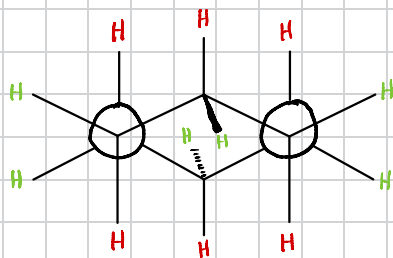
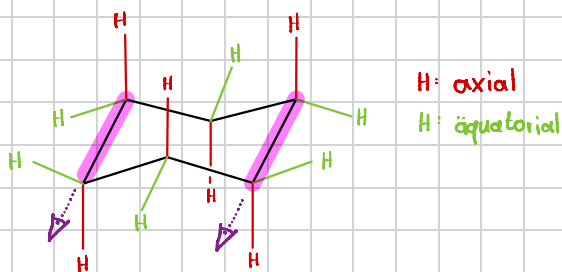


ÜS 11 - Konformationsanalyse II

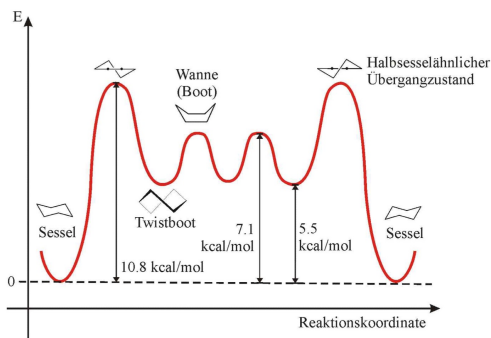
Besonders wichtig in der OC ist die Konformationsanalyse ringförmiger Moleküle, besonders die der Sechsringe. Der besondere Stabilität des Sechsrings bzw. der Sesselkonformation ist der Grund dafür, dass viel Rkn. diesen als Übergangszustand haben (siehe OC III). Im Skript sind auch die Konformationen von Drei-, Vier- und Fünfringen beschrieben und es lohnt sich diese mal gelesen zu haben, jedoch sind die Sechsringe bei weitem am Wichtigsten.

Cyclohexan

Die Sesselkonformation des Cyclohexans hat keine Ringspannung, da jedes C zu jedem Substituenten einen Bindungswinkel von 109.5° (Tetraeder) hat und es gibt keine ekliptischen Substituenten.



Der Sessel kann auch invertieren, sodass die axialen und äquatorialen Hs tauschen. Die Ringinversion von Cyclohexan hat eine Energiebarriere von $10.8 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$.



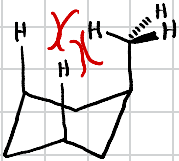
Boot:



flügelpole H/H
Wechselwirkung

Substituierte Sessel

Falls andere Substituenten als Wasserstoff am Cyclohexan gebunden sind, ist es häufig interessant, welches das stabilste Konformer ist. Dazu wird die **1,3-diaxiale Wechselwirkung** eingeführt. In äquatorialer Position gibt es wenig sterische Interaktion von Substituenten, jedoch wenn sie in axialer Position sind, liegen sie in ungünstiger doppelten gauche-WW (double-gauche-pentane) vor, was das axiale Konformer energetisch ungünstiger macht:

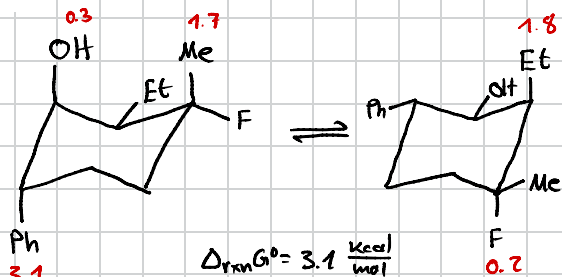


Zur Vereinfachung wird der **A-Parameter** eingeführt. Er ist der Energieunterschied zwischen axialem und äquatorialem Konformer. Wir nehmen an, dass sie additiv sind.

Substituent	A / kcal mol ⁻¹	Substituent	A / kcal mol ⁻¹
F	0.2	Me	1.7
Cl	0.4	Et	1.8
Br	0.5	ⁱ Pr	2.1
I	0.4	<i>n</i> -Pr	2.1
OH	0.3	<i>n</i> -Bu	2.1
OMe	0.7	^t Bu	5.5
OEt	0.9	Neopentyl	2.0
OAc	0.7	Cyclohexyl	2.2
OTs	0.7	Ph	3.1
OBn	1.0	COOH	1.2
SH	0.9	COO ⁻	2.3
SPh	0.9	COOMe	1.1
NH ₂	1.2	COOEt	1.1
NH ₃ ⁺	1.9	C≡N	0.2
NMe ₂	2.1	C≡CH	0.2
NHMe ₂ ⁺	2.4	HgBr	0
NMe ₃ ⁺	4.1		



$$\Delta_{\text{rm}} G^{\circ} = 5.5 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



$$\Delta_{\text{rm}} G^{\circ} = 3.1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

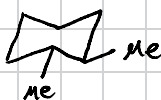
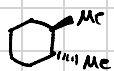
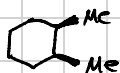
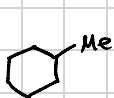
S.1

Z.0

Beide Sesselkonformere zeichnen

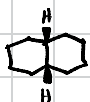
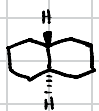
Da Cyclohexanderivate grundsätzlich eine Ringinversion unterliegen, kann man zu einer Keilstrichschreibweise (fast) immer 2 Sesselkonformere zeichnen. Dazu zeichnet man das erste Konformer willkürlich und das zweite um ein C im Ring verschoben.

Um abzuschätzen welches der Konformere das stabilere ist, müsst ihr in AOC I nur die A-Werte miteinander vergleichen.



Sonderfälle

Es gibt ein paar Moleküle, wo eine Ringinversion nicht möglich ist



Keilstrichformel	Sesselkonformation

Keilstrichformel	Sesselkonformation