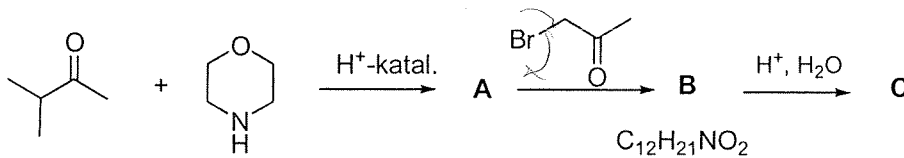


1. välikoe

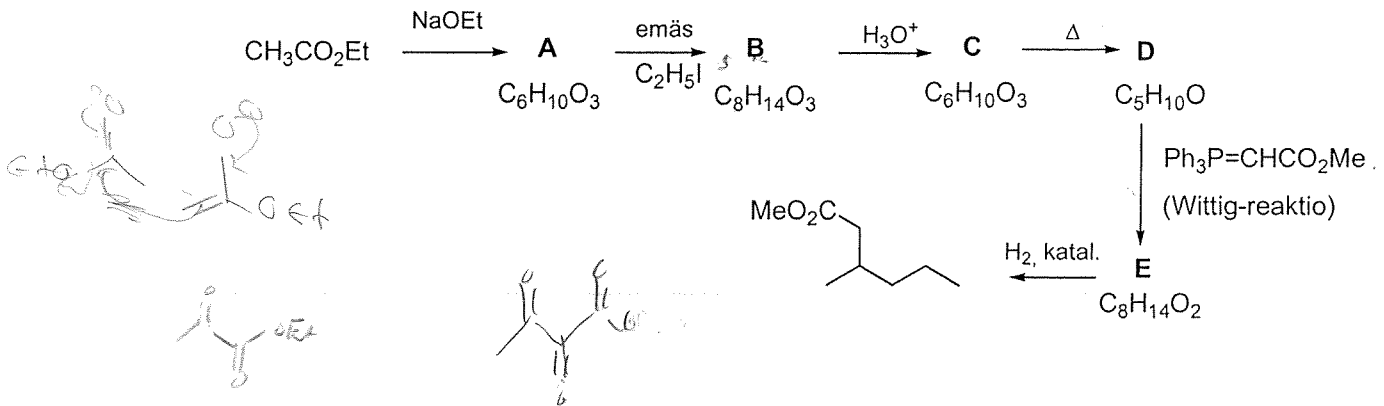
Kokeessa sallitut apuvälineet: molekyyylimallisarja, taskulaskin.

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

1. (10p) Esitä mekanismit tuotteiden **A** ja **B** muodostumiselle sekä rakenteet **A-C**.



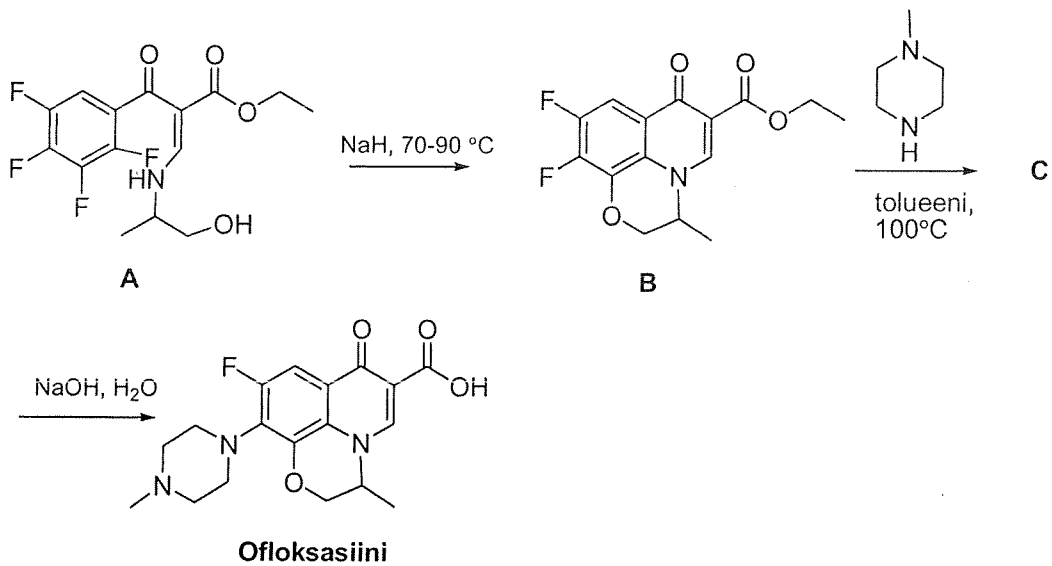
2. (10p) Täydennä seuraava reaktiokaavio (rakenteet **A-E**). Esitä mekanismit **A:n** ja **B:n** muodostumisreaktioille.



3. (8p) Ofloksasiini on kinoliinirakenteinen antibiootti, jota käytetään erilaisten tulehdusten hoitoon. Kinoliiniantibiootit ovat eräs vaihtoehto taistelussa monia resistenttejä bakteerikantoja vastaan.

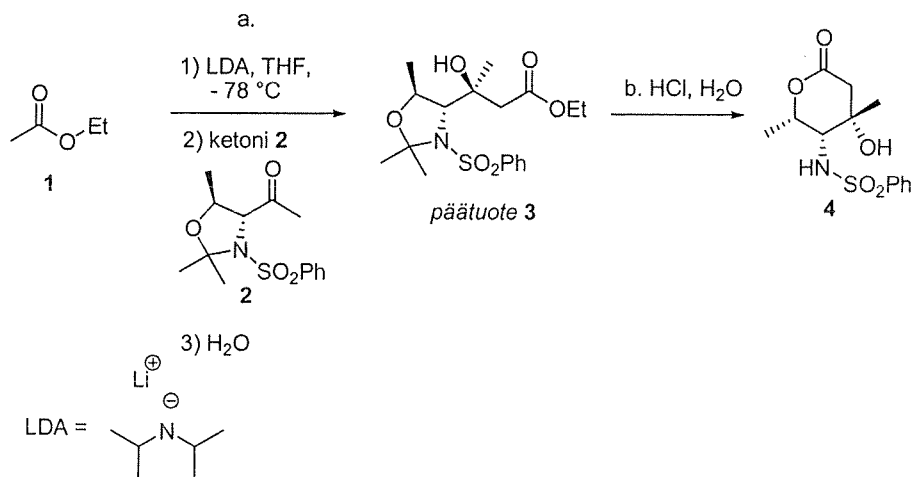
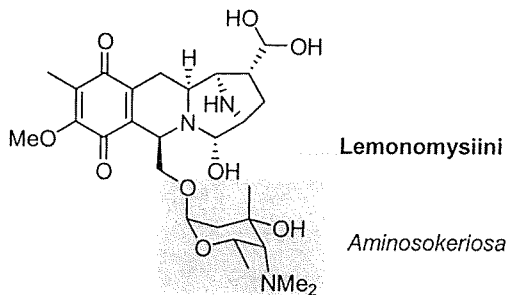
Seuraavassa on esitetty kolme viimeisintä vaihetta Ofloksasiinin kokonaissynteesistä, joista viimeinen vaihe on pelkkä esterihydrolyysi.

- Esitä mekanismi **B:n** muodostumiselle **A:sta**.
- Esitä **C:n** rakenne ja mekanismi sen muodostumiselle **B:stä**.



4. (12 p) Lemonomysiini on mielenkiintoinen antibiootti, joka tehoaa hyvin metisilliiniresistentteihin *S. aureus* ja *Enterococcus faecium* -kantoihin. Lisäksi sen on todettu tehoavan mm. ihmisen paksusuolen syöpäpesäkkeistä eristettyihin syöpäsolulinjoihin! Lemonomysiinissä on mielenkiintoinen dideoksiaminosokeriosa, joka on luonnossa harvinainen.

Alla on esitetty osa Stoltzin työryhmineen pari vuotta sitten julkaisemasta lemomysiinin synteesistä.



- Esitä reaktiomekanismi vaiheelle a. Miksi reaktiossa käytetään vahvaa emästä, LDA:ta?
- Onko vaiheen a. reaktiossa kyse Felkin-Anh- vai kelaattikontrolloidusta nukleofiilin additiosta? Perustele vastauksesi selkeillä piirroksilla!
- Tuotteesta **3** poistetaan suojaryhmä vaiheessa b. Selitä, miksi suojaryhmää on käytetty reaktiosarjassa.
- Laktoni **4** ei esiinny mielellään tuolikonformaatioissa, vaan hieman vääntyneenä veneenä. Selitä, miksi. Piirrä molekyylin suosituin konformaatio.

5. (10 p) Kallipeltoosi on epätavallinen sokeri, jota löytyy kallipeltoosi -nimisestä antibiootista. Seuraavassa on esitetty eräs kallipeltoosin synteesiin tähtäävän reitin osa. Kussakin reaktiossa syntyy esitettyä tuotetta >20:1 selektiivisyydellä.

a. Selitä vaiheen a diastereoselektiivisyys.

b. Esitä vaiheen b. mekanismi ja selitys reaktioiden diastereo- ja regioselektiivisyydelle.

Perustele vastauksesi selkeiden piirrosten avulla.

