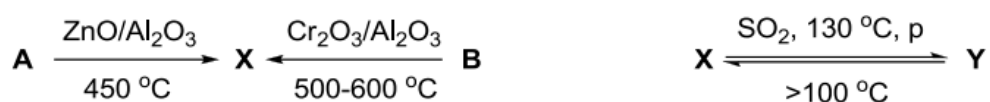


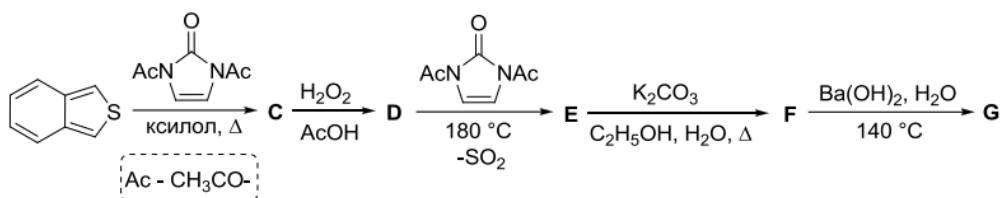
Задача 10-4

Газ **X** (плотность **X** по SO_2 составляет 0.844) имеет особое значение в истории химии полимеров. Первый промышленный способ получения **X** был разработан в 1926–1927 годах С.В. Лебедевым исходя из соединения **A**. Однако в настоящее время основным методом получения **X** в промышленности является пропускание газа **B**, не обесцвечивающего бромную воду, через слой катализатора $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 500–600 °С. Помимо полимерной химии, **X** применяется и в тонком органическом синтезе для получения разнообразных соединений. Поскольку газообразный **X** не слишком удобно использовать в качестве реактива в лаборатории, часто химики работают с твёрдым циклическим соединением **Y**, которое при нагревании до температуры 100 °С или выше даёт **X**. В свою очередь, **Y** может быть получено взаимодействием **X** и SO_2 в автоклаве при 130 °С.



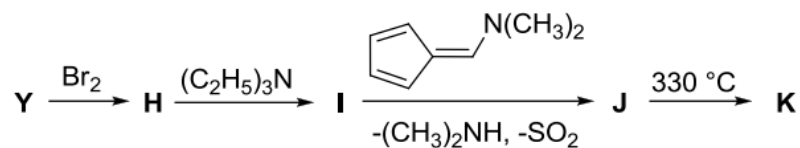
1. Установите структуры соединений **A**, **B**, **X** и **Y**. Приведите структуру элементарного звена, получаемого из **X** полимера.

Такой подход к формированию реакционноспособного фрагмента **X** в сложных молекулах был использован в синтезе труднодоступного тетрамина **G**, проведённом группой Нобелевского лауреата Жана-Мари Лена.



2. Установите структуры соединений **C–G**.

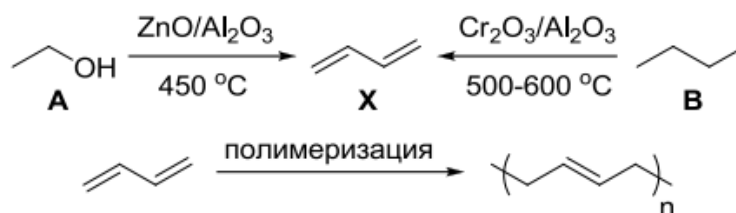
Кроме того, соединение **Y** можно использовать для синтеза углеводорода **J** с весьма интересным строением и свойствами. Например, **J** имеет синюю окраску и дипольный момент 1.08 D. При длительном нагревании расплава **J** происходит его изомеризация в бесцветный углеводород **K**. В природе углеводород **J** можно найти в таких растениях, как ромашка (из эфирного масла которой он был впервые выделен ещё в XV веке), тысячелистник и полынь.



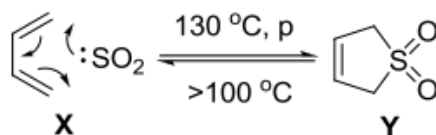
3. Изобразите структурные формулы соединений **H–K**.

Решение задачи 10-4 (автор: Плодухин А.Ю.)

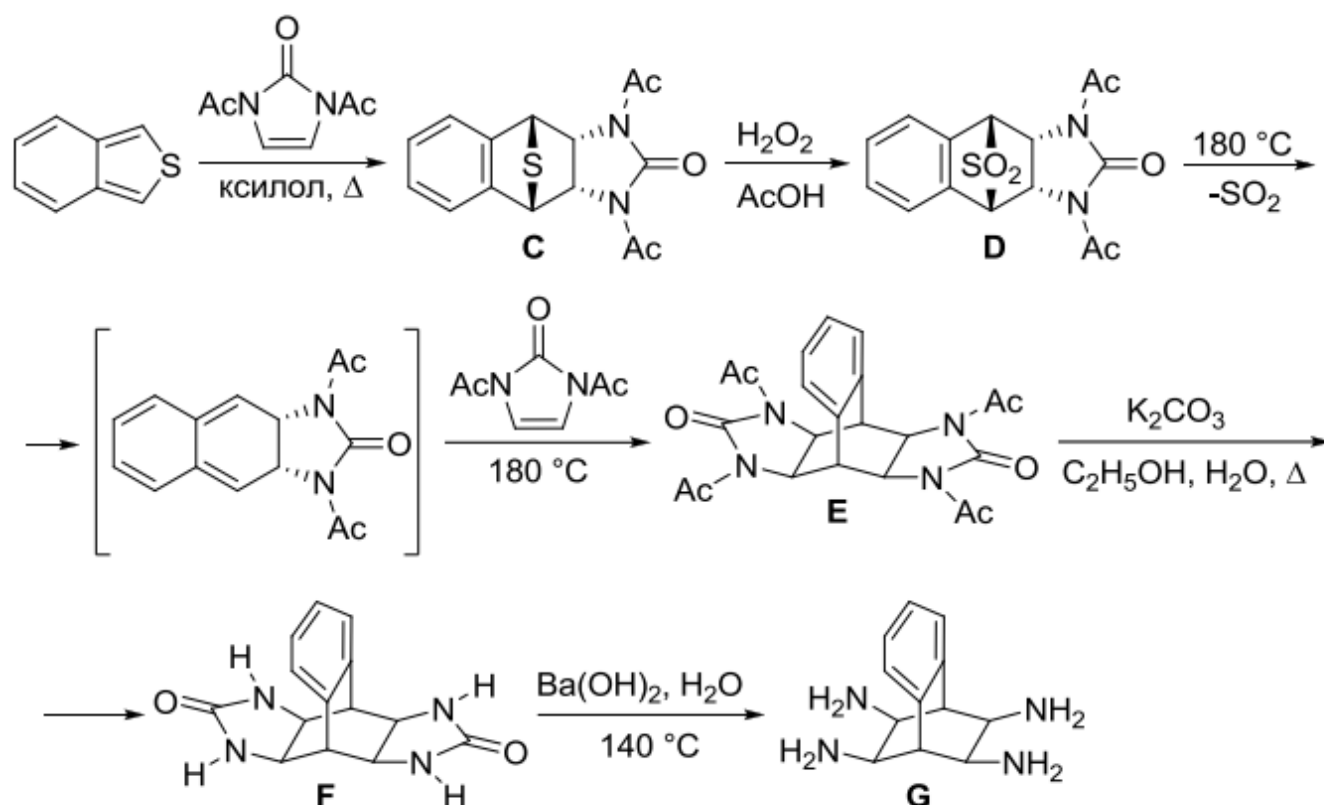
1. Из плотности **X** по диоксиду серы можно рассчитать его молярную массу, которая составляет $M(\text{X}) = 64.1 \cdot 0.844 = 54.1$ г/моль. С учётом того, что **X** имеет особое место в химии полимеров, несложно догадаться, что это 1,3-бутадиен. С.В. Лебедев разработал промышленный способ получения 1,3-бутадиена из этанола **A**. Поскольку газ **B** не обесцвечивает бромную воду, он является насыщенным соединением. Логично предположить, что это бутан, тогда реакция получения из него 1,3-бутадиена является дегидрированием.



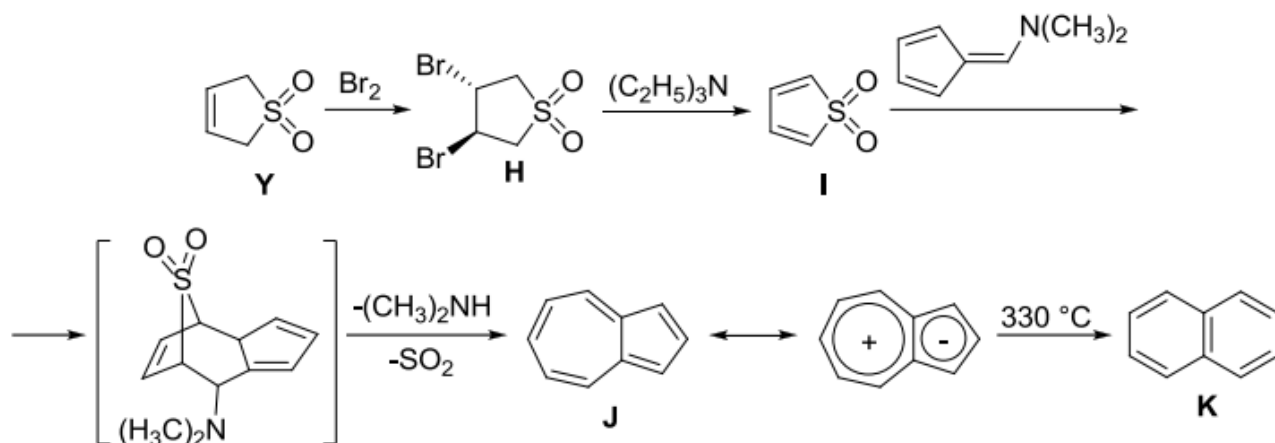
Y представляет собой циклическое соединение с двойной связью – продукт циклоприсоединения SO_2 к 1,3-бутадиену (сульфолен или бутадиенсульфон), который легко превращается при нагревании в исходные вещества.



2. Первая стадия синтеза тетрамина **G** – классическая реакция Дильса-Альдера. В молекуле изобензотиофена имеется два диеновых фрагмента, однако в реакцию циклоприсоединения будет вступать гетероциклический фрагмент, поскольку в этом случае происходит энергетически выгодная ароматизация шестичленного цикла. Далее, с учётом выделения SO_2 в ходе превращения **D** в **E**, несложно догадаться, что надуксусная кислота (образующаяся из уксусной кислоты и пероксида водорода) окисляет сульфидную группу в **C** до сульфоновой. Следующая стадия – распад **D** с выделением SO_2 и образованием диена, который сразу же вступает в реакцию Дильса-Альдера аналогично первому превращению. При действии на **E** карбоната калия в водном спирте происходит удаление всех ацетильных групп. Дальнейшее кипячение **F** с водным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ приводит к гидролизу карбамидных групп с образованием тетрамина **G**.



3. Взаимодействие сульфолена с бромом – стандартное электрофильное присоединение брома к двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Последующая обработка дибромидом **H** основанием приводит к образованию сопряжённого диена **I**. Далее **I** вступает в реакцию [6+4]-циклоприсоединения с N,N -диметиламинофульвеном. Данный процесс происходит с промежуточным образованием аддукта, который превращается в азулен **J** с отщеплением SO_2 и диметиламина. Для установления структуры **J** не обязательно знать о существовании реакций такого типа, поскольку азулен является достаточно хорошо известным соединением, а в условии описаны такие его характерные свойства, как синяя окраска и значительный для углеводорода дипольный момент. Азулен **J** при термической перегруппировке дает нафталин **K**. При этом установить структуру нафталина можно независимо от азулена по его брутто-формуле, которую можно найти из материального баланса (если сложить формулы N,N -диметиламинофульвена и **I** и вычесть SO_2 и диметиламин, получится C_{10}H_8).



Литература:

- 1) E.N. Pitsinos, J.-M. Lehn, A. De Cian, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, 84, 22–31.
- 2) S.E. Reiter, L.C. Dunn, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4199–4201.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Структуры соединений A , B , X и Y – по 1.5 балла | 6.5 балла |
| Структура элементарного звена полимера – 0.5 балла | |
| 2. Структуры соединений C – G – по 1.5 балла | 7.5 балла |
| 3. Структуры соединений H – K – по 1.5 балла | 6 баллов |
| ИТОГО: | 20 баллов |