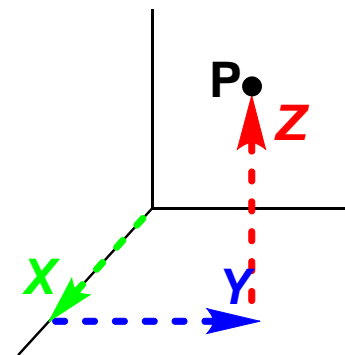


***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018

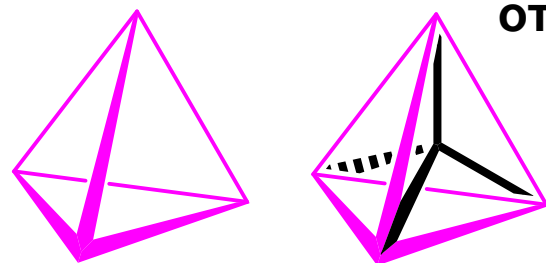
05. Въведение в стереохимията на органични съединения. Конформация и конфигурация, проекционни формули. Конформационен анализ на етан и *n*-бутан. Конформации на циклохексан, аксиални и екваториални връзки. Конформационно равновесие в монозаместени циклохексани. Дизаместени циклоалкани, стереоизомери. Малки и големи пръстени, полициклени пръстенни системи.

Съществуваме в осезаемо три-размерен свят (3D, *англ.* 3-dimensional). **Молекулите**, както и атомите в тях и изграждащите ги частици **имат три размера** (по X, по Y, по Z).

Стереохимия – изучава относителното пространствено разположение на атомите в молекулите; разглежда пространствената форма на молекулите; химия в пространството.

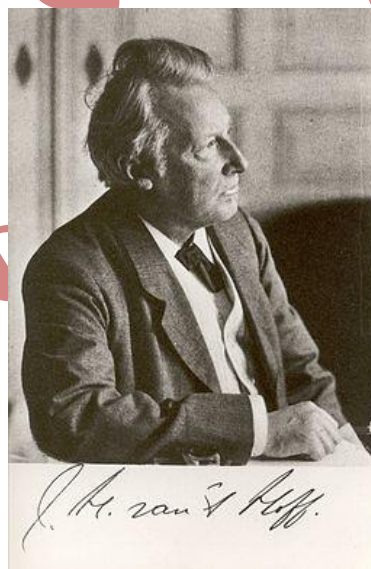
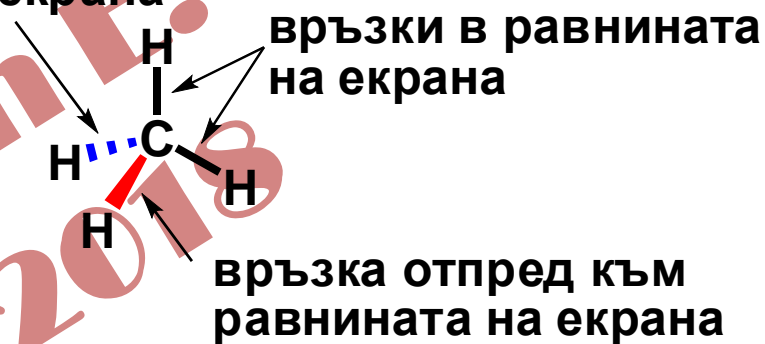


Въпреки правилните възгледи на Кекуле и Купър за 4-валентен С, химията по това време е била в 2 измерения. В **1874** **Якоб ван'т Хоф** и **Жозеф льо Бел** добавят третото измерение с идеята, че четирите атома свързани с един С са разположени по върховете на правилен тетраедър.



правилен тетраедър

връзка отдалечаваща се от равнината на екрана



Якоб ван'т Хоф
1852-1911 ; Нобел 1901



Жозеф льо Бел
1847-1930

Стереоизомерията се дължи на разлика в пространственото разположение на атомите в изомерни молекули без разлики в свързаността (топологията) и във вида връзки.

Диастереомерите се подразделят на геометрични изомери, **цис- / транс-изомери** и **конформери**.

(Стереохимична) **Конфигурация на молекула** е постоянната (неизменна) геометрия, която е резултат от пространственото разположение на връзките и по-която се отличават стереоизомерите, изключвайки конформери. Напр.: **цис-** или **транс-**конфигурация на алкен.

Дефиницията внушава, че промяна на конфигурацията се постига **само** чрез разкъсване и създаване на връзка(и).

Конформация на молекула – пространствено разположение на атомите в нея, което се реализира чрез въртене около една или повече прости връзки и което води до различни, взаимопревръщащи се стереоизомери. Те може да се изолират в някои случаи, но по-често, както следва, те се превръщат много бързо един в друг.

Конфигурационна изомерия – говорим за нея когато конфигурацията на изомерни молекули е различна. Такива изомери са **конфигурационни изомери**.

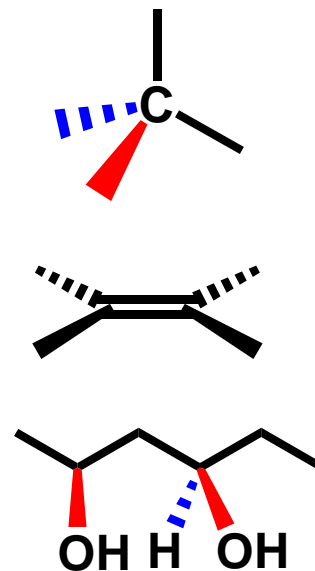
(По-късно – абсолютна и относителна конфигурация.)

Конформационна изомерия – възниква в следствие въртене около прости връзки. **Конформер** – един от набор стереоизомери, всеки от които се характеризира с конформация съответна на отчетлив и отделен минимум потенциална енергия.

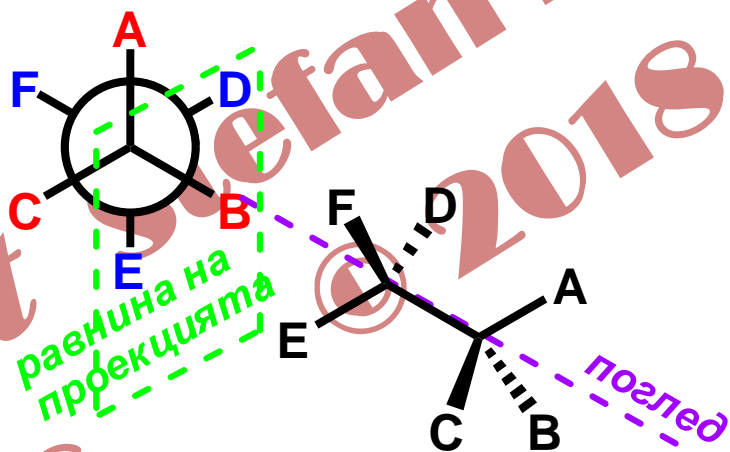
(Ротамер – един от конформери дължащ се на затруднено въртене около проста връзка.)

Перспективна формула е геометрично представяне на стереохимичните особености на молекула или модел, което изглежда като поглед от подходяща посока.

Често се изписва зиг-заг проекция. В нея основната верига е в равнината на екрана и заместителите са **над** (запълнен клин) или **под** тази плоскост (пунктирна линия или насечен клин).



Проекция на Нюмън (Нюмънови проекции) – представя пространственото разположение на връзките на два съседни атома. Структурата е погледната по протежение на връзката между тези два атома и техните връзки с другите групи са проектирани върху перпендикулярна плоскост на правата на погледа. Връзките към по-близкия до наблюдателя атом се пресичат в центъра на кръг, който представлява по-отдалечения атом. Неговите връзки се проектират изхождайки от този кръг.



Перспективната формула тук се описва (на английски) като “магарета за рязане на дърва”; saw-horse.

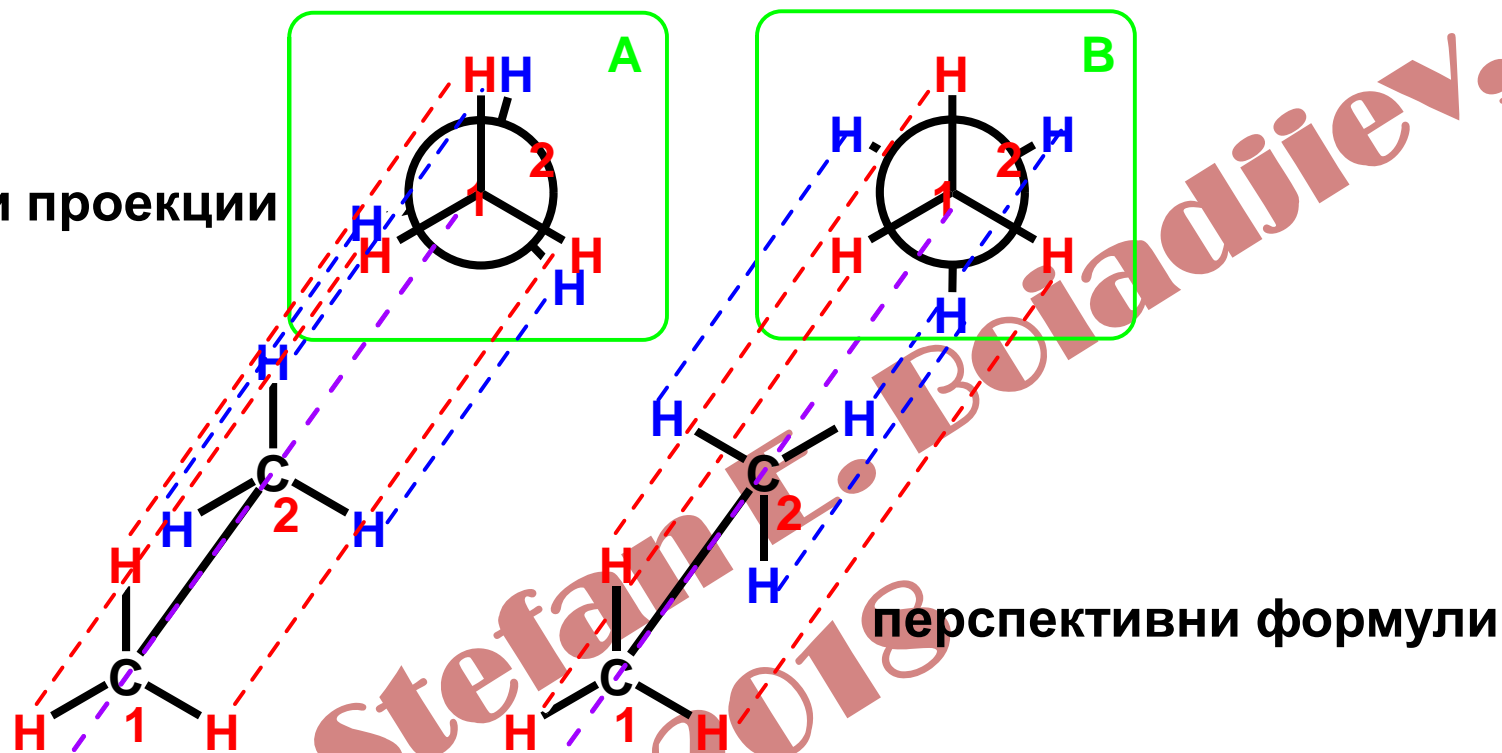
Конформационен анализ на етан

Вече научихме, че σ -връзките имат цилиндрична симетрия. Поради нея, въртенето около C–C σ -връзката в етан не променя нейната енергия, но изменя взаимното разположение на шестте H атома в пространството. От това въртене се реализират **различни (безброй) конформации на етана**. **Въртенето около C–C σ -връзката в етан е «свободно»**, но асоциирано с промяна на енергията като функция от ъгъла на въртене.

Конформационните изомери на етана се намират в динамично равновесие и те не могат да се разделят поради много малка разлика в енергиите им.

В етана са възможни две отчетливи конформации – едната с **водородни атоми сближени** и втора с **водородни атоми максимално отдалечени** един от друг. Те се представят най-прегледно с Нюмънови проекции.

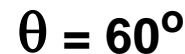
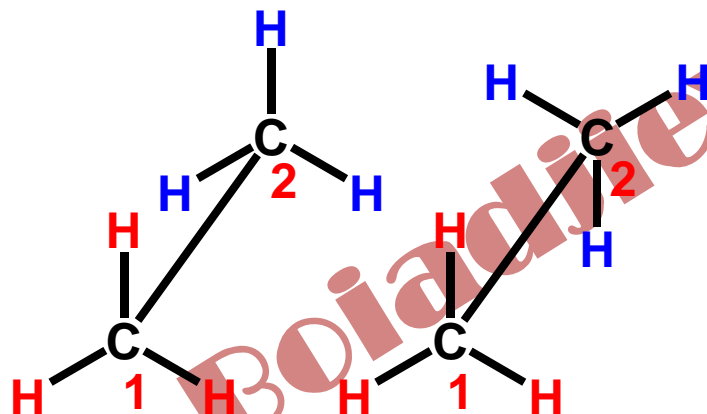
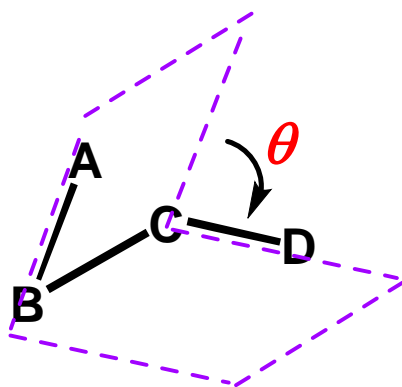
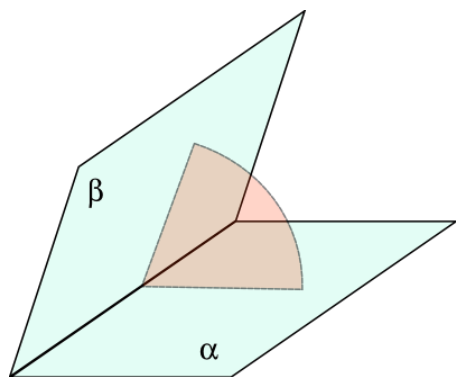
Нюмънови проекции



перспективни формули

В конформация **A** водородните атоми по двойки са един зад друг в проекцията и са най-сближени. Това разположение се нарича **засенчено** и конформацията – **засенчена**.

В конформация **B** водородните атоми са максимално отдалечени; H на единия C атом са между H атомите от другия. Това разположение се нарича **скосено**, конформацията и конформерът са **скосени**.



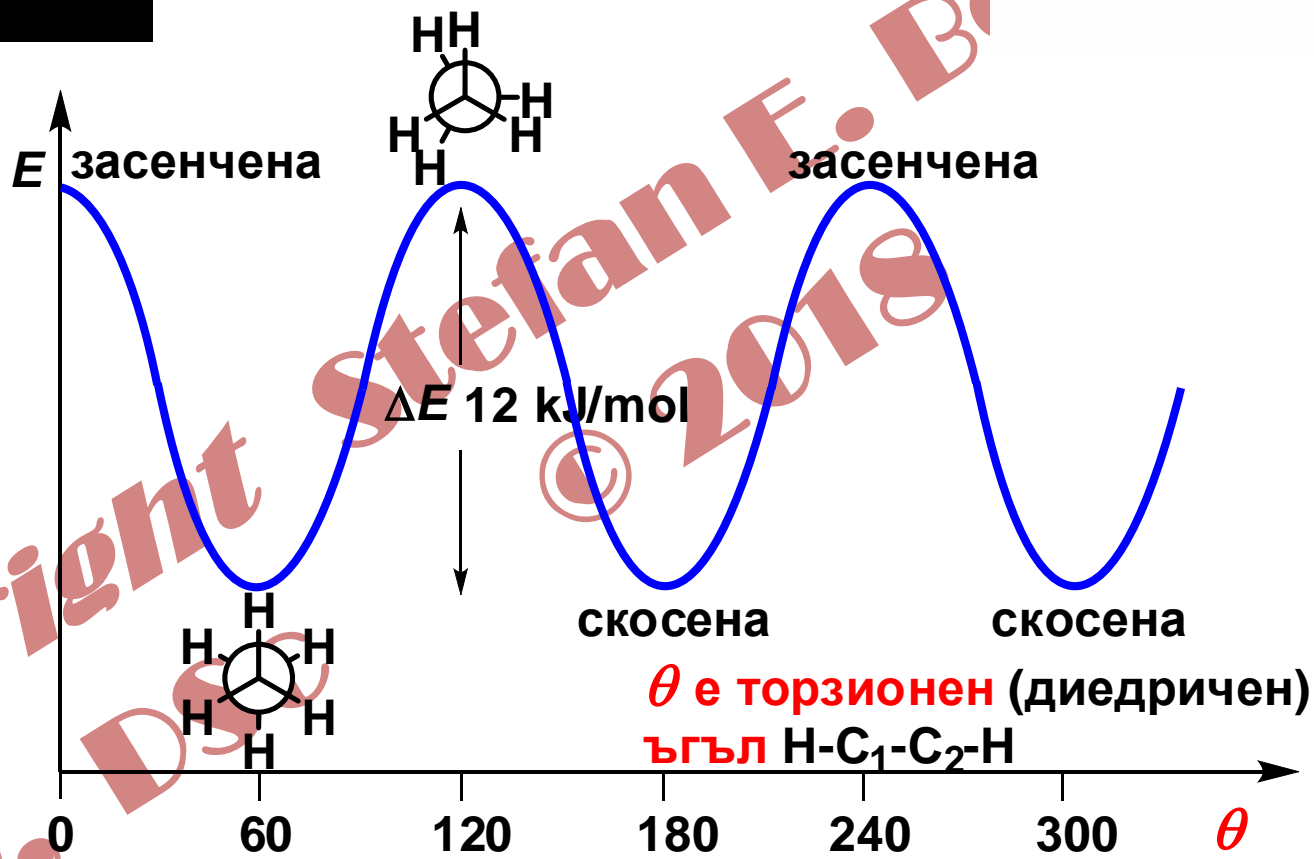
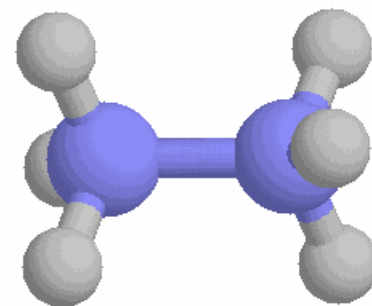
Торзионен ъгъл

Във верига атоми A-B-C-D, двустенният ъгъл между равнината, в която лежат A, B и C и равнината съдържаща B, C и D се нарича торзионен ъгъл (диедричен ъгъл).

Торзионният ъгъл в етана се дефинира с $\theta = \text{H}-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{H}$ (няма друг избор, за разлика от по-сложни молекули). В засенчената конформация $\theta = 0^\circ$, а в скосената – $\theta = 60^\circ$.

С промяна на торзионния ъгъл в етана енергията се изменя.

Най-ниска е в скосената конформация, а най-висока е в засенчената.



Във всеки момент ~ 99% етанови молекули са в приблизително скосена конформация и ~ 1% – в засенчена.

Скосената конформация на етана е по-стабилна от засенчената.

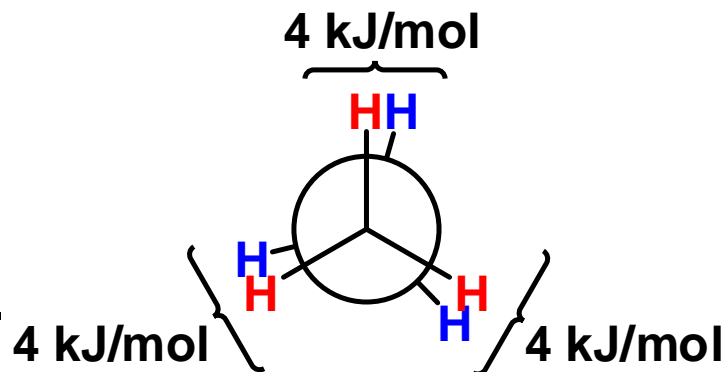
Експерименти са показали, че в етана съществува **ниска бариера за въртене от 12 kJ/mol (2.9 kcal/mol)**.

Допълнителните 12 kJ/mol енергия в засенчената конформация спрямо скосената се нарича **торзионно напрежение**.

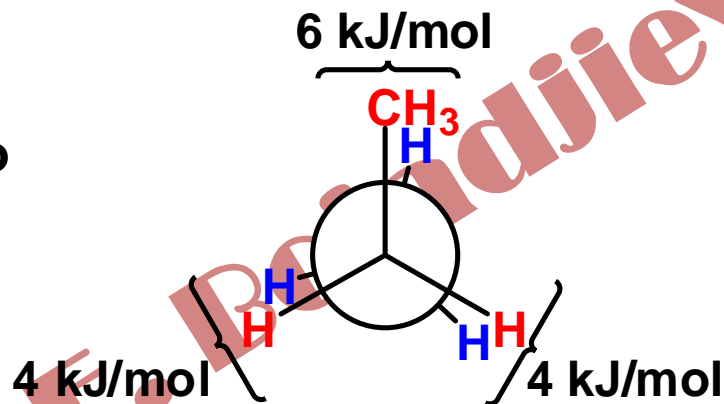
Главен фактор за възникване на тази разлика в енергиите, т.е. на торзионно напрежение, е отблъскване между σ -орбиталите на C-H връзките.

Необходимата енергия за превръщане на по-стабилната скосена конформация в по-нестабилната засенчена конформация се нарича **торзионна енергия**.

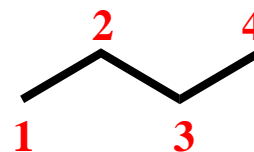
Тъй като торзионното напрежение в етана се дължи на три еднакви засенчени взаимодействия (отблъскване) **H-H**, всяко едно от тях допринася **по ~ 4.0 kJ/mol (1.0 kcal/mol)**.



В пропана е установена бариера за въртене от 14 kJ/mol. Тъй като разликата от етана е наличие на едно засенчено взаимодействие $\text{CH}_3\text{-H}$, следва че то допринася 6 kJ/mol.



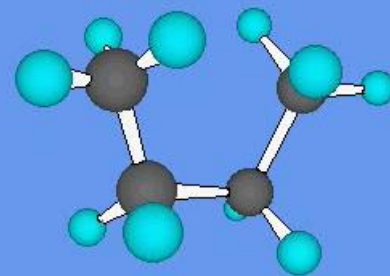
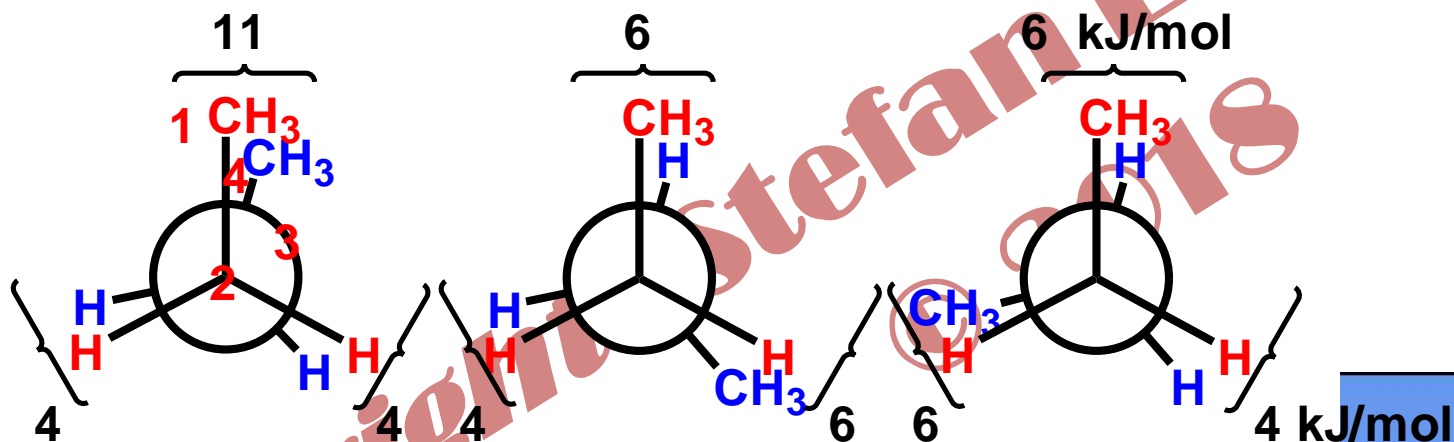
Конформационен анализ на *n*-бутан



Торзионният ъгъл, характеризиращ най-добре конформациите в *n*-бутан е θ $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3\text{-C}_4$ за въртенето около средната $\text{C}_2\text{-C}_3$ връзка (когато се разглежда въртене около $\text{C}_1\text{-C}_2$, идентично с $\text{C}_4\text{-C}_3$, θ $\text{H-C}_1\text{-C}_2\text{-C}_3$ се реализират подобни на пропана конформации).

Най-високоенергетичната и най-нестабилна конформация в бутана е със засенчени метилови групи, $\theta = 0^\circ$. Нейната енергия е оценена с 19 kJ/mol по-голяма от най-стабилната конформация. Отблъскването от засенчване $\text{CH}_3 \longleftrightarrow \text{CH}_3$ е торзионно напрежение със стойност 11 kJ/mol (2.6 kcal/mol).

Две други засенчени конформации с $\theta = 120^\circ$ и $\theta = 240^\circ$ са с енергии 16 kJ/mol по-високи от най-стабилната.



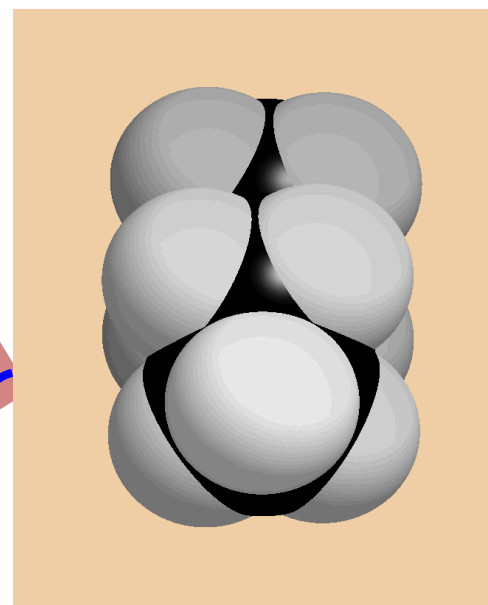
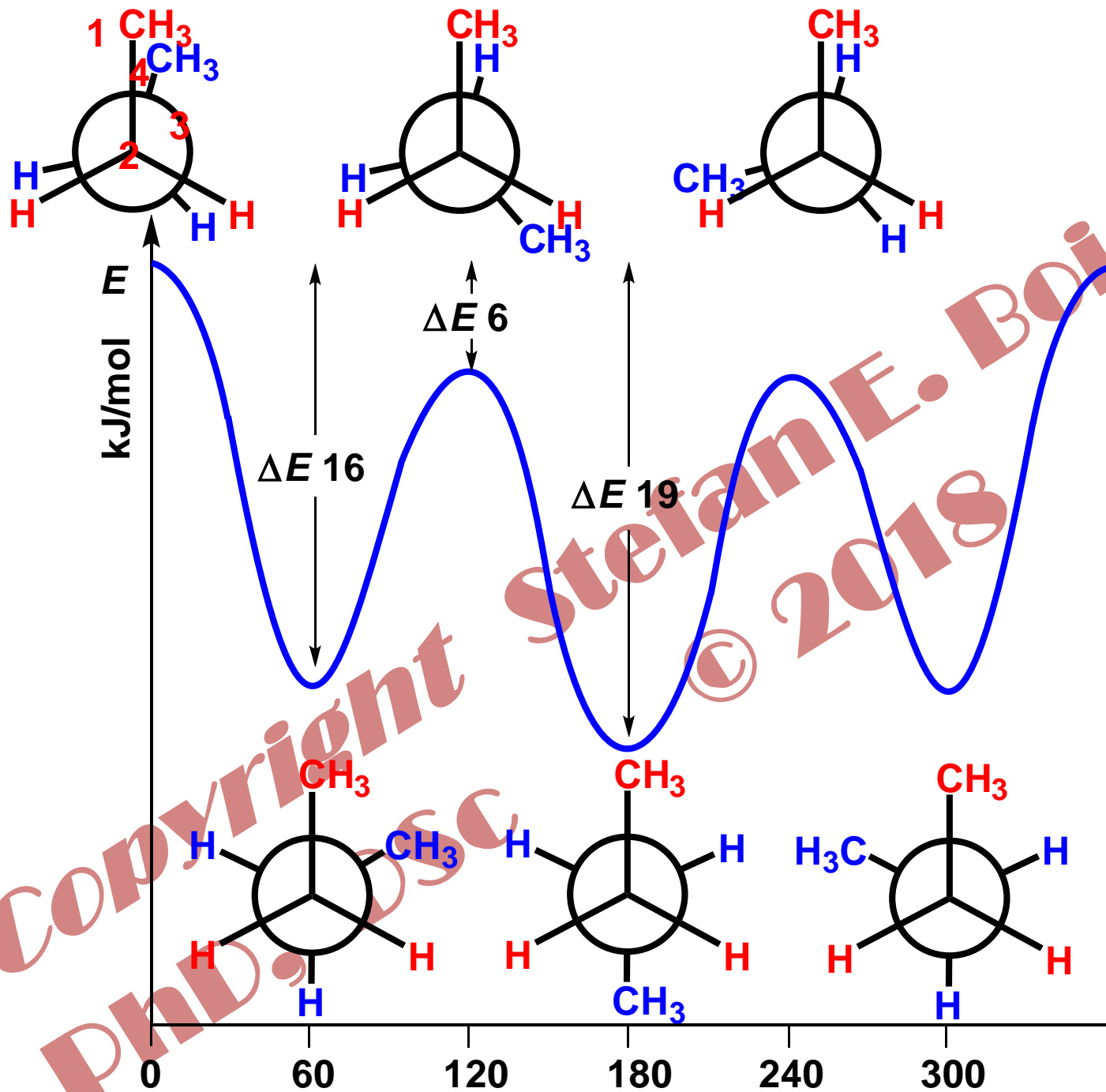
Скосените конформации се реализират когато $\theta = 60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$.
Те са по-стабилни от всяка засенчена. Най-стабилната е с $\theta = 180^\circ$.
Останалите две са с идентични стерични взаимодействия.

Забележете! Само скосените конформации на бутана отговарят на дефиницията на IUPAC и се наричат **конформери**, защото се намират в локални енергетични минимума. Подобно – само скосената форма в етана е конформер, засенчената не е конформер, а възможна конформация на етана.

Когато започнем въртене около C_2-C_3 връзката от $\theta = 0$ се наблюдава следната енергетична промяна:

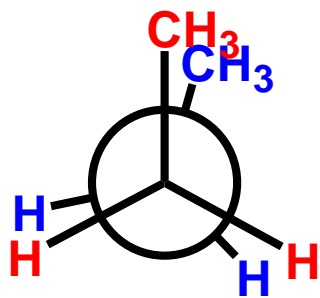
Copyright
PhD, DSC

Stefan F. Bräse
© 2018



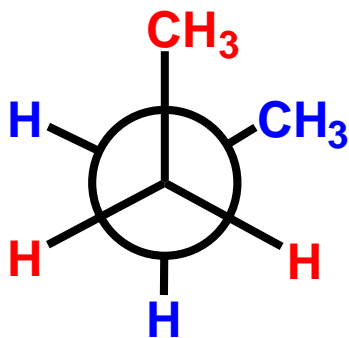
Наименованията на изброените характерни конформации са:

θ 0



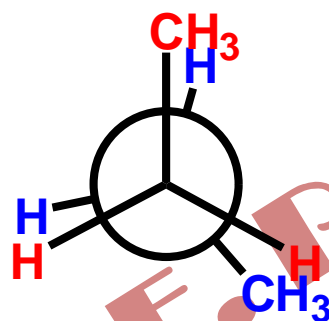
засенчена
синперипланарна
s-цис

60



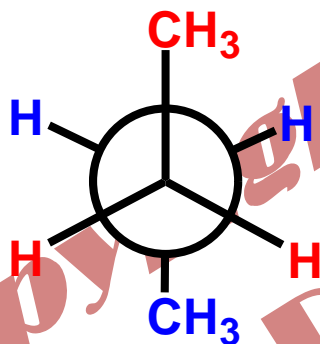
скосена
синклинална
гош

120



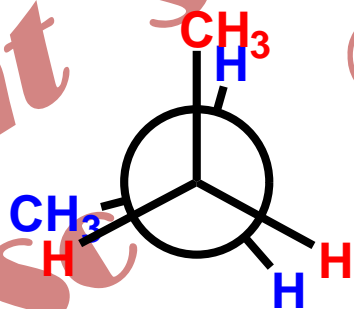
засенчена
антиклинална

θ 180



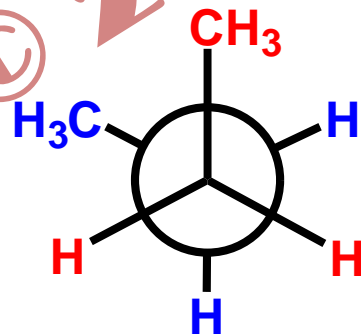
антиперипланарна
s-транс

240

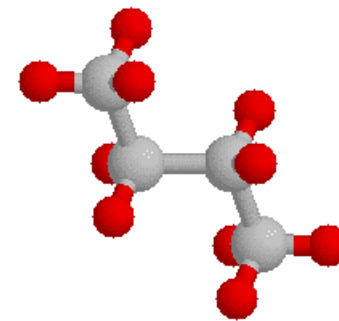


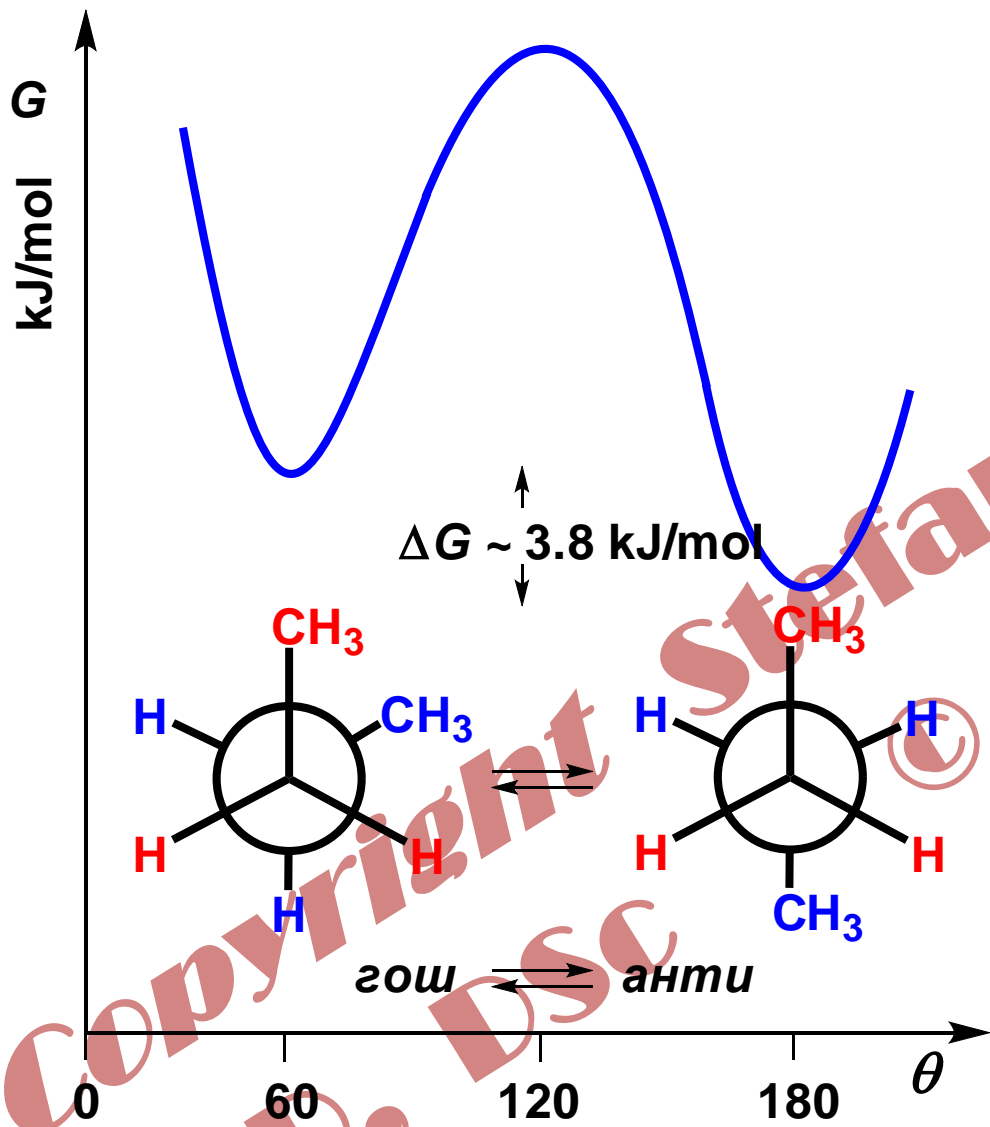
засенчена
антиклинална

300



скосена
синклинална
гош





Разликата между енергиите на (двете) *гош* конформациите и антиперипланарната е 3.8 kJ/mol (0.9 kcal/mol), въпреки че в тях отсъстват засенчени взаимодействия. Тази разлика възниква от пространственото сближаване на H атомите в двете CH_3 групи. Подобно сближаване се нарича **стерично напрежение**. То се дължи на принудително доближаване на атоми до по-малки разстояния отколкото позволяват атомните им радиуси (CH_3 атомите са принудени да заемат частично едно и също пространство).

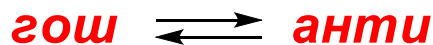
Тъй като двата *гош* и антиперипланарния конформери са в динамично равновесие, може да се изчисли равновесната константа използвайки разликата в енергиите, съгласно:

$$K = \frac{\text{анти}}{\text{гош}} = e^{-\Delta G / R.T}$$

$\Delta G = -3.7 \text{ kJ/mol}$ (– означава преход към по-стабилния конформер)

$$R = 8.31 \text{ J/mol.K} \quad T = 298 \text{ K}$$

$$K = e^{-(-3.7 \times 1000) / (8.31 \times 298)} = e^{1.50} = 4.50$$

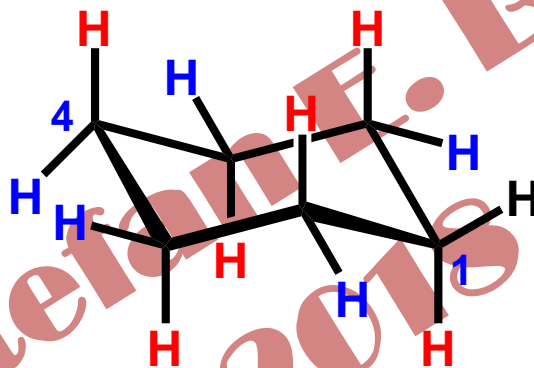
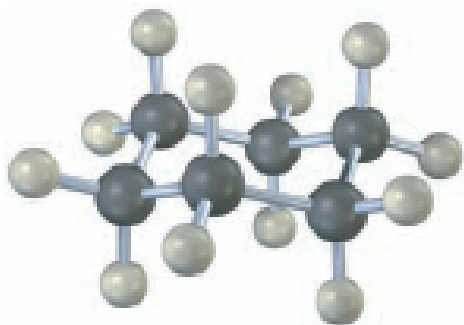
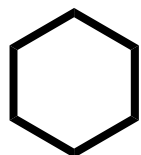


~ 18 : 82

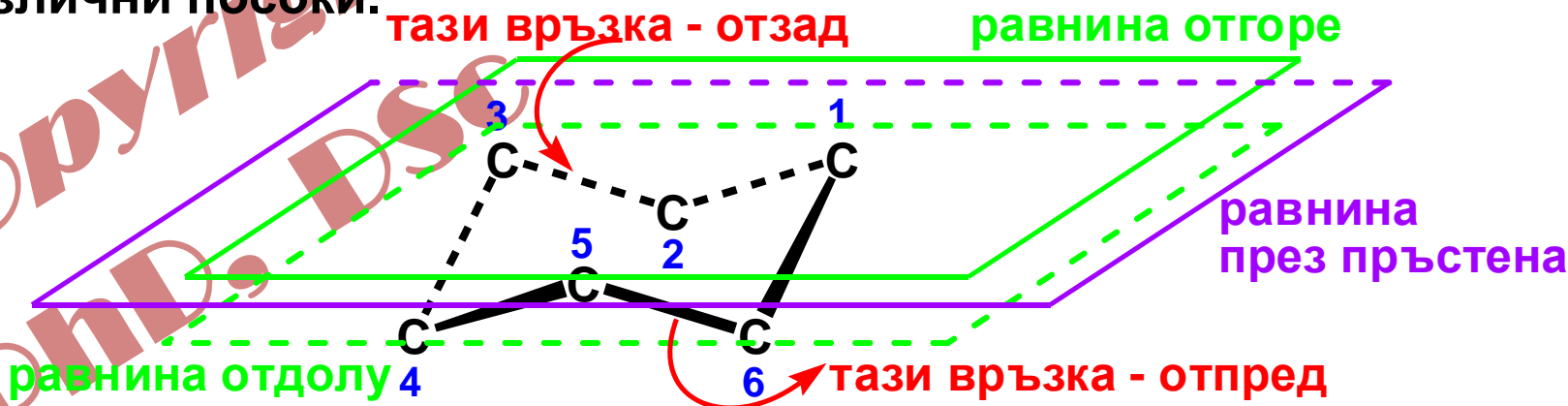
Конформации на циклохексан

Дори в пръстенна молекула е възможно въртене около прости връзки – типичен пример е циклохексанът.

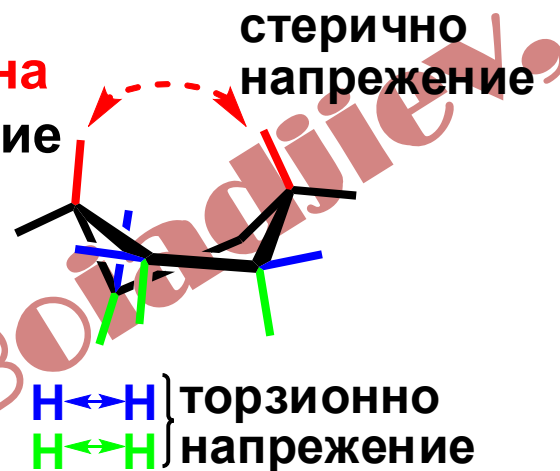
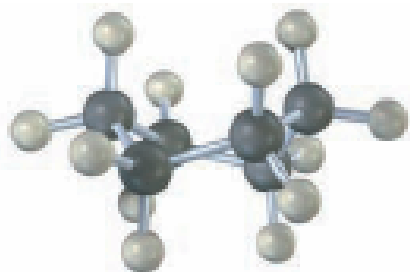
Молекулата му заема 3D-форма, **без стерично напрежение**, която се нарича “**стол**” – всички C–C–C валентни ъгли са около 109° и всички съседни C–H връзки са скосени.



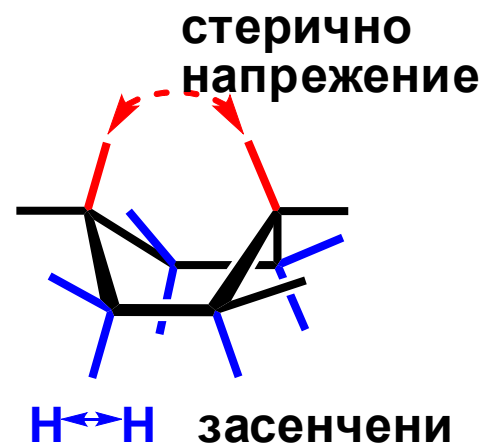
В стереоструктурата се различават: по-близка и по-отдалечена C–C връзки; средна равнина през пръстена и C–H връзки с различни посоки.



Почти свободен от ъглово напрежение е конформер и конформацията наречена “**усукана вана**”. Тя има стерично и торзионно напрежение от 23 kJ/mol (с по-висока енергия от стол).



С по-висока енергия от усукана вана е конформацията “**вана**”, с 30 kJ/mol. В нея има **4 засенчени H–H** взаимодействия и много силно отблъскване (стерично вандерваалсово напрежение) между двата H атома на C₁ и C₄.

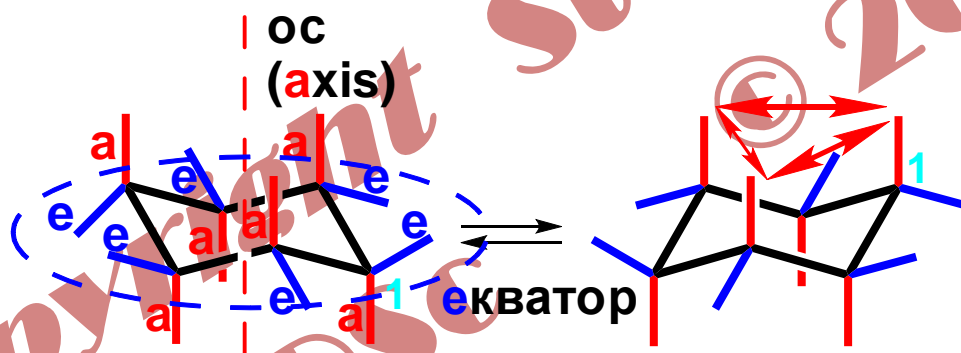


Две стол конформации се превръщат една в друга преминавайки през **полустол** (с най-висока енергия, 46 kJ/mol), усукана вана и вана конформации.



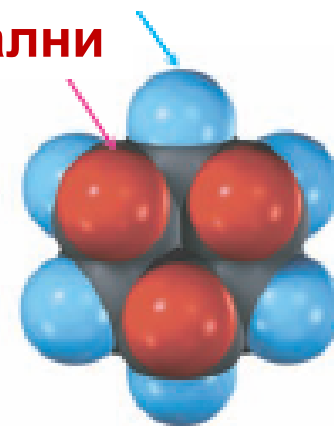
Екваториални и аксиални връзки в циклохексан

В двата стол конформера на циклохексан се различават два вида C–H връзки и съответни позиции. Шест C–H връзки са **перпендикулярни на средната равнина** и успоредни на оста на пръстена. Те се наричат **аксиални връзки и положението на заместители – аксиално положение**. Останалите шест C–H връзки лежат почти в средната равнина ($\sim 19^\circ$) и са **насочени към екватора на пръстена**. Те са **екваториални връзки** и съответно – **екваториално положение на заместители**.



Три **a** връзки са от едната страна на равнината, останалите три – от противоположната.

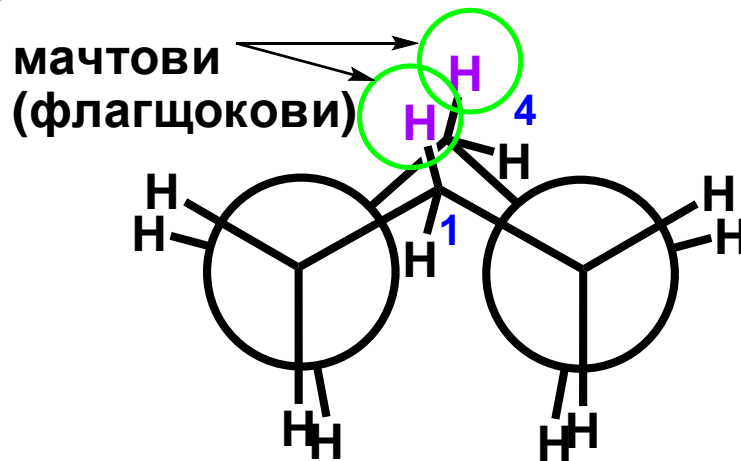
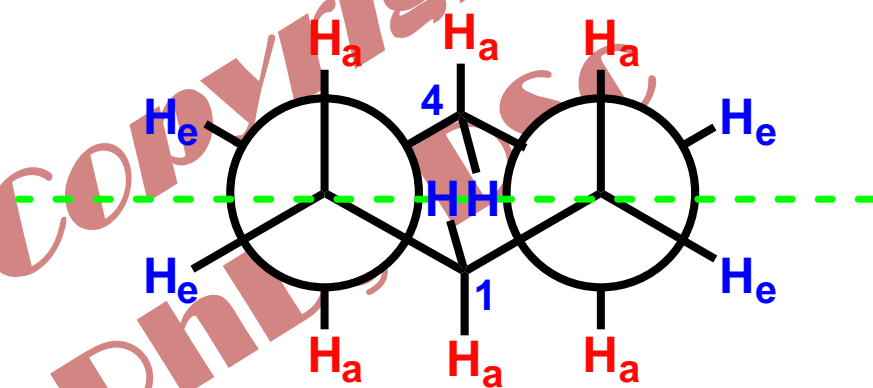
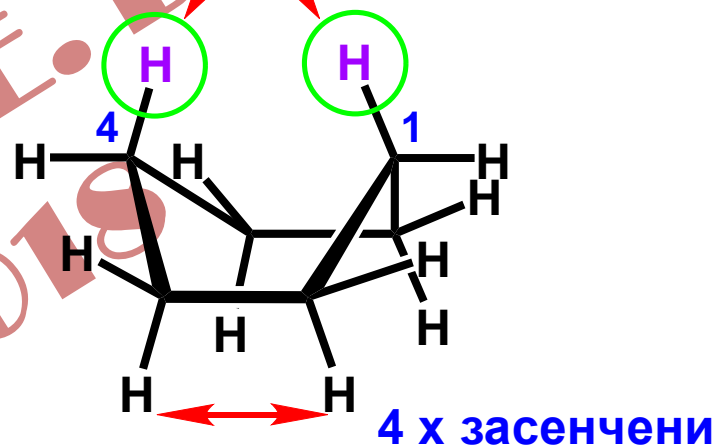
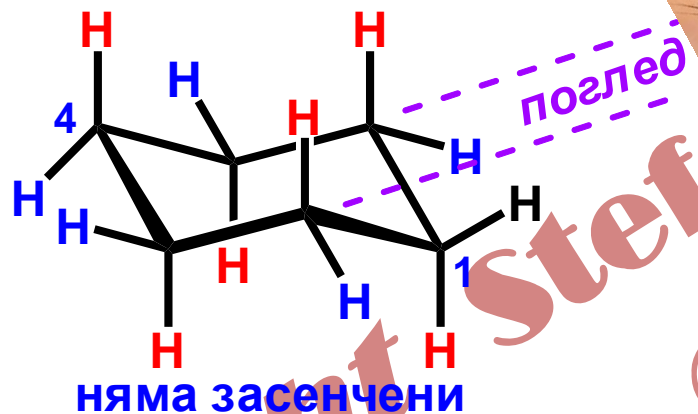
Екваториални
Аксиални



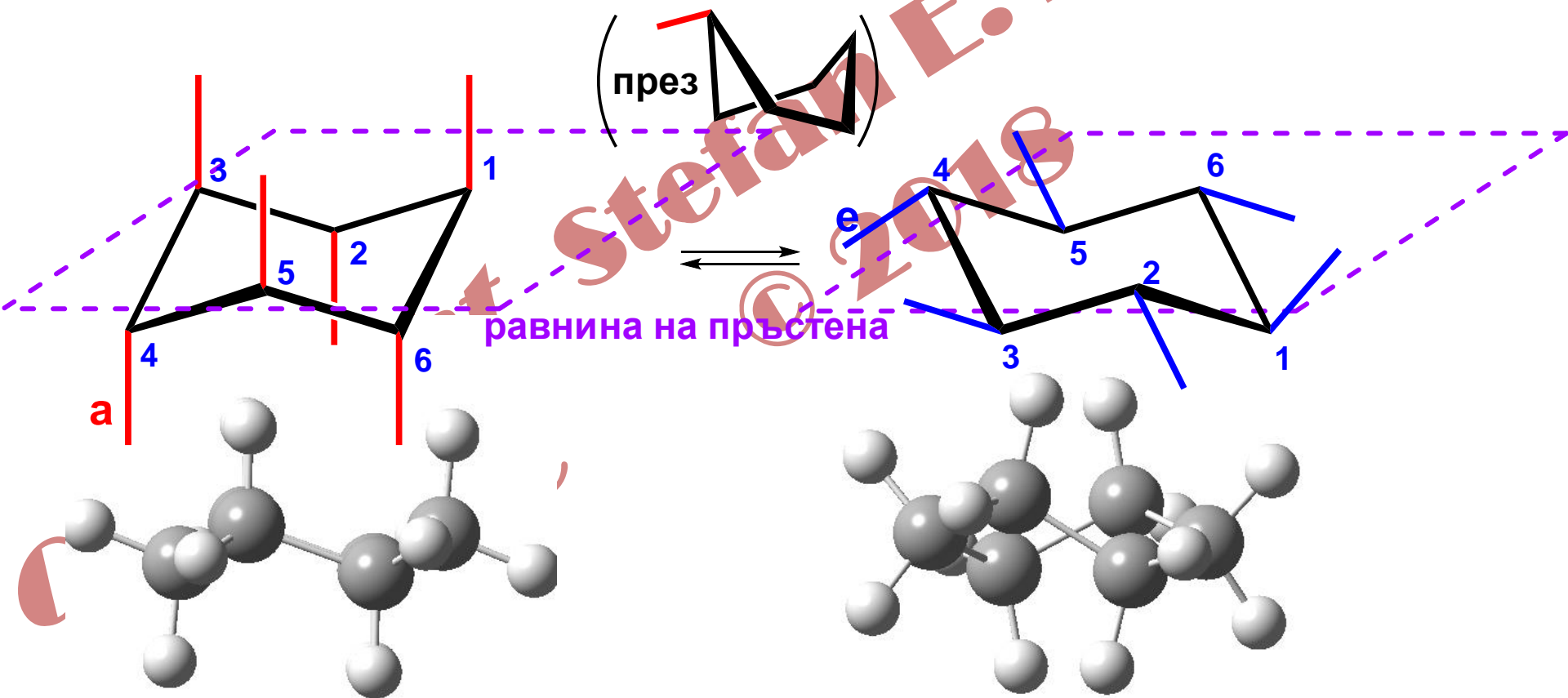
поглед “отгоре”

Отбележете: в дефинициите на **a** и **e** не се използват все още термините *цис* / *транс*. Два H атома от една и съща страна на пръстена са винаги *цис*, независимо дали са екваториални или аксиални, или дали са съседни. Два H от противоположни страни на пръстена са винаги *транс*.

Нюмънови проекции



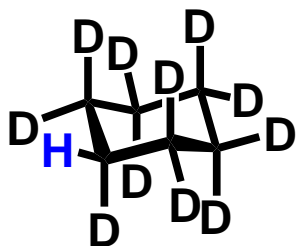
Поради двата вида позиции – **аксиални и екваториални** – може да се очакват два изомерни монозаместени циклохексана, напр. метилциклохексан. Такива, обаче не се откриват. **Има само един метилциклохексан**. Причината е в **конформационната подвижност на пръстена при стайна температура**. Двете конформации **стол** се превръщат бързо (обръщане на пръстена), с което аксиалните позиции стават екваториални и обратно.



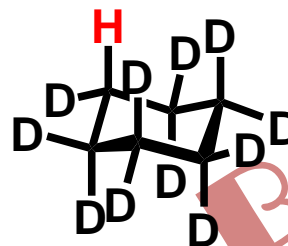
от стол до усукана вана

от усукана вана до вана

Разликата между аксиален и екваториален заместител може да се установи с ЯМР спектроскопия.



H_{eq} 1.60 ppm



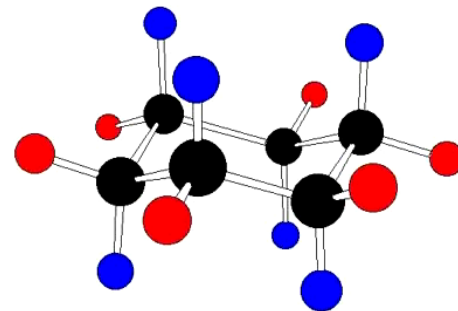
H_{ax} 1.12 ppm



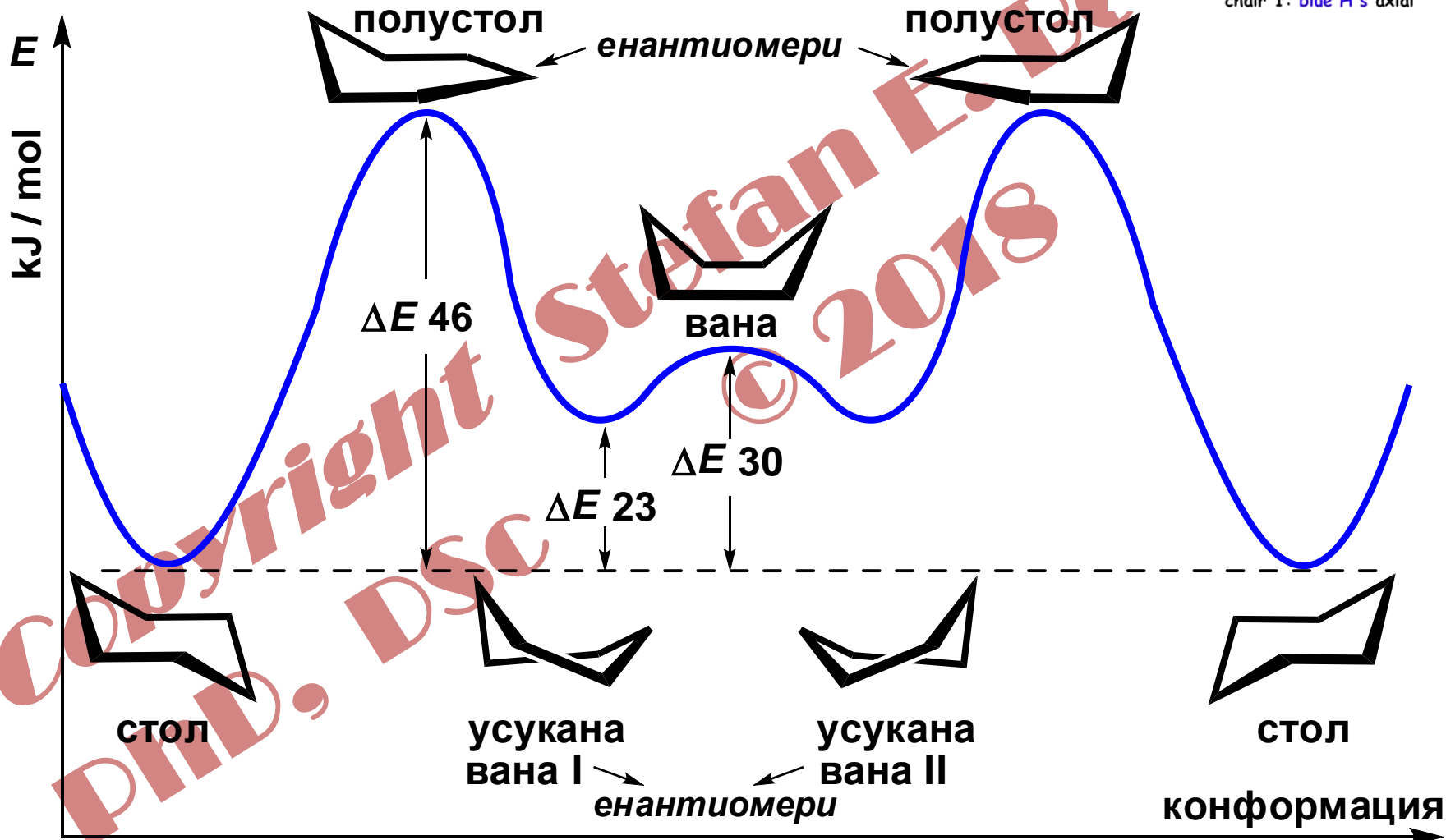
Copyright
PhD, DSC

Boiadjiev,

chair-chair interconversion

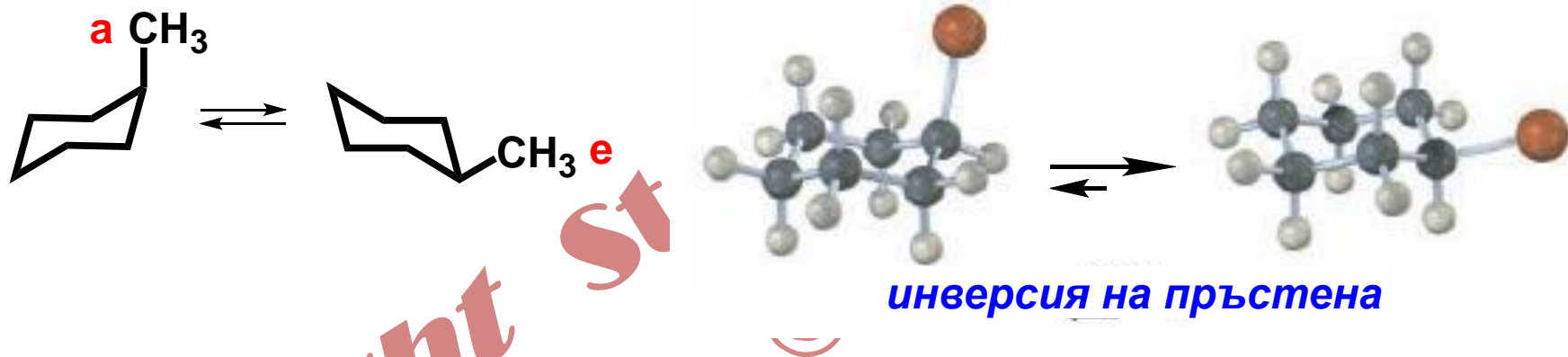


chair 1: blue H's axial

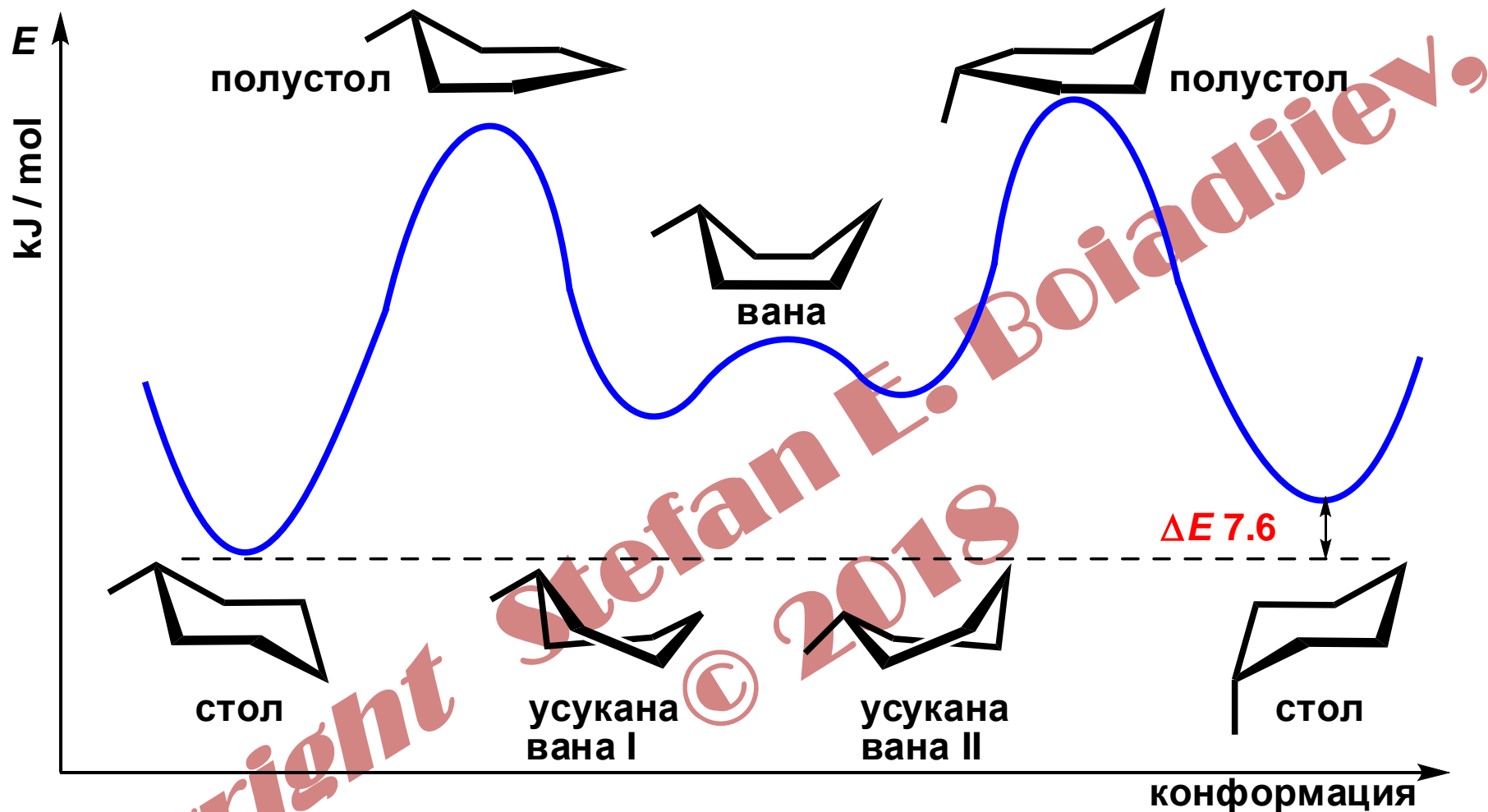


Конформационно равновесие в монозаместени циклохексани

Метилвата група в **метилциклохексан** може да заеме аксиално или екваториално положение. Тъй като бариерата за инверсия стол-стол на пръстена е ниска, 46 kJ/mol (10.8 kcal/mol), процесът е бърз при стайна температура и се наблюдава само една структура вместо отчетливи изомери.



Въпреки че енергетичната промяна за инверсията е подобна на тази за незаместен циклохексан, **конформерът с екваториална CH_3 е по-стабилен от конформера с аксиална CH_3** . Разликата възлиза на 7.6 kJ/mol (1.8 kcal/mol).



В монозаместени циклохексани, **конформерът с екваториална група е по-стабилен от конформера с аксиална група**. Тяжното количество в равновесието може да се изчисли лесно и то зависи главно от стеричния размер на заместителя, който е основният фактор определящ енергетичната разлика между конформерите.

Равновесната константа за равновесието еквиаториален \rightleftharpoons аксиален метилциклохексан при 25°C се пресмята:

$$K = \frac{\text{еквиаториална } \text{CH}_3}{\text{аксиална } \text{CH}_3} = e^{-\Delta G / R.T}$$

$\Delta G = -7.6 \text{ kJ/mol}$ (– означава преход към по-стабилния конформер)

$$R = 8.31 \text{ J/mol.K} \quad T = 298 \text{ K}$$

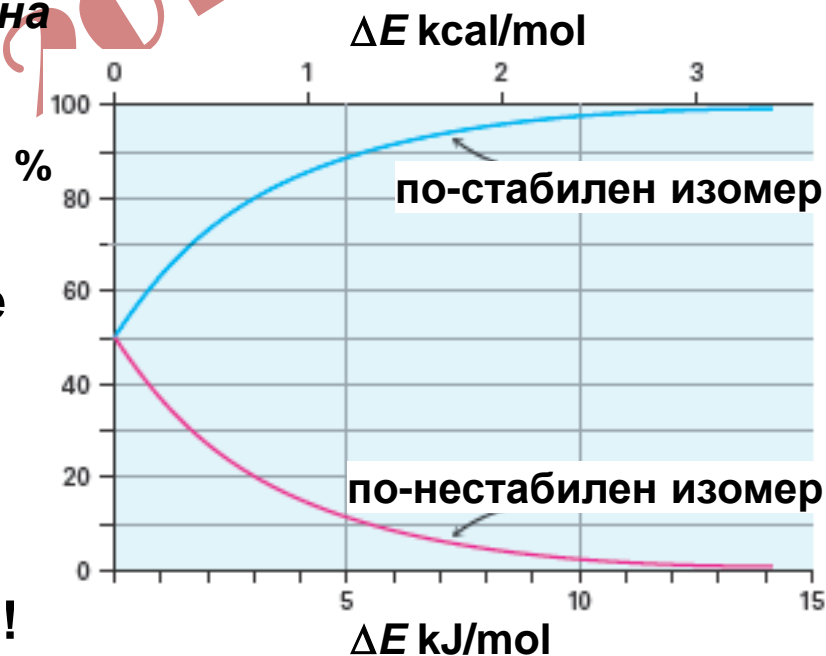
$$K = e^{-(-7.6 \times 1000) / 8.31 \times 298} = e^{3.07} = 22$$

аксиална \rightleftharpoons еквиаториална

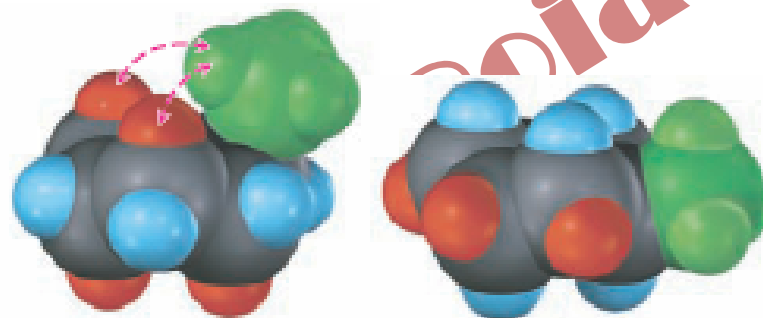
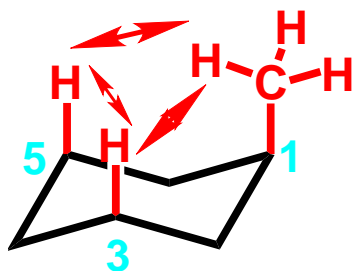
~ 4 : 96

Много или малко е 1 kJ/mol енергетична разлика за равновесие (термодинамика; $K = \exp(-\Delta G/R.T)$) и за кинетична бариера?

Кинетика: $k_1 / k_2 = \exp(-1 / RT) = 1.5$, т.е. ускоряване 1.5 пъти. Не е много!



Енергетичната разлика между аксиална и екваториална конформация се дължи на **стерично напрежение, причинено от 1,3-диаксиални взаимодействия**. Аксиалната CH_3 е твърде близко до аксиалните водороди, които са през три въглерода на C_3 и C_5 .

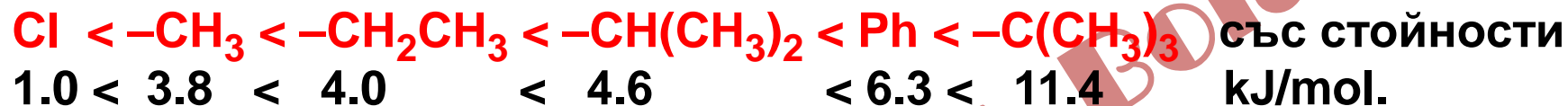


4 : 96

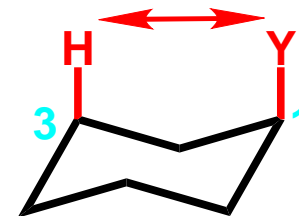
Стеричното 1,3-диаксиално напрежение е вече познато от *гош* бутановата конформация. Стеричното напрежение в нея е 3.8 kJ/mol спрямо *анти*. В аксиалния метилциклохексан има две такива *гош* бутанови отблъсквания; $2 \times 3.8 = 7.6$ kJ/mol.

Тези отблъскващи взаимодействия отсъстват в екваториалната конформация.

Познавайки произхода на стеричното напрежение в монозаместени циклохексани, не е изненадващо, че неговата енергия нараства в реда:



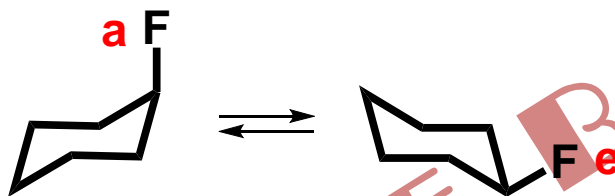
Тези данни се отнасят за 1,3-диаксиално взаимодействие с един водороден атом. Стойностите трябва да се удвоят за преценка на стеричното напрежение в монозаместения циклохексан.



Стеричното напрежение нараства с нарастване стеричния размер на заместителя.

Флуорът има почти еднакъв Ван дер Ваалс (1.4 Å) радиус както водорода (1.2 Å). Затова равновесните количества на аксиален и еквиаториален конформер флуороциклохексан са почти еднакви.

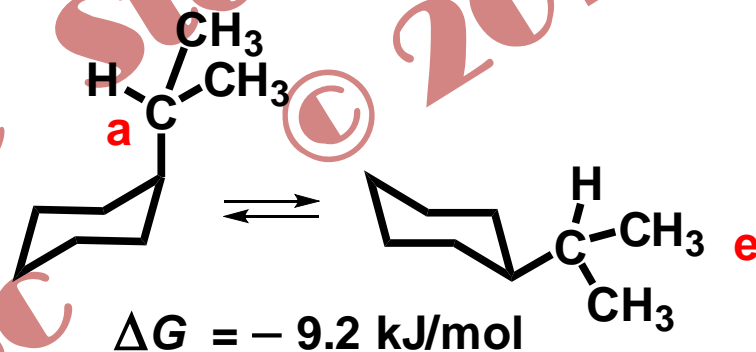
аксиален F \rightleftharpoons еквиаториален F



$$\Delta G = -1 \text{ kJ/mol}$$

~ 40 : 60

F е с почти същия стеричен обем както H

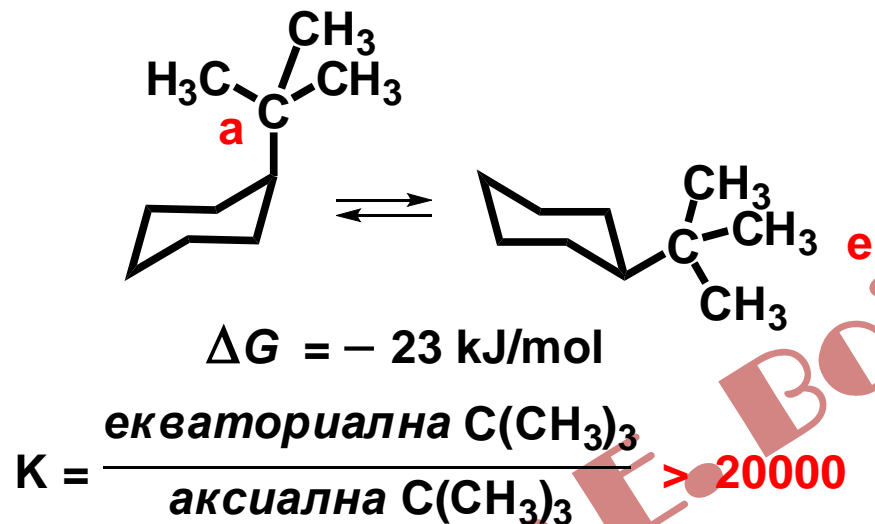


$$\Delta G = -9.2 \text{ kJ/mol}$$

аксиална *i*-Pr \rightleftharpoons еквиаториална *i*-Pr

~ 3 : 97

В изопропилциклохексана доминира еквиаториалният конформер.



Енергетичната разлика екваториален R – аксиален R в *трет-бутилциклохексан* е твърде голяма. В равновесието на практика отсъства конформацията с аксиална *трет-бутилова група*. Тя е много обемист заместител, който ефективно заключва равновесието в една единствена конформация ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ служи като котва за едната възможна стол конформация).

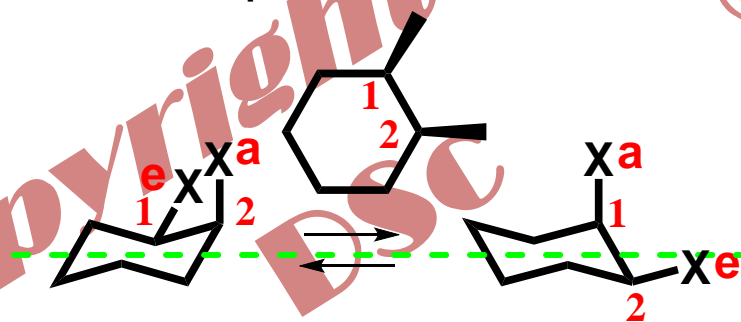
Дизаместени циклохексани – стереоизомери и конформация

Пример 1: 1,2-диметилциклохексан

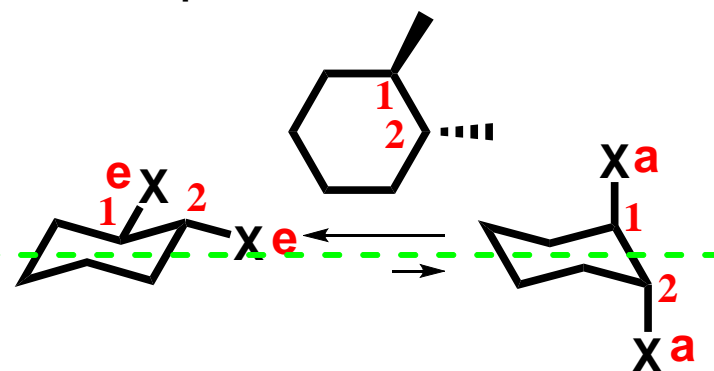
Възможни са *цис*- и *транс*- диастереомери, които се разглеждат индивидуално. Когато двете CH_3 групи са от една и съща страна на средната равнина през пръстена, изомерът е *цис*-, когато са от противоположни страни – *транс*-. И двата изомера може да приемат по две *стол* конформации, чиято стабилност се преценява.

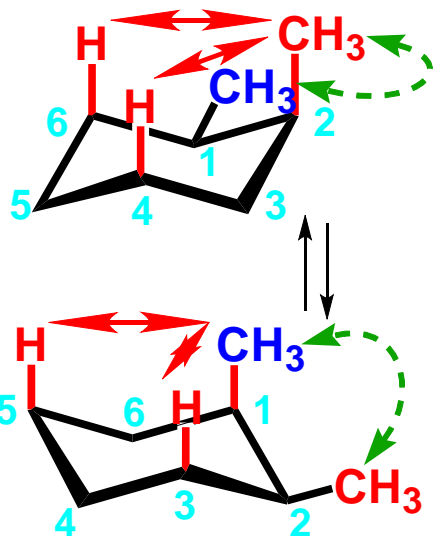
(По-лесно е да се напишат равнинните структури с клинове и след това да се преобразуват до перспективни стол структури.)

цис-1,2-дизаместен
циклохексан



транс-1,2-дизаместен
циклохексан



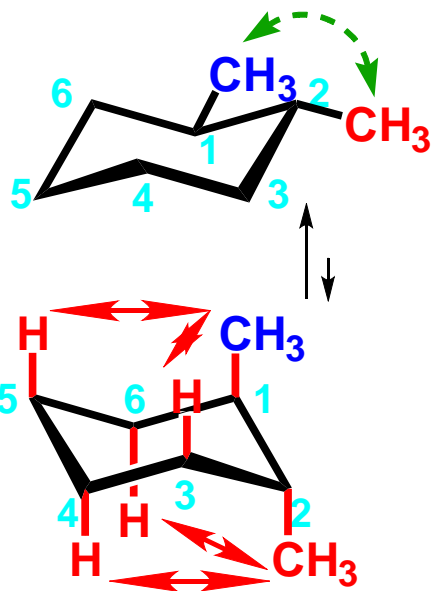


едно *гош* CH₃-CH₃ 3.8 kJ/mol
 две CH₃-H диаксиални 7.6 kJ/mol
 общо 11.4 kJ/mol

едно *гош* CH₃-CH₃ 3.8 kJ/mol
 две CH₃-H диаксиални 7.6 kJ/mol
 общо 11.4 kJ/mol

И в **двете стол** конформации на *цис*-1,2-диметилциклохексана има по една екваториална и по една аксиална CH₃ група. Аксиалните изпитват по две 1,3-диаксиални взаимодействия с аксиалните H (по 3.8 kJ/mol всяко). И в двете конформации има по едно *гош* бутаново CH₃-CH₃ взаимодействие (3.8 kJ/mol).

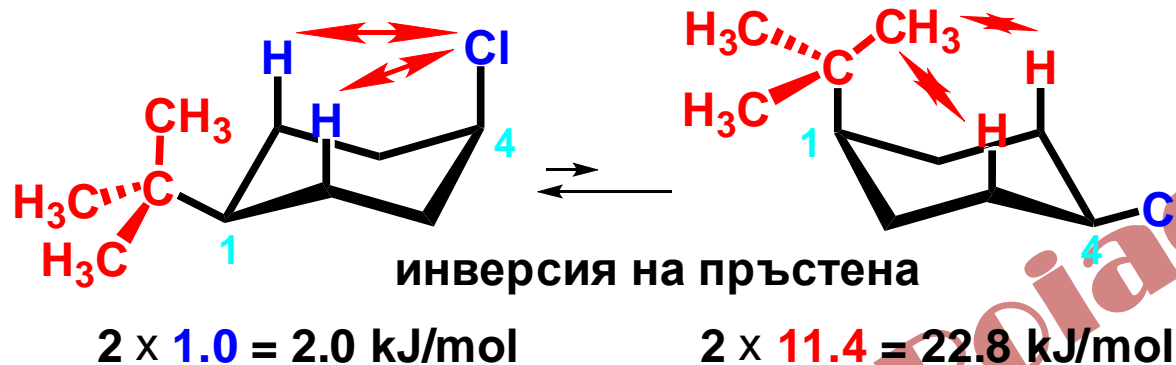
Двете конформации са с еднаква енергия и общото стерично напрежение в тях е $3 \times 3.8 = 11.4$ kJ/mol.



едно *gauche* CH₃-CH₃ 3.8 kJ/mol

четири CH₃-H диаксиални
15.2 kJ/mol

Едната стол конформация (горе) на *транс*-1,2-диметилциклохексан има и двете CH₃ групи екваториални и само *gauche* бутаново отблъскване между тях; няма 1,3-диаксиални взаимодействия. Инверсията на пръстена до **втория стол** (долу) прави и двете CH₃ групи аксиални. Тези две групи са подложени на общо четири 1,3-диаксиални взаимодействия, които възлизат на $4 \times 3.8 = 15.2$ kJ/mol. Следователно, диекваториалната конформация е предпочетена с $15.2 - 3.8 = 11.4$ kJ/mol спрямо диаксиалната. Поради тази енергетична разлика, *транс*-1,2-диметилциклохексанът съществува почти единствено в диекваториалната конформация.



Пример 2: 1-*трет*-бутил-4-хлороциклохексан

Конформационният анализ се провежда чрез подобно сравнение.

Вдясно – 1,3-диаксиалното взаимодействие между *t*-Бу и H струва 11.4 kJ/mol, докато (**вляво**) между Cl и H 1.0 kJ/mol.

Енергетичната разлика между двете конформации е $(2 \times 11.4) - (2 \times 1.0) = 20.8 \text{ kJ/mol}$ повече стерично напрежение в конформацията вдясно.

Съединението предпочита конформацията с аксиален хлор и екваториална *трет*-бутилова група.

Дори когато има съревнование за по-свободно пространство между *t*-Бу и йоден атом, *трет*-бутиловата група “побеждава”.

Когато заместителите X са еднакви, всеки от двата стол *транс*-1,2-дизаместени циклохексана има двойка енантиомери, които не се превръщат един в друг при инверсията на пръстена. Те са **конфигурационни енантиомери**.

Двете стол конформации на *цис*-1,2-дизаместен циклохексан са енантиомерни. Енантиомерите се превръщат един в друг с обръщане на пръстена. Те са **конформационни енантиомери**.

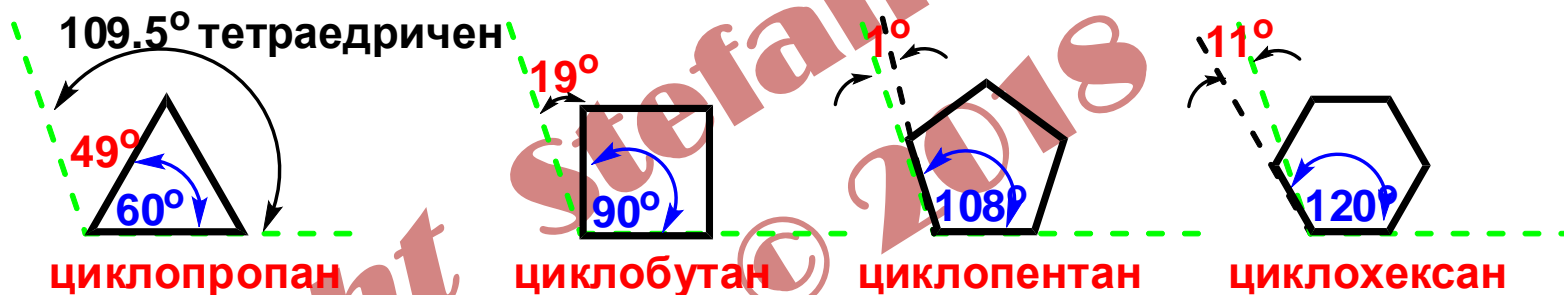


Малки пръстени

1885, Адолф фон Байер, **теория за напрежението**, Нобел 1905 за нея. Подразбира се главно **ъглово напрежение на валентните връзки**.

От елементарни геометрични съображения Байер приема:

- всички атоми в циклоалкани лежат в една равнина;
- колкото по-голямо е отклонението от нормалния тетраедричен ъгъл, 109.5° , толкова по-голямо напрежение се създава;
- по-напрегнатите пръстени са по-нестабилни.



Очакване е по-големите пръстени да бъдат по-нестабилни защото имат валентни ъгли много по-големи от 109.5° .

Експерименталните факти (топлини на изгаряне) показват, че действително циклопропан и циклобутан са напрегнати, циклопентанът е по-напрегнат отколкото тази теория предсказва, **циклохексанът е без напрежение** и в по-големите C_7-C_{11} напрежението не е значително, а след C_{14} – са без напрежение.

Теорията на Байер е частично вярна поради неправилното приемане за планарност. **Повечето циклоалкани не са плоски.** Те приемат **нагънати 3-D конформации**, които позволяват запазване на почти тетраедрични валентни ъгли.

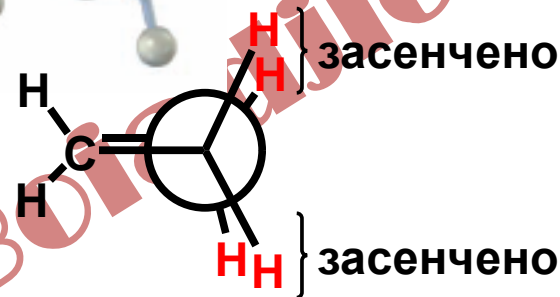
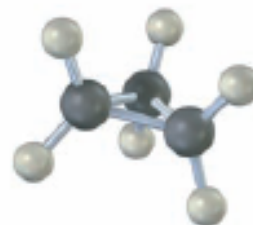
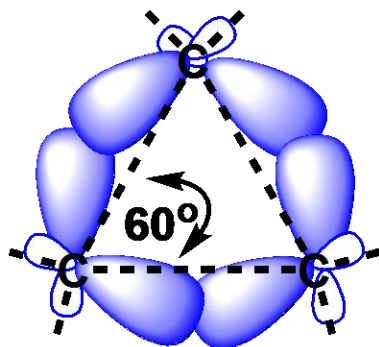
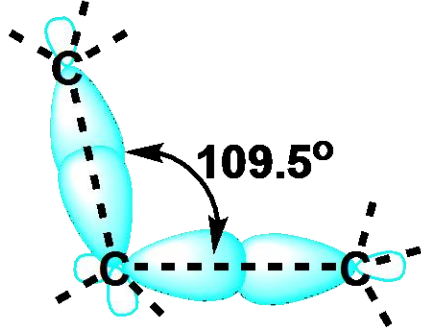
Ъглово напрежение съществува само в най-малките 3- и 4-членни пръстени, които не са гъвкави.

В средните по размер (C_7-C_{11}) циклоалкани най-важните фактори са засенчване $H \leftrightarrow H$ на съседни C и напрежение от отблъскване на несвързани атоми, които са твърде приближени.

Три вида напрежения допринасят към общата енергия на един циклоалкан:

- **ъглово напрежение** – поради затваряне или отваряне на валентен ъгъл;
- **торзионно напрежение** – поради засенчване на връзки към съседни атоми;
- **стерично напрежение** – поради отблъскване между сближени атоми.

Циклопропан

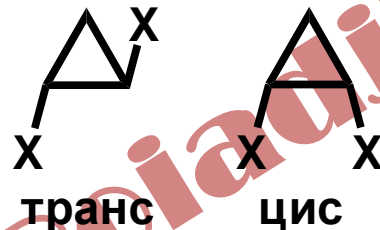


Съединението по необходимост е планарно. Три точки дефинират една равнина; трите С атома лежат в една плоскост. Той представлява и значителен теоретичен интерес – образуването на σ -връзките С–С не може да се реализира чрез челно, максимално взаимодействие на sp^3 -орбиталите. **Връзките са огънати** и се описват като “**банано-образни**” – между σ - и π -. Хибридно състояние е междинно между sp^3 - и sp^2 -.

Циклопропанът е най-напрегнатият от всички пръстени поради ъглово напрежение, но в допълнение има и значително торзионно напрежение поради всички засенчени С–Н връзки.

В резултат от неефективното орбитално взаимодействие, С–С връзките в циклопропан са по-слаби (255 kJ/mol спрямо 368 kJ/mol в етан) и са по-реактивни.

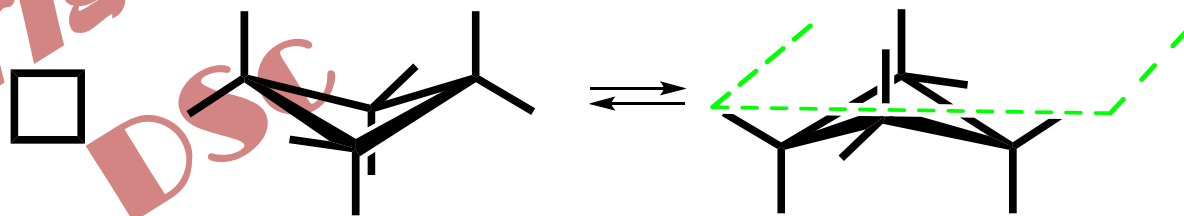
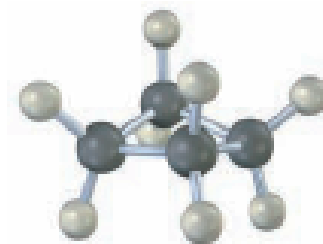
В 1,2-дизаместени циклопропани са възможни *цис-* / *транс-* изомери.



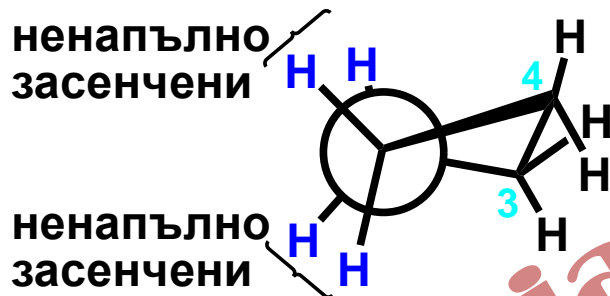
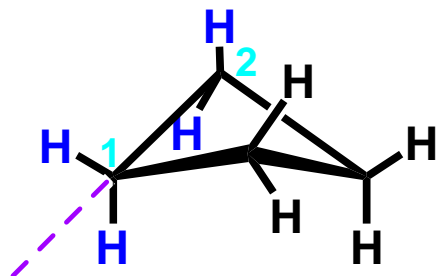
Циклобутан

Пръстенът **не е напълно планарен** – един С атом е $\sim 25^\circ$ над равнината на останалите три.

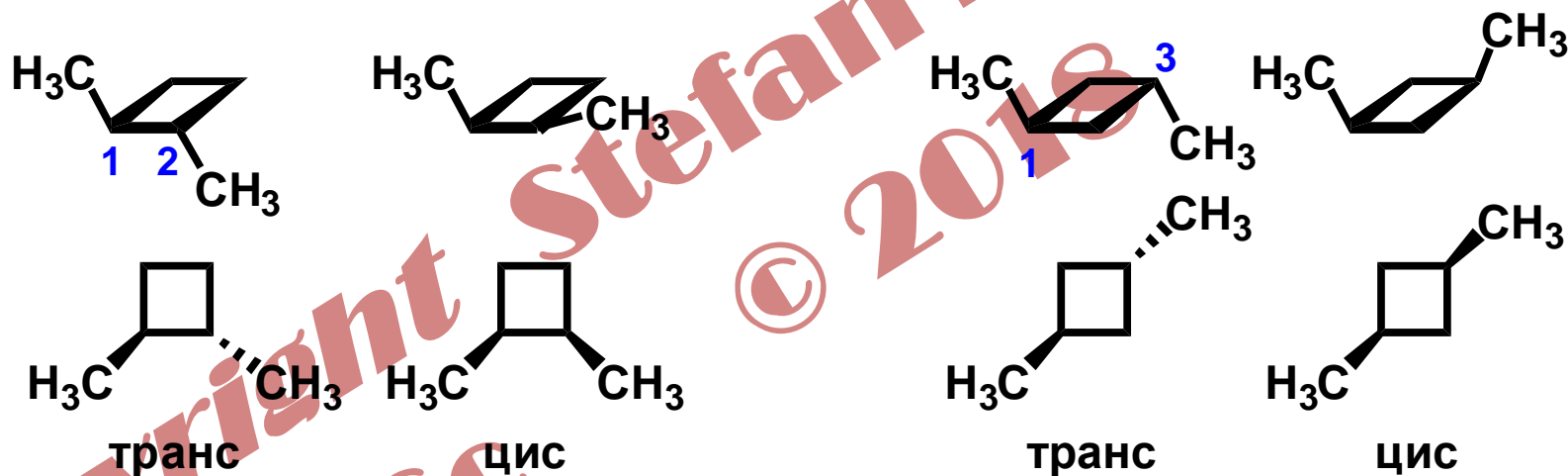
Ъгловото напрежение е по-малко от циклопропана, но има по-голямо торзионно напрежение от повече Н атоми; ъгловото е увеличено от огъването, с което се намалява торзионното – до постигане **минимум конформационна енергия**.



Конформационната инверсия е много бърза и затова пръстенът се приема за ефективно плосък.



Както в 1,2-дизаместени, така и в 1,3-дизаместени циклобутани са възможни *цис*- / *транс*- диастереомери.



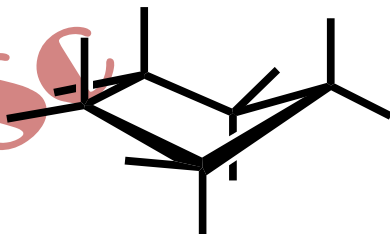
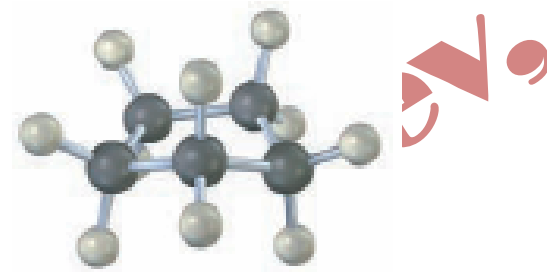
(Горе – перспективни структури; долу – поглед отгоре на молекулата, с използване на клиновидни връзки.)

Циклопентан

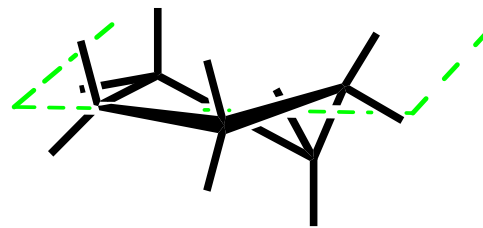
Според Байер би трябвало да е напълно без напрежение. Всъщност такава има в планарната форма, което се дължи на торзионно напрежение.

Затоа циклопентанът приема непланарни конформации, в които се постига баланс между увеличено ъглово, но намалено торзионно напрежение.

Стабилните конформери са **клик**, в който един С атом е извън равнината на останалите четири и усукана **полустол**, в който два С атома са отгоре и отдолу на равнината на останалите три. В клик конформацията повечето Н атоми са почти скосени спрямо техните съседни.

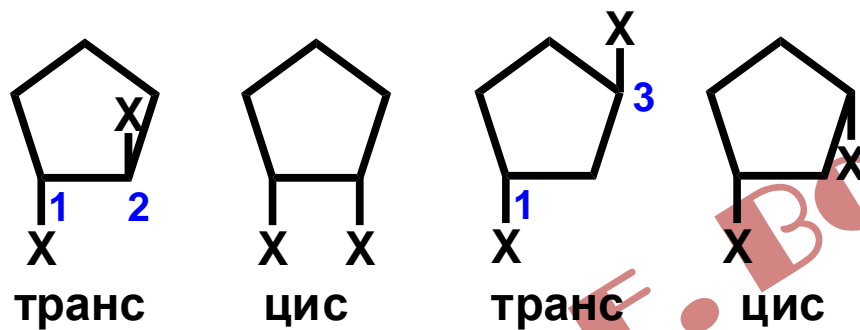


клик



полустол
усукана; по-стабилна

Възможни са *цис-* / *транс-* диастереомери в 1,2-дизаместени и 1,3-дизаместени циклопентани.



Молекулна механика

Компютърно моделиране, чрез което се минимизира конформационната енергия по няколко компонента:

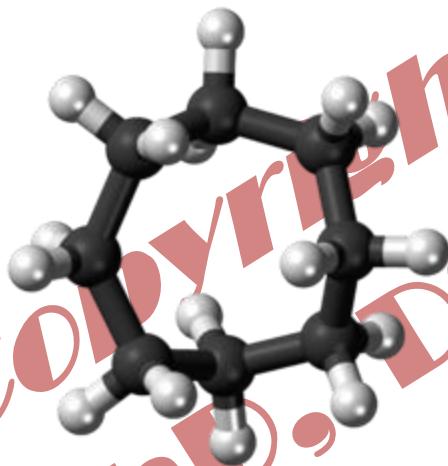
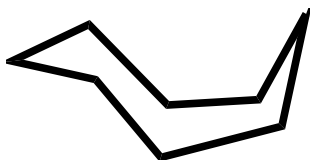
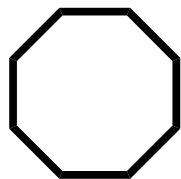
$$E_T = E_{вр} + E_{\gamma} + E_{тор} + E_{вдВ}$$

E_T - тотална енергия; $E_{вр}$ - енергия от деформация дължини на връзки; $E_{тор}$ - енергия от торзионно напрежение; $E_{вдВ}$ - енергия от ван дер Ваалсови отблъсквания.

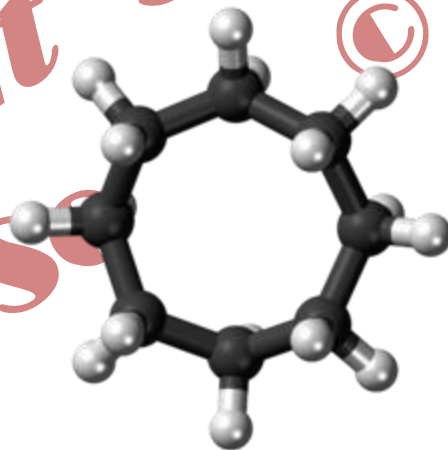
Големи пръстени

Конформационният анализ на циклоалкани с повече от шест въглерода е по-сложен поради повече степени свобода на въртене.

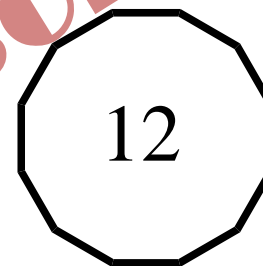
циклооктан



стол-вана



корона

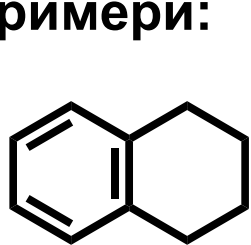


циклододекан

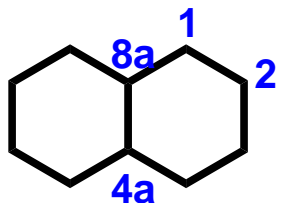
Свободен от
напрежения,
на практика.

Полициклени пръстенни системи

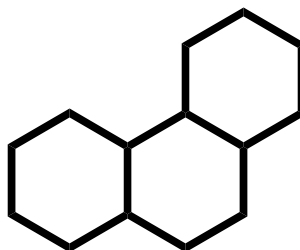
Примери:



тетралин



декалин



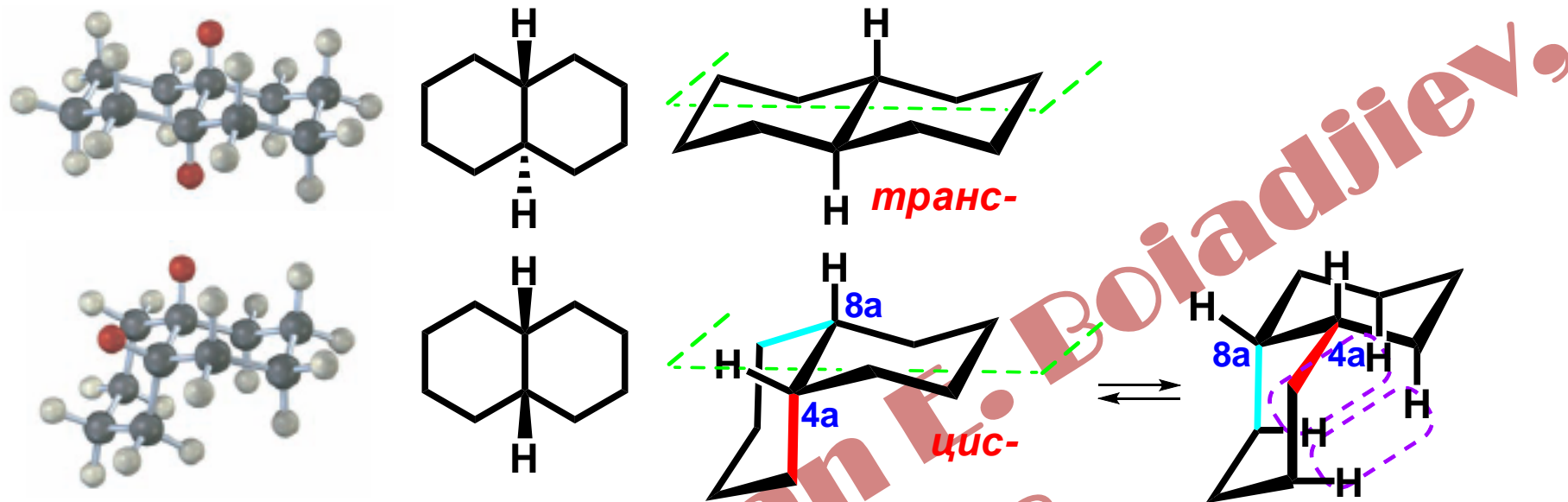
перхидрофенантрен



стеран (циклопентано-
перхидрофенантрен)

Конформациите на **декалин** (предпочетеното по IUPAC име е **декахидронафтален**; не се препоръчва и бицикло[4.4.0]декан) са изследвани подробно поради връзката му с конформации на стероидите. Декалинът се състои от два кондензирани циклохексанови пръстена, които споделят два С атома, C_{4a} и C_{8a} . Те се обозначават се с «С в главата на моста» (*bridgehead*).

В зависимост от начина на сливане на пръстените съществуват два изомерни декалина. В **цис-декалин** водородните атоми на мостовите въглероди са от една и съща страна на средна равнина; в **транс-декалин** те са от противоположни страни. Изомерите не се превръщат един в друг чрез ротации около връзки.



Транс-декалинът е по-стабилен защото в него няма 1,3-диаксиални взаимодействия и **H–H отблъскване** (отбелязано с виолетово) във вдлъбнатината на молекулата.

Инверсия на пръстен е невъзможна в транс-декалин, но е възможна в **цис-декалин**. Чрез обръщане на пръстен **A**, аксиалната (вляво, с червено) връзка към C_{4a} става екваториална (вляво); екваториалната към C_{8a} става аксиална.

Чрез сливане на пръстени от този тип се понижава или изключва тяхната конформационната подвижност.

Нобелова награда 1969 г. на
Дерек Х. Р. Бартон и Од Хасел за „техните приноси към развитие
на концепцията за конформация и нейното приложение в
химията.“



Сър Дерек Бартон
1918-1998



Од Хасел
1897-1981

Copyright
PhD, DSC

***Copyright* Stefan E. Boiadjev, PhD**
© 2018