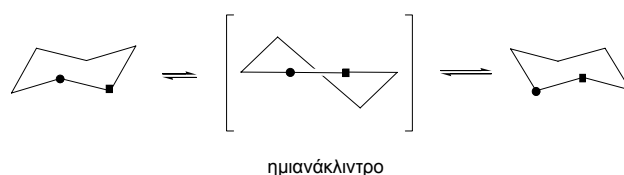


ΣΤΕΡΕΟΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΕΙΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΕ ΚΥΚΛΟΞΑΝΙΑ ΜΕ ΔΟΜΗ ΗΜΙΑΝΑΚΛΙΝΤΡΟΥ

α. διάνοιξη του οξιρανικού δακτυλίου σε κυκλοεξανοξείδια.

Όπως έχει αναφερθεί κατά τη συζήτηση των διαμορφώσεων των εξαμελών δακτυλίων, η ύπαρξη τεσσάρων συνεχόμενων ατόμων του δακτυλίου στο ίδιο επίπεδο δημιουργεί τη δομή που ονομάζεται ημιανάκλιτρο. Μια τέτοια δομή για το απλό κυκλοεξάνιο είναι ασταθής και εμφανίζεται μόνο ως αυξημένης ενέργειας ΜΚ κατά την αναστροφή του δακτυλίου.

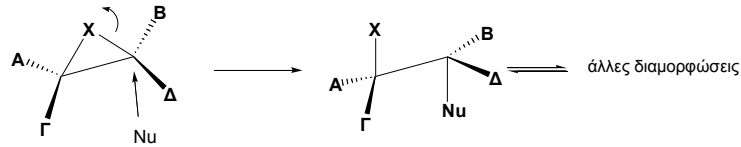
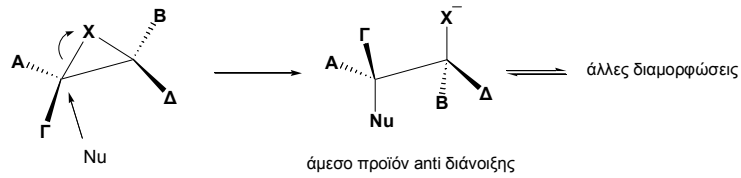


Σε παράγωγο όμως όπου δυο γειτονικοί άνθρακες του εξαμελούς συμμετέχουν και σε τριμελή δακτύλιο ο εξαμελής υποχρεωτικά θα ευρίσκεται σε γεωμετρία ημιανάκλιτρο. Ως ημιανάκλιτρα ευρίσκονται επίσης και μόρια που έχουν ενδοκυκλικό δ.δ όπως το κυκλοεξένιο είτε η ενολική μορφή της κυκλοεξανόνης με τα οποία θα ασχοληθούμε αργότερα. Δομές ημιανάκλιτρο έχουν π.χ. το [4,1,0]-δικυκλοεπτάνιο ($X=CH_2$), το κυκλοεξανοξείδιο ($X=O$) κ.λ.π, αλλά και δραστικά ενδιάμεσα όπως το αντίστοιχο βρωμόνιο κατιόν $X=Br^+$.



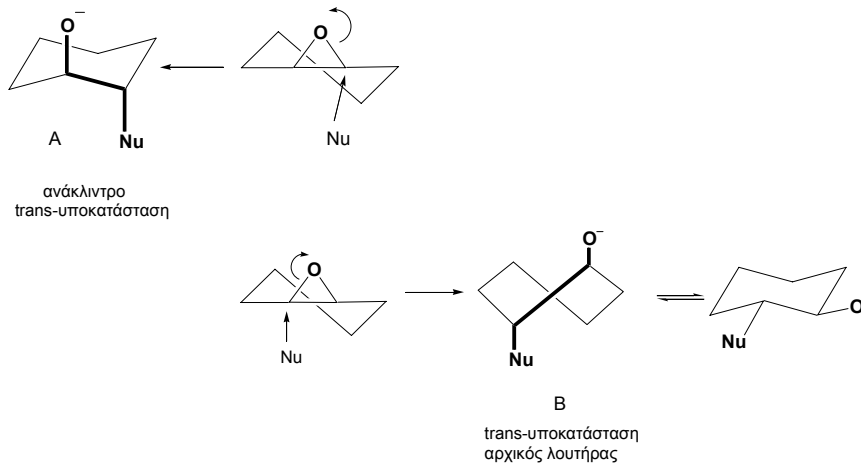
Τα δυο διαμορφομερή ημιανάκλιτρα.

Οι δυο τελευταίες κατηγορίες (εποξειδία, βρωμόνια) έχουν βεβαίως έντονο ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα και δίνουν εύκολα αντιδράσεις με πυρηνόφιλα που διανοίγουν τον τριμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο. Οι αντιδράσεις αυτές είναι τύπου S_N2 , που ως γνωστόν απαιτεί ευθυγράμμιση στους δεσμούς του C με εισερχόμενη και αποχωρούσα ομάδα. Η αποχωρούσα ομάδα (X) καθ' όλη τη διάρκεια της μετατροπής συμμετέχει ταυτόχρονα και στον τριμελή δακτύλιο ο οποίος με τη σειρά του περιέχει δυο *cis* γειτονικούς δεσμούς του κυκλοεξανίου, τους οποίους τείνει να συγκρατήσει στο ίδιο επίπεδο. Η σύνθετη αυτή κατάσταση, όπου πρέπει να ικανοποιηθούν ταυτόχρονα η S_N2 γεωμετρία και η συμμετοχή της αποχωρούσας σε τριμελή δακτύλιο έχει σαν αποτέλεσμα την γνωστή *anti*-διάνοιξη των εποξειδίων και των βρωμονίων. Η αντίδραση διάνοιξης είναι στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενη με τη γνωστή αντιπαράλληλη γεωμετρία.



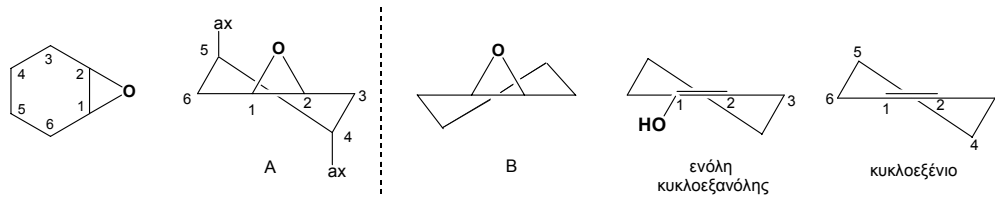
Αντί στερεοεκλεκτικός έλεγχος της διάνοιξης άκυκλων εποξειδίων ($X=O$) και βρωμονίων ($X=Br^+$ ή Br)

Εάν οι δεσμοί A και B στο μόριο που εικονίζεται πιο πάνω είναι μέρος του συστήματος δεσμών ενός εξαμελούς δακτυλίου τότε η θέση προσβολής καθορίζεται από τη λειτουργία ενός νέου στερεοηλεκτρονικού φαινομένου που επιβάλλεται από τον ίδιο τον εξαμελή δακτύλιο. Για παράδειγμα στο απλό συμμετρικό μόριο του εποξυκυκλοεξανίου η διάνοιξη του οξιρανικού δακτυλίου από τις δυο εναλλακτικές θέσεις οδηγεί σε διαφορετικά αρχικά προϊόντα



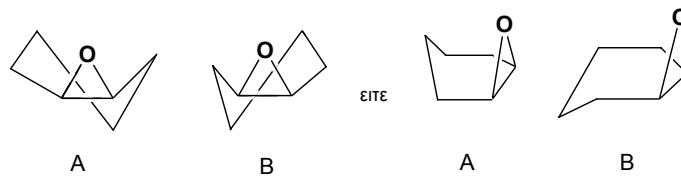
A και B. Και τα δυο προϊόντα έχουν την αντιπαράλληλία της αντι διάνοιξης, όμως το A είναι ως ανάκλιτρο σταθερότερο του B που είναι λουτήρας (στρεβλός λουτήρας για την ακρίβεια). Η θέση προσβολής λοιπόν είναι κινητικά ελεγχόμενη από τον στερεοηλεκτρονικό έλεγχο που ασκεί το ημιανάκλιτρο. Το γεγονός ότι ο λουτήρας θα αναδιπλωθεί ακολούθως προς σταθερότερο ανάκλιτρο είναι άσχετο με τον αρχικό στερεοηλεκτρονικό έλεγχο.

Διάνοιξη με HCl

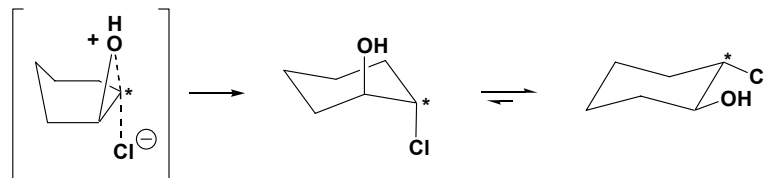


Τα A και B είναι οι δύο ταχύτατα αλληλομετατρέπόμενες εναντιομερείς διαμορφώσεις του δicyκλικού συστήματος του κυκλοεξανοξειδίου.

Εναλλακτικά οι δομές αυτές μπορούν να σχεδιασθούν και ως εξής :

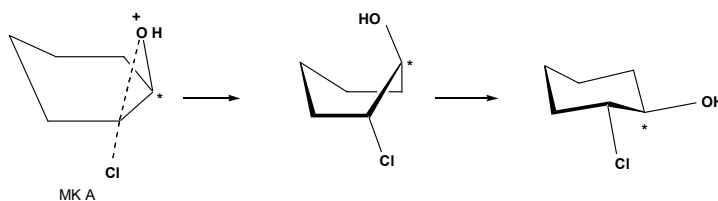


Κατά την προσβολή ανιόντος χλωρίου στο πρωτονιωμένο εποξειδίου οι δύο θέσεις δεν είναι ισοδύναμες όπως είναι φανερό από το σχέδιο. Επί πλέον η προσέγγιση του ανιόντος θα γίνει με τέτοια τροχιά ώστε ο δημιουργούμενος δεσμός C...Cl να είναι συνεπίπεδος με τον εποξειδικό δακτύλιο και κατά το δυνατόν αντιπαράλληλος με το δεσμό C—O που θα παραμείνει. Αυτό εξασφαλίζει τη μέγιστη τροχιακή επικάλυψη και άρα την καλύτερη δυνατή σταθεροποίηση της μεταβατικής κατάστασης.



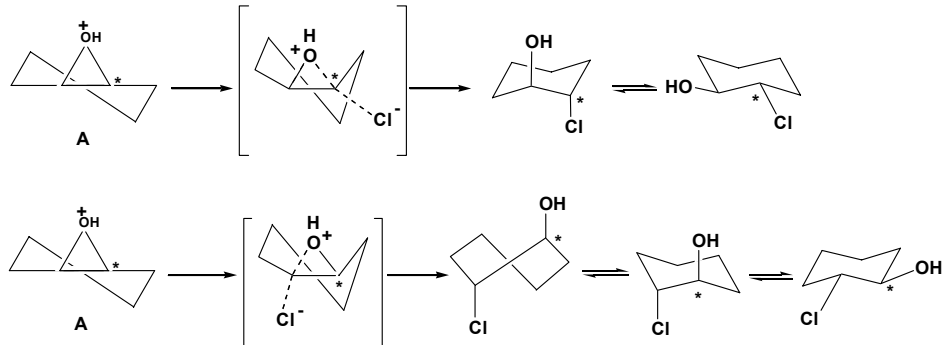
ΜΚ για τη διάνοιξη του εποξειδίου διαμόρφωσης A με προσβολή (και αναστροφή) του C*

Η trans χλωρυδρίνη που δημιουργείται οδηγείται κατ' ευθείαν σε δομή ανακλίντρου με υποκαταστάτες trans διαξονικούς, η οποία ακολούθως εξισορροπεί θερμοδυναμικά με την trans δισημερινή διαμόρφωση μέσω αναστροφής του δακτυλίου.



Για την προσβολή (και αναστροφή) στον άλλο άνθρακα η αναγκαιότητα της αντιπαράλληλης γεωμετρίας για τους δεσμούς που δημιουργούνται και διασπώνται οδηγεί τον κυκλοεξανικό δακτύλιο σε διαμόρφωση λουτήρα (για την ακρίβεια παραμορφωμένου λουτήρα, στρεβλού λουτήρα) αυξημένου ενεργειακού περιεχομένου, και τέτοια μετατροπή δεν ευνοείται.

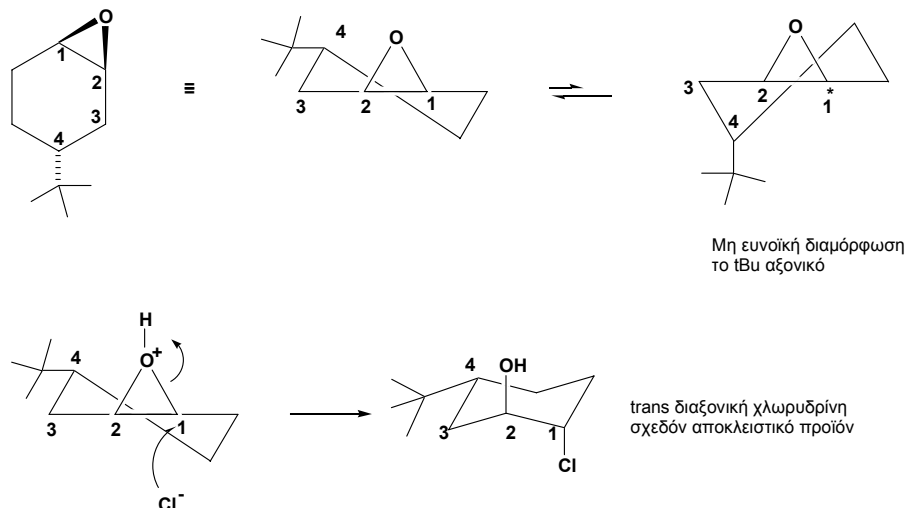
Εναλλακτική σχεδίαση

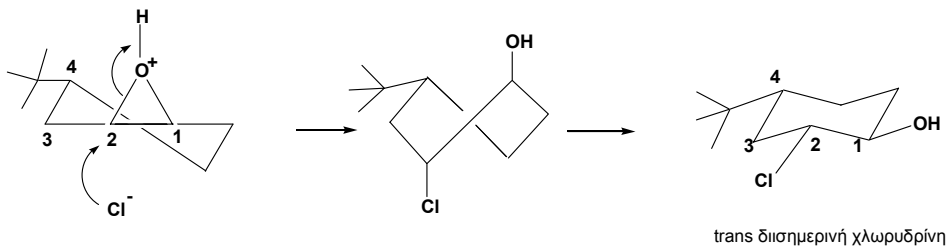


Επειδή όμως στο απλό κυκλοεξανοξείδιο (με 4 μεθυλενομάδες στο δακτύλιο) η διαμορφωτική ισορροπία μεταξύ των A και B είναι εύκολη οι δύο άνθρακες του εποξειδικού δακτυλίου ευρίσκονται και στις δύο ισοενεργειακές (και εναντιομερείς) διαμορφώσεις με την ίδια ευκολία ώστε οι διαφορές των δυο θέσεων συγκαλύπτονται και οι δυο θέσεις φαίνονται να προσβάλλονται με την ίδια ευκολία. Εάν αντιθέτως ο δακτύλιος φέρει υποκαταστάτη και μάλιστα ογκώδη, τότε η προτίμηση του υποκαταστάτη αυτού για ισημερινή τοποθέτηση στο ημιανάκλιτρο κατά προτίμηση έναντι της πιο παρεμποδισμένης αξονικής καθιστά τις δυο δομές διαστερομερείς πλέον και αναδεικνύει τη διαφοροποίηση όπως αναλύθηκε παραπάνω.

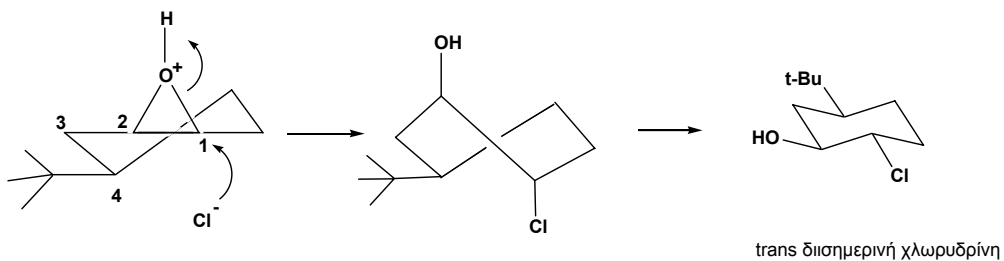
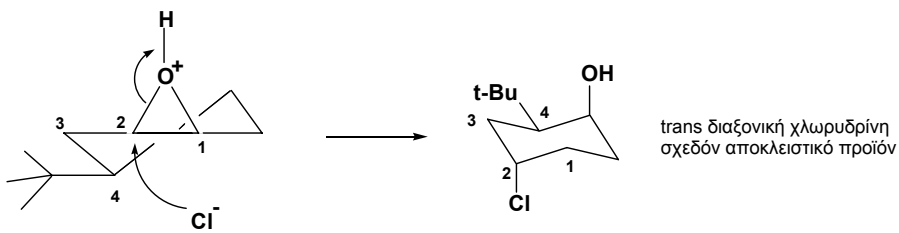
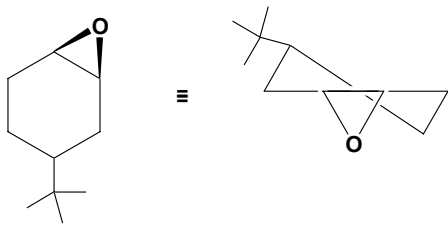
Π.χ. Διάνοξη με HCl του 4-tert βουτυλοκυκλοεξανοξειδίου

trans εποξειδίο , εικονίζεται το ένα εναντιομερές





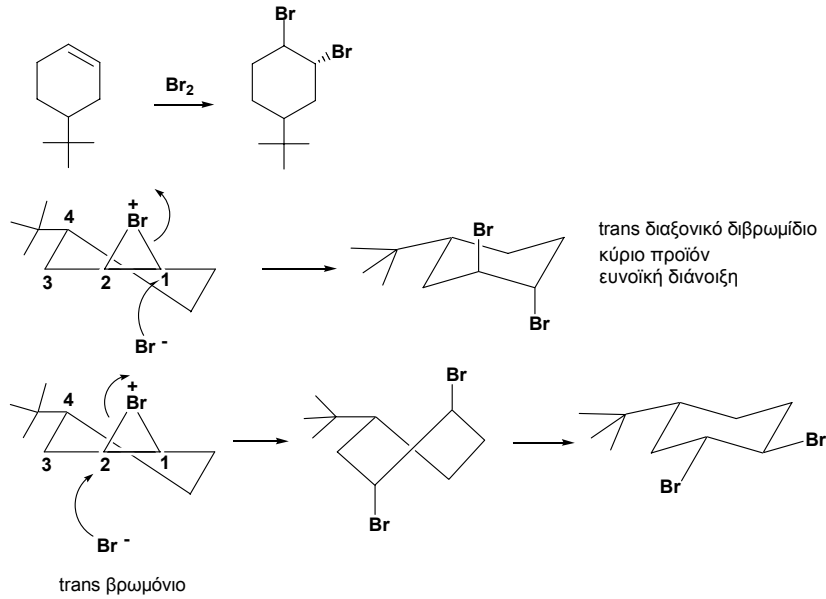
cis εποξειδίο εικονίζεται το ένα εναντιομερές



Άρα το cis εποξειδίο διανοίγεται στη θέση 2 ενώ το trans στη θέση 1.

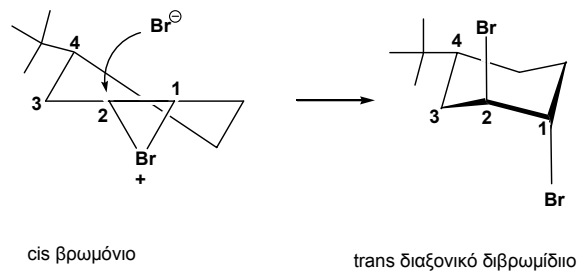
β. Προσθήκη Br₂ σε κυκλοεξενικά παράγωγα.

Ανάλογη με την παραπάνω τοποεκλεκτικότητα μπορεί να εξηγήσει τη στεreoχημεία της προσθήκης Br₂ στο 4-tBu-κυκλοεξένιο

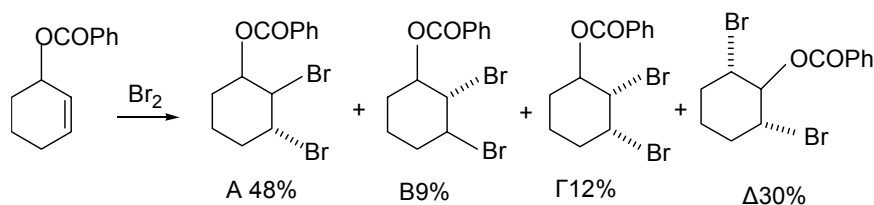


Δεδομένου ότι η ογκώδης βουτυλομάδα διατηρεί την ισημερινή της διευθέτηση (ακινητοποιώντας το δακτύλιο) και δεδομένου ότι ο συνηθής μηχανισμός βρωμίωσης απαιτεί τον ενδιάμεσο σχηματισμό του δικυκλικού βρωμονίου κατιόντος, είναι φανερό ότι η διάνοιξη πρέπει να γίνει στη θέση 1, του εικονιζόμενου trans βρωμονίου. Το cis στερεοϊσομερές βρωμόνιο μπορεί επίσης να δώσει την ευνοϊκή διάνοιξη αλλά μόνο εάν η προσβολή γίνει στη θέση 2, οπότε θα προκύψει το ίδιο διαξονικό διβρωμίδιο.

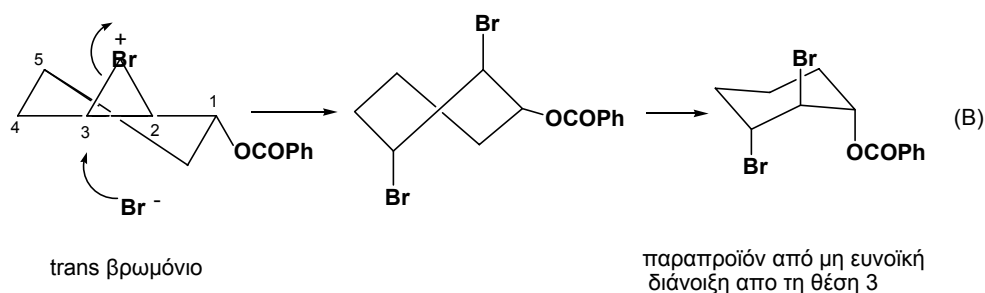
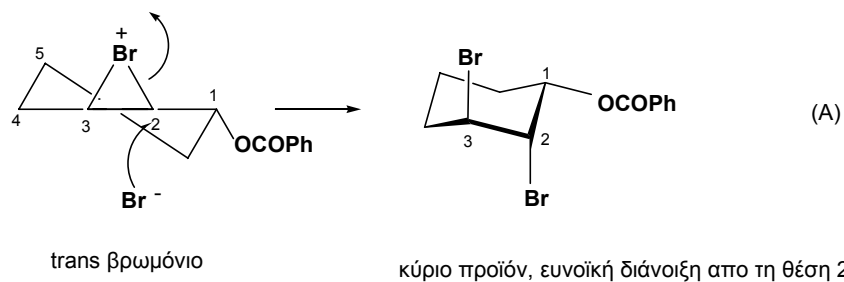
Η διαφορά στη θέση προσβολής στο παράδειγμα αυτό συγκαλύπτεται επειδή εισάγονται δύο ίδιοι υποκαταστάτες ενώ στις χλωρυδρίνες του προηγούμενου παραδείγματος είναι διαφορετικοί.



Εάν ο εξαμελής δακτύλιος του ενδιάμεσου βρωμονίου έχει στην κατάλληλη θέση ομάδα με πυρηνόφιλο χαρακτήρα, αυτή μπορεί να αντιδράσει ενδομοριακά και να αλλάξει τη δομή των ενδιάμεσων και άρα και το στερεοχημικό αποτέλεσμα της αντίδρασης π.χ.

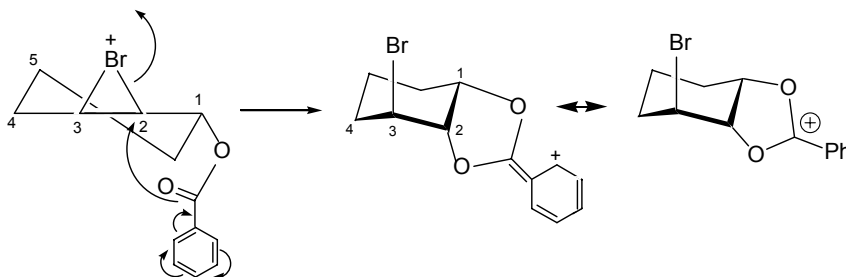


Τα A και B με trans βρωμίωση στις θέσεις 2,3 φαίνονται να έχουν προκύψει από μηχανισμό βρωμονίου ενδιάμεσου.



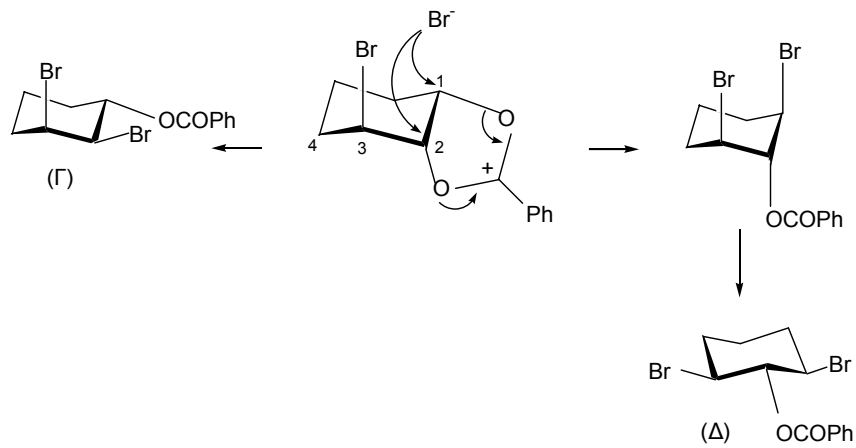
Για το cis βρωμόνιο ισχύει αντίστοιχα ευνοϊκή διάνοιξη από τη θέση 3 και μη ευνοϊκή στη θέση 2

Το trans βρωμόνιο κατιόν μπορεί να διανοιχθεί και ενδομοριακά από το πυρηνόφιλο εστερικό καρβονύλιο στην ευνοούμενη θέση 2, με σχηματισμό ενός 1,3-διοξολανικού κατιόντος.

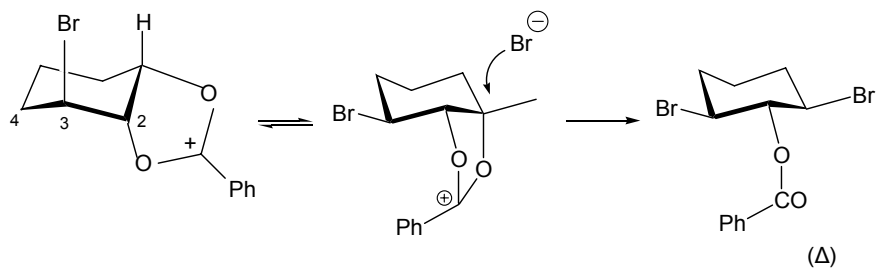


Η παρουσία του βενζολικού δακτυλίου ενισχύει τον πυρηνόφιλο χαρακτήρα του καρβονυλίου σε α-θέση. Διάνοιξη του δακτυλίου του διοξολανίου κατιόντος από τη θέση 1 με προσβολή Br^\ominus οδηγεί σε 1,3- cis διβρωμίδιο, προϊόν Δ .

Διάνοιξη από τη θέση 2 οδηγεί σε cis vic διβρωμίδιο, προϊόν Γ).



Αναστροφή του κυκλοεξανίου στο ενδιάμεσο κατιόν δείχνει καθαρά γιατί ευνοείται η προσβολή στη θέση 1, πλέον απομακρυσμένη από το προϋπάρχον άτομο βρωμίου.



γ. α- αλκυλίωση παραγώγων με δακτύλιο κυκλοεξανόνης μέσω της ενολικής μορφής.