



Stereochemie - 1

Konformationsisomerie



Rotationen um Einfachbindungen: Konformationen

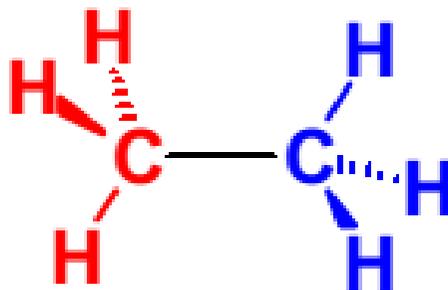
Bekanntlich sind die C-C-Einfachbindungen aus rotationssymmetrischen σ -Bindungen aufgebaut. Um derartige Bindungen sind Rotationen möglich, durch die an die Kohlenstoffe gebundene weitere Substituenten verschiedene Stellungen relativ zueinander einnehmen können.

Atomanordnungen, die durch Drehung um Einfachbindungen ineinander überführt werden können, nennt man Konformationen.

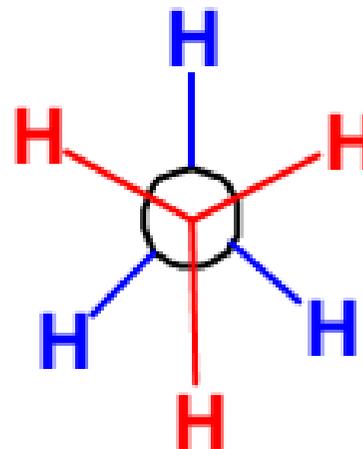
Energetische Betrachtungen zeigen, dass **nicht** alle Konformationen eines Moleküls die selbe potentielle Energie besitzen.

Isomerie-Typen: strukturelle und räumliche Isomerie. Konformationsisomerie.

Zur Darstellung von Konformationen hat sich neben der **Keil-Strich-Projektion** besonders die **Newman-Projektion** bewährt.



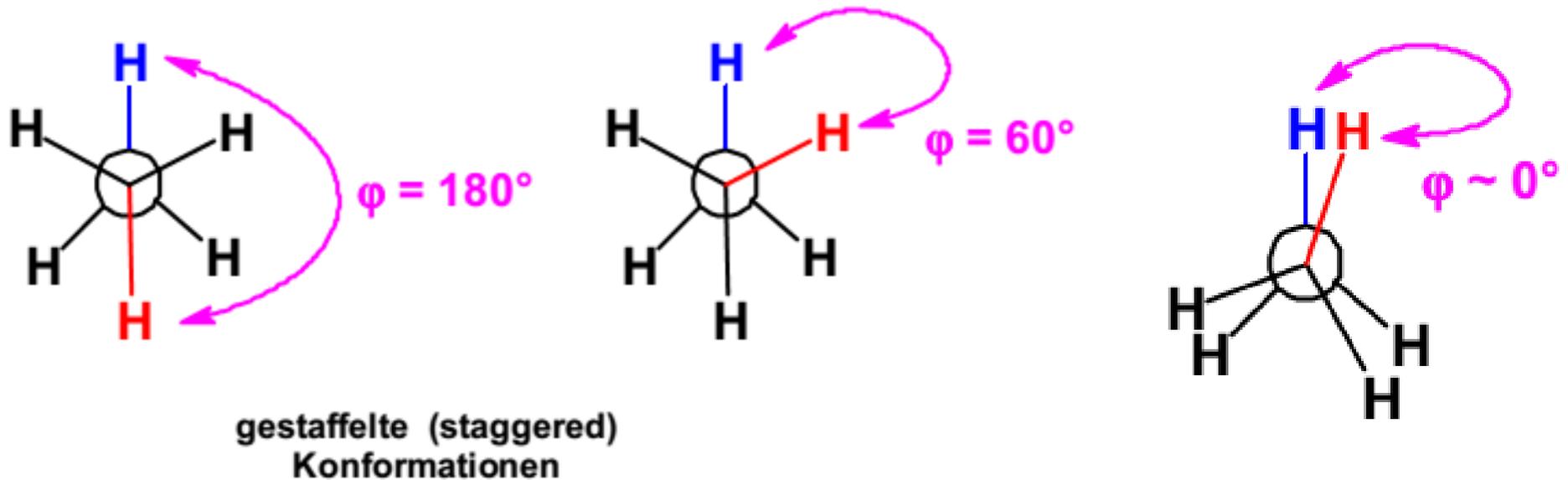
Keil-Strich-Projektion



Newman-Projektion

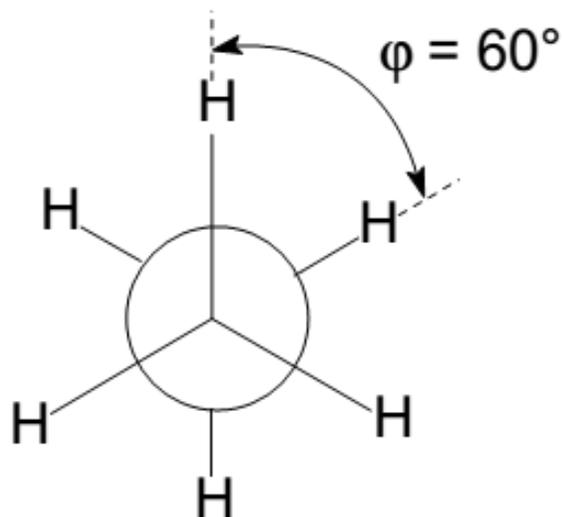
Verdrehungswinkel (Torsionswinkel)

Beim Energie-Vergleich einzelner Konformationen ist besonders die **Newman**-Projektion und der Torsionswinkel φ hilfreich. Konformationen, bei denen die Substituenten "auf Lücke" stehen, werden **gestaffelt** (staggered) genannt. Konformationen, bei denen sich die Substituenten "verdecken", werden **ekliptisch** (eclipsed) genannt.

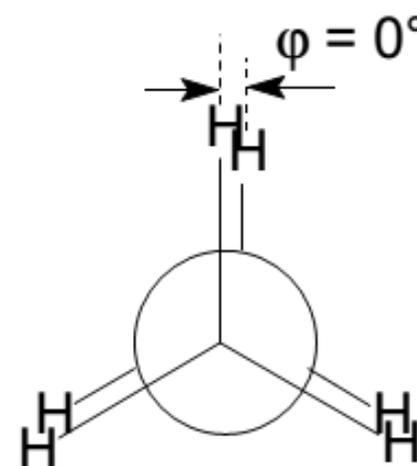


~ verdeckte (eclipsed) Konformation

Bulgarisch:

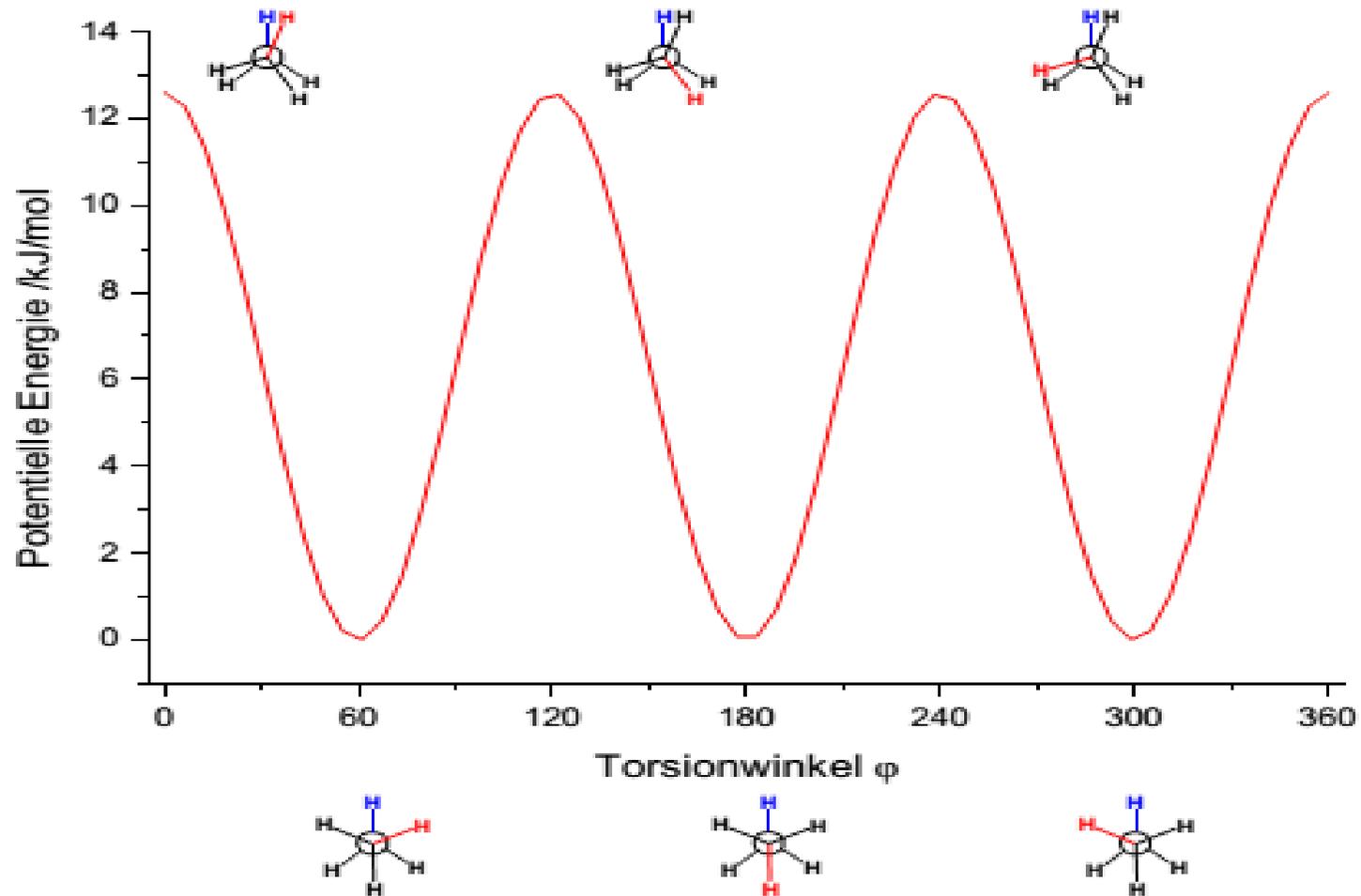


скосена
конформация



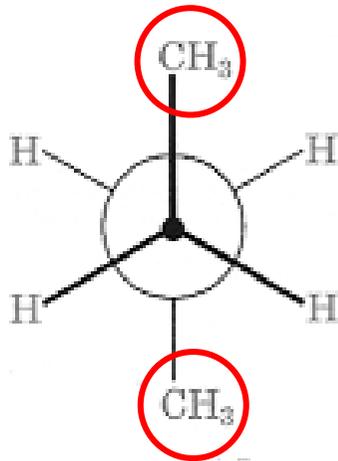
засенчена
конформация

Verlauf der potentiellen Energie als Funktion des Torsionswinkels φ für Ethan:



Konformationen des Butans

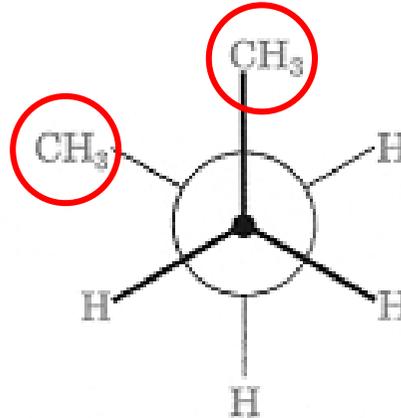
(um die C2—C3 Bindung)



anti

niedrigste
Energie

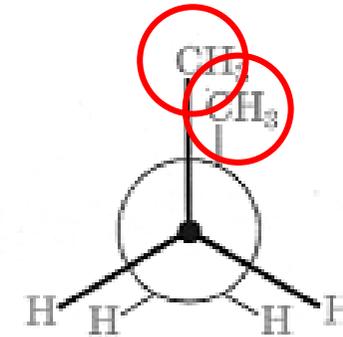
$$\varphi = 180^\circ$$



gauche

mittlere
Energie

$$\varphi = 60^\circ$$

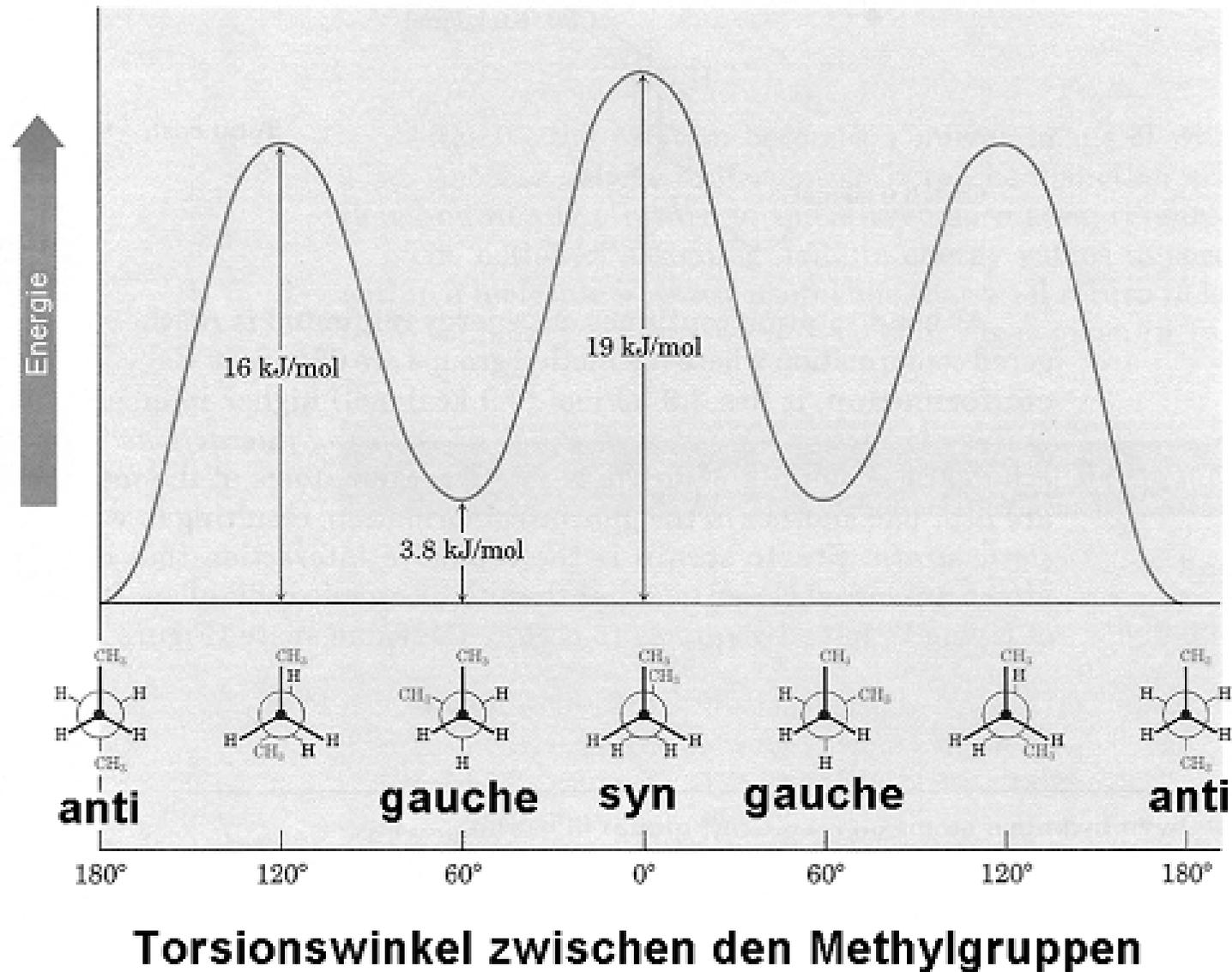


syn

ekliptisch:
höchste Energie

$$\varphi = 0^\circ$$

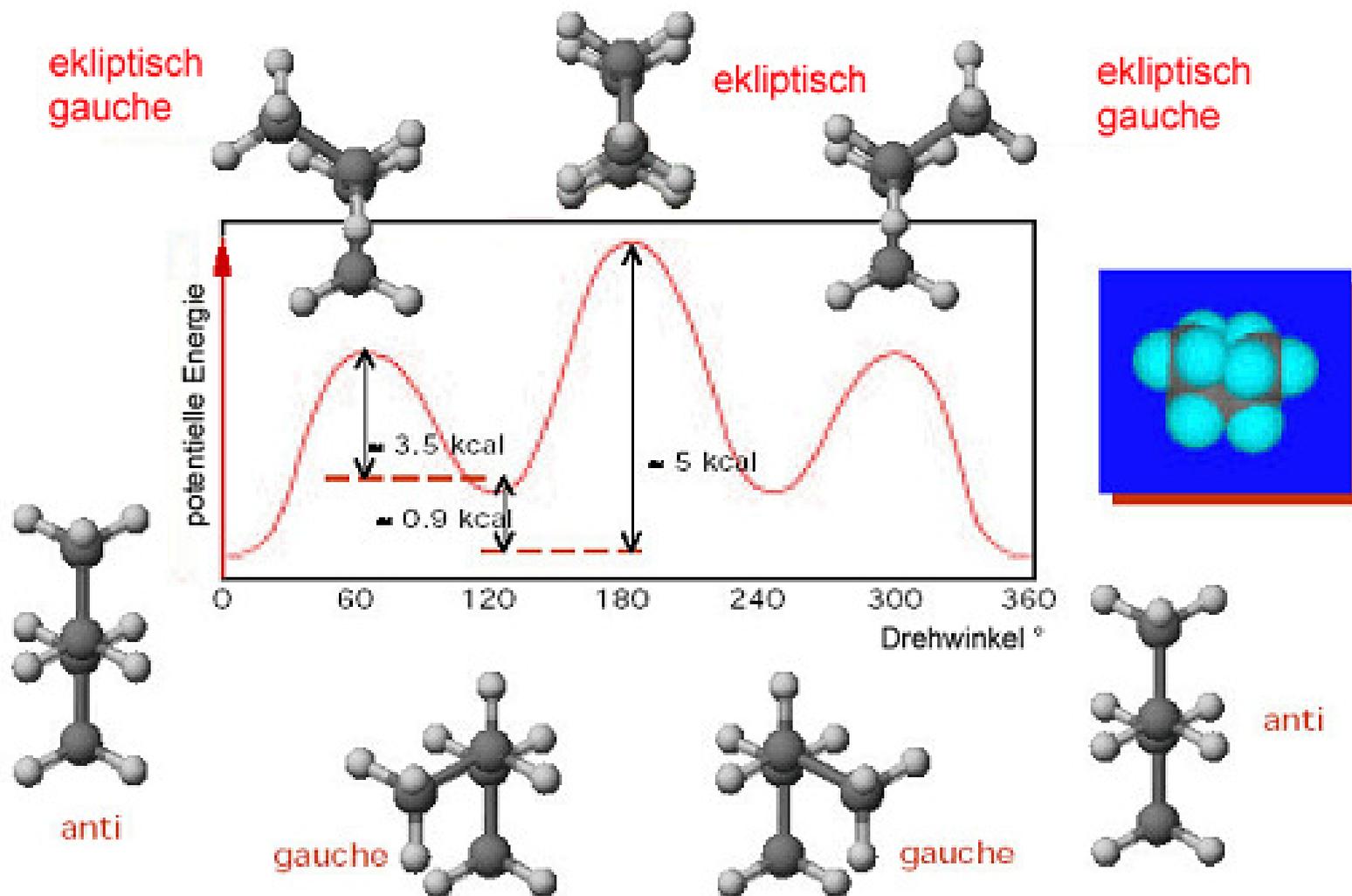
Zwei Energiemaxima im Butan.



Konformere

- Konformationen, denen Energieminima zuzuordnen sind, werden **Konformere** genannt. Zur Überführung eines **gestaffelten** Konformers (z.B. $\varphi = 60^\circ$) in ein anderes (z.B. $\varphi = 120^\circ$) muss **im Fall des Ethans** eine Energiebarriere von 12,6 kJ/mol überwunden werden.
- Die Konformere **des Butans** mit unterschiedlichen Energiegehalten werden als **gauche** und **anti(-periplanar)** bezeichnet. Der Torsionswinkel beträgt $\varphi = 60^\circ$ (**gauche**) oder beziehungsweise $\varphi = 180^\circ$ [**anti(-periplanar)**]. Die **ekliptische Konformation**, bei der die beiden Methylgruppen "hintereinander" liegen ($\varphi = 0^\circ$) ist energiereicher als die beiden anderen ekliptischen Konformationen und wird **syn(-periplanar)** genannt und ist **kein Konformer**.

Konformationen des Butans (Kugel-Stab-Modelle)

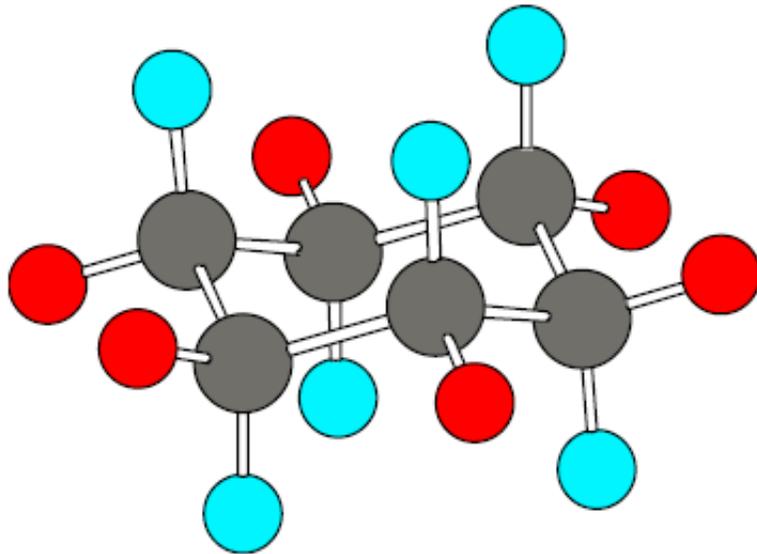




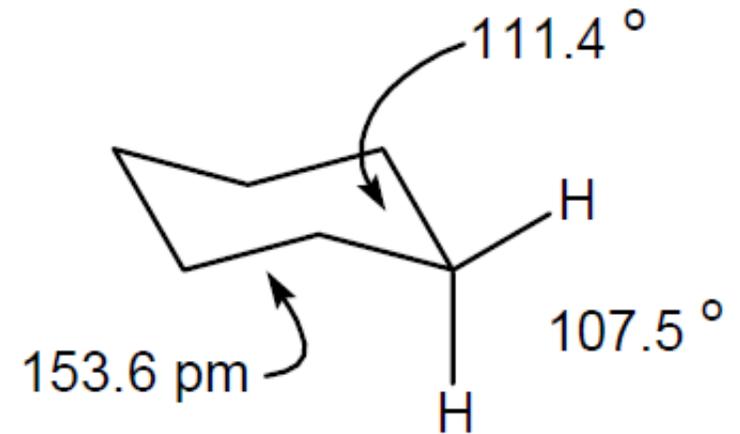
Konfigurationsisomere

- **Konformationsisomere:** Isomere welche die gleiche Konnektivität aufweisen, aber eine unterschiedliche räumliche Position besitzen. Sie lassen sich durch Rotation um Bindungsachsen ineinander überführen.
- **Chemienobelpreis 1969:** Derek Harold Richard Barton, Odd Hassel – der Brite Barton und der Norweger Hassel erhielten den Nobelpreis für die Entwicklung des Konformationsbegriffs und dessen Anwendung in der Chemie (***Konformationsanalyse***).

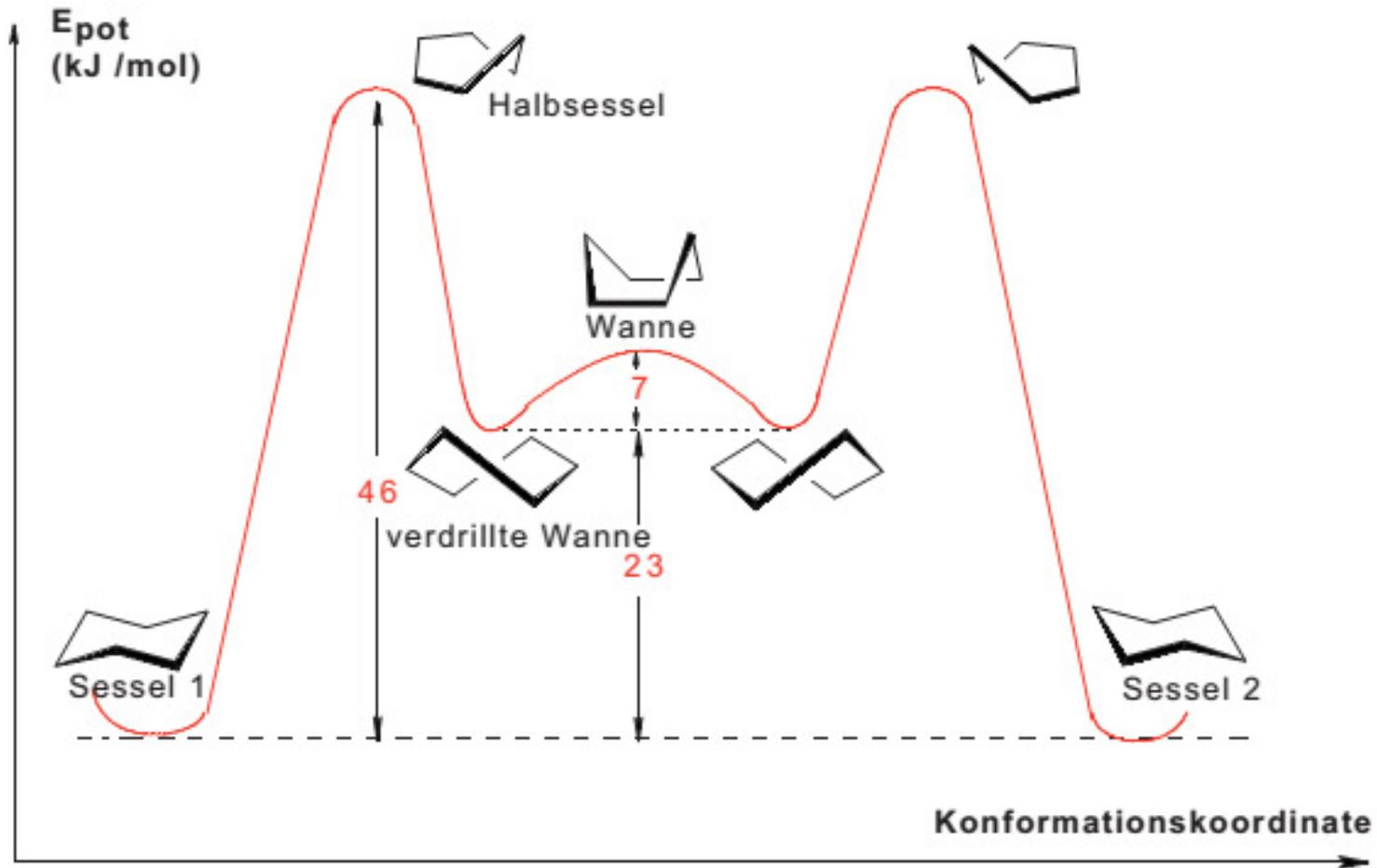
Konformationen des Cyclohexans



rot = equatoriale Positionen bzw. Reste
blau = axiale Positionen bzw. Reste

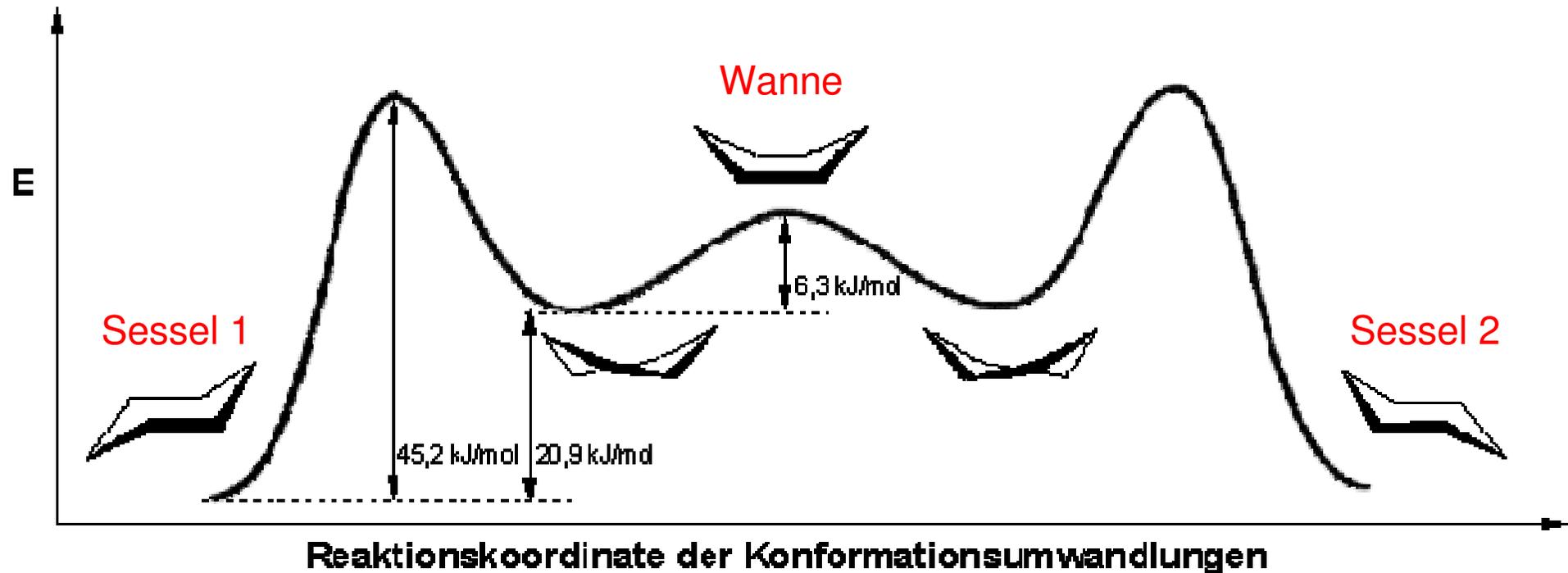


Energiediagramm (1)



Energieprofil: Umwandlung der Konformeren von Cyclohexan

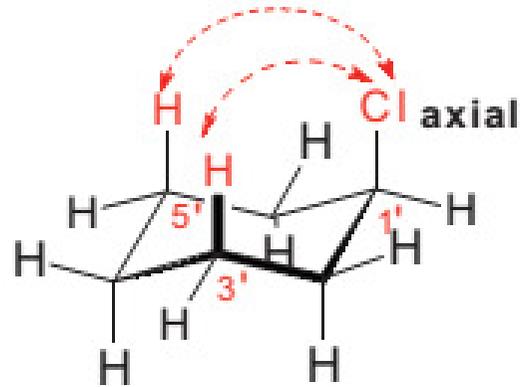
Energiediagramm (2)



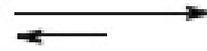
Halbsessel und Wanne stellen Übergangszustände dar !

Konformation substituierter Cyclohexanverbindungen

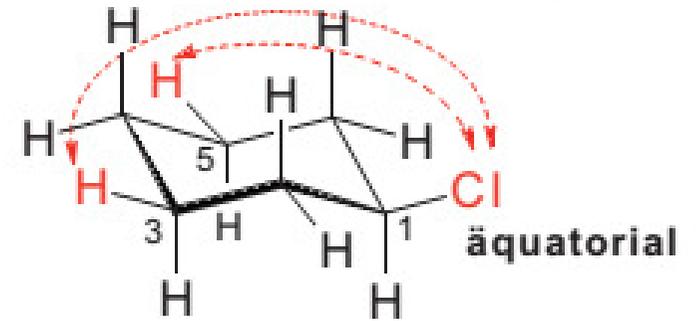
Abstoßung



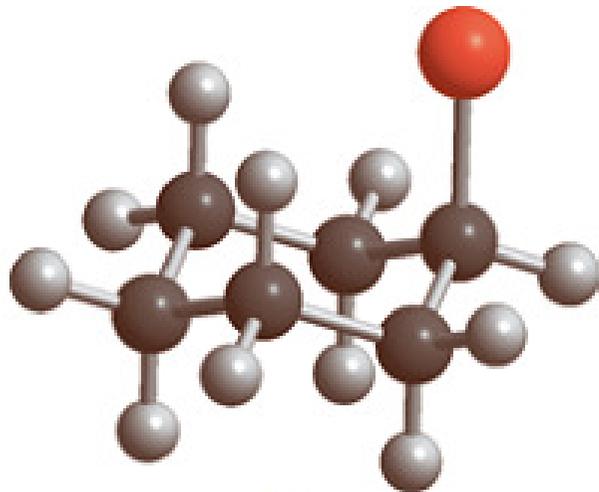
I 20 %



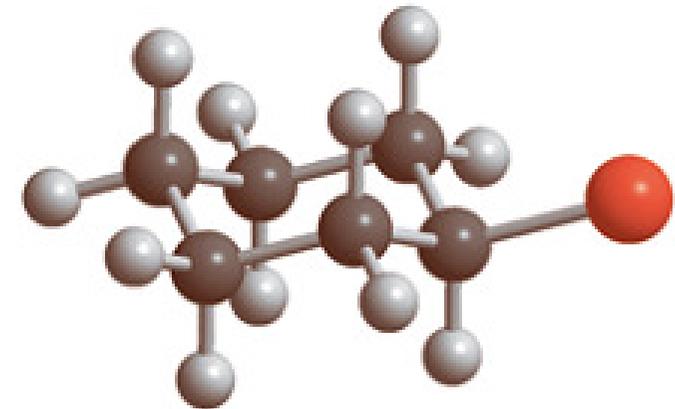
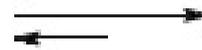
keine Abstoßung



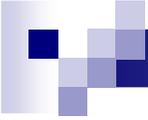
II 80 %



Sessel 1



Sessel 2



Aufgaben:

- 1. Warum besitzt die Sesselkonformation von allen denkbaren Cyclohexankonformationen die geringste potentielle Energie?
- 2. *cis*- und *trans*-Dimethylcyclohexan treten jeweils in zwei stabilen Konformeren auf. Schätzen Sie das Konformerenverhältnis bei der *cis*- und der *trans*-Verbindung.