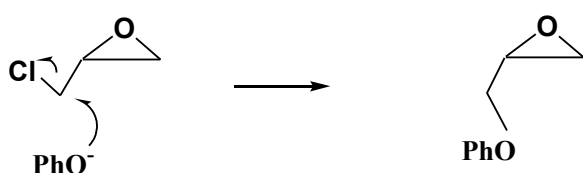


ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ- ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ – ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ

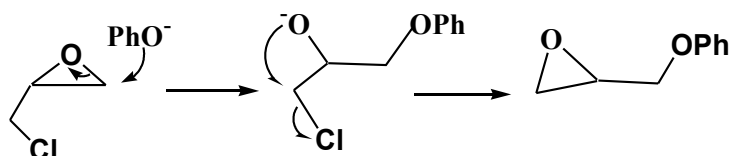
Ζήτημα 1

Για την αντίδραση επιχλωρυδρίνης με φαινολικό νάτριο, έχουν προταθεί δυο μηχανισμοί:

Μηχανισμός 1:



Μηχανισμός 2:

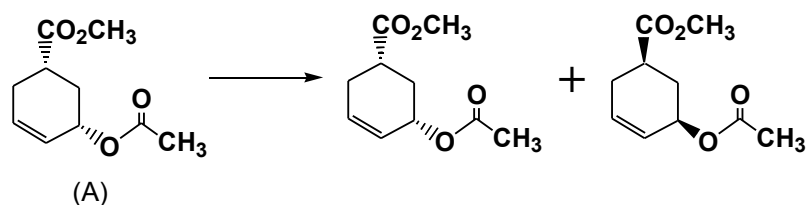


Εάν έχετε στην διάθεσή σας και τα δύο εναντιομερή της επιχλωρυδρίνης, πώς μπορείτε να διαπιστώσετε ποιος από τους δυο μηχανισμούς λειτουργεί;
Θεωρήστε δεδομένο όποιο αντιδραστήριο η τεχνική χρειάζεσθε.

Ζήτημα 2

Το κυκλοξενικό παράγωγο Α μετά από θέρμανση σε αδρανή διαλύτη (τετράυδροφουράνιο) παρουσία Hg(CF₃CO₂)₂ ανακτάται αναλοίωτο.

Εάν όμως χρησιμοποιηθεί εναντιομερικά καθαρό Α, τότε το ανακτώμενο προϊόν διαπιστώνεται ότι είναι ρακεμικό.



Βασιζόμενοι στην γνωστή ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη αλάτων δισθενούς υδραργύρου σε δ.δ. και χρησιμοποιώντας την ιδέα της συμμετοχής γειτονικής ομάδας, προτείνετε έναν μηχανιστικό σχήμα που να εξηγεί την ρακεμίωση.

Σχεδιάστε ευκρινείς στερεοχημικούς τύπους ανακλίντρου/ημιανακλίντρου για τις δομές αντιδρώντων, προϊόντων και ενδιάμεσων.

Ζήτημα 3

Το ^{19}F NMR φάσμα του 1,1-διφθοροκυκλοεξανίου σε συνήθη θερμοκρασία περιέχει ένα μοναδικό σήμα (πενταπλό λόγω σύζευξης με πυρήνες ^1H) ενώ σε χαμηλή θερμοκρασία (-100°C) τα σήματα είναι τέσσερα ίσης έντασης και το καθένα δείχνει πολύπλοκη διάσχιση λόγω των συζεύξεων με γειτονικούς πυρήνες υδρογόνου..

Εξηγείστε πώς και γιατί εξαρτάται το φάσμα NMR από την θερμοκρασία.

Τι διασχίσεις αναμένονται στο φάσμα χαμηλής θερμοκρασίας, εξηγήστε σχηματικά.

Υπενθυμίζεται ότι ισοδύναμοι πυρήνες δεν συζεύγνυνται μεταξύ τους.

Ζήτημα 4

Πόσοι και ποιοι στερεοισομερείς μονοεστέρες είναι δυνατόν να προκύψουν σε κάθε μια από τις ακόλουθες αντιδράσεις,

A/ μεσοτρυγικό οξύ και μεθανόλη

B/ (+) γλουτινικό οξύ και (+)-2-βουτανόλη

Γ/ οπτικά ανενεργό γλουτινικό οξύ και μεθανόλη

Δ/ διφαινικό οξύ και μεθανόλη

E/ 6,6'-διχλωρο -διφαιλυλο-2,2'-δικαρβοξυλικό οξύ και μεθανόλη

Σημείωση. Το γλουτινικό είναι το πενταδιενοδικό οξύ.

ΚΑΛΗ ΕΠΙΤΥΧΙΑ

Για κάθε μια από τις ενώσεις:

A. Κυκλοξυλοϊωδίδιο (^{13}C NMR φάσμα)

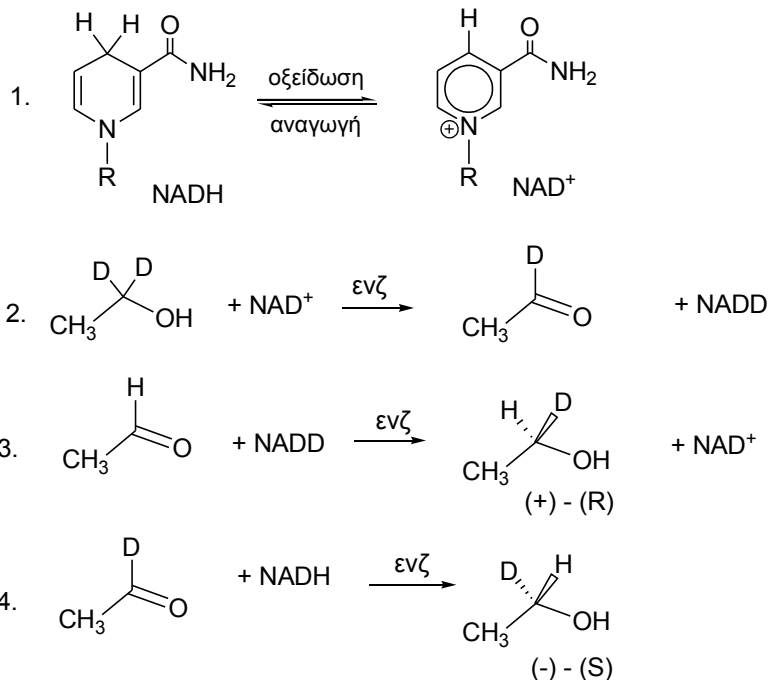
B. 1,1-διφθοροκυκλοεξάνιο (^{19}F NMR φάσμα)

Γ. Κυκλοεξάνιο (^1H NMR φάσμα)

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

Ζήτημα 3

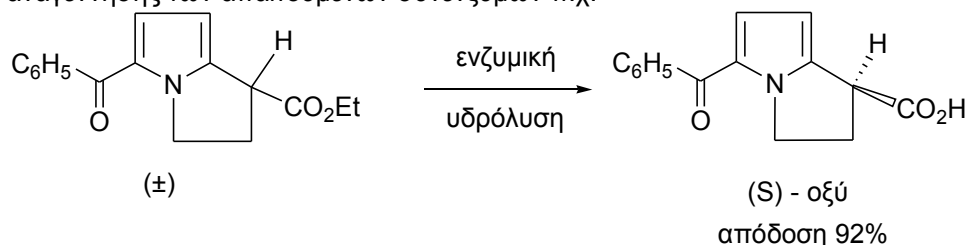
Οι αντιδράσεις 1 και 2 δείχνουν τον τρόπο λειτουργίας του συνενζύμου NAD^+ , και την παρασκευή επισημασμένου συνενζύμου (NADD).



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

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 γιατί η απόδοση σε καθαρό εναντιομερές είναι κοντά στην ποσοτική, ενώ γνωρίζουμε ότι η αρχική ουσία είναι ρακεμική, και ότι η συνήθης συμπεριφορά ενός ενζύμου είναι στερεοεκλεκτική.

Καλή Επιτυχία