

Analiza konformacyjna



dr inż. Piotr Niemiec

Katedra Chemii,

Wydział Matematyczno-Przyrodniczy

Akademia Tarnowska

mail: p_niemiec@atar.edu.pl

www: <https://piotrniemiec.atar.edu.pl>

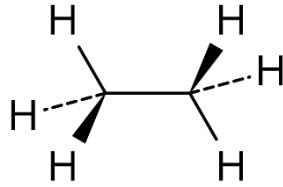
Wiązania sigma i rotacja wokół wiązań

Dwie grupy związane tylko wiązaniem pojedynczym mogą ulegać rotacji wokół tego wiązania względem siebie.

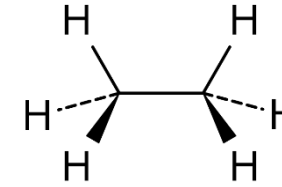
1. Tymczasowe kształty molekularne, które wynikają z takiej rotacji, to **konformacje** cząsteczki.
2. Każda możliwa struktura nazywana jest **konformerem** (minimum energetyczne)
3. Analiza zmian energii, które zachodzą gdy cząsteczka ulega rotacji wokół wiązania pojedynczego nazywa się **analizą konformacyjną**.

Etan

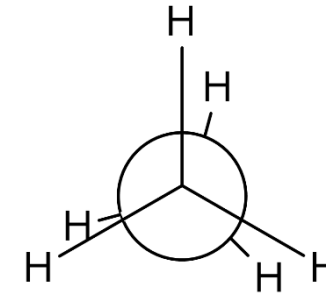
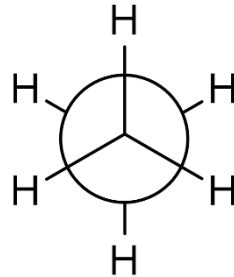
kierunek patrzenia



konformacja naprzemianległa:
podstawniki (C sp^3) nie naprzeciwko siebie



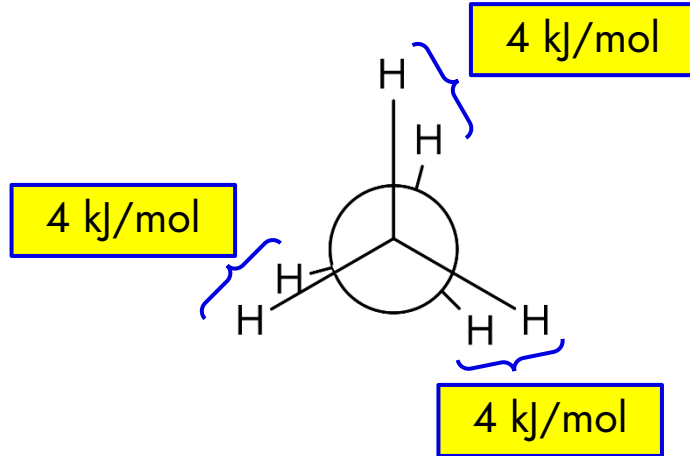
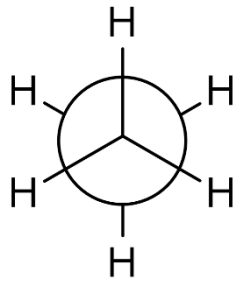
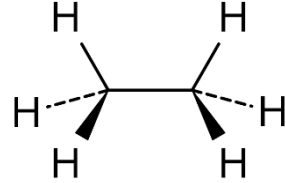
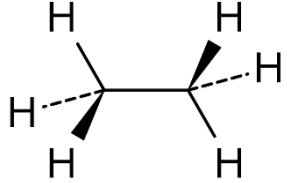
konformacja naprzeciwległa:
podstawniki (C sp^3) naprzeciwko siebie



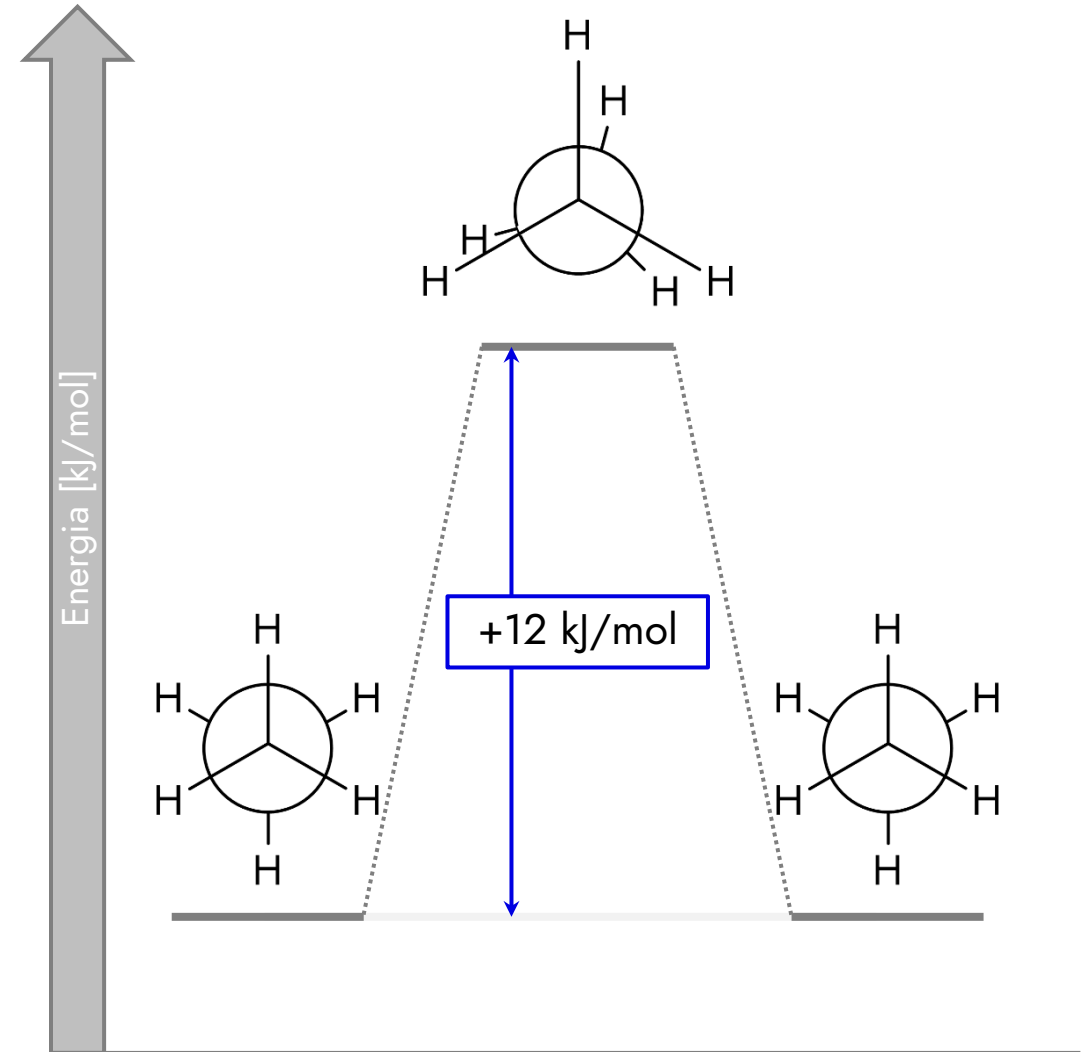
W projekcji Newmana:

- patrzymy wzdłuż wiązania C-C bezpośrednio na koniec cząsteczki,
 - przedni atom C - niższy lokant!!
- tylni (wyższy lokant) atom węgla reprezentowany przez koło;
- wiązania do przedniego atomu C dochodzą do środka koła – w punkt,
- wiązania do tylnego atomu C dochodzą do obwodu koła;

Etan

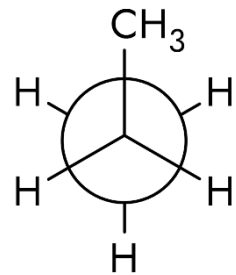
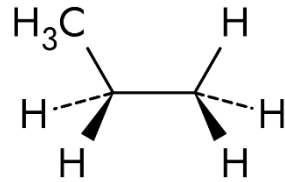
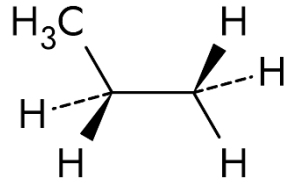


- wszystkie konformacje naprzeciwnie – identyczna energia
- wszystkie konformacje naprzemianległe – identyczna energia

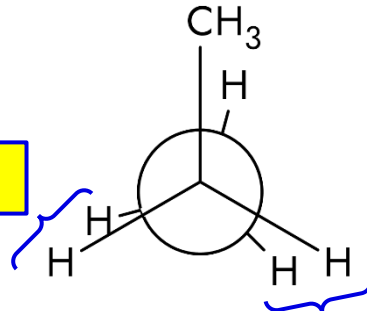


- maksimum energii konformacja naprzeciwnie;
- minimum energii konformacja naprzemianległa;

Propan



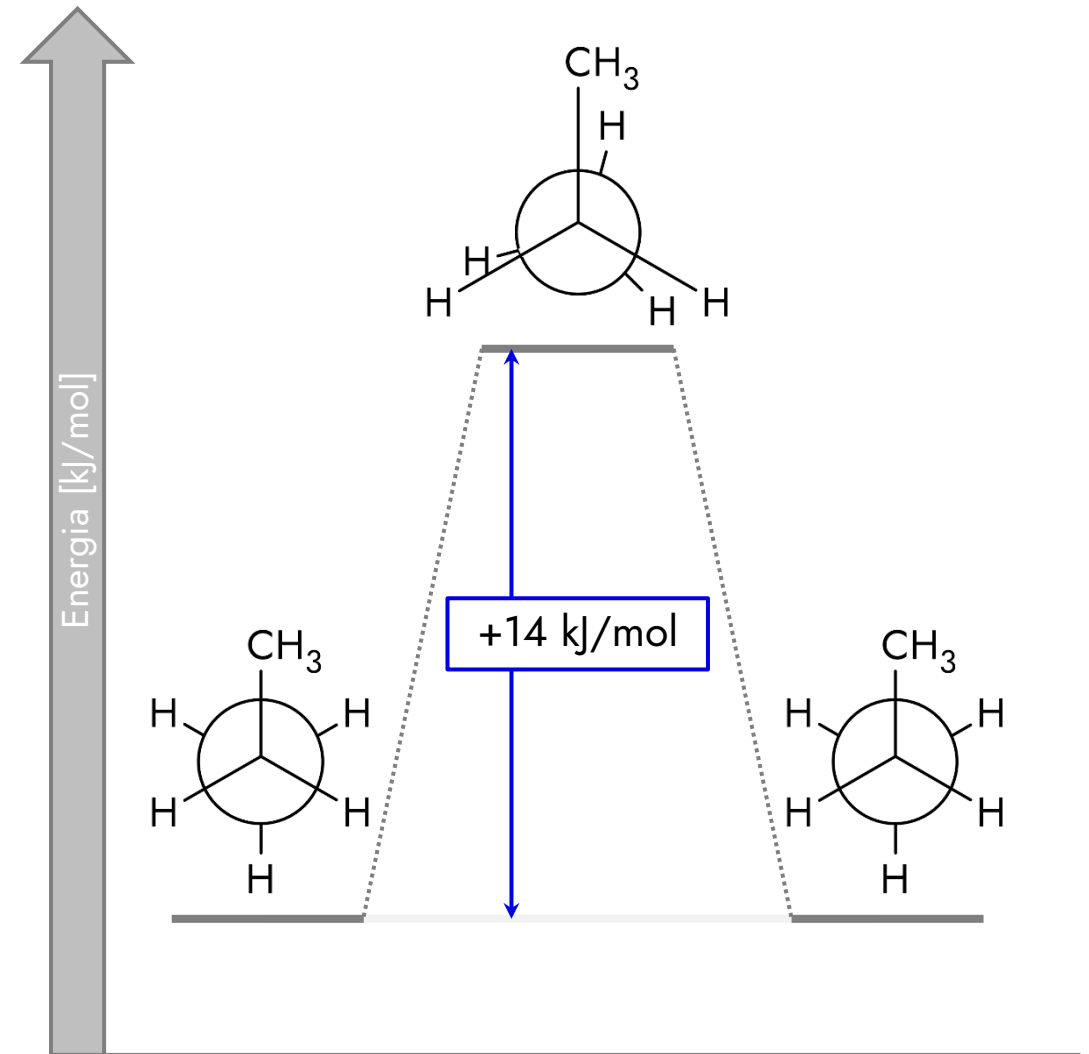
4 kJ/mol



6 kJ/mol

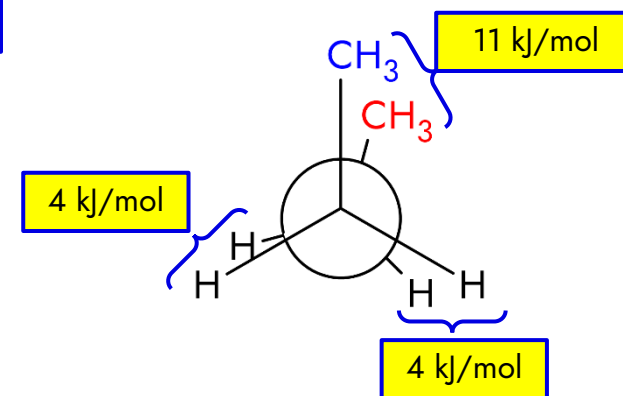
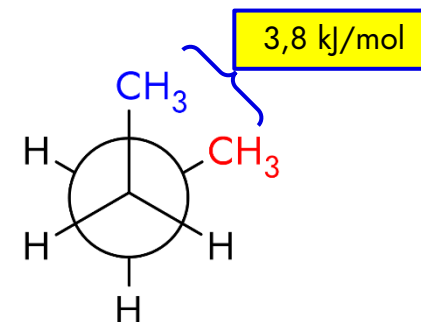
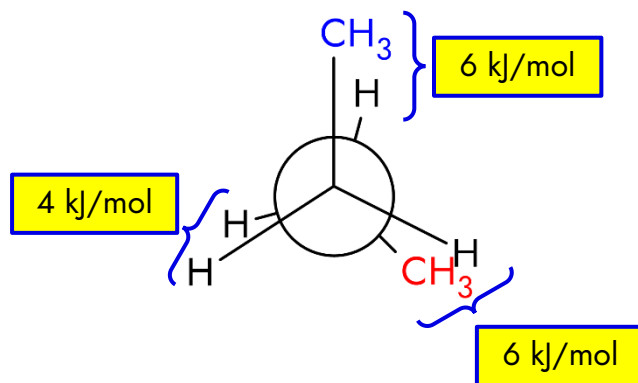
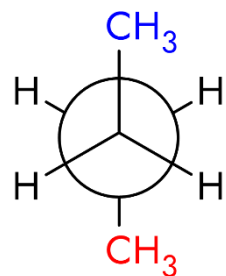
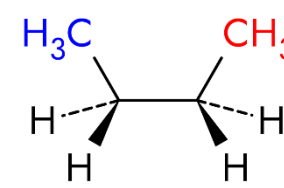
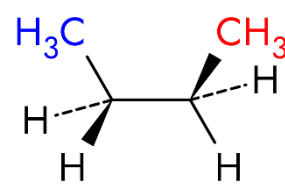
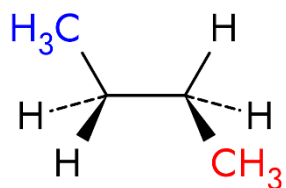
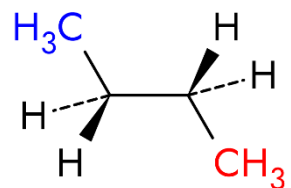
4 kJ/mol

- wszystkie konformacje naprzeciwległe – identyczna energia
- wszystkie konformacje naprzemianległe – identyczna energia



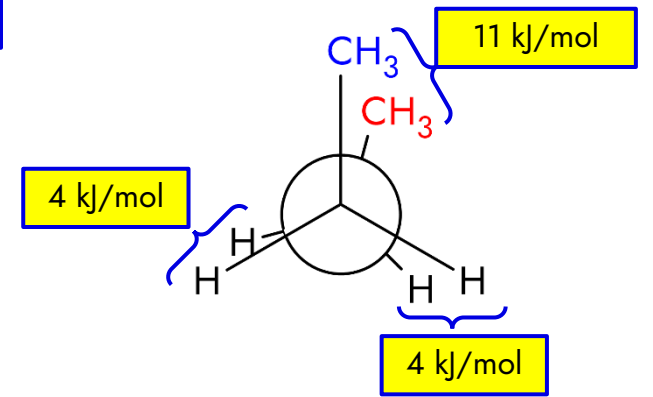
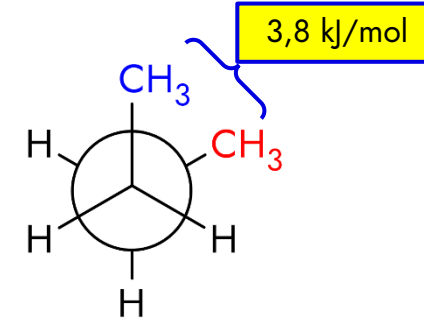
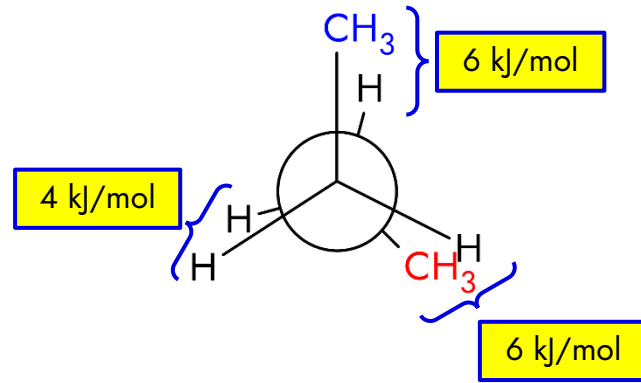
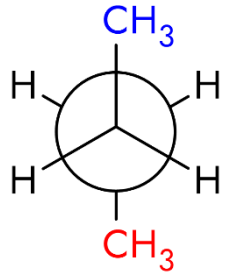
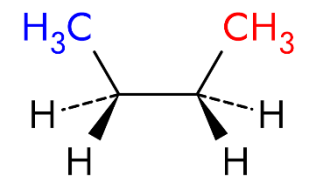
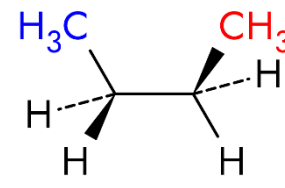
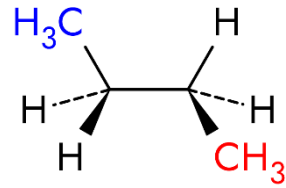
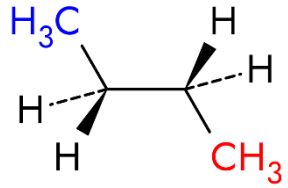
- maksimum energii konformacja naprzeciwległa;
- minimum energii konformacja naprzemianległa;

Butan



Oddziaływanie	Przyczyna	Energia [kJ/mol]
$H \leftrightarrow H$	Naprężenia torsyjne	4,0
$H \leftrightarrow CH_3$	Naprężenia torsyjne	6,0
$CH_3 \leftrightarrow CH_3$	Naprężenia torsyjne i steryczne	11,0
$CH_3 \leftrightarrow CH_3$	Naprężenia steryczne	3,8

Butan



konformacja
antyperiplanarna
0 kJ/mol

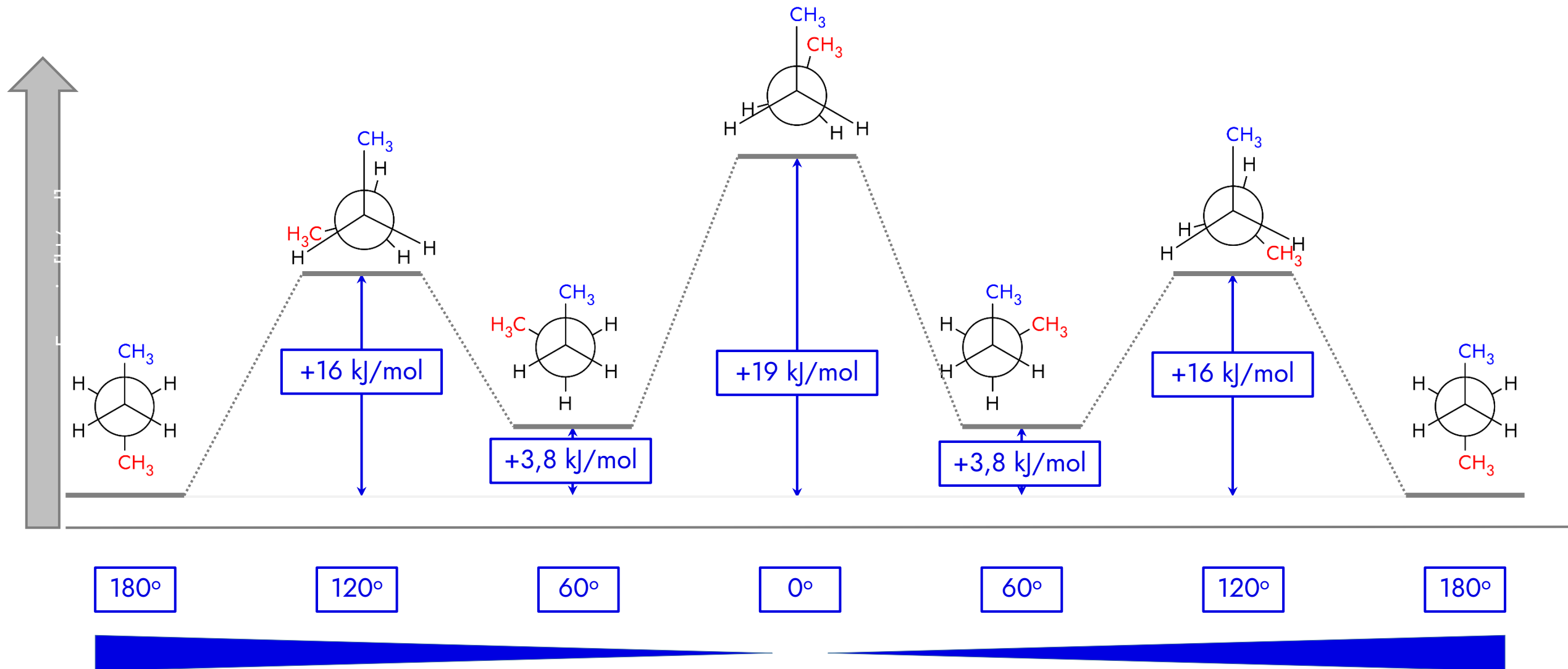
konformacja
antyklinalna
+ 16 kJ/mol

konformacja
synklinalna
+ 3,8 kJ/mol

konformacja
synperiplanarna
+ 19 kJ/mol

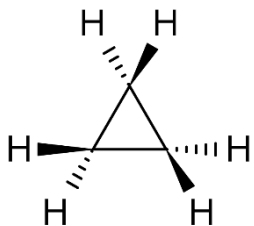
- **NIE** wszystkie konformacje naprzeciwległe – identyczna energia
- **NIE** wszystkie konformacje naprzemianległe – identyczna energia

Butan

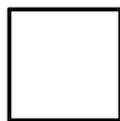
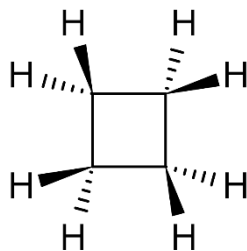


Cykloalkany

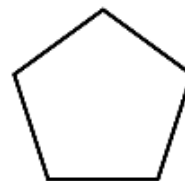
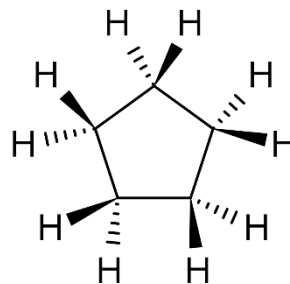
Cykloalkany - cykliczne, nasycone węglowodory (wszystkie wiązania pojedyncze), wzór ogólny: $(CH_2)_n$, lub C_nH_{2n} ;



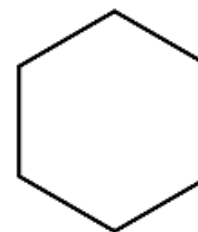
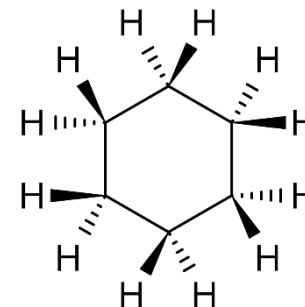
cyklopropan



cyklobutan



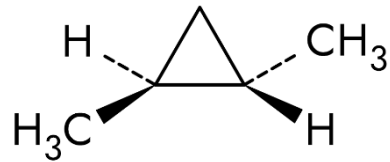
cyklopentan



cykloheksan

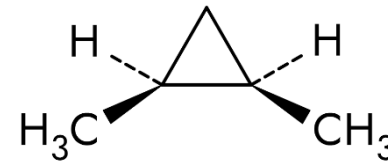
Cykloalkany izomeria *cis*-/*trans*-

Izomer *trans*-



trans-1,2-dimetylocyklopropan

Izomer *cis*-

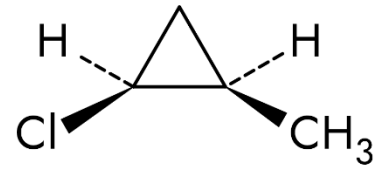


cis-1,2-dimetylocyklopropan

Przedrostek:

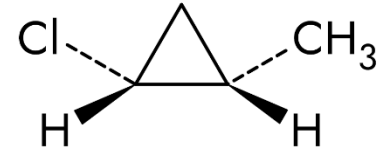
- *cis* – (łac. po tej samej stronie)
- *trans* – (łac. po przeciwnej stronie)

Cykloalkany konfiguracja absolutna

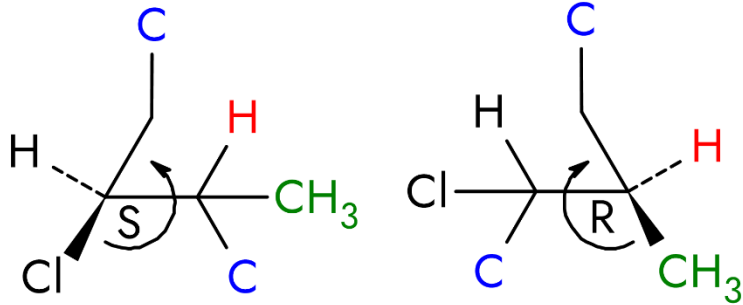
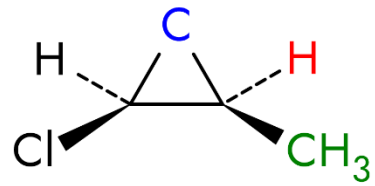


(1*S*,2*R*)-1-chloro-2-metylocyklopropan

enancjomery
↔



(1*R*,2*S*)-1-chloro-2-metylocyklopropan



Cykloalkany naprężenia

naprężenia kątowe – naprężenia wytworzone w cząsteczkach kiedy kąty pomiędzy wiązaniami zmuszone są do odchylenia od idealnej wartości kąta tetraedrycznego: $109,28^\circ$;



Im większe odchylenie od kąta tetraedrycznego, tym większe naprężenie kątowe;

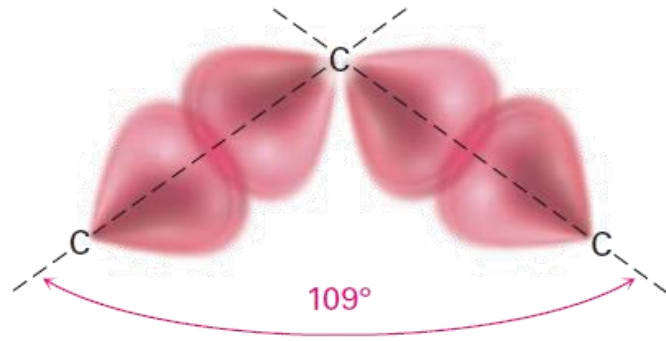
Błędne założenie - pierścienie nie są płaskie! – pofałdowane i powyginane;

Rodzaje naprężeń wpływających na całkowitą energię cykloalkanów:

1. **Naprężenia kątowe** - związane ze zmianą kąta pomiędzy wiązaniami;
2. **Naprężenia torsyjne** - związane z naprzeciwległym ułożeniem wiązań przy sąsiednich atomach węgla, (np. 1,3-diaksjalne);
3. **Naprężenia steryczne** - związane z oddziaływaniem odpychającym, gdy atomy są zbyt blisko siebie (objętość podstawników);

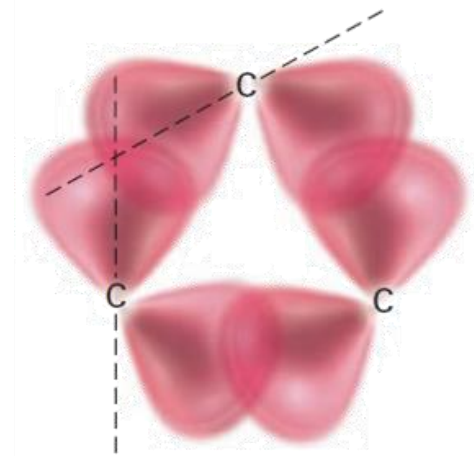
Cyklopropan

Najbardziej naprężony ze wszystkich pierścieni, sztywny - duże naprężenia kątowe spowodowane kątami pomiędzy wiązaniami C-C, które muszą mieć ok 60°;



Wiązanie C-C w typowym alkanie;

Najlepsze wiązanie gdy orbitale nakładające się zwrócone są ku sobie;



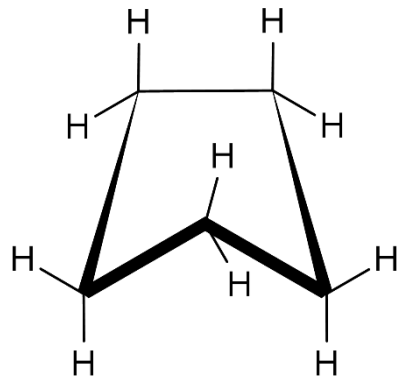
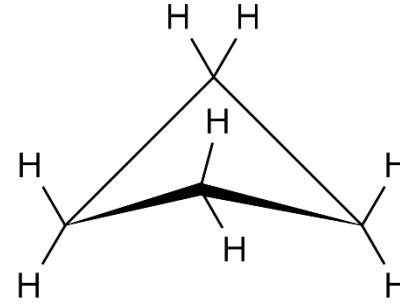
Wiązanie C-C w cyclopropanie;

Wiązanie w cyclopropanie jest słabsze a tym samym, związek jest bardziej reaktywny;

Konformacje

cyklobutan w stosunku do cyklopropanu:

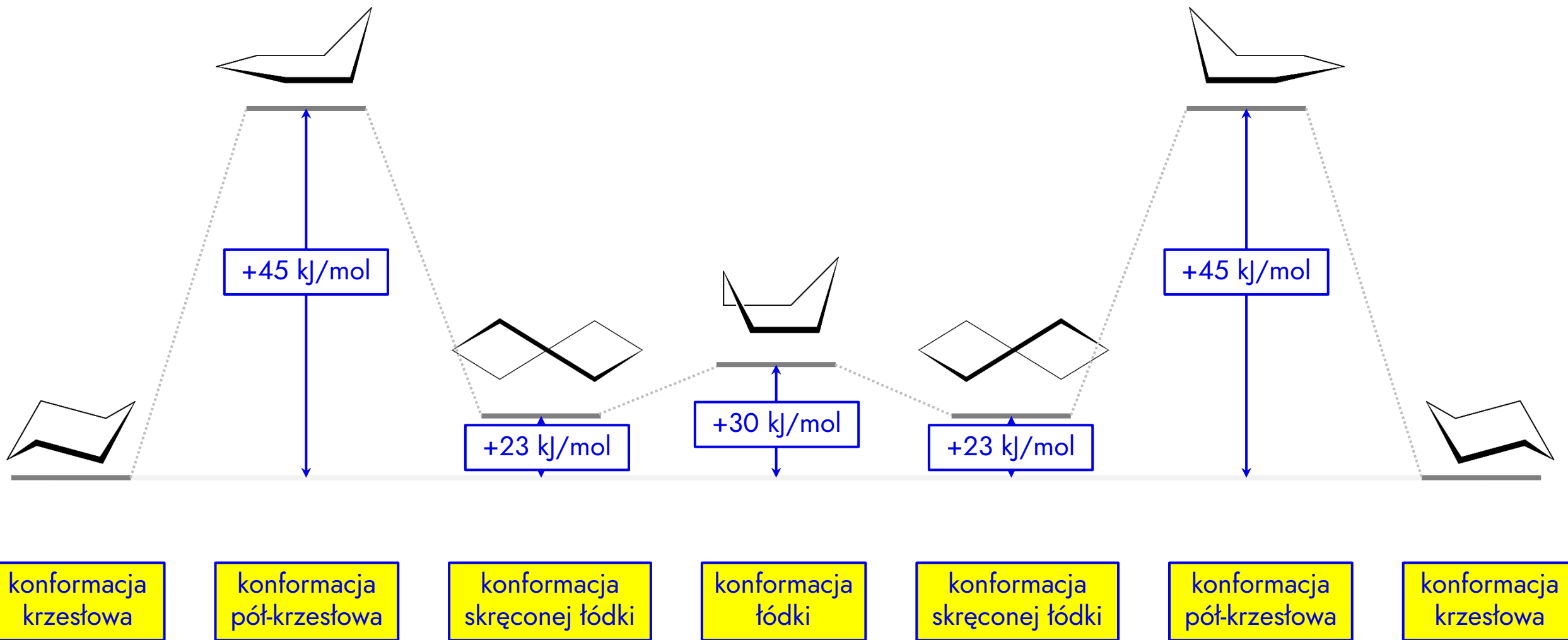
- mniejsze naprężenia kątowe,
- większe naprężenia torsyjne
- C ok. 25° powyżej płaszczyzny



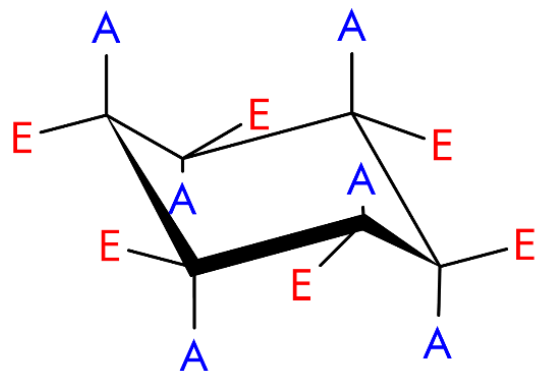
cyklopentan:

- praktycznie nie ma naprężenia kątowego,
- duże naprężenia torsyjne – konformacja pofałdowana;

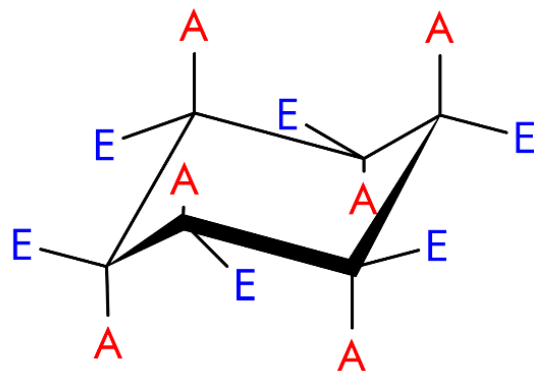
Cykloheksan – analiza konformacyjna



Cykloheksan – wiązania aksjalne i ekwatorialne



inwersja
↔

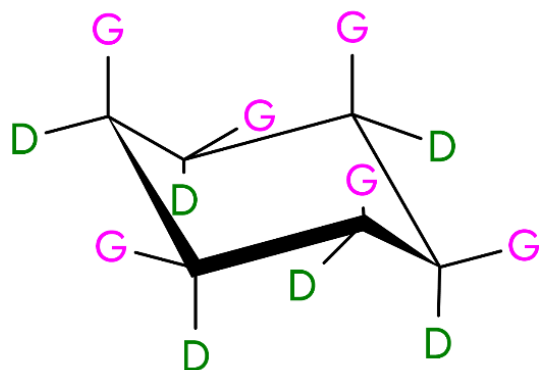


Wiązania:

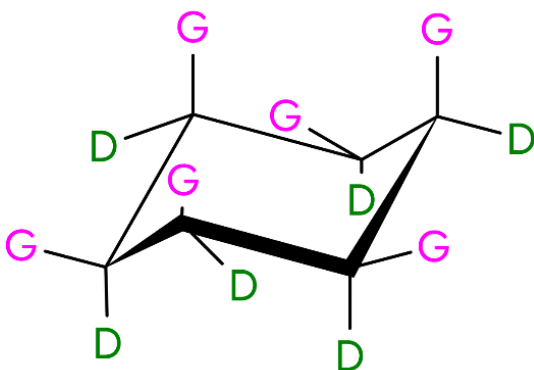
- aksjalne – **A** : 3 górne, 3 dolne
- ekwatorialne – **E** : 3 górne, 3 dolne

Izomery:

- *cis*- : GG, DD
- *trans*- : GD, DG



inwersja
↔

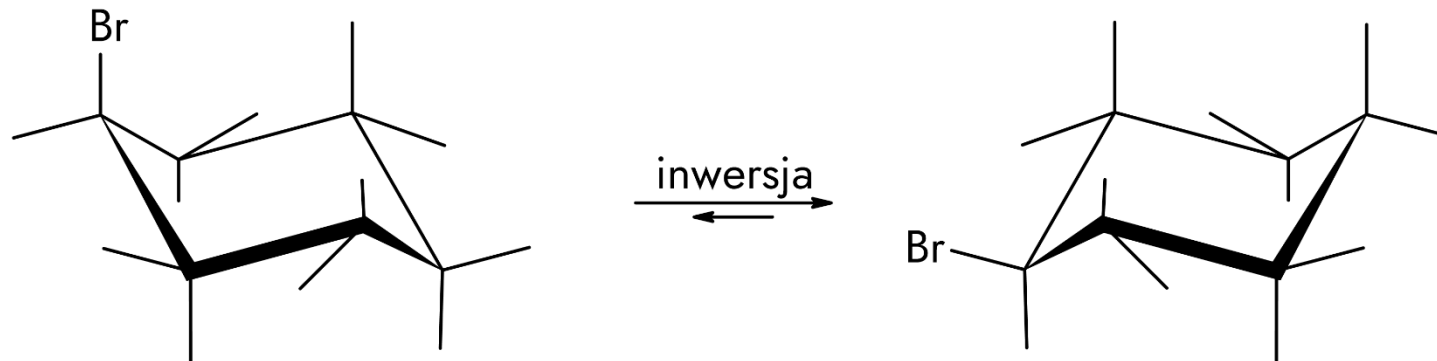


Przy inwersji pierścienia położenia:

- „górne” pozostają „górne”,
- „dolne” pozostają „dolne”.
- izomery *cis*- pozostają *cis*-,
- izomery *trans*- pozostają *trans*-,
- wiązania aksjalne → ekwatorialne
- wiązania ekwatorialnego → aksjalne

Cykloheksan – konformacje

możliwe istnienie dwóch izomerycznych monopodstawionych produktów reakcji;
⇒ istnieje jednak tylko jeden monopodstawiony cykloheksan



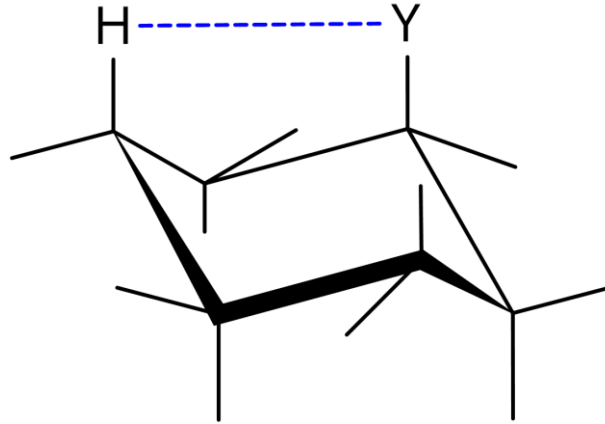
Wyżej energetyczna
konformacja aksjalna

oddziaływanie
1,3-diaksjalne

Niżej energetyczna
konformacja ekwatorialna

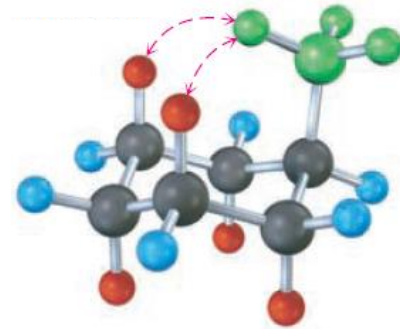
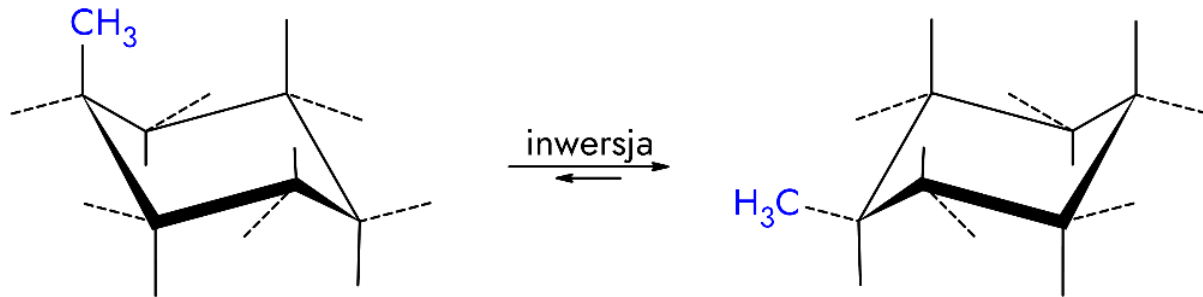
brak oddziaływania
1,3-diaksjalnego

Oddziaływanie 1,3-diaksjalne w podstawionym cykloheksanie (konformacja krzesłowa)

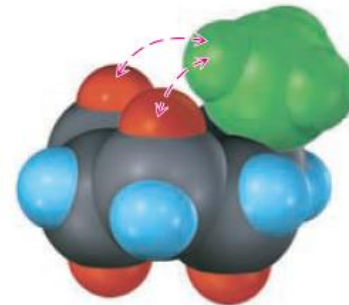
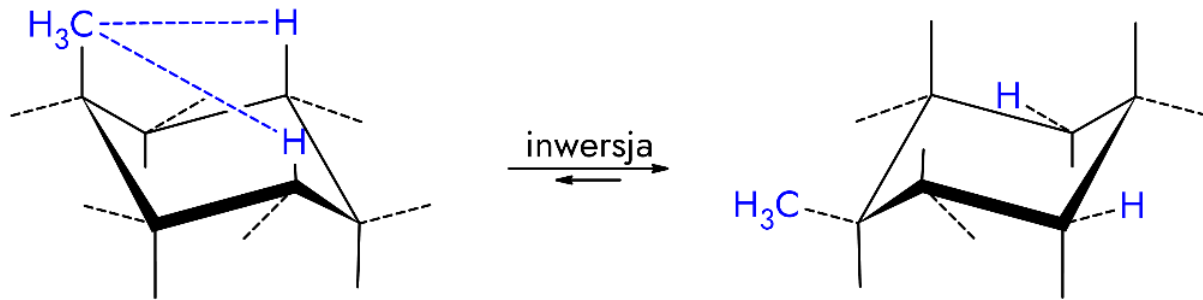
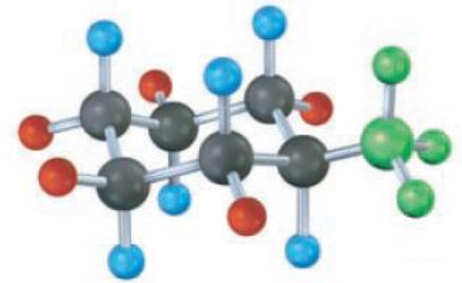


Wartość oddziaływanie 1,3-diaksjalnego H $\leftrightarrow$ Y										
Y	F	Cl, Br	OH	CH ₃	CH ₃ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	C(CH ₃) ₃	C ₆ H ₅	COOH	CN
Energia [kJ/mol]	0,5	1,0	2,1	3,8	4,0	4,6	11,4	6,3	2,9	0,4

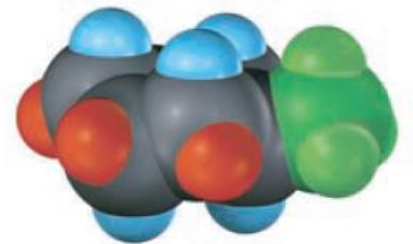
Oddziaływanie 1,3-diaksjalne w podstawionym cykloheksanie (konformacja krzesłowa)



inwersja



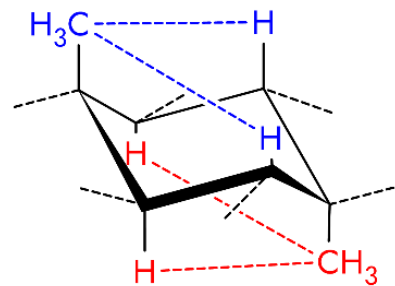
inwersja



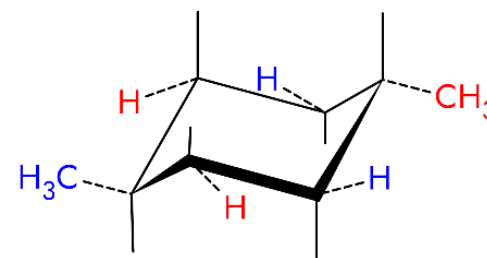
Oddziaływanie 1,3-diaksjalne w podstawionym cykloheksanie (konformacja krzesłowa)

trans-1,4-dimetylocykloheksan

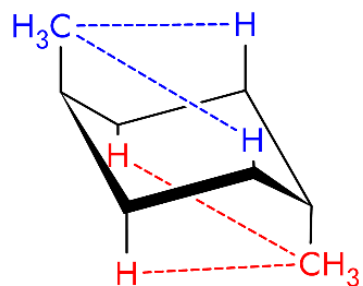
Wyżej energetyczna
konformacja aa
4 x oddziaływanie $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$



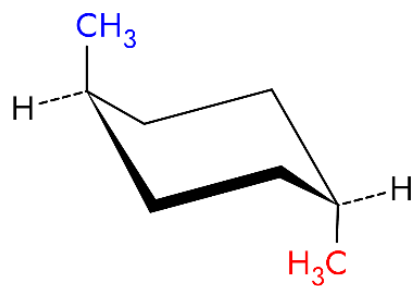
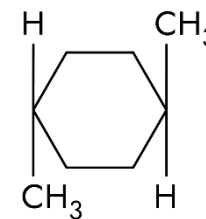
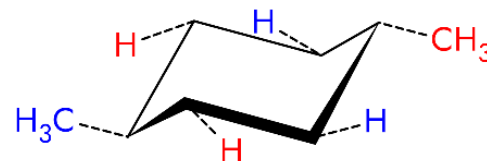
inwersja



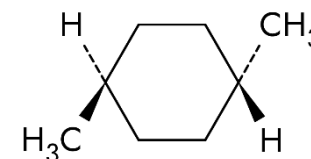
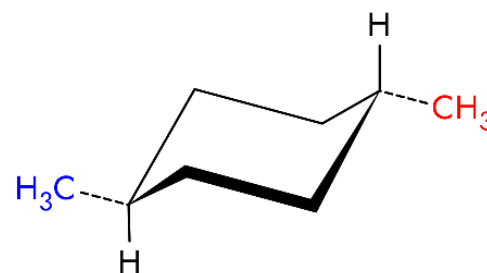
Niżej energetyczna
konformacja ee



inwersja



inwersja



Oddziaływanie 1,3-diaksjalne w podstawionym cykloheksanie (konformacja krzesłowa)

cis-1,4-dimetylocykloheksan



Struktury te przed i po inwersji równocześnie energetycznie



W każdej ze struktur:
 $4 \times \text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$

