

Задача 09. Разрежем и сошьём (11 баллов)

Ниже приведен пример «молекулярной хирургии» фуллерена. Такой подход позволяет получать любопытные производные фуллерена, недоступные другими методами. На рисунке ниже приведена схема такого подхода:

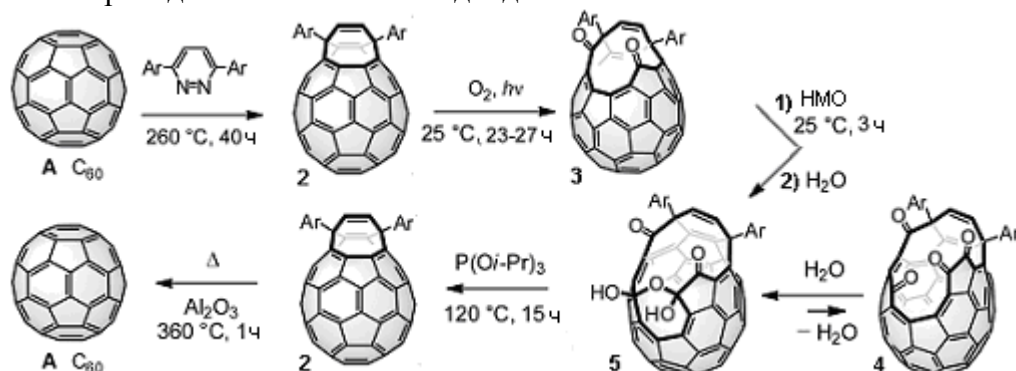


Схема 1. Схема превращений фуллерена C_{60} . Здесь Ar = *n*-изопропилбензольный радикал. НМО – *N*-метилморфолин *N*-оксид (окилитель).

1. Кратко объясните суть этих манипуляций. Для чего используется данный подход? (1 балл)

Если при проведении синтеза по этой схеме соединение **5** дополнительно нагревать 36 часов в водно-толуольной смеси при 120 °C и давлении 9000 атмосфер, то образуется вещество **5'**, дальнейшие превращения которого по Схеме 1 приводят к веществу **Б**.

2. Расшифруйте вещество **Б**. Объясните, почему при реакции в водно-толуольной смеси образуется только один продукт – **5'**. Как вы думаете, почему образование вещества **5'** происходит не из **5**, а из находящегося с ним в равновесии соединения **4**? (2 балла)

Вещество **Б** имеет стабильные изомеры, ведущие себя по-разному в магнитном поле.

3. Сколько у **Б** таких изомеров? Как называется этот вид изомерии? Предположите, что обуславливает относительную стабильность изомеров **Б**? (2 балла)

4. На Рисунке 1а приведен ЯМР 1H спектр соединения **Б** в *o*-дихлорбензоле- d_4 (ДХБ). Какую информацию о **Б** он несет? (2 балла)

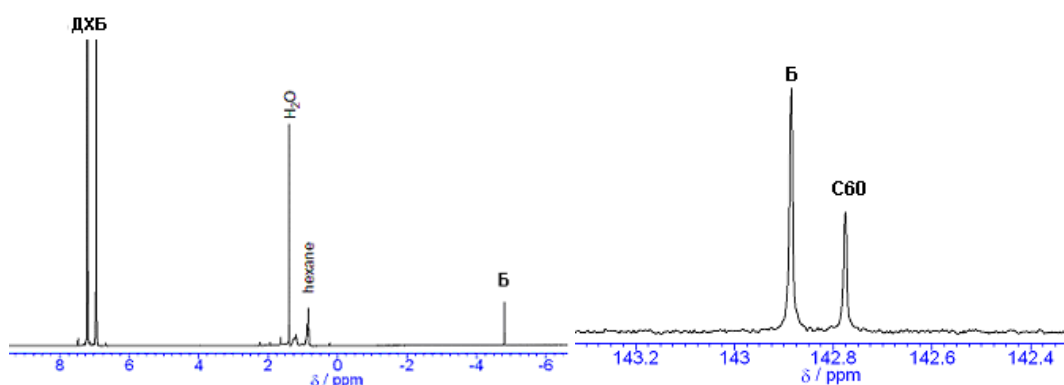


Рис. 1. а) ЯМР 1H спектр соединения **Б** (синглет при -4.8 ppm). б) Сравнение ^{13}C спектров **Б** и C_{60} (показана только часть спектра, содержащая сигналы этих соединений).

5. Все ли атомы углерода в **Б** эквивалентны? Объясните, почему ^{13}C ЯМР спектр **Б** содержит только один синглет? Как можно это проверить? (2 балла)

Если в водно-толуольную смесь при синтезе **5'** добавить жидкость **Х**, то после дальнейших превращений продуктов реакции по Схеме 1 1H ЯМР спектр неразделенной смеси конечных продуктов будет иметь вид, представленный на Рисунке 2.