

ΘΕΜΑ 1.

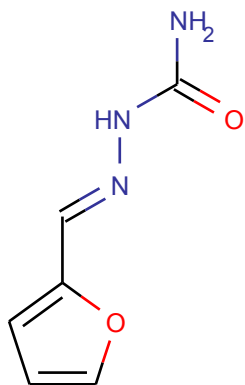
Πείραμα Α. Ένα μείγμα ισομοριακών ποσοτήτων κυκλοεξανόνης, φουρφουράλης και σεμικαρβαζιδίου βράζεται με αναρροή σε διαλύτη αιθανόλη επί εξι ώρες, ψύχεται και η σεμικαρβαζόνη που αποβάλλεται απομονώνεται και καταγράφεται το φάσμα της $^1\text{H-NMR}$ το οποίο περιέχει σήματα στην περιοχή $\delta=6$ έως $\delta=7$.

Πείραμα Β. Επανάληψη του ίδιου πειράματος αλλά με καταβύθιση και απομόνωση της παραχθείσας σεμικαρβαζόνης σε μισή ώρα αντι εξι οδηγεί σε ένα προϊόν του οποίου το $^1\text{H-NMR}$ φάσμα περιέχει σήματα μόνο στην περιοχή $\delta=1.5$ έως $\delta=2.5$.

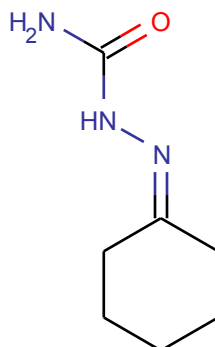
- Γράψετε τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα
- Προσδιορίστε ποιές είναι οι σεμικαρβαζόνες στα πειράματα Α και Β
- Εξηγήστε πως είναι δυνατόν να διαφέρουν τα αποτελέσματα των δύο πειραμάτων. Χρησιμοποιήστε ενεργειακό διάγραμμα των αντιδράσεων για να κάνετε σαφή την εξήγησή σας. (το σεμικαρβαζίδιο είναι το $\text{H}_2\text{NNHCONH}_2$)

Το πείραμα μπορεί να ερμηνευθεί ως ακολούθως.

Το παράγωγο της κυκλοεξανόνης σχηματίζεται ταχύτερα από ότι το παράγωγο της φουρφουράλης το οποίο όμως είναι θερμοδυναμικά σταθερότερο. Εάν οι αντιδράσεις είναι αντιστρεπτές, δοθέντος επαρκούς χρόνου αποκαθίσταται θερμοδυναμική ισοροπία και η αναλογία των δύο προϊόντων αλλάζει προς όφελος του σταθερότερου.



Σταθερότερο

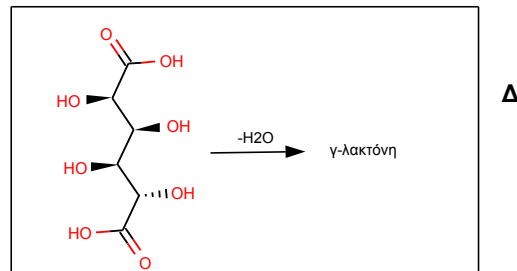
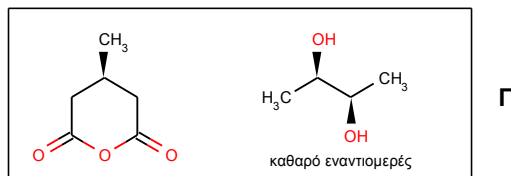
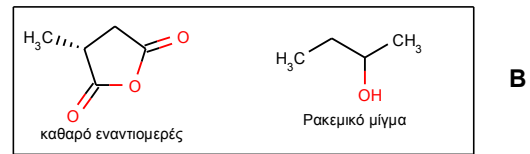
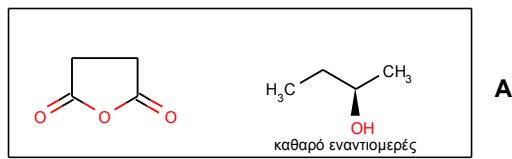


Σχηματίζεται γρήγορα

ΘΕΜΑ 2.

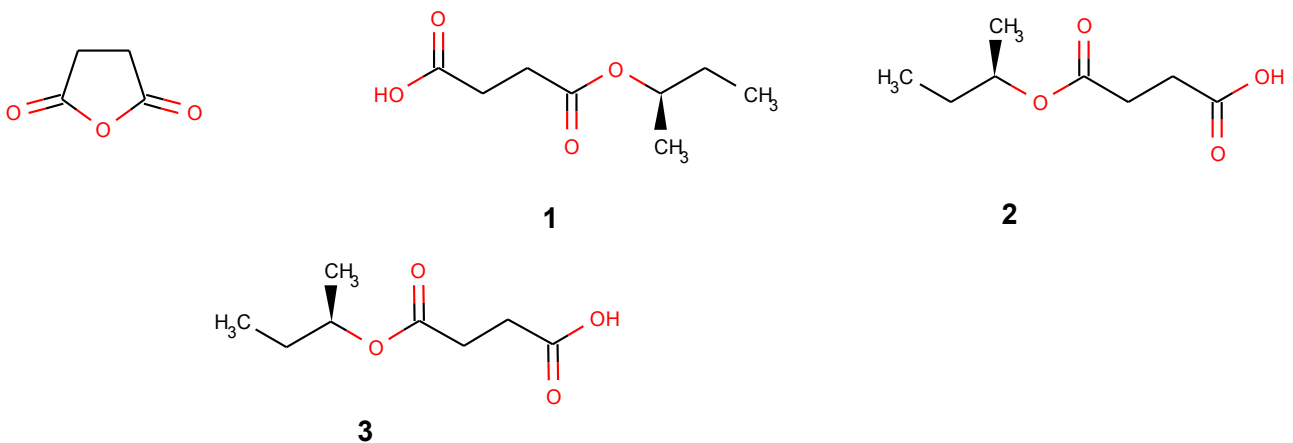
Στις ακόλουθες περιπτώσεις Α-Δ σας ζητάται να προσδιορίσετε όλα τα στερεοϊσομερή που είναι δυνατόν να προκύψουν κατά τον σχηματισμό μονοεστέρα με όλους τους συνδυασμούς των διαθέσιμων υδροξυλομάδων και καρβοξυλομάδων. (Για το Δ η εστεροποίηση γίνεται ενδομοριακά

με σχηματισμό πενταμελούς δακτυλίου). Για την απάντησή σας να χρησιμοποιήσετε απεικονίσεις Masamune, δηλαδή εκτεταμένη αντιπαράλληλη αλυσίδα (zig-zag) και σφήνες, στικτές είτε πλήρεις, για τους υποκαταστάτες.



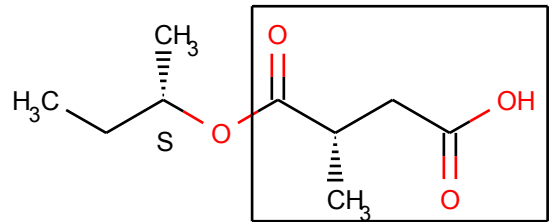
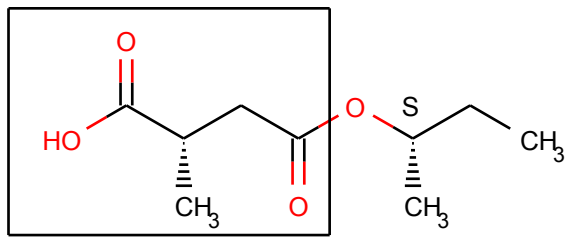
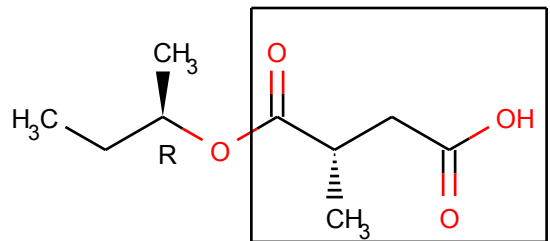
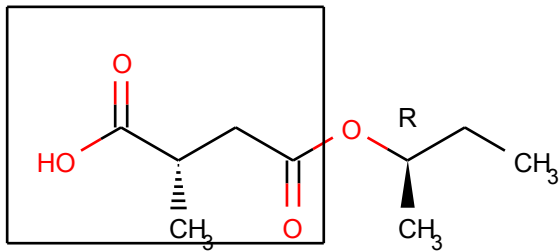
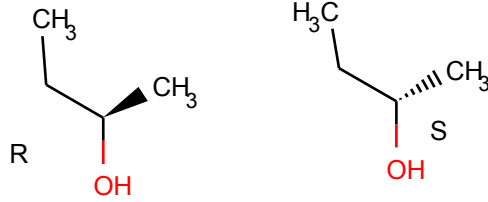
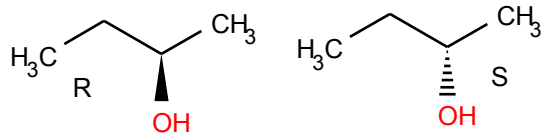
Για το Δ χρησιμοποιήστε ότι απεικόνιση θεωρείτε εσείς καταλληλή.

Ερώτηση 2A

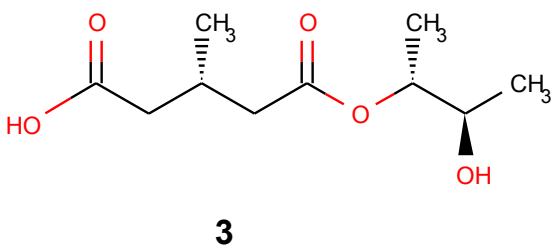
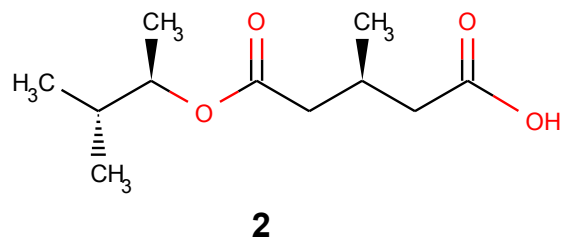
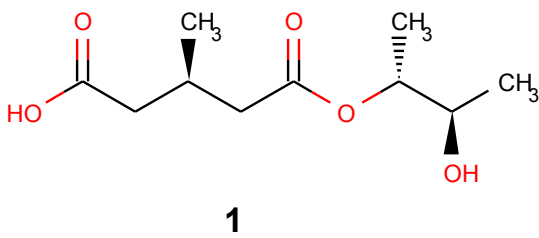


Ο τύπος 3 είναι ο τύπος 1 μετασχηματισμένος με στροφή γύρω από άξονα κάθετο στο χαρτί, στο μέσο του δεσμού C2-C3 για να διευκολυνθεί η σύγκριση με τον 2.

Ερώτηση 2B



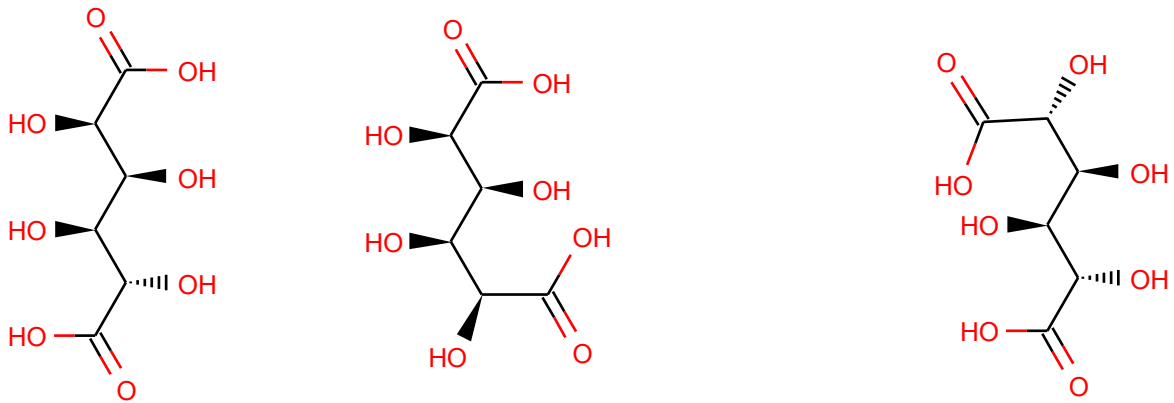
Ερώτηση 2Γ



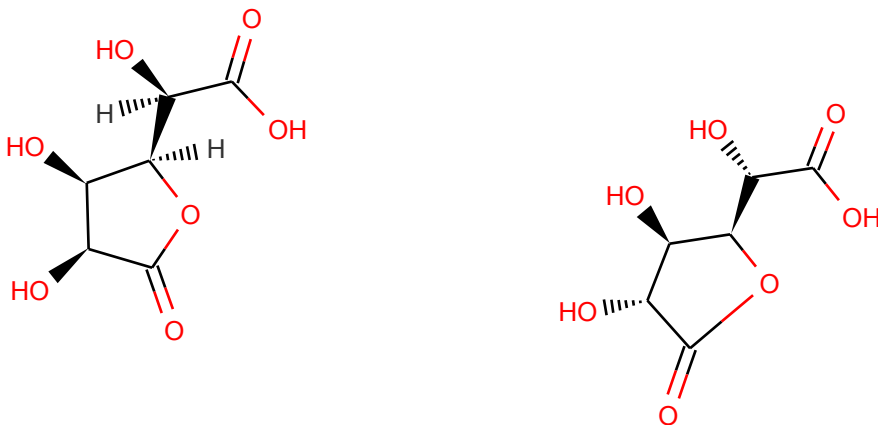
Ο τύπος 3 είναι ο 1 μετά από περιστροφή, όπως και προηγουμένως, αλλά σε άξονα του επιπέδου

σχεδίασης.

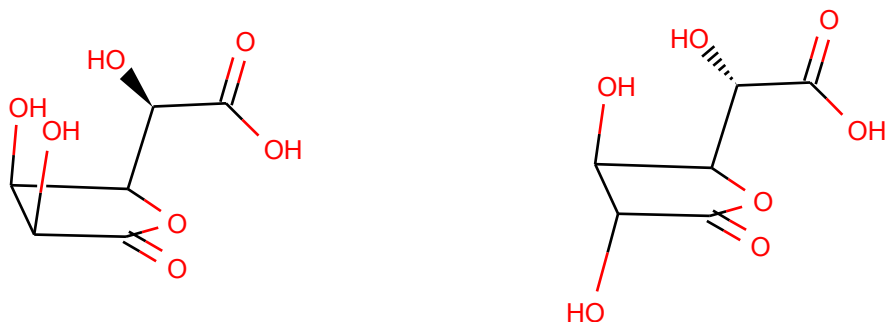
Ερώτηση 2Δ



Κλείσιμο δακτυλίου απο το ενα και το άλλο καρβοξύλιο. Δείχνονται οι δύο πρόδρομες διαμορφώσεις που θα οδηγήσουν στο κλείσιμο δακτυλίου με το “κατω” είτε το “επάνω” καρβοξύλιο του κατρακόρυφου τύπου στα αριστερά.



Οι λακτόνες που προκύπτουν πριν την κανονικοποίηση (εξωραισμό) των τύπων.



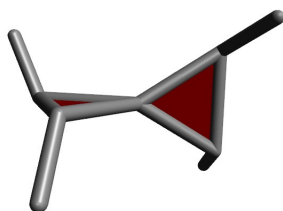
Οι δυο λακτόνες ξανασχεδιασμένες σε πιο σωστή προοπτική μορφή. Ο δακτύλιος εννοείται οριζόντιος.

Οι δύο λακτόνες είναι καταφανώς διαστεροϊσομερείς.

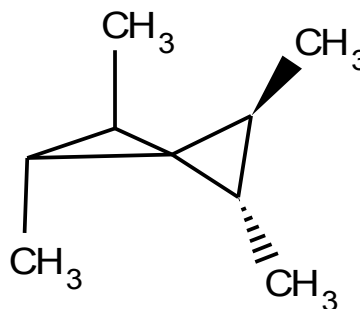
ΘΕΜΑ 3.

Για το 1,2,3,4-τετραμέθυλο-σπειροπεντάνιο με τη δομή που εικονίζεται πιο κάτω :

— 3D ball-and-stick model
— 2D skeletal structure
— Stereochemistry
— Labels



Εικόνα 1: Μοριακό μοντέλο



Στερεοχημικός τύπος

- Εξετάσετε αν η δομή που δίδεται είναι χειρόμορφη παρουσιάζοντας λεπτομερώς την ανάλυση που κάνατε για να καταλήξετε στο συμπέρασμά σας.
- Προβλέψτε πόσα σήματα θα περιμένατε στο $^1\text{H NMR}$ φάσμα για τις τεσσερις μεθυλομάδες που υπάρχουν στο μόριο. Εξηγήστε σχετικά.

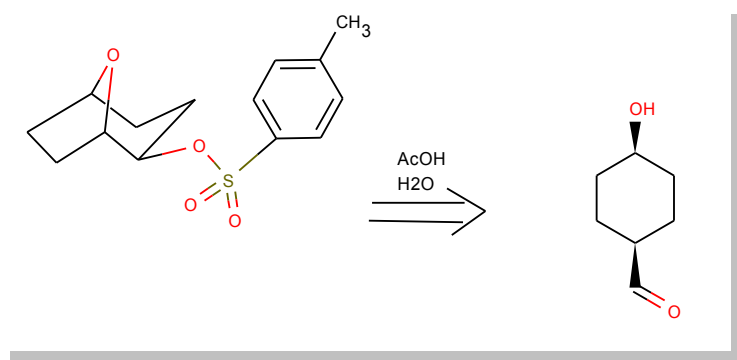
Υπάρχει άξονας S_4 (απο τα μέσα των δεσμών των μεθυλιωμένων ανθράκων) που ανταλλάσσει τις θέσεις 1,4 και 2,3.

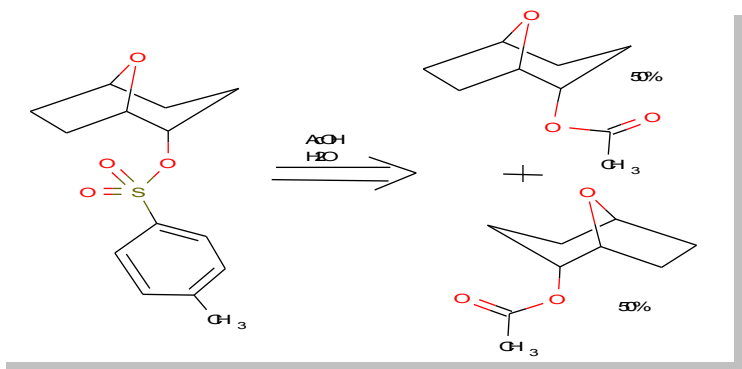
Η ύπαρξη αυτού του άξονα καθιστά το μόριο μη χειρικό.

Απο τα ίδια σημεία (συναξονικά στον στροφοκατοπτρικό) υπάρχει και C_2 που καθιστά ομοτοπικές τις γειτονικές θέσεις 1,2 και 3,4. Ωστε πρέπει να προβλεφθεί ένα σήμα.

ΘΕΜΑ 4.

Εξηγήστε την διαφορετική συμπεριφορά των δύο ισομερών σουλφονικών εστέρων κατα την διαλυτόλυσή τους με θερμό οξεϊκό οξύ.





Όπως συνήθως συμβαίνει, ευνοείται η αντιπαράλληλη θραύση/σχηματισμός των sp³ σ δεσμών. Στο αξονικό ισομερές συμμετέχει το οξυγόνο ενώ στο ισημερινό τα ηλεκτρόνια παρέχονται από τον αντιπαράλληλο β- δεσμό του δακτυλίου. Σελίδα 52 και 55 των σημειώσεων.