



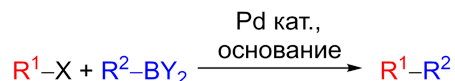
## Задачи регионального тура олимпиады по химии 2024/25 уч. г.

11–12 классы

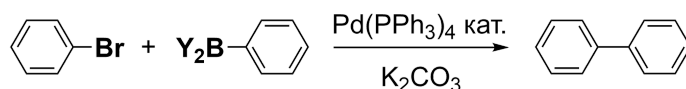
Гран-при: Задача 6

### Каталитические циклы (20 б)

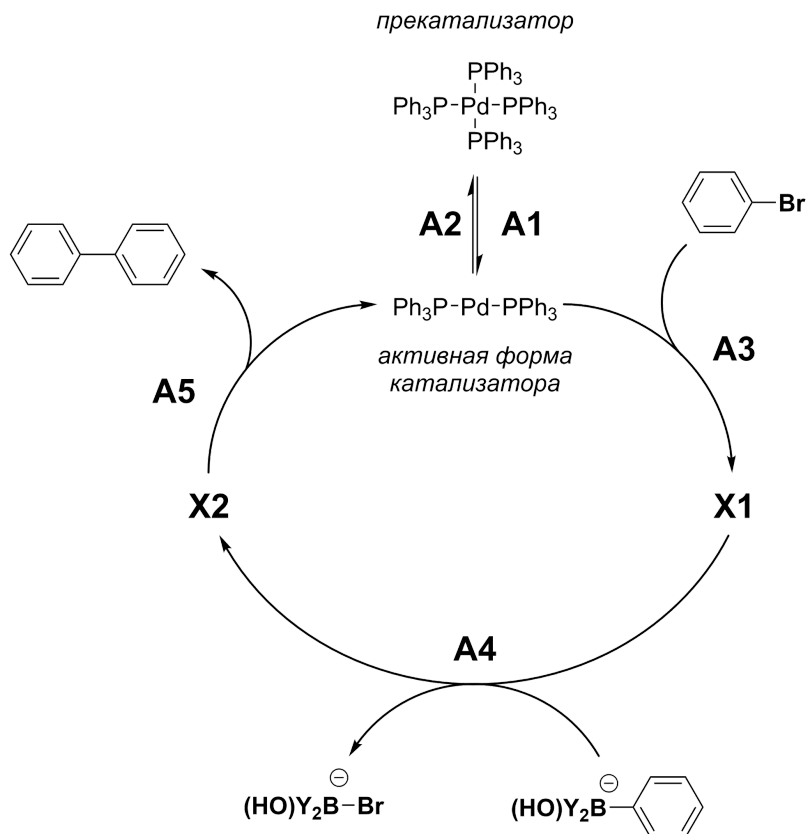
Ричард Хек, Эйити Нэгиси и Акира Сузуки получили в 2010 году Нобелевскую премию за открытие реакций сочетания, катализируемые палладием. *Реакция Сузуки*, которая также известна как *реакция Сузуки–Мияуры* - это один из многих катализируемых палладием процессов. Общая схема реакции выглядит так:



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)

<b>X1</b>	<b>X2</b>
-----------	-----------

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

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>
$\Delta OS_{Pd}$					
$\Delta CN_{Pd}$					

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

	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>	<b>A5</b>
Переметаллирование					
Восстановительное элиминирование					
Окислительное присоединение					
Диссоциация лигандов					
Ассоциация лигандов					

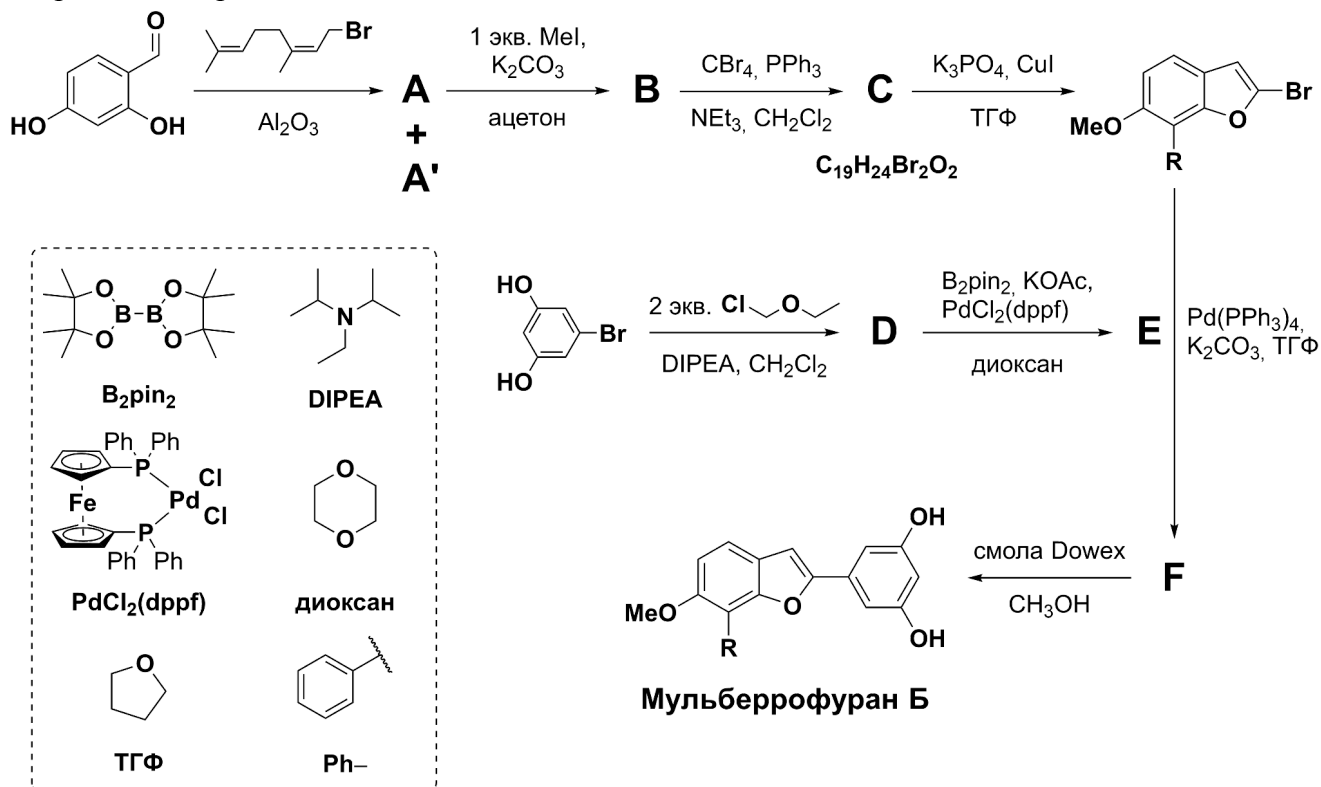
- d) Почему прекатализатор  $Pd(PPh_3)_4$  не может участвовать в каталитическом цикле.

(0,5)

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



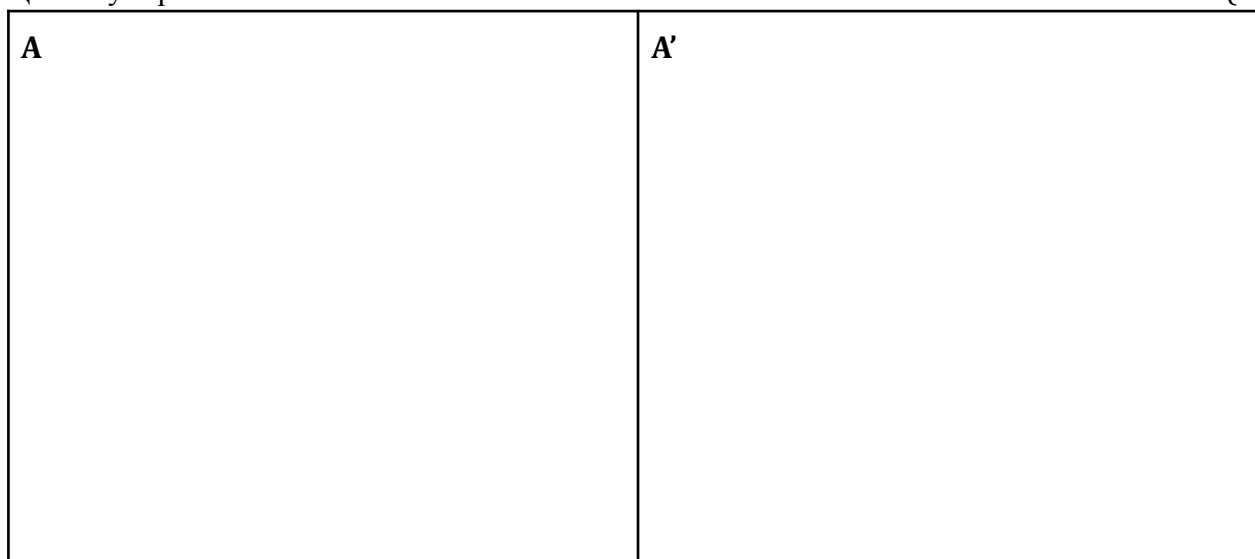
Реакция Сузуки широко применяется в лабораторном органическом синтезе природных соединений. Один из многих примеров приведен на следующей схеме синтеза, которая описывает получение биоактивного вещества - мультберрофурана Б, который можно изолировать из древесной коры *Morus Alba*.



Подсказки:

- Соединение С - моноциклическое.
- При реакции соединения С вместе с  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и  $\text{CuI}$  образуется газообразный  $\text{HBr}$ .
- 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>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>

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

**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