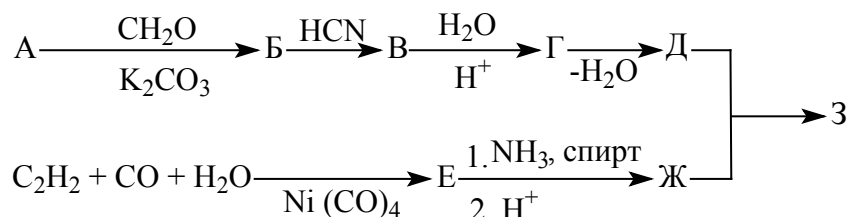


## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

## Задача 11-1.

«... был обнаружен в дрожжах и назван пантотеновой (т.е. «вездесущей») кислотой; его часто называют также «универсальным ...»» (Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – С. 674).

«Вездесущая» кислота **Е** может быть синтезирована в соответствии со схемой:



1. Установите структуру соединения **А**, массы углерода, водорода и кислорода в котором относятся как 6:1:2, а в спектре ПМР имеется только три типа неэквивалентных протонов (два дублета и мультиплет). Назовите соединение **А** в соответствии с номенклатурой IUPAC.

2. Известно, что соединение **Е** не обладает восстановительными свойствами и является единственным продуктом в реакции его синтеза из эквимолекулярных количеств исходных реагентов. Напишите структурные формулы соединений **Б – З** и назовите их в соответствии с номенклатурой IUPAC.

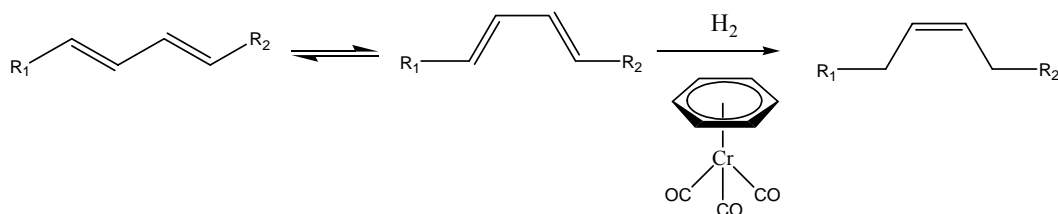
3. Укажите тип реакции превращения соединения **А** в соединение **Б**. Какую роль в этой реакции играет карбонат калия? Какое обязательное условие необходимо выполнить при проведении этой реакции? Предложите механизм реакции превращения соединения **А** в соединение **Б**.

4. Предскажите максимальную физиологическую активность соединения **З**, синтезированного по вышеуказанной схеме, по сравнению с природным. Ответ аргументируйте.

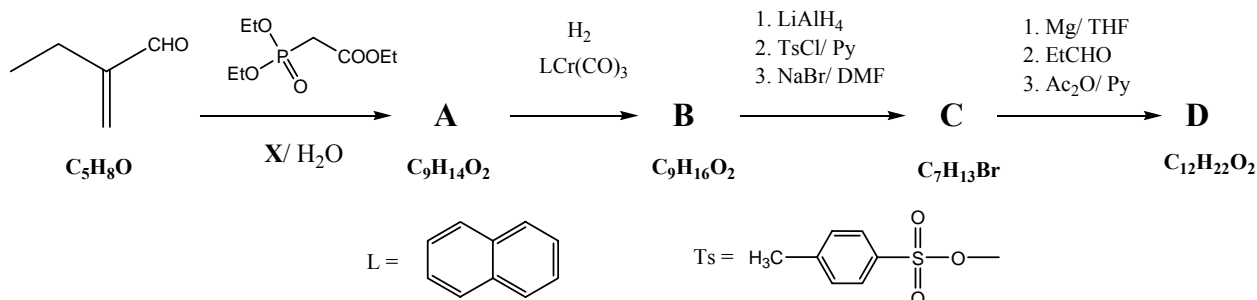
5. Заполните пропуски в тексте эпиграфа.

## Задача 11-2.

Исследования каталитической активности переходных металлов показали, что комплексы хрома типа “фортепианная табуретка” могут служить эффективными катализаторами гидрирования 1,3-диенов. Восстановление диена происходит из цисоидной конформации с сохранением геометрии молекулы, даже если в результате образуется стерически более напряженный изомер:



Этот метод был успешно использован для синтеза ряда природных соединений. В 1996 году в Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского был осуществлен синтез феромона хлебного жука *Cathartus quadricollis* из доступного  $\alpha$ -этил-акролеина. Вам и предлагается расшифровать синтез этого соединения:



1. Объясните термины конформация и конфигурация? В чем их отличие? Приведите по одному примеру пары соединений в разных конфигурациях и разных конформациях.
2. Напишите структурные формулы всех промежуточных соединений (**A**, **B**, **C**) и феромона **D**.
3. Какова роль  $\text{TsCl}$  в реакции превращения **B** в **C**? Зачем необходима эта стадия?
4. Какое дополнительное вещество **X** необходимо использовать на первой стадии для протекания реакции? Выберите из перечисленных ниже наиболее подходящее и объясните ваш выбор:  $\text{AlCl}_3$ ;  $\text{NaN}$ ;  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{HCl}$ ;  $\text{KOH}$ ;  $\text{CF}_3\text{COOH}$ .

*Подсказка:* Вещество **X** не расходуется в процессе реакции, т.е. является катализатором.

### Задача 11-3.

Ромбические кристаллы бесцветного ионного вещества **A** ( $T_{\text{пл}} = 49,9^\circ\text{C}$ ) можно получить взаимодействием эквимольных количеств безводной кислоты **B** и жидкости **C** (процесс смешения сопровождается сильным разогреванием реакционной смеси).

В моноклинной модификации **A**, устойчивой ниже  $-30^\circ\text{C}$ , каждый тригонально-пирамидальный катион связан водородными связями с тремя правильными тетраэдрическими оксо-анионами, в свою очередь каждый анион образует водородные связи с тремя катионами.

При добавлении к **A** ещё одного эквивалента жидкости **C** происходит сильное разогревание реакционной смеси и образование ионного вещества **D** ( $T_{\text{пл}} = -20^\circ\text{C}$ ).

Вещество **D** кристаллизуется в ромбической сингонии, в его структуру входят тетраэдрические анионы (те же самые, что и в **A**), объединённые водородными связями с новыми катионами. Строение катионов в **D** последних позволяет им существовать в виде трёх конформаций.

Вещество **A** неограниченно смешивается с водой, образуя кислые растворы, при нейтрализации которых водным аммиаком может быть выделена бесцветная соль **E**, изоструктурная **A**.

**P.S.** Термическое разложение **E** может сопровождаться сильным взрывом.

1. Определите все зашифрованные в задаче вещества **A-E**.
2. Изобразите структурные формулы катионов в соединении **A** и соединении **D**.
3. Изобразите три возможные конформации катиона, присутствующего в соединении **D**.
4. Приведите примеры не менее двух веществ, которые содержат тот же катион, что и **A**.

#### Задача 11-4.

Существование оптических изомеров чаще всего связывают с наличием в молекуле асимметрического атома углерода, т.е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями.

При взаимодействии нитрата кобальта с ацетилацетоном (пентан-2,4-дионом) в водно-спиртовом растворе в присутствии карбоната натрия образуется соединение **A** розового цвета. Соединение **A** мало растворимо в органических растворителях и практически нерастворимо в воде, однако переходит в раствор при кипячении его взвеси в бензоле в присутствии пиридина.

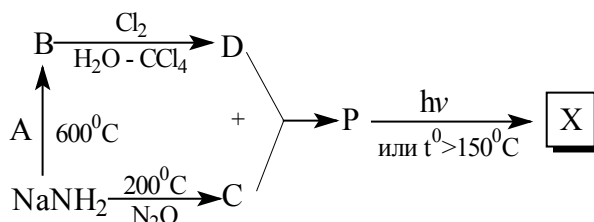
Взаимодействие этих же реагентов, проводимое в присутствии перекиси водорода, приводит к соединению **B** зеленого цвета. В отличие от **A** соединение **B** великолепно растворимо во многих органических растворителях, но также нерастворимо в воде. Препаративно **B** можно получить не прямым взаимодействием реагентов, которое приводит к загрязненному продукту, а по более сложной схеме. Сначала раствор нитрата кобальта и перекиси водорода прибавляют к взвеси гидрокарбоната натрия в малом количестве воды. Процесс сопровождается резким изменением окраски раствора с розовой на зеленую и выделением газа. Образующийся зеленый осадок **C** вводят во взаимодействие с ацетилацетоном в присутствии кислоты (взаимодействие сопровождается бурным выделением газа).

При этом, если в реакционную смесь вводится уксусная кислота или азотная кислота высокой степени очистки, то образуется только **В**, если же использовать обычную “продажную” азотную кислоту, то образуется смесь **В** и **А**.

1. Объясните наблюдаемые явления, включая цветовые переходы и различие в растворимости соединений, а также влияние природы и степени очистки кислоты на чистоту образующегося **В**, если известно, что содержание кобальта в соединениях **А-С** составляет 20.14, 16.57 и 16.28%, соответственно.
2. Объясните, почему в синтезе описанных соединений в качестве растворителя используется не чистая вода, а смесь воды с небольшим количеством спирта.
3. Напишите уравнения реакций всех указанных процессов.
4. Опишите пространственное строение **А-С**, если известно, что **В** образуется в виде двух оптических изомеров, в то время как **А** образуется в виде одного пространственного оптически неактивного изомера. Почему **В** имеет оптические изомеры, если в нем нет ни одного асимметрического атома углерода? Имеет ли оптические изомеры второй, не образующийся в ходе синтеза геометрический изомер **А**? Изобразите оба геометрических изомера.
5. Как вы думаете, проявляет ли оптическую активность продукт **С** (объясните свой ответ)?
6. Можно ли в синтезе **В** из **С** использовать соляную кислоту? Напишите уравнения реакций **С** с соляной кислотой в присутствии и в отсутствии ацетилаcetона.

### Задача 11-5.

Частицу **X** – простое вещество **A** в *атомарном состоянии* – очень сложно получить атомизацией вещества **A** физическими методами. Однако она может быть генерирована путем фотохимического или термического распада вещества **P**, которое получается по следующей схеме:



Бинарное вещество **P** образуется при непосредственном взаимодействии **C** и **D** в инертном растворителе. Содержание **A** в соединении **P**<sub>1</sub> составляет 17.65%.

Разложение **P** в тетраметилэтилене приводит к двум основным продуктам **D**<sub>1</sub> и **D**<sub>2</sub> (не являющихся изомерами). Реакция протекает через промежуточное образование **X**, которое

реагирует с тетраметилэтиленом с образованием интермедиатов  $Y_1$  и  $Y_2$ , различающихся лишь электронным состоянием атома А:  $Y_1$  - парамагнитен<sup>1</sup> в отличие от  $Y_2$ . Конечными продуктами превращений  $Y_1$  и  $Y_2$  являются соединения  $D_1$  и  $D_2$  соответственно.

1. Расшифруйте схему получения **X**. Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите структурные формулы неизвестных веществ.
2. Частица **X** может иметь несколько электронных конфигураций, различных по энергии. *Изобразите* электронные конфигурации трех состояний **X** с различным значением суммарного спина. Расположите эти конфигурации в порядке увеличения энергии.
3. Приведите схемы процессов, приводящих к соединениям  $D_1$  и  $D_2$ , с указанием строения (в том числе *электронного*) промежуточных частиц и механизмов превращений. Назовите соединения  $D_1$  и  $D_2$
4. Почему в подобных экспериментах нельзя прибегнуть к атомизации вещества **A** физическими методами? Что получится при термоллизе **A**?

#### Задача 11-6.

При действии сильного основания **X** на 2-метилциклопентанон образуется смесь енолят-анионов **A** и **B**. Изменяя условия проведения реакции, можно контролировать количественный состав смеси. Если основание **X** находится в избытке при комнатной температуре, то соотношение продуктов **A**: **B** = 72 : 28. При небольшом избытке кетона енолят-анионы образуются в соотношении **A**: **B** = 6 : 94.

1. Для того, чтобы сильное основание **X** отщепляло протон, но не атаковало карбонильную группу, оно должно быть слабым нуклеофилом. Приведите пример такого основания.
2. Изобразите структурные формулы двух енолят-анионов, образующихся при депротонировании 2-метилциклопентанона.
3. Какой из двух анионов образуется с большей скоростью и почему?
4. Какой из двух анионов термодинамически более устойчив и почему?
5. На одном графике изобразите энергетические профили (зависимость энергии от координаты реакции) двух конкурирующих реакций образования енолят-анионов из исходного кетона. На графике укажите структурные формулы реагента и продуктов.
6. В каком из двух опытов созданы условия для термодинамического контроля реакции? Напишите уравнение соответствующего равновесия и рассчитайте его константу. Какой из

<sup>1</sup> Частица является парамагнитной, если она несет неспаренные электроны.

двух енолят-анионов обозначен буквой **A**? На сколько энергия Гиббса аниона **A** отличается от энергии Гиббса аниона **B**?

Предполагая, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для двух реакций одинаковы, рассчитайте разность энергий активации для этих реакций.

*Необходимая информация.*

1) Температура 298 К.

2) Уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/(RT)}$$

( $A$  – предэкспоненциальный множитель,  $E$  – энергия активации).

3) Связь между энергией Гиббса реакции и константой равновесия:

$$K = e^{-\Delta G/(RT)}$$