Задача:

Каркас структуры адамантана, у которого циклы состоят из атомов углерода:



является базовым при синтезе разнообразных биологически активных соединений, например, уротропина, в котором три атома углерода заменены на азот. Уротропин – антисептический препарат с более чем 100-летней историей. Впервые получен русским химиком А.М.Бутлеровым в 1859 году. Синтез уротропина описывается следующим уравнением:

$$_{
m H}^{
m O}$$
 + 4NH $_{
m 3}$ - $_{
m N}^{
m N}$ - 6H $_{
m 2}$ О Метаналь Уротропин (формальдегид) (гексаметилентетрамин)

Как можно заметить, атомы азота из 4 молекул аммиака в результате реакции оказывается в вершинах многогранника, а атомы углерода из 6 молекул метаналя соединяют эти вершины. Группа исследователей (включая студентов вузов, в том числе, студентов 1 курса) Института органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук попробовала синтезировать совершенно новое соединение, включив в состав реагентов сразу три потенциальных замены углерода в каркасе адамантана — атомы азота, кислорода и бора. В реакцию ввели 3 моль метаналя (формальдегида, альдегида муравьиной кислоты) Н₂С=О, 3 моль гидроксиламина NН₂ОH, 1 моль борной кислоты — и все это перемешивали 24 часа при комнатной температуре в водном растворе карбоната калия. С выходом 86% получили кристаллы соли калия, анион которой показал в элементном анализе следующие значения: С: 22,5% Н: 4,375% N: 26,25% В: 6,875% О: 40,0% Нарисуйте структуру вещества, полученного в данном синтезе; объясните природу соли и почему она образовалась; в отличие, например, от приведенного синтеза уротропина (там ведь тоже есть потенциальный катион — ион аммония из аммиака и воды)

Решение:

Соотношение атомов дает состав $C_3H_7N_3BO_4$. Очевидно, что соль — это соль калия и органического аниона, где отрицательный заряд находится на атоме бора. Конструирование уротропина (по схеме реакции в условии) происходит соединением 4 атомов азота через 6 атомов углерода. В случае наличия в системе 3 атомов азота, одного атома бора и 3 углеродов (вместо шести), логично предположить, что

этот атом бора занимает одну из вершин, а кислороды — 3 из 6 вершин; вместо азота и 3 углеродов (в уротропине), соответственно. Атомы кислорода между атомов азота дадут химически нестойкое соединение, а вот между атомами азота и бора им находиться химически вполне уместно. «Лишние» 1О и 1Н — в гидроксил. В этом случае остаток борной кислоты в цикле будет иметь отрицательный заряд, а противоион — конечно, К⁺. С мостиковым азотом уротропина, имеющего неподеленную пару электронов, гидроксил так взаимодействовать не может, и анион там не образуется. Суммарное уравнение реакции циклизации тогда можно написать так: