



4. Найдём состав карбоновых кислот, образующихся при озоноллизе.

$$n(\text{NaOH}) = 0.1 \cdot 0.1492 = 0.01492 \text{ моль}; n(\text{NaOH}) = n(\text{RCOOH}) + n(\text{R}'\text{COOH})$$

Откуда находим среднюю молярную массу кислот:  $m(\text{RCOOH})/[n(\text{RCOOH}) + n(\text{R}'\text{COOH})] = 1/0.01492 = 67$  г/моль. Считая, что при озоноллизе кислоты образуются в соотношении 1:1, сумма молярных масс кислот равняется:  $67 \cdot 2 = 134$  г/моль. На два радикала R и R' приходится:  $134 - 45 \cdot 2 = 44$  г/моль. Возможны два варианта:

1)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  (R = 15 г/моль, R' = 29 г/моль);

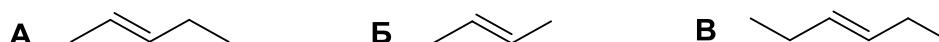
2)  $\text{HCOOH}$  и  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Однако во втором случае образование муравьиной кислоты маловероятно из-за её дальнейшего окисления до  $\text{CO}_2$ . Таким образом, кислоты, получающиеся при озоноллизе – это уксусная и пропионовая. Эти кислоты могли быть получены при озоноллизе пент-2-ена или пент-2-ина.

Из массового содержания углерода найдём состав углеводородов **A**, **B** и **B**:

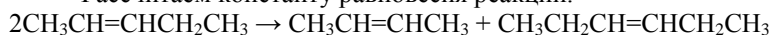
$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = 85.6/12.01 : 14.4/1.008 = 7.127 : 14.286 = 1 : 2. \text{ Т.е. простейшая брутто-формула углеводородов } \mathbf{A}, \mathbf{B} \text{ и } \mathbf{B} \text{ соответствует алкенам } (\text{CH}_2)_n. \text{ Углеводород } \mathbf{A} \text{ – пент-2-ен.}$$

Так как при озоноллизе смеси **A**, **B** и **B**, как и при озоноллизе **A**, получается смесь уксусной и пропионовой кислот, то углеводороды **B** и **B** должны содержать те же фрагменты, что и **A**. Тогда **B** – бут-2-ен, **B** – гекс-2-ен (или наоборот).



В задаче описывается первый пример реакции метатезиса (от греч. metathesis – «перестановка»), или, иначе говоря, диспропорционировая, алкенов (*Calderon, N; Chen, H.Y.; Scott, K.W. (1967). "Olefin metathesis – A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons". Tetrahedron Letters 8 (34): 3327–3329*). В настоящее время метатезис олефинов нашел широкое применение в лабораторной практике, а также в промышленном органическом синтезе.

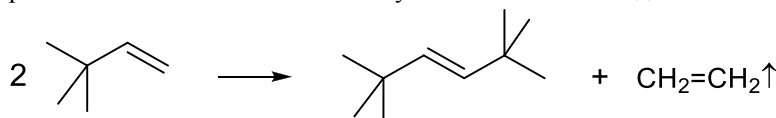
Рассчитаем константу равновесия реакции.



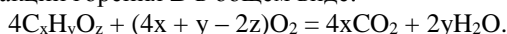
Доли компонентов: 0.25 (бут-2ен), 0.25 (гекс-3-ен), 0.5 (пент-2-ен).

$$K = 0.25 \cdot 0.25 / 0.5^2 = 0.25.$$

При обработке 3,3-диметилбут-1-ена смешанным катализатором  $\text{WCl}_6/\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  образуются 2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен и этилен. За счёт выделения газообразного этилена из сферы реакции она не будет обратимой. 2,2,5,5-Тетраметилгекс-3-ен может быть получен с высоким выходом.



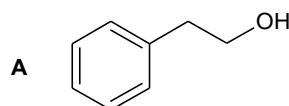
5. 1. Запишем уравнение реакции горения **B** в общем виде:



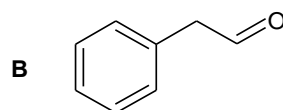
Исходя из условия, можно составить систему:

$$\begin{cases} (4x + y - 2z - 4)/(4x + 2y) = 100/114,3 \\ 2y/(4x + 2y) = 0,333, \text{ решая которую получим, что } x = y \text{ и } x = 16 - 8z. \end{cases}$$

Ограничивая последнее уравнение условием  $x > 0$ , получим единственное решение в натуральных числах:  $x = y = 8$ ,  $z = 1$ . Т.о., **B** –  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ . Значит, на первой стадии в реакцию вступило эквивалентное количество окиси этилена, т.е.

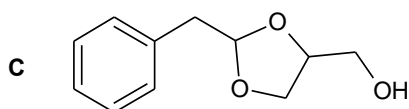


Разница между молекулярными формулами **A** и **B** – два атома водорода. Следовательно, переход **A** → **B** – реакция каталитического дегидрирования, а первичные спирты дегидрируются в альдегиды:



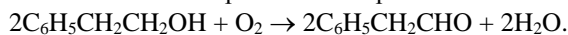
Пусть n – число атомов кислорода в **C**, тогда  $M(\text{C}) = 100 \cdot 16n/24,74 = 64,67n$ . Т.е. ближайшее целое M будет при  $n = 3$  ( $M(\text{C}) = 194$  г/моль). Пусть  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_3$  – общая формула **C**, тогда  $12x + y + 16 \cdot 3 = 194$ .  $y = 146 - 12x$ . Единственно возможное по химическому смыслу решение уравнение имеет при  $x = 11$ ,  $y = 14$ . Т.е. **C** –  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ . А разница молекулярных формул между **C** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ) и формальной суммой **B** и глицерина ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O} + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3 = \text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ) составляет  $\text{H}_2\text{O}$  – молекулу воды. Известно, что спирты реагируют с альдегидами

(обратимо) с образованием полуацеталей или ацеталей. Но т.к. глицерин – многоатомный спирт, а именно трехатомный, и реакция сопровождается отщеплением молекулы воды – образуется циклический ацеталь:

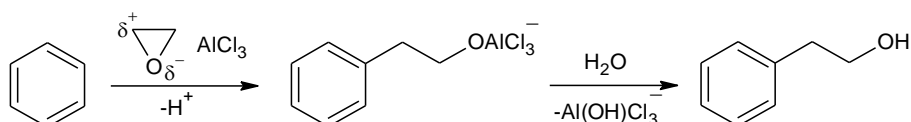


**A** – 2-фенилэтанол или β-фенилэтиловый спирт (запах роз), **B** – фенилацетальдегид или α-толуиловый альдегид (запах гиацинта), **C** – глицеринацеталь фенилацетальдегида (запах ландыша).

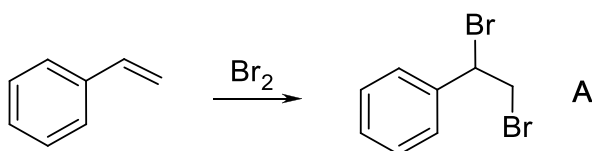
2. В качестве альтернативного промышленного способа получения **B** используют каталитическое окисление:



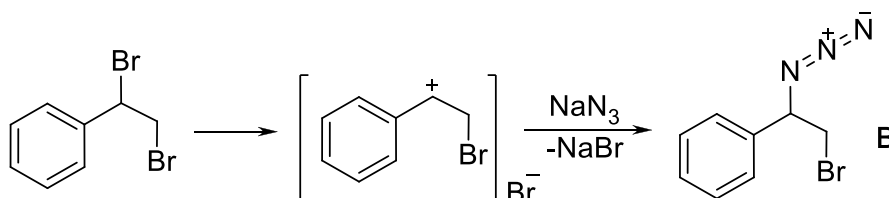
3. Механизм реакции получения **A** из бензола – электрофильное ароматическое замещение:



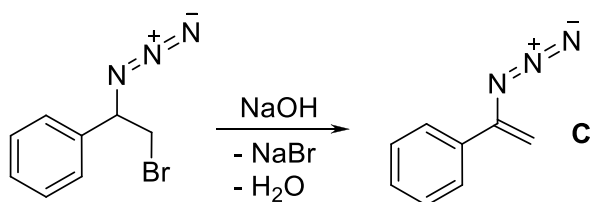
6. 1. При бромировании двойной связи стирола образуется (1,2-дибромэтил)-бензол **A**:



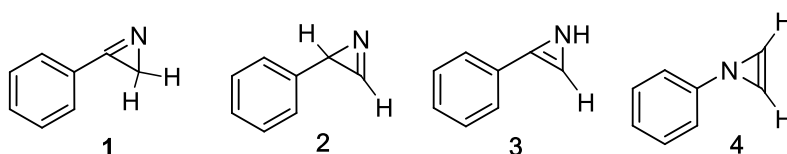
2. Далее происходит замещение брома и образуется 1-азидо-2-бромэтилбензол **B**. Возможны 2 варианта замещения брома: при первичном и вторичном атомах углерода. Наиболее выгодным будет замещение брома при вторичном атоме углерода, протекающее через бензильный карбкатион, обладающий повышенной стабильностью (по сравнению с первичным карбкатионом) за счет делокализации положительного заряда фенильным заместителем. Реакция протекает по механизму  $\text{S}_{\text{N}}1$ :



3. При дегидрогалогенировании **B** образуется винулазид **C**.

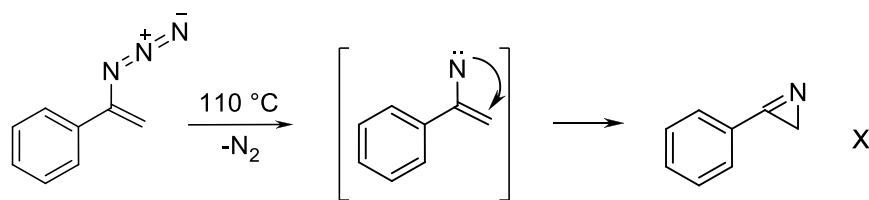


4. При нагревании **C** образуется вещество с брутто-формулой  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ . Определим **X**. По условию **X** имеет три сигнала (иначе говоря, три типа) ароматических атомов водорода, из этого следует, что **X** содержит монозамещённое бензольное кольцо. Дизамещённое бензольное кольцо содержало бы 2 или 4 типа атомов водорода. Тогда можно нарисовать 4 возможные структуры этого гетероциклического соединения.



Данные спектра ЯМР свидетельствуют, что в молекуле содержатся протоны двух типов: алифатические и ароматические. Таким образом, отпадают структуры **2**, **3**, **4**, так как они содержат атомы водорода при двойной связи либо при атоме азота. Условию соответствует только структура **1**. Таким образом, **X** – 3-фенил-2H-азирин.

При нагревании вещества **C** отщепляется азот, и образовавшийся нитрен присоединяется по двойной связи с замыканием цикла:



5. Рассчитаем массу полученного азирина:

Количество исходного соединения:  $\nu = 26/104 = 0,25$  моль.

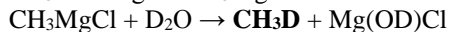
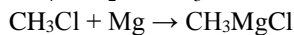
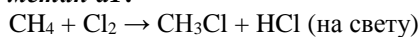
Выход **X** составляет  $\eta = 1 \cdot 0,85^3 \cdot 100 = 61,4\%$ .

Таким образом, масса **X**:  $m = \nu \cdot 0,614 \cdot 117 = 17,96$  г.

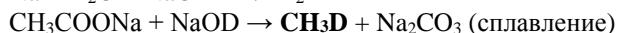
Источник: Alfred G. Hortmann, David A. Robertson, Baiba K. Gillard «A convenient procedure for the preparation of 2-Arylazirines», *J. Org. Chem.*, 37(2), 322–324 (1972).

7.

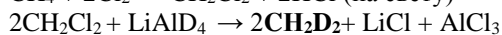
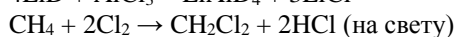
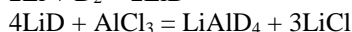
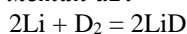
**метан-d1:**



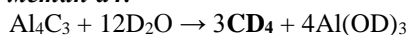
или



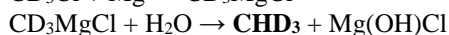
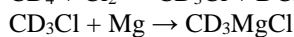
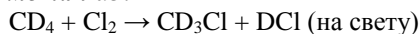
**метан-d2:**



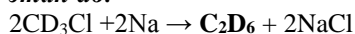
**метан-d4:**



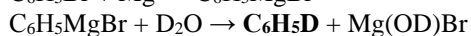
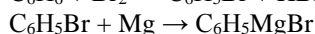
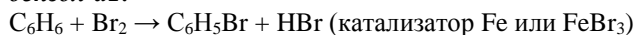
**метан-d3:**



**этан-d6:**



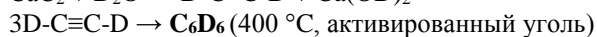
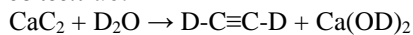
**бензол-d1:**



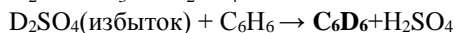
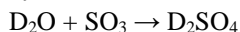
или



**бензол-d6:**



или



Для установления изотопной чистоты может использоваться масс-спектрометрия, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах ( $^1\text{H}$  ЯМР).