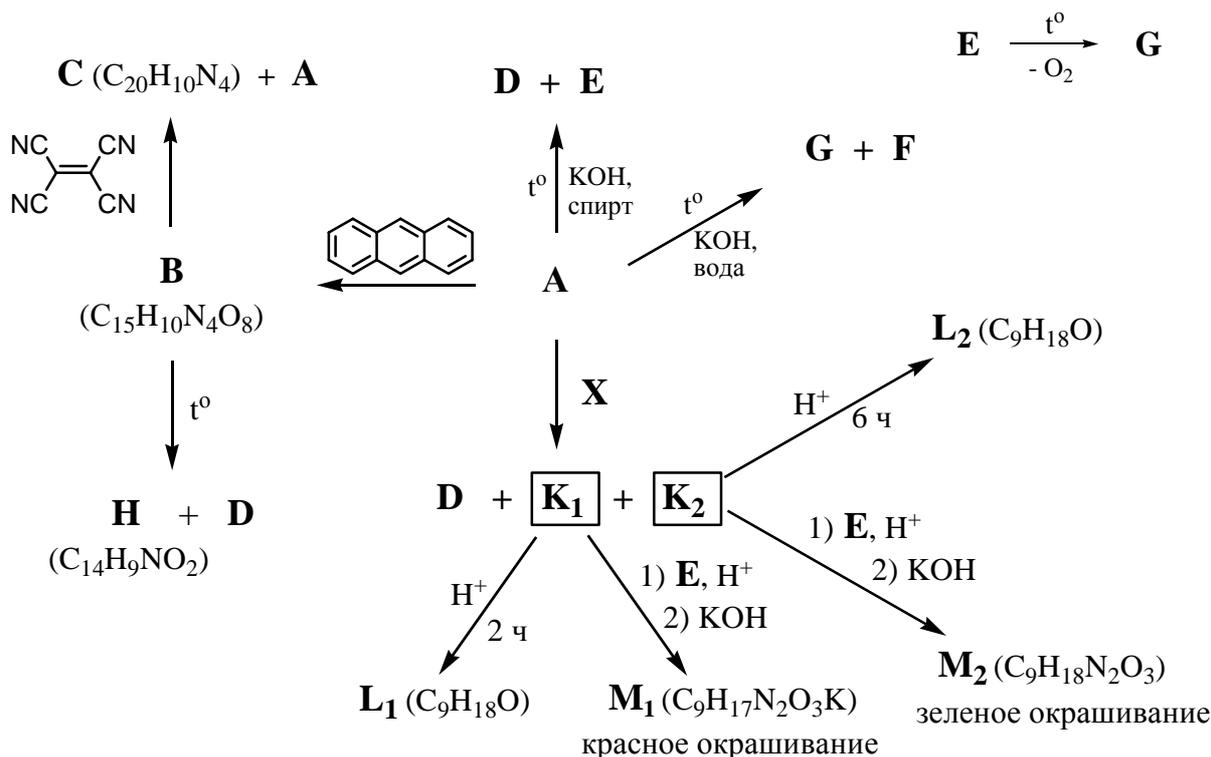


**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

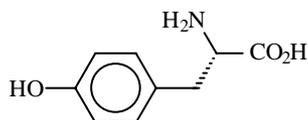
**Задача 1.**

«... ни сна, ни отдыха измученной душе ...»  
 Ария из оперы Бородина «Князь Игорь»

Алканы – малореакционноспособные соединения, которые вступают, однако, в реакции свободнорадикального замещения с некоторыми веществами, в том числе с бесцветной жидкостью **A**. Некоторые превращения **A** и продуктов его реакции с алканом **X** представлены на схеме:



- **K<sub>1</sub>** и **K<sub>2</sub>** – изомеры, образующиеся в ходе реакции между **A** и **X**.
- Появление характерной окраски при образовании **M<sub>1</sub>** и **M<sub>2</sub>** позволяет судить о характере заместителя, связанного с функциональной группой у **K<sub>1</sub>**, **K<sub>2</sub>** и их гомологов.
- Жидкость **A**, продукт действия избытка нитрующей смеси на уксусный ангидрид, используется в биохимии для модификации аминокислоты тирозина (Tyr):



Tyr

Продукт реакции **A** с Tyr обладает желтой окраской, аналогичной той, которая появляется на коже рук при неосторожной работе с азотной кислотой без резиновых перчаток.

- Иногда **A** используется для разделения оптических изомеров ароматических углеводов, поскольку сравнительно легко образует с ними малоустойчивые комплексы.

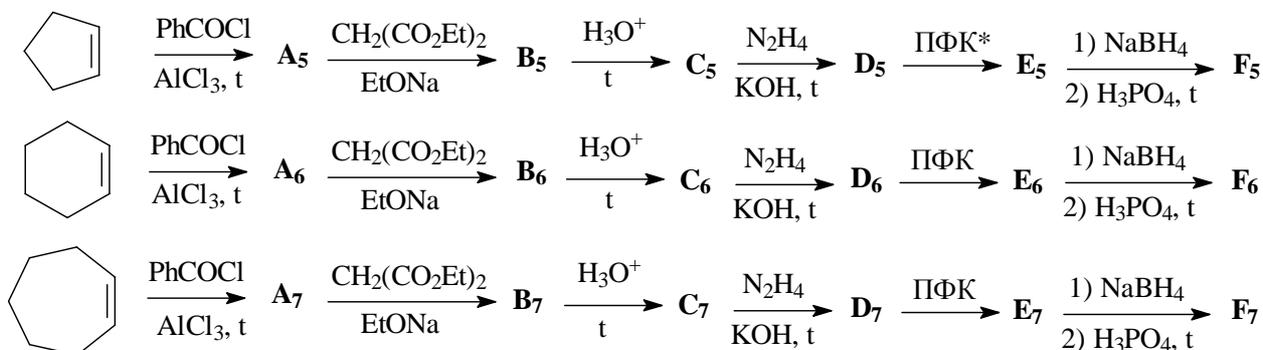
1. Определите структуры всех неизвестных веществ, представленных на схеме.
2. Что можно сказать о структуре гомолога соединений **K<sub>1</sub>** и **K<sub>2</sub>** на основании того факта, что он не дает окрашивания в условиях образования **M<sub>1</sub>** и **M<sub>2</sub>**?
3. Приведите структуры мезомерных форм продукта взаимодействия Туг с **A**, укажите, какая из этих форм ответственна за окраску этого соединения.
4. Приведите структурную формулу какого-либо оптически активного ароматического углеводорода, не содержащего насыщенных атомов углерода.

**Задача 2.**

*У старинушки три сына:  
Старший умный был детина,  
Средний сын и так и сяк,  
Младший вовсе был дурак.*

*П.П.Ершов «Конек-горбунок»*

Обычно гомологи, отличающиеся только одной или двумя  $\text{CH}_2$ -группами, не связанными напрямую с функциональными группами, одинаково реагируют с различными реагентами. Однако иногда незначительные казались бы изменения структуры приводят к существенному различию в химических свойствах соединений. Ниже приведена схема реакций, в которые вступили три простых циклоалкена: циклопентен, циклогексен и циклогептен.



\*ПФК – полифосфорная кислота

Обработка **F<sub>5</sub>-F<sub>7</sub>** N-бромсукцинимидом в каждом случае приводит к смеси трех монобромпроизводных. В то же время одно из соединений **F** при нагревании с платиной в присутствии воздуха образует углеводород **G**, окрашенный в синий цвет; другое в тех же условиях превращается в бесцветное соединение **H**, а третье вообще не реагирует.

1. Определите структуры соединений **A-H**.
2. Рассчитайте разницу в процентном содержании брома в дибромидах, полученных при добавлении брома к соединениям **G** и **H**.

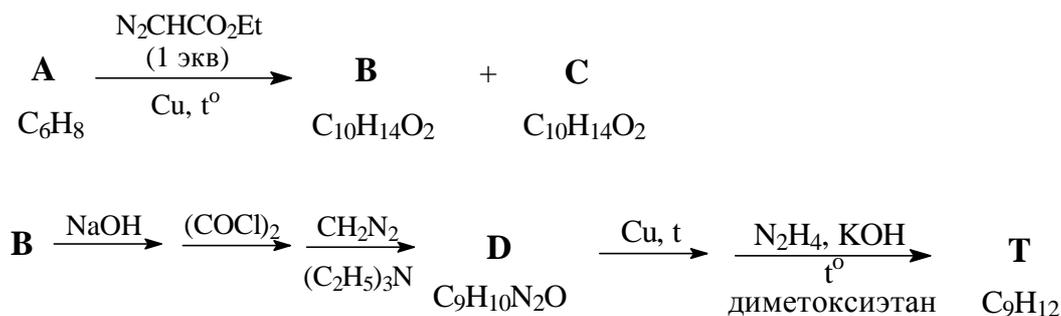
3. Можно ли получить продукты **E**, если соединения **C** обработать сперва полифосфорной кислотой, а потом гидразином? Аргументируйте свой ответ схемами соответствующих реакций.

**Задача 3.**

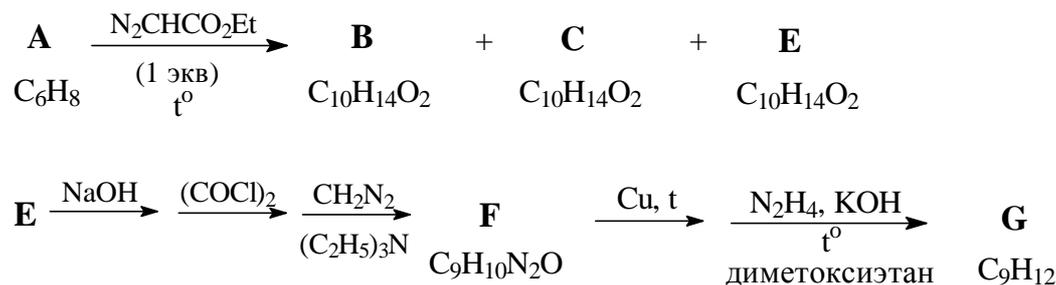
*Красота – не прихоть полубога,  
А хищный глазомер простого столяра  
О.Э. Манделштам*

Во второй половине 20 в. большое внимание уделялось так называемым каркасным углеводородам (в качестве примера можно привести кубан, имеющий форму правильного куба, или адамантан). Их сложная трехмерная структура, с одной стороны, приводила к появлению необычных химических и физических свойств таких молекул, а с другой накладывала серьезные требования к искусству химика-синтетика.

Синтез одного из представителей каркасных углеводородов – триастерана (**T**) – был осуществлен в 1965 г. по схеме:



Если первую стадию проводить в отсутствие меди, кроме **B** и **C** образуется также изомерное им соединение **E**, которое в условиях, использовавшихся для синтеза триастерана, превращается в продукт **G**.



При нагревании с пятикратным избытком **A** в запаянной ампуле в присутствии платины при 250°C **T** с невысоким выходом превращается в смесь веществ **H**, **I** и **J**. Нагревание в тех же условиях **G** приводит к его неполной трансформации в смесь **J**, **K**, **L** и **M**. Контрольные эксперименты показывают, что в указанных условиях **H** является предшественником изомеров **I** и **J**, а **K** – изомеров **J**, **L** и **M**.

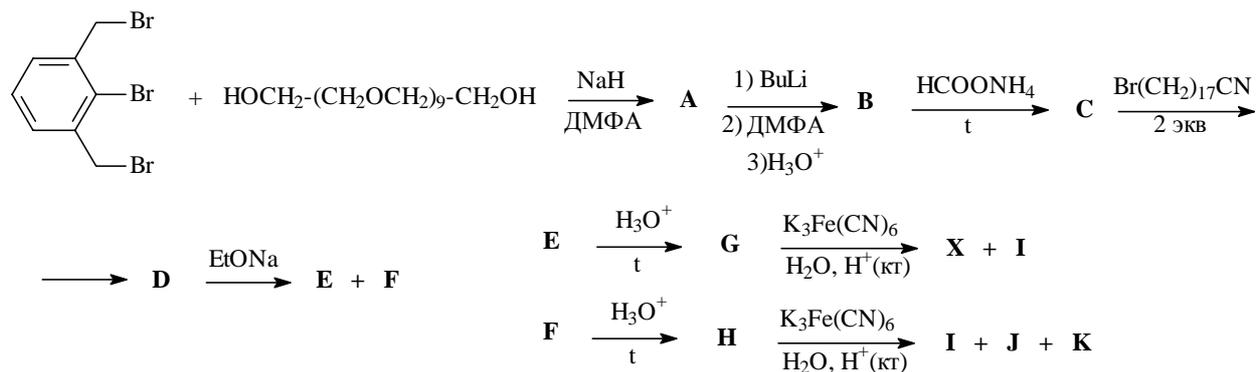
- 1) Определите структуры соединений **A** - **M** и **T**, если известно, что в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах как соединения **A**, так и соединения **T** присутствуют два сигнала с отношением интенсивностей 1:1.
- 2) Оцените (больше/меньше) соотношение продуктов **B** и **C** на первой стадии синтеза триастанана.
- 3) Объясните, почему трансформации **T** и **G** при нагревании с **A** протекают неполностью.

#### Задача 4

*Волшебные кольца несут в себе древнюю магию, тем и интересны*

*Дж. Р. Р. Толкиен*

Предположение о существовании соединений, подобных **X**, было высказано еще в начале XX века. Однако впервые подобное соединение было синтезировано Вассерманом только в 1960 г. И лишь в 1964 г. был осуществлен первый направленный синтез таких соединений. Ниже приведена схема синтеза **X**:



Определите структуры соединений **A** - **K** и **X**.

- 1) Как называется класс соединений, к которым относится **X**?
- 2) Относится ли к тому же классу соединение, образующееся при кипячении сильно разбавленного раствора **X** в присутствии каталитического количества кислоты? Напишите структурную формулу этого соединения.
- 3) Соединения **E** и **F** образуются из **D** в неравных количествах. Какое соединение преобладает? Обоснуйте свой ответ.
- 4) Укажите условия проведения превращения **D** в **E** и **F**, необходимые для получения этих соединений с достаточно высоким выходом. Объясните выбор этих условий.

