



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΠΑΤΡΩΝ
UNIVERSITY OF PATRAS

Τμήμα Μηχανικών
Περιβάλλοντος,
Πολυτεχνική Σχολή

Οργανική Χημεία

4^η Ενότητα

Γαλάνη Απ. Αγγελική, Χημικός PhD
Εργαστηριακό Διδακτικό Προσωπικό, (Ε.ΔΙ.Π.)



➤ Κυκλοαλκάνια

I. Ονοματολογία

II. Σταθερότητα κυκλοαλκανίων. Τάση δακτύλιου

III. Cis – trans ισομερή κυκλοαλκανίων

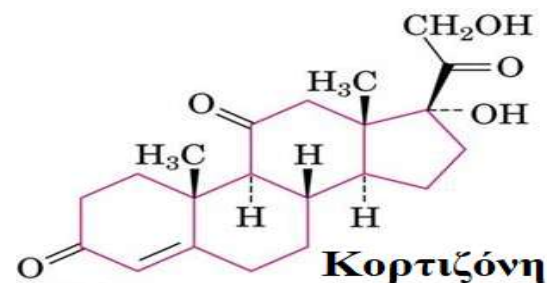
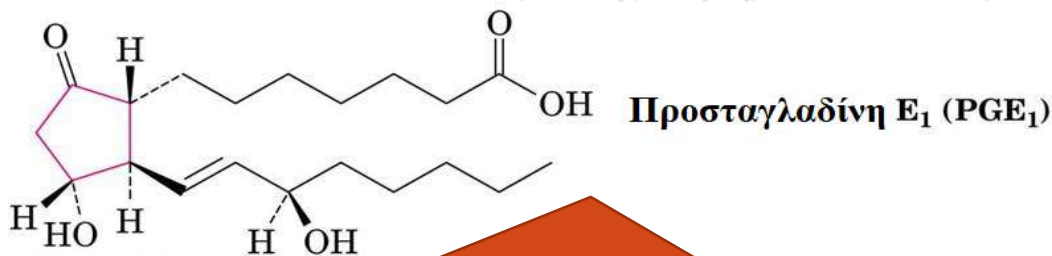
IV. Διαμορφώσεις κυκλοαλκανίων

➤ Πολυκυκλικά αλκάνια

Κυκλικές δομές

Είναι πολύ σημαντικές, διότι σε όλα τα βιομόρια, (πρωτεΐνες, λιπίδια νουκλεϊνικά οξέα κ.α.), μα και σε σημαντικά σκευάσματα όπως για παράδειγμα τα φαρμακευτικά, υπάρχουν κυκλικά μόρια.

Εικόνες από «Οργανική Χημεία» John McMurry, 6^η Έκδοση



Οι προσταγλαδίνες, είναι δραστικές ορμόνες που ελέγχουν μεταξύ των άλλων την αναστολή των γαστρικών εκκρίσεων και άλλες φυσιολογικές λειτουργίες.

Τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα όπως η ασπιρίνη, δρουν αναστέλλοντας την COX, ένζυμο υπεύθυνο μεταξύ των άλλων και για τη σύνθεση προσταγλαδίνων.

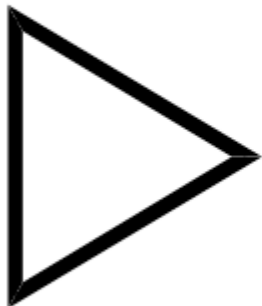


Κυκλοαλκάνια ή αλλιώς αλεικυκλικές ενώσεις.

Γενικός μοριακός τύπος $(\text{CH}_2)_v$ ή C_vH_{2v}
Αποτελούνται από δακτυλίους που περιέχουν μονάδες $-\text{CH}_2-$

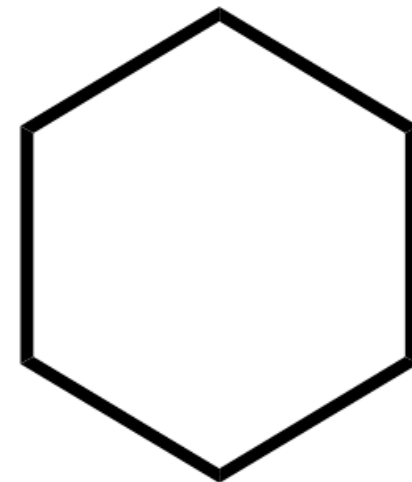
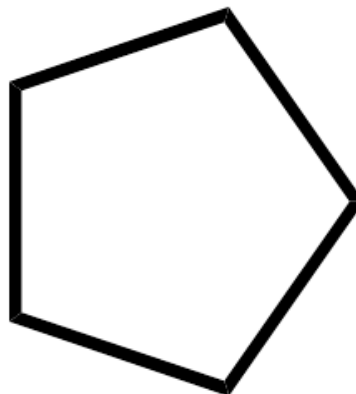
Πολύγωνα οι σκελετικές δομές

Κυκλοπροπάνιο



Κυκλοβουτάνιο

Κυκλοπεντάνιο



Κυκλοεξάνιο

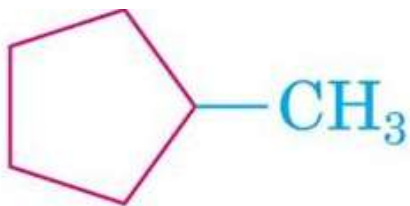


Ονοματολογία

I. Εύρεση κύριας ανθρακικής αλυσίδας.

A. Αριθμός ατόμων C δακτυλίου \geq αριθμού ατόμων C μεγαλύτερου υποκαταστάτη: Αλκυλοϋποκατεστημένο κυκλοαλκάνιο.

B. Αριθμός ατόμων C δακτυλίου $<$ αριθμού ατόμων C μεγαλύτερου υποκαταστάτη: Κυκλοαλκυλο-υποκατεστημένο αλκάνιο.



Μεθυλοκυκλοπεντάνιο



3 άτομα C

4 άτομα C

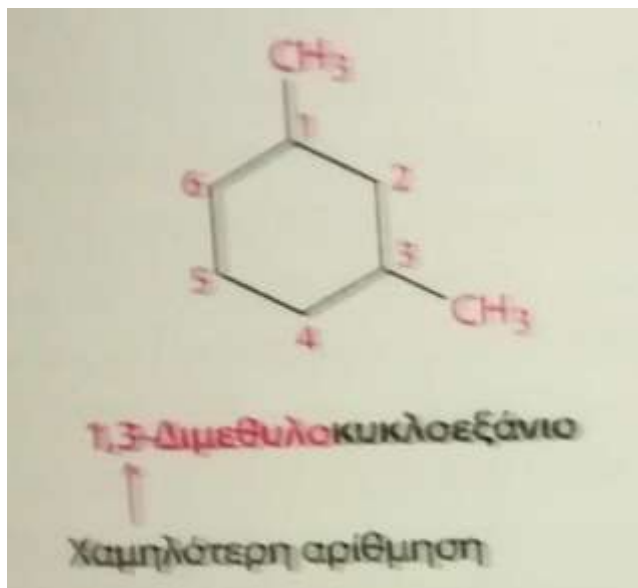
1-Κυκλοπροπυλοβουτάνιο

Εικόνες από: « Οργανική Χημεία » John McMurry, 6^η Έκδοση,

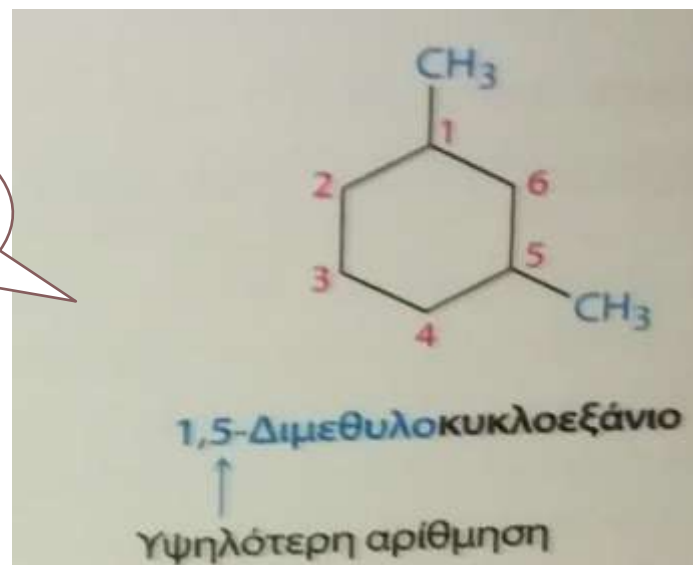


Ονοματολογία

II. Αρίθμηση υποκαταστατών και γραφή ονομασίας ένωσης. Ο 1^{ος} υποκαταστάτης, παίρνει τη μικρότερη αρίθμηση, ο 2^{ος} την αμέσως μικρότερη δυνατή κ.ο.κ.. (Το άθροισμα πρέπει να δίνει το μικρότερο δυνατό αριθμό).



ΟΧΙ

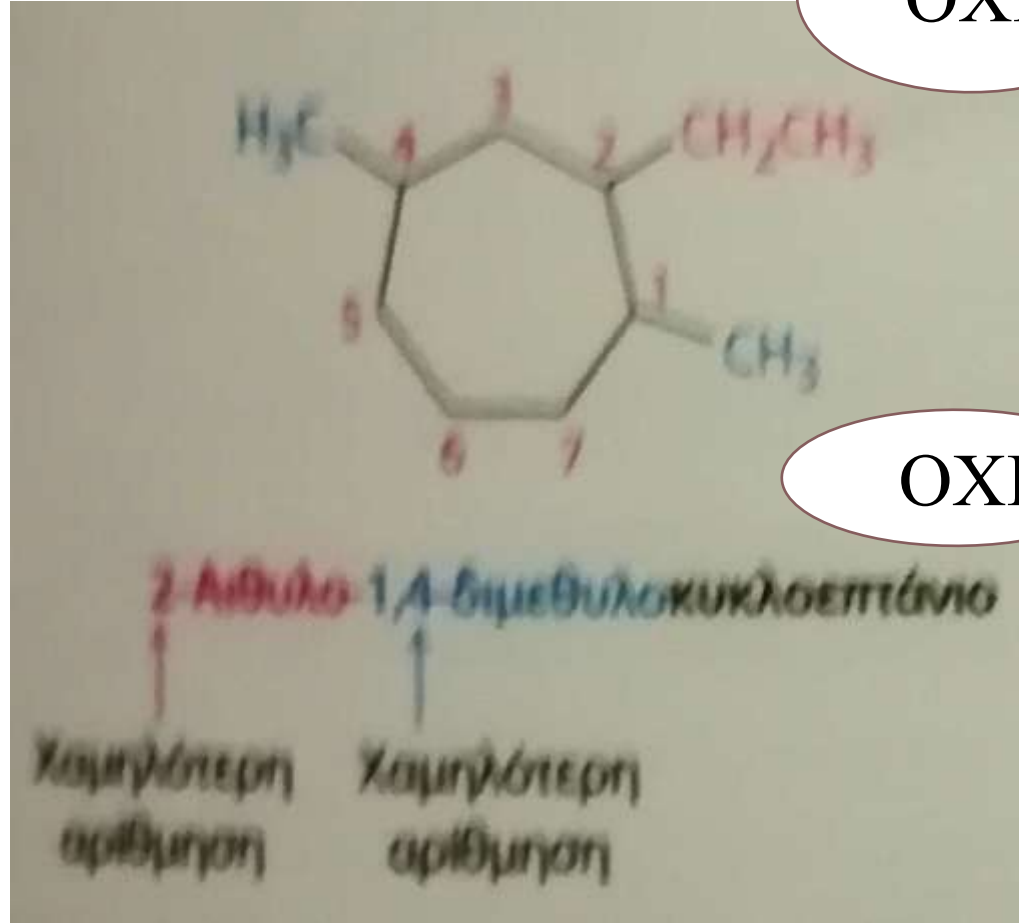


Εικόνες από Οργανική Χημεία John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

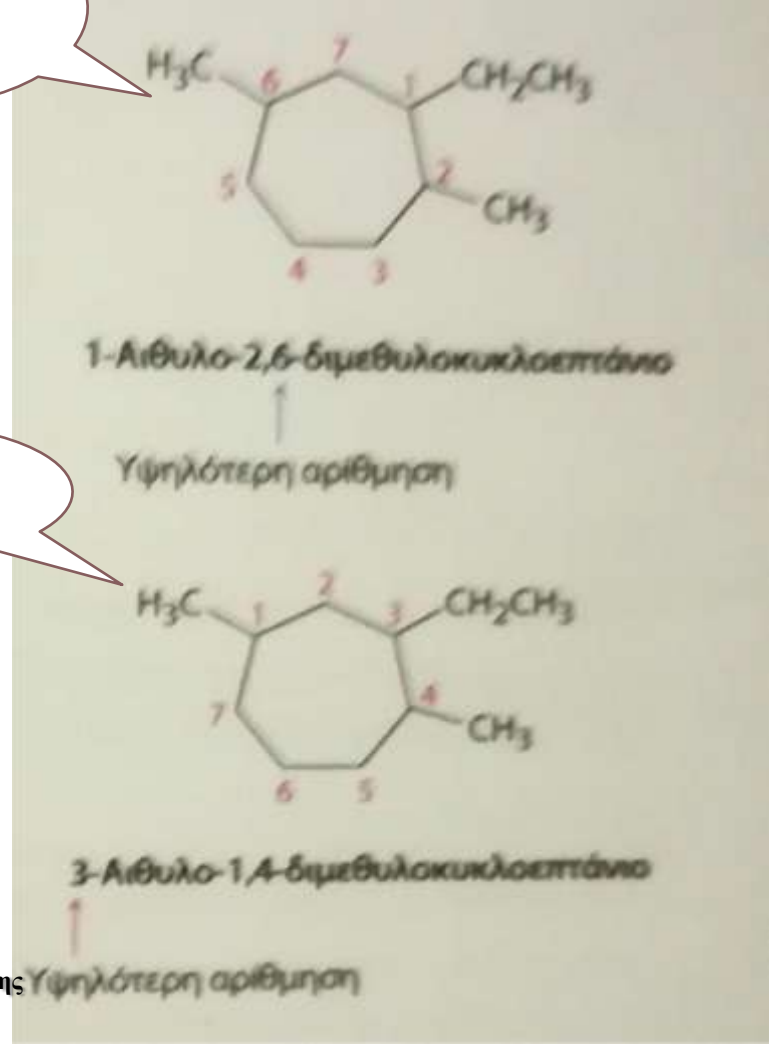


Ονοματολογία

ΟΧΙ



ΟΧΙ



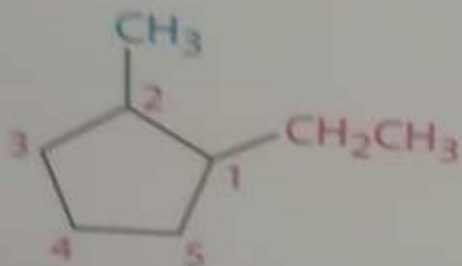
Εικόνες από Οργανική Χημεία John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



Ονοματολογία

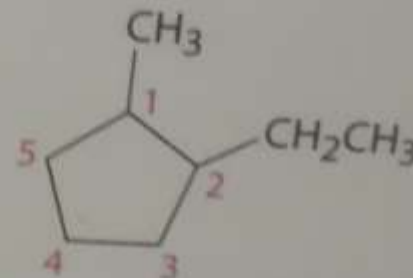
III. Εάν 2 ή περισσότεροι αλκυλο υποκαταστάτες είναι δυνατόν να πάρουν την ίδια αρίθμηση, τότε η αρίθμηση γίνεται αλφαβητικά.

Εικόνες από Οργανική Χημεία John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



1-Αιθυλο-2-μεθυλοκυκλοπεντάνιο

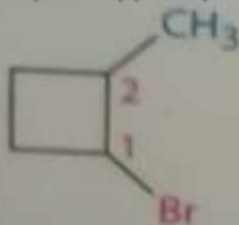
OXI



2-Αιθυλο-1-μεθυλοκυκλοπεντάνιο

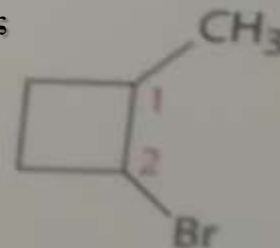
IV. Η αρίθμηση των αλογόνων γίνεται ίδια με τις αλκυλομάδες.

Εικόνες από Οργανική Χημεία John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



1-Βρωμο-2-μεθυλοκυκλοβουτάνιο

OXI



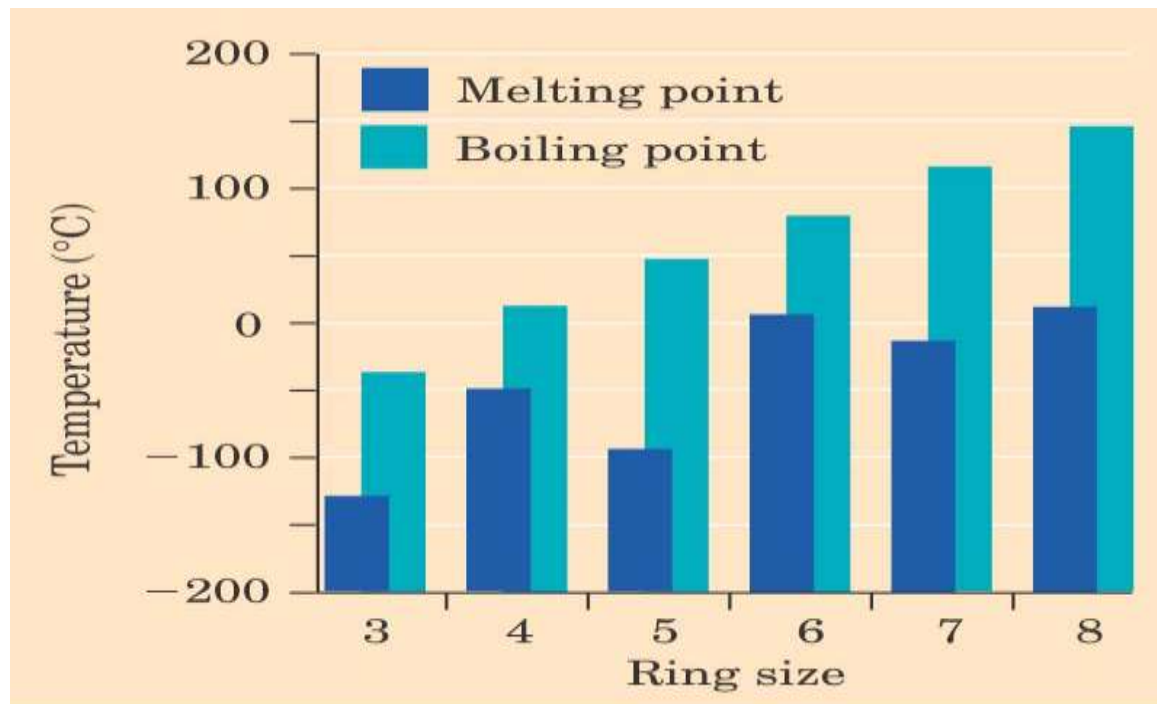
2-Βρωμο-1-μεθυλοκυκλοβουτάνιο



Φυσικές ιδιότητες των κυκλοαλκανίων

Ενώ τα σημεία ζέσεως αυξάνονται με την αύξηση του μοριακού βάρους, τα σημεία τήξεως δεν επηρεάζονται με κανονικό τρόπο αυξανόμενου του μοριακού βάρους. Αυτό πιθανά συμβαίνει, γιατί λόγω των διαφορετικών σχημάτων των κυκλοαλκανίων διαφοροποιείται ο τρόπος προσανατολισμού των μορίων στους κρυστάλλους.

Εικόνα από: « Οργανική Χημεία », John McMurry, 6^η Έκδοση



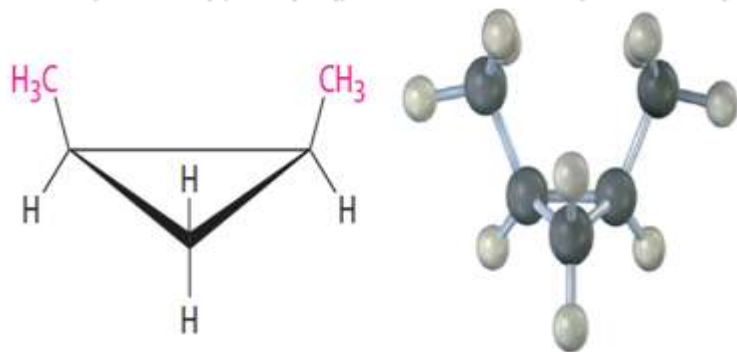


Cis – trans ισομέρια κυκλοαλκανίων

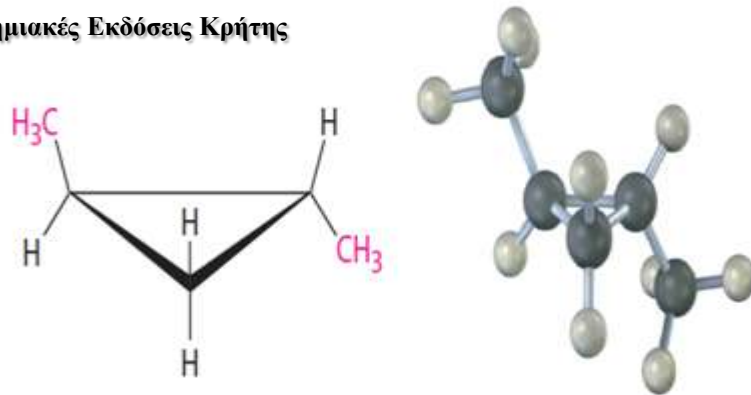
Τα διυποκατεστημένα κυκλοαλκάνια, παρουσιάζουν cis-trans ισομέρια.

Αυτό ισχύει, διότι η περιστροφή γύρω από τους δεσμούς C-C στα διυποκατεστημένα κυκλοαλκάνια, εμφανίζεται σημαντικά ελαττωμένη, σε σχέση με την ελεύθερη περιστροφή γύρω από τους δεσμούς C-C, που παρατηρείται στα αλκάνια ανοικτής αλυσίδας.

Εικόνες από: « Οργανική Χημεία » John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



cis-1,2-Διμεθυλοκυκλοπροπάνιο



trans-1,2-Διμεθυλοκυκλοπροπάνιο

Οι μεθυλομάδες προς την ίδια επιφάνεια του δακτυλίου (*cis*).

Τα ισομερή δεν μετατρέπονται το ένα στο άλλο.



Συντακτικά Ισομερή

- Διαφορετικός τρόπος σύνδεσης των ατόμων μεταξύ τους.

Στερεοϊσομερή

- Ο τρόπος σύνδεσης των ατόμων ίδιος, όμως η γεωμετρία στο χώρο διαφορετική.

Cis – trans ισομέρεια
είδος στερεοϊσομέρειας

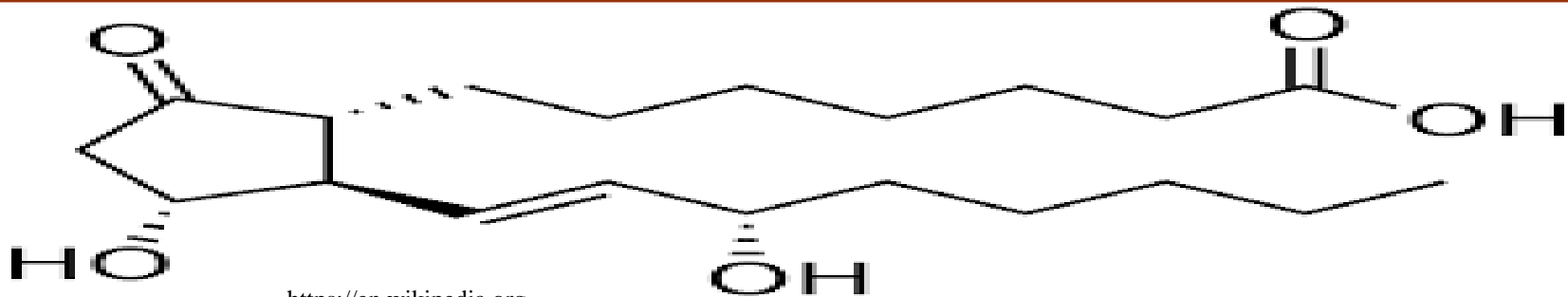


Cis – trans ισομέρεια κυκλοαλκανίων

Πιο κάτω απεικονίζεται η προσταγλαδίνη F_{2a}, η οποία είναι ορμόνη που προκαλεί συσπάσεις στη μήτρα στον τοκετό.

1. Οι δύο υδροξυλομάδες είναι σε θέση cis ή trans;
2. Για τις δύο ανθρακικές αλυσίδες του δακτυλίου τι ισχύει;

Για να δοθεί σωστή απάντηση, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, πως ο δακτύλιος βρίσκεται στο επίπεδο της σελίδας, οι σφηνοειδείς δεσμοί εξέρχονται από αυτή προς τον αναγνώστη και οι δεσμοί με διακεκομμένη γραμμή απομακρύνονται από τον αναγνώστη. Οι cis πρέπει να έχουν κοινή κατεύθυνση.



<https://en.wikipedia.org>

Απάντηση: 1.Cis 2. Trans

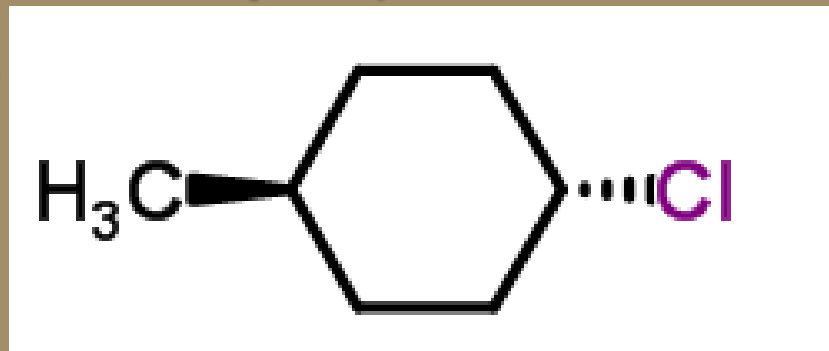
Ασκήσεις

Πηγή

1. Οργανική Χημεία John McMurry, 9^η Έκδοση, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια, Γ. Βαρβούνης, Α. Βροντέλη, Α. Δέτση, Α. Ζωγράφος, Η. Κακουλίδης, Χ. Κατερινόπουλος, Β. Νικολαΐδου, Θ. Πρεβεδώρος, Β. Σαρλή, Σ. Χαρουτουγιάν, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.

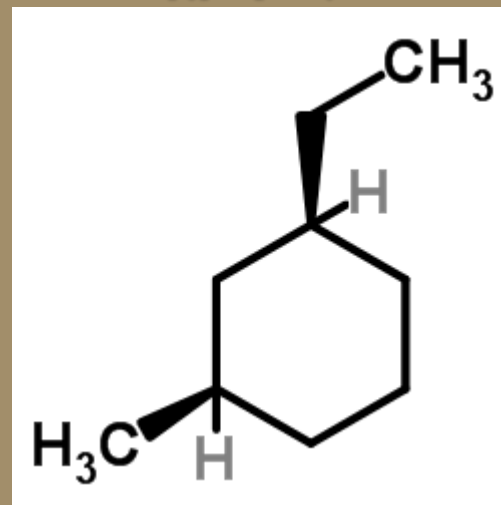
1. Ονομάστε τις ενώσεις που ακολουθούν χρησιμοποιώντας τα προθέματα cis και trans.

A.



<http://www.chemspider.com>

B.



A. Trans-1-Χλωρο-4-μεθυλοκυκλοεξάνιο

B. Cis-1-Αιθυλο-3-Μεθυλοκυκλοεξάνιο

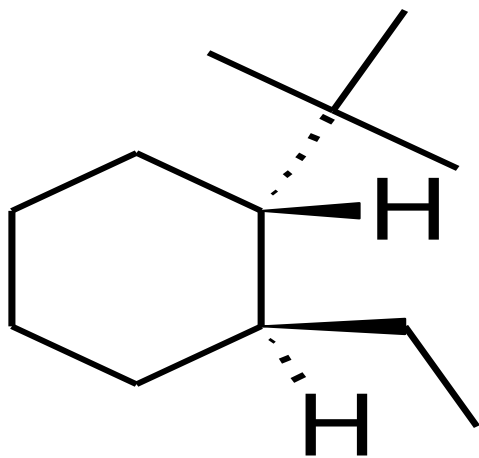


2. Σχεδιάστε τις δομές των μορίων:

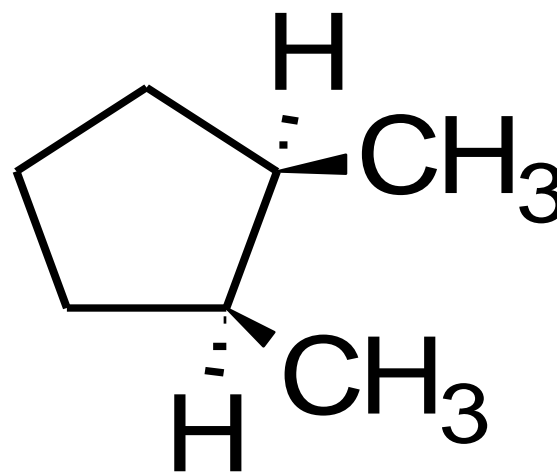
A. trans-1-tert-Βουτυλο-2-αιθυλοκυκλοεξάνιο

B. cis-1,2-Διμεθυλοκυκλοπεντάνιο

A.



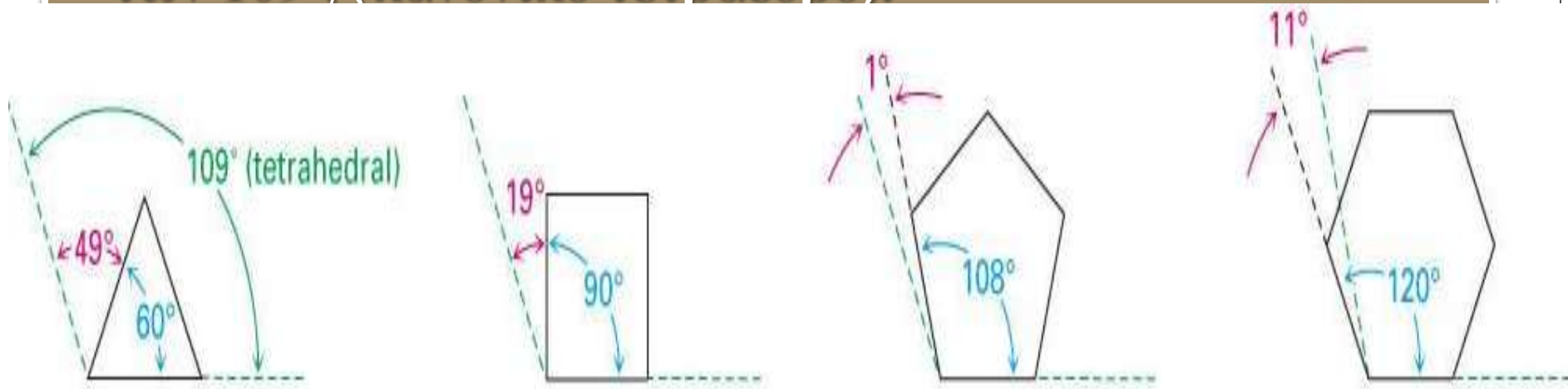
B.





Σταθερότητα κυκλοαλκανίων. Τάση δακτυλίων

- Σύμφωνα με τον Baeyer (1885), στους μικρούς και μεγάλους δακτυλίους, η έλλειψη σταθερότητας οφείλεται στη γωνιακή τάση.
- Οι γωνίες των δεσμών σύμφωνα με αυτή, εξαναγκάζονται να αποκλίνουν από την ιδανική τιμή των 109° , (κανονικό τετράεδρο).



Εικόνα από John McMurry, 7^η Έκδοση
Αγγελική Απ. Γαλάνη

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΤΑΣΗΣ ΔΑΚΤΥΛΙΟΥ

Υπολογίζεται η διαφορά ανάμεσα στη θερμότητα καύσης ανά $-CH_2-$ της ένωσης που εξετάζεται και ενός πρότυπου άκυκλου αλκανίου που δεν εμφανίζει τάση. Η διαφορά πολλαπλασιάζεται με τον αριθμό των $-CH_2-$ του δακτύλιου.

Υπολογιζόμενες και Πειραματικά προσδιορισμένες θερμότητες καύσης (Kcal/mol), για διάφορα κυκλοαλκάνια

Μέγεθος Δακτύλιου (C _n)	ΔH° καύσης Υπολογιζόμενη	ΔH° καύσης Πειραματική	Ολική τάση	Τάση ανά ομάδα CH ₂
3	-472.2	-499.8	27.6	9.2
4	-629.6	-655.9	26.3	6.6
5	-787.0	-793.5	6.5	1.3
6	-944.4	-944.5	0.1	0.0
7	-1101.8	-1108.2	6.4	0.9
8	-1259.2	-1269.2	10.0	1.3
9	-1416.6	-1429.5	12.9	1.4
10	-1574.0	-1586.0	14.0	1.4
11	-1731.4	-1742.4	11.0	1.1
12	-1888.8	-1891.2	2.4	0.2
14	-2203.6	-2203.6	0.0	0.0

Οι υπολογισμένες τιμές, βασίζονται στην τιμή $-157,4$ Kcal/mol για κάθε ομάδα CH₂-

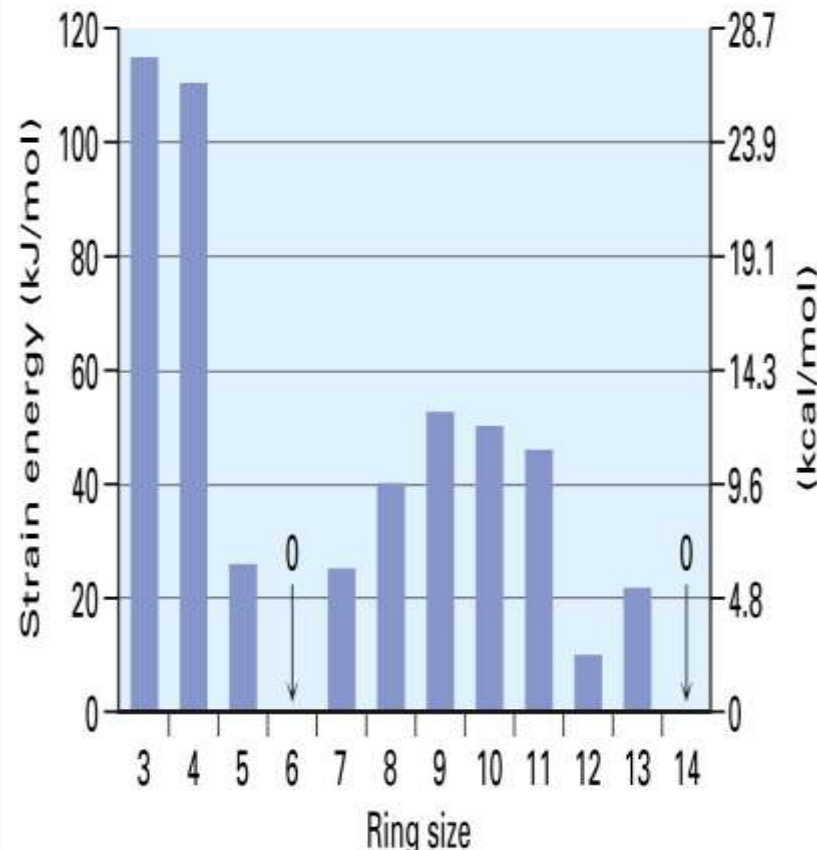
<http://slideplayer.com/slide/4666640/>



Σταθερότητα κυκλοαλκανίων. Τάση δακτυλίων

Σύμφωνα με τα δεδομένα της διπλανής εικόνας, εν μέρει μόνο είναι σωστή η θεωρία του Baeyer.

- Κυκλοπροπάνιο και κυκλοβουτάνιο υψηλή τάση.
- Κυκλοπεντάνιο μεγαλύτερη τάση από αυτή που αναμενόταν.
- Κυκλοεξάνιο καθόλου τάση.
- Κυκλοαλκάνια με ενδιάμεσο μέγεθος ($C_7 - C_{11}$), μικρή τάση.
- Κυκλοαλκάνια με περισσότερα από 14 άτομα C μηδενική τάση.



Εικόνα από John McMurry, 7^η Έκδοση



Γιατί δεν ισχύουν τα συμπεράσματα του Baeyer;

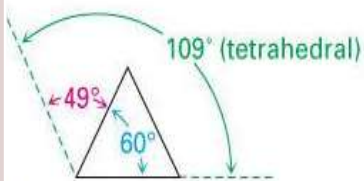
Διότι τα περισσότερα από τα κυκλοαλκάνια δεν είναι επίπεδα. Παίρνουν στο χώρο πτυχωτές διαμορφώσεις, που επιτρέπουν στις γωνίες τους να είναι σχεδόν τετραεδρικές. Γωνιακή τάση εμφανίζουν μόνο οι τριμελείς και τετραμελείς δακτύλιοι λόγω περιορισμένης ευκαμπτότητας.

Υπάρχουν κι άλλοι παράγοντες αποσταθεροποίησης, ειδικά στους δακτυλίους με αριθμό ατόμων C από 7 ως 11.

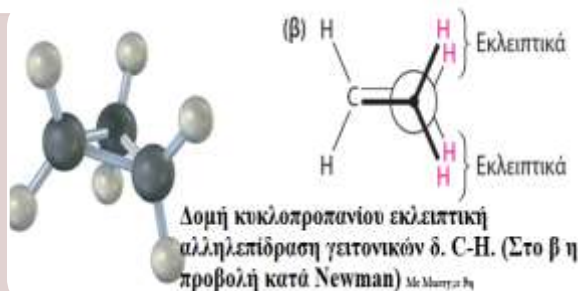


Σταθερότητα κυκλοαλκανίων

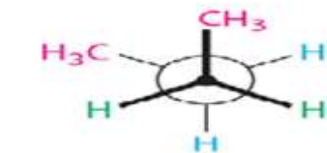
Τριών ειδών τάσεις επηρεάζουν τη σταθερότητα των κυκλοαλκανίων, η οποία διαφοροποιείται και δεν παρουσιάζεται ίδια για όλα.



Κυκλοπροπάνιο
Mc Murry's 9η



Δομή κυκλοπροπανίου εκλειπτική αλληλεπίδραση γειτονικών δ. C-H. (Στο β η προβολή κατά Newman) Mc Murry's 9η



Διαμόρφωση gauche βουτανίου (τάση 3,8 kJ/mol)

Γωνιακή Τάση
Άμβλυνση ή όξυνση γωνίας δεσμού όταν παίρνει τιμή $>$ ή $<$ των 109° (κανονικό τετράεδρο)

Τάση Στρέψης
Όταν 2 γειτονικοί δ. C-H είναι σε εκλειπτική και όχι σε διαβαθμισμένη διαμόρφωση

Στεreoχημική Τάση
Εξαιτίας της απωστικής αλληλεπίδρασης ατόμων που πλησιάζουν κοντά

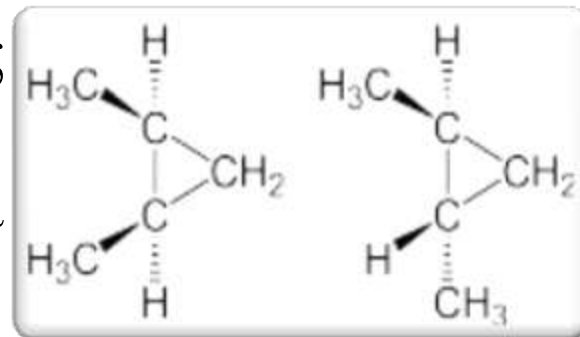


1. Κάθε εκλειπτική αλληλεπίδραση $H \leftarrow H$ στο μόριο του αιθανίου, έχει περίπου 4,0 KJ/mol, ενεργειακό κόστος. Πόσες αλληλεπιδράσεις τέτοιου είδους υπάρχουν στο κυκλοπροπάνιο; Τι ποσοστό % της συνολικής ενέργειας τάσης των 115 KJ/mol του κυκλοπροπανίου οφείλεται στην τάση στρέψης;

2. Το cis-1,2-διμεθυλοκυκλοπροπάνιο, εμφανίζει μεγαλύτερη τάση από το trans-1,2-διμέθυλοκυκλοπροπάνιο. Γιατί πιστεύεται υπάρχει αυτή η διαφορά και ποια από τις δύο ενώσεις είναι σταθερότερη;

ΑΠΑΝΤΗΣΕΙΣ

1. 6 αλληλεπιδράσεις και το 21% της συνολικής τάσης
2. Το cis είναι το λιγότερο σταθερό, γιατί οι μεθυλομάδες είναι εκλειπτικές η μια στην άλλη





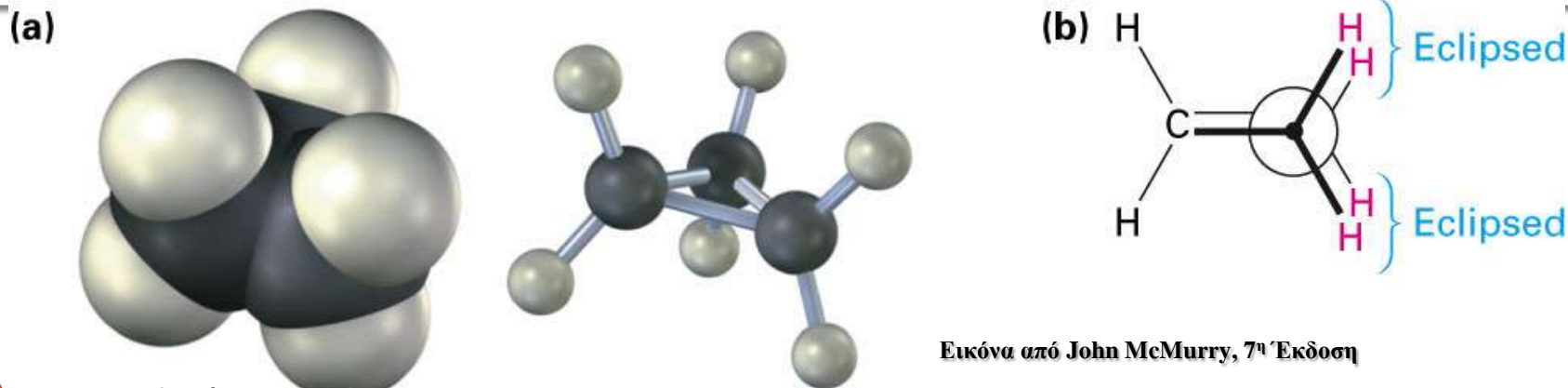
- Κυκλοπροπάνιο και κυκλοβουτάνιο, υψηλή τάση. Εμφανίζουν και γωνιακή τάση και τάση στρέψης.
- Κυκλοπεντάνιο, μικρή γωνιακή τάση, σημαντική τάση στρέψης.
- Κυκλοεξάνιο, καθόλου τάση.
- Κυκλοαλκάνια με ενδιάμεσο μέγεθος ($C_7 - C_{11}$), μικρή τάση.
- Κυκλοαλκάνια με περισσότερα από 14 άτομα C, μηδενική τάση.



Διαμορφώσεις κυκλοαλκανίων

Κυκλοπροπάνιο: Εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση

- Το κυκλοπροπάνιο, δεν έχει ευθείς μα κεκαμμένους δεσμούς και για το λόγο αυτό έχει τόσο μεγάλη απόκλιση στις γωνίες δεσμών από την κανονική τιμή των 109° .
- Το κυκλοπροπάνιο, εμφανίζει τη μεγαλύτερη τάση, κύρια λόγω γωνιακής τάσης (C-C-C γωνίες δεσμού = 60°).
- Το κυκλοπροπάνιο, εμφανίζει τάση στρέψης, διότι οι δεσμοί C-H γειτονικών ατόμων C είναι εκλειπτικοί.



Εικόνα από John McMurry, 7^η Έκδοση



Διαμορφώσεις κυκλοαλκανίων

Κυκλοβουτάνιο

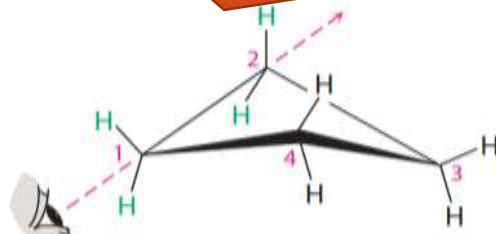
- Μικρότερη γωνιακή τάση από το κυκλοπροπάνιο.
- Μεγαλύτερη τάση στρέψης, λόγω περισσότερων H στο δακτύλιο.
- Το κυκλοβουτάνιο είναι ελαφρά κεκαμμένο και όχι απόλυτα επίπεδο και για το λόγο αυτό εμφανίζει μικρή αύξηση της γωνιακής τάσης και ελάττωση της τάσης στρέψης. Με τον τρόπο αυτό έχουμε τελικά την επίτευξη διαμόρφωσης ελάχιστης ενέργειας

(α)



Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

(β)

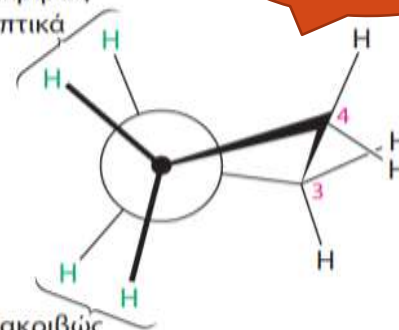


Πλαγιογωνιακή

Παρατηρητής

(γ)

Όχι ακριβώς εκλειπτικά

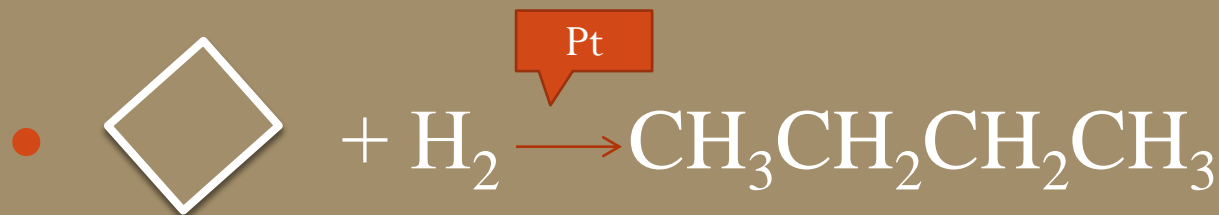
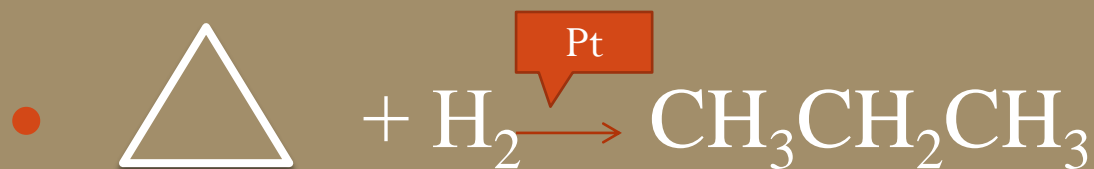


Προβολή Newman

Όχι ακριβώς εκλειπτικά



Οι δομές των μικρότερων κυκλοαλκανίων επηρεάζονται από την τάση





Διαμορφώσεις κυκλοαλκανίων

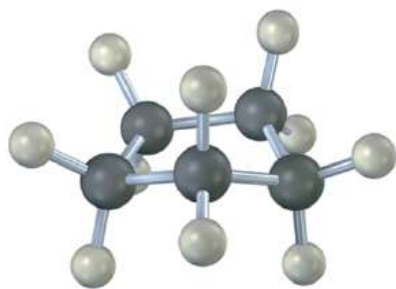
Κυκλοπεντάνιο

- Δεν εμφανίζει γωνιακή τάση.
- Εμφανίζει υψηλή τάση στρέψης και για αυτό το λόγο εμφανίζεται με πτυχωμένη και μη επίπεδη διαμόρφωση.
- Οι 4 C (1,2,3,4) στο ίδιο επίπεδο, ενώ ο 5^{ος} εκτός επιπέδου.
- Οι γειτονικοί δεσμοί C-H είναι σχεδόν διαβαθμισμένοι.

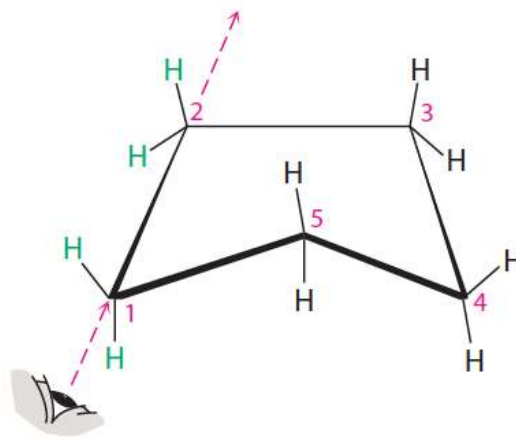
Πλαγιογωνιακή

Προβολή
Newman

(α)

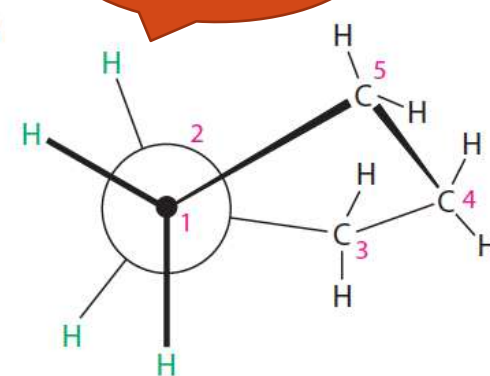


(β)



Παρατηρητής

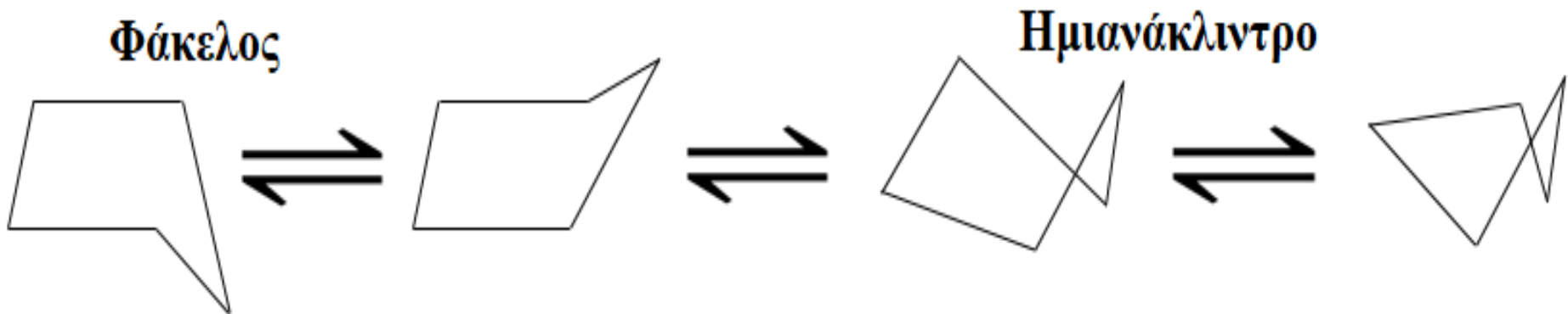
(γ)



Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση,
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



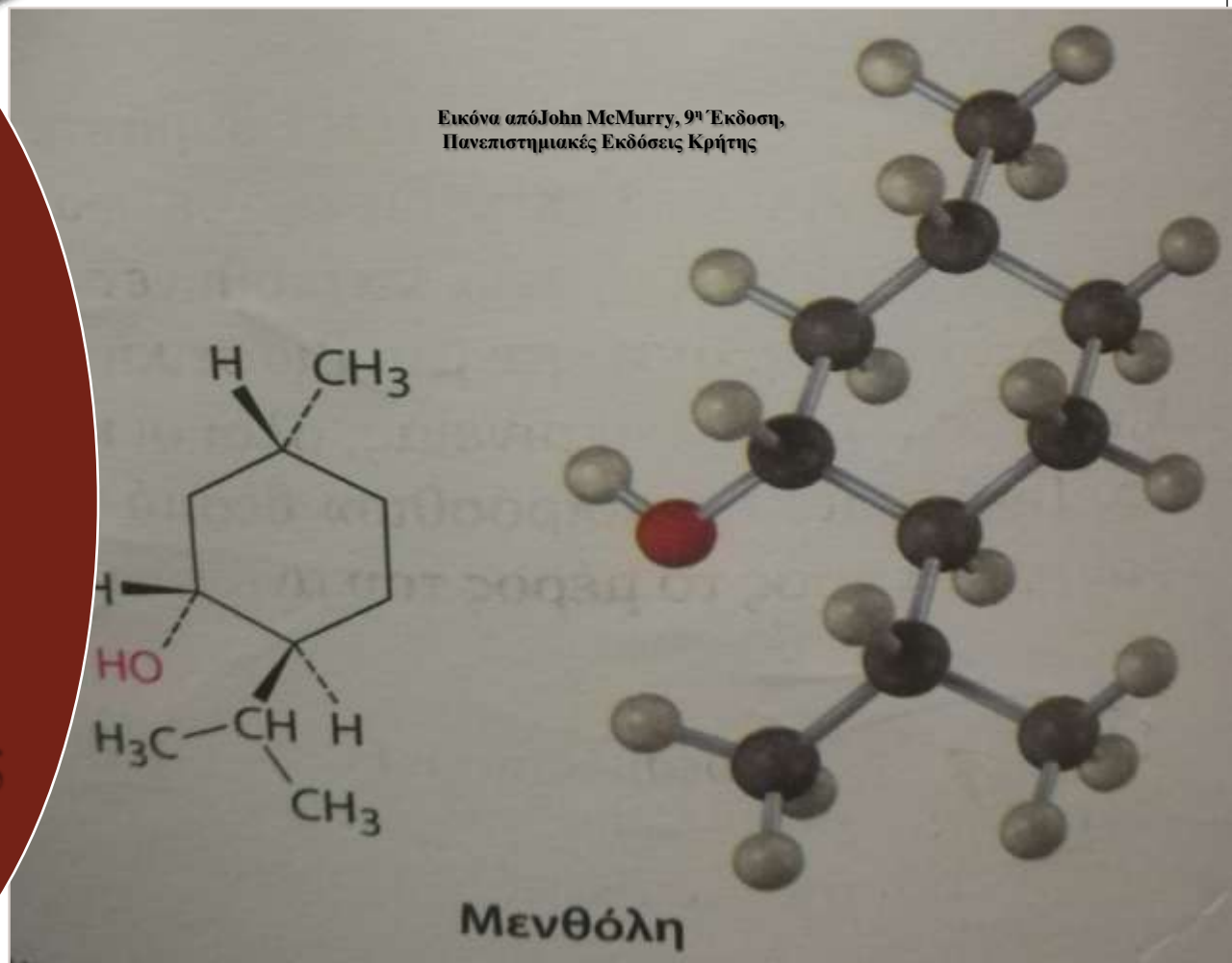
Πιθανές πτυχωτές διαμορφώσεις κυκλοπεντανίου



<http://brussels-scientific.com/?p=3361>



Ευρύτατη εφαρμογή σε δομές φυσικών προϊόντων. Τα στεροειδή και πολλές φαρμακευτικές ουσίες, περιέχουν κυκλοεξανικούς δακτύλιους.



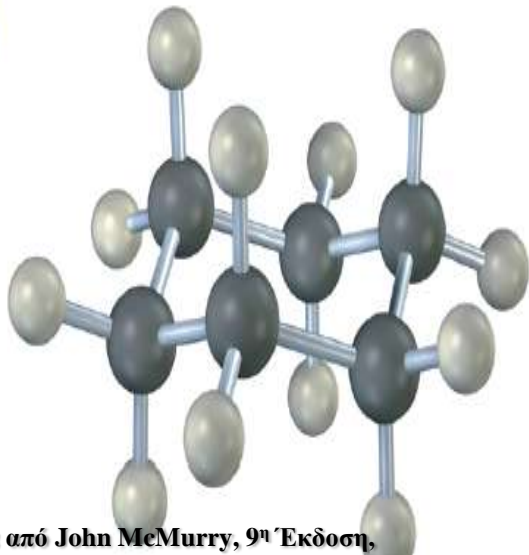


Διαμορφώσεις κυκλοαλκανίων

Κυκλοεξάνιο - Αλκάνιο μηδενικής τάσης

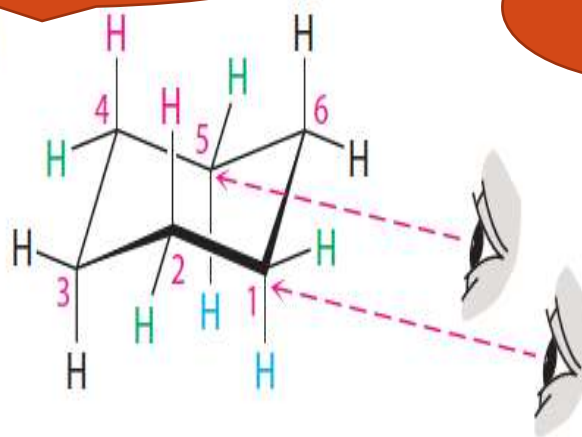
- Η διαμόρφωση του κυκλοεξανίου δεν εμφανίζει τάση. Ονομάζεται διαμόρφωση ανάκλιντρου.
- Σε αυτή όλες οι γωνίες έχουν τιμή κοντά στις 109° και οι γειτονικοί δεσμοί C-H είναι διαβαθμισμένοι.

(α)

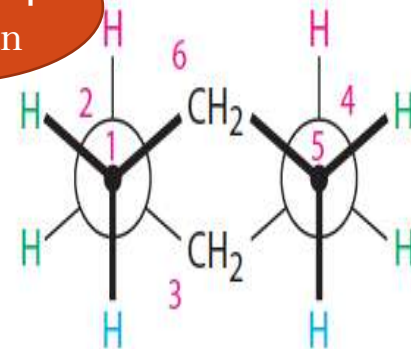


Πλαγιογωνιακή

(β)



Προβολή
Newman



Παρατηρητής

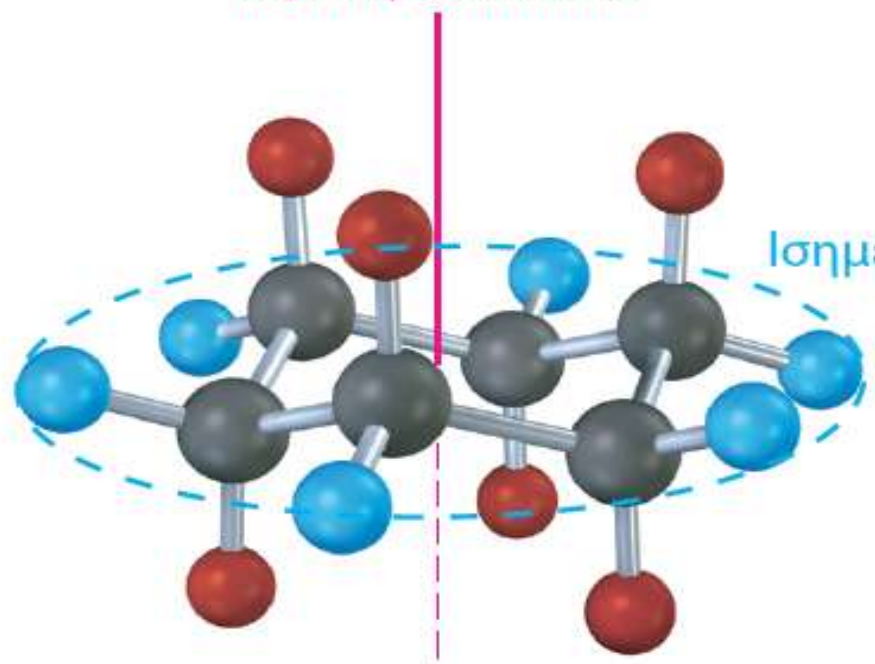
Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση,
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



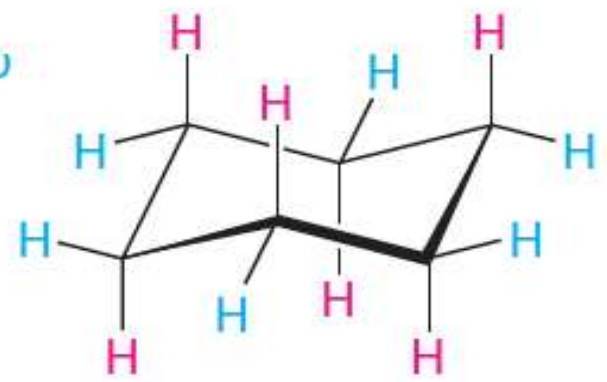
Το κυκλοεξάνιο έχει αξονικές και ισημερινές θέσεις στη δομή του ανάκλιντρου.

6 αξονικά H είναι παράλληλα με τον άξονα του δακτυλίου και 6 ισημερινά H βρίσκονται γύρω από τον ισημερινό δακτύλιο του κυκλοεξανίου.

Άξονας δακτυλίου



Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

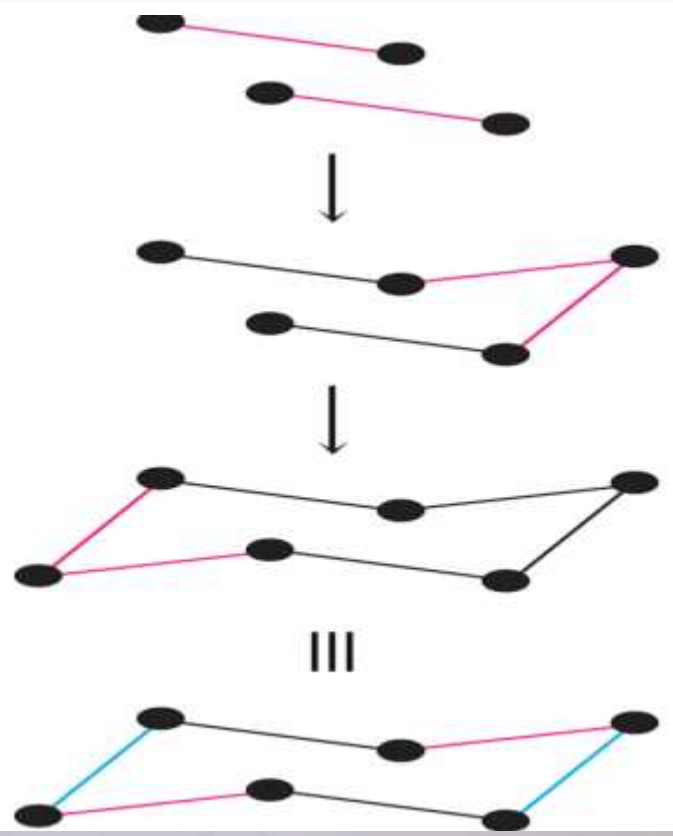




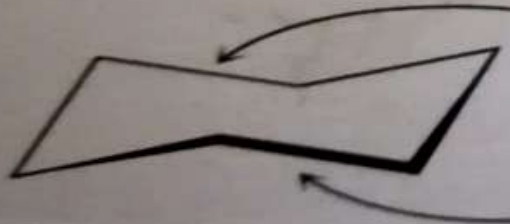
Τα τρία βήματα για τη σχεδίαση της διαμόρφωσης ανάκλιντρου

- Σχεδίαση δύο παράλληλων κεκλιμένων, που να μην ξεκινούν από ίδια κατακόρυφο, για να είναι στο ίδιο επίπεδο οι 4 C.
- Ο 5^{ος} C, πάνω δεξιά και συνδέουμε δεσμούς.
- Ο 6^{ος} C, κάτω αριστερά και συνδέουμε δεσμούς.

3 παράλληλα ζεύγη δεσμών ίδιου χρώματος



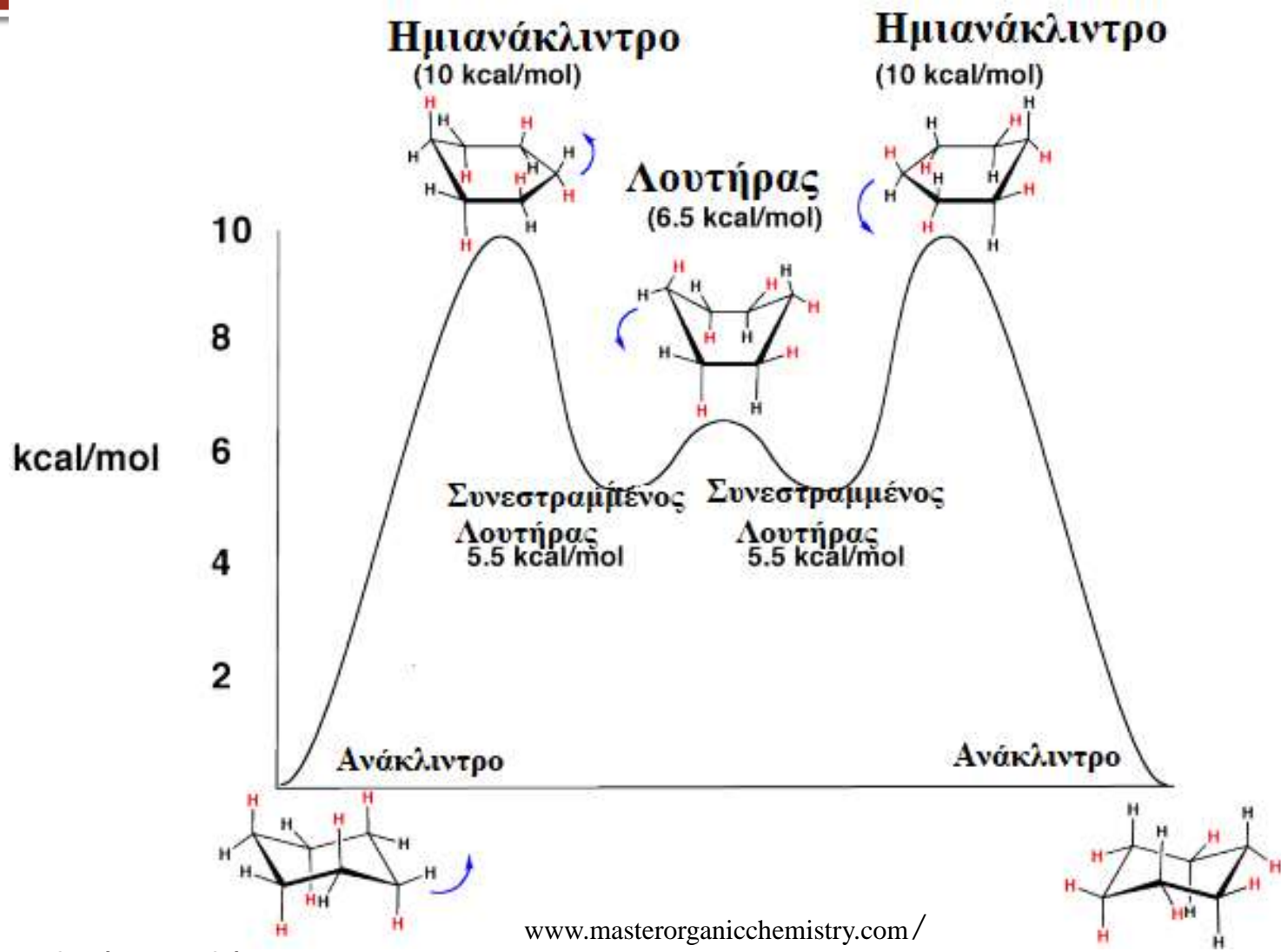
Εικόνες από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



Ο δεσμός αυτός βρίσκεται πίσω.
Ο δεσμός αυτός βρίσκεται εμπρός.



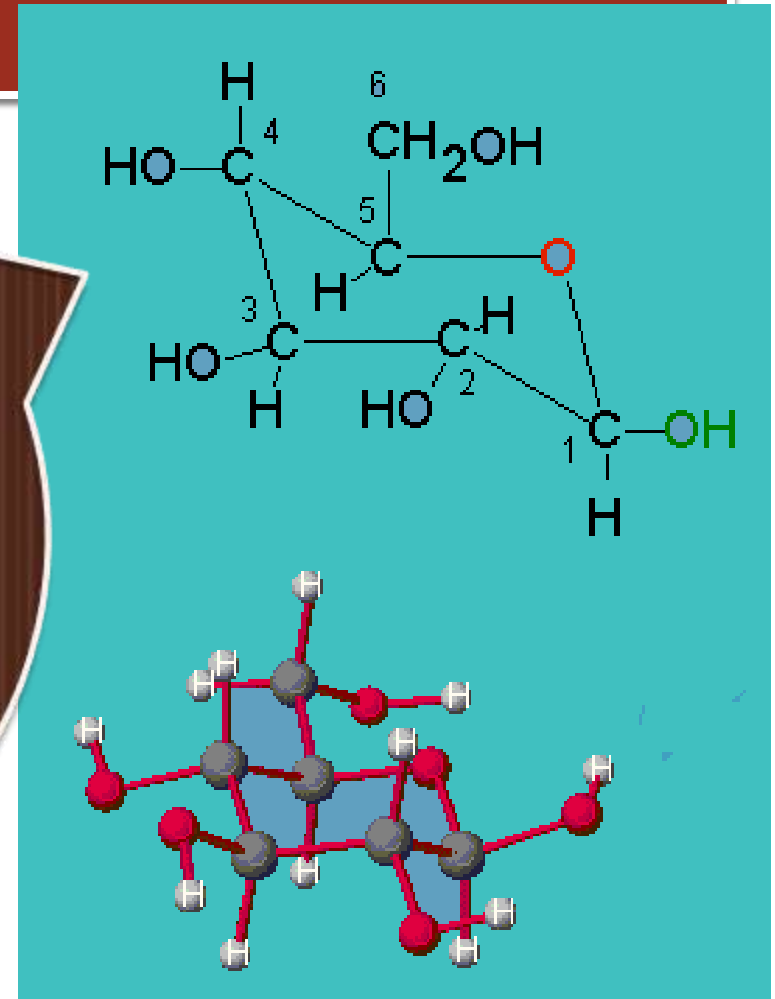
Ενεργειακό διάγραμμα αλληλομετατροπής ανάκλιντρο – ανάκλιντρο μέσω των ενδιάμεσων μορφών λουτήρα και συνεστραμμένου λουτήρα.



www.masterorganicchemistry.com/

Η χημική συμπεριφορά πλήθους υποκατεστημένων κυκλοεξανίων, έχει άμεση σχέση με τη διαμόρφωσή τους στο χώρο.

Απλοί υδατάνθρακες όπως η γλυκόζη, έχουν παρόμοιες διαμορφώσεις στο χώρο με αυτή του ανάκλιντρου, οι οποίες και καθορίζουν τη χημική τους συμπεριφορά.



<http://chemistry.elmhurst.edu/>

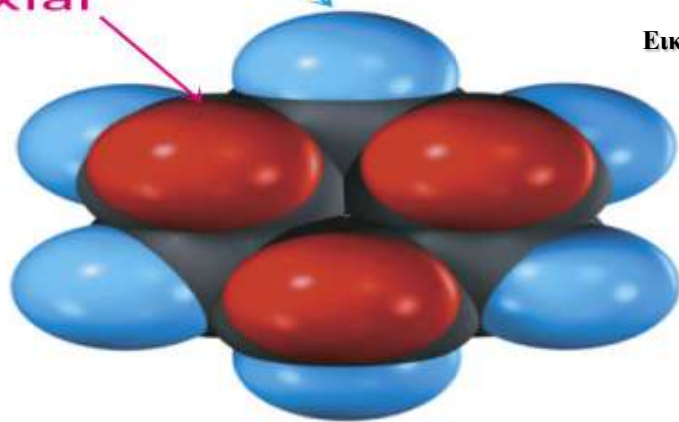


Αξονικά και ισημερινά υδρογόνα κυκλοεξανίου

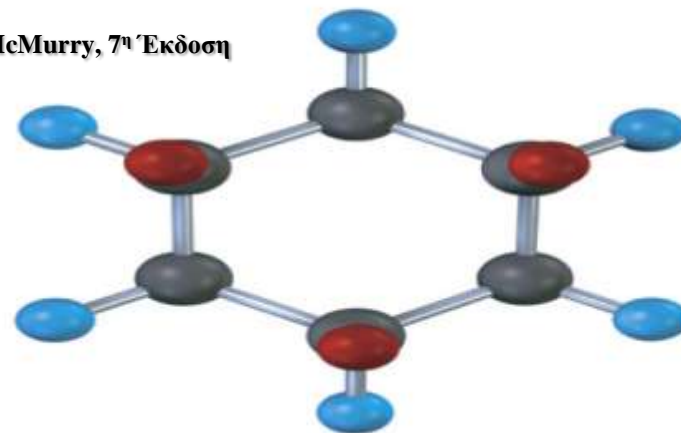
- Κάθε άτομο άνθρακα στο κυκλοεξάνιο, έχει ένα αξονικό και ένα ισημερινό υδρογόνο.
- Κάθε όψη του δακτυλίου, έχει τρία αξονικά και τρία ισημερινά υδρογόνα σε μία εναλλασσόμενη διάταξη.

Equatorial

Axial



Εικόνα από John McMurry, 7^η Έκδοση





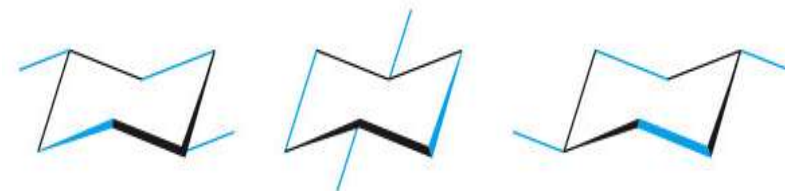
Σχεδίαση αξονικών και ισημερινών δεσμών κυκλοεξανίου

Πρώτα στο 1^ο, 3^ο και 5^ο άτομο C σχεδιάζουμε 3 αξονικούς δεσμούς πάνω και μετά στο 2^ο, 4^ο και 6^ο άτομο C, σχεδιάζουμε άλλους 3 αξονικούς πάλι δεσμούς προς τα κάτω.

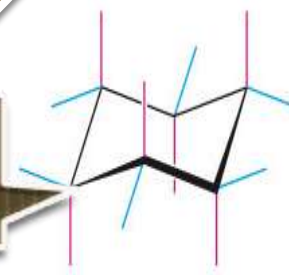


Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

Μετά σχεδιάζουμε τους 6 ισημερινούς δεσμούς, σε κάθε άτομο C, έτσι ώστε να σχηματίζουν 3 ζευγάρια παράλληλων γραμμών, που το κάθε ένα να είναι παράλληλο και με δύο δεσμούς του δακτυλίου.

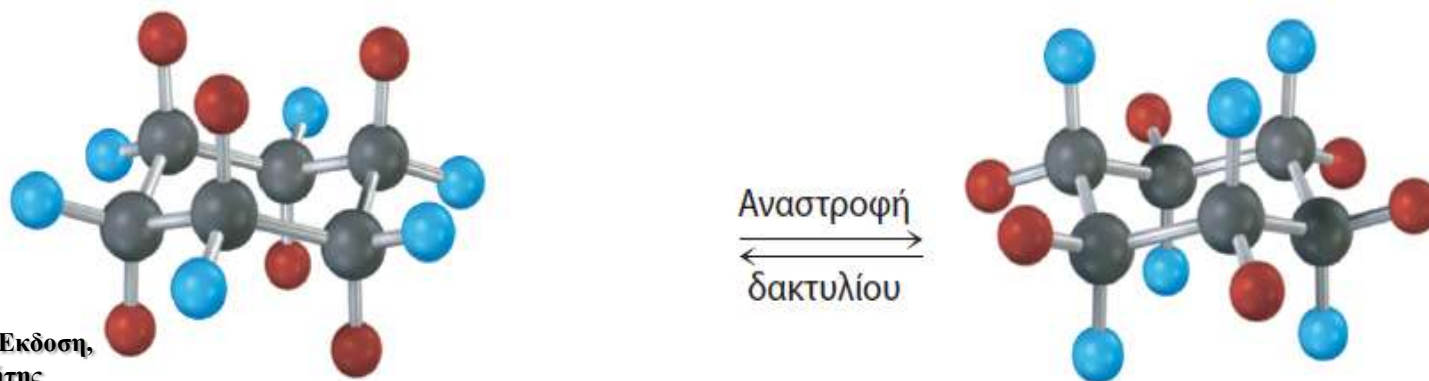
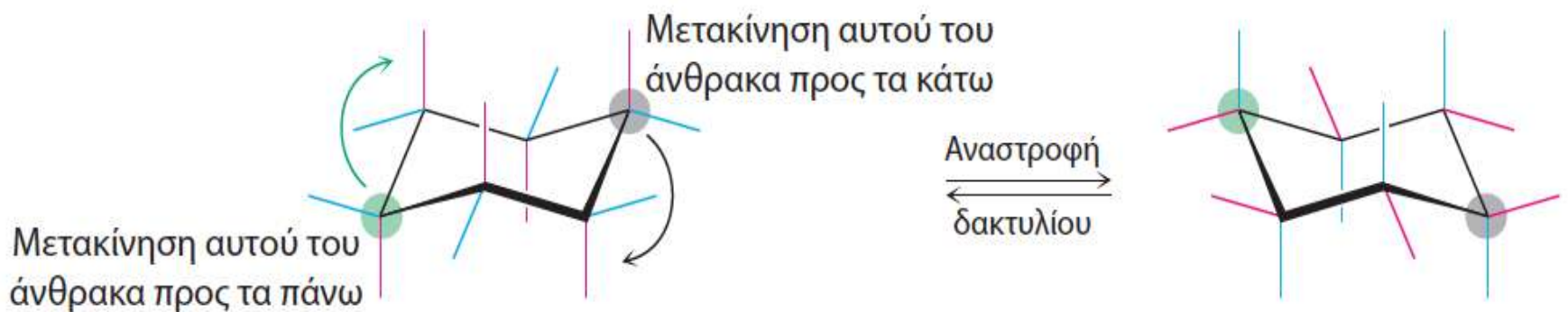


Ολοκληρωμένη σχεδίαση των δεσμών του κυκλοεξανίου.





Όταν ο δακτύλιος στη διαμόρφωση ανάκλιντρου του κυκλοεξάνιου αναστρέφεται, το αποτέλεσμα είναι η αλληλομετατροπή των αξονικών και ισημερινών θέσεων στο κυκλοεξάνιο.



Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

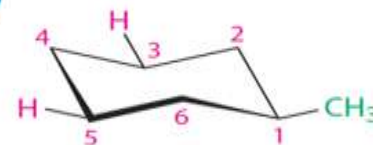
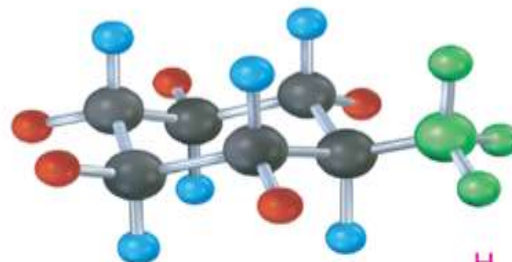
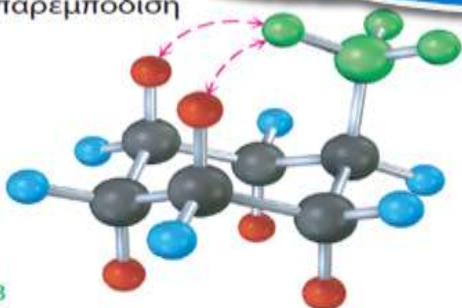


Υποκατεστημένα κυκλοεξάνια

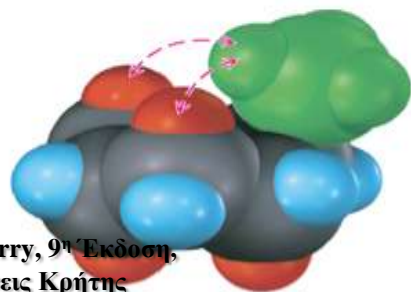
Τα αξονικά και ισημερινά μεθυλοκυκλοεξάνια, δεν είναι ενεργειακά ισοδύναμα.

1,3-Διαξονική αλληλεπίδραση

Στεροχημική παρεμπόδιση



Αναστροφή
δακτυλίου

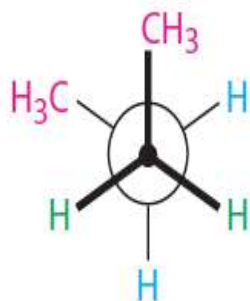


Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

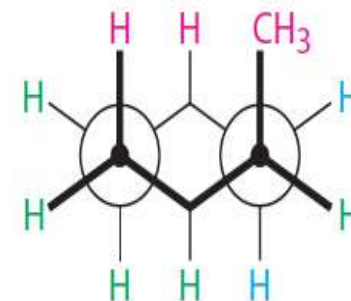
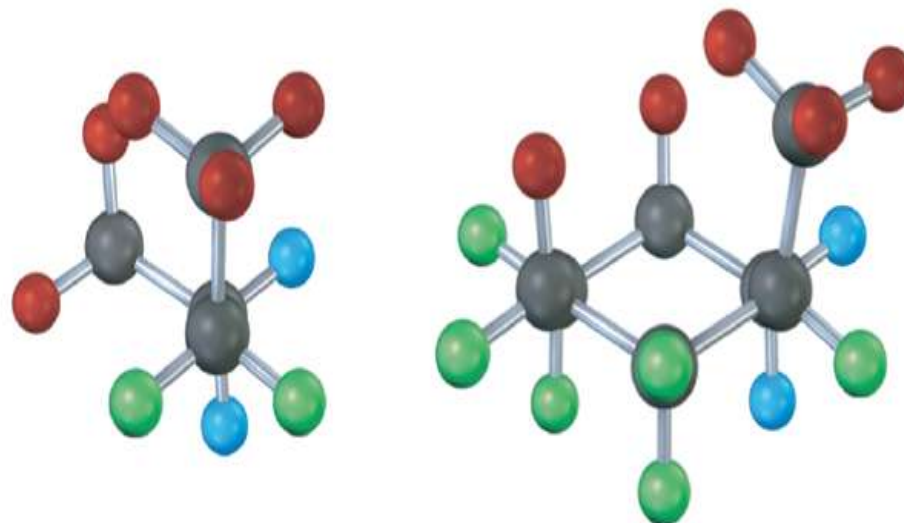
Αναπαρίστανται οι δυνατοί διαφορετικοί τρόποι αλληλομετατροπής αξονικών και ισημερινών διαμορφώσεων του κυκλοεξανίου.

Το ισημερινό διαμορφωμέρες είναι 7,6 KJ/mol σταθερότερο του αξονικού.

Αιτία των 1,3-διαξονικών αλληλεπιδράσεων στο μεθυλοεξάνιο



Διαμόρφωση
gauche βουτανίου
(τάση 3,8 kJ/mol)



Αξονικό
μεθυλοκυκλοεξάνιο
(τάση 7,6 kJ/mol)

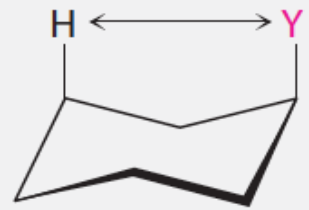
Η στερεοχημική τάση, ανάμεσα σε μια αξονική μεθυλομάδα και σε ένα αξονικό άτομο υδρογόνου σε απόσταση τριών ατόμων άνθρακα, είναι ίδια με τη στερεοχημική τάση η οποία αναπτύσσεται στην κατά Gauche διαμόρφωση του βουτανίου. Σημείωση: Δύο από τα ισημερινά H παραλείπονται για να φανούν καθαρά οι διαξονικές αλληλεπιδράσεις.



Η τιμή της 1,3-διαξονικής στερεοχημικής τάσης που επιφέρει αξονικός υποκαταστάτης στα μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια, εξαρτάται από το μέγεθός του.

Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

1-3-Διαξονική τάση



Y	(kJ/mol)	(kcal/mol)
C	0,5	0,12
Cl, 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
CO ₂ H	2,9	0,7
CN	0,4	0,1

Το μέγεθος της στερεοχημικής τάσης, αυξάνεται ευθέως ανάλογα με το μέγεθος της αλκυλομάδας.



Διαμορφώσεις δυποκατεστημένων κυκλοεξανίων

Πιο περίπλοκο εφόσον θα πρέπει να μελετηθούν οι στερεοχημικές επιδράσεις και των δυο υποκαταστατών.

• Cis -1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο

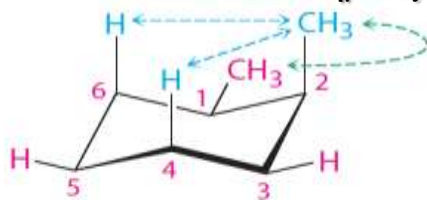
Οι διαμορφώσεις του ανακλίντρου, είναι ενεργειακά ισοδύναμες. Και οι δύο έχουν από μια αξονική και μια ισημερινή μεθυλομάδα

cis-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

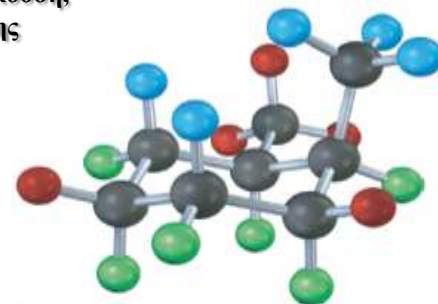
Μία αλληλεπίδραση gauche (3,8 kJ/mol)

Δύο διαξονικές αλληλεπιδράσεις CH₃ ↔ H (7,6 kJ/mol)

Συνολική τάση: 3,8 + 7,6 = 11,4 kJ/mol



Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης

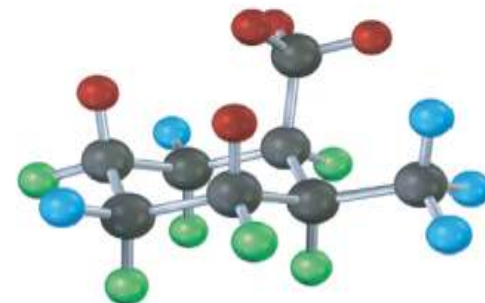
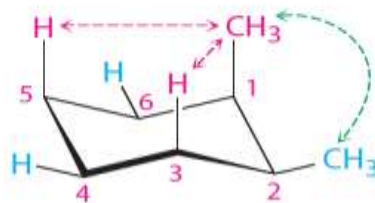


↕ Αναστροφή δακτυλίου

Μία αλληλεπίδραση gauche (3,8 kJ/mol)

Δύο διαξονικές αλληλεπιδράσεις CH₃ ↔ H (7,6 kJ/mol)

Συνολική τάση: 3,8 + 7,6 = 11,4 kJ/mol



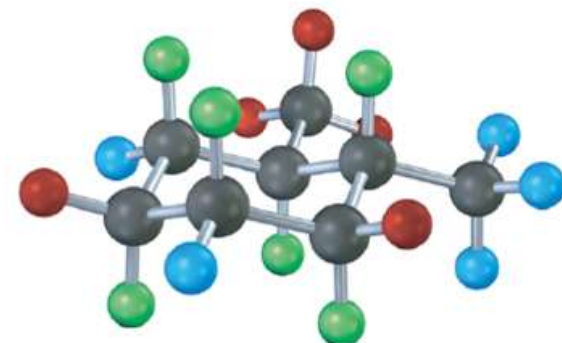
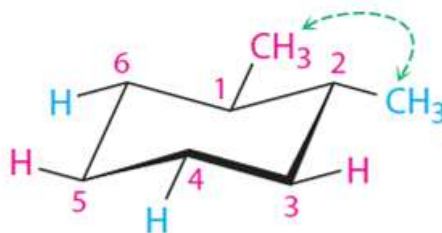


• **Trans -1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο**

Ευνοείται η διαμόρφωση εκείνη που έχει τα 2 μεθύλια σε ισημερινή θέση, σε σχέση με εκείνη που τα έχει σε αξονική θέση.

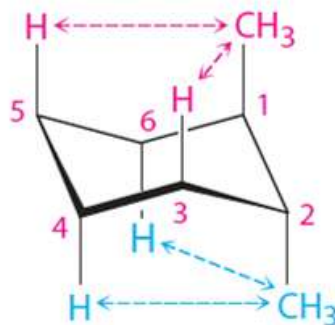
trans-1,2-Διμεθυλοκυκλοεξάνιο

Μία αλληλεπίδραση gauche
(3,8 kJ/mol)



↑ Αναστροφή
↓ δακτυλίου

Τέσσερις διαξονικές αλληλεπιδράσεις
 $\text{CH}_3 \leftrightarrow \text{H}$ (15,2 kJ/mol)

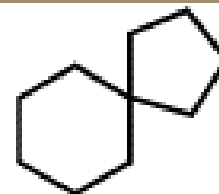


Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση,
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



Πολυκυκλικά αλκάνια

- Περιέχουν συμπυκνωμένους, (ενωμένους κατά μήκος ενός κοινού δεσμού δύο ανθράκων), δακτυλίους ή γεφυρωμένους δακτυλίους ή είναι σπείρο- ενώσεις.



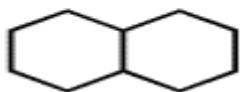


Πολυκυκλικά αλκάνια

- Περιέχουν συμπυκνωμένους, (ενωμένους κατά μήκος ενός κοινού δεσμού δύο ανθράκων), δακτυλίους ή γεφυρωμένους δακτυλίους ή σπειράνια.

Δεκαλίνιο

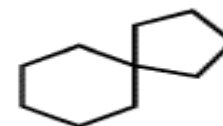
Μορφή
συμπυκνωμένου
δακτυλίου



Μορφή γεφυρωμένου
δακτυλίου



Σπειράνια

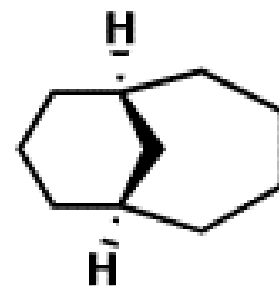


Ονοματολογία δικυκλικών ενώσεων

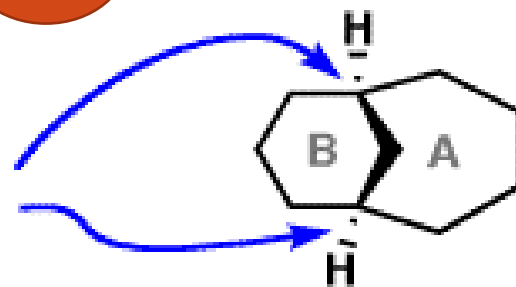
1. Βρίσκουμε πόσα συνολικά άτομα C υπάρχουν.
2. Βρίσκουμε τους άνθρακες που είναι κοινοί και για τους δύο δακτυλίους.
 - Στον μεγαλύτερο δακτύλιο (α άτομα C).
 - Στον μικρότερο δακτύλιο (β άτομα C).
 - Στην γέφυρα των δύο δακτυλίων(γ άτομα C).

Ένας δικυκλικός δακτύλιος ονομάζεται : Δίκυκλο [α.β.γ] αλκάνιο
ΠΑΝΤΑ ΠΡΕΠΕΙ $\alpha \geq \beta \geq \gamma$

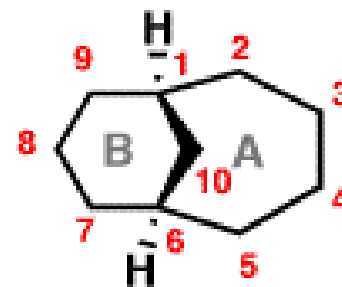
1.



2.



3.

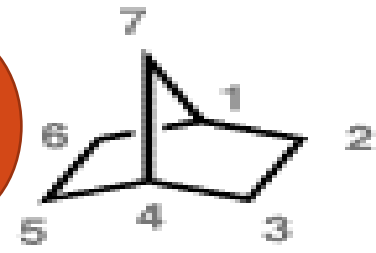


Δίκυκλο [4.3.1] δεκάνιο



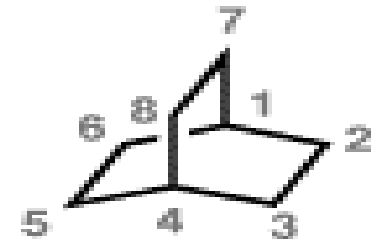
Παραδείγματα

1.



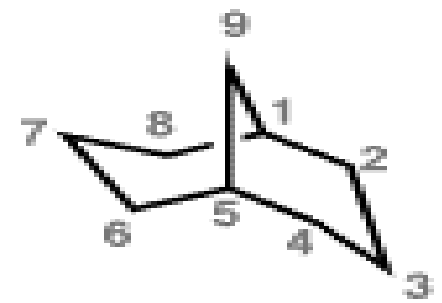
1. Δίκυκλο [2.2.1] επτάνιο

2.



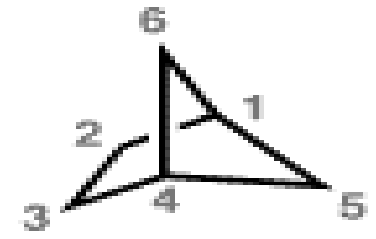
2. Δίκυκλο [2.2.2] οκτάνιο

3.



3. Δίκυκλο [3.3.1] εννεάνιο

4.

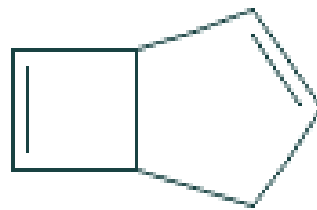


4. Δίκυκλο [2.1.1] εξάνιο



Ονοματολογία δικυκλικών αλκενίων

Με τον ίδιο τρόπο που περιγράφηκε στις προηγούμενες διαφάνειες μόνο που αλλάζει η κατάληξη σε -ένιο και προτάσσεται (πριν την κατάληξη) και ο αριθμός που δηλώνει τη θέση του διπλού δεσμού. Εάν υπάρχουν δύο ή περισσότεροι διπλοί δεσμοί, μπαίνει και το πρόθεμα δι-, κ.ο.κ..



Δίκυκλο [3.2.0] επτα-2,6-διένιο



Ονοματολογία σπειράνιων

Στα σπειράνια η αρίθμηση αρχίζει από το μικρότερο δακτύλιο και μέσω του κοινού ατόμου άνθρακα συνεχίζεται στον άλλο δακτύλιο. Στην αγκύλη γράφεται ο αριθμός των ατόμων των δακτυλίων που δεν είναι κοινά και ο δακτύλιος με το μικρότερο αριθμό γράφεται πρώτος.

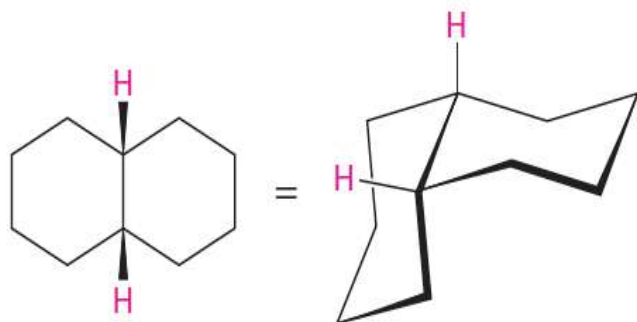


σπείρο-[3,4]-οκτάνιο

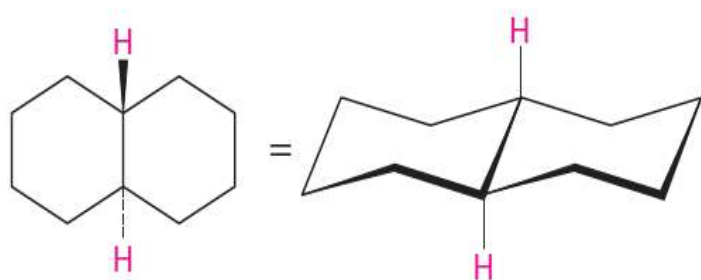


Διαμορφώσεις πολυκυκλικών μορίων

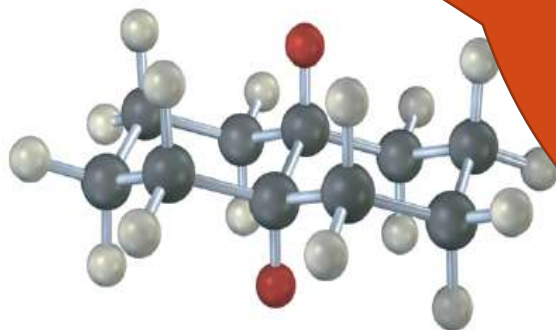
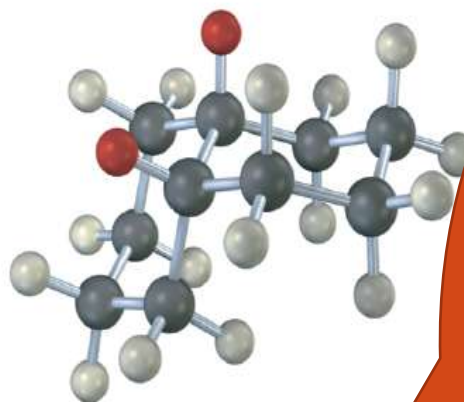
Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση,
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



cis-Δεκαλίνιο



trans-Δεκαλίνιο

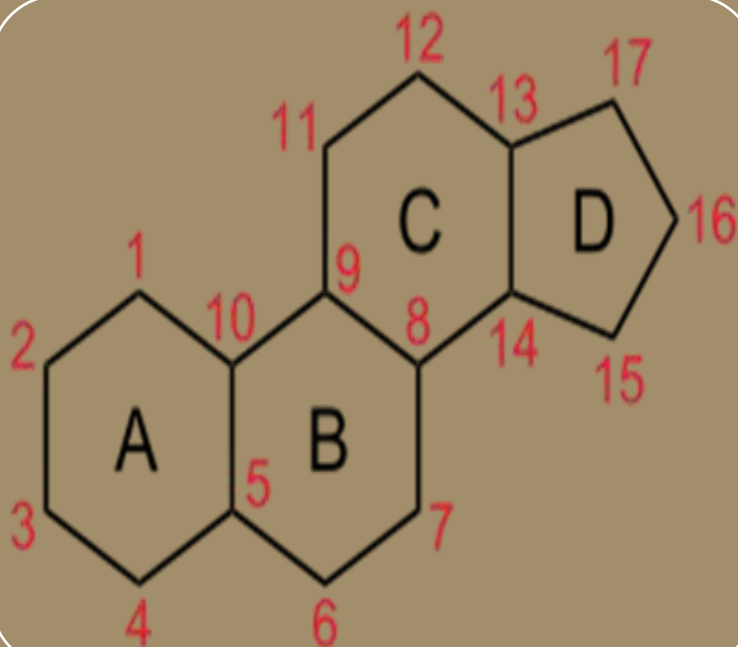


Στο *cis* ισομερές,
τα άτομα H που
συνδέονται με
τους κοινούς C,
έχουν παρόμοιο
προσανατολισμό
σε αντίθεση με
το *trans*.



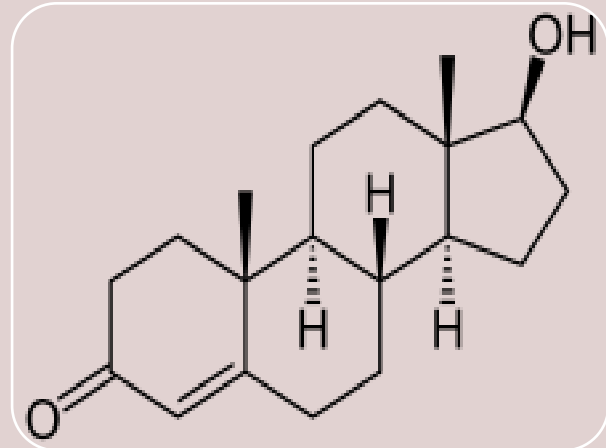
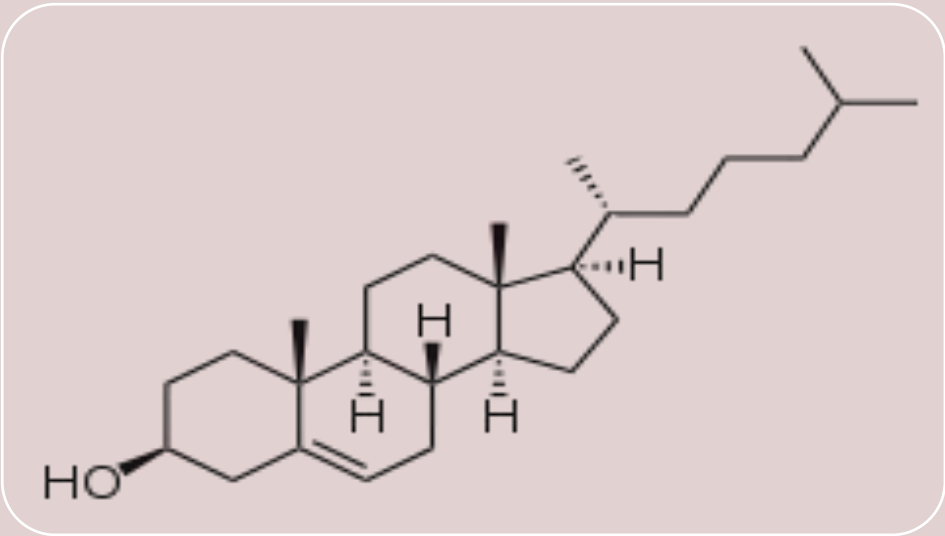
Πολυκυκλικές ενώσεις

- Πολύ συνηθισμένες στη φύση.
- Πολλές σημαντικές ουσίες περιέχουν συμπυκνωμένους δακτυλίους. Παράδειγμα τα στεροειδή.



Τα στεροειδή παρουσιάζουν μεγάλο βιοχημικό και φαρμακευτικό ενδιαφέρον. Προέρχονται από το στεράνιο.

Συχνά δρουν ως ορμόνες, ρυθμίζοντας βιολογικές διεργασίες.

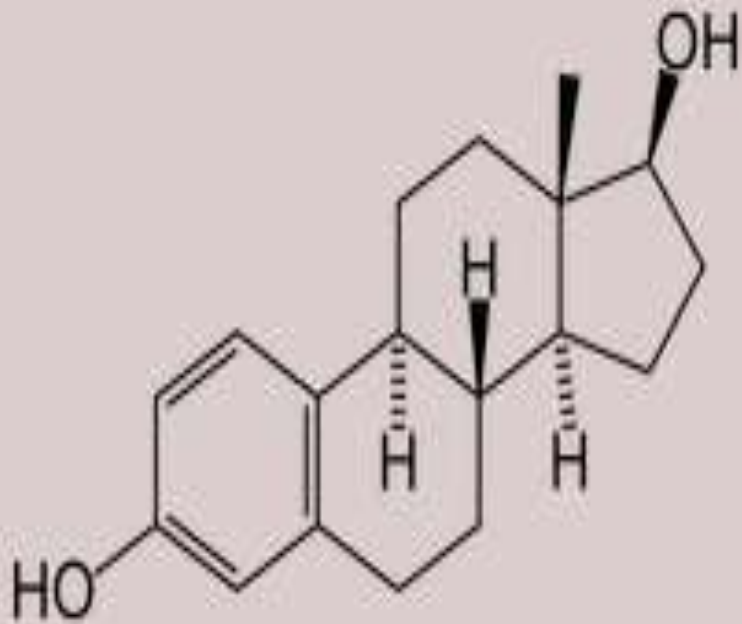


Χοληστερόλη
Αρτηρία σε τομή που δείχνει την εναπόθεση χοληστερόλης

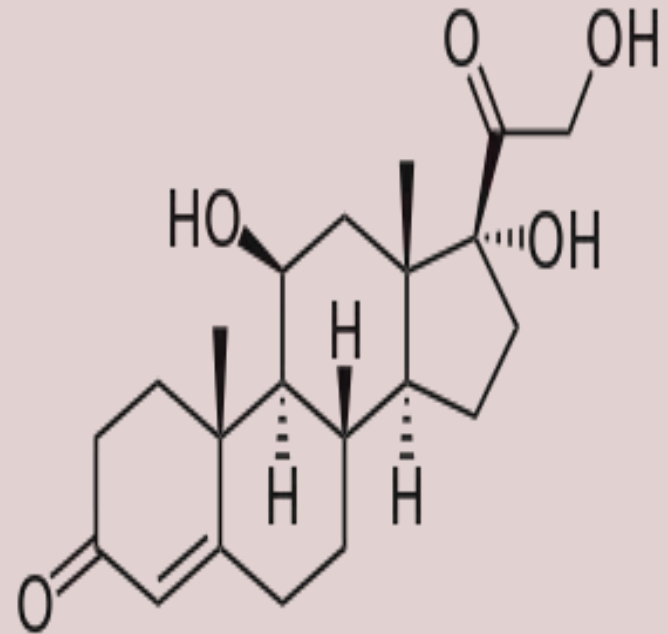


Τεστοστερόνη





Οιστραδιόλη



Κορτιζόλη

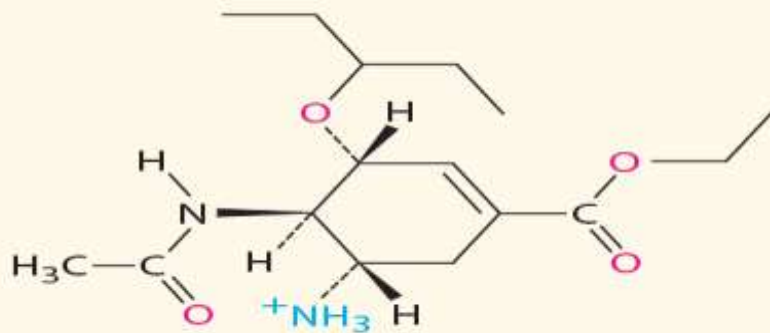
Μοριακή Μηχανική

Η σταθερότερη γεωμετρία κάθε μορίου, υπολογίζεται σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, με βάση εμπορικά διαθέσιμο λογισμικό μοριακής μηχανικής (Καθηγητής N.L. Allinger). Η ακριβής αλληλεπίδραση κάθε φαρμακευτικού μορίου με τον υποδοχέα του στον οργανισμό, είναι καθοριστικός παράγοντας για την εύρεση νέων σκευασμάτων. Η βοήθεια σε αυτό το επίπεδο της μοριακής μηχανικής είναι **σημαντικότερη**.

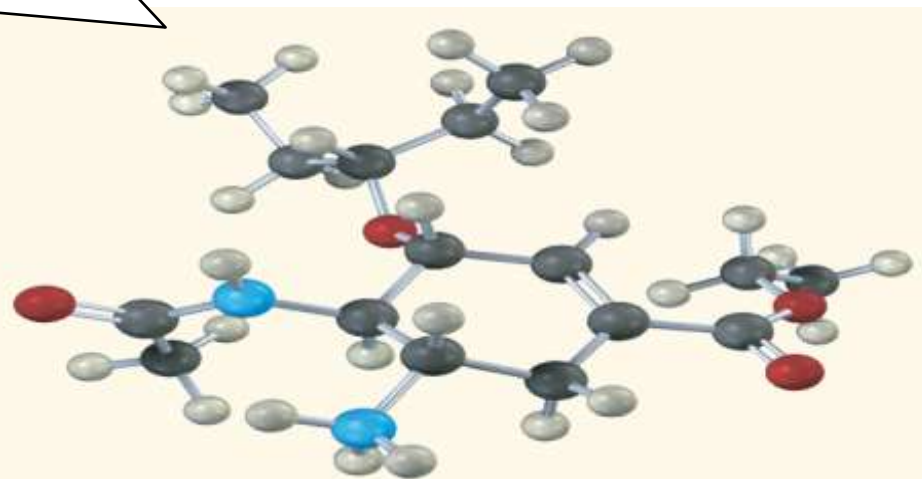
Μοριακό μοντέλο διαμόρφωσης ελάχιστης ενέργειας (με τη βοήθεια μοριακής μηχανικής) για το αντικό

Tamiflu

Εικόνα από John McMurry, 9^η Έκδοση,
Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης



Tamiflu (οσελταμιβίρη)





Βιβλιογραφία

- Οργανική Χημεία John McMurry, Μετάφραση Επιστημονική επιμέλεια Αναστάσιος Βάρβογλης, Μιχάλης Ορφανόπουλος, Ιουλία Σμόνου, Μανώλης Στρατάκης, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Βασική Οργανική Χημεία, Ιωακείμ Σπηλιόπουλος, Εκδόσεις Σταμούλης, 2008
- «Οργανική Χημεία» L. G. Wade, JR., 7^η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα
- «Επίτομη Οργανική Χημεία», Βάρβογλης Αναστάσιος Γ., 1^η Έκδοση 2005, Εκδόσεις Ζήτη Πελαγία & Σια Ι.Κ.Ε.
- <https://el.wikipedia.org/wiki/>
- <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/sterisom.htm>
- www.masterorganicchemistry.com/
- <http://brussels-scientific.com/?p=3361>
- pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/137592#section=Top
- <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.121253.html>
- <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/351/orgnom/alkanes/alkanes-07.html>