

COMPLEMENTI C

Esercizi con i modelli molecolari

Gli esercizi riportati in questa appendice sono finalizzati ad agevolare l'apprendimento della natura tridimensionale delle molecole. Per eseguirli è necessario disporre di un kit di modelli molecolari e seguire le istruzioni riportate.

Si suggerisce di svolgere gli esercizi unitamente allo studio degli argomenti trattati nel testo di teoria, come indicato nella seguente tabella:

Capitolo del testo	Esercizi di accompagnamento
4	1, 3, 4, 5, 6, 8, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 21
5	2, 7, 9, 13, 24, 25, 26, 27
7	9, 19, 22, 28
2	31
3	23
22	29
24	30
12	31

Gli esercizi sono stati sviluppati da Ronald Starkey.

Per ogni informazione in merito all'utilizzo dei modelli molecolari, si rimanda al libretto di istruzioni allegato al vostro set dei modelli.

ESERCIZIO 1 (Capitolo 4)

Costruite due modelli molecolari del metano, CH_4 . Notate che, in ciascun modello, gli atomi di idrogeno si dispongono secondo i vertici di un tetraedro regolare nel cui centro è posizionato l'atomo di carbonio. Eseguendo l'operazione di sovrapposizione, dimostrate che due modelli di metano sono tra loro identici.

Sostituite un atomo qualsiasi di idrogeno in ciascuno dei due modelli con un alogeno, in modo da ottenere due molecole di CH_3X . Le due strutture sono identiche? La scelta dell'atomo di idrogeno da sostituire influisce sulla risposta alla precedente domanda? Quante configurazioni differenti sono possibili per CH_3X ?

Ripetete le stesse considerazioni per due metani disostituiti con due gruppi identici (CH_2X_2) e poi con due gruppi differenti (CH_2XY). Per due sostituenti differenti è bene usare due atomi di colore diverso.

ESERCIZIO 2 (Capitolo 5)

Costruite il modello di una molecola di metano trisostituito (CHXYZ). All'atomo di carbonio centrale del tetraedro sono attaccati quattro atomi di colore diverso. In questo modo il carbonio ha quattro sostituenti tra loro differenti. Confrontate questo modello con un secondo modello di CHXYZ . Le due strutture sono identiche (sovrapponibili)?

Scambiate di posto due sostituenti qualsiasi in uno dei due modelli. Le due molecole CHXYZ sono ora identiche? Il fatto che l'interscambio di due sostituenti qualsiasi su uno dei due carbonio interconverte gli stereoisomeri indica che per l'atomo di carbonio tetraedrico sono possibili solo due configurazioni?

Confrontate i due modelli che non sono tra loro identici. Qual è la relazione che li lega? Sono l'uno l'immagine speculare dell'altro?

ESERCIZIO 3 (Capitolo 4)

Costruite un modello dell'etano, CH_3CH_3 . I due atomi di carbonio hanno entrambi configurazione tetraedrica? È possibile ruotare un atomo di carbonio rispetto all'altro senza rompere il legame carbonio-carbonio?

Eseguite la rotazione attorno al legame carbonio-carbonio sino a quando i legami carbonio-idrogeno di un atomo di carbonio risultano perfettamente allineati con quelli dell'altro atomo di carbonio. Quella ottenuta è la conformazione eclissata. Quando il legame C—C di un atomo di carbonio biseca l'angolo H—C—H dell'altro carbonio, la conformazione è detta sfalsata. È bene ricordare che le conformazioni sono disposizioni degli atomi in una molecola interconvertibili mediante rotazione attorno ai legami.

In quale delle due conformazioni dell'etano gli atomi di idrogeno di un carbonio sono più vicini a quelli dell'altro carbonio?

ESERCIZIO 4 (Capitolo 4)

Costruite un secondo modello per la molecola dell'etano. Sostituite un idrogeno qualsiasi di ciascun modello con un alogeno in modo da ottenere due modelli di $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$. Le due strutture sono identiche? Se non lo sono, possono diventarlo per effetto della rotazione attorno al legame C—C? Con uno dei due modelli, dimostrate l'esistenza di tre conformazioni sfalsate equivalenti (rifatevi all'Esercizio 3) per $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$. Quante sono le possibili conformazioni eclissate equivalenti?

ESERCIZIO 5 (Capitolo 4)

Costruite il modello di una molecola di etano 1,2-disostituito, $\text{CH}_2\text{XCH}_2\text{X}$. Note come l'orientazione e la distanza tra i gruppi X cambia con la rotazione attorno al legame C—C. La disposizione che pone i sostituenti X alla massima distanza è la conformazione sfalsata *anti*. Le altre conformazioni sfalsate sono dette *gauche*. Quante conformazioni *gauche* sono possibili? Sono equivalenti sotto il profilo energetico? Sono identiche?

ESERCIZIO 6 (Capitolo 4)

Costruite due modelli del butano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Notate che le strutture possono essere considerate alla stregua di etani recanti due sostituenti metilici. Dimostrate che la rotazione attorno al legame tra C2 e C3 del butano genera conformazioni eclissate, sfalsate *anti* e *gauche*. Misurate la distanza tra C1 e C4 nelle conformazioni in precedenza menzionate. [La scala dei modelli molecolari di Darling, ad esempio, è

tale per cui 5 cm nel modello corrispondono a $1,0 \text{ \AA}$ ($0,1 \text{ nm}$) nella scala molecolare.] In quale conformazione eclissata gli atomi C1 e C4 sono tra loro maggiormente vicini? Quante conformazioni eclissate sono possibili?

ESERCIZIO 7 (Capitolo 5)

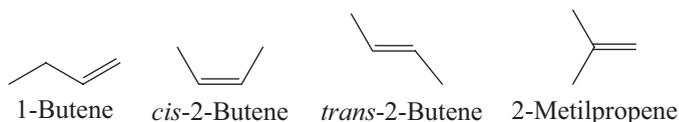
Utilizzando due modelli del butano, verificate che i due atomi di idrogeno sul C2 non sono stereochimicamente equivalenti. La sostituzione di uno dei due idrogeni genera un prodotto diverso da quello che si ottiene sostituendo l'altro. Entrambi i prodotti di sostituzione hanno la stessa formula condensata, $\text{CH}_3\text{CHXCH}_2\text{CH}_3$. Qual è la relazione che sussiste tra i due prodotti?

ESERCIZIO 8 (Capitolo 4)

Costruite un modello dell'esano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Estendete il più possibile la catena dei sei atomi di carbonio in modo da rendere massima la separazione tra C1 e C6. Notate che questa struttura a catena lineare conserva gli angoli di legame tetraedrici per ciascun atomo di carbonio e quindi la catena carboniosa adotta una disposizione a zig-zag. Per questa catena estesa sono possibili conformazioni sfalsate o eclissate per gli atomi di idrogeno? Che tipo di relazione sussiste tra C1 e C4?

ESERCIZIO 9 (Capitolo 7)

Costruite i modelli dei quattro possibili isomeri del butene, C_4H_8 . Notate che l'impedimento alla rotazione attorno al doppio legame determina l'isomeria cis-trans. Verificate quanto detto osservando che la rottura del legame π del *cis*-2-butene consente la rotazione e quindi la conversione in *trans*-2-butene. Qualcuno dei quattro isomeri del butene è chirale (non sovrapponibile alla propria immagine speculare)? Indicate le coppie dei buteni tra i quali sussiste isomeria strutturale (costituzionale). Indicate le coppie di diastereomeri. Com'è la distanza tra gli atomi C1 e C4 nel *trans*-2-butene rispetto a quella che si riscontra nella conformazione *anti* del butano? Confrontate la distanza tra C1 e C4 nel *cis*-2-butene con quella relativa alla conformazione del butano nella quale i gruppi metilici sono eclissati.



ESERCIZIO 10 (Capitolo 4)

Costruite un modello del ciclopropano. Fate attenzione a non rompere il modello per via della forte tensione angolare dei legami carbonio-carbonio dell'anello ciclopropanico. Gli atomi di carbonio dell'anello dovrebbero essere coplanari. Quale relazione sussiste tra gli atomi di idrogeno posti su atomi di carbonio adiacenti? Sono sfalsati, eclissati o distorti?

ESERCIZIO 11 (Capitolo 4)

Costruite un modello del ciclobutano nella conformazione in cui i quattro atomi di carbonio sono coplanari. Quanti atomi di idrogeno eclissati sono presenti nella conformazione? La tensione torsionale (tensione dovuta alle repulsioni tra le coppie elettroniche allineate dei legami eclissati) può essere attenuata a spese della tensione angolare che aumenta per effetto di un lieve avvolgimento dell'anello. La deviazione di un atomo di carbonio dell'anello dal piano che contiene gli altri tre atomi è di circa 25° . L'avvolgimento comprime l'angolo di legame C—C—C a circa 80° . Ruotate i legami carbonio-carbonio della conformazione piana in modo da ottenere la conformazione piegata. Gli atomi di idrogeno sui carboni adiacenti sono eclissati o distorti? Quanti isomeri sono complessivamente possibili per il dimetilciclobutano (isomeri costituzionali e stereoisomeri)? Nel rispondere a questa domanda non bisogna considerare le strutture che si originano per effetto della deviazione dell'anello dalla geometria piana.

ESERCIZIO 12 (Capitolo 4)

Il ciclopentano è un sistema ciclico più flessibile del ciclobutano o del ciclopropano. Un modello del ciclopentano in una conformazione che dispone tutti gli atomi di carbonio dell'anello nello stesso piano mostra deviazioni minime degli angoli di legame C—C—C dal valore previsto dalla geometria tetraedrica. In questa conformazione piana, quante interazioni tra atomi di idrogeno eclissati sono presenti? Se uno degli atomi di carbonio dell'anello è spinto leggermente al di sopra (o al di sotto) del piano su cui giacciono i restanti atomi di carbonio, si ottiene il modello della conformazione a busta. La conformazione a busta attenua in parte la tensione torsionale? Quante interazioni tra atomi di idrogeno eclissato sono presenti nella conformazione a busta?



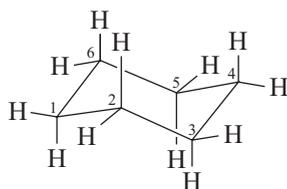
Ciclopentano

ESERCIZIO 13 (Capitolo 5)

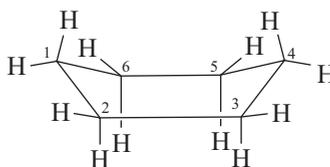
Costruite il modello dell'1,2-dimetilciclopentano. Quanti stereoisomeri sono possibili per questo composto? Identificate ciascuna delle possibili strutture come cis o trans. È evidente che l'isomeria cis-trans è possibile per questo composto a seguito di un impedimento rotazionale? Qualche stereoisomero è chirale? Quali sono le relazioni che legano gli stereoisomeri dell'1,2-dimetilciclopentano?

ESERCIZIO 14 (Capitolo 4)

Costruite il modello dell'anello a sei termini del cicloesano. L'anello è piano o piegato? Disponete l'anello nella conformazione a sedia e poi nella conformazione a barca. Dimostrate che la sedia e la barca sono effettivamente conformazioni del cicloesano; in altri termini, esse sono interconvertibili mediante rotazione attorno ai legami carbonio-carbonio dell'anello.



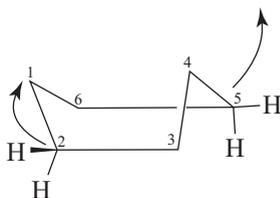
Conformazione a sedia



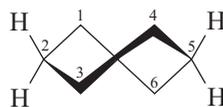
Conformazione a barca

Notate che nella conformazione a sedia gli atomi di carbonio 2, 3, 5 e 6 giacciono nello stesso piano mentre gli atomi di carbonio 1 e 4 sono al di sopra e al di sotto del piano, rispettivamente. Nella conformazione a barca, gli atomi di carbonio 1 e 4 sono entrambi al di sopra (o al di sotto) del piano descritto dagli atomi di carbonio 2, 3, 5 e 6. È chiaro il motivo per cui la conformazione a barca è a volte detta forma flessibile? Nella conformazione a sedia gli atomi di idrogeno sono sfalsati o eclissati? Nella conformazione a barca vi sono atomi di idrogeno eclissati? Nella conformazione a sedia, la relazione che lega gli atomi di carbonio 1 e 4 è *anti* o *gauche*? (*Suggerimento*: osservate lungo il legame tra C2 e C3.)

Piegando leggermente gli atomi di carbonio 2 e 5 della conformazione a barca, come illustrato in figura, si ottiene una conformazione twist del cicloesano.



Conformazione a barca

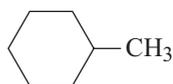


Conformazione twist

Notate che nella conformazione twist, i legami sigma tra C2 e C3 e tra C5 e C6 non sono più paralleli tra loro. Se l'anello è ulteriormente piegato si ottiene un'altra conformazione a barca. Confrontate le interazioni non leganti (van der Waals) e la tensione torsionale presenti nelle conformazioni a barca, twist e a sedia del cicloesano. È chiaro che l'ordine di stabilità termodinamica relativa è: sedia > twist > barca?

ESERCIZIO 15 (Capitolo 4)

Costruite il modello del metilcicloesano. Quante conformazioni a sedia sono possibili? Come cambia l'orientazione del gruppo metilico in ciascuna conformazione a sedia?



Identificate gli atomi di carbonio nella conformazione a sedia del metilcicloesano che presentano interazioni intramolecolari analoghe a quelle presenti nelle conformazioni *gauche* e *anti* del butano. In quale conformazione a sedia è presente il maggior numero di interazioni *gauche*? Quante in più? Se si assume, come nel caso del butano, che l'interazione *anti* è $3,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ più favorevole dell'interazione *gauche*, qual è la stabilità

relativa delle due conformazioni a sedia del metilcicloesano? *Suggerimento*: identificate il numero delle interazioni gauche presenti nelle due conformazioni.

ESERCIZIO 16 (Capitolo 4)

Confrontate i modelli delle conformazioni a sedia dei cicloesani monosostituiti con i gruppi alchilici: metile, etile, isopropile e *terz*-butile.



Spiegate la stabilità relativa delle conformazioni che dispongono il gruppo alchilico in posizione equatoriale o assiale in ciascun composto secondo i dati riportati nella tabella sottostante. La conformazione a sedia con il gruppo alchilico in posizione equatoriale è più stabile della quantità riportata.

GRUPPO ALCHILICO	ΔG° (kJ mol ⁻¹) EQUATORIALE \Rightarrow ASSIALE
CH ₃	7,3
CH ₂ CH ₃	7,5
CH(CH ₃) ₂	9,2
C(CH ₃) ₃	21 (circa)

ESERCIZIO 17 (Capitolo 4)

Costruite il modello dell'1,2-dimetilcicloesano. Rispondete alle domande formulate nell'esercizio 13 in riferimento a questo composto.

ESERCIZIO 18 (Capitolo 4)

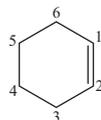
Confrontate i modelli delle molecole neutre e cariche riportate nel seguito. Identificate le strutture isoelettroniche, vale a dire quelle caratterizzate dalla stessa struttura elettronica. Come sono tra loro le geometrie molecolari delle strutture isoelettroniche?

CH ₃ CH ₃	CH ₃ NH ₂	CH ₃ OH
CH ₃ CH ₂ ⁻	CH ₃ NH ₃ ⁺	CH ₃ OH ₂ ⁺
CH ₃ NH ⁻		

ESERCIZIO 19 (Capitolo 7)

Costruite il modello del cicloesene. Osservate che per la molecola non sono più possibili conformazioni a sedia o a barca, poiché gli atomi di carbonio 1, 2, 3 e 6 giacciono nello stesso piano. Sono possibili isomeri del doppio legame *cis-trans*? Riuscite a costruire

il modello del *trans*-cicloesene? Esistono isomeri *cis* e *trans* per il 2,3-dimetilcicloesene? E per il 3,4-dimetilcicloesene?

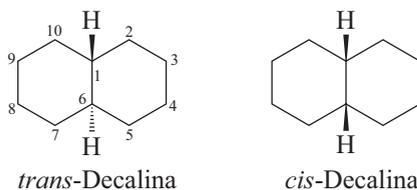


Cicloesene

Costruite il modello del *trans*-cicloottene. Osservate la torsione del legame π . Vi aspettate che l'isomero *cis* sia più stabile del *trans*-cicloottene? Il *cis*-cicloottene è chirale? Il *trans*-cicloottene è chirale?

ESERCIZIO 20 (Capitolo 4)

Costruite i modelli della *cis*-decalina (*cis*-biciclo[4.4.0]decano) e della *trans*-decalina. Osservate come sia possibile convertire una conformazione della *cis*-decalina in cui entrambi gli anelli sono nella conformazione a sedia in un'altra conformazione tutta-sedia. Questa interconversione non è possibile per la *trans*-decalina. Suggeste una ragione che spieghi il diverso comportamento degli isomeri *cis* e *trans* della decalina. *Suggerimento*: cosa accadrebbe agli atomi di carbonio 7 e 10 della *trans*-decalina se l'altro anello (indicato dai carboni numerati 1-6) fosse convertito nell'altra conformazione a sedia? La situazione è analoga a quella che si osserva per la *cis*-decalina?

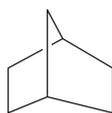


trans-Decalina

cis-Decalina

ESERCIZIO 21 (Capitolo 4)

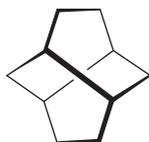
Costruite il modello del norbornano (biciclo[2.2.1]eptano). Osservate i due sistemi ciclopentanici della molecola. La struttura può anche essere vista come un ponte metileno (CH_2) che congiunge gli atomi di carbonio 1 e 4 del cicloesano. Descrivete la conformazione del sistema cicloesano del norbornano. Quante interazioni eclissanti sono presenti?



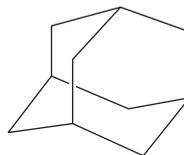
Norbornano

Utilizzando il modello del twistano, identificate i sistemi cicloesano presenti nelle conformazioni twist. Individuate le conformazioni a sedia dei sistemi cicloesano dell'ada-

mantano. Quante sono? Valutate la tensione torsionale e la tensione d'anello di questo composto. Quali dei tre composti dell'esercizio sono chirali?



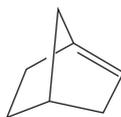
Twistano



Adamantano

ESERCIZIO 22 (Capitolo 7)

Un'ipotesi, nota come regola di Bredt, afferma che in un composto biciclico con un piccolo anello a testa di ponte non è possibile la presenza di un doppio legame sul carbonio legato alla testa di ponte. Le basi di questa regola si possono comprendere cercando di costruire un modello del biciclo[2.2.1]ept-1-ene, **A**. Un approccio alla costruzione di questo modello consiste nel cercare di congiungere gli atomi di carbonio 1 e 4 del cicloesene con una unità metilenica (CH_2). Confrontate questa struttura con quella che si ottiene inserendo un'unità metilenica a testa di ponte tra i carboni 1 e 4 del cicloesano per formare il norbornano (Esercizio 21). Spiegate la diversa facilità con cui si assemblano i due modelli:

**A****B**

Doppi legami a testa di ponte possono essere sistemati in composti biciclici con anelli più grandi come il biciclo[3.2.2]non-1-ene, **B**. Questo composto, preparato in laboratorio, è un alchene estremamente reattivo.

ESERCIZIO 23 (Capitolo 14)

Non tutte le strutture cicliche aventi legami doppi e legami semplici alternati sono aromatiche. Il cicloottatetraene non mostra nessuna delle caratteristiche aromatiche del benzene. Dall'esame dei modelli molecolari del cicloottatetraene e del benzene, spiegate perché la delocalizzazione degli elettroni π è presente nel benzene ma non nel cicloottatetraene. *Suggerimento*: gli atomi di carbonio dell'anello a otto termini adottano facilmente una disposizione piana?



Benzene



Cicloottatetraene

Notate che il benzene può essere rappresentato in vari modi differenti con la maggior parte dei modelli molecolari. In questo esercizio, è appropriata la rappresentazione di Kekulé con legami doppi e legami semplici alternati. Altre rappresentazioni del benzene, come quella che descrive i lobi degli orbitali molecolari, sono riportate nel libretto delle istruzioni del vostro kit di modelli.

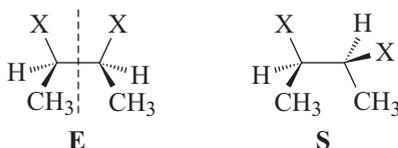
ESERCIZIO 24 (Capitolo 5)

Considerate il sistema $\text{CH}_3\text{CHXCHYCH}_3$. Costruite tutti i possibili stereoisomeri della struttura. Quanti sono? Indicate le relazioni che sussistono tra gli stereoisomeri. Sono tutti chirali?

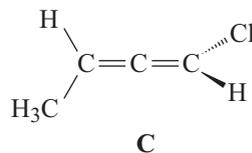
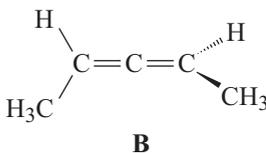
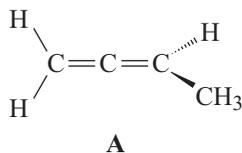
Ripetete l'analisi per il sistema $\text{CH}_3\text{CHXCHXCH}_3$.

ESERCIZIO 25 (Capitolo 5)

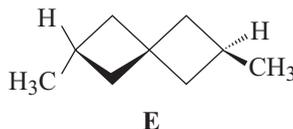
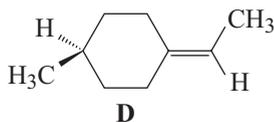
La molecola $\text{CH}_3\text{CHXCHXCH}_3$ può esistere nelle forme stereoisomere mostrate nel seguito. Nella conformazione eclissata (meso) sulla sinistra (E), la molecola ha un piano di simmetria che biseca il legame C2, C3. A questa conformazione compete energia superiore rispetto alle tre conformazioni sfalsate, ma si tratta dell'unica conformazione dello stereoisomero configurazionale dotata di un piano di simmetria. Una molecola si può considerare achirale se una sola conformazione, e in questo caso nemmeno la più stabile, possiede un piano di simmetria? Vi sono conformazioni sfalsate achirali (sovrapponibili alla propria immagine speculare)? Costruite un modello della conformazione sfalsata mostrata nel seguito (S) e quello della sua immagine speculare. Le due strutture sono conformazioni differenti dello stesso stereoisomero configurazionale (vale a dire, si tratta di conformeri interconvertibili per rotazione attorno ai legami), o sono stereoisomeri configurazionali? In base alla risposta fornita all'ultima domanda, spiegate perché la molecola non è otticamente attiva.


ESERCIZIO 26 (Capitolo 5)

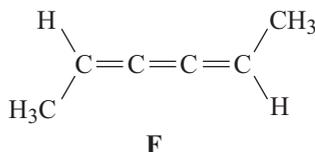
Non tutte le molecole chirali contengono uno stereocentro tetraedrico del tipo CHYZ. I dieni cumulati (1,2-dieni o alleni) possono generare chiralità molecolare. Utilizzando i modelli, identificate quali dei seguenti dieni cumulati sono chirali.



I composti seguenti sono chirali? Quale relazione strutturale li lega ai dieni cumulati?

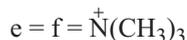
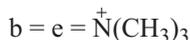
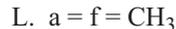
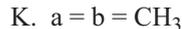
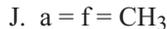
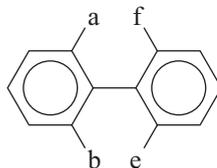


Il triene cumulato F è chirale? Spiegate la presenza o l'assenza di chiralità molecolare. Per il triene F è possibile più di uno stereoisomero. Quali sono le strutture e qual è la relazione che le lega?



ESERCIZIO 27 (Capitoli 5 e 14)

I sistemi bifenilici sostituiti possono dar luogo a chiralità molecolare se la rotazione attorno al legame che congiunge i due anelli è impedita. Quali dei tre composti bifenilici mostrati nel seguito sono chirali e otticamente attivi?



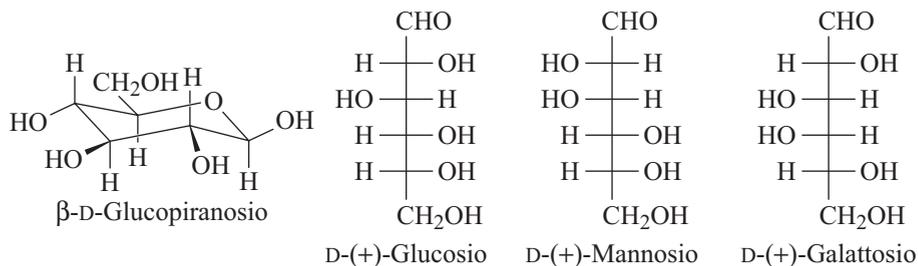
ESERCIZIO 28 (Capitolo 8)

Costruite il semplice modello dell'etino (acetilene). La geometria lineare della molecola dovrebbe essere evidente. Ora, utilizzate gli elementi appropriati del vostro kit per rappresentare il legame σ e i due legami π del triplo legame con atomi di carbonio ibridati sp ed elementi che rappresentano gli orbitali. Assemblando diversi sistemi ciclici contenenti un triplo legame, stabilite qual è il cicloalchino più piccolo dotato di stabilità.

ESERCIZIO 29 (Capitolo 22)

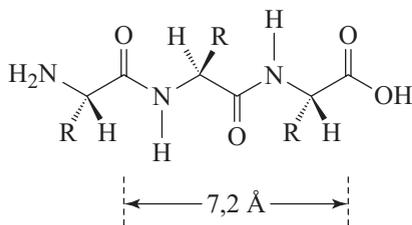
Costruite un modello del β -D-glucopiranosio. Notate che in una conformazione a sedia tutti i gruppi ossidrilici e il gruppo CH_2OH occupano posizioni equatoriali. Convertite la struttura del β -D-glucopiranosio in α -D-glucopiranosio, in β -D-mannopiranosio e in β -D-galattopiranosio. Indicate il numero dei sostituenti (OH o CH_2OH) dell'anello più grande che occupano le posizioni assiali nella conformazione a sedia più stabile di ciascuno zucchero. È ragionevole ritenere che l'anomero β sia più stabile dell'anomero α per il D-glucopiranosio?

Costruite un modello per il β -L-glucopiranosio. Qual è la relazione che lega le configurazioni D ed L? Qual è la più stabile?



ESERCIZIO 30 (Capitolo 24)

Costruite il modello del tripeptide **A** mostrato in basso. L'impedimento alla libera rotazione attorno al legame C—N del gruppo ammidico è una conseguenza del contributo di risonanza che coinvolge la coppia di elettroni solitaria dell'azoto. Notate la disposizione piana dei sei atomi associati alla porzione ammidica della molecola dovuta a questo contributo di risonanza. Quali sono i legami della catena peptidica attorno ai quali vi è libera rotazione? Il legame ammidico può essere cisoido o transoido. In che modo la lunghezza (dall'atomo di azoto N-terminale all'atomo di carbonio C-terminale) della catena tripeptidica transoido si confronta con quella della catena cisoido? Quale delle due strutture è più "lineare"? Convertite la disposizione transoido del modello del tripeptide **A** nel modello del tripeptide **B**. Quale tripeptide possiede la catena più lunga?



Tripeptide **A** R = CH₃ (L-Alanina)

Tripeptide **B** R = CH₂OH (L-Serina)

ESERCIZIO 31 (Capitolo 13)

Costruite i modelli degli orbitali molecolari dei seguenti composti. Utilizzate le rappresentazioni di fase per ogni orbitale atomico coinvolto seguendo le indicazioni riportate nel libro di istruzioni del vostro kit. Confrontate ciascun modello con i diagrammi degli orbitali molecolari π riportati nel testo di teoria.

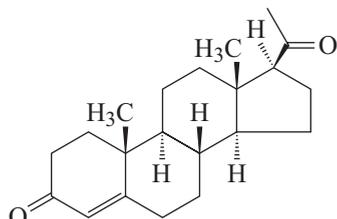
(a) π_1 e π_2 dell'etene (CH₂=CH₂)

(b) da π_1 a π_4 dell'1,3-butadiene (CH₂=CH—CH=CH₂)

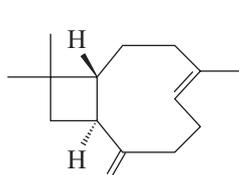
(c) π_1 , π_2 , e π_3 del radicale allilico (propenilico, CH₂=CH— $\dot{\text{C}}$ H₂)

ESERCIZIO 32

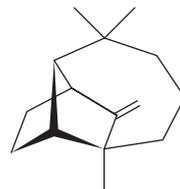
Costruite i modelli molecolari dei composti riportati di seguito.



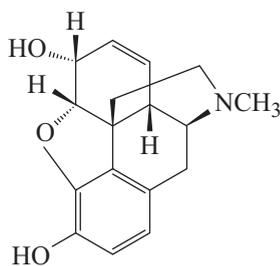
Progesterone



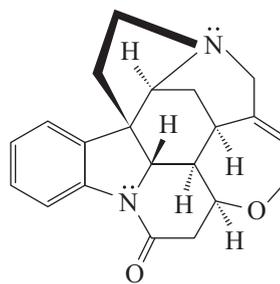
Cariofillene



Longifolene



Morfina



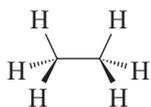
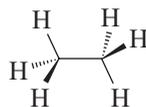
Stricnina

SOLUZIONI

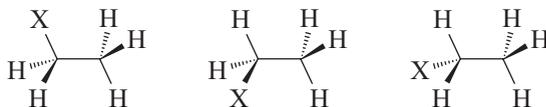
Soluzione 1 Sostituendo un atomo di idrogeno qualsiasi del metano si ottiene lo stesso prodotto monosostituito CH_3X . Pertanto, esiste un'unica configurazione possibile per il metano monosostituito. Anche per il metano disostituito del tipo CH_2X_2 o CH_2XY esiste un'unica configurazione.

Soluzione 2 L'interscambio di due sostituenti qualsiasi converte la configurazione di un centro tetraedrico stereogenico in quella del suo enantiomero. Sono possibili due sole configurazioni. Se i modelli non sono identici, tra loro sussiste la stessa relazione che lega un oggetto alla sua immagine speculare.

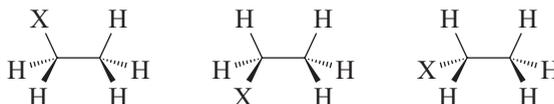
Soluzione 3 È possibile ruotare gli atomi di carbonio tetraedrici l'uno rispetto all'altro senza scindere il legame carbonio-carbonio. Nel corso della rotazione non si verifica alcun cambiamento in relazione alla sovrapposizione orbitale di tale legame. Nella conformazione eclissata gli atomi di idrogeno sono più vicini di quanto non accada nella conformazione sfalsata.

Conformazione
eclissataConformazione
sfalsata

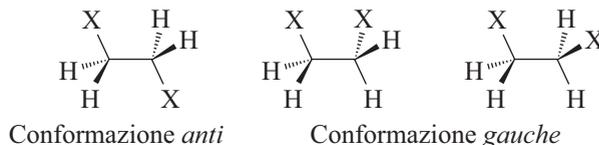
Soluzione 4 Tutte le molecole di etano monosostituite ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$) si possono convertire in strutture identiche mediante rotazione attorno al legame C—C. Di seguito riportiamo le tre strutture energeticamente equivalenti per le conformazioni sfalsate.



Sono possibili tre conformazioni eclissate equivalenti dal punto di vista energetico:



Soluzione 5 Le due conformazioni *gauche* sono energeticamente equivalenti, ma non sono identiche (non sono sovrapponibili) poiché sono conformazioni enantiomeriche. Esse sono l'una l'immagine speculare dell'altra e sono interconvertibili mediante rotazione attorno al legame carbonio-carbonio.



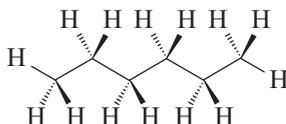
Soluzione 6 Esistono tre conformazioni eclissate. I gruppi metilici (C1 e C4) sono tra loro più vicini nella conformazione eclissata metile-metile. Le distanze internucleari carbonio-carbonio, espresse in Å, tra C1 e C4 sono riportate nella tabella in basso insieme al numero di conformazioni di ciascun tipo.

CONFORMAZIONE	NUMERO	DISTANZA (Å)
Eclissata (CH_3 , CH_3)	1	2,5
<i>Gauche</i>	2	2,8
Eclissata (H, CH_3)	2	3,3
<i>Anti</i>	1	3,7

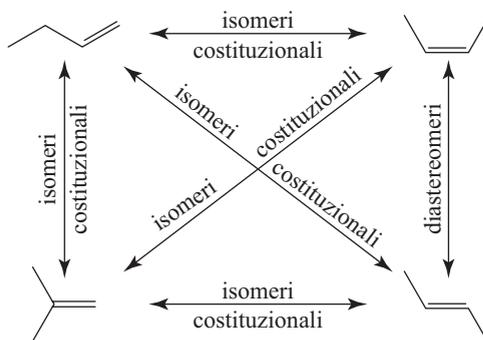
Soluzione 7 Dalla sostituzione degli atomi di idrogeno presenti sul C2 del butano si ottengono i seguenti enantiomeri:



Soluzione 8 La catena estesa assume una conformazione sfalsata. Tra C1 e C4 sussiste la relazione *anti*.



Soluzione 9 Nessun isomero del butene è chirale. Tutti gli isomeri godono di simmetria piana. Sono tutti isomeri costituzionali (o di struttura) ad eccezione del *cis*-2-butene e del *trans*-2-butene che sono tra loro diastereomeri.



Distanza tra C1 e C4

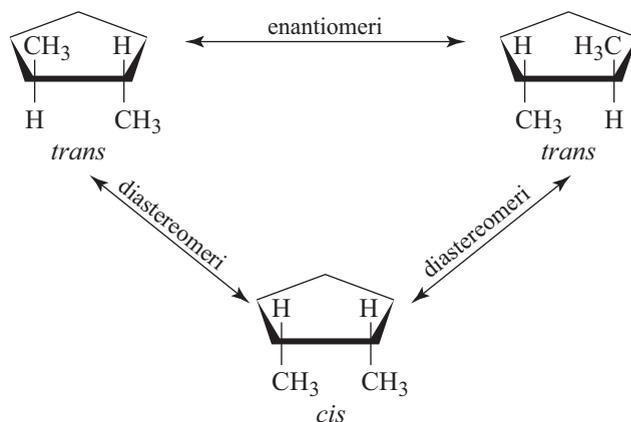
COMPSTO	DISTANZE (Å)
<i>cis</i> -2-Butene	2,0
<i>trans</i> -2-Butene	3,7
Butano (<i>gauche</i>)	2,8
Butano (<i>anti</i>)	3,7

Soluzione 10 Tutti gli atomi di idrogeno del ciclopropano sono eclissati.

Soluzione 11 Nella conformazione piana del ciclobutano tutti gli atomi di idrogeno sono tra loro eclissati. Nell'anello piegato sono presenti interazioni distorte (intermedie tra eclissate e sfalsate) tra gli atomi di idrogeno. Per il dimetilciclobutano sono possibili sei isomeri. Poiché l'anello non è bloccato in una particolare conformazione piegata, le deviazioni dalla geometria piana non devono essere prese in considerazione nel determinare il numero dei possibili isomeri dimetilsostituiti.

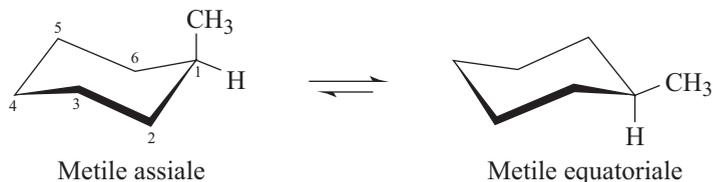
Soluzione 12 Nella conformazione piana del ciclopentano, tutte e cinque le coppie degli atomi di idrogeno metilenici sono eclissati. Ciò determina l'insorgenza di 10 interazioni tra atomi di idrogeno eclissati. La tensione torsionale è rilasciata in parte nella conformazione a busta nella quale sono presenti solo sei interazioni tra atomi di idrogeno eclissati.

Soluzione 13 I tre stereoisomeri configurazionali dell'1,2-dimetilciclopentano sono riportati in basso. Entrambi gli stereoisomeri trans sono chirali mentre la configurazione cis è un composto meso achirale.



Soluzione 14 Gli anelli ripiegati delle conformazioni a sedia e a barca sono interconvertibili mediante rotazione attorno ai legami carbonio-carbonio. La conformazione a sedia è più rigida della conformazione a barca. Nella conformazione a sedia tutti gli atomi di idrogeno sono tra loro sfalsati. Nella conformazione a barca, ci sono relazioni di eclissamento tra gli atomi di idrogeno su C2 e C3 e tra gli atomi di idrogeno su C5 e C6. Tra gli atomi di carbonio 1 e 4 sussiste una relazione *gauche* nella conformazione a sedia. Un esame delle tre conformazioni conferma l'ordine di stabilità relativa: sedia > twist > barca. La conformazione a barca soffre di una considerevole tensione di eclissamento e di interazioni di non legame (repulsioni van der Waals), nella conformazione twist vi è una minor tensione di eclissamento mentre nella conformazione a sedia sia le interazioni di eclissamento sia le interazioni di non legame sono minime.

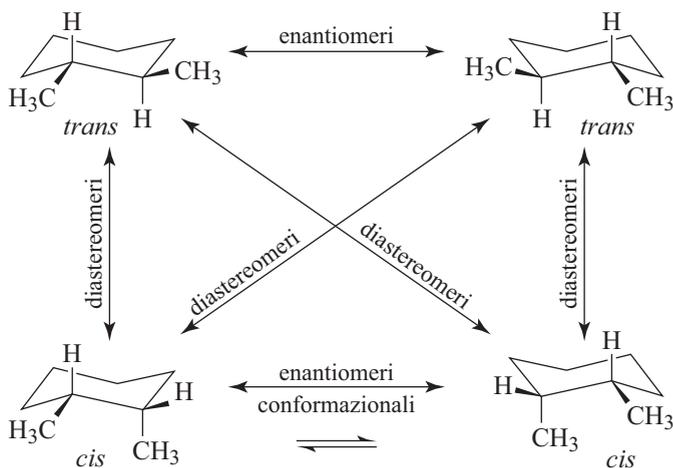
Soluzione 15 L'interconversione delle due conformazioni a sedia del metilcicloesano sposta il gruppo metilico dall'orientazione assiale all'orientazione equatoriale meno affollata, o viceversa dall'orientazione equatoriale all'orientazione assiale più affollata.



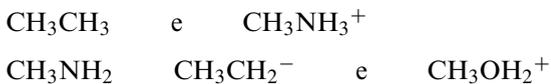
La conformazione con il gruppo metilico assiale ha due interazioni *gauche* (1,3-diassiali) che non sono presenti nella conformazione che dispone il gruppo metilico in posizione equatoriale. Le interazioni *gauche* sono tra il metile assiale e il C3 e tra il metile assiale e il C5. Le analoghe interazioni tra il gruppo metilico e il C3 e il gruppo metilico e il C5 sono anti quando il metile occupa la posizione equatoriale.

Soluzione 16 Il valore di ΔG° riflette le energie relative delle due conformazioni a sedia per ciascuna struttura. L'affollamento del gruppo alchilico in posizione equatoriale diviene sempre più rilevante con l'aumentare della voluminosità del gruppo. L'aumento delle dimensioni del sostituente ha un piccolo effetto sulle interazioni steriche della conformazione che dispone il gruppo alchilico in posizione equatoriale. Le interazioni *gauche* (1,3-diassiali) sono responsabili della maggior tensione che si osserva nell'orientazione assiale. Poiché il gruppo etilico e il gruppo isopropilico possono ruotare in modo da minimizzare le interazioni non leganti, le dimensioni effettive di questi gruppi sono in realtà minori di quelle reali. Il gruppo *terz*-butilico non può attenuare le interazioni steriche ruotando e quindi si osserva una maggior differenza in energia potenziale tra le conformazioni assiale ed equatoriale.

Soluzione 17 Tutti e quattro gli stereoisomeri dell'1,2-dimetilcicloesano sono chirali. Le conformazioni del *cis*-1,2-dimetilcicloesano hanno la stessa energia e si interconvertono rapidamente, come mostrato sotto.

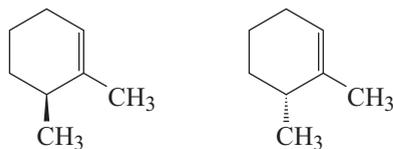


Soluzione 18 Le strutture isoelettroniche hanno la stessa geometria. Sono isoelettroniche le strutture di:

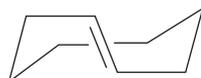


La struttura CH_3NH^- è isoelettronica con CH_3OH .

Soluzione 19 Gli stereoisomeri *cis*-*trans* sono possibili solo per il 3,4-dimetilcicloesene. Le dimensioni d'anello e la geometria del doppio legame sono tali da rendere proibitiva la configurazione *trans* del doppio legame. Per il 2,3-dimetilcicloesene sono possibili due isomeri configurazionali (tra loro enantiomeri).



Il *cis*-cicloottene è più stabile del *trans*-cicloottene perché risente di una minor tensione. La stabilità relativa degli stereoisomeri degli alcheni ciclici negli anelli più grandi del ciclodeceno è tale da favorire in genere la forma *trans*. La struttura del *trans*-cicloottene è chirale.

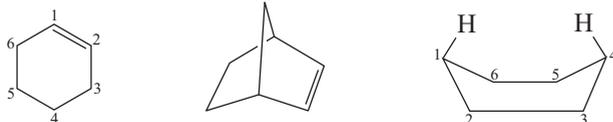


trans-Cicloottene
(un enantiomero)

Soluzione 20 Nella *trans*-decalina la fusione d'anello è equatoriale; vale a dire, un anello è attaccato all'altro come se si trattasse di una sostituzione 1,2-diequatoriale. L'interconversione delle conformazioni a sedia di un anello (atomi di carbonio da 1 a 6) della *trans*-decalina comporterebbe per l'altro anello l'orientazione 1,2-diassiale. Gli atomi di carbonio 7 e 10 diventerebbero entrambi *sostituenti* assiali per l'altro anello. I quattro atomi di carbonio dell'anello sostituito (carboni da 7 a 10) non possono sostenere la distanza diassiale. Nella *cis*-decalina entrambe le conformazioni hanno una fusione d'anello assiale, equatoriale. I quattro atomi di carbonio possono facilmente sostenere la distanza assiale, equatoriale.

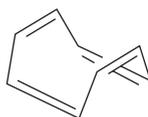
Soluzione 21 Nel norbornano l'anello cicloesanoico è mantenuto nella conformazione a barca e quindi presenta quattro interazioni di eclissamento tra atomi di idrogeno. Tutti i sistemi ciclici a sei termini del twistano sono nella conformazione twist. Tutti e quattro i sistemi ciclici a sei termini dell'adamantano adottano conformazioni a sedia.

Soluzione 22 Congiungere a testa di ponte i carboni 1 e 4 del cicloesano è relativamente facile, poiché nella conformazione a barca gli atomi di idrogeno di C1 e C4 sono piuttosto vicini e i loro legami C—H sono orientati l'uno verso l'altro. Per il cicloesene, la geometria del doppio legame non consente la libera rotazione e rende impossibile la congiunzione a testa di ponte con un unico gruppo metilenico che copre la distanza tra C1 e C4. Notate, tuttavia, che un anello cicloesenoico può accogliere un ponte metilenico tra C3 e C6. Questo sistema biciclico a testa di ponte (biciclo[2.2.1]ept-2-ene) non dispone il doppio legame in corrispondenza del carbonio legato alla testa di ponte.



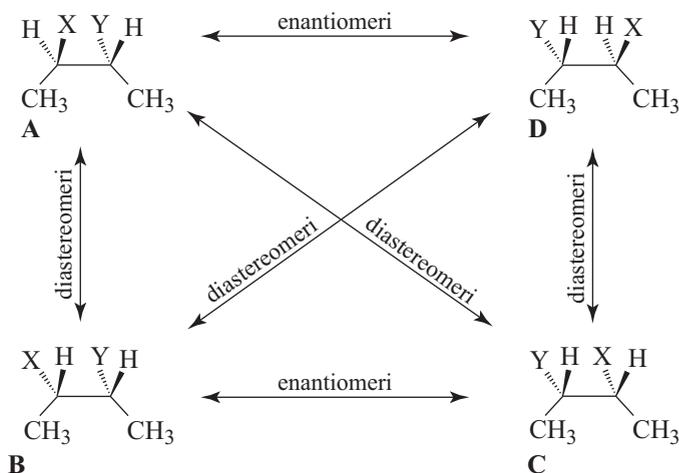
Biciclo [2.2.1]ept-2-ene

Soluzione 23 La geometria a 120° del doppio legame è ideale per la sua incorporazione all'interno di un anello piano a sei termini, dal momento che l'angolo interno di un esagono regolare è di 120° . Il cicloottatetraene non può adottare un sistema ciclico piano privo di considerevole tensione angolare. L'anello ad otto termini adotta una conformazione a "tino" che minimizza la tensione angolare e non consente una significativa sovrapposizione degli orbitali p oltre a quella presente nei quattro doppi legami del sistema. Quindi, il cicloottatetraene contiene quattro doppi legami isolati ed è privo di un sistema π delocalizzato.



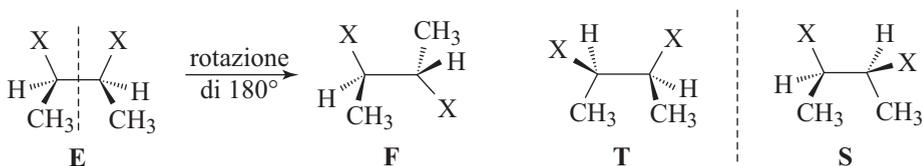
Cicloottatetraene (conformazione a tino)

Soluzione 24 Per il sistema $\text{CH}_3\text{CHXCHYCH}_3$ sono possibili quattro stereoisomeri, tutti chirali.



Per il sistema $\text{CH}_3\text{CHXCHXCH}_3$ sono possibili tre stereoisomeri, due dei quali sono chirali. Il terzo stereoisomero (**E**) è una struttura meso achirale.

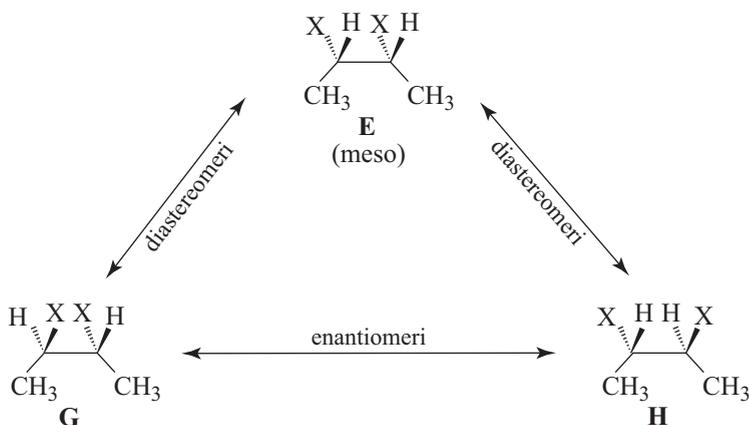
Soluzione 25 Se almeno una conformazione di una molecola dotata di libera rotazione attorno ai legami possiede un piano di simmetria, la molecola è achirale. Per una molecola con le configurazioni specificate, vi sono due conformazioni achirali: la conformazione eclissata **E** mostrata nel testo dell'esercizio e la conformazione sfalsata **F**.



Il modello di **F** è identico alla sua immagine speculare. **F** è achirale, pur non avendo un piano di simmetria, per la presenza di un centro di simmetria disposto tra C_2 e C_3 . Un centro di simmetria, come un piano di simmetria, è un elemento di simmetria attraverso il quale è possibile la riflessione. Un centro di simmetria coinvolge la riflessione

attraverso un punto, un piano di simmetria comporta la riflessione attraverso un piano. Il modello dell'immagine speculare di **S** (la struttura **T**) non è identico a **S**, ma è un enantiomero conformazionale di **S**. I due modelli diventano identici per rotazione attorno al legame C2, C3. Poiché **S** e **T** sono enantiomeri conformazionali, i due saranno presenti in quantità uguali nella soluzione di questo isomero configurazionale. Sia la conformazione **S** sia la conformazione **T** sono chirali e quindi ruotano il piano della luce polarizzata. Poiché sono enantiomeri, ruotano il piano della luce polarizzata della stessa entità ma in direzioni opposte. Il risultato complessivo è una forma racemica degli enantiomeri conformazionali e quindi otticamente inattiva. Argomentazioni simili sono valide per qualsiasi altra conformazione chirale, oltre che per questa configurazione di $\text{CH}_3\text{CHXCHXCH}_3$.

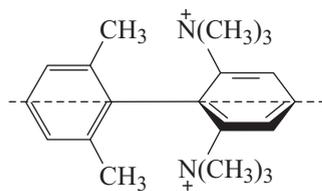
L'interscambio chimico dei due gruppi di uno dei due centri chirali del composto meso **E** genera una coppia di enantiomeri (**G** e **H**).



Soluzione 26 Le strutture **B** e **C** sono chirali. La struttura **A** possiede un piano di simmetria e quindi è achirale. I composti **D** ed **E** sono entrambi chirali. L'orientazione dei gruppi terminali in **D** ed **E** è perpendicolare, come nel caso dei dieni cumulati.

Il triene cumulato **F** è achirale, in quanto possiede un piano di simmetria passante attraverso tutti e sei gli atomi di carbonio. L'unico altro stereoisomero possibile è il diastereomero *cis*.

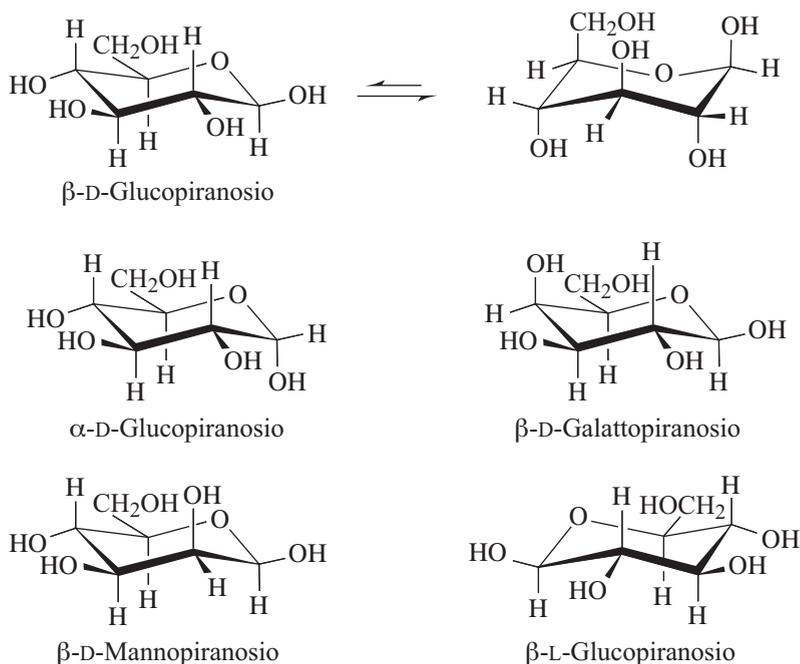
Soluzione 27 La struttura **J** si può isolare come stereoisomero chirale per via dell'elevata barriera energetica che ostacola la rotazione attorno al legame che congiunge i due anelli. Come si mostra nel seguito, il bifenile **K** ha un piano di simmetria e quindi è achirale. Qualsiasi conformazione chirale di **L** può essere facilmente convertita nel suo enantiomero per rotazione. Gli stereoisomeri possono essere isolati solo quando $a \neq b$ e $f \neq e$ e la rotazione è impedita dalla presenza di gruppi voluminosi.



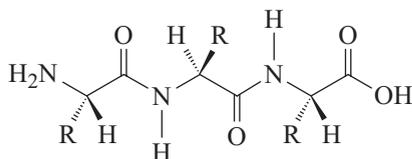
Un piano di simmetria

Soluzione 28 Una rappresentazione degli orbitali molecolari dell'etino è riportata nel Paragrafo 1.14 del testo di teoria. Il più piccolo cicloalchino stabile è l'anello a nove termini del ciclononino.

Soluzione 29 Come mostrato nel seguito, l'altra conformazione a sedia del β -D-glucopiranosio presenta tutti i sostituenti voluminosi in posizioni assiali. Nella propria conformazione piú stabile, le strutture dell' α -D-glucopiranosio, del β -D-mannopiranosio e del β -D-galattopiranosio hanno tutte un sostituito voluminoso in posizione assiale. Il β -L-glucopiranosio è l'enantiomero (immagine speculare) del β -D-glucopiranosio. Gli enantiomeri godono della stessa stabilità termodinamica.



Soluzione 30 I legami della catena peptidica attorno ai quali non vi è libera rotazione sono quelli riportati in grassetto nella struttura sottostante. La disposizione transoide genera una catena tripeptidica piú lineare. La lunghezza della catena tripeptidica non cambia modificando i sostituenti **R**.



Soluzione 31 Una rappresentazione degli orbitali molecolari π dell'etene è riportata nel Paragrafo 1.13 del testo. Gli orbitali molecolari π dell'1,3-butadiene sono riportati nel Paragrafo 13.7C.

Le fasi degli orbitali atomici che contribuiscono alla formazione degli orbitali molecolari del radicale allilico sono riportati nel Paragrafo 13.3A. L'orbitale molecolare π del radicale allilico ha un nodo in C2.