

5. Konformace organických sloučenin

Uvedené kapitoly jsou již tradičně zakomponovány do systematické organické chemie k příslušným skupinám sloučenin. Takové začlenění považuji za rozumné a budu se ho držet. Jednotlivé subkapitoly jsou takto také titulovány. Závěrečné subkapitoly stati o konformačním chování molekul zasahují do učiva bioorganické chemie, resp. biochemie.

Pojem **konformace** zahrnuje různá prostorová uspořádání určitého sledu atomů vyplývající z volné otáčivosti kolem jednoduchých vazeb.

Konformace je prostorové uspořádání molekul, které můžeme odvodit otáčením jedné části molekuly vůči druhé kolem jednoduchých vazeb. Podmínkou, aby bylo možné o konformacích hovořit je molekula s nejméně čtyřmi atomy, přičemž tři sousední nesmí ležet na téže přímce. Konformace ovlivňuje fyzikální vlastnosti i chemickou reaktivitu.

Možnost otáčení částí molekuly kolem jednoduchých vazeb, které je spojují, je ovlivňováno odpuzováním, eventuelně přitahováním mezi všemi atomy, které nejsou bezprostředně na sebe navázány. Ještě nedávno se k takovému nevazebnému působení zpravidla příliš nepřihlíželo.

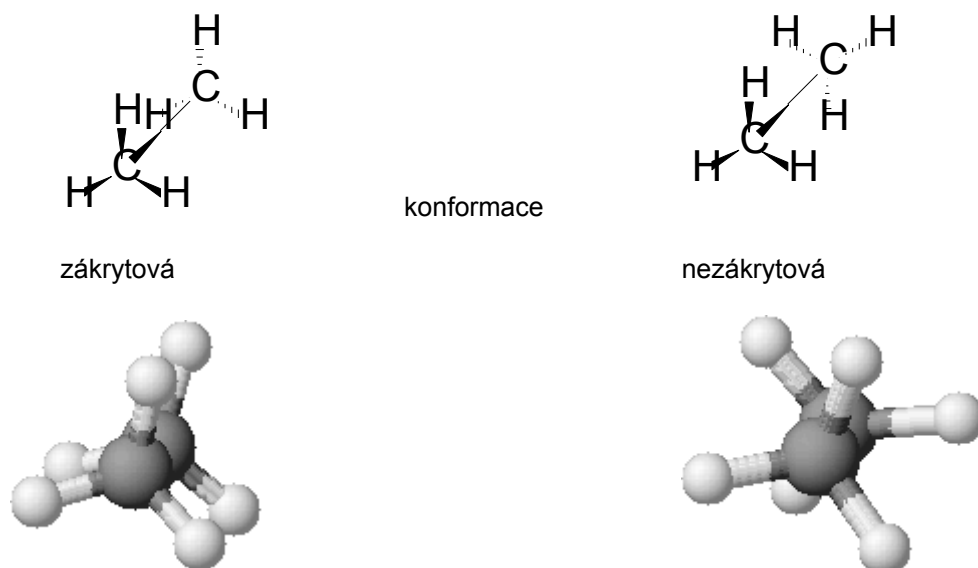
Ve skutečnosti mohou některé sloučeniny jen obtížně měnit své konformační uspořádání vlivem rigidity nebo brzdícího účinku objemných substituentů, a v takových případech problémy konformace splývají s problémy konfigurace. Příkladem je například atropoizomerie.

Zatímco konformační vzorec vyjadřuje jednoznačně stavbu molekuly, není žádný konformační vzorec jediným možným obrazem uspořádání molekuly, nýbrž pouze obrazem jednoho z možných stavů, který za daných podmínek zaujímá větší nebo menší počet molekul dané látky. Všechny tyto stavy mohou přecházet v sebe navzájem bez přerušení kterékoliv z kovalentních vazeb a představují jediné chemické individuum. I když jsou konformační izomery mezi sebou v ustavičné rovnováze a všechny mohou být v souboru molekul určité sloučeniny zastoupeny, je zpravidla jeden z nich energeticky nejvýhodnější a výrazným způsobem určuje vlastnosti sloučeniny.

5.1. Konformace acyklických sloučenin

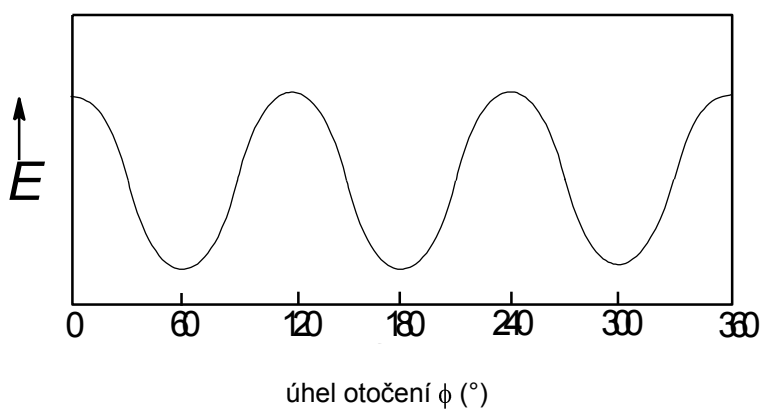
Kdysi převládal názor, že rotace kolem jednoduchých C-C vazeb alifatických systémů nebo kolem jiných jednoduchých vazeb, může být zcela volná. Jak se ukázalo, tento názor nebyl správný, přestože se s ním stále setkáváme i v učebnicích recentních. Zjistilo se, že ve skutečnosti dochází k určité zábraně rotace, avšak rotační izomery není možno izolovat. Jsou ovšem vzácné výjimky v případě, že zábrana je tak velká, že znemožňuje vzájemnou přeměnu rotačních izomerů a za jistých podmínek je možné tyto izomery izolovat.

Nejjednodušší molekulou u které lze uvažovat o **volné rotaci** kolem jednoduché C-C vazby je **ethan**. Při vzájemné rotaci obou methylových skupin se vodíky methylů dostávají střídavě do **polohy zákrytové** (souhlasné) a do **polohy nezákrytové** (nesouhlasné, střídavé).



Obrázek: Zákrytová a nezákrytová konformace molekuly ethanu vyjádřena prostorovými konformačními vzorci a kuličkovými modely.

Také v tomto případě bylo zjištěno, že při rotaci musí tato jednoduchá molekula překonávat energetickou bariéru v hodnotě cca $11,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Potenciální energie molekuly se mění v závislosti na úhlu rotace. Uvedený fakt je vyjádřen následující energetickou závislostí.



Obrázek: Energetický diagram. Rotační bariéry kolem středu C-C vazby v ethanu.

Energetické diagramy konformerů molekul ethanu a propanu jsou velmi jednoduché a jsou si velmi podobné. Rovněž hodnoty energetických bariér jsou velmi blízké, $12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ u ethanu a $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ u propanu. Dochází zde pouze k interakci dvou vodíkových atomů u ethanu a vodíkového atomu s methylovou skupinou u propanu.

Klasickým příkladem pro objasnění **konformace** u acyklických sloučenin je molekula butanu, přesněji ***n*-butanu**. V průběhu rotace obou polovin molekuly kolem vazby C2-C3 projde molekula nekonečným množstvím konformací, které se od sebe liší vzájemnou polohou methylové skupiny a dvou atomů vodíků na uhlících C2 a C3. Obvykle se všímá jen čtyřech energeticky význam-

ných konformací, které jsou svým způsobem od ostatních konformací odlišeny. Tyto čtyři hraniční konformace s extrémními hodnotami potenciální energie je možné znázornit jednak prostorovými vzorci, ale také Newmanovými projekčními vzorci.

Potenciální energie molekuly butanu je pak ovlivněna příspěvky, které vyplývají ze vzájemného odpuzování a přitahování atomů nespojených přímými vazbami.

Newmanova projekce je vhodnou metodou pro zkoumání konformace nejen u jednoduchých sloučenin typu ethanu nebo butanu, ale je ji možné aplikovat i u složitějších molekul.

Nevýhodou je, že takto můžeme pozorovat pouze jednu vazbu kde konformery předpokládáme. Na druhé straně je možné provést i kombinace více vazeb v Newmanově projekci.

Při **Newmanově projekci** se na model molekuly díváme ve směru jednoduché vazby, takže se uhlíky v obou tetraedrech překrývají; označí se kruhem. Vazby vycházející ze středu kruhu patří přednímu atomu, vazby vycházející z obvodu pak patří zadnímu atomu. Při zákrytových konformerech se na molekulu nahlíží pod určitým malým úhlem, aby nedošlo při projekci do roviny ke splynutí obou.

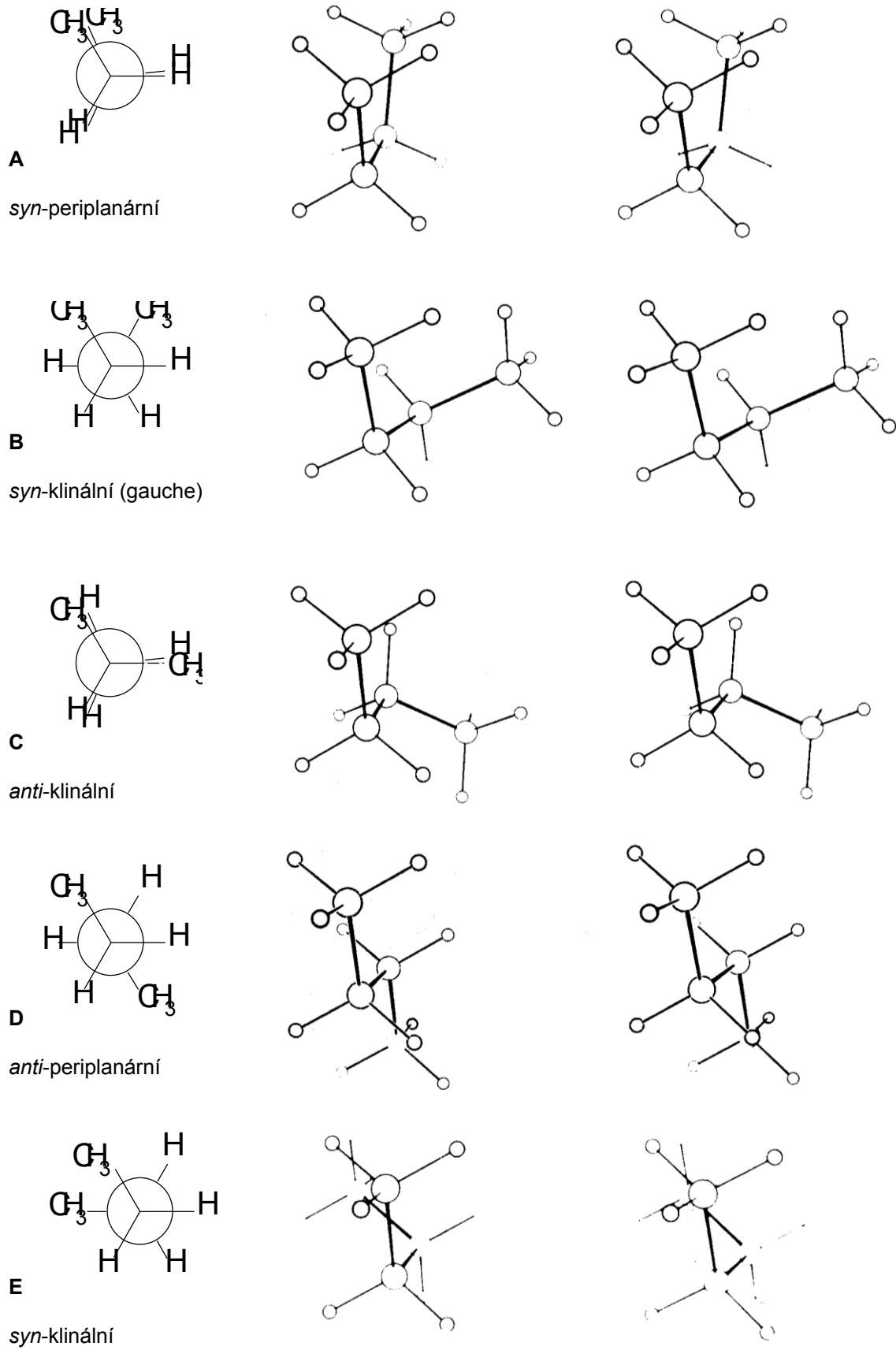


Obrázek: Zákrytová a nezákrytová konformace molekul ethanu znázorněná Newmanovými projekčními vzorci.

Jak bylo uvedeno dříve má molekula v každém konformeru různou potenciální energii. Energetickou výhodnost či nevýhodnost postavení substituentů určuje odpuzování nebo přitahování v molekule, které nejsou vzájemně spojeny vazbami, tzn. jedná se o nevazebné interakce. Tyto interakce udržují vyšší energetický stav molekuly (Pitzerovo napětí) a jsou původci energetických bariér, které můžeme graficky zobrazit jako závislost obsahu energie na úhlu otáčení.

Při vzájemném otočení o 180° vzniknou na křivce potenciální energie čtyři hraniční hodnoty, kterým odpovídají **čtyři významné konformace A, B(E), C a D** (v již/dále uvedeném typickém příkladu **n-butanu**), ve kterých methylové skupiny zauímají následující vzájemné polohy:

1. polohu D, kde jsou všechny substituenty na C2 orientovány proti mezerám mezi substituenty na C3 a naopak, takže všechny substituenty jsou od sebe maximálně vzdáleny a ovlivňují se co nejméně. Kromě toho jsou oba nejobjemnější substituenty, methylové skupiny, od sebe odvráceny a nemohou se vzájemně vůbec ovlivňovat. Molekula se nachází v minimu potenciální energie. Tato konformace se označuje jako **anti-periplanární**, česky protilehlá.



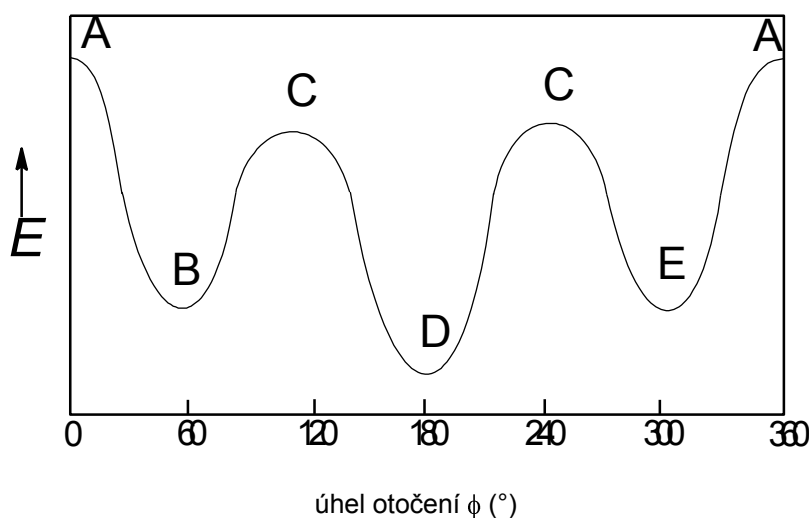
Obrázek: Newmanova projekce a stereonákresy čtyř energeticky významných konformací butanu.

2. polohu C, otočením valence o 60° se valence vedoucí k jednotlivým substituentům na C2 dostávají do koplanarity s valencemi vycházejícími z uhlíku C3. Dvojice příslušných substituentů se tím dostávají do větší blízkosti a dochází mezi nimi k odpudivé interakci, a to jedné mezi dvěma atomy vodíků a dvěma mezi atomem vodíku a methylovou skupinou. Důsledkem toho je značný vzrůst potenciální energie molekuly, maximum C v diagramu. Tato konformace se označuje jako **anti-klinální**, částečně zacloněná.

3. polohu B(E), následným otočením o 60° zmizí většina interakcí daných koplanaritou valencí. Jen obě methylové skupiny situované ve valencích s úhlem 60° jsou již blízko sebe, takže se mezi nimi projevuje zřetelná interakce, energetické minimum u B a E. Konformace se označuje jako **syn-klinální**, zešikmená. Tato poloha bývá označována také jako **gauche** (čti goš).

4. polohu A, dalším otočením o 60° (celkem již o 180°), v níž jsou opět tři páry koplanárních valencí a nadto obě methylové skupiny leží přímo proti sobě, takže se stávají příčinou výrazné nevazebné interakce a současně zvýšení potenciální energie na maximum A. Konformace se označuje jako **syn-periplanární**, souhlasná, zacloněná.

Pouze minima na energetické křivce mohou představovat samostatně realizovatelné stavy, tím stabilnější, čím menší je příspěvek potenciální energie.

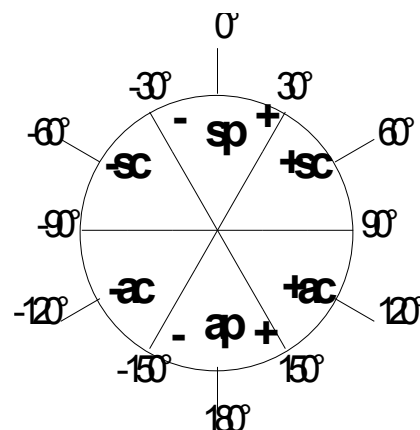


Obrázek: Energetický diagram konformačního chování butanu.

Rotační bariéry mezi jednotlivými extrémními polohami jsou následující: mezi **A** a **D** $21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mezi **A** a **C** $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, mezi **B(E)** a **C** $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

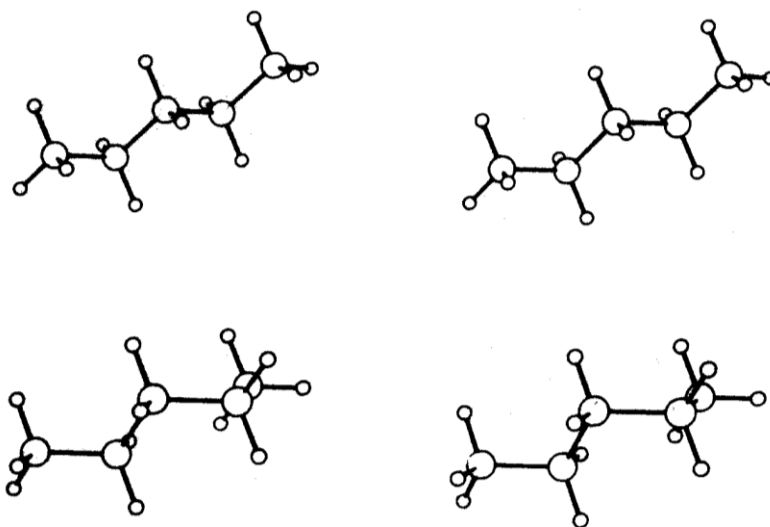
Úhel ϕ se nedá v mnohých případech určit přesně, především u objemnějších substituentů X a Y na uhlících C1 a C2. Proto byl navržen přibližný popis vzájemné polohy dvou substituentů. Kruh rozdělený do šesti sextantů vyjadřuje torzní úhel, resp. jeho pootočení k dosažení následující extrémní konformace; úhel ϕ ve směru hodinových ručiček označili (+), proti směru hodinových ručiček (-), a konformery označili jak je uvedeno v následující tabulce.

$0^\circ \pm 30^\circ$	\pm syn-periplanární	(\pm sp)
$60^\circ \pm 30^\circ$	+syn-klinální	(+sc)
$120^\circ \pm 30^\circ$	+anti-klinální	(+ac)
$180^\circ \pm 30^\circ$	\pm anti-periplanární	(\pm ap)
$-120^\circ \pm 30^\circ$	-anti-klinální	(-ac)
$-60^\circ \pm 30^\circ$	-syn-klinální	(-sc)



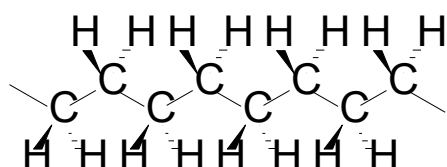
Anti-periplanární konformace nemusí být vždy energeticky nejvýhodnější. V některých případech bývá poloha synklinální převládající, především v těch, je-li možná tvorba vodíkových vazeb.

Oblast stereochemie, která se zabývá studiem fyzikálních a chemických vlastností látek z hlediska jejich konformace se nazývá **konformační analýza**. Úkoly konformační analýzy nejsou vůbec jednoduché, jak by se snad zdálo z předcházejících příkladů. S růstem uhlíkatého řetězce je konformační rozbor složitějším a složitějším. Jak je konformační analýza složitá a jak je obtížné stanovit konformace i u tak jednoduchého uhlovodíku jakým je pentan dokazují následující obrázky. Jsou na nich zobrazeny dvě konformace pentanu v stereonákresu, *anti-anti*-periplanární jako nejstabilnější konformace pentanu a *anti-syn*-periplanární konformace, která je stabilní méně.



Obrázek: *anti-anti*-Periplanární (nahore) a *anti-syn*-periplanární (dole) konformace pentanu.

Aplikací uvedené konformační úvahy na vyšší alkany vyvodíme závěr, že u nerozvětvených uhlovodíků je energeticky nejpriznivější (má nejnižší potenciální energii) taková konformace, v nichž budou všechny uhlíky jednoduchých vazeb vykazovat *anti*-konformaci. Takovou konformaci označujeme jako **cik-cak**. Je zřejmé, že se jedná o konformaci nejstabilnější.

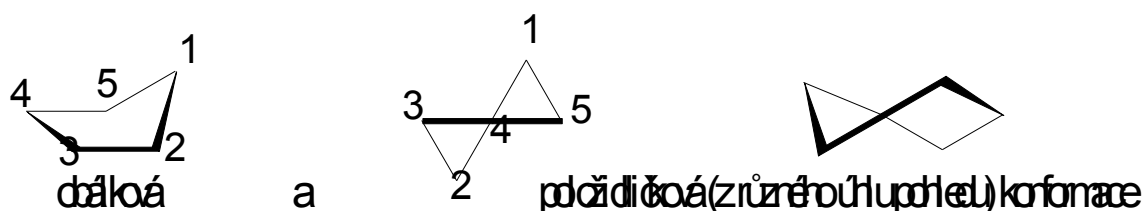


Obrázek: Cik-cak konformace nerozvětveného alkanu.

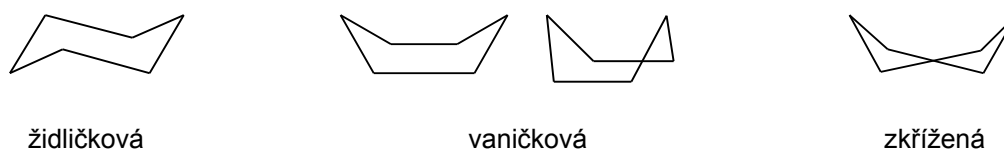
5.2. Konformace cyklických sloučenin

Kruhovým uzavřením řetězce se zmenší pohybové možnosti molekuly. Je omezena volná otáčivost kolem vazeb spojujících jednotlivé atomy v kruhu. Zvláště snadno se uzavírá kruh pětičlenný a šestičlenný.

V **pětičlenném kruhu** jsou valenční úhly sice jen nepatrně deformovány, ale přítomnost všech vazeb v syn-periplanárním uspořádání je příčinou značného tzv. Pitzerova pnutí. Molekula je odstraňuje tak, že vytváří dvě stabilní konformace, kde v první jsou čtyři atomy uhlíku v jedné rovině a pátý je z ní nepatrně vychýlen. Připomíná pootvřenou obálku a označuje se C_s (**obáلكová forma**), druhá forma je zkřížená, jeden atom uhlíku je vykloněn nad rovinu, nesousední uhlík pod rovinu kruhu, značí se C_2 (**položidličková forma**). (C_s symetrie: má rovinu symetrie, která je kolmá k rovině čtyř atomů (2,3,4,5) a prochází atomem č. 1; C_2 symetrie: dvoučetná osa prochází atomem č. 4 a půlí rovinu mezi atomy 1 a 2.). Obě konformace je možné nejlépe prezentovat pomocí tyčinkových modelů. **Cyklopentan** vytváří **dvě stabilní konformace**, z nichž jedna připomíná pootvřenou obálku a označuje se jako **obáلكová konformace**. Druhá konformace se označuje jako **položidličková** (srovnej konformace cyklohexanu).



Obrázek: Obáلكová a položidličková konformace cyklopentanu.

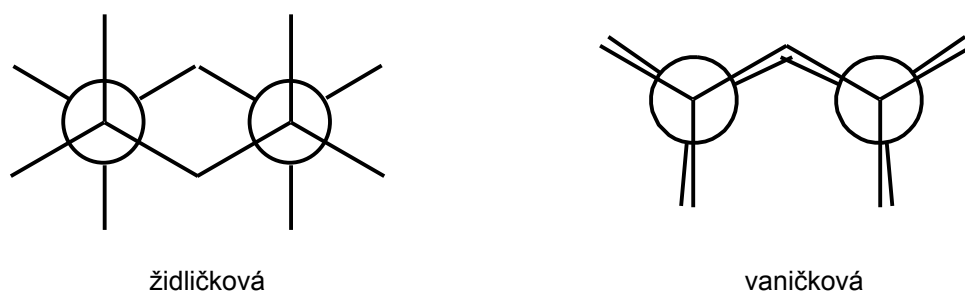


Obrázek: Židličková, vaničková a zkřížená konformace cyklohexanu.

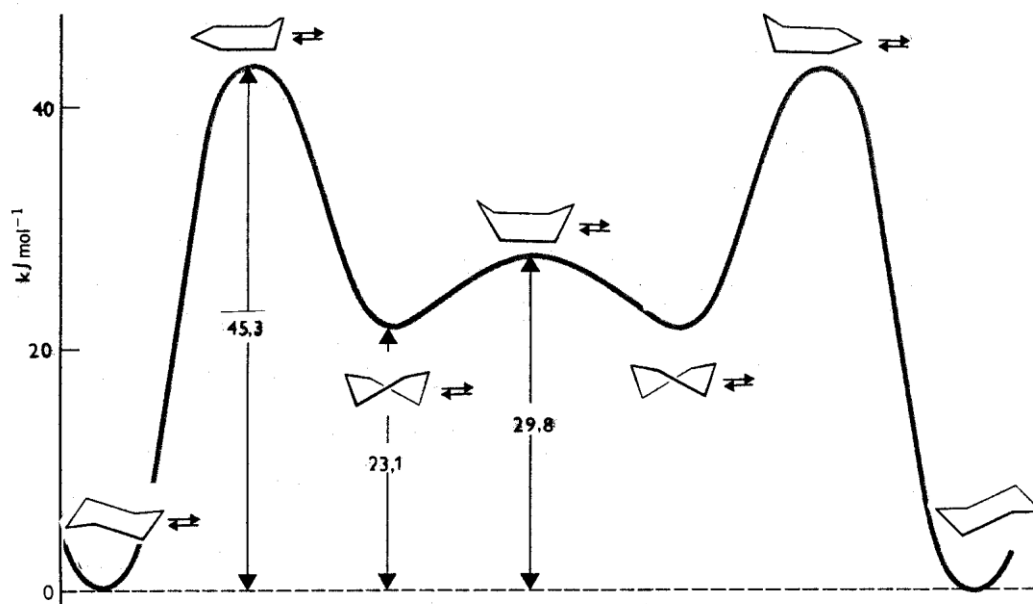
U **šestičlenného kruhu** se setkáváme s jistou pohyblivostí. Již koncem minulého století H. Sachse (1890) odvodil, že je možno zkonstruovat dvě formy cyklohexanu, které dnes nazýváme

židličkovou konformací a **vaničkovou** konformací. U obou forem se nesetkáváme s žádným napětím, které by vyplývalo z deformace valenčních úhlů. Vedle těchto dvou konformerů uvažujeme ještě třetí konformer, **twistovou** (zkříženou) formu cyklohexanu.

Uhlíkové atomy židličkové formy se nacházejí ve dvou rovnoběžných rovinách a to atomy 1,3,5 v horní rovině, atomy 2,4,6 ve spodní rovině. Vzdálenost rovin je asi 0,05 nm. V tomto uspořádání nejen, že neexistuje úhlové napětí, ale neexistují v něm ani interakce vazeb C-H, poněvadž se všechny atomy nacházejí v konformaci *anti*-periplanární. Ani vaničková forma nemá úhlové napětí, ale existuje tu nevazebná odpudivá interakce atomů způsobená *syn*-periplanárním uspořádáním. Vzhledem k těmto interakcím je vaničková forma méně stálá, má o $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vyšší vnitřní energii než forma židličková.



Obrázek: Newmanova projekce židličkové formy (*anti*-periplanární konformace) a vaničkové formy (*syn*-periplanární konformace).



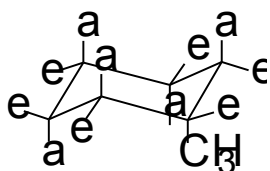
Obrázek: Relativní energie konformací cyklohexanu. Maxima dosahují energie položidličkové konformace. 99 % molekul cyklohexanu je v daném časovém snímku v židličkové konformaci.

U pootočené formy vaničkové, twistové formy, jsou nevazebné interakce menší než u formy vaničkové, což se projevuje o $5,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nižší energií než má forma vaničková. Energetický

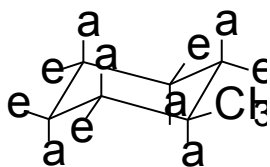
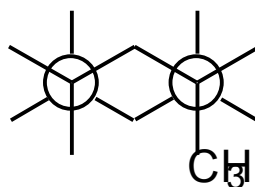
rozdíl mezi židličkovou a vaničkovou konformací je dán pouze Pitzerovým napětím. Rozdíl energií $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ není dost velký, aby umožnil izolaci jednotlivých konformačních izomerů jako chemických individuů. Rozdíl potenciální energií však postačí k tomu, aby za normálních podmínek měla převážná část molekul cyklohexanu a jeho jednoduchých derivátů energeticky výhodnější židličkovou formu. Židličkovou formu není možno přeměnit na formu vaničkovou bez přechodné deformace valenčních úhlů a proto je třeba na přeměnu židličkové formy na vaničkovou dodat až dvojnásobek energie než je rozdíl energií obou těchto konformerů. Energetická bariéra oddělující obě formy je $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Představíme-li si molekulu cyklohexanu v židličkové formě, vidíme, že vždy tři a tři nesousedící uhlíkové atomy leží ve dvou rovnoběžných rovinách. Vazby, které z nich vycházejí jsou dvojího druhu:

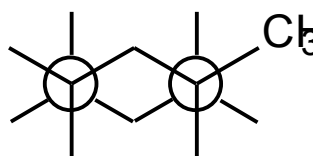
Jedny, **axiální** směřují kolmo k rovinám určeným nesousedícími atomy, druhé **ekvatoriální** se od těchto rovin jen málo odchyľují asi jen o 20° střídavě pod a nad rovinu. Pro každý monosubstituovaný derivát jsou možné dvě židličkové konformace, jedna se substituentem v ekvatoriální poloze (e), druhá se substituentem v poloze axiální (a). Jednoduchý konformační rozbor u methylcyklohexanu prokázal, že energeticky výhodnější je konformační izomer se substituentem v ekvatoriální poloze. Axiální konformer methylcyklohexanu v židličkové formě má o $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ vyšší energii než jeho stálejší ekvatoriální konformer. Závislost potenciální energie methylcyklohexanu na konformaci znázorňuje následující energetický diagram. Za normální teploty jsou oba konformery přítomny v rychle se ustavující rovnováze asi 95 % molekul existuje v ekvatoriální formě a zbývajících 5 % molekul existuje v axiální konformaci. Rychlost přeměny při 25°C je asi 10^5 molekul za sekundu, při teplotě -75°C jen asi 10 molekul za sekundu a při teplotě -150°C 10^{-16} molekul za sekundu, jak to vyplývá ze spektrálního měření.



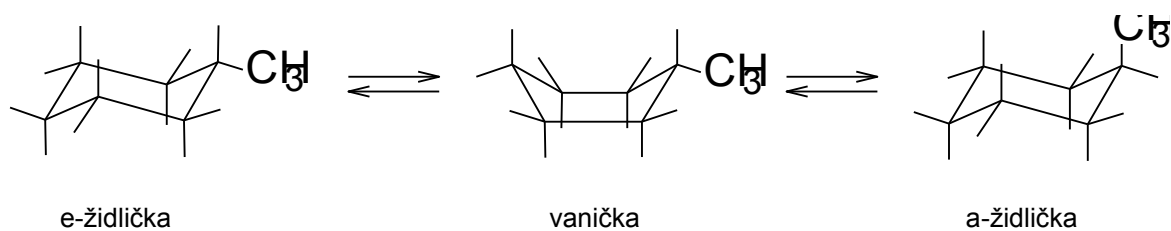
(a)-methylcyklohexan



(e)-methylcyklohexan



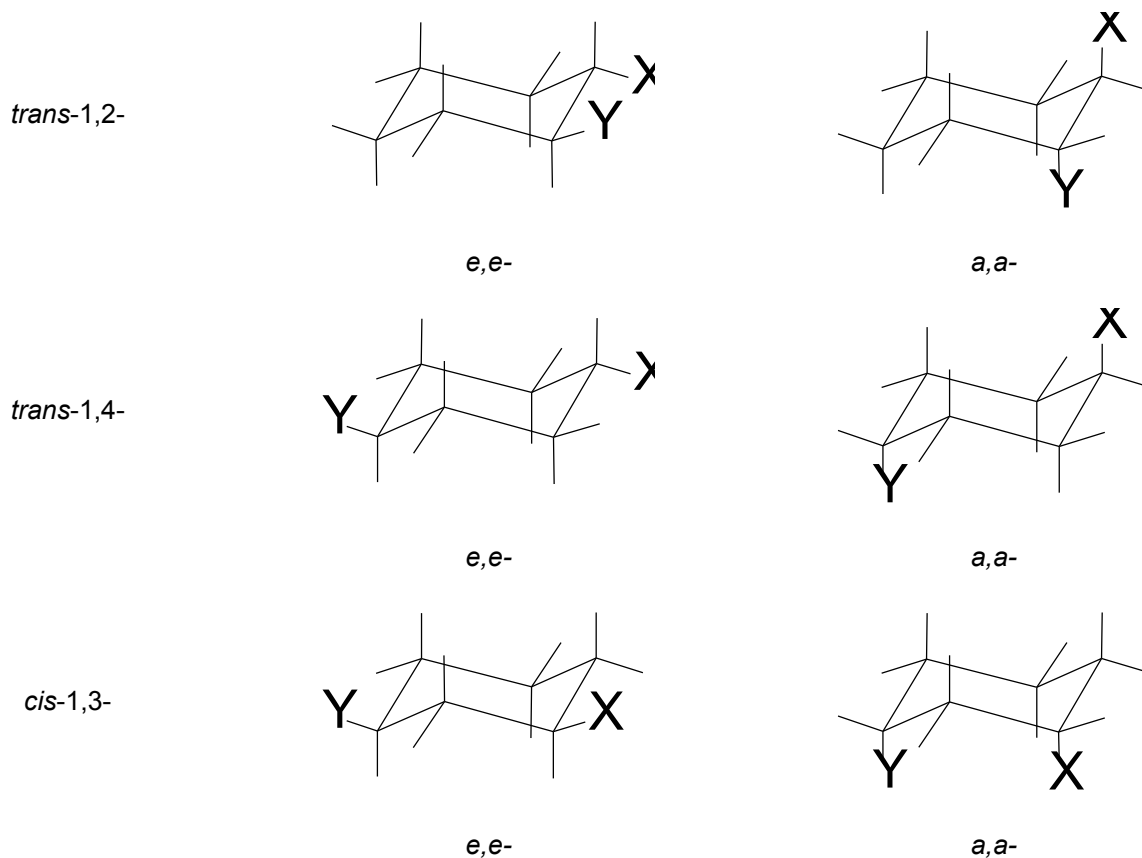
Obrázek: Axiální a ekvatoriální polohy a-methylcyklohexanu a e-methylcyklohexanu doplněné příslušnou Newmanovou projekcí.

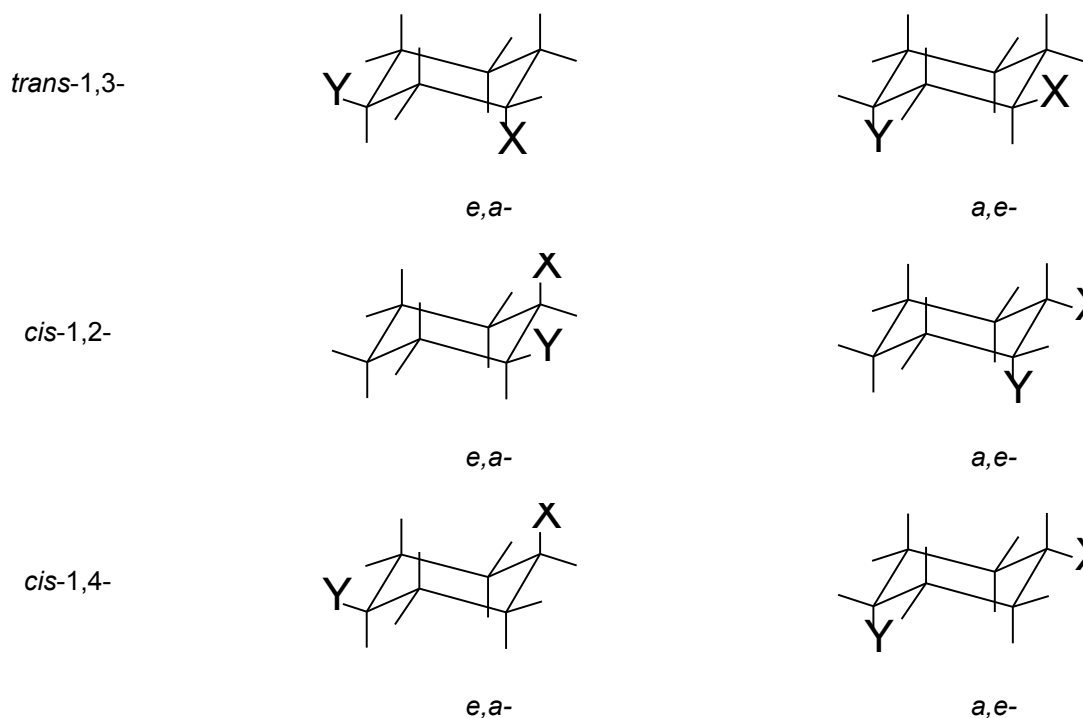


Obrázek: Změna *e*-konformeru cyklohexanu na *a*-konformer via vaničkové konformace.

Energie *e*-formy methylcyklohexanu je o $7,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ nižší než u *a*-formy. Při zvětšujícím se objemu substituentu je tento rozdíl ještě výraznější, např. *tert*-butylcyklohexanu je energetický rozdíl mezi *e*- a *a*-formou již $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Proto za normálních podmínek je většina molekul v konformaci se substituentem ekvatoriálním. U derivátů s více substituenty rozdíl mezi ekvatoriálním a axiálním substituentem není jen v jejich termodynamické stabilitě, ale i v jejich sterické přístupnosti. Substituent v axiální poloze je značně stericky stíněn, jednak celým cyklohexanovým kruhem, jednak substituenty na zbývajících axiálních valencích směřujících na stejnou stranu molekuly. U disubstituovaných derivátů cyklohexanu, kde geometrická izomerie vede ke vzniku izomerů *cis*-a *trans*-, se počet konformačních izomerů zvyšuje na dvojnásobek. Z následujících vzorců vyplývá, že pouze izomery *trans*-1,2, *trans*-1,4 a *cis*-1,3 mohou mít oba substituenty v ekvatoriálních polohách nebo oba substituenty v polohách axiálních.





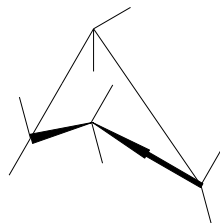
Obrázek: Možnosti izomerie u disubstituovaných cyklohexanů.

Trojice zbývajících izomerů nutně musí mít vždy jeden substituent v poloze ekvatoriální a druhý v poloze axiální. Konformační izomery se opět liší obsahem potenciální energie, která vyplývá z interakcí vzájemně nevázaných atomů. Obecně možně za nejstabilnější považovat izomery, kde jsou oba substituenty v ekvatoriální poloze. Méně stabilní jsou substituenty s jedním substituentem a druhým substituentem v axiální poloze. Nejméně stabilní jsou pak izomery s oběma substituenty v axiální poloze. Substituent s větším efektivním sterickým objemem zaujímá obvykle ekvatoriální polohu a méně objemná skupina je nucena setrvávat v axiální poloze. Skupina *terc*-butylová zaujímá v židličkovém konformeru vždy ekvatoriální polohu a tím zaručuje do značné míry stabilitu ostatních substituentů v molekule cyklohexanu.

5.3. Konformace dalších jednoduchých kruhů

Z měření spalných teplot bylo zjištěno, že alicyklické sloučeniny jsou energeticky bohatší, než jim odpovídající řetězce acyklické. Toto zvýšení energie způsobuje: 1. **Pitzerovo (torzní) pnutí** způsobené nevázanými interakcemi atomů na nesousedních vazbách. 2. **Bayerovo (úhlové) pnutí**, které vzniká z deformace valenčních úhlů a uplatňuje se především u kruhů tříčlenných a čtyřčlenných. 3. **Transanulární nevázebná interakce**, vyvolaná vynucenou vzájemnou blízkostí protilehlých částí kruhu a projevuje se především u kruhů osmičlenných až jedenáctičlenných, to jest u středních kruhů. Malé kruhy tříčlenné a čtyřčlenné jsou rovinné útvary energeticky velmi bohaté. Hlavní přínos energie pochází z deformace valenčních úhlů. Normální valenční úhel uhlíku $109^{\circ}28'$ se zmenší u kruhu cyklopropanového asi o 24° , u kruhu cyklobutanového o 9° . V poslední

době bylo zjištěno, že i u cyklobutanového kruhu dochází k určité deformaci podél jedné z úhlopříček, čímž se pozměňuje nevýhodné *syn*-periplanární uspořádání kruhových valencí.



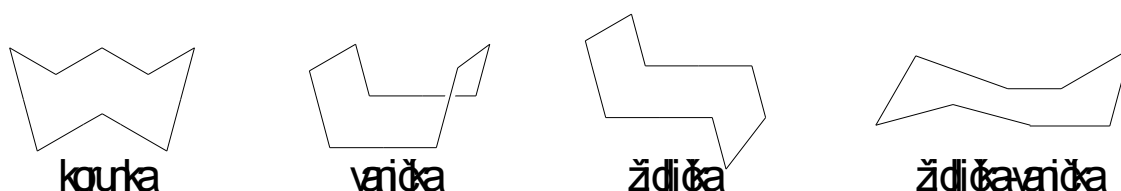
Obrázek: Prostorový vzorec cyklobutanu.

Kruh sedmičlenný připomíná kruh šestičlenný. Stabilní konformací je poněkud deformovaná židlička. Vaničková konformace se opět vyznačuje nižší stabilitou.



Obrázek: Židličková a vaničková konformace cykloheptanu.

V cyklooktanu ze čtyř konformerů je nejstabilnější židlička-vanička. Všechny energeticky významné konformery jsou uvedeny v následujícím obrázku.

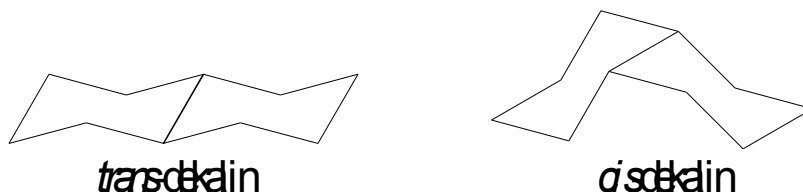


Obrázek: Konformery cyklooktanu.

Střední kruhy, osmičlenné až jedenáctičlenné jsou z hlediska konformace nejsložitějšími útvary. K interakcím Pitzerova typu přistupují zde interakce transanulární mezi protilehlými stranami kruhu. Kruhy s rostoucí velikostí se stále více podobají otevřeným řetězcům, kde kterýkoliv segment čtyř sousedních uhlíkových atomů se snaží dosáhnout *anti*-periplanární konformace. Kruhy větší než dvanáctičlenné mají řetězec již natolik pohyblivý, že mohou bez překážek zaujímat nejvhodnější konformace.

5.4. Konformace polycyklických sloučenin

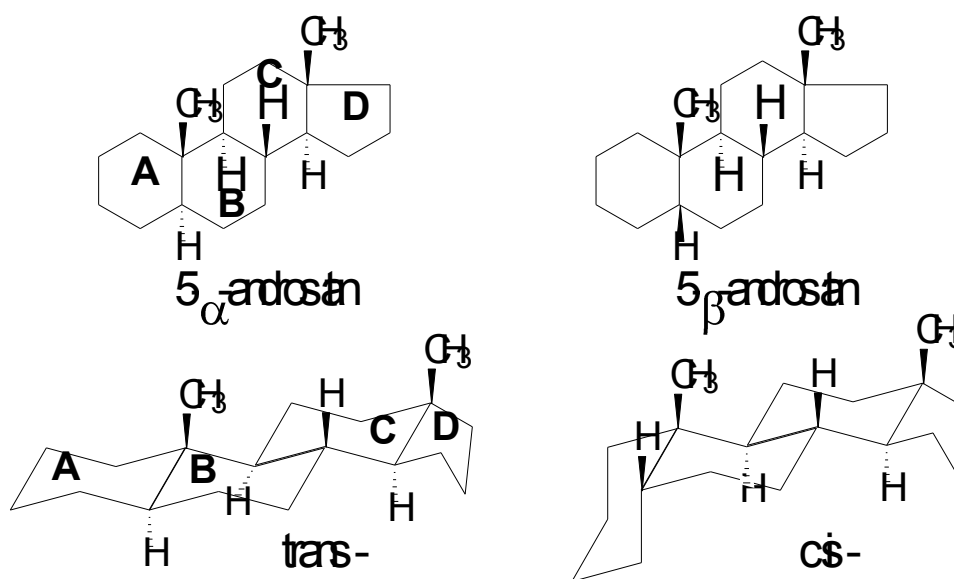
Platnost konformačních úvah u cyklohexanu můžeme rozšířit i na sloučeniny polycyklické, které obsahují více cyklohexanových kruhů. Obecně stářejší jsou útvary s cyklohexanovými kruhy v židličkové konformaci a s větším počtem ekvatoriálních vazeb na společných uhlících a zpravidla také s ekvatoriálně umístěnými substituenty. V případě dekalinu, bicyklo[4.4.0]dekanu, mohou být napojeny dva šestičlenné kruhy v *cis*- nebo *trans*- poloze.



Obrázek: Konformery dekalinu.

V *trans*-dekalinu je celkem šest *anti*-periplanárních uspořádání a 12 *syn*-klinálních forem, v *cis*-dekalinu jsou tři *anti*-periplanární uspořádání a 15 *syn*-klinálních. *cis*-Dekalin má vyšší potenciální energii o $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ než *trans*-dekalin.

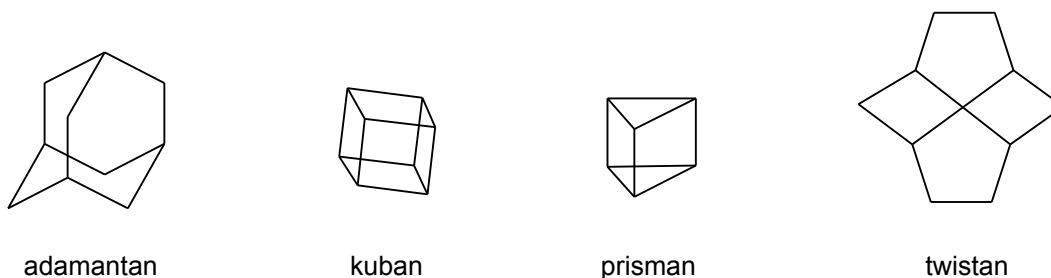
Cyklický systém steranových sloučenin založený na cyklopentanoperhydrofenantrenu může mít dvojí uspořádání. Kruhy A/B jsou buď spojeny *trans*-, nazývá se též 5α nebo jsou spojeny *cis*- nazývá se 5β nebo normální. Všechny ostatní kruhy jsou pak spojeny *trans*-.



Obrázek: Stereochemie androstanu.

I když vaničková forma cyklohexanového kruhu je prokazatelně méně stabilní než forma židličková, může se stát formou preferovanou ba dokonce jedine možnou u některých polycyklických sloučenin. Příkladem je uhlovdík twistan, tricyklo[4.4.0.0^{3,8}]dekan, v němž se musí všechny kruhy vyskytovat v konformaci vaničkové. Polohy všech atomů uhlíku jsou *syn*-

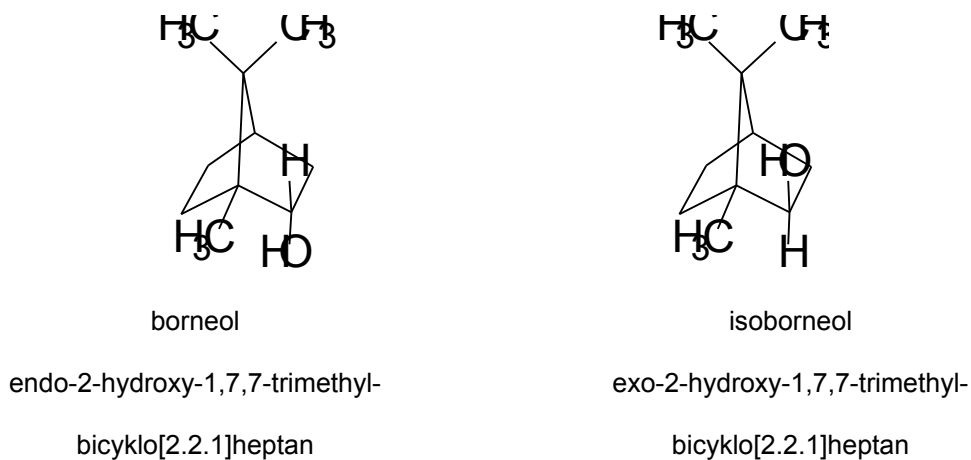
periplanární. Jiným podobným polycyklickým uhlovodíkem je adamantan, tricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan, který má symetrii blízkou diamantu. Všechny kruhy se tu vyskytují ve formě židličkové a polohy všech uhlíkových atomů jsou *anti*-periplanární.



Obrázek: Prostorové vzorce polycyklických systémů.

5.5. Izomerie u bicyklických systémů „můstkových“

Bicyklické systémy některých terpenů, které jsou tvořeny kombinacemi dvou kruhů pětičlenných (bornan), kruhu šestičlenného a čtyřčlenného (pinan), kruhu šestičlenného a tříčlenného (karan) a kruhu pětičlenného s tříčlenným (thujan) se vyznačuje dalším typem geometrické izomerie, *endo*- a *exo*-izomerie.

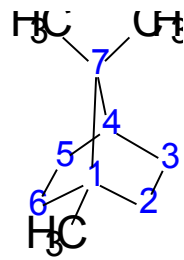


Obrázek: *Endo-exo*-izomerie.

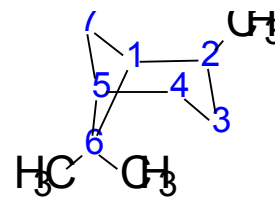
Obecné označení *exo*- a *endo*- izomerie se vztahuje na konfiguraci polycyklických systémů s můstky. Vzhledem k můstkovým atomům má označení *exo*- takový substituent, který je na stejné straně jako můstek, označení *endo*- pak ten substituent, který je na opačné straně.

Zastaralé způsoby psaní vzorců těchto bicyklických terpenů nedávají správnou představu o jejich reálné prostorové struktuře. Naproti tomu prostorové vzorce doprovázené vhodným modelem, ozřejmují nerovinný tvar molekuly a současně ukazují na možnost izomerie. Při psaní vzorců vyznačujeme uhlíkatý můstek vždy nad rovinou základního kruhu, a například bornan (1,7,7-tri-

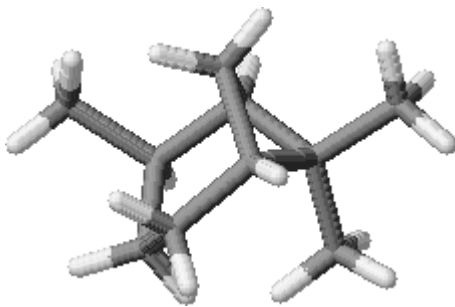
methylbicyklo[2.2.1]heptan) je možné psát jak je znázorněno na obrázku, podobně je znázorněn pinan (2,6,6-trimethylbicyklo[3.1.1]heptan).



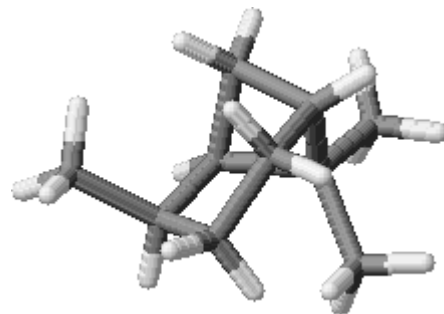
bornan



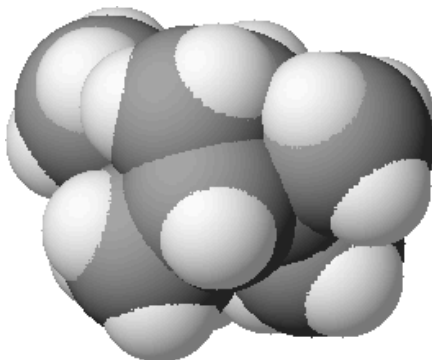
pinan



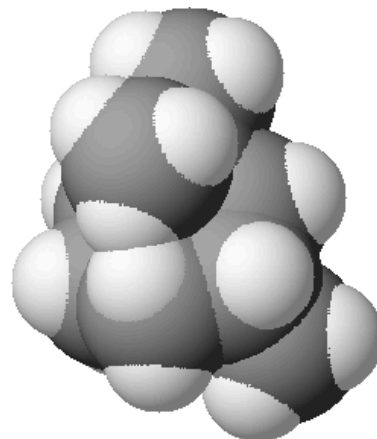
boran (tyčinkový model)



pinan (tyčinkový model)



boran (kalotový model)



pinan (kalotový model)

Obrázek: Možnosti znázorňování „můstkových“ bicyklických sloučenin.

4. Geometrická izomerie

4.1. *cis-trans*-izomerie na dvojně vazbě

Zařazeno do tématického celku o sloučeninách s násobnými vazbami – alkeny.

Znázorníme-li v jednoduché molekule s dvojnou vazbou elektronové orbitály π -vazby, je zřejmé, že takovou molekulu charakterizují dvě roviny. Jedna rovina prochází jádry všech atomů, tvořících jednoduchou molekulu a v ní leží všechny substituenty – koplanárnost molekuly. Druhá