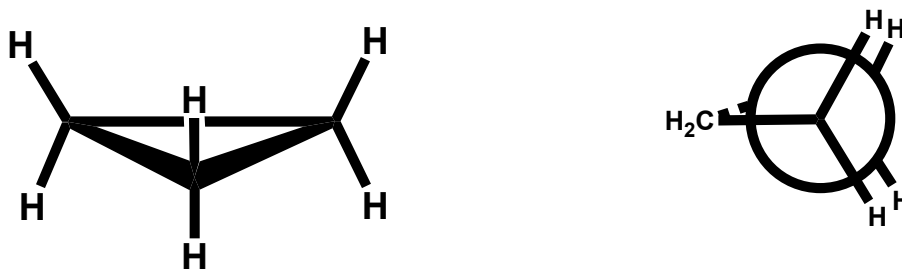


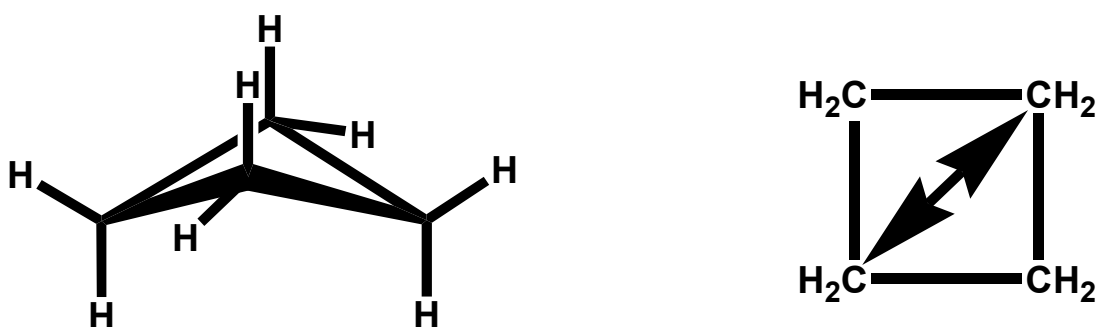
Cikloalkánok és származékaik konformációja

A telített gyűrűs szénhidrogének legegyszerűbb képviselője a ciklopropán. Gyűrűje szabályos háromszög alakú, ennek megfelelően szénatomjai egy síkban helyezkednek el. A molekula kötésszögei jelentősen ($49,5^\circ$ -kal) eltérnek a tetraéderes CCC vegyértékszögtől, így a molekulában szögfeszültség (Baeyer-feszültség) lép fel. A ciklopropángyűrűhöz kapcsolódó hidrogének fedő állásban vannak, ami további feszültséget (Pitzer-feszültség vagy más néven torziós feszültség) eredményez (lásd a jobb oldali Newman-projekciót). A ciklopropán ennek megfelelően nagy energiatartalmú, egy CH_2 csoportra jutó égéshője $9,2 \text{ kcal / móllal}$ nagyobb a paraffinok megfelelő adatánál.



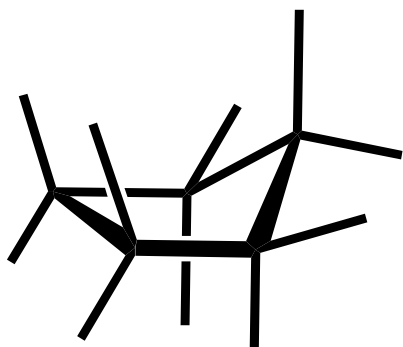
A síkalkatú ciklobutángyűrűben a négyzet átellenes csúcsain található, egymással kötésben nem lévő szénatomok túl közel kerülnének egymáshoz, ami kedvezőtlen nemkötő kölcsönhatást (taszítást) eredményezne. Ezt elkerülendő, a C-C kötések kissé meghosszabbodnak a telített vegyületekre jellemző egyensúlyi kötéshosszhoz képest: ennek következtében kötési feszültség lép fel, de ez még mindig kisebb, mint a rövidebb kötések esetében megnyilvánuló kedvezőtlen nemkötő kölcsönhatás.

A ciklobután atomjainak elrendeződése valamelyest csökkenti a ciklopropánnál említett torziós feszültséget: a gyűrű 4 szénatomja nincs egy síkban, így a fedő állású hidrogének száma csökken a síkalkatú gyűrűhöz képest. Mivel a CCC kötésszögek a ciklobutánban is eltérnek a tetraéderestől, a molekulában szögfeszültség is fellép. A ciklobután a fellépő feszültségek miatt a ciklopropánhoz hasonló energiatöbblettel rendelkezik, ami a vártnál nagyobb égéshőben is megnyilvánul. Sem a ciklopropán, sem a ciklobután kötésrendszere nem írható le jól sp^3 hibridállapotú szénatomokkal: más modellek alkalmazása szükséges.

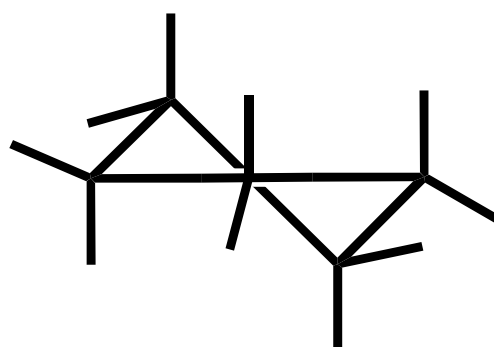


A ciklopentánban síkalkatú gyűrű esetén elsősorban torziós feszültség lépne fel. Ez alól a rendszer konformációs mozgásokkal tér ki. A ciklopentánnak két konformerje vezethető le: a boríték és a félszék alakú konformer. A boríték alakú konformerben 4 szénatom található egy síkban. A félszék alakú konformerben 3 szénatom található egy síkban, 1 szénatom a sík felett, 1 szénatom pedig a sík alatt helyezkedik el. A szubsztituált ciklopentán-származékok vagy a boríték, vagy a félszék alakhoz hasonlítanak jobban, de tökéletesen általában

egyiknek sem feleltethetők meg. (A további ábrákon a hidrogéneket vagy a szubsztituenseket csak a kötésvonalakkal jelképezzük, magukat az atomokat csak akkor írjuk ki, ha a mondanivaló szempontjából fontosak).

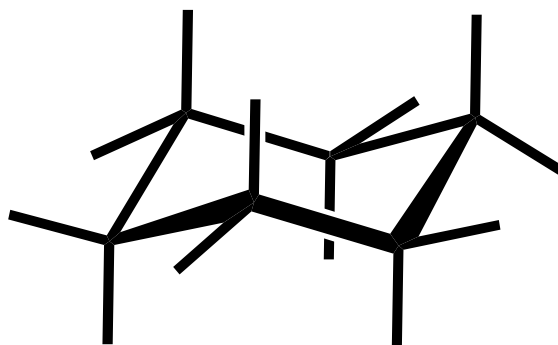


Boríték konformáció



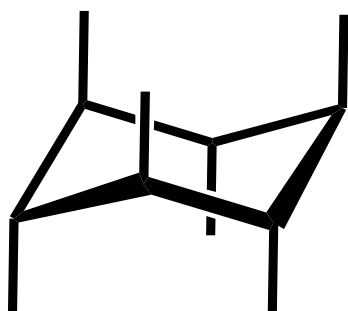
Félszék konformáció

A ciklohexán molekulája a lehetséges feszültségek fellépését szék-konformáció felvételével csökkenti, illetve kerüli el.

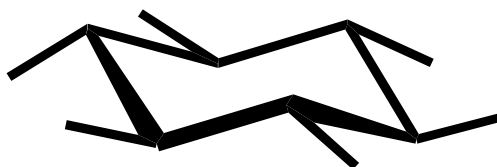


Szék-konformációjú ciklohexán

A szék-konformációjú ciklohexánban kétféle térállású hidrogént különböztetünk meg: függőleges kötésekkel kapcsolódnak az **axiális** helyzetű hidrogének (vagy szubsztituensek), a nem függőleges irányú kötésvonalak pedig az **ekvatoriális** térhelyzetű hidrogének (vagy szubsztituensek) kapcsolódási módját ábrázolják.

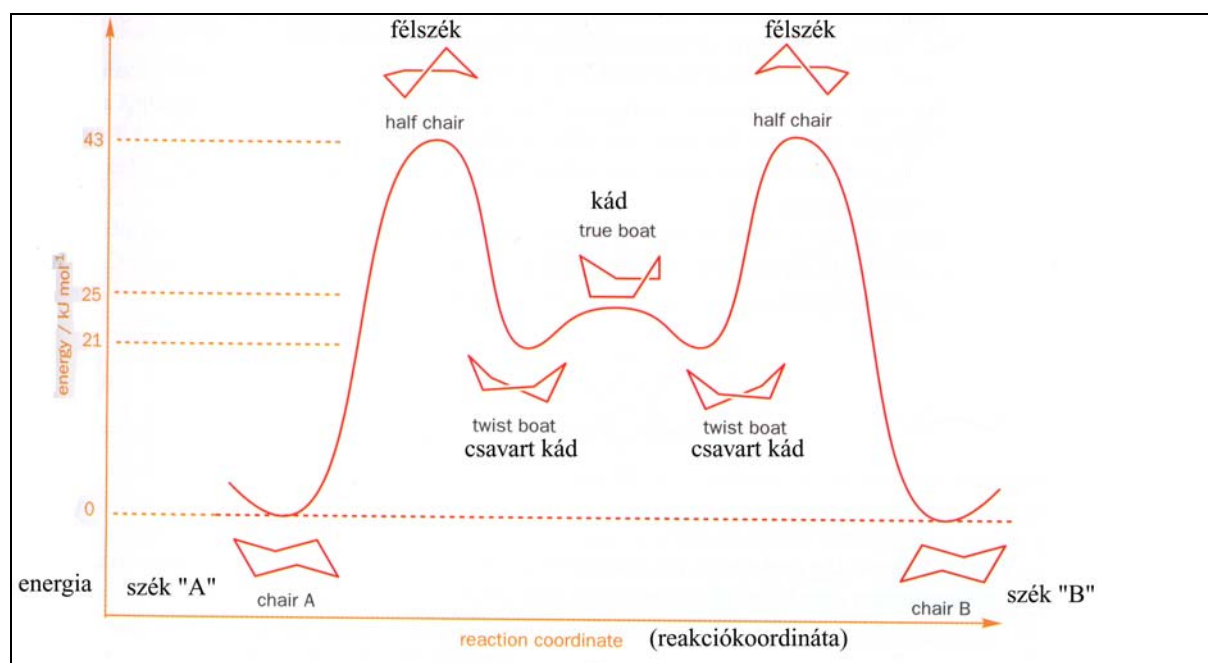
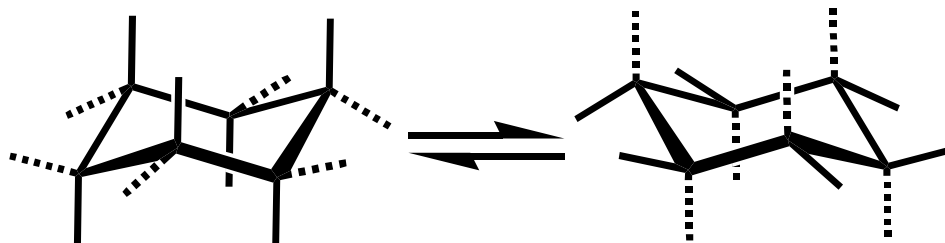


Axiális kötések

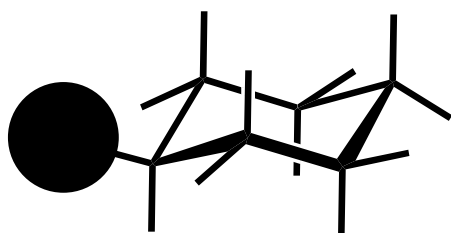


Ekvatoriális kötések

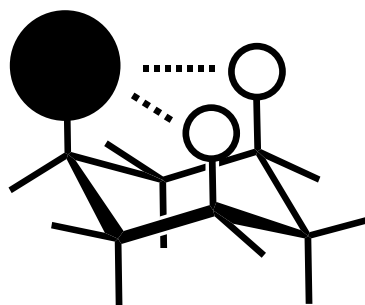
Az a megfigyelés, hogy szobahőmérsékleten folyadékfázisban nem lehet a ciklohexánban kétféle térállású hidrogént detektálni, arra utal, hogy az axiális és ekvatoriális hidrogének kis energiát igénylő konformációs mozgások révén gyorsan pozíciót cserélnek.



A két szék-konformer egymásba alakulása több lépésben játszódik le, de a kis aktiválási energia miatt szobahőmérsékleten rendkívül gyors. Amennyiben a ciklohexánvázra olyan szubsztituent helyezünk, amelyik vagy az axiális, vagy az ekvatoriális pozíciót preferálja, a fenti egyensúlyban a kétféle szék-konformer eltérő arányban lesz jelen, sőt az egyensúly eltolódhat gyakorlatilag az egyik konformer irányába. Ez valósul meg abban az esetben, ha a ciklohexánvázra nagy térigényű alkilcsoportot (pl. tercier-butil csoportot) helyezünk: ilyenkor csaknem kizárólag az a konformáció valósul meg, amiben a nagy térigényű alkilcsoport ekvatoriális térhelyzetű (axiális térhelyzetben taszító jellegű 1,3 diaxiális kölcsönhatás valósulna meg az axiális helyzetű hidrogénnel).



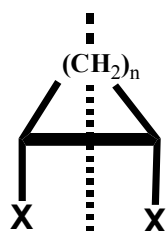
Preferált konformer: nagy térigényű
alkilcsoport **ekvatoriális**



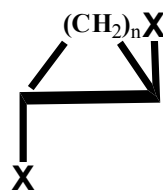
Kedvezőtlen konformer: nagy térigényű
alkilcsoport **axiális**

Diszubsztituált cikloalkánok sztereokémiája

A két azonos szubsztituenst tartalmazó 1,2-diszubsztituált cikloalkánok sztereoizomériai viszonyai jól demonstrálhatók az alábbi (tulajdonképpen síkalkatú gyűrűt feltételező) összevont képletekkel:

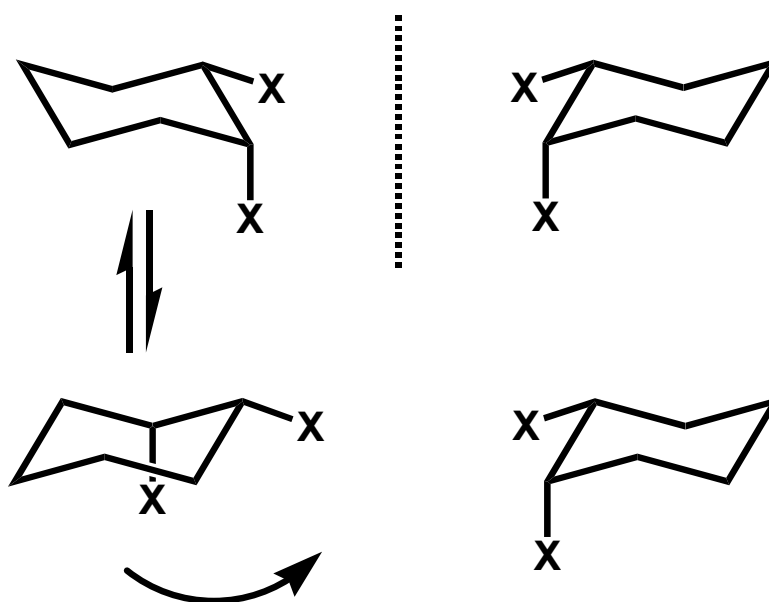


Cisz-izomer
Akirális (belső tükörsík)



Transz-izomer
Királis (enantiomerek léteznek)

Tudjuk, hogy a ciklopropánon kívül egyik cikloalkán gyűrű sem síkalkatú, de ez esetben a sztereoizomériai viszonyok tisztázásához elegendő a legszimmetrikusabb, gyakorlatilag soha meg nem valósuló konformációkat figyelembe venni: ez a nem gátolt konformációs mozgásoknak köszönhető. A valós sztereokémiai viszonyokat a diszubsztituált ciklohexánok példáján mutatjuk be.

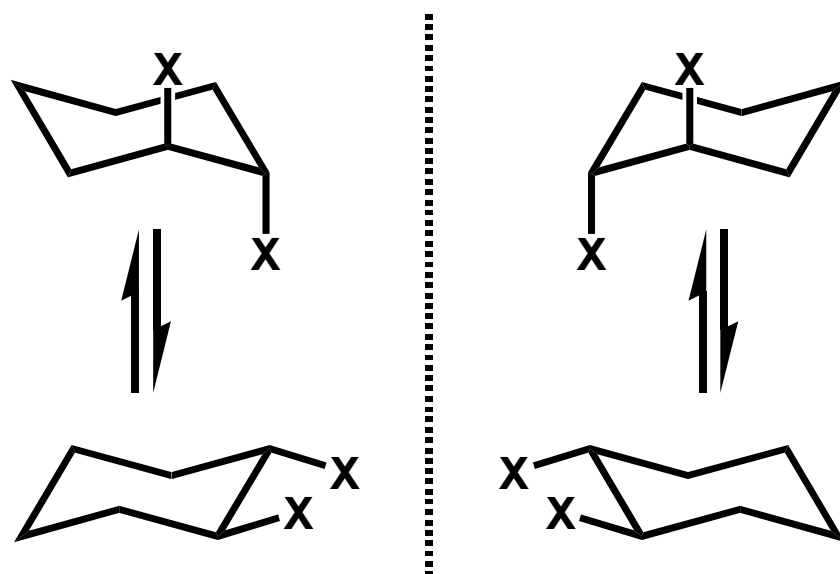


A *cisz*-1,2-diszubsztituált ciklohexánokban a szubsztituensek térállása axiális-ekvatoriális (1*a*,2*e* vagy 1*e*,2*a*). A (kimerevített) modellek alapján belátható, hogy az ábra felső sorában szereplő tükörképi pár egymással fedésbe nem hozható és nincs belső tükörsíkjuk. A valóságban az *cisz*-1,2-diszubsztituált ciklohexánok a szobahőmérsékleten szabadon lejátszódó konformációs mozgások miatt viselkednek akirális vegyületeként: a bal felső konformer szabadon átalakul a bal alsóvá, amiről viszont egyszerű elforgatás alapján belátható, hogy azonos a jobb felső enantiomerrel. Lévéen az enantiomerek (a szerves kémikus számára) gyakorlatilag azonos energiatartalmúak, a felső sorban szereplő 2 enantiomer mindig 1 : 1 arányban van jelen és folyamatosan egymásba alakulnak: ez okozza az akirális viselkedést.

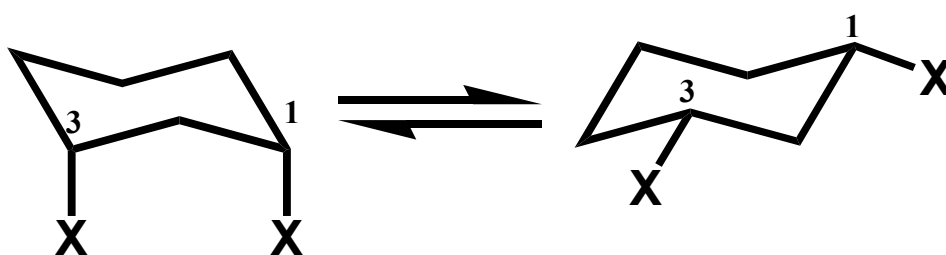
A 2 azonos szubsztituenst tartalmazó *transz*-1,2-diszubsztituált ciklohexánok enantiomerjei konformációs mozgásokkal szobahőmérsékleten egymásba nem konvertálhatók, így az említett *transz*-izomerek ilyen körülmények között egymásba nem alakuló enantiomerekként léteznek, tehát királis származéknak tekinthetők. Az 1,2-*transz*-diszubsztitúció egyébként 1*a*,2*a*- vagy 1*e*,2*e*- térhelyzetet jelent.

Az 1,3-diszubsztituált ciklohexánok esetében 1*a*,3*a*- vagy 1*e*,3*e*- térhelyzet a *cisz*-izomernek felel meg, míg a *transz*-izomerhez 1*a*,3*e*- vagy 1*e*,3*a*- térállás tartozik.

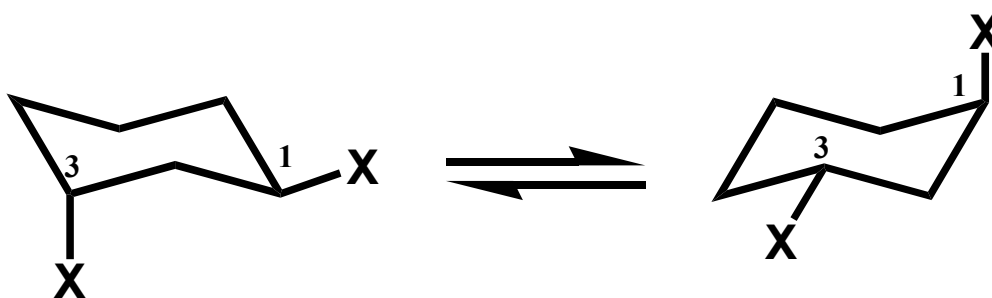
Az 1,4-diszubsztituált ciklohexánokban a *cisz*-izomerek 1*a*,4*e*- vagy 1*e*,4*a*-térállású csoportokat, míg a *transz*-izomerek 1*a*,4*a*- vagy 1*e*,4*e*-térállású csoportokat tartalmaznak.



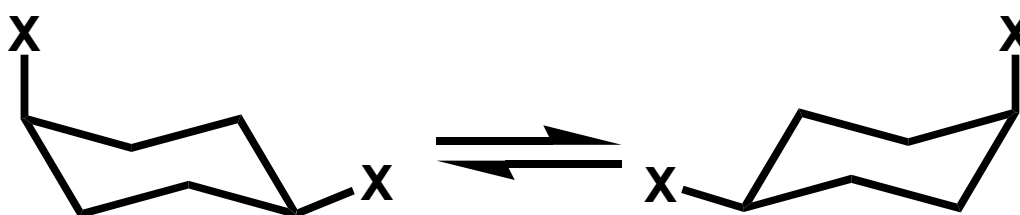
Trans-1,2-di-X-ciklohexánok enantiomerjeinek konformációs viszonyai



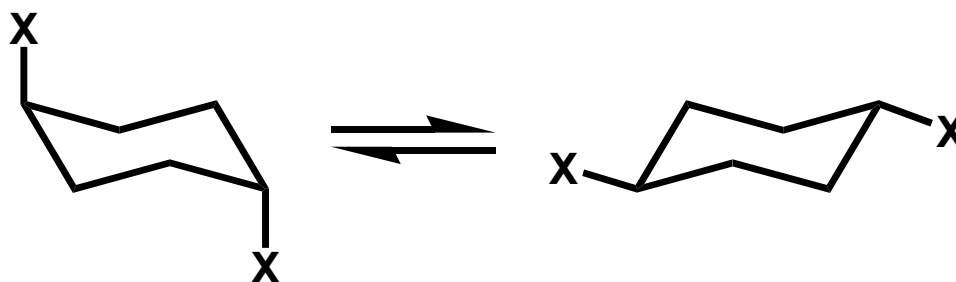
Cisz-1,3-di-X-ciklohexán konformerjei



Trans-1,3-di-X-ciklohexán konformerjei

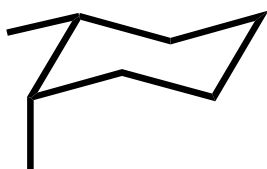


Cisz-1,4-di-X-ciklohexán konformerjei

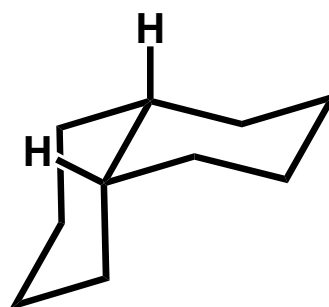


Transz-1,4-di-X-ciklohexán konformerjei

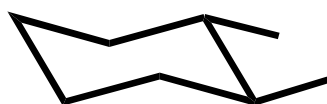
Fontos 1,2-diszubsztituált ciklohexánszármazéknak tekinthető a szteroidokban többtagú gyűrűrendszer részeként előforduló *cisz*- és *transz*-dekalin.



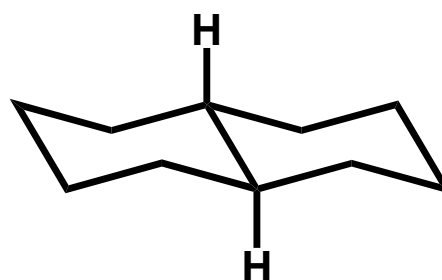
1*a*,2*e*-diszubsztitúció:



cisz-dekalin

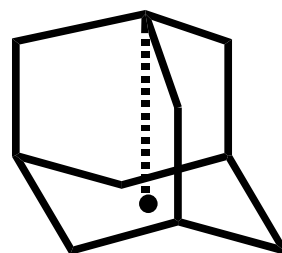
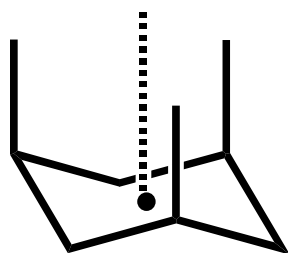


1*e*,2*e*-diszubsztitúció:

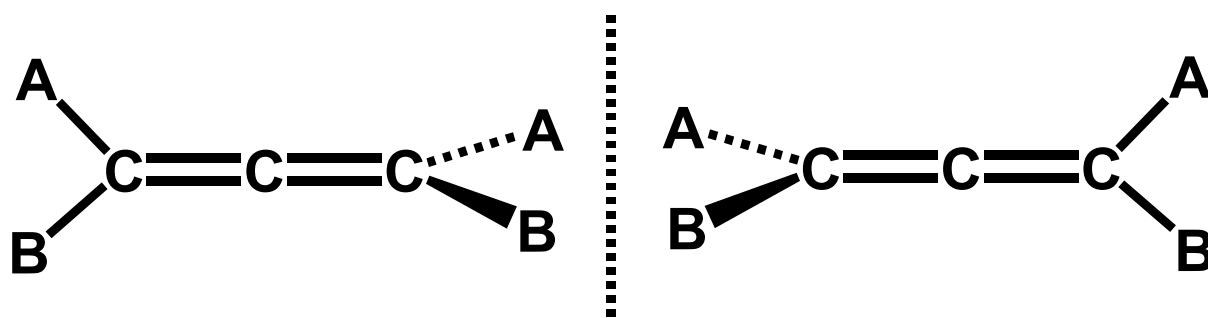


transz-dekalin

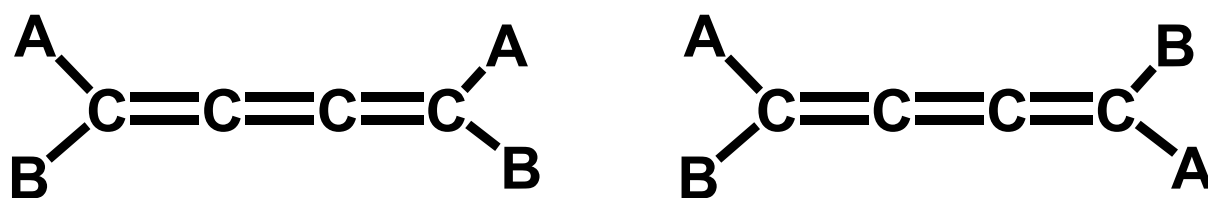
A több ciklohexángyűrűből álló adamantánváz szerkesztését az alábbi ábra mutatja:



Allén-izoméria



Enantiomerek

Geometriai (*Z*-, *E*-) izomerek