

### Задача 10-5

Циклическое вещество **A**, содержащее два атома одного и того же галогена, при обработке магнием при 600 °С превращается без изменения размера цикла в смесь трёх углеводородов **B**, **C** и **D** с разным числом кратных связей. Соединение **B** легко присоединяет 1 экв. Br<sub>2</sub>, а при его озонлизе с последующей обработкой озонида NaBH<sub>4</sub> в качестве единственного органического продукта образуется двухатомный спирт **E**. Углеводород **C** может по-разному реагировать с бромом. Обработка **C** 1 экв. Br<sub>2</sub> при низкой температуре (–15 °С) приводит к смеси продуктов **F** и **G** с преобладанием продукта **F**. В то же время при проведении реакции при комнатной температуре (20 °С) в смеси **F** и **G** преобладает продукт **G**. **F** также может превращаться в **G** при длительном стоянии реакционной смеси при комнатной температуре. Углеводород **D** является продуктом многотоннажного промышленного производства. Он не взаимодействует с подкисленным раствором KMnO<sub>4</sub> при нагревании, а с Br<sub>2</sub> реагирует только в присутствии катализатора (например, AlBr<sub>3</sub>), в результате чего образуется соединение **H**. При нагревании с металлической медью **H** превращается в углеводород **I**, содержащий 93.5 масс % углерода. Восстановление **D** натрием в жидком аммиаке и этиловом спирте даёт углеводород **J**, изомерный **C**. **D** реагирует с бензилбромидом в присутствии AlBr<sub>3</sub>, давая углеводород **K**, в котором по данным элементного анализа содержится 92.8 масс. % углерода. При нагревании до 300 °С в присутствии платинового катализатора **K** превращается в трициклический углеводород **L**. С другой стороны, при обработке ди-*трет*-бутилпероксидом (инициатором радикальных реакций) **K** превращается в углеводород **M**, который при нагревании в схожих условиях (Pt, 300 °С) подвергается дегидрированию с образованием гексациклического соединения **N**. В **N** 95.1 масс. % углерода, а все 6 циклов имеют одинаковый размер.

1. Напишите структурные формулы соединений **A** – **N**, если известно, что плотность паров **B** в 2.95 раз меньше плотности паров **A**.

Альтернативный путь дегидрирования **M** может приводить к изомерному гексациклическому соединению **N'**. Однако такой путь превращения **M** не реализуется из-за существенных стерических затруднений в гипотетическом продукте **N'**.

2. Напишите структурную формулу **N'**.

### Решение задачи 10-5 (автор: Плодухин А.Ю.)

Судя по тому, что при обработке магнием соединение **A**, содержащее 2 атома галогена, даёт углеводороды, оно содержит только C, H и галоген Hal. Так как соединение **B** присоединяет только 1 экв. Br<sub>2</sub>, то оно содержит только одну кратную связь. Значит, **B** – это циклоалкен, а **A** – дигалогенциклоалкан; их формулы: **A** = C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>Hal<sub>2</sub> и **B** = C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub>. Поскольку плотности паров пропорциональны молярным массам соединений, можно принять, что

$$\frac{M(C_nH_{2n-2}Hal_2)}{M(C_nH_{2n-2})} = 2.95,$$

тогда

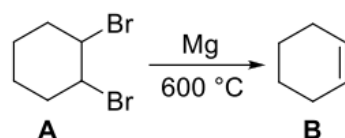
$$12n + 2.02n - 2.02 + 2M(Hal) = 2.95 (12n + 2.02n - 2.02)$$

$$3.94 + 2M(Hal) = 27.3n$$

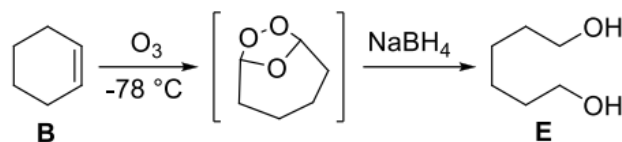
Далее определим n перебором атомной массы галогена. Составим таблицу:

Hal	F	Cl	Br	I
M(Hal), г/моль	19	35.5	79.9	127
n	1.54	2.75	6.00	9.45

Таким образом, при переборе масс целое значение n оказалось только в случае брома. Значит, **B** – циклогексен, а **A** – 1,2-дибромциклогексан (другие изомерные дибромциклогексаны не смогут дать циклогексен при дегалогенировании). Таким образом,

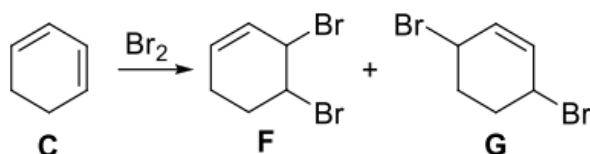


Озонолиз **B** и обработка озонида сильным восстановителем приводят к образованию ациклического двухатомного спирта **E**:

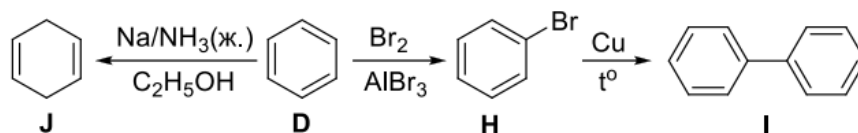


Перейдём к расшифровке структуры углеводорода **C**. Возможность взаимодействия **C** с бромом без катализатора и при комнатной или пониженной температуре указывает на то, что это точно не ароматический углеводород, а поскольку все исходные углеводороды имеют разное число кратных связей,

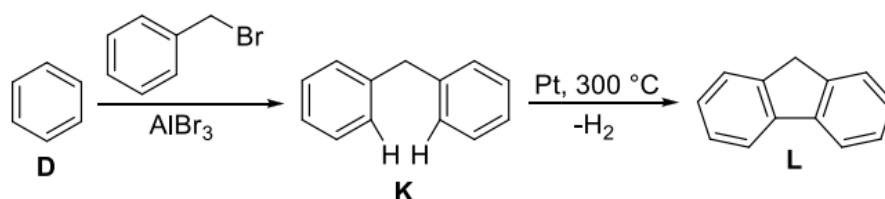
можно предположить, что это диен. Такая разнообразная реакционная способность с бромом при разных температурах наталкивает на мысль, что это сопряжённый диен. В самом деле, при электрофильном присоединении 1 экв. брома к сопряжённым диенам возможно образование как продуктов 1,2-присоединения, так и продуктов 1,4-присоединения. При низких температурах преобладает продукт 1,2-присоединения, который образуется быстрее (продукт кинетического контроля). При более высоких температурах преобладает более термодинамически устойчивый продукт 1,4-присоединения (продукт термодинамического контроля). Таким образом,



Совершенно очевидно, что **D** – бензол. Бромирование бензола даёт бромбензол **H**, нагревание которого с металлической медью (реакция Ульмана) даёт дифенил **I**. Восстановление бензола натрием в жидком аммиаке и этиловом спирте (по Бёрчу) приводит к образованию 1,4-циклогексадиена **J**. О структурах этих продуктов можно догадаться и не зная этих реакций, поскольку в условии сказано, что **I** и **J** – углеводороды, при этом **J** – изомер **C**.

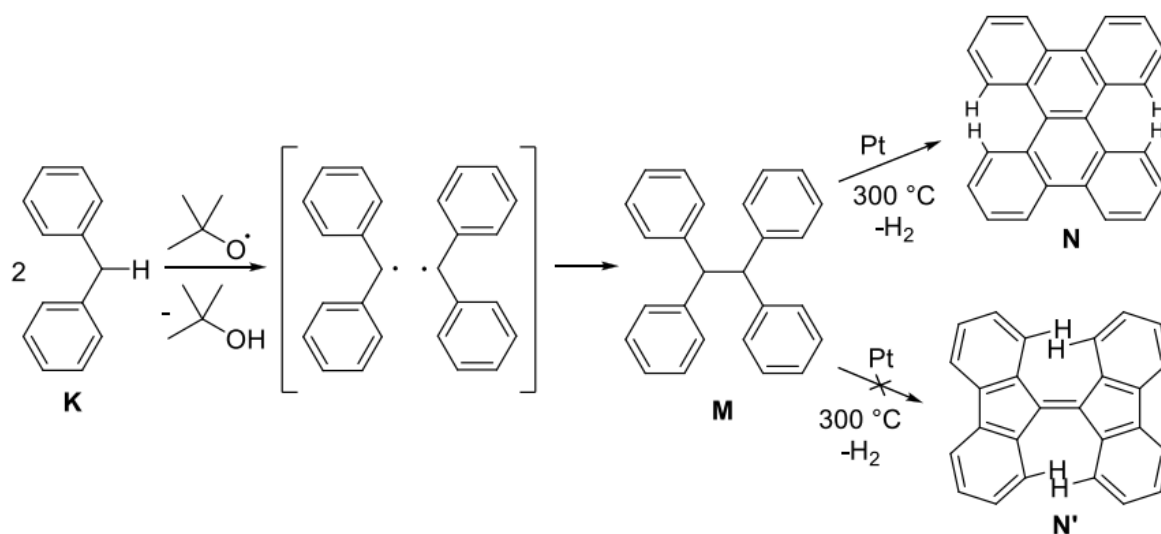


Бензол в присутствии кислоты Льюиса  $\text{AlBr}_3$  реагирует с бензилбромидом с образованием дифенилметана **K** (реакция Фриделя-Крафтса), что подтверждается данными элементного анализа. Действительно, расчётная массовая доля углерода в **K** составляет  $\omega(\text{C}) = (12 \cdot 13 \cdot 100) / (12 \cdot 13 + 12 \cdot 1 \cdot 01) = 92.8\%$ . Поскольку дифенилметан содержит два шестичленных цикла, а продукт его нагревания над платиновым катализатором – 3 цикла, то единственным путём превращения дифенилметана является его дегидрирование с образованием C–C связи между ароматическими циклами. Таким образом, **L** – флуорен.



С другой стороны, в присутствии радикалов дифенилметан превращается в дифенилметильный радикал. Димеризация двух дифенилметильных радикалов приводит к образованию 1,1,2,2-тетрафенилэтана **M**. При нагревании в присутствии платинового катализатора он также подвергается дегидрированию с образованием полностью сопряжённой почти плоской гексациклической системы **N**, содержащей только шестичленные циклы. Структуру **N** также можно дополнительно проверить по заданному в условии массовому содержанию углерода.

Альтернативный вариант образования **N'** подразумевает образование связей С–С между другими парами бензольных колец. В этом случае продукт будет содержать два пятичленных и 4 шестичленных цикла. Однако для такого соединения возникают значительные стерические препятствия из-за более близкого расположения атомов водорода бензольных колец. Это приводит к тому, что искажается геометрия связи С=С, соединяющей две  $\pi$ -системы: эти  $\pi$ -системы оказываются не в одной плоскости. Этот эффект менее выражен для соединения **N**, поскольку атомы Н здесь расположены дальше друг от друга.



#### Система оценивания:

1.	Структуры соединений <b>A – N</b> – по 1 баллу	<b>14 баллов</b>
2.	Структура соединения <b>N'</b> – 1 балл	<b>1 балл</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>15 баллов</b>