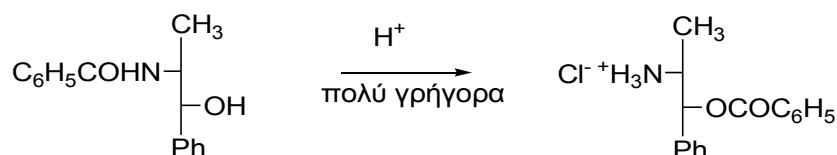


ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ- ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

Ζήτημα 1

Η ενδομοριακή μετάθεση ακυλίου παρατηρείται συχνά σε γειτονικές διόλες και αμινοαλκοόλες και έχει βρεθεί ότι επηρεάζεται πολύ από τη στερεοχημεία του μορίου π.χ.

Το ένα από τα δυο διαστερεοϊσομερή της N- βενζόυλο - nor-εφεδρίνης, αντιδρά αμέσως σε όξινο περιβάλλον, προς την αντίστοιχη O -βενζόυλο - nor-εφεδρίνη ενώ το άλλο διαστερεοϊσομερές στις ίδιες συνθήκες οξύτητας παραμένει αδρανές.



- Προτείνετε ένα μηχανισμό που να δικαιολογεί την παραπάνω μετάθεση
- Σχεδιάστε στερεοχημικούς τύπους (προβολές Newman είτε προοπτικούς τύπους) για αντιδρώντα, προϊόντα και ενδιάμεσα (αν υπάρχουν)
- Εξηγήστε τη διαφορετική συμπεριφορά των δυο διαστερεοϊσομερών παραγώγων της nor-εφεδρίνης, με βάση το μηχανισμό που προτείνετε
- Εξετάσετε εάν ο μηχανισμός που προτείνετε είναι συμβατός με τη παρατηρούμενη διατήρηση της σχετικής στερεοχημείας : *θρεο*-αντιδρών \longrightarrow *θρεο*-προϊόν

Ζήτημα 2

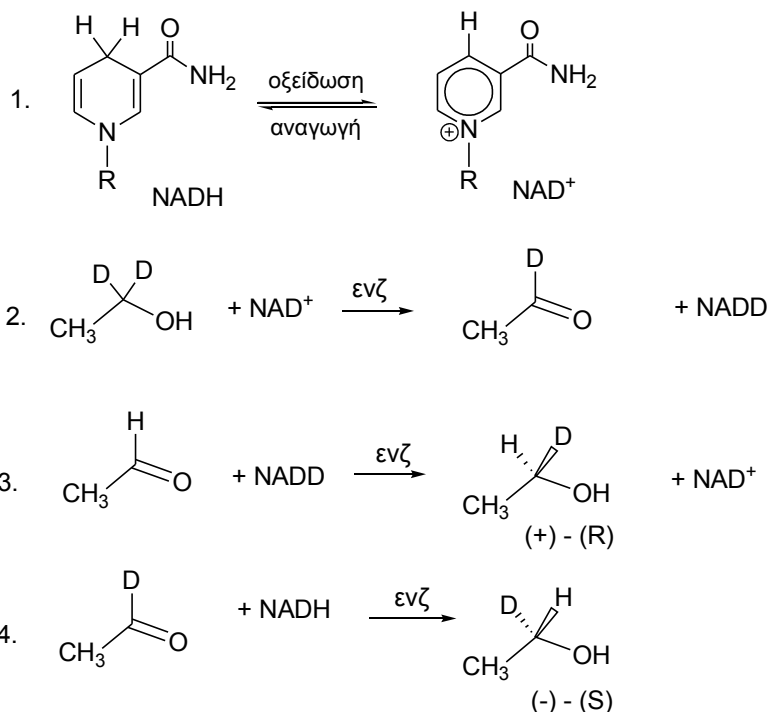
Για κάθε μια από τις ενώσεις:

- Κυκλοεξυλοϊωδίδιο (^{13}C NMR φάσμα)
- 1,1- διφθοροκυκλοεξάνιο (^{19}F NMR φάσμα)
- Κυκλοεξάνιο (^1H NMR φάσμα)

θα ήταν αναμενόμενο το φάσμα NMR να διαφέρει ανάλογα με τη θερμοκρασία λήψης του; (εννοείται ότι δεν συμβαίνει κρυστάλλωση ή εξάτμιση κατά τις μεταβολές της θερμοκρασίας, οι οποίες μπορεί να είναι αρκετά μεγάλες π.χ. -100°C έως $+50^\circ\text{C}$). Εξηγήστε σχετικά.

Ζήτημα 3

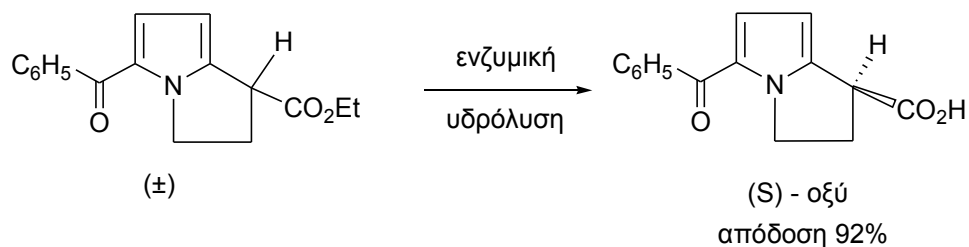
Οι αντιδράσεις 1 και 2 δείχνουν τον τρόπο λειτουργίας του συνενζύμου NAD^+ , και την παρασκευή επισημασμένου με δευτέριο συνενζύμου (NADD).



Τι συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν από τα δεδομένα των αντιδράσεων 3 και 4 ως προς τη στερεοχημεία της αντίδρασης τόσο για το υπόστρωμα όσο και για το συνένζυμο (στερεοεκλεκτικότητα).

Ζήτημα 4

Η στερεοεκλεκτική σύνθεση αρκετών ουσιών, κυρίως φαρμακευτικού ενδιαφέροντος, γίνεται πλέον σε βιομηχανική κλίμακα με τη χρήση ενζυμικής κατάλυσης και τεχνικών ανακύκλωσης / αναγέννησης των απαιτούμενων συνενζύμων π.χ.



Στην παραπάνω περίπτωση, εξηγήστε πως είναι δυνατόν η απόδοση σε καθαρό εναντιομερές είναι κοντά στην ποσοτική, ενώ γνωρίζουμε ότι η αρχική ουσία είναι ρακεμική, και συνεπώς θα αναμενόταν το πολύ 50%. Είναι επίσης γνωστό ότι η συνήθης συμπεριφορά ενός ενζύμου είναι στερεοεκλεκτική.

Καλή Επιτυχία