

ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ- ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

ΜΑΘΗΜΑ 726

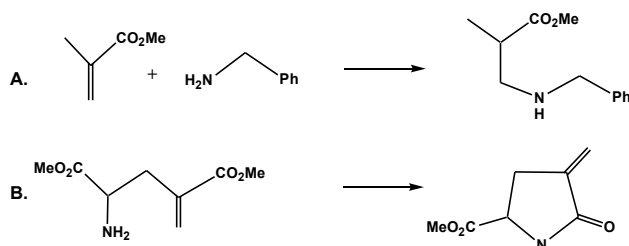
ΘΕΜΑ 1

Το ενδεκαδευτεριωμένο κυκλοεξάνιο ( $C_6H_{11}$ ) δείχνει  $^1H$  NMR φάσμα με δυο σήματα αν ληφθεί στους  $-100^\circ C$  αλλά ένα μόνο σήμα σε συνήθη θερμοκρασία.

- α) Εξηγήστε γιατί το φάσμα εξαρτάται από τη θερμοκρασία στην οποία λαμβάνεται.  
β) Προβλέψτε αν τα δυο σήματα χαμηλής θερμοκρασίας αναμένεται να είναι της ίδιας ή διαφορετικών εντάσεων  
γ) Εάν τα δυο σήματα χαμηλής θερμοκρασίας ( $\delta_1, \delta_2$ ) απέχουν 0.5 ppm ( $\delta_2 - \delta_1 = 0.5$  ppm) προβλέψτε ποιά θα είναι η χημική μετατόπιση του μοναδικού σήματος στη μεγαλύτερη θερμοκρασία.

Δεχθείτε ότι οι πυρήνες δευτερίου δεν εμφανίζουν παρατηρήσιμες συζεύξεις στην παρούσα περίπτωση.

ΘΕΜΑ 2



Στις παραπάνω αντιδράσεις A. και B. η προσβολή της αμινομάδας στο α-ακόρεστο καρβονυλικό σύστημα ακολουθεί διαφορετικό μηχανισμό αναλόγως του αν είναι διαμοριακή (A) είτε ενδομοριακή (B). Γράψτε αναλυτικά τους μηχανισμούς που λειτουργούν και δικαιολογήστε τη διαφορετική συμπεριφορά.

ΘΕΜΑ 3

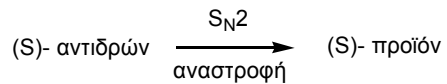
Ένα διαστερομερές του 1,2,3,4-κυκλοπεντανοτετρακαρβοξυλικού οξέος

- 1) μπορεί να αναλυθεί σε δυο εναντιομερείς μορφές
- 2) με αφυδάτωση δίνει ένα ενδομοριακό διανυδρίτη
- 3) το φάσμα  $^{13}C$  NMR περιέχει μόνο πέντε σήματα.

Με βάση τα δεδομένα 1-3 να συμπεράνετε τη δομή του οξέος.

#### ΘΕΜΑ 4

Εξετάστε εάν είναι δυνατόν μια  $S_N2$  αντίδραση σε χειρικό κέντρο να παράγει χειρικό προϊόν που χαρακτηρίζεται με το ίδιο στερεοχημικό πρόθεμα όπως και το αντιδρών δηλαδή:

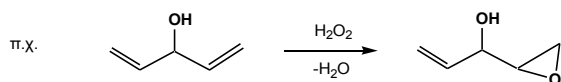


Δώστε ένα παράδειγμα.

#### ΘΕΜΑ 5

Για την 1,4-πενταδιεν-3-όλη

- Ποιοί άνθρακες χαρακτηρίζονται ως προχειρικοί ,
- Υπάρχουν ομοτοπικά άτομα H ; αν ναι ποιά είναι ;
- Ονομάσετε τις τέσσερες πλευρές των δυο διπλών δεσμών κατά το σύστημα Re / Si και χαρακτηρίστε τις σχέσεις τους (ανά δυο) ως ομο- , εναντιο-, είτε διαστερεοτοπική.
- Πόσα (το πολύ) στερεοϊσομερή μονοεποξειδία μπορούν να προκύψουν με επίδραση ισομοριακής ποσότητας ενός υπεροξειδικού αντιδραστήριου :



ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ