



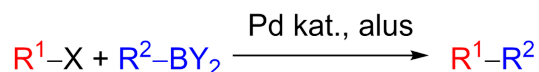
2024/25. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavoor

11.–12. klass

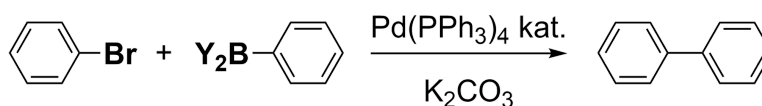
Grand prix: 6. ülesanne

Katalüütilised tsüklid (20 p)

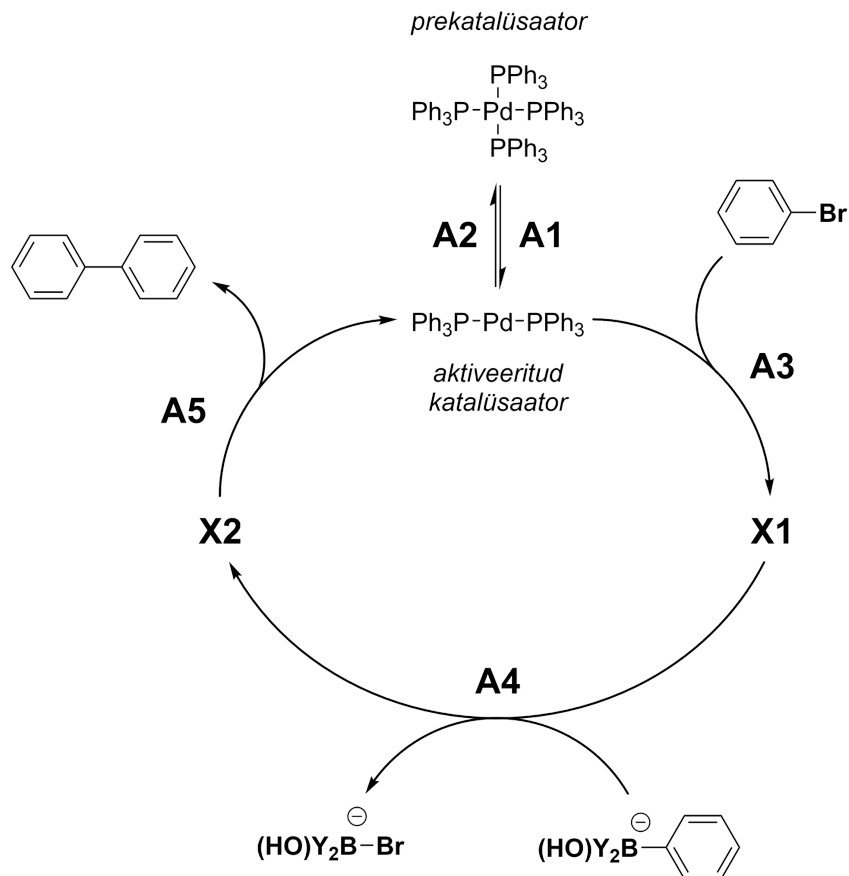
Richard Heck, Ei-ichi Negishi ja Akira Suzuki pälvisid 2010. aastal Nobeli keemiaauhinna pallaadiumkatalüüsitud ristkondensatsioonireaktsiooni avastamise eest. *Suzuki reaktsioon*, mis on tuntud ka *Suzuki-Miyaura reaktsioonina*, on üks mitmetest palladiumi poolt katalüüsitud protsessidest. Vastava reaktsiooni üldskeem on järgmine:



Antud reaktsioon võimaldab pallaadiumi juuresolekul reageerivate arüülboroanhappe ja arüülhaliidi abil luua uusi C–C sidemeid.



Mainitud protsessi katalüütilise tsükli mehhanismi kirjeldab allolev skeem. Reaktsioon algab prekatalüsaatori aktiveerimisega, mille käigus moodustuv katalüsaatori aktiveeritud vorm reageerib edasi arüülhaliidiga. Arüülhaliidi C–Br sideme aktiveerimisel tekib vaheühend **X1**. Katalüütiline tsükkel toimub aluselises keskkonnas, et muuta boroanhappe reaktsioonivõimelisemaks. Boroanhappe reageerimisel **X1**-ga saadakse vaheühend **X2**. Tsükli viimasel etapil saadakse **X2**-st ristkondenseerunud produkt ning aktiveeritud katalüsaator regenereeritakse.



Arvesta, et reaktsioonides **A1–A5** ei teki peale katalüütilisel skeemil näidatud ühendite teisi kaasprodukte.

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

a) Joonista ühendite **X1** ja **X2** struktuurivalemid. (2)

X1	X2
-----------	-----------

b) Kirjuta tabelisse Pd aatomi oksüdatsiooniastme (ΔOS_{Pd}) ning koordinatsiooni arvu (ΔCN_{Pd}) muutused reaktsioonides **A1–A5**. Kirjuta järgmisel kujul: nt "+1" või "-1" (5)

	A1	A2	A3	A4	A5
ΔOS_{Pd}					
ΔCN_{Pd}					

c) Märki ristikesega, millised skeemil toodud reaktsioonidest (**A1–A5**) vastavad transmetalleerimisele, redutseerivale elimineerumisele, ligandide dissotsieerumisele/assotsieerumisele ja oksüdatiivsele liitumisele. (2,5)

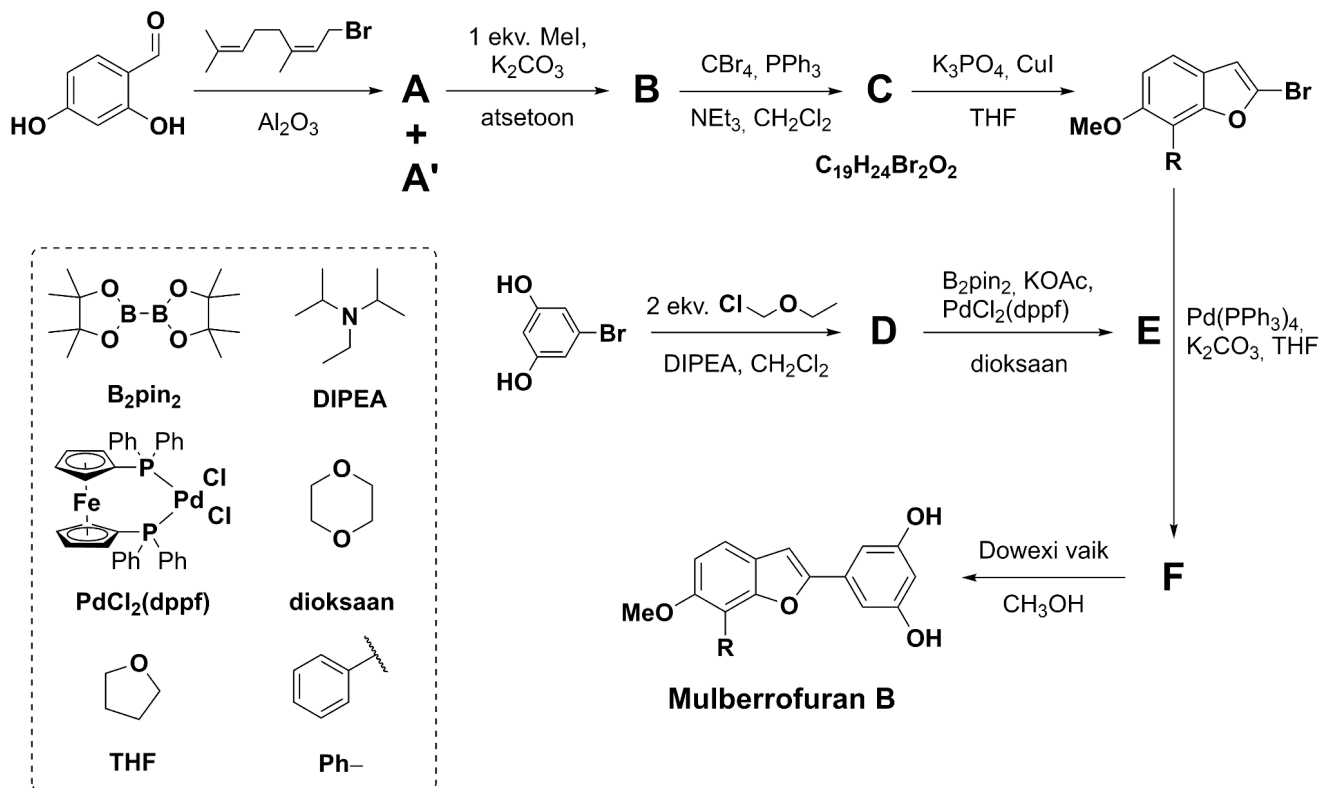
	A1	A2	A3	A4	A5
Transmetalleerimine					
Redutseeriv elimineerimine					
Oksüdatiivne liitumine					
Ligandide dissotsieerumine					
Ligandide assotsieerumine					

d) Vali, miks prekatalüsaator $Pd(PPh_3)_4$ ei saa osaleda katalüütilises tsüklis. (0,5)

	Pd reaktsioonitsenter pole piisavalt nukleofiilne.
	Pd oksüdatsiooniaste pole sobiv.
	Pd aatomiga seotud rühmad on steeriliselt mahukad.



Suzuki reaktsiooni rakendatakse orgaanilises sünteesis laialdaselt erinevate looduslike ühendite laboratoorsel valmistamisel. Üks paljudest näidetest on toodud järgmisel sünteesiskeemil, mis kirjeldab bioaktiivse ühendi mulberrofuraan B tootmist, mida saab isoleerida *Morus Alba* puukoorest.



Vihjed:

- Ühend C on ühetsükliline.
- Ühendi C reageerimisel K_3PO_4 - ja CuI -ga eraldub gaasiline HBr .
- Üleminek $\text{D} \rightarrow \text{E}$ on analoogne Suzuki reaktsiooniga.
- Dowexi vaiku kasutatakse eeterühmade eemaldamiseks.

e) Joonista produkti A ning selle isomeeri A' struktuurivalemid. Põhjenda lähteaine resonantsstruktuuride väljajoonistamisega, miks saavad ainult vastavad ühendid tekkida. Geranüülkõrvalahela võib tähistada R-iga. (4)

A	A'
---	----

--	--	--	--	--	--	--	--

Resonantsstruktuurid:

f) Vali, kuidas nimetatakse **A** ja **A'** tekkereaktsiooni. (0,5)

	Friedel-Craftsi atsüülimine
	Friedel-Craftsi alküülimine

	Friedel-Craftsi arüülimine
	Wittigi reaktsioon

g) Joonista ühendite **B–F** struktuurivalemid. (5)

B	C
D	E

--	--	--	--	--	--	--	--	--

F

--

h) Vali, mis on kloroetüülmetüüleetri peamine eesmärk booriühend **E** sünteesil. (0,5)

<input type="checkbox"/>	Käitub alusena
<input type="checkbox"/>	Broomi aktiveerimine

<input type="checkbox"/>	Hüdroksüülrühmade aktiveerimine
<input type="checkbox"/>	Hüdroksüülrühmade kaitsmine