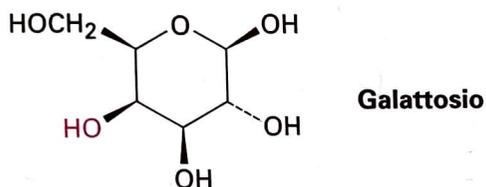


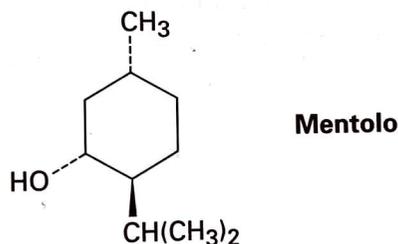
- 4.41 ▲ Supporre di avere una serie di cicloesani disostituiti nelle posizioni indicate. Stabilire se i sostituenti occupano posizioni assiali o equatoriali. Ad esempio, una relazione 1,2-*cis* implica che un sostituente deve essere assiale e uno equatoriale, mentre una relazione 1,2-*trans* implica che entrambi i sostituenti devono essere o assiali o equatoriali.
- (a) 1,3-*trans* disostituito (b) 1,4-*cis* disostituito
 (c) 1,3-*cis* disostituito (d) 1,5-*trans* disostituito
 (e) 1,5-*cis* disostituito (f) 1,6-*trans* disostituito

Analisi conformazionale dei cicloesani

- 4.42 Disegnare le due conformazioni a sedia del *cis*-1-cloro-2-metilcicloesano. Qual è più stabile, e di quanto?
- 4.43 Disegnare le due conformazioni a sedia del *trans*-1-cloro-2-metilcicloesano. Qual è più stabile?
- 4.44 Il galattosio, uno zucchero correlato al glucosio, è costituito da un anello a sei termini in cui tutti i sostituenti, eccetto il gruppo -OH colorato in rosso, sono equatoriali. Rappresentare il galattosio nella sua conformazione a sedia più stabile.



- 4.45 Disegnare le due conformazioni a sedia del mentolo, e dire qual è la più stabile.

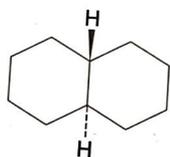


- 4.46 Ci sono quattro isomeri *cis-trans* del mentolo (Problema 4.45), compreso quello mostrato. Disegnare gli altri tre.
- 4.47 ▲ La conformazione diassiale del *cis*-1,3-dimetilcicloesano è circa 23 kJ/mol (5.4 kcal/mol) meno stabile della corrispondente diequatoriale. Disegnare le due possibili conformazioni a sedia e suggerire un motivo per questa considerevole differenza di energia.
- 4.48 Quanto vale approssimativamente l'interazione sterica 1,3-diassiale tra i due gruppi metilici nella conformazione diassiale del *cis*-1,3-dimetilcicloesano? (Vedi Problema 4.47)

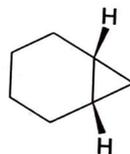
- 4.49 Alla luce della risposta al Problema 4.48, disegnare le due conformazioni a sedia dell'1,1,3-trimetilcicloesano e per ciascuna calcolare il valore di tensione sterica. Quale conformazione è favorita?
- 4.50 Una delle due strutture a sedia del *cis*-1-cloro-3-metilcicloesano è più stabile di 15.5 kJ/mol (3.7 kcal/mol). Qual è? Qual è il contributo energetico dell'interazione 1,3-diassiale tra un metile e un cloro?

Problemi generali

- 4.51 Nel Problema 4.20 abbiamo stabilito che la *cis*-decalina è meno stabile della *trans*-decalina. Calcolare la differenza di energia tra i due isomeri, assumendo che l'interazione 1,3-diassiale presente nella *trans*-decalina corrisponde a quella che esiste nel metilcicloesano con il sostituito metilico in posizione assiale [l'interazione $\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{H}$ vale 3.8 kJ/mol (0.9 kcal/mol)].
- 4.52 Usando i modelli molecolari e le formule di struttura, spiegare perché la *trans*-decalina è rigida e non dà inversione di anello, mentre la *cis*-decalina può facilmente dare inversione di anello.
- 4.53 Spiegare perché la *trans*-decalina è più stabile della *cis*, mentre il *cis*-bicyclo[4.1.0]eptano è più stabile dell'isomero *trans*.

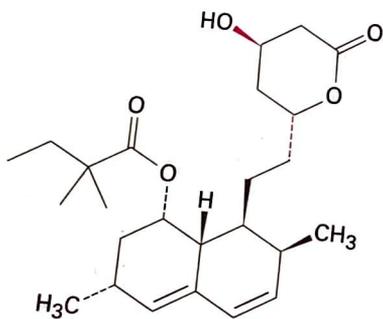


trans-Decalina

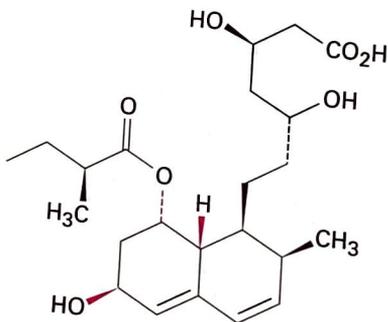


cis-Biciclo[4.1.0]eptano

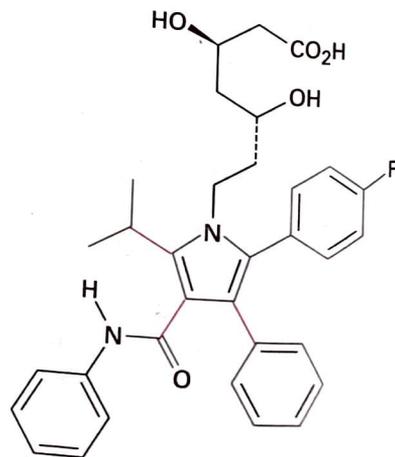
- 4.54 Come detto nel Problema 3.53, i farmaci a base di statine, come la simvastatina, la pravastatina e l'atorvastatina sono i più prescritti al mondo.



Simvastatina



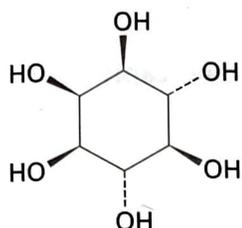
Pravastatina



Atorvastatina

- (a) I due legami indicati sulla simvastatina sono cis o trans?
 (b) Quali sono le relazioni cis/trans tra i tre legami indicati della pravastatina?
 (c) Perché i tre legami evidenziati sull'atorvastatina non possono essere identificati come cis o trans?

55 ▲ Il *mio*-inositolo, uno degli isomeri dell'1,2,3,4,5,6-esaidrossicicloesano, è un importante fattore di crescita negli animali e nei microrganismi. Disegnare la conformazione a sedia più stabile di questo composto.



***mio*-Inositolo**

56 Quanti stereoisomeri cis-trans del *mio*-inositolo (Problema 4.55) ci sono? Disegnare la struttura dell'isomero più stabile.

57 Nel 1935 J. Bredt, un chimico tedesco, propose che i bicicloalcheni con un doppio legame al carbonio a testa di ponte, come l'1-norbornene, siano troppo tensionati per poter esistere. Costruire un modello dell'1-norbornene e dare una spiegazione della proposta di Bredt.



1-Norbornene

58 Stabilire se ciascuno dei sostituenti seguenti di uno sterolo è assiale o equatoriale. (Un sostituito si definisce "su" se posizionato sulla faccia superiore della molecola, così come rappresentata, mentre un sostituito si definisce "giù" se viene a trovarsi sulla faccia inferiore).

- (a) Sostituito su al C3
 (b) Sostituito giù al C7
 (c) Sostituito giù al C11

