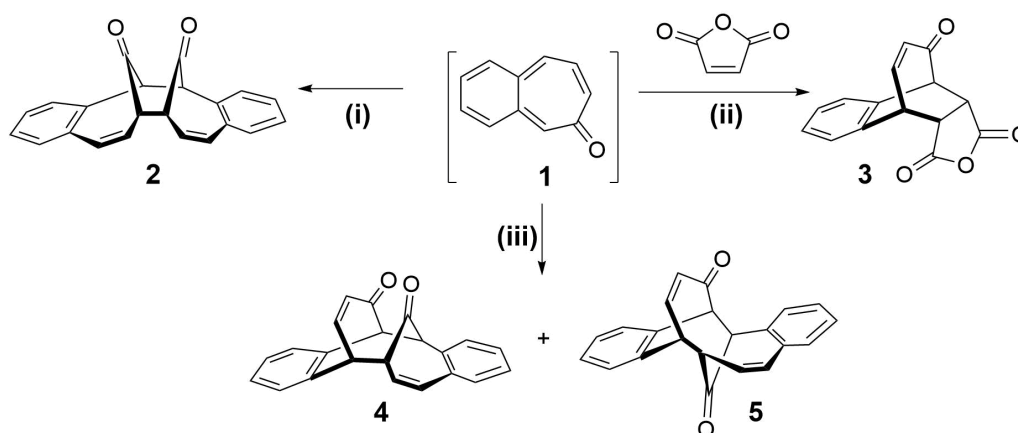




Симметрия имеет значение!

В органической химии есть множество реакций, протекающих через циклические переходные состояния. Их относят к перициклическим реакциям. Для объяснения стереохимии и энергии активации перициклических реакций используют правила, разработанные Робертом Вудвордом и Роалдом Хоффманом.



Правила Вудворда-Хоффмана				
Количество электронов	Электроциклические реакции		Циклоприсоединение	
	Термически (Δ)	Фотохимически ($h\nu$)	Термически (Δ)	Фотохимически ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Конротаторно (con)	Дисротаторно	Запрещено	Разрешено
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Дисротаторно (dis)	Конротаторно	Разрешено	Запрещено

4.1 Заполните таблицу для реакций (i)–(iii) и продуктов 2–5:

12.0pt

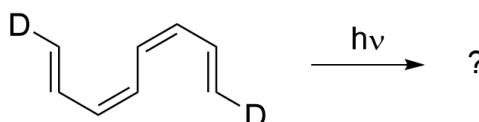
Существует три возможных изомера бензотропона. Если два изомера бензотропона были получены, то 3,4-бензотропон (**1**) выделить не удалось. Его нестабильность связывают с *o*-хиноидной структурой **1**, поскольку в ней отсутствует секстет электронов в бензольном кольце.

4.2 Изобразите структурные формулы стабильных изомеров бензотропона **A** (6 сигналов в ^{13}C -ЯМР) и **B** (11 сигналов в ^{13}C -ЯМР).

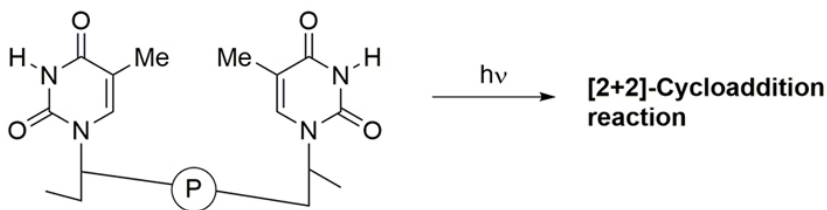
6.0pt



- 4.3 Когда указанный тетраен вступает в реакцию в фотохимических условиях, в соответствии с правилами Вудворда-Хоффмана могут образоваться разрешенные по симметрии продукты с тремя различными размерами цикла. **Отметьте** правильный вариант в каждой строке. 6.0pt



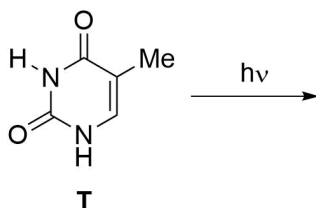
Prof. Dr. Aziz Sancar



[2+2]-Cycloaddition reaction

Нобелевская премия по химии в 2015 году была присуждена совместно турецкому ученому Азизу Санджару, шведскому ученому Томасу Линдалу и американскому ученому Полу Модричу "за исследование механизмов репарации ДНК". Пиримидиновые основания, содержащиеся в ДНК, могут вступать в реакцию фотохимического **[2+2]-циклоприсоединения** (см. рисунок выше) под действием УФ излучения, которое попадает на кожу человека, вызывая повреждение ДНК, что в итоге может привести к раку кожи. Исследования профессора Азиза Санджара посвящены механизму репарации ДНК при таком типе повреждения.

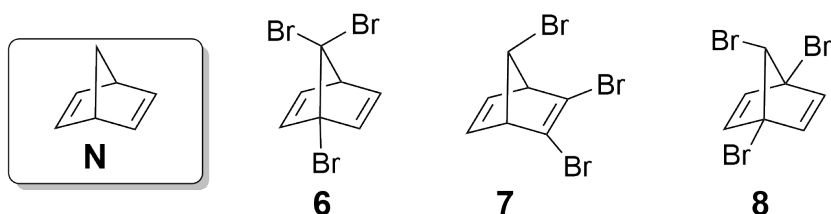
Одним из азотистых оснований, вступающих в фотохимическую реакцию под действием УФ излучения, является тимин (Т). Предположим, у нас есть раствор свободного тимина, который подвергли УФ облучению.





- 4.4 Указывая стереохимию, **изобразите** структурные формулы **всех возможных продуктов** реакции между двумя молекулами тимина. **Обведите** соединение(я), являющее(ие)ся хиральным(и). Для каждой пары энантиомеров достаточно нарисовать один энантиомер. Учтите, что в этой реакции участвуют только C=C связи. 16.0pt

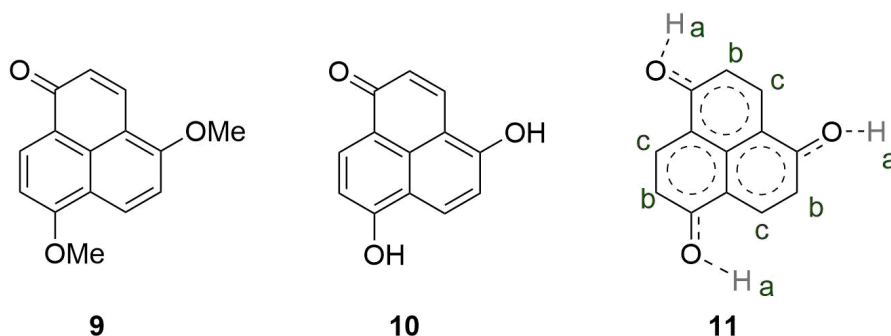
В литературе описано большое количество галогенированных производных норборнадиена (**N**). У трибромнорборнадиена ($C_7H_5Br_3$) есть шесть ахиральных (мезо) изомеров. Три из них (**6**, **7** и **8**) приведены ниже.



- 4.5 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в ^{13}C -ЯМР спектрах изомеров **6**, **7**, и **8**? **Запишите** числа в соответствующих ячейках. 9.0pt

- 4.6 **Изобразите** структурные формулы трех оставшихся ахиральных (мезо) изомеров трибромнорборнадиена ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D** и **E**). Дорисуйте структуры в ячейках. 9.0pt

Спектр ЯМР соединения **9** сложный. Две MeO- группы и все атомы водорода на бензольных кольцах различны. Однако дифенол **10** имеет очень простой спектр ЯМР, в котором присутствуют сигналы только трех типов протонов (обозначены как a, b, и c). Симметричная усредненная структура всех резонансных форм обозначена как **11**.

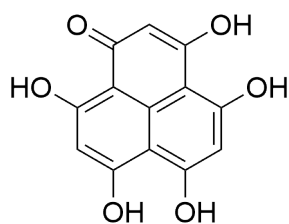
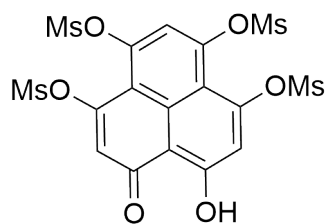




Q4-4

Russian (Russian Federation)

4.7 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в ^{13}C - и ^1H -ЯМР спектрах **12** и **13**? 8.0pt

**12****13**