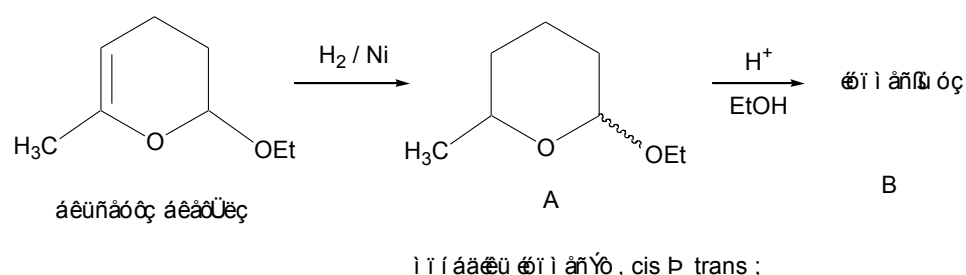


ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ –ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ -ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

21 ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 2005

ΘΕΜΑ 1



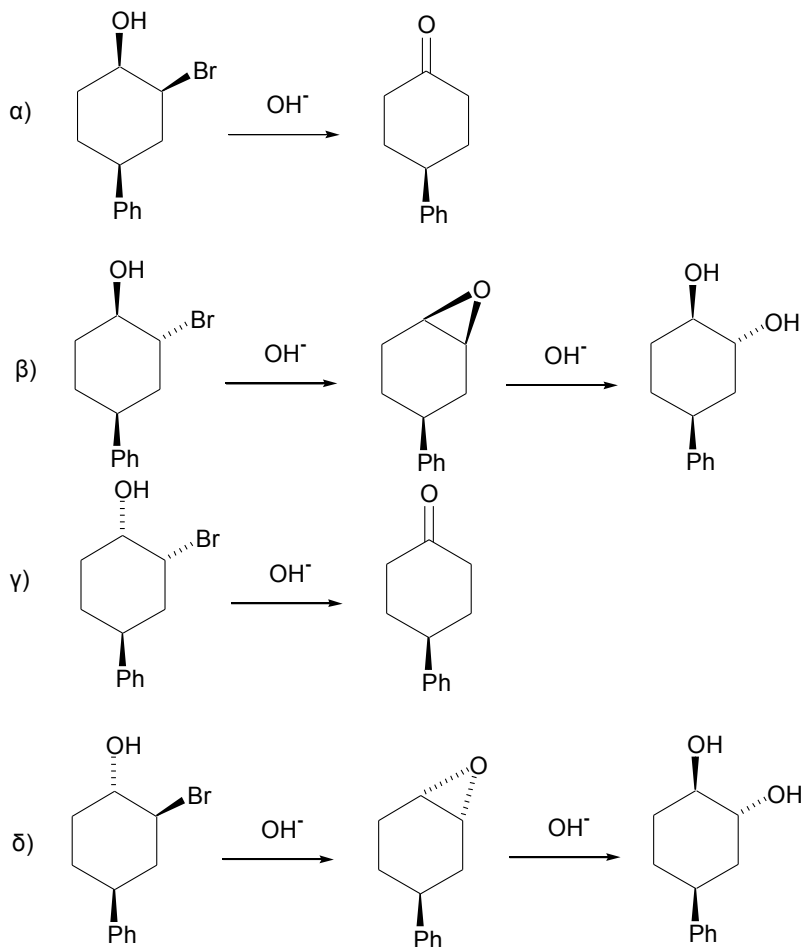
Το φάσμα $^1\text{H NMR}$ της υδρογονωμένης ακετάλης A, δείχνει σήματα σε δ 3,95 (1 H , πολύπλοκη, J 0.5 , 3.9 , 9.5 Hz) και σε δ 4.40 (1 H , dd ,J 9, 2 Hz).

Παρουσία καταλυτικής ποσότητας οξέος σε διάλυμα άνυδρης αιθανόλης η κορεσμένη ακετάλη A μετατρέπεται σταδιακά σε ένα ισομερές της B, του οποίου το $^1\text{H NMR}$ φάσμα δείχνει ως μόνη ουσιαστική διαφορά, από το φάσμα του A την μετακίνηση του σήματος δ 4.40 σε δ 5.30 και την αλλαγή της εμφάνισής του σε πολύπλοκο σήμα, μη αναλυμένο, με συνολικό εύρος περίπου 5 Hz.

- Χρησιμοποιώντας στερεοχημικούς τύπους διαμορφώσεων ανακλίντρου και βάσει των φασματοσκοπικών δεδομένων, προτείνετε δομές για τη κορεσμένη ακετάλη (A) και το προϊόν ισομερίωσής της (B).
- Γράψτε ένα μηχανισμό για την αντίδραση ισομερίωσης και δεδομένου ότι πρόκειται για θερμοδυναμική εξισορόπιση ,εξηγήστε γιατί προχωρά προς τα δεξιά αυτή η θερμοδυναμική αντίδραση (δηλαδή γιατί B σταθερότερο του A)

ΘΕΜΑ 2

Οι στερεοϊσομερείς βρωμοϋδρίνες που εικονίζονται παρακάτω συμπεριφέρονται με διαφορετικό τρόπο κατά την αντίδρασή τους με βάση, δίνοντας διαφορετικά προϊόντα η κάθε μια. Δικαιολογείστε χρησιμοποιώντας τύπους διαμορφώσεων και μηχανισμό, εξηγώντας τις στερεοηλεκτρονικές προϋποθέσεις της κάθε περίπτωσης.

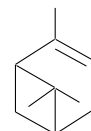


ΘΕΜΑ 3

Στον κατάλογο των εμπορικών ουσιών της χημικής εταιρείας Aldrich υπάρχει η καταχώρηση:

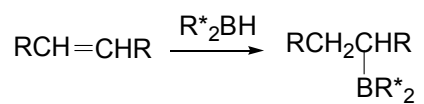
(1R) - (+) - α - Pinene 91% ee $[\alpha]^{21} + 50,7^\circ$.

2,6,6-τριμεθυλοδικυκλο[3,1,1] επτ-2-ένιο (κατά IUPAC)



α-πινένιο

- α) Σχεδιάστε τους στεreoχημικούς τύπους της ουσίας και του εναντιομερούς της, υποδεικνύοντας τα στερεογονικά κέντρα και το συμβολισμό τους κατά C.I.P.
- β) Εάν μια ποσότητα του προϊόντος αυτού χρωματογραφηθεί στην κατάλληλη χειρική στήλη, αναλύεται σε δυο συστατικά, τα οποία πολωσιμετρούνται στις ίδιες συνθήκες με την αρχική ουσία. Υπολογίστε ποια θα πρέπει να είναι τα αποτελέσματα της πολωσιμέτρησης ($[\alpha]$) και ποιες θα είναι οι σχετικές ποσότητες των δυο συστατικών. Δεχθείτε ότι η σχέση ee $[\alpha]$ είναι γραμμική.
- γ) Σχεδιάστε το στεreoχημικό τύπο του επικρατέστερου ισομερούς διακυκλοβορανίου που προκύπτει από αντίδραση καθαρού (+)-α-πινενίου με BH_3 και εξηγήστε την τοποεκλεκτικότητα και στερεοεκλεκτικότητα που παρατηρείται σ' αυτήν την αντίδραση.
- δ) Το διακυκλοβοράνιο R^*_2BH που παρασκευάστηκε προηγουμένως έχει βρεθεί ότι είναι ένα πολύ αποτελεσματικό αντιδραστήριο εναντιοεκλεκτικής υδροβορίωσης cis αλκενίων,



το οποίο συνήθως προστίθεται κατά προτίμηση από τη re όψη του προχειρικού άνθρακα. Με βάση τα παραπάνω, σχεδιάστε το στερεοχημικό τύπο του κύριου προϊόντος μιας τέτοιας υδροβορίωσης του cis- βουτενίου.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ