

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА 1.

В последнее время соединения, содержащие фенольные и пиррольные единицы находят все большее применение в медицине и промышленности (фенолформальдегидные смолы, каликсарены и фталоцианины). По строению они близки к соединениям, известным в природе, часто легко окисляются на воздухе, при этом в УФ-спектре наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

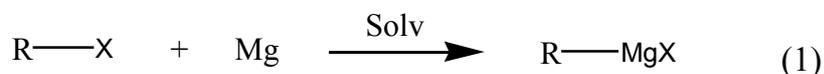
Одно из таких соединений (**A**) было получено реакцией пиррола с ацетоном, катализируемой трифторуксусной кислотой, при комнатной температуре в течение двух часов с выходом 50 – 60%. В реакции образуются еще два побочных продукта: 5% **B** и 25% **C**. По данным ПМР **A**, **B** и **C** имеют 3, 7 (при обработке образца D₂O остается 5 сигналов) и 5 типов сигналов в спектре. Ученых заинтересовали реакции **B** с альдегидами. С бензальдегидом в присутствии различных кислот Льюиса реакция не привела к успеху. Однако с пентафторбензальдегидом реакция идет, и после действия окислителя (например, после пропускания O₂) можно выделить с 10% выходом макроциклическое соединение **D**. Если его растворить в дихлорметане, промыть 1М раствором соляной кислоты и медленно упарить, выпадают кристаллы соединения **E**, содержащего 3,73% хлора и 8,83% азота.

1. Изобразите структуры соединений **A**, **B**, **C** и **D**. Почему выход соединения **A** намного больше, чем выход **B**?
2. Напишите уравнения реакции образования соединения **E**. Предложите механизм образования **C**.

ЗАДАЧА 2

Часть 1.

Реактивы Гриньяра (в общем виде RMgX, где R – органический радикал, X – галоген) – магнийорганические соединения, за открытие которых в 1912 году Виктор Гриньяр был удостоен Нобелевской Премии по химии. Образование этих соединений протекает в соответствии с нижеследующим уравнением:



Здесь R – различные арильные, алкильные или винильные радикалы, Solv – растворитель.

1. Напишите, в каких из нижеперечисленных растворителей (Solv) можно проводить реакцию получения реактива Гриньяра:

а. CH_2Cl_2 б. Диэтиловый эфир в. Вода г. Ацетон.

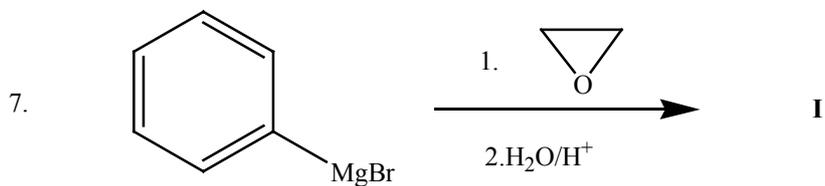
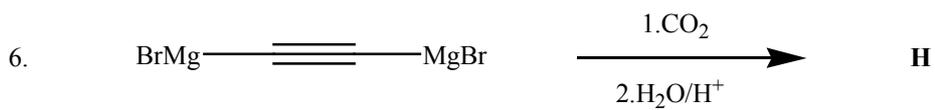
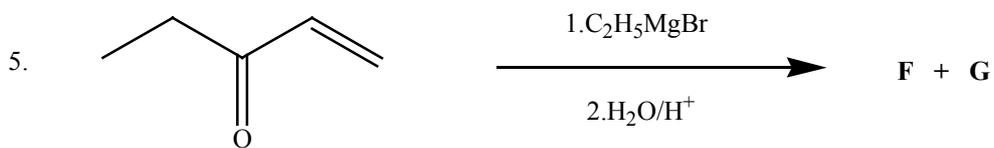
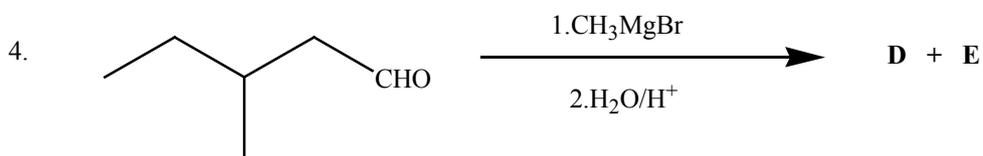
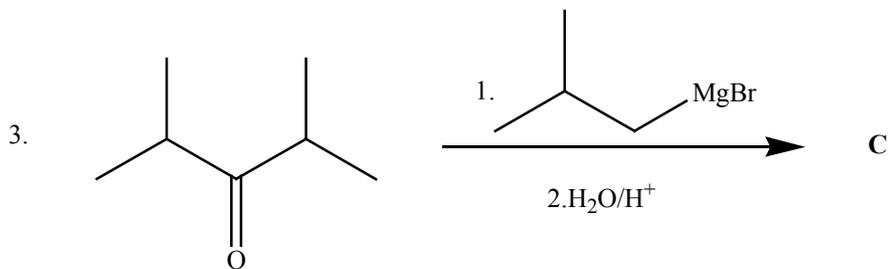
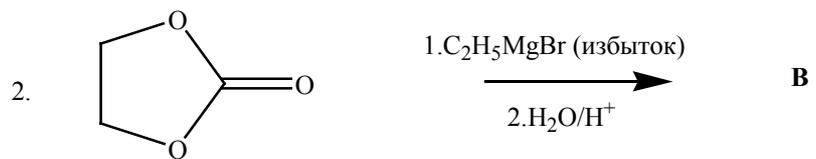
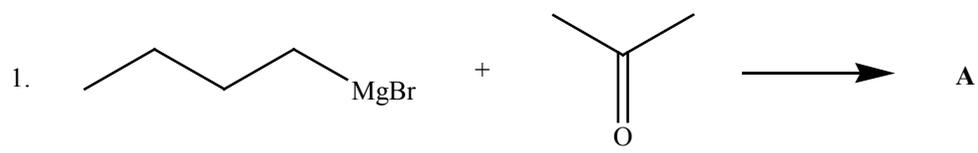
2. Для каких галогенов X в принципе возможно получение реактивов Гриньяра по уравнению (1)?

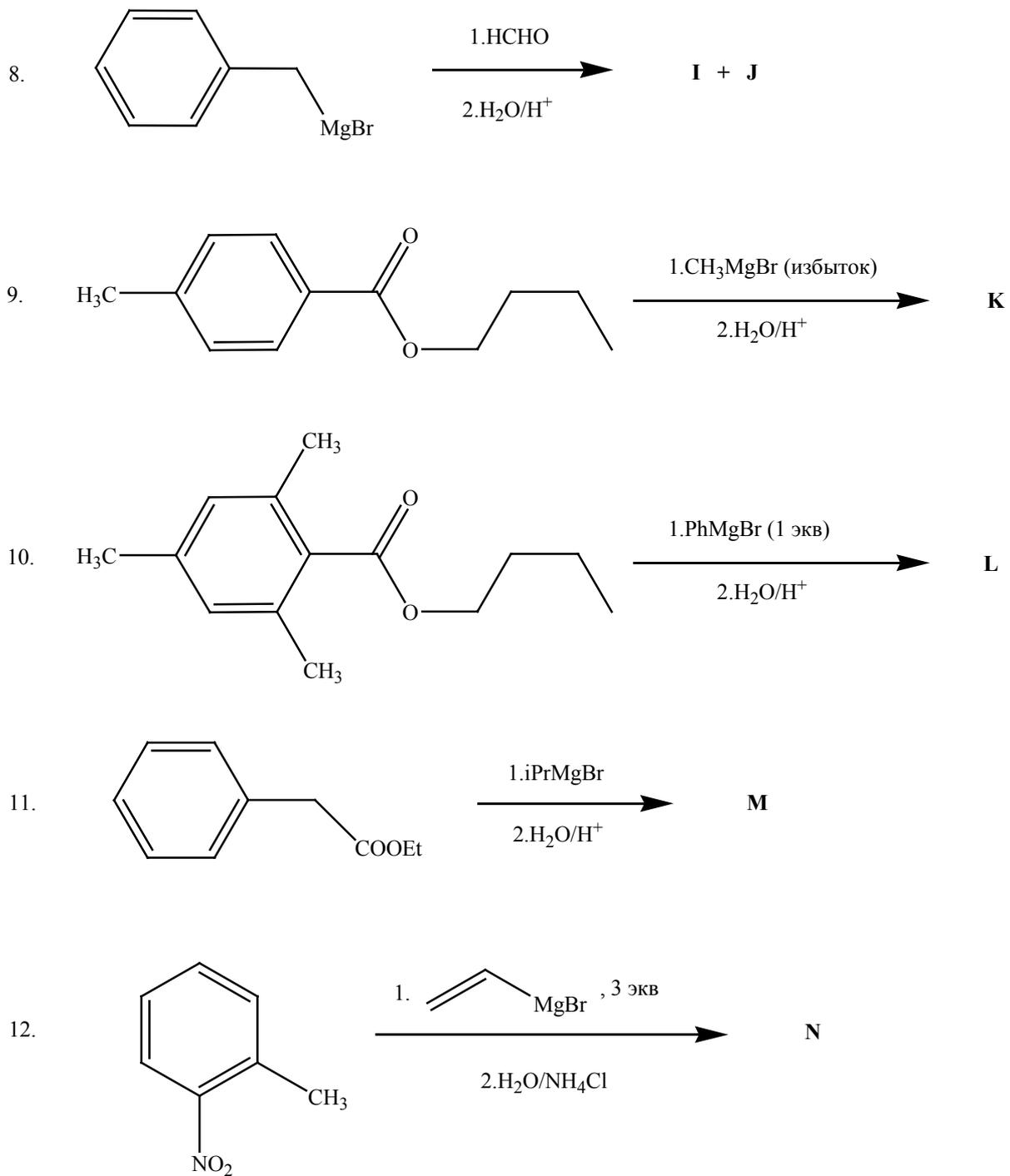
а. F б. Cl в. Br г. I

Часть 2.

Реактивы Гриньяра вступают в широчайший спектр реакций, многие из которых имеют препаративное значение. Ниже приведены неоконченные уравнения реакций с их участием. Напишите структурные формулы зашифрованных органических продуктов каждой реакции. При решении задачи учтите, что:

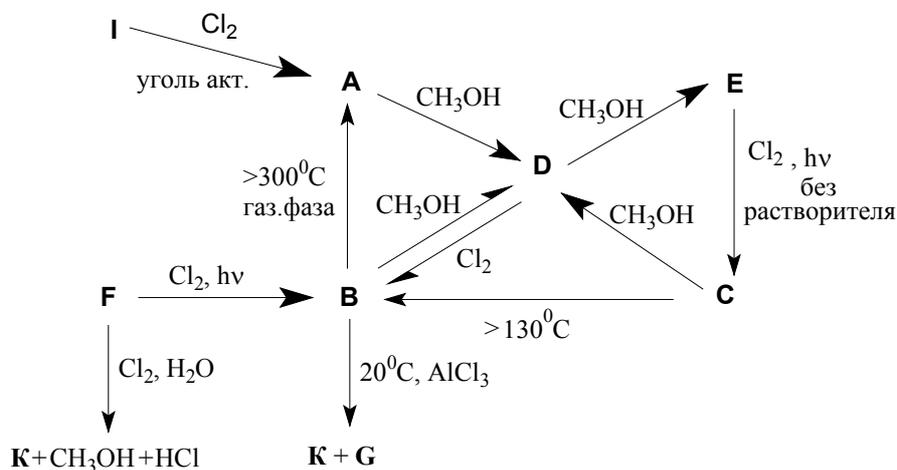
- соединения **A**, **B**, **C**, **D**, и **E** являются изомерами;
- соединения **F** и **G** являются изомерами;
- соединения **I** и **J** являются изомерами;
- соединения **K** и **L** содержат по 10 атомов углерода;
- молекулярная формула соединения **M** – $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$;
- ароматическое соединение **N** содержит метильную группу и имеет молекулярную формулу $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$.





ЗАДАЧА 3

На приведенной ниже схеме приведены способы получения и некоторые реакции соединений **A**, **B** и **C**, широко используемых в органическом синтезе, в частности, в химии пептидов:



По результатам элементного анализа **B** содержит 12,12% углерода и 16,16% кислорода (по массе). Соединения **A**, **K** и **I** при обычных условиях – газы.

Соединение **C** получается при пропускании хлора в жидкость **E** при $20-60^\circ\text{C}$ в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов. Было установлено, что при перегонке **C** заметно разлагается с образованием **B**. Соединение **B** устойчиво при обычных условиях, но в присутствии кислот Льюиса разлагается с образованием смеси соединений **K** (относительная плотность паров по воздуху равна 1,517) и **G**. При нагревании выше 300°C **B** полностью распадается в газовой фазе с образованием **A**.

1. Напишите структурные формулы соединений **A–K** и приведите их названия (для соединений **A**, **B** и **C** приведите по три названия для каждого).
2. Методом ^1H ЯМР было установлено, что при получении вещества **C** образуются 8 промежуточных соединений. Напишите их структурные формулы.
3. Напишите уравнения последовательных реакций соединений **A**, **B**, **C** с избытком органической кислоты и с избытком вторичного амина, а также с первичным амином и N-метилформамидом.