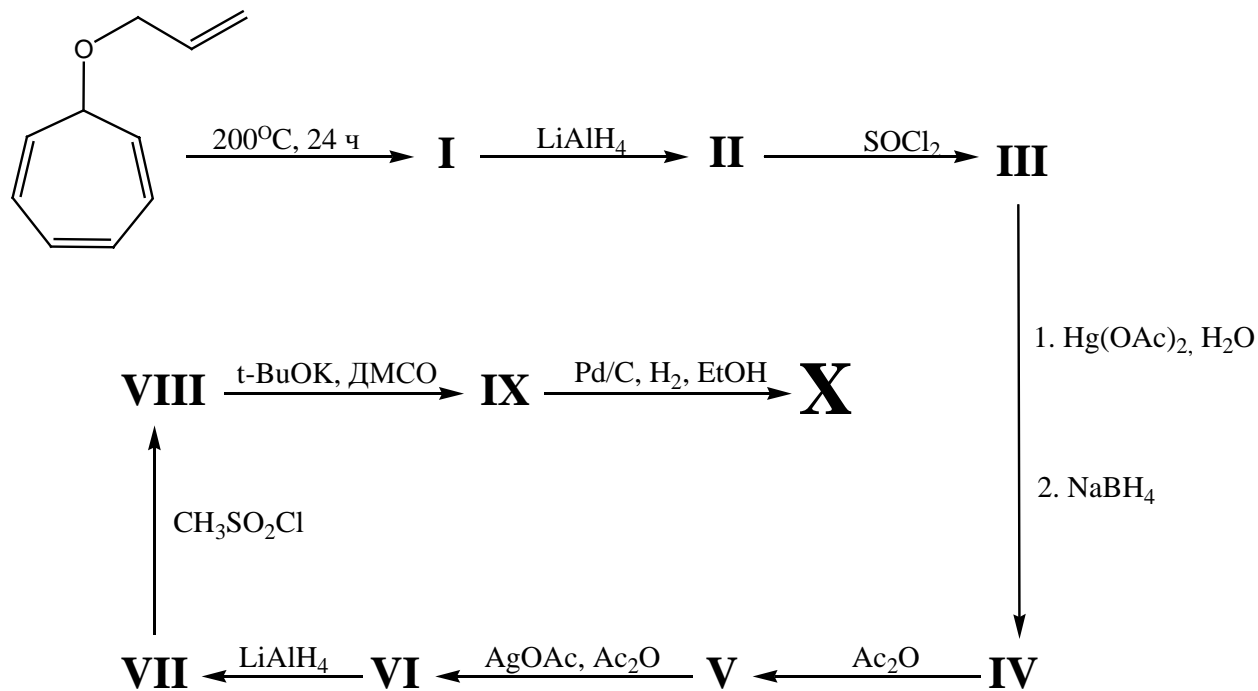


## ЗАДАЧА №1

Расшифруйте структуру и схему синтеза углеводорода **X**, приведите механизм образования вещества **I**, если известно:

1. Молекулы углеводорода **X** хиральны, имеют в составе 10 атомов углерода, кратные связи отсутствуют, для каждого из энантиомеров **X** возможно существование только четырех монозамещенных.

2. Схема синтеза углеводорода **X**:

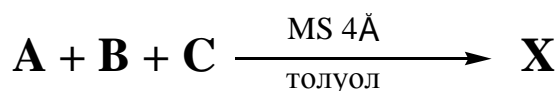


Известно, что для трансформации углеродного скелета вещества **I** до скелета целевого углеводорода **X** необходим 1,2-алкильный сдвиг, который осуществляется в рамках данной схемы синтеза на стадии «**V**  $\rightarrow$  **VI**».

Известно также, что образование вещества **I** – результат последовательности внутримолекулярных перициклических реакций.

## ЗАДАЧА №2

Расшифруйте структуру продукта реакции (**X**) и исходных реагентов (**A**, **B**, **C**), предложите механизм реакции и проведите отнесение спектральных характеристик вещества **X**, если известно:



### 1. Спектральные характеристики X:

ИК (тонкая пленка, см<sup>-1</sup>): ..... 2981, 1682, 1495, 1480, 1415, 1245, 1174.

ПМР (300.13 МГц, CDCl<sub>3</sub>, м.д.): ..... 1.61 (3H, синглет), 2.09-2.30 (4H, мультиплет),

3.23 (1H, триплет, J = 3.0 Гц), 4.95 (1H, триплет, J = 3.0 Гц),

6.67-7.20 (9H, мультиплет);

<sup>13</sup>C ЯМР (75.47 МГц, CDCl<sub>3</sub>, м.д.): ..... 17.8, 23.5, 27.2, 47.8, 77.9, 102.9, 109.5, 116.4, 121.0,

125.2, 126.3, 124.9, 129.0, 136.9, 139.2, 151.8, 169.1.

Масс-спектр (ионизация в электронном спрее, m/z(%)):

307 [M+H]<sup>+</sup> (5.4), 214 (13.7), 188 (24.7), 174 (47.6), 134 (100),

120 (5.9).

### 2. Молекулярный состав реагентов:

**A** – C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O (ациклическая структура), **B** – C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (содержит бензольное кольцо),

**C** – C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO (содержит бензольное кольцо).

### 3. Особенности структуры вещества X.

Вещество **X** является производным 2,6-диазабицикло[2,2,2]октана.

### ЗАДАЧА №3

Расшифруйте структуры продукта реакции (**X**) и исходных реагентов (**A**, **B**, **C**), предложите механизм реакции и проведите отнесение спектральных характеристик вещества **X**, если известно:

#### 1. Методика синтеза X.

К раствору соединений **A** (2,0 ммоль) и **B** (2,0 ммоль) в 10 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  при  $0^\circ\text{C}$  в течение 5 мин прибавляют раствор соединения **C** в 4 мл  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , реакционную смесь выдерживают в течение 48 ч при комнатной температуре, растворитель отгоняют в вакууме, остаток хроматографируют (силикагель,  $\text{CHCl}_3/\text{EtOAc}$  (10:1)) и продукт очищают перекристаллизацией (*n*-гексан/ $\text{EtOH}$  (1:1)).

Вещество **X** – желтые кристаллы,  $T_{\text{пл}} = 146\div 148^\circ\text{C}$ , выход – 63%.

#### 2. Спектральные характеристики X.

ИК (КВг,  $\text{cm}^{-1}$ ): ..... 1739, 1681, 1613, 1230, 1218.

ПМР (300 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , м.д.): ..... 2.10 (3H, синглет), 2.12 (3H, синглет), 2.67 (3H, синглет),  
3.06 (3H, синглет), 3.79 (3H, синглет), 5.96 (1H, синглет),  
7.13-7.28 (3H, мультиплет).

$^{13}\text{C}$  ЯМР (75.5 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , м.д.): ..... 18.1, 18.3, 19.0, 53.3, 52.6, 76.8, 91.2, 104.0, 128.7, 128.8,  
129.5, 134.5, 135.4, 136.0, 138.6, 161.4, 163.7, 168.4, 175.3, 176.3.

$^{15}\text{N}$  ЯМР (30 МГц,  $\text{CDCl}_3$ , м.д.): ..... 155.8.

Масс-спектр (электронный удар 70 эВ,  $m/z(\%)$ ):

386 ( $\text{M}^+$ ), 326 (100), 298 (74), 230 (58), 57 (47), 41 (38).

Известно, что общее число сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектре вещества **X** при нагревании от  $20^\circ\text{C}$  до  $170^\circ\text{C}$  уменьшается с 20 до 17.

#### 3. Молекулярный состав реагентов.

**A** –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$  (ациклическая структура), **B** –  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$  (ациклическая структура),

**C** –  $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$  (содержит бензольное кольцо).

#### 4. Особенности структуры X.

В структуре вещества **X** присутствует следующая система связей:

