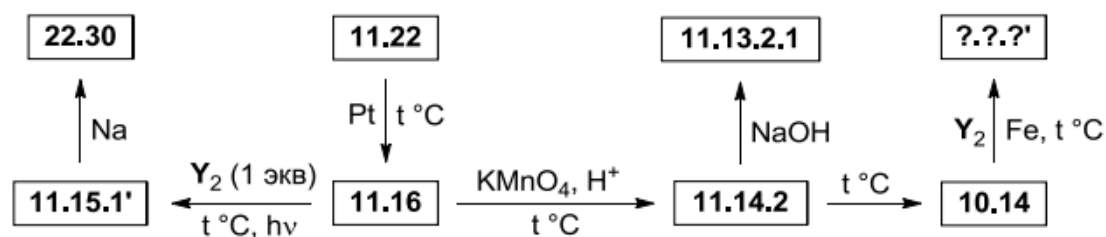


4. Дана схема превращений, в которой соединения зашифрованы символами или цифрами.



При взаимодействии **11.15.1'** ($\omega(\text{Y}) = 35.18\%$) с натрием помимо **22.30** также получается соединение NaY ($\omega(\text{Na}) = 22.34\%$). Известно, что углеводород **11.16** не реагирует с бромом без освещения. В **11.16** имеется 4 типа структурно неэквивалентных атомов водорода, а отношение числа атомов углерода к числу атомов водорода равно 0.6875.

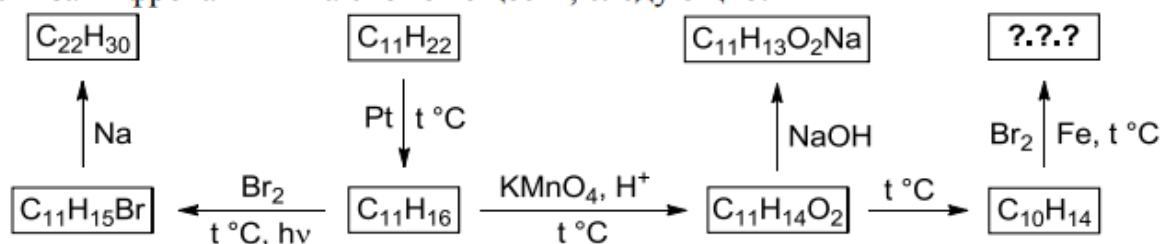
- 1) Определите все зашифрованные в задаче вещества. Ответ подтвердите расчетами.
- 2) Что означают числа, которыми зашифрованы соединения? Какие числа должны находиться вместо **?.?.?.?'**?
- 3) Какой основной изомер получается в реакции **10.14** с Y_2 ? Свой ответ поясните.

Решение задачи разумно начать с выяснения состава вещества NaY . Судя по схеме, Y_2 – это реакционноспособная двухатомная молекула. Подобными соединениями являются галогены и кислород. Массовая доля Na в NaY составляет 22.33%, составим таблицу:

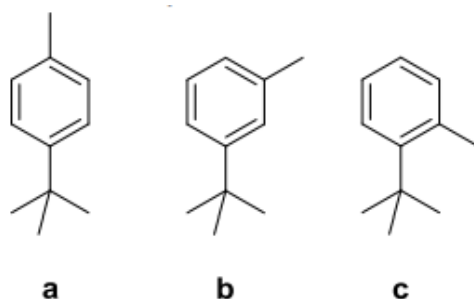
$M_r(\text{NaY})$	31.4	103 (NaBr)	174.7	384	595.6
$M_r(\text{Y})$	24.4	80 (Br)	135.7	297.5	462.6

Таким образом, понятно, что единственным подходящим вариантом является NaBr , тогда Y – это Br . Теперь попробуем установить состав вещества **11.16** из имеющихся данных. Известно, что атомов углерода меньше в 0.6875 раз, приведем данное число к дробному виду, получим $0.6875 = 11/16$, то есть формула зашифрованного соединения $(\text{C}_{11}\text{H}_{16})_n$. Похоже, что числа в названии совпадают с числом различных атомов в молекуле (при $n = 1$), совпадение? Проверим это предположение. Из условия мы знаем, что одна молекула $(\text{C}_{11}\text{H}_{16})_n$ реагирует с одним эквивалентом брома. Известно, что при облучении углеводороды реагируют с бромом, при этом происходит замещение атом водорода на бром, тогда брутто-формула продукта должна выглядеть следующим образом: $(\text{C}_{11}\text{H}_{15})_n\text{Br}$. Этот продукт на схеме обозначен как **11.15.1'**, что соответствует нашему предположению $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{Br}$ (при $n = 1$). Значит предположение верно, и соединения действительно зашифрованы числами различных атомов в молекуле.

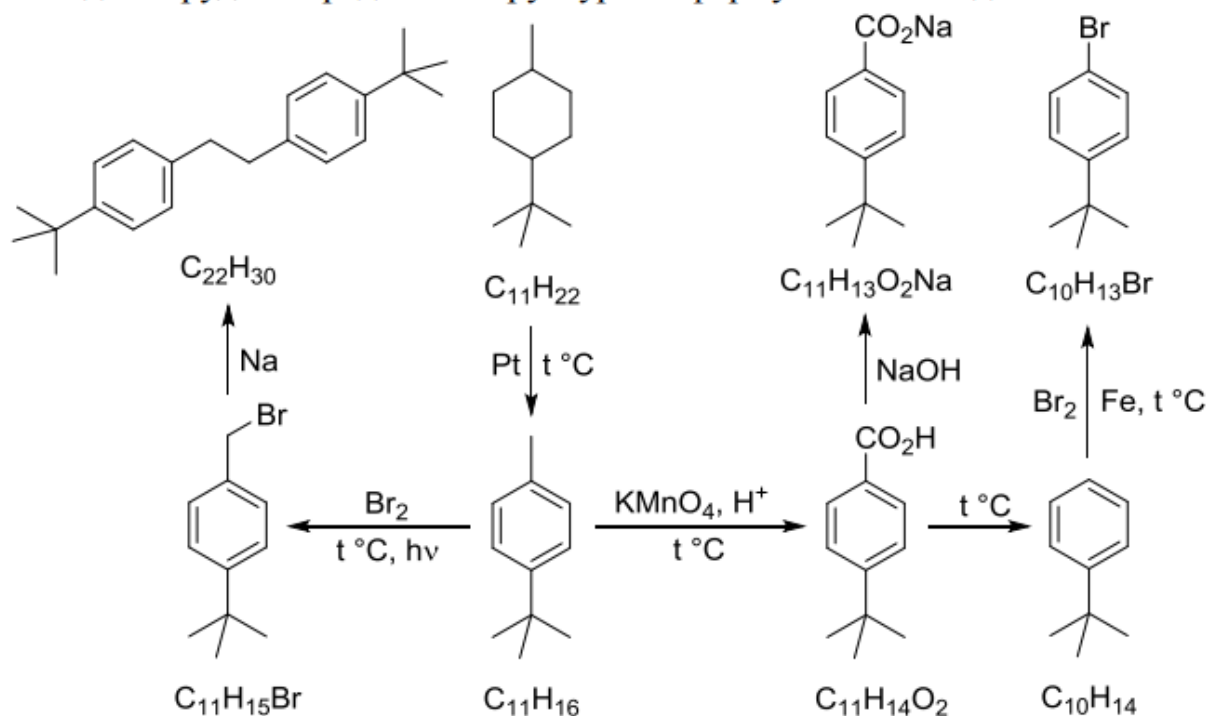
Вернемся к соединению $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$, его степень неопределенности составляет 4. Из условия также известно, что это углеводород имеет 4 типа структурно неэквивалентных атомов водорода и не реагирует с бром без освещения. Это означает, что в этой молекуле либо отсутствуют кратные связи (и, соответственно, имеется 4 цикла), либо присутствует бензольное кольцо. Способ получения этого соединения говорит о том, что молекула имеет бензольное кольцо (нагревание с платиновым катализатором обычно ведет к образованию кратных связей). На это также указывает образование единственного продукта в реакции с бромом при облучении, а также реакция с перманганатом калия. Название продукта в реакции $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ с перманганатом калия (**11.14.2**) дает понять, что деструкция углеродного скелета не произошла, но при этом появились два новых атома другого элемента. Так как это реакция окисления с KMnO_4 , то этот элемент – кислород. А реакция с NaOH вещества **11.14.2** позволяет предположить, что это кислота, которая с щелочью образует соль. Тогда брутто-формулы зашифрованных на схеме веществ, следующие:



Осталось определить строение всех веществ. Перманганат калия в кислой среде окисляет α -атомы углерода бензольного кольца до карбоксильной группы (кроме четвертичных атомов углерода), а так как окислился всего один атом углерода в $\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (этот вывод сделан исходя из брутто-формулы продукта), значит у этого ароматического углеводорода имеется одна CH_3 -группа и один заместитель с четвертичным атомом углерода, что может соответствовать следующим соединениям:



Из этих структур только **ваимеется** 4 типа структурно неэквивалентных атомов водорода. Тогда нетрудно определить структурные формулы всех соединений:



Отсюда видно, что вместо **???** должно быть написано **10.13.1'**. В реакции бромирования *трет*-бутилбензола предпочтительно образование *орто*- и *пара*-изомеров, т.к. алкильная группа является *орто*-/*пара*-ориентантом. При этом будет преимущественно образовываться 1-бром-4-*трет*-бутилбензол ввиду стерических причин (бромирование в *орто*-положение оказывается более медленным и менее энергетически выгодным).

Рекомендации к оцениванию:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Определение вещества NaY – 1 балл (при отсутствии расчёта ставится 0.5 балла). | 1 балл |
| 2. Вывод брутто-формулы 11.16 – 0.5 балла. | 0.5 балла |
| 3. Определение структурной формулы 11.16 – 0.5 балла. | 0.5 балла |
| 4. Определение формул остальных 6 зашифрованных числами веществ – каждое по 1 баллу. | 1 × 6 = 6 баллов |
| 5. Определение структурной формулы ??? – 0.5 балла. | 0.5 балла |
| 6. Дан верный ответ, чему равно число ??? – 0.5 балла. | 0.5 балла |
| 7. Ответ о предпочтительности образования <i>пара</i> -изомера ??? | 1 балл |
| ИТОГО: | 10 баллов |