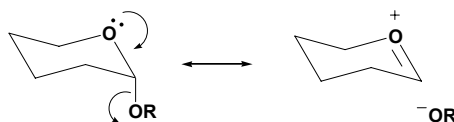


Στερεοηλεκτρονικά φαινόμενα

Οι διάφοροι δεσμοί που συγκρατούν τα άτομα σε ένα μόριο είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των δεσμικών ηλεκτρονίων και συνολικά απαρτίζουν το μοριακό σκελετό του μορίου. Επειδή βεβαίως τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν σύμφωνα με τους κανόνες που επιβάλλουν τα τροχιακά στα οποία βρίσκονται (δύο μόνο ηλεκτρόνια ανά δεσμικό τροχιακό, κατεύθυνση στο χώρο, διαστάσεις και συμμετρία των τροχιακών κλπ) τα μόρια έχουν συγκεκριμένη βασική μορφή στο χώρο. Μικρές τάσεις και κάμψεις των δεσμών, αλλά κυρίως περιστροφές περί απλούς δεσμούς είναι δυνατόν να γίνονται (διαμορφώσεις) χωρίς να μεταβάλλεται ριζικά το ενεργειακό περιεχόμενο του μορίου, όπως αυτό θα συνέβαινε αν θραύονταν ή δημιουργούνταν δεσμοί. Αυτές οι σχετικά μικρής ενέργειας αλλαγές στη δομή του μορίου επηρεάζονται (πολλές φορές σε σημαντικό βαθμό) από δευτερεύουσες ηλεκτρονιακές αλληλεπιδράσεις. Τις αλληλεπιδράσεις αυτές εκφράζουμε και αναλύουμε με τον ίδιο τρόπο όπως και τις ισχυρότερες δεσμικές αλληλεπιδράσεις του μοριακού σκελετού. Θεωρούμε δηλαδή ότι πρόκειται για μετακίνηση ηλεκτρονικής πυκνότητας μέσω τροχιακών επικαλύψεων. Συνηθέστατα πρόκειται για επικάλυψη ενός κατειλημμένου μη δεσμικού τροχιακού (δότης) με ένα κενό αντιδεσμικό τροχιακό (δέκτης).

Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί το ανωμερικό φαινόμενο, κατά το οποίο στους πυρανοζίτες (αλλά και σε άλλες παρεμφερείς ουσίες) παρατηρείται μια γενική προτίμηση του ανωμερικού υποκαταστάτη για αξονική τοποθέτηση του στο ανάκλιτρο του εξαμελούς δακτυλίου κατά προτίμηση έναντι της ισημερινής. Όπως θα εξηγηθεί αναλυτικά πιο κάτω, η αξονική τοποθέτηση της ανωμερικής ομάδας OR μεγιστοποιεί την αλληλεπίδραση της ομάδας αυτής με τα μονήρη ηλεκτρόνια του οξυγόνου του δακτυλίου, επειδή τότε τα τροχιακά των οξυγόνων έχουν την ευνοϊκότερη σχετική θέση για μέγιστη επικάλυψη και αποτελεσματική μετακίνηση ηλεκτρονικής πυκνότητας, το οποίο οδηγεί σε σταθεροποίηση της δομής.

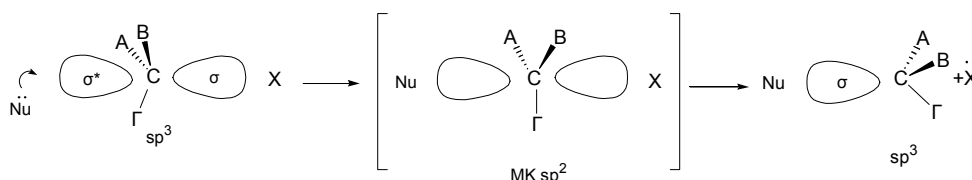
Τέτοιου είδους αλληλεπιδράσεις εντός ενός μορίου και τα αποτελέσματά τους στη δομή και τη δραστηριότητα του μορίου συνιστούν το στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο. Ο όρος “φαινόμενο” υπονοεί ότι πρόκειται για κάτι ασύνηθες ή μη αναμενόμενο εκ πρώτης όψεως. Πράγματι, βασιζόμενοι στη συνηθισμένη διαπίστωση, ότι ένας υποκαταστάτης κυκλοεξανικού δακτυλίου σταθεροποιείται καλύτερα σε ισημερινή θέση, θα δυσκολευτούμε να αιτιολογήσουμε το γεγονός ότι οι γλυκοζιτικές αλκοξυομάδες σταθεροποιούνται καλύτερα σε αξονική θέση του δακτυλίου της πυρανόζης. Οι πρόσθετες σταθεροποιητικές αλληλεπιδράσεις που πρέπει να συνυπολογισθούν για να δικαιολογηθεί η αξονική σταθεροποίηση που προαναφέρθηκε είναι ακριβώς το ανωμερικό φαινόμενο των σακχάρων, μια ειδική περίπτωση στερεοηλεκτρονικής αλληλεπίδρασης.



Αξονική σταθεροποίηση των 2-αλκοξυπυρανίων.

Επί πλέον για την εξήγηση χρησιμοποιούνται εξ ίσου ασυνήθεις υβριδικές δομές, όπως φαίνεται πιο πάνω όπου έχουμε διαχωρισμό φορτίων με θραύση δεσμών. Παρόμοιες ασυνήθιστες απεικονίσεις χρησιμοποιούμε και στην εξήγηση του υπερσυζυγιακού φαινομένου!

Αλλά ως στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο μπορεί επίσης να θεωρηθεί και η προτίμηση μιας συγκεκριμένης δομής (γεωμετρικής διάταξης) για τη μεταβατική κατάσταση (MK) μιας αντίδρασης όπου και πάλι μια συγκεκριμένη δομή της MK σταθεροποιείται έναντι άλλων δομών με πιο αποτελεσματική επικάλυψη των τροχιακών που συμμετέχουν στη μετατροπή. Ως απλό παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η τριγωνική διπυραμιδική διάταξη της MK μιας τυπικής αντίδρασης S_N2 . Με αυτή τη γεωμετρία, όπου η εισερχόμενη και η αποχωρούσα ομάδα κατέχουν τις πολικές θέσεις της διπυραμίδας, θεωρείται ότι επιτυγχάνεται η βέλτιστη επικάλυψη του μονήρους ζεύγους ηλεκτρονίων του δότη (πυρηνόφιλο) με το κενό αντιδεσμικό σ^* τροχιακό του δέκτη (ηλεκτρονιόφιλο).



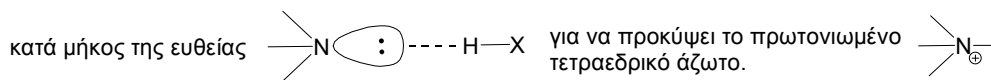
Τροχιακή εικόνα μιας S_N2 υποκατάστασης

Αυτή η γεωμετρική διάταξη της MK έχει ως τελικό (παρατηρήσιμο) επακόλουθο την αναστροφή της στερεοχημείας στο προϊόν σε σχέση με το αρχικό υπόστρωμα και καθιστά τον τυπικό S_N2 μηχανισμό μια στερεοειδική μετατροπή: η στερεοχημική σχέση μεταξύ αρχικής και τελικής δομής είναι ετερόπλευρη (ανεστραμμένη δομή) ως προς τους τρεις κοινούς υποκαταστάτες.

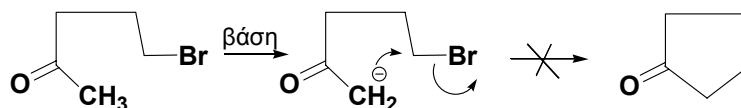
Οι παράγοντες που επηρεάζουν γενικά το βαθμό των ηλεκτρονιακών αλληλεπιδράσεων (συμπεριλαμβανόμενων και των στερεοηλεκτρονικών) είναι:

1. **Η ενεργειακή διαφορά** στις στάθμες των ηλεκτρονίων του δότη και του δέκτη. Ο δότης είναι συνήθως ένα μη δεσμικό ζεύγος ηλεκτρονίων (HOMO) που εκχωρείται σε ένα κενό αντιδεσμικό τροχιακό (LUMO) του δέκτη. Όσο υψηλότερη είναι η ενεργειακή στάθμη του HOMO (λιγότερο ηλεκτραρνητικό άτομο, περισσότερο απομακρυσμένη εξωτερική στοιβάδα, μικρότερος χαρακτήρας s) τόσο μεγαλύτερη σταθεροποίηση επιτυγχάνεται κατά την ανάμειξη με το LUMO του δέκτη, και τόσο χαμηλότερη είναι η στάθμη του νέου δεσμικού τροχιακού που προκύπτει δηλαδή τόσο ευνοϊκότερη είναι η αλληλεπίδραση π.χ. το J^- έχει λιγότερο σταθεροποιημένα μονήρη ζεύγη από το ηλεκτραρνητικότερο και μικρότερο OH^- και άρα είναι καλύτερο πυρηνόφιλο στις συνήθεις S_N2 αντιδράσεις.

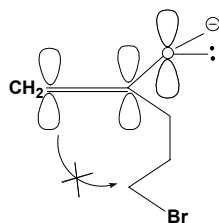
2. **Η συμμετρία των τροχιακών** που συμμετέχουν π.χ. ένα σ^* αντιδεσμικό τροχιακό έχει αξονική συμμετρία όπως και ένα sp^3 μη δεσμικό τροχιακό, και άρα η μέγιστη επικάλυψη επιτυγχάνεται κατά μήκος του κοινού άξονα : π.χ. στην αντίδραση εξουδετέρωσης μεταξύ αμίνης και οξέος $H-X$ η μεταφορά του πρωτονίου γίνεται



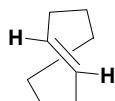
3. **Η αποτελεσματική επικάλυψη** των αλληλεπιδρώντων τροχιακών. Για να επιτευχθεί η επικάλυψη πρέπει τα τροχιακά να είναι παραπλήσιου μεγέθους και να προσεγγίσουν αρκετά. Η προσέγγιση όμως των τροχιακών συνεπάγεται την προσέγγιση και γειτονικών τμημάτων – ομάδων των αντιδρώντων μορίων η οποία μπορεί να δημιουργεί στερεοχημικό συνωστισμό και άπωση Van der Waals, εμποδίζοντας τη βέλτιστη επικάλυψη. Επειδή επί πλέον η προσέγγιση των τροχιακών πρέπει συχνά να γίνει και με τον απαιτούμενο προσανατολισμό είναι δυνατόν να απαιτείται κάμψη δεσμών (εισαγωγή γωνιακής τάσης) που προφανώς εμποδίζει τη βέλτιστη επικάλυψη ή και την απαγορεύει εντελώς. Τέτοια αδυναμία επίτευξης της απαιτούμενης γεωμετρίας για αντίδραση έχει παρατηρηθεί συχνά σε ενδομοριακές αντιδράσεις κυκλοποίησης π.χ. Η προσπάθεια ενδομοριακής α -αλκυλίωσης της ακόλουθης γ -βρωμοκετόνης αποδείχθηκε ανεπιτυχής:



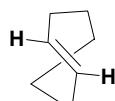
Ο σχηματισμός πενταμελούς δακτυλίου είναι γενικά εύκολος όπως επίσης εύκολα γίνονται και α -αλκυλίωσεις κετονών με αλκυλοβρωμίδια σε αλκαλικό περιβάλλον. Στην προκειμένη περίπτωση όμως επειδή το αρνητικό φορτίο στον άνθρακα δε βρίσκεται σε sp^3 αλλά σε sp^2 τροχιακό του ενολικού ανιόντος η προσέγγιση του ενολικού προς τη βρωμομεθυλομάδα πρέπει να γίνει με το πλευρό του επίπεδου ενολικού συστήματος. Τέτοια γεωμετρία είναι ανέφικτη λόγω του μικρού μήκους της αλυσίδας που συνδέει τις δυο λειτουργικές ομάδες και η αντίδραση οδηγείται προς σχηματισμό φουρανικού δακτυλίου με προσβολή από το άτομο οξυγόνου. Το γιατί αυτή η δεύτερη προσβολή είναι εφικτή σε αντίθεση με την πρώτη, έχει να κάνει με τον υβριδισμό του οξυγόνου το οποίο διαθέτει η ζεύγος που μπορεί να ευθυγραμμιστεί όπισθεν του δεσμού $C-Br$ και να λειτουργήσει ως πυρηνόφιλο S_N2 .



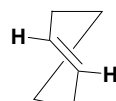
Τέλος, πρέπει να τονισθεί ιδιαίτερα ότι οι αλληλεπιδράσεις για τις οποίες έγινε συζήτηση στις προηγούμενες παραγράφους εκδηλώνονται σε διαφορετικό βαθμό κατά περίπτωση, ανάλογα π.χ. με το βαθμό στον οποίο ο μοριακός σκελετός του συγκεκριμένου μορίου μπορεί να προσαρμοσθεί στις γεωμετρικές απαιτήσεις της αλληλεπίδρασης. Η διαφοροποίηση είναι σταδιακή, και ομοίως σταδιακή είναι και η συνακόλουθη διαφοροποίηση στις ιδιότητες του μορίου π.χ στη δραστηρότητά του. Ως χαρακτηριστικό παράδειγμα μπορεί να παρουσιασθεί η περίπτωση των κυκλοαλκενίων: Η βέλτιστη πλευρική επικάλυψη των p τροχιακών των δυο ανθράκων του διπλού δεσμού προφανώς επιτυγχάνεται όταν αυτά είναι συμπαράλληλα (οπότε και οι δυο άνθρακες είναι συνεπίπεδοι με τους τέσσερις υποκαταστάτες του δ.δ). Στα *trans*-κυκλοαλκένια παρατηρείται σταδιακή αύξηση της δραστηρότητας με τη σμίκρυνση του δακτυλίου. Αυτό είναι συνέπεια της διαρκώς μικρότερης επικάλυψης p - p (ασθενέστερος π -δεσμός) επειδή η αλυσίδα που κλείνει δακτύλιο από *trans*-θέσεις διπλού δεσμού υφίσταται παραμόρφωση και η τάση που αναπτύσσεται εμποδίζει την συμπαράλληλη διάτι εξωθεί τους δυο sp^2 (επίπεδους) άνθρακες εκτός του κοινού τους επιπέδου. Το *trans*-κυκλοοκτένιο είναι μερικές τάξεις μεγέθους δραστηρότερο από το σταθερό *cis*-ισομερές του, το *trans*-κυκλοεπτένιο είναι θερμικά ασταθές ενώ το *trans*-κυκλοεξένιο δεν έχει ακόμα απομονωθεί.



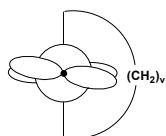
σταθερό, δραστικό
trans-κυκλοοκτένιο



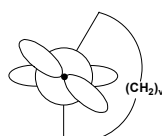
ασταθές,
trans-κυκλοεπτένιο



μη απομονώσιμο
trans-κυκλοεξένιο



βέλτιστη επικάλυψη
 n =μεγάλο

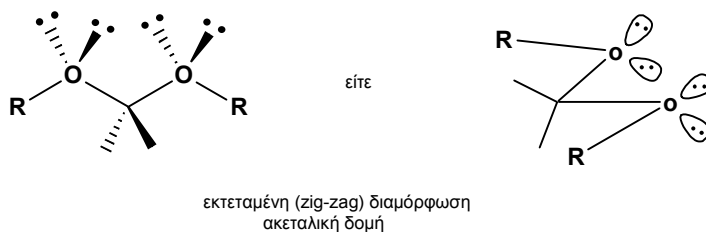


ελλειπής επικάλυψη
 n =3,4,5

Μείωση της σταθερότητας του δ.δ με την αύξηση της γεωμετρικής παραμόρφωσης

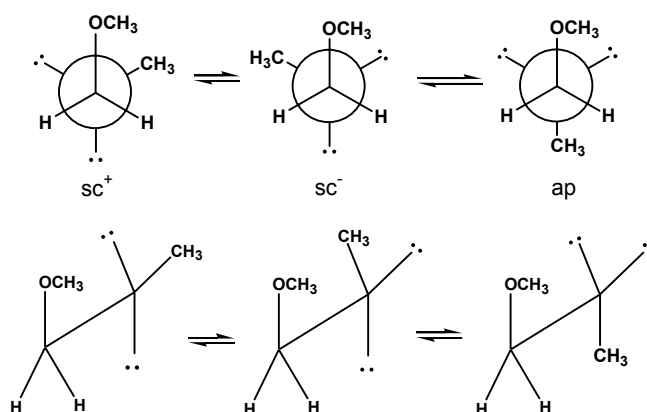
Στεροηλεκτρονικά ευνοούμενες διαμορφώσεις σε ακετάλες. Ανωμερικό φαινόμενο.

Σύμφωνα με την επικρατέστερη αντίληψη το άτομο οξυγόνου θεωρείται ότι υιοθετεί τον υβριδισμό των ατόμων με τα οποία έχει σχηματίσει σ δεσμούς. Έτσι ένα αιθερικού τύπου οξυγόνο θεωρείται ότι έχει sp^3 υβριδισμό όπως και οι γειτονικοί του άνθρακες και συνεπώς τα μη δεσμικά τροχιακά προσανατολίζονται προς τις κορυφές τετραέδρου. Για τις ακετάλες δεχόμαστε κατ' αρχήν μια ανάλογη δομή για τα δυο οξυγόνα του ακεταλικού συστήματος.



Βασιζόμενοι στα ήδη γνωστά περί διαμορφώσεων της ανθρακικής αλυσίδας των αλκανίων και με την παραδοχή ότι η ανταλλαγή μεθυλενομάδας με οξυγόνο δε διαφοροποιεί ριζικά την κατάσταση, θα αναμέναμε ότι η σταθερότερη και προτιμητέα διαμόρφωση γύρω από τα δυο τετραεδρικά οξυγόνα θα είναι η εικονιζόμενη zig-zag, η anti-διαμόρφωση, όπου ο ογκωδέστερες ομάδες υιοθετούν αντιπαράλληλες θέσεις γύρω από τους δυο δεσμούς C—O. Υπενθυμίζεται εδώ ότι τα μονήρη ζεύγη του οξυγόνου έχουν διαστάσεις VdW παραπλήσιες με αυτές ενός δεσμού C—H.

Η προαναφερθείσα πρόβλεψη σταθερότερης διαμόρφωσης δεν επαληθεύεται όμως πειραματικά. Έχει βρεθεί ότι για τη μεθυλάλη ($\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$) το επικρατέστερο διαμορφομερές είναι αυτό το οποίο έχει τις περί το δεσμό C—O ογκωδέστερες ομάδες (CH_3 και OCH_3) σε *sc* συγκλινή (ή *gauche*) διαμόρφωση και όχι αντιπαράλληλες (*ap*).

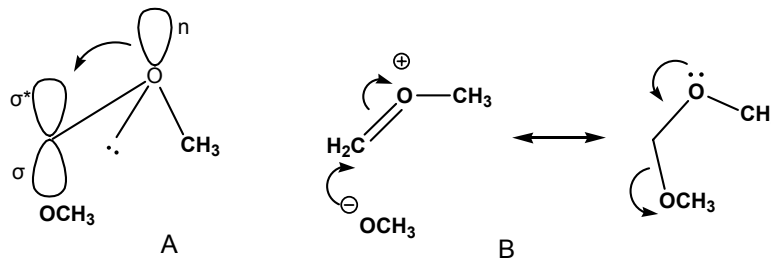


Οι τρεις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις της μεθυλάλης

Η εξήγηση για την προτίμηση των συγκλινών διαμορφώσεων είναι ότι στις δομές ακετάλης λειτουργεί και μάλιστα καθοριστικά ένα στεροηλεκτρονικό φαινόμενο που συνίσταται στην

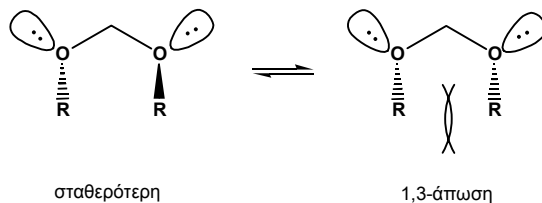
απόδοση ηλεκτρονικής πυκνότητας από το μη δεσμικό ζεύγος του ενός οξυγόνου προς το δεύτερο οξυγόνο. Η μεταφορά αυτή ηλεκτρονικής πυκνότητας γίνεται μέσω του αντιδεσμικού σ^* τροχιακού του οξυγόνου- δέκτη το οποίο εκτείνεται στην προέκταση του δεσμού C—O, προς την αντίθετη πλευρά από αυτή του σ δεσμικού τροχιακού.

Η επικάλυψη των δυο αυτών τροχιακών $n-\sigma^*$ μεγιστοποιείται όταν το n τροχιακό είναι αντιπαράλληλο προς το δεσμό C—O (σ τροχιακό).



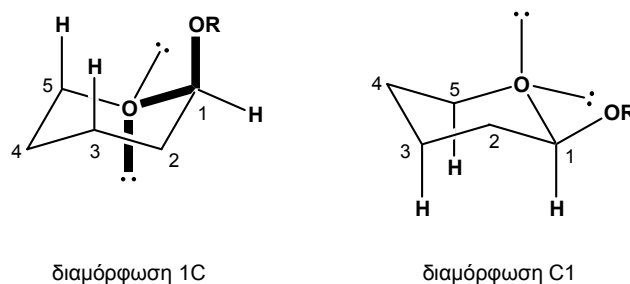
Το ανωμερικό φαινόμενο στη μεθυλάλη
 A: τροχιακή απεικόνιση
 B: απεικόνιση με συντονισμό δομών Lewis

Ωστε η επικρατέστερη διαμόρφωση μιας ακετάλης γενικά είναι αυτή στην οποία λειτουργεί το στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο και ταυτόχρονα ελαχιστοποιείται η στερεοχημική παρεμπόδιση μεταξύ των ομάδων R, όπως φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα.



Το ίδιο φαινόμενο λειτουργεί και στην ειδική αλλά πολύ ενδιαφέρουσα περίπτωση των κυκλικών ακεταλών όπως είναι οι ημιακετάλες των πυρανοζονών, οι πυρανοζίτες και άλλα συναφή παράγωγα. Στην περίπτωση αυτή έχουμε το κλασσικό ανωμερικό φαινόμενο των σακχάρων και το όνομα χρησιμοποιείται συχνά κατ' επέκταση για να χαρακτηρίσει όλα τα στερεοηλεκτρονικά φαινόμενα αυτού του είδους.

Στους πυρανοζίτες, η βασική επί μέρους δομή που είναι και ο φορέας του φαινομένου είναι η ακετάλη της θέσης 1 (ανωμερική θέση) .



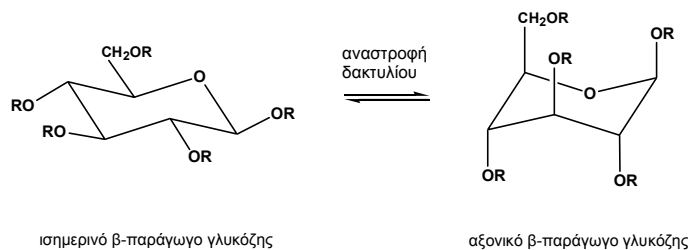
Τα δυο ανάκλιτρα ενός τετραϋδροπυρανυλαιθέρα

Από τη δομή του ανακλίντρου είναι φανερό ότι αξονική τοποθέτηση της OR ομάδας εξασφαλίζει αντιπαράλληλη θέση του εξωκυκλικού δεσμού C—O με το αξονικό μονήρες ζεύγος του ενδοκυκλικού οξυγόνου, όπως ακριβώς απαιτείται για τη βέλτιστη αλληλεπίδρασή τους. Η αναστροφή του δακτυλίου τοποθετεί την OR σε ισημερινή θέση που είναι μεν στερεοχημικά ευνοϊκότερη γιατί αναιρούνται οι 1,3 και 1,5 αξονικές παρεμποδίσεις αλλά από τη θέση αυτή ο δεσμός C—OR δεν έχει αντιπαράλληλο κανένα από τα δυο ζεύγη του οξυγόνου του δακτυλίου, ώστε δεν επωφελείται από ανωμερική σταθεροποίηση. Στην αντιπαράθεση: ανωμερική σταθεροποίηση και στερεοχημική αποσταθεροποίηση της αξονικής θέσης, συνήθως υπερισχύει το στερεοηλεκτρονικό φαινόμενο, δηλαδή ανωμερική σταθεροποίηση.

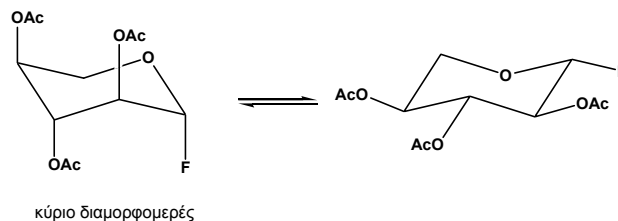
Για τους γλυκοζίτες και συναφή παράγωγα των πυρανοζών (αλογονόζες, εστέρες κλπ) ισχύουν όσα βασικά αναφέρθηκαν για τα παράγωγα του πυρανίου με τις ακόλουθες χρήσιμες προσθήκες.

Η διαμορφωτική ανάλυση του δακτυλίου πυρανόζης ενός σακχάρου περιπλέκεται κάπως λόγω της ύπαρξης υποκαταστατών στις περισσότερες θέσεις του δακτυλίου και της εναλλαγής μεταξύ αξονικών και ισημερινών θέσεων κατά τις αναστροφές του δακτυλίου, οι οποίες μεγιστοποιούν και ελαχιστοποιούν το ανωμερικό φαινόμενο π.χ

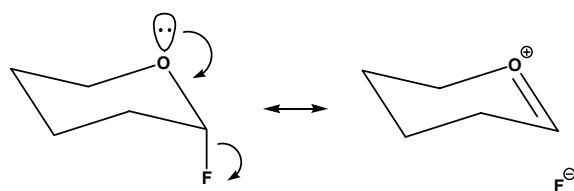
Ένας β-γλυκοπυρανοζίτης, με ισημερινή γεωμετρία στην ανωμερική θέση ίσως να μην είναι εφικτό να αποκτήσει την αξονική θέση της γλυκοζιτικής ομάδας OR με αναστροφή δακτυλίου, επειδή (ειδικά για τη δομή γλυκόζης) αυτό θα έφερνε σε αξονική θέση ταυτόχρονα όλους τους υποκαταστάτες:



Σε ειδικές περιπτώσεις όμως το ενεργειακό όφελος από τη λειτουργία του ανωμερικού φαινομένου είναι τέτοιο που να μπορεί να αντισταθμίσει την απώλεια από την αξονική τοποθέτηση υποκαταστατών π.χ Το τριακετυλο-ξυλοπυρανοζυλο φθορίδιο ευρίσκεται κυρίως στη διαμόρφωση που τοποθετεί όλες τις ομάδες αξονικές :

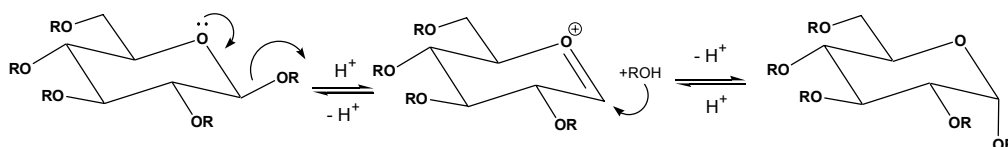


Το πολύ ηλεκτραρνητικό άτομο φθορίου δημιουργεί ένα ισχυρό ανωμερικό φαινόμενο σταθεροποιώντας το αντιπαράλληλο ζεύγος του οξυγόνου και προσδίδοντας χαρακτήρα δ.δ στον εσωκυκλικό δεσμό C—O



Στους πυρανοζίτες η επιθυμητή αξονική τοποθέτηση (του ανωμερικού υποκαταστάτη) είναι δυνατόν να επιτευχθεί και με άλλο τρόπο (εκτός από την αναστροφή του δακτυλίου).

Είναι δυνατόν δηλαδή σε όξινο περιβάλλον να γίνει διάσπαση της ακετάλης (λύση δεσμών) και ανασχηματισμός της με την επιθυμητή γεωμετρία, π.χ:



Σε αυτές τις περιπτώσεις πρόκειται για χημική μετατροπή (ισομερίωση, ανωμερίωση) και όχι για αλλαγή διαμόρφωσης του ίδιου μορίου. Σχεδόν πάντα παρατηρείται ότι το μόριο ανωμεριώνεται επειδή κερδίζει την ανωμερική σταθεροποίηση χωρίς να συμπαρασύρονται σε αξονικές θέσεις άλλοι ισημερινοί υποκαταστάτες.

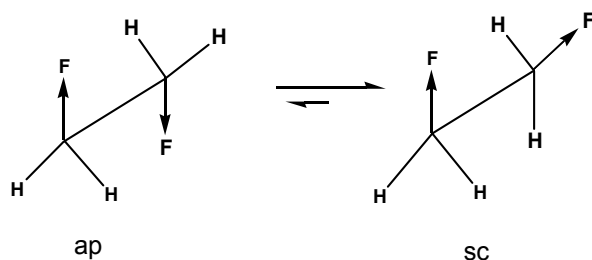
Συνοπτικά λοιπόν είναι δυνατόν να διατυπωθεί μιας γενικότερης ισχύος διαπίστωση, ότι:

“Οι διαμορφώσεις που διαθέτουν έναν καλό δότη ηλεκτρονίων σε αντιπαράλληλη θέση με έναν καλό δέκτη πλεονεκτούν στερεοηλεκτρονικά έναντι των άλλων διαμορφώσεων”.

Το φαινόμενο gauche

Η προηγούμενη γενίκευση του ανωμερικού φαινομένου μπορεί να χρησιμεύσει για να εξηγηθεί μια άλλη κατηγορία διαμορφωτικών προτιμήσεων, το φαινόμενο σύγκλισης (φαινόμενο gauche).

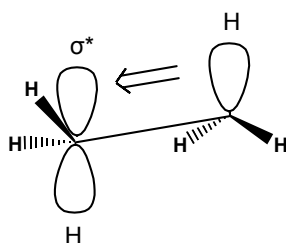
Έχει διαπιστωθεί ότι μόρια με το σύστημα δεσμών X—C—C—Z (X,Z ηλεκτραρνητικά άτομα ή ομάδες) δείχνουν να ευρίσκονται κατά προτίμηση σε *sc* (συγκλινείς ή gauche) διαμορφώσεις π.χ το 1,2-διφθοροαιθάνιο υιοθετεί τη συγκλινή διαμόρφωση κατά προτίμηση έναντι της *ap* (με αντιπαράλληλα φθόρια).



φαινόμενο σύγκλισης (φαινόμενο gauche) στο 1,2-διφθοροαιθάνιο

Ανάλυση του φαινομένου με βάση την αλληλεπίδραση των διπόλων των δεσμών C—F, και τη στερεοχημική προτίμηση των ατόμων φθορίου προφανώς οδηγείται σε αδιέξοδο αφού η sc διαμόρφωση μεγιστοποιεί και τις δυο αυτές ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις. Η ανάλυση με βάση τη λειτουργία ενός στερεοηλεκτρονικού φαινομένου με δέκτη το ισχυρά ηλεκτραρνητικό φθόριο προβλέπει ότι η μετακίνηση ηλεκτρονικής πυκνότητας θα είναι εντονότερη όταν σε αντιπαράλληλη θέση ευρίσκεται ο καλύτερος δότης, και αυτός προφανώς είναι σ-δεσμός C—H (καλύτερος δότης από το σ-δεσμό C—F).

Αξίζει να σημειωθεί ότι με την ίδια βασικά επιχειρηματολογία ερμηνεύεται η ύπαρξη των διαβαθμισμένων διαμορφώσεων στο αιθάνιο ως σταθερότερων από τις καλυπτικές. Κατά κανόνα οι καλυπτικές διαμορφώσεις θεωρούνται ασταθέστερες γιατί δημιουργούν τη μέγιστη δυνατή άπωση Van der Waals. Όμως μετρήσεις έχουν δείξει ότι τα άτομα H στις καλυπτικές διαμορφώσεις δεν έρχονται καν σε επαφή, και έτσι ο κύριος λόγος που σταθεροποιούνται ο διαβαθμισμένες διαμορφώσεις πρέπει να είναι ότι σ' αυτές υπάρχει ένα τριπλό σύστημα αντιπαράλληλων σ-δεσμών που σταθεροποιείται με τη συμπαράλληλη επικάλυψη $\sigma \rightarrow \sigma^*$.



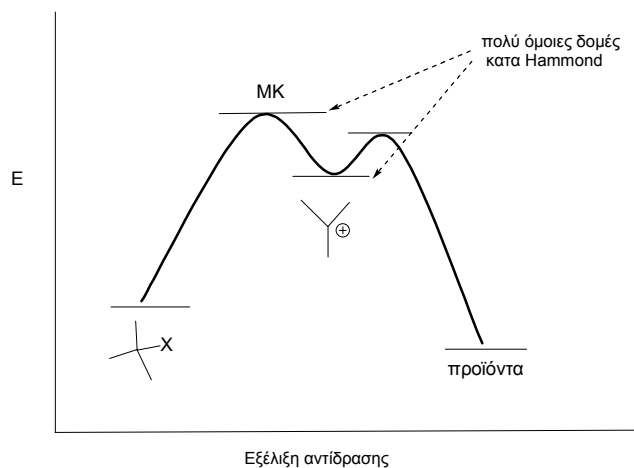
$\sigma \rightarrow \sigma^*$ αλληλεπίδραση (σταθεροποιητική) στις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις του αιθανίου.

Στερεοηλεκτρονικά φαινόμενα σε μεταβατικές καταστάσεις και ενεργά ενδιάμεσα.

Η σταθεροποίηση δομών με απεντοπισμό φορτίου (υπό στερεοχημικό έλεγχο) δε συμβαίνει μόνο στις θεμελιώδεις καταστάσεις αλλά και στις ενεργειακά εμπλουτισμένες όπως είναι οι μεταβατικές καταστάσεις από τις οποίες περνούν τα αντιδρώντα για να δημιουργήσουν προϊόντα κατά τη διάρκεια μιας αντίδρασης. Επειδή η ταχύτητα μιας αντίδρασης εξαρτάται από την ενεργειακή στάθμη της ΜΚ σε σχέση με τη στάθμη των αντιδρώντων, σταθεροποίηση της ΜΚ σημαίνει αύξηση της ταχύτητας δηλαδή αύξηση της δραστηριότητας του αντιδρώντος. Επειδή η ΜΚ είναι ένα συγκρότημα ατόμων (δεν είναι μόριο με τη συνήθη έννοια) με παροδική μόνο ύπαρξη δεν είναι άμεσα παρατηρήσιμο και συνεπώς ότι είναι γνωστό για μια ΜΚ έχει προκύψει επαγωγικά, από επέκταση συμπερασμάτων που αφορούν

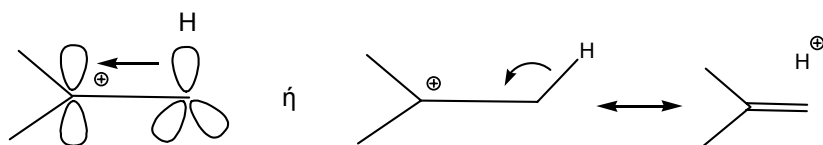
δομές παρατηρήσιμες (σχετικά σταθερότερες και με μεγαλύτερο χρόνο ζωής). Ως τέτοιες δομές χρησιμεύουν προφανώς τα αντιδρώντα και τα προϊόντα. Σύμφωνα με την παραδοχή Hammond “μια μεταβατική κατάσταση μοιάζει περισσότερο προς τη δομή (αντιδρών ή προϊόν) με την οποία διαφέρει λιγότερο από άποψη ενεργειακής στάθμης”. Η διατύπωση αυτή αποκτά ιδιαίτερη αξία όταν η αντίδραση έχει ως “πρώτο” προϊόν ένα ενεργό ενδιάμεσο το οποίο εξ ορισμού είναι και αυτό πλούσιο σε ενέργεια, όπως και η MK, αλλά έχει πολύ μεγαλύτερο χρόνο ζωής και μπορεί να είναι άμεσα παρατηρήσιμο, ακόμα και απομονώσιμο υπό ορισμένες προϋποθέσεις. Γενικά λοιπόν τα ενεργά ενδιάμεσα είναι η καλύτερη δυνατή προσέγγιση για τη δομή μιας MK, και η ερμηνεία (ή πρόβλεψη) της σχετικής σταθερότητας τους συνδέεται (μέσω της αντίστοιχης MK) με την δραστηριότητα του αρχικού μορίου.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα του τελευταίου είναι η δραστηριότητα κατά τη διαλυτόλυση τριτοταγών αλογονιδίων, μια τυπική αντίδραση S_N1 μέσω ενεργού ενδιαμέσου καρβοκατιόντος.



Παράγοντες που σταθεροποιούν το ενδιάμεσο καρβοκατιόν, σταθεροποιούν και τη MK που το δημιουργεί και άρα αυξάνουν την ταχύτητα (υπό την προϋπόθεση βεβαίως ότι δεν επηρεάζουν τη στάθμη του αντιδρώντος). Έχει βρεθεί ότι αύξηση του βαθμού υποκατάστασης στον άνθρακα που φέρει το θετικό φορτίο αυξάνει τη σταθερότητα του καρβοκατιόντος μέσω της διασποράς του θετικού φορτίου στους γειτονικούς δεσμούς.

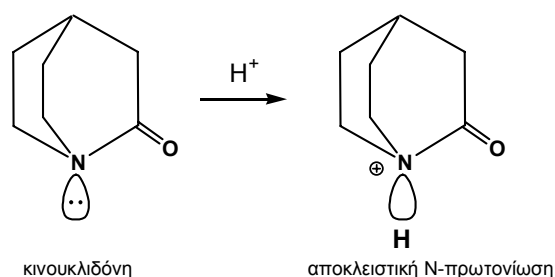
Αυτή η διάχυση του φορτίου επιτυγχάνεται με μετακίνηση ηλεκτρονικής πυκνότητας από σ δεσμούς της α -θέσης προς το (σχεδόν) συμπαράλληλο, κενό p τροχιακό του κατιονικού άνθρακα. Η επικάλυψη σ p και απόδοση ηλεκτρονιακής πυκνότητας είναι της ίδιας φύσεως με αυτές που αναφέρθηκαν προηγουμένως και συνιστά το υπερσυζυγιακό φαινόμενο.



Υπερσυζυγιακό φαινόμενο

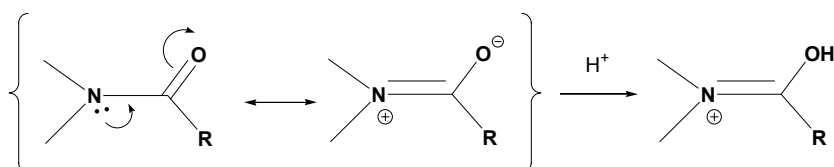
Η ύπαρξη 9 σ δεσμών σε α - θέση στο tBu κατιόν, του προσφέρει σταθεροποίηση την οποία δεν έχει το υποθετικό μεθυλοκατιόν, το οποίο και δεν έχει παρατηρηθεί ποτέ.

Σε μερικές ειδικές περιπτώσεις δεν είναι δυνατόν να λειτουργήσει ένα συγκεκριμένο φαινόμενο συντονισμού ενώ έχουμε συνηθίσει να το παρατηρούμε σχεδόν πάντα σε ανάλογα συστήματα και να το θεωρούμε δεδομένο. Σ' αυτή την περίπτωση ως "φαινόμενο" χαρακτηρίζεται αντίστροφα η ασυνήθιστη συμπεριφορά που προκαλείται ακριβώς από τη μη λειτουργία του συντονισμού. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι τα α -καρβονυλο παράγωγα της κινουκλιδίνης όπως το ακόλουθο :



Στερεοηλεκτρονική τάση στην κινουκλιδόνη, έλλειψη αμιδικού χαρακτήρα

τα οποία μολονότι περιέχουν τη λειτουργική ομάδα $N-C=O$ δεν είναι (κυκλικά) αμίδια αλλά συμπεριφέρονται μάλλον ως αμίνες : π.χ πρωτονιώνονται με οξέα στο μονήρες ζεύγος του αζώτου όπως οι αμίνες και όχι στο οξυγόνο όπως στα αμίδια. Αυτό συμβαίνει διότι ο τρικυκλικός σκελετός του μορίου δεν επιτρέπει τη συμπαραλληλία του μονήρους ζεύγους του N με τα p τροχιακά του καρβονυλίου και άρα τη μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας στο οξυγόνο, που δημιουργεί ακριβώς αυτό που ονομάζεται αμίδιο ή αμιδικό σύστημα.



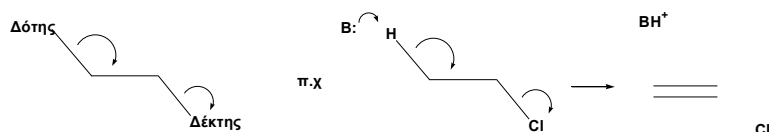
Συντονισμός αμιδίου και πρωτονίωση στο οξυγόνο

Συμπερασματικά λοιπόν η μετακίνηση ηλεκτρονίων από θέσεις υψηλής πυκνότητας προς θέσεις χαμηλότερης πυκνότητας προσφέρει σταθεροποίηση (διασπορά φορτίου, μεσομέρεια) αλλά πολύ συχνά πρέπει να γίνει και με την κατάλληλη γεωμετρική τοποθέτηση των

τροχιακών που περιέχουν την ηλεκτρονική πυκνότητα (στερεοηλεκτρονική προτίμηση). Εάν αυτό δεν είναι εφικτό για άλλους λόγους (π.χ δομής) το σύστημα δεν μπορεί να επωφεληθεί από τη σχετική σταθεροποίηση, με συνέπεια τη μεταβολή της δραστηρότητας του και/ ή την αλλαγή στο είδος ή τις αναλογίες των προϊόντων που δίνει σε διάφορες αντιδράσεις.

Στερεοηλεκτρονικά ελεγχόμενες αντιδράσεις διάσπασης και αντιδράσεις μετάθεσης.

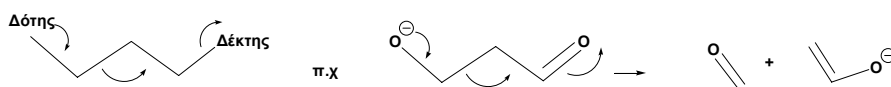
Οι αντιδράσεις απόσπασης E αφορούν τη δημιουργία διπλού δεσμού με απόσπαση δυο ομάδων από γειτονικούς άνθρακες. Η μια ομάδα χαρακτηρίζεται ως αποχωρούσα ομάδα και είναι ο τελικός αποδέκτης των ηλεκτρονίων που προσφέρονται από την άλλη ομάδα που χαρακτηρίζεται ως δότης και μπορεί να είναι ένα ζεύγος ηλεκτρονίων (η τροχιακό) είτε ένας δεσμός (σ τροχιακό).



Αντίδραση απόσπασης E

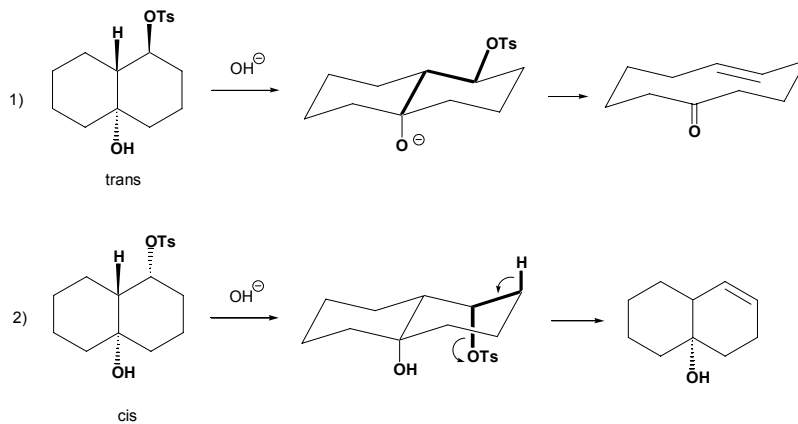
Τέτοιες αντιδράσεις έχουν γεωμετρικές απαιτήσεις συγκεκριμένες και είναι γνωστή η προτίμηση για αντιπαράλληλη τοποθέτηση δότη – δέκτη για τις σύγχρονες διμοριακές αποσπάσεις τύπου E₂. (δες σχετικό κεφάλαιο)

Στις αντιδράσεις αυτές εμπλέκονται τρεις δεσμοί, δηλαδή παρεμβάλλονται δυο άτομα μεταξύ δότη – δέκτη. Υπάρχουν όμως καταστάσεις όπου η μεταφορά ηλεκτρονίων μπορεί να λειτουργήσει και μεταξύ τεσσάρων δεσμών, δηλαδή όταν παρεμβάλλονται τρία άτομα μεταξύ δότη και δέκτη. Αυτού του είδους οι αντιδράσεις λέγονται αντιδράσεις διάσπασης (ή και θραυσμάτωσης) και παρατηρούνται εν γένει όταν παρεμποδίζεται η απ' ευθείας (μέσω του χώρου) αλληλεπίδραση δότη – δέκτη:



Διάσπαση υπεράνω τεσσάρων δεσμών

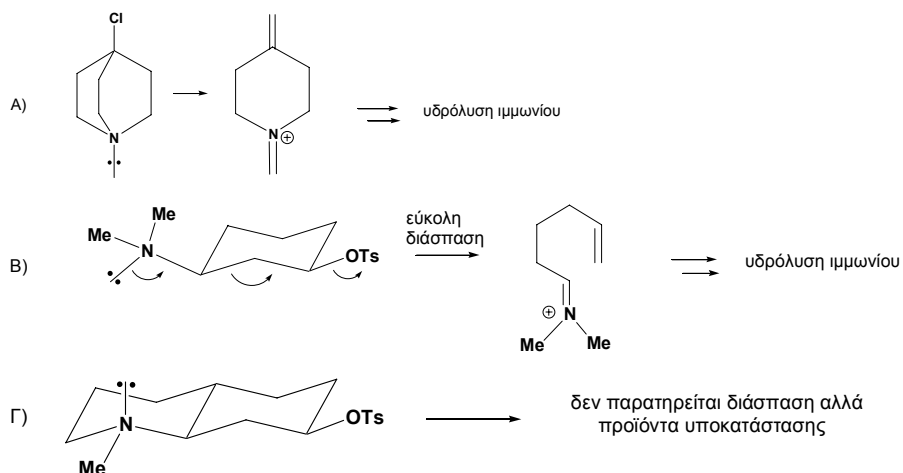
Σε απόλυτη αναλογία με τα προαναφερθέντα για τις E₂ αντιδράσεις και οι διασπάσεις έχουν συγκεκριμένες γεωμετρικές προϋποθέσεις και όταν αυτές δεν πληρούνται δεν παρατηρείται η αναμενόμενη διάσπαση αλλά άλλου είδους αντίδραση είτε και καθόλου αντίδραση. Τα παραδείγματα που μπορούν να αναφερθούν είναι ιδιαίτερα σαφή και χαρακτηριστικά για ενώσεις που έχουν μικρό βαθμό διαμορφωτικής ελευθερίας όπως κυκλικές και δικυκλικές ενώσεις με σχετικά άκαμπτο σκελετό



Στερεοηλεκτρονικά φαινόμενα σε σκελετό trans δεκαλίνης

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η διαφορετική συμπεριφορά δυο διαστερομερών παραγώγων της trans δεκαλόλης. Στην πρώτη αντίδραση η άκαμπτη δομή της trans δεκαλίνης υποχρεώνει την TsO ομάδα (αποχωρούσα) σε ισημερινή γεωμετρία όπου σε αντιπαράλληλη θέση προς αυτήν ευρίσκεται ο δεσμός α- προς το οξυανιόν (ο δεσμός της γέφυρας) ο οποίος και διασπάται με δημιουργία trans κυκλοαλκενίου. Στη δεύτερη αντίδραση η TsO ομάδα ευρίσκεται (πάλι λόγω του ακινητοποιημένου συστήματος της trans δεκαλίνης) σε μόνιμη αξονική θέση με αντιπαράλληλους δεσμούς αυτούς των γειτονικών αξονικών υδρογόνων. Το οξυανιόν της αλκοόλης αν και σχηματίζεται εξ' ίσου καλά όπως και προηγουμένως, δεν μπορεί να λειτουργήσει ως δότης και το ρόλο αυτό αναλαμβάνει το γειτονικό αξονικό υδρογόνο δίνοντας μια τυπική E₂ αντίδραση με σχηματισμό cis-κυκλοαλκενίου και διατήρηση της δομής της trans δεκαλίνης.

Στο πρώτο από τα παραδείγματα που αναφέρθηκαν το φορτίο του οξυανιόντος δεν έχει αυστηρά καθορισμένη γεωμετρία καθώς ευρίσκεται σε sp³ υβριδισμένο οξυγόνο και συνεπώς μπορεί να τοποθετηθεί αντιπαράλληλα στο δεσμό που θα σπάσει. Εάν η αντιπαράλληλη τοποθέτηση του δότη παρεμποδίζεται τότε η αντίδραση διάσπασης είναι μη ευνοϊκή και προλαμβάνεται από τις ανταγωνιστικές αντιδράσεις E και S_N της αποχωρούσας ομάδας χωρίς συμμετοχή του δότη:



Η στερεοχημεία του αζώτου καθορίζει την αντίδραση διάσπασης

Στο παράδειγμα A πιο πάνω ο άκαμπτος δακτύλιος της κινουκλιδίνης συγκρατεί το μονήρες ζεύγος του αζώτου στη βέλτιστη (αντιπαράλληλη) θέση ως προς το δεσμό που είναι με τη σειρά του αντιπαράλληλος στην καλή αποχωρούσα ομάδα του χλωρίου. Αντιπαράλληλία επιτυγχάνεται επίσης για το ζεύγος ηλεκτρονίων της εξωκυκλικής διμεθυλαμινομάδας του παραδείγματος B και η διάσπαση πραγματοποιείται. Αντιθέτως η ενδοκυκλική αμίνη του παραδείγματος Γ δεν μπορεί να τοποθετήσει το ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου σε θέση αντιπαράλληλη με το δεσμό κοντά στην αποχωρούσα ομάδα, ούτε από την αξονική ούτε από την ισημερινή γεωμετρία (μέσω πυραμιδικής αναστροφής του ατόμου αζώτου). Το αποτέλεσμα είναι ως κύρια αντίδραση να μη παρατηρείται αντίδραση διάσπασης αλλά μόνο προϊόντα υποκατάστασης της τοσυλοξομάδας.