

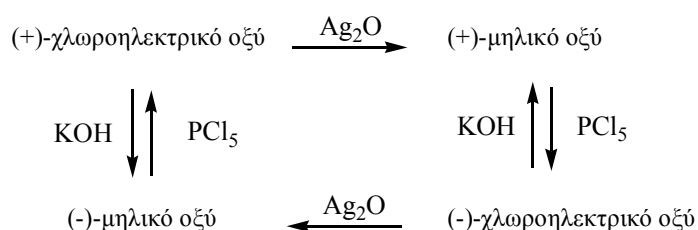
Εξετάσεις στο μάθημα Στεreoχημεία – Μηχανισμοί- Σύνθεση.

25 ΦΕΒ 2002

Θέμα 1

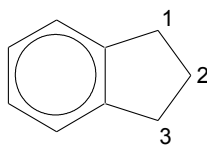
α) Το (R)-(+)-χλωροπροπιονικό οξύ όταν αντιδράσει με αραιό διάλυμα ΚΟΗ μετατρέπεται σε (R)-(-)-γαλακτικό οξύ ενώ με πυκνό ΚΟΗ μετατρέπεται σε δεξιόστροφο γαλακτικό. Προτείνετε μια εξήγηση.

β) Προτείνετε μηχανισμούς οι οποίοι να εξηγούν τις αλληλομετατροπές που εικονίζονται παρακάτω (ιστορικό πείραμα Walden) :



Θέμα 2

Ένα δείγμα 1,3-διμεθυλο-1,3-διφαινυλο-ινδανόνης-2 άγνωστης στεreoχημείας ,με αναγωγή του καρβονυλίου απο NaBH_4 μετατρέπεται σε αλκοόλη της οποίας το φάσμα $^1\text{H NMR}$ περιέχει (μεταξύ άλλων) δύο ίσης έντασης σήματα σε $\delta=1,73$ και $\delta=1,22$ καθώς και αρωματικά υδρογόνα πενταπλάσιας (περίπου) έντασης από τα προαναφερθέντα. Βάσει των στοιχείων αυτών να συνάγετε τη δομή της αρχικής ινδανόνης;



ινδάνιο

Θέμα 3

Τα cis και trans 1-βενζοϋλο-4-tert-βουτυλοκυκλοεξάνια βρωμιώνονται και τα δύο με την ίδια ταχύτητα προς το ίδιο μείγμα διαστεreoμερών βρωμιδίων (περίπου 1:1). Εξηγήστε σχετικά.

Θέμα 4

Σχεδιάστε τα σταθερότερα διαμορφομερή ανακλίντρου των παρακάτω ενώσεων:

- cis -1,2-διμεθυλο κυκλοεξάνιο
- trans-1,2-διμεθυλο κυκλοεξάνιο
- trans-δεκαλίνη (συνώνυμα= trans -δεκαϋδροναφθαλίνο και trans-δικυκλο[4.4.0] δεκάνιο)
- cis- δεκαλίνη

Εξετάστε αν οι παραπάνω ενώσεις είναι (κατ' αρχήν) αναλύσιμες σε οπτικούς αντίποδες.

Θέμα 5

Το οπτικά καθαρό (+)-β-μεθυλοαδιπικό οξύ όταν αντιδράσει με (+)-2-βουτανόλη δίνει δύο οπτικά ενεργούς ισομερείς μονοεστέρες. Εξετάσετε αν ισχύει το ίδιο και για το β-μεθυλογλουταρικό οξύ που είναι αχειρική και συνεπώς οπτικά ανενεργή ένωση (μεσομορφή); (αδιπικό οξύ=εξανοϊκό οξύ, γλουταρικό οξύ=πεντανοϊκό οξύ)

Θέμα 6

Ο ρακεμικός 2,3-διμεθυλοηλεκτρικός ανυδρίτης αντιδρά με οπτικώς καθαρή βουτανόλη-2 ποσοτικά προς μονοεστέρες. Το μείγμα της αντίδρασης αναλύεται χρωματογραφικά (HPLC) σε δυο χρονικές στιγμές

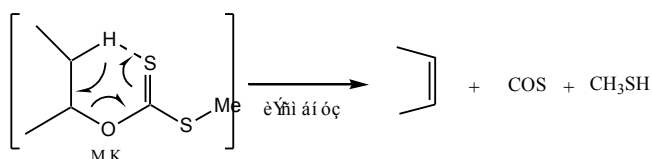
α) όταν ολοκληρωθεί η μετατροπή και **β)** όταν η μετατροπή είναι 50%

Για κάθε περίπτωση (α,β) ερωτήστε:

1. Από ποιές ουσίες αποτελείται το μείγμα της αντίδρασης
2. Για κάθε ουσία αναφέρετε αν είναι καθαρό εναντιομερές ή μείγμα εναντιομερών
3. Ποιές είναι οι αναλογίες των ουσιών ενδεικτικά (ίδιες ποσότητες ή διαφορετικές)
4. Θα μπορούσατε να παραλάβετε 2,3-διμεθυλοηλεκτρικό οξύ εναντιομερώς καθαρό και αν ναι πώς.

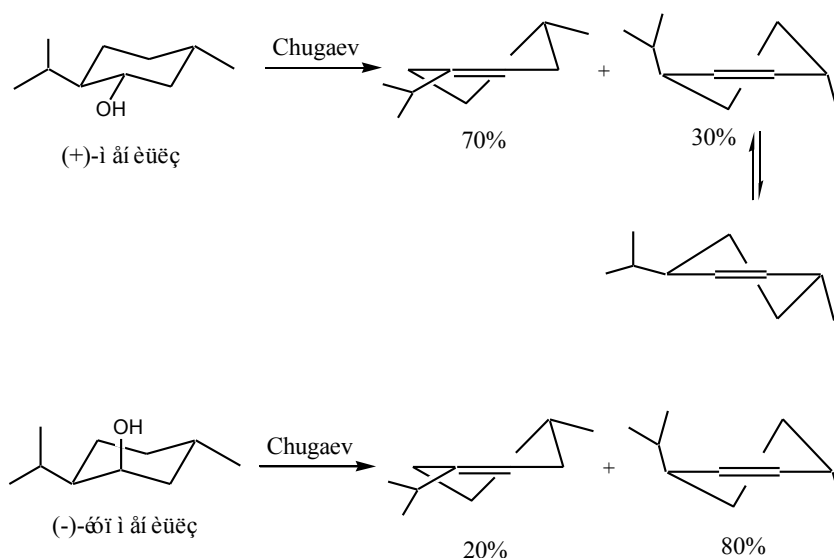
Θέμα 7

Η αντίδραση Chugaev είναι ο σχηματισμός ολεφίνης από αλκοόλη με α-υδρογόνα, με πυρόλυση του ξανθογονικού μεθυλεστέρα της κατά το σχήμα



Η αντίδραση θεωρείται ότι πραγματοποιείται μέσω εξαμελούς κυκλικής μεταβατικής κατάστασης και κατατάσσεται στις ενδομοριακές syn αποσπάσεις (σε αντίθεση με τις ιοντικές β-αποσπάσεις που ακολουθούν αντί γεωμετρία).

Εξηγήστε την παρατηρούμενη εκλεκτικότητα στις παρακάτω αντιδράσεις.



Καλή Επιτυχία