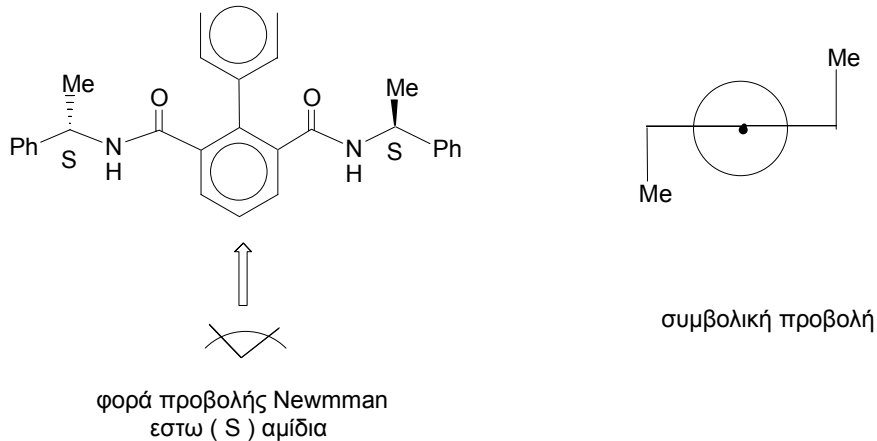


ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.1

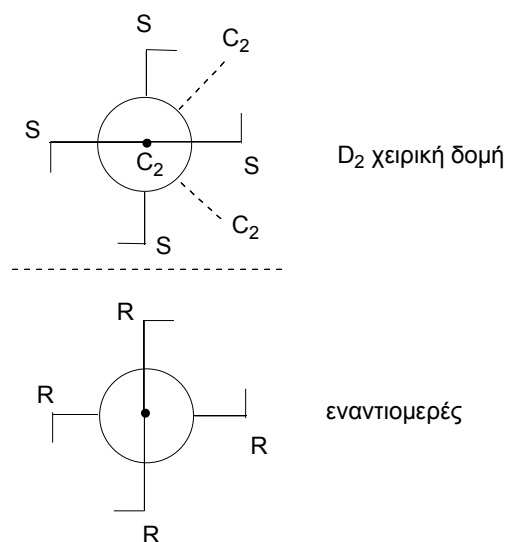
Απάντηση/ ανάλυση

Για την επεξεργασία του συγκεκριμένου προβλήματος είναι κατάλληλες οι απεικονίσεις κατά Newtman κάθετα στο διφαινυλικό δεσμό. Εάν επιπλέον δεχθούμε ότι το αμιδικό σύστημα είναι συνεπίπεδο με το δακτύλιο του οποίου είναι υποκαταστάτης μπορούμε να έχουμε μια απλουστευμένη συμβολική απεικόνιση που διευκολύνει την εμποπτεία.



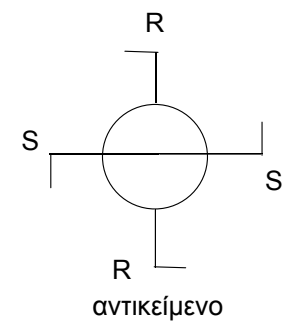
Παρατηρείστε τη σχετική θέση των μεθυλίων ως προς το επίπεδο του εμπρός δακτυλίου. Αντιστοίχως η απεικόνιση του πίσω δακτυλίου με τον ίδιο τρόπο από ορθογωνική θέση ως προς τον πρώτο και από την μεριά του διφαινυλικού δεσμού δίνει την προβολή που σχεδιάζεται παρακάτω (πάντοτε με S δομή για όλους τους αμιδικούς υποκαταστάτες).

Διαστερεοϊσομερές 1



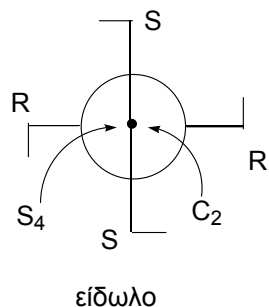
Η δομή διαθέτει 3 ορθογωνικούς άξονες C_2 ένας είναι ο διφαινυλικός δεσμός και δυο είναι μεσοκάθετοι σ' αυτόν και περιέχονται στα επίπεδα που διχοτομούν τις διέδρες των δυο δακτυλίων. Ακολούθως εύκολα σχεδιάζει κανείς τις υπόλοιπες δομές :

Διαστερεοϊσομερές 2



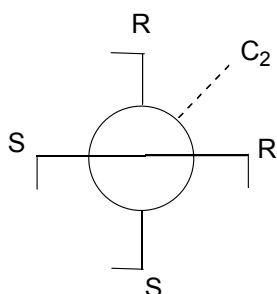
S_4 χειρική δομή
 C_2 άξονας ο διφαινυλικός δεσμός
 S_4 άξονας ταυτιζόμενος με τον C_2

Δεν έχει επίπεδο ούτε κέντρο συμμετρίας συμπίπτει όμως με το είδωλό του



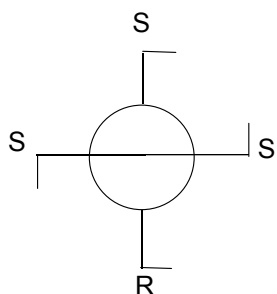
είδωλο απο ανάκλαση σε επίπεδο κάθετο στο διφαινυλικό δεσμό (επίπεδο χάρτου). Στροφή του ειδώλου κατα 90° αριστερόστροφα παράγει δομή ταυτόσημη με την αρχική.

Διαστερεοϊσομερές 3



C_2 χειρική δομή
 ένας άξονας C_2

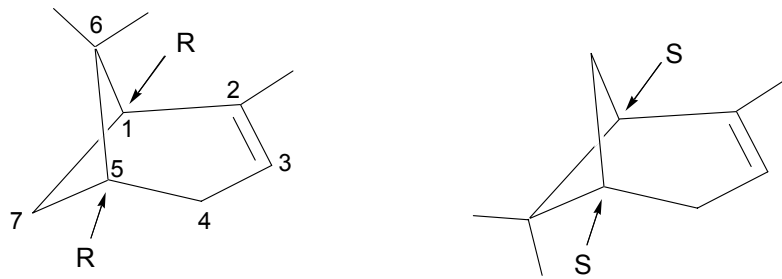
Διαστερεοϊσομερές 4



C_1 χειρική δομή
 κανένα στοιχείο συμμετρίας

Υπάρχει λοιπόν η δυνατότητα για τη δημιουργία τεσσάρων διαστερεοϊσομερών: τριών ρακεμικών μιγμάτων και μιας χειρικής δομής. Συνολικά επτά στερεοϊσομερή.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.7



α) $\% R = 91 + 9 / 2 = 95.5 \%$

$\% S = 4.5 \%$

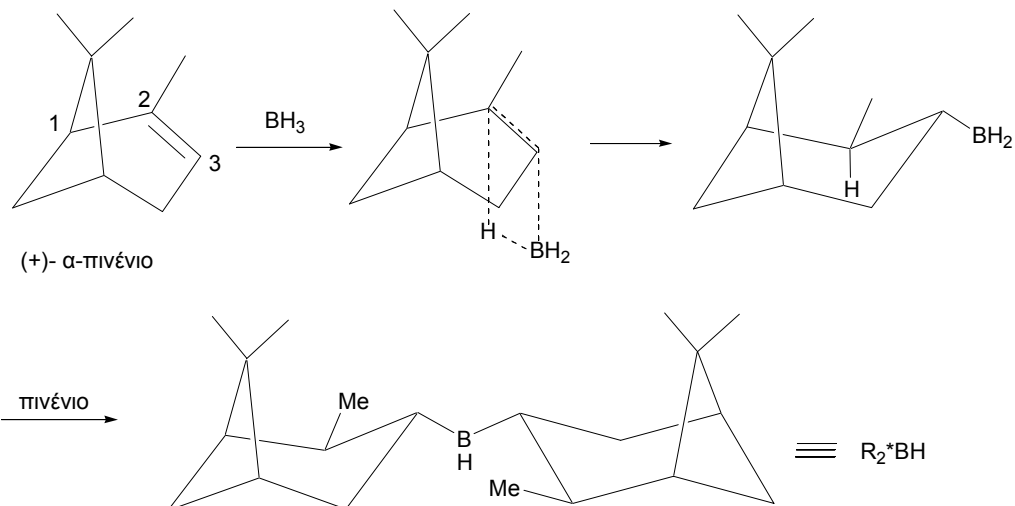
β) $[\alpha] = [\alpha]_{\max} * ee = [\alpha]_{\max} * 0.91$

$[\alpha]_{\max} = [\alpha] / 0.91 = 50.7^\circ / 0.91 = 55.71^\circ$

+ 55.71 για το ένα κλάσμα

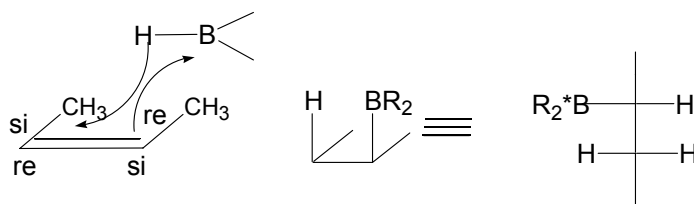
- 55.71 για το άλλο

γ)



Το βόριο προσεγγίζει τον λιγότερο υποκατεστημένο άνθρακα C3, trans στην ογκώδη ισοπροπυλιδένιο ομάδα της γέφυρας. Στο ανάκλιτρο που δημιουργείται η θέση αυτή είναι ισημερινή. Επειδή ο μηχανισμός υδροβορίωσης είναι σύγχρονος- cis το H θα εισαχθεί επίσης trans προς τη γέφυρα άρα το μεθύλιο της θέσης αυτής (C2) θα είναι αναγκαστικά ισημερινό, cis στην ισοπροπυλιδένιο γέφυρα.

δ)



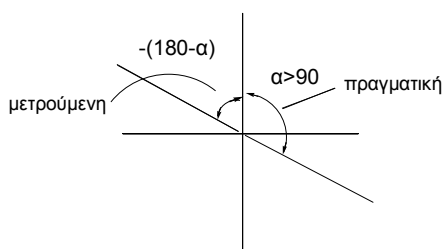
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.30

Απάντηση / ανάλυση:

Η στροφή του επιπέδου πόλωσης α° είναι ευθεία συνάρτηση της ειδικής στροφικής ικανότητας $[\alpha]$ και ταυτοχρόνως και της συγκέντρωσης.

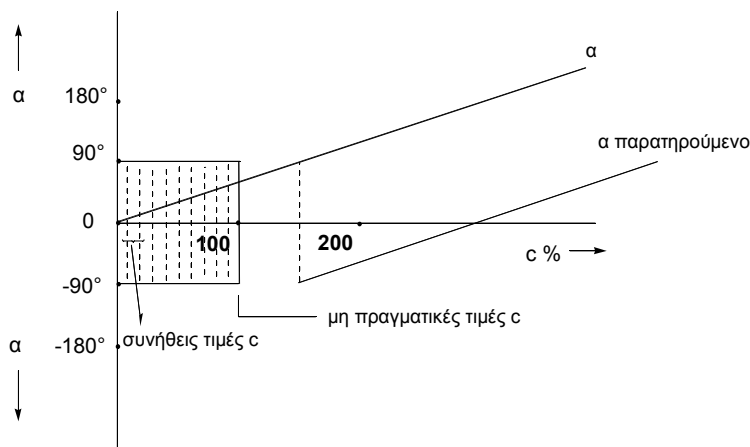
$$\alpha = [\alpha] \times c \times \text{σταθερά}$$

Σε γραφική παράσταση η σχέση $\alpha = [\alpha] \times c \times \text{σταθερά}$ αποδίδεται σε διάγραμμα α, c από την ευθεία α κλίσεως $[\alpha] \times \text{σταθερά}$. (Σχήμα 1). Η μετρούμενη τιμή του α όμως διαφέρει από την πραγματική κατά το ότι μπορεί να λαμβάνει τιμές μόνο μεταξύ -90° και $+90^\circ$ επειδή το όργανο μετράει απλώς τη γωνία που σχηματίζουν τα δυο επίπεδα πόλωσης πριν και μετά τη στροφή. Για γωνία στροφής $90^\circ < \alpha < 180^\circ$ η μετρούμενη τιμή είναι το αρνητικό παραπλήρωμα του α , δηλαδή $-(180-\alpha) = \alpha - 180^\circ$.



Σχήμα 1. Πραγματική και μετρούμενη στροφή του επιπέδου πόλωσης σ' ένα δείγμα που στρέφει κατά γωνία $> +90^\circ$.

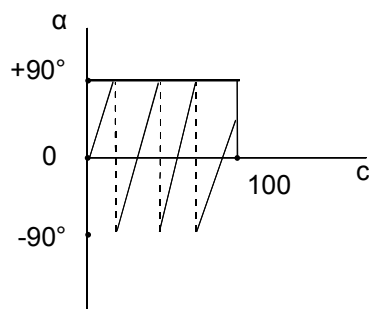
Αλλά και ως προς τις τιμές του c υπάρχει προφανώς ο περιορισμός ότι κυμαίνονται θεωρητικά μεταξύ $0 < c < 100$. Στο σχήμα 2 είναι γραμμοσκιασμένη η περιοχή στην οποία ορίζεται η σχέση για ουσία με $[\alpha]$ σχετικά μικρό (μικρή κλίση).



Σχήμα 2. Η μετρούμενη γωνία στροφής συναρτήσει της συγκέντρωσης και της ειδικής στροφικής ικανότητας μιας ουσίας.

Στο σχήμα 3 το $[\alpha]$ είναι μεγάλο (η ουσία στρέφει έντονα) και η ασυνέχεια της συνάρτησης εμφανίζεται νωρίς, σε χαμηλές τιμές του c , όπως αυτές που εφαρμόζονται στην πράξη (π.χ. 1-5%). Στην προκειμένη περίπτωση η δεξιόστροφη ουσία που μετράται θα πρέπει στο

διάλυμα $c=3\%$ να στρέφει το επίπεδο του πολωμένου φωτός κατά $+37^\circ \times 3 = +111^\circ$ που όμως εμφανίζεται στο όργανο ως $-(180^\circ - 111^\circ) = -69^\circ$.

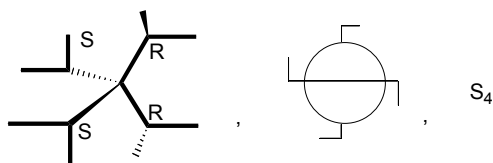


Σχήμα 3. Εξάρτηση του μετρώμενου α από τη συγκέντρωση για ουσία με πολύ μεγάλη ειδική στροφική ικανότητα $[\alpha]$.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.33

Απάντηση:

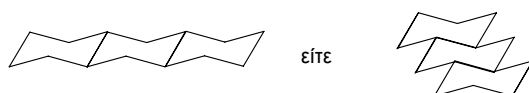
Δυο ρακεμικά μείγματα ($D_2\pm$ και $C_1\pm$) και μια μεσομορφή S_4 . Σχεδίαση προοπτική και Newman Fischer όπως σπειράνια, διφαινύλια κλπ.



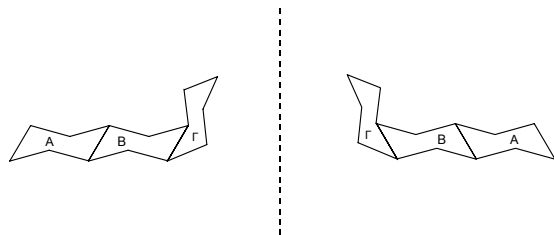
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.37

Απάντηση :

1. trans-trans συμφύσεις των δακτυλίων, χειρικό. Στην εναλλακτική σχεδίαση διακρίνεται εύκολα το επίπεδο συμμετρίας που διαθέτει η δομή.

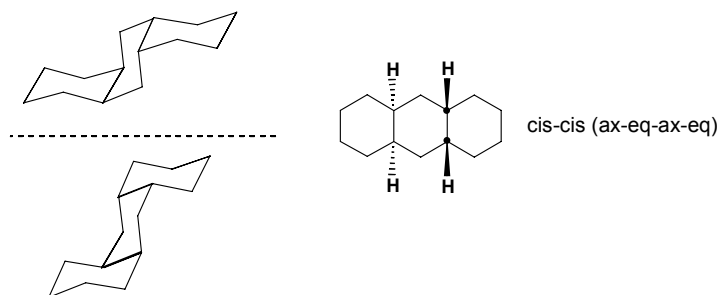


2. trans-cis συμφύσεις δακτυλίων, χειρική δομή. Η trans- συνένωση των δυο δακτυλίων (Α και Β) δεν επιτρέπει την αναστροφή της cis- συνένωσης (δακτύλιοι Β και Γ) (όπως αυτή παρατηρείται στις απλές cis- δεκαλίνας). Δηλαδή έχουμε δυο ακινητοποιημένες εναντιομερικές δομές.



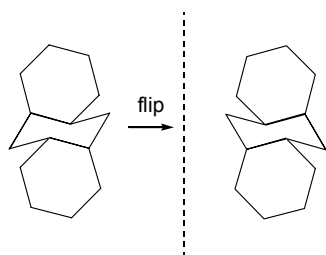
Ανάκλαση σε επίπεδο κάθετο στο χαρτί

3. cis-cis συμφύσεις δακτυλίων με δομή ax-eq-ax-eq



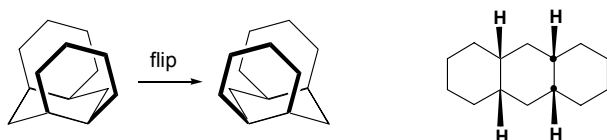
Ανάκλαση στο επίπεδο του χαρτιού

Δυο διαμορφωτικά εναντιομερή, με συντονισμένη αναστροφή και των τριών ανακλίντρων.
Εναλλακτική σχεδίαση



Η αναστροφή είναι εμφανής μόνο για τον μεσαίο δακτύλιο.

4. cis-cis συμφύσεις δακτυλίων με δομή ax-eq-eq-ax ως προς τον μεσαίο δακτύλιο.

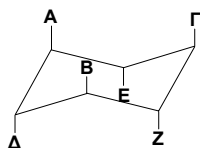


Η αναστροφή του μεσαίου ανακλίντρου παράγει δομή ταυτόσημη προς την αρχική (εκφυλισμένη αναστροφή).

Ένα μοναδικό διαμορφομερές, αχειρικό. (επίπεδο συμμετρίας που διέρχεται από τους δευτεροταγείς άνθρακες του μεσαίου ανακλίντρου).

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.46

Απάντηση:

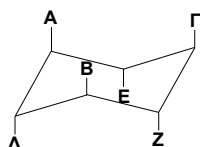


Ένας τέτοιος εξαΰποκαεστημένος κυκλοεξανικός δακτύλιος που αυτομερειώνεται (εκφυλισμένη αναστροφή του δακτυλίου, όπως π.χ. στο απλό κυκλοεξάνιο) πρέπει να έχει τρεις μόνο αξονικούς υποκαταστάτες (και προφανώς τρεις ισημερινούς).

Εξέταση των δυνατών διατάξεων των τριών αξονικών υποκαταστατών αποκαλύπτει ότι τρεις cis-αξονικοί υποκαταστάτες με διάταξη ABΓ, με αναστροφή του δακτυλίου παράγουν την ίδια δομή (1,3,5 τριαξονική). Ομοίως και η δομή AΔB, ενώ η ABE, με αναστροφή, παράγει την ABZ που δεν ταυτίζεται με την αρχική (είναι εναντιομερές της).

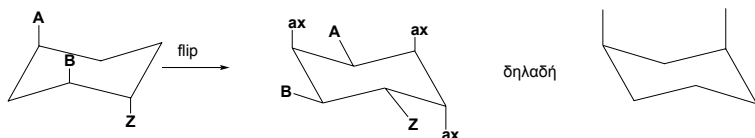
ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.47

Απάντηση:



Αφού δε διαχωρίζονται πρέπει να είναι διαμορφωτικά εναντιομερή. Επειδή τα εναντιομερή αυτά θα πρέπει να είναι ισοενεργειακά και να αλληλομετατρέπονται με αναστροφές του κυκλοεξανικού δακτυλίου, θα πρέπει κατά συνέπεια η δομή να περιέχει τρεις μόνο αξονικούς υποκαταστάτες.

Εκ των έξι αξονικών θέσεων του ανακλίντρου οι διατάξεις ABΓ και AΔB συνιστούν χειρικές δομές ενώ οι ABE και ABZ είναι χειρικές και μάλιστα εναντιομερικές.



Η τελευταία αυτή δομή συνιστά πράγματι το διαμορφωτικό εναντιομερές της διάταξης ABZ.

ΠΡΟΒΛΗΜΑ 1.49

Απάντηση:

Ο πλήρης μηδενισμός της στροφικής ικανότητας υποδεικνύει μάλλον ένα φαινόμενο εναντιομερείωσης / ρακεμίσωσης. Δηλαδή αναστροφή όλων των στερεογονικών κέντρων του μορίου, και όχι μερικών μόνο. Επειδή οι χειρικοί άνθρακες του δακτυλίου του ανυδρίτη δεν αναμένονται να επηρεάζονται στις ήπιες συνθήκες του πειράματος, θα πρέπει η εναντιομερείωση να είναι διαμορφωτική και να αφορά τον οκταμελή δακτύλιο και το συνδεδεμένο με αυτόν διφαινυλικό σύστημα. Η περιστροφή περί το διφαινυλικό δεσμό πρέπει να συμπαρασύρει και την αλλαγή διαμόρφωσης του κυκλοοκτανικού δακτυλίου η οποία όμως δεν είναι δυνατή με trans συνένωση του πενταμελούς δακτυλίου (διαμορφωτική ακινητοποίηση, όπως στις trans- δεκαλίνες και trans υδρινδάνια).

Συνεπώς, αφού η κίνηση του οκταμελούς είναι εύκολη σε συνήθη θερμοκρασία, θα πρέπει η ένωση των δακτυλίων να είναι *cis*, δηλαδή ερυθρο- υποκατάσταση του πενταμελούς και συνεπώς η σχετική δομή των ανθράκων θα είναι αντίθετη ή αλλιώς *RS* ή *SR*. (δες διαμορφωτικά εναντιομερή του *cis*- 1,2-διμεθυλοκυκλοεξανίου).

Το *trans* ισομερές με ίδια (*RR* ή *SS*) στερεοχημεία στην ένωση των δακτυλίων, είναι χειρικό και εφόσον αναλυθεί σε εναντιομερή αυτά θα πρέπει να είναι θερμικώς σταθερά.