

Δομή και Δραστικότητα στην Οργανική Χημεία

Μέρος Α΄

Τμήμα Χημείας Πανεπιστημίου Πατρών

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Διαμορφωτική Ανάλυση

Διαμορφωτική Ανάλυση

- ♦ Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων
- ♦ Προβολή κατά Newman
- ♦ Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας
- ♦ Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Κυκλοεξάνιο. Διαμορφώσεις ανακλίντρου

Αξονικοί και ισημερινοί δεσμοί

Αναστροφή δακτυλίου

Διαμορφώσεις μονοϋποκατεστημένων κυκλοεξανίων

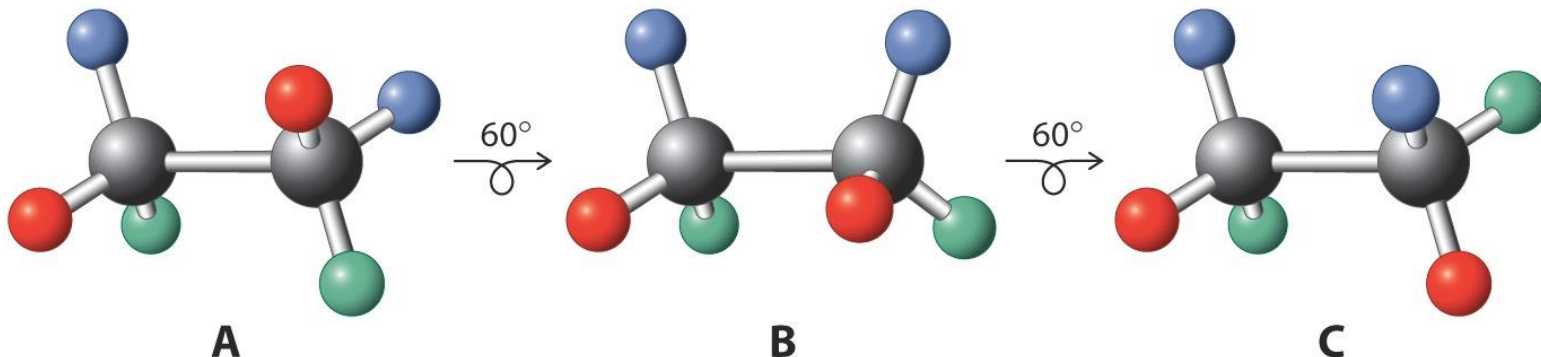
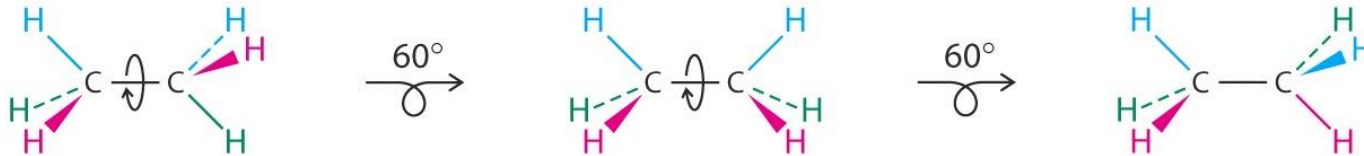
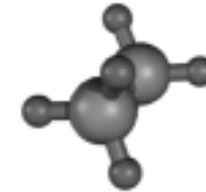
Διαμορφώσεις *cis/trans*-1,2-διυποκατεστημένων κυκλοεξανίων

Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων

Διαμορφώσεις: Είναι οι πιθανές διατάξεις που μπορούν να υιοθετήσουν τα μόρια στο τρισδιάστατο χώρο.

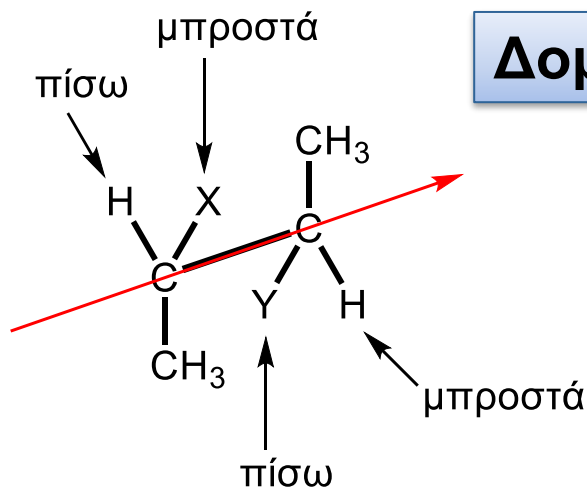
Διαμορφωμερή

Λόγω κυλινδρικής συμμετρίας του δεσμού σ (μετωπική επικάλυψη των τροχιακών), η περιστροφή γύρω από τους δεσμούς C-C είναι ελεύθερη στα αλκάνια. Επομένως, μπορούν να υιοθετήσουν **άπειρες διαμορφώσεις στο χώρο**.

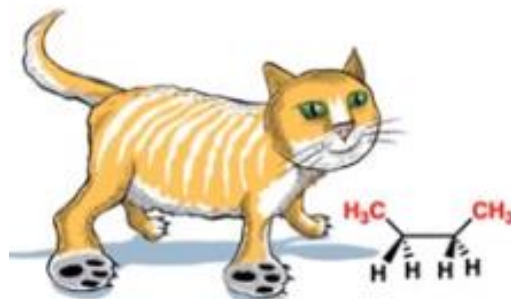


Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων

Δομές - Σχεδιασμός

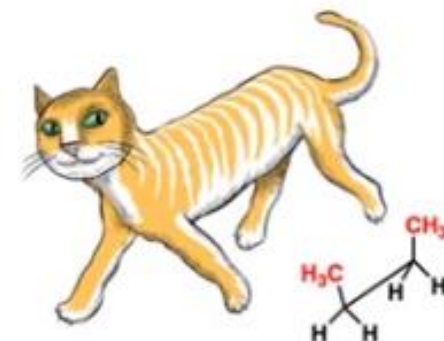


Πλαγιωγωνιακή δομή



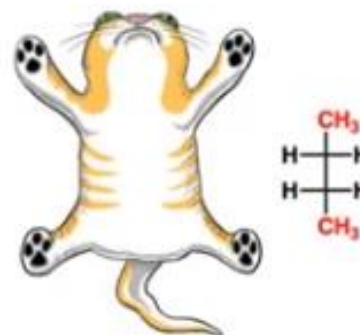
dash-wedge

Προοπτική απεικόνιση



sawhorse

Πλαγιωγωνιακή απεικόνιση



Fischer

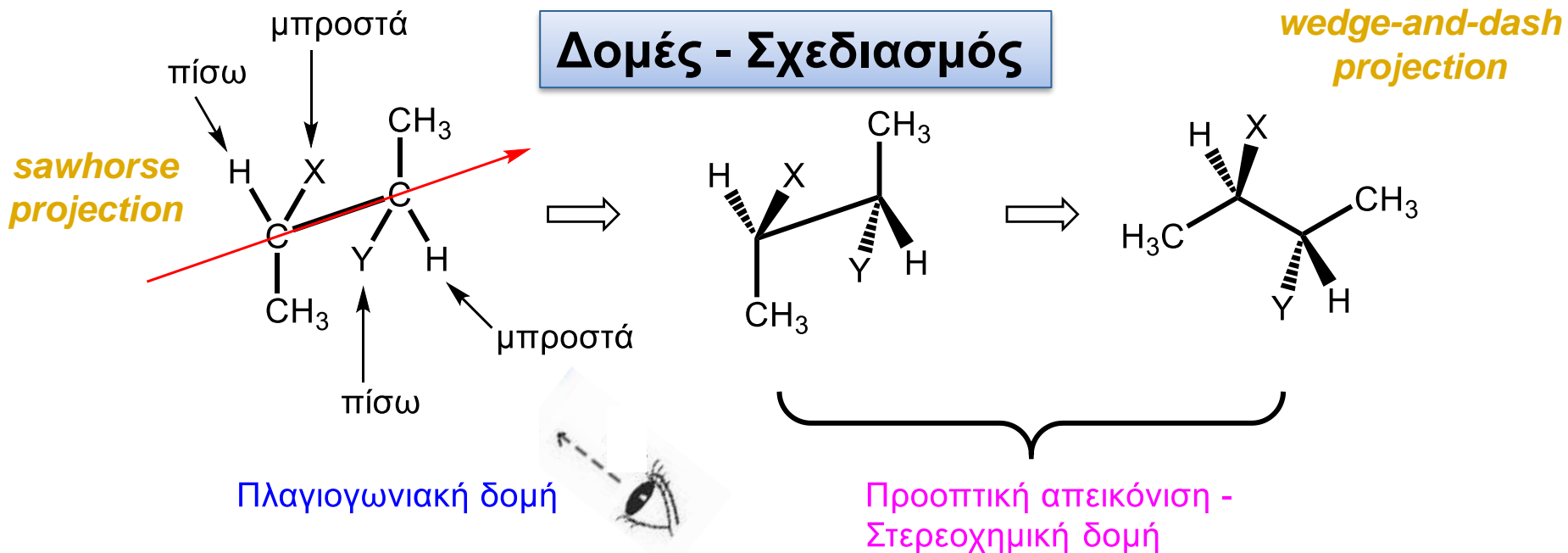


Newman

@MasterOrganicChemistry

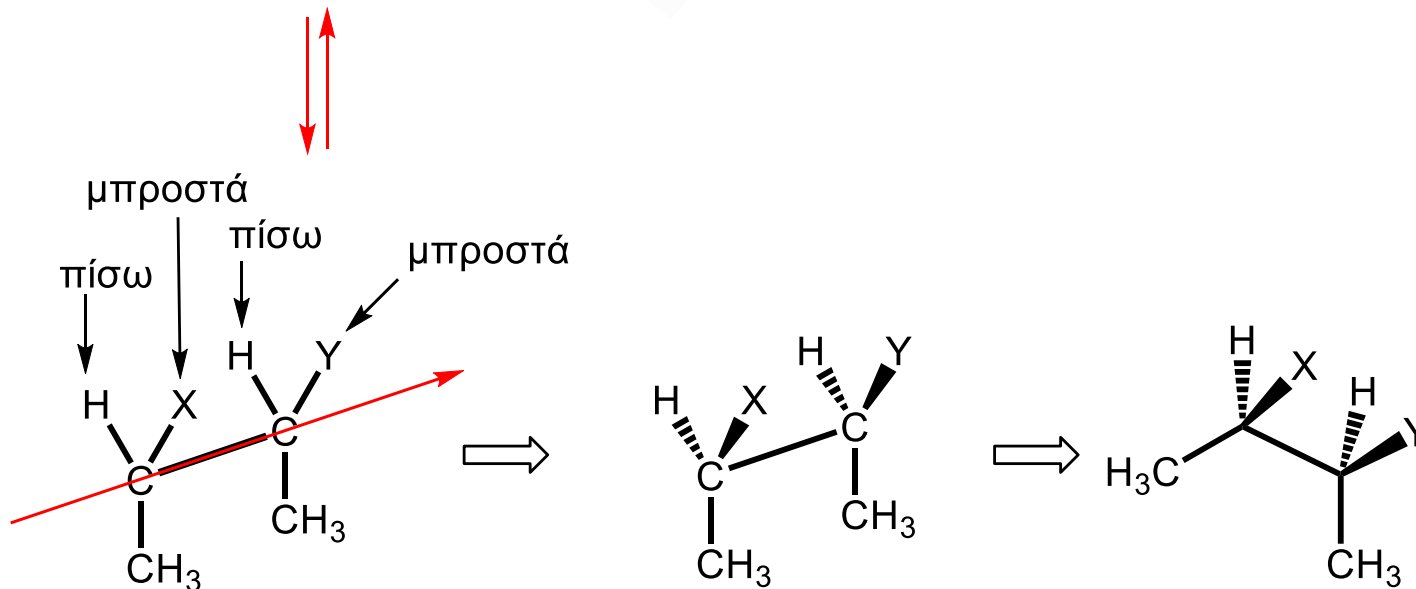
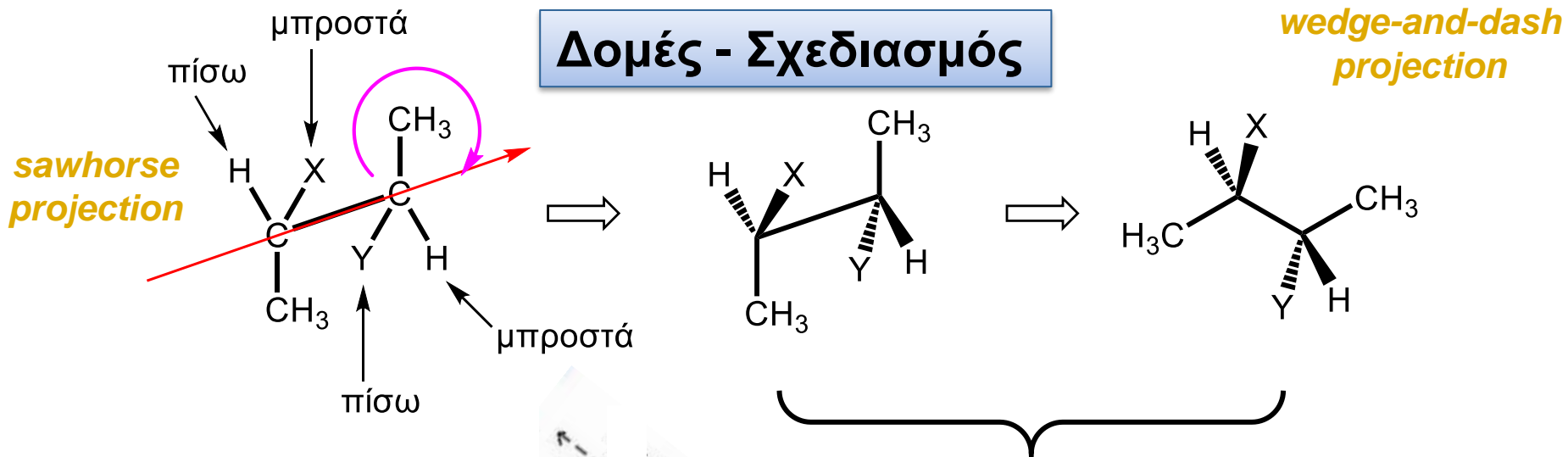
✓ Μια προβολή είναι μια αναπαράσταση του μορίου σε τρισδιάστατο χώρο.

Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων



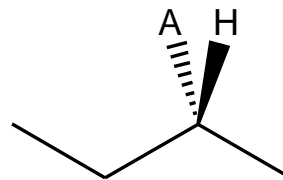
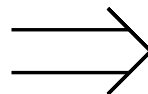
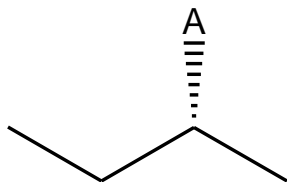
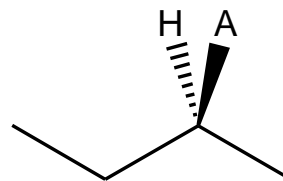
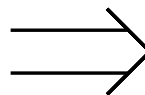
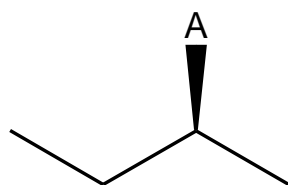
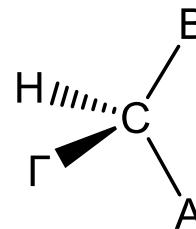
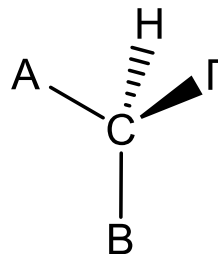
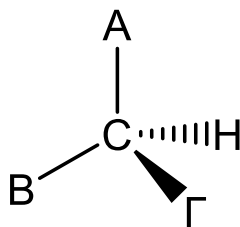
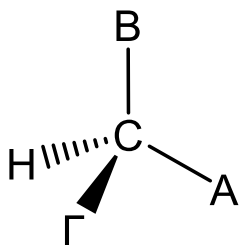
Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων

Δομές - Σχεδιασμός



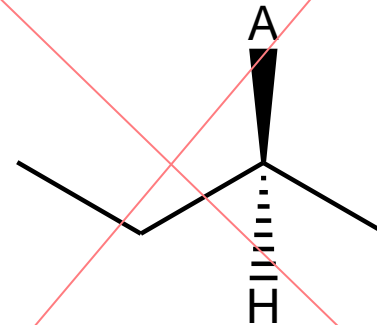
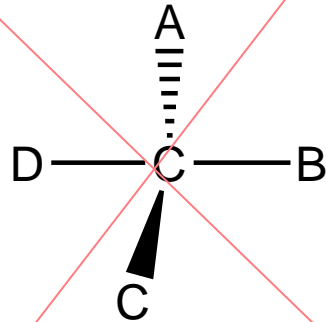
Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων

Παραδείγματα σωστού σχεδιασμού στεreoχημικών δομών



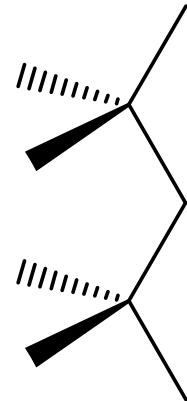
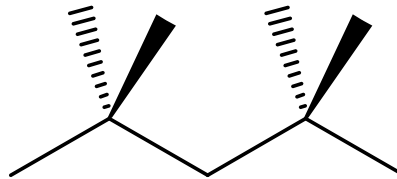
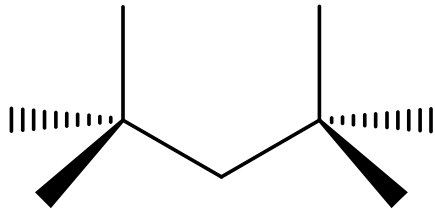
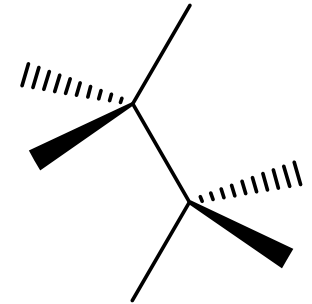
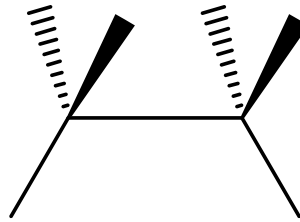
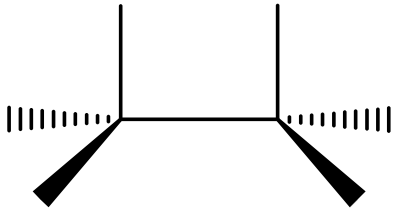
Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων

ΛΑΝΘΑΣΜΕΝΟΣ σχεδιασμός στεreoχημικών δομών



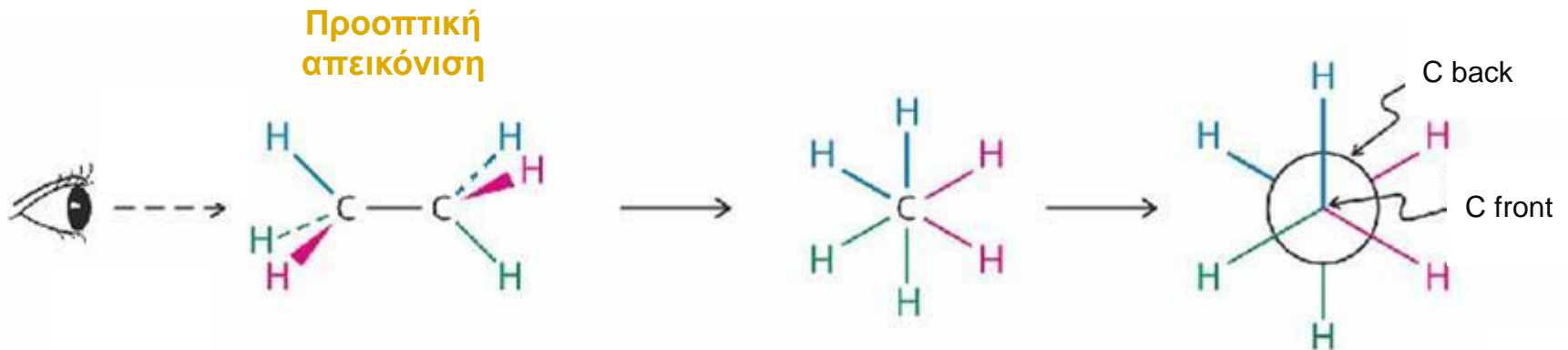
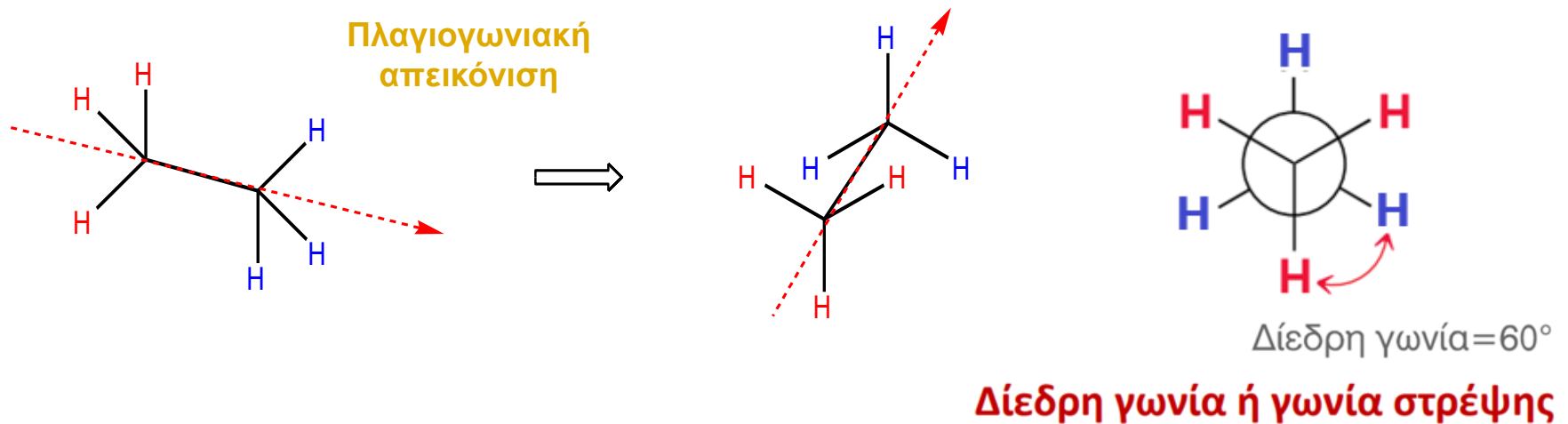
Δομή και διαμορφώσεις αλκανίων

ΣΩΣΤΟΣ σχεδιασμός στεreoχημικών δομών

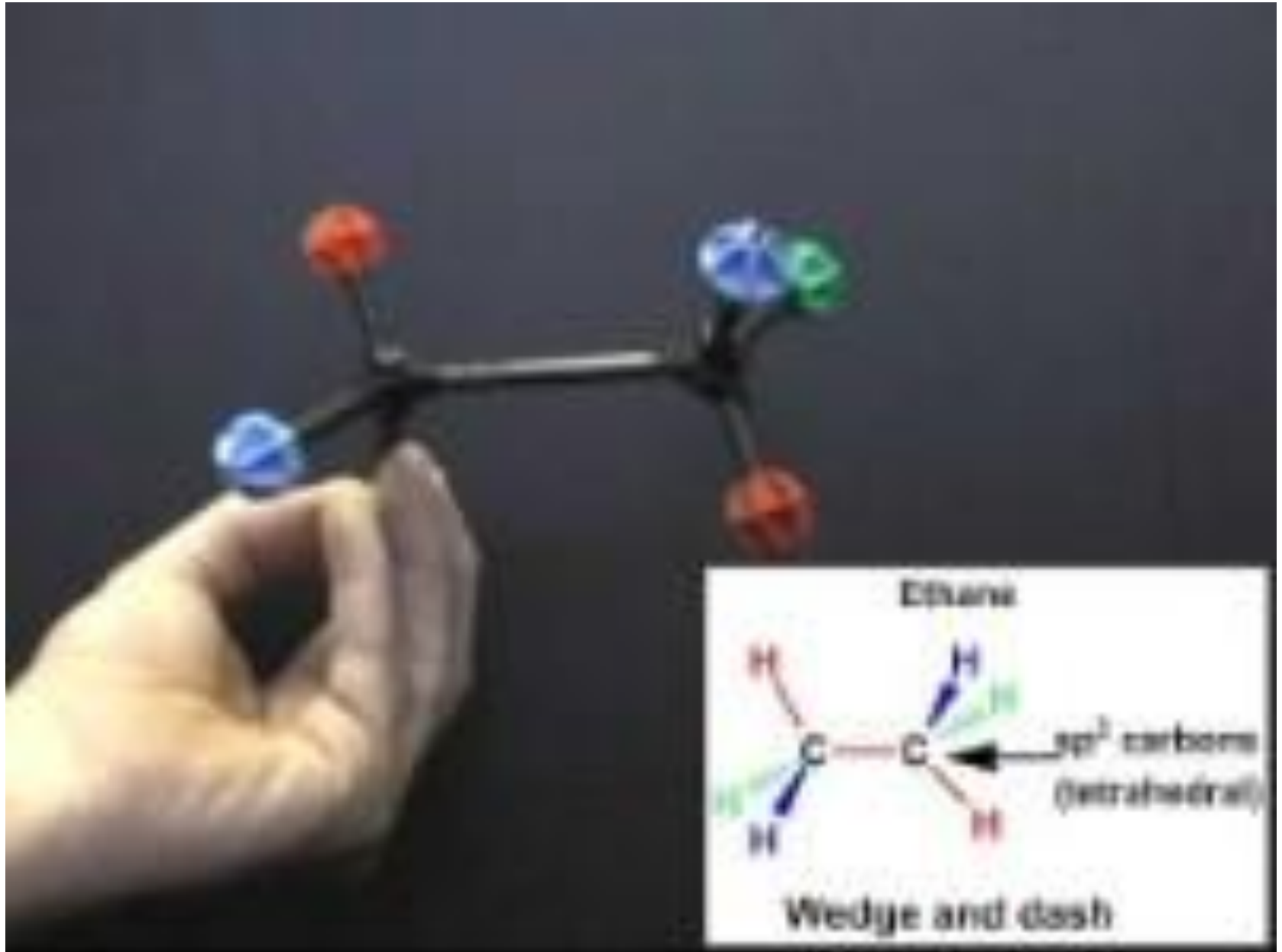


Προβολή κατά Newman

Η **προβολή κατά Newman** σχεδιάζεται βλέποντας το μόριο κατά μήκος του άξονα που συνδέει τα δύο άτομα C. Το μπροστινό σχεδιάζεται σαν κουκκίδα και το πίσω σαν κύκλος.



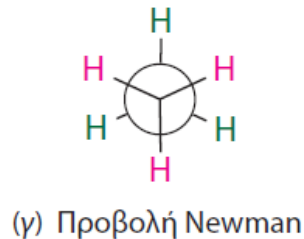
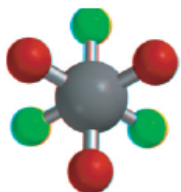
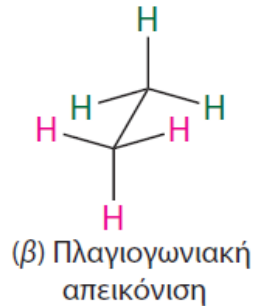
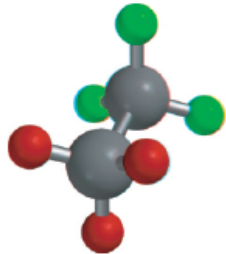
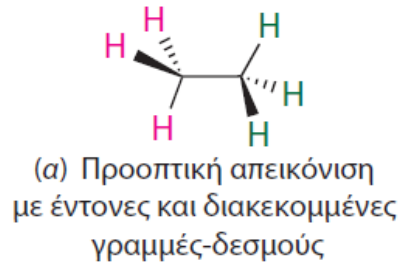
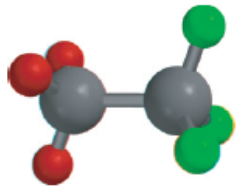
Προβολή κατά Newman



Προβολή κατά Newman

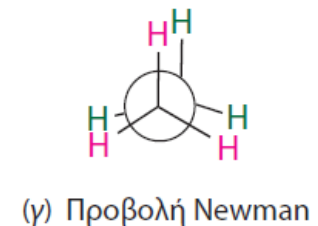
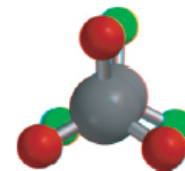
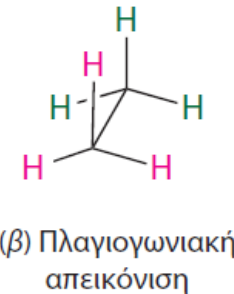
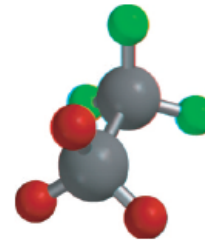
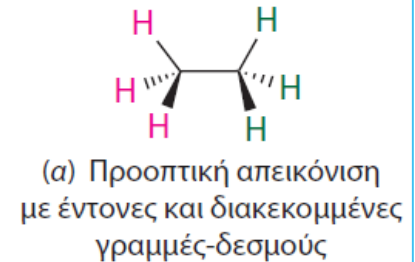
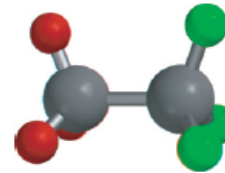
Τα διαμορφωμερή αλληλομετατρέπονται ταχύτατα και η απομόνωση τους είναι δυνατή πολύ σπάνια. Η αναπαράσταση τους γίνεται εύκολα με προβολές κατά Newman.

Διαβαθμισμένη



wedge-and-dash projection

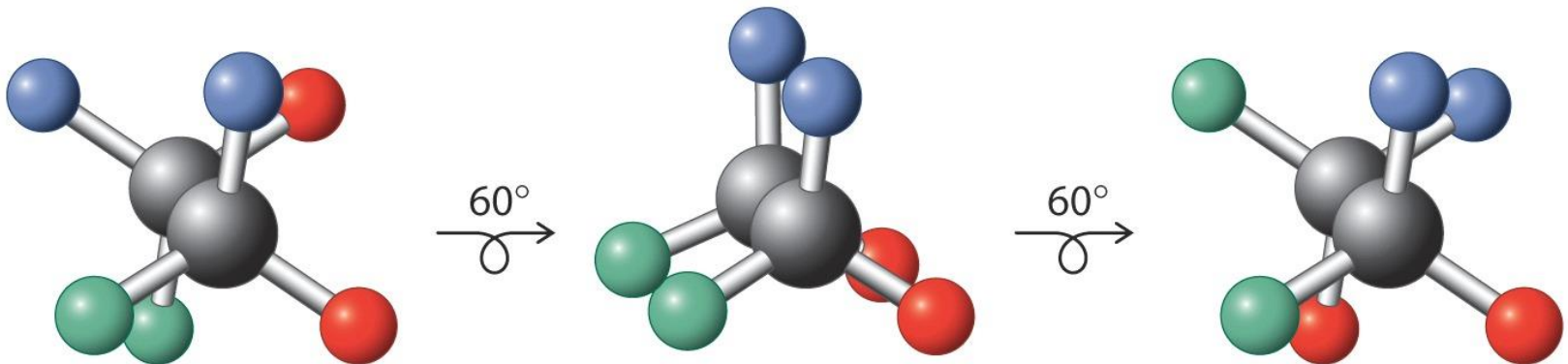
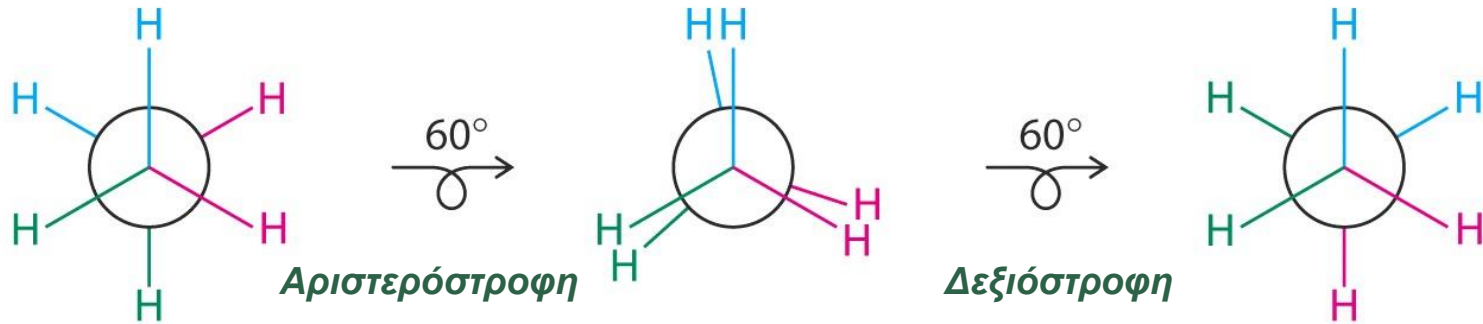
Εκλειπτική



sawhorse projection

Προβολή κατά Newman

Τα διαμορφωμερή αλληλομετατρέπονται ταχύτατα και η απομόνωση τους είναι δυνατή πολύ σπάνια. Η αναπαράσταση τους γίνεται εύκολα με **προβολές κατά Newman**.



Staggered

Διαβαθμισμένη

Eclipsed

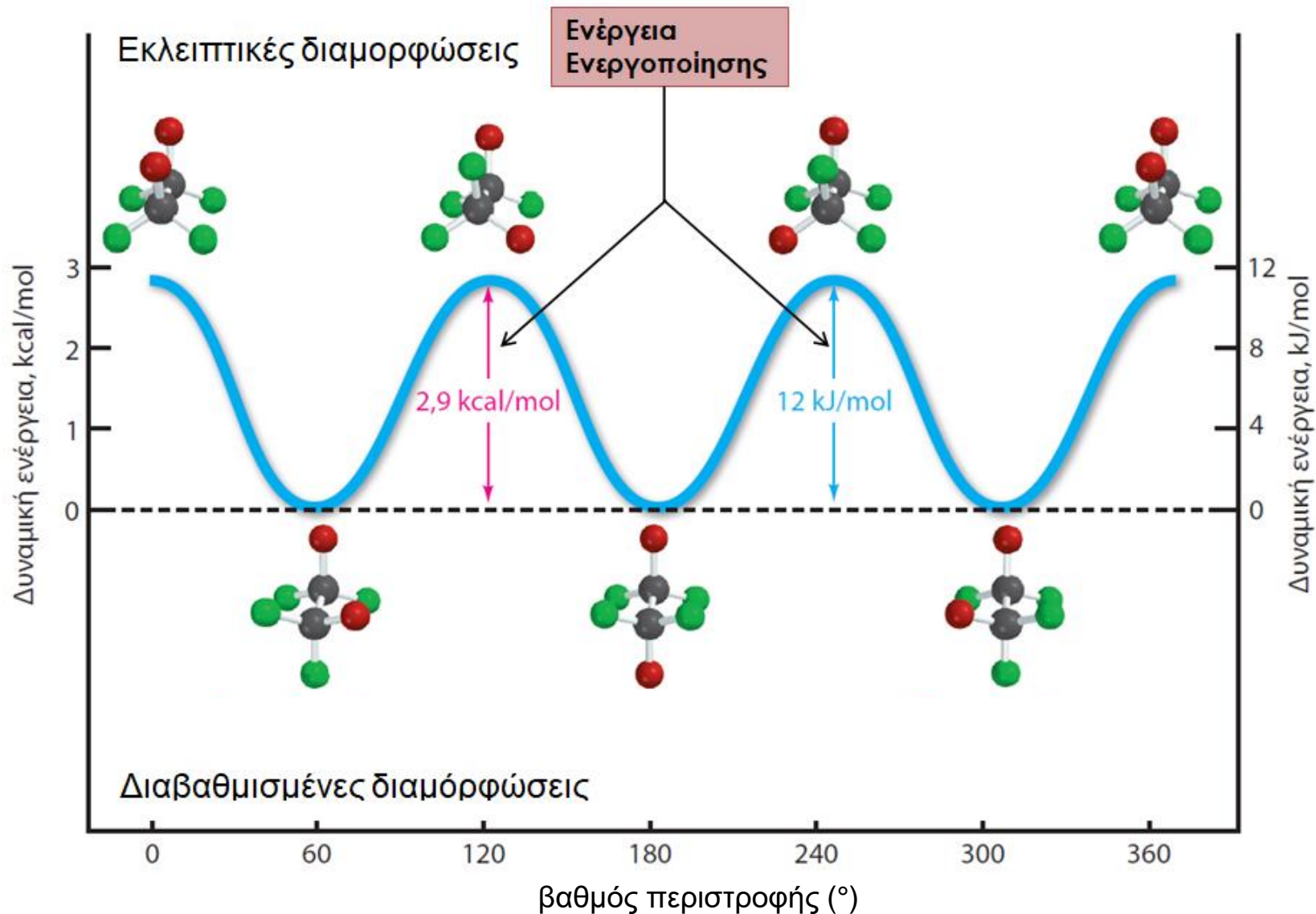
Εκλειπτική

Staggered

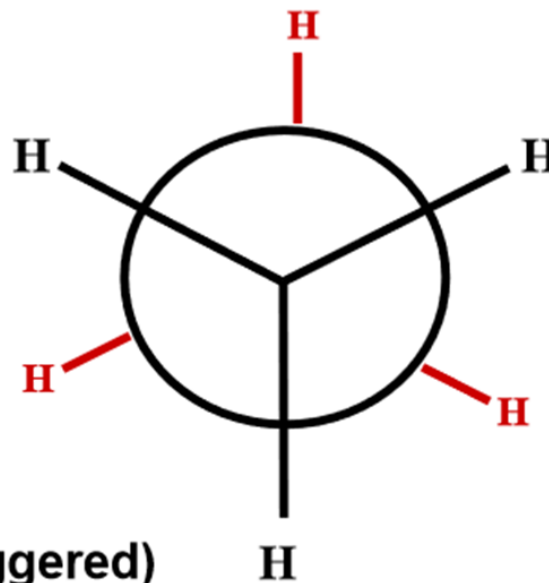
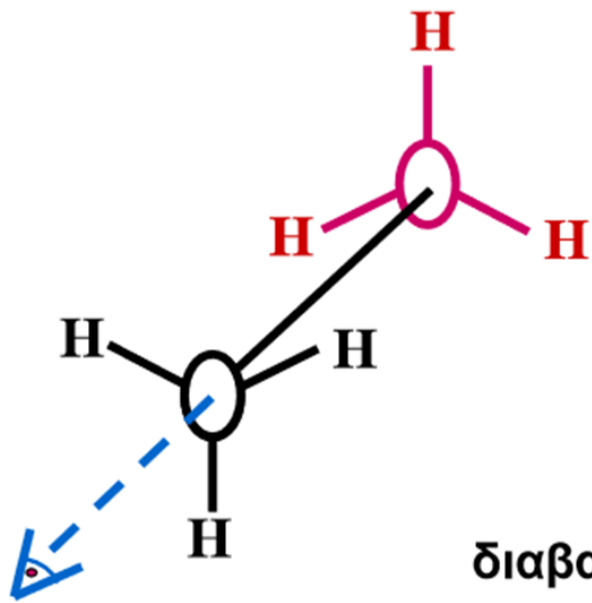
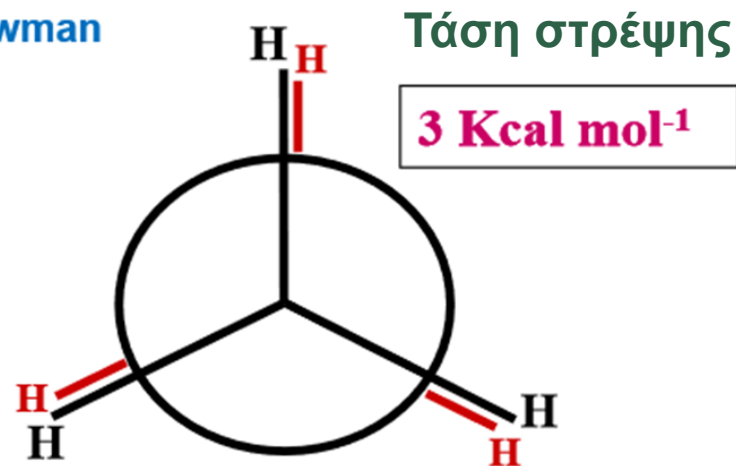
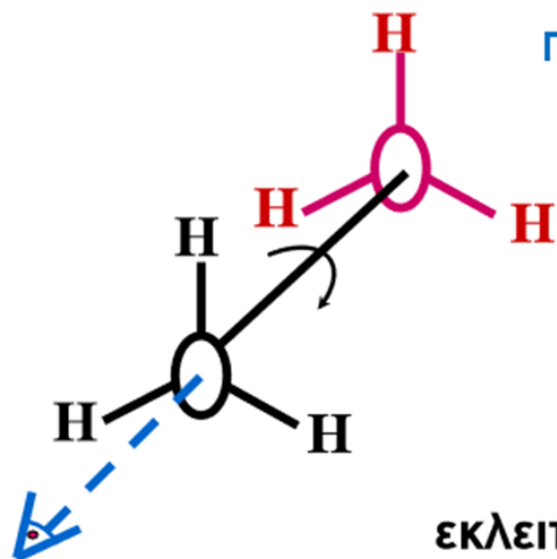
Διαβαθμισμένη

Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Ενεργειακό διάγραμμα διαμορφώσεων αιθανίου



Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας



Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Η σταθερότητα των διαμορφώσεων εξαρτάται από τις τάσεις που αναπτύσσονται.

Τάση: Θεωρείται κάθε αποσταθεροποιητική αλληλεπίδραση μεταξύ δεσμικών ή αδεσμικών ηλεκτρονίων ενός μορίου που αυξάνει τη δυναμική του ενέργεια.

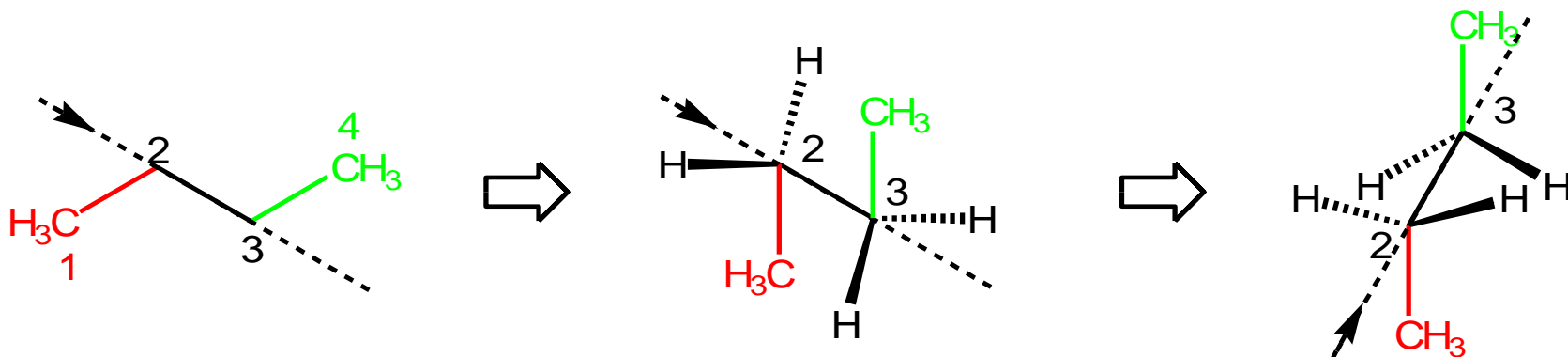
Είδη Τάσεων:

- **Στρέψης** Είναι η απωστική αλληλεπίδραση δύο σ δεσμών σε εκλειπτική διαμόρφωση (λόγω της απωστικής αλληλεπίδρασης των δεσμικών ηλεκτρονίων όταν το μόριο περιστρέφεται γύρω από έναν δεσμό, είναι η «αντίσταση σε αυτή την περιστροφή»).
- **Στεροχημική** Σχετίζεται με τις απωστικές αλληλεπιδράσεις που υφίστανται, όταν δύο ομάδες προσεγγίζονται σε μικρή απόσταση.
- **Γωνιακή** (Εμφανίζεται στα κυκλοαλκάνια) Σχετίζεται με την άμβλυνση ή μείωση της γωνίας C-C-C πέραν της ιδανικής τιμής των $109,5^\circ$ (sp^3).

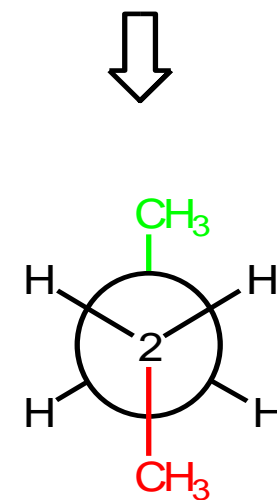
Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Ανάλυση διαμορφώσεων βουτανίου

Σχεδιασμός προβολής κατά Newtman του βουτανίου



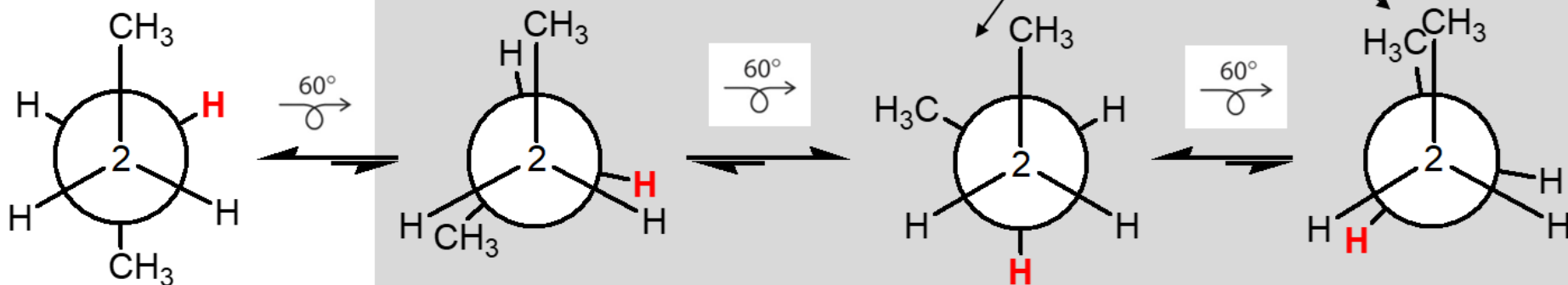
Θεωρούμε ότι τα δύο άτομα C (C2, C3) βρίσκονται στο κέντρο του κύκλου. Οι δεσμοί του εμπρόσθιου ατόμου C (C2) αρχίζουν από το κέντρο του κύκλου, ενώ οι δεσμοί του οπίσθιου ατόμου C (C3) εξέρχονται από τον κύκλο.



Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Ανάλυση διαμορφώσεων βουτανίου

Σταθερότερο
Διαμορφωμερές



Διαμόρφωση **ANTI**
(γωνία στρέψης 180°)

Διαβαθμισμένη

H σταθερότερη
διαμόρφωση

Δεν εμφανίζει τάση

Εκλειπτική
διαμόρφωση:

Τάση στρέψης μεταξύ
δύο αλληλεπιδράσεων
CH₃-H και μίας H-H

Διαμόρφωση
GAUCHE (συγκλινής)
(γωνία στρέψης 60°)

Διαβαθμισμένη

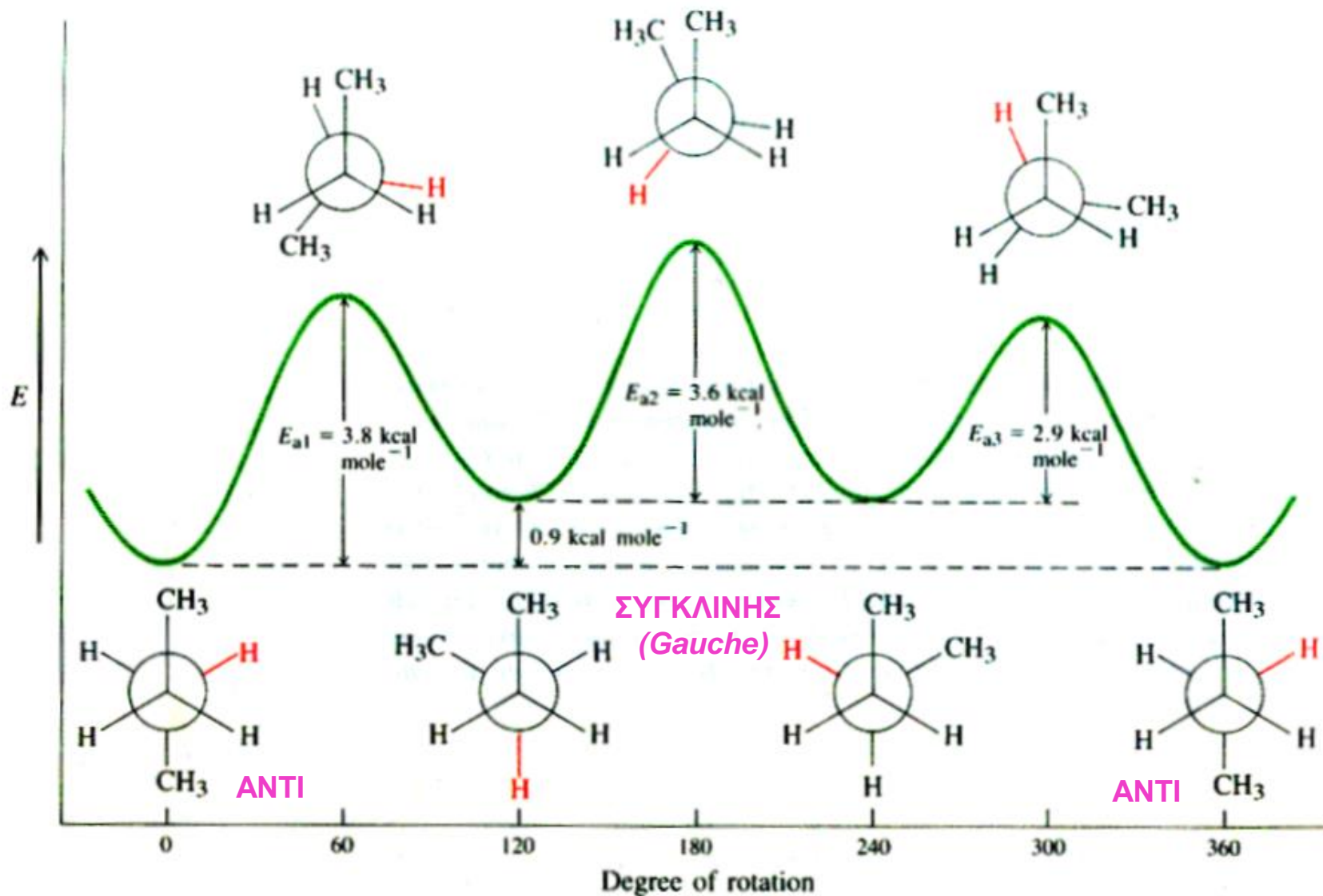
Στερεοχημική τάση
μεταξύ CH₃-CH₃

Εκλειπτική
διαμόρφωση:

Στερεοχημική τάση
μεταξύ εκλειπτικών
CH₃-CH₃ και τάση
στρέψης μεταξύ δύο
αλληλεπιδράσεων H-
H και μίας CH₃-CH₃

Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Ενεργειακό διάγραμμα διαμορφώσεων βουτανίου



Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Αποσαφήνιση ορολογίας

Τάση
στρέψης

**Torsional
strain**

Μόνο στην εκλειπτική διαμόρφωση

Στερεοχημική
τάση

Steric strain

Στην εκλειπτική διαμόρφωση

και

Στην διαβαθμισμένη διαμόρφωση
(όταν είναι στην *gauche* διαβαθμισμένη)

Διαβαθμισμένη
διαμόρφωση

αντι

Δεν εμφανίζει τάση

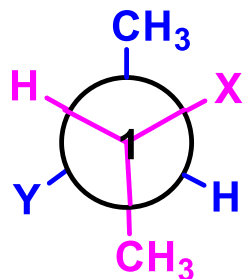
Gauche (συγκλινής)

Εμφανίζει
στερεοχημική τάση

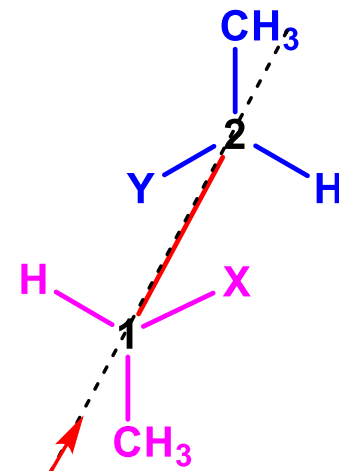
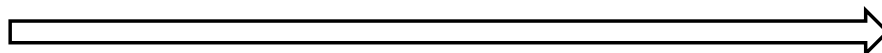
Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

Μετατροπή προβολής Newman σε στεreoχημική δομή και αντιστρόφως

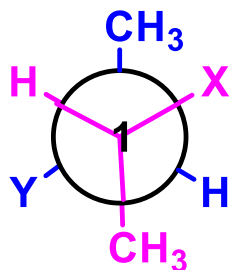
A) Για διαβαθμισμένη διαμόρφωση



Απομακρύνουμε τον C1 από τον C2

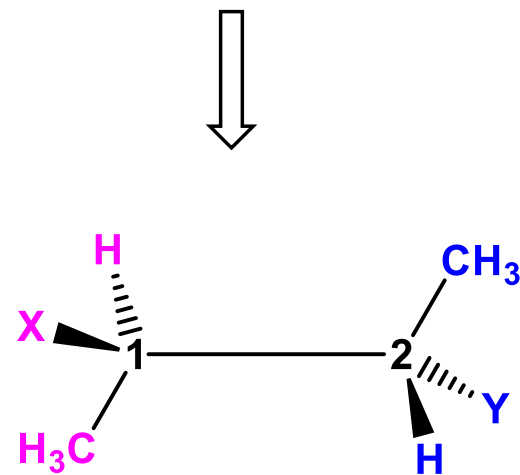


1. Περιστρέφουμε την προβολή Newman κατά 90° ώστε το $-X$ να βρεθεί προς τα έξω και το $-H$ προς το εσωτερικό του επιπέδου του χαρτιού



2. Συγχρόνως το $-Y$ τοποθετείτε προς τα εσωτερικό του επιπέδου και το $-H$ προς το εξωτερικό αυτού.

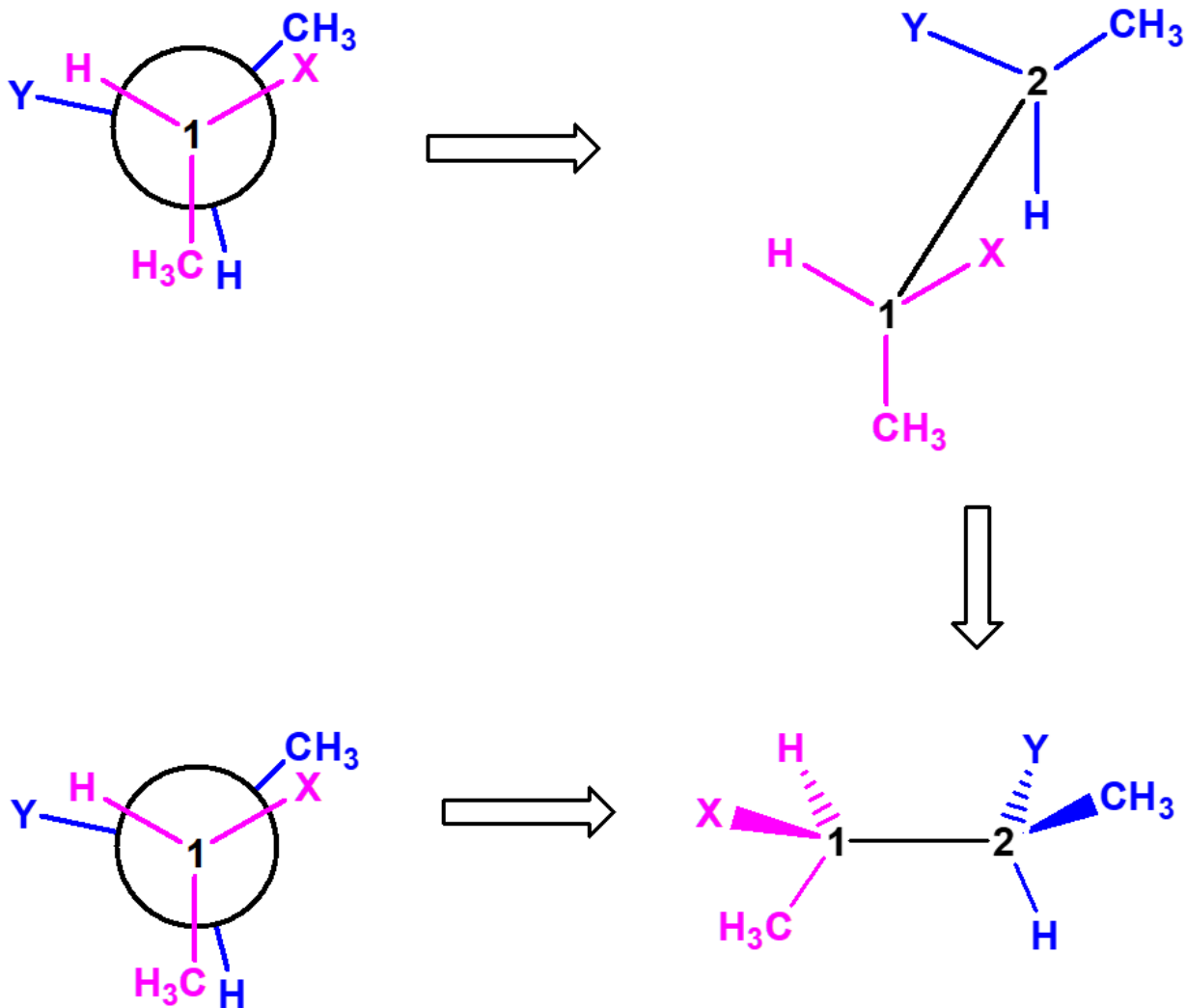
3. Απομακρύνουμε τον C1 από τον C2



Τάσεις. Διάγραμμα Δυναμικής Ενέργειας

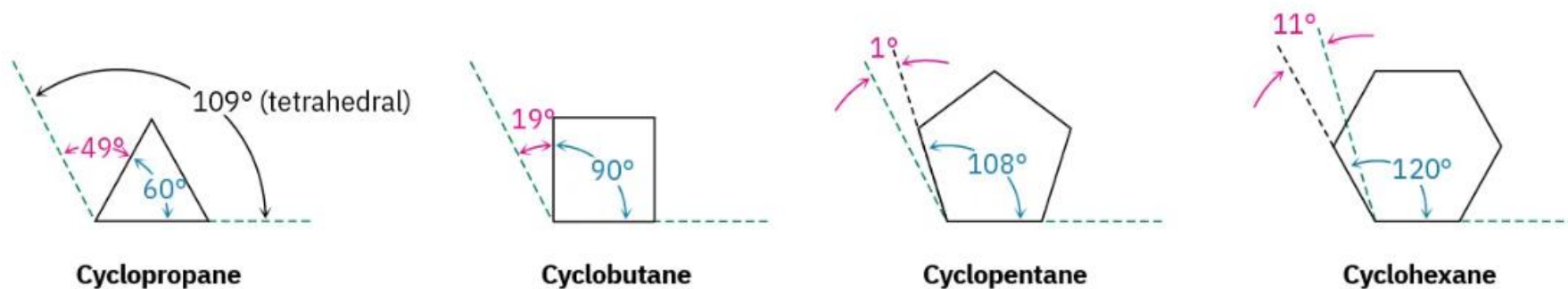
Μετατροπή προβολής Newton σε στεreoχημική δομή και αντιστρόφως

B) Για εκλειπτική διαμόρφωση



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Στα κυκλοαλκάνια, η περιστροφή γύρω από τους σ-δεσμούς C-C περιορίζεται από τον ίδιο τον κύκλο, επομένως ο αριθμός των πιθανών διαμορφώσεων μειώνεται σημαντικά σε σύγκριση με τα αλκάνια (μη κυκλικά).



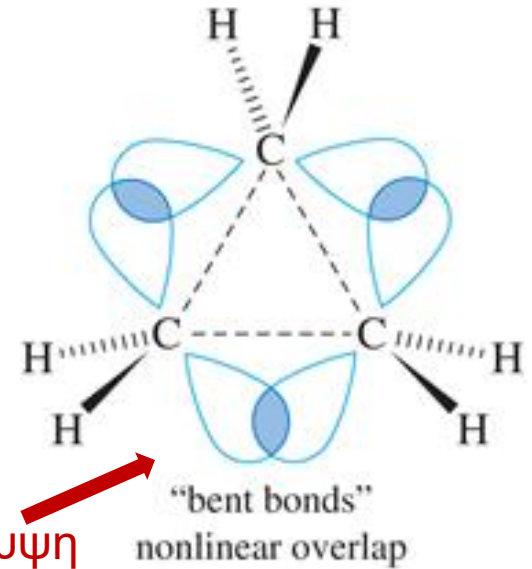
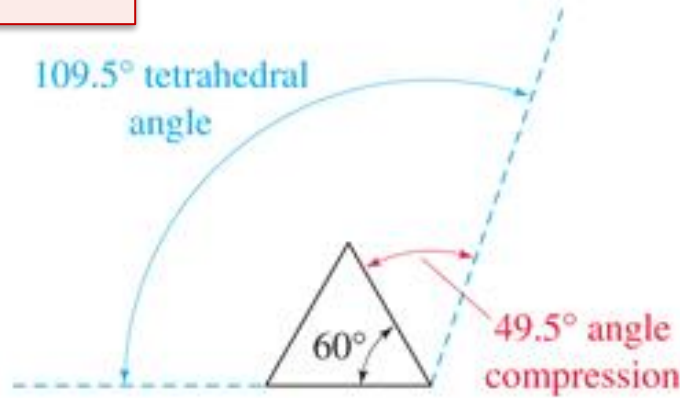
- Σχετίζεται με την άμβλυνση ή μείωση της γωνίας C-C-C πέραν της ιδανικής τιμής των 109,5° (sp³).

Τάση δακτυλίου = **Γωνιακή τάση** + Τάση στρέψης + Στερεοχημική τάση

Ring Strain = **Angle Strain** + Torsional strain + Steric strain

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

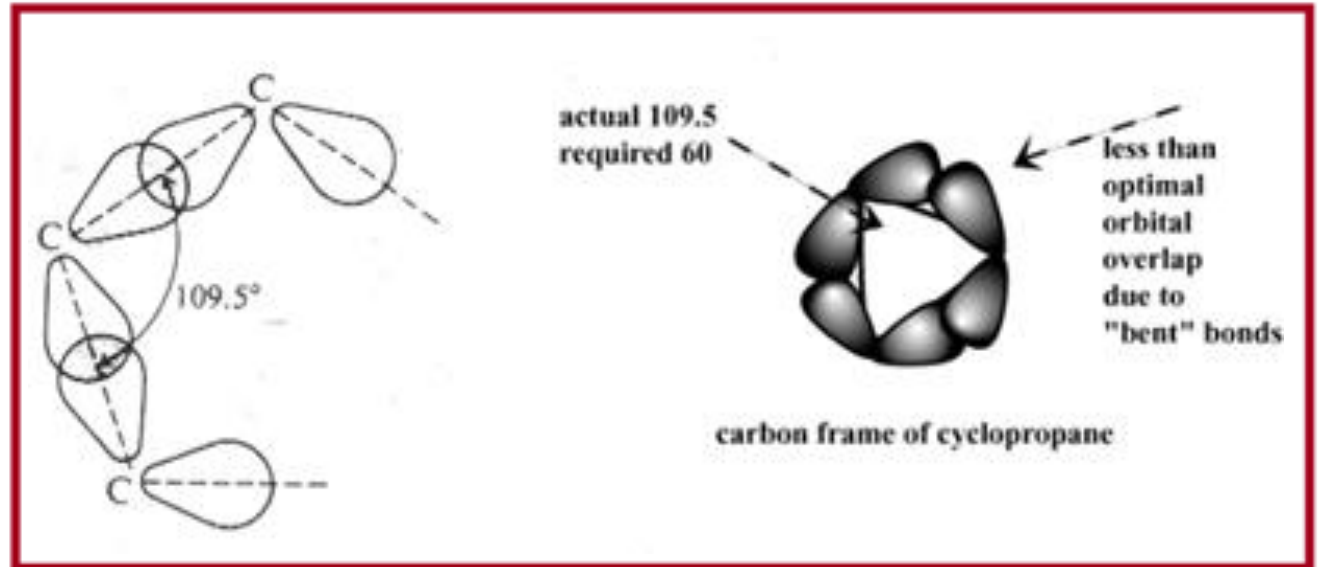
κυκλοπροπάνιο



Απόκλιση από τις 109,5°

αναποτελεσματική επικάλυψη
αδύναμος δεσμός

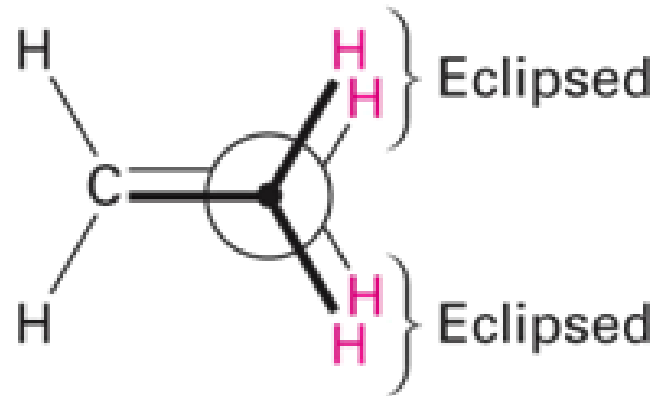
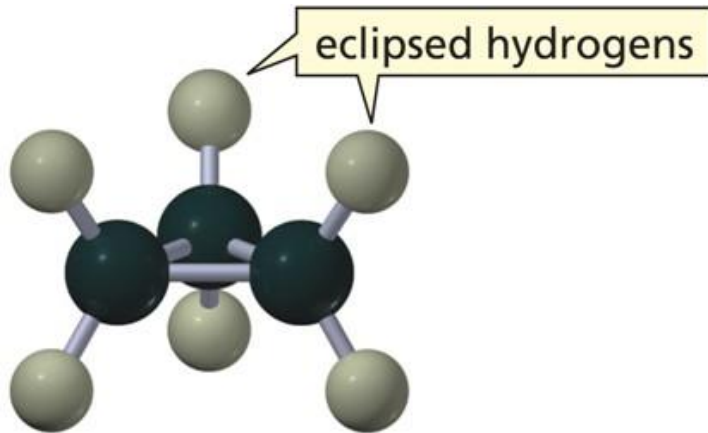
Γωνιακή Τάση



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

κυκλοπροπάνιο

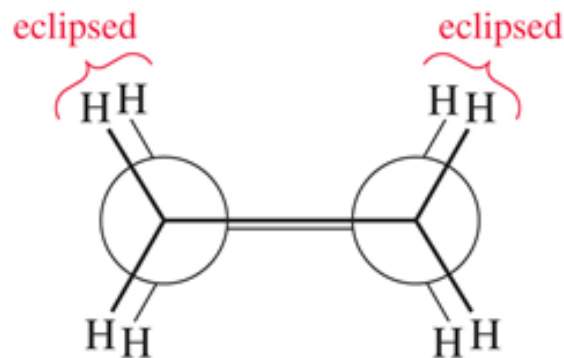
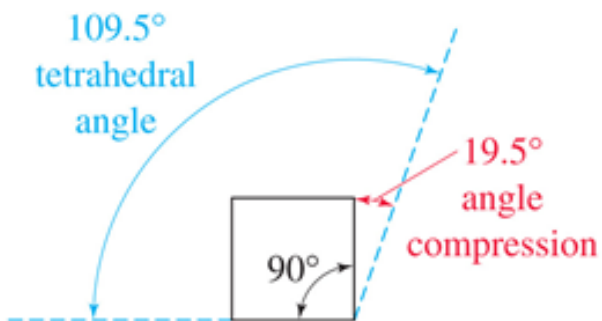
Όλοι οι δεσμοί C-C βρίσκονται σε εκλειπτική διαμόρφωση



Απόκλιση από τη διαβαθμισμένη διαμόρφωση → **Τάση στρέψης**

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

κυκλοβουτάνιο



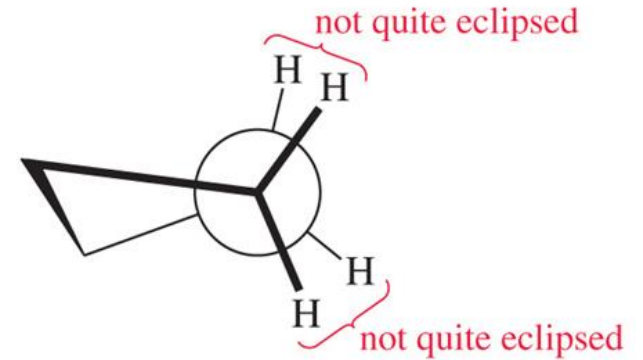
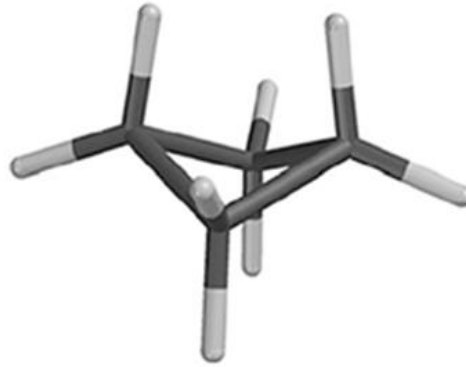
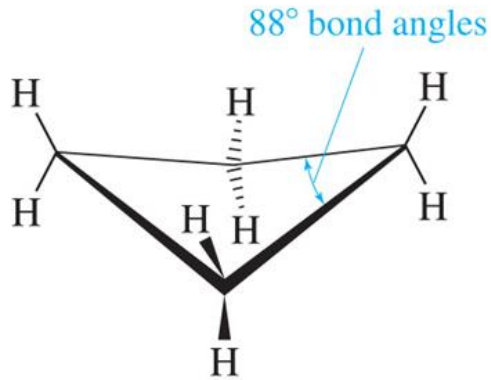
Τάση στρέψης

Η γωνία δεσμού στο επίπεδο είναι 90°, δηλαδή έχει απόκλιση κατά 19,5° από τις 109,5°.

Γωνιακή Τάση

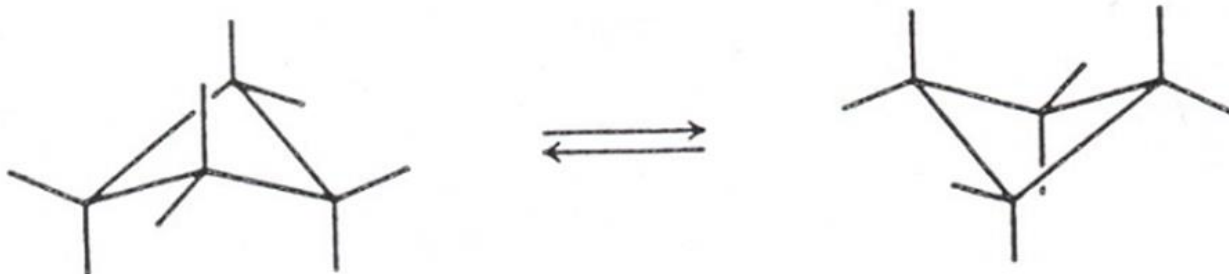
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

κυκλοβουτάνιο



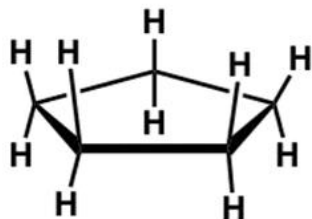
Newman projection of one bond

Ελαφριά αύξηση της γωνιακής τάσης,
ωστόσο ελαττώνεται κατά πολύ η τάση στρέψης



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟ



"Flat" cyclopentane

Interior angle 108°

(no angle strain)

All C-C bonds eclipsed
(torsional strain!!)

~10 kcal/mol of torsional strain!

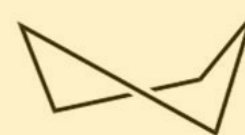


Επίπεδη



Φάκελος

"Envelope" cyclopentane



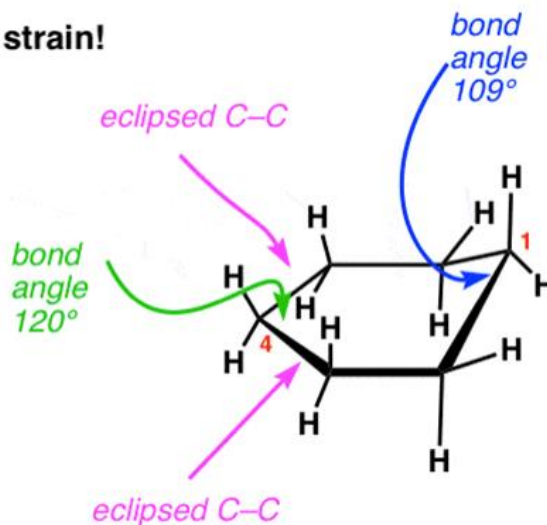
Συνεστραμμένος
Φάκελος

"Twist" cyclopentane

both of these conformations have significantly less torsional strain than the "flat" conformation

not perfectly staggered C-C bonds

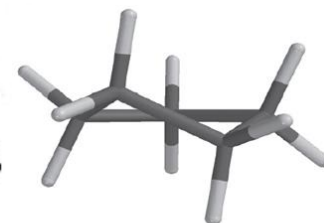
About 6 kcal/mol of torsional strain



"Half chair"

Ring strain 10.8 kcal/mol

- some angle strain (120°)
- torsional strain (two C-C bonds fully eclipsed, two more partially eclipsed)

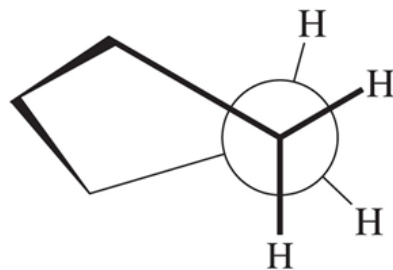
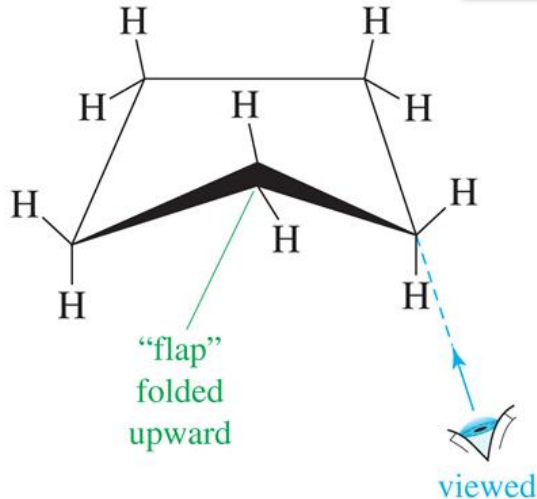


Ημιανάκλιτρο

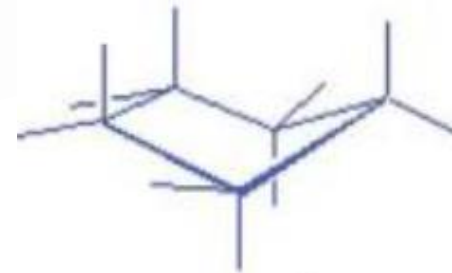
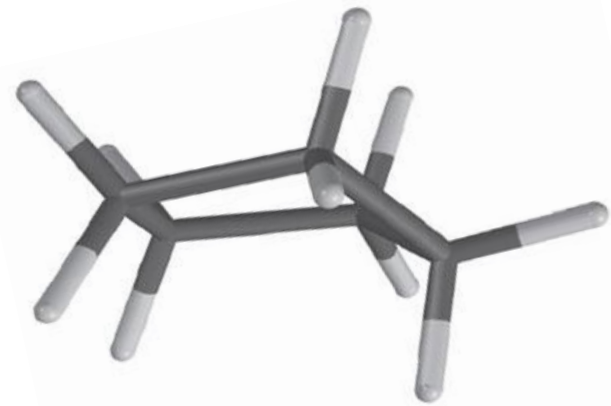
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΠΕΝΤΑΝΙΟ

Δομή φακέλου



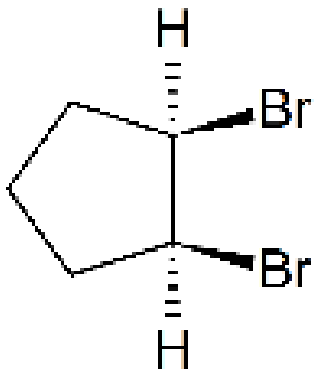
Newman projection showing relief of eclipsing of bonds



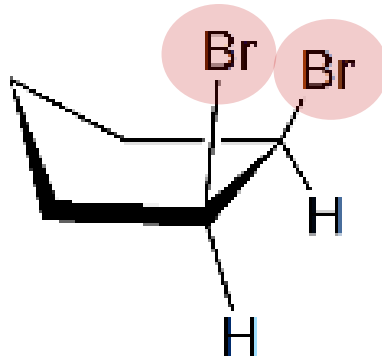
Ελαττώνεται η τάση στρέψης

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

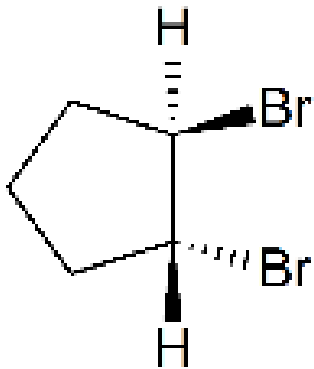
Παράδειγμα 3.1: Να σχεδιαστεί η δομή φακέλου των *cis*-1,2-διβρωμοκυκλοπεντανίου και *trans*-1,2-διβρωμοπεντανίου.



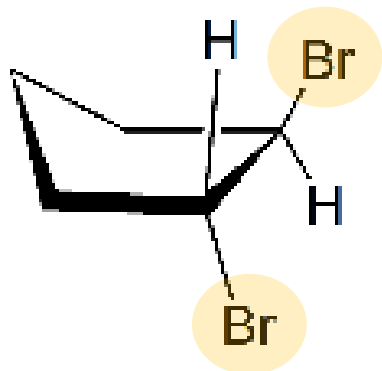
=



cis-1,2-dibromocyclopentane



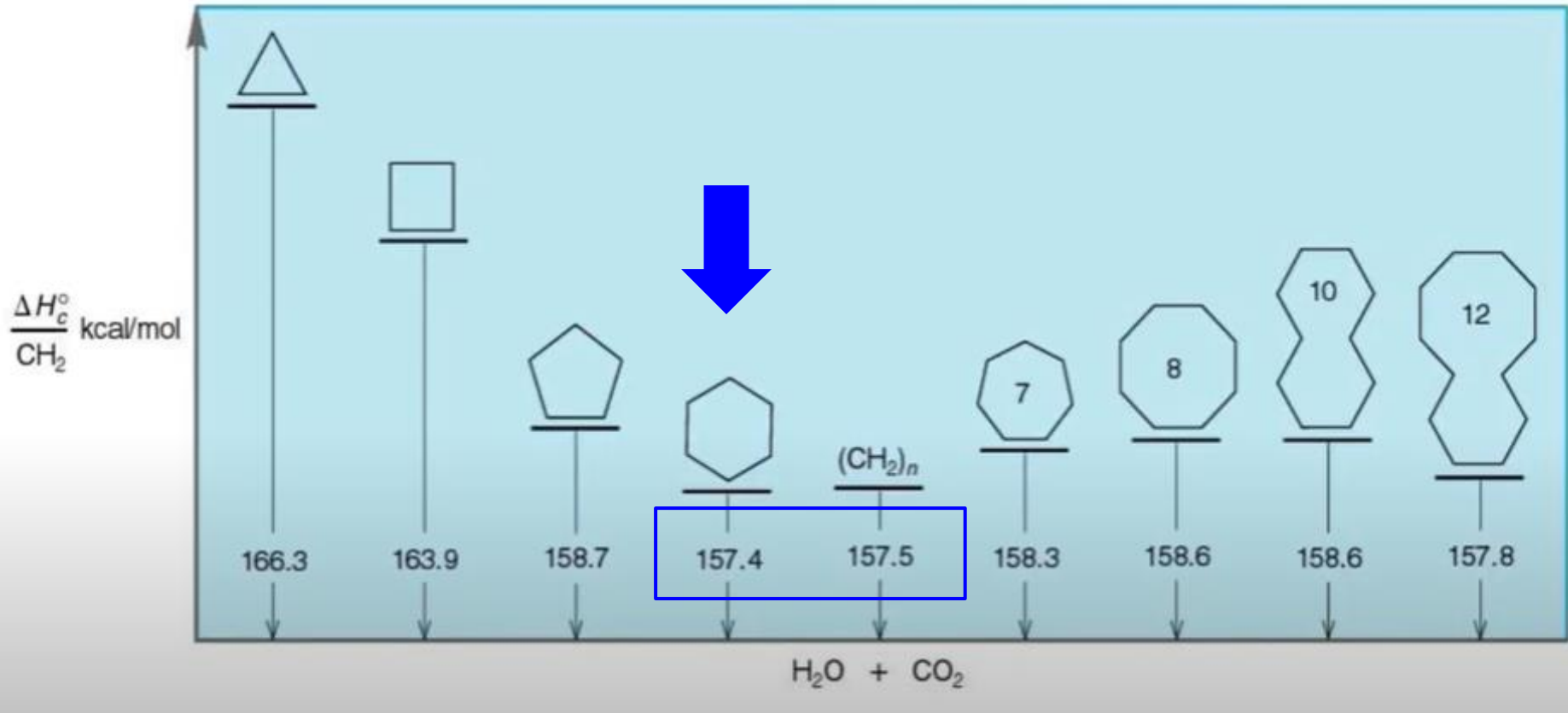
=



trans-1,2-dibromocyclopentane

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

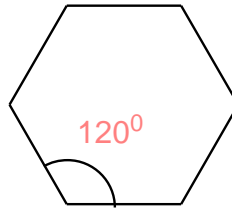
Κυκλοεξάνιο



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

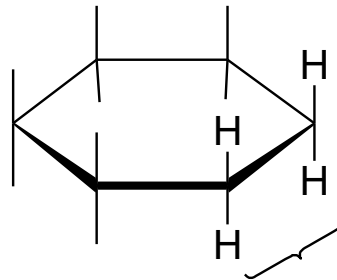
Κυκλοεξάνιο

Γωνιακή τάση:



Λόγω απόκλισης της γωνίας C-C-C από την ιδανική τιμή των $109,5^\circ$.

Τάση στρέψης:



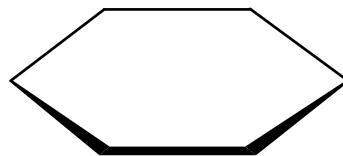
Δηλαδή υπάρχει εκλειπτική αλληλεπίδραση των παράλληλων δεσμών H-H

Εκλειπτικοί
δεσμοί

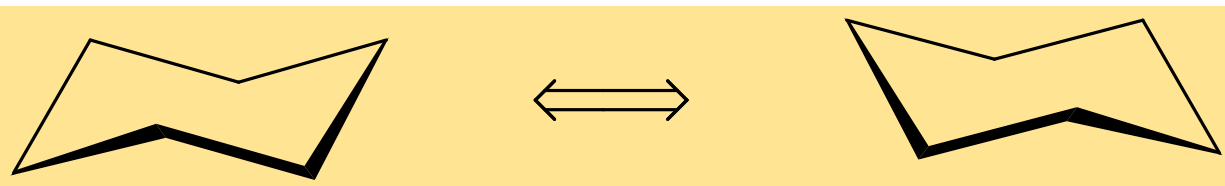
Επίπεδο κυκλοεξάνιο - Μόριο υψηλής δυναμικής ενέργειας

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ



“Chair Conformation”



Ισοδύναμες διαμορφώσεις ανακλίντρου



Το κυκλοεξάνιο υιοθετεί μια πτυχωμένη διαμόρφωση στην οποία, όλες οι γωνίες C-C-C είναι $109,5^\circ$ ($C\ sp^3$) και όλοι οι γειτονικοί δεσμοί C-H είναι διαβαθμισμένοι. Σε αυτό οφείλεται και η μεγάλη σταθερότητα του κυκλοεξανικού ανακλίντρου.

Τάση δακτυλίου (γωνιακή τάση + τάση στρέψης) = $0.0\ \text{Kcal mol}^{-1}$

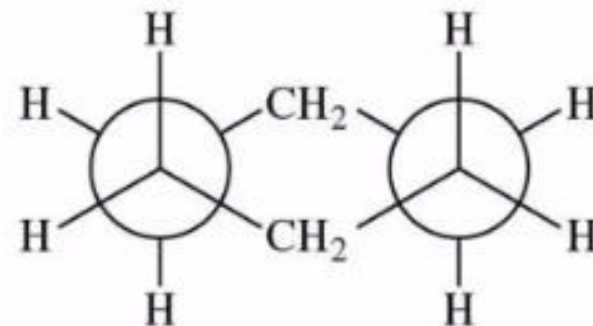
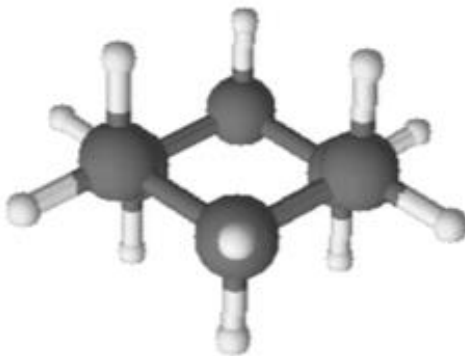
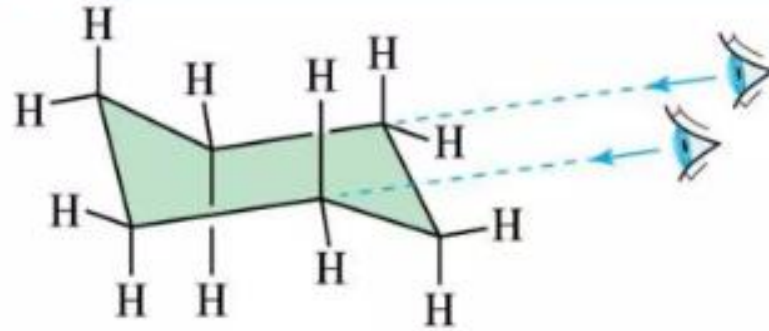
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟ

Η χαμηλότερης ενέργειας διαμόρφωση του κυκλοεξανίου



Ανάκλιντρο

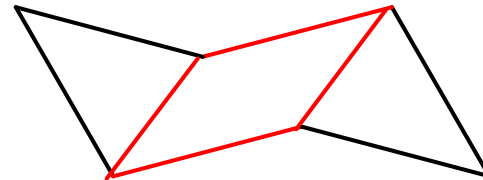
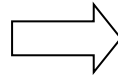
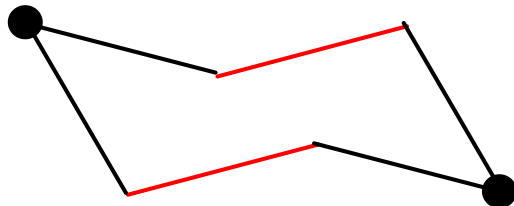
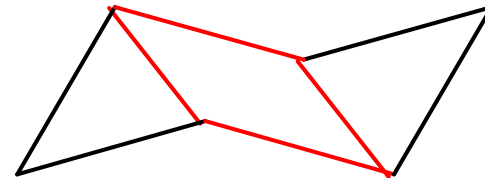
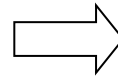
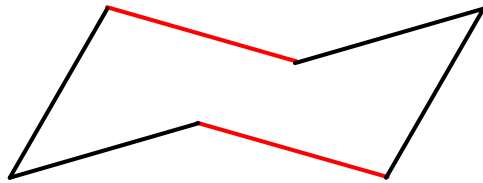


Τάση δακτυλίου (γωνιακή τάση + τάση στρέψης) = 0.0 Kcal mol⁻¹

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

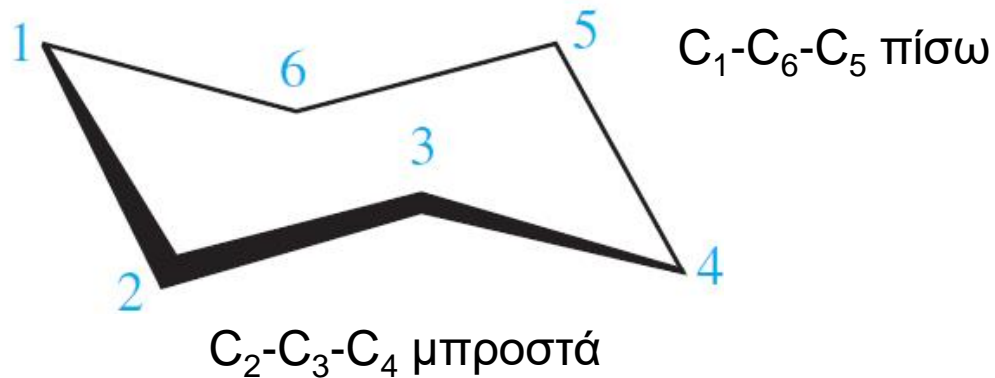
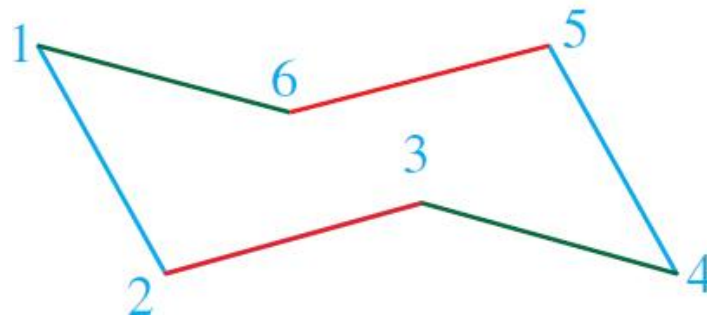
Σωστή σχεδίαση ανακλίντρου



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

κυκλοεξάνιο

Σωστή σχεδίαση ανακλίντρου



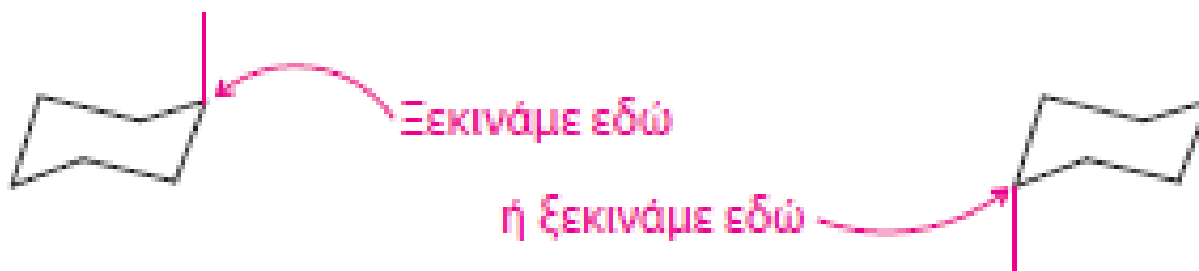
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

κυκλοεξάνιο

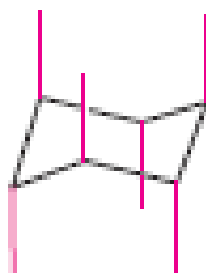
(1) Πρώτα σχεδιάζουμε τη διαμόρφωση ανακλίντρου του κυκλοεξαγίου.



(2) Έπειτα σχεδιάζουμε τους αξονικούς δεσμούς, εναλλάσσοντας την κατεύθυνση στα γειτονικά άτομα άνθρακα. Ξεκινάμε τοποθετώντας είτε έναν δεσμό προς τα επάνω σε άνθρακα που βρίσκεται στις πάνω κορυφές του ανακλίντρου, είτε έναν δεσμό προς τα κάτω σε άνθρακα που βρίσκεται στις κάτω κορυφές του ανακλίντρου.



Τοποθετούμε εναλλάξ έτσι ώστε

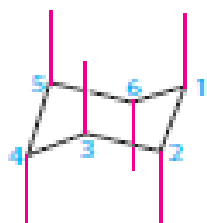


όλοι οι αξονικοί δεσμοί να είναι παράλληλοι μεταξύ τους

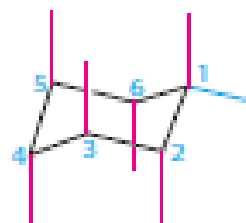
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Κυκλοεξάνιο

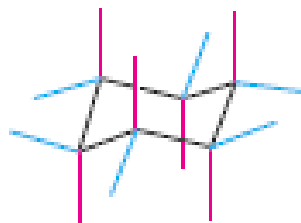
- (3) Τοποθετούμε τους ισημερινούς δεσμούς ώστε κάθε άνθρακας να αποκτά τετραεδρική διάταξη. Ο ισημερινός δεσμός σε κάθε άνθρακα πρέπει να είναι παράλληλος με τον δεσμό C—C των επόμενων δύο γειτονικών του ανθράκων.



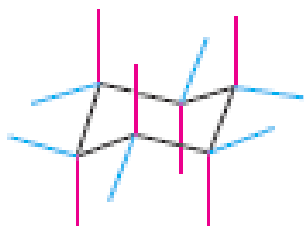
Τοποθετούμε τον ισημερινό δεσμό στον C-1, έτσι ώστε να είναι παράλληλος με τους δεσμούς C2-C3 και C5-C6.



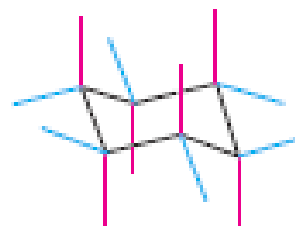
Ακολουθώντας αυτό το σύστημα σχεδιάζουμε όλους τους ισημερινούς δεσμούς.



- (4) Εξασκηθείτε στον σχεδιασμό ενός ανακλίντρου με προσανατολισμό και προς τις δύο κατευθύνσεις.



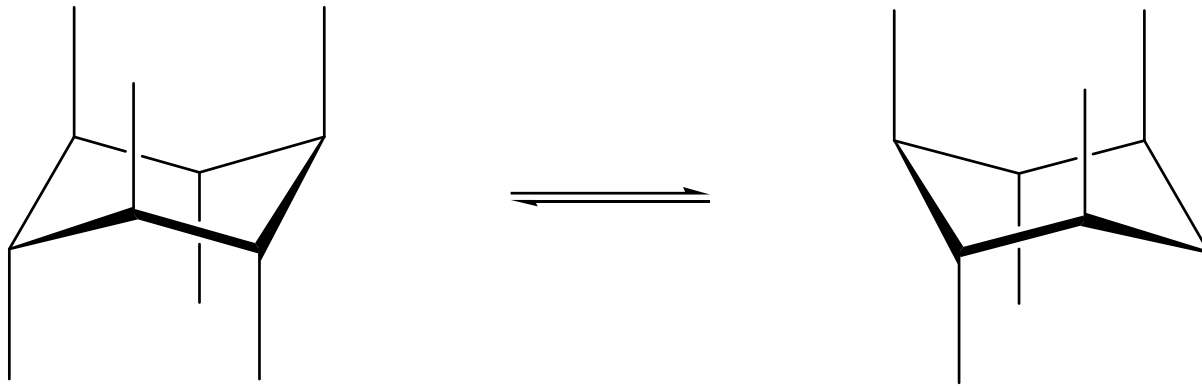
και



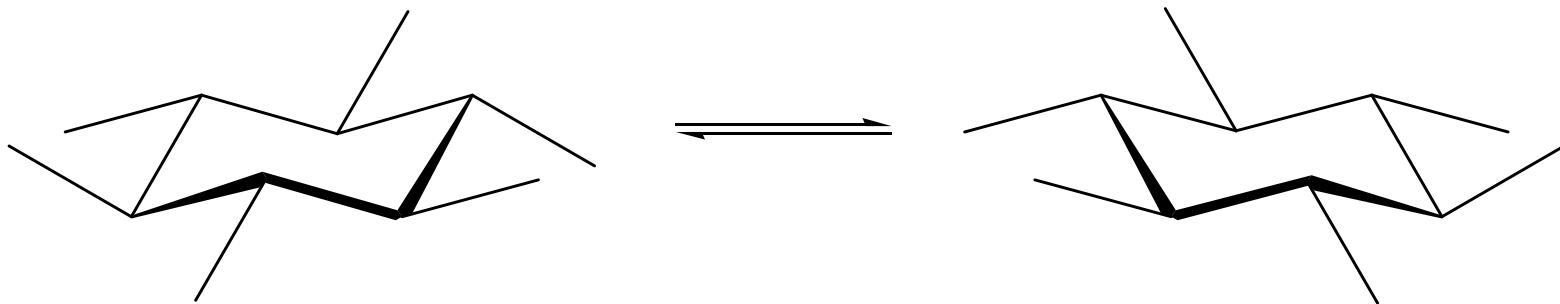
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

Αξονικοί δεσμοί



Ισημερινοί δεσμοί

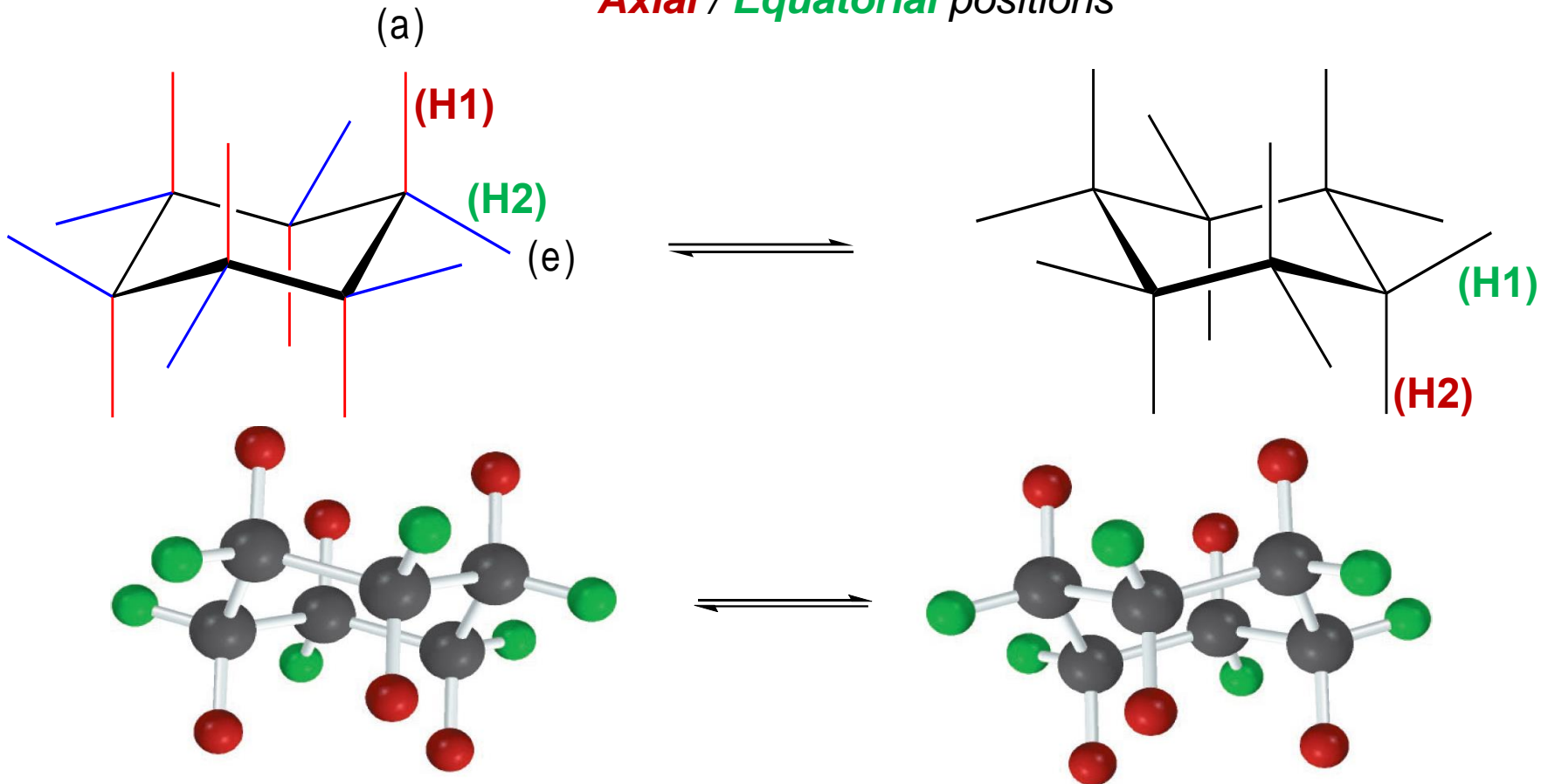


Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

Αναστροφή δακτυλίου

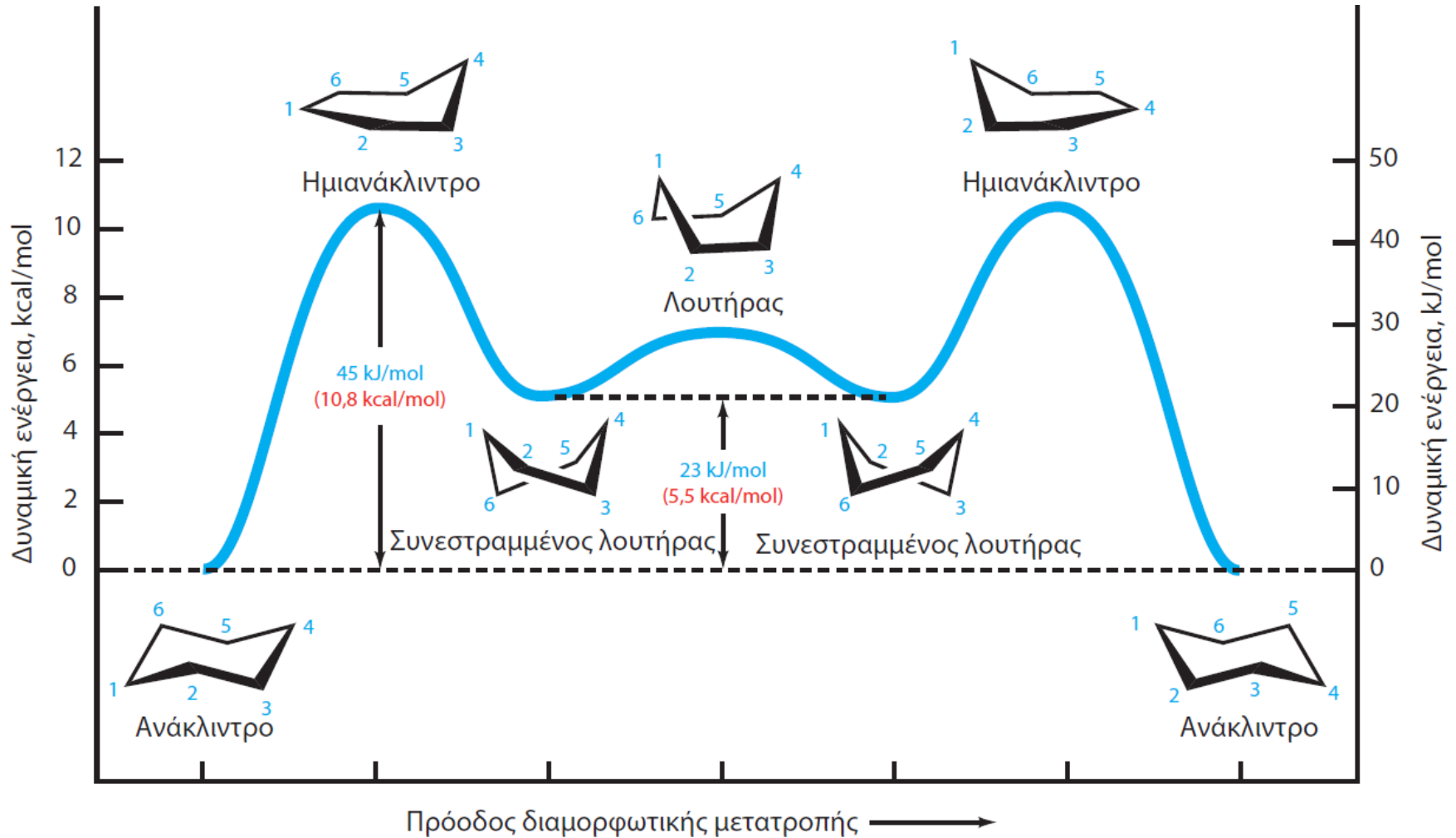
Axial / Equatorial positions



Το ανάκλιντρο αλλάζει πολύ γρήγορα διαμόρφωση και μετατρέπεται σε μία άλλη διαμόρφωση ανακλίντρου.

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

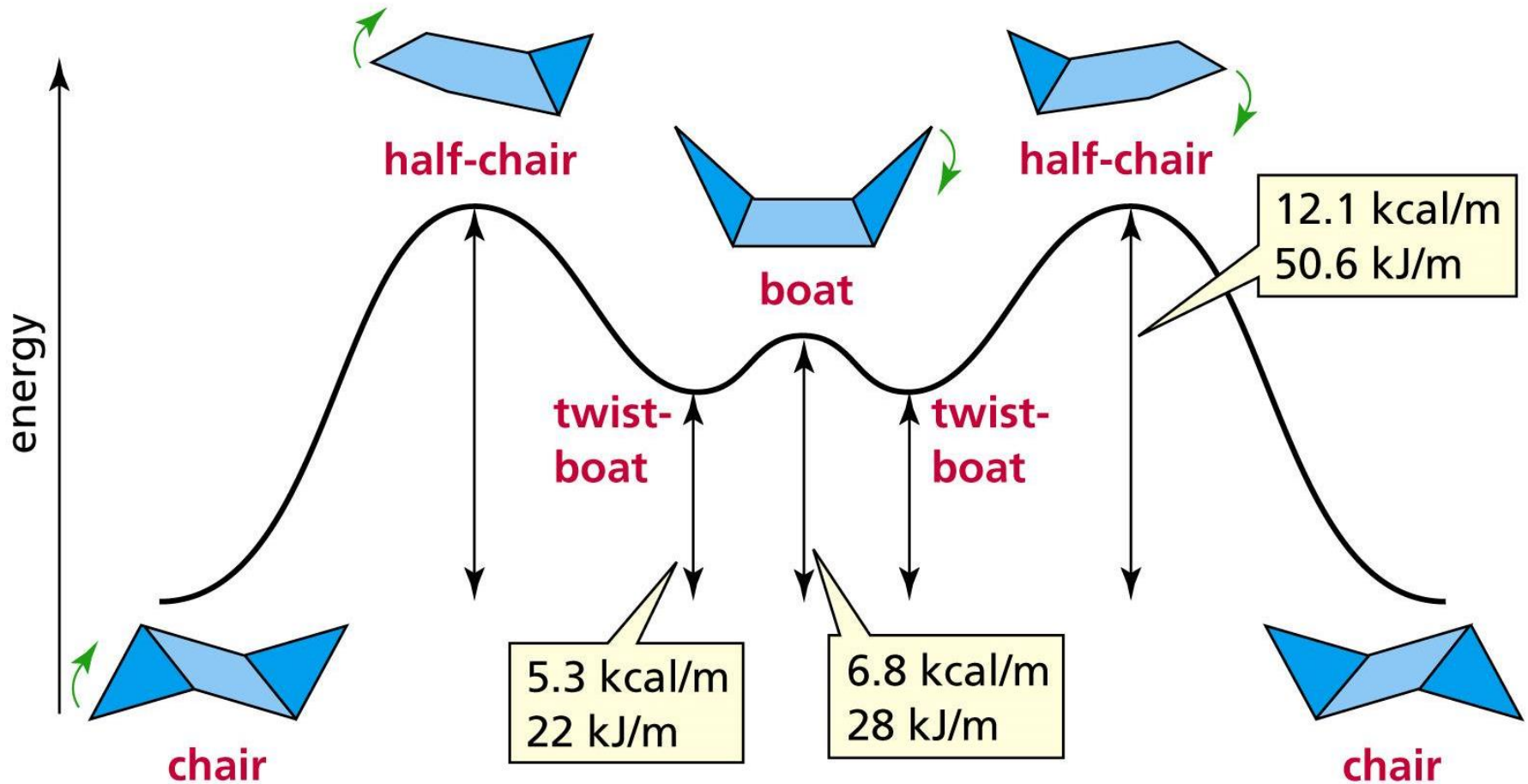
ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟ



Σε θερμοκρασία δωματίου η εναλλαγή μεταξύ των διαμορφώσεων του κυκλοεξανίου γίνεται πολύ γρήγορα.

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

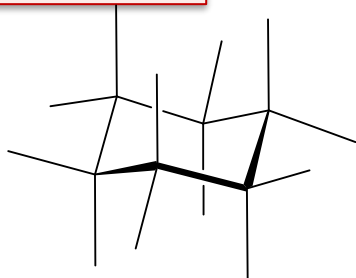


Σε θερμοκρασία δωματίου η εναλλαγή μεταξύ των διαμορφώσεων του κυκλοεξανίου γίνεται πολύ γρήγορα.

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

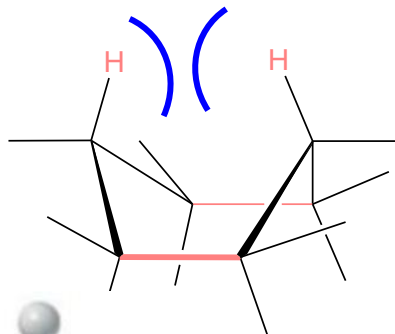
ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

Ανάκλιντρο (Chair)



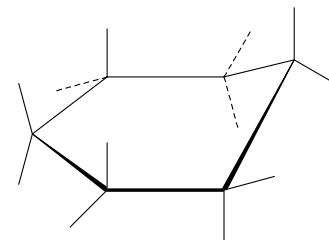
Καθόλου γωνιακή τάση
Καθόλου τάση στρέψης
Μικρή στερεοχημική τάση
E = 0 kcal/mol

Λουτήρας (Boat)



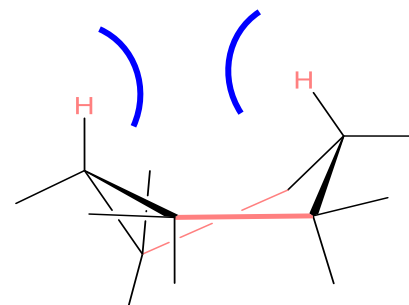
Μικρή γωνιακή τάση
Τάση στρέψης
Στερεοχημική τάση μεταξύ H-H
E = 6,8 kcal/mol

Ημιανάκλιντρο (Half chair)

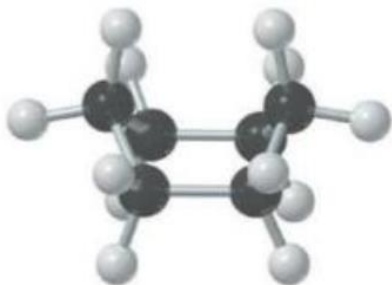


Μικρή γωνιακή τάση
Υψηλή τάση στρέψης
Μικρή στερεοχημική τάση
E = 12,1 kcal/mol

Συνεστραμμένος λουτήρας (Twist boat)



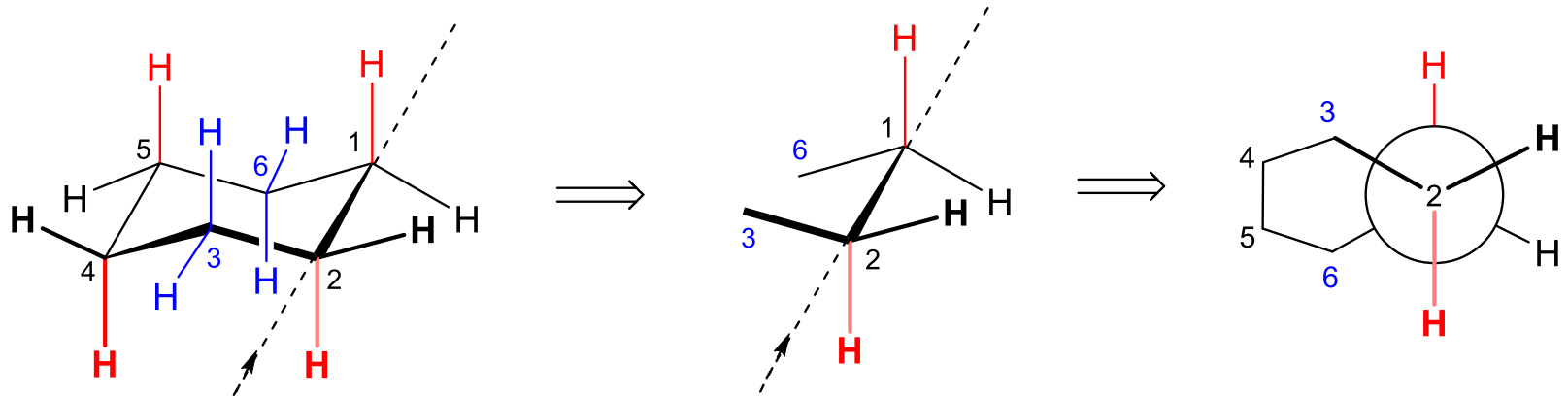
Μικρή γωνιακή τάση
Μικρή τάση στρέψης
Μικρή στερεοχημική τάση μεταξύ H-H
E = 5,3 kcal/mol



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Κυκλοεξάνιο

Προβολή Newman μη υποκατεστημένου κυκλοεξανίου



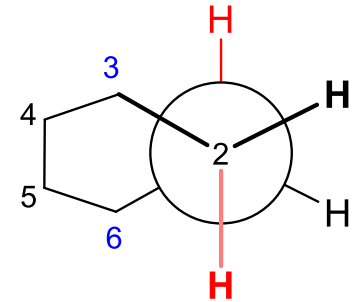
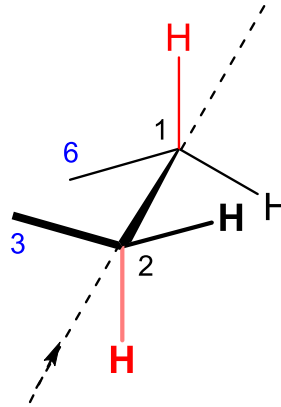
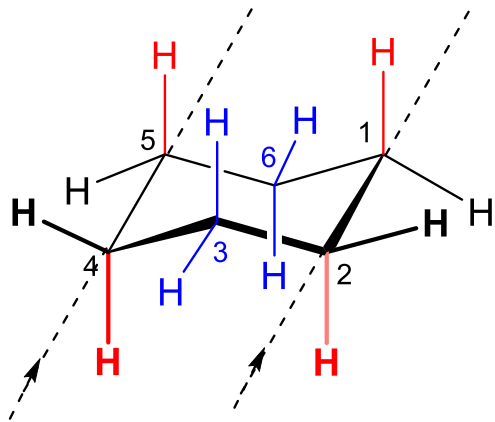
Διαβαθμισμένοι
δεσμοί C-H

Όποιον δεσμό C-C και να προβάλλουμε σε ένα μη υποκατεστημένο κυκλοεξάνιο θα έχουμε **διαβαθμισμένη διαμόρφωση**.

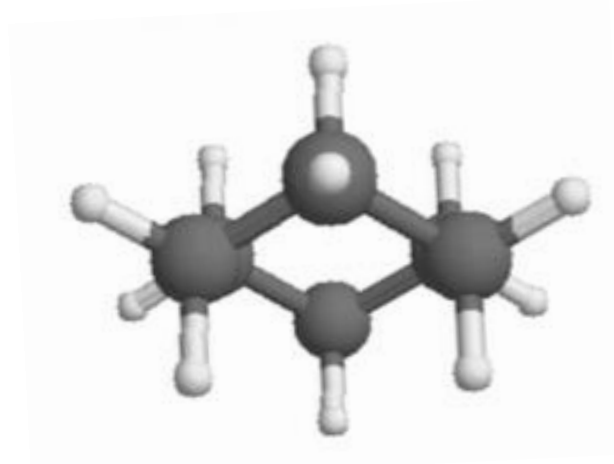
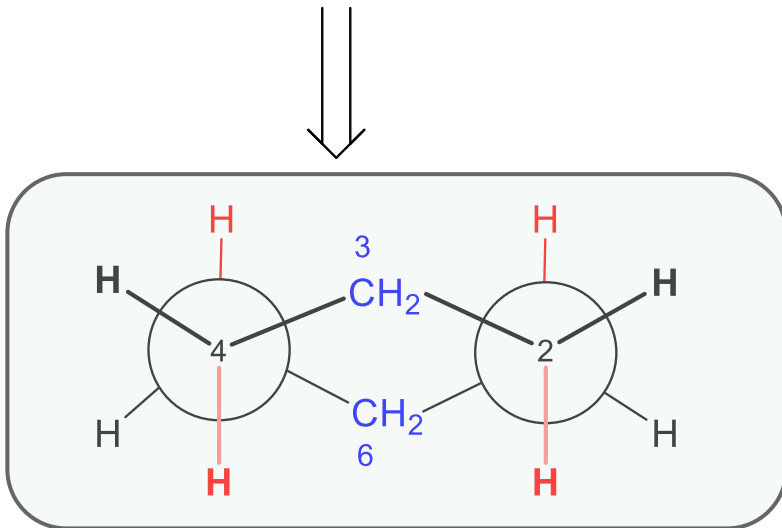
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Κυκλοεξάνιο

Προβολή Newman μη υποκατεστημένου κυκλοεξανίου



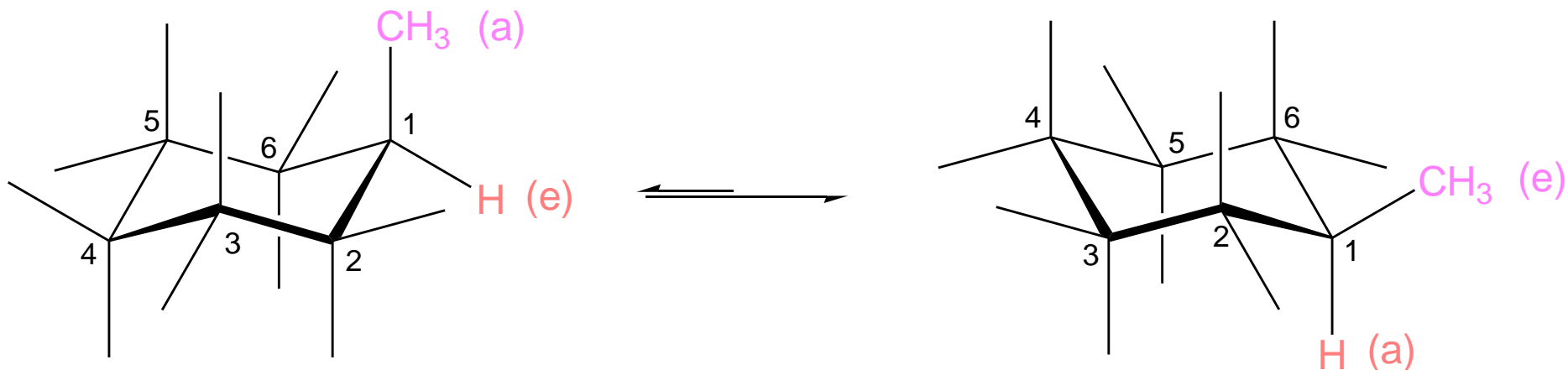
Διαβαθμισμένοι
δεσμοί C-H



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΞΑΝΙΟ

Διαμορφώσεις μονοϋποκατεστημένων κυκλοεξανίων



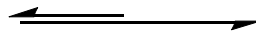
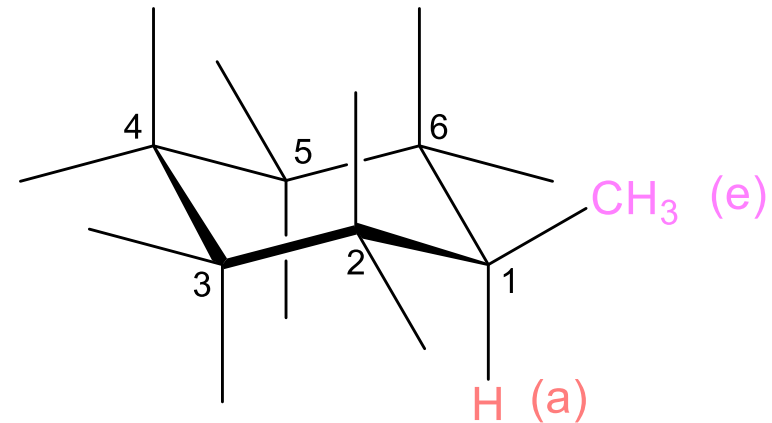
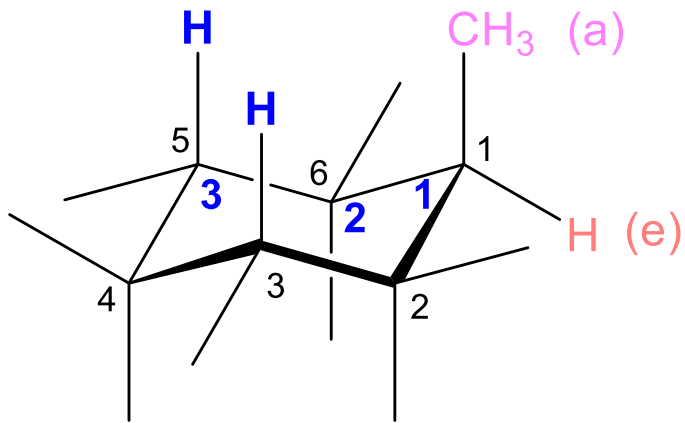
1.7 kcal/mol
πιο σταθερό ανάκλιτρο

Για τα μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια, η σταθερότερη διαμόρφωση είναι εκείνη στην οποία ο υποκαταστάτης βρίσκεται σε ισημερινή θέση.

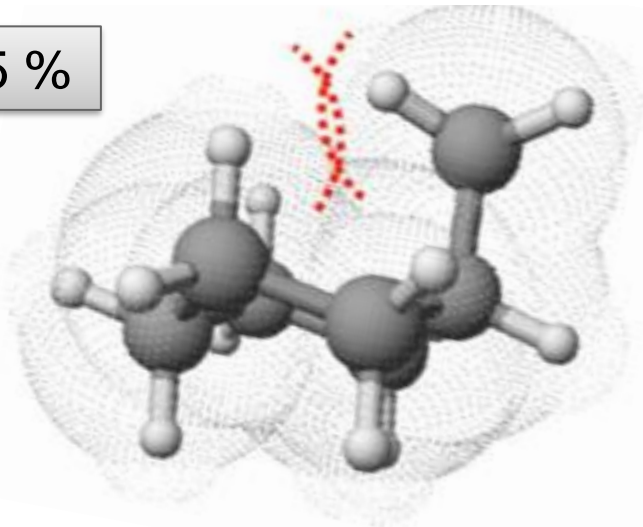
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΞΑΝΙΟ

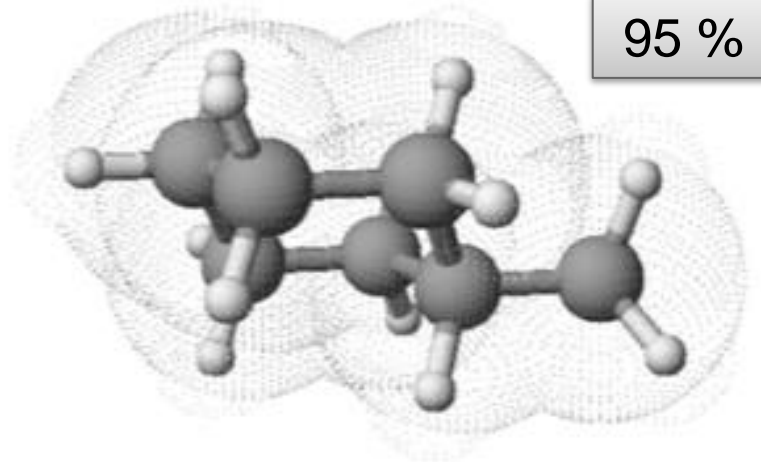
Διαμορφώσεις
μονοϋποκατεστημένων κυκλοεξανίων



5 %



95 %

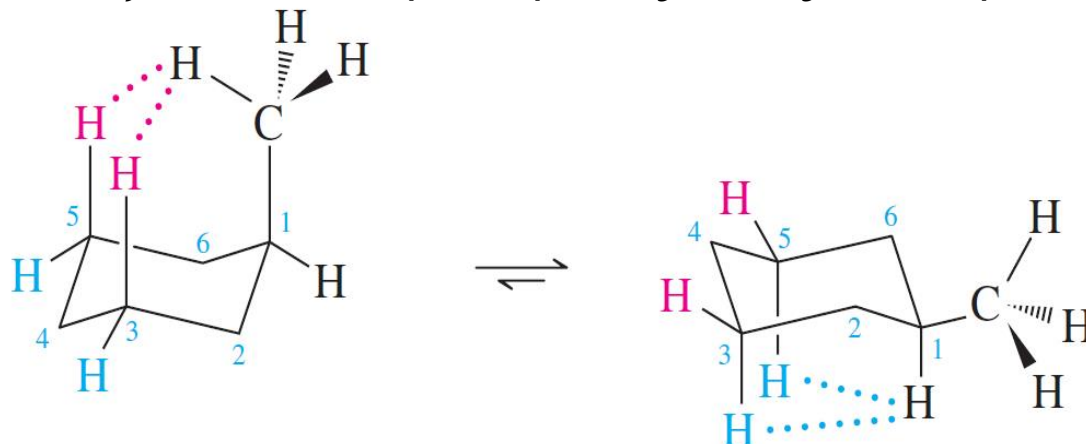


Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΞΑΝΙΟ

Η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στα αξονικά και ισημερινά διαμορφωμερή οφείλεται στη **στεreoχημική τάση**, η οποία προκαλείται από τις απωστικές **1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις** ανάμεσα στο αξονικό μεθύλιο του C1 και τα αξονικά υδρογόνα των ανθράκων C3 και C5. Στο ισημερινό μεθυλοκυκλοεξάνιο οι αλληλεπιδράσεις αυτές δεν υφίστανται, οπότε είναι και σταθερότερο.

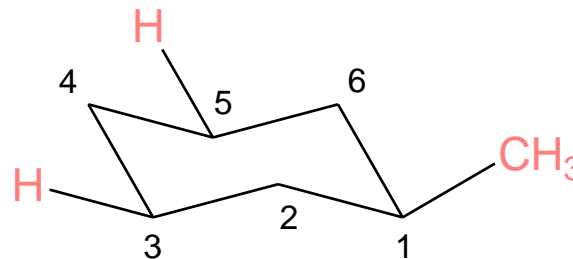
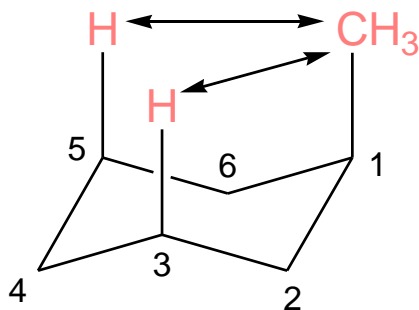
1,3-διαξονικές
αλληλεπιδράσεις



Σtereoχημική τάση ανάμεσα στην αξονική μεθυλομάδα και στα αξονικά υδρογόνα των C-3 και C-5.

Αμελητέα stereoχημική τάση ανάμεσα στο υδρογόνο του C-1 και στα αξονικά υδρογόνα των C-3 και C-5.

5 %



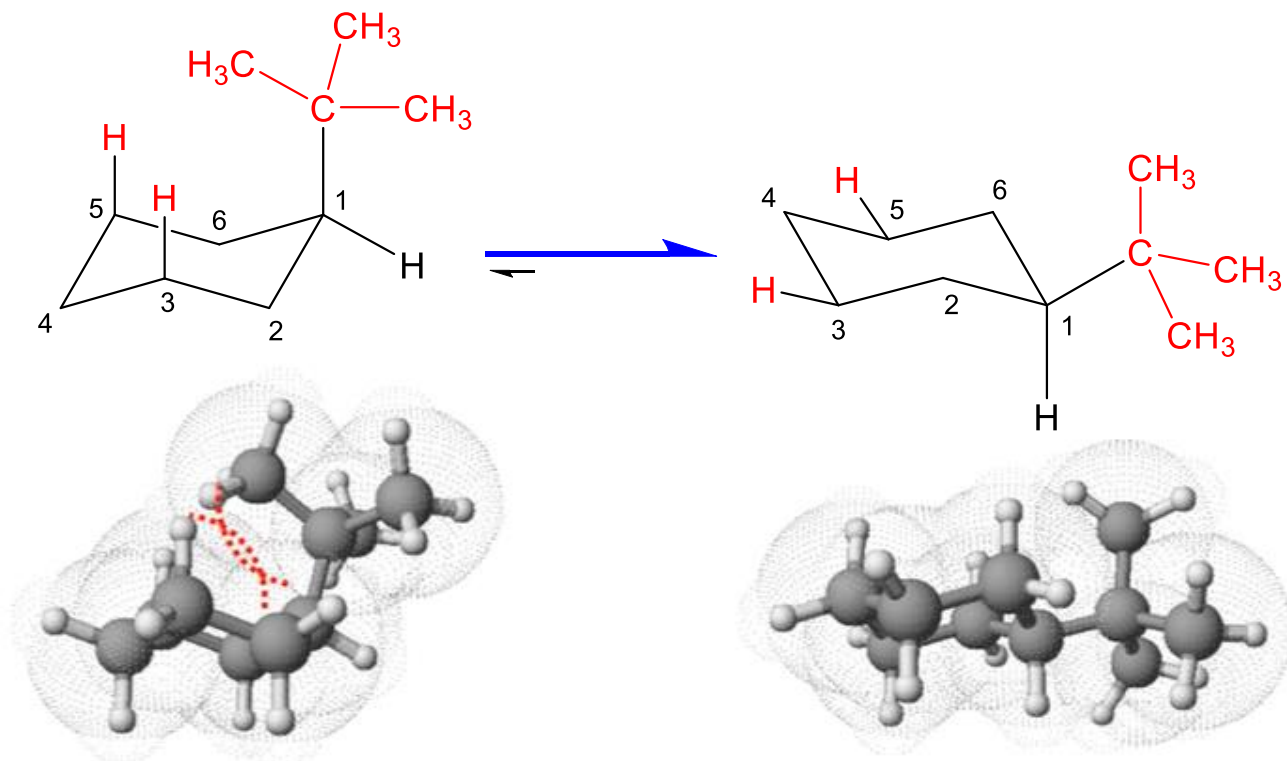
95 %

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

κυκλοεξάνιο

Το μέγεθος της 1,3-διαξονικής στερεοχημικής τάσης σε ένα μονοϋποκατεστημένο κυκλοεξάνιο εξαρτάται από το μέγεθος του αξονικού υποκαταστάτη.

Όσο μεγαλύτερος ο υποκαταστάτης τόσο μεγαλύτερες οι 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις, οπότε η ενεργειακή διαφορά του ισημερινού από το αξονικό διαμορφομερές καθίσταται μεγαλύτερη.

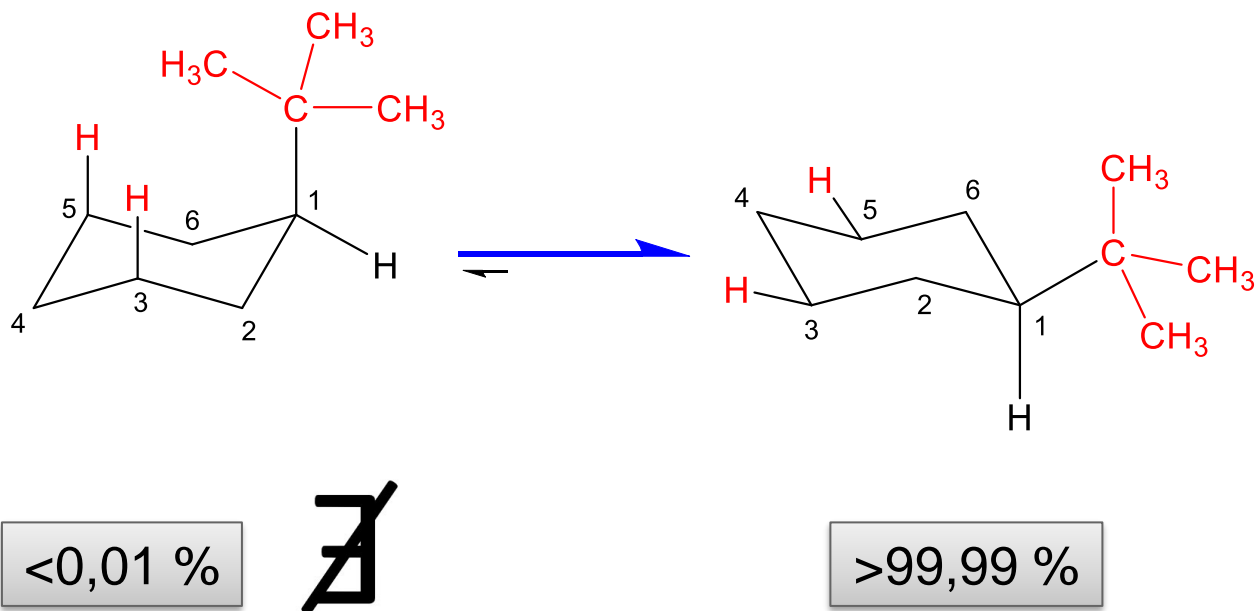


Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Κυκλοεξάνιο

Το μέγεθος της 1,3-διαξονικής στερεοχημικής τάσης σε ένα μονοϋποκατεστημένο κυκλοεξάνιο εξαρτάται από το μέγεθος του αξονικού υποκαταστάτη.

Όσο μεγαλύτερος ο υποκαταστάτης τόσο μεγαλύτερες οι 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις, οπότε η ενεργειακή διαφορά του ισημερινού από το αξονικό διαμορφομερές καθίσταται μεγαλύτερη.

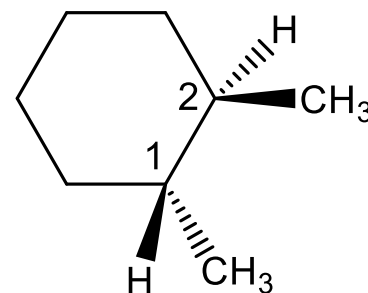
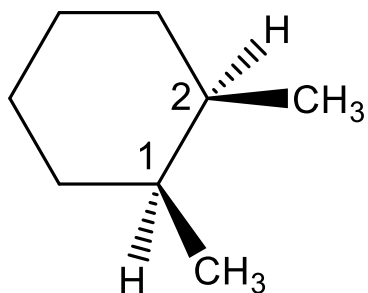
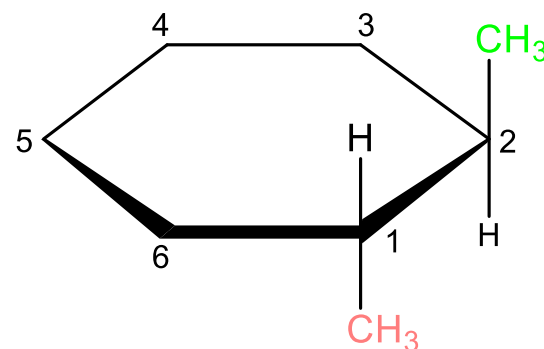
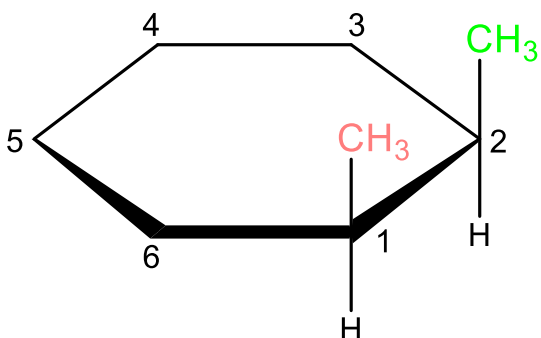


Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

Διαμορφώσεις
1,2-διυποκατεστημένων κυκλοεξανίων

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ - ΑΝΑΛΥΣΗ



cis-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

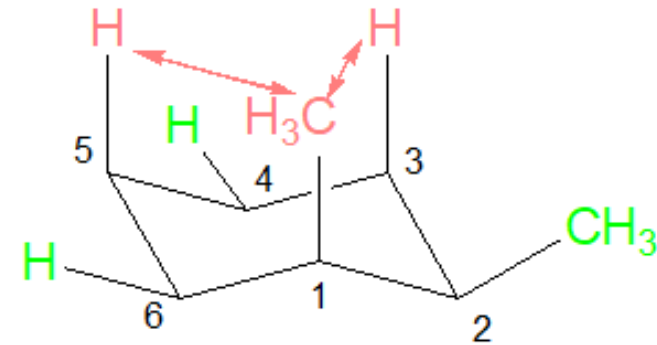
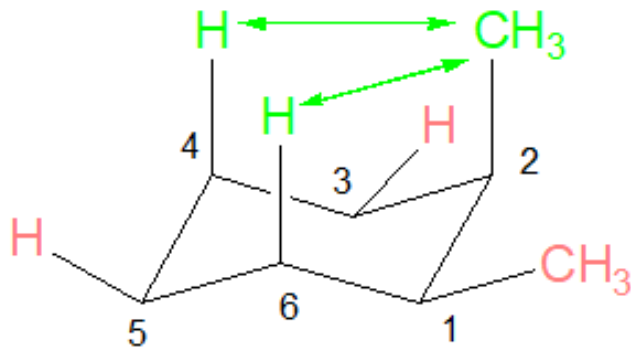
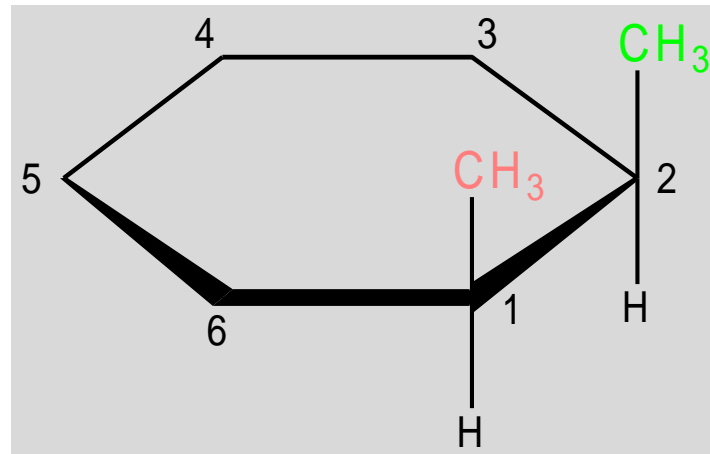
trans-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

ΚΥΚΛΟΕΞΑΝΙΟ

Διαμορφώσεις
cis-1,2-διυποκατεστημένων κυκλοεξανίων

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ - ΑΝΑΛΥΣΗ



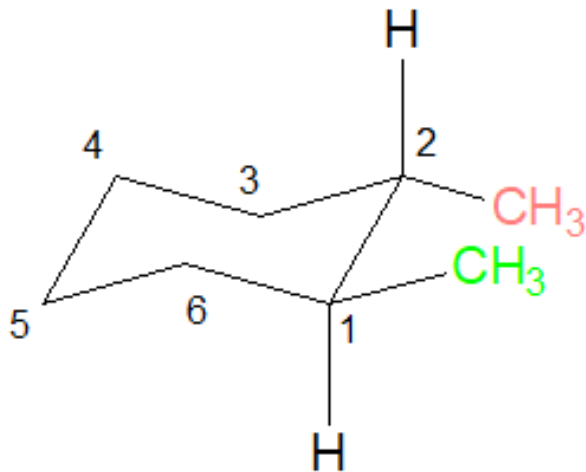
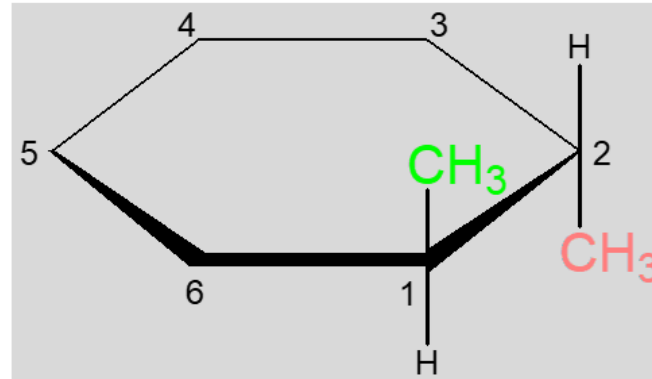
cis-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

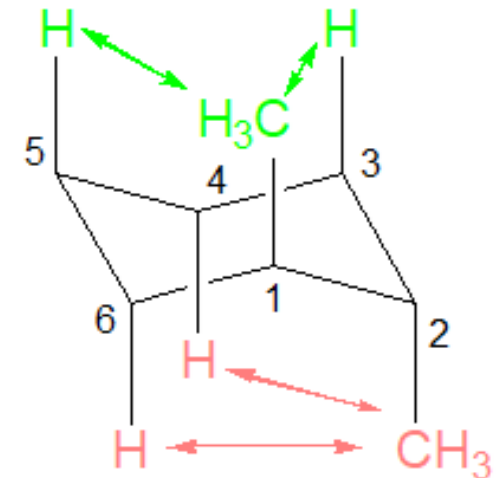
ΚΥΚΛΟΕΞΆΝΙΟ

Διαμορφώσεις
trans-1,2-διυποκατεστημένων κυκλοεξανίων

ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ - ΑΝΑΛΥΣΗ



μιδέν 1,3-διαξονικές
αλληλεπιδράσεις



4 x 1,3-διαξονικές
αλληλεπιδράσεις

trans-1,2-διμεθυλοκυκλοεξανίο

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Κυκλοεξάνιο

Εφαρμόζοντας τους ίδιους κανόνες που εφαρμόσαμε για την ανάλυση των διαμορφώσεων του 1,2-διμεθυλοκυκλοεξανίου μπορούμε να αναλύσουμε τη διαμόρφωση κάθε υποκατεστημένου κυκλοεξανίου.

Γενικοί κανόνες:

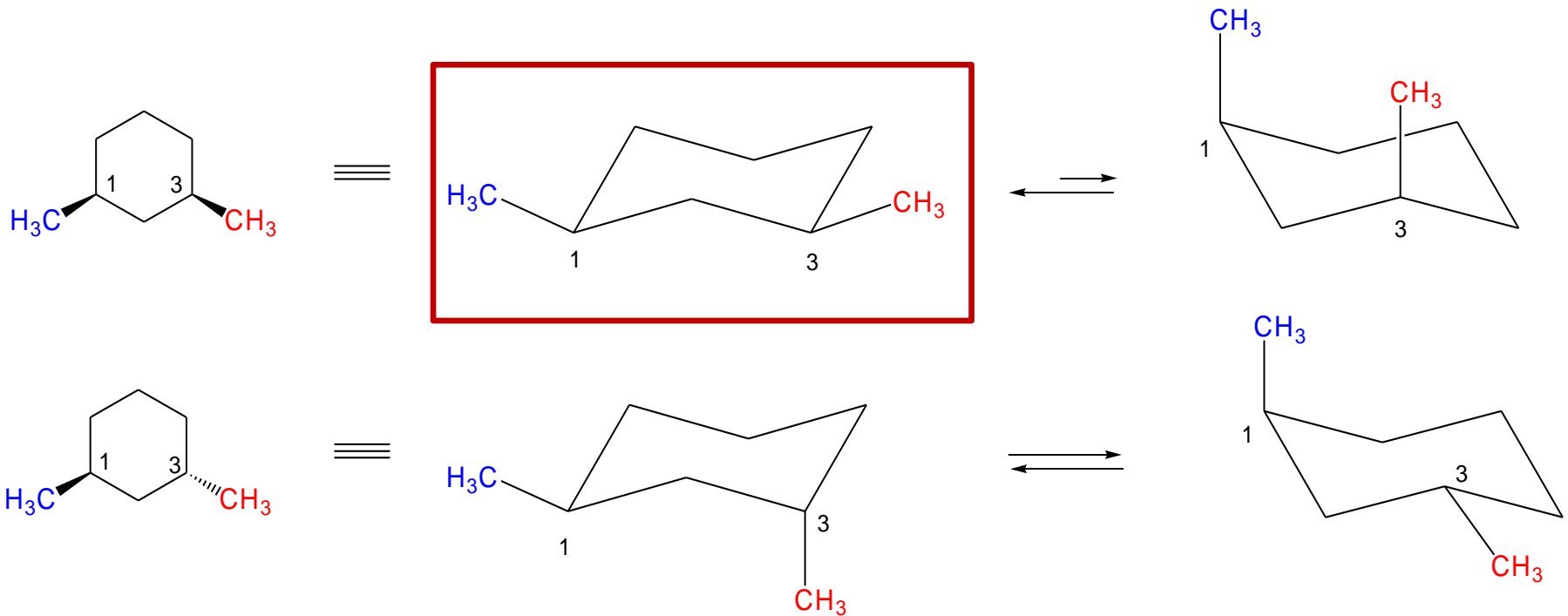
- Οι 1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις είναι σημαντικές και πρέπει να λαμβάνονται υπόψη.
- Ογκώδεις υποκαταστάτες τείνουν να μετατοπίζουν την ισορροπία προς την μεριά όπου ο ογκώδης υποκαταστάτης βρίσκεται σε ισημερινή θέση.

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στεreoχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(a)

cis-1,3-διμεθυλοκυκλοεξάνιο και *trans*-1,3-διμεθυλοκυκλοεξάνιο



***cis*: 2 ισημερινοί ή 2 αξονικοί υποκαταστάτες**

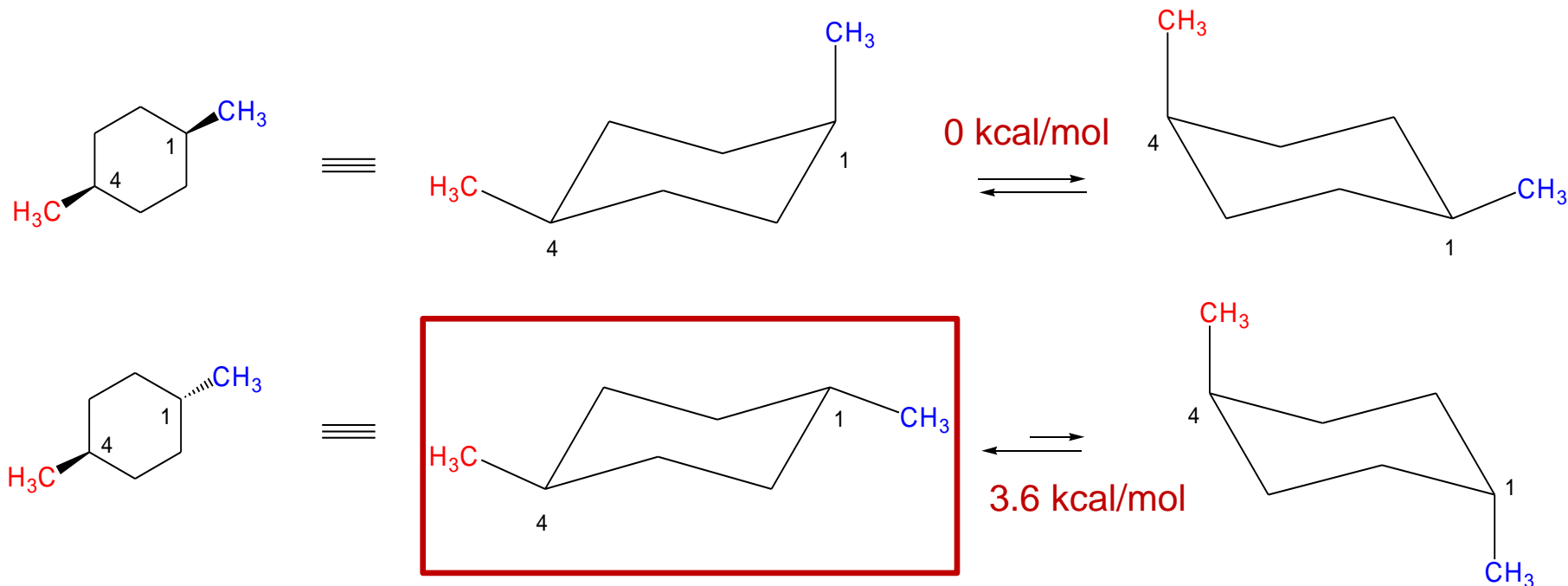
***trans*: 1 ισημερινός και 1 αξονικός υποκαταστάτης**

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στερεοχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(b)

cis-1,4-διμεθυλοκυκλοεξάνιο και *trans*-1,4-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

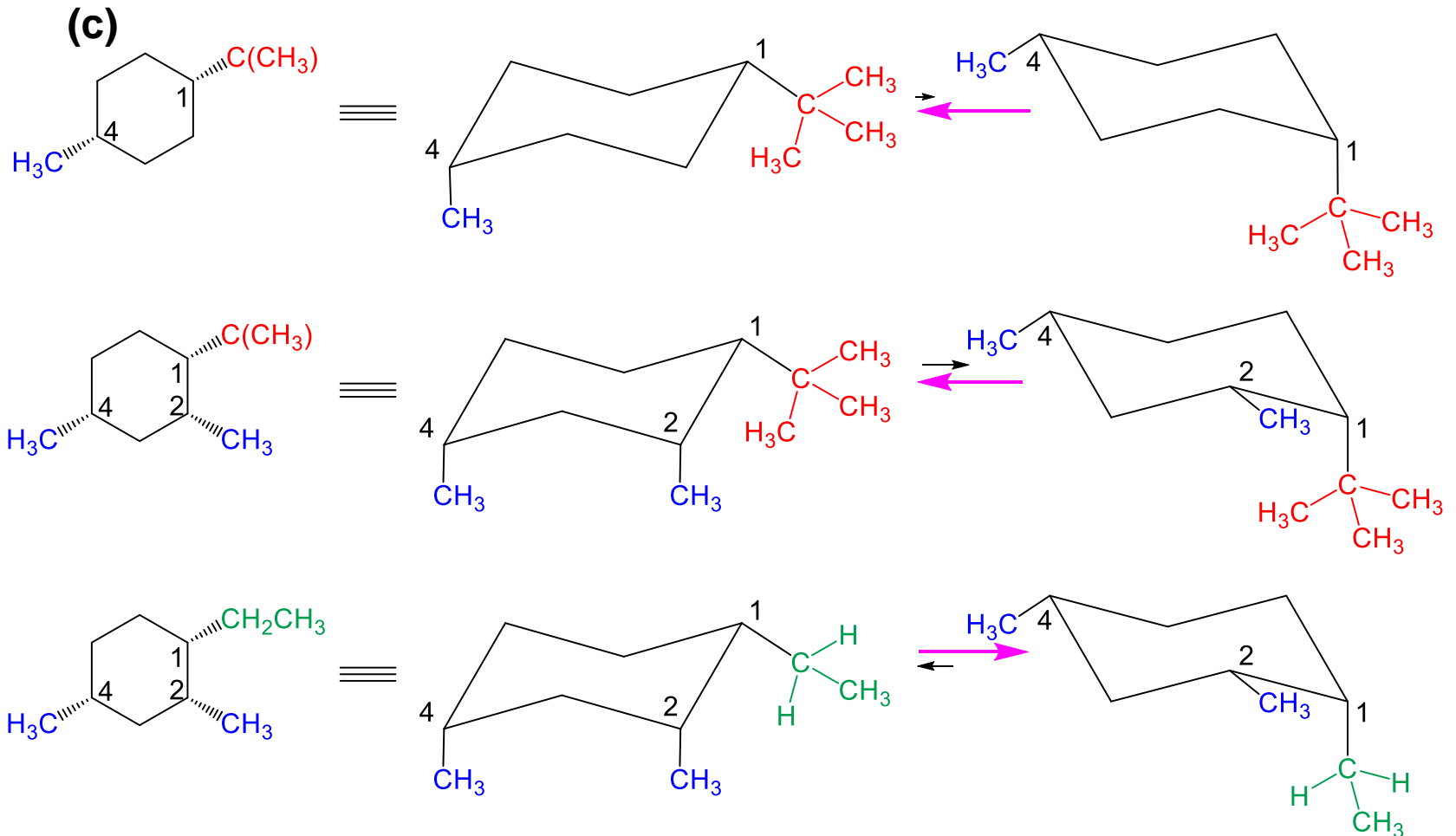


cis: 1 ισημερινός και 1 αξονικός υποκαταστάτης

trans: 2 ισημερινοί ή 2 αξονικοί υποκαταστάτες

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στεreoχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

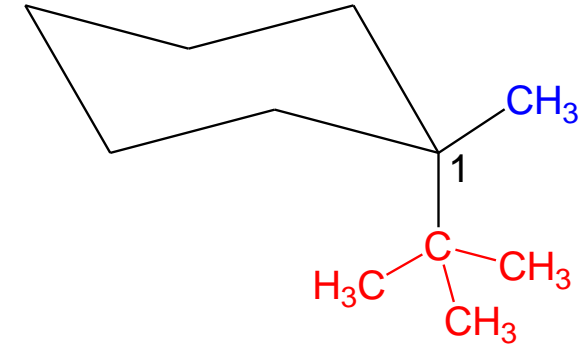
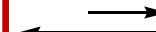
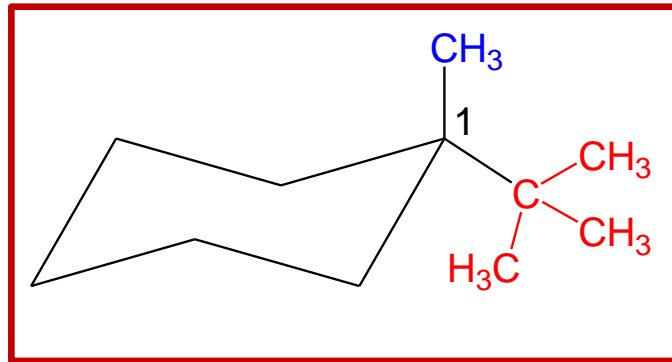
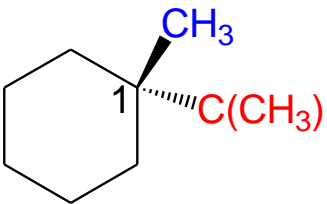
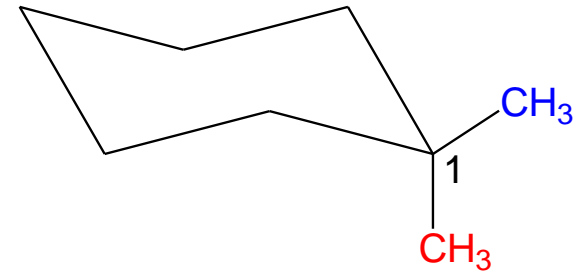
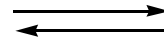
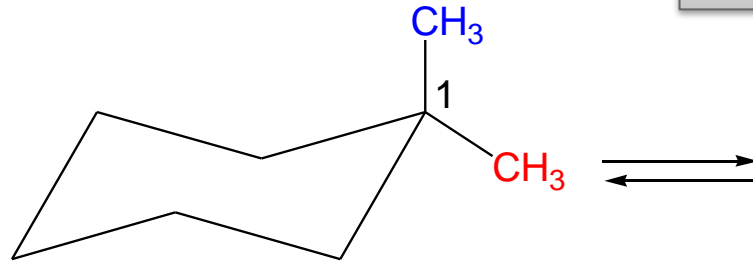
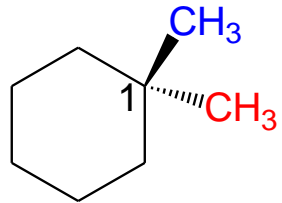


Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στεreoχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(d)

1,1-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

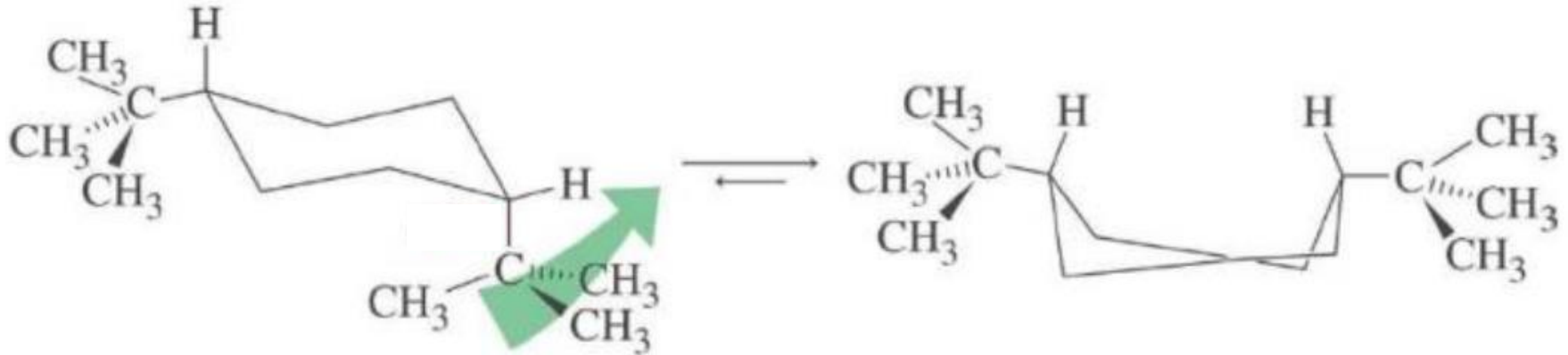


1 ισημερινός και 1 αξονικός υποκαταστάτης

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στεreoχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(e)



(**t-Bu**)

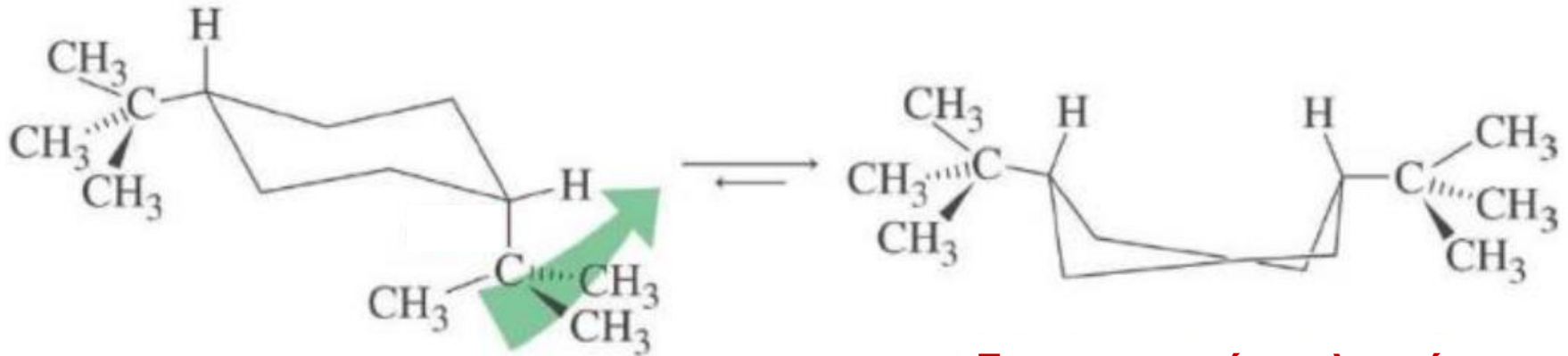
1 ισημερινός

1 αξονικός

Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στερεοχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(e)



εξαίρεση

όταν οι 2 υποκαταστάτες (C1,C4) είναι πολύ ογκώδεις ...

Συνεστραμμένος λουτήρας



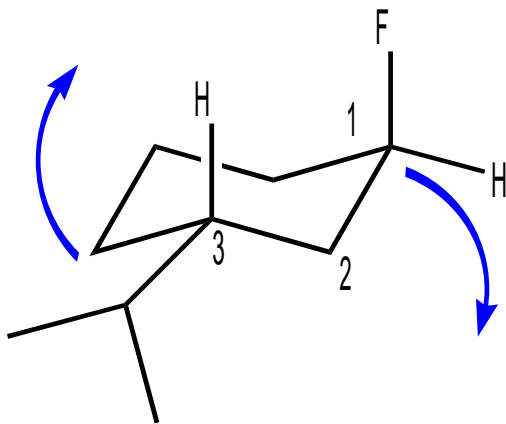
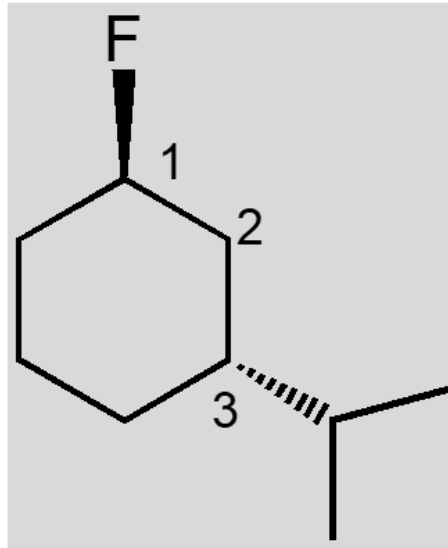
Σταθερότερη
διαμόρφωση

Και οι 2 *t*-Bu-ομάδες είναι σε **ψευδοισημερινές θέσεις**

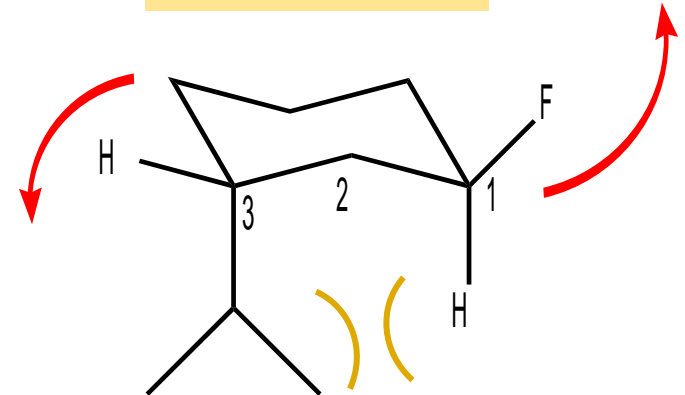
Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στερεοχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(f)



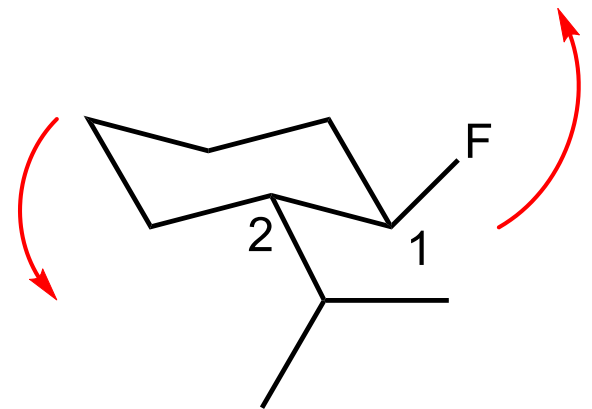
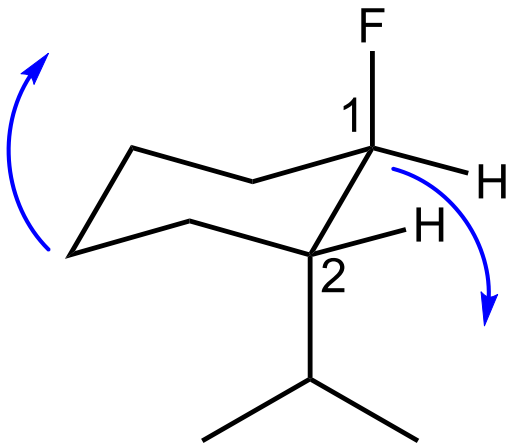
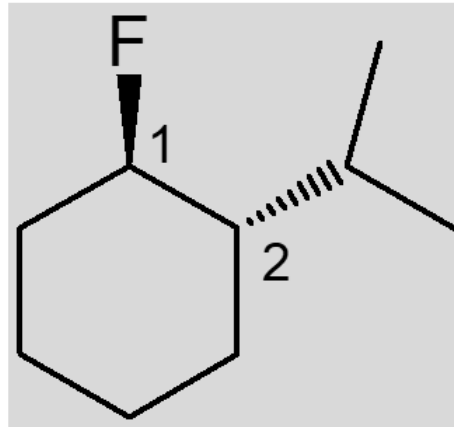
1,3-διαξονικές
αλληλεπιδράσεις



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

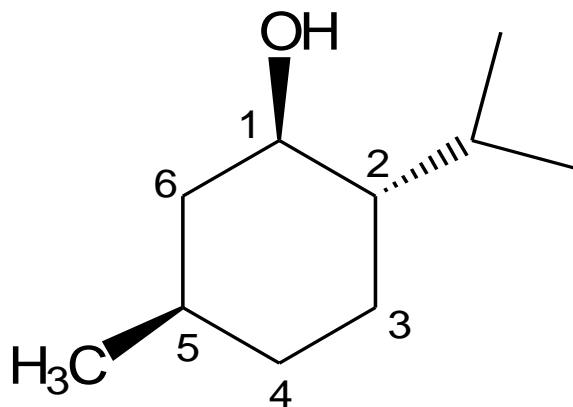
Παράδειγμα 3.2: Να σχεδιαστεί η μετατροπή στεreoχημικής δομής υποκατεστημένου κυκλοεξανίου σε δομή ανακλίντρου.

(g)



Κυκλοαλκάνια. Διαμορφωμερή

Άσκηση 3.1: Σχεδιάστε τις δύο πιθανές διαμορφώσεις ανακλίντρου της παρακάτω ένωσης. Ποια από τις δύο είναι σταθερότερη;



Άσκηση 3.2: Σχεδιάστε τις δύο πιθανές διαμορφώσεις ανακλίντρου του *cis*-1-τριπ-βουτυλο-2-μεθυλοκυκλοεξανίου και υποδείξτε τη σχετική τους σταθερότητα, εξηγώντας την επιλογή σας.