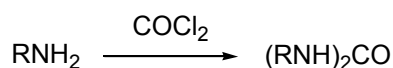


ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ-ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ-ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ (726)

**ΘΕΜΑ 1**

Οι N,N'- διαλκυλουρίες που προκύπτουν από επίδραση φωσγενίου επί μιας πρωτοταγούς αμίνης (στις κατάλληλες συνθήκες) αναλύονται χρωματογραφικά σε κοινή (μη χειρική) στήλη.



- A. Πόσες κορυφές αναμένετε να παρατηρήσετε στο χρωματογράφημα εάν η αρχική αμίνη είναι
- α) ρακεμική sec- βουτυλαμίνη
  - β) εναντιοκαθαρή 1- φαινυλαιθυλαμίνη
  - γ) 1- φαινυλαιθυλαμίνη 50% ee
  - δ) ανιλίνη
- B. Εάν υποθέσετε ότι είναι δυνατή η διάσπαση των διαλκυλουριών και ανάκτηση της αμίνης (χωρίς να επηρεασθεί η δομή της) εξετάσατε αν από τα εκλούσματα (κάθε περίπτωσης α-δ) μπορείτε να παραλάβετε οπτικά ενεργή αμίνη.

Σχεδιάστε ευκρινείς στερεοχημικούς τύπους και δικαιολογήστε τις απόψεις σας.

**ΘΕΜΑ 2**

Για το 1,2-διβρωμο-2,2-διχλωρο-1,1-διφθορο αιθάνιο σχεδιάστε τις διαβαθμισμένες διαμορφώσεις χρησιμοποιώντας προβολές Newman και προοπτικούς τύπους. Σε κάθε διαμορφομερές προσδιορίστε τα στοιχεία συμμετρίας που διαθέτει (άξονες, επίπεδα, κέντρο) και χαρακτηρίστε τα άτομα φθορίου ως διαστεreo-, εναντιο- είτε ομοτοπικά.

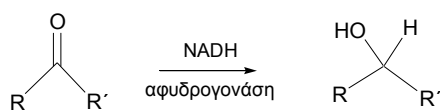
Εξηγήστε γιατί το φάσμα  $^{19}\text{F}$  NMR της παραπάνω ένωσης σε συνήθη θερμοκρασία περιέχει ένα μοναδικό σήμα ενώ σε  $-100^\circ\text{C}$  δείχνει πολλά σήματα.

**ΘΕΜΑ 3**

Από τα κουνουπίδια απομονώθηκε η ουσία A η οποία χαρακτηρίστηκε ως (+)-S-μεθυλοκυστεΐνη-S-οξείδιο. Η κρυσταλλογραφική ανάλυση έδειξε ότι το οξείδιο και η αμινομάδα έχουν σχέση syn στην εκτεταμένη αλυσίδα του μορίου. Επίσης βρέθηκε ότι με οξείδωση της (-)-(R)-S-μεθυλοκυστεΐνης παράγεται το οξείδιο A ως μίγμα με ένα διαστερεοϊσομερές του. Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές να συνάγετε την απόλυτη δομή του οξειδίου A. Σχεδιάστε τύπους Fischer καθώς και προοπτικούς για όλες τις ουσίες που θα αναφέρετε στην απάντησή σας.




#### ΘΕΜΑ 4

Ο ακόλουθος πίνακας συνοψίζει μερικά αποτελέσματα που συγκεντρώθηκαν για την εναντιοεκλεκτική αναγωγή διαφόρων κετονών με NADH παρουσία μιας αλκοολικής αφυδρογονάσης.



ΚΕΤΟΝΗ

ΑΠΟΛΥΤΗ ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ  
ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΗΣ ΑΛΚΟΟΛΗΣ

R	R'	
1. CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	(R)
2. Cl(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(S)
3. 	CH <sub>3</sub>	(S)
4. 	CF <sub>3</sub>	(R)
5. 	CF <sub>3</sub>	(R)
6. C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> SCH <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>	(S)

Για κάθε κετόνη του πίνακα ονομάστε την πλευρά του καρβονυλίου (re ή si) από την οποία γίνεται η είσοδος του ανιονικού (πυρηνόφιλου) υδρογόνου και σχεδιάστε ευκρινή στερεοχημικό τύπο για τις αλκοόλες που παράγονται. Εξετάστε αν από τα παραδείγματα που αναφέρονται προκύπτει ομοιομορφία στην στερεοειδίκευση του ενζύμου (τουλάχιστον για τις ενώσεις του πίνακα) και αν ναι εξηγήστε ποιά είναι η ομοιομορφία που διαπιστώνετε.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ