

Лекция 4

Циклоалканы

- ◆ *Si sapis, sis apis* –
- ◆ Если ты разумен, будь пчелой(трудись)

- ◆ Циклоалканы и их производные. Классификация алициклов.
- ◆ Энергия напряжения циклоалканов и ее количественная оценка на основании сравнения теплот образования и теплот сгорания циклоалканов и соответствующих алканов.
- ◆ Типы напряжения в циклоалканах и подразделение циклов на малые, средние циклы и макроциклы.
- ◆ Строение циклопропана, циклобутана, циклопентана, циклогексана.
- ◆ Конформационный анализ циклогексана. Аксиальные и экваториальные связи в конформации "кресло" циклогексана.

Число атомов	Внутренний угол в планарном кольце	отклонение (109.5°)
3	60°	49.5°
4	90°	19.5°
5	108°	1.5°
6	120°	-10.5°
7	128.5°	-19°
8	135°	-25.5°

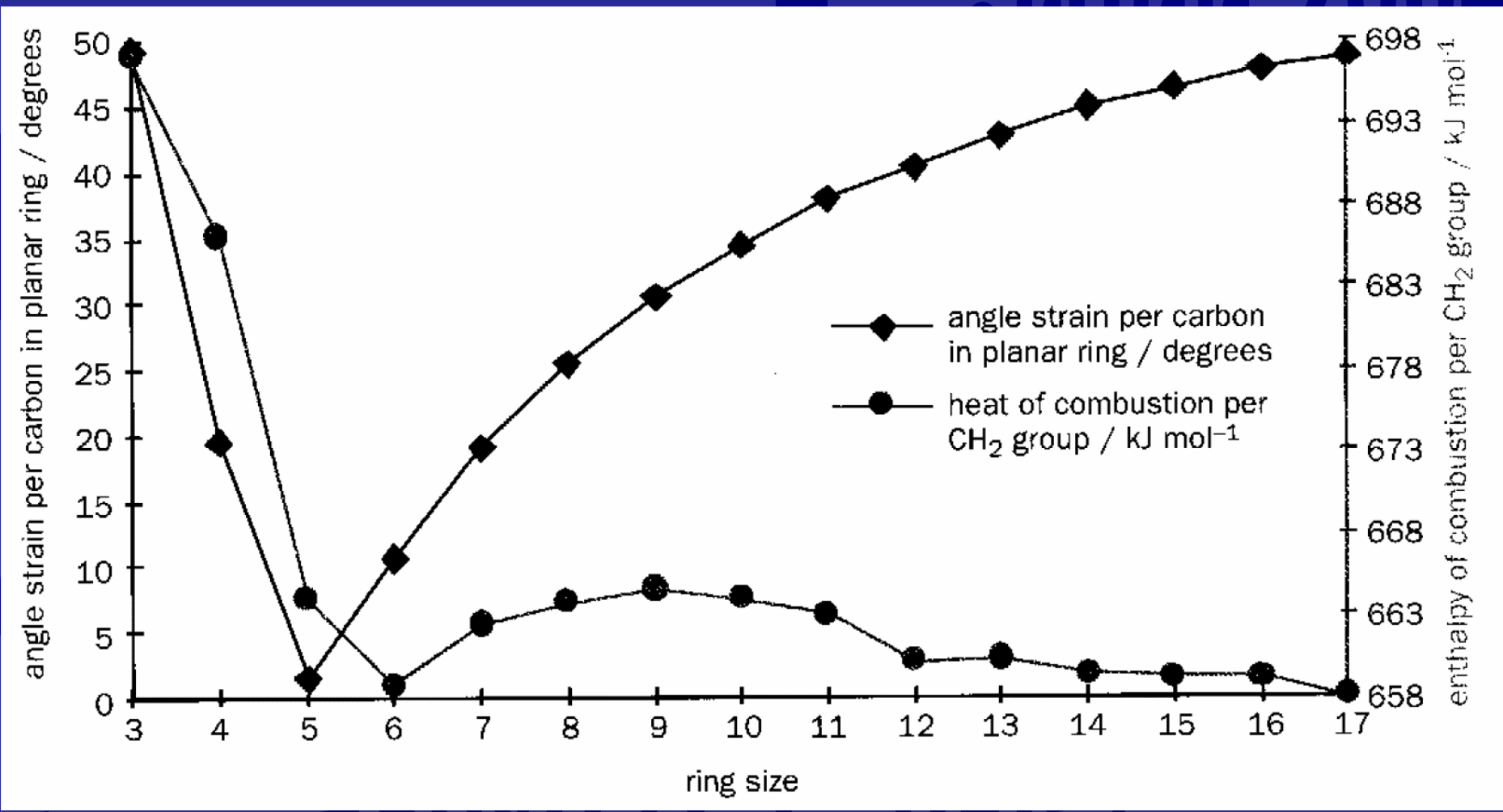
Теплоты сгорания n-алканов

Алкан	n =	- ΔH_c , ккал/моль	Разница, ккал/моль
Этан	0	371.4	157.2
Пропан	1	528.6	156.4
Бутан	2	685	156.9
Пентан	3	841.9	157.1
Гексан	4	999	157.1
Гептан	5	1155.5	156.5
Октан	6	1312.1	156.6

Теплоты сгорания циклоалканов (на одну CH₂ группу)

n	- ΔH _c , ккал/моль	n	- ΔH _c , ккал/моль
3	166.3	10	158.6
4	163.9	11	158.4
5	158.7	12	157.8
6	157.4	13	157.7
7	158.3	14	157.4
8	158.6	15	157.5
9	158.8	16	157.5

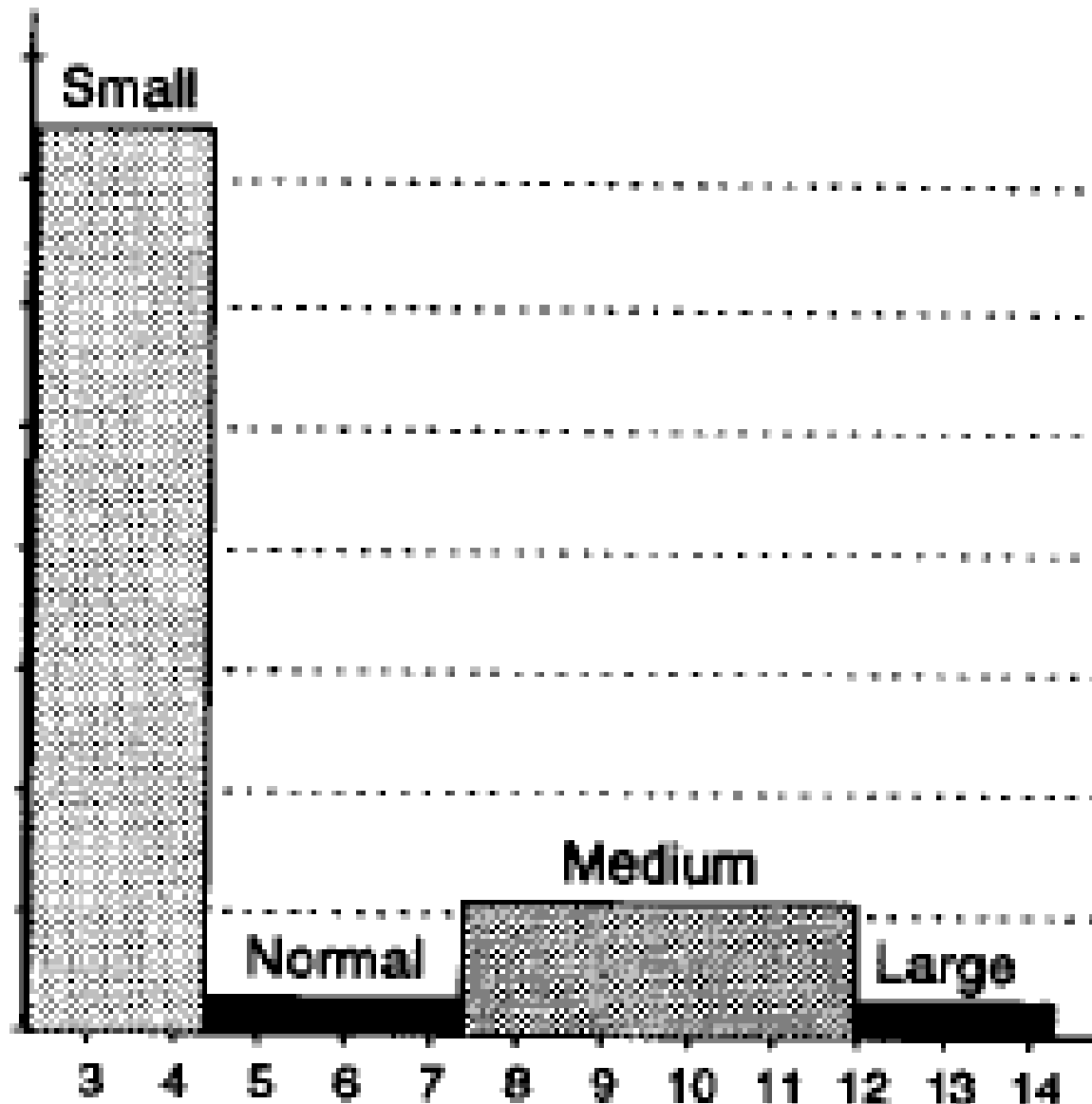
2004



Ненайденко В. П. 2004

Strain

Small



Medium

Normal

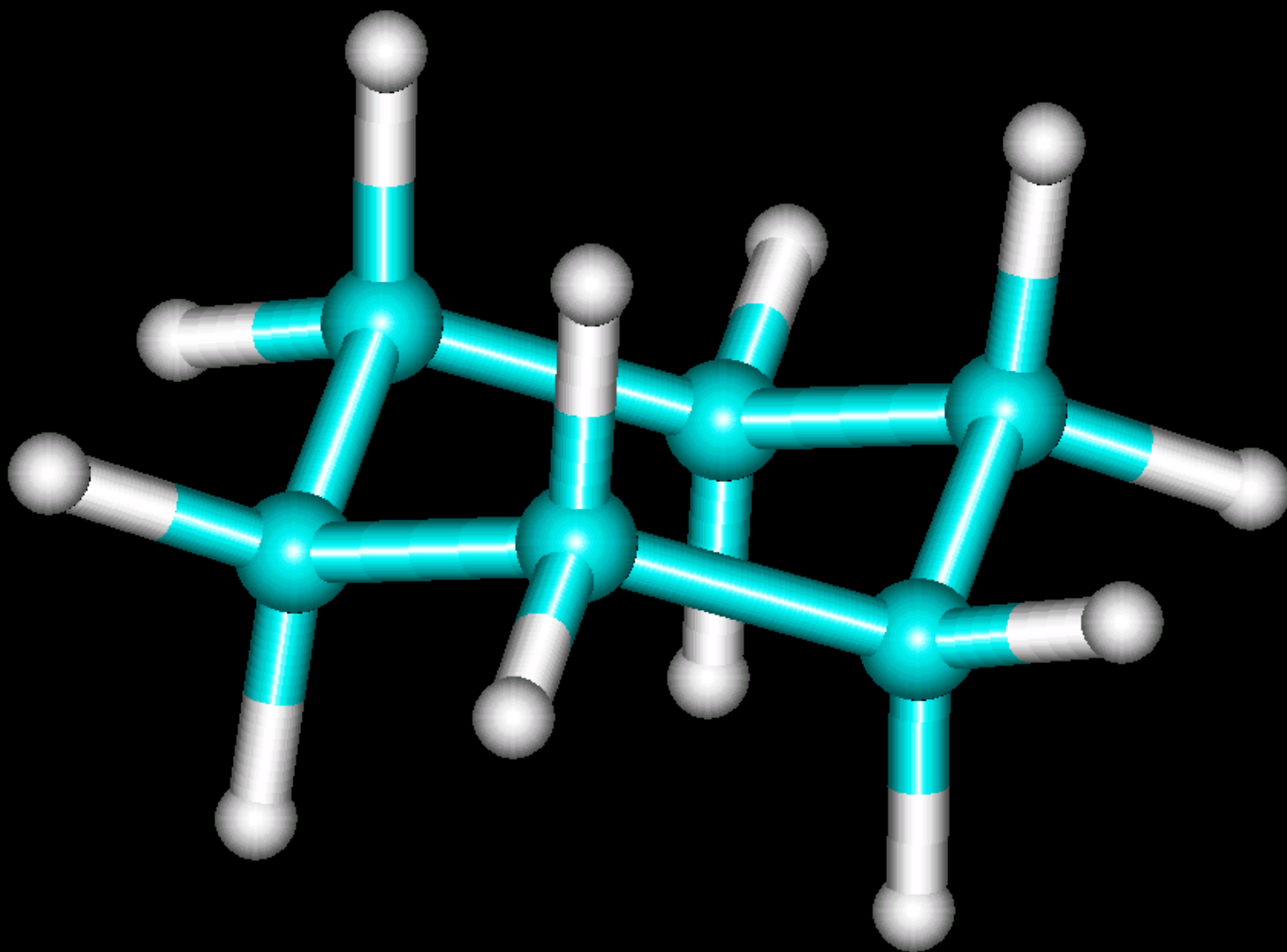
Large

3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

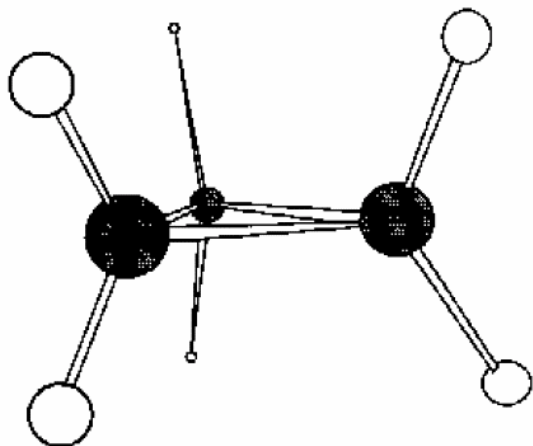
Ring size

Д. Бартон (1918-1998)
Нобелевская премия 1969г.



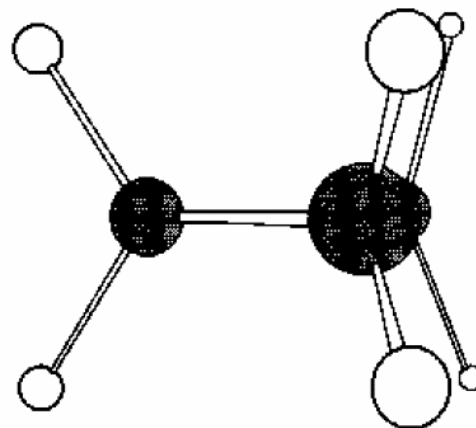
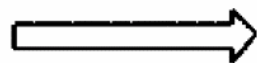


Циклогексан в конформации кресла

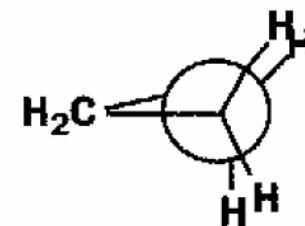


a side-on view of cyclopropane

view along C-C



viewing cyclopropane (almost) along a C-C bond shows that all the C-H bonds are eclipsed



циклопропан

этан

этилен

ацетилен

угол Н-С-Н, °

118

109.5

120

-

$r(\text{C-H})$, пм

108

110.3

108.6

105.7

$r(\text{C-C})$, пм

154

154

134

120

$\nu(\text{C-H})$, см^{-1}

3000, 3062

2960, 2860

3010-3060

3300

угол Н-С-С, °

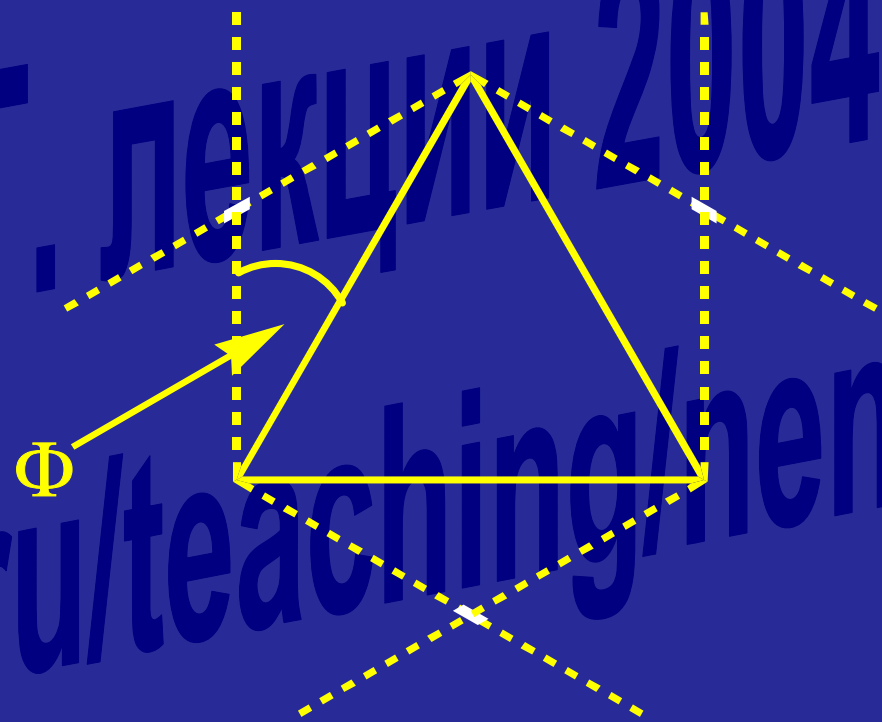
116,4

109.5

120

180

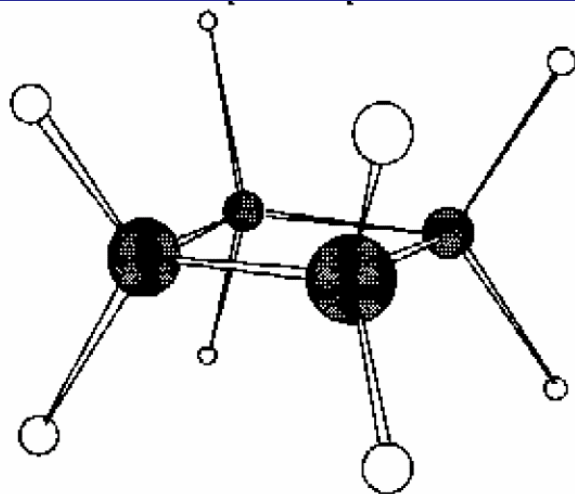
→ увеличение "s" характера С-Н связи →



С-С связь имеет больший
р характер SP^5

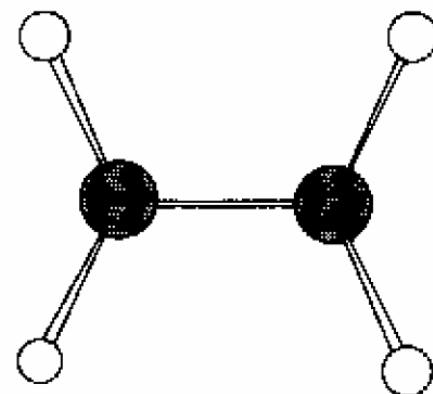
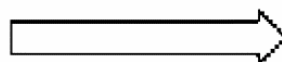
С-Н связь имеет больший
s характер SP^2

$\Phi = 21$ градус

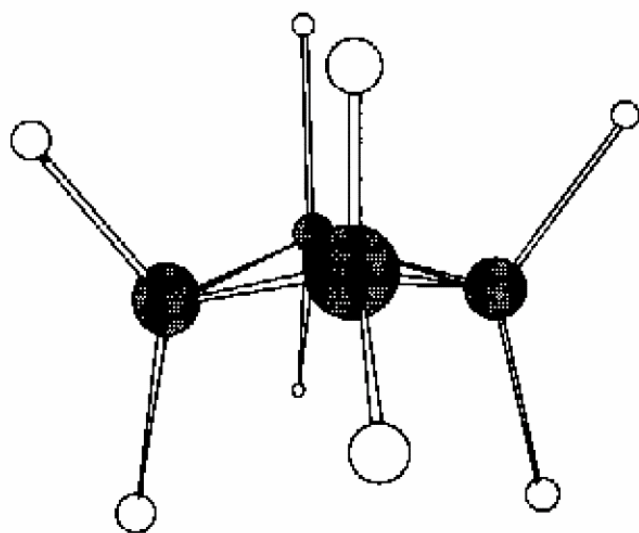


planar cyclobutane (not the real conformation)

view along C-C

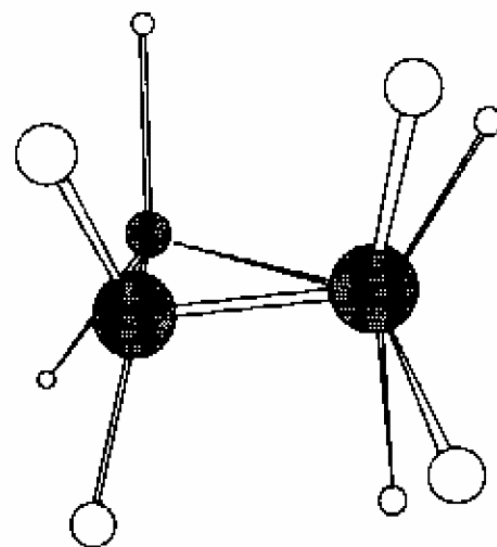
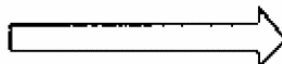


side-on view of planar cyclobutane shows eclipsing C-H bonds



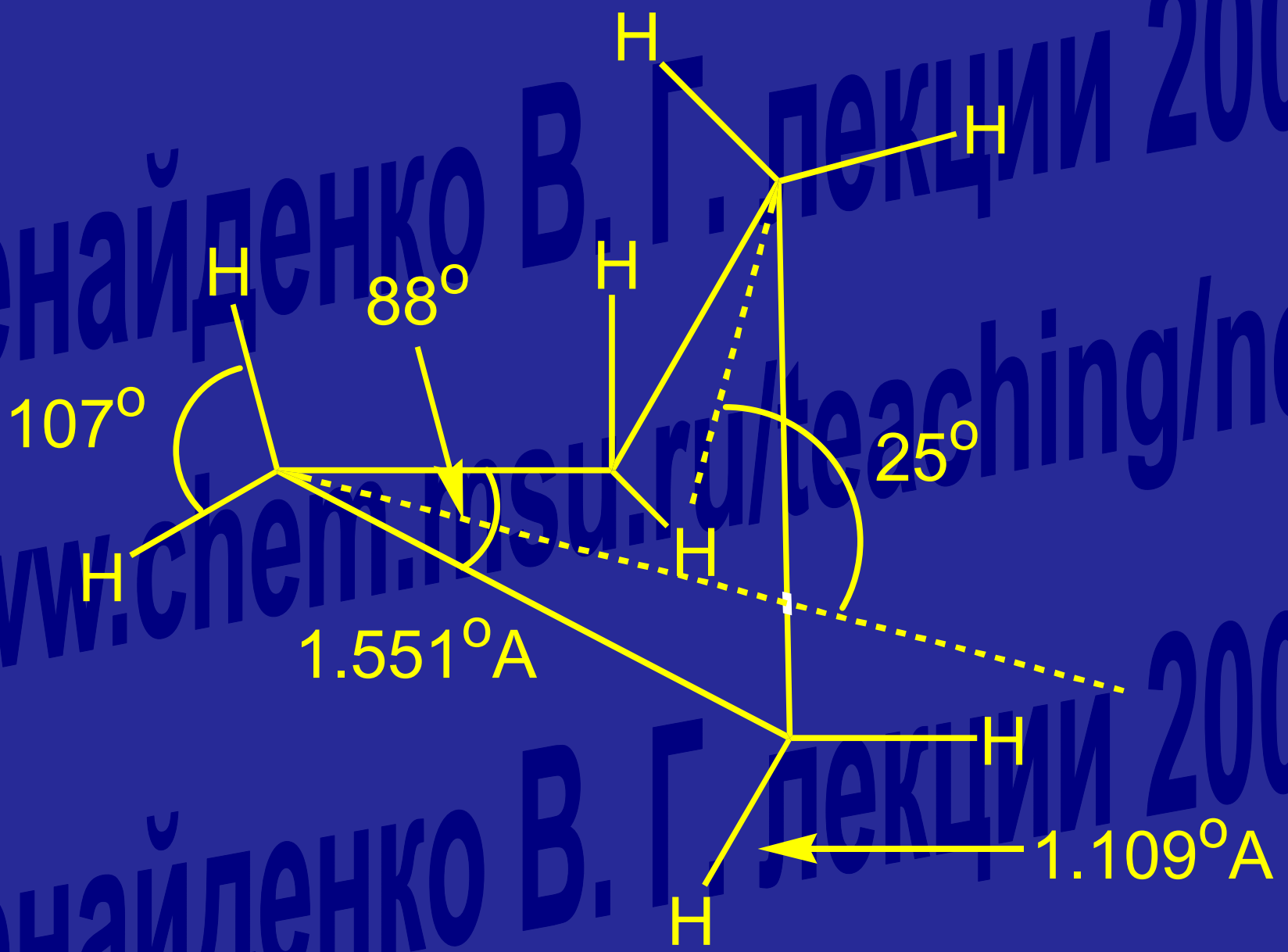
the puckered 'wing' conformation of cyclobutane

view along C-C

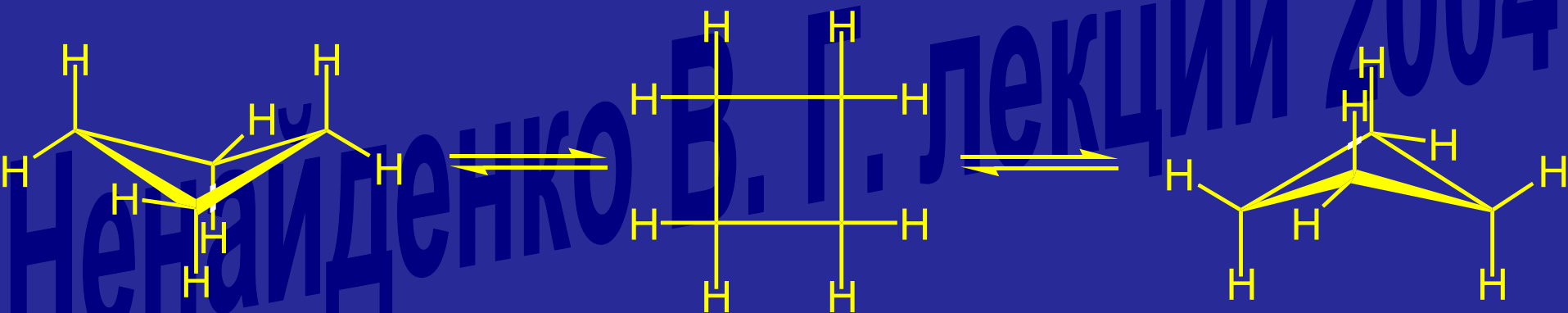
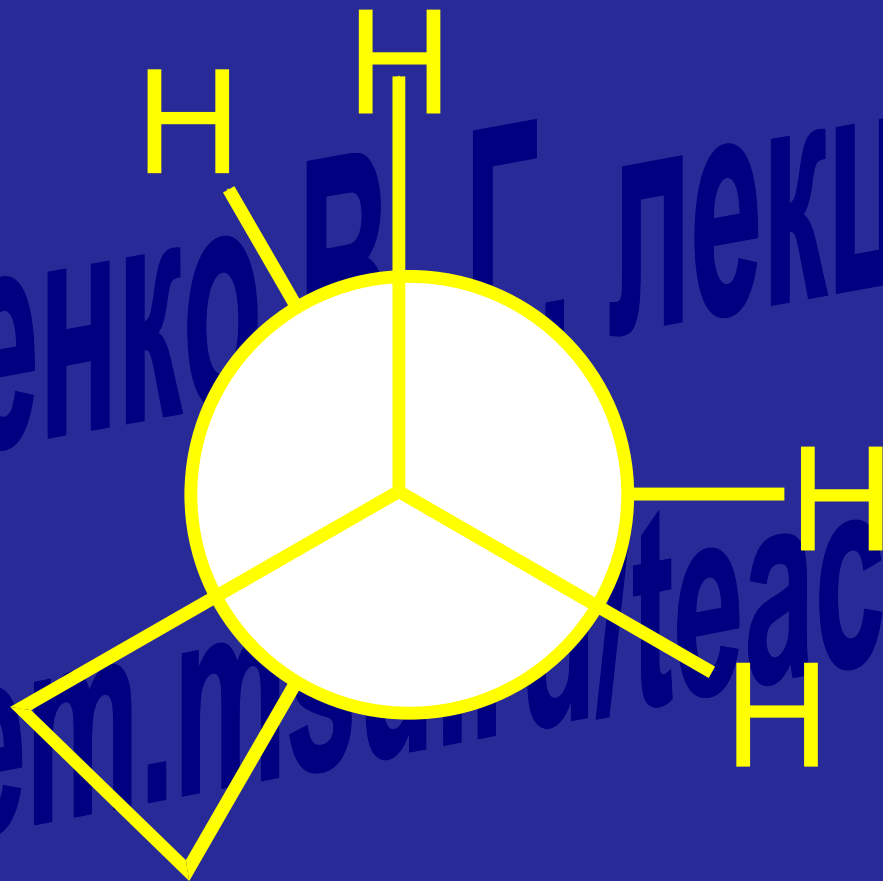


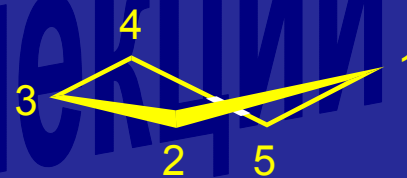
C-H bonds no longer fully eclipsed

Ненайденко В. Г. лекции 2004
www.chem.msu.ru/teaching/nen
Ненайденко В. Г. лекции 2004

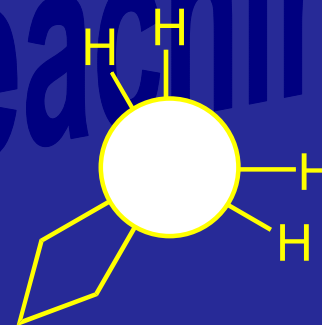
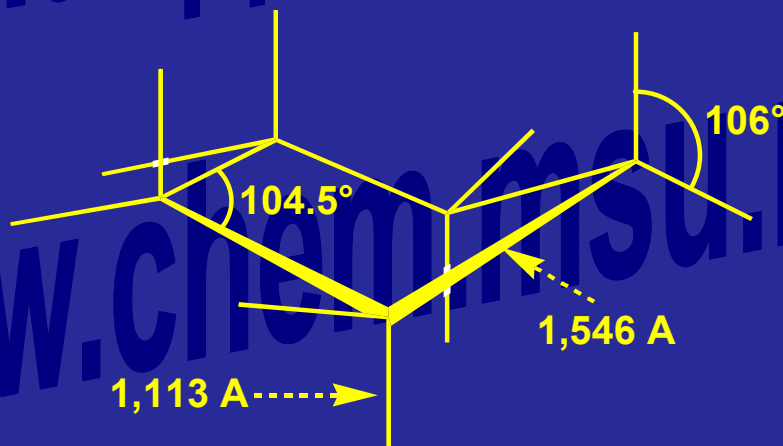


Ненайденко В. Г. лекции 2004
www.chem.msu.ru/teaching/nen



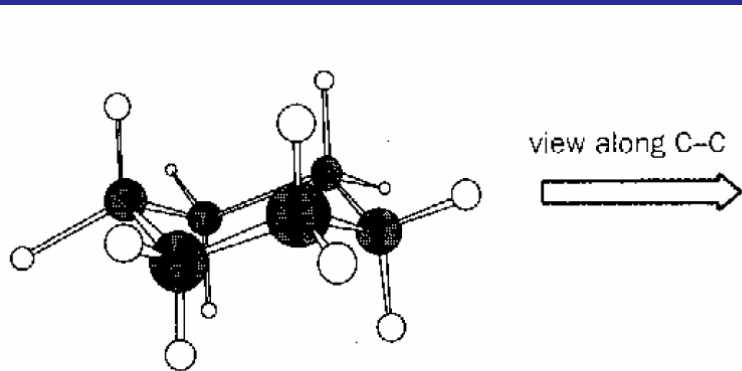


ТВИСТ

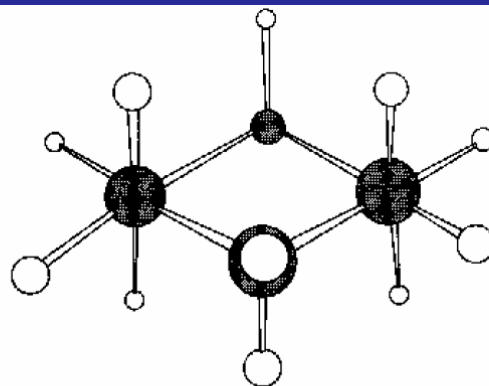


проекция Ньюмена

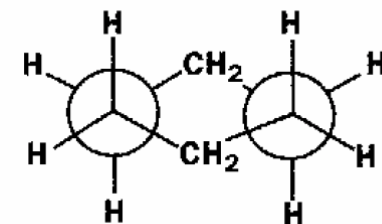




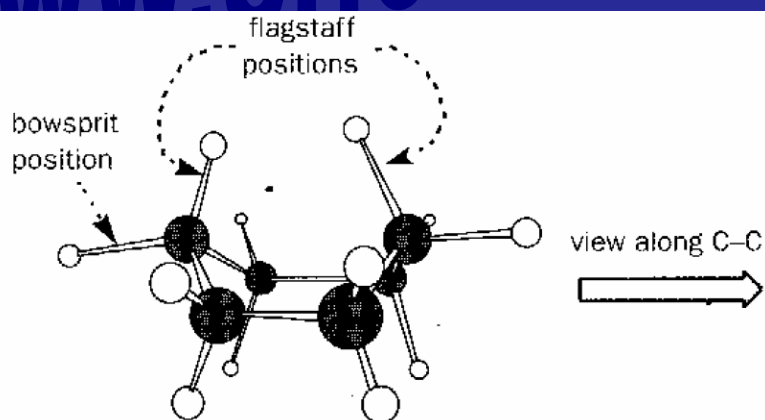
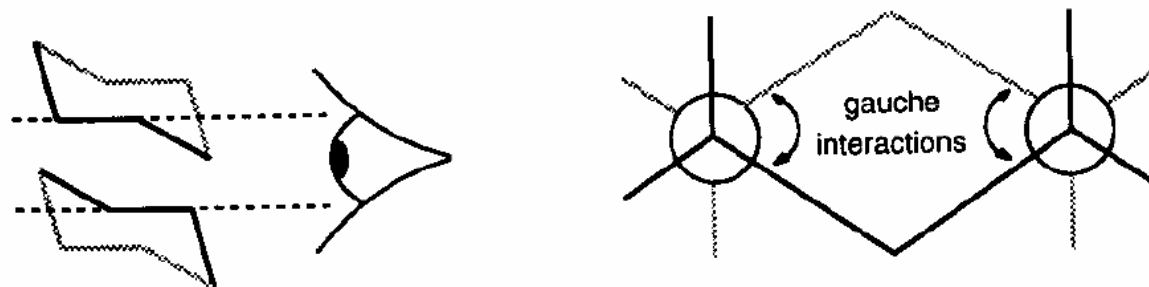
A side-on view of the chair conformation of cyclohexane



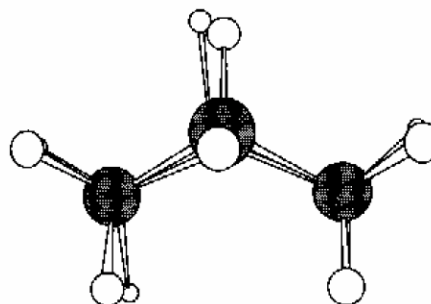
A view of cyclohexane looking along two of the C-C bonds.



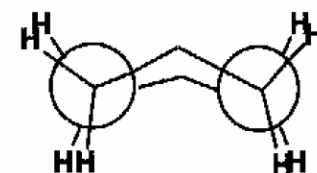
A Newman projection of the same view



a side-on view of the boat conformation of cyclohexane

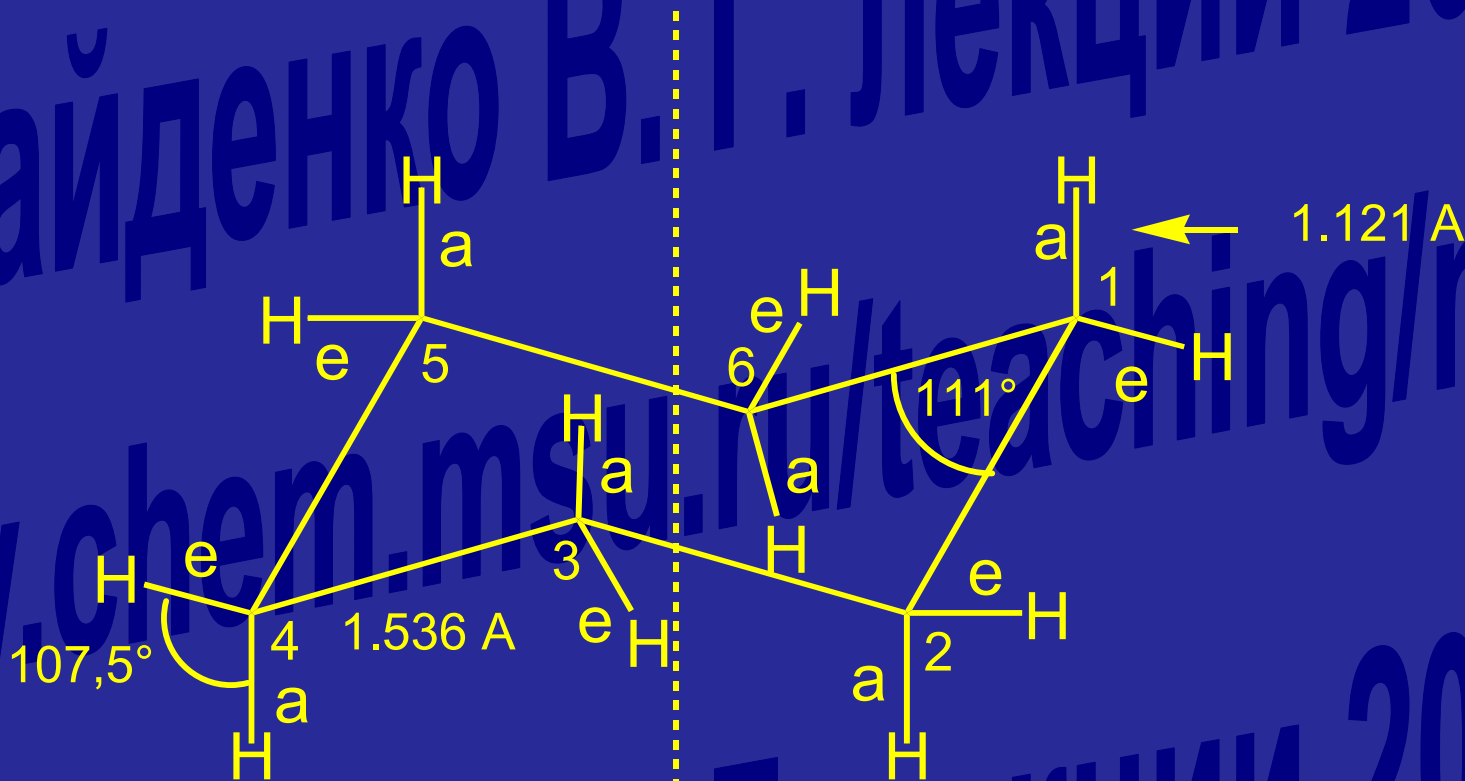


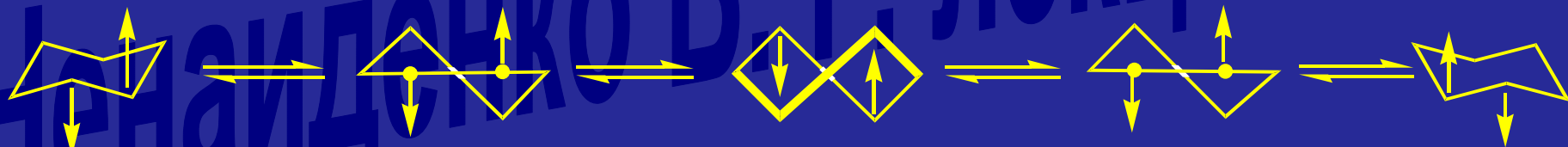
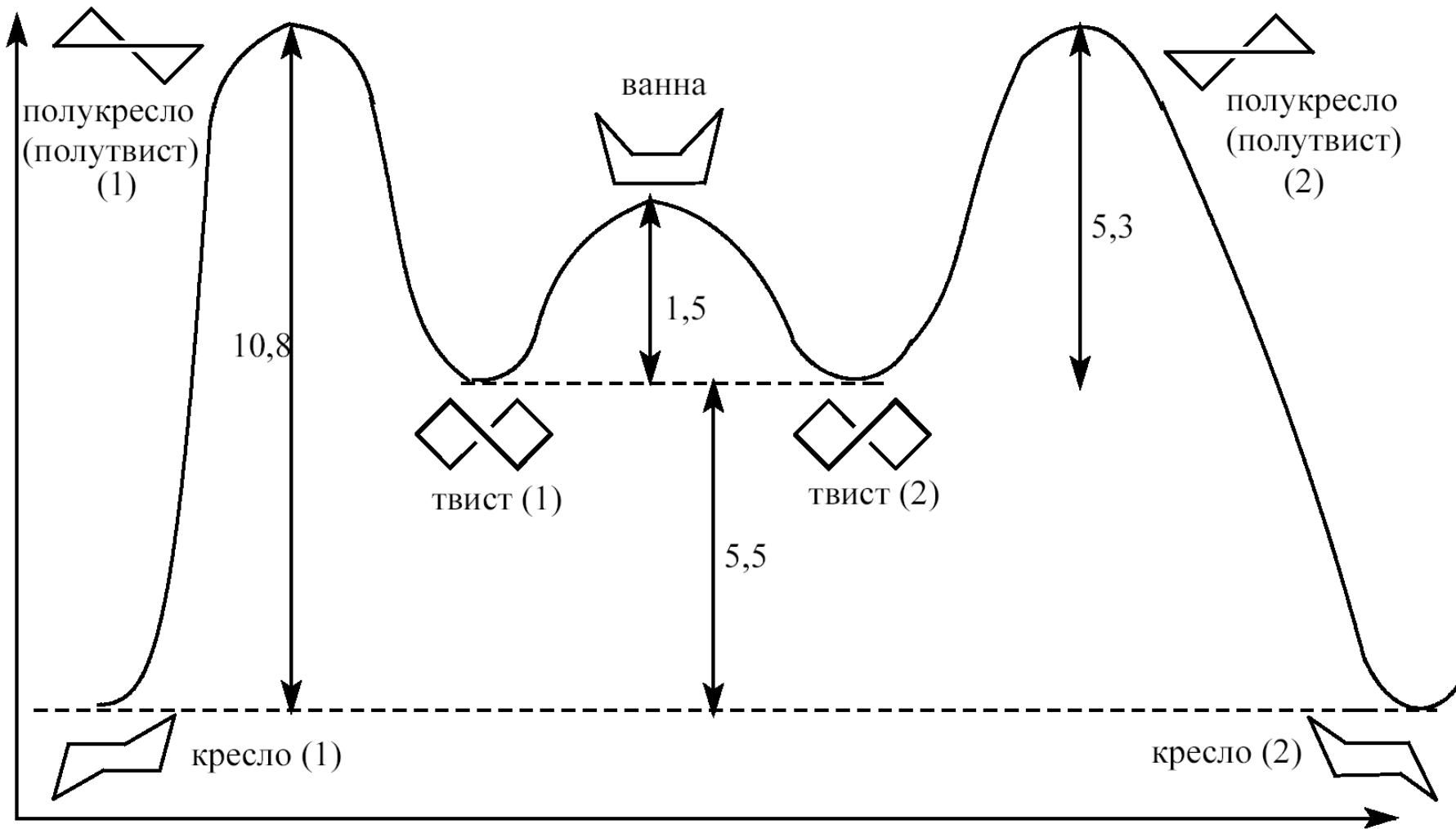
a view of the boat conformation looking along two of the C-C bonds

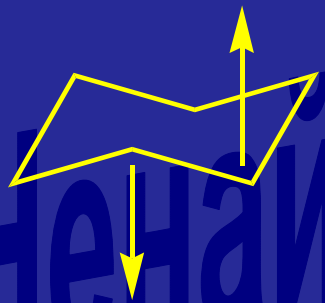


Newman projection of the same view

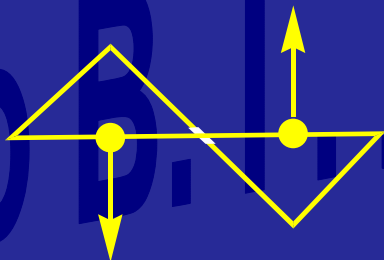
Ненайденко В. Г. лекции 2004



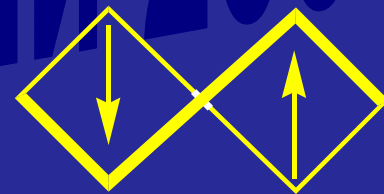




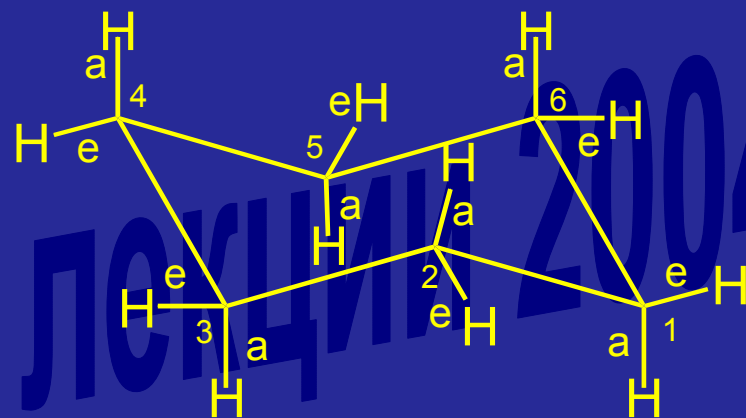
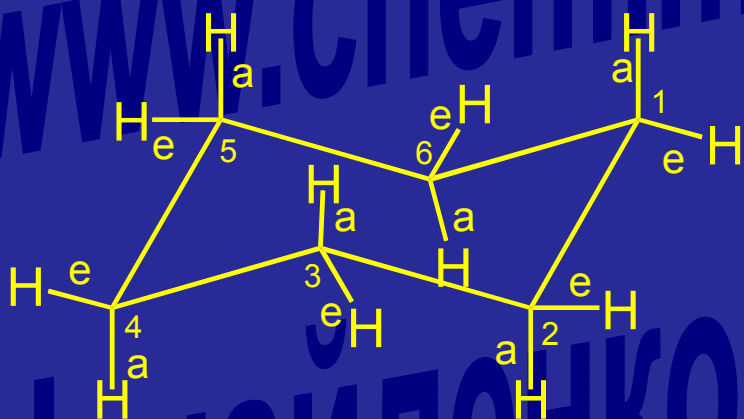
кресло

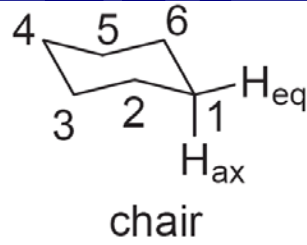
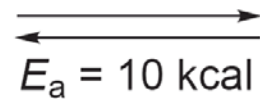
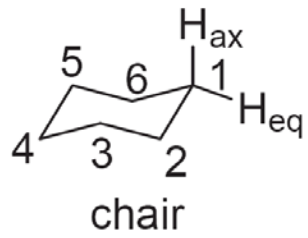


полукресло

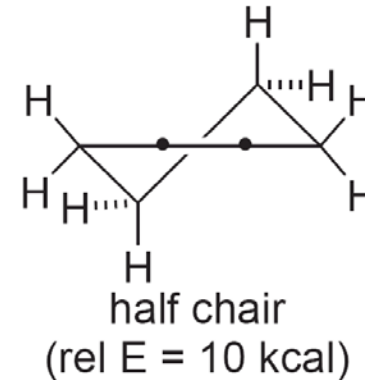
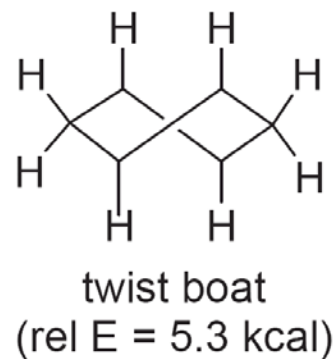
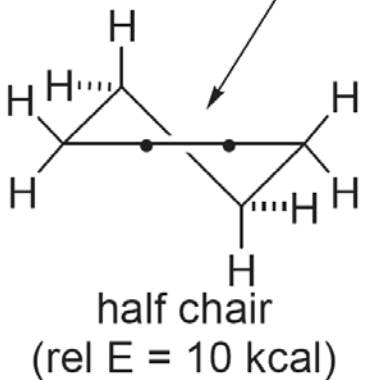


твист-форма

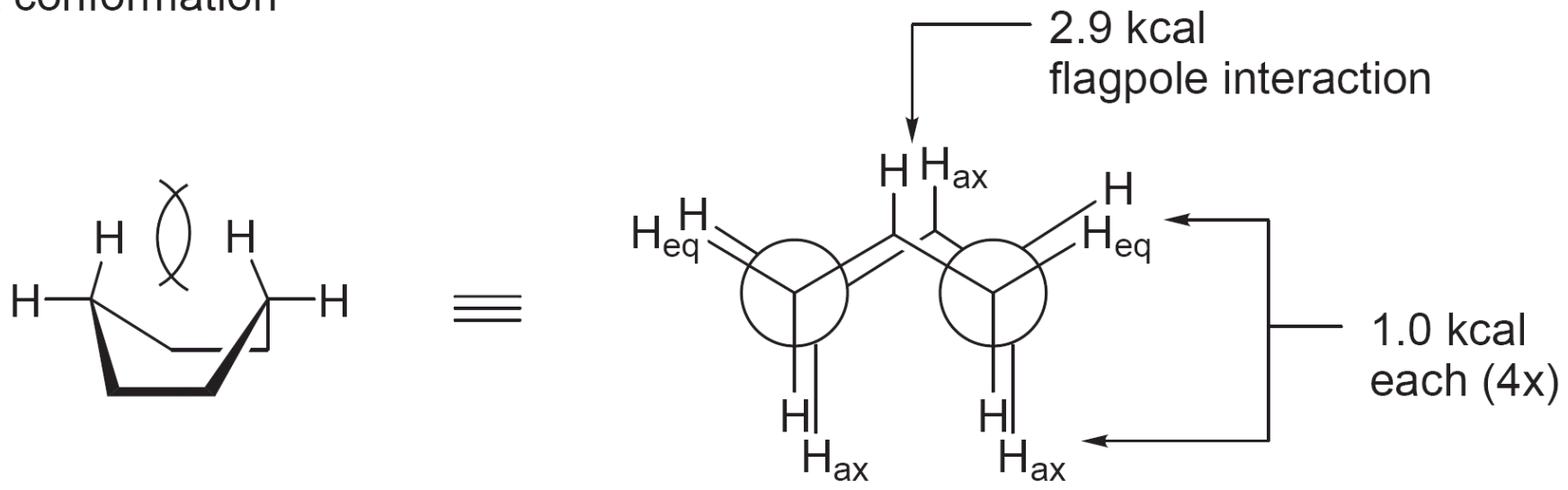




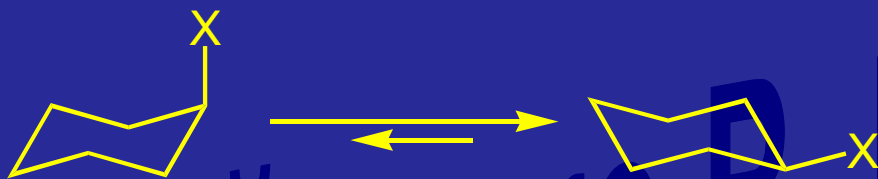
4 atoms in plane



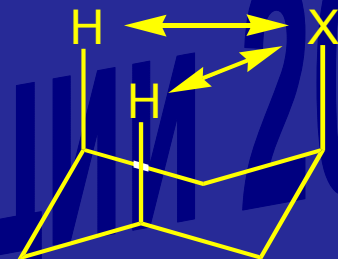
- Boat conformation



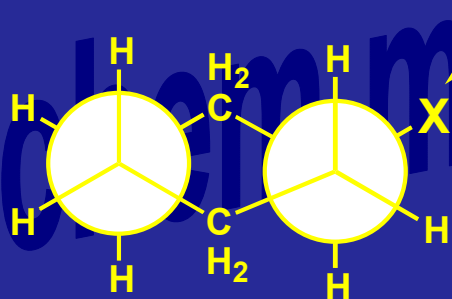
- Rel E = 6.9 kcal, not local minimum on energy surface.
- More stable boat can be obtained by twisting (relieves flagpole interaction somewhat).
- Twist boat conformation (rel E = 5.3 kcal) does represent an energy minimum.



конформация с более низкой энергией

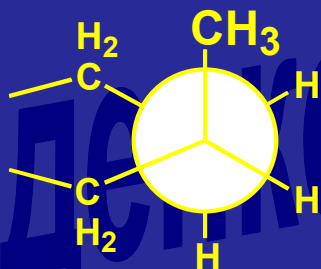
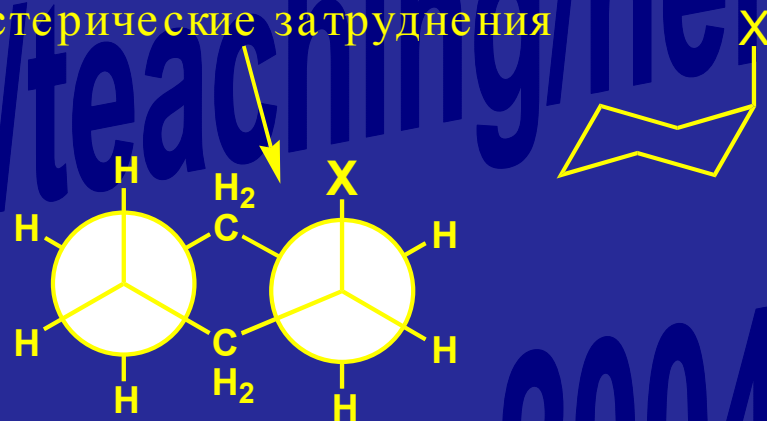


экваториально замещённый циклогексан

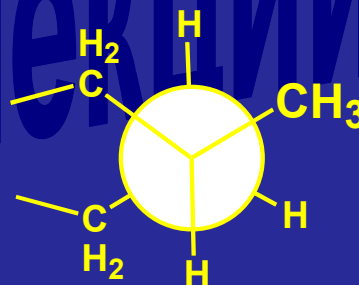


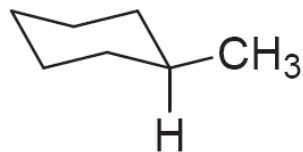
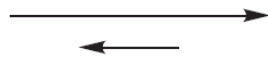
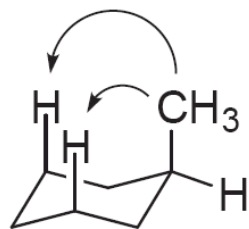
аксиально замещённый циклогексан

стерические затруднения



поворот на 60°





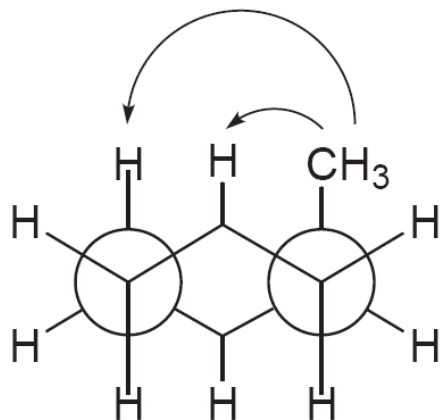
1.8 kcal more stable

$$\Delta G^\circ = -RT(\ln K)$$

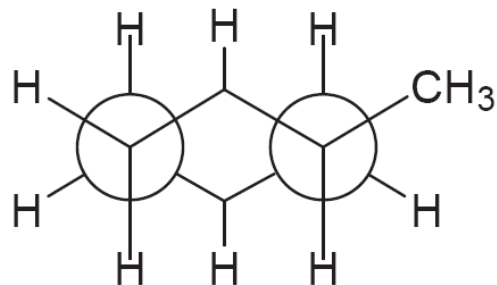
$$\frac{-1.8 \times 1000}{1.99 \times 298} = -\ln K$$

$$K = 21$$

- The gauche butane interaction is most often identifiable as 1,3-diaxial interactions.



2 gauche butane interactions
 $2 \times 0.9 \text{ kcal} = 1.8 \text{ kcal}$
 (experimental 1.8 kcal)



0 gauche butane interactions

Заместитель	Конформационная энергия ккал/моль
F	0.25
Cl	0.53
Br	0.48
I	0.47
Me	1.8
Et	1.8
<i>i</i> -Pr	2.1
<i>t</i> -Bu	5.4
Ph	3.1
CN	0.15-0.25
COOH	1.35
ОН (протон)	0.87
ОН (апротон)	0.52
OMe	0.60
NO ₂	1.16

K (298K)

1

0.1

0.01

0.001

CMe₃

Ph

CF₃

SiMe₃

CHMe₂

CH₂Me

CH₃

NMe₂

NH₂

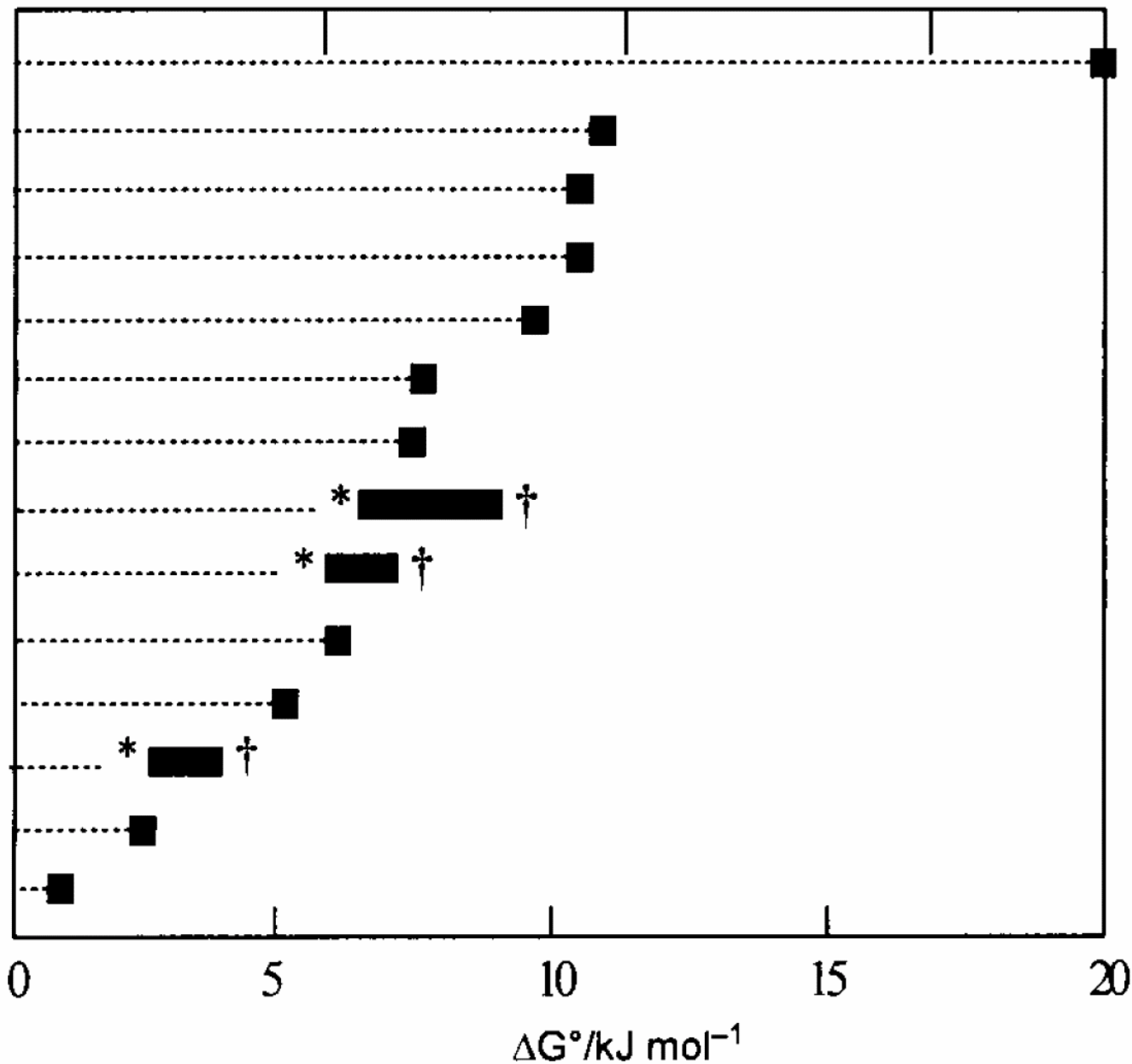
CO₂H

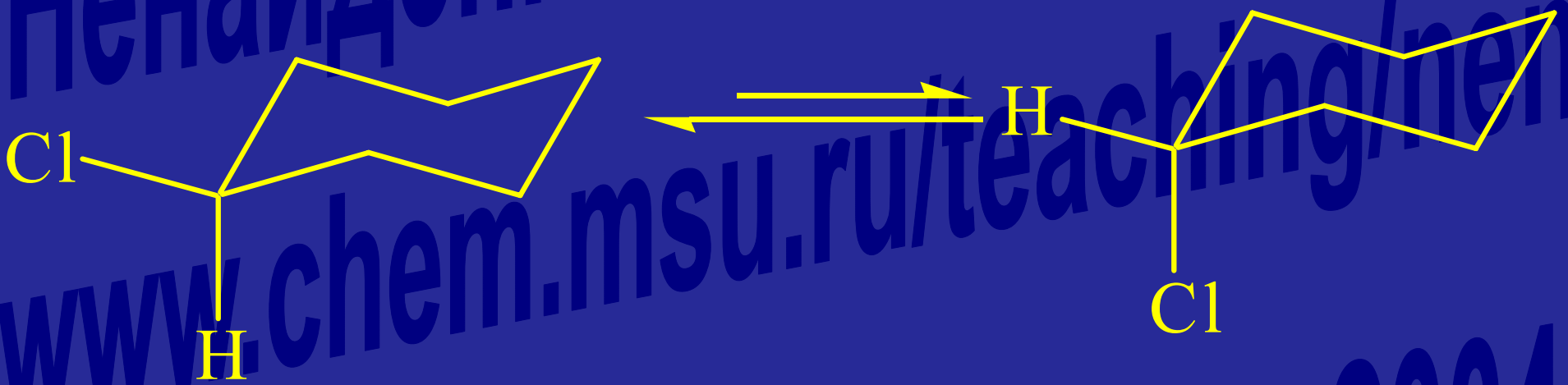
CO₂Me

OH

Cl

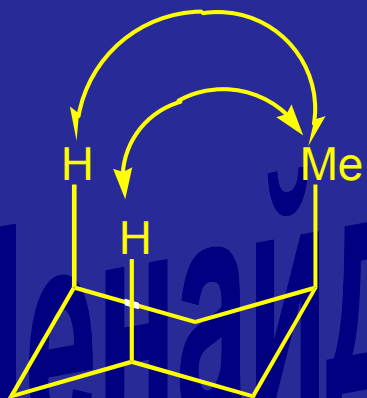
CN



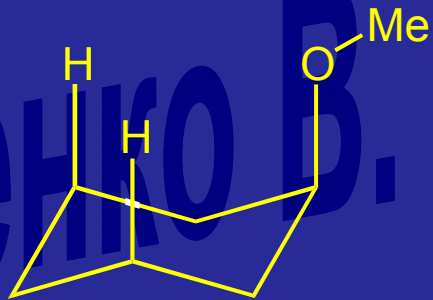


$t_{1/2} = 22$ года при -160°C

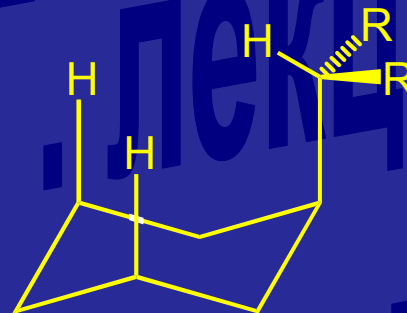
Ненайденко В. Г. лекции 2004



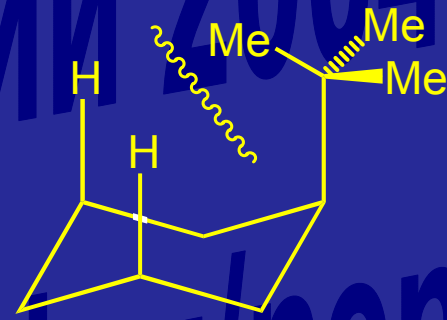
1,3-взаимодействие между метильной группой и аксиальными водородами



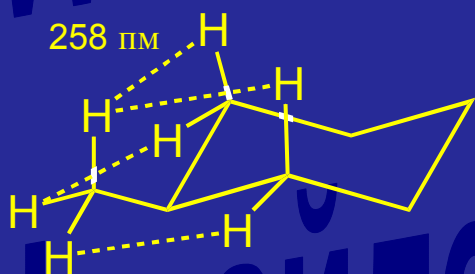
В метоксициклогексане метильная группа удалена из зоны кольца



1,3-взаимодействие с Me, Et, i-Pr



В *t*-Вициклогексане существуют сильные стерические взаимодействия в аксиальном конф ормере



e-метилциклогексан



a-метилциклогексан



сравните с *gauche*-взаимодействием в *n*-бутане

Задание на дом

Нарисуйте все изомеры, какой из них будет самым устойчивым

