

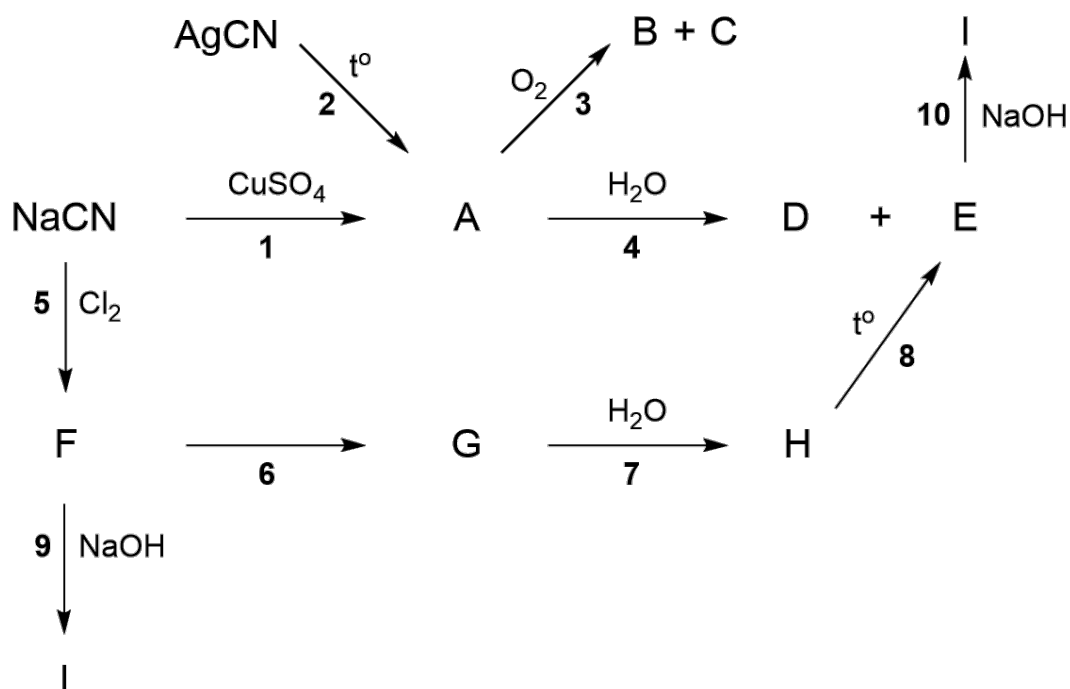
Время выполнения заданий – 240 минут

Максимальное количество баллов – 100

Задание 1 (23 балла)

Превращения необычного газа **A** во многом напоминают реакции хлора и брома. Этот газ может быть получен из цианида натрия по реакции (1) (реакция 1), аналогичной лабораторному способу получения бромида или хлорида меди, либо при нагревании цианида серебра в вакууме (реакция 2). Вещество **A** сгорает на воздухе высокотемпературным пламенем персикового цвета с голубой каймой (реакция 3) с образованием оксида **B** и простого вещества газа **C**, а при пропускании через воду диспропорционирует на вещества **D** и **E** (реакция 4).

При реакции цианида натрия с хлором образуется легко сжижающийся бесцветный газ **F** (реакция 5), который в присутствии примесей экзотермически образует циклический тример **G** (реакция 6). **G** – крупнотоннажный продукт промышленного синтеза, используемый в получении пестицидов и обладающий свойством ароматичности. **G** легко гидролизуется в кислоту **H** (реакция 7) с массовой долей водорода 2.32%, которая при нагревании до температур выше 350°C в вакууме расщепляется с образованием кислоты **E** (реакция 8). Соль **I** этой кислоты может быть получена при взаимодействии со щелочью (реакция 10) или при щелочном гидролизе соединения **F** (реакция 9).

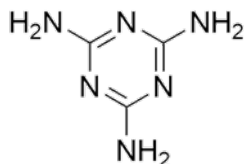


Задания:

- Предложите структуры веществ **A-I** (для соединений **A, E, F, G, H** приведите структурные формулы) и напишите уравнения превращений 1-10.

2. Соединениям **Е** и **Н** свойственна таутомерия, то есть они обладают несколькими структурными изомерами, которые находятся друг с другом в равновесии. Приведите структурные формулы этих таутомеров.

Соединение **Н** используется для качественного и количественного определения меламина

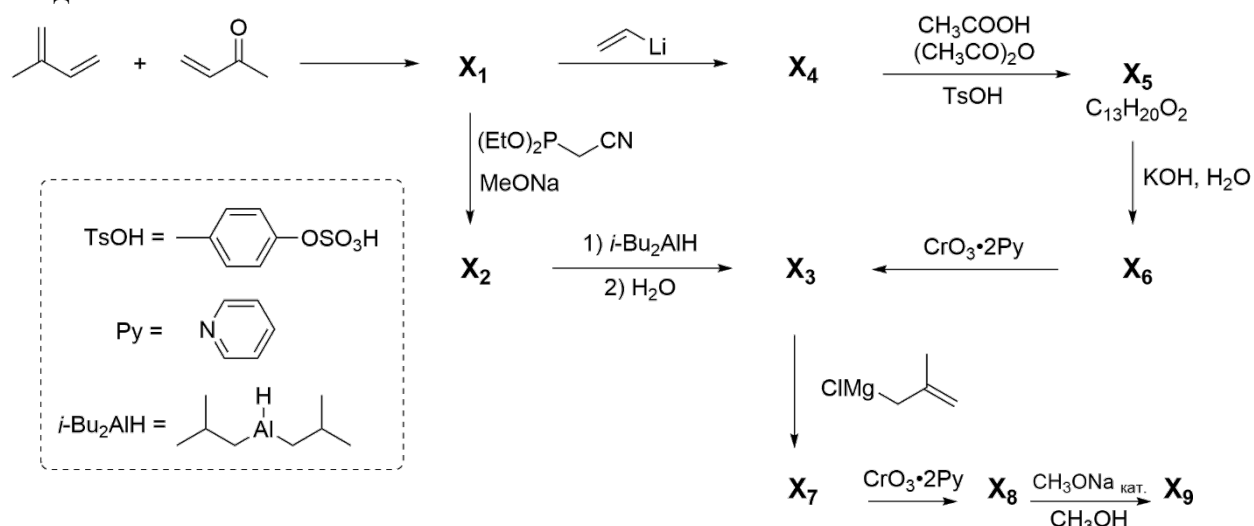


3. Предложите структуру этого аддукта.

Задание 2 (19 баллов)

Благодаря бактерицидному действию, соединения класса **Z** известны с давних пор и использовались в Древнем Египте для бальзамирования; по наши дни эти вещества используются в парфюмерной промышленности. Первые представители **Z** были выделены О. Валлахом и У. Г. Перкином в 1887-1889 годах из скипидара (терпентинового масла).

Соединение **X₉** впервые было выделено из гималайского кедра. Чтобы доказать его предполагаемую структуру, в 1974 году исследователи провели полный синтез этого соединения:



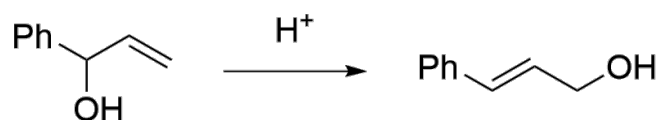
Первой стадией синтеза стало получение аддукта **X₁** при взаимодействии изопрена с метилвинилкетонем. Далее исследователи использовали два подхода: по первому **X₁** вводят в реакцию с диэтилцианометилфосфинатом $[(EtO)_2PCH_2CN]$ в основной среде. Полученную смесь изомеров **X₂** восстанавливают диизобутилалюминийгидридом с получением соединения **X₃**. Это же вещество можно получить по-другому: **X₁** вводят в

реакцию с виниллитием. Полученный X_4 взаимодействует со смесью уксусной кислоты и её ангидрида в присутствии каталитической кислоты. При дальнейшей реакции продукта X_5 с щелочью образуется вещество X_6 , которое окисляют реактивом Саретта. Полученное соединение X_3 вводят в реакцию с реактивом Гриньяра и выделяют вещество X_7 , которое затем окисляют. Синтезированный X_8 перегруппировывается в изомер X_9 того же состава под действием каталитического количества алкоголята натрия. Свойства полученного X_9 оказались идентичны свойствам вещества, полученного из природного источника.

Задания:

1. Приведите строение структур X_1 - X_9 , если известно, что в реакции Дильса-Альдера преимущественно образуются орто- и пара-замещённые продукты, стадия образования X_2 схожа с реакцией Виттига, а на стадии получения X_5 происходит аллильная перегруппировка*.
2. Что является движущей силой (предложите механизм) перегруппировки X_8 в X_9 ?
3. Предложите механизм реакции образования X_5 из X_4 .
4. Как называется класс Z , к которому относятся X_9 , камфора и пинен? Назовите еще один пример соединения из этого класса.

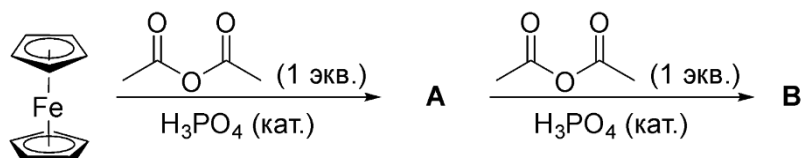
*Аллильная перегруппировка – перегруппировка двойной связи с одновременной миграцией заместителя, например:

**Задание 3 (19 баллов)**

История сэндвичевых комплексов металлов началась с получения ферроцена в 1951 году. Это кристаллическое вещество оранжевого цвета, а в его структуре атом железа находится между двумя свободно вращающимися циклопентадиенильными кольцами, которые координируются с металлом своей π -электронной системой. При этом ферроцен обладает ароматичностью, и циклопентадиенильные кольца вступают в реакции, характерные для других ароматических соединений.

Задания:

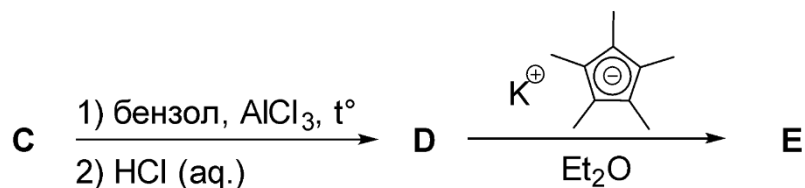
1. Исходя из схожести ферроцена с другими ароматическими соединениями, расшифруйте структуру веществ **A** и **B**.



2. Объясните, почему во второй реакции образуется лишь один основной продукт.

Сэндвичевые соединения известны и для неметаллов. Например, недавно было получено первое полусэндвичевое (в нем содержится только одно пятичленное кольцо) соединение элемента X . Исследователи взяли бинарное вещество C , ввели его в реакцию Фриделя-

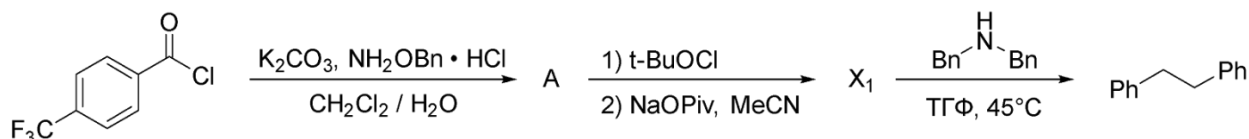
Крафтса, обработали соляной кислотой и получили продукт **D**, который затем прореагировал с пентаметилциклопентадиенидом калия с образованием полусэндвичевого комплекса **E**.



- Расшифруйте элемент **X** и структуры соединений **C**, **D** и **E**, если известно, что **C** реагирует с перекисью водорода с образованием кислоты **F**, способной растворять золото. Кроме того, массовая доля углерода в **E** составляет 75,49%, а валентность элемента **X** в **D** равна 4.
- Напишите уравнения реакций получения кислоты **F** и растворения в ней металлического золота. Известно, что массовая доля золота в продукте реакции составляет 47,88%.
- Предложите еще два способа перевода металлического золота в растворимое состояние (проиллюстрируйте ваши предложения уравнениями химических реакций).

Задание 4 (24 балла)

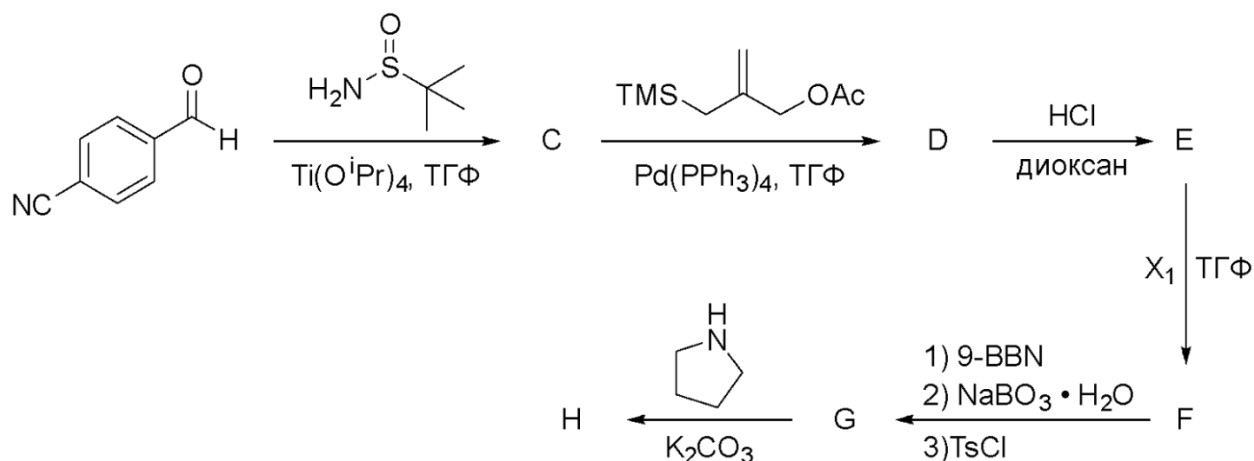
Одной из проблем современного органического синтеза является ограниченность методов селективной модификации углеродного скелета молекулы. Усилия многих ученых направлены на разработку новых реакций функционализации связей C—H, т.е. образование новых C—C-связей добавлением функциональных групп к углеродному скелету. Вопреки общему тренду, в мае 2021 года был разработан удобный метод модификации углеродного скелета не наращиванием его функциональными группами, а путем удаления атома азота из молекулы с образованием связи C—C вместо связей C—N—C. В модельном синтезе, представленном ниже, осуществлена реакция удаления азота из дибензиламина. Ключевой для проведения такой реакции (последняя стадия схемы) реагент **X₁** может быть получен в две стадии:



Задания:

- X₁** содержит 60,76% углерода по массе. Предложите структурные формулы соединений **A** и **X₁**.

Разработанный метод был успешно использован в синтезе антагониста H₃-гистаминового рецептора – потенциального лекарственного препарата **H**. Интерес к H₃-гистаминному рецептору связан с его ролью в связывании G-белка коры головного мозга и, соответственно, с участием в нейронном механизме нарушений центральной нервной системы. Синтез представлен следующей схемой:

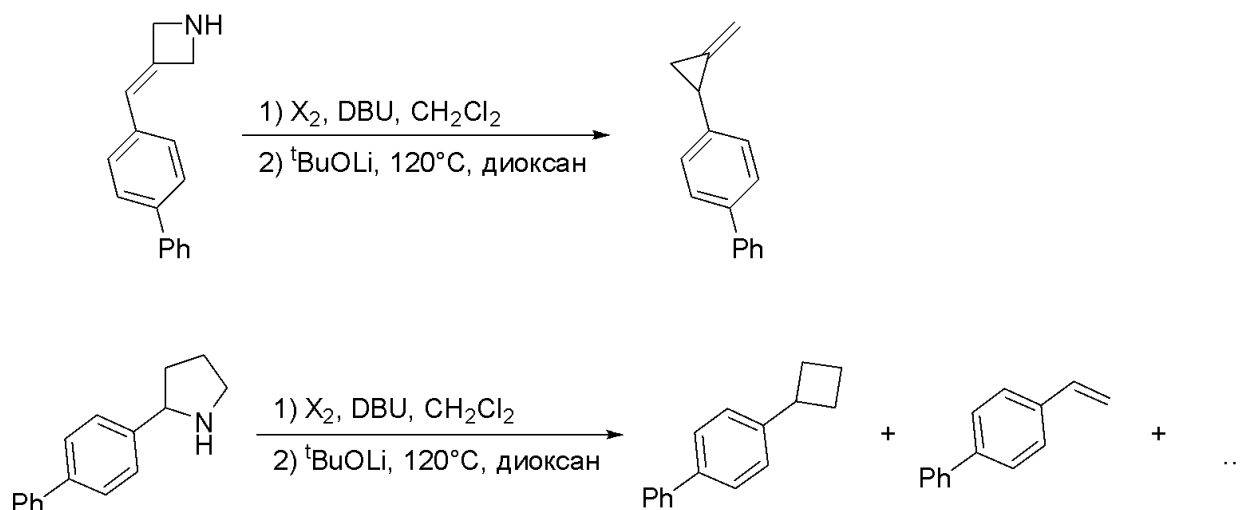


2. Спектральными исследованиями показано, что соединения **F**, **G** и **H** содержат четырехчленный цикл, а соединение **D** — экзоциклическую двойную связь (связь, в которой один атом углерода находится в цикле, а другой - вне его). Изобразите структурные формулы соединений **C–H**.

В том же 2021 году группа исследователей предложила еще один реагент **X₂** для аналогичной трансформации (удаление азота из скелета молекулы и образование связи **C—C**). Он может быть получен в одну стадию из сульфурилхлорида SO_2Cl_2 и содержит 56,75% азота по массе.

3. Определите структурную формулу реагента **X₂** и предложите метод его получения из сульфурилхлорида.

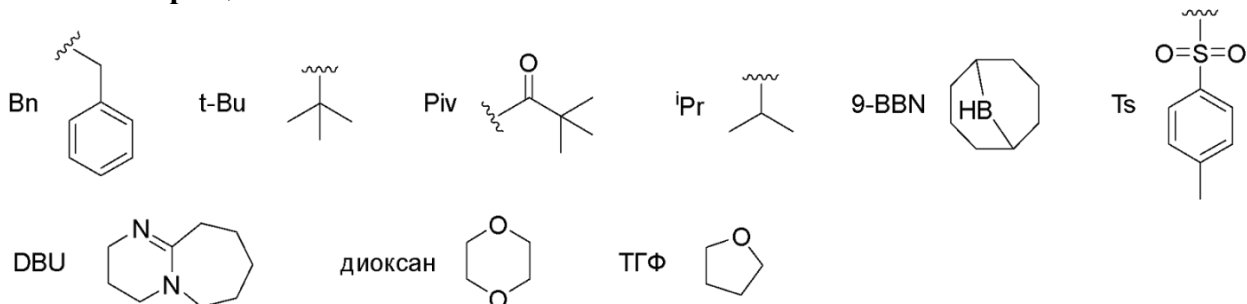
Для изучения механизма удаления азота с помощью **X₂** ученые провели ряд реакций, две из которых приводят к неожиданным продуктам:



4. Какие промежуточные неустойчивые частицы могут образовываться в этих реакциях? Предложите механизм их превращения в продукты реакции (полный механизм не требуется).

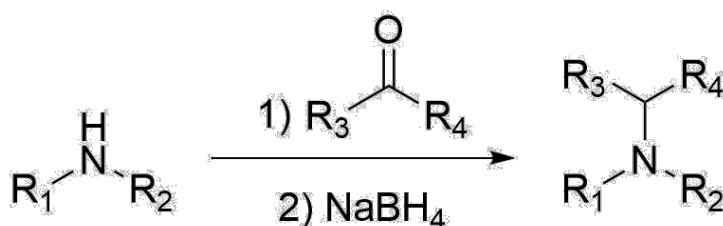
5. Для второй реакции предложите структуру третьего (зашифрованного точками) продукта, содержащего 85,63% углерода по массе.

Список сокращений:

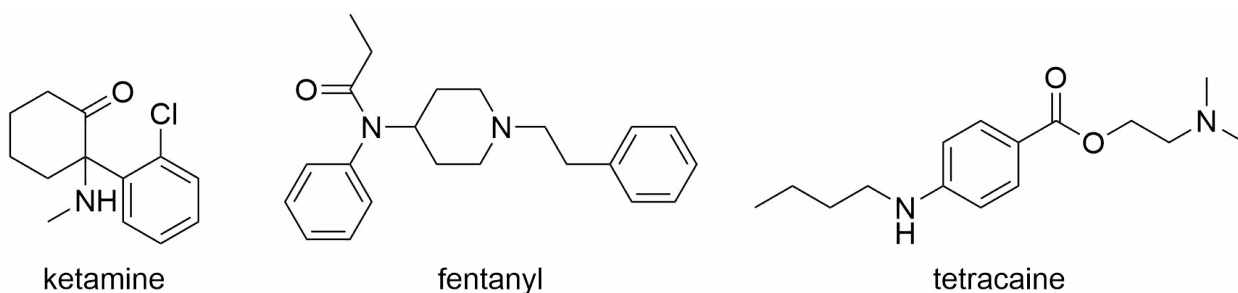


Задание 5 (15 баллов)

Восстановительное аминирование часто встречается в синтезе фармацевтических препаратов. В общем виде этот процесс представляет собой реакцию аммиака или амина и карбонильного соединения с последующим восстановлением, например, боргидридом натрия, как это показано на схеме:

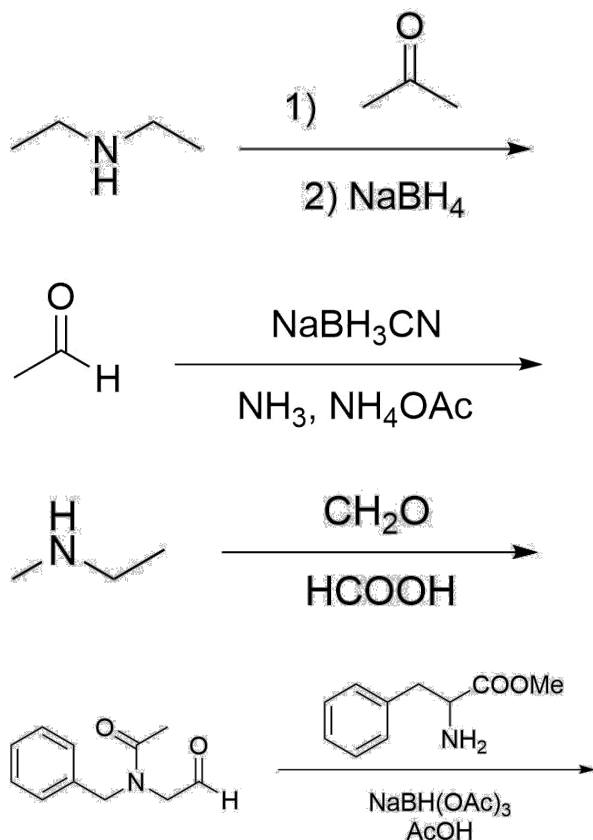


Так, например, восстановительное аминирование применяется для синтеза важных лекарств (анестетиков и анальгетиков): кетамина, фентанила или тетракаина:

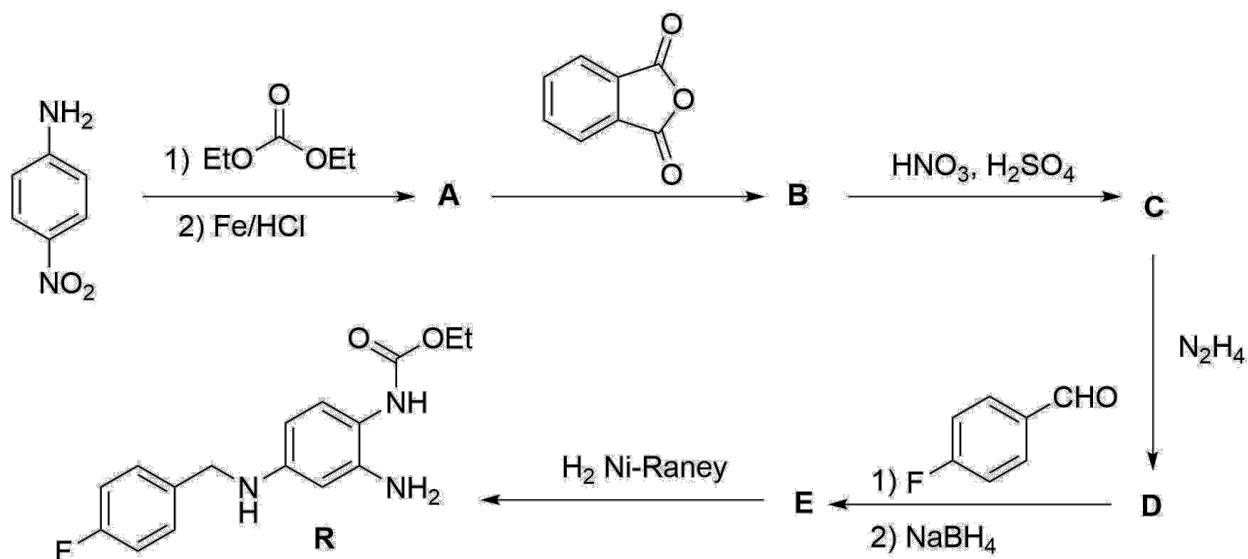


Задания:

- Нарисуйте предполагаемые продукты приведенных ниже реакций, о которых известно, что продукт реакции *d*) содержит в своем составе три шестичленных цикла, а также пик молекулярного иона продукта реакции *d*) в масс-спектрометрии равен 323,1754:



2. Объясните причину использования NaBH(OAc)₃ вместо NaBH₄ в реакции *d*). Наглядным примером использования этого подхода является синтез лекарства **R**:



3. Предложите структуры веществ А-Е. Учтите, что по спектральным данным соединение **C** содержит только одну нитрогруппу в наиболее электрононасыщенном кольце.