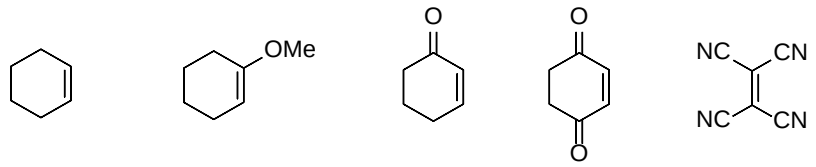
DEPARTMENT OF ORGANIC CHEMISTRY II
UNIVERSITY OF THE BASQUE COUNTRY

Prof. Dr. Jose L. Vicario
P.O. Box 644, 48080 Bilbao (Spain)
E-mail: joseluis.vicario@ehu.es
www.ehu.eus/gsa

ARIKETAK

1. (*E*)-1-Fenil-1-oktenoaren bromazioa burutzean eratuko liratekeen produktuen egiturak adierazi.

2. Ondorengo alkenoak sailkatu haien bromo molekularraren aurreko erreaktibitatearen arabera.



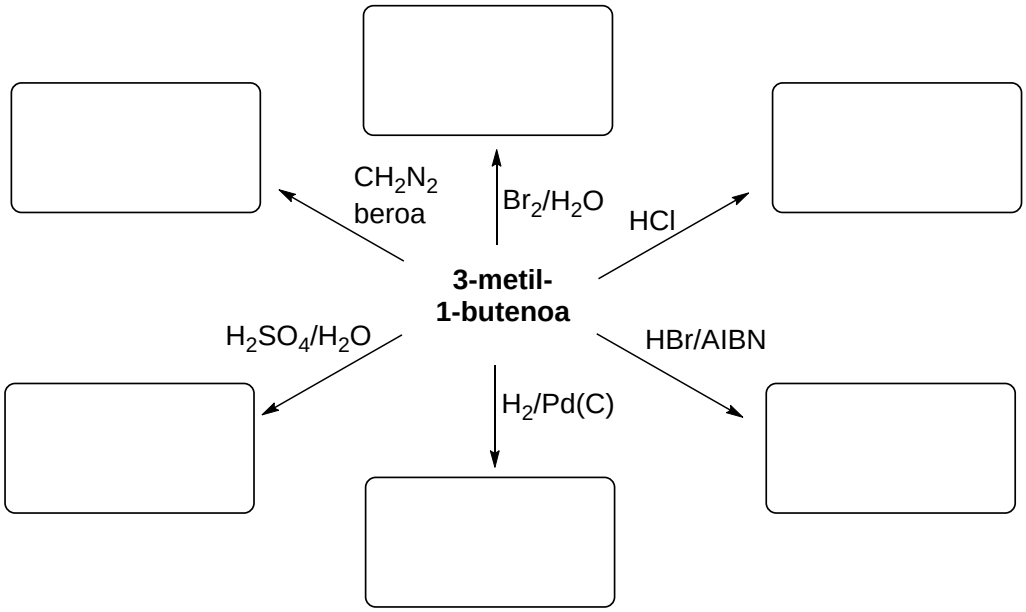
1 **2** **3** **4** **5**

3. (*Z*)-3-Hexenoa ondorengo erreaktiboekin tratatzean lortuko liratekeen produktuen egiturak adierazi.

a) Bromoa
b) Azido hipokloroso urtsua
c) Potasio permanganatoa
d) Diboranoa, gero H_2O_2
e) Azido perbentzoikoa
f) Ozonoa, gero Me_2S
g) $Hg(OAc)_2/H_2O$, gero $NaBH_4$
f) Kloroformoa eta tBuOK
g) HBr, $^tBuOO^tBu$ (kat.)

4. Metilpropenoaren gaineko HBr-aren adizio elektroizalea burutzean, etanola disolbatzaile moduan erabiliz, eter egitura daukan produktu bat isolatzen da. Produktu honen eraketa azaldu, mekanismoaren laguntzaz.

5. Ondorengo eskema sintetikoak osatu, erreakzio guztien mekanismoak adieraziz.

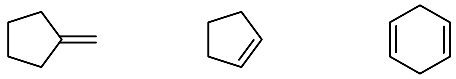


6. C_4H_8 Formula molekularra duen zeuk aukeratutako alkeno batetik hasita, jarraian aipatzen diren produktuak prestatu.

a) ***meso***-2,3-dibromobutanoa
b) (±)-2-butanola
c) ***tert***-butanola
d) 1-Bromo-2-metilpropanoa
e) Azido azetikoa
f) (±)-***eritro***-2,3-dibromobutanoa

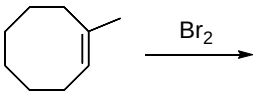
7. Azpiko eskeman erakusten diren alkenoetatik hasita (**I-III**) hurrengo konposatuak lortzeko prozedura egokia deskribatu:

a) haloalkano primario bat; b) haloalkano sekundario bat;
c) zetona zikliko bat; d) haloalkeno bat;
e) ziklopentanoa f) azido propanodioikoa.

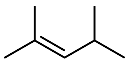


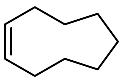
I II III

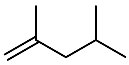
8. Ondorengo erreakzioak osatu, erreakzio guztien mekanismoak adieraziz.

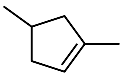
a)  Br_2

b) Cl_2/MeOH

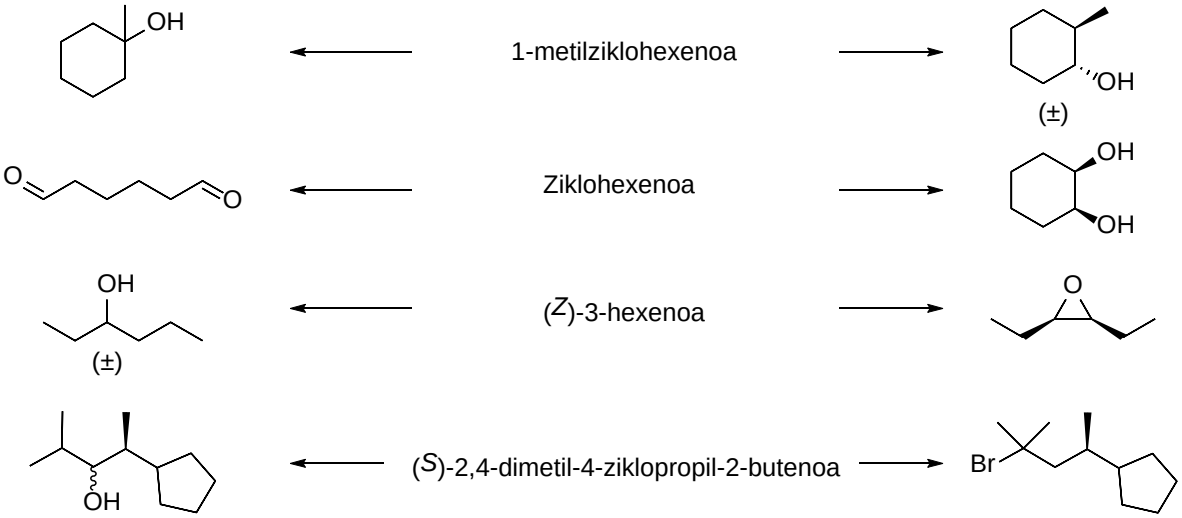
c)  1) BH_3 2) $NaOH/H_2O_2$

d)  1) OsO_4 2) $NaHSO_3$

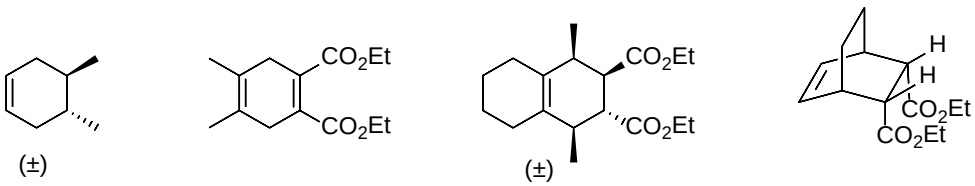
e)  KI/H_3PO_4

f)  1) $Hg(OAc)_2/H_2O$ 2) $NaBH_4$

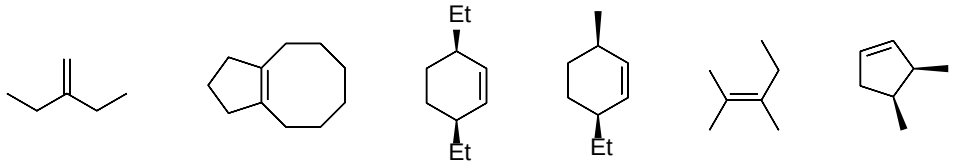
9. Ondorengo erreakzioak osatu, erreakzio guztien mekanismoak adieraziz.



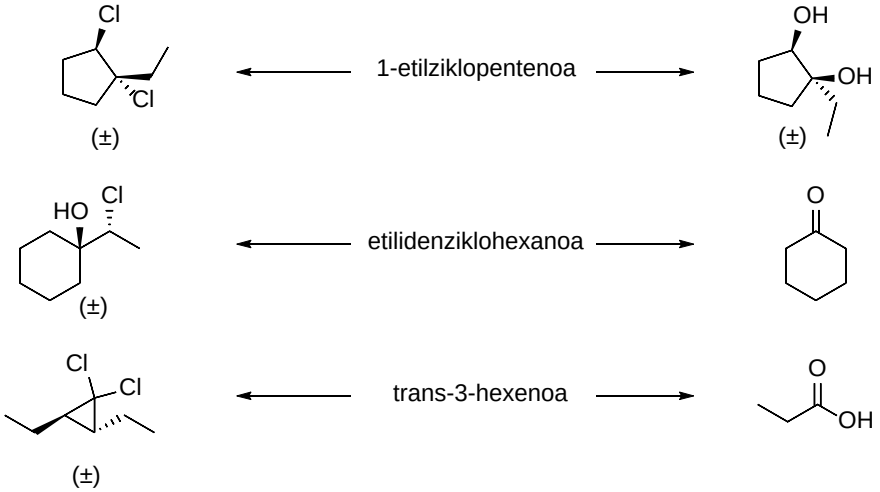
10. Ondorengo konposatuak Diels-Alder erreakzioaren bidez prestatzeko hasierako materialak proposatu



11. Jarraian aipatzen diren alkenoen gainean osmio tetroxidoaren bidezko oxidazioa egin ondoren lortutako produktuen egiturak eman.



12. Ondorengo eskema sintetikoak osatu, erreakzio guztien mekanismoak adieraziz.



13. Ondorengo eskema sintetikoak osatu, behar diren erreaktiboak emanez eta kasu baloitzean erreakzioen mekanismoak ondo azalduz. Halaber, erreakzioaren selektibitatea ondo azaldu beharrezkoa den kasuetan..

(a) 2-butinoa ⟶ trans-2-butenoa

(b) 3-metil-1-butinoa ⟶ 3-metilbutanala

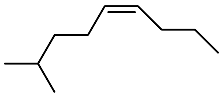
(c) 2-butinoa ⟶ butanodiona

(d) 4-oktinoa ⟶ 4-oktanona

(e) 1-butinoa ⟶ 1,1-dibromobutanoa

(f) 1-pentinoa ⟶ 4-oktinoa

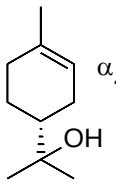
14. Ondorengo konposatua sintetizatzeko metodo bat proposatu azetilenoa, 1-bromopropanoa eta 1-bromo-3-metilbutanoa hasierako materialak bezala erabiliz (erreakzio bat baino gehiago erabil daitezke)



15. Ondorengo sintesiak nola burutuko zenituzkeen adierazi.

a) *cis*-2-heptenoa, propinotik hasita
b) butanala, 1-butinotik hasita
c) butanona, 1-butinotik hasita

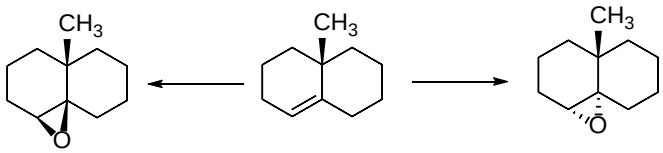
16. α-Terpineola merkurio azetatoaren disoluzio urtsu batekin tratatzean eta jarraian sodio borohidruroaren bidezko erredukzioa burutuz, hasierako konpostuaren isomero bat sortzen da, espero den hidratazio produktua lortu beharrean. Isomero hau eukaliptola deitzen da eta eukalipto zuhaitzatik lortutako olioaren osagai nagusia da. Eukaliptolaren egitura osatu eta beraren eraketa-mekanismoa prozesu honetan adierazi.



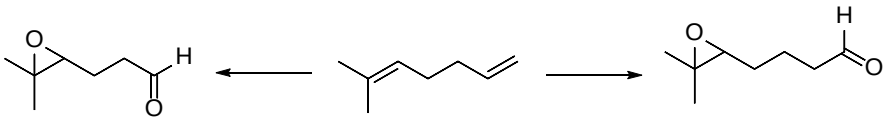
α-Terpineola

17. Ondoreno sintesiak nola buturuko zenituzkeen adierazi. Kasu bakoitzean erantzuna justifikatu erreakzioen mekanismoen laguntzaz.

(a)



(b)

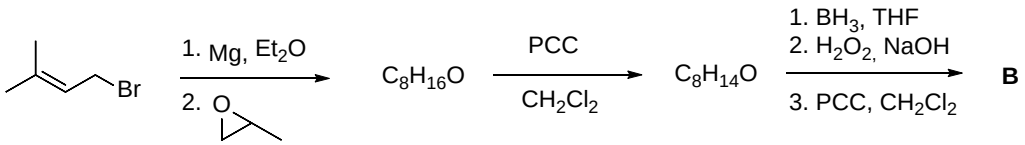


18. (-)-Limonenoa izeneko terpenoa ozonolisiaren baldintzapean tratatzen denean (*R*)-3-acetil-6-oxoheptanala lortzen da baliokide bat formaldehidoarekin batera.

(a) (-)-Limonenoaren hiru egitura posible proposatu

(b) (-)-limonenoaren hidrogenazio katalitikoak produktu akirala ematen duela jakinda, proposatutako hiru egitura hauen artean erabaki zein den (-)-limonenoaren benetako egitura

19. Mejorana olio esentzialaren osagai nagusia $C_{10}H_{16}$ formula molekularra duen **A** izeneko konposatua da. Konposatu honek limoi-usaina du. **A** konposatuaren ozonolisiak bi produktu ematen ditu (**B** eta **C**). Hauetako produktu bat (**B**) $C_8H_{14}O_2$ formula molekularra dauka eta jarraian erakusten den erreakzioen bidez prestatu daiteke. Emandako informazioaz lagunduz, **A** eta **B** konposatuen egiturak proposatu eta **B** konposatuaren sintesian eratzen den bitartekari sintetikoen egitura ere osatu. Erabilitako erreakzio bakoitza ondo azaldu mekanismoetaz baliatuz.



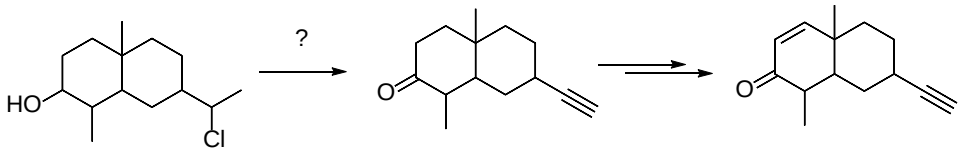
20. Ariloxipropilaminak farmako moduan erabiltzen dira hipertensioa eta gaixotasun koronarioak tratatzeko. Beraien erabilera terapeutikoagatik zenbait sintesi-metodo garatu egin dira, konposatu hauen familia desberdinak lortzeko non erregio- edo estereokimika modifikatzen den. Hauetako sintesi-metodo bat, (*S*)-3-kloroziklopentenotik abiatzen da. Sustrato hau fenolarekin tratatuz, NaOH-aren aurrean eta jarraian azido *meta*-kloroperbentziokoarekin erreakzionaraziz, bi konposatu isomeriko (**A** eta **B**) isolatzen dira. Bi konposatu hauek purifika daitezke kromatografia bidez eta behin isolatuta, tratatzen dira *iso*-propilaminarekin, bakoitza erreaktore desberdin batean. Era honetan ariloxipropanolaminak **D** eta **E** isolatzen dira konposatu puru moduan. Eskema sintetiko osoa osatu, **A**-**E** konposatuen egiturak emanez eta produktuen estereokimika ondo aztertuz. Halaber **D** eta **E** konposatuen arteko erlazioa izendatu.

21. Ondorengo galderak erantzun

a) Alkohol sorbikoa (*E,E*-hexa-2,4-dien-1-ola), (*E*)-5-etoxihexa-1,3-dieno bihurtzeko método bat proposatu eta erabilitako erreakzioaren mekanismoa eman

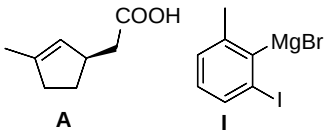
b) Azido sorbikoaren esterrek, Diels-Alder erreakzioak ematen dituzte. Etil sorbatoa anhidrido maleikoarekin (anhidrido (Z)-but-2-enodioikoarekin) berotu ondoren lortzen den produktuaren egitura eman

22. *Camecinona* izeneko poduktu naturala Benihi-zuhaitzatik isolatutako osagai bat da. Bere sintesiak, jarraian agertzen den kloroalkola alkinilzetona bihurtzeko metodo bat behar du, Transformazio hori burutzeko método bat proposatu.



Camecinona

23. **MKP36** izeneko farmako esperimentala sintetizatzeko bide bat proposatu egin da. Sintesia **A** sustratotik hasten da, zeinen erreakzioak bromoarekin **B** ($C_8H_{11}BrO_2$) laktona ematen duen diastereoisomero puru moduan. **B** laktona hau potasio *tert*-butoxidoarekin tratatzean **C** eratorria isolatzen da era guztiz erregioselektiboan eta eratorri honen tratamenduak *tert*-butil hidroperoxidoarekin **H** aduktua ematen du. Sintesiarekin jarraituz, **H** aduktua **I** Grignard erreaktiboarekin erreakzionarazi zen, **J** ($C_{15}H_{17}IO_3$) konposatua emanez. Segidan, **J** konposatu hau berriro tratatu zen bromo molekularrarekin baina orain argiaren aurrean, **K** eratorria isolatuz. Amaitzeko, **K** eratorri hau potasio hidruroarekin erreakzionarazi zen, **MKP36** helburu-konosatua emanez.



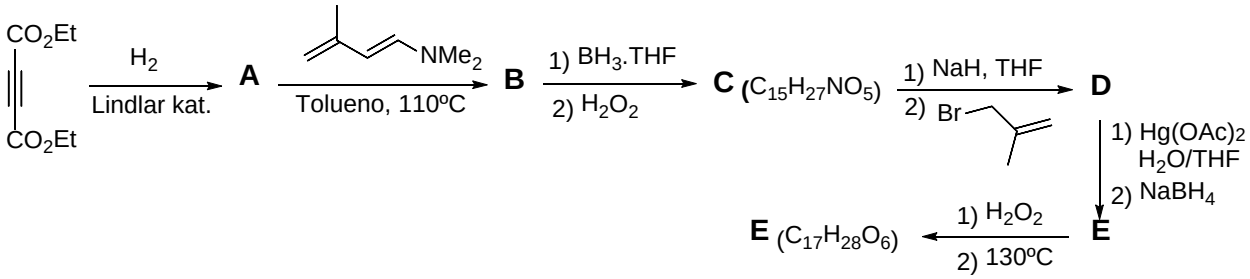
a) Eskema sintetikoa osatu, **A**-**MKP36** konposatuen egiturak emanez eta pauso bakoitza ondo azalduz erreakzioen mekanismoen laguntzaz.

b) **A**-**B** pausuaren selektibitatea ondo azaldu

c) **I** Grignard erreaktiboa prestatzeko metodo bat proposatu

d) **D** eratorriak urarekin inguru azido diluituan tratatzean **L** konposatua ematen du. Halaber, **E** konposatuak, osmio tetroxidoarekin tratatzean **M** konposatua ematen du ereakzioa urez gelditu ondoren. **M** eta **L** diastereoisomeroak direla jakinda, erreakzio-sekuentzia hau azaldu.

24. Jarraian agertzen den eskema sintetikoan **E** konposatuaren sintesia gartzen da.



a) Eskema sintetikoa osatu,.

b) **B** konposatua lehenik MeI (soberan) tratatu zen, jarraian zilar (I) oxidoarekin eta amaitzean nahasketa berotu zen, **F** eratorria isolatuz. **F** eratorri honen tratamenduak bromoarekin inguru urtsuan 80ºC-tan **E** konposatua eman zuen era nahiko erregioselektiboan. Emaitza experimental hauek azaldu mekanismoen laguntzaz