

Κατευθυνόμενη cis-trans ισομερείωση αλκενίων μέσω στερεοειδικών αντιδράσεων προσθήκης- απόσπασης. Στερεοηλεκτρονικός έλεγχος.

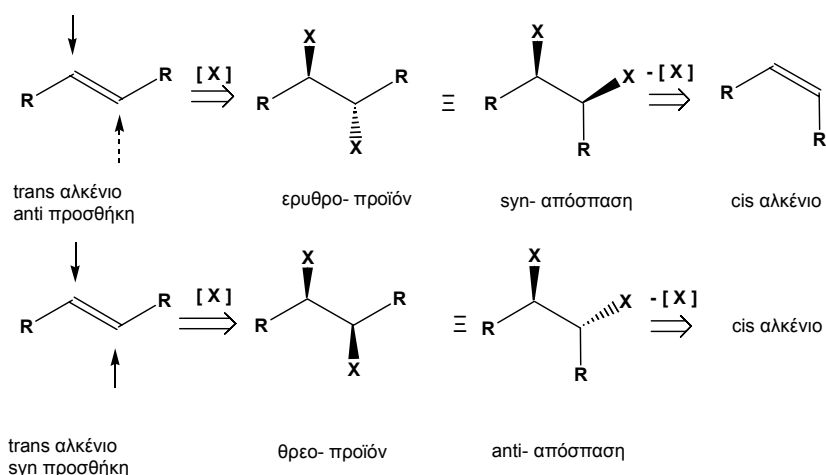
Κατά κανόνα (σχεδόν !) το trans ισομερές ενός αλκενίου είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο από το cis ισομερές, και αυτό αποδίδεται βεβαίως στην αυξημένη παρεμπόδιση των cis ομοεπίπεδων υποκαταστατών. Συχνά η διαφορά σταθερότητας είναι τόσο μεγάλη ώστε εάν τεθούν σε θερμοδυναμική ισορροπία τα cis-trans ισομερή να επικρατεί στο μίγμα τους το trans ισομερές και μάλιστα σε βαθμό που να θεωρείται πρακτικά απαλλαγμένο από το cis.

Η θερμοδυναμική εξισορρόπηση cis – trans είναι δυνατόν να επιτευχθεί είτε θερμικά είτε φωτοχημικά (φωτοστάσιμη ισορροπία) είτε και υπό κατάλυση. Ως καταλύτες έχουν χρησιμοποιηθεί οξέα (πρωτικά και Lewis), καταλύτες υδρογόνωσης- αφυδρογόνωσης, είτε ριζικά αντιδραστήρια που προστίθενται αντιστρεπτά στον δ.δ.

Εάν η επιθυμητή μετατροπή είναι trans → cis τότε η θερμοδυναμική εξισορρόπηση της μη αυθόρμητης μετατροπής θα παράγει μίγματα cis και trans, όπου το cis ισομερές θα βρίσκεται σε μικρή ποσότητα και επιπλέον θα πρέπει να διαχωρισθεί από το μίγμα.

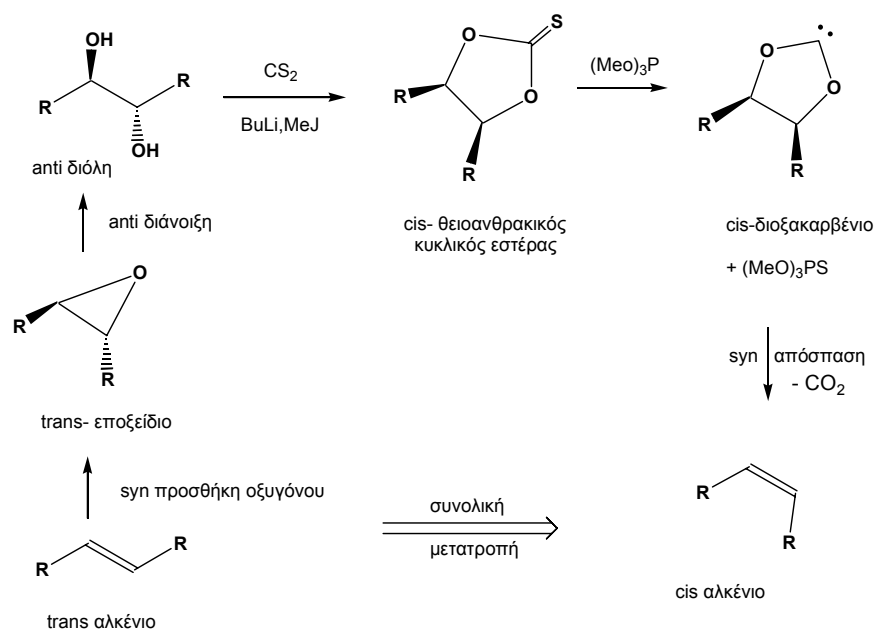
Για την ποσοτική αλληλομετατροπή cis – trans πρέπει να εφαρμοσθούν αντιδράσεις που λειτουργούν με στερεοειδικό τρόπο, δηλαδή με μηχανισμούς που αναγκάζουν τα αντιδρώντα και τα ενδιάμεσα να υιοθετούν αυστηρά καθορισμένη γεωμετρία, κατά τη μετατροπή.

Προφανώς μια τέτοια μετατροπή θα πρέπει να περιλαμβάνει μια στερεοειδική προσθήκη στο δ.δ και ακολούθως μια στερεοειδική β-απόσπαση που θα ξαναδημιουργήσει το δ.δ στην επιθυμητή γεωμετρία. Οι στερεοειδικές προσθήκες και αποσπάσεις είναι βεβαίως syn ή anti τύπου και εφόσον στόχος είναι η αλλαγή της στερεοχημείας (ολεφινική αναστροφή) θα πρέπει οι αντιδράσεις να είναι είτε μια anti προσθήκη ακολουθούμενη από syn απόσπαση είτε μια syn προσθήκη ακολουθούμενη από anti απόσπαση.



Σχήμα 1. Ολεφινική αναστροφή μέσω δυο διαδοχικών αντιδράσεων προσθήκης – απόσπασης με αντίθετες στερεοειδικεύσεις.

Για την εφαρμογή της αρχής που παρουσιάζεται στο σχήμα 1 είναι ιδιαίτερα κατάλληλος ο κύκλος οξυγόνωση → διόλη → απόσπαση επειδή τόσο η syn-υδροξυλίωση (π.χ. οσμυλίωση) όσο και η anti-υδροξυλίωση (π.χ. διάνοιξη εποξειδίου) είναι αντιδράσεις γενικά εύκολες και με μεγάλη ειδικευση. Για την αντίδραση απόσπασης καλά αποτελέσματα έχουν δώσει μόνο syn-αποσπάσεις μέσω πενταμελών κυκλικών ενδιάμεσων. (Σχήμα 2)

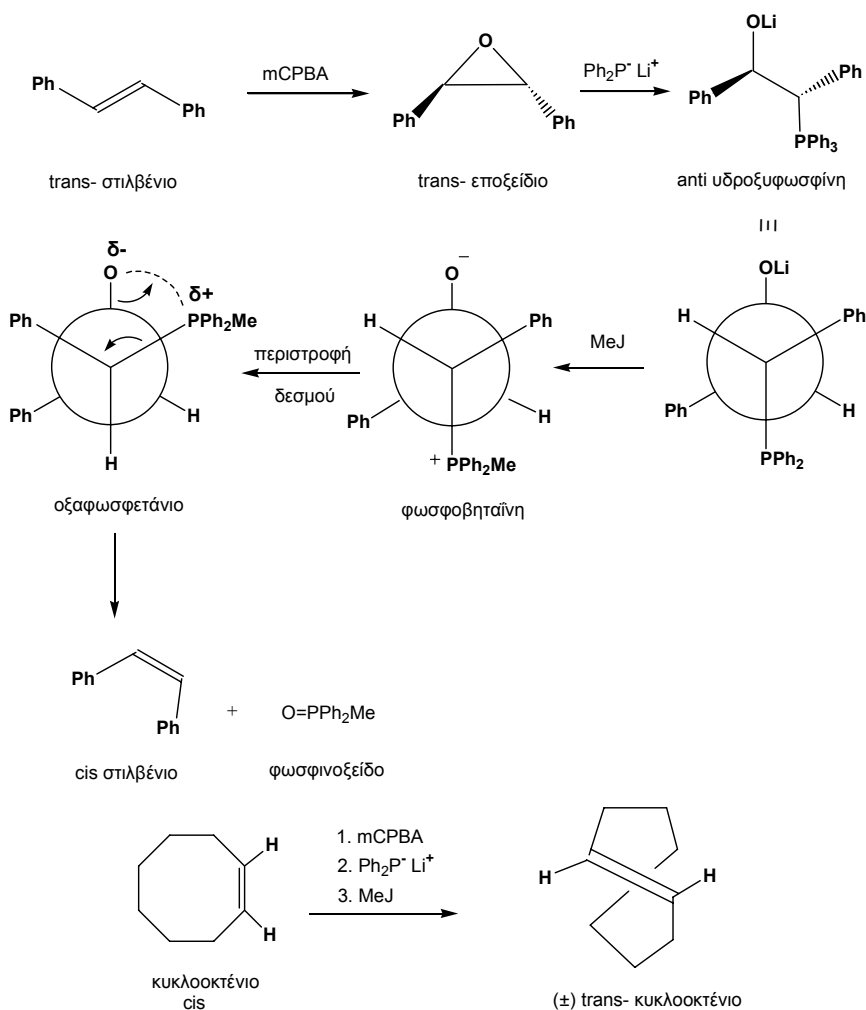


Σχήμα 2. Ελεγχόμενος μετασχηματισμός διόλης σε αλκένιο: αντίδραση Corey-Winter.

Στις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν προηγουμένως η στερεοειδίκευση οφείλεται στον εγκλεισμό των στερεογονικών κέντρων σε μικρούς δακτυλίους (τριμελής οξιρανικός δακτύλιος στο εποξείδιο, πενταμελής στον κυκλικό ανθρακικό εστέρα) και στην ελεγχόμενη διάνοιξη τους με σύγχρονο μηχανισμό (S_N2 αναστροφή στη διάνοιξη του εποξειδίου και ηλεκτροκυκλική διάσπαση του κυκλικού καρβενίου).

Υπάρχουν και άλλες μέθοδοι που εφαρμόζουν την ίδια βασική προσέγγιση (αντι-προσθήκη/ syn-απόσπαση) χωρίς να δημιουργούν ενδιάμεσα διόλες.

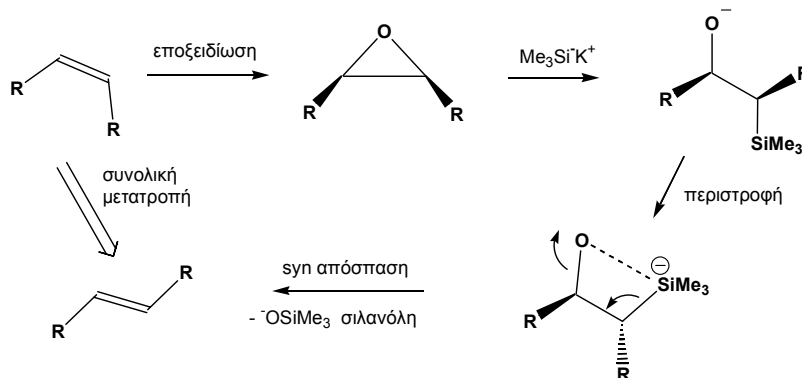
Στη μέθοδο της φωσφοβηταΐνης το αρχικό εποξείδιο διανοίγεται με anti γεωμετρία, από το διφαινυλοφωσφίδιο του λιθίου και η παραγόμενη φωσφίνη ενεργοποιείται με CH₃J προς φωσφοβηταΐνη η οποία αποβάλλει μεθυλοδιφαινυλοφωσφινολοξείδιο μέσω μιας κυκλικής μεταβατικής κατάστασης (τετραμελές φωσφετάνιο) η οποία επιβάλλει την syn-απόσπαση προς σχηματισμό του αλκενίου. (Σχήμα 3) Η μέθοδος λειτουργεί πολύ αποδοτικά ακόμα και όταν χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ακορεστότητας που περικλείει σημαντική τάση, όπως στο cis-στιλβένιο και στο trans-κυκλοοκτένιο του σχήματος.



Σχήμα 3. Cis-trans ισομερείωση διπλού δεσμού με τον κύκλο της φωσφοβηταΐνης (στερεοειδική αντί προσθήκη- στερεοειδική syn απόσπαση).

Η μέθοδος οφείλει τη στερεοειδικότητά της στο μηχανισμό που επιβάλλει τη δημιουργία κυκλικού ενδιάμεσου οξαφωσφετάνιου ώστε να δημιουργηθεί ο σταθερός δεσμός P—O και να αποσπασθεί φωσφινόξειδο. Ας σημειωθεί ότι ο σχηματισμός εποξειδίου είναι αντίδραση οξειδωσίας του αλκενίου και ότι το οξυγόνο τελικά μεταφέρεται στο άτομο φωσφόρου το οποίο έτσι οξειδώνεται προς φωσφινόξειδο ενώ η ανθρακική αλυσίδα ανάγεται και πάλι προς την αρχική κατάσταση του αλκενίου. Ο κύκλος τροφοδοτείται ενεργειακά από την εξώθερμη μετατροπή φωσφίνης \rightarrow φωσφινόξειδο.

Το σχηματισμό δακτυλίου κατά το τελικό στάδιο της απόσπασης εκμεταλλεύεται επίσης και η μέθοδος του β-υδροξυσιλανίου, ώστε η syn απόσπαση σιλανόλης σε συνδυασμό με αρχική αντί-διάνοιξη εποξειδίου να επιτελεί συνολικά την ολεφινική αναστροφή. (Σχήμα 4)



Σχήμα 4. Cis-trans ισομερείωση αλκενίου μέσω syn-απόσπασης του μορίου της τριμεθυλοσιλανόλης.

Και σ' αυτή την περίπτωση η syn ειδίκευση εξασφαλίζεται μέσω του τετραμελούς δακτυλίου που είναι αναγκαίος για να πραγματοποιηθεί η απόσπαση που αναγεννά το διπλό δεσμό και ταυτόχρονα σχηματίζει τον πολύ σταθερό δεσμό Si—O, εις βάρος του ασταθέστερου C—Si ο οποίος και διασπάται.

Στο σχήμα 4 φαίνεται ότι ο σχηματισμός της σιλανόλης γίνεται μέσω ενός αρνητικά φορτισμένου ατόμου Si με πέντε υποκαταστάτες. Αυτή η συμπεριφορά του πυριτίου είναι μια σημαντική διαφορά από τα ισχύοντα για τον άνθρακα, όπου τέτοιου είδους δομές εμφανίζονται μόνο ως ασταθείς μεταβατικές καταστάσεις (αρνητικά φορτισμένη τριγωνική διπυραμίδα των S_N2 μετατροπών).