

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

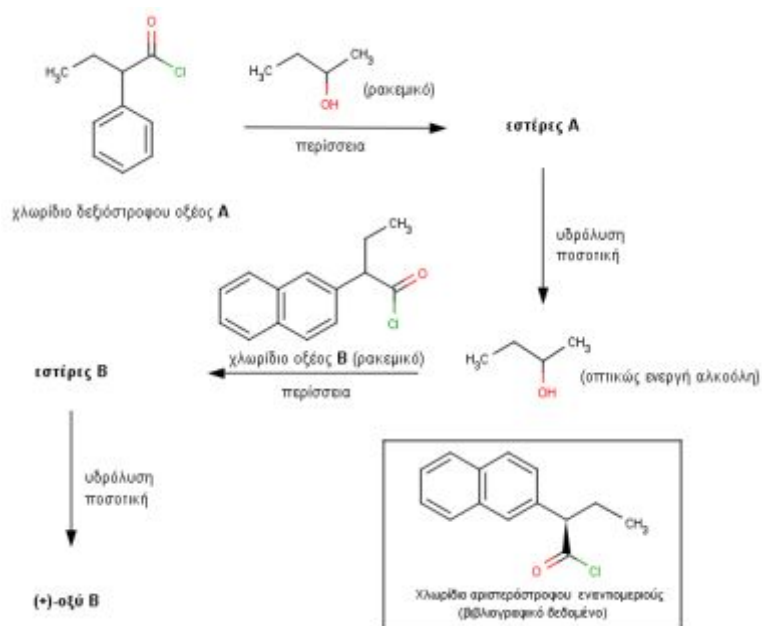
Οργανική Σύνθεση-Στερεοχημεία και Μηχανισμοί.  
Μάθημα 629 ,Επιλεγόμενο  
Διδάσκων: Κ. Χ. Φρούσιος  
Εξεταστική Περίοδος Ιουνίου 2013  
Διάρκεια εξέτασης : τρεις ώρες

Αθήνα ,02ΙΟΥΛ2013

### ΘΕΜΑ 1.

Αξιοποιώντας τα δεδομένα του σχήματος προσδιορίστε την απόλυτη στερεοχημεία του δείγματος του οξέος **A** (δηλαδή ποιο εναντιομερές του **A** χρησιμοποιήθηκε στις αντιδράσεις). Εξηγήστε επι πλέον γιατί είναι **απαραίτητη η πλήρης υδρόλυση** των εστέρων **A** και **B** που παραλαμβάνονται ενδιάμεσως.

Για την απάντησή σας δεχτείτε ότι οι εστεροποιήσεις που περιγράφονται εδώ λειτουργούν με τον ίδιο μηχανισμό στερεοεπιλογής.



**Τα λογικά βήματα της λύσης μπορεί να είναι αναλυτικά τα ακόλουθα:**

Δίδεται ότι το αριστερόστροφο **B** έχει (R) στερεοχημεία άρα το προϊόν των αντιδράσεων είναι το (+)-(S)-**B** οξύ.

Το (+)-**B** προέρχεται από την πλήρη υδρόλυση των εστέρων **B** που σχηματίσθηκαν από ρακεμικό **B** και ενεργή βουτανόλη άρα το συγκεκριμένο δείγμα ενεργής αλκοόλης εστεροποιεί ταχύτερα το (R)- **B** οξύ.

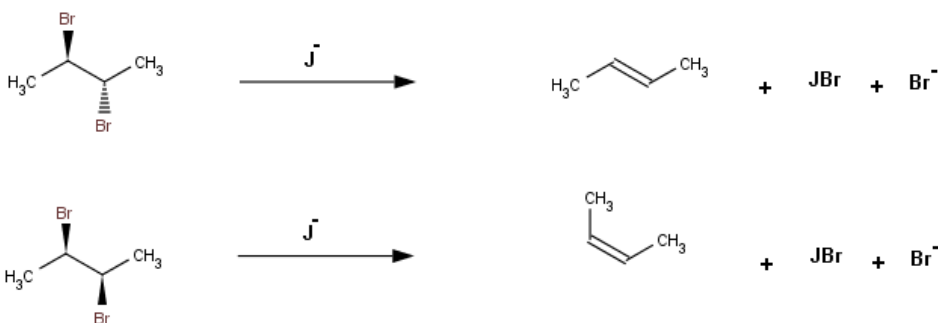
Η ίδια ενεργή αλκοόλη προέκυψε από την πλήρη υδρόλυση των εστέρων **A** οι οποίοι προέκυψαν από εναντιοεπιλογή του ενεργού (+)-**A** οξέος επί της ρακεμικής αλκοόλης.

Εφόσον δεχόμαστε ότι και εδώ ισχύει η ίδια στερεοεπιλογή οι εστέρες που σχηματίσθηκαν ταχύτερα θα πρέπει και πάλι να προέρχονται από το εναντιομερές **A** που έχει την ίδια στερεοχημεία με προηγουμένως ,δηλ (S).

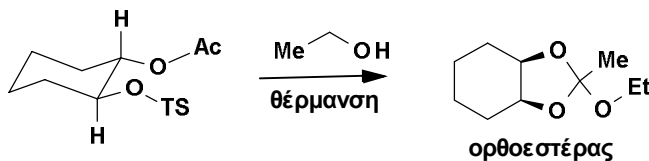
**Συνοπτικά :** Εφόσον δίδεται ότι και οι δύο εστεροποιήσεις ελέγχονται από τον ίδιο μηχανισμό μπορούμε γενικεύοντας να πούμε :**Το ίδιο εναντιομερές της αλκοόλης εστεροποιεί ταχύτερα το ίδιο πάντα εναντιομερές όλων των ανάλογων οξέων.** Όστε το (+) B και το (+) A θα έχουν το ίδιο στερεοχημικό πρόθεμα (S).

## ΘΕΜΑ 2.

Εξηγήστε την διαφορετική στερεοεκλεκτικότητα που εμφανίζουν κατά την **αναγωγική αποβρωμίωσή** τους τα δυο διβρωμίδια του σχήματος. Η αντίδραση αυτή είναι η αντιστροφή της προσθήκης βρωμίου σε διπλό δεσμό .



**ΘΕΜΑ 3.** Προτείνετε ένα μηχανισμό που να εξηγεί τον σχηματισμό του δικυκλικού **ορθοεστέρα** του σχήματος. Εάν χρησιμοποιηθεί οπτικώς ενεργή αρχική ουσία, θα αναμένετε ο παραγόμενος ορθοεστέρας να είναι και αυτός ενεργός η όχι;

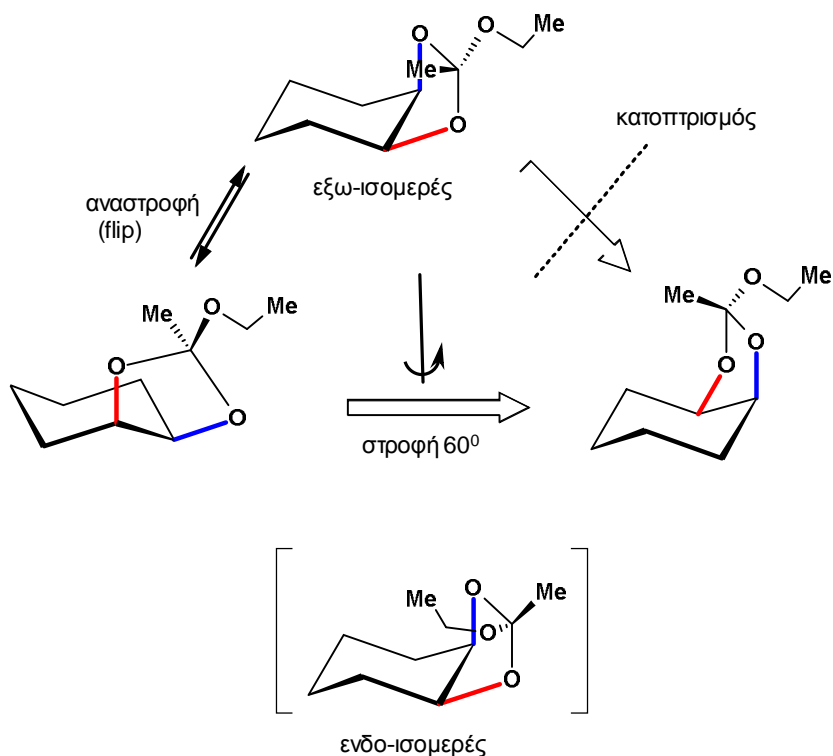


Από την διαξονική διαμόρφωση η ακετοξυ ομάδα συμμετέχει στη δημιουργία ενός ενδιάμεσου δικυκλικού κατιόντος το οποίο στη συνέχεια προσβάλλεται από την αιθανόλη και παράγει τον ορθοεστέρα του σχήματος .Ο ορθοεστέρας πρέπει να αναγνωρισθεί ως χειρική μεσο-μορφή και συνεπώς προβλέπεται να είναι ούτως η άλλως **οπτικά ανενεργός**. Αυτό είναι ένα σωστό συνολικό συμπέρασμα και αποδεκτό ως απάντηση.

Πιο προσεκτική ανάλυση όμως οδηγεί στα ακόλουθα ενδιαφέροντα:

Το δικυκλικό σύστημα δεν είναι γεωμετρικά επίπεδο (δεν μπορεί να είναι!) Η περίπτωση είναι ανάλογη με αυτές του *cis*-1,2-διμεθυλοκυκλοεξάνιου, της *cis*-δεκαλίνης ή του *cis*-υδρινδάνιου ή ακόμα και του *gauche* βουτάνιου όπου εμφανίζεται το φαινόμενο της διαμορφωτικής εναντιομερίωσης. Η ουσία είναι ανενεργή αλλά αποτελείται από **ρακεμικό μίγμα εναντιομερών διαμορφομερών**.

Επί πλέον εμφανίζεται διαστερομερία στη θέση του ορθοεστέρα λόγω των δύο διαφορετικών υποκαταστατών Me και OEt. Την ίδια διαμορφωτική εναντιομερίωση εμφανίζουν και τα **δύο διαστερομερή**.



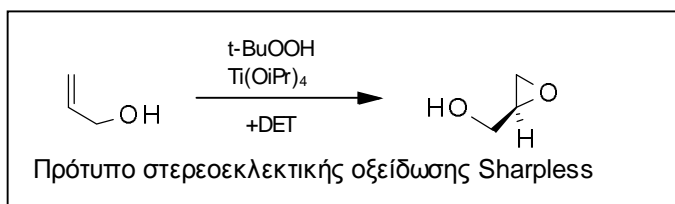
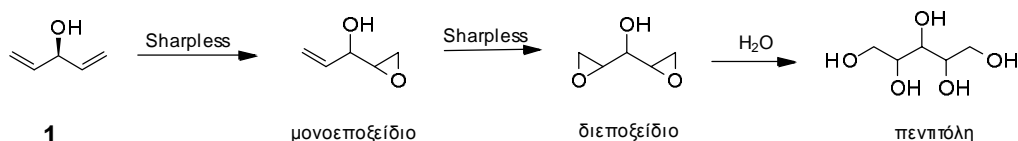
**ΘΕΜΑ 4.**

Τι είναι το μοντέλο Felkin που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της στερεοεπιλογής κατά την προσθήκη ενός οργανομεταλλικού αντιδραστήριου σε μια άλφα-χειρόμορφη αλδεΐδη; Εξηγήστε με ένα παράδειγμα (πχ την 2-φαινυλοπροπανάλη).

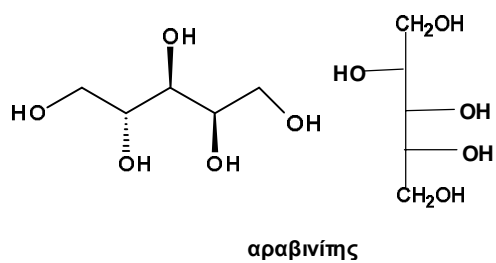
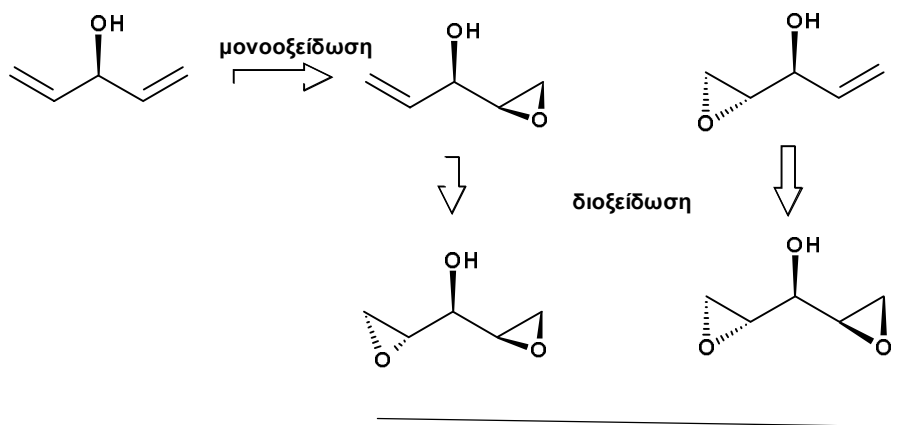
**ΘΕΜΑ 5.**

Χρησιμοποιώντας την μέθοδο Sharpless για την **στερεοεκλεκτική εποξείδωση α-υδροξυ-αλκενίων**, η ακόρεστη αλκοόλη **1** μετατρέπεται αρχικά στο ενδιάμεσο προϊόν μονοεποξείδιο και κατόπιν στο διεποξείδιο το οποίο τελικά υδρολύεται προς την αντίστοιχη πενταϋδροξυ αλκοόλη. Θεωρείστε απλουστευτικά ότι η μέθοδος είναι πλήρως εκλεκτική και οτι λειτουργεί αποκλειστικά σύμφωνα με το μοντέλο Sharpless που παρουσιάζεται παρακάτω.

- Σχεδιάστε πλήρεις στερεοχημικούς τύπους για το μονοεποξείδιο (η εποξείδια) καθώς και για το διεποξείδιο (η διεποξείδια αν είναι περισσότερα απο ένα).
- Απεικονίσετε σε προβολικό τύπο κατά Fischer τη δομή της πεντιτόλης που αναμένεται να παραληφθεί μετά την τελική υδρόλυση.

**ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ**

Σύμφωνα με την εκφώνηση η προχειριτικότητα (οι πλευρές) των δ.δ. είναι το μοναδικό αίτιο της στερεοεκλεκτικότητας και συνεπώς σύμφωνα με το πρότυπο που δίνεται αναμένονται δύο (syn-anti) μονοεπίδια από τους δύο εναντιοτοπικούς δ.δ. και ένα μοναδικό διοξείδιο με anti 2,4 υποκατάσταση. Αυτή η υποκατάσταση μετά την υδρόλυση αντιστοιχεί στη δομή της αραβιτόλης.



7/3/2013