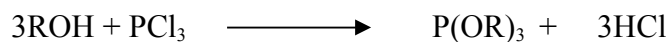


Εξετάσεις στο μάθημα Στερεοχημεία – Μηχανισμοί- Σύνθεση.

08 Σεπτεμβρίου 2003

**ΘΕΜΑ 1**

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  $^{31}\text{P}$  NMR.

Συνήθως οι αλκοόλες μετατρέπονται ποσοτικά στα παράγωγα αυτά του φωσφόρου χωρίς αλλοίωση της στερεοχημείας στον χειρικό άνθρακα και χωρίς κινητική διαφοροποίηση στις σχετικές ποσότητες των παραγόμενων διαστερομερών. Το άτομο του φωσφόρου στις ενώσεις αυτές έχει σταθερή τετραεδρική σύνταξη και είναι ενεργό στο NMR. ( $^{31}\text{PNMR}$ ).

Εάν χρησιμοποιηθεί οπτικώς ανενεργή 2-βουτανόλη,

A/ Πόσα σήματα αναμένετε ότι θα περιέχει το φάσμα  $^{31}\text{PNMR}$

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).

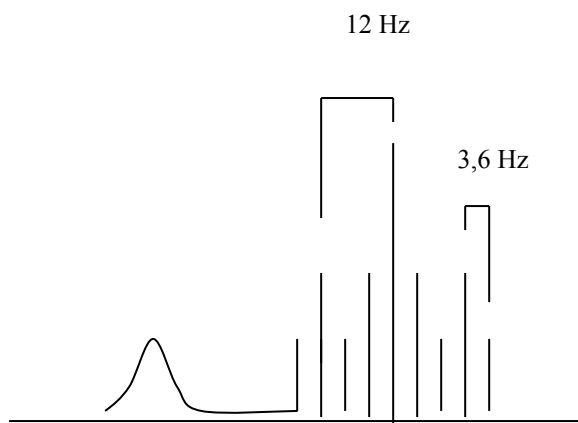
Γ/ Πόσες κορυφές θα περιέχει το χρωματογράφημα των φωσφιτών και ποιες θα είναι οι αναλογίες των σχετικών εμβαδών.

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

**ΘΕΜΑ 2**

Στο φάσμα  $^1\text{H}$  NMR του χλωροκυκλοεξανίου σε συνήθη θερμοκρασία το σήμα χαμηλού πεδίου σε  $\delta=4$  είναι έντονα διασχισμένο. Σε ποιά πρωτόνια αποδίδεται το σήμα αυτό και πώς δικαιολογείται η διάσχιση.

Το αντίστοιχο φάσμα του ιωδοκυκλοεξανίου είναι παρόμοιο σε συνήθη θερμοκρασία αλλά σε  $-80^\circ\text{C}$  το σήμα χαμηλού πεδίου αναλύεται σε δύο σήματα, ένα ευρύ και ένα με έντονη διάσχιση, όπως απεικονίζεται σχηματικά παρακάτω:



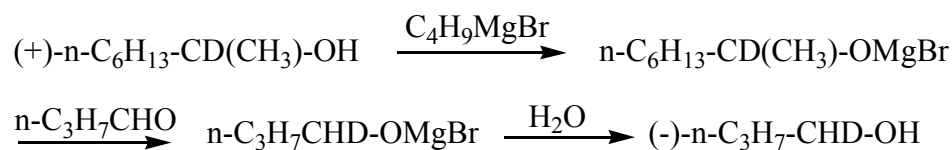
Εξηγήστε την διαφορετική φασματοσκοπική συμπεριφορά της ένωσης ανάλογα με την θερμοκρασία του δείγματος.

Ο λόγος εμβαδών των κορυφών ευρεία/ διασχισμένη μετρήθηκε ότι είναι 1/3,4.

Ποια είναι η ενέργεια διαμορφώσεως του κυκλοεξυλοιωδιδίου.

### ΘΕΜΑ 3

Η παρακάτω σειρά αντιδράσεων έχει χρησιμοποιηθεί για την παρασκευή αριστερόστροφης [1-D]-1-βουτανόλης.



Πρόκειται για μια εναντιοεκλεκτική αναγωγή αλδεΐδης από μαγνησιακό άλας οπτικά ενεργής δευτεροταγούς αλκοόλης.

Εάν το δευτέριο προϋπάρχει στην βουτυραλδεΐδη (n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CDO) και η αναγωγή γίνει με μη δευτεριωμένο μαγνησιακό άλας, θα είναι το προϊόν οπτικά ενεργό; και αν ναι ποιο θα είναι το πρόσημο της γωνίας στροφής του. Προσπαθήστε να σχεδιάσετε τη μεταβατική κατάσταση της οξειδοαναγωγικής μετατροπής.

Καλή Επιτυχία