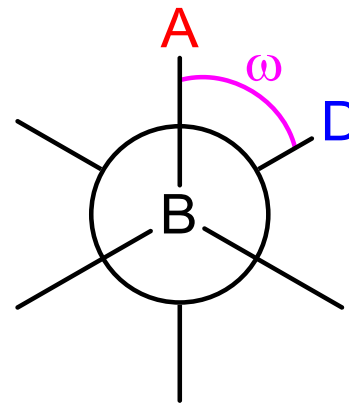
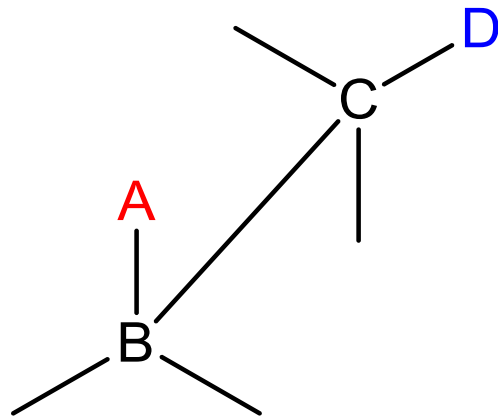


Konformační analýza

Konformace – jakékoliv prostorové uspořádání odvozené rotací kolem σ -vazby.

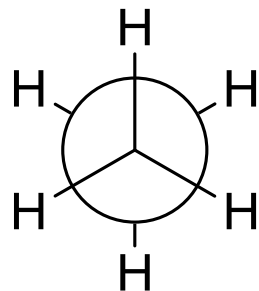
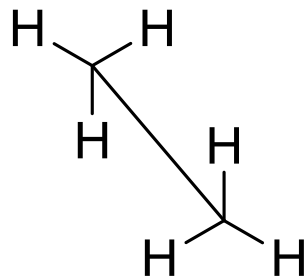
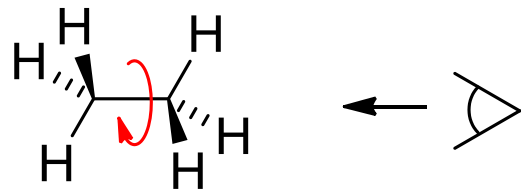
Dihedrální (torzní) úhel – úhel mezi rovinami ABC a BCD



Konformační analýza

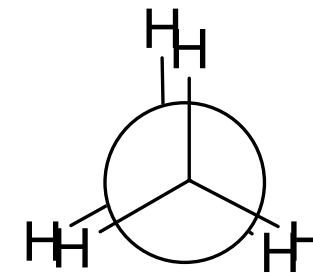
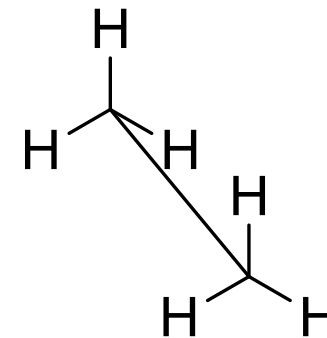
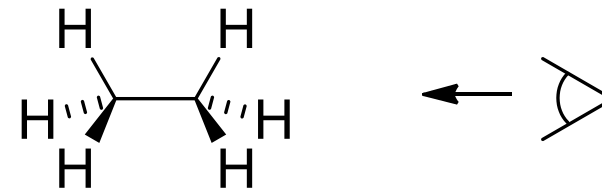
Ethan

střídává konformace



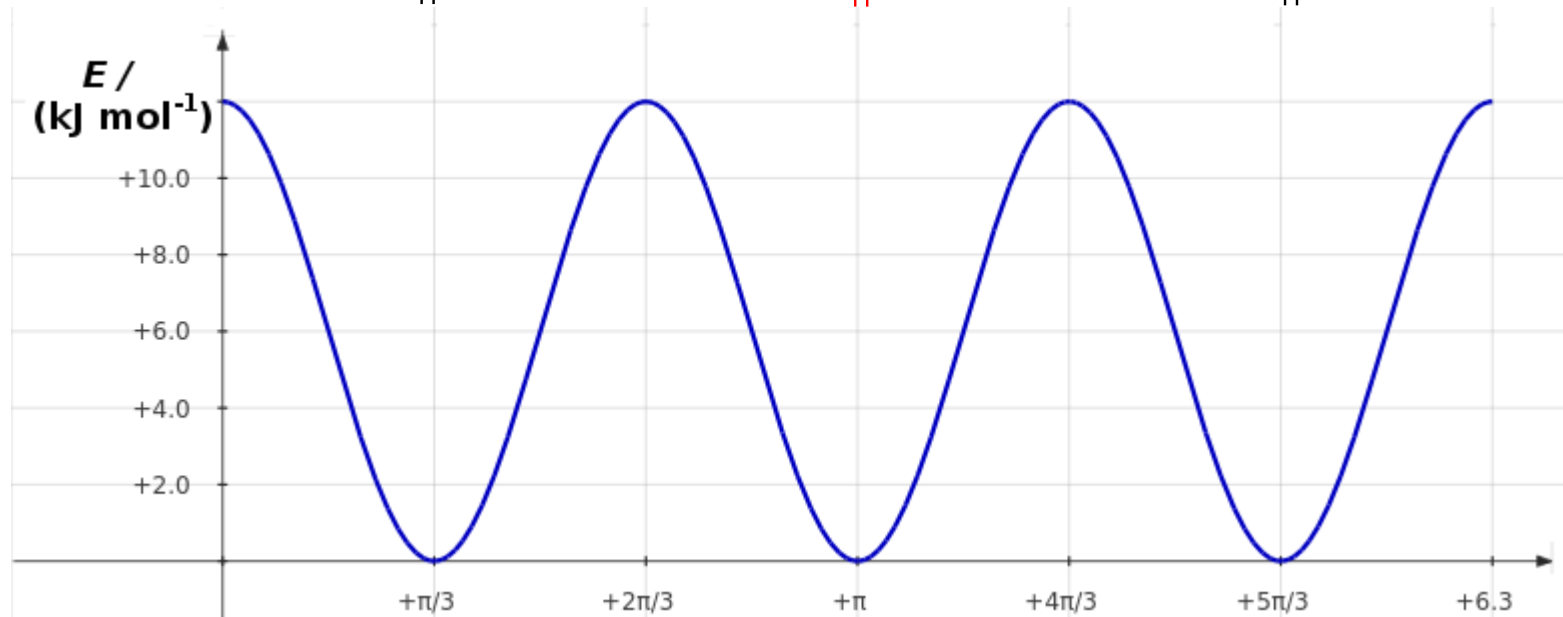
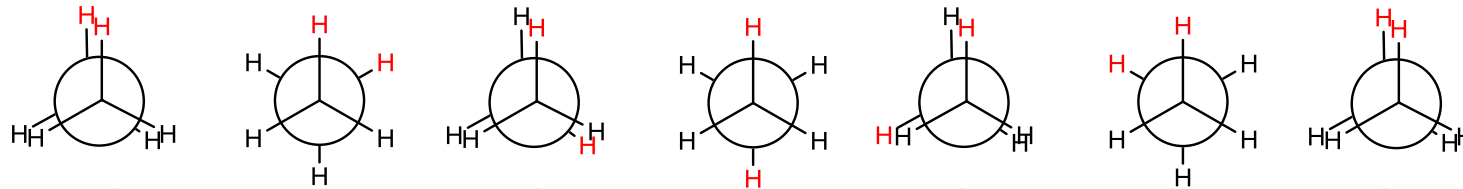
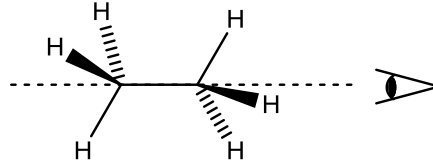
Newmanova
projekce

zákrytová konformace



Konformační analýza

Ethan



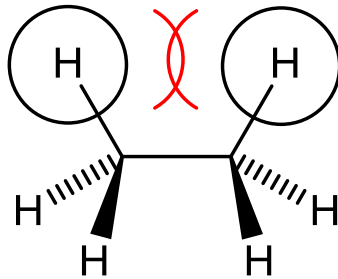
Konformer – lokální minimum



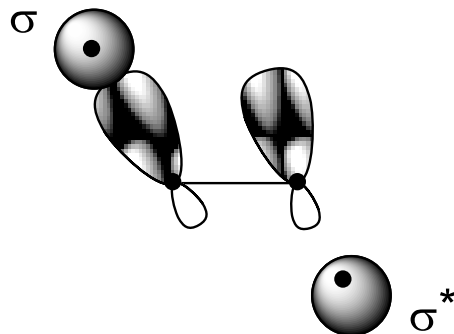
Konformační analýza

Původ bariery konformačního pohybu

Sterická repulze substituentů v zákrytové konformaci. U ethanu cca 10 % velikosti bariery.



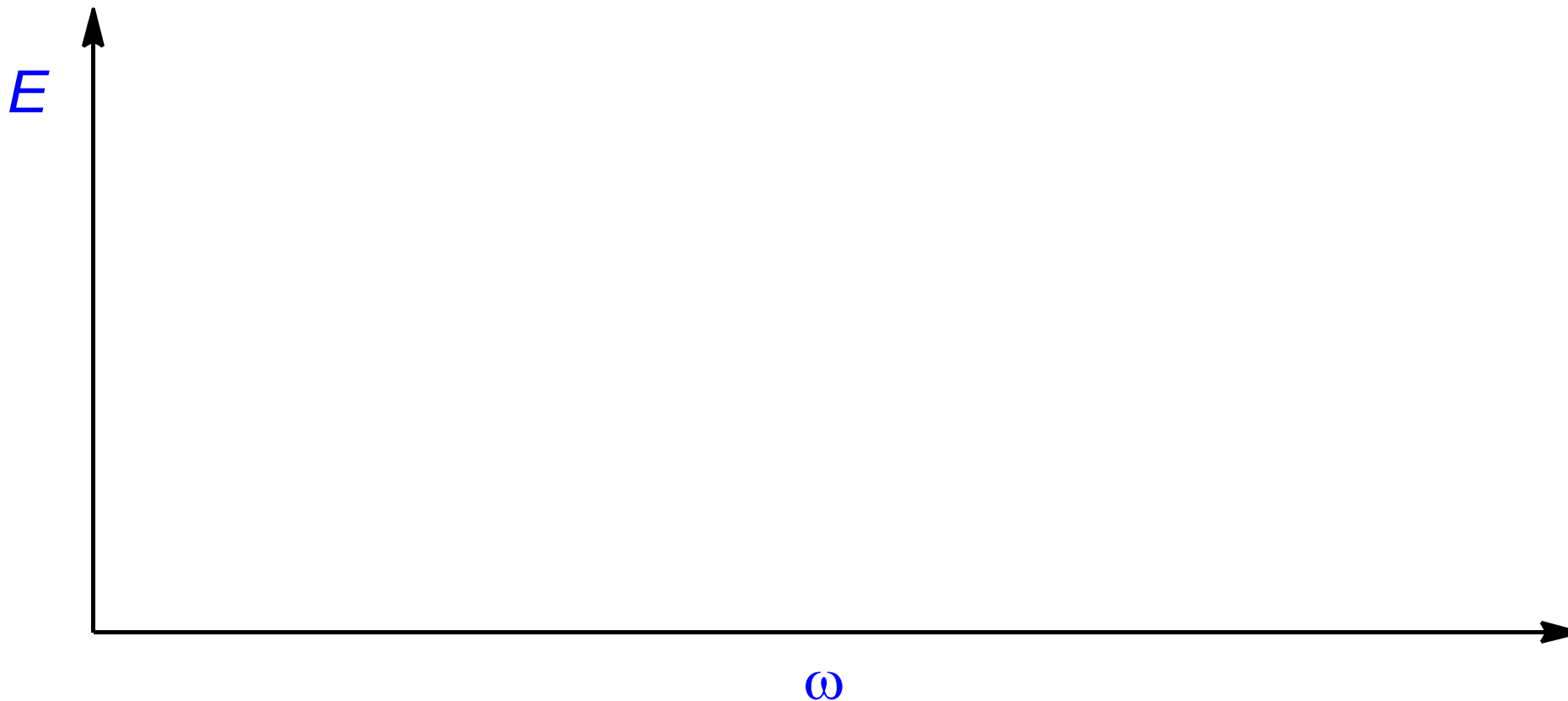
Interakce zaplněného orbitalu σ -vazby C–H s prázdným protivazebným σ^* -orbitalem ve střídavé konformaci. U ethanu cca 90 % velikosti bariery.



Konformační analýza

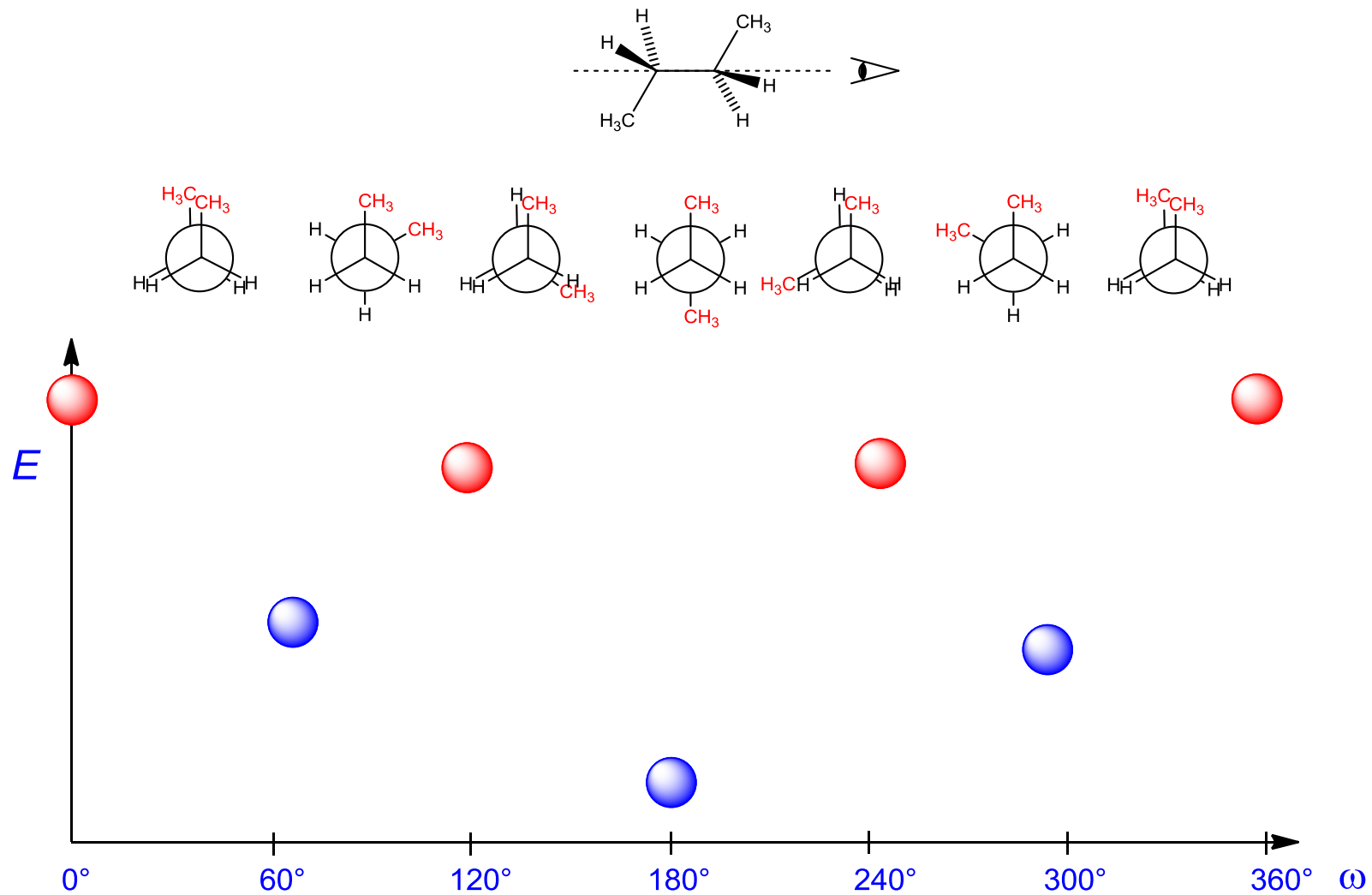
Příklad č. 1

Načrtněte závislost vnitřní energie molekuly na torzním úhlu při rotaci kolem vazby C_2-C_3 v molekule butanu.



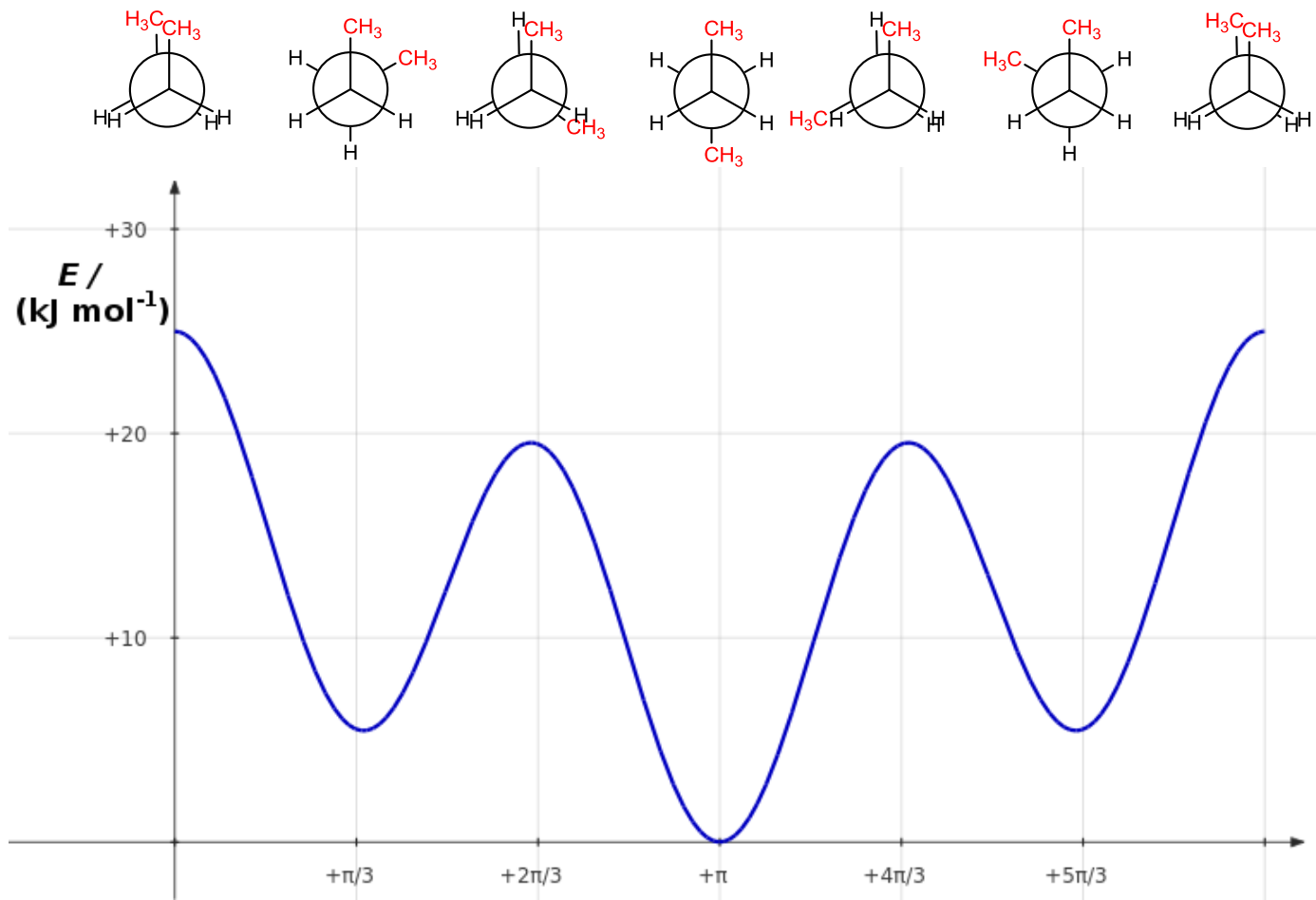
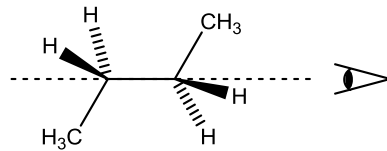
Příklad č. 1

Načrtněte závislost vnitřní energie molekuly na torzním úhlu při rotaci kolem vazby C_2-C_3 v molekule butanu.

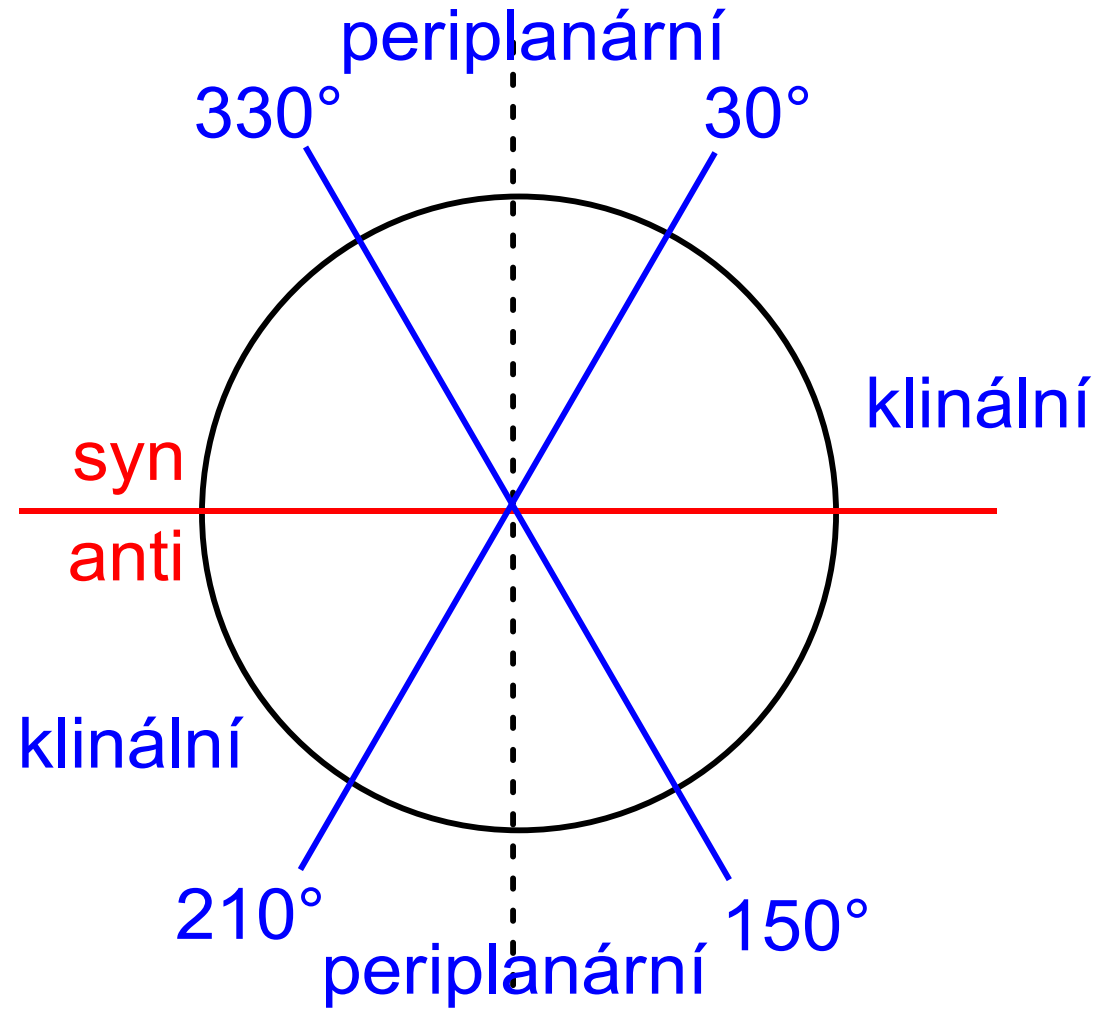


Příklad č. 1

Načrtněte závislost vnitřní energie molekuly na torzním úhlu při rotaci kolem vazby C2-C3 v molekule butanu.

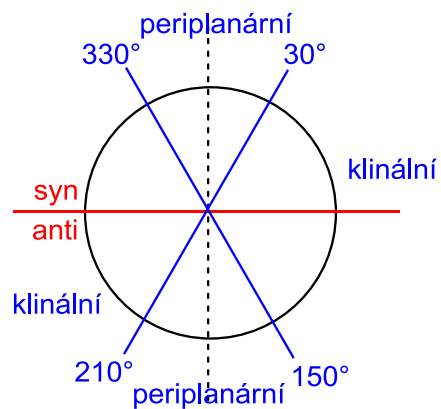
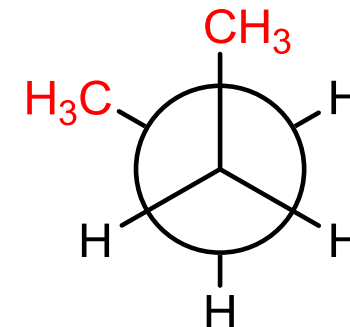
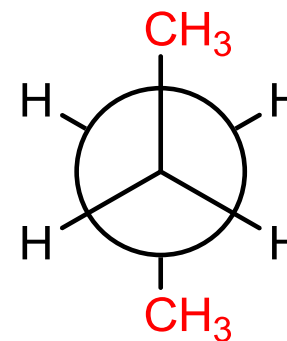
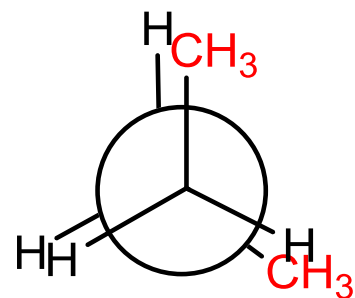
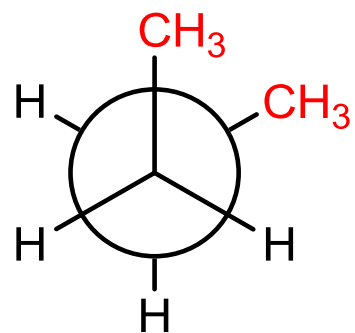
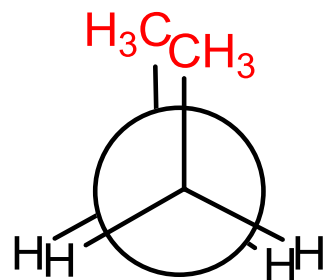


Označení orientace referenčních skupin v konformacích



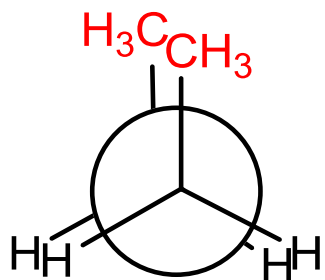
Příklad č. 2

Nazvěte následující konformace butanu

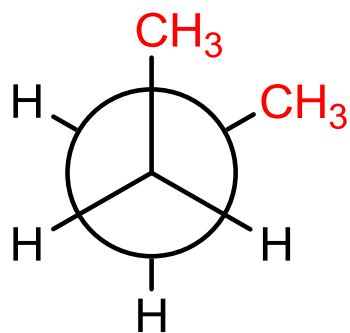


Příklad č. 2

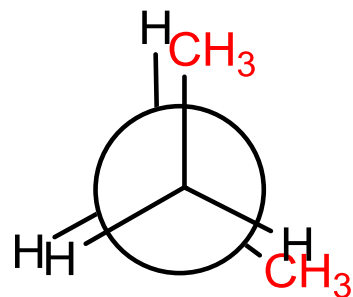
Nazvěte následující konformace butanu



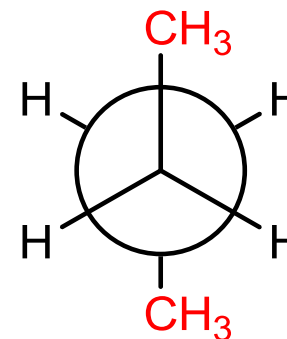
Synperiplanární
konformace



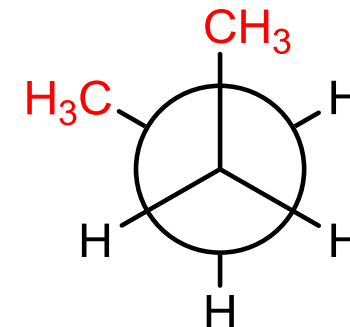
synklinální
konformace
(konformer)
také gauche



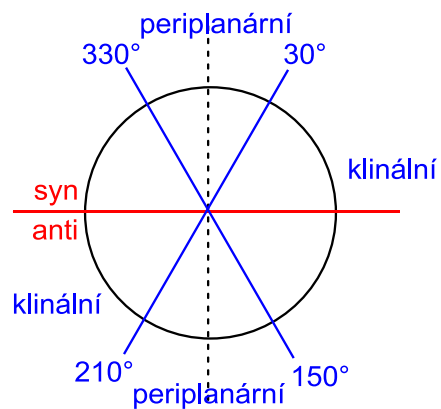
antiklinální
konformace



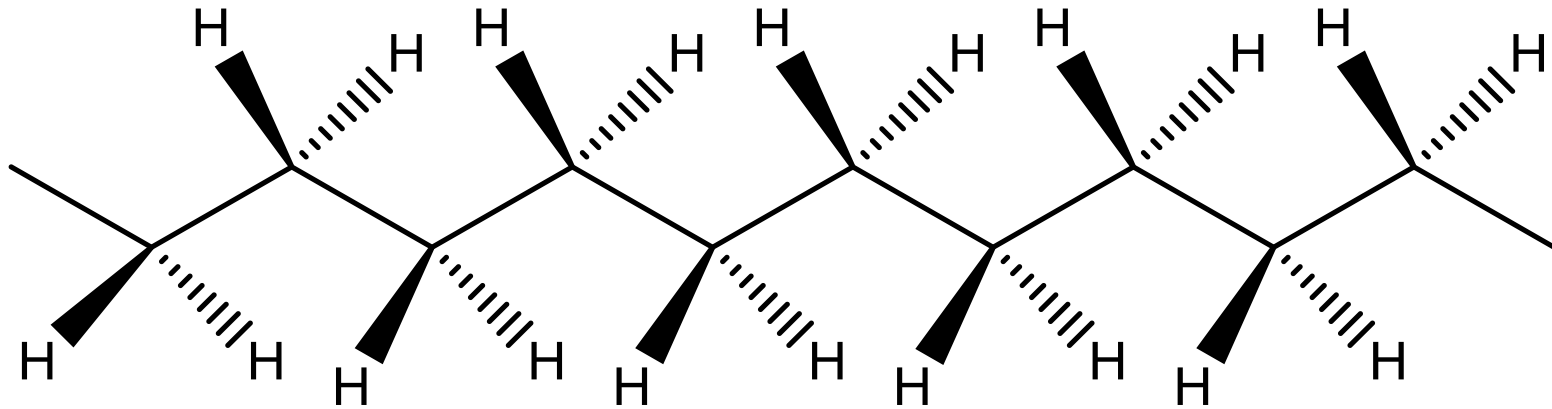
antiperiplanární
konformace
(konformer)



synklinální
konformace
(konformer)



Nejstabilnější konformace dlouhých n -alkanů

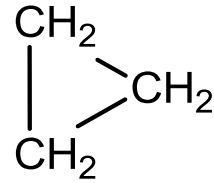
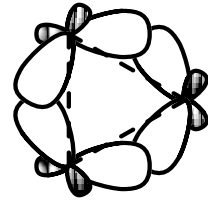


Antiperiplanární uspořádání

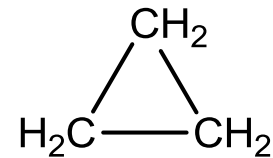
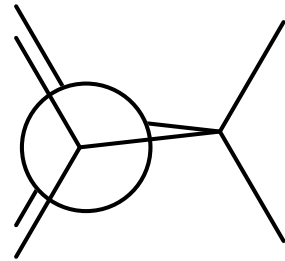


Zdroje vnitřního napětí v cykloalkanech

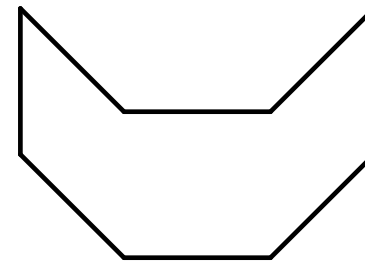
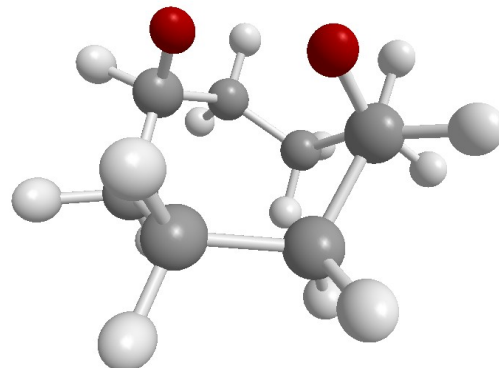
Úhlové pnutí - nesoulad vnitřního úhlu n-úhelníku a vazebných úhlů



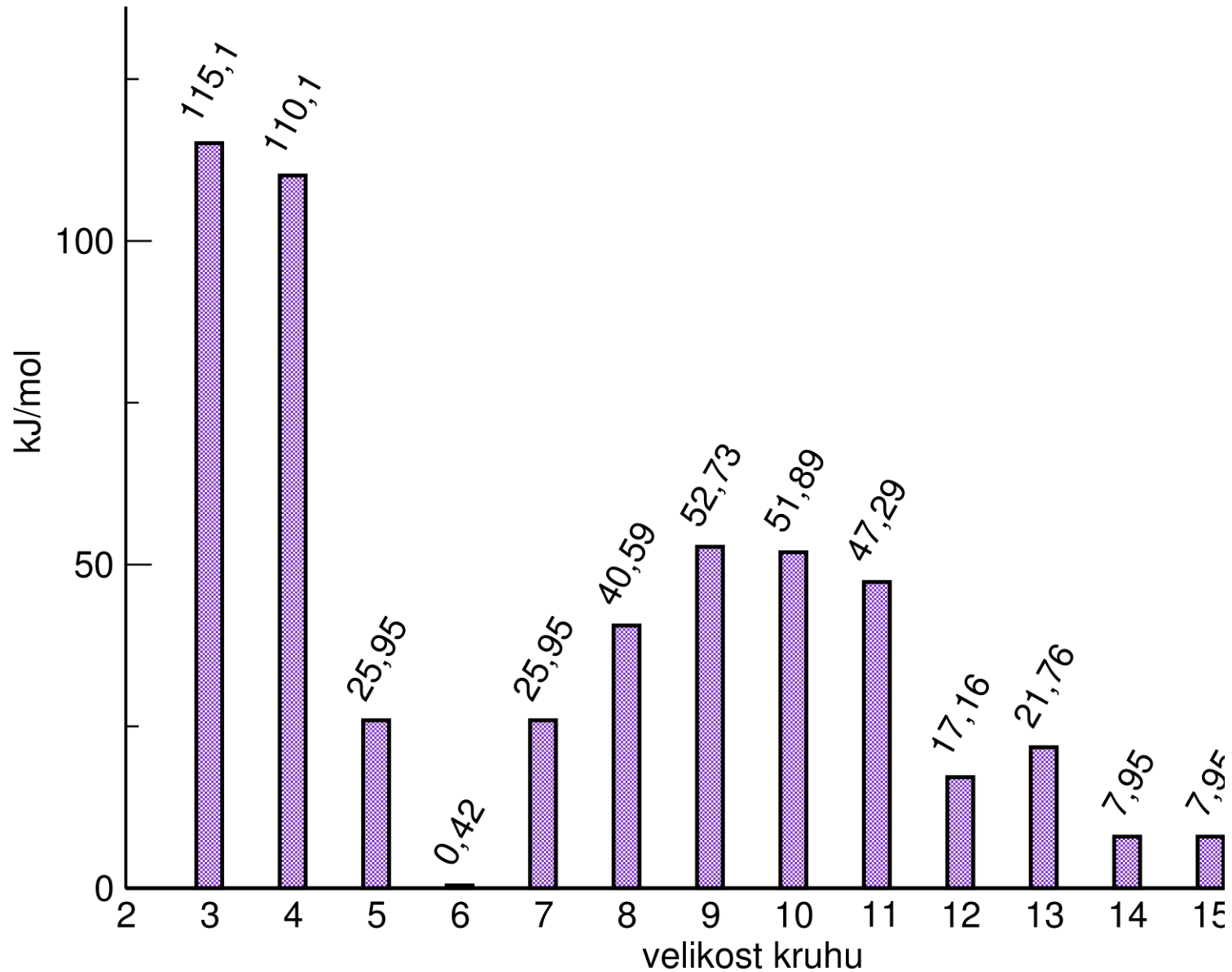
Torzní pnutí



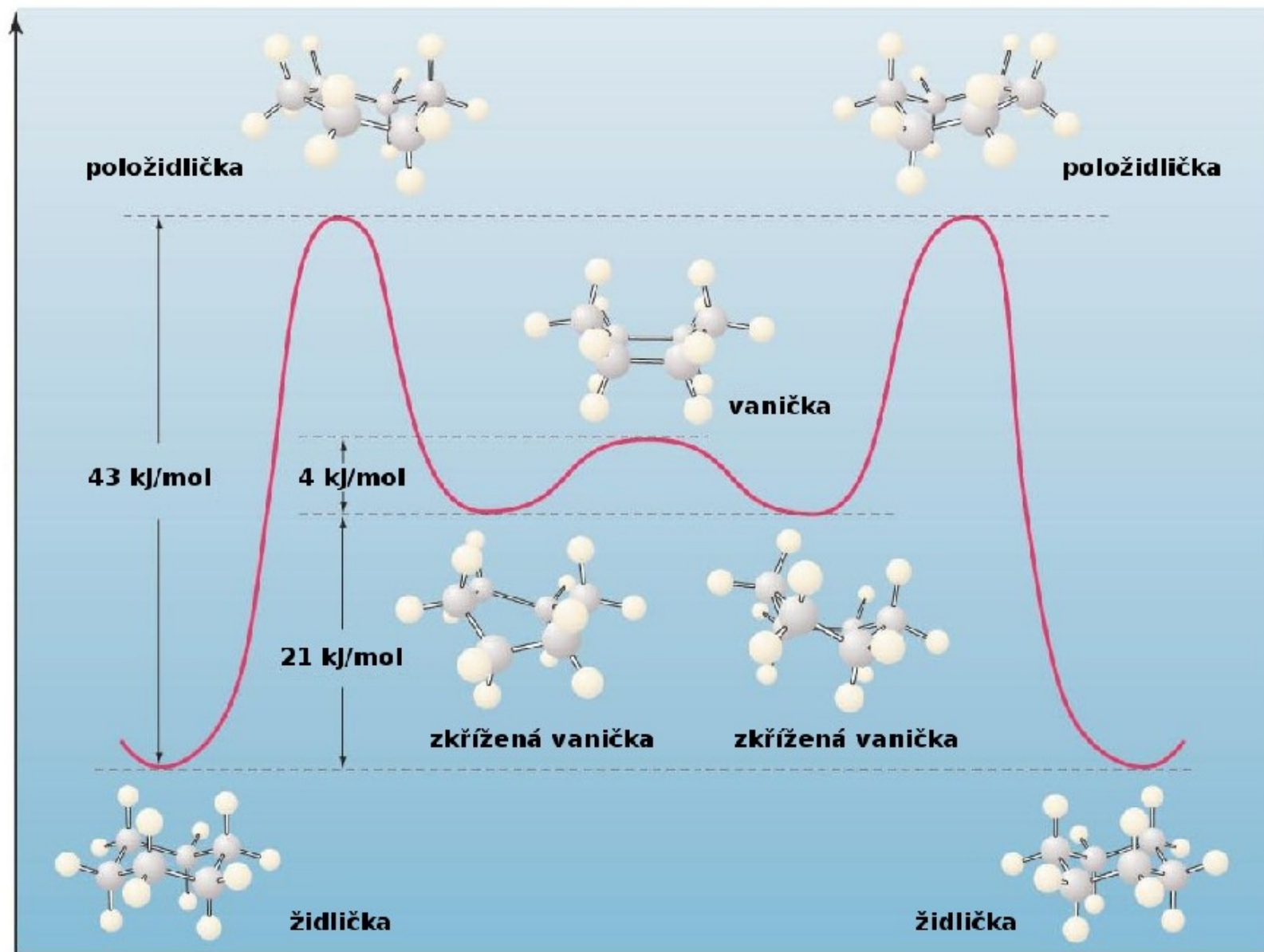
Transanulární pnutí



Vnitřní napětí v cykloalkanech

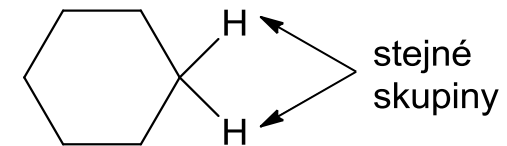
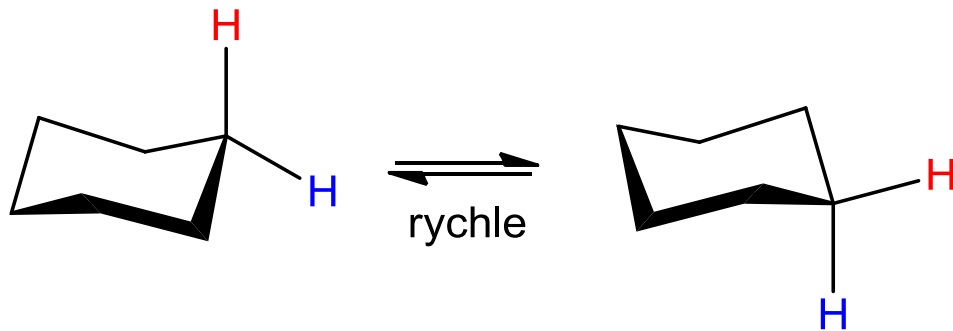
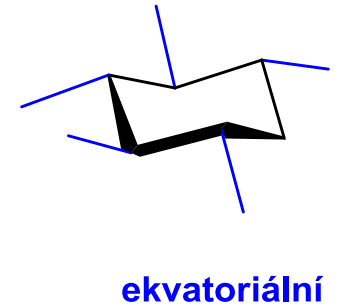
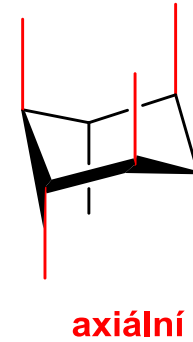
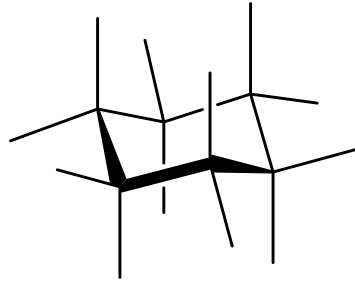
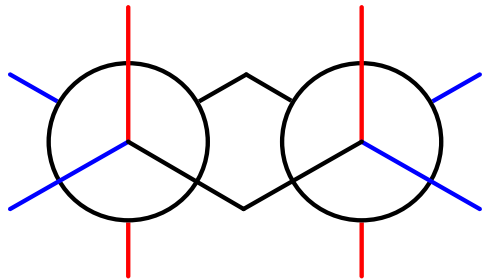


Cyklohexan



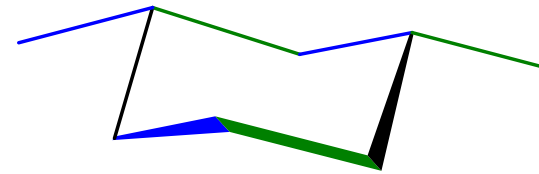
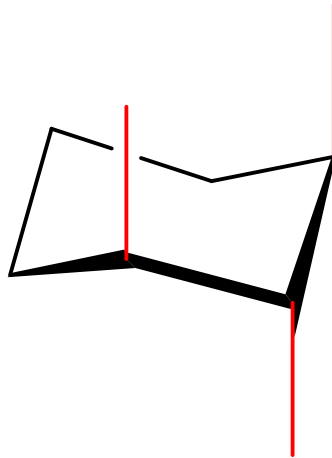
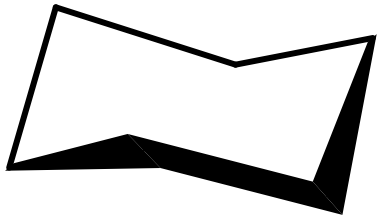
Cyklohexan

V židličkové konformaci cyklohexanu existují dva druhy C-H vazeb **axiální** a **ekvatoriální**



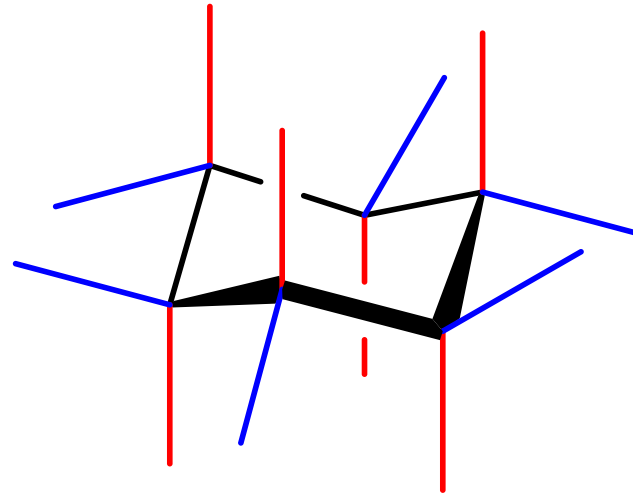
Příklad č. 3

Nakreslete projekční vzorec cyklohexanu a doplňte na všechny atomy uhlíku správně orientované axiální a ekvatoriální vazby.



Příklad č. 3

Nakreslete projekční vzorec cyklohexanu a doplňte na všechny atomy uhlíku správně orientované axiální a ekvatoriální vazby.



Příklad č. 4

Energetický rozdíl mezi židličkou a zkříženou vaničkou je cca 21 kJ/mol. Pokuste se odhadnout, jaký je poměr zastoupení jednoho a druhého konformeru za teploty 25 °C.

Rovnováha:



Pro výpočet můžeme použít vztah:

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln([\text{zkřížená vanička}]/[\text{židlička}])$$



Příklad č. 4

Energetický rozdíl mezi židličkou a zkříženou vaničkou je cca 21 kJ/mol. Pokuste se odhadnout, jaký je poměr zastoupení jednoho a druhého konformeru za teploty 25 °C.

Rovnováha:

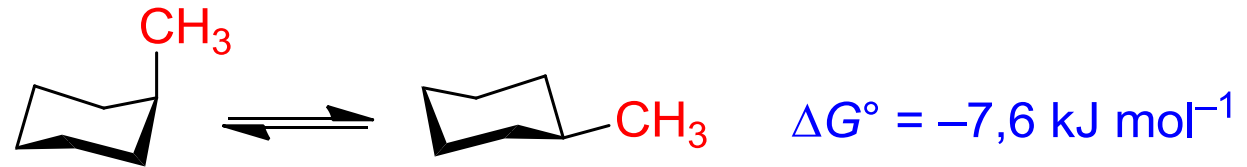
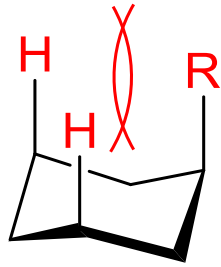


Výsledek:

[zkřížená vanička]/[židlička] je přibližně 1:4800



Monosubstituovaný cyklohexan



1,3-diaxiální interakce

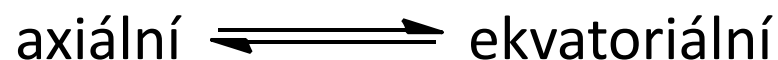
Substituent	A/(kJ mol ⁻¹)
-Cl	2,0
-OH	4,2
-CH ₃	7,6
-CH ₂ CH ₃	8,0
-CH(CH ₃) ₂	9,2
-C(CH ₃) ₃	22,8



Příklad č. 5

Pokuste se odhadnout, zastoupení židličky se substituentem v axiální pozici v chlorcyklohexanu, methylcyklohexanu a *terc*-butylcyklohexanu za teploty 25 °C.

Rovnováha:



Substituent	$A/(\text{kJ mol}^{-1})$
-Cl	2,0
-OH	4,2
-CH ₃	7,6
-CH ₂ CH ₃	8,0
-CH(CH ₃) ₂	9,2
-C(CH ₃) ₃	22,8

Pro výpočet můžeme použít vztah:

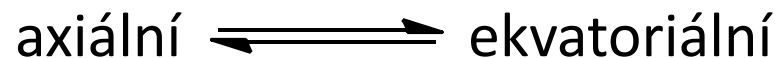
$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln([\text{axiální}]/[\text{ekvatoriální}])$$



Příklad č. 5

Pokuste se odhadnout, zastoupení židličky se substituentem v axiální pozici v chlorcyklohexanu, methylcyklohexanu a *terc*-butylcyklohexanu za teploty 25 °C.

Rovnováha:



Substituent	$A/(\text{kJ mol}^{-1})$
-Cl	2,0
-OH	4,2
-CH ₃	7,6
-CH ₂ CH ₃	8,0
-CH(CH ₃) ₂	9,2
-C(CH ₃) ₃	22,8

Výsledek:

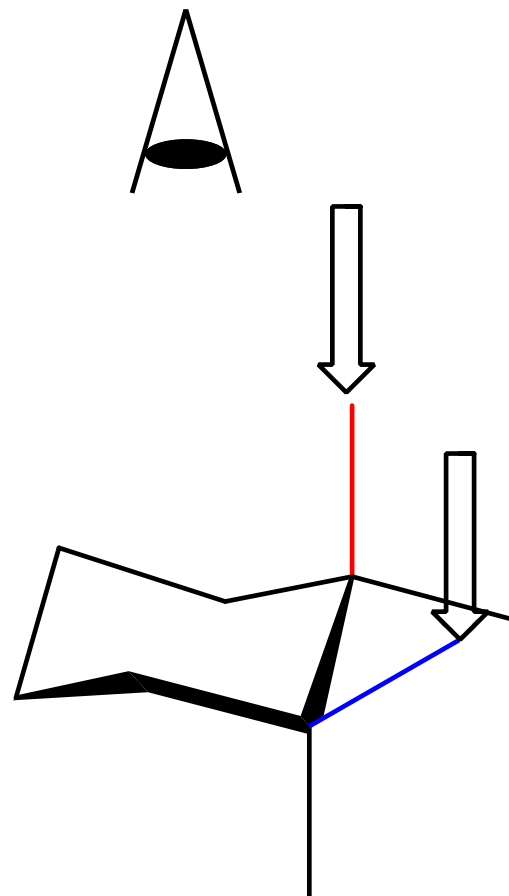
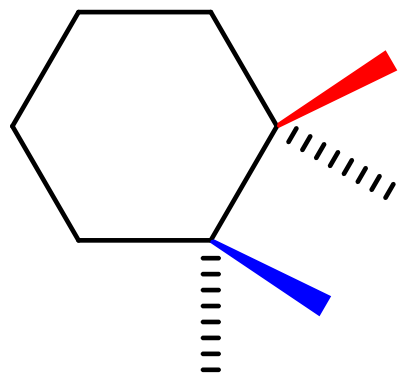
-Cl zastoupení axiální židličky je přibližně 31 %

-CH₃ zastoupení axiální židličky je přibližně 4 %

-C(CH₃)₃ zastoupení axiální židličky je přibližně 0,01 %

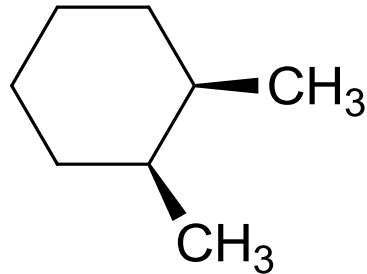


Kreslení projekčních vzorců derivátů cyklohexanu



Příklad č. 6

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru *cis*-1,2-dimethylcyklohexanu.



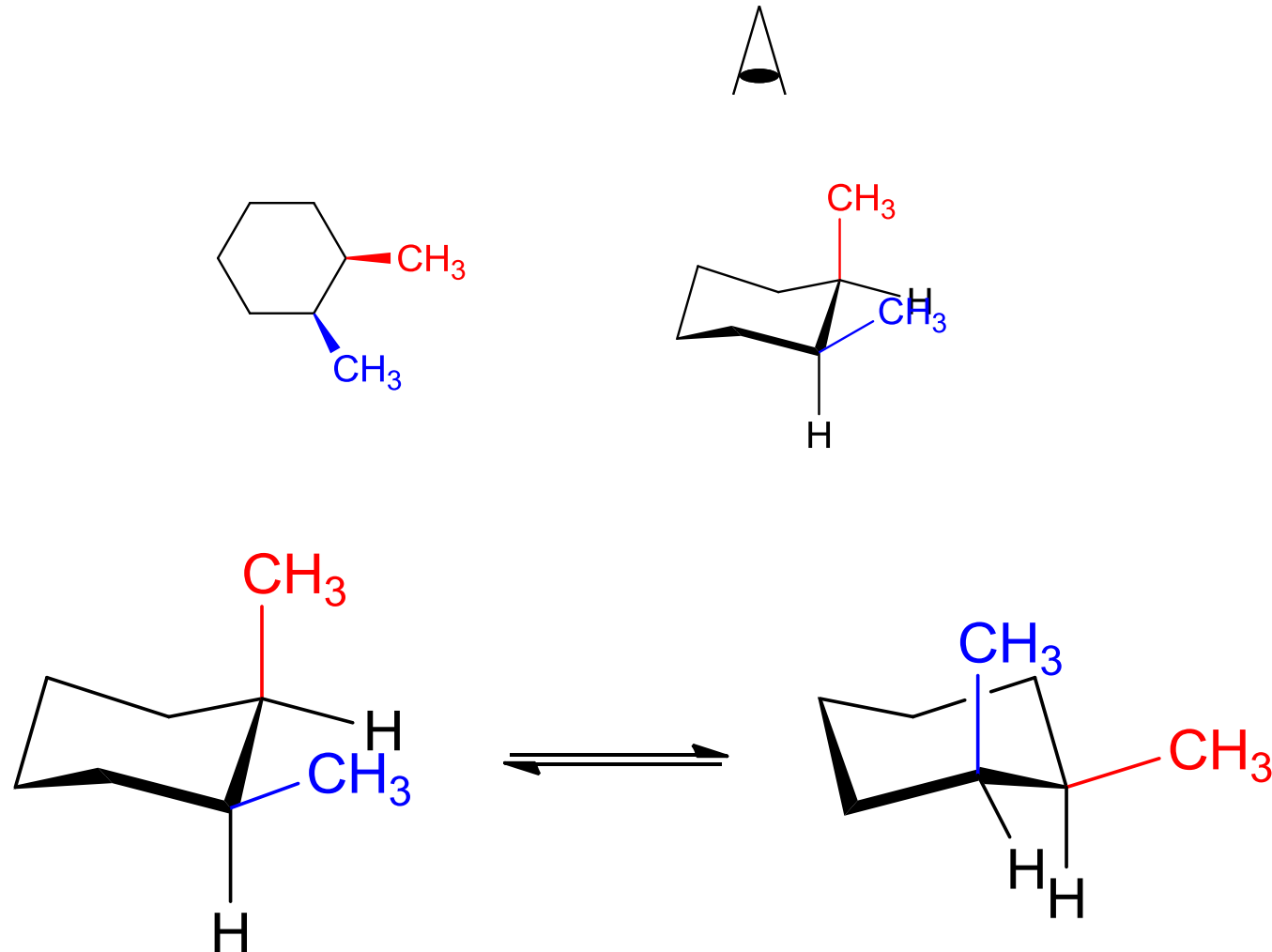
Postup:

1. Nakreslit projekční vzorec židličky cyklohexanu.
2. Doplnit substituenty do odpovídajících pozic.
3. Odvodit projekční vzorec druhé židličky.
4. Rozhodnout, která židlička je stabilní



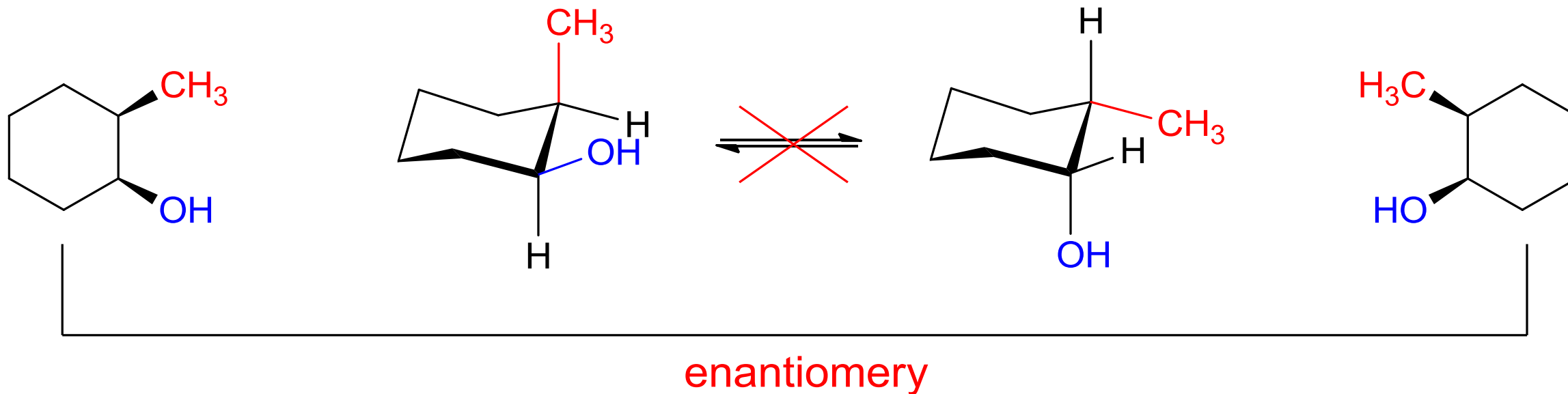
Příklad č. 6

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru *cis*-1,2-dimethylcyklohexanu.



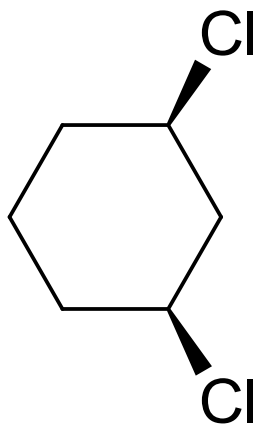
POZOR!

Při odvozování druhé židličky neprovádíme jen výměnu dvou substituentů na atomu uhlíku, v případě chirálních derivátů získáme druhý enantiomer, neztotožnitelný zrcadlový obraz.



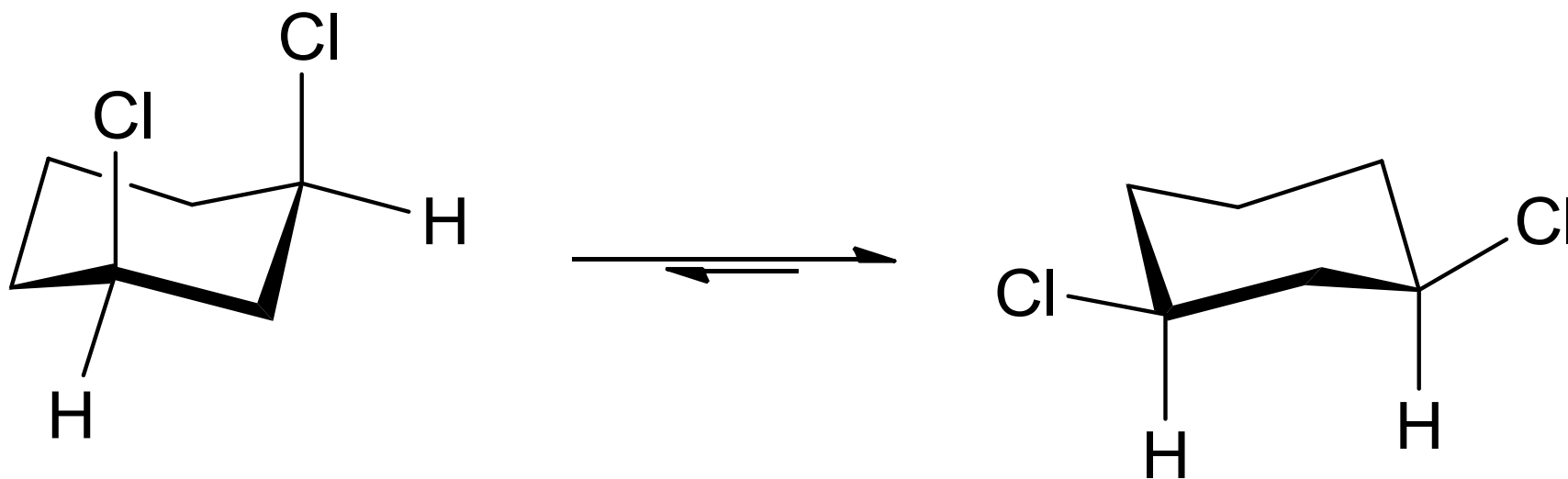
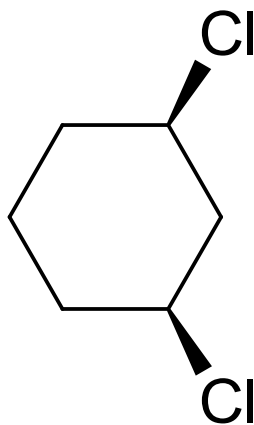
Příklad č. 7

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru *cis*-1,3-dichlorcyklohexanu.



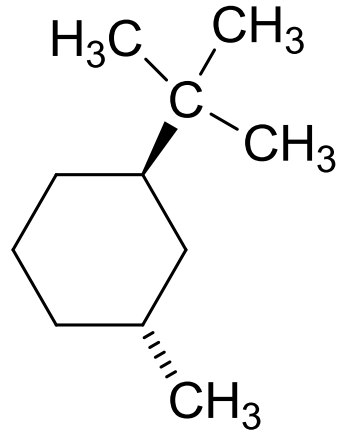
Příklad č. 7

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru *cis*-1,3-dichlorcyklohexanu.



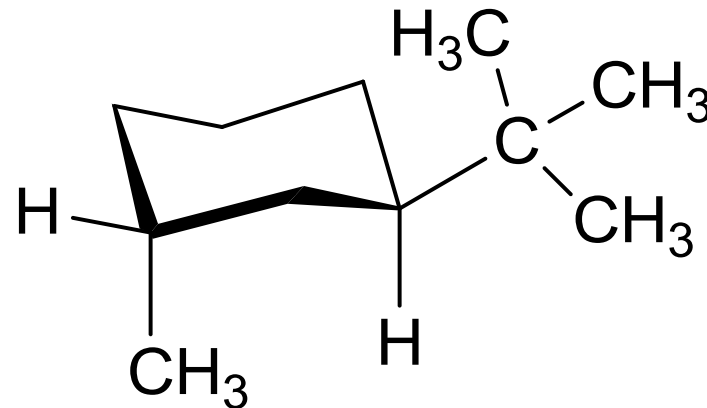
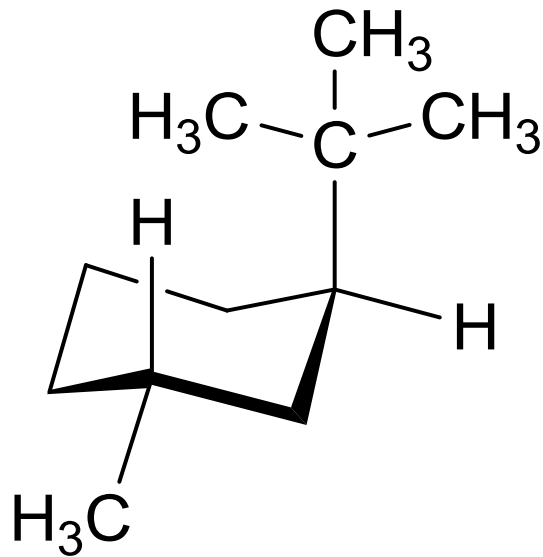
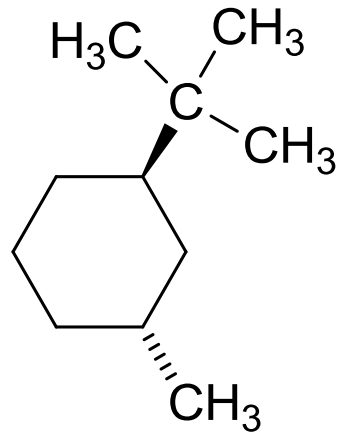
Příklad č. 8

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru *trans*-1-*tert*-butyl-3-methylcyklohexanu.



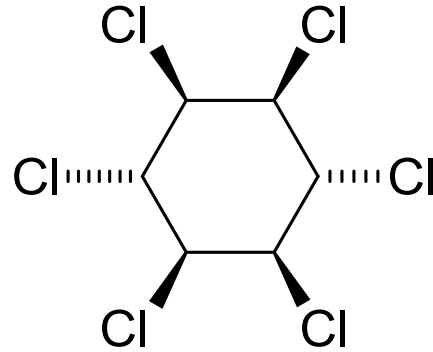
Příklad č. 8

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru *trans*-1-*tert*-butyl-3-methylcyklohexanu.



Příklad č. 9

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru lindanu.

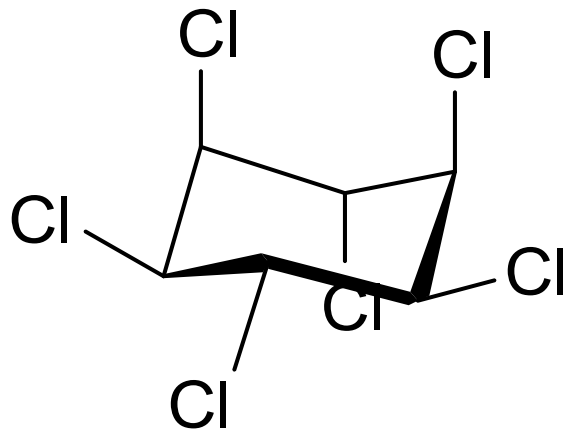
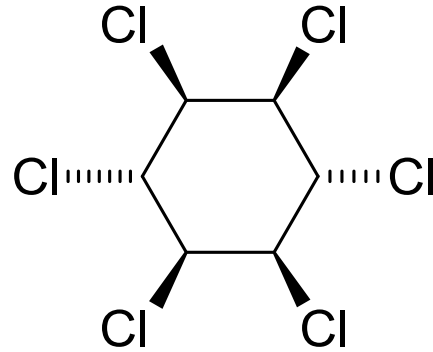


Lindan je klasický organochlorový pesticid, kromě zemědělství se dříve používal např. v šamponech proti vším.

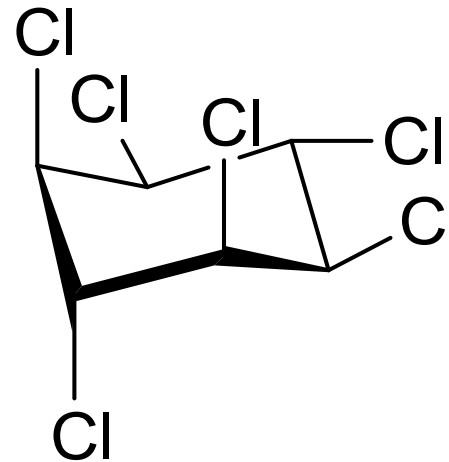


Příklad č. 9

Nakreslete projekční vzorec nejstabilnějšího konformeru lindanu.



eeeeaa

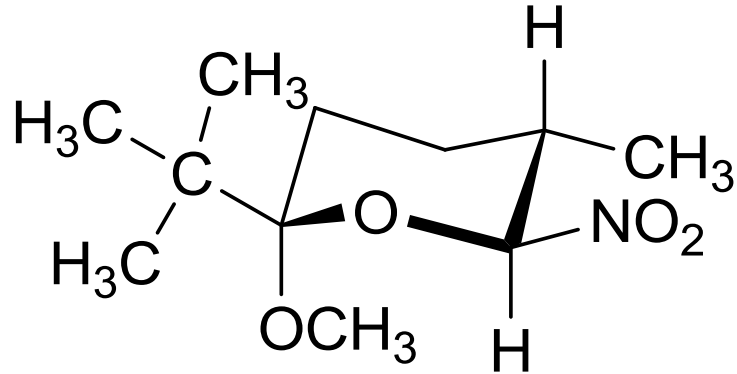


aaaaee



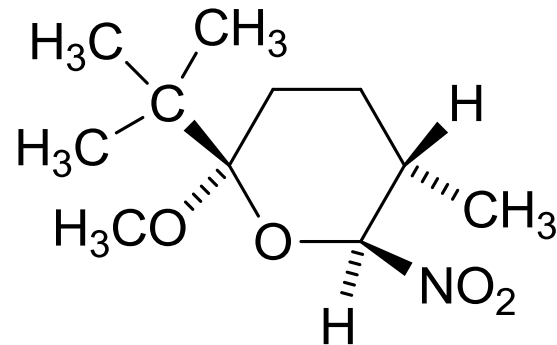
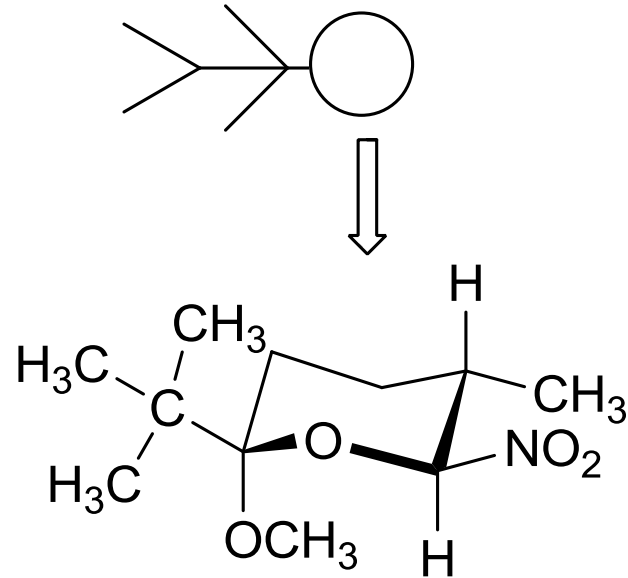
Příklad č. 10

Překreslete do klínkového vzorce následující sloučeninu. Dbejte na to, aby se jednalo o stejný enantiomer.



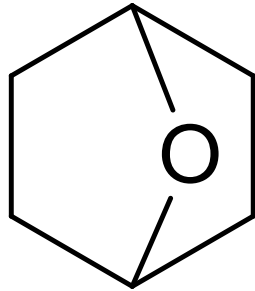
Příklad č. 10

Překreslete do klínkového vzorce následující sloučeninu. Dbejte na to, aby se jednalo o stejný enantiomer.



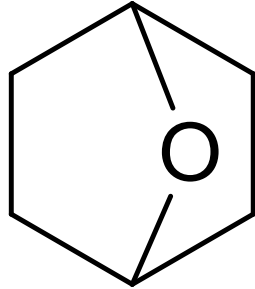
Příklad č. 11

Kolik šestičlenných cyklů obsahuje následující molekula? Jaké je prostorové uspořádání tohoto šestičlenného cyklu (židlička/vanička)?



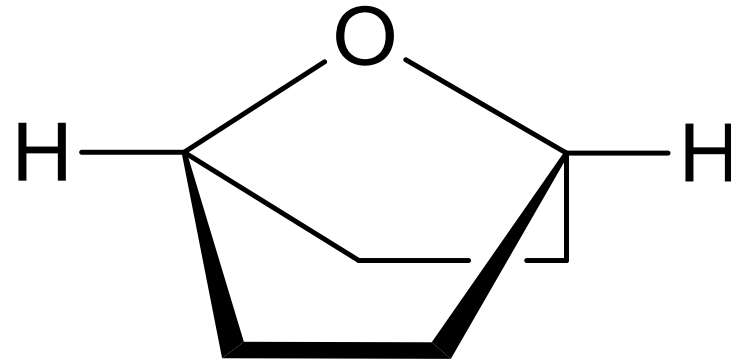
Příklad č. 11

Kolik šestičlenných cyklů obsahuje následující molekula? Jaké je prostorové uspořádání tohoto šestičlenného cyklu (židlička/vanička)?



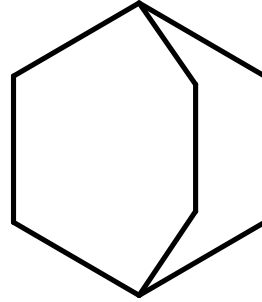
Molekula obsahuje **1** šestičlenný kruh.

Šestičlenný kruh je uzamčený ve **vaničkovém** uspořádání.



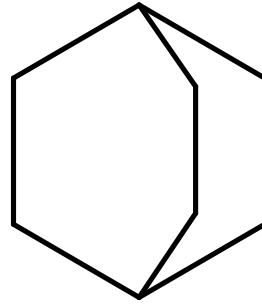
Příklad č. 12

Kolik šestičlenných cyklů obsahuje následující molekula? Jaké je prostorové uspořádání tohoto šestičlenného cyklu (židlička/vanička)?



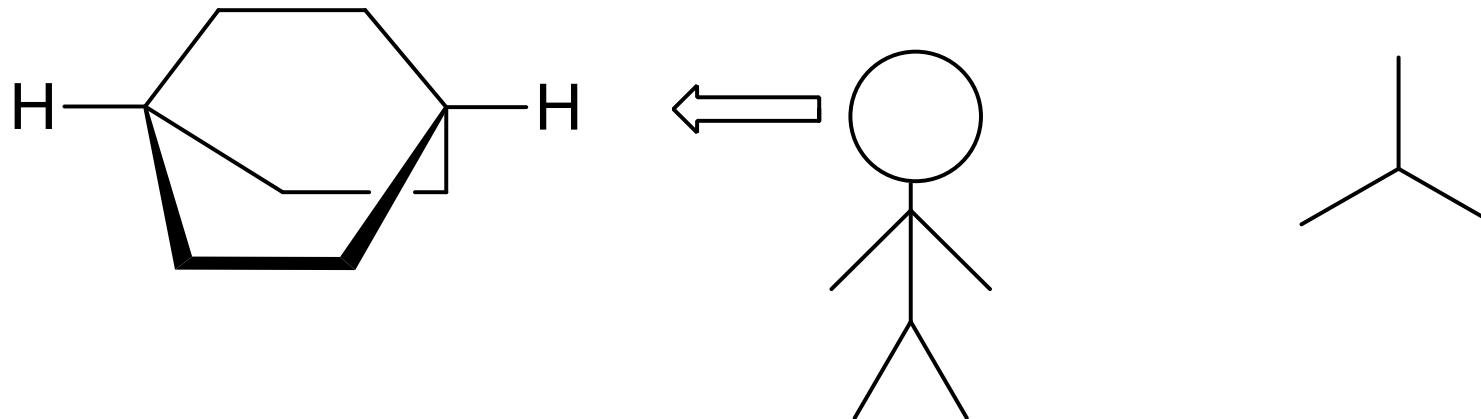
Příklad č. 12

Kolik šestičlenných cyklů obsahuje následující molekula? Jaké je prostorové uspořádání tohoto šestičlenného cyklu (židlička/vanička)?



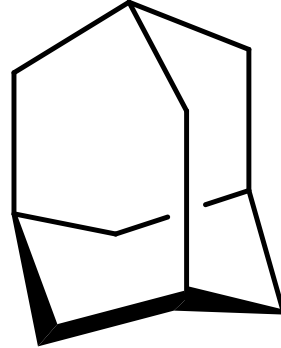
Molekula obsahuje **2** šestičlenný kruh.

Oba šestičlenné kruhy jsou uzamčeny ve **vaničkovém** uspořádání.



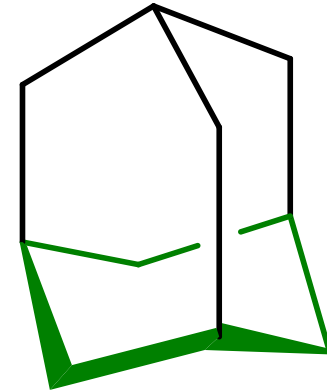
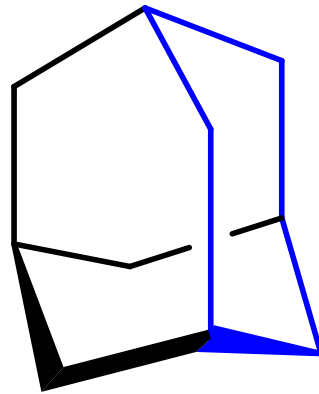
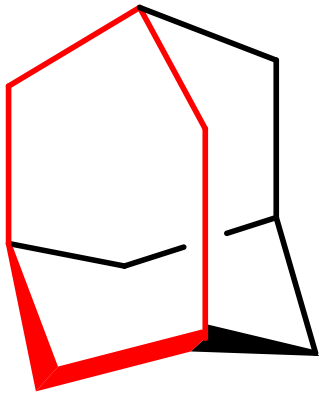
Příklad č. 13

Kolik šestičlenných cyklů obsahuje molekula **adamantanu**? Jaké je prostorové uspořádání tohoto šestičlenného cyklu (židlička/vanička)?



Příklad č. 13

Kolik šestičlenných cyklů obsahuje molekula adamantanu? Jaké je prostorové uspořádání tohoto šestičlenného cyklu (židlička/vanička)?



Molekula obsahuje **3** šestičlenné kruhy.

Všechny šestičlenné kruhy jsou uzamčeny v **židličkovém** uspořádání.

Adamantan je naprosto nejstabilnějším isomerem o sumárním vzorci $C_{10}H_{16}$

