

MECANISMES DE REACCIÓ

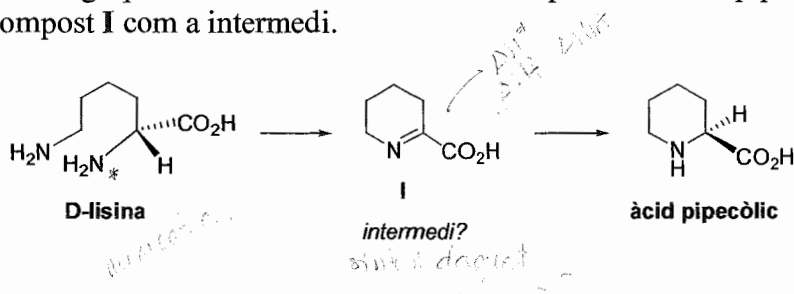
Curs 2005-06. 1a Convocatòria, Juny 2006

Grup 1: Dra Marta Figueredo; Grup 2: Dra Rosa Ortuño

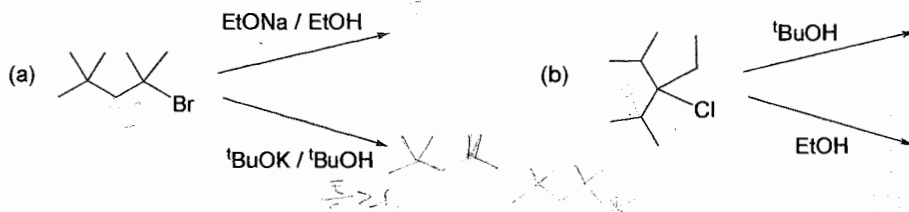
Nom:

Grup:

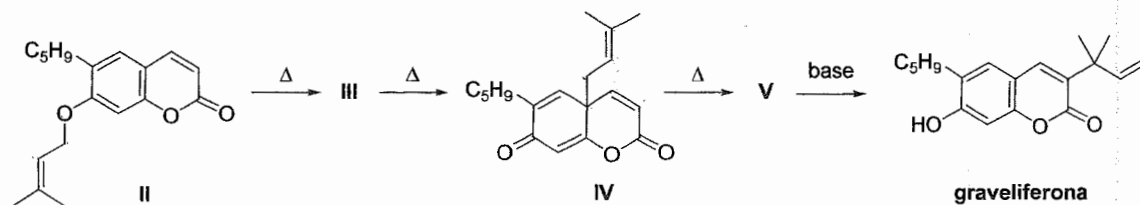
1. L'àcid pipecòlic és un metabòlit produït per les plantes superiors i és conegut que la seva biosíntesi utilitza l'aminoàcid D-lisina com a precursor. Proposa experiments que permetin: (a) Decidir quin dels grups amino de la D-lisina s'incorpora a l'àcid pipecòlic. (b) Acceptar o descartar el compost **I** com a intermedi.



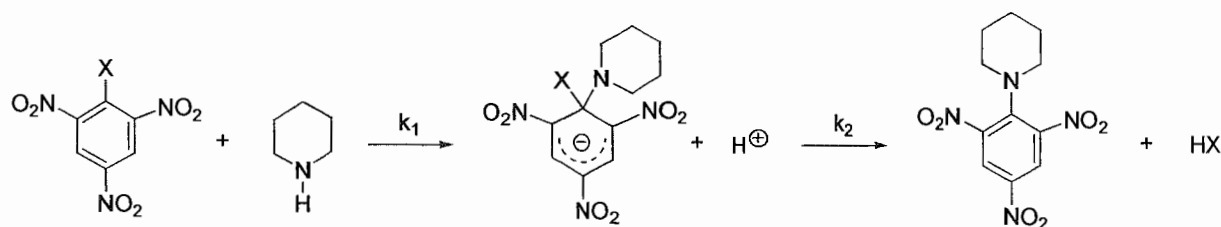
2. Prediu en quines condicions (a) o (b) la relació eliminació/substitució serà més gran i escriu l'olefina majoritària en cadascuna de les quatre reaccions.



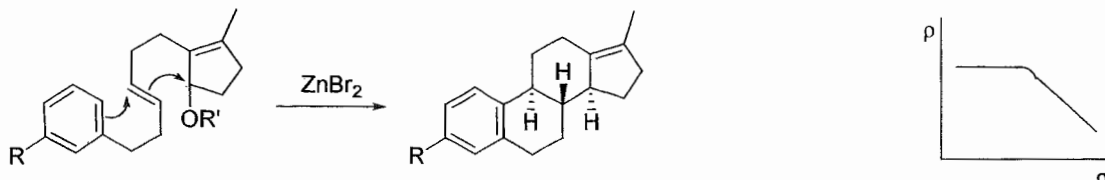
3. La síntesi de la cumarina natural graveliferona s'aconsegueix escalfant el compost **II** en presència d'una base dèbil. La transformació implica tres intermedis **III**, **IV** i **V**. Suggereix l'estructura de **III** i **V** i comenta els mecanismes implicats.



4. Un possible mecanisme per a la substitució nucleòfila aromàtica d'halonitrobenzens implica l'addició del nucleòfil (en aquest cas una amina) a l'anell benzènic seguit d'eliminació de l'halur. Experiments cinètics han demostrat que la velocitat de la reacció és independent de l'halur ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) però no de l'amina emprada.
 - a) Determina l'equació de velocitat per aquesta reacció.
 - b) ¿Com afectaria un canvi de dissolvent a la velocitat de reacció?

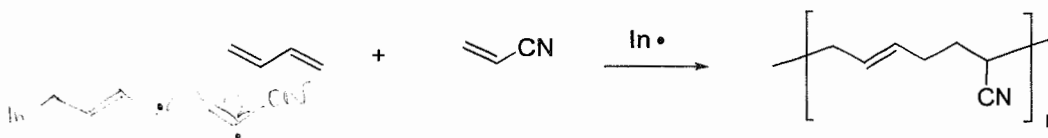


5. Una etapa clau en la síntesi de l'estrone és una doble ciclació catalitzada per àcids de Lewis.

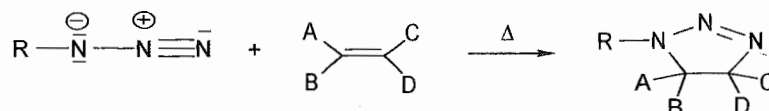


La gràfica de Hammett presenta curvatura còncava, amb $\rho = 0$ per substituents R amb $\sigma < 0$, i $\rho = -3$ per substituents R amb $\sigma > 0$.

- Amb aquesta representació de Hammett, què és pot dir respecte al mecanisme de la reacció?
 - Explica la raó de que ρ sigui pràcticament zero per substituents de $\sigma < 0$ però és gran i negativa pels de $\sigma > 0$.
6. L'acrilonitril i l'1,3-butadiè formen un copolímer alternat amb iniciació radicalària. Escriu un mecanisme que expliqui l'efecte alternant de la copolimerització.



7. Les azides reaccionen amb olefines segons una reacció de cicloadició [4+2] concertada que dona lloc a triazolines.



Mitjançant càlculs teòrics CNDO/2 s'han obtingut les següents dades pels HOMOs i LUMOs de la fenilazida i l'estirè. Aplicant la teoria dels orbitals de frontera, dedueix l'estructura de l'adducte majoritari que resultarà de la reacció entre aquests dos compostos.

		Ph-N ⁻ -N ⁺ ≡N ⁻				Ph-CH=CH ₂	
		a	b	c		d	e
	E (ev)	Coefficients				Coefficients	
		a	c			d	e
HOMO	-9.5	1.55	0.72		HOMO	-9.0	0.37 0.61
LUMO	-0.2	0.37	0.76		LUMO	+1.0	0.37 0.61