



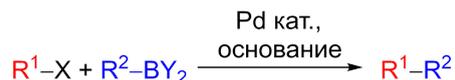
Задачи регионального тура олимпиады по химии 2024/25 уч. г.

11–12 классы

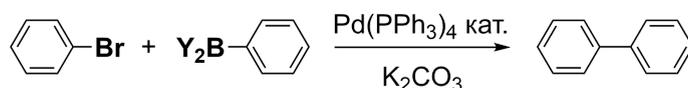
Гран-при: Задача 6

Каталитические циклы (20 б)

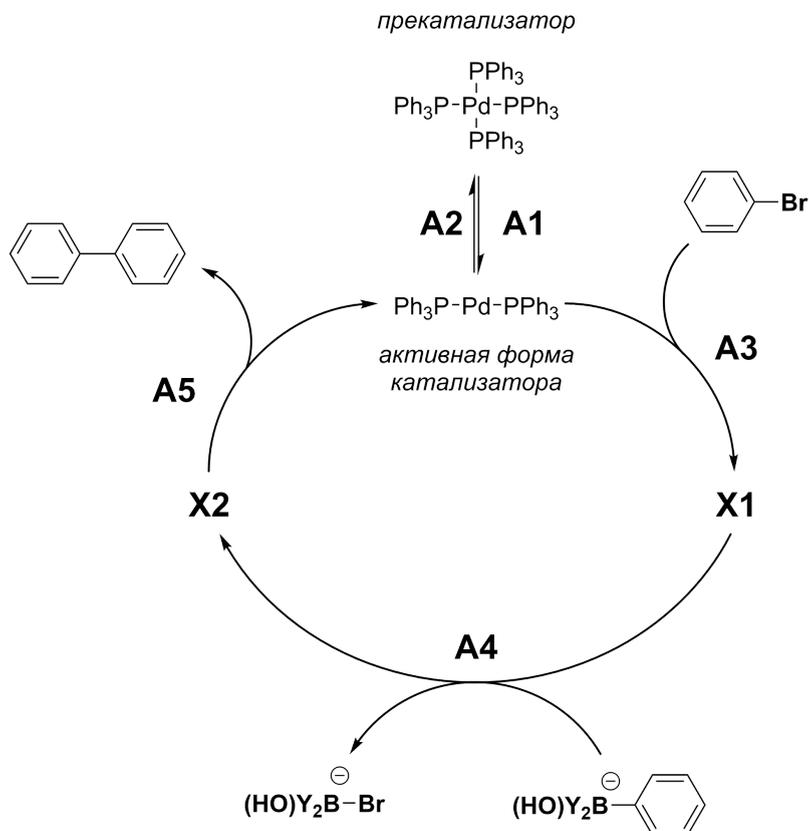
Ричард Хек, Эйити Нэгиси и Акира Сузуки получили в 2010 году Нобелевскую премию за открытие реакций сочетания, катализируемые палладием. *Реакция Сузуки*, которая также известна как *реакция Сузуки–Мияуры* - это один из многих катализируемых палладием процессов. Общая схема реакции выглядит так:



Данная реакция дает возможность создавать новые С–С связи из арилборных кислот и арилгалогенидов в присутствии палладия.



Каталитический цикл механизма упомянутой реакции приведен на схеме ниже. Реакция начинается с активации прекатализатора, в ходе которой образующаяся активная форма катализатора реагирует далее с арилгалогенидом. При активации связи С–Br арилгалогенида образуется промежуточный продукт **X1**. Каталитический цикл должен происходить в основных условиях, чтобы увеличить реакционную способность борной кислоты. Далее, борная кислота реагирует с **X1**, образуя следующий промежуточный продукт **X2**. В конечном этапе цикла из **X2** получают продукт сочетания, а активная форма катализатора регенерируется.



Учти, что в реакциях **A1–A5** не образуется других побочных продуктов, кроме тех, что указаны на схеме.

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

- a) Нарисуй структурные формулы соединений **X1** и **X2**. (2)

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

- b) Напиши в таблице изменения степени окисления (ΔOS_{Pd}) и координационного числа (ΔCN_{Pd}) Pd в ходе реакций **A1–A5**. Напиши так: например “+1” или “–1” (5)

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

- c) Пометь крестиком, какие из показанных на схеме реакций (**A1–A5**) отвечают переметаллированию, восстановительному элиминированию, диссоциации/ассоциации лигандов и окислительному присоединению. (2,5)

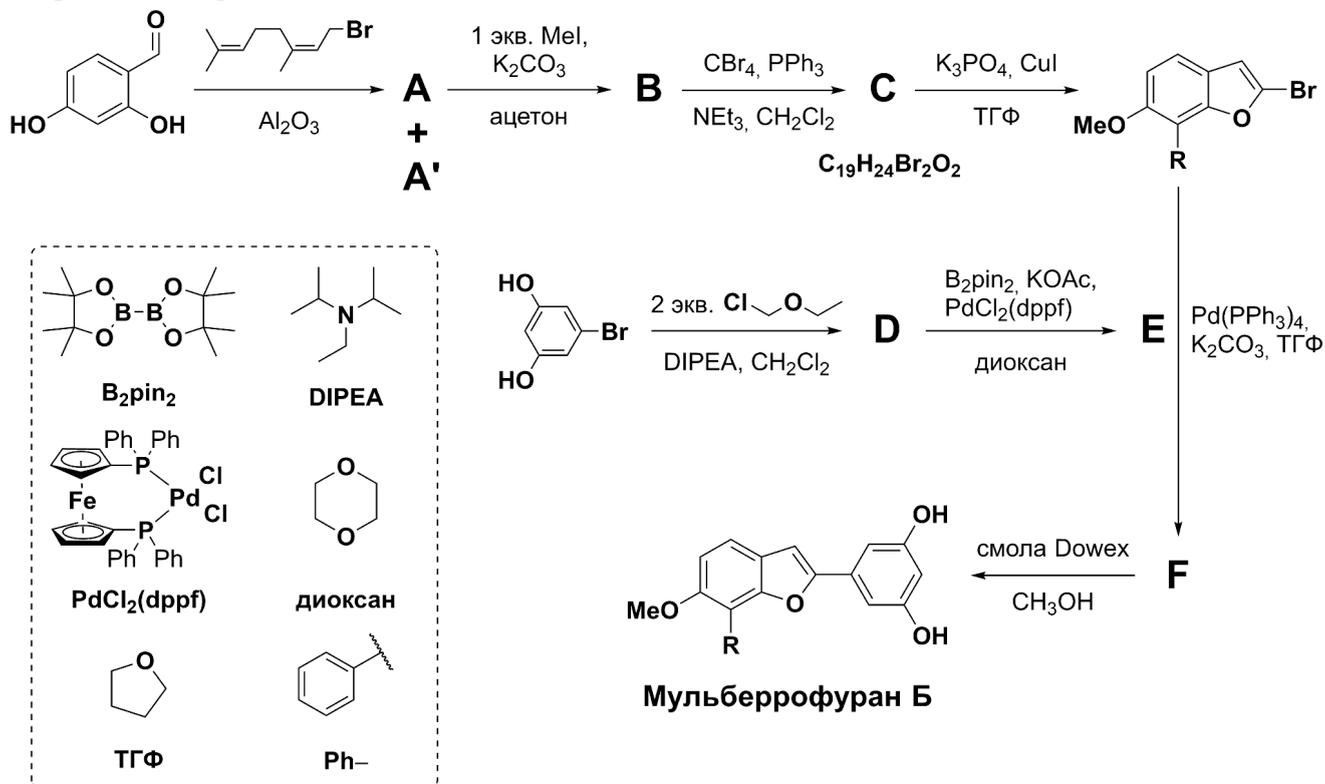
	A1	A2	A3	A4	A5
Переметаллирование					
Восстановительное элиминирование					
Окислительное присоединение					
Диссоциация лигандов					
Ассоциация лигандов					

- d) Почему прекатализатор $Pd(PPh_3)_4$ не может участвовать в каталитическом цикле. (0,5)

	Pd реакционный центр недостаточно нуклеофилен.
	Степень окисления Pd не подходит.
	Группы связанные с атомом Pd стерически объемные.



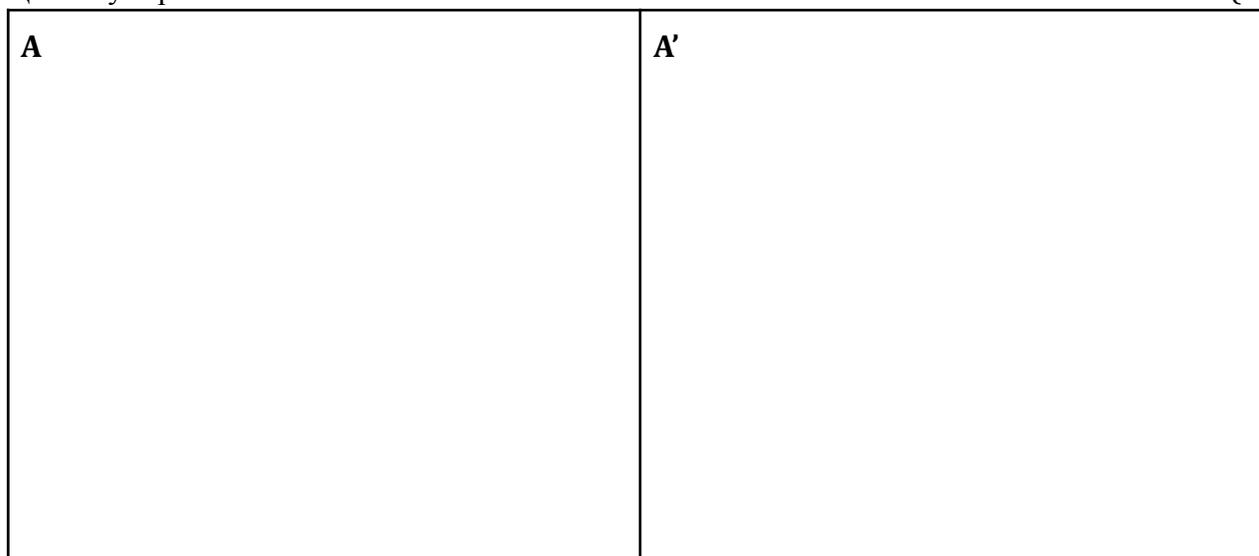
Реакция Сузуки широко применяется в лабораторном органическом синтезе природных соединений. Один из многих примеров приведен на следующей схеме синтеза, которая описывает получение биоактивного вещества - мультберрофурана Б, который можно изолировать из древесной коры *Morus Alba*.



Подсказки:

- Соединение С - моноциклическое.
- При реакции соединения С вместе с K_3PO_4 и CuI образуется газообразный HBr .
- Превращение $\text{D} \rightarrow \text{E}$ аналогично реакции Сузуки.
- Смола Dowex используется для удаления эфирных групп.

е) Нарисуй структурные формулы продукта А и его изомера А'. С помощью резонансных структур, покажи почему только эти два продукта могут образоваться в ходе реакции. Цепочку геранила можешь обозначить как R. (4)



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

Резонансные структуры:

f) Выбери как называется реакция образования **A** и **A'**. (0,5)

<input type="checkbox"/>	Ацилирование Фриделя-Крафтса
<input type="checkbox"/>	Алкилирование Фриделя-Крафтса

<input type="checkbox"/>	Арилирование Фриделя-Крафтса
<input type="checkbox"/>	Реакция Виттига

g) Нарисуй структурные формулы соединений **B–F**. (5)

B	C
D	E

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

F

--

h) Выбери главную задачу хлорометилэтилового эфира в синтезе боропроизводного соединения **E**. (0,5)

	Ведет себя как основание
	Активация брома

	Активация гидроксильных групп
	Защита гидроксильных групп