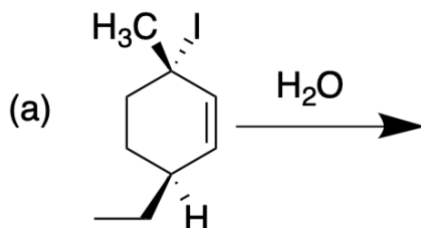


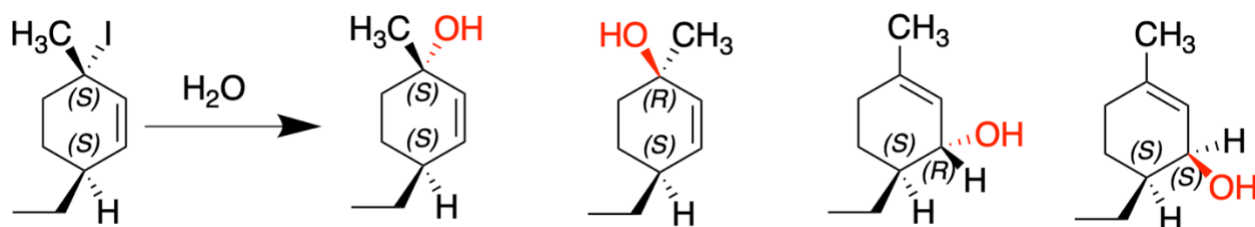
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN FARMACIA a.a. 2022/2023_18 settembre 2023
Prova Scritta di CHIMICA ORGANICA (60795)
Prof. Omar Ginoble Pandoli

COGNOME e NOME _____ Matricola: _____

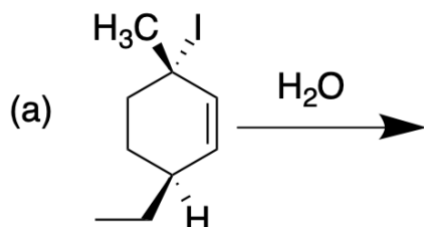
- 1) (Punti 2.5) Indicate il(i) prodotto(i) della seguente reazione. Indicate la configurazione assoluta dei carboni stereogenici di tutti i composti (reagenti e prodotti).



SOLUZIONE:

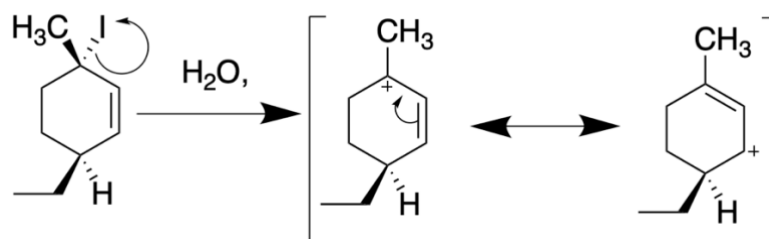


- 2) (Punti 2.5) Scrivete un meccanismo dettagliato, passaggio per passaggio, che mostri in che modo ciascun dei prodotti deriva dalla reazione del punto 1.

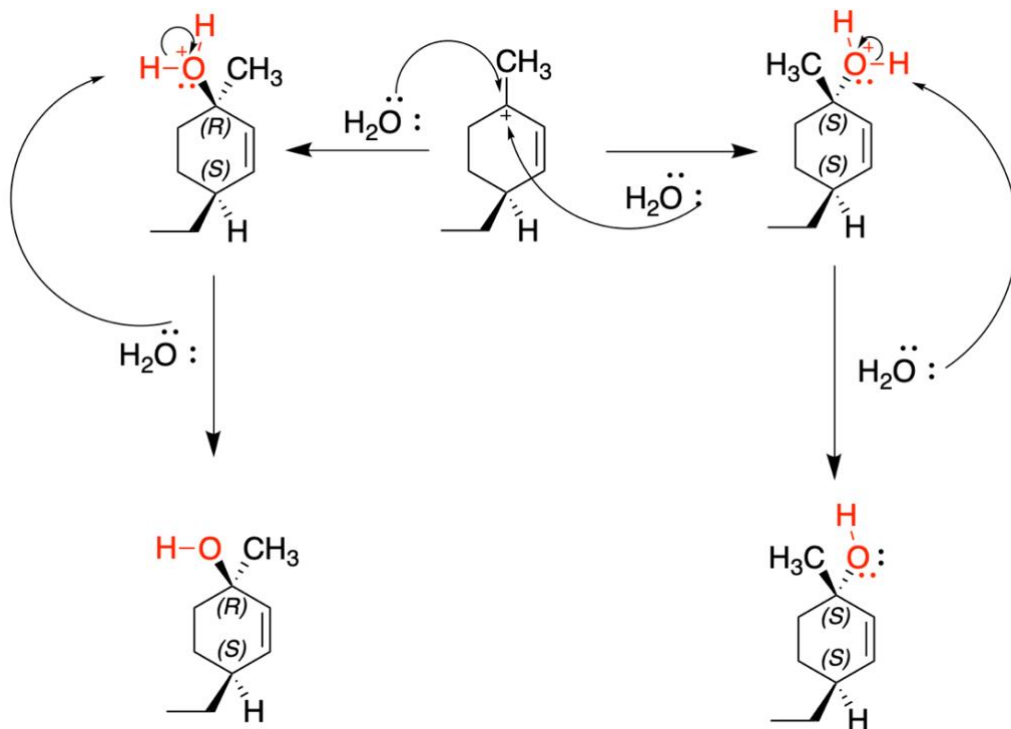


SOLUZIONE:

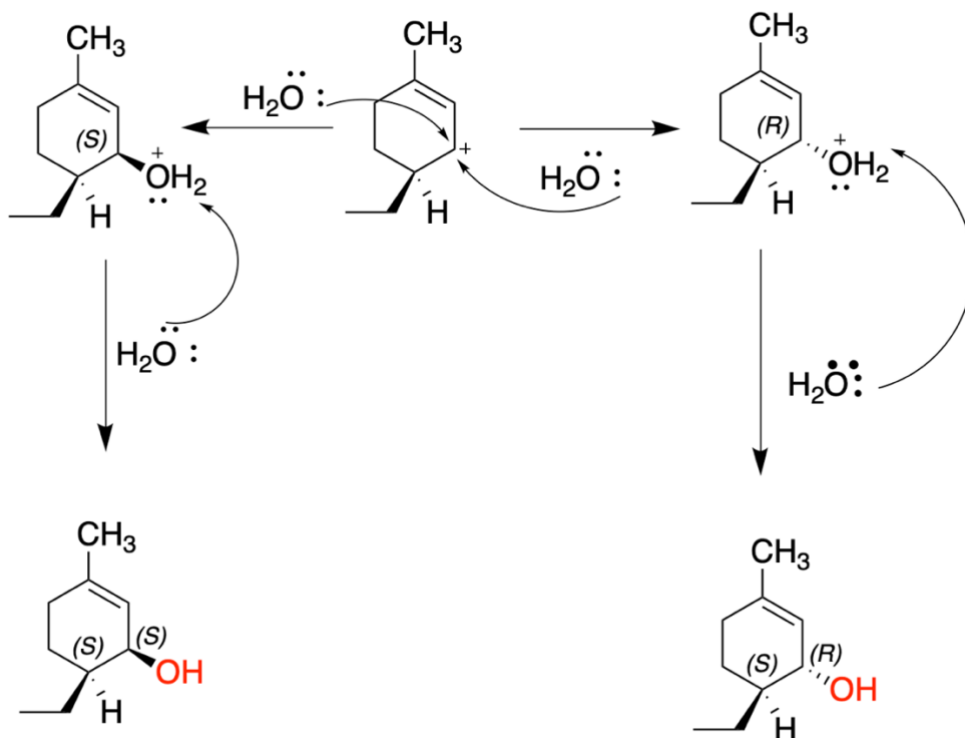
Il substrato è un alogenuro allilico terziario, e il gruppo uscente (GU, ioduro) è buon GU. Il solvente è l'acqua, eccellente per la formazione di ioni, e ciò suggerisce un meccanismo di tipo S_N1 con il distacco del GU e formazione di un carbocatione terziario in posizione allilica. Il catione allilico ha due forme di risonanza.



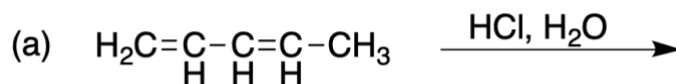
Il carbocatione terziario contiene ancora uno stereocentro: il carbonio (S) col sostituito etilico. A causa di questo stereocentro, le due facce dell'anello del cicloesano sono stereochimicamente distinte. L'acqua può attaccare l'orbitale p del carbocatione sulle due facce del cicloesene.



L'acqua può aggiungersi in modo analogo all'altra estremità del carbonio allilico. Anche in questo caso lo può fare sulle due facce dell'anello.

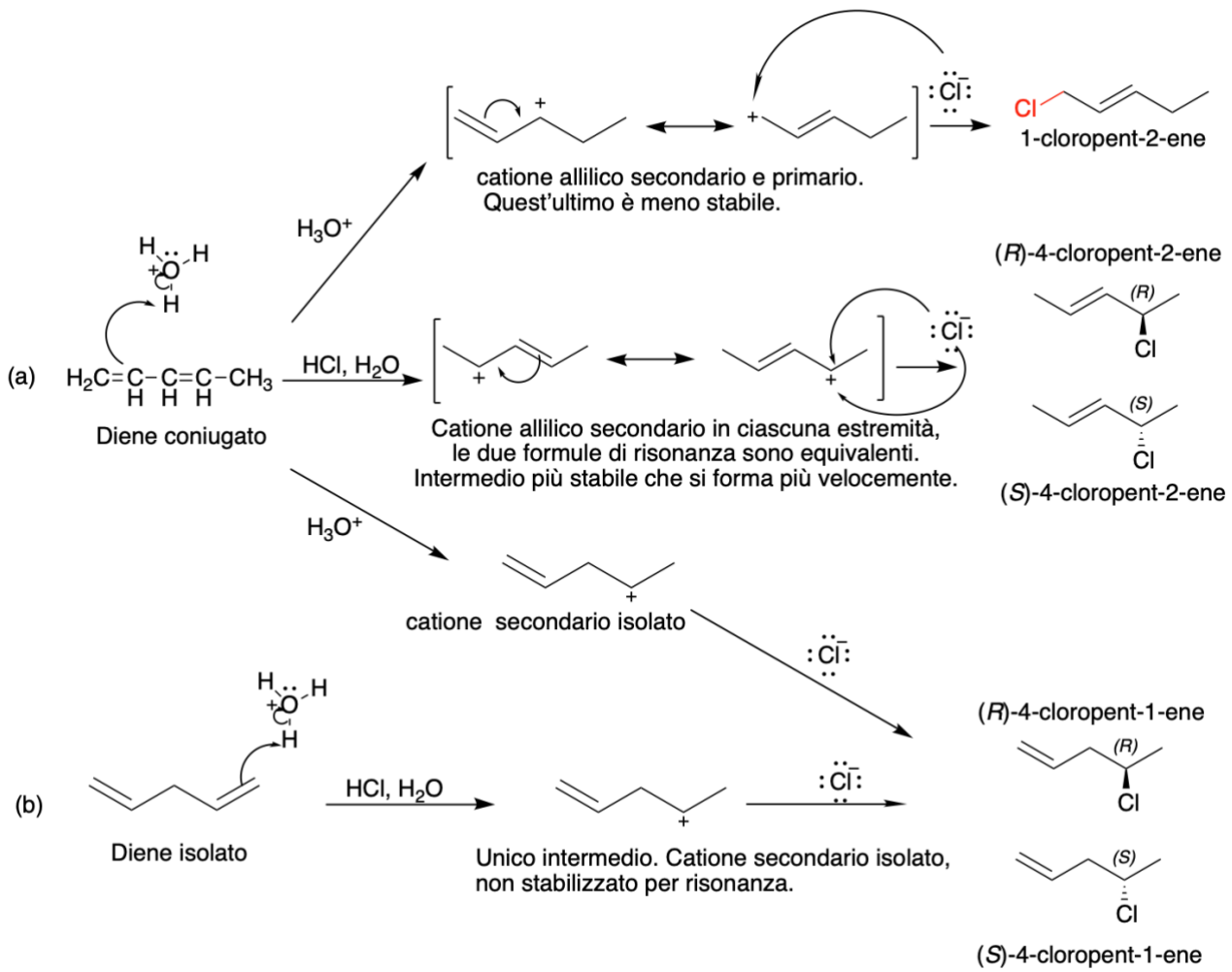


- 3) **(3.5 Punti)** Confrontate l'addizione di H_3O^+ all'1,3-pentadiene e all'1,4-pentadiene. Disegnate la struttura degli intermedi e dei prodotti finali per addizione di HCl. Rispondete alle seguenti domande:
- (0.5 punti) Quale diene addiziona il protone più rapidamente? Giustifica la risposta.
 - (0.5 punti) Quale substrato dà il(i) prodotto(i) più stabile(i)? Giustifica la risposta.
 - (0.5 punti) Qual è l'intermedio più stabile? Giustifica la risposta.
 - (1.0 punto) Disegnate la struttura dei prodotti con la corretta stereochimica.
 - (0.5 punti) Assegnate la configurazione (R/S) ai carboni stereogenici.
 - (0.5 punti) Indicare i nomi IUPAC per tutti i prodotti ottenuti

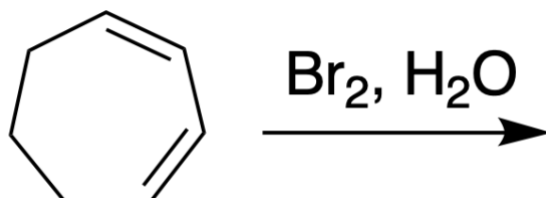


SOLUZIONE:

- Il diene coniugato 1,3-pentadiene (a) addiziona più rapidamente il protone ottenendo un intermedio catione più stabile per risonanza (Risposta-c).
- I prodotti più stabili, l'(R) e (S)-4-cloropent-2-ene sono gli alcheni trans più sostituiti generati dal catione allilico secondario stabilizzato per risonanza. Il diene isolato (b) genera un catione secondario isolato non stabilizzato per risonanza quindi la sua formazione non sarà favorita rispetto al catione allilico secondario stabilizzato per risonanza.
- Il catione allilico secondario in ciascuna estremità ha due formule limite di risonanza equivalenti. È l'intermedio catione più stabile che si forma più velocemente.



- 4) **(1,5 punti)** Quali prodotti vi attendete dall'addizione elettrofila di Br_2 in H_2O al 1,3-cicloeptadiene. La formazione di alodrina prevede un'addizione 1,2 stereospecifica e un'addizione 1,4 non stereospecifica. Giustifica la formazione dei prodotti indicando il meccanismo della reazione. Assegna la configurazione assoluta R/S ad ogni carbonio stereogenico.



SOLUZIONE:

L'addizione 1,2 è stereospecifica, e ciò suggerisce l'esistenza di un intermedio simile allo ione alonio (bromonio) a ponte. Mentre l'addizione 1,4 ai dieni coniugati segue una stereochimica casuale con la formazione di tutti e 4 i possibili stereoisomeri.

