

# 35<sup>ая</sup> Международная Химическая Олимпиада

Афины, Греция

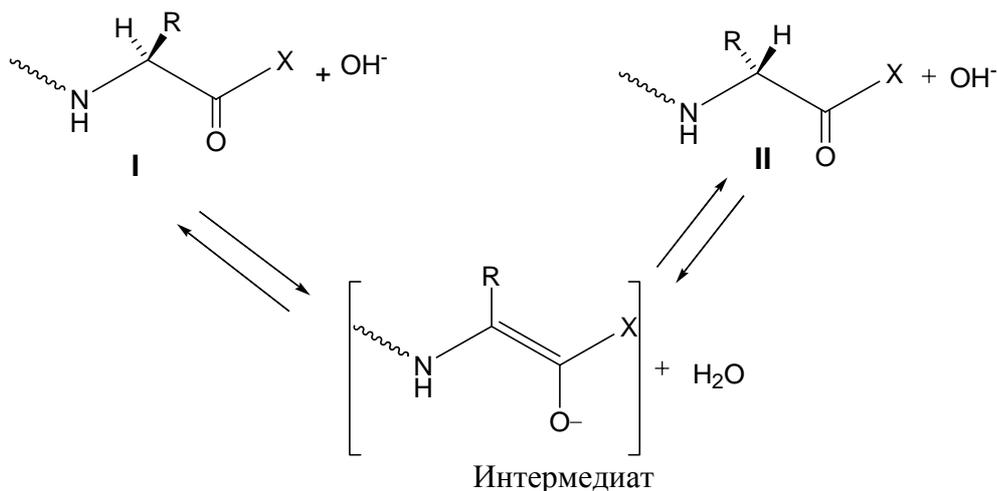
Задания теоретического Тура

Четверг, 10 июля 2003

## РАЗДЕЛ С: Органическая химия

### Задание 33. Пептиды (11 баллов)

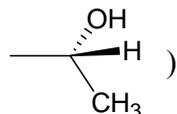
Рацемизация  $\alpha$ -аминокислот и пептидов может протекать по механизму  $\alpha$ -енолизации. Как нагревание, так и присутствие в среде сильных оснований существенно ускоряют процесс рацемизации по данному механизму:



1) Для гидроксилсодержащих аминокислот серина (А) и треонина (В):

Изобразите стереохимические формулы соединений I и II (используйте жирные и пунктирные связи) для изомеров аминокислот в смеси, которая достигла равновесия в реакции рацемизации по описанному выше механизму:

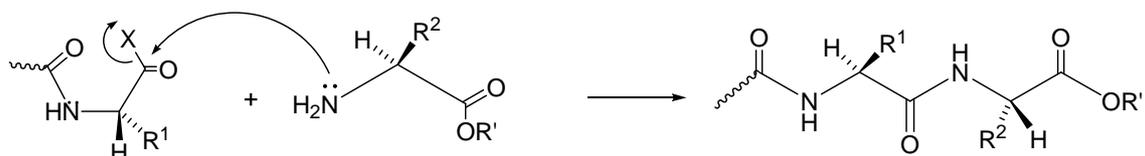
А: серин ( $R = -CH_2OH$ )

В: (2S,3R)-треонин ( $R =$ )

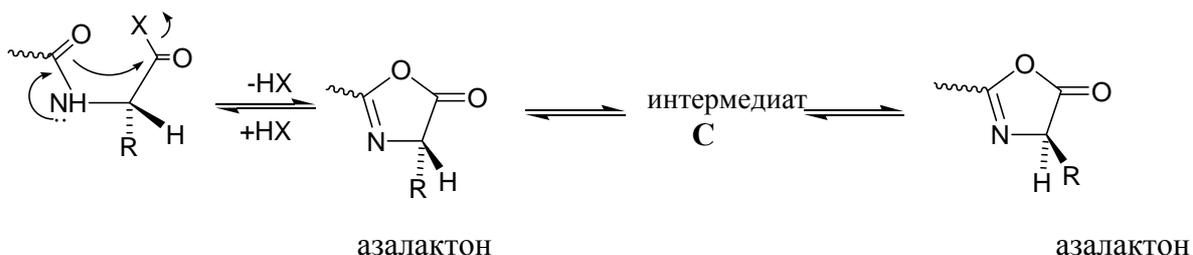
2) Отметьте галочками ячейки, соответствующие правильному отношению между изомерами, которые вы изобразили выше для А и В.

	энантиомеры	диастереомеры
А <sub>I,II</sub>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
	энантиомеры	диастереомеры
В <sub>I,II</sub>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

В пептидном синтезе для того, чтобы образовать новую пептидную связь, карбоксильную группу надо активировать, то есть с ней должна быть связана хорошо уходящая группа, как показано на упрощенной схеме ниже:



Именно на этой стадии может произойти рацемизация по другому механизму. Амидный карбонильный атом кислорода отстоит на 5 атомов от активированной карбоксильной группы. Поэтому он может внутримолекулярно атаковать активированный карбоксил с образованием пятичленного циклического интермедиата (азалактона). В азалактоне происходит быстрая рацемизация по атому водорода на хиральном центре, как показано на упрощенной схеме ниже:



3) Изобразите структуру интермедиата С.

Азалактоны очень реакционноспособны и могут вступать в реакцию с аминогруппой другой аминокислоты. Следовательно, реакция образования дипептида может протекать до конца, хотя при этом будет образовываться рацемизованный или эпимеризованный продукт.

4) Если *N*-бензоил-глицин,  $C_9H_9NO_3$ , нагреть до  $40^\circ C$  в присутствии уксусного ангидрида, он превращается в высоко реакционноспособное вещество  $C_9H_7NO_2$  ( $P_1$ ).

А: Изобразите структуру этого вещества.

В: Изобразите продукт(ы) реакции вещества, которое вы привели выше, с этиловым эфиром *S*-аланина ( $P_2$ ) (боковая цепь аминокислоты аланина – метильная группа). Приводите стереохимические формулы как для реагентов, так и для продукта (используйте жирные и пунктирные связи).