

### Задача 10-4

Российский химик А. Е. Фаворский, проводя опыты с веществом **A**, обнаружил некоторые необычные и неожиданные превращения. Известно, что **A** не имеет оптических изомеров, а при сжигании его навески массой 12.7 г в избытке кислорода образуется 8.96 л углекислого газа, 4.48 л хлороводорода и 5.4 мл воды (объёмы измерены при н.у.).

1. Рассчитайте молекулярную формулу вещества **A** и изобразите все возможные для него структурные формулы, удовлетворяющие приведённым выше данным.

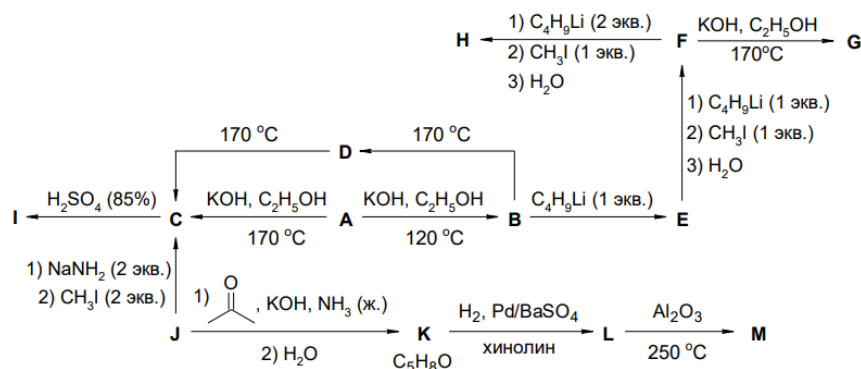
2. Из структур, приведённых в п. 1, выберите верную, с учётом того, что молекулы **A** содержат три типа атомов водорода в соотношении 3 : 3 : 2.

Нагреванием **A** со спиртовым раствором едкого кали в запаянной ампуле до 120 °С Фаворский получил вещество **B**, дающее серый осадок с аммиачным раствором гидроксида серебра. При нагревании **A** со спиртовым раствором щёлочи до 170 °С вместо **B** неожиданно для экспериментатора основным продуктом оказалось изомерное вещество **C**, не дающее осадка с аммиачным раствором гидроксида серебра. Оказалось, что длительное кипячение спиртового раствора щёлочи с веществом **B** также приводит к его превращению в **C**.

Чтобы объяснить наблюдаемые превращения, было предположено, что в условиях реакции образуется изомерное промежуточное соединение **D**. Для проверки этого предположения были проведены эксперименты с веществами **F** и **H**, относящимися к тому же классу соединений, что и **B** и **C**. Фаворским было установлено, что нагревание **F** со спиртовым раствором щёлочи приводит к образованию изомерного продукта **G** гомологичного **D**, а **H** не вступает в аналогичную реакцию вовсе.

При встряхивании раствора **C** в 85%-й серной кислоте образуется высокосимметричное вещество **I**, не поддающееся каталитическому гидрированию при комнатной температуре. Массовые доли углерода в веществах **C** и **I** равны.

Позднее Фаворским была также открыта реакция веществ того же класса, что **B** и **C**, с кетонами и альдегидами, например, вещества **J**. Эта реакция использовалась в одной из первых предложенных схем синтеза углеводорода **M**, из которого получают полезный полимерный продукт.



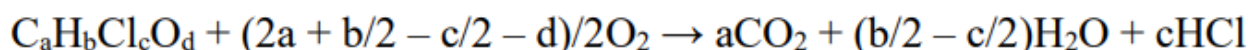
3. Изобразите структурные формулы веществ **B** – **M**. Изобразите структурную формулу элементарного звена полимера, получаемого из вещества **M**. Предложите метод получения вещества **A** исходя из **B** (не более двух стадий).



### Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Определим молекулярную формулу **A** по данным о сжигании его навески.

Вначале запишем уравнение реакции в общем виде:



$$v(CO_2) = \frac{8.96 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.4 \text{ моль} \rightarrow v(C) = v(CO_2) = 0.4 \text{ моль};$$

$$v(HCl) = \frac{4.48 \text{ л}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.2 \text{ моль} \rightarrow v(Cl) = v(HCl) = 0.2 \text{ моль}.$$

$$v(H_2O) = \frac{5.4 \text{ мл} \cdot 1 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{18 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.3 \text{ моль} \rightarrow v(H) = 2v(H_2O) + v(HCl) = 0.8 \text{ моль};$$

Проверим наличие кислорода в соединении:

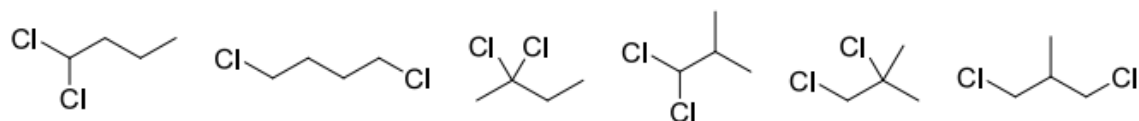
$$\begin{aligned} m &= v(C) \cdot M(C) + v(H) \cdot M(H) + v(Cl) \cdot M(Cl) = \\ &= 4.8 + 0.8 + 7.1 = 12.7 \text{ г} = m_{\text{навески}} \end{aligned}$$

Находим, что в состав вещества **A** не входят атомы кислорода.

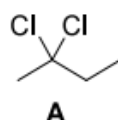
Итак, в состав вещества **A** входят  $C : H : Cl = 4 : 8 : 2 = 2 : 4 : 1$ .

Простейшей формуле  $(C_2H_4Cl)_n$  соответствует единственное соединение с брутто-формулой  $C_4H_8Cl_2$ . Отсутствие оптических изомеров говорит о том,

что вещество **A** может представлять собой 1,1-дихлорбутан, 1,4-дихлорбутан, 2,2-дихлорбутан, 2-метил-1,1-дихлорпропан, 2-метил-1,2-дихлорпропан или 2-метил-1,3-дихлорпропан.



2. Из приведённых выше соединений три типа атомов водорода в соотношении 3 : 3 : 2 содержит лишь 2,2-дихлорбутан. Значит, это и есть соединение **A**.



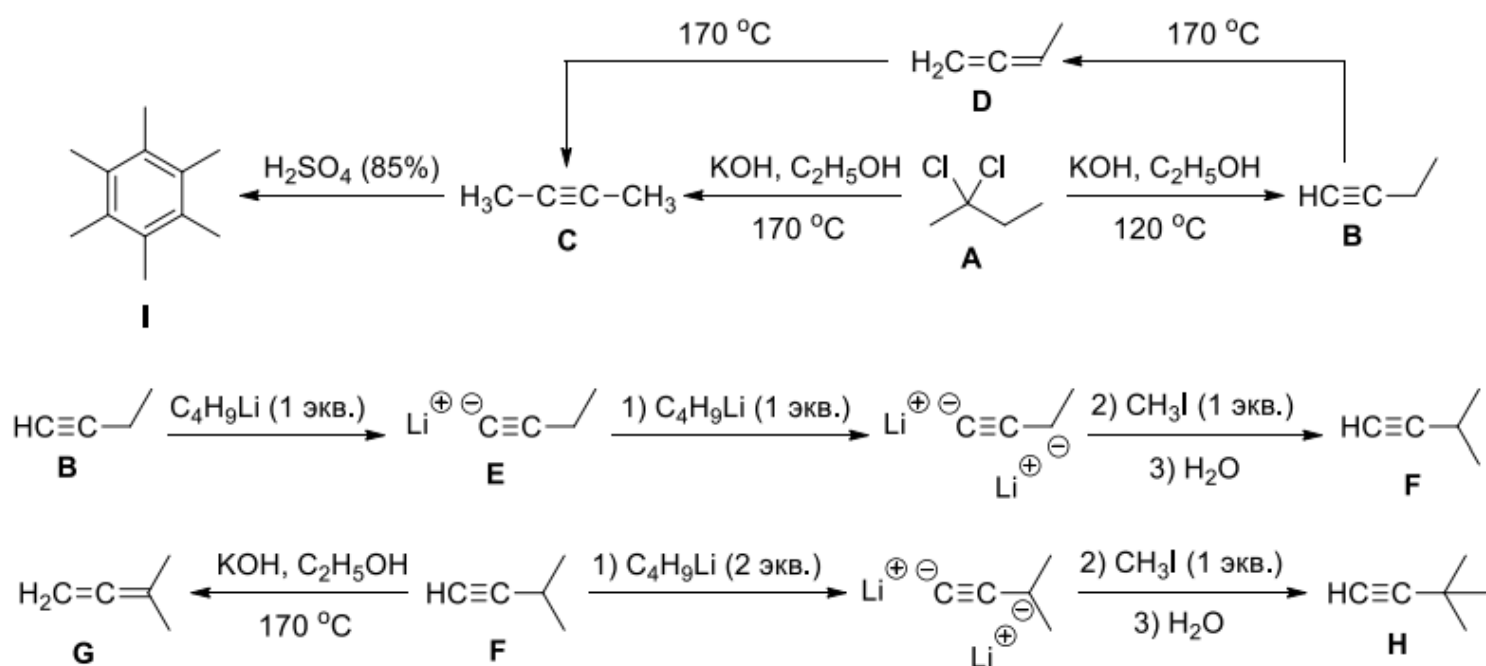
3. В среде спиртового раствора щёлочи галогеналканы отщепляют молекулы галогеноводородов с образованием ненасыщенных углеводородов. Судя по способности **B** давать осадок серого цвета с аммиачным раствором гидроксида серебра, это терминальный алкин; единственный терминальный алкин, который может образоваться в этих условиях – бутин-1. Значит, **B** – это бутин-1.

Вещество **C** неизвестного строения изомерно бутину-1 и не реагирует с аммиачным раствором гидроксида серебра, при этом оно относится к тому же классу соединений, что и **B**, то есть является алкином. Тогда **C** – это бутин-2, единственный алкин, изомерный бутину-1. При его встряхивании с концентрированной серной кислотой образуется не поддающееся гидрированию при стандартных условиях вещество **I**, которое при этом содержит столько же углерода по массе, что и бутин-2. С учётом того, что для алкинов характерны реакции тримеризации с образованием производных бензола, логично предположить, что **I** – это гексаметилбензол.

Бутиллитий – сильное основание, значит, реакции с ним должны приводить к отщеплению протонов. Депротонирование бутина-1 **B** сначала происходит по терминальному атому водорода с образованием бутинида лития **E**. Второй эквивалент бутиллития депротонирует бутинид-анион по пропаргильному положению, в результате чего образуется дианион, который

далее метилируется одним эквивалентом метилиодида по более реакционноспособному пропаргильному положению. После нейтрализации образуется 3-метилбутин-1 **Г**. Аналогичным методом из **Г** можно получить *трет*-бутилацетилен **Н**.

Образование промежуточного соединения в реакции «сдвига» тройной связи можно объяснить тем, что миграция кратных связей происходит поочерёдно – сначала интернальной становится одна  $\pi$ -связь, и лишь затем – вторая. Значит, **Д** – бутадиен-1,2 и **Г** – 3-метилбутадиен-1,2. Действительно, в жёстких условиях терминальные алкины также депротонируются по пропаргильному положению, при этом из-за большей термодинамической устойчивости происходит «сдвиг» тройной связи через промежуточно образующийся кумулированный диен.





$$\begin{array}{ccccccc} \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 & \xleftarrow[2) \text{CH}_3\text{I} (2 \text{ экв.})]{1) \text{NaNH}_2 (2 \text{ экв.})} & \text{HC}\equiv\text{CH} & \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}]{1) \text{CH}_3\text{COCH}_3, \text{KOH}, \text{NH}_3 (\text{ж.})} & \text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 & \xrightarrow[\text{хинолин}]{\text{H}_2, \text{Pd/BaSO}_4} & \text{CH}_2=\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C} & & \text{J} & & \text{K} & & \text{L} \\ & & & & & & \downarrow \text{Al}_2\text{O}_3, 250^\circ\text{C} \\ & & & & & & \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ & & & & & & \text{M} \\ & & & & & \xleftarrow{\text{полимеризация}} & \\ & & & & & & \text{-(CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{))}_n\text{-} \end{array}$$

CCC#C (B)  $\xrightarrow[\text{Hg}^{2+}]{\text{H}_3\text{O}^+}$  CCC(=O)C  $\xrightarrow{\text{PCl}_5}$  CCC(Cl)(Cl)C (A)

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Расчёт молекулярной формулы <b>A</b> по данным сжигания	<b>2 балла</b>
	Изображение шести возможных структурных формул – по 0.5 балла каждая	<b>3 балла</b>
<b>2.</b>	Выбор верной структурной формулы	<b>1 балл</b>
<b>3.</b>	Структурные формулы веществ <b>B – M</b> – по 1 баллу	<b>12 баллов</b>
	Структурная формула полимера	<b>1 балл</b>
	Метод получения <b>A</b>	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

