

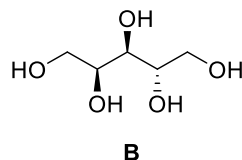
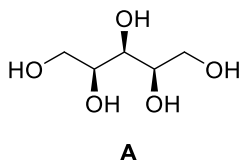
Kotitentti 1 (25 p, palautus 12.4.)

Nimi: _____

Tentissä saat käyttää MyCoursesin materiaalia, omia muistiinpanojasi sekä Claydenin oppikirjaa apuna tehtävien ratkaisemiseen. Muut tietolähteet eivät ole sallittuja, koska sieltä löytyy lähinnä väärin ja/tai huonosti piirrettyjä mekanismeja/rakenteita.

1. Stereokemia ja konformaatiot (10 p)

- a. Tutkijat eivät pystyneet ^1H NMR:ää käyttäen selvittämään onko biomassanjalostusprosessista eristetty sokerialkoholi rakenteeltaan molekyyli **A** vai **B**. Asian selvittämiseksi yhdisteelle mitattiin optinen kiertokulma, jonka arvoksi saatiin $[\alpha] = -143^\circ$. Tämän perusteella, onko näyte yhdistettä **A** vai **B**, piirrä perustelua selvittävä kuva/kaavio ja perustele lyhyesti. (5 p)

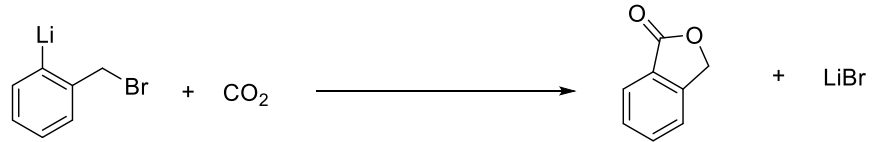


- b. Kun ketonia **A** pelkistettiin natriumboorihydridillä ja reaktioseos sammutettiin vedellä, tuotteena muodostui seos alkoholeja **B** ja **C**. Alkoholit **B** ja **C** ovat keskenään diastereomeerit. Piirrä alkoholien **B** ja **C** rakenteet tuolimuotoisina sykloheksaaneina matalimman energian konformaatioina. (5 p) Vihje: Kiinnitä huomiota stereokemiaan ja ekvatoriaalisiin/akksiaalisiin asemiin.

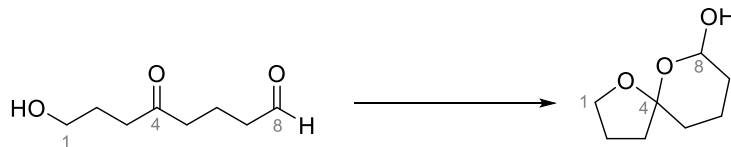


2. Kaarinolet ja mekanismit (10 p) Huom: Molemmat reaktiot a ja b etenevät välivaiheiden kautta.

- a. Piirrä kaarinolimekanismi, joka selittää seuraavan tuotteen muodostumisen. Esitä kaikki tarvittavat kaarinolet, välituotteiden rakenteet, formaalit varaukset sekä oleelliset vapaat elektroniparit. (5 p) Vihje: Reaktio käynnistyy organolitiumin hyökkäyksellä karbonyyliin.

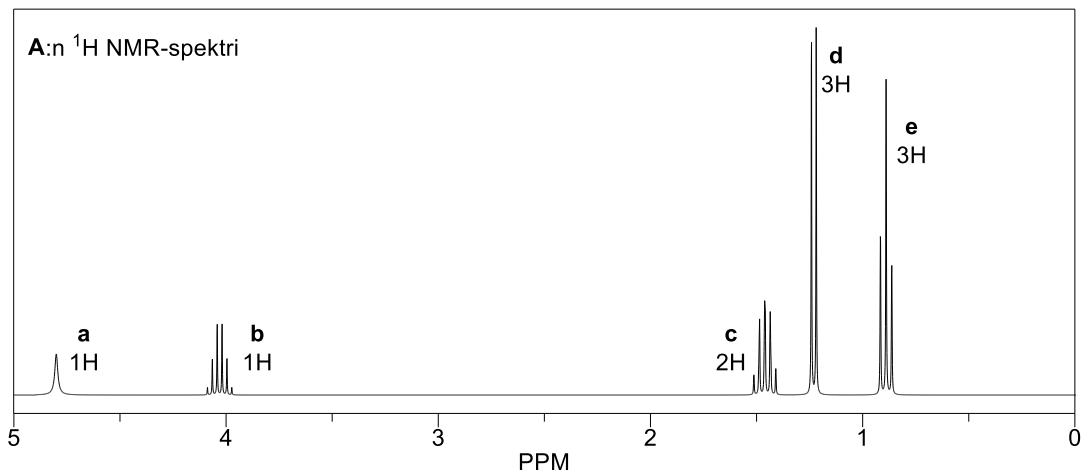
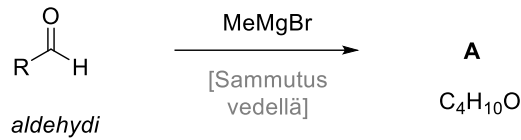


- b. Piirrä kaarinolimekanismi, joka selittää kaksirenkaisen tuotteen muodostumisen. Esitä kaikki tarvittavat kaarinolet, välituotteiden rakenteet, formaalit varaukset sekä oleelliset vapaat elektroniparit. (5 p) Vihje 1: Hiilten numerointi on annettu. Vihje 2: Tämä näyttää monimutkaiselta, mutta se johtuu vain rakenteesta. Itse mekanismi on suoraviivainen.



3. Rakennemäärittäminen (5 p)

Erästä aldehydiä käsiteltiin metyylimagnesiumbromidilla (MeMgBr), reaktioseos sammutettiin vedellä ja muodostuneesta tuotteesta **A**, jolle määritettiin massaspektrometrisesti kaava $C_4H_{10}O$, mitattiin 1H -NMR-spektri.



- a. Päättele ja piirrä 1H -NMR-spektrin ja muiden annettujen tietojen perusteella tuotteen A rakenne.
- b. Merkitse rakennekaavaan mitkä **A:n** rakenteen vedyt vastaavat mitäkin 1H -NMR:n signaaleista a–e.