

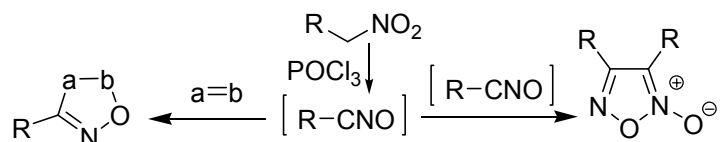
РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

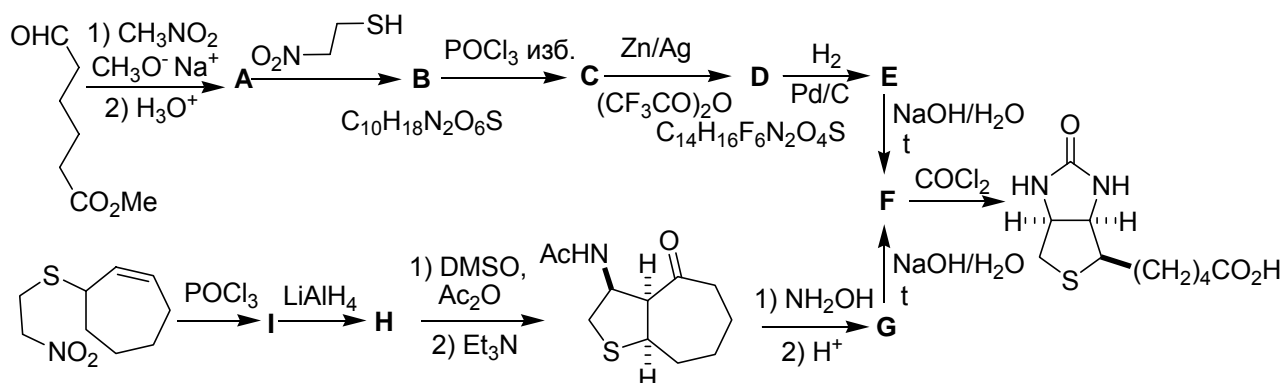
Нитросоединения играют важную роль в органической химии. Например, превращение нитробензола в анилин – один из важнейших промышленных процессов. Нитроалканы проявляют высокую кислотность; анионы, образующиеся при их депротонировании вступают в реакции с разнообразными электрофилами. Нитроалкены легко присоединяют нуклеофилы по реакции Михаэля.

1. Из приведенного в листе ответов списка восстановителей выберите реагенты, позволяющие осуществить превращение нитробензола в анилин.
2. При взаимодействии нитроэтилена с 2-аминоэтанолом образуется продукт **X**, содержащий 34.8% С и 6.3% Н по массе. Напишите структурную формулу **X**.
3. В зависимости от условий проведения реакции нитрометана с бензальдегидом могут образоваться три продукта: **Y** (57.5% С и 5.4% Н), **Z** (64.4% С, 4.7% Н) или **W** (51.4% С, 4.8% Н). Напишите структурные формулы соединений **Y**, **Z** и **W**.

Из первичных нитроалканов под действием водоотнимающих средств (POCl_3 , RNCO , AcCl , Ac_2O и др.) получают нитрилоксиды RCNO , вступающие в реакции циклоприсоединения с ненасыщенными соединениями a=b , а в их отсутствии дающие циклические димеры (фуроксаны).



Реакции с участием нитрилоксидов играют важную роль в синтезе биотина (витамин Н, коэнзим R) – важного фактора роста, присутствующего в любой живой клетке и регулирующего там белковый и жировой обмен. Ниже приведены два метода синтеза биотина в виде рацемата.

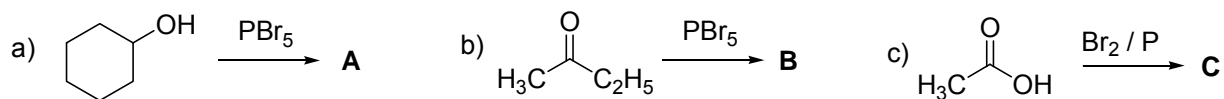


4. Напишите структурные формулы соединений **A – I**.

Задача 2

Бромиды фосфора и система Br_2/P являются эффективными реагентами для селективного введения брома в органические соединения различных классов.

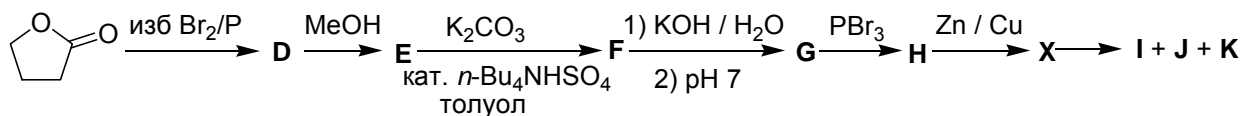
1. Напишите структуры продуктов **A**, **B** и **C**, образующиеся в следующих реакциях:



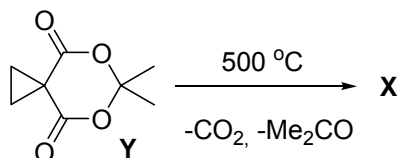
В природе бром существует в виде двух изотопов с массами 79 и 81 в соотношении примерно 1:1.

2. Молекулярному иону (M^+) продукта **A** в масс-спектре соответствуют две интенсивные линии (дублет). Рассчитайте значения m/z (m – масса, z – заряд) для каждой из них. Сколько линий соответствует молекулярному иону продукта **B**? Рассчитайте значения m/z и относительную интенсивность этих линий.

Система Br_2/P была использована в синтезе высокореакционноспособного соединения **X**, которое быстро реагирует с различными нуклеофилами, а в их отсутствие превращается в соединения **I**, **J** и **K**, одно из которых обесцвечивает бромную воду.



Альтернативным способом получения **X** является термолиз соединения **Y**:



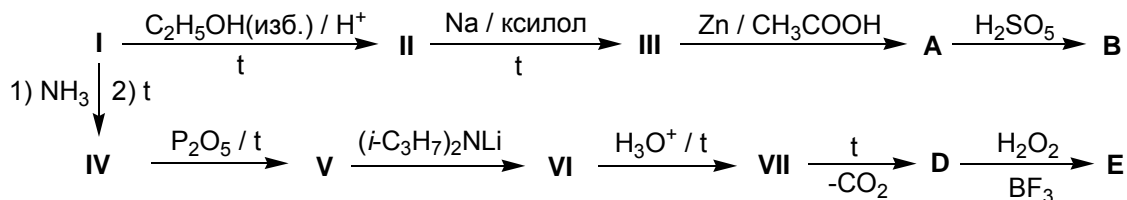
Известно, что **D** содержит 77.7% Br по массе. В масс-спектрах **D**, **E** и **F** молекулярным ионам отвечают квадруплет, триплет и дублет, соответственно. Соотношение молекулярных масс $M_X : M_I : M_J : M_K = 1 : 2 : 2 : 3$. Для **I** в спектре ЯМР ^1H наблюдается один синглет, а в спектре ЯМР ^{13}C – три сигнала. При этом молекула **I** имеет 3 плоскости симметрии. Вещество **J** относится к классу лактонов. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C для **I** и **K** содержат одинаковое количество сигналов с близкими химическими сдвигами.

3. Приведите структурные формулы **D** – **K** и **X**.

4. К какому типу относится реакция образования соединений **I** и **J** из вещества **X**?

Задача 3

Запах мускуса – один из манящих запахов Востока. Природные мускусные вещества – это макроциклические кетоны или лактоны, которые при числе групп CH_2 в цикле 10 – 12 имеют запах камфоры, 13 – кедра, 14 – 18 – мускуса, больше 18 – утрачивают аромат. Синтез четырёх из них (**A**, **B**, **D** и **E**) представлен схемой:



1. Рассчитайте молекулярную формулу **A** и установите структурные формулы **A**, **B**, **D** и **E**, если их циклы не имеют разветвлений; **A** содержит 80.36 % C, 12.50 % H и O; **B** имеет такое же количество групп CH_2 , что и **A**, а количество атомов O вдвое больше; **D** и **A** – гомологи.
2. Укажите, какой запах имеют соединения **A**, **B**, **D** и **E**.
3. Расшифруйте вещества **I** – **VII**.

Вещество **A1**, имеющее в спектре ЯМР ^1H дублет, является изомером **A** и существует в виде двух энантиомеров. **A1** может быть получено в две стадии из **D**.

4. Назовите **A1** по номенклатуре ИЮПАК. Изобразите (*R*) и (*S*)-энантиомеры **A1**.
5. Предложите двухстадийный метод синтеза **A1** из **D**, выбрав необходимые реагенты из приведенного списка:

- 1) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$; 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; 3) $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$; 4) CH_3I ;
 5) NaOC_2H_5 ; 6) NH_2NH_2 ; 7) $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$; 8) $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$.