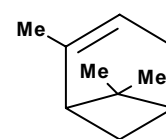


Οργανική Σύνθεση . Στερεοχημεία-Μηχανισμοί
 (Μάθημα 629 , Επιλεγόμενο)
 Διδάσκων :Κ.Χ.Φρούσιος

Εξεταστική Περίοδος Ιούλιος 2012
 Διάρκεια εξέτασης τρεις ώρες

Αθήνα 23 Ιουλίου 2012

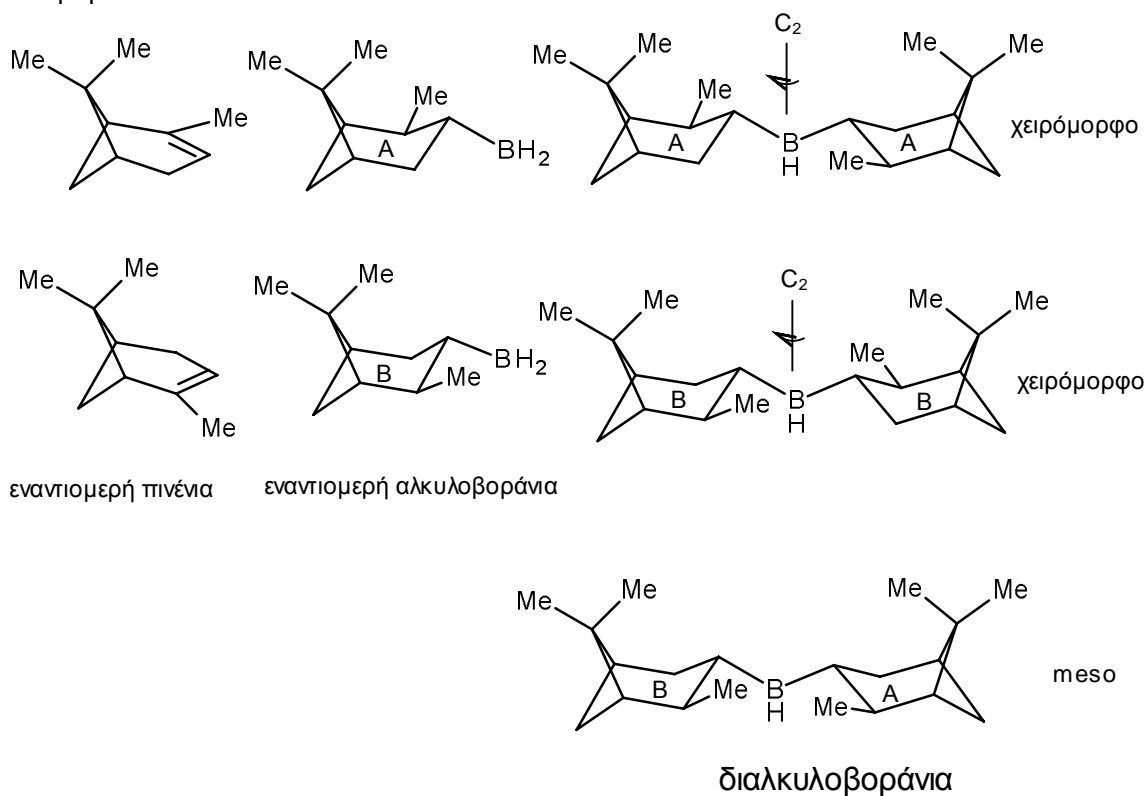
ΘΕΜΑ 1. Με στόχο την παρασκευή ενός διάλυτοβορανίου του τύπου R_2BH αντιδρούν 2 mol ρακεμικού α-πινενίου με ένα mol BH_3 . Θεωρώντας απλο-υστευτικά την αντίδραση αυτή ποσοτική και πλήρως εκλεκτική ως προς την προσθήκη στον δ.δεσμό του πινενίου (σηματισμός του δεσμού C-B):



α-ΠΙΝΕΝΙΟ

1. Σχεδιάστε τις δομές όλων των στερεοϊσομερών R_2BH που είναι δυνατόν να προκύψουν χρησιμοποιώντας ευκρινείς προοπτικούς στερεοχημικούς τύπους και προσδιορίστε κάθε δομή που σχεδιάσατε ως χειρόμορφη ή μή.
2. Πόσες το πολύ κορυφές θα αναμένετε να περιέχει το χρωματογράφημα του μείγματος των R_2BH σε στήλη κοινού silica gel (μη χειρική στήλη). Εξηγήστε σχετικά.
3. Ποιά (η ποιά) από τα στερεοϊσομερή που προσδιορίσατε προηγουμένως θα μπορούσε καταρχήν να χρησιμοποιηθεί ως αντιδραστήριο για την εναντιοεκλεκτική υδροβορίωση του cis-βουτενίου; Γράψετε την αντίδραση εξηγώντας σχετικά.

Απάντηση 1.

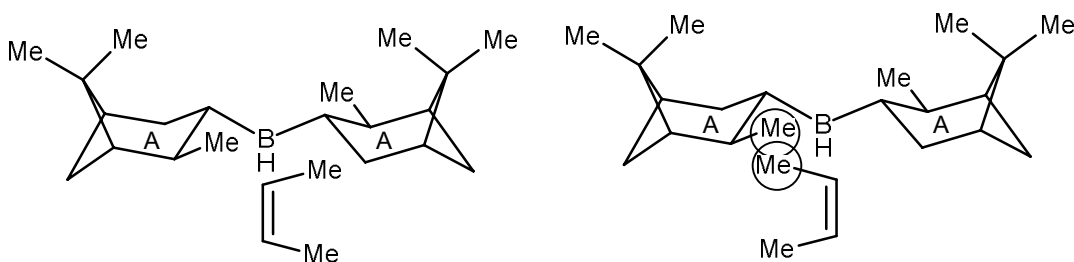


Από την αντίδραση μπορούν να προκύψουν δυο διαστερεομερή:

Το ένα είναι μεσομορφή, αχειρόμοφο και συνεπώς είναι εξ ορισμού ακατάλληλο για να χρησιμεύσει ως αντιδραστήριο εναντιοεκλεκτικής υδροβορίωσης.

Το άλλο διαστερεομερές είναι ρακεμικό μείγμα και το καθένα από τα εναντιομερή που το απαρτίζουν (εφόσον διαχωριστούν με διάσπαση του ρακεμικού) μπορεί καταρχήν να έχει εφαρμογή ως χειρικό αντιδραστήριο.

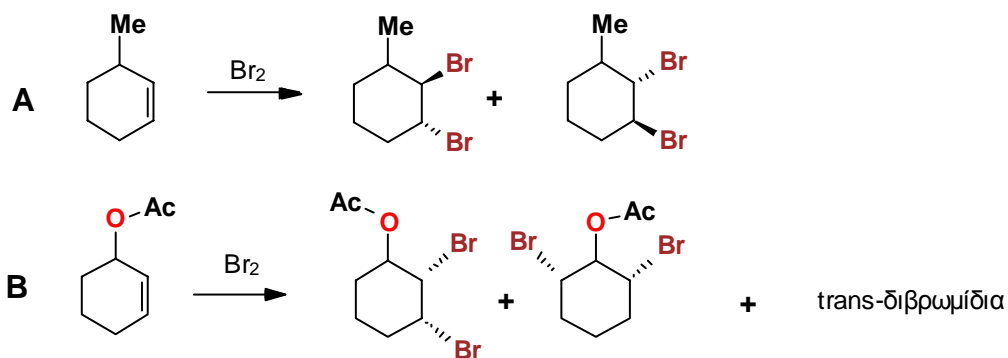
Η διαφορετική ευκολία με την οποία το χειρικό αντιδραστήριο προσεγγίζει την κάθε πλευρά του *cis*-αλκένιου δείχνεται σχηματικά με την παρεμπόδιση που εμφανίζεται ανάμεσα στα μεθύλια.



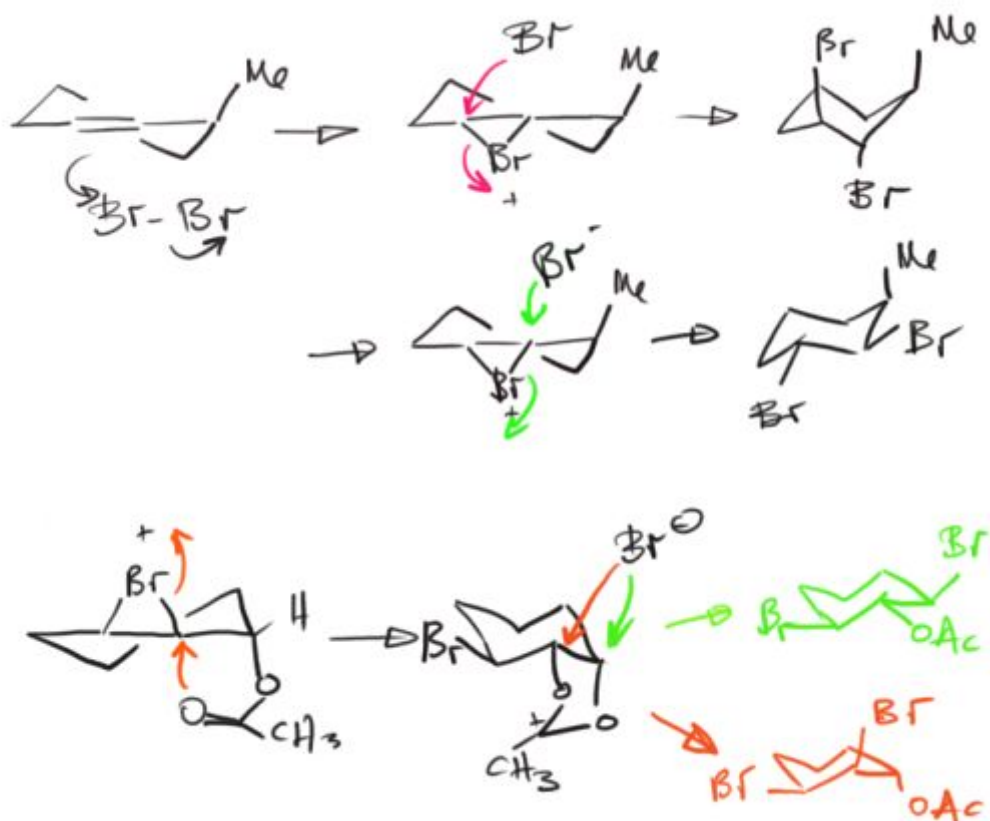
αντίδραση με *re* οψη του αλκένιου.

αντίδραση με *si* οψη του αλκένιου.

ΘΕΜΑ 2. Γράψτε ένα μηχανισμό που να εξηγεί τον σχηματισμό των διαστερεομερών *trans* διβρωμιδίων της αντίδρασης A χρησιμοποιώντας προοπτικούς τύπους ημιανάκλιντρου. Εξηγήστε γιατί η ανάλογη βρωμίωση της αντίδρασης B παράγει εκτός των αναμενόμενων *trans* βρωμιδίων και τα *cis* προϊόντα που εικονίζονται και μάλιστα σε συγκρίσιμες ποσότητες.



Απάντηση 2.

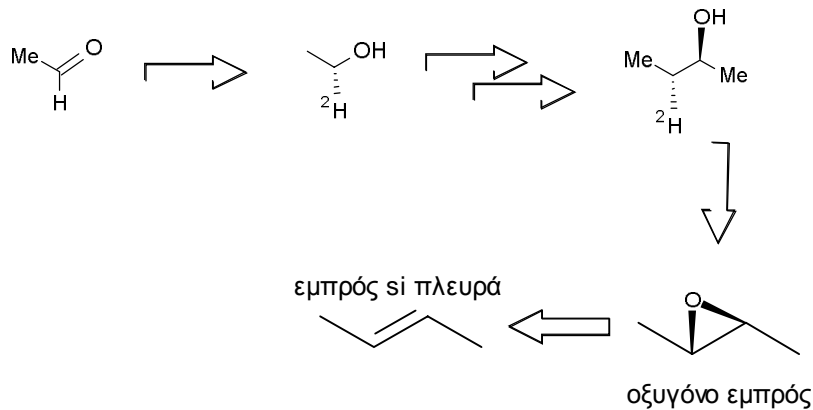


ΘΕΜΑ 3. Ένα νέο αντιδραστήριο εναντιοεκλεκτικής εποξειδωσης αλκενίων επιδρά στο trans-βουτένιο και σχηματίζει ενεργό 2,3-εποξυβουτάνιο το οποίο ακολούθως υποβάλλεται στους διαδοχικούς μετασχηματισμούς που περιγράφονται στο σχήμα. Με βάση τα δεδομένα αυτά, ποιά πλευρά του αλκενίου προσβάλλεται κατά προτίμηση από το συγκεκριμένο αντιδραστήριο, η πλευρά (si, si) ή η πλευρά (re, re);

Απάντηση 3.

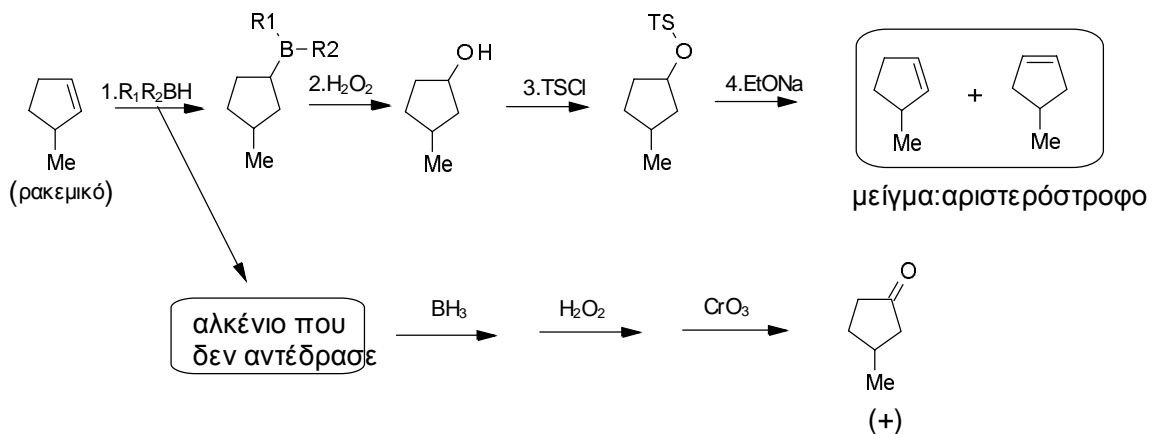
Εφόσον η αφυδρογονάση παράγει μη δευτεριωμένη ακεταλδεύδη το δευτέριο στην επισημασμένη αιθανόλη-υπόστρωμα θα πρέπει να βρίσκεται στην pro-R πλευρά της αλκοόλης που αντιστοιχεί με την re όψη της αλδεΐδης, δηλαδή η εναντιοεκλεκτικά επισημασμένη αιθανόλη έχει R στερεοχημεία. Εφόσον η σαπωνοποίηση και η μετάθεση Vilsmeier και η οξείδωση δεν επηρεάζουν το χειρικό κέντρο την ίδια στερεοχημεία θα έχει το κέντρο αυτό και στην επισημασμένη βουτανόλη. Το άλλο χειρικό κέντρο της βουτανόλης, αυτό του οξυγόνου, θα πρέπει να είναι anti- σχετικής στερεοχημείας επειδή η αναγωγική διάνοξη του εποξειδίου

ου γίνεται γίνεται αντι. Ωστε τελικά το εποξειδίο είναι το (S,S) και έχει προκύψει από προσβολή της si-si όψης του trans βουτενίου.



ΘΕΜΑ 4. Ποιά είναι η απόλυτη στερεοχημεία του 3-μεθυλοκυκλοπεντένιου όπως αυτή προκύπτει από τους παρακάτω στερεοεκλεκτικούς μετασχηματισμούς (στερεοχημικός συσχετισμός) που ξεκινούν με την επίδραση του **χειρόμορφου** βορανίου R_1R_2BH σε περίσσεια του ρακεμικού αλκενίου.

Δεχθείτε ότι για την 3-μεθυλο-κυκλοπεντανόνη είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι το (R) εναντιομερές είναι αριστερόστροφο και επίσης ότι (απλουστευτικά) οι υδροβοριώσεις γίνονται με απόλυτη τοπο- και στερεοεκλεκτικότητα.

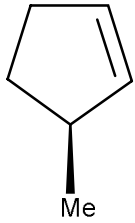


Απάντηση 4.

Αφού η 2-μεθυλο-κυκλοπεντανόνη που παράγεται είναι αριστερόστροφη θα πρέπει να έχει S στερεοχημεία σύμφωνα με τα δεδομένα.

Την ίδια στερεοχημεία (S) πρέπει να έχει και το εναντιομερές του 3-μεθυλοκυκλοπεντένιου από το οποίο παρήχθη επειδή όλες οι ενδιάμεσες αντιδράσεις διατηρούν ανέπαφη την στερεοχημεία του στερεογονικού κέντρου.

Αφού λοιπόν το υπολειπόμενο εναντιομερές ήταν το (S) έπεται ότι το βοράνιο (**ένα εναντιοεκλεκτικό αντιδραστήριο!**) αρχικά κατανάλωσε το (R) εναντιομερές του αλκενίου το οποίο είναι αριστερόστροφο όπως προκύπτει από τον ανασχηματισμό του με την πρώτη σειρά αντιδράσεων. Αρα η απόλυτη στερεοχημεία είναι:



(R)-(-)-3 μεθυλοκυκλοπεντένιο

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ