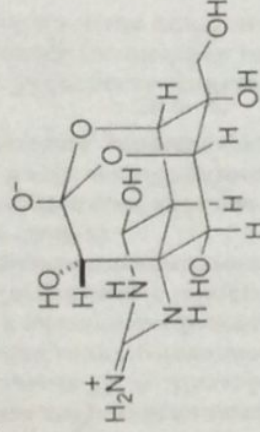


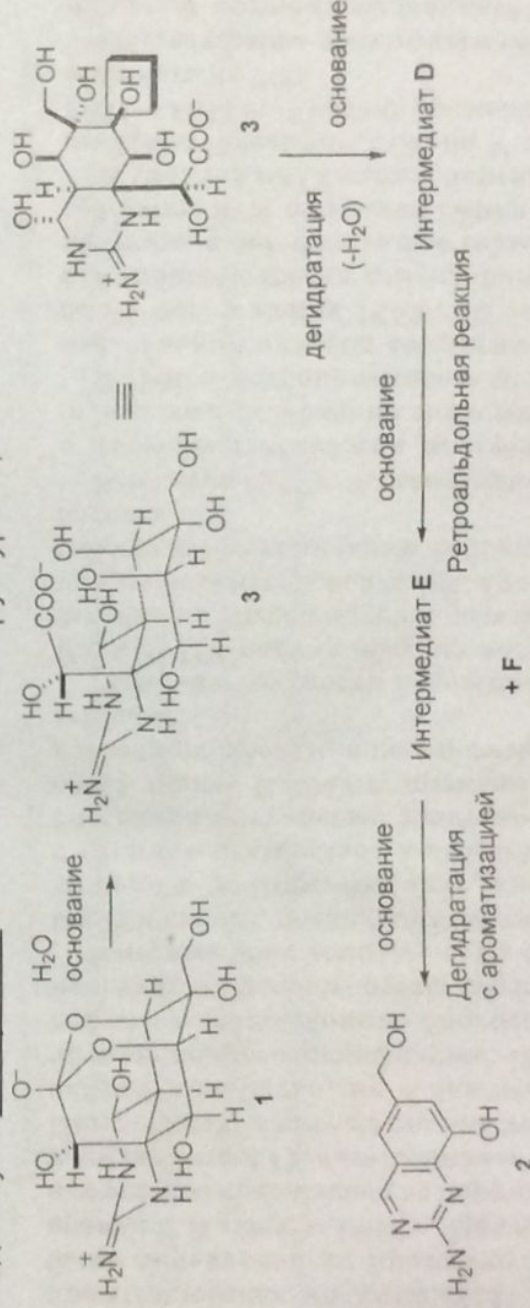
Задача 1

Рыба фугу – один из самых дорогих деликатесов в Японии. Однако во внутренних частях рыбы содержится исключительно сильный яд тетродотоксин, в связи с чем употребление в пищу неправильно приготовленной рыбы может привести к летальному исходу. Тетродотоксин (1) исследуют с начала XX века, а в 1964 году была установлена его химическая структура.

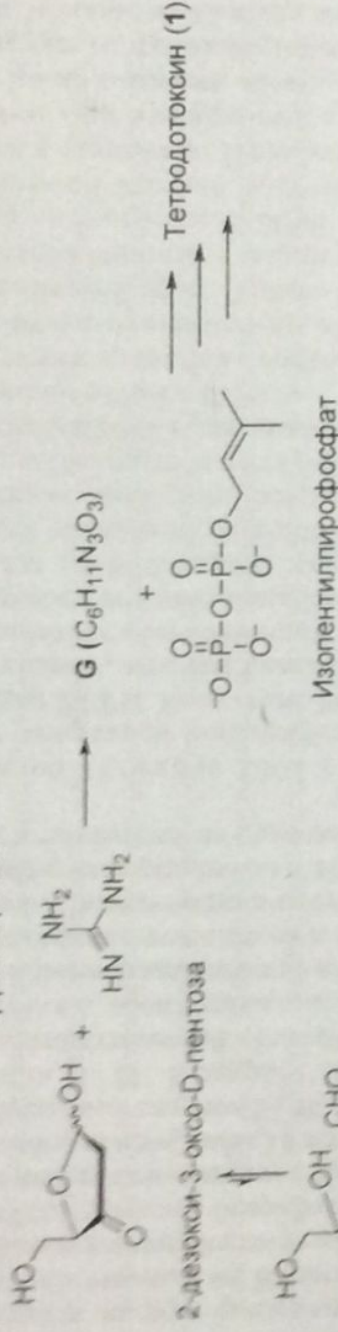


Тетродотоксин (1)

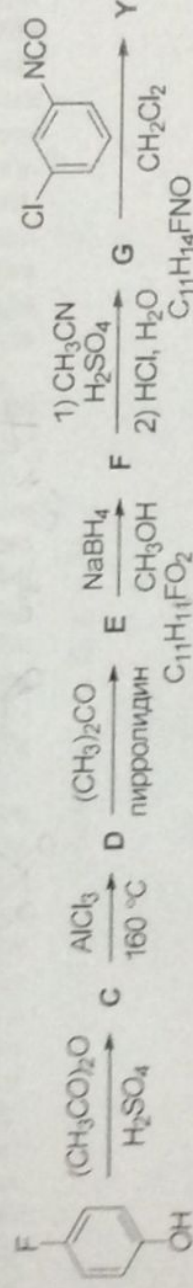
Для установления структуры тетродотоксина были получены его многочисленные производные. Обработка тетродотоксина (1) этанольным раствором гидроксида калия при нагревании привела к образованию хиназолинового производного 2, что позволило пролить свет на структуру основного скелета тетродотоксина. Механизм этой реакции таков. Сначала тетродотоксин гидролизуется с образованием карбоксилата 3. Далее под действием основания удаляется гидроксильная группа, обведенная в структурной формуле 3 на схеме, и образуется интермедиат D. Последующая ретроальдольная реакция приводит к разрыву углерод-углеродной связи в D и образованию интермедиатов E и F. Наконец, дегидратация вещества E с ароматизацией приводит к хиназолиновому производному 2. Изобразите в листе ответов структуры D, E и F.



Недавно был предложен альтернативный путь биосинтеза тетродотоксина. Согласно ему, конденсация между 2-деокси-3-оксо-D-пентозой и гуанидином приводит к интермедиату **G** (молекулярная формула $C_6H_{11}N_3O_3$), в котором гуанидинный фрагмент является частью цикла. Взаимодействие **G** с изоэтилпирофосфатом приводит к образованию тетродотоксина в результате нескольких последовательных реакций. Изобразите структуру интермедиата **G** со стереохимической инфрмацией.



Задача 2



Приведите структурные формулы соединений **C-G** и **Y**, учитывая, что:

- В ароматической области спектра ЯМР ^1H соединения **D** содержится на один сигнал больше, чем для соединения **C**;
- В алифатической области спектра ЯМР ^1H соединения **E** присутствуют только два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1.

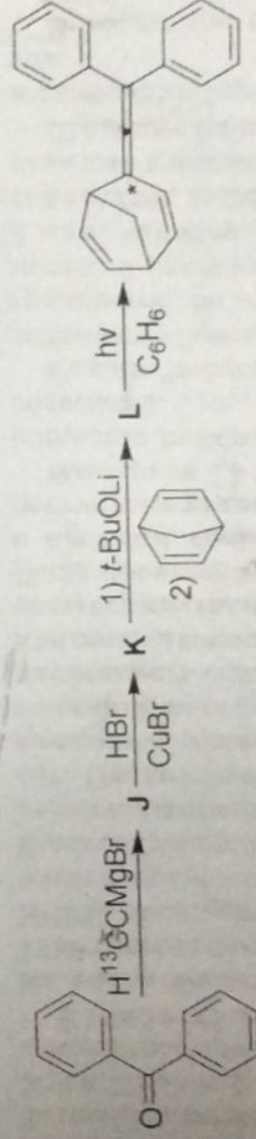
Задача 3

В последнее время соединения, содержащие фенольные и пиррольные единицы находят все большее применение в медицине и промышленности (фенолформальдегидные смолы, каликсарены и фталоцианины). По строению они близки к соединениям, известным в природе, часто легко окисляются на воздухе, при этом в УФ-спектре наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

Одно из таких соединений (А) было получено реакцией пиррола с ацетоном, катализируемой трифторуксусной кислотой, при комнатной температуре в течение двух часов с выходом 50 – 60%. В реакции образуются еще два побочных продукта: 5% В и 25% С. По данным ПМР А, В и С имеют 3, 7 (при обработке образца D₂O остается 5 сигналов) и 5 типов сигналов в спектре. Ученых заинтересовали реакции В с альдегидами. С бензальдегидом в присутствии различных кислот Льюиса реакция не привела к успеху. Однако с пентафторбензальдегидом реакция идет, и после действия окислителя (например, после пропускания O₂) можно выделить с 10% выходом макроциклическое соединение D. Если его растворить в дихлорметане, промыть 1M раствором соляной кислоты и медленно упарить, выпадают кристаллы соединения E, содержащего 3,73% хлора и 8,83% азота.

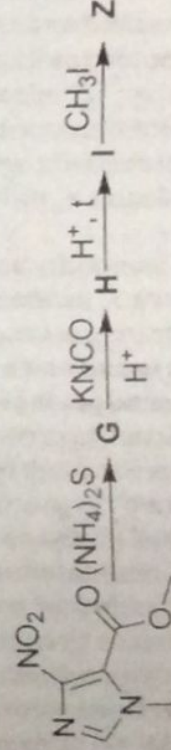
1. Изобразите структуры соединений А, В, С и D.

Задача 4



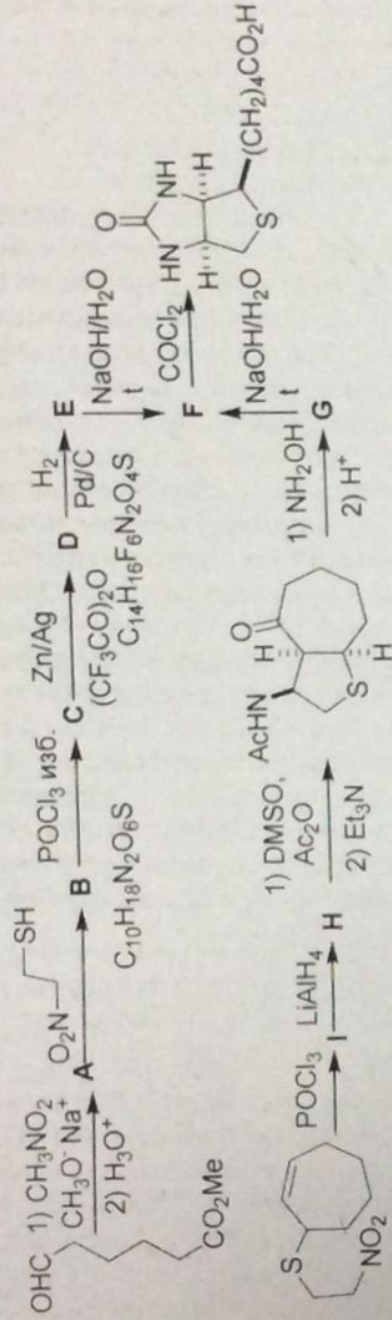
Напишите структурные формулы соединений J – L.

Задача 5



Напишите структурные формулы соединений G, H и I.

Задача 6



Напишите структурные формулы соединений А – I.

Задача 7 X- (CHO-CHO); Расшифруйте А-Н.

