

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ- ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

ΠΤΥΧΙΑΚΕΣ ΕΞΕΤΑΣΕΙΣ

ΘΕΜΑ 1.

Ακεταλδεΐδη και 2-*t*-βουτυλο-προπανοδιόλη-1,3 παρουσία όξινου καταλύτη σχηματίζουν κυκλική ακετάλη.

A / Γράψτε το μηχανισμό της αντίδρασης

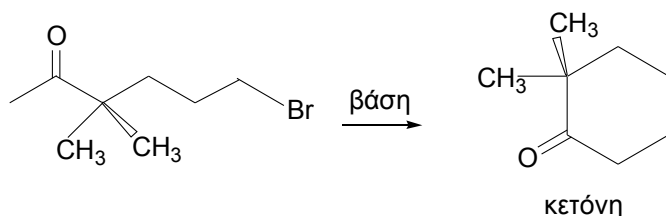
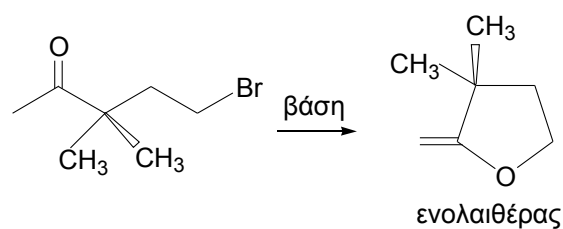
B / Γράψτε τα στερεοϊσομερή που είναι δυνατόν να προκύψουν από την ακεταλοποίηση και ονομάστε τα.

Γ / Για κάθε στερεοϊσομερές σχεδιάστε τα δύο διαμορφομερή ανακλίντρου και δείξτε ποιο θεωρείτε ως σταθερότερο.

Δ / Έχει βρεθεί με ανάλυση διαμόρφωσης μέσω NMR χαμηλής θερμοκρασίας ότι τα στερεοϊσομερή που προαναφέρθηκαν, όλα έχουν τις μεθυλομάδες τους κυρίως σε ισημερινή θέση.

Εξετάσετε αν η απάντησή σας στην ερώτηση Γ/ συμφωνεί με την παραπάνω παρατήρηση Δ/ και σχολιάστε σχετικά.

ΘΕΜΑ 2.



Στις παραπάνω αντιδράσεις φαίνεται η διαφορετική συμπεριφορά των δύο ομόλογων βρωμιδίων κάτω από τις ίδιες συνθήκες αντίδρασης. Μπορείτε να προτείνετε μια εξήγηση για τον παραπάνω παρατηρούμενο στερεοηλεκτρονικό έλεγχο στην αντίδραση αλκυλίωσης ενός ενολικού ανιόντος :

ΘΕΜΑ 3.

Κατά την αναγωγή με LiAlD_4 του *cis* εποξειδίου του 4-*t*-βουτυλοκυκλοεξενίου βρέθηκε ότι η κυκλοεξανόλη που προκύπτει είναι δευτεριωμένη στην 3 ως προς τη βουτυλομάδα θέση.

Γράψτε ένα μηχανισμό που να εξηγεί την παρατηρούμενη εκλεκτικότητα θέσης κατά την προσβολή πυρηνόφιλου υδρογόνου σε άνθρακα εποξειδίου ($\text{S}_\text{N}2$ διάνοιξη) . Χρησιμοποιήστε ευκρινείς στερεοχημικούς τύπους και δείξτε τη ροή ηλεκτρονίων με κυρτά βέλη.

ΘΕΜΑ 4.

Το (2*S*,3*R*) –2-βρωμο-3-δευτεριοβουτάνιο με αιθοξείδιο του νατρίου σε διάλυμα αιθανόλης δίνει κυρίως *trans* βουτένιο ενώ το διαστεροεϊσομερές του δίνει δευτεριωμένο *trans* βουτένιο Χρησιμοποιώντας ευκρινείς στερεοχημικούς τύπους (Newman είτε προοπτικούς) δικαιολογήστε αυτή τη παρατήρηση με βάση τη γνωστή στερεοηλεκτρονική προτίμηση των διμοριακών αντιδράσεων αφυδραλογόνωσης.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ