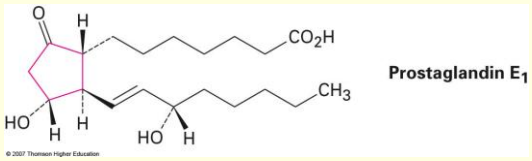
الفصل السابع

الالكاناتِ الحلقية و الكيمياء الفراغية

7. Organic Compounds: Cycloalkanes and their Stereochemistry

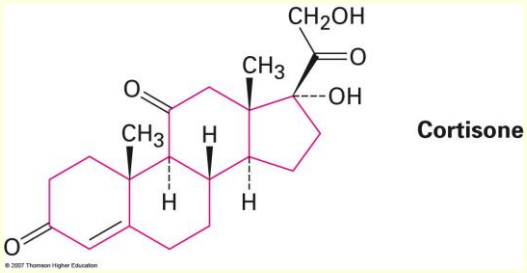
مقدمة

- Prostaglandins



Prostaglandin E_1

- Steroids



Cortisone

ثبات الالكانات الحلقية و نظرية باير في التوتر

عدم وجود البروبان و البيوتان الحلقي في الطبيعة ؟؟ علل السبب

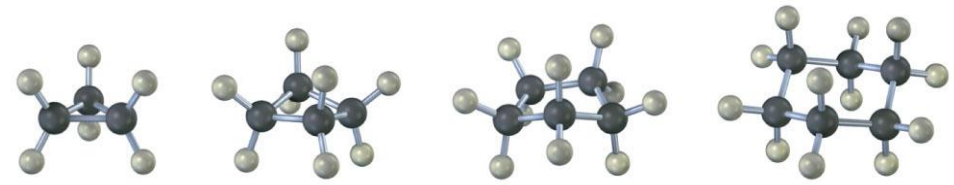
المركبات الطبيعية تحتوي على حلقات خماسية و سداسية ؟؟

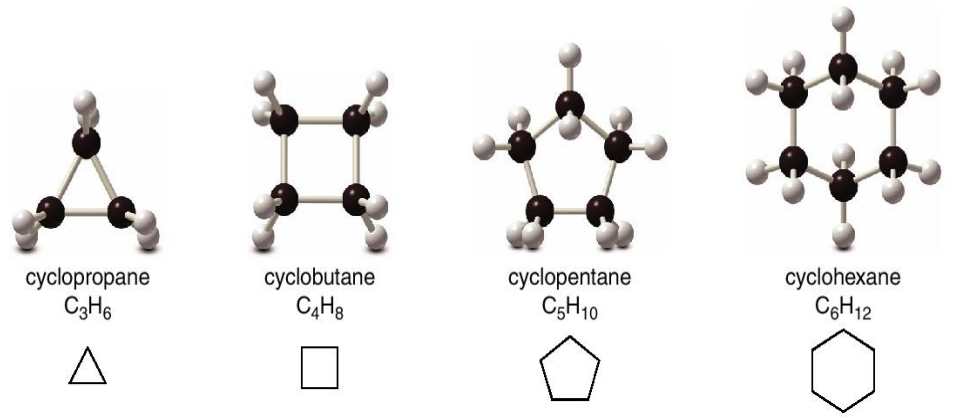
الاكانات الحلقية المشبعة Cycloalkanes C_nH_{2n}

هي مركبات تتكون من الكربون و الهيدروجين تاخذ التركيب الحلقي و لها الصيغة الجزئيية التالية

3

Cycloalkanes





Ring Strain in Cycloalkanes

Baeyer Strain Theory

Johann Friedrich Wilhelm
Adolf von Baeyer

- First graduate student of Kekule'
- Developed theory that cycloalkanes possess different amounts of strain or stability, depending on the size of the ring.
- Awarded Nobel Prize in 1905 for work with organic dyes.
- Total synthesis of indigo.

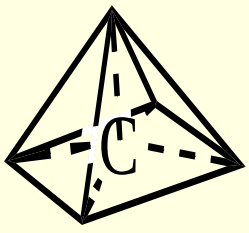
"I have never set up an experiment to see whether I was right, but to see how the materials behave".

4-5

التوتر الحلقي و ثبات الالكانات الحلقية

Stability of Cycloalkanes: Ring Strain

- فرض باير ان اذرات الكربون الحلقات تقع في مستوى واحد
- و قارن قيمة الزاوية في الحلقات المختلفة و قارنها بقيمة الزاوية في الهرم الرباعي



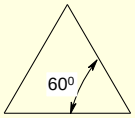
6

Conformations and Stabilites of Cycloalkanes

Cycloalkanes possess types of strain that do not exist in noncyclic alkanes

Angle Strain – التوتر الزاوي

the amount of strain due to deviation from normal bond angle.



Cyclopropane

What is the normal bond angle for an sp^3 carbon?

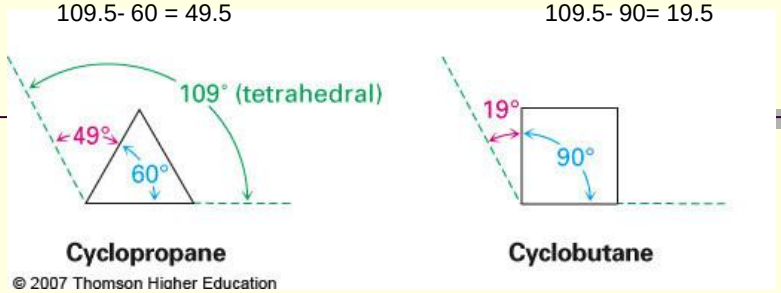
109.5°

Deviation 109.5 – 60 = 49.9°

4-7

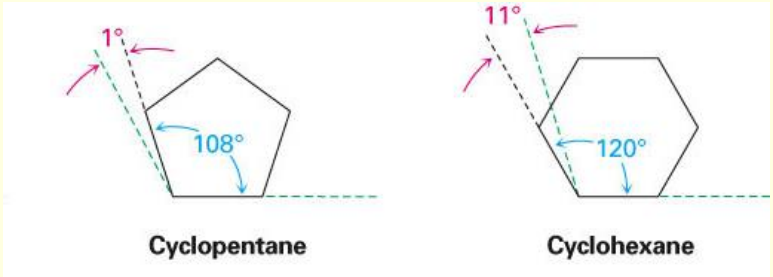
109.5- 60 = 49.5

109.5- 90= 19.5



109.5 – 108 = 1.5

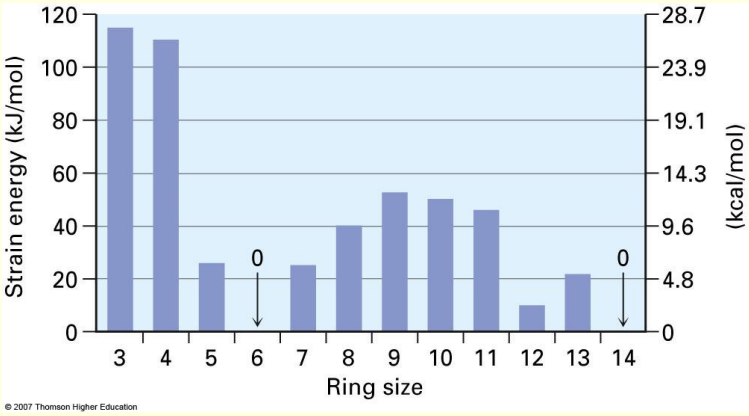
109.5- 120 = -11



8

Stability of Cycloalkanes: The Baeyer Strain Theory

- Baeyer (1885): since carbon prefers to have bond angles of approximately 109°, ring sizes other than five and six may be too *strained* to exist
- Rings from 3 to 30 C's do exist but are strained due to bond bending distortions and steric interactions



9

Ring Strain in Cycloalkanes

حرارة احتراق الالكانات الحلقية

$$[\text{-}CH_2\text{-}]_n + 3/2nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O + \text{Heat}$$

The more heat per CH_2, the less stable the alkane.

Ring Size	Heat per CH_2 kcal/mol	Ring Strain per CH_2, kcal/mol	Total Ring Strain, kcal/mol
Long-Chain Alkane	157.4	0.0	0.0
3	166.6	9.2	27.6
4	164.0	6.6	26.4
5	158.7	1.3	6.5
6	**157.4**	**0.0**	**0.0**
7	158.3	0.9	6.3
8	158,6	1.2	9.6

4-10

Summary ملخص:

عوامل التوتر في الحلقات الالكانية و هي :

- **التوتر الزاوي(Angle strain):**

وهو الذي اقتصرت علية نظرية باير

- **التوتر الفتل(Torsional strain) او التوتر الكسوفي (eclipsing strain)**

وهو مشابة لتشكيل الهيئة في المركبات المفتوحة حيث تفضل الوضع staggered على الوضع الكسوفي – eclipsed

- **التوتر الفراغي Steric strain**

يكون في الغالب عند تواجد مجاميع كبيرة متجاورة مما يودى الى تصادم بينهما و من ثم تسعى كل مجموعة نتيجة لذلك لشعل الفراغ المتاح

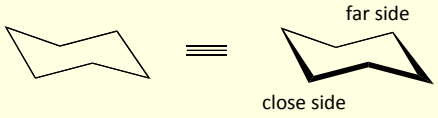
11

الهكسان الحلقي و هيئته

CONFORMATIONS OF CYCLOHEXANE

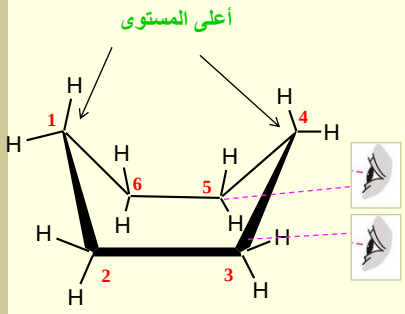
12

Conformations of Cyclohexane



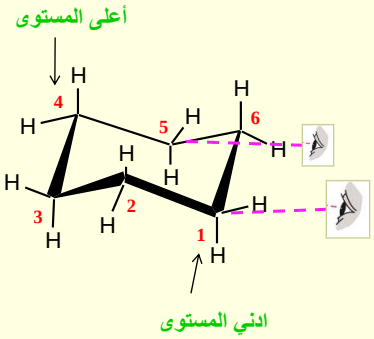
13

Conformations of Cyclohexane



هيئة القارب

Boat conformation -



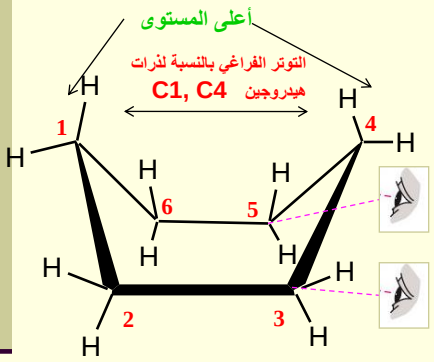
هيئة الكرسي

Chair conformation

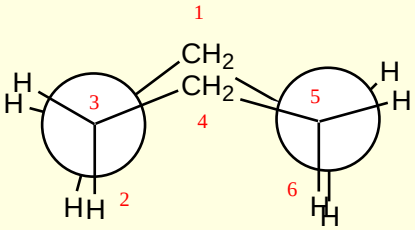
4-14

Conformations of Cyclohexane

- **Boat conformation**



هيئة القارب
Boat conformation -

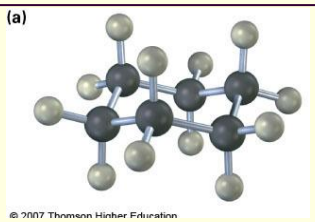


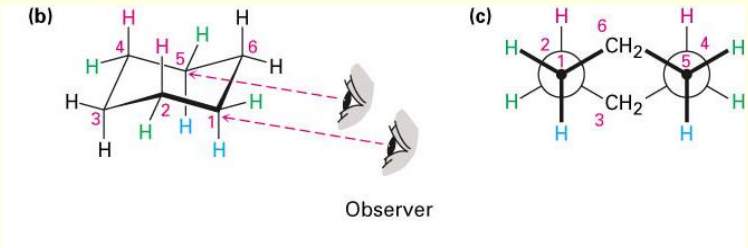
Eclipsed conformers

15

4.5 Conformations of Cyclohexane

- **chair conformation**

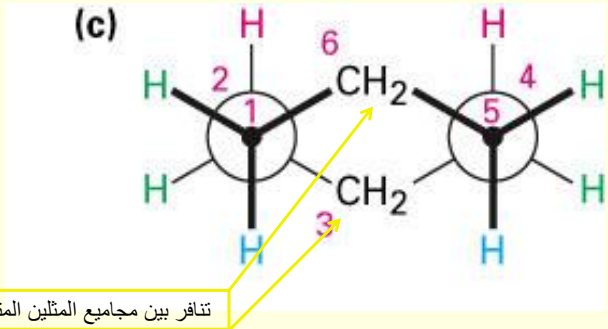




16

4.5 Conformations of Cyclohexane

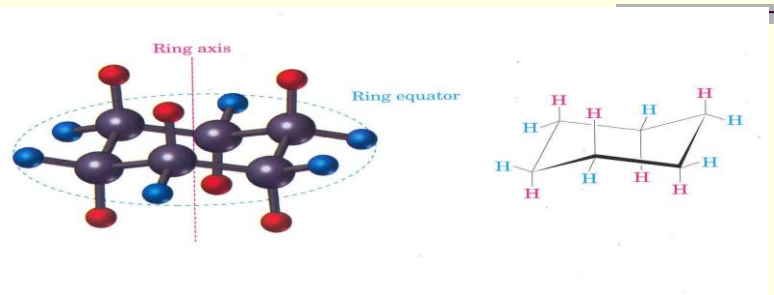
- **chair conformation**



تنافر بين مجاميع المثلين المتجاورة

17

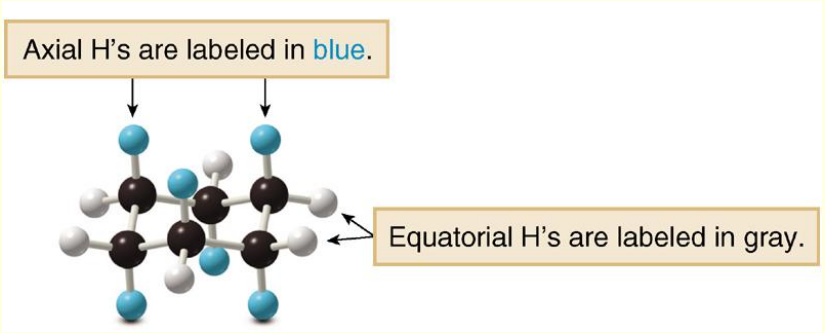
الروابط العمودية و الأفقية
Axial and Equatorial bonds



- ست روابط هيدروجين عمودية Axial bonds
- ست روابط هيدروجين افقية Equatorial bonds
- تترتب الروابط بشكل متبادل إلى أعلى و إلى أسفل.

18

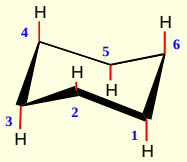
A three-dimensional model of the chair form of cyclohexane with all H atoms drawn



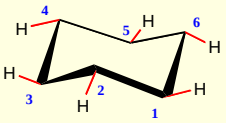
19

الروابط العمودية و الأفقية
Axial and Equatorial bonds

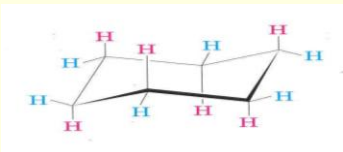
- **Axial bonds** ست روابط هيدروجين عمودية

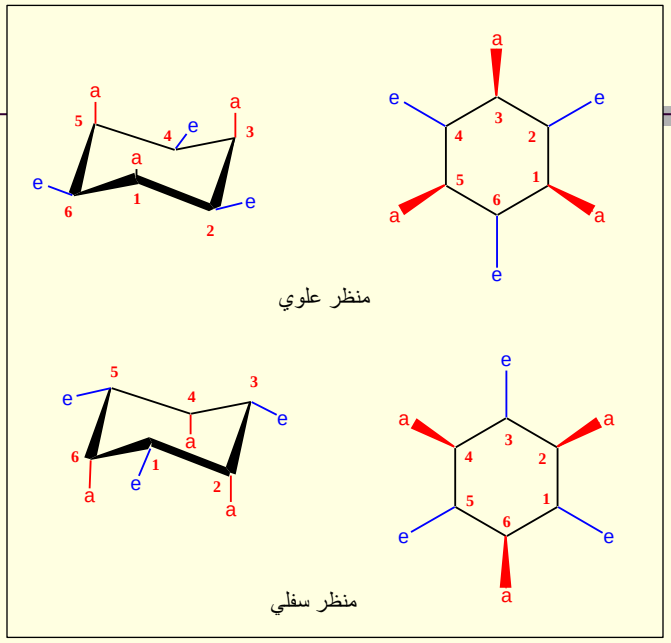


- **Equatorial bonds** ست روابط هيدروجين افقية



تترتب الروابط بشكل متبادل إلى أعلى و إلى أسفل20

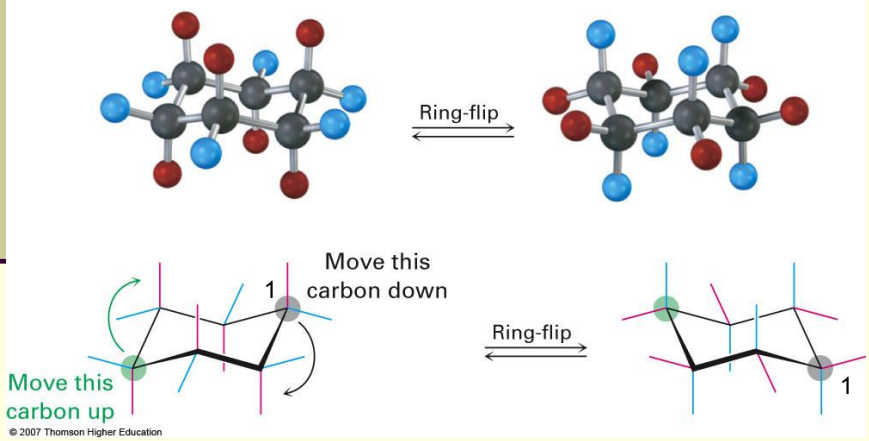




21

Conformational Mobility of Cyclohexane

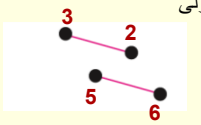
- Chair conformations readily interconvert, resulting in the exchange of axial and equatorial positions by a **ring-flip**



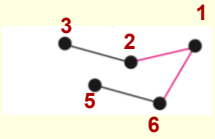
22

الخطوات المتبعة في رسم الهكسان الحلقي على هيئة الكرسي
How to Draw Cyclohexane

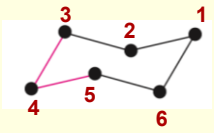
1- الخطوة الأولى



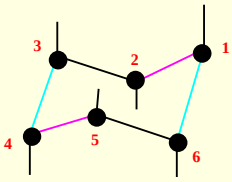
2- الخطوة الثانية



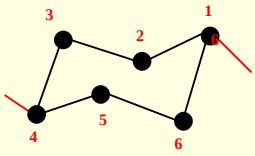
3- الخطوة الثالثة



4- ترسم الروابط العمودية

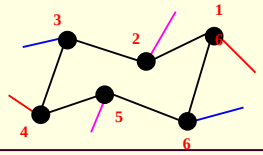


5- ترسم الروابط الافقية



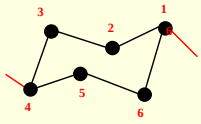
23

6- تستكمل كتابة باقي الروابط الأفقية

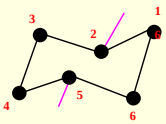


7 – تقسم أنواع الروابط إلى ثلاث أنواع

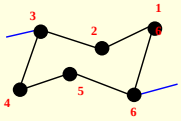
رابطتين أفقيتين



رابطتين متوازيتين



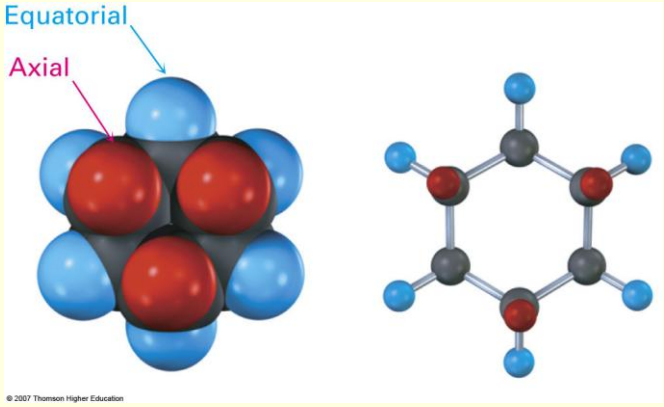
رابطتين متعاكسين



24

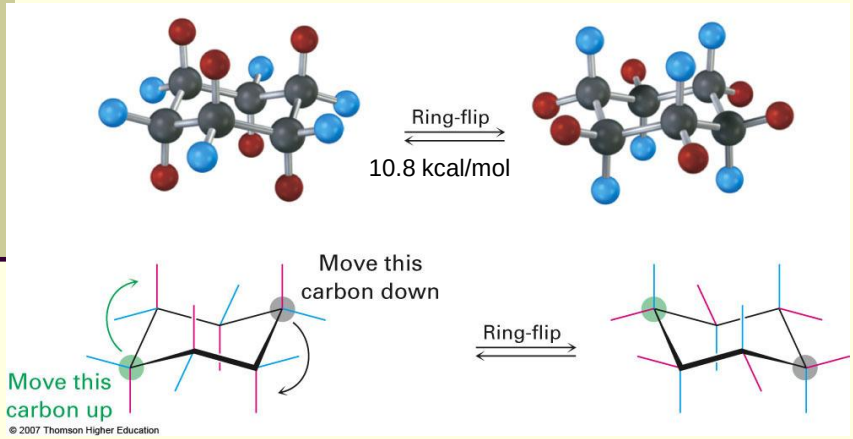
مواقع الروابط الأفقية و العمودية
Axial and Equatorial Positions

- كل ذرة كربون في الهكسان الحلقي يحتوى على رابطة افقية و رابطة عمودية



25

التغير الهيئي في ذرات هيدروجين الهكسان الحلقي
Conformational Mobility of Cyclohexane



26