

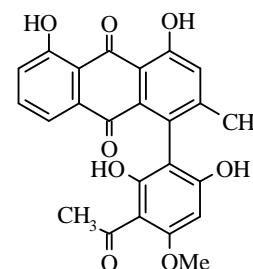
СТЕРЕОХИМИЯ

Задания турнира

Стереохимия – часть химии, посвященная изучению пространственного строения молекул и влияния этого строения на физические и химические свойства веществ, на направление и скорость их реакций.

В.М.Потапов

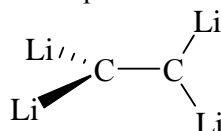
1. В 1984 году Э. Дагн и У. Стеглич выделили из африканской лилии *Kniphofia foliosa* обладающий значительной противомаларийной активностью кинифолон. После определения его строения исследователи к своему удивлению обнаружили, что кинифолон является оптически активным соединением ($[\alpha]_D^{20} +80^\circ$), причем рацемизация не происходит даже при повышенной температуре. Объясните причину появления оптической активности у кинифолона. Предложите минимальные изменения его структуры, которые приведут к исчезновению оптической активности.



2. В последнее время большой интерес исследователей привлекает группа так называемых эндоэдральных производных фуллеренов. В этих соединениях атомы или небольшие молекулы находятся внутри углеродного каркаса фуллерена, но не связаны с ним химическими связями. При этом структуры захваченных молекул могут быть весьма необычными. Примером эндоэдральных производных фуллеренов может быть соединение $(Sc_2C_2)@C_{84}$. С помощью рентгеноструктурного анализа установлены следующие расстояния в кластере Sc_2C_2 : $r(Sc-Sc)$ 429 пм, $r(C-C)$ 142 пм, $r(Sc-C)$ 226 пм. Этих данных оказалось достаточно для установления геометрического строения кластера Sc_2C_2 . Какова эта структура?

3. Известно, что суперкислоты (например, магическая кислота – HSO_3F-SbF_5) могут протонировать даже такие слабые основания как метан. При этом образуется катион метония. Каково пространственное строение катиона метония, если известно, что в нем нет ни одного угла равного 90° . Объясните, как образуется связь между атомом углерода и атомами водорода в нем. Каковы наиболее вероятные продукты распада катиона метония при повышении температуры.

4. В семидесятые годы XX века Р. фон Шлейер провел квантовомеханические расчеты строения ряда пока еще не полученных литийорганических соединений и показал, что они обладают совершенно необычным строением. Например, согласно расчетам молекула тетралитийэтилена должна иметь неплоское строение:



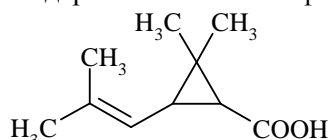
Объясните причину такой необычной стереохимии тетралитийэтилена. Как Вы думаете, какова должна быть структура тетралитийметана?

5. В 1966 г. Дж. Ф. Эмерсон с сотрудниками показал, что при обработке 3-хлор-(2-хлорметил)пропена избытком нонакарбонила дижелеза образуется стабильный комплекс, строение которого можно представить в виде $LF_2Fe(CO)_3$, где L – некоторый органический лиганд. Известно, что в этом комплексе все атомы водорода одинаковы, а атомы углерода можно разделить на две эквивалентных группы.

Определите строение образовавшегося комплекса. Рассмотрите строение свободного лиганда L. Предскажите его геометрию и оцените его стабильность.

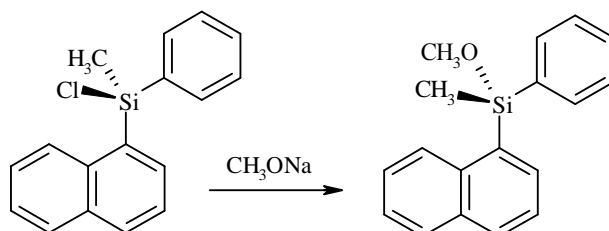
6. В то время, когда полагали, что *цис*-изомеры всегда менее устойчивы, чем *транс*-изомеры, для отнесения конфигураций *цис*- и *транс*-изомеров в циклических системах применялось эмпирическое правило, известное под названием правила Ауверса–Скита. Согласно этому правилу, *цис*-изомер всегда должен иметь более высокую температуру кипения, плотность и показатель преломления. Однако это правило не применимо для 1,3-дизамещенных циклогексанов, у которых *транс*-форма имеет более высокую температуру кипения, плотность и показатель преломления. Объясните, каким образом можно сформулировать правило Ауверса–Скита с тем, чтобы оно включало 1,3-системы подобного рода.

7. В некоторых видах ромашки содержатся сложные эфиры хризантемовой кислоты:



Очевидно, что для этой структуры возможно существование двух (*цис*- и *транс*-) изомеров. Предложите способ химического определения того, какой из изомеров существует в природе.

8. Известно, что нуклеофильное замещение у атома кремния является бимолекулярным процессом. При этом закономерности, установленные для замещения при атоме углерода обычно применимы к замещению у атома кремния. Например, в реакции

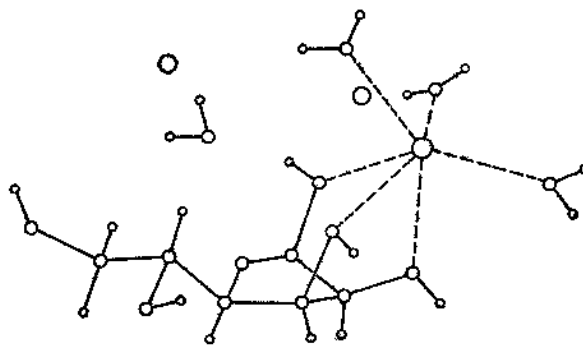


наблюдается инверсия конфигурации при асимметрическом центре.

Однако аналогичное замещение водорода (и некоторых других плохо уходящих групп) в аналогичном соединении (H вместо Cl) приводят к сохранению конфигурации, несмотря на то, что реакция продолжает идти по бимолекулярному механизму. Объясните это противоречие.

9. Перед Вами изображение структуры комплекса состава $C_6H_{12}O_6 \cdot CaCl_2 \cdot 4H_2O$, полученное с помощью рентгеноструктурного анализа. К сожалению, на рисунке не приведены химические символы атомов. Но еще более важно то, что под рисунком отсутствует подпись с названием углевода, входящего в состав комплекса.

Завершите рисунок, указав на нем символы элементов. Назовите углевод, входящий в состав комплекса. К какому ряду (*D*- или *L*-) он относится?



10. Важным теоретическим подходом в описании геометрической формы молекул является теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО), предложенная в 1940 г. Н. В. Сиджвиком и впоследствии развитая Р. Гиллеспи. Основная идея теории ОЭПВО состоит в следующих положениях:

а) Конфигурация связей многовалентного атома (или иона) обуславливается исключительно числом связывающих и не связывающих электронных пар в валентной оболочке центрального атома;

б) Ориентация облаков электронных пар валентных орбиталей определяется максимальным взаимным отталкиванием заполняющих их электронов.

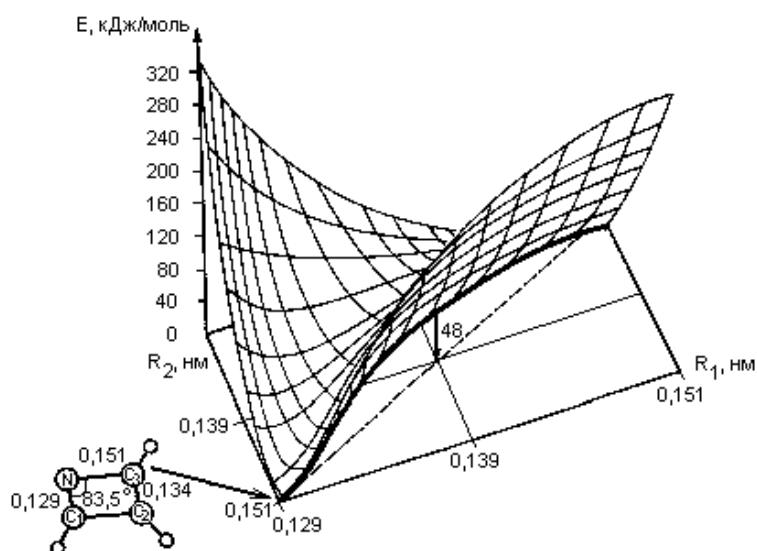
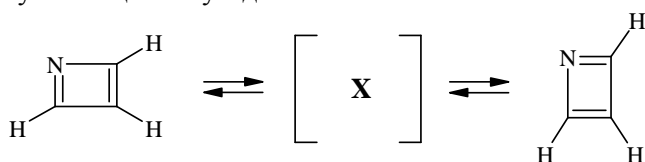
Согласно теории ОЭПВО геометрия соединений, в которых центральный атом окружен семью электронными парами, должна соответствовать пентагональной бипирамиде (т. е. двум

пятиугольным пирамидам с общим основанием и центральным атомом в центре). Такова, например, структура IF_7 .

Однако, если одно из положений пентагональной бипирамиды занято неподеленной электронной парой, то ситуация становится более сложной. Например, в молекуле XeF_6 неподеленная пара может занимать как экваториальное, так и апикальное положение в пентагональной бипирамиде. Еще более необычная ситуация возникает в случае комплексного аниона $[\text{SbCl}_6]^{3-}$. Экспериментально показано, что он имеет строение абсолютно правильного октаэдра.

Обоснуйте стереохимическое положение неподеленной пары в XeF_6 и изобразите строение этой молекулы. Объясните строение аниона $[\text{SbCl}_6]^{3-}$, указав пространственное положение неподеленной пары у атома сурьмы.

11. В настоящее время для описания механизмов реакций и, в частности, для предсказания строения переходного состояния широко используются поверхности потенциальной энергии (ППЭ), полученные с помощью квантовохимических расчетов. ППЭ представляет собой непрерывную функцию потенциальной энергии молекулярной системы от всех независимых координат этой системы. Перед Вами ППЭ реакции изомеризации пока не полученной экспериментально молекулы азациклобутана:



На основании ППЭ этой реакции изомеризации предскажите строение активированного комплекса $[\text{X}]$, т. е. структуру, соответствующую седловинной точке ППЭ. Объясните причину его значительной (на 48 кДж/моль) нестабильности. Как Вы считаете, почему до сих пор не удалось получить азациклобутан?

12. В одной из своих классических работ 1911 года А. Вернер осуществил следующую цепочку превращений:

При длительном пропускании воздуха в раствор, содержащий гексагидрат хлорида кобальта(II), этилендиамин и бромид калия, он получил желтые иголки тригидрата бромид триэтилендиаминкобальта(III) (а).

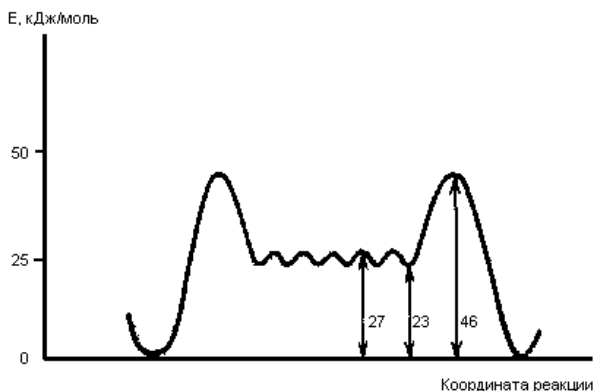
Нагретый до кипения водный раствор получившегося соединения Вернер обработал эквимолярным количеством раствора *D*-тарtrate серебра. После отделения AgBr и охлаждения раствора выпадает желтый кристаллический осадок (б), а при дальнейшем упаривании оставшегося раствора он застывает в виде желтой студенистой массы (в).

Продукты (б) и (в) Вернер по отдельности обработал теплой концентрированной бромистоводородной кислотой и получил после охлаждения желтые кристаллы соответственно (г) и (д).

Водные растворы (г) и (д) по химическим и спектральным свойствам не отличались от (а), однако были оптически активными: для вещества (г) $[\alpha]_D^{20} +117^\circ$, а для вещества (д) $[\alpha]_D^{20} -115^\circ$.

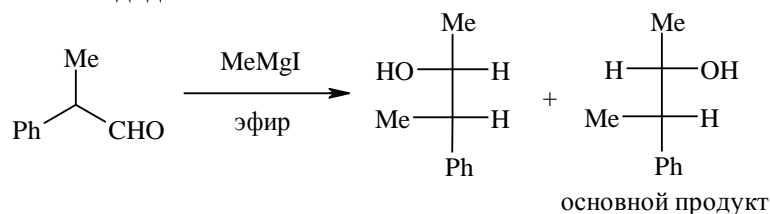
Объясните причину появления оптической активности в образовавшихся соединениях.

13. Хорошо известно, что циклогексан является конформационно нежесткой молекулой. Обычно в учебниках приводятся две его формы – кресло и ванна. Однако, на самом деле процесс взаимопревращения различных форм циклогексана более сложен. Энергетическая зависимость этого процесса описывается следующей потенциальной кривой, полученной на основании квантовохимических расчетов и экспериментальных данных:



Предложите структуры конформеров циклогексана, соответствующие экстремальным точкам графика. Чем объясняется синусоида с амплитудой в 4 кДж/моль в середине графика?

14. В органической химии накопилось множество эмпирических закономерностей, определяющих хемо-, регио- и стереоселективность реакций. Они сведены в ряд правил (Бредта, Зайцева, Гофмана, Прелога и т. д.), нашедшие впоследствии теоретическое объяснение. Одним из таких правил является правило Д. Крама, предсказывающее стереохимию продуктов реакции реактивов Гриньяра с альдегидами или кетонами, у которых центр асимметрии находится в α -положении к карбонильной группе. Примером такой реакции является 2-фенилпропионового альдегида с метилмагниййодидом:



Сформулируйте правило Крама, начав его словами: «при реакции α -асимметричных карбонильных соединений с реактивами Гриньяра преимущественно образуется тот изомер, который...».

Предложите теоретическое обоснование правила Крама.

15. Восстановление перренатов в солянокислом растворе фосфорноватистой кислотой позволяет получить синие соли типа $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$, содержащие весьма необычный по строению анион, в котором атомы хлора находятся в обычно невыгодном заслоненном положении. Более того, замещение атомов хлора на более объемистые лиганды, например $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, не меняет геометрию аниона.

Объясните причину стабильности заслоненной конформации аниона $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^-$.

Если окислить $\text{Cs}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ хлором, то образуется зеленая соль $\text{Cs}[\text{Re}_2\text{Cl}_9]$, сохраняющая связь Re–Re. Как, по Вашему мнению, изменится длина связи Re–Re при переходе от исходной синей к конечной зеленой соли?

