

Задача 10-4

Превращения растворителя

Вещество **I** применяется в качестве растворителя в органическом синтезе, а продукт его взаимодействия с металлическим калием (вещество **II**) (*р-ция 1*) используется как сильное основание в неводных средах. Однако **II** нельзя использовать в воде из-за протекания *р-ции 2*. Известно, что в реакции 2.814 мл **I** ($\rho = 0.7887 \text{ г/см}^3$) с избытком металлического калия выделяется 336.0 мл водорода (при н.у.). Вещество **I** устойчиво к окислению подкисленным раствором перманганата калия, а плотность его паров не превышает плотности криптона.

1. Приведите структурные формулы веществ **I** и **II**. Ответ подтвердите расчётами.

¹ Указано число связей между атомами без учета кратности связей.

2. Напишите уравнения реакций *1* и *2*.

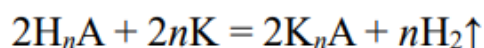
При нагревании смеси вещества **I** с концентрированной серной кислотой выделяется газообразное при н.у. вещество **III**. В условиях этой реакции также может происходить алкилирование **III** промежуточно образующимся карбокатионом, приводящее к получению изомерных соединений **IV** и **V**, отличающихся положением двойной связи. Окисление **IV** подкисленным раствором перманганата калия (*р-ция 3*) протекает с образованием двух веществ: широко используемого растворителя **VI** ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) и одноосновной кислоты **VII**. Известно, что на титрование аликвоты (10.0 мл) водного раствора, содержащего 3.00 г **VII** в общем объёме раствора 50.0 мл, необходимо затратить 19.6 мл 0.300 М раствора NaOH (*р-ция 4*). Окисление изомерного соединения **V** в тех же условиях (*р-ция 5*) приводит к выделению углекислого газа и образованию соединения **VIII**. Гидрирование **IV** и **V** на медно-хромовом катализаторе приводит к образованию вещества **IX**, используемого в качестве присадки к топливу для понижения вероятности его детонации во время работы двигателей внутреннего сгорания.

3. Определите структурные формулы веществ **III** – **IX**. Приведите тривиальное название вещества **IX**. Сколько изомерных монохлорпроизводных оно может образовать?

4. Напишите уравнения реакций *3* – *5*.

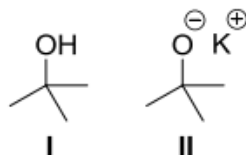
Решение задачи 10-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Судя по выделению водорода в реакции 1, вещество **I** содержит атомы H, способные отщепляться под действием металлического калия. Поскольку **I** находится в недостатке по отношению к калию, по общему уравнению реакции можно рассчитать молярную массу **I** (*n*-основной кислоты с кислотным остатком A):

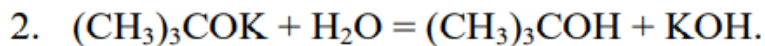
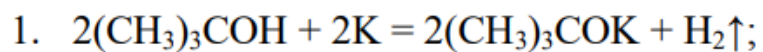


$$M_I = \frac{m_I}{V_I} = \frac{\rho_I V_I}{\frac{2}{n} V_{H_2}} = \frac{n \rho_I V_I V_m}{2 V_{H_2}} = \frac{2.814 \text{ мл} \cdot 0.7887 \frac{\text{г}}{\text{мл}} \cdot 22.4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot n}{2 \cdot 0.336 \text{ л}} = 73.98n \text{ г/моль} \\ \approx 74n \text{ г/моль.}$$

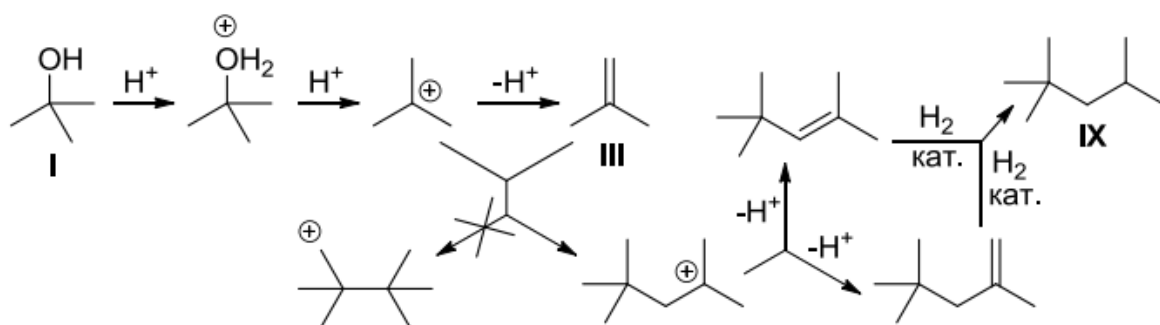
Поскольку плотность паров **I** не превышает плотность криптона, $M_I < 83.8 \text{ г/моль}$. Отсюда $n = 1$, молярная масса **I** – 74 г/моль. Вещество **II** – калиевая соль **I**, которая реагирует с водой. Это значит, что соединение **I** является более слабой кислотой, чем вода, что отмечает возможность того, что это карбоновая кислота (все они сильнее воды). Логично предположить, что **I** является спиртом. Если вычесть из 74 г/моль массу гидроксильной группы, то останется 57 г/моль, что соответствует алкильной группе C_4H_9 . Поскольку спирт **I** устойчив к окислению, можно сделать вывод, что это *трет*-бутанол (все прочие бутанолы подвержены окислению до кетонов или карбоновых кислот). Также можно было бы предположить, что **I** является амином, но такой вариант не подходит по молярной массе (массе 74 г/моль соответствует формула $C_4H_9NH_3$, а частица с такой формулой должна быть катионом и сама по себе не может быть растворителем). К тому же, неясно, какой газ будет выделяться при реакции амина с концентрированной серной кислотой (см. пункт 3). Итак, **I** – $(CH_3)_3COH$, **II** – $(CH_3)_3CO^-K^+$.



2. Уравнения реакций 1 и 2:



3. Выделение газа при нагревании смеси трет-бутанола с серной кислотой указывает на протекание дегидратации с образованием изобутилена **III**. Попробуем составить механизм реакции алкилирования изобутилена в условиях реакции дегидратации:



Видно, что в результате может образоваться два изомерных алкена. Так как при окислении **V** образуется углекислый газ, то это терминальный алкен вида $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$. Значит, **V** – 2,4,4-триметилпент-1-ен. Тогда **IV** – 2,4,4-триметилпент-2-ен. Продукт их гидрирования – **изооктан IX**.

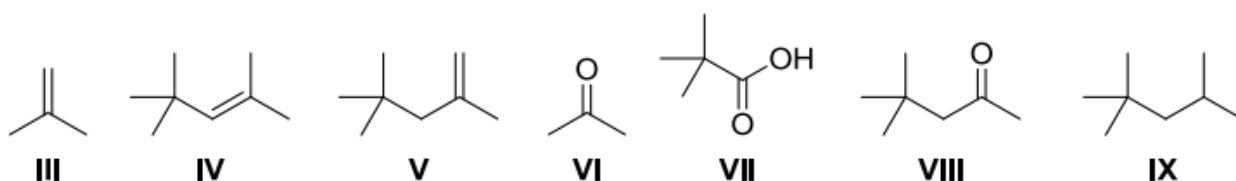
Строение веществ **IV** и **V** можно определить и без механизма с помощью данных об окислении **IV**. Вещество **VI** (широко используемый растворитель с формулой $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) – это ацетон. Теперь определим формулу кислоты **VII**:

$$\begin{aligned} v_{\text{VII}} &= \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{аликв}}} \cdot v_{\text{NaOH}} = 5 \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} = 5 \cdot 0.3 \text{ М} \cdot 0.0196 \text{ л} \\ &= 2.94 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \end{aligned}$$

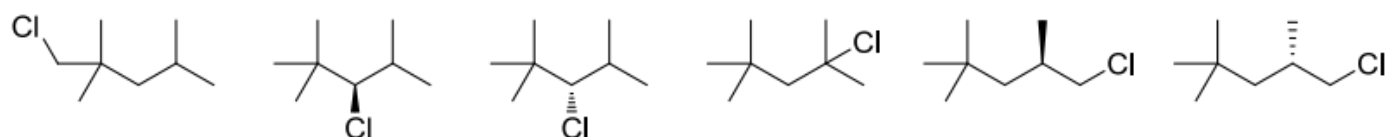
$$M_{\text{VII}} = \frac{m_{\text{VII}}}{v_{\text{VII}}} = \frac{3.00 \text{ г}}{2.94 \cdot 10^{-2} \text{ моль}} = 102 \text{ г/моль}$$

Если из этой массы вычесть массу карбоксильной группы, масса остатка составит 57 г/моль, что соответствует фрагменту C_4H_9 . По-видимому, это *трет*-бутильная группа, так как этот структурный фрагмент присутствует в молекуле

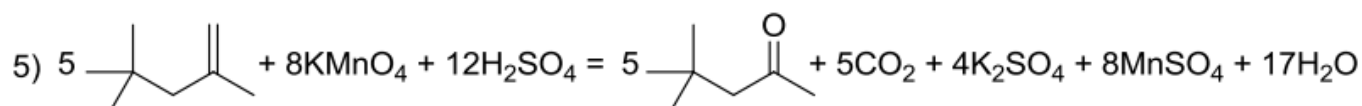
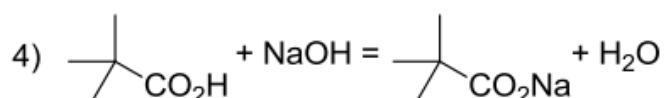
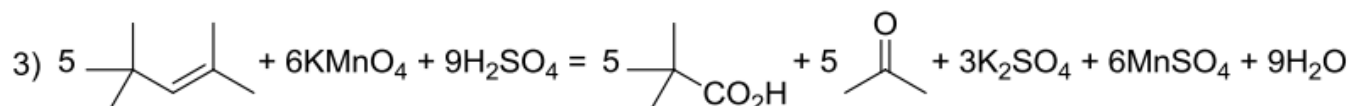
изобутилена. Значит, **VII** – пивалевая кислота $(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$. Из структур **VI** и **VII** несложно определить структуру исходного алкена **IV** и его изомера **V**. Соединение **VIII** – 4,4-диметилпентанон-2.



На первый взгляд, для изооктана **IX** возможно четыре моноклорпроизводных, однако два из них могут существовать в виде двух оптических изомеров. Таким образом, получается шесть моноклорпроизводных (их структуры приводить не обязательно):



4. Уравнения реакций 3–5:



Система оценивания:

1.	Структурные формулы I и II – по 1.5 балла <i>без подтверждения расчетами – 0 баллов</i>	3 балла
2.	Уравнения реакций 1 и 2 – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы III – IX – по 1.5 балла Тривиальное название IX – 0.5 балла Шесть моноклорпроизводных IX – 1 балл. <i>Если не учтена стереоизомерия (т.е. дан ответ «четыре моноклорпроизводных») – 0.5 балла</i>	12 баллов
4.	Уравнения реакций 3 – 5 – по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов