

ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Ἡ ὀνοματολογία τῶν ἑτεροκυκλικῶν ἐνώσεων παρουσιάζει πολλές ἰδιότητες, λόγω τῆς πολυπλοκότητάς τους καί ἀκολουθοῦνται διάφορα συστήματα ὀνομασίας. Πολλά ἐξάλλου ἐμπειρικά ὀνόματα εἶναι καί συστηματικά.

Κατά τὸ πῶς εὐχρηστο σύστημα (Hantsch - Widman), πού ἀκολουθεῖται γιὰ τὰ σχετικὰ ἀπλά συστήματα, τὸ ὄνομα τοῦ δακτυλίου σχηματίζεται: α) ἀπὸ τὰ πρῶτα γράμματα τοῦ ἑτεροατόμου πού καταλήγουν σὸ φῶθεν -α, β) ἀπὸ μιά συλλαβὴ πού δείχνει τὸ μέγεθος τοῦ δακτυλίου καί γ) ἀπὸ μιά κατάληξη πού δείχνει τὸ βαθμὸ ἀκορεστότητας.

Τὰ πῶς κοινὰ ἑτεροάτομα ὀνομάζονται μέ τὰ ἐξῆς προθέματα: Ο ὀξα-, S θεια-, Se σεληνα-, Ν ἄζα-, Ρ φωσφα- ἢ φωσφορ-*, Β βορα-, Si σιλα-, As ἄρσα- ἢ ἄρσεν-* κλπ. Ἡ ἀρίθμηση τοῦ δακτυλίου ἀρχίζει πάντα ἀπὸ τὸ ἑτεροάτομο. Ὅταν ὑπάρχουν διάφορα ἀνόμοια ἑτεροάτομα παίρ-

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑΣ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Εἶδος Δακτυλίου	Ἀζωτοῦχες Ἑνώσεις		Μὴ Ἀζωτοῦχες Ἑνώσεις	
	Ἀκόρεστες ¹ Καταλήξεις	Κορεσμένες Καταλήξεις	Ἀκόρεστες ¹ Καταλήξεις	Κορεσμένες Καταλήξεις
3 -ιρ-	-ίνη	-ιδίνη	-ένιο	-άνιο
4 -ετ-	-η ² ἢ -ιο	-ιδίνη	-ιο ³	-άνιο
5 -ολ-	-η ² ἢ -ιο	-ιδίνη	-ιο ³	-άνιο
6 -ιν-	-η	⁴	-ιο	-άνιο
7 -επ-	-ινη	⁴	-ίνιο	-άνιο
8 -οκ-	-ινη	⁴	-ίνιο	-άνιο
9 -ον-	-ινη	⁴	-ίνιο	-άνιο
10 -εκ-	-ινη	⁴	-ίνιο	-άνιο

Παρατηρήσεις. 1 Ἀκόρεστες θεωροῦνται οἱ ἐνώσεις μέ τὸ μεγαλύτερο δυνατὸ ἀριθμὸ διπλῶν δεσμῶν, ὄχι ὅμως γειτονικῶν. 2 Οἱ δακτύλιοι αὐτοὶ μέ ἓνα διπλὸ δεσμό, ἀντὶ τῶν δύο πού εἶναι τὸ μέγιστο γιὰ νὰ θεωροῦνται ἀκόρεστοι, παίρνουν τὴν κατάληξη -ίνη. 3 Οἱ δακτύλιοι μέ ἓνα διπλὸ δεσμό παίρνουν τὴν κατάληξη -ένιο. 4 Στὴν ὀνομασία τῆς ἀντίστοιχης ἀκόρεστης ἐνώσεως προτάσσεται τὸ πρόθεμα περυδρο-.

* Τὸ δεύτερο πρόθεμα χρησιμοποιεῖται ὅταν ἡ ἐπόμενη συλλαβὴ εἶναι -ιν-.

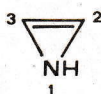
νουν τούς μικρότερους δυνατούς αριθμούς και ή σειρά προτεραιότητας είναι ανάλογη μέ την ομάδα του περιοδικού συστήματος και τόν ατομικό αριθμό (π.χ. $O > S$, $S > N$ κλπ.).

Οι συλλαβές πού δηλώνουν τό μέγεθος του δακτυλίου (αριθμός κρίκων) είναι: 3 —ιρ—, 4 —ετ—, 5 —ολ—, 6 —ιν—, 7 —επ—, 8 —οκ—, 9 —ον— και 10 —εκ—.

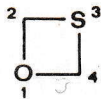
Οι καταλήξεις είναι —η, —ίνη, ή —ιδίνη για τούς άζωτούχους δακτυλίους και —ένιο, —ιο, —ίνιο ή —άνιο για τούς μή άζωτούχους, όπως φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα Ονοματολογίας.

Στά όνόματα πού σχηματίζονται μέ βάση τά παραπάνω, τό φωνήεν —α του έτεροατόμου εκθλίβεται, όταν ακολουθεί ή συλλαβή του μεγέθους του δακτυλίου (π.χ. δξιράνιο και όχι δξαϊράνιο).

Ένώσεις μέ μερικά άκόρεστο χαρακτήρα ονομάζονται προτάσσοντας τό πρόθεμα διυδρο— ή τετραυδρο— κλπ. μέ τούς αριθμούς πού δηλώνουν τίς υδρογονωμένες θέσεις. Σέ χρήση είναι και τό σύμβολο του υδρογόνου, H, μέ αριθμό πού δηλώνει πάλι τίς θέσεις κορεσμού. Οι διπλοί δεσμοί συμβολίζονται και μέ τό γράμμα Δ, ενώ ή θέση τους μέ αριθμητικούς εκθέτες πού δείχνουν ποιά άτομα μετέχουν στό διπλό δεσμό. Ακολουθούν μερικά παραδείγματα όπου εφαρμόζονται τά παραπάνω:



άξιρίνη-2
ή Δ²- άξιρίνη



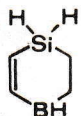
1-δξα-3-
θειετάνιο



3 H - 1,2 -
διαζόλιο



2 H - 1,2 -
θειαζίνη



1H, 2H, 3H, 4H, 1-σιλα-
4-βορίνιο
ή 1, 2, 3, 4-τετραυδρο-1-σιλα-
4-βορίνιο

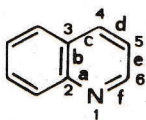


δξολένιο-3 ή
2H, 5H-δξολένιο

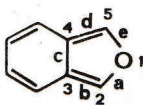
Σέ ένδεκαμελείς και άνώτερους δακτυλίους καθώς και σέ σπειρο— ή πολυκυκλικά συστήματα χρησιμοποιείται ή μέθοδος της αντικαταστάσεως, δηλ. ή ένωση θεωρείται σαν νά ήταν ισοκυκλική και ονομάζεται προτάσσοντας τό όνομα του έτεροατόμου. Σέ σπάνιες περιπτώσεις ή μέθοδος αυτή ακολουθείται και σέ μικρότερους δακτυλίους (π.χ. τό δξολένιο - 3 λέγεται τότε δξακυκλοπεντένιο - 3).

Ένας παλιότερος τρόπος ονομασίας που προσφέρεται σε ειδικές περιπτώσεις αφορά τα κορεσμένα συστήματα, που ονομάζονται σαν πολυμεθυλενοπαράγωγα (π.χ. τετραμεθυλενιμίνη αντί άζολιδίνη).

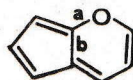
Ακόρεστα συμπυκνωμένα έτεροκυκλικά παράγωγα ονομάζονται προτάσσοντας τό όνομα του ένός δακτυλίου (συγκεκριμένου μέ τή χαρακτηριστική κατάληξη -ο) στό όνομα του δευτέρου δακτυλίου. Στίς περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιούνται έδω οί έμπειρικές ονομασίες που είναι και συστηματικές, π.χ. τό δξόλιο λέγεται και φουράνιο και τό συγκεκριμένο του όνομα είναι φουρο-. Για νά καθοριστεί ή θέση συμπυκνώσεως των δακτυλίων χρησιμοποιείται μία άγκύλη, μέσα στην οποία υπάρχουν δύο αριθμοί που δείχνουν τά άτομα του πρώτου δακτυλίου που συμμετέχουν στό συμπυκνωμένο σύστημα και ένα γράμμα του λατινικού αλφαβήτου που δείχνει την πλευρά του δεύτερου δακτυλίου που επίσης συμμετέχει στό συμπυκνωμένο σύστημα. *Αν ό ένας δακτύλιος είναι θενζολικός προτάσσεται (θενζο-) και στην άγκύλη σημειώνεται μόνο ή πλευρά του έτεροκυκλικού δακτυλίου, μέ γράμμα ή αριθμούς.



βενζο[b] πυριδίνη
ή βενζο[2,3] πυριδίνη



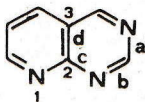
βενζο[c] φουράνιο
ή βενζο[3,4] φουράνιο



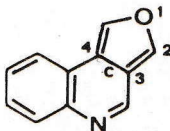
κυκλοπεντα[b] οξίνιο

*Όταν υπάρχει άλλο ισοκυκλικό σύστημα ή κατάληξη δέν είναι -ο, αλλά χρησιμοποιείται ή κανονική ονομασία του κυκλικού υδρογονάνθρακα μέ τό μέγιστο αριθμό διπλών δεσμών, εκτός των γειτονικών.

*Όταν και οί δύο δακτύλιοι είναι έτεροκυκλικοί, σαν βασικός δακτύλιος, που γράφεται μετά την άγκύλη, θεωρείται κατά σειρά: ό άζωτούχος, ό δακτύλιος μέ έτεροάτομα μεγαλύτερης προτεραιότητας, ό μεγαλύτερος κι εκείνος μέ τά περισσότερα έτεροάτομα. *Ό πρώτος δακτύλιος γράφεται πρίν την άγκύλη και ακολουθεί τό όνομα του βασικού δακτυλίου.

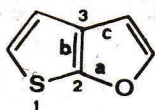


πυριδο[2,3-d] πυριμιδίνη

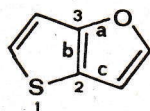


φουρο[3,4-c] κινολίνη

Κατά τή γραφή τρι- ή πολυκυκλικῶν συστημάτων πρέπει οἱ περισσότεροι δακτύλιοι νά εἶναι σέ ὀριζόντια θέση, μέ ὅσο τό δυνατό περισσότερους δακτυλίους ἄνω δεξιά. Για νά γίνει ἀντιδιαστολή ἰσομερῶν συμπυκνωμένων συστημάτων, ἀλλάζει στήν ἀγκύλη ἡ σειρά τῶν ἀριθμῶν:



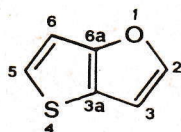
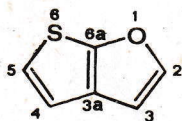
θειενο[2,3-*b*] φουράνιο



θειενο[3,2-*b*] φουράνιο

Στό πρῶτο παράδειγμα τό πρῶτο ἄτομο C τῆς πλευρᾶς *b* τοῦ φουρανίου εἶναι κοινό μέ τόν C-2 τοῦ θειοφαινίου, ἐνῶ στό δεύτερο παράδειγμα εἶναι κοινό μέ τόν C-3 τοῦ θειοφαινίου.

Πρέπει νά σημειωθεῖ ὅτι ἡ συνολική ἀρίθμηση τῶν συστημάτων εἶναι διαφορετική ἀπό τήν ἐπιμέρους κι οἱ δακτύλιοι πρέπει νά γράφονται μέ τέτοιο τρόπο, ὥστε τό ἑτεροάτομο πού ἔχει προτεραιότητα νά εἶναι σέ θέση ἐπάνω καί δεξιά καί νά ἀκολουθεῖται ἀρίθμηση σύμφωνα μέ τήν κίνηση τῶν δεικτῶν τοῦ ρολογιοῦ. Ὁ σωστός προσανατολισμός κι ἡ ἀρίθμηση τῶν θειενοφουρανίων ἔχει ὡς ἑξῆς:



Τά κοινά ἄτομα τῶν δακτυλίων δέν ἀριθμοῦνται ἢ παίρνουν τόν ἀριθμό τοῦ προηγούμενου ἀτόμου μέ τό γράμμα *a*. Πάντως στά περισσότερα ἀπλά ἑτεροκυκλικά συστήματα ἔχει ἐπικρατήσει νά γράφεται τό ἑτεροάτομο πρὸς τά κάτω.

Σέ ὑποκατεστημένα ἑτεροκυκλικά παράγωγα πού θέλουμε νά τά ὀνομάσουμε μέ βάση τή χαρακτηριστική ὁμάδα προτάσσεται τό ὄνομα τοῦ δακτυλίου μέ τήν κατάληξη -υλο (τμ. 4.1). Διάφορες ἄλλες εἰδικές περιπτώσεις ὀνοματολογίας ἀναφέρονται στά οἰκεία κεφάλαια.

ΤΡΙΜΕΛΕΙΣ ΕΤΕΡΟΚΥΚΛΙΚΟΙ ΔΑΚΤΥΛΙΟΙ

Όλοι γενικά οι τριμελείς δακτύλιοι έχουν σαν κοινό δομικό χαρακτηριστικό μειωμένες αποστάσεις δεσμών και γωνιών μεταξύ των ατόμων που απαρτίζουν το δακτύλιο. Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση μεγάλης τάσης κατά Baeyer που ανέρχεται στο δξιράνιο σε ~ 28 kcal/mol.

Οι σπουδαιότεροι τριμελείς ετεροκυκλικοί δακτύλιοι έχουν από ένα άτομο O, S ή N, ενώ είναι γνωστοί και δακτύλιοι με συνδυασμό αυτών των στοιχείων ή και με άλλα στοιχεία, όπως Si, B, P κλπ. Οι τριμελείς ετεροκυκλικοί δακτύλιοι διανοίγονται με μεγάλη ευκολία, λόγω της παρουσίας του ετεροατόμου, κυρίως από πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Η σύνθεση τριμελών δακτυλίων δεν παρουσιάζει δυσκολίες, όταν κυκλοποιείται με ένδομοριακή αντίδραση ένα άκυκλο παράγωγο, γιατί τα άτομα που σχηματίζουν το νέο δεσμό βρίσκονται αρκετά κοντά και μπορούν να πλησιάσουν ακόμα περισσότερο σε μία ευνοϊκή διαμόρφωση.

Οι ενώσεις με ετεροκυκλικό τριμελή δακτύλιο αποτελούσαν ως ένα διάστημα «χημικά άξιοπερίεργα», τελευταία όμως έχουν αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία, λόγω των συνθετικών εφαρμογών τους και των μηχανιστικών προβλημάτων που παρουσιάζουν. Ορισμένες ενώσεις βρίσκουν βιομηχανική χρησιμοποίηση, ενώ άλλες απαντούν στη φύση κι έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

2.1 Όξιράνια

Η μητρική ένωση, το δ ξ ι ρ ά ν ι ο, ονομάζεται επίσης και αιθυλενοξείδιο, εποξυαιθάνιο και δξακυκλοπροπάνιο.

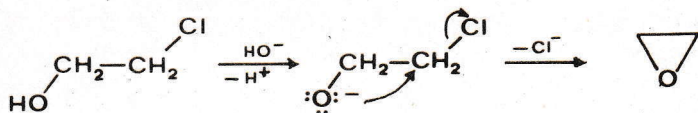
Παρασκευές

Τα δξιράνια παρασκευάζονται από διάφορες άκυκλες ενώσεις. Μερικές από τις πολυάριθμες παρασκευές τους είναι οι εξής:

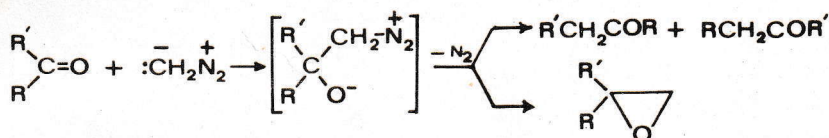
1. Έποξείδωση των αλκενίων με διάφορα υπεροξεία οδηγεί σε cis - προσθήκη του δξυγόνου (αντίδραση Prileszajew) :



2. Αφυδραλογόνωση των 6-αλοϋδρινών με άλκαλι δίνει δξιράνια, μέσω μιας έσωτερικής πυρηνόφιλης υποκαταστάσεως τύπου S_N1 , πού χωρεί γρηγορότερα από μία κανονική υποκατάσταση S_N2 , λόγω της εύνοϊκής θέσης των κέντρων πού αντιδρούν:

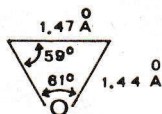


3. Κατά την επίδραση διαζωμεθανίου επί καρβονυλικών ενώσεων σχηματίζεται μίγμα ισομερών κετονών και δξιρανίου:



Φυσικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες

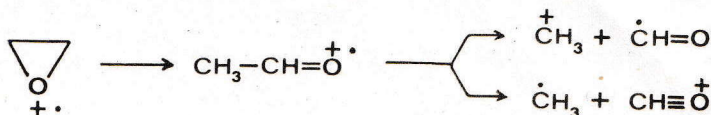
Τό δξιράνιο είναι άέριο (σ.ζ. 10^0) κι έχει διπολική ροπή 1,9 D. Οι άποστάσεις κι οι γωνίες των άτόμων του δακτυλίου μετρήθηκαν με ακρίβεια από φάσματα μικροκυμάτων κι έχουν τις ακόλουθες τιμές:



Στά φάσματα IR ή δόνηση τάσης του δεσμού C-H έμφανίζεται στην περιοχή των όλεφινικών ύδρογόνων, $>C=CH_2$, δηλ. γύρω στά 3050 cm^{-1} , ενώ κι ή δόνηση C-O θρίσκεται στην περιοχή των ένολαιθέρων, $>C=CH-OR$, δηλ. στά 1250 cm^{-1} .

Στά φάσματα NMR ή χημική μετατόπιση παρατηρείται σέ μεγαλύτερες τιμές πεδίου από τούς κορεσμένους αϊθέρες, 7,4 τ γιά τό δξιράνιο, ενώ ή αντίστοιχη τιμή των μεθυλενικών H του διαιθυλαιθέρα είναι 6,6 τ.

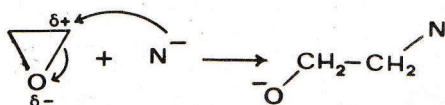
Τά φάσματα μαζών των υποκατεστημένων δξιρανίων είναι πολύπλοκα και χαρακτηρίζονται από διάφορες διασπάσεις και μεταθέσεις. Κοινό χαρακτηριστικό είναι ότι τό μοριακό ίόν ισομερίζεται σέ καρβονυλική ένωση, πού στή συνέχεια διασπάται κατά τό σχήμα:



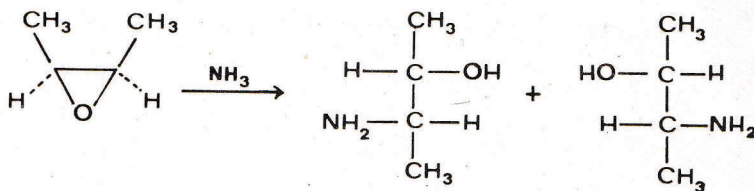
Πρέπει νά σημειωθεί ότι ανάλογη ισομερείωση δξιρανίων σέ αλδεϋδες μπο-
ρει νά γίνει μέ θερμόλυση ή φωτόλυση ή επίδραση BF_3 .

Χημικές Ιδιότητες

Τά δξιράνια χαρακτηρίζονται από αντιδράσεις κατά τίς οποίες διανοι-
γεται ο δακτύλιος. Αντιδρούν πολύ εύκολα μέ πυρηνόφιλα αντιδραστήρια (H^- ,
 HO^- , RO^- , RMgI , NH_3 κλπ.) κατά τή γενική αντίδραση:



Οί αντιδράσεις αυτές είναι τύπου $\text{S}_{\text{N}}2$, μέ αντι - προσβολή σέ σχέση μέ τό Ο
καί σχηματισμό ρακεμικών μιγμάτων ή μιγμάτων διαστερομερών, όταν τά
δξιράνια είναι μεσο - παράγωγα ή οπτικά ένεργά, π.χ.:

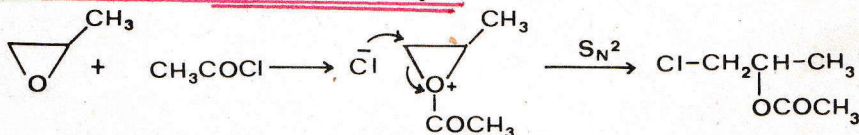


μεσο -

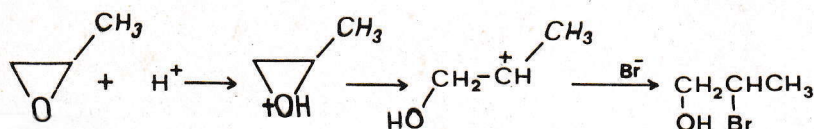
ρακεμικό μίγμα

Η διάνοξη του δακτυλίου σέ ασύμμετρα υποκατεστημένα δξιράνια γίνεται
μέ προσβολή στό λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένο C, αλλά οί υποκατα-
στάτες κι ο διαλύτης είναι συχνά αποφασιστικής σημασίας, όπότε προκύπτουν
μίγματα ισομερών.

Ο δξιρανικός δακτύλιος διανóγεται καί μέ ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστή-
ρια, κατ' αναλογία πρός τίς αντιδράσεις των αιθέρων μέ ισχυρά όξέα, αφού
πρώτα σχηματισθεί ένα δξωνιακό άλας.

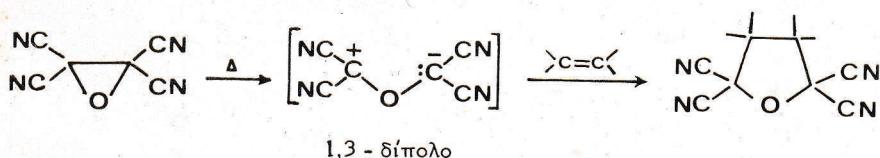


Σε άμεσές περιπτώσεις το δξινανικό κατιόν μπορεί νά διανοίγει πρώτα σε καρβάνιον, όπως στην αντίδραση του μεθυλοοξινανίου με ύδροβρωμικό όξύ:

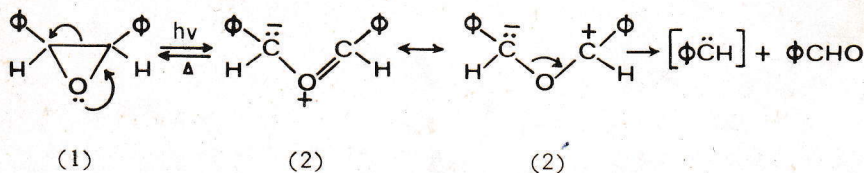


Παρατηρούμε ότι σχηματίζονται παράγωγα τής προπανόλης - 1, ενώ τό ίδιο μεθυλοοξινανίο, όταν αντιδρά με S_{N}^2 μηχανισμό, δίνει παράγωγα τής προπανόλης - 2.

Μερικά δξινανικά παράγωγα με ύποκαταστάτες ισχυρούς δέκτες ήλεκτρονίων διανοίγονται με λύση του δεσμού C—C. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι τό τετρακυανο-οξινανίο, πού αντιδρά με άλκένια κατά τό σχήμα (όλ. και τμ. 5.2) :



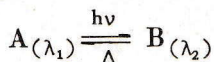
Ανάλογη ιονική διάνοιξη του δξινανικού δακτυλίου μπορεί νά γίνει με φωτόλυση, όπότε σχηματίζονται καρβένια, πού είτε διμερίζονται πρός αϊθυλενικά παράγωγα είτε παγιδεύονται π.χ. με άλκένια σε κυκλοπροπανικά παράγωγα:



Η παραπάνω αντίδραση έχει μελετηθεί διεξοδικά κι έχει όρεθεί ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες τό cis - 1,2 - διφαινυλοοξινανίο (1) δίνει ένα έρυθρό προϊόν, πού κατά την άνοδο τής θερμοκρασίας ξαναδίνει τό (1). Η δομή του έρυθρου προϊόντος θεωρείται ότι είναι ή πολική δομή (2).

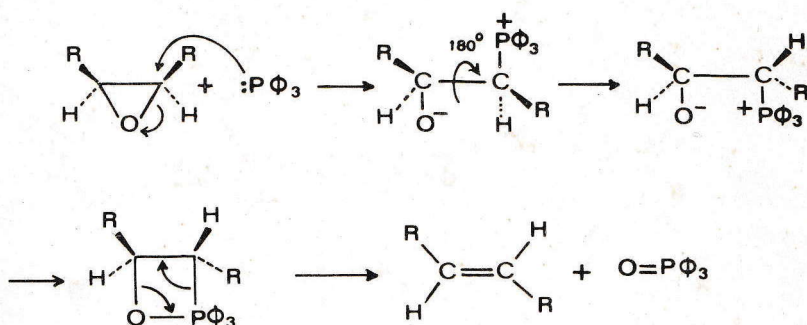
Φαινόμενα αυτού του τύπου, όπου κατά την άκτινοδόληση ενός μορίου έπέρχονται δομικές μεταβολές με αποτέλεσμα τή μεταβολή του ήλεκτρονικού φάσματος και την εμφάνιση συνήθως χρώματος, έχουν παρατηρηθεί σε άρκετές όργανικές κι άνόργανες ένώσεις. Όταν τό χρωματισμένο φωτοπροϊόν κατά την παύση τής άκτινοβολίας επανέρχεται αντίστρεπτά στην άρχική κα-

τάσταση, τό φαινόμενο ονομάζεται φωτοχρωμισμός. Ὁ φωτοχρωμισμός μπορεῖ ν' ἀποδοθεῖ σχηματικά ὡς ἑξῆς:



Ὁ φωτοχρωμισμός ἔχει ἀρχίσει νά θρίσκει πολλές ἐνδιαφέρουσες ἐφαρμογές, ὅπως στά φωτοχρωμικά γυαλιά, πού σκουραίνουν κατὰ τήν ἐκθεσή τους στό ἥλιακό φῶς, στή δοσιμετρία ἀκτινοβολιῶν, στή φωτογραφική, στούς ἠλεκτρονικούς ὑπολογιστές κλπ. Φωτοχρωμικά συστήματα διαθέτουν ἐπίσης οἱ ζωικοί ὀργανισμοί (μηχανισμό δόρασεως) κι οἱ φυτικοί ὀργανισμοί (μηχανισμοί φωτοσυνθέσεως καί φωτοπεριοδισμού).

Ξεχωριστό ἐνδιαφέρον ἔχει ἡ ἀποξυγόνωση τῶν δξιρανίων μέ τριφαινυλοφωσφίνη, πού ὁδηγεῖ στό σχηματισμό ἀλκενίων. Ἡ ἀντίδραση εἶναι στερεοεγκυτική καί σχηματίζονται ἀπό cis-δξιράνια κυρίως trans-ἀλκένια καί ἀντίστροφα, κατὰ τόν ἑξῆς μηχανισμό:



Ἐφαρμογές - Παράγωγα

Τό ἴδιο τό δξιράνιο εἶναι βιομηχανικό προϊόν. Παρασκευάζεται μέ καταλυτική ὀξειδωση τοῦ αἰθυλενίου μέ μοριακό ὀξυγόνο καί ἀποτελεῖ τήν πρώτη ὕλη γιά τήν παρασκευή γλυκόλης καί αἰθέρων της, ἀπορρυπαντικῶν καί πλαστικῶν. Μέ πολυμερισμό τοῦ δξιρανίου σχηματίζεται ἓνας πολυαιθέρας, τοῦ τύπου $-(CH_2CH_2O)_n-$, πού ἔχει τήν ιδιότητα νά σχηματίζει λεπτά φύλλα ὕδατοδιαλυτά, τά ὅποια χρησιμοποιοῦνται σέ συσκευασίες. Πολυμερῆ ἄλλων δξιρανικῶν παραγῶγων χρησιμοποιοῦνται σάν κόλλες (ἐποξυρρητίνες).

Διάφορα δξιρανικά παράγωγα χρησιμοποιοῦνται στό φινίρισμα ὑφασμάτων. Οἱ πυρηνόφιλες ομάδες τῆς κυτταρίνης ἢ τῆς πρωτεϊνικῆς ἀλυσίδας τῶν θαμβακερῶν ἢ μάλλινων ἰνῶν ($-OH$, $-NH_2$, $-SH$, COO^-), διανοίγουν τόν δξιρανικό δακτύλιο, μέ δημιουργία δεσμῶν μακρομορίου - διανοιγμένου δακτυλίου. Οἱ χημικά τροποποιημένες ἴνες ἀποκοτῶν ἔτσι νέες ιδιότητες, ὅπως ἀνθεκτικότητα στό πλύσιμο καί στό τσαλάκωμα.

Όρισμένα δξιρανικά παράγωγα απαντούν στη φύση, ενώ άλλα σχηματίζονται in vivo κατά τό μεταβολισμό διαφόρων άκορέστων ένώσεων. Αυτό ισχύει καί για τούς καρκινογόνους ύδρογονάνθρακες, πού μετατρέπονται σέ έποξειδια καί άντιδρούν στη συνέχεια μέ τίς θάσεις των γουκλεινικών δξέων.

Τό άκόρεστο δ ξ ι ρ έ ν ι ο δέν είγαι γνωστό, αλλά παράγωγά του εί-
ναι άπομονώσιμα (έποξειδια του άκετυλενίου) καί πολύ δραστικά. Σέ όρισμέ-
νες άντιδράσεις έχει παρατηρηθεί ίσορροπία δξιρενίων - κετοκαρβενίων.

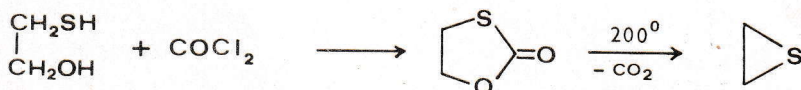


2.2 Θειράνια

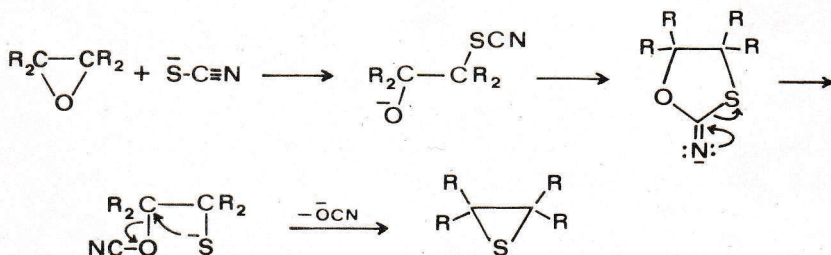
Τό θειράνιο ονομάζεται καί αιθυλενοσουλφίδιο ή θειακυκλοπροπάνιο, ενώ τά θειρανικά παράγωγα λέγονται καί έπισουλφίδια.

Παρασκευές

1. Θειρανικά παράγωγα σχηματίζονται από β - χλωρομερκαπτάνες μέ άλ-
κάλια, άνάλογα μέ τά δξιράνια, ή από β - ύδροξυμερκαπτάνες καί φωσγένιο, μέ
ένδιάμεσο σχηματισμό σταθερών έστέρων του θειολοανθρακικού δξέος:



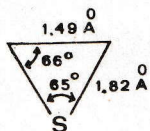
2. Μέ πρώτη ύλη δξιράνια σχηματίζονται θειράνια κατά τήν επίδραση
θειοκυανικών άλάτων ή θειουρίας:



Η θειουρία άντιδρά όμοια, μέ πυρηνόφιλο κέντρο τό S.

Φυσικές καί φασματοσκοπικές ιδιότητες

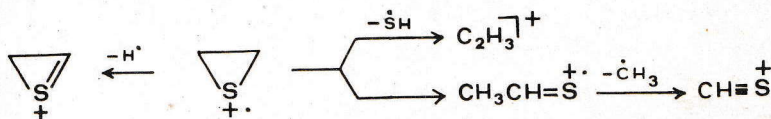
Οι αποστάσεις κι οι γωνίες των ατόμων στο θειράνιο έχουν τις εξής τιμές:



Εντύπωση προκαλεί η μεγάλη απόσταση C—S, πού είναι όμοια με το διμεθυλοθειαιθέρα.

Τό θειράνιο είναι υγρό σ.ζ. 55°, με διπολική ροπή 1,66 D. Τά μεθυλενικά του πρωτόνια συντονίζονται στά φάσματα NMR σέ 7,6 τ, ενώ τά μεθυλενικά πρωτόνια του διαιθυλοθειαιθέρα συντονίζονται σέ 7,4 τ.

Στό φάσμα μαζών παρατηρούνται οι εξής διασπάσεις:

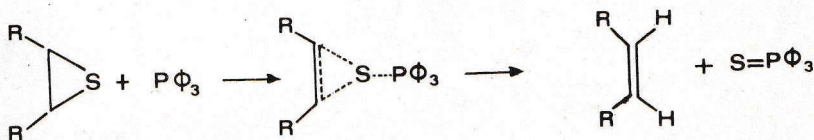


Χημικές ιδιότητες

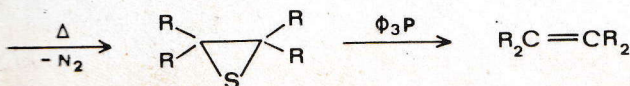
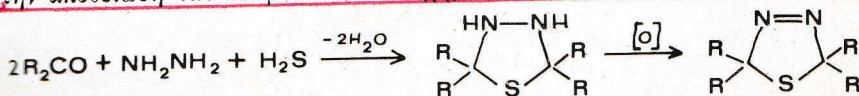
Τό θειράνιο είναι λιγότερο σταθερό από τό δξιράνιο καί πολυμερίζεται εύκολα μέ διάνοιξη του δακτυλίου, ακόμα καί κατά την παραμονή στο σκοτάδι.

Δίνει γενικά ανάλογες αντιδράσεις διανοίξεως του δακτυλίου, όπως καί τό δξιράνιο, μέ μικρότερες όμως αποδόσεις λόγω ταυτόχρονου πολυμερισμού.

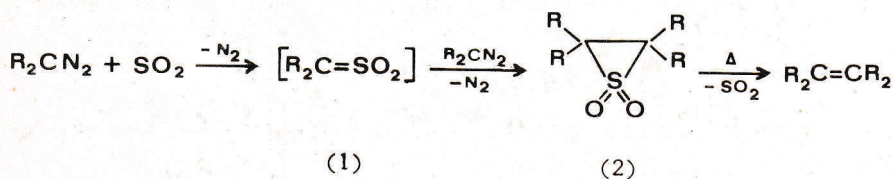
Η αποθείωση θειρανικών παραγώγων μέ Φ_3P δίνει αλκένια χωρίς στερεοχημικές μεταβολές, έπειδή η αντίδραση ακολουθεί τό σύγχρονο μηχανισμό:



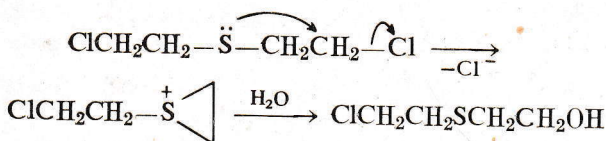
Μία νέα μέθοδος παρασκευής συμμετρικών αλκενίων χρησιμοποιεί αυτή την αποθείωση των θειρανίων, πού σχηματίζονται in situ ως εξής:



Τά θειράνια δίνουν προϊόντα οξειδώσεως από τό S είτε με άμεση οξείδωση είτε έμμεσα. Στη δεύτερη περίπτωση οί διαζωενώσεις αντιδρούν με SO₂ προς άσταθής σ ο υ λ φ έ ν ι α (1, ανάλογα τών κετενών), τά όποία μετατρέπονται στη συνέχεια σε 1,1 - διοξυθειράνια (2, έπισουλφόνες). Τά τελευταία με θέρμανση αποβάλλουν SO₂ και δίνουν αλκένια:



Άσταθής θειρανικός δακτύλιος, όπου τό S είναι τρισθενές και θετικά φορτισμένο (σουλφώνιο), σχηματίζεται κατά τήν υδρόλυση του ύ π ε ρ ί τ η και άλλων αναλόγων β - χλωροθειαιθέρων. Η ταχύτητα της υδρόλύσεως αυτών των παραγώγων είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των β - χλωροαιθέρων, λόγω συμμετοχής της γειτονικής ομάδας του S:



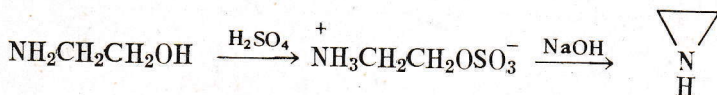
Τό δξυγόνο δέ δρᾶ μέ ανάλογο τρόπο, γιατί δέν είναι τόσο ισχυρό πυρηνόφιλο, όσο τό S.

2.3. Άξιριδίνες

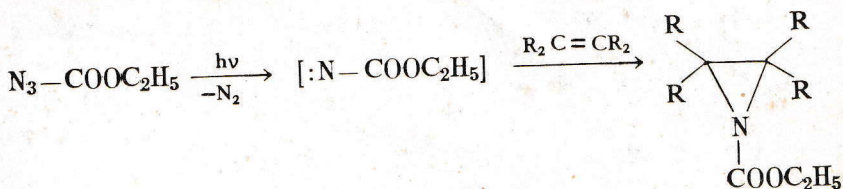
Η άξιριδίνη ογομάζεται και αιθυλενιμίνη ή άξακυκλοπροπάνιο.

Παρασκευές

1. Η πιό ίκανοποιητική σύνθεση του άξιριδινικού δακτυλίου, πού ισχύει για N - και C - άλκυλοπαράγωγα, συνίσταται στην κατεργασία της αιθανολαμίνης ή παραγώγων της με θειικό δξύ και στη συνέχεια με πυκνό NaOH:

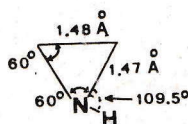


2. Άξιριδίνες προκύπτουν επίσης μέ κυκλοπροσθήκη νιτρενίων σε αλκένια. Τά νιτρένια σχηματίζονται συνήθως από άξιδοπαράγωγα:



Φυσικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες

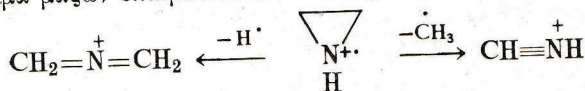
Οι μοριακές διαστάσεις της άξιριδίνης έχουν ως εξής:



Η άξιριδίνη είναι καυστικό υγρό με διπολική ροπή 1,9 D. Είναι αρκετά ισχυρή βάση με τιμή pK_a 8, αλλά είναι πολύ ασθενέστερη της διμεθυλαμίνης (pK_a 10,9). Άξιριδινικά παράγωγα με ασύμμετρο N μπορούν να διασπασθούν σε όπτικους αντιποδες, όταν υπάρχουν όγκώδεις υποκαταστάτες.

Στά φάσματα NMR τα μεθυλενικά πρωτόνια συγτονίζονται στα 8,5 τ, δηλ. σε μεγαλύτερη τιμή από τα μεθυλενικά πρωτόνια της διαιθυλαμίνης (7,6 τ).

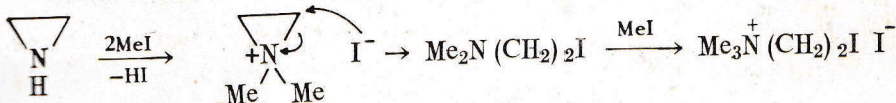
Στό φάσμα μαζών επικρατούν αποσπάσεις H^+ και CH_3^+ :



Χημικές ιδιότητες

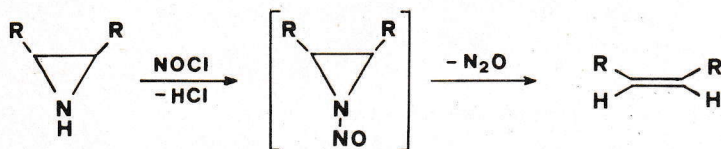
Η άξιριδίνη σε πολλές αντιδράσεις συμπεριφέρεται σαν δευτεροταγής αμίνη. Έτσι με άκυλιωτικά μέσα δίνει N-άκυλοπαράγωγα (υποκατεστημένα αμίδια), με υποχλωριώδη άλατα N-χλωροάξιριδίνη, με μεθυλολίθιο N-λιθοπαράγωγο κλπ.

Με άκυλιωτικά μέσα ή άξιριδίνη άκυλιώνεται σε ένα διαλκυλοαμμωνιοπαράγωγο, το οποίο όμως προσβάλλεται από το ανιόν, έφ'όσον τουτο έχει πυρηνόφιλο χαρακτήρα και μετατρέπεται τελικά σε άκυκλο άμμωνιοπαράγωγο.

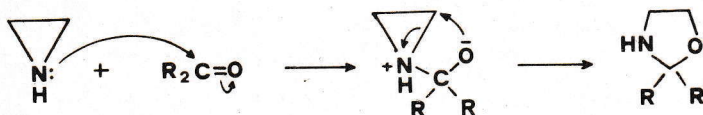


2,3 - Δι - υποκατεστημένες άξιριδίνες σχηματίζουν σταθερά άξιριδινικά (άμμωνιακά) άλατα, λόγω στεreoχημικής παρεμποδίσσεως της πυρηνόφιλης προσβολής από το ανιόν.

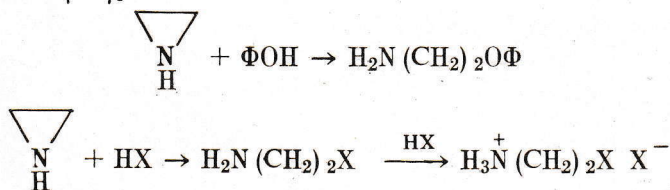
* Μέ νιτρωδυλοχλωρίδιο οι μη N - υποκατεστημένες άξιριδίνες δίνουν άσταθείς νιτρωδαμίνες, που μετατρέπονται με αποβολή N₂O σε άλκένια, χωρίς στερεοχημικές αλλαγές:



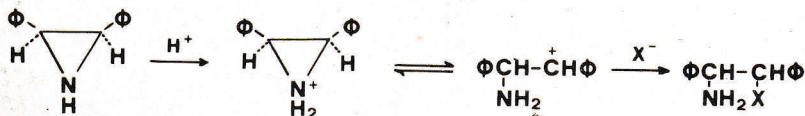
* Μέ καρβονυλικές ενώσεις οι άξιριδίνες δίνουν 1,3 - δξαζολιδίνες:



* Γενικά οι άξιριδίνες αντιδρούν όπως κι οι άλλοι τριμελείς δακτύλιοι τόσο με πυρηνόφιλα, όσο και με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια και δίνουν παράγωγα της αιθυλαμίνης:



Ενώ η πυρηνόφιλη διάνοιξη γίνεται με τό μηχανισμό S_N2 και δίνει τά αναμενόμενα στερεοχημικά ισομερή, ή ηλεκτρονιόφιλη διάνοιξη δίνει συνήθως μίγματα στερεοϊσομερών. Έτσι ή cis - 2,3 - διφαινυλοάξιριδίνη με ύδροχλώριο δίνει μίγμα των αντιπόδων της έρυθρο - και θρεο - 1,2 - διφαινυλο - 2 - χλωρο - αιθυλαμίνης:



(4 ισομερή)

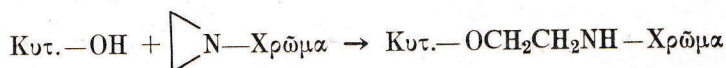
Ἡ παρουσία δλων τῶν διαστερεομερῶν ἐξηγεῖται μέ τήν παραδοχή, ὅτι ἡ πρωτογωνιμένη κυκλική μορφή θρίσκεται σέ ἰσορροπία μέ τό διανοιγμένο καρβωνιόν, ὅποτε ἡ προσβολή ἀπό τό Cl^- γίνεται καί ἀπό τίς δύο διευθύνσεις τοῦ ἐπιπέδου τοῦ κατιόντος.

Κατά τή φωτόλυση οἱ ἀζιριδίνες διανοίγονται σέ πολικά δραστικά ἐνδιάμεσα παράγωγα, ὅπως καί τά ὀξιράνια.

Ἐφαρμογές - Παράγωγα

Ἡ ἀζιριδίνη εἶναι βιομηχανικό προϊόν. Μέ τήν ἐπίδραση ὀξέων, ἀκόμα καί τοῦ CO_2 , ὑφίσταται κατιονικό πολυμερισμό πρὸς ἀ λ κ υ λ ε ν ι μ ί ν ε ς (ἐπιμίνες, πολυαιθυλενιμίνες, τοῦ τύπου $(\text{NHCH}_2\text{CH}_2)_n$, πού χρησιμοποιοῦνται στή χαρτοποιία, στήν ὑφαντουργία καί γενικά σέ περιπτώσεις πού βελτιώνουν τίς ιδιότητες ὑδροξυλικῶν πολυμερῶν.

Τελευταία ἔχει εἰσαχθεῖ ἡ χρήση «δραστικῶν» χρωμάτων μέ ἀζιριδιδυλο-ομάδες στό μόριό τους. Τά χρώματα αὐτά βάφουν ιδιαίτερα ἀποτελεσματικά τά βαμβακερά ὑφάσματα, ὅπου τά ὑδροξύλια τῆς κυτταρίνης διανοίγουν τόν ἀζιριδινικό δακτύλιο καί τό χρῶμα συνδέεται ὁμοιοπολικά μέ τήν ἴνα:



Μέ ἀνάλογες ἀντιδράσεις τό τριαμίδιο τοῦ φωσφορικοῦ ὀξέος $(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array})_3\text{PO}$ καθιστᾷ ἀνθεκτικά στήν καύση τά βαμβακερά.

Ὅρισμένα ἀζιριδινικά παράγωγα ἔχουν καρκινογόνες ιδιότητες, ἐνῶ ἄλλα παρῶνσιάζουν καρκινοστατική δράση. Στή φύση ἔχει βρεθεῖ ἕνα ἀντιβιοτικό μέ ἀζιριδινικό δακτύλιο, ἡ μιτομυκίνη.

Οἱ ἀκόρεστες ἀ ζ ι ρ ί ν ε ς εἶναι δυνατό νά ὑπάρχουν σέ δύο ταυτομερεῖς μορφές, τήν ἀζιρίνη - 1 (1) καί τήν ἀζιρίνη - 2 (2), ἀπό τίς ὁποῖες μόνο ἡ πρώτη εἶναι ἀπομονώσιμη.

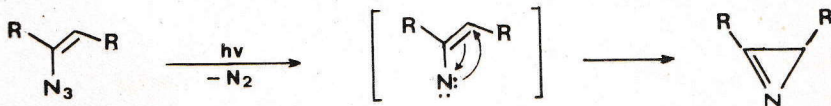


(1)

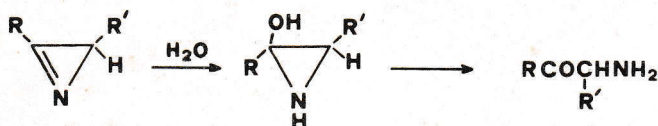


(2)

Παράγωγα τῆς ἀζιρίνης - 1 σχηματίζονται κατά τή φωτόλυση δινυλοαζιδίων, μέ ἐνδομοριακή ἀντίδραση νιτρενίου - διπλοῦ δεσμοῦ.



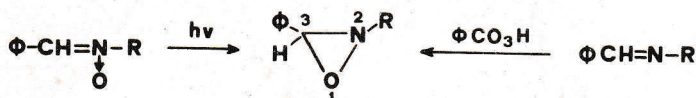
Οι άξιριδίνες - 1 έχουν διενόφιλο χαρακτήρα. Είναι δραστικές ενώσεις και με ήλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια αντιδρούν από τό Ν, ενώ με πυρηγόφιλα από τόν C-2, όπως κατά τή βασική τους υδρόλυση:



2.4 Όξαξιριδίνες

Παρασκευή

Οι όξαξιριδίνες είναι ισομερείς με τις νιτρόνες, από τις οποίες και μπορούν νά παρασκευασθούν κατά τήν ακτινοβόληση με υπεριώδες φώς:

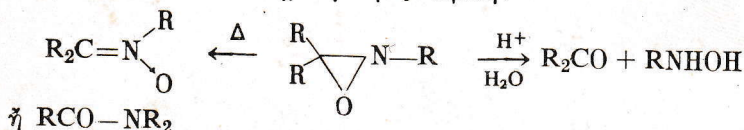


Κυρίως όμως παρασκευάζονται με έποξειδωση βάσεων του Schiff.

Ίδιότητες

Οι όξαξιριδίνες διαφέρουν από τις νιτρόνες στά φάσματα UV κατά τό ότι λείπει ή χαρακτηριστική απορρόφηση $\pi \rightarrow \pi^*$ του χρωμοφόρου συστήματος C=N. Όταν έχουν κατάλληλους υποκαταστάτες, είναι δυνατό νά διασπασθούν σέ όπτικους αντίποδες με ασύμμετρα άτομα τόν C ή τό Ν.

Κατά τή θέρμανση οι όξαξιριδίνες ισομερίζονται είτε σέ νιτρόνες είτε σέ υποκατεστημένα αμίδια, ενώ με όξινη υδρόλυση μετατρέπονται σέ καρβονυλική ένωσση και Ν-υποκατεστημένη υδροξυλαμίνη:



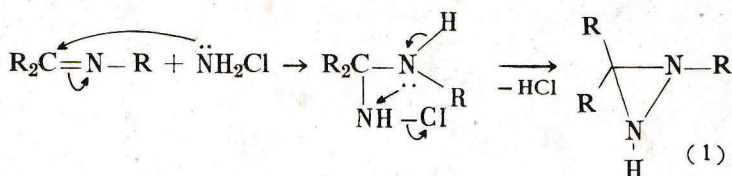
Με πυκνό H_2O_2 παρασκευάζονται από όξαξιριδίνες νιτρωδοενώσεις (RNO).

2.5 Διαξιριδίνες - Διαξιρίνες

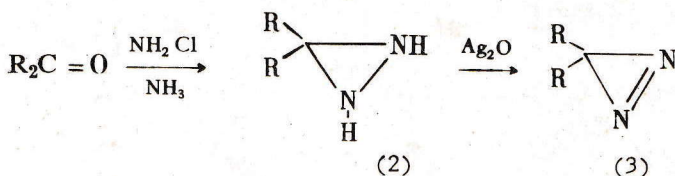
Παρασκευές

Οι διαξιριδίνες (1) παρασκευάζονται από βάσεις του Schiff και χλωρα-

μίνη ή τό O - σουλφονικό όξύ τής ύδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$) :

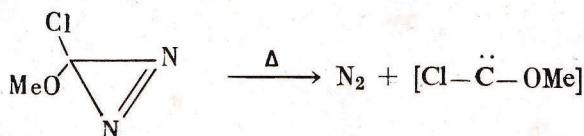


Όταν τά N δέν έχουν ύποκαταστάτες, ή ιμίνη $\text{R}_2\text{C}=\text{NH}$ παρασκευάζεται in situ από τήν καρβονυλική ένωση και άμμωνία. Διαζιριδίνες αύτου τού τύπου (2) όξειδώνονται σέ διαζιρίνες - 1 (3) :

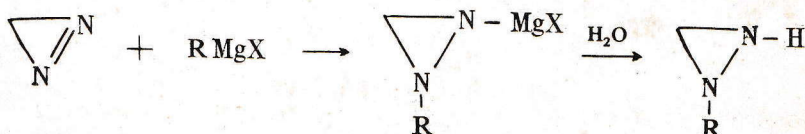


Ιδιότητες

Η μητρική διαζιρίνη - 1 είναι ισομερής μέ τό διαζωμεθάνιο, από τό όποιο διαφέρει κατά τό ότι είναι άχρωμη και δέν άντιδρά μέ όξέα. Τά μεθυλενικά της πρωτόνια συντονίζονται στά φάσματα NMR σέ 9,6 τ. Κατά τή φωτόλυση ή θερμόλυση συμπεριφέρονται όπως τό διαζωμεθάνιο, αποβάλλει δηλ. N_2 και σχηματίζεται καρβένιο. Έτσι π.χ. από τήν 3 - χλωρο - 3 - μεθοξυ - αζιρίνη - 1 προκύπτει τό χλωρο - μεθοξυκαρβένιο:



Οί διαζιρίνες - 1 άντιδρουν μέ όργανομαγνησιακές ένώσεις πρός N - ύποκατεστημένες διαζιριδίνες:



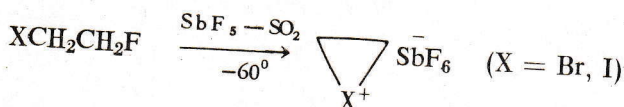
Οί διαζιριδίνες μέ όξινη ύδρόλυση δίνουν καρβονυλική ένωση και ύδραζίνη (ή ύποκατεστημένη ύδραζίνη).

2.6 Διάφοροι τριμελείς δακτύλιοι

Δακτύλιοι με άλογόνο

Ο σχηματισμός τριμελούς δακτυλίου με συμμετοχή άλογόνου κατά την επίδραση άλογόνων επί άλκενίων είχε προταθεί από παλιά, αλλά η πειραματική απόδειξη έγινε πολύ αργότερα, με τις κλασσικές εργασίες του Olah.

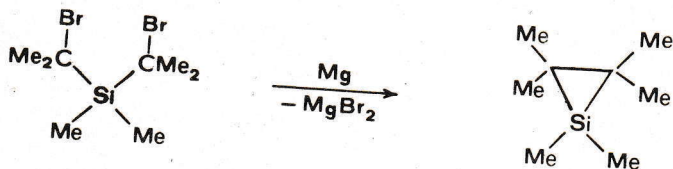
Κατά τον ιονισμό 1-φθορο-2-βρωμοαιθανίου ή 1-φθορο-2-ιωδοαιθανίου σε διάλυμα SbF_5-SO_2 σχηματίζονται οι φορτισμένοι έτεροκυκλικοί δακτύλιοι με Br^+ ή I^+ :



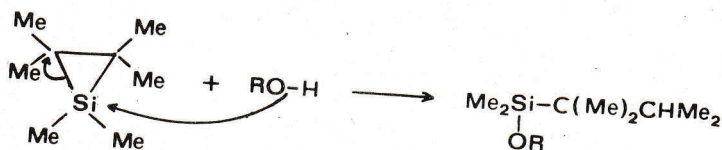
Ο σχηματισμός των δακτυλίων αποδείχθηκε με φάσματα NMR, όπου παρατηρήθηκε μετατροπή των δύο τριπλών κορυφών των αλογονοαιθανίων σε άπλές (4,5 τ για το βρωμοπαράγωγο και 4,2 τ για το ιωδοπαράγωγο). Η όνομασία των φορτισμένων δακτυλίων μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, π.χ. το βρωμοπαράγωγο ονομάζεται αιθυλενοβρωμώνιο ή βρωμιράνιο ή βρωμωνιακυκλοπροπάνιο.

Σιλιράνια

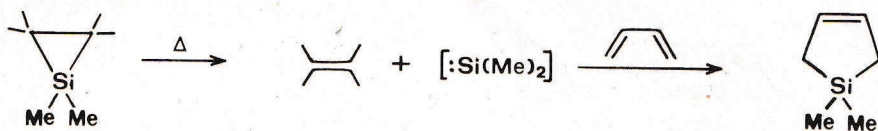
Τά σιλιράνια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, σε αντίθεση με τις άκυκλες ενώσεις του πυριτίου, που είναι άδρανεις (τετραμεθυλοσιλάνιο). Παρασκευάζονται από δισαλογονωμένα σιλάνια κατά την επίδραση Mg:



Με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια αντιδρούν εξώθερμα σε 0° και το Si είναι το ηλεκτρονιόφιλο κέντρο προσβολής:

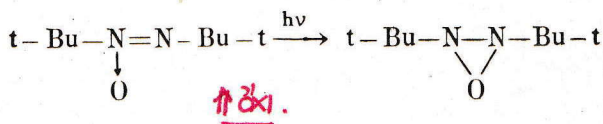


Τό εξαμεθυλοσιλιράνιο με θερμόλυση δίνει ένα πυριτικό ανάλογο των καρβενίων, τό διμεθυλο-σιλυλένιο, που μπορεί να παγιδευθεί με διένια-1,3:



Όξαδιαζιριδίνη

Η 2,3 - δι - τριτ. θουτυλο - οξαδιαζιριδίνη είναι μία σπάνια περίπτωση τριμελή δακτυλίου χωρίς C. Παράσκευάσθηκε από τό ισομερές άζωξυπαράγωγο φωτοχημικά.



Διοξίρανια.