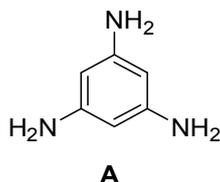


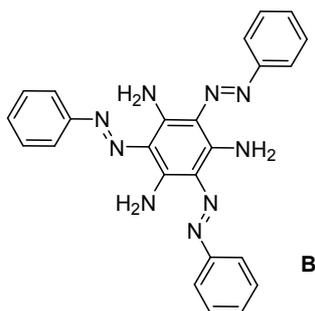
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Трушков И.В.)

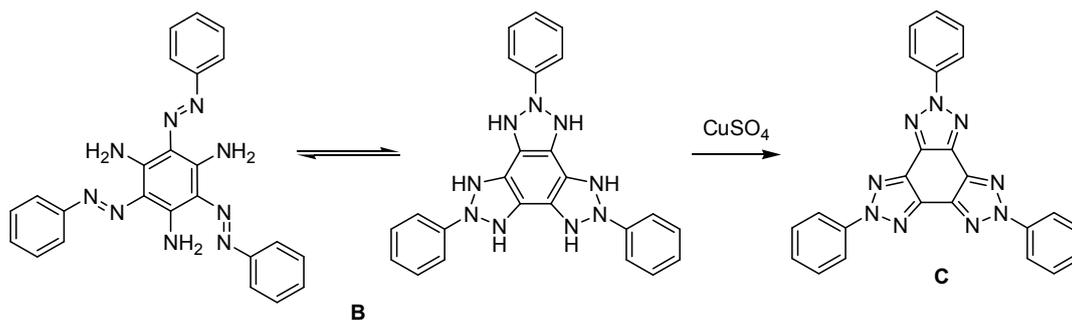
1. Согласно данным элементного анализа, соединения **B** и **C** содержат только углерод, водород и азот. **B** образуется из **A** и $C_6H_5N_2^+ Cl^-$, следовательно **A** тоже не содержит кислорода. Можно сделать вывод, что соединение **A** – 1,3,5-триаминобензол.



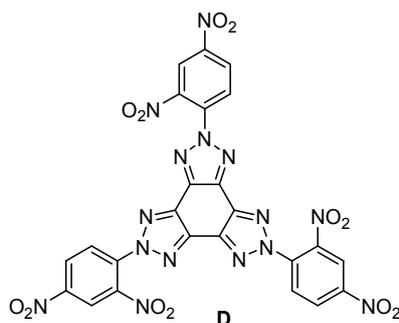
Рассчитав простейшую молекулярную формулу, получаем: для **B** $C_8H_7N_3$, для **C** $C_8H_5N_3$. Однако соединение **B** было получено реакцией производного бензола с солью фенилдиазония. Оба исходных соединения содержали по 6 атомов углерода. Значит, продукт реакции должен содержать 6n атомов углерода. Тогда молекулярная формула **B** – $C_{24}H_{21}N_9$. Это продукт тройного азосочетания 1,3,5-триаминобензола.



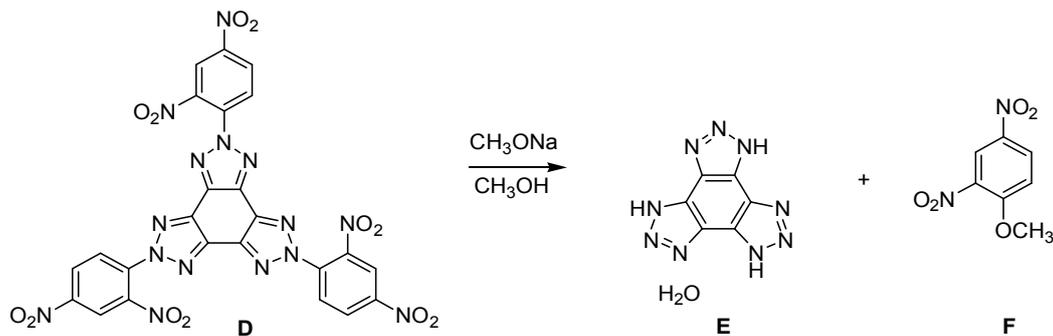
Соединение **C** – продукт окисления **B** солью меди(II). Его формула - $C_{24}H_{15}N_9$. Это соединение является высокосимметричным, что следует из данных спектров ЯМР (только два типа атомов азота, три типа атомов водорода, пять типов атомов углерода). Таким образом, **C** содержит 6 атомов азота одного типа и три другого. Поскольку, фенильная группа содержит три типа атомов водорода, можно сделать вывод, что других атомов водорода в молекуле **C** не присутствует. Далее, монозамещенная фенильная группа содержит 4 типа атомов углерода. Следовательно, все атомы углерода центрального цикла равнозначны. Это возможно только для следующей структуры. Она образуется при окислении таутомерной формы соединения **B**:



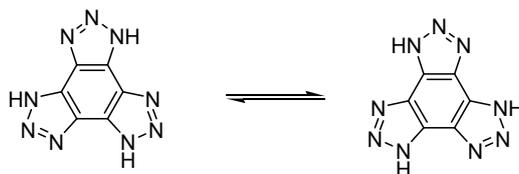
На следующей стадии соединение **C** обрабатывают нитрующей смесью. Расчет простейшей формулы продукта **D** дает $C_8H_3N_5O_4$. То есть молекулярная формула **D**: $C_{24}H_9N_{15}O_{12}$. Это означает, что при нитровании в молекулу **C** вводится 6 нитрогрупп, по 2 в каждую фенильную группу. Поскольку заместитель в фенильной группе обогащен электронами, он выступает в качестве донора, а значит направляет реакцию нитрования (электрофильного ароматического замещения) в *орто*- и *пара*-положения. Таким образом, формула **D**:



Наконец, рассчитаем простейшую формулу финального соединения **E**. Это $C_6H_5N_9O$. Очевидно, это соединение не содержит нитрогрупп, т.к. отношение N:O в нем слишком велико. Далее, соединение **E** имеет два типа атомов углерода, которые при комнатной температуре взаимопревращаются друг в друга в результате таутомерного равновесия. Учитывая соотношение в молекуле атомов углерода и азота, можно сделать вывод, что она содержит центральный 6-членный цикл и 9 атомов азота трех триазольных циклов, расположенных по периферии центрального цикла. Такая молекула может образоваться, если метоксид-ион заместит в динитробензольном фрагменте атом азота триазольного цикла. Это ведет к соединению **F**. Действительно, рассчитанная простейшая формула $C_7H_6N_2O_5$ согласуется с данной структурой **F**. Но при этом должно получиться вещество **F** с формулой $C_6H_3N_9$. Рассчитанная формула отличается от этой на два атома водорода и один атом кислорода. Можно сделать вывод, что **E** – моногидрат такого трис(триазоло)бензола. При этом атом водорода соединен с одним из терминальных атомов азота триазольной части.



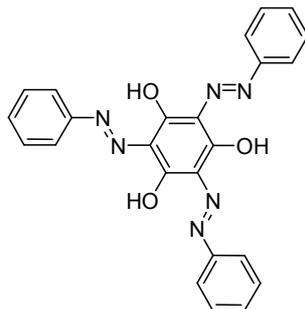
2. Для соединения **E** имеется вырожденное равновесие между двумя формально одинаковыми структурами:



При комнатной температуре наблюдается быстрое взаимопревращение между двумя формами с «неодинаковыми» атомами углерода. В результате в спектре появляется один усредненный сигнал. При низких температурах такое превращение становится слишком медленным, поэтому спектр содержит два сигнала

3. Два сигнала. Поскольку при комнатной температуре атомы углерода становятся одинаковыми, то одинаковы и связанные с ними атомы азота, которые отличаются, однако, от центрального атома азота.

4. Исходя из данных элементного анализа и учитывая, что продукт образуется в результате взаимодействия производного бензола (6 атомов углерода) с производным бензола (6 атомов углерода), можно определить молекулярную формулу продукта, полученного студентом П., как $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_3$. Она отличается от формулы соединения **B** тем, что содержит на три атома азота и три атома водорода меньше, но на три атома кислорода больше. То есть трижды фрагмент NH заменен атомом кислорода. Это неудивительно, если вспомнить, что при хранении в подкисленном водном растворе 1,3,5-триаминобензол превращается в 1,3,5-тригидроксибензол (флюороглюцин). Последующее азосочетание дает продукт, аналогичный соединению **B**.

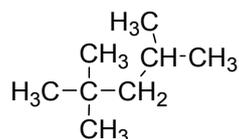


Система оценивания

1. 6 структурных формул по 3 б. 18 б.
 2. 1 б. за таутомеры, 1 за комментарий. 2 б.
 3. 2 сигнала. 2 б.
 4. Структурная формула. 3 б.
- Всего 25 б.

Задача 2 (автор Космынин В.В.)

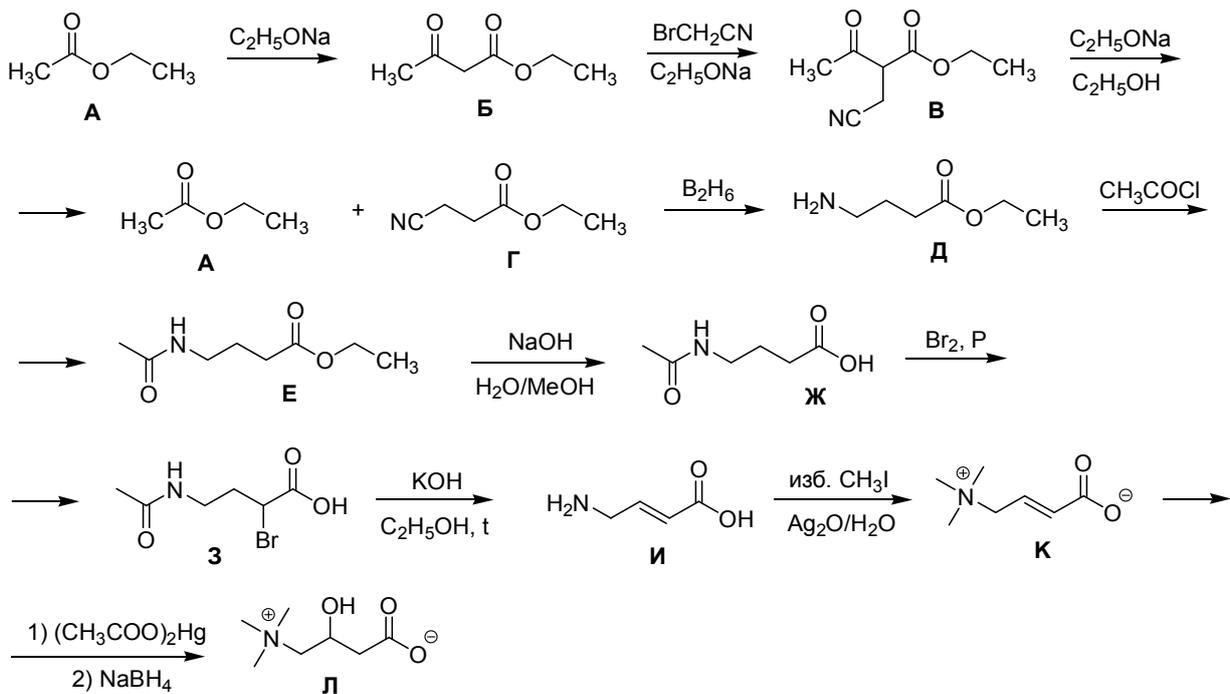
1. Изооктан – 2,2,4-триметилпентан



Эта молекула содержит 9 атомов водорода одного типа (группа $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Поскольку при центральном атоме углерода этой группы нет атомов водорода, сигнал проявляется в виде одной линии (синглета). Далее, молекула содержит 6 атомов водорода другого типа – две метильные группы во фрагменте $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Поскольку при соседнем атоме углерода имеется один атом водорода, сигнал от этих двух метильных групп появится в виде дублета. Атом водорода в этом фрагменте дает третий сигнал, который появляется в виде мультиплета (взаимодействие с группой CH_2 и с двумя метильными группами). Наконец, сигнал от группы CH_2 появляется в виде дублета (взаимодействие с одним атомом водорода группы CH). Таким образом, спектр содержит 4 сигнала: синглет, дублет, дублет и мультиплет с относительной интенсивностью 9:6:2:1.

2. В спектре соединения состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ имеется три сигнала: синглет, триплет и квадруплет. Наличие квадруплета означает присутствие группы CH_3 . Наличие триплета говорит о присутствии группы CH_2 . Поскольку третий сигнал – синглет, можно сделать вывод, что группы CH_2 и CH_3 соединены между собой в этильную группу CH_2CH_3 . Оставшаяся часть молекулы имеет состав $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ и включает в себя группу CH_3 , отлеленную от CH_2 оставшимися атомами (CO_2). Таким образом, соединение **A** имеет формулу $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ либо $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$. При обработке этилатом натрия **A** превращается в соединение **B** состава $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, в спектре которого имеется два синглета, триплет и квадруплет. Как и в случае **A**, можно сделать вывод о наличии в молекуле этильной группы CH_2CH_3 . С учетом молекулярной формулы два синглета соответствуют группам CH_3 и CH_2 , не связанным между собой или с группой CH_2CH_3 . Таким образом, в ходе реакции в молекулу **A** был введен фрагмент CH_2CO . Молекула **B** имеет формулу $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Она образуется в результате конденсации двух молекул этилацетата (конденсации Кляйзена), катализируемой этилатом натрия. Превращение **B** в **B** тоже протекает при действии этилата натрия, который депротонирует атом углерода,

проявляющий наибольшие кислотные свойства. Образовавшийся енолят-ион реагирует с BrCH_2CN , давая $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_2\text{CN})\text{COOCH}_2\text{CH}_3$. Обработка **В** этилатом натрия вызывает «кислотное расщепление» производного ацетоуксусного эфира с образованием этилацетата (молекула **А**) и этилового эфира 3-цианопропановой кислоты **Г**, $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Обработка этого соединения дибораном дает продукт **Д** ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$). Его молекулярная формула отличается от молекулярной формулы **Г** только на 4 атома водорода. Это значит, что при действии диборана восстанавливается группа CN до группы CH_2NH_2 , в то время как сложноэфирная группа остается неизменной. Следующие стадии не вызывают сомнений: это ацилирование аминогруппы, гидролиз сложного эфира и реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского. Таким образом, соединение **Е** имеет формулу $\text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, **Ж** – соответствующая кислота, а **З** – ее α -бромпроизводное. Обработка **З** спиртовым раствором щелочи при нагревании дает соединение **И** состава $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$. Таким образом, на этой стадии происходит: а) отщепление HBr , б) гидролиз амида. Соединение **И** имеет структурную формулу $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}=\text{CHCOOH}$. Метилирование избытком метилиодида в присутствии основания дает соединение **К**: $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOO}^-$. Наконец, последняя стадия представляет собой оксимеркурирование двойной связи с последующим восстановительным удалением ртути. Атака протекает таким образом, что электрофил атакует тот атом углерода двойной связи $\text{C}=\text{C}$, протонирование которого дало бы более стабильный катион. Таким образом, схема синтеза имеет следующий вид:



Система оценивания

1. 4 сигнала – 1 б. Их относительная интенсивность – 1 б. Их мультиплетность – 1 б. 3 б.
2. 11 веществ по 2 б. 22 б.
..... Всего 25 б.

Задача 3 (авторы Кандаскалов Д.В., Трушков И.В.)

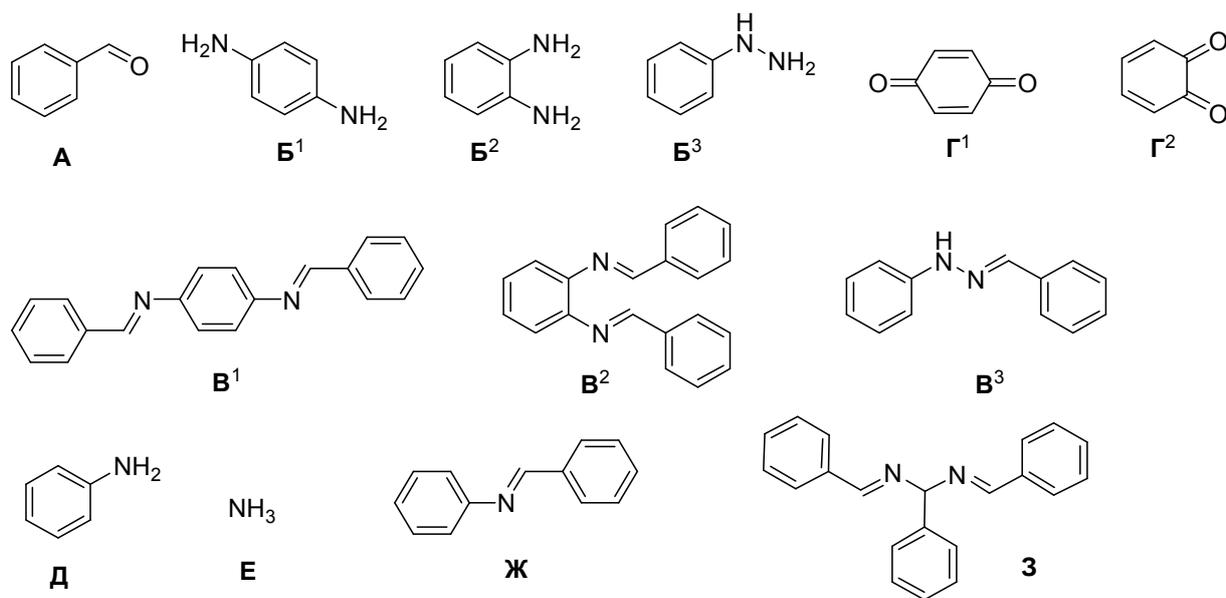
1. Вещества **A** и **B** дают реакцию серебряного зеркала, поэтому можно предположить, что это альдегиды. Тогда третий элемент, входящий в их состав – кислород. Из элементного анализа найдем молекулярные формулы веществ:



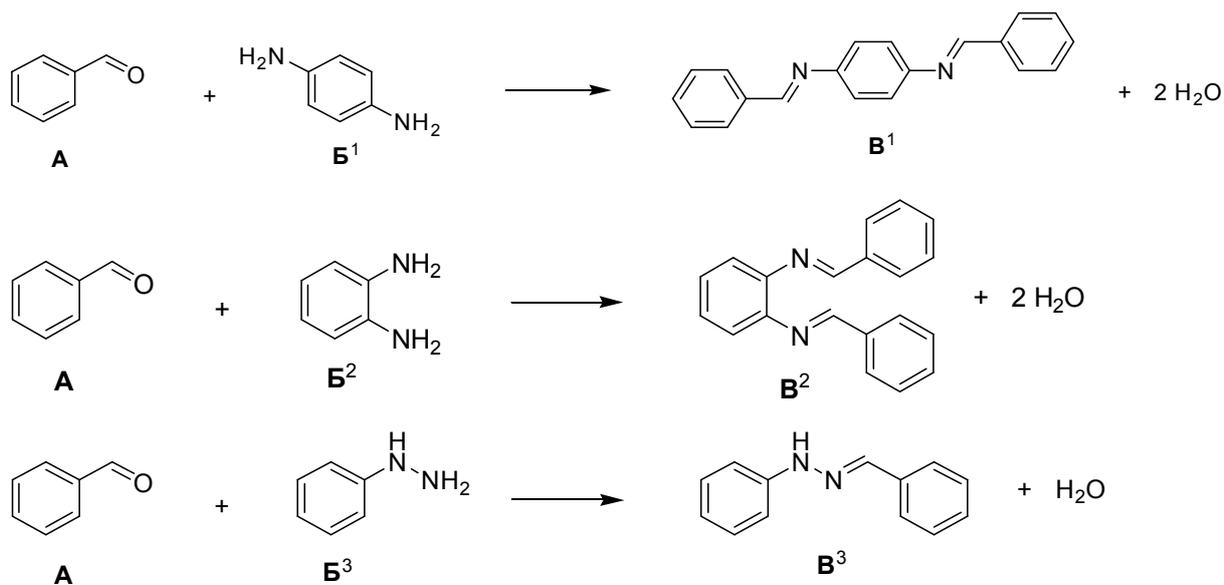
Формуле соединения **A** хорошо удовлетворяет бензальдегид. Но с соединениями **B** и **B** все гораздо хуже. Если единственным побочным продуктом при конденсации **A** с **B** является вода, для образования 1 моля **B**¹ и **B**² в конденсацию должно вступать 8 молей **A**, а для образования **B**³ – четыре моля. При этом **B**¹ и **B**² не могут дать при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра продукты **Г**, т.к. количество атомов углерода в них не кратно трем, а эта реакция протекает без разрыва связей С-С. Значит, третий элемент – не кислород. **B**³ подвергается гидрогенолизу с образованием соединений **Д** и **Е**, причем последнее не содержит углерода, но содержит водород и еще один элемент. Пусть его формула XH_n . Исходя из содержания водорода, можно определить элемент **X**. Это – азот. Значит, соединения **B** содержат углерод, водород и азот. Повторим расчет простейших формул. Получаем простейшую формулу для **B** – $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}$, что не может быть. Видимо, **B** – $(\text{C}_3\text{H}_4\text{N})_x$, $\mathbf{B}^{1-2} - (\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N})_x$, $\mathbf{B}^3 - \text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$.

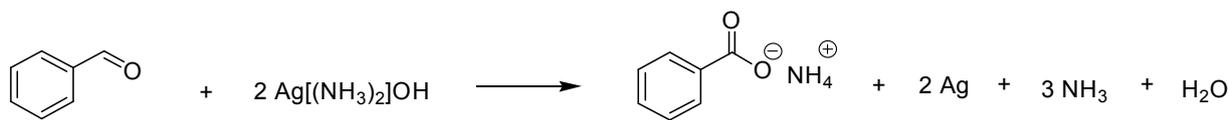
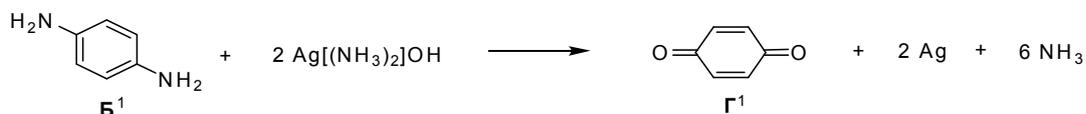
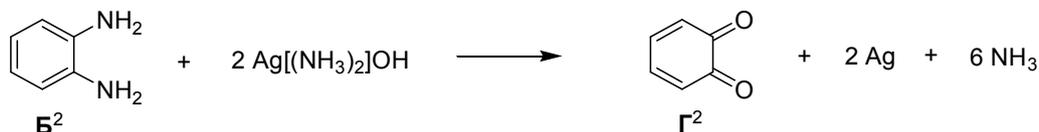
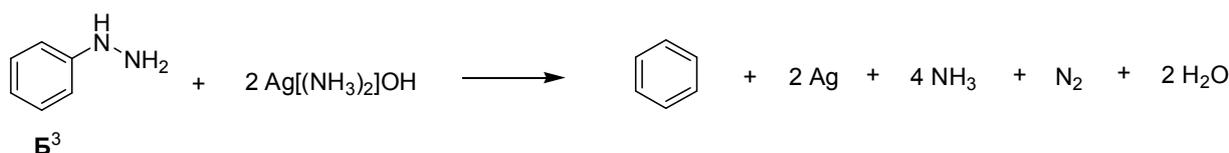
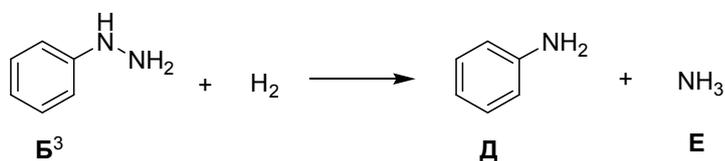
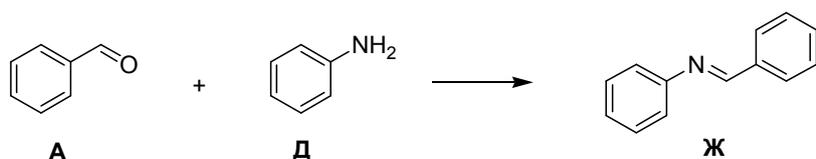
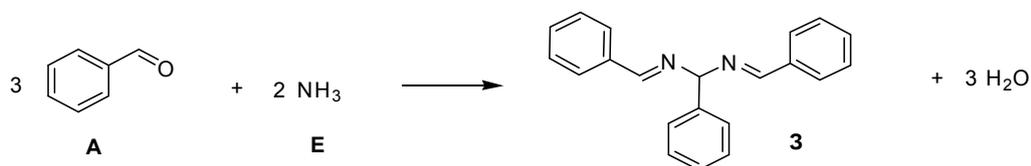
Вещества **B**¹ и **B**² не реагируют с водородом при комнатной температуре и атмосферном давлении, хотя и имеют степень ненасыщенности 4. Это позволяет сделать вывод, что это – ароматические соединения. Судя по формуле, они имеют состав $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$. Поскольку **B**³ в этих условиях превращается в бинарное вещество **Е** и состоящее из трех элементов соединение **Д**, можно сделать вывод, что бинарное вещество, образовавшееся при гидрогенолизе, – аммиак. Тогда **B**³ – фенилгидразин, а **Д** – анилин. Действительно, образующееся из **Д** соединение **Ж** имеет, согласно данным элементного анализа, молекулярную формулу $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}$, т.е. является продуктом конденсации анилина с бензальдегидом. Поскольку **B**¹ и **B**² имеют формулу $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, а продукты их окисления реактивом Фелинга соответствуют формуле $(\text{C}_3\text{H}_2\text{O})_x$, можно сделать вывод, что $x = 2$, т.е. молекулярная формула $\mathbf{Г}^{1-2} - \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$. **Г**¹ содержит только один тип атомов водорода. Вместе с молекулярной формулой это согласуется лишь со структурой 1,4-бензохинона. Тогда **B**¹ – *para*-фенилендиамин. Аналогично окисляться должен *орто*-изомер, а *мета*-изомер не может дать стабильного соединения состава

$C_6H_4O_2$. Следовательно, **Б²** представляет собой *орто*-фенилендиамин, а **Г²** – *орто*-бензохинон. Элементный анализ соединений **В¹⁻²** соответствует аддуктам, образованным из одной молекулы фенилендиамина и двух молекул бензальдегида. Соответственно, **В³** – фенилгидразон бензальдегида. Наконец, соединению **З** соответствует молекулярная формула $C_{21}H_{18}N_2$. Поскольку аммиак не содержит атомов углерода, можно сделать вывод, что этот продукт образован конденсацией двух молекул аммиака с тремя молекулами бензальдегида. Таким образом, мы можем теперь написать структуры всех зашифрованных веществ и все упомянутые реакции.



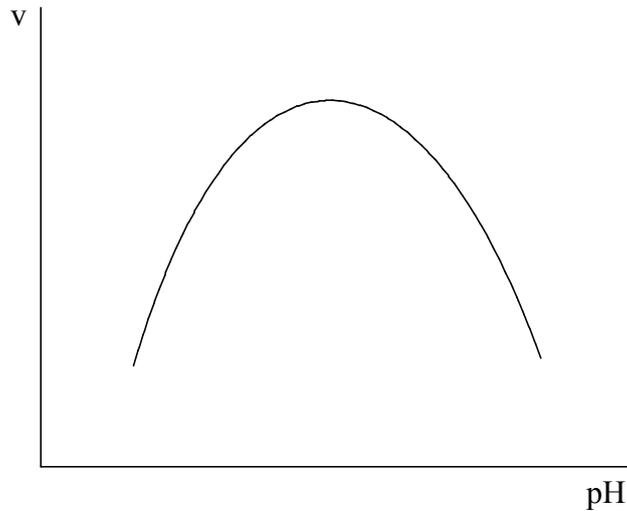
Соответствующие реакции:



**А****Б¹****Г¹****Б²****Г²****Б³****Б³****Д****Е****А****Д****Ж****А****Е****З**

2. Данная зависимость будет иметь сложный характер: при низких рН атом кислорода карбонильной группы протонируется, что ускоряет реакцию. Причем чем ниже рН, тем больше доля протонированного атома кислорода, тем быстрее должна идти реакция. Однако чем ниже рН, тем больше будет протонироваться и гидразин. А протонированный гидразин не способен вступать в реакцию с карбонильным соединением. Следовательно, чем ниже рН, тем медленнее протекает реакция. То есть существуют две противоположные тенденции. В результате при очень низких рН реакция идет медленно (почти весь гидразин протонирован). С повышением рН скорость реакции увеличивается (растет доля непротонированного гидразина, при этом часть карбонильного соединения остается протонированной). При некотором значении рН скорость реакции достигает максимального значения, после чего начинает уменьшаться,

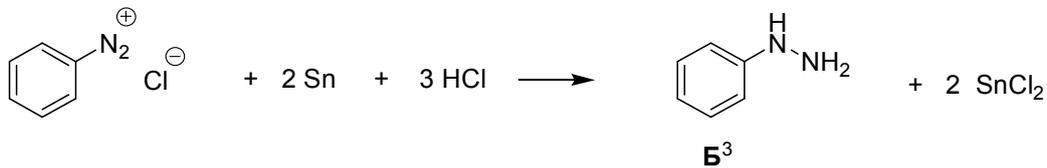
т.к. доля протонированного атома кислорода становится слишком мала. При очень высоких значениях рН реакция протекает очень медленно.



3. Анилин превращают в фенилгидразин диазотированием с последующим восстановлением соли диазония:

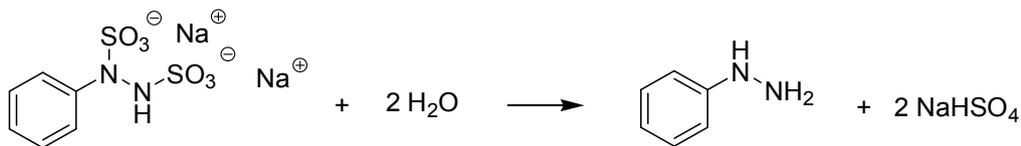
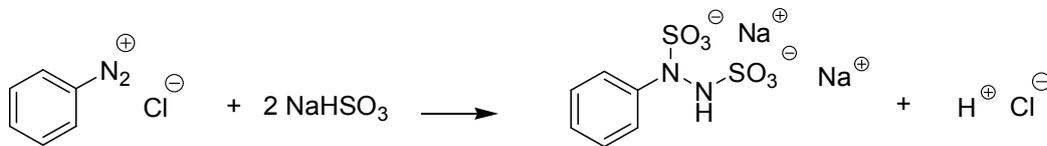


Д



Б³

Другой метод восстановления соли диазония заключается в ее реакции с гидросульфитом натрия с последующим гидролизом аддукта.



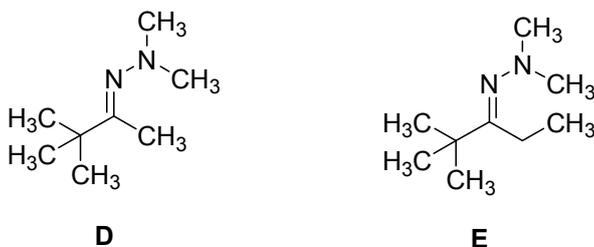
Система оценивания

- 13 структурных формул по 1 б. 10 реакций по 1 б. 23 балла.
 - Зависимость скорости реакции образования **Б³** из **А** и **Б³** от рН среды 1 б.
 - Превращение **Д** в **Б³** 1 б.
- Всего 25 баллов.

Задача 4 (автор – Куркин А.В.)

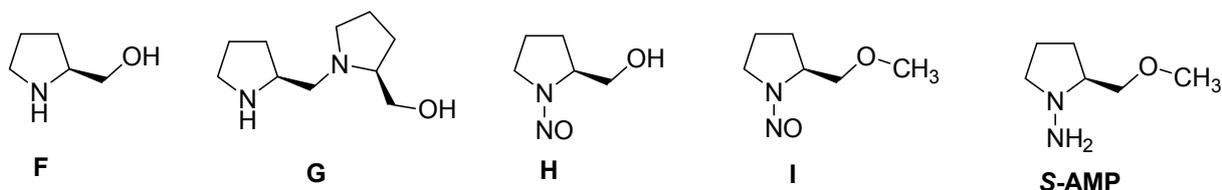
1. Поскольку в случае метилодида положительный заряд на атоме углерода весьма невелик (значения электроотрицательности атомов углерода, водорода и иода весьма близки), можно сделать вывод, что это – «мягкий» электрофильный реагент. Следовательно, он должен реагировать в основном по атому углерода енолят-иона, давая продукт типа **В**. Напротив, в случае иона триметилноксония на атоме углерода имеется значительный положительный заряд. Это – «жесткий» электрофил. Он будет реагировать в основном по атому кислорода, давая продукт типа **С**.

2. Первая стадия – взаимодействие кетона с диметилгидразином с образованием гидразона. Его депротонирование дает аналог енолят-иона, в котором вместо атома кислорода имеется группа $\text{NN}(\text{CH}_3)_2$. Алкилирование этого аниона «мягким» электрофильным реагентом CH_3I протекает по атому углерода. Гидролиз этого гидразона дает конечный продукт.

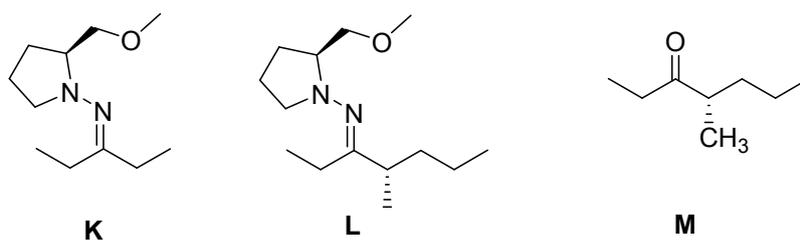


3. Поскольку при взаимодействии **F** с этилнитритом число атомов углерода в **H** равно числу атомов углерода в исходном пролине, можно сделать вывод, что **F** – простой продукт восстановления пролина (т.е. (*S*)-2-(гидроксиметил)пирролидин), а реакция с этилнитритом ведет не к алкилированию **F**, а сопровождается переносом фрагмента «NO» с образованием *N*-нитрозо производного. Следующая стадия – алкилирование по атому кислорода (соединение (*S*)-АМР содержит на один атом углерода больше, чем **H**), а завершает синтез (*S*)-АМР восстановление нитрозогруппы в аминогруппу.

Исходя из данных элементного анализа, соединение **G** содержит также кислород (8,7%). Расчет простейшей формулы для **G** дает $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$. Образование «димерного» аддукта **G** можно объяснить тем, что в условиях реакции часть пролина выступает в роли нуклеофила, а другая часть – как электрофил, что ведет к образованию амидного фрагмента, дальнейшее восстановление которого и дает **G**. Так как **G** выделяет 2 эквивалента водорода при взаимодействии с гидридом натрия, можно сделать вывод, что это соединение содержит два атома водорода с достаточно высокой кислотностью. Один из них входит в состав гидроксильной группы. Другой должен быть частью аминогруппы.



4. По аналогии с приведенным выше примером, первая стадия – образование гидразона. Далее его депротонирование и алкилирование пропилиодидом. Третья стадия – расщепление гидразона в кетон. Это подтверждается тем, что молекулярная формула **M** отличается от формулы исходного кетона на три атома углерода и шесть атомов водорода, что является результатом алкилирования пропилиодидом.



5. Исходя из формулы расчета *ee*, можно вывести следующее соотношение:

$$\frac{X}{Y} = \frac{1 + \frac{ee}{100}}{1 - \frac{ee}{100}} = \frac{1,94}{0,06} = \frac{97}{3}$$

Таким образом, содержание основного изомера в смеси энантиомеров составляет 97%. В 1 г продукта **N** должно быть 970 мг основного изомера. В 0,5 г будет 485 мг основного изомера. В результате указанной последовательности пропионовый альдегид превращается в 2-метилвалериановый альдегид (C₆H₁₂O). Его молекулярная масса равна 100 г/моль. Следовательно, 485 мг составляют 4,85 ммоль (*S*)-изомера.

6. Угол вращения плоскополяризованного света имеет максимально возможное значение для чистого энантиомера. При этом если (*S*)-изомер вращает плоскополяризованный свет в одном направлении (здесь – положительный знак угла вращения), то (*R*)-изомер вращает его в противоположном направлении (здесь – отрицательный знак угла вращения). В результате угол вращения равен 0 для рацемической смеси. Тогда угол вращения для чистого (*S*)-изомера равен $(34,7/94) \times 100 = 36,9^\circ$. Следовательно, угол вращения чистого (*R*)-изомера равен $-36,9^\circ$, а угол вращения для продукта с 57% *ee* равен $-36,9 \times 0,57 = -21,0$.

Система оценивания

- 2 ответа по 1 б. 2 б.
- Структурные формулы соединений **D** и **E** по 2 б. каждая. 4 б.

-
3. Структурные формулы соединений **F, G, H, I, (S)-AMP** – по 2 б. каждая.....10 б.
4. Структурные формулы соединений **K, L, M** – по 2 б..... 6 б.
5. Расчет содержания основного изомера в мг – 1 б.; в ммоль – 1 б. 2 б.
6. Расчет угла вращения..... 1 б.
..... Всего 25