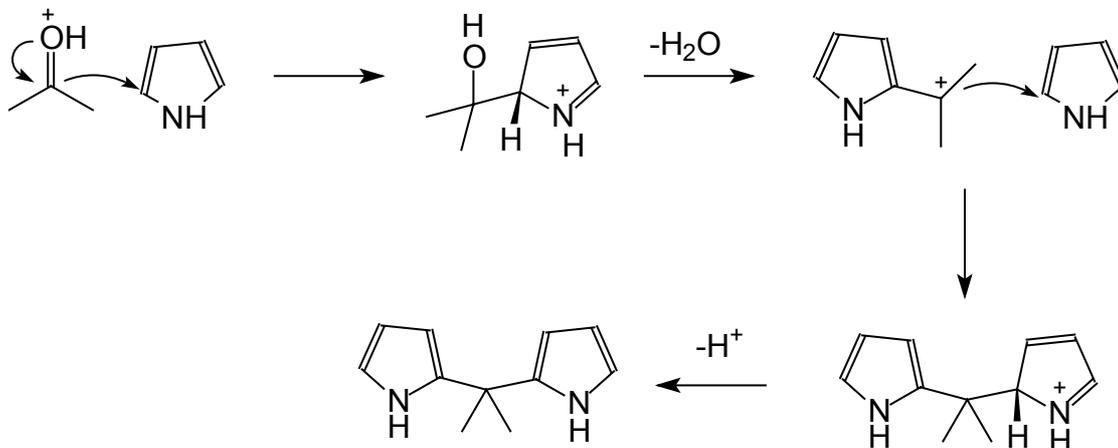


# РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

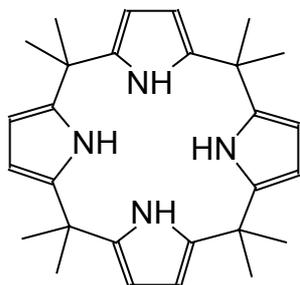
## Задача I (автор Катаев Е.А.)

В присутствии трифторуксусной кислоты ацетон легко протонируется и вступает в реакцию электрофильного замещения с пирролом (очень напоминает образование фенолформальдегидных смол):

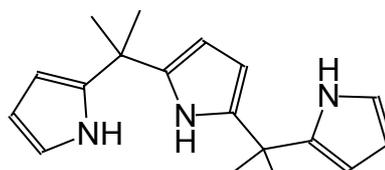


**C**

Таким образом, пирролы могут сшиваться по две (**C**), по три (**B**) и больше единиц. Тот факт, что в ПМР спектре **A** всего 3 типа сигналов говорит о том, что это высоко симметричная структура, скорее всего макроцикл, состоящий из пиррольных единиц, соединенных ацетоновыми мостиками.



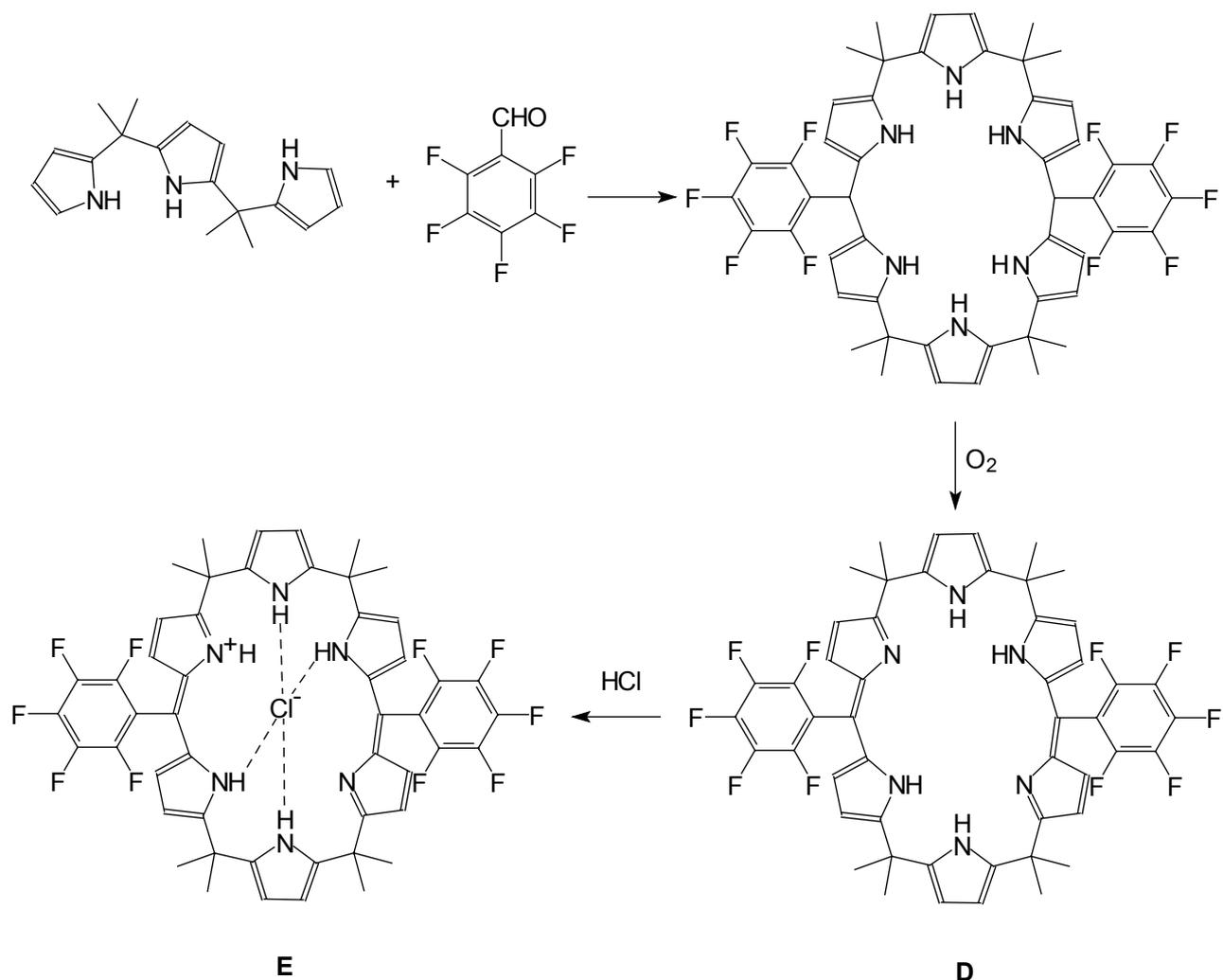
**A**



**B**

Такое интересное обстоятельство, что соединение **A** получается с очень большим выходом, обусловлено тем, что пирролы способны своим атомом водорода координировать различные анионы. Анион трифторуксусной кислоты служит “темплатой”, координирует вокруг себя 4 молекулы пиррола, таким образом получается макроцикл.

Понятно, что в реакции с пентафторбенальдегидом происходят те же самые процессы. В условии задачи видно, что в продукте **E** содержится атомы Cl, значит скорее всего это HCl, скоординированная с макроциклом **D**, полученного конденсацией двух молекул **C** и двух молекул пентафторбенальдегида, что подтверждается соотношением атомов Cl и N.



## Задача 2 (авторы Асаченко А.Ф., Предеус А.В.)

**Часть 1.** В каких из нижеперечисленных растворителей можно проводить реакцию получения реактива Гриньяра?

- |   |                                |
|---|--------------------------------|
|   | 1. Дихлорометан                |
| ✓ | 2. Диэтиловый эфир (0.5 балла) |
|   | 3. Вода                        |
|   | 4. Ацетон                      |

Все указанные растворители, кроме диэтилового эфира, будут достаточно быстро реагировать с любыми реактивами Гриньяра.

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

- |   |                     |
|---|---------------------|
| ✓ | 1. F (0.125 балла)  |
| ✓ | 2. Cl (0.125 балла) |
| ✓ | 3. Br (0.125 балла) |
| ✓ |                     |

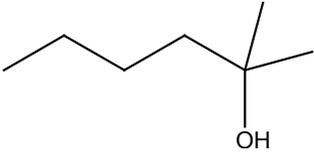
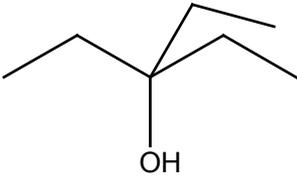
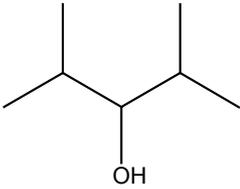
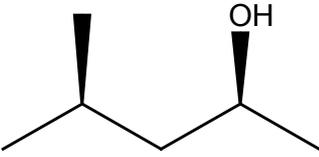
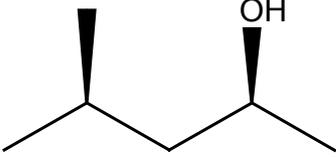
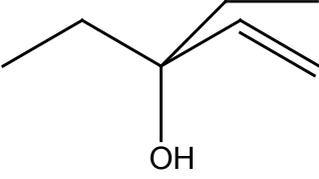
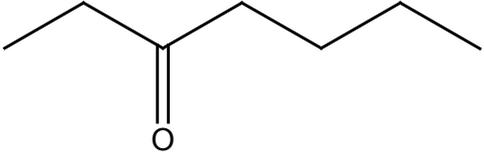
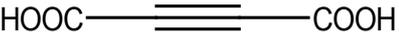
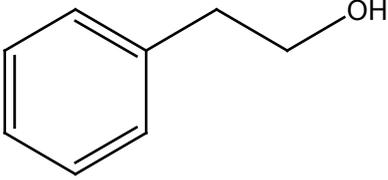
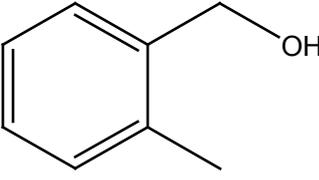
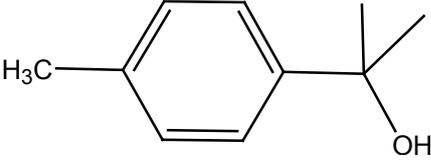
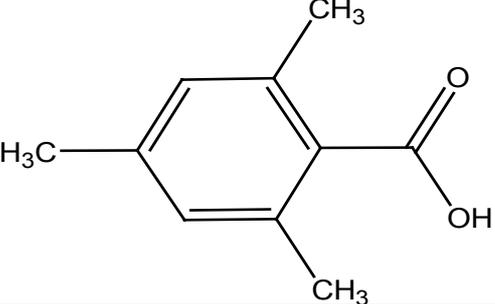
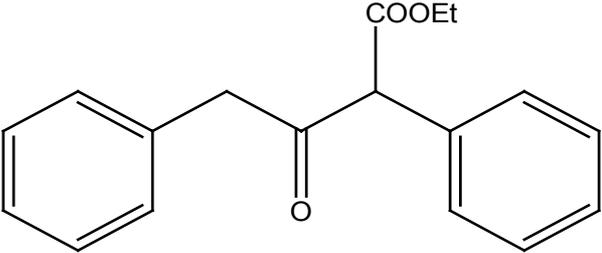
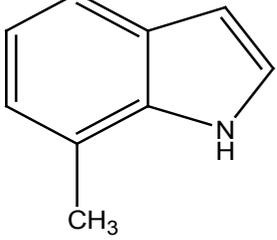
4. I (0.125 балла)

Большинство иодидов, бромидов и хлоридов дает реактивы Гриньяра в стандартных условиях. Фториды также могут быть введены в реакцию при условии использования активированного магния – например, полученного восстановлением хлорида магния металлическим калием в инертной атмосфере, либо при использовании коллоидного раствора (золя) магния в органическом растворителе.

**Часть 2.** В нижеприведенных пронумерованных полях нарисуйте структурные формулы **основного** органического продукта каждой реакции.

Ниже приведены пояснения к указанным реакциям с указанием роли реактива Гриньяра.

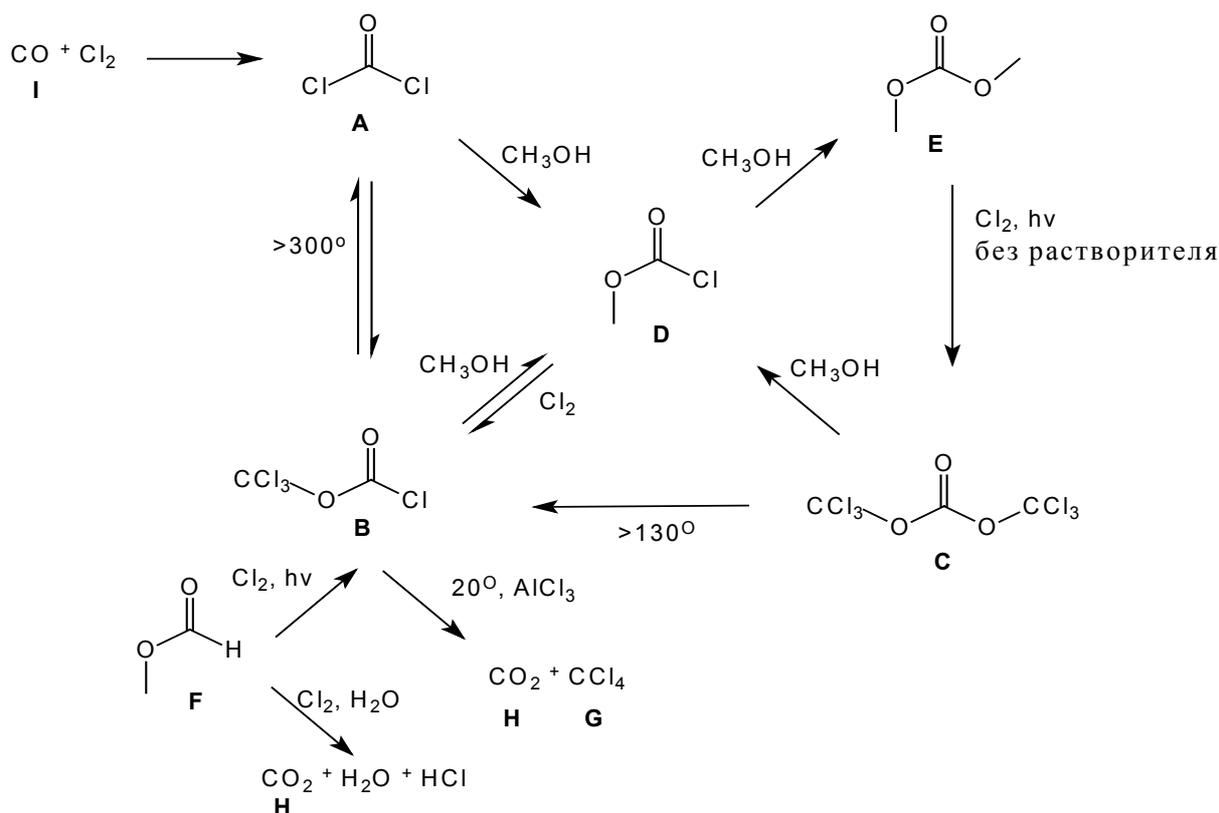
1. Наиболее классическая реакция для реактивов Гриньяра – присоединение по электрофильному углероду карбонильной группы. Продукт А – соотв. третичный спирт. В данном случае реактив Гриньяра выступает в роли *нуклеофила*.
2. Другая, не менее известная реакция магниорганических соединений – присоединение к сложным эфирам (в данном случае к эфиру угольной кислоты). Продукт В, изомерный А – триэтилкарбинол, или 3-этилпентанол-3.
3. Согласно условию, С изомерен А и В. В данном случае исходный кетон содержит столько же атомов углерода, как и А с В, и имеет степень ненасыщенности на единицу больше. Наиболее логично предположить, что С – вторичный спирт, продукт восстановления кетона. Основная причина такого течения реакции – стерическая затрудненность кетона и изопропилмагнийбромида (что мешает обычному присоединению). Здесь реактив Гриньяра выступает в роли *восстановителя*.
4. Указанный в условии спирт дает *диастереомерные* продукты присоединения D и E. Это связано с появлением в исходно хиральной молекуле еще одного хирального центра.
5. Присоединение к  $\alpha, \beta$  - непредельным кетонам и альдегидам обычно протекает по двум конкурирующим путям – нормальное 1,2 – присоединение к карбонильной группе, и сопряженное 1,4 - присоединение.
6. Еще одно применение магниорганических соединений – получение карбоновых кислот. Нижеуказанный ацетиленовый реактив Гриньяра, носящий название реагента Июича, присоединяет сразу две молекулы  $\text{CO}_2$ , образуя ацетилендикарбоновую кислоту.
7. Раскрытие окиси этилена нуклеофильным магниорганическим соединением приводит к образованию 2-фенилэтанола.
8. Электронная плотность в бензильном реактиве Гриньяра в значительной степени перераспределена между о- и п-положениями бензольного кольца, ввиду чего основным продуктом реакции, наряду с 2-фенилэтанолом, является о-метилбензиловый спирт J.
9. Еще один пример присоединения к сложным эфирам. Продукт – третичный бензиловый спирт K.
10. В этом случае присоединение у сложноэфирной группе сильно затруднено стерически, поэтому происходит нуклеофильная  $\text{S}_{\text{N}}2$  – атака по вторичному атому бутильного радикала, связанному с кислородом. Роль уходящей группы играет здесь анион карбоновой кислоты. После подкисления регенерируется 2,4,6 – триметилбензойная кислота L. Альтернативный (также правильный) вариант ответа – н-бутилбензол, также содержащий 10 атомов углерода.
11. В этом случае протоны между сложноэфирной группой и бензольным кольцом являются крайне кислыми, ввиду чего реактив Гриньяра действует как основание – происходит конденсация Кляйзена (сложноэфирная конденсация).
12. Метильная группа и ароматический характер образующегося продукта практически не оставляют нам выбора – наверняка нитрогруппа подверглась нуклеофильной атаке с последующим восстановлением. Молекулярная формула продукта говорит о том, что произошла также циклизация, и продуктом N является 7-метилиндол.

<p style="text-align: center;">A</p> 	<p style="text-align: center;">B</p> 
<p style="text-align: center;">C</p> 	<p style="text-align: center;">D</p> 
<p style="text-align: center;">E</p> 	<p style="text-align: center;">F</p> 
<p style="text-align: center;">G</p> 	<p style="text-align: center;">H</p> 
<p style="text-align: center;">I</p> 	<p style="text-align: center;">J</p> 
<p style="text-align: center;">K</p> 	<p style="text-align: center;">L</p> 
<p style="text-align: center;">M</p> 	<p style="text-align: center;">N</p> 

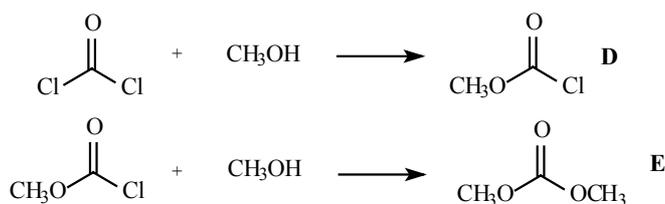
(по 1 баллу за каждую структуру)

### Задача 3

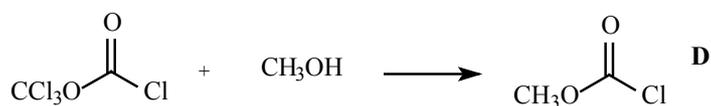
(автор Аббасов В.М., Аббасов М.М., Решетова М.Д., Ненайденко В.Г.)



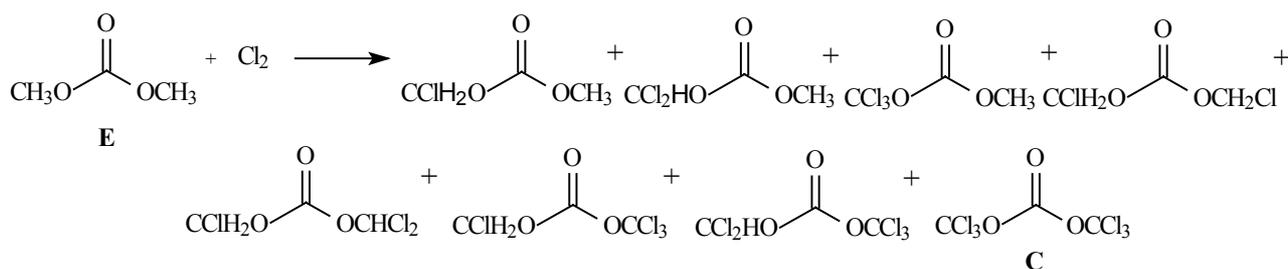
Соединение **B** образуется при хлорировании, поэтому можно предположить, что кроме углерода и кислорода оно может содержать хлор. Расчет содержания элементов показывает, что простейшая формула соединения  $\text{COCl}_2$ . Такое соединение существует, это – фосген (дихлорангидрид угольной кислоты, дихлоркарбонат). Однако **B** не может быть фосгеном, поскольку при разложении он разлагается на более простое соединение **A**, которое реагирует аналогично соединению **B**. Тогда для **A** можно предложить формулу **фосгена**, а для **B** – **дифосгена** ( $\text{COCl}_2$ )<sub>2</sub>,  $\text{Cl}_3\text{CO-CO-Cl}$  (трихлорметил хлорформиата). Фосген получают каталитическим хлорированием  $\text{CO}$  (**I**), а дифосген – фотохимическим хлорированием метилформиата  $\text{CH}_3\text{OCHO}$  (**F**). Соединение **A** реагирует с метанолом в две стадии (образование сначала соединения **D**, а затем – **E**), т.е. в фосгене последовательно замещаются оба атома хлора:



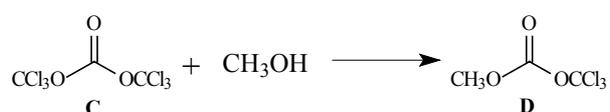
При реакции метанола с соединением **B** происходит образование метилового эфира хлоругольной кислоты **D**:



При хлорировании **D** происходит последовательное замещение атомов водорода в метильной группе на хлор с образованием **B**. Аналогично, хлорирование **E** также протекает с последовательным замещением всех атомов хлора в метильных группах:

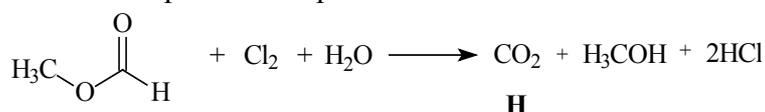


Соединение **C** –  $\text{Cl}_3\text{CO}-\text{CO}-\text{OCCl}_3$  или  $(\text{COCl}_2)_3$  – **трифосген**, бис-трихлорметилловый эфир угольной кислоты или бис-трихлорметилкарбонат. **C**, аналогично фосгену и дифосгену, является прекрасным хлорформилирующим агентом и замещает подвижный протон в реакции с метанолом на хлорформильную группу с образованием **D**.

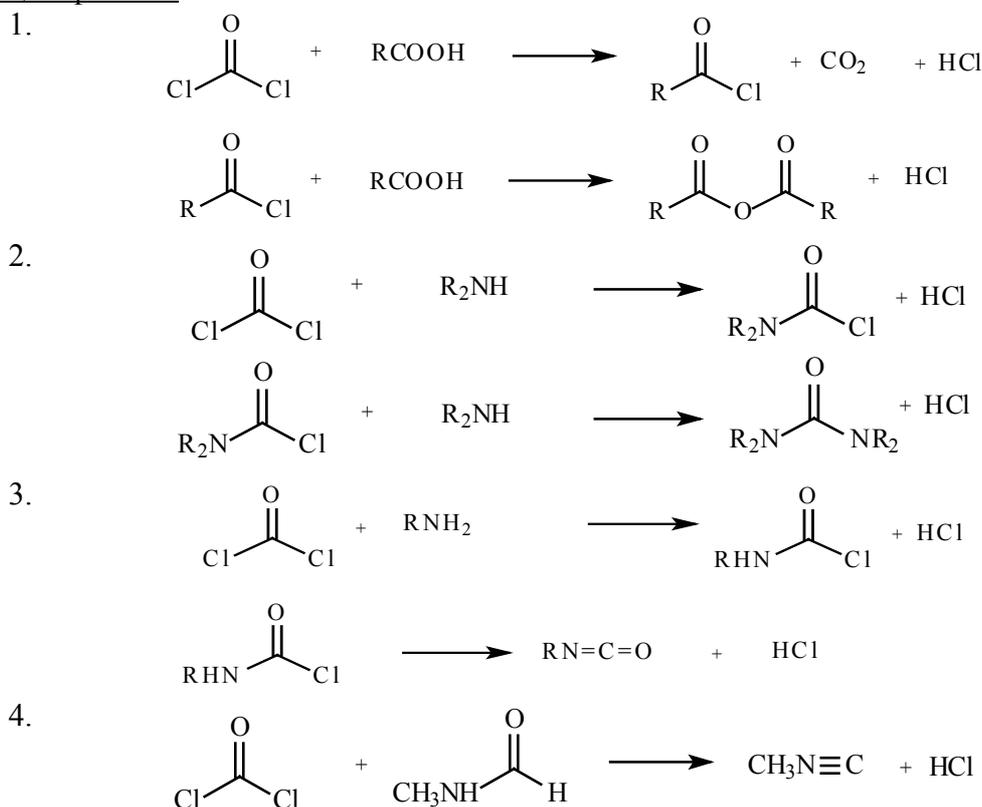


Дифосген **B**, как было обнаружено уже в 1887 году, в газообразном состоянии разлагается при  $300^\circ\text{C}$  с образованием двух молекул фосгена, а в жидком состоянии при комнатной температуре при добавлении хлоридов металлов (таких, как хлорид алюминия) разлагается с образованием  $\text{CO}_2$  (**H**) и  $\text{CCl}_4$  (**G**) (плотность паров смеси **H** и **G** равна 3,21) (*J.Amer.Chem.Soc.*, 1933, v.55, p.214).

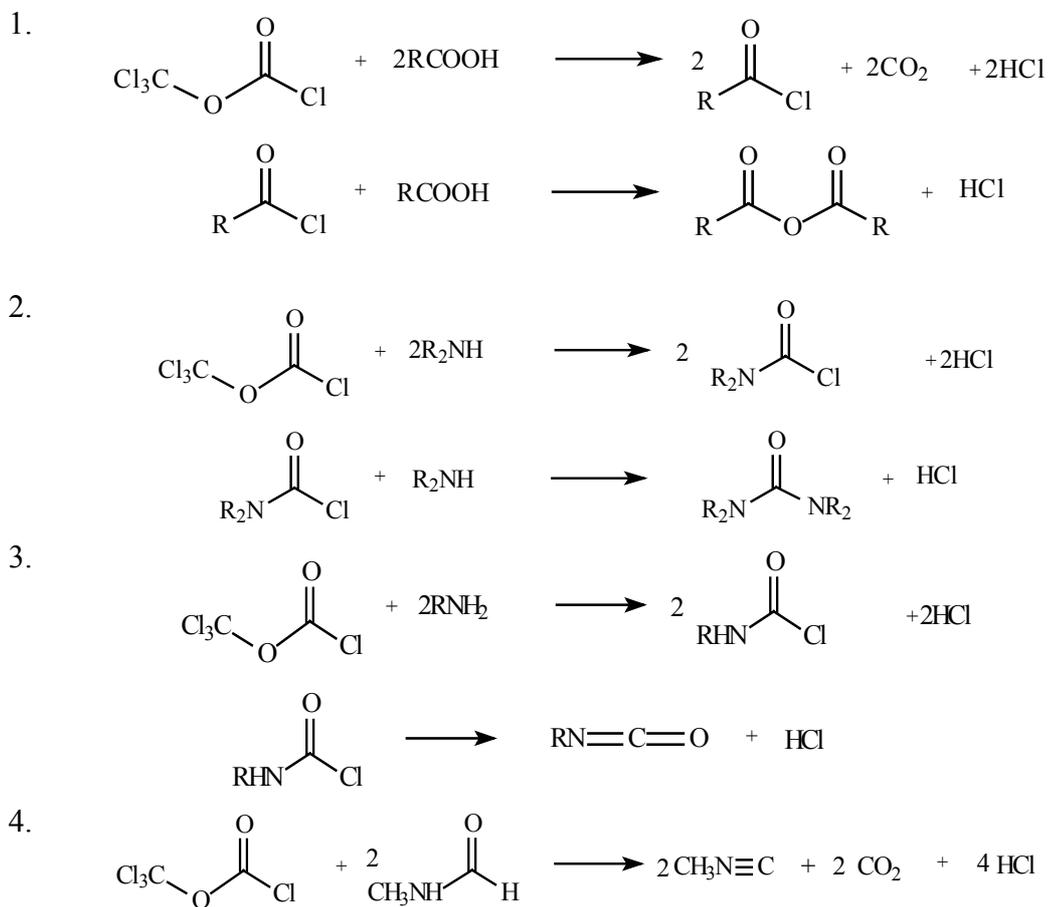
Метилформиат **F** под действием хлорной воды разлагается:



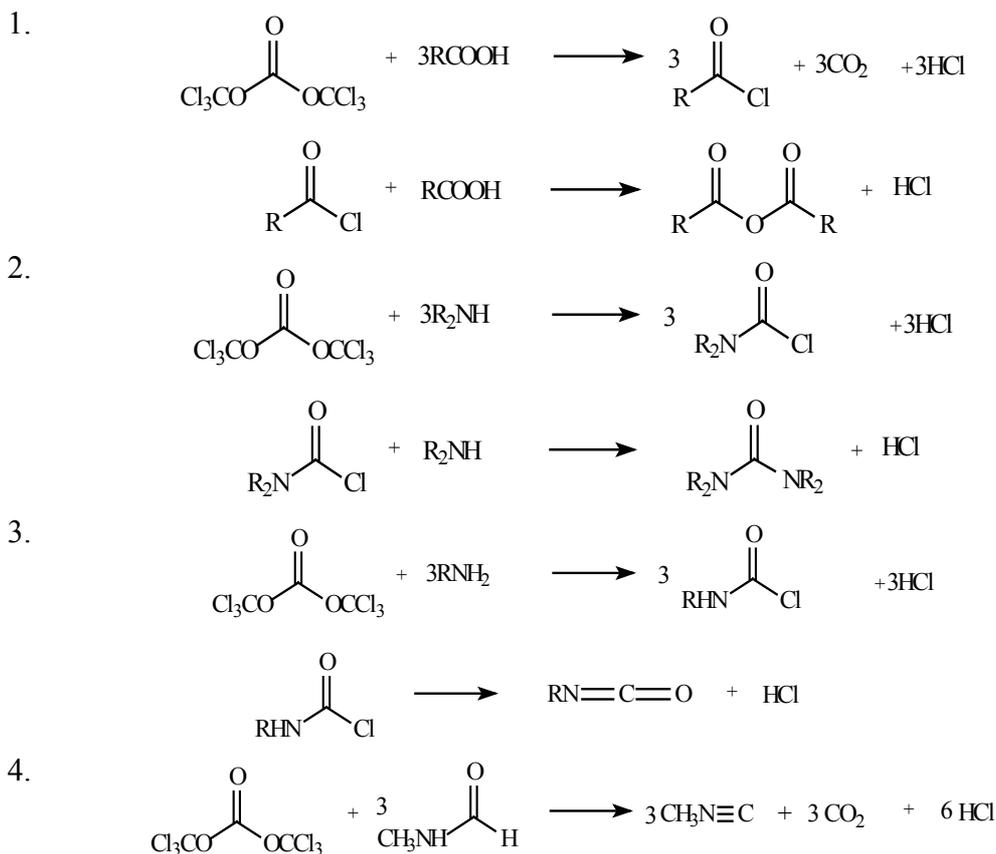
#### Реакции фосгена



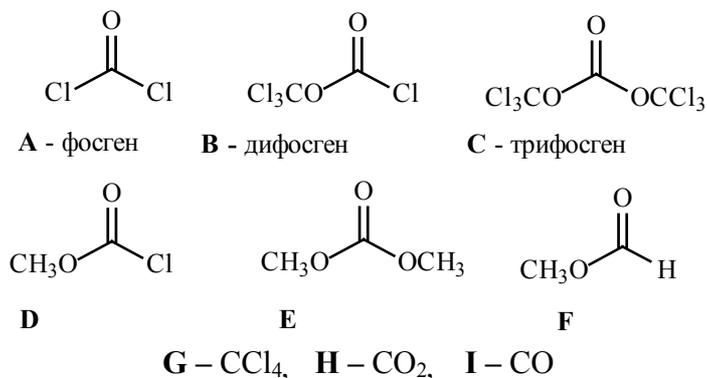
#### Реакции дифосгена:



## Реакции трифосгена:



## Ответы:



Структуры соединений **A, B, C**

0,5 \* 3 = 1,5 балла

Названия соединений **A, B, C** (по три на каждое соединение)

0,3 \* 9 = 2,7 балла

Структуры соединений **D-K**

0,4 \* 5 = 2 балла

Названия соединений **A, B, C**

0,2 \* 5 = 1 балл

8 структур, образующихся в качестве промежуточных продуктов при синтезе **C**

0,25 \* 8 = 2 балла

4 уравнения реакций соединения **A**

0,65 \* 4 = 2,6

Уравнения реакций соединений **B, C** (по 4 на каждое соединение)

0,4 \* 8 = 3,2