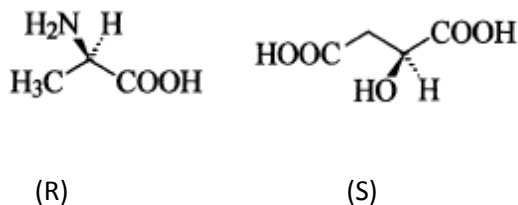


Απαντήσεις

1.

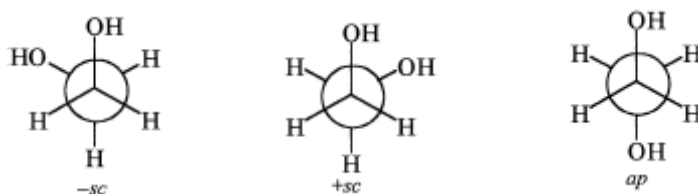


2. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί η στροφική ικανότητα, το πρόσημο της οποίας χαρακτηρίζει και το εναντιομέρες. Η οσμή επίσης είναι δυνατόν να είναι διαφορετική για κάθε εναντιομέρες επειδή οι κυτταρικοί υποδοχείς στους οποίους προσροφάται το μόριο έχουν χειρική τοπολογία κατά κανόνα.

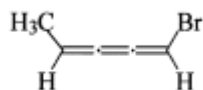
3. Η μεθυλενομάδα με τετραεδρική γεωμετρία έχει ένα προχειρικό άνθρακα που φέρει δύο εναντιοτοπικά άτομα υδρογόνου. Ο καρβονυλικός άνθρακας συνιστά επίσης ένα προχειρικό κέντρο με τριγωνική γεωμετρία, το οποίο διαθέτει δύο εναντιοτοπικές πλευρές. Οι πλευρές αυτές θα φιλοξενήσουν τους νέους δεσμούς εάν τετραεδροποιηθεί το καρβονύλιο με μια αντίδραση προσθήκης.

4. Σχετική στερεοχημεία

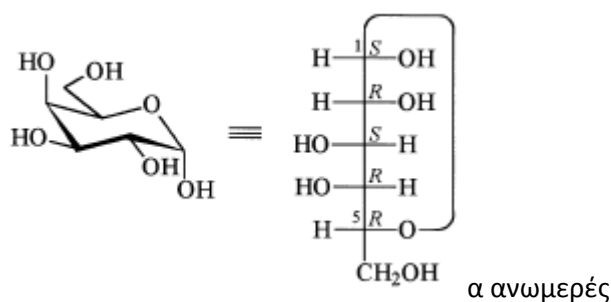
5. Οι διαβαθμισμένες διαμορφώσεις της αιθυλενογλυκόλης είναι οι $-sc$ (-συγκλινής ή *-gauche*), $+sc$ (+συγκλινής ή *+gauche*) και *ap* (αντιπεριεπίπεδη ή αντιπαράλληλη).



6. Πρόκειται για ένα κουμουλένιο με μονό αριθμό δ.δ και άρα είναι επίπεδο μόριο και συνεπώς αχειρικό.



7.



Απαντήσεις

8. α/ Εναντιομερή

β/ Διαστερομερή

γ/ Διαστερομερή

δ/ Ταυτίζονται

ε/ Διαμορφωτικά διαστερομερή

ζ/ Ταυτίζονται

η/ Έχουν την ίδια στεreoχημεία. Ο προβολικός τύπος αριστερά (τύπος Mills) επιτρέπει δύο διαμορφώσεις ανάκλιτρος μια εκ των οποίων είναι αυτή που δίδεται.

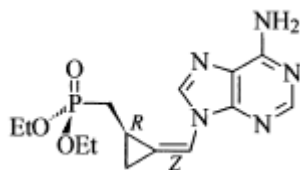
θ/ Ταυτίζονται

ι/ Είναι επιμερή (ανωμερή). Ο προβολικός τύπος Haworth δεν περιέχει διαμορφωτική πληροφορία.

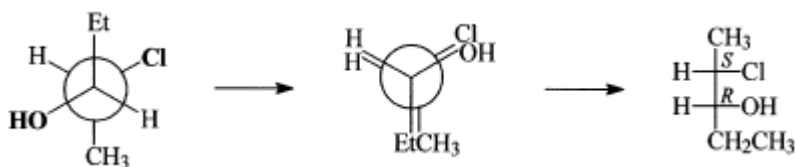
κ/ Εναντιομερή.

λ/ Ταυτίζονται

9. Ο τύπος που δίδεται περιέχει δύο στερεογονικά στοιχεία: το χειρικό κέντρο στον κυκλοπροπανικό δακτύλιο και τον υποκαταστάτη του δ.δ. Τα δύο Z/E διαστεροϊσομερή ευρίσκονται ως ρακεμικά μίγματα ανάλογα με την στεreoχημεία του χειρικού κέντρου.



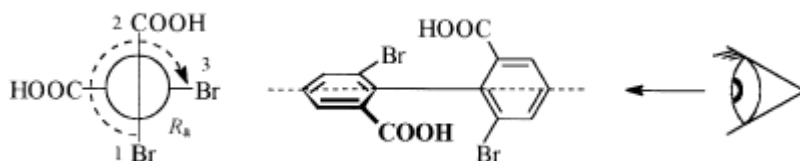
10.



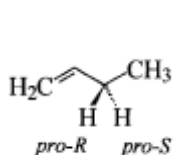
Το διφαινυλικό παράγωγο εμφανίζει ατροποϊσομέρεια και χειρικότητα. Η προβολή γίνεται καθετα στον χειρικό άξονα που ταυτίζεται με τον διφαινυλικό δεσμό. Η αξονική χειρικότητα προσδιορίζεται εδώ ως R σύμφωνα με τη σύμβαση που καθορίζει ότι οι δύο υποκαταστάτες προς την πλευρά του παρατηρητή έχουν πάντα προτεραιότητα

Απαντήσεις

ανεξαρτήτως του πως θα τοποθετηθεί ο άξονας. Για το κάθε ζεύγος ισχύουν οι προτεραιότητες C.I.P. Στην προκειμένη περίπτωση πρόσθιο Br > πρόσθιο καρβοξύλιο > οπίσθιο Br > οπίσθιο καρβοξύλιο που ορίζουν δεξιόστροφη κίνηση.



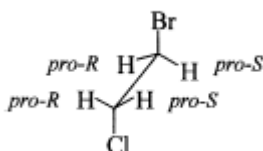
11.



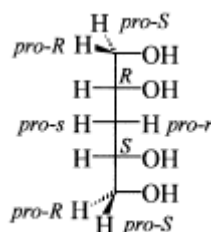
α/



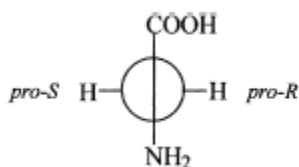
β/



γ/



δ/



ε/

Για να προσδιοριστεί η στερεοτοπικότητα δύο ίδιων υποκαταστατών σε ένα τετραεδρικό κέντρο χρησιμοποιούμε την σύμβαση προτεραιοτήτων C.I.P. σε συνδιασμό με τον κανόνα της εγγύτητας, δηλαδή ο υποκαταστάτης που θα ονομαστεί λαμβάνει προτεραιότητα έναντι του όμοιου του δημιουργώντας έτσι ένα υποθετικό χειρικό κέντρο στο οποίο εφαρμόζεται η σύμβαση C.I.P.

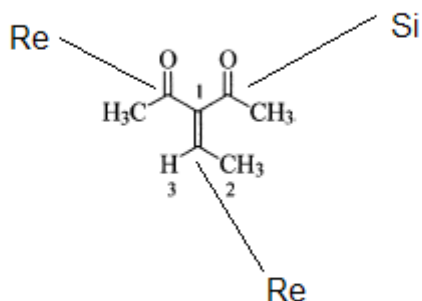
Στο παράδειγμα δ/ η μεθυλενομάδα της θέσης 3 δεν είναι προχειρική επειδή οι δύο κλάδοι είναι πανομοιότυποι (ομομορφικοί) και συνεπώς αντικατάσταση του ενός εκ των δύο υδρογόνων με άλλο υποκαταστάτη δεν δημιουργεί ένα χειρικό κέντρο αλλά ένα

Απαντήσεις

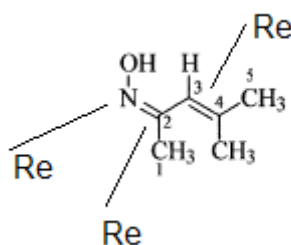
ψευδοχειρικό.Εντούτοις μπορούμε να αποδώσουμε προχειριότητα δεχόμενοι ότι ο R προσδιοριστής προηγείται του S.

12. α/ C1 :ο παρατηρητής βλέπει την πλευρά Si ,ομοίως για τον C2: πλευρά Re.

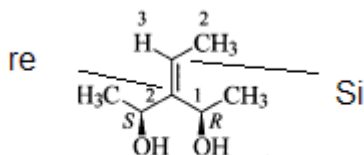
β/Όλα τα προχειρικά κέντρα έχουν εναντιοτοπικές πλευρές



γ/

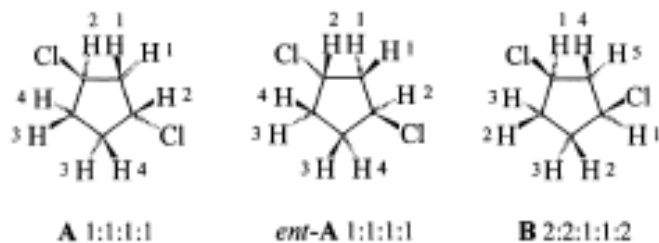


δ/ Και τα δύο άτομα άνθρακα του δ.δ. έχουν διαστερεοτοπικές πλευρές .Εν τούτοις ο άνθρακας C2 δεν είναι προχειρικός γιατί θα δημιουργήσει ένα ψευδοασύμμετρο κέντρο.

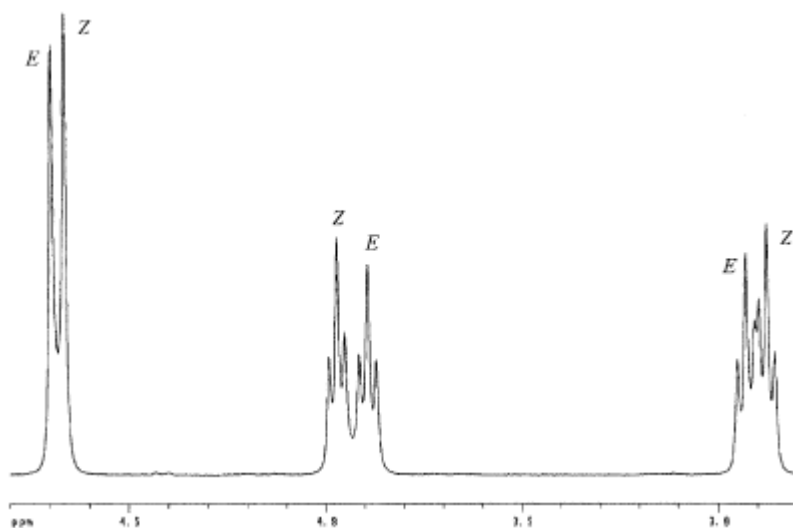
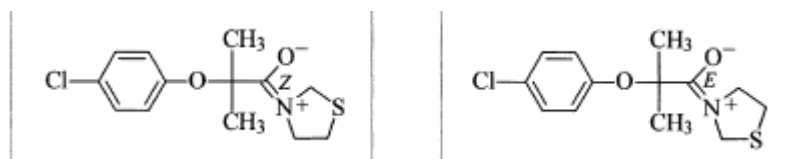


13.Το trans ισομερές (A και εναντιομερές) διαθέτει τέσσερα είδη υδρογόνων (τέσσερα ομοτοπικά ζεύγη) .Το cis ισομερές θα έδινε επίσης τέσσερα σήματα αλλά με λόγους εντάσεων 2:2:1:1:2 επειδή τα εναντιοτοπικά πρωτόνια συντονίζονται στην ίδια συχνότητα.Ισόχρονα πρωτόνια είναι σημειωμένα με το ίδιο νόμμο.

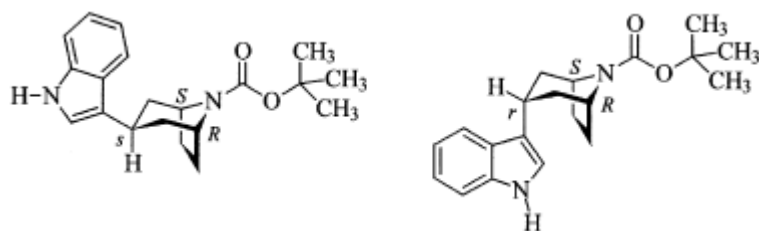
Απαντήσεις



14. Η ένωση είναι ένα αμίδιο και ο αμιδικός δεσμός δεν περιστρέφεται εύκολα επειδή έχει εν μέρει χαρακτήρα δ.δ. Τα δύο αλληλομετατρέπόμενα διαμορφωτικά ισομερή E και Z δίνουν σήματα σε διαφορετικές συχνότητες το καθένα τις οποίες το όργανο NMR καταγράφει ως χωριστά σήματα επειδή έχουν αρκετά μεγάλο χρόνο ζωής (δηλαδή αλληλομετατρέπονται σχετικά αργά).

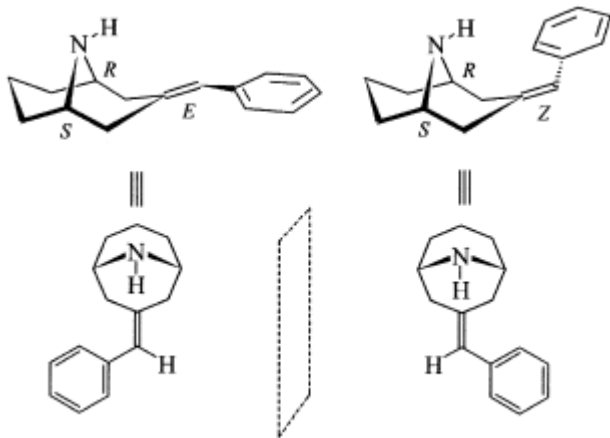


15.α/ Ενδο- εξω- ισομερή τα ποία επίσης χαρακτηρίζονται και από τη διάταξη στο ψευδοχειρικό κέντρο.

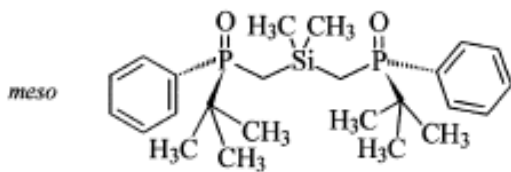
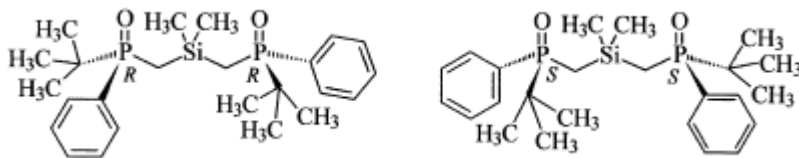


Απαντήσεις

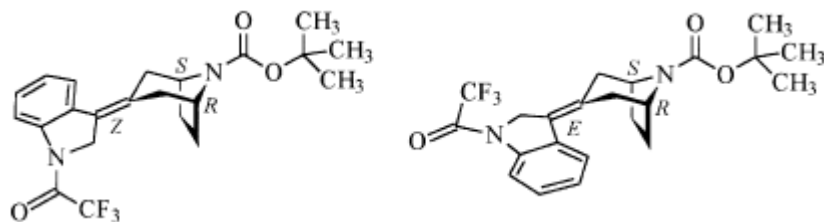
β/ Τα E/Z ισομερή είναι ταυτόχρονα και εναντιομερή.



γ/ Η ένωση περιέχει δύο χειρικά κέντρα και μπορεί να εμφανίσει τρία στερεοϊσομερή (ένα ρακεμικό μείγμα και μία μεσομορφή). Η σειρά προτεραιότητας είναι : μεθυλενομάδα > φαινυλομάδα (λόγω πυριτίου) > τριτοταγούς βουτυλομάδας.



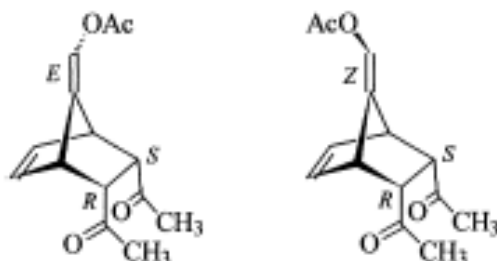
δ/



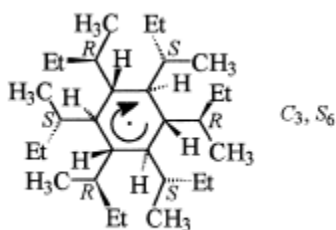
Απαντήσεις

Η δομή της ένωσης καθορίζεται πλήρως με προσδιορισμό της στεreoχημείας του δ.δ. που ενώνει τα δύο συστήματα δακτυλίων. Τα E/Z ισομερή είναι και εναντιομερή.

ε/ Τα E/Z ισομερή είναι εναντιομερή. Αυτό ισχύει και για τα δι-εξω και ενδο-εξω ισομερή.



16. Στο κυκλοεξανικό παράγωγο, ο κύριος άξονας είναι ο C_3 που περνάει από το κέντρο του κυκλοεξανικού δακτυλίου και δεν υπάρχουν άξονες C_2 κάθετοι σ' αυτόν. Επίσης δεν εντοπίζονται επίπεδα συμμετρίας. Με προσεκτική παρατήρηση διαπιστώνεται ότι ταυτιζόμενος με τον C_3 υπάρχει ένας άξονας S_6 αφού με στροφή 60 μοιρών και κατοπτρισμό στο κάθετο επίπεδο η δομή επανέρχεται στην αρχική της θέση. Η δομή συνεπώς ανήκει στην ομάδα συμμετρίας S_6 .

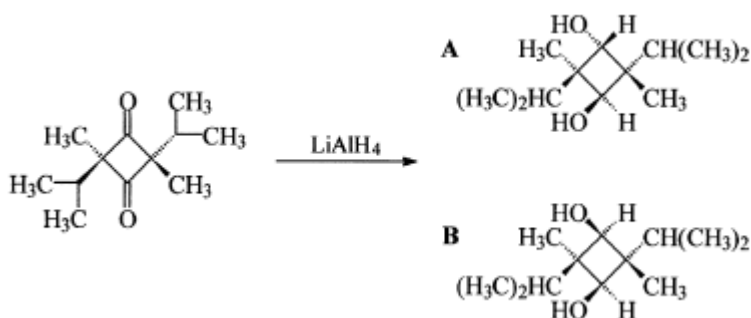


Στο κυκλοβουτανικό παράγωγο ο άξονας μέγιστης τάξης (κύριος άξονας) είναι ο C_2 που διέρχεται από το κέντρο του κυκλοβουτανικού δακτυλίου. Δεν εντοπίζονται άλλοι άξονες είτε επίπεδα συμμετρίας, διαπιστώνεται όμως ότι με στροφή 90 μοιρών και ανάκλαση ως προς επίπεδο κάθετο στον άξονα C_2 λαμβάνουμε την αρχική δομή, υπάρχει δηλαδή στροφοκατοπτρικός άξονας S_4 .

Η δομή συνεπώς ανήκει στην ομάδα συμμετρίας S_4 .

Απαντήσεις

17. Η μη εκλεκτική αναγωγή των καρβονυλομάδων οδηγεί στον σχηματισμό ενός μείγματος cis και trans διολών A και B.

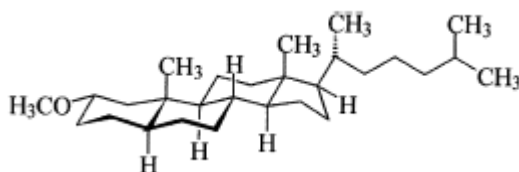


Στη δομή A τα υδρογόνα 1,3 εναλλάσσονται με τη λειτουργία του άξονα C2 που διέρχεται από τους τεταρτοταγείς άνθρακες και συνεπώς είναι ομοτοπικά.

Στη δομή B εναλλαγή των υδρογόνων 1,3 επιτυγχάνεται με κατοπτρισμό στο επίπεδο συμμετρίας που διέρχεται από τους ίδιους άνθρακες και είναι κάθετο στο επίπεδο του δακτυλίου και συνεπώς τα δύο υδρογόνα είναι εναντιοτοπικά.

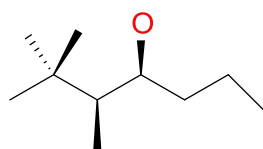
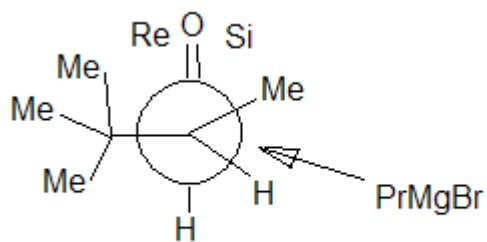
18. Από τη δομή που δίδεται είναι φανερό ότι οι ενώσεις όλων των δακτυλίων είναι trans και άρα οι υποκαταστάτες στις θέσεις αυτές θα είναι αναγκαστικά αξονικοί.

Trans σχετική στερεοχημεία σε θέση 1,3 ως προς αξονικό υποκαταστάτη, είναι αναγκαστικά ισημερινή.

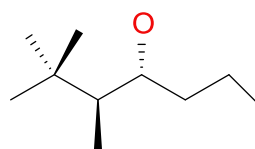
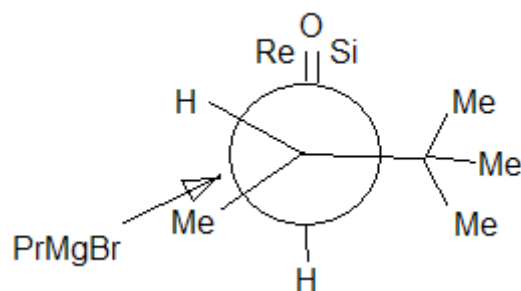


19. Σύμφωνα με το μοντέλο Felkin-Ahn η ογκωδέστερη από τις ομάδες της α θέσης τοποθετείται ορθογωνικά προς το καρβονύλιο και το πυρηνόφιλο προσβάλλει αντιπαράλληλα προς αυτήν (για την ακρίβεια υπό γωνία 109 μοιρών προς το καρβονύλιο). Κατά την είσοδό του το πυρηνόφιλο προσεγγίζει σε μια από τις άλλες δύο ομάδες ανάλογα με την πλευρά του καρβονυλίου από την οποία εισέρχεται. Αυτή η στερεοχημική παρεμπόδιση είναι λιγότερο δυσμενής όταν πρόκειται για τον μικρότερο υποκαταστάτη. Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται πως η προσβολή από την Si πλευρά είναι ευνοϊκότερη αφού παρεμποδίζεται από το μικρό άτομο υδρογόνου ενώ η προσβολή από την Re πλευρά παρεμποδίζεται από την μεθυλομάδα.

Απαντήσεις

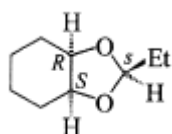


syn ισομερές κύριο προϊόν

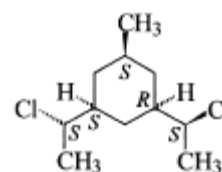


anti ισομερές

20. Η ένωση α/ εκτός από τα δύο χειρικά κέντρα περιέχει και ένα ψευδοχειρικό κέντρο. Η ένωση είναι αχειρική όμως ευρίσκεται σε δύο διαμορφώσεις ανάκλιντρο που είναι εναντιομερείς (διαμορφωτικά εναντιομερή)



α/



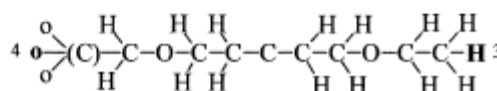
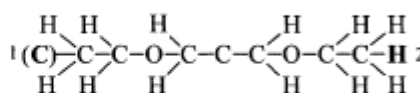
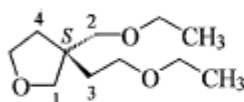
β/

Για την ένωση β/ προκειμένου να προσδιορισθεί η μεθυλιωμένη θέση του δακτυλίου γίνεται χρήση του κανόνα CIP που ορίζει ότι μεταξύ συντακτικά ισοδύναμων ομάδων προτεραιότητα έχουν οι ακολουθίες όμοιων προσδιοριστών (πχ R,R προηγείται του R,S).

Απαντήσεις

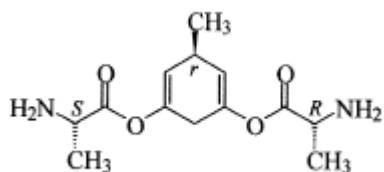
Η ένωση δ/ εμφανίζει προχειρικότητα στην θέση της υδροξυλομάδας επειδή οι δύο κλάδοι

e) As a result of the priority order of the four groups attached to the quaternary carbon atom the absolute configuration of the molecule shown is *S*. In this example it is important to note that the carbon atom of the chirality centre is considered as a duplicate representation (i.e. without attached actual substituents) when during the process of determining the priority order the chirality centre itself is encountered as a substituent. Thus the ring segment has preference over the ethoxymethyl side chain - C((C),H,H) > C(H,H,H) - whilst the ethoxyethyl side chain has priority over the analogous ring segment since C(H,H,H) > (C). For clarity the digraph required to arrive at the correct stereodescriptor is best considered as two separate digraphs as shown below, i.e. one for the two highest ranking substituents and another for the two substituents of lowest priority.

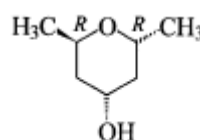


του δακτυλίου είναι ομομορφικοί (πανομοιότυποι)

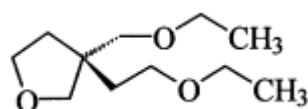
Η ένωση ε/



γ/

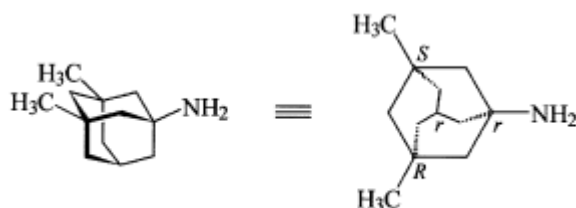


δ/



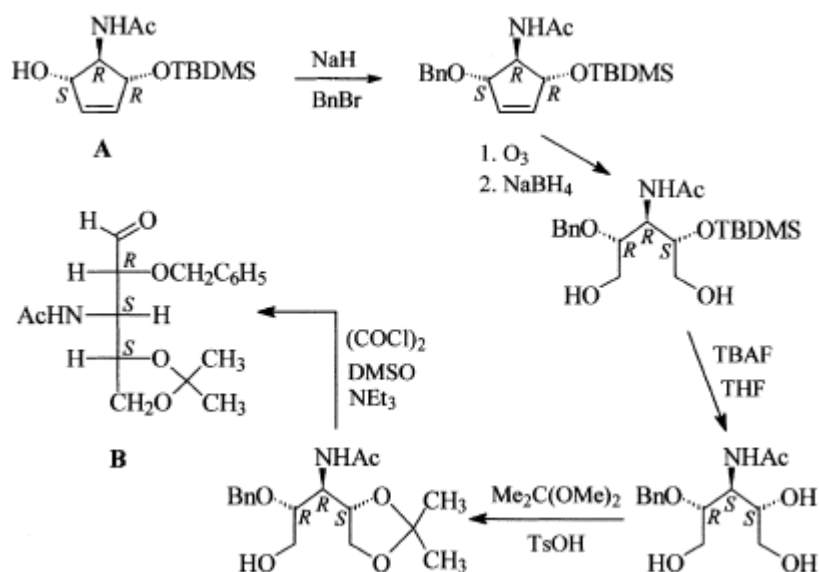
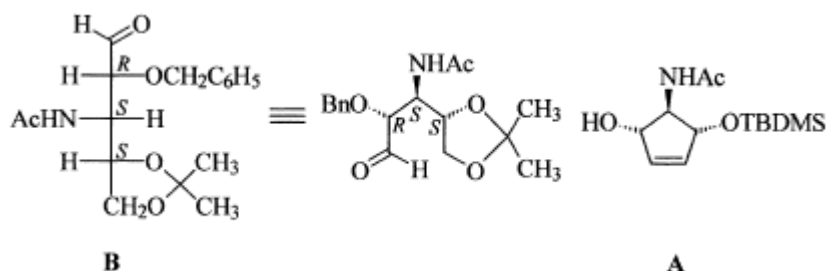
ε/

21. Το μόριο είναι αχειρικό. Υπάρχει επίπεδο συμμετρίας που περιέχει το άτομο αζώτου τον τριτοταγή άνθρακα και τον άνθρακα μεταξύ των μεθυλομάδων. Ο άνθρακας της αμινομάδας όπως και ο τριτοταγής άνθρακας είναι ψευδοχειρικά κέντρα.



Απαντήσεις

22. Όπως φαίνεται και στο σχήμα παρακάτω η στερεοδιάταξη των ετεροατόμων στην ανθρακική αλυσίδα του τελικού προϊόντος είναι ίδια με αυτήν του αρχικού Δεν δημιουργούνται νέα χειρικά κέντρα ούτε απαλείφονται υπάρχοντα.



Η ακραία διόλη που λαμβάνεται από την αναγωγή του προϊόντος οζονόλυσης έχει ανεστραμμένους προσδιοριστές στα εξωτερικά χειρικά κέντρα σε σχέση με το αρχικό κυκλοπεντένιο επειδή οι υδροξυμεθυλομάδες έχουν προτεραιότητα έναντι της ακεταμιδομάδας.

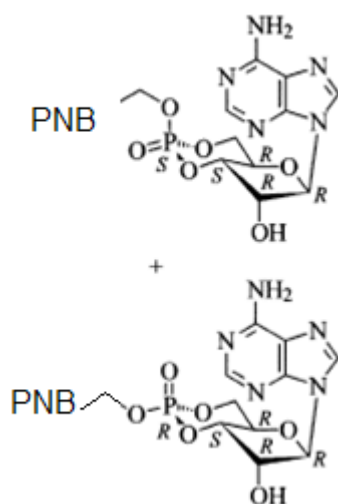
Η απομάκρυνση της προστατευτικής σιλολομάδας στο ακόλουθο στάδιο μολονότι πραγματοποιείται με διατήρηση της στερεοχημείας έχει σαν αποτέλεσμα την αντιστροφή του προσδιοριστή στο αζωτούχο κέντρο.

Ανάλογες αλλαγές παρατηρούνται και στα υπόλοιπα στάδια της εισαγωγής του ακετονιδίου και της οξείδωσης κατά Swern προς το τελικό αλδευδικό προϊόν.

23. Το αρνητικό φορτίο είναι εξ ίσου κατανεμημένο και στα δύο άτομα οξυγόνου τα οποία μπορούν να εκτοπίσουν το βρώμιο από το αντιδραστήριο PNB-Br. Οι παραγόμενοι

Απαντήσεις

φωσφωρικοί εστέρες είναι διαστερομερή και διαφέρουν ως προς την στεreoχημεία στο άτομο του φωσφόρου.



24. Το cis-cis ισομερές Α έχει τρία ισοδύναμα ισημερινά πρωτόνια και τρία ισοδύναμα αξονικά στις μεθυλενομάδες καθώς και τρία ισοδύναμα αξονικά στις χλωριωμένες θέσεις. Συνεπώς είναι αυτό που δίνει τις εντάσεις 1:1:1.

Το cis-trans ισομερές έχει έξι είδη ισοδύναμων πρωτονίων όπως φαίνεται στη δομή Β όπου τα ισοδύναμα πρωτόνια φέρουν τον ίδιο αριθμό.

