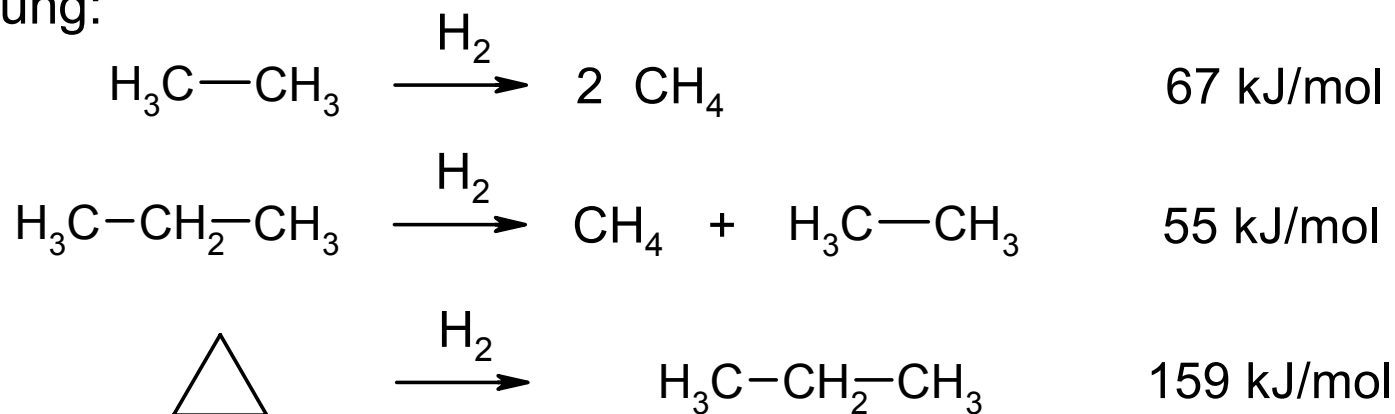


## Intramolekulare Spannung - Konformationsenergie

Ein gravierendes Problem bei der Bestimmung intramolekularer Spannung von Molekülen ist das der Referenz. Man benötigt einen Standard, von dem man sagen könnte, er sei spannungsfrei. Leider gibt es das nur in den seltensten Fällen.

Ein möglicher Ausweg ist, dass man das Molekül selbst als Standard nimmt, d.h. man betrachtet es entweder als spannungsfreie Zusammensetzung von Bindungen (C-C, C=C, C-H etc.) oder als spannungsfreie Zusammenstellung von Gruppen (CH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>-, -CH<, >C< etc.). Beide Möglichkeiten werden benutzt; in Folgenden soll dies an Beispiel des Cyclopropans dargestellt werden.

(1) Man berechnet die frei werdende Energie für die hydrogenolytische C–C-Bindungsspaltung:





## Molekülsymmetrie und Kristallographie

Der Unterschied ist etwa 100 – 110 kJ/mol, was als Spannungsenergie des Cyclopropans angesehen werden kann.

(2) Alternativ kann man so vorgehen, dass man für  $\text{CH}_n$ -Fragmente aus einer Vielzahl von offenkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffen Inkremente der Bildungsenthalpien ( $\Delta H^0$ ) berechnet. Für ein  $\text{CH}_2$ -Fragment kommt man dabei zu einem Wert von -21.5 kJ/mol. [Die entsprechenden Inkremente für  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$  und  $\text{C}$  sind -42.0, -9.0 bzw. -1.3 kJ/mol.]

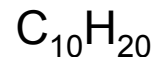
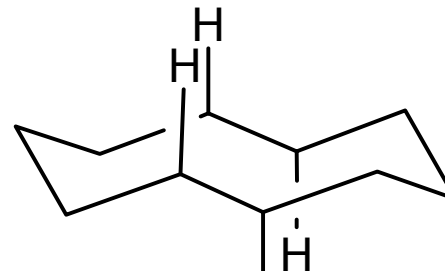
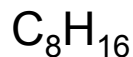
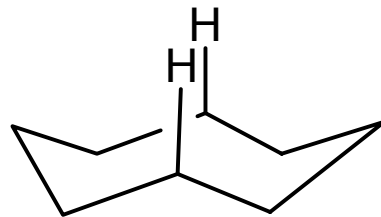
Demnach sollte für ein hypothetisches „ungespanntes“ Cyclopropan ein Wert von  $\Delta H^0 = -64.5$  kJ/mol herauskommen. Experimentell werden aber +53.2 kJ/mol erhalten. Der Unterschied ist 117.7 kJ/mol, ein Wert, der dem oben abgeschätzten durchaus entspricht.

Das Konzept der Abschätzung von Konformationsenergie kann auf größere Ringmoleküle ( $n = 3-16$ ) ausgedehnt werden. Man erhält dann folgende Werte (in kJ/mol):

n=3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
118	111	27	0	26	40	53	50	46	12	22	0	6	7

## Wir erkennen:

- Bei kleinen Ringen ( $n = 3$  und  $4$ ) herrscht Valenzwinkelspannung vor.
- Der Sechsring ( $n = 6$ ; Cyclohexan) ist weitgehend spannungsfrei.
- Bei ungradzahligen Ringen muss immer Torsionswinkelspannung auftreten, da nie alle Wasserstoffe gestaffelt sein können (keine Möglichkeit, die Diamantgitterstruktur zu besetzen).
- Bei mittleren Ringen ( $n = 8 - 13$ ) gibt es transannulare Wechselwirkungen von Paaren von Wasserstoffatomen; sie wollen gleiche Gitterplätze belegen.



- Das kleinste Cycloalkan, das nach dem Cyclohexan wieder eine weitgehend spannungsfreie Konformation einnehmen kann, ist  $\text{C}_{14}\text{H}_{28}$ .



Obwohl es keineswegs als gesichert angesehen werden, dass verschiedene Spannungsarten (Valenzwinkel-Spannung, Torsionswinkelspannung, van-der-Waals-Wechselwirkung usw.) in einem Molekül additive Beiträge liefern können, versucht man bei der Abschätzung von solcher Additivität auszugehen:

$$E = E_r + E_\theta + E_\varphi + E_v + \dots$$

(1) *Kompressions- bzw. Dilatationsenergie*  $E_r$

Energie, die zum Stauchen bzw. Dehnen einer Bindung aufgewendet werden muss. Sie berechnet sich für nicht zu große Abweichungen von der Gleichgewichtslage nach dem *Hookeschen* Gesetz:

$$E_r = k_r/2 \cdot (\Delta r)^2$$

$k_r$  ist die Kraftkonstante

Typische Gleichgewichts-Bindungslängen (in Å) sind:

C–C	C–H	C–O	C=O	C=C	C≡C
1.55	1.10	1.43	1.20	1.35	1.20



Abschätzung für Einfachbindungen:

$$E_r \approx 1500 \cdot (\Delta r)^2 \text{ kJ/mol } \text{Å}^2$$

Abschätzung für Doppelbindungen:

$$E_r \approx 3000 \cdot (\Delta r)^2 \text{ kJ/mol } \text{Å}^2$$

Das bedeutet: Eine Streckung oder Stauchung einer Einfachbindung um 0.03 Å erfordert einen Energieaufwand von 1-1.5 kJ/mol. Bei einer Doppelbindung ist die Energie etwa doppelt so hoch.

(2) *Winkeldeformationsenergie*  $E_\theta$

Zusammen mit der Kompressionsenergie ist dies die klassische *Baeyer-Spannung*. Auch hier kann man wieder das *Hookeschen Gesetz* anwenden:

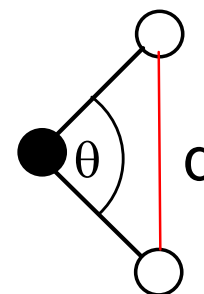
$$E_\theta = k_\theta/2 \cdot (\Delta\theta)^2$$

Nach *Urey* und *Bradley* wurde dieser Ansatz verfeinert:



$$E_{\theta} = H/2 \cdot (\Delta\theta)^2 + F/2 \cdot (\Delta d)^2$$

H und F sind kalibrierbare Kraftkonstanten.



Fragment	Gleichgew.-winkel	$k_{\theta}$
C-C-C, C-C-H, C-C-N	109.5	400
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$	120	200

Abschätzung bei Winkeländerungen bis  $20^{\circ}$ :

$$E_{\theta} \approx 0.05 \cdot (\Delta\theta)^2 \text{ kJ/mol grad}^2$$

Das bedeutet, für eine Winkelaufweitung von  $10^{\circ}$  wird nur etwa 4 kJ/mol benötigt. Bindungswinkel lassen sich also leicht verformen. Die *Baeyersche* Spannungsenergie wird sich also vorzugsweise in Bindungswinkeländerungen und nicht so sehr in Bindungslängenänderungen manifestieren.



### (3) Torsionsenergie $E_\varphi$

Tritt auf bei nichtgestaffelten Konformationen (vgl. Butan); Abhängigkeit vom Torsionswinkel  $\varphi$ . Man nennt sie auch die nichtklassische oder *Pitzer-Spannung*.

$$E_\varphi = V_0 \cdot (1 + \cos 3\varphi)^2 \quad , \text{ bei 3-zähliger Drehachse}$$

Diese Energie beträgt für Einfachbindungen ca 15 kJ/mol (siehe Skriptum 13), aber für Doppelbindungen ist er mit ca. 250 kJ/mol sehr viel höher (vgl. Skriptum 12).

### (4) Prelog-Spannung, van-der-Waals-Energie $E_\varphi$

Tritt auf, wenn sich nicht gebundene Atome im Molekül sehr nahe kommen (sterische Anziehung/Abstoßung).

Diese Energie setzt sich aus einem anziehenden ( $E_A$ ) und einem abstoßenden Term ( $E_R$ ) zusammen, die aber unterschiedliche Abhängigkeiten von der Entfernung  $r$  der wechselwirkenden Atome haben.

$$E_v = E_A + E_R$$

Der anziehende Term, der schon von *van der Waals* beschrieben wurde, beruht nach *Debye/London* auf der Wechselwirkung induzierter Dipole. Er nimmt mit  $r^{-6}$  ab.

Nach *Heitler/London* ergibt sich die Abstoßung aus der Interferenz der Atomorbitale. Sie nimmt mit  $r^{-12}$  ab.

Die tatsächliche *Prelog*-Spannung  $E_v$  ergibt sich aus der Überlagerung der beiden Terme und ist eine Funktion des Abstandes  $r$  mit einem Minimum beim Gleichgewichtsabstand:

Es gibt noch weitere Quellen von intramolekularer Spannung:

- *Verdrillung von Doppelbindungen*
- *Elektrostatische Abstoßung/Anziehung*
- *Dipol-Dipol-Wechselwirkungen*
- *Wasserstoffbrücken*

