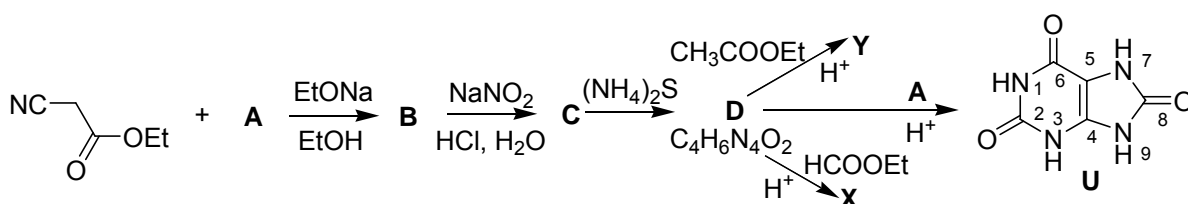


РАЗДЕЛ I. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

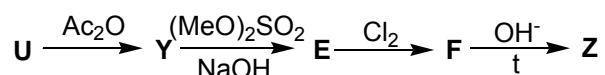
Кофеин – алкалоид ряда пурина, оказывающий возбуждающее действие на нервную и сердечнососудистую системы. Его выделяют из кофе и чая, а также производят из мочевиной кислоты **U**, для получения которой было предложено несколько методов. Наиболее популярным из них стал метод Траубе, в котором **U** получают из циануксусного эфира через образование моноциклических соединений **B – D**, причем из **D** получают как мочевую кислоту (гидроксиксантин), так и другие производные пурина – ксантин **X** и 8-метилксантин **Y**.



Соединение **A** имеет особое значение в истории органической химии, является крупнотоннажным продуктом химической промышленности, используется в качестве пищевой добавки. **A** имеет лишь один сигнал как в спектре ЯМР ^1H , так и в спектре ЯМР ^{13}C . Массовая доля углерода в **A** равна 20.0%.

1. Напишите структуры соединений **A – D**, **X**, **Y**.

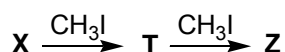
В промышленности синтез кофеина **Z** из мочевиной кислоты **U** осуществляют в соответствии со следующей синтетической последовательностью:



Массовые доли углерода в **E**, **F** и **Z** равны, соответственно, 51.9, 34.7 и 49.5 %. Спектр ЯМР ^1H соединения **F** содержит три сигнала равной интенсивности.

2. Напишите структуры соединений **E**, **F** и **Z**.

Другой промышленный синтез кофеина **Z** заключается в метилировании ксантина **X**, протекающем через промежуточное образование теобромина **T**:

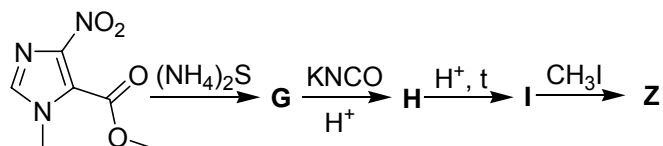


Теобромин является одним из трех основных метаболитов кофеина наряду с изомерными ему теофиллином (**T'**) и параксантином (**P**). В спектре ЯМР ^1H соединений **P**, **T** и **T'** наблюдаются следующие наборы сигналов: **P** 3.15 (с), 3.84 (д), 7.90 (к), 11.82 (с) м.д.; **T** 3.34 (с), 3.83 (д), 7.97 (к), 11.10 (с) м.д.; **T'** 3.25 (с), 3.44 (с), 8.01 (д), 13.50 (д) м.д. При обработке триметилхлорсиланом в присутствии основания

теобромин даёт два, параксантин – одно, а теофиллин не даёт *O*-триметилсилильных производных.

3. Напишите структурные формулы соединений **P**, **T** и **T'**.

Среди других методов получения кофеина можно выделить способ, основанный на использовании метил 1-метил-4-нитро-имидазол-5-карбоксилата:



4. Напишите структурные формулы соединений **G**, **H** и **I**.

Задача 2

История парфюмерии насчитывает более 3500 лет: это возраст рецептов благовоний, описанных на папирусах древнего Египта. Но то, что “виновниками” приятных запахов являются в основном терпены – вещества формулы $(C_5H_8)_n$ – и их производные (терпеноиды) химики узнали лишь в 20 веке. Структура терпенов подчиняется общему правилу, сформулированному лауреатом Нобелевской премии Л. Ружичкой: терпены можно рассматривать как олигомеры изопрена, образующиеся при взаимодействии по типу “голова к хвосту”. Терпены, образованные двумя фрагментами изопрена, называют монотерпенами, тремя – сесквитерпенами, четырьмя – дитерпенами. Терпены бывают ациклическими и циклическими. Так, во многих душистых маслах содержится ациклический монотерпен мирцена. При нагревании мирцена с подкисленным раствором перманганата калия образуются янтарная (бутандиовая) кислота, ацетон и CO_2 , а при озонировании с последующей обработкой озонида трифенилфосфином выделяются формальдегид, ацетон и малоустойчивое соединение **A**, содержащее 52.63% C и 5.26% H (по массе).

1. Определите структуру соединения **A** и мирцена **M**.

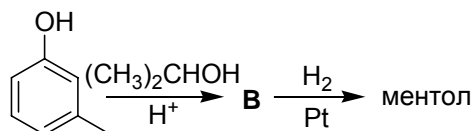
Терпеноиды гераниол и нерол, являющиеся геометрическими изомерами, можно рассматривать как продукты гидратации мирцена. Эти спирты являются интермедиатами в биосинтезе большинства терпенов и терпеноидов. Например, нерол выступает в качестве ближайшего предшественника в синтезе циклического монотерпена лимонена, который также можно получить в качестве одного из продуктов при димеризации изопрена по реакции Дильса-Альдера.

2. Напишите структурные формулы гераниола, нерола, лимонена.

Важными бициклическими терпенами являются пинены, выделяемые из хвойных деревьев. Пинены, содержащие четырехчленный цикл, можно получить из лимонена в результате кислотнo-катализируемой изомеризации, протекающей по схеме «протонирование – электрофильная атака – депротонирование». В природе из оптически активного лимонена образуется два оптически активных пинена (α и β).

3. Напишите структурные формулы α -пинена и β -пинена, если известно, что при озонировании β -пинена с последующей обработкой цинком и уксусной кислотой образуются оптически активный кетон и формальдегид.

В качестве основного продукта при гидрировании лимонена образуется *n*-ментан. В природе весьма распространено его гидроксипроизводное: (–)-ментол. Это соединение вносит основной вклад в запах и вкус мяты. В промышленности рацемический ментол получают по схеме.

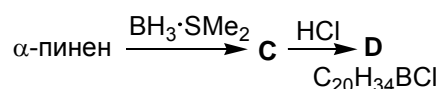


Наряду с ментолом в этом процессе с небольшим выходом образуются другие, менее стабильные, диастереомеры, которые легко удаляются при очистке ментола.

4. Укажите, сколько диастереомерных продуктов образуется при гидрировании **B**.

5. Приведите структурные формулы соединения **B** и ментола.

(–)-Ментол можно получить восстановлением соответствующего кетона с помощью хирального реагента **D**, синтезируемого из хирального α -пинена:



6. Напишите структурные формулы **C** и **D**, указав их относительную конфигурацию.

Ментол используют не только из-за его приятного аромата и охлаждающего вкуса, но и как сосудорасширяющее средство. Препарат валидол – раствор ментола в сложном эфире **Y** с мольной долей ментола $\chi_{\text{M}} = 33.9\%$. Известно, что $M(\mathbf{Y}) : M(\text{ментола}) = 1.54$. После полного гидролиза аликвоты валидола и удаления непрореагировавшей воды $\chi'_{\text{M}} = 60.2\%$. ЯМР ^1H спектр образовавшейся при гидролизе кислоты содержит 4 сигнала: синглет, два дублета и мультиплет.

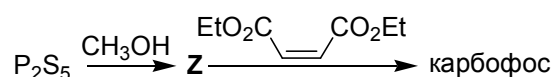
7. Определите молекулярную и структурную формулы **Y**. Ответ подтвердите расчетами.

Задача 3

Один из инсектицидов – дихлофос **X** получают по так называемой реакции Перкова взаимодействием триметилфосфита и трихлоруксусного альдегида. Данные элементного анализа показывают, что молекула дихлофоса содержит 21.7% С, 3.2% Н, 32.1% Cl, 14.0% Р. При кислотном гидролизе в мягких условиях дихлофос превращается в смесь фосфорной кислоты, метанола и соединения **Y**, содержащего 62.8% хлора.

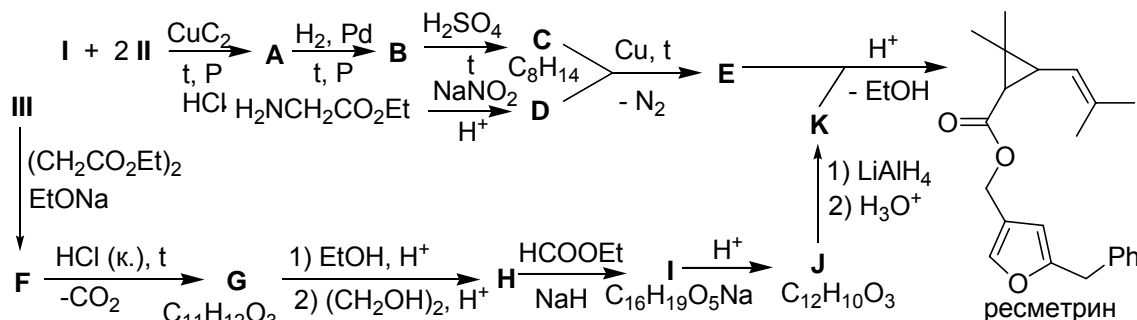
1. Напишите структурные формулы дихлофоса и соединения **Y**.

Другой инсектицид – карбофос получают следующим образом:



2. Напишите структурные формулы карбофоса (9.4% Р) и соединения **Z**, учитывая, что **Z** содержит 15.2% С, 4.5% Н, 19.6% Р и 40.5% S.

Однако было найдено, что метаболиты фосфорорганических инсектицидов могут быть токсичны для теплокровных животных. Поэтому в последнее время они вытесняются производными хризантемовой кислоты - пиретроидами. Схема синтеза и строение одного из таких соединений приведены ниже.



3. Расшифруйте приведенную схему и напишите структурные формулы соединений **I – III** и **A – K**, учитывая, что последняя стадия представляет собой реакцию переэтерификации, а для соединений **I – III** известны следующие характеристики:

Соед-е	$\omega_{\text{C}}, \%$	$\omega_{\text{H}}, \%$	$\omega_{\text{O}}, \%$	$\omega_{\text{N}}, \%$	ЯМР ^1H : δ (мультиплетность, интенсивность)
I	92.3	7.7			один синглет
II	62.1	10.3	27.6		один синглет
III	82.1	6.0		11.9	3.6 (синглет, 2H), 7.2–7.4 (сложный мультиплет, 5H)

Известно, что инсектицидную активность проявляют только (1*R*)-производные хризантемовой кислоты.

4. Нарисуйте проявляющий инсектицидную активность ресметрин с *транс*-расположением заместителей.