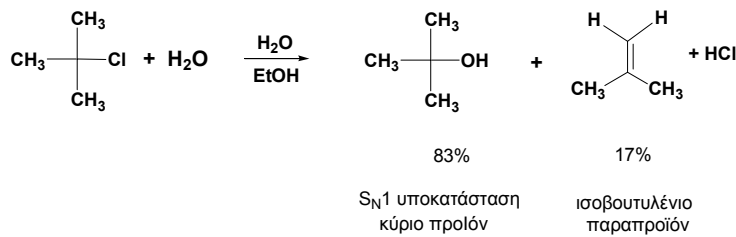


## ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ Β-ΑΠΟΣΠΑΣΗΣ ΣΕ ΑΛΚΥΛΑΛΟΓΟΝΙΔΙΑ ΚΑΙ ΣΟΥΛΦΟΝΙΚΟΥΣ ΕΣΤΕΡΕΣ (ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ Ε).

Κατά την εξέταση της συμπεριφοράς τριτοταγών αλογονιδίων σε πολικούς διαλύτες θεωρήθηκε ότι το προϊόν της αντίδρασης ήταν αποκλειστικά εκείνο της πυρηνόφιλης υποκατάστασης. Εν τούτοις προσεκτική ανάλυση του μίγματος της αντίδρασης διαλυτόλυσης του τριτοταγούς BuCl σε μίγμα νερού / αιθανόλης δείχνει ότι δεν έχει μετατραπεί όλο το χλωρίδιο σε προϊόν υποκατάστασης αλλά ότι ένα μικρό μέρος του έχει μετατραπεί σε ισοβουτυλένιο :



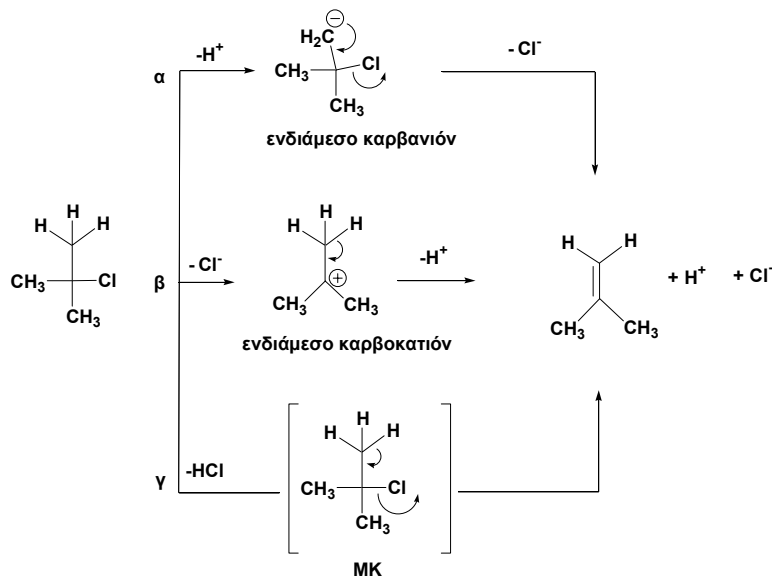
Είναι προφανές ότι το αλκένιο έχει προκύψει με απόσπαση υδραλογόνου από το αρχικό χλωρίδιο, και ότι ο μηχανισμός αυτής της μετατροπής λειτουργεί παράλληλα με τον παραδεκτό μηχανισμό υποκατάστασης (S<sub>N</sub>1, για το συγκεκριμένο υπόστρωμα) .

Η χρονική διαδοχή των γεγονότων που θα οδηγήσουν τελικά στη δημιουργία των τριών σωματιδίων ( H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> , Cl<sup>-</sup>, ισοβουτυλένιο) πρέπει να είναι αναγκαστικά μια από τις ακόλουθες:

α) απόσπαση πρώτα του H<sup>+</sup> και μετά του Cl<sup>-</sup> από το α-χλωροκαρβανιόν που δημιουργείται αρχικά.

β) απόσπαση πρώτα του Cl<sup>-</sup> και κατόπιν του πρωτονίου από το καρβοκατιόν που δημιουργείται αρχικά.

γ) ταυτόχρονη (συντονισμένη) απόσπαση H<sup>+</sup> και Cl<sup>-</sup> χωρίς ενδιάμεσο προϊόν

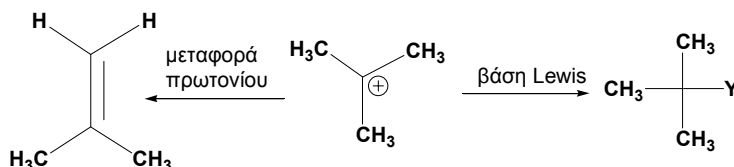


Σχήμα 1. Εναλλακτικοί μηχανισμοί β- απόσπασης.

Επειδή σε όλες τις παραπάνω εναλλακτικές πορείες προτείνεται η μετακίνηση του ατόμου υδρογόνου ως κατιόντος ( $H^+$ ) θα πρέπει να εξετασθεί η επίδραση που ενδεχομένως θα είχε στην εξέλιξη της αντίδρασης η βασικότητα του διαλύματος δηλαδή η συγκέντρωση βασικών μορίων που αναγκαστικά θα αλληλεπιδράσουν με το πρωτόνιο. (Ένας πυρήνας υδρογόνου δεν είναι ποτέ μόνος του παρά μόνο σε απόλυτο κενό ).

Εάν λοιπόν προστεθεί NaOH στο οργανοϋδατικό διάλυμα διαλυτόλυσης του  $tBuCl$ , παρατηρείται ότι η μεν ταχύτητα κατανάλωσης του  $tBuCl$  παραμένει πρακτικά η ίδια η δε σύσταση των προϊόντων αλλάζει δραματικά με αύξηση της συγκέντρωσης του ισοβουτυλενίου το οποίο γίνεται πλέον το κύριο προϊόν της αντίδρασης.

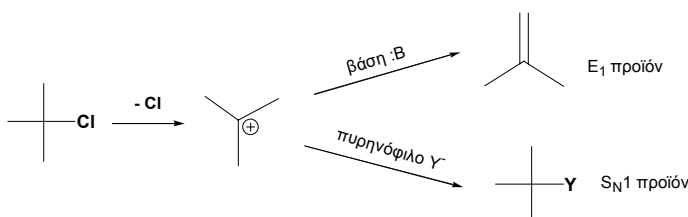
Προφανώς το υδροξειδίο ανιόν (ισχυρή βάση) αποσπά πρωτόνια ευκολότερα από ότι το νερό που είναι η άλλη διαθέσιμη βάση, αλλά τα πρωτόνια αυτά δεν αποσπώνται από το αρχικό αλογονίδιο αλλά από κάποιο ενδιάμεσο που σχηματίζεται με ταχύτητα που δεν εξαρτάται από την παρουσία της βάσης. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και στις υποκαταστάσεις  $S_N1$  του  $tBuBr$  που εξετάστηκαν προηγουμένως και που περιλαμβάνουν τη δημιουργία ενός καρβοκατιόντος ως ενδιάμεσου. Απόσπαση πρωτονίου από το κατιόν δημιουργεί το αλκένιο με μια ανταγωνιστική προς την υποκατάσταση αντίδραση.



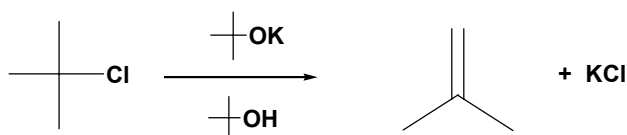
Η περίπτωση β λοιπόν (Σχήμα 1) φαίνεται πως καλύπτει την απόσπαση HCl στην περίπτωση του  $tBuCl$  με NaOH σε νερό. Οι αντιδράσεις απόσπασης αυτού του τύπου ονομάζονται μονομοριακές αντιδράσεις απόσπασης  $E_1$  (Elimination unimolecular ).

Γενικά τέτοιοι μηχανισμοί θεωρούμε ότι λειτουργούν σε πολικούς διαλύτες επί αλκυλοπαραγώγων που μπορούν να σχηματίσουν σταθερό καρβοκατιόν (τριτοταγή είτε α-αλκοξυυποκατεστημένα κ.λ.π.) παρουσία μιας ισχυρής βάσης.

Εάν απουσιάζει η ισχυρή βάση η α-αποπρωτονίωση του καρβοκατιόντος δεν γίνεται σε μεγάλο βαθμό και η κυρία αντίδραση είναι η πυρηνόφιλη αντίδραση των καρβοκατιόντων με τα διαθέσιμα στο περιβάλλον της αντίδρασης πυρηνόφιλα.

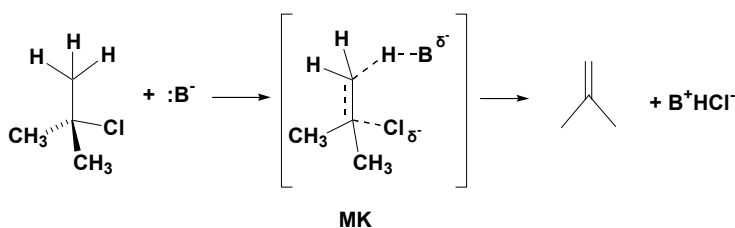


Εάν τώρα διερευνηθεί η επίδραση της φύσης του διαλύτη στην αντίδραση αφυδραλογόνωσης του  $^t\text{BuCl}$  διαπιστώνεται ότι π.χ. σε διάλυμα τριτοταγούς βουτανόλης (πολύ λιγότερο πολικής από το νερό) παρουσία  $^t\text{BuOK}$  ως βάσης (ισχυρότερη βάση από το  $\text{KOH}$ ) παρατηρείται και πάλι σχηματισμός ισοβουτυλενίου. Η δημιουργία καρβοκατιόντος σε διάλυτη τόσο άπολο όσο η  $^t\text{BuOH}$  είναι μάλλον απίθανη. Και επί πλέον κινητική ανάλυση δείχνει ότι η εξίσωση ταχύτητας είναι δευτέρης τάξης ως προς υπόστρωμα και βάση.



$$\text{ταχύτητα} = k(^t\text{BuCl})(^t\text{BuOK})$$

Όστε ένας διαφορετικός μηχανισμός πρέπει να λειτουργεί σ' αυτή την περίπτωση, ο οποίος θα πρέπει στην MK που καθορίζει την ταχύτητα να περιέχει το υπόστρωμα και τη βάση.



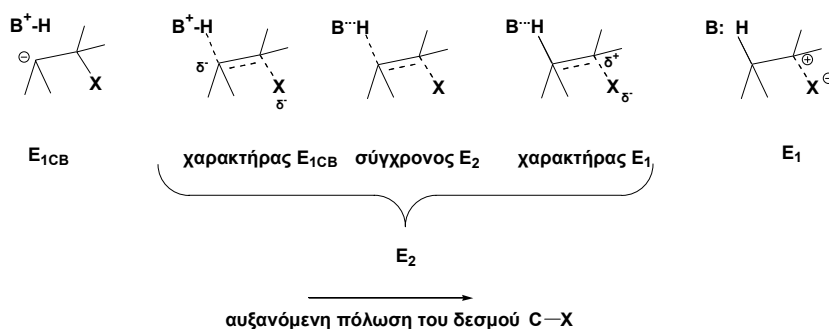
Τέτοιου είδους σύγχρονες  $\beta$ - αποσπάσεις πρωτονίου λέγονται μηχανισμοί διμοριακής απόσπασης  $\text{E}_2$  και συνήθως ευνοούνται σε συνθήκες  $\text{S}_{\text{N}}2$ , δηλαδή σχετικά άπολο περιβάλλον και επί πλέον αυξημένη βασικότητα και μειωμένη πυρηνοφιλία του αντιδραστήριου.

Τα δεδομένα που επικαλεστήκαμε για ένα τέτοιο μηχανισμό δεν αποκλείουν κατ' ανάγκη τη λειτουργία ενός μηχανισμού τύπου  $\alpha$ , (Σχήμα 1) όπου η απόσπαση του πρωτονίου προηγείται και σχηματίζεται ένα καρβανιόν σε ένα πρώτο βήμα που καθορίζει την ταχύτητα αντίδρασης.

Η επικρατούσα άποψη, όσον αφορά τους μηχανισμούς  $\text{E}$ , είναι ότι είναι δυνατή η διατύπωση διάφορων "ενδιάμεσου χαρακτήρα" μηχανιστικών σχημάτων μεταξύ των ακραίων περιπτώσεων  $\alpha$  και  $\beta$ . Δηλαδή εάν η θραύση του δεσμού  $\text{C}-\text{H}$  είναι πολύ προχωρημένη στην MK, ενώ η θραύση του δεσμού  $\text{C}-\text{X}$  όχι, τότε θεωρείται ότι η MK έχει κυρίως χαρακτήρα καρβανιόντος, με ακραία κατάσταση αυτήν που απεικονίζεται στην περίπτωση  $\alpha$  (μηχανισμός μέσω συζυγούς βάσης, Elimination unimolecular, conjugate base,  $\text{E}_{1\text{CB}}$ ).

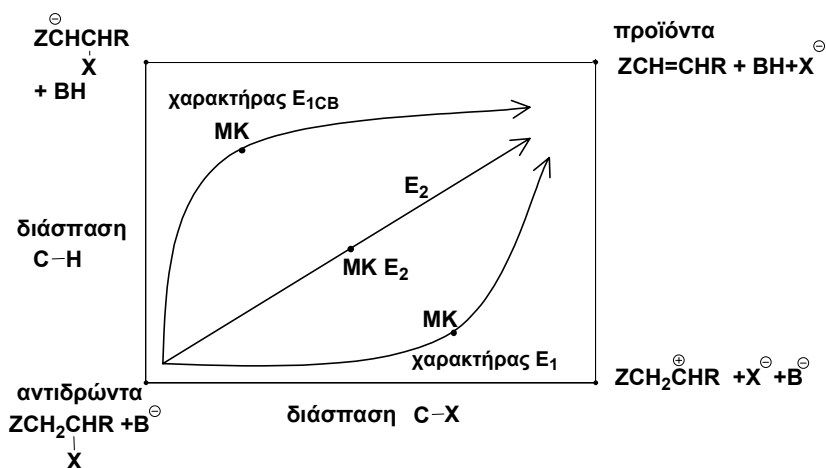
Εαν αντίθετα η απόσπαση της αποχωρούσας ομάδας έχει προχωρήσει σε μεγάλο βαθμό στην MK, ενώ αυτή του πρωτονίου όχι, τότε η MK έχει χαρακτήρα καρβοκατιόντος, με ακραία κατάσταση αυτή που απεικονίζεται στην περίπτωση  $\beta$  (Elimination unimolecular,  $\text{E}_1$ ).

Τέλος, η σύγχρονη, και σε ίδιο βαθμό διάσπαση των δεσμών  $\text{C}-\text{H}$  και  $\text{C}-\text{X}$ , στην MK συνιστά ένα τυπικό μηχανισμό  $\text{E}_2$ .



Σχήμα 2. Σταδιακή αλλαγή της MK των αντιδράσεων E από μονομοριακή ανιονική σε μονομοριακή κατιονική μέσω της σύγχρονης  $E_2$ .

Ο προσδιορισμός του χαρακτήρα μιας MK, βάσει των δυο μεταβλητών (ποσοστά διάσπασης των δεσμών C—H και C—X) μπορεί να αποδοθεί παραστατικά ως εξής :



Σχήμα 3. Χαρακτήρας των αντιδράσεων  $E_2$

Εάν ο υποκαταστάτης Z είναι δέκτης ηλεκτρονικής πυκνότητας τότε σταθεροποιεί καρβανιόντα και συνεπώς η MK έχει χαρακτήρα  $E_{1CB}$  (αντίδραση α). Εάν ο υποκαταστάτης R, είναι δότης και συνεπώς σταθεροποιεί α-καρβοκατιόντα, η αντίδραση αποκτά χαρακτήρα  $E_1$  (αντίδραση β). Μια αντίδραση όπου εξισορροπούνται και οι δυο τάσεις αντιπροσωπεύεται από τη διαγώνιο που παριστά την σύγχρονη απόσπαση  $E_2$ .

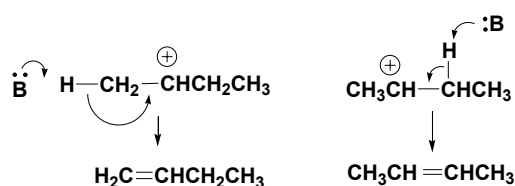
Εάν το αντιδρών  $ZCH_2CHXR$ , εκτός από το (ή τους) δότη R διαθέτει και καλή αποχωρούσα ομάδα X, ο δε διαλύτης έχει μεγάλη ιονίζουσα ισχύ, συντρέχουν όλοι οι λόγοι για να λειτουργήσει ένας μηχανισμός καρβοκατιόντος. Παρ' όλο ότι η βάση δεν συμμετέχει στη δημιουργία του κατιόντος, δεν μπορεί να αγνοηθεί καθ' ότι καθορίζει την τύχη αυτού του κατιόντος. Ισχυρές βάσεις ευνοούν την αποπρωτονίωση ( $E_1$  ανταγωνιστική αντίδραση) ενώ απουσία ισχυρής βάσης ευνοείται η πυρηνόφιλη παγίδευση του κατιόντος ( $S_N1$  ανταγωνιστική αντίδραση). Αντιδράσεις  $E_{1CB}$  είναι αρκετά σπάνιες και περιορίζονται σ' εκείνες τις

περιπτώσεις που ο υποκαταστάτης Z είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός στην σταθεροποίηση καρβανιόντων π.χ.  $Z = -\text{RCO}, -\text{NO}_2, -\text{CN}, -\text{RSO}_2$

Η φύση της MK στις αντιδράσεις απόσπασης έχει μεγάλη σημασία γιατί ελέγχει τον τρόπο με τον οποίο θα γίνει η β απόσπαση στις περιπτώσεις εκείνες που διπλός δεσμός μπορεί να δημιουργηθεί σε περισσότερες από μια θέσεις.

## 2. Προσανατολισμός στις αντιδράσεις β-απόσπασης. Εκλεκτικότητα θέσης.

Στις αντιδράσεις  $E_1$ , επειδή τα καρβοκατιόντα είναι γενικά υψηλής ενέργειας σωματίδια η αποπρωτονίωση μπορεί να πραγματοποιηθεί και από σχετικά ασθενείς βάσεις Lewis π.χ. το διαλύτη ή ακόμη και το ανιόν της ομάδας που έχει αποχωρήσει στο στάδιο ιονισμού που προηγήθηκε.

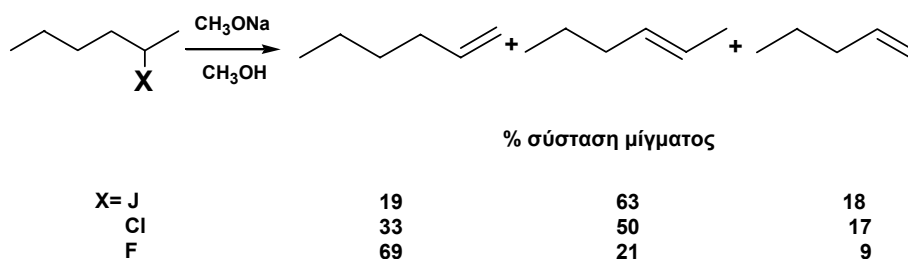


Στο μίγμα των προϊόντων της αντίδρασης υπερτερεί το πιο υποκατεστημένο, (και άρα σταθερότερο) αλκένιο. Προφανώς η σταθερότητα του πλέον υποκατεστημένου αλκενίου αντανακλάται στη σταθερότητα της αντίστοιχης MK, η οποία πρέπει να έχει χαρακτήρα αλκενίου.

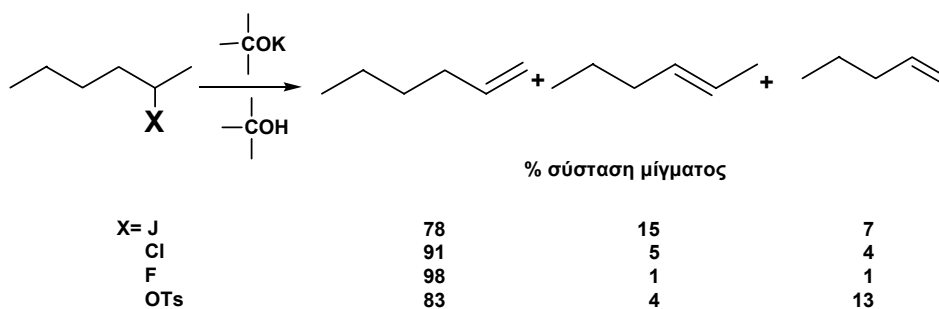
Στην περίπτωση των αντιδράσεων  $E_{1\text{cB}}$  ο προσανατολισμός της απόσπασης κατευθύνεται από την ευκολία απόσπασης κάθε ενός από τα  $\beta$ -πρωτόνια, και με τη σειρά της η ευκολία απόσπασης καθορίζεται από πολικά φαινόμενα και φαινόμενα συντονισμού γειτονικών υποκαταστατών, καθώς και από την παρεμπόδιση που ασκούν αυτοί οι υποκαταστάτες στην προσέγγιση της βάσης. Έτσι, αλκυλοϋποκαταστάτες καθυστερούν την απόσπαση πρωτονίου, και για τους δυο λόγους: παρεμπόδιση στερεοχημική καθώς και επαγωγική αποσταθεροποίηση του ανιόντος. Απόσπαση πρωτονίου από τη λιγότερο παρεμποδισμένη θέση οδηγεί στο σχηματισμό του λιγότερο υποκατεστημένου αλκενίου.

Όσον αφορά τις αντιδράσεις  $E_2$  η εκλογίκευση και συστηματοποίηση των παρατηρήσεων βασίζεται στην αναγνώριση της φύσης (του χαρακτήρα) της  $E_2$ , όπως αναπτύχθηκε προηγουμένως.

Από μελέτη της συμπεριφοράς των 2-εξυλοπαραγώγων (δευτεροταγών) συναρτήσεαι αφ' ενός μεν της ικανότητας προς διάσπαση της αποχωρούσας ομάδας, αφ' ετέρου δε της ικανότητας απόσπασης πρωτονίου της βάσης, προκύπτουν δυο γενικές παρατηρήσεις που επιβεβαιώνονται και σε άλλα συστήματα.

Πίνακας 1. Αφυδραλογόνωση με CH<sub>3</sub>ONa / CH<sub>3</sub>OH

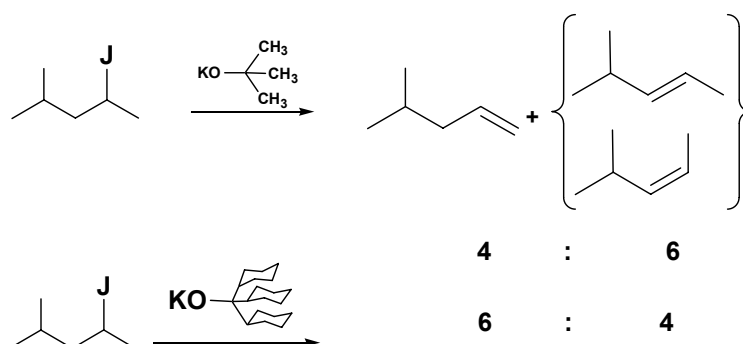
Πρώτη διαπίστωση: Το ποσοστό του ακραίου αλκενίου αυξάνει όσο δυσκολότερα αποσπάζεται η αποχωρούσα ομάδα. Δύσκολα αποχωρούσα ομάδα σημαίνει ότι απαιτείται μεγαλύτερη συσσώρευση αρνητικού φορτίου στον β-άνθρακα για να εξωθηθεί σε αποχώρηση. Μεγαλύτερο φορτίο στην β-θέση σημαίνει προχωρημένη διάσπαση του δεσμού C—H, δηλαδή αυξημένος χαρακτήρας E<sub>1cβ</sub>.



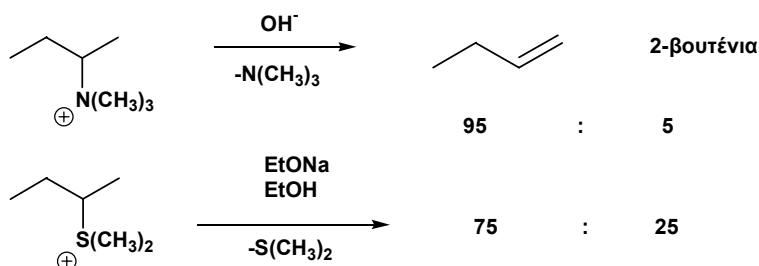
Πίνακας 2. Αφυδραλογόνωση με tBuOK / tBuOH

Δεύτερη διαπίστωση: Ισχυρότερες βάσεις ευνοούν το σχηματισμό του λιγότερο υποκατεστημένου αλκενίου. Η αυξημένη ισχύς της βάσης έχει σαν συνέπεια τον καλύτερο σχηματισμό δεσμού BH και άρα ασθενέστερο δεσμό C—H δηλαδή ένταση του ανιονικού χαρακτήρα του β- άνθρακα στη MK.

Ο προσανατολισμός της απόσπασης επηρεάζεται και από στερεοχημικά φαινόμενα. Εάν και το υπόστρωμα και η βάση είναι ισχυρά διακλαδισμένα μόρια και πάλι παρατηρείται εκλεκτική απόσπαση του λιγότερο παρεμποδισμένου πρωτονίου.



Η αύξηση του ποσοστού του τερματικού αλκενίου στην περίπτωση που η αποχωρούσα ομάδα είναι η τριμεθυλαμίνη (ασθενική αποχωρούσα ομάδα) έχει παρατηρηθεί από παλιά και εκφράστηκε ως "κανόνας Hofmann". Αργότερα ανάλογη συμπεριφορά παρατηρήθηκε και για την απόσπαση διμεθυλοσουλφιδίου από διμεθυλοαλκυλοσουλφόνια άλατα.



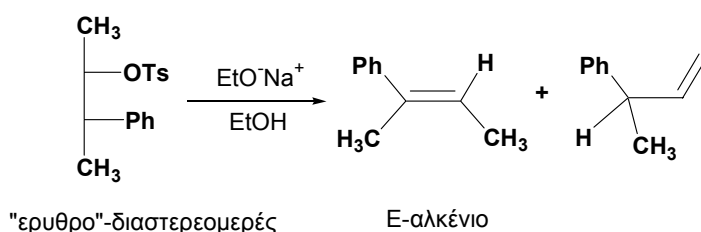
Στα τετρακυλαμμώνια άλατα καθώς και στα τριαλκυλοσουλφόνια άλατα η ύπαρξη ενός ολόκληρου θετικού φορτίου αυξάνει σημαντικά την οξύτητα των β-πρωτονίων και δίνει περισσότερο χαρακτήρα  $E_{1CB}$  στην απόσπαση, η οποία όμως εξακολουθεί να θεωρείται τύπου  $E_2$ .

### 3. Στερεοχημεία των αντιδράσεων απόσπασης $E_2$ , στερεοειδίκευση.

Για να διαπιστωθεί η γεωμετρία της ΜΚ των αντιδράσεων  $E$  γενικά, θα πρέπει να αναζητηθούν συσχετισμοί ανάμεσα στη δομή διάφορων υποστρωμάτων και των προϊόντων που προκύπτουν από αυτά καθώς και συσχετισμός της δομής του υποστρώματος με την ταχύτητα της αντίδρασης απόσπασης.

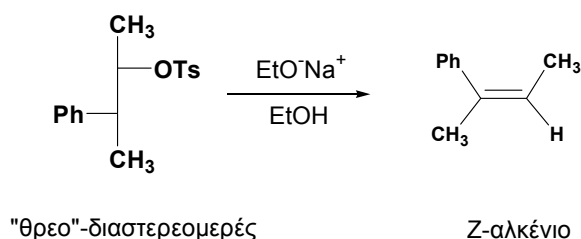
Θα πρέπει λοιπόν κατ' ανάγκη να χρησιμοποιηθούν συγκεκριμένα διαστερομερή με επακριβώς γνωστή στερεοχημική διάταξη ώστε να είναι δυνατόν, τουλάχιστον κατ' αρχήν να παρακολουθηθεί η τύχη των διαφόρων δεσμών κατά τη λειτουργία του μηχανισμού.

Ένα απλό μόριο που μπορεί να μελετηθεί είναι ο τοσυλεστέρας της 3-φαινυλο-2-βουτανόλης, σε συνθήκες  $E_2$ :  $\text{EtONa}$  ως βάση και άνυδρη αιθανόλη ως διαλύτη.



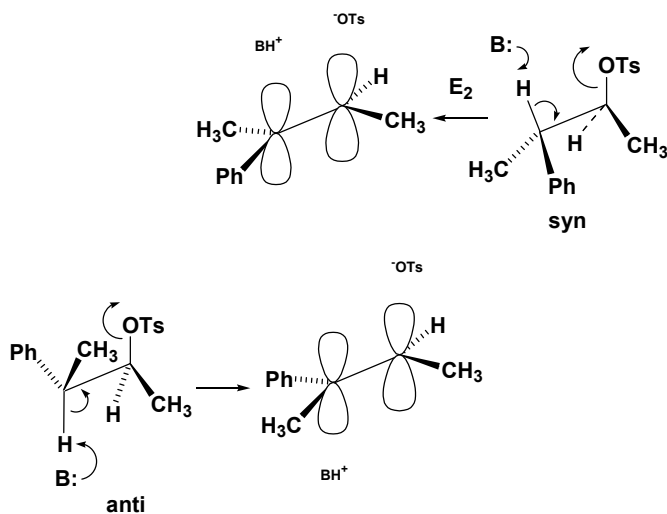
Εκ των δυο αλκενίων το τερματικό αλκένιο δεν αποκαλύπτει πληροφορίες για τη γεωμετρία της αντίδρασης, ενώ το άλλο έχει σχηματισθεί με το διπλό δεσμό μεταξύ των αρχικών στερεογονικών ανθράκων και είναι το *cis* ως προς τα μεθύλια ισομερές (E-αλκένιο). Δηλαδή τα μεθύλια (όπως και οι άλλοι υποκαταστάτες) έχουν διατηρήσει μια συγκεκριμένη μεταξύ

τους θέση. Το άλλο δυνατό ισομερές (trans) δεν σχηματίζεται σε αξιόλογο ποσοστό. Εάν επαναληφθεί η αντίδραση με τον άλλο διαστερεοϊσομερή τοσυλικό εστέρα (θρεο) το αλκένιο που παράγεται αυτή τη φορά είναι το trans ως προς τα μεθύλια (Z-αλκένιο) και το μοναδικό ανιχνεύσιμο αλκένιο. Δηλαδή η αντίδραση δείχνει στερεοειδίκευση αφού το κάθε διαστερεοϊσομερές τοσυλικό παράγωγο δίνει διαφορετικό ισομερές αλκένιο, ως προϊόν.



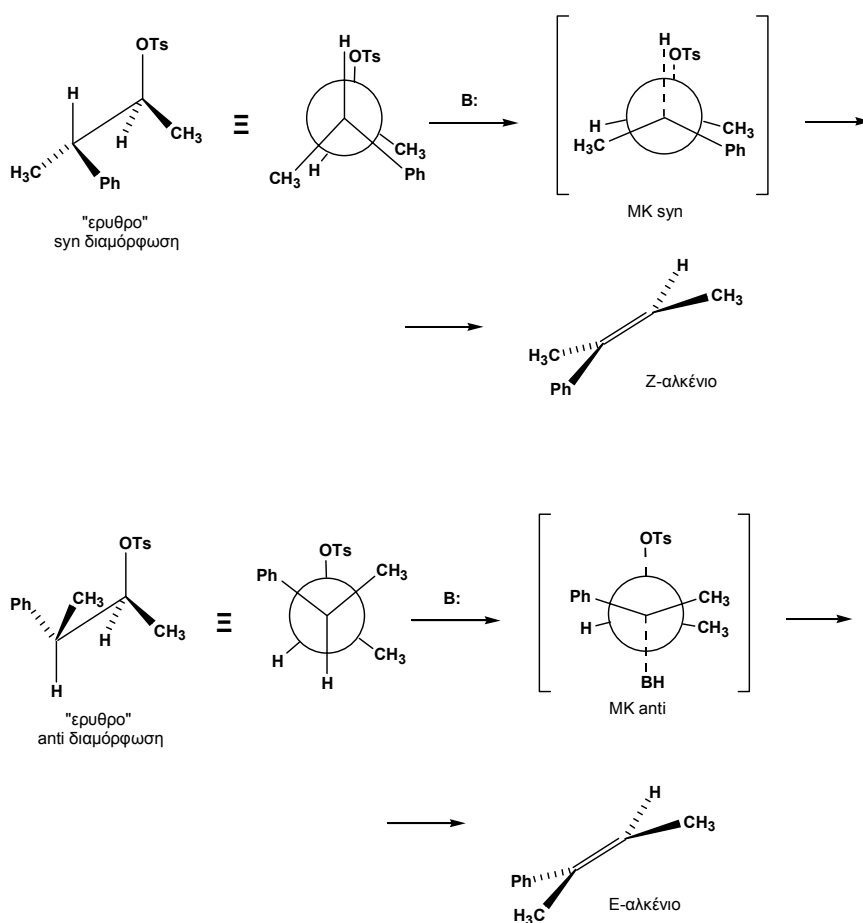
Πρέπει λοιπόν η ΜΚ του μηχανισμού που λειτουργεί να είναι αρκετά αυστηρά δομημένη δηλαδή να απαιτεί μια συγκεκριμένη γεωμετρική διάταξη των ομάδων που συμμετέχουν στο μετασχηματισμό.

Με βάση την αρχή ότι οι επικαλύψεις των τροχιακών πρέπει να διατηρούνται βέλτιστες καθ' όλη τη διάρκεια του μετασχηματισμού, θα πρέπει ο σ δεσμός της αποχωρούσας τοσυλομάδας και ο σ δεσμός του β-υδρογόνου να είναι κατά το δυνατόν συνεπίπεδοι με τα δυο p τροχιακά του διπλού δεσμού που σχηματίζεται και άρα και συνεπίπεδοι μεταξύ τους.



Συνεπίπεδοι δεσμοί όμως σε δυο άμεσα συνδεδεμένους τετραεδρικούς άνθρακες (τύπου αιθανίου) είναι μόνο οι αντιπαράλληλοι δεσμοί των διαβαθμισμένων διαμορφώσεων και οι συνεπίπεδοι δεσμοί των ασταθών, καλυπτικών διαμορφώσεων, όπως εικονίζονται παραπάνω. Για το πρώτο διαστερεομερές τοσυλικό (δομής ερυθρο-) οι αντίστοιχες syn και anti διαμορφώσεις και τα αλκένια που τους αντιστοιχούν εικονίζονται παρακάτω.





Σχήμα 4. Συσχέτιση της δομής της MK μιας  $\beta$ -απόσπασης με τη δομή του προϊόντος που παράγεται.

Το συγκεκριμένο λοιπόν διαστερομερές τοσυλικό αφού πειραματικά αποδείχθηκε ότι παράγει το *E*-αλκένιο, θα πρέπει να υιοθετεί την αντιπαράλληλη διάταξη των δεσμών C—H και C—OTs και όχι την *syn* καλυπτική. Παρόμοια επεξεργασία των δεδομένων και για το *θρεο*- τοσυλικό διαστερομερές, υποδεικνύει και πάλι την *anti* γεωμετρία των δεσμών C—H και C—OTs στην αντίστοιχη MK.

Επειδή η διαστεροτοπικότητα των υποκαταστατών της θέσης του 2-βουτυλοτοσυλικού εξασφαλίστηκε στο συγκεκριμένο παράδειγμα με ανταλλαγή ενός ατόμου υδρογόνου με το πολύ πιο ογκώδες φαινύλιο, τα παραγόμενα αλκένια, οι σχετιζόμενες MK αλλά και τα αρχικά διαμορφομερή θα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στο ενεργειακό τους περιεχόμενο.

Η παρατηρούμενη λοιπόν εξειδίκευση "erythro"  $\longleftrightarrow$  *Z*-αλκένιο και "θρεο"  $\longleftrightarrow$  *E*-αλκένιο ίσως να οφείλεται σε άλλα φαινόμενα π.χ. στερεοχημικής παρεμπόδισης και να μην είναι ένα γενικό στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο αντιπαράλληλίας όπως συμπεράναμε πιο πάνω.

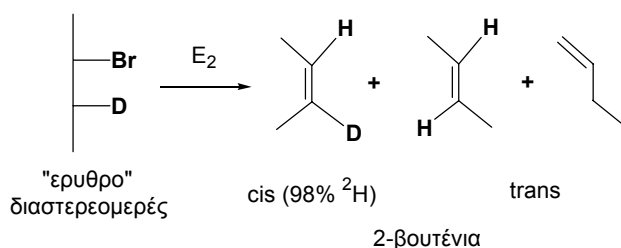
Η ισοτοπική επισήμανση ενός δεσμού είναι προφανώς καταλληλότερη μέθοδος για την εξαγωγή συμπερασμάτων αφού εδώ η διαστεροτοπικότητα εξασφαλίζεται χωρίς μεταβολή

(ουσιαστικά) στις άλλες παραμέτρους (π.χ. όγκος υποκαταστατών, πολικότητα και άλλα σχετιζόμενα φαινόμενα).

Το 2-βουτυλοβρωμίδιο διαστερεοεκλεκτικά επισημασμένο με  $^2\text{H}$  στη μεθυλενομάδα είναι ένα υπόστρωμα κατάλληλο για τέτοια μελέτη.

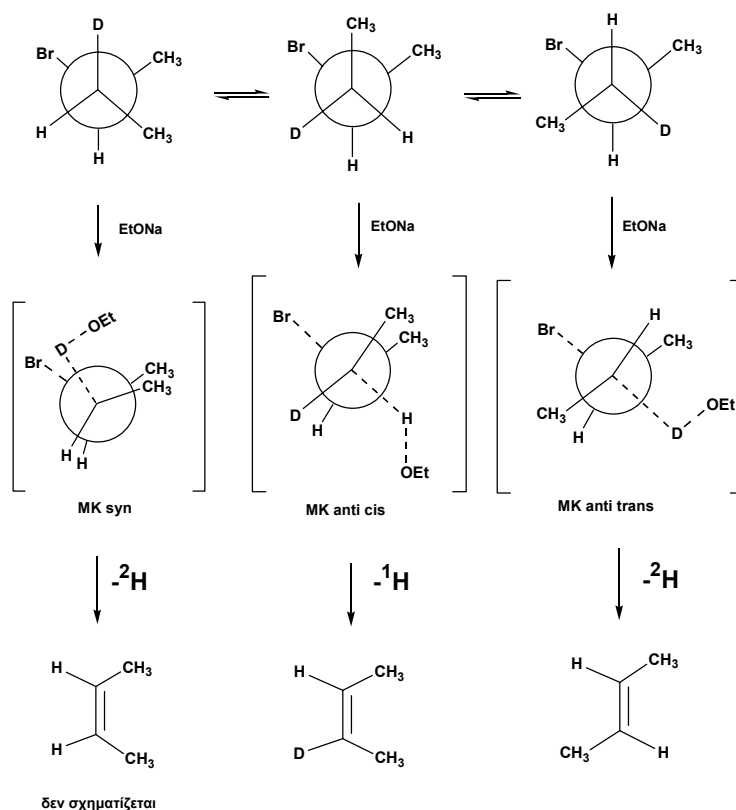
#### 4. $\text{E}_2$ απόσπαση σε διαστερεοεκλεκτικά επισημασμένο υπόστρωμα.

Το 3-δευτεριωμένο 2-βουτυλοβρωμίδιο που αναφέρθηκε προηγουμένως υπάρχει βεβαίως σε δυο διαστερεομερείς μορφές ερυθρο- και θρεο- όπως φαίνεται εύκολα από τις απεικονίσεις Fischer για το μόριο. Τα δυο διαστερεοϊσομερή ελάχιστα διαφέρουν ως προς τις φυσικές σταθερές είναι όμως σαφώς διαφορετικές δομές και αυτό γίνεται εμφανές στις αντιδράσεις τους που παρουσιάζουν στερεοεκλεκτικότητα. Η σύνθεσή τους πραγματοποιείται επίσης μέσω στερεοεκλεκτικών αντιδράσεων, όπως θα συζητηθεί στο σχετικό κεφάλαιο. Ας σημειωθεί ακόμη ότι είναι δυνατή η σύνθεση τους και σε εναντιοκαθαρή μορφή, αλλά η χρησιμοποίηση ενός καθαρού εναντιομερούς δε θα προσέφερε κάτι επιπλέον στην προκείμενη μελέτη, στην οποία το διαστερεομερές χρησιμοποιείται υπό τη ρακεμική του μορφή, αφού κατά την αντίδραση χάνεται η τρισδιάστατη δομή (το παραγόμενο αλκένιο είναι επίπεδο και μη χειρικό).



Απομόνωση του cis-βουτενίου από το μίγμα των προϊόντων της αντίδρασης και ανάλυσή του (π.χ. με φασματομετρία μάζας) έδειξε ότι είναι σχεδόν αποκλειστικά δευτεριωμένο προϊόν, και συνεπώς κατά την απόσπαση που λειτούργησε απομακρύνθηκε ειδικά το πρωτόνιο.

Αντίστοιχα βρέθηκε ότι το trans-βουτένιο δεν περιέχει σχεδόν καθόλου δευτέριο και συνεπώς κατά την απόσπαση η οποία το δημιούργησε απομακρύνθηκε ειδικά το δευτέριο.



Σχήμα 5. Απόσπαση υδραλογόνου από το (2S,3R)-2-βρωμο-3-δευτεροβουτάνιο (ερυθρο διαστερομερές).

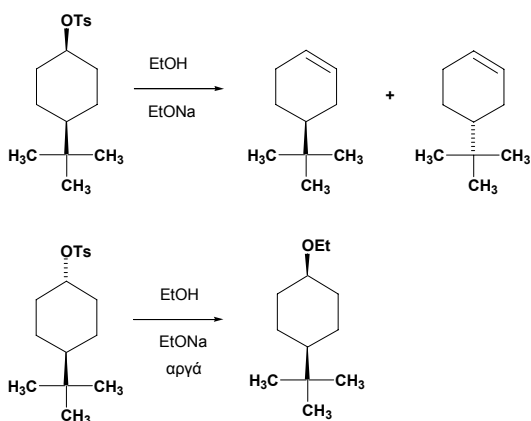
Παρατηρούμε ότι από τις τρεις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις του ερυθρο ισομερούς, οι δυο συγκλινείς (*gauche*) ως προς τα μεθύλια μπορούν με μείωση της δίδερης γωνίας των μεθυλίων να οδηγήσουν στο *cis* –αλκένιο. Στις αντίστοιχες MK ο δεσμός C—Br γίνεται ομοεπίπεδος με ένα β-δεσμό στην μια περίπτωση από καλυπτική θέση (δεσμός C—D) στην άλλη από αντιπαράλληλη (δεσμός C—H). Η διατήρηση του δευτερίου στο *cis* –αλκένιο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντιπαράλληλη διάταξη είναι ευνοϊκότερη από την συν διάταξη.

Παρατηρούμε ακόμη ότι η διαμόρφωση με αντιπαράλληλες μεθυλομάδες έχει επίσης αντιπαράλληλους τους δεσμούς C—Br και C—D. Η απουσία του ισοτόπου από το παραγόμενο *trans* αλκένιο οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η αντιπαράλληλία των δεσμών C—Br και β-δεσμού είναι η ευνοϊκότερη διάταξη.

**Πρόβλημα 1**

Το (2*S*,3*R*)-2-βρωμο-3-δευτεροβουτάνιο υφίσταται κατεργασία με αιθοξείδιο του νατρίου σε διάλυμα αιθανόλης και τα παραγόμενα ισομερή βουτένια απομονώνεται από το μίγμα της αντίδρασης. Γράψτε τις ΜΚ των αντιδράσεων με τις οποίες δημιουργούνται τα αλκένια.

Σχεδιάστε στερεοχημικούς τύπους στους οποίους να φαίνεται καθαρά η παρουσία δευτερίου (όπου υπάρχει) σύμφωνα με τις προβλέψεις που θα κάνετε.

**Πρόβλημα 2**

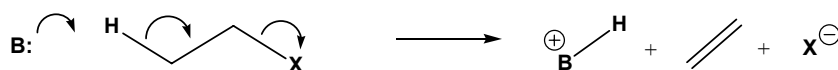
Δικαιολογήστε τη διαφορετική συμπεριφορά των δυο στερεοϊσομερών τοσυλικών εστέρων που εικονίζονται παραπάνω, τόσο ως προς τη ταχύτητα αντίδρασης όσο και ως προς το είδος των προϊόντων

**Πρόβλημα 3**

Εάν στο πρόβλημα 1 χρησιμοποιηθεί αντί του εικονιζόμενου τοσυλικού εστέρα το εναντιομερές του (2*R*,3*S*) πώς θα επηρεάσει αυτό την κατανομή του δευτερίου στα προϊόντα ;

## 5. Αντιδράσεις θραυσμάτωσης (διάσπασης).

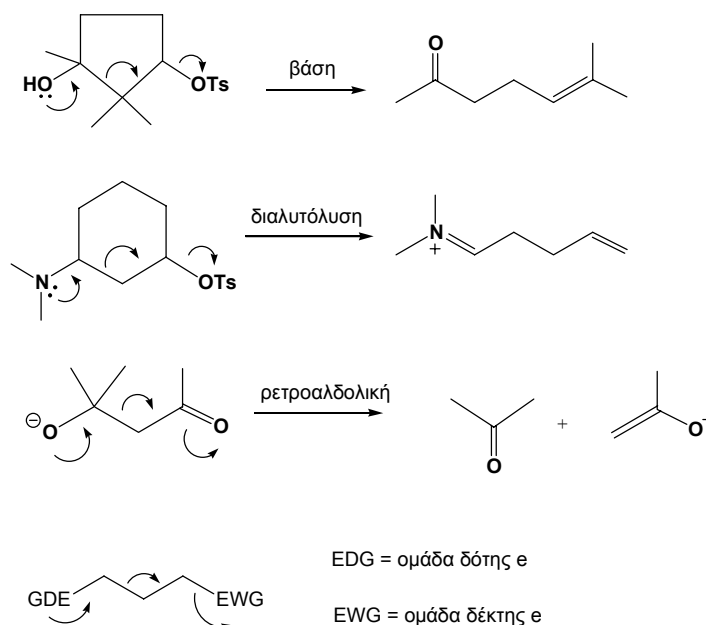
Οι αντιδράσεις β- απόσπασης που περιγράφηκαν στις προηγούμενες παραγράφους υποβοηθούνται από την παρουσία βάσης η οποία δεσμεύει ένα πρωτόνιο της β- θέσης ως προς την αποχωρούσα ομάδα και έτσι εξουδετερώνεται μετατρέπόμενη στην πρωτονιωμένη μορφή της. Ταυτόχρονα η αποχωρούσα ομάδα δέχεται ηλεκτρόνια κατά την αποχώρησή της, ώστε συνολικά να παρατηρείται μια καθαρή ροή ηλεκτρονίων από τη βάση προς την αποχωρούσα ομάδα, μέσω των δεσμών H—C, C—C και C—X.



Μετακίνηση αρνητικού φορτίου κατά τις β- αποσπάσεις.

Στις αντιδράσεις αυτές διατηρείται ο ανθρακικός σκελετός του μορίου αλλά προστίθεται σ' αυτόν μια θέση ακορεστότητας, με τη δημιουργία διπλού δεσμού.

Είναι όμως γνωστές και πολλές άλλες αντιδράσεις κατά τις οποίες μόρια που διαθέτουν αποχωρούσα ομάδα και κατάλληλους υποκαταστάτες σχηματίζουν παρουσία βάσης επίσης αλκένια αλλά με διάσπαση της ανθρακικής αλυσίδας. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι ακόλουθες διασπάσεις.



Σχήμα 6. Παραδείγματα και γενικό σχήμα διασπάσεων.

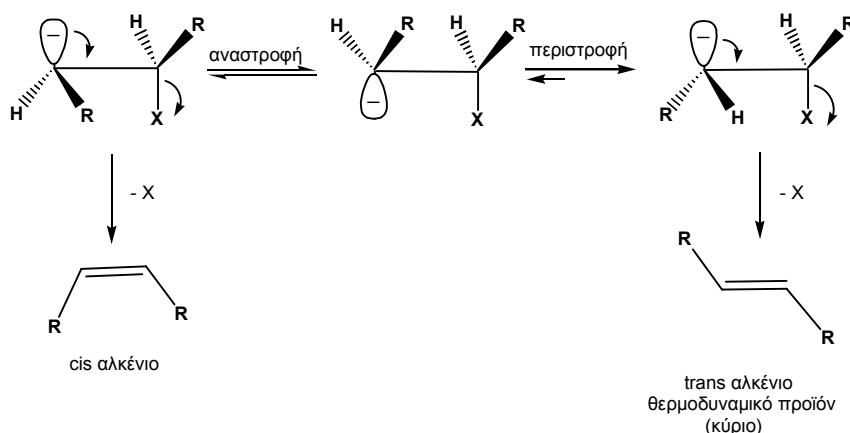
Οι διασπάσεις αυτές μοιάζουν με τις προαναφερθείσες αποσπάσεις κατά το ότι προκαλούνται από τη δράση ενός ζεύγους δότη – δέκτη (push-pull δράση) υπεράνω τεσσάρων δεσμών, ενώ στις β-αποσπάσεις οι εμπλεκόμενοι δεσμοί είναι τρεις. Ακόμη, ενώ στις β- αποσπάσεις

θραύεται δεσμός C—H στις αντιδράσεις διάσπασης θραύεται δεσμός C—C. Κατά τα λοιπά ισχύει και εδώ η προτίμηση για αντί γεωμετρία όλων των εμπλεκόμενων δεσμών (στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο), κάτι που θα ήταν και αναμενόμενο σύμφωνα με την αρχή της βέλτιστης τροχιακής επικάλυψης (καλύτερη επικάλυψη σημαίνει καλύτερη σταθεροποίηση της MK και διευκόλυνση του μετασχηματισμού). Περισσότερα παραδείγματα για τη γεωμετρία αυτών των μηχανισμών αναφέρονται στο κεφάλαιο για τις στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενες αντιδράσεις.

## 6. Άλλες αντιδράσεις β- απόσπασης.

Η αντιπαράλληλη γεωμετρία των τροχιακών που φιλοξενούν τα μετακινούμενα ηλεκτρόνια κατά τις αντιδράσεις β- απόσπασης είναι πάντα προτιμώμενη και επιβάλλεται από την αρχή της μέγιστης επικάλυψης. Εάν τα εν λόγω τροχιακά είναι δεσμικά η γεωμετρία τους είναι και γεωμετρία των δεσμών με τους αντίστοιχους υποκαταστάτες και συνεπώς συγκεκριμένα στερεοϊσομερή παράγουν συγκεκριμένα αλκένια (E ή Z) σύμφωνα με όσα αναπτύχθηκαν για τις διμοριακές β- αποσπάσεις. Όστε οι E<sub>2</sub> αντιδράσεις είναι στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενες και στερεοειδικές ως προς τα προϊόντα.

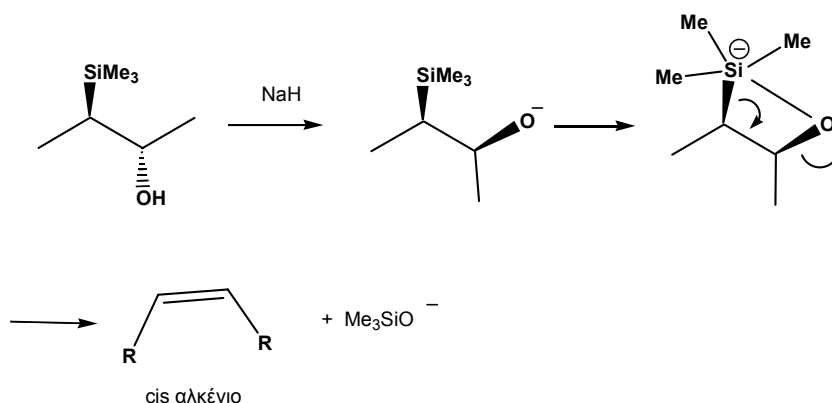
Εάν όμως η πηγή των ηλεκτρονίων είναι ένα κατειλημμένο τροχιακό χωρίς υποκαταστάτη (π.χ. καρβανιόν) τότε το στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο δεν μπορεί να ελέγξει την γεωμετρία του τελικού προϊόντος, επειδή η στερεοχημεία των καρβανιόντων είναι εξαιρετικά ευμετάβλητη (εύκολη πυραμιδική αναστροφή ανάλογη με αυτή των αμινών). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εύκολη υιοθέτηση της γεωμετρίας που ελαχιστοποιεί ταυτόχρονα και τις στερεοχημικές παρεμποδίσεις δηλαδή θέτει αντιπαράλληλες τις ογκωδέστερες ομάδες. Αυτή είναι η γεωμετρία που θα δημιουργήσει trans-αλκένιο, που είναι και το θερμοδυναμικά σταθερότερο. (σχήμα 7).



Σχήμα 7. Μια απόσπαση E<sub>1CB</sub> (μέσω καρβανιόντος) δεν είναι στερεοειδική αλλά απλώς στερεοεκλεκτική ως προς το θερμοδυναμικά σταθερότερο προϊόν.

Πρέπει να τονισθεί εδώ ότι μολονότι η αντιπαράλληλη γεωμετρία των δεσμών που διασπώνται είναι ο κυρίαρχος τρόπος δημιουργίας διπλού δεσμού είναι γνωστές και αντιδράσεις κατά τις οποίες το αλκένιο δημιουργείται μέσω *syn*- απόσπασσης συνολικά, και έτσι οι αντιδράσεις αυτές χαρακτηρίζονται ως *syn*-στερεοειδικές αποσπάσεις.

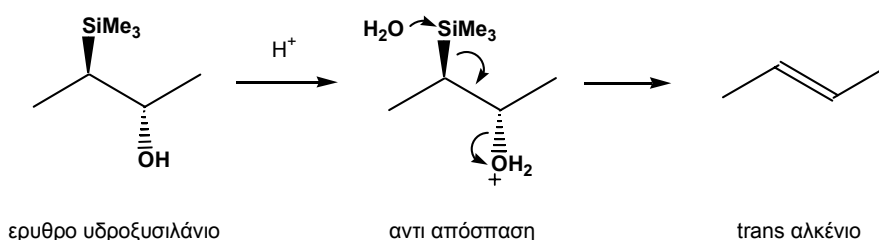
Ένα πρώτο χαρακτηριστικό παράδειγμα μιας τέτοιας αντίδρασης είναι η αλκαλική απόσπαση β-υδροξυσιλανίων προς αλκένια (σύνθεση αλκενίων Peterson).



Σχήμα 8. *Syn* στερεοειδικεύση κατά την αλκαλική διάσπαση β- υδροξυσιλανίων.

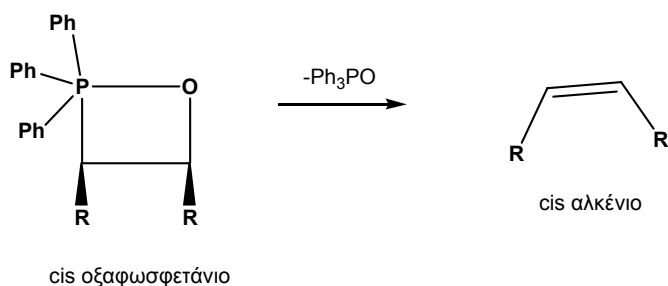
Η ιδιαιτερότητα της περίπτωσης έγκειται στο ότι οι δεσμοί Si—O είναι πολύ σταθεροί ενώ ταυτόχρονα το άτομο του Si δέχεται πέντε υποκαταστάτες στη σύνταξή του σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο με διάταξη τριγωνικής διπυραμίδας στο άτομο πυριτίου και έναν τετραμελή δακτύλιο που κλείνει με σχηματισμό του σταθερού δεσμού Si—O.

Αυτός ο μηχανισμός *syn*- απόσπασσης υδροξυσιλανίων παρατηρείται μόνο παρουσία βάσης η οποία σχηματίζοντας το β- αλκοξείδιο ανιόν διευκολύνει την απ' ευθείας (μέσω του χώρου) πυρηνόφιλη προσβολή στο άτομο πυριτίου. Η ίδια απόσπαση σε όξινο περιβάλλον ακολουθεί την συνήθη *anti*- στερεοειδικεύση.



Σχήμα 9. *Anti*- στερεοειδικεύση κατά την όξινη διάσπαση β-υδροξυσιλανίου.

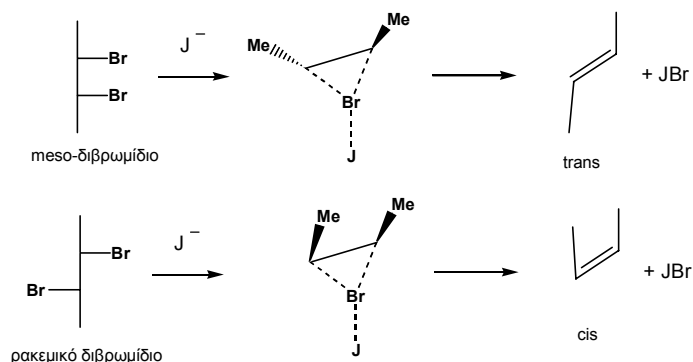
Ένα δεύτερο παράδειγμα σχηματισμού αλκενίου με *syn*- στερεοειδική αντίδραση είναι η διάνοιξη του τετραμελούς δακτυλίου οξαφωσφετάνιου προς φωσφινόξειδιο και αλκένιο που παρατηρείται κατά την αντίδραση Wittig.



Σχήμα 10. Syn- στερεοειδίκευση κατά το σχηματισμό φωσφινοξειδίου και αλκενίου από διάσπαση των οξαφωσφετάνιων (ενδιάμεσων της αντίδρασης Wittig).

Έτσι, ένα cis δισυποκατεστημένο οξαφωσφετάνιο (ερυθρο- δομή) με syn γεωμετρία διάσπασης παράγει το cis αλκένιο και φωσφινοξείδιο που περιέχει τον πολύ σταθερό δεσμό P=O.

Αλλά και οι αντιδράσεις αποβρωμίωσης γειτονικού διβρωμιδίου (ουσιαστικά η αντίδρομη αντίδραση προσθήκης βρωμίου σε αλκένιο) θεωρούνται στεροειδικές με anti-στεροχημεία όταν προκαλούνται από αναγωγικό πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, τυπικά ιωδιούχα ιόντα, αλλά και θειολικά άλατα π.χ. PhSNa.



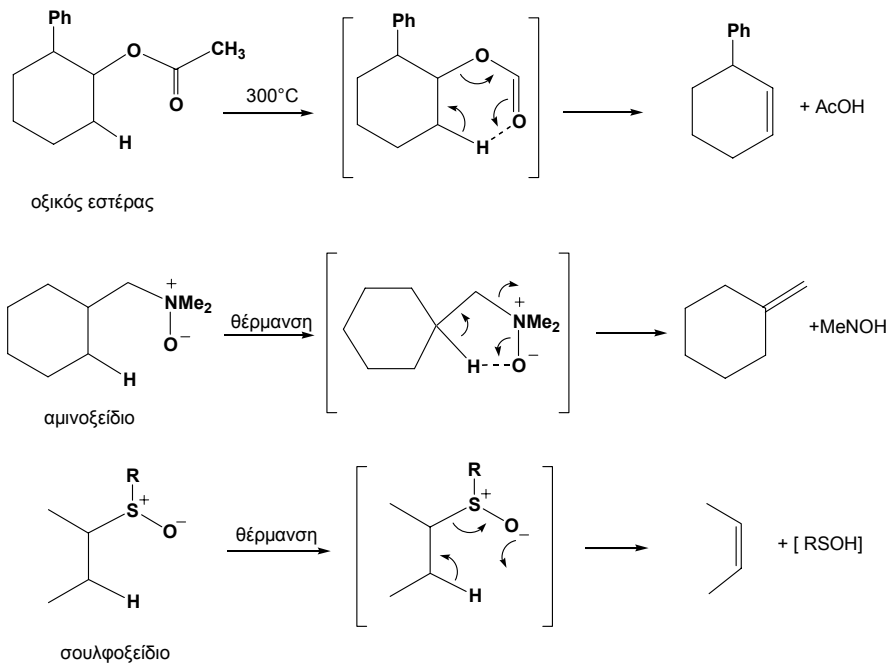
Σχήμα 11. Αναγωγικές αποβρωμιώσεις με anti στεροειδίκευση (αποσπάσεις τύπου E2)

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω αποσπάσεις με syn στεροχημεία παρατηρούνται όταν παρεμβάλλεται στο μηχανισμό μια κυκλική δομή είτε ως ενδιάμεσο είτε ως μεταβατική κατάσταση εάν η μετατροπή είναι σύγχρονη. Κυκλικά ενδιάμεσα αναφέρθηκαν ήδη (βρωμόνια, φωσφετάνια, σιλάνια) για ιοντικές β- αποσπάσεις.

Κυκλικές μεταβατικές καταστάσεις λειτουργούν σε περιπτώσεις που οι συνθήκες αντίδρασης είναι τέτοιες που να τις ευνοούν σε σχέση με τις άκυκλες. Π.χ. η απόσπαση οξικού οξέος από οξικούς εστέρες με σχηματισμό αλκενίου σε υψηλή σχετικά θερμοκρασία (πυρόλυση) θεωρείται ότι γίνεται μέσω μιας MK με εξαμελή, σχεδόν επίπεδο δακτύλιο (σχήμα 12). Η αντίδραση γίνεται με απλή απόσπαση του εστέρα. Η απουσία διαλύτη που θα σταθεροποιούσε



τα φορτία που αναπτύσσονται αναγκαστικά κατά τον αντίστοιχο άκυκλο μηχανισμό ευνοεί ακριβώς τον κυκλικό μηχανισμό, όπου το εστερικό καρβονύλιο της ακετοξυομάδας λειτουργεί ως βάση για τη δέσμευση του β-πρωτονίου.



Σχήμα 12. Πυρολυτικές β-αποσπάσεις μέσω κυκλικής μεταβατικής κατάστασης (syn γεωμετρία).