

I. 고리형 알케인 Cycloalkane의 화학

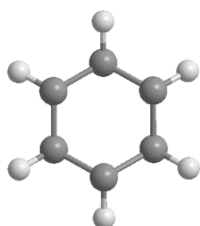
1. 고리형 알케인의 안정도 일반
2. 육각 고리의 네 가지 형태체
3. 고리형 알케인의 입체이성질체 판단

1. 고리형 알케인의 안정도 일반

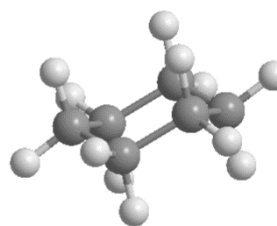
(1) 고리형 알케인에는 고리 긴장 Ring Strain 이 존재한다.

고리형 알케인을 구성하는 탄소들은 모두 sp^3 혼성이다. sp^3 혼성이라는 것은 탄소에 치환된 원자들은 서로 108.5° 를 유지할 때 가장 안정하다는 것을 의미한다. 역으로 고리를 구성하는 모든 탄소들이 동일면에 위치하게 된다면 그 고리는 매우 불안정해진다. 즉, 큰 고리 긴장이 발생한다.

매우 불안정한 형태



가장 안정한 형태



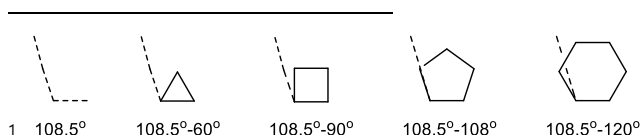
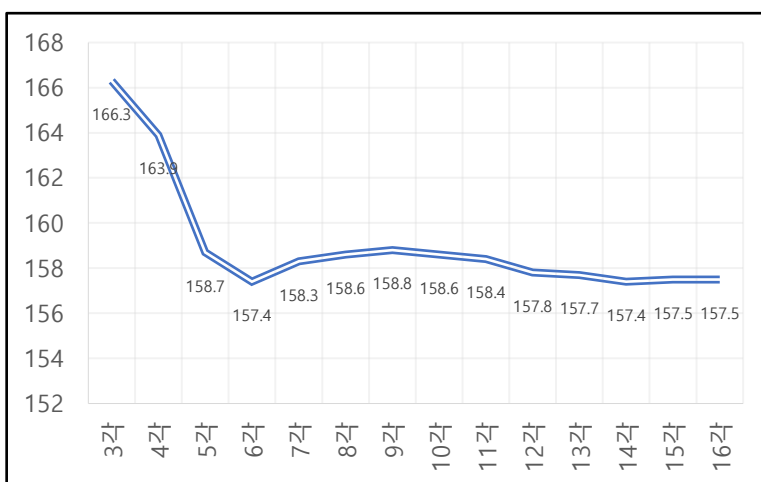
고리긴장은 입체 긴장, 비틀림 긴장 그리고 각긴장 Angle Strain 을 모두 고려한 값이다. 각긴장은 5각 고리가 가장 적다¹.

(2) 고리긴장이 얼마나 될 지? → 연소열 Heat of combustion ($-\Delta H_c$)의 크기 비교

불안정한 구조일수록 더 많은 에너지 긴장을 품고 있다. 완전 연소 시에 더 많은 열이 방출되는 화합물이 더 불안정한 화합물이다. 아래의 도표는 기체 상태의 고리형 알케인을 연소하였을 시 CH_2 당 연소열을 도시한 것이다.

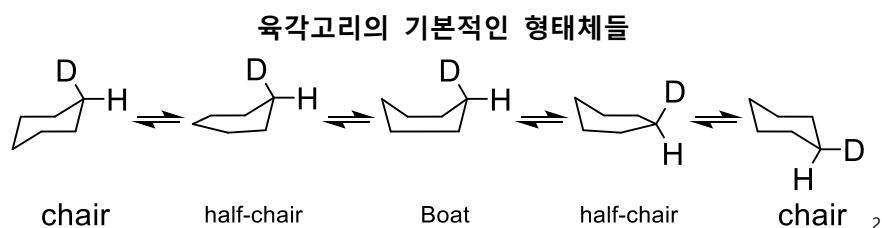
12각 고리 이상으로 충분히 고리가 큰 경우에는 고리긴장의 해소가 가능하다. 11각 고리 이하의

고리 중 사실상 고리긴장이 없는 형태가 바로 6각 고리이다. 특히 여러 형태체 중 의자형일 때에



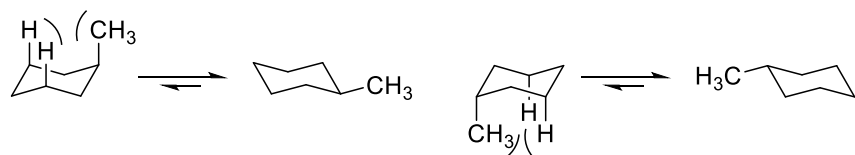
는 sp^3 혼성 구조를 유지하기 위하여 별도의 긴장을 감수하지 않아도 된다..

2. 육각고리의 네 가지 형태체



(1) 의자형

육각고리의 가장 안정한 형태체이다. 주로 축방향에 위치한 치환기가 유발하는 입체장애가 문제된다. 이 입체장애를 1,3-이축 상호작용 1,3-diaxial interaction 이라고 한다³.



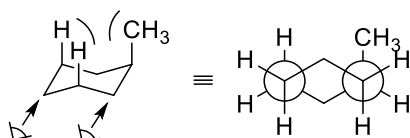
몇몇 대표적인 치환기가 1,3-이축상호작용에 의하여 유발하는 불안정도는 아래와 같다.

치환기의 종류	A Value(Kcal/mol)	치환기의 종류	A Value(Kcal/mol)
-CH₃ or -Me	1.7(~1.8)	-CN or -C≡N	0.17
-CH₂CH₃ or -Et	1.75	-F	0.15
-CH(CH₃)₂ or -iPr	2.15	-Cl	0.43
-C(CH₃)₃ or -tBu	>4	-Br	0.38
-CH₂C(CH₃)₃	2	-C₆H₅ or -Ph	3

-Br group이 -Cl group보다 A value가 작은 이유는?

-CN group의 A value가 유난히 작은 이유는?

의자형태를 Newmann 투영도로 분석하면 아래와 같다.



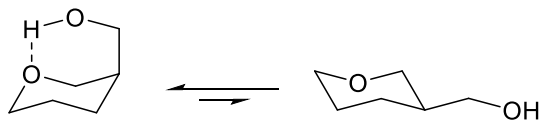
² 예시와 같이 육각고리의 양끝이 뒤집히는 현상을 Flipping이라고 한다. Flipping은 수시로 일어난다.

³ 1,3-이축 상호작용에 의하여 치환기는 일반적으로 축방향에 위치하는 것을 꺼린다. 축방향에 적도방향에 비하여 상대적으로 불안정한 정도를 A-Value라고 한다. A-value가 클수록 적도방향에 위치하는 것을 더 선호한다.

A value와 수소결합 관련 논점

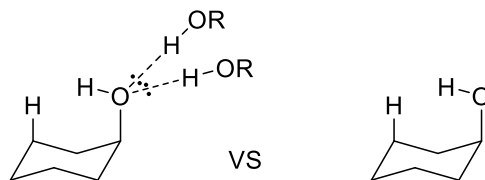
① 분자내 수소결합이 가능한 경우

-CH₂OH에 의해서 발생하는 1,3-이축상호작용은 대략 2kcal/mol이다. 분자내 수소결합에 의한 안정화 효과가 2kcal/mol 보다 더 크므로 -CH₂OH group은 분자내 수소결합이 가능한 축방향에 위치하는 것을 선호한다.



② 분자간 수소결합이 가능한 경우

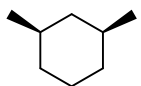
-OH group (or Hydroxyl group)과 수소결합이 가능한 양성자성 용매_{protic solvent}인지 비양성자성 용매_{aprotic solvent}인지에 따라서 Hydroxyl group의 A value가 달라진다. 양성자성 용매에서 Hydroxyl group의 A value가 대략 0.4 kcal정도 증가한다. (protic - 0.9kcal / aprotic - 0.4)



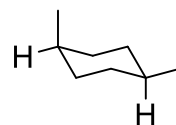
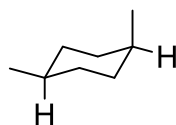
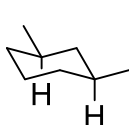
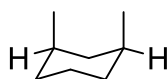
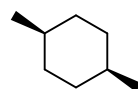
여러 개의 치환기가 있는 경우에는 각 치환기가 축방향에 위치함으로써 유발되는 1,3-이축 상호작용의 크기를 상호 비교할 수 있어야 한다. 1,3-이축 상호작용이 가장 작아지는 의자 형태체가 평형상 가장 유리한 형태체이다.

1,3-dimethylcyclohexane

Cis Isomer

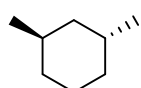


Trans Isomer

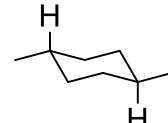
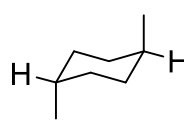
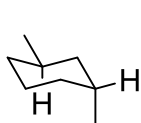
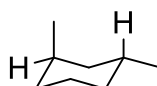
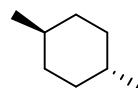


1,4-dimethylcyclohexane

Cis Isomer



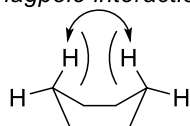
Trans Isomer



(2) 보트형과 기타 형태체

보트형의 경우 특히 1,4-수소 깃대 상호작용(Flagpole interaction)에 의한 고리 긴장이 발생한다. 뿐만 아니라 가리움 효과(Eclipsing)도 극대화 된다. 때문에 통상적으로 의자형에 비하여 8 Kcal/mol정도 불안정하다.

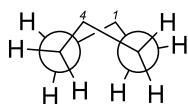
깃대 상호작용 Flagpole interaction
Flagpole interaction



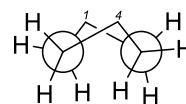
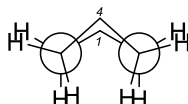
비틀림 긴장 Torsional Strain (Eclipsing)



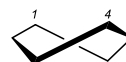
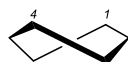
1,4 수소 깃대 상호작용을 최소화하기 위하여 보트형은 아래와 같이 비틀어지게 되는데 이를 Twisted Boat Conformation이라고 한다.



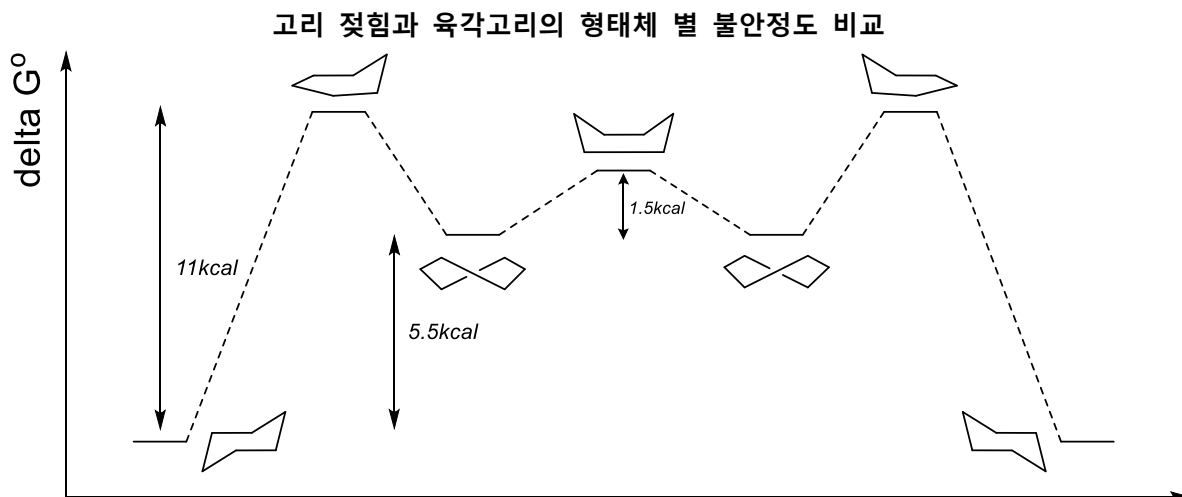
||| Twisted Boat



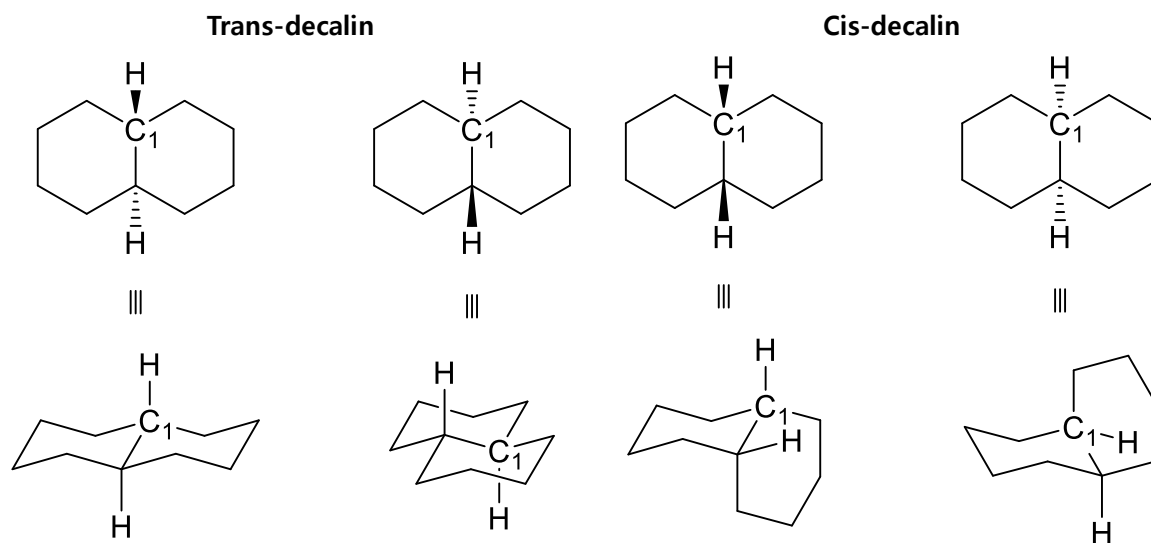
Twisted Boat |||



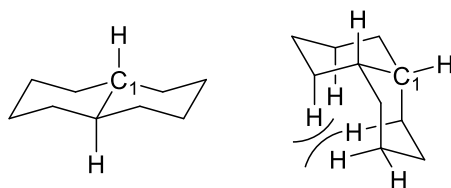
치환기가 없는 육각고리를 젖히는 과정에서 나타나는 형태체의 변화와 그에 따른 에너지 변화는 아래의 도표와 같다. 특히 반의자형은 세 탄소가 sp^3 혼성의 입체구조를 지킬 수가 없으므로 가장 불안정한 형태체이다.



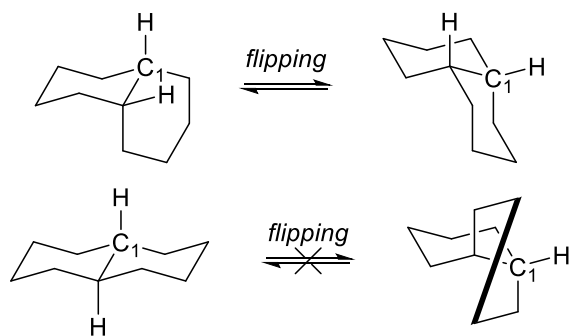
(3) 데칼린의 두 형태체



i) Cis decalin이 Trans decalin에 비하여 더 불안정한 형태이다. 이는 1,3-이축 상호작용이 문제되기 때문이다.

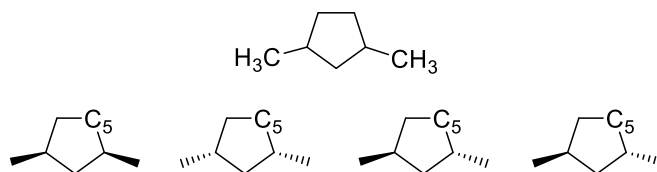


ii) Cis decalin은 고리 젓힘(Flipping)이 가능함에 비해 Trans decalin은 고리 젓힘이 불가능하다. Trans isomer를 젓히려고 할 시 아래와 같이 심각한 고리 긴장이 발생한다.



3. 고리형 알케인의 입체이성질체 판단

고리형 알케인의 입체이성질체를 판단함에 있어서 특히 분자내 대칭면 내지 대칭점의 존재 유무에 주의할 필요가 있다. 1,3 dimethylcyclopentane의 입체이성질체 수는 모두 3이다.



대부분의 경우 입체이성질체 수는 다음과 같은 방식으로 추려낼 수 있다.

- 고리를 입체구조가 아닌 평면구조로 표현한다. (상온에서 고리가 자유롭게 찻혀질 수 있다는 전제하에 고리의 구조를 평면으로 이해할 수 있다.)
- 고리 내에 입체중심의 숫자가 몇인지 표시한다.
- Cis, Trans-Isomer를 표시하고 분자내 대칭면의 유무를 파악한다.
- 분자내 대칭면이 존재할 때에는 거울상과 서로 겹쳐지는 Meso 화합물이다.

예시: 1,2-dimethylcyclohexane



Cf) 유사 비대칭 중심 Pseudo asymmetric Center

원자의 결합순서가 동일하여 입체중심이 아님에도 두 가지 서로 다른 배위가 가능하며 거울상이 성질체인지 여부가 문제되는 경우를 유사 비대칭 중심이라고 한다. 아래의 경우에는 총 6가지 입체이성질체를 발견할 수 있다. (거울상이성질체 4, 메조 화합물 2)

