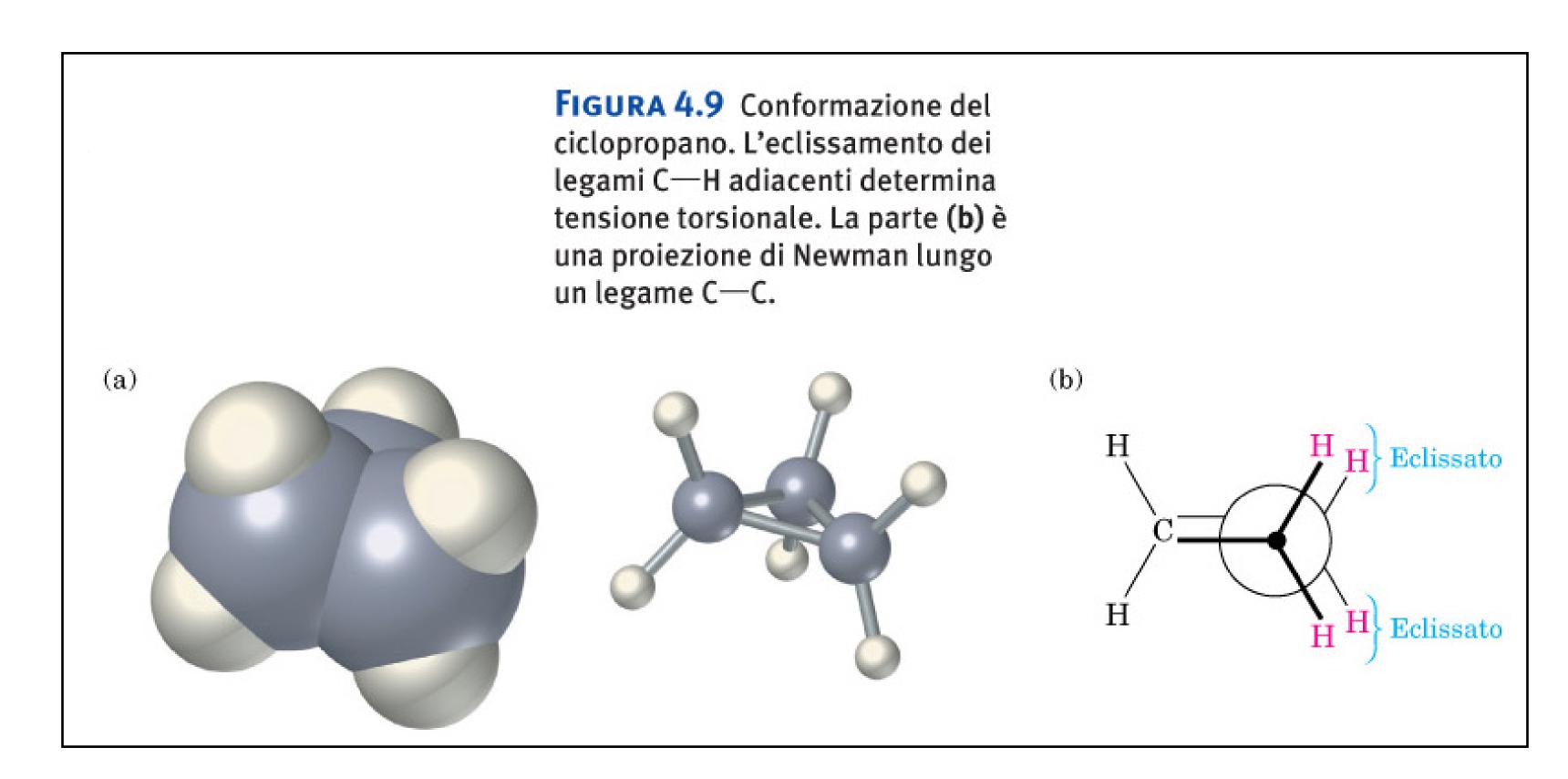
• Tensione angolare: la tensione dovuta all'espansione o alla compressione degli angoli di collegamento.



La tensione è indotta quando in una molecola gli angoli dei legami sono costretti a deviare dal valore tetraedrico ideale di 109°.

CICLOPROPANO: Il cicloalcano più tensionato



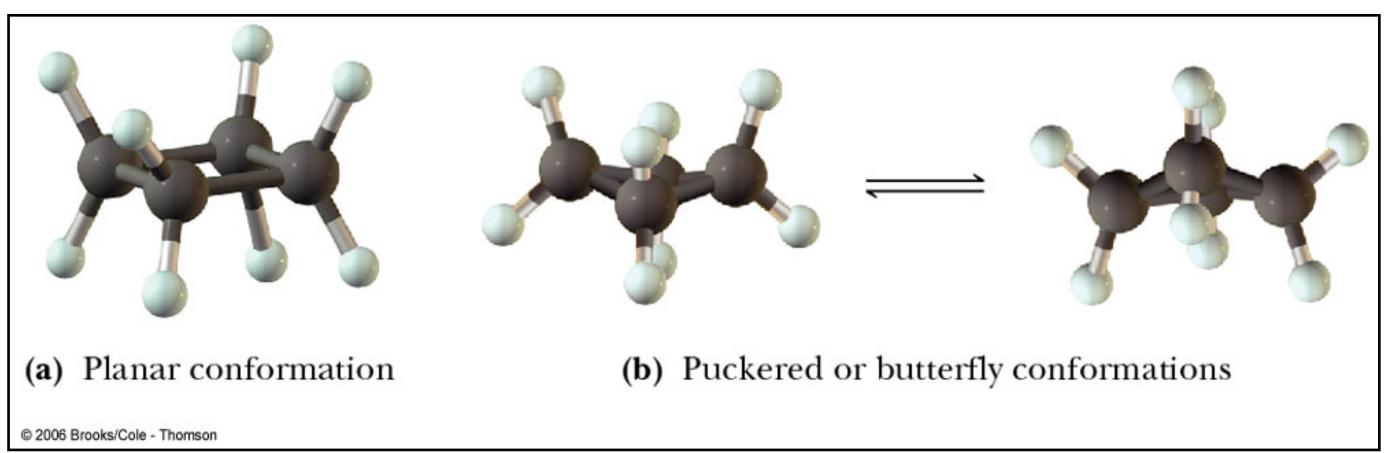


Tensione totale del ciclopropano= 115 KJ mol-

- Tensione angolare causata dai suoi angoli di collegamento C-C-C di 60°;
- Tensione torsionale da parte dei legami C-H eclissati dagli atomi vicini.



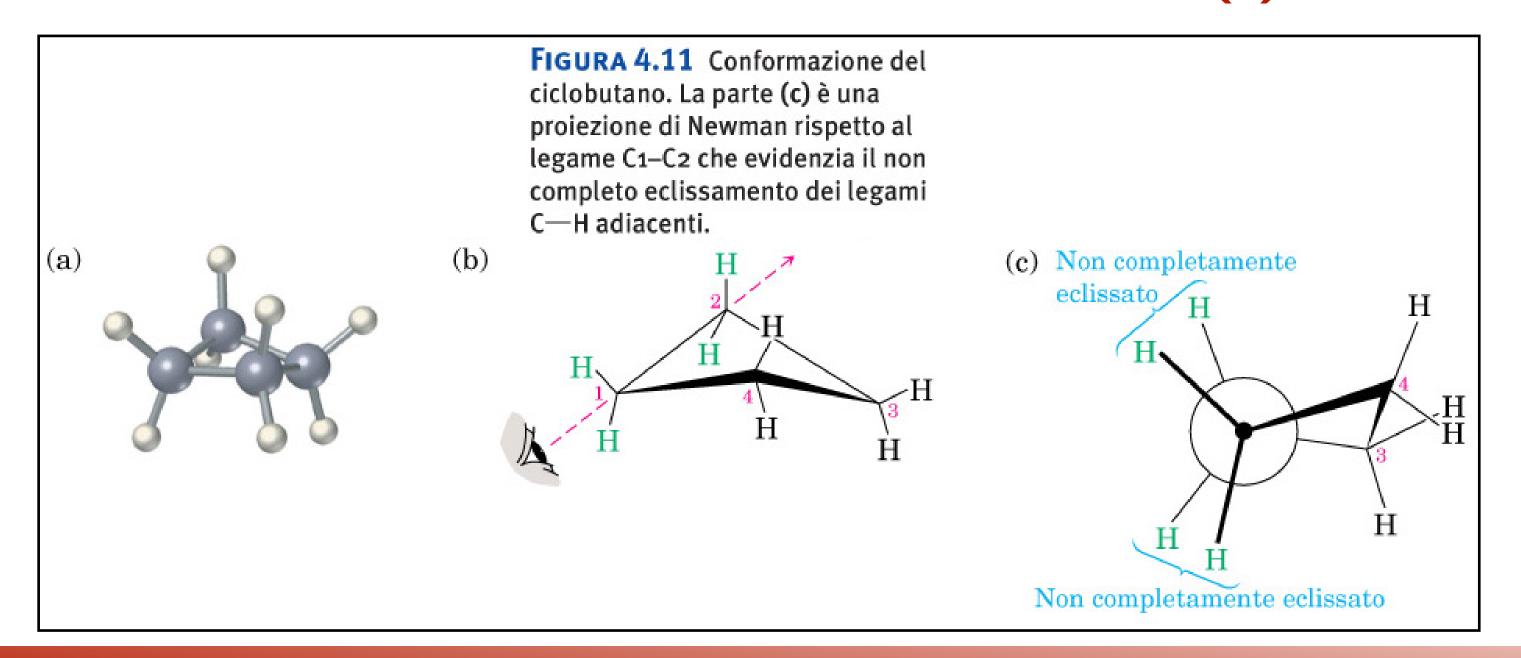
CICLOBUTANO: è un ciclo non totalmente planare



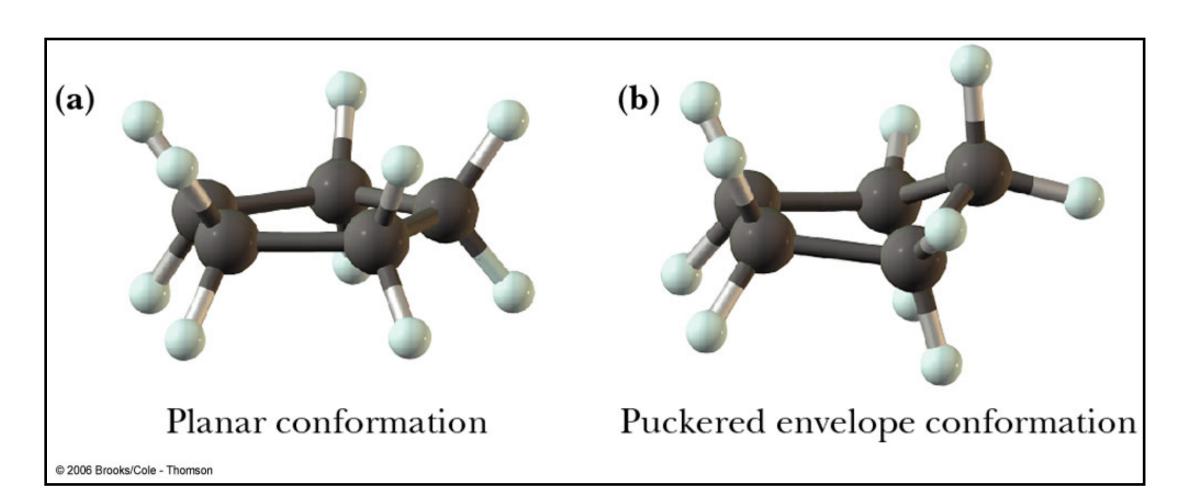
Ciclobutano. (a) Nella conformazione planare ci sono interazioni tra otto coppie di legami C—H eclissati. (b) L'energia raggiunge un minimo nella conformazione ripiegata (a farfalla).

Tensione totale del ciclobutano= I I 0 KJ mol-

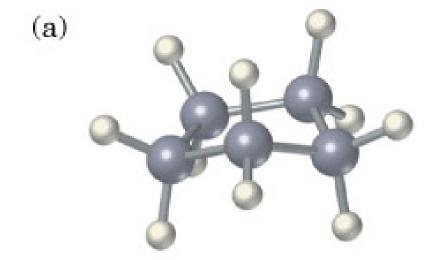
- (-) Tensione angolare rispetto al ciclopropano
- (+) Tensione torsionale per maggior numero di H







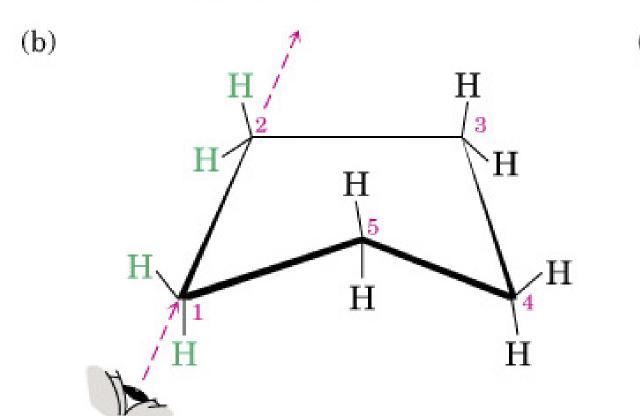
- (a) Nella conformazione planare ci sono interazioni tra dieci paia di legami C-H eclissati.
 - (b) La conformazione più stabile è una conformazione ripiegata o a busta

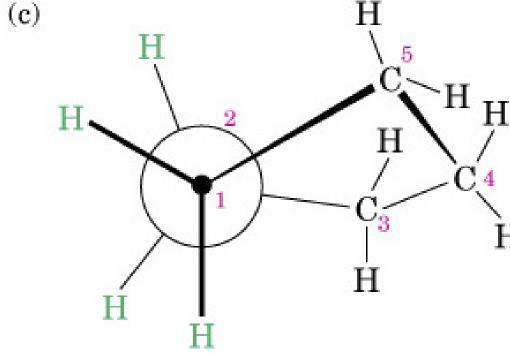


CICLOPENTANO: Energia totale di tensione 26 KJ mol- l

- Non ha tensione angolare
- •Ha una tensione torsionale per un maggior numero di H

FIGURA 4.12 Conformazione del ciclopentano. Gli atomi di carbonio 1, 2, 3 e 4 sono pressoché planari, 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.



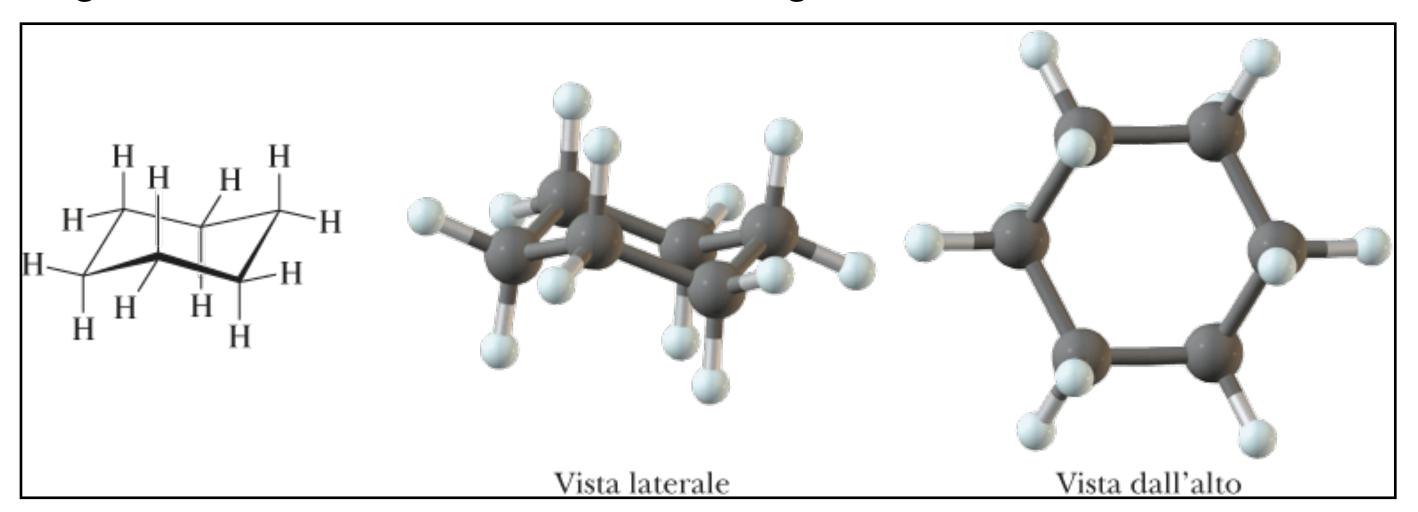




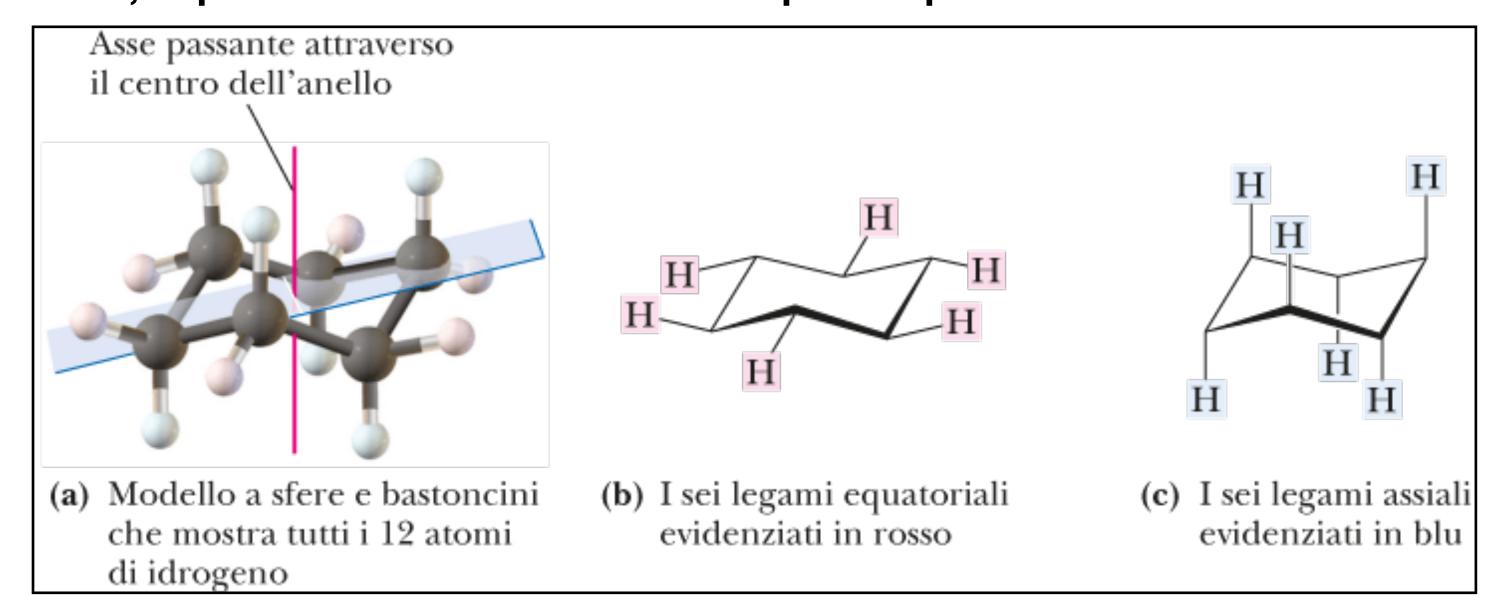


Conformazione a sedia del cicloesano.

Tutti gli angoli di legame si avvicinano a 109.5° e tutti i legami su carboni adiacenti sono sfalsati.



Una conformazione a sedia del cicloesano mostra i legami C-H assiali ed equatoriali. Il piano dell'anello è definito da quattro atomi di carbonio; il quinto carbonio si trova al di sopra del piano e il sesto carbonio al di sotto di esso.



Conformazione a sedia del cicloesano

FIGURA 4.14 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.

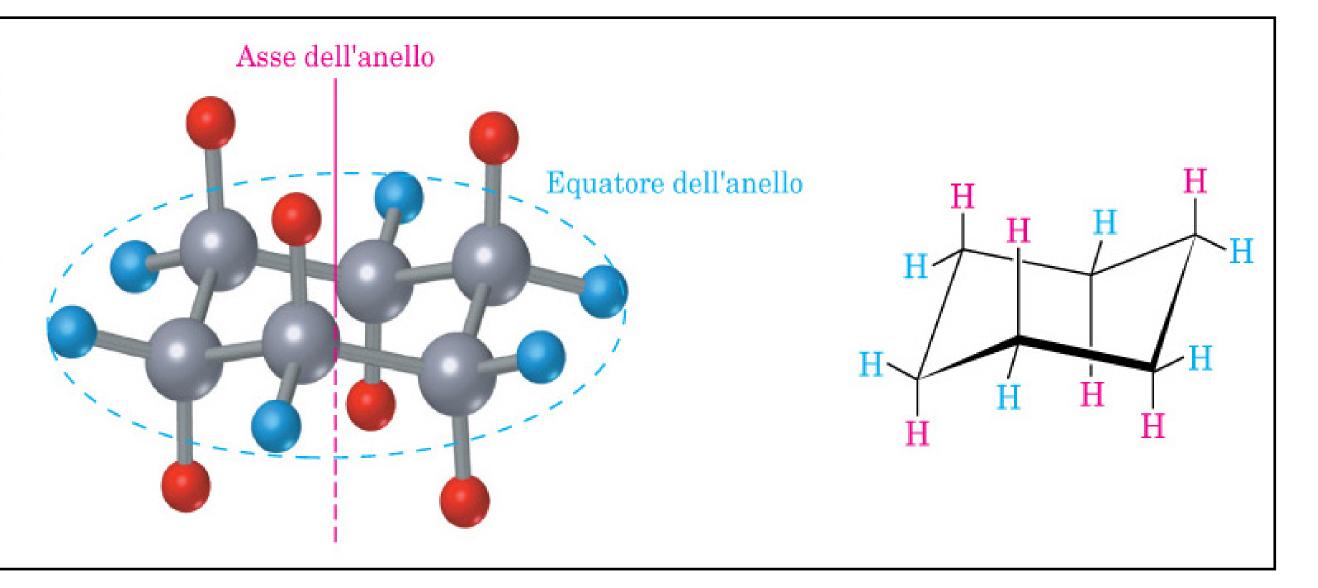
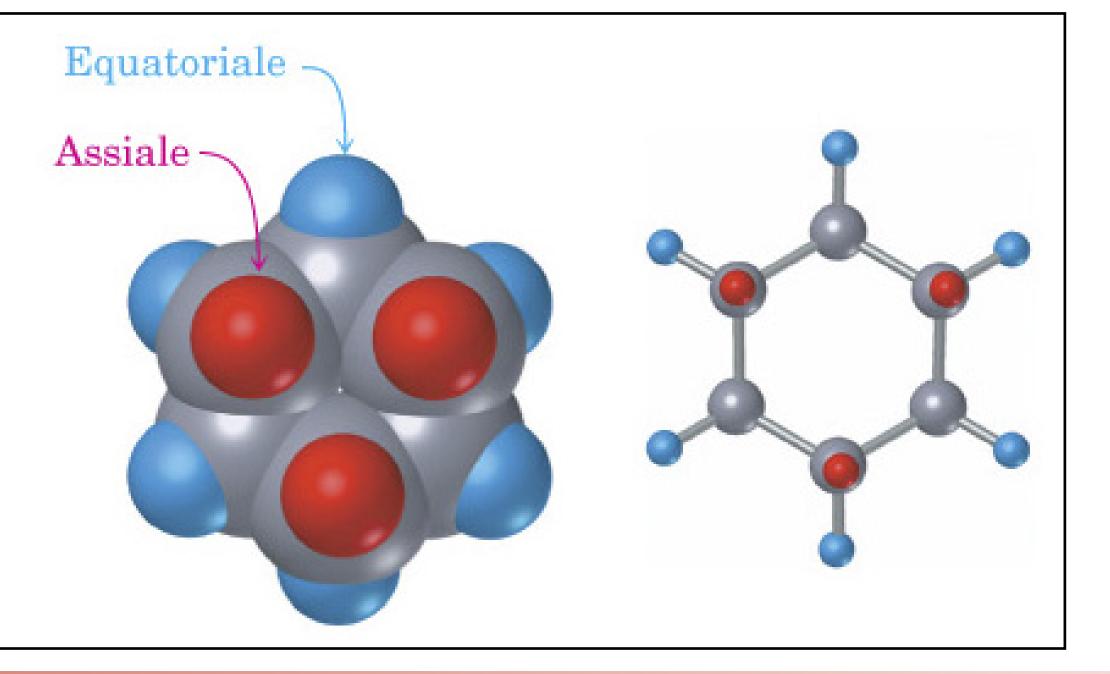
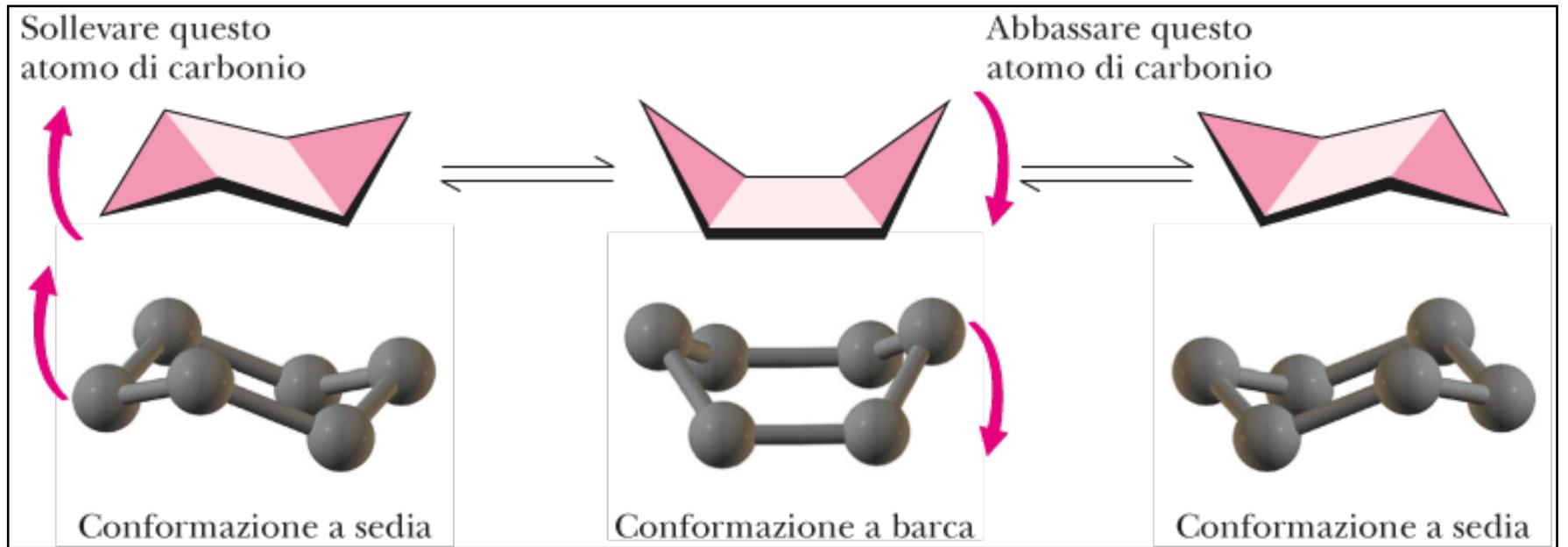
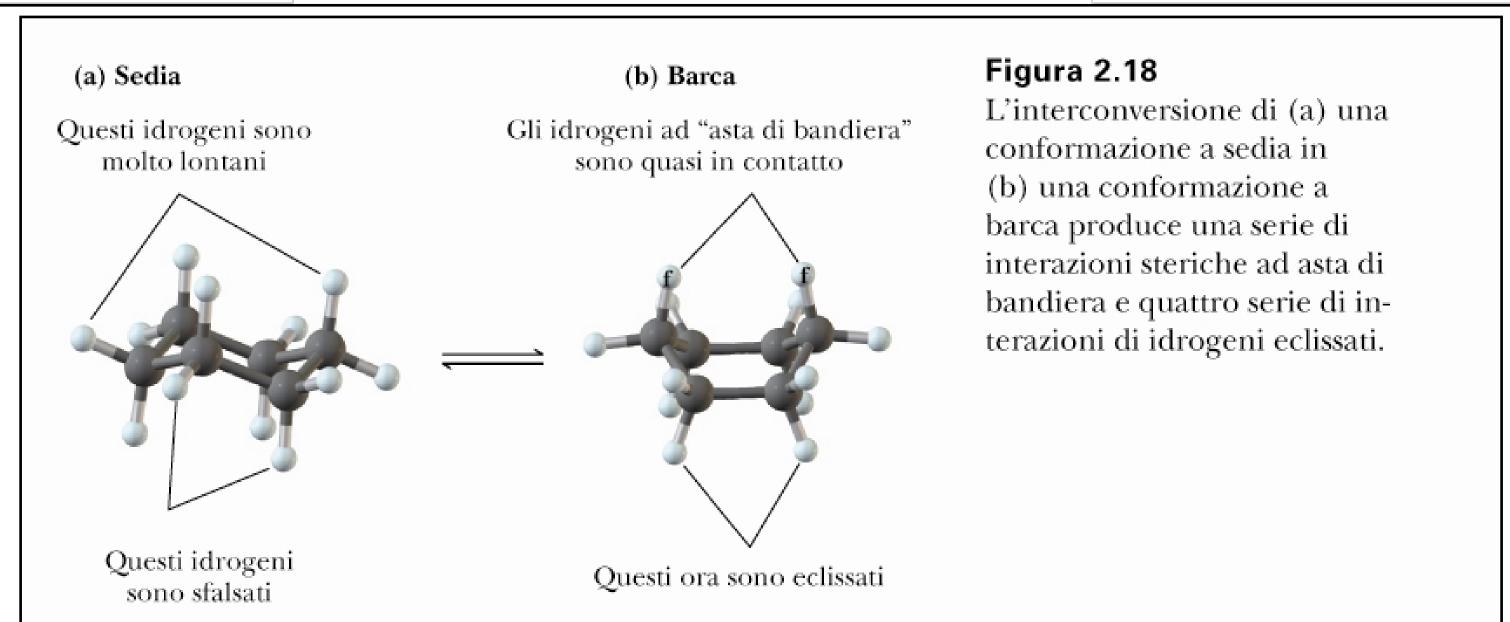


FIGURA 4.15 Disposizione alternata delle posizioni assiali ed equatoriali nel cicloesano a sedia come si evidenzia guardando la molecola lungo la direzione dell'asse dell'anello. Ogni atomo di carbonio ha un sostituente assiale e uno equatoriale e ogni faccia ha sostituenti assiali ed equatoriali che si alternano.



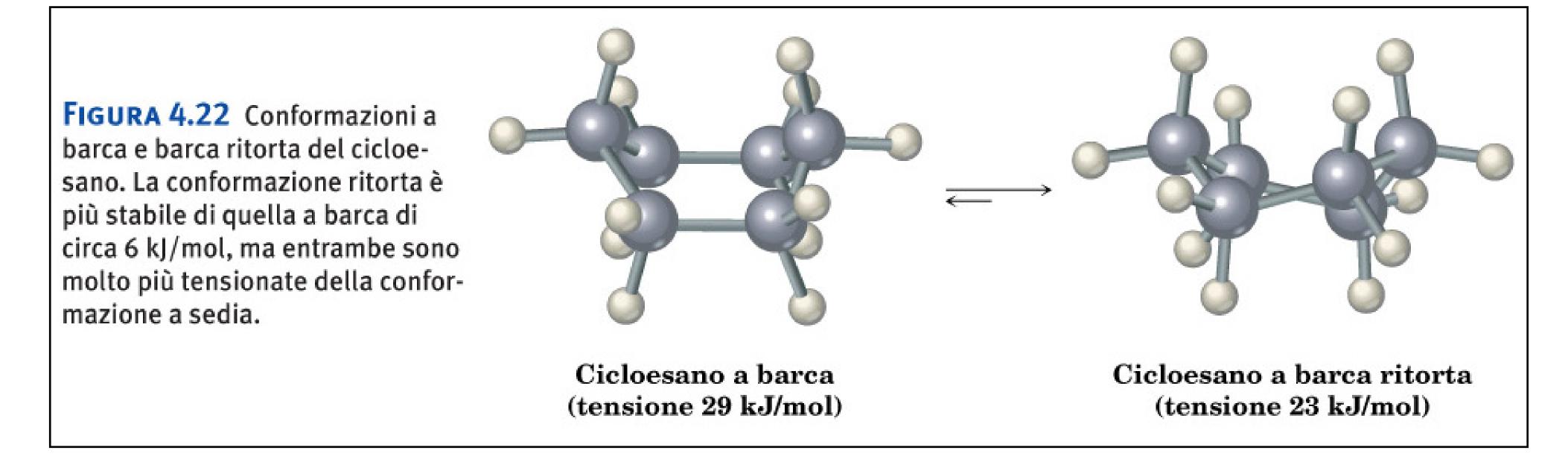


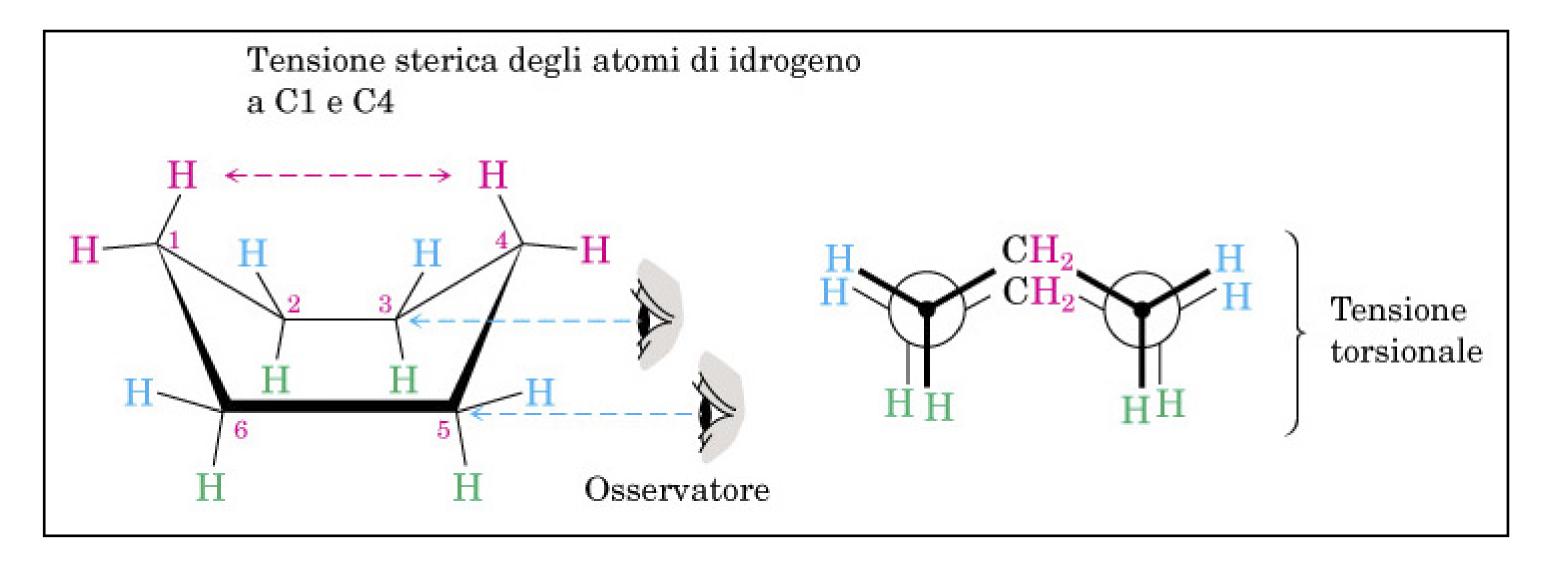






27







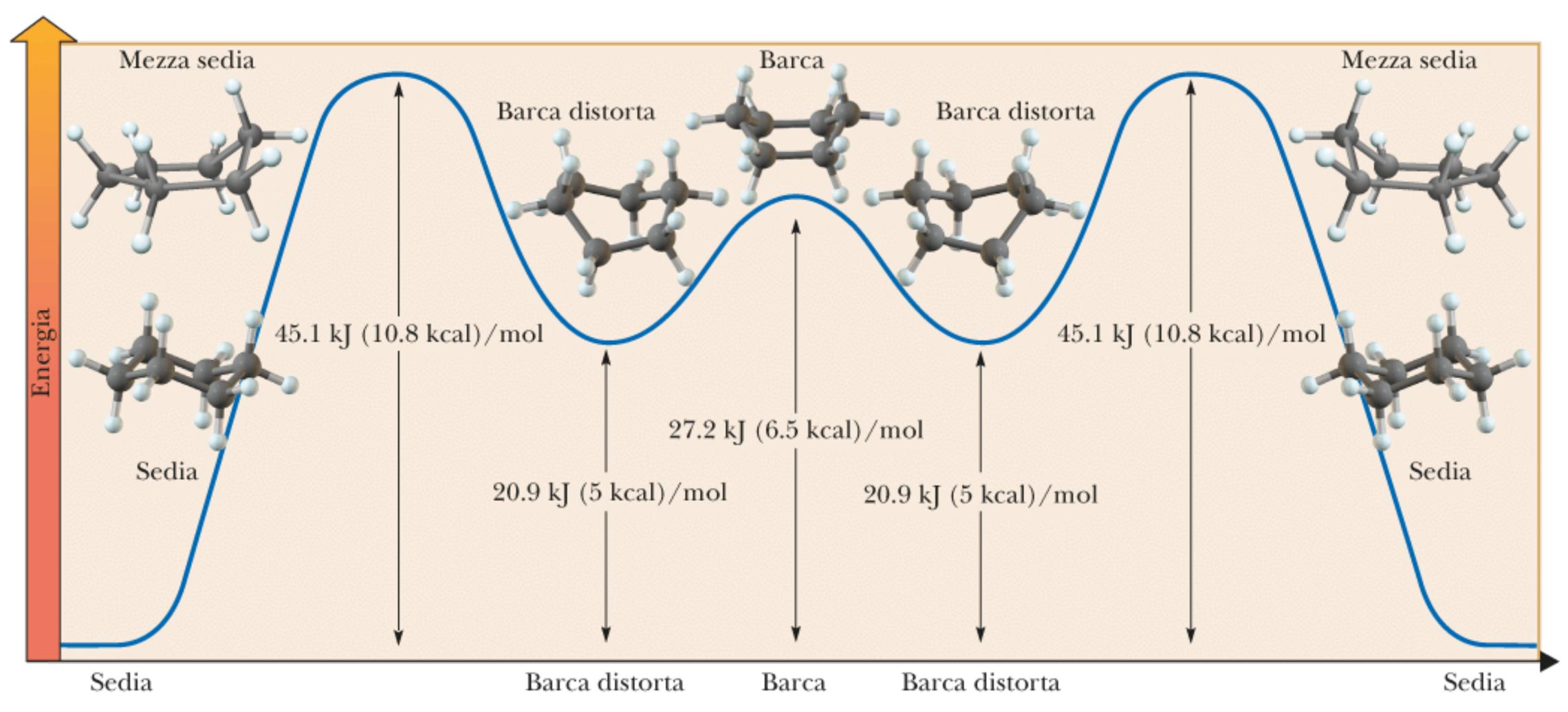


Diagramma di energia per l'interconversione delle conformazioni a sedia, a barca distorta e a barca del cicloesano. La conformazione a sedia è la più stabile, perché le tensioni angolare, torsionale e sterica assumono i valori minimi.



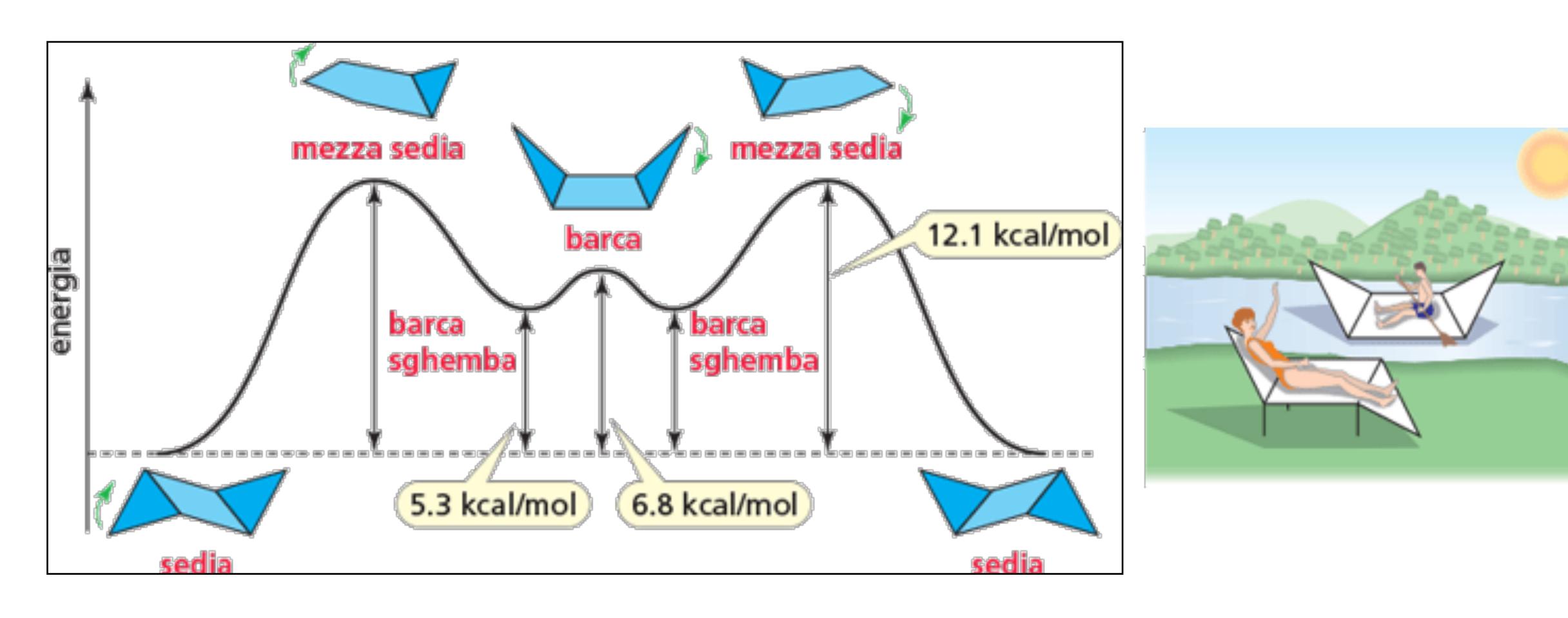
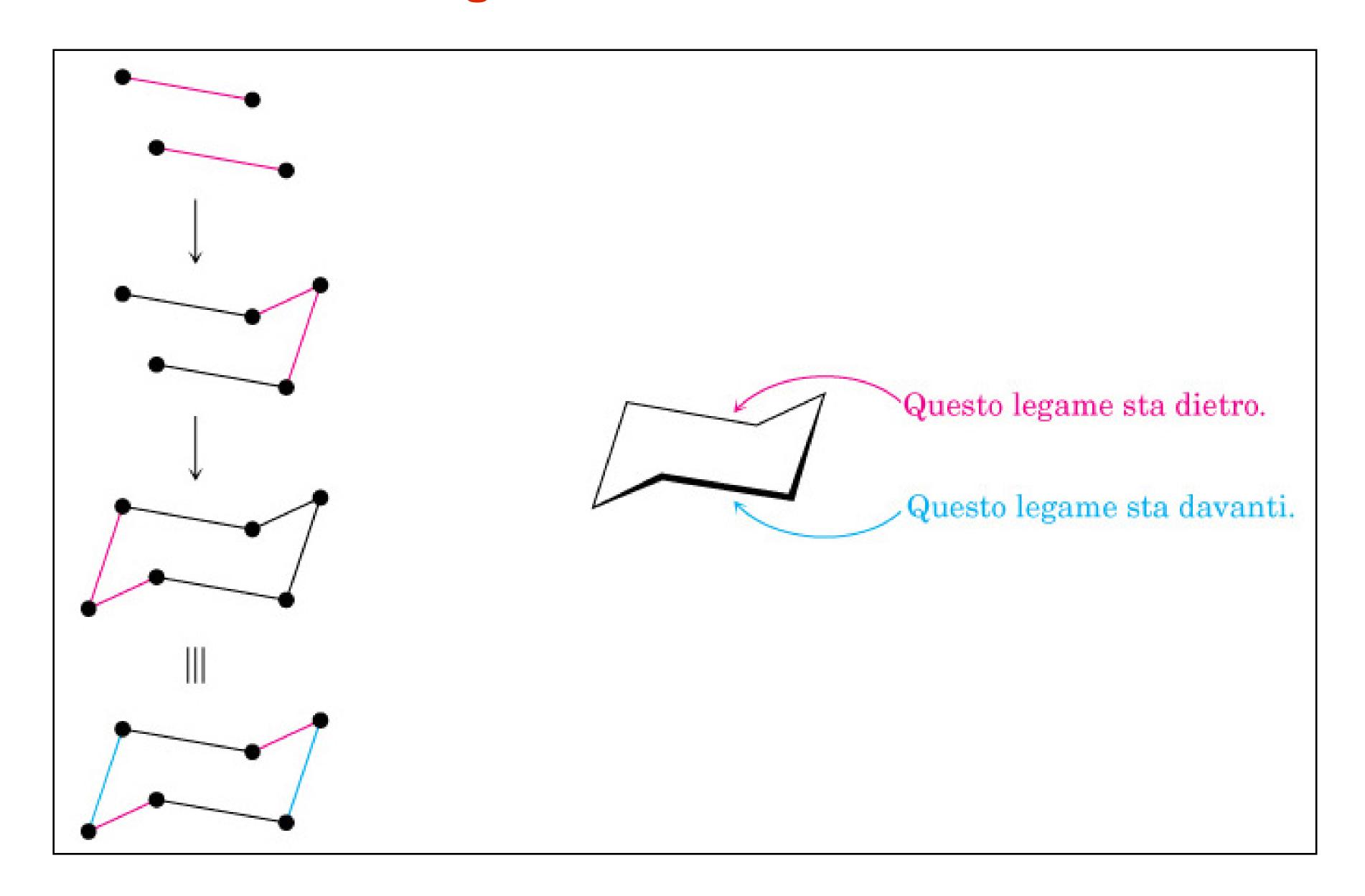


Diagramma di energia per l'interconversione delle conformazioni a sedia, a barca distorta e a barca del cicloesano. La conformazione a sedia è la più stabile, perché le tensioni angolare, torsionale e sterica assumono i valori minimi.



Come disegnare una sedia del cicloesano



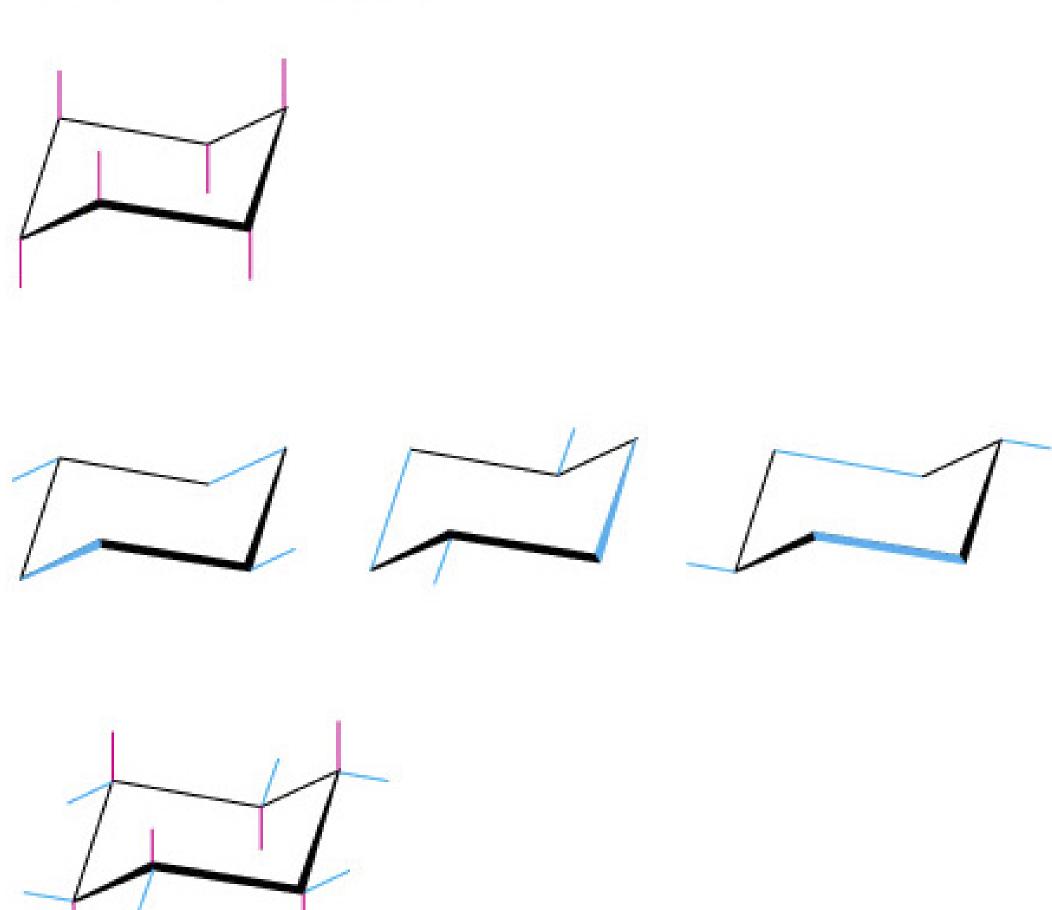
Come disegnare i legami assiali ed equatoriali del cicloesano

FIGURA 4.16 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.

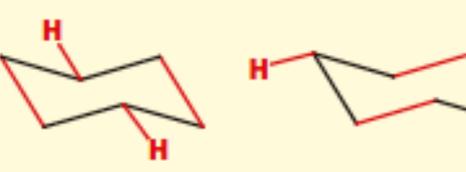
Cicloesano completo

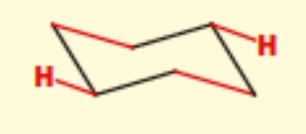


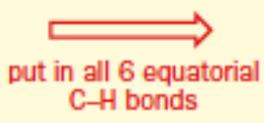


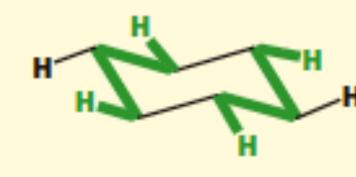
Guidelines for drawing cyclohexane (contd)

The equatorial bonds require a little more care to draw. The thing to remember is that each equatorial bond must be parallel to two C–C bonds.







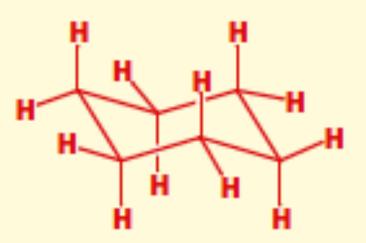


notice the 'W' shape here. . .

. . . and the 'M' shape here

in each diagram, all the red bonds are parallel

The complete diagram with all the hydrogen atoms should look like this.

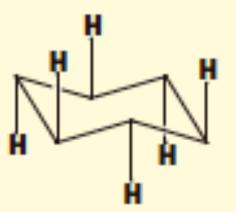


Common mistakes

If you follow all the guidelines above, you will soon be drawing good conformational diagrams. However, a few common mistakes have been included to show you what not to do!

how not to draw cyclohexanes...

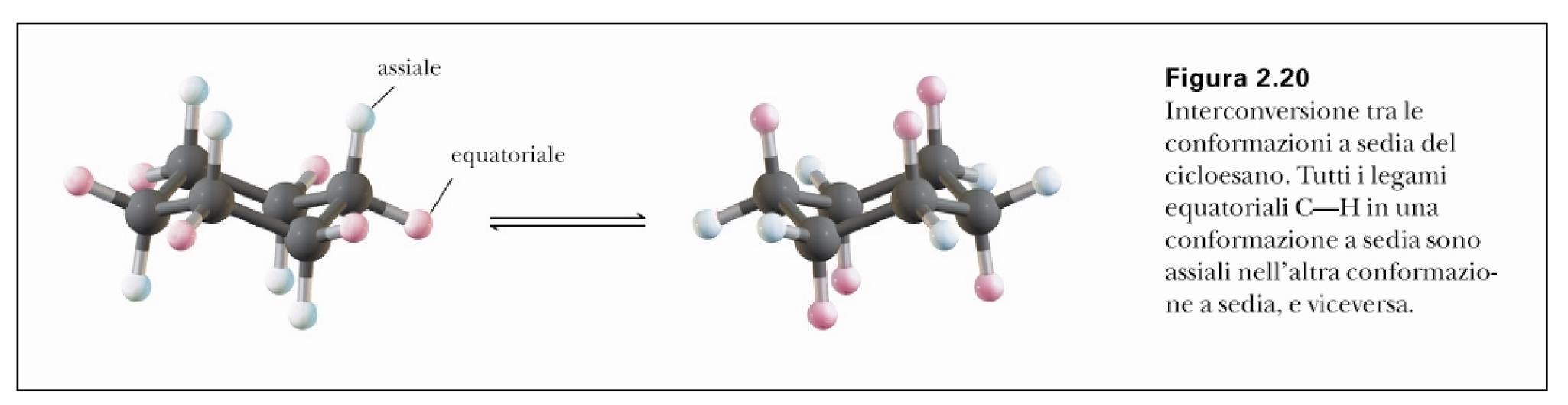
the chair has been drawn with the middle bonds horizantal, so the upper points of the chair are not level. This means the axial hydrogens can no longer be drawn vertical

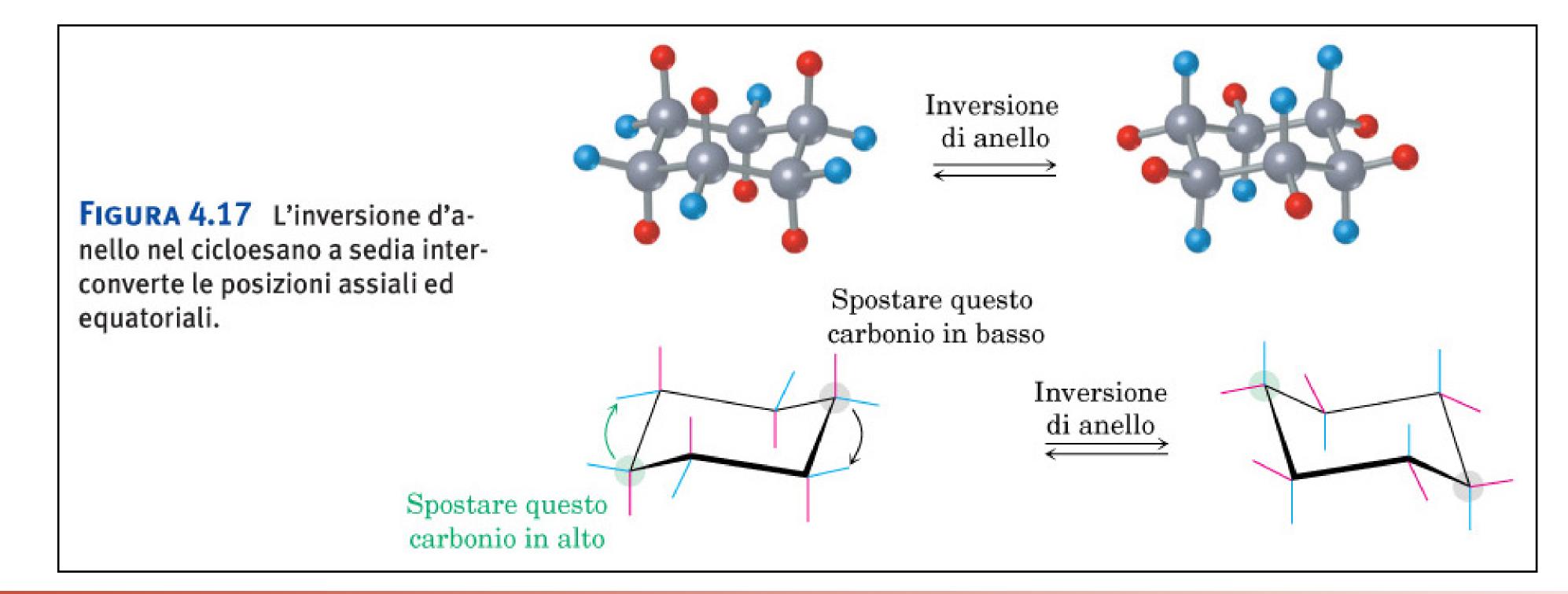


the axial hydrogens have been drawn alternating up and down on the wrong carbons. This structure is impossible because none of the carbons can be tetrahedral

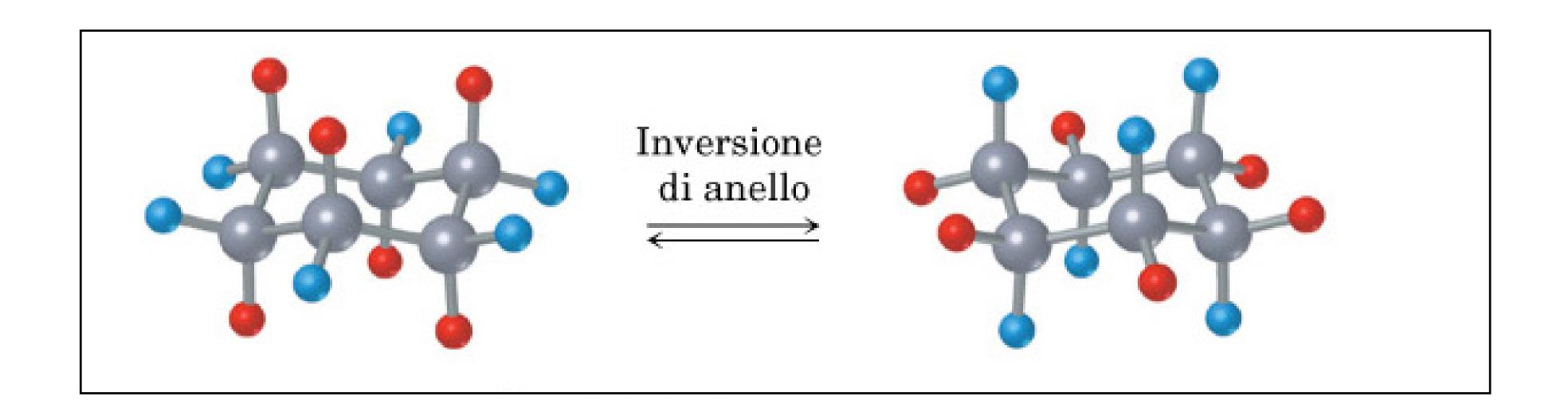
the red hydrogens have been drawn at the wrong angles – look for the parallel lines and the 'W' and 'M'

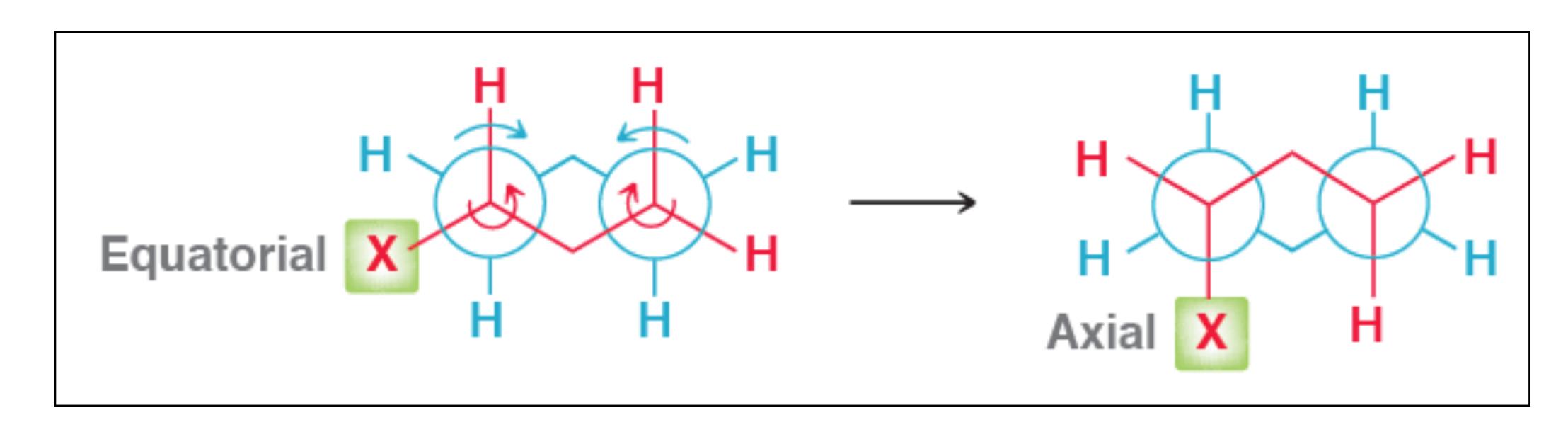


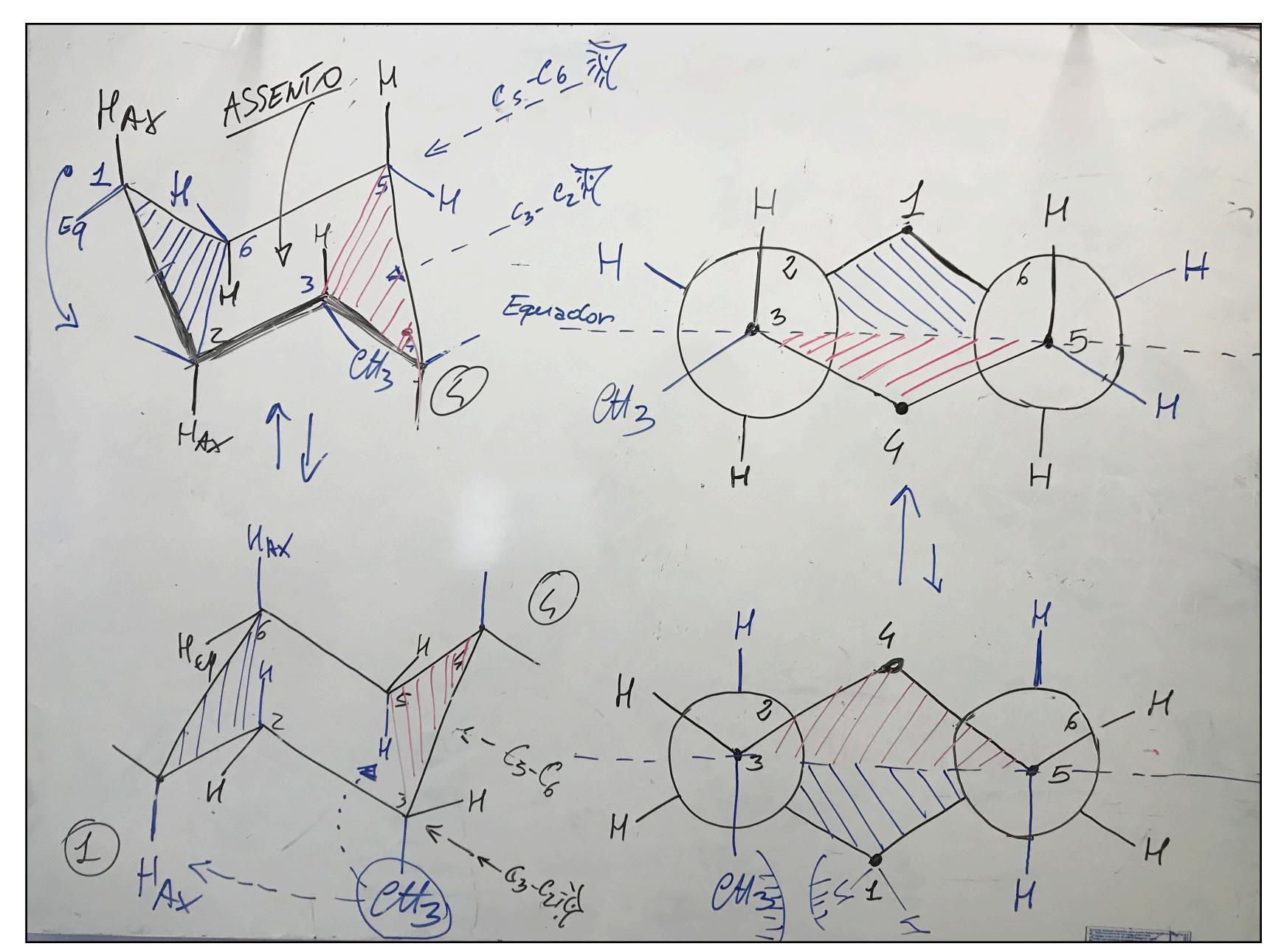




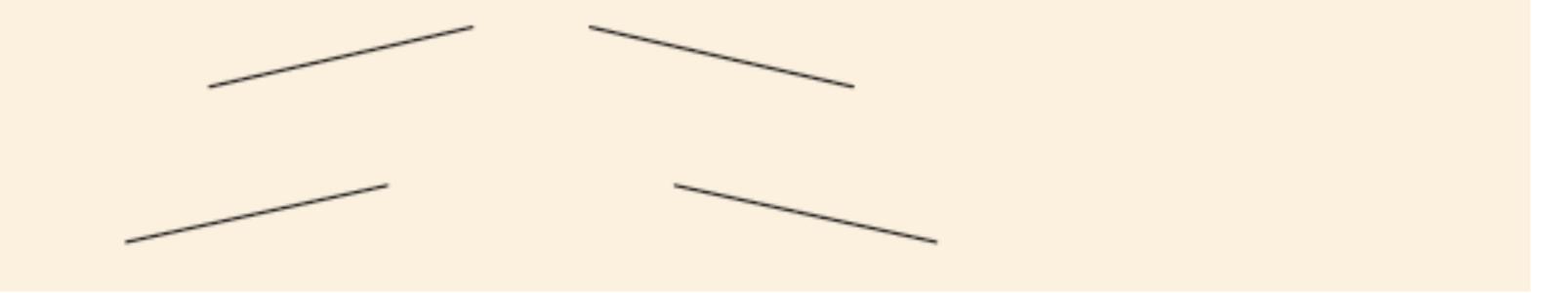




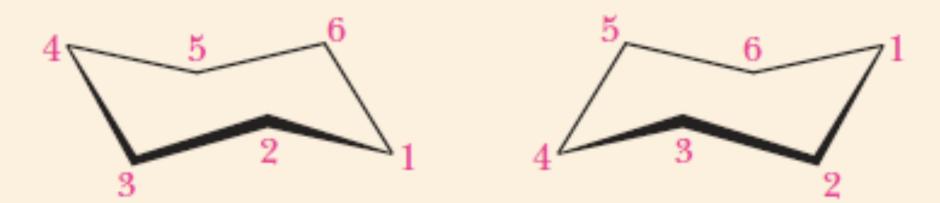




Step 1: Start by drawing two sets of parallel lines, each set at a slight angle.

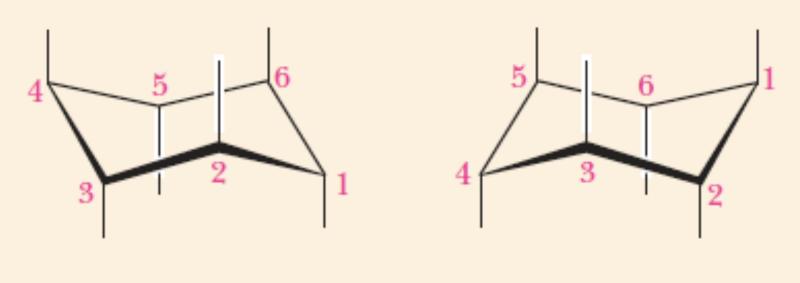


Step 2: Complete each chair by drawing the ends connected to the parallel lines, in each case making one end tip up, the other down.

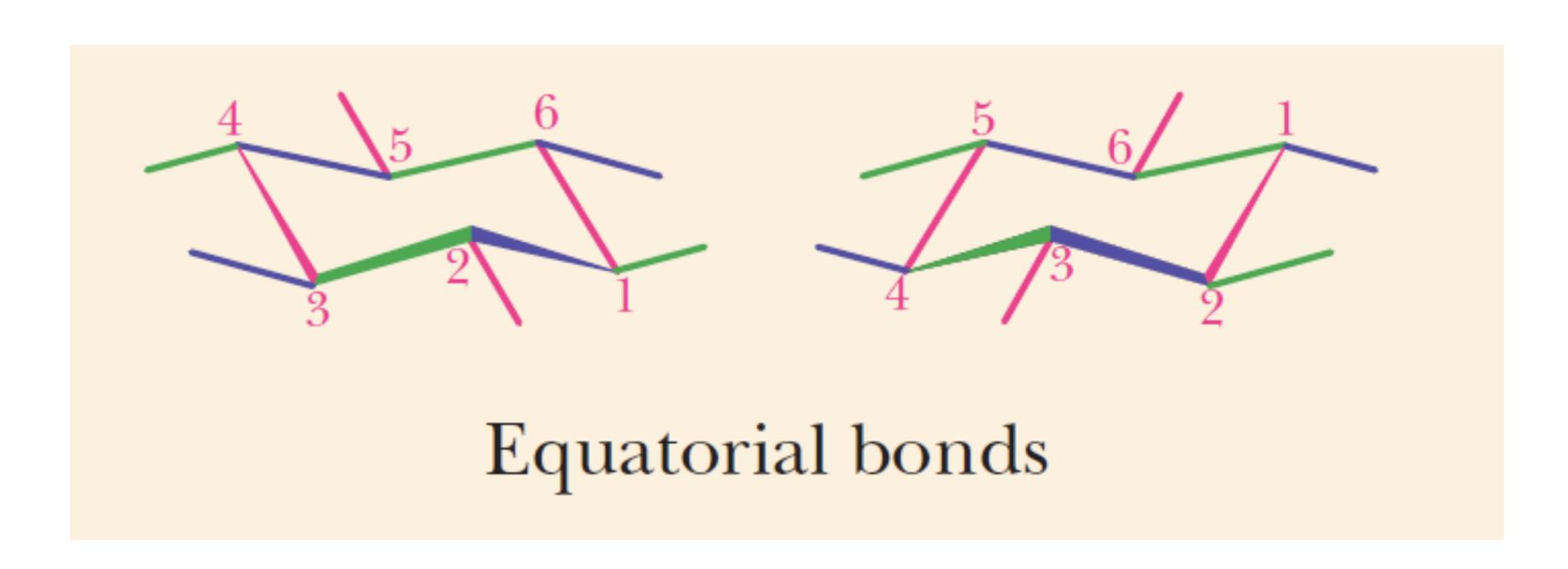


Come disegnare l'inversione della sedia del cicloesano

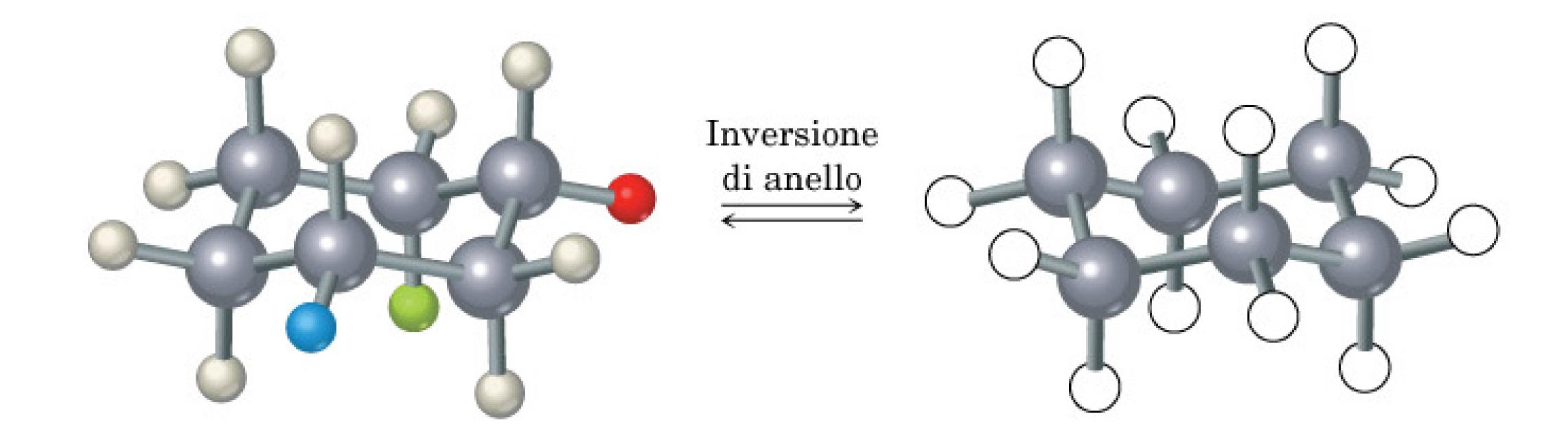
Step 3: Draw the axial bonds as vertical lines that are in the direction of the larger angle at each ring atom.



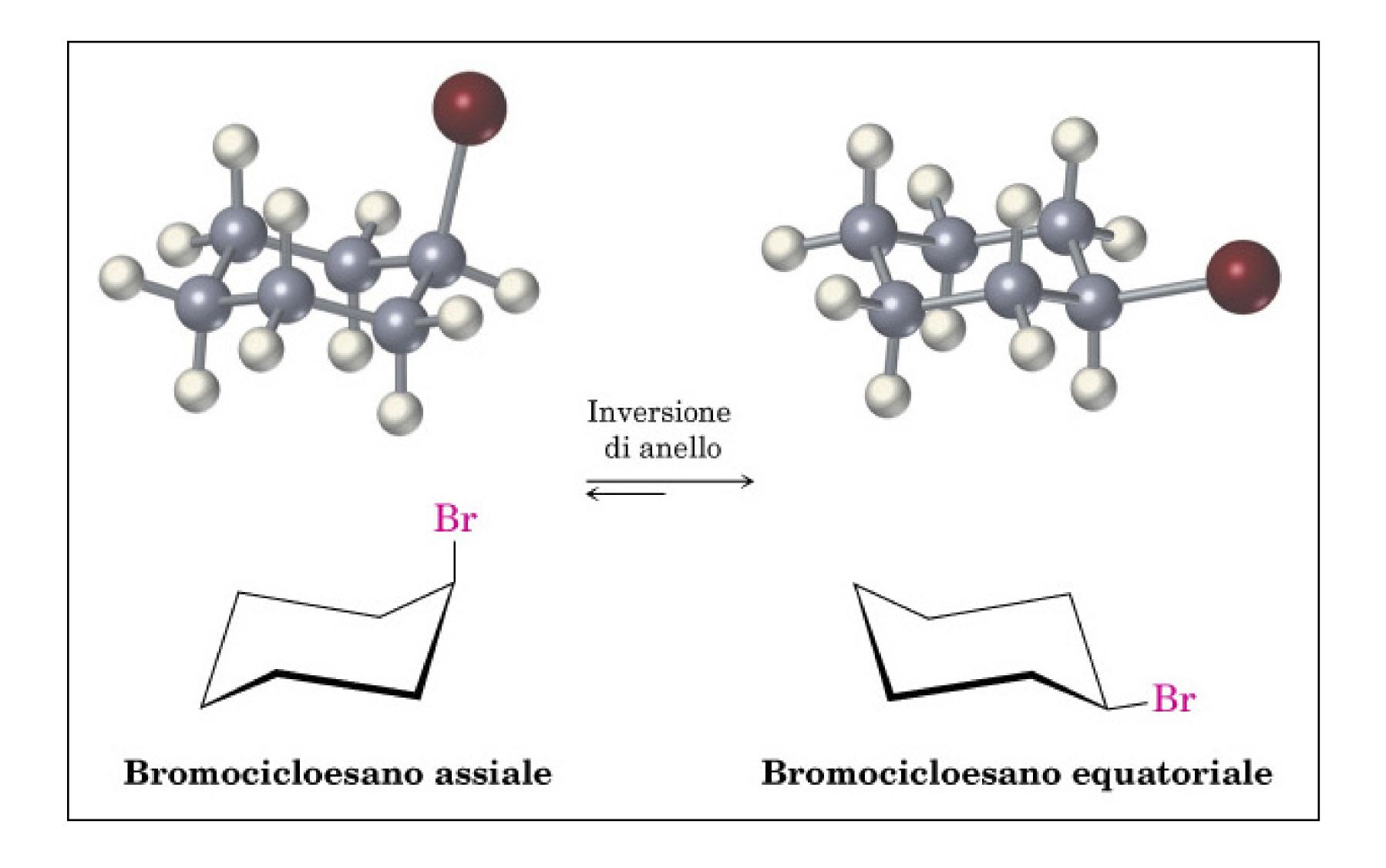
Axial bonds



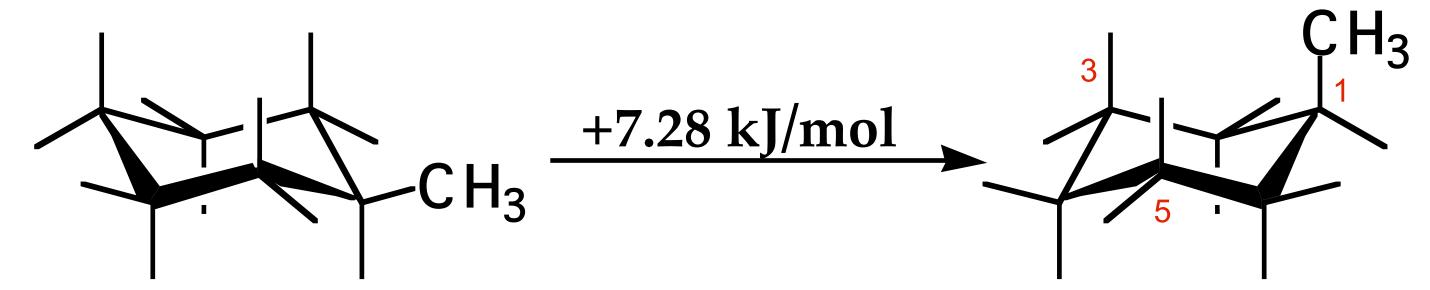
Problema: Identificare una delle posizioni di colore rosso, blu e verde - come assiale o equatoriale. quindi eseguire una rotazione dell'anello e mostrare le nuove posizioni occupate da ciascun colore

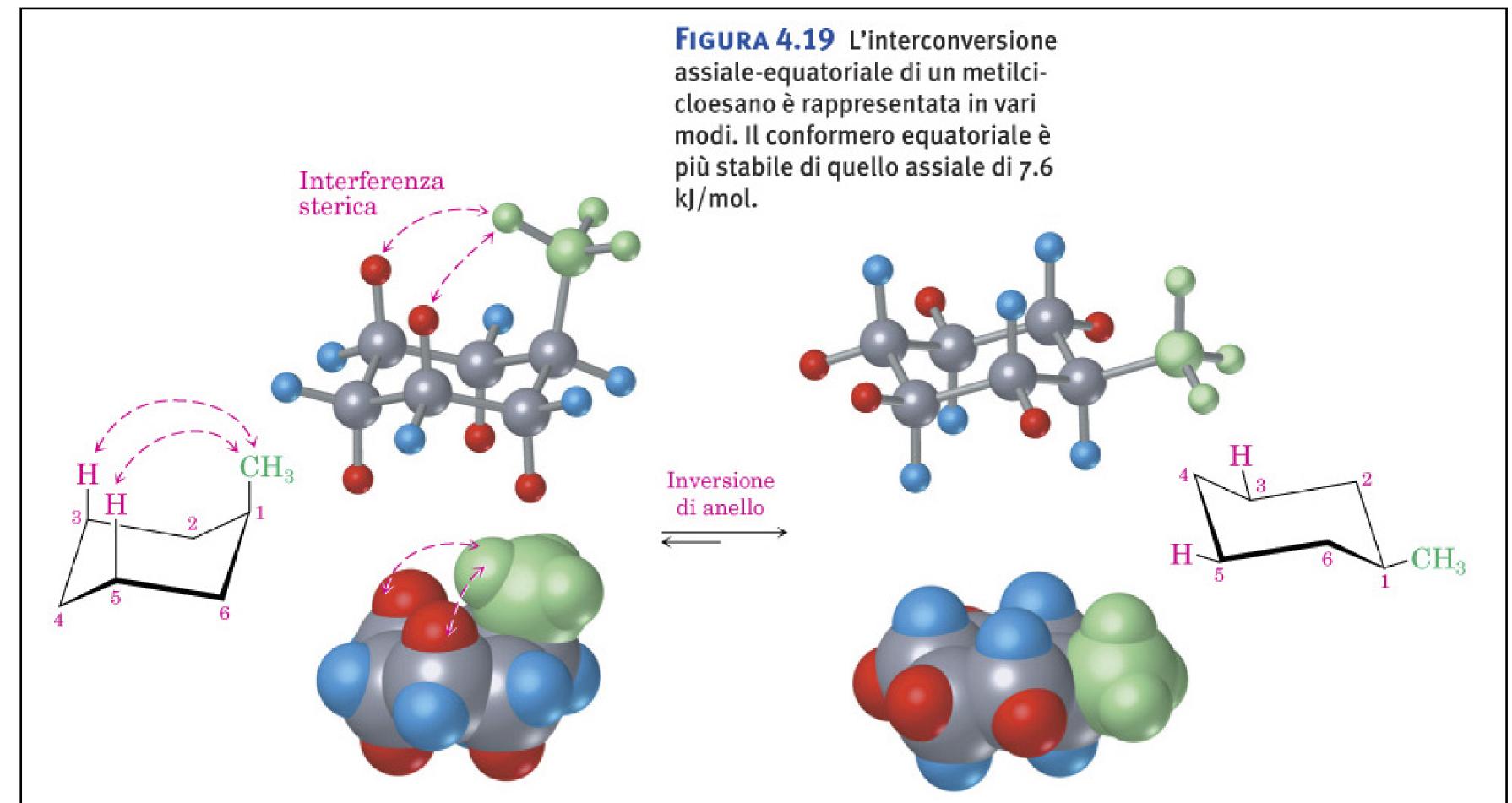


Conformazioni a sedia di un cicloesano monosostituito

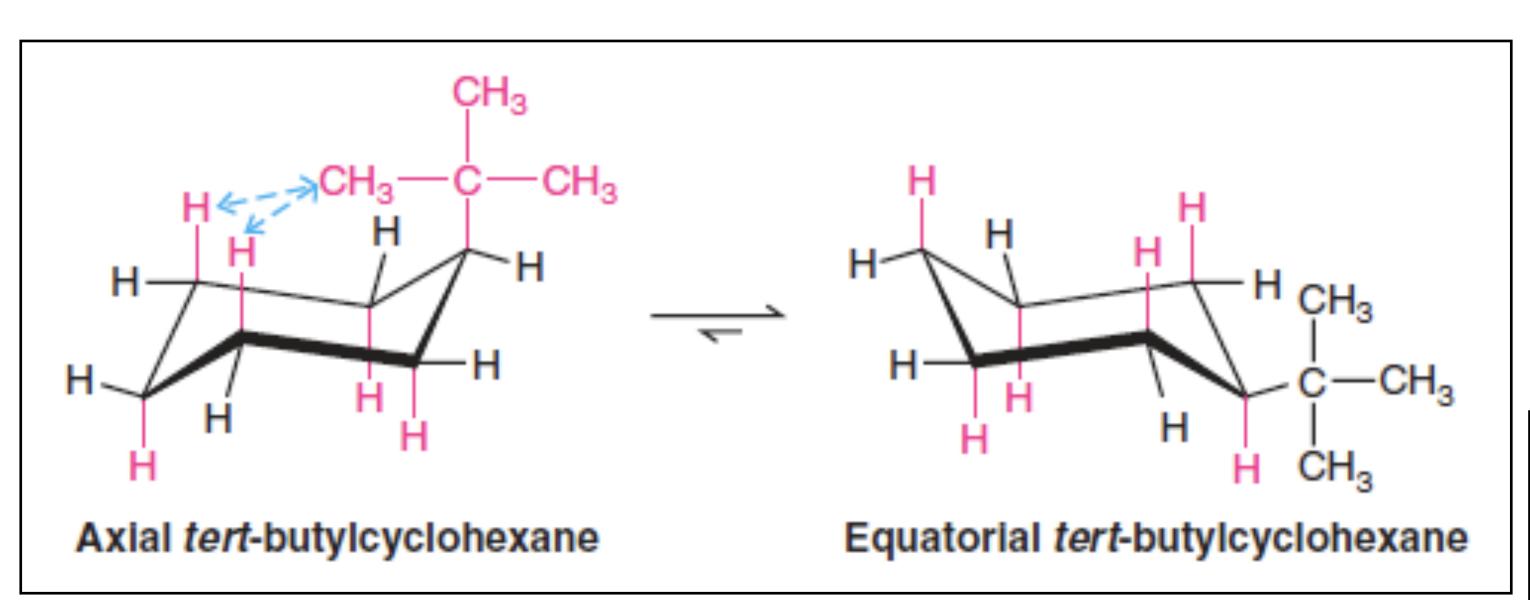


Conformazioni a sedia di un cicloesano monosostituito





Tensione sterica di un cicloesano monosostituito



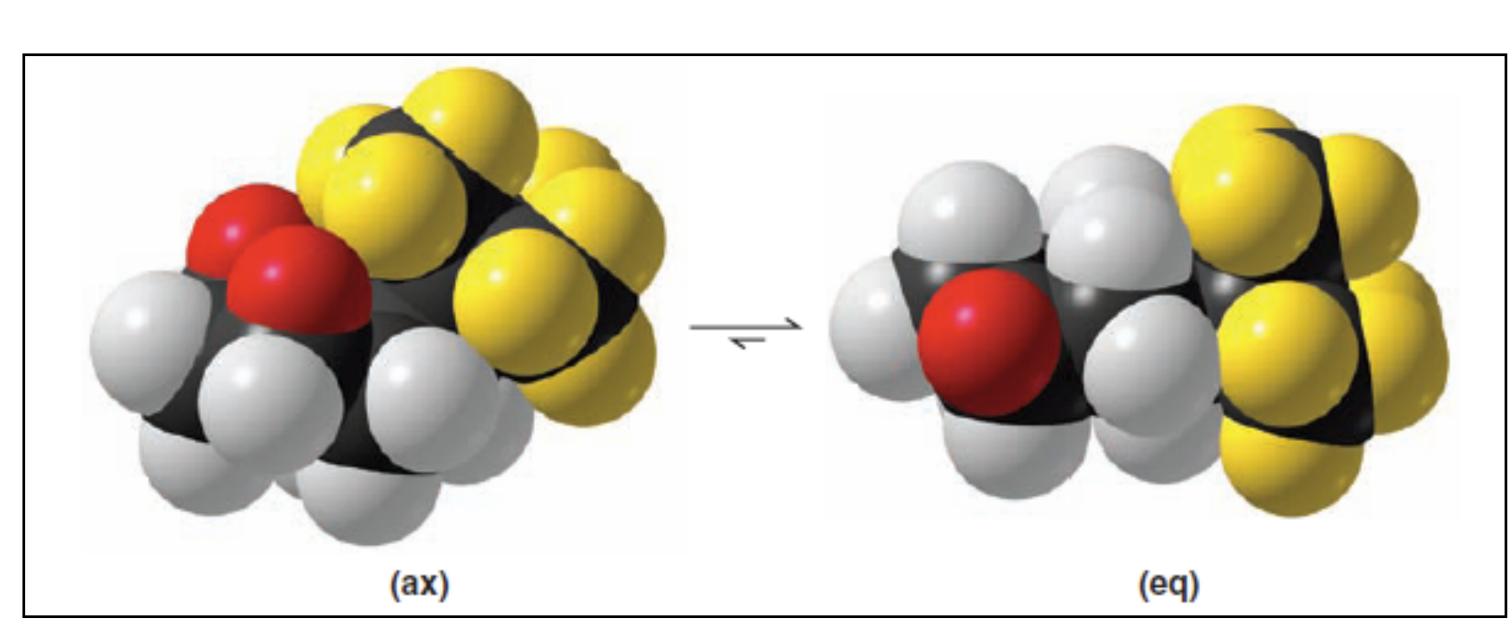
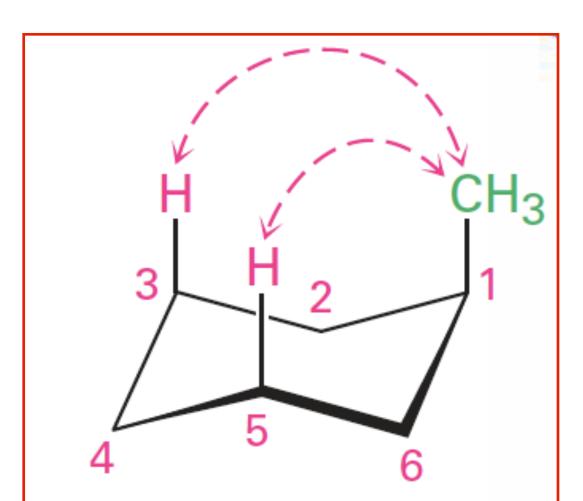
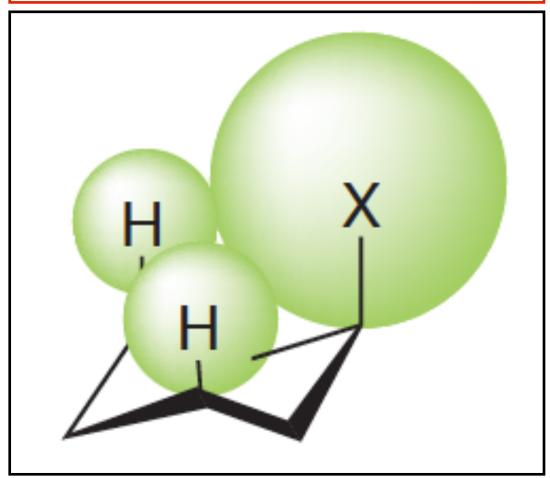


TABELA 4.8 INTERAÇÕES 1,3-DIAXIAIS PARA VÁRIOS SUBSTITUINTES COM				
SUBSTITUINTE	INTERAÇÕES 1,3-DIAXIAIS (kJ/mol)	RAZÃO EQUATORIAL-AXIAL (EM EQUILÍBRIO)		
—CI	2,0	70 : 30		
—CH	4,2	83 : 17		
—CH ₃	7,6	95 : 5		
-CH ₂ CH ₃	8,0	96 : 4		
—СН(СН ₃) ₂	9,2	97:3		
—С(СН ₂) ₂	22,8	9999 : 1		



Tensione sterica di un cicloesano monosostituito





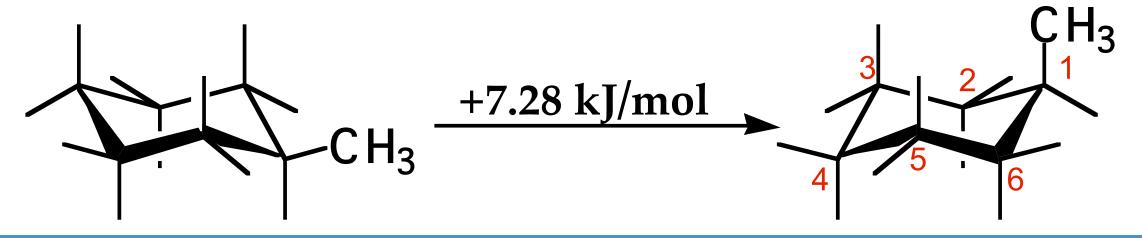


Table 4.1 Steric Strain in Monosubstituted Cyclohexanes

	1,3-Dia	H	
Υ	(kJ/mol)	(kcal/mol)	
F	0.5	0.12	
CI, Br	1.0	0.25	
ОН	2.1	0.5	
CH ₃	3.8	0.9	
CH ₂ CH ₃	4.0	0.95	
CH(CH ₃) ₂	4.6	1.1	
C(CH ₃) ₃	11.4	2.7	
C ₆ H ₅	6.3	1.5	
CO ₂ H	2.9	0.7	
CN	0.4	0.1	

Questi valori devono essere moltiplicati x 2 in un cicloexano monosostituito



Isomeria cis, trans nei cicloalcani e nei bicicloalcani

Relazioni tra stereoisomeri e isomeri di struttura.

Isomeri

Composti diversi con la stessa formula molecolare

Isomeri costituzionali o di struttura

Composti diversi con la stessa formula molecolare, ma differente connettività

Stereoisomeri

Composti diversi con la stessa formula molecolare, la stessa connettività, ma con diversa orientazione degli atomi nello spazio

Constitutional isomers

(different connections between atoms)

Stereoisomers

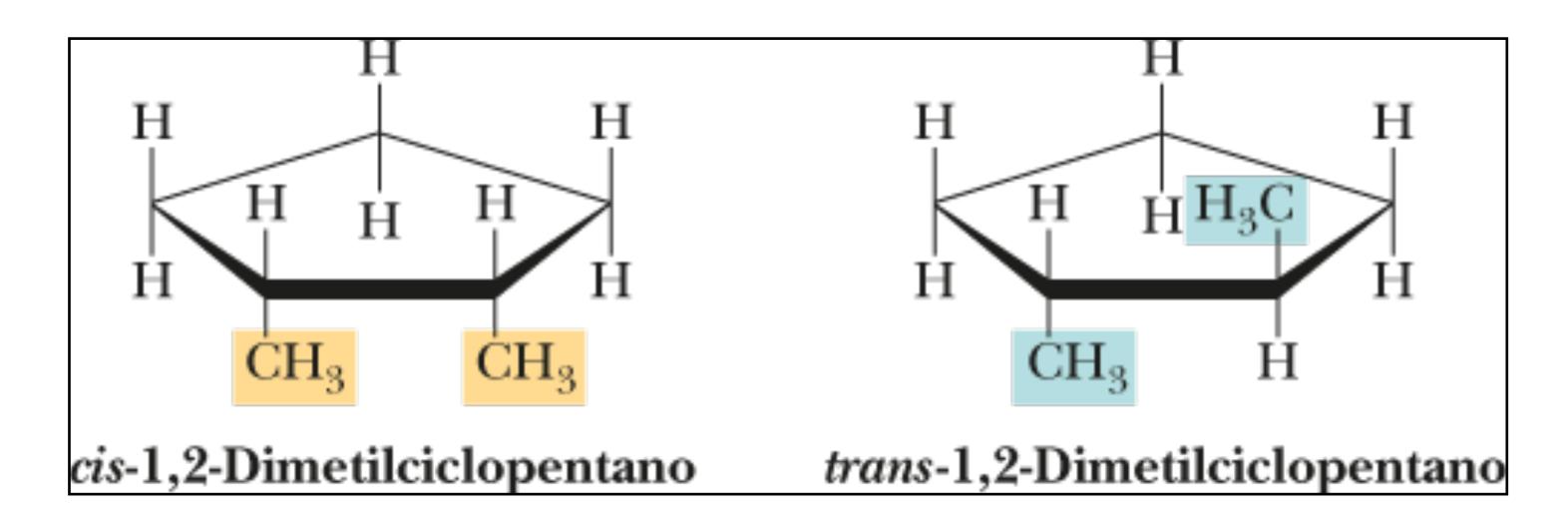
(same connections but different threedimensional geometry)

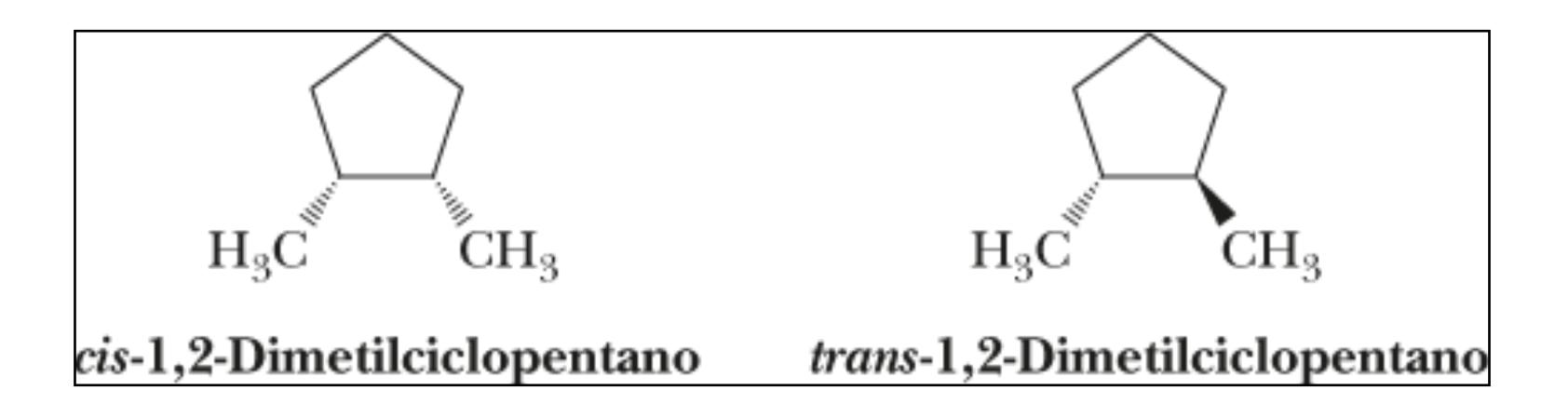
and



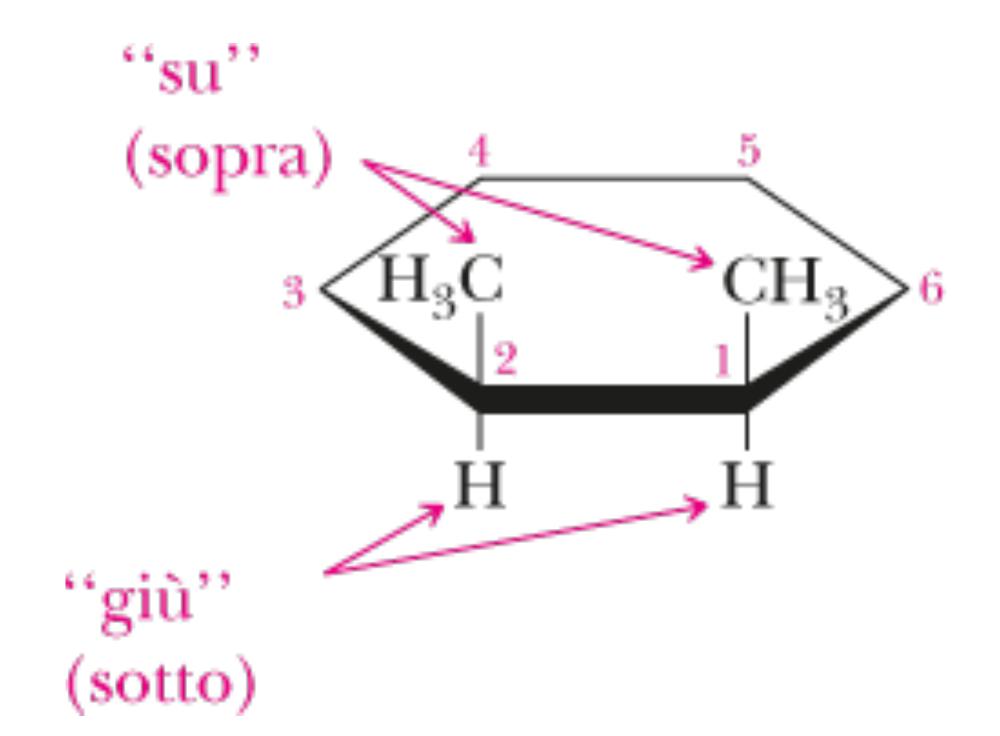
Isomeria cis, trans nei cicloalcani

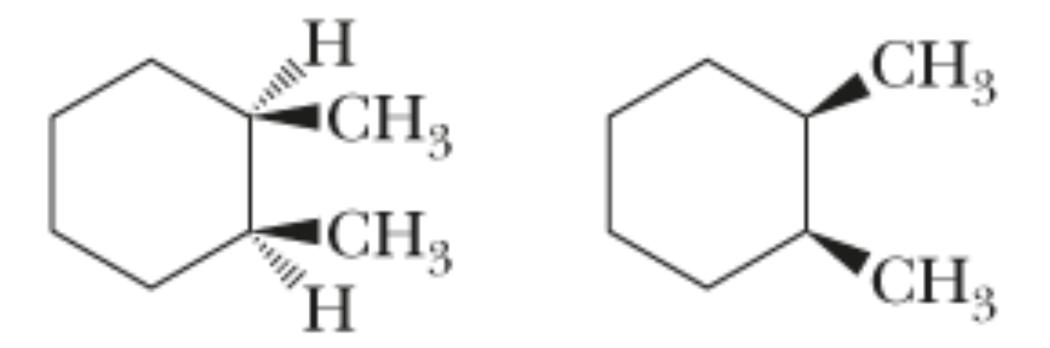
Isomeri che hanno la stessa connettività atomica, ma una differente disposizione degli atomi nello spazio, a causa della presenza di un anello o di un doppio legame carbonio-carbonio





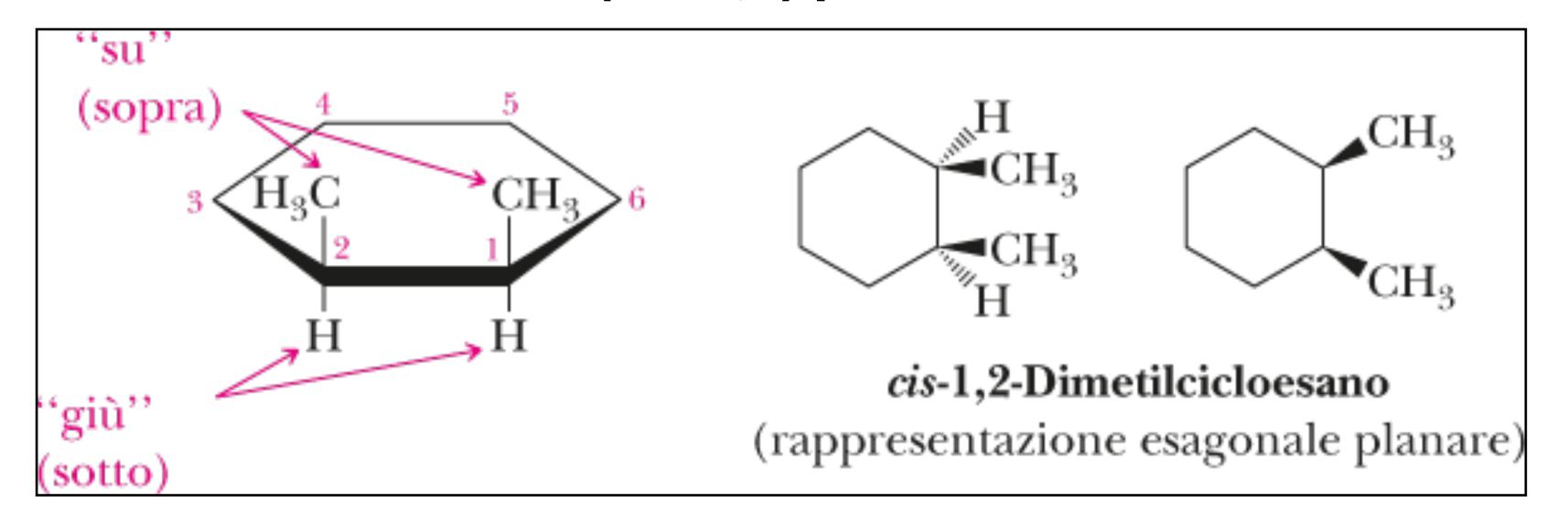
Convertire clcloesani (cis-1,2) planari in cicloesani a sedia

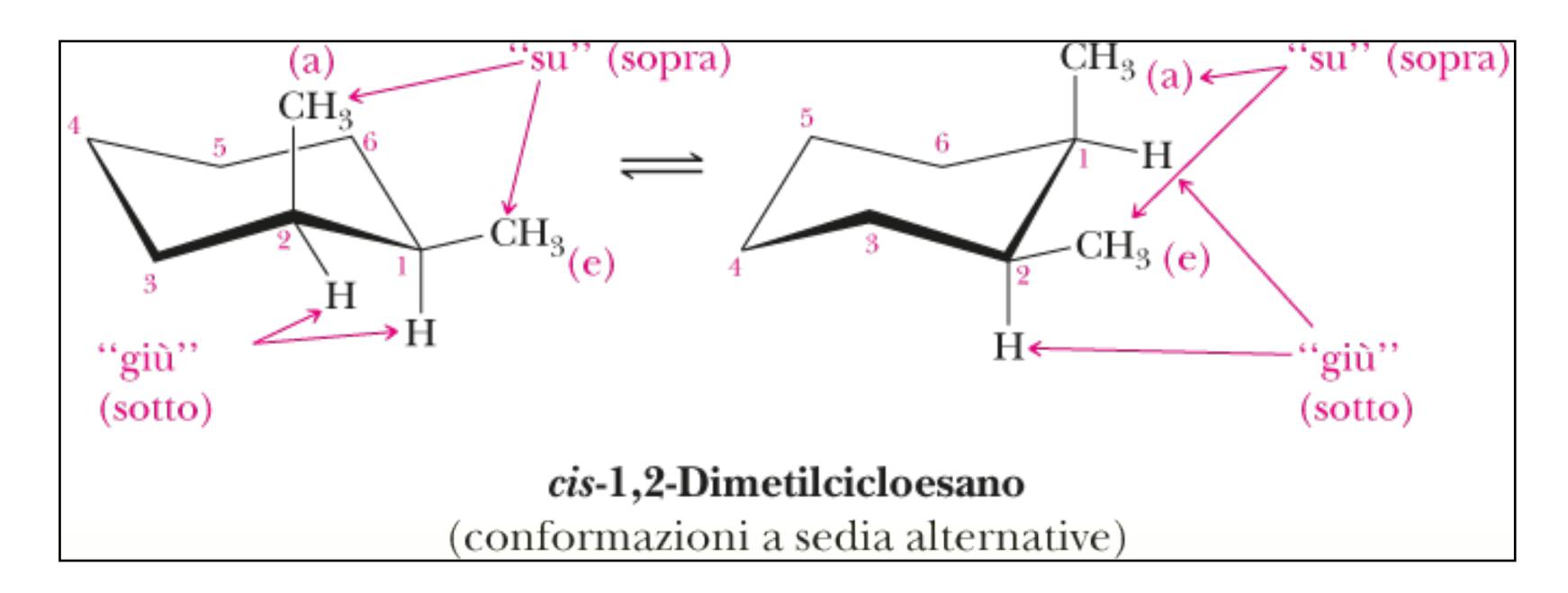




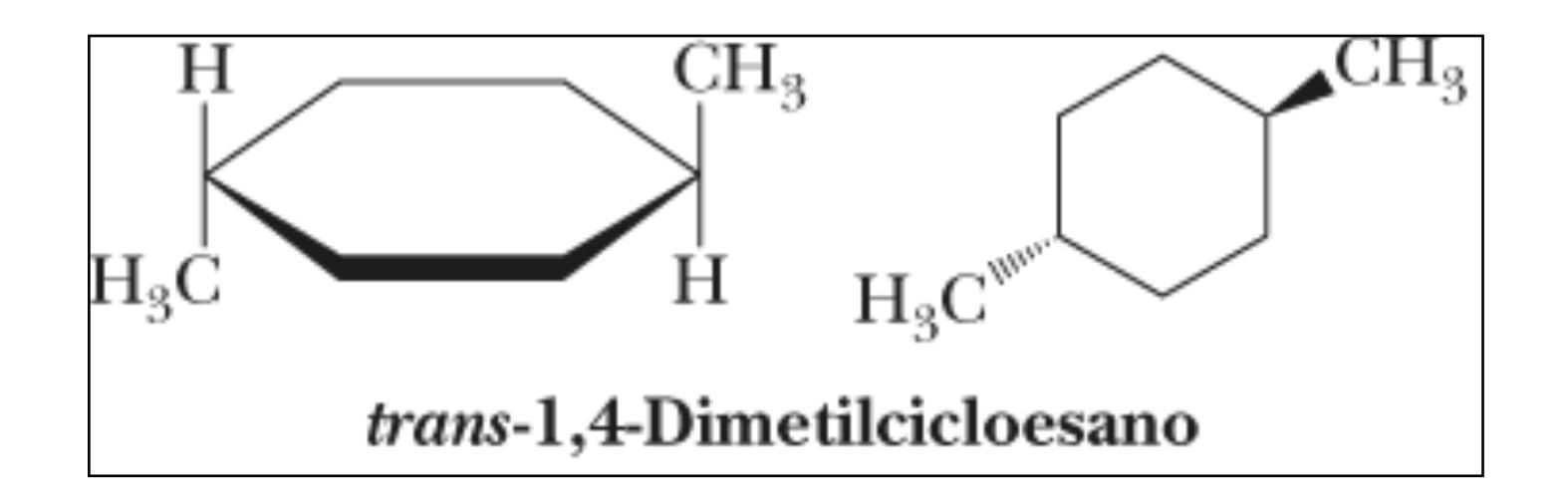
cis-1,2-Dimetilcicloesano (rappresentazione esagonale planare)

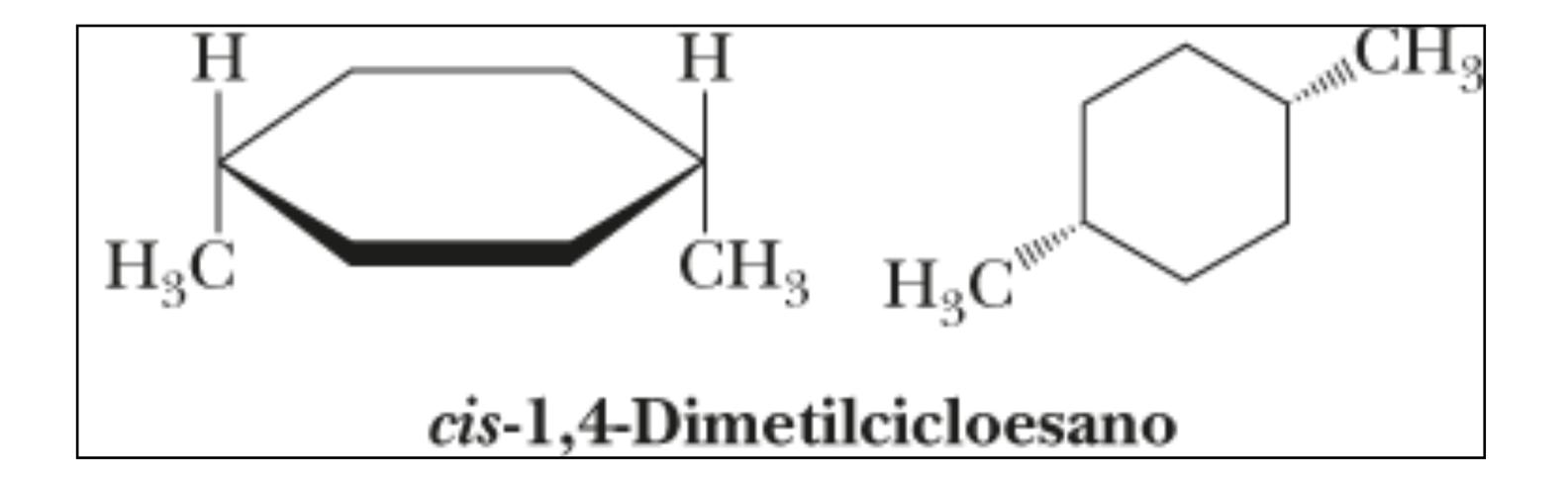
Convertire clcloesani (cis-1,2) planari in cicloesani a sedia





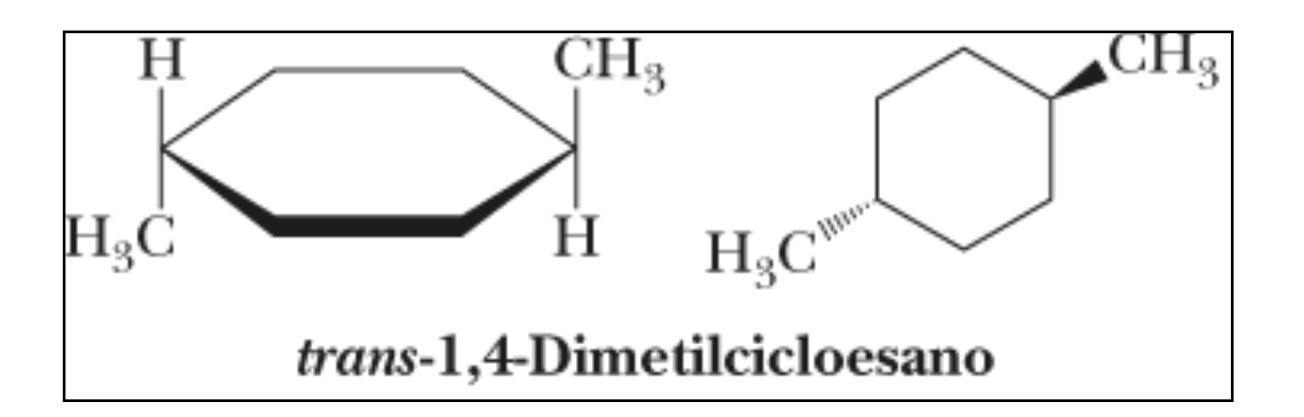
Convertire clcloesani 1,4-disostituiti planari in cicloesani a sedia

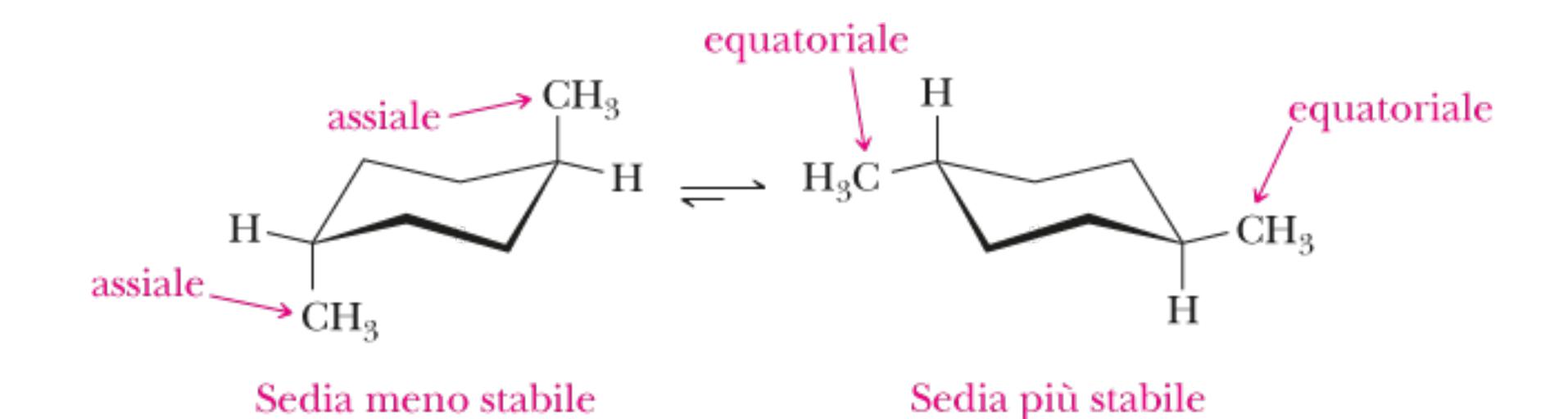






Convertire clcloesani planari in cicloesani a sedia: trans-1,4-dimetilcicloesano

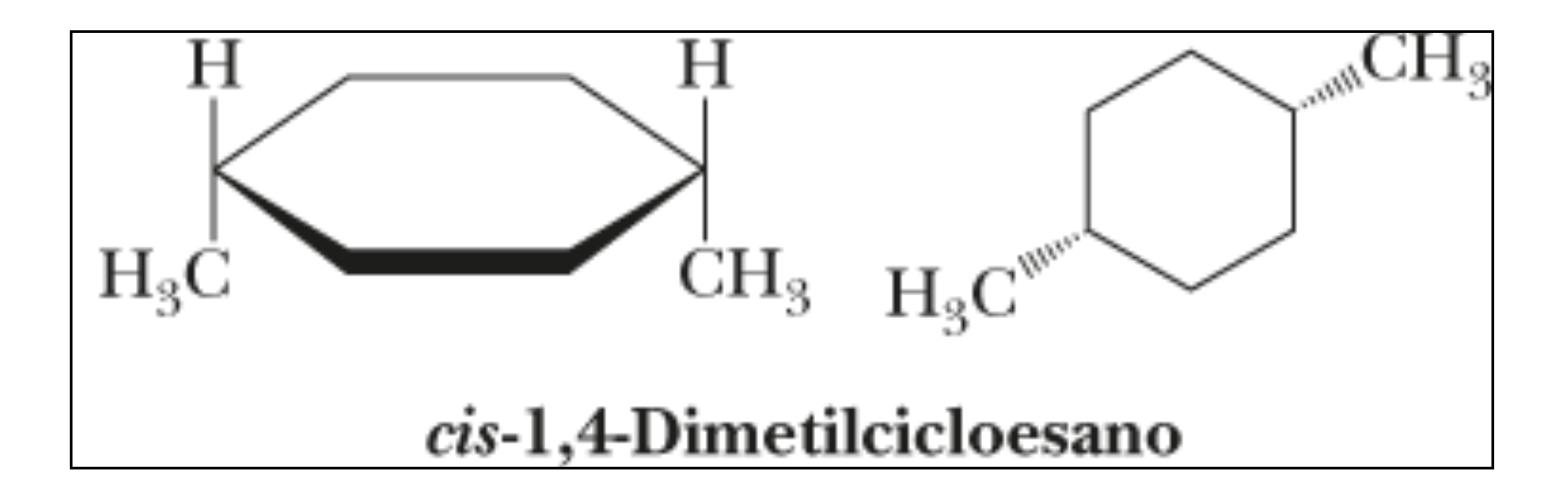


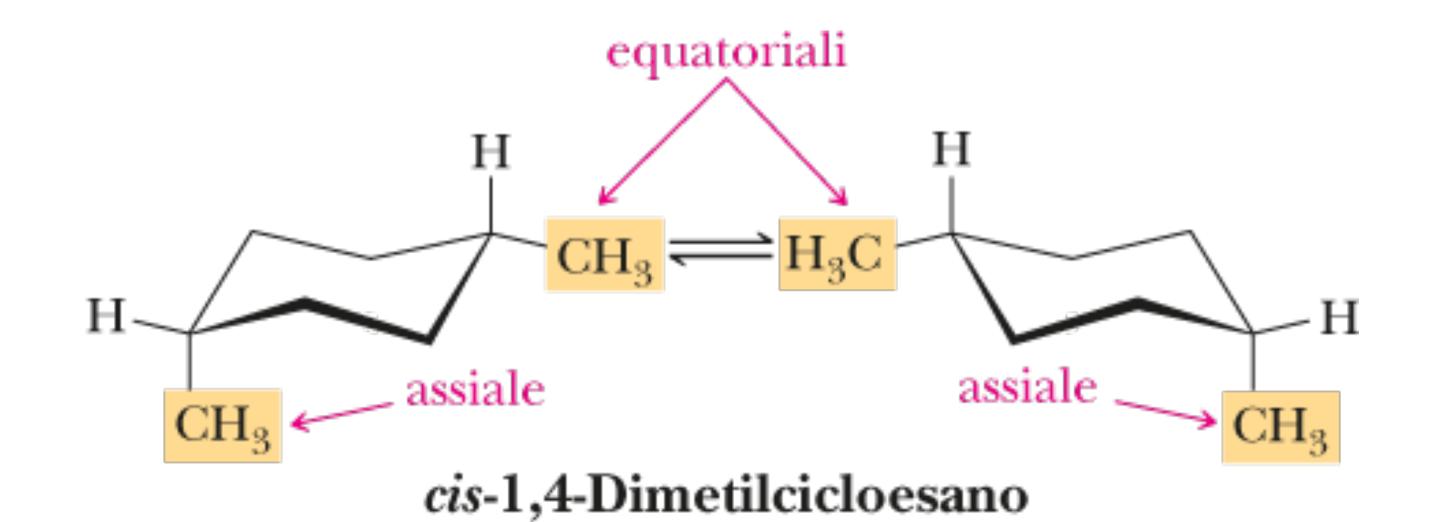


trans-1,4-Dimetilcicloesano



Convertire clcloesani planari in cicloesani a sedia: cis-1,4-dimetilcicloesano





(queste conformazioni hanno la stessa stabilità)

Convertire clcloesani planari in cicloesani a sedia: trans-1,2-dimetilcicloesano

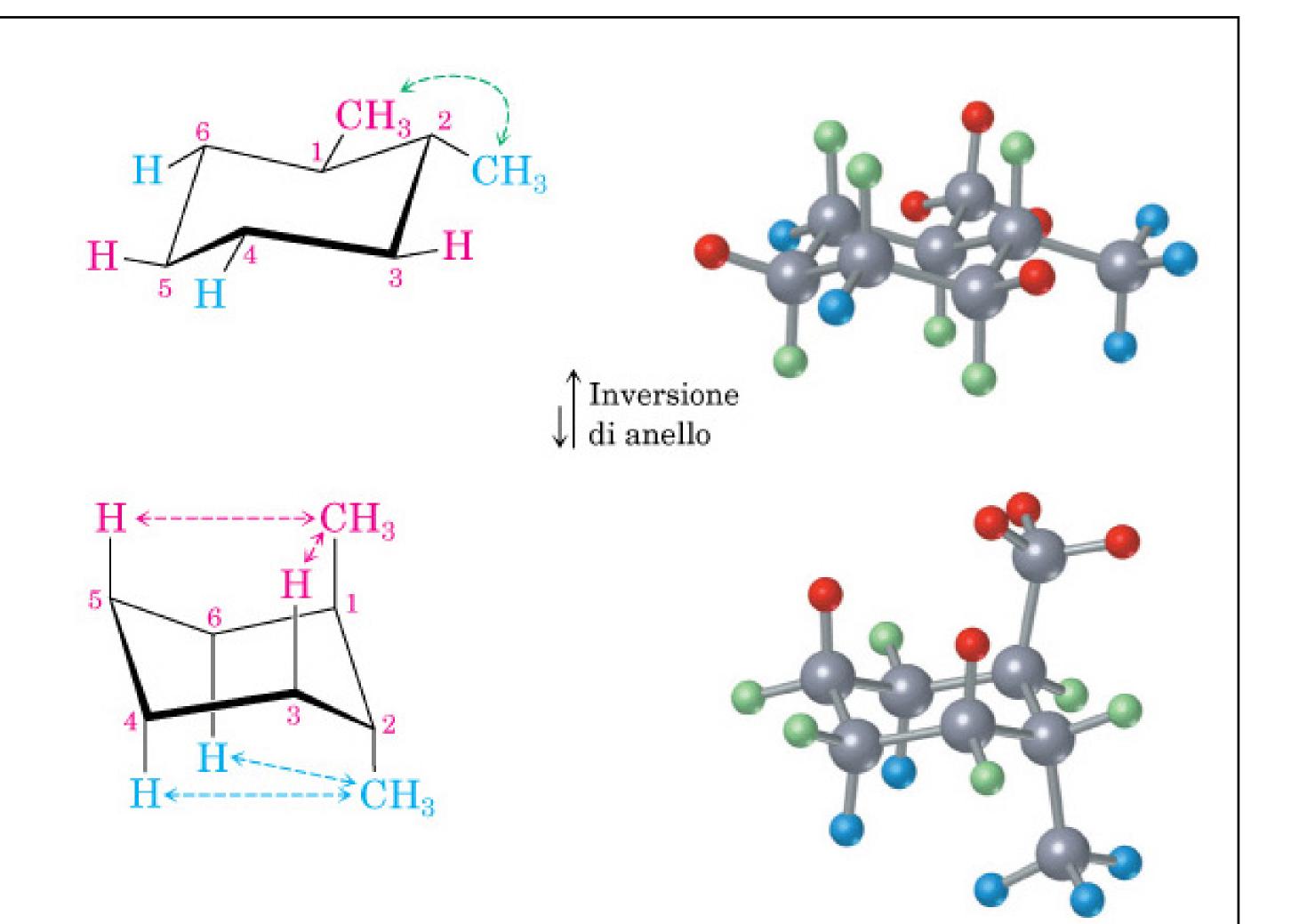
trans-1,2-Dimetilcicloesano

Una interazione gauche (3.8 kJ/mol)

Quattro interazioni diassali CH₃–H (15.2 kJ/mol)

Tensione totale= (4x 3.8)= 15.2 KJ/mol

FIGURA 4.21 (continuazione)



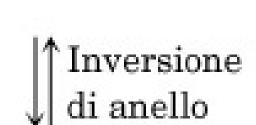
Convertire clcloesani planari in cicloesani a sedia: cis-1,2-dimetilcicloesano

cis-1,2-Dimetilcicloesano

Una interazione gauche (3.8 kJ/mol) Due interazioni diassiali CH₃–H (7.6 kJ/mol)

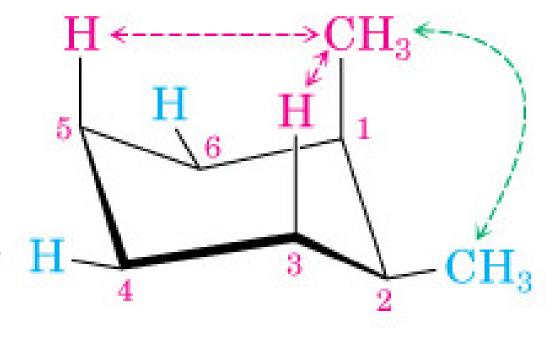
Tensione totale: 3.8 + 7.6 = 11.4 kJ/mol

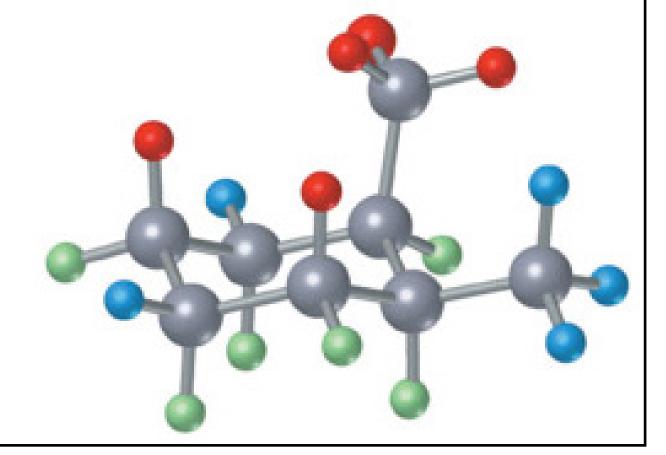
 $\begin{array}{c} H & \longrightarrow CH_3 \\ H & CH_3 \\ 2 \\ \end{array}$ $H & 3 \\ \end{array}$



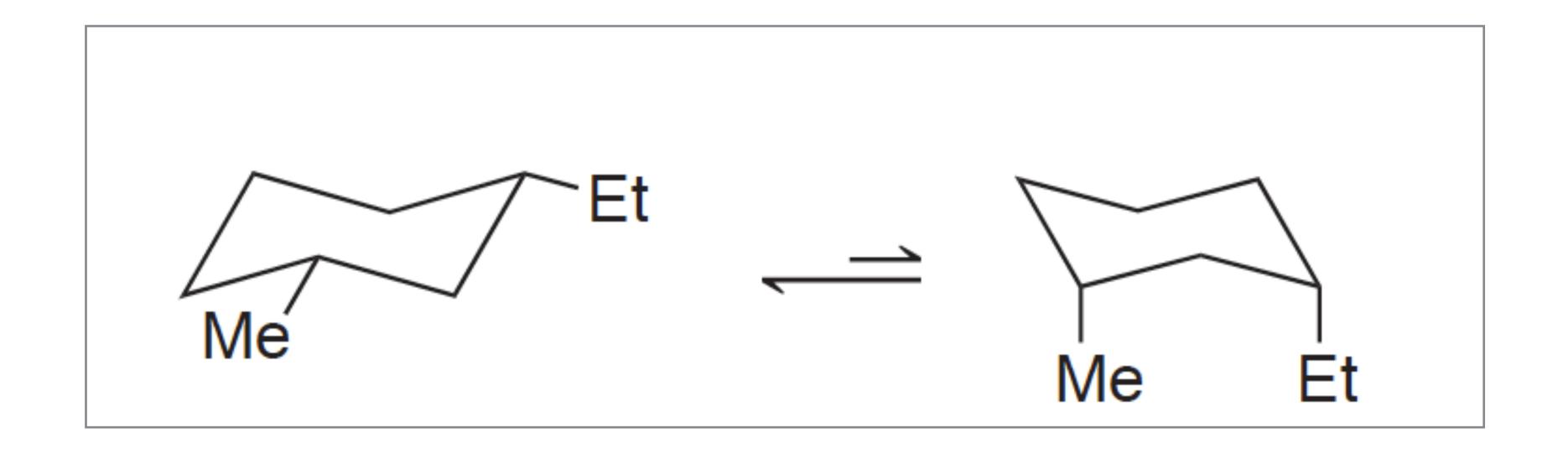
Una interazione gauche (3.8 kJ/mol) Due interazioni diassiali CH₃–H (7.6 kJ/mol)

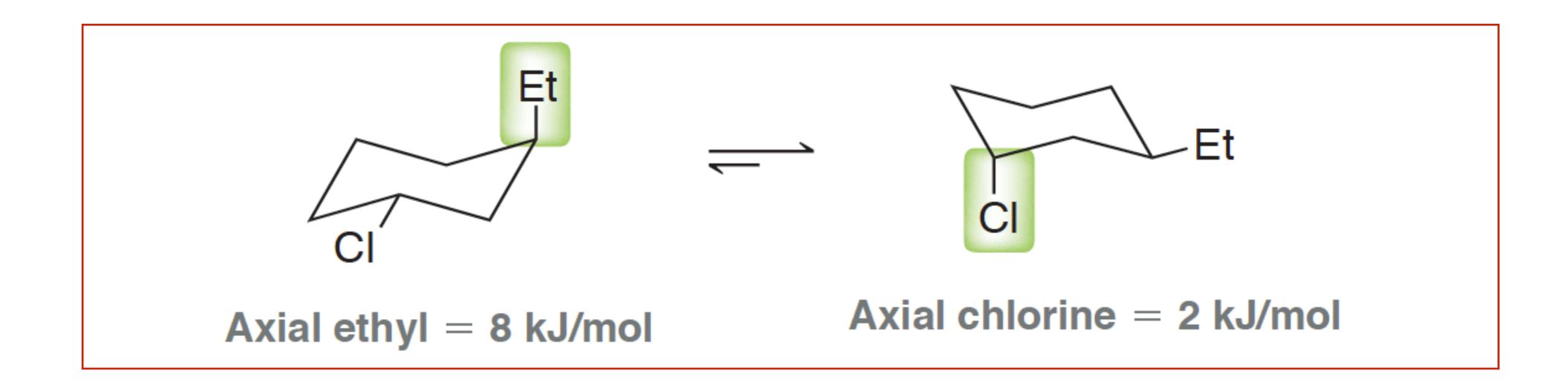
Tensione totale: 3.8 + 7.6 = 11.4 kJ/mol











Problema: disegna la conformazione più stabile per cis-1-tert-butil-4-clorocicloesano.

Con quale quantità di energia è favorito?

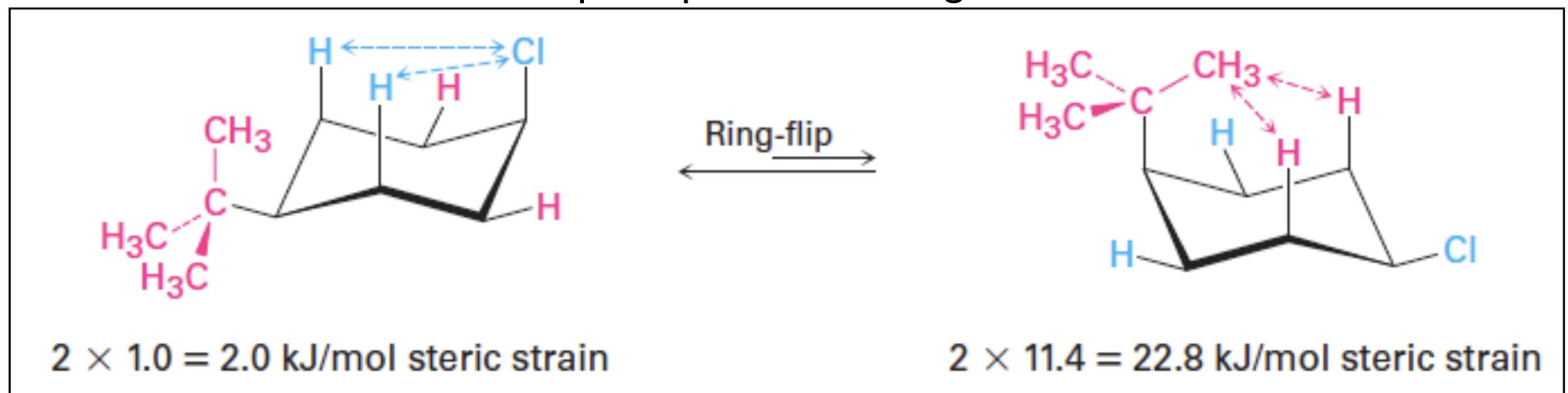
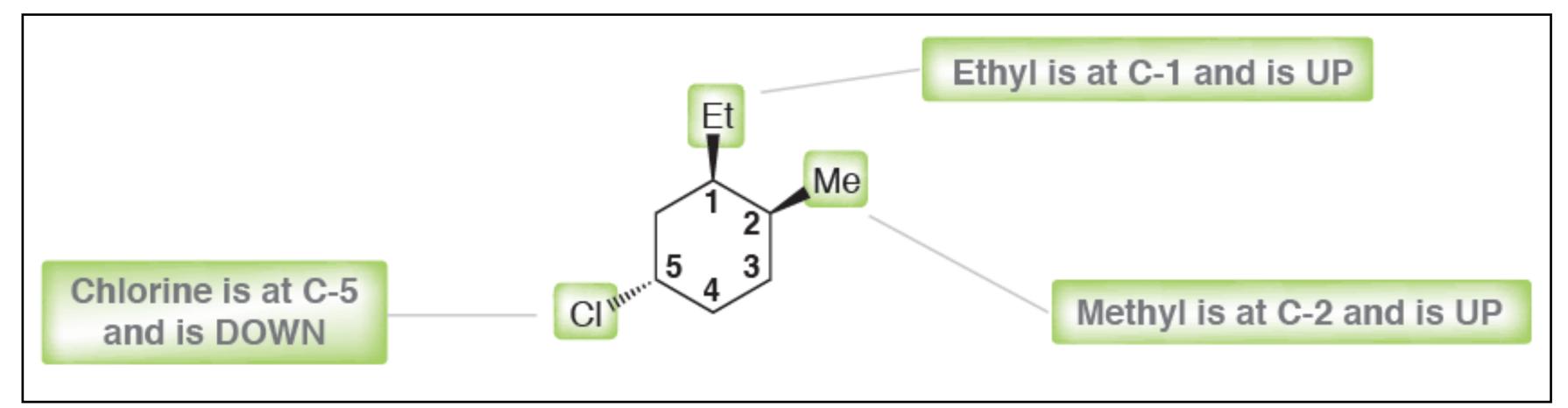


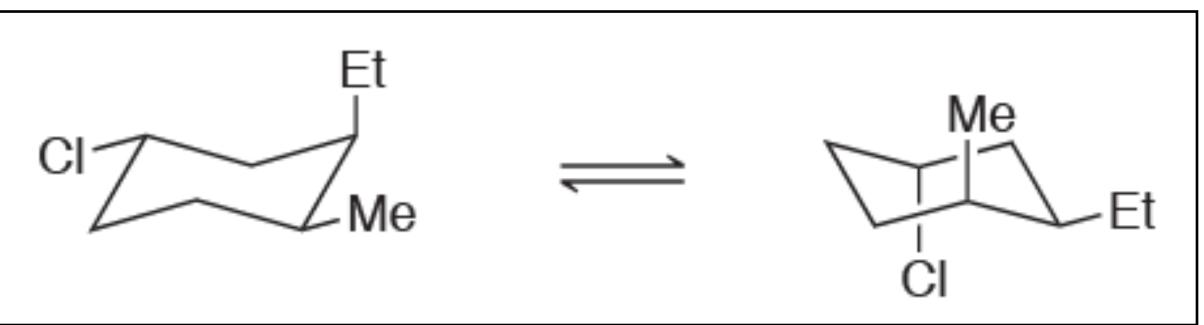
Table 4.1 Steric Strain in Monosubstituted Cyclohexanes

	1,3-Diaxial strain		H←→Y
Υ	(kJ/mol)	(kcal/mol)	
F	0.5	0.12	_
CI, Br	1.0	0.25	
ОН	2.1	0.5	
CH ₃	3.8	0.9	
CH ₂ CH ₃	4.0	0.95	
CH(CH ₃) ₂	4.6	1.1	_
C(CH ₃) ₃	11.4	2.7	
C ₆ H ₅	6.3	1.5	
CO ₂ H	2.9	0.7	
CN	0.4	0.1	

ESERCIZIO: Rappresentare la conformazione a sedia più stabile della seguente sostanza.



L'aumento di energia associato al gruppo etilico assiale è di 8,0 KJ/mol



I due gruppi in posizioni assiali: Metile (7,6 KJ/mol) + Cloro (2 KJ/mol) = 9,6 KJ/mol

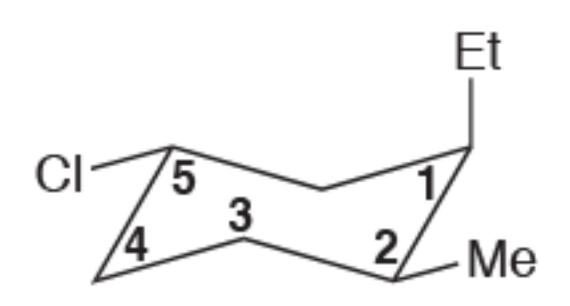
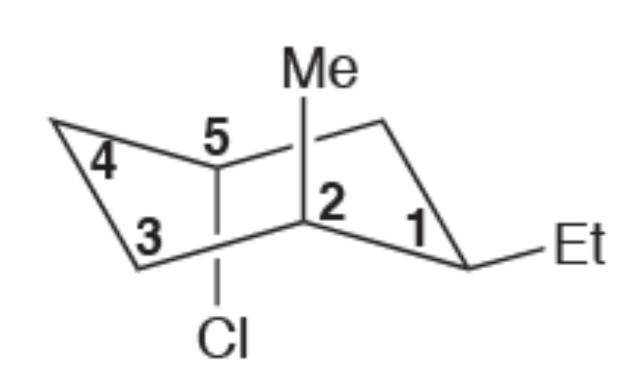
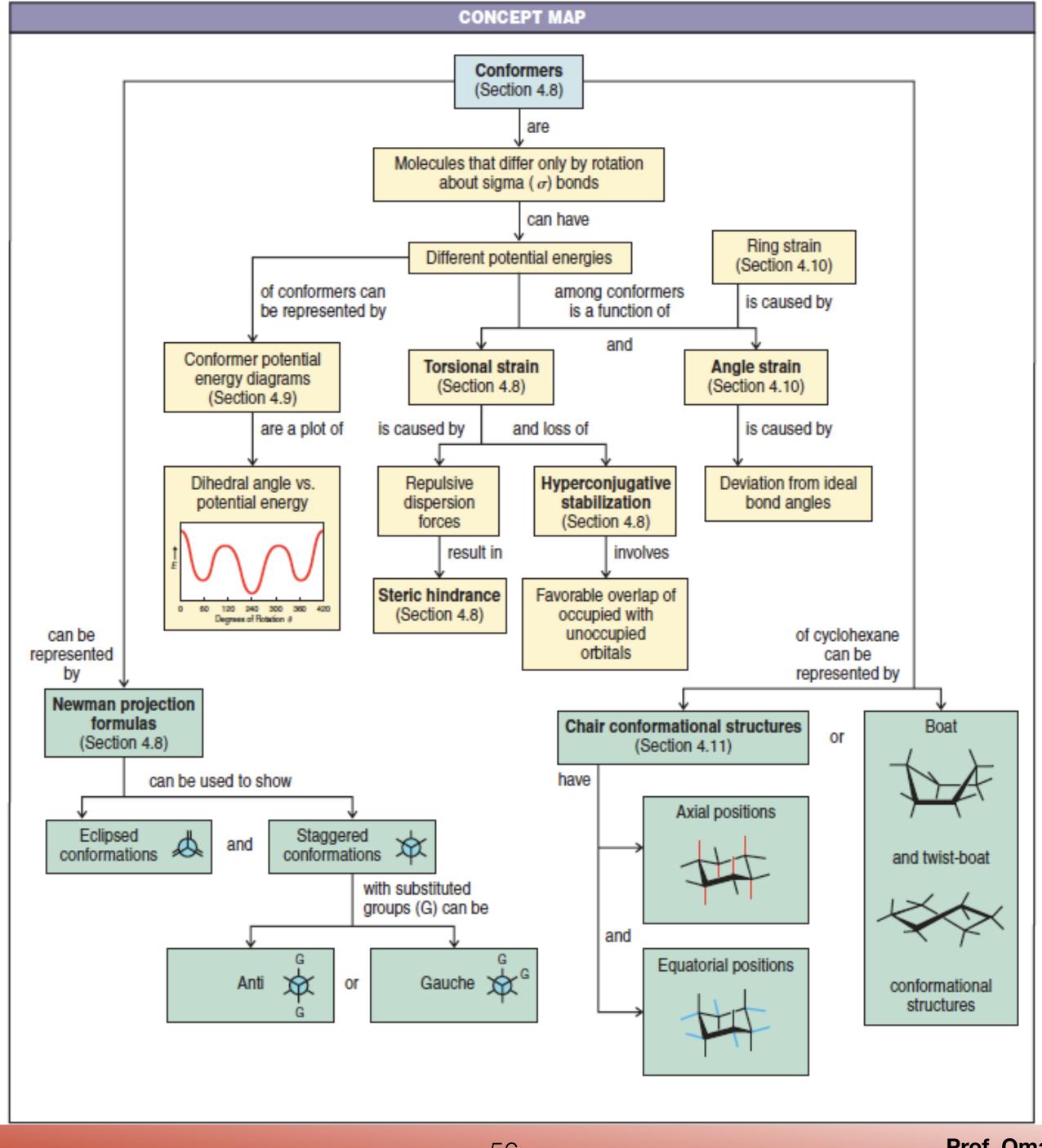


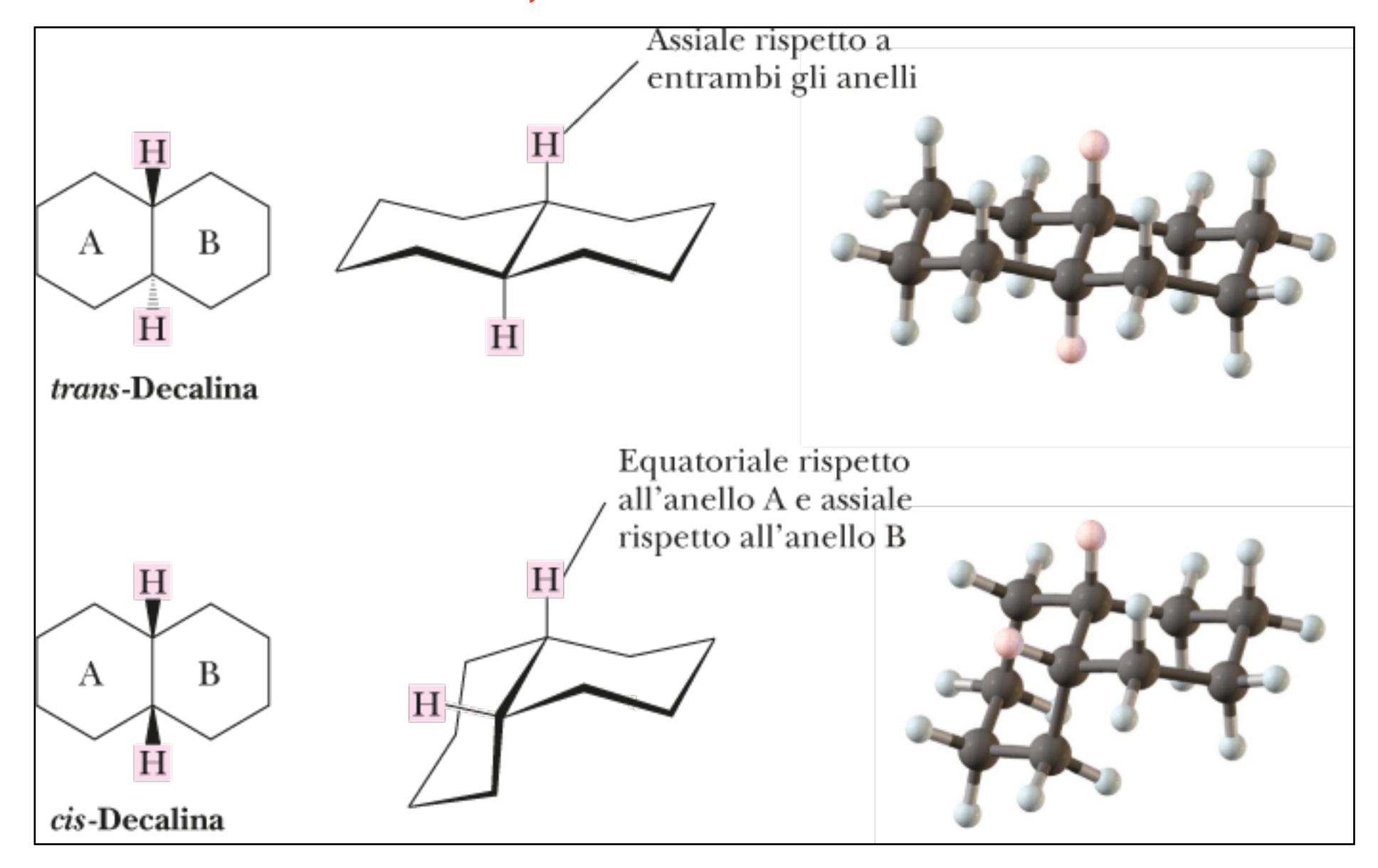
Table 4.1 Steric Strain in Monosubstituted Cyclohexanes				
	1,3-Dia	xial strain	H←→Y	
Υ	(kJ/mol)	(kcal/mol)		
F	0.5	0.12		
CI, Br	1.0	0.25		
ОН	2.1	0.5		
CH ₃	3.8	0.9		
CH ₂ CH ₃	4.0	0.95		
CH(CH ₃) ₂	4.6	1.1		
C(CH ₃) ₃	11.4	2.7		
C ₆ H ₅	6.3	1.5		
CO ₂ H	2.9	0.7		
CN	0.4	0.1		



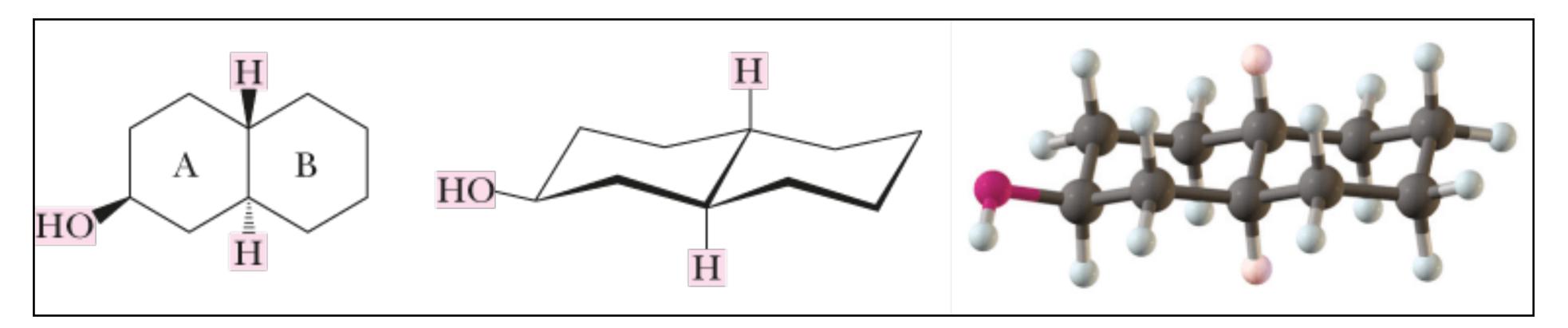


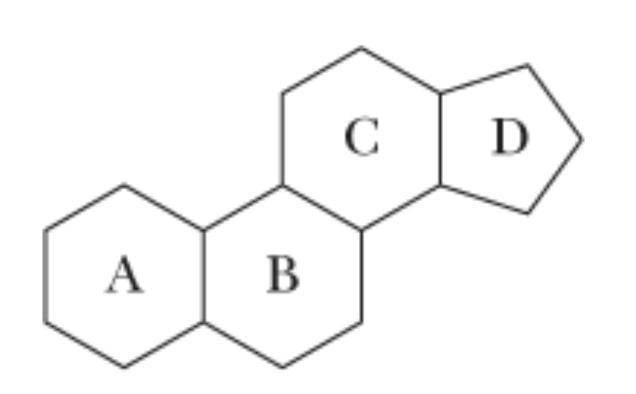


Isomeria cis, trans nei bicicloalcani

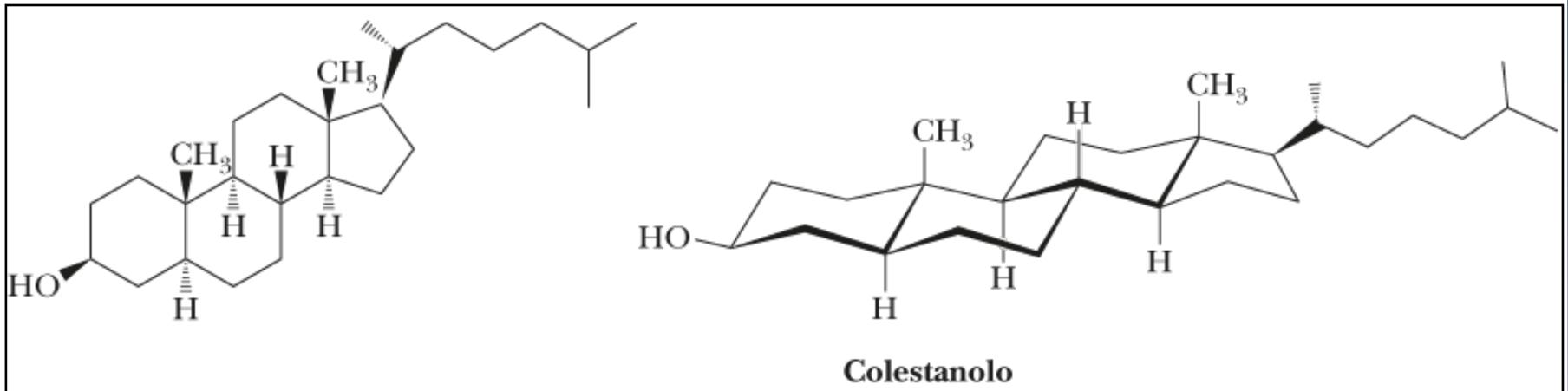


Isomeria cis, trans nei bicicloalcani





Nucleo steroideo





Strutture di molecole policicliche

the steroid skeleton

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ H \\ H \\ \end{array}$$

ORMONI STEROIDEI

CORTISOLO

Il cortisolo è a volte associato allo stress, prodotto dall'ipofisi. La sua azione principale consiste nell'indurre un aumento della glicemia.

Corticosteroidei

ALDOSTERONE

Il segnale per la sintesi dell'aldosterone viene generato quando l'organismo richiede una maggiore pressione sanguigna

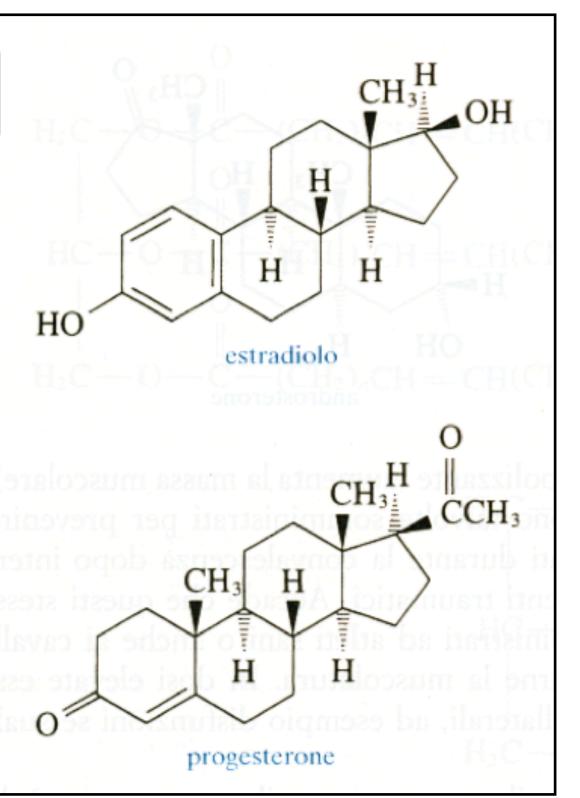
ORMONI SESSUALI

- ESTROGENI -

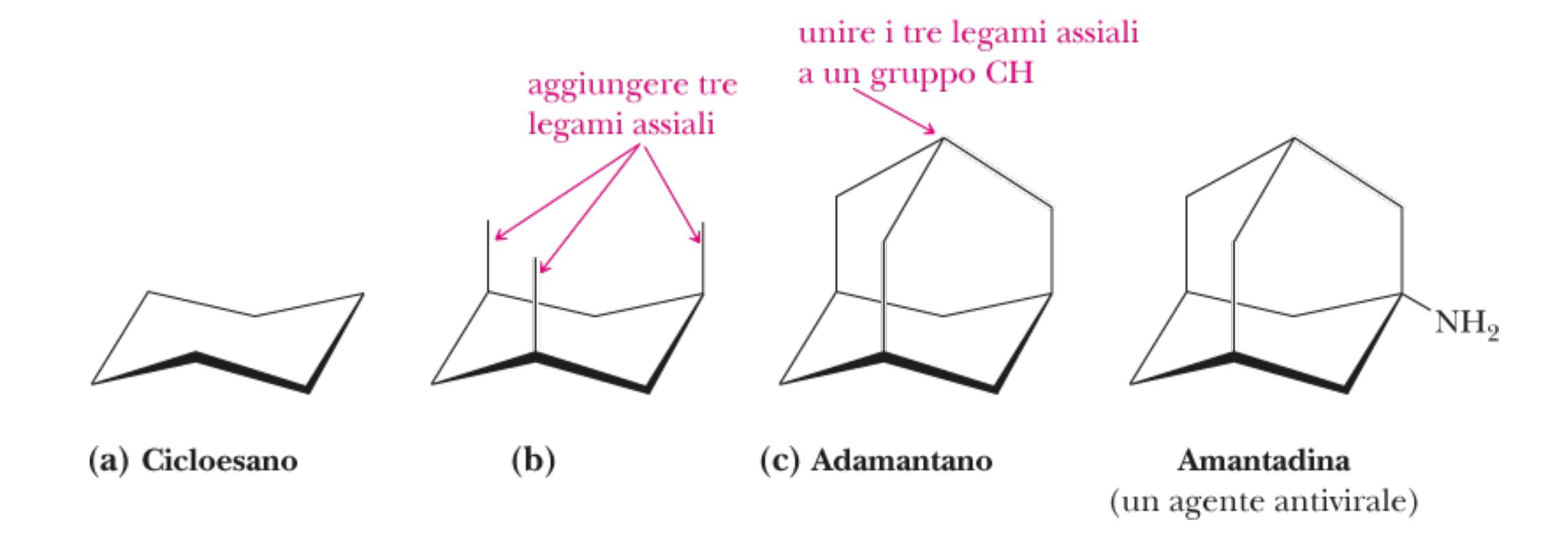
estradiolo: è un estrogeno prodotto dalle ovaie. In ambito farmacologico viene utilizzato contro i sintomi della menopausa.

- PROGESTINICI -

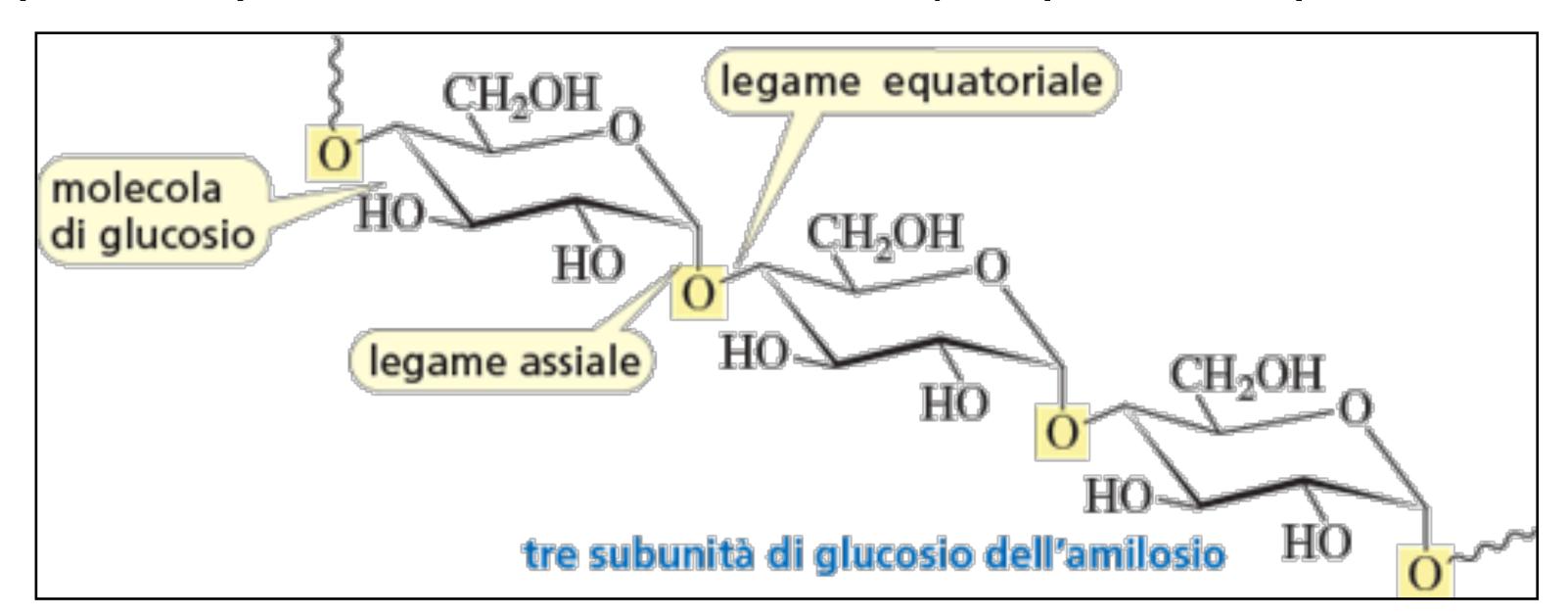
progesterone: ormone sintetizzato dalle ovaie e dal surrene.

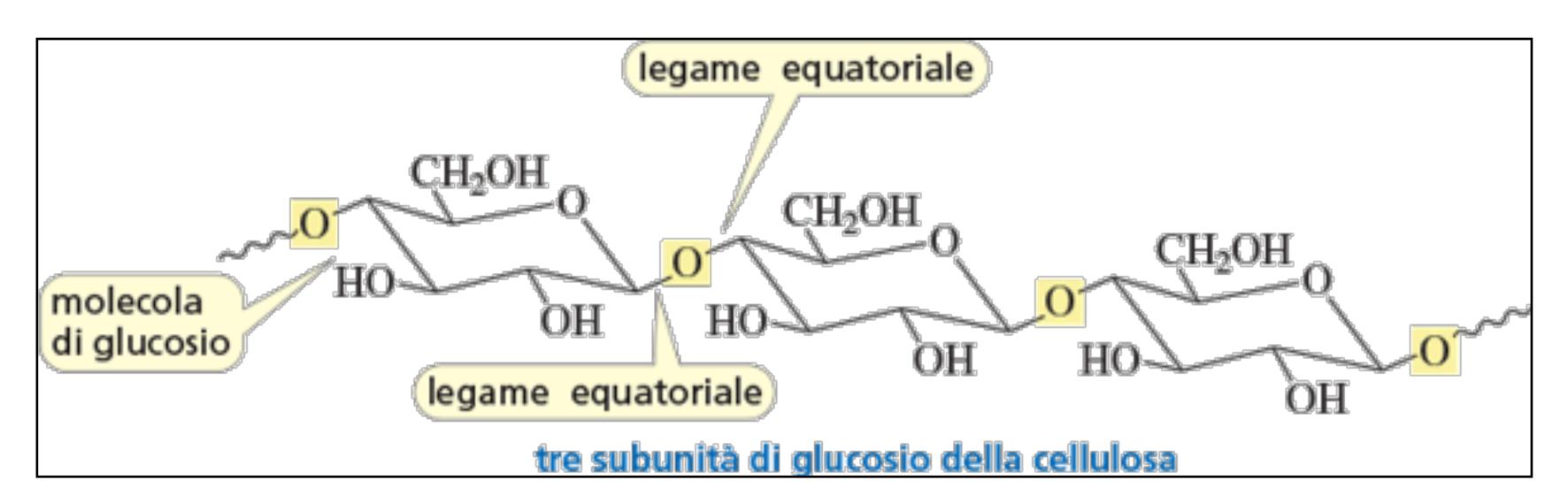


L'amantadina, un derivato amminico primario dell'adamantano, è un agente antivirale utilizzato nella terapia dell'influenza di tipo A



Amido e cellulosa – legami assiali ed equatoriali Due dei più comuni polisaccaridi naturali sono l'amilosio (un importante componente dell'amido) e la cellulosa





4. Introduzione ai composti organici: nomenclatura, proprietà fisiche e struttura

- (1) Introduzione ai composti organici: nomenclatura, proprietà fisiche e struttura
- (2) Nomenclatura di alcani e cicloalcani, alcoli e eteri, alogenuri alchilici e ammine.
- (3) Rotazione attorno al legame singolo sigma (C-C).
- (4) Analisi conformazionale degli alcani e dei suoi rotameri.
- (5) Proiezione di Newman degli isomeri conformazionali di un alcano lineare
- (6) Tensione d'anello dei cicloalcani.
- (7) Analisi conformazione del cicloesano.
- (8) Conformeri di cicloesani, mono-, di- e trisostituiti. Isomerismo cis-trans dei cicloalcani.
- (9) Cicloesani condensati nella decalina e ormoni steroidei.

