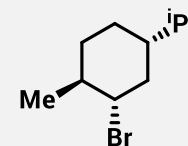


Dawid Frąckowiak

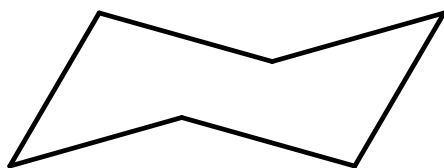
## **Podstawy stereochemii 2: Konformacje pochodnych cykloheksanu i konfiguracja absolutna w pierścieniu**

# Cykloheksan i jego pochodne

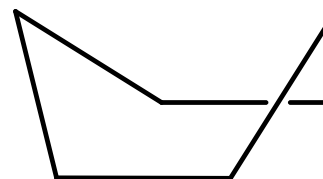
Narysuj podany związek w najtrwalszej konformacji oraz określ konfigurację absolutną wszystkich centrów stereogenicznych.



Cykloheksan może przyjmować dwie skrajne konformacje – **krzesłową** i **łodziową**. Istnieje też szereg konformacji pośrednich, ale nie będziemy o nich mówić 😊

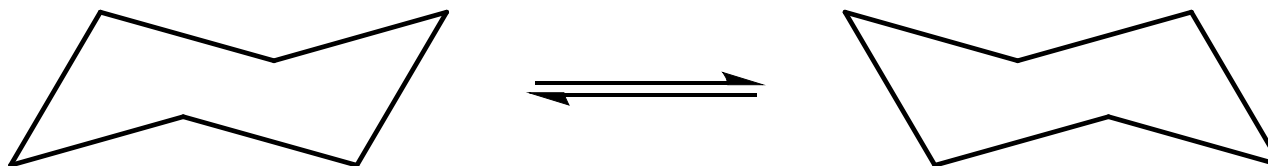


Konformacja krzesłowa



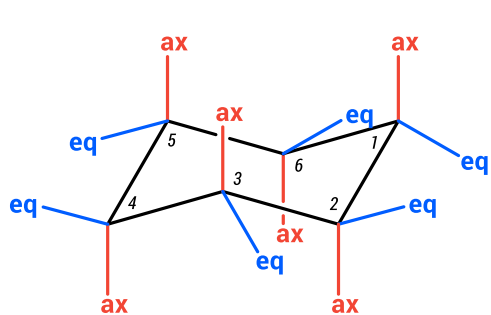
Konformacja łodziowa

W większości przypadków najtrwalsza konformacja to **konformacja krzesłowa**. Konformacja łodziowa jest o **27.5 kJ · mol<sup>-1</sup> mniej trwała niż krzesłowa**. Niepodstawiony cykloheksan występuje w równowadze postaci dwóch konformerów krzesłowych (proces zachodzi bardzo szybko, średnio ok. **100 000 razy w ciągu 1 sekundy!**).

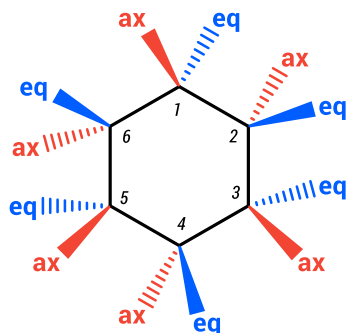


# Konformacje

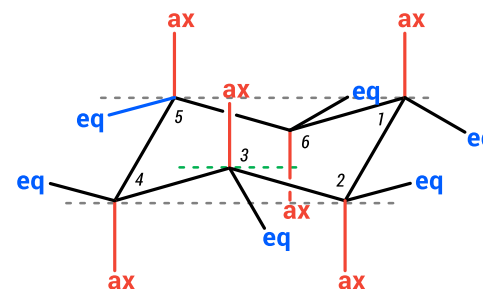
W konformacji krzesłowej wyróżniamy dwa typy podstawników – **aksjalne** i **ekwatorialne**. Poniższe schematy przedstawiają te podstawniki w projekcji „krzesłowej” [A] (tak naprawdę jest to projekcja koziółkowa – zobaczcie, pierścień tworzą dwa połączone „koziółki” ☺) i perspektywicznej [B]. Wbrew obiegowej opinii, poszczególne typy podstawników **nie są wyłącznie przypisane do jednego typu klinu** (np. podstawniki ekwatorialne nie występują wyłącznie pod płaszczyzną)! Ilustruje to schemat [C], gdzie za pomocą osi zaznaczono krawędzie płaszczyzny przecinającej pierścień wzdłuż atomów węgla C1-C5 oraz C2-C4. Pokazuje to również model 3D ☺ Takie pomocnicze osie można rysować w dowolnych miejscach (np. zaznaczona **zielonym kolorem** oś przy atomie węgla C3, schemat [C]).



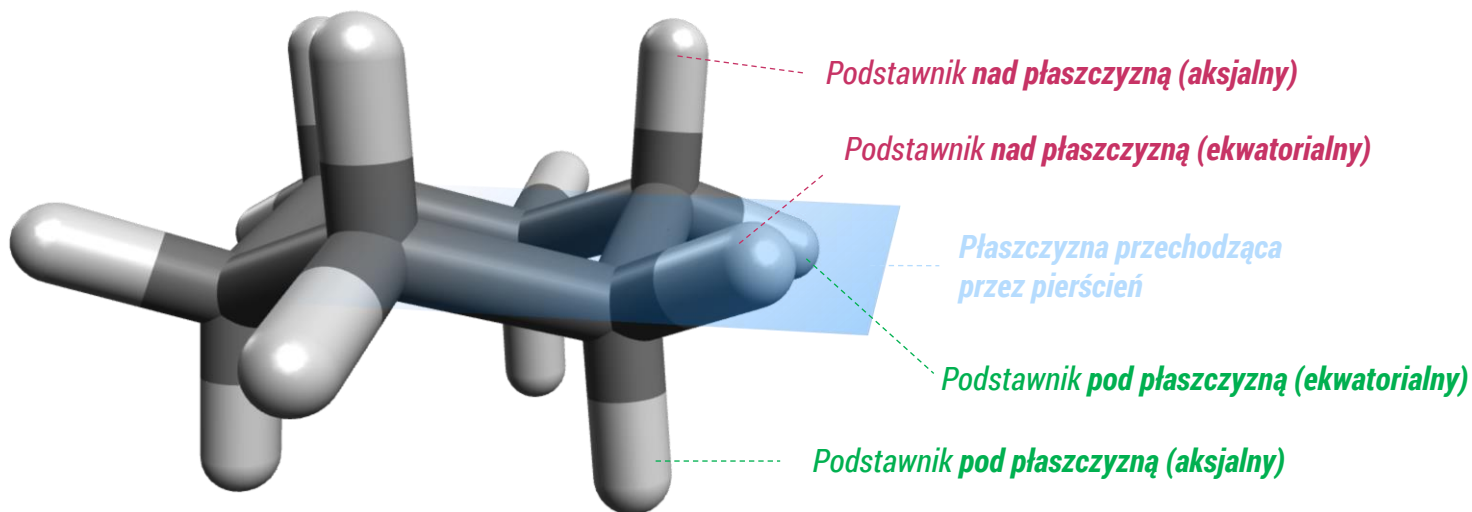
[A]



[B]

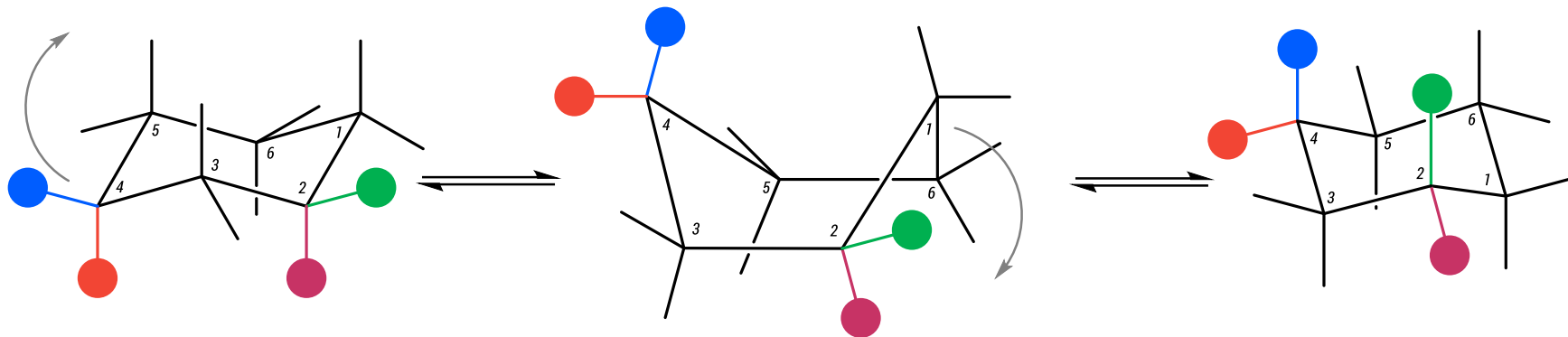


[C]

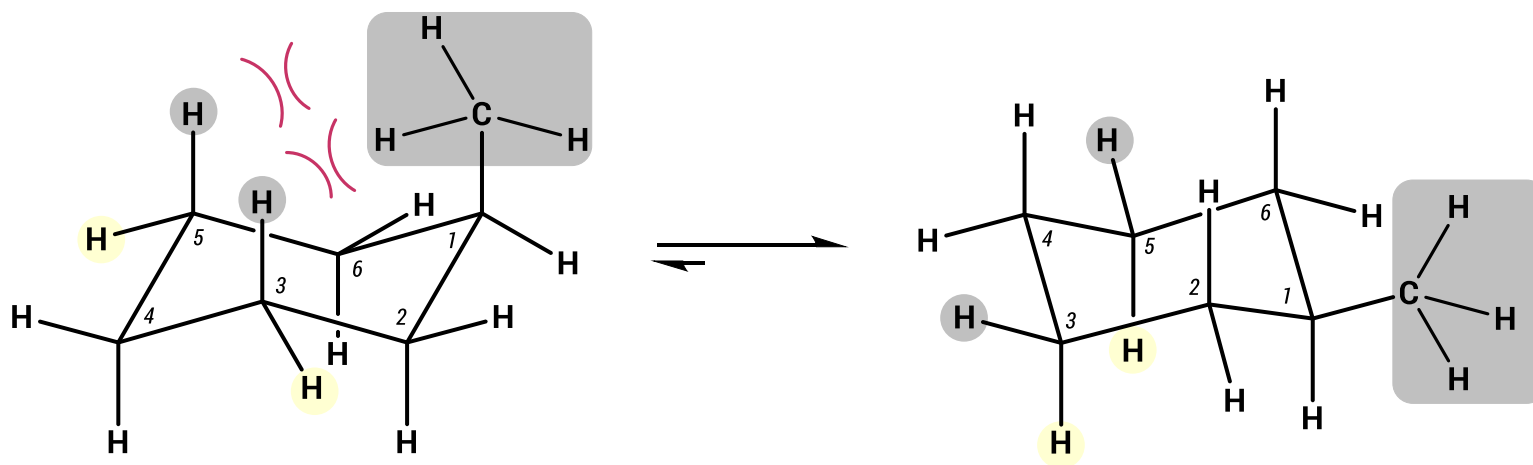


# Przekręt pierścienia

W trakcie przejścia z jednego konformeru do drugiego, cycloheksan ulega **inwersji** (zwanej też **przekrętem pierścienia**; *ang.* ring flip). W uproszczeniu, proces przebiega przez pośrednią konformację łodziową, a w jego rezultacie wszystkie podstawniki aksjalne stają się ekwatorialnymi, a ekwatorialne aksjalnymi. **Poniżej pokazałem jak łatwo można przeprowadzić przekręt** 😊

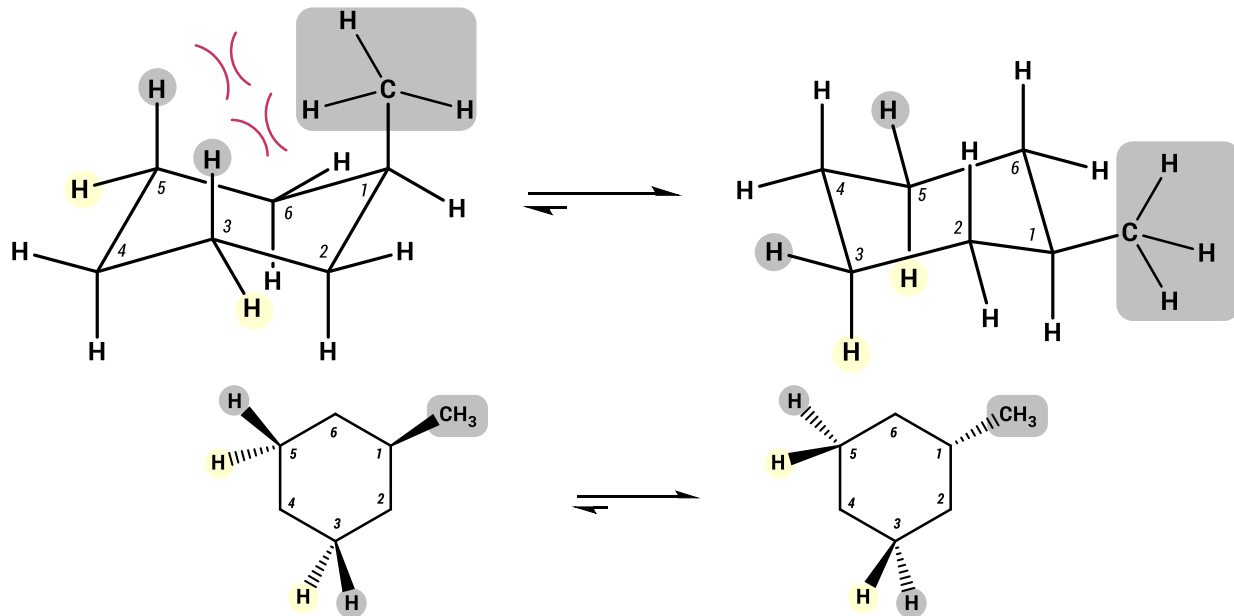


**Pamiętajcie!** Numeracja atomów węgla jest kluczowa, aby łatwo przeprowadzać tego typu zmiany!



# Zmiana konformacji • Naprężenia 1,3-diaksjalne

A co się stanie, gdy w pierścieniu znajdzie się podstawnik, np. grupa metylowa? Wtedy konformery mogą już różnić się energią...



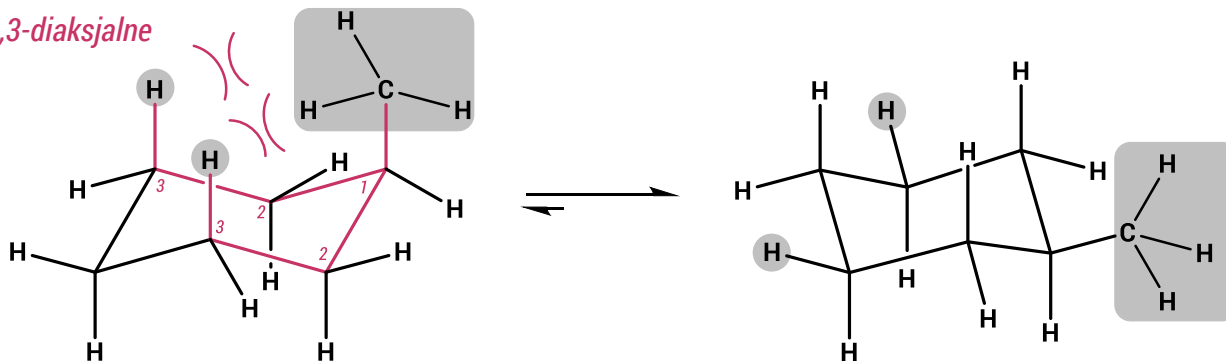
Grupa CH<sub>3</sub> preferuje orientację ekwatorialną względem aksjalnej – przyczyną jest **zawada przestrzenna**.

Im większy podstawnik, tym większa preferencja do przyjmowania pozycji ekwatorialnej (**grupy <sup>i</sup>Pr i <sup>t</sup>Bu praktycznie zawsze są ekwatorialne!**)

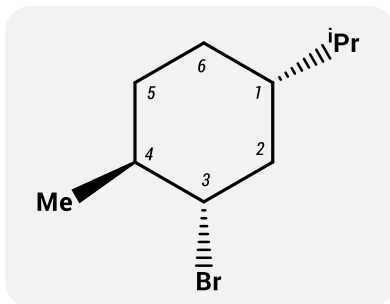
Zawada przestrzenna powstaje na skutek tzw. **naprężeń 1,3-diaksjalnych**. Są one obecne nawet w niepodstawionym cykloheksanie, jednak przybierają na sile w miarę wprowadzania podstawników. Zmiana konformacji może zminimalizować ten efekt. Oczywiście, im więcej podstawników, tym sytuacja bardziej się komplikuje ☺.

Naprężenia 1,3-diaksjalne

**ŹLE** ☹️

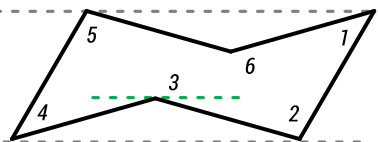


**NIEźle** ☺️

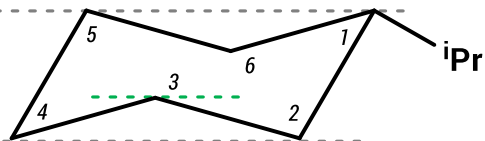


## Krok po kroku:

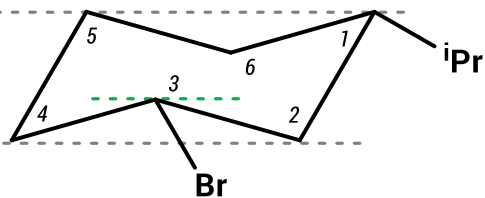
Rysujemy szkielet krzesła cykloheksanu, numerujemy atomy węgla oraz kreślimy linie pomocnicze w odpowiednich miejscach.



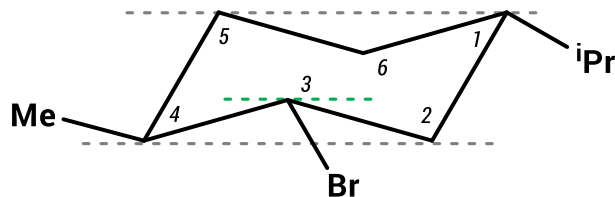
Najwygodniej zacząć od największego podstawnika, czyli grupy izopropylowej – ustawimy ją jako **ekwatorialną** 😊. Podstawnik ma przerywany klin, znajduje się pod płaszczyzną pierścienia, czyli **pod naszą osią**.



Lecimy dalej po kolei 😊. Następny jest atom węgla **C3** i atom **Br** – znajduje się on pod płaszczyzną (**zielona oś**), a zatem jest **ekwatorialny**.

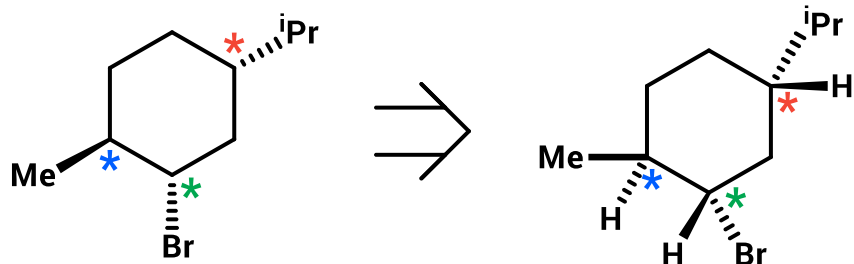


Na konie zostaje grupa metylowa. Znajduje się ona nad płaszczyzną (czyli nad osią), a zatem jest **ekwatorialna**.



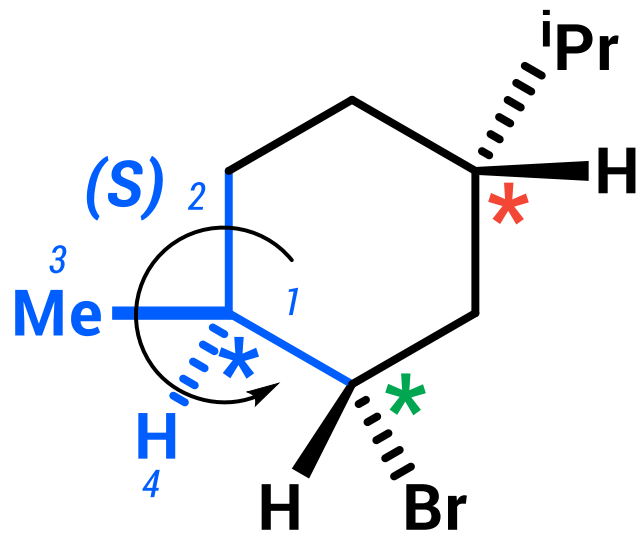
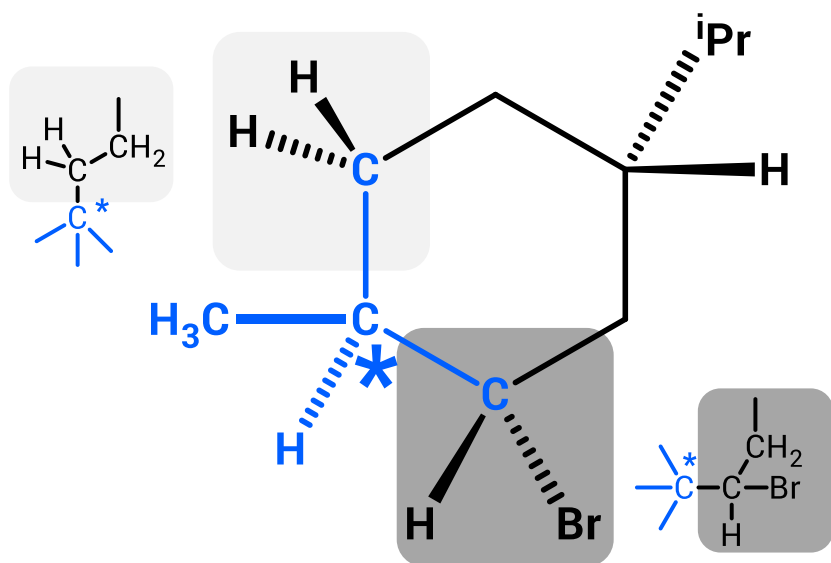
# Ustalenie konfiguracji absolutnej

Zaznaczamy wszystkie centra stereogeniczne i dla klarowności dorysowujemy atomy wodoru z odpowiednimi klinami.



Zaczynamy od **niebieskiego centrum** – atom wodoru, czyli podstawnik o najmniejszym priorytecie znajduje się pod płaszczyzną.

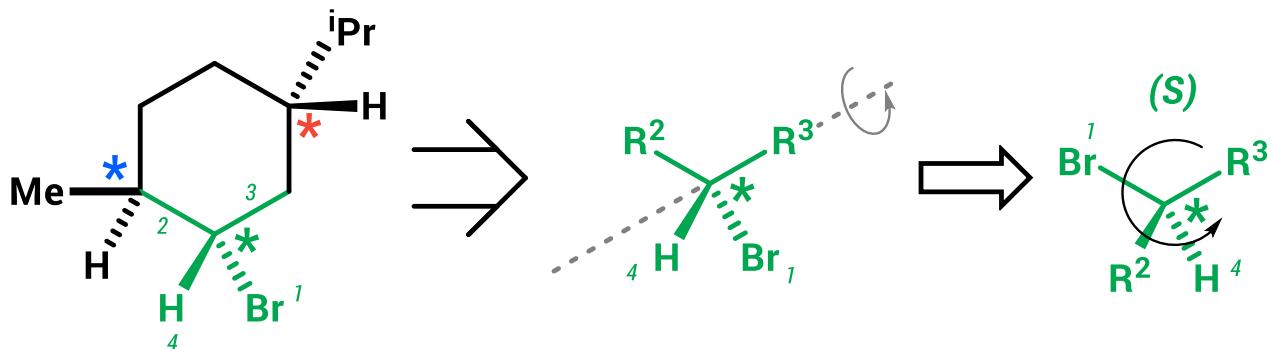
Ustalamy priorytet wszystkich podstawników. Zdecydowanie można to sobie ułatwić rozpisując dokładniej fragmenty pierścienia i śledząc różnice w podstawieniu przy kolejnych atomach węgla ☺.



Priorytet:  $\text{CH}(\text{Br})\text{-CH}_2 > \text{CH}_2\text{-CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{H}$

# Ustalenie konfiguracji absolutnej

W przypadku pozostałych centrów stereogenicznych sprawa jest trudniejsza – atom wodoru nie znajduje się pod płaszczyzną. Ułatwiamy sobie zatem zadanie i po ustaleniu priorytetu podstawników dosłownie **wyrywamy** fragment pierścienia tak, aby utworzyć tetraedr ☺.



Układ nie jest jeszcze gotowy do określenia konfiguracji, dlatego wybieramy dogodny podstawnik bez klina i obracamy cząsteczkę tak, aby atom wodoru znalazł się pod płaszczyzną (tj. **aby uzyskać przerywany klin**). Starajmy się wykonać obrót o jak najmniejszy kąt – jest zdecydowanie prościej ☺. Na sam koniec – ustalamy konfigurację absolutną. Podobnie postępujemy z ostatnim centrum stereogenicznym.

