

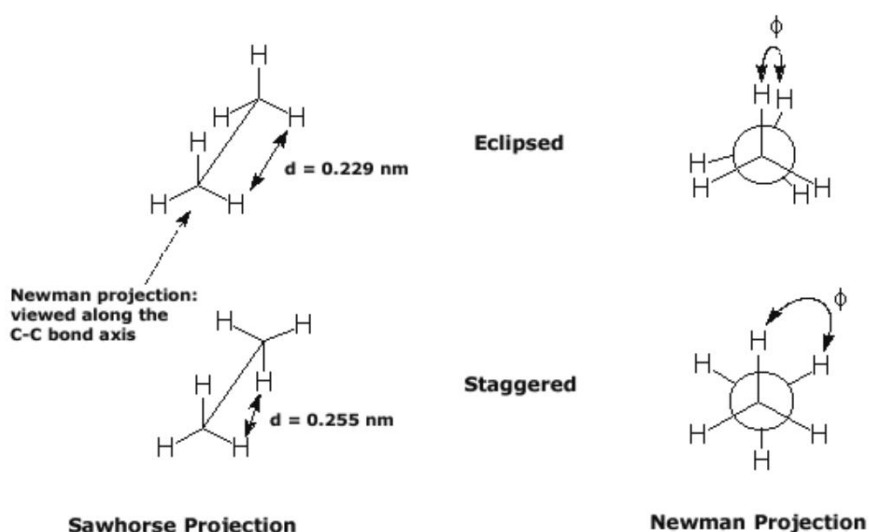
Lezione 2

Conformazione

La forma delle molecole è estremamente importante, sia perché essa consente di realizzare le strutture degli organismi viventi, sia perché una determinata forma è responsabile delle interazioni tra molecole, tra cui quelle che danno luogo ai segnali biologici.

La conformazione delle molecole non è comunque statica, ma può cambiare perché nel legame σ C-C è possibile la rotazione. Una maggiore stabilità morfologica è data dai cicli.

I cicli a 3 sono planari, quindi la conformazione tra gli atomi non cambia.

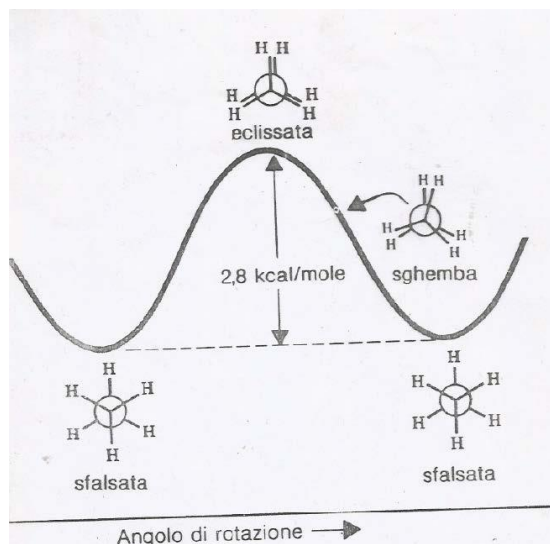


Un modo per rappresentare le molecole nelle loro forme è quella che si chiama **Proiezione di Newman**.

L'immagine mostra come la proiezione di Newton permetta di evidenziare due forme principali per l'etano.

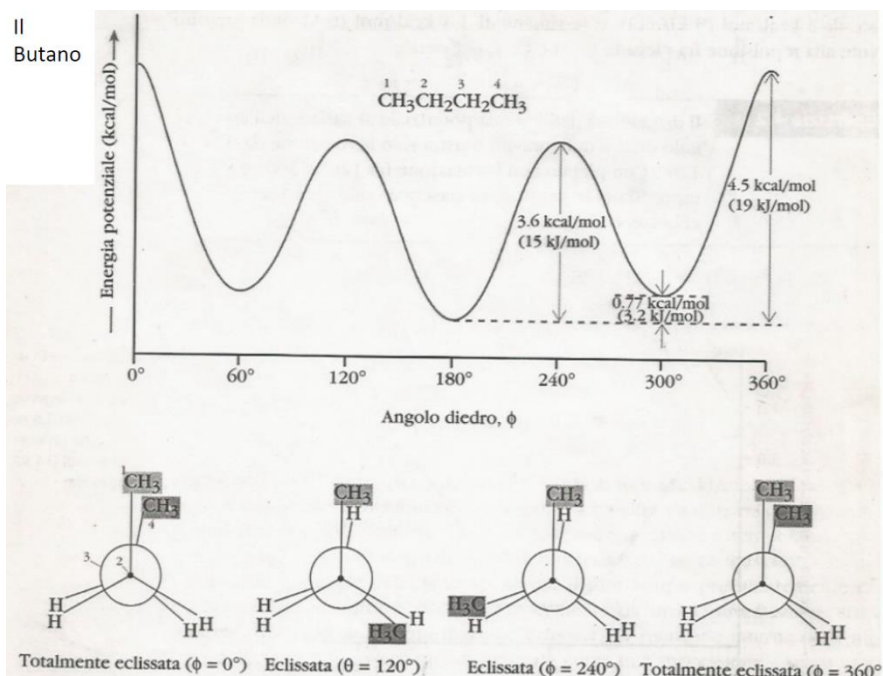
Queste forme avranno diverse energie, e sarà necessaria energia per passare da una conformazione all'altra.

Il grafico dell'energia tra le due forme è visibile sulla destra, dove evidenziamo le forme limite **eclissata** e **sfalsata** e la forma intermedia **sghemba**.

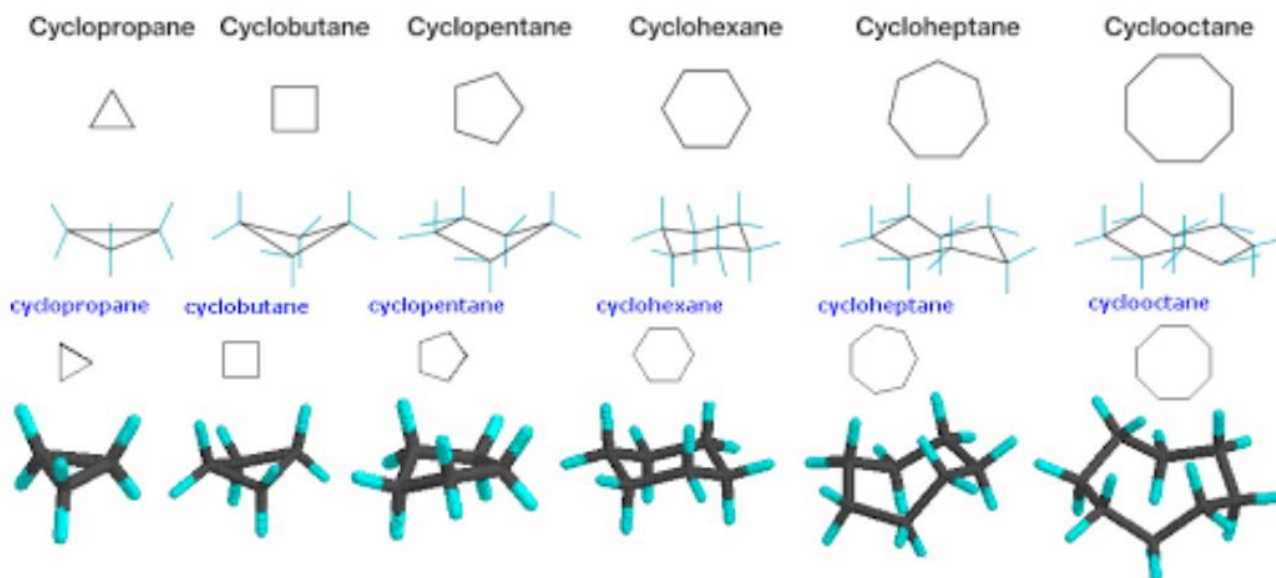


C'è da dire che queste barriere energetiche sono relativamente basse. Consideriamo che un legame ad idrogeno ha una energia intorno ai 3 – 15 kcal/mole (10 – 60 kJ/mole).

Più evidenti risultano le differenze nella molecola di butano, come visibile nell'immagine.



Nei cicli vediamo come le molecole possano assumere varie configurazioni. Nel ciclopropano gli atomi di carbonio sono tra loro eclissati. Siamo quindi ad un livello di energia più elevato, data dall'impossibilità degli atomi di un ciclo a tre di disporsi in maniera sfalsata.

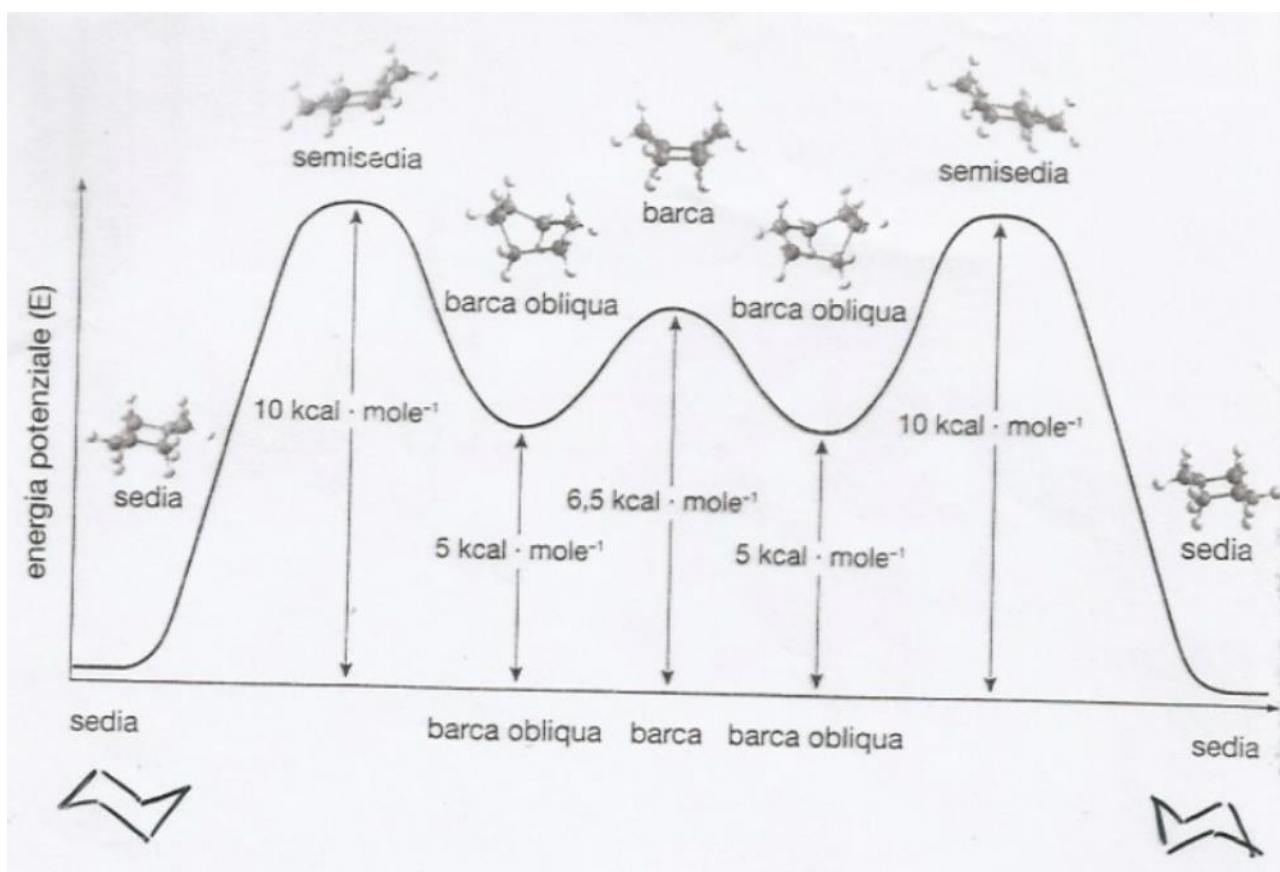
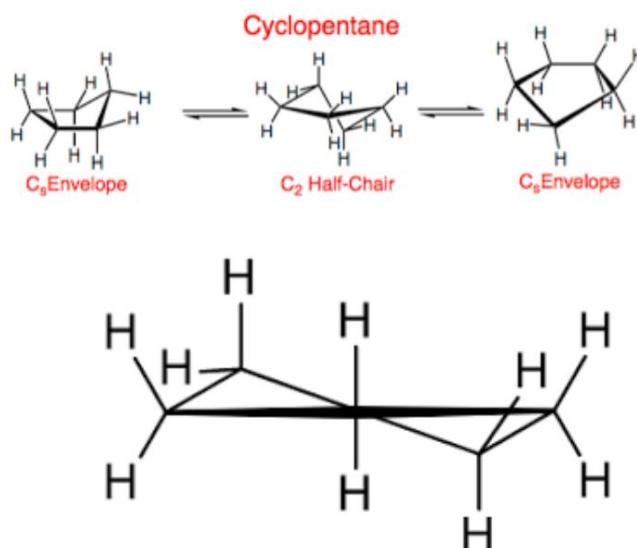


Nel ciclobutano gli atomi possono disporsi invece in delle configurazioni, delle quali quella in immagine è quella ad energia più bassa (con minore tensione torsionale), con un atomo di carbonio che si alza dal piano. In questa conformazione la molecola tende alla conformazione più sfalsata possibile. Il ciclobutano non è una molecola stabile, quindi è poco diffuso (i cicli a quattro atomi sono importanti costituenti delle penicilline).

Più diffuso è il ciclopentano, nella sua forma più sfalsata.

Più interessante ancora è lo studio del ciclo a sei atomi. La conformazione più stabile è quella cosiddetta a **sedia**. In questa conformazione tutti i legami C-H sono sfalsati. Se si porta sul piano uno degli atomi della sedia, si otterrà la configurazione detta a **semisedia**, con una energia molto alta per via del grande numero di atomi eclissati.

Continuando a portare in alto la stessa punta si passa alla configurazione detta a **barca obliqua**. Questa conformazione avrà una energia minore della semisedia, ma più alta della forma a sedia. Portando entrambe le punte dallo stesso lato del piano si otterrà la conformazione a **sedia**, che è una situazione ad energia intermedia tra la configurazione a semisedia ed a barca obliqua.

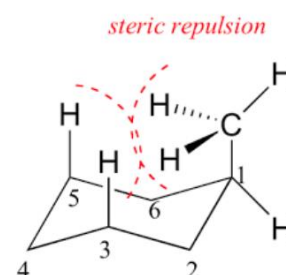


Se un sostituito, ad esempio un metile, viene sostituito su uno dei carboni del cicloesano, il sostituito potrà trovarsi in configurazione assiale oppure equatoriale, a seconda di come si dispone rispetto al ciclo. La situazione più stabile si ha quando il CH₃ si trova in posizione

equatoriale. Perché stericamente si hanno interazioni tra i sostituenti degli altri atomi di C che rendono il conformero con sostituenti assiali meno stabile.



Se si mette un sostituito ingombrante come il *tert-butile* (nome IUPAC: dimetil-etil-esano) come sostituito sul cicloesano, l'equilibrio tenderà a prendere la forma equatoriale, ad energia più bassa.



Il cicloesano è il ciclo più stabile, il quale ha tensione di legame pari a 0.

L'energia di queste molecole si calcola attraverso la combustione, che dà come prodotti CO_2 e H_2O . Si vede così che la combustione di un cicloalcano come il ciclopropano non genera la metà dell'energia del cicloesano, ma ne genera un po' di più, per via della tensione di legame.

L'energia totale di una molecola dipende dalla geometria che essa assume.

ANALISI CONFORMAZIONALE

L'ENERGIA totale di una molecola dipende dalla GEOMETRIA che essa assume

EFFETTI STERICI e
 "MOLECULAR MECHANICS" o "FORCE FIELD CALCULATIONS"

$$E_{\text{sterica}} = E(r) + E(\theta) + E(\phi) + E(d)$$

dove

$E(r) = 0.5 K_r (r - r_0)^2$
 r_0 = lunghezza di legame
 K_r = costante di forza dello stretching (Tensione sterica)

$E(\theta) = 0.5 K_\theta (\Delta\theta)^2$ (Tensione angolare)
 $\Delta\theta$ = deviazione dal valore normale degli angoli di legame
 K_θ = costante di forza del bending

$E(\phi) = 0.5 V_0 (1 + \cos 3\phi)$ (Tensione torsionale)
 V_0 = barriera energetica rotazionale
 ϕ = angolo torsionale

$E(d)$ (Energia delle interazioni di non legame)
 più difficile da prevedere