**NJChM „Pažinimas“ 4 sesijos namų darbų užduotys**

**Užduočių sprendimus reikia išsiųsti iki gruodžio 20 dienos adresu:**

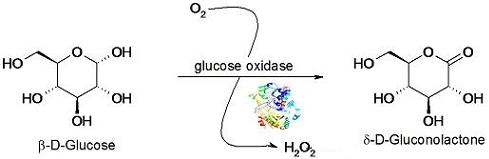
LIETUVOS MOKINIŲ NEFORMALIOJO ŠVIETIMO CENTRAS

Neakivaizdinė jaunųjų chemikų mokykla „Pažinimas“

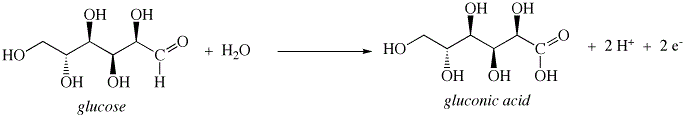
Žirmūnų g. 1B, LT-09101, Vilnius

# **1 užduotis. Gliukono δ-laktonas.**

Gliukono δ-laktonas yra naudojamas kaip maisto produktų konservantas ir rūgštingumą reguliuojanti medžiaga. **Biologiškai** organizme jis sintetinamas iš gliukozės katalizuojant gliukozės oksidazei.

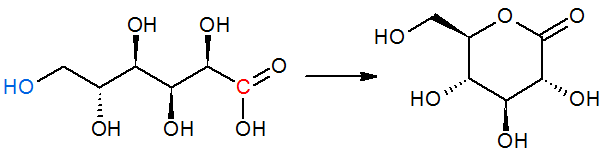


Tačiau pabandysime sumodeliuoti **cheminę** gliukono δ-laktono sintezę. Pirmiausia įvyksta gliukozės atviros formos oksidacija iki gliukono rūgšties.



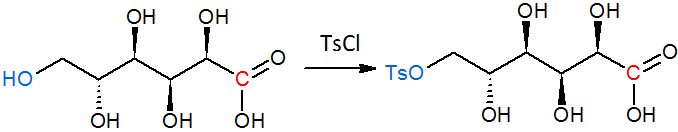
1. Pavadinkite gliukono rūgštį pagal IUPAC nomenklatūrą. Nebūtina įvardyti chiralinių centrų R/S konfigūracijų.

Gliukono rūgšties galinė (δ) hidroksilo grupė galėtų teoriškai kaip nukleofilas užpulti karbonilinę gliukono rūgšties anglį ir sudaryti uždaros formos gliukono δ-laktoną.



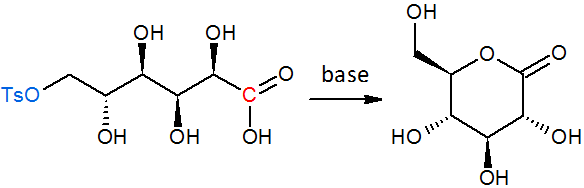
1. Pavaizduokite aukščiau aprašytos reakcijos mechanizmą.

Tačiau dėl praktinių kėblumų labiau naudojamas kitas sintezės metodas. Veikiant gliukono rūgštį 1 ekvivalentu TsCl (tozilchlorido) galinė hidroksilo grupė paverčiama gerai nueinančia grupe.



1. Pavaizduokite aukščiau aprašytos reakcijos mechanizmą.

Tada tozilinta gliukono rūgštis veikiama šarmu deprotonizuojasi. Neigiamai įkrautas karboksigrupės deguonies atomas patampa nukleofilu ir atakuoja galinę anglį, prie kurios prisijungusi –OTs.

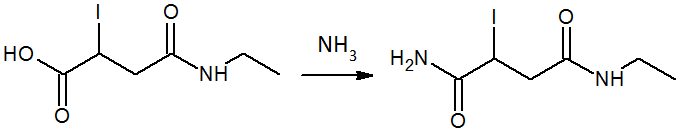


1. Pavaizduokite nukleofilinės atakos mechanizmą. Kuriam reakcijų tipui ji priklauso: SN1, SN2, E1, E2 ar SA (karbonilinis pakeitimas)?

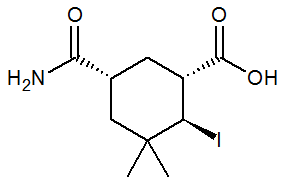
Laktonai iš esmės yra cikliniai esteriai, todėl rūgštinėje terpėje ir gali hidrolizuotis kaip esteriai.

1. Pavaizduokite gliukono δ-laktono hidrolizės mechanizmą. Užuomina: hidrolizės galutinis produktas turi būti gliukono rūgštis.

**2 užduotis. Sudėtingas amidinimas.**

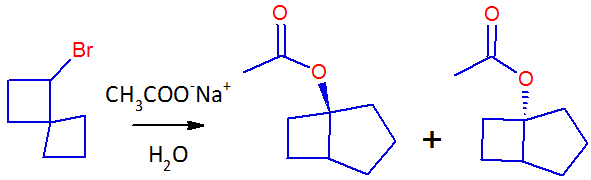


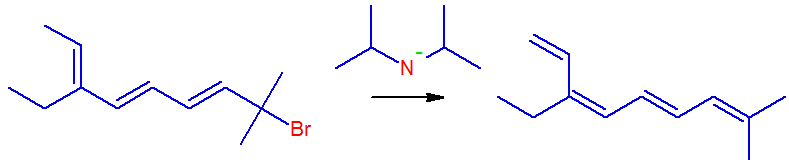
1. Aukščiau pateiktą amidinę jodpakeistą karboksirūgštį ganėtinai sunku paversti į dvigubą amidą veikiant junginį NH3 tirpalu. Kodėl taip yra, nors NH3 yra sąlyginai geras nukleofilas.
2. Veikiant šį junginį **nenukleofilinę t-BuO- baze** vyksta reakcija. Pavaizduokite jos mechanizmą. Kuriam reakcijų tipui ji priklauso: SN1, SN2, E1, E2 ar SA (karbonilinis pakeitimas)?
3. Įvykdžius 2.2. reakciją įvykdyti 2.1. reakciją jau lengviau. Pavaizduokite galutinį produktą, veikiant 2.2. reakcijos produktą amoniaku.
4. Ar būtų galima 2.2. dalyje minėtą reakciją įvykdyti tokiam junginiui? Argumentuokite savo pasirinkimą.

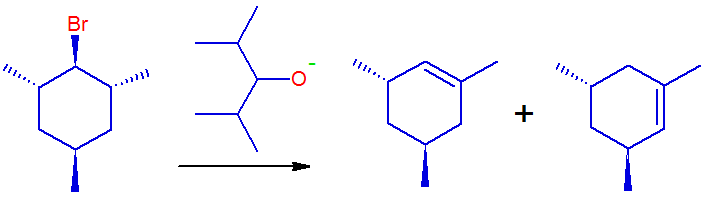


**3 užduotis. Trys keistenybės.**

Paaiškinkite žemiau pateiktų reakcijų produktų susidarymą pateikdami mechanizmus ir įvardydami jų tipus.







**4 užduotis. Kiek reiškia tirpiklis?**

Veikiant chlorpakeistą oktahidropentaleną natrio etoksidu ir naudojant dimetilformamido (DMF)\* tirpiklį gaunamas vienas produktas. Tą patį substratą veikiant etanoliu gaunami trys produktai, tarp kurių dominuoja pirmasis. (žr. sintezės schemą)

****

1. Pavaizduokite abiejų reakcijų mechanizmus, paaiškinančius visų produktų susidarymą.
2. Pakomentuokite, kodėl antrojoje reakcijoje nesusidaro pirmojo produkto stereoizomeras.

Sėkmės ir iki susitikimo 5-oje „Pažinimo“ sesijoje! ☺