

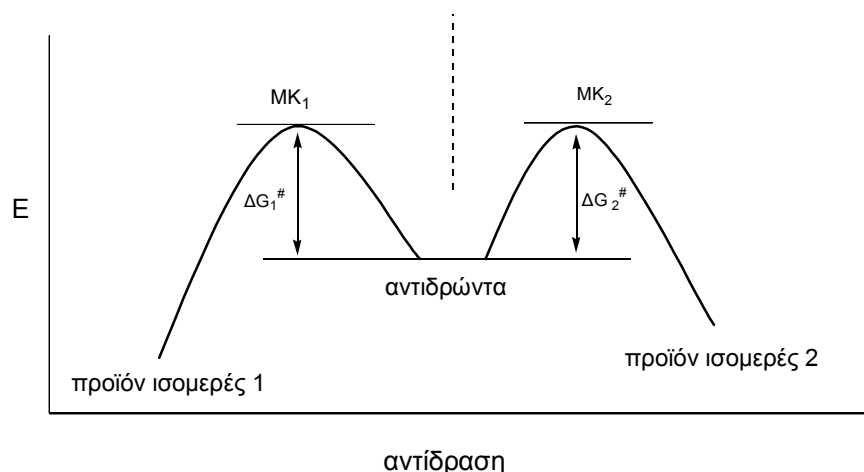
## ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΕΛΕΓΧΟΜΕΝΕΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΟΪΣΟΜΕΡΩΝ.

Ο ταυτόχρονος σχηματισμός στερεοϊσομερών κατά τη λειτουργία μιας χημικής μετατροπής δημιουργεί μίγματα προϊόντων μέσω παραλλήλων ανταγωνιστικών αντιδράσεων. Οι αναλογίες των προϊόντων εξαρτώνται από τις σχετικές ταχύτητες σχηματισμού των και αυτές με τη σειρά τους καθορίζονται από τις σχετικές σταθερότητες των ΜΚ που τα δημιουργούν: επικρατεί το ισομερές που σχηματίζεται μέσω της σταθερότερης μεταβατικής κατάστασης, δηλαδή η αντίδραση είναι κινητικά ελεγχόμενη.

Η μεγάλη ποικιλία των αντιδράσεων που δημιουργούν (ή και καταναλώνουν) στερεοϊσομερή μπορεί να κατηγοριοποιηθεί με βάση τις ενεργειακές στάθμες αντιδρώντων και ΜΚ, όπως απεικονίζονται συνοπτικά στα συνήθη ενεργειακά διαγράμματα.

### 1. Αντιδράσεις που δεν παράγουν διαστερεοϊσομερή αλλά μόνο ισομοριακά μίγματα εναντιομερών.

Πρόκειται για ανταγωνιστικές αντιδράσεις όπου δεν υπάρχει ενεργειακή διαφορά ούτε μεταξύ των αντιδρώντων ούτε μεταξύ των ΜΚ (Σχήμα 1).

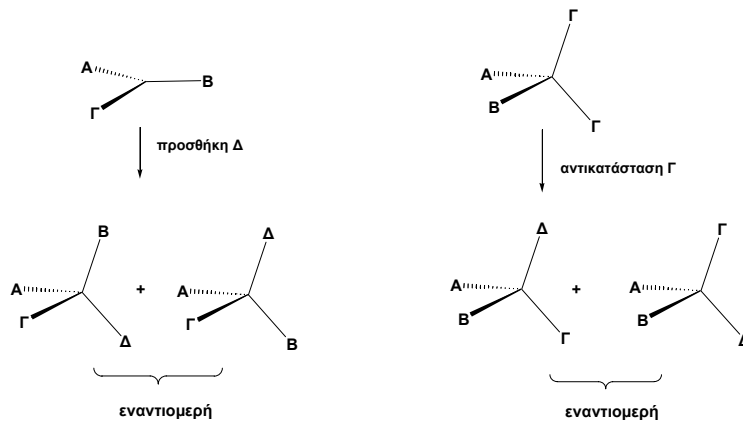


Σχήμα 1. Ισοενεργειακά αντιδρώντα και ισοενεργειακές ΜΚ.

Ισοενεργειακά αντιδρώντα μόρια βεβαίως μπορεί να είναι μόνο ταυτόσημα μόρια (ένα αχειρικό αντιδρών) είτε εναντιομερή (ρακεμικό αντιδρών). Ισοενεργειακές ΜΚ, ομοίως, μπορούν μόνο είτε να ταυτίζονται είτε να έχουν σχέση ειδώλου – αντικειμένου (εναντιομερείς ΜΚ).

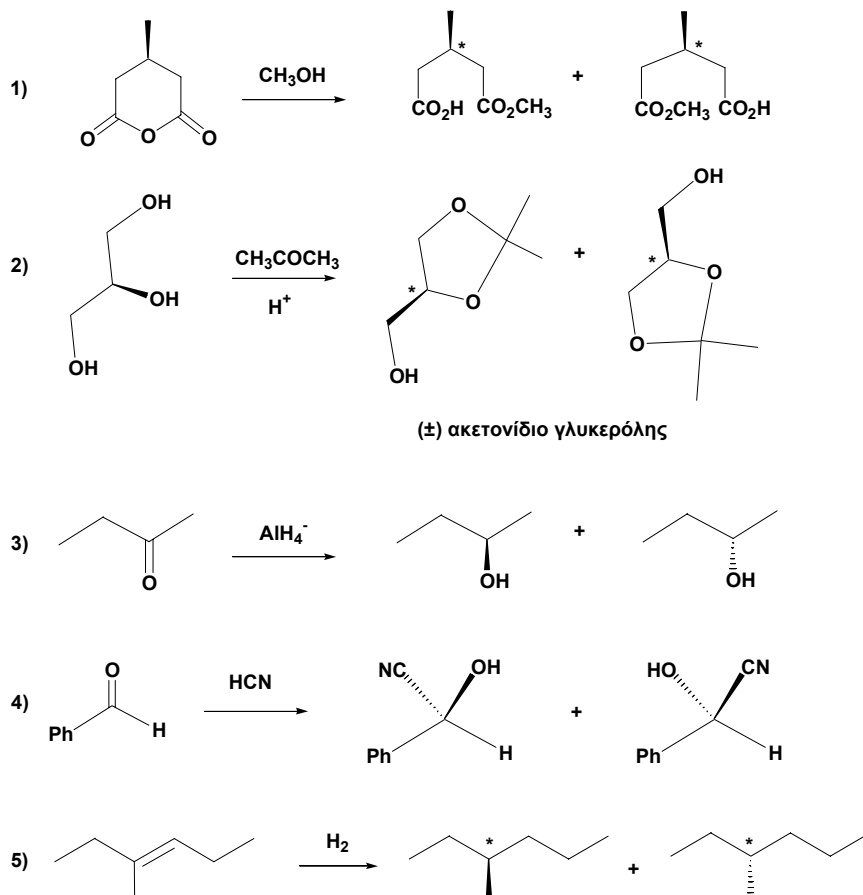
#### 1.1 Αχειρικό αντιδρών με εναντιοτοπικές όψεις ή υποκαταστάτες.

Η δημιουργία εναντιομερών (μέσω εναντιομερών ΜΚ) από αχειρική δομή, μπορεί να γίνει είτε με τετραεδροποίηση ενός  $sp^2$  προχειρικού κέντρου είτε με διαφοροποίηση (μέσω της αντίδρασης) των δυο ομοίων υποκαταστατών ενός  $sp^3$  προχειρικού κέντρου.



Αντιδρώντα αυτού του τύπου χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη είτε δυο εναντιοτοπικών υποκαταστατών (meso ενώσεις) είτε δυο εναντιοτοπικών όψεων. (Συχνά χρησιμοποιείται και γι' αυτές τις ουσίες ο όρος meso, καταχρηστικά βεβαίως).

### Παραδείγματα

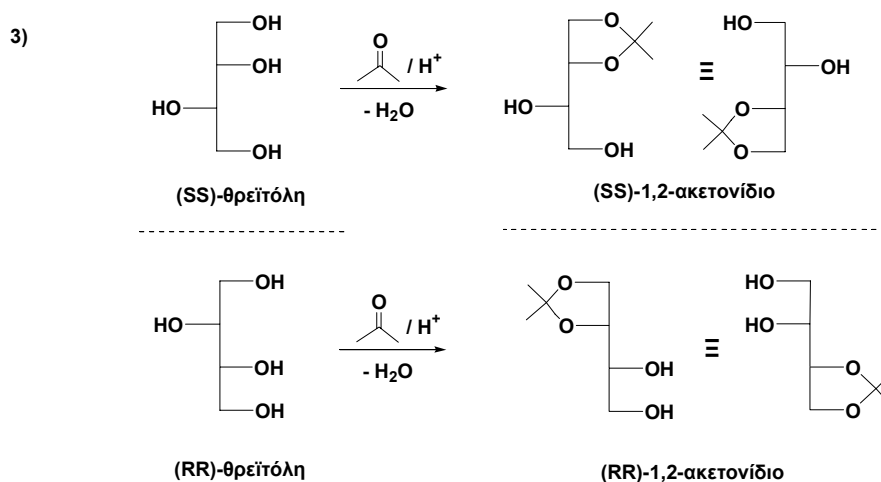
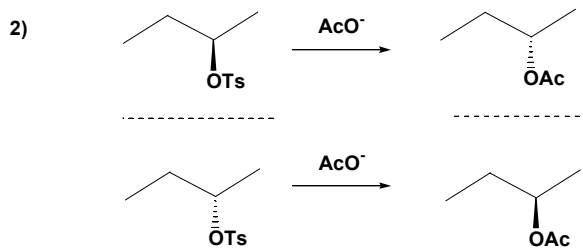
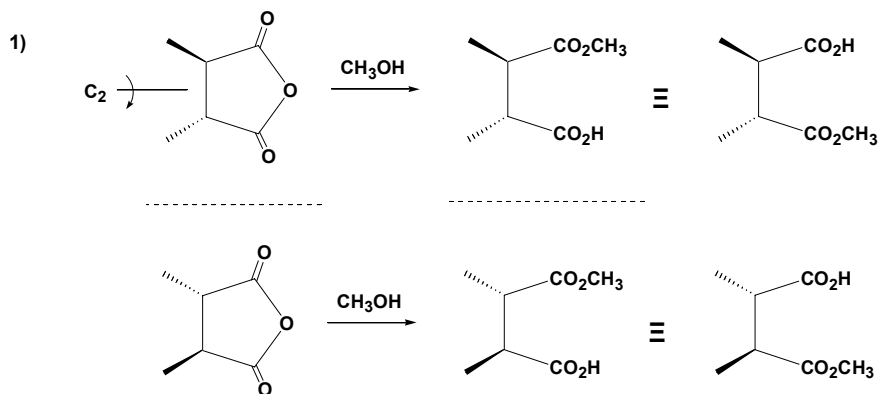


Σε όλες αυτές τις αντιδράσεις, τα αντιδραστήρια, οι διαλύτες και οι τυχόν καταλύτες είναι όλα αχειρικά και τα δυο εναντιομερή προκύπτουν σε ίσες ποσότητες ως ρακεμικό μίγμα. Δηλαδή δεν παρατηρείται “οπτική ενεργοποίηση” κατά την αντίδραση.

1.2 Χειρικό αντιδρών με ένα χειρικό κέντρο που αναστρέφεται με στερεοειδική αντίδραση (π.χ  $S_N2$ ) είτε χειρικό αντιδρών με περισσότερα από ένα χειρικά κέντρα και δυο ομοτοπικούς υποκαταστάτες (π.χ  $C_2$  άξονας συμμετρίας).

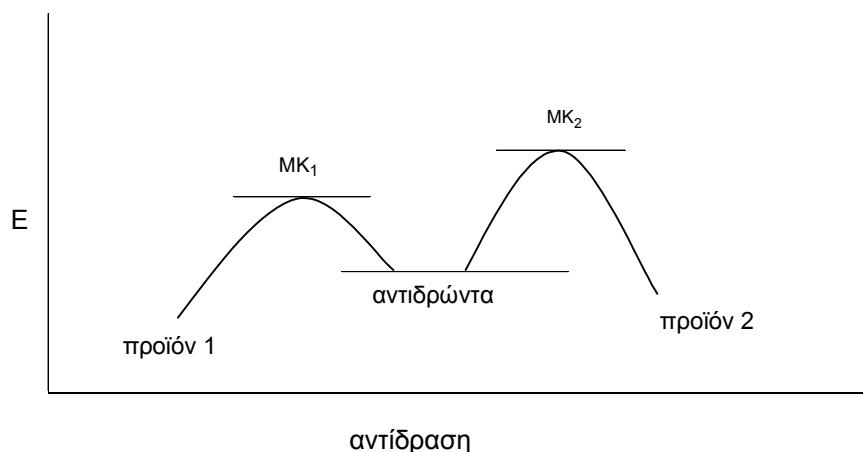
Τα αντιδρώντα, σ' αυτή την περίπτωση θεωρούνται ότι χρησιμοποιούνται ως ρακεμικά μίγματα, δηλαδή συνολικά το αντιδρών δεν εμφανίζει οπτική ενεργότητα. Το προϊόν επίσης είναι συνολικά ανενεργό και καθένα από τα εναντιομερή του προέρχεται από το αντίστοιχο εναντιομερές του αντιδρώντος.

### Παραδείγματα



## 2. Αντιδράσεις που παράγουν διαστεροεισομερή προϊόντα σε άνισες ποσότητες. Διαστεροεκλεκτικότητα.

Πρόκειται για ανταγωνιστικές αντιδράσεις όπου δεν υπάρχει ενεργειακή διαφορά μεταξύ των αντιδρώντων αλλά οι ΜΚ είναι σε διαφορετικές ενεργειακές στάθμες.

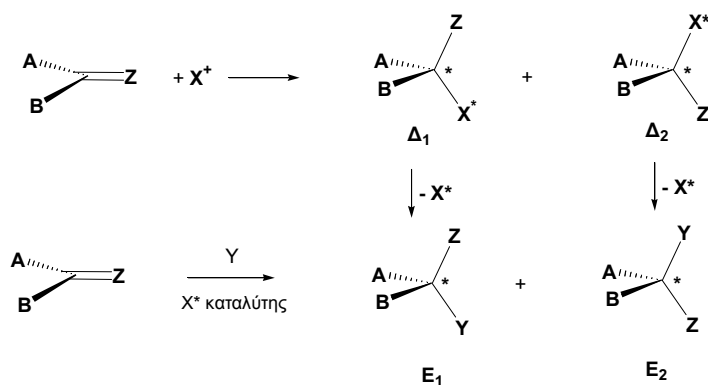


Σχήμα 2. Διαστερομερείς ΜΚ από ισοενεργειακά αντιδρώντα

Όπως και προηγουμένως αναφέρθηκε, ισοενεργειακά αντιδρώντα μπορεί να είναι είτε αχειρικά μόρια είτε ισομοριακά μίγματα εναντιομερών μορίων. Μεταβατικές καταστάσεις με διαφορετικό ενεργειακό περιεχόμενο δεν μπορεί να είναι εναντιομερείς (όπως προηγουμένως) αλλά οπωσδήποτε διαστερομερείς, δηλαδή διαφορετικές δομές που δεν έχουν σχέση ειδώλου αντικειμένου. Τέτοιες ΜΚ με την πρόοδο της αντίδρασης παράγουν τα διαστεροεισομερή προϊόντα και μάλιστα σε άνισες ποσότητες. (Σχήμα 2)

### 2.1 Αχειρικό αντιδρών με εναντιοτοπικούς υποκαταστάτες ή όψεις. Ασύμμετρη σύνθεση.

Τέτοιου είδους μόρια, για να παράγουν διαστερομερή μέσω διαστερομερών ΜΚ πρέπει αναγκαστικά να αντιδράσουν με χειρικά μη ρακεμικά αντιδραστήρια είτε αχειρικά μεν αντιδραστήρια παρουσία όμως χειρικών καταλυτών. (Σχήμα 3)

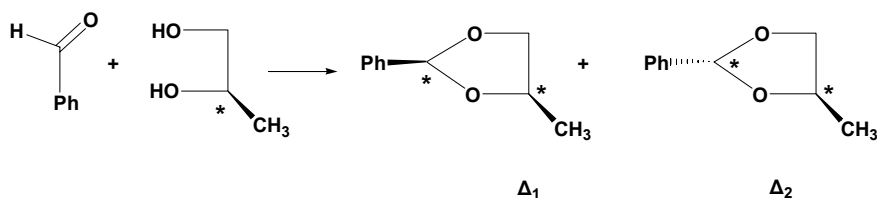


$sp^2$  προχειρικό αντιδρών  $ABC=Z$  + χειρικό αντιδραστήριο  $X^*$

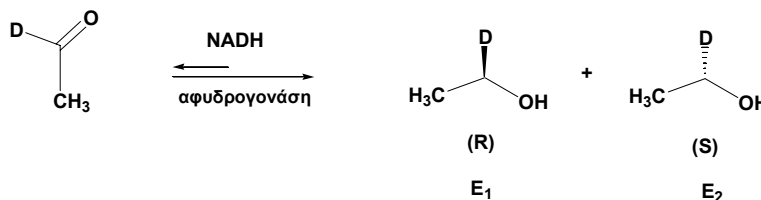
Σχήμα 3. Γενικό σχήμα ασύμμετρης σύνθεσης με τετραεδροποίηση ενός τριγωνικού κέντρου.

### Παραδείγματα

α► Σχηματισμός κυκλικής ακετάλης αλδεΐδης με χειρική 1,2- διόλη



β► Ενζυμική αναγωγή αλδεΐδης

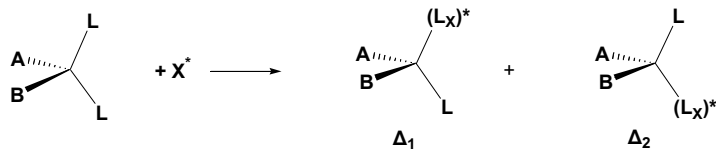


Σχήμα 4. Ασύμμετρη σύνθεση από τριγωνικές ( $sp^2$ ) (μεσο) μορφές.  
α) Παράγονται τα διαστερομερή  $\Delta_1, \Delta_2$  (ενσωμάτωση του χειρικού κέντρου του αντιδραστήριου στα προϊόντα).

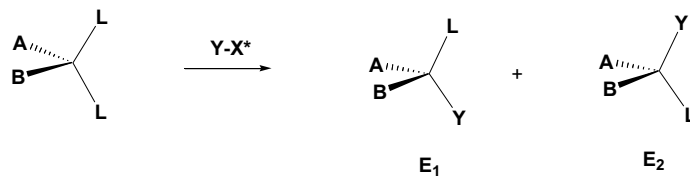
β) Παράγονται τα εναντιομερή  $E_1, E_2$  (παροδική συμμετοχή του χειρικού κέντρου του αντιδραστήριου στη MK ή στα ενδιάμεσα )

Στην ομάδα αυτή κατατάσσονται πληθώρα αντιδράσεων, συμπεριλαμβανομένων και ενζυμικά καταλυομένων αντιδράσεων. Η δημιουργία ενός νέου ασύμμετρου κέντρου, υπό την επίδραση του / ή των χειρικών κέντρων του αντιδραστήριου ή του καταλύτη γίνεται με “άνισο” τρόπο ως προς τις δυο εναλλακτικές δομές του, εξ ου και η πολύ διαδεδομένη ονομασία τέτοιων αντιδράσεων ως “ασύμμετρων συνθέσεων”. Στο σχήμα 4 δίνονται παραδείγματα αντιδράσεων όπου το νέο χειρικό κέντρο (τετραεδρικό) προκύπτει με αντίδραση προσθήκης σε ακόρεστο δεσμό. “Χειρικά” κέντρα όμως μπορούν να προκύψουν και με διαφοροποίηση

των δυο εναντιοτοπικών υποκαταστατών μιας τετραεδρικής μεσο-ένωσης, όταν ένα χειρικό μέσο (αντιδραστήριο ή καταλύτης) επιδράσει εκλεκτικά σε ένα μόνο εκ των δυο. (Σχήμα 5).



Προχειρικό αντιδρών + χειρικό αντιδραστήριο, ενσωμάτωση αντιδραστηρίου.

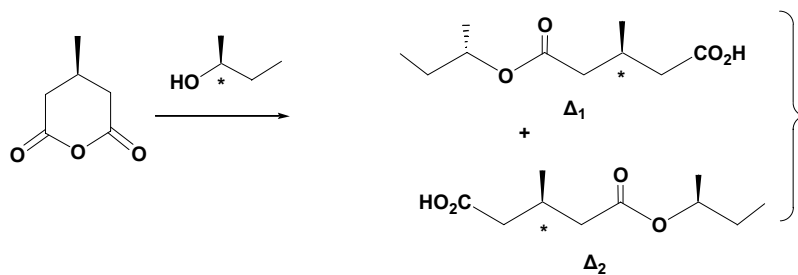


Καταλυτική επίδραση, συμμετοχή του χειρικού αντιδραστηρίου μόνο στη MK και όχι στα προϊόντα

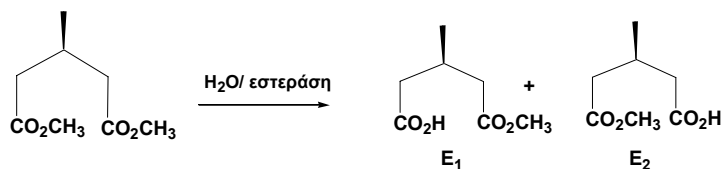
Σχήμα 5. Γενικό σχήμα ασύμμετρης σύνθεσης από meso-ενώσεις με υποκατάσταση σε ένα εκ των δυο εναντιοτοπικών υποκαταστατών.

### Παραδείγματα

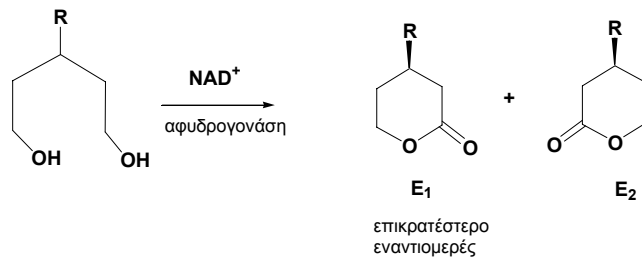
#### α► Αλκοόλυση κυκλικού ανυδρίτη



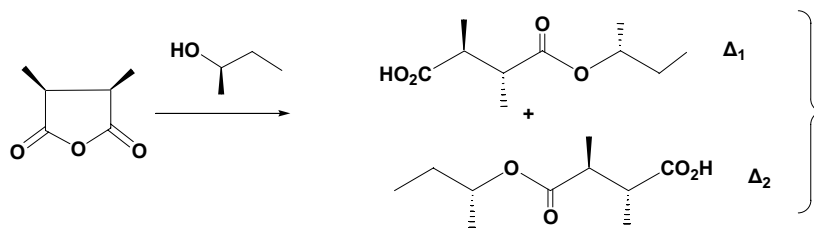
#### β► Υδρόλυση διεστέρα



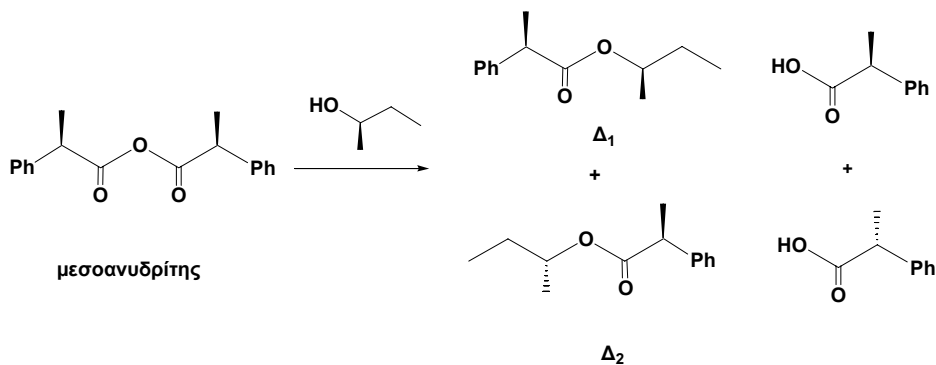
γ► Οξειδωση διόλης προς υδροξυοξύ



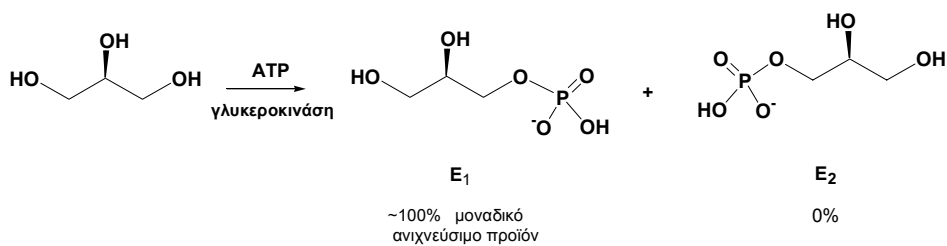
δ► Αλκοόλυση κυκλικού ανυδρίτη



ε► Αλκοόλυση άκυκλου ανυδρίτη



ζ► Μονοεστεροποίηση διόλης (πολυόλης)



Σχήμα 6. Ασύμμετρη σύνθεση από τετραεδρικές ( $sp^3$ ) μεσομορφές.

Τα προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων (παραδείγματα α-ζ, σχήμα 6) είναι χειρικά μη ρακεμικά, δηλαδή είναι οπτικώς ενεργά διαστερεοϊσομερή.

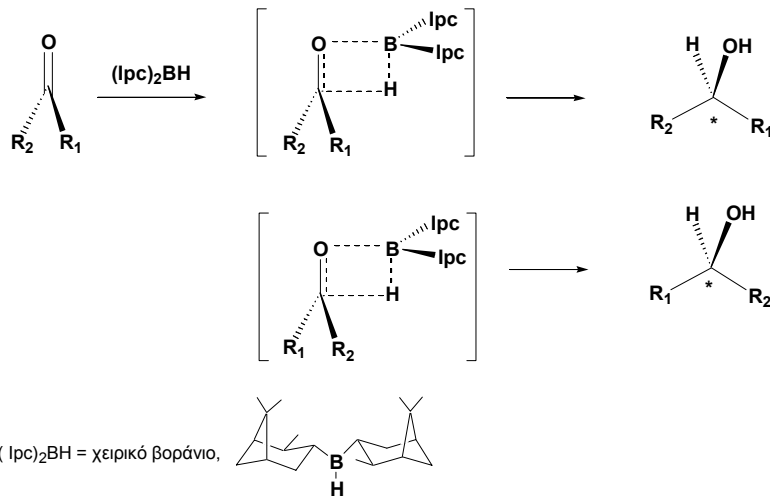
Στο παράδειγμα της φωσφογλυκερόλης τα δυο προϊόντα  $E_1$  και  $E_2$  είναι απλώς εναντιοτοπικά επειδή η αντίδραση δεν ενσωματώνει στο προϊόν μόριο την χειρική δομή του αντιδραστήριου το οποίο όμως ως χειρικός καταλύτης (ένζυμο) συμμετέχει στην δομή των δυο μεταβατικών

καταστάσεων και καθιστά την σχέση τους διαστερεοτοπική. Στη συγκεκριμένη περίπτωση η ενεργειακή διαφορά των δυο ΜΚ είναι τόσο μεγάλη ώστε το ένα προϊόν δεν παράγεται σχεδόν καθόλου.

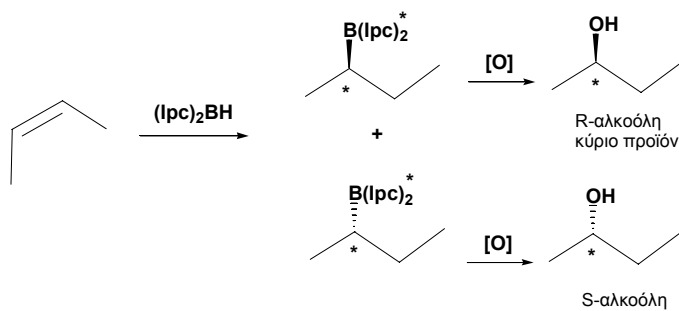
Σε τέτοιες περιπτώσεις ο όρος στερεοεκλεκτική σύνθεση συνήθως εξειδικεύεται σε “εναντιοεκλεκτική σύνθεση”.

Παραδείγματα

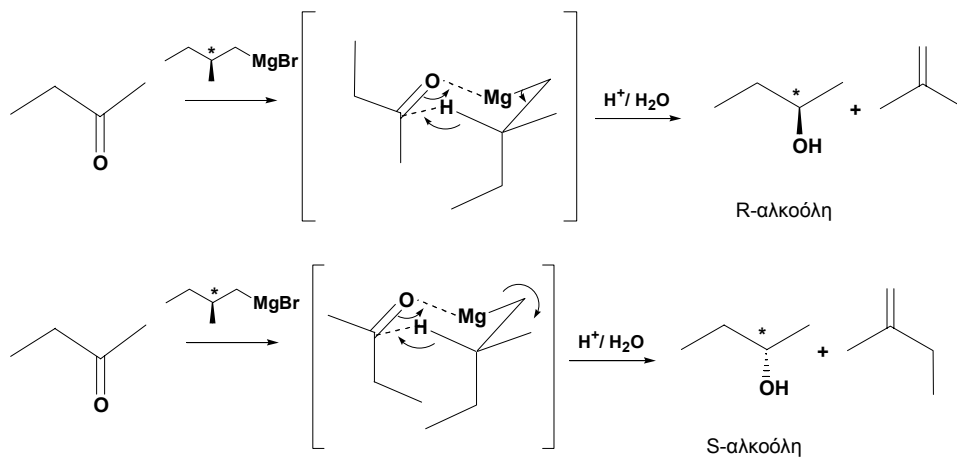
α► Εναντιοεκλεκτική αναγωγή προχειρικού καρβονυλίου κετόνης



β► Εναντιοεκλεκτική υδροβορίωση αλκενίου

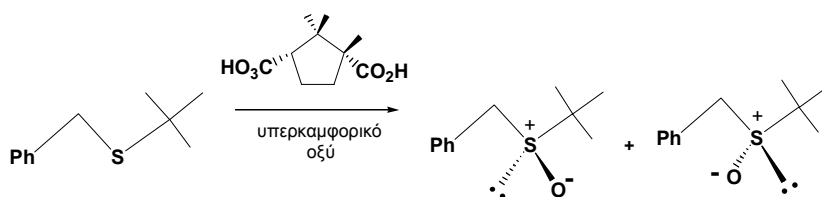


γ► Εναντιοεκλεκτική αναγωγή προχειρικής κετόνης με χειρικό αντιδραστήριο Grignard

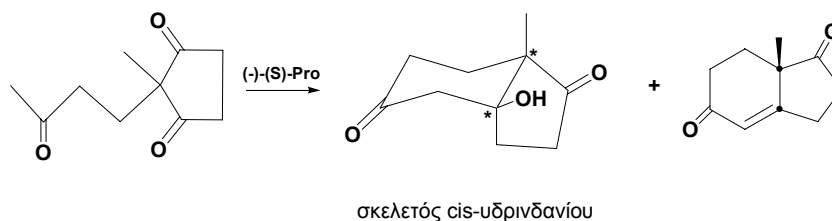




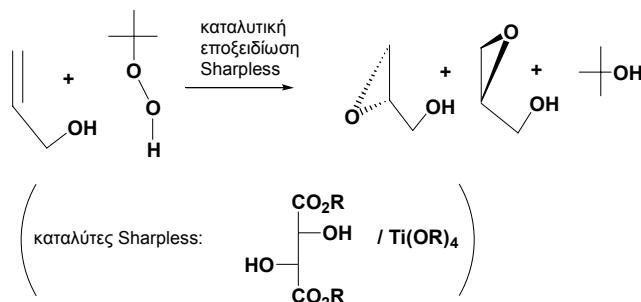
δ ► Εναντιοεκλεκτική οξειδωση



ε ► Εναντιοεκλεκτική αλδολική συμπύκνωση (ενδομοριακή)



ζ ► Εναντιοεκλεκτική εποξειδίωση



Σχήμα 7. Εναντιοεκλεκτικές συνθέσεις. α-δ στοιχειομετρικές, κ-ζ καταλυτικές

Στο παράδειγμα α) η εναντιοεκλεκτικότητα αναφέρεται στο τελικό προϊόν αλκοόλη αγνοώντας τις ενδιάμεσες αντιδράσεις. Ασφαλώς ο ενδιάμεσος σχηματισμός αλκοξυβορανίου, ως πρώτου προϊόντος είναι μια διαστεροεκλεκτική προσθήκη, η οποία και καθορίζει την τελική έκβαση της συνολικής αντίδρασης. Στο παράδειγμα β), όμοια με το α) λειτουργεί διαστεροεπιλογή στο πρώτο στάδιο, κατά το οποίο σχηματίζεται το ενδιάμεσο τριακυλοβοράνιο. Το χειρικό αντιδραστήριο Grignard του παραδείγματος γ) δεν προστίθεται από τον άνθρακα αλλά αντιδρά από το δραστικό πυρηνόφιλο υδρογόνο του χειρικού β' άνθρακα μέσω ενός εξαμελούς κυκλικού συμπλόκου (MK) και συνεπώς λειτουργεί ως χειρικό αντιδραστήριο αναγωγής καρβονυλικών ενώσεων, ενώ το ίδιο οξειδώνεται σε πεντένιο.

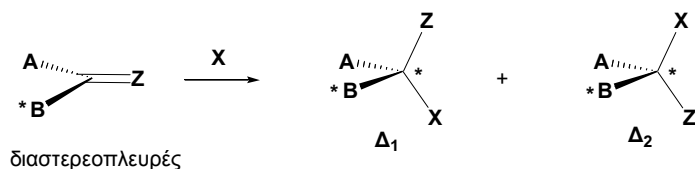
Τα παραδείγματα α,β,γ και δ αφορούν αντιδράσεις προσθήκης σε ακόρεστο δεσμό (C=C ή C=O) δηλαδή λειτουργεί επιλογή μιας από τις δύο εναντιοτοπικές όψεις του δ.δεσμού. το παράδειγμα δ αντιθέτως αφορά ένα τετραεδρικού υβριδισμού κέντρο (άτομο S) στο οποίο επιλέγεται ένα από τα δύο εναντιοτοπικά μονήρη ζεύγη ηλεκτρονίων για τον σχηματισμό του σουλφοξειδικού δεσμού με το οξυγόνο που προέρχεται από το (χειρικό) υπεροξύ. Στο παράδειγμα ε της καταλυτικής ενδομοριακής αλδολικής αντίδρασης, το δεύτερο προϊόν (ακόρεστη δικετόνη) προκύπτει με αφυδάτωση του πρώτου προϊόντος (β-υδροξυκαρβονυλική

ένωση). Μπορεί να θεωρηθεί ότι συνολικά η ακόρεστη δικετόνη παράγεται με επιλογή ενός εκ των δυο εναντιοτοπικών κλάδων της αρχικής κυκλοπενταδιόνης, εκατέρωθεν του τεταρτοταγούς άνθρακα, και συνεπώς πρόκειται για αντίδραση υποκατάστασης σε μεσο ένωση (Σχήμα 7). Το αρχικό προϊόν της αλδολικής (υδροξυκετόνη) σχηματίζεται με προσθήκη σε καρβονύλιο και συνεπώς γίνεται επιλογή μεταξύ εναντιοτοπικών πλευρών τριγωνικού συστήματος. Όμως η επιλογή εδώ δεν αφορά τις δυο όψεις του ίδιου καρβονυλίου, οι οποίες είναι εμφανώς διαφορετικές (διαστερεοτοπικές, cis / trans ως προς τη μεθυλομάδα του τεταρτοταγούς άνθρακα) αλλά τις δυο εναντιοτοπικές μεταξύ τους όψεις των δυο καρβονυλίων, που είναι trans προς το μεθύλιο. Ας σημειωθεί ότι και το ζεύγος των cis-όψεων είναι εναντιοτοπικό, αλλά προς αυτή την πλευρά η πρόσβαση της αλυσίδας είναι δύσκολη, καθώς θα οδηγούσε σε δικυκλικό σκελετό trans υδρινδανίου.

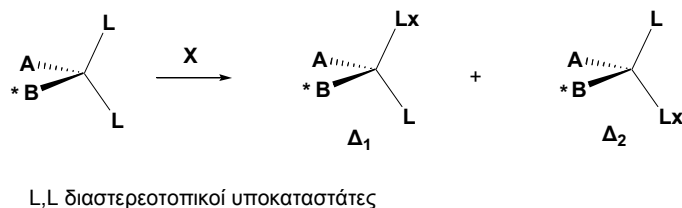
## 2.2 Χειρικό αντιδρών και αχειρικό αντιδραστήριο.

Στις αντιδράσεις αυτές, το κάθε εναντιομερές αντιδρών οδηγεί σε δυο διαφορετικές (διαστερεοτοπικές) ΜΚ. Το νεοσχηματιζόμενο χειρικό κέντρο προκύπτει από ένα προδιαστερεοτοπικό κέντρο το οποίο είτε είναι τριγωνικό ( $sp^2$ ) με διαστερεοτοπικές όψεις είτε τετραεδρικό ( $sp^3$ ) με δυο ίδιους διαστερεοτοπικούς υποκαταστάτες.

Χειρικό αντιδρών (με  $sp^2$  προδιαστερεοτοπικό κέντρο) και αχειρικό αντιδραστήριο X.



Χειρικό αντιδρών με διαστερεοτοπικούς υποκαταστάτες L,L και αχειρικό αντιδραστήριο X.

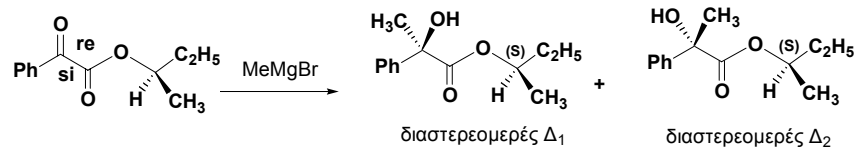


Σχήμα 8. Γενικό σχήμα διαστερεοεπιλογής όψεων ή υποκαταστατών.

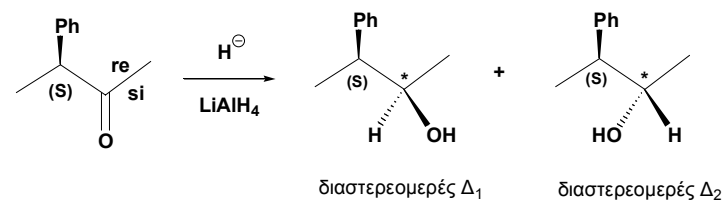
## Παραδείγματα

Αντιδρών με  $sp^2$  διαστερεοτοπικές όψεις:

α► Προσθήκη Grignard σε χειρική κετόνη.

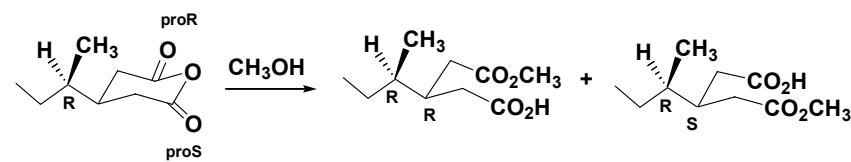


β► Αναγωγή χειρικής κετόνης.

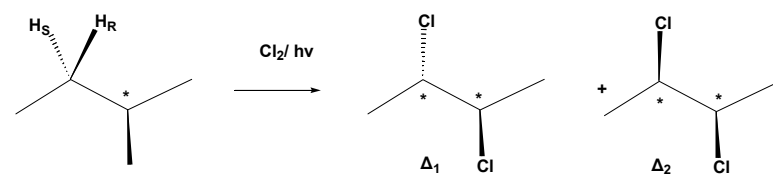


Αντιδρών με  $sp^3$  διαστερεοτοπικούς υποκαταστάτες:

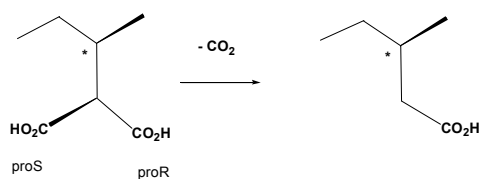
γ► Αλκοόλυση κυκλικού ανυδρίτη



δ► Υποκατάσταση σε μεθυλενομάδα χειρικού αλκανίου



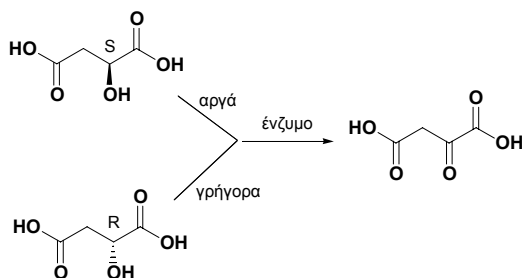
ε► Αποκαρβοξυλίωση β-δικαρβοξυλικού οξέος.



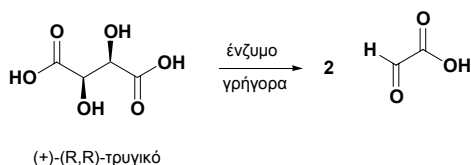
Σχήμα 9. Διαστεροελεκτικές αντιδράσεις α-ε



ε ► εναντιοεκλεκτικός μεταβολισμός του μηλικού οξέος



ζ ► εναντιοεκλεκτικός μεταβολισμός του τρυγικού οξέος



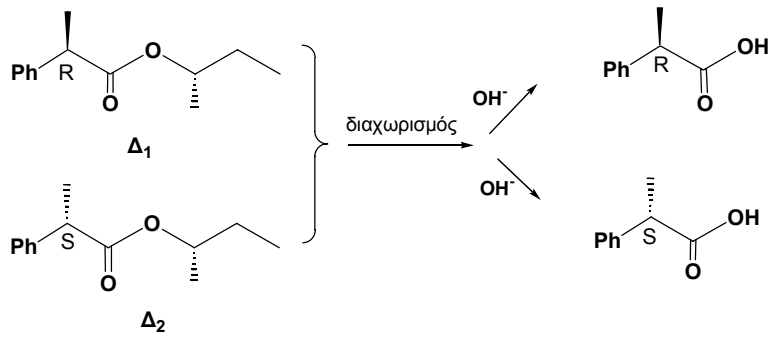
Σχήμα 10. Διαστερεοεκλεκτικές αντιδράσεις ρακεμικών μιγμάτων. (α-ζ)

Στις αντιδράσεις αυτού του τύπου (σχήμα 10) το χειρικό αντιδραστήριο (ένα εναντιομερές) αντιδρά γρήγορα με ένα από τα δυο εναντιομερή του αντιδρώντος ρακεμικού μίγματος ενώ με το άλλο αντιδρά αργά. Εάν το αντιδραστήριο είναι σε μικρότερη ποσότητα από τη στοιχειομετρική τότε από το ισομοριακό μίγμα εναντιομερών του αντιδρώντος αφαιρείται κατά προτίμηση το ένα εξ αυτών ώστε το εναπομένον μίγμα να εμπλουτίζεται με το άλλο. Ανάλογο αποτέλεσμα (εμπλουτισμός) μπορεί να επιτευχθεί απλώς με διακοπή της αντίδρασης πριν την ολοκλήρωσή της. Αυτός ο εμπλουτισμός του μίγματος με ένα εκ των δυο εναντιομερών συνιστά μια “διάσπαση” ή “ανάλυση” του ρακεμικού.

Στο παράδειγμα δ) καθένας από τους δυο εναντιομερείς ανυδρίτες έχει τις δυο καρβονυλομάδες του ομοτοπικές μεταξύ τους (άξονας C<sub>2</sub>), αν βεβαίως παραβλέψουμε τα μηχανιστικά ενδιάμεσα της αντίδρασης, όπου η κάθε καρβονυλομάδα εμφανίζει δυο διαστερεοτοπικές πλευρές, ομοτοπικές ανά ζεύγη με τις αντίστοιχες πλευρές της άλλης καρβονυλομάδας.

Ας σημειωθεί εδώ ότι εφόσον τα δυο διαστερομερή προϊόντα είναι κατ’ αρχή διαχωρίσιμα (π.χ με χρωματογραφία είτε κρυστάλλωση κλπ), και υπό την προϋπόθεση ότι μπορεί να λειτουργήσει μια αντίδραση που τα διασπά προς τα αρχικά εναντιομερή, είναι δυνατόν να παραληφθούν χωριστά τα δυο εναντιομερή του αρχικού ρακεμικού. Αυτό ισχύει ανεξάρτητα από την τεχνική της αντίδρασης (διακοπή αντίδρασης ή ελλιπές αντιδραστήριο), αλλά δεν θεωρείται διάσπαση του ρακεμικού. Π.χ το ισομοριακό μίγμα των δυο διαστερομερών εστέρων του προηγούμενου παραδείγματος (α) που προκύπτει από πλήρη αντίδραση, διαχωρίζεται στα συστατικά του διαστερομερή Δ<sub>1</sub> Δ<sub>2</sub>, και το καθένα, με σαπωνοποίηση παράγει χωριστά το αντίστοιχο εναντιομερές του αρχικού οξέος. Σχήμα 11.

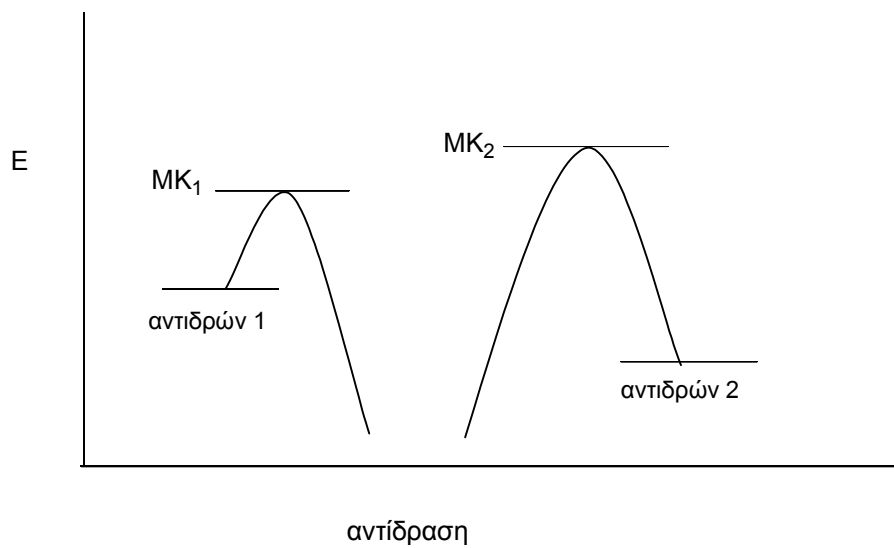
Ως κινητική ανάλυση ρακεμικού μίγματος εννοείται μόνο η απ’ ευθείας παραλαβή του εμπλουτισμένου μίγματος εναντιομερών.



Σχήμα 11. Παραλαβή εναντιομερών μέσω διαχωρισμού παραγώγων τους (διαστερομερών).

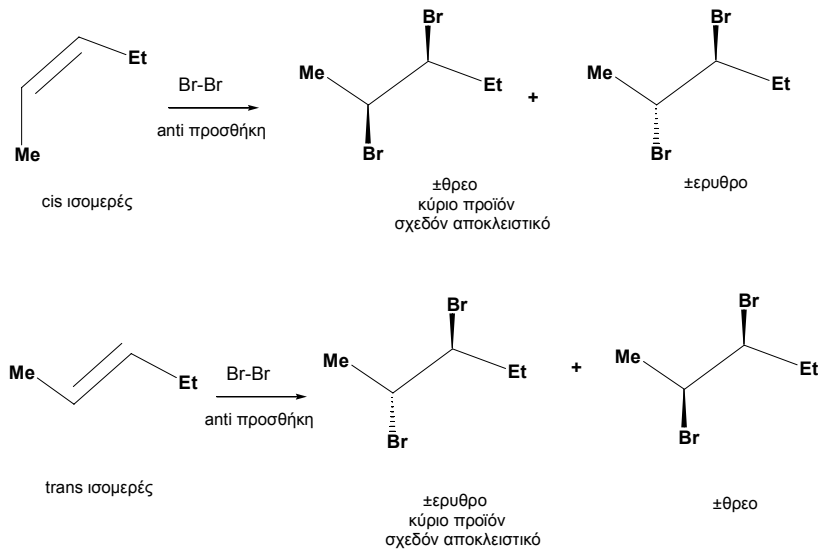
### 3 Αντιδράσεις που μετασχηματίζουν διαστερομερή.

Τέτοιες αντιδράσεις έχουν τα αντιδρώντα σε διαφορετικές στάθμες αλλά επίσης και τις αντίστοιχες ΜΚ σε διαφορετικές στάθμες.

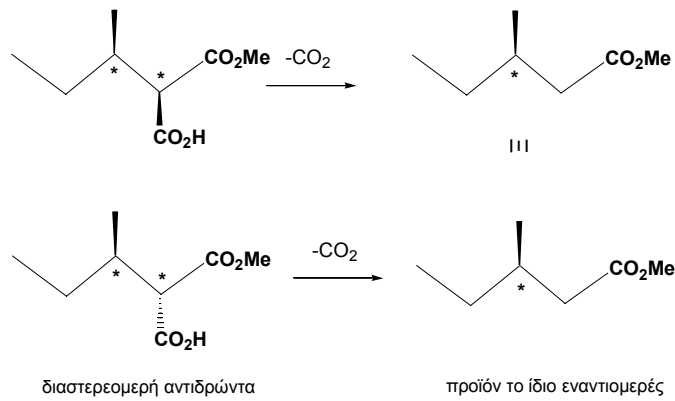


Σχετικά απλά παραδείγματα τέτοιων αντιδράσεων είναι τα α-γ του σχήματος 12

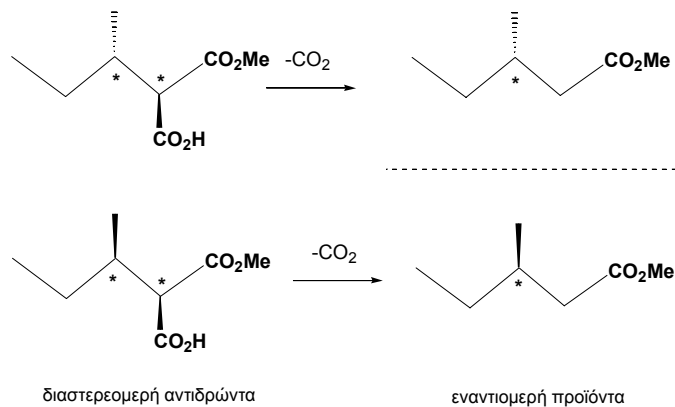
α ► Βρωμίωση cis και trans ισομερών αλκενίων



β ► Αποκαρβοξυλίωση διαστερομερών καρβοξυλικών οξέων, μέσω διαστερομερών MK.



γ ► Αποκαρβοξυλίωση διαστερομερών καρβοξυλικών οξέων, μέσω διαστερομερών MK.



Σχήμα 12. Στερεοεκλεκτικότητα στις αντιδράσεις διαστερομερών.

Σε αντιδράσεις αυτού του είδους, οι δυο ουσίες που συγκρίνονται είναι καταφανώς διαφορετικές (διαστερομερείς) και η διαφορετική συμπεριφορά τους στις αντιδράσεις τους είναι αναμενόμενη εξαρχής και γίνεται εύκολα αντιληπτή.

Ας σημειωθεί ότι στη περίπτωση β) του παραπάνω σχήματος 12 η αποκαρβοξυλίωση απαλείφει το χειρικό κέντρο που χαρακτηρίζει τα δυο διαστερομερή και συνεπώς το προϊόν είναι το ίδιο εναντιομερές και για τις δυο αντιδράσεις (με στερεοχημεία αυτήν του απομένου χηρικού κέντρου). Η ταχύτητα της αποκαρβοξυλίωσης είναι διαφορετική για τα δυο διαστερομερή (διαστερομερείς MK).

Αντιθέτως στην περίπτωση γ) η αποκαρβοξυλίωση απαλείφει το χειρικό κέντρο που έχει την ίδια στερεοχημεία και στα δυο διαστερομερή αντιδρώντα και συνεπώς το προϊόν είναι μίγμα των δυο εναντιομερών μορφών του παραγόμενου μεθυλεστέρα. Τα δυο εναντιομερή που προκύπτουν από την ατελή αποκαρβοξυλίωση ισομοριακού μίγματος των δυο διαστερομερών θα βρίσκονται σε άνισες ποσότητες αφού η ταχύτητα της αποκαρβοξυλίωσης θα είναι διαφορετική για το κάθε διαστερομερές (διαστερομερείς MK).

Στα παραδείγματα αυτά, τα ζεύγη που συγκρίνονται είναι ένα εναντιομερές εναλλάξ με τα δυο εναντιομερή του διαστερομερούς του.

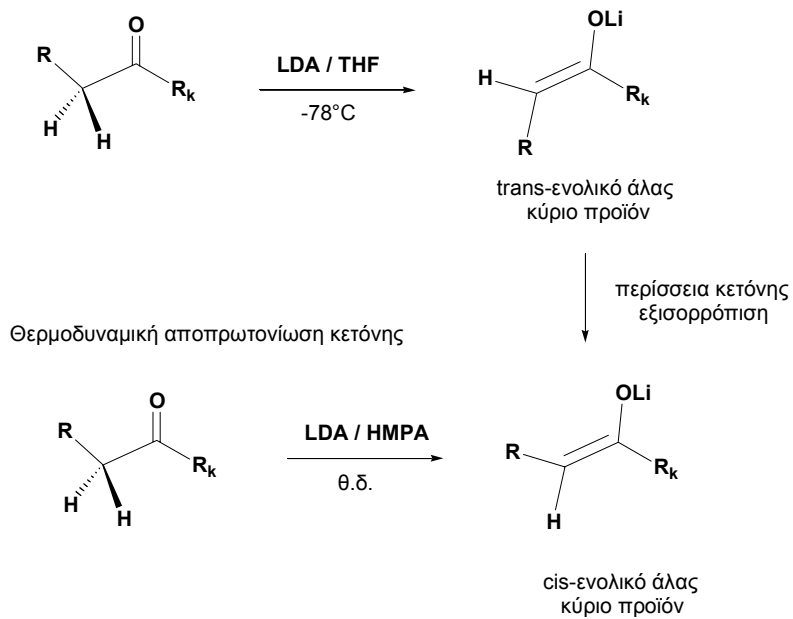
Στο κεφάλαιο που προηγήθηκε παρουσιάσθηκαν αντιπροσωπευτικά παραδείγματα γνωστών αντιδράσεων που παράγουν διαστερομερή.

Το ζήτημα του πόσα και ποιά είναι τα προϊόντα και γιατί παράγονται σε άνισες ποσότητες, προσεγγίσθηκε αποκλειστικά κινητικά δηλαδή θεωρήθηκε ότι οι αναλογίες των προϊόντων (στερεοεπιλογή ή στερεοεκλεκτικότητα ή στερεοδιαφοροποίηση) καθορίζονται από τις σχετικές σταθερότητες των MK μέσω των οποίων παράγονται. Είναι αρκετά συχνό φαινόμενο όμως κάποιες αντιδράσεις να είναι ή να γίνονται αντιστρεπτές υπό δεδομένες συνθήκες, ώστε το μέγεθος της αρχικής κινητικής διαφοροποίησης που παρατηρείται να μεταβάλλεται με το χρόνο υπό την πίεση της θερμοδυναμικής εξισορρόπησης. Μετά την αποκατάσταση ισορροπίας οι αναλογίες (θερμοδυναμικές αναλογίες) μπορεί να είναι εντελώς διαφορετικές από τις αρχικές κινητικές αναλογίες.

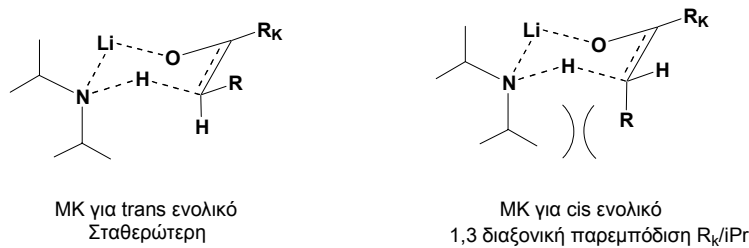
Χαρακτηριστικό απλό παράδειγμα είναι η στερεοεκλεκτική σύνθεση ενολικών αλάτων από καρβονυλικές ενώσεις με την επίδραση ισχυρής βάσης (τυπικά κάποιο λιθιαμίδιο, π.χ. LDA).



Κινητικός έλεγχος της αντίδρασης αποπρωτονίωσης κετόνης



Η κινητική προτίμηση του trans έναντι του cis ισομερούς εξηγείται με σύγκριση των αντίστοιχων MK.



Η θερμοδυναμική προτίμηση του cis εξηγείται ως προτίμηση της ομάδας R στο προϊόν να είναι cis ως προς το μικρό άτομο οξυγόνου και trans ως προς την ογκώδη R<sub>x</sub>. Η εξισορρόπηση παρουσία περίσσειας κετόνης γίνεται μέσω ενός μηχανισμού αποπρωτονίωσης ουδέτερης κετόνης προς ενολικό.

