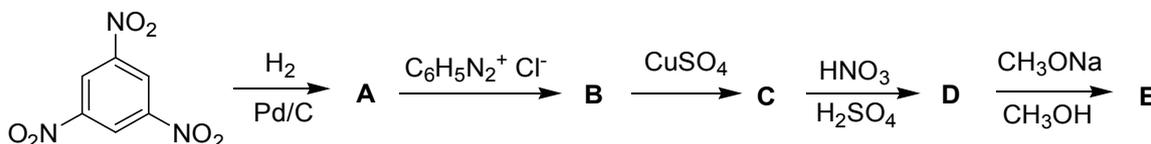


## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача 1

В 1993 г. в журнале «Химия гетероциклических соединений» были описаны превращения, проведенные согласно следующей схеме:



Результаты элементного анализа соединений **B-E** приведены в таблице.

Соединение	Опыт 1			Опыт 2		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
<b>B</b>	66,22	4,79	28,99	66,06	4,81	29,13
<b>C</b>	67,02	3,54	29,44	67,38	3,51	29,11
<b>D</b>	41,46	1,25	29,87	41,18	1,18	30,02
<b>E</b>	32,78	2,21	57,61	32,92	2,29	57,49
<b>F</b>	42,36	2,98	14,08	42,53	3,05	14,21

Согласно спектрам ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$ , в соединении **C** имеется три типа атомов водорода, 5 типов атомов углерода и два типа атомов азота, т.е. эти спектры содержат три, пять и два сигнала соответственно. На последней стадии наряду с **E** образуется органическое соединение **F**. Чтобы его удалить, растворитель отгоняли, остаток промывали хлороформом, растворяли в воде и осаждали продукт подкислением соляной кислотой до pH 3. Если спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединения **E** записать при комнатной температуре, он содержит единственный сигнал, однако в спектре, записанном при низких температурах, присутствуют два сигнала. Это объясняется тем, что два таутомера соединения **E** быстро превращаются друг в друга при комнатной температуре, но при охлаждении этот процесс становится слишком медленным.

1. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.
2. Напишите уравнение для обсуждаемого таутомерного равновесия.
3. Сколько сигналов должно быть в спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  соединения **E** при комнатной температуре?

Студент П. решил синтезировать **E** по аналогичной схеме, модифицируя только первую стадию: он добавил к 1,3,5-тринитробензолу большой избыток железа и соляной кислоты и оставил реакционную смесь постоять подольше: «Чтобы наверняка все восста-

новилось». Через пару недель он выделил продукт реакции и обработал его избытком хлорида фенилдиазония. Полученный продукт он сдал на элементный анализ, а когда получил результаты, то удивился: с рассчитанными значениями достаточно хорошо совпало только содержание углерода (65,81%), содержание водорода (4,14%) было несколько ниже, а содержание азота отклонялось от ожидаемого очень сильно (19,21%). Однако посмотрев учебники, он понял свою ошибку.

4. Напишите структурную формулу соединения, полученного студентом П.

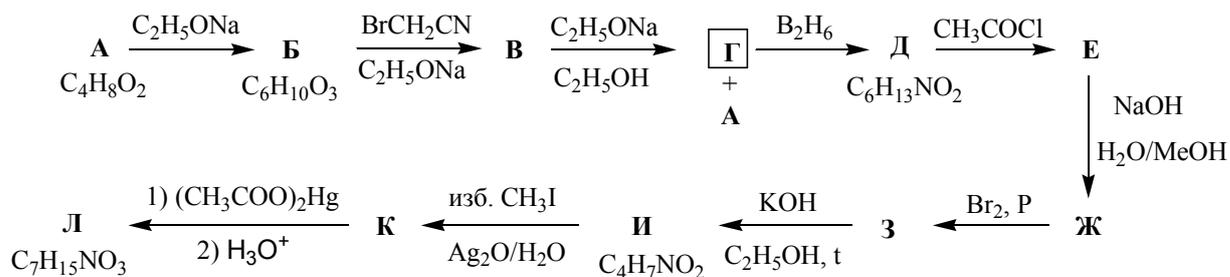
## Задача 2

*«И растет ребенок там  
Не по дням, а по часам»  
А.С. Пушкин*

Для определения строения органических соединений наиболее информативным является метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в первую очередь, на ядрах  $^1\text{H}$ . Метод основан на том, что для каждого типа неэквивалентных атомов водорода имеется свой сигнал. Относительная интенсивность сигнала определяется числом атомов водорода данного типа. Этот сигнал проявляется в виде одной или нескольких линий, количество которых зависит от количества соседних атомов водорода другого типа. Например, спектр метил-*трет*-бутилового эфира  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  содержит два синглета (сигнала из одной линии) с относительной интенсивностью 1:3, поскольку группа  $\text{CH}_3\text{O}$  содержит три атома водорода одного типа, а группа  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  – 9 атомов водорода другого типа. Спектр 1,1,2-трихлорэтана  $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  содержит два сигнала с относительной интенсивностью 1:2. Первый появляется в виде триплета (3 линии), поскольку атом водорода группы  $\text{Cl}_2\text{CH}$  взаимодействует с двумя атомами водорода группы  $\text{CH}_2\text{Cl}$ . Второй появляется в виде дублета (2 линии), поскольку два эквивалентных атома взаимодействуют с одним атомом водорода другого типа. В спектре 1,1-дихлорэтана  $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$  тоже два сигнала: дублет и квадруплет (4 линии) с интенсивностью 3:1. В более сложных случаях говорят, что сигнал проявляется в виде мультиплета. Так, в спектре 2-хлорбутана  $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$  имеется 4 сигнала с относительной интенсивностью 3:1:2:3 – дублет, два мультиплета и триплет.

1. Укажите количество сигналов, их относительную интенсивность и мультиплетность в молекуле изооктана (эталонной характеристики бензинового топлива).

Карнитин – витамин роста (витамин В<sub>Т</sub>). Он проявляет анаболическое действие, вызывая улучшение аппетита и увеличение массы тела. Ниже приведена схема его синтеза



2. Установите структурные формулы соединений А-Л, если известно, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения А присутствует три сигнала (синглет, триплет и квадруплет), а в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения Б имеется четыре сигнала: два синглета, триплет и квадруплет.

### Задача 3

«В конце концов, все будет хорошо. А если пока не хорошо –

значит, ты просто еще не дошел до конца»

П. Коэльо

Органическое вещество А может взаимодействовать с изомерными веществами Б<sup>1</sup>, Б<sup>2</sup>, Б<sup>3</sup> с образованием веществ В<sup>1</sup>, В<sup>2</sup>, В<sup>3</sup> соответственно. При этом кроме В образуется только вода. Вещества А и Б<sup>1-3</sup> взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра, причем из Б<sup>1</sup> и Б<sup>2</sup> образуются изомерные продукты окисления Г<sup>1</sup> и Г<sup>2</sup>. Вещества Б<sup>1</sup> и Б<sup>2</sup> не взаимодействуют с водородом в присутствии катализатора, если реакцию проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении. Вещество Б<sup>3</sup> в этих условиях превращается в соединения Д и Е, они оба могут реагировать с А с образованием, соответственно, продуктов Ж и З. В соединении Г<sup>1</sup> имеется только один тип атомов водорода. Вещество Е – бинарное. Остальные вещества состоят из трех элементов, содержание углерода и водорода приведено в таблице:

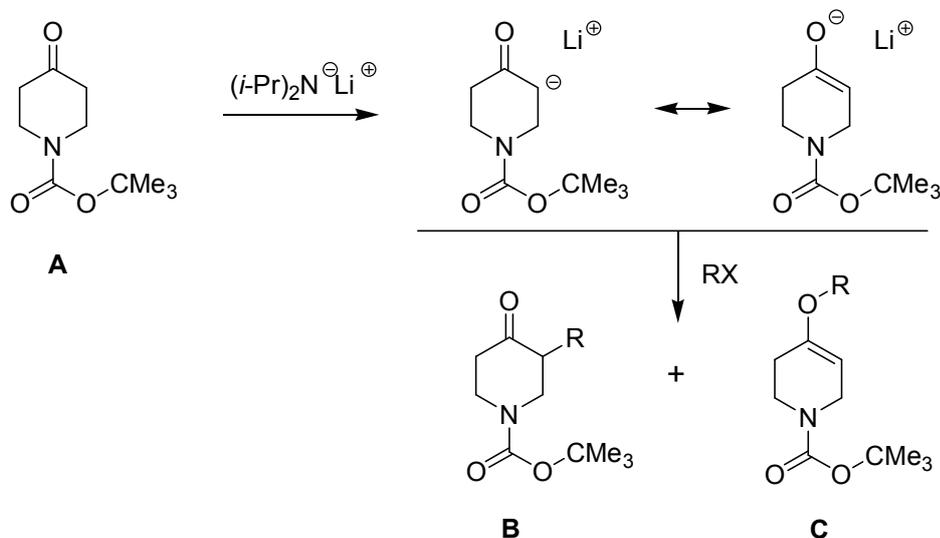
Вещество	$\omega(\text{C}),\%$	$\omega(\text{H}),\%$
А	79,25	5,66
Б <sup>1-3</sup>	66,67	7,41
В <sup>1-2</sup>	84,51	5,63
В <sup>3</sup>	79,59	6,12
Г <sup>1-2</sup>	66,67	3,70
Д	77,42	7,53
Е	-	17,65
Ж	86,19	6,08
З	84,56	6,04

**Вопросы.**

1. Напишите структурные формулы неизвестных веществ и уравнения всех реакций, упомянутых в задаче.
2. Изобразите график зависимости скорости реакции образования **В**<sup>3</sup> из **А** и **Б**<sup>3</sup> от pH среды.
3. Не только **Б**<sup>3</sup> можно превратить в **Д**, но и наоборот – **Д** легко превращается в **Б**<sup>3</sup>. Напишите уравнения реакций, которые нужно провести для превращения **Д** в **Б**<sup>3</sup>.

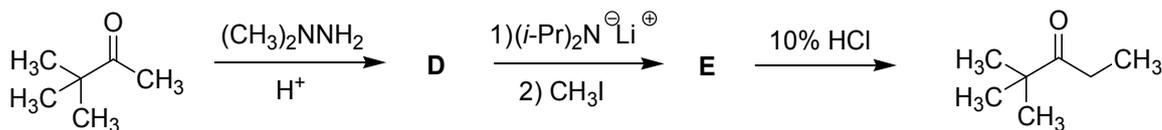
**Задача 4**

Енолят-ионы относятся к числу классических представителей амбидентных анионов – анионов с двумя различными реакционными центрами. При этом электрофилы с делокализованным положительным зарядом («мягкие» электрофилы) атакуют енолят-ионы преимущественно по «мягкому» атому углерода, а «жесткие» электрофилы взаимодействуют в основном с «жестким» атомом кислорода. На направление реакции влияют также строение енолят-иона, противоион и свойства растворителя. Например, при алкилировании енолята приведенного ниже кетона **А** могут образоваться в основном либо продукты типа **В**, либо продукты типа **С**.



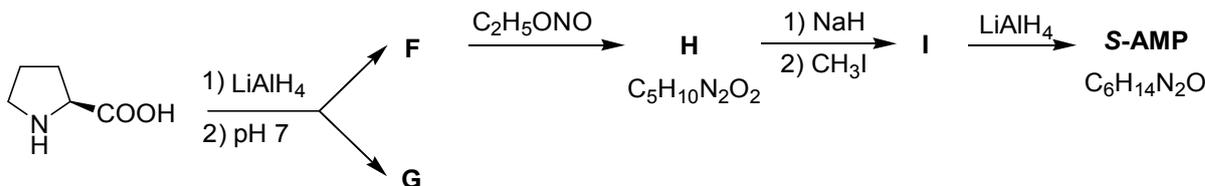
1. Укажите тип основного продукта (**В** или **С**) при алкилировании этого енолят-иона: а) метилиодидом  $\text{CH}_3\text{I}$ ; б) тетрафторборатом триметиллоксония  $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ .

Депротонирование кетонов и альдегидов может сопровождаться протеканием альдольной конденсации. Поэтому в 1976 г. было предложено использовать для депротонирования и алкилирования не сами кетоны, а их производные согласно схеме:



2. Напишите структурные формулы соединений **D** и **E**.

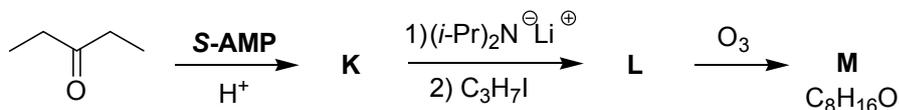
Особое значение этот подход имеет для стереоселективного алкилирования кетон, для чего было предложено использовать хиральные гидразины, обозначаемые **S-AMP** и **R-AMP**. На схеме ниже приведен синтез **S-AMP** из природного L-пролина.



Соединение **G** содержит 65,2% углерода, 10,9% водорода и 15,2% азота. При взаимодействии с гидридом натрия оно выделяет 2 моль  $\text{H}_2$  на моль **G**.

3. Напишите структурные формулы соединений **F**, **G**, **H**, **I** и **S-AMP**.

Далее, используя **S-AMP**, было получено вещество **J** – феромон тревоги муравьев *Atta texana* – в виде единственного стереоизомера, имеющего *S*-конфигурацию асимметрического атома углерода.



4. Напишите структурные формулы соединений **K-M**.

Аналогичная последовательность реакций использовалась для превращения пропионового альдегида в соответствующий продукт **N**. При 20°C его раствор в хлороформе ( $c = 0,15$  г/мл) вращает плоскополяризованный свет (угол вращения  $+34,7^\circ$ ). Анализ продукта показал, что **N** образовался в виде смеси *S*- и *R*-энантиомеров с энантиомерным избытком *S*-изомера  $ee$  94%. Энантиомерный избыток ( $ee$ ) определяется согласно уравнению:

$$ee = \frac{\% \mathbf{X} - \% \mathbf{Y}}{\% \mathbf{X} + \% \mathbf{Y}}$$

где **X** – основной, а **Y** – минорный стереоизомер продукта.

5. Рассчитайте, содержание основного изомера (в мг и ммоль) в 0,5 г полученного продукта **N**.

В эксперименте с другими хиральными реагентами **N** был получен с преобладанием *R*-энантиомера с  $ee$  57%.

6. Определите угол вращения плоскополяризованного света той же длины волны для раствора **N**, полученного в этой реакции, при условиях, идентичных приведенным выше (хлороформ, 20°C,  $c = 0,15$  г/мл).