

### Задача 11. (Автор Ю.А.Устынюк)

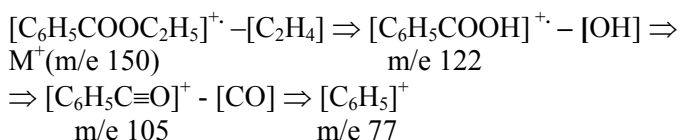
В спектре ЯМР- $^1\text{H}$  вещества С присутствуют 4 группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 3:2:3:2. Сигналы в сильном поле - триплет при 1,35 м.д. с соотношением интенсивностей в нем 1:2:1 и 1:3:3:1 квадруплет при 4,35 м.д. однозначно указывают на присутствие в соединении С этильной группы, связанной с электроотрицательным атомом Х. Два мультиплета в слабом поле с центрами около 7,48 м.д. и 8,00 м.д., несомненно, принадлежат протонам ароматического ядра. На основании соотношения интенсивностей (3:2) можно предположить, что в молекуле имеется монозамещенное бензольное ядро. При этом с ним связан электроноакцепторный заместитель, который смещает резонансные сигналы двух орто-протонов в слабое поле по отношению к незамещенному бензолу (химический сдвиг бензола - 7,27 м.д.).

Наличие в УФ-спектре трех интенсивных полос поглощения при 229 нм, 272 нм и 280 нм однозначно подтверждает, что вещество С - соединение бензольного ряда.

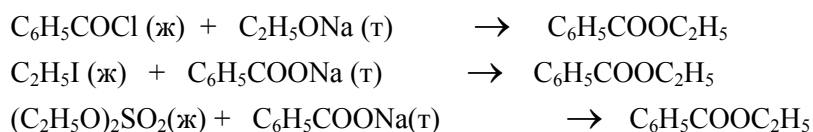
В ИК-спектре С сразу же бросается в глаза очень интенсивная полоса поглощения при  $1680\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о присутствии карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ . Таким образом на основании рассмотренных выше данных заключаем, что в соединении С имеются структурные фрагменты  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ , где Х – электроноакцепторный элемент.

Окончательный вывод о строении С можем сделать на основании рассмотрения данных масс-спектра. Молекулярная масса вещества равна 150. Оно не содержит хлора, брома, иода и серы. На основании уже известных структурных фрагментов получаем брутто-формулу  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ , которой соответствуют структуры этилбензоата  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$  и фенилпропионата  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$ . Выбор между ними делается очень легко в пользу первой структуры на основании следующих соображений. Из данных ЯМР следует, что с бензольным кольцом связан электроноакцепторный заместитель, который смещает резонансные сигналы орто-протонов на 0,43 м.д. по отношению к незамещенному бензолу. Это не может быть группа  $\text{OCOC}_2\text{H}_5$ , поскольку она является донором. Атом Х несомненно является кислородом. Именно для этокси-группы характерны химические сдвиги  $\text{CH}_2$  в области 4,2 – 4,5 м.д.. Сигнал группы  $\text{CH}_2$  в эфире пропионовой кислоты должен быть расположен в значительно более сильном поле (при 2,7 – 2,8 м.д.).

Фрагментация молекулярного иона С не оставляет сомнений в том, что вещество является этилбензоатом. Она протекает путем потери фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_4$  ( $m/e$  122), затем  $\text{OH}$  ( $m/e$  105). При этом образуется очень устойчивый ацилиевый ион  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{O}]^+$ , который и имеет 100%-ную интенсивность в масс-спектре. Этот ион, в свою очередь, распадается с потерей  $\text{CO}$ :



Этилбензоат можно получить несколькими способами из двух веществ, одно из которых – прозрачная жидкость, а другое – твердое белое вещество:



Реакции бензоилхлорида с этилатом натрия и бензоата натрия с этилиодидом или диэтилсульфатом исключаются, поскольку бензоилхлорид и диэтилсульфат разлагаются под действием воды, а этилиодид не смешивается с водой. Масс-спектр белого твердого вещества А не оставляет сомнений в том, что это бензойная кислота. Этот масс-спектр очень похож на масс-спектр С. Фрагментация молекулярного иона  $m/e$  122 следует схеме, приведенной выше. Таким образом мы имеем дело с классической реакцией этерификации бензойной кислоты этиловым спиртом в присутствии сильной минеральной кислоты как катализатора.

Механизм реакции представлен схемой:

