

Κ3. ΔΙΑΜΟΡΦΩΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

ΑΣΚΗΣΕΙΣ

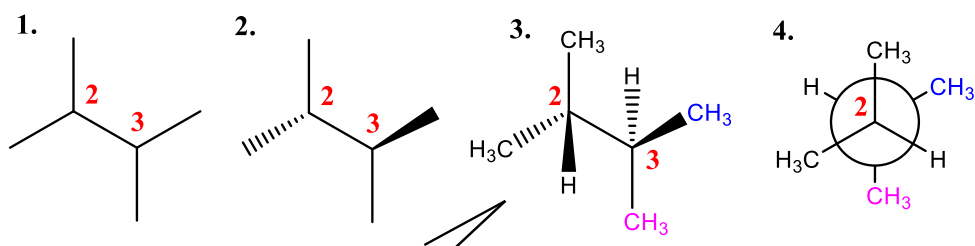
Άσκηση 3.3: Σχεδιάστε το διάγραμμα αναμενόμενης δυναμικής ενέργειας για την περιστροφή γύρω από τον απλό δεσμό C-C που υποδεικνύεται στα ακόλουθα μόρια.

(a) **C(2)-C(3)** στο 2,3-διμεθυλοβουτάνιο

(b) **C(3)-C(4)** στο 2,2,4-τριμεθυλοπεντάνιο

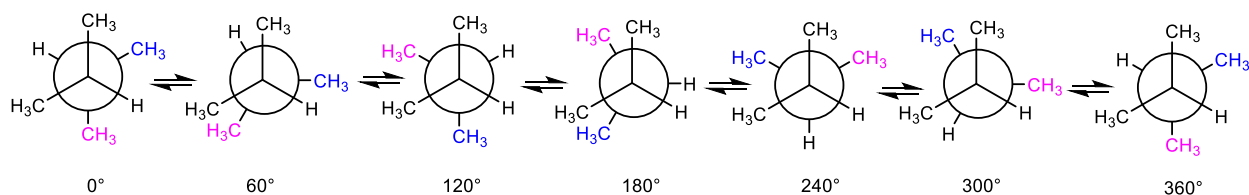
(a) **C(2)-C(3)** στο 2,3-διμεθυλοβουτάνιο

1. Σχεδιάζουμε πρώτα τη δομή του 2,3-διμεθυλοβουτανίου.
2. Μπορούμε να υποθέσουμε ότι μία από τις μεθυλομάδες του C3 είναι στραμμένη προς τα έξω (έντονη γραμμή) και η άλλη βρίσκεται στο επίπεδο (κανονική γραμμή). Ομοίως, ένα από τα μεθύλια του C2 θα είναι στραμμένο προς τα πίσω (διακεκομμένη γραμμή) και το άλλο στο επίπεδο (κανονική γραμμή).
3. Σχεδιάζουμε τα άτομα των μεθυλομάδων και τα υδρογόνα που λείπουν για να διευκολύνουμε το σχεδιασμό της Προβολής κατά Newman.
4. Σχεδιάζουμε την Προβολή κατά Newman.



π.χ. κοιτάμε απ'εδώ για να σχεδιάσουμε Π. Newman

5. Σχεδιάζουμε τις Προβολές Newman για όλα τα πιθανά διαμορφωμερή έτσι ώστε να μπορέσουμε στη συνέχεια να σχεδιάσουμε το αντίστοιχο διάγραμμα δυναμικής ενέργειας.



*** Να θυμόμαστε πως οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις είναι πάντα σταθερότερες από τις εκλειπτικές.

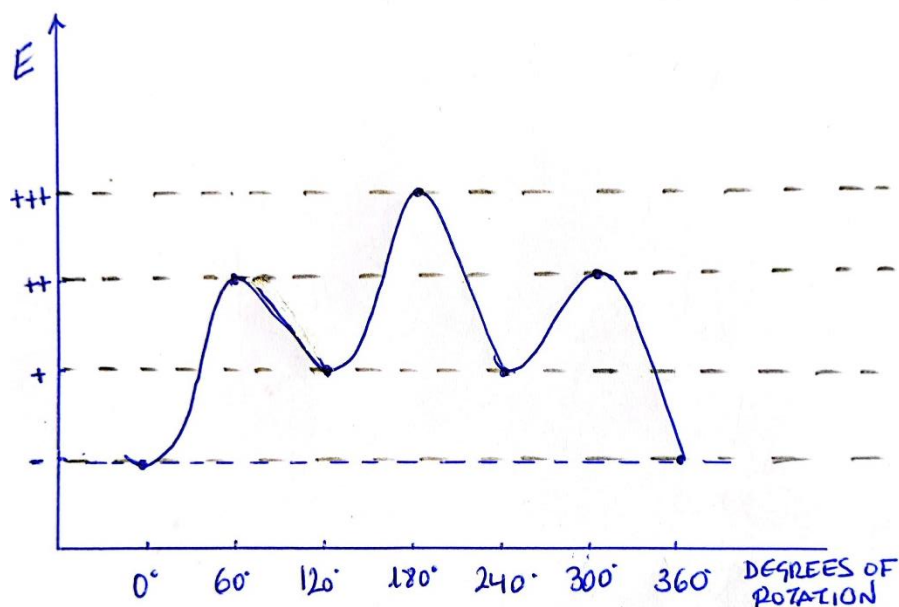
- Το διαμορφωμερές σε 0° είναι ίδιο με το διαμορφωμερές στις 360° . Αποτελούν τα πιο σταθερά διαμορφωμερή από όλα, δηλαδή, παρουσιάζουν την χαμηλότερη ενέργεια. Έχει ένα ζεύγος μεθυλομάδων στη μία πλευρά με γωνία στρέψης 60° (gauche) και το άλλο ζεύγος μεθυλομάδων στην άλλη πλευρά, επίσης με γωνία στρέψης 60° (gauche). Το κάθε ζεύγος εμφανίζει στερεοχημική τάση $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, ωστόσο, τα ζεύγη μεθυλομάδων είναι **ANTI** μεταξύ τους, άρα δεν παρουσιάζουν στερεοχημική τάση μεταξύ τους.

- Ακολουθούν στη σειρά σταθερότητας και χαμηλότερης E, τα διαμορφωμερή στις 120° και 240° (ενεργειακά ισοδύναμα), όπου τα δύο ζεύγη μεθυλομάδων είναι **GAUCHE** μεταξύ τους. Επομένως, όλες οι μεθυλομάδες, και οι τέσσερις δηλαδή, είναι gauche (γωνία στρέψης 60°) άρα υπάρχει μεγαλύτερη στερεοχημική τάση σε σύγκριση με τη προηγούμενη (σταθερότερη) διαβαθμισμένη διαμόρφωση.

- Συνεχίζουμε με τα εκλειπτικά διαμορφωμερή στις 60° και 300° (ενεργειακά ισοδύναμα) που εμφανίζουν τάση στρέψης μεταξύ δύο αλληλεπιδράσεων $\text{CH}_3\text{-H}$ και μίας $\text{CH}_3\text{-CH}_3$. Υπάρχει και στερεοχημική τάση μεταξύ εκλειπτικών $\text{CH}_3\text{-CH}_3$.

- Τέλος, το πιο ασταθές διαμορφωμερές, ή με άλλα λόγια, εκείνο με την υψηλότερη ενέργεια από όλα είναι εκείνο στις 180° , όπου όλες οι μεθυλομάδες είναι εκλειπτικές. Εμφανίζει τάση στρέψης μεταξύ δύο αλληλεπιδράσεων $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ και στερεοχημική τάση μεταξύ εκλειπτικών $2 \times \text{CH}_3\text{-CH}_3$.

- Το **ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ «C(2)-C(3)»** του 2,3-διμεθυλοβουτανίου θα ήταν το εξής:

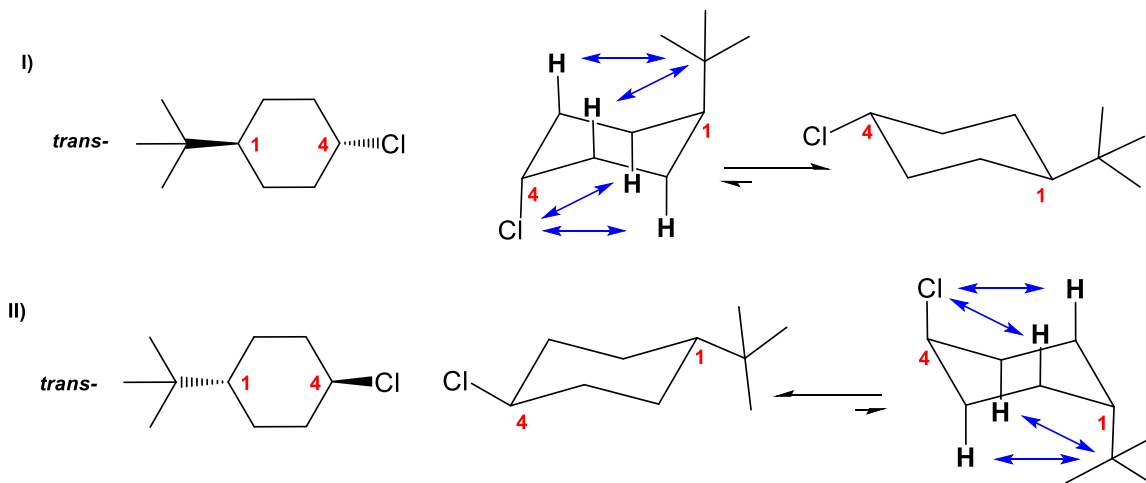


Άσκηση 3.4: Σχεδιάστε την σταθερότερη διαμόρφωση για καθένα από τα ακόλουθα υποκατεστημένα κυκλοεξάνια (Θυμηθείτε να αναστρέψετε τον δακτύλιο και να ελέγξετε τη θέση των υποκαταστατών που μπορούν να επηρεάσουν τη μετατόπιση της ισορροπίας προς τη μία ή την άλλη πλευρά).

- (a) κυκλοεξανόλη
- (b) *trans*-3-μεθυλοκυκλοεξανόλη
- (c) *cis*-1-(1-μεθυλοαιθυλ)-2-μεθυλοκυκλοεξάνιο
- (d) *trans*-1-(1,1-διμεθυλοαιθυλ)-4-χλωροκυκλοεξάνιο

(d) *trans*-1-(1,1-διμεθυλοαιθυλ)-4-χλωροκυκλοεξάνιο

Σχεδιάζουμε τη σκελετική δομή του *trans*-1-(1,1-διμεθυλοαιθυλ)-4-χλωροκυκλοεξανίου για να μας είναι ευκολότερο να σχεδιάζουμε και να μελετήσουμε στη συνέχεια τις πιθανές δομές ανάκλιντρου (Υπάρχουν δύο εξίσου σωστός σχεδιασμός δομής, I & II).



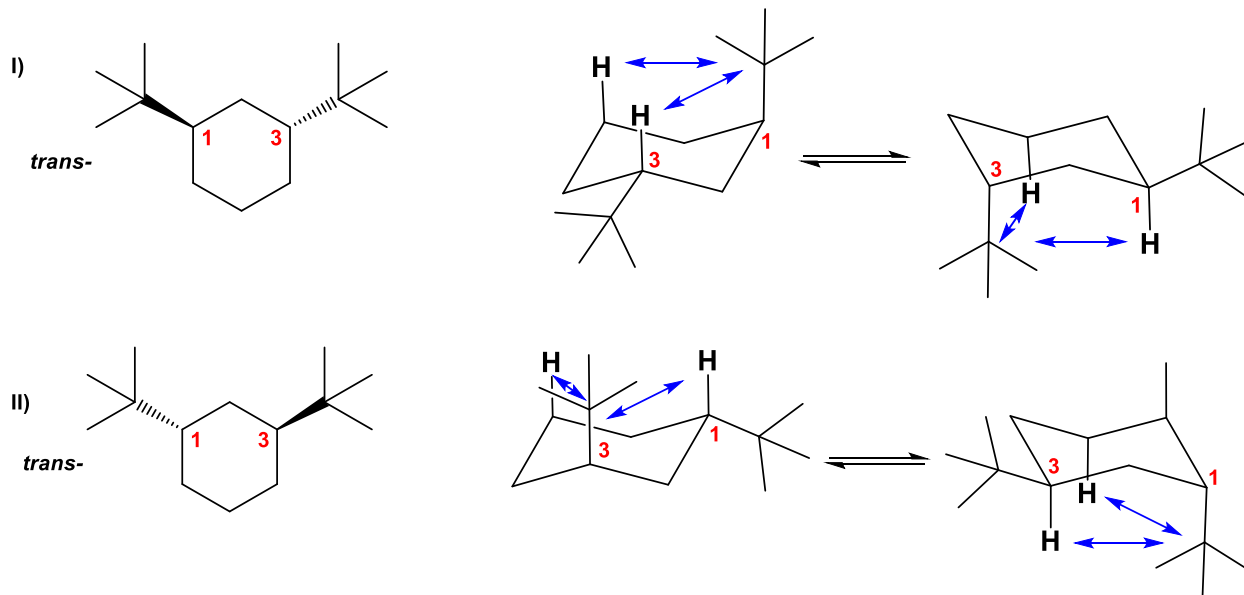
I) Σχεδιάζουμε το πρώτο από τα δύο πιθανά ανάκλιντρα και παρατηρούμε ότι η τρι-βουτυλομάδα του C1 πρέπει να βρίσκεται σε αξονική θέση για να διατηρεί τον προσανατολισμό της προς τα πάνω. Ομοίως, το χλώριο πρέπει να καταλαμβάνει μια ισημερινή θέση για να διατηρεί τον προσανατολισμό του προς τα κάτω. Στη συνέχεια, σχεδιάζουμε το άλλο ανάκλιντρο όπου οι υποκαταστάτες που βρίσκονταν προηγουμένως σε αξονικές θέσεις θα βρίσκονται τώρα σε ισημερινές θέσεις και αντίστροφα (αν υπήρχαν).

Αφού σχεδιάσουμε και τις δύο διαμορφώσεις ανάκλιντρου, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η μία από αυτές είναι πολύ πιο σταθερή από την άλλη επειδή έχει και τους δύο υποκαταστάτες σε ισημερινές θέσεις, επομένως δεν παρουσιάζει 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις. Κατά συνέπεια, η ισορροπία θα μετατοπιστεί προς αυτήν.

II) Με τον ίδιο τρόπο θα εξετάζαμε και την περίπτωση II (Και τις υπόλοιπες δομές της άσκησης, (a), (b), (c)).

Άσκηση 3.5: Η σταθερότερη διαμόρφωση του *trans*-1,3-δισ(1,1-διμεθυλοαιθυλ)κυκλοεξανίου δεν είναι η ανάκλιτρο. Ποιο διαμορφωμέρες μπορεί να προβλεφθεί ότι είναι το πιο σταθερό για αυτό το μόριο; Εξηγήστε την απάντησή σας.

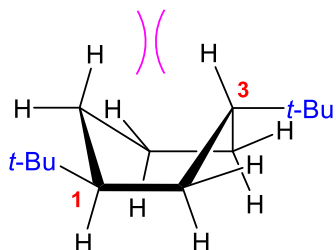
Σχεδιάζουμε τη σκελετική δομή του *trans*-1,3-δισ(1,1-διμεθυλοαιθυλ)κυκλοεξανίου για να μας είναι ευκολότερο να σχεδιάζουμε και να μελετήσουμε στη συνέχεια τις πιθανές δομές ανάκλιτρο (Υπάρχουν δύο εξίσου σωστός σχεδιασμός δομής, I & II).



I) Παρατηρούμε ότι και στις δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρο, η μία από τις τριτ-βουτυλομάδες βρίσκεται σε ισημερινή θέση και η άλλη σε αξονική θέση, άρα, είναι ενεργειακά ισοδύναμες και βρίσκονται σε ισορροπία.

Ωστόσο, και τα δύο ανάκλιτρα (όπως είπαμε ενεργειακά ισοδύναμες) είναι αρκετά ασταθή (θυμηθείτε ότι μία *t*-Bu-ομάδα δεν θα είναι ποτέ "άνετη" σε αξονική θέση λόγω των έντονων 1,3-διαξονικών αλληλεπιδράσεων). Κατά συνέπεια, για τη συγκεκριμένη περίπτωση (αντιμετωπίζουμε μία ακραία περίπτωση) θα πρέπει να μελετήσουμε αν υπάρχει άλλη πιθανή διαμόρφωση, μεταξύ των οποίων μπορεί να βρίσκεται το κυκλοεξάνιο (*Λουτήρας*, *Συνεστραμμένος λουτήρας*, *Ημιανάκλιτρο*), πιο σταθερή από τα ανάκλιτρα.

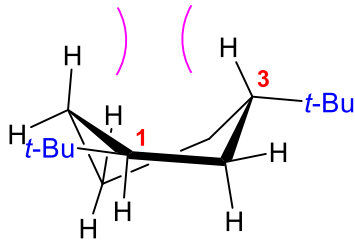
- Μελετάμε τη διαμόρφωση *Λουτήρα*.



Μικρή γωνιακή τάση
Τάση στρέψης μεταξύ εκλειπτικών CH₂
Στεροχημική τάση μεταξύ H-H

Οι *t*-Bu-ομάδες βρίσκονται σε ψευδο-ισημερινές θέσεις

- Μελετάμε τη διαμόρφωση *Συνεστραμμένου λουτήρα*.



Μικρή γωνιακή τάση
Μικρή τάση στρέψης μεταξύ εκλειπτικών CH₂
Μικρή στερεοχημική τάση μεταξύ H-H

Οι *t-Bu*-ομάδες βρίσκονται σε ψευδο-ισημερινές θέσεις

Με βάση όλες τις διαμορφώσεις που μελετήθηκαν, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η σταθερότερη διαμόρφωση για το *trans*-1,3-δισ(1,1-διμεθυλοαιθυλ)κυκλοεξάνιο είναι ο παραπάνω *Συνεστραμμένος λουτήρας*.

II) Με τον ίδιο τρόπο θα εξετάζαμε και την περίπτωση II.