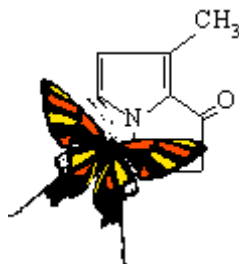


Факультет естественных наук
Новосибирский государственный университет

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН



ПЕРВАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ДЛЯ СТУДЕНТОВ 1-3 КУРСОВ

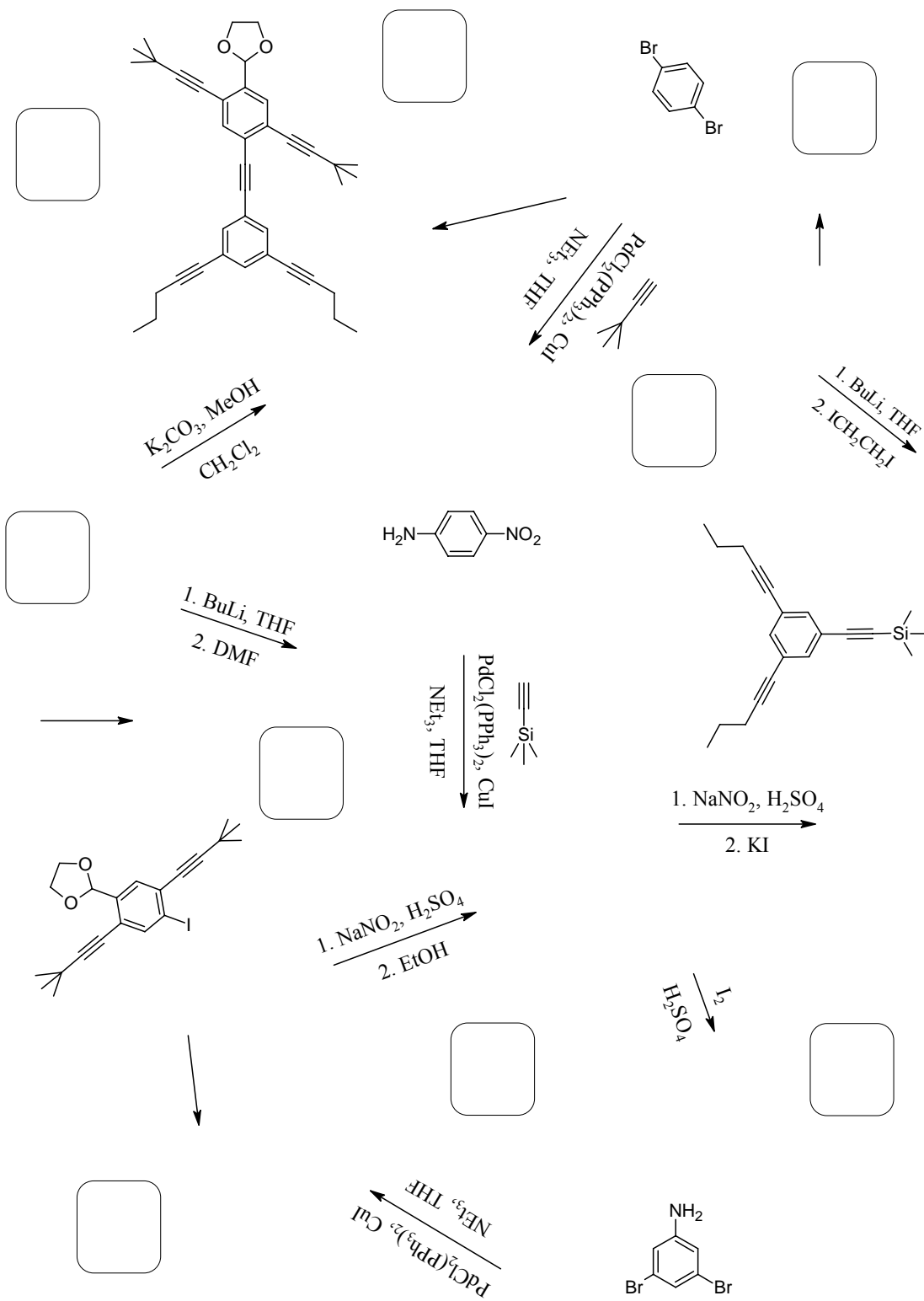


Новосибирск
15 марта 2009 г.

Задача 1 (60 баллов)

В 1975 году Sonogashira с сотрудниками была опубликована работа, в которой был описан подход к синтезу ацетиленов путем сочетания арил- и винилгалогенидов с терминальными ацетиленами в присутствии комплексов палладия и солей меди (I).

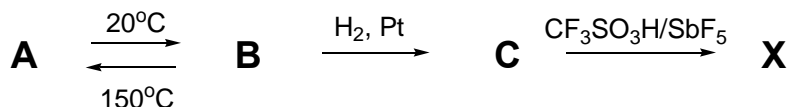
В качестве одного из интересных приложений реакции Соногаширы можно рассматривать синтез антропоморфных молекул – «**нанопутов**» (по аналогии с **лилипутами** Свифта). Предлагаем вам собрать своеобразную химическую мозаику – **нанокида**. К сожалению, часть условий и структур промежуточных продуктов была утеряна, и вам придется самим дополнить мозаику недостающими фрагментами. Каждая стрелка – одна экспериментальная стадия, пустые квадраты обозначают неизвестные структуры промежуточных соединений.



Задача 2 (40 баллов)

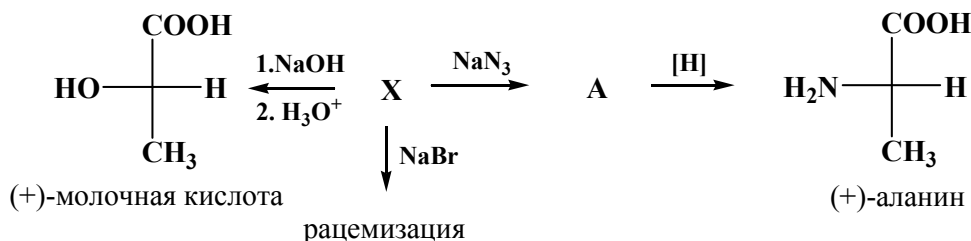
Соединение **X** – углеводород с высокосимметричным скелетом, но несмотря на это его синтез, исходя из относительного простого и наверняка вам известного соединения **A**, состоит всего из трех стадий. Попробуйте разгадать его.

Соединение **A** является углеводородом, который по данным элементного анализа содержит 90.90% С и 09.09% Н. При этом известно, что соединение **A** проявляет свойства С-Н кислоты и депротонируется под действием *t*-BuOK. Соединение **A** является вполне стабильным лишь при температуре ниже -70 °С, а при нормальных условиях оно постепенно димеризуется с образованием продукта **B**, данный процесс обратим, и при 150 °С равновесие сдвигается в обратную сторону. Соединение **B** в рассматриваемой реакции может получаться в виде двух диастереомеров, однако один (Какой?) сильно преобладает. Гидрирование соединения **B** приводит к продукту **C**, который под действием CF₃SO₃H/SbF₅ перегруппировывается в соединение **X** с практически количественным выходом. Продукт **X** является трициклическим углеводородом с аномально высокой для его молекулярной массы точкой плавления (269 °С), в структуре которого фактически отсутствуют угловые и торсионные напряжения. Если вы узнали продукт **X** для вас не составит никакого труда привести синтез одного из его тетразааналогов, также наверняка вам небезызвестного.



Задача 3 (40 баллов)

Для корреляции абсолютной конфигурации (+)-молочной кислоты с конфигурацией (+)-аланина (на схеме изображены в проекциях Фишера) было взято вещество **X** в виде одного энантиомера. Реакция **X** со щелочью по бимолекулярному механизму приводила к (+)-молочной кислоте. Реакция **X** с азидом натрия по тому же механизму приводила к продукту **A**, который после восстановления превращался в (+)-аланин. Вещество **X** претерпевает полную рацемизацию в условиях бимолекулярного нуклеофильного замещения при действии бромида натрия. Укажите строение **X**, **A** и их абсолютную конфигурацию. Объясните обращение или сохранение абсолютной конфигурации во всех реакциях.

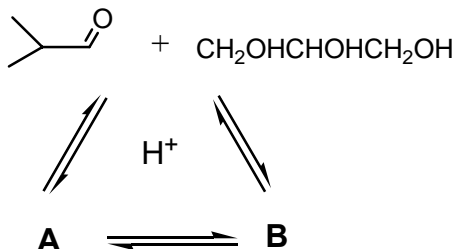


Задача 4 (40 баллов)

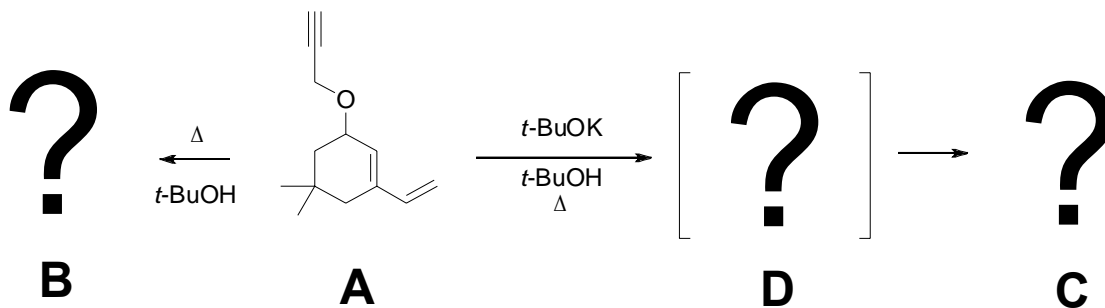
Предложите химическое превращение, с помощью которого можно установить взаимное расположение метильных групп в 2,5-диметилциклопентан-1,1-дикарбоновой кислоте.

Задача 5 (30 баллов)

Изомаляный альдегид, взаимодействуя с глицерином в условиях кислого катализа, образует продукты **A** и **B**, которые могут превращаться друг в друга. Соединение **B** может существовать в виде оптических изомеров. Какой из продуктов образуется быстрее? А какой устойчивее, почему?

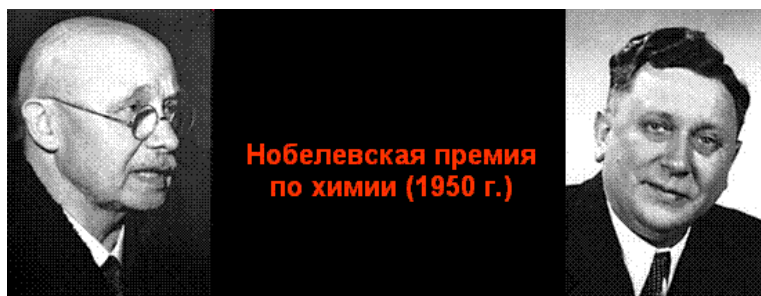


Задача 6 (40 баллов)



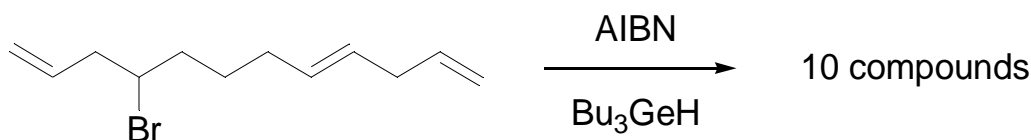
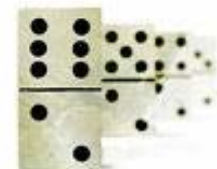
Химик проводил наработку продукта **В**. В первый раз он попробовал на небольшом количестве исходного соединения **А**, которое при нагревании в *трет*-бутиловом спирте превратилось в нужный продукт **В**. Обрадовавшись успешному результату, он провел масштабирование эксперимента, но случайно прибавил к реакционной смеси эквимольное количество *трет*-бутилата калия. К его удивлению на выходе получилось соединение **С** того же самого состава что и **В**, однако спектры ЯМР ^1H соединений **В** и **С** оказались различными. Какова структура соединения **В** и **С**, если их элементный состав **С** 82,06%; Н 9,53%; О 8,41%. Соединение **В** образуется из **А** в одну стадию, а **С** – в две - через промежуточное образование **Д** (изобразите его структуру).

Bonus!!! Кто изображен на фотографиях?



Задача 7 (40 баллов)

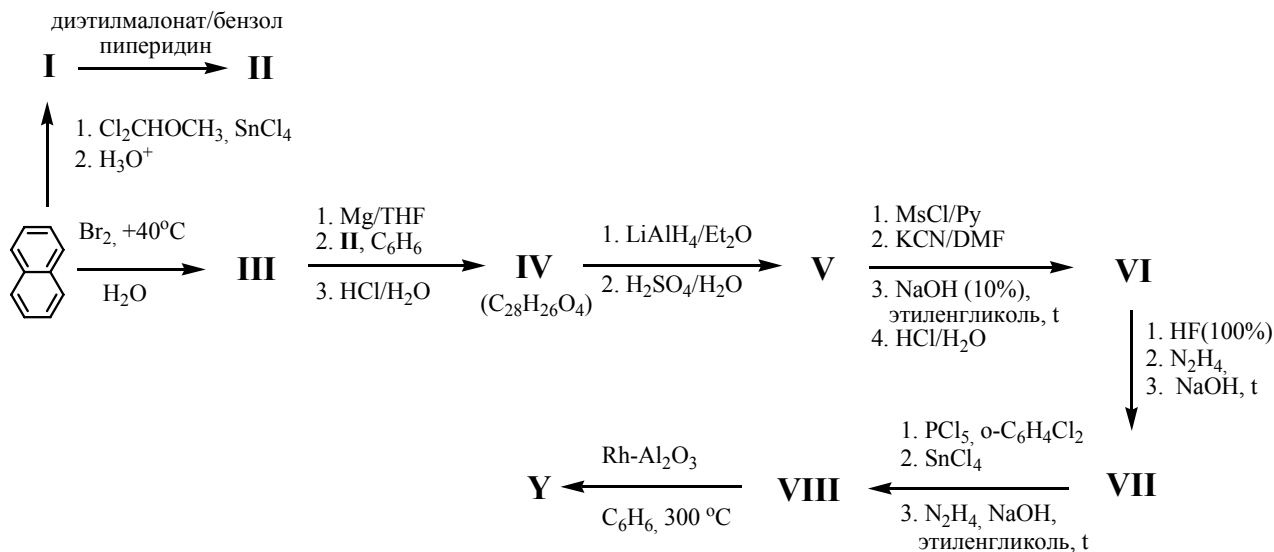
Австралийские химики занимались изучением путей получения производных триквинанов. С целью выхода к целевым соединениям они нагрели представленный на рисунке бромид в присутствии трибутилгерманий гидрида и **AIBN**. Масс-спектр полученной реакционной массы показал только один молекулярный пик с соотношением массы к заряду иона $m/z=164,16$. После применения методов ГЖХ к разделению реакционной смеси и тщательного анализа выделенных фракций был выявлен более сложный состав реакционной смеси, которая состояла из 10 изомерных соединений (в том числе 2 структурных изомера). Предложите строение полученных продуктов. Какова структура **AIBN** и какова его роль в реакции? Зачем нужен Bu_3GeH в данной реакции? Как называются подобного рода реакции?



AIBN: 2,2'-Азобис-(2-метилпропионитрил)

Задача 8 (40 баллов)

В 1952 г. Ньюменом и сотрудниками был синтезирован углеводород **Y** ($C_{26}H_{16}$). Этот углеводород может быть разделен на энантиомеры, причем каждый из энантиомеров обладает очень высокой величиной удельного вращения ($[\alpha]_D^{24} = \pm 3640^\circ$). Интересно отметить, что молекула **Y** не содержит хиральных атомов углерода. Ниже приведена схема синтеза этого соединения из нафталина (**A**):



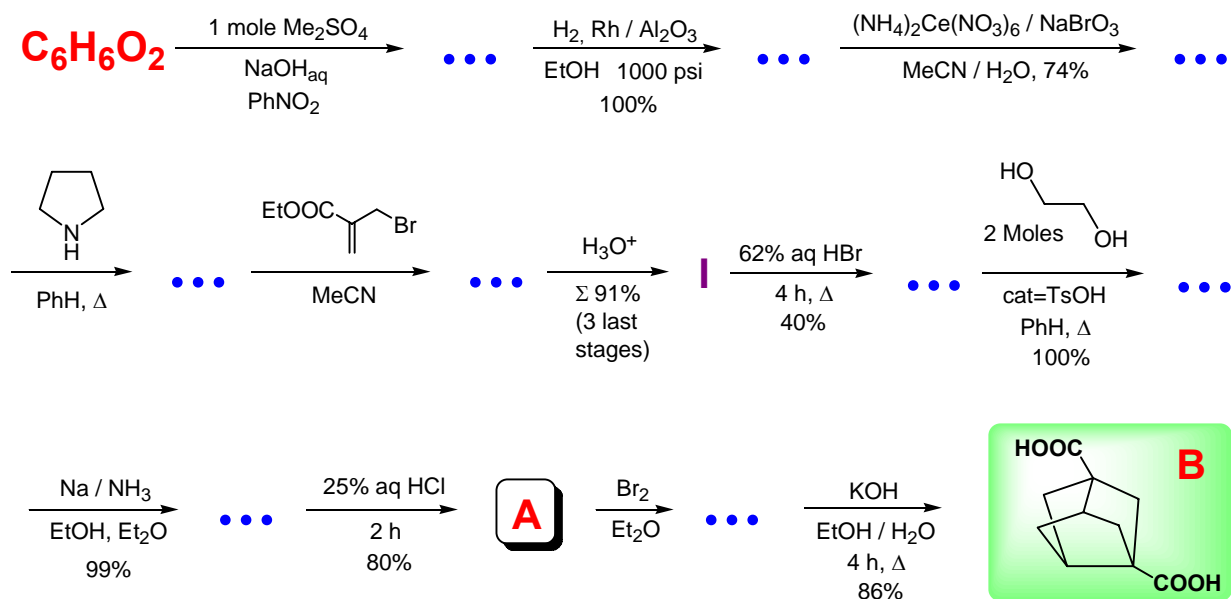
1. Приведите структурные формулы **I-VIII**, **Y**. Назовите **Y**.
2. В чем причина хиральности **Y**, как можно разделить энантиомеры?

Задача 9 (50 баллов)

Многие каркасные молекулы являющиеся тугоплавкими, пахнущими камфорой органическими веществами, обычно получают длинными многостадийными синтезами. Для одного из них - соединения **A**, недавно был разработан изящный способ синтеза из весьма доступного и известного каждому грамотному фотолобителю, органического соединения, являющегося стандартным проявляющим веществом с брутто-формулой $C_6H_6O_2$.

Нарисуйте структуру соединения **A** и продукты промежуточных реакций в его синтезе. Известно, что дибромпроизводное соединения **A** при нагревании в водно-спиртовом растворе щелочи практически количественно превращается в соединение **B**.

Небольшая подсказка: Одной из ключевых стадий в данном синтезе является нагревание промежуточного соединения **I** с концентрированной бромистоводородной кислотой. В литературе такого рода реакции получили название « π -route cyclizations».



Если Вы устали от решения серьезных задач, то переключитесь на менее серьезные!

Задача 10 (40 баллов)

Разгадайте кроссворд

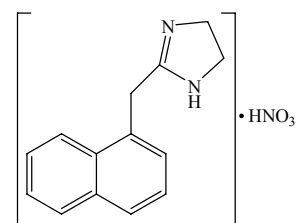
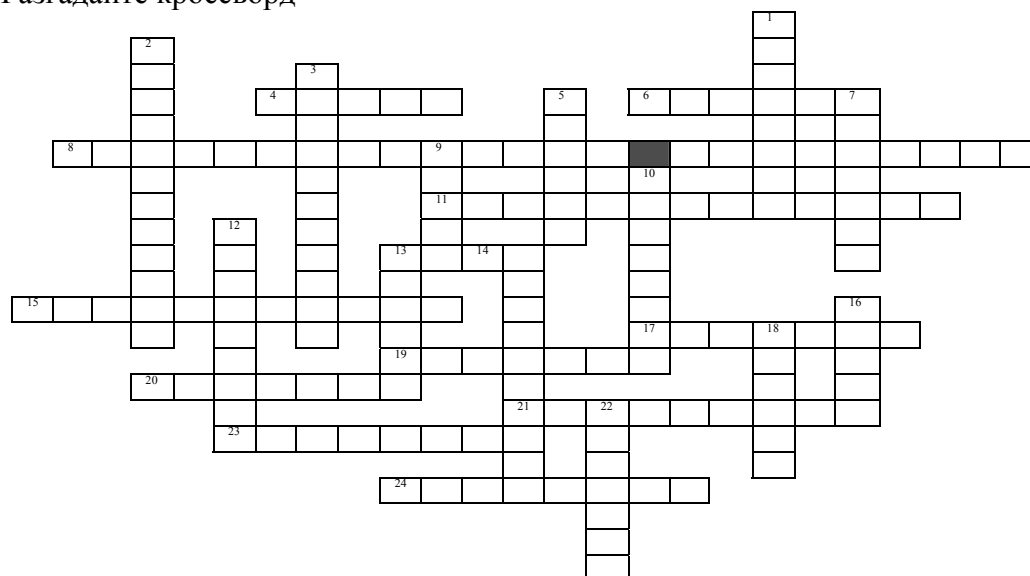


Рис.1

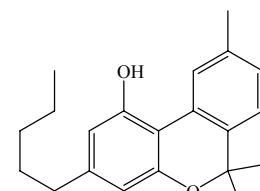


Рис.2

По горизонтали:

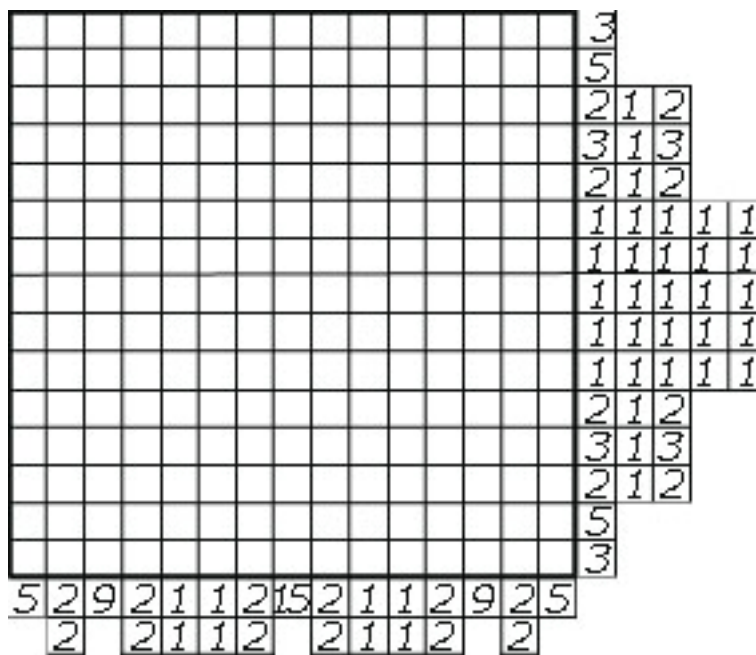
4. насыщенный углеводород - глава факультета
6. заменитель сахара, получаемый восстановлением глюкозы
8. суть реакции Фриделя-Крафтса (2 слова)
11. один из способов очистки твердых веществ
13. динатриевая соль этой кислоты (русифицированная английская аббревиатура) имеет название «Трилон Б»
15. кислота, применяющаяся производстве лекарственных средств, протравных красителей, душистых веществ, а также сама проявляющая антисептические свойства
17. противоядие
19. соль щавелевой кислоты
20. одна из высокореакционноспособных частиц
21. вещество, замедляющее химическую реакцию
23. см. рис.1, сосудосуживающее средство, одноименный лекарственный препарат
24. растение – источник вещества, вызывающего галлюцинации и изображенного на рис.2

По вертикали:

1. псевдоним мочевины в жевательной резинке
2. процесс превращения химического соединения, протекающий без изменения его состава
3. продукт взаимодействия бутана с серой при 600 °С
5. другой продукт того же взаимодействия
7. химик, именем которого назван стеклянный прибор, применяемый для промывания и осушки газов.
9. жироподобное вещество, один из основных компонентов биологических мембран
10. неустойчивая группа веществ, связанных между собой ван-дер-ваальсовыми, диполь-дипольными и др. нековалентными взаимодействиями
12. 1,3-дiazин, один из гетероциклов, входящих в состав нуклеиновых кислот
13. Распространенный растворитель лакокрасочных материалов и лекарственных средств, антисептик. Находит применение и в ликеро-водочной промышленности
14. продукт каталитического окисления антрацена
16. тот же химик, только на кухне
18. один из атомов одного элемента, отличающихся количеством нейтронов
22. советский химик, получивший первый стабильный органический радикал

Задача 11 (40 баллов)

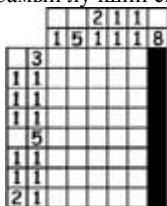
Решите японский сканворд. Назовите получившуюся фигуру.



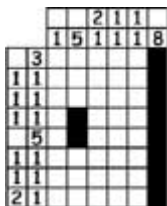
Правила решения японского сканворда:

Для решения японского сканворда (японского рисунка), необходимо в соответствии с числами, которые проставлены сверху в колонках и слева в строчках, разгадать зашифрованную картинку. Числа означают, сколько слитно закрашенных клеток находится в данной строке или в столбце, а их количество - сколько таких групп закрашенных клеток находится на этой же строке или столбце. Эти группы разделены, как минимум, одной пустой клеткой. Например, если стоит всего одна цифра 9 в ряду, значит, в этом ряду должно быть 9 подряд отмеченных галочкой клеток, а если стоят цифры 2, 4, 5, то это означает, что в ряду должны быть отмечены две, четыре и пять клеток, но, соответственно, не подряд, а с разрывами между ними на одну или более клеток.

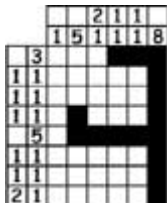
Самый лучший способ разобраться - это решить простой пример:



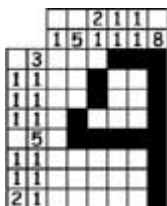
1. Для начала найдем самые большие числа. В нашем случае это 8 в крайнем справа столбце. Длина столбца также 8 клеточек, и, следовательно можно смело закрашивать его весь.



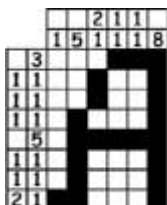
2. Если возле ряда стоит одно число, которое больше, чем половина длины этого ряда, то как ни располагайте эту группу, всё равно несколько клеток в середине будут закрашены. В данном случае это число 5 во втором столбце (слева) и пятой строчке (сверху). Начнем со столбца. Две клетки в середине второго столбца можно смело закрасить.



3. Положение группы в пятой строке (сверху) теперь известно точно, т. к. отрезок от крайнего правого (закрашенного) столбца до второго столбца (слева) и составляет как раз 5 клеток. Сразу же закрасим первую строку (сверху) т. к. группа из 3 клеток должна пересекаться с закрашенной клеткой из крайнего правого (закрашенного) столбца.



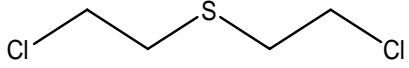
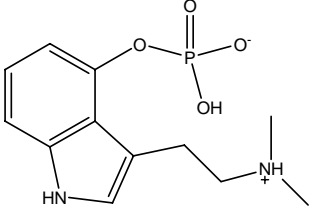
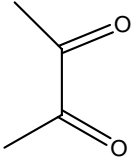
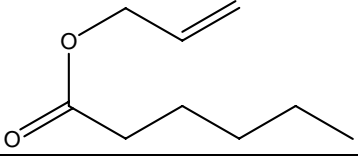
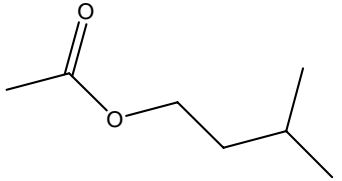
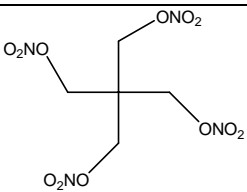
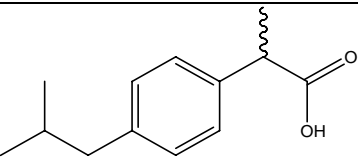
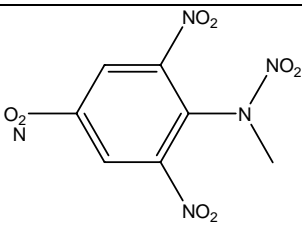
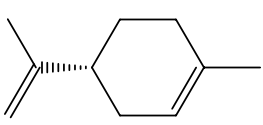
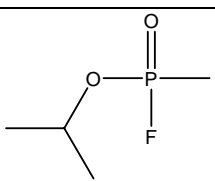
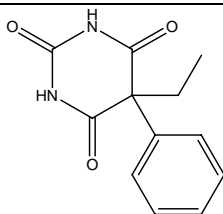
4. Теперь займемся третьим (слева) столбцом. Одна закрашенная клетка уже известна. А вторая группа из двух клеток будет расположена соответственно выше первой группы (одна клетка). Положение её определит пересечение со второй и третьей строкой (сверху).

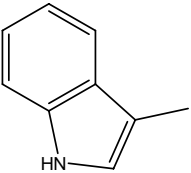
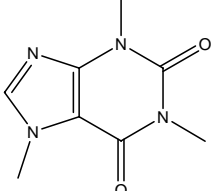
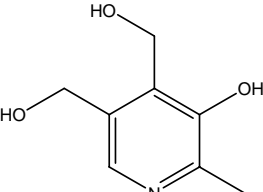
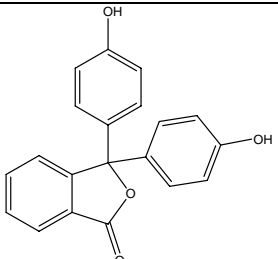
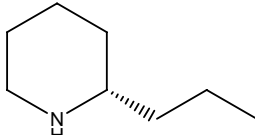
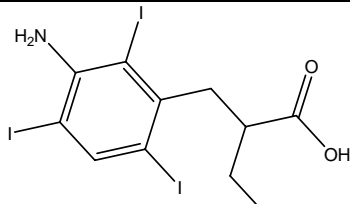
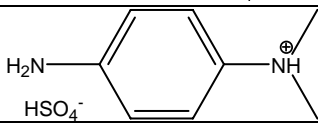
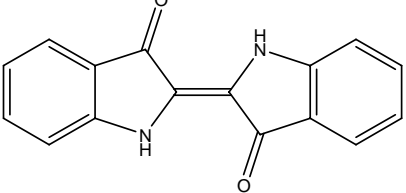
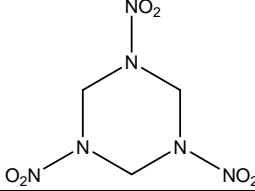
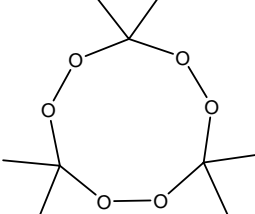


5. В самой нижней строке расположены две группы длиной в 2 и 1 клетку. Положение группы из одной клетки уже известно, благодаря все тому же крайнему правому столбцу, а вот группа из двух клеток начинается сразу с первого столбца. После этого можно закрашивать и последний столбец из 5 клеток. Все! Надеюсь, Вы узнали букву "А"!

Задача 12 (40 баллов)

Сопоставьте структурную формулу, название и одно из свойств веществ, приведенных в таблице:

	структура	название	свойство
1		A Кофеин	I Весьма зловонное вещество, используется как ароматизатор в парфюмерии, пищевой промышленности и производстве сигарет
2		B Псилоцибин	II Душистое вещество, используемое как ароматизатор с запахом сливочного масла
3		C Изоамилацетат	III Противовоспалительное, анальгезирующее, жаропонижающее лекарственное средство
4		D Аллилгексаноат	IV Одно из самых мощных, бризантных взрывчатых веществ
5		E Лимонен	V Алкалоид из семейства триптаминов, содержащийся в грибах родов <i>Psilocybe</i>
6		F Иприт	VI До обнаружения определенных проканцерогенных свойств это вещество более полутора веков использовалось в медицине как слабительное средство
7		G Иопановая кислота	VII Алкалоид, вызывающий привыкание, но в малых дозах оказывает стимулирующее воздействие на нервную систему
8		H Диацетил	VIII Необходимый компонент проявителя в цветной фотографии
9		I Индиго	IX БОВ, примененное японской религиозной сектой «Аум Синрикё» 27.04.1994 в Мацумото и 20.03.1995 в Токио
10		J Фенолфталеин	X Иницирующее взрывчатое вещество – причина отчисления некоторых не вполне воспитанных студентов
11		K Пиридоксин	XI Краситель, название которого стало нарицательным

12		L	Зарин	XII	Ранее - БОВ, сейчас – основа лекарственного препарата, образуется при взаимодействии этилена с хлоридом серы (II)
13		M	Фенобарбитал	XIII	Ядовитое вещество. В начале XX века предлагалось использовать в медицине как альтернативу уротропину. Мощное взрывчатое вещество
14		N	«Киса»	XIV	Применяется в качестве ароматизатора (запах цитрусовых)
15		O	DMPPDA	XV	Рентгеноконтрастное йодосодержащее соединение
16		P	Ниперит	XVI	Обладает противосудорожным, к противозипелитическим действием, а также может использоваться как снотворное. Поступил в продажу в 1912 году под торговым названием Luminal.
17		Q	Скатол	XVII	Применяют для изготовления детонаторов и детонирующих шнуров.
18		R	Ибупрофен	XVIII	Является витамином B ₆
19		S	Тетрил	XIX	Имеет запах груши
20		T	Кониин	XX	Ядовитое начало болиголова пятнистого
21		U	Гексоген	XXI	Имитирует запах ананаса

Составители задач

Беккер К.С.

Заикин П.А.

к.х.н. Зонов Я.В.

к.х.н., доцент Пантелеева Е.В.

к.х.н., доцент Мажукин Д.Г.

Морозов Д.А.

Мостович Е.А.

Чуканов Н.В.

Отдельное спасибо декану ФЕН НГУ
д.х.н., проф. Резникову В.А.

НАГРАЖДЕНИЕ ПОБЕДИТЕЛЕЙ

СОСТОИТСЯ 24 МАРТА 2009 ГОДА

В КОНФЕРЕНЦ-ЗАЛЕ НОВОСИБИРСКОГО

ИНСТИТУТА ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ИМ. Н.Н. ВОРОЖЦОВА СО РАН

ПО АДРЕСУ: ПР-Т АКАДЕМИКА

ЛАВРЕНТЬЕВА, 9

НАЧАЛО ЦЕРЕМОНИИ В 15.00

