

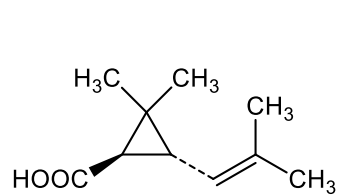


Kapittel 4

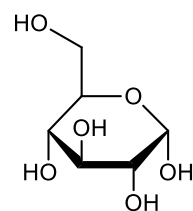
Organiske forbindelser:
Sykloalkaner og deres stereokjemi

Sykliske forbindelser

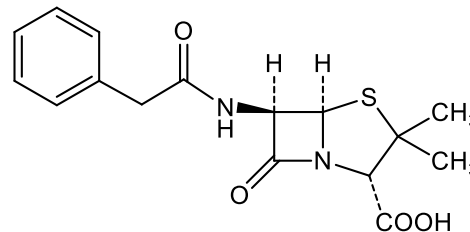
- Molekyler som er bundet sammen i ringstrukturer



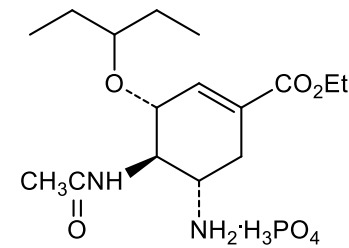
Chrysanthemsyre



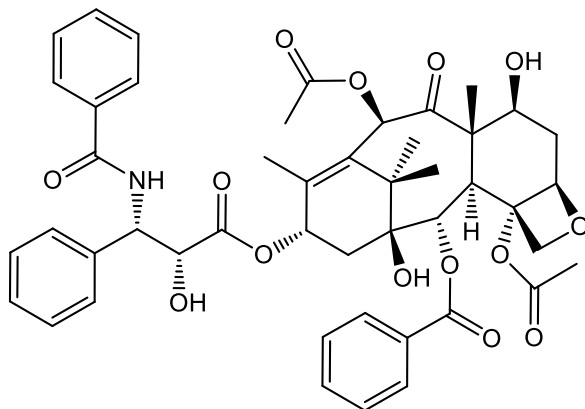
Glukose



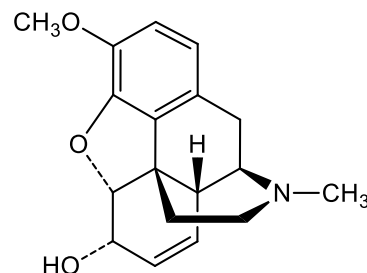
Penicillin G



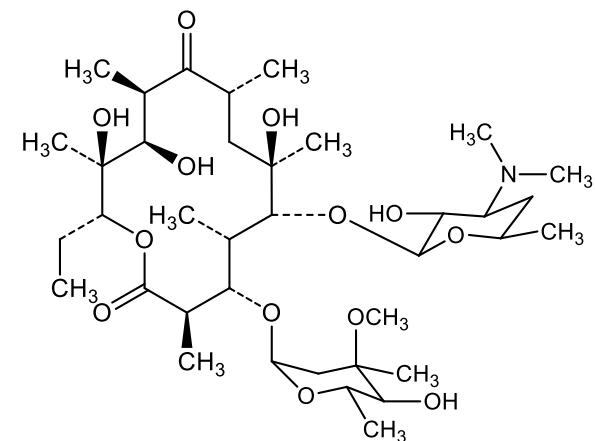
Tamiflu



Paclitaxel



Morfin



Erythromycin A



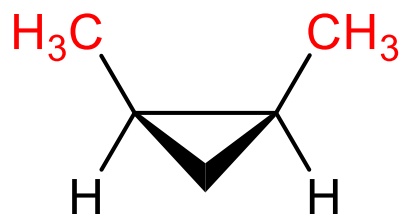
Sykloalkaner

- Karbonatomer bundet sammen i ringstrukturer
 - Fra 3 C-atomer og oppover
- Navnsetting
 - Navnet avledes fra ringstrukturen dersom ringstørrelsen er større eller lik størrelsen på lengste sidekjede
 - Stammen i navnet blir da *sykloalkan*
 - Substituentene listes som forstavelser på vanlig vis
 - Nummerer ringens C-atomer fra 1 og oppover
 - C-1 er der hvor første substituent er. Prioriter alfabetisk om aktuelt
 - Nummerer i den retning som fører til at eventuell substituent nr. 2 kommer tidligst mulig
 - Halogener betraktes som substituenten på linje med alkylgrupper

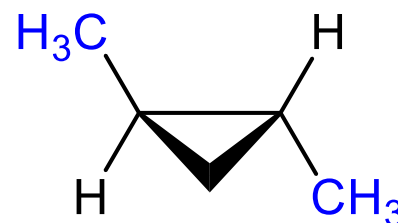


Cis-trans isomeri

- Cis = “på samme side”
- Trans = “på motsatt side”
- Vårt første eksempel på **stereoisomeri**
 - Konstitusjonsisomeri: Forskjellig rekkefølge på atomene
 - Stereoisomeri: Samme rekkefølge, men *forskjellig romlig orientering*



cis-1,2-dimetylsyklopropan



trans-1,2-dimetylsyklopropan

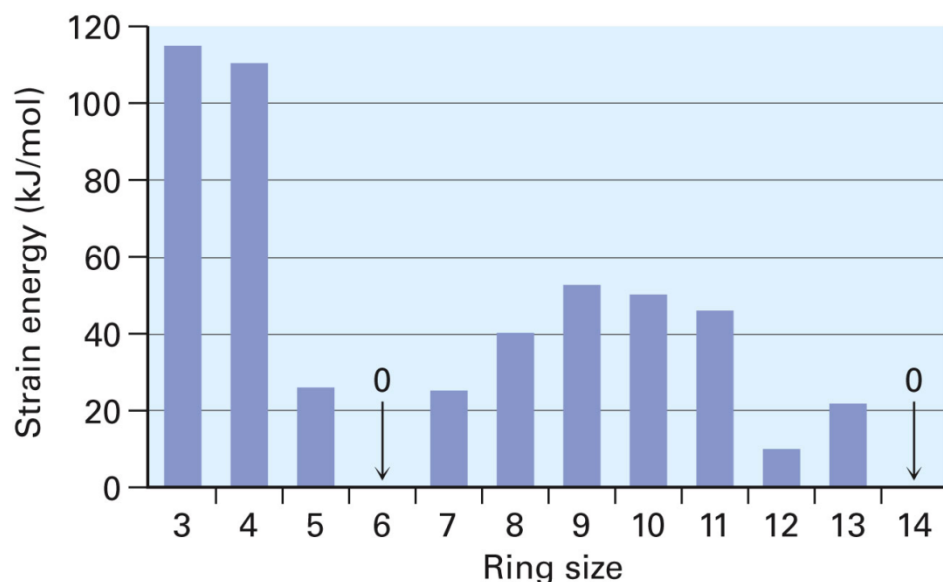
Stabilitet på ringer: Ringspenninger



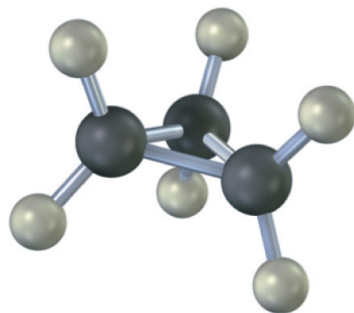
UNIVERSITETET
I OSLO



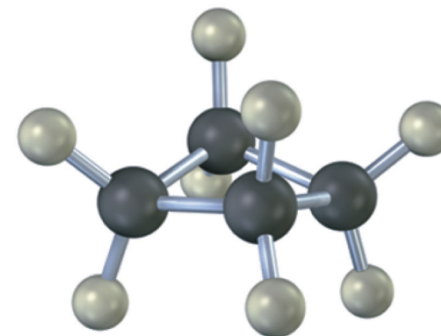
- Ringspenninger oppstår når bindingsvinkler i ringen tvinges til å avvike fra den ideelle tetraedervinkelen på 109° ved karbonatomene
 - Jo større avvik, jo større spenninger
 - Størst ringspenninger i små ringer (C3, C4)
 - Mindre ringspenninger i middels ringer (C5, C7-C13)
 - Ingen ringspenning i sykloheksan (C6)
- Ringspenninger *øker energien til molekylet*
 - Dette betyr normalt *økt kjemisk reaktivitet*



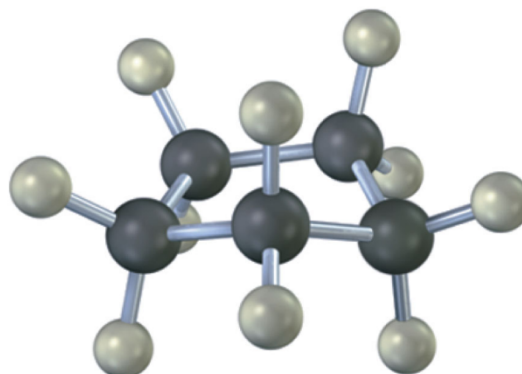
Sykloalkaner: Konformasjoner



Syklopropan
Flat (plan) 3-ring



Syklobutan
“Sommerfugl”

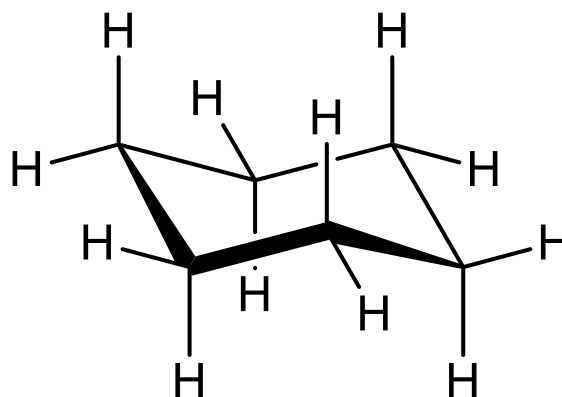
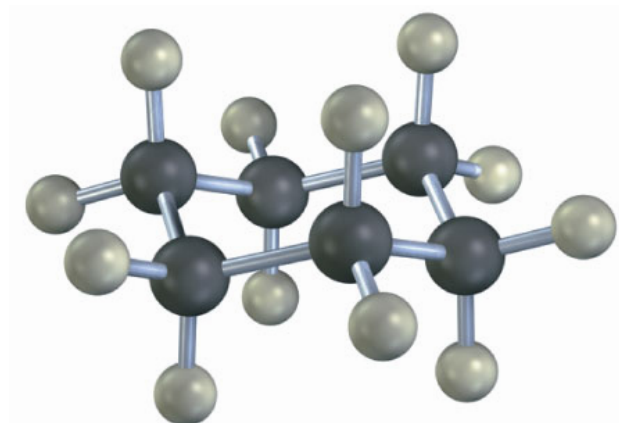


Syklopentan
“Åpen konvolutt”

Sykloheksan



UNIVERSITETET
I OSLO



Odd Hassel

- Denne nesten ikoniske stolkonformasjonen er foretrukket (mest stabil)
- Sykloheksans konformasjoner er viktige (!!!!)
 - Nobelprisvinnende kjemi (1969) v/ prof. Odd Hassel, Universitetet i Oslo (f. 17. mai 1897 – d. 11. mai 1981)

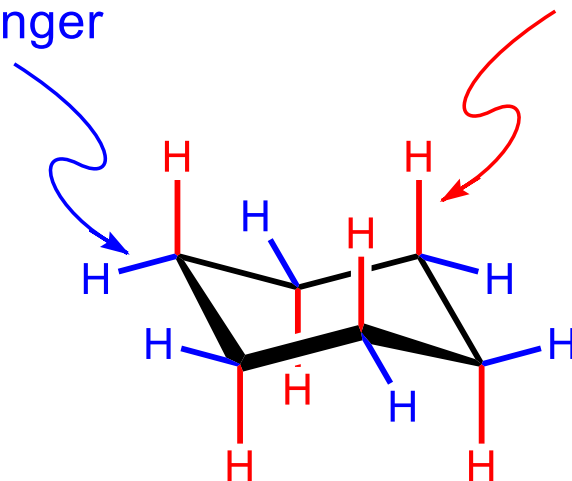
Sykloheksan



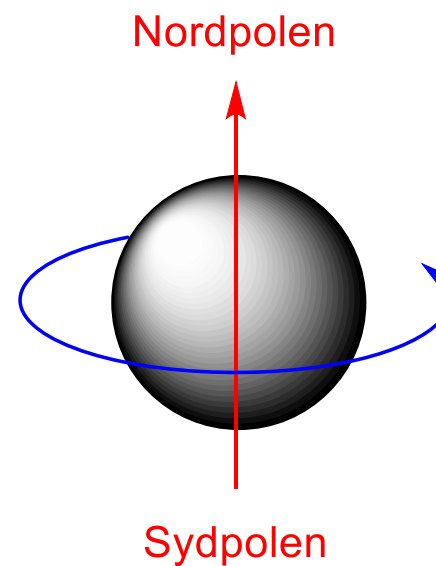
UNIVERSITETET
I OSLO

ekvatoriale bindinger

aksiale bindinger



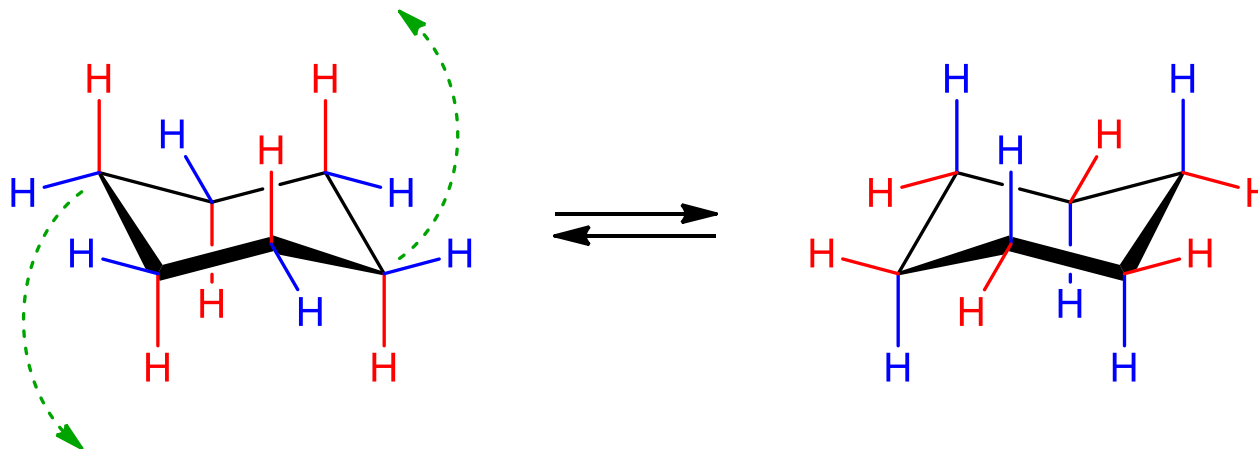
Ekvator



Sykloheksan

- Grupper på sykloheksanringen kan være aksiale eller ekvatoriale
 - Likevel finner man *ikke isomere former* av monosubstituerte sykloheksaner
- Sykloheksaner er “konformasjonelt mobile” eller *vinglete*
- Ring-flipp
 - Aksiale grupper blir ekvatoriale
 - Ekvatoriale grupper blir aksiale

alle tre "ned-karboner" beveges opp

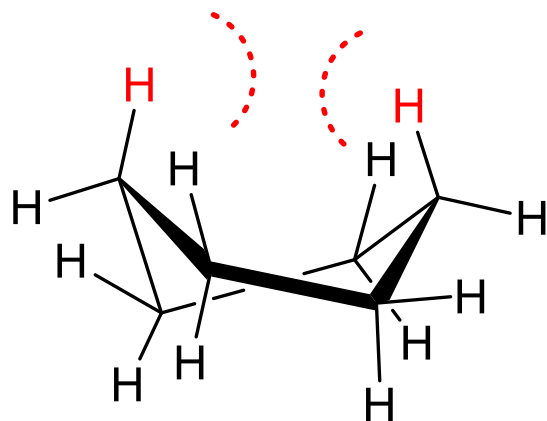


alle tre "opp-karboner" beveges ned

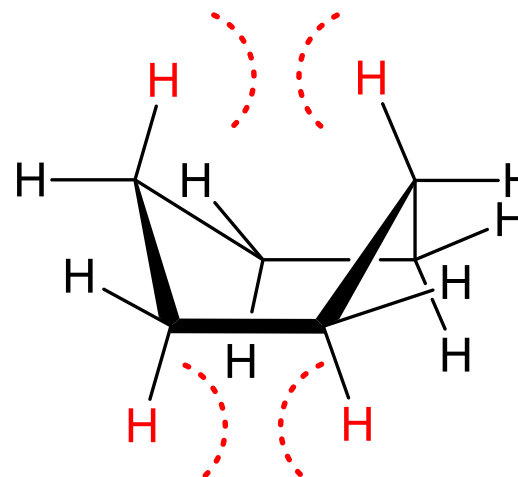
Andre konformasjoner av sykloheksan



UNIVERSITETET
I OSLO



“Vridd båt”-konformasjon
(ustabil, observerbar under
helt spesielle forhold)



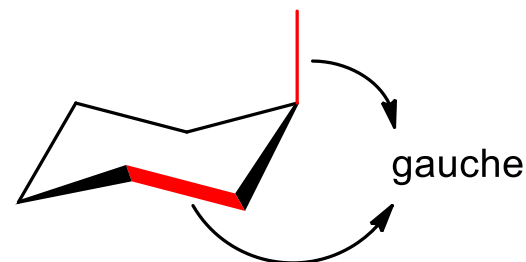
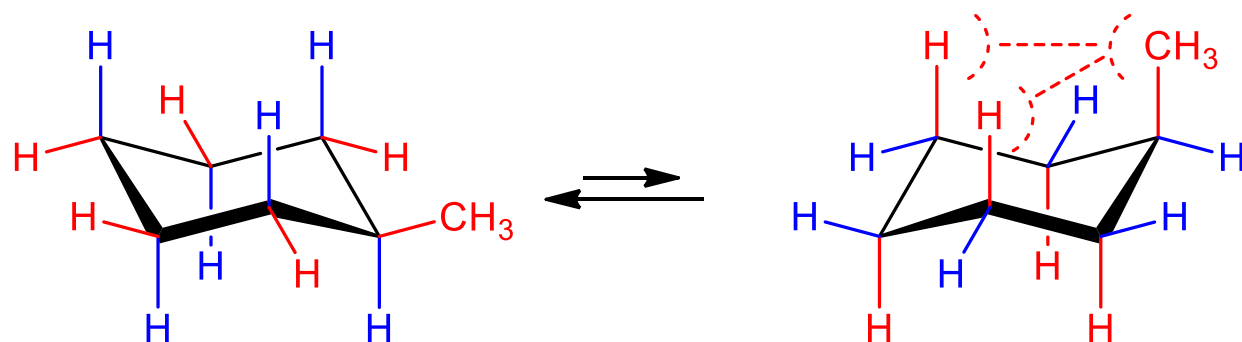
Båt-konformasjon
(ustabil, ikke observert for
enkle ringer)

Monosubstituerte sykloheksaner



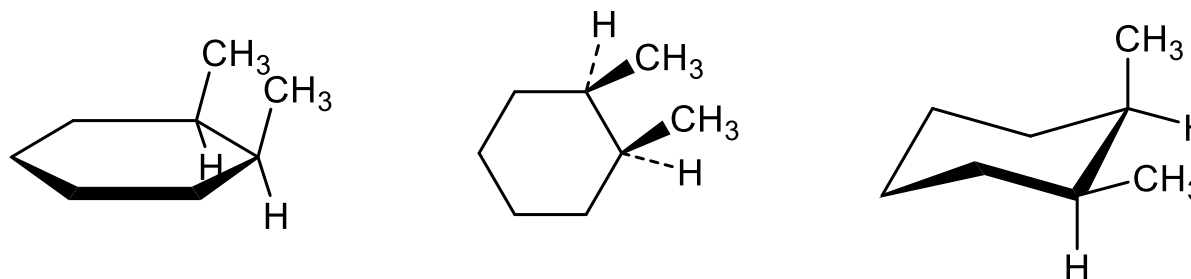
UNIVERSITETET
I OSLO

- Store grupper foretrekker å befinne seg i ekvatoriale posisjoner
- Denne preferansen er større jo større gruppen er
- Årsaken er destabiliserende “1,3-diaksiale frastøtninger” (også kalt *gauche* frastøtninger)



Disubstituerte sykloheksaner

- Steriske (“plasskrevende”) effekter av *alle substituenten* må vurderes for å fastslå hvilken konformasjon som er mest stabil
- Cis-trans isomeri må tas med i betraktning
 - Tegn strukturen som en flat 6-ring først
 - Gjør den deretter om til stolkonformasjon med de ulike gruppene i opp- eller ned-posisjon
- Vurder konsekvensen av konformasjonsendring ved stolflipp
 - Husk at *alle* substituenten undergår aksial/ekvatorialt bytte



cis-1,2-dimetylsykloheksan