

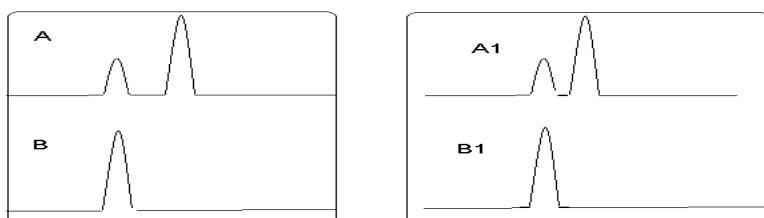
Οργανική Σύνθεση . Στερεοχημεία-Μηχανισμοί
(Μάθημα 629 , Επιλεγόμενο)
Διδάσκων :Κ.Χ.Φρούσιος

ΘΕΜΑ 1.

Ένα δεξιόστροφο δείγμα 1-φαινυλαιθανόλης εστεροποιείται με περίσσεια του ρακεμικού χλωριδίου του 2-φαινυλοβουτυρικού οξέος και το μείγμα της αντίδρασης χρωματογραφείται σε αναλυτική στήλη (HPLC) και εντοπίζονται στο χρωματογράφημα οι κορυφές που αντιστοιχούν σε προϊόντα εστέρες (χρωματογράφημα Α).

Η διαδικασία επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας (αντί του ρακεμικού) το εναντιοκαθαρό (R) 2-φαινυλο βουτυρυλοχλωρίδιο και λαμβάνεται το χρωματογράφημα (Β).

Εάν επί πλέον έχετε στη διάθεση σας τα αντίστοιχα δύο χρωματογραφήματα (Α1 και Β1) όπου ως αλκοόλη έχει χρησιμοποιηθεί η (+)-(S)-2-βουτανόλη, να προσδιορίσετε την απόλυτη στερεοχημεία της 1-φαινυλαιθανόλης. Εξηγήστε αναλυτικά το συλλογισμό σας χρησιμοποιώντας στερεοχημικούς τύπους όπου είναι αναγκαίο.



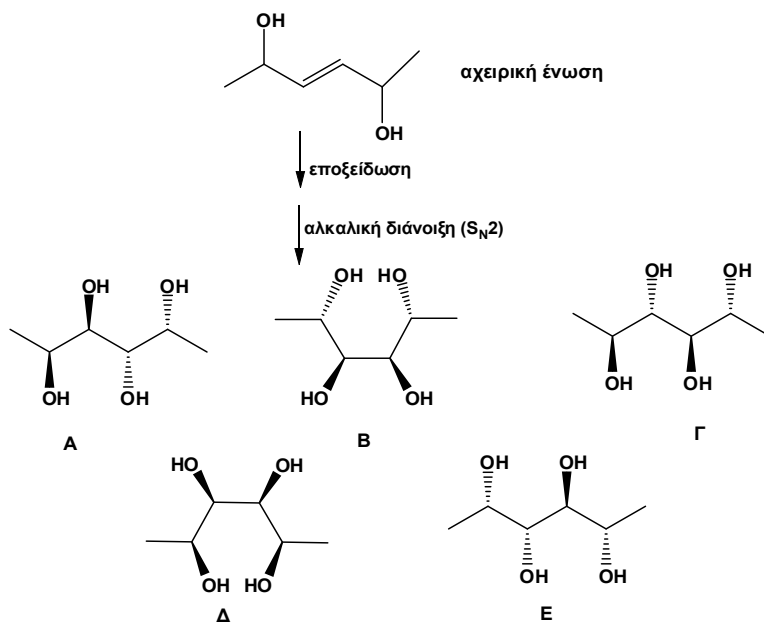
(Δεχθείτε ότι όλες οι παραπάνω εστεροποιήσεις λειτουργούν με την ίδια στερεοεκλεκτικότητα)

ΑΠΑΝΤΗΣΗ

Με βάση τον εμπειρικό κανόνα (Horeau) ότι οι εστεροποιήσεις γίνονται ευκολότερα μεταξύ «όμοιων» συστατικών και τα χρωματογραφήματα Α και Β προκύπτει ότι το κύριο προϊόν στο Α δεν είναι ο RR εστέρας αφού δεν αντιστοιχεί με το προϊόν στο Β άρα είναι ο SS δηλαδή η αλκοόλη είναι (S)-στερεοχημείας

Δεν είναι αναγκαία η επίκληση του εμπειρικού κανόνα αφού αυτός προκύπτει από τα χρωματογραφήματα Α1 και Β1 τα οποία δείχνουν ότι ο εστέρας {Rοξύ-Σαλκοόλη} στο Β1 δεν είναι το προτιμώμενο προϊόν στο Α1 και συνεπώς το προτιμώμενο είναι το {Sοξύ-Σαλκοόλη}

ΘΕΜΑ 2.



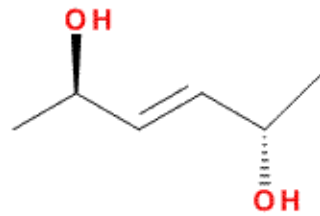
Σχήμα 2

Ποιοί από τους στερεοχημικούς τύπους Α έως Ε απεικονίζουν ενώσεις που δεν είναι δυνατόν να έχουν παρασκευασθεί από την μη χειρική ακόρεστη διόλη όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. (Δεχθείτε ότι ο σχηματισμός εποξειδίου γίνεται με μηχανισμό διατήρησης της σχετικής στερεοχημείας και ότι η πυρηνόφιλη διάνοιξη του εποξειδίου είναι τύπου S_N2).

ΑΠΑΝΤΗΣΗ 2

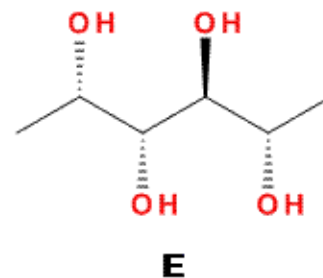
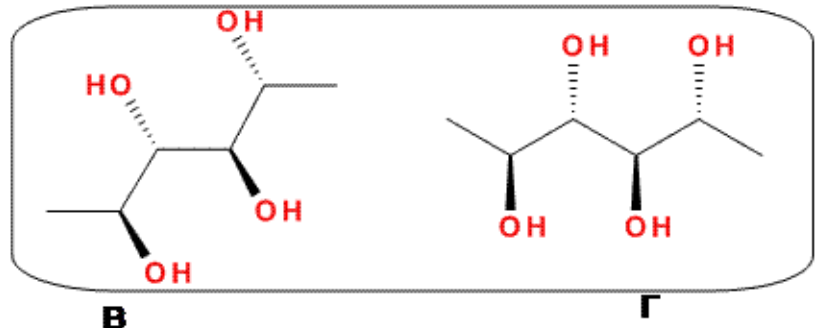
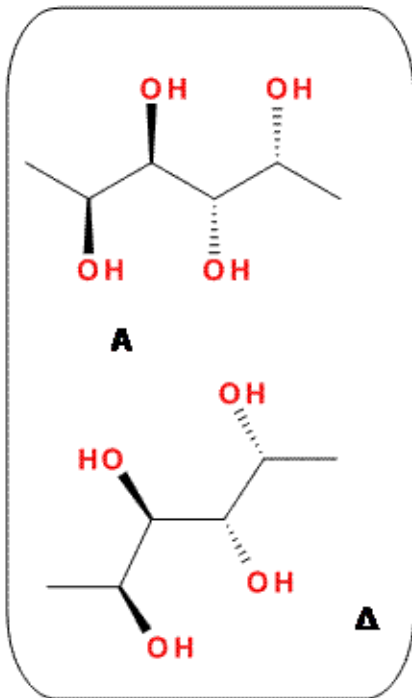
Η anti διάταξη των υδροξυλίων κάνει τη δομή κεντροσυμμετική και άρα αχειρική (Η syn στερεοχημεία κάνει τη δομή χειρική, αντίθετα)

Κανονικοποίηση των τύπων:



αχειρική ένωση

εποξειδωση
αλκαλική διάνοιξη (S_N2)



Η δομή B σε ευθύγραμη (zig-zag) απεικόνιση αποκαλύπτει ότι είναι ίδια με την Γ. Είναι αχειρική μεσομορφή (κεντροσυμμετρική)

Το ίδιο η A με την Δ είναι η ίδια κεντροσυμμετρική δομή.

Οι δομές αυτές εμφανίζουν την απαραίτητη αντι γεωμετρία τόσο μεταξύ των θέσεων 2-5 (απαραίτητη λόγω αρχικής δομής) όσο και μεταξύ των θέσεων 3-4 (αντι διάνοιξη του οξιρανικού δακτυλίου).

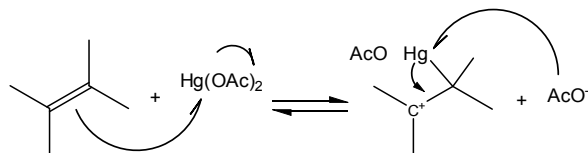
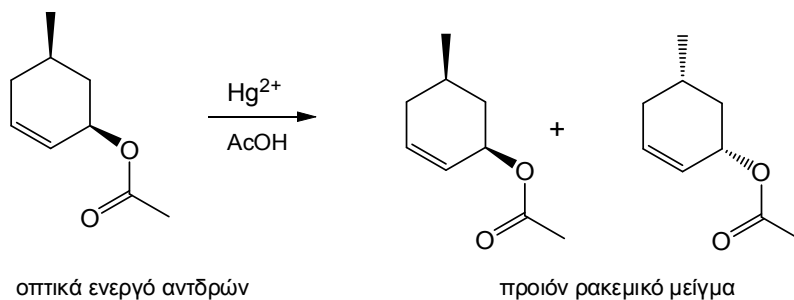
Συνεπώς μπορούν να έχουν προκύψει από την αρχική διόλη

Η E αντίθετα δεν μπορεί επειδή τα υδροξύλια στις θέσεις 2-5 δεν είναι αντι όπως απαιτείται.

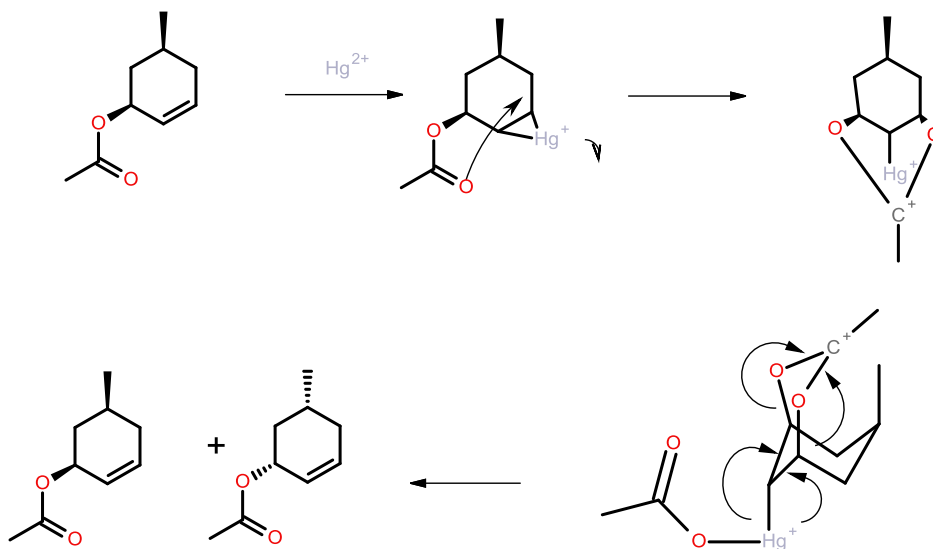
ΘΕΜΑ 3.

Ο ακόρεστος εστέρας που εικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα, μετά από θέρμανση σε οξικό οξύ παρουσία καταλυτικής ποσότητας άλατος του δισθενούς υδραργύρου ανακτάται σχεδόν ποσοτικά ως ρακεμικό μείγμα. Προτείνετε ένα αναλυτικό μηχανισμό που να εξηγεί την παρατηρούμενη ρακεμίωση.

(Σημειώνεται ότι παρατηρείται αναστροφή στο χερικό κέντρο της μεθυλομάδας του δακτυλίου, το οποίο όμως δεν είναι δυνατόν να συμμετέχει σε κανενός είδους πυρηνόφιλο μετασχηματισμό. Υπενθυμίζεται επίσης ότι ο δισθενής υδράργυρος αντιδρά αντιστρεπτά με ένα δδ όπως φαίνεται στο σχήμα):



ΑΠΑΝΤΗΣΗ 3

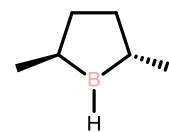


Με την προσθήκη του Υδραργύρου ενεργοποιείται ο δδ και στο θετικό φορτίο που αναπτύσσεται στην 3-θέση από την ακετοξυ ομάδα κλείνει δακτύλιος, εξαμελής όπως φίνεται παραπάνω. Το ενδιάμεσο αυτό είναι συμμετρικό (επίπεδο σ, οι θέσεις 1-3 είναι εναντιοτοπικές) Όταν διανοιγεί ο δακτύλιος από την μία η την άλλη θέση παράγονται τα δύο εναντιομερή.

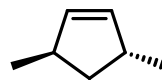
ΘΕΜΑ 4.

Καθένα από τα βοράνια αντιδρά με καθένα από τα αλκένια (τέσσερεις συνδυασμοί) και το προϊόν κάθε αντίδρασης οξειδώνεται προς τις αντίστοιχες αλκοόλες.

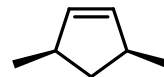
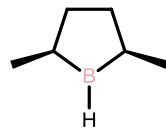
Σε κάθε περίπτωση σχεδιάστε στερεοχημικούς τύπους για την αλκοόλη (ή τις αλκοόλες) που παράγονται δικαιολογώντας τις επιλογές σας.



εναντιοκαθαρό



εναντιοκαθαρό



ΑΠΑΝΤΗΣΗ 4

Για την μεσο-αλκοόλη :

η προσέγγιση του βορανίου θα γίνεται trans προς τις δύο μεθυλομάδες.

Οι δυο trans προσεγγίσεις .εχουν κατοπτρική σχέση δηλ οι δυο αλκοόλες που θα προκύψουν θα είναι εναντιομερή.

Με το χειρικό βοράνιο τα δυο εναντιομερή θα είναι σε ίσες ποσότητες (εναντιοεκλεκτικότητα)

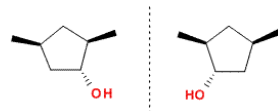
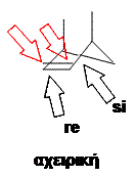
Με το αχειρικό βοράνιο θα προκύψουν σε ίσες ποσότητες (ρακεμικό μείγμα)

Για την ενεργή αλκοόλη:

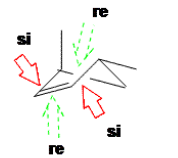
Από τις 4 τροχειές εισόδου του αντιδραστηρίου (στις 4 πλευρές των δύο προχειρικών ανθράκων) δυο μόνο είναι διαφορετικές καθώς υπάρχει ομοτιμία λόγω του άξονα περιστροφής (Τα ζευγάρια κόκκινο-πράσινο βέλος δείχνουν ταυτόσημες τροχειές που οδηγούν σε ταυτόσημα προϊόντα). Οι υπόλοιπες δύο είναι διαστερεοτοπικές και εκ των δύο θα προτιμάται η trans για τους προφανείς λόγους στερεοχημικής παρεμπόδισης(η πράσινη)

Αυτή η στερεοεπιλογή θα ισχύει ανεξαρτήτως της χειρικότητας η μη του αντιδραστηρίου. Το μέγεθος της εκλεκτικότητας θα είναι διαφορετικό σε κάθε περίπτωση και δύσκολο να εκτιμηθεί

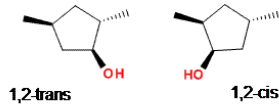
Για την απάντηση είναι απόλυτα επαρκής ο συμβολικός τύπος αν και στην πραγματικότητα η δομή είναι δύο διαμορφώσεις φακέλου σε ταχεία αλληλομετατροπή.



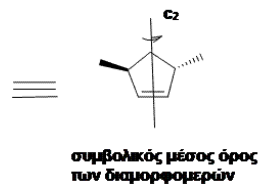
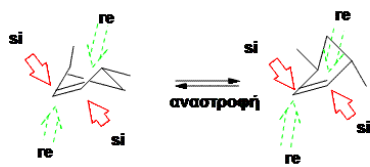
ίσες ποσότητες (ρακεμικό) μέσω αχειρικού βορατίου
 άνισες ποσότητες (εναντιοεκλεκτικότα) μέσω χειρικού βορατίου



χειρική, συμμετρική C_2
 λόγω αναστροφής



διαστερομερή:
 άνισες ποσότητες με οποιοδήποτε ανηδραστήριο
 κύριο προϊόν το 1,2-trans



ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ