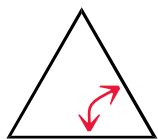
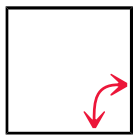


# Κυκλοαλκάνια

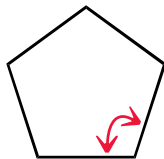
Τα άτομα άνθρακα στα αλκάνια είναι  $sp^3$  υβριδισμένα. Εάν τα κυκλοαλκάνια ήταν επίπεδα, τι γωνίες δεσμών θα αναμένονταν;



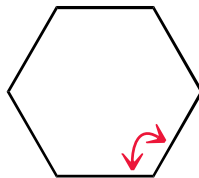
$60^\circ$



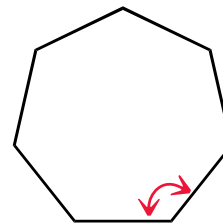
$90^\circ$



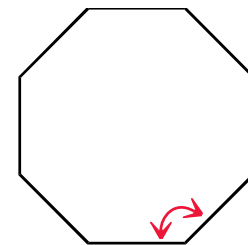
$108^\circ$



$120^\circ$



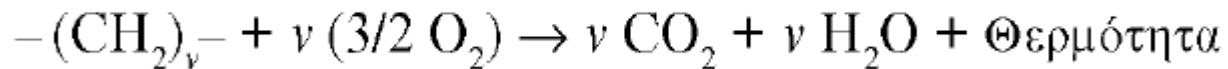
$129^\circ$



$135^\circ$

## Γωνιακή Τάση (Τάση κατά Baeyer)

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 CH<sub>2</sub> ομάδα.**

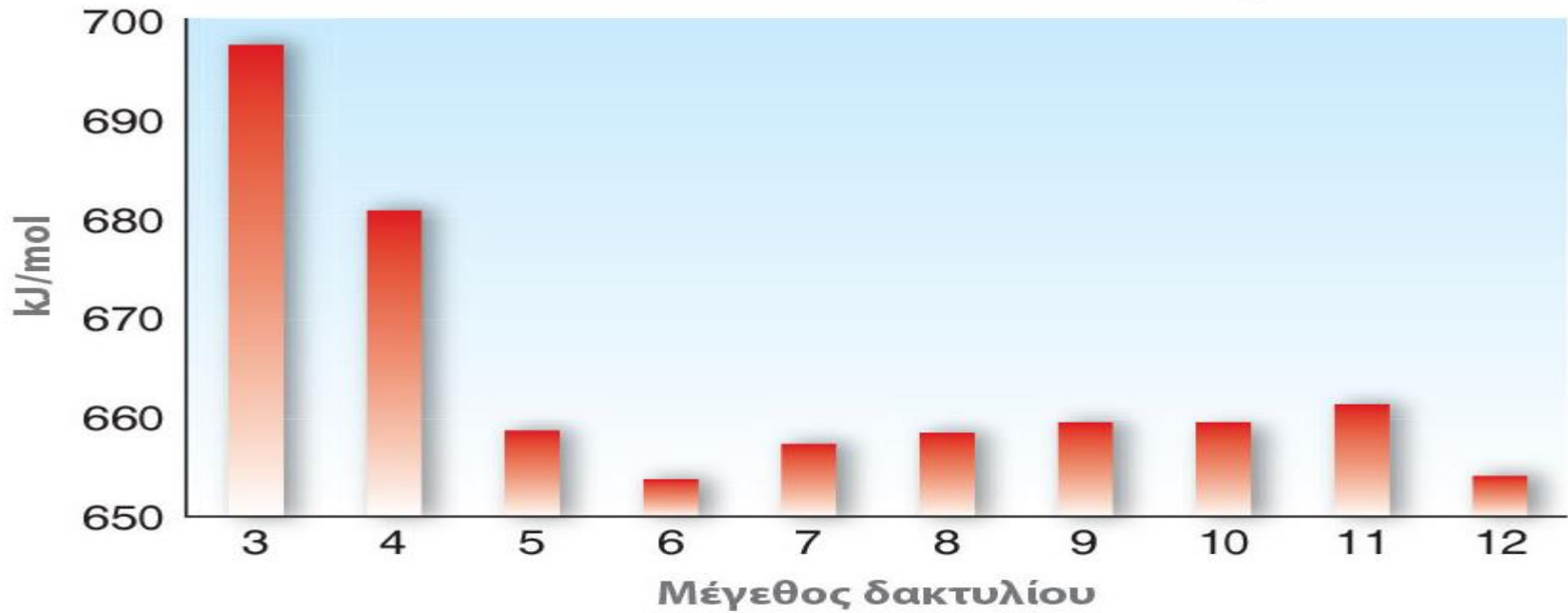
**ΠΙΝΑΚΑΣ 4.7 ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ CH<sub>2</sub> ΤΩΝ ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΩΝ**

ΚΥΚΛΟΑΛΚΑΝΙΟ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΟΜΑΔΩΝ CH <sub>2</sub>	ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ (KJ/MOL)	ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΚΑΥΣΗΣ ΑΝΑ ΟΜΑΔΑ CH <sub>2</sub> (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

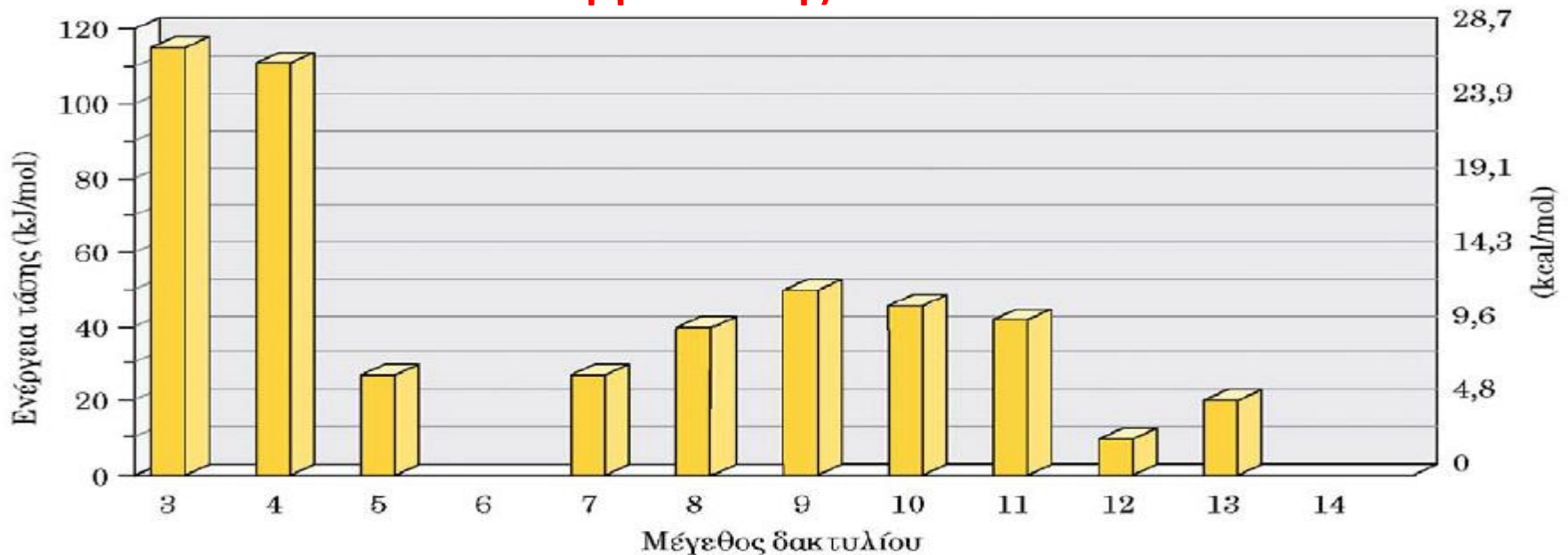
15-μελής 2362,5

157,4 (Kcal/mol)

## Θερμότητα καύσης ανά ομάδα CH<sub>2</sub>



## Ενέργεια Τάσης Κυκλοαλκανίων



# Κυκλοπροπάνιο

Το κυκλοπροπάνιο είναι κατά 44 kJ/mol λιγότερο σταθερό από το κυκλοεξάνιο ανά ομάδα  $\text{CH}_2$ . Παρουσιάζει υψηλή συνολική τάση και είναι πολύ δραστικό

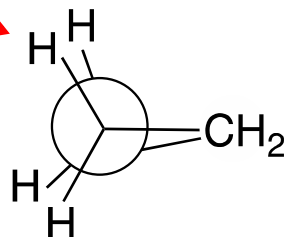
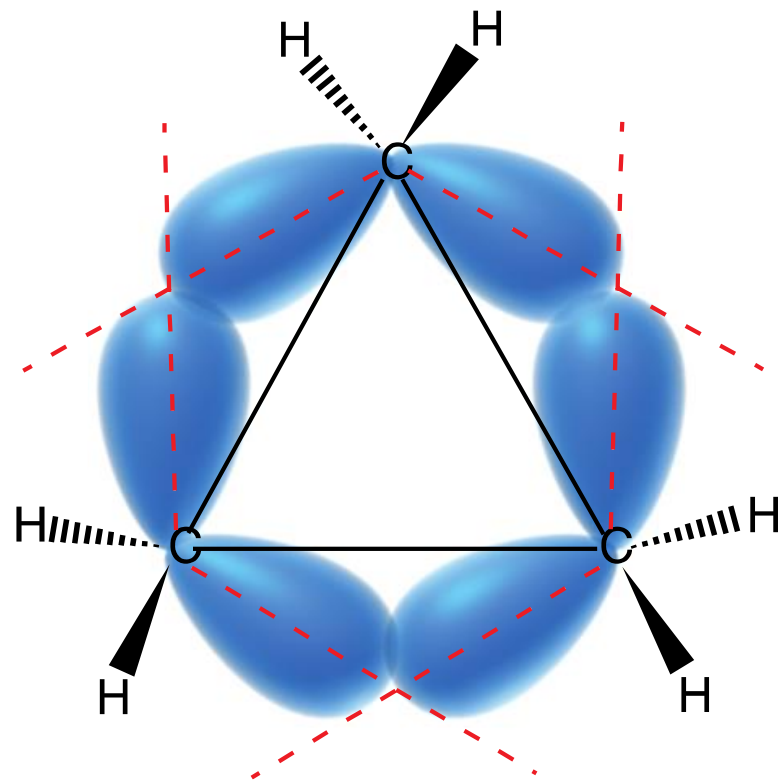
Σημαντική **Γωνιακή Τάση**.

Γωνίες δεσμών  $60^\circ$  προκαλούν άπωση των ζευγών ηλεκτρονίων παρακείμενων δεσμών

Ανεπαρκής επικάλυψη  $\sigma$  δεσμών

Σημαντική **Τάση Στρέψης** –

εκλειπτικοί δεσμοί C-H σε όλη την περιφέρεια του δακτυλίου

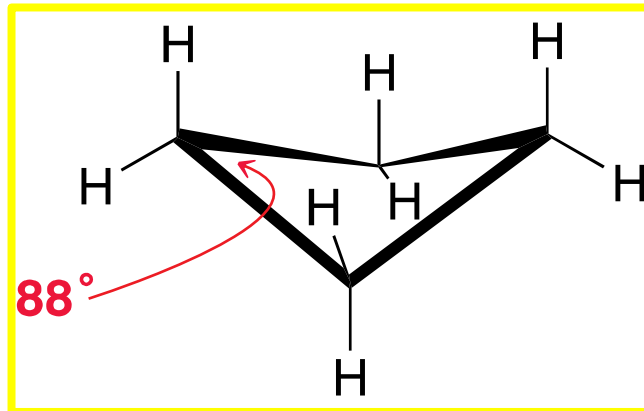


# Κυκλοβουτάνιο

Το κυκλοβουτάνιο είναι κατά 27 kJ/mol λιγότερο σταθερό από το κυκλοεξάνιο ανά ομάδα  $\text{CH}_2$ . Παρουσιάζει τάση και είναι δραστικό.

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

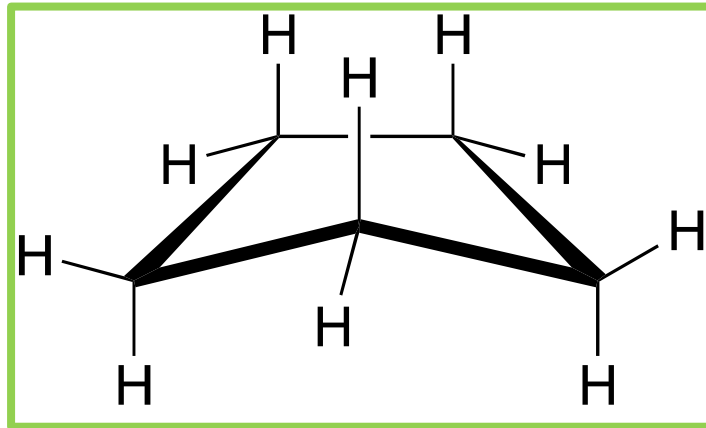
Υιοθετείται μία ελαφρώς διπλωμένη διαμόρφωση για να μειωθεί η τάση στρέψης.



## Κυκλοπεντάνιο

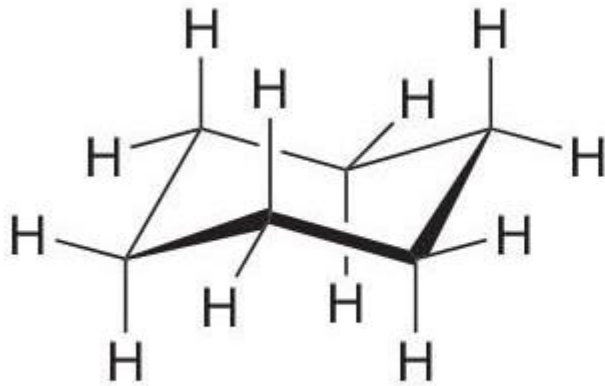
Το κυκλοπεντάνιο είναι μόνο κατά 5 kJ/mol λιγότερο σταθερό από το κυκλοεξάνιο ανά ομάδα  $\text{CH}_2$

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

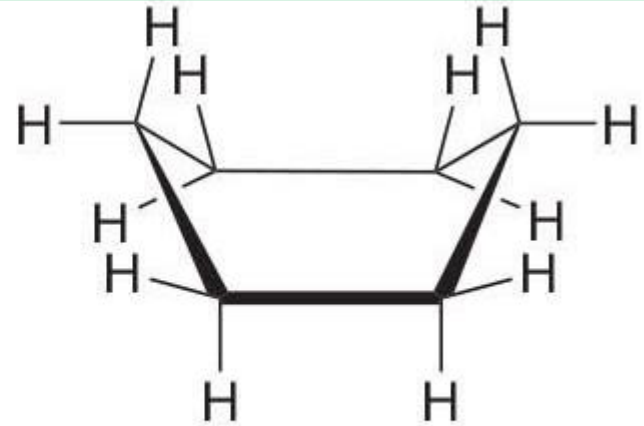


# Κυκλοεξάνιο

## ΔΥΟ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΙΣ



Ανάκλιντρο

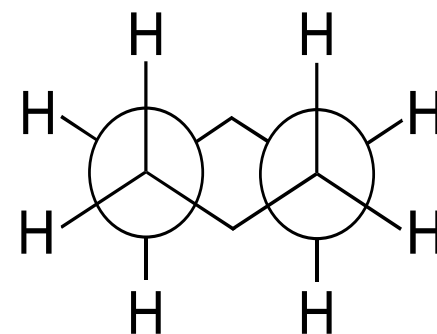
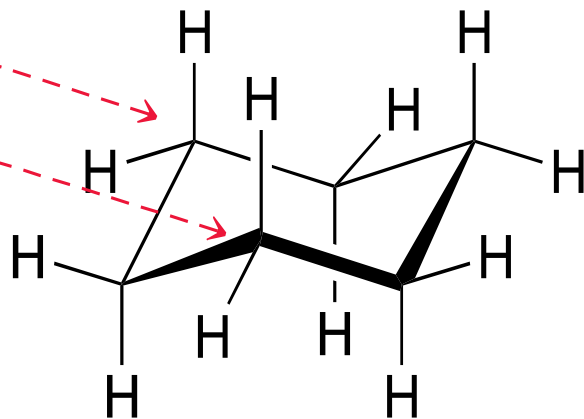


Λουτήρας

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

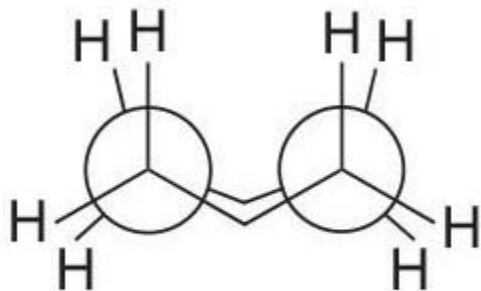
**Καθόλου γωνιακή τάση**- οι γωνίες πρέπει να είναι  $109.5^\circ$   
**Καθόλου τάση στρέψης**- όλοι οι παρακείμενοι δεσμοί C-H πρέπει να είναι διαβαθμισμένοι

Κοιτάξτε κατά μήκος  
αυτών των δύο  
δεσμών συγχρόνως

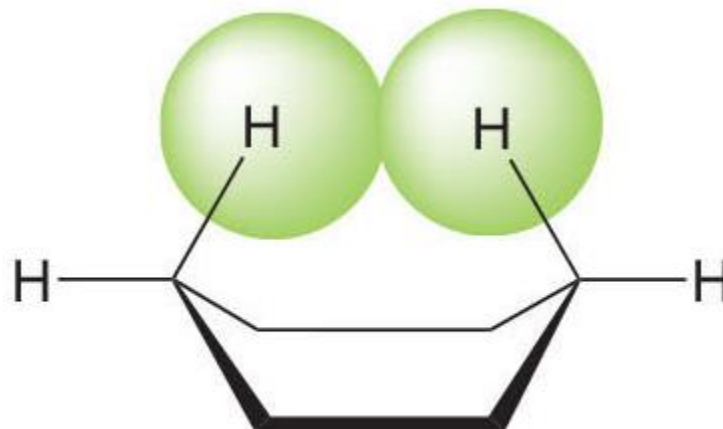




Οι άλλες διαμορφώσεις του κυκλοεξανίου είναι κατά τι λιγότερο σταθερές, όπως ο ΛΟΥΤΗΡΑΣ.



(α) Τα H είναι εκλειπτικά



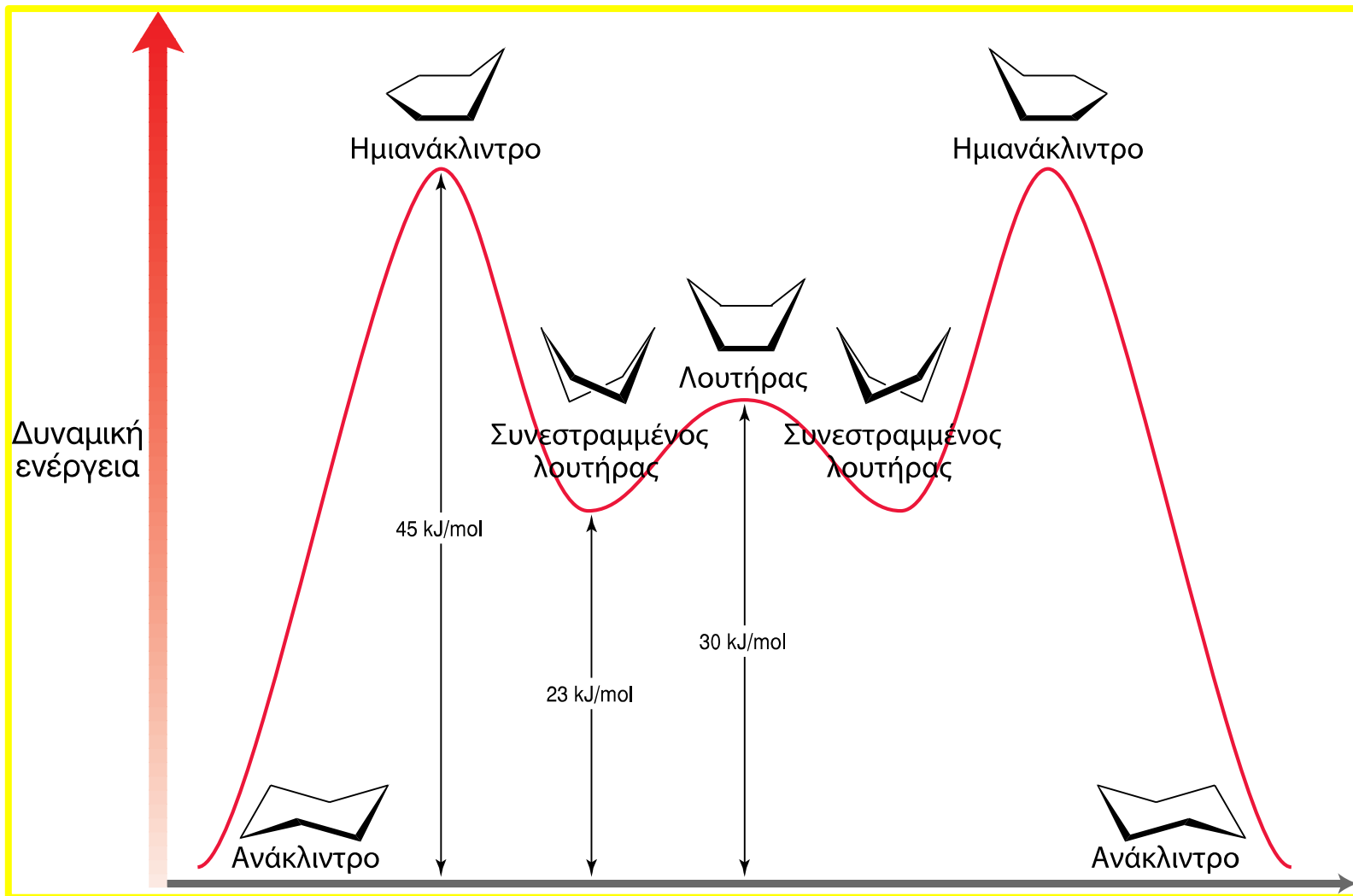
(β) Αλληλεπιδράσεις H

**Καθόλου γωνιακή τάση**- οι γωνίες είναι  $109.5^\circ$   
**Υπάρχει Τάση Στρέψης** και  
**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

Βήμα 1



Σχεδιάστε ένα πλατύ V.

Βήμα 2



Σχεδιάστε μια γραμμή προς τα κάτω υπό γωνία  $60^\circ$ , που να καταλήγει λίγο πριν από το κέντρο του V.

Βήμα 3



Σχεδιάστε μια γραμμή παράλληλη προς την αριστερή πλευρά του V, που να καταλήγει λίγο πριν από την αριστερή πλευρά του V.

Βήμα 4



Σχεδιάστε μια γραμμή παράλληλη με τη γραμμή του βήματος 2, που να καταλήγει στο ίδιο ύψος με εκείνη τη γραμμή.

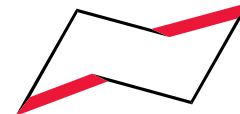
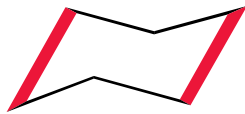
Βήμα 5



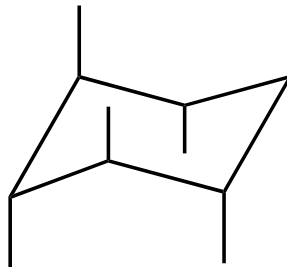
Ενώστε τις γραμμές.

## Σχεδίαση Διαμορφώσεων Ανάκλιντρου

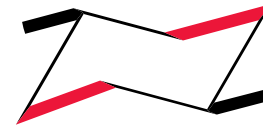
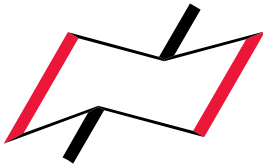
Για τη σχεδίαση ενός ΑΝΑΚΛΙΝΤΡΟΥ χρησιμοποιούνται τρία σύνολα παράλληλων γραμμών.



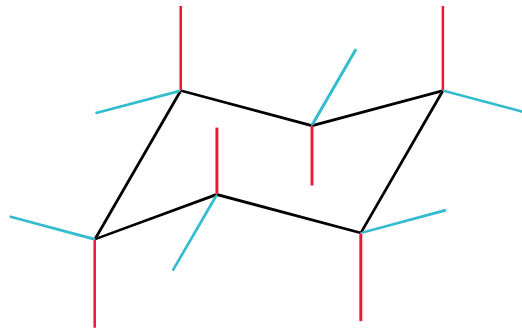
ΕΞΙ από τα άτομα που είναι συνδεδεμένα στο ανάκλιτρο είναι αξονικά. **Οι αξονικές ομάδες είναι κάθετες στο επίπεδο του δακτυλίου** και στραμμένες πάνω και κάτω εναλλάξ κατά μήκος της περιφέρειας του δακτυλίου.



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.**

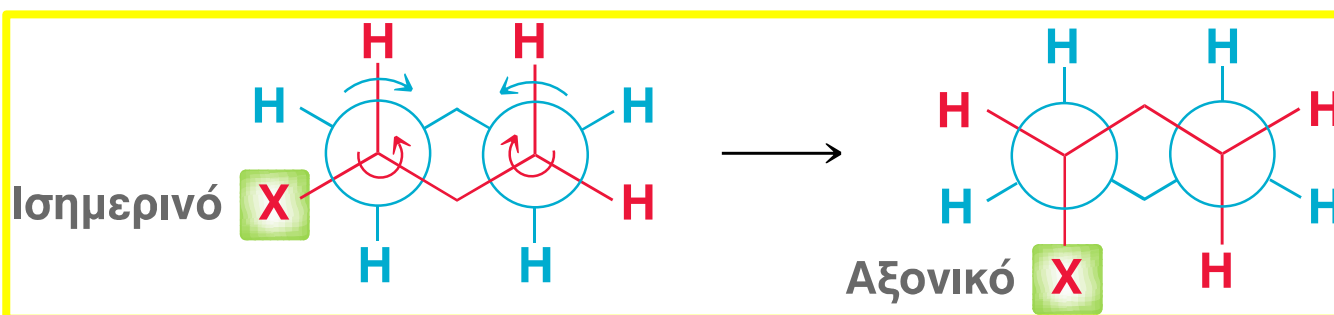
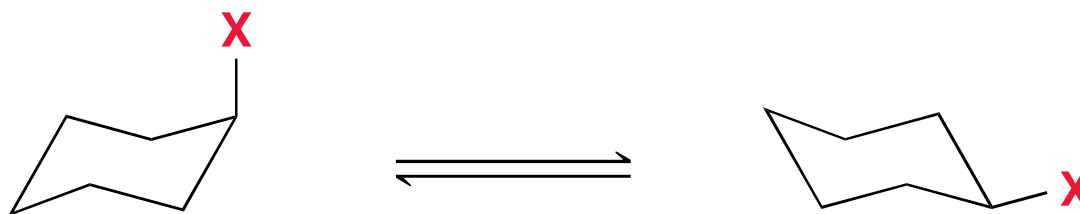


Οι **αξονικές** ομάδες παρουσιάζονται με **κόκκινο** χρώμα, και οι ισημερινές ομάδες παρουσιάζονται με **γαλάζιο** χρώμα.



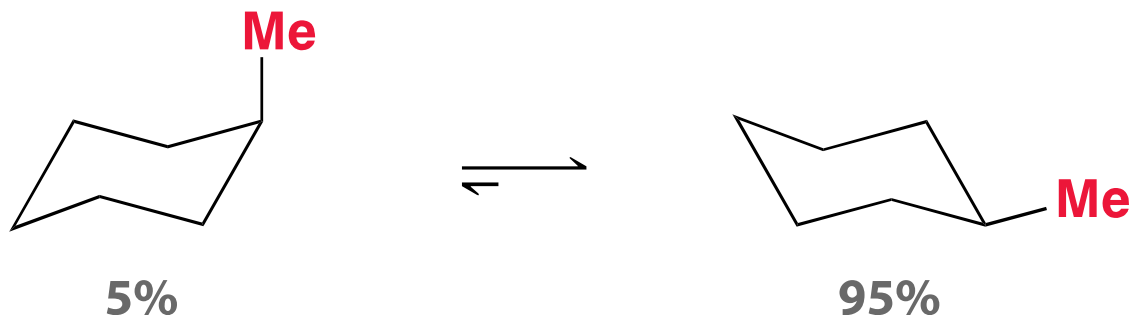
## Μονοϋποκατεστημένο Κυκλοεξάνιο

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.

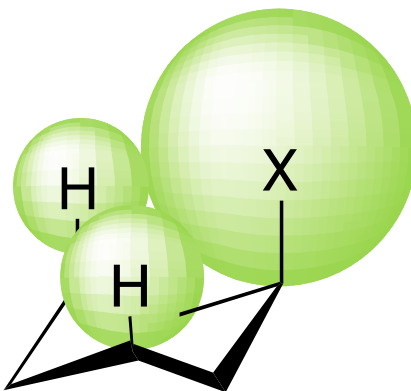


Είναι αποτέλεσμα ΜΟΝΟ της περιστροφής απλών δεσμών C-C.

Σύγκριση της σταθερότητας των δύο διαμορφώσεων του ανάκλιντρου.



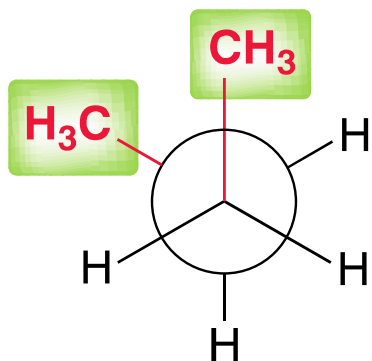
Το ανάκλιντρο με τον υποκαταστάτη σε ισημερινή θέση κυριαρχεί στην ισορροπία.



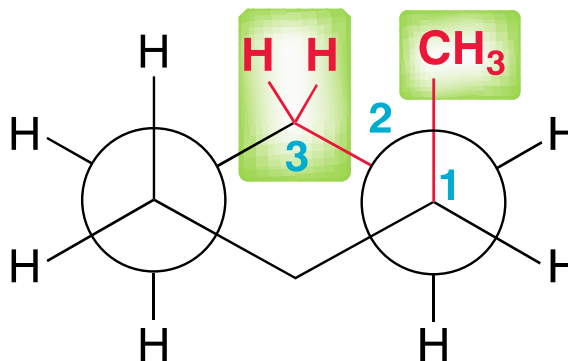
Ο αξονικός υποκαταστάτης προκαλεί επιπλέον στεreoχημική τάση λόγω **1,3-διαξονικών αλληλεπιδράσεων**.



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

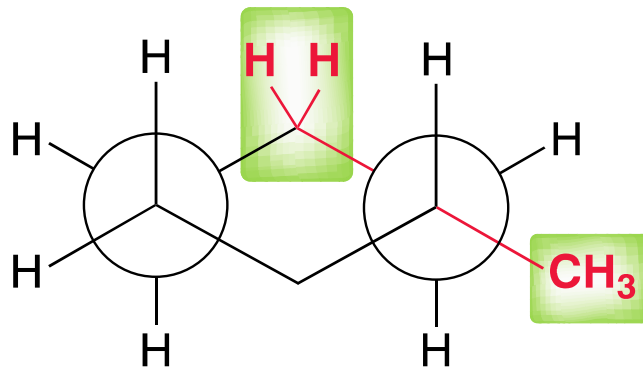


Αλληλεπίδραση *gauche*

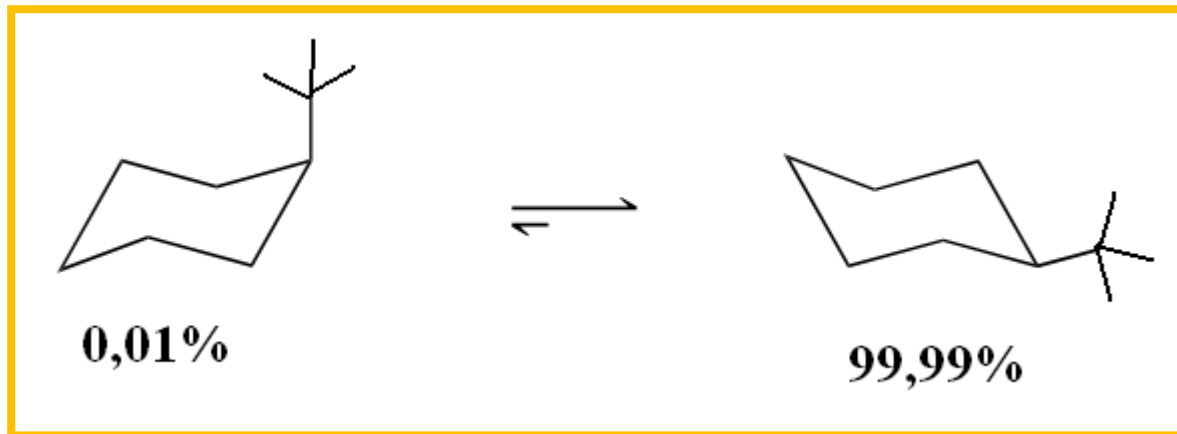


1,3-Διαξονική αλληλεπίδραση

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

—CH<sub>3</sub>

7,6

95:5

—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

8,0

96:4

—CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

9,2

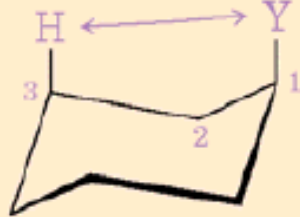
97:3

—C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

22,8

9999:1

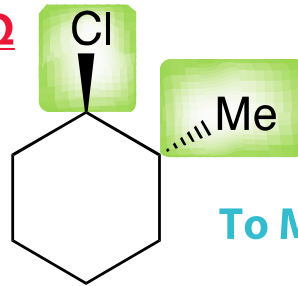
**Πίνακας 4.2 Η στεreoχημική τάση σε μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια.**

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 <sub>3</sub>	3,8	0,9	
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	4,0	0,95	
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	1,1	
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	11,4	2,7	
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	6,3	1,5	
-COOH	2,9	0,7	
-CN	0,4	0,1	

## Διυποκατεστημένο Κυκλοεξάνιο

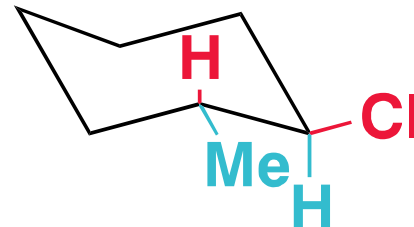
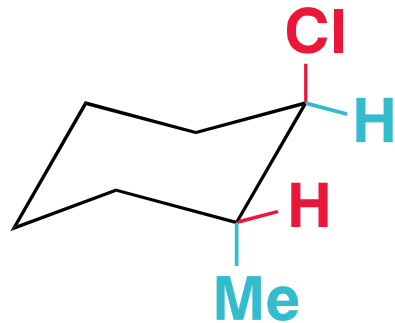
Στην περίπτωση πολλαπλών υποκαταστατών, χρησιμοποιούνται πλήρεις ή διακεκομμένες σφηνες για ναδειχθεί η τοποθέτηση των ομάδων ή παρουσιάζονται οι ομάδες σε αξονική ή σε ισημερινή θέση

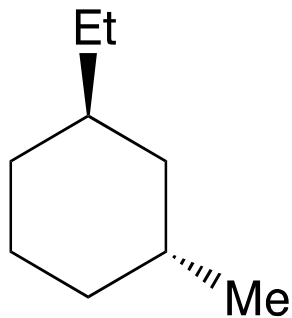
Το Cl είναι ΕΠΑΝΩ



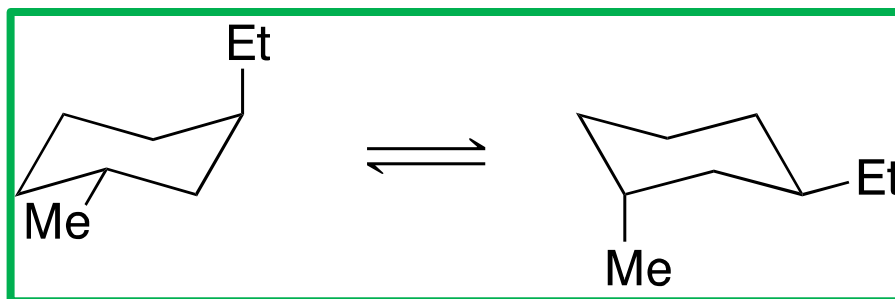
Το Me είναι ΚΑΤΩ

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

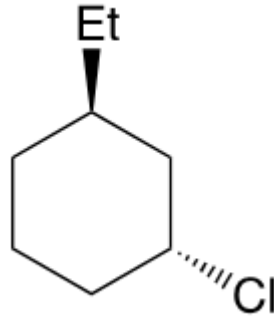




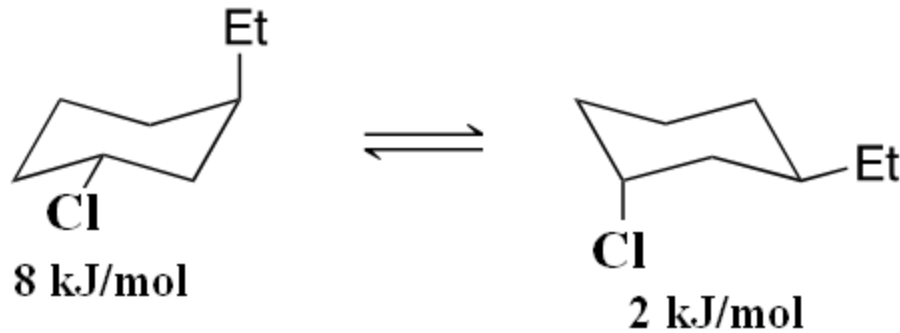
Οι δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρου του παραπάνω μορίου:



**Πιο σταθερή**



Οι δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρου του παραπάνω μορίου:

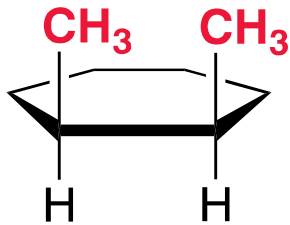


**Πιο σταθερή**

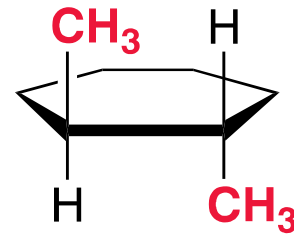
## Στερεοϊσομέρεια *cis-trans*

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.



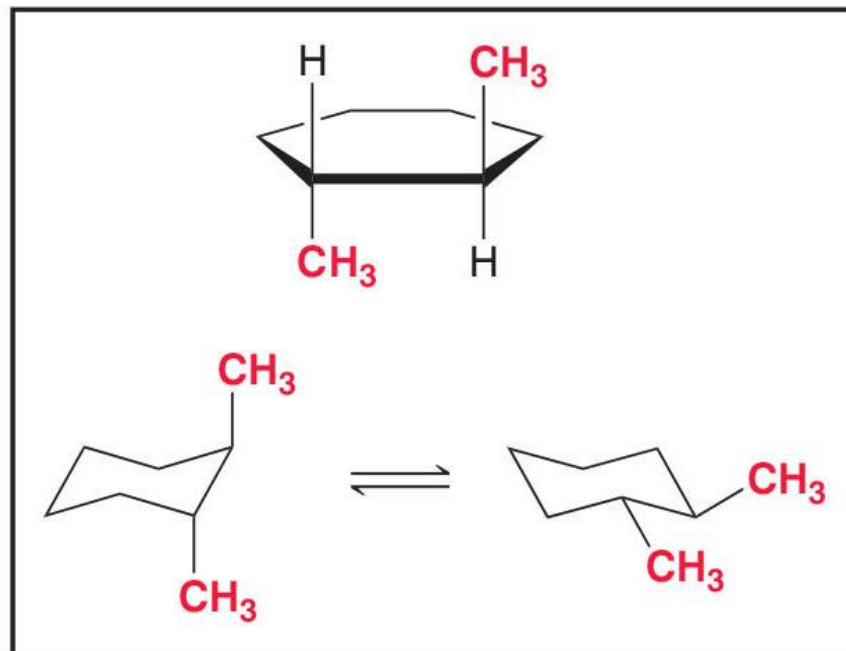
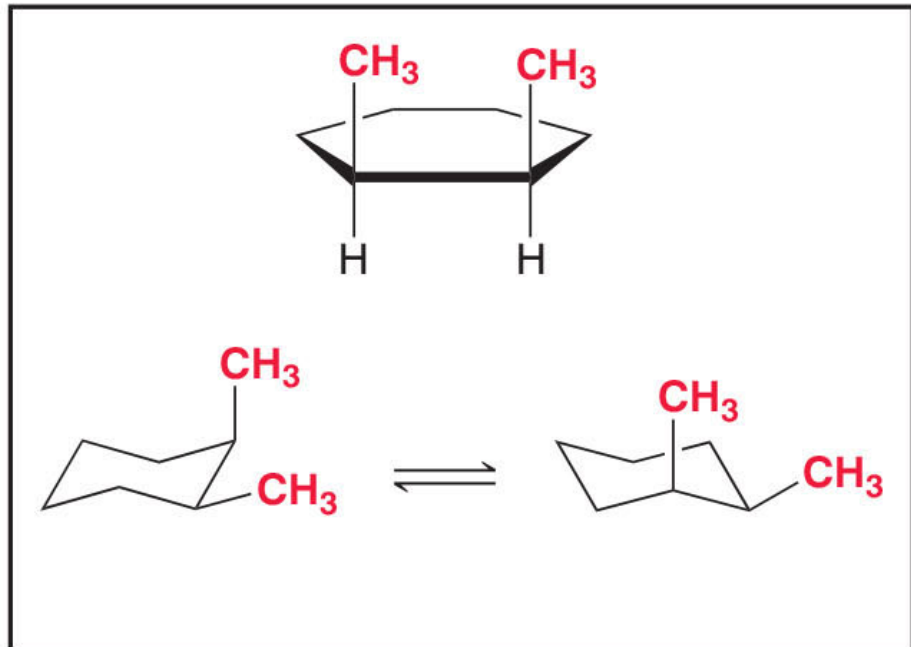
*cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο



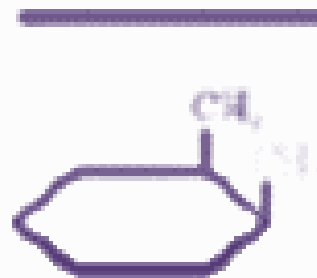
*trans*-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

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

Κάθε στερεοισομερές έχει δύο διαμορφώσεις ανακλίντρου







**cis-1,2-  
dimetilcikloheksano**



**ΔH<sub>konformacnyj</sub> ravnovešija gashche (kJ/mol):**

ΔH<sub>konformacnyj</sub> ravnovešija ravnovešija (11,4 - 0) = 11,4 kJ/mol

**Envalnashchij udopug** **11,4**

$$8,0 + 3,4 = 11,4 \text{ kJ/mol}$$



**3,8 kJ/mol**



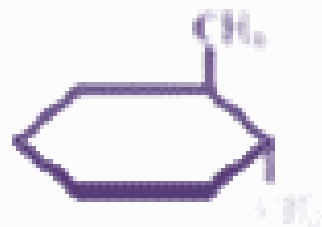
**ΔH<sub>konformacnyj</sub> ravnovešija gashche (kJ/mol):**

ΔH<sub>konformacnyj</sub> ravnovešija ravnovešija (11,4 - 7,6) = 3,8 kJ/mol

**Envalnashchij udopug** **11,4**

$$8,0 + 3,4 = 11,4 \text{ kJ/mol}$$

**3,8 kJ/mol**



**trans-1,2-dimetilcikloheksano**



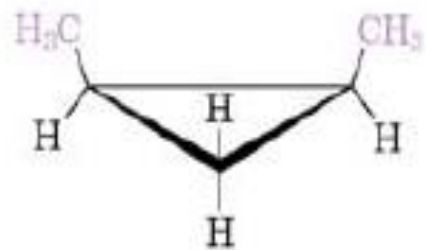
**ΔH<sub>konformacnyj</sub> ravnovešija gashche (kJ/mol):**

**3,8 kJ/mol**

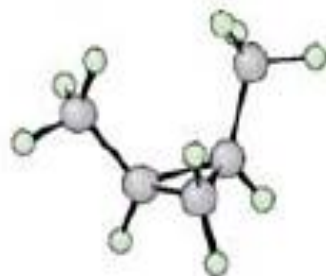


**Envalnashchij udopug ravnovešija ravnovešija ravnovešija (15,2 - 11,4) = 3,8 kJ/mol**

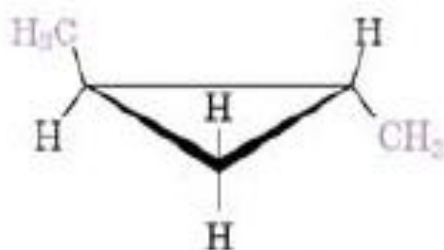
**15,2**



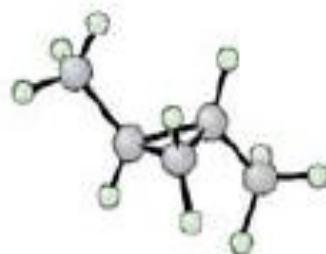
*cis*-1,2-Διμεθυλοκυκλοπροπάνιο



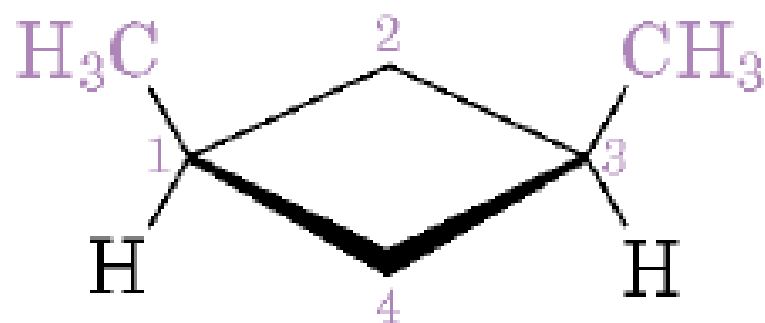
Στερεοσκοπική άποψη



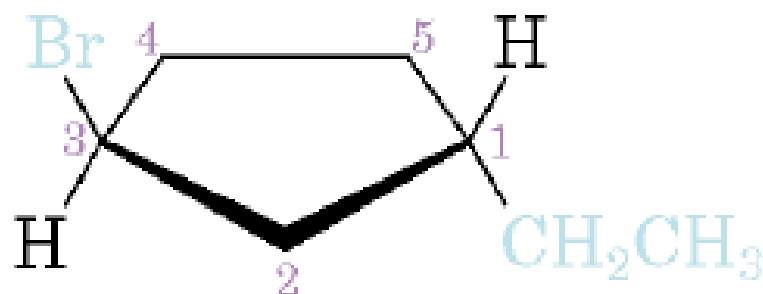
*trans*-1,2-Διμεθυλοκυκλοπροπάνιο



Στερεοσκοπική άποψη



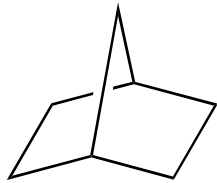
*cis*-1,3-Διμεθυλοκυκλοβουτάνιο



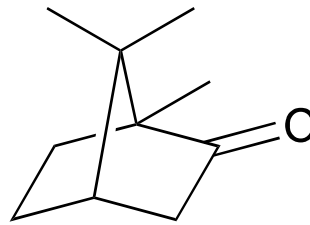
*trans*-1-Αιθυλο-3-βρωμοκυκλοπεντάνιο

# Πολυκυκλικά Συστήματα

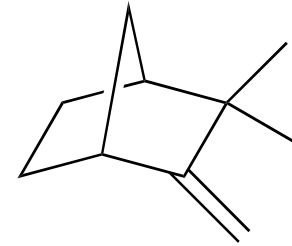
## Δικυκλοαλκάνια



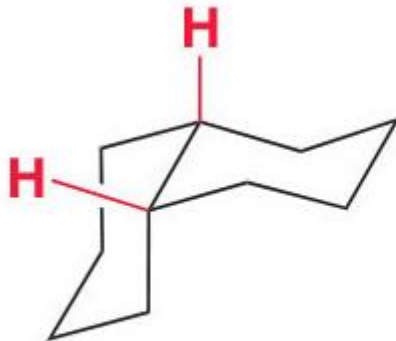
Δικυκλο[2.2.1]επτάνιο  
(νορβορνάνιο)



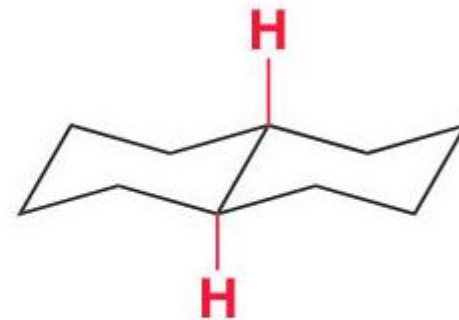
Καμφορά



Καμφένιο

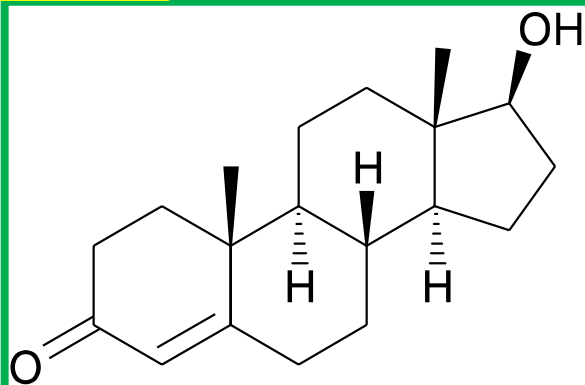


*cis*-Δεκαλίνιο

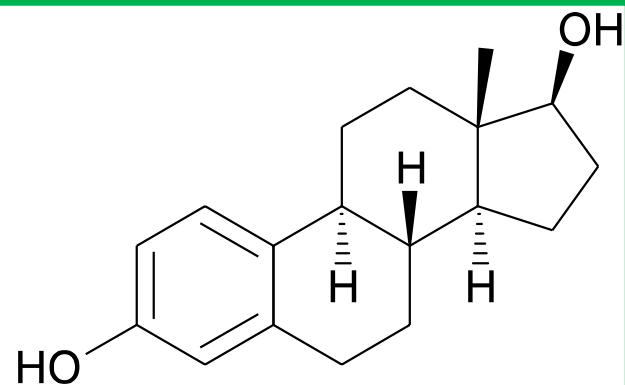


*trans*-Δεκαλίνιο

## Στεροειδή

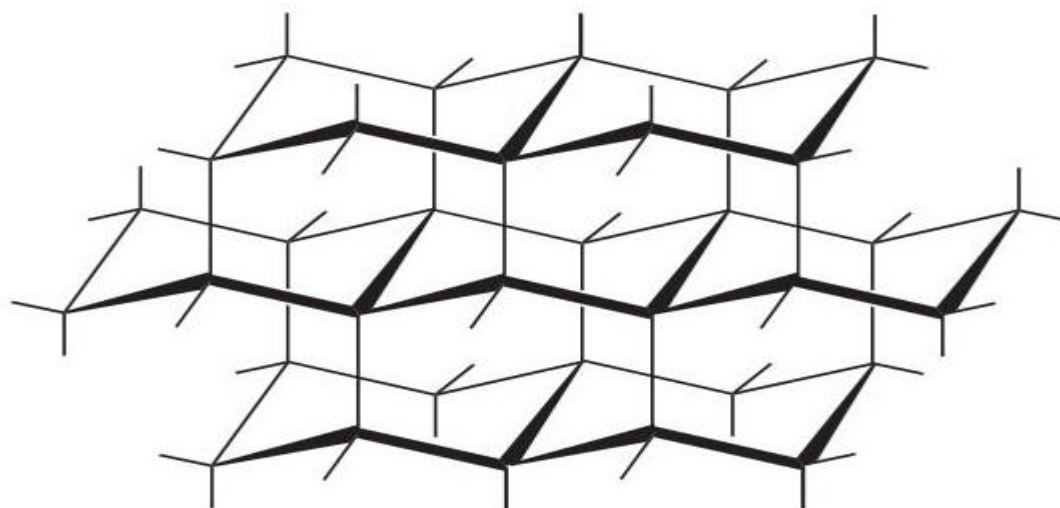


Τεστοστερόνη



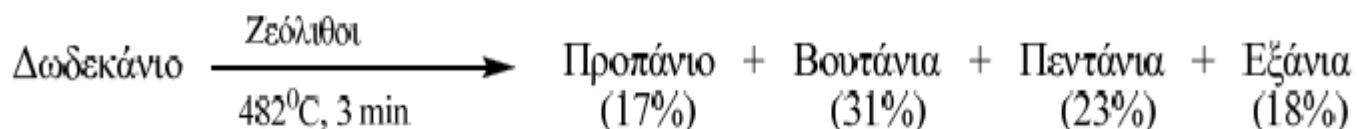
Οιστραδιόλη

## Η δομή των διαμαντιών

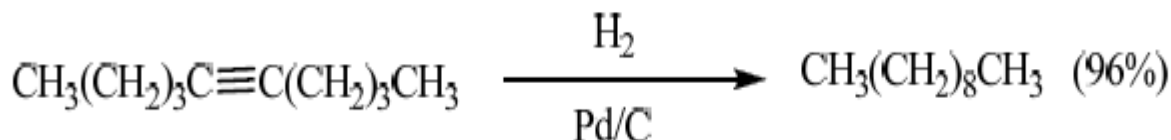
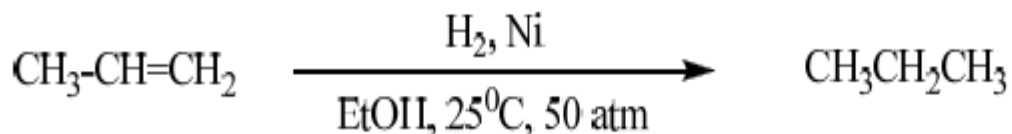


## ΠΑΡΑΣΚΕΥΕΣ - ΣΥΝΘΕΣΕΙΣ (ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ, ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ) ΑΛΚΑΝΙΩΝ

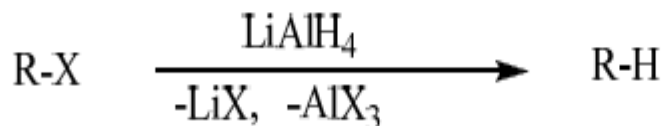
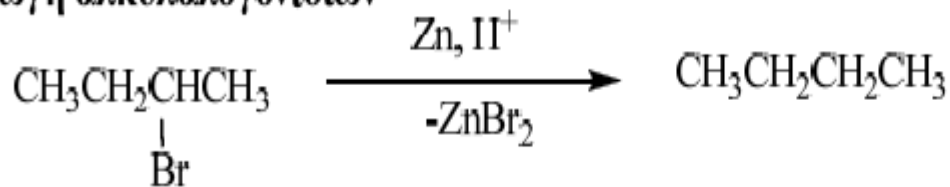
- Πυρόλυση (cracking) πετρελαίου



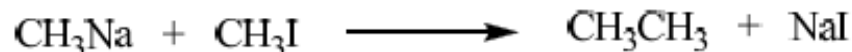
- Αναγωγή αλκενίων, αλκυνίων



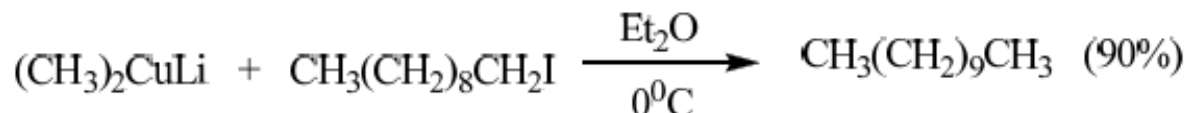
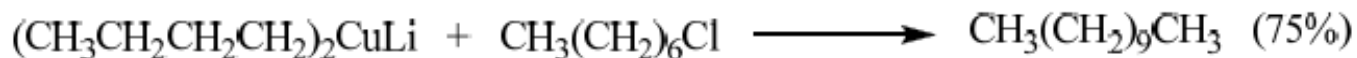
-Αναγωγή αλκυλαλογονιδίων



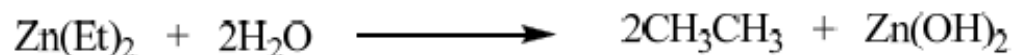
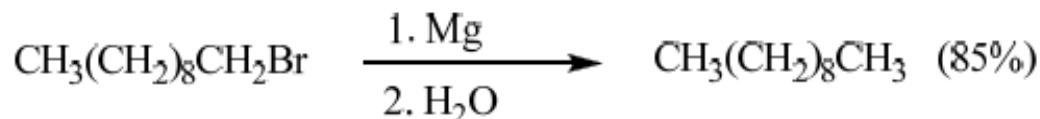
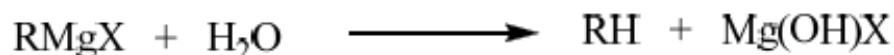
**- Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με Na (Μέθοδος Wurtz, 1855)**



**- Αντίδραση αλκυλαλογονιδίων με αντιδραστήρια Gilman,  $\text{R}_2\text{CuLi}$  (Μέθοδος Corey-House)**



**- Υδρόλυση οργανομεταλλικών ενώσεων**



**- Ηλεκτρόλυση υδατικών διαλυμάτων αλάτων οξέων (Kolbe, 1849)**

