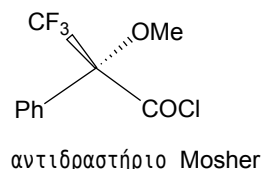


Αθήνα 8.9.2004

ΘΕΜΑ 1

Το αντιδραστήριο Mosher χρησιμοποιείται για το σχηματισμό παραγώγων διαφόρων χειρικών αμινών ή αλκοολών με σκοπό τον προσδιορισμό της εναντιομερικής σύστασης του δείγματος (ee).



α. Γράψτε τις σχετικές αντιδράσεις και εξηγήστε πώς γίνεται ο προσδιορισμός αυτός με χρωματογραφία είτε φασματοσκοπία NMR .

β. Εξηγήστε γιατί πρέπει το αντιδραστήριο που θα χρησιμοποιηθεί να είναι εναντιομερικά καθαρό (πλήρης απουσία του άλλου αντίποδα).

ΘΕΜΑ 2

Σχεδιάστε τύπους Fischer και Masamune (κύρια αλυσίδα σε διαμόρφωση zig-zag) για κάθε μια από τις ενώσεις:

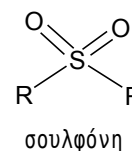
α. D-γλυκόζη (αλδεϋδική μορφή)

β. Μεσοτρυγικό οξύ

γ, (2S,4R)-πεντανοδιόλη-2,4

ΘΕΜΑ 3

Ένα άγνωστης στερεοχημείας 4-Bu^t-κυκλοεξυλοβρωμίδιο αντιδρά με θειοφαινολικό νάτριο (PhSNa) και το παραγόμενο σουλφίδιο οξειδώνεται με υπεροξειδίο προς σουλφόνη η οποία υπό την επίδραση καταλυτικής ποσότητας βάσης ισομερειώνεται προς μια άλλη σουλφόνη.



α. Γράψτε τις αντιδράσεις χρησιμοποιώντας ανάκλιντρα για τους κυκλοεξανικούς δακτυλίους και εξηγήστε γιατί οι παρατηρήσεις αυτές οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το βρωμίδιο πρέπει να είναι το trans ισομερές.

β. Το φάσμα ¹H NMR του βρωμιδίου εμφανίζει στην περιοχή χαμηλού πεδίου (μεγαλύτερο δ) μια ομάδα κορυφών που μπορεί να περιγραφεί ως “τριπλή- τριπλών”. Εξηγήστε πως μπορεί να ερμηνευθεί αυτή η διάσχιση.

Καλή Επιτυχία

ΘΕΜΑ (πιο δύσκολο)

Η *cis*-2-Me-4-Bu^t –κυκλοεξανόνη συμπυκνώνεται με πυρρολιδίνη, σε συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας προς την αντίστοιχη εναμίνη η οποία όμως έχει τους δύο αλκυλοϋποκαταστάτες σε *trans* θέσεις.

Υδρόλυση αυτής της *trans* εναμίνης υπό συνθήκες κατά τις οποίες η ενολοποίηση είναι αργή (κινητικά ελεγχόμενη υδρόλυση) δίνει το *trans* ισομερές της αρχικής *cis* κετόνης.

- α. Γράψτε το μηχανισμό σχηματισμού της εναμίνης χρησιμοποιώντας τύπους ανάκλιντρου ή ημιανάκλιντρου
- β. Εξηγήστε ποιός στερεοχημικός παράγοντας επιβάλλει τη συσσώρευση στο μίγμα ισορροπίας της λιγότερο υποκατεστημένης εναμίνης
- γ. Εξηγήστε γιατί η *trans* εναμίνη είναι θερμοδυναμικά σταθερότερη από τη *cis* και αποτελεί το κύριο προϊόν στην ισορροπία.
- δ. Εξηγήστε γιατί όταν η υδρόλυση της *trans* εναμίνης γίνει σε συνθήκες εξισορρόπησης (θερμοδυναμικός έλεγχος) το λαμβανόμενο προϊόν δεν είναι η *trans* κετόνη αλλά το *cis* ισομερές που χρησιμοποιήθηκε αρχικά,

ΘΕΜΑ (Πιο δύσκολο)

ΔΕΚΑϋδروναφθαΛΙΝΗ =Δεκαλίνη (*cis* και *trans* ισομερές)

Η *cis*-1-δεκαλόνη υπό την επίδραση όξινου καταλύτη ΗΑ μετατρέπεται κατά το μεγαλύτερο μέρος στο *trans* ισομερές της. Εάν ο καταλύτης είναι ένα οπτικά ενεργό οξύ (ΗΑ*) τότε τόσο η παραγόμενη *trans*-κετόνη όσο και η εναπομένουσα-*cis* είναι οπτικά ενεργές.

- α. Προτείνετε ένα μηχανισμό που να εξηγεί την ισομερείωση
- β. Σχεδιάστε προοπτικούς στερεοχημικούς τύπους με ανάκλιντρα για τους κυκλοεξανικούς δακτυλίους. Για κάθε δομή που σχεδιάσατε αναφέρετε αν είναι χειρική ή όχι.
- γ. Εάν αφεθεί να φθάσει σε θερμοδυναμική ισορροπία το παραπάνω σύστημα θα παρατηρηθεί ρακεμίωση των οπτικά ενεργών κετονών που προαναφέρθηκαν ή όχι;
- δ. Εάν σε οπτικά ενεργή *cis*-1-δεκαλόνη επιδράσει μη χειρικός όξινος καταλύτης (ΗΑ) θα είναι οπτικά ενεργή η *trans*-δεκαλίνη που θα παραχθεί;

ε. Εάν το σύστημα που περιγράφηκε προηγουμένως αφεθεί να έρθει σε θερμοδυναμική ισορροπία, θα παρατηρηθεί η όχι ρακεμίωση της cis-1-δεκαλόνης; Ομοίως, θα παρατηρηθεί η όχι ρακεμίωση της παραγόμενης trans-1-δεκαλόνης;

Υπόδειξη

Οι αντιδράσεις που γίνονται δεν αφορούν ΟΛΑ τα χειρικά κέντρα. Ανάλογη κατάσταση εμφανίζεται πχ κατά την ανωμερίωση α-β στα σάκχαρα.