

04 사이클로알케인

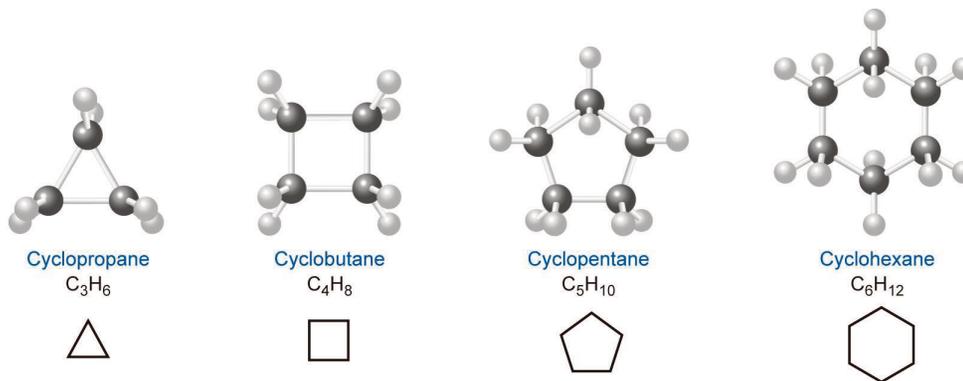
ORGANICSTORY 필수이론



04 사이클로알케인

1 사이클로알케인의 명명과 물리적 성질

· 사이클로알케인(Cycloalkanes)은 분자식 C_nH_{2n} 이다.

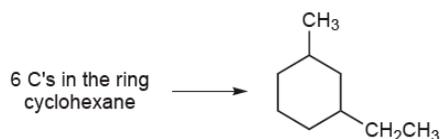


· 단일 결합으로 연결된 탄소 원자들이 고리 배열을 이룬 탄화수소를 고리알케인(cyclic alkane) 또는 사이클로알케인(cycloalkane)이라고 한다.

(1) IUPAC 명명

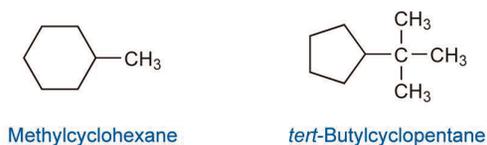
접두사	+	cyclo	+	모체	+	접미사
치환기의 종류, 위치, 수		고리		가장 긴 탄소 주사슬		작용기 종류

규칙 1 : 모체 사이클로알케인을 찾는다.



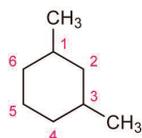
규칙 2 : 치환기의 이름과 번호를 붙인다.

· 치환기가 하나 있는 경우에는 위치를 나타내는 번호를 붙일 필요가 없다.



- 치환기가 두 개 이상이 있는 경우에는 한 치환기에서 번호를 시작하여 고리를 따라 시계 방향 또는 반시계 방향으로 번호를 붙이되, 두 번째 치환기의 번호가 낮게 되도록 매긴다.

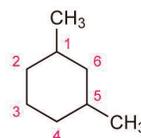
시계 방향



C1과 C3에 CH₃가 있고
두 번째 치환기의 번호가 낮게 되도록 한다.

음음 : 1,3-Dimethylcyclohexane

반시계 방향

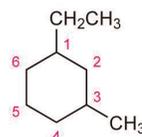


C1과 C5에 CH₃가 있다.

틀림 : 1,5-Dimethylcyclohexane

- 서로 다른 치환기가 두 개 있는 경우 영어 알파벳 순으로 먼저 나오는 치환기의 번호가 낮게 되도록 한다.

Ethyl 그룹에서 번호 시작

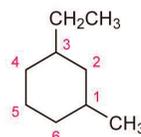


Ethyl group at C1
Methyl group at C3

순서 빠른 알파벳 → 낮은 숫자

음음 : 1-Ethyl-3-methylcyclohexane

Methyl 그룹에서 번호 시작



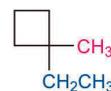
Methyl group at C1
Ethyl group at C3

틀림 : 3-Ethyl-1-methylcyclohexane

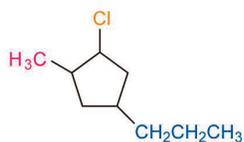
규칙 3 : 접두사+모체+접미사를 표현한다. 알케인의 일반적인 규칙을 모두 따른다.



Methylcyclopropane
(번호 매기지 않음)



1-Ethyl-1-methylcyclobutane
(알파벳 순으로 매김)

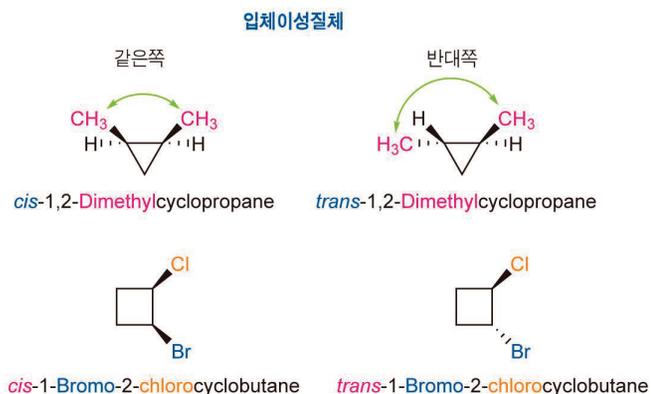


1-Chloro-2-methyl-4-propylcyclopentane
(알파벳 순으로 매김: 2-chloro-1-methyl-4-propylcyclopentane 아님)



Cyclobutylcyclohexane
(작은 고리는 치환기로 부름)

규칙 4 : 이치환된 사이클로알케인은 입체이성질체가 존재한다.



(2) 고리형 알케인과 사슬형 알케인의 물리적 성질

사이클로알케인	녹는점(°C)	끓는점(°C)
Cyclopropane (C ₃ H ₆)	-127.7	-32.7
Cyclobutane (C ₄ H ₈)	-50.0	-12.5
Cyclopentane (C ₅ H ₁₀)	-93.9	49.3
Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)	6.6	80.7
Cycloheptane (C ₇ H ₁₄)	-12.0	118.5
Cyclooctane (C ₈ H ₁₆)	14.3	148.5

표 4.1 여러 가지 사이클로알케인의 물리적 성질

- 사이클로알케인의 물리적 성질을 탄소수가 동일한 사슬형 알케인과 비교하면, 사이클로알케인의 끓는점과 녹는점이 더 높다. 이유는 상대적으로 더 단단하고 대칭적인 고리 구조에서 London 상호작용이 증가하기 때문이다.
- 탄소수가 짝수인 사이클로알케인은 그보다 더 적은 홀수개의 탄소를 가지는 것과 비교하면, 녹는점이 번갈아 가며 크게 변화한다. 그 이유는 결정 쌓음 힘의 차이 때문이다.

2 사이클로알케인의 고리무리와 구조

(1) 무리의 종류

- Torsional Strain(비틀림 무리): 겹쳐지는 상호작용에 의하여 생기는 무리
- Steric Strain(입체 무리): 원자들이 서로 가깝게 위치해야 할 때 생기는 무리
- Angle Strain(각무리): 결합각이 109.5°에서 벗어날 때 생기는 무리(sp^3 혼성 원자일 경우)

(2) 연소열 측정을 통해 상대적인 사이클로알케인 고리 무리를 알 수 있다.

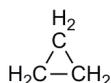
alkane	$\Delta H^\circ_{\text{연소}}$	증가량
CH ₃ CH ₂ CH ₃	-530.6	
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-687.4	-156.8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-845.2	-157.8
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	-1002.5	-157.3

표 4.2 곧은 사슬 알케인 계열에 대한 $\Delta H^\circ_{\text{연소}}$ 값

- 곧은 사슬 알케인에서 계산한 탄소 하나당 연소열은 $\Delta H^\circ_{\text{연소}}(\text{CH}_2)$ 는 대략 157.4kcal/mol이다.
- 무리가 없는 사이클로알케인의 $\Delta H^\circ_{\text{연소}}$ 는 $\Delta H^\circ_{\text{연소}}(\text{CH}_2)$ 의 배수이어야 한다.

$$\Delta H^\circ_{\text{연소}}(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = n \times \Delta H^\circ_{\text{연소}}(\text{CH}_2)$$

① 사이클로프로페인의 고리 무리 계산



- 고리무리가 없는 사이클로프로페인 분자에 대한 계산값

$$\Delta H^\circ_{\text{연소}} = 3 \times 157.4 = 472.2\text{kcal/mol}$$

- 실제 연소열 측정값

$$\Delta H^\circ_{\text{연소}} = 499.8\text{kcal/mol}$$

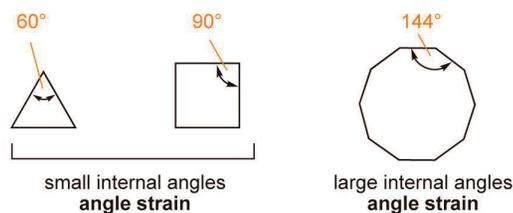
· 사이클로프로페인 분자의 고리무리: $499.8 - 472.2 = 27.6 \text{ kcal/mol}$

고리 크기(Cn)	$\Delta H^\circ_{\text{연소}}$ (계산값)	$\Delta H^\circ_{\text{연소}}$ (실험값)	전체 무리	CH ₂ 기당 무리
3	-472.2(-1976)	-499.8(2091)	27.6(115)	9.2(38)
4	-629.6(-2634)	-655.9(2744)	26.3(110)	6.6(28)
5	-787.0(-3293)	-793.5(3320)	6.5(27)	1.3(5.4)
6	-944.4(-3951)	-944.5(3952)	0.1(0.4)	0.0(0.0)
7	-1101.8(-4610)	-1108.2(4637)	6.4(27)	0.9(3.8)
8	-1259.2(-5268)	-1269.2(5310)	10.0(42)	1.3(5.4)
9	-1416.6(-5927)	-1429.5(5981)	12.9(54)	1.4(5.9)
10	-1574.0(-6586)	-1586.0(6636)	14.0(59)	1.4(5.9)
11	-1731.4(-7244)	-1742.4(7290)	11.0(46)	1.1(4.6)
12	-1888.8(-7903)	-1891.2(7913)	2.4(10)	0.2(0.8)
14	-2203.6(-9220)	-2203.6(9220)	0.0(0.0)	0.0(0.0)

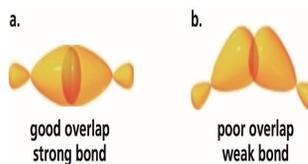
표 4.3 여러 가지 사이클로알케인의 연소열의 계산값과 실험값 (kcal/mol 단위)

(3) 고리무리는 사이클로알케인의 구조와 형태에 영향을 미친다.

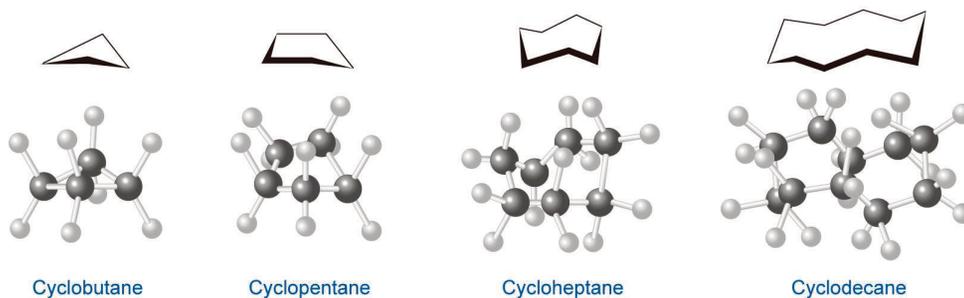
· 결합각 무리(angle strain)란 sp^3 혼성된 탄소가 만드는 결합 전자쌍 간 반발력이 최소인 109.5° 보다 작거나 커질 때 증가하는 에너지를 말한다.



· 고리형 알케인의 경우 오비탈의 정상적인 겹침이 이루어지지 않기 때문에 불안정하다.

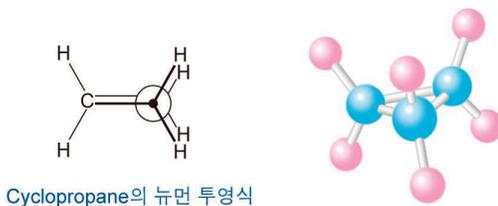


- 고리 내부에 세 개 보다 많은 탄소를 가진 사이클로알케인은 평평한 분자가 아니다. 이들은 무리 즉, 각무리와 비틀림 무리 모두를 줄이기 위하여 찌그러진 모습을 가지고 있다.

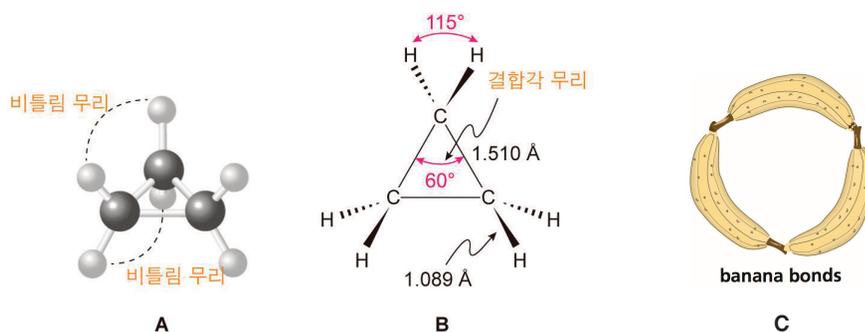


3 고리형 알케인의 3차원적 구조

(1) 사이클로프로페인

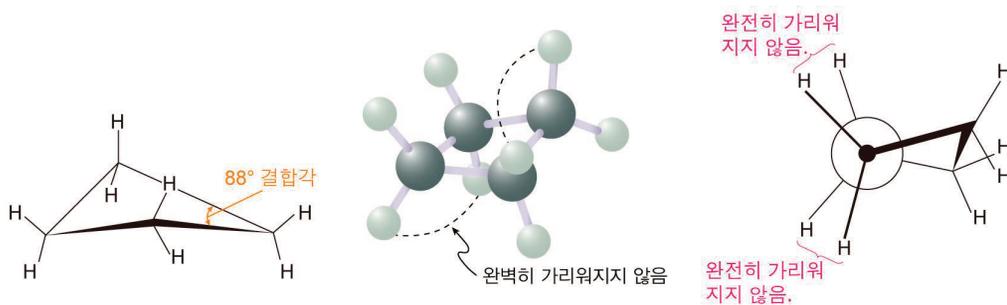


① 사이클로프로페인의 비틀림 무리와 결합각 무리



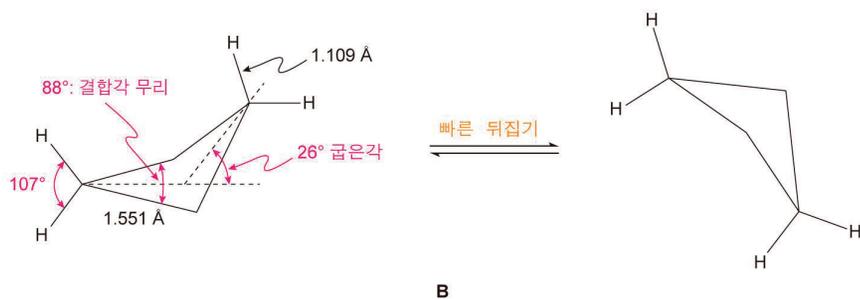
(2) 사이클로뷰테인

① 사이클로뷰테인의 비틀림 무리와 결합각 무리



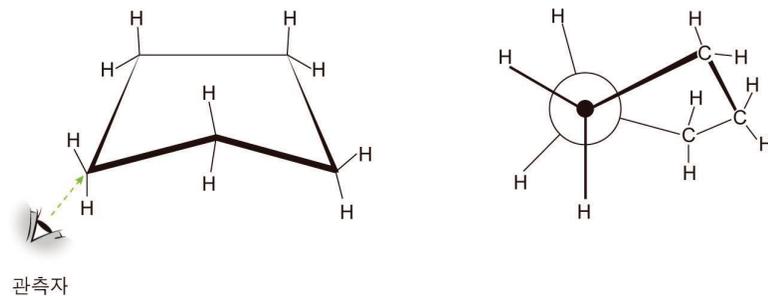
사이클로뷰테인의 구조는 평면이 아니고 각도가 대략 26° 구부러진 구조이다. 사원자 고리가 평면 구조에서 비틀어지면 여덟 개의 가려진 수소가 만드는 무리를 부분적으로 줄일 수 있다.

② 사이클로뷰테인의 고리반전

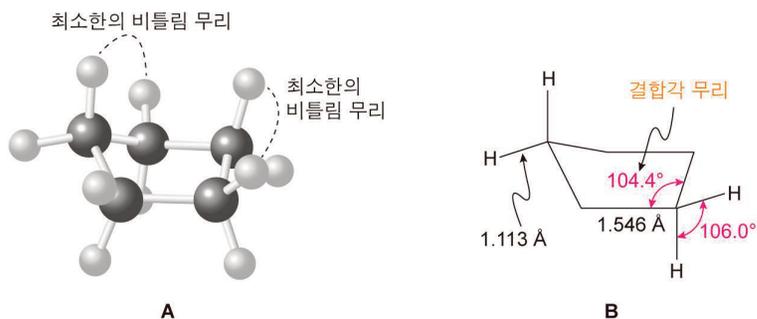


(3) 사이클로펜테인

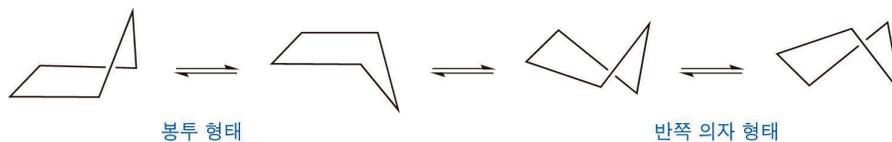
① 사이클로펜테인의 비틀림무리와 결합각 무리



- 사이클로펜테인의 구조는 평면이 아니다.
오원자 고리가 평면 구조에서 비틀어지면 수소가 만드는 무리를 크게 줄일 수 있다.

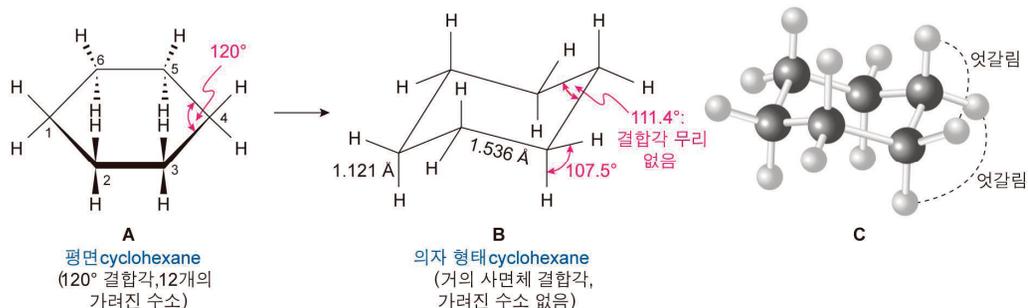


② 사이클로펜테인의 고리반전



사이클로펜테인에는 봉투와 반쪽의자라는 두 가지의 주름 잡힌 형태가 있다. 이들 사이에 에너지 차이는 거의 없으며 빠른 상호변환에 필요한 활성화 장벽이 작아서 모든 탄소와 수소의 위치는 평균화된다.

(4) 사이클로헥세인



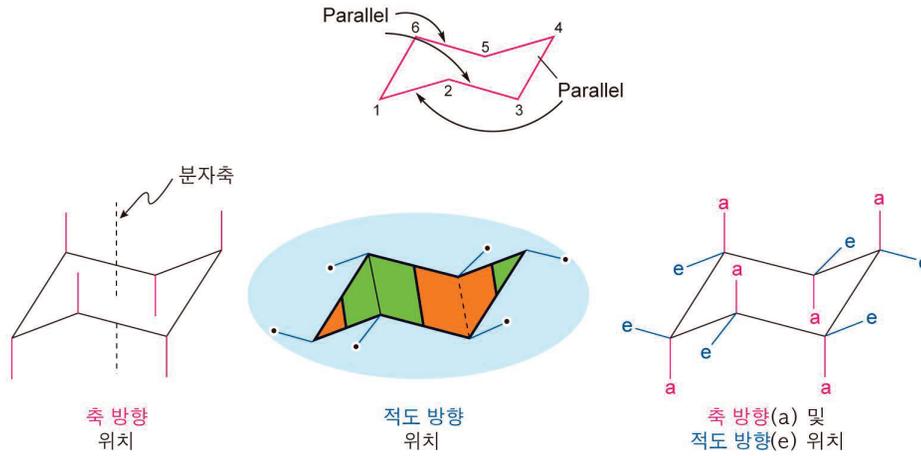
- 실제로 사이클로헥세인은 의자(chair) 형태라고 부르는 구부러진 형태를 하고 있으며, 이 형태는 사이클로헥세인의 다른 어떠한 형태보다 더 안정하다.
- 의자 형태는 결합각 무리 (all C-C-C angles are 109.5°)가 거의 없고, 비틀림 무리(all hydrogens on adjacent C atoms are staggered)도 거의 없어서 매우 안정하다.

① 사이클로헥세인의 그리는 법

- 탄소골격 그리기

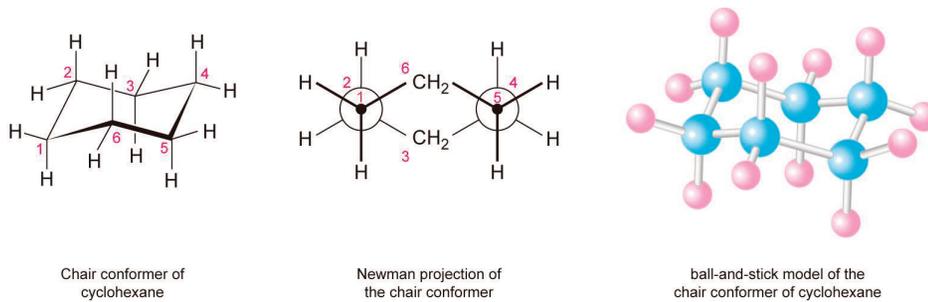
단계 1		넓은 V를 그려라.
단계 2		60° 각도로 내려가는 선을 그려라. V의 중심 바로 앞에서 멈춘다.
단계 3		V의 왼쪽에 평행인 선을 그려라. V의 왼쪽 바로 전에서 멈춘다.
단계 4		단계 2에서의 선과 평행한 선을 그려라. 그 선 만큼 정확하게 내려가라.
단계 5		점을 연결하라.

- 축방향(수직 수소) 수소와 적도방향 (수평 수소) 수소 그리기 VS 업(up) 수소와 다운(down) 수소 그리기



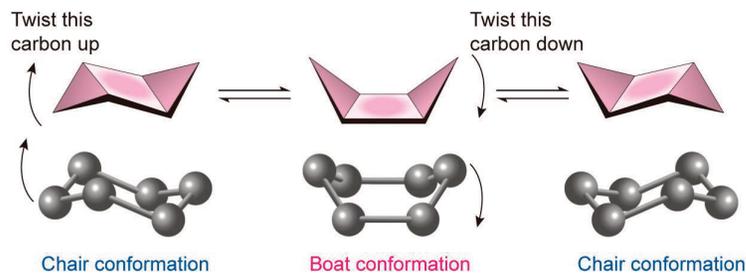
수평 수소(6개)와 수직 수소(6개) 또는 up 수소(6개)와 down 수소(6개)로 나눌 수 있으나 수평-수직 수소는 up-down 수소와 아무 관련이 없다.

② 사이클로헥세인의 뉴먼 투영

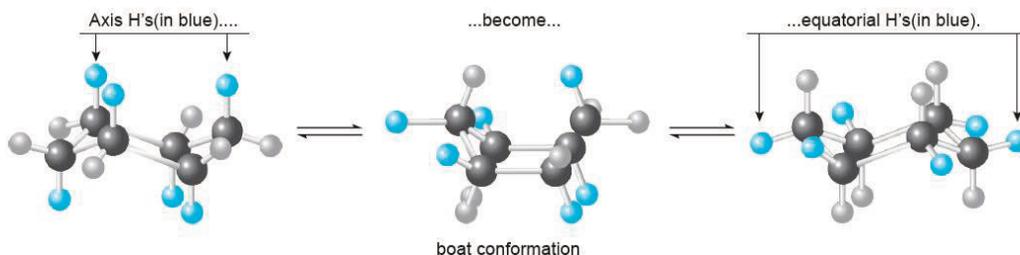


③ 고리 뒤집힘 현상

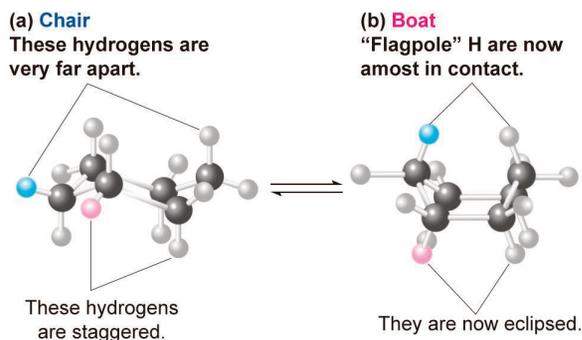
- 비고리형 알케인과 같이 사이클로헥세인도 한 형태로만 존재하는 것이 아니다.



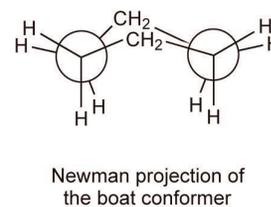
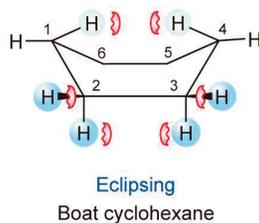
- Cyclohexane의 두 의자 형태는 고리 반전을 통해 배 형태를 거쳐 상호 전환될 수 있다. 고리 반전이 일어나면 수평 수소와 수직 수소가 상호 전환된다.



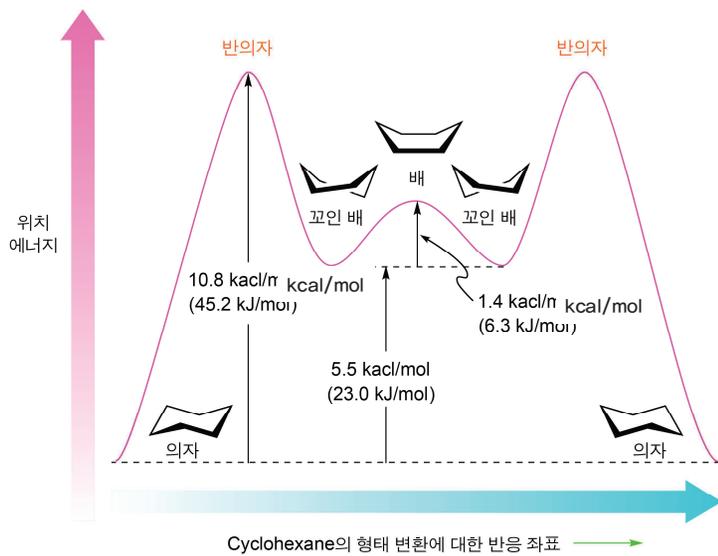
- 고리 뒤집힘으로 인하여 축 방향 수소와 수평 방향 수소는 상호변환 된다. 축 방향 수소는 수평 방향 수소가 되고, 수평 방향 수소는 축 방향 수소가 된다.
- 사이클로헥세인의 의자 형태는 보트 형태보다 7kcal/mol만큼 더 안정하다. 보트 형태는 한 평면 상에 있는 네 탄소에 결합된 모든 수소들이 겹쳐 있기 때문에 비틀림 무리가 있어서 불안정하다. 또한 보트의 양 끝에 있는 두 수소(깃대 수소, flagpole hydrogen)도 입체 무리를 가진다.



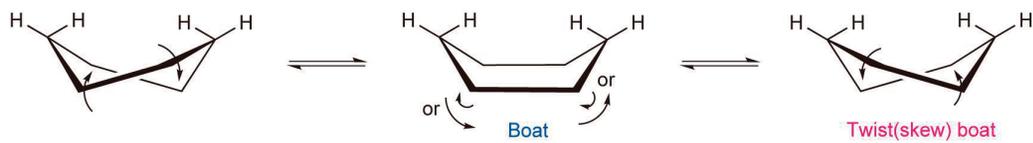
Steric repulsion: transannular strain



④ 사이클로헥세인의 이형태체



· 꼬인 배형(twist boat conformation)



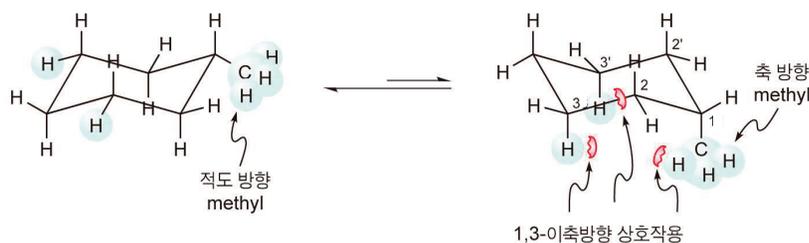
4 치환된 사이클로알케인

(1) 일치환 사이클로헥세인



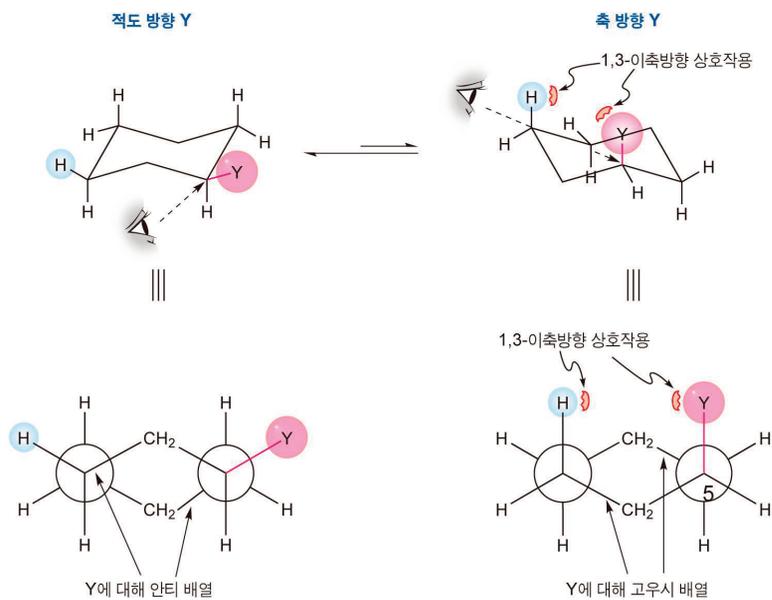
· 1, 3-이축방향 상호작용: 축방향에 치환기가 존재할 때, 다른 두 개의 축방향 수소원자와 거리가 가까워져 생기는 입체무리, 축 방향 치환기의 크기가 클수록 사이클로헥세인 형태가 불안정하게 된다.

① 메틸사이클로헥세인(methylcyclohexane)의 두 형태

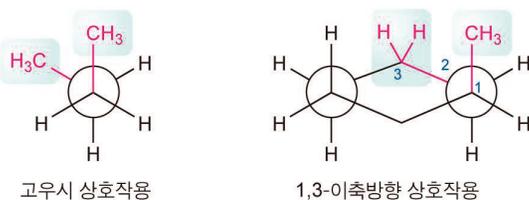


비 = 95 : 5

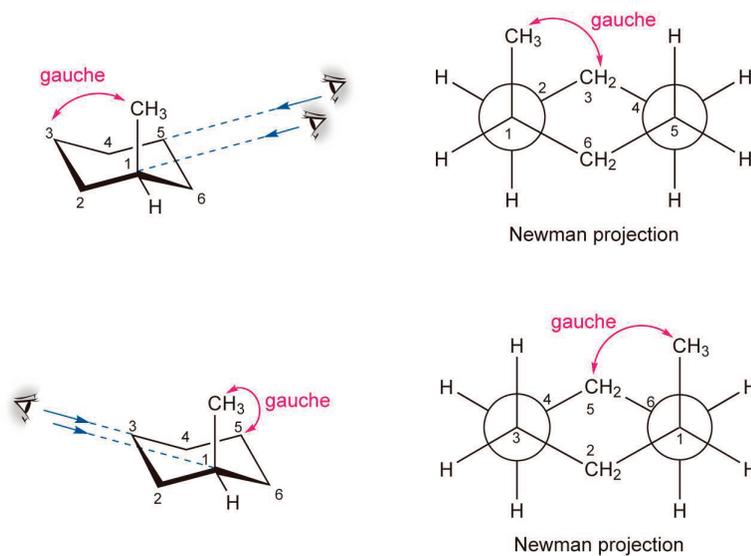
② 메틸사이클로헥세인(methylcyclohexane)의 축방향, 적도방향 형태의 뉴먼투영



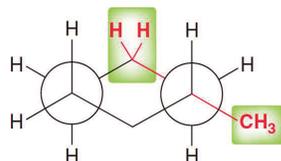
- ③ 축방향 메틸사이클로헥세인의 1,3-이축방향 상호작용과 뷰테인의 고우시 상호작용 두 상호작용은 동일한 입체 장애로 그 에너지 증가분 또한 동일하다. 단지, 고리형 알케인(cyclohexane)에서의 고우시 상호작용을 1,3-이축방향 상호작용이라 부를 뿐 근본적으로는 butane gauche와 동일한 상호작용이다.



- 축방향 메틸사이클로헥세인 : 뷰테인의 고우시 형태와 동일하다.



- 적도방향 메틸사이클로헥세인 : 뷰테인의 안티형태와 동일하다.



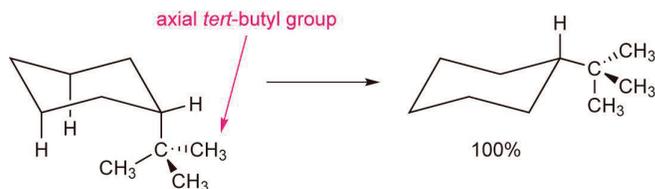
치환기	1,3-이축방향 상호작용으로부터 입체 장애 (kJ/mol)	적도방향-축방향 비율 (평형에서)
-Cl	2.0	70 : 30
-OH	4.2	83 : 17
-CH ₃	7.6	95 : 5
-CH ₂ CH ₃	8.0	96 : 4
-CH(CH ₃) ₂	9.2	97 : 3
-C(CH ₃) ₃	22.8	9999 : 1

표 4.4 몇가지 치환기에 대한 1,3-이축방향 상호작용

Substituent	A-Value	Substituent	A-Value	Substituent	A-Value
F	0.15	OH	0.87	CN	0.17
Cl	0.43	O-Ts	0.5	C≡CH	0.41
Br	0.38	OSi(CH ₃) ₃	0.74	CH=CH ₂	1.35
I	0.43	OCH ₂ CH ₃	0.9	CO ₂ CH ₃	1.27
CH ₃	1.7	O-Ac	0.6	CO ₂ Et	1.2
CH ₂ CH ₃	1.75	CH ₂ OTs	1.75	COCH ₃	1.17
CH(CH ₃) ₂	2.15	CH ₂ ^t Bu	2		
Ph	3	NH ₂	1.6		
C(CH ₃) ₃	> 4	NH ₃ ⁺	1.9		
Si(CH ₃) ₃	2.5	N(CH ₃) ₃	2.1		

표 4.5 Table of A-Values

· 고정 그룹 : 고리반전 불가능한 치환기

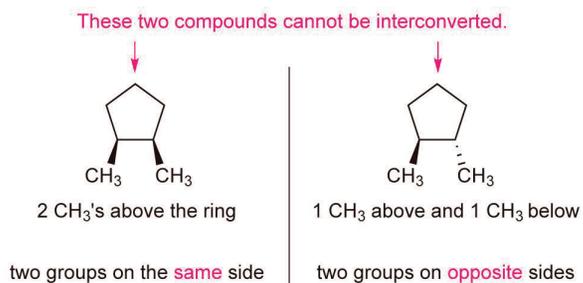


(2) 치환기가 두 개 있는 사이클로알케인

사이클로알케인 고리에 있는 C-C 결합 자체가 회전하는 것은 자유롭지 못하므로, 고리의 한쪽에 있는 그룹은 다른 쪽으로 회전시킬 수 없다.

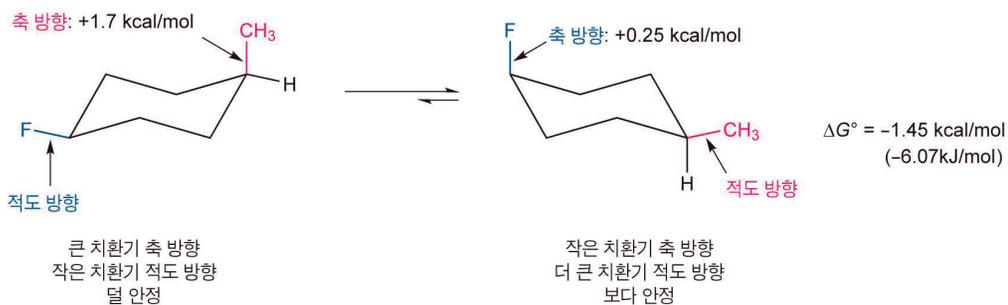
① 1, 2-다이메틸사이클로펜테인의 서로 다른 두 가지 이성질체

시스 이성질체는 두 그룹이 고리의 같은 쪽에 있다. 트랜스 이성질체는 두 그룹이 고리의 반대쪽에 있다.

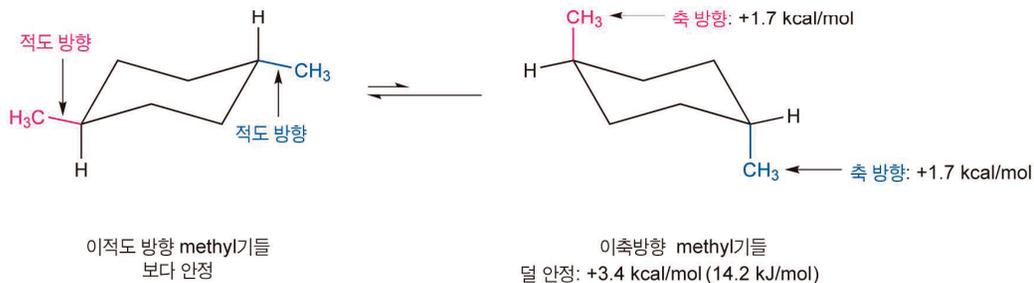


② 이치환된 사이클로헥세인의 형태분석

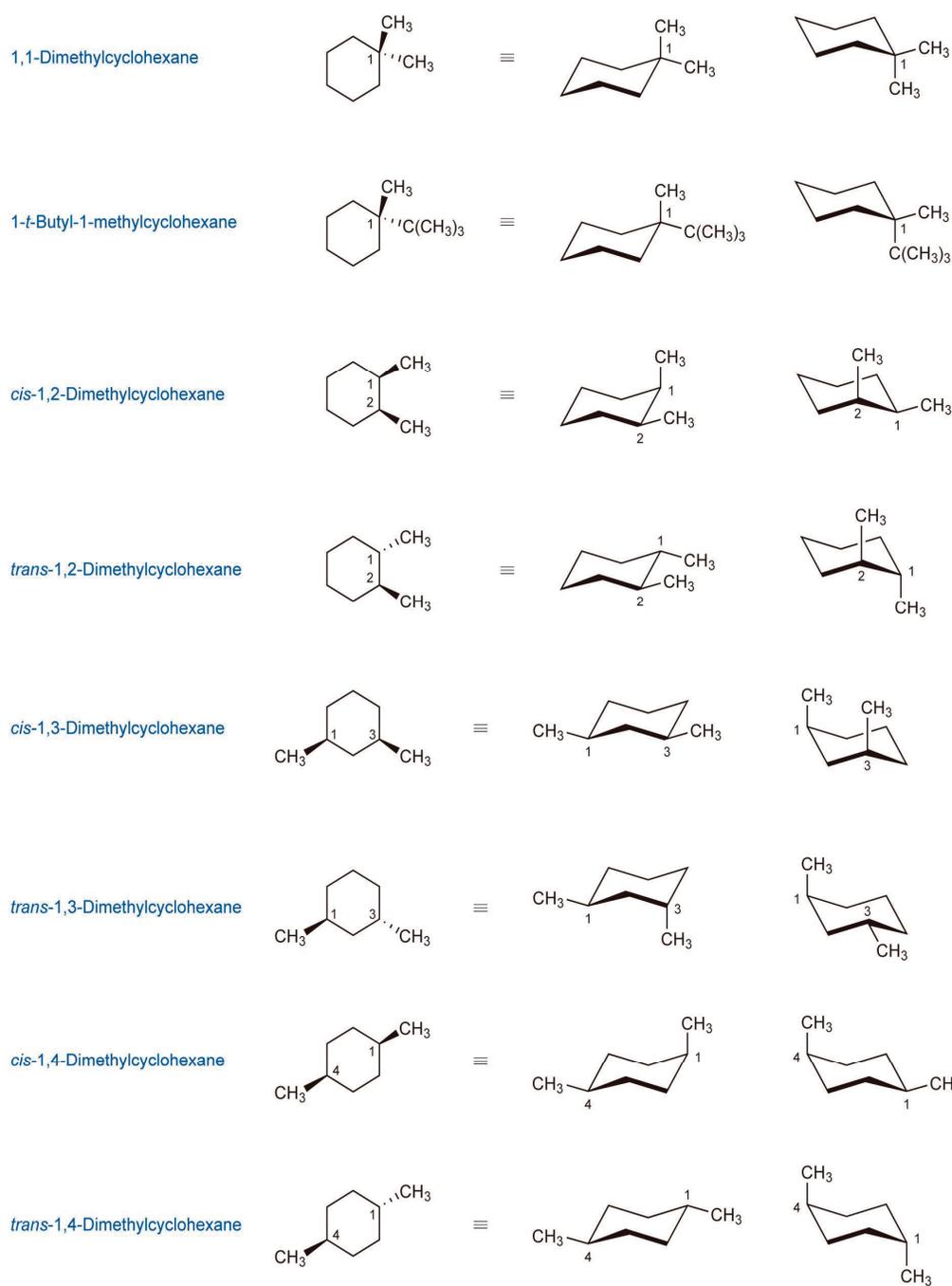
cis-1-Fluoro-4-methylcyclohexane :



trans-1,4-Dimethylcyclohexane:



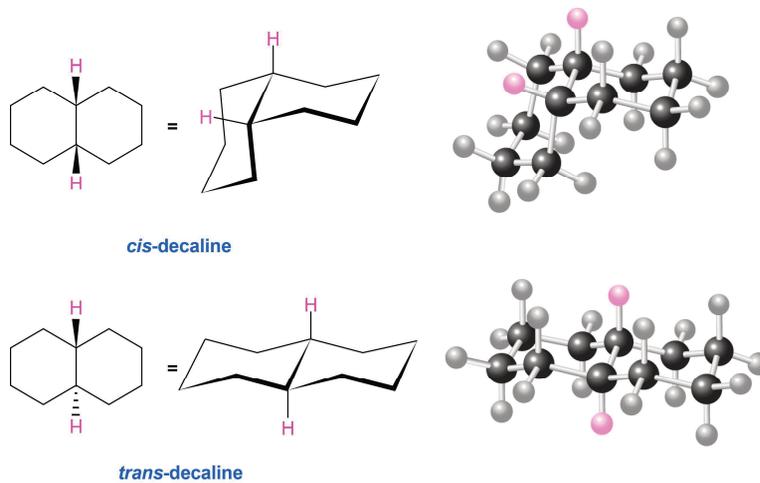
Conformation Structures of Disubstituted Cyclohexanes



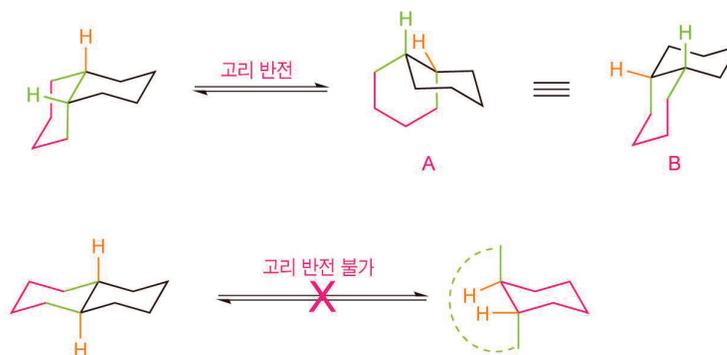
5 여러 고리 분자의 형태

(1) 접합이고리구조

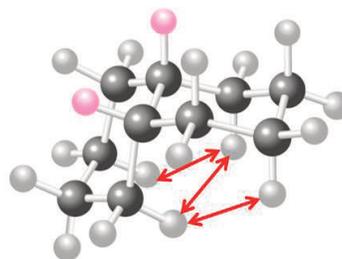
① decaline의 입체이성질체: cis-decaline과 trans-decaline



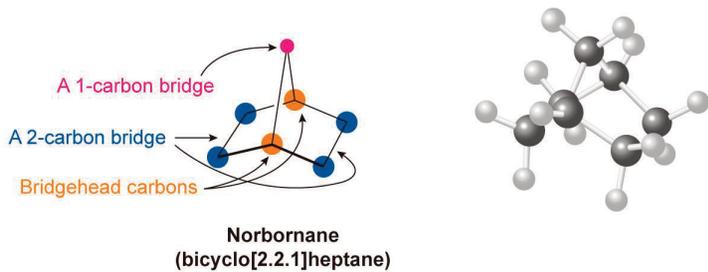
② decaline의 고리반전



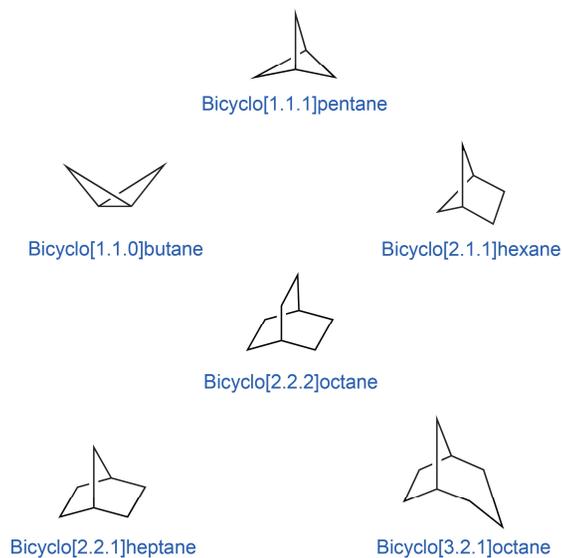
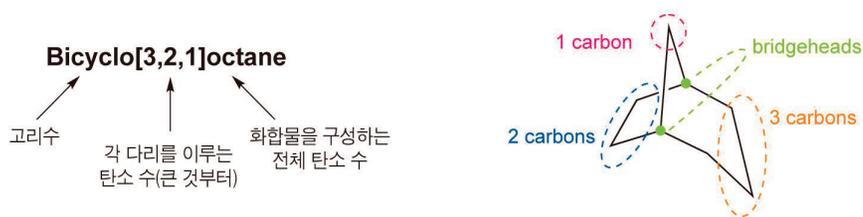
③ cis-decaline의 고우시 상호작용과 뉴먼 투영



(2) 다리이고리구조



① 이고리구조 화합물의 명명법

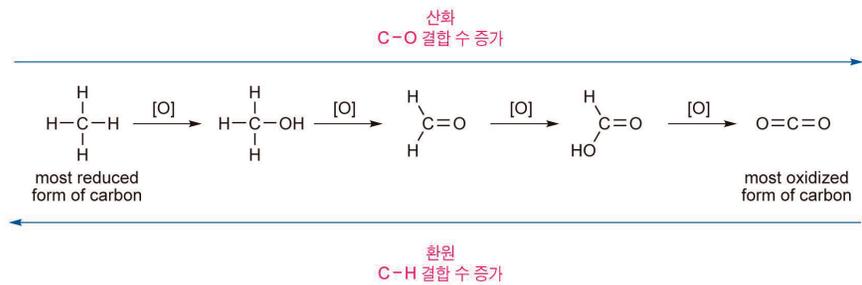


6 알케인의 산화

- 알케인은 작용기가 없는 유기화합물이므로 연소 반응과 라디칼 반응이 일어난다.
- 연소(combustion)는 산화반응이다.

(1) 유기 화합물의 산화-환원

- **산화** : 반응 물질에 포함된 탄소에 탄소보다 전기음성도가 큰 원자가 결합하는 것
- **환원** : 반응 물질에 포함된 탄소에 탄소보다 전기음성도가 작은 원자가 결합하는 것



(2) 유기화합물에서 탄소 원자의 산화수 계산

① 전기음성도 차이를 이용한 산화수 계산

공유결합을 하고 있는 두 원자 중 전기음성도가 큰 원자에 -1, 전기음성도가 작은 원자에 +1을 부여

