

## 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 δεξιράνιο σε  $\sim 28$  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 έτεροατόμου, 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 μιά ευνοϊκή διαμόρφωση.

Οι ενώσεις με έτεροκυκλικό 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. Όρισμένες ενώσεις βρίσκουν βιομηχανική χρησιμοποίηση, ενώ άλλες απαντούν στη φύση κι έχουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες.

## 2.1 Όξιράνια

Η μητρική ένωση, το δεξιράνιο, ονομάζεται επίσης και αιθυλενοξείδιο, εποξυαιθάνιο και δεξακυκλοπροπάνιο.

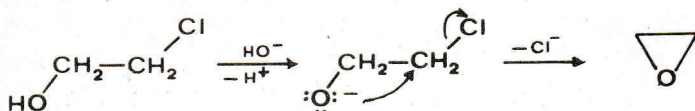
## Παρασκευές

Τά δεξιράνια παρασκευάζονται από διάφορες άκυκλες ενώσεις. Μερικές από τις πολυάριθμες παρασκευές τους είναι οι εξής:

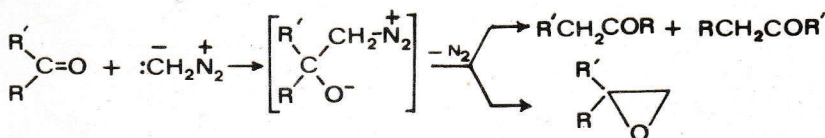
1. Έποξειδωση των άλκενίων με διάφορα υπεροξεία οδηγεί σε cis-προσθήκη του δευγόνου (αντίδραση Prileszajew) :



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

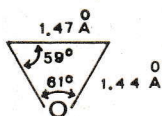


3. Κατά την επίδραση διαζωμεθανίου επί καρβονυλικών ενώσεων σχηματίζεται μίγμα ισομερών κετονών και δξιρανίου:



#### Φυσικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες

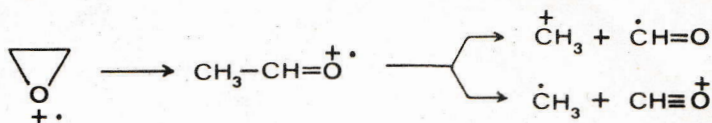
Τό δξιράνιο είναι άεριο (σ.ζ.  $10^0$ ) κι έχει διπολική ροπή 1,9 D. Οί άποστάσεις κι οί γωνίες των άτόμων του δακτυλίου μετρήθηκαν με άκρίβεια άπό φάσματα μικροκυμάτων κι έχουν τίσ ακόλουθες τιμές:



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

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

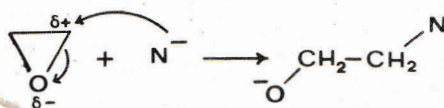
Τά φάσματα μαζών των υποκατεστημένων δξιρανίων είναι πολύπλοκα κι χαρακτηρίζονται άπό διάφορες διασπάσεις κι μεταθέσεις. Κοινό χαρακτηριστικό είναι ότι τό μοριακό ίόν ισομερίζεται σέ καρβονυλική ένωση, πού στή συνέχεια διασπάται κατά τό σχήμα:



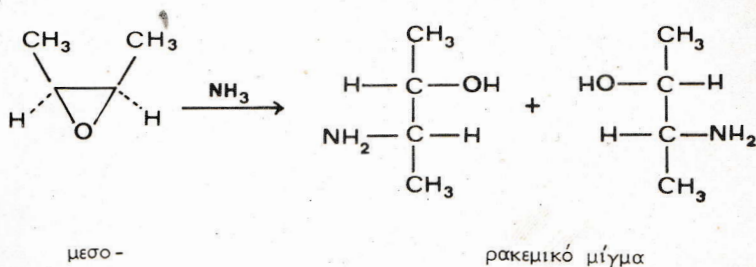
Πρέπει νά σημειωθεί ότι ανάλογη ισομερείωση δξιρανίων σέ άλδεύδες μπορεί νά γίνει μέ θερμόλυση ή φωτόλυση ή επίδραση  $\text{BF}_3$ .

### Χημικές Ιδιότητες

Τά δξιράνια χαρακτηρίζονται από αντιδράσεις κατά τίς όποιες διανοίγεται ό δακτύλιος. Αντιδρούν πολύ εύκολα μέ πυρηνόφιλα αντιδραστήρια ( $\text{H}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{RO}^-$ ,  $\text{RMgI}$ ,  $\text{NH}_3$  κλπ.) κατά τή γενική αντίδραση:

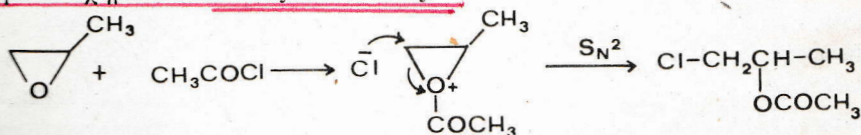


Οί αντιδράσεις αυτές είναι τύπου  $\text{S}_\text{N}2$ , μέ άντι-προσβολή σέ σχέση μέ τό  $\text{O}$  και σχηματισμό ρακεμικών μιγμάτων ή μιγμάτων διαστερομερών, όταν τά δξιράνια είναι μεσο- παράγωγα ή όπτικά ένεργά, π.χ.:

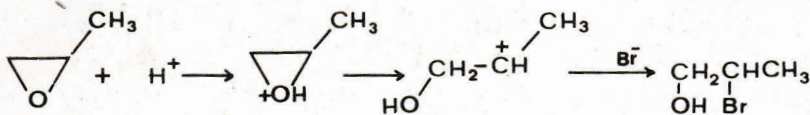


Η διάνοιξη του δακτυλίου σέ ασύμμετρα υποκατεστημένα δξιράνια γίνεται μέ προσβολή στό λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένο  $\text{C}$ , αλλά οι υποκαταστάτες κι ό διαλύτης είναι συχνά άποφασιστικής σημασίας, όποτε προκύπτουν μίγματα ισομερών.

Ο δξιρανικός δακτύλιος διανοίγεται και μέ ήλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια, κατ' αναλογία προς τίς αντιδράσεις των αιθέρων μέ ισχυρά όξέα, άφού πρώτα σχηματισθεί ένα όξωνιακό άλας.

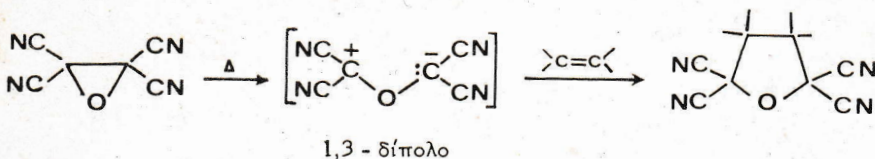


Σέ όρισμένες περιπτώσεις τό όξωνιακό κατιόν μπορεί νά διανοιγεί πρώτα σέ καρβωνιόν, όπως στην αντίδραση του μεθυλοξιρανίου μέ υδροβρωμικό όξύ:

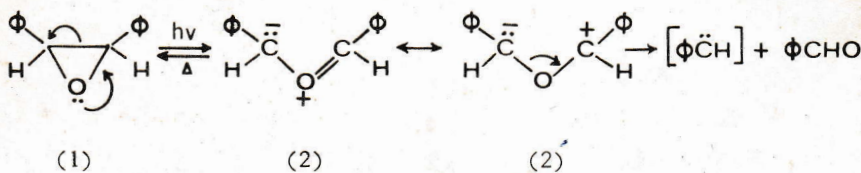


Παρατηρούμε ότι σχηματίζονται παράγωγα της προπανόλης - 1, ενώ τό ίδιο μεθυλοξιράνιο, όταν αντιδρά μέ  $S_N2$  μηχανισμό, δίνει παράγωγα της προπανόλης - 2.

Μερικά όξιρανικά παράγωγα μέ υποκαταστάτες ισχυρούς δέχτες ήλεκτρονίων διανοιγονται μέ λύση του δεσμού C—C. Χαρακτηριστική περίπτωση είναι τό τετρακυανο-οξιράνιο, πού αντιδρά μέ άλκένια κατά τό σχήμα (βλ. και τμ. 5.2) :



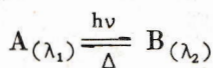
Άνάλογη ιονική διάνοιξη του όξιρανικού δακτυλίου μπορεί νά γίνει μέ φωτόλυση, όποτε σχηματίζονται καρβένια, πού είτε διμερίζονται προς αϊθυλενικά παράγωγα είτε παγιδεύονται π.χ. μέ άλκένια σέ κυκλοπροπανικά παράγωγα:



Ή παραπάνω αντίδραση έχει μελετηθεί διεξοδικά κι έχει βρεθεί ότι σέ χαμηλές θερμοκρασίες τό cis - 1,2 - διφαινυλοξιράνιο (1) δίνει ένα έρυθρό προϊόν, πού κατά την άνοδο της θερμοκρασίας ξαναδίνει τό (1). Ή δομή του έρυθρού προϊόντος θεωρείται ότι είναι ή πολική δομή (2).

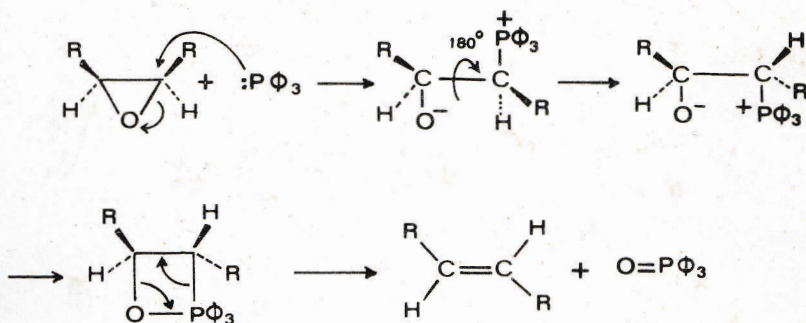
Φαινόμενα αύτου του τύπου, όπου κατά την ακτινοβόληση ενός μορίου έπέρχονται δομικές μεταβολές μέ αποτέλεσμα τή μεταβολή του ήλεκτρονικού φάσματος και τή εμφάνιση συνήθως χρώματος, έχουν παρατηρηθεί σέ αρκετές όργανικές κι άνόργανες ένώσεις. Όταν τό χρωματισμένο φωτοπροϊόν κατά τήν παύση της ακτινοβολίας επανέρχεται άντιστρεπτά στην άρχική κα-

τάσταση, τό φαινόμενο ονομάζεται φωτοχρωμισμός. 'Ο φωτοχρωμισμός μπορεί ν' αποδοθεί σχηματικά ως εξής:



'Ο φωτοχρωμισμός έχει αρχίσει νά βρίσκει πολλές ενδιαφέρουσες εφαρμογές, όπως στά φωτοχρωμικά γυαλιά, πού σκουραίνουν κατά τήν έκθεσή τους στό ήλιακό φώς, στή δοσιμετρία ακτινοβολιών, στή φωτογραφική, στους ηλεκτρονικούς υπολογιστές κλπ. Φωτοχρωμικά συστήματα διαθέτουν επίσης οι ζωικοί οργανισμοί (μηχανισμός δράσεως) κι οι φυτικοί οργανισμοί (μηχανισμοί φωτοσυνθέσεως και φωτοπεριοδισμού).

Ξεχωριστό ενδιαφέρον έχει ή αποξυγόνωση τών δεξιρανίων μέ τριφαινυλοφωσφίνη, πού οδηγεί στό σχηματισμό άλκενίων. 'Η αντίδραση είναι στερεοεκλεκτική και σχηματίζονται από cis-δεξιράνια κυρίως trans-άλκενία και αντίστροφα, κατά τόν εξής μηχανισμό:



### Εφαρμογές - Παράγωγα

Τό ίδιο τό δεξιράνιο είναι βιομηχανικό προϊόν. Παρασκευάζεται μέ καταλυτική οξειδωση του αιθυλενίου μέ μοριακό οξυγόνο και αποτελεί τήν πρώτη ύλη για τήν παρασκευή γλυκόλης και αιθέρων της, απορρυπαντικών και πλαστικών. Μέ πολυμερισμό του δεξιρανίου σχηματίζεται ένας πολυαιθέρας, του τύπου  $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ , πού έχει τήν ιδιότητα νά σχηματίζει λεπτά φύλλα υδατοδιαλυτά, τά όποια χρησιμοποιούνται σέ συσκευασίες. Πολυμερή άλλων δεξιρανικών παραγώγων χρησιμοποιούνται σάν κόλλες (έποξυρρητίνες).

Διάφορα δεξιρανικά παράγωγα χρησιμοποιούνται στό φινίρισμα ύφασμάτων. Οι πυρηνόφιλες ομάδες της κυτταρίνης ή της πρωτεϊνικής αλυσίδας τών βαμβακερών ή μάλλινων ίνων ( $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $\text{COO}^-$ ), διανοίγουν τόν δεξιρανικό δακτύλιο, μέ δημιουργία δεσμών μακρομορίου - διανοιγμένου δακτύλιου. Οι χημικά τροποποιημένες ίνες αποκτούν έτσι νέες ιδιότητες, όπως άνθεκτικότητα στό πλύσιμο και στό τσαλάκωμα.

Όρισμένα δξιρανικά παράγωγα απαντούν στη φύση, ενώ άλλα σχηματίζονται in vivo κατά τó μεταβολισμό διαφόρων άκορέστων ένóσεων. Αυτό ισχύει και για τούς καρκινóγόνους ύδρογονάνθρακες, πού μετατρέπονται σέ έποξειδία και άντιδρουν στη συνέχεια μέ τίς θάσεις τών νουκλεϊνικών δξέων.

Τό άκόρεστο δ ξ ι ρ έ ν ι ο δέν είναι γνωστό, αλλά παράγωγά του είναι άπομονώσιμα (έποξειδία τού άκετυλενίου) και πολύ δραστήκα. Σέ όρισμένες άντιδράσεις έχει παρατηρηθεί ίσοροπία δξιρενίων - κετοκαρβενίων.

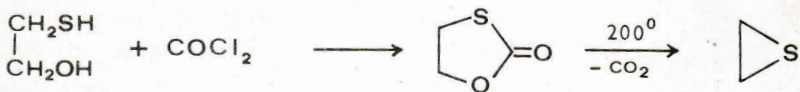


## 2.2 Θειράνια

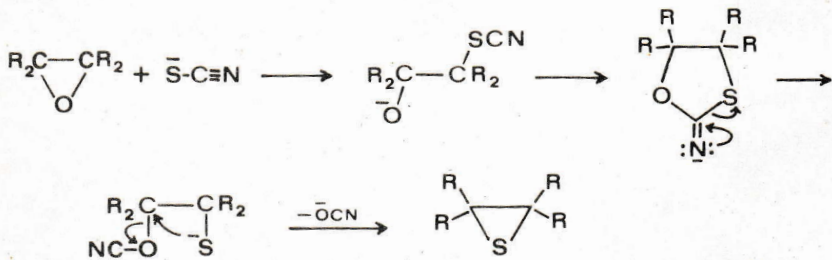
Τό θειράνιο όνομάζεται και αιθυλενοσουλφίδιο ή θειακυκλοπροπάνιο, ένώ τά θειρανικά παράγωγα λέγονται και έπισουλφίδια.

### Παρασκευή

1. Θειρανικά παράγωγα σχηματίζονται από β - χλωρομερκαπτάνες μέ άλκάλια, ανάλογα μέ τά δξιράνια, ή από β - ύδροξυμερκαπτάνες και φωσγένιο, μέ ένδιάμεσο σχηματισμό σταθερών έστέρων τού θειολοανθρακικού δξέος:



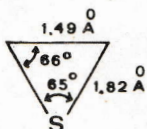
2. Μέ πρώτη ύλη δξιράνια σχηματίζονται θειράνια κατά τήν επίδραση θειοκυανικών άλάτων ή θειουρίας:



Η θειουρία άντιδρά όμοια, μέ πυρηνόφιλο κέντρο τό S.

### Φυσικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες

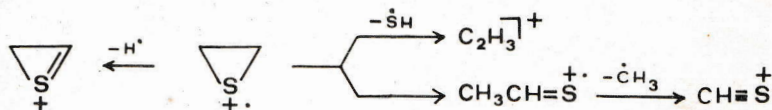
Οι αποστάσεις κι οι γωνίες των ατόμων στο θειράνιο έχουν τις εξής τιμές:



Ἐντύπωση προκαλεί ἡ μεγάλη ἀπόσταση C—S, πού εἶναι ὅμοια μέ τοῦ διμεθυλοθειαιθέρα.

Τό θειράνιο εἶναι ὑγρό σ.ζ. 55°, μέ διπολική ροπή 1,66 D. Τά μεθυλενικά του πρωτόνια συντονίζονται στά φάσματα NMR σέ 7,6 τ, ἐνώ τά μεθυλενικά πρωτόνια τοῦ διαιθυλοθειαιθέρα συντονίζονται σέ 7,4 τ.

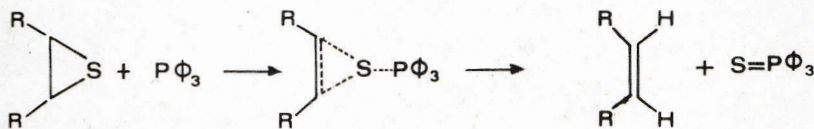
Στό φάσμα μαζῶν παρατηροῦνται οἱ ἐξῆς διασπάσεις:



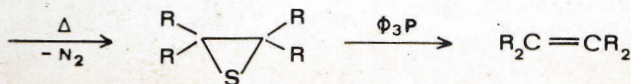
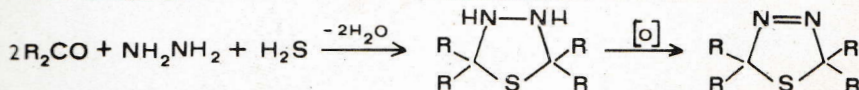
### Χημικές ιδιότητες

Τό θειράνιο εἶναι λιγότερο σταθερό ἀπό τό ὀξιράνιο καί πολυμερίζεται εὐκολά μέ διάνοιξη τοῦ δακτυλίου, ἀκόμα καί κατά τήν παραμονή στό σκοτάδι. Δίνει γενικά ἀνάλογες ἀντιδράσεις διανοίξεως τοῦ δακτυλίου, ὅπως καί τό ὀξιράνιο, μέ μικρότερες ὅμως ἀποδόσεις λόγω ταυτόχρονου πολυμερισμοῦ.

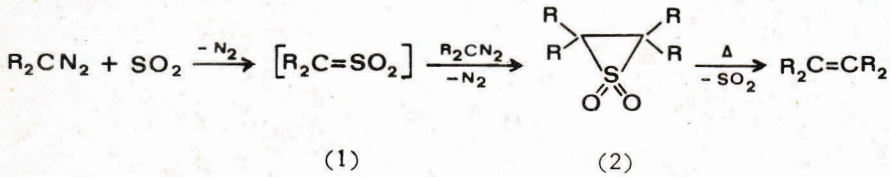
Ἡ ἀποθείωση θειρανικῶν παραγῶγων μέ  $\Phi_3P$  δίνει ἀλκένια χωρίς στερεοχημικές μεταβολές, ἐπειδή ἡ ἀντίδραση ἀκολουθεῖ τό σύγχρονο μηχανισμό:



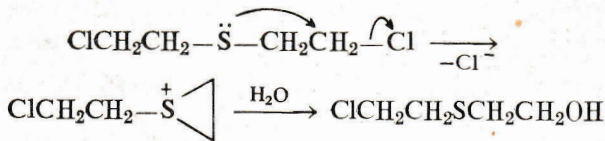
Μία νέα μέθοδος παρασκευῆς συμμετρικῶν ἀλκενίων χρησιμοποιεῖ αὐτή τήν ἀποθείωση των θειρανίων, πού σχηματίζονται in situ ὡς ἐξῆς:



Τά θειράνια δίνουν προϊόντα οξειδώσεως από τό S είτε με άμεση οξειδωση είτε έμμεσα. Στην δεύτερη περίπτωση οί διαζωνώνσεις αντιδροϋν με SO<sub>2</sub> πρὸς άσταθή σ ο υ λ φ έ ν ι α (1, άνάλογα τῶν κετενῶν), τά όποια μετατρέπονται στη συνέχεια σε 1,1-διοξυθειράνια (2, έπισουλφόνες). Τά τελευταία με θέρμανση αποβάλλουν SO<sub>2</sub> και δίνουn αλκένια:



Άσταθής θειρανικός δακτύλιος, όπου τό S είναι τρισθενές και θετικά φορτισμένο (σουλφόνιο), σχηματίζεται κατά την υδρόλυση του ύ πε ρ ί τ η και άλλων αναλόγων β-χλωροθειαιθέρων. Η ταχύτητα τής υδρολύσεως αυτών των παραγῶγων είναι πολύ μεγαλύτερη από εκείνη των β-χλωροαιθέρων, λόγω συμμετοχής τής γειτονικής ομάδας του S:



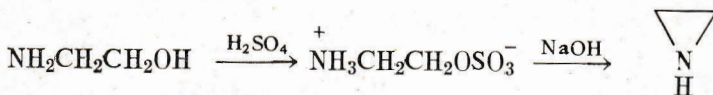
Τό όξυγόνο δε δρᾶ με άνάλογο τρόπο, γιατί δεν είναι τόσο ισχυρό πυρηνόφιλο, όσο τό S.

### 2.3. Άζιριδίνες

Η άζιριδίνη ονομάζεται και αιθυλενιμίνη ή άζακυκλοπροπάνιο.

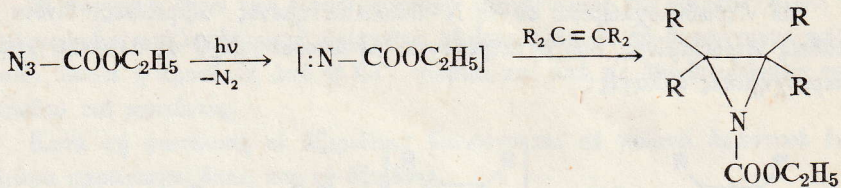
#### Παρασκευές

1. Η πιό ίκανοποιητική σύνθεση του άζιριδινικού δακτυλίου, πού ισχύει για N- και C-άκυλοπαράγωγα, συνίσταται στην κατεργασία τής αιθανολαμίνης ή παραγῶγων τής με θειικό όξύ και στη συνέχεια με πυκνό NaOH:



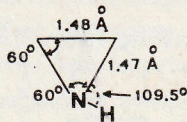
2. Άζιριδίνες προκύπτουn επίσης με κυκλοπροσθήκη νιτρενίων σε αλκένια. Τά νιτρένια σχηματίζουnτι συνήθως από άζιδοπαράγωγα:





### Φυσικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες

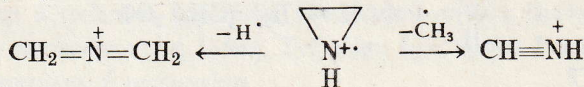
Οι μοριακές διαστάσεις της άξιριδίνης έχουν ως εξής:



Ἡ άξιριδίνη είναι καυστικό υγρό με διπολική ροπή 1,9 D. Είναι αρκετά ισχυρή βάση με τιμή  $\text{pK}_\alpha$  8, αλλά είναι πολύ ασθενέστερη της διμεθυλαμίνης ( $\text{pK}_\alpha$  10,9). Άξιριδινικά παράγωγα με ασύμμετρο N μπορούν να διασπασθούν σε οπτικούς αντίποδες, όταν υπάρχουν ογκώδεις υποκαταστάτες.

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

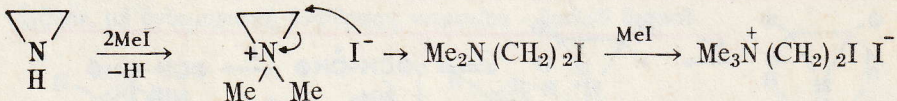
Στό φάσμα μαζών επικρατούν αποσπάσεις  $\text{H}^+$  και  $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ :



### Χημικές ιδιότητες

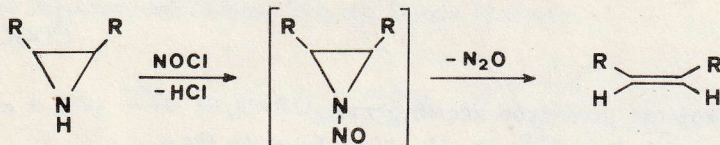
Ἡ άξιριδίνη σε πολλές αντιδράσεις συμπεριφέρεται σαν δευτεροταγής άμίνη. Έτσι με άκυλιωτικά μέσα δίνει N-άκυλοπαράγωγα (υποκατεστημένα άμινια), με ύποχλωριώδη άλατα N-χλωροάξιριδίνη, με μεθυλολίθιο N-λιθιοπαράγωγο κλπ.

\* Με άλυλιωτικά μέσα ἡ άξιριδίνη άλυλιώνεται σε ένα διαλυλοαμμωνιοπαράγωγο, τό όποιο όμως προσβάλλεται από τό άνιον, έφ'όσον τόυτο έχει πυρηνόφιλο χαρακτήρα και μετατρέπεται τελικά σε άκυκλό άμμωνιοπαράγωγο.

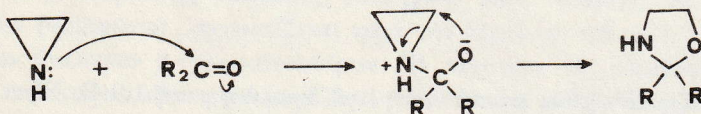


2,3-Δι-υποκατεστημένες άξιριδίνες σχηματίζουν σταθερά άξιριδινικά (άμμωνιακά) άλατα, λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης της πυρηνόφιλης προσβολής από τό άνιον.

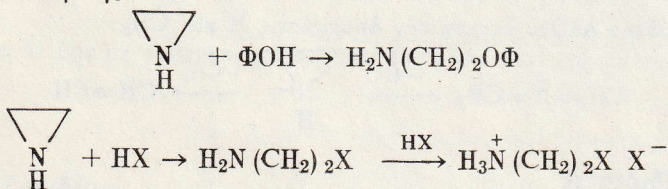
\* Μέ νιτροδωλοχλωρίδιο οι μή N-ύποκατεστημένες άξιριδίνες δίνουν ά-σταθείς νιτροδαμίνες, που μετατρέπονται με άποβολή N<sub>2</sub>O σε άλκένια, χωρίς στερεοχημικές άλλαγές:



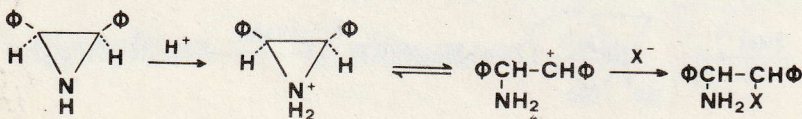
\* Μέ καρβονυλικές ένώσεις οι άξιριδίνες δίνουν 1,3-όξαζολιδίνες:



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



Ένω ή πυρηνόφιλη διάνοιξη γίνεται με τό μηχανισμό S<sub>N</sub>2 και δίνει τά αναμενόμενα στερεοχημικά ίσομερη, ή ήλεκτρονιόφιλη διάνοιξη δίνει συνήθως μίγματα στερεοίσομερών. Έτσι ή cis-2,3-διφαινυλοάξιριδίνη με ύδροχλώριο δίνει μίγμα των αντιπόδων της έρυθρο- και θρεο-1,2-διφαινυλο-2-χλωροαιθυλαμίνης:



(4 ίσομερη)

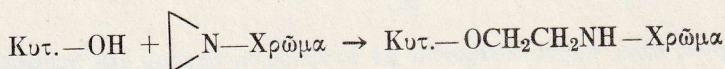
Ἡ παρουσία ὄλων τῶν διαστερομερῶν ἐξηγεῖται μέ τήν παραδοχή, ὅτι ἡ πρωτονιωμένη κυκλική μορφή θρίσκειται σέ ἰσορροπία μέ τό διανοιγμένο καρβωνίον, ἔποτε ἡ προσβολή ἀπό τό  $\text{Cl}^-$  γίνεται καί ἀπό τίς δύο διευθύνσεις τοῦ ἐπιπέδου τοῦ κατιόντος.

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

### Ἐφαρμογές - Παράγωγα

Ἡ ἀζιριδίνη εἶναι βιομηχανικό προϊόν. Μέ τήν ἐπίδραση ὀξέων, ἀκόμα καί τοῦ  $\text{CO}_2$ , ὑφίσταται κατιονικό πολυμερισμό πρός 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 ἀζιριδινυλο-ομάδες στό μόριό τους. Τά χρώματα αὐτά βάφουν ἰδιαίτερα 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  $(\triangle\text{N})_3\text{PO}$  καθίστα ἀνθεκτικά στήν καύση τά βαμβακερά.

Ὅρισμένα ἀζιριδινικά παράγωγα ἔχουν καρκινογόνες ιδιότητες, ἐνώ ἄλλα παρουσιάζουν καρκινοστατική δράση. Στή φύση ἔχει θρεθεῖ 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.

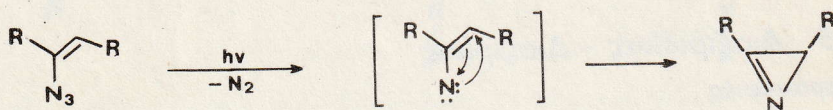


(1)

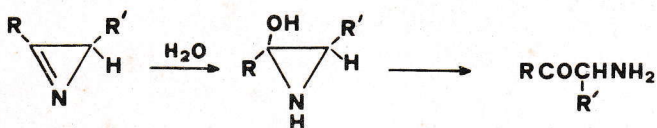


(2)

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



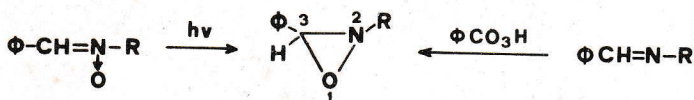
Οι άξιρινες - 1 έχουν διενόφιλο χαρακτήρα. Είναι δραστικές ενώσεις και με ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια αντιδρούν από τό Ν, ενώ με πυρηνόφιλα από τόν C-2, όπως κατά τή βασική τους υδρόλυση:



## 2.4 Ήξαξιριδίνες

### Παρασκευή

Οι ήξαξιριδίνες είναι ισομερείς με τίς νιτρώνες, από τίς όποιες και μπορούν νά παρασκευασθούν κατά τήν ακτινοβόληση με υπεριώδες φώς:

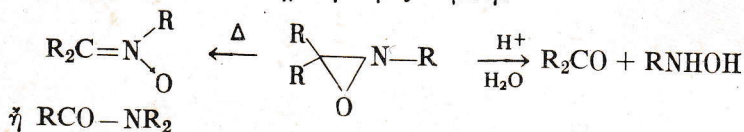


Κυρίως όμως παρασκευάζονται με έποξειδωση θάσεων του Schiff.

### Ίδιότητες

Οι ήξαξιριδίνες διαφέρουν από τίς νιτρώνες στά φάσματα UV κατά τό ότι λείπει ή χαρακτηριστική απορρόφηση  $\pi \rightarrow \pi^*$  του χρωμοφόρου συστήματος  $\text{C}=\text{N}$ . Όταν έχουν κατάλληλους υποκαταστάτες, είναι δυνατό νά διασπασθούν σέ όπτικούς αντίποδες με ασύμμετρα άτομα τόν C ή τό Ν.

Κατά τή θέρμανση οι ήξαξιριδίνες ισομερίζονται είτε σέ νιτρώνες είτε σέ υποκατεστημένα άμίδια, ενώ με όξινη υδρόλυση μετατρέπονται σέ καρβονυλική ένωση και Ν-υποκατεστημένη υδροξυλαμίνη:



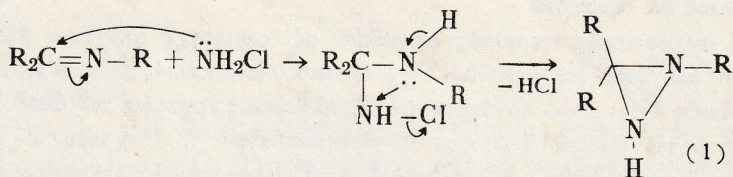
Με πυκνό  $\text{H}_2\text{O}_2$  παρασκευάζονται από ήξαξιριδίνες νιτρωδοενώσεις (RNO).

## 2.5 Διαξιριδίνες - Διαξιρίνες

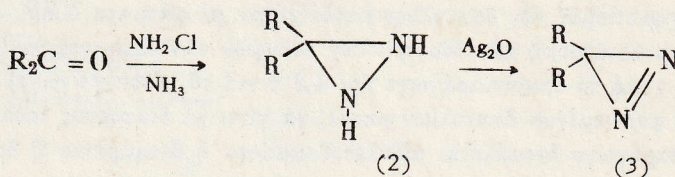
### Παρασκευή

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

μίνη ή τό Ο - σουλφονικό δξύ τής ύδροξυλαμίνης (NH<sub>2</sub>O—SO<sub>3</sub>H) :

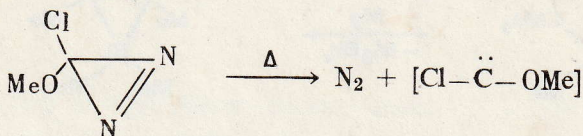


Όταν τά Ν δέν έχουν ύποκαταστάτες, ή μίνη R<sub>2</sub>C=NH παρασκευάζεται in situ από τήν καρβονυλική ένωση καί άμμωνία. Διαζιριδίνες αύτου του τύπου (2) δξειδώνονται σέ διαζιρίνες - 1 (3) :

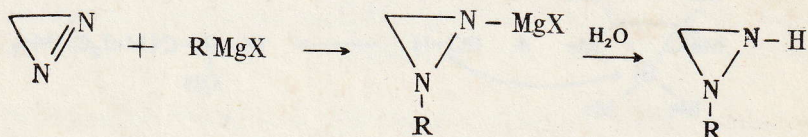


### Ίδιότητες

Η μητρική διαζιρίνη - 1 είναι ισομερής με τό διαζωμεθάνιο, από τό οποιο διαφέρει κατά τό ότι είναι άχρωμη καί δέν αντιδρά με δξέα. Τά μεθυλενικά της πρωτόνια συντονίζονται στά φάσματα NMR σέ 9,6 τ. Κατά τή φωτόλυση ή θερμόλυση συμπεριφέρονται όπως τό διαζωμεθάνιο, αποβάλλει δηλ. N<sub>2</sub> καί σχηματίζεται καρβένιο. Έτσι π.χ. από τήν 3 - χλωρο - 3 - μεθοξυ - αζιρίνη - 1 προκύπτει τό χλωρο - μεθοξυκαρβένιο:



Οί διαζιρίνες - 1 αντιδρούν με όργανομαγνησιακές ένώσεις προς Ν - ύποκατεστημένες διαζιριδίνες:



Οί διαζιριδίνες με δξινή ύδρόλυση δίνουν καρβονυλική ένωση καί ύδραζίνη (ή ύποκατεστημένη ύδραζίνη).

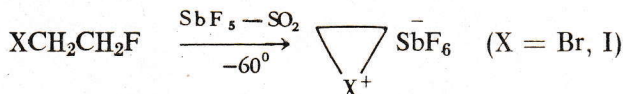
❌  
↓

## 2.6 Διάφοροι τριμελείς δακτύλιοι

### Δακτύλιοι με άλογόνο

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

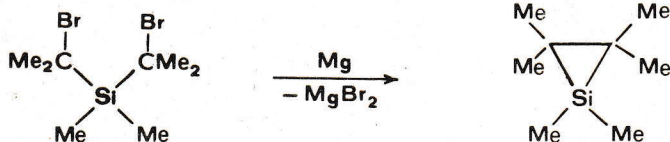
Κατά τον ιονισμό 1-φθορο-2-βρωμοαιθανίου ή 1-φθορο-2-ιωδοαιθανίου σε διάλυμα  $\text{SbF}_5 - \text{SO}_2$  σχηματίζονται οι φορτισμένοι έτεροκυκλικοί δακτύλιοι με  $\text{Br}^+$  ή  $\text{I}^+$ :



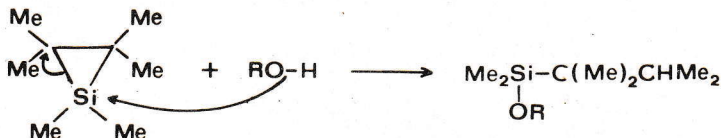
Ο σχηματισμός των δακτυλίων αποδείχθηκε με φάσματα NMR, όπου παρατηρήθηκε μετατροπή των δύο τριπλών κορυφών των αλογονοαιθανίων σε άπλές (4,5 τ για το βρωμοπαράγωγο και 4,2 τ για το ιωδοπαράγωγο). Η όνομασία των φορτισμένων δακτυλίων μπορεί να γίνει με διάφορους τρόπους, π.χ. το βρωμοπαράγωγο ονομάζεται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

### Σιλιράνια

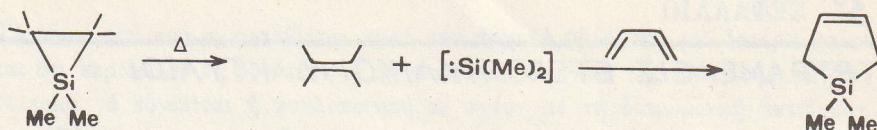
Τά σιλιράνια είναι πολύ δραστικές ενώσεις, σε αντίθεση με τις άκυκλες ενώσεις του πυριτίου, που είναι άδρανεϊς (τετραμεθυλοσιλάνιο). Παρασκευάζονται από δισαλογονωμένα σιλάνια κατά την επίδραση Mg:



Με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια αντιδρούν εξώθερμα σε  $0^\circ$  και το Si είναι το ήλεκτρονιόφιλο κέντρο προσβολής:

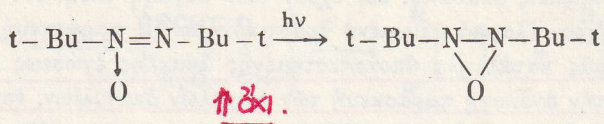


Τό εξαμεθυλοσιλιράνιο με θερμόλυση δίνει ένα πυριτικό ανάλογο των καρβενίων, τό διμεθυλο-σιλυλένιο, που μπορεί να παγιδευθεί με διένια-1,3:



### Όξαδιαζιριδίνη

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



Διοξίρανια.