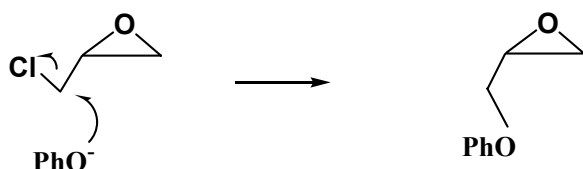


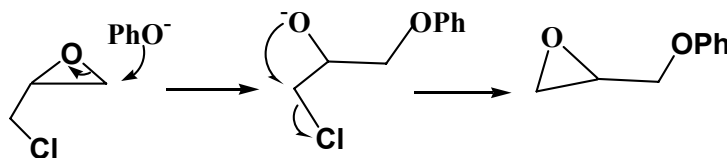
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3. 1

Για την αντίδραση επιχλωρυδρίνης με φαινολικό νάτριο , έχουν προταθεί δυο μηχανισμοί:

Μηχανισμός 1:



Μηχανισμός 2:



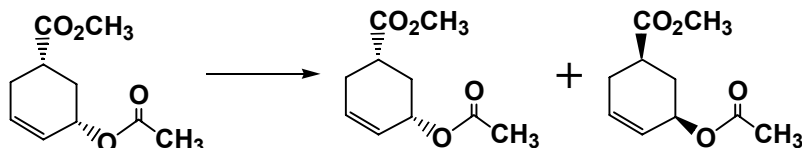
Εάν έχετε στην διάθεσή σας οπτικά ενεργή επιχλωρυδρίνη , πώς μπορείτε να διαπιστώσετε ποιος από τους δυο μηχανισμούς λειτουργεί;

Θεωρήστε ότι είναι γνωστή η απόλυτη στερεοχημεία της επιχλωρυδρίνης και του παραγόμενου φαινυλαιθέρα .

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3. 2

Το κυκλοξενικό παράγωγο A μετά από θέρμανση σε αδρανή διαλύτη (τετράυδροφουράνιο) παρουσία Hg(CF₃CO₂)₂ ανακτάται αναλλοίωτο.

Εάν όμως χρησιμοποιηθεί εναντιομερικά καθαρό A , τότε το ανακτώμενο προϊόν διαπιστώνεται ότι είναι ρακεμικό .



(A)

Βασιζόμενοι στην γνωστή ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη αλάτων δισθενούς υδραργύρου σε δ.δ. και χρησιμοποιώντας την ιδέα της συμμετοχής γειτονικής ομάδας, προτείνετε έναν μηχανιστικό σχήμα που να εξηγεί την ρακεμίωση.

Σχεδιάστε ευκρινείς στερεοχημικούς τύπους ανακλίντρου/ ημιανακλίντρου για τις δομές αντιδρώντων, προϊόντων και ενδιάμεσων.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3. 3

Το ^{19}F NMR φάσμα του 1,1-διφθοροκυκλοεξανίου σε συνήθη θερμοκρασία περιέχει ένα μοναδικό σήμα (πενταπλό λόγω σύζευξης με πυρήνες ^1H) ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία ($-100\text{ }^\circ\text{C}$) τα σήματα είναι τέσσερα ίσης έντασης και το καθένα δείχνει πολύπλοκη διάσχιση λόγω των συζεύξεων με γειτονικούς πυρήνες υδρογόνου..

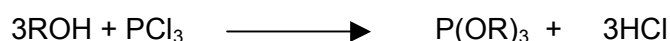
Εξηγείστε πώς και γιατί εξαρτάται το φάσμα NMR από την θερμοκρασία.

Τι διασχίσεις αναμένονται στο φάσμα χαμηλής θερμοκρασίας ,εξηγήστε σχηματικά.

Υπενθυμίζεται ότι ισοδύναμοι πυρήνες δεν συζεύγνυνται μεταξύ τους.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3. 4

Μία μέθοδος προσδιορισμού της εναντιομερικής σύστασης χειρικών δευτεροταγών αλκοολών βασίζεται στην μετατροπή τους σε διεστέρες του φωσφορώδους οξέος (διαλκυλοφωσφίτες) σύμφωνα με τις αντιδράσεις



και μελέτη του μείγματος των φωσφιτών είτε με χρωματογραφία είτε με ^{31}P NMR.

Συνήθως οι αλκοόλες μετατρέπονται ποσοτικά στα παράγωγα του φωσφόρου χωρίς αλλοίωση της στερεοχημείας στον χειρικό άνθρακα και χωρίς κινητική διαφοροποίηση στις σχετικές ποσότητες των διαστερομερών.Το άτομο του φωσφόρου στις ενώσεις αυτές έχει σταθερή τετραεδρική σύνταξη και είναι ενεργό στο NMR.

Εάν χρησιμοποιηθεί οπτικώς ανενεργή 2-βουτανόλη ,

A/ Πόσα σήματα αναμένετε ότι θα περιέχει το φάσμα ^{31}P NMR

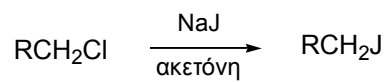
B/ Πόσα και ποια θα είναι τα προϊόντα φωσφόρου. Σχεδιάστε στερεοχημικές δομές χωρίς διαμορφωτικές λεπτομέρειες (πχ προβολές Fischer) και υποδείξτε τις σχέσεις εναντιο- και διαστερο- (εάν υπάρχουν).

Γ/ Πόσες κορυφές θα περιέχει το χρωματογράφημα των φωσφιτών και ποιες θα είναι οι αναλογίες των σχετικών εμβαδών.

Εάν χρησιμοποιηθεί ισοπροπανόλη, σχεδιάστε τις στερεοδομές των φωσφιτών που θα προκύψουν

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 3. 5

Εξηγήστε τη διαφορά που παρατηρείται στις ταχύτητες αντίδρασης των ακόλουθων ζευγών πρωτοταγών χλωριδίων με διάλυμα ιωδιούχου νατρίου σε ακετόνη



1. $\mathbf{K_{R1} < K_{R5}}$
2. $K_{R1} < K_{R2}$
3. $K_{R6} \approx K_{R5}$
4. $K_{R4} < K_{R8}$
5. $K_{R4} < K_{R5}$
6. $K_{R3} > K_{R7}$
7. $K_{R2} < K_{R6}$

R1: $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

R5 : H

R2: $\text{CH}=\text{CH}_2$

R6 : C_6H_5

R3: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$

R7 : CH_3CO

R4 : Cl

R8 : CH_3O