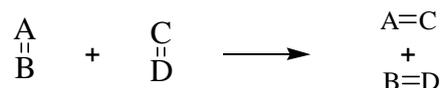


**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.****Задача 1.**

«Странно... «Муму» написал Тургенев,  
а памятник стоит Гоголю...»  
Из «Ералаша»

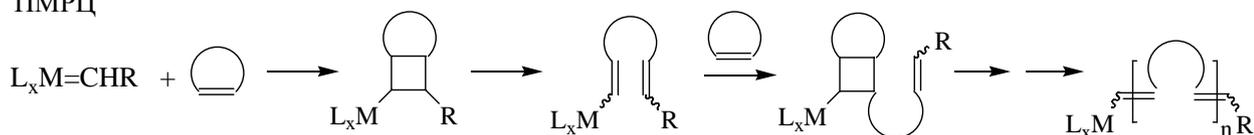
В 1967 г Н. Кальдерон, Х. Ю Чен и К. В. Скотт впервые описали метатезис олефинов в условиях катализа гексахлоридом вольфрама и дихлоридом этилалюминия. Метатезис (от греческого *meta tithemi* – менять местами) представляет собой реакцию обмена атомами (группами атомов) между молекулами. Метатезис олефинов с формальной точки зрения является реакцией обмена между образующими двойную связь фрагментами алкенов:



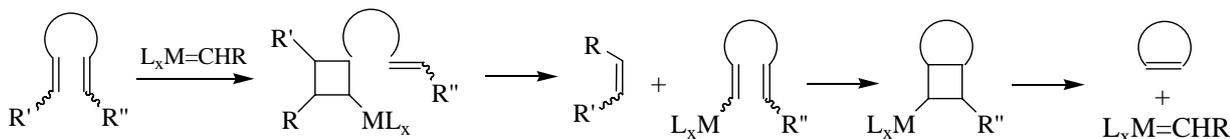
В результате многолетней работы по оптимизации условий проведения этой реакции Р. Граббс (США), И. Шовен (Франция) и Р. Шрок (США) разработали уникальные катализаторы метатезиса олефинов, которые сейчас широко применяются в современной препаративной химии, а также внедрены в промышленное производство некоторых полимеров и лекарственных препаратов. За эту работу в 2005 году они были удостоены Нобелевской премии по химии.

Наиболее важными реакциями метатезиса алкенов являются реакции циклизации (ЦМ) и полимеризации с раскрытием цикла (ПМРЦ). Катализаторами обычно являются различные карбеновые комплексы типа  $L_xM=CHR$ . Схематично эти процессы можно изобразить следующим образом:

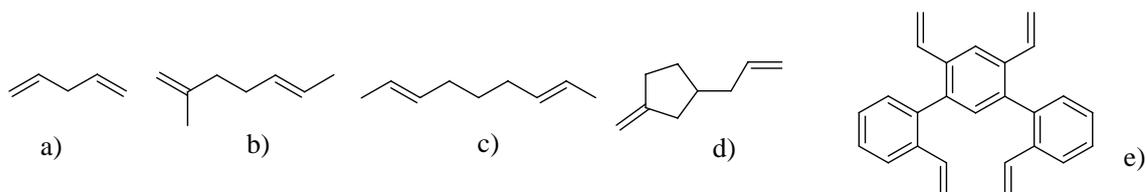
ПМРЦ



ЦМ

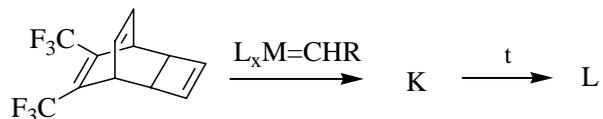


1. Предложите структуры продуктов в реакциях следующих диенов при катализе комплексами  $L_xM=CHR$ :

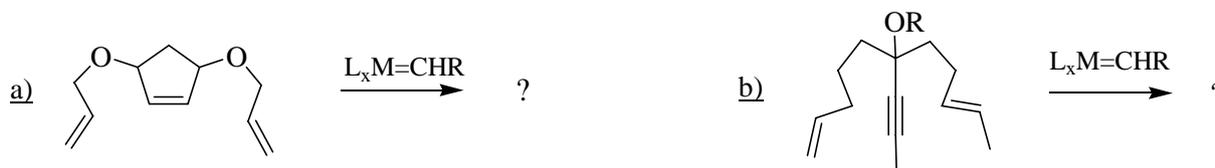


2. Объясните, почему реакция метатезиса алкенов с успехом применялась для проведения реакции между дец-9-еновой кислотой и ее нитрилом, но оказалась неэффективной при попытке провести реакцию между 10-бромодец-5-ен-1-олом и (гепт-4-ен-1-ил)циклобутаном.

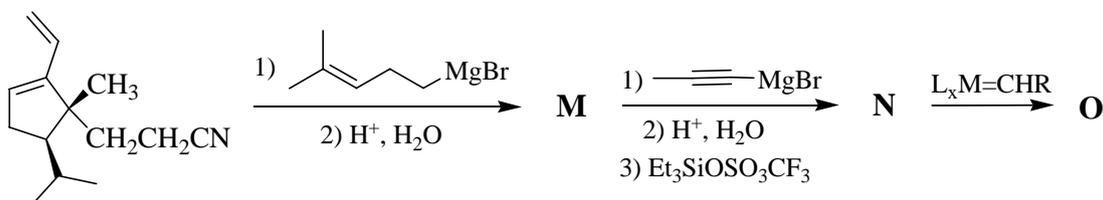
3. В конце 80-х годов был предложен метод получения некоторых полимерных соединений, которые трудно или невозможно получить с помощью классических методов. Ниже приведена схема одной из таких реакций. Напишите структуру продукта L:



4. Высокая активность разработанных катализаторов и способность некоторых из них катализировать реакции метатезиса с участием не только алкенов, но и алкинов позволили использовать их в тандемных реакциях. [Тандемными называют такие реакции, при которых первоначальный продукт (который является стабильным соединением и в других условиях мог бы быть выделен в чистом виде) в условиях реакции вступает в последующие превращения, в результате чего суммарный процесс представляет собой несколько последовательных реакций]. Предложите продукты следующих тандемных реакций:



5. Расшифруйте схему одного из самых эффективных методов синтеза полициклических функционализированных систем с использованием реакции метатезиса. Такие системы интересны, например, с точки зрения разработки новых антибактериальных агентов.



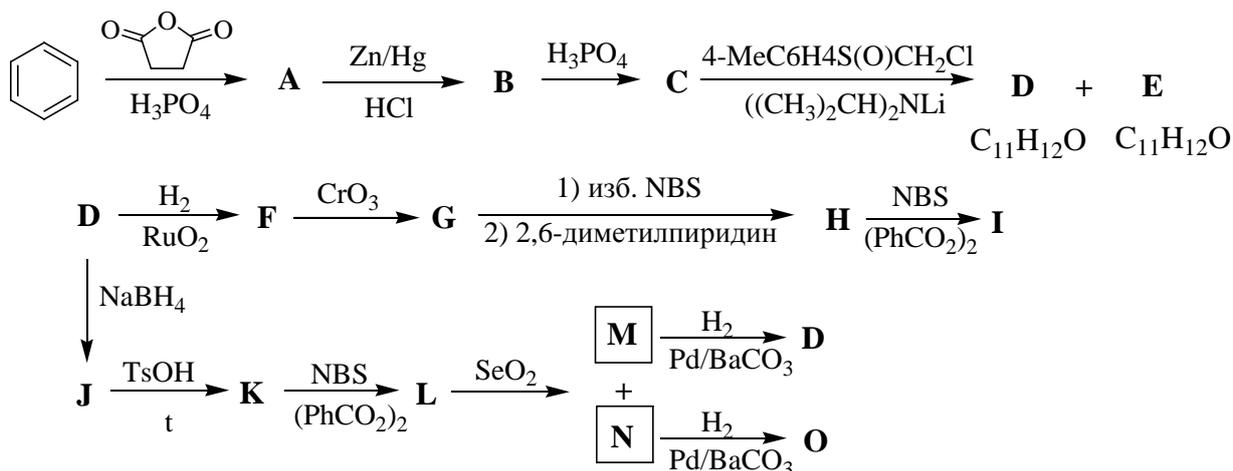
## Задача 2.

«Ползи, улитка, ползи на вершину Фудзи»

Из японской поэзии

На приведенной ниже схеме приведены превращения соединений, относящихся к важному классу биологически активных соединений, широко известных в природе. В 1945 году М. Дж. С. Дьюаром были выделены первые природные соединения этого класса: *стипитатовая кислота* – продукт метаболизма микроорганизма *Penicillium stepitatum*, и *колхицин* – алкалоид, выделенный из *Liliaceae*. Некоторые фунгициды хвойных пород семейства *Cupressaceae* – третий источник природных соединений этого класса.

Вам предлагается расшифровать схему превращений производных этого класса соединений.



NBS – *N*-бромсукцинимид; TsOH – *n*-толуолсульфонокислота

Известно, что: 1) **D**, **E**, **I** и **O** являются изомерными соединениями, которые при гидрировании в присутствии RuO<sub>2</sub> на окиси алюминия дают один и тот же продукт **P**; 2) все эти соединения реагируют с бромом, образуя продукты замещения; 3) все эти соединения реагируют с реактивами Гриньяра.

Спектры <sup>1</sup>H ЯМР некоторых соединений (с- синглет; д- дублет; т – триплет; м – мультиплет)

**D**: 1,8 м.д. (м); 1,9 м.д. (м); 2,7 м.д. (т); 2,9 м.д. (т); 7-8 м.д. (набор сигналов).

Соотношение 1 : 1 : 1 : 1 : 2

**E**: 2,0 м.д. (м); 2,6 м.д. (т); 2,9 м.д. (т); 3,7 м.д. (с); 7-8 м.д. (набор сигналов);

Соотношение 1 : 1 : 1 : 1 : 2

**I**: 2,0 м.д. (м); 2,8 м.д. (т); 3,2 м.д. (т); 7-8 м.д. (набор сигналов)

Соотношение 2 : 1 : 1 : 2

**O**: 2,8 м.д. (т); 3,6 м.д. (т); 7-8 м.д. (набор сигналов).

Соотношение 1 : 1 : 1

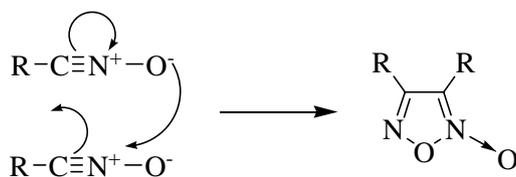
1. Напишите структурные формулы соединений **A-P**.
2. Предположите, какие основные продукты образуются при взаимодействии **D**, **E**, **I** и **O** с метилмагнийбромидом. Напишите их структурные формулы.
3. При обработке бромом в уксусной кислоте соединения **D**, **E**, **I** и **O** образуют монобромиды. Напишите их структурные формулы, а также формулы продуктов их реакции с NaOH.

### Задача 3

«Мы иссушили ум наукою бесплодной...»

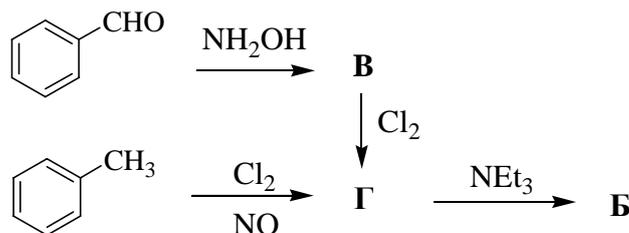
М. Ю. Лермонтов

Интересным классом гетероциклических соединений являются фуроксаны (*N*-оксиды фуразанов), которые получают обычно димеризацией нитрилоксидов:



1. Соединение фуроксанового ряда **A** было получено Кекуле еще в 1857 г. при действии брома на гремучую ртуть (фульминат ртути). Напишите его строение и предложите возможный механизм реакции, если известно, что для реакции с 5,7 г соли требуется 6,4 г брома.

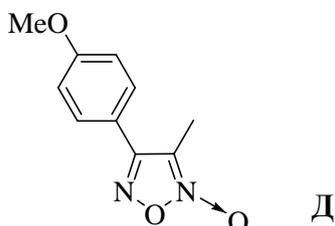
2. Фуроксан **B** можно получить согласно следующей схеме:



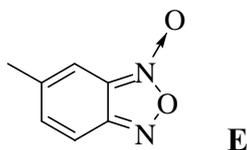
Определите структуры веществ, обозначенных буквами.

3. Простейший представитель семейства фуроксанов был получен только в 1994 г реакцией оксида азота(IV) с соединением состава  $C_2H_4N_2O_2$ . Предложите строение исходного соединения и напишите схему реакции.

4. Предложите способ получения несимметрично замещенного фуроксана **D** из анисового альдегида (4-метоксибензальдегида) и уксусного альдегида.



5. При нагревании **D** выше  $100^\circ C$  в спектре протонного магнитного резонанса наблюдается удвоение числа сигналов. В случае бензофуроксана **E** аналогичное удвоение наблюдается уже при  $35^\circ C$ .



Объясните причину данного явления и различие в поведении фуроксанов **D** и **E**.

6. Спектр ПМР с удвоенным набором сигналов наблюдается также при анализе продукта термолитиза фуроксана **B** при  $240-250^\circ C$ . Если последнюю реакцию проводить в присутствии 4-винилфенола, спектр ПМР показывает наличие в реакционной смеси двух изомеров, имеющих сильно различающиеся структуры, а также следы третьего изомера. Объясните эти результаты, подтверждая свои выводы уравнениями химических реакций.

7. Существует около 80 способов восстановления фуруксанов, в результате чего можно получить разные продукты. Одним из наиболее ранних методов восстановления фуруксанов в фуразаны является реакция с бинарным соединением **X**, содержащим 14,87% P, для чего смесь эквимолярных количеств **X** и восстанавливаемого соединения нагревают до температуры, превышающей температуру плавления фуруксана на 10-20 градусов. Примечательно, что в других реакциях соединение **X** не проявляет свойств восстановителя. Определите формулу **X**. Напишите продукт реакции между **X** и фуруксаном **D**.

**Задача 4**

«...Не злата, не серебра, но муз одних искал...»  
А. П. Сумароков

Как реагируют серебряные соли карбоновых кислот с галогенами? В известном издании «Органические реакции» приведены пять реакций с участием иода:

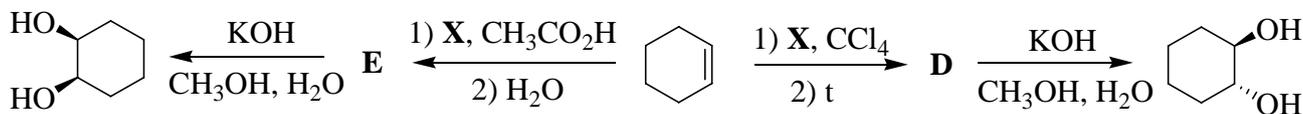


Стехиометрические коэффициенты (в расчете на 1 моль продукта) содержатся в таблице:

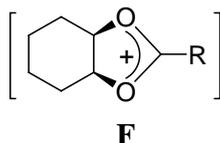
Год открытия реакции и автор	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>n</b>	<b>m</b>	Растворитель, температура	Продукт
1861, Бородин	1	1	1	1	CCl <sub>4</sub> , 78°C	<b>A</b>
1892, Симонини	2	1	0	1	CCl <sub>4</sub> , 25°C	<b>X</b>
1893, Симонини	2	1	1	2	CCl <sub>4</sub> , 78°C	<b>B</b>
1941, Олдхэм	3	2	0	3	CCl <sub>4</sub> , 78°C	<b>C</b>
1941, Олдхэм	3	2	2	3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub> , >140°C	<b>A + B</b>

- Образование **C** и **X** происходит только при использовании I<sub>2</sub>, в то время как получение соединений **A** и **B** возможно также с участием Cl<sub>2</sub> и Br<sub>2</sub>.

- Соединение **X** позволяет проводить стереоселективный синтез 1,2-гликолей:



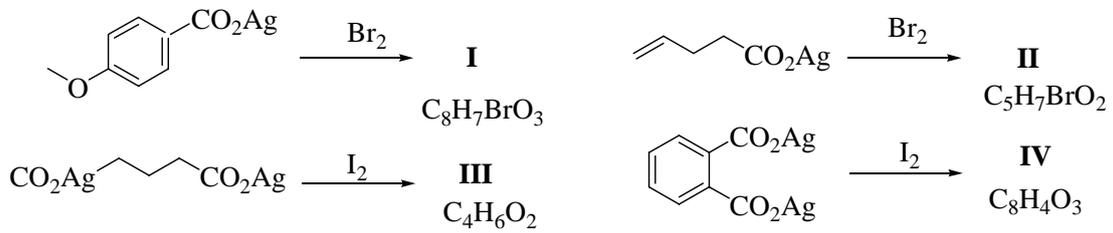
Доказано, что образование как **E**, так и **D** протекает через интермедиат следующего строения:



1. Определите состав **X**, предложите строение соединений **A – C**. Поясните Ваш выбор.
2. Для реакции образования **A** общепризнан механизм с участием свободных радикалов. Приведите последовательность элементарных стадий этого процесса.
3. Предложите возможную последовательность реакций, превращения **X** в **B**.

4. Объясните наблюдаемую стереоселективность образования 1,2-гликолей (механизм реакций алкенов с **X** и обработки KOH). Изобразите структуры **D** и **E**.

5. Иногда реакции, протекающие в условиях, аналогичных таблице приводят к неожиданным продуктам:



Предложите структурные формулы веществ **I – IV**.