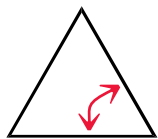
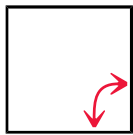


Κυκλοαλκάνια

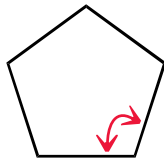
Τα άτομα άνθρακα στα αλκάνια είναι sp^3 υβριδισμένα. Εάν τα κυκλοαλκάνια ήταν επίπεδα, τι γωνίες δεσμών θα αναμένονταν;



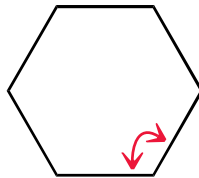
60°



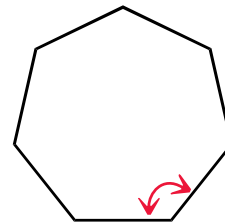
90°



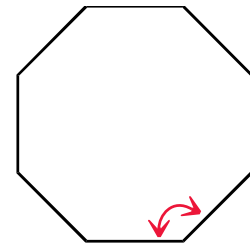
108°



120°

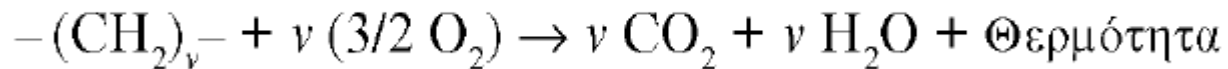


129°



135°

Για να βελτιστοποιήσουν τις γωνίες δεσμών, τα περισσότερα κυκλοαλκάνια ΔΕΝ είναι επίπεδα στην πιο σταθερή τους διαμόρφωση.



Σύγκριση σταθερότητας δακτυλίων μέσω των θερμοτήτων καύσης ανά CH₂ ομάδα.

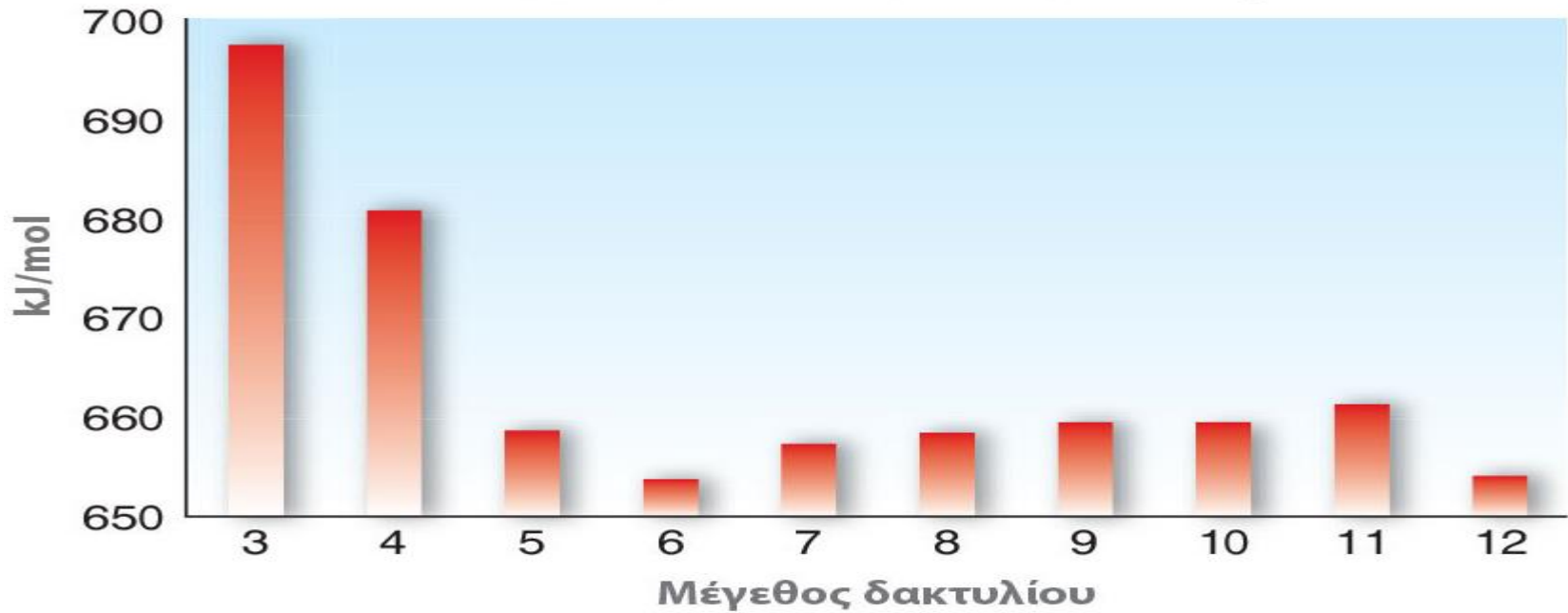
ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7 ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ CH₂ ΤΩΝ ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΩΝ

ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΟ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΜΑΔΩΝ CH ₂	ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ (KJ/MOL)	ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ CH ₂ (KJ/MOL)
Κυκλοπροπάνιο	3	2091	697
Κυκλοβουτάνιο	4	2721	680
Κυκλοπεντάνιο	5	3291	658
Κυκλοεξάνιο	6	3920	653
Κυκλοεπτάνιο	7	4599	657
Κυκλοοκτάνιο	8	5267	658
Κυκλοεννεάνιο	9	5933	659
Κυκλοδεκάνιο	10	6587	659
Κυκλοενδεκάνιο	11	7273	661
Κυκλοδωδεκάνιο	12	7845	654

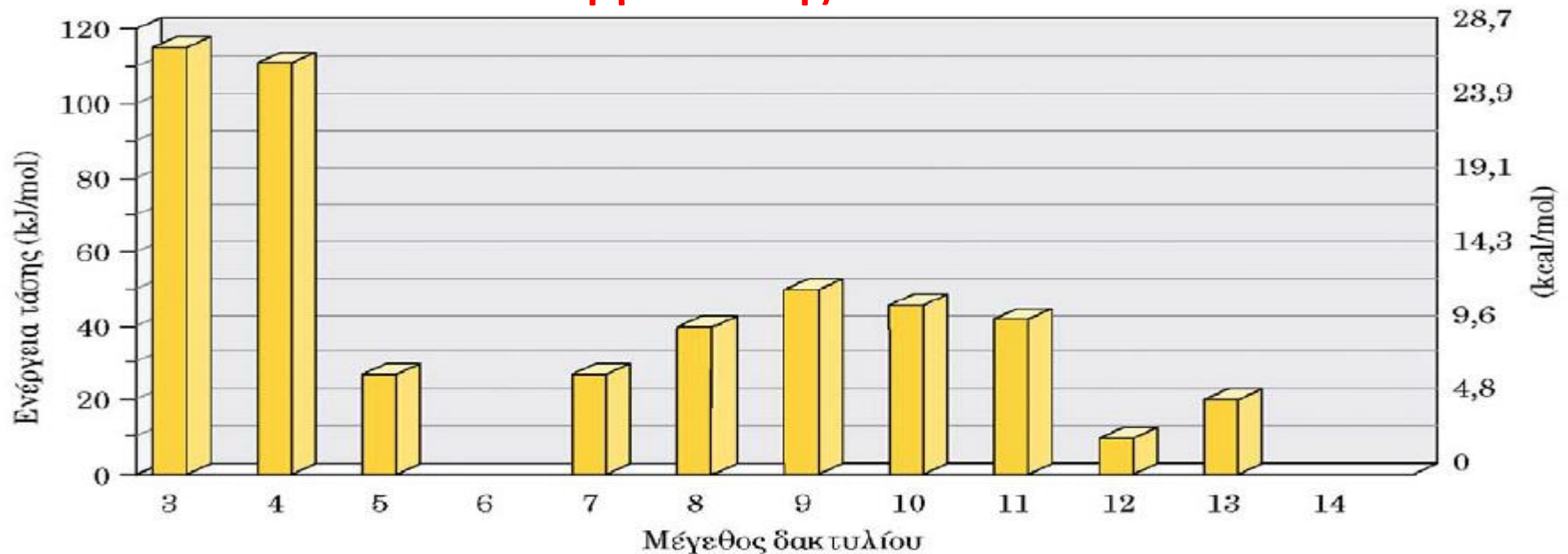
15-μελής 2362,5

157,4 (Kcal/mol)

Θερμότητα καύσης ανά ομάδα CH₂



Ενέργεια Τάσης Κυκλοαλκανίων



Κυκλοπροπάνιο

Το κυκλοπροπάνιο είναι κατά 44 kJ/mol λιγότερο σταθερό από το κυκλοεξάνιο ανά ομάδα CH_2 . Παρουσιάζει υψηλή συνολική τάση και είναι πολύ δραστικό

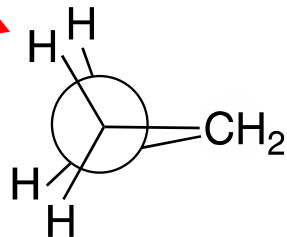
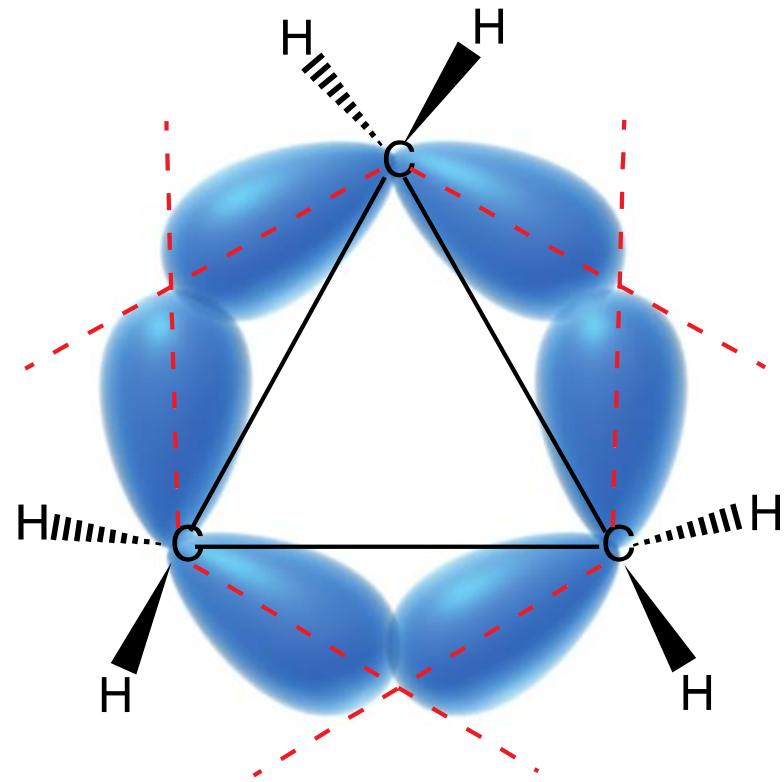
Σημαντική **Γωνιακή Τάση**.

Γωνίες δεσμών 60° προκαλούν άπωση των ζευγών ηλεκτρονίων παρακείμενων δεσμών

Ανεπαρκής επικάλυψη σ δεσμών

Σημαντική Τάση Στρέψης –

εκλειπτικοί δεσμοί C-H σε όλη την περιφέρεια του δακτυλίου

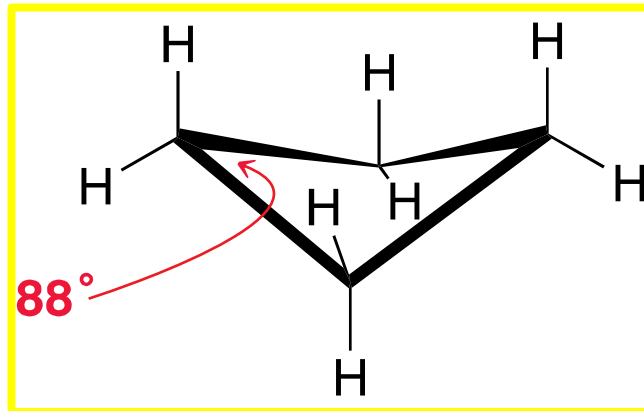


Κυκλοβουτάνιο

Το κυκλοβουτάνιο είναι κατά 27 kJ/mol λιγότερο σταθερό από το κυκλοεξάνιο ανά ομάδα CH₂. Παρουσιάζει τάση και είναι δραστικό.

Η **γωνιακή τάση** είναι αποτέλεσμα γωνιών δεσμών 88°, αν και δεν είναι τόσο σοβαρή όσο εκείνη των γωνιών 60° στο κυκλοπροπάνιο. Η ελαφρά **τάση στρέψης** προκύπτει επειδή οι παρακείμενοι δεσμοί C-H δεν είναι ούτε πλήρως εκλειπτικοί ούτε πλήρως διαβαθμισμένοι.

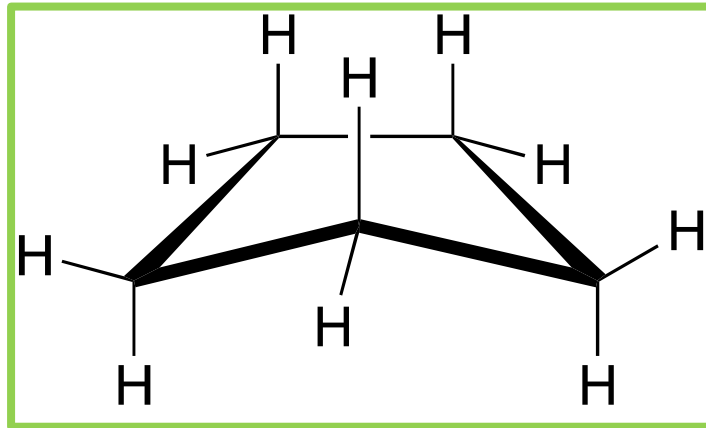
Υιοθετείται μία ελαφρώς διπλωμένη διαμόρφωση για να μειωθεί η τάση στρέψης.



Κυκλοπεντάνιο

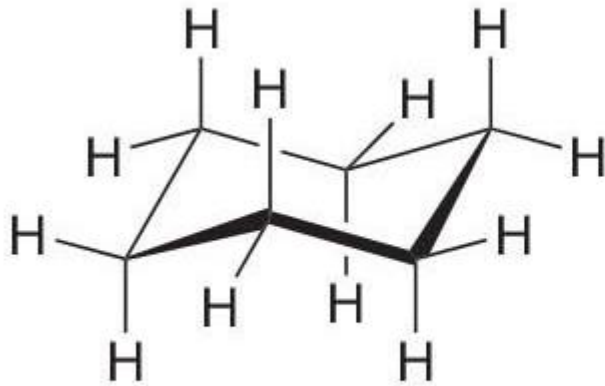
Το κυκλοπεντάνιο είναι μόνο κατά 5 kJ/mol λιγότερο σταθερό από το κυκλοεξάνιο ανά ομάδα CH_2

Το μέγεθος των γωνιών είναι κοντά στη βέλτιστη τιμή. Υιοθετείται μία διαμόρφωση φακέλου αντί μίας επίπεδης διαμόρφωσης για να μειωθεί η τάση στρέψης.

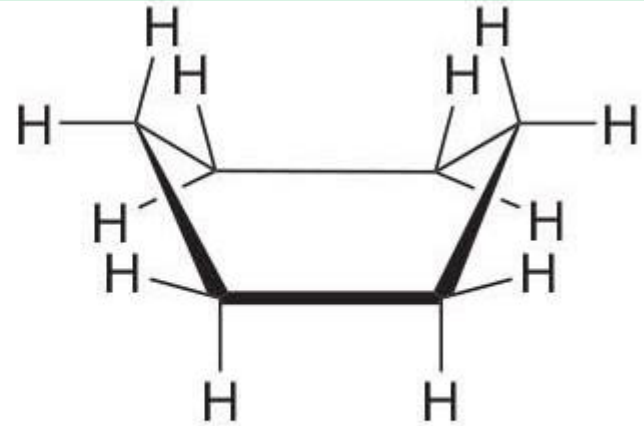


4.10 Κυκλοεξάνιο

ΔΥΟ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ



Ανάκλιτρο

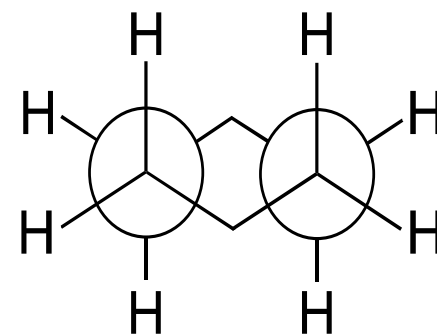
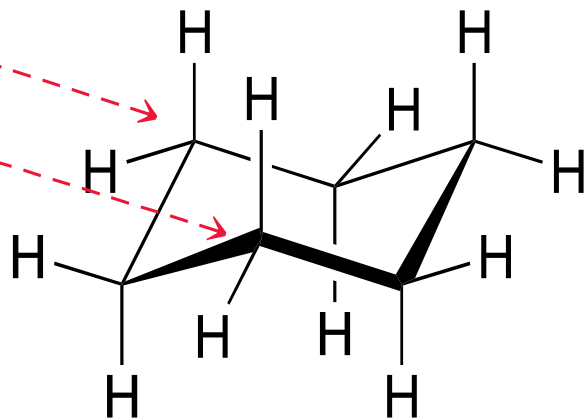


Λουτήρας

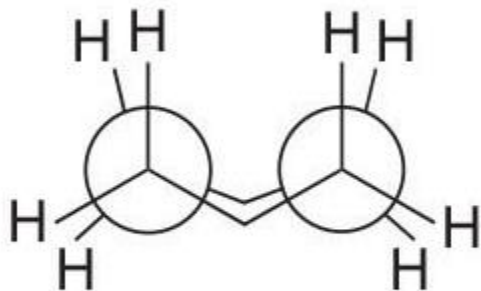
Το κυκλοεξάνιο θεωρείται ότι έχει ΜΗΔΕΝΙΚΗ τάση δακτυλίου στη βέλτιστη διαμόρφωσή του, ΤΟ ΑΝΑΚΛΙΝΤΡΟ.

Καθόλου γωνιακή τάση- οι γωνίες πρέπει να είναι 109.5°
Καθόλου τάση στρέψης- όλοι οι παρακείμενοι δεσμοί C-H πρέπει να είναι διαβαθμισμένοι

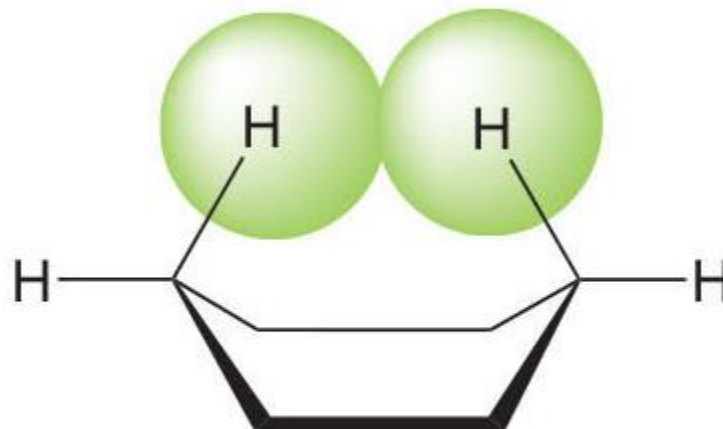
Κοιτάξτε κατά μήκος
αυτών των δύο
δεσμών συγχρόνως



Οι άλλες διαμορφώσεις του κυκλοεξανίου είναι κατά τι λιγότερο σταθερές, όπως ο ΛΟΥΤΗΡΑΣ.



(α) Τα H είναι εκλειπτικά



(β) Αλληλεπιδράσεις H

Καθόλου γωνιακή τάση- οι γωνίες είναι 109.5°

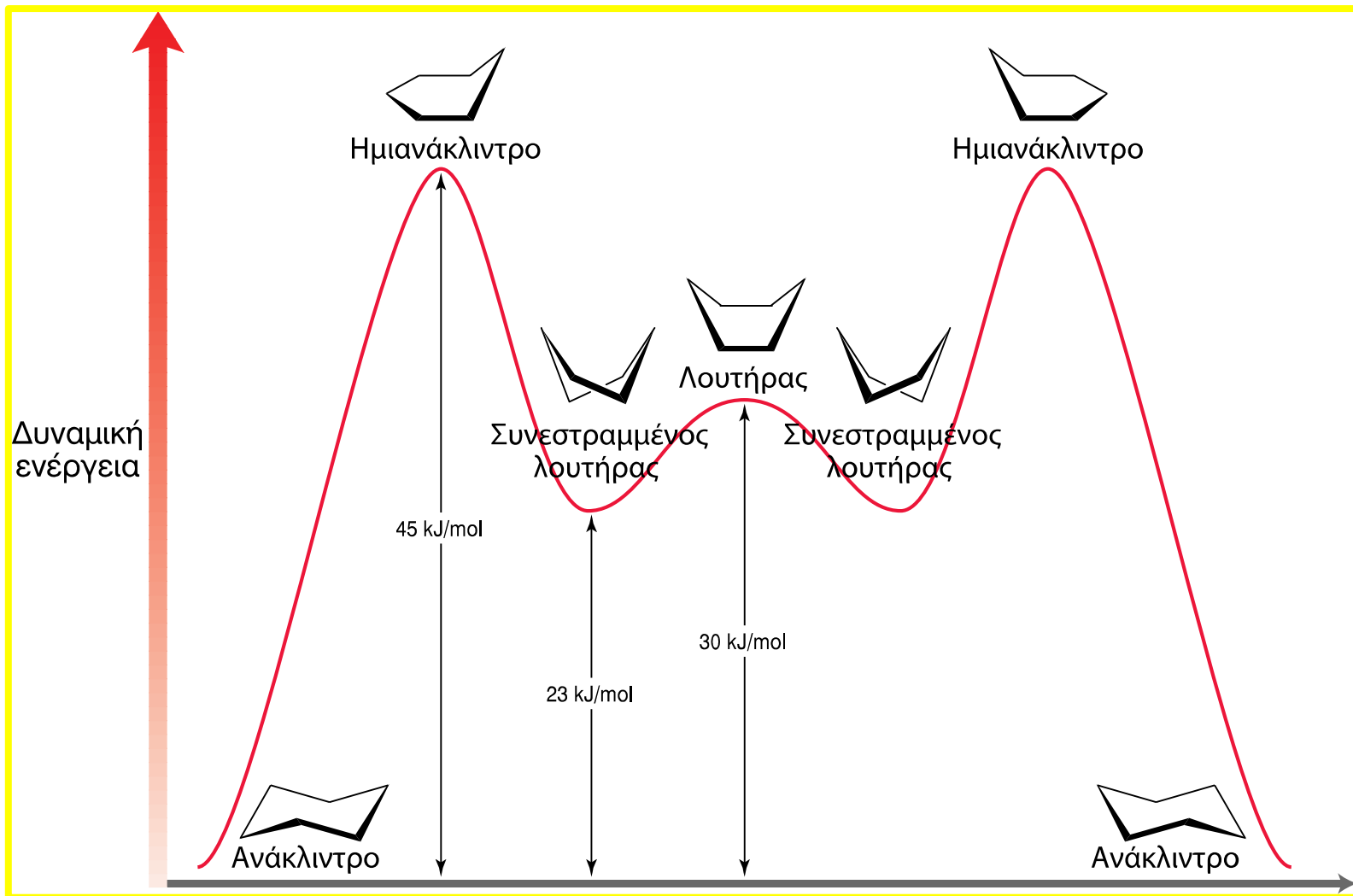
Τάση στρέψης.

Στεreoχημική τάση –αλληλεπιδράσεις των απέναντι H.

Με στροφή του λουτήρα για να μειωθεί η τάση στρέψης προκύπτει ο **συνεστραμμένος λουτήρας**.

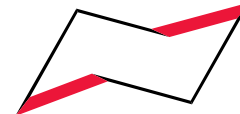
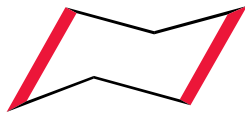


Συνεστραμμένος λουτήρας

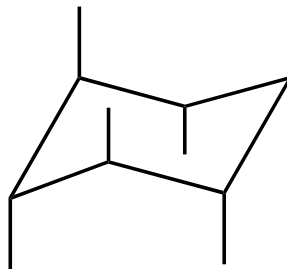


Σχεδίαση Διαμορφώσεων Ανάκλιντρου

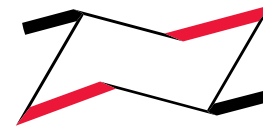
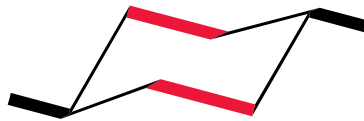
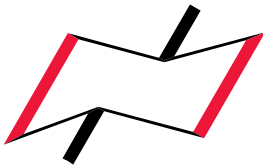
Για τη σχεδίαση ενός ΑΝΑΚΛΙΝΤΡΟΥ χρησιμοποιούνται τρία σύνολα παράλληλων γραμμών.



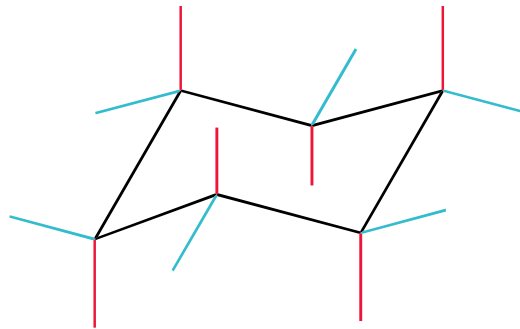
ΕΞΙ από τα άτομα που είναι συνδεδεμένα στο ανάκλιτρο είναι αξονικά. Οι αξονικές ομάδες είναι κάθετες και στραμμένες πάνω και κάτω εναλλάξ κατά μήκος της περιφέρειας του δακτυλίου.



Τα άλλα ΕΞΙ άτομα που είναι συνδεδεμένα στο ανάκλιτρο είναι σε ισημερινές θέσεις. Οι ισημερινοί υποκαταστάτες είναι τοποθετημένοι σε γωνίες παράλληλες προς τα σύνολα των παράλληλων γραμμών που απαρτίζουν το ίδιο το ανάκλιτρο.

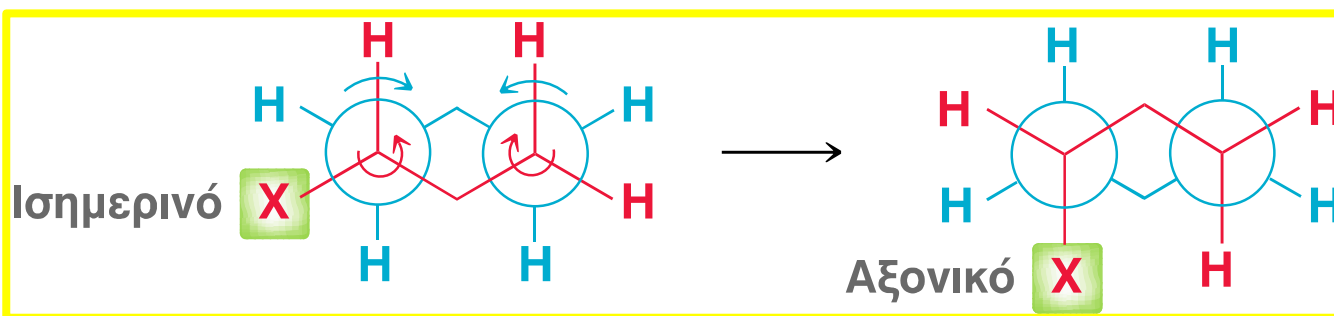
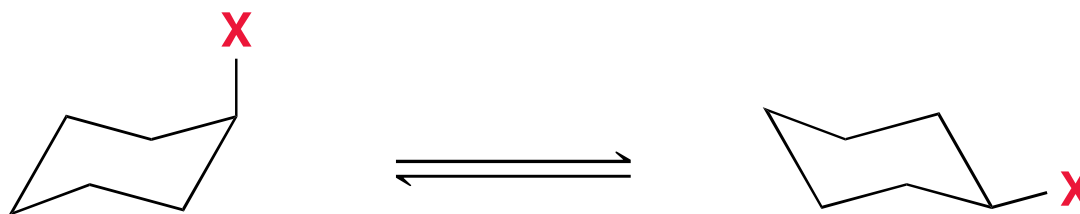


Οι **αξονικές** ομάδες παρουσιάζονται με **κόκκινο** χρώμα, και οι ισημερινές ομάδες παρουσιάζονται με **γαλάζιο** χρώμα.



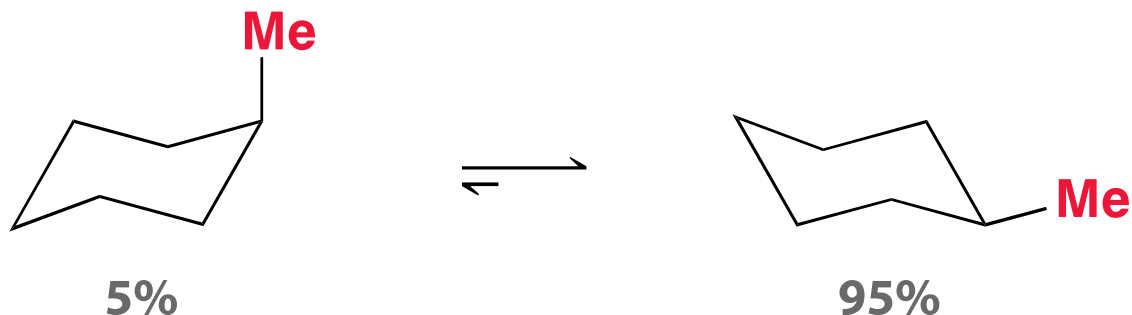
Μονοϋποκατεστημένο Κυκλοεξάνιο

Η συντριπτική πλειονότητα των μορίων κυκλοεξανίου θα υπάρχει στη διαμόρφωση ανάκλιντρου σε οποιαδήποτε δεδομένη στιγμή. Όταν υπάρχει διαθέσιμη ενέργεια (45 kJ/mol), μπορεί να αναστραφεί από τη μία μορφή ανάκλιντρου στην άλλη.

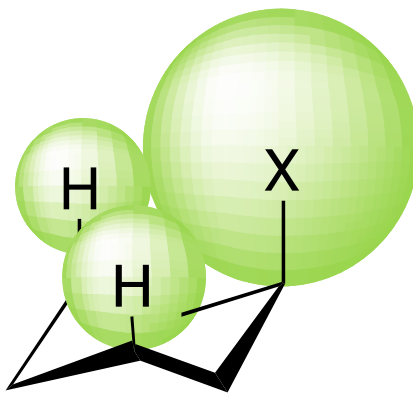


Είναι αποτέλεσμα ΜΟΝΟ της περιστροφής απλών δεσμών C-C.

Σύγκριση της σταθερότητας των δύο διαμορφώσεων του ανάκλιντρου.

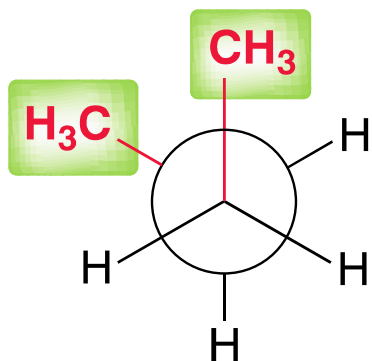


Το ανάκλιντρο με τον υποκαταστάτη σε ισημερινή θέση κυριαρχεί στην ισορροπία.

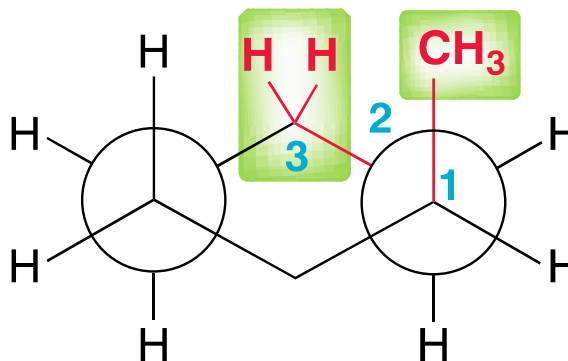


Ο αξονικός υποκαταστάτης προκαλεί επιπλέον στεreoχημική τάση λόγω **1,3-διαξονικών αλληλεπιδράσεων**.

Οι 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις είναι ισοδύναμες με τις αλληλεπιδράσεις *gauche* στο βουτάνιο.

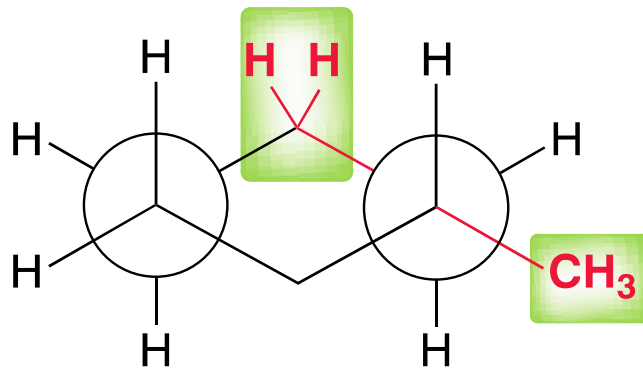


Αλληλεπίδραση *gauche*

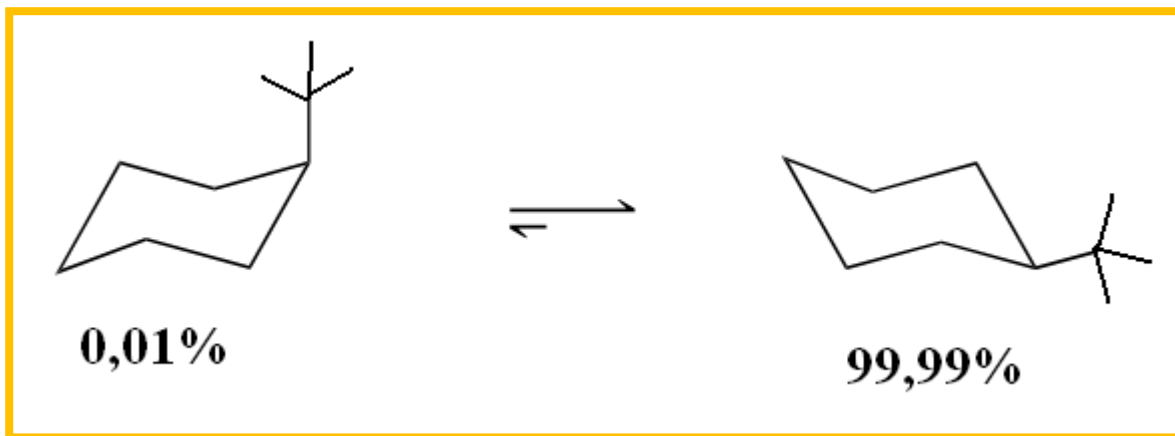


1,3-Διαξονική αλληλεπίδραση

Όταν ο υποκαταστάτης βρίσκεται σε ισημερινή θέση, απουσιάζουν οι *gauche* αλληλεπιδράσεις.



Οι μεγαλύτερες ομάδες προκαλούν περισσότερο στερεοχημικό συνωστισμό στην αξονική θέση.



ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΗΣ

1,3-ΔΙΑΞΟΝΙΚΕΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ
(KJ/MOL)

ΑΝΑΛΟΓΙΑ ΙΣΗΜΕΡΙΝΗΣ/ΑΞΟΝΙΚΗΣ
ΘΕΣΗΣ (ΣΤΗΝ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ)

—Cl

2,0

70:30

—OH

4,2

83:17

—CH₃

7,6

95:5

—CH₂CH₃

8,0

96:4

—CH(CH₃)₂

9,2

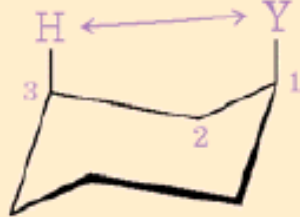
97:3

—C(CH₃)₃

22,8

9999:1

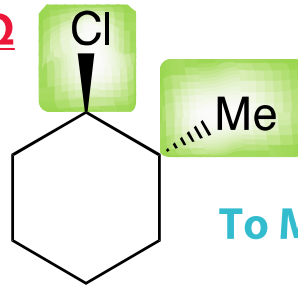
Πίνακας 4.2 Η στερεοχημική τάση σε μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια.

Y	Τάση της 1,3-διαξονικής αλληλεπίδρασης H-Y		
	(kJ/mol)	(kcal/mol)	
-F	0,5	0,12	
-Cl	1,0	0,25	
-Br	1,0	0,25	
-OH	2,1	0,5	
-CH ₃	3,8	0,9	
-CH ₂ CH ₃	4,0	0,95	
-CH(CH ₃) ₂	4,6	1,1	
-C(CH ₃) ₃	11,4	2,7	
-C ₆ H ₅	6,3	1,5	
-COOH	2,9	0,7	
-CN	0,4	0,1	

Διυποκατεστημένο Κυκλοεξάνιο

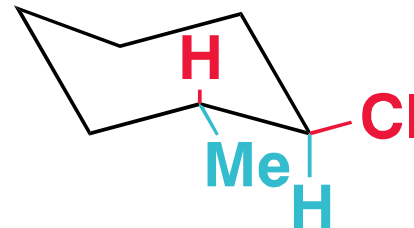
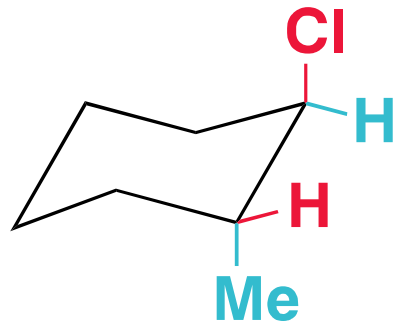
Στην περίπτωση πολλαπλών υποκαταστατών, χρησιμοποιούνται πλήρεις ή διακεκομμένες σφηνες για να δειχθεί η τοποθέτηση των ομάδων ή παρουσιάζονται οι ομάδες σε αξονική ή σε ισημερινή θέση

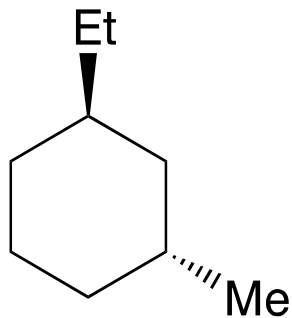
Το Cl είναι ΕΠΑΝΩ



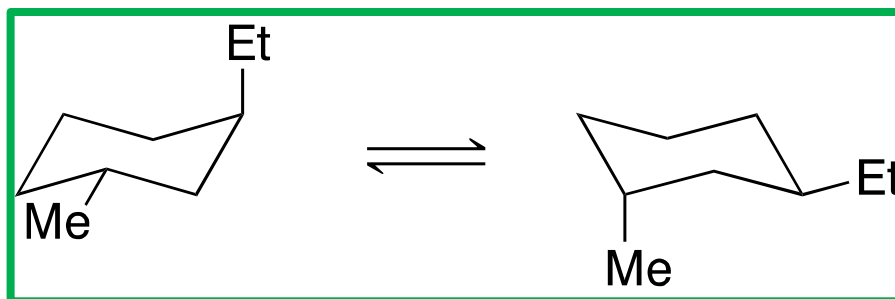
Το Me είναι ΚΑΤΩ

Ο **ΕΠΑΝΩ** υποκαταστάτης θα μπορούσε να είναι αξονικός ή ισημερινός ανάλογα με το πώς είναι ανεστραμμένος ο δακτύλιος.

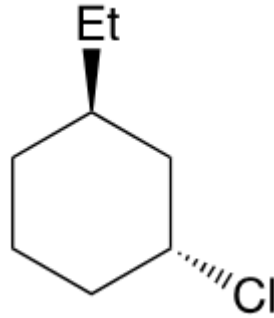




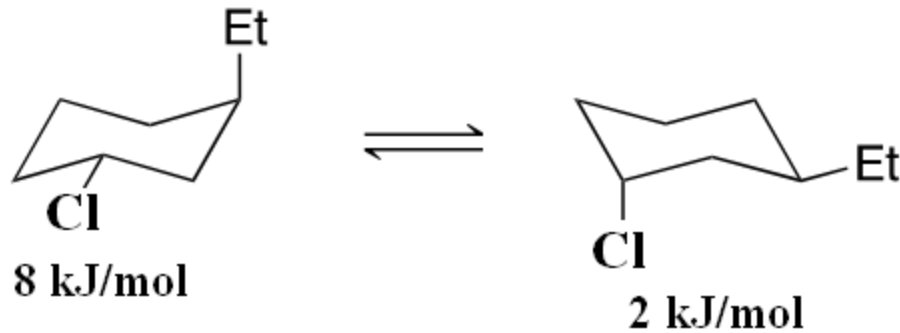
Οι δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρου του παραπάνω μορίου:



Πιο σταθερή



Οι δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρου του παραπάνω μορίου:

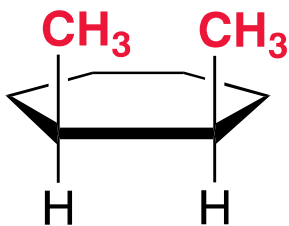


Πιο σταθερή

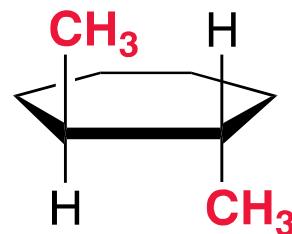
Στερεοϊσομέρεια *cis-trans*

Κατά την ονομασία ενός διυποκατεστημένου κυκλοαλκανίου, χρησιμοποιείται το πρόθεμα ***cis*** όταν υπάρχουν δύο ομάδες στην ίδια πλευρά του δακτυλίου.

Χρησιμοποιείται το πρόθεμα ***trans*** όταν δύο υποκαταστάτες βρίσκονται σε αντίθετες πλευρές του δακτυλίου.



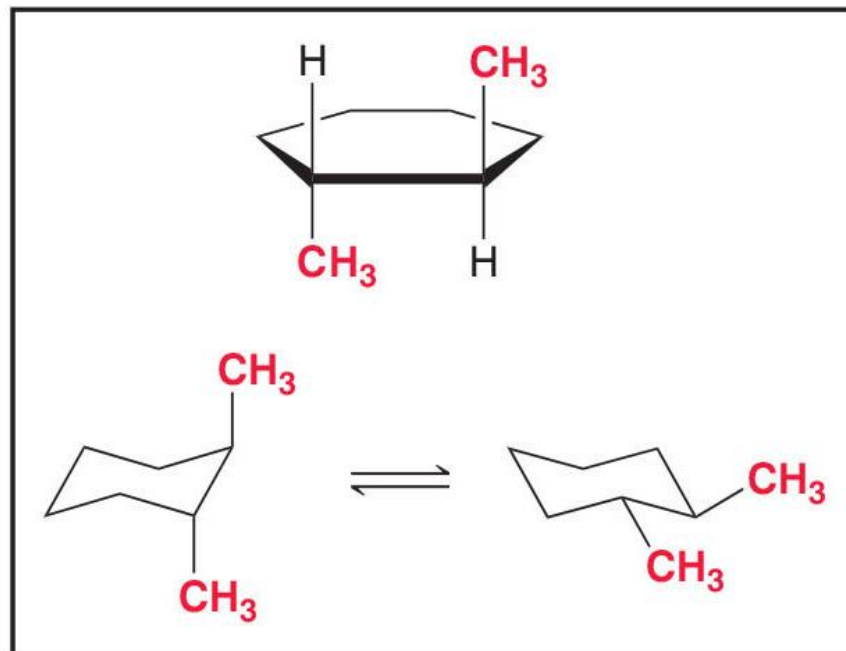
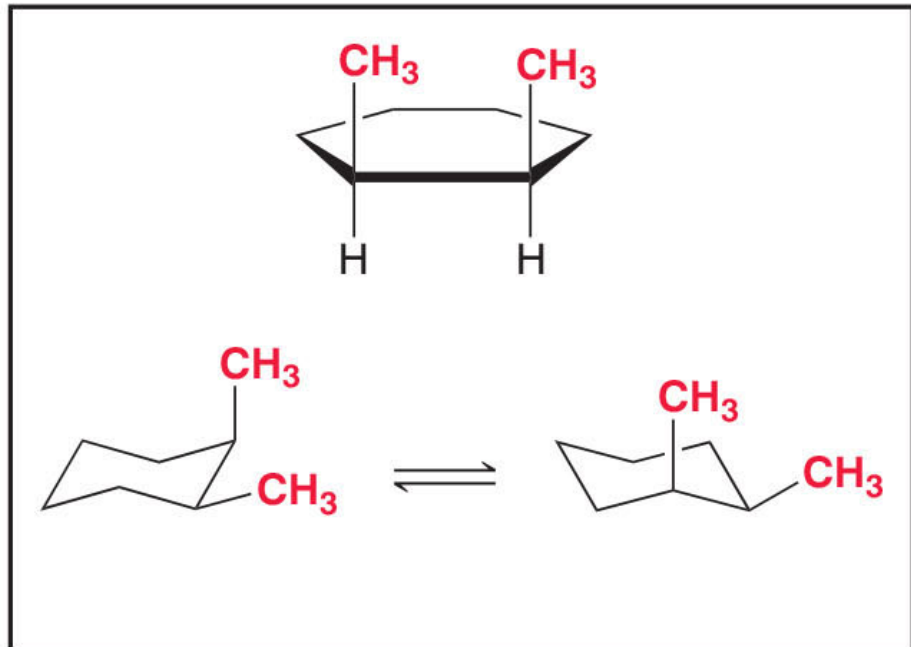
cis-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

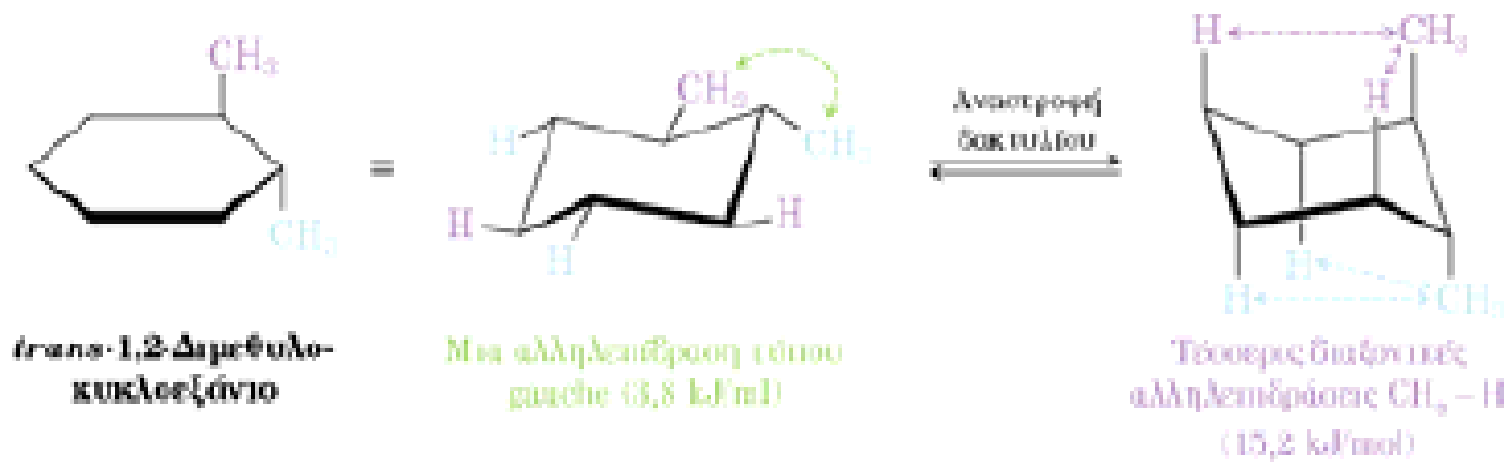
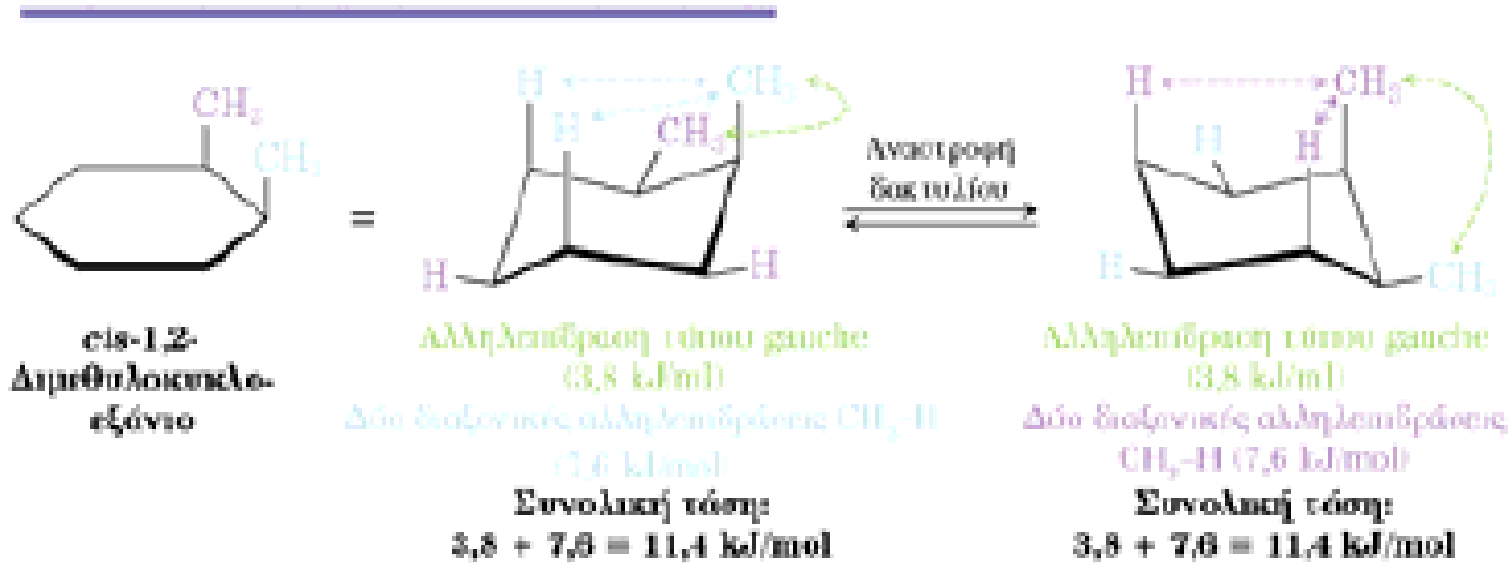


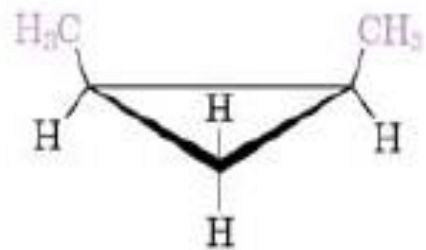
trans-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

Αυτές οι δύο δομές ΔΕΝ είναι συντακτικά ισομερή.
Είναι **στερεοϊσομερή**.

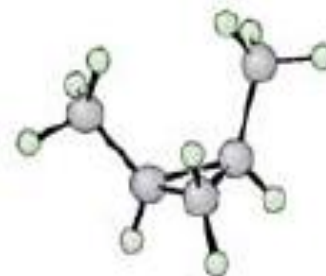
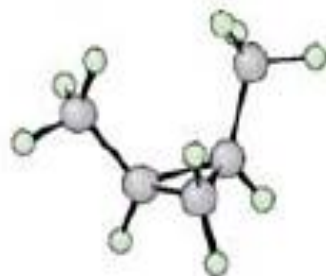
Κάθε στερεοισομερές έχει δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου



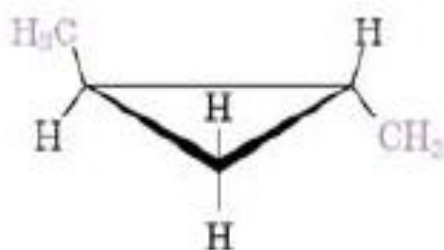




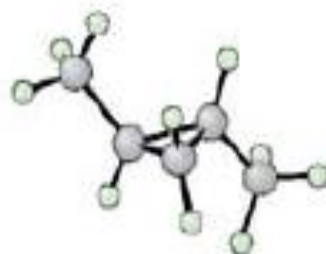
cis-1,2-Διμεθυλοκυκλοπροπάνιο



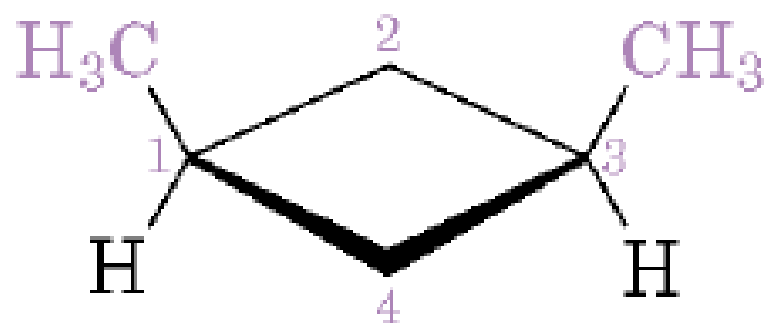
Στερεοσκοπική άποψη



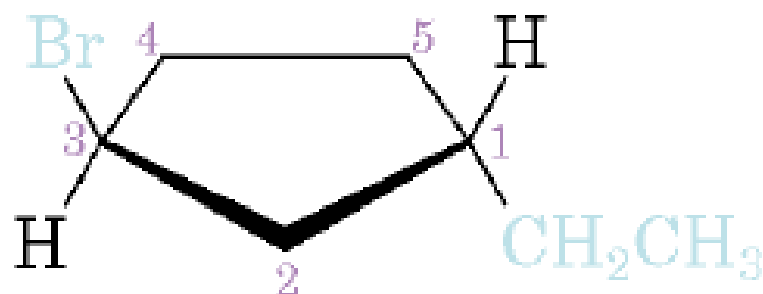
trans-1,2-Διμεθυλοκυκλοπροπάνιο



Στερεοσκοπική άποψη



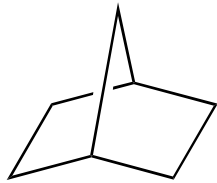
***cis*-1,3-Διμεθυλοκυκλοβουτάνιο**



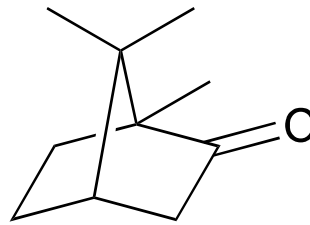
***trans*-1-Αιθυλο-3-βρωμοκυκλοπεντάνιο**

Πολυκυκλικά Συστήματα

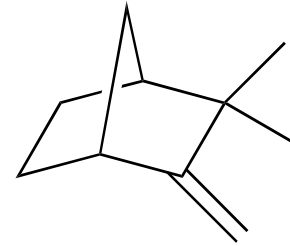
Δικυκλοαλκάνια



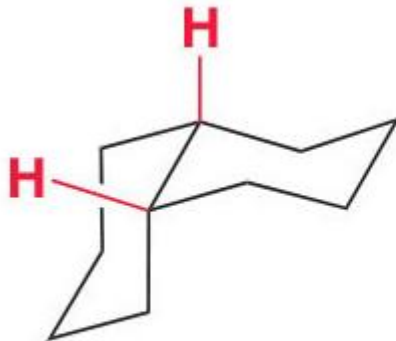
Δικυκλο[2.2.1]επτάνιο
(νορβορνάνιο)



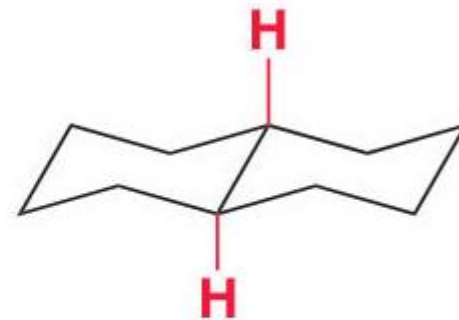
Καμφορά



Καμφένιο

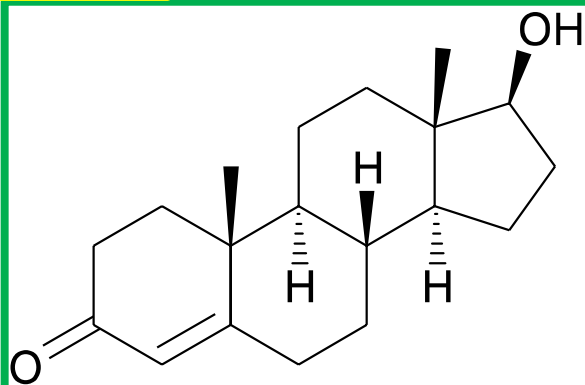


cis-Δεκαλίνιο

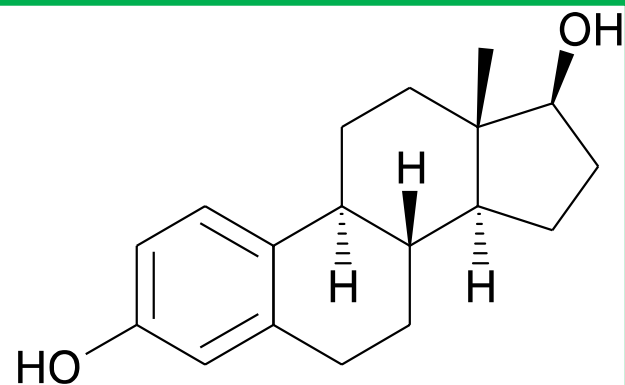


trans-Δεκαλίνιο

Στεροειδή

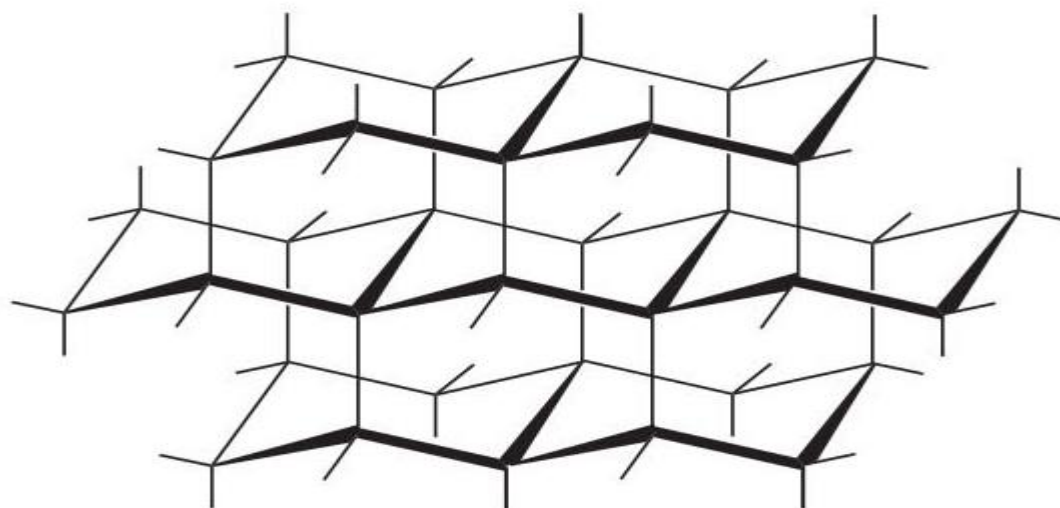


Τεστοστερόνη



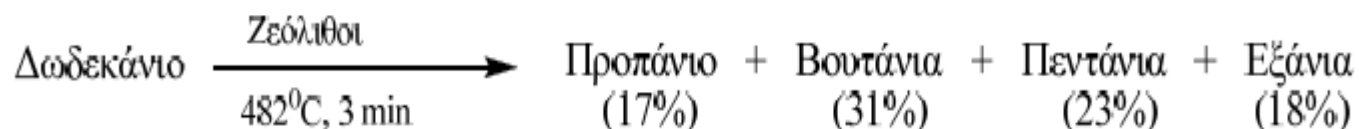
Οιστραδιόλη

Η δομή των διαμαντιών

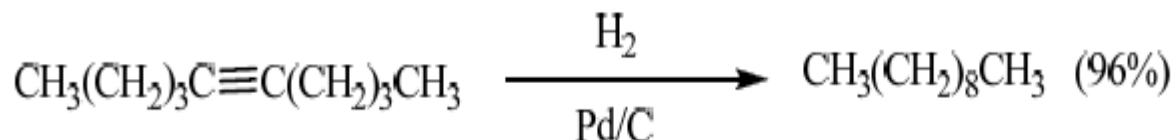
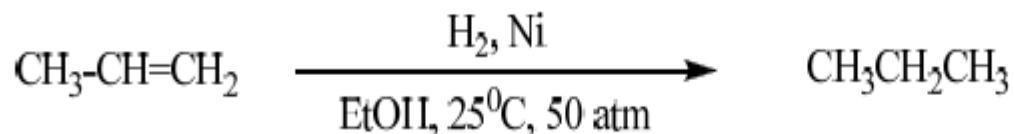


ΠΑΡΑΣΚΕΥΕΣ - ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ (ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ) ΑΛΚΑΝΙΩΝ

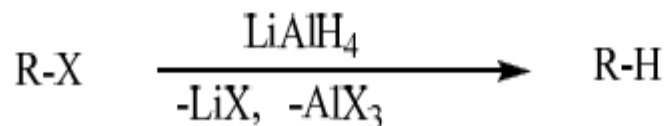
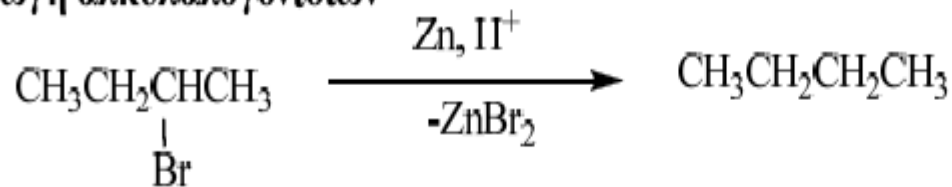
- Πυρόλυση (cracking) πετρελαίου



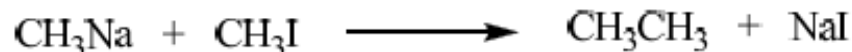
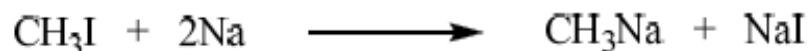
- Αναγωγή αλκενίων, αλκυνίων



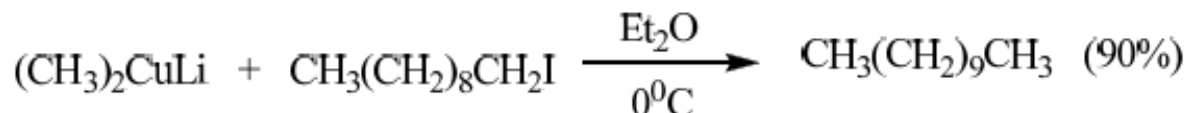
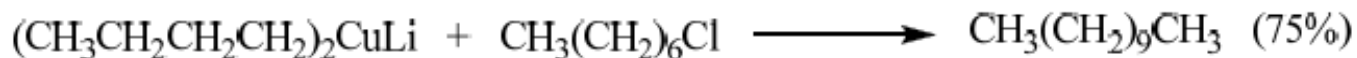
-Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων



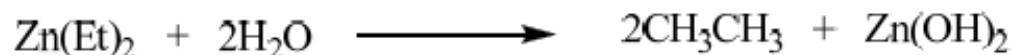
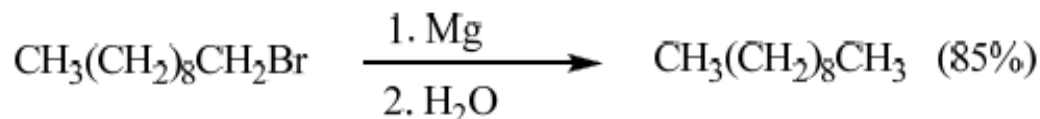
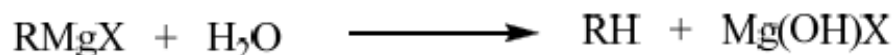
- Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με Na (Μέθοδος Wurtz, 1855)



- Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με αντιδραστήρια Gilman, R_2CuLi (Μέθοδος Corey-House)



- Υδρόλυση οργανομεταλλικών ενώσεων



- Ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων αλάτων οξέων (Kolbe, 1849)

