

**Одиннадцатый класс**

**Задача 11-1 (автор В.В.Космынин)**

1.  $v_C : v_H : v_O = (6/12) : (1/1) : (2/16) = 0,5 : 1 : 0,125 = 4 : 8 : 1$ . Отсюда следует, что молекулярная формула соединения **A** –  $(C_4H_8O)_n$ . Для молекулярной формулы  $C_4H_8O$  (при  $n = 1$ ) можно предложить лишь единственное соединение, в спектре ПМР которого имеется три сигнала – дублеты от метильных и альдегидного протонов и сложный мультиплет – от метинового протона. Это 2-метилпропаналь (или изомасляный альдегид):  $(CH_3)_2CH-CHO$ . При других значениях  $n$  структур, удовлетворяющих спектру ПМР, не имеется.

2. **Б** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHO$  – 3-гидрокси-2,2-диметилпропаналь;

**В** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHON-CN$  – 2,2-диметил-1-циано-пропан-1,3-диол

**Г** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHON-COOH$  – 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановая кислота;

**Д** – 
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C-CHON \\ | \quad | \\ CH_2-O-C=O \end{array}$$
 – лактон 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановой кислоты;

образование продукта межмолекулярного взаимодействия – например, димеризации – маловероятно (энтропийный фактор);

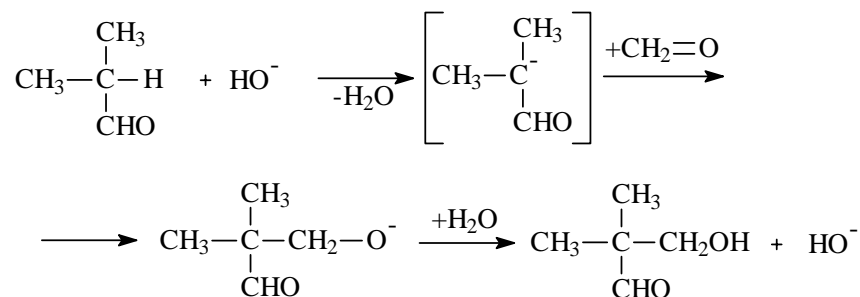
**Е** –  $CH_2=CH-COOH$  – пропеновая или акриловая кислота;

**Ж** –  $NH_2-CH_2-CH_2-COOH$  – 3-аминопропановая кислота;

**З** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHON-CO-NH-CH_2-CH_2-COOH$  – 2-карбок시에тиламид 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановой кислоты (или пантотеновая кислота).

3. Тип реакции – альдольная конденсация, которая протекает в присутствии основных или кислотных катализаторов. Карбонат калия играет роль генератора основного катализатора – гидроксид-аниона. Гидроксид-анион может получиться при гидролизе карбоната калия. Поэтому необходимым условием выполнения реакции является присутствие в реакционной смеси воды, хотя бы в небольших количествах.

Механизм реакции:



4. Максимальная физиологическая активность синтезированного соединения 3 не может быть выше 50% по сравнению с таковой для природной пантотеновой кислоты. Это связано с тем, что в соединении 3 имеется асимметрический атом углерода (это атом углерода, у которого четыре различных заместителя) и синтезированный препарат представляет собой рацемическую смесь L- и D-энантиомеров. Природная пантотеновая кислота имеет D-конфигурацию. Асимметрический атом углерода появляется на стадии превращения соединения Б в соединение В.

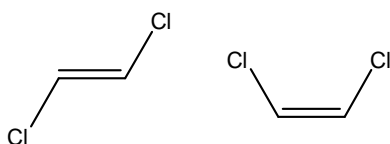
5. «Витамин В<sub>3</sub> был обнаружен в **дрожжах** и назван **пантотеновой** (т.е. «вездесущей») кислотой; его часто называют также «универсальным **витамином**»».

### Задача 11-2 (автор Д.А.Малышев)

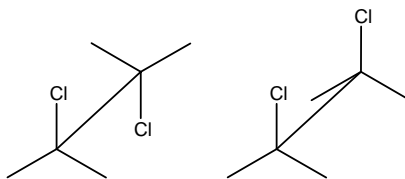
1. Конфигурация и конформация характеризуют относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. При этом различные конфигурации молекулы не переходят друг в друга при нормальных условиях, могут иметь различные химические и физические свойства и др. Например Z- и E-конфигурации алкенов.

Конформации молекулы возникают в результате вращения групп атомов вокруг одинарных связей, характеризуются определенным пространственным расположением атомов и легко превращаются друг в друга при обычных условиях.

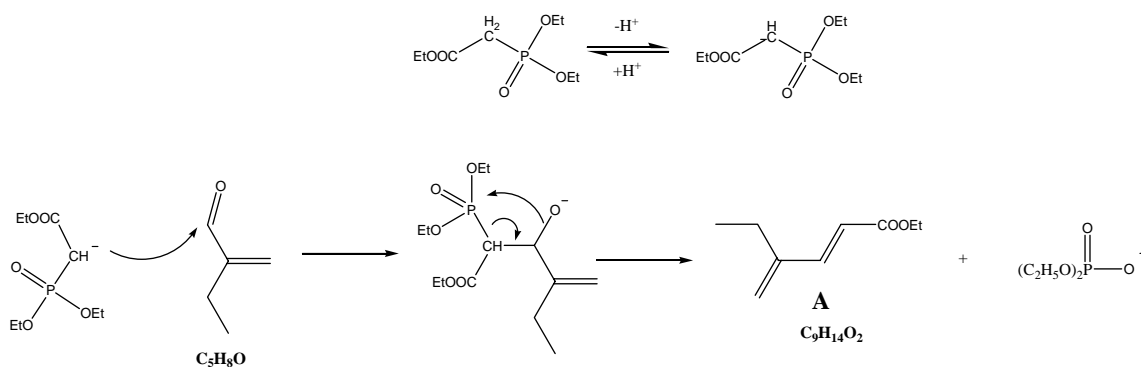
Одним из простых примеров, которые иллюстрируют различие конформации и конфигурации, являются 1,2-дихлорэтилен и 1,2 дихлорэтан. Конфигурация первого соединения может быть как *цис*- (Z-), так и *транс*- (E-), причем эти изомеры не переходят друг в друга при обычных условиях.



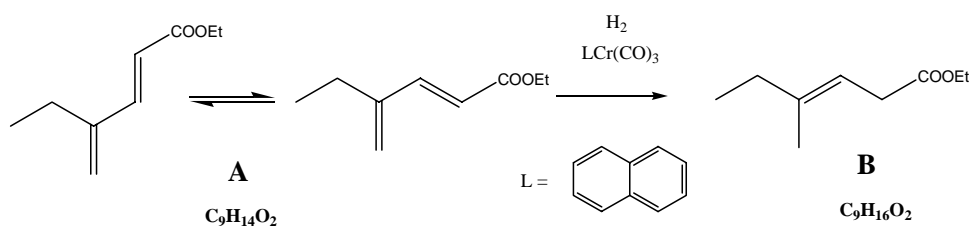
Второе соединение может существовать в различных конформациях при комнатной температуре, две из которых показаны на рисунке (заторможенная (анти) и заслоненная (син) соответственно).



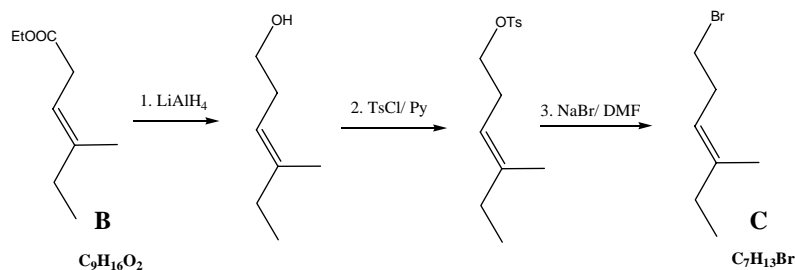
2. Первая стадия – классическая реакция Хорнера-Эммонса. Карбанионный центр, образующийся в присутствии основания, реагирует с карбонильной группой с последующим отщеплением диэтифосфат-аниона. Образующееся вещество **A** имеет, как указано на схеме, *E*-конфигурацию:



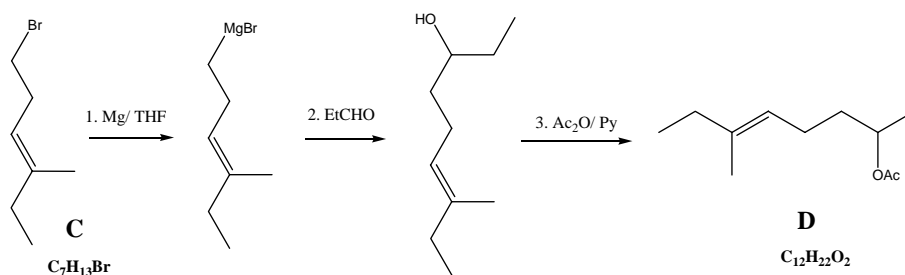
Вторая стадия – гидрирование диена – протекает по описанной в условии задачи схеме. При этом цисоидная конформация приводит к *E*-изомеру вещества **B**:



Далее следует восстановление сложноэфирной группы алюмогидридом лития до соответствующего спирта, обработка тозилхлоридом переводит -ОН в хорошо уходящую – OTs группу, после чего проходит нуклеофильное замещение с образованием бромида **C**:



Получение реактива Гриньяра, его взаимодействие с пропаналем с образованием спирта и последующим ацилированием приводит к феромону **D**:



3. После восстановления сложноэфирной группы в соединении **B** образующийся спирт необходимо перевести в соответствующий бромид. Однако провести замещение напрямую не удастся, поскольку, как известно, OH-группа является «плохой» уходящей группой. Поэтому сначала переводят гидроксил в хорошо уходящую тозилльную группу (*n*-толуолсульфокислота – сильная кислота), после чего замещение бромид-анионом проходит без осложнений.

4. Очевидно, что на первой стадии для отрыва протона необходимо использовать основание, поэтому ни одна из кислот не подходит ( $\text{AlCl}_3$  (кислота Льюиса),  $\text{HCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Поскольку реагент является сильной СН-кислотой, то из предложенных веществ лучше всего подходит слабое основание  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , так как его силы вполне достаточно для инициирования процесса.  $\text{NaN}$  нельзя использовать, так как он реагирует с водой, а использование сильного основания  $\text{KOH}$  может привести к протеканию побочных процессов.

Литература: Bioorg. Med. Chem., 1996, 4, 389.

### Задача 11-3 (автор А.М.Мажуга)

Из описания кристаллической структуры вещества **A** можно сделать вывод, что на каждый анион ( $\text{Y}^-$ ) в кристалле приходится один катион ( $\text{X}^+$ ), т.е. состав вещества:  $\text{XY}$ .

Поскольку **A** неограниченно смешивается с водой, образуя сильноокислые среды, логично предположить, что взаимодействия **B** с **C** и последующее взаимодействие **A** с  $\text{NH}_3$  представляют собой кислотно-основные равновесия.

Т.к. соль **E** изоструктурна **A**, то в их кристаллических решётках катионы ( $\text{X}^+$  в **A** и  $\text{NH}_4^+$  в **E**) занимают одни и те же позиции. Более того,  $\text{X}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , вероятно, занимают примерно равный объём (иначе сингония могла бы измениться) и в состав  $\text{X}^+$  входит по крайней мере три атома водорода ( $\text{ЭН}_{n+1}^+$ ) (т.к. образуются три водородные связи). Учитывая заряд иона аммония и полученное ранее соотношение  $\text{X}:\text{Y} = 1:1$ , можно заключить, что кислота **B** одноосновная, а **C** имеет состав  $\text{ЭН}_n$ , где  $n = 2, 3$  (так как неизвестны ионы со-

става  $\text{ЭН}_5^+$ ). Указанным условиям удовлетворяет вода. Действительно, ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$  не только изoeлектронен  $\text{NH}_4^+$  и обладает сходными размерами, но и легко образует водородные связи.

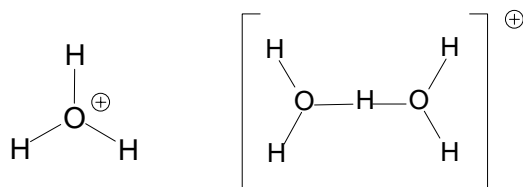
При добавлении ещё одного эквивалента воды к **A** ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  переходит в  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

Роль тетраэдрического однозарядного аниона в **A** и **D** могут выполнять  $\text{SO}_3\text{F}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{ClO}_4^-$ , однако лишь перхлорат аммония разлагается со взрывом, поэтому  $\text{Y}^- = \text{ClO}_4^-$ .

**Следовательно:**

1) **A** -  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{ClO}_4^-$ , **B** -  $\text{HClO}_4$ , **C** -  $\text{H}_2\text{O}$ , **D** -  $\text{H}_5\text{O}_2^+ \text{ClO}_4^-$ , **E** -  $\text{NH}_4^+ \text{ClO}_4^-$ .

2) Катионы  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  можно представить в виде:



3) Катион  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ , присутствующий в соединении **D**, может существовать в виде трех конформеров:



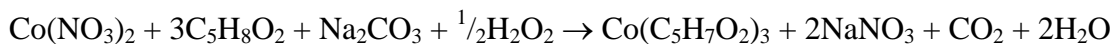
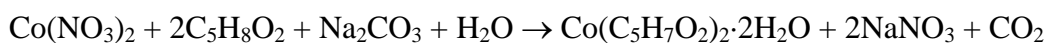
4) Подобные катионы содержат некоторые моногидраты сильных кислот, например:  $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ \text{SO}_3\text{F}^-$  и некоторые другие.

#### Задача 11-4 (автор В.А.Реутов)

1-3. Цветовой переход для соединений кобальта розовый – зеленый может соответствовать переходу кобальт(II) – кобальт(III). Об изменении степени окисления говорит и использование в синтезе **B** перекиси водорода. Соответственно: **A** и **B** – это ацетилацетонаты кобальта +2 и +3. Для **B** данные элементного анализа на кобальт соответствуют формуле  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  (16.57 %). Однако для **A** содержание кобальта явно занижено по сравнению с величиной, получаемой для формулы  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$  (22.96 %). Следовательно, **A** содержит молекулы сольватированного растворителя. Для формулы  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  получаем

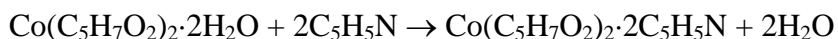
$\omega(\text{Co}) = 58.9 / (58.9 + 2 \cdot 99 + n \cdot 18) = 0.2014$ , соответственно:  $n = 2$ . Следовательно, формула образующегося в водной среде соединения **A**:  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Предположение о том, что соединение **A** содержит в своем составе сольватированные молекулы спирта вместо молекул воды, достаточно легко опровергается по расчетам для формулы  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot m\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , для которой не получается логичного значения  $m$ . Более того, в описанном водно-спиртовом растворе количество воды существенно превышает количество спирта, что соответственно приводит к преимущественному координированию к атому металла именно молекул воды. Необходимость использования в качестве растворителя смеси вода – спирт связана с растворимостью исходных реагентов: соли – растворяются в воде, ацетилацетон – в спирте, соответственно использование смешанного растворителя приводит к гомогенизации смеси и увеличению скорости процесса.

Описанные превращения:



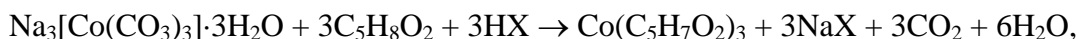
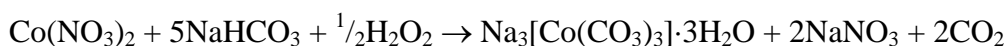
Оба соединения (и **A**, и **B**) содержат в своем составе объемные органические фрагменты, в результате чего растворимость этих соединений в воде мала. Соединение **A**, кроме того, имеет в своем составе координированную воду, что резко уменьшает его растворимость в органических растворителях. В соединении же **B** атом кобальта полностью “закрывает” органическими фрагментами, поэтому “неорганическая” природа этого соединения практически не проявляется. Соответственно “органическое” соединение **B** хорошо растворимо в органических растворителях (бензол, хлороформ, ...).

При кипячении **A** в бензоле в присутствии пиридина происходит замещение сольватированной воды на молекулы другого лиганда – пиридина:



В образующемся соединении атом кобальта, как и в соединении **B**, “закрывает” органическими фрагментами, поэтому это комплекс растворим в органических растворителях существенно лучше, чем **A**.

Получение **B** по второй схеме проходит через образование комплексного карбоната трехвалентного кобальта – наличие карбонат-ионов в **C** подтверждается образованием газа (углекислого) на стадии обработки его смеси с ацетилацетоном кислотами. Учитывая шестикординированность атома кобальта и бидентатность карбонат-иона, формула соединения **C** –  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (цветовой переход связан с окислением кобальта). Для этой формулы получаем  $\omega(\text{Co}) = 58.9 / (3 \cdot 23 + 58.9 + 3 \cdot 60 + n \cdot 18) = 0.1628$ , соответственно:  $n = 3$ . Следовательно формула **C**:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

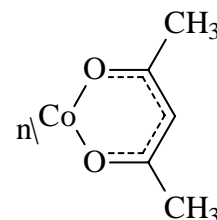


где X – анион кислоты ( $\text{NO}_3^-$  или  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

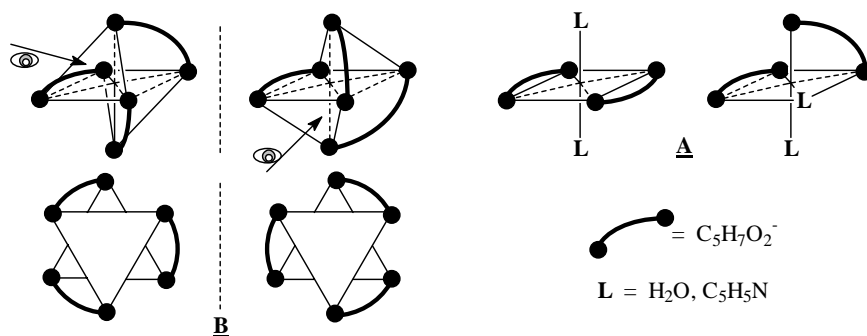
“Продажная” азотная кислота обычно загрязнена оксидом азота(IV), образующимся за счет частичного разложения кислоты.  $\text{NO}_2$  может вступать в химические реакции как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя. В присутствии сильного окислителя – соли кобальта(III)  $\text{NO}_2$  выступает в качестве восстановителя, что приводит к образованию смеси ацетилацетонатов трех- и двухвалентного кобальта.

4. Пространственное строение соединений **A** и **B** легко выводится из координационного числа комплексобразователя – атома кобальта. В обоих соединениях координационное число равно 6 (ацетилацетонатный лиганд бидентатен), следовательно, наиболее вероятное ближайшее окружение атома кобальта – октаэдр.

Для конкретизации строения ацетилацетонатных комплексов необходимо отметить, что в координированном лиганде – ацетилацетонатном анионе, так же как в ароматических соединениях, нет одинарных и двойных связей, а все связи C-O и C-C попарно выровнены. Таким образом, органический фрагмент, связанный с атомом металла, симметричен. С одним лигандом связана  $\frac{1}{2}$  или  $\frac{1}{3}$  часть атома кобальта, что на схеме обозначено символом “n\”, где n – валентность металла.



Ацетилацетонат кобальта(III) – соединение **B**, может иметь два оптических изомера, которые четко различаются на изображении, если смотреть на пространственную структуру вдоль оси симметрии третьего порядка. Возможность существования оптических изомеров для комплексов типа **B** (комплексов металлов с тремя бидентатными лигандами) связана с отсутствием для этих молекул плоскости симметрии и центра симметрии (более точно, отсутствием зеркально-поворотных осей симметрии).

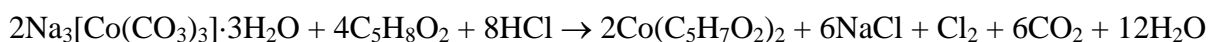


Кобальт в дигидрате ацетилацетоната кобальта(II) – соединении **A**, также находится в центре октаэдра. Отсутствие оптических изомеров возможно только в том случае, если молекулы воды находятся в транс-положении относительно друг друга (левая структура). Тео-

ретически возможно существование второго геометрического изомера (правая структура), в котором молекулы воды находятся в цис-положении относительно друг друга. Такой цис-изомер может иметь оптические изомеры.

5. Соединение **С** (вернее его анион), так же как и **В**, может существовать в виде двух оптических изомеров. Однако образующаяся соль **С** нерастворима ни в воде, ни в органических растворителях, поэтому **С** не может быть разделено на изомеры. Статистически образование обоих изомеров равновероятно. Поэтому **С** образуется в виде рацемической смеси и оптически неактивно.

6. Соляная кислота (хлористый водород) проявляет по отношению к Со(III) восстановительные свойства. Поэтому использование соляной кислоты для перевода **С** в **В** невозможно. В лучшем случае, при недостатке соляной кислоты, произойдет образование ацетилацетоната кобальта(II) **А**. В случае применения избытка соляной кислоты образование хелата **А** наблюдаться не будет (образующийся при прибавлении недостатка кислоты **А** разлагается избытком кислоты с образованием свободного лиганда ацетилацетона).



### Задача 11-5 (автор С.А.Серяков)

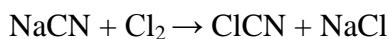
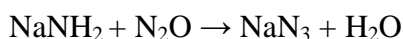
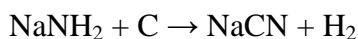
1. Судя по тому, что при физической атомизации **А** возникают трудности, распад **Р** должен сопровождаться образованием чрезвычайно стабильных молекул (не реагирующих с **Х**), можно утверждать, что **Р**, помимо **А**, должен содержать скорее всего азот (по схеме синтеза), т. к. это соединение – бинарное. Тогда

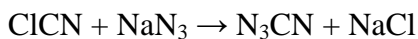
$$\text{Ar}(\mathbf{A}) = n \cdot 14 \cdot 0.1765 / (1 - 0.1765) \approx 3 \cdot n.$$

$A_r$	3	6	9	12	15	18	21	24	27
<b>A</b>	${}^3\text{H}$	${}^6\text{Li}$	–	<b>C</b>	–	–	–	<b>Mg</b>	<b>Al</b>
<b>P</b>	$\text{N}_2({}^3\text{H})_2$	–	–	$\text{CN}_4$	–	–	–	–	$\text{Al}(\text{N}_3)_3$

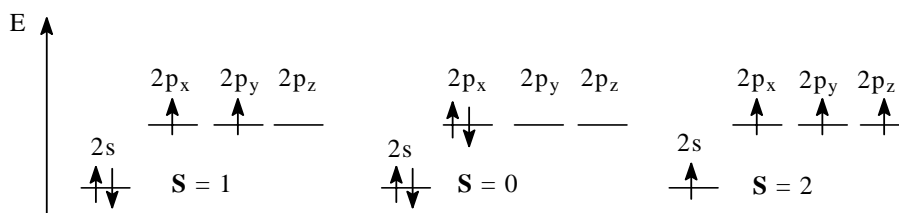
Перебор более высоких значений  $n$  не может согласоваться с разумной стехиометрией.

Процесс генерирования атомарного  ${}^3\text{H}$  или **Al** всегда приводит к парамагнитным частицам (т.к. число электронов у них – нечетное). Наиболее подходящий вариант -  $\text{CN}_4$ : **P** =  $\text{N}_3\text{CN}$  – цианазид, **A** = **C**, **B** =  $\text{NaCN}$ , **C** =  $\text{NaN}_3$ , **E** =  $\text{ClCN}$  (эти варианты соответствуют схеме получения **P**), **X** – атомарный углерод.



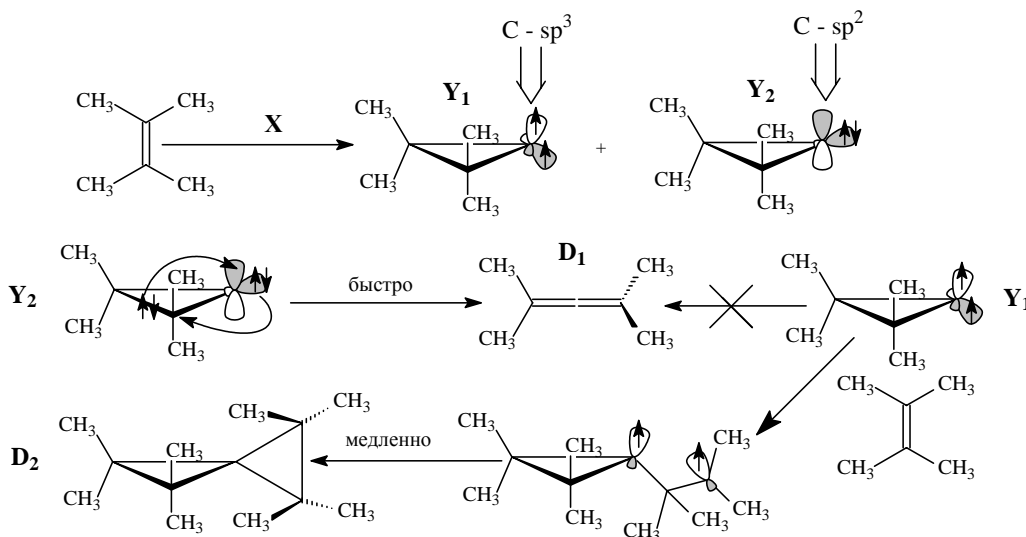


2. Конфигурации валентных электронов **X** в порядке увеличения энергии:



«Распаривание» электронов s-слоя невыгодно, поэтому  $\text{C}(\text{S}=2)$  лежит выше по энергии, чем  $\text{C}(\text{S}=0)$  и  $\text{C}(\text{S}=1)$ . Из трех конфигураций  $\text{C}(s^2p^2)$  в соответствии с правилом Хунда, наиболее устойчиво состояние с большим спином; **S** – суммарный спин электронов атома.

3. Первичными продуктами взаимодействия **X** с тетраметилэтиленом являются карбены **Y**<sub>1</sub> и **Y**<sub>2</sub>:



Диамгнитный карбен (**Y**<sub>2</sub>) является электрофилом и нуклеофилом одновременно, для него (в отличие от **Y**<sub>1</sub>) возможна внутримолекулярная перегруппировка в стабильные продукты. Последняя стадия процесса конверсии **Y**<sub>1</sub> затруднена необходимостью инверсии спина. Отметим также возможность «запрещенного по спину» перехода **Y**<sub>1</sub> в **Y**<sub>2</sub>.

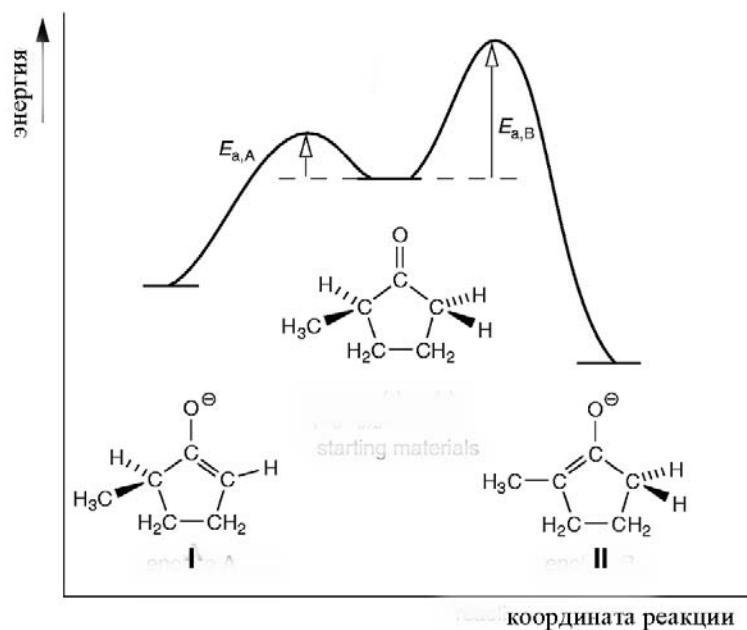
**D**<sub>1</sub> – тетраметилаллен, **D**<sub>2</sub> – октаметилспиропентан.

4. В этом году исполняется 20 лет со дня открытия продуктов высокотемпературного пиролиза графита – фуллеренов, зафиксированных впервые в ходе исследований углеродных кластеров, образующихся при испарении С лазерным лучом. [Nature, **318**, 162 (1985)]

Основные проблемы: (1) генерация **X** всегда затруднена агрегацией атомов вещества; (2) деградация молекулярных реагентов при высоких температурах не позволяет проводить реакции с их участием.

**Задача 11-6 (автор В.В.Еремин)**

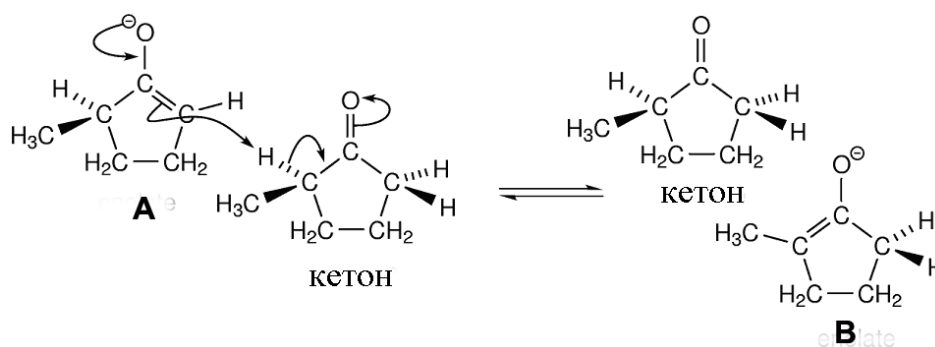




б. Термодинамический контроль осуществляется в условиях, при которых достижимо равновесие. При избытке кетона между двумя енолят-анионами устанавливается равновесие:



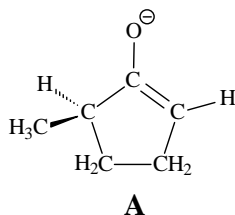
связанное с переносом протона от кетона к анионам:



В этих условиях преимущественно образуется более устойчивый продукт **В**. Константа равновесия:

$$K = \frac{[\mathbf{B}]}{[\mathbf{A}]} = \frac{94}{6} = 15.7$$

Формула енолят-аниона **А**:



Энергия Гиббса реакции **А** → **В**:

$$\Delta G = G(\mathbf{B}) - G(\mathbf{A}) = -RT \ln K = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 15.7 = -6820 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия Гиббса **A** на 6820 Дж/моль больше, чем **B**.

7. В условиях кинетического контроля соотношение продуктов определяется константами скорости:

$$\frac{[\mathbf{A}]}{[\mathbf{B}]} = \frac{72}{28} = \frac{k(\mathbf{A})}{k(\mathbf{B})} = \frac{e^{-E_{\mathbf{A}}/(RT)}}{e^{-E_{\mathbf{B}}/(RT)}} = e^{(E_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{A}})/(RT)},$$

откуда

$$E_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{A}} = RT \ln \frac{[\mathbf{A}]}{[\mathbf{B}]} = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{72}{28} = 2340 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия активации образования аниона **A** на 2340 Дж/моль меньше, чем аниона **B**.