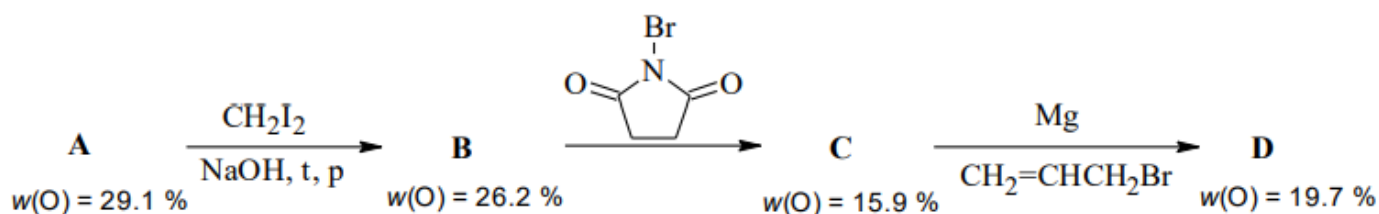


5. Органическое вещество **D** класса фенилпропаноидов содержится более чем в 70 эфирных маслах и может быть получено согласно следующей схеме:



- 1) Установите молекулярные и структурные формулы веществ **A–D**.
- 2) Рассмотрите взаимодействие вещества **D** с бромом при различных условиях (комнатная температура, облучение УФ-светом, в присутствии катализатора FeBr_3). Напишите уравнения соответствующих реакций.
- 3) Возможно ли осуществить переход из **A** в **B** в кислой среде? Ответ поясните.

№ 5

- 1) Представим формулу **A** в виде $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$. По условию органическое вещество **D** относится к классу фенилпропаноидов, т.е. содержит в своем составе бензольное кольцо. Проанализировав схему в целом, можно утверждать, что ароматическая система уже содержится в веществе **A**, т.е. $x \geq 6$. Определим молекулярную массу вещества **A** через массовую долю кислорода в нем:

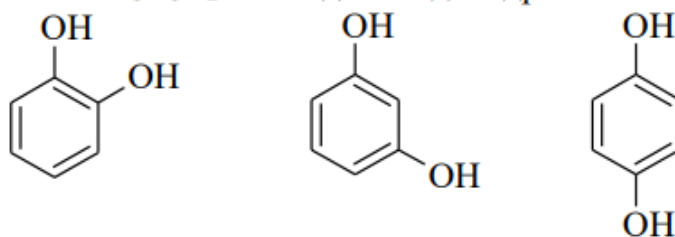
$$\omega(\text{O}) = \frac{z \cdot A_r(\text{O})}{M_r(\text{A})}$$

$$M_r(\text{A}) = \frac{z \cdot A_r(\text{O})}{\omega(\text{O})} = \frac{16}{0.291} \cdot z = 55z, \quad z \geq 2$$

Пусть $z = 2$, тогда $M_r(\text{A}) = 110$:

$$\begin{aligned}
 12x + y &= 110 - 16 \cdot 2 = 78 \\
 y &= 78 - 12x
 \end{aligned}$$

Возможно единственное рациональное решение уравнения в целых числах при $x = 6$, $y = 6$, молекулярная формула **A** – $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Это один из дигидроксibenзолов:



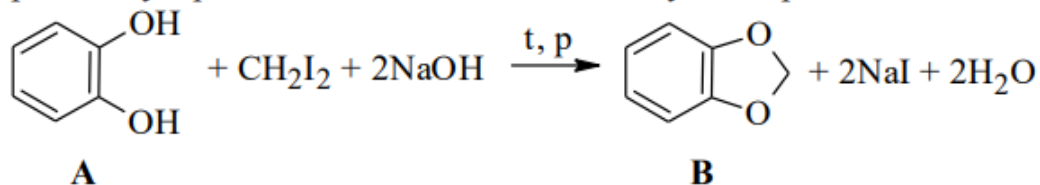
Проанализируем химические процессы, отраженные на схеме, более подробно.

- A** → **B** Фенолы в щелочной среде образуют фенолят-ионы, проявляющие сильные нуклеофильные свойства. При реакции с галогеналканами будет протекать нуклеофильное замещение.
- B** → **C** *N*-бромсукцинимид (NBS) используется для бромирования. Поскольку в условии отсутствует освещение или повышенная температура, механизм реакции не радикальный. Следовательно, протекает ароматическое электрофильное замещение.
- C** → **D** Конструктивная реакция с образованием углерод-углеродной связи (аналог реакции Вюрца).

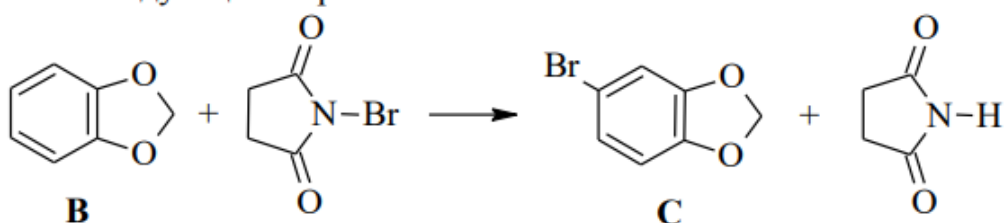
После такого анализа становится понятно, что количество атомов кислорода в молекулах не меняется и равно двум. Тогда можно легко посчитать молекулярные массы этих веществ и определить молекулярные формулы:

	A	B	C	D
M_r	110	112	201	162
Формула	$C_6H_6O_2$	$C_7H_6O_2$	$C_7H_5O_2Br$	$C_{10}H_{10}O_2$

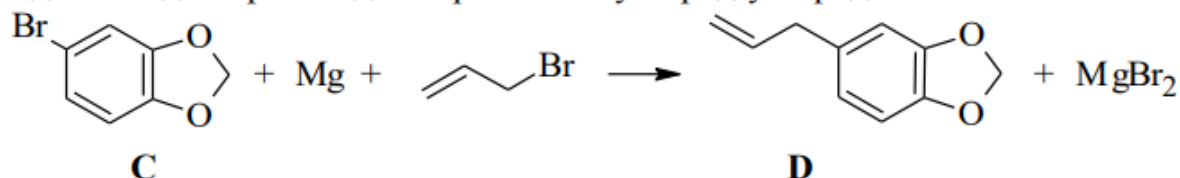
В соединении **B** – отсутствует иод, в то время как в ходе алкилирования в молекуле увеличилось количество атомов углерода на единицу. Значит, второй этап алкилирования прошел внутримолекулярно. Это возможно только в случае пирокатехина:



Далее происходит бромирование. Два атома кислорода находятся в *орто*-положении и несогласованно активируют оставшиеся положения бензольного кольца в реакциях ароматического электрофильного замещения. Тогда учитывая пространственный фактор, реакция протекает следующим образом:

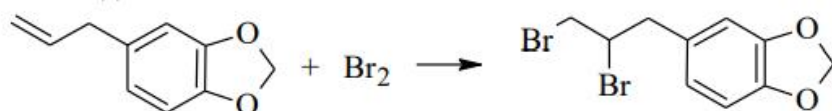


На последней стадии происходит образование углерод-углеродной связи:

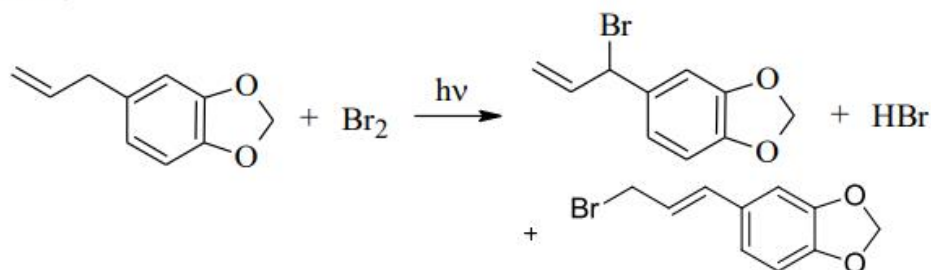


2) Взаимодействие вещества **D** с бромом

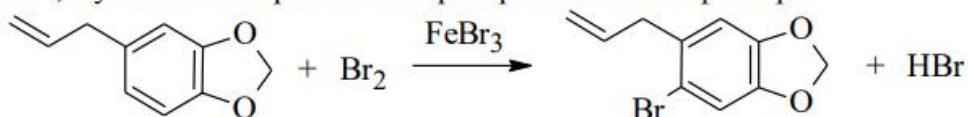
а) при комнатной температуре указывает на обычную реакцию электрофильного присоединения по двойной связи:



б) облучение УФ-светом способствует протеканию реакции по радикальному механизму, образующийся аллильный радикал может реагировать с бромом по обоим крайним положениям:



в) в присутствии катализатора FeBr_3 реализуется ароматическое электрофильное замещение, с учетом электронного и пространственного факторов:



3) Осуществить переход из **A** → **B** в кислой среде не представляется возможным, поскольку (как уже было отмечено ранее) реакция идет по механизму нуклеофильного замещения. В кислой среде нуклеофил (фенолят-ион) образован не будет.

Рекомендации к оцениванию:

1. Вещества **A-D** – по 1.5 балла за каждое (0.5 балла за молекулярную формулу вещества с соответствующим расчётом, 1 балл за структурную формулу вещества).
2. Уравнения реакций с бромом – каждое по 1 баллу (если в уравнении неверно расставлены коэффициенты, за него ставится 0.5 балла).
3. Ответ на вопрос о возможности смены среды – 1 балл.

1.5 × 4 = 6 баллов

1 × 3 = 3 балла

1 балл

ИТОГО:

10 баллов