

Orgaaninen kemia II (Kem-4.300)

1. välikoe

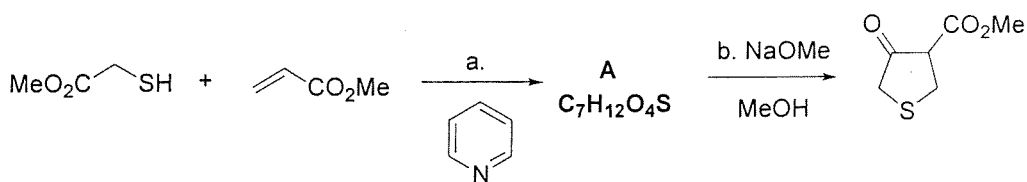
27.10.2003

Kokeessa sallitut apuvälineet: Molekyyylimallisarja, taskulaskin.

HUOM! Kaikissa reaktiovaiheissa reaktiot on lopuksi sammutettu vedellä tai vesiliuoksilla.

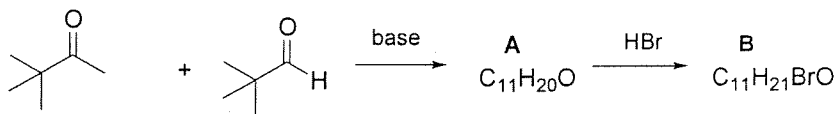
1. (6 p)

- Esitä tuotteen A rakenne ja selitä, millä mekanismilla tuote syntyy.
- Mitä tapahtuu vaiheessa b? Esitä reaktion mekanismi.

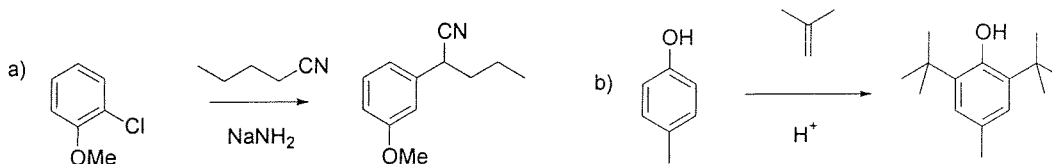


2. (12 p) Seuraavan aldehydin ja ketonin välisessä emäskatalysoidussa reaktiossa syntyy tuote A, jonka ^1H NMR-spektrissä esiintyvät seuraavat signaalit: δ 1,10 (9H, s); 1,17 (9H, s); 6,4 (1H, d, $J=15$ Hz); 7,0 (1H, d, $J=15$ Hz). Kun A reagoi HBr:n kanssa, syntyy tuote B, jonka ^1H NMR-spektrissä esiintyvät seuraavat signaalit: δ 1,08 (9H, s); 1,13 (9H, s); 2,71 (1H, dd, $J=1,9$ ja 17,7 Hz); 3,25 (1H, dd, $J=10,0$ ja 17,7 Hz); 4,38 (1H, dd, $J=1,9$ ja 10,0 Hz).

- Esitä tuotteen A rakenne. Perustele sen stereokemia!
- Esitä tuotteen B rakenne ja sen muodostumismekanismi A:sta.
- Selitä tuotteen B ^1H NMR-spektrissä esiintyvien vetyjen kytkeytymiskuviot sekä vetyjen väliset kytkentävakiot.

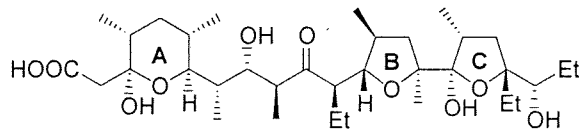


3. (6p) Ehdota mekanismit seuraaville reaktioille.

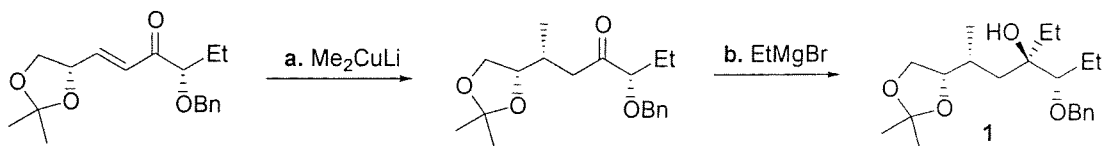


4. (14 p) Lysoselliini on ionoforiantibiotti, jota voidaan eristää eräistä *Streptomyces*-bakteeriviljelmistä. Ionoforiantibiotit toimivat kompleksoimalla kationeja (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) ja ne pystyvät kuljettamaan niitä soluseinämien läpi, koska muodostuneet kompleksit ovat erittäin hydrofobisia. Solujen ionitasapaino häiriintyy, solu täyttyy ionien mukana tuomalla vedellä ja lopulta solu repeää (lysis, tästä nimi *lysoselliini*) ja kuolee. Ionoforiantibiotteja käytetään paljon varsinkin siipikarjan ruokinnassa.

Alla on esitetty osa Yonemitsun ja Horitan v. 1992 julkaisemaa lysoselliinin synteesiä.

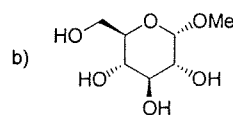
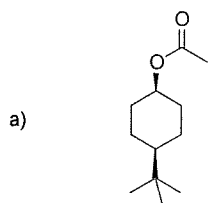


Lysoselliini
ionoforiantibiotti

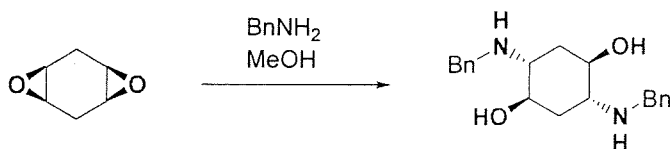


- a) Esitä reaktiomekanismi vaiheelle a. Miksi reaktiossa käytetään organokuparireagenssia?
- ~~b)~~ Vaihe b on erittäin stereoselektiivinen (>50:1). Selitä, miksi selektiivisyys on näin korkea ja miksi syntyy juuri kaaviossa esitetty isomeeri. Onko reaktiossa kyse Felkin-Anh- vai kelaattikontrolloidusta nukleofiilin additiosta? Perustele vastauksesi selkeillä piirroksilla!
- c) Tuotteessa 1 on kaksi alkoholien suojaryhmää. Selitä, miksi niitä tarvitaan reaktiosarjassa. Miten poistaisit jommankumman suojaryhmän selektiivisesti koskematta toiseen? Esitä menetelmä kummankin suojaryhmän selektiiviselle poistamiselle.

~~5.~~ (12 p) Piirrä seuraavien yhdisteiden suosituin konformaatio.



- ~~2~~
d) Selitä, miksi seuraavassa reaktiossa syntyy selektiivisesti esitettyä tuotetta. Esitä selkeät piirrokset välivaiheista!



Taulukkotietoa:

¹H NMR-spektrien tyypilliset kemialliset siirtymät:

