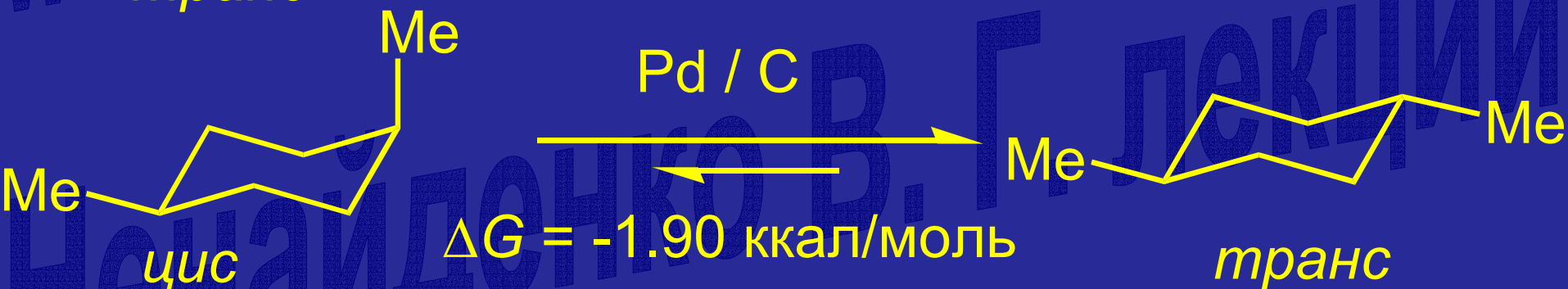
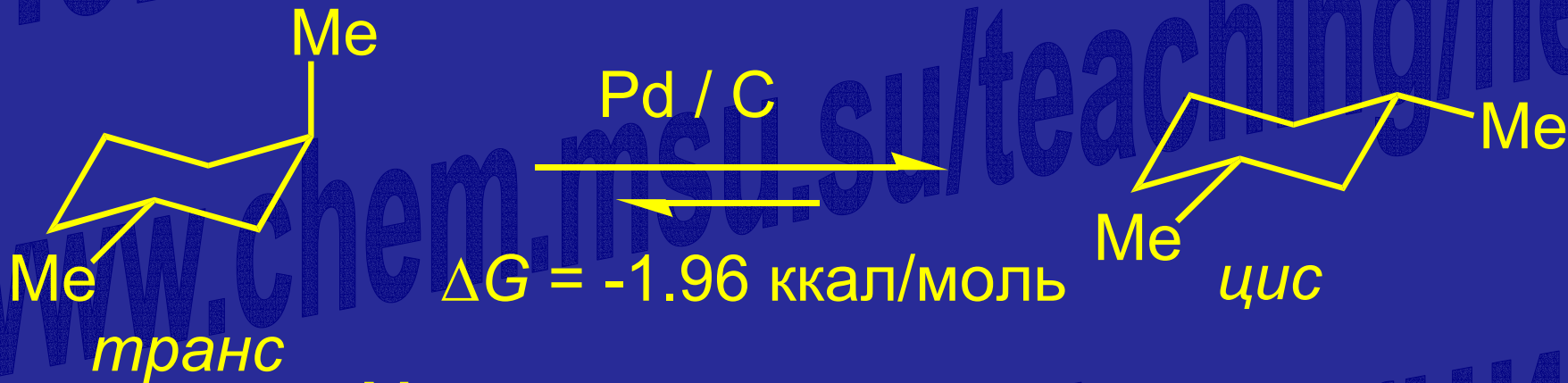


Лекция 5

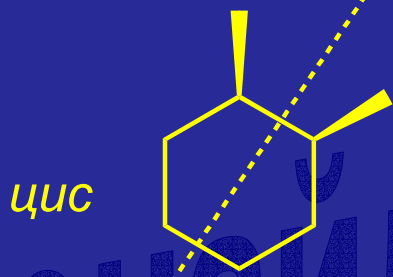
Циклоалканы. Синтез алканов

- ◆ *Abeunt studia in mores* –
- ◆ Занятие науками переходит в привычку

- ◆ Бициклические и полициклические соединения, конденсированные, мостиковые, спиросоединения. Декалин (цис, транс), норборнан. Представление о природных полициклических системах терпенов и стероидов. Каркасные соединения: адамантан, кубан, призматан, тетраэдран. Катенаны и ротаксаны
- ◆ Природные источники алканов - нефть и газ. Метаногенез в природе. Процесс Фишера-Тропша
- ◆ Методы синтеза: гидрирование непредельных углеводородов, синтез через литий-диалкилкупраты, электролиз солей карбоновых кислот (реакция Кольбе), восстановление карбонильных соединений, из галогеналканов (реакция Вюрца, протолиз реактивов Гриньяра).

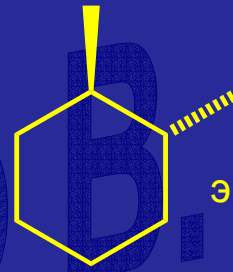


1,2-Диметилциклогексан

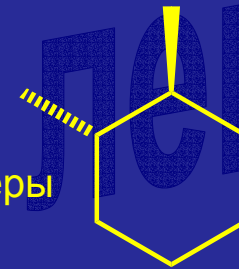


за счет интерконверсии

диастереомеры

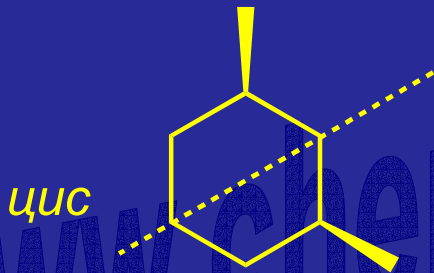


энантиомеры

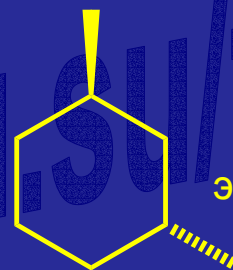


транс

1,3-Диметилциклогексан



диастереомеры

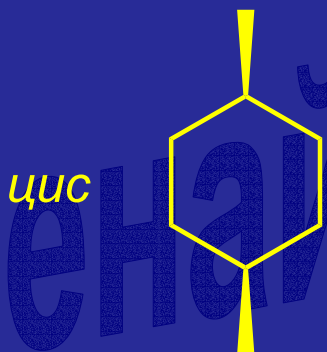


энантиомеры



транс

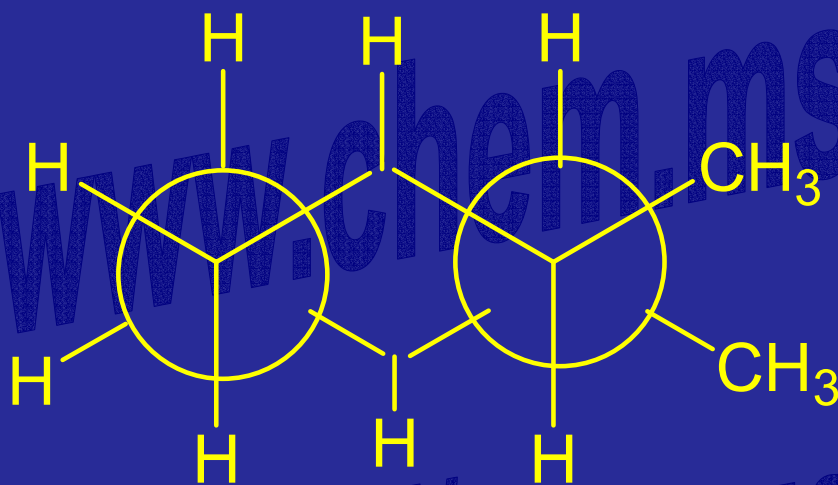
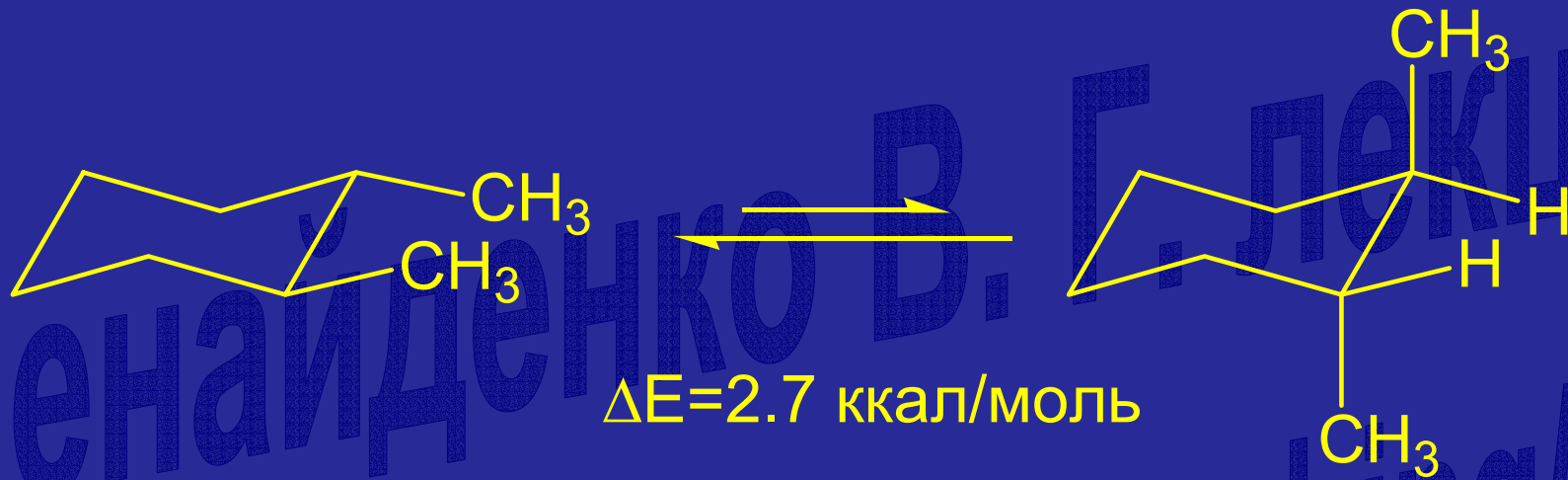
1,4-Диметилциклогексан



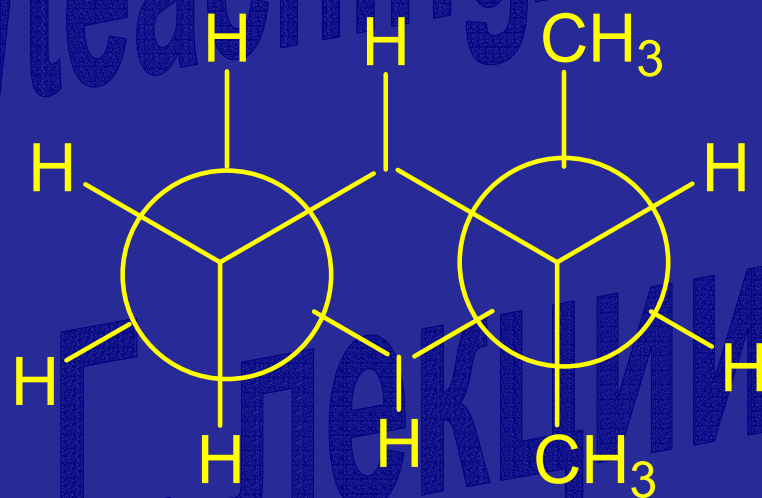
диастереомеры



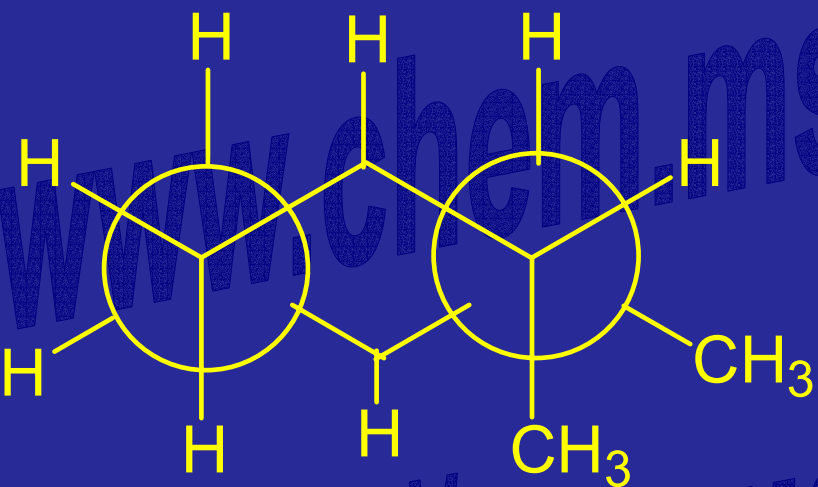
транс



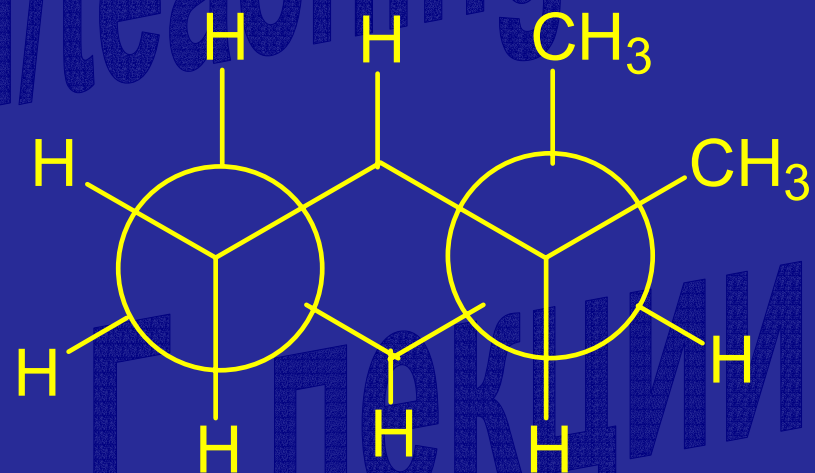
1 гош взаимодействия
 $1 \cdot 0.9 = 0.9$ ккал/моль



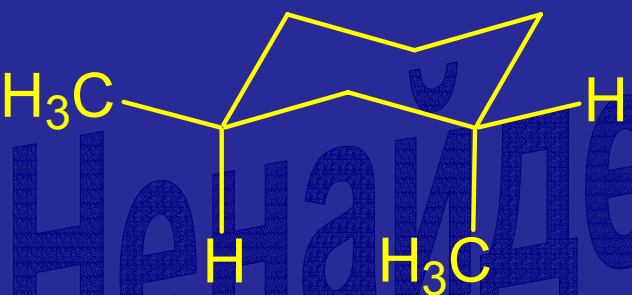
4 гош взаимодействия
 $4 \cdot 0.9 = 3.6$ ккал/моль



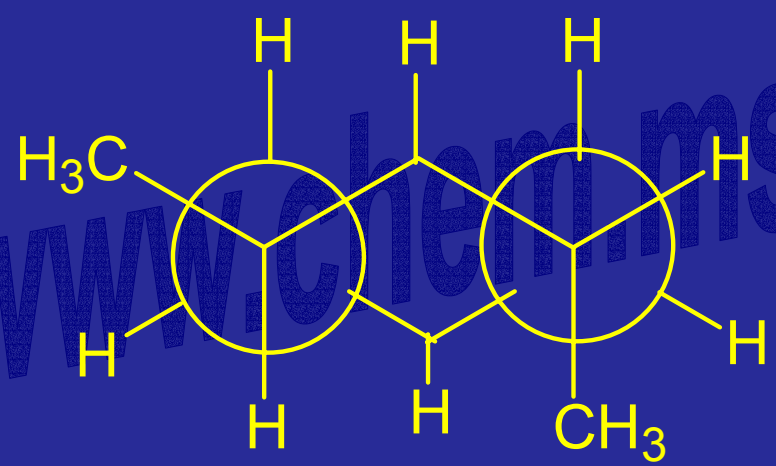
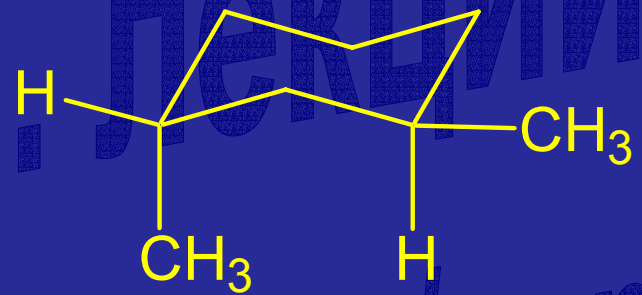
3 гош взаимодействия
 $3 \cdot 0.9 = 2.7$ ккал/моль



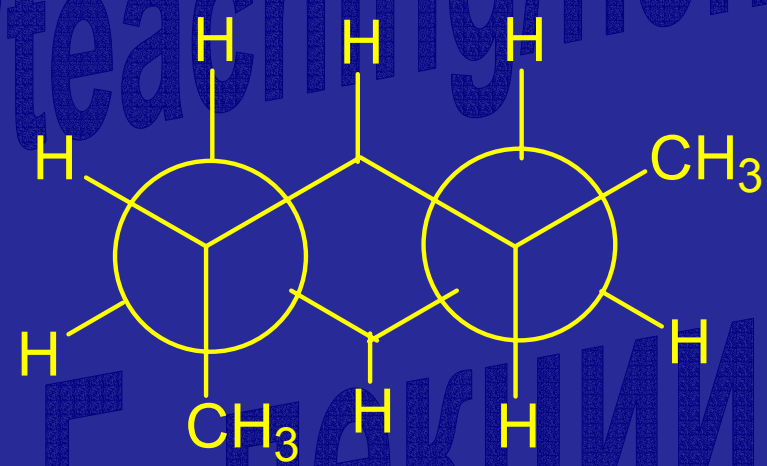
3 гош взаимодействия
 $3 \cdot 0.9 = 2.7$ ккал/моль



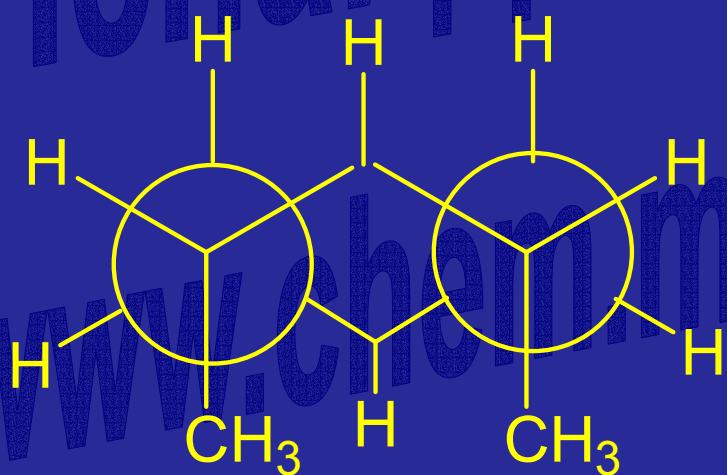
$\Delta E = 0$ ккал/моль



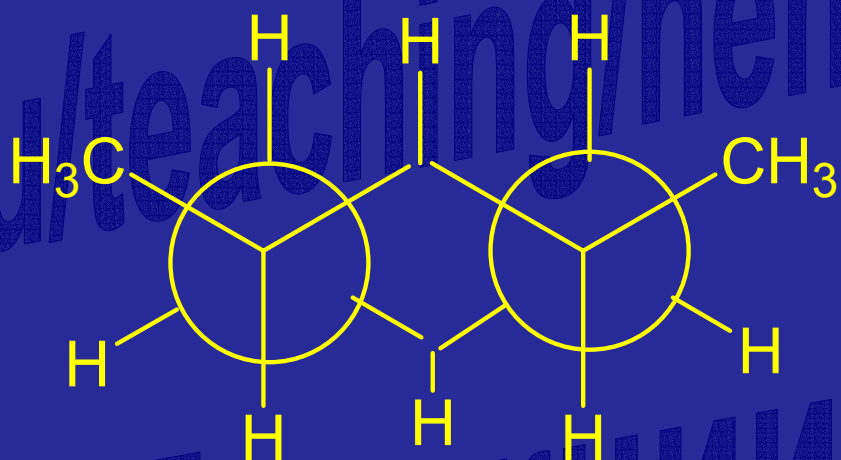
2 гош взаимодействия
 $2 * 0.9 = 1.8$ ккал/моль



2 гош взаимодействия
 $2 * 0.9 = 1.8$ ккал/моль

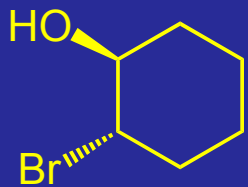


2 гош взаимодействия
 $2 \cdot 0.9 = 1.8 \text{ ккал/моль}$
 1 диаксиальное взаимодействие
 Me-Me 3.7 ккал/моль

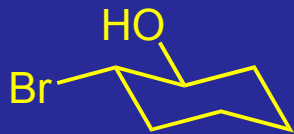


0 гош взаимодействий
 $0 \cdot 0.9 = 0 \text{ ккал/моль}$

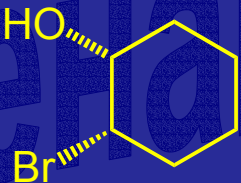
Домашнее задание
провести анализ энергий
конформеров цис и транс
1,4-диметилциклогексанов



два заместителя в экваториальном
ни одного в аксиальном



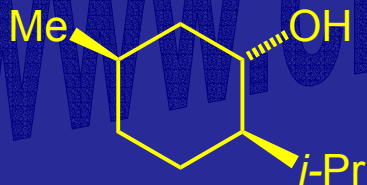
нет заместителей в экваториальном
два в аксиальном



один заместитель в экваториальном
один в аксиальном



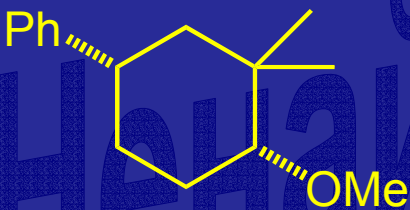
один заместитель в экваториальном
один в аксиальном (бром больше)



два заместителя в экваториальном
один в аксиальном



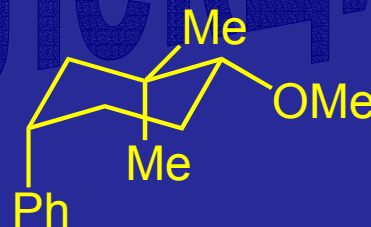
один заместитель в экваториальном
два в аксиальном



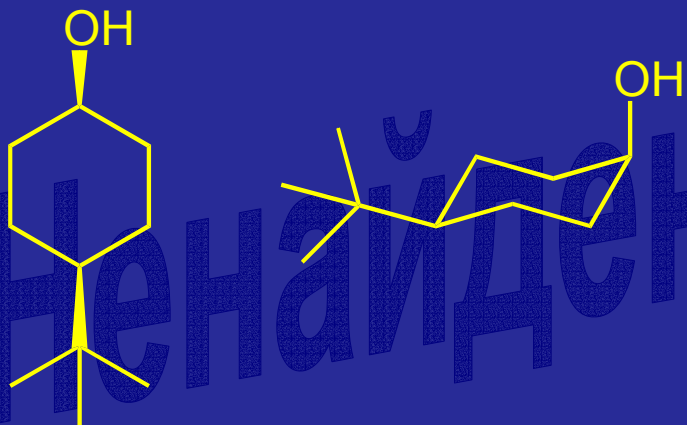
два заместителя в экваториальном
два в аксиальном



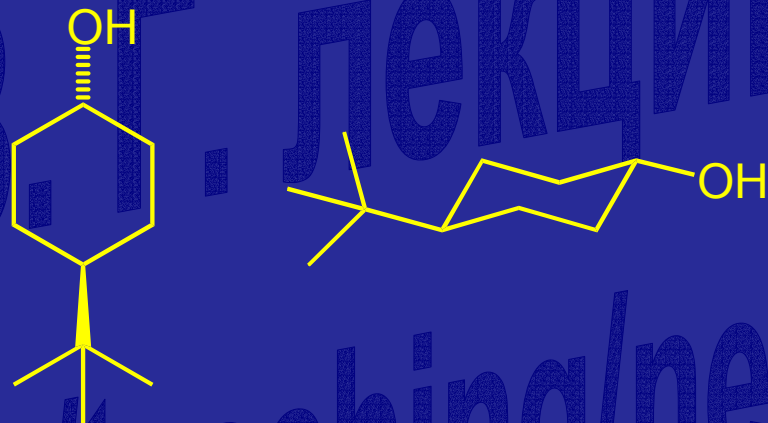
два заместителя в экваториальном
два в аксиальном (включ. фенил)



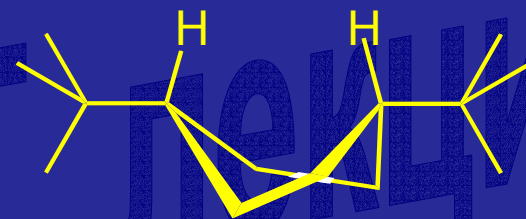
цис-4-трет-бутилциклогексанол



транс-4-трет-бутилциклогексанол

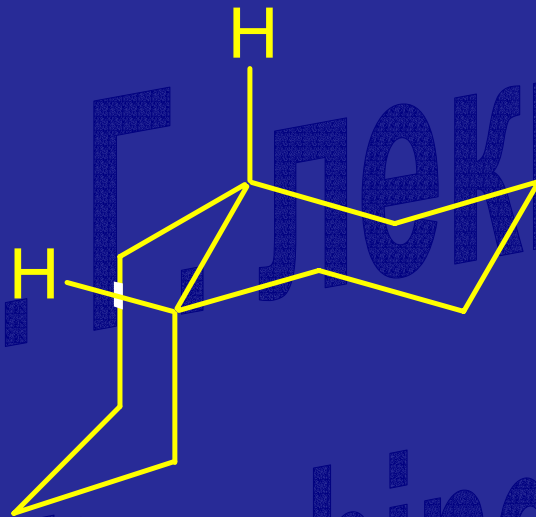


оба соединения содержат трет-бутильную группу в экваториальном положении

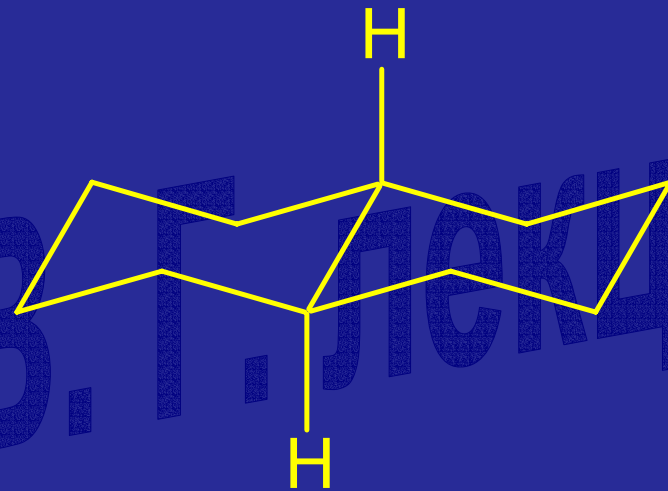


цис-1,4-дитрет-бутилциклогексанол

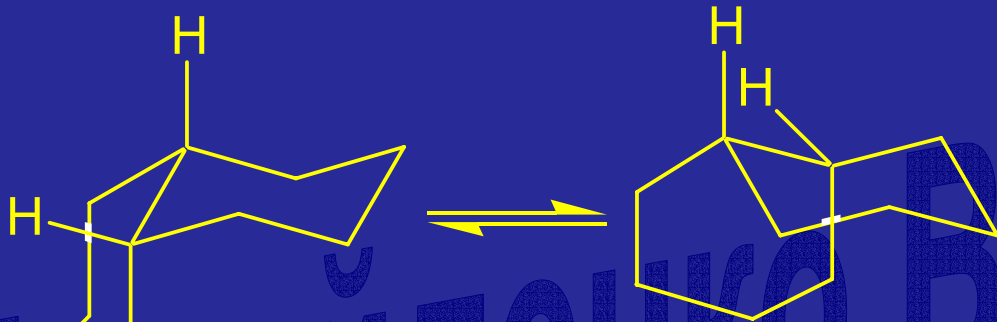
конформация скошенной ванны имеет более низкую энергию, чем конформация кресла



цис-декалин конформационно гибкий



транс-декалин конформационно жесткий



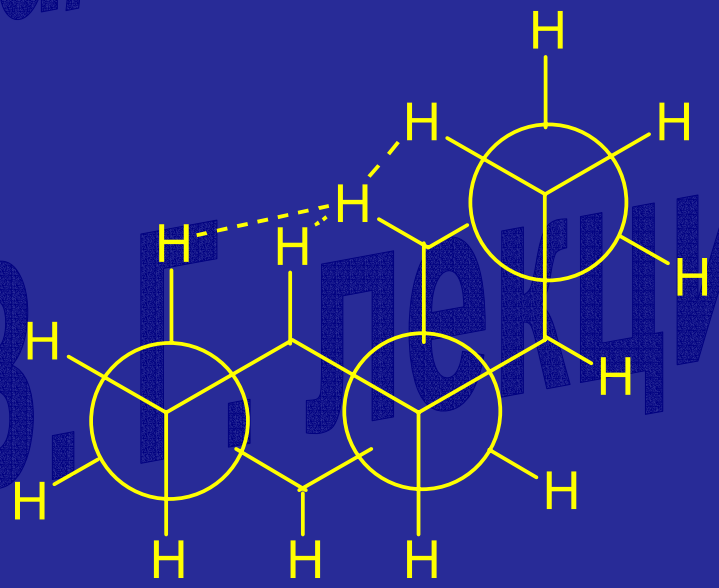
легко происходит инверсия

цис-декалин конформационно гибкий



инверсия не может произойти

транс-декалин конформационно жесткий

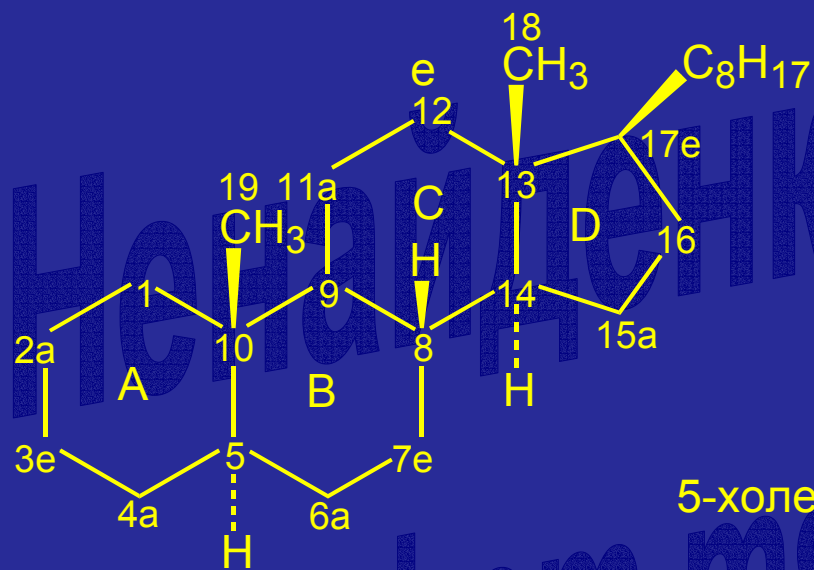


3 гош взаимодействия $3 \cdot 0.9 = 2.7$ ккал/моль

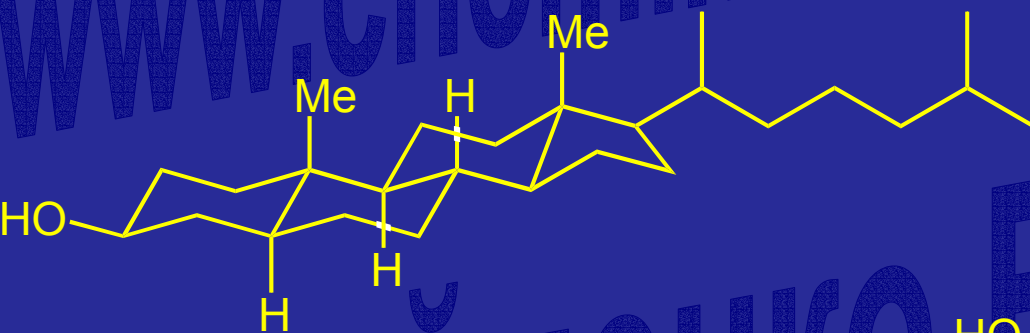
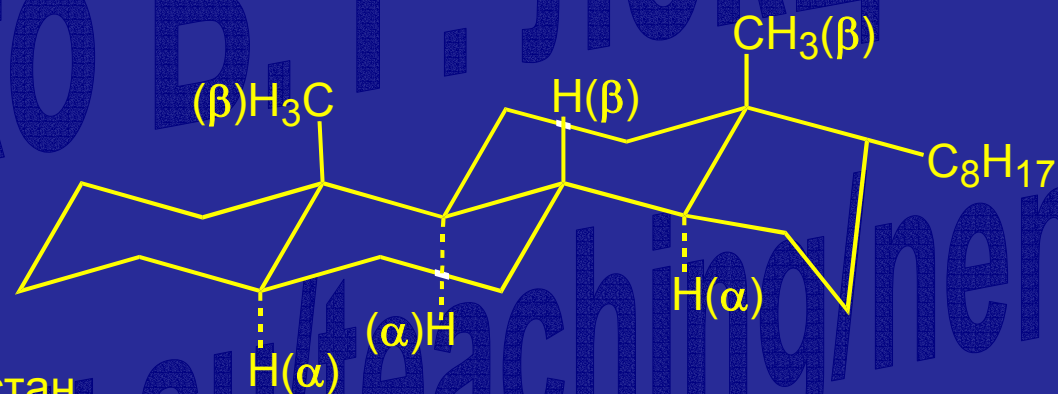
Задание на дом

Оцените разницу в энергиях для
цис- и транс-9-метилдекалинов

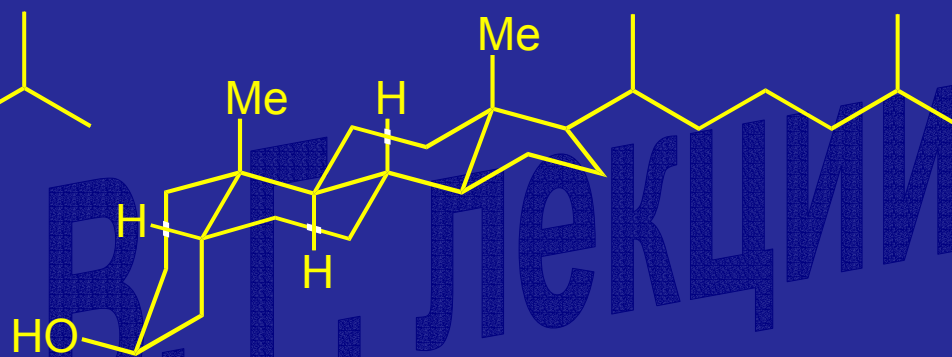
www.chem.msu.su/teaching/nen



5-холестан



холестанол транс-сочленение



капростанол цис-сочленение

$E_{отн}$ (ккал/моль)



0

твист-кресло



1.3

кресло



3.39

твист-ванна



3.42

ванна

$E_{отн}$ (ккал/моль)



корона

2.8



кресло-кресло

1.9



ванна-кресло

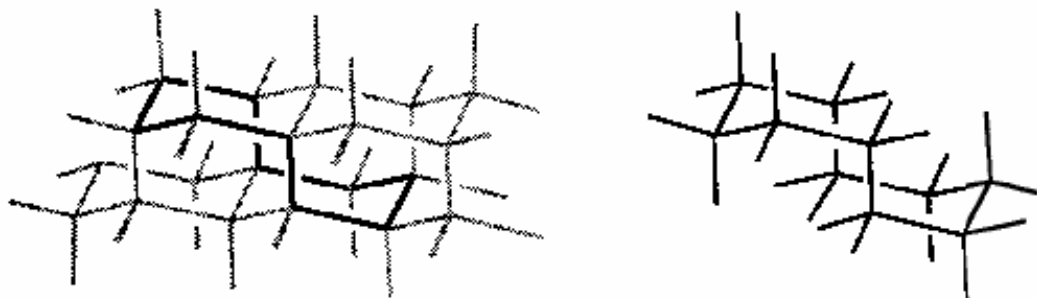
0



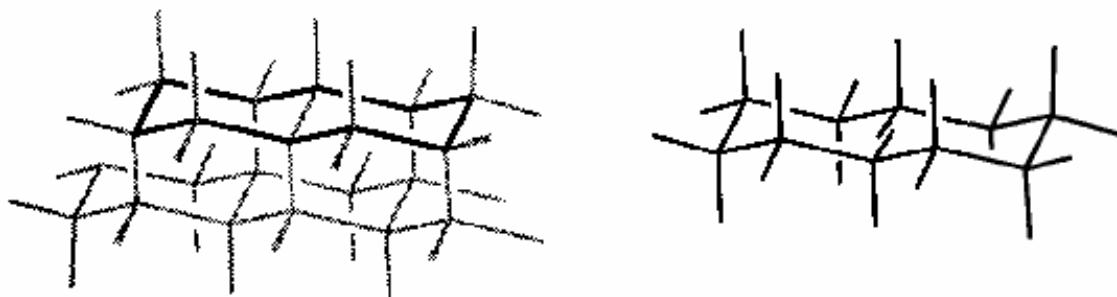
ванна-ванна

1.4

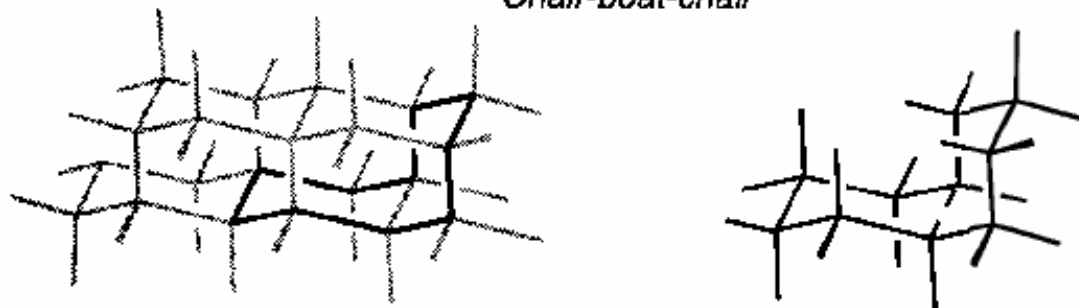
Boat-chair-boat



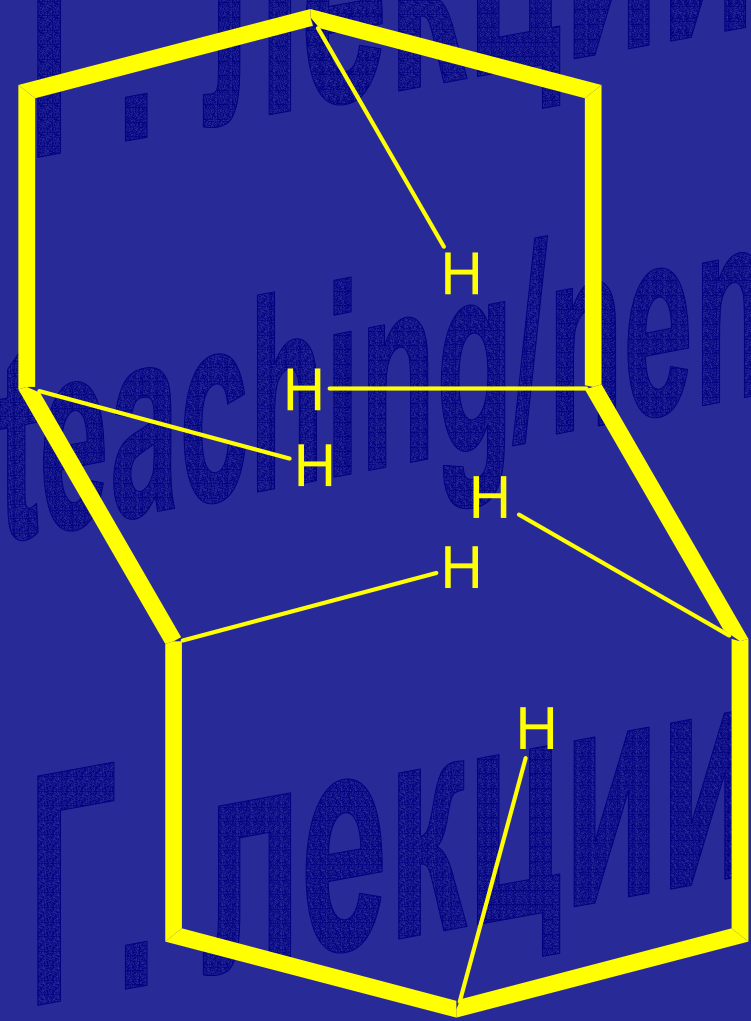
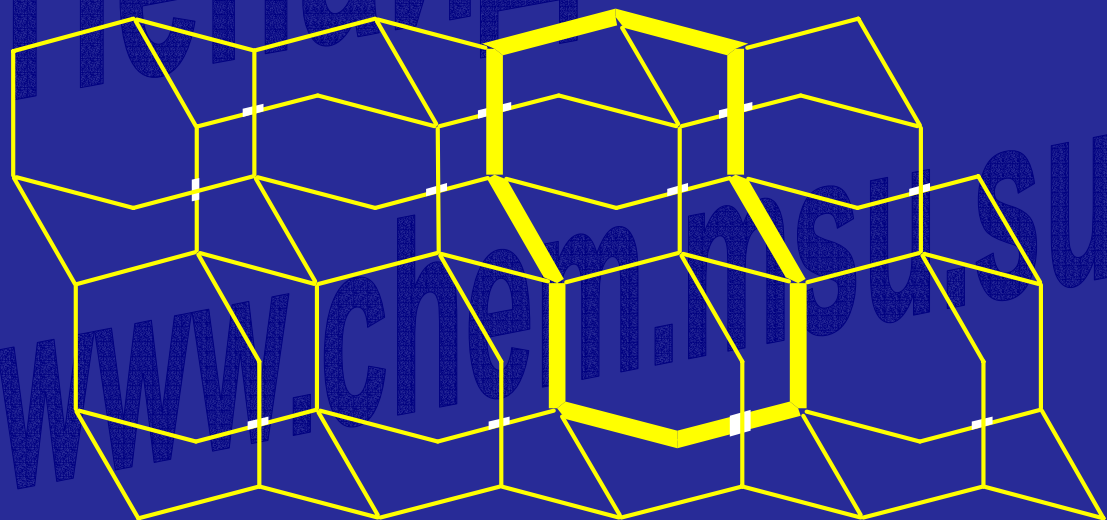
chair-chair-chair



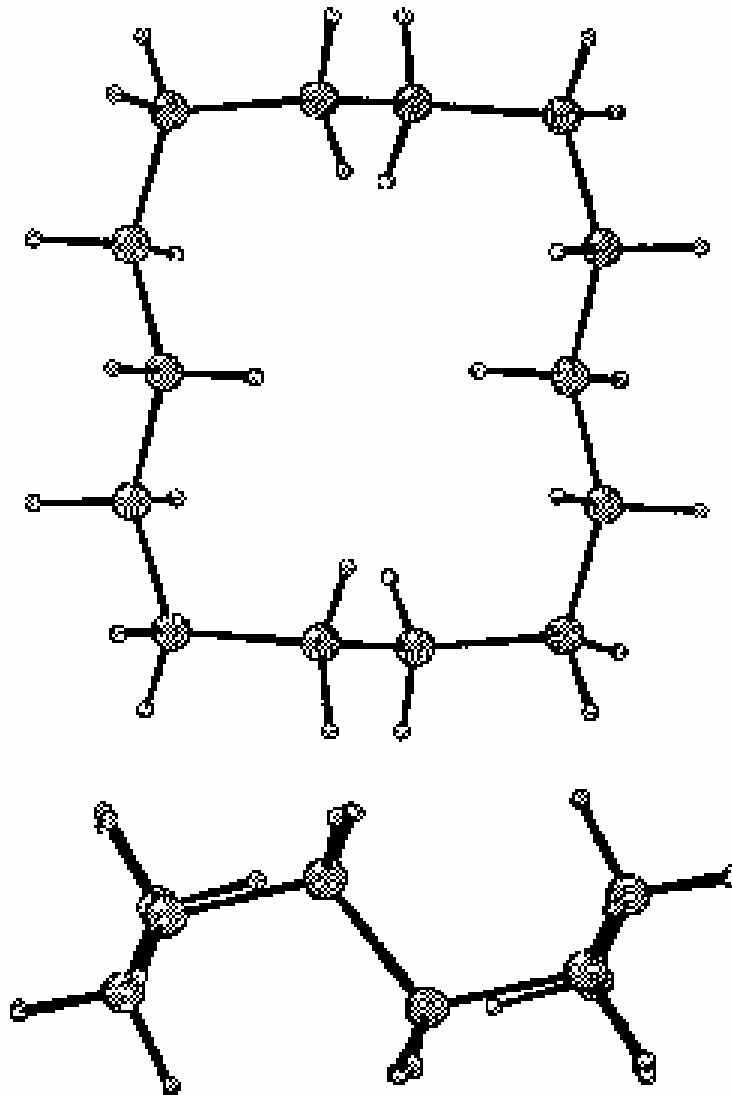
Chair-boat-chair



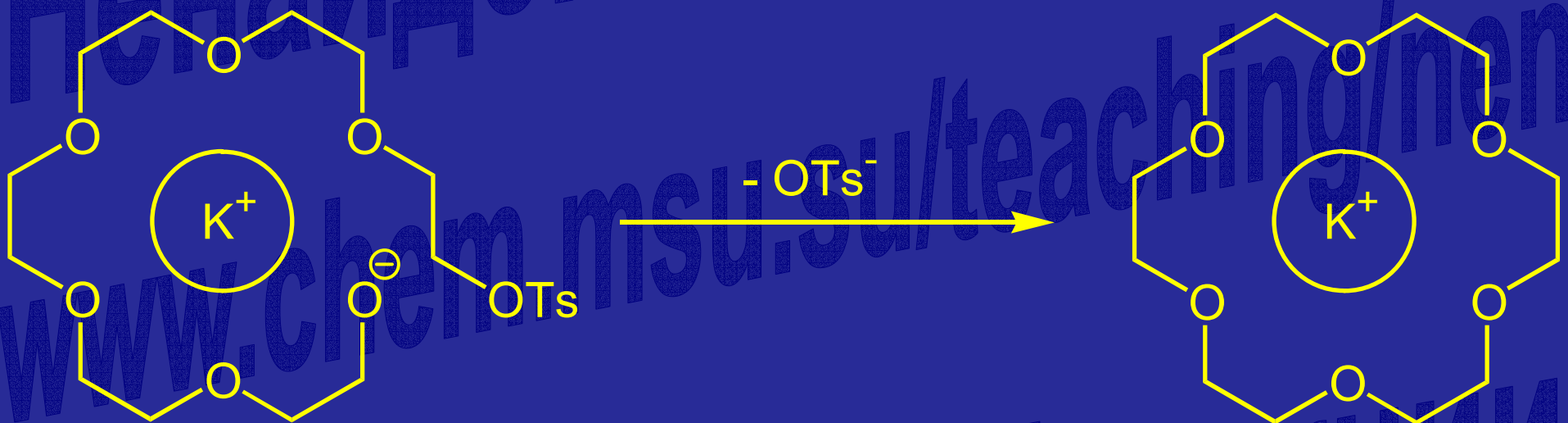
циклодекан
(ванна-кресло-ванна)



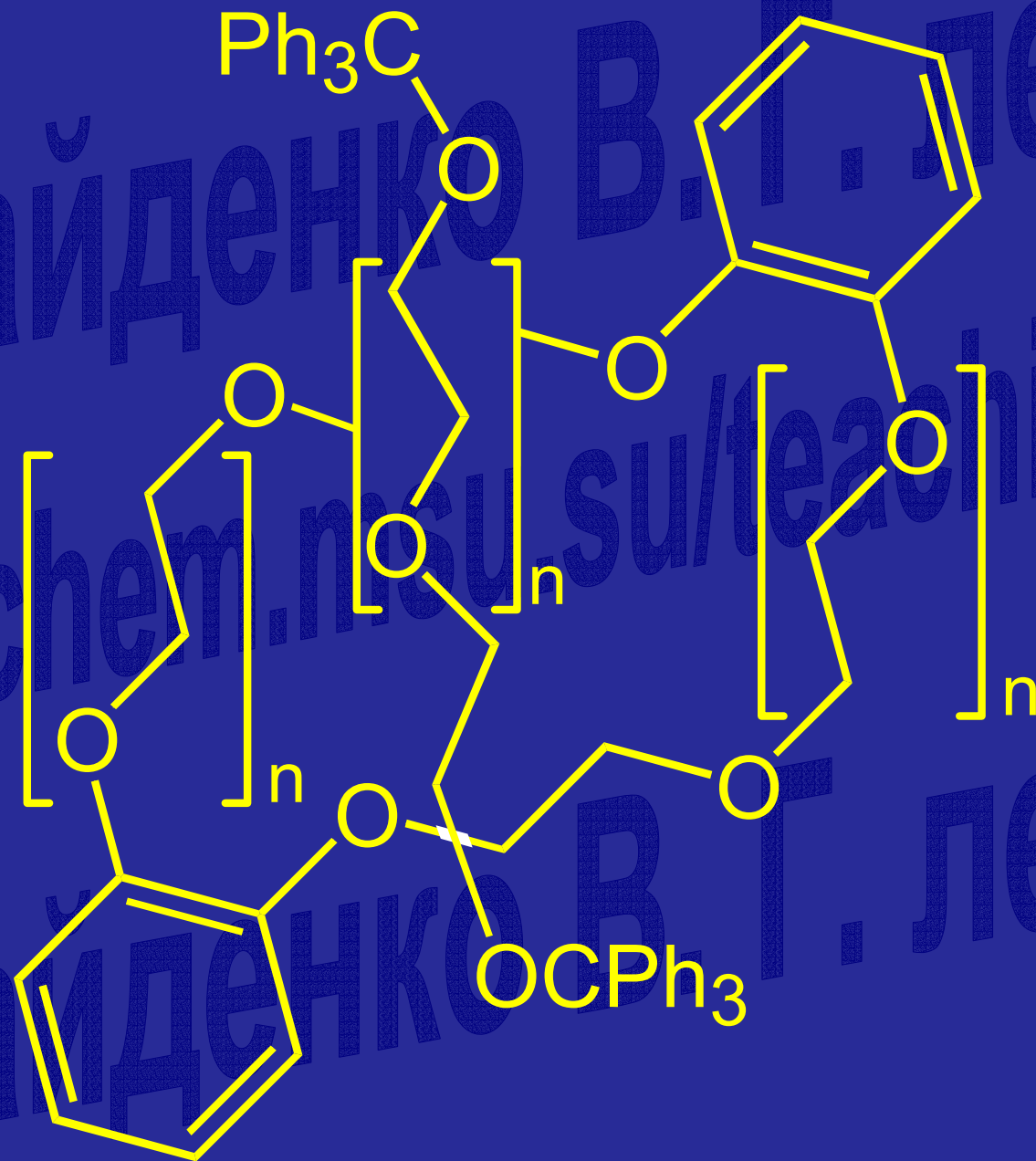
Top and side views of the "rectangular" conformation found in crystals of cyclotetradecane:



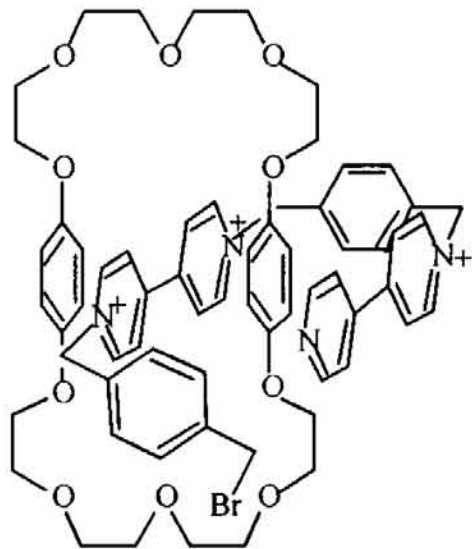
Темплатный эффект



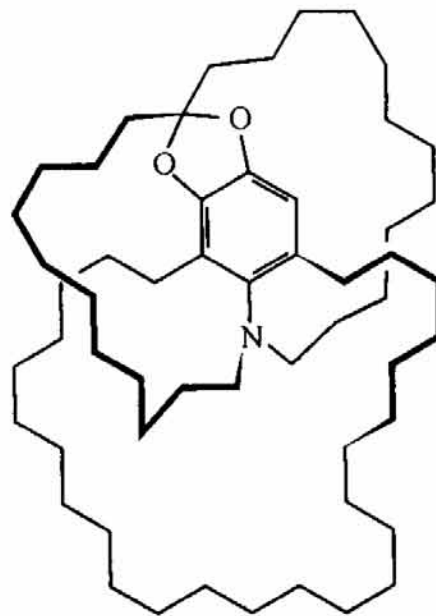
Ротоксаны



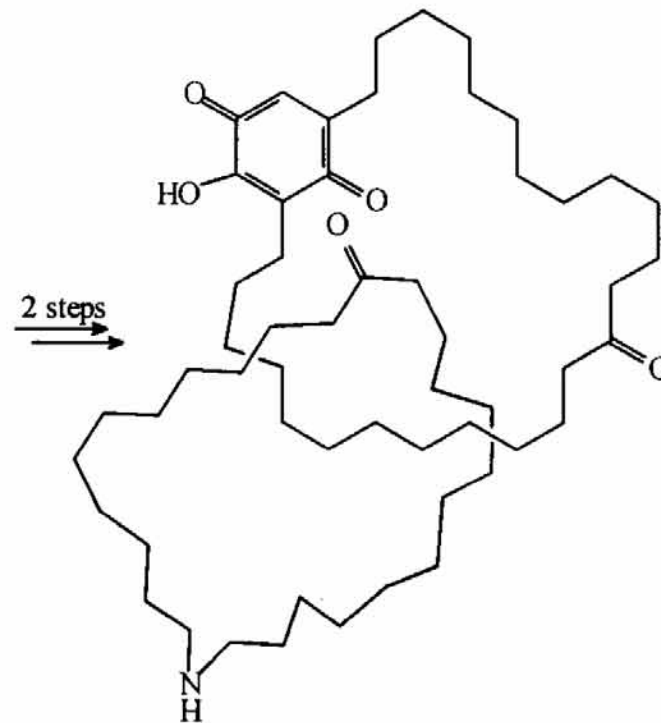
Катенаны



3.33



3.34



3.35

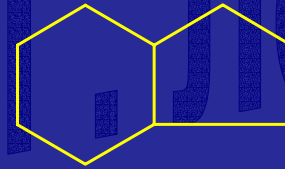
Fig. 3.31. Formation of catenanes (i) using favourable threading (3.33) and (ii) a directed synthesis of *joined* rings (3.34) with final hydrolysis (of the ketal) and oxidation (cleavage of the aryl-N bond) completing the synthesis of the catenane (3.35)

Классификация бициклов

конденсированные

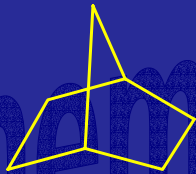


bicyclo[4.4.0]decane
бицикло[4.4.0]декан

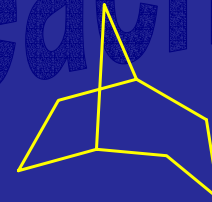


bicyclo[4.3.0]nonane
бицикло[4.3.0]нонан

МОСТИКОВЫЕ



bicyclo[2.2.1]heptane



bicyclo[3.2.1]octane

спиросочлененные



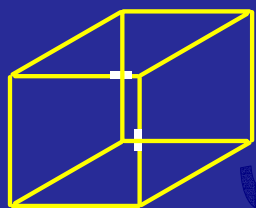
spiro[4.4]nonane



spiro[5.5]undecane

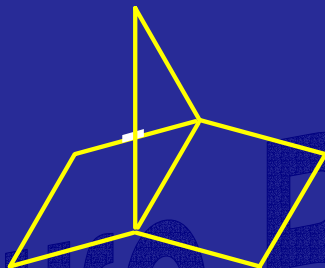


in-out-Bicyclo[8.8.8]hexacosane

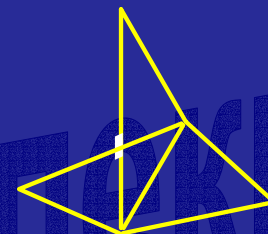


кубан

155 ккал/моль

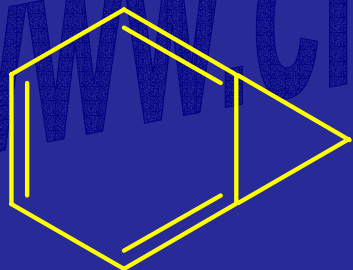


[2.2.1]пропеллан



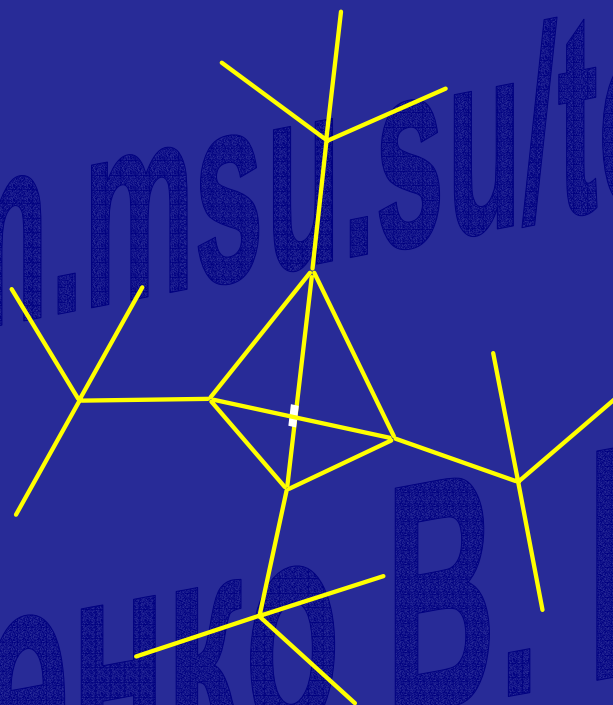
[1.1.1]пропеллан

98 ккал/моль



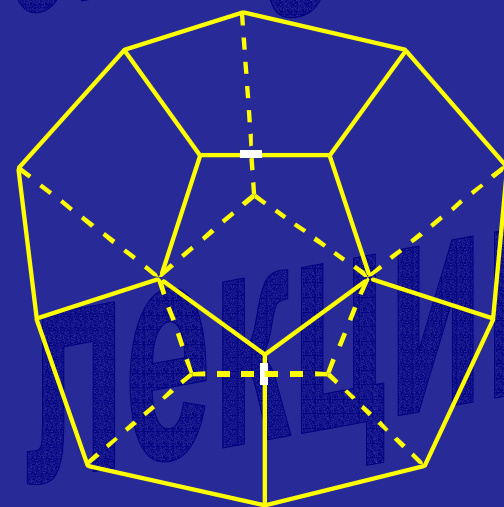
циклопропабензол

68 ккал/моль



тетра т-бутилтетраэдран

137 ккал/моль



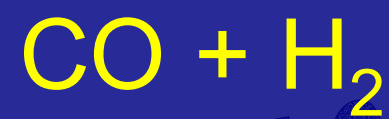
додекаэдран

Природные источники алканов: Газ, метаногенез (анаэробные бактерии), нефть

Фракция	Т.кип.	Количество С атомов
газ	<20	1-4
петролейный эфир	30-60	5-6
лигроин	60-90	6-7
газойль	85-200	6-12
керосин	200-300	12-15
мазут	300-400	15-18
гудрон	450-600	>16
Смазочные масла, асфальт	>400	16-24

Процесс Фишера-Тропша

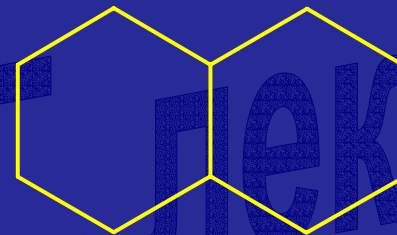
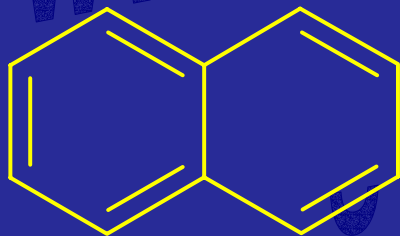
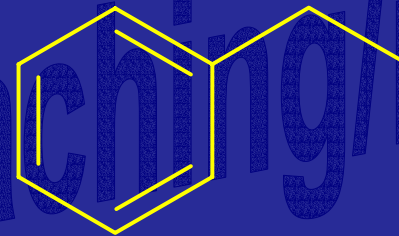
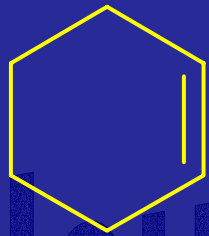
170-300 °C



Fe-Co



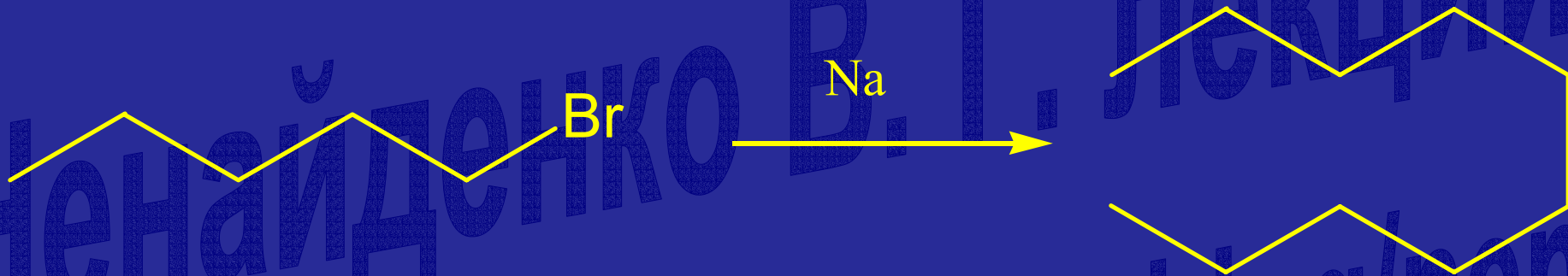
Гидрирование



Pt, Pd, Rh, Ni, Fe, Co

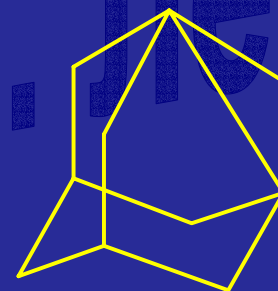
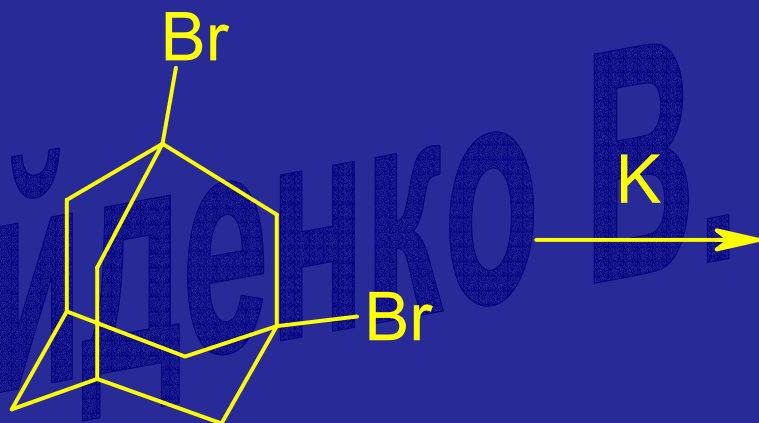
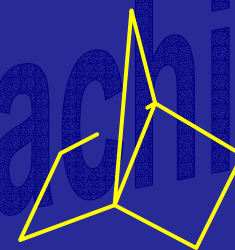
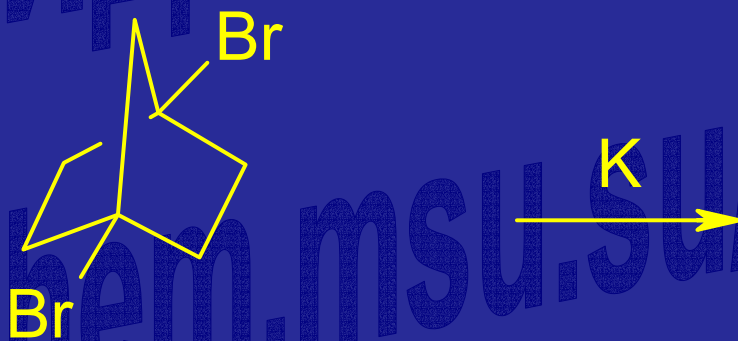
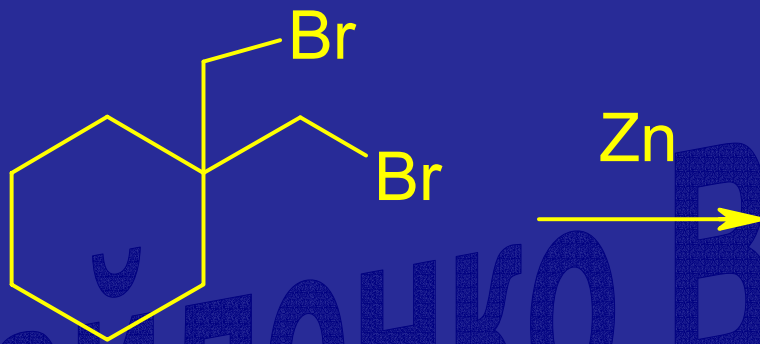
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$

Реакция Вюрца



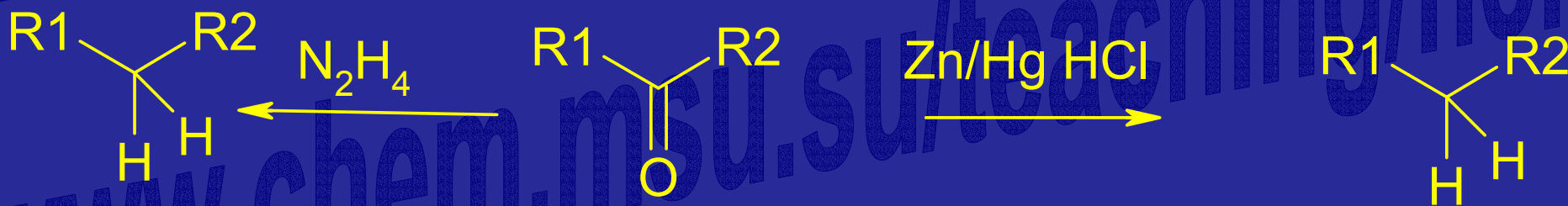
$\xrightarrow{\text{Na}}$



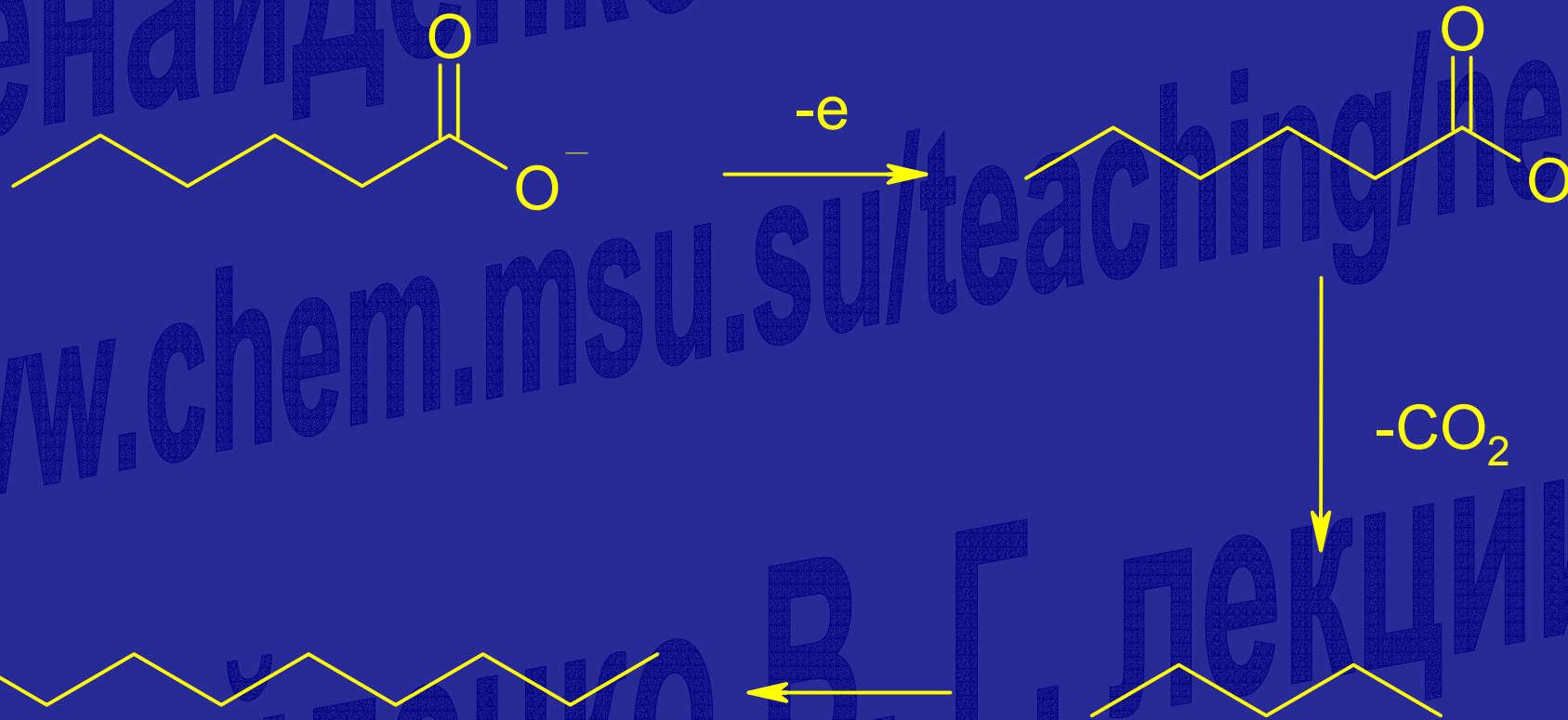


Восстановление альдегидов и кетонов

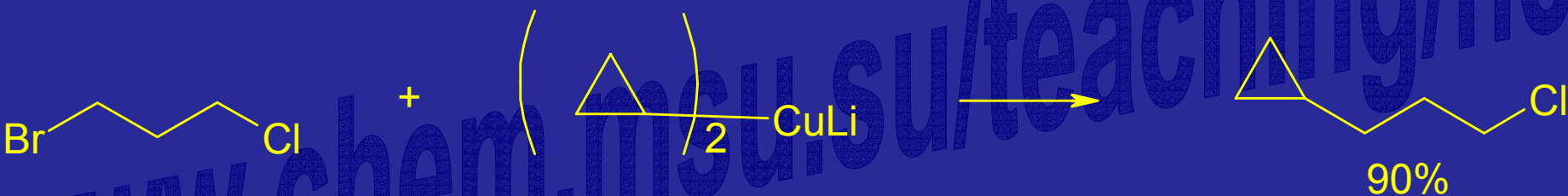
Реакции Кижнера-Вольфа и Клемменсена



Реакция Кольбе



Синтез несимметричных алканов



Протолиз металлоорганических соединений

