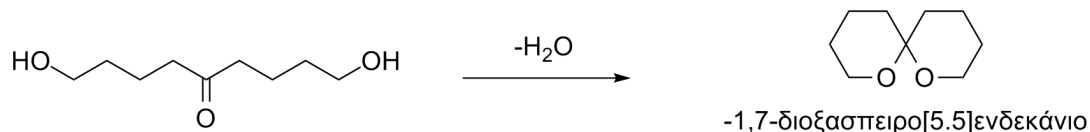


Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

1. ΑΣΚΗΣΗ

Η 5-κετοεννεανο-1,9-διόλη, με θέρμανση παρουσία καταλυτικής ποσότητας οξέος, κυκλοποιείται με αφυδάτωση προς την σπειροκετάλη ,όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Προτείνετε ένα μηχανισμό για την κυκλοποίηση συμπεριλαμβάνοντας και τα ενδιάμεσα που σχηματίζονται.

Σχεδιάστε τα δύο εναντιομερή της σπειροκετάλης χρησιμοποιώντας τύπους ανάκλιντρου για τους εξαμελείς δακτυλίους.

Σχεδιάστε τα διαμορφομερή της δομής της σπειροκετάλης

Ποιο από τα διαμορφομερή θεωρείτε ότι είναι το επικρατέστερο εξηγώντας με ποια κριτήρια καταλήξατε στο συμπέρασμα.

Παρατήρηση α) Στις κετάλες και ημιακετάλες λειτουργούν ανωμερικά φαινόμενα.

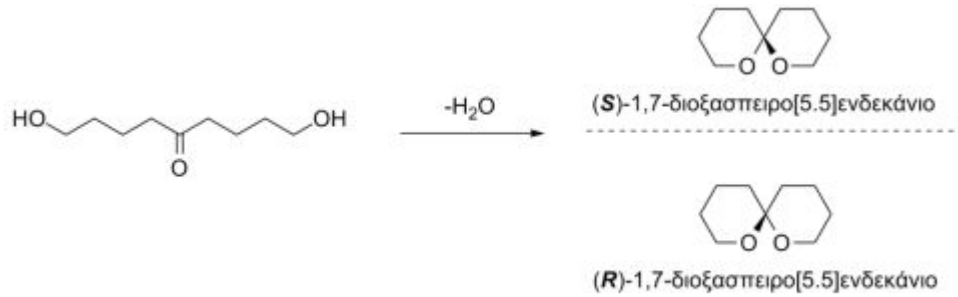
Παρατήρηση β) Για την σχεδίαση των ανακλίντρων των σπειροενώσεων είναι πολύ σημαντικό να ακολουθείται ο τρόπος σχεδίασης που υποδεικνύεται παρακάτω ,προκειμένου να προκύπτουν ευκρινείς και κατανοητοί τύποι.



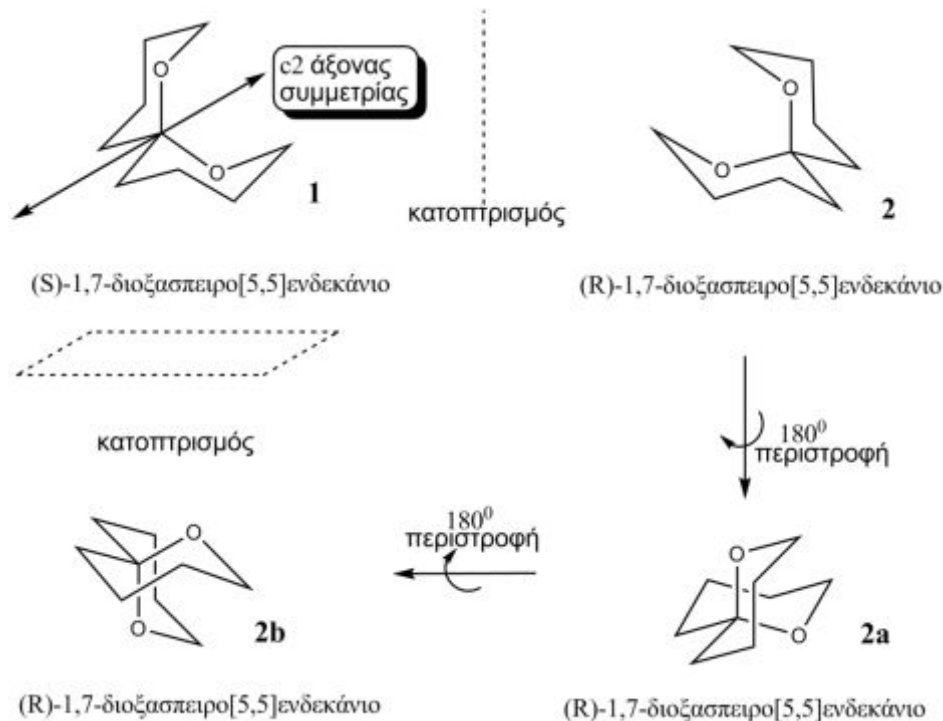
Τυπική λύση-απάντηση και σχετικά σχόλια.

Η αντίδραση κυκλοποίησης παράγει την χειρόμορφη σπειροκετάλη ως το μοναδικό προϊόν ,ρακεμικό μείγμα των δύο εναντιομερών μορφών της .

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



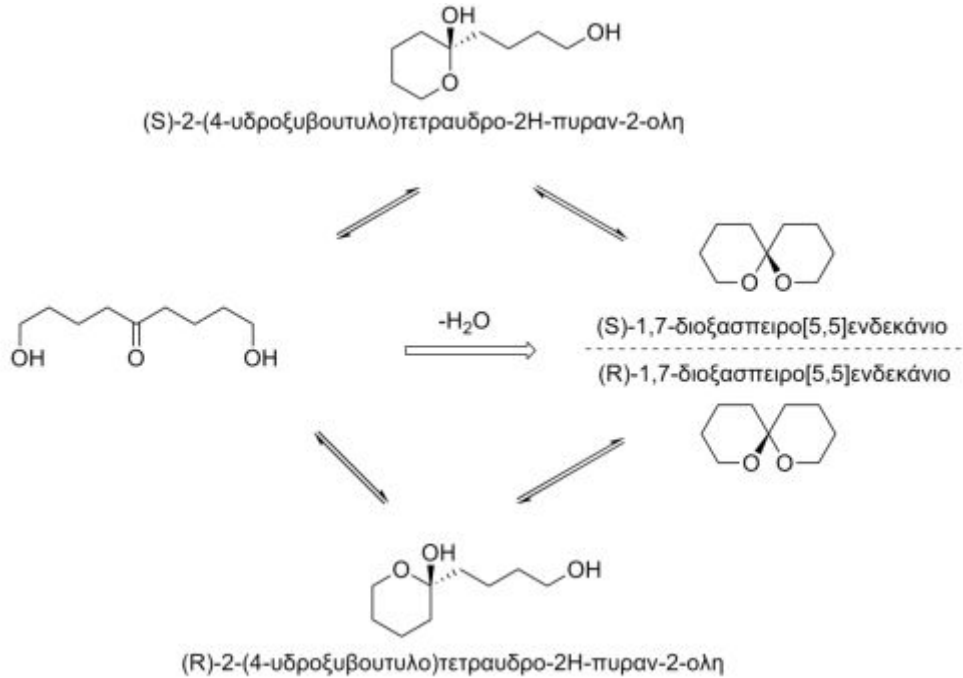
Η χειρομορφία εμφανίζεται κατά την δημιουργία της ενδιάμεσης ημιακετάλης, η οποία προκύπτει ως ρακεμικό μείγμα από την προσθήκη της ακραίας υδροξυλομάδας στην μια ή την άλλη από τις δύο εναντιοτοπικές πλευρές του καρβονυλίου. Οι δύο υδροξυλομάδες είναι ισοδύναμες (ομοτοπικές) λόγω του άξονα συμμετρίας C2 κατά μήκος του καρβονυλίου.



Η κάθε μία από τις εναντιομερείς ημιακετάλες με το κλείσιμο του δεύτερου δακτυλίου μετατρέπεται αποκλειστικά στο αντίστοιχο εναντιομερές της σπειροένωσης. Τα δύο εναντιομερή βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία όχι με απευθείας αλληλομετατροπή τους αλλά μέσω της αρχικής κετόνης.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

Εάν δεχτούμε ότι οι δυο σπειροδακτύλιοι βρίσκονται σε διαμορφώσεις ανακλιντρων ,τότε με τις αναστροφές των δακτυλίων θα πρέπει να προκαλείται διαμορφωτική ισομερίωση και τα ισομερή αυτά θα βρίσκονται όπως συμβαίνει πολύ συχνά, σε δυναμική ισορροπία.



Τα διαμορφομερή της σπειροκετάλης.

Εάν σχεδιασθεί η σπειροκετάλη όπως υποδεικνύεται στην παρατήρηση 2, με τα άτομα οξυγόνου σε αξονική τοποθέτηση όσον αφορά και τα δύο ανάκλιτρα, λαμβάνεται το πρώτο διαμορφομερές του σχήματος που ακολουθεί. Η αμοιβαίες αξονικές θέσεις των οξυγόνων σημειώνονται με έντονους κόκκινους δεσμούς. Τυχαία επιλέχτηκε να σχεδιασθεί η (S) εναντιομερής μορφή αλλά προφανώς τα ίδια ισχύουν και για την (R).

Με προσεκτική παρατήρηση της δομής της σπειροκετάλης διαπιστώνεται η ύπαρξη ενός **άξονα συμμετρίας** C2 στην διχοτόμο της γωνίας των οξυγόνων ,όπως δείχνεται στο προηγούμενο σχήμα. Η ύπαρξη αυτού του στοιχείου συμμετρίας καθιστά τα δύο ανάκλιτρα ομοτοπικά και συνεπώς αρκεί να

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

Όσον αφορά τις σχετικές τους θερμοδυναμικές σταθερότητες ένα προφανές δομικό χαρακτηριστικό είναι οι σχετικές θέσεις των οξυγόνων που έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση ή μη της ανωμερικής αλληλεπίδρασης (που είναι πάντα σταθεροποιητικός παράγοντας):

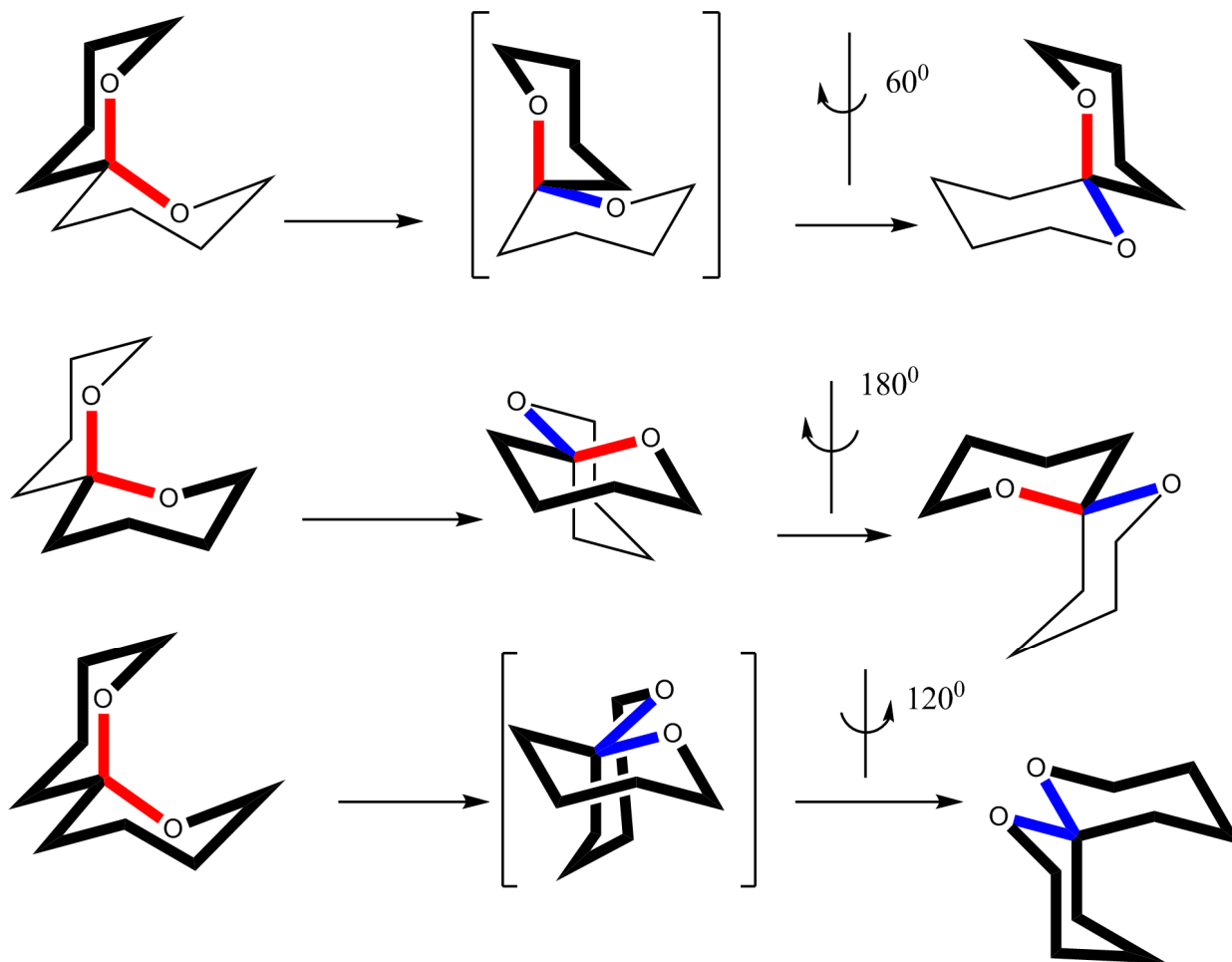
Διπλό ανωμερικό >> απλό ανωμερικό >> καθόλου ανωμερικό.

Συμπληρωματικά για το ζήτημα 1.

Τρόποι σχεδίασης.

Καλοί και κακοί τύποι.

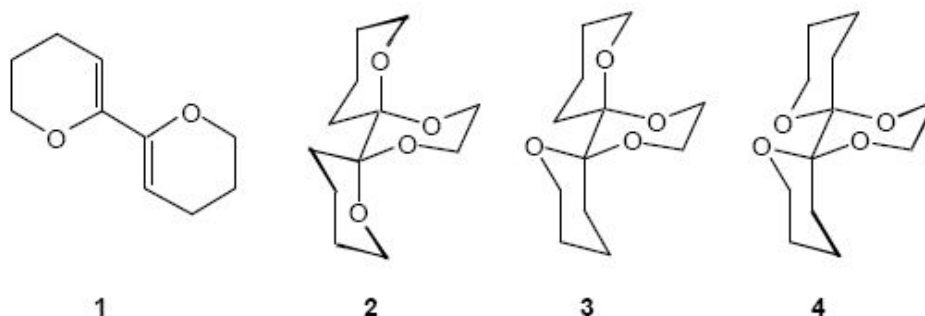
Αλλαγές της προοπτικής σχεδίασης προκειμένου να προκύψει ένας στερεοχημικά ακριβής αλλά και εύκολα αντιληπτός τύπος.



Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

2. ΑΣΚΗΣΗ

Όταν το δις-διυδροπυράνιο (ένωση 1) θερμανθεί με αιθυλενογλυκόλη σε διάλυμα τολουολίου παρουσία καταλυτικής ποσότητας 4-τολουολοσουλφονικού οξέος μετατρέπεται κατά 75% σε ένα μείγμα δισπειροκεταλών (2,3,4) το οποίο βρίσκεται σε δυναμική ισορροπία με την αρχική ουσία. Μια από τις δισπειροκετάλες υπερέχει κατά πολύ των άλλων δύο και αποτελεί το κύριο συστατικό του μίγματος.



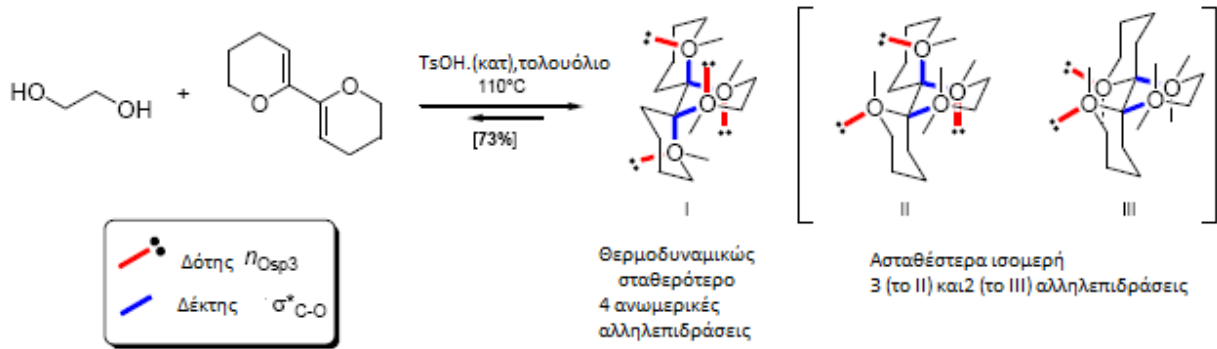
- Ποιό είναι το κύριο προϊόν της αντίδρασης?
- Που οφείλεται αυτή η στερεοεκλεκτικότητα της αντίδρασης?
- Μπορούν οι σπειροκετάλες 2,3 και 4 να αλληλομετατραπούν χωρίς διάνοιξη ενός τουλάχιστον από τους δακτυλίους? (Είναι δηλαδή διαστερομερείς δομές εκ διαμορφώσεως η όχι?)

Τυπική απάντηση:

Εφόσον το μίγμα αρχικής ουσίας και διαστερομερών προϊόντων βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία το επικρατέστερο προϊόν θα είναι το θερμοδυναμικά σταθερότερο.

Οι εναλλακτικές δομές που δίδονται ,ως κετάλες που είναι ,εμφανίζουν τη δυνατότητα ανωμερικής σταθεροποίησης εφόσον βέβαια οι δεσμοί των οξυγόνων έχουν τις απαιτούμενες αξονικές τοποθετήσεις στους υφιστάμενους εξαμελείς δακτυλίους. Με προσεκτική παρατήρηση των δομών προκύπτει ότι η δομή I εμφανίζει τετραπλή ανωμερική αλληλεπίδραση σε αντίθεση με τις II και III που εμφανίζουν μόνο τριπλή και διπλή αντίστοιχα.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



Στο σχήμα εμφανίζονται χρωματισμένοι οι δεσμοί και τα ασύζευκτα ηλεκτρόνια των οξυγόνων που πληρούν την απαραίτητη αντιπαραλληλία που μεγιστοποιεί την ανωμερική σταθεροποίηση.

Με διαμορφωτικές αλλαγές στους εξαμελείς δακτυλίους των εικονιζόμενων δομών δεν είναι εφικτή η αλληλομετατροπή τους η οποία μπορεί να επιτευχθεί μόνο με διάνοιξη δεσμών, δηλαδή μόνο μέσω της αρχικής δομής (η και των ενδιάμεσων) της συνολικής ισοροπίας.

Συγκεκριμένα:

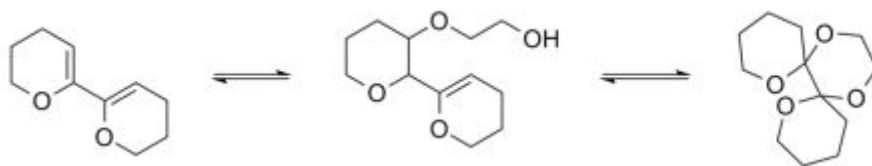
Η δομή 3 της ερώτησης είναι το εναντιομερές της ανεστραμμένης 1 και αν και ισοενεργειακή με αυτήν δεν μπορεί να προκύψει από την 1 με απλή διαμορφωτική αλλαγή. Όσον αφορά την δομή 2 της ερώτησης προφανώς δεν υπάρχει διαμορφωτική συσχέτιση με τις 1 και 2.

Συμπληρωματικά για την άσκηση.

Συνολικός αριθμός στερεοϊσομερών n.

Οι δύο σπειροάνθρακες συνιστούν δύο στερεογονικά κέντρα στο τελικό προϊόν. Με βάση το διοξανικό δακτύλιο (μεσαίος) οι κατευθύνσεις των οξυγόνων μπορεί να είναι trans είτε cis μεταξύ τους (δομές 2 είτε 3 και 1 είτε 4 ,αντίστοιχα).

Στεροηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



Σχήμα 1. Προσθήκη των υδροξυλίων της διόλης στο δδ του βινυλαιθέρα.



Σχήμα 2. cis-trans ισομερή στον διοξανικό δακτύλιο.

1: R,S

2: R,R

3: S,S

4: S,R

Οι δομές 2 και 3 δεν είναι κατ ανάγκη εναντιόμορφα όπως φαίνεται στις επίπεδες (προβολικές) απεικονίσεις. Ομοίως και οι δομές 1,4 δεν είναι η ίδια μεσομορφή και αυτό γιατί οι δακτύλιοι δεν είναι επίπεδοι αλλά ανάκλιτρα στο χώρο και επί πλέον με δυνατότητα αναστροφών .

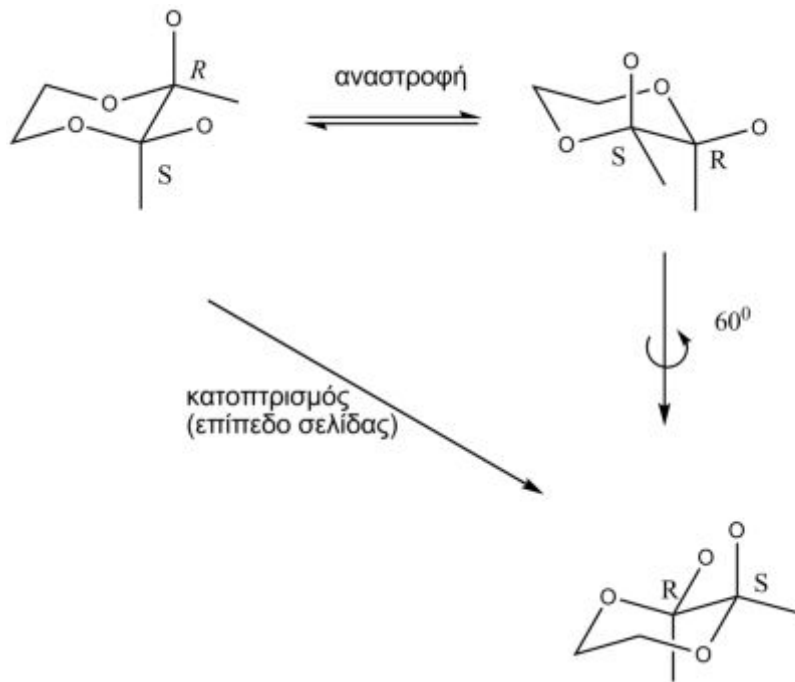


Σχήμα 3. Δομή 1: cis-ισομερές .

Δομή 2: trans-ισομερές.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

Οι διαμορφώσεις των πλευρικών δακτυλίων δεν επηρεάζουν την σχετική στερεοχημεία του διοξανικού δακτυλίου και μπορούν προς στιγμήν να αγνοηθούν προκειμένου να διευκολυνθεί η σχεδίαση τύπων η οποία είναι ούτως η άλλως δύσκολη για τα δισπειροσυστήματα.



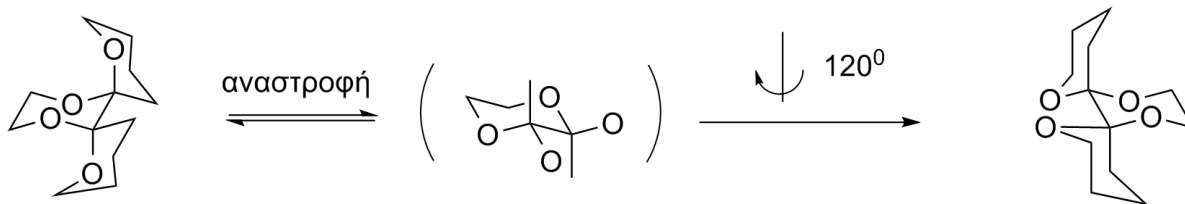
Σχήμα 4 Το cis διοξάνιο με αναστροφή του δακτυλίου εναντιομεριώνεται διατηρώντας το συνολικό αριθμό αξονικών οξυγόνων.

Το trans ισομερές μπορεί να βρίσκεται ασφαλώς είτε στην trans διαξονική είτε την trans δισημερινή διαμόρφωση

Η δομή 2 εμφανίζει τη μέγιστη σταθεροποίηση επειδή επιτρέπει την λειτουργία ενός τετραπλού ανωμερικού φαινομένου μεταξύ των οξυγόνων που όλα τους κατέχουν αξονικές θέσεις.

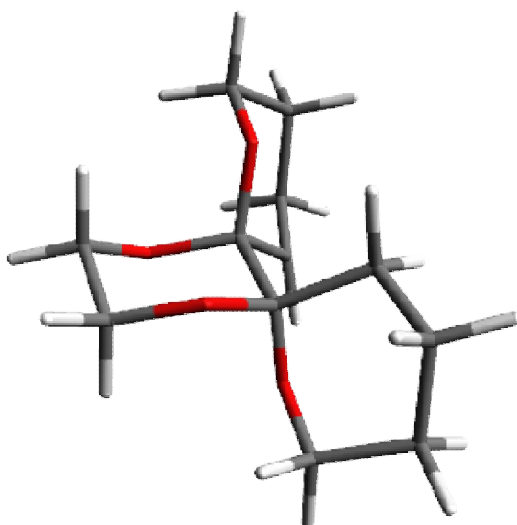
Με αναστροφή του διοξανικού ανάκλιντρου το trans διαξονικό ισομερές 2 μετατρέπεται στο trans δισημερινό το οποίο έχει χάσει την σταθεροποίηση που συνεισέφεραν τα δυο αξονικά οξυγόνα και μένει μόνο με το διπλό ανωμερικό στους πλευρικούς δακτυλίους.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



Σχήμα 5. Αναστροφή του trans υποκατεστημένου διοξανικού δακτυλίου προς το δισημερινό διαμορφομερές (μέσα στην παρένθεση). Αλλαγή της προοπτικής με περιστροφή περί κατακόρυφο άξονα 120° προκειμένου να βελτιωθεί το σχέδιο της δομής.

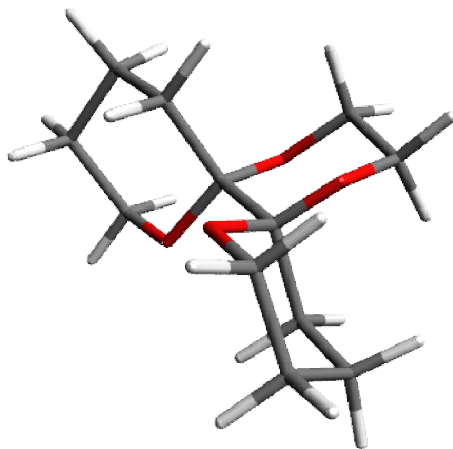
Εάν αναστραφούν και οι πλευρικοί δακτύλιοι η διαμορφομερής δομή που προκύπτει έχει όλα τα οξυγόνα σε ισημερινές θέσεις και δεν επωφελείται από κανένα ανωμερικό φαινόμενο. Θεωρείται λοιπόν η λιγότερο σταθερή υπο την προϋπόθεση ότι το μοναδικό κριτήριο σταθεροποίησης είναι το ανωμερικό φαινόμενο και ότι δεν υπάρχουν άλλοι στερεοχημικοί παράγοντες που παίζουν ρόλο.



Εικόνα 6. Το σταθερότερο διαστερεοϊσομερές 2 στο οποίο ο διοξανικός δακτύλιος φέρει τους υποκαταστάτες οξυγόνα σε trans σχετική στερεοχημεία και όλοι οι δεσμοί C-O είναι αξονικοί για όλα τα ανάκλιτρα.

Για να δείτε και να περιεργασθείτε ένα τρισδιάστατο διαδραστικό μοντέλο της δομής αυτής μεταβείτε σε αυτή τη θέση.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

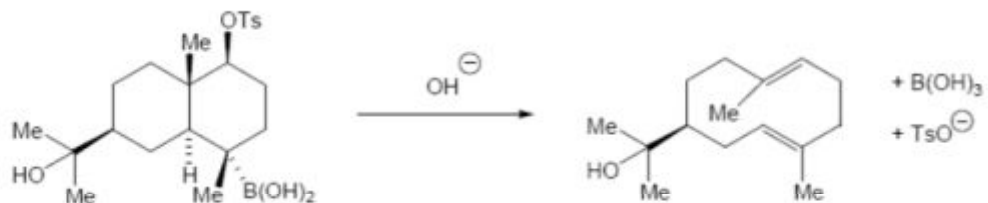


Εικόνα 7. Το trans δισημερινό διαμορφομερές το οποίο δεν διαθέτει ανωμερική σταθεροποίηση στον διοξανικό δακτύλιο. Οι πλευρικοί δακτύλιοι είναι ανάκλιτρα με αξονικούς δεσμούς στα οξυγόνα και διαθέτουν ανωμερική σταθεροποίηση.

Για να δείτε και να περιεργασθείτε ένα τρισδιάστατο διαδραστικό μοντέλο της δομής αυτής μεταβείτε σε αυτή τη θέση.

3. ΑΣΚΗΣΗ

Η αντίδραση που περιγράφεται στο ακόλουθο σχήμα είναι μια αντίδραση θραυσμάτωσης του σκελετού δεκαλίνης του παραγώγου που προκαλείται από την ισχυρή βάση.



Προτείνετε ένα μηχανισμό για αυτή την αντίδραση χρησιμοποιώντας στερεοχημικούς τύπους ανάκλιτρου και κυρτά βέλη για να δείξετε τις μετακινήσεις ηλεκτρονικής πυκνότητας. Εξηγήστε γιατί η στερεοχημεία της αρχικής ουσίας είναι καθοριστική για την πραγματοποίηση της μετατροπής και σημειώστε τους δεσμούς που διανοίγονται.

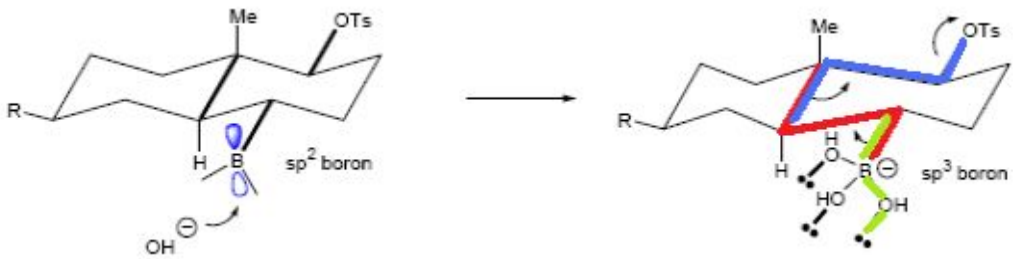
Τυπική απάντηση:

Η μετακίνηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας γίνεται κατά μήκος των αντιπαράλληλων δεσμών του σκελετού της δεκαλίνης

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

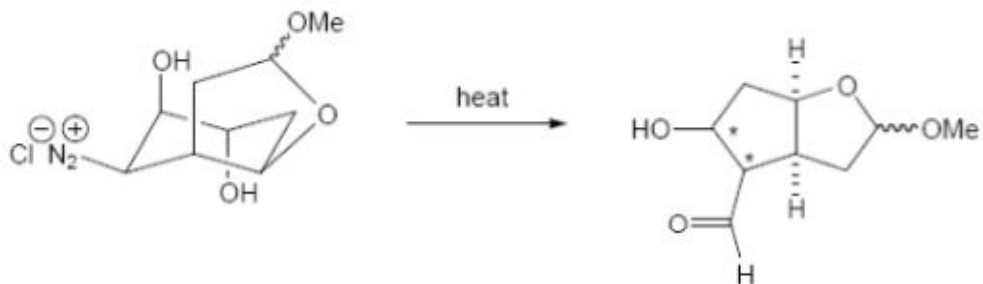
Ο δότης είναι το άτομο βορίου το οποίο είναι αρνητικά φορτισμένο λόγω της προσθήκης υδροξειδίου ανιόντος από το βασικό περιβάλλον.

Ο δέκτης της ηλεκτρονικής πυκνότητας είναι η τοσυλοξυ ομάδα η οποία και αποσπάται ως ανιόν ενώ ταυτόχρονα σχηματίζεται ο δδ του οποίου η *trans* γεωμετρία επιβάλλεται από την αντιπαράλληλία των δεσμών.



4. ΑΣΚΗΣΗ.

Η αντίδραση του ακόλουθου σχήματος περιγράφηκε από τον R.B.Woodward και είναι ένα κρίσιμο στάδιο της σύνθεσης προσταγλανδίνης που πραγματοποίησε ο ίδιος. Πρόκειται για μια μεταθετική αντίδραση που καταλήγει σε σμίκρυνση δακτυλίου (τύπου Tiffeneau-Demjanov). Η αντίδραση, λόγω της αποβολής αερίου αζώτου από την διάσπαση του διαζωνιακού άλατος, είναι μη αντιστρεπτή και κατά συνέπεια θεωρείται ότι λειτουργεί αποκλειστικά υπό κινητικό έλεγχο.



Προτείνετε ένα μηχανισμό για αυτό το μετασχηματισμό.

Προβλέψατε την στερεοχημεία στα χειρικά κέντρα του προϊόντος που είναι σημειωμένα με αστερίσκους.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

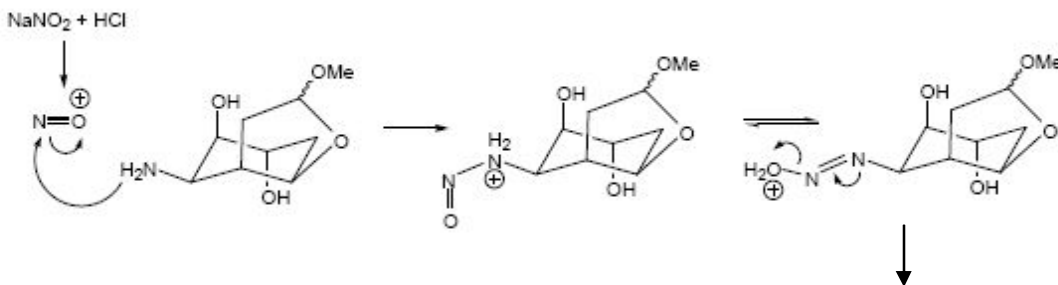
Δείξτε τους δεσμούς που εμπλέκονται στην διεργασία και προσδιορίστε με κυρτά βέλη την μετακίνηση ηλεκτρονικής πυκνότητας.

Τυπική απάντηση:

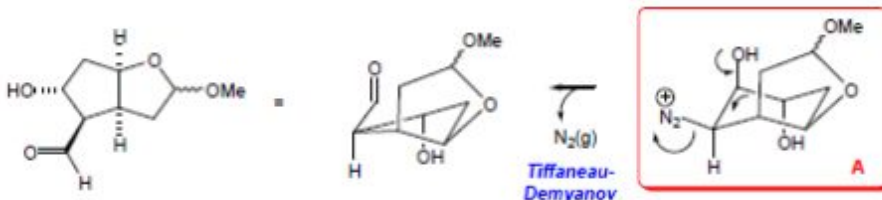
Η αντίδραση Tiffeneau-Demyanov είναι μια μετάθεση παρόμοια με την πινακολινική μετάθεση αλλά με αποχωρούσα ομάδα το διαζόνιο κατιόν (ως στοιχειακό άζωτο). Επειδή τα αλειφατικά διαζωνιακά άλατα δεν είναι απομονώσιμα αλλά διασπώνται αμέσως μόλις σχηματισθούν, παρασκευάζονται *in situ* από την κατάλληλη πρωτοταγή αμίνη με μια τυπική αντίδραση διαζώτωσης, πχ με επίδραση όξινου διαλύματος NaNO_2 . Ο μηχανισμός της διαζώτωσης είναι όπως φαίνεται παρακάτω. Μόλις σχηματισθεί το διαζωνιακό (κόκκινο πλαίσιο) αποβάλλει αέριο άζωτο προκαλώντας την διάσπαση και μετακίνηση του αντιπαράλληλου δεσμού C-C του εξαμελούς δακτυλίου ο οποίος έτσι μετατρέπεται σε πενταμελή.

Ο άλλος αντιπαράλληλος δεσμός του ανάκλιντρου δεν διασπάται ασφαλώς επειδή δεν διαθέτει την υδροξυλομάδα που θα σταθεροποιήσει το αναπτυσσόμενο θετικό φορτίο (σχηματίζοντας την σταθερή καρβουλομάδα).

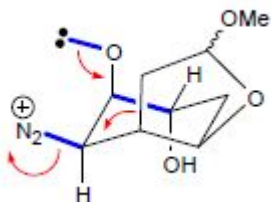
Σχηματισμός *in situ* του διαζωνιακού κατιόντος



Διάσπαση του διαζωνιακού και μετακίνηση του αντιπαράλληλου σ-δεσμού.



Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



Οι έντονα χρωματισμένοι δεσμοί είναι αντιπαράλληλοι.
Ηλεκτρονική πυκνότητα μετατοπίζεται από το μη δεσμικό τροχιακό του Οξυγόνου προς το θετικά φορτισμένο διαζώνιο.

Η μεταθετικός μηχανισμός εξηγεί πλήρως την παρατηρούμενη αντίδραση και ιδιαίτερα την στερεοχημεία του προϊόντος αφού η αλδεϋδομάδα οδηγείται από το μηχανισμό να σχηματισθεί σε θέση cis προς τον προϋπάρχοντα πενταμελή δακτύλιο.

Εναλλακτικός μηχανισμός;

Προσεκτικότερη παρατήρηση του διαζωνιακού αποκαλύπτει ότι η ύπαρξη της αξονικής β-υδροξυλομάδας δίνει την δυνατότητα να διατυπωθεί και μια δεύτερη πρόταση ως προς τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η αντίδραση:

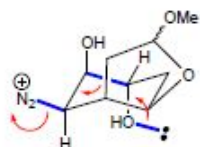
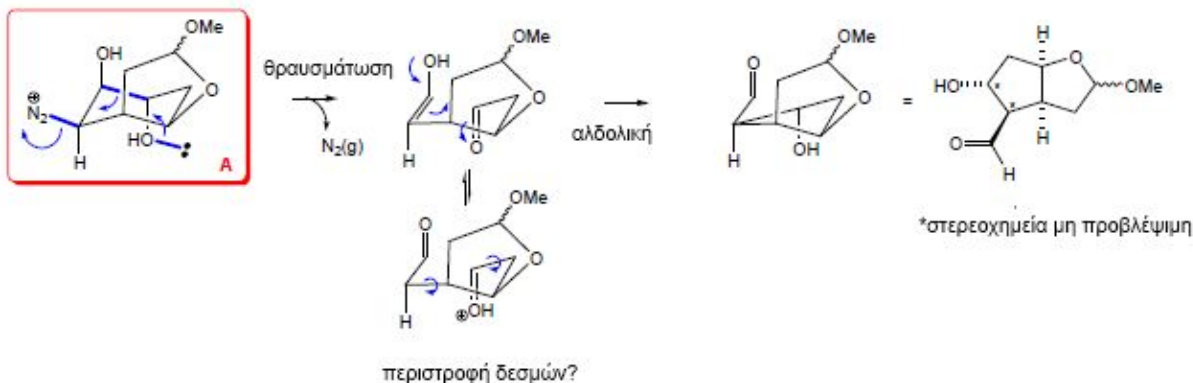
1^ο στάδιο:

Θραυσμάτωση τύπου Grob, όπου και πάλι διανοίγεται ο ίδιος όπως και προηγούμενα αντιπαράλληλος δεσμός αλλά με την συμμετοχή μονήρους ζεύγους από το οξυγόνο της β-υδροξυλομάδας. Μια τέτοια μετακίνηση ηλεκτρονίων οδηγεί στο σχηματισμό μιας διαλδεϋδης (η α-αλδεϋδη ως ενόλη)

2^ο στάδιο:

Αλδολική συμπύκνωση που οδηγεί στο σχηματισμό της αλδεϋδομάδας και του πενταμελούς δακτυλίου του προϊόντος, όπως δείχνεται στο σχήμα που ακολουθεί. Ένας τέτοιος μηχανισμός όμως δεν φαίνεται να είναι στερεοχημικά ελεγχόμενος και συνεπώς ενδέχεται το προϊόν να σχηματισθεί ως μείγμα διαστερεομερών σε μη προβλέψιμες αναλογίες. Αυτό βεβαίως δεν αποκλείει λογικά την λειτουργία ενός τέτοιου μηχανισμού, τον κάνει όμως λιγότερο πιθανό.

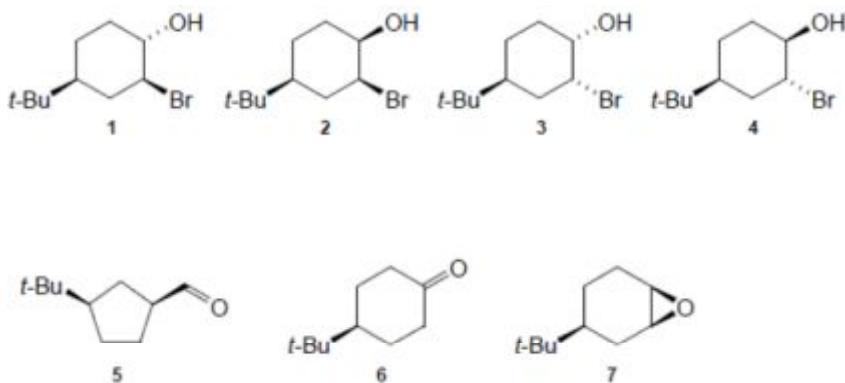
Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



#Οι μπλε δεσμοί είναι ομοίωτοι αντισυμμετρικοί μεταξύ τους
 #Το μονήρες ζεύγος του Ο αλληλεπιδρά με το αντιδεσμικό τροχιακό του δεσμού C-C και σχηματίζει την καρβονυλομάδα C=O
 #Το σ τροχιακό του δεσμού C-C αλληλεπιδρά με το αντιδεσμικό του C-N προκαλώντας θραύση του C-C και σχηματισμό του C=C.

5. ΑΣΚΗΣΗ

A) Σχεδιάστε το σταθερότερο διαμορφομερές για κάθε μια από τις ενώσεις 1-7 εξηγώντας τις επιλογές που κάνατε.



B) Όταν κάθε μία από τις διαστερομερείς βρωμοϋδρίνες 1 – 4 υποστεί κατεργασία με οξείδιο του Αργύρου(I), (Ag₂O) μετατρέπεται σε μία (κυρίως) από τις ενώσεις 5-7 . Προσδιορίστε ποιο προϊόν προκύπτει από κάθε βρωμοϋδρίνη και δικαιολογήστε σχετικά.

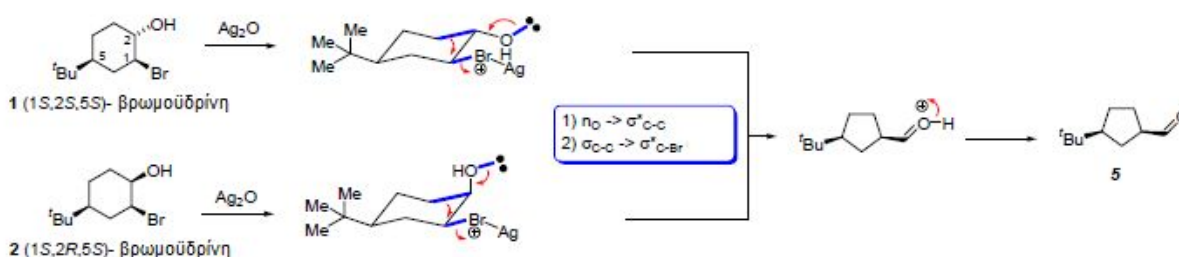
Απάντηση.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

Η τριτοταγής βουτυλομάδα είναι τόσο ογκώδης που προτιμά κατά πολύ να βρίσκεται σε ισημερινή θέση προκειμένου να αποφύγει τις δυσμενείς 1,3-διαξονικές παρεμποδίσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια την διαμορφωτική «ακινητοποίηση» πρακτικά του μορίου στην μία μόνο από τις δύο εναλλακτικές διαμορφώσεις ανακλίντρου ώστε οι σχετικές θέσεις των διάφορων υποκαταστατών να είναι σαφώς καθορισμένες (αξονικές είτε ισημερινές).

Το άτομο αργύρου(I) είναι οξύ Lewis και μάλιστα με αυξημένη προτίμηση στα μονήρη ζεύγη των αλογόνων με τα οποία τελικά σχηματίζει τα σταθερά αλογονίδια του αργύρου AgX. Η σύμπλεξη του στην προκειμένη περίπτωση με το ισημερινό βρώμιο της ένωσης 1, αποσταθεροποιεί τον δεσμό C-Br ο οποίος έλκει ηλεκτρόνια από τον αντιπαράλληλο δεσμό του δακτυλίου και προκαλεί την μετάθεση 1,2 που δημιουργεί τον πενταμελή δακτύλιο.

Η ίδια γεωμετρία ισχύει και για το ισομερές 2 το οποίο και αυτό δίνει το ίδιο προϊόν αλδεΐδη.

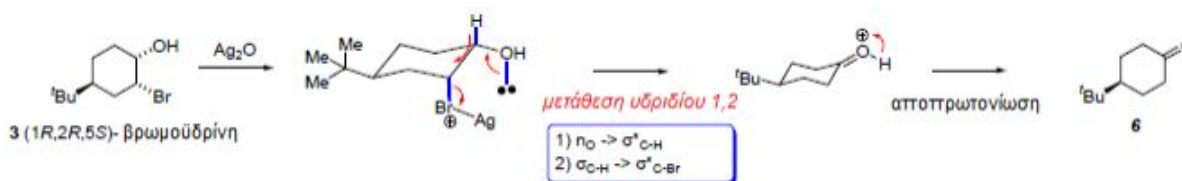


Σχήμα: 8 Σμίκρυνση δακτυλίου μέσω της 1,2 μετάθεσης αλκυλίου (ημιπινακολινική μετάθεση) που προκαλείται απο την απόσπαση του ισημερινού βρωμίου.

Στην ένωση 3 το βρώμιο έχει αξονική θέση και συνεπώς ο γειτονικός αντιπαράλληλος δεσμός (αξονικός) είναι αυτός που έχει την βέλτιστη γεωμετρία για να προσφέρει ηλεκτρόνια. Παρατηρείται λοιπόν (κατά κύριο λόγο) μετάθεση ανιόντος υδρογόνου και ταυτόχρονος σχηματισμός του σταθερού καρβονυλικού δεσμού στην ίδια θέση, ώστε το προϊόν να είναι το παράγωγο της κυκλοεξανόνης 6.

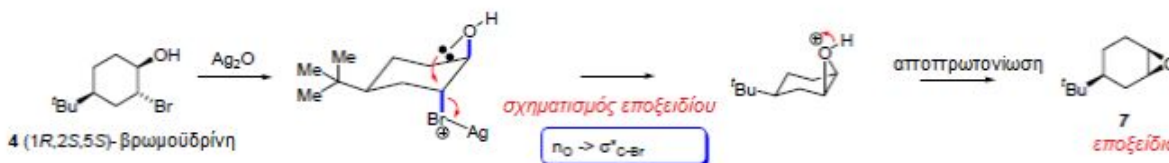
Για την ένωση 3 θα μπορούσε να προταθεί εναλλακτικά ένας μηχανισμός β-απόσπασης πρωτονίου (αφυδραλογόνωση) και σχηματισμού δδ ενόλης ο οποίος θα οδηγούσε με ταυτομερίωση στην αντίστοιχη κετομορφή (προϊόν 6). Το μειονέκτημα αυτής της πρότασης είναι ότι οι αποσπάσεις πρωτονίου χρειάζονται γενικά την παρουσία μιας βάσης και το οξείδιο του αργύρου μολονότι είναι ένα μεταλλοξείδιο, δεν θεωρείται αρκετά βασικό γι αυτό το ρόλο. Πέραν αυτού, η αφυδροβρωμίωση είναι ένας λογικός μηχανισμός γι αυτή την αντίδραση.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



Σχήμα 9: Μετακίνηση υδριδίου από την αντιπαράλληλη θέση στο απομακρυνόμενο βρώμιο.

Όσον αφορά την ένωση 4 το αξονικό βρώμιο έχει σε αντιπαράλληλη αξονική τοποθέτηση την υδροξυλομάδα και συνεπώς η προσφορότερη πηγή ηλεκτρονίων είναι τα μονήρη ζεύγη του οξυγόνου το οποίο έτσι σχηματίζει δεσμό με τον ηλεκτροθετικό άνθρακα που φέρει το βρώμιο παράγοντας το εποξειδίο 7.



Σχήμα 10. Σχηματισμός εποξειδίου (τριμελής δακτύλιος οξιρανίου) από την αντιπαράλληλη υδροξυλομάδα.

6. ΑΣΚΗΣΗ

Τα στερεοηλεκτρονικά φαινόμενα προκύπτουν από την επικάλυψη μοριακών τροχιακών σε γειτονικά άτομα ενός μορίου. Σταθεροποιητικές αλληλεπιδράσεις προκύπτουν πχ από ένα μη δεσμικό ζεύγος και ένα παρακείμενο αντιδεσμικό τροχιακό κλπ.

Α)Δείξτε σε ένα ενεργειακό διάγραμμα πως η αλληλοεπικάλυψη κατειλημμένων και κενών τροχιακών σε γειτονικές θέσεις μειώνει την ενέργεια του συστήματος.

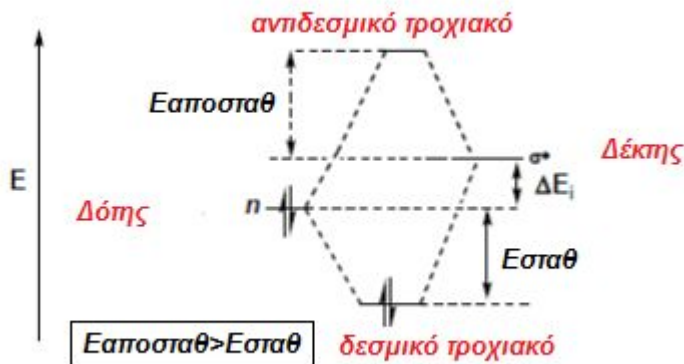
Β)Εξηγήστε πως εξαρτάται η σταθεροποίηση από τις ενεργειακές στάθμες και τον προσανατολισμό των τροχιακών που αλληλεπιδρούν.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

ΕΝΔΕΙΚΤΙΚΗ ΑΠΑΝΤΗΣΗ.

Το κατειλημμένο τροχιακό (πχ ένα n μη δεσμικό τροχιακό) πρέπει να βρίσκεται σε χαμηλότερη ενεργειακή στάθμη από το κενό τροχιακό (πχ ένα σ^* αντιδεσμικό τροχιακό). Η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα αυτά τα δύο τροχιακά δημιουργεί δύο νέα μοριακά τροχιακά:

Ένα σε ενεργειακή στάθμη χαμηλότερη από αυτήν και των δύο αρχικών τροχιακών και ένα σε υψηλότερη. Δύο ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν το τροχιακό χαμηλότερης ενέργειας και συνεπώς επέρχεται σταθεροποίηση κατά: Εσταθ



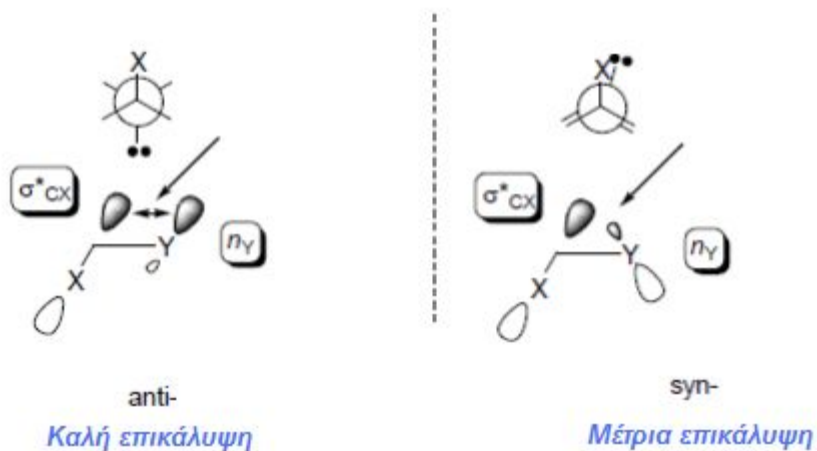
Σχήμα 11. Ενεργειακό Διάγραμμα υβριδοποίησης μοριακών τροχιακών.

- Η ενέργεια σταθεροποίησης (ΔE) είναι αντιστρόφως ανάλογη της ενεργειακής διαφοράς των αρχικών τροχιακών που αλληλεπιδρούν. Όσο πλησιέστερες είναι οι στάθμες των τροχιακών τόσο μεγαλύτερο είναι το ενεργειακό όφελος.
- Η ενέργεια σταθεροποίησης είναι ευθέως ανάλογη προς το τετράγωνο του ολοκληρώματος επικάλυψης. Το ολοκλήρωμα επικάλυψης είναι ένα μέτρο της αποτελεσματικότητας της αμοιβαίας γεωμετρικής επικάλυψης των τροχιακών. Η αποτελεσματικότητα της επικάλυψης εξαρτάται άμεσα από το σχετικό προσανατολισμό των τροχιακών όπως και από το σχετικό μέγεθός τους.

Σε γενικές γραμμές ισχύει η ακόλουθη διαπίστωση:

- Αντι-περιεπίπεδη σχέση (anti) είναι η βέλτιστη
- Συν-περιεπίπεδη σχέση (syn) είναι μέτρια έως καλή
- Όλες οι άλλες τοποθετήσεις είναι αναποτελεσματικές.

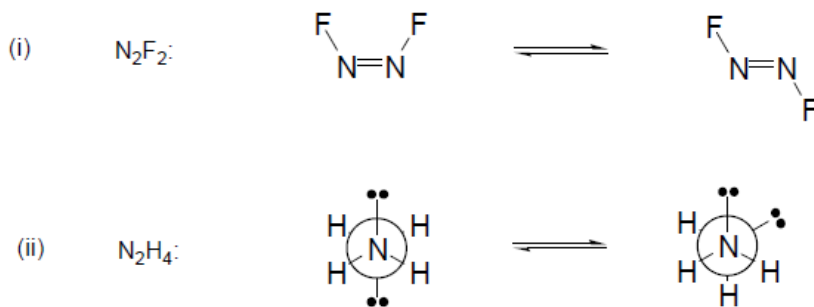
Στεροηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



Σχήμα 12. Η γεωμετρία της καλύτερης επικάλυψης είναι η anti (αντι-περιεπίπεδη).

7. ΑΣΚΗΣΗ.

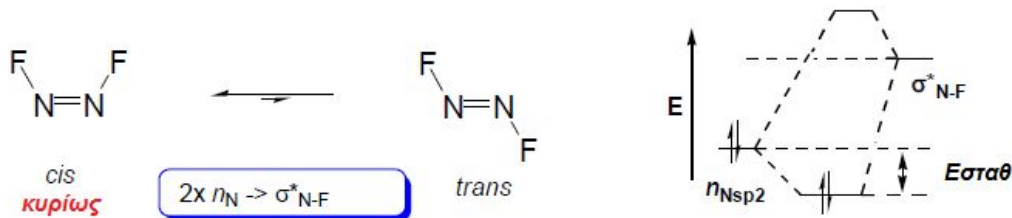
Τα γεωμετρικά ισομερή του διφθοροδιμίδιου (i) βρίσκονται σε συνήθεις συνθήκες σε θερμοδυναμική ισορροπία η οποία όμως είναι μετατοπισμένη υπέρ του ενός εκ των δύο. Τα διαμορφομερή της υδραζίνης (ii) επίσης δείχνουν διαφορετική σταθερότητα. Προσδιορίστε προς ποιά πλευρά είναι μετατοπισμένες οι ισορροπίες και εξηγήστε χρησιμοποιώντας στεροηλεκτρονικά επιχειρήματα.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ.

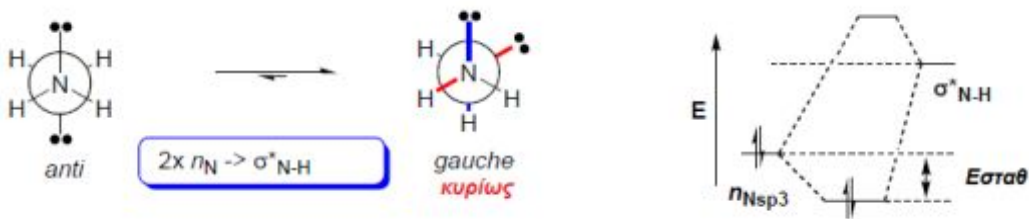
Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

(i). Το cis-ισομερές είναι το προτιμώμενο, δηλ αυτό με την χαμηλότερη ενέργεια. Παρ όλον ότι το trans-ισομερές είναι και λιγότερο παρεμποδισμένο στερεοχημικά και έχει καλύτερη διπολική σταθεροποίηση (με αντιπαράλληλα τα δίπολα N-F), εν τούτοις δεν είναι το κυρίαρχο μέλος της ισορροπίας. Ο καθοριστικός παράγοντας εδώ είναι η ανωμερική σταθεροποίηση μεταξύ μονήρων ζευγών του οξυγόνου και του γειτονικού δεσμού N-F. Αυτή η σταθεροποίηση είναι βέλτιστη για το cis ισομερές όπου κάθε φθόριο έχει σε αντιπαράλληλη θέση το μονήρες ζεύγος του γειτονικού αζώτου.



Σχήμα 13. Το φαινόμενο gauche για το διφθοροδιμιδίο.

(i). Το συνκλινές (gauche) διαμορφομερές είναι το προτιμώμενο (χαμηλότερης ενέργειας). Και τα δύο διαμορφομερή είναι διαβαθμισμένα και έτσι ελαχιστοποιούν την διεδρική τάση (στροφική τάση η τάση Pfizer). Το anti διαμορφομερές ευνοείται από διπολικά φαινόμενα αλλά και πάλι ο καθοριστικός παράγοντας είναι η λειτουργία δυο ανωμερικών φαινομένων μεταξύ των μονήρων ζευγών του αζώτου και των αντιπαράλληλων με αυτά σ^*_{N-H} τροχιακών.



Σχήμα 14. Το φαινόμενο gauche στο μόριο της υδραζίνης.

8. ΑΣΚΗΣΗ.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

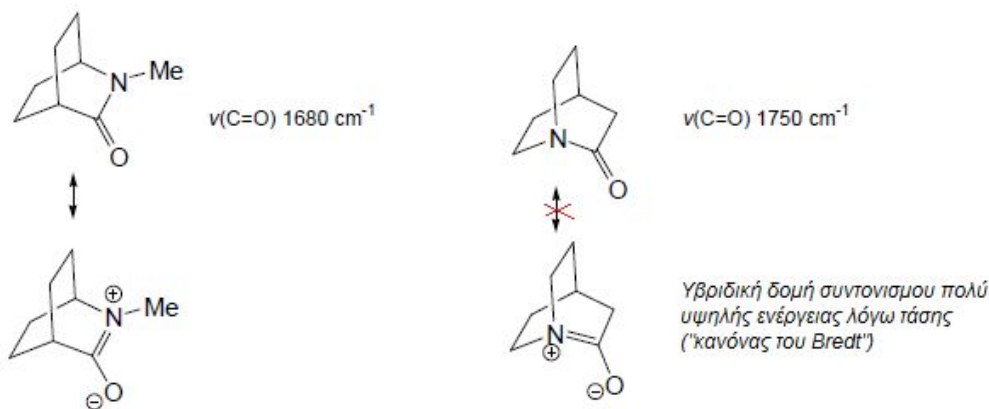
Προτείνετε μία εξήγηση για την ασυνήθιστα μεγάλη διαφορά στη συχνότητα δόνησης του καρβονυλίου που παρατηρείται ανάμεσα στα δύο αμίδια που εικονίζονται παρακάτω.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ.

Η δόνηση τάσης του καρβονυλικού δεσμού είναι ένα μέτρο της ισχύος αυτού του δεσμού. Η ισχύς του δεσμού συσχετίζεται με την τάξη του δεσμού δηλ το ποσοστό δδ το οποίο με τη σειρά του συσχετίζεται με την αποτελεσματικότητα του συντονισμού $n_{Np} \rightarrow \pi^*_{C=O}$. Όσο καλύτερος είναι αυτός ο συντονισμός τόσο λιγότερο χαρακτήρα δδ έχει το καρβονύλιο και συνεπώς τόσο μικρότερη τάξη δεσμού δηλ τόσο ασθενέστερος θα είναι ο καρβονυλικός δεσμός, δηλ τόσο χαμηλότερη θα είναι η συχνότητα απορρόφησης στο IR.

Για την λακτάμη στα δεξιά, το άζωτο βρίσκεται σε κεφαλή γέφυρας μικρού δικυκλικού σκελετού και συνεπώς είναι αναγκαστικά πυραμιδικής γεωμετρίας η οποία επιβάλλει στον λοβό που περιέχει το μονήρες ζεύγος κατεύθυνση σχεδόν ορθογωνική προς το τροχιακό του καρβονυλίου. Έτσι η επικάλυψη είναι κακή και ο καρβονυλικός δεσμός ισχυρός δηλαδή υψηλότερης συχνότητας.

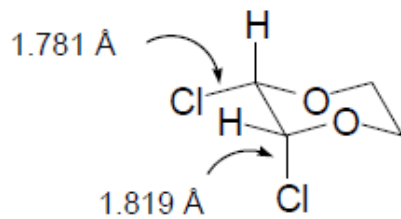


Σχήμα 15. Έλλειψη αμιδικού χαρακτήρα στο παράγωγο της κινουκλιδόνης

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

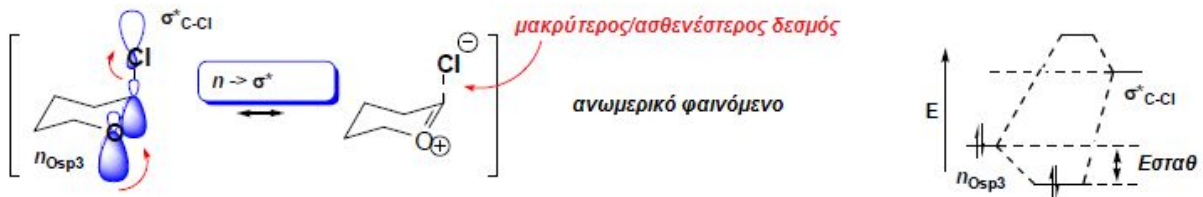
9. ΑΣΚΗΣΗ.

Το διχλωρίδιο που εικονίζεται παρακάτω είναι ένα εύτηκτο κρυσταλλικό στερεό η κρυσταλλογραφική ανάλυση του οποίου έδωσε τα μήκη δεσμών που αναγράφονται στο σχήμα. Εξηγήστε γιατί το αξονικό άτομο χλωρίου έχει μακρύτερο δεσμό από το ισημερινό.



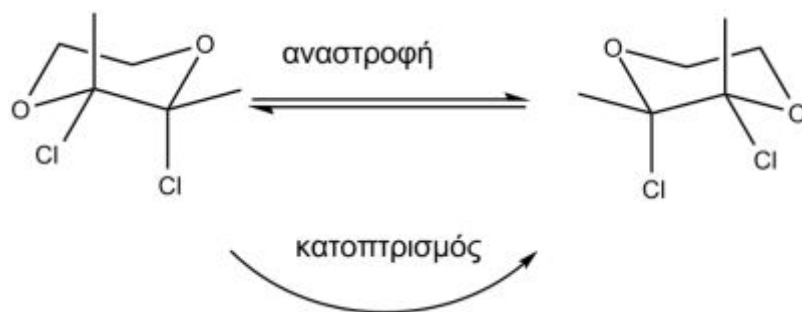
ΑΠΑΝΤΗΣΗ.

Ο αξονικός δεσμός είναι πιο επιμηκυμένος επειδή το αντιδεσμικό τροχιακό σ^* αυτού του δεσμού συμμετέχει σε ένα ανωμερικό φαινόμενο με το αντιπαράλληλο μονήρες ζεύγος (n_{Osp^3}) του γειτονικού οξυγόνου του δακτυλίου. Ο ισημερινός δεσμός C-Cl δεν μπορεί να κάνει κάτι ανάλογο επειδή σε αντιπαράλληλη θέση βρίσκεται ένας δεσμός C-O ο οποίος είναι κακός δότης.



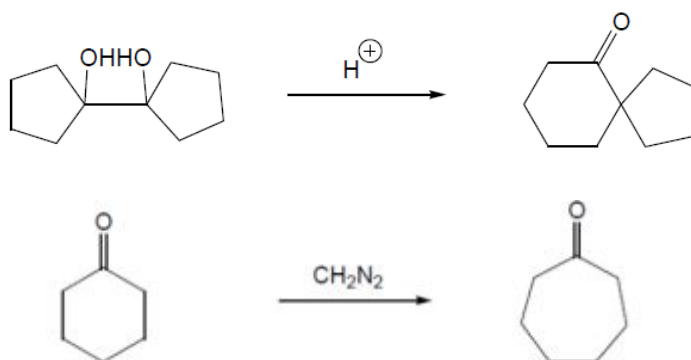
Αξίζει να αναφερθεί επίσης ότι το ανάκλιτρο αναστρέφεται ταχύτατα στο ισοενεργειακό εναντιομερές (διαμορφωτική εναντιομερίωση) στο οποίο τα χλώρια έχουν ανταλλάξει θέσεις. Προφανώς στο κρυσταλλικό πλέγμα τα χλώρια διατηρούν τον διαφορετικό τους χαρακτήρα.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.



10. ΑΣΚΗΣΗ.

Προτείνετε ένα μηχανισμό για τις ακόλουθες δύο αντιδράσεις αναφέροντας επίσης εάν υπάρχει στερεοηλεκτρονικός έλεγχος. Λάβετε υπ όψιν σας ότι το διαζωμεθάνιο είναι ένα καλό πυρηνόφιλο το οποίο αντιδρά με ηλεκτρονιόφιλους άνθρακες.



ΑΠΑΝΤΗΣΗ.

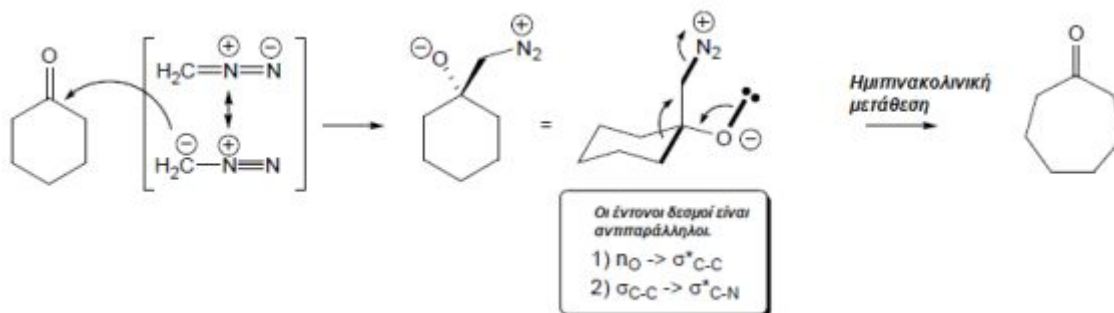
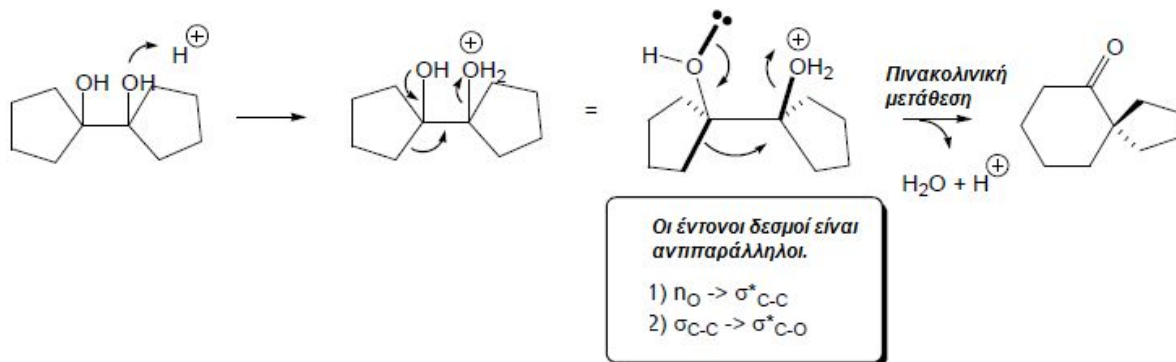
Για την πρώτη αντίδραση:

Πρωτονίωση του υδροξυλίου δημιουργεί την καλή αποχωρούσα ομάδα H₂O. Η απόσπαση νερού ξεκινά μια πινακολινική μετάθεση η οποία καταλήγει σε διεύρυνση δακτυλίου. Οι γεωμετρικές απαιτήσεις του μηχανισμού είναι η αντιπαράλληλία όλων των εμπλεκόμενων τροχιακών.

Για την δεύτερη αντίδραση:

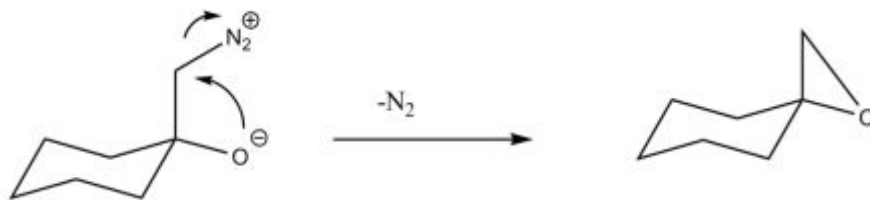
Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενοι μετασχηματισμοί.

Πυρηνόφιλη προσθήκη του διαζωμεθανίου στο καρβονύλιο έχει σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός διαζώνιου κατιόντος το οποίο διασπώμενο δίνει το έναυσμα για το ξεκίνημα μια ημιπινακολινικής αντίδρασης μετάθεσης η οποία καταλήγει όπως και προηγουμένως σε διεύρυνση δακτυλίου.



Σημείωση:

Από το σχετικό σχήμα είναι φανερό ότι το θετικό φορτίο που δημιουργεί στον πρωτοταγή άνθρακα το διαζώνιο κατιόν, μπορεί να εξουδετερωθεί και απευθείας από το μονήρες ζεύγος του οξυγόνου με δημιουργία ενός οξιρανικού δακτυλίου. Είναι γνωστό άλλωστε ότι τα προϊόντα μετάθεσης αυτών των αντιδράσεων συνοδεύονται σχεδόν πάντα από παραπροϊόντα εποξειδία.



Σχήμα 16. Σχηματισμός εποξειδίου ανταγωνιστικά προς την μεταθετική αντίδραση.