

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

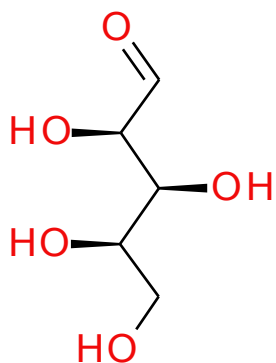
Οργανική Σύνθεση . Στερεοχημεία-Μηχανισμοί
(Μάθημα 629 , Επιλεγόμενο)
Διδάσκων :Κ.Χ.Φρούσιος

Τμηματικές Εξετάσεις 08 ΣΕΠ 2010
Διάρκεια εξέτασης : τρεις ώρες

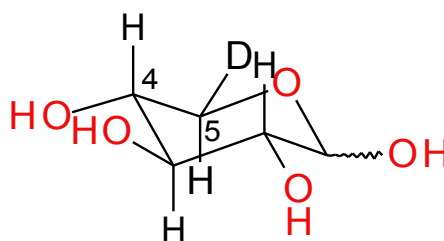
ΘΕΜΑ 1.

Ένα δείγμα στερεοεκλεκτικά δευτεριωμένης D-ξυλόζης στον άνθρακα C5 ,δείχνει στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ μεγάλη σταθερά σύζευξης (J) μεταξύ των υδρογόνων H4 και H5. Ποια νομίζετε ότι είναι η απόλυτη στερεοχημεία του ισοτοπικά χειρικού άνθρακα C5 με βάση το παραπάνω δεδομένο;
(Είναι γνωστό ότι η ξυλόζη βρίσκεται στα διαλύματα της με την μορφή πυρανόζης).

Απάντηση 1



D-αλδοξυλόζη



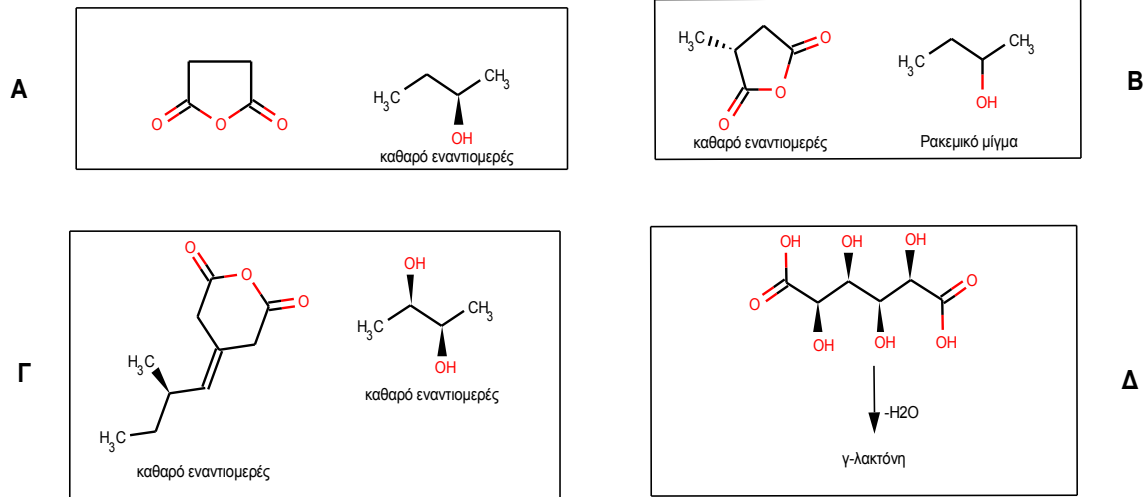
D-ξυλοπυρανόζη-d5(R)

Η στερεοχημεία της ξυλόζης είναι τέτοια που η πυρανόζη της μπορεί να έχει όλα τα υδροξύλια ισημερινά στη διαμόρφωση που φαίνεται πιο πάνω δεξιά και η οποία προφανώς είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη και επικρατεί στην ισορροπία. Αυτή η δομή έχει αναγκαστικά το H4 σε αξονική θέση και αφού το H5 είναι αντιπαράλληλο στο H4 (όπως υποδηλώνει η μεγάλη τιμή του J) έχει τη στερεοχημεία που εικονίζεται η οποία είναι R.

ΘΕΜΑ 2.

Στις ακόλουθες περιπτώσεις Α-Δ σας ζητάται να προσδιορίσετε όλα τα στερεοϊσομερή που είναι δυνατόν να προκύψουν κατά τον σχηματισμό μονοεστέρα με όλους τους συνδυασμούς των διαθέσιμων υδροξυλομάδων και καρβοξυλομάδων. (Για το Δ η εστεροποίηση γίνεται ενδομοριακά με σχηματισμό πενταμελούς δακτυλίου).

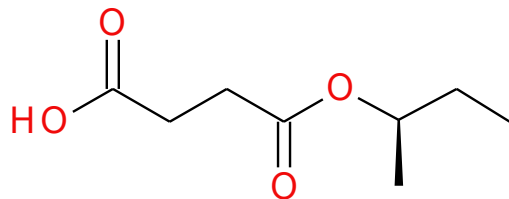
Για την απάντησή σας να χρησιμοποιήσετε απεικονίσεις Masamune, δηλαδή εκτεταμένη αντιπαράλληλη αλυσίδα (zig-zag) και σφήνες, στικτές είτε πλήρεις, για τους υποκαταστάτες. Για το Δ χρησιμοποιήστε ότι απεικόνιση θεωρείτε εσείς κατάλληλη.



Απάντηση 2

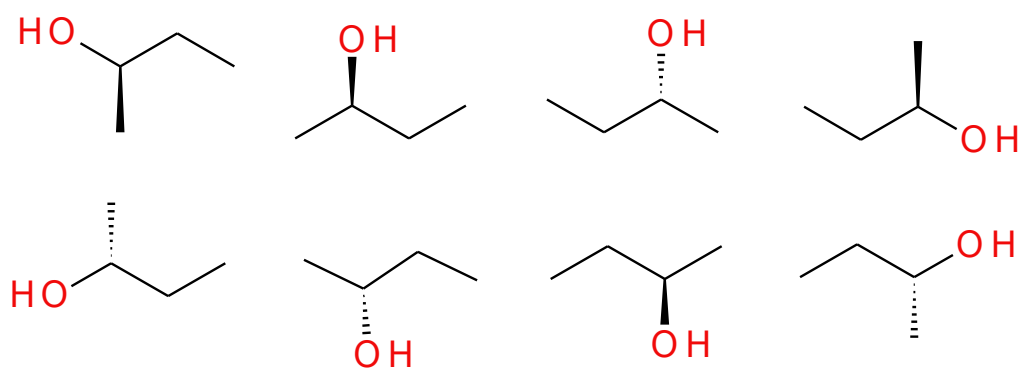
A/

Τα δύο εστερικά καρβονύλια του ηλεκτρικού ανυδρίτη είναι καταφανώς ισοτοπικά και θα παραχθεί ένας και μοναδικός μονοεστέρας



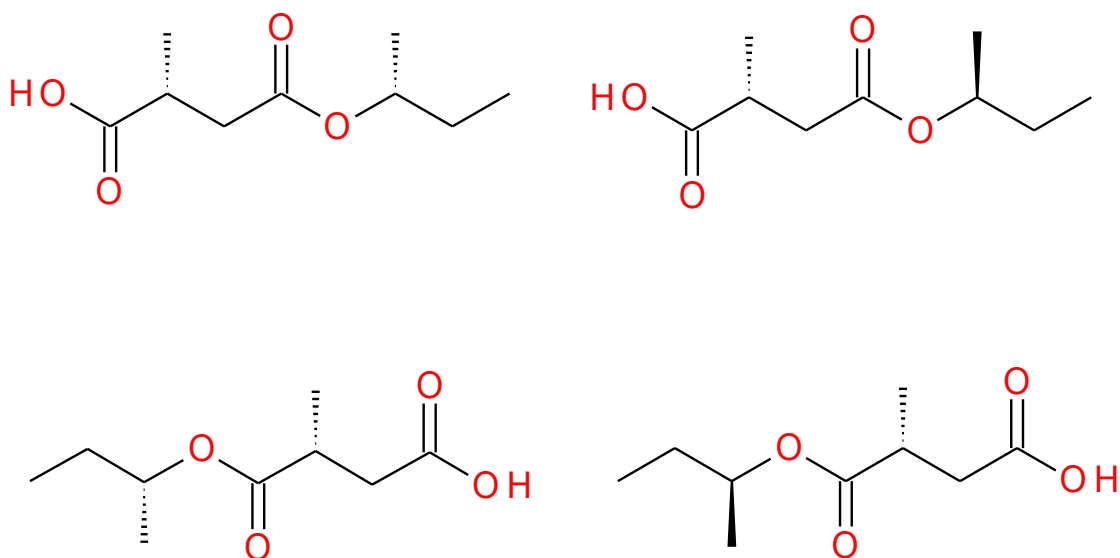
** Παρατήρηση επί της σχεδίασης των τύπων Masamune:

Οι ακόλουθες απεικονίσεις είναι **στερεοχημικώς ταυτόσημες** και δείχνουν όλες την **(R)-βουτανόλη** σε διαφορετικές διαμορφώσεις της και από διαφορετική πλευρά. Κάθε μια είναι κατάλληλη για να ενσωματωθεί ως υπομονάδα σε ένα μεγαλύτερο τύπο όπως ο παραπάνω.



B/

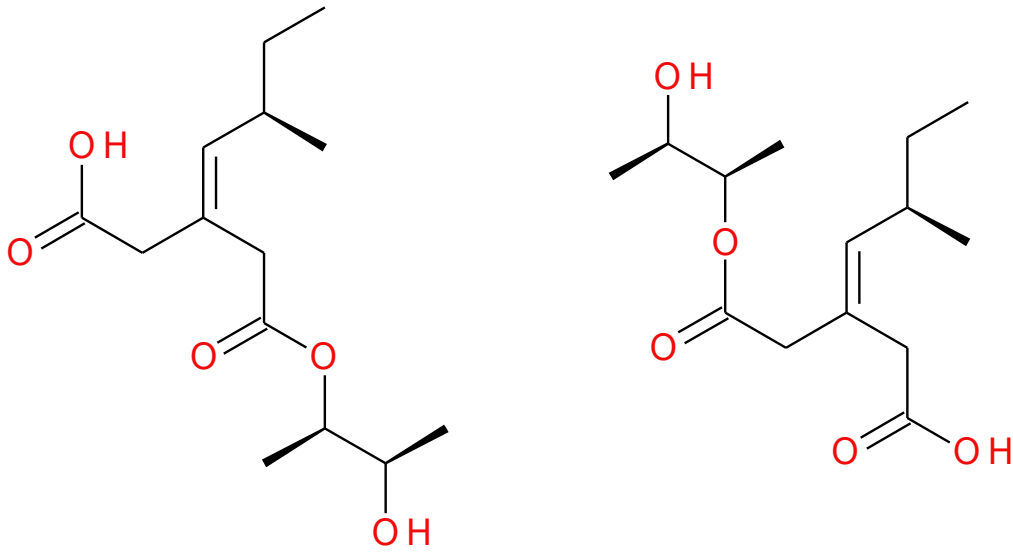
Τα δύο καρβονύλια είναι διαστερεοτοπικά και το καθένα από αυτά θα αντιδράσει προς δύο διαφορετικές ενώσεις, με καθένα από τα δύο εναντιομερή του ρακεμικού μίγματος



Γ/

Τα δύο υδροξύλια της διόλης είναι **ισοτοπικά** (C_2 άξονας στο μέσο του μορίου, κάθετος στο χαρτί) ώστε η διόλη με έναν μόνο τρόπο μπορεί να αντιδράσει.

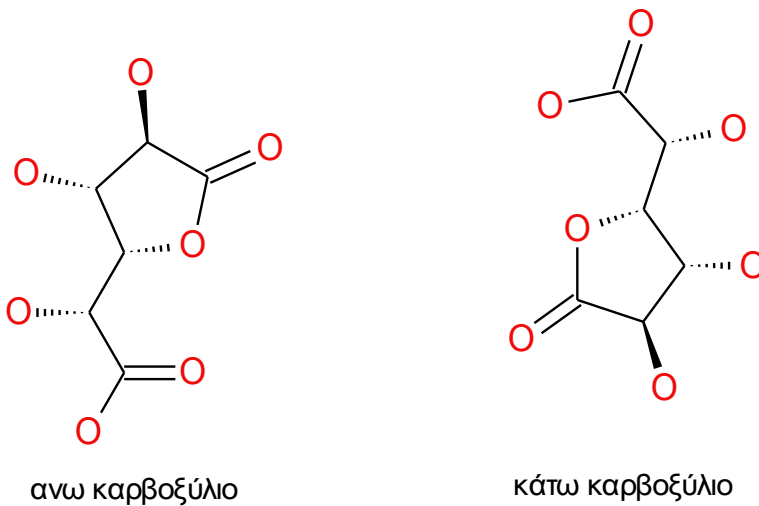
Τα δύο καρβονύλια του ανυδρίτη είναι εμφανώς διαστερεοτοπικά και θα αντιδράσουν διαφορετικά. Συνεπώς θα παραχθούν δύο διαστερεομερείς μονοεστέρες όπως φαίνεται παρακάτω.



Δ/

Τα δύο καρβοξύλια του εξαρικού οξέος είναι **ισοτοπικά** (άξονας C_2 στο μέσο του μορίου, κάθετος στο χαρτί) συνεπώς μια μοναδική μονολακτόνη θα προκύψει.

Στο ίδιο συμπέρασμα θα καταλήξουμε σχεδιάζοντας τα παράγωγα χρησιμοποιώντας εναλλακτικά τα δύο καρβοξύλια: Οι δύο τύποι λακτονής που παράγονται είναι **ταυτόσημοι**.



ΘΕΜΑ 3.

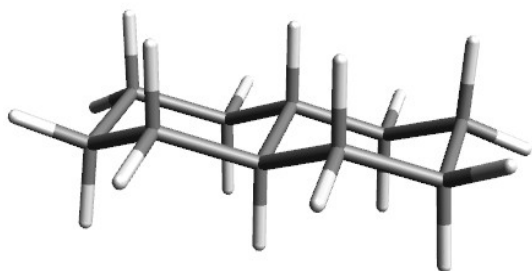
Για τα ακόλουθα τέσσερα διαμορφομερή :

α/ Εξετάστε αν είναι χειρόμορφες δομές η οχι.

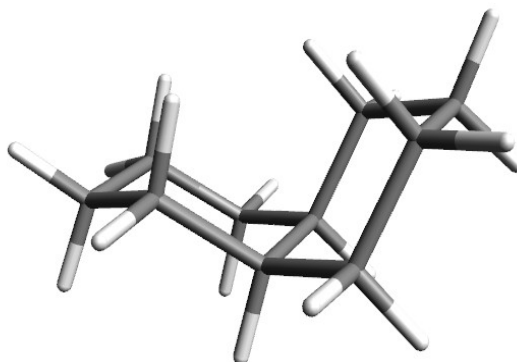
β/ Προσδιορίστε τα επίπεδα και τους άξονες συμμετρίας που τυχόν υπάρχουν.

γ/ Για το καθένα, σχεδιάστε άλλο (η άλλα) διαμορφομερή με τά οποία βρίσκεται, κατά τη γνώμη σας, σε δυναμική ισορροπία.

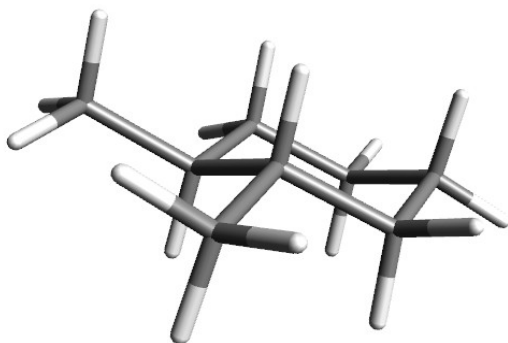
Εικόνα 1: *trans* δεκαλίνη



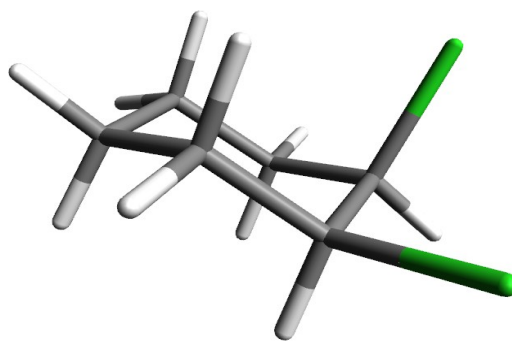
Εικόνα 2: *cis* δεκαλίνη



Εικόνα 4: *trans* 1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο



Εικόνα 3: *cis* 1,2-διχλωροκυκλοεξάνιο



ΑΠΑΝΤΗΣΗ 3

A/

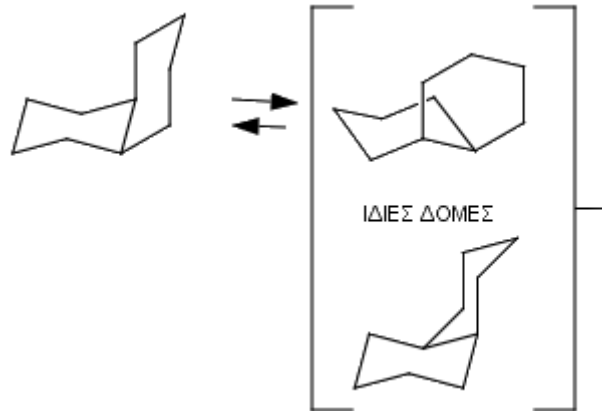
Η *trans* δεκαλίνη έχει επίπεδο, C₂ άξονα και κέντρο συμμετρίας και δεν έχει άλλα διαμορφωμερή ανάκλιτρα (μόνο ασταθείς λουτήρες). Είναι **μη χειρόμορφη**.

B/

Το *trans* 1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιο έχει μόνο C₂ άξονα (στο μέσο του δεσμού 1-2), είναι **χειρικό** και είναι σε μη ευνοϊκή ισορροπία με το ασταθέστερο *trans* διαξονικό ανάκλιτρο.

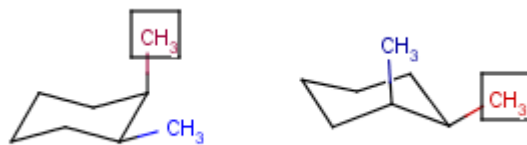
Γ/

Η *cis* δεκαλίνη δεν έχει κατοπτρική συμμετρία, μόνο πραγματικό άξονα δεύτερης τάξης στο μέσο της ένωσης των δακτυλίων (ανταλλάσσει τους δακτυλίους). Είναι **χειρόμορφη δομή** και ισορροπεί με το **ισοενεργειακό** εναντιομερές της που προκύπτει από ταυτόχρονη αναδίπλωση και των δύο δακτυλίων.



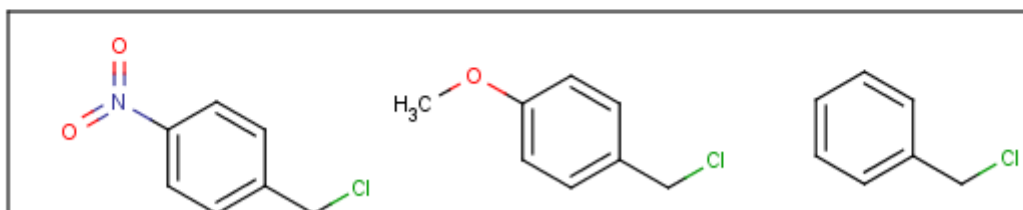
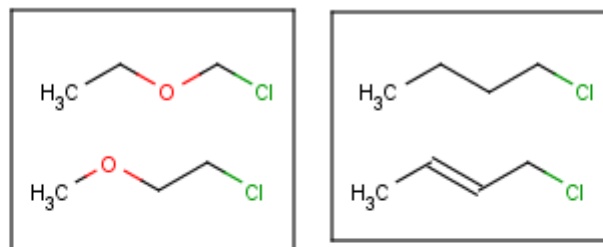
Δ/

Το cis διμεθυλοκυκλοεξάνιο δεν έχει στοιχείο συμμετρίας. Είναι χειρική διαμόρφωση και ισορροπεί με το ισοενεργειακό εναντιομερές του που προκύπτει με την αναδίπλωση του δακτυλίου.



ΘΕΜΑ 4.

Κατατάξετε τα χλωρίδια της κάθε ομάδας κατά σειρά δραστηριότητας σε τυπικές συνθήκες S_N2 αντίδρασης πχ NaI σε διάλυμα ακετόνης. Δικαιολογήστε σχετικά.



Απάντηση 4

Το α-οξυγόνο ως συζυγιακός δότης που είναι σταθεροποιεί το γειτονικό θετικό φορτίο στην ΜΚ και επιταχύνει την αντίδραση.

Το ίδιο και ο δδ .

Η νιτρομάδα ως δέκτης ηλεκτρονικής πυκνότητας αποσταθεροποιεί γειτονικό θετικό φορτίο, η μεθόξυ ομάδα ως δότης που είναι ,αντίθετα σταθεροποιεί .