

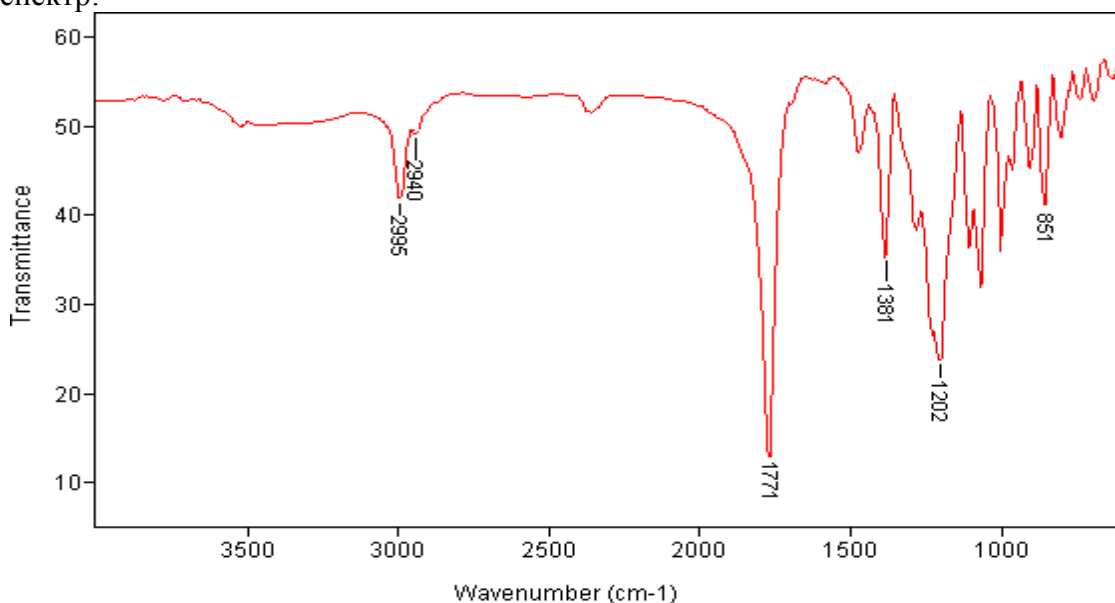
**IV ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ВТОРОЙ РАУНД • ЗАДАНИЕ**

(время выполнения – 180 мин.)

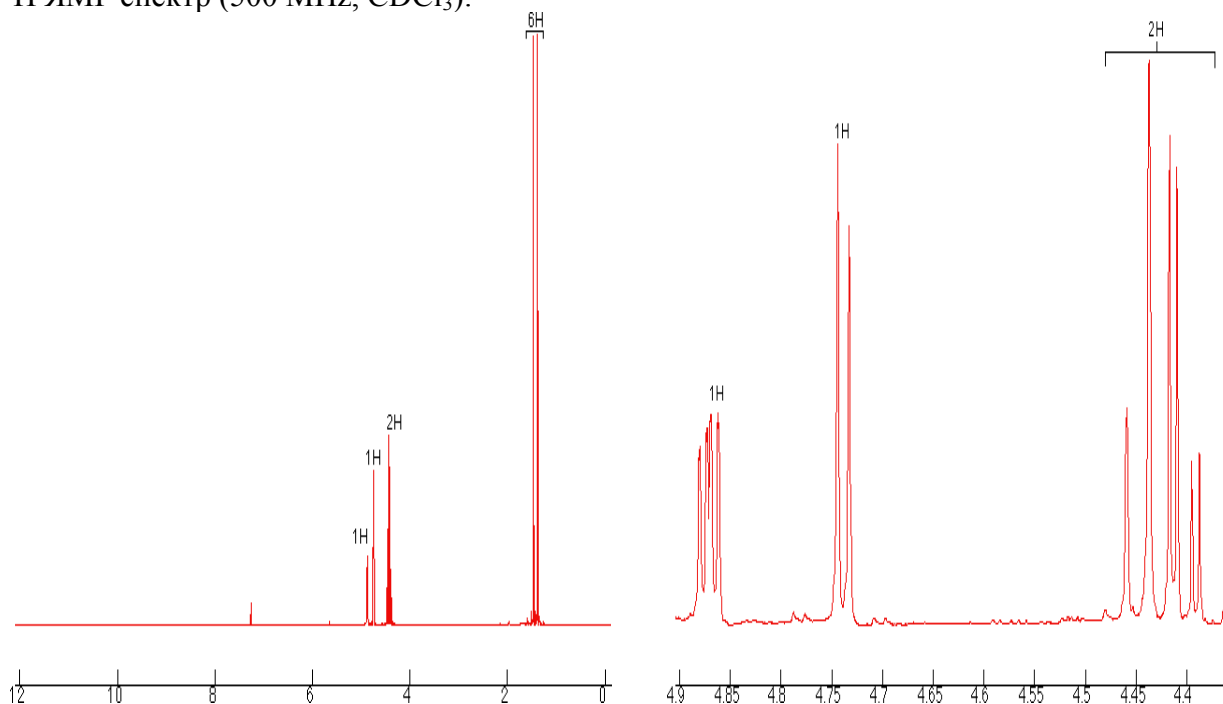
**БЛОК С ( 250 баллов )**

Какие соединения могут соответствовать приведенным ниже спектрам?  
Предложите дополнительный эксперимент(ы), который позволит осуществить выбор между альтернативными структурами.

ИК-спектр:

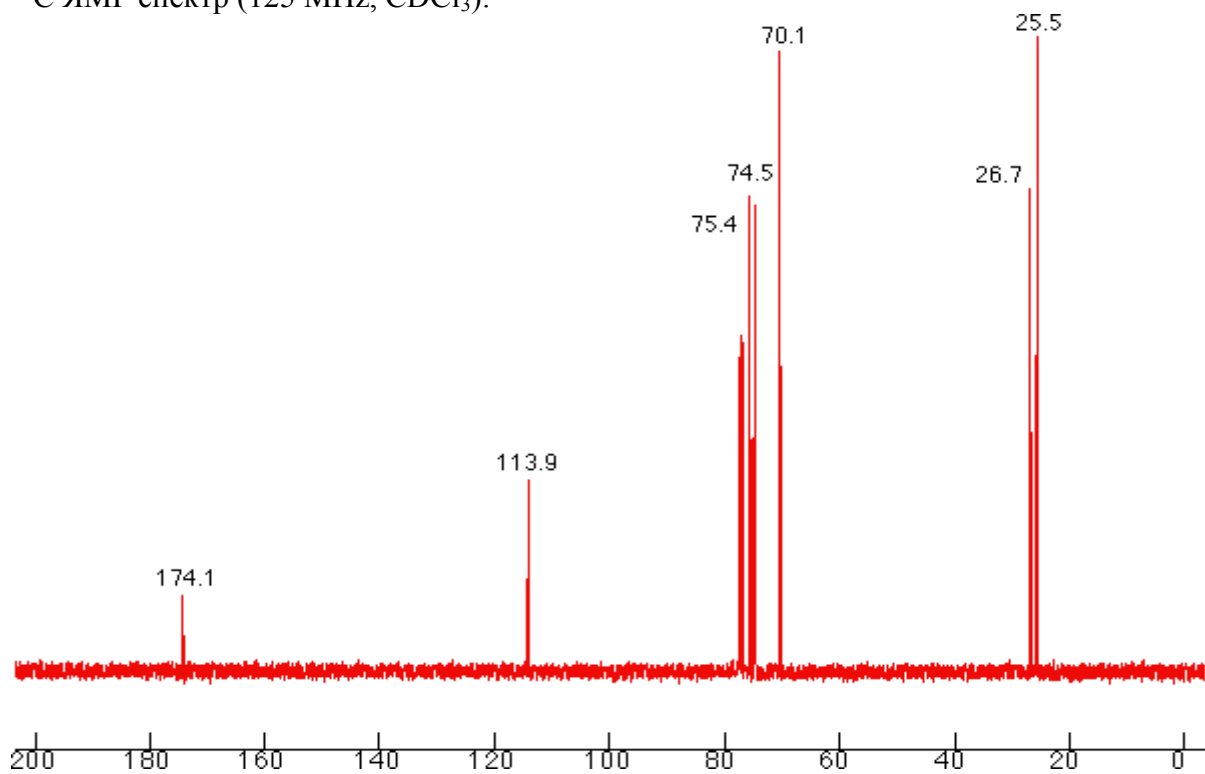


<sup>1</sup>H ЯМР спектр (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

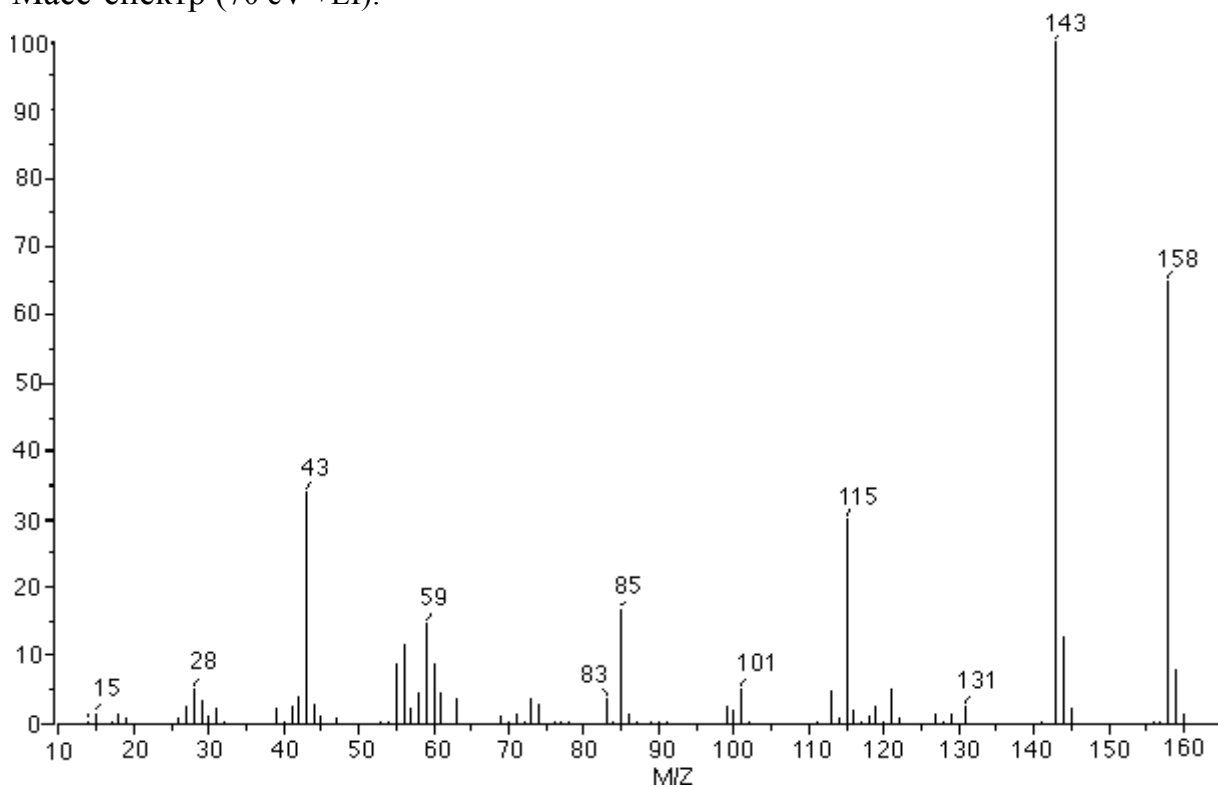


IV ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ВТОРОЙ РАУНД • ЗАДАНИЕ • стр. 2 из 3

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектр (125 МГц,  $\text{CDCl}_3$ ):



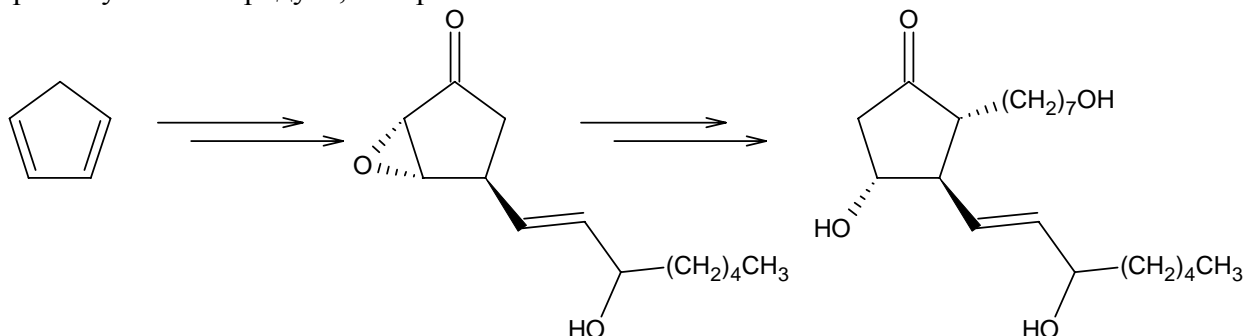
Масс-спектр (70 eV +EI):



Соотнесите предложенную вами структуру со спектральными данными.

**БЛОК D** ( 450 баллов )

Восстановите синтез простагландина PGE1 из цикlopentadiена через промежуточный продукт, изображенный на схеме:



Кроме цикlopentadiена в вашем распоряжении есть суберон (циклогептанон), (E)-1-йод-окт-1-ен-3-ол и любые соединения, атомы углерода которых не войдут в конечную структуру.

**БЛОК E** ( 400 баллов )

Алкалоид **A** был впервые упомянут в литературе в 1870 г. В 1959 году путем химической деградации и использования доступных спектральных методов была предложена его структура, которая впоследствии доказана данными РСА.

К настоящему времени, за период 1994 – 2002 гг., опубликовано семь полных синтезов алкалоида **A**. Эти многостадийные синтезы, выполненные известными коллективами, основаны на имеющих существенные различия стратегических подходах.

Что касается мотивов приложенных усилий, то в литературе присутствует такая оценка:

"The degree of attention which has been lavished by many laboratories on total syntheses of **A** surely did not arise from any documented information suggesting that this alkaloid might have valuable properties. Actually, reports concerning any biological activity associated with **A** are at least sketchy and often anecdotal in style. Rather, the attraction of **A** as a target in total synthesis has been driven by its fascinating three-dimensional architecture. It is in the solution of such problems that much new chemistry is often learnt."

**Задание.** Расшифруйте структуру алкалоида **A** и отмеченных промежуточных продуктов на основе трёх схем его полного синтеза (схемы прилагаются на отдельном листе формата А3).

**БЛОК С**

Структура соединения, соответствующая приведенным спектральным данным:

Соотнесение линий ИК-спектра:

Соотнесение сигналов  $^1\text{H}$  NMR спектра:

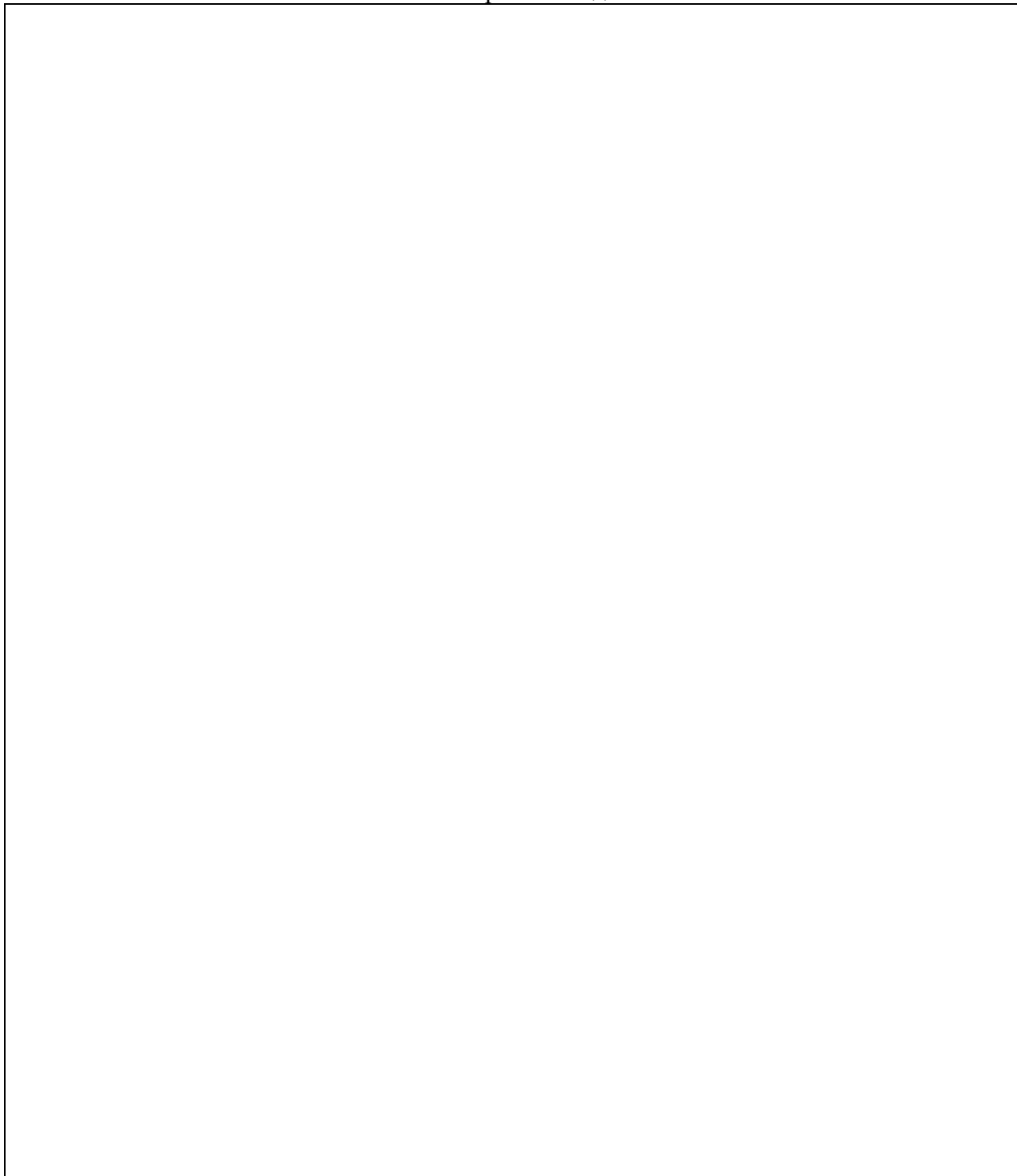
Соотнесение сигналов  $^{13}\text{C}$  NMR спектра:

Дополнительный эксперимент(ы) для более точного установления структуры:

Здесь  
наклеивать  
баркод

**БЛОК D**

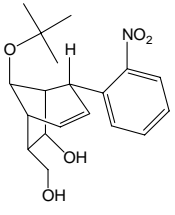
Схема синтеза простагландина PGE1:



Здесь  
наклеивать  
баркод

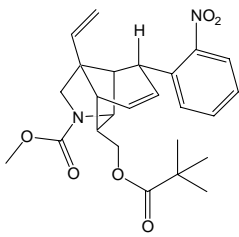
**БЛОК Е**

*КРАСНАЯ СХЕМА*

<p>1</p> <p><math>C_{11}H_{16}O_2</math></p>	<p>2</p> <p><math>C_{11}H_{16}O_2</math></p>	<p>3</p> <p><math>C_{18}H_{21}NO_3</math></p>
<p>4</p> <p><math>C_{18}H_{21}NO_4</math></p>	<p>5</p> <p><math>C_{19}H_{21}NO_4</math></p>	<p>6</p> <p><math>C_{19}H_{23}NO_4</math></p>
<p>7</p>  <p><math>C_{19}H_{25}NO_5</math></p>	<p>8</p> <p><math>C_{19}H_{23}NO_4</math></p>	<p>9</p> <p><math>C_{15}H_{15}NO_4</math></p>
<p>10</p> <p><math>C_{15}H_{13}NO_4</math></p>	<p>11</p> <p><math>C_{19}H_{19}NO_5</math></p>	<p>12</p> <p><math>C_{17}H_{17}NO_4</math></p>



КРАСНАЯ СХЕМА

<p>13</p> <p><math>C_{21}H_{23}NO_5</math></p>	<p>14</p> <p><math>C_{19}H_{19}NO_5</math></p>	<p>15</p> <p><math>C_{20}H_{22}N_2O_5</math></p>
<p>16</p> <p><math>C_{20}H_{22}N_2O_5</math></p>	<p>17</p>  <p><math>C_{25}H_{30}N_2O_6</math></p>	<p>18</p> <p><math>C_{27}H_{32}N_2O_8</math></p>
<p>19</p> <p><math>C_{35}H_{40}N_2O_8</math></p>	<p>20</p> <p><math>C_{33}H_{38}N_2O_7</math></p>	<p>21</p> <p><math>C_{37}H_{45}N_3O_7</math></p>
<p>22</p> <p><math>C_{35}H_{38}N_2O_7</math></p>	<p>23</p> <p><math>C_{30}H_{32}N_2O_6</math></p>	<p>24</p> <p><math>C_{30}H_{30}N_2O_5</math></p>

Здесь  
наклеивать  
баркод

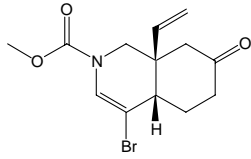
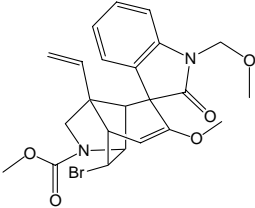
*КРАСНАЯ СХЕМА*

<p>25</p> <p><math>C_{30}H_{30}N_2O_7</math></p>	<p>26</p> <p><math>C_{36}H_{44}N_2O_7Si</math></p>	<p>27</p> <p><math>C_{35}H_{42}N_2O_6Si</math></p>
<p>28</p> <p><math>C_{29}H_{28}N_2O_6</math></p>	<p>29</p> <p><math>C_{29}H_{28}N_2O_6</math></p>	<p>30</p> <p><math>C_{21}H_{22}N_2O_4</math></p>
<p>TS</p> <p><math>C_{20}H_{22}N_2O_2</math></p>		



Здесь  
 наклеивать  
 баркод

ЗЕЛЕНАЯ СХЕМА

<p>1</p> <p><math>C_{20}H_{36}O_3Si</math></p>	<p>2</p> <p><math>C_{21}H_{36}O_3Si</math></p>	<p>3</p> <p><math>C_{19}H_{35}NOSi</math></p>
<p>4</p> <p><math>C_{12}H_{16}N_2O</math></p>	<p>5</p> <p><math>C_{13}H_{17}NO_3</math></p>	<p>6</p>  <p><math>C_{13}H_{16}BrNO_3</math></p>
<p>7</p> <p><math>C_{13}H_{16}BrNO_3</math></p>	<p>8</p> <p><math>C_{15}H_{17}BrF_3NO_6S</math></p>	<p>9</p> <p><math>C_{16}H_{20}BrNO_5</math></p>
<p>10</p> <p><math>C_{23}H_{26}BrN_2O_5</math></p>	<p>11</p>  <p><math>C_{23}H_{25}BrN_2O_5</math></p>	<p>12</p> <p><math>C_{22}H_{25}BrN_2O_5</math></p>

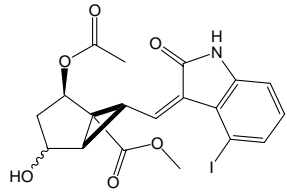
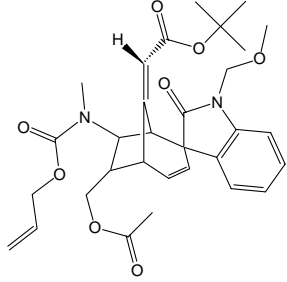
Здесь  
наклеивать  
баркод

*ЗЕЛЕНАЯ СХЕМА*

<p>13</p> <p><math>C_{26}H_{33}BrN_2O_6</math></p>	<p>14</p> <p><math>C_{24}H_{30}N_2O_4</math></p>	<p>15</p> <p><math>C_{22}H_{25}N_3O_3</math></p>
<p>16</p> <p><math>C_{22}H_{24}N_2O_4</math></p>	<p>17</p> <p><math>C_{20}H_{20}N_2O_3</math></p>	<p>TS</p> <p><math>C_{20}H_{22}N_2O_2</math></p>

Здесь  
 наклеивать  
 баркод

СИНЯЯ СХЕМА

<p>1</p> <p><math>C_{15}H_{24}O_5</math></p>	<p>2</p> <p><math>C_{15}H_{22}N_2O_5</math></p>	<p>3</p> <p><math>C_{15}H_{22}O_5</math></p>
<p>4</p> <p><math>C_{11}H_{14}O_6</math></p>	<p>5</p>  <p><math>C_{19}H_{18}INO_6</math></p>	<p>6</p> <p><math>C_{17}H_{12}INO_4</math></p>
<p>7</p> <p><math>C_{17}H_{12}INO_4</math></p>	<p>8</p> <p><math>C_{17}H_{13}NO_4</math></p>	<p>9</p> <p><math>C_{25}H_{27}NO_6</math></p>
<p>10</p> <p><math>C_{26}H_{32}N_2O_6</math></p>	<p>11</p>  <p><math>C_{31}H_{38}N_2O_8</math></p>	<p>12</p> <p><math>C_{29}H_{35}N_3O_8</math></p>

Здесь  
наклеивать  
баркод

*СИНЯЯ СХЕМА*

<p>13</p> <p><math>C_{26}H_{30}ClN_3O_7</math></p>	<p>14</p> <p><math>C_{26}H_{31}N_3O_8</math></p>	<p>15</p> <p><math>C_{21}H_{22}N_2O_5</math></p>
<p>16</p> <p><math>C_{22}H_{24}N_2O_4</math></p>	<p>17</p> <p><math>C_{22}H_{24}N_2O_4</math></p>	<p>18</p> <p><math>C_{20}H_{20}N_2O_3</math></p>
<p>19</p> <p><math>C_{20}H_{22}N_2O_2</math></p>		