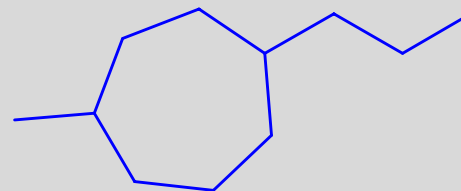
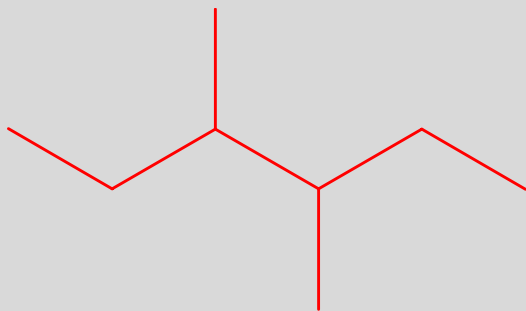


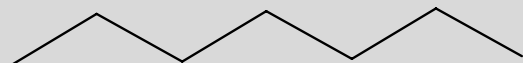
ΑΛΚΑΝΙΑ

Ως **αλκάνια** ορίζουμε τις κορεσμένες οργανικές ενώσεις που αποτελούνται αποκλειστικά από άτομα άνθρακα και υδρογόνου και περιέχουν μόνο απλούς δεσμούς τύπου **C—C** και **C—H**.

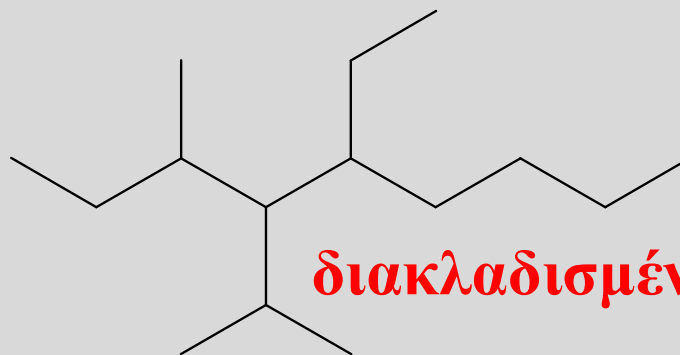
Διακρίνονται δε σε **άκυκλα αλκάνια** και σε **κυκλοαλκάνια**.



Τα **άκυκλα αλκάνια** έχουν γενικό μοριακό τύπο C_vH_{2v+2} και χωρίζονται σε γραμμικά (τα άτομα άνθρακα είναι ενωμένα στη σειρά) και διακλαδισμένα (οι ανθρακικές αλυσίδες διακλαδίζονται).



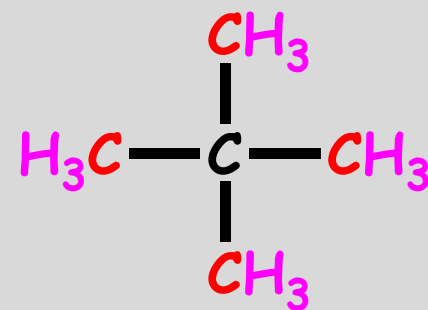
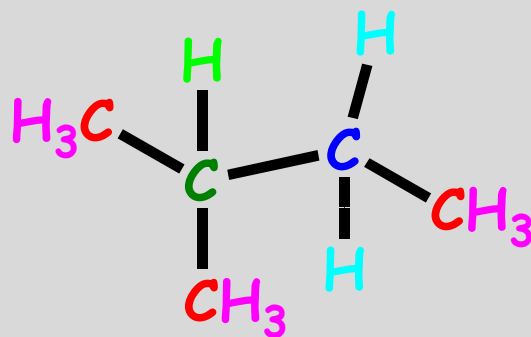
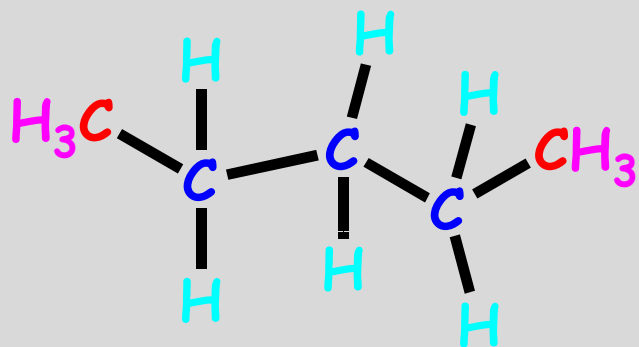
γραμμικό αλκάνιο



διακλαδισμένο αλκάνιο

→ Ένα άτομο **C** που έχει δεσμό με ένα μόνο άτομο **C** ονομάζεται **πρωτοταγές**. Αντίστοιχα, το ενωμένο με δυο άτομα **C** **δευτεροταγές**, με τρία άτομα **C** **τριτοταγές** και με τέσσερα άτομα **C** **τεταρτοταγές**.

→ Κατά τον ίδιο τρόπο τα άτομα **H** χαρακτηρίζονται ως **πρωτοταγή**, **δευτεροταγή** και **τριτοταγή**, ανάλογα με το είδος των ατόμων **C** με τα οποία είναι ενωμένα.
Είναι ευνόητο ότι δεν υφίστανται τεταρτοταγή υδρογόνα.

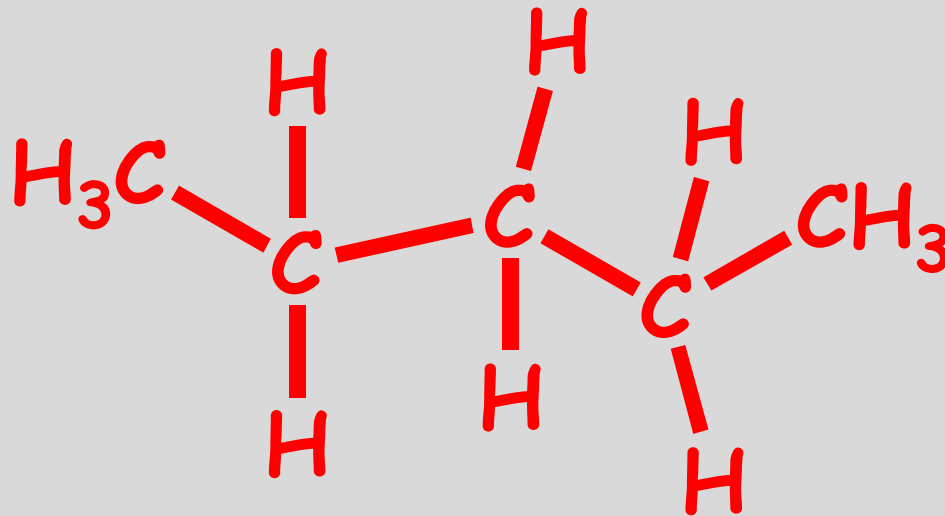


Ονοματολογία Αλκανίων κατά IUPAC

☀ Γραμμικά Αλκάνια

Η ένωση ονομάζεται ανάλογα με τον αριθμό των ατόμων **C** της ανθρακικής αλυσίδας και την κατάληξη «**-ανιο**»

Για παράδειγμα, το εικονιζόμενο **γραμμικό αλκάνιο** ονομάζεται είτε **πεντάνιο** ή ***n*-πεντάνιο**. Ο συμβολισμός *n*-, που υποδηλώνει κανονικό (normal) δηλαδή μη διακλαδισμένο αλκάνιο, συνήθως παραλείπεται.

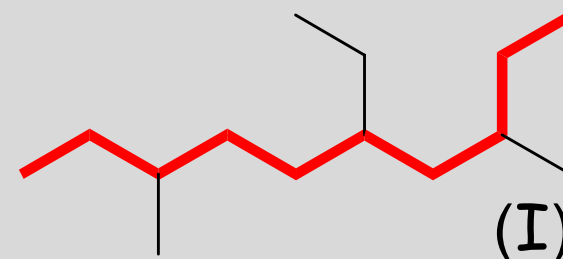


☀ Διακλαδισμένα Αλκάνια

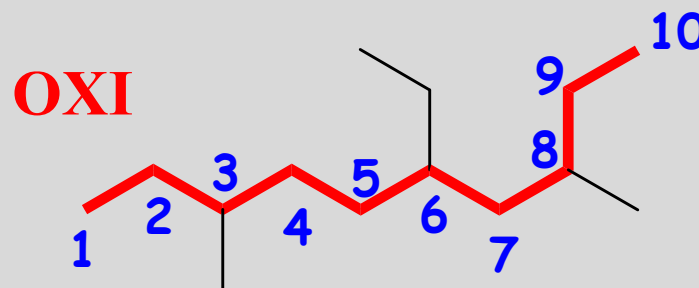
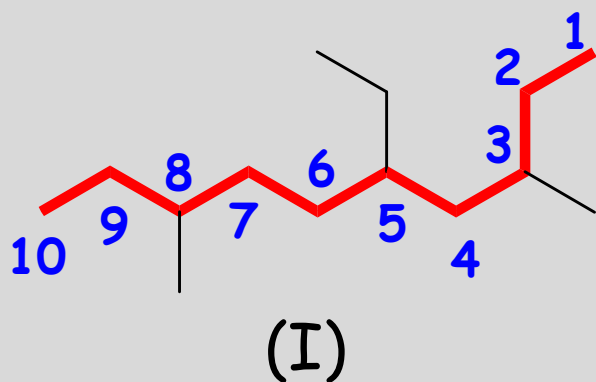
Για να ονομαστεί ένα **διακλαδισμένο αλκάνιο** θα πρέπει να ακολουθηθούν τα παρακάτω βήματα:

1. Να εντοπιστεί η μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα.

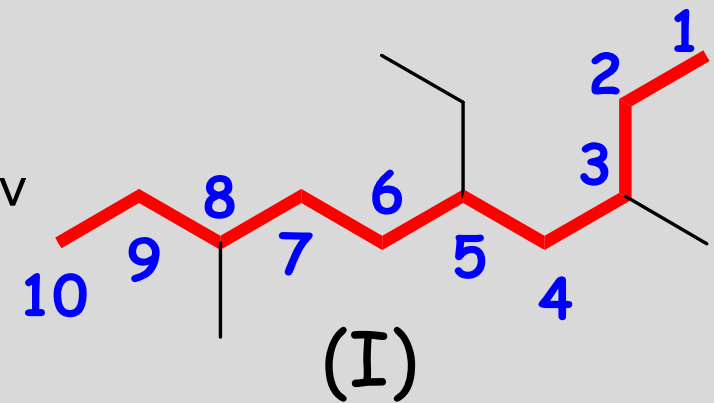
Για παράδειγμα, το **διακλαδισμένο αλκάνιο (I)** έχει 10 C στη μακρύτερη ανθρακαλυσίδα και πρέπει να ονομαστεί ως υποκατεστημένο **δεκάνιο**.



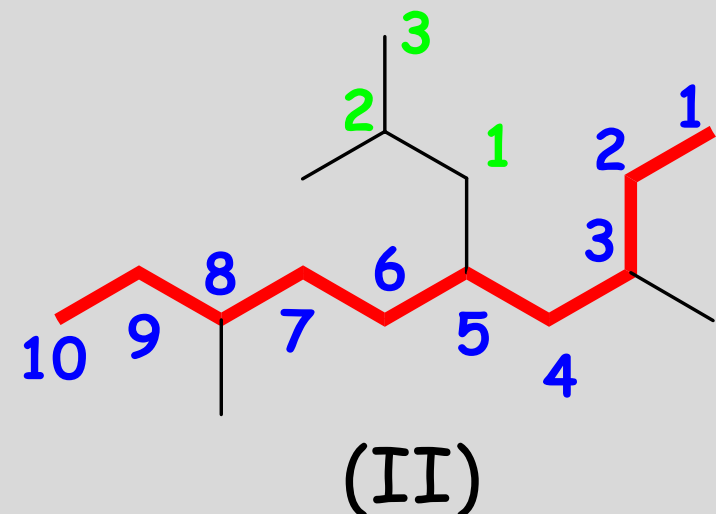
2. Τα άτομα **C** της κύριας αλυσίδας αριθμούνται, ξεκινώντας από το πλησιέστερο στην πρώτη διακλάδωση άκρο της αλυσίδας. Εάν και στα δυο άκρα υπάρχουν διακλαδώσεις σε ίση απόσταση, τότε η αρίθμηση ξεκινά από το άκρο που είναι πλησιέστερο σε δεύτερη διακλάδωση. Τέλος, εάν υπάρχουν δυο υποκαταστάτες στον ίδιο άνθρακα αυτοί λαμβάνουν την ίδια αρίθμηση. Πχ η αρίθμηση του **διακλαδισμένου αλκανίου (I)** είναι:



3. Οι υποκαταστάτες αναγράφονται με αλφαβητική σειρά. Εάν υπάρχουν δυο ή περισσότεροι όμοιοι, τότε χρησιμοποιούνται τα προθέματα δι-, τρι- κλπ (αυτά δεν συμμετέχουν στην αλφαβητική σειρά). Τα προθέματα και οι αριθμοί διαχωρίζονται με παύλες και κόμματα. Έτσι, η ονομασία του **διακλαδισμένου αλκανίου (I)** είναι **5-αιθυλο-3,8-διμεθυλοδεκάνιο**



4. Εάν ένας από τους υποκαταστάτες της κύριας αλυσίδας είναι διακλαδισμένος, τότε η ονομασία του προσδιορίζεται σύμφωνα με τους προηγούμενους τρεις κανόνες και τίθεται σε παρένθεση μετά τον αριθμό που αντιστοιχεί στη θέση του. Η ονομασία του **διακλαδισμένου αλκανίου (II)** είναι **3,8-διμεθυλο-5-(2-μεθυλοπροπυλο)δεκάνιο**

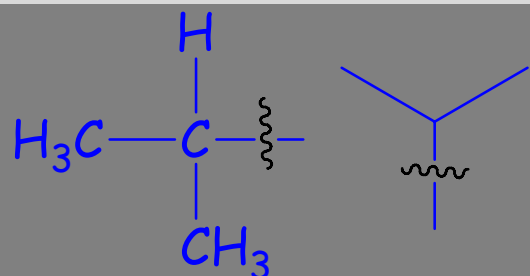


Σημείωση: Η αρίθμηση της ανθρακικής αλυσίδας της διακλάδωσης ξεκινά πάντα από το άτομο C που συνδέεται με την κύρια ανθρακική αλυσίδα (δηλαδή τον γραμμικό υδρογονάνθρακα που αποτελεί τη μητρική ένωση).

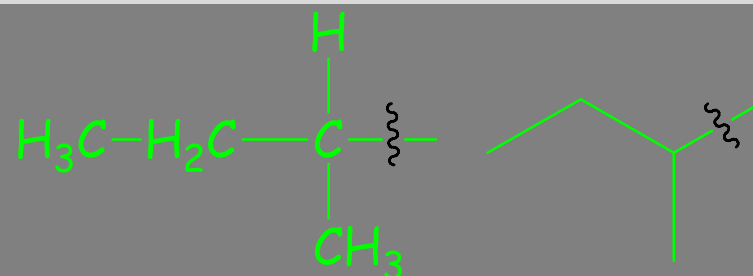
☀ Εμπειρικές ονομασίες υποκαταστατών (αλκυλομάδων)

Πολλοί υποκαταστάτες μπορούν να ονομαστούν με τα εμπειρικά τους ονόματα που έχουν γίνει αποδεκτά από την IUPAC.

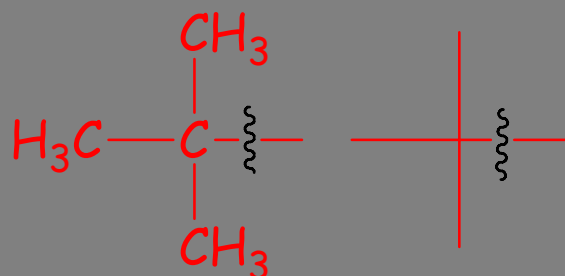
Οι χημικοί τύποι των πλέον συνηθισμένων υποκαταστατών, οι εμπειρικές τους ονομασίες και οι συντμήσεις τους είναι:



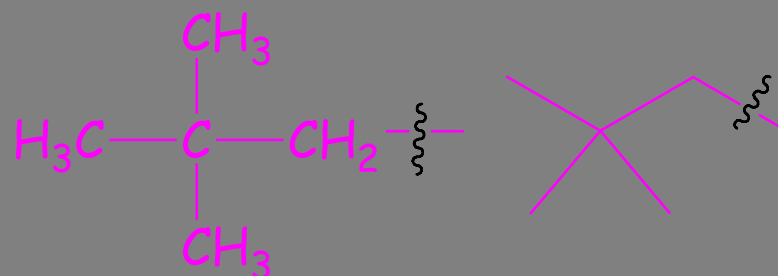
ισοπρόπυλο, iso-Pr (i-Pr ή ⁱPr)



δευτ-βούτυλο, sec-Bu (s-Bu ή ^sBu)



τριτ-βούτυλο, tert-Bu (t-Bu ή ^tBu)



νεοπέντυλο

Διαμορφώσεις Αλκανίων

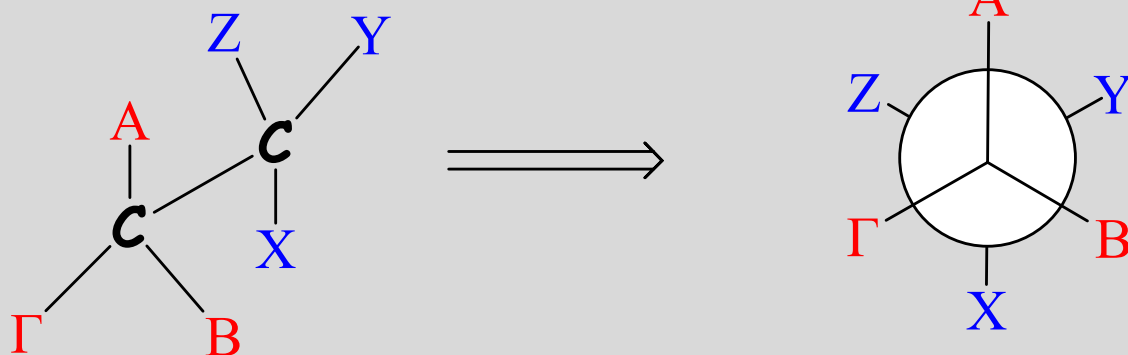
Ως **διαμορφώσεις** των **αλκανίων** ονομάζουμε τις πιθανές διατάξεις που λαμβάνουν τα μόρια αυτά στο χώρο.

Η σταθερότητα εκάστης διάταξης είναι συνάρτηση των **τάσεων** που αναπτύσσονται, ενώ ως **τάση** ορίζεται κάθε αλληλεπίδραση που αποσταθεροποιεί ένα μόριο (αυξάνει τη δυναμική του ενέργεια).

Επειδή στα **αλκάνια** η περιστροφή γύρω από τους απλούς δεσμούς **C—C** είναι 'ελεύθερη' (υπάρχει ένα μικρό ενεργειακό φράγμα της τάξης των 3 Kcal/mol), αυτά έχουν τη δυνατότητα να υιοθετούν άπειρες **μη απομονώσιμες διαμορφώσεις** (μορφές) στο χώρο. Κάθε τέτοια μορφή ονομάζεται **διαμορφομερές** και η αναπαράστασή του γίνεται χρησιμοποιώντας τις προβολές κατά Newman.

Σε μια τυπική προβολή κατά Newman ο πίσω **C** συμβολίζεται ως κύκλος, ενώ ο μπροστά προβάλλεται στο κέντρο του κύκλου. Επίσης, ο δεσμός **C—C** προβάλλεται σε ένα κάθετο επίπεδο που διέρχεται από το μέσο του, ενώ τα άτομα του άνθρακα βρίσκονται στο κέντρο ενός κύκλου. Αντίστοιχα, οι δεσμοί του άνθρακα που είναι μπροστά αρχίζουν από το κέντρο του κύκλου, ενώ οι δεσμοί του άνθρακα που είναι πίσω εξέρχονται από την περιφέρεια του κύκλου.

Ως παράδειγμα παρατίθεται η μετατροπή του συντακτικού τύπου (πλαγιογωνιακή δομή), ενός υποθετικού μορίου σε προβολή κατά Newman. Παρατηρείστε ότι ο άνθρακας που είναι μπροστά παριστάνεται στο κέντρο του κύκλου, ενώ ο δεύτερος άνθρακας θεωρείται ότι είναι πίσω από τον κύκλο. Η αντιστοιχία μπορεί εύκολα να γίνει κατανοητή εάν ληφθούν υπόψη τα χρώματα των αντίστοιχων υποκαταστατών.

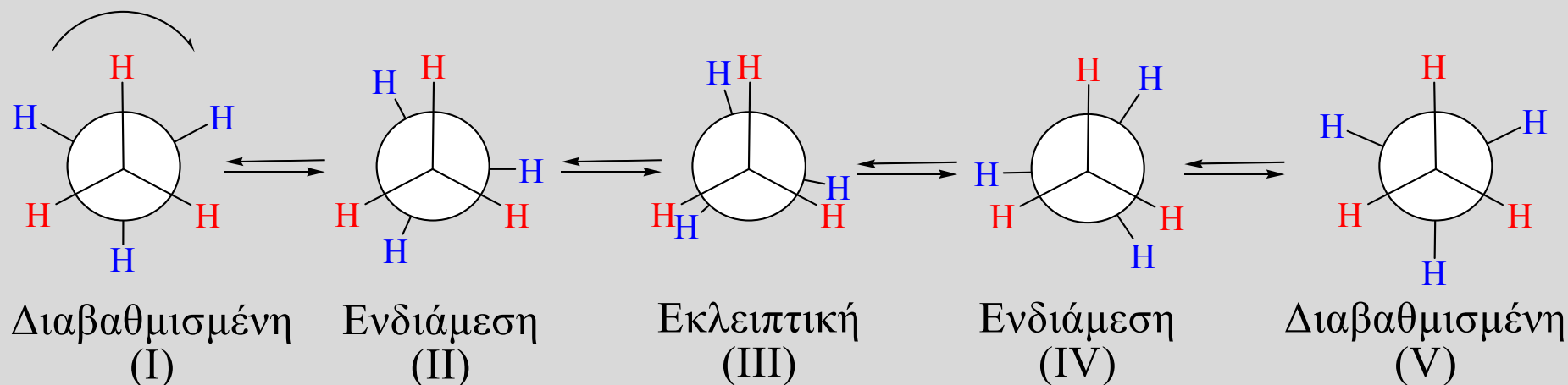


Συντακτικός τύπος

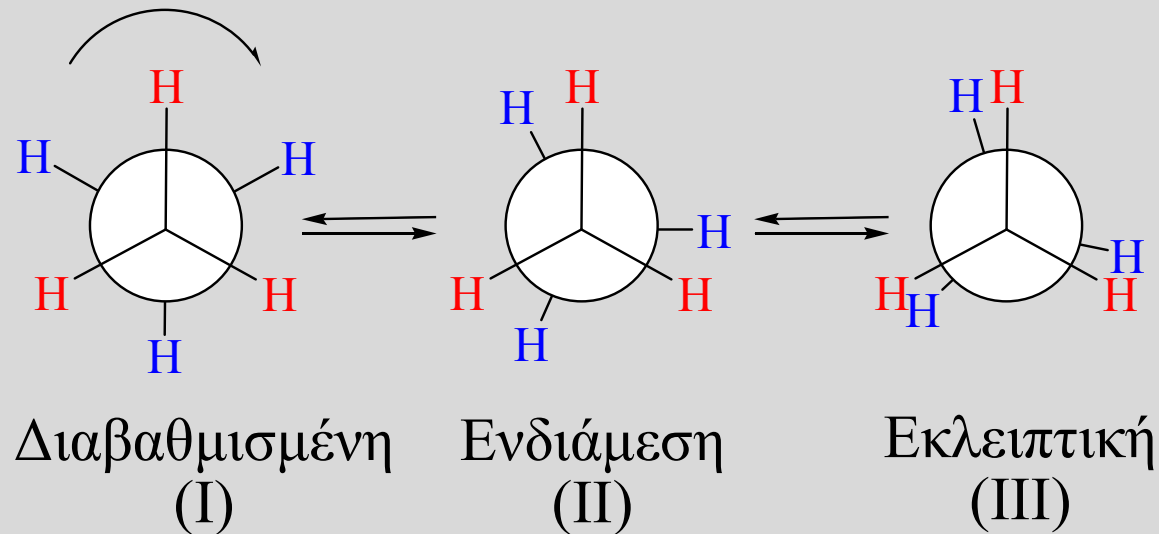
Προβολή κατά Newman

Είναι αξιοσημείωτο ότι για το παραπάνω μόριο, η συγκεκριμένη απεικόνιση (προβολή κατά Newman) αποτελεί ένα από τα άπειρα **διαμορφομερή** του μορίου στο χώρο. Παράλληλα όμως είναι το πλέον πιθανό, αφού στην μορφή αυτή οι υποκαταστάτες βρίσκονται στις πλέον απομακρυσμένες θέσεις, με αποτέλεσμα η μορφή αυτή να έχει την ελάχιστη δυναμική ενέργεια.

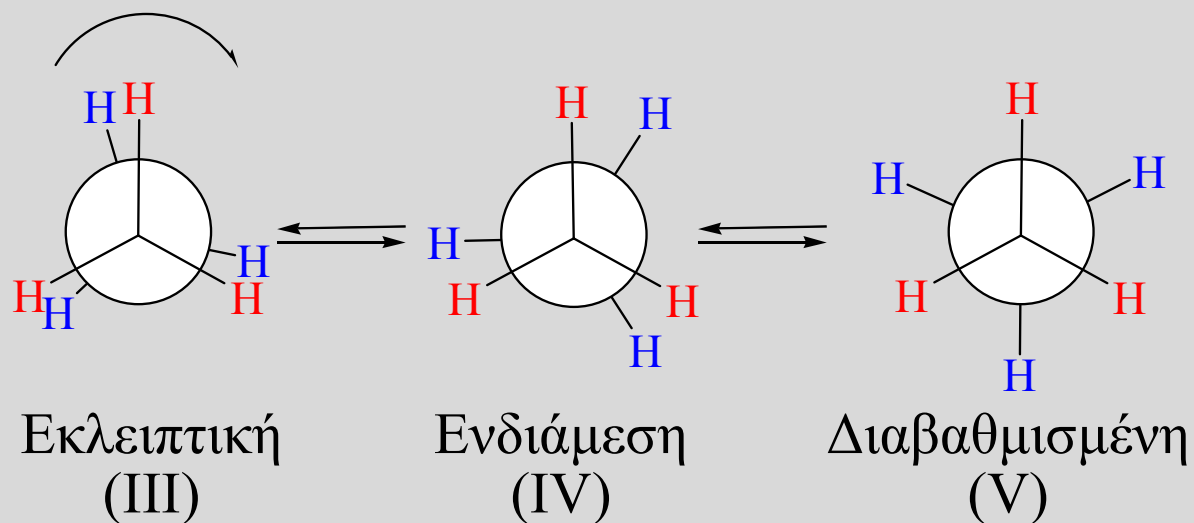
Ο προηγούμενος συλλογισμός μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητός μελετώντας τις ποικίλες μορφές (διαμορφώσεις) που είναι δυνατόν να λάβει στο χώρο το **αιθάνιο**, η απλούστερη ένωση που είναι δυνατόν να παρασταθεί με προβολές κατά Newman.



Στη πρώτη μορφή (I) οι δεσμοί **C—H** του πρώτου άνθρακα (**κόκκινα υδρογόνα**) απέχουν τη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους σχηματίζοντας γωνίες 120° , ενώ οι δεσμοί των υποκαταστατών του δεύτερου άνθρακα (**μπλέ υδρογόνα**) διχοτομούν τις γωνίες αυτές. Έτσι, όλοι οι υποκαταστάτες απέχουν τη μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα η συγκεκριμένη διαμόρφωση να αντιστοιχεί στη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια (**διαβαθμισμένη διαμόρφωση**).

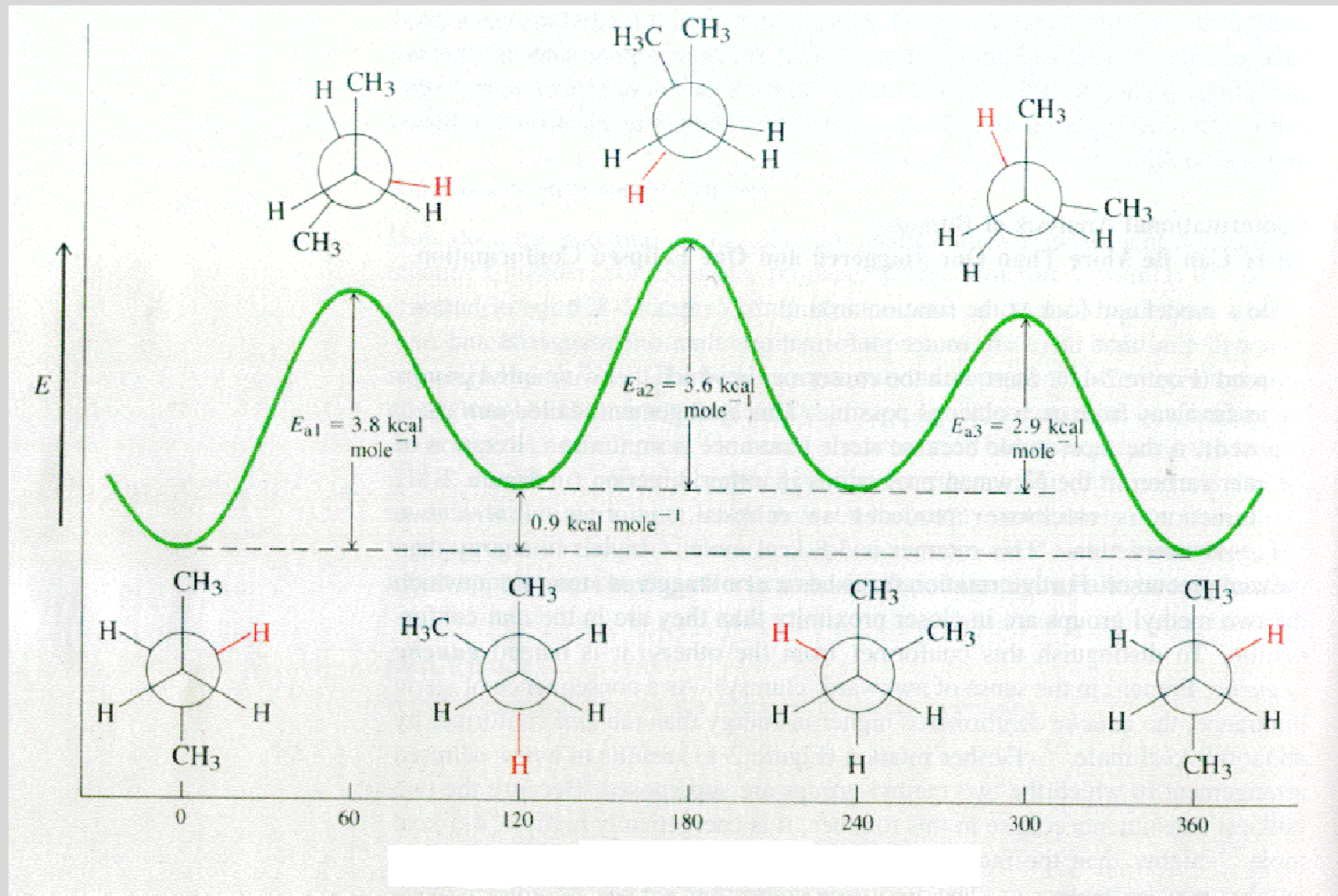


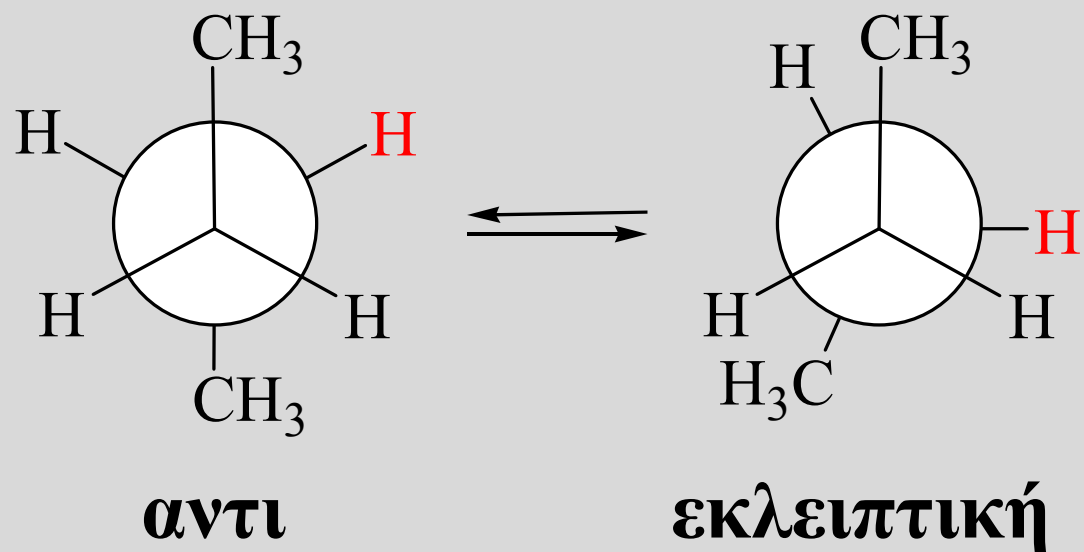
Η περιστροφή του ενός άνθρακα (με παράλληλη διατήρηση του άλλου σε σταθερή θέση) έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών ενδιάμεσων μορφών του τύπου (II). Όταν όμως η περιστροφή έχει γίνει κατά 60° , τότε πλέον όλοι οι δεσμοί **C—H** επικαλύπτονται, με αποτέλεσμα να έχουμε την διαμόρφωση με την μέγιστη ενέργεια (III) που ονομάζεται **εκλειπτική**. Η μορφή αυτή είναι η ασταθέστερη, επειδή η **τάση στρέψης** (απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ηλεκτρονικών νεφών των σ δεσμών **C—H**) λαμβάνει τη μεγαλύτερη τιμή. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι για τη μορφή III υπάρχει αδυναμία σχεδιασμού των **H** πίσω από τα **H**, δηλαδή της δομής που όλοι οι δεσμοί **C—H** επικαλύπτονται πλήρως.



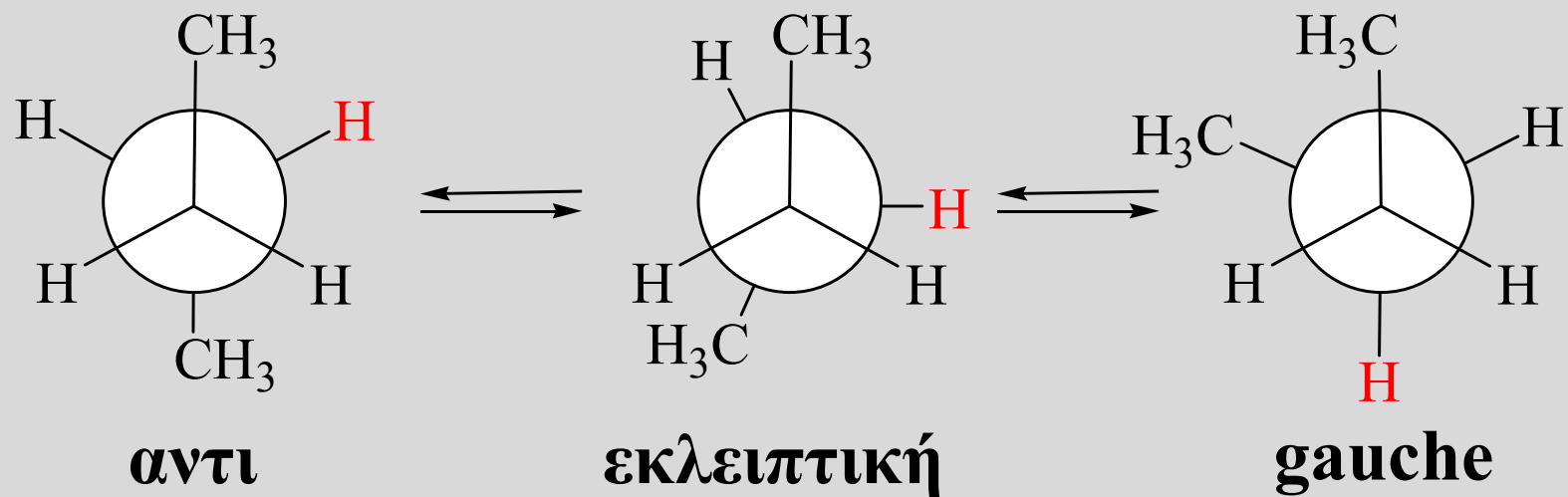
Τέλος, η συνέχεια της στρέψης δημιουργεί επιπλέον ενδιάμεσες μορφές (IV), ενώ η συμπλήρωση 120° μια ακόμα διαβαθμισμένη μορφή (V) κλπ.

Στα ανώτερα μέλη των **αλκανίων** η παρουσία υποκαταστατών έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ισχυρών τάσεων (στεreoχημικών αλληλεπιδράσεων) μεταξύ των υποκαταστατών των γειτονικών ατόμων άνθρακα. Για παράδειγμα στο επόμενο σχήμα παρουσιάζεται το διάγραμμα μεταβολής της δυναμικής ενέργειας σε σχέση με την περιστροφή γύρω από τον δεσμό **C2—C3** του **βουτανίου**.

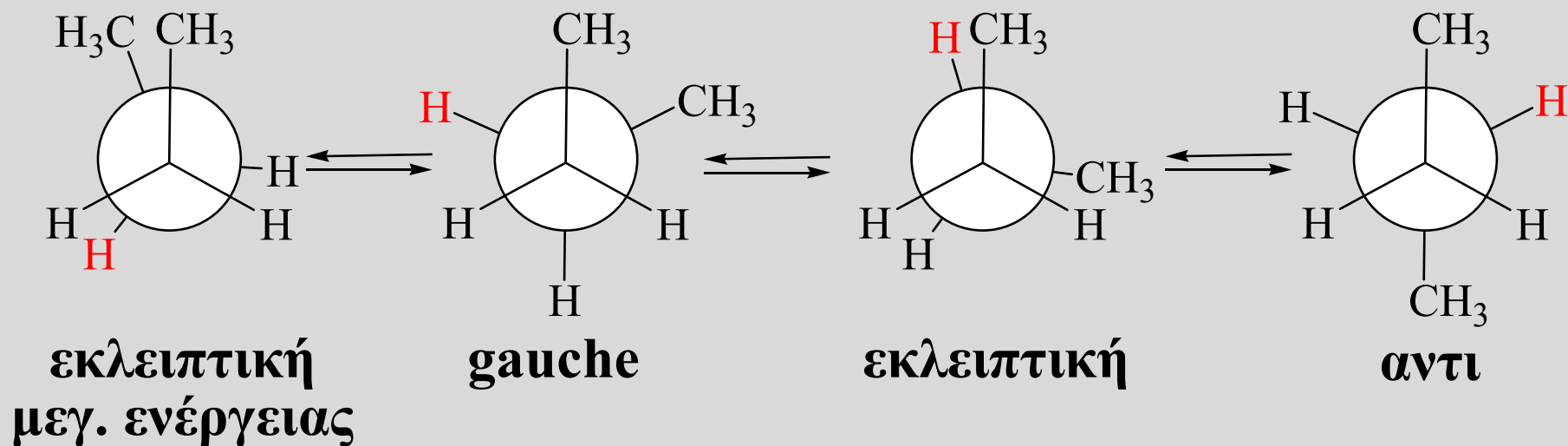




Η πρώτη διαμόρφωση, που είναι διαβαθμισμένη, αποκαλείται **αντι**. Σε αυτήν οι μεθυλομάδες βρίσκονται στη μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους (δίεδρη γωνία 180°), με αποτέλεσμα να έχει τη μικρότερη τάση στρέψης και συνεπώς τη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια. Περιστροφή κατά 60° γύρω από το δεσμό **C2–C3** δίνει μια **εκλειπτική** διαμόρφωση η οποία είναι ασταθής, αφού λόγω των αλληλεπιδράσεων **CH₃–H** και **H–H** έχει μεγάλη **τάση στρέψης** και **υψηλή ενέργεια**.



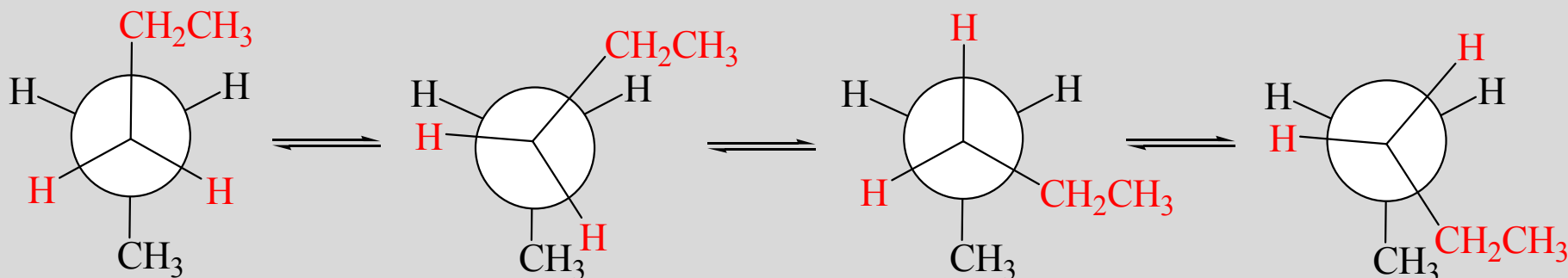
Επιπλέον περιστροφή κατά 60° (συνολικά 120°) οδηγεί σε μια άλλη **διαβαθμισμένη** διαμόρφωση, στην οποία όμως οι μεθυλομάδες σχηματίζουν διεδρη γωνία 60° . Η μορφή αυτή ονομάζεται **gauche** και έχει λίγο μεγαλύτερη δυναμική ενέργεια από την αντίστοιχη **αντι**, αφού επιπλέον υπάρχει και η απωστική στερεοχημική τάση μεταξύ των δυο μεθυλομάδων.



Συνέχεια της περιστροφής κατά ακόμα 60° δημιουργεί την **εκλειπτική** διαμόρφωση με τη μέγιστη ενέργεια, αφού σε αυτήν οι δυο μεθυλομάδες βρίσκονται στη μικρότερη δυνατή απόσταση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να συνυπάρχουν η τάση στρέψης με τη στερεοχημική τάση.

Τέλος, νέα περιστροφή ανά 60° δημιουργεί κατά σειρά τις διαμορφώσεις **gauche** και **εκλειπτική**, με κατάληξη το σχηματισμό της **αντι** διαμόρφωσης με τη συμπλήρωση 360° περιστροφής.

Για παράδειγμα οι απεικονίσεις των πιθανών διαμορφώσεων του δεσμού μεταξύ των ατόμων **C-2** και **C-3** του πεντανίου με προβολές Newman είναι:



C2-C3 αντι διαβαθμισμένη διαμόρφωση

C2-C3 εκλειπτική διαμόρφωση

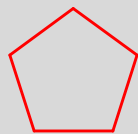
C2-C3 gauche διαβαθμισμένη διαμόρφωση

C2-C3 εκλειπτική διαμόρφωση

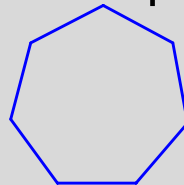
Η απεικόνιση ξεκινά από την **αντι** διαβαθμισμένη διαμόρφωση και στη συνέχεια με διαδοχικές περιστροφές κατά 60° είναι δυνατόν να έχουμε όλες τις πιθανές διαμορφώσεις του πεντανίου. Από όλες τις διαμορφώσεις του πεντανίου σταθερότερη είναι η **αντι** διαβαθμισμένη, επειδή σε αυτήν οι δυο ογκωδέστερες ομάδες (αιθυλομάδα και μεθυλομάδα) ευρίσκονται στη μέγιστη δυνατή απόσταση μεταξύ τους (δίεδρη γωνία 180°), με αποτέλεσμα να έχει τη χαμηλότερη δυναμική ενέργεια.

Ονοματολογία κυκλοαλκανίων κατά IUPAC

✓ Τα κυκλοαλκάνια ονομάζονται ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα που εμπεριέχουν στο δακτύλιο. Έτσι το **κυκλοπεντάνιο** έχει πέντε άτομα **C** στο δακτύλιο, το **κυκλοεπτάνιο** επτά άτομα **C** κλπ

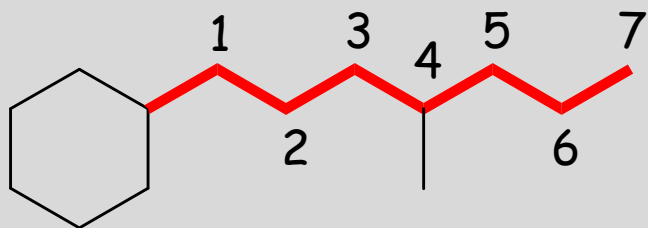


κυκλοπεντάνιο



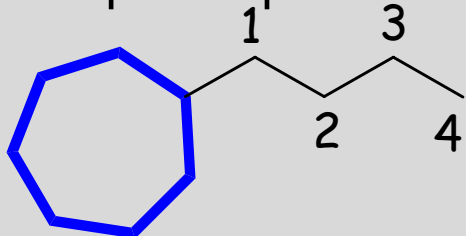
κυκλοεπτάνιο

✓ Στην περίπτωση που η ένωση περιέχει και αλειφατική αλυσίδα, εάν αυτή περιέχει περισσότερα άτομα C από τον δακτύλιο, τότε θα πρέπει να ονομαστεί ως υποκατεστημένο **άκυκλο αλκάνιο**



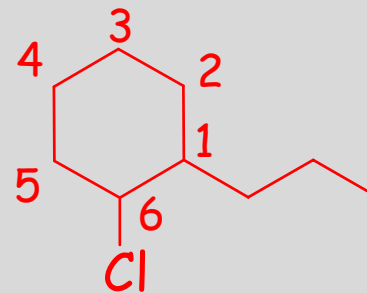
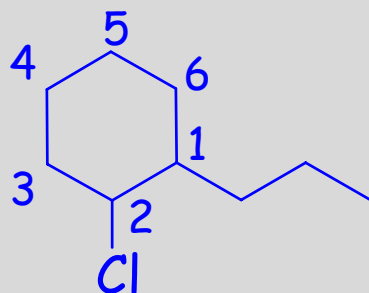
Η ένωση αυτή θα πρέπει να ονομαστεί ως **1-κυκλοεξυλο-4-μεθυλοεπτάνιο** και όχι ως 4-μεθυλοεπτυλοκυκλοεξάνιο

και ως **κυκλοαλκάνιο**, εάν ο δακτύλιος περιέχει περισσότερα άτομα C από την ανθρακική αλυσίδα.



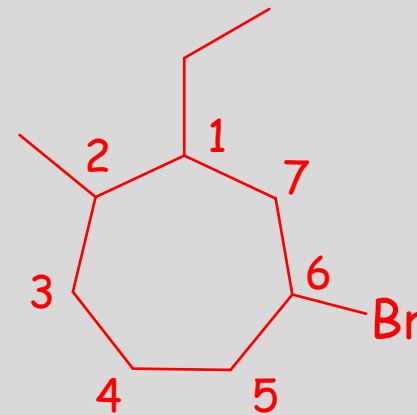
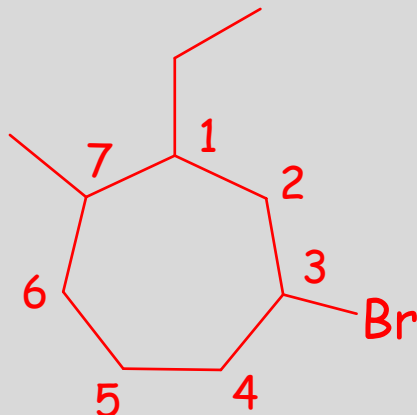
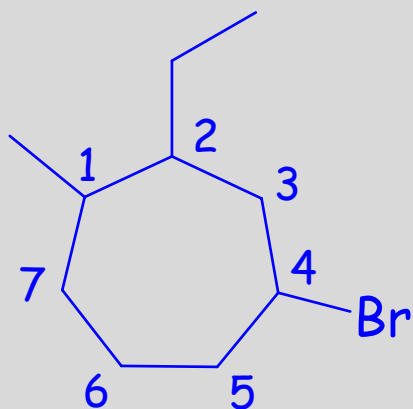
βουτυλοκυκλοεπτάνιο και όχι 1-κυκλοεπτυλοβουτάνιο

✓ Εάν στο δακτύλιο υπάρχουν περισσότεροι του ενός υποκαταστάτες, η αρίθμηση αρχίζει από τον υποκαταστάτη με αλφαβητική προτεραιότητα με τρόπο ώστε το τελικό αριθμητικό άθροισμα να είναι το ελάχιστο δυνατό. Η παράθεση των ονομάτων των υποκαταστατών είναι πάντοτε αλφαβητική



1-προπυλο-2-χλωροκυκλοεξάνιο και όχι 1-προπυλο-6-χλωροκυκλοεξάνιο

Η παρακάτω ένωση θα πρέπει να ονομαστεί ως **2-αιθυλο-4-βρομο-1-μεθυλοκυκλοεπτάνιο** και όχι ως **1-αιθυλο-3-βρομο-7-μεθυλοκυκλοεπτάνιο** ή **1-αιθυλο-6-βρομο-2-μεθυλοκυκλοεπτάνιο**, αφού έχει συνολικό άθροισμα **7** ($2+4+1=7$) και όχι **11** ($1+3+7=11$) ή **9** ($1+6+2$).



Τάση Κυκλοαλκανίων

Τα **κυκλοαλκάνια** είναι μόρια με καθορισμένες διατάξεις στο χώρο με αποτέλεσμα σε αρκετά από αυτά η τιμή της γωνίας των δεσμών **C—C—C** να αποκλίνει από την ιδανική τιμή των 109° που αντιστοιχεί στην τετραεδρική δομή του άνθρακα. Το γεγονός αυτό έχει ως συνέπεια τα **κυκλοαλκάνια** να έχουν επιπλέον ενέργεια, σε σχέση με τα αντίστοιχα **άκυκλα αλκάνια**. Η επιπλέον αυτή ενέργεια ονομάζεται **γωνιακή τάση** και είναι δυνατόν να υπολογιστεί από τη θερμότητα που εκλύεται κατά την πλήρη καύση του μορίου σε σχέση με τη θερμότητα καύσης του αντίστοιχου **άκυκλου αλκανίου**.

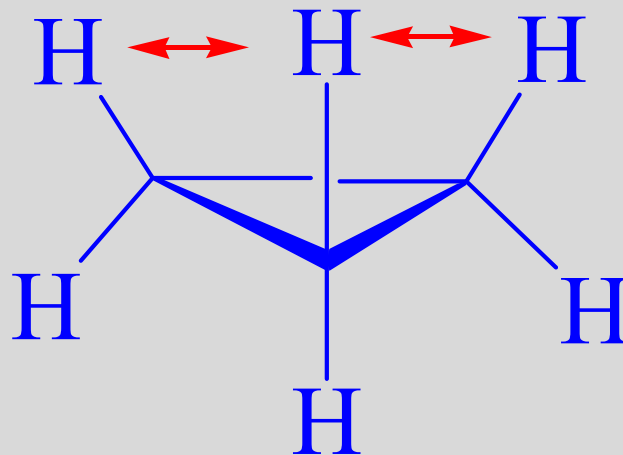
Θεωρητικά, ελάχιστα μόνο **κυκλοαλκάνια** θα περιμέναμε να μην εμφανίζουν γωνιακή τάση, ικανοποιώντας την απαίτηση οι γωνίες των δεσμών τους να προσεγγίζουν την ιδανική τιμή των 109° . Στην πράξη όμως από μετρήσεις των **γωνιακών τάσεων** έχει αποδειχθεί ότι αρκετά από αυτά έχουν πολύ μικρή γωνιακή τάση αφού όλοι οι δακτύλιοι δεν είναι επίπεδοι (εκτός του κυκλοπροπανίου), με αποτέλεσμα να **υιοθετούν πτυχωτές διαμορφώσεις που ελαχιστοποιούν τις γωνιακές τάσεις**.

Διαμορφώσεις Κυκλοαλκανίων

↔ Κυκλοπροπάνιο

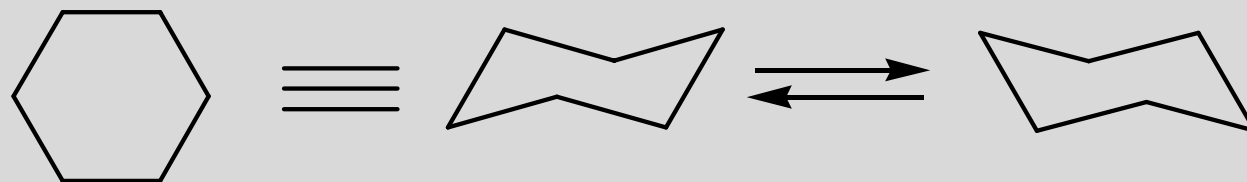
Το μόριο αυτό εμπεριέχει μόνο τρία άτομα άνθρακα που ορίζουν ένα επίπεδο σε σχήμα ισόπλευρου τριγώνου. Θεωρητικά, οι γωνίες των δεσμών **C—C—C** θα έπρεπε να είναι 60° . Στην πράξη όμως οι δεσμοί **C—C** είναι κεκαμμένοι αφού η επικάλυψη των τροχιακών των γειτονικών ανθράκων είναι πλέον υπό γωνία και όχι γραμμική, με αποτέλεσμα οι δεσμοί **C—C** του μορίου να είναι ασθενέστεροι σε σύγκριση με έναν τυπικό δεσμό αλκανίου.

Το μόριο εμφανίζει **μεγάλη τάση**, αφενός λόγω της **γωνιακής τάσης** και αφετέρου λόγω της **τάσης στρέψης**, αφού οι γειτονικοί δεσμοί είναι πάντοτε **εκλειπτικοί** λόγω της επιπεδότητας του μορίου.



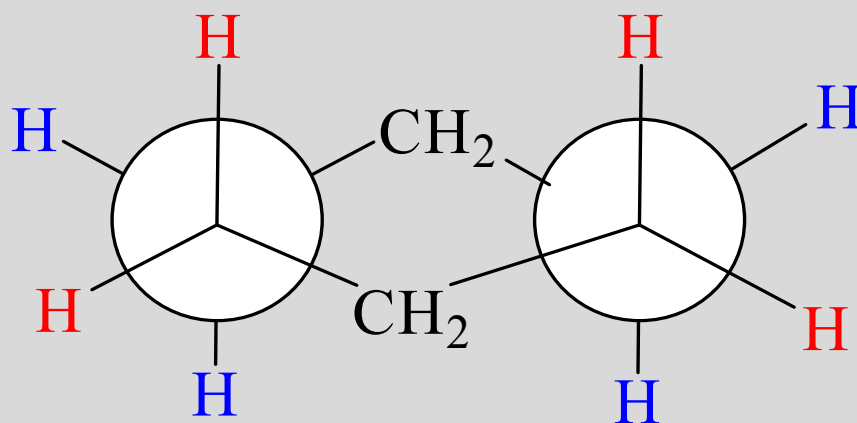
↔ Κυκλοεξάνιο

Είναι το μοναδικό **κυκλοαλκάνιο** που δεν έχει καθόλου τάση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στο χώρο το **κυκλοεξάνιο** και τα παράγωγά του έχουν τη διαμόρφωση ανακλίντρου, με αποτέλεσμα όλοι οι δεσμοί των ανθράκων με τους υποκαταστάτες να είναι **διαβαθμισμένοι** (έκαστο διαβαθμισμένο ζεύγος υποκαταστατών-υδρογόνων είναι επισημασμένο με χρώματα **μπλέ-κόκκινο**).

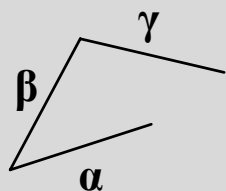


Επίπεδο κυκλοεξάνιο

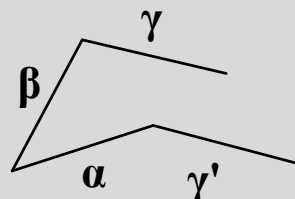
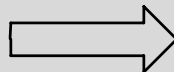
Διαμορφώσεις ανακλίντρου



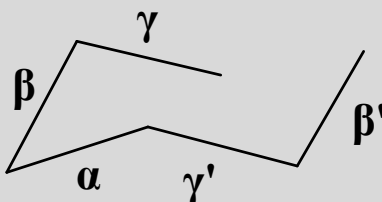
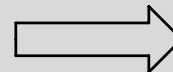
Ο ορθός σχεδιασμός ενός ανακλίντρου και η κατανομή των υποκαταστατών (ή των δεσμών **C—H**) σε αξονικούς και ισημερινούς, είναι ιδιαίτερα σημαντική γνώση για την καλή κατανόηση και μελέτη της Οργανικής Χημείας. Για το σκοπό αυτό θα παραθέσουμε στη συνέχεια βήμα προς βήμα όλες τις διαδοχικές ενέργειες που πρέπει να ακολουθούνται για το σχεδιασμό ενός **κυκλοεξανίου** υπό μορφήν ανακλίντρου.



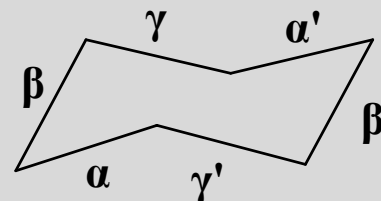
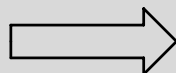
σχήμα εκκίνησης σχεδιασμού



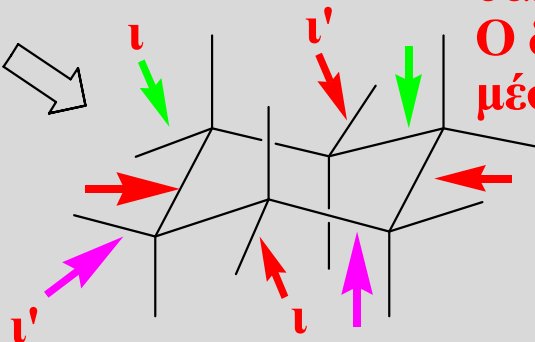
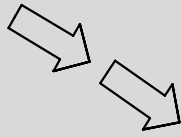
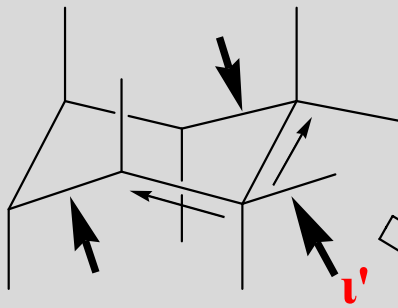
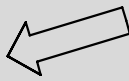
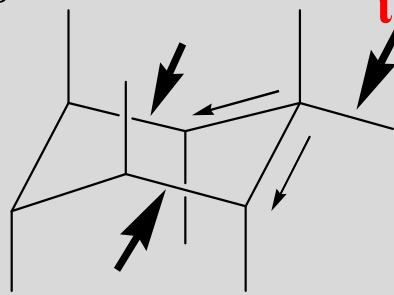
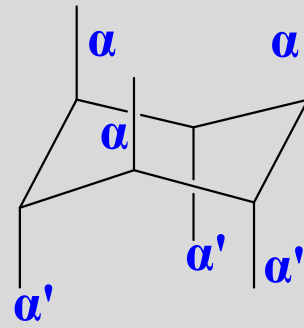
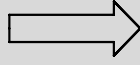
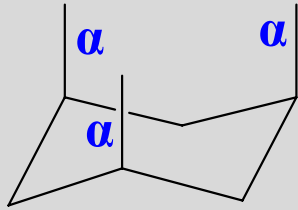
σχεδιάζουμε τη νέα γραμμή γ' ίση και παράλληλη της γ



σχεδιάζουμε τη νέα γραμμή β' ίση και παράλληλη της β



ενώνουμε τις άκρες των γραμμών γ και β' (η νέα γραμμή α' είναι ίση και παράλληλη της α)



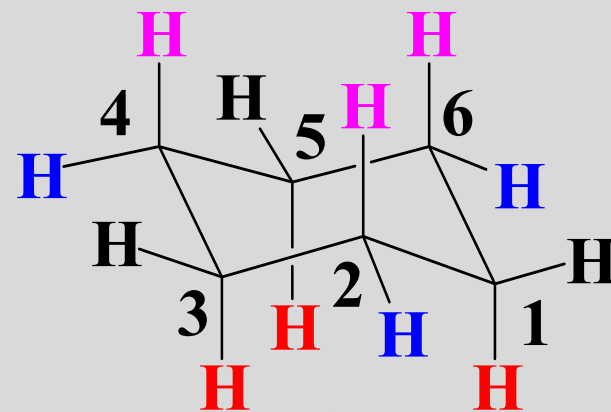
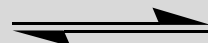
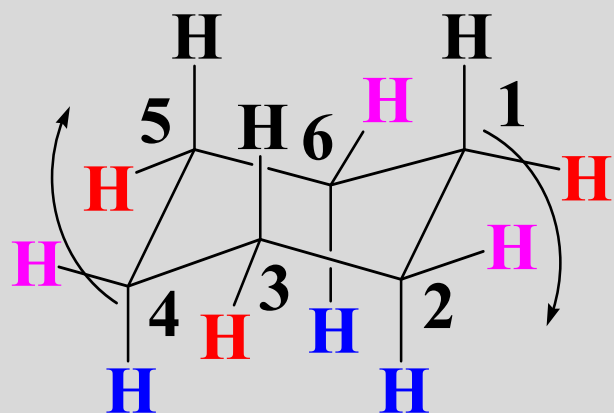
σχεδιάζουμε τρεις παράλληλες γραμμές ίδιου μήκους σε κάθε δεύτερο άτομο άνθρακα έτσι ώστε να είναι κάθετες και πάνω από το μέσο επίπεδο δακτυλίου

το ίδιο κάνουμε και στους υπόλοιπους άνθρακες φροντίζοντας οι γραμμές να είναι κάθετες και κάτω από το μέσο επίπεδο δακτυλίου
Σημ.: βλέπετε ότι σε κάθε δύο γειτονικά άτομα άνθρακα υπάρχουν δύο αντιπαράλληλοι δεσμοί (α και α')
Οι δεσμοί α και α' είναι οι αξονικοί δεσμοί

οι ισημερινοί δεσμοί έχουν το ίδιο μήκος με τους αξονικούς και είναι παράλληλοι προς τον δεύτερο (κινούμενοι προς τα πίσω) δεσμό C-C του δακτυλίου.

Ο δεσμός ι είναι κάτω από το μέσο επίπεδο του δακτυλίου

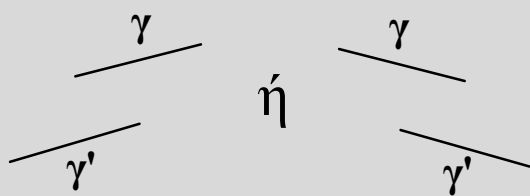
Ο δεσμός ι' είναι πάνω από το μέσο επίπεδο του δακτυλίου



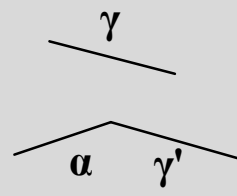
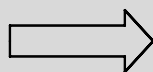
Σημειώστε ότι υπάρχουν δύο σύνολα Η.
Τα αξονικά (3 πάνω και 3 κάτω από
το μέσο επίπεδο του δακτυλίου) και
τα ισημερινά (3 πάνω και 3 κάτω). Τα
αξονικά είναι κάθετα στο μέσο επίπεδο
και τα ισημερινά με μικρή κλίση προς
το μέσο επίπεδο

Κατά την αναστροφή του
δακτυλίου τα ισημερινά Η
γίνονται αξονικά και
αντιστρόφως

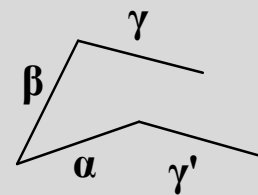
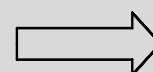
Εναλλακτικά, ένα κυκλοεξανικό ανάκλιτρο μπορεί να σχεδιαστεί και ως:



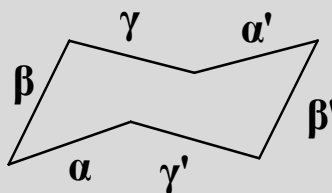
σχήμα εκκίνησης σχεδιασμού



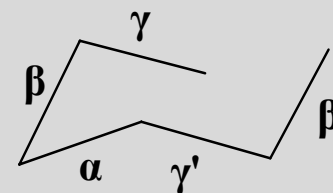
σχεδιάζουμε τη νέα γραμμή α με κάποια κλίση ως προς τη γ'



ενώνουμε τις γραμμές α και γ με τη γραμμή β



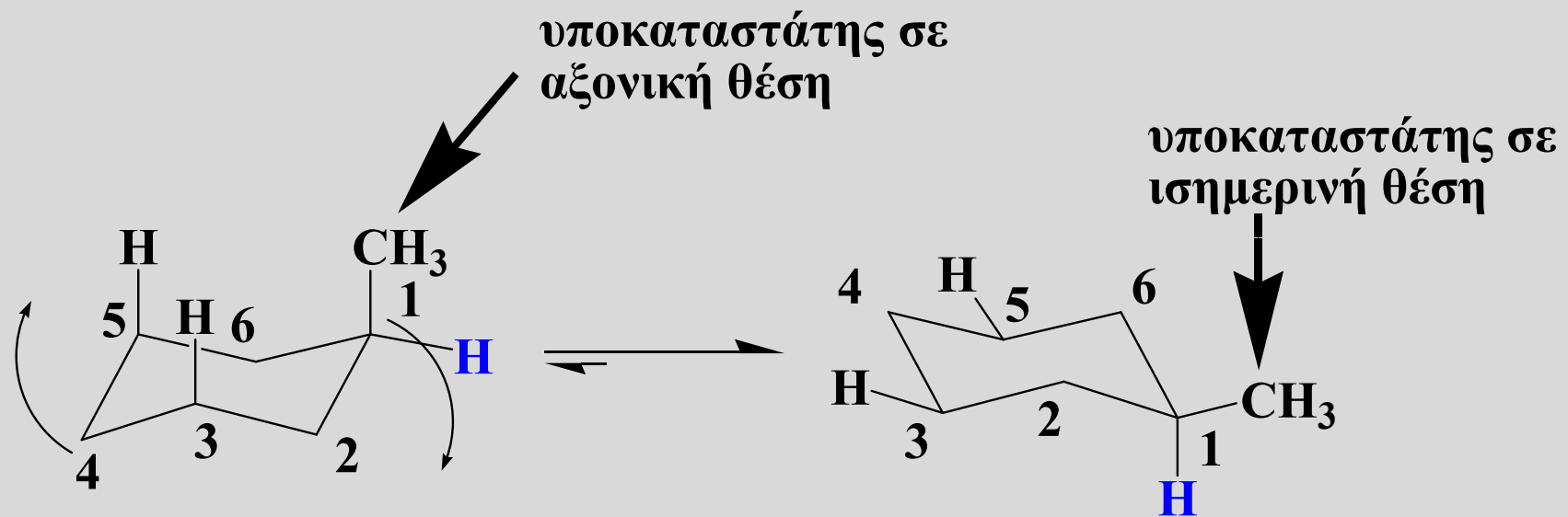
ενώνουμε τις άκρες των γραμμών γ και β' (η νέα γραμμή α' είναι ίση και παράλληλη της α)

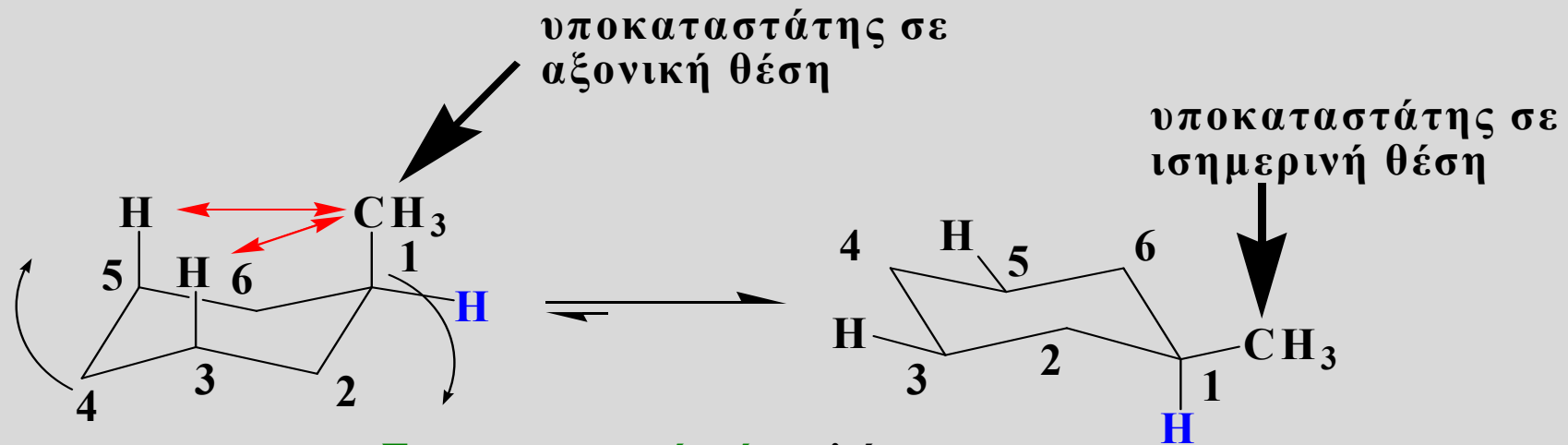


σχεδιάζουμε τη νέα γραμμή β' ίση και παράλληλη της β

Διαμορφώσεις υποκατεστημένων κυκλοεξανίων

Η δυνατότητα αναστροφής του ανακλίντρου δίνει τη δυνατότητα τα **μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια** να υιοθετούν δυο διαφορετικές αλληλομετατρεπόμενες διαμορφώσεις, στις οποίες έκαστος υποκαταστάτης μπορεί να είναι αξονικός ή ισημερινός.

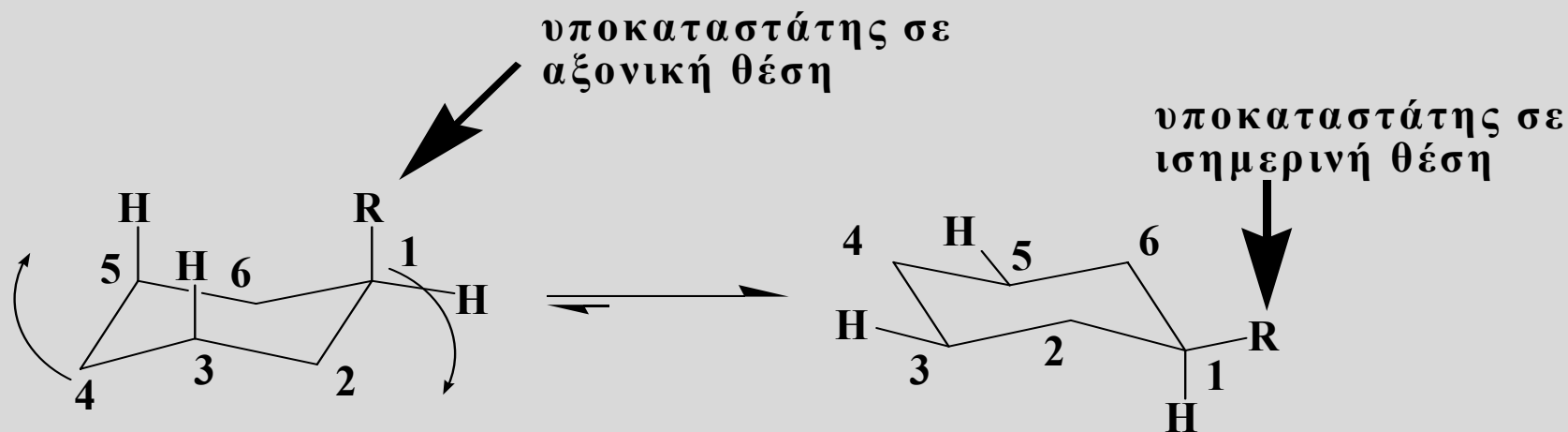




Στεreoχημική τάση λόγω
 1,3-διαξονικών αλληλεπιδράσεων :
 1,8 Kcal/mol -
 Χημική ισορροπία μετατοπισμένη
 προς τα δεξιά

Μελετώντας το παραπάνω σχήμα που περιέχει τα διαμορφομερή του **μεθυλοκυκλοεξανίου** (του απλούστερου μορίου της κατηγορίας αυτής), είναι φανερή η **στεreoχημική τάση** που προκαλείται από τις απωστικές **1,3-διαξονικές αλληλεπιδράσεις** ανάμεσα στο αξονικό μεθύλιο και τα αξονικά υδρογόνα των ανθράκων **C-3** και **C-5**. Η **στεreoχημική τάση** αποτελεί την ενεργειακή διαφορά μεταξύ των αξονικών και ισημερινών διαμορφομερών, με αποτέλεσμα το ισημερινό διαμορφομερές να είναι σταθερότερο, αφού σε αυτό δεν υφίστανται οι αλληλεπιδράσεις αυτές.

Είναι λοιπόν εμφανές ότι το μέγεθος της **1,3-διαξονικής στερεοχημικής τάσης** εξαρτάται άμεσα από τον όγκο του αξονικού υποκαταστάτη και αυξάνεται ανάλογα με το μέγεθός του. Για παράδειγμα, βάσει των τιμών των **στερεοχημικών τάσεων** που εμφανίζονται στο επόμενο σχήμα, στο ισοπροπυλοκυκλοεξάνιο ο υποκαταστάτης (λόγω όγκου) προκαλεί μεγαλύτερη αποσταθεροποίηση στην αξονική θέση σε σχέση με το μεθυλοκυκλοεξάνιο. Αντίστοιχα, το μέγεθος της αποσταθεροποίησης στο φθοροκυκλοεξάνιο είναι κατά πολύ μικρότερο.



<u>R</u>	<u>Στερεοχημική τάση (Kcal/mol)</u>
- F	0,25
-CH ₃	1,80
-CH(CH ₃) ₂	2,20

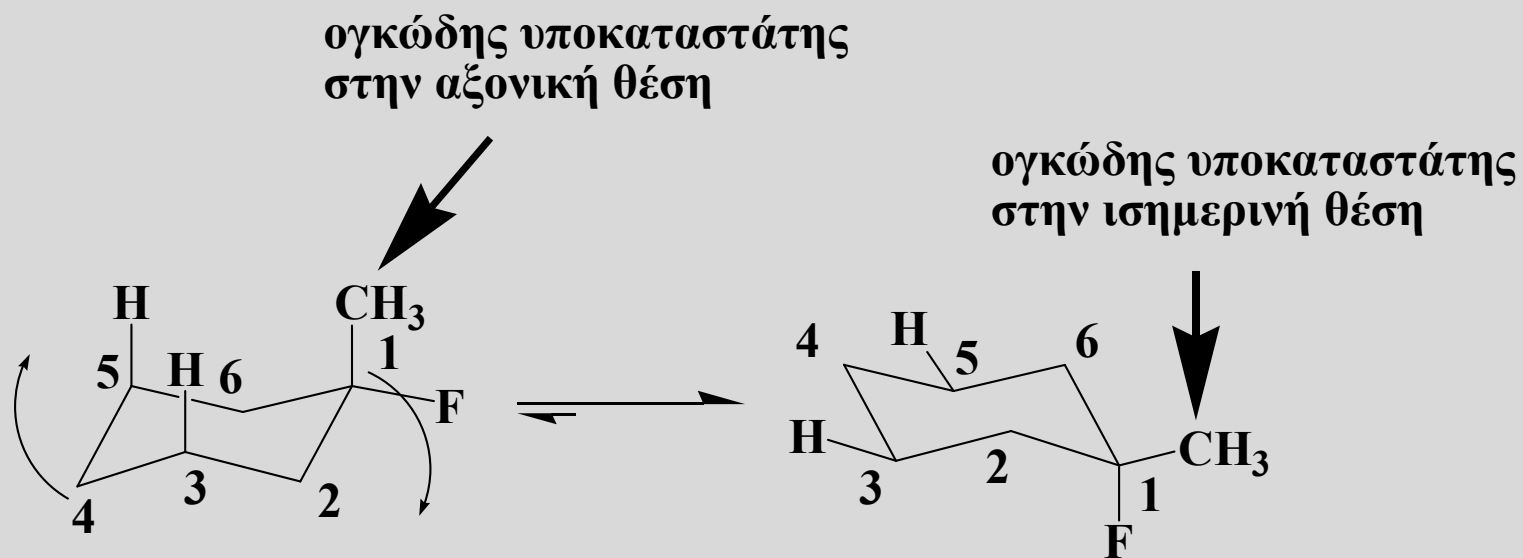
Είναι λοιπόν φανερό ότι στα **μονοϋποκατεστημένα κυκλοεξάνια** η ισορροπία των διαμορφομερών (αξονικό/ισημερινό) είναι μετατοπισμένη σε υπερθετικό βαθμό προς την πλευρά του ισημερινού, όταν ο υποκαταστάτης είναι ογκώδης.

Το ποσοστό αυτό μειώνεται σταδιακά όσο μειώνεται ο όγκος (και η **στερεοχημική τάση**) του υποκαταστάτη.

Ακριβώς ανάλογη είναι και η μεθοδολογία σκέψης στην περίπτωση των **1,1-διυποκατεστημένων κυκλοεξανίων**.

Στην περίπτωση αυτή, το σταθερότερο διαμορφομερές είναι αυτό που έχει σε ισημερινή θέση τον πλέον ογκώδη υποκαταστάτη.

Για παράδειγμα, το σταθερότερο διαμορφομερές του 1-μεθυλο-1-φθοροκυκλοεξανίου έχει το μεθύλιο (ογκωδέστερο του φθορίου) στην ισημερινή θέση. Η ενεργειακή διαφορά των δυο διαμορφωμερών (**στερεοχημική τάση**) είναι 1,55 Kcal/mol ($1,80 - 0,25 = 1,55$, σύμφωνα με τις τιμές που δόθηκαν στο προηγούμενο σχήμα).



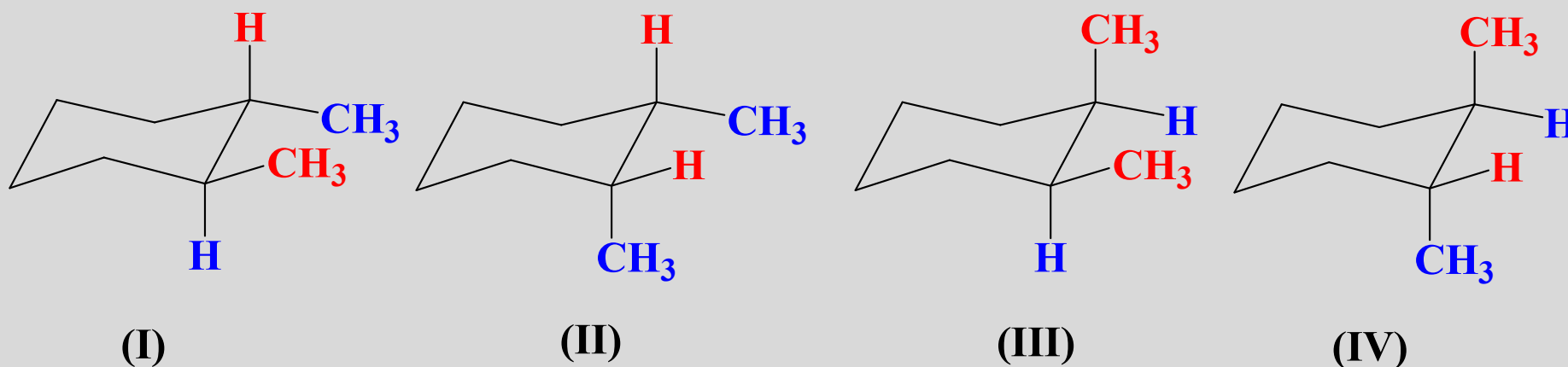
Στερεοϊσομέρεια Κυκλοαλκανίων

Η δομή των **κυκλοαλκανίων** επιτρέπει τη δημιουργία **στερεοϊσομερών**. Υπενθυμίζεται ότι με τον όρο αυτό χαρακτηρίζονται τα μόρια που έχουν την ίδια συνδεσμολογία ατόμων, αλλά διαφορετική διευθέτηση των υποκαταστατών στο χώρο.

Ο χαρακτηρισμός ενός ισομερούς ως **cis** ή **trans** συναρτάται από το εάν οι ογκωδέστεροι υποκαταστάτες είναι προς την ίδια (**cis** ισομερές) ή την αντίθετη (**trans** ισομερές) πλευρά του επιπέδου.

Για παράδειγμα, στο μόριο του **1,2-διμεθυλοκυκλοεξανίου**, τα ισομερή (II) και (III) έχουν **cis** διαμόρφωση, αφού και οι δυο μεθυλομάδες είναι είτε πάνω ή κάτω από το μέσο επίπεδο του μορίου (χρωματισμένα αντίστοιχα με μπλε ή κόκκινο).

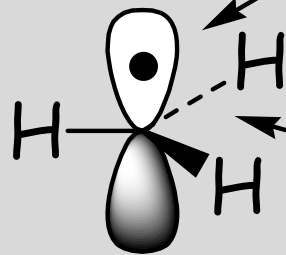
Αντίστοιχα, στα ισομερή (I) και (IV) οι μεθυλομάδες είναι εκατέρωθεν του μέσου επιπέδου του μορίου, οπότε τα μόρια αυτά έχουν **trans** διαμόρφωση.



Αλογόνωση Αλκανίων

Η αντίδραση της **αλογόνωσης** των **αλκανίων** λαμβάνει χώρα μέσω σχηματισμού ποικίλων **ελευθέρων ριζών** (ομολυτικός μηχανισμός), και πραγματοποιείται σε τρία ξεχωριστά στάδια, την **έναρξη**, τη **διάδοση** και τον **τερματισμό**.

Ως **ελεύθερες ρίζες** ορίζουμε τα μόρια που έχουν στην εξωτερική τους στοιβάδα ένα ασύζευκτο ηλεκτρόνιο. Το τελευταίο υποδηλώνεται με μια τελεία. Για παράδειγμα, στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η ρίζα του **μεθυλίου** (**CH₃•**), που είναι η απλούστερη οργανική **ελεύθερη ρίζα**. Σε αυτήν ο υβριδισμός του άνθρακα είναι πλέον sp^2 (επίπεδη δομή) και η γωνία των δεσμών H—C—H είναι 120° .



p-τροχιακό που εμπεριέχει το ασύζευκτο e και είναι κάθετο στο επίπεδο που ορίζουν

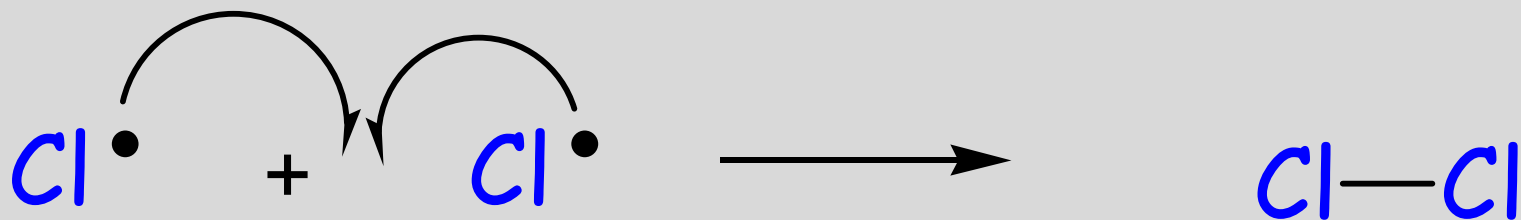
Υβριδισμός sp^2 , οι τρεις δεσμοί C-H είναι ομοεπίπεδοι

Οι **ελεύθερες ρίζες** αντιδρούν με:

1. **Ουδέτερα μόρια**, αποσπώντας άτομα. Έτσι σχηματίζεται η **ρίζα** του μορίου (με σχάση ενός δεσμού) και ένα νέο ουδέτερο μόριο.



2. Ένα άλλο άτομο ή ρίζα (ίδια ή διαφορετικά), με αποτέλεσμα να σχηματιστεί ένα ουδέτερο μόριο.

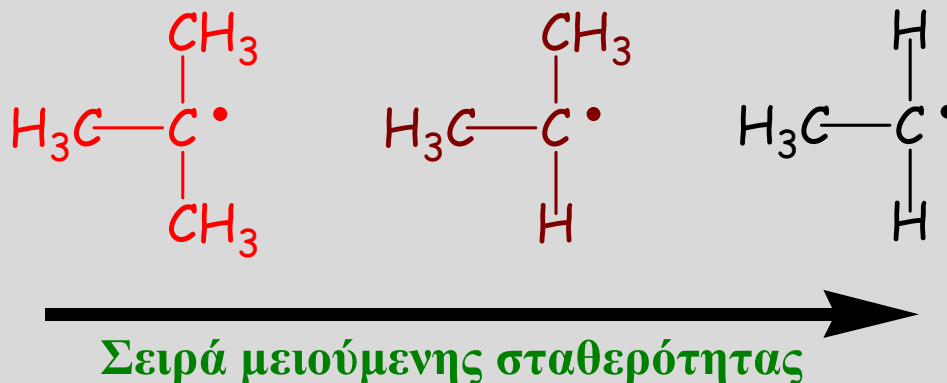


Σταθερότητα Ελευθέρων Ριζών

Όσον αφορά τη **σταθερότητα** των **ελευθέρων ριζών**, η διαφορά σταθερότητας μεταξύ των πρωτοταγών, δευτεροταγών και τριτοταγών ελευθέρων ριζών μπορεί εύκολα να εξηγηθεί με βάση το **+I επαγωγικό φαινόμενο** των αλκυλομάδων. Αφού λοιπόν το άτομο **C** που φέρει το μονήρες ηλεκτρόνιο είναι ένα ηλεκτρονικώς ανεπαρκές ενδιάμεσο (ή χημικό είδος), η παρουσία μιας γειτονικής αλκυλομάδας (με το **+I** φαινόμενό της) βοηθά στη μείωση της ανεπάρκειας αυτής, με αποτέλεσμα να **σταθεροποιεί** τη ρίζα αυτή. Για παράδειγμα, **η αιθυλο ρίζα** ($\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$) είναι **σταθερότερη** από την **μεθυλο ρίζα** ($\text{CH}_3\cdot$), αφού όπως αναφέρθηκε η παρουσία μιας επιπλέον μεθυλομάδας σταθεροποιεί τη ρίζα.

Συμπερασματικά, όσο πιο υποκατεστημένη είναι μια **ελεύθερη ρίζα** τόσο **σταθερότερη** είναι, αφού η ύπαρξη περισσότερων αλκυλομάδων που είναι προσαρτημένες στο ίδιο ηλεκτρονικώς ανεπαρκές άτομο C τη σταθεροποιούν όλο και περισσότερο.

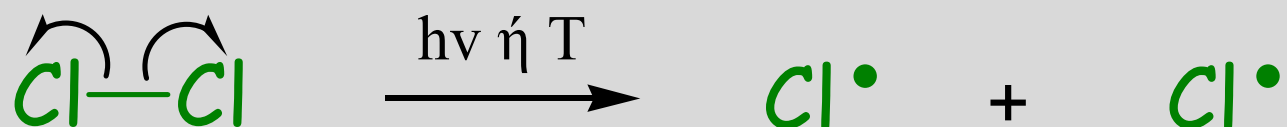
Μια **τριτοταγής ελεύθερη ρίζα** είναι **σταθερότερη** από μια **δευτεροταγή**, η οποία με τη σειρά της είναι σταθερότερη από μια **πρωτοταγή**.



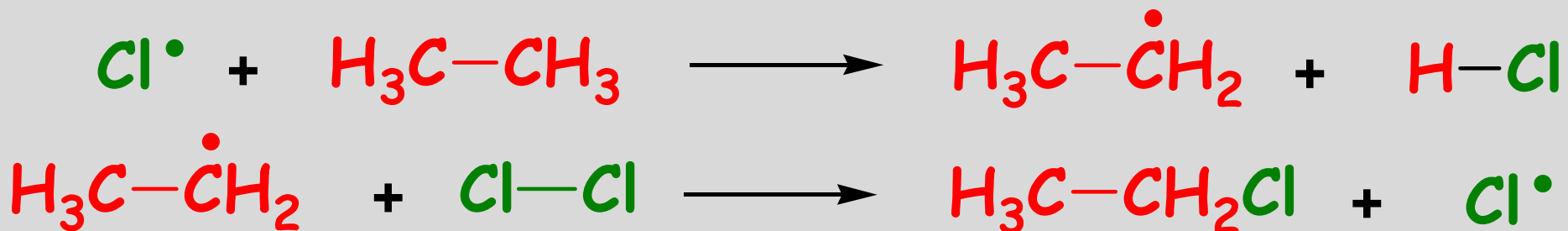
Μηχανισμός Αλογόνωσης Αλκανίων

Η **χλωρίωση** του **αιθανίου** (CH_3CH_3) λαμβάνει χώρα κατά τα παρακάτω στάδια:

1. Έναρξη, η ομολυτική διάσπαση του δεσμού του **χλωρίου**



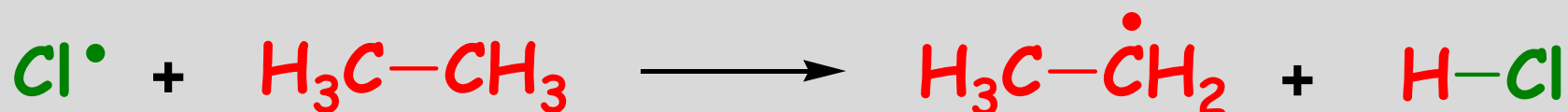
2. Διάδοση, το άτομο **του χλωρίου** αντιδρά με ένα μόριο **αιθανίου** αποσπώντας ένα άτομο υδρογόνου και παράγοντας μια **αιθυλο ρίζα** ($\text{CH}_3\text{CH}_2^\bullet$). Η τελευταία αντιδρά στη συνέχεια με ένα μόριο **χλωρίου** δίνοντας **αιθυλοχλωρίδιο** και άτομο **χλωρίου**, το οποίο με τη σειρά του αντιδρά με ένα ακόμα μόριο **αιθανίου** κλπ. Οι επιμέρους αντιδράσεις του σταδίου της **διάδοσης** συνιστούν μια αλυσιδωτή αντίδραση, ενώ το στάδιο της **έναρξης** ουσιαστικά χρειάζεται για να σχηματιστεί μόνο μια μικρή (καταλυτική) ποσότητα ατόμου του **χλωρίου** (Cl^*).



3. Τερματισμός, ουσιαστικά η διάδοση ολοκληρώνεται με την «αντίδραση» δυο **ριζών** που είναι δυνατόν να δώσει: μόρια **χλωρίου** (επανάκτηση αντιδρώντος), **αιθυλοχλωριδίου** (ζητούμενο προϊόν) ή **βουτανίου** (παραπροϊόν της αντίδρασης).

Η αντιδράσεις τερματισμού λαμβάνουν χώρα με μικρή συχνότητα, αφού οι συγκεντρώσεις των **ριζών** είναι χαμηλές.

Όμως το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο είναι ο σχηματισμός της **αιθυλο ρίζας** (στάδιο **διάδοσης**).



Δραστικότητα των Αλογόνων

Ο παράγοντας που καθορίζει την ταχύτητα μιας αλογόνωσης είναι η ενέργεια ενεργοποίησης Gibbs της πλέον αργής αντίδρασης. Δηλαδή αυτής κατά την οποία η **ρίζα** αποσπά ένα άτομο υδρογόνου από το **αλκάνιο** (η πρώτη αντίδραση του σταδίου της διάδοσης).

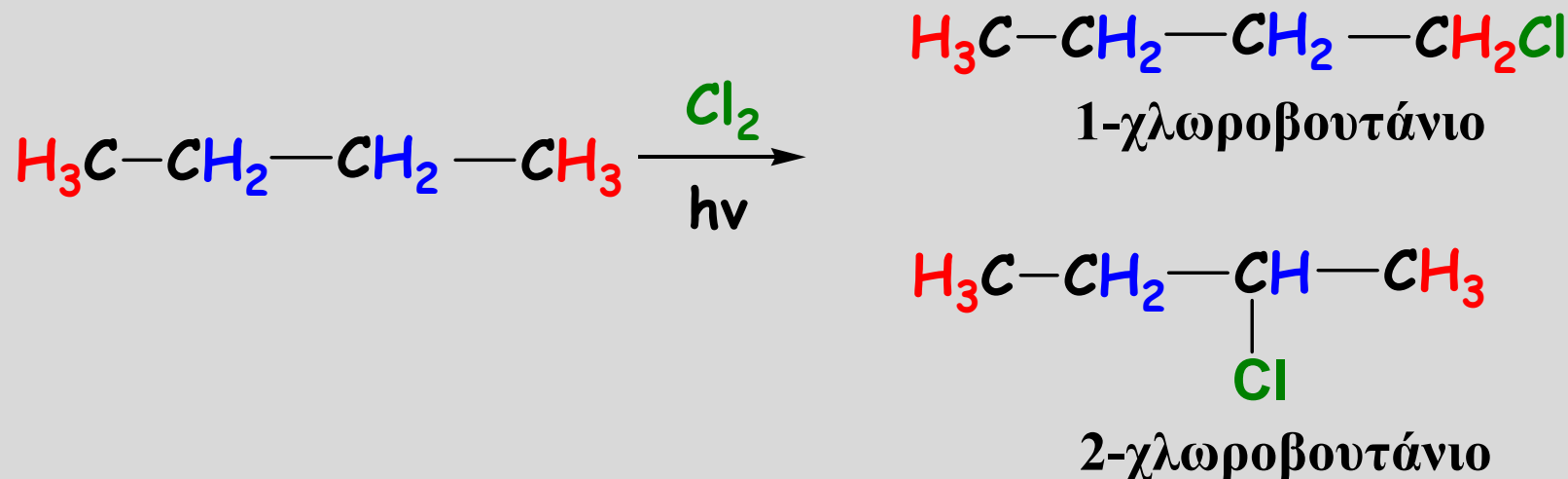
Έτσι, η δραστικότητα των **αλογόνων** στη φωτοχημική αντίδραση με **αλκάνια** είναι σύμφωνα με τη σειρά:



Δηλαδή η φθορίωση είναι η ταχύτερη όλων.

Μονοχλωρίωση αλκανίων

Ενδεικτικά, η **χλωρίωση** του βουτανίου είναι δυνατό να οδηγήσει στο σχηματισμό μόνο δυο **μονοχλωριωμένων** προϊόντων, σύμφωνα με την αντίδραση



Η στατιστικά αναμενόμενη αναλογία των προϊόντων είναι 60% για το 1-χλωροβουτάνιο και 40% για το 2-χλωροβουτάνιο, αφού το μόριο που αντιδρά διαθέτει έξι ισοδύναμα **πρωτοταγή** και τέσσερα ισοδύναμα **δευτεροταγή** υδρογόνα. Πειραματικά όμως η αναλογία είναι τελείως διαφορετική αφού το πρώτο προϊόν θα σχηματιστεί σε ποσοστό 27,3%, ενώ το δεύτερο σε 72,7%.