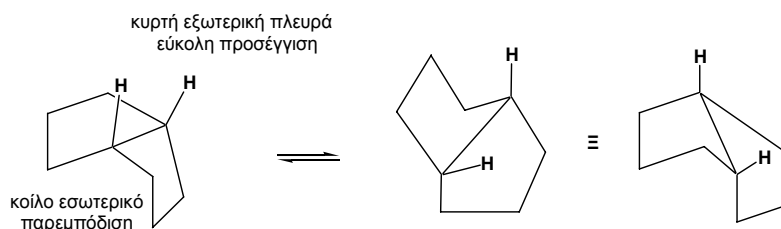


Διαστερεοεκλεκτικότητα σε κυκλικά δικυκλικά μόρια. Πενταμελείς και εξαμελείς συμπυκνωμένοι δακτύλιοι.

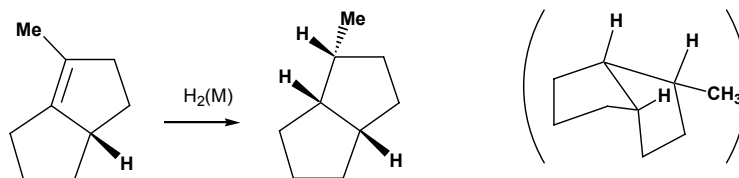
Cis-συμπυκνωμένοι πενταμελείς δακτύλιοι.

Ένα δικυκλικό σύστημα με δυο συμπυκνωμένους πενταμελείς δακτυλίους, όπως το [3,3,0] – δικυκλοοκτάνιο, (σχήμα 1) είναι σχεδόν πάντα σταθερότερο όταν η ένωση των δακτυλίων είναι cis. Η συνολική μορφή τέτοιων cis μορίων εμφανίζει μια κυρτή, εξωτερική πλευρά προς την οποία βρίσκονται οι δυο cis υποκαταστάτες της ένωσης των δακτυλίων και μια κοίλη ή εσωτερική πλευρά. Σχήμα 1. Οι όποιοι υποκαταστάτες των δυο δακτυλίων είναι λιγότερο συνωστισμένοι όταν βρίσκονται στην εξωτερική πλευρά. Με τον ίδιο τρόπο η προσέγγιση ενός αντιδραστηρίου γίνεται γενικά ευκολότερα από την έξω πλευρά δηλαδή προς την πλευρά των δυο υποκαταστατών της ένωσης των δακτυλίων (τα δυο άτομα H για το μητρικό σκελετό cis δικυκλοεξανίου).



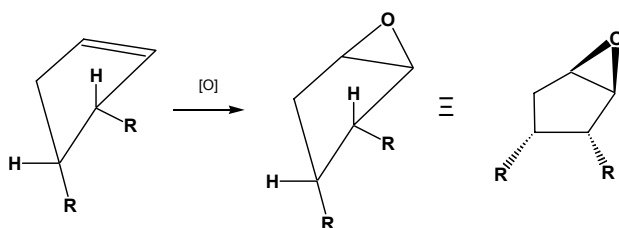
Σχήμα 1. Τα διαμορφωτικά εναντιομερή και οι δυο “πλευρές” του μορίου του cis [3,3,0]- δικυκλοοκτανίου.

Η εξωτερική πλευρά του διπλού δεσμού στο ακόρεστο δικυκλικό μόριο του σχήματος 2 προσεγγίζει (και προσοφάται) ευκολότερα στην επιφάνεια ενός καταλύτη υδρογόνωσης και είναι αυτή η πλευρά του δ. δεσμού που υποδέχεται τα δυο άτομα υδρογόνου (στερεοειδική cis προσθήκη υδρογόνου με προτίμηση προς την έξω πλευρά του δ.δ).



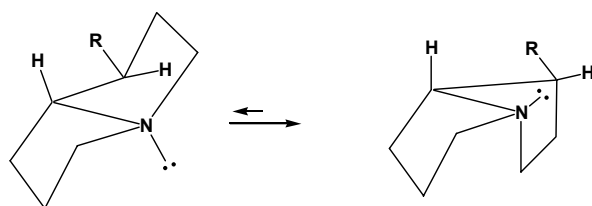
Σχήμα 2. Διαστερεοεκλεκτική υδρογόνωση ενός ακόρεστου δικυκλικού μορίου.

Η διαφορά αυτή στην προσέγγιση των δυο πλευρών του δικυκλικού είναι εντελώς ανάλογη με αυτή που παρατηρείται σε απλούς πενταμελείς δακτυλίους με δυο cis υποκαταστάτες όπου η προσέγγιση του οποιουδήποτε αντιδραστηρίου γίνεται σχεδόν αποκλειστικά trans. (Σχήμα 3)



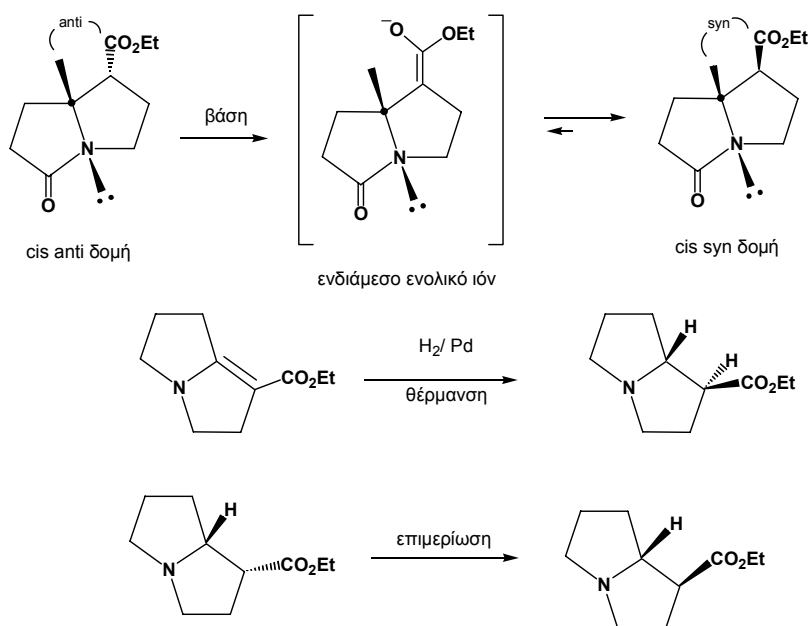
Σχήμα 3. Διαστεροεκλεκτική εποξειδίωση cis-δισυποκατεστημένου κυκλοπεντενίου.

Η πτύχωση του μορίου που αναφέρθηκε για το καρβοκυκλικό σύστημα των συμπυκνωμένων πενταμελών δακτυλίων, διατηρείται ακόμα και όταν ένα από τα δυο άτομα που είναι κοινά στους δακτυλίους είναι άτομο αζώτου. Όπως είναι γνωστό ένα τέτοιο άζωτο (τύπου αμίνης) είναι τετραεδρικό μεν αλλά συγχρόνως είναι και στεreoχημικά ευμετάβλητο, λόγω της πυραμιδικής αναστροφής που αντιστρέφει τη στεreoχημεία του. Μια τέτοια αναστροφή ισοδυναμεί με cis-trans ισομερίωση και συνεπώς το μόριο βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία μεταξύ δυο διαστερομερών διαμορφώσεων. Η cis διαμόρφωση είναι και εδώ πολύ λιγότερο τεταμένη και συνεπώς επικρατεί σε μεγάλο βαθμό (Σχήμα 4).



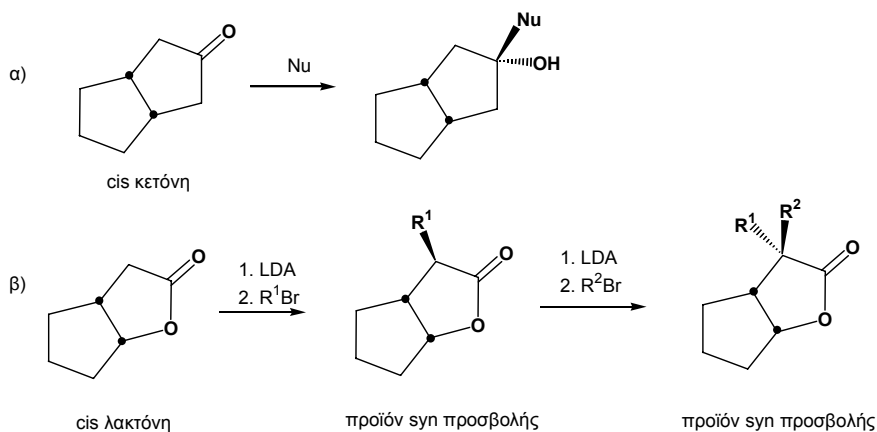
Σχήμα 4. Πυραμιδική αναστροφή του ατόμου αζώτου στην υποκατεστημένη κινολιζιδίνη (αζαδικυκλοοκτάνιο) που αντιστοιχεί σε cis- trans ισομερίωση.

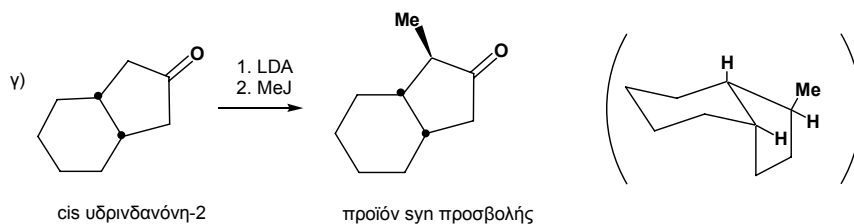
Όστε η σχετική στεreoχημεία του αζώτου είναι καθορισμένη ως cis ως προς το σταθερό στερεογονικό κέντρο του γειτονικού άνθρακα. Η ύπαρξη πτύχωσης γίνεται φανερή από τη μεγάλη διαφορά στη σταθερότητα επιμερών δομών σε ενδοκυκλικές θέσεις: π.χ. για τον εστέρα του σχήματος 5 η βάση δίνει τη δυνατότητα θερμοδυναμικής εξισορρόπησης μέσω επιμερίωσης του στερεογονικού κέντρου που φέρει την αιθοξυκαρβonyλομάδα. Η ακόρεστη αμίνη του σχήματος 5 φαίνεται να υδρογονώνεται καταλυτικά με trans γεωμετρία προσθήκης του υδρογόνου προς syn προϊόν. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας η αντίδραση μπορεί να θεωρηθεί αντιστρεπτή ώστε συνολικά ως προϊόν να προκύπτει το θερμοδυναμικά σταθερότερο cis ισομερές.



Σχήμα 5. Εξισορρόπηση επιμερών προς την κατεύθυνση του σταθερότερου, με τον υποκαταστάτη σε *syn* γεωμετρία (προς την έξω πλευρά των δακτυλίων).

Εάν λοιπόν δεν υπάρχει δυνατότητα θερμοδυναμικής επιμερίωσης τότε το *syn* στερεοχημικό αποτέλεσμα τέτοιων αντιδράσεων μπορεί να εξηγηθεί ως κινητικά ελεγχόμενη προσβολή από την εξωτερική (λιγότερο παρεμποδισμένη) πλευρά. Προφανώς μια τέτοια προσβολή οδηγεί αναγκαστικά σε εσωτερική θέση τον προϋπάρχοντα υποκαταστάτη, όπως φαίνεται στα παραδείγματα των αντιδράσεων του σχήματος 6.



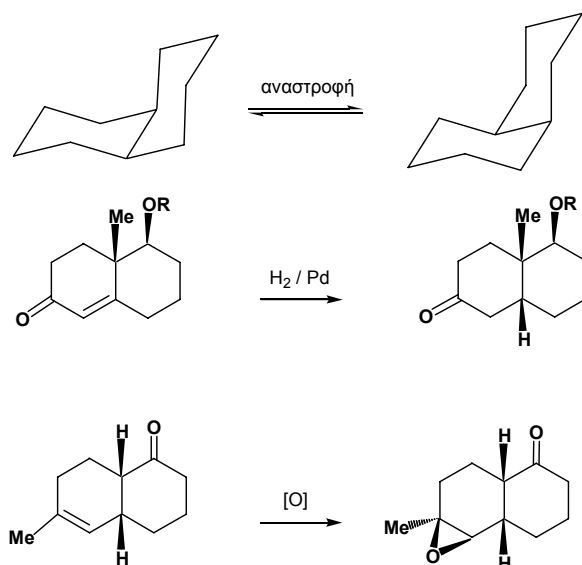


Σχήμα 6. Διαστερεοεκλεκτική syn προσβολή σε μόρια με cis συμπυκνωμένους πενταμελείς δακτυλίους.

Όπως φαίνεται από το παράδειγμα γ) του σχήματος 6 ανάλογα ισχύουν και για το σύστημα δακτυλίων του cis-υδρινδανίου όπου ο πενταμελής δακτύλιος είναι cis- συμπυκνωμένος με εξαμελή.

cis- συμπυκνωμένοι εξαμελείς δακτύλιοι, cis-δεκαλίνη.

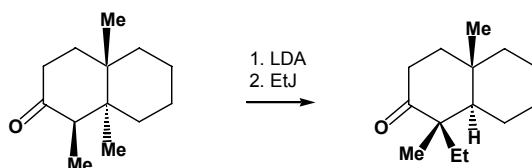
Η cis-δεκαλίνη είναι τυπικό παράδειγμα cis- συμπυκνωμένων εξαμελών δακτυλίων. Ο σκελετός του μορίου της cis-δεκαλίνης παρουσιάζει και αυτό μια κύρτωση ώστε οι δυο πλευρές του να εμφανίζουν διαφορετική ευκολία στην προσέγγιση άλλων μορίων. Το φαινόμενο είναι λιγότερο έντονο απ' ό τι για τους πενταμελείς δακτυλίους αφού όπως έχει ήδη αναφερθεί ο σκελετός της δεκαλίνης μπορεί εύκολα να μετασχηματισθεί με ταυτόχρονη αναστροφή και των δυο ανακλίντρων του προς μια εναντιομερή διαμόρφωση διατηρώντας όμως την κύρτωση του προς την ίδια πλευρά. Η καταλυτική υδρογόνωση της ακόρεστης κετόνης του σχήματος 7 οδηγεί σε εισαγωγή των δυο ατόμων H από την ίδια πλευρά με τους προϋπάρχοντες υποκαταστάτες (Me και OR) και συνεπώς το μόριο προσροφάται στην καταλυτική επιφάνεια με αυτή την πλευρά. Παρ' όλο ότι αυτή η πλευρά περιέχει ήδη υποκαταστάτες, είναι η κυρτή / εξωτερική πλευρά του μορίου και είναι η πλέον εκτεθειμένη.



Σχήμα 7. Εκλεκτική syn προσβολή σε δακτυλίους τύπου cis-δεκαλίνης.

Παρόμοια κύρτωση εμφανίζουν και τα *cis* συμπυκνωμένα μόρια με τετραμελείς δακτυλίους και (προφανώς) και με τριμελείς, απαντώνται όμως σπανιότερα και είναι γενικά ασταθέστερα λόγω της αυξημένης τάσης γωνιών που χαρακτηρίζει τους πολύ μικρούς δακτυλίους.

Ας σημειωθεί ακόμη ότι οι *trans*- δεκαλίνας είναι γενικά σταθερότερες από τις αντίστοιχες *cis* και δεν εμφανίζουν την ίδια συμπεριφορά με αυτές. Κατά την προσέγγιση αντιδραστηρίων σε μόρια με σκελετό *trans* δεκαλίνας η κύρια παρεμπόδιση είναι αυτή από *cis*-υποκαταστάτες, όπως π.χ. κατά την ακόλουθη αντίδραση αλκυλίωσης της εικονιζόμενης κετόνης με σκελετό *trans* δεκαλίνας.



Το στερεοχημικό αποτέλεσμα (εκλεκτικότητα) της παραπάνω αντίδρασης ερμηνεύεται ως 1,3 διαξονική παρεμπόδιση κατά την είσοδο της αιθυλομάδας *cis* προς το μεθύλιο της γέφυρας με αποτέλεσμα η είσοδος να γίνεται *trans* (από την αντίθετη πλευρά του μορίου).