МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

П.А. Гуревич, М.А. Кабешов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Полезные сведения для школьников и учителей – история, теория, задачи и решения

Издание 2-ое переработанное и дополненое

Под редакцией члена-корреспондента РАН, профессора
О.Г. Синяшина

ШКОЛА
Казань
2004

УДК 547
ББК 24.2
Г 95

Под редакцией члена-корреспондента РАН, профессора *О.Г. Синяшина.*

Рецензенты:

Бадалов И.С. – отличник образования РФ, Соровский учитель, член Методической комиссии по химии при МО РФ, учитель высшей категории гимназии № 9 г. Кузнецка Пензенской области;

Галкин В.И. – директор химического института им. А.М. Бутлерова Казанского государственного университета, доктор химических наук, профессор;

Половняк В.К. – доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РТ;

Яблочкина Т.К. – ведущий учитель школы-лицея №131 г.Казани, Соровский учитель.

Гуревич П.А., Кабешов М.А.

Г 95 Органическая химия. Полезные сведения для школьников и учителей – теория, история, задачи и решения.// Под ред.члена-корреспондента РАН, профессора Синяшина О.Г. Издание 2-ое переработанное и дополненое. – Казань: РИЦ «Школа», 2004. – 348 с.

© Гуревич П.А., 2004
© Кабешов М.А., 2004
© РИЦ «Школа», 2004

Предисловие редактора

Предлагаемая вниманию читателя книга ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: история, теория, задачи и решения (полезные сведения для школьников и учителей) отличается от имеющихся пособий для учащихся наличием обширного материала справочного характера, что делает ее полезной для учителей. Открывая эту книгу, читатель вступит в мир органической химии. Цель данной книги - помочь учащимся и преподавателям упорядочить свои знания и представления о предмете, понять, что органическая химия - это стройная наука, постоянно обогащающаяся, в том числе, за счет других наук.

Глава 1 - Краткий конспект курса - позволит школьнику освежить имеющиеся знания по органической химии и представить целостную картину о предмете.

В главе 2 читатель познакомится с именами выдающихся российских и зарубежных ученых, внесших значительный вклад в развитие органической химии. Именно благодаря работе наших предшественников в науке мы обладаем сегодняшними знаниями. Эта глава будет полезна не только учащимся школ и их педагогам, но и студентам ВУЗов, а также интересующимся историей.

Глава 3 дает представление об основных видах химической литературы. К настоящему времени опубликовано большое число книг, монографий, учебников и учебных пособий по органической химии, однако сведения о справочных изданиях не каждому учащемуся доступны. О них можно узнать из данной главы.

В главах 4-7 приведены краткие сведения о современных физико-химических методах исследования строения вещества, а глава 8 дает представления о квантово-химических расчетах. Несомненно, что тот, кто хочет более глубоко изучить этот вопрос, должен обратиться к специальной литературе, список которой приведен в конце главы.

Задачи, приведенные в главе 9, помогут школьникам, готовящимся к поступлению в ВУЗ, проверить свои знания. Задачи этого раздела построены по типу цепочек превращений и позволяют учащимся закрепить изучаемый материал.

Глава 10 рассчитана на тех, кто готовится испытать себя в олимпиадах. Приведенные в этой главе задачи предназначены для тренировки, а разбор решений дает возможность проверить свои умения. Для лучшего усвоения материала глав 9 и 10 читателю целесообразно попытаться самостоятельно решить задачи и лишь после этого воспользоваться ответом. В Приложении приведены некоторые справочные данные.

Надеюсь, что данная книга поможет Вам узнать немало нового и увлекательного об органической химии, найти ответы на интересующие Вас вопросы, пробудит и разовьет интерес к замечательной науке - химии.

Редактор - директор Института органической
и физической химии им. А.Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук,
член-корреспондент РАН, профессор О.Г.Синяшин

Уважаемый Читатель !

Авторам очень приятно, что Вы заинтересовались интригующим названием и открыли эту книгу. Надеемся, что ее прочтение будет для Вас интересным, полезным и поможет составить более ясное представление о некоторых основных моментах такой многогранной, разноплановой и быстро развивающейся науки, как органическая химия. Вы сможете потренировать свое мышление, решая предлагаемые задачи. При написании этой книги авторы старались сделать ее полезной как можно более широкому кругу людей: учителям; учащимся, заинтересовавшимся химией; участникам олимпиад; абитуриентам; и, наконец, школьникам, делающим первые шаги в изучении органической химии и желающим в ней разобраться; людям, которые интересуются развитием науки и естествознания.

В настоящее время, когда наука (и, в частности, химия) развивается внушительными и постоянно нарастающими темпами, перед образованием стоит весьма серьезная проблема – быть доступной для большинства учащихся, заинтересовывая как можно большее число молодых людей; идти в ногу со временем, обеспечивать развитие знаний. Отвечать этим требованиям непросто.

За последние 20 лет в нашей стране и за рубежом написано немало фундаментальных трудов, монографий, задачников, посвященных тем или иным разделам химии, в том числе, органической. Вместе с тем, пособий, которые ставят целью в достаточно сжатой форме изложить школьнику современный уровень развития науки, заинтересовать его, не отпугнуть начинающих изучать предмет, и, что весьма, существенно, научить грамотно и логически мыслить, вышло недостаточно. Настоящая книга – попытка обозначить эту проблему и попытаться наметить подход к ее решению, сделать обучение интересным и соответствующим течению времени.

Основные составные части предлагаемого издания можно представить следующим образом:

1. Глава, посвященная именным реакциям и известным химикам прошлого, содержит краткие сведения об условиях протекания той или иной реакции, механизме взаимодействия, биографическую справку о данном исследователе.

2. Разделы, посвященные современным методам анализа и разделения, используемым в органической химии – ЯМР–, ИК–спектроскопии, масс-спектрометрии, хроматографии, квантовым расчетам. Знание основ

этих методов, без использования которых уже немыслима современная химия, абсолютно необходимо каждому интересующемуся человеку. Физико-химические и математические методы в химии существенно изменили облик науки, суть подходов к решению тех или иных проблем, заметно расширили возможности синтетической химии, позволили быстрее и эффективнее решать задачи, бывшие ранее очень трудоемкими (например, определение структуры вещества, механизма реакции, разделения очень похожих по строению веществ) и ставить качественно новые и более интересные проблемы (предсказание пути протекания реакции и пр.).

3. Решение простых тренировочных задач позволяет лучше понять и запомнить теоретический материал, выявить наименее усвоенные разделы, что особенно полезно для поступающих в ВУЗы.

4. Раздел, содержащий достаточно сложные задачи, рассчитан на подготовку к участию в олимпиадах различного уровня, включая Международные. Решение предлагаемых задач зачастую требует творческого, неординарного подхода, заставляет читателя мыслить нестандартно.

Авторам представляется, что предлагаемое Пособие может оказаться полезным и для учителей, преподающих химию по углубленной программе; для абитуриентов при подготовке к вступительным экзаменам в ВУЗы с химическим профилем.

Мы будем признательны за высказанные замечания и предложения по переработке данного пособия, которые обязательно учтем в будущей работе.

Во 2-ом издании учтены пожелания читателей и материал по закреплению знаний разделен: условия задач и решения приведены раздельно. Внесены дополнения в раздел НОМЕНКЛАТУРА.

С уважением,
Гуревич П.А., Кабешов М.А.

Глава 1
КРАТКИЙ КОНСПЕКТ КУРСА

1. Предмет органической химии

Органическая химия - ***химия соединений углерода.*** В литературе описано свыше 18000000 органических соединений. Они широко представлены в природе, используются в жизнедеятельности человека. Достаточно указать на энергетические источники - газ, нефть, полимерные материалы, каучук и резину, лекарственные вещества и средства для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, душистые и моющие вещества, порох и взрывчатые вещества, охлаждающие агенты, красители и многие другие.

Помощь в освоении такого огромного материала оказывает ***классификация органических соединений. Органическую химию*** можно рассматривать и ***как химию углеводородов и их производных.*** С этих позиций выделяют:

Ациклические углеводороды - содержат цепи из атомов углерода ("***а***" - в названии означает "не"), т.е. нет циклов :

-C-C-C-C- ***алканы*** C_nH_{2n+2};

-C-C=C- ***алкены*** C_nH_{2n};

-C=C-C=C - ***алкадиены*** C_nH_{2n-2};

-C≡C- ***алкины*** C_nH_{2n-2};

Карбоциклические углеводороды - содержат циклы (кольца) из атомов углерода:

а) ***алициклические*** содержат углеродные циклы различного строения

б) ***ароматические*** (арены) содержат цикл (или циклы) из атомов углерода с чередующимися (это форма записи) одинарными и двойными связями.

Гетероциклические соединения - содержат в цикле, кроме атомов углерода, другие атомы (чаще O, S, N, P).

Производные углеводородов **R-H** - атом **H** в них замещен на функциональную (характеристическую) группу:

1) галогеносодержащие R-X (X=F, Cl, Br, I); R - остаток углеводорода, или радикал;

2) гидроксильные R-OH (спирты - R - ациклический или алицикли-

ческий радикал, фенолы R - ароматический радикал), тиольные R-SH (тиоспирты, тиофенолы);

3) простые эфиры R-O-R, тиоэфиры R-S-R;

4) карбонильные >C=O [альдегиды R-C(=O)H; кетоны R-C(=O)R];

5) карбоксильные -C(=O)OH [R-C(=O)OH карбоновые кислоты].

Производные кислот (атом **H** *или* **OH** *в карбоксильной группе замещен на функциональную группу):*

5.1 соли R-C(=O)OM (M-металл, аммоний);

5.2 ангидриды R-C(O)-O-C(O)-R;

5.3 галогеноангидриды R-C(=O)X (X= F, Cl, Br, I);

5.4 сложные эфиры R-C(=O)OR^1;

5.5 амиды R-C(=O)NH_2;

5.6 нитрилы R-C≡N.

6) нитропроизводные R-NO_2;

7) амины R-NH_2, R_2NH, R_3N, $R_4N^+X^-$;

8) сульфокислоты R-SO_3H.

Мы приводим только основные классы органических соединений. Поведение производных углеводородов прежде всего определяется характеристической (функциональной) группировкой.

Для изучения предмета необходимо знать свойства органических соединений и, конечно, теоретические положения, которые зачастую не только объясняют поведение тех или иных веществ, но и позволяют прогнозировать направление синтеза новых соединений, что, в конечном итоге, и является целью химии.

В заключение раздела приведем высказывание видного мыслителя Ф.Бэкона, сделанное им в 1620 году: "Тот, кто стремится к открытиям и твердому знанию, а не к догадкам и прорицаниям, тот, кто намерен создавать иллюзорные миры в своем воображении, но желает испытывать и исследовать природу в ее настоящем собственном мире, должен во всем доходить до истинных фактов".

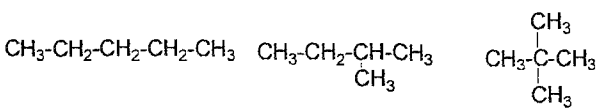
2. Общие понятия

Гомологи отличаются друг от друга на гомологическую разность CH_2 (метиленовая группа) и принадлежат к одному функциональному ряду (имеют общую формулу).

Гомологический ряд	1 атом углерода	2 атома углерода	3 атома углерода
Алканы	CH_4 метан	CH_3-CH_3 этан	$CH_3CH_2CH_3$ пропан
Алканолы	CH_3OH метанол	CH_3CH_2OH этанол	CH_3CH_2CHOH пропанол
Алканали	H_2CO метаналь	CH_3CHO этаналь	CH_3CH_2CHO пропаналь
Алкановые кислоты	HCOOH метановая кислота	CH_3COOH этановая кислота	CH_3CH_2COOH пропановая кислота
Алкены	–	$H_2C=CH_2$ этен	$H_2C=CH$-CH_3 пропен
Алкины	–	$HC\equiv CH$ этин	$HC\equiv C$-CH_3 пропин

Изомеры имеют одинаковый количественный и качественный состав (одинаковую общую формулу), но отличаются друг от друга строением молекул и поэтому свойствами. Факторы, обусловливающие изомерию:

Различия в строении углеродной цепи: C_5H_{12}



пентан 2-метилбутан 2.2-диметилпропан

Различия в положении кратной связи: C_5H_8

$CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$
пентадиен-1,2	пентадиен-1,3	пентадиен-1,4
кумулированные	*сопряженные*	*изолированные двойные связи*

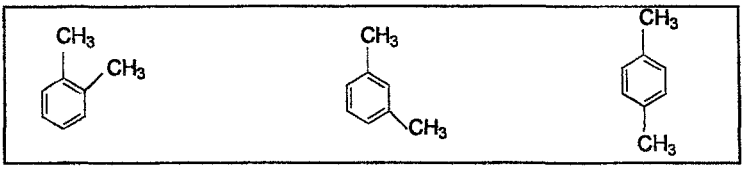
Различия в кратности связей: C_4H_6

$HC_2=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3 $HC\equiv C-CH_2-CH_3$ бутин-

Различия в положении заместителей: $C_2H_4Br_2$, $C_6H_4(CH_3)_2$



1,2-дибромэтан 1,1-дибромэтан



1.2-диметилбензол (орто-) 1.3-диметилбензол (мета-) 1.4-диметилбензол (пара-)

3. Углеводороды

Углеводороды включают несколько **гомологических** рядов.

3.1. Гомологические ряды углеводородов

Ряд	Общая формула	Связи между атомами углерода
Алканы, парафины (ряд метана)	C_nH_{2n+2}	-C-C-C-, -C-C-C(C)-C-
Алкены, олефины (ряд этилена)	C_nH_{2n}	-C=C- -C=C-C(C)-C-
Алкадиены	C_nH_{2n-2}	-C=C-C=C- -C=C(C)-C=C-
Алкины (ряд ацетилена)	C_nH_{2n-2}	-C≡C- -C≡C-C(C)-C-
Циклоалканы	C_nH_{2n}	
Циклоалкены	C_nH_{2n-2}	
Ароматические углеводороды (арены, ряд бензола)	C_nH_{2n-6}	

Если углеводород представить без атома водорода, то эта частица называется **радикал R** (она имеет неспаренный/необобщенный электрон).

Углерод, имеющий одну связь С-С и три связи С-Н, называют **первичным,** связанный с двумя углеродами и двумя водородами - **вторичным,** с тремя углеродами и одним водородом - **третичным;** если же углерод затрачивает четыре связи на другие атомы углерода, он - **четвертичный.**

3.2. Наиболее часто встречающиеся радикалы (алкилы, арилы)

CH_3- метил, CH_3-CH_2- этил, $(CH_3)_2CH$- изопропил, CH_3-CH_2-CH_2- пропил, CH_3-CH_2-$CH(CH_3)$- *втор*-бутил, $(CH_3)_3C$- *трет*-бутил,

CH_3-$CH(CH_3)CH_2$- изобутил, CH_2=CH- винил, или этенил, CH_2=CH-CH_2- аллил, HC≡C- этинил, HC≡C-CH_2- пропаргил, C_6H_5- фенил, $C_6H_5CH_2$- бензил.

(Черточка между атомами означает химическую связь, образованную двумя электронами; её можно и не указывать, помня о валентности углерода = 4).

4. Номенклатура

При составлении названий по систематической номенклатуре IUPAC (Международный союз чистой и прикладной химии) следует руководствоваться определенными правилами:

1. Выбирают главную цепь атомов углерода (для алканов - наиболее длинную, для ненасыщенных - ту, где наибольшее число кратных связей).

2. Нумеруют главную цепь таким образом, чтобы боковая цепь или кратная связь имели меньший номер.

3. В названии отражают природу и число замещающих групп с учетом "старшинства". Меньший углеводородный радикал - старше; прямая цепь - старше разветвленной; более окисленная группа - старше (карбоксильная старше карбонильной); одинаковые радикалы называются вместе, причем каждый заместитель имеет свой номер (число групп: 2-*ди*, 3-*три*, 4-*тетра*, 5-*пента*).

3. При наличии функциональных (характеристических) групп им, по возможности, стараются дать меньший порядковый номер. Группы: галогено-, нитро-, амино- (префиксы) называются перед "корнем" (наименованием углеводорода) с указанием их местоположения в углеродной цепи. Другие функциональные группы фиксируются в названии в окончании - суффиксе (**-ен, -диен, -ин, -ол, -аль, -он, -овая**), соответствующими: двойной связи, двум двойным связям, тройной связи, гидроксилу, альдегидной группе, кетонной группе, кислоте, причем цифрой (*локантом*) указывается их место в углеродной цепи.

Наиболее важные функциональные группы
(приводятся в порядке убывания старшинства)

Класс	Формула	Название	
		в префиксе	в суффиксе
Катионы	$-X^+$, ($-NR_3^+$, $-OR_2^+$)	онио-	-оний
Карбоновые кислоты	-COOH	Карбокси-	-овая кислота
Сульфокислоты	$-SO_3H$	Сульфо-	-сульфоновая кислота
Производные кислот:			
Ангидриды	$(R-CO)_2O$	–	-ангидрид
Сложные эфиры	-C(O)OR	Алкоксикарбонил	-оат
Хлороангидриды	-C(O)Cl	Хлороформил-	-оилхлорид
амиды	$-C(O)NH_2$	Карбомоил-	-амид
Нитрилы	-C≡N	Циано-	-нитрил
Альдегиды	-CH=O	Оксо-	-аль(карбальдегид)
Кетоны	>C=O	Оксо-	-он
Спирты	-OH	Гидрокси-	-ол
Тиолы	-SH	Меркапто-	-тиол
амины	$-NH_2$	Амино-	-амин
имины	-NH-	Имино-	-имин
Простые эфиры	-OR	Алкокси-	-оксид (эфир)
Сульфиды	-SR	Алкилтио-	-сульфид
Галогенопроизводные	-F, -Cl, -Br, -I	Галогено-	–
Нитрозопроизводные	-NO	Нитрозо-	–
Нитропроизводные	$-NO_2$	Нитро-	–

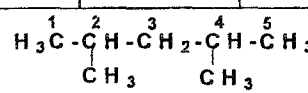
Названия углеводородов с неразветвленной цепью
Корни названий

Число атомов С в цепи	Корень названия	Число атомов С в цепи	Корень названия
1	Мет	11	Ундек
2	Эт	12	Додек
3	Проп	13	Тридек
4	Бут	14	Тетрадек
5	Пент	15	Пентадек
6	Гекс	16	Гексадек
7	Гепт	17	Гептадек
8	Окт	128	Октадек
9	Нон	19	Нонадек
10	дек	20	Эйкоз

Окончания названий

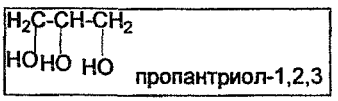
Окончания	Значение	Название гомологического ряда	пример
ан	Насыщенные соединения, простые связи между атомами углерода –>C–C<–	**алканы**	CH_3-CH_2-CH_3 пропан
ен	Ненасыщенные соединения, одна двойная связь между двумя атомами углерода >C=C<	**алкены**	$H_2C=CH_2$ Этен (этилен)
(а)диен	Ненасыщенные соединения, две двойные связи между атомами углерода >C=CH–CH=C<	**алкадиены**	$H_2C=CH-CH=CH_2$ Бутадиен-1,3
ин	Ненасыщенные соединения, одна тройная связь между двумя атомами углерода –CΞC–	**алкины**	$HC\equiv C-CH_2-CH_3$ Бутин-1

Названия углеводородов с разветвленной цепью

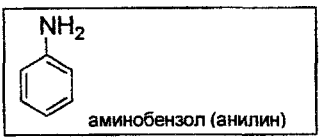
	Положение углеводородных остатков	Число углеводородных остатков	Название углеводородных остатков, образующих боковые цепь	Название углеводорода главной цепи
Название соединения	2,4–	ди	метил	пентан
	2,4-диметилпентан			
Значение	Один алкил у второго атома С; один алкил у четвертого атома С	два	метил	5 атомов С образуют в молекуле самую длинную неразветвленную углеводородную цепь
Структурная формула				

Примеры названий некоторых соединений

CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 бутанол-2



пропантриол-1,2,3



аминобензол (анилин)

H_2N-CH_2-C(O)OH 2-аминоэтановая кислота

5. Как протекают органические реакции

В процессе получения новых веществ, что является одной из основных задач химии, происходит разрушение одних химических связей (в исходных соединениях) и образование новых связей (в новых соединениях). Поскольку химическая связь осуществляется за счет перекрывания электронных орбиталей, можно говорить, что все реакции сводятся к перераспределению электронов. Подавляющее большинство органических соединений имеют ***ковалентные*** связи. Согласно представлениям, введенным Льюисом, эти связи изображают : (пара электронов или равносильно изображение связи -). Разрыв ковалентной связи может протекать двояко: **гомолитически,** когда каждая из частичек остается с неспаренным электроном (образуется **свободный радикал R˙**). Ковалентные связи C:H, C:C, C:O, C:N в общем случае можно представить как A:Б. Тогда гомолитический разрыв будет выглядеть: A : Б ⇆ A˙ + Б˙

По гомолитическому типу протекают, например, *радикальные* реакции. Для осуществления этих взаимодействий необходимо: световое облучение, температура или наличие в зоне реакции *инициатора* - вещества, которое в условиях проведения реакции легко образует свободный радикал (чаще используют органические и неорганические перекиси и гидроперекиси).

Гетеролитический разрыв сопровождается образованием ионов: одна из частичек приобретает пару электронов, другая - свободную орбиталь. Частичка с положительным зарядом или вакантной орбиталью называется **электрофильной** (склонной к электрону, ее обозначают **E**, она - акцептор электронов). Анион, или частичку с неподеленной парой электронов, называют **нуклеофильной** (склонной к положительно заряженному ядру, обозначают **N** или **Nu** - она донор электронов).

$$A:Б \leftrightarrows A:^{-} + Б^{+} \text{ или } A:Б \leftrightarrows A^{+} + :Б^{-}$$

По гетеролитическому типу протекают, например, *ионные* реакции. Для осуществления таких реакций необходим катализ (кислотный или основной) и полярный растворитель.

6. Типы реакций (по направлению)

Органические соединения обычно участвуют в реакциях:

- замещения S (S_R, S_E, S_N - символы $_{R, E, N}$ указывают на тип атакующего агента);
- присоединения A (A_R, A_E, A_N символы $_{R, E, N}$ указывают на тип атакующего агента);
- отщепления (элиминирования) (Е);
- перегруппировки (изомеризации);
- распада.

В зависимости от того, какая частичка атакует атом углерода, различают замещение и присоединение - радикальное, нуклеофильное, электрофильное (о чем будет сказано ниже).

7. Устойчивость промежуточных продуктов реакции

Любая система стремится к наиболее устойчивому состоянию (должен быть выигрыш в энергии). Можно ожидать, что чем более устойчивы конечные продукты реакции по сравнению с исходными реагентами, тем вероятнее протекание реакции. Это с полным правом можно отнести и к промежуточным частичкам, образующимся в ходе реакции.

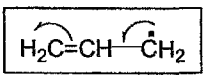
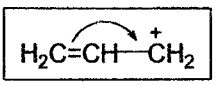
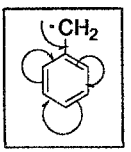
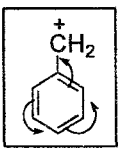
В ряду алкильных радикалов, карбокатионов (промежуточных продуктов, соответственно, при гомолитическом и гетеролитическом распаде) устойчивость тем выше, чем больше соседних связей С-Н (α С-Н связей):

$$CH_3^{\bullet} < \underset{3\ \alpha\ C\text{-}H}{CH_3\text{-}CH_2^{\bullet}} < \underset{6\ \alpha\ C\text{-}H}{(CH_3)_2CH^{\bullet}} < \underset{9\ \alpha\ C\text{-}H}{(CH_3)_3C^{\bullet}}$$

$$CH_3^{+} < CH_3\text{-}CH_2^{+} < (CH_3)_2CH^{+} < (CH_3)_3C^{+}$$

Устойчивость аллильного радикала (аллильного катиона) обусловлена возможностью делокализации неспаренного электрона на π-связь или стабилизации положительного заряда π-электронами . Этот же фактор

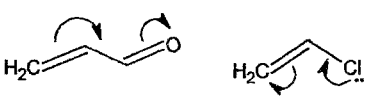
объясняет устойчивость бензильного радикала и катиона бензила: CH_2=CH-$CH_2^{\cdot}$ аллил CH_2=CH-CH_2^{+} $^{\cdot}CH_2C_6H_5$ бензил $^{+}CH_2C_6H_5$

8. Некоторые сведения

Индукционный эффект - смещение электронов по системе σ -связей, обусловленное различной электроотрицательностью атомов (*электроотрицательность* - склонность к притяжению электронов; элементы, расположенные в таблице Менделеева правее углерода, более электроотрицательны, чем сам углерод). Обозначают индукционный эффект (I-эф.) стрелкой по связи: $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow CH_2 \rightarrow Cl$

Мезомерный эффект (сопряжение) - смещение электронов по системе π–π и р-π связей; обозначается изогнутой стрелкой:



При этом, если направление смещения электронов по индукционному типу и мезомерному типу не совпадают, то более существенным при анализе возможного направления протекания реакций, как правило, является мезомерный эффект.

*Иногда при написании формул атомы **С** и **Н** опускают; записывают только связи, подразумевая, что в месте пересечения черточек-связей - атом углерода, как это изображено выше на примере пропеналя и хлорэтена.*

Гидрирование - присоединение водорода.

Дегидрированиие - отщепление водорода.

Гидратация - присоединение воды.

Дегидратация - отщепление воды.

Гидрогалогенирование - присоединение галогеноводорода.

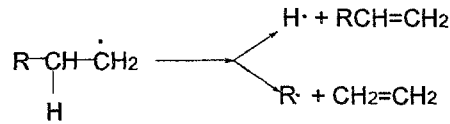
Дегидрогалогенирование - отщепление галогеноводорода.

Гидролиз - взаимодействие с водой (обычно сопровождается распадом вещества).

Моно - один, ***ди*** - два, ***тетра*** - четыре, ***пента*** - пять, ***поли*** - много.

9. Свойства свободных радикалов:

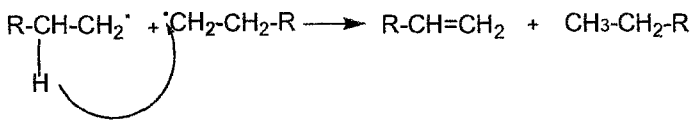
1) распад по β-связи (по отношению к атому с неспаренным электроном)



2) соединение

$$R\text{-}CH_2\text{-}CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}R$$

3) диспропорционирование



10. Основные свойства алканов (C_nH_{2n+2})

Алканы - насыщенные углеводороды, поэтому вступают в реакции, сопровождающиеся заменой атома водорода (замещение, чаще радикальное), либо разрывом связи С-С.

Атомы углерода в предельных углеводородах находятся в sp^3-гибридном состоянии, образуя простые σ С-С и σ С-Н связи; σ-связи sp^3-гибридного атома углерода расположены в пространстве под углом 109.5^0, образуя тетраэдр в метане (тетраэдрическое состояние атома углерода), а в его гомологах - нелинейную цепь атомов углерода.

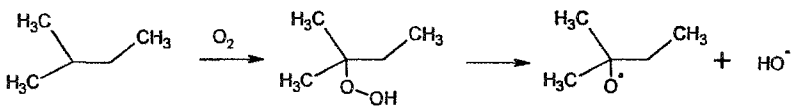
Связи	Длина, *нм*	Энергия связи (ккал/моль)
C–H	0.109	98.5
C–C	0.154	82.6

Примером **радикального замещения** могут быть реакции: галогенирования, нитрования, сульфирования. Так, под действием света хлор распадается на атомы (радикалы), которые и атакуют углерод:

$Cl : Cl \rightarrow 2\ Cl^{\cdot}$; $R\text{-}H + {}^{\cdot}Cl \rightarrow R^{\cdot} + HCl$; $R^{\cdot} + Cl : Cl \rightarrow R\text{-}Cl + Cl^{\cdot}$ и т.д.

При переработке углеводородов нефти и газа используют процесс **крекинга** - нагревание до температуры 350 - 550°С. При этом происходит первоначально образование промежуточного радикала (см. разд.7), который претерпевает превращения (см. разд. 9) до конечных продуктов.

Окисление алканов протекает через первоначальное образование гидроперекиси (R-O-O-H), которая распадается на радикалы R-O˙ и ˙OH˙ Радикал R-O˙ распадается по β-связи (см. разд. 9); образуются алкильные радикалы и кислородсодержащие продукты; алкильные радикалы соединяются с радикалом ˙OH и образуют спирты. Например, окисление 2-метилбутана (температура, кислород воздуха, катализатор - оксид металла):



$\rightarrow H_3C^{\cdot} + CH_3\text{-}C(O)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ $\quad H_3C^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \rightarrow CH_3\text{-}OH$

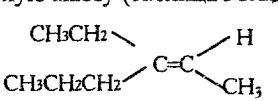
$\rightarrow H_3C\text{-}CH_2^{\cdot} + CH_3\text{-}C(=O)\text{-}CH_3$ $\quad CH_3\text{-}CH_2^{\cdot} + {}^{\cdot}OH \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH$

11. Алкены (C_nH_{2n})

В непредельных углеводородах - гомологах этилена - атомы углерода при двойной связи находятся в sp^2-гибридном состоянии, образуя 3-σ С-С и 1-π связь.

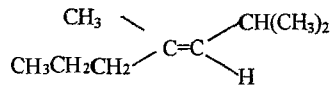
σ-Связи в алкенах расположены в одной плоскости под углом 120°.

π-Связь образуется путем бокового перекрывания р-орбиталей атома углерода в плоскости, перпендикулярной плоскости симметрии σ-связей. Это обусловливает наличие геометрической (пространственной) изомерии у алкенов, имеющих при каждом атоме углерода, связанных двойной связью, различные заместители. У ***цис***-изомеров **главные** заместители расположены по одну сторону от плоскости, в которой лежит двойная связь, у ***транс***-изомеров - по разные стороны. **Главный** заместитель тот, у которого при сравнении первый из сравниваемых атомов имеет большую атомную массу (таблица Менделеева). Например,



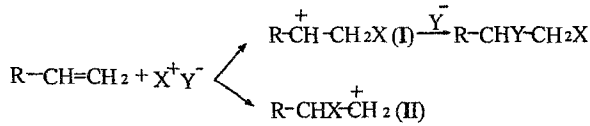
цис-3-этилгексен-2, т.к. при сравнении С и Н - углерод главнее, а при

сравнении этила и пропила имеем: 1-ый атом углерод, 2-ой атом - углерод, третий атом в пропиле углерод, а в этиле - водород.



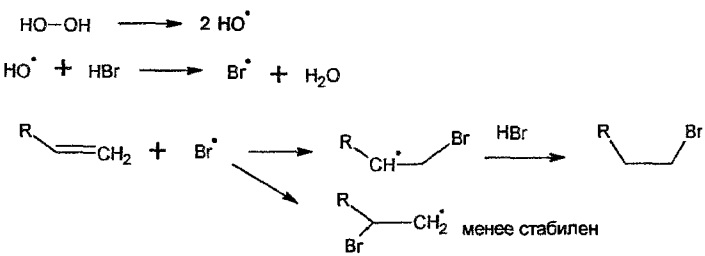
Рассуждая аналогично, находим, что 2,4-диметилгептен-3 - *транс*-изомер.

Электрофильное присоединение полярных реагентов к алкенам протекает по правилу Марковникова (положительная часть реагента присоединяется к более гидрированному атому углерода у двойной связи):



Направление (**I**) сопровождается образованием устойчивого промежуточного карбокатиона, а направление (**II**) не реализуется, т.к. карбокатион менее устойчив (см. 7).

Радикальное присоединение HBr (в присутствии перекиси водорода) протекает против правила Марковникова (*перекисный эффект*):



В приведенном примере первоначально образуется радикал $Br^{\cdot}$, который по направлению (I) приводит к более устойчивому промежуточному продукту; направление (II) невыгодно (см. 7).

Полнмеризацию алкенов можно рассматривать как полиприсоединение, протекающее за счет раскрытия кратных связей в мономерах. *Цепная полимеризация* (Н.Н.Семенов) включает три этапа: 1) активацию мономера; 2) рост цепи полимера; 3) обрыв цепи.

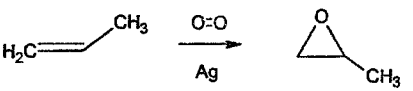
В случае *цепной полимеризации* инициирование первой стадии может осуществляться:

а) *свободным радикалом* (за счет инициатора - вещества, которое в условиях проведения реакции легко образует свободный радикал); это *радикальная полимеризация*;

б) *катионом* (катализатор - H^+-содержащее электроноакцепторное соединение); это *катионная полимеризация*;

в) *электронодонорным* веществом (катализатор легко образует сильный анион); это *анионная полимеризация*.

Окисление алкенов приводит к различным кислородсодержащим продуктам в зависимости от условий реакции:



$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R + KMnO_4$ (1% водный раствор) → $R\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}R$ +
(мягкое окисление) алкандиол
$+MnO_2 + KOH$

$R\text{-}CH{=}CH\text{-}R' + KMnO_4$ (50%водный р-р, тем-ра) → $RCOOH + R'COOH$
(жесткое окисление) карбоновые кислоты

Радикальное замещение (высокая температура) идет по углеродному атому, соседнему с кратной связью (*аллильное положение*):

$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH(Br)\text{-}CH_3 + HBr$
Бутен-1 3-бромобутен-1

12. Алкадиены C_nH_{2n-2}

Основные представители $CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2$ бутадиен-1,3 (дивинил, т. кип. -3°С) и 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен, т. кип. 34°С) $CH_2{=}C(CH_3)\text{-}CH{=}CH_2$ содержат **сопряженные** связи (чередуются π– σ– π-связи).

$CH_2{=}CH\text{–}CH{=}CH_2$
Длина связей (нм) 0.136; 0.146; 0.136

Сопряженная система ведет себя как единое целое. Реакции электрофильного присоединения (а) и полимеризации (б) протекают с разрывом связей в положениях 1-2 и 1-4:

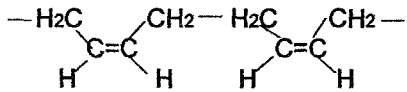
$$CH_2{=}CH\text{-}CH{=}CH_2 + HX \rightarrow \begin{matrix}(1\text{-}2)\ CH_3\text{-}CHX\text{-}CH{=}CH_2 \\ (1\text{-}4)\ CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2X\end{matrix} \qquad \textbf{(а)}$$

(1-2,1-4) -CH_2-CH(CH=CH_2)-CH_2-CH=CH-CH_2-.....

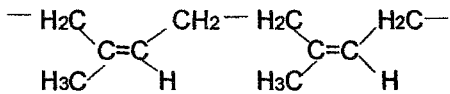
n CH_2=CH-CH=CH_2 → (б)

(1-4,1-4) -CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-.....

Полимеры дивинила и изопрена используют как *синтетический каучук*, из которого при нагревании с серой (*вулканизация*) получают *резину*. Лучшими эксплуатационными качествами обладают цис-полимеры, получаемые на специальных катализаторах (*Циглер-Дж.Натта*, например, $Al(C_2H_5)_3$, $TiCl_4$).



Цис-полибутадиен-1,4



Цис-полиизопрен-1,4

Подобные полимеры с упорядоченным расположением группировок называют **стереорегулярными.** Природный каучук является *цис*-полимером полиизопрена.

13. Алкины C_nH_{2n-2}

Главный представитель этого гомологического ряда CH≡CH ацетилен (этин). Углерод при тройной связи находится в sp-гибридном состоянии, образуя 2 σ-связи по одной линии и 2 π-связи; плоскости симметрии последних взаимно перпендикулярны.

Характеристика связей в углеводородах	Длина, *нм*	Энергия связи (ккал/моль)
C–C	0.1540	83–88
C=C	0.1340	145
C≡C	0.1200	200
≡C–H	0.1055	125
=C–H	0.1083	103
–>C–H	0.1096	98 (этан),104 (CH_4)

Для ацетилена характерны реакции присоединения с раскрытием кратных связей. Электрофильное присоединение Br_2 протекает несколь-

ко медленнее, чем к алкенам. Нуклеофильное присоединение (спиртов, кислот) приводит к важным в практическом плане продуктам:

$CH{\equiv}CH + ROH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}R$ винилалкиловый эфир;

$CH{\equiv}CH + RC(O)OH \rightarrow CH_2{=}CH\text{-}O\text{-}C(O)\text{-}R$ виниловый эфир кислоты.

Полимер винилбутилового эфира - поливинилбутиловый эфир - используется в медицине ("бальзам Шостаковского"); полимер винилового эфира уксусной кислоты - поливинилацетат - клей ПВА.

Гидратация этина (катализатор - соли ртути) протекает через виниловый спирт, который неустойчив, в результате чего в конечном итоге образуется этаналь (*М.Г.Кучеров*):

$CH{\equiv}CH + HOH \rightarrow [CH_2{=}CH\text{-}OH] \rightarrow CH_3\text{-}CH{=}O$.

В алкинах атом водорода, соединенный с углеродом при тройной связи, подвижен (С-Н *кислотность*) и замещается на металлы, образуя *ацетилениды*:

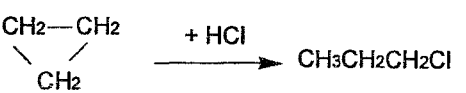
$CH{\equiv}CH + 2AgOH \rightarrow AgC{\equiv}CAg + 2\,HOH$

$2CH_3\text{-}C{\equiv}CH + 2Na \rightarrow 2CH_3\text{-}C{\equiv}CNa + H_2$

Ацетилениды тяжелых металлов неустойчивы, их разложение сопровождается взрывом.

14. Циклопарафины C_nH_{2n}

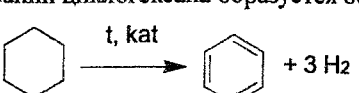
Циклические углеводороды в зависимости от величины цикла реагируют различным образом. Циклопропан взаимодействует с галогенами, галогеноводородом, водородом по типу реакций присоединения (с раскрытием цикла):



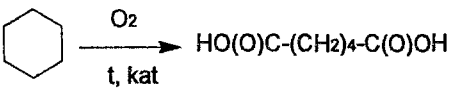
Циклопентан и циклогексан (их называют *нафтены*; обнаружены В.В. Марковниковым в нефти) ведут себя как алканы - вступают в реакции замещения:



При дегидрировании циклогексана образуется бензол:

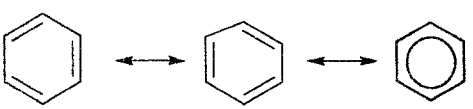


Окисление циклопарафинов сопровождается разрывом цикла и образованием двухосновных кислот:

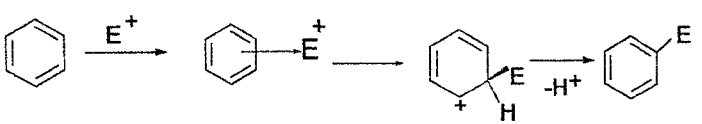


15. Ароматические углеводороды (Арены) C_nH_{2n-6}

В бензоле - родоначальнике этого класса - 6 р-электронов образуют систему сопряженных π-связей, в которых электроны *делокализованы* (т.е. равномерно распределены по циклу). Изображают бензол равносторонним шестиугольником с окружностью внутри, подразумевая под этим равномерное распределение электронной плотности в кольце, или:



Под *ароматическим характером* в аренах подразумевают склонность к реакциям замещения, несмотря на формальную ненасыщенность. Наиболее изучены в аренах реакции электрофильного замещения (S_E), которые протекают по стадиям:



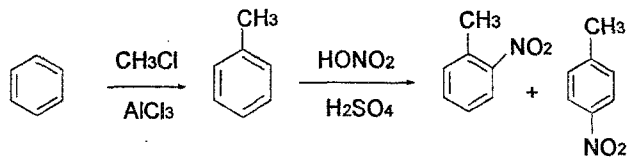
Бензол π-комплекс σ-комплекс продукт реакции

В случае, когда в ядре бензола имеется заместитель, реакции электрофильного замещения протекают в определенное положение ядра по отношению к имеющемуся заместителю.

Электронодонорные заместители *(1-го рода)* (Д), кроме галогенов, активируют (облегчают по сравнению с бензолом) электрофильное замещение и направляют электрофил преимущественно в *орто-(2-)* и *пара-(4-)* положения. По силе *орто-* и *пара-* ориентирующего и активирующего действия заместители располагаются в ряд (в соответствии с их электронодонорными свойствами):

$-O^- > -NR_2 > -NH_2 > -OH > -OR > -NHC(O)R > -OC(O)R > -CH_3 > -Cl > -Br > I$

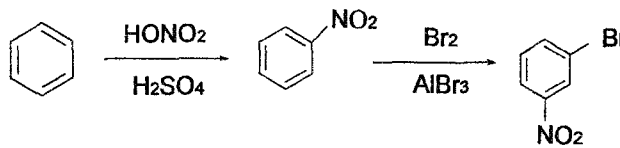
Например, реакции получения толуола и нитрования его:



Электроноакцепторные заместители *(2-го рода)* **(А)** пассивируют (затрудняют) электрофильное замещение. По силе *мета*-ориентирующего действия заместители располагаются в ряд (в соответствии с их электроноакцепторными свойствами):

$-NH_3^+ > -NO_2 > -C{\equiv}N > SO_3H > -CF_3 > -CCl_3 > -CHO > -C(O)R >$
$> -C(O)OH > -C(O)OR.$

Например, реакции получения нитробензола и галогенирования его:



В качестве электрофила E^+ в S_E реакциях в аренах выступают:

$^+NO_2$ (нитрование); $^+SO_3H$ или $^{+\delta}SO_3$ (сульфирование); ^+Cl, ^+Br (галогенирование); R^+ (алкилирование), образующиеся в результате следующих реакций:

$HONO_2 + 2\ HOSO_3H \leftrightarrows NO_2^+ + H_3O^+ + 2\ ^-OSO_3H$

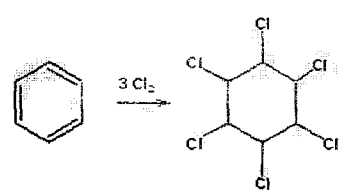
$HOSO_3H + 2\ HOSO_3H \leftrightarrows HSO_3^+ + H_3O^+ + 2\ ^-OSO_3H$

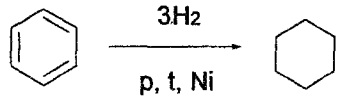
$Cl : Cl + FeCl_3 \leftrightarrows [FeCl_4]^- Cl^+$

$R\text{-}CH{=}CH_2 + H^+ \rightharpoonup R\text{-}^+CH\text{-}CH_3$ (алкилирование алкенами, катализ H_3PO_4)

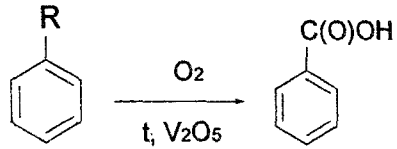
$R{:}X + AlCl_3 \leftrightarrows [AlCl_4]^- R^+$ (алкилирование по Фриделю-Крафтсу).

Арены вступают и в реакции присоединения: при гидрировании бензола образуется циклогексан, а при действии хлора на свету - гексахлорциклогексан:





Бензол устойчив к окислению; алкилбензолы окисляются с образованием бензойной кислоты (R= CH_3-, CH_3-CH_2- и т.д.)



16. Производные углеводородов

16.1. Галогенопроизводные R-X

По природе галогена **X** различают: фторо-, хлоро-, бромо-, йодо-производные. По природе радикала **R** они бывают: предельные, непредельные, циклические, ароматические. По расположению галогена у алифатического атома углерода: первичные, вторичные, третичные.

Характеристика связей

Связи	Энергия связи (ккал/моль)
H_3C–F	108
H_3C–Cl	83.5
H_3C–Br	70
H_3C–I	56

Реакционная способность увеличивается с уменьшением энергии связи.

Способы получения галогенопроизводных.

Надо заметить, что метод получения каких-либо соединений - это химические свойства других веществ. Поэтому описания химических свойств в разделах "Алканы" (радикальное замещение) и "Алкены" (электрофильное и радикальное присоединение) иллюстрируют некоторые способы синтеза галогенопроизводных.

R-X получают из спиртов при нуклеофильном замещении HO-группы:

$$C_2H_5\text{-}OH + HBr \leftrightarrows C_2H_5Br + H_2O$$

C_2H_5-OH + PCl_5 → C_2H_5-Cl + $POCl_3$ +HCl

Возможен обмен галогенов:

R-Cl + AgF (H_2O) → R-F + AgCl (AgF > AgCl растворим в воде).

R-Cl + NaI (ацетон)→R-I + NaCl (NaI > NaCl растворим в ацетоне).

Для галогенопроизводных характерны реакции нуклеофильного замещения:

R-CH_2-X + Na^+ $^-$OH → R-CH_2-OH (спирт)

R-CH_2-X + Na^+ $^-OC_2H_5$ → R-CH_2-O-C_2H_5 (простой эфир)

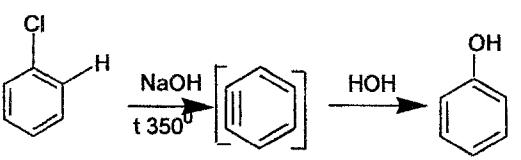
R-CH_2-X + Ag^+ NO_2^-→ R-CH_2- NO_2 (нитросоединение)

R-CH_2-X + Na^+ $^-OC(O)CH_3$→ R-CH_2-OC(O)CH_3 (сложный эфир)

R-CH_2-X + $Na^+$$^-$C≡CH → R-$CH_2$- C≡CH (алкин)

Дегидрогалогенирование протекает при действии спиртового раствора КОН (*правило Зайцева* - атом **Н** отщепляется от соседнего с гетероатомом менее гидрированного атома **С**).

Галогены, находящиеся *при углероде у кратной связи,* в реакции нуклеофильного замещения вступают *в жестких условиях.* Галоген, связанный с углеродом ароматического ядра, замещается на нуклеофил также в жестких условиях, причем вначале отщепляется хлористый водород и возникает *дегидробензол;* хлороводород реагирует со щелочью; вода присоединяется по тройной связи:



HCl + NaOH → NaCl + HOH

Галоген в аллильном или бензильном положении в мягких условиях обменивается на нуклеофил:

CH_2=CH-CH_2Cl + NaOH (H_2O) → CH_2=CH-CH_2OH + NaCl

$C_6H_5CH_2Cl$ + NaOH (H_2O) →$C_6H_5CH_2OH$ + NaCl

16.2. Гидроксильные производные R-OH

Гидроксильные производные содержат **гидроксильную группу ОН.** В *спиртах* гидроксил связан с углеводородным (ациклическим, циклопарафиновым или бензильным) радикалом. В *фенолах* - непосредственно с ароматическим ядром.

В зависимости от того, с каким атомом углерода (см. 3.1) связан гидроксил, различают спирты *первичные* R-CH_2-OH, *вторичные* R_2CH-OH, *третичные* R_3C-OH.

Количество гидроксильных групп определяет **атомность** спиртов и фенолов:

HO-CH_2-CH_2-OH этандиол-1,2 (двухатомный спирт); HO-C_6H_4-OH двухатомный фенол.

Т. кип. спиртов выше, чем у соответствующих углеводородов; они, так же как и вода, - ассоциированные жидкости за счет водородных связей.

Спирт	Т. пл., ^{0}C	Т. кип., ^{0}C	Плотность при 20^0 C	Растворимость г/100 г H_2O
CH_3OH	–97	64.5	0.793	∞
C_2H_5OH	–115	78.3	0.789	∞
н-C_3H_7OH	–126	97	0.804	∞
н-C_4H_9OH	–90	118	0.810	7.9
н-$C_5H_{11}OH$	–78.5	138	0.817	2.3

Спирты очень слабые кислоты: R-CH_2-OH ⇆ R-CH_2-O^- + H^+

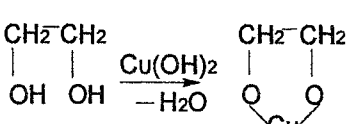
Это объясняется положительным индукционным эффектом алкильной группы (способностью отталкивать электроны), что делает спирты более слабыми кислотами, чем вода.

Ка (*константа кислотности*): вода 10^{-14}; спирт (этанол) 10^{-18}; этин 10^{-22}; аммиак 10^{-35}.

Водород гидроксила замещается на щелочные металлы:

R-CH_2-OH + Na → R-CH_2-ONa + 1/2H_2 (соединение R-CH_2-ONa - *алкоголят* натрия)

В многоатомных спиртах часто кислотность увеличена за счет влияния соседних гидроксильных групп (атом кислорода электроотрицателен). Ряд многоатомных спиртов реагирует уже с гидроксидами тяжелых металлов:



(гликолят меди)

(точнее привести хелатную, или "клешнеобразную", структуру - на один атом меди две молекулы этиленгликоля).

Фенолы - более сильные кислоты, чем спирты, т.к. электронные пары :OH вступают во взаимодействие (сопряжение) с π-системой бензольного ядра (*Ka* 10^{-10}).

Введение электроноакцепторного заместителя в ароматическое ядро увеличивает кислотность фенолов (нитрофенол - более сильная кислота, чем фенол).

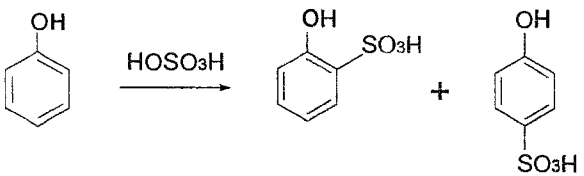
Фенолы реагируют со щелочами (образуются феноляты):

$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

Спирты обменивают гидроксил на галоген (нуклеофильное замещение):

$R\text{-}CH_2\text{-}OH + HBr \leftrightarrows R\text{-}CH_2\text{-}Br + H_2O$

Фенолы вступают в *реакции электрофильного замещения* (см. 14), образуя *орто-, пара-* замещенные фенолы:



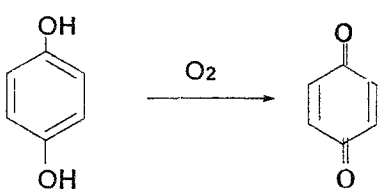
о-гидроксибензолсульфокислота *п-изомер*

Окисление первичных спиртов приводит к альдегидам, вторичных - к кетонам, фенолов - к хинонам :

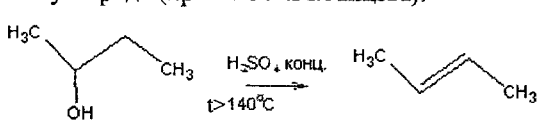
$R\text{-}CH_2\text{-}OH + O_2 \rightarrow R\text{-}CH{=}O$ (альдегид)

$R\text{-}CH(OH)\text{-}R + O_2 \rightarrow R\text{-}C(=O)\text{-}R$ (кетон)

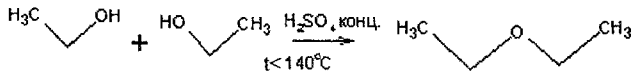
Гидрохинон *пара*-хинон



Внутримолекулярная дегидратация спиртов протекает таким образом, что водород отщепляется от соседнего с гидроксилом менее гидрированного атома углерода (правило А.М.Зайцева):



Межмолекулярная дегидратация приводит к простым эфирам:



16.3 Карбонильные производные

Карбонильные производные содержат - *карбонильную* группу >C=O. Общая формула альдегидов **R-C(O)H, кетонов - R-C(=O)-R'.**

Некоторые представители альдегидов:

H-C(=O)-H муравьиный, метаналь, формальдегид, газ, т. кип. -21°C;

CH_3-CH=O уксусный, этаналь, жидкость, т. кип. 20°C;

CH_3-CH_2-CH=O пропионовый, пропаналь;

C_6H_5-CH=O бензойный, бензальдегид.

Некоторые представители кетонов:

CH_3-C(=O)-CH_3 диметилкетон, пропанон, ацетон, жидкость, т. кип. 56°C;

CH_3-C(=O)-CH_2-CH_2-CH_3 метилпропилкетон, пентанон-2;

CH_3-C(=O)-C_6H_5 метилфенилкетон, ацетофенон.

По карбонильной группе протекают *реакции нуклеофильного присоединения* (см. 4.5):

>C=O + HZ → >C(OH)-Z (Z = OR, CN, SO_3Na)

(Попытайтесь записать эти реакции для этаналя и пропанона).

Для активации реакций A_N (нуклеофильного присоединения) используют кислотный катализ:

>C=O + H^+ → [>C=O^+H ⇔ >C^+-O-H] +Z: → >C(OH)-Z

Восстановление альдегидов приводит к первичным спиртам, кетонов - к вторичным спиртам:

R-CH=O + H_2 → R-CH_2-OH; R-C(=O)-R' → R-CH(OH)-R'

Окисление альдегидов протекает легко, при этом образуются кислоты с тем же числом атомов углерода; на этом основана качественная реакция на альдегидную группу - реакция "серебряного зеркала":

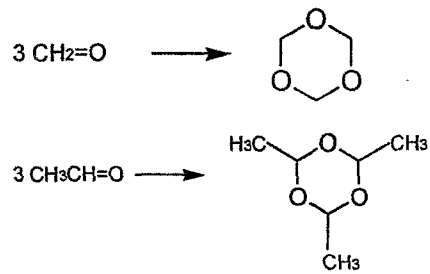
R-CH=O + + $[Ag(NH_3)_2]$OH → R-C(=O)-OH + Ag ↓

Кетоны окисляются в жестких условиях с разрывом связей C-C по соседству с карбонильной группой и образованием кислот с меньшим числом атомов углерода (правило окисления кетонов *Попова*).

Полимеризация формальдегида приводит к параформу, *тримериза-*

ция формальдегида - к триоксиметилену, ацетальдегида - к паральдегиду:

n CH_2=O → (-CH_2-O-)$_n$ параформ



16.4. Карбоксильные производные

Карбоксильные производные - **кислоты** - содержат ***карбоксильную*** группу **-C(=O)-OH.** По количеству карбоксильных групп различают *основность* кислот: одна группа -COOH - одноосновные кислоты, 2 группы -COOH - двухосновные кислоты и т.д.

Некоторые представители кислот:

H-C(O)OH - муравьиная, метановая, (т. кип. 100.8°C);

CH_3-C(O)OH - уксусная, этановая, (т. кип. 118°C, т.пл. + 16°C);

CH_3-CH_2-C(O)OH - пропионовая, пропановая, (т. кип. 141°C);

CH_3-CH_2-CH_2-C(O)OH - масляная, бутановая, (т. кип. 164°C);

CH_3-CH(CH_3)-C(O)OH - изомасляная, 2-метилпропановая;

$C_{15}H_{31}$-C(O)OH - пальмитиновая;

$C_{17}H_{35}$-C(O)OH - стеариновая;

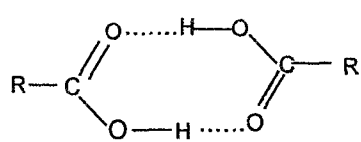
C_6H_5-C(O)OH - бензойная, бензолкарбоновая.

Кислотный радикал - **ацил- R-C(=O)-:**

H-C(=O)- формил; CH_3-C(=O)- ацетил; CH_3-CH_2-C(=O)- пропионил;

$CH_3(CH)_2$-C(=O)- бутирил; C_6H_5-C(=O)- бензоил.

Высокие температуры кипения кислот обусловлены межмолекулярными водородными связями с образованием циклических димеров в жидком и твердом состоянии:



В водных растворах кислоты диссоциируют с образованием карбоксилат-аниона (они слабее минеральных, но сильнее угольной и спиртов):

R-COOH ⇆ $RCOO^-$ + H^+. (K_a - *константа кислотности* CH_3COOH $1.7.10^{-5}$, C_6H_5COOH $6.3.10^{-5}$). Бензойная кислота сильнее уксусной, т.к. в образующемся анионе есть возможность делокализации отрицательного заряда с π-системой ароматического ядра.

Согласно представлениям, введенным Бренстедом, кислоты - доноры протонов, а основания - акцепторы протонов.

Введение электроноакцепторного заместителя в углеводородный радикал увеличивает силу кислоты (способность ее к диссоциации):

CH_3-COOH < $ClCH_2$-COOH < Cl_2CH-COOH < Cl_3C-COOH в этом ряду сила кислот увеличивается.

X–C_6H_4-COOH, K_a 10^{-5}	X = H	X = CH_3	X = OCH_3	X = NO_2
Орто-	6.3	12.4	8.2	671
Мета-		5.4	8.2	32.1
Пара-		4.2	3.3	37

Карбоновые кислоты образуют **производные,** которые при действии водных растворов минеральных кислот превращаются в исходные кислоты.

Соли получаются при действии металлов, аммиака, аминов, гидроксидов металлов:

R-COOH + Na → R-COONa + 1/2 H_2

R-COOH + NH_3 → R-$COONH_4$

R-COOH + KOH → R-COOK + H_2O

Ангидриды синтезируют, действуя на кислоты водоотнимающими средствами (например, конц. серной кислотой, P_2O_5):

R-COOH + HOOC-R → R-C(=O)-O-(O=)-R + H_2O

Галогеноангидриды образуются при взаимодействии с пентахлоридом фосфора или хлористым тионилом:

R-C(=O)-OH + PCl_5 → R-C(=O)-Cl + $POCl_3$ + HCl

R-C(=O)-OH + $SOCl_2$ → R-C(=O)-Cl + SO_2+ HCl

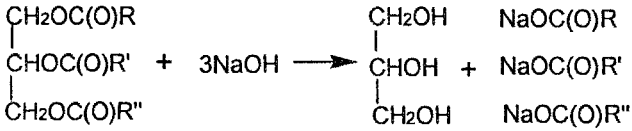
Сложные эфиры получают реакцией этерификации (катализ - минеральной кислотой):

CH_3-C(=O)-O*H + HO-CH_2-CH_3 ⇆ CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3 + H_2O*;

(методом изотопной метки * установлено, что атом O* уходит их кислоты);

обратная реакция - разложение сложного эфира - называется *омылением.*

Сложные эфиры глицерина и высших кислот - природные **жиры.** Если кислоты в жире предельные (например, пальмитиновая, стеариновая), то жир твердый; если кислоты непредельные (например, олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, линолевая $C_{17}H_{31}COOH$, линоленовая $C_{17}H_{29}COOH$) - жиры жидкие (растительные масла). При гидролизе жиров гидроксидами щелочных металлов образуются **мыла** (соли высших кислот - стеариновой, пальмитиновой и др.); натриевые соли - твердые мыла, калиевые соли - жидкие мыла.



При *гидрогенизации* жидких жиров (R, R', R"= $C_{17}H_{33}$, $C_{17}H_{31}$, $C_{17}H_{29}$) [избыток H_2, давление, температура, катализатор Ni] образуются твердые жиры (R, R', R"= $C_{17}H_{35}$), из которых готовят маргарин.

17. Углеводы

Соединения общей формулы $C_n(H_2O)_m$ растительного происхождения называют *углеводами.* ***По отношению к гидролизу*** их подразделяют на:

моносахариды (монозы) - не гидролизуются (*глюкоза, фруктоза*);

дисахариды (биозы) - гидролизются с образованием двух молекул моносахаридов (*мальтоза* - солодовый сахар; *сахароза* - свекловичный, тростниковый сахар);

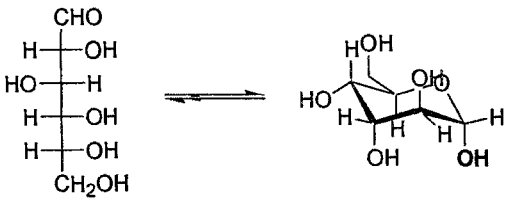
полисахариды (полиозы) при гидролизе образуют большое число моносахаридов (*крахмал, клетчатка* - целлюлоза).

17.1 Моносахарнды (Монозы)

По количеству атомов углерода различают: *тетрозы* (4 углерода), *пентозы* (5 углеродов), *гексозы* (6 углеродов) и т.д.

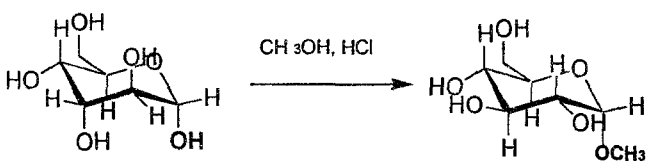
По функциональной группе различают *альдозы* - с альдегидной группой и *кетозы* - с кетонной группой. Кроме того, в моносахаридах имеются спиртовые группы. Так что глюкоза является пятиатомной альдогексозой, а фруктоза - пятиатомной кетогексозой. В природе наиболее широко представлены гексозы и пентозы. В растворах моносахариды суще-

ствуют в динамическом (таутомерном) равновесии открытой и циклической форм:



D-глюкоза (открытая форма) α-D-глюкопираноза (циклическая форма)

Гликозидный гидроксил (выделен **НО-**) образуется при взаимодействии спиртового гидроксила с карбонильной группой; он более активен, чем спиртовые гидроксилы. Так, при взаимодействии с метанолом - слабый алкилирующий агент (в присутствии сухого HCl) - в реакцию вступает только гликозидный гидроксил (*образуется гликозид*), а с йодметаном (*сильный алкилирующий агент*) взаимодействуют все пять гидроксилов:



Английский химик Хеуорз предложил циклическую форму записывать таким образом, чтобы группы располагались в пространстве (относительно цикла). Цикл изображают многоугольником (шестичленник - *пираноза,* пятичленник - *фураноза*), плоскость которого перпендикулярна листу бумаги. Гидроксилы, которые в *ПРОЕКЦИОННЫХ* (или в открытых) формулах - справа - записывают ниже цикла, а те, которые слева, выше плоскости цикла.

Качественной реакцией на карбонильную группу альдоз является реакция "серебряного зеркала":

$HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}CH{=}O + [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow HOCH_2\text{-}(CHOH)_4\text{-}C(=O)OH + Ag\downarrow + 2NH_3\uparrow$

Кетозы окисляются в более жестких, чем альдозы, условиях с разрывом связей С-С около карбонильной группы. Так, при окислении фруктозы образуются щавелевая и мезовинная кислоты:

$HOCH_2$-$(CHOH)_3$-C(=O)-CH_2OH+O_2→HO(O)C-C(O)OH+

щавелевая кислота

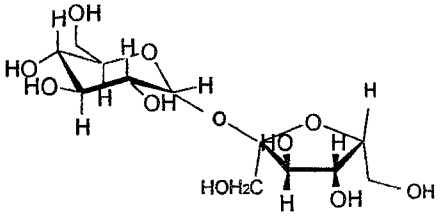
+HO(O)C-CH(OH)-CH(OH)-C(O)OH

мезовинная кислота

17.2 Дисахариды (Биозы)

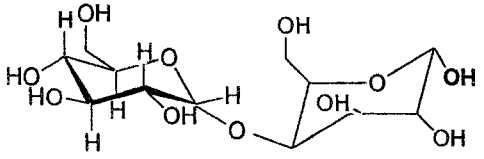
Дисахариды широко распространены в природе. *Сахароза* (свекловичный, или тростниковый сахар) при гидролизе образует глюкозу и фруктозу.

Сахароза дает реакции, характерные только для спиртовых гидроксилов.



Поскольку в сахарозе нет свободного *гликозидного* гидроксила, она не может превращаться в открытую форму, не дает реакцию "серебряного зеркала" и относится к *невосстанавливающим* дисахаридам.

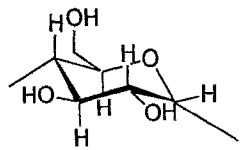
Мальтоза (солодовый сахар) дает реакцию серебряного зеркала, при гидролизе образует две молекулы глюкозы, что свидетельствует о наличии свободной альдегидной группы, т.е. мальтоза - *восстанавливающий* дисахарид.



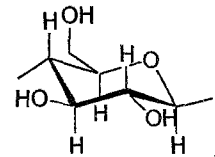
В приведенной формуле во втором фрагменте атомы Н не указаны, гликозидный гидроксил выделен.

17.3. Полисахариды (Полиозы)

Крахмал и клетчатка (целлюлоза) имеют общую формулу $[C_6H_{10}O_5]n$, однако строение их и значение **n** различны. Молекулярная масса крахмала достигает 100000, клетчатки 1000000. При гидролизе крахмала образуется глюкоза в α-D-форме, при гидролизе клетчатки - в β-D-форме:



Фрагмент звена крахмала



Фрагмент звена целлюлозы

Как видно из формул элементарного звена этих полиахаридов, в них имеются три гидроксильные группы, которые могут образовывать типичные производные спиртов, например, простые и сложные эфиры. При нитровании клетчатки азотной кислотой получаются сложные эфиры - *нитраты целлюлозы (нитроклетчатка)*. В сокращенном виде это взаимодействие можно представить следующим образом:

$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + nHNO_3 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2(ONO_2)]_n \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2] \rightarrow$

клетчатка — мононитроклетчатка — динитроклетчатка

$\rightarrow [C_6H_7O_2(ONO_2)_3]_n$

тринитроклетчатка

Смесь моно- и динитроклетчатки - *коллоксилин* - используется для производства пленочных материалов, в медицине, однако следует помнить, что она чрезвычайно огнеопасна. Тринитрат целлюлозы - *пироксилин* - применяют в производстве бездымного пороха.

Уксуснокислые эфиры целлюлозы (ацетаты) используют при производстве основы кино- и фотопленок, синтетического волокна:

$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + n\ HOC(=O)CH_3 \rightarrow [C_6H_7O_2(OH)_2(OCOCH_3)]_n \rightarrow$

целлюлоза — уксусная к-та — моноацетат целлюлозы

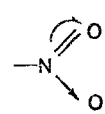
$\rightarrow [C_6H_7O_2(OH)(OCOCH_3)_2]_n \rightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$

диацетат целлюлозы — триацетат целлюлозы

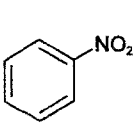
18. Азотосодержащие органические соединения

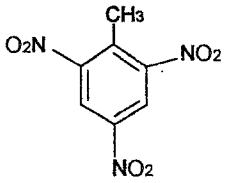
18.1. Нитропроизводные углеводородов

Нитросоединения -- производные углеводородов со связью C-NO_2. Группа -NO_2 (нитро) построена таким образом, что азот связан с кислородом ковалентными и донорно-акцепторной связью:



Номенклатура включает название углеводорода и приставку нитро- с указанием ее местоположения в углеродной цепи: CH_3NO_2 - нитрометан; $CH_3CH(NO_2)CH_3$ - 2-нитропропан;





нитробензол; 2,4,6-тринитротолуол.

Нитроалканы получают при действии на углеводороды азотной кислоты (или ее оксидов). В зависимости от строения углеводородов условия проведения реакции меняются:

CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2-CH_3+$HONO_2$(разб.,т-ра,давл.)→CH_3-$C(CH_3)(NO_2)$-CH_2-CH_3

2-метилбутан 2-метил-2-нитробутан

CH_3-CH_3 + $HONO_2$(конц., т-ра, давл.)→CH_3NO_2 + CH_3-CH_2-NO_2

Как видно из этих примеров, третичный углерод нитруется легче (*М.И.Коновалов*); при нитровании первичных и вторичных углеродов наблюдается разрыв С-С связей и процессы нитрования сопровождаются окислением.

Ароматические углеводороды нитруют смесью азотной и серной кислот (нитрующая смесь):

C_6H_6 + $HNO_3(H_2SO_4)$→C_6H_5-NO_2, температура реакции ≅60°С.

Механизм этой реакции - электрофильное замещение в ароматическом кольце. В качестве электрофила выступает катион **нитрония NO_2^+.**

Полинитросоединения (например, 2,4,6-тринитробензол, 2,4,6-тринитротолуол-*тротил, тол*) разлагаются со взрывом и используются для снаряжения боеприпасов или при проведении взрывных работ.

18.2. Амины

Амины можно рассматривать как производные аммиака, в котором атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. По количеству радикалов различают амины:

R-NH_2 - первичные, R_2NH - вторичные, R_3N - третичные.

Подобно аммиаку амины проявляют основные свойства за счет неподеленной электронной пары (НЭП) на атоме азота. Растворы в воде показывают щелочную реакцию, вследствие равновесия:

$RNH_2 + H_2O \leftrightarrows RNH_3^+ + HO^-$

Мерой основности служит константа этого равновесия K_b (*b* - от *Basis* - основание):

$K_b = [RNH_3^+][HO^-]/[RNH_2]$, чем больше K_b, тем сильнее основание.

По основности в воде амины располагаются в следующем порядке:

$(CH_3)_2NH > CH_3NH_2 > (CH_3)_3N > NH_3 >$

Kb $5.4.10^{-4}$ $4.5.10^{-4}$ $0.6.10^{-4}$ $1.7.10^{-5}$

$C_6H_5N(CH_3)_2 > C_6H_5NHCH_3 > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH$

Kb 11.10^{-10} $7.1.10^{-10}$ $4.2.10^{-10}$ $0.7.10^{-13}$

Введение электронодонорного заместителя в ароматическое ядро увеличивает электронную плотность на атоме азота и увеличивает основность, а электроноакцепторного - понижает:

Пара-$CH_3OC_6H_4NH_2$; *пара*-$CH_3C_6H_4NH_2$; *пара*-$ClC_6H_4NH_2$;

Kb 15.10^{-10} 12.10^{-10} $1.5.10^{-10}$

пара-$O_2NC_6H_4NH_2$

Kb $0.1.10^{-12}$

С кислотами амины образуют соли:

$H_3N: + HCl \rightarrow [NH_4]^+Cl^-$ хлористый аммоний

$RH_2N: + HCl \rightarrow [RNH_3]^+Cl^-$ хлористый алкиламмоний

Простейший ароматический амин - аминобензол, или анилин, $C_6H_5NH_2$ широко используется в производстве анилиновых красителей и некоторых лекарственных препаратов. Анилин получают восстановлением нитробензола (*Н.Н.Зинин*):

$C_6H_5\text{-}NO_2 + 3\ H_2 \rightarrow C_6H_5\text{-}NH_2 + 2\ H_2O$

При действии на анилин кислородсодержащих кислот образуются соли, которые при нагревании отщепляют воду, превращаясь в амиды:

$C_6H_5NH_2 + HO(O=)C\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5NH_3OC(=O)CH_3 \rightarrow C_6H_5NHC(=O)CH_3$

Амид серной кислоты при длительном нагревании образует *пара*-аминобензолсульфокислоту $C_6H_5NHSO_3H \rightarrow H_2NC_6H_4SO_3H$ (*пара*). Амиды этой кислоты (*сульфаниламидные* препараты $H_2NC_6H_4SO_2NHR$) используют в медицине.

Первичные и вторичные алкиламины обладают слабыми кислыми свойствами (на уровне аммиака) - $K_a = 10^{-38}$ (RNH_2) и при действии очень сильных оснований образуют соли:

$(C_2H_5)_2NH + C_6H_5Li \rightarrow (C_2H_5)_2N^-\ Li^+ + C_6H_6$

$C_2H_5NH_2 + Li \rightarrow C_2H_5NH^-Li^+ + 1/2\ H_2$

19. Аминокислоты

Аминокислоты - H_2N-R-C(=O)OH содержат карбоксильную и амино-группы. В зависимости от удаления их друг от друга различают α-, β-, ...ω-аминокислоты:

H_2N-CH_2-COOH аминоуксусная кислота (глицин)

H_2N-$CH(CH_3)$-COOH α-аминопропионовая кислота (аланин)

H_2N-CH_2-CH_2-COOH β-аминопропионовая кислота

H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH ξ-аминокапроновая кислота.

α-Аминокислоты входят в состав полипептидов и белков, являющихся основой жизнедеятельности человека и животных.

Аминокислоты имеют амфотерный характер и образуют внутренние соли ^+H_3N-R-COO^-.

Аминокислоты дают те же производные, что и кислоты (по карбоксильной группе) и амины (по аминогруппе):

H_2N-R-COOH + NaOH → H_2N-R-COONa + H_2O

H_2N-R-COOH + HCl → $Cl^-H_3N^+$-R-COOH

В особых условиях получаются пептиды. В качестве примера приведем схему образования дипептида (глицил-аланин):

H_2N-CH_2-C(=O)-OH+H_2N-$CH(CH_3)$-C(=O)-OH →

глицин аланин

→H_2N-CH_2-**C(=O)-NH**-$CH(CH_3)$-C(=O)OH

пептидная связь

Белки - биополимеры, структурную основу которых составляют полипептидные цепи из остатков, соединенных между собой пептидными связями. Они построены из 20 α-аминокислот, из которых 10 - *незаменимые,* не синтезируются человеком, а попадают в организм с пищей.

Белки способны самопроизвольно формировать пространственную структуру, свойственную данному белку (*глобулярные белки* - компактные), (*фибриллярные белки* - вытянутые).

Первичная структура белка определяется природой и последовательностью аминокислотных остатков в полипептидной цепи.

Вторичная структура - пространственная укладка атомов главной цепи.

Третичная структура соответствует распределению в пространстве всех атомов белковой глобулы (при формировании участвуют гидрофобные взаимодействия неполярных групп, водородные связи, электростатические взаимодействия).

Четвертичная структура характеризует размещение в пространстве самих глобул.

20. Высокомолекулярные соединения

Высокомолекулярные соединения (ВМС) - ***полимеры*** - получают реакциями *полимеризации* (радел 10), либо - *поликонденсации.* При поликонденсации, наряду с полимером, образуются побочные низкомолекулярные соединения (чаще: вода, галогеноводород, спирт и т.п.). В образовании полимера при поликонденсации участвуют дифункциональные мономеры. При полимеризации полимер образуется за счет раскрытия кратных связей в мономере.

Полимеризацией получают такие полимеры, как: полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, тефлон, полистирол, синтетический каучук и т.п. Эти полимеры приведены выше в соответствующих разделах.

В качестве полимеров, полученных поликонденсацией, можно указать на природные биополимеры: белки, углеводы (крахмал, клетчатка); эфиры клетчатки - синтетические волокна, порох, пленочные материалы.

Примеры синтетических полимеров:

Капрон - *полиамидное волокно, получают из ε-капролактама*

$[\text{-NH-(CH}_2)_5\text{-C(O)-NH-(CH}_2)_5\text{-C(O)-}]_n$;

Найлон - *полиамидное волокно - из гексаметилендиамина* (1,6-диаминогексан) *и адипиновой кислоты* (гександиовая)

$n\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-NH}_2 + n\ \text{HO-C(O)-(CH}_2)_4\text{-C(O)-OH} \rightarrow 2n\ \text{H}_2\text{O} +$

$+ [\text{-NH-(CH}_2)_6\text{-}\mathbf{NH}\text{-}\ \mathbf{C(O)}\text{-(CH}_2)_4\text{-C(O)-}]_n$

Лавсан (название расшифровывается - лаборатория высокомолекулярных соединений Академии Наук) - полиэтилентерефталат - готовят *поликонденсацией диметилтерефталата и этиленгликоля:*

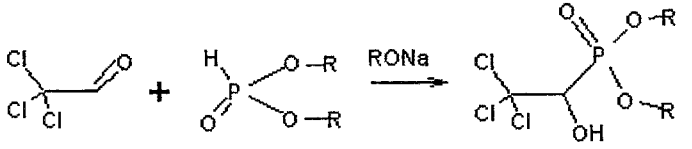
$n\text{CH}_3\text{O-C(O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)-OCH}_3 + n\ \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \rightarrow 2n\ \text{CH}_3\text{OH} +$

$+ [\text{-O- C(O)-C}_6\text{H}_4\text{-C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]n$

Глава 2
ЭТИ ИМЕНА СЛЕДУЕТ ЗНАТЬ
(именные реакции)

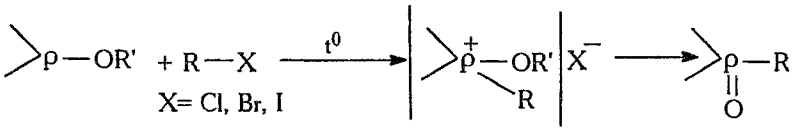
Эта глава знакомит читателя с именами людей, который внесли значительный вклад в развитие органической химии. Знать историю вообще, а историю химии, в частности, необходимо, поскольку без этого невозможно движение вперед. Именная реакция - это дань памяти тем, кто первыми прокладывал пути в науке и своими открытиями позволил достичь выдающихся достижений и прогресса в наши дни.

Абрамов Василий Семёнович (1904-1968). Реакция карбонильных производных с диалкиловыми эфирами фосфористой кислоты. По этой реакции получают инсектицид *хлорофос*:



Авогадро Амедео (1776-1856) итальянский физик и химик; заложил основы молекулярной теории; в 1811 г. открыл закон (*закон Авогадро*) "молекулярные массы всех веществ, находящихся в газообразном состоянии, при одинаковых условиях занимают равные объемы". Один моль газообразного вещества занимает объем 22,4 л при нормальных условиях и в нем содержится $N = 6{,}0223 \cdot 10^{23}$ молекул газа (*число Авогадро*). Создал (1811) метод определения молекулярных масс, с помощью которого правильно вычислил атомные массы кислорода, углерода, азота, хлора; установил точный количественный атомный состав воды, водорода, кислорода, азота, аммиака, оксидов азота, хлора, фосфора, мышьяка, сурьмы, метана, этанола, этилена.

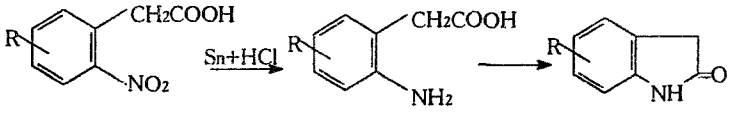
Арбузов Александр Ерминингельдович (1877-1968). Окончил Казанский университет в 1900 г. Академик, в 1905 г. описал перегруппировку эфиров кислот Р (III) при реакции с галогенопроизводными углеводородов в производные кислот Р(V) (*реакция Арбузова*):



Основоположник изучения химии фосфороорганических соединений в России. Вместе с сыном академиком Борисом Александровичем Арбузовым разработал новый способ подсочки хвойных деревьев и технику сбора живицы. Установил физиологическую активность ряда открытых им ФОС. Написал пособие по стеклодувному делу; автор работ по истории химии.

Аррениус Сванте Август (1859-1927) шведский физико-химик; разработал теорию электролитической диссоциации, которая в значительной степени способствовала формированию физической химии как науки, лауреат Нобелевской премии 1903 г.; подробно рассмотрел физико-химические проблемы теории токсинов и антитоксинов. Впервые (1899) объяснил сущность температурной зависимости скорости реакций; ввел понятие энергии активации и вывел уравнение зависимости константы скорости реакции от фактора частоты столкновений молекул, температуры и энергии активации (*уравнение Аррениуса*).

Байер Адольф Иоганн Фридрих Вильгельм, фон (1835-1917) немецкий химик-органик. Лауреат Нобелевской премии (1905) по химии за работы по синтезу индиго. *Baeyer A.* предложено не менее 8 реакций, из которых упомянем одну - получение индолинонов-2 из *орто*-нитрофенилуксусных кислот восстановлением с последующей циклизацией:



Изучал строение бензола, таутомерию, создал теорию напряжений для объяснения свойств алициклических углеводородов. Ввел понятие *цис-транс-изомерии;* экспериментально доказал (1888) идентичность всех углеродных атомов в бензоле.

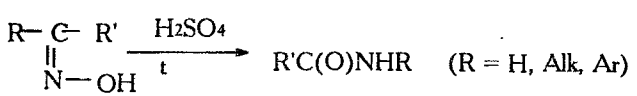
Бальсамо Джузеппе (1743-1795) - итальянский авантюрист, известный под именем графа Калиостро, графа Феникса и другими; выдавал

себя за современника Иисуса Христа, обладателя жизненного эликсира и философского камня.

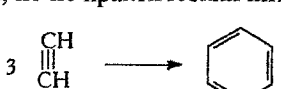
Беккари Якопо (1682-1766) открыл пшеничную клейковину (1728), занимался фосфоресценцией, наблюдал за действием света на соли серебра и краски.

Бейльштейн Федор Федорович (Фридрих Конрад) (1838-1906) химик-органик, академик Петербургской АН. Основная область исследований - химия ароматических соединений; установил правило хлорирования ароматических соединений: на холоду - в ядро, при нагревании - в боковую цепь. Предложил (1872) высокочувствительную реакцию открытия галогенов в органических соединениях прокаливанием их на окисленной медной проволоке в пламени газовой горелки *(проба Бейльштейна)*; синтезировал *о-* и *м-*толуидины, *о-*нитрокоричную, *о-*нитробензойную и антраниловую кислоты. Инициатор создания и первый составитель многотомного справочника, включающего информацию о всех известных на время выпуска очередного тома органических соединениях *Handbuch der organische Chemie (т. 1-2, 1-е изд. 1881).*

Бекман Эрнст Отто (1853-1923) немецкий химик; ввел криоскопический метод для определения молекулярного веса; сконструировал очень точный термометр (*термометр Бекмана*). *Beckmann E.* автор перегруппировки оксимов альдегидов или кетонов в амиды кислот под действием кислых агентов (по этой реакции получают капролактам, из которого изготовляют капрон):



Бертло (Бертело) Пьер Эжен Марселен (1827-1907) французский химик и государственный деятель. Основная область исследований - органическая, аналитическая, термо- и биохимия, история химии. *Berthelot M.* первым предложил способ циклотримеризации ацетилена в бензол при пропускании через раскаленные трубки при 500° С (реакция представляет исторический, но не практический интерес):

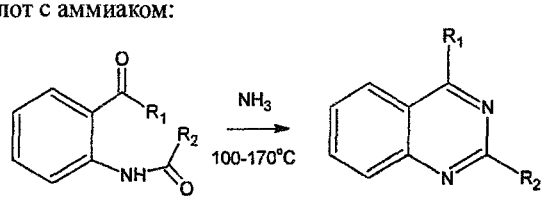


Работал в области взрывчатых веществ и процессов взрывов; занимался термохимией. Синтезировал метан (реакцией сероводорода с сероуглеродом), ацетилен, этиловый спирт (из этилена), муравьиную кислоту, жиры (нагреванием глицерина с соответствующими кислотами). Ввел понятия об экзотермических и эндотермических реакциях.

Бертолле Клод Луи (1748-1822) французский химик; впервые применил хлор для отбеливания тканей и бумаги; открыл гипохлориты щелочных металлов и хлорат калия; в 1785 г. установил состав аммиака; исследовал сернистый водород и цианистоводородную кислоту. Совместно с Лавуазье основал (1789) журнал *"Annales de chimie"*.

Берцелиус Йенс Якоб (1779-1848) шведский химик; разработал атомистическую теорию Дальтона и подтвердил законы постоянных и кратных отношений фундаментально проведенными анализами (2000 соединений, образованных 43 элементами); аппаратура, созданная им: промывалки, химические стаканы, спиртовая лампа с двойной тягой воздуха, фильтровальная бумага, промытая соляной и плавиковой кислотами; создал таблицу атомных масс; электрохимическую теорию. В 1803 г. вместе с В. Хизингером открыл элемент *церий,* в 1817 г. выделил селен, в 1828 г. - *торий,* в 1830 г. совместно с Н.Г. Севстрёмом обнаружил *ванадий.* Берцелиус усовершенствовал методы количественного определения углерода и водорода; ввел термины *изомерия, аллотропия;* в 1836 г. ввел понятие *катализа.*

Бишлер Август (1865-1957). *A. Bischler* работал в области гетероциклических соединений, им предложены несколько новых синтезов, например, получение хиназолинов циклоконденсацией анилидов карбоновых кислот с аммиаком:



Блэк Джозеф (1728-1799) шотландский химик и физик; один из выдающихся химиков XVIII века; систематически изучал щелочи, щелоч-

ные земли, угольный ангидрид; изобрел калориметр; ввел понятия скрытой теплоты, теплоемкости и впервые измерил теплоты плавления.

Бойль Роберт (1627-1691) английский физик и химик; одним из первых заложил основы аналитической химии; в 1662 г. открыл закон: при постоянной температуре объем газа обратно пропорционален давлению ($p \cdot v = const$). В 1676 г. эту же закономерность открыл Мариотт. Получил (1660) ацетон нагреванием ацетата калия. Впервые применил индикаторы для определения кислот и щелочей.

Бонавентура (1221-1274), монах-францисканец, алхимик. В "Книге, составленной на основе многих опытов" писал о фармации и медицине; установил свойство "крепкой водки" (азотной кислоты) растворять серебро, отделяя его от золота; применял "царскую водку" и заметил её способность растворять золото.

Бор Нильс Хендрик Давид (1865-1962) датский физик, лауреат Нобелевской премии (1922 г.). Основные работы посвящены вопросам квантовой химии атомов, молекул, атомных ядер. Н. Бор связал электронную структуру элементов Периодической системы с их положением в таблице Менделеева и сформулировал представление об атоме в виде атомной модели Резерфорда-Бора.

Бородин Александр Порфирьевич (1833-1887). Видный химик-органик и композитор (автор оперы "Князь Игорь") предложил способ получения алкилгалогенидов декарбоксилированием серебряных солей карбоновых кислот галогенами в безводном органическом растворителе:

$$RC(O)OAg + X_2 \longrightarrow RC(O)OX \longrightarrow RX + CO_2$$

$$X = Br, Cl, I$$

Одновременно с Вюрцем осуществил альдольную конденсацию.

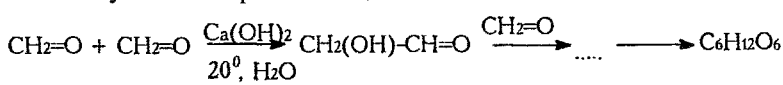
Брёнстед Иоханнес Николаус (1879-1947) датский физикохимик. Основные работы посвящены химической кинетике, катализу и термодинамике растворов. В 1929 г. сформулировал основные положения "общей" теории кислот и оснований. Согласно этой теории: а) кислота - донор протона, а основание - акцептор протона; б) кислоты и основания существуют только как сопряженные пары; в) протон не существует в растворе в свободном виде, в воде он образует ион H_3O^+. Установил ко-

личественное соотношение между силой кислот и оснований и их каталитической активностью.

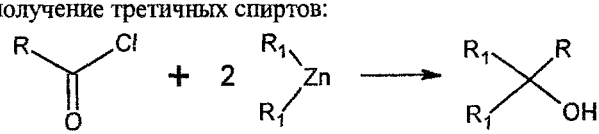
Бунзен Роберт Вильгельм (1811-1899) немецкий химик; изучал арсины; получил тетраметилдиарсин (*какодил*); сконструировал газовую горелку, предложил колбу, с помощью которой через воронку *Бюхнера* фильтруют при пониженном давлении, усовершенствовал водоструйный насос и калориметры различных конструкций. Создатель спектрального анализа (совместно с Г. Кирхгофом), благодаря которому открыл два новых химических элемента - *цезий* и *рубидий;* заменил угольными пластинами электроды из драгоценных металлов; получил из элементов в лаборатории HCl (совместно с Роско). Совместно с ним же установил зависимость между количеством продукта фотохимической реакции и количеством энергии излучения, падающего на реакционную систему (*закон Бунзена-Роско*).

Бутлеров Александр Михайлович (1828-1886). Профессор Казанского, затем Петербургского университетов, академик. Создатель теории строения органических соединений. Открыл реакцию полимеризации, осуществил синтез сахаристого вещества, изучал гидратацию этилена. Очень много сделал для развития пчеловодства в России. Некоторые из реакций, открытых Бутлеровым:

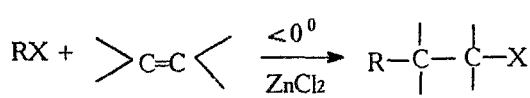
- получение сахаристых веществ:



- получение третичных спиртов:

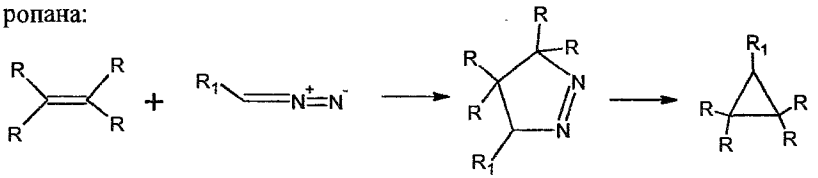


- присоединение алкилгалогенидов к олефинам (в присутствии окисей или хлоридов тяжелых металлов):



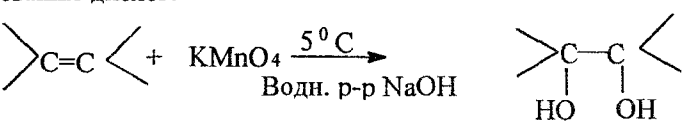
X = Cl, Br, I (30-60%)

Бюхнер Эдуард (1860-1917). *Buchner E.* предложил конструкцию воронки для фильтрования кристаллических веществ при пониженном давлении; открыл реакцию присоединения алифатических диазосоединений к олефинам (или ацетиленам) с образованием замещенных пиразолинов (или пиразолов) с последующим превращением в производные циклопропана:



Бэкон Роджер (1214-1292) за широчайшие знания назван "удивительным учителем"; изучал свойства селитры, нашел способ приготовления черного пороха (1242 г.); увлекался алхимией, считая её "наукой о произведении вещей из элементов..." Указывал (1260), что горение тел в закрытых сосудах прекращается из-за отсутствия воздуха.

Вагнер Егор Егорович (1849-1903) - выпускник Казанского университета, открыл качественную реакцию окисления олефинов действием перманганата калия в щелочной среде в мягких условиях, приводящую к образованию диолов:



Используя этот метод, доказал непредельный характер ряда терпенов; установил строение лимонена(1895), α-пинена - основных компонентов русских сосновых скипидаров; открыл (1899) камфеновую перегруппировку на примере перехода борнеола в камфен и обратно (*перегруппировка Вагнера-Меервейна*)

Вант-Гофф Якоб Хендрих (1852-1911) голландский химик; получил первую Нобелевскую премию по химии в 1901 г. за открытие законов химической динамики и осмотического давления; объяснил *оптическую* и *геометрическую* изомерию. Установил, что при повышении температуры на 10°С скорость реакции увеличивается в 2-4 раза (*правило Вант-Гоффа*). В 1884 г. опубликовал работу "Очерки химической динамики", в которой сформулировал основные постулаты химической кине-

тики. Впервые предложил оценивать реакционную способность веществ с помощью константы скорости реакций, что переводило основной тезис структурной химии (о зависимости реакционной способности от строения) на количественные рельсы в рамках химической кинетики. С 1887 г. совместно с *В. Оствальдом* стал издавать Журнал физической химии. В 1890 г. сформулировал понятие о твердых растворах.

Вёлер Фридрих (1800-1882) немецкий химик. *Wöhler F.* обнаружил превращение цианата аммония в мочевину при нагревании; эта реакция показала несостоятельность виталистов, считавших, что органические вещества образуются только с участием "жизненной силы":

$$NH_4OCN \rightarrow NH_4NC{=}O \rightarrow NH_3 + O{=}C{=}NH \rightarrow H_2NC(O)NH_2$$

Открыл циановую кислоту, получил алюминий, берилий, иттрий, аморфный и кристаллический бор, графитоподобный кремний. Совместно с Либихом установил формулу бензойной кислоты, осуществил разложение амигдалина и получил миндальную кислоту из него; исследовал мочевую и бензолгексакарбоновую кислоты и их производные. Получил гидрохинон (1844), исследовал алкалоид опия. Впервые приготовил и испытал (1852) смешанный медно-хромовый катализатор окисления сернистого газа - $CuO{\cdot}Cr_2O_3$, что является первым в истории химии случаем использованием в катализе оксида хрома.

Вернер Альфред (1866-1919) швейцарский химик; экспериментально обосновал координационную теорию; автор "Учебника стереохимии" (1904) и книги "Новые воззрения в неорганической химии" (1905); предсказал существование оптически активных изомеров, не имеющих асимметрического углеродного атома; лауреат Нобелевской премии 1913 г.

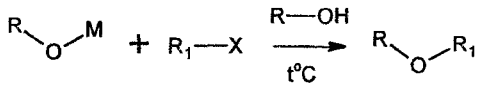
Вильсмаейр А. *Vilsmeier A.* разработал метод введениея формильной группы в соединения ароматического характера при действии диалкилформамидов и хлорокиси фосфора:

$$ArH + O{=}HCNRR' \xrightarrow[\text{Инерт.р-ль}]{POCl_3} Ar{-}CH{=}O$$

Вильштеттер Рихард Мартин (1872-1942) немецкий химик-органик; работал в нескольких областях - химия стероидов, алкалоидов, хло-

рофилла, гемоглобина; занимался синтезом и исследованиями группы тропана; изучал ассимиляцию растениями CO_2; исследовал антоцианы, энзимы. Сформулировал основные положения теории окисления органических соединений как их дегидрирования (это оказало влияние на развитие представлений о биологическом окислении и, в частности, о действии ферментов - дегидрогеназ). Нобелевская премия 1913 года.

Вильямсон Александр (1824-1904). *Williamson A.W.* английский химик, разработал синтез простых эфиров алкилированием алкоголятов или фенолятов алкилгалогенидами:

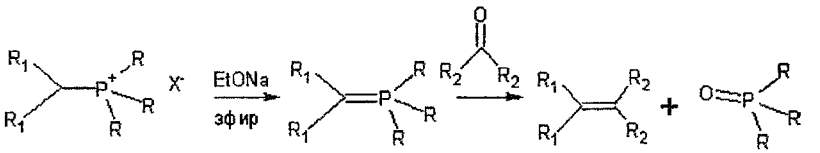


M = Na, K, 1/2Mg, Ag; X = Cl, Br, I

Виндаус Адольф Отто Рейнгольд (1876-1959) немецкий химик-органик и биохимик; основные работы посвящены изучению стероидов (холестерина); обнаружил (1913-1915, одновременно с Виландом) родство между холестерином и желчными кислотами; предложил формулу холестерина и холевой кислоты; установил формулу алкалоида колхицина; открыл эргостерин-D; обнаружил, что при УФ-облучении из него образуется витамин D_2, установил строение этого витамина; определил брутто-формулу витамина B_1. В 1928 г. получил Нобелевскую премию.

Вислиценус Йоханнес (1835-1902) немецкий химик-органик; изучал молочные кислоты, ацетоуксусный эфир, геометрическую изомерию. Показал идентичность молочных кислот, выделенных из кислого молока и мускульной ткани (1873), высказал предположение о их пространственной изомерии, что послужило основанием стереохимической теории Вант-Гоффа (1874). Первым применил ацетоуксусный эфир для целей синтеза. Получил глутаровую, винилуксусную кислоты, многие кетоны.

Виттиг Георг (1897-1987) немецкий химик-органик. *Wittig G.* предложил получать олефины из карбонильных соединений и алкилиденфосфоранов, приготовленных дегидрогалогенированием четвертичных солей фосфония под действием оснований (*реакция Виттига*):



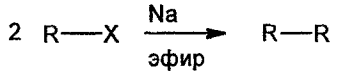
Открыл (1942) перегруппировку простых эфиров в спирты под действием фениллития (*перегруппировка Виттига*). Нобелевская премия 1979 (совместно *с Г.Ч. Брауном*)

Воклен Луи Никола (1763-1829) открыл хром (1797) и окись бериллия и в сотрудничестве с *Робике П.Ж.* в 1805 г. открыл аспарагин. В 1799 г. опубликовал одно из первых в мире руководств по химическому анализу - "Введение в аналитическую химию".

Вольфкович Семен Исаакович (1896-1980) советский химик-неорганик и технолог, академик АН СССР, Президент Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева; основные работы посвящены технологии производства минеральных удобрений и неорганической химии; исследовал каталитические и другие свойства алюмо-, боро-, железофосфатов.

Вудворд Роберт Бернс (1917-1979) американский химик-органик, крупнейший специалист в области синтетической и структурной органической химии. Совместно с сотрудниками синтезировал хинин (1944), алкалоид семпервирин (1949), антибиотик патулин (1950), холестерин и кортизон (1951), стрихнин и ланостерин (1954), резерпин (1956), 7-норборнеол (1956), хлорофиллы *а* и *б* (1960), витамин B_{12} (1971). Расшифровал строение пенициллина (1945), патулина (1949), террамицина и биомицина (1952), севина (1954), стрептомицина (1963). Установил ароматический характер ферроцена; открыл (1954) окисление олефинов в *цис*-гликоли действием йода и ацетата серебра в водной уксусной кислоте с последующим гидролизом образовавшихся *цис*-оксиацетатов. Нобелевская премия 1965 г.

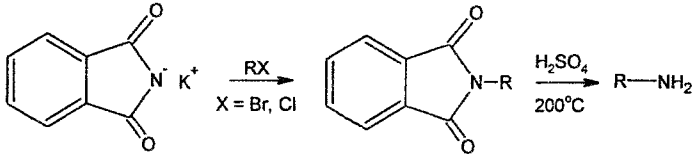
Вюрц Шарль Адольф (1817-1884) французский химик. *Wurtz A.* - получение углеводородов при действии натрия на алкилгалогениды; реакция *Вюрца-Фиттига* - синтез алкилированных ароматических углеводородов при действии металлического натрия на смесь алкилгадогенидов и арилгалогенидов:



Открыл и синтезировал: метиламин, этиламин, фенол, оксид этилена; изучал соединения циана, уретана, гликолей, альдолей. Автор книг: "Элементарный курс медицинской химии" (1864), "Лекции по химической философии" (1864), "Начальные уроки новой химии" (1868), "Атомистическая теория" (1879), редактировал "Словарь чистой и прикладной химии". В его честь назван минерал *вюрцит*.

Осуществил (одновременно с Бородиным) альдольную конденсацию и провел кротоновую конденсацию уксусного альдегида (1872).

Габриэль Зигмунд (1851-1924) немецкий химик-органик; изучал индиго, пиперидин, диазин, хиназолин, аминокетоны, ξ-аминокапроновую кислоту. *Gabriel S.*- синтез первичных алифатических аминов из алкилгалогенидов взаимодействием с фталимидом калия и последующим гидролизом N-замещенных фталимидов (*синтез Габриэля*):



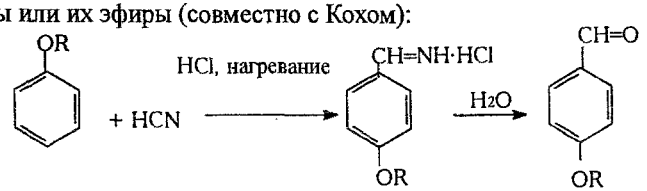
Открыл (1891) первое спирановое соединение с азотом (IV).

Ганч Артур Рудольф (1857-1935) немецкий химик-органик; работал в области нитропроизводных, оксимов, диазосоединений, стереохимии. Открыл реакцию получения производных пиридина циклоконденсацией эфиров β-кетокислот с альдегидами или кетонами и аммиаком (*синтез Ганча*). Выдвинул в 1923 г. теорию псевдокислот и псевдооснований.

Гарриес Карл Дитрих (1866-1923) немецкий химик; изучал действие озона на непредельные органические соединения (получил озониды); исследовал строение натурального каучука. Запатентовал способ полимеризации изопрена в присутствии натрия. Установил, что под влиянием света бутадиен-1,3 превращается в циклооктадиен и винилциклогексен.

Гаттерман Людвиг (1860-1920) немецкий химик-органик. Очень много сделал в области синтетической органической химии; написал

"Практикум для химиков-органиков" (1894), который много раз переиздавался. *Gattermann L.* разработал способ введения формильной группы в фенолы или их эфиры (совместно с Кохом):



Открыл (1890) реакцию обмена диазогруппы в ароматических солях диазония на галоген или цианогруппу в присутствии металлической меди (*реакция Гаттермана*).

Гей-Люссак Жозеф Луи (1778-1850) французский физик и химик; открыл закон простых объемных отношений реагирующих газообразных веществ: объемы газов, вступающих в реакцию, относятся друг к другу и к объемам газообразных продуктов реакции как целые числа (*законы Гей-Люссака*). Впервые построил кривые зависимости растворимости солей в воде от температуры. Совместно с *Шеврелем* взял (1825) патент на производство стеариновых свечей. Изобрел башню для улавливания оксидов азота в промышленном производстве серной кислоты; разработал промышленный способ получения щавелевой кислоты из древесных опилок.

Гесс Герман Иванович (1802-1850) русский химик; профессор химии Петербургского педагогического института; занимался термохимией, изучал минералы, платину, состав пчелиного воска и различных смол. В 1840 г. сформулировал правило: *при химическом процессе выделяется всегда одно и то же количество тепла вне зависимости от того, протекает ли процесс в одну стадию или в две и больше стадий* (***закон постоянства количества теплоты реакции***). Открыл 4 новых минерала: вертит, уваровит, гидроборацит, фольбортит. Автор учебника "Основания чистой химии" (1831); в 1837 г. открыл сахарную кислоту.

Гиббс Джозайя Уиллард (1839-1903) американский физик и физикохимик; занимался термодинамикой и статической механикой, разработал ***правило фаз*** (*в равновесной гетерогенной системе число фаз не может превышать числа компонентов системы, увеличенного на два*). Один из основоположников химической термодинамики.

Глаубер Иоганн Рудольф (1604-1670) голландский химик, способствовал изучению и приготовлению солей аммония, жидкого стекла, сульфата натрия. Сульфат натрия с 10 молекулами кристаллизационной воды - *глауберова соль*. Впервые (1648) описал получение уксусной кислоты сухой перегонкой растительных веществ.

Гмелин Леопольд (1788-1853) немецкий химик; профессор химии в Гейдельберге; исследовал цианиды, работал в области аналитической химии; написал справочник "Руководство по теоретической химии" (т.1-2, 1817-1819; т. 1-6, 1843-1855), в котором изложены все известные в то время опытные данные по органической и неорганической химии; выделил из желчи гликохолевую кислоту (1824) и (совместно с *Ф. Тидеманом*) фермент панкреатин (1826).

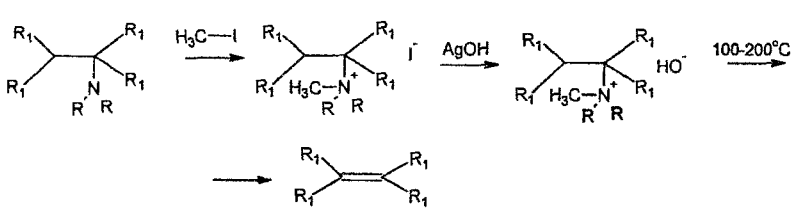
Гомберг Мозес (1866-1947), американский химик, уроженец России. *Gomberg M.* впервые наблюдал образование свободных триарилметильных радикалов:

$$Ar_3CX \xrightarrow[\text{Бензол, эфир, бензин}]{Ag;\ 20\ ^0,PhH} Ar_3C\cdot$$

Создал первый удачный антифриз для автомобилей.

Гомберг Вильгельм (1652-1715) открыл борную кислоту (1702 г.), изучал свойства фосфора и нейтрализацию оснований кислотами (H^+).

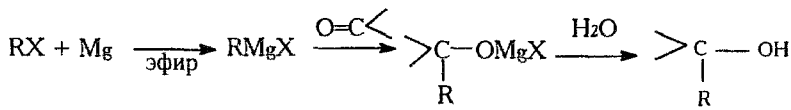
Гофман Август Вильгельм (1818-1892) немецкий химик-органик; изучал азот- и фосфорорганические соединения, алкалоиды. *Hofmann A.W.* открыл несколько реакций. К примеру, термическое расщепление четвертичных аммониевых оснований с образованием олефинов; получение третичных алифатических аминов алкилированием аммиака алкилбромидами под давлением (*реакция Гофмана*):



Предложил способ синтеза формальдегида из смеси метанола с воздухом на платиновом катализаторе. Наблюдал (1845) полимеризацию

стирола. В 1855 г. синтезировал триэтилфосфин, а в 1858 г. - фуксин (установил его состав в 1861 г.). Предложил (1881) способ получения из амидов кислот алифатических, жирноароматических и гетероциклических аминов (*перегруппировка Гофмана*). Основатель и первый президент Немецкого химического общества; основатель печатного органа этого общества *"Chemische Berichte"*.

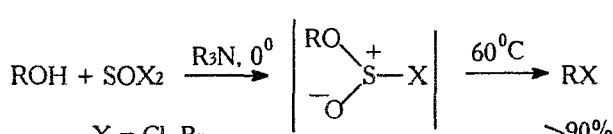
Гриньяр Франсуа Огюст Виктор (1871-1935) французский химик-органик. Лауреат Нобелевской премии по химии 1912 г. *Grignard V.* предложил реактив /алкил(арил)магнийгалогенид/, который позволяет синтезировать разнообразные органические соединения на основе присоединения реактива Гриньяра к поляризованным кратным связям (C=O, C≡N, C=S, S=O, N=O), например, синтез спиртов:



Основатель 23-томного издания "Руководство по органической химии".

Дальтон Джон (1766-1844) английский химик и физик; открыл законы - парциальных давлений газов (1802), зависимости расширения газов при постоянном давлении от температуры (1802, независимо от *Гей-Люссака*), зависимости растворимости газов от их парциальных давлений (1803); ввел атомную теорию и понятие атомного веса. Описал (1834) дефект зрения, названный *дальтонизмом*. Открыл закон кратных отношений: если два элемента образуют несколько соединений, то массы одного элемента, приходящиеся на одну и ту же массу другого, относятся как целые числа. Автор труда "Новая система химической философии" (1808-1827).

Дарзан Георг (1867-1954). Имя *Darzens G.* носят несколько реакций, в частности, получение алкилгалогенидов действием на спирты хлористого или бромистого тионила в присутствии третичных аминов:

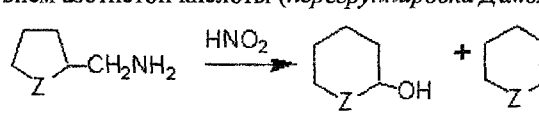


Дёберейнер Иоганн Вольфганг (1780-1849) немецкий химик; обнаружил каталитическое действие платины (18220), образование уксусной кислоты из спирта в присутствии платиновой черни, разъяснил образование уксусной кислоты при брожении содержащих спирт жидкостей, открыл фурфурол (1831). Подметил, что если в триадах кальций-стронций-барий (1817), литий - натрий - калий, сера - селен - теллур, хлор - бром - йод (1829) элементы расположены в порядке возрастания их атомных масс, то атомная масса среднего из них приблизительно равна полусумме атомных масс двух крайних. Это "правило триад" использовано в дальнейших работах по классификации химических элементов. Был другом Гёте.

Дёбнер Оскар (1850-1907) немецкий химик-технолог, работал в области синтеза органических красителей. В 1872 г. конденсацией диметиланилина с бензальдегидом в присутствии хлористого цинка получил *малахитовую зелень*.

Демокрит (ок. 460-370 до н.э.) древнегреческий ученый, философ-материалист; (из Абдер, Греция) много путешествовал; не указывал на природу соединений между различными веществами. Считал, что атомы подобны, неделимы, несжимаемы, не имеют начала и конца. Демокрит считал реальным только то, что доступно нашим чувствам. Написал первые в Древней Греции трактаты по логике "Каноны" и по анатомии "О природе человека". В сочинении "Малый диакосмос" изложил свое учение о естественном возникновении и развитии мира. Высказал догадку о существовании микроорганизмов, вызывающих тяжелые заболевания человека. Наметил приемы математических исследований, приведших к созданию впоследствии теории бесконечно малых величин.

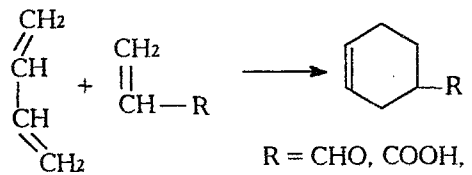
Демьянов Николай Яковлевич (1861-1938) советский химик-органик, академик АН СССР; получил метилциклопропан, винилциклопропан. Обнаружил расширение (или сужение) алициклов и гетероциклов на один атом углерода при превращении первичных аминов в спирты под действием азотистой кислоты (*перегруппировка Демьянова*):



Z = CH_2, O, S, NH

Автор руководств по агрохимии "Общие проблемы анализа растительных веществ" (1932), "Химия растительных веществ" (1933).

Дильс Отто Пауль Герман (1876-1954) немецкий химик-органик; лауреат Нобелевской премии (совместно с *Альдером*) (1950). Основное направление исследований - структурная органическая химия. В 1928 г. (совместно с *Альдером*) открыл одну из важнейших реакций современной органической химии - 1,4-присоединение соединений с активированной кратной связью (диенофилов) к сопряженным диенам с образованием циклических структур (*диеновый синтез*):



R = CHO, COOH, COOR, NO_2

Дильс - ученик Э. Фишера; открыл: "недоокись углерода" (1906), каталитическую реакцию селективного дегидрирования циклогексенового или циклогексанового кольца в молекулах полициклических соединений действием селена при нагревании, приводящую к ароматическим соединениям (1930).

Дьюар Джеймс (1842-1923) английский физик и химик; работал в области сжижения газов (азота, кислорода, водорода и др.), изобрел (1892) сосуд с двойными стенками для хранения жидкого воздуха, носящий его имя; впервые получил жидкий (1898) и твердый (1899) водород. В 1889 г. совместно с *Эйбелом* изобрел первый практически важный бездымный порох - кордит (смесь пироксилина, нитроглицерина с добавкой вазелина).

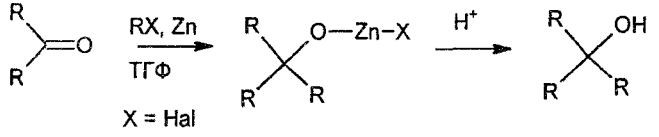
Дэви Гемфри (1778-1829) английский физик и химик; открыл (1799) опьяняющее и обезболивающее действие закиси азота ("веселящий газ"). Изучал электролиз воды и подтвердил разложение её на водород и кислород. Путем электролиза расплавленных солей и щелочей получил калий, натрий (1807), барий, кальций, амальгаму стронция и магний (1808). Открыл каталитическое действие платины и палладия, приготовил "платиновую чернь" (1817), получил металлический литий (1818).

Дюма Жан Батист Андре (1800-1884) французский химик и государственный деятель. Определил атомные веса нескольких элементов, разработал методы определения плотности паров (1826), состава воды (1843), определения содержания азота в органических веществах; открыл трихлоруксусную кислоту (1839), изучал древесный (метиловый) спирт (1837) и нашел, что он подобен этиловому; изучал действие хлора на скипидар, установил состав хлороформа и хлораля (1834). Установил ***эмпирический закон замещения:*** *при обработке органических соединений хлором происходит замещение водорода, причем вместо каждого эквивалента водорода вступает один эквивалент хлора.* Один из редакторов ***"Летописей химии и физики"*** (с 1845 г.).

Жерар Шарль Фредерик (1816-1856) французский химик; предложил классификацию органических соединений, впервые указал на взаимное влияние атомов в молекулах; открыл оксанилид, форманилид, бензанилид, что привело к разработке способа получения амидов (действие аммиака на хлорангидриды кислот); впервые описал уксусный ангидрид.

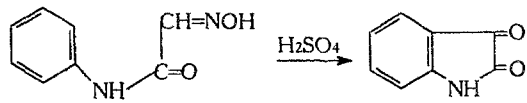
В двухтомном труде "Очерки органической химии" (1844-1845): а) предложил классификацию органических соединений; б) построил "лестницу сгорания" как аналитический прием установления общности в рядах органических соединений; в) установил гомологию; г) впервые установил правильную гомологическую разность CH_2; д) указал на роль химических функций в оценке реакционной способности соединений.

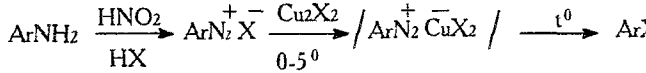
Зайцев Александр Михайлович (1841-1910). Заведующий кафедрой органической химии Казанского университета. Среди его учеников 12 стали профессорами. Предложил правило, согласно которому: при действии на галогенопроизводные спиртового раствора щелочи, а на спирты - концентрированной серной кислоты, отщепляется HX или H_2O таким образом, что водород уходит от соседнего к гетероатому менее гидрированного атома углерода (*правило Зайцева*). Реакция *Зайцева* - получение вторичных и третичных спиртов действием на карбонильное соединение цинка и алкилгалогенида:



Реакция *Розенмунда-Зайцева* - каталитическое восстановление хлорангидридов кислот в альдегиды.

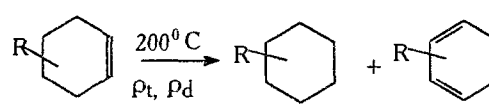
Зандмейер Траугот (1854-1922) швейцарский химик; *Sandmeyer T.* разработал реакции получения изатина циклизацией изонитрозоацетанилидов под действием серной кислоты и замены диазогруппы в ароматических или гетероциклических соединениях на галоген (или псевдогалоген) действием соли меди (I) (*реакция Зандмейера*):





X = Cl, Br, CN, NO_2, SO_3H, SCN, SH, N_3

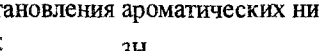
Зелинский Николай Дмитриевич (1861-1953) академик. Среди множества его работ отметим каталитическое диспропорционирование соединений ряда циклогексена с образованием производных бензола и циклогексана:



R = H, Alk, C(O)OAlk

В 1910 г. (совместно с *А. Кумантом*) разработал конструкцию противогаза; осуществил процессы каталитической ароматизации нефтей; получил алициклические кетоны каталитическим ацилированием нефтяных цикланов; начал работы по получению хлоропренового каучука (1932); один из основоположников учения об органическом катализе; открыл реакцию получения α-аминокислот из альдегидов или кетонов действием смеси цианида калия с хлоридом аммония и последующим гидролизом образующихся аминонитрилов. Один из организаторов Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева.

Зинин Николай Николаевич (1812-1880). Основатель кафедры органической химии Казанского университета, академик, открыл (1842) реакцию восстановления ароматических нитросоединений в амины (*реакция Зинина*):



Анилин был найден в 1826 г. *О. Унфердорбеном* среди продуктов сухой перегонки красителя *индиго,* а в 1839 г. *Рунге* обнаружил анилин в каменноугольной смоле.

Открыл перегруппировку гидразобензола в бензидин под действием кислот. Открыл уреиды. Один из организаторов Русского химического общества и первый его президент.

Иоцич Живоин Ильич (1870-1914) химик-органик, ученик *А.Е.Фаворского.* Изучал ацетиленовые углеводороды, получил алкинилмагнийгалогениды (*реактив Иоцича*) действием алкил- или арилмагнийгалогенидов на монозамещенные ацетилены:

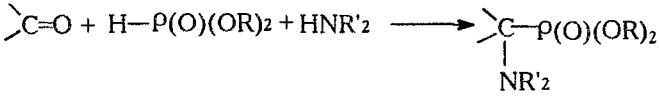
$$RC{\equiv}CH + R'MgX \xrightarrow[\text{эфир}]{} RC{\equiv}CMgX$$

X = Cl, I, Br; R = AlK, Ar; R' = Me, Et, Ph

Ипатьев Владимир Николаевич (1867-1952) изучал каталитические реакции; в 1897 г. синтезировал изопрен, в 1902 г. установил образование бутадиена из этанола в присутствии алюминиевой пыли и окиси алюминия. Положил начало (1911) использованию многокомпонентных катализаторов. Разработал промышленно важные процессы: синтез полимербензинов на основе газообразных олефинов; дегидрогенизацию C_4- и C_5-алканов с целью получения олефинов и диенов - мономеров СК; алкилирование ароматических и парафиновых углеводородов; изомеризацию нормальных парафинов с целью повышения октанового числа бензинов. Впервые осуществил полимеризацию этилена и показал возможность получения полиэтилена различной молекулярной массы. В 1936 г. выпустил однотомник, суммирующий работы по катализу "Каталитические реакции при высоких давлениях и температурах".

Кабачник Мартин Израилевич (1908-1997) академик АН СССР и РАН, работал в области теоретической органической химии и химии фосфорорганических соединений. Совместно с А.Н. Несмеяновым развил принципиально новые представления о двойственной реакционной способности. Осуществил синтезы на основе окиси этилена и галоидных соединений трехвалентного фосфора. Разработал (одновременно с Филдсом) реакцию взаимодействия карбонильных соединений с диалкилфосфитами и аммиаком или аминами, в результате чего получаются диалки-

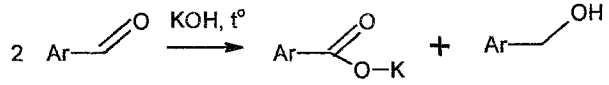
ловые эфиры α-аминофосфоновых кислот (*реакция Кабачника - Филдса*):



Совместно с сотрудниками разработал свыше 200 новых инсектицидов, отличающихся высокой активностью и малой токсичностью для человека и животных.

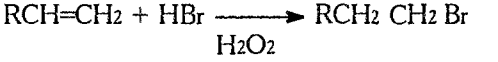
Кавендиш Генри (1731-1810) английский физик и химик; изучал состав воздуха, установил количество кислорода в нем (20,84%), из кислорода и водорода (1:2) получил воду; синтезировал оксиды азота (1784-1785), пропуская электрический заряд через воздух.

Канницаро Станислао (1826-1910) итальянский химик. Совместно с *Ф. Клоэзом* получил цианамид, изучил его термическую полимеризацию, получил мочевину гидратацией цианамида. *Cannizzaro S.* в 1853 г. описал окислительно-восстановительное диспропорционирование двух молекул ароматического альдегида под действием щелочи:



Установил и обосновал атомные веса многих элементов, в частности, металлов; четко разграничил понятия "атом", "молекула", "эквивалент".

Караш Моррис Селинг (1895-1957) американский химик-органик. *Kharasch M.S.* показал, что присоединение HBr к несимметричным олефинам в присутствии перекисей протекает вопреки правилу Марковникова (*радикальное присоединение*):

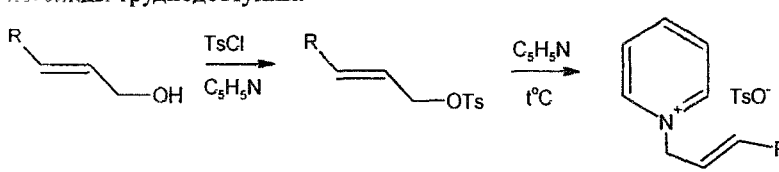


Синтезировал и изучал ртутьорганические соединения (1940), применяемые в сельском хозяйстве. Создал основы для промышленно важных процессов радикальной полимеризации.

Кирпичников Пётр Анатольевич (1913-1997) член-корреспондент АН СССР и РАН. Основные научные работы в области технологии высо-

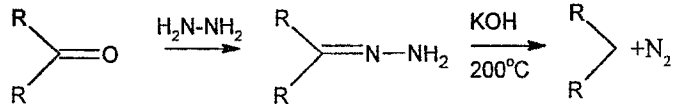
комолекулярных соединений; внес большой вклад в развитие химико-технологического образования в стране, в организацию научных исследований по химии и технологии производства важных каучуков, резин, полимерных композиционных материалов; крупный организатор науки, педагог, воспитатель научной молодежи.

Каррер Пауль (1889-1971) швейцарский химик-органик (родился в Москве). Лауреат Нобелевской премии (1937). Основные работы *Karrer P.* посвящены исследованию каротиноидов и витаминов; изучал аминокислоты; установил строение ликопина - красного пигмента томатов $C_{40}H_{52}$ (13 двойных связей); хроматографически разделил каротин на изомеры; установил строение витамина B_2 и синтезировал его; синтезировал токоферолы (витамин Е); выделил витамин K_1 и установил его структурную формулу. Открыл 50 новых алкалоидов, многие из которых нашли применение в медицине. Автор одного из наиболее полных пособий "Курс органической химии", переведенных на русский язык. Им показано, что эфиры п-толуолсульфокислоты (тозилаты, Ts) можно использовать для получения пиридиниевых солей в тех случаях, когда исходные алкилгалогениды труднодоступны:



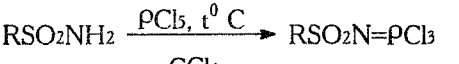
Кекуле Фридрих Август (1829-1896) немецкий химик-органик; в 1857 г. высказал представление о *"четырехзначности"* атома углерода, о способности углерода соединяться в цепочки, в 1865 г. высказал гипотезу о строении бензола; в 1867 г. опубликовал работу о пространственном расположении атомов в молекуле; изучал двухосновные ненасыщенные кислоты, конденсацию альдегидов, хлорпикрин, тиопроизводные. В 1859-1866 гг. выпустил "Учебник органической химии" в трех томах, где изложил свои взгляды на конституцию органических соединений. Получил тиоуксусную и гликолевую кислоты. Впервые показал, что число атомов водорода, связанных с n атомами углерода, равно $2n+2$. Осуществил (1864) цикл превращений кислот: природная яблочная - бромянтарная - оптически неактивная яблочная. Синтезировал трифенилметан (1872) и антрахинон (1878). Один из организаторов I Международного конгресса химиков в Карлсруэ (1860).

Кижнер Николай Матвеевич (1867-1935) русский химик-органик, почетный член АН СССР; разработал способ восстановления карбонильной группы в метиленовую группу нагреванием гидразонов в присутствии сильных оснований (*реакция Кижнера-Вольфа*):

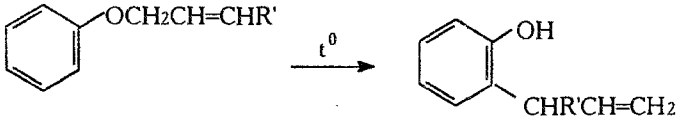


Показал, что при восстановлении бензола HI образуется метилциклопентан, что стало экспериментальным доказательством изомеризации циклов; открыл алифатические диазосоединения; разработал способ получения органических производных гидразина; применив метод каталитического разложения к пиразолиновым основаниям, открыл (1912) универсальный способ синтеза углеводородов циклопропанового ряда, в том числе бициклических терпенов с трехчленным кольцом типа карана (*реакция Кижнера*).

Кирсанов Александр Васильевич (1902-1992) - основные работы относятся к химии фосфор- и сераорганических соединений; предложил способ получения фосфазосоединений взаимодействием алкил(арил)сульфониламидов с пятихлористым фосфором (*реакция Кирсанова*):

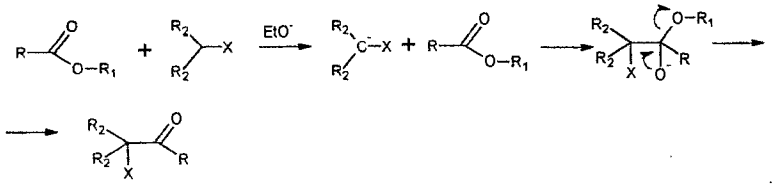


Кляйзен Людвиг (1851-1930). *9* Именных реакций носят имя *Claisen L.* В качестве примера укажем перегруппировку простых аллиловых эфиров фенолов (енолов) в изомерные С-аллильные производные:



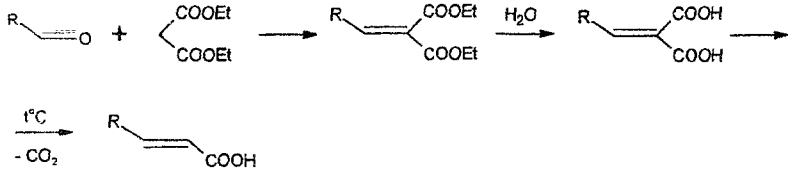


– конденсацию сложных эфиров с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии оснований (сложноэфирная конденсация):

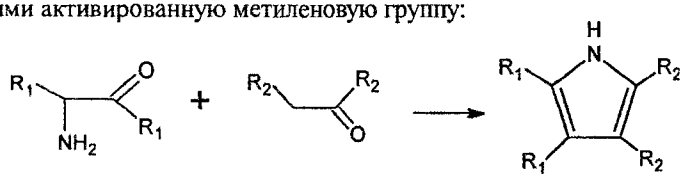


Изучал нитрозокетоны, производные пиразола и изоксазола, разъяснил некоторые проблемы таутомерии; предложил конструкцию перегонной колбы.

Кнёвенагель Генрих Эмиль Альберт (1865-1921) немецкий химик; изучал амины, ацетилцеллюлозу, производные циклогексана. Написал пособие "Практикум химика-неорганика". *Knoevenagel E.* автор 4-х именных реакций, в частности, конденсации карбонильных производных с соединениями, содержащими активированную метиленовую группу, в присутствии слабых оснований с образованием производных этилена:



Кнорр Людвиг (1859-1921) немецкий химик-органик. *Knorr E.P.* является автором 5 реакций, носящих его имя, относящихся к способам синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений. Например, получение пирролов конденсацией α-аминокетонов с кетонами, содержащими активированную метиленовую группу:



В 1889г. синтезировал морфолин; изучал строение алкалоидов кодеина, морфина, тебаина.

Кольбе Адольф Вильгельм Герман (1818-1884) немецкий химик-органик. Kolbe H. в середине 19 века предложил реакции, которые успешно используются и в настоящее время:

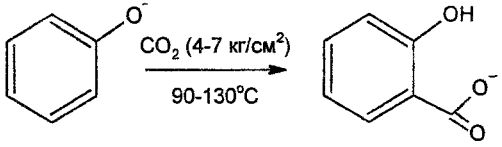
- превращение алкилгалогенидов в нитрил под действием цианидов щелочных металлов:

$$RX \xrightarrow[t^0,\ H_2O,\ EtOH]{NaCN,\ KCN,} RCN$$

- получение углеводородов электролизом солей алифатических карбоновых кислот:

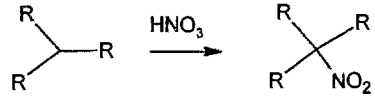
$$2\ RCOO^- \rightarrow [RCOO\cdot \rightarrow R\cdot] \rightarrow R\text{-}R$$

- синтез ароматических гидроксикислот термическим карбоксилированием фенолятов щелочных металлов оксидом углерода (IV):



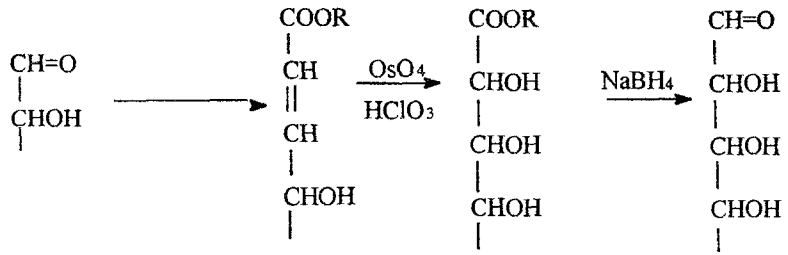
Показал (1843) возможность синтеза тетрахлорида углерода из элементов; получил (1845) уксусную кислоту из элементов через сероуглерод; синтезировал муравьиную кислоту, нитроэтан.

Коновалов Михаил Иванович (1858-1906) русский химик-органик, ученик *В.В.Марковникова;* разработал способ нитрования алифатических, алициклических, жирно-ароматических соединений азотной кислотой (12-20%) под давлением (механизм радикальный). Легкость замещения убывает в ряду: *трет.- > втор.- > перв.- :*



Кост Алексей Николаевич (1915-1979) профессор Московского университета; основные работы относятся к химии азотсодержащих гетероциклических соединений. Открыл новый метод получения аминов индольного ряда циклизацией ацилгидразинов (*синтез Коста*); исследовал микробиологическую трансформацию химических веществ, механизм работы хеморецепторов; разработал теорию и практические методы электрофильного замещения в ряду индола.

Кочетков Николай Константинович химик-органик; академик, с 1966 г. директор института органической химии АН, предложил метод удлинения углеродной цепи моносахаридов на два звена по схеме:



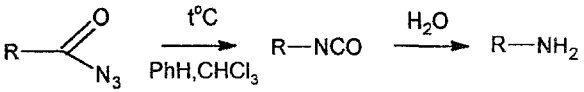
В 1950 г. разработал общий метод синтеза β-хлорвинилкетонов и нашел пути получения многих органических соединений на их основе; открыл (1953) енамино-иминную таутомерию; синтезировал противотуберкулезные (циклосерин и его аналоги), противосудорожные (хлоракон, фенакол), противоаллергические и другие лекарственные средства. Разработал метод стереоспецифической поликонденсации моносахаридов и первый метод направленного синтеза полисахаридов; осуществил первые синтезы микробных полисахаридов с высокой биологической активностью; разработал химико-ферментативный анализ полисахаридов и методы химической модификации нуклеиновых кислот.

Крафтс Джеймс Мейсон (1839-1917) американский химик, профессор органической химии в Технологическом институте в Бостоне; совместно с ***Фриделем*** исследовал (с 1863) кремнийорганические соединения, установил четырехвалентность титана и кремния; разработал (1877) метод алкилирования и ацилирования ароматических соединений (*реакция Фриделя-Крафтса*).

Купер Арчибальд Скотт (1831-1892) шотландский химик; одновременно с *А. Кекуле* опубликовал статью "О новой химической теории", где утверждал, что углерод не только соединяется с равным числом эквивалентов водорода, хлора, кислорода, серы и т.д., но, что он также вступает в соединение с самим собой, образуя вещества с 2, 3, 4, 5, 6 и т.д. "молекулами" углерода; в органических соединениях имеется связь углерод - углерод. При написании формул органических соединений для изображения валентности применял черточки.

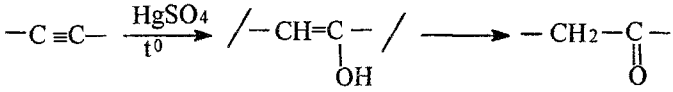
Курциус Теодор (1857-1928) немецкий химик. *Curtius T.* - открыл способ получения гидразина, азотистоводородную кислоту и диазоуксусный эфир; способ получения первичных аминов термической перегруп-

пировкой азидов карбоновых кислот в изоцианаты с последующим гидролизом (*реакция Курциуса*):



Открыл (1891) носящую его имя реакцию получения диарилацетиленов из гидразонов -дикетонов действием оксида ртути.

Кучеров Михаил Григорьевич (1850-1911) русский химик-органик. Основные работы посвящены органическому синтезу. Открыл (1881) каталитическую гидратацию ацетилена, его гомологов (по правилу Марковникова) и производных с образованием карбонильных соединений (*реакция Кучерова*):



Показал (1909), что гидратацию ацетиленовых углеводородов можно проводить также в присутствии солей магния, цинка, кадмия; исследовал механизм этой реакции. Русское физико-химическое общество учредило (1915) премию имени М.Г.Кучерова для начинающих исследователей-химиков.

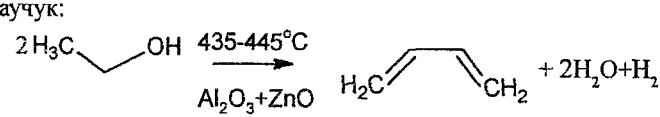
Кюри Пьер (1859-1906) открыл *полоний* и *радий.* Обнаружил (1901) биологическое действие радиоактивного излучения. Открыл (1903) совместно с А. Лабордом явление самопроизвольного выделения теплоты солями радия. Лауреат Нобелевской премии по физике (1903 г.) совместно со Склодовской-Кюри.

Кюри-Склодовская Мария (1867-1934) совместно с мужем открыла *полоний* и *радий,* основала Институт радия; автор ряда монографий, в частности: "Курс радиоактивности" (2 тома), "Изотопия и элементы-изотопы". Нобелевская премия по физике (1903 г.) и Нобелевская премия по химии (1911 г.). Одна из основоположников учения о радиоактивности. Впервые (1898) употребила термин "радиоактивность". Разработала основы количественных методов радиоактивных измерений; определила постоянные распада ряда радиоактивных элементов.

Лавуазье Антуан Лоран (1743-1794) французский химик, исходя из представлений о кислороде, как главном химическом элементе, выделил три класса соединений: *кислоты* (соединения кислорода с неметаллами), *основания* (соединения кислорода с металлами), *соли* (соединения кислот с основаниями); ввел термины "oxygene" (кислород), "hydrogene" (водород), "азот". Разработал систематику органических соединений; заложил основы органического анализа; доказал, что процесс дыхания подобен горению и что образование углекислого газа при дыхании является главным источником теплоты в живом организме. В 1789 (совместнос Бертолле) основал журнал *Annales de Chimie.*

Ладенбург Альберт (1842-1891) немецкий химик-органик; изучал органические производные кремния, ароматические и гетероциклические соединения; первым синтезировал природный алкалоид *кониин* (α-пропилпиридин) из α-пиколина. Действием цианида калия на 1,3-дигалогенопроизводные пропана получил пиридин (1885). Установил формулу озона. Первым выделил скопаламин. Предложил (1885) метод восстаиовления органических соединений металлическим натрием в спиртовой среде (*метод Ладенбурга*), который в 1880 г. разработал А.Н.Вышнеградский.

Лебедев Сергей Васильевич (1874-1934) основные исследования посвящены полимеризации, изомеризации и гидрогенизации непредельных соединений. В 1910 г. впервые получил образец синтетического бутадиенового каучука. В 1928 г. получил СК полимеризацией бутадиена под действием металлического натрия. Академик, по предложенному им способу в 1935 г. в СССР получен первый в мире промышленный синтетический каучук:



Разработал способы получения из нефтяных фракций загустителей смазочных масел, используемых в производстве высоковязких смазок для авиационных двигателей.

Ле Бель Жозеф Ашиль (1847-1930) французский химик; работал в области стереохимии органических соединений; изучал явление оптической активности; сформулировал (1874) (одновременно с *Вант-Гоффом*) теорию пространственного расположения атомов в молекулах орга-

нических соединений, лежащую в основе современной стереохимии. Получил (1891) первое оптически активное несимметричное соединение аммония.

Ле-Шателье Анри Луи (1850-1936) французский физико-химик и металловед; изучал калорийность горючих материалов, проблемы металлургии и металлографии, свойства гидравлических вяжущих материалов и керамических изделий; в 1884 г. сформулировал принцип, описывающий влияние различных факторов на состояние равновесия химических систем. Сконструировал (1886-1889) термоэлектрический пирометр. Изучал свойства и способы приготовления цементов (1880-1887). Изобрел платиновую термопару. Вывел (1894) термодинамическое уравнение, устанавливающее количественную зависимость между растворимостью, температурой процесса растворения и теплотой плавления вещества.

Либерман Карл Теодор (1842-1914) немецкий химик-органик, ученик Байера, профессор Высшей технической школы (Берлин); изучал ненасыщенные углеводороды, коричные кислоты, природные и искусственные красители; в 1868 г. вместе с *Гребе* синтезировал антрацен, а в 1869 г. - краситель *ализарин.*

Либих Юстус фон (1803-1873) немецкий химик; ввел в употребление для анализа органических веществ при их сожжении специальные раздельные печи, трубку для сжигания с оттянутым концом и усовершенствованные сосуды для абсорбции; разработал метод определения азота отдельно от углерода и водорода (этот способ в усовершенствованном *Ж. Дюма* виде используется и в настоящее время); сконструировал водяной холодильник для лабораторных целей; очень много сделал для агрохимии, в частности, по внесению в землю минеральных удобрений; обнаружил изомерию (вместе с *Велером*); открыл хлораль; установил состав и индивидуальность молочной кислоты. В 1832 г. Либих стал редактором *"Annalen der Pharmazie"*, в котором печатались работы по химии; с 1839 г. по предложению Вёлера журнал стал называться *"Annalen der Chemie und Pharmazie";* в 1874 г. после смерти Либиха переименован в *"Justus Liebig's Annalen der Chemie".*

Исследовал алкалоиды - хинин, цинхонин, морфин, кониин; предложил делить пищевые продукты на жиры, углеводы и белки; установил, что жиры и углеводы служат для организма своего рода топливом; пред-

ложил теорию минерального питания растений; выдвинул первую теорию катализа.

Ловиц Товий Егорович (Иоганн Тобиас) (1757-1804) русский химик, академик Петербургской АН; открыл (1785) явление адсорбции углем в жидкой среде, подробно исследовал его; предложил использовать уголь для очистки воды, спирта, водки, фармацевтических препаратов, органических соединений. Обнаружил явления пересыщения и переохлаждения растворов и установил условия выращивания кристаллов. Открыл способ получения ледяной уксусной кислоты (1789); впервые получил кристаллическую глюкозу (1792); приготовил безводный (абсолютный) диэтиловый эфир и этиловый спирт.

Ломоносов Михаил Васильевич (1711-1765): исследования относятся к математике, физике, химии, науке о земле, астрономии; развил представления о природе теплоты и холода. Занимался кинетической теорией газов, усовершенствованием знаний о природе процессов горения; установил закон сохранения массы; разработал окрашивание стекол для мозаики. Предложил термин "физическая химия" для теоретической части химии и "техническая химия" - для практической части. Разработал точные методы взвешивания, применял объемные методы количественного анализа. Установил факты понижения температуры при растворении солей и понижения точки замерзания раствора по сравнению с чистым растворителем. Создал различные приборы: вискозиметр, прибор для фильтрования при пониженном давлении, прибор для определения твердости, газовый барометр, пирометр, котел для исследования веществ при низком и высоком давлениях. Доказал органическое происхождение нефти, каменного угля, торфа, янтаря. Является создателем Московского университета, проект и учебная программа которого составлены им лично. АН СССР учредила (1956) Золотую медаль им. М.В. Ломоносова за выдающиеся заслуги в области химии и других естественных наук.

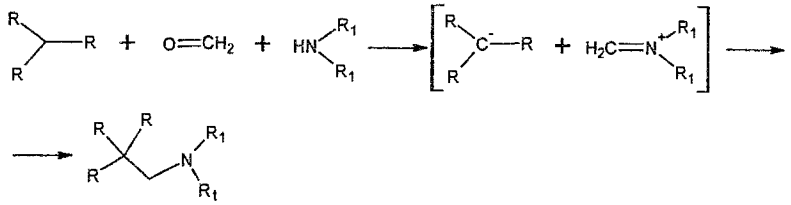
Лоран Огюст (1807-1853) французский химик-органик; открыл фталевую кислоту и фталевый ангидрид (1836), адипиновую кислоту (1837), выделил хризен и пирен из каменноугольной смолы (1837); изучил нафталин, антрацен и их производные (антрахинон); установил, что пикриновая кислота - тринитропроизводное фенола; заложил основы теории замещения в органических соединениях, был соавтором *теории типов.*

В 1840 г. (совместно *О.Л.Эрдманом*) выделил изатин среди продуктов окисления индиго.

Льюис Гилберт Ньютон (1875-1946) американский физико-химик; в 1923 г. сформулировал обобщенное понятие кислоты и основания: кислоты - частицы, присоединяющие электронную пару при образовании ковалентной связи; основания - частицы, отдающие пару электронов при образовании ковалентной связи. Ввел понятие (1907) термодинамической активности; развил теорию ковалентной связи (1916).

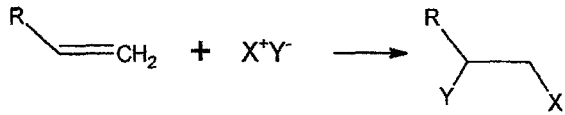
Малликен Роберт Сандерсон (1896-1986) американский физико-химик; работы в основном посвящены квантовой химии; один из создателей метода молекулярных орбиталей (вместе с *Дж.Э.Ленард-Джонсом* и *Ф. Хундом,* 1928-1932). Ввел термин *"молекулярная орбиталь"*. Изучал абсолютные интенсивности молекулярных спектров, сверхсопряжение, применил ЭВМ для расчета π-электронных систем. Лауреат Нобелевской премии 1966 г.

Манних Карл Ульрих Франц (1877-1947) немецкий химик-органик; *Mannich C.* разработал широко применяемый метод аминометилирования соединений с подвижным атомом водорода действием формальдегида и аммиака или аминов (*реакция Манниха*):



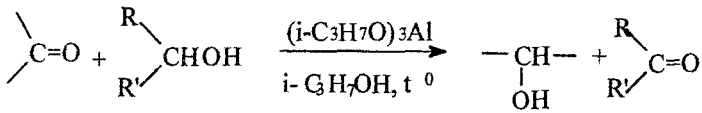
Выделил в кристаллическом виде сердечные гликозиды из наперстянки и строфанта.

Марковников Владимир Васильевич (1837-1904). Выпускник Казанского университета, ученик А.М. Бутлерова, профессор Московского университета. Изучая состав кавказской нефти, открыл класс нафтенов (циклопарафиновых углеводородов); сформулировал правило, которое звучит так: "при действии на несимметричные алкены (алкины) полярных реагентов положительная часть реагента присоединяется к более гидрированному углероду кратной связи":



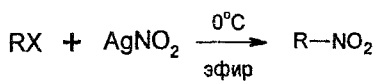
Впервые изучил превращения нафтенов в ароматические углеводороды; доказал существование циклов с числом углеродных атомов от 3 до 8; установил взаимные изомерные превращения циклов в сторону как увеличения, так и уменьшения числа атомов в кольце.

Меервейн Ганс Лебрехт (1879-1965) немецкий химик-органик. *Meerwein H., Ponndorf W., Verley A.* предложили метод восстановления карбонильных соединений до спиртов действием алкоголята алюминия и соответствующего спирта:



Открыл (1939) реакцию взаимодействия арилдиазонийгалогенидов с непредельными соединениями (катализ солями Cu (I) или Cu (II)), приводящую к продуктам присоединения арильного радикала и атома галогена по кратной связи (*реакция Меервейна*).

Мейер Виктор (1848-1897) немецкий химик. *Meyer V.* получил алифатические нитросоединения действием нитрита серебра на первичные алкилгалогениды (*реакция Мейера*):



Изучал изонитросоединения, этерификацию пространственно затрудненных соединений, тиофен, оксимы; установил (1870) строение салициловой кислоты. Исследуя оксимы, дал объяснение их стереохимии и ввел (1888) термин *"стереохимия"*. Ввел представления о "пространственных затруднениях" при химических реакциях на примере этерификации о-замещенных карбоновых кислот.

Мейер Лотар Юлиус (1830-1895) немецкий химик; в первом издании книги "Современные теории химии и их значение для химической статистики" (1864) привел таблицу, в которой элементы расположены в порядке увеличения атомного веса; в 1870 г. после открытия Д.И. Менде-

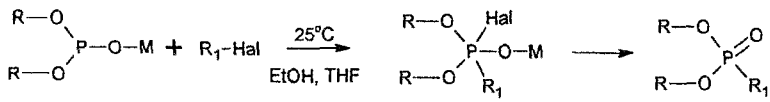
леевым периодического закона опубликовал статью "Природа химических элементов как функция их атомных весов", где привел полную таблицу элементов, располагая их в порядке возрастания атомного веса, и показал, что периодичность свойств элементов является функцией их атомного веса.

Менделеев Дмитрий Иванович (1834-1907) русский ученый-энциклопедист. В 1869 г. опубликовал статью "Соотношение свойств с атомным весом элементов", в которой впервые в истории естествознания привел систему химических элементов, оказавшую основополагающее влияние на дальнейшее развитие химических исследований. В 1871 г. существенно уточнил атомные массы известных в то время шестидесяти элементов и предсказал свойства ещё не открытых элементов. Его руководство "Основы химии" было опубликовано на русском, немецком, французском, английском языках и выдержало несколько изданий. Он занимался вопросами переработки нефти, подземной газификации угля, развитием угольной, металлургической, спиртовой промышленности; разработал гидратную теорию растворов. Его увлечением было изготовление чемоданов.

Имя Менделеева носят химический элемент № 101, минерал, кратер на обратной стороне луны, подводный горный хребет. АН СССР учредила (1962) премию и Золотую медаль им. Д.И. Менделеева за лучшие работы по химии и химической технологии.

Меншуткин Николай Александрович (1842-1907) русский химик; исследовал мочевину, амиды, реакцию этерификации, катализ. Измеряя начальные скорости реакций этерификации, открыл (1877-1897) закономерности, устанавливающие влияние строения спиртов и органических кислот на скорость и предел этерификации; показал, что эти результаты применимы в качестве критериев различия первичных, вторичных и третичных изомерных спиртов. Посредством определения констант скоростей реакций установил влияние природы растворителя и температуры на процессы образования и разложения аминов и амидов кислот. Обнаружил влияние разбавления на скорость химической реакции, что легло в основу классической химической кинетики. Инициатор преподавания аналитической химии как самостоятельной науки. Автор учебника "Аналитическая химия" (1871), выдержавшего 16 изданий (16-е изд. 1931).

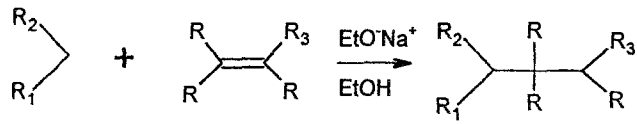
Михаэлис-Беккер. *Michaelis A., Becker T.* в 1897 г. описали получение полных эфиров алкилфосфоновых кислот взаимодействием натриевых или калиевых солей диалкилфосфористых кислот с алкилгалогенидами:



M = Na,K; X = Cl, Br, I

Михаэлис Август (1847-1916) немецкий химик-органик, профессор в Ростоке, исследовал органические производные фосфора и мышьяка, изучал гидроксиламин и гидразин.

Михаэль Артур (1853-1942) американский химик-органик. *Michael A.* в 1887 г. впервые осуществил присоединение веществ с реакционноспособной метиленовой группой к активированной C=C-связи в присутствии оснований:



R_1, R_2 = CN, COOR, COR, SO_2R, ...

R_3 = CHO, COR, COOR, CN, ...

В опытах по присоединению брома и галогеноводородов к малеиновой, фумаровой и ацетилендикарбоновой кислотам показал (1892-1895) возможность присоединения с образованием транс-изомера.

Михлер Вильгельм (1846-1889) профессор промышленной химии в Рио-де-Жанейро; исследовал производные мочевины; при изучении реакции между фосгеном и диметиланилином получил кетон, который носит его имя и используется при получении красителей:

$$ClC(=O)Cl + 2(CH_3)_2NC_6H_5 \rightarrow (CH_3)_2NC_6H_4C(=O)C_6H_4N(CH_3)_2$$

Митчерлих Эйльхард (1794-1863) немецкий химик; открыл явления *изоморфизма, полиморфизма;* исследовал образование диэтилового эфира из этанола (1834 г.) и разработал непрерывный процесс получения эфира, показал важную роль серной кислоты как отнимающего воду сред-

ства; при сухой перегонке бензоата кальция получил бензол и доказал тождественность его с бензолом, полученным Фарадеем (1825 г.). Изучал реакции углеводов, крахмала, процессы брожения, что имело большое значение для развития химии сахаров и создания сахарной промышленности; объяснил процесс распада тростникового сахара на глюкозу и фруктозу - виноградный и фруктовый сахар, т.е. *инверсию*.

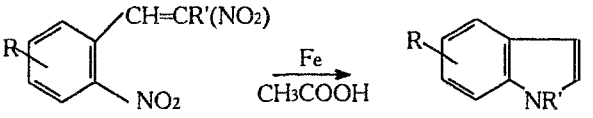
Открыл бензофенон (1834). В том же году вместе с *Либихом* установил эмпирическую формулу мочевой кислоты.

Муассан Анри (1852-1907) французский химик; лауреат Нобелевской премии (1906) "за исследования и метод выделения фтора и за научное применение электрической печи, носящей его имя". Синтезировал все возможные фторпроизводные метана - первые представители фторорганических соединений.

Наметкин Сергей Семенович (1876-1950) родился в Казани; совместно с *Л.Я.Брюсовой* открыл камфеновую перегруппировку II рода (*перегруппировка Наметкина*); открыл реакцию каталитической гидрополимеризации непредельных углеводородов; разработал методы определения алкенов в нефтепродуктах; способы обессеривания нефти; метод прямого окисления углеводородов до альдегидов и спиртов. Вел работы в области душистых веществ и стимуляторов роста. Написал монографию "Химия нефти" (ч. 1-2, 1932-1935).

Нейман Каспар (1683-1737) профессор медико-хирургического института в Берлине, изучал природные (кофе, чай, вино) и физиологические (моча, муравьиная кислота) продукты.

Неницеску Костин (1902-1970) румынский химик-органик. *Nenitzscu C.D.* автор обширной монографии по органической химии, переведенной на русский язык; ему принадлежат три именные реакции, одна из которых описывает получение индолов восстановлением 2-(2'-нитро)стиролов с одновременной циклизацией при обработке железными стружками в уксусной кислоте:



R = H, Me, OCOMe, OMe, OCH_2Ph, F, Cl, I; R' = H, Me

Открыл реакции: циклоконденсации 1,4-бензохинонов с эфирами N-замещенных β-аминокислот; восстановительного ацилирования циклоалкенов хлорангидридами кислот; полимеризации этилена под действием натрийорганических соединений.

Нернст Вальтер Фридрих Герман (1864-1941) немецкий физик и физико-химик; разработал осмотическую теорию гальванического элемента: когда в растворе напряжение превосходит осмотическое давление металлических ионов, металл выделяет в раствор ионы, несущие положительные заряды, и в то время как раствор заряжается положительно, металл заряжается отрицательно; на поверхности раздела между металлом и раствором образуется двойной слой, обусловленный зарядами противоположных знаков. Этот двойной слой проявляет силу, которая действует на поверхности раздела металла с раствором и стремится передвинуть ионы металла от электролита к металлу. Нобелевская премия присуждена в 1920 г.

Несмеянов Александр Николаевич (1899-1980). Президент АН СССР, ввел термин "элементоорганическая химия"; разработал получение ароматических металлоорганических соединений разложением двойных солей арилдиазония и галогенида металла действием порошка металла (диазометод):

$$/\ ArN_2X\ /_m \cdot MXn \xrightarrow{M'} Ar_mMXn\text{-}m$$

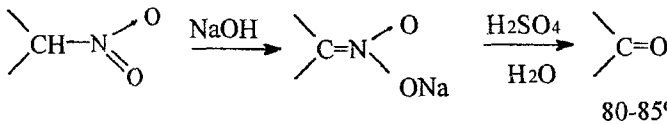
X = Cl; M = Hg, Sb, Bi, Sn, Pb, Tl, As; M' = Cu, Zn, Bi

Сформулировал (1945) закономерности связи между положением металла в периодической системе и способностью его к образованию органических соединений. Совместно с *М.И. Кабачником* развил (1955) принципиально новые представления о двойственной реакционной способности органических соединений. Исследуя геометрическую изомерию этиленовых металлоорганических соединений, открыл (1945) важнейшее для стереохимии правило о необращении стереохимической конфигурации в процессах электрофильного и радикального замещения у углеродного атома, связанного двойной углерод - углеродной связью. Заложил (1962) основы нового направления исследований - создание синтетических пищевых продуктов. Один из авторов и редакторов (совместно с *Кочешковым*) серийных изданий *"Синтетические методы в обла-*

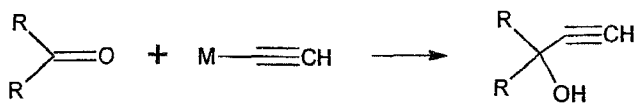
сти металлорганических соединений" (1945-1950) и *"Методы элементоорганической химии"* (1963-1976).

Неф Джон Ульрих (1862-1915) американский химик-органик. *Nef J.U.* предложил способы синтеза:

- альдегидов или кетонов действием минеральных кислот на металлические производные нитросоединений:



- ацетиленовых спиртов присоединением ацетиленидов металлов к кетонам:



Нобель Альфред Бернхард (1833-1896). Шведский инженер-химик, работал в России; изобрел динамит, разработал состав бездымного пороха. Завещал около 33 млн. шведских крон на создание фонда Международных премий. Нобелевская премия: за выдающиеся работы в области физики, химии, физиологии, медицины, литературы, за деятельность по укреплению мира.

Оствальд Вильгельм Фридрих (1853-1932) немецкий физико-химик; в "законе разбавления" (1888 г.) сформулировал соотношения между константой диссоциации электролита, электропроводностью и концентрацией раствора. Он считал катализатором вещество, "которое, не входя в конечный продукт химической реакции, увеличивает её скорость", а катализом - "ускорение медленно протекающих химических процессов в присутствии посторонних веществ".

Написал большое количество книг, например: "Учебник общей химии" (том 1 и 2), "Научные основы аналитической химии", "Руководство и справочник для проведения физико-химических измерений", "Электрохимия, её история и теория", "Основы неорганической химии", "Школа химии". Занимаясь историей химии, создал серию "Великие люди" и серию "Классика точных наук", основал "Летописи натурфилософии";

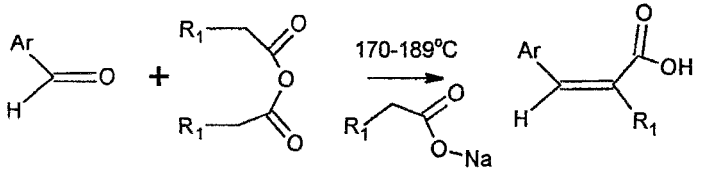
занимаясь рациональной систематикой цвета написал "Азбуку цветов" и "Цветоведение".

Парацельс Теофраст (Филипп Ауреол Теофраст Бомбаст фон Гогенгейм) (1493-1541) - врач и химик; считал, что первоочередная задача химии – поиск веществ, которые могли быть использованы как лекарственные средства. Использовал ртутные препараты для лечения сифилиса. Ввел понятие *ятрохимии* - медицинской химии. Ввел в фармакологию препараты опия, минеральные кислоты, винный спирт; в 1537 г. разработал способ получения крепкой уксусной кислоты перегонкой.

Пастер Луи (1822-1895) французский химик и микробиолог, за работы против некоторых болезней (сибирская язва, оспа, бешенство) его имя упоминают среди людей, облагодетельствовавших человечество; основал в Париже институт, носящий его имя; изучал спиртовое, молочно-кислое, уксусно-кислое брожение; работал в области оптической изомерии; ввел процесс *пастеризации*, позволяющий удлинить срок хранения продуктов.

Перкин Уильям Генри (старший) (1838-1907) английский химик-органик. Имя *Perkin W.H.* носят три реакции, одна из которых касается получения коричных кислот конденсацией ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии оснований:

В 1856 г. получил первый искусственный анилиновый краситель *мовеин*, синтезировал *кумарин*. Американская секция Общества химической промышленности учредила медаль Перкина, ежегодно присуждаемую за лучшие достижения в химической промышленности США.



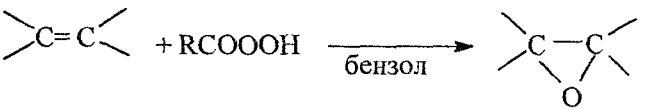
Ar = $C_6H_4R_2$, где R_2 = H, Alk, NO_2, Cl, COOEt, CN; R_1 = H, Alk.

Пиннер Адольф (1842-1909) написал монографию "Имидоэфиры и их производные" (1892). *Pinner A.* является автором 4-х именных реакций, одна из которых позволяет получать ортоэфиры алкоголизом гидрогалогенидов иминоэфиров:



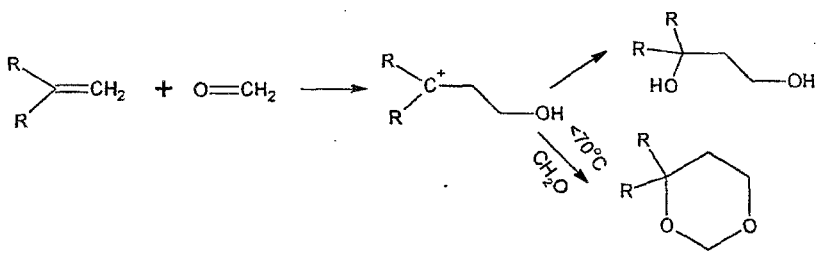
Полинг Лайнус Карл (1901-1994) американский физик и химик; лауреат Нобелевской премии по химии (1954 г.) и Нобелевской премии мира (1962 г.); ввел понятие *"резонанса"*, исходя из того, что не каждую молекулу можно описать при помощи лишь одной электронной структуры и в таких случаях "различные возможные электронные структуры находятся друг с другом в состоянии резонанса". Разработал квантово-механический метод изучения и описания структуры молекул - *метод валентных связей.* Количественно определил (1932) понятие *электроотрицательности (ЭО),* предложил шкалу ЭО и выразил зависимость между ЭО и энергией связи атомов. Разработал представления о структуре полипептидной цепи в белках, впервые высказал мысль о её спиральном строении и дал описание α-спирали. Автор монографии "Общая химия".

Прилежаев Николай Александрович (1877-1944) в 1909 г. нашел способ окисления олефинов органическими надкислотами с образованием эпокисей:



R = CH 3, CF 3, C 6H5, C 6H4COOH-o

Принс Хендрик (1899-1958) - нидерландский химик-органик. *Prins H.J.* в 1919 г. описал присоединение формальдегида к олефинам в условиях кислотного катализа с образованием 1,3-гликолей и циклических ацеталей формальдегида (1,3-диоксанов):



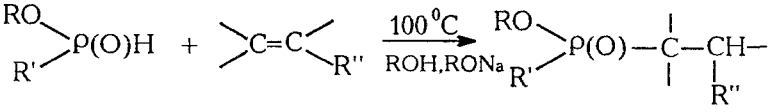
1,3-Диоксаны в условиях реакции могут гидролизоваться до 1,3-гликолей, которые дегидратируются в 1,3-диены; на этом основан промышленный метод получения бутадиена и изопрена.

Пристли Джозеф (1733-1804) английский химик и философ; получил окись и закись азота NO и N_2O, открыл кислород (Шееле открыл его раньше, но опубликовал результаты позже; необходимо сослаться и на Лавуазье, который показал роль кислорода в горении, окислении и дыхании). Открыл сернистый газ (1755) и оксид углерода (II).

Пруст Жозеф Луи (1754-1826) французский химик; открыл закон постоянства состава химических соединений, показав, что установление основных химических закономерностей требует не только качественных, но и количественных исследований.

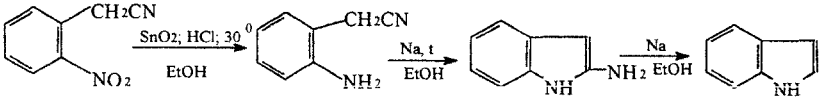
Установил (1799) существование оксида меди (I); в 1802 году выделил глюкозу из виноградного сока.

Пудовик Аркадий Николаевич. Член-корреспондент АН СССР и РАН. В 1947 г. в Казанском университете открыл реакцию присоединения неполных эфиров фосфонистых и фосфорнстой кислот к непредельным соединениям с активированной кратной связью в присутствии алкоголятов щелочных металлов:



R = Alk; R' = Alk, Ar, OAlk; R'' = COAlk, $COAr$; COOAlk, COOH,CHO

Пшорр Роберт Франц (1868-1930) немецкий химик-органик. *Pschorr R.* В 1910 г. предложил способ образования индола восстановлением о-нитрофенилацетонитрила в соответствующее *о*-аминопроизводное с последующей циклизацией под действием натрия в спирте:

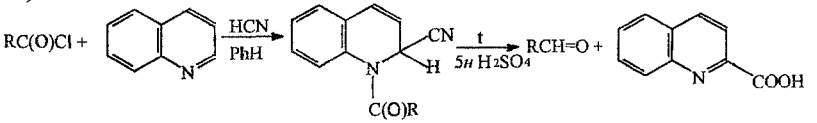


Основные работы посвящены синтезу пиразолонов, алкалоидов опия (особенно группы морфина), Открыл способ получения фенантрена из

о-нитробензальдегида и арилуксусных кислот. Изучал расщепление апоморфина и тебаина.

Разуваев Григорий Алексеевич (1895-1989) химик-органик, академик АН СССР. Основные работы посвящены химии металлоорганических соединений и свободных радикалов в растворах. Открыл (1931-1935) способ генерирования свободных алифатических радикалов разложением металлоалкилов (совместно с *М.М.Котоном*). Исследовал (1950-1960) свободнорадикальный цепной механизм в жидкой фазе. Разработал (1963-1969) методы синтеза металлоорганических соединений с цепочкой, содержащей от 2 до 4 гетероатомов типа $R_3SiHgGeR_3$. Совместно с сотрудниками создал (1963-1970) способы получения нитевидных монокристаллов и слоистых пленок германия и других металлов для полупроводниковой техники и электроники. Получил металлоорганические соединения, применяемые в качестве инициаторов и катализаторов полимеризации, стабилизаторов, мономеров.

Райссерт Арнольд немецкий химик-органик. *Reissert A.* в 1905 г. описал получение альдегидов из хлорангидридов карбоновых кислот при действии хинолина и синильной кислоты с последующим кислотным гидролизом 1-ацил-1,2-дигидро-2-цианхинолинов (соединений Райссерта):



R = Alk, *цикло*-Alk, нафтил, C_6H_5, C_6H_4Cl, C_6H_4F, C_6H_4OAlk, $C_6H_4NO_2$

Рамзай Уильям (1852-1916) английский химик и физик; работал в области физической химии (молекулярные объемы, поверхностное натяжение, температуры кипения, молекулярные веса металлов), работал с благородными газами, которые открыл в 1894-1898 г.: аргон, (и совместно с Трейверсом) неон, ксенон, криптон. Изобрел микровесы (1910); независимо от Менделеева (1912) высказал идею подземной газификации угля. Нобелевская премия (1904).

Рашиг Фридрих (1863-1928) немецкий химик-технолог. В 1920 г. *Raschig F.* запатентовал способ промышленного получения фенола ката-

литическим хлорированием бензола с последующим гидролизом хлорбензола водяным паром:

$$C_6H_6 \xrightarrow[Al_2O_3]{HCl;\ O_2;\ 250^0} C_6H_5Cl \xrightarrow[\text{Фосфат кальция}]{H_2O;\ 400\text{-}500^0} C_6H_5OH \quad 85\text{-}95\%$$

Предложил (1900) способ фракционной дистилляции органических соединений. заполненных керамическими кольцами (*кольца Рашига*). Открыл (1907) реакцию получения N-замещенных гидразинов взаимодействием хлораминов с первичными аминами (*реакция Рашига*).

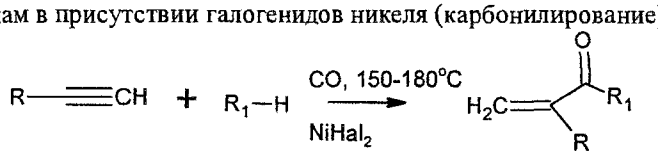
Резерфорд Эрнест (1871-1937) английский физик; объяснил сущность радиоактивности (1903 г.); показал (1899), что уран испускает два вида лучей и назвал их α- и β-лучами; разработал новую атомную модель (1911 г.); первым осуществил искусственное превращение элементов - ядерная реакция (1919 г.); предсказал (1920) существование и возможные свойства нейтрона, существование атома водорода с массой 2 (дейтерия) и предложил назвать ядро атома водорода *протоном;* лауреат Нобелевской премии 1908 г.

Реппе Вальтер Юлиус (1892-1969) немецкий химик-органик. Имя *Reppe W.* носят пять реакций. Например, присоединение соединений с подвижным атомом водорода к ацетилену в присутствии щелочных катализаторов (винилирование):

$$CH \equiv CH + RH \xrightarrow[NiCl_2]{150\text{-}180^0;\ 7\text{-}30\ ат.} RCH{=}CH_2 \quad (до\ 85\%)$$

R = OR', SR', NR'$_2$, OCOR, NHCOR, OAlk

Получение карбонильных производных присоединением оксида углерода и соединений с подвижным атомом водорода к ацетиленам или олефинам в присутствии галогенидов никеля (карбонилирование):



R_1 = OH, OR, NHR, SH, SR, OC(O)R

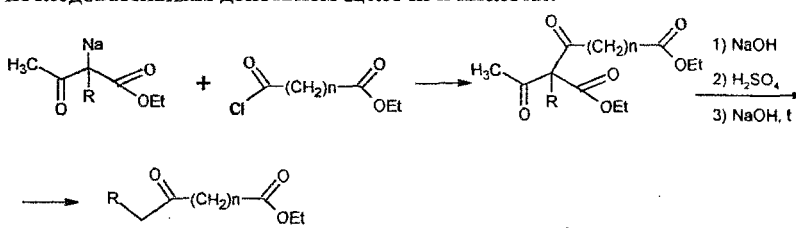
Получение бутадиена присоединением ацетилена к двум молекулам формальдегида в присутствии ацетиленида меди, гидрированием полученного соединения в бутандиол-1,4 и дегидратацией последнего.

Реформатский Сергей Николаевич (1860-1934) выпускник Казанского университета; в 1887 г. в "*Berichte der deutschen chemischen gesellschaft" (Ber.)* опубликовал статью о синтезе β-гидроксикарбоновых кислот взаимодействием карбонильных производных с галогенокарбоновыми кислотами и цинком:

$$R'\text{-}C(O)\text{-}R'' + XCH_2COOR \rightarrow R'R''C(OH)CH_2COOR$$

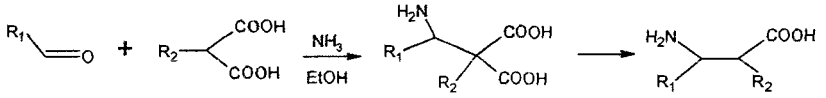
Автор учебника "Начальный курс органической химии", выдержавшего с 1893 по 1930 17 изданий; создатель киевской школы химиков-органиков.

Робинсон-Робинсон. Фамилии *Robinson G.M., Robinson R.* в справочнике "Именные реакции в органической химии" упомянуты 10 раз. Реакция, носящая их имена, относится к получению высших алифатических кетокислот путем расщепления ацилалкилацетоуксусных эфиров последовательным действием щелочи и кислоты:



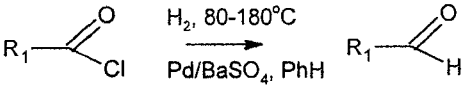
Робинсон Роберт (1866-1975) английский химик-органик; впервые высказал (1922) представления об *"электрополярном"* и *"мезомерном"* механизмах смещения электронов в органических молекулах с сопряженными связями, применив для обозначения эффектов кривые стрелки. Обосновал (1926) ориентирующее влияние заместителей на вступающие в бензольное ядро функциональные группы. Осуществил синтез алкалоидов берберин, бикукулин, эметин; выяснил строение алкалоида неопина (β-кодеина); синтезировал (1951) андростерон и компоненты маточного молочка пчел. Один из создателей химии антибиотиков (в том числе пенициллина) и организаторов производства антималярийных препаратов в Англии. Лауреат Нобелевской премии (1947).

Родионов Владимир Михайлович (1878-1954) академик АН СССР; разработал (1926) способ синтеза β-аминокислот конденсацией альдегидов с малоновой кислотой и аммиаком в спиртовом растворе:



Предложил (1923) способ синтеза солей диазония действием на фенолы азотистой кислоты; модернизируя реакцию Гофмана по синтезу третичных аминов, открыл возможность получения соединений, близких по строению биологически активным аналогам витамина Н-α-биотина.

Розенмунд Карл (1884-1965). *Rosenmund K.W.* предложил каталитически восстанавливать хлорангидриды кислот в альдегиды:

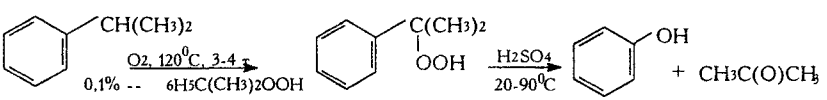


Сабатье Поль (1854-1941) французский химик; изучал хлориды металлов, хроматы щелочных металлов, метафосфорную кислоту, каталитическое гидрирование органических соединений в присутствии никеля, меди, кобальта, железа (вместо благородных металлов). Исследовал (1907-1911) каталитические превращения спиртов и установил, что магний, кадмий, марганец, цинк и их оксиды вызывают дегидрирование спиртов, а алюминий, вольфрам, кремний и их оксиды - дегидратацию; ввел в практику катализа носители ("подложку") для повышения устойчивости мелкодисперсных металлов. Нобелевская премия (1912).

Семёнов Николай Николаевич (1896-1986) академик АН СССР; лауреат Нобелевской премии (1956г.) за исследования механизмов цепных химических реакций. Разработал основы тепловой теории пробоя диэлектриков, положения которой использованы им при создании теории (1940) теплового взрыва и горения газовых смесей; развил учение о распространении пламени, детонации, горении взрывчатых веществ и порохов. Изучая окисление паров фосфора (совместно с *Ю.Б. Харитоном*), открыл предельные явления, лимитирующие химический процесс - "критическое давление", "критический размер" реакционного сосуда и установил пределы добавок инертных газов к реакционным смесям, ниже которых реакция не происходит, а выше которых идет с огромной скоростью. Те же явления обнаружил в реакциях окисления водорода, оксида углерода (II). Школой Семенова выдвинуты статистическая теория каталитической активности, теория топохимических процессов и кристалли-

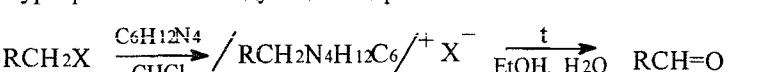
зации. На основе этих представлений впервые осуществлены процессы: избирательного окисления и галоидирования углеводородов (окисление метана до формальдегида), строго направленная полимеризация, процессы сгорания в потоке, разложение взрывчатых веществ и т.п. Главный редактор журнала "Химическая физика".

Сергеев Петр Гаврилович (1885-1957); основные работы посвящены органическому синтезу; изучал (с 1930) жидкофазное окисление ароматических углеводородов; совместно с *Удрисом Р.Ю., Б.Д. Кружаловым и М.С. Немцовым* в 1949 г. разработали технологический процесс получения фенола и ацетона окислением изопропилбензола кислородом воздуха с последующим разложением образовавшейся гидроперекиси серной кислотой:



Сиборг Гленн Теодор (род.1912) американский физик и радиохимик; с 1966 г - Президент Научной службы по популяризации научных знаний среди молодежи; председатель Комитета по разработке новой программы химического образования в США (1959-1974). Основные исследования посвящены синтезу и выделению из природных руд трансурановых элементов. Синтезировал изотопы элемента № 94 - плутоний -238 и плутоний-239; показал, что плутоний-239 - эффективное ядерное горючее; совместно с сотрудниками синтезировал изотопы элементов: № 93 - нептуний-237, № 96 - кюрий-242, № 95 - америций-241, № 97-берклий-243, № 98 - калифорний-244, № 101 - менделевий-256; обнаружил в образцах после ядреного взрыва изотопы элем. № 99 (эйнштейния) и № 100 (фермия). Нобелевская премия (1951), автор популярной книги для юношества "Химия".

Соммле Марсель (1877-1952) французский химик-органик. *Sommelet M.* разработал метод получения альдегидов действием на алкилгалогениды уротропина с последующим гидролизом:



Тиле Фридрих Карл Иоганнес (1865-1918) немецкий химик-органик; разрабатывал теорию сродства непредельных соединений; выдвинул теорию парциальных валентностей, согласно которой в соединениях с сопряженными двойными связями углеродные атомы, образующие систему сопряженных связей, имеют остаточную валентность; предложил метод получения гидроксихинонов из хинонов (*реакция Тиле*); получил циклопентадиен.

Тиман Иоганн Карл Фердинанд (1848-1899) немецкий химик; исследовал душистые вещества (иононы, ванилин), фенолы (эвгенол, изоэвгенол), камфору. *Tiemann F.* модифицировал получение α-аминокислот, предложенное *Strecker A.*, изменив порядок прибавления реагентов, что приводит к увеличению выхода целевых соединений:

$$RCH{=}O \xrightarrow{HCN} RCH(OH)CN \xrightarrow{NH_3} RCH(NH_2)CN \xrightarrow{H_2O} RCH(NH_2)COOH$$

Совместно с *К.Л.Реймером* изучал реакцию получения о-гидроксиальдегидов путем введения формильной группы в фенолы при нагревании их с хлороформом в присутствии щелочи (*реакция Реймера-Тимана*); на основе этой реакции получили (1876 г.) ванилин.

Тищенко Владислав Евгеньевич (1861-1941) академик АН СССР; нашел, что альдегиды при действии алкоголята алюминия (способ получения которого разработал) претерпевают диспропорционирование с образованием сложных эфиров:

$$2\ RCH{=}O \xrightarrow{Al(OR')_3} RC(O)OCH_2R$$

Изучал (1890) состав нефти и нефтяных фракций; написал книгу "Канифоль и скипидар" (1895), способствовавшую развитию лесохимии в России; исследовал состав сосновой живицы, канадского и русского бальзамов; предложил новый тип склянок для промывания и осушки газов (*склянка Тищенко*); занимался историей химии.

Удрис Рудольф Юрьевич (1899-1949) химик-органик; открыл в 1942 г. реакцию жидкофазного окисления кумола кислородом воздуха в гидропероксид и его последующего кислотного, или гидролитического, расщепления в ацетон и фенол. На основе этих реакций разработан технологический промышленный процесс (1949).

Ульман Фриц (1875-1939) швейцарский химик-органик. *Ullmann F.* - разработал методы: конденсации арилгалогенидов под действием порошкообразной меди с образованием диарилов:

$$ArX + Ar'X \xrightarrow[Cu;\ PhMe]{100\text{-}360^0C} Ar{-}Ar$$

- конденсации арилгалогенидов с фенолами, ароматическими аминами в присутствии меди с образованием, соответственно, диариловых эфиров, диариламинов:

$$Ar{-}X + Ar'{-}Z{-}H \xrightarrow[Cu;\ i\text{-}PrOH]{KOH,\ t} Ar'{-}Z{-}Ar$$

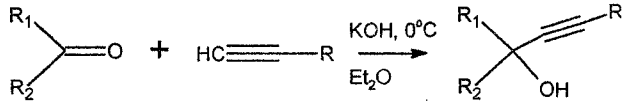
Z = OH, NH; X = Cl, Br.

Редактор "Энциклопедии технической химии" (т.1-12, 1915-1923), выдержавшей несколько изданий.

Фаворский Алексей Евграфович (1860-1945), академик; установил, что ацетиленовые углеводороды под действием щелочей претерпевают перегруппировку (ацетилен - алленовая перегруппировка):



- ацетилен реагирует с карбонильными соединениями с образованием ацетиленовых спиртов (эта реакция используется при синтезе сопряженных диенов):



Обнаружил (1895) новый вид изомерии α-галогенокетонов, положивший путь к синтезу кислот акрилового ряда; предложил метод синтеза изопрена на основе ацетилена и ацетона (1939), разработал способ получения диоксана и установил его природу. С 1900 г. бессменный редактор "Журнала русского физико-химического общества " (сейчас "Журнал общей химии"); организатор и директор (1934-1938) института органической химии АН.

Фарадей Майкл (1791-1867) английский физик и химик; открыл законы электролиза: 1) массы превращенных веществ пропорциональны

количеству электричества, прошедшего через электролит; 2) массы различных веществ, превращенные в результате прохождения через электролит одного и того же количества электричества, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ. Он ввел понятия: электролиз, электролит, электрод, анод, катод, ионы, анионы, катионы; выделил из светильного газа бензол, открыл изобутилен. Впервые получил (1823) в жидком состоянии: хлор, сероводород, диоксид углерода, аммиак, диоксид азота; мышьяковистый, йодистый, бромистый и фосфористый водород, этилен. Положил начало (1826) исследованиям натурального каучука. Показал возможность фотохимического хлорирования этилена (за 15 лет до открытия *Ж.Б.А.Дюма* реакции металепсии). Впервые получил этилсерную кислоту из этилена и серной кислоты.

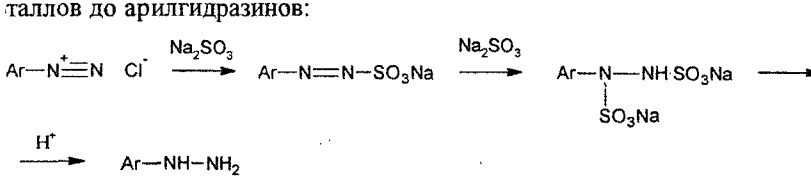
Физер Луис Фредерик (1899-1977) американский химик-органик; основные работы в области химии физиологически активных соединений. Автор учебника "Органическая химия" (т.1-2, 1944, совместно с женой М.Физер; русский перевод 1949, 2-е изд. 1969-1970)) и справочника "Реагенты для органического синтеза" (русский перевод в 7 томах 1970-1978).

Фиттиг Рудольф (1835-1910) - ученик Вёлера - работал в области синтеза ароматических соединений, ненасыщенных кислот, образования пинаконов, лактонов, замещения в ароматическом ядре. Распространил (1864) реакцию *Вюрца* на синтезы ароматических гомологов бензола.

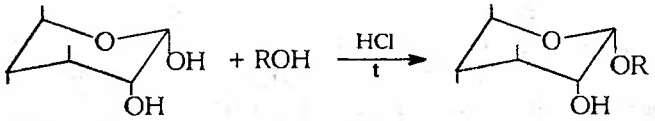
Фишер Эмиль Герман (1852-1919). Имя лауреата Нобелевской премии по химии Эмиля Фишера упоминается в справочнике "Именные реакции в органической химии" 11 раз. Создал полипептидную теорию строения белка. Синтетически получил глюкозу, фруктозу, маннозу. Предложил номенклатуру углеводов.

Остановимся на некоторых реакциях, открытых этим выдающимся химиком.

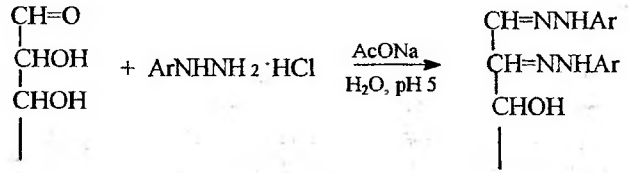
- 1875 г. Восстановление солей диазония сульфитами щелочных металлов до арилгидразинов:



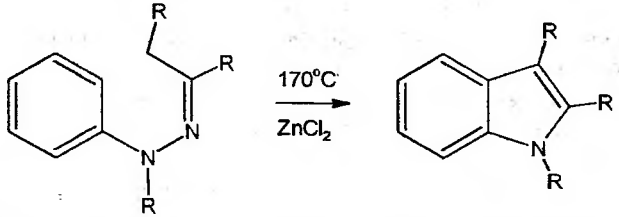
- 1894 г. Получение О-алкилгликозидов нагреванием моносахаридов со спиртами в присутствии хлористого водорода:



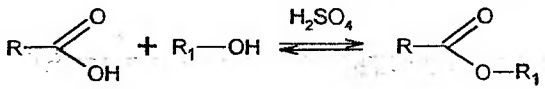
- 1884 г. Образование озазонов при нагревании моносахаридов с избытком арилгидразина:



- 1883 г. Получение индолов внутримолекулярной конденсацией арилгидразонов альдегидов или кетонов в присутствии кислых агентов:



- 1895 г. Fischer E. совместно с *Speier A.* предложил получать сложные эфиры взаимодействием карбоновых кислот со спиртами в присутствии минеральных кислот (*этерификация*):



Впервые применил (1899) для синтеза химических соединений ферменты и показал, что активность последних зависит от строения субстрата. Синтезировал (1903) диэтилбарбитуровую кислоту - первое снотворное средство *веронал*. Открыл *депсиды* - составную часть гидролизуемых дубителей. Немецкое химическое общество учредило (1912) медаль имени Э.Фишера за выдающиеся достижения в области органической химии.

Фишер Эрнст (род.1918 г.) немецкий химик-органик; работал в области металлоорганических соединений; после определения структуры

ферроцена *Вудвордом* и *Уилкинсоном* синтезировал другие сэндвичевые соединения; осуществил синтез дибензолхрома (1955, вместе с *Хофнером*) из бензола и $CrCl_3$ в присутствии хлорида алюминия. Разработал универсальный метод синтеза ареновых производных переходных металлов (*метод Фишера*); получил (1964) первые устойчивые карбеновые комплексы переходных металлов; внес выдающийся вклад в решение проблемы стабилизации короткоживущих органических промежуточных продуктов путем их координации с переходным металлом. Нобелевская премия (1973).

Флеминг Александр (1881-1955) английский микробиолог и биохимик, лауреат Нобелевской премии 1945 г. по физиологии и медицине (совместно с *Х.Флори* и *Э.Чейном*), открыл *пенициллин* и *лизоцим* - вещество, содержащееся в слезах и способное растворять многие бактерии, находящиеся в воздухе.

Флори Пол Джон (1910-1985) американский физико - химик, работы посвящены исследованию поликонденсации и физики полимеров. Показал, что в поликонденсационных процессах реакционная способность фуикциональных групп не зависит от длины цепи взаимодействующих молекул (*принцип Флори*). Нобелевская премия (1974).

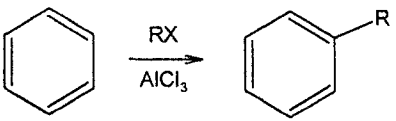
Франкланд Эдуард (1825-1899) английский химик-органик. *Frankland E.* ввел понятие *"валентности"*, в статье "О новом ряде органических тел, содержащих металлы"; в 1849 г. предложил способ синтеза диалкилцинка диспропорционированием галогеналкилцинка (ввел термин *"металлоорганические соединения"*):

$$2\,RX \xrightarrow[AcOEt + PhMe]{Zn,\ 25\text{-}90\ ^0C} 2\,RZnX \xrightarrow{t} R_2Zn$$

X = I, Br

Разработал способ получения карбоновых кислот из спиртов через нитрилы. Синтезировал (1862) органические производные бора и лития. Изучал свойства ацетоуксусного эфира. Обнаружил трех- и пятивалентность азота, фосфора, мышьяка, сурьмы. Результаты своих работ изложил в книге "Исследования по чистой, прикладной и физической химии" (1877).

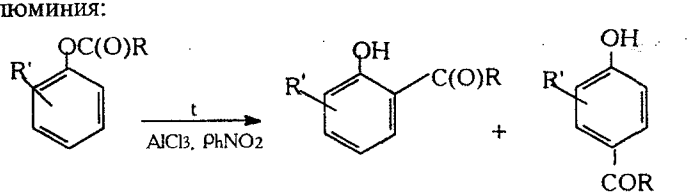
Фридель Шарль (1832-1899) французский химик-органик и минералог. *Friedel C., Crafts J.M.* в 1877 г. разработали способ алкилирования (ацилирования) ароматических соединений алкил-(ацил-) галогенидами в присутствии хлорида алюминия:



Фридель Ш. профессор органической химии в Сорбонне, изучал кетоны, этерификацию, производные пропионовой и молочной кислот, соединения кремния.

Фридлендер Пауль (1857-1923) немецкий химик-органик и технолог; изучал природные и синтетические красители, гетероциклические соединения; опубликовал "Успехи производства красителей из дегтя". Изучал строение индиго, получил его из хлоризатина; синтезировал хинолин конденсацией *о*-аминобензальдегида с соединениями, содержащими группировку -CH_2-CO- (*синтез Фридлендера*). Показал (1893), что фенилгидроксиламин в присутствии серной кислоты превращается в *п*-аминофенол; получил (1909) диброминдиго и доказал его тождество с пурпуром древних. Занимался теорией хромофоров. Составитель справочника "Сборник немецких патентов по промежуточным продуктам и красителям", издававшегося с 1888 г.

Фрис Карл (1875-1962). *Fries K.* в 1908 г. обнаружил перегруппировку сложных эфиров фенолов в *о*- или *п*-ацилфенолы в присутствии хлорида алюминия:



Хунд (Гунд) Фридрих (род. 1896) немецкий физик-теоретик; работы посвящены квантовой механике, спектроскопии (систематика атомных и молекулярных спектров), магнетизму, квантовой химии, истории физики. Принимал участие в разработке метода *молекулярных орбиталей* (совместно с *Р.С.Малликеном, Дж.Э. Леннард-Джонсом,* 1928-1932). Сформулировал (1927) правила, регулирующие порядок заполнения атомных

орбиталей электронами (*правила Хунда*). Ввел (1931) представления о π- и σ- электронах и о π- и σ-связях в молекулах.

Хюккель Эрих Арманд Артур Йозеф (1896-1980) немецкий физик и химик-теоретик; основное направление работ в области химии - разработка квантово-химических методов изучения строения молекул. Совместно со своим учителем *П.Й.В.Дебаем* разработал (1923-1925) теорию сильных электролитов; предложил (1930) объяснение устойчивости ароматического секстета на основе метода молекулярных орбиталей (*правило Хюккеля*): плоские циклические сопряженные системы с числом π-электронов 4n+2 будут ароматическими, тогда как такие же системы с числом π-электронов 4n будут неароматическими. Правило Хюккеля применимо как к заряженным, так и к нейтральным системам; оно объясняет устойчивость циклопентадиенил-аниона и предсказывает устойчивость циклогептатриенил-катиона.

Цвет Михаил Семенович (1872-1919) русский ботаник-физиолог и биохимик; основные исследования в области химии посвящены разработке отправных положений хроматографического анализа; заложил (1903) основы *хроматографического метода* разделения и анализа смесей.

Циглер Карл Вильгельм (1898-1973) немецкий химик. Имя лауреата Нобелевской премии (1963, совместно с *Дж.Наттой*) *Ziegler K.* в справочнике "Именные реакции в органической химии" встречается 8 раз. Он разработал катализатор, на котором удается получить стереорегулярные полимеры; например, полимеризация этилена на алюминийорганических катализаторах при низком давлении:

$$n\ H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[R_3Al + M;\ \text{бензин}]{50\text{-}70^\circ C,\ <\ 2\ \text{атм}} (\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_n$$

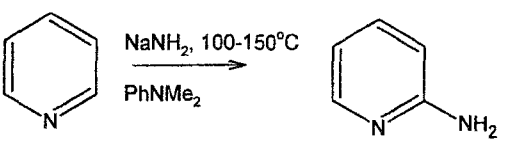
M = металлы IV, V, VI групп; Th, U, их галогениды

Чаргафф Эрвин американский биохимик; основное направление работ - химия нуклеиновых кислот; впервые получил (1947) чистые образцы ДНК; открыл (1950-1953) закономерности, относящиеся к составу и структуре ДНК: показал, что их состав различен у разных организмов, но одинаков в различных органах одного и того же организма; установил, что независимо от источника ДНК количество содержащегося в ней

аденина всегда равно количеству тимина, а содержание гуанина всегда равно содержанию цитозина (*правила Чаргаффа*).

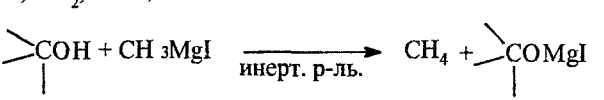
Чедвик Джеймс (1891-1974) английский физик, ученик *Э. Резерфорда.* Основные работы посвящены изучению явления радиоактивности и ядерной физике; открыл (1914) непрерывный спектр β-излучения; экспериментально определил заряды ядер атомов меди, серебра, платины; открыл (1932) нейтрон при облучении бериллиевой мишени потоком α-частиц и дал оценку значения его массы; одним из первых рассчитал критическую массу урана -235. Нобелевская премия по физике (1935).

Чичибабин Алексей Евгеньевич (1871-1945) русский химик-органик, академик. Его имя в справочнике "Именные реакции в органической химии" упоминается 5 раз. Им открыта, в частности, реакция нуклеофильного замещения в пиридинах:



Предложил (1903) метод синтеза альдегидов на основе *орто*муравьиного эфира и алкилмагнийгалогенидов. Открыл (1906) носящую его имя реакцию циклоконденсации альдегидов с аммиаком, приводящую к образованию гомологов пиридина. Исследовал таутомерию амино- и гидроксипиридинов и ввел представление об амино-иминной таутомерии. Изучил (1902-1913) строение простейших окрашенных производных трифенилметана; установил (1913) образование свободных радикалов при синтезе гексанафтилэтана. Установил строение ряда алкалоидов (пилокарпина совместно с *Н.А.Преображенским,* 1933). Один из создателей отечественной химико-фармацевтической промышленности. Автор учебника "Основные начала органической химии" (1925, 7-ое издание в 1963 г.).

Чугаев-Церевитинов предложили способ определения подвижного атома водорода в соединениях, содержащих функциональные группы: OH, COOH, SH, NH_2, NHR, HC≡C:



Число эквивалентов выделившегося метана соответствует числу подвижных атомов водорода.

Чугаев Лев Александрович (1873-1922) основатель и директор Института платины; занимался обоснованием и творческим развитием координационной теории; предложил применять органические реактивы в органической химии (диметилглиоксим как реактив на никель). АН СССР учредила премию им. Л. А. Чугаева (1969).

Шеврель Мишель Эжен (1786-1889) французский химик-органик. Установил (совместно с *А. Браконно*), что большинство жиров состоит из стеарина и олеина, выделил стеариновую, олеиновую и пальмитиновую кислоты; выделил холестерин (1815 г.) из тканей животных, взял патент на производство стеариновых свечей (1825 г.), что положило начало новой эре освещения; занимался теоретической и практической стороной вопросов крашения. Выделил сахар из мочи больных диабетом и доказал его идентичность виноградному сахару. Выделил из растений природные пигменты: гематоксилин (1811), квертецин, морин (1831), лутеолин (1833), из мясных вытяжек - креатин (1835). Разработал т.н. *хроматический круг,* на котором и поныне основан метод контроля красок.

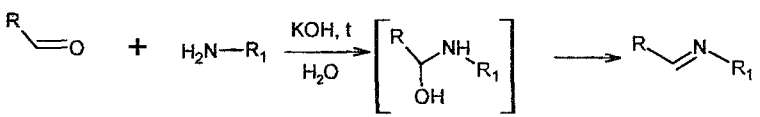
Шееле Карл Вильгельм (1742-1786) шведский химик. Исследовал плавиковый шпат и плавиковую кислоту (1771г.), получил фосфор (1774 г.), в 1775 г. сообщил о бензойной кислоте, мышьяке, мышьяковой кислоте, мышьяковистом водороде, получил хлор и кислород (за два года до сообщения *Пристли,* но опубликовал в 1777 г.); в 1779 г. открыл глицерин, нагревая оливковое масло со свинцовым глетом (назвал "сладким началом" жиров).

Открыл молибден (1778) и вольфрам (1781); выделил и описал молочную (1780), мочевую ((1776), цианурovую, слизевую кислоты. В труде "Исследования и заметки об эфире" (1782) описал способы получения эфиров и дал определение термина "эфир". Впервые описал способы выделения щавелевой, лимонной (1784), яблочной (1785), пирогалловой (1786) кислот. В его честь назван минерал *шеелит.*

Шемякин Михаил Михайлович (1908-1970) химик-органик, академик; основные работы посвящены биоорганической химии, одним из создателей которой он является. Изучил (1938-1941) причины и механизм гидролитического расщепления С-С связей в органических соеди-

нениях и разработал (1941-1943) общую теорию окислительно - гидролитических превращений органических соединений. Создал (1952, совместно с *А.Н.Браунштейном*) общую теорию реакций аминокислотного обмена, катализируемых фосфопиридоксалевыми ферментами. Проводил исследования в области антибиотиков. Предложил (1953) метод синтеза и технологию промышленного получения *левомицетина;* установил причины его антимикробного действия. Значительные успехи достигнуты в изучении белково - пептидных свойств (1953-1970). Совместно с *Ю.А.Овчинниковым* создал химию *депсипептидов.* Развил масс-спектрометрические исследования аминокислотной последовательности в пептидах и белках; осуществил синтез пептидов на полимерном носителе. Его именем назван институт биоорганической химии АН.

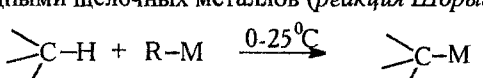
Шифф Хуго Йозеф (1834-1915) итальянский химик; изучал молекулярные объемы и отношения между каппилярными явлениями и химическим строением. *Schiff H.* в 1864 г. предложил метод получения азометинов (оснований Шиффа) из альдегидов и первичных аминов в присутствии щелочи:



Создал (1868) прибор для определения азота по способу, предложенному (1830) *Ж.Б.А.Дюма.* Совместно с *Э. Патерно* и *С. Канницаро* основал (1871) журнал *"Gazzetta Chimica Italiana".*

Шорлеммер Карл (1834-1892) немецкий химик-органик; много работал в химии алканов, дал определение - *"органическая химия - химия углеводородов и их производных".* Доказал (1868), что все четыре валентности углерода одинаковы. В 1889 г. опубликовал работу "Возникновение и развитие органической химии".

Шорыгин Павел Полиевктович (1881-1939) химик-органик, академик; в 1910 г. разработал метод металлирования углеводородов алкильными производными щелочных металлов (*реакция Шорыгина*):



R = Alk, M = Na, K, Li

Открыл (1925) новые типы внутримолекулярных перегруппировок - превращение простых эфиров под действием металлического натрия в спирты. Исследовал природу целлюлозы, реакционную способность её гидроксильных групп, синтезировал и изучил различные эфиры целлюлозы. Автор трудов "Химия углеводов" (1928, 3-е изд. 1938), "Химия целлюлозы" (1936, 2-е изд. 1939), "Успехи органической химии" (1928, 2-е изд. 1932), "Курс органической химии" (1925, 2-е изд. 1940).

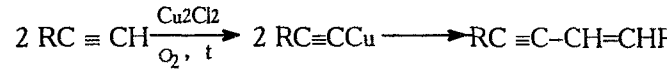
Шостаковский Михаил Федорович (1905-1983) химик-органик, чл.-кор. АН СССР. Исследования в области простых виниловых эфиров, ацетилена, элементоорганических соединений. На основе поливинилбутилового эфира создал (1939) обволакивающее и противовоспалительное средство - *винилин (бальзам Шостаковского)*. На основе поливинилпирролидона получил (1950-1955) кровезаменитель и средство для борьбы с лишаем у животных.

Шотт Фридрих Отто (1851-1935) немецкий химик; основные исследования посвящены физической химии и технологии стекла. Изучал зависимость свойств стекол от химического состава. Организовал производство высококачественной стеклянной химической, медицинской и электротехнической аппаратуры и приборов; создал сорта стекол с новыми ценными свойствами (*шоттовское стекло*).

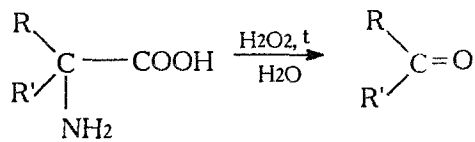
Шрёдингер Эрвин (1887-1961) австрийский физик - теоретик; один из создателей квантовой механики; разработал теорию движения микрочастиц - волновую механику, в основу которой положил введенное им (1926) волновое уравнение. Нобелевская премия по физике (1933, совместно с *П. Дираком*).

Штаудингер Герман (1881-1965) немецкий химик; лауреат Нобелевской премии по химии (1953 г.) за создание теоретических основ химии высокомолекулярных соединений. Предложил (1923) систематику реакций функциональных групп органических соединений, получил в 1926 г. поливиниловый спирт. Выдвинул (1922) теорию цепного строения макромолекул полимеров, ввел представления о разветвленной макромолекуле и трехмерной полимерной сетке. Открыл (1934, совместно с *В. Хейером*) реакцию трехмерной полимеризации.

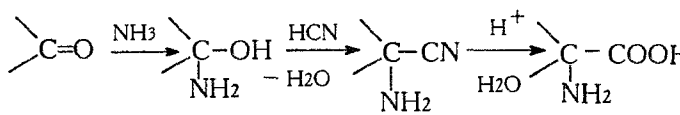
Штраус. *Straus F.* предложил способ димеризации монозамещенных ацетиленов с образованием винилацетиленов под действием однохлористой меди и кислорода воздуха:



Штреккер Адольф (1822-1871) немецкий химик; изучал амино- и гидроксикислоты, мочевину, галловую кислоту; написал "Учебник химии" (1851). Strecker A. предложил несколько реакций, в частности, превращение α-аминокислот под действием окислителей в альдегиды или кетоны, содержащие на один атом углерода меньше, чем исходная кислота (окислительное дезаминирование):



Получение α-аминокислот из альдегидов или кетонов действием аммиака и синильной кислоты с последующим гидролизом образовавшихся α-аминонитрилов:



Шухов Владимир Григорьевич (1853-1939) русский технолог и конструктор, почетный академик; основные работы относятся к технике нефтяной промышленности, теплотехнике и строительному делу. Произвел (1878) расчеты первого в России нефтепровода и руководил его постройкой. Создал (1888-1889) конструкции аппаратов дробной дистилляции нефтей. Получил (1910) патент на создание установки пиролитического разложения углеводородов нефти (это положило началу работ в области крекинга нефти). Автор проекта Казанского вокзала в Москве.

Эльтеков Александр Павлович (1846-1894) русский химик-органик; основные работы посвящены исследованию превращений углеводородов и их кислородных производных (эфиров, спиртов). Получил (1873) окись этилена из этиленбромида в присутствии оксида свинца. Сформу-

лировал (1877) правило, согласно которому спирты, имеющие гидроксильную группу у углерода с двойной связью, необратимо превращаются в изомерные альдегиды и кетоны (*правило Эльтекова*). Открыл (1878) реакцию получения альдегидов и кетонов нагреванием соответствующих α- и β-дибромалканов с водой в присутствии оксида свинца (последнюю стадию этой реакции - превращение α-гликолей в карбонильные соединения - называют *перегруппировкой Эльтекова*).

Эмануэль Николай Маркович (1915-1984) русский физико-химик, академик; основные работы посвящены исследованию кинетики химических реакций и биологических процессов, старению и стабилизации полимеров. Внес значительный вклад в теорию и практику процессов жидкофазного окисления органических веществ, в изучение механизма действия ингибиторов, гомогенных и гетерогенных катализаторов этих процессов, в исследование кинетики деструкции и стабилизации полимеров. Применил (1964-1970) кинетические методы в экспериментальной и клинической онкологии для количественного анализа эффективности лечения рака и оценки действия противоопухолевых препаратов; предложил ряд противоопухолевых препаратов, нашедших практическое применение. Главный редактор журнала "Успехи химии".

Энгельгардт Владимир Александрович (1894-1994) русский биохимик, академик; один из основателей отечественной молекулярной биологии; обнаружил связь клеточного дыхания и фосфорилирования (1931); объяснил (1949) механизм сопряжения процессов брожения и дыхания (*эффект Пастера*). Осуществил систематические исследования по химии и технологии производства витаминов и АТФ. Изучал (с 1960) структуру и функции нуклеиновых кислот и ферментов биосинтеза белков. Золотая медаль им. М.В. Ломоносова (1968).

Эпикур (341-270 до н.э.) (из Самоса) организовал в Афинах общину, которая развила атомистическую систему, согласно которой (как и *Демокрит*) "атом не обладает ни одним известным свойством материи"; Эпикур положил в основу своих выводов бесконечность вселенной и неразрывность материи.

Эрленмейер Рихард Август Карл Эмиль (1825-1909) открыл изомасляную кислоту, предложил формулу нафталина, изучал пинаколиновую перегруппировку, синтезировал гуанидин:

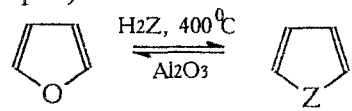
$$H_2N\text{-}CN + NH_4Cl \rightarrow (H_2N)_2C{=}NH{\cdot}HCl$$

Открыл реакцию образования дисульфидов при окислении меркаптанов серной кислотой; выдвинул и обосновал (1864) идею о двойной связи C=C; впервые предложил ныне принятые формулы этилена и ацетилена; выяснил строение бутилового и амилового спиртов; синтезировал лейцин и изосерин. Ввел в употребление коническую колбу (1859, *колба Эрленмейера*) и газовую печь для элементного анализа.

Эрлих Пауль (1854-1915) немецкий врач, бактериолог и биохимик; очень много сделал для облагодетельствования человечества (как и *Пастер*); разработал теорию *"боковых цепей"* - первую химическую интерпретацию иммунологических реакций; ввел в терапию сальварсан (1909) - мышьякорганическое соединение для лечения сифилиса, метиленовую синьку; открыл диазореакцию в моче с сульфаниловой кислотой (*реакция Эрлиха*).

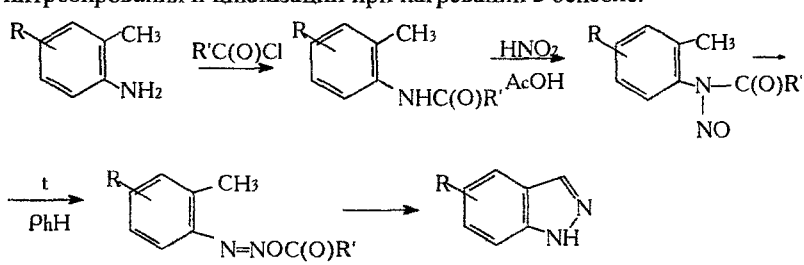
Нобелевская премия по физиологии и медицине (1908, совместно с *И.И. Мечниковым*).

Юрьев Юрий Константинович (1896-1965) русский химик-органик; разработал метод взаимопревращений гетероциклических соединений (превращение фурана в пиррол, тиофен, селенофен при действии, соответственно, аммиака, сероводорода или селеноводорода над окисью алюминия в газовой фазе):



Z = NR, S, Se

Якобсон Пауль (1859-1923). *Jakobson P.* работал в области азотсодержащих гетероциклических соединений. В 1908 году предложил способ получения индазолов из *о*-толуидинов через стадии N-ацилирования, нитрозирования и циклизации при нагревании в бензоле:



Литература к главе 1 и 2

1. Г.Е. Рудзитис, Ф.Г. Фельдман. Химия 10. Органическая химия. – М.: Просвещение, 1993.– 60 с.

2. Биографии великих химиков (под редакцией К. Хайниг). – М.: Мир, 1981. – 388 с.

3. К.В. Вацуро, Г.Л. Мищенко. Именные реакции в органической химии. Справочник. – М.: Химия, 1976. – 528 с.

4. Э.Е. Нифантьев, Л.А. Цветков. Химия 10-11. Органическая химия. – М.: Просвещение. 1996.– 191 с.

5. Ю.И. Соловьев. История химии. – М.: Просвещение. 1983. – 367 с.

6. М. Джуа. История химии. - М.: Мир. 1975. – 473 с.

7. В.А. Волков, Е.В. Вонский, Г.И. Кузнецова. Выдающиеся химики мира. – М.: Высшая школа. 1991. – 657 с.

8. Химический энциклопедический словарь. М. «Советская энциклопедия», 1983.

9. Казицына Л.А., Куплетская Н.В. Применение УФ, ИК, ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971.

10. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода -13. М.: Наука, 1975.

11. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1967.

12. Химический энциклопедический словарь. М. «Советская энциклопедия», 1983.

Глава 3
ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Ежегодно в научной литературе описывается более 200000 новых химических соединений, причем свыше 2/3 приходится на долю органических, которых к настоящему времени известно около 18000000.

Периодическая литература – научные и научно-технические журналы, выходящие с регулярной периодичностью; патентная литература; реферативные журналы. Назначение – быстро и оперативно доводить до сведения научной общественности результаты новейших исследований; закрепить приоритет по какому-либо вопросу за данным автором и страной.

Непериодическая литература: научные книги, посвященные одному какому-либо вопросу (монографии), учебные пособия, справочная литература. Основные справочники организуются по типу полупериодических изданий: имеются основные тома, включающие сведения, опубликованные за какой-то период времени. Выпускаются дополнительные тома (через определенные промежутки времени), в которых приводятся более поздние литературные данные.

Справочники, в которых материал расположен в алфавитном порядке, называют словарями, лексиконами, энциклопедиями.

Химическая энциклопедия в пяти томах (под редакцией академика Н.С.Зефирова).

Краткая химическая энциклопедия: том I (А - Е), том II (Ж- Малоновый эфир), том III (Мальтаза - Пиролиз), том IV (Пирометаллургия - С), том V (Т-Я).

Химический энциклопедический словарь. Содержит около 9 тысяч статей как об индивидуальных химических соединениях, так и о различных реакциях и химических процессах.

Справочник химика. Том I содержит общие сведения: атомные веса и распространенность элементов; единицы измерения; измерение температуры и давления; математические таблицы и формулы, *важнейшие химические справочники и периодические издания,* справочные данные о строении вещества и кристаллов; физические свойства газов и жидкостей; краткие сведения по лабораторной технике.

Том II содержит основные сведения о свойствах неорганических и органических веществ в табличной форме; имеется раздел об основах классификации и номенклатуры органических соединений.

Том III включает данные по гомогенному химическому равновесию (газовая и жидкая фаза); гетерогенному химическому равновесию (твердое тело – жидкость, газ – жидкость, твердое тело – газ, жидкость – жидкость; криоскопические и эбулиоскопические константы); свойствам гомогенных жидких растворов; электродным процессам в растворах и расплавах; химической кинетике и диффузии.

Том IV посвящен аналитической химии, приведены методы разделения элементов и качественный анализ; весовые и объемные методы разделения элементов; колориметрические и спектрофотометрические методы определения; электрохимические методы анализа; магнитные и ядерные методы анализа; газовый анализ; идентификация органических соединений по температурам плавления их производных методом спектрального анализа, по показателям преломления, по оптической плотности.

Том V посвящен процессам и аппаратам, характеристике сырья, продуктам производства неорганической технологии.

Том VI посвящен характеристике сырья, продуктам производства органической технологии, технике безопасности, промышленной санитарии.

Краткие справочники химика содержат сведения о различных неорганических и органических соединениях, их константах.

Журнал ***Успехи химии*** издается с 1932 г., ежегодно выходит 12 номеров; обзорные статьи отечественных авторов по всем областям химии и переводы наиболее значительных статей из зарубежных журналов.

Chemical Reviews – ежемесячный журнал, основанный Американским химическим обществом в 1924 г.; помещаются обзоры из всех областей химии.

Quarterly Reviews, London – обзорное периодическое издание, выпускаемое с 1947 г. Английским химическим обществом.

Angewandte Chemie двухнедельный журнал (24 номера в год), основан в 1888 г. под названием "Zeitschrift fur angewandte Chemie", с 1932 г. – современное название. В журнале помещаются рефераты на английском, французском и немецком языках обзорных и оригинальных работ, помещенных в данном номере; затем следуют сами обзорные и оригинальные работы; рефераты наиболее интересных работ, опубликованных в других журналах.

Итоги науки и техники (издается ВИНИТИ – Всероссийский институт научной и технической информации с 1975 года) – сборник обзорных работ отечественных и зарубежных авторов.

В мировой литературе имеется свыше 7000 журналов, которые в основном или частично публикуют материалы по химии. За год выходи выходит свыше 100000 публикаций по химии. Естественно, что ни один химик не в состоянии просмотреть материал статей в оригинале и ни один, естественно, не владеет всеми языками, на которых печатаются статьи. Здесь на помощь химикам приходят Реферативные журналы. Реферат позволяет на одном языке ознакомиться с систематизированной литературой, дает возможность отобрать работы, которые необходимо прочесть в подлиннике. Разрыв между выходом оригинальной статьи и реферата составляет от полугода до года. Реферативные журналы выполняют и роль справочников. Выпускаются *предметные* указатели, *авторские* указатели, указатели *патентов*, *формульные* указатели. Последние указатели особенно важны для органических соединений, номенклатура которых сложна и не всегда унифицирована; зная брутто-формулу, можно легко найти соединение по формульному указателю.

Реферативный журнал "Химия". С 1874 по 1914 годы при "Журнале Русского физико-химического общества" существовал отдел, печатающий рефераты наиболее интересных статей. В 1931 – 1935 годах выходил "Химический реферативный журнал" (1931 г. -5 выпусков, 1932 г. - 10 выпусков, 1933 г. - 10 выпусков, 1934 г. - 10 выпусков, 1935 г. - 12 выпусков). В 1931 г. в Ленинграде (Санкт-Петербург) организовали выпуск "Сборники рефератов по химии": выпуск 1 – Органическая химия; выпуск 2 – Физическая химия и химическая физика, выпуск 3 – Аналитическая химия, выпуск 4 – Общая и неорганическая химия, выпуск 5 – Химия радиоактивных веществ. С 1936 г. Государственная научная библиотека (ГНБ) Министерства высшего образования начала выпускать серии библиографических сборников, в том числе библиографический ежемесячник "Новости технической литературы". Издание выходило в 6 отраслевых сериях; серия 6 – "Химическая промышленность", с 1937 г. – "Химия и химическая промышленность". В 1938 г. Академия наук начала издавать "Химический реферативный журнал", в котором реферировались только отечественные работы; последним был 9 номер в 1941 г. В 1950 г. Издательство иностранной литературы начало выпускать сборники "Химия и химическая технология", в которых печатались рефераты и аннотации статей из иностранной периодической литературы. С января 1953 г. сборник превратился в ежемесячный журнал с тем же названием. В 1959 г. выходили три серии сборников: А) Органическая химия, Б) Неорганическая химия, В) Химия топлива.

В 1952 г. был создан Всесоюзный институт научной и технической информации (ВИНИТИ) Академии наук. Институтом был организован выпуск реферативного журнала "Химия" (РЖХим). С 1 января 1953 г. РЖХим начал регулярное реферирование статей по всем областям химии и химической технологии. Ежегодно выпускается 24 номера РЖХим. Выпускаются отдельные тетради по разделам, например:

*А. **Общий отдел.*** Общие вопросы. История. Персоналии. Съезды, конференции. Научные связи. Организация химической науки. Подготовка кадров. Руководства, учебники, справочники, монографии, библиографии, научно-популярная литература. Новые журналы.

Б. Физическая химия.

В. Неорганическая химия. Комплексные соединения.

Г. Аналитическая химия.

Д. Оборудования лабораторий.

Ж. Органическая химия.

Р. Химия и технология пищевых продуктов, поверхностно-активных материалов и душистых веществ.

С. Химия и технология высокомолекулярных соединений.

Номер реферата 9Ж63 означает, что реферат помещен в № 9 журнала с индексом Ж (Органическая химия) и имеет порядковый номер 63. За номером реферата следует название статьи на русском языке, фамилии авторов и название статьи на языке оригинала без скобок (за исключением работ, где использованы иероглифы, арабский, грузинский и т.п. алфавиты. В этом случае следуют фамилии авторов в русской транскрипции, а название статьи на оригинальном языке не дается). Затем следует текст реферата или аннотации. В конце приводится фамилия референта. Для патента указывается сокращенно страна, номер и дата выдачи патента. Может быть приведено название фирмы – держателя патента.

Реферативный журнал "Chemisches Zentralblatt" старейший реферативный журнал, основанный в 1830 г. под названием ***"Pharmazeutisches Centralblatt"***. В 1850 г. заглавие изменено на ***"Chemisch- Pharmazeutisches Centralblatt"***. В 1865 г. название вновь изменилось – ***"Chemisches Zentralblatt, Vollstьndiges Repertorium fьr alle Zweige der reinen und angewandten Chemie"*** (принятые сокращения: Ch.Z.; zbl.; Chem. Zbl.; C.; до 1897 г. слово *"Zentralblatt"* писалось *"Centralblatt"*). В настоящее время журнал прекратил свое существование.

Реферативный журнал "Chemical Abstracts" (принятые сокращения: C.A.; Chem. Abstr.; Ch.A.) выпускается Американским химическим обществом. Журнал основан в 1907 г. В C.A. публикуются более краткие

рефераты, чем в РЖХим и С. Рефераты оформлены следующим образом: заглавие статьи, авторы (инициалы расположены перед фамилией), сокращенное название журнала, том, страницы (начала и конца статьи), год (в скобках), текст реферата. С 1963 г. к каждому номеру журнала приложен "Указатель ключевых слов", где в алфавитном порядке помещены понятия, классы веществ и вещества, являющиеся ключевыми в реферируемой статье, номера рефератов, относящиеся к ним. В конце разделов помещается список новых монографий, брошюр, диссертаций, справочник и т.п., для которых дается полное библиографическое описание: фамилии авторов, заглавие (по оригиналу), место издания, издательство, объем, цена.

Основные химические журналы

Журнал общей химии (ЖОХ) издается Академией наук под таким названием с 1931 г. и является продолжением "Журнала Русского физико-химического общества (ЖРФХО или ЖРХО), основанного в 1869 г. Периодичность - 12 номеров в год. В 12 номере дается перечень всех публикаций за год.

Доклады Академии наук (ДАН) публикуют сообщения о наиболее важных и интересных результатах экспериментальных или теоретических работ в различных отраслях химии.

Известия Академии наук, серия химическая. Издается с 1936 г., публикуются работы сотрудников институтов и лабораторий АН.

Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Издается с 1958 г. в г. Иваново. Печатаются работы работников высших учебных заведений.

Журнал прикладной химии (ЖПХ) основан в 1928 г. Издается АН.

Журнал органической химии (ЖОрХ), издается с 1965 г. АН, периодичность 12 номеров в год.

Химия гетероциклических соединений (ХГС) издается в Латвии с 1965 г., журнал посвящен химии гетероциклических соединений.

Российский химический журнал (РХО) издается с 1956 г. под названием "Химическая наука и промышленность", с 1960 г. "Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева"; регулярность - один раз в месяц.

Journal of the Chemical Society (J.Chem.Soc.) (Англия), под таким названием с 1862 г. Серия А – работы по неорганической, физической и теоретической химии; серия В – работы по физической органической

химии; серия С – работы по органической химии; периодичность журнала серии С – 24 номера в год.

С 1965 г. два раза в месяц выходит английский журнал ***Chemical Communications,*** где печатаются предварительные сообщения о важных новых работах по всем разделам химии.

С 1955 г. на английском языке выходит *израильский* журнал ***"Bulletin of Research Council of Israel" (Section A, Chemistry).***

Индийское химическое общество с 1924 г. выпускает на английском языке ***"journal of the Indian chemical Society" (J.Ind.Chem.Soc.).***

В *Италии* основной химический журнал ***"Gazzetta chimica italiana" (Gazz. chim. ital.)*** издается Итальянским химическим обществом с 1871 г.

Национальное научное Общество *Канады* издает журнал ***"Canadian Journal of Chemistry"*** с периодичностью 5 раз в год.

Американское химическое общество с 1879 г. издает журнал ***"Journal of the American Chemical Society" (J. Am. Chem. Soc.),*** в котором печатаются оригинальные работы по всем разделам химии: Физическая химия; Неорганическая химия; Органическая химия; Биологическая химия; письма к издателю. Каждой статье предшествует краткое резюме. В год выходит 24 номера.

Журнал ***"Science"*** издается с 1883 г. В год выходит 52 номера.

Французское общество химиков с 1859 г. выпускает журнал ***"Bulletin de la societe chimique de France" (Bull. Soc. Chim France).*** В последнем номере за каждый год помещаются авторский и предметный указатели.

Старейшим химическим журналом, основанным в 1789 г., является *французский* ***"Annales de chimie" (Ann. chim.),*** в котором в основном публикуются диссертации.

Немецкое химической общество с 1868 г. выпускало ***"Berichte der deutschen chemischen gesellschaft" (Ber.)*** раздел В был посвящен химии. В этом журнале публиковали свои работы Н.Н. Зинин, Н.Д. Зелинский, С.С. Наметкин, А.Е Арбузов и др. К журналу прилагался ежегодный авторский и предметный указатель. С 1947 г. журнал издается под названием ***"Chemische Berichte" (Chem. Ber.),*** в нем публикуются работы по органической химии.

Важным журналом по прикладной химии является *немецкий* журнал ***"Angewandte Chemie" (Angew. Chem.),*** выпускается с периодичностью 24 номера в год. Основан в 1888 г. под названием ***"Zeitschrift für angewandte Chemie".***

Статьи по прикладной химии публикуются в *немецком* ежемесячнике ***"Journal für praktische Chemie" ("J. Prakt. Chem.),*** основанном в 1834 г.

С 1926 г. на английском языке выходит *японский* ежемесячный журнал ***"Bulletin of the Chemical Society ot Japan" (Bull. Chem. Soc. Japan).***

Основные справочники

Неорганическая химия

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Первое издание вышло в 1817 г. Материал расположен по элементам.

Перри Дж. Справочник инженера-химика.

Вредные вещества в промышленности.

Органическая химия

Beilsteins Handbuch der organischen Chemie – основной полный справочник систематический справочник органических соединений. Первое издание выпущено в 1880-1882 гг. в двух томах русским профессором и академиком Ф.Ф. Бельштейном (на немецком языке). После смерти Ф.Ф. Бельштейна (1906 г.) начали выпускать четвертое издание в 1918 г. Основные и дополнительные тома различают по цвету наклеек на корешке; основные тома имеют на корешке темно-зеленые; первые дополнительные тома - красные; вторые дополнительные тома - белые; третьи дополнительные тома - синие. Чтобы уметь находить нужное соединение необходимо ознакомится с введением к 1 и 28 томам справочника Бельштейна, либо с руководством ***Prager B., Stern D., Ilberg K., System der organischen Verbindungen (Ein Leitfaden fьr die Benutzung von Beilsteins Handbuch), Berlin, 1929.***

Основные вопросы органической химии освещены в 12 томном издании на русском языке ***Общая органическая химия.*** В настоящее время имеется большое число монографий по органической химии, как отечественных авторов, так и зарубежных.

Словарь органических соединений. Т. I (1072 с.), II (891 с.), III (977 с.). М.: Изд. Иностранной дитературы, 1949. – В алфавитном порядке (на английском языке) приведены органические соединения, формулы, константы, ссылки на первоисточник.

Значительное число монографий посвящено методам синтеза органических соединений. На русском языке можно, к примеру, указать:

Бюллер К., Пирсон Д. Органические синтезы. Ч. 1 (620 с.) ч. 2 (591 с.) – М.: Мир, 1973. Описаны методы синтеза различных классов органических соединений.

Лернер И.М., Берлин А.И., Славачевская Н.М. Указатель препаративных синтезов органических соединений. Л.: Изд. Химия, 1973, 344 с. – По брутто-формуле можно найти соединение, по названию – описание его синтеза на русском языке.

Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т.1-7. М., "Мир". 1970-1971.

Фьюзон Р. Реакции органических соединений. М., "Мир". 1966.

Губен И. Методы органической химии, М., 1934-1949.

Вейганд-Хильгетаг. Методы органической химии *(под редакцией Н.Н. Суворова)* – М., "Химия", 1968.

Органические реакции *(перевод с англ., США).* Сб.1-14. М., Издатинлит, 1948-1967.

Реакции и методы исследования органических соединений, (РИМИОС). Т. 1-21. М., "Химия", 1954 - 1971.

Синтезы органических препаратов. Т.1-4. М., Издатинлит. 1949-1953.

Успехи органической химии М.: «Мир»(издаются в США с 1960 г.)

Органикум *(перевод с немецкого)*

Препаративная органическая химия *(перевод с польского).*

Гетероциклические соединения *(под редакцией Р. Эльдерфильда).* Т. 1-8, М., Издатинлит, 1953-1969.

Запись литературного источника

Для литературной ссылки надо указать и зафиксировать следующие данные:

автор (или авторы) с инициалами; 2) название статьи; 3) название журнала (обычно сокращенно) или книги (указать место издания и название издательства); 4) год; 5) том (обозначают арабскими цифрами); 6) страницы от начала до конца. Иностранные ссылки необходимо приводить на языке оригинала.

Интернет

В последнее время все большую популярность приобретает ***интернет*** при поиске необходимой информации по тому или иному вопросу. Приводим адреса некоторых сайтов, которые так или иначе могут оказаться полезными при выполнении научной работы.

1. **www.chemweb.com.** Достаточно крупный web-узел, включающий ряд поисковых систем.

a) *Belstein Abstracts.* Включает информацию о публикациях, начиная с 1980 года и позднее: название источника, год, номер тома, страницы, краткое содержание публикации.

b) *Ряд баз ACD labs,* включающих разнообразную информацию: физические константы органических соединений, данные ЯМР-спектров для тех или иных соединений и пр.

c) *Reaction citation index.* Удобная в пользовании информационная база, одним из основных недостатков которой является небольшой промежуток времени, который она охватывает (с начала 90-х годов по наше время). База позволяет осуществлять поиск на основе структурных формул продуктов и реагентов, входящих в уравнение той или иной реакции.

Также на указанном сервере можно найти информацию (иногда за доступ к ней необходимо платить) о последних выпусках химических журналов, проводимых конференциях и т.д.

2. **www.acs.org.** Официальный сайт Американского химического общества. Предоставляет доступ к текстам статей во многих журналах (выпуски последних лет), а также предоставляет информацию о происходящих в научном мире событиях.

3. **www.liv.ac.uk/Chemistry/Links/links.html.** Полезный портал, содержащий большое количество полезной учебно-научной информации в области химии.

4. **www.uark.edu/campus-resources/mcintosh/organiclinks.html.** Сайт, предоставляющий информацию о том, какие исследования проводятся различными научными группами в настоящее время.

5. **www.e-library.ru.** Предоставляет доступ к полнотекстовым версиям статей, вышедших в последнее время. Публикует также различные новости.

Это краткий список ресурсов Интернета. Наилучший способ узнать о них больше – посетить эти сайты. По перекрестным ссылкам можно узнать намного больше о возможностях современных информационных технологий.

Литература к главе 3

А.П.Терентьев, Л.Я. Яновская. Химическая литература и пользование ею. – М.: Химия – 1967. – 327 с.

Глава 4
КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В настоящее время химики-синтетики для установления структуры соединения используют различные физические методы. Одним из наиболее информативных является метод *ядерного магнитного резонанса ЯМР высокого разрешения.* Он позволяет регистрировать сигналы отдельных магнитных ядер, обладающих магнитными моментами μ: ^{1}H, ^{13}C, ^{19}F, ^{31}P и др. Наибольшее применение получила спектроскопия на ядрах водорода - протонный магнитный резонанс (ПМР).

Явление ЯМР заключается в резонансном поглощении энергии радиочастотного поля системой магнитных ядер, помещенных в постоянное магнитное поле H_o. Магнитное поле ядра со спином I=1/2, помещенное в постоянное магнитное поле, характеризуется двумя магнитными уровнями (рис.1). При наложении радиочастотного поля частоты $\omega_o=\gamma H_o$, (где $\gamma= \mu/hI$ - гиромагнитное отношение ядра), совпадающей с резонансной частотой ядра, наблюдаются переходы между ядерными уровнями. Переходы будут сопровождаться поглощением энергии радиочастотного поля, и сигналы поглощения будут фиксироваться в ЯМР-спектрах. Полученные сигналы резонирующих магнитных ядер удобно связывать со структурными параметрами молекулы.

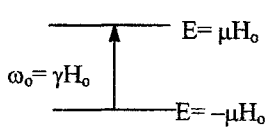


Рис.1

Основные параметры ЯМР-спектра

Химический сдвиг ядра определяет смещение ЯМР - сигнала в зависимости от распределения электронной плотности на ядре. Ядра, имеющие одинаковую электронную плотность, называются *химически эквивалентными.* В спектре они дают одну линию химического сдвига (например, протоны метильных групп молекул: ацетона, бензольного кольца, 2,2-диметилпропана). Ядра, имеющие различную электронную плотность,

называются *химически неэквивалентными.* В спектре они дают различные линии химических сдвигов (например, протоны CH_3, OCH_2, OH - групп в молекуле этанола). Величина химического сдвига (обозначается буквой δ) отсчитывается от специально выбранного стандартного сигнала в **миллионных долях** приложенного поля **(м.д.)**. Химические сдвиги определяются характером химических связей, индукционными эффектами заместителей, электрическими и магнитными эффектами удаленных групп.

Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) определяется магнитным взаимодействием химически неэквивалентных ядер. Спин-спиновые взаимодействия осуществляются через электронные облака, передаются по химическим связям и проявляются как добавочные расщепления линий химических сдвигов. Расстояние между расщепленными сигналами определяется величиной КССВ, измеряемой в **Гц**, **^{n}J**. Значок "n" указывает на число связей между взаимодействующими магнитными ядрами. Например, $^3J_{H_3\text{-}C\text{-}O\text{-}H}{}^{1}$ означает КССВ протонов метильной и гидроксильной групп через три связи в молекуле CH_3OH. Число сигналов от спин-спиновых взаимодействий определяется формулой **$2n \cdot I + 1$**, где **n** - число магнитных ядер в соседней группе, I - спин ядра. Величина КССВ зависит от магнитных свойств ядер, числа и характера химических связей между ними, а также природы заместителей. В ряде случаев КССВ зависит от расположения атомов в пространстве - обладает стереоспецифичностью.

Площадь ЯМР-сигнала, или его интегральная интенсивность, соответствует числу магнитных ядер, резонирующих в данной группе. Интеграл спектра записывается в виде ступенчатой кривой, высота ступеньки соответствует числу ядер в рассматриваемой группе и измеряется в миллиметрах.

ПМР-спектры простейших органических молекул и их расшифровки

Химические сдвиги протонов измеряются относительно сигнала протонов метильных групп молекулы тетраметилсилана $(CH_3)_4Si$. Химические сдвиги протонов δ представлены в табл. 1, величины констант спин-спинового взаимодействия J приведены в табл. 2. Используя табличные данные, проведем расшифровку ПМР-спектров нескольких простых соединений.

Таблица 1.

Химические сдвиги протонов δ, м.д., относительно тетраметилсилана

Протонная группа	δ, м.д.	Протонная группа	δ, м.д.
$CH_3C\equiv$	1,1–1,5		
$CH_3C=O$	2–2,2		
CH_3S	2,1		
CH_3N	2,15	C_6H_5X	
CH_3I	2,2	X = H	7,2
$CH_3C_6H_5$	2,3	X = OH	6,9
CH_3Cl	3,0	X = Cl	7,2
CH_3O	3,2	$X = NO_2$	7,3–8,0
$CH_2C=O$	2,4	$X = NH_2$	6–7
$CH_2C_6H_5$	2,4	$X = CH_3$	7,2
CH_2S	2,5	$X = C_2H_5$	7,2
CH_2N	2,4	NH_2	3,0
CH_2I	3,2	$O\text{-}CH_2\text{-}O$	5,5
CH_2Br	3,4	$CHCl_2$	5,3
CH_2Cl	3,5	CH=CH	5–7
	3,6	OH спирт	4–6
$HC\equiv C$-	2,3	OH кислота	12–14
HC=N-	6,5–7,5	$CHCl_3$	7,3
$(CH_3)_2C=O$	2	O=CH	9–10
$(CH_3)_2S=O$	2,65	NHC=O	6–8
$CH_3C\equiv N$	2		
CH_2Cl_2	5,33		

Таблица 2

Величины констант спин-спинового взаимодействия

№№	Тип константы J_{HH}	Число связей	Величина J, Гц
1	$H_а - C - H_б$	2	8-16
2	$H_а–C–C–H_б$	3	6-12
3	$H_а–C–C–C–H_б$	4	0-2
4	$H_а–C=C–H_б$ *цис*	3	8-12
5	$H_а–C–C–H_б$ *транс*	3	12-19
6	$H_а–C≡C–C–H_б$	4	3-4

Пример 1. Расшифровать ПМР-спектр уксусной кислоты $CH_3C(O)OH$ (рис. 2).

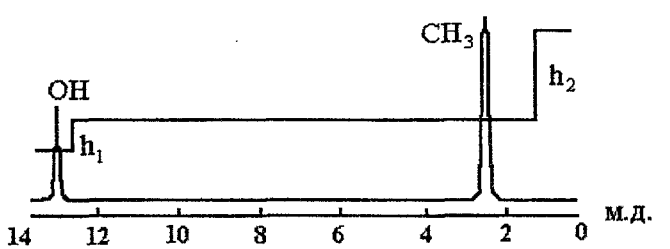


Рис. 2

Протоны метильной и гидроксильной групп молекулы являются химически неэквивалентными и дают две линии химических сдвигов. Спин-спиновое расщепление резонансных линий не наблюдается, так как КССВ через 4 связи $^4J_{H_3-C-C-O-H}{}^{1} = 0$. В соответствии с табличными данными сигнал с химическим сдвигом $\delta = 2{,}2$ м.д. относится к протонам $CH_3C=O$ группы. Протону ОН группы соответствует резонансный сигнал $\delta = 13$ м.д. Интегральная интенсивность резонансных сигналов соответствует числу протонов в рассматриваемых группах. Измерив высоту каждой ступеньки интегральной кривой в *мм* и взяв их соотношение, получим $h_1:h_2 =$ = 1:3, что соответствует числу протонов в гидроксильной и метильной группах, соответственно.

Пример 2. Расшифровать ПМР-спектр изопропилбензола $(CH_3)_2CHC_6H_5$ (рис. 3). Рассчитать число линий от спин-спиновых взаимодействий.

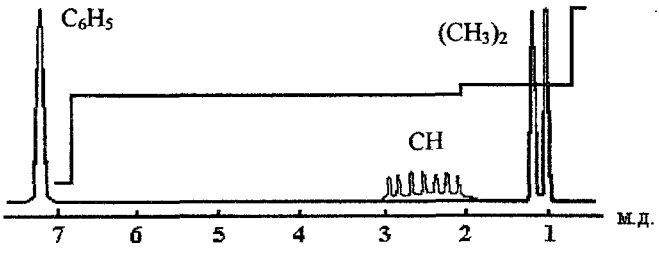


Рис. 3

По табл. 1 определяем химические сдвиги протонных групп. Если сигнал расщеплен, то химический сдвиг определяется как центр мультиплета. Протоны метильных групп характеризуются резонансным дублетом с химическим сдвигом $\delta = 1{,}2$ м.д. Расщепление на дублет определяется спин-спиновым взаимодействием с протоном CH-группы через три связи $^3J_{H_3\text{-}C\text{-}C\text{-}H} = 7$ Гц. Число линий подсчитываем по формуле $2nI + 1$. Расщепление обусловливается взаимодействием с одним метиновым протоном, т.е. $n = 1$, $I = 1/2$. Число линий равно $2 \cdot 1/2 \cdot 1 + 1 = 2$. Протон CH-группы представлен мультиплетом из семи резонансных сигналов с химическим сдвигом $\delta = 2{,}45$ м.д. При расчете числа линий учитываем взаимодействие с шестью протонами двух метильных групп: $n = 6 \cdot 2nI + 1 = 2 \cdot 6 \cdot 1/2 + 1 = 7$. Протоны бензольного кольца характеризуются резонансным сигналом $\frac{1}{2}$ $\delta = 7{,}2$ м.д. Спин-спиновые взаимодействия между протонами бензольного кольца и CH-метиновым протоном отсутствуют, так как $^4J_{HH'} = 0$. Интегральные интенсивности резонансных сигналов относятся как $h_1 : h_2 : h_3 = 5 : 1 : 6$ и соответствуют числу протонов C_6H_5, CH, $(CH_3)_2$ - групп.

Пример 3. Составьте ПМР-спектр в соответствии с приведенной структурной формулой $CH_3CH_2CH{=}O$.

По табл. 1 определяем химические сдвиги функциональных групп, м.д.:

$\delta_{CH_3} = 1{,}2$; $\delta_{CH_2C=O} = 2{,}4$; $\delta_{O=C\text{-}H} = 9{,}5$. Рассчитываем число линий от спин-спиновых взаимодействий с учетом того, что расщепление проявляется для сигналов протон-содержащих групп, находящихся на рассто-

янии трех химических связей $^3J_{НН'}$ = 7 Гц, I = 1/2. Число линий сигнала CH_3-группы: n = 2·2nI + 1 = 2·2·S1/2 + 1 = 3.

Число линий сигнала CH_2-группы: n_1= 3, n_2= 1. $(2n_1 \cdot I + 1)(2n_2 \cdot I + 1)$ = = (2*3*1/2+1)(2*1*1/2+1) = 8.

Число линий сигнала CH=O-группы: n = 2·2nI + 1= 2·2·1/2 + 1= 3.

Используя полученные данные, составляем ПМР-спектр молекулы альдегида.

Пример 4. Составьте ПМР-спектры молекул толуола $C_6H_5CH_3$, *пара*-ксилола $CH_3C_6H_4CH_3$ и укажите их принципиальные различия.

По табл. 1 определяем химические сдвиги протонов групп δ_{CH_3} = 2,3 м.д., $\delta_{C_6H_5}$ = 7,2 м.д. Резонансные сигналы указанных групп не будут расщепляться, т.к. КССВ $^4J_{НН'}$ = 0. ПМР-спектры молекул будут отличаться по интегральных интенсивностей резонансных сигналов, поскольку меняется количественное соотношение протонов бензольного кольца ии метильных групп. Для молекулы толуола это соотношение составляет $h_1 : h_2$= 5 : 3 (рис. 5), а для молекулы *пара*-ксилола соответственно меняется - $h_1 : h_2$= 4 : 6 (рис. 6).

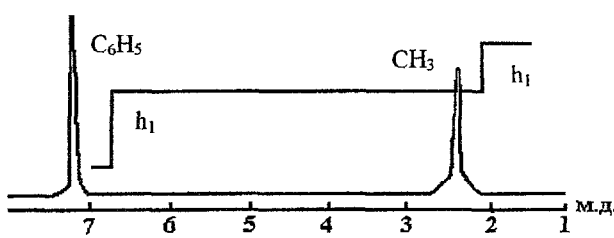


Рис. 5

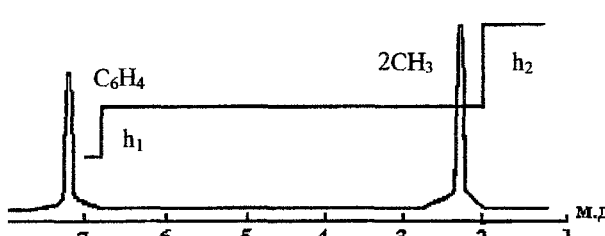


Рис. 6

Спектры ЯМР-^{13}С

Основным параметром, который используется в ЯМР-^{13}С, является химический сдвиг ядра углерода-13 в м.д., который измеряется относительно углерода метильных групп молекулы тетраметилсилана $(CH_3)_4Si$; диапазон составляет около 500 м.д. Практически для всех органических молекул спектр ЯМР-^{13}С рассматривается между сигналами карбонильной группы в слабом поле $\delta_{O=C}$= 150-200 м.д. и метильных групп в сильном поле δ_{CH_3} = 0-20 м.д. Спектры ЯМР-^{13}С записываются в условиях "развязки" от протонов (полное подавление спин-спинового взаимодействия с ядрами водорода), что приводит к появлению *синглетных* резонансных линий от каждого химически неэквивалентного ядра С-13. Возможности спектроскопии ЯМР-^{13}С могут быть продемонстрированы при сравнении ПМР- и ЯМР-^{13}С спектров в 3-метилгептане: в то время, как в ПМР-спектре обнаруживаются только две широкие полосы, ЯМР-^{13}С спектр содержит восемь ЯМР-сигналов, характеризующих каждый углеродный атом алкильного радикала в отдельности. Химические сдвиги ядер углерода (в м.д.) наиболее распространенных органических растворителей приведены в табл. 3. Химические сдвиги ядер углерода-13 различных функциональных групп и простейших органических молекул представлены в табл. 4. Указанные данные удобно использовать при подборе растворителей и расшифровке спектров ЯМР-^{13}С. Интегральные интенсивности ЯМР-^{13}С сигнала не соответствуют числу ядер, резонирующих в данной группе, вследствие эффекта насыщения и эффекта Оверхаузера.

Таблица 3

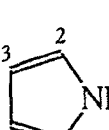
Химические сдвиги ядер углерода-13 (м.д.)
органических растворителей относительно тетраметилсилана

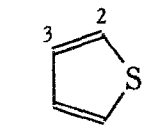
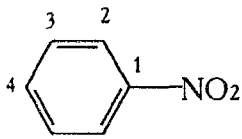
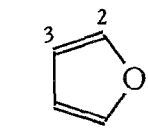
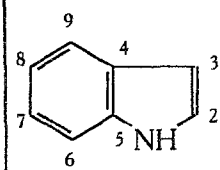
Растворитель	Хим. сдвиг, м.д.
Ацетонитрил (CH_3)	1,6
Циклогексан	27,5
Ацетон (CH_3)	30,4
Диметилсульфоксид	40,5
Хлористый метилен	54.0
Диоксан	67.4
Хлороформ	77,2

Четыреххлористый углерод	96,0
Ацетонитрил (C≡N)	118,0
Бензол	128,5
Сероуглерод	192,8
Ацетон (C=O)	204,1

Таблица 4

Химические сдвиги ядер углерода-13 (м.д.) функциональных групп относительно тетраметилсилана

Группа	δ, м.д.	Группа	δ, м.д.
$^{1}CH_3$-$^{2}CH_2$- OH	^{1}C 16,6	$^{1}(CH_3)_2{}^{2}CH$ Cl	^{1}C 27,3
	^{2}C 57,4		^{2}C 53,4
$^{1}CH_3$-$^{2}CH_2$-Cl	^{1}C 19,0	(HO $^{1}CH_2)_4$ ^{2}C	^{1}C 64,3
	^{2}C 40,0		^{2}C 48,3
$^{1}CH_3$ -$^{2}CH_2$-I	^{1}C 2,4	$^{1}CH{\equiv}{}^{2}C{}^{3}CH_2{}^{4}CH_3$	^{1}C 87,1
	^{2}C 20,4		^{2}C 85,5
$^{1}CH_3$-$^{2}CH_2$-$^{3}CH_2$-$^{4}CH_2$-$^{5}CH_2$-OH	^{1}C 14,2		^{3}C 12,3
	^{2}C 22,9		^{4}C 13,8
	^{3}C 28,5	$CH_2{=}CH_2$	128,8
	^{4}C 32,7	$^{1}CH_2{=}{}^{2}CH{}^{3}CH_3$	^{1}C 115,9
	^{5}C 62,4		^{2}C 136,2
$^{1}CH_3$ -$^{2}CH_2$-NH_2	^{1}C 13,7		^{3}C 18,9
	^{2}C 48,8	$^{1}CH_2{=}{}^{2}CH$-$O{}^{3}CH_3$	
$^{1}(CH_3)_2{}^{2}CHOH$	^{1}C 25,1		^{1}C 84,1
	^{2}C 67,2		^{2}C 153,2
C_6H_6	128,8		^{3}C 50,0
$^{1}(CH_3)_2{}^{2}C{=}O$	^{1}C 30,4		
	^{2}C 204,1		^{2}C 108,2
$^{1}CH_3$-$^{2}C(=O)$-O-$^{3}CH_3$	^{1}C 20,4		^{3}C 28,7

O=^{1}CH-^{2}CH$_3$	^{2}C 171,1 ^{3}C 51,4 ^{1}C 177,2 ^{2}C 28,7		^{2}C 125,4 ^{3}C 127,2
=C=N	145-163		
	^{1}C 148,8 ^{2}C 124,0 ^{3}C 129,7 ^{4}C 134,6		^{2}C 142,8 ^{3}C 109,6
			^{2}C 125,2 ^{3}C 103,6 ^{4}C 128,4 ^{5}C 136,1 ^{6}C 111,8 ^{7}C 120,3 ^{8}C 122,3 ^{9}C 121,3

Ядра ^{13}C обозначены цифрами 1, 2, 3 над соответствующей функциональной группой

Методика записи ЯМР-спетров

Для записи ЯМР-спектров требуется приготовить образец в виде легкоподвижной жидкости. Густые, маслообразные и кристаллические образцы следует растворять в специально подобранном индивидуальном растворителе. Растворитель не должен содержать ядра, которые фиксируются в данном ЯМР-спектре; сигналы растворителя не должны перекрывать область, необходимую для анализа спектра. Например, для записи ПМР-спектра самым удобным растворителем является CCl_4, в котором не содержатся протоны. Если соединение не растворяется в CCl_4 и требуется записать ПМР-сигнал (δ 0-5 м.д.), в качестве растворителя хорошо использовать C_6H_6 δ 7.2 м.д. и $CHCl_3$ δ 7.3 м.д. Удобным раствори-

телем для записи ЯМР-^{13}С-спектров является H_2O. Чувствительность ЯМР к различным типам ядер не одинакова. Наибольшей чувствительностью обладают ядра водорода. В связи с этим для записи ПМР-спектров используют ампулы диаметром 5 *мм* с концентрацией не менее 1%. Количество вещества для анализа составляет 0.5 $см^3$. Чувствительность ЯМР к ядрам фосфора в 10 раз, а к ядрам углерода-13 в 6000 раз ниже, чем к ядрам водорода. Поэтому для записи спектров ЯМР-^{31}Р, ^{13}С требуются ампулы диаметром 10 *мм*; количество вещества для образца - 2 $см^3$. Концентрация вещества для записи спектра ЯМР-^{13}С - не менее 30-50%. При использовании *дейтеро*-растворителей следует учитывать возможность их взаимодействия с образцом. Поскольку запись спектра ЯМР-^{13}С проводят при температуре около 50^{0}С, низкокипящие образцы этим методом не исследуют.

Глава 5
КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ИК- и КР СПЕКТРАХ

(Глава написана профессором Ремизовым А.Б.)

Колебательные спектры - ***инфракрасные (ИК) спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния (КР - спектры Рамана)*** - широко применяются для изучения строения молекул и для молекулярного спектрального анализа.

Внутренняя энергия молекулы E с хорошей степенью приближения представляется в виде суммы вращательной, колебательной и электронной энергий:

$$E = E_{вр.} + У_{кол.} + E_{эл.}$$

Каждая из этих трех форм энергии квантуется, т.е. молекулы имеют набор дискретных энергетических состояний (энергетических уровней). Колебательная энергия обусловлена колебаниями атомов, составляющих молекулу, около положений равновесия. В результате переходов между уровнями колебательной энергии при одном и том же электронном состоянии (обычно основном) возникает колебательный спектр молекулы. Исследования колебаний молекулы можно проводить по спектрам поглощения в ИК области спектра и с помощью комбинационного рассеяния света. Частота поглощения света определяется простым соотношением

$$\nu_{кол.} = \frac{\Delta E_{кол.}}{h} = \frac{E_{кол.1} - E_{кол.2}}{h},$$

где h - постоянная Планка, $E_{кол.1}$ и $E_{кол.2}$ - колебательные энергетические уровни. Здесь полагается, что электронные и вращательные состояния не меняются. Разность энергии между двумя последовательными колебательными состояниями составляет ≈ **0,5-0,005 эВ** . Переход между ними связан с поглощением кванта энергии с частотой ν=4000-100 $см^{-1}$, или с длиной волны λ = 2,5 - 100μ. Следовательно, этот переход относится к инфракрасной области спектра (ν ($см^{-1}$) = $10^4/\lambda$ (μ), 1μ=10^{-6}м). Если через образец пропустить ИК свет от источника сплошного излучения, то свет с частотой $\nu_{кол}$ будет поглощаться и на фоне сплошного спектра будет наблюдаться полоса поглощения с частотой $\nu_{кол}$.

Явление ***комбинационного рассеяния света*** было открыто в 1928 году одновременно и независимо Л.И.Мандельштамом и Г.С.Ландсбер-

гом в СССР и Раманом в Индии. В зарубежной литературе это явление называется Рамановским рассеянием (Рамановские спектры). Оно состоит в следующем. Исследуемое вещество облучается монохроматическим световым потоком частоты ν_0. Если рассеянный веществом свет наблюдать в помощью спектрометра, то обнаружится спектр комбинационного рассеяния, состоящий из яркой линии ν_0 (возбуждающая линия) и более слабых линий ν_i, которые называются линиями комбинационного рассеяния. Разности между частотами линий комбинационного рассеяния и возбуждающей линии $\Delta\nu_i = \nu_0 - \nu_i$ равны частотам колебаний молекул вещества. Обычно ν_0 относится к видимому свету и спектр КР находится в видимой области спектра.

Спектр КР возникает в результате обмена энергией между световыми квантами и молекулами вещества, рассеивающего свет: фотон с энергией $h\nu_0$ взаимодействует с молекулой, находящейся в данном стационарном состоянии, вызывает переход молекулы на другой, более высокий (или низкий) энергетический уровень, энергия которого отличается на величину $h\nu_{кол}$. Эта энергия вычитается из энергии исходного фотона или прибавляется к ней, так что рассеянный фотон имеет энергию $h(\nu_0 \pm \pm\nu_{кол})$ и, следовательно, частоту $\nu_0 \pm \nu_{кол}$.

В общем случае молекула, состоящая из N атомов, имеет 3N-6 колебательных степеней свободы (3N-5 колебательных степеней свободы для линейной молекулы). Можно считать, что ядра колеблются в электрическом поле, создаваемом электронами молекулы. Колебательные движения ядер описываются нормальными колебаниями. У нелинейной молекулы из N атомов имеется 3N-6 нормальных колебаний. В процессе каждого такого колебания все ядра в молекуле движутся с одинаковой частотой и фазой. Однако амплитуды колебаний отдельных ядер весьма различны и, в частности, некоторые ядра могут вообще не участвовать в том или ином нормальном колебании. Каждое нормальное колебание характеризуется частотой и формой (форма представляет собой совокупность амплитуд колебаний всех ядер молекулы).

Весьма часто встречаются такие колебания, в процессе которых изменяются лишь длины валентных связей - такие колебания называются валентными. Также имеются колебания с изменением в основном валентных углов - это деформационные колебания. Многие колебания сложных молекул нельзя отнести к указанным выше типам, поскольку они сопровождаются изменениями как валентных связей, так и валентных углов.

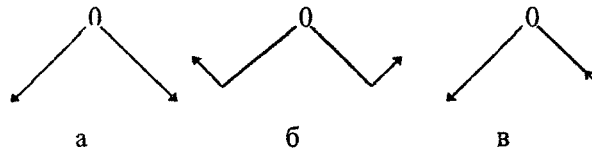


Рис. 1. Нормальные колебания молекулы воды: а - валентное симметричное, б - деформационное симметричное, в - валентное асимметричное

На рис. 1 изображены три нормальных колебания молекулы воды. Стрелками показаны относительные смещения атомов в каждом из трех колебаний, т.е. дано наглядное представление о форме колебаний. Колебательные движения атомов в молекуле приближенно можно разделить на два класса: 1) валентные колебания (а) и (в) (в этом случае движения атомов водорода происходят вдоль валентной связи), 2) деформационное колебание (б) (при колебательном движении атомов водорода происходит изменение величины угла между двумя связями). Следует отметить, что при этих колебаниях происходят небольшие смещения атома кислорода, которые не показаны на рисунке.

Не все нормальные колебания проявляются (активны) в поглощении. В ИК-спектре активны только те колебания, при которых происходит изменение дипольного момента молекулы. В спектре КР активны колебания, приводящие к изменению дипольного момента, индуцированного возбуждающим светом. Наиболее полная информация о колебательном спектре молекулы может быть получена при сочетании обоих методов.

При экспериментальном исследовании колебательных спектров было установлено, что некоторые частоты можно привести в соответствие с колебаниями определенных атомов или групп атомов в молекуле. Такие частоты принято называть характеристическими. Например, гомологический ряд моноолефинов - углеводородов, содержащих одну двойную связь между атомами углерода, характеризуется наличием поглощения при частоте в области 1650 $см^{-1}$. Эта полоса поглощения связана с валентными колебаниями связи C=C. Ацетиленовые соединения имеют полосу поглощения в области 2100$см^{-1}$, относящуюся к валентным колебаниям связи C≡C.

Характеристические колебания возникают при слабом взаимодействии колебания некоторой группы атомов или связей с колебаниями остальной части молекулы. В этом случае частота колебания данной груп-

пы или связи в основном зависит только от строения этой группы и характера рассматриваемой связи. Поэтому ряд различных молекул, содержащих данную группу атомов или связей, в общем случае будет характеризоваться разными колебательными спектрами, однако в каждом из них будет присутствовать одна или несколько одинаковых или почти одинаковых частот, характеристических для данной группы атомов или связей.

Установление характеристических частот позволяет, не проводя никаких расчетов, определить по спектру присутствие в молекуле различных групп и связей и тем самым устанавливать строение молекулы. Таким образом, существование характеристических частот является основой молекулярного спектрального анализа.

Обычно положение характеристической частоты изменяется внутри некоторого интервала, который определяется как внешними, так и внутренними факторами. Точное значение частоты, наблюдающейся в спектре, характеризует не только ту или иную связь, но и связи, которые примыкают к ней, т.е. целый комплекс атомов. Это можно проиллюстрировать следующими примерами. Если двойная связь находится на краю цепи, то ν(C=C) равна 1648 $см^{-1}$. Если двойная связь находится между двумя одиночными связями (например, H_3C-CH=CH-CH_3), то вследствие появления цис- и транс-изомерии в спектре обнаруживаются две частоты 1658 и 1674 $см^{-1}$. Наличие двойной связи на краю цепи, но около разветвления (например, PCH_2-HC=CH_2, P-разветвление), проявляется частотой с волновым числом, несколько более высоким, чем 1650 $см^{-1}$. Двойная связь в середине цепи, но около разветвления (PCH_2-HC=CH-CH_2P) характеризуется волновым числом 1668 $см^{-1}$. Видно, что по значению частоты в области 1650 $см^{-1}$ можно определить не только сам факт существования двойной связи, но ее положение и непосредственное окружение.

Характеристические частоты зависят от физического состояния образца (газ, жидкость, твердое вещество, раствор). Величина смещения полос поглощения при переходе от газа к жидкости весьма непостоянна. Она может достигать 100 $см^{-1}$, но обычно меньше 25 $см^{-1}$. В кристаллическом состоянии полосы поглощения становятся более узкими, часто расщепляются, могут появляться новые полосы. При кристаллизации изменяются частоты колебаний. Положение и интенсивность характеристических полос изменяются при переходе от одного растворителя к другому, что связано со специфическими и неспецифическими взаимодействиями растворителя с растворенным веществом. Изменение частот

колебаний в молекулах зависит как от растворителя, так и от взаимодействующей группы.

Качественный анализ по колебательным спектрам

Качественный анализ по колебательным спектрам предполагает определение молекулярной структуры, молекулярного состава и идентификации неизвестных веществ. Количественное соотношение компонентов при этом не указывается, или дается оценка - много, мало, очень мало, следы. Проведение анализа сопряжено с интерпретацией ИК и КР спектров. Следует иметь в виду, что спектр содержит такое огромное количество информации, что даже самый умелый практик может пользоваться только ее частью. Интерпретация спектра осложняется и тем, что интенсивности полос не пропорциональны концентрациям соответствующих групп, с которыми они связаны, а сдвиги характеристических частот подвергаются влияниям, понятным только отчасти. Необходимо подчеркнуть, что не все неизвестные вещества можно идентифицировать по колебательным спектрам. *Во многих случаях все, чего можно достигнуть, - это только ориентировочно определить основные функциональные группы.*

Следует рассматривать спектр в целом. В нем можно выделить следующие отдельные области.

1. Область колебаний групп NH и OH - 2500-3500 $см^{-1}$. В разбавленных растворах инертных растворителей обычно наблюдается поглощение, обусловленное валентными колебаниями неассоциированных групп OH и NH. Слабая полоса в этой области может быть первым обертоном поглощения C=O. Органические кислоты легко отличаются по широкому несимметричному поглощению, распространяющемуся от 2000 $см^{-1}$ и ниже.

2. Область валентных колебаний групп CH - 2800-3300 $см^{-1}$. Самая высокая частота валентных колебаний CH - 3300 $см^{-1}$ принадлежит -C≡C-H.

Ароматические и ненасыщенные группы поглощают около 3100 $см^{-1}$. В сильно напряженных циклах νCH также достигают этой области. Большинство алифатических соединений имеют поглощение от 2800 до 3000 $см^{-1}$. Метоксигруппа и группа CH_3N поглощают около 2780 - 2832 $см^{-1}$, а группа $-CH_2O-$ часто проявляет слабое поглощение при более низких частотах, чем обычное валентное колебание CH. Ароматические и алифатические альдегиды имеют характерное поглощение при 2700-2775 $см^{-1}$.

3. Область прозрачности - 1850-2700 $см^{-1}$. Полосы поглощения, лежащие в этой области, сразу же становятся заметными. Их происхождение легко установить. Они могут быть обусловлены хлористоводородными солями аминов, которые имеют сложное поглощение от 2000 до 2800 $см^{-1}$; группами SH 2540 - 2590 $см^{-1}$; PH 2275 - 2440 $см^{-1}$; -C≡N 2220 -2260 $см^{-1}$; SiH 2090 - 2260 $см^{-1}$; -C≡C- 2100 - 2260 $см^{-1}$; -N≡C 2110-2150 $см^{-1}$ и C=C=C 1950 $см^{-1}$.

4. Область двойной связи - 1430-1950 $см^{-1}$. При анализе спектра в этой области желательно рассматривать и другие области спектра. Так, органические кислоты и обычные альдегиды легко идентифицируют по полосе поглощения карбонильной группы и по поглощению групп OH или CH. Сложные эфиры, кроме полосы валентных колебаний C=O, имеют сильное поглощение группы C-O-C (1100 - 1200 $см^{-1}$). Сильное поглощение в интервале 1540-1650 $см^{-1}$ может указывать на ионизованную карбонильную группу, на плоскостные деформационные колебания NH в аминах, валентные колебания N=O в нитратах или валентные колебания C=O в амидах. В ароматических соединениях наблюдаются три резкие полосы в области 1450-1650 $см^{-1}$. Им сопутствует более слабое поглощение около 1000-1200 $см^{-1}$ и характеристические внеплоскостные деформационные колебания C-H около 670-900 $см^{-1}$. Число и положение заместителей бензольного кольца обычно можно установить по поглощению в области 670 - 900 $см^{-1}$ или по обертонам и составным частотам в интервале 1660-2000 $см^{-1}$.

5. Область "отпечатков пальцев" - ниже 1500 $см^{-1}$. Колебательный спектр - вероятно, уникальное в своем роде физическое свойство. Не существует двух соединений, за исключением оптических изомеров, с различными структурами, но с одинаковыми спектрами. В большинстве случаев спектр является "отпечатком пальцев" молекулы, который легко отличим от спектров других молекул. Отметим некоторые характеристические колебания, проявляющиеся в этой области. Валентное колебание C-F около 1200 $см^{-1}$, валентные колебания C-O-C в простых и сложных эфирах около 1200 $см^{-1}$, валентные C-O и деформационные OH колебания в спиртах в интервале 1000-1260 $см^{-1}$, валентные колебания P=O около 1200 $см^{-1}$, валентные колебания SiO в области 1000-1100 $см^{-1}$ и валентные колебания CCl около 700-800 $см^{-1}$.

Качественный анализ включает и последовательный анализ спектра по корреляционным таблицам, назначение которых - подсказать возможные соединения и структуры, которые можно использовать в дальнейших интерпретациях и исследованиях спектра. Корреляционные табли-

цы обусловлены существованием характеристических колебаний. Они указывают наиболее вероятную область появления частоты поглощения (определенную эмпирически в результате изучения большого числа известных структур), когда известно, что в молекуле присутствует определенная группа. Так как точное положение частоты зависит от многих факторов, области поглощения могут быть широкими и перекрываться.

Корреляционные таблицы приведены в специальных работах. Необходимо представить себе пределы применения этих таблиц, иначе можно впасть в заблуждение и получить ошибочные результаты. Важно иметь в виду следующие ограничения:

1. На основании корреляционных таблиц однозначные структурные определения обычно невозможны, поскольку имеют место перекрывания областей поглощения; возмущения, влияющие на характеристические частоты; в таблицах представлены не все, а только наиболее характеристические полосы.

2. Спектр исследуемого вещества должен быть зафиксирован при тех же условиях, которые использовались при составлении таблиц.

3. При интерпретации спектра следует рассматривать не отдельные полосы и линии, а спектр в целом. Например, карбонильные группы могут давать слабый обертон, который ошибочно можно принять за следы группы ОН. Сильные полосы поглощения в области 690-870 $см^{-1}$ могут указывать на присутствие ароматических групп. Однако, если им не сопутствуют резкие полосы около 1450-1600 $см^{-1}$ и 1100 $см^{-1}$, то они, вероятно, обусловлены наличием некоторых других групп, например, С-Cl.

4. Контуры и относительные интенсивности полос и линий в спектрах ИК и КР могут иметь такое же или еще большее значение, чем их частоты. Например, полоса поглощения связи С=С около 1650 $см^{-1}$ резкая, и ее невозможно спутать с полосой поглощения С=О в группе $C(O)NH_2$ (полоса амид 1), которая попадает в это же место.

Таблица 1

Характеристические частоты колебаний некоторых классов органических соединений

Класс соединений	Фрагмент молекулы	ν, $см^{-1}$	Интенсивность Полосы[а]	Тип Колебаний
		Углеводороды		
Алканы	CH_3	2910-3000	с.	ν_{as} C-H
	CH_2	2845-2960	с.	ν_s C-H
	CH	Частоты ν_{as} и ν_s понижаются, если Alk[б] связан с гетероатомом.		
		1435-1480	с.	δ_{as} C-H
		1320-1385	с.	δ_s C-H; для $C(CH_3)_2$ – дублет.
		Для группы CH ν_{CH} и δ_{CH} - слабые полосы.		
	$-(CH_2)_n-$, n>4	720-750	с.	δ
		Колебания углеродного скелета.		
	C-C	1145, 1170	Ср.	δ $C(CH_3)_2$
		1210, 1250	с.	δ $C(CH_3)_3$
Алкены	C=CH	3010-3095	Ср.	ν C-H
	C=C	1635-1690[в]	Сл.-ср.	ν C=C
Производные	C—CH	3020-3100	Сл.-ср.	ν C-H
беизола	C···C	1400-1500	Две полосы:	
		1585-1600	Сл.-ср.	ν C-C
		Замещение протонов кольца приводит к появлению дополнительных полос поглощения в областях 675-900 и 1665-2000 $см^{-1}$.		

Продолжение табл. 1.

Класс соединений	Фрагмент молекулы	ν, $см^{-1}$	Интенсивность Полосы[а]	Тип Колебанй
Кислородсодержащие соединения				
Спирты и простые эфиры	ROH	3560-3670	П. и.	ν O-H
		При водородном связывании частота понижается до 3200-3600 $см^{-1}$.		
		1260-1410[в]	с.	δ O-H
		1000-1150	с.	ν C-O
		Для PhOH ν C-O - 1310-1410 $см^{-1}$.		
	C-O-Alk	1060-1150	с.	ν_{as} C-O
	C-O-Ph	1200-1275	с.	ν_{as} C-O
		1020-1075	с.	ν_{s} C-O
Карбоинильные соединения	C=O	1700-1750[в]	с.	ν C=O

Примечания к таблице:

а) п. и. - переменная интенсивность, с. - сильная полоса, ср. - средней интенсивности, сл. - слабая полоса; б) Alk - алкильный радикал; в) при сопряжении с π-системами частота понижается.

Таблица 2

Характеристические частоты колебаний некоторых неорганических ионов

Ионы	ν, $см^{-1}$	Интенсивность поглощения
NH_4^+	3000-3030 1390-1430	оч. с. с.
CO_3^{2-}	1410-1450 860-880	с. ср.
NO_2^-	1230-1250 800-840	оч.с. сл.
NO_3^-	1350-1380 815-840	оч.с. ср.

SO_3^{2-}	930-990 620-680	ср. оч.с.
SO_4^{2-}	1080-1130 610-680	оч.с. с.
HSO_4^-	1050-1200 850-870 570-600	ср. ср. с.
PO_4^{3-}	1000-1025 (две полосы)	с.
HPO_4^{2-}; $H_2PO_4^-$	1000-1100 800-1000	с. ср.

Примечание к таблице:

оч.с. - полоса очень большой интенсивности, с. - сильная полоса, ср. - средней интенсивности, сл. - слабая полоса.

Количественный анализ по ИК-спектрам поглощения

Количественный анализ с помощью спектров поглощения основан на использовании закона поглощения света Бугера-Ламберта-Бера, формальное выражение которого одинаково для любых частот, от инфракрасных до ультрафиолетовых. Математическое выражение закона таково:

$$I = I_0 e^{-\alpha C l} \text{ или } \ln(I_0/I) = \alpha C l,$$

где I_0- интенсивность падающего на образец излучения, I- интенсивность прошедшего через образец излучения, C - концентрация поглощающих молекул, l - толщина поглощающего образца, α - показатель поглощения света (константа, не зависящая от интенсивности падающего света и концентрации вещества, но зависящая от длины волны света).

Если вместо натуральных логарифмов использовать десятичные, то закон Бугера-Ламберта-Бера запишется в виде

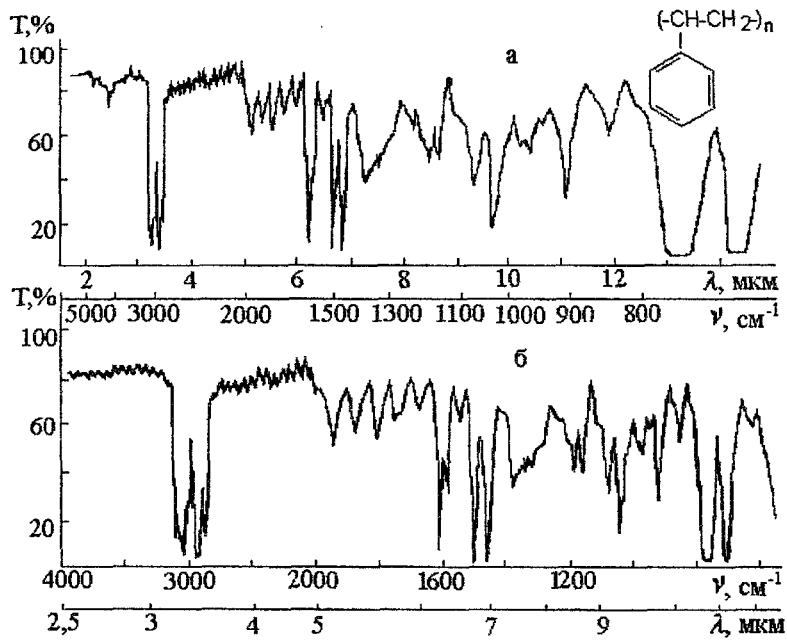
$$I = I_0 10^{-\alpha' C l} \text{ или } \lg(I_0/I) = \alpha' C l,$$

где α'- десятичный показатель поглощения на единицу концентрации вещества C. Эта величина называется также коэффициентом погашения, или экстинкцией (α=2,303α', α=0,404α'). Отношение светового потока, прошедшего через вещество, к потоку, упавшему на вещество (I_0/I) называется коэффициентом пропускания (иногда пропусканием) и обозначается буквой T. Отношение потока излучения, поглощенного веществом, к потоку излучения, упавшего на вещество ($(I_0 - I)/I_0$=1-T), называется коэффициентом поглощения. Обратный логарифм коэффициента пропускания есть оптическая плотность D. Таким образом,

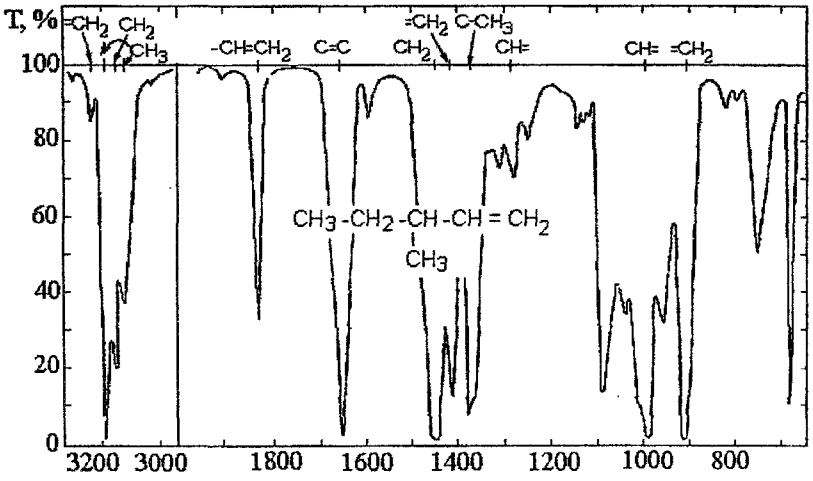
$$I/I_0 = T,\ D = -\lg T = \lg(I_0/I) = \alpha' Cl\ .$$

При количественном анализе удобно пользоваться оптической плотностью D вследствии того, что оптическая плотность жидкого раствора, состоящего из нескольких невзаимодействующих компонентов, равна сумме оптических плотностей этих компонентов.

Количественный анализ методом ИК спектроскопии выполняется прямым или косвенным сравнением оптической плотности неизвестного вещества при данной длине волны (часто в максимуме полосы поглощения) с оптической плотностью того же вещества известной концен-трации.



ИК спектр полистирола (пленка).



Отнесение полос в ИК спектре 3-метилпентена-1.

Литература к главе 4 и 5

1. Казицына Л.А., Куплетская Н.В. Применение УФ, ИК, ЯМР-спектроскопии в органической химии. - М.: Высшая школа, 1971.

2. Леви Г., Нельсон Г. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода -13. М.: Нау-ка, 1975.

3. Ионин Б.И., Ершов Б.А. ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1967.

Глава 6
ХРОМАТОГРАФИЯ

(Глава написана доктором химических наук Гармоновым С.Ю.)

Хроматографию как оригинальный метод разделения веществ открыл русский естествоиспытатель *М.С. Цвет* в 1903 г. В то время он изучал природный пигмент хлорофилл и установил, что этот продукт, ранее считавшейся индивидуальным, при пропускании его в растворе петролейного эфира через колонку, наполненную мелом, разделяется на несколько различно окрашенных зон. Компоненты хлорофилла различались между собой способностью связываться (*сорбироваться*) на меле. Таким образом, М.С. Цвет установил неоднородность хлорофилла и в то же время предложил новый простой путь анализа и разделения смесей веществ, в том числе очень близких по свойствам. Заслуга М.С. Цвета состоит в том, что он разработал этот метод, правильно оценил его значение и предсказал его универсальность.

Сегодня хроматография в ее различных вариантах получила значительное распространение в науке и промышленности, занимая одно из первых мест среди физико-химических методов исследования. В современном понятии *хроматография - это учение о закономерностях разделения сложных смесей веществ на индивидуальные соединения за счет различий в сорбируемости (поглощении).* Термин ***«хроматография»*** («хрома» - цвет, «графо» – пишу) был введен М.С. Цветом, поскольку он в своих экспериментах имел дело с окрашенными соединениями. В настоящее время этим методом анализируют и бесцветные вещества, но старый термин сохранился.

Хроматография - это физико-химический метод разделения и определения смесей веществ, при котором газообразные или жидкие вещества (сорбаты) разделяются при перемещении их потоком подвижной фазы (сорбента).

Сорбент - это твердое вещество, обладающее способностью в той или иной степени поглощать из окружающей среды своей поверхностью молекулы, атомы, ионы. В качестве сорбентов применяют различные вещества: силикагель, гипс, целлюлозу, оксид магния, оксид алюминия. При выборе сорбентов следует учитывать полярность и химическую устойчивость разделяемых веществ. Полярные сорбенты (оксид алюминия, силикагель) адсорбируют вещества тем сильнее, чем больше полярных

групп они содержат и чем больше содержат двойных и тройных связей. Адсорбционная способность соединений, содержащих функциональные группы, увеличивается в ряду:

HC=CH; - OCH_3; -COOR; -C=O; -CHO; -COOH

Хроматографический процесс зависит от разности в скоростях процессов сорбции и десорбции компонентов, что при многократном повторении приводит к различным скоростям перемещения компонентов вдоль сорбента. Зарегистрированные характеристики раздельно выходящих из сорбента компонентов позволяют проводить качественный и количественный анализы смеси.

В хроматографии различают два вида сорбции: ***адсорбцию*** - поглощение веществ твердой поверхностью и ***абсорбцию*** - растворение веществ в жидких растворителях. Сорбционно-десорбционные процессы идут непрерывно при перемещении подвижной фазы относительно сорбента. В зависимости от типа подвижной и неподвижной фаз различают следующие варианты хроматографии:

Неподвижная фаза	Подвижная фаза	Вариант хроматографии
Твердая	Газ	Газо-адсорбционная (ГАХ)
Твердая	Жидкость	Жидкостно-адсорбционная (ЖАХ)
Жидкость	Газ	Газо-жидкостная (ГЖХ)
Жидкость	Жидкость	Жидкостно-жидкостная (ЖЖХ)

По химическим признакам хроматографию можно успешно делить на два основных типа: газовая и жидкостная.

К ***газовой хроматографии*** относятся газо-жидкостная, газо-адсорбционная. ***Жидкостная хроматография*** делится на жидко-жидкостную (сюда входит бумажная), твердо-жидкостную (сюда относится ТСХ – тонкослойная хроматография), газообменную.

В соответствии с механизмами процессов, на которых основывается разделение смеси веществ, различают следующие виды хроматографии:

1) адсорбционную,

2) распределительную,

3) ионообменную.

Однако на практике нередко при *хроматографировании* происходят явления, характерные для двух или даже для трех указанных типов.

Адсорбционная хроматография заключается в том, что смесь веществ, подлежащих разделению, вводят в контакт с адсорбентом, причем каждое из индивидуальных соединений смеси в соответствии со своей природой (физическими и химическими свойствами) связывается с адсорбентом специфическими силами в той или иной степени.

Затем через систему пропускают растворитель (вещество или смесь веществ), способный десорбировать одно или все соединения разделяемой смеси. Процессы адсорбции и десорбции равновесны. Коэффициенты, характеризующие эти явления для разных веществ, обычно различны, что и определяет возможность разделения смесей.

Явление адсорбции, т.е. поглощение одного вещества поверхностью другого, впервые открыл русский ученый Т.Е. Ловиц в конце XVIII в. Успехи в области адсорбции тесно связаны с развитием хроматографического метода.

Силы взаимодействия, обуславливающие адсорбцию, зависят от структуры молекул и могут иметь различную природу. Это могут быть дисперсионные, индукционные и ориентационные силы. *Дисперсионные* силы - это в основном силы электрокинетические. Для насыщенных соединений вклад дисперсионных сил в энергию адсорбции на оксиде алюминия составляет 100%, для полярных соединений 50%. *Ориентационные* силы проявляются в основном при адсорбции полярных молекул на поверхностях, несущих постоянные электрические заряды. *Индукционные* силы наблюдаются в тех случаях, когда химическая связь имеет постоянное связанное с ней электрическое поле, например связь С-С. Под влиянием этого поля электроны соседнего атома или молекулы поляризуются таким образом, что дают индуцированный дипольный момент.

В основе ***распределительной*** хроматографии лежит различие коэффициентов распределения компонентов исследуемой смеси между двумя жидкими фазами, например вода - углеводород. Процесс протекает в условиях, в которых одна фаза является неподвижной и находится в порах твердого носителя. Неподвижная фаза стремится удержать то или иное количество вещества, а подвижная - перенести его в направлении своего движения. Поскольку коэффициент распределения каждого вещества индивидуален, то и перенос индивидуальных веществ разделяемой смеси в фиксируемое время происходит на различных расстояниях от старта.

Ионнообменная хроматография основана на обмене между ионами некоторых веществ, называемых *ионитами.* Иониты – высокомолекуляр-

ные кислоты или основания. Этот способ в последнее время приобрел большое значение.

По форме проведения процесса хроматографические методы классифицируют на *колоночную, бумажную, хроматографию в тонком слое.*

Колоночный вариант хроматографического разделения смеси веществ, выделения химического соединения, очистки его от примесей и загрязнений заключается в том, что адсорбент помещают в колонку, которая представляет собой стеклянную трубку, суживающуюся в нижней части. Диаметр колонки и ее высота могут быть различны в зависимости от поставленной задачи. В верхнюю часть колонки с адсорбентом вносят разделяемую смесь, а затем через колонку самотеком или под давлением пропускают растворитель. При продвижении растворителя осуществляется разделение смеси на отдельные соединения, занимающие в колонке строго определенное положение. При дальнейшем пропускании растворителя индивидуальные соединения в виде раствора одно за другим выходят из колонки. Жидкость, вытекающая из колонки, называется ***элюатом.*** Элюат собирают отдельными порциями. Установить, в каких именно порциях элюата содержится определяемое вещество, можно при помощи цветной реакции или иным способом. Если вещества окрашены, то они, как это наблюдал Цвет, образуют цветные зоны на адсорбенте.

Следует отметить, что в 70-е годы получил распространение вариант аналитического колоночного хроматографирования под высоким давлением. Этот вариант хроматографии осуществляется в автоматизированных приборах и дает очень хорошие результаты при работе с различными смесями. К сожалению, особенности работы под высоким давлением приводят к большим конструктивным сложностям при создании хроматографов, которые весьма дороги.

В результате разделения получают ***хроматограмму,*** число пиков на которой будет соответствовать числу компонентов смеси (рис. 1).

Характеристики удерживания веществ определяются условиям опыта и природой соединений, что позволяет использовать их для целей идентификации хроматографируемых веществ. После разделения смеси на колонке и регистрации хроматограммы для качественной характеристики компонентов смеси можно использовать абсолютные величины удерживания t_R, V_R (условия хроматографирования должны быть строго постоянными). Чтобы снизить влияние случайных факторов на результаты, при идентификации возможно применение относительных величин, для получения которых хроматографируют в этих же условиях вещество, выбранное в качестве стандарта. Часто используют для этих целей легко-

кипящий гомолог, отношение времен удерживания компонента и стандарта дает относительное время удерживания

$$t_{относ.}=t_{Ri}/t_{Rстанд.},$$

мало зависящее от колебаний температуры и скорости газа-носителя.

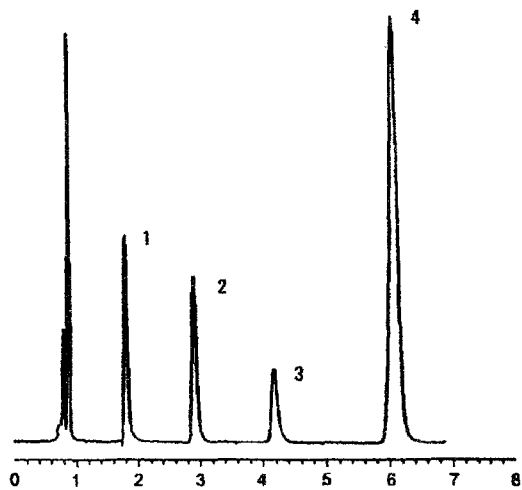


Рис. 1. Хроматограмма смеси лекарственных веществ-антидепрессантов: дезипрамина (1); имипрамина (2); амитриптилина (3); 2-оксиимизина (4).

Идентификацию веществ можно проводить несколькими способами:

1. Сравнение характеристик удерживания (t_R, V_R, $t_{относ.}$) компонентов исследуемой смеси с характеристиками эталонных соединений, полученных в тех же условиях.

2. Использованием графических или аналитических зависимостей между характеристиками удерживания компонентов и такими физико-химическими свойствами веществ, как молекулярная масса, температура кипения, число углеродных атомов, функциональных групп и т. д.

Для количественных хроматографических определений используется зависимость площади хроматографического пика S_n от количества и концентрации компонента в пробе

$$S_n=f(C_i).$$

Площади пиков S_n на хроматограммах измеряют различными способами, чаще всего при ручной обработке хроматограмм используют уравнение

$$S_n = h \cdot \mu_{0,5},$$

где h - высота хроматографического пика, в *см*; $\mu_{0,5}$ - ширина пика на 1/2 его высоты, в *см*.

Метод газовой хроматографии. Для анализа и разделения газообразной смеси применяется газовая хроматография (ГХ).

Газовая хроматография является наиболее быстрым и чувствительным хроматографическим методом. С его помощью можно разделять и определять большинство летучих органических соединений, неорганические газы и даже металлы после перевода их в летучие соединения. Ограничивает применение ГХ в основном необходимость наличия у разделяемых веществ таких свойств, как летучесть и стабильность. Интервал определяемых концентраций очень велик - от граммов вплоть до ничтожных количеств, выражающихся в пикограммах.

Принцип разделения газовой смеси следующий. Небольшую пробу газовой смеси пропускают через колонку. Она почти полностью задерживается адсорбентом в верхней части колонки. Затем через адсорбент продувают продолжительное время инертный газ-носитель, который не адсорбируется, но значительно облегчает десорбцию молекул. Наиболее слабо связанные молекулы десорбируются - отскакивают от поверхности адсорбента и уносятся инертным газом. Но полет их длиться очень недолго, так как вскоре они задерживаются слоями адсорбента. Этот процесс продолжается до тех пор, пока газообразные вещества не сгруппируются в отдельные зоны, а самые легкоподвижные из них не проявятся на другом конце колонки. Здесь непременно нужно поставить какого-нибудь «сторожа» - регистратора, который бы отмечал, когда какая порция газа выходит из колонки. Если газы были окрашены, то их можно определить визуально. Но газы чаще всего не окрашены. Тогда ставят на выходе хроматографической колонки чувствительный регистратор-детектор. ***Детектор*** - прибор, который измеряет некоторые физические свойства газов. Это может быть теплопроводность, показатель преломления света или какие-то другие свойства. Когда проходит определенная порция газа, детектор отмечает значение данного физического свойства, характерного для преобладающего в этой порции газа. Когда эта порция газа кончится, детектор резко изменит свой показатель на величину, соответствующую инертному газу-носителю. То же самое будет повторяться и при прохождении через конец колонки второй, третьей и следующих порций газа.

Приборы, служащие для разделения смесей с помощью этого метода, - ***газовые хроматографы*** - состоят, как правило, из трех частей: доза-

тора (устройство для ввода пробы), колонки, где непосредственно проходит разделение смесей веществ, и детектора (регистратора выхода компонентов). Стоимость отдельных хроматографов нередко бывает чрезвычайно высокой, поэтому не для всех лабораторий они доступны.

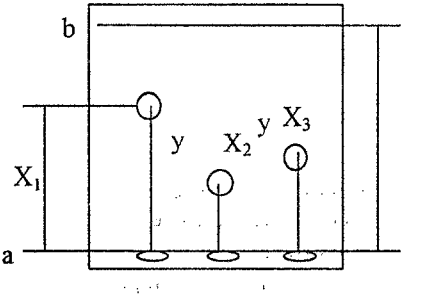
Тонкослойная хроматография. Метод тонкослойной хроматографии (ТСХ) был предложен в 1938 году советскими исследователями Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбером.

Метод заключается в следующем: на одну сторону стеклянной или алюминиевой пластинки наносят тонкий слой сорбента. На стартовую линию этого слоя наносят пробы веществ и их смесей, пластинку погружают в систему растворителей. По мере продвижения жидкости по пластинке происходит разделение смеси веществ. Пластинку сушат и проявляют для обнаружения веществ в виде окрашенных пятен.

Хроматографический процесс в тонком слое сорбента обеспечивается динамическим продвижением подвижной фазы (растворитель) через стационарную неподвижную фазу (сорбент). В результате передвижения смеси исследуемых веществ, происходит разделение анализируемой смеси на компоненты, основанное на различной скорости их перемещения в слое сорбента.

В ТСХ важной характеристикой степени разделения хроматографируемых соединений является величина R_f - отношение расстояния от центра пятна на пластинке до линии старта (х) к расстоянию (у), пройденному растворителем от линии старта до линии фронта (рис. 2).

Рис. 2
а-линия старта
b- линия фронта
х-длина пробега
у-высота подъема элюента



Величина R_f является качественной характеристикой данного соединения на данном сорбенте в данном растворителе и в данных условиях опыта.

Для надежности идентификации веществ, при определении R_f часто применяют «свидетели». На пластинке вместе с разделяемой смесью веществ хроматографируют известное вещество («свидетель»). Для проявления зон разделенных соединений используют различные химические реагенты (рис.3).

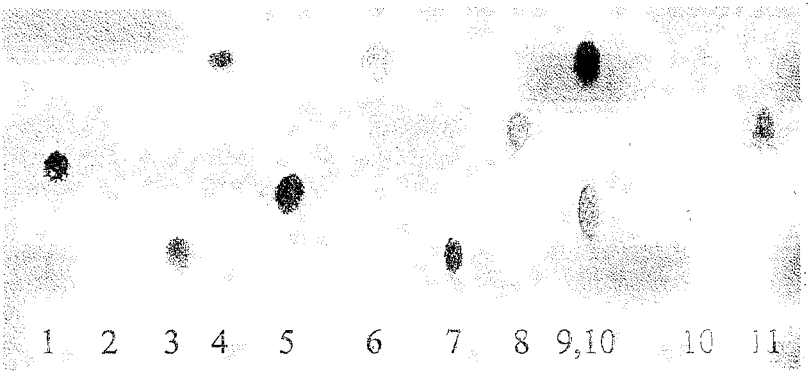


Рис.3. Хроматограмма аминосоединений. Проявитель - 4-хлор-5,7-динитробензофуразан. 1 – диметиланилин, 2 – анилин, 3 – 2,2,4-триметилдигидрохинолин, 4 – дифениламин, 5 – фенил-α-нафтиламин, 6 – α-нафтиламин, 7 – гидразид салициловой кислоты, 8 – гидразин солянокислый, 9 – гидразин, 10 – изониазид, 11 – фосфабензид.

Глава 7
ВВЕДЕНИЕ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЮ

Масс-спектроскопия как метод выяснения структуры органических соединений начал широко применяться примерно с 1960 года. Основой масс-спектрометрии являются разделение ионов по величинам m/z и измерение интенсивностей сигналов, соответствующих иону каждого типа. Основные преимущества метода достаточно очевидны: для анализа требуется ничтожная масса анализируемого вещества, метод практически не имеет ограничений в том плане, что им можно определить практически любую молекулярную массу. К тому же, по осколочным ионам можно с определенной достоверностью говорить о той или иной структуре анализируемого соединения. Мы не будем подробно останавливаться на различных способах ввода пробы в прибор для проведения эксперимента, а также на принципиальной схеме аппарата, так как это имеет косвенное отношение к анализу получаемых спектров (интересующиеся могут посмотреть специальную литературу, посвященную методу масс-спектроскопии и приведенную в конце книги). Перейдем непосредственно к методам ионизации, т.е. непосредственно к описанию того процесса, который приводит к образованию из совокупности молекул анализируемого вещества ионов с определенными значениями m/z.

Наиболее распространенный метод ионизации - это ионизация *электронным ударом* (ЭУ), заключающаяся в воздействии на изучаемое вещество (обычно при давлении около 10^{-6} мм рт. ст.) пучка электронов. Экспериментально найдено, что наилучшая воспроизводимость и максимальный ионный ток обеспечиваются при энергии ионизирующих электронов около 70 эВ. При такой энергии обычно образуются многочисленные осколочные ионы, полезные с точки зрения выяснения строения исследуемых соединений. При электронном ударе образуются как положительно, так и отрицательно заряженные ионы. Хотя в принципе можно изучать и те и другие, в большинстве случаев масс-спектры с ионизацией электронным ударом регистрируют в режиме положительных ионов, которые образуются в большем количестве.

Важны и другие методы ионизации. При *химической ионизации, полевой десорбции и бомбардировке ускоренными атомами* масс-спектры содержат меньше осколочных ионов, чем при ионизации электронным ударом. В результате мягкая ионизация позволяет обнаружить молеку-

лярные ионы (или протонированные молекулярные ионы), отсутствующие даже в масс-спектрах с ионизацией электронным ударом.

Молекулярный ион. Если под воздействием электронного удара молекула исследуеисследуемого вещества М теряет один электрон, то образуется ион-радикал $[M]^{+}$, обычно называемый молекулярным ионом. Значение m/z молекулярного иона равно молекулярной массе вещества:

$$M + e^{-} = M^{+} + 2e^{-}$$

При изучении масс-спектра неизвестного соединения отнесение молекулярного иона требует большого внимания и известной осторожности. Дело в том, что, во-первых, из-за наличия естественных изотопов большинство ионов в масс-спектре представлены "изотопными кластерами", отражающими естественный изотопный состав входящих в эти ионы элементов. Во-вторых, молекулярный ион может иметь чрезвычайно низкую интенсивность или вообще отсутствовать, и тогда изотопный кластер с наибольшим значением m/z не будет соответствовать молекулярному иону, а будет являться продуктом фрагментации. В-третьих, наличие примесей с большей молекулярной массой может усложнить масс-спектр. Следовательно, отнесению молекулярного иона должна предшествовать тщательная проверка.

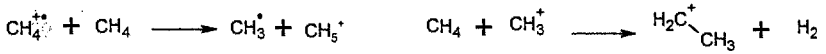
Для того чтобы проверить, является ли данный ион молекулярным, нужно сопоставить его m/z с m/z осколочных ионов. Например, большинство органических молекул практически не могут элиминировать фрагменты с массой 5-14 а.е.м, так как это требует потери большого числа атомов водорода. Наличие в масс-спектрах ионов, различающихся на 14 а.е.м., часто говорит о том, что в пробе имеется примесь гомолога, поскольку непосредственное элиминирование метиленовой группы в виде карбена наблюдается чрезвычайно редко. Иногда молекулярные ионы теряют 3-4 атома водорода, но обычно более интенсивны пики, соответствующие потере тем же молекулярным ионом 1-2 атомов Н. В любом случае элиминирование трех атомов водорода из молекулярного иона - очень редкий процесс, поэтому если в масс-спектре имеются два иона, различающиеся на 3 а.е.м., то скорее всего механизм их возникновения не связан с элиминированием водорода. Они могут появиться, например, в результате параллельного отщепления метильной группы и молекулы воды от молекулярного иона, который сам по себе не наблюдается. Потеря 15 а.е.м. (метильного радикала) очень характерна для любой молекулы, содержащей алкильную группу. Конечно, устойчивость молекулярного иона зависит от его структуры. Поэтому, если известно, к какому классу принадлежит изучаемое органическое соединение, можно выска-

зать более или менее обоснованное предположение об интенсивности его молекулярного иона. Так, наличие системы сопряженных π-электронов обычно обуславливает интенсивный пик молекулярного иона. Напротив, присутствие в молекуле группы, отщепление которой способствует стабилизации положительного заряда, особенно если при этом элиминируется устойчивая нейтральная молекула, приведет к уменьшению интенсивности пика молекулярного иона. Отсюда, в частности, следует, что мало интенсивный пик с наибольшим значением m/z едва ли будет пиком молекулярного иона ароматического соединения; в этом случае лучше рассмотреть возможность присутствия примеси с большей молекулярной массой. Аналогично мало вероятно, что интенсивный пик с наибольшим значением m/z будет отвечать молекулярному иону третичного спирта; скорее всего он будет соответствовать дегидратированному молекулярному иону $[M-18]^+$.

Пики молекулярных ионов должны располагаться только при четных m/z, если только в соответствующих молекулах не содержится нечетное число атомов азота. Это правило выполняется для всех органических молекул, состоящих из наиболее распространенных элементов: углерода, водорода, кислорода, азота, фосфора, серы, кремния и галогенов. Отсюда следует, что пик при нечетном m/z не может соответствовать молекулярному иону не содержащего азот соединения; скорее всего он отвечает осколочному иону, азотсодержащей примеси, а в редких случаях также продукту ион-молекулярной реакции. При низком давлении, обычно поддерживаемом в ионном источнике, столкновения между ионами и нейтральными молекулами представляют собой сравнительно редкое событие. Все же иногда такое событие происходит; чаще всего оно приводит к захвату атома водорода молекулярным ионом и, следовательно, к появлению в масс-спектре иона $[M + 1]^+$. В таких случаях предполагаемую молекулярную массу соединения можно подтвердить химической ионизацией, в которой создаются особо благоприятные условия для ион-молекулярных реакций.

Химическая ионизация (ХИ). При химической ионизации исследуемое вещество, парциальное давление которого в ионном источнике составляет около 10^{-4} мм рт. ст., смешивают с газом-реагентом, находящимся в большом избытке (около 1 мм рт. ст.). Чаще всего в качестве газов-реагентов применяют метан, аммиак, изобутан. Смесь исследуемого вещества и газа-реагента подвергают электронному удару. При этом сначала ионизируются находящиеся в избытке молекулы газа-реагента. Из метана, например, образуются ионы CH_4^+ и CH_3^+. Поскольку давление

газа-реагента довольно велико, то обычно в ионном источнике осуществляются ион-молекулярные реакции, приводящие к вторичным ионам с небольшим избытком внутренней энергии:



В конце концов, вторичные ионы сталкиваются с молекулами изучаемого вещества и ионизируют их. Ионизация обычно осуществляется путем протонирования, особенно в случае основных соединений (даже слабоосновных, например, спиртов):

$M + CH_5^+ = [M + H]^+ + CH_4$

Образующиеся так называемые ***квазимолекулярные ионы*** $[M+H]^+$ имеют четное число электронов и, следовательно, должны быть более устойчивыми, чем возникающие при электронном ударе молекулярные ион-радикалы. Сочетание большей устойчивости с низкой избыточной внутренней энергией приводит к тому, что в масс-спектрах с химической ионизацией квазимолекулярные ионы имеют весьма высокую интенсивность.

Интерпретация масс-спектров, зарегистрированных в режиме химической ионизации, часто вызывает меньше затруднений, чем расшифровка масс-спектров, полученных в режиме электронного удара, поскольку химическая ионизация способствует уменьшению числа осколочных ионов и повышению их структурной информативности. Глубину фрагментации можно регулировать путем замены одного газа-реагента на другой. В общем случае как число протонируемых соединений, так и наблюдаемая глубина фрагментации уменьшается в ряду метан > изобутан > аммиак. Действительно, аммиак протонирует только сравнительно сильноосновные соединения, например, спирты и амины.

Естественная распространенность изотопов. При анализе молекулярных ионов всегда следует учитывать изотопный состав многих элементов:

Изотоп	Естественная распространенность, %	Атомная масса
^{1}H	99.98	1.0078
^{2}H	0.02	2.0141
^{12}C	98.93	12.0000
^{13}C	1.07	13.0034
^{14}N	99.63	14.0031

^{15}N	0.37	15.0001
^{16}O	99.76	15.9949
^{17}O	0.04	16.9991
^{18}O	0.20	17.9992
^{19}F	100	18.9984
^{28}Si	92.17	27.9769
^{29}Si	4.71	28.9765
^{30}Si	3.12	29.9738
^{31}P	100	30.9738
^{32}S	95.03	31.9721
^{33}S	0.75	32.9715
^{34}S	4.22	34.9689
^{35}Cl	75.53	34.9659
^{37}Cl	24.47	36.9659
^{79}Br	50.52	78.9183
^{81}Br	49.48	80.9163
^{127}I	100	126.9044

Считают, что молекулярный ион состоит из наиболее распространенных изотопов (для всех обычных элементов - это наиболее легкие изотопы) и имеет соответствующую молекулярную массу. Конечно, масс-спектрометр регистрирует и другие ионы, в состав которых входит один или несколько тяжелых изотопов атомов, составляющих молекулярный ион. Отсюда следует, что практически любой ион представлен в масс-спектре кластером пиков, отношение интенсивностей которых характеризует элементный состав этого иона. В частности, по относительным интенсивностям пиков при m/z, M, (M + 1), (M + 2) и т. д. в принципе можно определить молекулярную формулу. К сожалению, точно измерить относительные интенсивности можно только при соблюдении целого ряда предосторожностей и лишь при очень высокой интенсивности молекулярного иона. В общем случае надежнее определять элементный состав иона путем измерения его точной массы. С другой стороны, характерное отношение интенсивностей в кластере пиков молекулярного иона позво-

ляет легко определить число присутствующих в молекуле атомов хлора или брома, обнаружить присутствие атомов серы и быстро оценить возможное число атомов углерода.

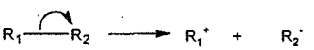
Процессы фрагментации. Минимальная энергия, необходимая для ионизации молекулы, называется *потенциалом ионизации.* В масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом потенциалу ионизации обычно соответствует энергия электронов от 10 до 15 эВ. Если ионизация, как обычно, осуществляется пучком электронов с энергией около 70 эВ, то часть молекул изучаемого вещества, взаимодействуя с электронами, образует молекулярные ионы с небольшим избытком внутренней энергии. Тогда как при других столкновениях молекул с электронами молекулы приобретают гораздо больше энергии, переходят в возбужденное состояние и диссоциируют обычно за счет внутримолекулярных процессов. При относительно низком давлении (около 10^{-6} мм рт. ст.), поддерживаемом в ионном источнике, молекулярные соударения, приводящие к переносу энергии или межмолекулярным реакциям, весьма редки. Молекулярные ионы с небольшим избытком внутренней энергии не диссоциируют и регистрируются как таковые, несмотря на высокую энергию ионизирующих электронов. Конечно, если возможен процесс внутримолекулярной фрагментации с очень низкой или нулевой энергией активации, то молекулярный ион зарегистрировать не удастся, даже понизив энергию ионизирующих электронов почти до потенциала ионизации.

Фрагментация сама по себе не является беспорядочным процессом, поскольку высвобождению энергии возбуждения способствуют только такие разрывы связей, в результате которых образуются наиболее устойчивые фрагменты. Следовательно, наиболее интенсивные осколочные ионы можно связать с молекулярной структурой изучаемого соединения, воспользовавшись теми же принципами, какие применяют химики при прогнозировании направления химических реакций. В этом отношении наиболее близкой аналогией являются высокоэнергетические процессы, например, пиролиз в газовой фазе. Напротив, обычные реакции в растворе могут резко отличаться от масс-спектрометрической фрагментации. Первичные осколочные ионы часто обладают достаточным запасом энергии и диссоциируют далее, в результате чего и образуется набор осколочных ионов, называемый масс-спектром.

Большинство органических соединений под действием электронного удара сначала образует молекулярный ион-радикал, т. е. ион с нечетным числом электронов. Радикальную природу таких ионов принято отражать символом $[M]^{+\bullet}$, хотя при этом следует иметь в виду, что молеку-

ла М потеряла, а не присоединила электрон. Потеря молекулярным ион-радикалом нейтральной молекулы приводит к осколочному иону с нечетным числом электронов (ион-радикалу). Все ионы с нечетным числом электронов имеют четные значения m/z, если только они не содержат нечетное число атомов азота. Соответственно, потеря ион-радикалом нейтрального радикала приводит к иону с четным числом электронов, который имеет нечетное значение m/z, если только он не содержит нечетное число атомов азота. Ион-радикалы диссоциируют путем элиминирования как радикала, так и нейтральной молекулы; напротив, ионы с четным числом электронов обычно элиминируют только нейтральные частицы с четным числом электронов. В результате в масс-спектре большинство осколочных ионов имеет четное число электронов. Реже встречающиеся в масс-спектрах ион-радикалы часто несут важную структурную информацию. Например, в масс-спектрах алифатических соединений обычно имеется ряд гомологических ионов с четным числом электронов, соответствующих фрагментам углеводородных цепей, и крайне редко встречаются ион-радикалы.

При обсуждении процессов фрагментации для обозначения гетеролитического и гомолитического расщепления связей используют изогнутые стрелки.



гетеролитическое расщепление связи



гомолитическое расщепление связи

В случае ионов с четным числом электронов не всегда удается определить, электрон какой связи подвергается переносу. Принято считать, что расщепляется наиболее электронодефицитная связь.

Под простым расщеплением связи понимают *гомолитическое* расщепление связи в ион-радикале с образованием осколочного иона с четным числом электронов и радикала:

$[A \text{ --- } B]^{+*} = A^{*} + B^{+}$

или *гетеролитическое* расщепление связи в ионе с четным числом электронов с образованием другого иона с четным числом электронов и нейтральной молекулы:

$[A \text{ --- } B]^{+} = A + B^{+}$

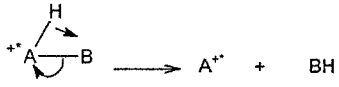
Понятно, что скорость таких процессов определяется природой соответствующих переходных состояний. Если, как это часто бывает, переходное состояние по своей структуре напоминает дочерний ион, то последнему обычно соответствует интенсивный пик в масс-спектре. Поскольку устойчивость *карбониевых* углеводородных ионов уменьшается в ряду

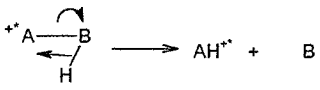
третичные>вторичные>первичные, то и интенсивность осколочных ионов изменяется в том же порядке. Следует отметить, что большая интенсивность пиков, отвечающих третичным и вторичным карбониевым ионам, позволяет определить положение разветвления в цепи. Кроме того, наличие по соседству с карбониевым ионом гетероатома (особенно азота) с неподеленной электронной парой приводит к весьма эффективной мезомерной стабилизации:



Аналогично стабилизации карбониевого иона способствует и соседняя π-электронная система. Например, в масс-спектрах алкилбензолов всегда наблюдается интенсивный пик при m/z 91, отвечающий бензилкатиону. Изучение дейтерированных производных показало, что на самом деле ион с m/z 91 имеет структуру тропилия. Это и не удивительно, поскольку тропилий-катион, имеющий шесть π-электронов и ароматический характер, является одним из самых устойчивых карбониевых ионов.

Процессы элиминирования и перегруппировок включают расщепление по меньшей мере двух связей с переносом атома или группы атомов от одного центра к другому. Чаще всего переносу подвергается атом водорода:





Процессы элиминирования и перегруппировки наиболее типичны для ионов с нечетным числом электронов, из которых образуются ион-радикал и нейтральная молекула. Элиминирование сопровождается переносом атома водорода к элиминируемой нейтральной молекуле, тогда как при перегруппировках атом водорода переносится к дочернему ион-радикалу.

Как и в других процессах фрагментации, на интенсивность соответствующих пиков в масс-спектрах влияет стабильность образующихся дочернего иона и нейтральной частицы. Понятно, что в масс-спектрометрии большую роль играют процессы элиминирования небольших устойчивых молекул (BH и B). К числу часто элиминируемых молекул от-

носятся H_2O, RCO_2H, HCN, H_2S и HX (X - галоген), в то время как перегруппировки приводят к отщеплению таких частиц, как $RCH{=}CH_2$, $RC \equiv CH$, CH_2O, RCH=C=O, CO и CO_2. Если элиминирование или перегруппировка может осуществляться через шестичленное циклическое переходное состояние, то образующиеся ионы обычно очень интенсивны. Часто предлагались механизмы с участием трех-, четырех- или пятичленных циклических переходных состояний. Особенности внутримолекулярных процессов таковы, что в них четырехчленные циклические переходные состояния должны встречаться гораздо чаще, чем в случае реакций в растворе.

Литература к главе 7

1. Д.Браун, А.Флойд, М.Сейнзбери. Спектроскопия органических соединений. М., Мир, 1992.

2. Beynon J.H., Saunders R.A., Williams A.E. The mass spectra of organic molecules. Elsevier, 1968.

3. Rose M.E. Johnstone R.W. Mass spectroscopy for chemists and biochemists. CUP, 1982.

Глава 8
ПОНЯТИЕ О КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТАХ И ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ ЗАИНТЕРЕСОВАВШИХСЯ ВОПРОСОМ

(глава написана профессором Р.Р. Назмутдиновым)

Современная квантовая химия возникла в тридцатые годы прошлого века из задач квантовой механики, ориентированных на расчет электронного строения атомов и, главным образом, молекул. Почему атомы объединяются с образованием молекул, а иногда и более сложных кристаллических или аморфных систем? Почему химическая связь в одних молекулах очень прочна, а в других – слабая? Как объяснить многообразную и порой весьма причудливую геометрию молекул? В чем причина высокой реакционной способности одних молекул и химической инертности других? Это далеко не полный перечень проблем, которые позволяет решать квантовая химия. В настоящее время хорошо известно, что большинство химических реакций происходит через образование неустойчивых переходных состояний (ПС), экспериментальное наблюдение которых очень сложно. Знать структуру ПС – значит получить своеобразный «молекулярный» ключ к управлению химическим процессом. Несмотря на появившийся недавно метод ***фемтосекундной спектрометрии***, позволяющий непосредственно проследить за динамикой ПС, в подавляющем большинстве случаев только квантовая химия может дать исчерпывающую информацию о переходном состоянии. Поведение электронов, включая их удивительные квантовые свойства, описывается фундаментальным уравнением Шрёдингера. Для системы N-электронов, движущихся в поле положительно заряженных ядер, оно представляет собой дифференциальное уравнение второго порядка в пространстве с размерностью 3N. Решением уравнения Шрёдингера являются волновые функции электронов. В свою очередь, зная волновые функции, можно рассчитать любые наблюдаемые характеристики электронных систем в основном и возбужденном состоянии (полную энергию, геометрию, электростатический потенциал, частоты колебаний и многие другие), предсказать их реакционную способность, оптические и магнитные свойства. Следует отметить, что точное решение уравнения Шрёдингера удалось получить только для атома водорода и простейшего молекулярного иона H_2^+, а поиск его приближенного решения представляет собой сложную и

весьма нетривиальную проблему. Фундамент современной квантовой химии составляют приближенные методы решения многоэлектронного стационарного (т.е. не зависящего от времени) уравнения Шрёдингера, позволяющие дать оценку волновых функций. Далее полученное решение обычно уточняют, используя специальные приемы, например, теорию возмущения.

Принципиальную роль в разработке квантово-химических методов играют три допущения. Во-первых, поскольку атомные ядра значительно тяжелее электронов, их координаты входят в уравнение Шрёдингера как неподвижные центры. Другими словами, рассматривается движение электронов в кулоновском потенциале ядер. Это допущение называется адиабатическим или приближением Борна-Оппенгеймера. В рамках второго допущения вместо сложной многочастичной волновой функции вводится более простая одноэлектронная орбиталь (волновая функция, зависящая от координат одного электрона). При этом уравнение Шрёдингера записывается в таком виде, как будто каждый электрон движется в некотором эффективном среднем поле других электронов. Этот подход, который часто называют также методом самосогласованного поля, был разработан Хартри и Фоком и сыграл исключительно важную роль в становлении квантовой химии. Наконец, третье допущение, используемое в расчетах молекул, сводится к тому, что одноэлектронная молекулярная орбиталь (МО) представляется в виде линейной комбинации атомных орбиталей (АО). Идея такого разложения была впервые предложена Малликеном. На практике это существенно упрощает решение уравнения Шрёдингера: поскольку атомную орбиталь можно всегда описать набором некоторых функций; в этом случае задача сводится к вычислению коэффициентов разложения МО. Принимая во внимание все сделанные допущения, уравнение Шрёдингера можно записать в виде системы нелинейных уравнений относительно коэффициентов разложения МО на атомные орбитали (уравнения самосогласованного поля), которая решается численно методом итераций с использованием компьютеров. При расчете коэффициентов такой системы приходится вычислять большое количество сложных интегралов. Если все интегралы считаются честно, то такие квантово-химические расчёты относятся к уровню *ab initio* (из первых принципов); их называют также неэмпирическими. В некоторых случаях часть интегралов заменяют параметрами, которые выбираются, чтобы описать те или иные свойства молекул. Такие методы, которые гораздо менее требовательны к компьютерным ресурсам, называются полуэмпирическими. К настоящему времени разработано несколько де-

сятков эффективных программных пакетов, позволяющих проводить квантово-химические расчеты любой сложности как на супер–ЭВМ, так и на персональных компьютерах. Поэтому прикладную квантовую химию часто называют компьютерной или вычислительной химией, хотя это определение не совсем точно.

Важнейшую роль в квантовой химии играет спин электрона. Это связано, прежде всего, с фундаментальным принципом Паули, определяющим характер заполнения атомных и молекулярных орбиталей. Расчет систем с неспаренными электронами (открытые оболочки) представляет отдельную и не до конца решенную проблему квантовой химии. Кроме того, ряд химических реакций протекает с сохранением полного спина электрона.

Анализируя результаты квантово-химических расчетов, важно не забывать, что сами по себе атомные и молекулярные орбитали – объекты ненаблюдаемые. Над орбиталями можно делать определенные математические операции и преобразовывать их к различному виду. Так, например, делокализованные (канонические) орбитали позволяют правильно передать энергетический спектр молекулярных систем (набор потенциалов ионизации). С другой стороны, локализованные молекулярные орбитали оказываются полезными при обсуждении химической связи.

Фундаментальной (и наблюдаемой в принципе) характеристикой атомов и молекул является электронная плотность. Полная электронная плотность неизменна относительно всех разрешенных математических преобразований. Важную роль играет теорема Хоэнберга-Кона, доказанная в начале 60-х годов прошлого века, согласно которой для расчета свойств атомно-молекулярных систем достаточно знать поведение электронной плотности в пространстве. Теорема Хоэнберга-Кона является фундаментом одного из мощнейших и активно развивающихся направлений современной квантовой химии – теории функционала плотности (ТФП). ТФП позволяет вводить в уравнения самосогласованного поля специальные члены, зависящие от одноэлектронной плотности. Эти члены обычно содержат некоторые «эмпирические» параметры, что, строго говоря, не дает оснований относить метод функционала плотности к классу *ab initio*. Однако, точность расчета в рамках ТФП оказывается весьма высокой, а требования к компьютерным ресурсам - достаточно скромными. Это несомненное преимущество становится особенно заметным при квантово-химических расчетах больших молекул.

В заключение отметим, что современной квантовой химии доступны расчеты не только молекул, но и твердотельных структур (металлов, спла-

вов, ионных кристаллов, полупроводников и т.д.). Таким образом, квантово-химические расчеты позволяют в принципе предсказывать свойства материалов и позволяют прогнозировать их целенаправленный синтез. В последнее время набирает силу и активно используется для решения различных задач метод Кара-Паринелло, позволяющий проследить за эволюцией больших молекулярных ансамблей во времени, что открывает перед квантовой химией новые горизонты. XXI век предоставляет квантовой химии два важнейших поля деятельности. Первое поле относится к предсказанию свойств наночастиц, или другими словами, к разработке научных основ современных нанотехнологий. Вторая сфера деятельности связана с теоретическим изучением химических процессов, протекающих в сложных биологических системах. На этом пути от квантовой химии можно ожидать немало открытий.

Как видно, современную науку трудно представить без квантовой химии, уникального «сплава» физики, математического аппарата и химических идей. Заслуги ученых, внесших значительный вклад в развитие квантовой химии, по достоинству оценены мировым сообществом. Так, например, американские ученые Р. Малликен, Д. Попл и У.Кон в разное время были удостоены Нобелевской премии по химии.

Одной из задач квантовой химии можно считать предсказание направления реагирования различных реагентов в зависимости от их строения.

Наиболее удобными объектами для исследований в этом направлении оказались реакции S_E (электрофильное замещение), с которыми и связаны первые практические успехи квантовой химии в предсказании реакционной способности химических соединений.

Развитие представлений в области электрофильного замещения происходило по двум направлениям. Первый, эмпирический путь, давал ряд результатов, важных для понимания механизма рассматриваемых реакций – это понятия о σ–комплексе Уэланда [1], π–комплексе Дьюара [2-7], σ–ρ –анализ[5] и ряд эмпирических зависимостей [6].

Второй путь включал квантово-химический анализ реакций электрофильного замещения. Здесь можно отметить, что в рамках квантовой химии сложились два подхода к исследованию химических реакций [7-13]:

а) ***Метод индексов реакционной способности (ИРС),*** включающий в себя две группы величин. К первой группе относятся величины, которые получаются в результате расчета по методу МО изолированной молекулы реагента (полный заряды на атомах, π–электронные заряды, сво-

бодные валентности, потенциалы ионизации, плотности граничных орбиталей и т.д.). Это – *статические индексы.*

Вторая группа – *динамические индексы,* учитывающие изменение электронной структуры системы в процессе реакции и получающиеся путем расчета ряда структур, соответствующих либо возможному интермедиату, либо переходному состоянию.

Метод ИРС опирается на одно из основных положений органической химии: подобные соединения реагируют сходно, а сходные изменения в структуре приводят к сходным изменениям в реакционной способности. Метод ИРС в большей степени описательный, нежели предсказательный. Предсказательные возможности его реализуются при соблюдении принципа линейности свободных энергий в серии для близких соединений, когда не наблюдается пересечение путей реакций. Однако чаще всего невозможно высказать каких-либо утверждений относительно соблюдения правила пересечения. Это приводит к необходимости использовать другой подход к исследованию реакционной способности.

б) ***Построение поверхностей потенциальной энергии*** требует для каждой точки конфигурационного пространства химической реакции расчета энергии всей системы по методу МО (иногда в систему взаимодействующих реагентов включают и сольватационную оболочку из молекул растворителя). В результате расчетов получается энергетическая гиперповерхность. Полагается, что реакция протекает по пути с наименьшей энергией.

Литература, которая поможет понять и усвоить материал

1. Быков Г.В. – История органической химии. Открытие важнейших органических соединений. – М.: Наука, 1978. – С.89-93

2. Ингольд К.К. Механизм реакций и строение органических соединений. – М.: И.Л., 1959. – С.187.

3. Wheland G.W. A Quantun Mechanical Tnvestigation of Orientation of substituents in Aromatie Molecules. – J.Am.Chem.Soc., 1942. V.64. N 4. – P.900-908.

4. Dewar M.J.S. The Mechanism of Benzidine-type Rearrangements, and the Role of π–Electron in Organic Chemistry. – J.Chem.Soc., 1946. – P.406-407.

5. Dewar M.J.S. The Kineties of Some Benzidine Rearrangements, and a note on the Mechanism of aromatic substitution. J.Chem.Soc., 1946. – P.777.

6. Banthorpe D.V. π–Complexes as reaction intermediates. Chem.Rev.- 1970. V.70. N3. – P.295-322.

7. Stoock L.M., Brown H.C. A quantitative treatment of directive effects in aromatic substitution in Advances in Physical Organic Chemistry. Acad. Press. – L., N-Y., V.1, 1963. – P.35-154.

8. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1967.

9. Коптюг В.А. Современные проблемы химии карбониевых ионов. – Новосибирск: Наука, 1975.

10. Стрейтвизер Р. Теория молекулярных орбиталей для химиков-органиков. – М.: Мир, 1965.

11. Пюльман Б., Пюльман А. Квантовая биохимия. – М.: Мир. 1965.

12. Хигаси К., Баба Х., Рембаут А. Квантовая органическая химия. М.: Мир. 1967.

13. Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. М.: Химия, 1969.

Глава 9
ЗАКРЕПЛЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ЗНАНИЙ

Одна из основных задач химии – синтез новых соединений (желательно с полезными свойствами) из доступных и недорогих исходных веществ.

Проверить и закрепить свои знания можно, рассматривая схемы превращений одних соединений в другие. Желательно первоначально самостоятельно выполнить задание, а затем сравнить полученный результат с приведенными ответами. Предлагаемые ниже примеры («цепочки») помогут подготовиться к решению тестов, предлагаемых в настоящее время на вступительных экзаменах в высшие учебные заведения, а разбор решений – позволит повторить материал.

Несколько советов и напоминаний:

– внимательно просмотрите задание, обратив внимание на условия, которые приведены над и/или под стрелкой, указывающей направление реакции;

– спиртовый раствор КОН (t) – отщепление HX (X = F, Cl, Br, I) от галогено– (дигалогено)– производных (по правилу *Зайцева)* приводит к образованию алкенов (алкинов);

– водный раствор КОН (NaOH) – нуклеофильное замещение галогена в галогенопроизводных на гидроксильную группу – получение спиртов;

– H_2SO_4 (конц.), (t > 140°C) – внутримолекулярная дегидратация спиртов по *правилу Зайцева* – образуются алкены;

– H_2SO_4 (конц.), (t < 140°C)– межмолекулярная дегидратация спиртов – синтез простых эфиров;

– этин (t, p, $C_{акт.}$) – тримеризация, приводящая к получению бензола;

– H^+ – кислотный катализ;

– HO^- – основной катализ;

– алкен + HX – *электрофильное* присоединение по *правилу Марковникова;*

– алкен + HBr (H_2O_2) – *радикальное* присоединение *против правила Марковникова;*

– производные алкенов, у которых около углерода с кратной связью находятся электроноакцепторные заместители [например, –CH=O,

–C(O)OH, –CCl_3], – присоединяют полярные реагенты *против правила Марковникова;*

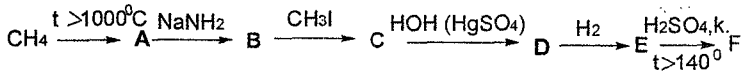
– кислоты (органические и кислородсодержащие неорганические) образуют со спиртами сложные эфиры;

– аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании дегидратируются (отщепляют воду) и образуют амиды (производные кислот);

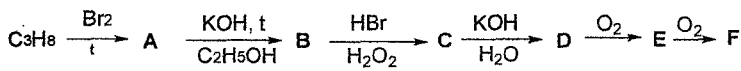
– галогенирование гомологов бензола в присутствии катализатора (FeX_3, где X- галоген) протекает в ароматическое ядро (*электрофильное замещение;* необходимо обратить внимание на природу заместителя в ядре – *электронодонор* направляет электрофил в *орто–* и *пара–*положения, *электроноакцептор* – в *мета–*положение);

– галогенирование гомологов бензола по радикальному механизму (t, hγ) происходит в боковую цепь (замещение у атома С, ближайшего к бензольному ядру).

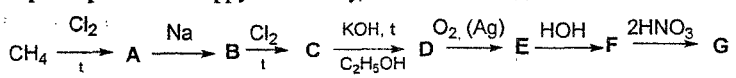
Пример 1. Расшифруйте схему, назовите соединения:



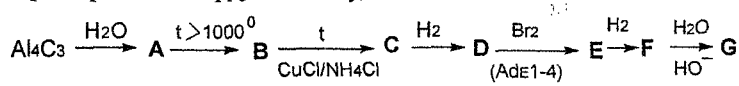
Пример 2. Расшифруйте схему, назовите соединения:



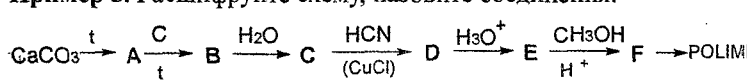
Пример 3. Расшифруйте схему, назовите соединения:



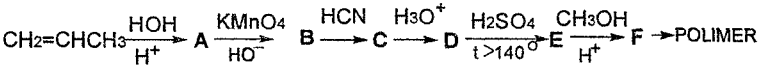
Пример 4. Расшифруйте схему, назовите соединения:



Пример 5. Расшифруйте схему, назовите соединения:



Пример 6. Расшифруйте схему, назовите соединения:



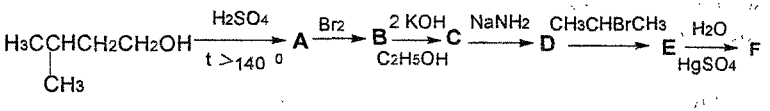
Пример 7. Дополните цепочку превращений уравнениями реакций и укажите условия их протекания:

2-метилбутен-1→1-бромо-2-метилбутан→2-метилбутен-1→2-бромо-2-метилбутан→2-метилбутен –2→2-метилбутанол-2

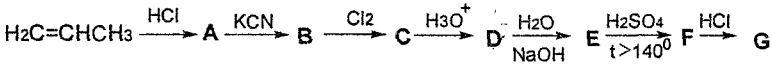
Пример 8. Дополните цепочку превращений уравнениями реакций и укажите условия их протекания:

Пентен-1→1-бромопентан→пентанол-1→пентен-1→2-бромопентан→пентен– -2 →2,3-дибромопентан→пентин-2→пентанон-2

Пример 9. Расшифруйте схему, назовите соединения:



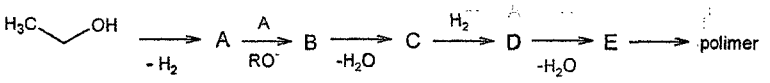
Пример 10. Расшифруйте схему, назовите соединения:



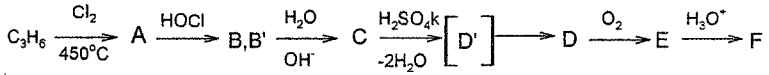
Пример 11. Дополните цепочку превращений уравнениями реакций и укажите условия их протекания:

C_3H_6 → 1–хлоропропан →пропанол–1 → пропаналь → пропановая кислота→хлористый пропионил→этиловый эфир пропионовой кислоты (этилпропионат).

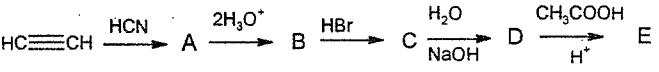
Пример 12. Расшифруйте схему превращений, назовите соединения:



Пример 13. Расшифруйте схемы превращений, назовите получаемые соединения.

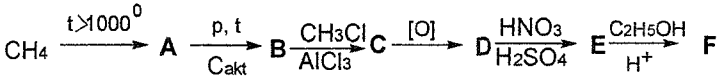


Пример 14. Осуществите указанные превращения, назовите соединения:



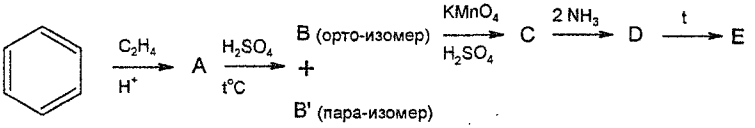
Пример 15. Предложите схему превращения бутена–1 в бутин–2, с которым последовательно проведите: гидратацию (по *Кучерову*), затем восстановление и дегидратацию. Назовите все соединения.

Пример 16. Осуществите схему превращений, назовите соединения, укажите механизмы реакций на стадиях синтеза «**C**», «**E**».

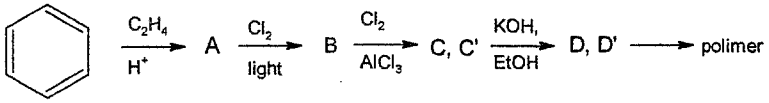


Пример 17. Предложите схему синтеза, исходя из бензола, *пара*-аминобензолсульфоамида («белый стрептоцид»); назовите все соединения.

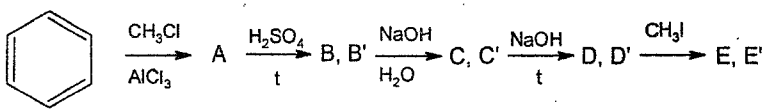
Пример 18. Заполните схему уравнениями реакций, назовите соединения:



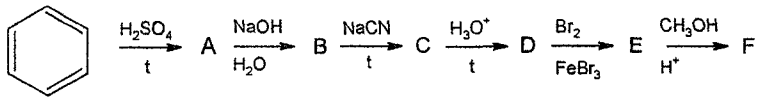
Пример 19. Расшифруйте схемы превращений, назовите соединения:



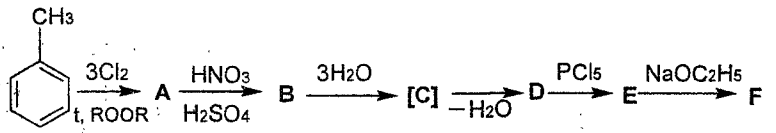
Пример 20. Расшифруйте схему, назовите соединения:



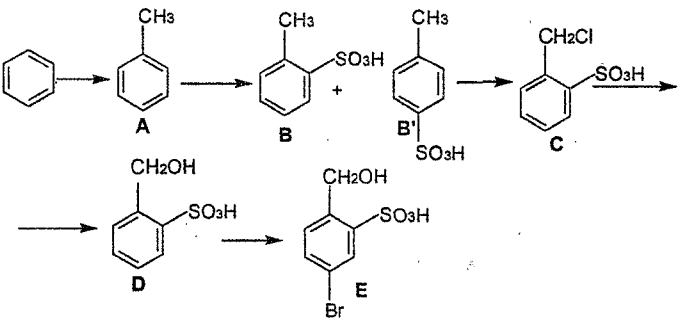
Пример 21. Расшифруйте схему, назовите соединения:



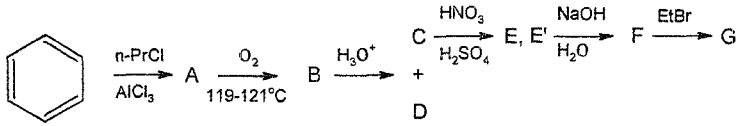
Пример 22. Расшифруйте схему, назовите соединения:



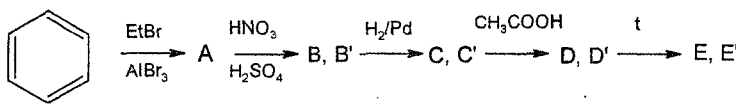
Пример 23. Расшифруйте цепочку превращений схемами реакций, назовите соединения:



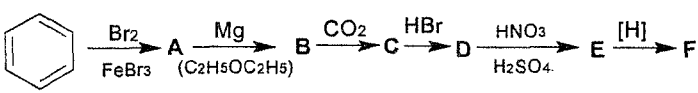
Пример 24. Расшифруйте цепочку превращений, назовите соединения:



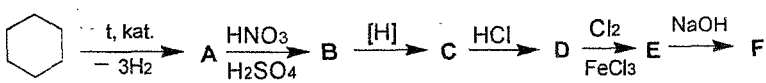
Пример 25. Расшифруйте цепочку превращений, назовите соединения:



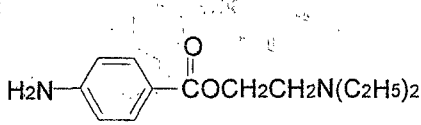
Пример 26. Расшифруйте цепочку превращений, назовите соединения:



Пример 27. Расшифруйте схему превращений, назовите соединения:



Пример 28. Исходя из метана и неорганических реагентов, предложите способ синтеза *новокаина (β*-диэтиламиноэтиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты*)*, используемого для местной анестезии (обезболивающее средство):



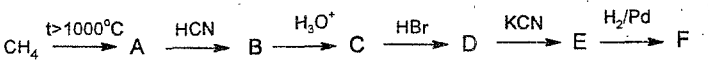
Пример 29. Пиролиз (температура выше 750°С) алканов позволяет получать ароматические углеводороды. При этом первоначально образу-

ются алкены и алкадиены, которые реагируют между собой *(диеновый синтез)*. Предложите схему синтеза толуола из гептана, затем проведите нитрование его избытком нитрующей смеси. Назовите образующиеся соединения.

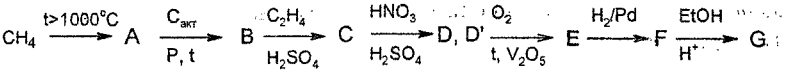
Пример 30. Исходя из метана и неорганических реагентов, предложите способ синтеза препарата *амбен (памба) (n-аминометилбензойная кислота)*, который используют в медицине для остановки кровотечений:



Пример 31. Расшифровав приведенные схемы превращений, можно получить «F» – белый кристаллический порошок со слабогорьким вкусом, который применяют в медицинской практике как медиатор центральной нервной системы, нормализующий нервные процессы в головном мозге, улучшающий память, повышающий продуктивность мышления; называют этот препарат *аминалон (гаммалон)*.



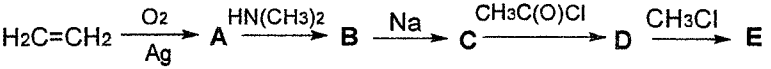
Пример 32. Расшифровав приведенные схемы превращений можно получить «H» – белый кристаллический порошок без запаха, со слабогорьким вкусом, который применяют в медицинской практике для обезболивания поверхностей ран и язв – как местно-анестезирующее средство – *анестезин*.



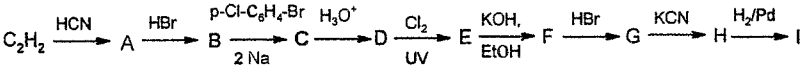
Учтите, что на стадии окисления в реакцию вводится только один изомер: пара.

Пример 33. Расшифровав предложенную схему превращений, можно получить соединение, используемое в медицинской практике для снижения артериального давления, расширения кровеносных сосудов, замедления сердечного ритма, сужения зрачков, усиления сокращения глад-

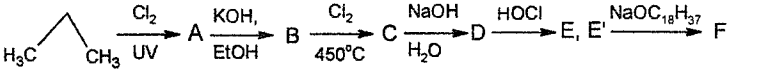
кой мускулатуры внутренних органов – *ацетилхолина хлорид* [*N-(2-ацетоксиэтил)-N,N,N-триметиламмония хлорид*]



Пример 34. Расшифровав предложенную схему превращений, можно получить белый кристаллический порошок – соединение, используемое в медицинской практике для уменьшения мышечного напряжения и в качестве обезболивающего средства – *баклофен [4-амино-3- (парахлорофенил)масляную кислоту].*



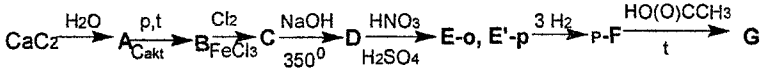
Пример 35. Расшифровав предложенную схему превращений, можно получить белый кристаллический порошок без вкуса и запаха – средство, используемое в медицинской практике для профилактики и лечения лучевой болезни, ускоряющее восстановление числа лейкоцитов и гемоглобина – *батилол.*



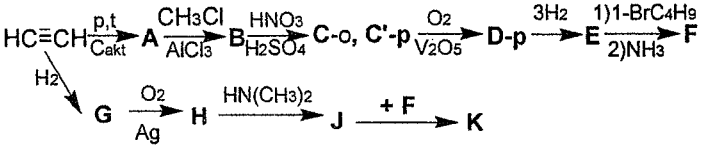
Учтите, что на последней стадии в реакцию вводят изомер, образовавшийся согласно правилу Марковникова.

Пример 36. Исходя из метана, предложите схему синтеза *бензилбензоата (медицинского),* используемого в лечебной практике как антисептическое средство, в частности, для уничтожения чесоточных клещей.

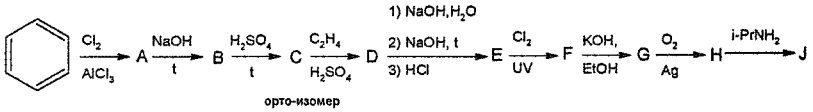
Пример 37. Установите формулу лекарственного препарата *парацетомол* «**G**», используемого как жаропонижающее, болеутоляющее и противовоспалительное средство. Один из вариантов его синтеза иллюстрируется следующей схемой:



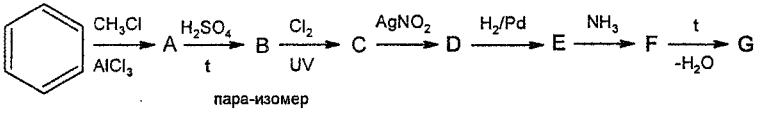
Пример 38. В медицинской практике используют *дикаин* – сильное местно-анестезирующее средство, превосходящее по активности кокаин и новокаин, но более токсичное; расшифруйте строение этого соединения по одному из предложенных вариантов синтеза:



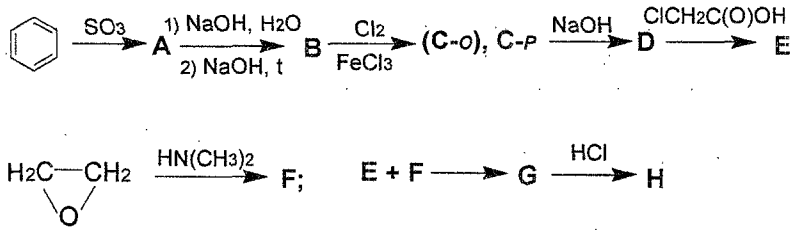
Пример 39. Медицинский препарат *изадрин* «J» вызывает ускорение и учащение сердечных сокращений, его используют и в качестве средства, расширяющего бронхи. Установите его строение, расшифровав один из возможных вариантов синтеза, (напишите уравнения реакций, назовите все соединения):



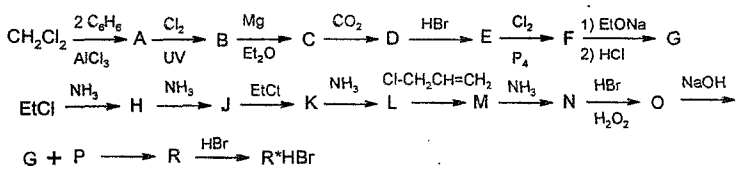
Пример 40. При лечении ожогов, гнойных ран, пролежней, язв используют антибактериальный препарат для наружного применения *мафенид* «G». Установить его строение можно, расшифровав один из возможных вариантов синтеза, (напишите уравнения реакций, назовите все соединения):



Пример 41. Лекарственный препарат *ацефен* применяется при неврозах, нарушении кровообращения, активирует обменные процессы. Установите его строение, расшифровав один из возможных путей синтеза; назовите все соединения:



Пример 42. Лекарственное средство *этпенал* применяют при лечении болезни Паркинсона, используют для местной анестезии. Установите его строение, расшифровав один из предлагаемых путей синтеза; назовите все соединения:



Пример 43. Напишите формулу *этил [2-(пара-хлорфенокси)изобутирата]* (лекарственное средство *клофибрат)*, который используется при лечении склероза сосудов головного мозга, некоторых заболеваний диабета. Это жидкость со слабым ароматическим запахом.

Приведите возможную схему синтеза этого соединения и назовите получаемые промежуточные продукты.

Пример 44. Предложите один из возможных способов синтеза *пара-гидроксифенилсалициламида* (лекарственное средство *оксафенамид*). Это желчегонное средство; усиливает образование и выделение желчи; снимает или уменьшает спазмы желчных путей; снижает содержание холестерина в крови.

Напишите структурные формулы промежуточных соединений, назовите и укажите возможный способ получения.

Пример 45. В медицинской практике при лечении бронхита, кашля используют *терпингидрат – 1-гидрокси-1-метил-4-(2-гидрокси)изопро-*

пил-циклогексан с одной молекулой кристаллизационной воды. Одна из возможных схем его получения следующая:

1) димеризация изопрена (*диеновый синтез – реакция Дильса-Альдера)* – одна молекула реагирует с раскрытием связей 1-4, вторая раскрывает связи 1-2; образуется природное соединение $C_{10}H_{16}$;

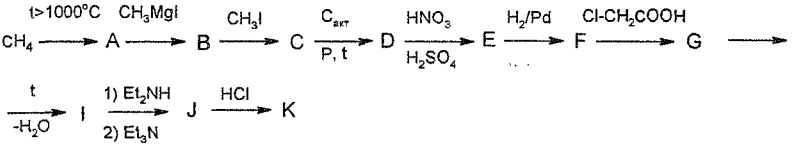
2) гидратация экзоциклической (вне цикла) двойной связи;

3) гидратация эндоциклической (в цикле) двойной связи;

4) присоединение 1 молекулы кристаллизационной воды.

Напишите схемы указанных превращений; назовите образующиеся продукты; о каком природном соединении идет речь и где оно встречается (?).

Пример 46. В медицинской практике применяют сильное средство для местной анестезии, которое называется *тримекаина гидрохлорид (N,N-диэтиламино-2,4,6-триметилацетанилид гидрохлорид).* Одна из возможных схем синтеза, исходя из метана, приведена ниже. Расшифруйте и назовите все неизвестные вещества.

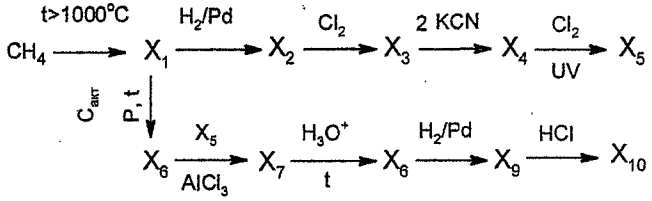


Пример 47. В 1835 г. К. Лёвинг выделил из смеси продуктов, образовавшихся при действии щелочи на салициловый альдегид, *салициловую кислоту,* которую назвал *спировой.* В 1853 г. Ш. Герхард синтезировал ацетилсалициловую кислоту (*аспирин).* Термин «аспирин» происходит от названия луговой травы Spiraea Salicifolia (таволга иволистая); начальная буква «а» добавлена для обозначения ацетила. В 1893 г. сотрудник фирмы «Bayer» Ф. Гофман занялся изучением ацетилирования салициловой кислоты, в результате чего появилось лекарственное средство – *аспирин.*

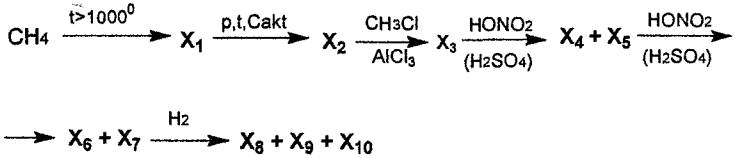
Предложите способ получения ацетилсалициловой кислоты, если исходное соединение метан; назовите все промежуточные продукты.

Пример 48. Препарат *фенибут (4-амино-3-фенилбутановой кислоты гидрохлорид)* применяют в медицинской практике как успокаивающее средство при хирургических вмешательствах, при беспокойстве, тре-

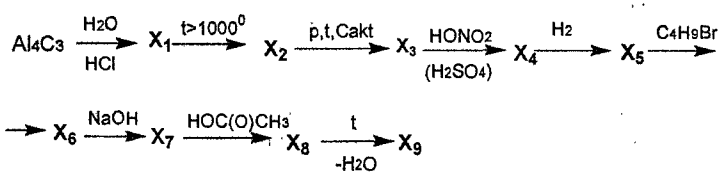
воге, страхе, бессонице. Ниже приведена одна из возможных схем его синтеза, исходя из метана. Расшифруйте и назовите все промежуточные вещества.



Пример 49. Вкус представляет собой сложное явление, в основе которого лежат взаимодействия молекул. На вкус влияют незначительные структурные различия. Расшифровав ниже приведенную схему, Вы получите три изомера, различающиеся вкусовыми качествами. Исходное соединение метан. Запишите схемы превращений, назовите все соединения.



Пример 50. В качестве репеллентов – средств для отпугивания насекомых –синтезировано значительное количество соединений. Одним из репеллеитов, отпугивающих клещей, является вещество, синтез которого приведен ниже. Расшифруйте все превращения, назовите соединения, образующиеся в процессе превращений.



Пример 1. *Решение.*

– При ***пиролизе*** *(t>750⁰)* метана образуется *этин (ацетилен)* – **«А»**

$2\ CH_4 > HC{\equiv}CH + 3\ H_2$;

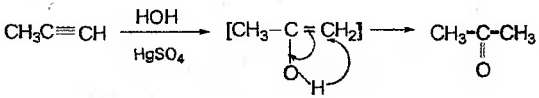
– поскольку в этине атом **H**–C≡ подвижен (C–H кислотность), он замещается на металл, образуя *ацетиленид натрия* **«В»**

$$HC{\equiv}CH + NaNH_2 \rightarrow NaC{\equiv}CH + NH_3;$$

– связь Na–C непрочная, легко разрывается и металл замещается на группу CH_3 с образованием *пропина* **«С»**

$$NaC{\equiv}CH + CH_3I \rightarrow CH_3C{\equiv}CH + NaI;$$

– при гидратации пропина (*реакция Кучерова*) вначале (*правило Марковникова*) образуется неустойчивый пропенол-2, который изомеризуется в *пропанон* – **«D»**



– восстановление кетона **«D»** приводит к вторичному спирту – **«Е»** *– пропанол-2*

$$CH_3{-}C(=O){-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3{-}CH(OH){-}CH_3;$$

– при нагревании спиртов с водоотнимающим средством (конц. серная кислота) выше 140⁰С происходит внутримолекулярная дегидратация и образуется алкен – **«F»** *– пропен*

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + H_2SO_4\ (t>140^0C) \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_3$$

Пример 2. *Решение.*

– При радикальном (*hν*, t) бромировании пропана замещение в первую очередь протекает по вторичному углероду: **«А»** – *2-бромопропан*

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow CH_3{-}CH(Br){-}CH_3 + HBr;$$

– галогенопроизводные углеводородов под действием спиртового раствора щелочи претерпевают дегидрогалогенирование, что приводит к *пропену* **«В»** $CH_2{=}CHCH_3$;

$$CH_3{-}CH(Br){-}CH_3 + KOH\ (спирт) \rightarrow CH_2{=}CHCH_3 + KBr + H_2O$$

– алкены реагируют с HBr (гидробромирование) в присутствии перекисей по радикальному механизму против *правила Марковникова;* **«С»** *– 1-бромопропан* $BrCH_2CH_2CH_3$

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HBr \rightarrow BrCH_2{-}CH_2{-}CH_3;$$

– галогенопроизводные взаимодействуют с водной щелочью по типу реакции нуклеофильного замещения брома на гидроксильную группу с образованием спирта **«D»** *– пропанол-1*

$$BrCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + KOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH;$$

– при окислении первичных спиртов образуются альдегиды – «**E**» – *пропаналь (пропионовый альдегид)*

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2CH{=}O + H_2O;$$

– окисление альдегидов протекает в мягких условиях, приводя к кислотам с тем же числом атомов углерода; «**F**» – *пропановая (пропионовая) кислота* $CH_3–CH_2–C(=O)OH$.

$$CH_3CH_2CH{=}O \xrightarrow{[O]} CH_3CH_2C(=O)OH$$

Пример 3. *Решение.*

– При радикальном ($h\gamma$, t) хлорировании метана образуется *хлорометан* «**A**» – CH_3Cl

$$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl;$$

– при действии на галогенопроизводные металлического натрия (реакция *Вюрца*) получаются углеводороды «**B**» – CH_3CH_3 – *этан*

$$CH_3Cl + 2\ Na + ClCH_3 \rightarrow CH_3–CH_3 + 2\ NaCl;$$

– радикальное ($h\gamma$, t) хлорирование этана приводит к "**C**" – *хлороэтану* CH_3CH_2Cl

$$CH_3–CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_3–CH_2–Cl + 2\ NaCl;$$

– дегидрохлорированием "**C**" получают "**D**" – *этен* $CH_2{=}CH_2$

$$CH_3–CH_2–Cl + KOH\ (C_2H_5OH) \rightarrow CH_2{=}CH_2 + KCl + H_2O;$$

– окислением этилена на серебряном катализаторе синтезируют «**E**» – *(эп)окись этилена*

$$H_2C{=}CH_2 + O_2 \xrightarrow{Ag} CH_2\text{—}CH_2 \quad (O)$$

– при *гидратации* (присоединение воды) (эп)окиси образуется «**F**» – *этандиол-1,2 (этиленгликоль)*

$$CH_2\text{—}CH_2 \quad (O) \xrightarrow{+\ HOH} HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$$

– спирты реагируют с кислотами (органическими и неорганическими) с образованием сложных эфиров (реакция *этерификации*) – «**G**» – *динитрат этиленгликоля*

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH + 2\ HONO_2 \rightarrow O_2N–O–CH_2–CH_2–O–NO_2 + 2\ H_2O.$$

Пример 4. *Решение.*

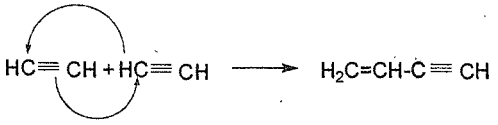
– Гидролиз карбида алюминия приводит к – «**A**» – *метану* CH_4

$$Al_4C_3 + 12\ H_2O \rightarrow 3\ CH_4 + 4\ Al(OH)_3;$$

– при *пиролизе* (процесс при $t > 750^0$) метана образуется – «**B**» – *этин (ацетилен)*

$$2\ CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3\ H_2;$$

– димеризацией ацетилена синтезируют – «**C**» – *винилацетилен (бутен-1-ин-3)*



– гидрирование «**C**» протекает по тройной связи, как менее прочной, с образованием «**D**» – *бутадиена-1,3*

$$H_2C{=}CH\text{-}C{\equiv}CH + H_2 \rightarrow CH_2{=}CH\text{–}CH{=}CH_2;$$

– бромированием *бутадиена-1,3* по механизму 1-4 электрофильного присоединения получают «**E**» – *1,4-дибромобутен-2*

$$CH_2{=}CH\text{–}CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_2Br;$$

– при гидрировании «**E**» получается – "**F**" – *1,4-дибромобутан*

$$BrCH_2\text{–}CH{=}CH\text{–}CH_2Br + H_2 \rightarrow BrCH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2Br;$$

– щелочной гидролиз *1,4-дибромобутана* приводит к «**G**» – *бутандиолу-1,4*

$$BrCH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CH_2Br + HOH \rightarrow HO\text{–}CH_2CH_2CH_2CH_2\text{–}OH$$

Пример 5. *Решение.*

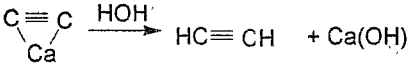
– При прокаливании карбоната кальция образуется «**A**» – *оксид кальция - негашенная известь*

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2;$$

– сплавлением CaO с углеродом получают – «**B**» – *карбид кальция*

$$CaO + 3\ C \rightarrow CaC_2 + CO;$$

– при взаимодействии *карбид кальция* с водой образуется – «**C**» – *ацетилен*



– в присутствии CuCl (катализатор) ацетилен присоединяет HCN, в результате получают – «**D**»– *нитрил акриловой кислоты*

$$HC{\equiv}CH + HCN \rightarrow CH_2{=}CH\text{–}C{\equiv}N;$$

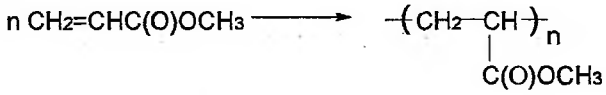
– нитрил – производное кислоты – при гидролизе (в присутствии минеральной кислоты для связывания выделяющегося аммиака) превращается в – **«E»** – *акриловую (пропеновую) кислоту*

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2\ H_2O \rightarrow CH_2{=}CH{-}C(=O)OH;$$

– этерификацией кислоты метанолом (H^+ – кислотный катализ) получают **«F»** – *сложный эфир – метилакрилат*

$$CH_2{=}CH{-}C(=O)OH + HOCH_3 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C(O)OCH_3;$$

– полимеризация **«F»** приводит к *полиметилакрилату (органическое стекло)*:



Пример 6. *Решение.*

– Электрофильная гидратация пропена протекает по *правилу Марковникова* с образованием *пропанола-2* **«A»**

$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + HOH \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3;$$

– окисление вторичного спирта приводит к кетону – **«B»** – *пропанон (ацетон)*

$$CH_3CH(OH)CH_3 + [O] \rightarrow CH_3CH(=O)CH_3 + H_2O;$$

– при нуклеофильном присоединении HCN к ацетону получается **«C»** – *нитрил 2-гидрокси-2-метилпропановой кислоты*

$$CH_3CH(=O)CH_3 + HCN \rightarrow CH_3C(OH)(CH_3)C{\equiv}N;$$

– нитрил – производное кислоты – при гидролизе (в присутствии минеральной кислоты для связывания выделяющегося аммиака) превращается в *2-гидрокси—2-метилпропановую кислоту* – **«D»**

$$CH_3C(OH)(CH_3)C{\equiv}N + 2\ H_2O \rightarrow CH_3C(OH)(CH_3)C(O)OH;$$

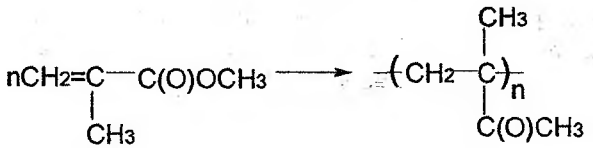
– дегидратация **«D»** приводит к *метакриловой кислоте* **«E»**

$$CH_3C(OH)(CH_3)C(O)OH \rightarrow H_2O + CH_2{=}C(CH_3)C(O)OH;$$

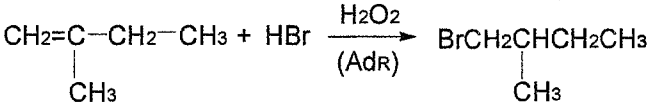
– этерификацией **«E»** метанолом получают *сложный эфир – метилметакрилат* – **«F»**

$$CH_2{=}C(CH_3)C(O)OH + CH_3OH \rightarrow CH_2{=}C(CH_3){-}C(O)OCH_3;$$

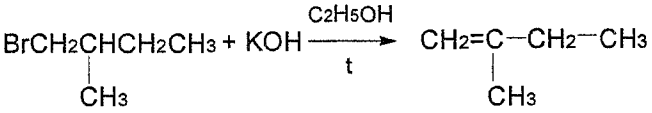
– полимеризацией **«F»** синтезируют *полиметилметакрилат – органическое стекло:*



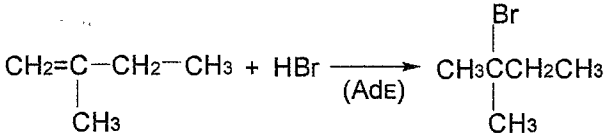
Пример 7. *Решение.*



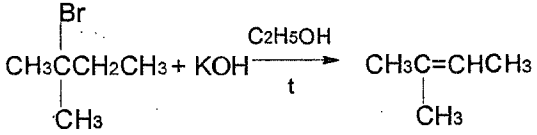
Радикальное присоединение *против правила Марковникова.*



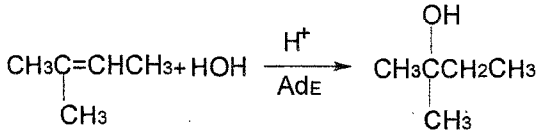
Дегидрогалогенирование *по правилу Зайцева*



Электрофильное присоединение *по правилу Марковникова*

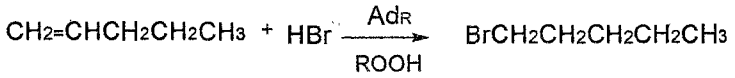


Дегидробромирование *по правилу Зайцева.*

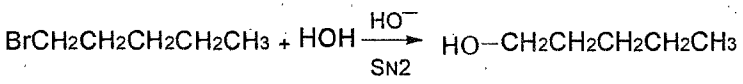


Электрофильное присоединение *по правилу Марковникова.*

Пример 8. *Решение.*



Радикальное присоединение *против правила Марковникова*



Нуклеофильное замещение галогена на гидроксильную группу.

$$HO\,CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow[t>140^0]{H_2SO_4} CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$$

Дегидратация спирта *по правилу Зайцева*

$$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3 + HBr \xrightarrow{Ad_E} CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3$$

Электрофильное присоединение *по правилу Марковникова*

$$CH_3CHBrCH_2CH_2CH_3 + KOH \xrightarrow[t]{C_2H_5OH} CH_3CH{=}CHCH_2CH_3$$

Дегидрогалогенирование *по правилу Зайцева.*

$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 + Br_2 \xrightarrow{Ad_E} CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3$$

Электрофильное присоединение брома (качественная реакция на двойную связь)

$$CH_3CHBrCHBrCH_2CH_3 + 2\,KOH \xrightarrow[t]{C_2H_5OH} CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3$$

Дегидробромирование избытком спиртового раствора КОН дигалогенопроизводных углеводородов приводит к образованию тройной связи

$$CH_3C{\equiv}CCH_2CH_3 + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{} [CH_3CH(OH){=}CHCH_2CH_3] \longrightarrow CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_2CH_3$$

Гидратация пентина-2 (*реакция Кучерова)* приводит к неустойчивому непредельному спирту (*пентен-2-ол-2*), который перегруппировывается в кетон.

Пример 9. *Решение.*

– Дегидратацией 3-метилбутанола-1 получают "**А**" – *3-метилбутен-1*

$H_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH + H_2SO_4$ (конц.) → $H_3CCH(CH_3)CH{=}CH_2 + H_2O$;

– при электрофильном присоединении брома (качественная реакция на кратную связь) образуется *1,2-дибромо-3-метилбутан* – «**В**»

$H_3CCH(CH_3)CH{=}CH_2 + Br_2$ → $H_3CCH(CH_3)CHBr\text{-}CH_2Br$;

– дегидробромирование «**В**» избытком спиртового раствора КОН приводит к образованию тройной связи – «**С**» – *3-метилбутин-1*

$H_3CCH(CH_3)CHBr\text{-}CH_2Br + 2\,KOH$ → $CH{\equiv}CCH(CH_3)CH_3$;

– подвижный атом водорода в алкине замещается на металл (С–Н кислотность); соединение «**D**» – *ацетиленид 3-метилбутина-1*

$CH{\equiv}CCH(CH_3)CH_3 + Na$ → $NaC{\equiv}CCH(CH_3)CH_3 + \frac{1}{2}H_2$;

– связь металл-углерод непрочная и атом натрия в ацетилениде легко замещается на изопропильный радикал, «**Е**» – *2,5-диметилгексин-3*

CH_3-CHBr-CH_3+NaC≡CCH(CH_3)CH_3 → $CH_3CH(CH_3)C{\equiv}CCH(CH_3)CH_3$+ +NaBr;

при гидратации алкинов (*(реакция Кучерова)* образуется неустойчивый непредельный спирт (*2,5-диметилгексен-3-ол-3*), который перегруппировывается в *2,5-диметилгексанон-3* – «**F**».

$$CH_3CH(CH_3)C{\equiv}CCH(CH_3)CH_3 + HOH \rightarrow$$
$$\rightarrow [CH_3CH(CH_3)C(OH){=}CHCH(CH_3)CH_3] \rightarrow$$
$$\rightarrow CH_3CH(CH_3)C(=O)\text{–}CHCH(CH_3)CH_3$$

Пример 10. *Решение.*

– Присоединение HCl к пропену идет *по правилу Марковникова* с образованием *2-хлоропропана* – «**A**»

$$H_2C{=}CH\text{-}CH_3 + HCl \rightarrow H_3C\text{-}CH(Cl)\text{-}CH_3;$$

– нуклеофильное замещение хлора на группу CN^- приводит к *нитрилу 2-метилпропановой (изомасляной) кислоты* – "**B**"

$$H_3C\text{-}CHCl\text{-}CH_3 + KCN \rightarrow H_3C\text{-}CH(CH_3)\text{-}C{\equiv}N + KCl;$$

– при хлорировании "**B**" образуется *нитрил 2-метил-2-хлоропропановой кислоты* – "**C**"

$$H_3C\text{-}CH(CH_3)\text{-}C{\equiv}N + Cl_2 \rightarrow H_3C\text{-}CCl(CH_3)\text{-}C{\equiv}N + HCl;$$

– гидролизом нитрила получают *2-метил-2-хлоропропановую кислоту* – "**D**"

$$H_3C\text{-}CCl(CH_3)\text{-}C{\equiv}N + 2\ HOH\ (H^+) \rightarrow H_3C\text{-}CCl(CH_3)\text{-}C(O)OH;$$

– щелочной гидролиз кислоты "**D**" приводит к натриевой соли *2-гидрокси-2-метилпропановой кислоты* – «**E**»

$$H_3C\text{-}CCl(CH_3)\text{-}C(O)OH + NaOH \rightarrow H_3C\text{-}C(OH)(CH_3)\text{-}C(O)ONa + HOH;$$

– дегидратация «**E**» сопровождается превращением соли в *2-метилпропеновую (метакриловую) кислоту* – «**F**»

$$H_3C\text{-}C(OH)(CH_3)\text{-}C(O)ONa + H_2SO_4 \rightarrow H_2C{=}C(CH_3)\text{-}C(O)OH + NaHSO_4 + HOH;$$

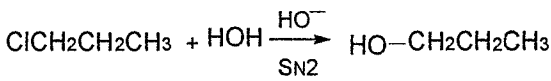
– наличие электроноакцепторной карбоксильной группы по соседству с кратной связью способствует электрофильному присоединению HCl *против правила Марковникова* – получается *2-метил-3-хлоропропановая кислота* – "**G**"

$$H_2C{=}C(CH_3)\text{-}C(O)OH + HCl \rightarrow ClCH_2CH(CH_3)C(O)OH.$$

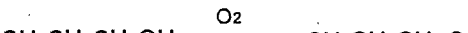
Пример 11. *Решение.*

– C_3H_6 не может быть пропеном, т.к. при действии на него HCl образуется 2-хлоропропан; следовательно, исходное соединение – циклопропан:





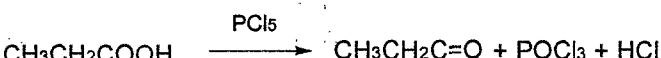
– нуклеофильное замещение галогена на гидроксил;



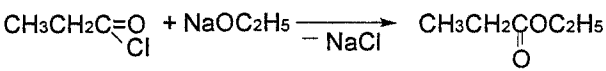
– окисление первичного спирта приводит к альдегиду;



– альдегиды окисляются в кислоты с тем же числом атомов углерода;



– при действии на гидроксилсодержащие соединения PCl_5 группа –OH замещается на Cl;



– нуклеофильное замещение хлора на этоксильную группу.

Пример 12. *Решение.*

– При дегидрировании спирта образуется альдегид – «**A**» – *этаналь (уксусный альдегид)*

$$CH_3CH_2OH - H_2 \rightarrow CH_3CH{=}O;$$

– при взаимодействии в основной среде двух молей альдегида протекает *альдольная конденсация* (атом водорода от α– углеродного атома одной молекулы альдегида присоединяется по карбонильному кислороду второй молекулы, а между атомами углерода обеих молекул образуется связь) – «**B**» – *3-гидроксибутаналь (альдол)*

$$CH_3CH{=}O + CH_3CH{=}O \rightarrow CH_3CH(OH)CH_2CH{=}O;$$

– дегидратация альдола протекает с отщеплением атома водорода от α– углеродного атома; «**C**» – *бутен-2-аль (кротоновый альдегид)*

$$CH_3CH(OH)CH_2CH{=}O - HOH \rightarrow CH_3CH{=}CHCH{=}O;$$

– гидрирование «**C**» протекает с восстановлением карбонильной группы (в зависимости от природы восстанавливающего агента, например, в присутствии натрийборгидрида $NaBH_4$); «**D**» – *бутен–2-ол–1*

$$CH_3CH{=}CHCH{=}O + NaBH_4 \rightarrow CH_3CH{=}CHCH_2OH;$$

– при дегидратации «**D**» образуется *бутадиен–1,3* – «**E**»

$CH_3CH{=}CHCH_2OH - HOH \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$;

– полимеризация бутадиена –1,3 приводит к *цис–* или *транс–полибутадиену;* лучшими эксплуатационными качествами при производстве резины обладает *цис–полимер (стереорегулярный)*, который получается при использовании *катализатора Циглера-Натта*



цис–полибутадиен

Пример 13. *Решение.*

– Условия проведения реакции хлорирования – высокая температура – позволяют предположить, что исходный углеводород пропен, который по схеме радикального замещения превращается в *3-хлоропропен-1 (аллил хлорид)* – «**A**»

$$H_2C{=}CH{-}CH_3 + Cl_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HCl;$$

– взаимодействие **"A"** с хлорноватистой кислотой протекает как по правилу *Марковникова* – «**B**» – *1,3–дихлоропропанол,* так и против правила – «**B'**» – *2,3–дихлоропропанол–1*

$CH_2{=}CH{-}CH_2Cl + HOCl \rightarrow ClCH_2CH(OH)CH_2Cl + ClCH_2CHClCH_2OH;$

– гидролиз «**B**» и «**B'**» протекает по типу нуклеофильного замещения; соединение «**C**» – *пропантриол–1,2,3 (глицерин)*

$ClCH_2CH(OH)CH_2Cl$ $(ClCH_2CHClCH_2OH) + HOH \rightarrow$

$\rightarrow HOCH_2CH(OH)CH_2OH;$

– при дегидратации глицерина образуется неустойчивый непредельный спирт «**D'**», который перегруппировывается в *пропеналь (акролеин)* – «**D**»

$HOCH_2CH(OH)CH_2OH - 2HOH \rightarrow [CH_2{=}C{=}CH{-}OH] \rightarrow CH_2{=}CH{-}CH{=}O;$

– при окислении альдегида образуется кислота с тем же числом атомов углерода, «**E**» – *пропеновая (акриловая) кислота*

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}O + O_2 \rightarrow CH_2{=}CH{-}C(O)OH;$$

– гидратация акриловой кислоты проходит *против правила Марковникова,* т.к. карбоксильная группа – электроноакцептор; «**F**» – *3–гидроксипропановая кислота*

$$CH_2{=}CH{-}C(O)OH + HOH \rightarrow HOCH_2CH_2C(O)OH\,.$$

Пример 14. *Решение.*

– При взаимодействии ацетилена с HCN образуется *нитрил акриловой кислоты* – «**A**»

$$HC{\equiv}CH + HC{\equiv}N \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N\ ;$$

– кислотным гидролизом нитрила (кислота необходима для связывания образующегося аммиака) синтезируют *акриловую (пропеновую) кислоту* «**B**»

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2\ HOH\ (H^+) \rightarrow CH_2{=}CH{-}C(O)OH;$$

– гидробромирование акриловой кислоты проходит *против правила Марковникова,* т.к. карбоксильная группа – электроноакцептор; «**C**» – *3–бромопропановая кислота*

$$CH_2{=}CH{-}C(O)OH + HBr \rightarrow BrCH_2CH_2C(O)OH;$$

– щелочным гидролизом бром замещается на гидроксил; «**D**» – *натриевая соль 3-гидроксипропановой кислоты*

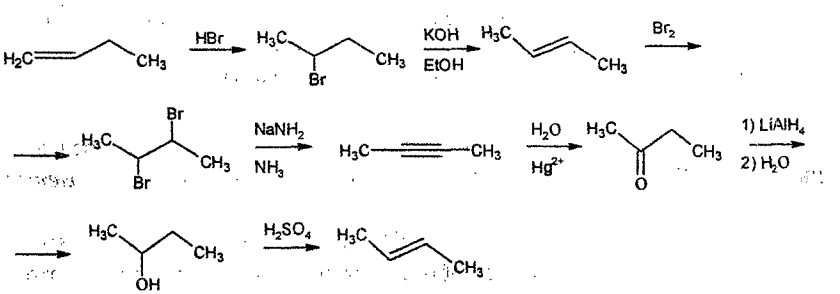
$$BrCH_2CH_2C(O)OH + NaOH \rightarrow HOCH_2CH_2C(O)ONa;$$

– спиртовая группа этерифицируется уксусной кислотой с образованием сложного эфира – *уксуснокислый эфир 3–гидроксипропановой кислоты*– «**E**» –

$$H_3C{-}C(O)OH + HOCH_2CH_2C(O)ONa \rightarrow CH_3C(O)OCH_2CH_2C(O)OH.$$

Пример 15. *Решение.*

Условия задачи можно выразить следующими схемами превращений:



Бутен–1 – «**A**» присоединяет галогеноводород *по правилу Марковникова* с образованием *2–бромобутана* – «**B**»;

– дегидробромирование «**B**» протекает *по правилу Зайцева* до *бутена-2* «**C**»;

– электрофильным галогенированием «**C**» синтезируют *2,3–дибромобутан* «**D**»;

– дегидрогалогенирование «**D**» с помощью $NaNH_2$ в жидком аммиаке приводит к *бутину–2* «**E**»;

– гидратация тройной связи приводит в конечном итоге к *бутанону* «**G**»;

– при восстановлении кетонов можно получать вторичные спирты, т.е. «**H**» – *бутанол–2*, который способен подвергаться внутримолекулярной дегидратации с образованием бутена-2.

Пример 16. *Решение.*

– При пиролизе метана образуется *ацетилен (этин)* – «**A**» – $HC{\equiv}CH$

$$2\ CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH,$$

– тримеризация ацетилена над активированным углем позволяет синтезировать *бензол* «**B**»

$$3HC{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6;$$

– при электрофильном замещении (*Фридель-Крафтс*) $[AlCl_4]^-{}^+CH_3$ из бензола получают *толуол* «**C**» – $C_6H_6 + H_3C\text{-}Cl \rightarrow C_6H_5CH_3$;

– окисление гомологов бензола (независимо от величины углеводородного радикала) приводит к *бензойной кислоте* «**D**» – $C_6H_5CH_3 + [O] \rightarrow \rightarrow C_6H_5C(O)OH$;

– карбоксильная группа в бензойной кислоте – электроноакцепторный заместитель – направляет при *электрофильном замещении* катион ***нитрония*** (электрофил) в *мета*–положение «**E**» *–мета–нитробензойная кислота*;

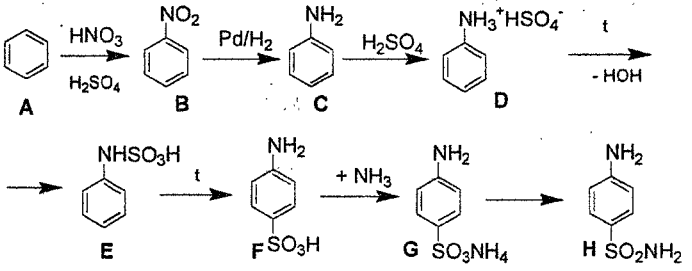
$$HNO_3 + 2\ HSO_4 \rightarrow \boldsymbol{O_2N^+} + H_3O^+ + 2\ ^-OSO_3H;$$

$$C_6H_5C(O)OH + O_2N^+ \rightarrow м\text{-}O_2NC_6H_4C(O)OH;$$

– при взаимодействии кислоты со спиртом протекает реакция *этерификации* и образуется сложный эфир; «**F**» – *этиловый эфир мета-нитробензойной кислоты*

$$м\text{-}O_2NC_6H_4C(O)OH + HOC_2H_5 \rightarrow м\text{-}O_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5.$$

Пример 17. *Решение.*



– Бензол «**A**» при нитровании катионом ***нитрония*** (электрофил) образует *нитробензол* «**B**»;

$HNO_3 + 2\,HSO_4 \leftrightarrows \mathbf{O_2N^+} + H_3O^+ + 2\,^-OSO_3H$ (*электрофильное замещение*)

– восстановлением «**B**» – *реакция Зинина* – синтезируют *аминобензол (анилин)* – «**C**»;

– анилин – органическое **основание** – с серной кислотой дает соль «**D**» – *сернокислый анилин (сульфат фениламмония)*;

– аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании отщепляют воду, переходя в амиды; «**E**» – *фениламид серной кислоты*; ароматические амиды называют *анилидами*, поэтому «**E**» можно назвать *сульфоанилидом;*

– при нагревании (около 180°C) *сульфоанилид* перегруппировывается в *пара-аминобензолсульфокислоту (сульфаниловая кислота)* – «**F**»;

– с аммиаком кислоты образуют аммонийные соли; «**G**» – *аммонийная соль сульфаниловой кислоты*;

– аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании отщепляют воду, переходя в амиды; «**H**» – *амид сульфаниловой кислоты (пара-аминобензолсульфоамид) – «белый стрептоцид».*

Пример 18. *Решение.*

– Алкилированием бензола этиленом (электрофильное замещение) синтезируют *этилбензол*– «**A**»

$$C_6H_6 + H_2C{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3;$$

– радикал этил – электронодонорный заместитель – при электрофильном замещении направляет электрофил в *орто*– и *пара*–положения; «**B**» – *орто–этилбензолсульфокислота*; «B'» – *пара-изомер*

$$C_6H_5CH_2CH_3 + HOSO_3H \rightarrow o\text{–}C_2H_5C_6H_4SO_3H + P\text{–}C_2H_5C_6H_4SO_3H;$$

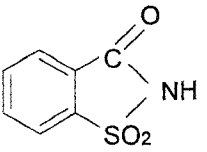
– по условиям задания окисляют «**B**», получая *орто-сульфобензойную кислоту* – «**C**»

$$o\text{–}C_2H_5C_6H_4SO_2H + [O] \rightarrow o\text{-}HO(O)C\text{–}C_6H_4\text{–}SO_3H;$$

– при взаимодействии аммиака с кислотой образуется аммонийная соль; «**D**» – *диаммонийная соль орто-сульфобензойной кислоты* –

$$o\text{-}HO(O)C\text{–}C_6H_4\text{–}SO_3H + 2\,NH_3 \rightarrow o\text{-}H_4N^+\,{}^-O(O)C\text{–}C_6H_4\text{–}SO_2O^-\,{}^+NH_4;$$

– при нагревании соли «**D**» происходит дегидратация и отщепление молекулы аммиака; «**E**» – *имид орто-сульфобензойной кислоты* (в *имидах* атом азота связан с двумя остатками кислот); это «сахарин» – используется как заменитель сахара:



Пример 19. *Решение.*

– Алкилированием бензола этиленом (электрофильное замещение) синтезируют *этилбензол* – «**A**» $C_6H_6 + H_2C{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3$;

– хлорирование гомологов бензола на свету (радикальное замещение) проходит в боковую цепь по атому углерода, соседнему с ароматическим ядром; «**B**» – *1-фенил-1-хлороэтан*

$$C_6H_5CH_2CH_3 + Cl_2\ (h\gamma) \rightarrow C_6H_5CH(Cl)CH_3;$$

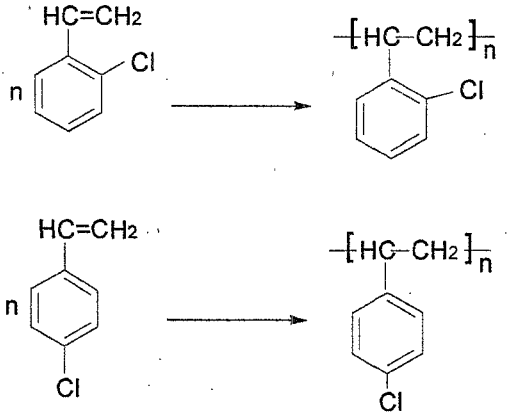
– галогенирование «**B**» в присутствии катализатора ($FeCl_3$ – *кислота Льюиса*) – реакция электрофильного замещения; «**C**» – *1–орто–хлорофенил–1–хлороэтан*; «**C'**» – *пара–изомер;*

$$C_6H_5CH(Cl)CH_3 + Cl_2 \rightarrow \textit{орто}\text{-}ClC_6H_4CH(Cl)CH_3$$

– дегидрохлорирование «**C**» приводит к *орто-хлоростиролу* «**D**», а «**C'**» –соответственно, к «**D'**» – *пара-изомеру;*

$$ClC_6H_4CH(Cl)CH_3 + KOH \rightarrow ClC_6H_4CH{=}CH_2$$

– полимеризацией синтезируют соответствующие полихлоростиролы:



Пример 20. *Решение.*

– При электрофильном алкилировании бензола (*Фридель–Крафтс)* получают «**A**» – *толуол* $C_6H_6 + CH_3\text{-}Cl \rightarrow C_6H_5CH_3$;

– сульфирование толуола – электрофильное замещение; радикал метил – электронодонор, направляет электрофил в *орто–* и *пара–*положения; «**B**» – *орто–толилсульфокислота* – $C_6H_5CH_3 + HOSO_3H \rightarrow$ $\rightarrow$ *о*–$CH_3C_6H_4SO_3H$, «**B'**» – *пара–*изомер;

– при взаимодействии кислоты с водным раствором щелочи образуются соли; «**C**» – *натриевая соль о–толилсульфокислоты*

– *о*–$CH_3C_6H_4SO_3H + NaOH \rightarrow$ *о*–$CH_3C_6H_4SO_3Na$ (или соль *пара–*изомера);

– при сплавлении солей сульфокислот со щелочами образуются феноляты; «**D**» – *орто–толилфенолят (о–крезолят)* – *о*–$CH_3C_6H_4SO_3Na$ + $+NaOH \rightarrow$ *о*–$CH_3C_6H_4ONa$, или *пара–*изомер;

– в фенолятах связь металл–кислород реакционно способная; «**F**» – простой эфир – *метил–орто–крезоловый эфир о*–$CH_3C_6H_4ONa + I\text{–}CH_3 \rightarrow$ $\rightarrow$ *о*–$CH_3C_6H_4OCH_3 + NaI$, или *пара–*изомер.

Пример 21. *Решение.*

– При сульфировании бензола (электрофильное замещение) образуется *бензолсульфокислота* – «**A**» – $C_6H_6 + HOSO_3H \rightarrow C_6H_5SO_3H + HOH$;

– кислота с основанием образует соль; «**B**» – *натриевая соль бензолсульфокислоты* –

$$C_6H_5SO_3H + NaOH \rightarrow C_6H_5SO_2ONa + HOH;$$

– при сплавлении с цианистым натрием соли ароматической сульфокислоты происходит замещение сульфогруппы на нуклеофильную частичку $^-C{\equiv}N$; «**C**» – *нитрил бензойной кислоты* $C_6H_5SO_2ONa + NaCN \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5C{\equiv}N + Na_2SO_3$;

– при кислотном гидролизе нитрила образуется органическая кислота; «**D**» – *бензойная кислота* $C_6H_5C{\equiv}N + 2\,HOH\,(H^+) \rightarrow C_6H_5\text{–}C(O)OH$;

– электрофильное галогенирование бензойной кислоты протекает в *мета*-положение, поскольку карбоксильная группа – электроноакцептор; «**E**» – *мета-бромобензойная кислота* –

$$C_6H_5\text{–}C(O)OH + Br_2 \rightarrow м\text{–}BrC_6H_4\text{–}C(O)OH + HBr;$$

– при взаимодействии кислоты и спирта образуется сложный эфир (реакция этерификации); «**F**» – *метиловый эфир мета-бромобензойной кислоты* –

$$м\text{–}BrC_6H_4\text{–}C(O)OH + H_3C\text{–}OH \rightarrow м\text{–}BrC_6H_4\text{–}C(O)OCH_3 + HOH.$$

Пример 22. *Решение.*

– Хлорирование алкилбензолов в условиях радикального замещения протекает в боковую цепь; «**A**» – *бензотрихлорид (фенилтрихлорометан)* –

$$C_6H_5CCH_3 + 3\ Cl_2 \rightarrow C_6H_5CCl_3;$$

– трихлорометильный заместитель– электроноакцептор, направляет электрофильную частичку – $^+NO_2$ – катион нитрония – в *мета*-положение; «**B**» – *мета–нитробензотрихлорид* –

$$C_6H_5CCl_3 + HONO_2\ (H_2SO_4) \rightarrow м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}CCl_3 + HOH;$$

– при гидролизе группы $–CCl_3$ образуется неустойчивый спирт–триол, у которого все гидроксильные группы при одном атоме углерода; **[C]** – [*м*–O_2N–C_6H_4–$C(OH)_3$], который, отщепляя молекулу воды, превращается в кислоту; «**D**» – *мета–нитробензойная кислота* –

$$м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}CCl_3 + 3\ HOH \rightarrow [м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(OH)_3] + 3\ HCl;$$

$$[м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(OH)_3] - HOH \rightarrow (м)\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OH;$$

– при действии на гидроксилсодержащие соединения PCl_5 гидроксил замещается на Cl; "**E**" – *хлорангидрид (м)–нитробензойной кислоты* –

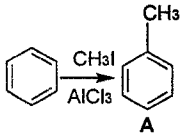
$$(м)\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OH + PCl_5 \rightarrow м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)Cl + POCl_3 + HCl;$$

– в хлорангидриде галоген обладает высокой реакционной способностью и легко замещается на нуклеофильную частичку; "**F**" – *этиловый эфир м–нитробензойной кислоты* –

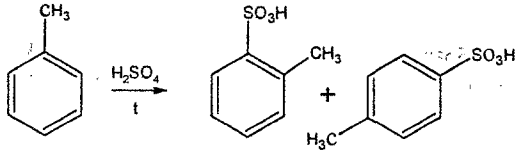
$$м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)Cl + NaOC_2H_5 \rightarrow м\text{–}O_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OC_2H_5 + NaCl.$$

Пример 23. *Решение*

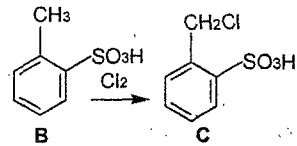
– Толуол «**A**» получают из бензола алкилированием последнего галогенопроизводным углеводородов по реакции *Фриделя-Крафтса*:



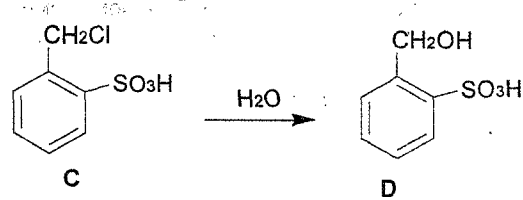
– сульфирование толуола – реакция электрофильного замещения; поскольку метильная группа – электронодонор, образуются *орто*– «**B**» и *пара* «**B'**»– *толуолсульфокислоты:*



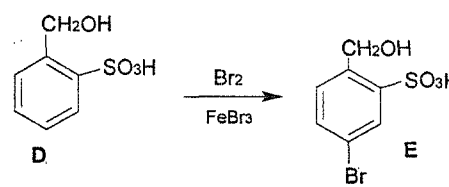
– галогенирование алкилбензолов в боковую цепь – реакция радикального замещения, её проводят при нагревании, на свету, «**C**» – *орто–сульфобензилхлорид*:



– нукеофильным замещением хлора на гидроксил получают «**D**» – *орто–сульфобензиловый спирт*



– электрофильное бромирование «**D**» протекает преимущественно в положение 4, т.е. «**E**» – *4-бромо-2-сульфобензиловый спирт* (вступление брома в положение 6 менее предпочтительно из-за объемной гидроксиметильной группы – *стерический* фактор):



Пример 24. *Решение.*

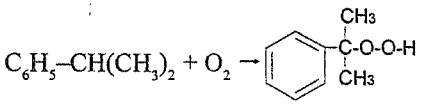
– Алкилирование бензола 1-хлоропропаном – электрофильное замещение. Однако первоначально образующийся *первичный* карбокатион быстро изомеризуется в более устойчивый *вторичный* катион, который и вступает в S_E–реакцию с ароматическим ядром:

$$AlCl_3 + Cl{:}CH_2CH_2CH_3 \rightleftharpoons [AlCl]_4^- \, {}^+CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow [AlCl]_4^- \, CH_3\overset{+}{C}HCH_3$$

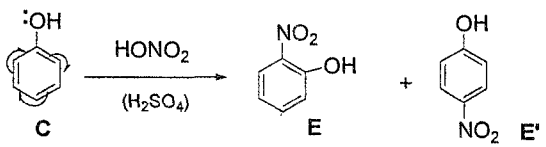
Таким образом «**A**» – *изопропилбензол (кумол)* $C_6H_5–CH(CH_3)_2$

– окисление изопропилбензола протекает по третичному атому уг-

лерода алкильного радикала с образованием «**B**» – *гидроперекиси изопропилбензола (кумола)*

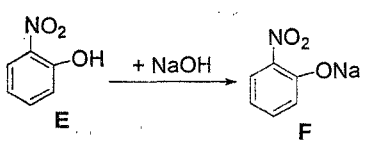


– при разложении гидроперекиси подкисленной водой образуются «**C**» – *фенол* C_6H_5OH и «**D**» – *ацетон* $CH_3–C(O)–CH_3$ (*Сергеев-Удрис*)

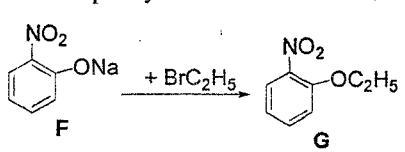


– гидроксильная группа в феноле – сильный электронодонор – направляет электрофил – $^+NO_2$ – катион нитрония – в *орто–* и *пара–*положения; «**E**» – *орто–нитрофено,* «**E'**» – *пара*-изомер

– фенолы обладают кислотными свойствами и при взаимодействии со щелочами образуют *феноляты*; «**F**» – *(о)*-$O_2N–C_6H_4–ONa$ – *(о)–нитрофенолят натрия*; *пара*-изомер не указан;



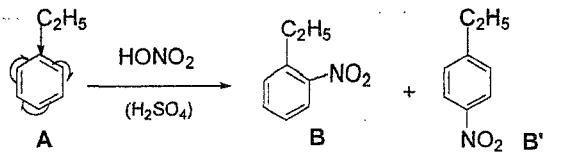
– металл в феноляте легко обменивается на углеводородный радикал при взаимодействии с галогеноалканами; "**G**" – *(о)–нитрофенилэтиловый эфир; пара*-изомер не указан.



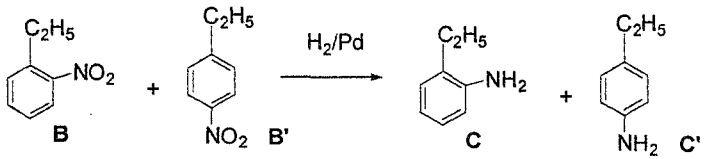
Пример 25. Решение.

– В результате алкилирования бензола галогенопроизводными алканов в присутствии хлорида алюминия (реакция *Фриделя-Крафтса*) образуются гомологи бензола; "**A**" – *этилбензол* $C_6H_6 + BrC_2H_5 \rightarrow C_6H_5C_2H_5$;

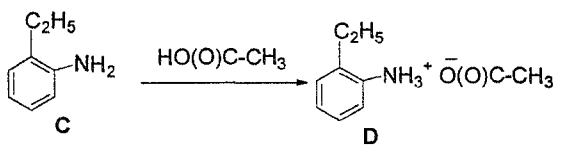
– радикал этил – электронодонор и направляет электрофил в *орто–* и *пара–*положения; "**B**" – *орто–нитроэтилбензол* – *(о)*–$O_2N–C_6H_4–C_2H_5$; «**B'**» – *пара–*изомер;



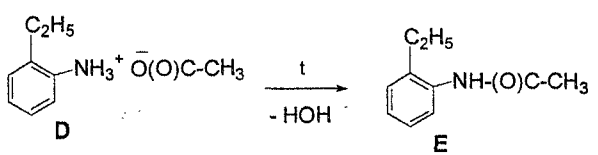
– при восстановлении нитросоединений образуются амины (реакция *Зинина*); «**C**» – *орто–аминоэтилбензол или (о)-этиланилин*; «**C'**» – *пара–*изомер



– амины – органические основания – при взаимодействии с кислотами образуют соли; «**D**» – *уксуснокислый (о)-этиланилин или ацетат (о)–этилфениламмония;* **D'**– *пара–*изомер



– аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании дегидратируются с образованием *амидов;* «**E**» – *орто–этилфениламид уксусной кислоты*



Пример 26. *Решение*

– Электрофильным галогенированием бензола получают галогенопроизводные ароматических углеводородов; «**A**» – *бромобензол* – C_6H_5Br;

– галогенопроизводные при взаимодействии с магнием в *абсолютном* (*безводном*) диэтиловом эфире образуют *магнийорганические соединения – реактив Гриньяра;* «**B**» – *фенилмагний бромид* – $C_6H_5Br + Mg \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5MgBr$;

– связь металл–углерод непрочная и легко разрывается; CO_2 внедряется по этой связи; «**C**» – смешанная *магниевая соль бензойной и бромистоводородной кислот* – C_6H_5–C(O)OMgBr;

– "**D**" – *бензойная кислота;* получена при действии на смешанную соль HBr;

– карбоксильная группа – электроноакцептор – направляет электрофил – $^+NO_2$ – катион нитрония – в *мета*–положение; «**E**» – *мета–нитробензойная кислота* – *(м)*–O_2N–C_6H_4–C(O)OH;

– при восстановлении нитрогруппы образуются амины (реакция *Зинина*); «**F**» –

(м)–H_2N–C_6H_4–C(O)OH – *мета–аминобензойная кислота.*

Пример 27. *Решение.*

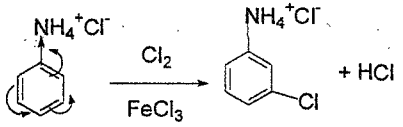
– Дегидрированием циклогексана получают бензол – «**A**» $C_6H_{12} \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_6 + 3\ H_2$

– электрофильное замещение в бензоле катионом нитрония $^+NO_2$ приводит к "**B**" – *нитробензолу* $C_6H_6 + HNO_3\ (H_2SO_4) \rightarrow C_6H_5$–$NO_2 + HOH$;

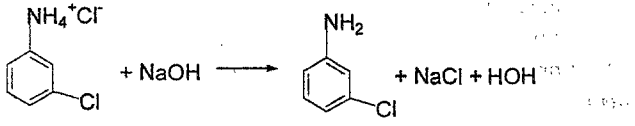
– при восстановлении нитробензола получается *аминобензол или анилин* (реакция *Зинина*); «**C**» – C_6H_5–$NO_2 + 3\ H_2 \rightarrow C_6H_5$–$NH_2 + 2\ HOH$

– анилин – органическое основание – с кислотами образует соли; «**D**» – *гидрохлорид анилина или хлорид фениламмония* – C_6H_5–$NH_2 + HCl \rightarrow$ $\rightarrow C_6H_5$–$NH_3^+Cl^-$;

– аммонийная группа – электроноакцептор – при электрофильном замещении направляет электрофил Cl^+ в *мета*–положение; «**E**» – *мета–хлороанилин гидрохлорид* –



– при действии на соль слабого основания более сильным основанием слабое вытесняется из соли; «**F**» – *мета–хлороанилин* – *(м)*–Cl–C_6H_4–NH_2.



Пример 28. *Решение (один из вариантов):*

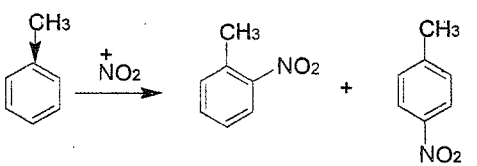
– пиролизом ($t>1000^0$) метана получают ацетилен $2CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$;

– тримеризацией ацетилена (p, t, $C_{акт.}$) синтезируют бензол $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$;

– алкилирование бензола (*Фридель-Крафтс, катализатор* $AlCl_3$) приводит к толуолу

$$C_6H_6 + CH_3Cl \rightarrow C_6H_5{-}CH_3;$$

– толуол нитруют смесью азотной и серной кислот (*нитрующая смесь*); образующийся *электрофильный реагент* – $^+NO_2$ – *катион нитрония* – направляется электронодонорным заместителем – группой CH_3 – в *орто–* и *пара–*положения:



– *орто–*(т. кип. 222-223°С) и *пара–*(т. кип. 238°С) нитротолуолы разделяют перегонкой при пониженном давлении; *пара–*изомер окисляют в *пара–нитробензойную кислоту*

$$n\text{-}\ O_2N{-}C_6H_4{-}CH_3 + O_2 \rightarrow n\text{-}\ O_2N{-}C_6H_4{-}C(O)OH + HOH;$$

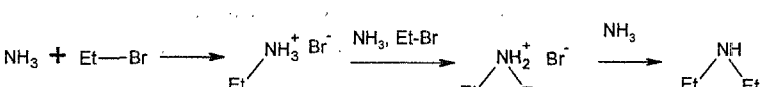
– восстанавливают *п–*нитробензойную кислоту (*реакция Зинина*) в *пара–амино–бензойную кислоту*

$$n\text{-}\ O_2N{-}C_6H_4{-}C(O)OH + 3\ H_2 \rightarrow n\text{-}H_2N{-}C_6H_4{-}C(O)OH + 2\ HOH$$

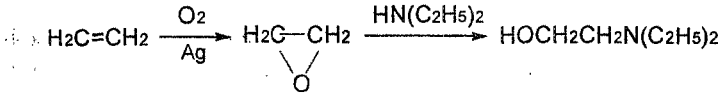
– гидрированием ацетилена синтезируют этен, а из него бромоэтан:

$$HC{\equiv}CH + H_2 \rightarrow H_2C{=}CH_2;\ H_2C{-}CH_2 + HBr \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}Br$$

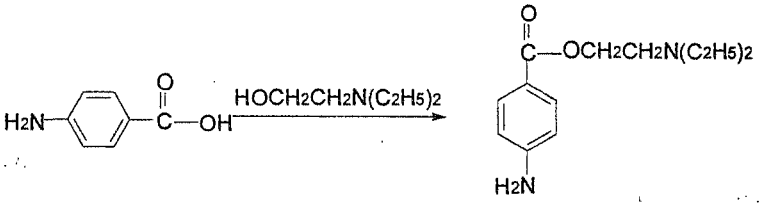
– алкилированием аммиака галогеноалканами (*Гофман; t, p*) получают диэтиламин:



– окисление этилена кислородом воздуха (катализатор Ag) позволяет получить *(эп)окись этилена*, которая при взаимодействии с диэтиламином превращается в *β–диэтиламиноэтиловый спирт* или *2-N,N-диэтиламиноэтанол-1:*

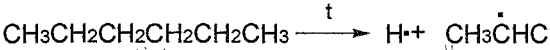


– последняя стадия – синтез *новокаина* – реакция *этерификации* – взаимодействие *п–аминобензойной* кислоты с β–*диэтиламиноэтиловым спиртом:*

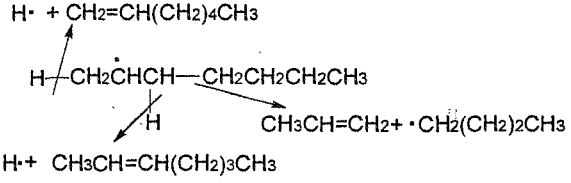


Пример 29. *Решение:*

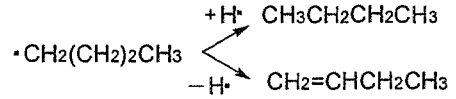
– на первом этапе происходит гомолитический распад ковалентной связи и образуются свободные радикалы:



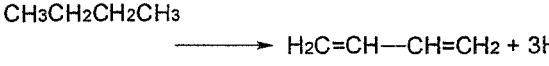
– углеводородный радикал распадается по β-связи *(обозначены чертточками)*:



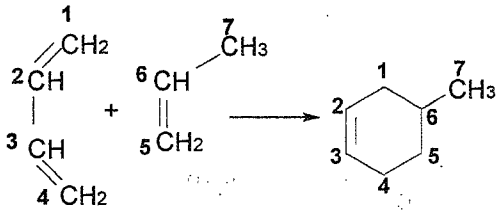
– радикал бутил либо присоединяет атомарный водород с образованием бутана, либо теряет его, превращаясь в бутен-1:



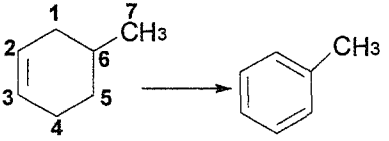
– бутан и бутен при высокой температуре дегидрируются , образуя бутадиен-1,3 *(это обсуждалось при получении алкадиенов)*



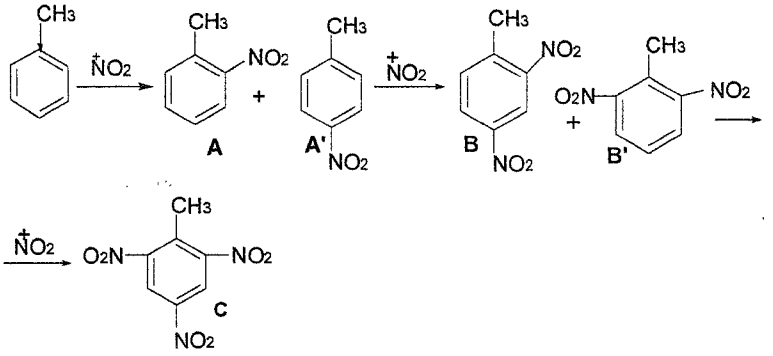
– далее происходит циклизация (*диеновый синтез – реакция Дильса–Альдера*); таким образом из бутадиена-1,3 и пропена образуется 4-метилциклогексадиен-1(*цифры на схеме указывают номера атомов, вступающих в реакцию диенового синтеза*):



– затем происходит дегидрирование метилциклогексена и получается толуол:



– нитрование толуола протекает по этапам; метильная группа – электронодонор и направляет – $^{+}NO_2$ – *катион нитрония* – электрофил – в *орто–* и *пара–* положения:



образуются: «**А**» и «**А'**» – *орто–* и *пара– нитротолуолы*; «**В**» и «**В'**» – 2,4– и 2,6–*динитротолуолы*; «**С**» – 2,4,6–*тринитротолуол (тротил, тол)*.

Пример 30. *Решение (один из вариантов):*

– пиролизом (t > 1000°) метана получают *ацетилен* $2CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$;

– тримеризацией ацетилена (p, t, $C_{акт.}$) синтезируют *бензол* $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$;

– алкилирование бензола (*Фридель-Крафтс, катализатор* $AlCl_3$) приводит к *толуолу* $C_6H_6 + CH_3Cl \rightarrow C_6H_5{-}CH_3$;

– бромированием толуола (катализатор $FeBr_3$) получают *орто-* и *пара-бромтолуол*

$$C_6H_5{-}CH_3 + Br_2 \rightarrow o\text{-}Br{-}C_6H_4{-}CH_3 + n\text{-}Br{-}C_6H_4{-}CH_3;$$

– *пара*–изомер окисляют (O_2, катализатор – оксид металла, например, V_2O_5) до *n–бромбензойной кислоты*

$$n\text{-}Br{-}C_6H_4{-}CH_3 + O_2 \rightarrow n\text{-}Br{-}C_6H_4{-}C(O)OH;$$

– взаимодействием *n*–бромбензойной кислоты с цианидом калия синтезируют нитрил *n–(карбоксифенил)уксусной кислоты*

$$n\text{-}Br{-}C_6H_4{-}C(O)OH + KCN \rightarrow n\text{-}N{\equiv}C{-}C_6H_4{-}C(O)OH + KBr$$

– восстановлением нитрила получают *n-аминометилбензойную кислоту*

$$n\text{-}N{\equiv}C{-}C_6H_4{-}C(O)OH + 2H_2 \rightarrow n{-}H_2NCH_2{-}C_6H_4{-}C(O)OH$$

Пример 31. *Решение (один из вариантов):*

– пиролизом (t>1000°) метана получают *ацетилен* «**A**» $2CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$;

– ацетилен присоединяет синильную кислоту с образованием *нитрила акриловой кислоты* «**B**» – $HC{\equiv}CH + H{-}C{\equiv}N \rightarrow CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N$;

– кислотным гидролизом «**B**» синтезируют *акриловую кислоту* – «**C**» $CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N + 2\ HOH\ (H^+) \rightarrow CH_2{=}CH{-}C(O)OH$;

– гидробромирование «**C**» протекает *против правила Марковникова,* поскольку карбоксильная группа электроноакцептор; «**D**» – *3–бромопропановая кислота* – $BrH_2C{-}CH_2{-}C(O)OH$;

– нуклеофильным замещением брома на цианид–анион синтезируют «**E**» – *нитрил янтарной (бутандиовой) кислоты* $BrH_2C{-}CH_2{-}C(O)OH + KCN \rightarrow N{\equiv}C{-}H_2C{-}CH_2{-}C(O)OH$;

– восстановление нитрильной группы позволяет получить «**F**» – *3-аминобутановую кислоту (γ–аминомасляную)* $N{\equiv}C{-}H_2C{-}CH_2{-}C(O)OH + 2\ H_2 \rightarrow H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}C(O)OH$.

Пример 32. *Решение (один из вариантов):*

– пиролизом (t>1000°) метана получают *ацетилен* «**A**» $2CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3H_2$;

– "**B**" – C_6H_6 – *бензол* – образуется в результате тримеризации ацетилена;

– алкилирование бензола этиленом – реакция электрофильного замещения; «**C**» – *этилбензол* – $C_6H_6 + H_2C{=}CH_2 \rightarrow C_6H_5{-}CH_2CH_3$;

– этильный радикал – электронодонор – направляет электрофил – катион нитрония – в *орто–* и *пара–* положения; «**D**» *орто– нитроэтилбензол* $C_6H_5{-}CH_2CH_3 + HONO_2\ (H_2SO_4) \rightarrow o{-}O_2NC_6H_4CH_2CH_3$ + «**D'**» *пара–* изомер;

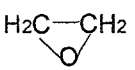
– при окислении *пара-нитроэтилбензола* образуется «**E**» – *пара-нитробензойная кислота* $p{-}O_2NC_6H_4CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow p{-}O_2NC_6H_4C(O)OH$;

– восстановлением "**E**" синтезируют «**F**» – *пара–аминобензойную кислоту* $p{-}O_2NC_6H_4C(O)OH + 3\ H_2 \rightarrow p{-}H_2NC_6H_4C(O)OH + 2\ HOH$;

– этерификация кислоты «**F**» приводит к целевому соединению «**H**» – *этиловому эфиру п–аминобензойной кислоты* $p{-}H_2NC_6H_4C(O)OH + HOC_2H_5 \rightarrow p{-}H_2NC_6H_4C(O)OC_2H_5 + H_2O$.

Пример 33. *Решение*

– Окисление этилена кислородом воздуха на серебряном катализаторе – промышленный способ получения *(эп)окиси этилена* "**A**"



– при взаимодействии окиси этилена с диметиламином разрывается связь O–C и образуется продукт присоединения *2-N,N–диметиламиноэтанол–1* «**B**»

$$HOCH_2CH_2N(CH_3)_2;$$

– спирт реагирует со щелочным металлом, превращаясь в *алкоголят* «**C**»

$$NaOCH_2CH_2N(CH_3)_2;$$

– при реакции «**C**» и хлористого ацетила получается сложный эфир – *N-(2-ацетоксиэтил)- N,N-диметиламин* – "**D**" –

$$CH_3C(O)\text{-}Cl + NaOCH_2CH_2N(CH_3)_2 \rightarrow CH_3C(O)OCH_2CH_2N(CH_3)_2;$$

– алкилирование амина "**D**" приводит к целевому соединению *N-(2-ацетоксиэтил)-N,N,N-триметиламмоний хлориду*

$$CH_3C(O)OCH_2CH_2N(CH_3)_2 + CH_3Cl \rightarrow [CH_3C(O)OCH_2CH_2N^+(CH_3)_3]Cl^-$$

Пример 34. *Решение:*

– ацетилен присоединяет HCN с образованием «**A**» – *нитрила акриловой (пропеновой) кислоты* $HC{\equiv}CH + HC{\equiv}N \rightarrow H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$;

– нитрил «**A**» взаимодействует с HBr против *правила Марковникова*, поскольку нитрильная группа – электроноакцептор; образуется *нитрил 3-бромопропановой кислоты* – «**B**» –

$$H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N + HBr \rightarrow BrH_2C{-}CH_2{-}C{\equiv}N;$$

– по *реакции Вюрца–Фиттига* нитрил «**B**» реагирует с более подвижным атомом брома в *пара*–бромохлоробезоле, приводя к *нитрилу 3–(пара-хлорофенил)пропановой кислоты* «**C**» –

$Cl{-}C_6H_4{-}Br$ (*пара*)$+2\ Na + BrH_2C{-}CH_2{-}C{\equiv}N \rightarrow Cl{-}C_6H_4{-}H_2C{-}CH_2{-}C{\equiv}N + 2\ NaBr$;

– кислотным гидролизом нитрила (кислота необходима для связывания образующегося аммиака) получают «**D**» – *3–(пара-хлорофенил)пропановую кислоту* –

$Cl{-}C_6H_4{-}H_2C{-}CH_2{-}C{\equiv}N + 2\ HOH\ (H^+) \rightarrow Cl{-}C_6H_4{-}H_2C{-}CH_2{-}C(O)OH$;

– радикальное хлорирование кислоты «**D**» протекает по α-углеродному атому (относительно карбоксильной группы); образуется «**E**» – *2–хлоро–3–(пара-хлорофенил)пропановая кислота* –

$Cl{-}C_6H_4{-}H_2C{-}CH_2{-}C(O)OH + Cl_2 \rightarrow Cl{-}C_6H_4{-}H_2C{-}CH(Cl){-}C(O)OH + HCl$;

– спиртовый раствор щелочи дегидрогалогенирует кислоту «**E**», приводя к «**F**» – *3–(пара-хлорофенил)пропеновой кислоте* (щелочь нейтрализуется образующейся соляной кислотой) –

$Cl{-}C_6H_4{-}H_2C{-}CH(Cl){-}C(O)OH + KOH \rightarrow Cl{-}C_6H_4{-}HC{=}CH{-}C(O)OH + KCl + H_2O$;

– кислота «**F**» гидробромируется против *правила Марковникова*, поскольку карбоксильная группа – электроноакцептор; получается *3-бромо-3- (пара-хлорофенил)пропановая кислота* – «**G**» –

$Cl{-}C_6H_4{-}HC{=}CH{-}C(O)OH + HBr \rightarrow Cl{-}C_6H_4{-}HC(Br){-}CH_2{-}C(O)OH$;

– кислота «**G**» взаимодействует с KCN более подвижным атомом брома, в результате возникает *мононитрил — (пара-хлорофенил)бутандиовой кислоты* – «**H**» –

$Cl{-}C_6H_4{-}HC(Br){-}CH_2{-}C(O)OH + KCN \rightarrow N{\equiv}C{-}HC(C_6H_4Cl){-}CH_2{-}C(O)OH$;

– восстановлением нитрила синтезируют целевое соединение «**J**» – *4-амино-3- (пара-хлорофенил)масляную кислоту*

$N{\equiv}C{-}HC(C_6H_4Cl){-}CH_2{-}C(O)OH + 2H_2 \rightarrow$

$\rightarrow H_2N{-}H_2C{-}HC(C_6H_4Cl){-}CH_2{-}C(O)OH.$

Пример 35. *Решение.*

– Радикальное хлорирование пропана на свету приводит к *2–хлоропропану* «**A**» –

CH_3-CH_2–CH_3 + Cl_2 → CH_3–CH(Cl)–CH_3 + HCl;

– дегидрохлорирование «**A**» спиртовым раствором щелочи позволяет получить *пропен* «**B**» –

CH_3–CH(Cl)–CH_3 + KOH (EtOH) → H_2C=CH–CH_3 + KCl + HOH;

– радикальное хлорирование пропена протекает в аллильное положение; «**C**» – *3-хлоропропен–1*

H_2C=CH–CH_3 + Cl_2 > H_2C=CH–CH_2Cl + HCl;

– гидролизом «**C**» водной щелочью синтезируют *аллиловый спирт – пропенол* «**D**»

H_2C=CH–CH_2Cl + NaOH (HOH) → H_2C=CH–CH_2OH + NaCl;

– взаимодействие «**D**» с хлорноватистой кислотой дает два продукта присоединения – как *по правилу Марковникова* – «**E**», так и *против правила Марковникова* «**E'**»

H_2C=CH–CH_2OH + HOCl → $ClCH_2$–CH(OH)–CH_2OH («**E**») + $HOCH_2$–CH(Cl)–CH_2OH «**E'**»;

– реакцией нуклеофильного замещения хлора в «**E**» синтезируют целевое соединение *октадециловый эфир глицерина (батилол)*
$ClCH_2$–CH(OH)–CH_2OH+$NaOC_{18}H_{37}$ → $HOCH_2$–CH(OH)–$CH_2OC_{18}H_{37}$+ +NaCl.

Пример 36. *Решение.*

– *Бензилбензоат* – сложный эфир бензойной кислоты и бензилового спирта C_6H_5–C(O)–O–CH_2–C_6H_5;

– пиролиз метана при температуре выше 1000°C – промышленный метод синтеза ацетилена – $2CH_4$ → HC≡CH + H_2;

– тримеризацией ацетилена (давление, температура, катализатор – активированный уголь) получают *бензол* – 3 C_2H_2 → C_6H_6;

– алкилированием бензола хлорометаном [электрофильное замещение – реакция *Фриделя-Крафтса – катализатор* $AlCl_3$] синтезируют *толуол* C_6H_6 + CH_3Cl → $C_6H_5CH_3$;

– окисление толуола (*температура, катализатор* V_2O_5) приводит к *бензойной кислоте* $C_6H_5CH_3$ + O_2 → $C_6H_5C(O)OH$;

– радикальным галогенированием толуола (*свет, температура*) получают *бензилхлорид* (или фенилхлорметан) $C_6H_5CH_3$ + Cl_2 → → $C_6H_5CH_2Cl$+ HCl;

– щелочным гидролизом *бензилхлорида* синтезируют *бензиловый спирт* $C_6H_5CH_2Cl$ + NaOH → $C_6H_5CH_2OH$ + NaCl;

– взаимодействие бензойной кислоты и бензилового спирта (*реак-*

ция этерификации, кислотный катализ) приводит к целевому соединению – *бензилбензоату*

$$C_6H_5C(O)OH + C_6H_5CH_2OH \leftrightarrows C_6H_5–C(O)–O–CH_2–C_6H_5 + H_2O$$

Пример 37. *Решение:*

– карбид кальция при взаимодействии с водой превращается в *ацетилен* «**A**» – $CaC_2 + 2\,HOH \rightarrow CH{\equiv}CH + Ca(OH)_2$;

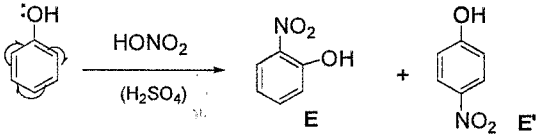
– «**B**» – *бензол* – образуется при тримеризации ацетилена $3\,CH{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6$;

– электрофильное галогенирование бензола приводит к «**C**» – *хлоробензолу* $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$;

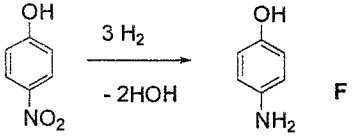
– при нагревании со щелочью «**C**» превращается в *фенол* – «**D**» –

$$C_6H_5Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + NaOH;$$

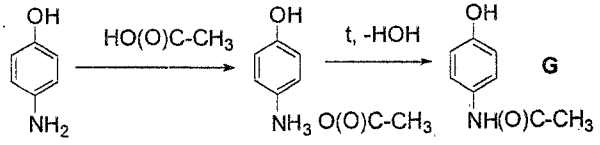
– гидроксильная группа в феноле сильный электронодонор, направляет электрофил – *катион нитрония* $^+NO_2$ – в *орто–* и *пара–* положения; «**E**» – *орто–нитрофенол*; «**E'**» – *пара–изомер*



– при восстановлении *пара–нитрофенола* образуется «**F**» *–пара–аминофенол*



– при взаимодействии амина с уксусной кислотой образуется соль (ацетат аммония), которая при нагревании отщепляет молекулу воды и переходит в амид уксусной кислоты «**G**» *пара–ацетамидофенол* –

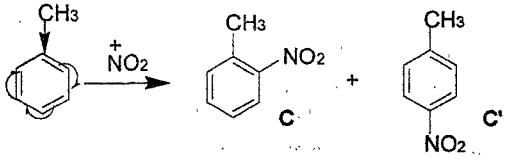


Пример 38. *Решение:*

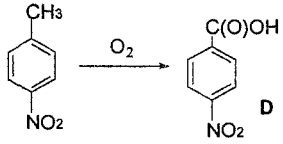
– «**A**» – *бензол* – образуется при тримеризации ацетилена 3 $C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$;

– алкилирование «**A**» по реакции *Фриделя–Крафтса* приводит к *толуолу* «**B**» $C_6H_6 + Cl\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5\text{–}CH_3$;

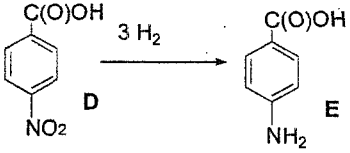
– метильная группа электронодонорный заместитель в толуоле – направляет электрофил – катион нитрония $^+NO_2$ в *орто–* и *пара–* положения; «**C**» – n–*нитротолуол*, «**C'**» – *о–*изомер –



– при окислении алкилбензолов образуется бензойная кислота; «**D**» – *п-нитробензойная кислота*



– при восстановлении нитросоединений образуются амины (реакция *Зинина*); «**E**» – *п-аминобензойная кислота*



– амины алкилируются галогеноалканами с образованием соответствующих алкиламмонийных солей, которые при действии основания, например, аммиака, превращаются в органическое основание:

$1\text{-}BrC_4H_9 + H_2N\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OH \rightarrow [C_4H_9H_2N^+\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OH]\ Br^-$

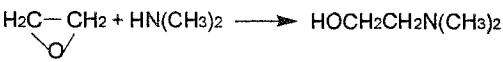
$[C_4H_9H_2N^+\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OH]\ Br^- + NH_3 \rightarrow (C_4H_9)HN\text{–}C_6H_4\text{–}C(O)OH$(**F**)$+NH_4Br$

«**F**» – *п–N-бутиламинобензойная кислота*;

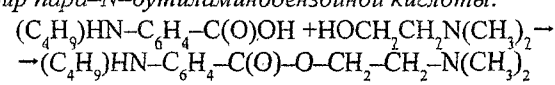
– «**G**» – *этилен*, при окислении которого кислородом воздуха на серебряном катализаторе образуется *(эп)окись этилена* «**H**»



– взаимодействием окиси этилена с диметиламином синтезируют «**J**» – *2–N,N–диметиламиноэтанол–1*



– кислота «**F**» и спирт «**J**» реагируют по схеме реакции этерификации, образуя целевое соединение «**K**» – *2–N,N–диметиламиноэтиловый эфир пара–N–бутиламинобензойной кислоты*:

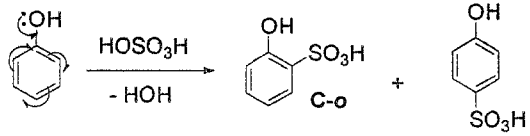


Пример 39. *Решение:*

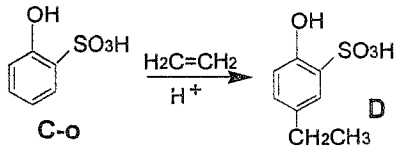
– электрофильное галогенирование бензола приводит к *хлоробензолу* –«**A**» – $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5Cl + HCl$;

– при нагревании «**A**» со щелочью происходит нуклеофильное замещение галогена и образуется *фенол* – «**B**» – $C_6H_5Cl + NaOH \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$;

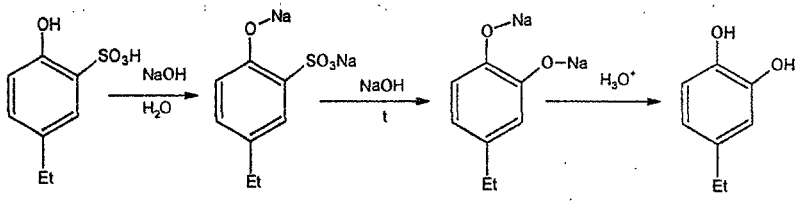
– гидроксильная группа в феноле сильный электронодонор и ориентирует электрофил в *пара– и орто–*положения; «**C-*o***» – *орто–фенолосульфокислота* –



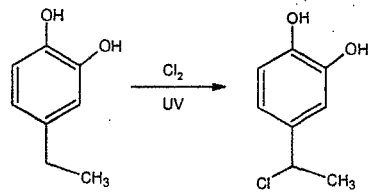
– электрофильным алкилированием «**C-*o***» синтезируют «**D**» – *1–гидрокси–4–этилбензол–2–сульфокислоту*;



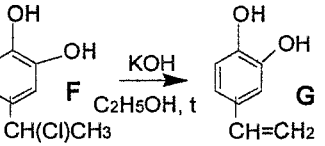
– в фенолосульфокислоте «**D**» при обработке водной щелочью атомы водорода в сульфо– и гидроксильной группах обмениваются на натрий; при сплавлении со щелочью сульфогруппа замещается на гидроксил, а при действии HCl фенолят переходит в фенол; «**E**» – *1,2–дигидрокси–4–этилбензол*



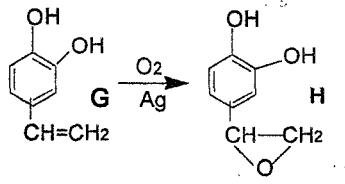
– радикальное галогенирование «**E**» протекает по атому углерода, связанному с бензольным ядром; «**F**» – *1,2–дигидрокси–4–(1–хлоро)этилбензол*



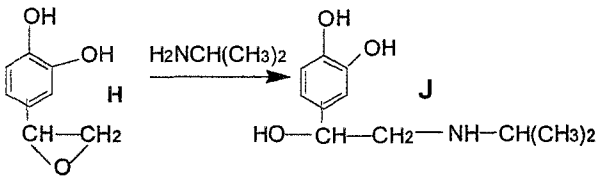
– при действии спиртового раствора щелочи происходит отщепление (*элиминирование*) HCl, приводящее к «**G**» – – *1,2–дигидрокси–4–винилбензолу*



– при окислении «**G**» образуется *(эп)окись 1,2–дигидрокси–4–винилбензола* –«**H**»



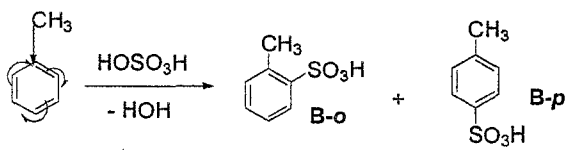
– изопропиламин присоединяется к (эп)окисному циклу, раскрывая его; при этом получается целевое соединение «**J**» – *1–(3,4–дигидроксифенил)–2–изопропиламиноэтанол*



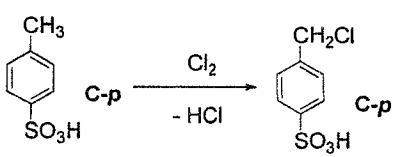
Пример 40. *Решение:*

– алкилирование бензола по реакции *Фриделя-Крафтса* приводит к «**A**» – *толуолу* $C_6H_5CH_3$;

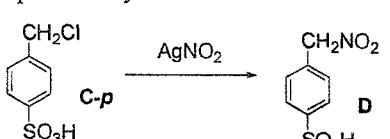
– метильная группа в толуоле – электронодонор, реагируя с серным ангидридом, направляет электрофил δ^+SO_3 в *орто*– («**B-*o***») и *пара*– положения; «**B-*p***» – *п–толуолсульфокислота* –



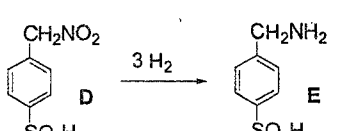
– радикальным галогенированием *п*–толуолсульфокислоты синтезируют «**C**» – *п–(хлорметил)бензолсульфокислоту* –



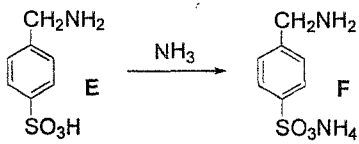
– при взаимодействии «**C**» с нитритом серебра получают *п–(нитрометил)бензолсульфокислоту* «**D**» –



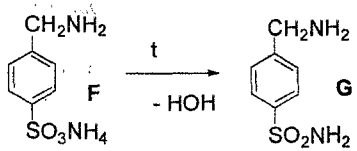
– восстановление «**D**» приводит к *п–(аминометил)бензолсульфокислоте* «**E**» –



– кислота «**E**» с аммиаком образует *аммонийную соль п–(аминометил) бензолсульфокислоты* – «**F**»;



– аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании дегидратируются до амидов; «**G**» – *4–(аминометил)бензолсульфоамид* –



Пример 41. *Решение:*

– сульфированием бензола серным ангидридом (электрофильное замещение) получают *бензолсульфокислоту* – «**A**» – $C_6H_5SO_3H$;

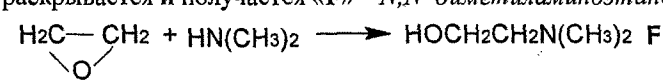
– при взаимодействии с водной щелочью образуется соль $C_6H_5SO_3Na$, которая при сплавлении с твердой щелочью переходит в *фенол* «**B**» C_6H_5OH;

– гидроксильная группа в феноле – сильный электронодонор – направляет при электрофильном замещении галоген в *орто–* и *пара–* положения; «**C-*p***» – *п–хлорофенол* – *п*–Cl–C_6H_4–OH;

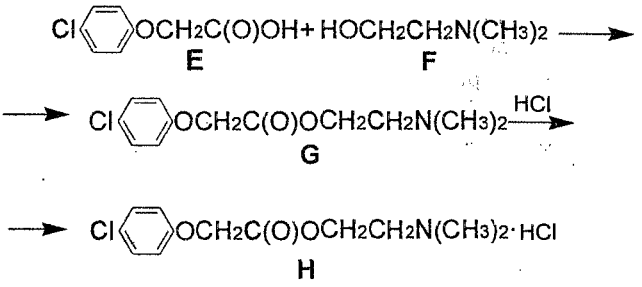
– фенол «**C**» при действии щелочи образует *фенолят* «**D**» – *п*–Cl–C_6H_4–ONa;

– фенолят реагирует с хлороуксусной кислотой с образованием «**E**» – *4-хлорофенилоксиуксусной кислоты* 4–Cl–C_6H_4–$OCH_2C(O)OH$;

– при взаимодействии окиси этилена с диметиламином эпоксидный цикл раскрывается и получается «**F**» – *N,N–диметиламиноэтанол*



– кислота «**E**» и спирт «**F**» вступают в реакцию этерификации с образованием целевого соединения – «**G**» – β–*(N,N–диметиламино)этиловый эфир 4-хлорофенилоксиуксусной кислоты*, его используют в виде гидрохлорида (соль по диметиламиногруппе) «**H**» (с целью сделать растворимым в воде):



Пример 42. *Решение:*

– по реакции *Фриделя-Крафтса* ($AlCl_3$) из бензола и дихлорметана получают *дифенилметан* «**A**»; $2\ C_6H_6 + CH_2Cl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CH_2$

– хлорирование в условиях радикального замещения протекает по алкильной (метиленовой) группе, «**B**» – *дифенилхлорометан* –

$$(C_6H_5)_2CH_2 + Cl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHCl + HCl;$$

– соединение «**C**» – реактив *Гриньяра* – *дифенилметил-магний-хлорид* $(C_6H_5)_2CHCl + Mg \rightarrow (C_6H_5)_2CHMgCl$;

– при действии на «**C**» диоксида углерода образуется «**D**» смешанная *соль дифенилуксусной и хлороводородной кислот*

$$(C_6H_5)_2CHMgCl + CO_2 \rightarrow (C_6H_5)_2CHC(O)OMgCl;$$

– *дифенилуксусная кислота* "**E**" получается при обработке соли "**D**" кислотой $(C_6H_5)_2CHC(O)OMgCl + HCl \rightarrow (C_6H_5)_2CHC(O)OH$

– хлорирование «**E**» приводит к *дифенилхлороуксусной кислоте* «**F**»

$(C_6H_5)_2CHC(O)OH + Cl_2 \rightarrow (C_6H_5)_2C(Cl)\text{-}C(O)OH + HCl$

– кислота «**F**» взаимодействует с алкоголятом натрия с образованием *натриевой соли дифенилэтоксиуксусной кислоты*

$(C_6H_5)_2C(Cl)\text{-}C(O)OH + 2\ NaOC_2H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2C(OC_2H_5)\text{-}C(O)ONa + NaCl + HOC_2H_5$,

– соль при действии HCl превращается в *дифенилэтоксиуксусную кислоту* «**G**» –

$(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)\text{-}C(O)ONa + HCl \rightarrow (C_6H_5)_2C(OC_2H_5)\text{-}C(O)OH + NaCl$;

– «**H**» – *хлорид этиламмония* при действии избытка аммиака превращается в *этиламин* «**J**», который, в свою очередь, последовательно переводят в *хлорид диэтиламмония* «**K**», а затем в *диэтиламин* «**L**» – $HN(C_2H_5)_2$;

– при алкилировании диэтиламина «**L**» хлористым аллилом образуется *хлорид диэтилаллил аммония* «**M**», который при действии аммиака переходит в *диэтилаллиламин* «**N**»

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2N(C_2H_5)_2;$$

– радикальное присоединение бромистого водорода (в присутствии перекиси водорода) по кратной связи амина «**N**» протекает против правила *Марковникова* и приводит к *диэтил(3-бромопропил)амину* «**O**»

$$Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2;$$

– при нуклеофильном замещении брома в соединении «**O**» на гидроксил образуется *3-(диэтиламино)пропанол-1* «**P**»

$$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2\ ;$$

– *дифенилэтоксиуксусную кислоту* «**G**» этерифицируют спиртом *3-(диэтиламино)пропанолом-1* «**P**», в результате чего синтезируют сложный эфир «**R**»

$$(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)\text{-}C(O)O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2;$$

– с целью получения растворимого в воде производного, соединение «**R**» обрабатывают хлороводородом, в результате чего образуется целевое соединение – *гидрохлорид 3-(диэтиламино)пропилового эфира дифенилэтоксиуксусной кислоты* –

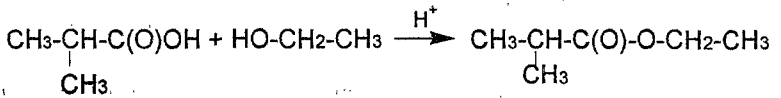
$$(C_6H_5)_2C(OC_2H_5)\text{-}C(O)O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(C_2H_5)_2\cdot HCl.$$

Пример 43. *Решение.*

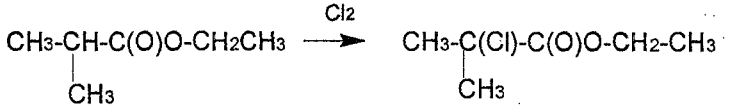
– Химическое название *клофибрата* говорит о том, что это сложный эфир изомасляной кислоты, при 2-ом атоме углерода которой находится фрагмент *пара*-хлорфенола. Решение задачи можно осуществить несколькими путями, в зависимости от исходного соединения.

– Если в качестве исходного принять изомасляную кислоту (2-метилпропановую), то схему синтеза целевого соединения можно представить следующим образом.

– Вначале реакцией этерификации получают *этилизобутират:*

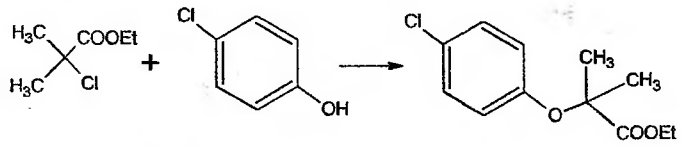


– Затем эфир хлорируют. Галоген замещает атом водорода в α-положение по отношению к карбоксильной группе и образуется этил-α-хлоризобутират (этиловый эфир 2-метил-2-хлоро-пропановой кислоты).



– Фенол хлорируют (электрофильное замещение). Образующиеся

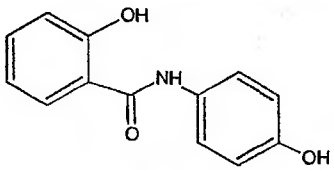
орто- и *пара*-хлорфенолы разделяют и *пара*-изомер вводят во взаимодействие с этил-α-хлоризобутиратом, получая целевое соединение:



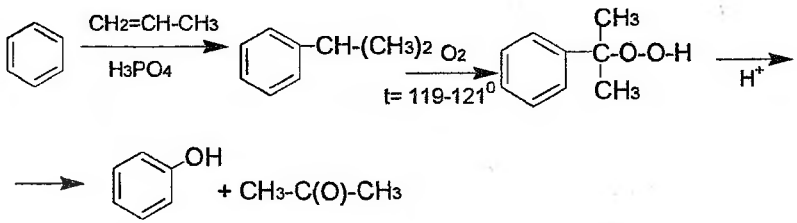
Пример 44. *Решение.*

– Судя по химическому названию соединения – это ариламид салициловой кислоты. В качестве амидного фрагмента выступает *пара*-аминофенол.

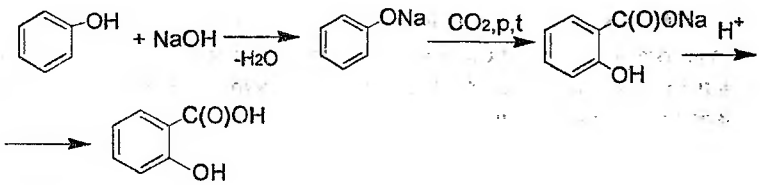
Следовательно, структурная формула целевого соединения:



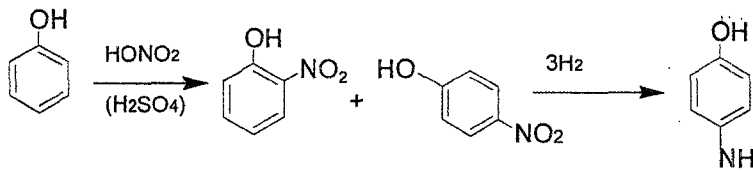
– Рассмотрим один из вариантов синтеза *оксафенамида.* Если исходить из бензола, то первый этап – получение фенола. Известно несколько способов получения фенола. В настоящее время в промышленности чаще используют способ *Сергеева-Удриса*:



По реакции *Кольбе* из фенолята получают салициловую кислоту:

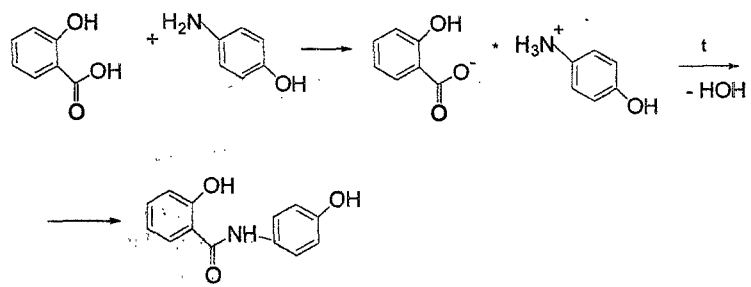


Затем необходимо синтезировать *пара*-аминофенол:



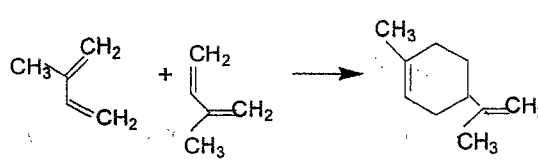
Фенол нитруют; полученные *орто*- и *пара*-нитрофенолы разделяют. *Пара*-изомер восстанавливают (реакция *Зинина*).

При взаимодействии салициловой кислоты с *пара*-аминофенолом образуется четвертичная соль, которая при нагревании дегидратируется с образованием амида – целевого соединения – *пара-гидроксифенилсалициламида*:



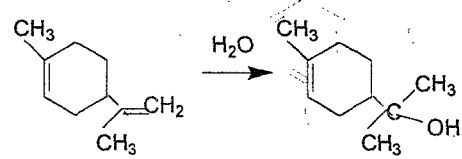
Пример 45. *Решение.*

– Димеризация изопрена (2-метилбутадиен-1,3) согласно условиям задачи протекает по типу реакции диенового синтеза с раскрытием связей 1-4 и 1-2:

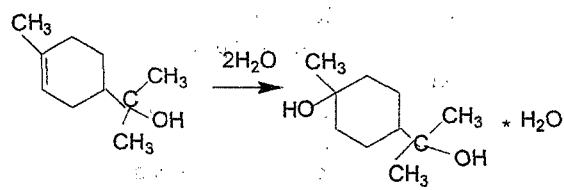


Образующееся соединение – *1-метил-4-изопропенилциклогексен-1* известно под названием *лимонен*. Относится к *терпенам* – природным веществам состава $C_{10}H_{16}$ с приятным запахом. Лимонен обуславливает запах лимонов и хвои.

Гидратация *экзоциклической* связи протекает по правилу *Марковникова* и приводит к *1-метил-4-(1-гидрокси-1-метилэтил)циклогексену-1:*



При гидратации *1-метил-4-(1-гидрокси-1-метилэтил)циклогексена-1* по *эндоциклической* связи образуется (в соответствии с правилом *Марковникова*) *1-гидрокси-1-метил-3-(1-гидрокси-1-метилэтил)циклогексан*, который присоединяет одну молекулу кристаллизационной воды. В результате получается целевой продукт – *терпингидрат:*



Пример 46. *Решение:*

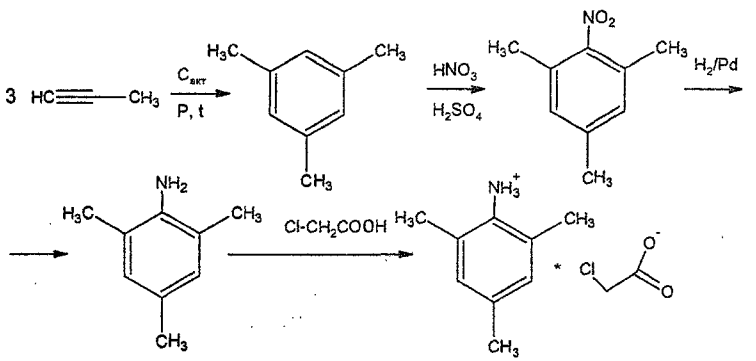
– При пиролизе метана образуется *этин (ацетилен)* «**A**» HC≡CH;

– При взаимодействии ацетилена с метилмагнийиодидом (реактив *Гриньяра)* получают «**B**» – магниевое производное ацетилена (реактив *Йоцича*) $HC{\equiv}CH + H_3C\text{-}Mg\text{-}I \rightarrow HC{\equiv}CMgI + CH_4$

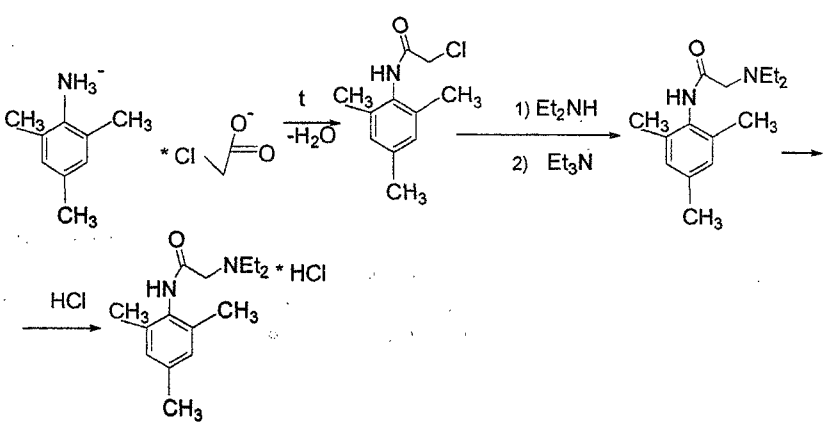
– реактив *Йоцича* с йодметаном образует *пропин* «**C**» –

$HC{\equiv}CMgI + MgI \rightarrow HC{\equiv}C\text{–}CH_3 + MgI_2$

Тримеризация пропина приводит к *1,3,5-триметилбензолу* – «**D**». Нитрованием «**D**» получают *2,4,6-триметил-1-нитробензол* «**E**», который по реакции *Зинина* переводят в *2,4,6-триметиланилин* «**F**». Амин «**F**» реагирует с хлоруксусной кислотой с образованием аммонийной соли «**G**».



Аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании дегидратируются с образованием амидов (ароматические амиды называют *анилидами*). «**I**» – анилид хлоруксусной кислоты. При обработке анилида «**I**» диэтиламином с последующей промывкой аммиаком (лучше триэтиламином) галоген получается *N,N-диэтиламино-2,4,6-триметилацетанилид* «$\mathbf{X}_9$». При обработке «$\mathbf{X}_9$».хлороводородом получается соль по диэтиламиногруппе – целевое соединение «$\mathbf{X}_{10}$».

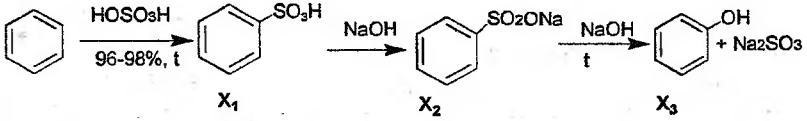


Пример 47. *Решение.*

– Пиролизом метана получают *этин (ацетилен)* $2\ CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3\ H_2$;

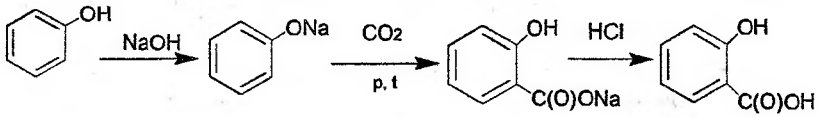
– тримеризацией ацетилена (p,t, $C_{акт.}$) синтезируют бензол $3\ HC{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6$;

– из бензола необходимо получить фенол; есть несколько способов получения фенола (наиболее оптимальный – метод *Сергеева – Удриса* – **пример 24**); один из более старых способов – сплавление солей ароматических сульфокислот со щелочами:

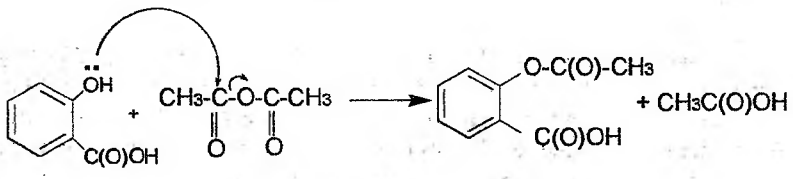


– Вначале сульфируют бензол, получая *бензолсульфокислоту* – «X_1». Со щелочью кислота образует «X_2» – *натриевую соль бензолсульфокислоты*. Нагревая соль со щелочью, синтезируют *фенол* – «X_3».

– По реакции *Кольбе* из фенолята, нагревая его в автоклаве под давлением CO_2, получают натриевую соль салициловой кислоты. Соль обработкой минеральной кислотой переводят в салициловую кислоту:



При взаимодействии салициловой кислоты с уксусным ангидридом синтезируют целевое соединение – *ацетилсалициловую кислоту*:



Пример 48. *Решение.*

– При пиролизе метана образуется *этин (ацетилен)* – «X_1»

$$2\ CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3\ H_2;$$

– гидрированием ацетилена получают *этен (этилен)* – «X_2»

$$HC{\equiv}CH + H_2 \rightarrow H_2C{=}CH_2;$$

– этилен присоединяет молекулу хлора с образованием *1,2-дихлорэтана* – «X_3»

$$H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \rightarrow Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl;$$

– нуклеофильное замещение атомов хлора приводит к *динитрилу бутандиовой (янтарной) кислоты* – «X_4»

$$Cl\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Cl + 2\ KCN \rightarrow N{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N + 2\ KCl;$$

– радикальным хлорированием «X_4» синтезируют *динитрил хлорбутандиовой (хлорянтарной) кислоты* – «X_5»

$$N{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}N + Cl_2 \rightarrow N{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH(Cl)\text{-}C{\equiv}N;$$

– при нагревании ацетилена под давлением над катализатором – активированным углем – образуется *бензол* – «X_6» $3HC{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6$;

– реакцией *Фриделя-Крафтса* из бензола«X_6» и динитрила хлорбутандиовой (хлормасляной) кислоты – «X_5» получают *динитрил фенилбутандиовой (янтарной) кислоты* «X_7»

$$C_6H_6 + N{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH(Cl)\text{-}C{\equiv}N \rightarrow N{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}C{\equiv}N$$

при кислотном гидролизе расчетным количеством воды одну нитрильную группу превращают в кислотную, получая – «X_8» – *нитрил фенилбутандиовой (янтарной) кислоты*

$$N{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}C{\equiv}N + 2\ HOH \rightarrow HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}C{\equiv}N;$$

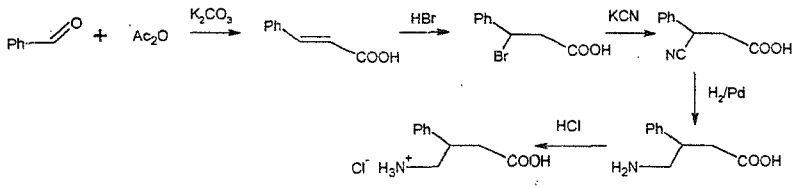
– восстановлением нитрильную группу переводят в амино-группу; «X_9» – *4-амино-3-фенилбутановая кислота*

$$HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}C{\equiv}N + 2\ H_2 \rightarrow HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_2\text{-}NH_2$$

– при обработке «X_9» хлороводородом получают соль по амино-группе – водорастворимую форму аминокислоты – «X_{10}» целевое соединение

$$HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_2\text{-}NH_2 + HCl \rightarrow HO(O)C\text{-}CH_2\text{-}CH(C_6H_5)\text{-}CH_2\text{-}NH_2{*}HCl$$

Примечание. При гидролизе динитрила «X_7» в кислоту может превратиться нитрильная группа в α-положении по отношению к фенильному радикалу. В этом случае задача будет решена, но получится изомер соединения, которое необходимо было синтезировать по условию задачи. Кроме того, возможен гидролиз сразу обеих групп CN. Попытаемся решить эту проблему следующим образом, исходя из бензальдегида и уксусного ангидрида как исходных веществ (подумайте, как их в свою очередь можно синтезировать из метана в наименьшее число стадий):



Пример 49. *Решение.*

– При пиролизе метана образуется *этин (ацетилен)* – «$\mathbf{X}_1$»

$$2\ CH_4 \rightarrow HC{\equiv}CH + 3\ H_2;$$

– тримеризация ацетилена в указанных условиях приводит к *бензолу* – «$\mathbf{X}_2$»

$$3\ HC{\equiv}CH \rightarrow C_6H_6$$

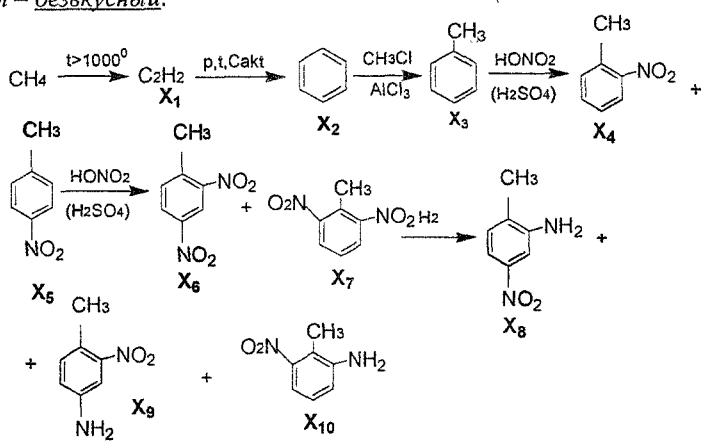
– алкилированием бензола хлорметаном (реакция *Фриделя-Крафтса*) синтезируют *толуол* – «$\mathbf{X}_3$» $C_6H_6 + Cl\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_5\text{-}CH_3 + HCl$

– нитрование толуола нитрующей смесью – электрофильное замещение – позволяет получить смесь *орто- и пара-нитротолуолов* – «$\mathbf{X}_4$» и «$\mathbf{X}_5$»

$$C_6H_5\text{-}CH_3 + HONO_2\ (H_2SO_4) \rightarrow O_2N\text{-}C_6H_4\text{-}CH_3\ (орто\text{-},\ пара)$$

– нитрование «$\mathbf{X}_4$» и «$\mathbf{X}_5$» проводят в более жестких условиях (сказывается электроноакцепторный характер нитро-группы); в результате синтезируют *2,4-динитротолуол* «$\mathbf{X}_6$» *и 2,6-динитротолуол* «$\mathbf{X}_7$»;

– при восстановлении соединений «$\mathbf{X}_6$» и «$\mathbf{X}_7$» по *реакции Зинина* получают три изомерных вещества *2-амино-4-нитротолуол* «$\mathbf{X}_8$» – *сладкий*, *4-амино-2-нитротолуол* «$\mathbf{X}_9$» – *безвкусный* и *2-амино-6-нитротолуол* – *безвкусный*.



Пример 50. *Решение.*

– При действии разбавленной кислоты на карбид алюминия образуется *метан* – «$\mathbf{X_1}$»

– пиролиз метана приводит к *этину (ацетилену)* – «$\mathbf{X_2}$»;

– при нагревании под давлением на катализаторе – активированном угле – образуется тример ацетилена – *бензол* – «$\mathbf{X_3}$»;

– нитрованием бензола получают *нитробензол* – «$\mathbf{X_4}$»;

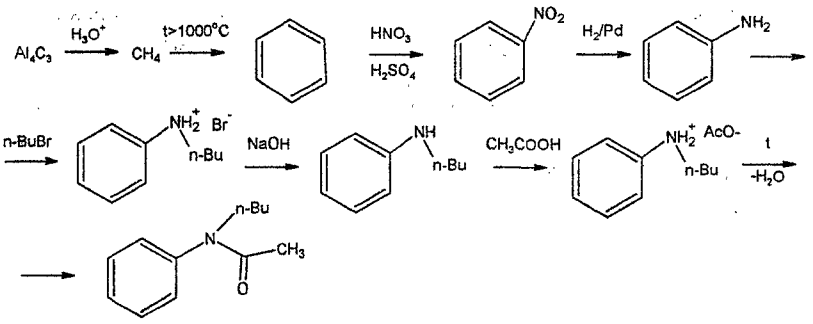
– восстановление нитробензола (реакция Зинина) приводит к *анилину* – «$\mathbf{X_5}$»;

– взаимодействие аминов с галогеноалканами дает четвертичную соль *бутил-фенил-аммоний бромид* – «$\mathbf{X_6}$»;

– при действии на соль более сильным основанием выделяется N-бутил-N-фениламин (N-бутиланилин) – «$\mathbf{X_7}$»;

– основание «$\mathbf{X_7}$» с уксусной кислотой образует соль *ацетат N-бутил-N-фениламмония* "$\mathbf{X_8}$";

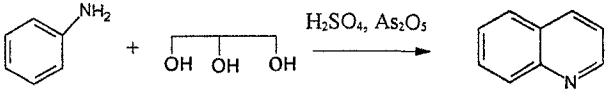
– аммонийные соли кислородсодержащих кислот при нагревании дегидратируются с образованием амидов кислот: ароматические амиды называют *анилидами* – "$\mathbf{X_9}$" – *N-бутилацетанилид.*



Глава 10.
ЗАДАЧИ ПОВЫШЕННОЙ СЛОЖНОСТИ
(для тех, кто готовится к олимпиадам)

В этой главе приведены задачи повышенной сложности. Внимательно изучите условия задачи, потом попробуйте решить. Материал требует знаний, выходящих за рамки школьной программы. Часть изложена в предыдущих разделах, что-то необходимо изучить по дополнительной литературе. После того, как Вы решите задачу, сверьте результаты с приведенными решениями.

Задача 1. Гетероциклические соединения играют важную роль в синтезе биологически активных соединений. Одним из представителей конденсированных гетероциклов ароматического характера является *хинолин.* Его можно получить по реакции *Скраупа* взаимодействием глицерина с анилином. Например, по схеме:



В данной схеме и серная кислота, и мышьяковый ангидрид выполняют свои определенные функции. Ответьте на вопросы, приведите механизмы реакций.

А) Серная кислота – дегидратирующий агент.

-? Напишите структурную формулу вещества **А**, получающегося при дегидратации глицерина.

-? Что представляет собой продукт **Б**, образующийся при взаимодействии вещества **А** с анилином в присутствии серной кислоты.

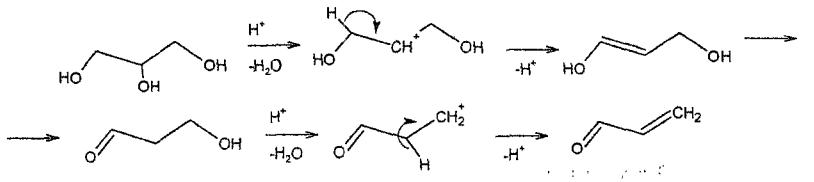
Б) Мышьяковый ангидрид – .....

-? Исходя из того, что искомый хинолин получается в одну стадию из продукта **А**, предположите функцию мышьякового ангидрида.

-? Будет ли вступать в реакцию Скраупа (и почему) 2,6-диметиланилин.

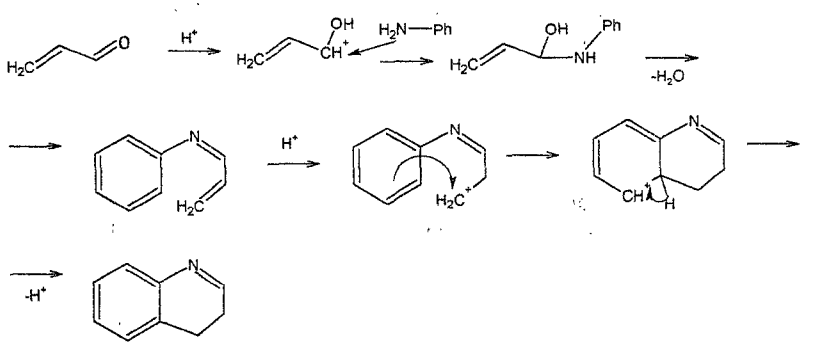
Решение.

А) Продуктом реакции дегидратации является пропеналь, или акролеин **А** – наиболее стабильная из всех возможных структур. Схема этой реакции:



На первой стадии процесса дегидратации происходит образование более стабильного вторичного катиона, а не первичного.

Взаимодействие акролеина с анилином состоит из двух последовательных реакций – образование основания *Шиффа* между аминогруппой и альдегидной группой и реакция *Фриделя-Крафтса* между ароматическим кольцом и двойной связью акролеина. Структура конечного продукта не зависит от последовательности этих процессов. Если образование основания Шиффа протекает первым, механизм рассматриваемого взаимодействия следующий:



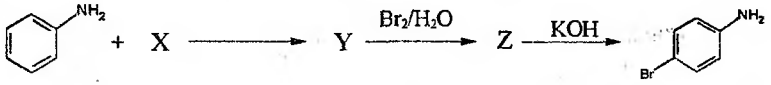
При конденсации анилина и акролеина образуется 3,4-дигидрохинолин (**Б**).

Б) Хинолин можно получить окислением **Б**. Функцию окислителя в кислой среде выполняет оксид мышьяка (V).

2,6-Диметиланилин не будет вступать в реакцию Скраупа, так как стадия алкилирования ароматического кольца по орто-положению относительно аминогруппы невозможна – протоны замещены метильными группами.

Ответ: акролеин, 3,4-дигидрохинолин, окислитель, нет (нет возможности внутримолекулярной реакции Фриделя-Крафтса).

Задача 2. Известно, что бромирование анилина приводит, как правило, к 2,4,6-трибромanилину. Чтобы получить 4-броманилин с удовлетворительным выходом, можно провести следующий трехстадийный синтез:



В спектре ПМР соединения X наблюдается один синглет с δ=2.0 м.д.. Молекулярная масса соединения X равна 102. X – жидкость с характерным резким запахом, при стоянии на воздухе образует вещество A, в ПМР-спектре которого наблюдается два синглета при 2 и 10 м.д. с соотношением интенсивностей 3:1 соответственно.

-? Напишите структурные формулы соединений X, Y, Z.

Решение. В предложенной задаче количество данных недостаточно для последовательного логического решения. Тем не менее, по ПМР-спектру соединения A, образующегося при стоянии X на воздухе, можно предположить, что A – уксусная кислота. Тогда соединение X – скорее всего, ангидрид и галогенангидрид уксусной кислоты (содержит только сигнал от протонов метильной группы, гидролизуется влагой воздуха с образованием уксусной кислоты). По молярной массе подходит только уксусный ангидрид – $(CH_3CO)_2O$.

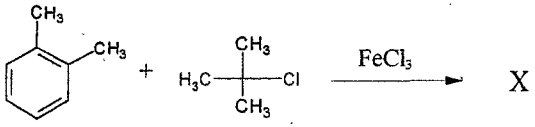
При взаимодействии анилина с уксусным ангидридом протекает реакция ацилирования аминогруппы: Y – N-фенилацетамид. Поскольку ацетильная группа проявляет электроноакцепторные свойства, она дезактивирует электронодонорную способность аминогруппы при электрофильном бромировании и способствует введению в ядро только одного атома брома: Z – N-(4-бромфенил)ацетамид (то, что реакция бромирования идет в *пара*-положение, можно решить, посмотрев на структуру конечного продукта – *пара*-броманилина; при обработке щелочью продукта Z в указанных условиях нельзя заместить бром на водород в бензольном кольце или вызвать перегруппировку; нереальной кажется версия бромирования остатка уксусной кислоты).

Примечание: идея данного трехстадийного синтеза заключается в том, что ацилирование аминогруппы приводит к снижению реакционной способности ароматического кольца по отношению к брому (+М-эффект амидной группы ниже, чем аминогруппы). Кроме того, здесь проявляется стерический контроль – амидная группа, являясь достаточно

объемной, препятствует протеканию реакции бромирования по *орто*-положениям.

Ответ: X - Ac_2O, Y - PhNHAc, Z – Br-Ph-NHAc.

Задача 3. Рассмотрите схему реакции:



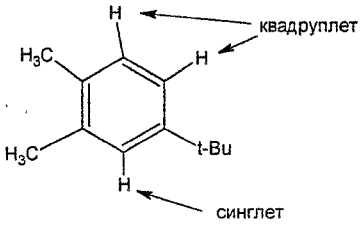
Известно, что в ароматической области спектра ПМР продукта X наблюдаются сигналы от 3 протонов: синглет (1 протон) и квадруплет (2 протона). Отмечено также, что система осложнена дополнительным расщеплением указанных сигналов.

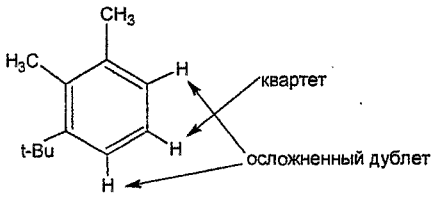
-? Напишите структурные формулы возможных изомеров.

-? Выберите тот, который, согласно данным спектра, образовался в данной реакции.

-? Объясните, почему наблюдается дополнительное расщепление и преимущественно образуется выделенный из системы изомер.

Решение. Реакция алкилирования по *Фриделю-Крафтсу* протекает в присутствии кислоты *Льюиса* (в данном случае эту роль выполняет $FeCl_3$) и по своей сути является реакцией электрофильного ароматического замещения. Образование нескольких продуктов может быть обусловлено: а) изомеризацией карбокатиона, что в данном случае маловероятно (*трет*-бутильный катион наиболее стабилен из всех бутильных катионов), б) возможностью атаки катионом разных углеродных атомов бензольного кольца с образованием структурных изомеров. В случае *о*-ксилола (тривиальное название исходного углеводорода) возможно получить два изомера: 1,2,3-тризамещенный и 1,2,4-тризамещенный бензолы. Электронная плотность на 3-ем и 4-ом атомах ароматического ядра приблизительно одинаковая, однако замещение на 4-ом атоме заметно предпочтительнее по стерическим причинам (следует учитывать размер *трет*-бутильной группы). Данные спектра ПМР свидетельствуют об образовании 1,2,4-тризамещенного бензола:





Наблюдаемое дополнительное расщепление – за счет дальних взаимодействий ароматических протонов друг с другом – в данном случае это через 4 и 6 связей (посчитайте, какую теоретическую мультиплетность должны иметь ароматические протоны, если учесть все возможные их спин-спиновые взаимодействия друг с другом).

Ответ: 4-*трет*-бутил-1,2-диметилбензол, 2 изомера, усиление спин-спинового взаимодействия по системе двойных связей, по стерическим соображениям.

Задача 4. 4-*трет*-бутил-1,2-диметилбензол окислили с помощью перманганата калия в смеси пиридин-вода при комнатной температуре. Полученный органический продукт обработали конц. раствором HCl. В результате было выделено соединение, которое в ПМР-спектре давало следующую картину химических сдвигов δ м.д.: 7.7 (м., 3H), 5.35 (ш.с., 2H), 1.32 (с, 9H).

-? Какое вещество получено.

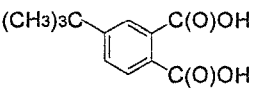
Решение. Синглет, отвечающий девяти протонам и имеющий достаточно низкий химический сдвиг, – *трет*-бутильная группа. Мультиплет при 7.7 – ароматические протоны, количество которых также не изменилось. Широкий синглет при 5.35 должен, очевидно, отвечать протонам, связанным с кислородом – это или спирт, или карбоновая кислота. Так как в ПМР-спектре отсутствуют сигналы протонов, соответствующих O-CH_2-группе спирта, следовательно, в результате реакции окисления получили 4-*трет*-бутил-1,2-бензолдикарбоновую кислоту, что наиболее предсказуемо в данных условиях окисления.

Следует отметить, что в условиях наблюдения широких сигналов, как в данном случае, различить две незначительно отличающиеся группы

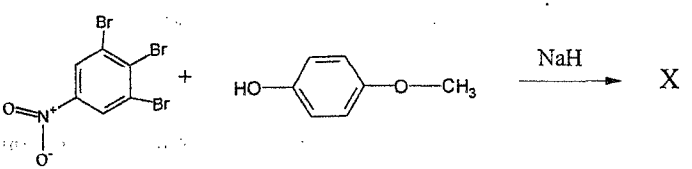
(теоретически протоны двух карбоксильных групп неэквивалентны) невозможно – поэтому наблюдается один широкий синглет.

Примечание: данная задача преследует обучающую цель – научить расшифровывать спектры протонного магнитного резонанса (ПМР или ЯМР ^{1}H).

Ответ: 4-*трет*-бутилфталевая кислота



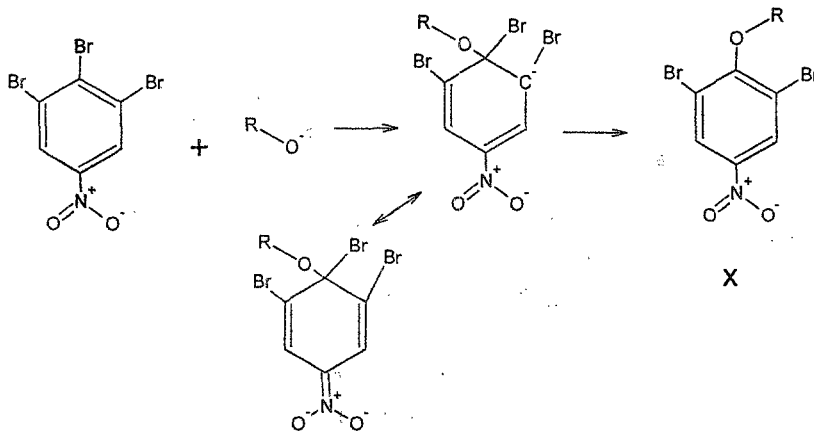
Задача 5. Рассмотрите схему реакции:



Известно, что продукт **X** имеет следующий спектр ПМР ($CDCl_3$) δ м.д.: 8.48 (с, 2H), 6.80 (с, 4H), 3.77 (с, 3H).

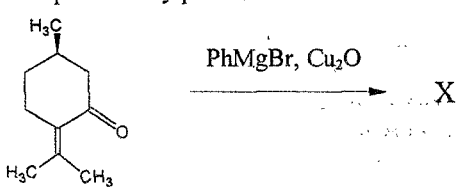
-? Напишите структурную формулу вещества **X**. Объясните, почему реакция протекает именно так, как указано на схеме.

Решение. Приведена схема реакции нуклеофильного ароматического замещения, где в качестве нуклеофила выступает *п*-метоксифенолят ион (который образуется в результате депротонирования фенола под действием гидрида натрия – сильного основания). Влияние нитрогруппы достаточно однозначно указывает направление протекания реакции – атака нуклеофила идет в *пара*-положение относительно нитрогруппы; образующийся в данном случае промежуточный анион стабилизирован сопряжением с ней:



Ответ: X – 2,6-дибромо-4-нитро-4'-метоксидифениловой эфир (R=OCH_3).

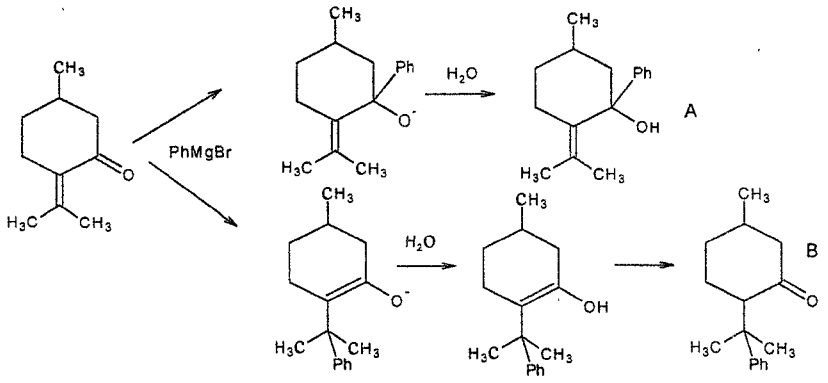
Задача 6. Рассмотрите схему реакции:



Известно, что в ИК-спектре (после обработки водой) продукт X имеет сильную полосу поглощения при 1710 $см^{-1}$ и не имеет полос поглощения υ >3100 $см^{-1}$.

-? Напишите формулы возможных продуктов данной реакции (с учетом стереохимии!). Выберете из них те, которые согласуются с данными ИК-спектра.

Решение. Присоединение к α,β-ненасыщенным кетонам возможно как обычное присоединение по кетонной группе (так называемое 1,2-присоединение) и как 1,4-присоединение (с атакой нуклеофила по β-атому относительно карбонильной группы). Представим эти два направления для случая, приведенного в задаче:



(Следует отметить, что в схеме опущены противоионы - $MgBr^+$, поскольку это не имеет принципиального значения при решении.)

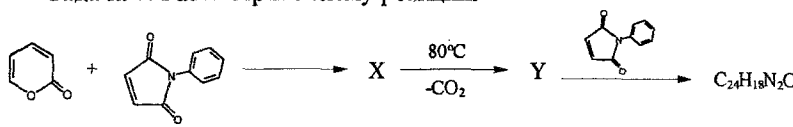
Согласно данным ИК-спектра, образуется продукт 1,4-присоединения, поскольку в веществе **X** нет О-Н связи - отсутствуют полосы с волновым числом, большим 3100 $см^{-1}$. Кроме того, сильная полоса при 1710 $см^{-1}$ свидетельствует о наличии в молекуле кетонной группы. Следовательно, реализуется нижняя схема в приведенных превращениях.

Рассмотрим теперь вопрос о количестве стереоизомеров. И в продукте **A**, и в продукте **B** имеются два хиральных центра (асимметрических атома углерода). Следовательно, оба соединения способны иметь $2^2 = 4$ изомера. Так как соед. **A** и соед. **B** не имеют дополнительных элементов симметрии, снижающих число стереоизомеров, - плоскости симметрии или центра симметрии, - то по 4 изомера у них имеется. Следует, однако, отметить, что один из двух центров симметрии в каждом веществе с фиксированной конфигурацией, а именно, - исходное вещество имеет определенную конфигурацию углеродного атома, связанного с метильной группой, которая остается постоянной и не изменяется в процессе синтеза. Конфигурация же другого хирального центра не определена, так как представленная реакция *не стереоспецифична.* Следовательно, получается 2 изомера вещества **X**, структура которого эквивалентна структуре соединения **B**.

Примечание: данная задача преследует обучающую цель - научить расшифровывать инфракрасные спектры и с их помощью выбирать ту или иную возможную структуру соединения.

Ответ: изомеры 1,4-присоединения.

Задача 7. Рассмотрите схему реакции:



-? Напишите структурные формулы неизвестных веществ **X**, **Y** и полученного продукта.

-? Какая именная реакция лежит в основе этого синтеза?

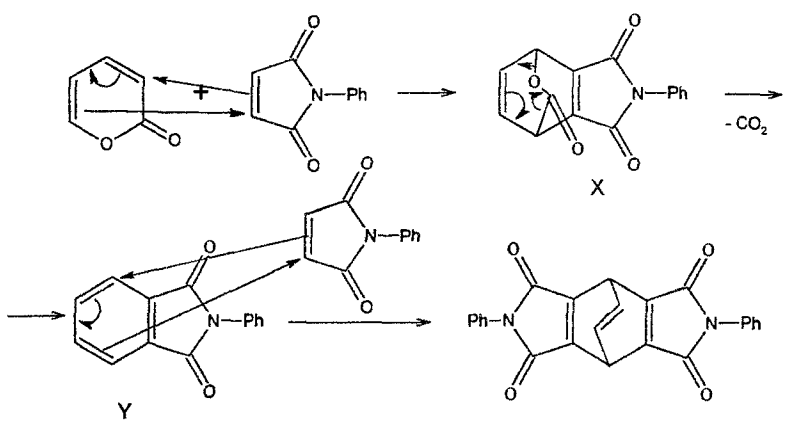
Решение. В основе этого синтеза лежит реакция *Дильса-Альдера*. Механизм конденсации для предложенных реагентов – 4+2 присоединение. О том, что это конденсация, можно судить по молекулярной формуле конечного продукта – 10x2 атомов С от 2 молекул N-фенилсукцинимида + 5 атомов С от лактона – 1 атом С от выделившейся молекулы CO_2 = 24 атома углерода.

Аналогично можно проверить количества водорода, кислорода и азота:

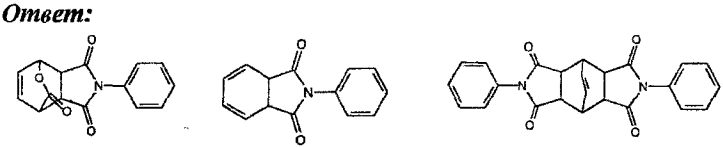
H: 7x2 + 4 = 18; O: 2x2 + 2 – 2 = 4; N: 2x1 = 2.

Таким образом, имеются две реакции присоединения без потери воды, водорода и азотсодержащих веществ и одна реакция отщепления CO_2.

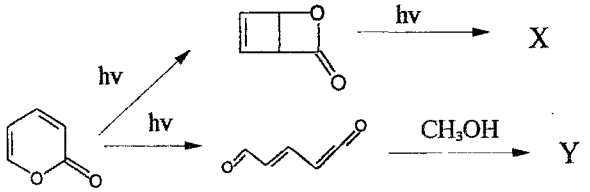
Результат реакций циклоприсоединения:



Ответ:

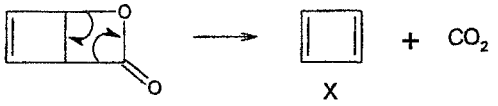


Задача 8. В зависимости от температуры а-пирон под воздействием облучения образует два продукта, подвергающиеся следующим превращениям:

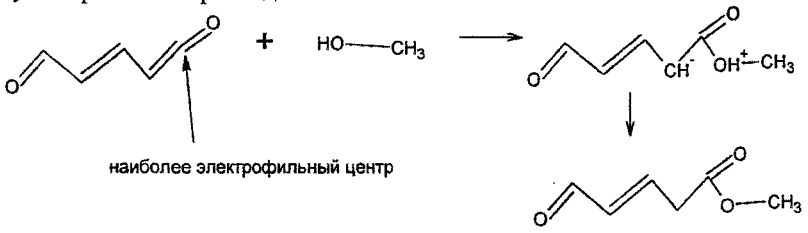


-? Определите вещества X и Y, если известно, что наряду с X в реакции выделяется газ, вызывающий помутнение известковой воды.

Решение. Газ, вызывающий помутнение известковой воды, - CO_2. Эта информация существенно облегчает написание структуры X:

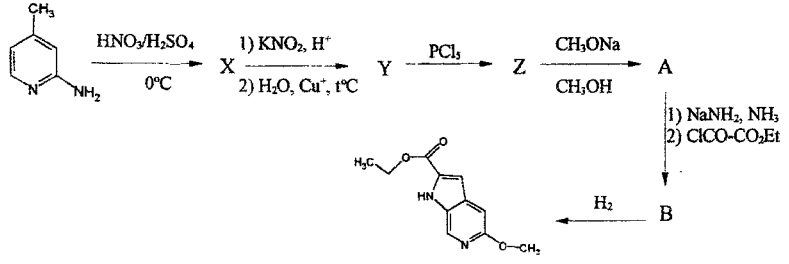


Взаимодействие метилового спирта с кетеном, получившимся по второй схеме фотохимического превращения исходного лактона, является нуклеофильным присоединением:



Ответ: X – циклобутадиен, Y – метиловый эфир 5-оксо-3-пентеновой кислоты O=CH-CH=CH-CH_2CO_2Me.

Задача 9. Рассмотрите схему 6 стадийного синтеза:



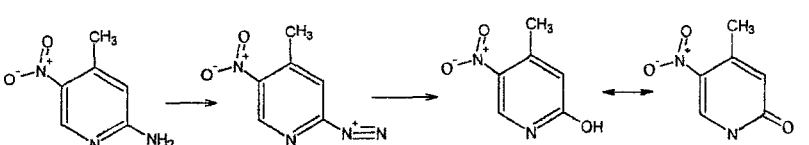
Известны следующие данные: 1) в спектре ПМР соединения **X** нет мультиплетных сигналов (только синглеты), 2) соединение **Y** способно существовать в двух таутомерных формах, 3) молекулярная брутто-формула соединения **A** – $C_7H_8N_2O_3$.

-? Напишите структурные формулы всех неизвестных в задаче веществ.

Решение. Первая стадия – нитрование. Очевидно, что это мононитрование, о чем можно судить на основании молекулярной формулы вещества **A**, которое содержит два атома азота: 2 атома N из исходной молекулы + 1 атом N от нитрогруппы минус 1 атом N, теряющийся при реакции диазотирования с последующим переводом соответствующего диазосоединения в гидрокси-производное пиридина.

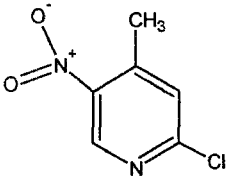
Необходимо определить, по какому атому углерода протекает нитрование. Очевидно, это 3 или 5 атом С пиридинового кольца (по соображениям, основанным на анализе электронных эффектов заместителей – попробуйте сделать это самостоятельно). Из условия задачи известно, что в спектре ПМР нет мультиплетных сигналов вообще – значит, вариант с 3 атомом не проходит, так в спектре 2-амино-4-метил-3-нитропиридина ароматические протоны дадут квадруплет. Значит, вещество **X** - 2-амино-4-метил-5-нитропиридин.

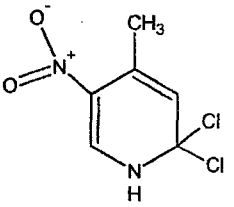
Превращение **X** в **Y** – известный способ перевода аминогруппы в гидроксигруппу– образование диазосоединения и его разрушение в водном растворе в присутствии солей меди (I). (Этот способ возможен в том случае, если исходное соединение – ароматический амин). Образующийся 2-гидроксипиридин **Y** может существовать в форме амида:



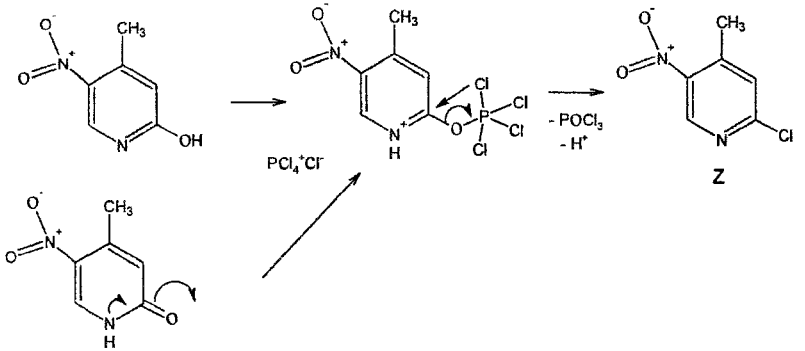
Y

Что же получается при обработке вещества Y пентахлоридом фосфора? Известно свойство PCl_5 переводить спирты и кетоны в хлориды и дихлориды соответственно. Исходя из этого, можно предположить образование моно- и дихлорида пиридина при действии PCl_5 на вещество **Y**:





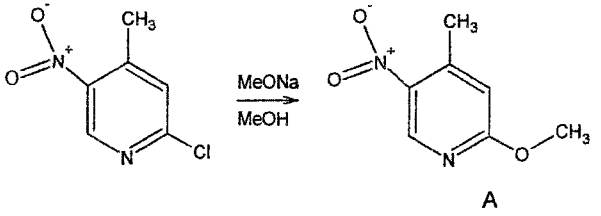
Поскольку первая структура ароматична, т.е. энергетически более выгодна, а вторая – не имеет ароматичности, очевидно, что для соединения **Z** справедлива первая формула. Примерный механизм превращения можно представить следующим образом:



Следует отметить, что после окончания реакции хлорирования целесообразно обработать полученный продукт основанием с целью его депротоиирования (т.е. перевода соли пиридиния в основную форму).

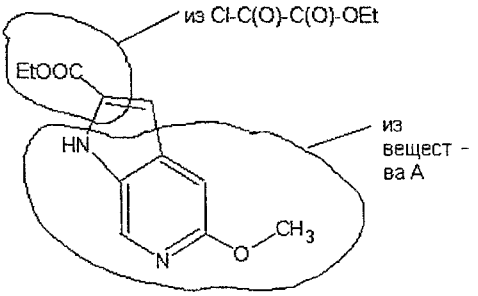
Полученное вещество **Z** вступает в реакцию ароматического нуклеофильного замещения с метоксидом натрия; при этом происходит замещение атома хлора на метоксигруппу. Электрофильность атома углерода, связанного с атомом хлора в молекуле соединения **Z**, повышена за счет влияния нитрогруппы и более электроотрицательного, чем углерод, атома азота пиридинового кольца.

Приводим схему реакции (попробуйте сами написать механизм реакции):

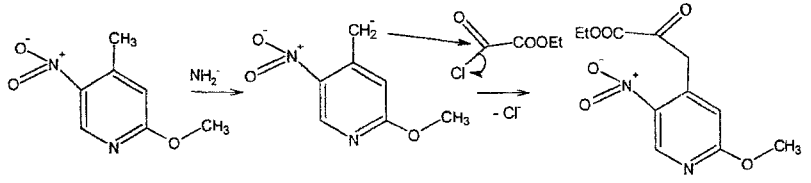


Молекулярная формула приведенного соединения совпадает с молекулярной формулой вещества **A**, предложенной в условии задачи.

Определим структуру **B**. Чтобы это сделать, проще проанализировать структуру конечного продукта, которая дана в условии задачи. Итак:

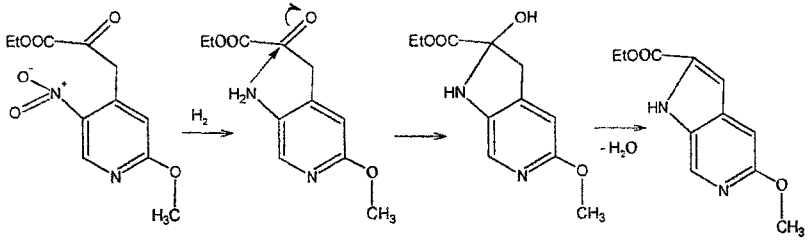


Из анализа формулы очевидно, что хлорангидрид моноэтилового эфира щавелевой кислоты реагирует по метильной группе, депротонированной амидом натрия в жидком аммиаке (кислотность группы CH_3 повышена под влиянием нитрогруппы и атома азота пиридинового кольца). Отсюда – структура и схема образования вещества **B**:

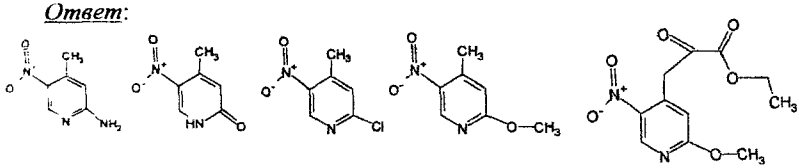


B

На последней стадии происходит последовательно: восстановление нитрогруппы в аминогруппу; конденсация между аминогруппой и кетогруппой с образованием конечного гетероциклического соединения:

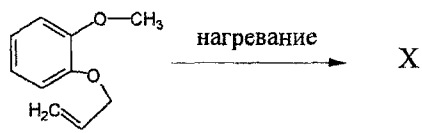


Ответ:



X **Y** **Z** **A** **B**

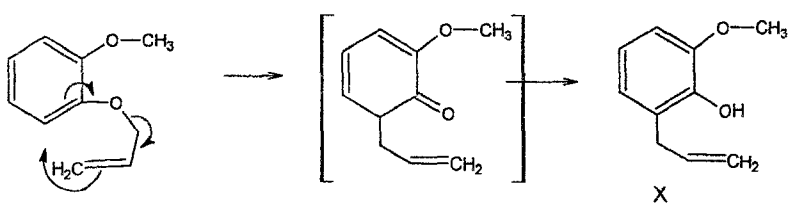
Задача10. Рассмотрите данную перегруппировку *Кляйзена*:



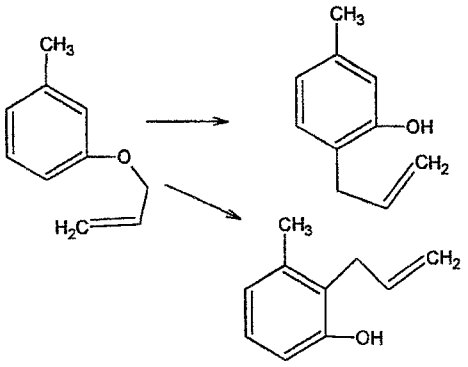
-? Напишите структурную формулу вещества **X**.

-? Образования каких продуктов можно ожидать в результате аналогичной перегруппировки для (3-метилфенил)аллилового эфира.

Решение. При перегруппировке Кляйзена арилаллильные эфиры образуют аллилфенолы. Механизм этой перегруппировки, несмотря на достаточно неожиданный на первый взгляд продукт, не сложен для понимания – циклический перенос электронов с последующей перегруппировкой получившегося кетона в ароматический фенол. Напишем схему превращения для **X**:



Что же получается в случае с (3-метилфенил)аллиловым эфиром? Так как аллильная группа может атаковать два атома углерода – в *орто*-положении к метильной группе и в *пара*-положении к ней – следует ожидать образования двух продуктов:



Ответ: **X**: 2-метокси-6-аллилфенол.

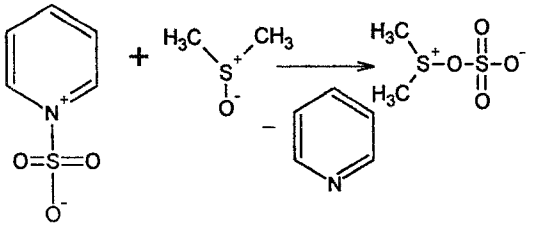
Задача 11. Часто для окисления первичных спиртов до альдегидов используют диметилсульфоксид (ДМСО). Окисление с его помощью протекает селективно и с хорошими выходами (по сравнению, например, с хромосодержащими реагентами).

-? Напишите продукт окисления 2-метилпропанола-1.

При проведении данной реакции необходимо использование веществ, которые существенно поляризуют связь S=O в молекуле диметилсульфоксида. Получаемый аддукт (по сути, модифицированный ДМСО) уже легко вступает в реакцию с исходным спиртом по механизму нуклеофильного замещения. Образовавшийся при этом интермедиат (промежуточный продукт) под действием основания распадается на альдегид и некое серосодержащее соединение.

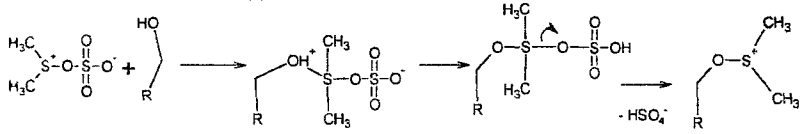
-? Напишите механизм данной реакции окисления, где помимо ДМСО в качестве реагента используется комплекс пиридина с SO_3. Какое серосодержащее соединение должно образоваться на заключительной стадии?

Решение. Продукт окисления 2-метилпропанола-1 – 2-метилпропаналь (структурную формулу напишите сами). Рассмотрим механизм реакции. В начале следует записать как взаимодействует ДМСО и комплекс пиридина с SO_3 – поскольку именно он должен способствовать поляризации связи S=O в молекуле ДМСО (других веществ в условии не предложено).

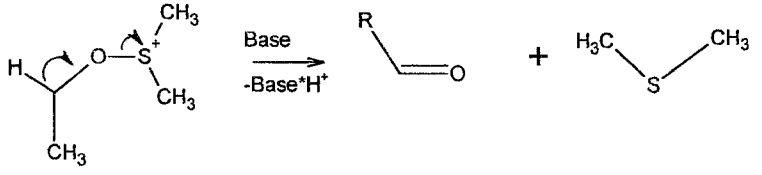


Таким образом электрофильность атома серы в молекуле ДМСО увеличилась и получился достаточно активный интермедиат для взаимодействия со спиртом, выступающим в качестве нуклеофила.

Далее – реакция нуклеофильного замещения. Из схемы реакции видно, что уходящая группа – сульфат-анион. Она устойчива, поэтому является движущим фактором для протекания реакции. Стадия нуклеофильного замещения выглядит так:



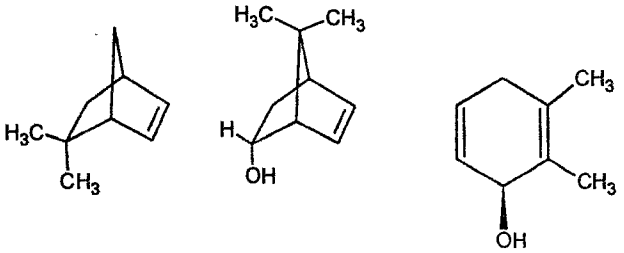
В условии отмечено, что полученный интермедиат при участии основания распадается на альдегид и некое серосодержащее соединение. Можно предложить единственную схему, удовлетворяющую этому описанию:



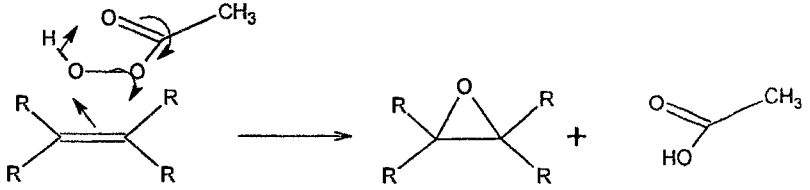
Итак, получены: альдегид, диметилсульфид (выделяющееся при реакции серосодержащее соединение) и соль основания, использующегося в реакции (в данном случае это пиридин).

Ответ: продукт окисления – 2-метилпропаналь.

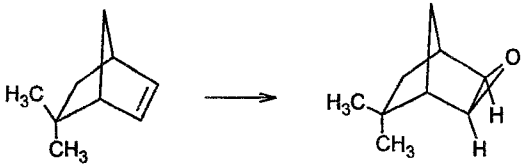
Задача 12. Ниже предложено несколько субстратов для проведения с ними реакции окисления с помощью надуксусной кислоты. Предскажите структуру, стереохимию продуктов и объясните предположения.



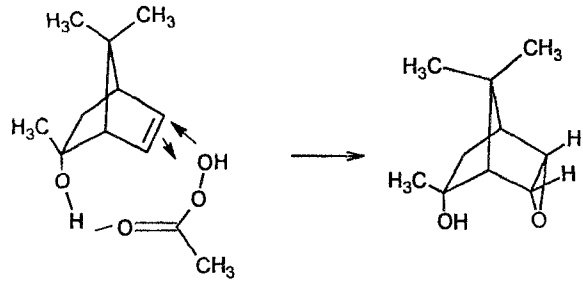
Решение. Реакция эпоксидирования – синхронный и одностадийный процесс. Наиболее вероятный механизм этой реакции:



Таким образом, надкарбоновая кислота является по сути электрофильным реагентом [данное утверждение, интуитивно ощущаемое, можно полуэмпирически обосновать тем фактом, что эпоксидированию подвергаются двойные связи с повышенной электронной плотностью (имеющие электронодонорные заместители)]; она атакует двойную связь с наименее стерически затрудненной стороны. Этого вполне достаточно, чтобы написать структуру продукта в случае первого алкена – продукт *экзо*-присоединения по двойной связи C=C.

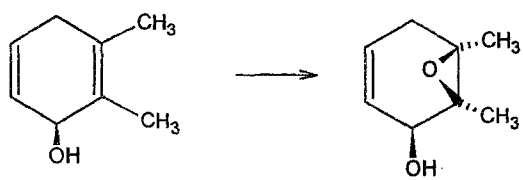


В случае второго олефина образуется продукт *эндо*-присоединения по двойной связи, что обусловлено наличием координации между атомом кислорода надкислоты и спиртовой группой исходного органического субстрата. Кроме того, дополнительным фактором протекания атаки с *эндо*-стороны является метильная группа у 7 атома углерода (нумерация согласно номенклатуре бициклических соединений), которая создает дополнительные стерические препятствия для атаки с *экзо*-стороны:



В третьем случае в молекуле исходного органического соединения две двойные связи. Как отмечено выше, молекула надкислоты играет роль электрофила, т.е., предпочтительно атаке будет подвергаться двойная связь с повышенной электронной плотностью, имеющая две метильные группы в качестве заместителей (если говорить строго, то электрофильная природа надкислоты в описываемой реакции – строго не доказана и утверждения носят больше полуэмпирический характер).

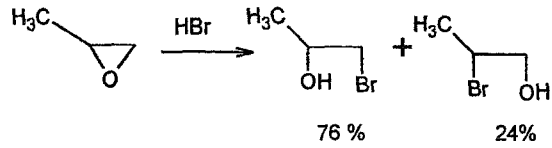
Как и в предыдущем примере, гидроксильная и эпоксидная группы в продукте реакции будут друг относительно друга в *цис*-положении– опять по причине вероятного взаимодействия протона гидроксильной группы с кислородом надкарбоксильной группы в промежуточном состоянии:

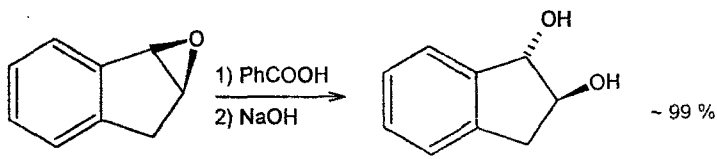


Ответ: а) *экзо*-эпоксид, б) *эндо*-эпоксид (спиртовая группа не затрагивается; в переходном состоянии осуществляется стабилизирующее связывание между ОН-группой и карбоксильным атомом углерода в надбензойной кислоте), в) эпоксидная группа и гидроксильная группа в *цис*-положении друг к другу, атака по С=С-связи, активированной метильными группами.

Задача 13. Широко известно катализируемое кислотами раскрытие эпоксидных колец.

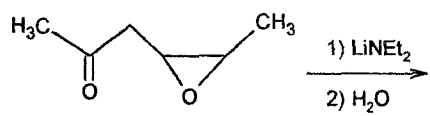
-? Объясните результаты двух реакций:





Менее известно раскрытие эпоксидных циклов под действием оснований.

-? Предположите механизм и продукт реакции:



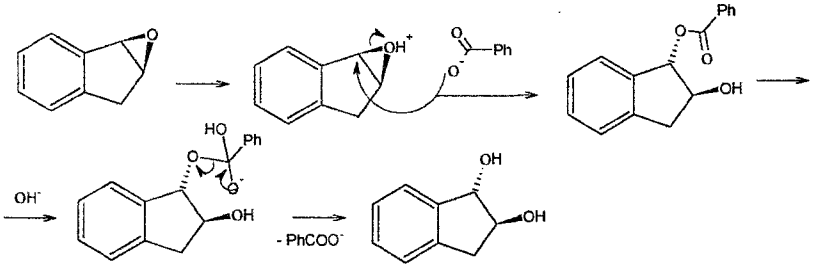
Решение.

1) Вероятно, на первой стадии раскрытия эпоксидного цикла происходит протонирование атома кислорода, за которым может последовать либо разрыв одной из связей С-О, либо атака анионом Br^- по одному из атомов углерода, связанных атомом кислорода эпоксидного цикла. В первом случае – реакция S_N1, во втором – S_N2.

Рассмотрим результат, полученный при проведении *первой* реакции. Продукта присоединения аниона Br^- к первичному атому углерода больше, чем к вторичному. Это свидетельствует о преобладании механизма S_N2, так как устойчивость вторичного карбокатиона больше, чем первичного, и при возможном осуществлении механизма S_N1 мы бы имели примерно противоположное распределение продуктов.

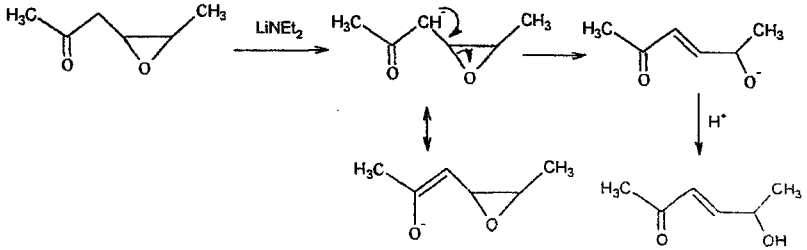
Второе превращение состоит из двух стадий – раскрытие эпоксидного кольца с помощью бензойной кислоты и последующий гидролиз получившегося гидроксиэфира с образованием диола. Отметим, что получить сразу диол в среде бензойной кислоты не удается, поскольку концентрация гидроксильных групп в ее водном растворе ничтожна и поэтому роль нуклеофила на первой стадии играет бензоат-анион. Обращает на себя внимание факт высокой стереоспецифичности превраще-

ния: геометрия продукта формируется на первой стадии и полностью сохраняется при осуществлении гидролиза. Напомним, что при осуществлении гидролиза сложного эфира, которое, как правило, протекает по тетраэдрическому механизму, не затрагивается связь R-O (для эфира R_1-C(=O)-O-R). Известно, что только механизм S_N2 может обеспечить стереоспецифичное протекание реакции. Однако, если проанализировать структуру продукта, то придем к выводу, что по какой-то причине нуклеофил преимущественно атаковал бензильный атом углерода (нам задается четкая абсолютная конфигурация хиральных центров молекулы, подвергающейся превращениям). Следует ответить на вопрос: «Почему?». Ведь имеются два третичных атома углерода, приблизительно одинаковых по заслоненности и доступности для атаки нуклеофила. Это действительно так. Однако следует учесть, что образующийся в результате протонирования эпоксида мостиковый катион симметричен: то есть – связь кислорода с бензильным атомом углерода слабее второй связи углерод – кислород. Этого ослабления связи достаточно для протекания нуклеофильной атаки исключительно в *транс*-направлении относительно атома кислорода исходной эпоксидной группы. Напомним, что бензильный атом углерода более предпочтителен в реакциях бимолекулярного нуклеофильного замещения, чем аналогичный алкильный (т.е., не связанный непосредственно с бензольным кольцом) за счет небольшого взаимодействия орбиталей нуклеофила с p-орбиталями ароматической системы (вероятно, с разрыхляющими). После выше изложенных рассуждений схему второго превращения можно представить следующим образом:



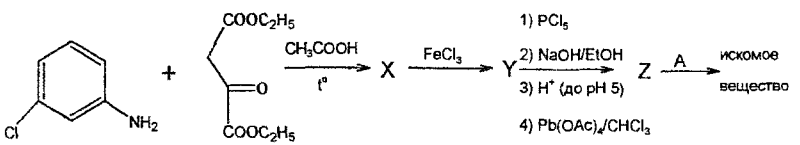
2) Вариант раскрытия эпоксидного цикла под действием оснований – менее сложная задача. Следует учесть, что диэтиламид лития является достаточно сильным основанием для того, чтобы частично депротонировать CH_2-группу, кислотность которой повышена вследствие наличия рядом кетонной группы (возможно также депротонирование метильной

группы, связанной с карбонильной группой, но оно не приведет к стабильному продукту; в дальнейшем – проверьте это самостоятельно).



Задача 14. Ниже приводится один из возможных методов синтеза вещества [7-хлоро-4-(4-диметиламино-1-метилбутиламино)хинолина].

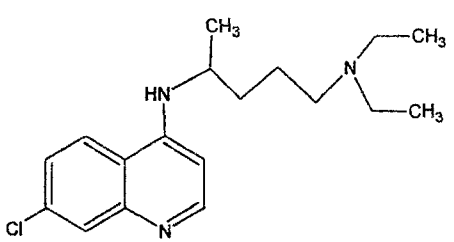
-? Напишите структурную формулу получаемого соединения.



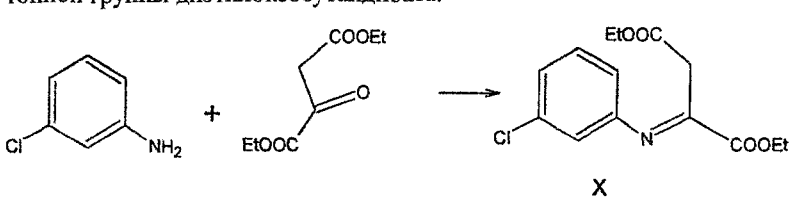
-? Напишите структурные формулы неизвестных соединений.

Решение.

Сначала, как требует условие задачи, напишем структуру конечного продукта:

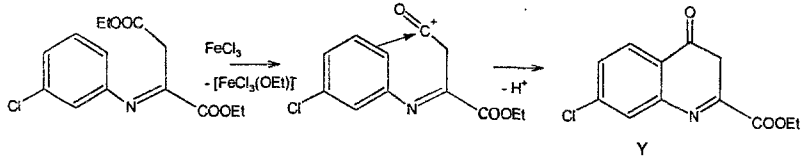


На первой стадии образуется вещество **X** - основание Шиффа, образовавшееся с участием аминогруппы исходного 5-хлоропиридина и кетонной группы диэтилоксобутандиоата.



X

Рассмотрим, что происходит на стадии превращения **X** в **Y**? $FeCl_3$ – кислота *Льюиса*, что наводит на мысль о возможности реакции ацилирования по *Фриделю-Крафтсу*. Логика синтеза подсказывает, что это весьма вероятно, поскольку для формирования хинолинового кольца необходимо замкнуть второй цикл. Вряд ли это происходит на следующей стадии (реагенты, которые там используются, вполне позволяют это утверждать) и на последней стадии, которая, по всей видимости, является просто аминированием (посмотрите на структуру конечного продукта). Логика синтеза также подсказывает, что должен замкнуться именно шестичленный цикл, а не пятичленный: что позволяет однозначно выбрать сложноэфирную группу как участвующую в превращении. Итак, схема второй стадии:



Третья стадия – последовательность несложных реакций: образование дихлорида, реакция дегидрохлорирования – отщепления HCl, одновременный гидролиз сложноэфирной группы, протонирование получившейся соли, декарбоксилирование. Подробнее остановимся на стадии декарбоксилирования, примерный механизм которого можно представить следующими реакциями:

$RCOOH + Pb(OAc)_4 = RCOOPb(OAc)_3 + AcOH$

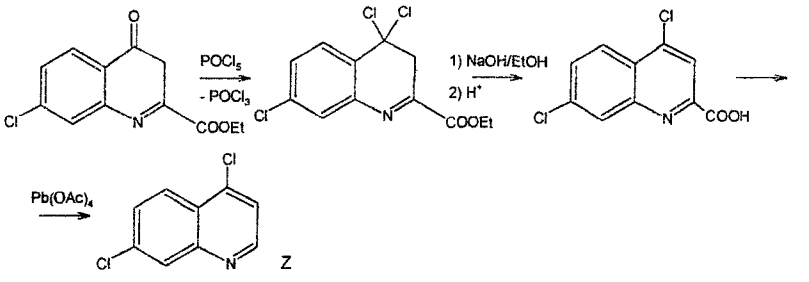
$RCOOPb(OAc)_3 = R^* + CO_2 + Pb(OAc)_3$ (R*- 4,7-дихлорохинолин-2-ил)

$R^* + CHCl_3 = RH + CCl_3^*$

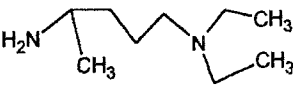
$RCOOH + Pb(OAc)_3 = RCOOPb(OAc)_2 + AcOH$

$RCOOPb(OAc)_2 = R^* + CO_2 + Pb(OAc)_2$

Итак, схема образования **Z**:

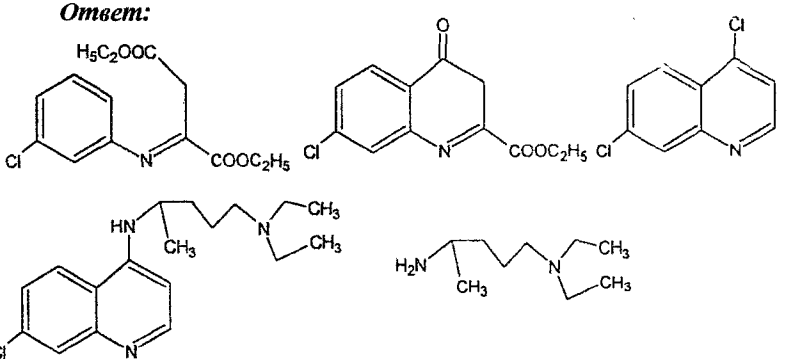


Последняя стадия – аминирование Z с помощью амина A, структурная формула которого вполне очевидна из сравнительного анализа Z и конечного продукта:

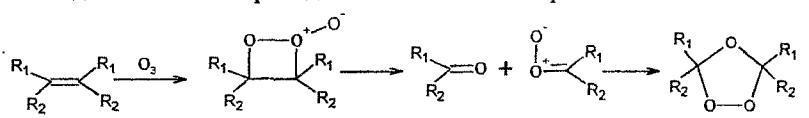


A

Ответ:



Задача 15. Ниже приводится механизм озонирования алкенов.



-? Какие продукты будут выделены, если озонолиз алкена (записанного в общем виде, аналогичном указанному в описании механизма) проводить в среде метанола? Окислением метанола пренебречь.

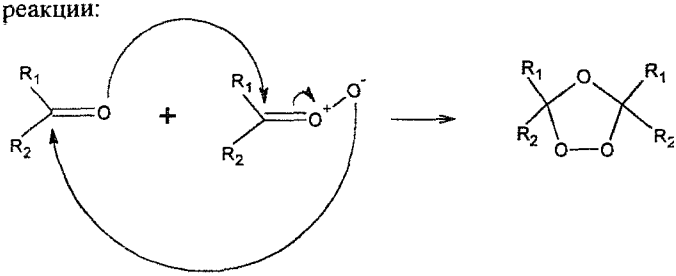
-? Какие продукты будут выделены, если озонолиз проводить в среде $(R_3)_2C{=}O$?

-? Для определения механизма реакции часто применяется метод изотопных «меток». В какой группе конечного озонида будет преимущественно находиться изотоп ^{18}O, если при проведении ознолиза в среде $(R_3)_2C{=}O$ использовать а) $^{18}O_3$, б) $(R_3)_2C{=}{}^{18}O$.

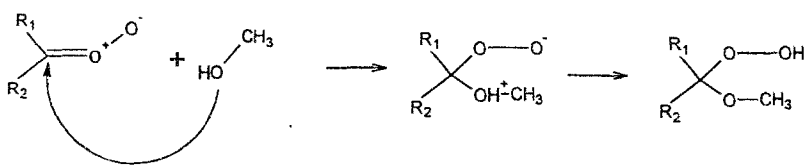
Решение. Для решения задачи необходимо проанализировать приведенный механизм озонолиза.

На процессы присоединения озона к алкену и диссоциации образующегося аддукта среда не должна оказывать заметного влияния, если пренебречь ее возможным взаимодействием с озоном непосредственно (в условии сказано, что следует пренебречь окислением метанола; кетоны окисляются в жестких условиях, поэтому окисление кетона в условиях озонолиза вряд ли возможно (поскольку озонолиз проводят при достаточно низких температурах)).

Рассмотрим рекомбинацию частиц, образовавшихся на второй стадии реакции:



Этот процесс включает в себя нуклеофильную атаку атомом кислорода кетона по атому углерода кетоксида. Метанол – более сильный нуклеофил, поэтому в его среде следует искать продукт взаимодействия кетоксида и метанола. Кетон с метиловым спиртом не взаимодействует, поэтому можно ожидать, что он будет выделен также. Схема взаимодействия кетоксида и метанола представлена ниже:

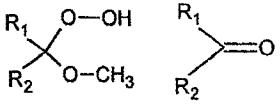


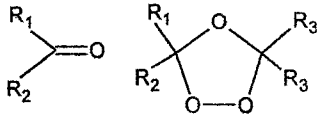
Во втором случае – когда имеется избыток другого кетона – роль нуклеофила по отношению к кетоксиду играет именно этот другой кетон, так как его концентрация существенно выше и, следовательно, вероятность взаимодействия с кетоксидом (по кинетическим соображениям) тоже выше. Получаем смесь кетона R_1-CO-R_2 и смешанного озонида $R_1R_2C(OO)(O)C(R_3)_2$.

Ответим на третий вопрос. В случае (а) смешанный озонид образуется из молекул кетоксида, в которых атомы кислорода меченные, и молекул кетона с обычными атомами кислорода, в случае (б) – имеем взаимодействие меченного кетона и немеченного кетоксида. Из приведенно-

го механизма видно, что атом кислорода из кетона образует эфирную группу (-O-), а атомы кислорода кетоксида пероксидную группу (-O-O-) смешанного озонида. Учитывая это, можно ответить на вопрос о том, где в полученном озониде будут метки ^{18}O: в эфирной группе в случае (б) и в пероксидной группе в случае (а).

Ответ:

1) 

2) 

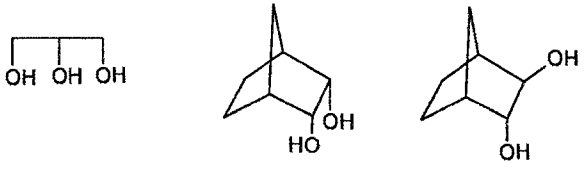
3) а) пероксидной группе озонида, б) эфирной группе озонида.

Задача 16. Для исследования состава углеводов часто применяется их расщепление с помощью периодата IO_4^-.

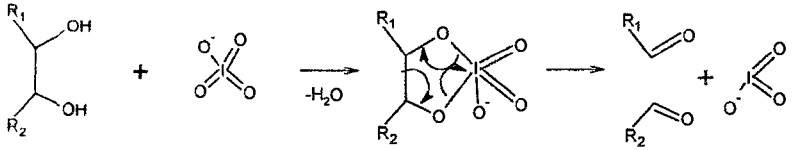
-? Напишите механизм реакции R_1-CH(OH)-CH(OH)-R_2 с IO_4^-.

-? Объясните, почему цис-1,2-циклогександиол более активен в описываемой реакции, чем его транс-изомер, хотя оба вступают в эту реакцию.

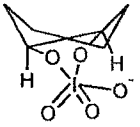
-? Напишите продукты реакций нижеприведенных соединений с IO_4^- (если они идут):



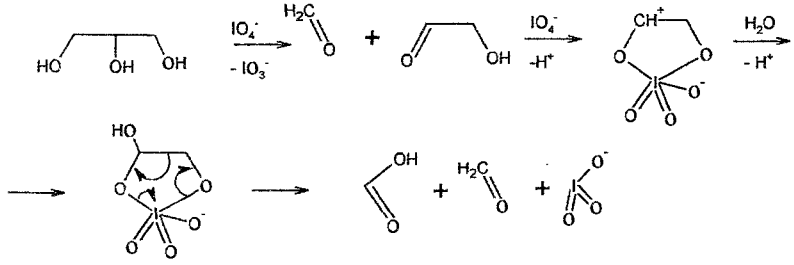
Решение. Механизм окисления вицинальных (1-2) диолов с помощью IO_4^- сходен в принципе с механизмами окисления, когда окислителями выступают неорганические анионы: вначале происходит образование эфиров, которые впоследствии расщепляются. Аналогично происходит окисление и в случае 1,2-диолов:



Ответ на второй вопрос вполне понятен в случае, если учесть приведенный выше механизм: циклический эфир образуется значительно легче в случае *цис*-изомера диола. Реакция с *транс*-изомером также возможна, поскольку углеродный скелет шестичленного кольца достаточно подвижен и способен принять необходимую конформацию.

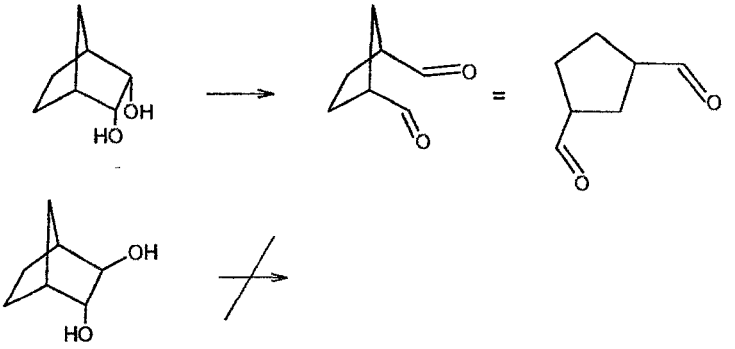


Чтобы написать продукты взаимодействия глицерина с периодатом, предположим, что реакция идет последовательно (на самом деле так оно и есть). На первой стадии происходит реакция с участием двух гидроксильных групп, связанных с первым и вторым атомами углерода. Затем образовавшийся 2-гидроксиэтаналь реагирует с еще одним эквивалентом периодата по схеме:



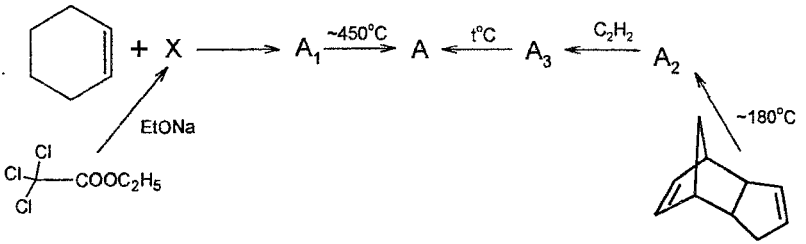
Из схемы видно, что продуктами окисления глицерина должны быть 2 молекулы формальдегида и одна – муравьиной кислоты (в расчете на одну молекулу исходного соединения).

Два примера с бициклическими диолами достаточно просты: в первом случае протекает реакция расщепления диола с образованием диальдегида, а во втором случае реакция не идет, так как невозможно образование промежуточного циклического эфира:



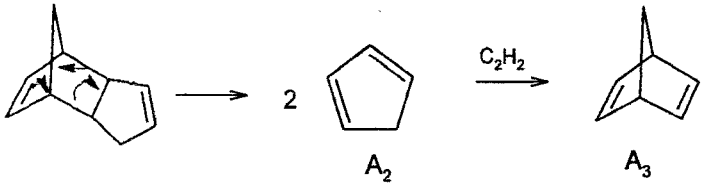
Ответ: 1) реакция идет через образование циклического интермедиата с последующим его расщеплением, 2) оба вещества могут образовывать циклический интермедиат за счет искажения шестичленного углеродного скелета, но в случае цис-изомера получается менее напряженная структура, 3) 2 CH_2O + HCOOH; реагирует; не реагирует.

Задача 17. Вещество **A** обладает следующими свойствами: Т. пл.= -78.45°C, Т. кип.= 115.5°C, бесцветная жидкость при о.у. Ниже приводятся возможные схемы синтеза этого вещества.

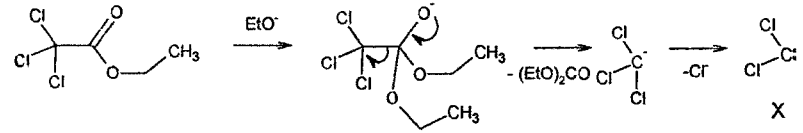


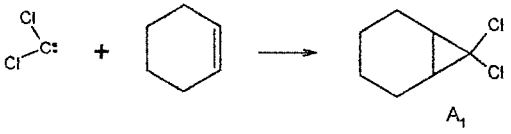
-? Определите строение вещества **A**, а также всех зашифрованных в задаче веществ. Известно, что **A** и $\underline{A}_3$ – изомеры, **A** обладает циклической структурой.

Решение. Как следует из схемы, $\underline{A}_2$ – продукт обратной реакции Дильса-Альдера димера циклопентадиена, т.е. $\underline{A}_2$ – сам циклопентадиен. Циклопентадиен взаимодействует с ацетиленом по реакции Дильса-Альдера с образованием норборнадиена ($\underline{A}_3$):



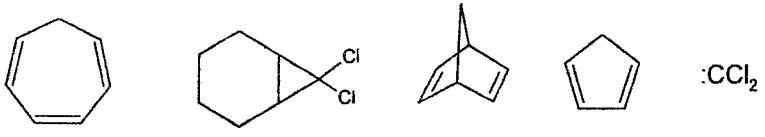
При реакции этилового эфира трихлоруксусной кислоты с сильным основанием (в данном случае это этилат натрия) возникает дихлоркарбен ($:CCl_2$) – **X**, который взаимодействует с олефинами с образованием производных циклопропана:





Попытаемся установить соединение **A**. Степень его ненасыщенности равна четырем, так как **A** и $\underline{A_3}$ – изомеры, отсюда же следует, что **A** не содержит хлор. Вполне логично предположить, что при повышенной температуре норборнадиен должен изомеризоваться во что-то менее напряженное. Это заключение следует из того, что в условии не указаны никакие дополнительные катализаторы, чтобы можно было предположить обратное: движущая сила реакции – термодинамическая стабильность **A** по отношению к $\underline{A_3}$. Из возможных структур циклических углеводородов со степенью ненасыщенности 4 подходят только толуол и циклогептатриен, причем первый не подходит по температурам кипения и плавления. Таким образом, вещество **A** – циклогептатриен (проверьте физические характеристики по справочнику!).

Ответ:



Задача 18. При действии азотистой кислоты на циклогептиламин или (циклогексил)метиламин образуется смесь 2-ух изомерных органических веществ – спиртов **А** и **Б**.

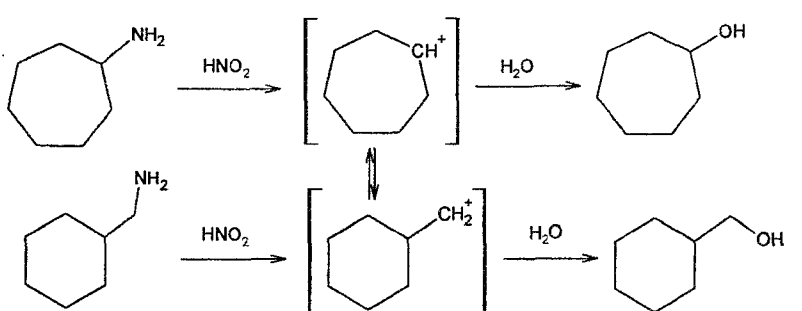
-? Учитывая механизм взаимодействия азотистой кислоты с первичными алифатическими аминами, напишите структурные формулы соединений **А** и **Б**.

-? Именами каких двух ученых названо превращение, позволяющее объяснить наблюдаемый факт.

Решение. Известно, что диазотирование алифатических аминов приводит к соответствующим спиртам, так как образующиеся промежуточно диазосоединения неустойчивы и распадаются с образованием карбокатиона и азота. Впоследствии карбокатион реагирует с молекулой воды (реакция проводится в водном растворе), давая соответствующий спирт.

В предложенной задаче при действии азотистой кислоты на разные амины получается в каждом случае смесь двух спиртов, причем в обоих случаях одних и тех же. Объяснение этому может быть только одно: образующиеся промежуточно карбокатионы, соответствующие двум аминам, способны перегруппировываться друг в друга. Это превращение названо перегруппировкой *Вагнера-Меервейна*.

Ответ:



Перегруппировка Вагнера - Меервейна

Задача 19. Реакция этерификации проводится обычно кипячением спирта и соответствующей карбоновой кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты. Однако не всегда эта общая методика дает положительный результат.

При кипячении смеси *трет*-бутилового спирта и уксусной кислоты выделяется заметное количество газа, обесцвечивающего бромную воду.

-? Какой газ выделяется? Почему?

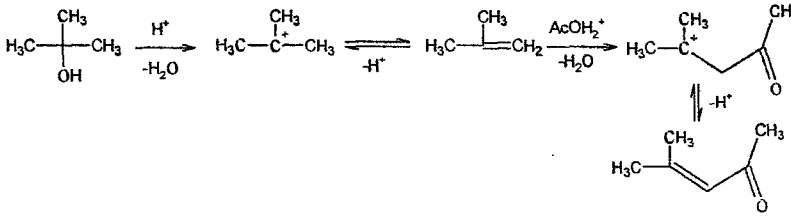
Если попробовать изменить методику и провести данную реакцию без нагревания, то по истечении некоторого времени в реакционной системе обнаруживаются частицы мезитилоксида и его сопряженной кислоты.

-? Попробуйте объяснить данное явление. (Учтите, что в отсутствии нагревания также возможно превращение, ведущее к образованию газа в предыдущем опыте, только с меньшими скоростью и константой равновесия).

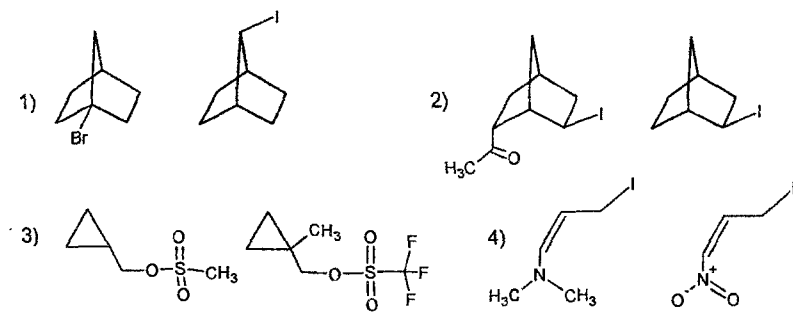
Решение. Газ, обесцвечивающий бромную воду, вероятнее всего, алкен, получающийся при дегидратации спирта. В данном случае это может быть только изобутилен. Такое протекание реакции вполне объяснимо: *трет*-бутиловый спирт довольно слабый нуклеофил (по стерическим причинам – *трет*-бутильная группа слишком объемна для успешного протекания реакции этерификации по обычному тетраэдрическому механизму); в то же время реакция дегидратации по механизму E1 (т.е. протекающая через промежуточное образование карбокатиона с последующей потерей им протона – вполне вероятна: имеется вполне стабильный третичный катион, что способствует такому направлению превращения) очень ожидаема и благоприятна. При нагревании реакция дегидратации идет довольно быстро, и образующийся изобутилен выделяется, не успевая прореагировать ни с чем. В отсутствие нагревания также не исключено его образование (на это обращают внимание в условии задачи); однако следует рассмотреть пути возможных реакций изобутилена с электрофилами в растворе. Электрофила два – протон и катион ацилия. Если изобутилен прореагирует с протоном, то образуется карбокатион, который, скорее всего, прореагирует с молекулой воды, дав исходный спирт, или с молекулой уксусной кислоты, дав сложный эфир, о котором ничего не говорится. Следовательно, надо думать о направлении, когда изобутилен атакуется ионом ацилия. Здесь все логично, как и реально происходит.

Ответ: 1) изобутилен – продукт E1-отщепления. *Трет*-бутиловый спирт образует устойчивый катион и является плохим нуклеофилом в кислой среде, что делает процесс E1 более предпочтительным.

2)



Задача 20. Часто бывает полезно предсказывать, какое из двух сравниваемых веществ является более реакционноспособным в рассматриваемой реакции нуклеофильного замещения. Как правило, на практике встречаются случаи, когда на реакционную способность того или иного соединения влияют несколько факторов. В том случае, когда влияние этих факторов противоположно по оказываемому эффекту, бывает сложно на качественном уровне дать сравнительную характеристику. Ниже приведены примеры, где влияние факторов согласовано.



-? Выберете в каждой из указанных пар, на ваш взгляд, более реакционно-способное вещество.

Решение.

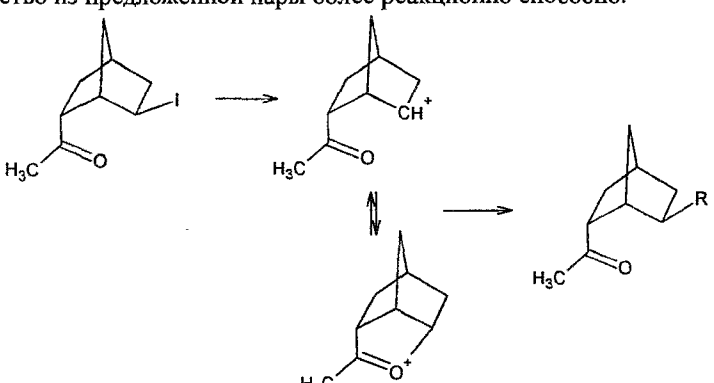
Первый случай. Имеются различные уходящие группы – Br^- и I^-. Йодид – лучшая уходящая группа; это сразу позволяет ответить на вопрос задачи (в условии сказано о согласованном действии различных факторов на реакционную способность): второе соединение более реакционно способно.

Попробуем, тем не менее, проанализировать влияние различной структуры на протекание реакции нуклеофильного замещения. Итак, в

первом соединении атом брома (т.е, уходящая группа в рассматриваемой реакции) связан с третичным атомом углерода, что должно способствовать проявлению активности в реакции по механизму S_N1. Однако карбокатион должен быть плоским (вспомните, что гибридизация углерода в нем – sp^2, такая же, как в алкенах), а жесткий каркас норборнана не позволит это сделать. Механизм S_N2 невозможен по причинам стерических препятствий.

В случае второго соединения имеется вторичный атом углерода, для которого в той или иной мере возможны оба механизма: S_N1 и S_N2.

Второй пример. Уходящая группа в обоих соединениях одна и та же; кроме того, оба соединения имеют один и тот же центр протекания реакции замещения: вторичный атом углерода в норборнановом кольце. Различаются предложенные соединения только наличием у первого вещества ацетильной группы. Если подумать, то станет ясно, что со стороны этой ацетильной группы возможно проявление содействия в реакции нуклеофильного замещения по приведенной ниже схеме. Значит, первое вещество из предложенной пары более реакционно способно.

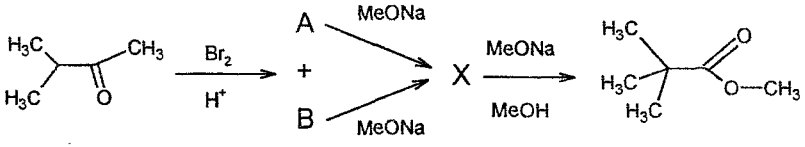


Третий пример. Вполне очевидно, что трифторметилсульфоновая – лучшая уходящая группа по сравнению с метилсульфоновой, поскольку индуктивное влияние атомов фтора оказывает стабилизирующие влияние на устойчивость соответствующего аниона. Следовательно, можно сделать вывод: второе соединение в этой паре более активно в реакциях нуклеофильного замещения. В принципе, в этом примере эффект уходящей группы является наиболее влиятельным фактором, дифференцирующим активность веществ (наличие метильной группы незначительно стабилизирует образующийся в случае осуществления механизма S_N1 карбокатион).

Четвертый пример. Приведен пример нуклеофильного замещения в аллильной системе; в первом случае по отношению к р-системе имеется электронодонорный заместитель, а во втором – электроноакцепторный. Известно, что относительно высокая активность аллильных соединений в реакциях нуклеофильного замещения обусловлена возможностью делокализации положительного заряда карбокатиона и тем самым стабилизации системы (в данном случае использованы формулировками теории резонанса). Если связанный с двойной связью заместитель обладает отрицательным мезомерным эффектом, то π-электроны двойной связи локализуются в большей мере на этом заместителе и принимают меньшее участие в стабилизации карбокатиона (это качественное объяснение, однако вполне достаточное для понимания сути происходящего). В результате катион не стабилизирован, и соединение становится менее активным как электрофил. Из этих рассуждений следует, что первое соединение более реакционно способно.

Ответ: 1) второе, 2) первое, 3) второе, 4) первое.

Задача 21. Метилизопропилкетон был подвергнут следующим превращениям:



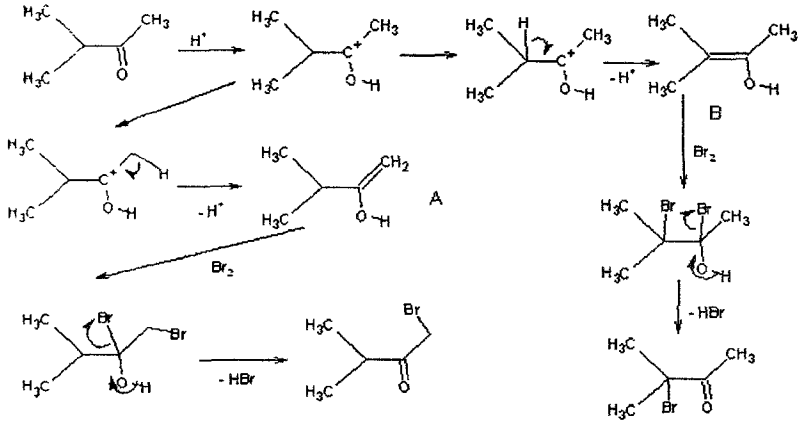
Известно, что вещества **A** и **B** – изомеры, а в ПМР-спектре **X** присутствуют два синглета при δ=1.3 м.д. и δ=2.1 м.д.

-? Определите строение неизвестных в задаче веществ.

-? Какой изомер – **A** или **B** – образуется в большем количестве?

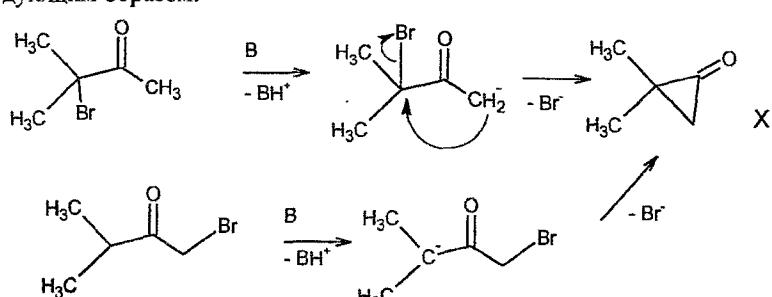
-? Напишите механизм последней стадии.

Решение. Первая стадия превращения – галогенирование карбонильных соединений в кислой среде протекает через промежуточное образование енола. Примерный механизм превращения:

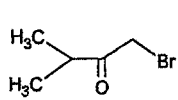
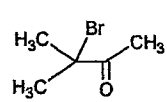
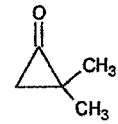


Поскольку в приведенном примере возможно образование двух различных енолов, приводящих в конечном случае к разным галогенокарбонильным соединениям, то следует ожидать два пути их образования и, соответственно, два продукта.

При обработке щелочью оба бромопроизводных образуют один и тот же продукт, причем, судя по ПМР-спектру, все протоны данного вещества алкильные. Наиболее вероятна схема, при которой осуществляется внутримолекулярная реакция нуклеофильного замещения с образованием трехчленного цикла – она, во-первых, более вероятна (особенно в том случае, когда имеет место механизм S_N2 замещения при третичном атоме углерода), а во-вторых, в случае межмолекулярного процесса, вероятнее всего, образовывались бы разные продукты для двух бромопроизводных. Механизм раскрытия образовавшегося трехчленного цикла выглядит следующим образом:



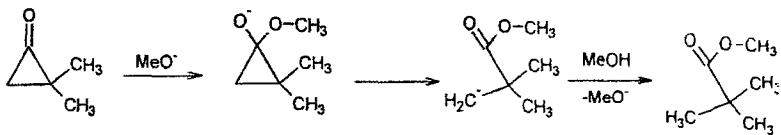
Ответ:

1)   

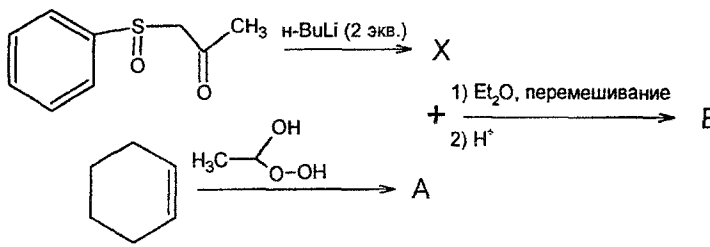
A **B** **X**

2) Бромирование идет преимущественно по третичному атому углерода, т.к. промежуточно образующийся енол более устойчив.

3)



Задача 22. В органическом синтезе, как правило, используются карбоанионы, имеющие единичный отрицательный заряд, однако бывают исключения. Рассмотрите ниже приведенную схему.



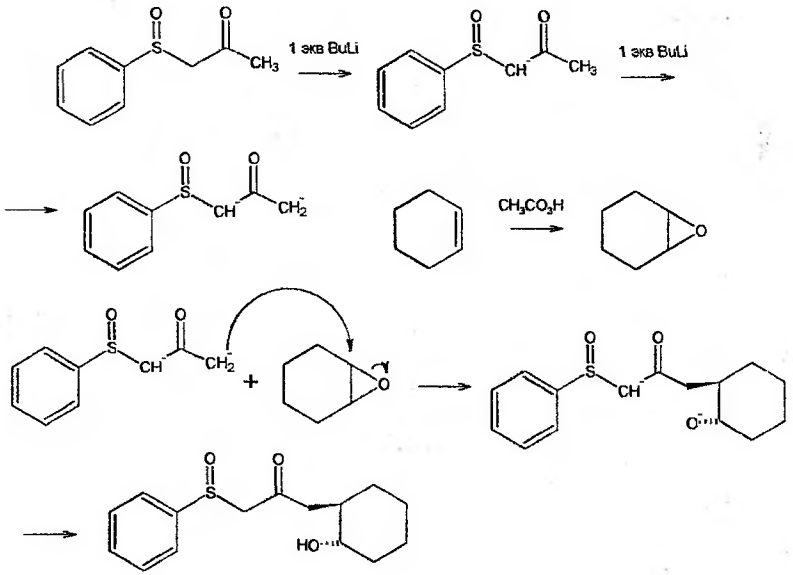
-? Напишите структурные формулы неизвестных веществ.

-? Укажите стереохимическую формулу продукта **B**.

Решение. Бутиллитий играет роль основания в данной схеме (вариант с нуклеофильным замещением, проходящим с участием бензольного кольца маловероятен – хотя бы по причине того, что кинетически кислотно-основное взаимодействие явно предпочтительнее). Если сравнить относительную силу кислотных центров, то можно с уверенностью утверждать, что метиленовая группа, связанная одновременно с сульфоксидной и кето-группой, является более кислой, чем метильная. Таким образом, первый эквивалент основания вызывает депротонирование метиленовой группы, второй же эквивалент – метильной. В итоге образуется дианион. При реакции циклогексена с надуксусной кислотой происхо-

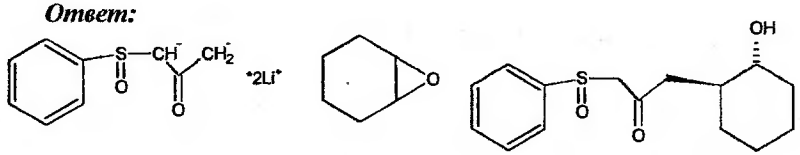
дит его эпоксидирование. Депротонированная метильная группа является более нуклеофильной, кроме того, более предпочтительной по стерическим причинам для реакции с полученным эпоксидом – протекает S_N2-реакция, где нуклеофил – полученный дианион.

Протекают следующие химические превращения:



Следует отметить, что реакция дианиона с эпоксидом, являясь реакцией S_N2 (поскольку имеется сильный нуклеофил), ведет к продукту *транс*-присоединения.

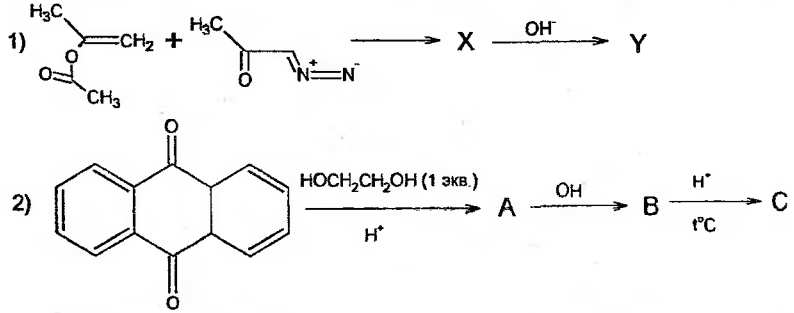
Ответ:



X A B

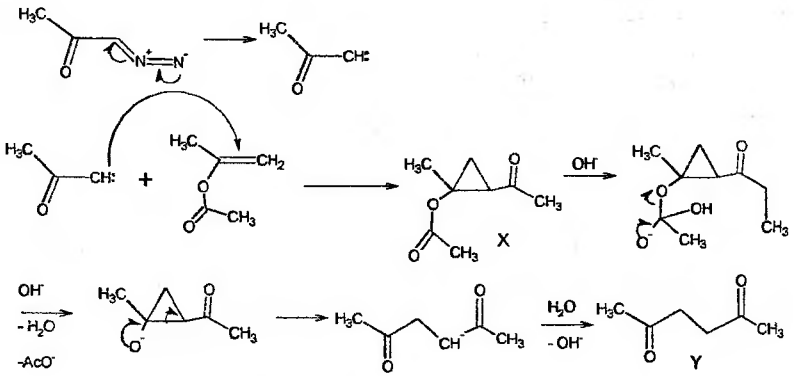
Задача 23. Часто для предсказания направления протекания реакции бывает полезно иметь в виду, что возможны превращения, «обратные» хорошо известным реакциям – так называемые *ретро*-реакции.

Ниже приводятся цепочки, в которых ключевыми являются *ретро*-альдольная и *ретро*-реакция Фриделя-Крафтса.



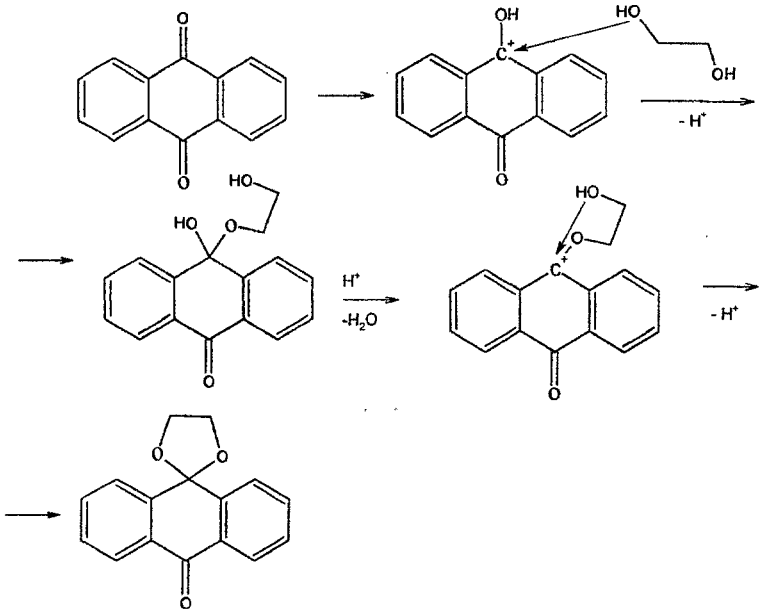
-? Приведите структурные формулы неизвестных в задаче веществ.

Решение. Алифатические азо-соединения, будучи достаточно нестабильными, в большинстве случаев являются источниками нестабильных *карбенов* (реакция распада ведет к образованию соответствующего карбена и молекулы азота, которая, являясь термодинамически очень выгодным продуктом, способствует протеканию указанной реакции распада). Образовавшийся карбен достаточно быстро поглощается *изо*-пропенилацетатом – соединением, имеющим двойную C=C-связь. Полученный аддукт уже вступает в упомянутую в условии ретро-альдольную реакцию. Механизм реакций, протекающих в цепочке (1):



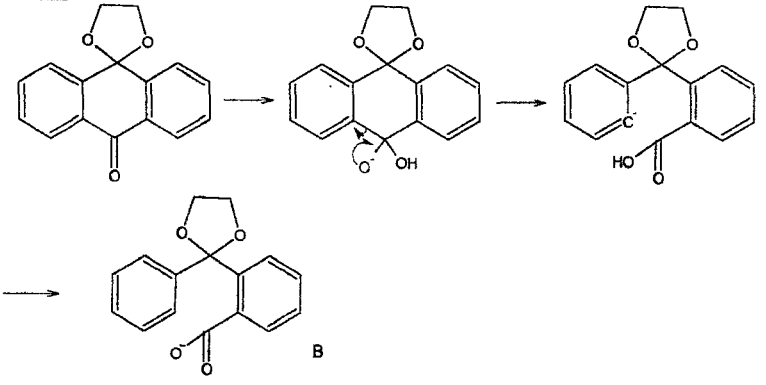
Рассмотрим цепочку (2). На первой стадии образуется *кеталь* – продукт присоединения 2 молекул одноатомного или 1 молекулы двухатомного спирта по карбонильной группе (в случае альдегида образуется *аце-*

тать) В данном случае получается циклический продукт **A**, поскольку 5-членный цикл достаточно устойчив. Вероятный механизм этого превращения приведен на схеме:



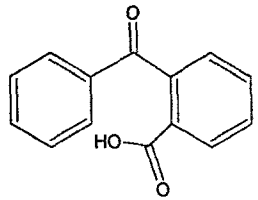
Затем протекает расщепление незащищенной кетонной группы под действием основания. Логика данного превращения достаточно проста – расщепить только одну С-С-связь.

Механизм превращения соед. **A** (продукта предыдущей реакции) в соль **B:**

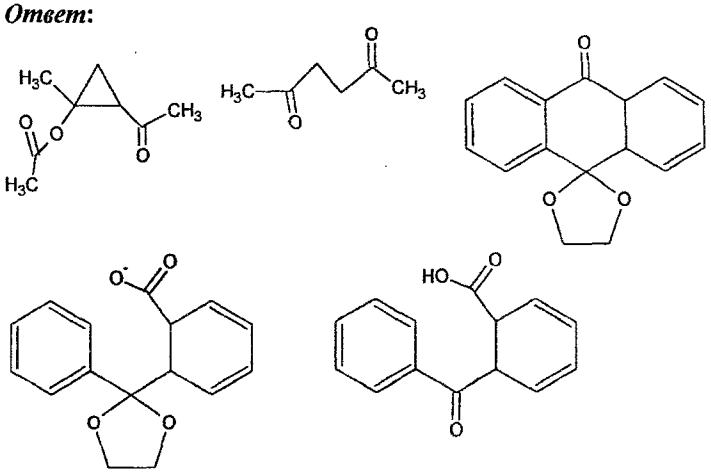


На последней стадии происходит перевод соли **B** в соответствующую ей кислоту, а затем снятие ацетальной защиты при кипячении (механизм снятия защиты в принципе обратен ее введению и поэтому не приводится).

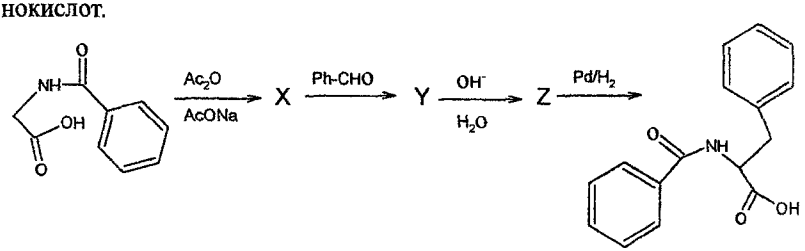
Продукт **C** имеет следующую структуру.



Ответ:



Задача 24. Ниже приводится схема одного из методов синтеза аминокислот.

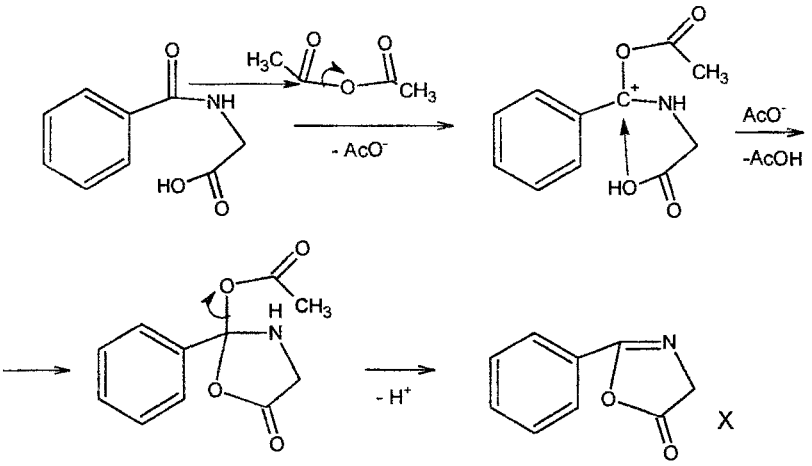


Известно также, что молярная масса X равна 161.

-? Определите строение неизвестных в задаче веществ.

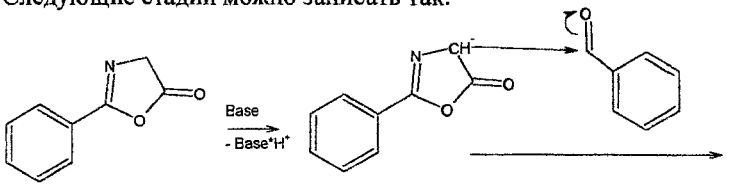
-? Производное какой аминокислоты получено на заключительной стадии? Как оно может быть использовано при направленном синтезе пептидов в качестве заменителя самой аминокислоты?

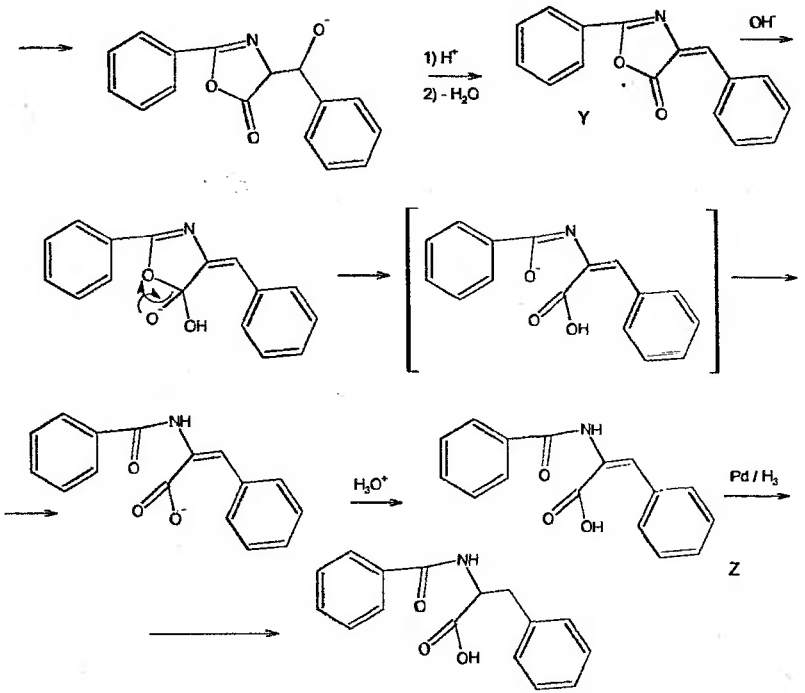
Решение. Первая стадия превращения является достаточно сложно предсказуемой. Сравнение молекулярных масс вещества X и соединения, предложенного в качестве начального, позволяет сделать вывод, что на первой стадии произошла внутримолекулярная дегидратация (179-161= = 18 – масса воды). На основании этого суждения можно привести механизм реакции, имеющей место в данном случае:



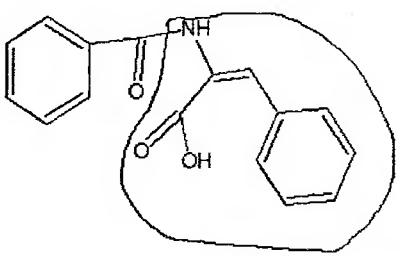
Можно предположить, как альтернативу, реакцию ацилирования бензольного кольца с образованием шестичленного цикла, однако это направление протекания реакции кажется менее вероятным, так как атомы кислорода карбоксильной группы менее нуклеофильны, чем атом кислорода амидной группы (сопряжение с кольцом, атомом азота вместо кислорода).

Следующие стадии можно записать так:





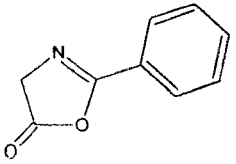
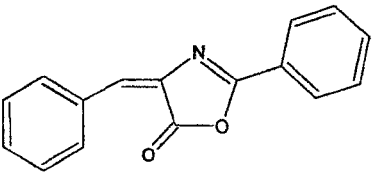
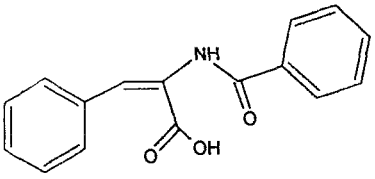
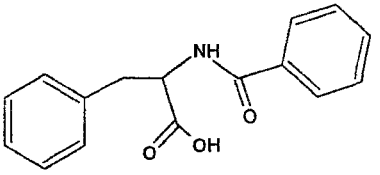
Легко заметить, что полученное соединение является производным фенилаланина, точнее это N-бензоилфенилаланин.



фенилаланин

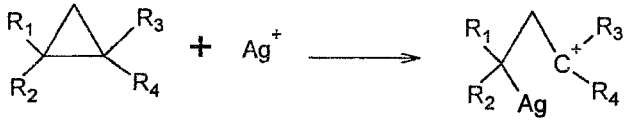
Данное вещество может быть полезно для синтеза пептидов при наращивании цепи с N-конца (защищенная аминогруппа не может вступать в реакцию образования пептидной связи).

Ответ:

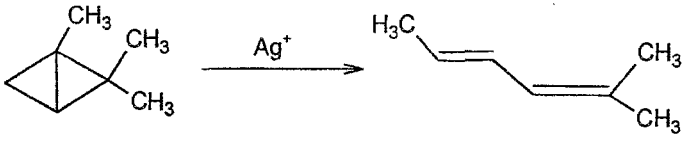
2) Полученное соединение является производным фенилаланина [$NH_2CH(CH_2Ph)COOH$]; вещество может быть использовано при синтезе пептидов для проведения реакции конденсации с N-конца.

Задача 25. Изомеризация напряженных углеводородов (например, карбоциклических – гомологов циклопропана) под действием ионов металлов имеет не столько практическую, сколько теоретическую ценность. Известно, что на первой стадии происходит присоединение иона металла по наиболее напряженной σ-связи, что приводит к ее разрыву и образованию карбокатиона. Например:



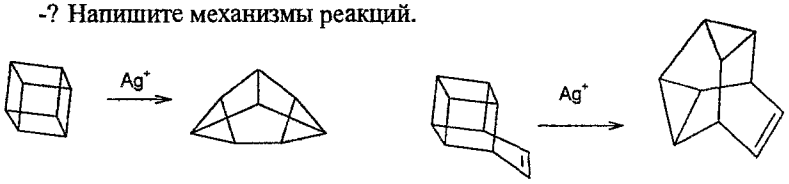
Естественно предположить, что в том случае, когда возможно образование нескольких катионов, образуется наиболее устойчивый.

-? Исходя из вышесказанного, напишите механизм следующей реакции.

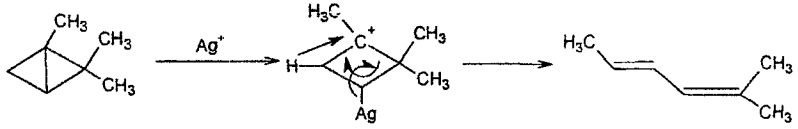


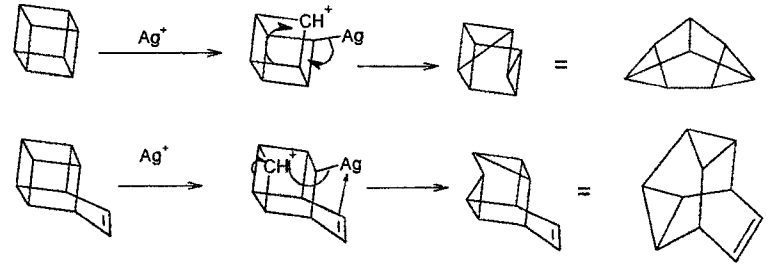
Иногда возможно дополнительное стабилизирующее связывание между атомом металла и какой-либо группой в образовавшемся карбокатионе.

-? Напишите механизмы реакций.



Решение и ответ: Это достаточно сложная задача. Чтобы ее решить, попробуйте проанализировать одновременно продукт и реагент, посмотреть, какие связи образовались, какие исчезли. Если не получится, просто проанализируйте решение.





Задача 26. Метод масс-спектрометрии может быть использован для количественного анализа смеси двух и более веществ, содержащих различные изотопы элементов, входящих в их состав. Так, имеется смесь трех веществ: C_6H_5OH, $C_6H_5{}^{18}OH$, $C_6H_3D_2OH$. Соотношение пиков с m/z = 77 и 79 равно 5:1, а 17 и 19 – 2:1.

-? Определите мольные доли трех веществ в смеси.

Решение. Данная задача – расчетная. Вообще в методе масс-спектрометрии наблюдаются, как правило, ионы с положительным единич-

ным зарядом, являющиеся фрагментами исследуемой молекулы или молекулой целиком (не будем вдаваться в детали и тонкости данного процесса, поскольку это не требуется для решения этой задачи). Необходимо посчитать каким фрагментам отвечают молекулярные массы 79, 77, 19, 17. Единственно возможный вариант: $C_6H_3D_2$, C_6H_5, ^{18}OH, OH.

Пусть имеется 1 моль смеси: v (C_6H_5OH) = x mol, v ($C_6H_5{}^{18}OH$) = y mol, v ($C_6H_3D_2OH$) = z mol. Получаем систему уравнений: x+y+z=1; (x+y)/z = 5; (x+z)/y = 2. В итоге имеем: y = 1/3, z = 1/6, x = ½.

Ответ: $C_6H_5OH : C_6H_5{}^{18}OH : C_6H_3D_2OH = 3:2:1$.

Задача 27. Масс-спектр 3-фенилпентана имеет среди прочих три наиболее интенсивных пика с m/z = 148, 119, 91.

-? Напишите структурную формулу 3-фенилпентана.

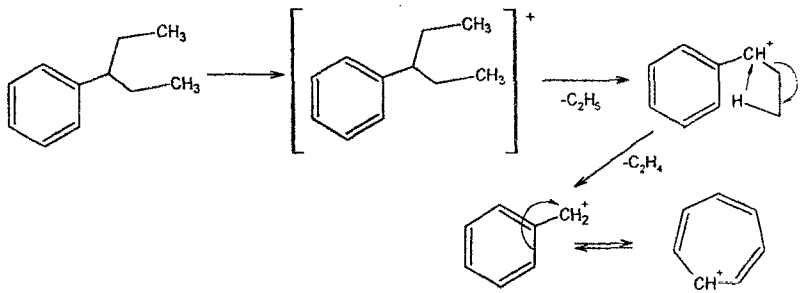
-? По изменению массы определите, какие частицы отщепляются от исходной молекулы в процессе снятия спектра (т.е., напишите схему распада).

-? Каким частицам отвечают указанные пики в масс-спектре? Предположите механизм их образования.

Решение и ответ:

Формулу 3-фенилпентана написать не составляет особого труда. Следующей задачей является установление примерной схемы фрагментации. Следует отметить, что нельзя однозначно указать механизм фрагментации, поэтому приведенная ниже схема является наиболее вероятной на основе сопоставления структур вполне однозначно определенных по их массе ионов (следует помнить, что они являются, как правило, однозарядными), структуры исходной молекулы и обычных свойств карбокатионов. Для начала попробуем определить, каким частицам соответствуют наблюдаемые пики. Первый пик отвечает так называемому молекулярному иону – M = 148 – масса исходной молекулы. Разница между первым и вторым сигналами составляет 29 – это, очевидно, соответствует отщеплению этильного радикала. Существует альтернативный вариант расщепления – образование из молекулярного иона этильного катиона и замещенного бензильного радикала (Ph-CH·-Et) (попробуйте сами написать схему этого превращения). Однако радикал, будучи незаряженным, не дает сигнала в масс-спектре, а про пик с m/z = 29 нам ничего не говорится. Версия о ступенчатом механизме расщепления (образование этиль-

ного катиона и бензильного радикала на первой стадии с последующей ионизацией радикала под действием электронного удара) кажется менее вероятной по кинетическим причинам (концентрация радикала должна быть довольно низкой в газовой фазе), хотя она не исключена. Разница между вторым и третьим пиками составляет 28 единиц массы – по всей вероятности имеет место отщепление этилена. Приведем примерную схему этого превращения:

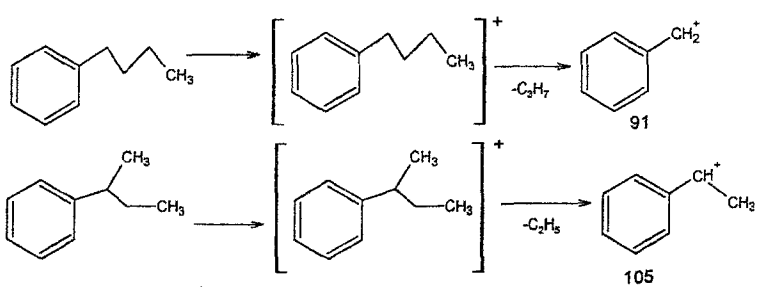


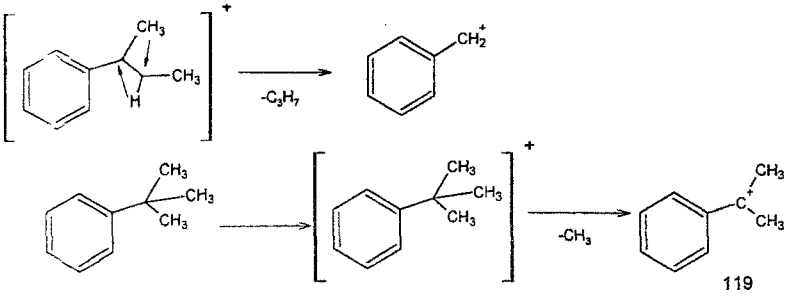
Следует отметить, что рассмотрена последовательная схема фрагментации. Параллельная (когда из молекулярного иона образуются несколько фрагментов по различным схемам) представляется менее вероятной. Подумайте самостоятельно над возможными еще схемами превращений.

Задача 28. *н*-Бутилбензол, *втор*-бутилбензол и *трет*-бутилбензол имеют следующие наиболее интенсивные пики в своих масс-спектрах, соответственно: 134, 91; 134, 105, 91; 134, 119, 91.

-? Проведите соотнесение спектров. Объясните полученные результаты.

Решение и ответ:





119

Задача 29. Вещество **A** представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом, дымящую на воздухе. По данным элементного анализа, данное вещество содержит 30.60% C, 3.85% H, 45.16% Cl, 20.38% O.

-? Определите строение вещества **A**.

Вещество **B** представляет собой белое кристаллическое вещество. По данным элементного анализа, оно содержит 12.36 % C, 40.23 % K, 14.41 % N, 33.00 % S.

-? Определите строение вещества **B**.

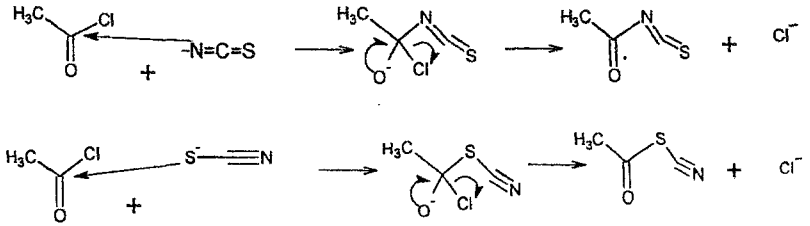
Между данными двумя веществами была проведена реакция в безводном ацетоне на холоду, в результате чего наблюдали образование белого осадка и незначительное пожелтение раствора. Осадок отфильтровали, промыли ацетоном, фильтрат упарили, в результате чего получили желтые кристаллы.

-? Напишите уравнение происходящей реакции. Какие два изомерных органических продукта могут образоваться в результате описанных взаимодействий?

-? Как изменится скорость реакции, если ее проводить не в ацетоне, а в эфире?

Решение. Задача расчетная. Найдем брутто формулу вещества **A**: 30.6/12 : 3.85 : 45.16/35.5 : 20.38/16 = 2:3:1:1 – это C_2H_3ClO. Наиболее вероятно, что вещество **A** – хлорангидрид уксусной кислоты (дымит на воздухе – свидетельство интенсивного гидролиза). Вещество **B** содержит элементы в соотношении 1:1:1:1 – это тиоцианат калия. Следовательно, имеет место реакция нуклеофильного замещения между ацетилхлоридом и тиоцианатом с образованием хлорида калия (который выпадает в осадок) и смеси ацетилтиоцианата и ацетилизотиоцианата, т.к. тиоцианат-ион спо-

собен атаковать электрофильный центр, как атомом серы, так и атомом азота.



При замене растворителя на менее полярный (эфир менее полярен, чем ацетон) следует ожидать уменьшения скорости реакции, так как тиоцианат калия очень плохо растворим в эфире, что делает создание относительно высокой его концентрации в растворе невозможным и реакцию очень медленной.

Ответ: **А** – AcCl, **В** – KSCN; тиоцианат и изотиоцианат; скорость уменьшится, т.к. большая полярность растворителя способствует увеличению скорости реакции нуклеофильного замещения.

Примечание. Следует отметить, что в реальности удается подобрать условия реакции так, что образуется только один из двух возможных изомеров.

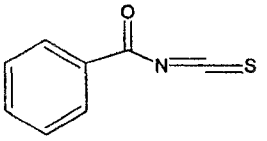
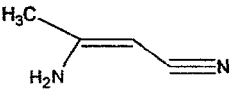
Задача 30. Растворы бензоилизотиоцианата и нитрила 3-амино-2-бутеновой кислоты в безводном ацетоне слили, перемешивали в течение часа, затем кипятили в течение 2 часов. Затем растворитель упарили и полученные желтые кристаллы перекристаллизовали из спирта.

-? Напишите структурные формулы исходных веществ.

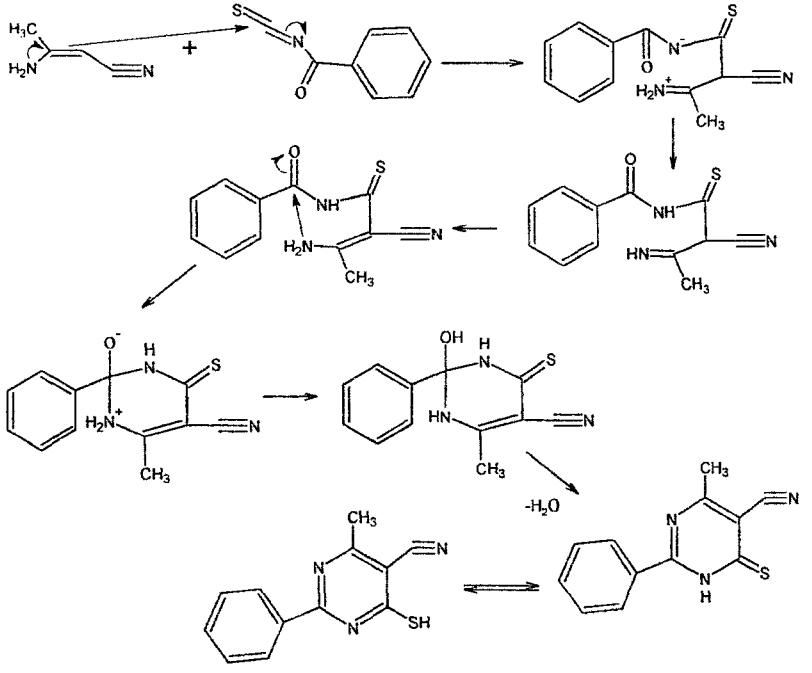
-? Данная реакция может быть разбита условно на две стадии – конденсация исходных веществ с образованием линейного продукта и циклизация полученного интермедиата, происходящая при нагревании. Учитывая сказанное и строение исходных веществ, предположите ход реакции.

-? В каких двух таутомерных формах может находиться полученное вещество?

Ответ: структурные формулы исходных веществ:

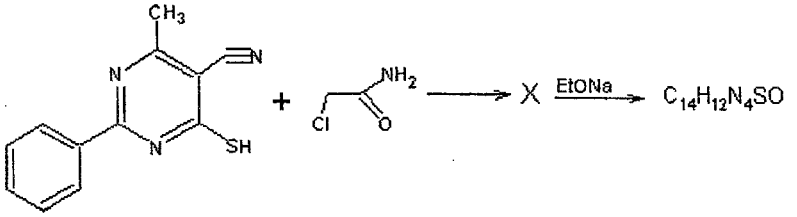



При описании примерного механизма их конденсации с последующей циклизацией следует отметить, что первой стадией является нуклеофильная атака второго атома углерода нитрила по атому углерода изотиоцианатной группы (эта пара нуклеофил – электрофил является наиболее предпочтительной: образуется С-С-связь, аминогруппа оказывает положительное влияние на нуклеофильность посредством сопряжения, следует учитывать и высокую электрофильность изотиоцианатного углерода).



Полученное соединение способно существовать в двух таутомерных формах – тиольной и тионной.

Задача 31. Ниже приводится двухстадийная схема синтеза, исходным веществом в которой является пиримидинтиол.



Известно, что первая стадия синтеза является S-алкилированием.

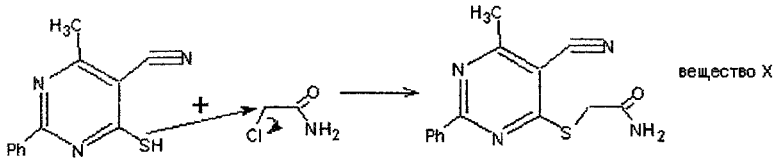
-? Исходя из вышесказанного, напишите структурную формулу **X**.

-? Напишите механизм второй стадии.

-? По каким центрам возможна атака на первой стадии синтеза?

Решение. Написать структурную формулу **X**, зная, что это продукт S-алкилирования, достаточно несложно. Реакция идет, во-первых, по атому серы, а во-вторых, в качестве электрофильного реагента в данном случае выступает атом углерода, связанный с атомом хлора – единственный алифатический атом углерода в молекуле хлорацетамида.

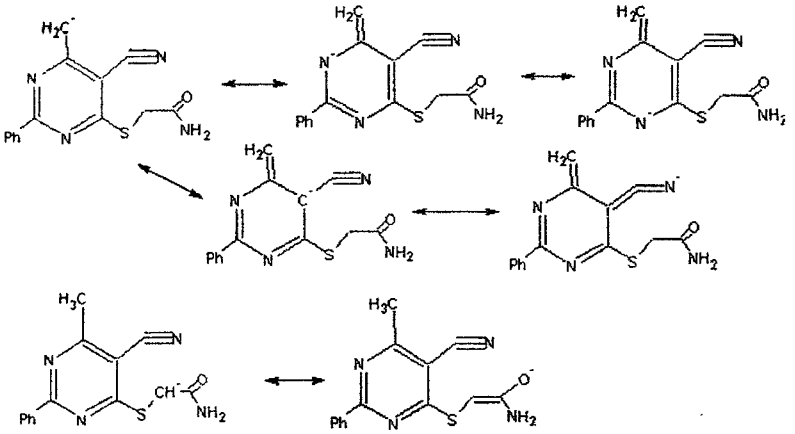
Учитывая изложенное, несложно написать схему реакции:



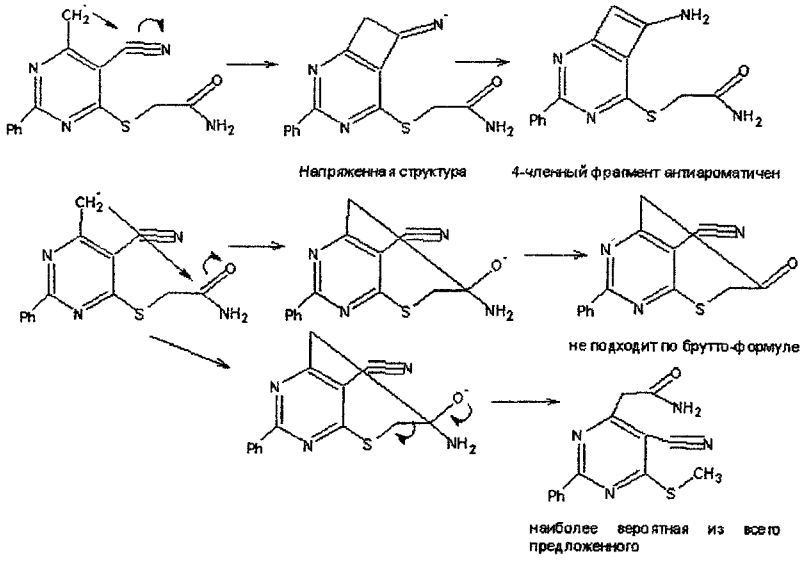
Вторая стадия является несколько более сложной, однако и ее протекание достаточно предсказуемо. Вполне очевидно, что этилат натрия является в данном случае основанием. В молекуле вещества **X** есть 3 центра, которые потенциально способны к депротонированию под действием этилата натрия – это амидная группа, CH_3-группа, и CH_2-группа. Из этих трех групп наиболее кислотной является амидная; однако по прочности связи углерод-азот уступают связям углерод-углерод. Учитывая обратимость данных процессов (депротонирование и взанмодействие образующихся анионов с вероятными субстратами), следует более детально рассмотреть направление, где промежуточным соединением является карбоанион, а продуктом – соединение с образовавшейся С-С –

связью. Такую возможность предоставляют два других депротонированных центра. Факторы, стабилизирующие депротонированную CH_2-группу: сопряжение образующегося аниона с кислородом амидной группы и индуктивное влияние серы.

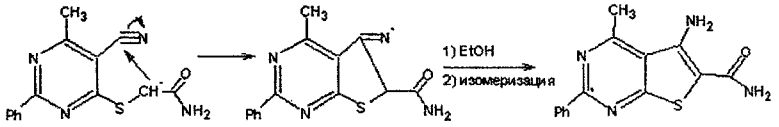
В случае CH_3-группы возможно стабилизирующее влияние со стороны атомов азота кольца и CN-группы.



В случае CH_3-группы представляются возможными три направления:



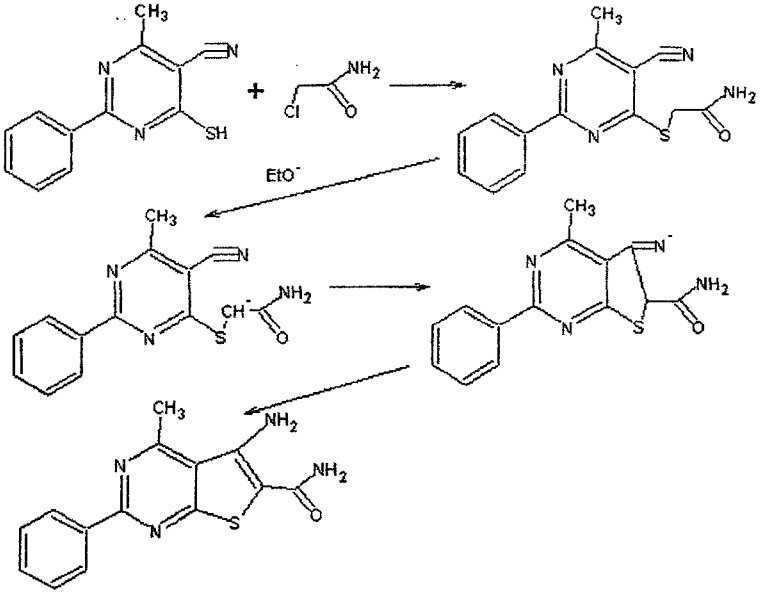
Рассмотрим теперь вариант с первоначальным депротонированием CH_2-группы, где наиболее вероятен следующий ход реакции:



Из приведенного на схеме механизма видно, что получающаяся структура термодинамически заметно более выгодна, чем лучшая из структур при рассмотрении пути реакции с промежуточным депротонированием CH_3-группы. Поскольку по кислотности два рассматриваемых центра как минимум сравнимы, можно с определенной уверенностью утверждать, что реакция пойдет по последнему из обсужденных путей.

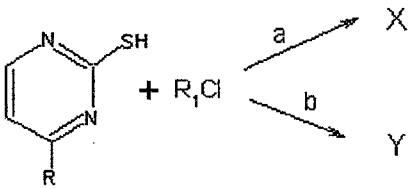
3) Теоретически нуклеофильность в той или иной мере могут проявлять (а, следовательно, и быть атакованными хлорацетамидом) атомы азота пиримидинового кольца, CH_3-группа.

Ответ:



Атака возможна по атому азота, который входит в группу N-C-S, и, что менее вероятно, по CH_3-группе.

Задача 32. Ниже приводится пример, на основании которого можно сравнить некоторые свойства кислорода и серы. Рассмотрите схему:



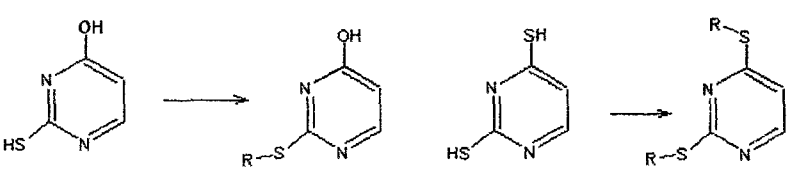
Здесь a: R = SH, b: R = OH.

Известно, что вещество **X** имеет молярную массу, большую чем **Y**, а в случае R_1=CH_3 **X** имеет на один атом углерода больше, чем **Y**.

-? Напишите структурные формулы **X** и **Y**.

Решение. Достаточно известен факт, что сера обладает большей нуклеофильностью в общем случае, чем кислород. В приведенном примере появляется дополнительный фактор – сопряжение неподеленных электронных пар кислорода и серы с ароматической системой, что еще больше усиливает разницу между рассматриваемыми нуклеофильными центрами. *p*-Орбитали серы находятся ближе по энергии к орбиталям p-системы ароматического кольца и, следовательно, взаимодействуют с ними более заметно, чем орбитали кислорода соответственно. Из этого следует, что меркаптогруппа в данном случае более реакционноспособна по отношению к алкилхлоридам. Следует также вспомнить то, что фенолы и соответствующие им ароматические меркаптаны являются слабыми кислотами, а производные пиримидина с нейтральными заместителями – слабыми основаниями.

На основании этих суждений можно предложить вариант решения, которое является наиболее вероятным и правильным: **X** – продукт диалкилирования, **Y** – продукт моноалкилирования по сере. Существует также вероятность получения продуктов N-алкилирования, однако термодинамически это менее выгодно (причины расмотрены выше).



Ответ: продукты моно- и диалкилирования.

Задача 33. Кислота **А** содержит только углерод, кислород и водород. Эквивалент ее нейтрализации равен 103 ± 1 (*эквивалент нейтрализации* – величина, равная массе исследуемого вещества, реагирующего с 1 моль однокислотной щелочи (например, NaOH)). Исходная кислота способна реагировать с гипоиодитом, после подкисления реакционной смеси, с образованием кислоты **Б**, имеющей эквивалент нейтрализации 59. В ПМР-спектре кислоты **Б** имеется два синглета при δ = 3 м.д. и δ = 12 м.д. с соотношением интенсивностей 2:1 соответственно. При обработке исходной кислоты **А** серной кислотой (используемой в качестве дегидратирующего агента) практически с количественным выходом получается вещество **В**, характеризуемое следующими химическими сдвигами в ПМР-спектре: 1.90 м.д. (3Н, д.д.), 5.83 м.д. (1Н, д.кв.), 7.10 (1Н, м.), 12.18 (1Н, с.).

-? Определите структурные формулы **А**, **Б**, **В**.

Решение. Начнем с определения структурной формулы кислоты **Б**. Сигнал при δ=12 м.д., скорее всего, соответствует сигналу протона СООН-группы. Предположим, что **Б**-одноосновная кислота; тогда ее молекулярная масса совпадает с коэффициентом нейтрализации и равна 59. Вычтем из 59 массу карбоксильной группы – 45 – и получим 14 – CH_2. Однако кислоты с формулой CH_2COOH не существует. При предположении, что кислота **Б** двухосновная – получим молекулярную массу вдвое большую, чем коэффициент нейтрализации – 59*2 = 118, что отвечает структуре $HOOCCH_2CH_2COOH$, хорошо согласующейся с данными ПМР-спектра. Кислота **В** также может быть определена по спектру ПМР: δ=12 м.д. – сигнал СООН, два сигнала при δ=5-7 м.д., очевидно, отвечают олефиновым протонам, δ=1.9 м.д. – судя по значению химического сдвига и форме пика одного из олефиновых протонов – дублет квартетов - метильная группа. Метильные протоны соответственно расщепляются на обоих олефиновых протонах с разными константами. Для двух структур можно предложить: метакриловую кислоту $CH_2=C(CH_3)-COOH$ и кротоновую кислоту $CH_3-CH=CH-COOH$. Однако в ПМР – спектре по геометрическим соображениям химические сдвиги протонов в этих изомерах не могут различаться больше, чем на 1 м.д. Скорее всего, соединение **А** – соответствующая гидроксикислота – превращается в соответствующую ненасыщенную кислоту под действием серной кислоты и окисляется до дикарбоновой кислоты под действием гипоиодида. Учитывая структуру **Б**, **А** –3-гидроксибутановая кислота $CH_3CH(OH)CH_2COOH$, что соответствует массе 104 и эквиваленту нейтрализации 103+1. При дегид-

ратации данной кислоты серной кислотой действительно получится бутен-2-овая кислота (преимущественно *транс*-изомер).

Ответ:
А – $CH_3CH(OH)CH_2COOH$,
Б – $HOOC\text{-}CH_2CH_2\text{-}COOH$,
В – $HOOC\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$.

Задача 34. Углеводород **X**, имеющий молекулярную формулу C_5H_8, является оптически неактивным и способен присоединять 2 молекулы брома в расчете на 1 молекулу исходного углеводорода. При окислении **X** с помощью кислого раствора перманганата калия образуется кислота **Y**, имеющая эквивалент нейтрализации 66 и два синглета в спектре ПМР – при δ=1.5 м.д. и при δ=12 м.д. (соотношение интенсивностей равно 3:1 соответственно). Кислота **Y** содержит столько же атомов углерода, сколько содержится в углеводороде **X**.

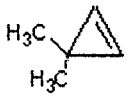
-? Напишите структурные формулы неизвестных в задаче веществ.

Кислота **Y** может быть получена из широко распространенного органического реагента **Z** обработкой его йодистым метилом в спиртовом растворе этилата натрия с последующим омылением продукта раствором щелочи при нагревании и подкислении реакционной смеси.

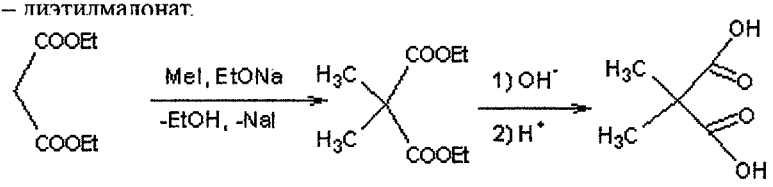
-? Напишите структурную формулу вещества **Z**.

Решение.

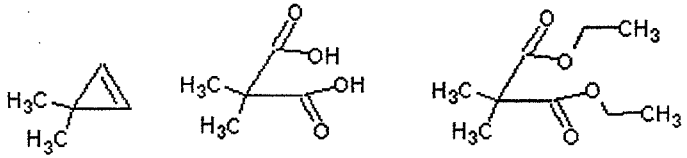
1) Решение данной задачи следует начать с определения структурной формулы кислоты **Y**, поскольку известно, что она содержит 5 атомов углерода. Учитывая, что ее эквивалент нейтрализации равен 66, логично предположить, что она двухосновная. Два атома углерода принадлежат карбоксильным группам. Остается 3 и один сигнал при δ=1.5 м.д., отвечающий 6 протонам (2 протона от COOH-групп, помноженные на соотношение интенсивностей 1:3). Единственный вариант – $(CH_3)_2C{=}$. Отсюда следует, что структурная формула кислоты $(CH_3)_2C(COOH)_2$. Тогда структурная формула углеводорода **X**



2) Предположим, что обе метильные группы введены в молекулу в результате реакции с йодистым метилом. Тогда становится очевидно, что Z – диэтилмалонат.

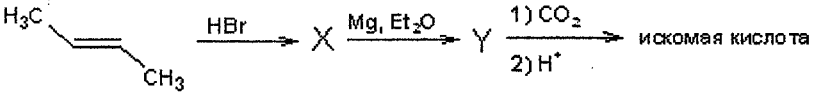


Ответ:



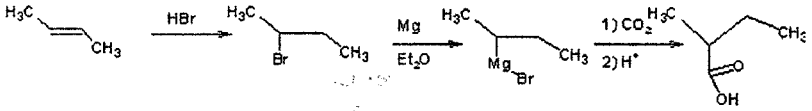
Задача 35. Напишите структурную формулу кислоты, обладающей оптической активностью и молекулярной массой 98.

Ниже предлагается синтез искомого соединения:



-? Напишите структурные формулы неизвестных веществ.

Решение. Эту задачу проще решить, расшифровав несложную цепочку превращений.



Соответственно, X – 2-бромобутан, Y – *втор*-бутилмагний бромид.

Полученная кислота действительно имеет молекулярную массу 98 и обладает оптической активностью.

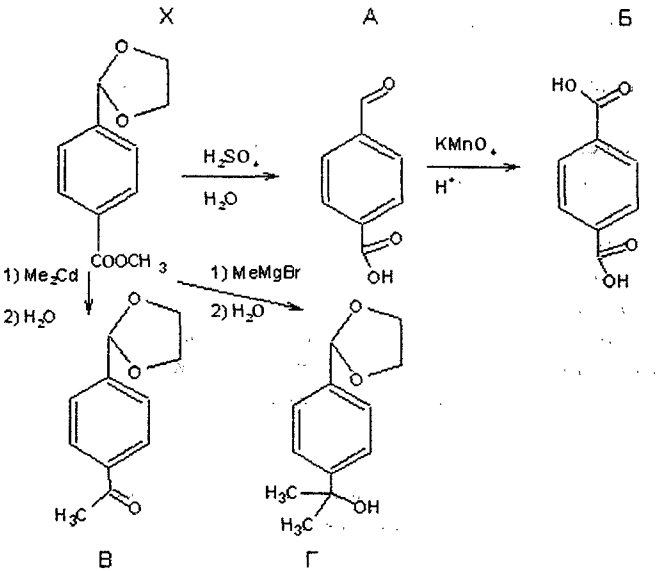
Ответ: Me(Et)C*H-COOH, Et-CH(Br)-Me, Et-CH(MgBr)-Me.

Задача 36. Вещество **X** имеет молекулярную формулу $C_{11}H_{12}O_4$. Оно не растворяется в разбавленных растворах кислот и щелочей, не выделяет водорода при перемешивании с измельченным натрием. При длительном кипячении вещества **X** с раствором серной кислоты образуется вещество **A** с молекулярной формулой $C_8H_6O_3$. Вещество **A** растворимо в слабокислых и слабощелочных растворах, реагирует с 2,4-динитрофенилгидразином с образованием оранжевого осадка, образует металлический осадок при реакции с аммиачным раствором оксида серебра. Вещество **A** легко окисляется до вещества **Б** с помощью кислого раствора перманганата калия. Известно, что в ПМР-спектре вещества **Б** наблюдается два синглета при δ=8 м.д. и δ=11 м.д., а его молекулярная формула – $C_8H_6O_4$. Вещество **X** способно реагировать с диметилкадмием и метилмагнийбромидом с образованием веществ **B** и **Г**, соответственно. Молекулярные формулы **B** и **Г** – $C_{11}H_{12}O_3$ и $C_{12}H_{16}O_3$.

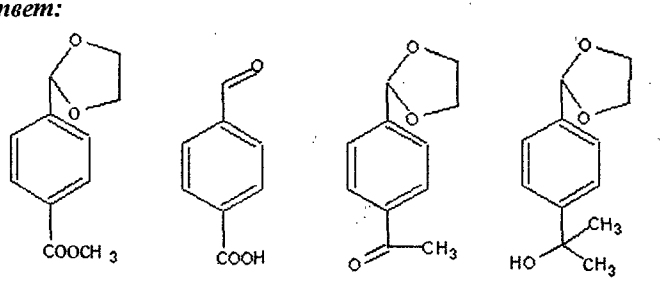
-? Напишите структурные формулы неизвестных в задаче веществ.

Решение этой задачи проще начать с определения структуры вещества **Б**. Сигнал при δ = 11 м.д. вероятно соответствует сигналу карбоксильной группы. Сигнал при δ = 8 м.д. – наверное, ароматическим протонам. Если предположить, что это дикарбоновая кислота (такое заключение можно сделать, т.к. нужно оставить 6 атомов углерода на бензольное кольцо и 1 – на точно имеющуюся карбоксильную группу; остается один атом С – это может быть только вторая карбоксильная группа), то однозначно определяется ее структурная формула как *пара*-бензолдикарбоновая кислота. Вещество **A** – вероятнее всего, альдегидокислота – O=CH-C_6H_4-COOH. На это указывают характерные реакции с 2,4-динитрофенилгидразином и аммиачным раствором оксида серебра и разница в один атом кислорода между веществами **A** и **Б**. Установим вещество **X**. Если внимательно посмотреть на разницу между продуктами взаимодействия вещества **X** с диметилкадмием и метилмагнийбромидом, то можно увидеть, что она соответствует CH_4. Это известная разница в реакции сложноэфирной группы с указанными металлорганическими реагентами. Диметилкадмий взаимодействует со сложными эфирами с образованием соответствующих кетонов, а в случае реактивов Гриньяра реакция идет дальше – до спиртов. CH_4 – как раз разница между кетоном и спиртом: -C(O)- и –$C(CH_3)(OH)$-. Посмотрим теперь на разницу между веществом **X** и **B**, т.е. между эфиром (и, возможно, еще чем-то…) и кетоном. Разница только в один атом кислорода! Значит: 1) эфир метиловый, 2) вторая группировка, дающая при реакции с серной кислотой альде-

гид, не взаимодействует ни с реактивом Гриньяра, ни с диметилкадмием. Зная, что карбоксильная группа берется из метилового эфира, определить вторую группировку не сложно – по разнице между **А** и **Х** и за вычетом CH_2 – на эфир. Получается C_2H_4O – ацеталь с этандиолом! Эти рассуждения показывают, что установлены все продукты:



Ответ:



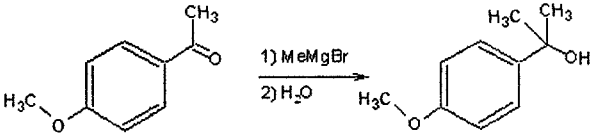
Задача 37. Синтетиком была проведена следующая реакция: раствор 4-метоксифенилметилкетона в сухом диэтиловом эфире по каплям при интенсивном перемешивании и охлаждении (с помощью смеси лед-соль) прибавляли к раствору метилмагнийбромида в эфире. Соотношение ке-

тона и метилмагнийбромида 1:1.5 (по молям). Полученную реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 часов. Затем ее медленно вылили в охлаждаемую воду при интенсивном перемешивании, полученную смесь экстрагировали эфиром, эфирные фракции высушили над безводным карбонатом калия и растворитель упарили. Получили бесцветную жидкость, ПМР-спектр которой содержал следующие сигналы δ м.д.: 1.4 (с.), 2.1 (ш.с.), 3.9 (с.), 7.1 (д.), 7.3 (д.). Соотношение интенсивностей этих сигналов равно соответственно: 6:1:3:2:2. При проведении анализа методом газовой хроматографии с применением в качестве неподвижной фазы силикагеля наблюдали два пика с приблизительно одинаковыми площадями. Этот факт несколько смутил исследователя, но, немного подумав, он все понял.

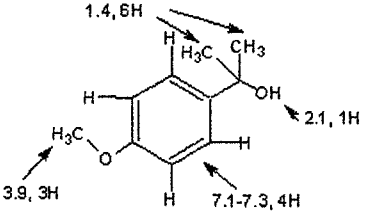
?- Что получил синтетик?

Учтите, что каждый пик на хроматограмме соответствует индивидуальному веществу. Растворители, применявшиеся в эксперименте, не могут проявиться на хроматограмме, так как их времена удерживания (время от момента ввода пробы до появления максимума того или иного пика) меньше определенного значения, ниже которого пики не регистрируются.

Решение и ответ: В данной задаче описывается стандартная методика проведения реакции с использованием реактива Гриньяра. Уравнение ожидаемой реакции имеет вид:

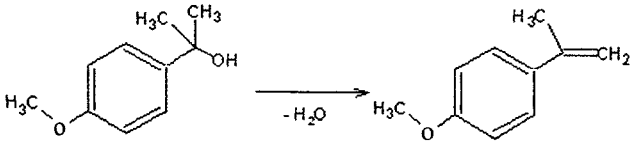


Проанализируем спектр ПМР. Он соответствует желаемому спирту!

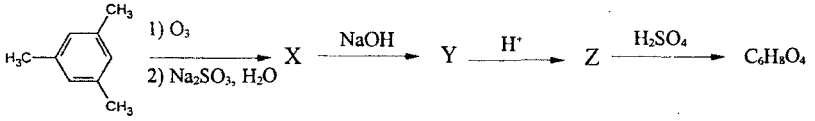


Что происходит при проведении анализа методом газовой хроматографии? Наиболее правдоподобным кажется простое и красивое объясне-

ние – спирт частично разлагается на силикагеле с образованием соответствующего алкена. Надо учесть, что связь С-ОН заметно ослаблена электронодонорным заместителем -OCH_3.



Задача 38. Рассмотрите схему превращений.

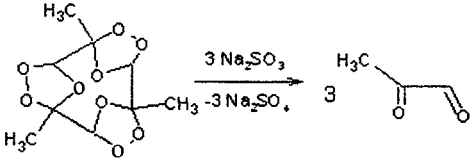


-? Напишите структурные формулы указанных в схеме веществ.

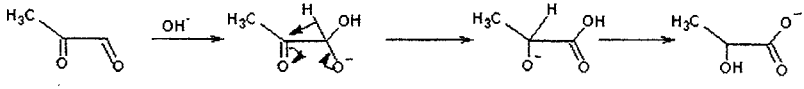
-? Именем какого ученого названа реакция **X** ⟶ **Y**? Предположите, какую страну представляет этот ученый.

-? Какое тривиальное название имеет соединение **Z**? Как называется соединение, получающееся при мягком окислении подкисленным раствором $KMnO_4$ соединения **Z**? Что образуется при жестком окислении **Z** (кипячение с раствором $KMnO_4/H_2SO_4$)?

Решение. Первая стадия превращения является реакцией восстановительного озонолиза алкенов. При этом следует рассматривать исходный 1,3,5-триметилбензол как *триен*, а не как ароматическую систему. Вероятно, данная реакция протекает через промежуточное образование озонида с последующим восстановительным расщеплением его (механизм озонолиза см. ниже).



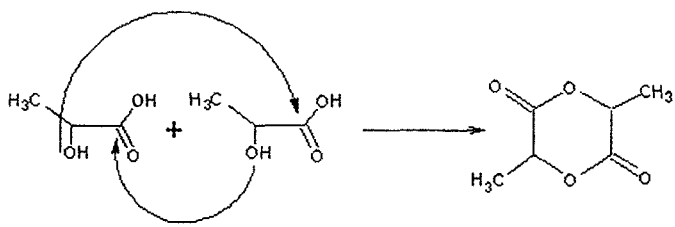
Вторая стадия является по своей сути внутримолекулярной *реакцией Канниццаро.*



(По фамилии можно догадаться, что Канницарро – итальянец).

При подкислении раствора полученной соли молочной кислоты выделяется сама кислота – $CH_3CH(OH)COOH$.

Чтобы написать структурную формулу вещества, выделяемого на последней стадии, достаточно проанализировать молекулярные формулы молочной кислоты и продукта ее взаимодействия с серной кислотой – $C_3H_6O_3$ и $C_6H_8O_4$. Поскольку кроме самой молочной кислоты в реакции другие органические вещества не участвуют, то данное превращение – сдваивание молочной кислоты с потерей двух молекул воды. Молочная кислота в сернокислой среде имеет два активных по отношению друг к другу центра– спиртовую и карбоксильную группы. Таким образом, наиболее логичной представляется структура циклического сложного диэфира:



При мягком окислении молочной кислоты образуется пировиноградная кислота – $CH_3C(O)COOH$ (окислению подвергается спиртовая группа). При кипячении промежуточно получающаяся пировиноградная кислота подвергается декарбокслированию с образованием уксусного альдегида, который в свою очередь легко окисляется до уксусной кислоты, устойчивой в данных условиях.

Ответ. <u>X</u> – $CH_3C(O)CH(O)$, <u>Y</u> – $CH_3CH(OH)COONa$, <u>Z</u> – $CH_3CH(OH)COOH$.

Канницарро, Италия, молочная кислота, пировиноградная кислота, уксусная кислота.

Здача 38. Пропаналь обработали эквимолярным количеством триэтилортоформиата, затем полученное соединение было введено во взаимодействие с эквимолярным количеством SeO_2. Получили основной продукт данной реакции, который прокипятили с разбавленной серной кислотой. В результате образовалось органическое соединение, которое после воздействия раствором NaOH дало растворимое в воде соединение.

-? Напишите структурные формулы всех соединений, о которых говорилось в задаче.

-? Напишите молекулярные уравнения упомянутых в задаче реакции.

Решение. Следует учесть, что триэтилортоформиат применяют для защиты альдегидной группы от окисления SeO_2. Поэтому SeO_2 используется для окисления α-CH_2-группы до кето-группы. Затем ацетальная защита снимается серной кислотой, проводится реакция *Канницарро*, а полученная соль, являясь ионным соединением, хорошо растворима в воде.

Ответ:

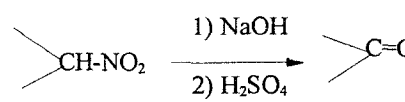
$CH_3CH_2CH{=}O + HC(OEt)_3 = CH_3CH_2CH(OEt)_2 + HCOOEt$

$CH_3CH_2CH(OEt)_2 + SeO_2 = Se + H_2O + CH_3C(O)CH(OEt)_2$

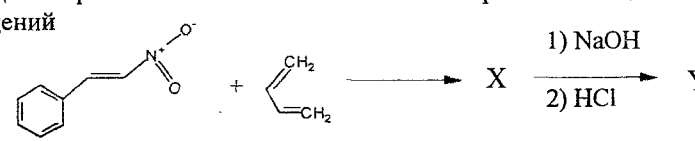
$CH_3C(O)CH(OEt)_2 + H_2O = CH_3C(O)CH(O) + 2\ EtOH$

$CH_3C(O)CH(O) + NaOH = CH_3CH(OH)COONa$

Здача 40. Реакция *Нефа* представляет собой следующее химическое превращение:

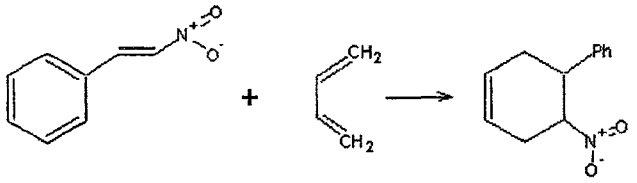


Данная реакция была использована в нижеприведенной цепочке превращений

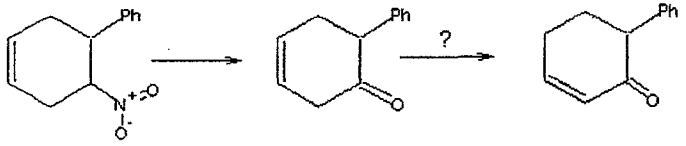


-? Напишите структурные формулы приведенных в задаче веществ.

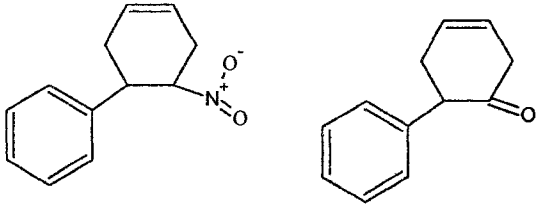
Решение. Первая стадия – *реакция Дильса-Альдера.* Из приведенной схемы видно, что бутадиен-1.3 является диеном, а нитростирол – диенофилом; тем более, что – NO_2-группа, являясь электроноакцепторной, способствует усилению диенофильных свойств. Следовательно, первая стадия выглядит следующим образом:



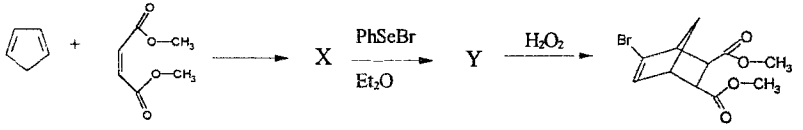
Вторую стадию можно написать без особого труда, хотя не исключена возможность допущения перегруппировки получаемого кетона в более устойчивый сопряженный изомер. Однако в оригинальной литературе утверждается, что подобная перегруппировка не наблюдается.



Ответ:



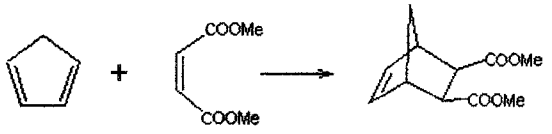
Задача 41. Рассмотрите схему превращений:



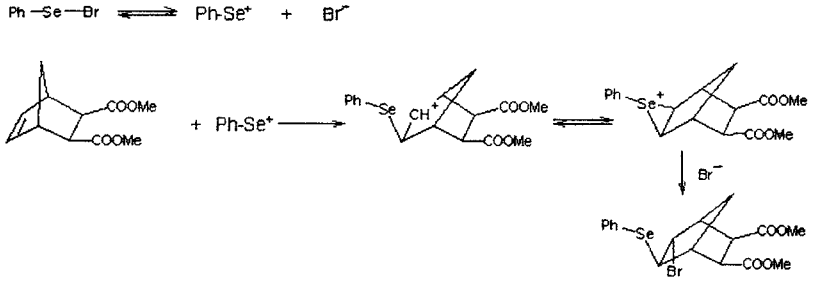
-? Напишите структурные формулы **X** и **Y**.

-? Учитывая возможность содействия со стороны Se во время электрофильного присоединения, установите стереохимию продукта **Y**.

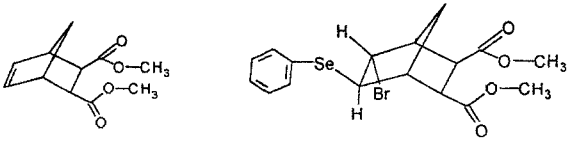
Решение. Первая стадия является *реакцией Дильса-Альдера,* и протекает по уже обсуждавшимся выше правилам:



Вторая стадия является примером реакции электрофильного присоединения по двойной C=C-связи. Следует учесть, что наиболее полярной в молекуле PhSeBr является связь Se-Br – которая и подвергается гетеролитическому разрыву. Следует также заметить, что возможно стабилизирующее взаимодействие между положительно заряженным атомом углерода и неподеленной парой электронов на атоме Se.



Ответ:



X **Y**

Задача 42. Из водной фракции, выделенной после проведения реакции окисления соединения **Y** (из предыдущей задачи 40) с помощью щелочного (NaOH) раствора H_2O_2, удалось извлечь растворимое в воде соединение **A**, содержащее Se. Раствор вещества **A** в воде интенсивно окрашивает пламя горелки в желтый цвет.

Был предложен следующий способ регенерации из полученного соединения необходимого PhSeBr:

$$A \xrightarrow[2)\ Na_2SO_3]{1)\ CH_3COOH} B \xrightarrow{Br_2\ (1\ экв.)} PhSeBr$$

Известно, что из 210.99 г **A** удается получить 124.80 г (с выходом 80 %) соединения **B**.

-? Напишите структурные формулы **A** и **B**. Ответ подтвердите расчетом.

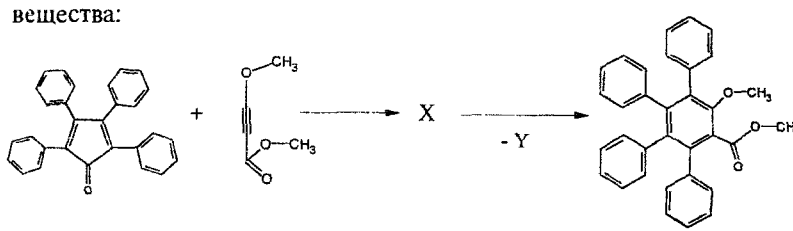
Решение: Данная задача затрагивает в основном химические свойства соединений селеиа. Поскольку известно, что вещество **A** хорошо растворимо в воде и окрашивает пламя горелки в желтый цвет – это свидетельство того, что **A** – вероятно, натриевая соль кислоты, содержащей селен. Резонно допустить, что селен в соли четырехвалентен, так как соединения селена с валентностью 6 малоустойчивы и, как правило, являются сильными окислителями. Однако имеющиеся численные данные позволяют проверить и соль кислоты Se(IV), и соль кислоты Se(VI).

$PhSeO_2Na$: M = 211. Эквивалентная одному атому Se молекулярная масса соед. **B** равна: 124.8/(0.8*210.99) * 211 = 156 – это соответствует остатку Ph-Se-, который, в свою очередь, соответствует диселениду Ph-Se-Se-Ph. Диселенид при бромировании дает PhSeBr, как и указано в условии задачи.

Проверим версию с $PhSeO_3Na$: M = 227. Эквивалентная одному атому Se молекулярная масса **B** равна: 124.8/(0.8*210.99) * 227 = 168 – сомнительно, что можно предложить корректное решение по этой версии.

Ответ: $PhSeO_2Na$ - **A**, PhSeSePh - **B**.

Задача 43. В *реакции Дильса-Альдера* такой достаточно активный (согласно теоретическим соображениям) диенофил, как кетен $CH_2=C=O$ используется достаточно редко из-за его нестабильности (при даже относительно непродолжительном хранении кетен образует соединение **A**). В качестве заменителя кетена было предложено соединение MeO-C=C-CO_2Me. Рассмотрите схему превращений с участием данного вещества:

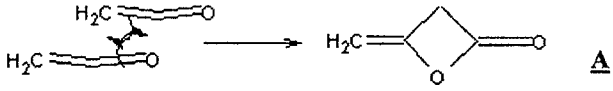


Известно, что **Y** – ядовитый, горючий газ.

-? Объясните, почему кетен чрезвычайно неустойчив при хранении. Напишите структурную формулу соединения **A**.

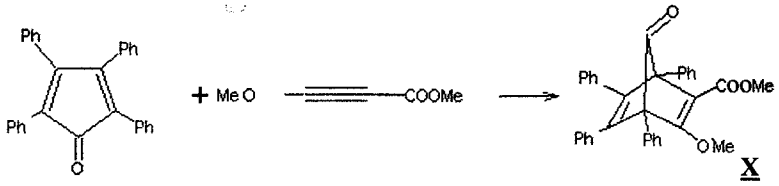
-? Напишите структурные формулы соединений **X** и **Y**. Какой металл можно использовать для ускорения реакции **X** → искомый продукт?

Решение. Кетен склонен к димеризации по механизму 2+2-присоединения из-за полярности π-системы.



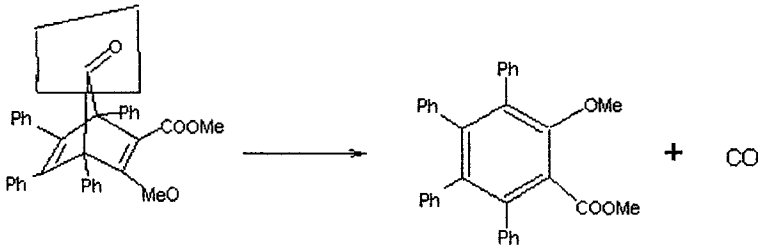
A

Первая стадия рассматриваемого превращения опять же является реакцией *Дильса-Альдера*; продукт реакции – вещество **A** – дикетен.



X

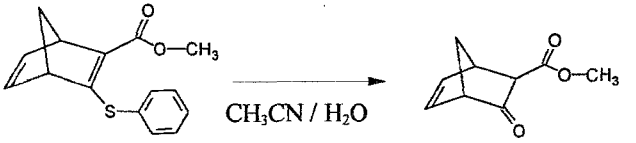
Далее, чтобы определить газ **Y**, следует проанализировать структуры вещества **X** и конечного продукта превращений:



Из приведенной схемы реакции следует, что вещество **Y** – монооксид углерода, или угарный газ. В принципе, эта реакция не является равновесной и в то же время она кажется весьма и весьма энергетически выгодной – образуется менее стерически затрудненное и ароматическое соединение. Однако представляется целесообразным использование для катализа данной реакции металла, образующего достаточно устойчивые соединения с CO – например, железа или никеля.

Ответ: 1) димеризация, 2) **Y** – CO, металл – Fe при нагревании.

Задача 44. Для нижеприведенной реакции



использовалось соединение **X**, которое хорошо растворимо в воде с образованием раствора, плохо проводящего электрический ток. При пропускании через полученный водный раствор вещества **X** сероводорода из раствора выпадает красный осадок соединения **Y**, которое при прокаливании в атмосфере O_2 (t=1000°C) образует простое вещество **Z**, входящее в состав **X**. Известно, что массовая доля **Z** в **X** равна 73.87 %, а массовая доля **Z** в **Y** 86.27%.

-? Определите упомянутые в задаче неизвестные вещества.

-? На основании какого свойства **Z** соединение **X** используется в реакции, указанной в задаче.

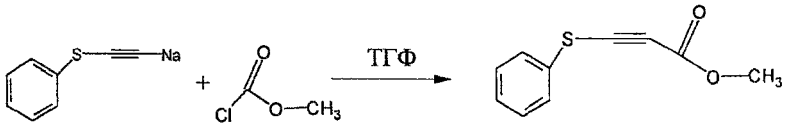
Решение: Это несложная задача по неорганической химии. **Y** – скорее всего, сульфид какого-то элемента **Z** (поскольку выпадает при пропускании сероводорода через водный раствор растворимого соединения, имеет окраску, при прокаливании в атмосфере кислорода дает сам элемент). По массовой доли S в сульфиде **Y** определим элемент **Z**: получаем M = 100.5*x, где x – валентность элемента (получаем формулу 86.27/(13.73/16) = 100.5, где 13.73/16 – количество эквивалентов серы, равное количеству эквивалентов элемента). Для решения подходит только Hg(II). Из этого можно сделать вывод, что **X** – растворимая соль Hg(II).

Э (массовая доля элемента аниона) = 201/73.87*26.13/2 = 35.5. Это Cl, а **X** – $HgCl_2$.

$HgCl_2$ существенно облегчает гидролиз исходного соединения за счет связывания в прочный комплекс уходящей тиофенольной группы (ртуть, особенно в степени окисления +2, образует прочную связь с серой в исходном веществе, ослабляя связь C-S между той же серой и норборнадиеновым остовом).

Ответ: **X** – $HgCl_2$, **Y** – HgS, **Z** – Hg. Прочность связи Hg-S.

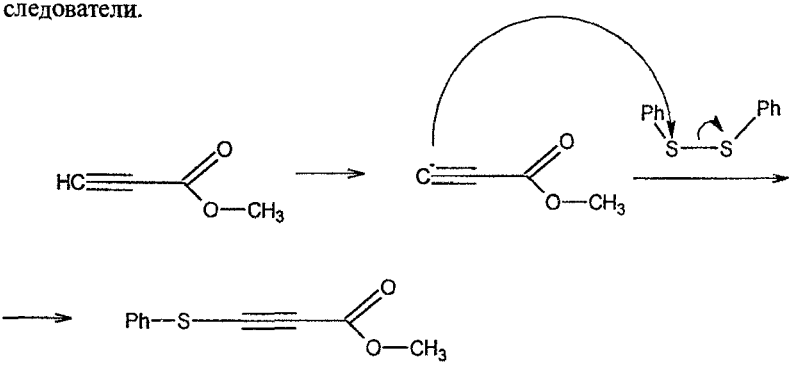
Задача 45. Для получения соединения Ph-S-C≡CCO$_2$CH$_3$ может быть использована ниже приведенная реакция:



Было высказано и другое предположение: искомое соединение может быть получено и реакцией метилового эфира пропиновой кислоты с дифенилдисульфидом в комплексе тетрагидрофурана с диизопропиламидом лития – ТГФ/(i-Pr)$_2$N$^-$Li$^+$. Однако, по данным спектра ПМР, соотношение интенсивностей протонов с δ=7-8 м.д. и δ=3-4.3 м.д. в полученном по альтернативной схеме соединении равно 5:1. Это заставило исследователей, проводивших данную реакцию, усомниться в получении того, что планировали. При рассмотрении ИК-спектра полученного продукта не обнаружили полосы поглощения при 2100-2200 см$^{-1}$. Чтобы окончательно развеять все сомнения, касающиеся строения полученного продукта, сделали элементный анализ на содержание S, которое оказалось равным 23.43 %. На основании этих данных исследователи смогли однозначно указать структуру образовавшегося продукта.

-? Определите структуру полученного соединения и объясните результаты проведенных физико-химических исследований.

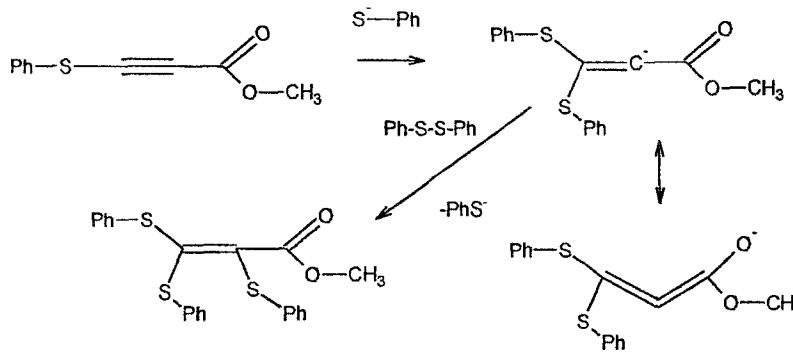
Решение: В начале следует написать схему реакции метилового эфира пропиновой кислоты с дифенилдисульфидом так, как ее ожидали исследователи.



В спектре ПМР этого соединения соотношение арильных и алкоксильных протонов равно 5:3, а не 5:1, как это наблюдали – интенсив-

ность арильных протонов явно выше. То, что в ИК-спектре нет полосы поглощения при 2100-2200 $см^{-1}$, свидетельствует об отсутствии в полученном соединении тройной С-С-связи. Массовое содержание серы: в желаемом веществе – 16.68 % - т.е. в полученном веществе серы тоже больше.

Наиболее логичное объяснение наблюдаемым фактам – взаимодействие промежуточно образовавшегося вещества вначале с тиолят-анионом, а затем с дисульфидом по схеме:

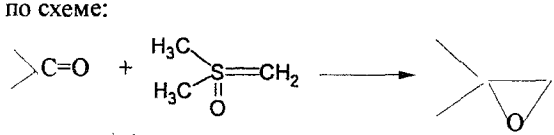


Следует отметить, что электрофильность на третьем атоме углерода желаемого соединения повышена вследствие наличия сопряжения с карбоксильной группой, что делает атаку тиолят-аниона в качестве нуклеофила вполне реальной.

Массовое содержание серы в предполагаемом продукте реакции: 32*3/410.6 = 23.43 % - совпадает с результатами масс-спектрометрического анализа.

Ответ: $(PhS)_2C{=}C(PhS)CO_2Me$.

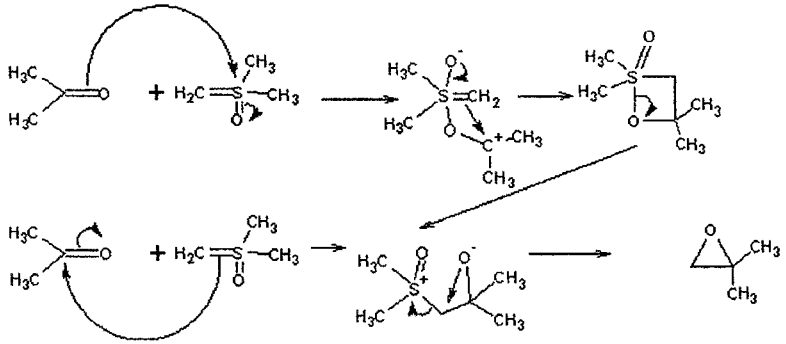
Задача 46. Реакция *Кори* может быть использована для получения оксиранов по схеме:



-? Предположите механизм реакции.

-? Каких двух продуктов, содержащих трехчленный цикл, можно было бы ожидать при взаимодействии Ph-CH=CH-C(O)-Ph с $(CH_3)_2S(O){=}CH_2$?

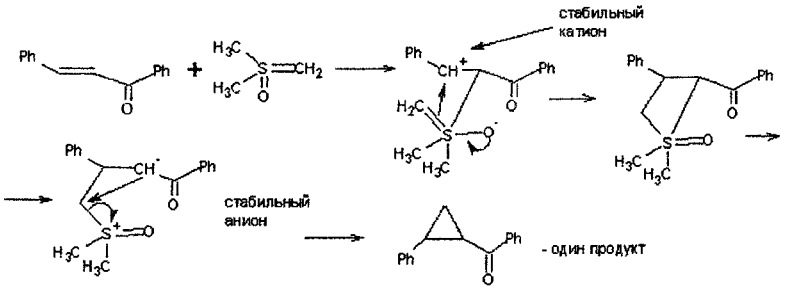
Решение. Можно предложить, по меньшей мере, два механизма этого превращения:



Первый представляется более реальным, поскольку атака нуклеофильным кислородом по сере, связанной с другим атомом кислорода и, следовательно, обладающей определенными электрофильными свойствами, более вероятна, чем атака в определенной мере электрофильным атомом углерода по электрофильному углеродному атому кетона. Однако, как видно из схемы, оба механизма приводят к одному и тому же интермедиату.

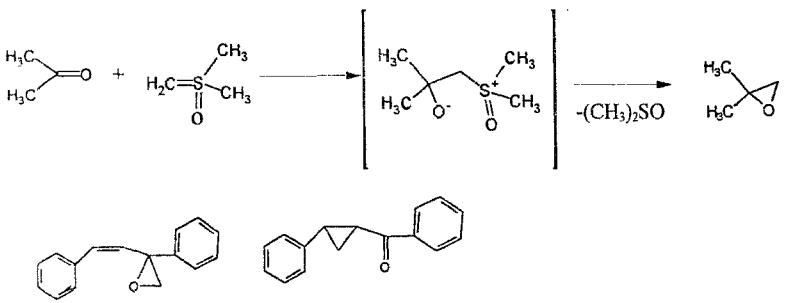
При ответе на второй вопрос следует учесть возможность реакции с участием двойной C=C-связи, сопряженной с карбонильной (кето)-группой. Причем атом углерода, расположенный ближе к кето-группе, обладает в определенной степени электрофильными свойствами по сравнению с более удаленным атомом. Кроме того, при атаке этим углеродом атома серы образуется относительно устойчивый бензильный катион, что также способствует реакции.

Однако не следует упускать из вида возможность реакции по кето-



Второй продукт является продуктом реакции рассматриваемого субстрата как обычного кетона.

Ответ: (в качестве заместителей у исходного кетона произвольно взяты CH_3-группы)



Задача 47. *Реакция Фишера-Тропша* представляет собой каталитическое гидрирование CO на различных катализаторах с целью получения различных углеводородов.

Был проведен синтез Фишера-Тропша на катализаторе, который обеспечивает преимущественное образование насыщенных углеводородов с неразветвленной цепью.

В результате удалось выделить 4 газообразных углеводорода.

-? Напишите структурные формулы полученных углеводородов.

На спектре ЯМР наблюдали 6 сигналов, расположенных по увеличению химического сдвига следующим образом: синглет, синглет, триплет, триплет, септет, квартет.

-? Учитывая спин-спиновое взаимодействие не более, чем через 3 связи, произведите соотнесение указанных сигналов.

Относительные интенсивности указанных сигналов равны 80, 180, 180, 120, 60, 80.

-? Вычислите мольные доли углеводородов в полученной смеси.

Решение: Исходя из данных условия задачи, что по реакции Фишера-Тропша образуются неразветвленные насыщенные углеводороды, а также из того, что C_5-алканы и выше являются жидкостями при о.у., в реакции образовались метан, этан, пропан и н-бутан: CH_4, CH_3CH_3, $CH_3CH_2CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_3$.

Рассмотрим, какие сигналы имеют в ПМР-спектре данные алканы.

Все четыре протона метана эквивалентны – следовательно, они проявляются в виде одного синглета, имеющего наименьший химический сдвиг из всех имеющихся в задаче групп. Содержание метана в смеси 80/4 = 20 у.е. (они пропорциональны мольным долям).

Все шесть протонов этана эквивалентны – они также проявляются в виде синглета, имеющего химический сдвиг, следующий за сигналом от протонов метана. Содержание этана в смеси 180/6 = 30 у.е.

Пропан имеет два типа протонов – триплет, соответствующий метильным группам, и септет, соответствующий метиленовой группе. По интенсивности септета можно определить содержание пропана в смеси – оно равно 60/2 = 30 у.е.

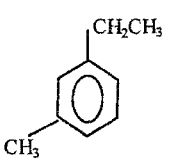
Бутан имеет также два типа протонов: триплет, соответствующий метильным группам, и квартет, соответствующий метиленовым группам. По интенсивности квартета определим содержание бутана в смеси: 80/4 = 20 у.е.

Таким образом, мольные доли углеводородов равны:

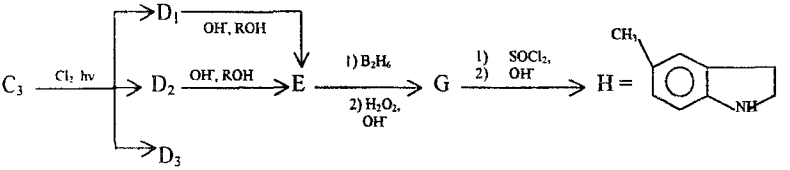
CH_4: 20/100 = 0.2; C_2H_6: 30/100 = 0.3; C_3H_8: 30/100 = 0.3; C_4H_{10}:20/100 = 0.2.

Ответ: CH_4 – 20%, CH_3CH_3 – 30%, $CH_3CH_2CH_3$ – 30%, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ – 20%.

Задача 48. Соединение **А**



– обработали Br_2 (в недостатке) в присутствии $AlBr_3$, в результате чего было выделено 4 продукта с различными выходами: **B_1**, **B_2**, **B_3**, **B_4**. Известно, что соотношение ароматических и алифатических протонов во всех соед. **В** 3:8. **B_1** не реагирует с KNH_2 в жидком NH_3. **B_2** и **B_4** дают в этой реакции по 2 продукта: **C_1** и **C_2**; **C_2** и **C_3** – соответственно. **B_3** дает все 3 этих вещества одновременно. Известно также, что **C_3** может подвергаться следующим превращениям:



D$_2$ – смесь оптических изомеров; **D**$_1$, **D**$_2$, **D**$_3$ имеют одинаковую молекулярную формулу $C_9H_{13}Cl_2N$.

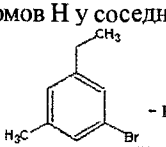
-? Определите все неизвестные вещества;

-? Оцените, у какого из продуктов **B**$_i$ максимальный выход.

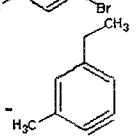
Решение. Исходя из соотношения ароматических и алифатических протонов в **B**$_1$, все соединения образовались в результате монозамещения брома в бензольное кольцо. Ароматические галогенопроизводные реагируют с NH_2^-/NH_3 по механизму отщепления-присоединения, поэтому **B**$_3$ (вещество, не вступающее в эту реакцию)

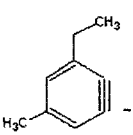


- не имеет атомов Н у соседних с Br атомов С. Три изомера в этой реакции может дать

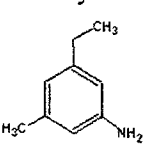


- вещество, образующее два промежуточных дегидробензола -



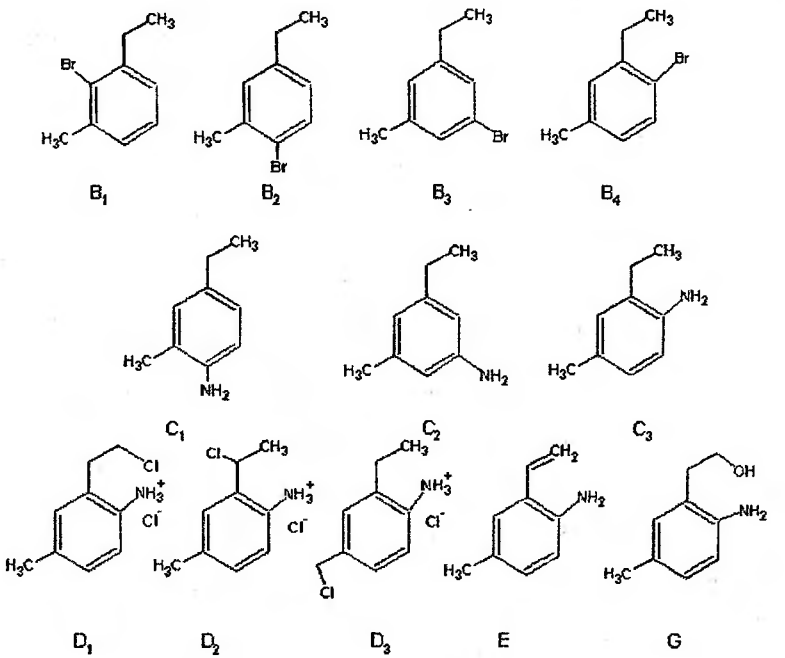


- и три продукта присоединения к дегидробензолу аммиака: соответственно – **C**$_2$, получающийся из **B**$_2$ и **B**$_4$, - это



. По аналоги можно понять, как реагируют другие продукты бромирования.

Ответ:



2) B_1 затруднен по стерическим причинам, B_3 не выгоден по ориентации. Из продуктов B_2 и B_4, примерно одинаково выгодных по ориентации, B_2 наименее стерически затруднен – поэтому у него максимальный выход.

Задача 49. Один из компонентов феромона короеда Scolytus multistriatus ((1S, 2R, 4S, 5R) – 5 – этил – 2,4 – диметил – 6,8 – диоксабицикло [3.2.1.] октан) можно получить, используя нижеприведенный многостадийный синтез.

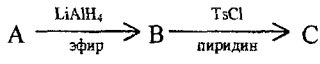
-? Напишите структурную формулу конечного продукта (абсолютную конфигурацию указывать не нужно).

1) На первой стадии смесь 3–бром– бутена–1 и 1 – бромбутена–2 смешивают с Mg в эфире, некоторое время кипятят, затем выливают на сухой лед и гидролизуют полученный продукт водным раствором HCl. Образующееся соединение имеет Mr = 100 и следующий ЯМР-спектр:

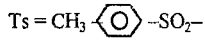
1,25 (д., 3H), 3,19 (квинт. т., 1H), 5,08 (д.д.д., 1H), 5,16 (д.д.д., 1H), 5,98 (д.д.д., 1H), 11,96 (ш.с.,1H).

-? Напишите структуру **A**, объясните спектр и полученные результаты.

2) Полученное вещество **A** подвергается следующим превращениям:



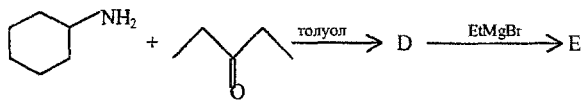
M=86 M=240

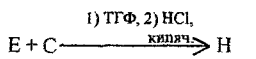


-? Напишите структуры **B** и **C**

-? Можно ли на стадии **A** → **B** использовать B_2H_6? $NaBH_4$ в эфире?

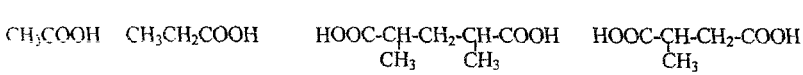
3) Затем проводят следующие реакции:





Mr = 154

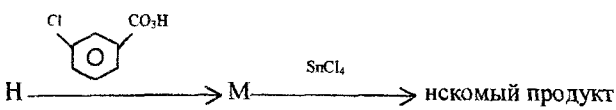
Соед. **H** прокипятили с $KMnO_4$ /H_2SO_4, в результате чего выделился CO_2 и были идентифицированы следующие органические продукты:



-? Напишите структуры **D**, **E**, **H**, объясните, почему именно указанные кислоты образуются в результате деструкции **H**, учитывая, что все реакции окисления идут до конца.

-? Укажите механизм взаимодействия **E** с **C**, **D** с EtMgBr.

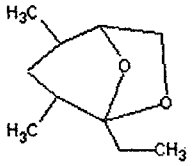
4) На последнем этапе проводят следующие реакции:



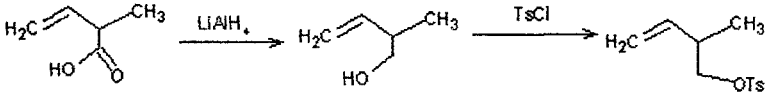
-? Запишите структурную формулу **M**.

-? Предложите механизм перехода **M** → искомый продукт

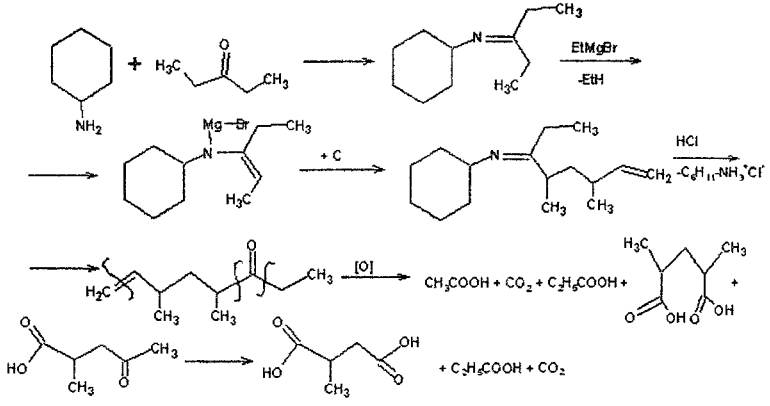
Решение и ответ.

1) 

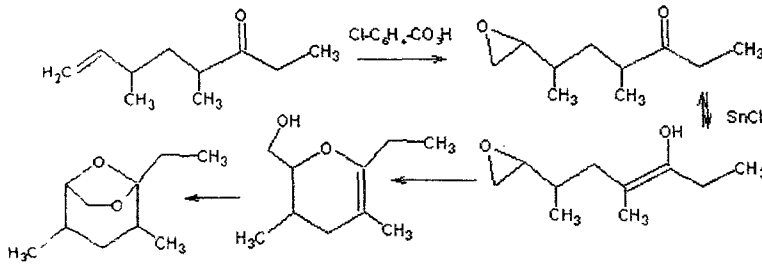
2) Можно предположить два продукта взаимодействия карбоаниона магнийорганического соединения с CO_2: CH_2=CH-CH(CH_3)COOH и CH_3--CH=CH-CH_2COOH, однако спектр ЯМР позволяет однозначно сказать, что **А** – CH_2=CH-CH(CH_3)COOH – 2-метилбутен-3-овая кислота.

3) 

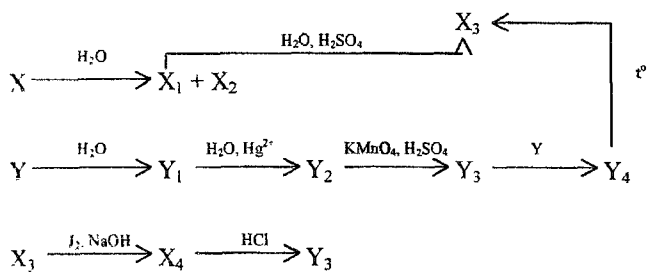
4) B_2H_6 и $NaBH_4$ нецелесообразно использовать, т.к. B_2H_6 восстанавливает двойную связь, а $NaBH_4$ ничего не восстановит (реакция идет очень плохо).

5) 

6)



Задача 50. Рассмотрите цепочку превращений:



Известно также, что X и Y – соединения элементов одной группы с одним и тем же элементом Z, один из радиоактивных изотопов которого используется для определения возраста различных природных объектов.

-? Определите элемент Z, предложите формулы X и Y.

-? Определите неизвестные вещества X_1, Y_1, напишите полные молекулярные уравнения упомянутых в задаче реакций, а также уравнение распада упомянутого радиоактивного изотопа Z.

-? Предложите объяснение: почему для одного элемента более стабильно соединение с Z одного состава, а для другого – другого состава?

Решение. Вероятно, что элемент Z – C, имеющий радиоактивный изотоп ^{14}C, а соединения X и Y, с различным составом, - Mg_2C_3 и CaC_2, по-разному реагирующие с H_2O.

X – Mg_2C_3, X_1 – $CH_3C{\equiv}CH$, X_2 – $CH_2{=}C{=}CH_2$, X_3 – $(CH_3)_2C{=}O$, X_4–CH_3COONa, Y – CaC_2, Y_1 – C_2H_2, Y_2 – $CH_3CH{=}O$, Y_3 – CH_3COOH, Y_4 – $(CH_3COO)_2Ca$.

$^{14}_{6}C = {}^{14}_{7}N + {}^{0}_{-1}\beta$.

б) Очевидно, проблема связана с размерами ионов Mg^{2+} и Ca^{2+}. Больший радиус Ca^{2+} позволяет стабилизировать больший ион C_2^{2-}, т.е. кристаллическая решетка CaC_2 более устойчива, чем у гипотетического Ca_2C_3 именно из-за соотношения радиусов.

Задача 51. Для анализа элемента А на примесь серы проводился следующий опыт. Взяли 1,0000 г образца и растворили при нагревании в крепком растворе HNO_3. При этом вещество постепенно растворилось с образованием бесцветного раствора, и через некоторое время после окончания растворения при продолжении нагревания произошло быстрое образование над раствором бурых паров. Раствору дали остыть до комнатной температуры и затем к нему добавили раствор $Ba(NO_3)_2$, при этом выпало 0,1456 г белого осадка. Если этот осадок отфильтровать, прокалить с избытком угля, полученный остаток обработать раствором HCl, выделяющийся газ пропустить через подкисленный раствор $Pb(NO_3)_2$, взятый в заметном избытке, то выпадает 0,1494 г черного мелкокристаллического осадка с металлическим блеском. Затем опыт несколько изменили. Навеску исходного образца m=1,0000 г растворили при нагревании в HNO_3, а затем к полученному раствору добавили 10 г 25% раствора H_2O_2. Выделилось столько O_2, сколько может максимально прореагировать с 1,4427 г фосфора. К полученному также прозрачному раствору прилили $Ba(NO_3)_2$, после чего выпало 1,1876 г белого осадка.

-? Используя информацию опытов, определите элемент А и рассчитайте массовую долю S в образце.

-? Напишите полные молекулярные уравнения упомянутых в задаче реакций.

Решение и ответ: а) В опыте с серой происходит следующее:

$S + HNO_3 = H_2SO_4 + NO + H_2O$

$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_3$

$BaSO_4 + 4C = BaS + 4CO$

$BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$

$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = 2CH_3COOH + PbS$

$m(BaSO_4) = 0.1494*233 / (207+32) = 0.1456.$

Т.о. белый осадок в первом опыте – чистый $BaSO_4$. Значит во втором опыте также выпадает $BaSO_4$ вместе с другой солью Ba. Значит элемент (А) образует соединения, растворимые в воде с различной степенью окис-

ления. Вероятные переходы: Эл-Эл(2)-Эл(4), Эл-Эл(4)-Эл(6), Эл-Эл(3)-Эл(5), Эл-Эл(5)-Эл(7).

$H_2O_2 = H_2O + ½\ O_2$, $2P + 3/2\ O_2 = P_2O_3$.

Для двухэлектронного перехода при окислении H_2O_2 подходит случай $BaSeO_4$. Можно проверить, что из упомянутых переходов больше вариантов нет.

б) $3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO$

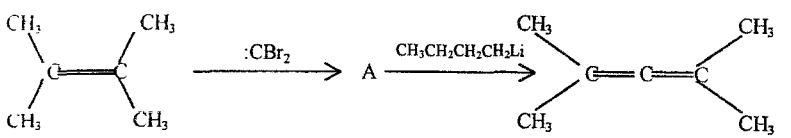
$H_2SeO_3 + H_2O_2 = H_2SeO_4 + H_2O$

$H_2SeO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaSeO_4 + 2HNO_3$

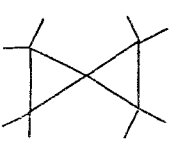
$S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$

$H_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 = BaSO_4 + 2HNO_3$

Задача 52. Ниже приведен опыт по синтезу алленов.

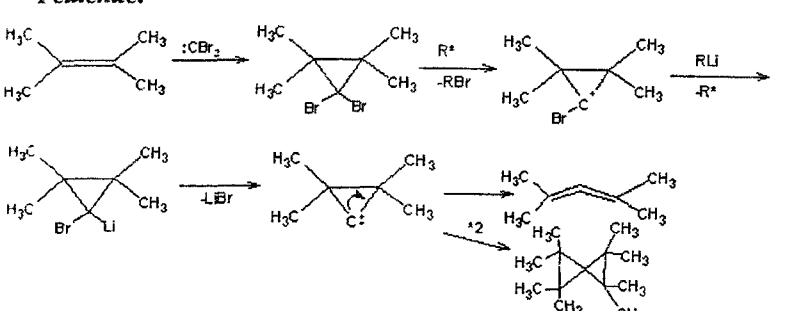


Взаимодействие А с н-бутиллитием ведут при –30°С в среде эфира. Известно, что в качестве побочного продукта из реакционной смеси выделили



? Напишите структурную формулу вещества А и предположите механизм взаимодействия А с н-BuLi.

Решение.



Задача 53. Ниже приводится описание многостадийного синтеза одного органического вещества.

Стадия 1. Смесь фталевого ангидрида, фенилуксусной кислоты и ацетата натрия нагревают до 210°С и затем выдерживают при 240 °С после окончания выделения газа **A**. Расплав охлаждают до 80° С, добавляют C_2H_5OH, фильтруют в горячем состоянии; после охлаждения из полученного фильтрата выпадает вещество **B**. Некоторые параметры соединения **B**: Mr = 222, ЯМР: 7,9-7,1 (м.,9Н), 6,27 (с., 1Н)

-? Определите структурные формулы **A**, **B**, напишите наиболее вероятный механизм описанной реакции.

Стадия 2. На стадии 2 смесь **B**, раствора HI и красного фосфора кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 6 часов, после чего смесь выливают на лед, отфильтровывают красный осадок; затем его по очереди кипятят с углем, NH_3, HCl. В результате образуются бесцветные кристаллы **C**, содержащие в ИК-спектре широкую полосу при 3360-3200 $см^{-1}$ и сильную полосу при 1680 $см^{-1}$.

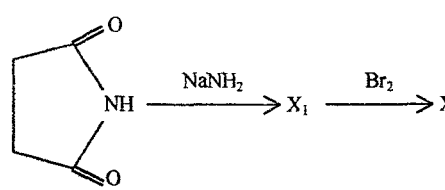
-? Определите структурную формулу **C**.

-? В какой степени окисления вероятнее всего находятся соединения фосфора в растворе после кипячения ?

Стадия 3. Взаимодействие **C** с полифосфорной кислотой с образованием **D**.

-? Напишите формулу **D**.

Стадия 4. Для стадии 4 используется вещество **X**, получаемое по схеме:



Вначале смесь **D**, **X** и перекиси бензоила кипятят в растворе CCl_4 в колбе с обратным холодильником. Затем смесь фильтруют, фильтрат встряхивают с NaOH, добавляют Et_3N и кипятят еще некоторое время. Затем растворитель отгоняют, а остаток – вещество **E** – очищают сублимацией.

-? Напишите структурные формулы $\mathbf{X_1}$, **X**, **E**.

-? Зачем нужна перекись бензоила?

Приведите механизм взаимодействия **X** с **D**

Стадия 5. Вещество **E** взаимодействует с нестойким соединением $\underline{E_1}$, образующимся при реакции Cl_3CCO_2Et с $NaOCH_3$. Реакцию следует проводить при 0-5°C

$$Cl_3CCO_2Et + NaOCH_3 \longrightarrow [E_1] \xrightarrow{E} F$$

Mr(F) = 289, ИК: при 1645 $см^{-1}$ – сильная полоса

-? Определите формулы $\underline{E_1}$ и **F**.

-? Напишите механизм взаимодействия Cl_3CCO_2Et с $NaOCH_3$.

Стадия 6. Вещество **F** нагревают при 200-210°C. В результате образуется вещество **G** с Mr = 289.

-? Напишите формулу **G**, приведите предположительный механизм реакции.

Стадия 7. Ее можно описать схемой:

$$\mathbf{G} \xrightarrow{LiAlH_4} \mathbf{H_1} \xrightarrow{CrO_3} \mathbf{H_2} \qquad (Mr = 254{,}5)$$

-? Напишите формулы $\underline{H_1}$ и $\underline{H_2}$.

Стадия 8. Взаимодействие вещества $\underline{H_2}$ с $BuNH_2$, а затем с HCl/H_2O. Предположительно, в реакции $\underline{H_2}$ с $BuNH_2$ образуется соединение с общей формулой $C_{28}H_{39}N_3$.

$$\mathbf{H_2} \xrightarrow{BuNH_2} \underset{(C_{28}H_{39}N_3)}{\mathbf{K_1}} \xrightarrow{HCl/H_2O} \mathbf{K}$$

-? Объясните ход реакций, напишите формулы $\underline{K_1}$ и **K**.

Стадия 9. описывается схемой:

$$\mathbf{K} \xrightarrow[H^+]{HOCH_2CH_2OH,} \mathbf{L_1} \xrightarrow[2)\ HCl/H_2O]{1)\ CH_3Li,} \text{искомое вещество}$$

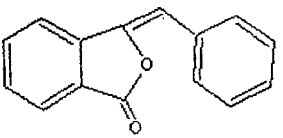
Конечное вещество имеет Mr = 234 и ЯМР: 7,3 (м., 8H), 5,37 (с.,2H), 3,63 (с., 4H)

-? Напишите формулы $\underline{L_1}$ и конечного вещества.

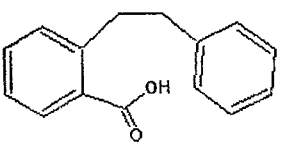
-? Объясните ход реакции **К**→**L_1**.

Решение.

1) Первая стадия представляет собой конденсацию СН-кислоты с ангидридом и последующее декарбоксилирование и дегидратацию.

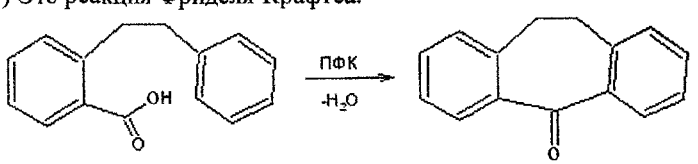


2) P/I_2 восстанавливает С=С-связь, и, как видно из ИК-спектра, расщепляет лактон с образованием кислоты.

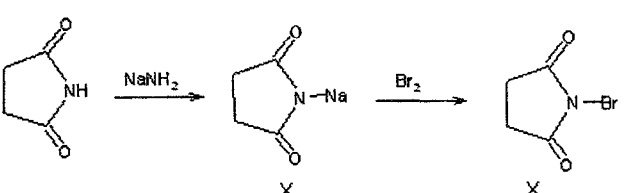


3) В растворе фосфор вероятнее всего находится в форме соединений с СО = +5, т.к. при кипячении в кислой среде происходит диспропорционирование Р(3) и Р(5) до PH_3 и PO_4^{3-}.

4) Это реакция Фриделя-Крафтса.

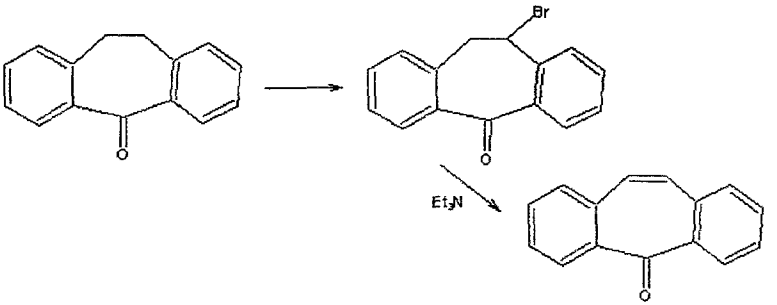


5)

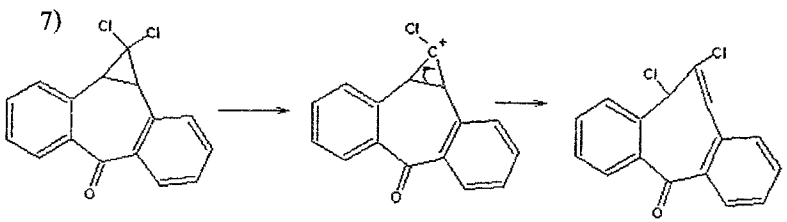


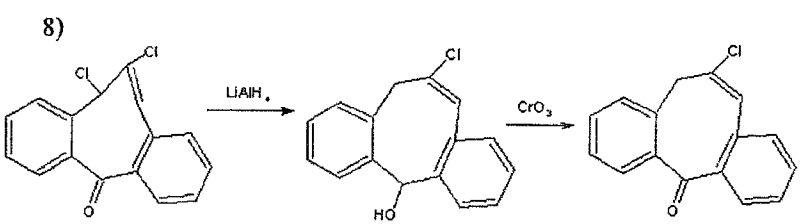
X_1 X

Т.к. в качестве катализатора используется перекись бензоила, то реакция идет по радикальному механизму.

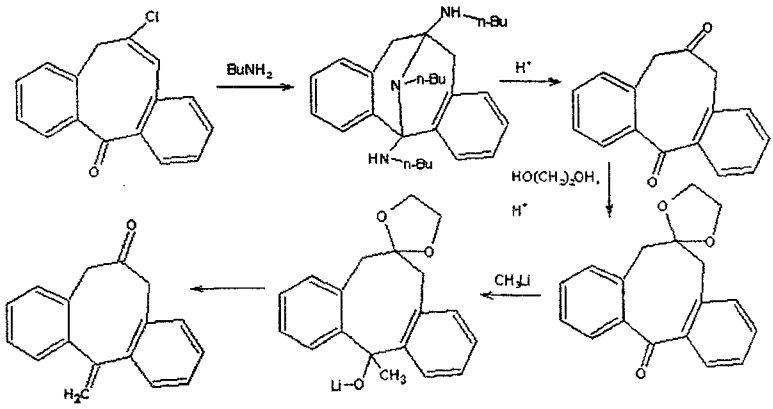


6) Реакция взаимодействия CCl_3CO_2Et с $NaOCH_3$ проходит чрез стадию образования аниона CCl_3^- с последующим образованием $:CCl_2 - \underline{E}_1$, - который присоединяется по двойной C=C-связи.





9) В данном случае в соединении $\underline{H}_2$ Cl связан с углеродом при двойной связи, что делает невозможным успешное его замещение на водород действием $LiAlH_4$.



***Задача* 54.** A – известный полярный органический растворитель. Навеску вещества A массой 10.00 г сожгли в избытке кислорода, в результате чего образовалось 3 вещества: 2 газа и 1 жидкость при о.у.. Жидкость сконденсировали, а газы поглотили минимальным количеством 5%-ного раствора NaOH, на что ушло 307.69 г раствора. Затем сожгли аналогичную по массе навеску и газы пропустили сначала в концентрированную HNO_3, а затем вновь в щелочь. В HNO_3 выпало 16.28 г осадка и на поглощение истрачено 205.13 г раствора 5%-ного NaOH.

-? Считая, что газы, образующиеся при сгорании, нерастворимы в образующейся также жидкости, и что щелочью не поглощаются газы, образующиеся при распаде конц. раствора HNO_3 (т.е. распадом HNO_3 пренебречь), определите A и напишите уравнения вех упомянутых реакций.

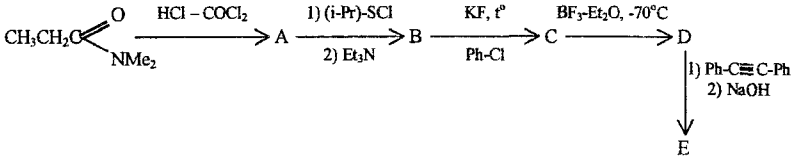
Решение. Можно предположить, что в HNO_3 пропускают смесь CO_2 (углерод содержится во всех органических растворителях) и SO_2 (характерная реакция с образованием белого осадка $NOHSO_4$).

Реакции:

$SO_2 + HNO_3 = NOHSO_4$; $SO_2 + NaOH = NaHSO_3$; $CO_2 + NaOH = NaHCO_3$

***Ответ*:** ДМСО – $(CH_3)_2SO$.

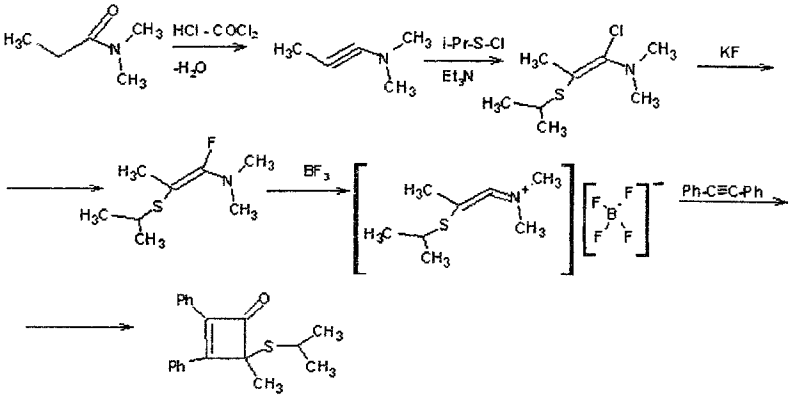
Задача 55. Ниже приведена синтетическая цепочка:



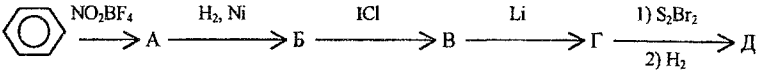
Известны следующие молекулярные формулы: **B** = $C_8H_{16}SNCl$, **E** = $C_{20}H_{20}SO$. Известно также, что **D** – нерастворимо в CS_2, CCl_4, лучше растворимо в $HCONMe_2$.

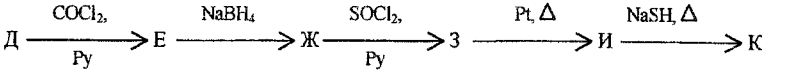
-? Определите структуры соединений **A** – **E**.

Решение.



Задача 56. Ниже приведена возможная схема получения одного из ускорителей вулканизации:



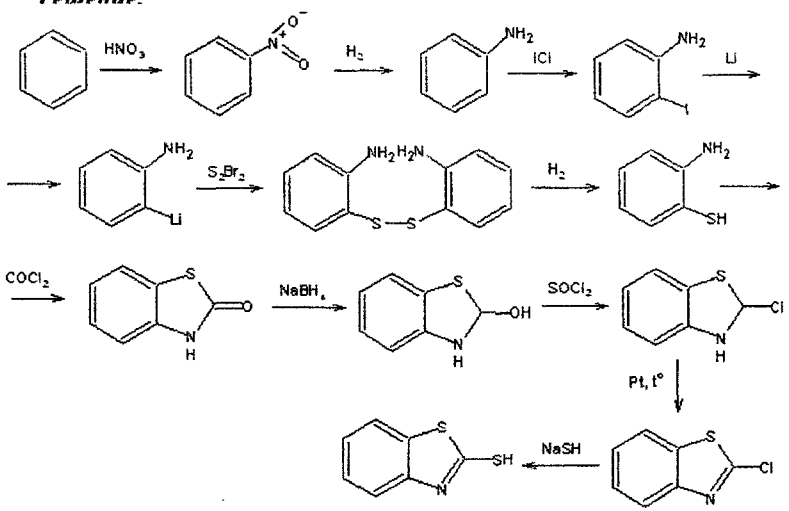


Из реакции **Б**→**В** выделили 2 основных продукта. В сфере ароматических протонов в спектре ЯМР продукта, используемого далее, мульти-

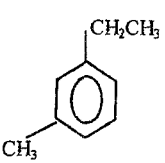
плет, а в сфере другого продукта – достаточно четкий АВ-квадруплет. Формула **И** = C_7H_4SNCl

-? Определите формулы соединений **А** – **К**.

Решение.



Задача 57.



Вещество **А** 1-метил-3-этилбензол подвергнуто следующим превращениям. Вначале оно было обработано $Na/C_2H_5OH/NH_{3\,(жид.)}$, в результате чего было выделено 3 изомерных продукта: **В** и еще 2 других, причем **В** имеет максимальный выход. Под действием $AlCl_3$ оно изомеризуется в **С** (рядом с метильным заместителем находятся углероды, которые не содержат атомов водорода). Соединение **С** под действием H_2 над Pt может дать 4 продукта: $\underline{D}_1$, $\underline{D}_2$, $\underline{D}_3$, $\underline{D}_4$. Соединение $\underline{D}_4$ не реагирует с OsO_4, а $\underline{D}_1$, $\underline{D}_2$ и $\underline{D}_3$ образуют при действии OsO_4 каждый по одному продукту $\underline{E}_1$, $\underline{E}_2$, $\underline{E}_3$, соответственно. Последние при реакции с холодным раствором H_2SO_4

могут дать каждый по 4 продукта, которые по данным ИК-спектра, не содержат поглощения в области 1500 $см^{-1}$.

$$E_1 \xrightarrow{H^+} G_1 + G_2 + G_5 + \ldots$$

$$E_2 \xrightarrow{H^+} G_3 + G_6 + \ldots + \ldots$$

$$E_3 \xrightarrow{H^+} G_1 + G_4 + \ldots + \ldots$$

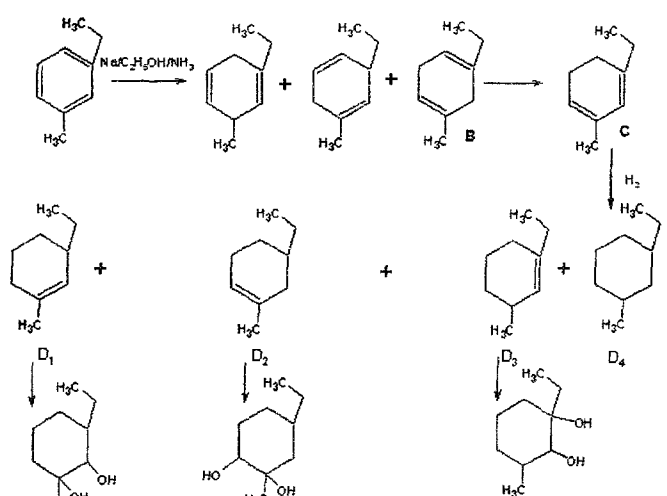
$$G_2 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} H_2 \xrightarrow{KOH,\ спек.} K$$

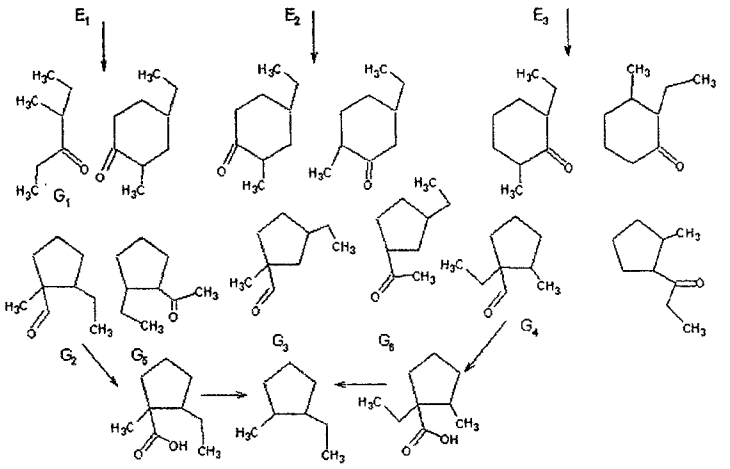
$$G_4 \xrightarrow{KMnO_4/H^+} H_4 \xrightarrow{KOH,\ спек.} K$$

Известно, что $\underline{G_2}$, $\underline{G_3}$, $\underline{G_4}$ дают реакцию серебряного зеркала, $\underline{G_5}$, $\underline{G_6}$ – йодоформную реакцию. Ни один из других продуктов реакций $\underline{E_i}$ с H_2SO_4 этих двух реакций не показывает.

-? Определите все зашифрованные вещества и напишите формулы всех упомянутых в задаче веществ (т.е. *всех* продуктов во *всех* реакциях).

Решение.





Задача 58. Ниже приводится несколько реакций, касающихся свойств одного элемента, в которых пропущены коэффициенты и часть веществ заменена буквами:

$$\mathbf{A} + Ba(OH)_2 + H_2O \longrightarrow \mathbf{B} + \mathbf{C}\uparrow$$

$$\mathbf{B} + Na_2SO_4 \longrightarrow \mathbf{D}\downarrow + \mathbf{E}$$

$$\mathbf{E} + HgCl_2 + H_2O \longrightarrow \mathbf{G} + \mathbf{K} + \mathbf{L}\downarrow + \mathbf{M}$$

$$\mathbf{A} + J_2 + H_2O \longrightarrow \mathbf{N} + \mathbf{O}$$

$$\mathbf{N} \xrightarrow{H_2O} \mathbf{C}\uparrow + \mathbf{P}$$

$$\mathbf{O} + HgCl_2 + H_2O \longrightarrow \mathbf{M} + \mathbf{R} + \mathbf{K}$$

$$\mathbf{A} + O_{2\,(изб.)} \longrightarrow \mathbf{S} \qquad \mathbf{S} + H_2O \longrightarrow \mathbf{M}$$

-? Определите элемент, зашифрованные вещества и напишите полные молекулярные уравнения указанных реакций.

Решение.

$$\underset{\mathbf{A}}{2P_4} + 3Ba(OH)_2 + 6H_2O = \underset{\mathbf{B}}{3Ba(H_2PO_2)_2} + \underset{\mathbf{C}}{2PH_3}$$

$$Ba(H_2PO_2)_2 + Na_2SO_4 = \underset{\mathbf{E}}{2NaH_2PO_2} + \underset{\mathbf{D}}{BaSO_4}$$

$$NaH_2PO_2 + 2HgCl_2 + 2H_2O = \underset{\mathbf{L}}{2Hg} + \underset{\mathbf{K}}{3HCl} + \underset{\mathbf{G}}{NaCl} + \underset{\mathbf{M}}{H_3PO_4}$$

$$7P_4 + 6I_2 + 48H_2O = \underset{\mathbf{N}}{12PH_4I} + \underset{\mathbf{O}}{16H_3PO_3}$$

$$PH_4I = \underset{\mathbf{C}}{PH_3} + \underset{\mathbf{P}}{HI}$$

$$H_3PO_3 + HgCl_2 + H_2O = \underset{\mathbf{M}}{H_3PO_4} + \underset{\mathbf{R}}{Hg_2Cl_2} + \underset{\mathbf{K}}{2HCl}$$

$$P_4 + 5O_2 = \underset{\mathbf{S}}{2P_2O_5}$$

$$P_2O_5 + 3H_2O = \underset{\mathbf{M}}{H_3PO_4}$$

Задача 59. Вещество **A** – бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. К раствору вещества **A** в относительно небольшом количестве воды прилили концентрированную HNO_3 – выпал белый осадок; этот раствор вещества **A** давал положительную реакцию на NO_3^- (Fe^{2+}/H_2SO_4). Навеску **A** массой 5.0000 г растворили в минимальном количестве воды, провели восстановление NH_2OH, в результате чего выделился азот и выпало 2.1192 г темно-серого осадка **B**, который отфильтровали и высушили. Затем **B** ввели в реакцию с Cl_2, в результате чего было выделено 4.4702 г вещества **C** светло-желтого цвета.

-? Определите все вещества, напишите уравнения всех упомянутых реакций и объясните наблюдаемые явления.

Решение. NH_2OH, по всей видимости, восстанавливает **A** до свободного элемента, который затем с Cl_2 образует $ЭлCl_x$.

Рассмотрим реакцию хлорирования:

Эл + (x/2) Cl_2 = ЭлClx.

Mr = 32x:

X=1 – 32 – S. Не подходит по цвету.

X=2 – 64 – Cu. Не подходит по цвету.

X=3 – 96 – Mo. $MoCl_3$ – красно-бурый.

X=4 – 128 – Te. **Подходит.**

X=5 – нет вариантов.

X=6 – Ir. $IrCl_6$ – неизвестно.

Можно предположить, что A либо H_6TeO_6, либо $H_6TeO_6*xH_2O$ (кислота мало растворима в HNO_3, т.к. ее получают кристаллизацией из крепких растворов HNO_3, но HNO_3, как загрязняющий агент, может содержаться в кристаллах, обеспечивая положительную реакцию на NO_3^- ионы). Mr(A) = 128*5/2.1192 = 302 g/mol.

Задача 60. Вещество A – органический реагент, в его ИК-спектре имеется характерная полоса при ~2200 $см^{-1}$. Для анализа A использовали раствор некоторого количества A в 100.000 г CH_3CN. Известно, что отношение давления паров CH_3CN над исследуемым раствором и давления паров чистого CH_3CN равно 0.9799. Затем раствор сожгли в O_2. Образовалась смесь газов при 373 К, аналогичная по составу смеси газов – продуктов сгорания CH_3CN. Также образовалось 3.0000 г белого твердого вещества, нерастворимого в воде. Полученная смесь газов была помещена в сосуд V=100.0 л при T=373.0 K. Давление смеси равно 316519 Па. Затем в сосуд поместили избыток P_2O_5, оставили на некоторое время, после чего твердую массу удалили. Давление составило 196080 Па. После этого в сосуд поместили избыток твердого NaOH, выждали некоторое время и удалили твердую массу, P=38596 Па. Наконец в сосуд положили Cu и нагрели, охладили до T=373.0 K, твердое вещество удалили. Давление уменьшилось на 0.2 Па.

-? Определите структурную формулу A, если его Mr<140 и в спектре ЯМР-^{1}H имеется один синглет при 0.1-0.2 м.д.

Решение. $\nu(CH_3CN) = 100/41 = 2.439$

$\nu(A) = 0.05$

Газы – CO_2, H_2O, N_2 (O_2 практически нет, т.к. после нагревания с Cu давление практически не изменилось).

$4CH_3CN + 11O_2 = 8CO_2 + 6H_2O + 2N_2$

$\nu(C):\nu(H):\nu(N) = 4:9:1$

Вероятно, что белое вещество – SiO_2. Тогда возможная структура – $(CH_3)_3SiCN$.

Задача 61. Соединение Ph-C(O)-CH(OH)-Ph обработали $CH_2(CN)_2$ в щелочной среде. После нагревания был выделен гетероцикл с молекулярной формулой $C_{17}H_{12}N_2O$. В ЯМР-спектре этого соединения наблюдался широкий синглет, отвечающий 2 протонам, химический сдвиг и

интенсивность которого сильно зависели от растворителя, в котором снимали спектр. Остальные 10 протонов проявлялись мультиплетом в области 7.2-7.5 м.д. В ИК-спектре имелось поглощение в области 2200 $см^{-1}$.

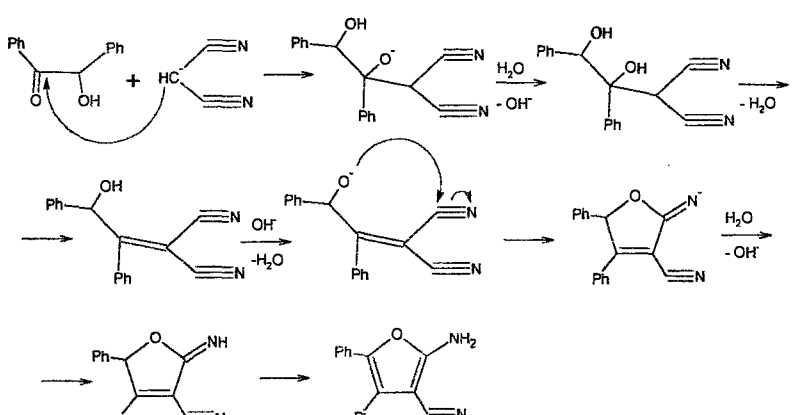
-? Напишите структурную формулу образующегося гетероциклического соединения, если известно, что оно является производным фурана.

-? Предположите механизм протекания реакции.

Решение. По молекулярной формуле продукта видно, что полученный гетероцикл образуется в результате конденсации 1 эквивалента исходного гидроксикетона с 1 эквивалентом дицианометана с отщеплением одного эквивалента воды. Приведем баланс по атомам, входящим в состав реагентов, и целевого органического продукта:

C: 14+3=17; H: 12+2–2 (на воду)=12; N: 2=2; O: 2–1 (на воду) = 1.

Решать задачу можно различными способами. Приведем один из рациональных путей – подход, основанный на выявлении наиболее вероятного механизма и пути реакции. Дицианометан является СН-кислотой, поэтому первой стадией реакции, по всей видимости, является его взаимодействие с карбонильной группой. Далее возможна нуклеофильная атака спиртовой группы по нитрильной группе, происходящая внутримолекулярно и ведущая в конечном счете к замыканию фуранового кольца:



Следует отметить, что широкий синглет, отвечающий 2 протонам, химический сдвиг и интенсивность которого сильно зависят от растворителя, - это сигнал, соответствующий аминогруппе. Полосе поглощения при 2200 $см^{-1}$ соответствует нитрильная группа.

Ответ: Механизм реакции, очевидно, включает:

1) депротонирование дицианометана и атаку образующегося аниона по кето-группе,

2) атаку спиртовой группы (в депротонированном состоянии по нитрильной группе),

3) дегидратацию полученного аддукта и перегруппировку в имин - нитрил с образованием ароматического соединения.

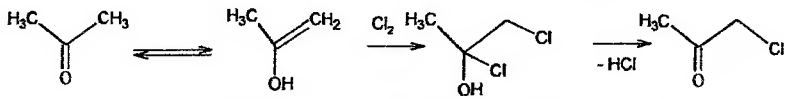
Задача 62. При хлорировании ацетона в кислой среде было выделено соединение X, которое в спектре ПМР дает два синглета с соотношением интенсивностей 3:2. Данное соединение при реакции с 2-гидроксибензальдегидом в щелочной среде образует ароматическое соединение с молекулярной формулой $C_{10}H_8O_2$.

-? Используя данные спектра, напишите структурную формулу вещества X. Приведите механизм реакции хлорирования.

-? Приведите структурную формулу вещества, полученного в результате реакции X с гидроксибензальдегидом. Напишите механизм этой реакции.

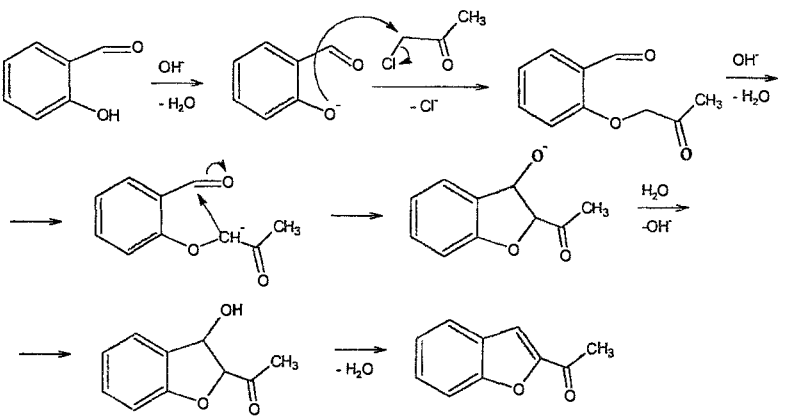
-? Пользуясь правилом Хюккеля, докажите ароматичность полученного вещества.

Решение. При хлорировании ацетона в кислой среде возможно ожидать образования различных продуктов, являющихся хлорацетонами, в состав которых входит разное число атомов хлора. Иначе говоря, хлорирование ацетона может привести к моно-, ди-, три- и т.д. хлорацетонам. Спектр ПМР дает нам однозначный ответ: образовался монохлорацетон – CH_3-C(O)-CH_2Cl. Механизм хлорирования ацетона в кислой среде включает в себя промежуточное образование енола с последующим присоединением молекулы хлора и отщеплением молекулы HCl:



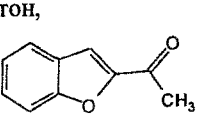
Проанализировав молекулярную формулу полученного соединения, приходим к выводу, что произошла конденсация 1 эквивалента гидроксибензальдегида с 1 эквивалентом хлорацетона, сопровождавшаяся отщеплением 1 эквивалента HCl и 1 эквивалента H_2O (*попробуйте самостоятельно провести анализ количества атомов в исходных молекулах*

и продукте: учтите – для того, чтобы определить, сколько эквивалентов каких органических веществ вступило в реакцию конденсации, надо посмотреть на баланс атомов углерода, а чтобы определить, отщеплялась ли молекула воды, а может и не одна, надо посмотреть на количества атомов кислорода и водорода в исходных молекулах и продукте). Попытаемся написать механизм конденсации:



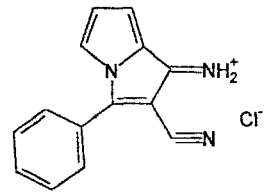
В итоге получаем ароматическое соединение, ароматичность которого можно проверить по формуле Хюккеля: число р-электронов в цикле (наибольшем по размеру в данной молекуле), находящихся в сопряжении, должно равняться числу, представляемому в виде 4n+2, где n – натуральное число и ноль. В нашем случае это 6 электронов бензольного кольца + 2 электрона двойной C=C связи + пара электронов атома кислорода. Итого десять, что удовлетворяет числу n = 2.

Ответ: *X* – хлорацетон,



Задача 63. Пиррол обработали эквимолярным количеством амида калия в жидком аммиаке. В результате получили соль X и наблюдали выделение аммиака. Полученную соль ввели в реакцию с соединением Ph-(OEt)C=C(CN)$_2$ (в растворе этанола). В ходе реакции образовалось соединение Y и выделили этилат калия. После обработки Y раствором

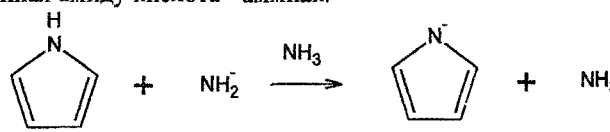
соляной кислоты из реакционной смеси получили соединение Z со структурной формулой



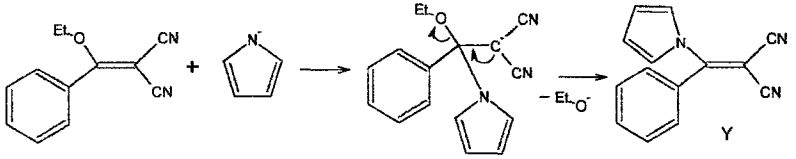
-? Напишите уравнение реакции взаимодействия пиррола с амидом калия в жидком аммиаке.

-? Напишите структурную формулу Y. Опишите механизм реакции Y-Z.

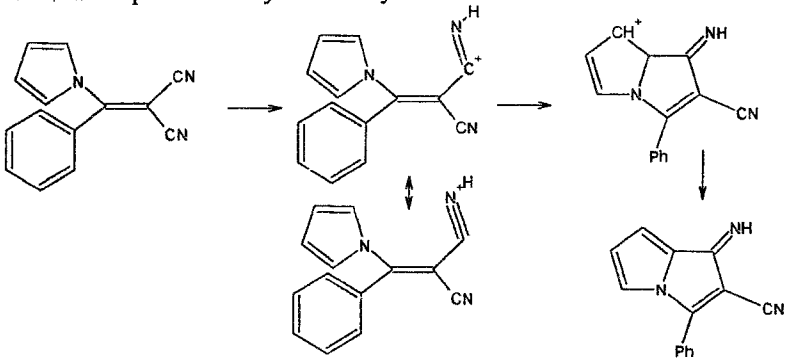
Решение. При взаимодействии пиррола с амидом калия в жидком аммиаке протекает кислотно-основное взаимодействие, где в качестве основания выступает амид, а в качестве кислоты – пиррол. В результате реакции образуются два соединения: сопряженное пирролу основание и сопряженная амиду кислота - аммиак:



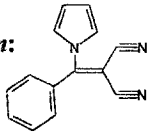
Что же происходит на второй стадии? Очевидно, что анион пиррола на первой стадии этого превращения выступает в качестве нуклеофила (имеется в виду образование Y) – (этот вывод можно сделать, поскольку в качестве основания обычно применяют более простые соединения, чем аниои пиррола – например, тот же амид; так что единственная роль аниона пиррола выступить в качестве нуклеофила – или вещества X на второй стадии). Наиболее нуклеофильный атом углерода в молекуле субстрата нуклеофильной атаки – атом, связанный с этоксильной группой (распишите сами эффекты, оказываемые заместителями двойной связи C=C на электронную плотность на атомах углерода, входящих в нее, в нитрильные группы и в ароматическое кольцо и убедитесь, что выбранный в решении задачи атом углерода наиболее предпочтителен для нуклеофильной атаки). В условии также сказано, что на стадии образования Y наблюдали выделение этилата калия. Учитывая сказанное, схему самого превращения можно представить следующим образом:



Зная структуру **Y**, можно написать схему последней стадии. Попытаемся выяснить превращения структуры **Y**: происходит атака вторым атомом углерода пиррольного кольца атома углерода одной из нитрильных групп. В условиях кислотного катализа (последнюю стадию предложенного в задаче синтеза проводили в растворе соляной кислоты) наиболее вероятным механизмом такого превращения является схема, в которой первоначально происходит протонирование нитрильной группы по атому азота, а потом нуклеофильная атака атомом углерода пиррольного кольца по образовавшемуся катиону:



Заметим, что из солянокислого раствора выделяется соль образовавшегося соединения.

Ответ:  реакция ароматического электрофильного замещения.

Задача 64. Олово в растворе соляной кислоты является достаточно эффективным восстановителем, однако не всегда его можно использовать для восстановления. Достаточно неожиданно протекает восстановление 2,6-диметилпиррола.

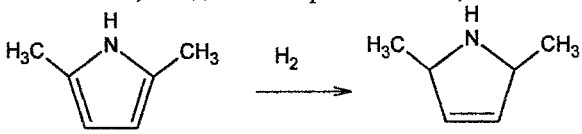
-? Напишите, какое соединение должно получаться на первой стадии восстановления 2,6-диметилпиррола, если считать, что восстановле-

ние этого соединения идет аналогично каталитическому гидрированию как 1,4-присоединение.

Однако, в ходе восстановления (при нагревании) с выходом 57% наблюдается образование соединения **X** с молекулярной формулой $C_{12}H_{17}N$.

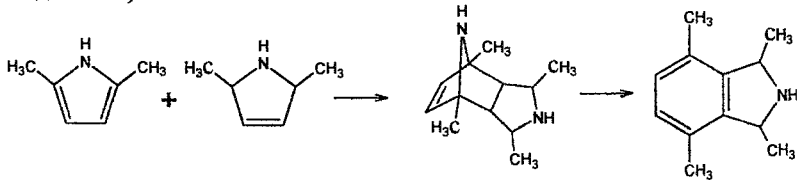
-? Считая, что образующийся продукт может вступать в реакцию Дильса-Альдера с исходным веществом, напишите структурную формулу вещества **X**.

Решение. Ответ на первый вопрос очень прост: поскольку в условии полностью объяснено, что должно образовываться, а именно:

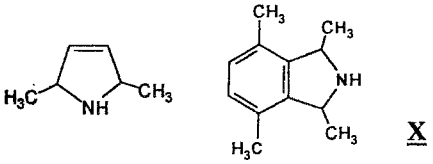


Терминология из раздела химии сопряженных диенов довольно часто применяется для описания поведения различных сопряженных ненасыщенных систем.

В условии задачи говорится, что полученный дигидропиррол вступает в реакцию Дильса-Альдера с исходным пирролом. Восстановленное соединение играет роль диенофила (у него всего одна двойная связь), а исходный субстрат – диена. Однако, брутто–формула полученного продукта отличается от молекулярной формулы продукта реакции Дильса-Альдера на молекулу NH_3: $C_6H_9N + C_6H_{11}N = C_{12}H_{17}N + NH_3$. Исходя из этого, можно написать структуру полученного вещества – как наиболее термодинамически выгодного (механизм потери аддуктом молекулы аммиака, в принципе, не очень нужен для написания структуры целевого соединения).

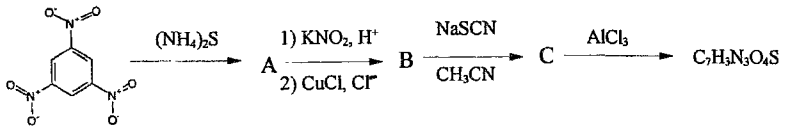


Ответ:



X

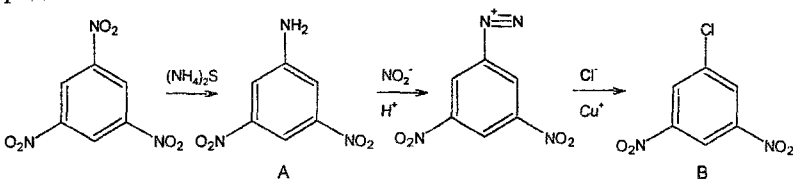
Задача 65. Рассмотрите схему превращений:



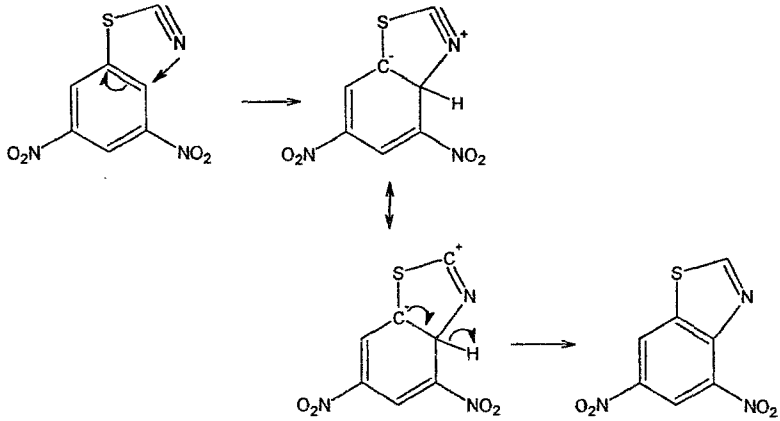
Известно, что в ИК-спектре соединения **C** наблюдается полоса поглощения при 2250 $см^{-1}$.

-? Напишите структурные формулы неизвестных соединений.

Решение. С написанием структур соединений А и В проблем возникнуть не должно. Под действием сульфида аммония происходит селективное восстановление одной нитрогруппы до аминогруппы (реакция *Зинина)*. Затем приведен стандартный способ замены аминогруппы на атом галогена, связанный с ароматическим кольцом – диазотирование и разложение полученной соли диазония в присутствии солей меди (I) и хлорид-анионов.

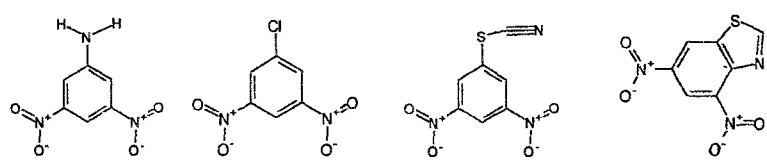


Следующая стадия – нуклеофильное замещение хлора на тиоцианатную группу в бензольном кольце. Известно, что тиоцианатная группа амбидентна (т.е., может атаковать электрофильный центр как атомом азота, так и атомом серы), что несколько усложняет вопрос о структуре вещества **C**. Однако данные ИК-спектра соединения **C**, (спектр содержит полосу при 2250 $см^{-1}$) говорят о том, что в **C** есть нитрильная группа и что атака по кольцу осуществляется атомом серы. Следовательно, **C** – тиоцианат. Последняя стадия – реакция изомеризации (молекулярные формулы веществ **C** и конечного продукта одинаковы). Можно предположить только одно направление возможной изомеризации – замыкание цикла путем нуклеофильной атаки по бензольному кольцу атома азота тиоцианатной группы с образованием второго цикла и нового ароматического соединения. Вероятная схема выглядит следующим образом:



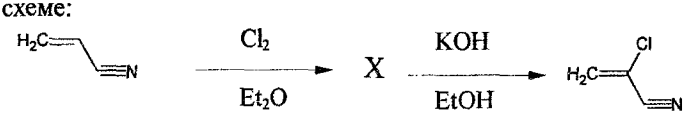
Функция $AlCl_3$ может заключаться в переносе гидрид-иона (*заметьте*, что водород переносится в форме аниона с бензольного кольца на атом углерода бывшей тиоцианатной группы) и в стабилизации отрицательного заряда на атоме углерода в промежуточном состоянии (он также стабилизирован сопряжением с нитрогруппами – *изобразите* сами соответствующие резонансные структуры).

Ответ:



A **B** **C** **продукт**

Задача 66. α-Хлоракрилонитрил можно получать по приведенной ниже схеме:



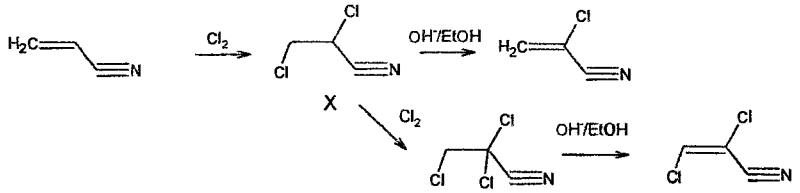
-? Напишите структурную формулу соединения **X**.

-? Почему при увеличении времени хлорирования уменьшается выход целевого продукта?

-? Напишите структурную формулу соединения, которое преимущественно будет получаться при хлорировании X; и что получится при действии на образовавшийся продукт спиртового раствора щелочи?

-? Зачем к акрилонитрилу при хранении добавляют гидрохинон?

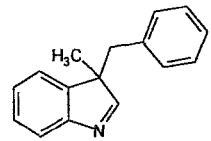
Решение. Логика осуществляемого синтеза: присоединение молекулы хлора на первой стадии и отщепление молекулы HCl на второй. При увеличении времени хлорирования возможно более глубокое протекание реакции, так как образующийся дихлоракрилонитрил тоже реагирует с хлором по радикальному механизму с образованием трихлорпроизводного. Следует также отметить, что реакция дегидрохлорирования, осуществляемая с помощью спиртового раствора щелочи, останавливается на стадии винилхлоридов (для осуществления реакции отщепления с образованием алкиновых соединений, например, нужны более жесткие условия – температура, более полярный растворитель, что недостижимо в том случае, если используется спиртовой раствор). Реакция X со щелочью идет достаточно *регеоспецифично* (образуется один структурный изомер), так как кислотность α-водородного атома выше, чем β-водородного атома – поэтому отщепляется преимущественно первый, что приводит к α-хлоракрилонитрилу.



Гидрохинон к акрилонитрилу при хранении добавляют с целью предотвращения полимеризации (гидрохинон, окисляясь, восстанавливает радикалы, образующиеся в следовых количествах под действием кислорода воздуха и способные катализировать реакцию полимеризации).

Ответ: X - $Cl\text{-}CH_2\text{-}CH(Cl)\text{-}CN$; $Cl\text{-}CH_2\text{-}CCl_2CN$; $Cl\text{-}CH{=}CCl\text{-}CN$; для предотвращения полимеризации.

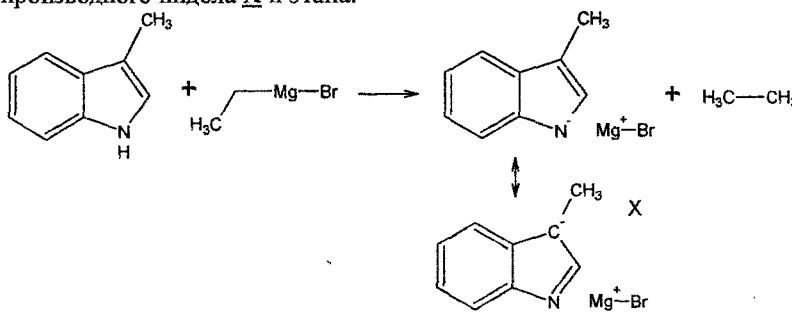
Задача 67. При взаимодействии 3-метилиндола (скатола) с EtMgBr было получено вещество X, которое при реакции с бензилбромидом образует соединение со структурной формулой



Данное вещество в кислотной среде образует продукт **Y**, имеющий такую же молекулярную формулу, как и продукт взаимодействия **X** с бензилбромидом.

-? Напишите структурную формулу соединения **X** и две возможные формулы **Y**.

Решение. При взаимодействии 3-метилиндола с EtMgBr происходит депротонирование первого с образованием соответствующего магниевого производного индола **X** и этана:

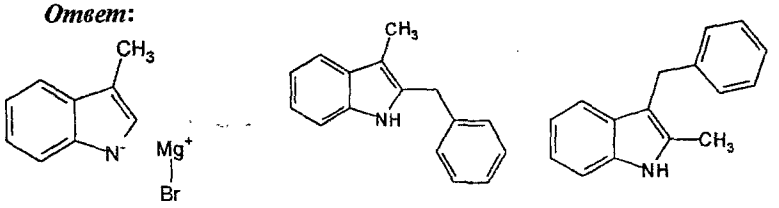


X – амбидентный анион – обладающий двойственной реакционной способностью. При взаимодействии **X** с бензилбромидом преимущественно протекает реакция, сопровождающаяся образованием C-C-связи, а не C-N (в обоих случаях – нуклеофильное замещение, где роль электрофила играет бензилбромид), что энергетически более выгодно. Продуктом реакции нуклеофильного замещения, где в роле нуклеофила выступает атом углерода индола, связанный с метильной группой, и будет соединение, структура которого представлена в условии задачи.

В кислой среде происходит изомеризация полученного вещества. В условии говорится, что возможно образование двух продуктов. На первой стадии изомеризации происходит протонирование исходного соединения (для этого необходима кислота) по атому азота – образуется карбокатион (при написании резонансной структуры положительный заряд локализован на атоме углерода). Вторичный карбокатион не очень устойчив. В то же время у соседнего атома углерода есть два заместителя

(метильная и бензильная группы), что является классическим условием для осуществления перегруппировки *Вагнера-Меервейна*. Группы, способные к перемещению – различные, поэтому и продуктов будет два.

Ответ:



происходит образование ароматического соединения.

Задача 68. Метод ЯМР можно использовать для количественного исследования состава смеси.

Для оценки чистоты уксусного ангидрида, хранившегося достаточно длительное время, сняли его ПМР-спектр. На спектре наблюдали 2 синглета δ 2 м.д. и 10 м.д. Соотношение их интенсивностей равно 100:8.33 (спектр снят на низкочастотном приборе).

-? Какое вещество образуется при хранении уксусного ангидрида (учтите возможность его контакта с атмосферой).

-? Вычислите мольные доли веществ в «уксусном ангидриде».

Решение. При хранении уксусного ангидрида возможен его гидролиз под действием влаги воздуха с образованием уксусной кислоты по уравнению:

$Ac_2O + H_2O = 2\ AcOH$.

В ПМР-спектре уксусного ангидрида имеется один синглет, отвечающий 6 протонам с химическим сдвигом, примерно равным 2. В спектре же уксусной кислоты имеется два сигнала: с химическим сдвигом 2, отвечающий 3 протонам, и с химическим сдвигом 10, отвечающий одному протону. На низкочастотном приборе различить два пика, отвечающих метильным группам кислоты и ангидрида, невозможно (их химические сдвиги очень близки, хотя и различаются). Таким образом, синглету при 2 м.д. отвечают все метильные протоны, а синглету при 10 м.д. – протон карбоксильной группы кислоты. Соотношения их интенсивностей, тем не менее, достаточно для определения количественного состава смеси.

Пусть содержание 8.33 мольных единицы (м.е.), тогда метильных протонов кислоты будет 8.33*3 = 25 м.е., метильных протонов ангидрида 100 – 25 = 75 м.е., а содержание самого ангидрида 75/6 = 12.5 м.е. Мольная доля кислоты равна 8.33/(8.33 + 12.5) = 40 %, мольная доля ангидрида 100 – 40 = 60 %.

Ответ: 40% CH_3COOH, 60% Ac_2O.

Задача 69. ICl – реагент, часто использующийся в реакциях электрофильного присоединения. Однако его очень неудобно хранить, поэтому в качестве вещества, которое может являться аналогом ICl в реакциях электрофильного присоединения, часто применяется кристаллическое $KICl_2$.

-? Напишите уравнение диссоциации $KICl_2$, при которой образуется ICl.

-? Как Вы думаете, в какую сторону сместится уравнение диссоциации, если $KICl_2$ поставить в эксикатор над твердой щелочью. Объясните уравнениями реакций.

-? Напишите структурную формулу продукта взаимодействия 2-метилбутена-2 с $KICl_2$.

Решение. Схема диссоциации $KICl_2$: $KICl_2$=ICl + KCl. Написать уравнение не составляет труда, так как указано, что в результате реакции образуется ICl. Структура второго продукта видна из материального баланса.

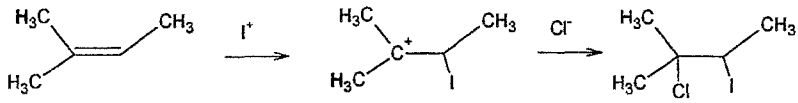
Поскольку щелочь поглощает пары ICl, как поглощает пары йода или брома, то равновесие в выше написанной реакции диссоциации сместится вправо При написании уравнений реакций следует обратить внимание на две вещи: 1) степени окисления галогенов сохраняются при первоначальном взаимодействии с щелочью, 2) вторичные реакции диспропорционирования протекают согласно свойствам того или иного галогена непосредственно. Итак, в случае ICl протекают следующие превращения:

$ICl + 2\ NaOH = NaOI + NaCl + H_2O$;

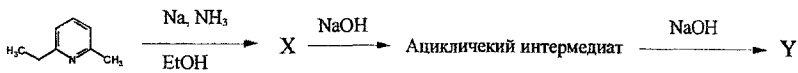
$3NaIO = NaIO_3 + 2NaI$.

Для написания схем взаимодействия ICl с олефинами следует иметь в виду, что электрофильным агентом в таких реакциях является I^+; это

определяет регеохимию присоединения. В данном случае реакция протекает следующим образом:



Задача 70. Рассмотрите следующую схему превращений:

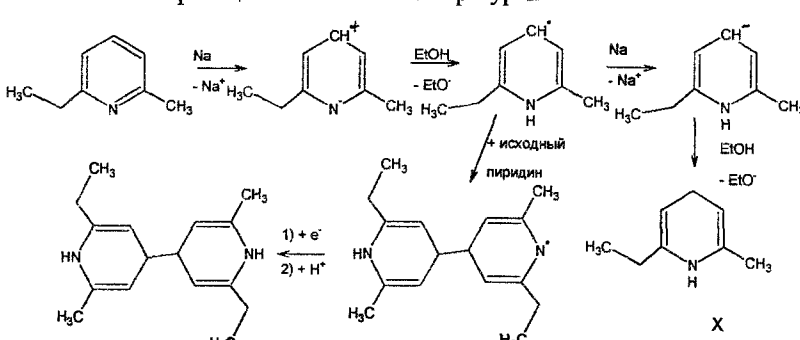


-? Напишите структурные формулы неизвестных в задаче веществ, если установлено, что в качестве побочного продукта в реакции восстановления образуется соединение со структурной формулой

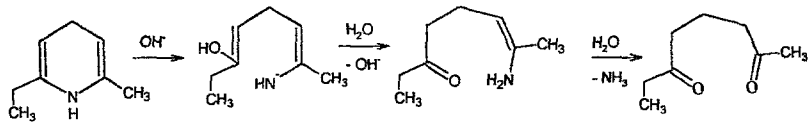


Известно также, что в состав ациклического интермедиата не входит азот.

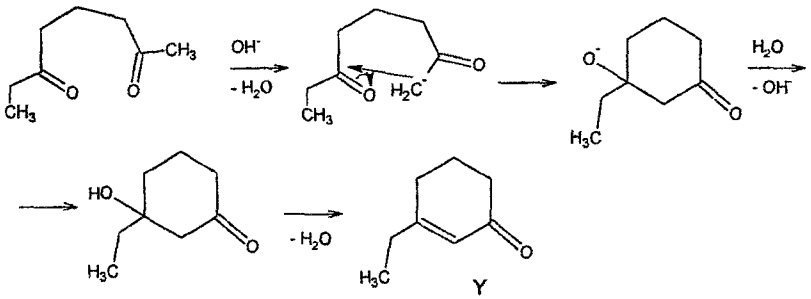
Решение. Первая стадия – восстановление по *Берчу*. В принципе, механизм этой реакции известен из литературы:



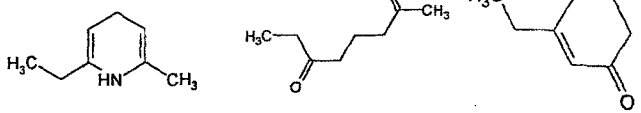
При нагревании вещества X со щелочью, как указано в условии задачи, возможно раскрытие цикла по схеме:



Последняя стадия – альдольная конденсация. Надо помнить тот факт, что метильные протоны являются более кислыми, чем метиленовые: это условие обеспечивает достаточно однозначную регеохимию процесса.



Ответ:

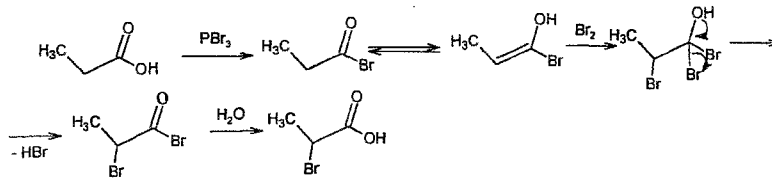


X **Интермедиат** **Y**

Задача 71. Пропионовая кислота была подвергнута бромированию в присутствии фосфора. В результате из реакционной смеси после обработки ее водой было выделено 3 органических соединения, два из которых содержат бром. По данным элементного анализа смеси, процентные содержания C, H и Br в ней равны соответственно 22.10; 2.99; 55,26.

-? Определите мольные доли выделенных соединений в смеси.

Решение. При реакции карбоновой кислоты с бромом в присутствии фосфора реакция протекает через промежуточное образование бромангидрида с последующей его енолизацией и бромированием по двойной C-C-связи:



Проанализировав предложенный механизм, можно утверждать, что бромированию в данном случае может подвергаться только второй (α)–атом углерода исходной пропионовой кислоты. Следовательно, можно ожидать образования 2-бромпропионовой и 2,2-дибромпропионовой кислот – это и есть два органических соединения, содержащих бром. Третьим соединением может быть только исходная пропионовая кислота (сомнительно, что полученные бром-производные подвергаются гидролизу в данных условиях, поскольку для осуществления гидролиза необходимо дополнительно основание или соли серебра). Следовательно, получаются известные вещества, относительные количества которых в смеси можно определить, решив систему трех уравнений с 3 неизвестными, где x,y,z – количества в молях, соответственно, монобром-, дибромпропионовой и пропионовой кислот.

$X + Y + Z = 1$;

$(80X + 160Y)/(153X + 232Y + 74Z) = 0.5526$;

$(5X + 4Y + 6Z)/(153X + 232Y + 74Z) = 0.0299$.

Решив систему уравнений, получаем: $X = 0.625$; $Y = 0.25$; $Z = 0.125$. Результаты можно проверить, подставив вычисленные мольные доли в выражение для расчета массовой доли углерода: $36/(153*0.625 + 0.25*232 + 0.125*74) = 0.221$. Следовательно, выводы относительно качественного состава смеси верны, и задача решена.

Ответ: $CH_3CHBrCOOH$ – 0.625, CH_3CBr_2COOH – 0.25, CH_3CH_2COOH – 0.125.

Задача 72. Этилбензол подвергли хлорированию на свету, в результате чего выделили 2 монохлорпроизводных – **X** и **Y**. Причем при использовании хроматографической колонки с оптически активной неподвижной фазой продукт **X** был разделен на 2 – $\underline{X}_1$ и $\underline{X}_2$. Для определения процентного содержания **X** и **Y** в смеси был проведен следующий эксперимент. К 5.0000 г смеси **X** и **Y** добавили избыток водного раствора гидроксида натрия, в результате чего из смеси удалось извлечь 2 органичес-

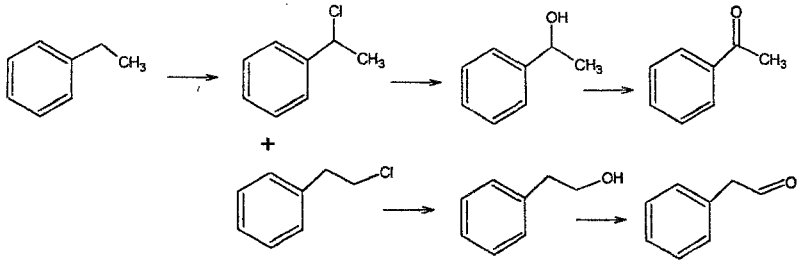
ких соединения, являющихся изомерами – $\underline{A_1}$ и $\underline{A_2}$. Полученные вещества были окислены необходимым количеством хлорхромата пиридина до веществ $\underline{B_1}$ и $\underline{B_2}$, соответственно. К смеси $\underline{B_1}$ и $\underline{B_2}$ добавили избыток реактива Толленса ($Ag(NH_3)_2OH$), в результате чего из раствора выпало 1.5374 г Ag.

-? Напишите структурные формулы неизвестных в задаче веществ.

-? Рассчитайте массовые доли монохлоридов в полученной смеси.

-? Можно ли в качестве окислителя в задаче использовать подкисленный раствор перманганата калия вместо хлорхромата пиридина?

Решение. При хлорировании на свету – условие протекания радикальной реакции – углеводородов получаются их алифатические хлорпроизводные. В случае этилбензола есть два типа алнфатических водородов – метильная и метиленовая группы. Следовательно, $\underline{X}$ – 1-фенил-1-хлорэтан и $\underline{Y}$ – 2-фенил-1-хлорэтан. При реакции $\underline{X}$ и $\underline{Y}$ с водным раствором гидроксида натрия в обоих случаях протекают реакции нуклеофильного замещения с образованием соответствующих спиртов – 1-фенилэтанола и 2-фенилэтанола. Под действием хлорхромата пиридина полученные спирты окисляются до соответствующих карбонильных соединений – метилфенилкетона (ацетофенона) в случае 1-фенилэтанола и фенилацетальдегида в случае 2-фенилэтанола (заметим, что альдегиды, получающиеся в условиях описываемой реакции, не окисляются до соответствующих карбоновых кислот). Альдегид восстанавливает серебро в реакции с реактивом Толленса, кетон – нет. Рассчитаем соотношение продуктов хлорирования этилбензола, исходя из предложенных в задаче численных данных и приведенного выше рассуждения о природе химических превращений:



v (2-фенилэтилхлорида) = v (альдегида) = v (Ag)/2 =
=1.5374/(108*2) = 7.12e-3 mol.
v (1-фенилэтилхлорида) = 5/140.5 – 7.12e-3 = 2.85e-2.

Получаем, что v (2-фенилэтилхлорида): v (1-фенилэтилхлорида) = 1:4. Значит, массовые доли хлоридов в полученной смеси, равные их мольным долям, составляют 20% и 80%.

При ответе на последний вопрос следует учесть тот факт, что подкисленный раствор перманганата калия активно окисляет альдегиды до карбоновых кислот, которые, так же, как и кетоны, не способны восстанавливать серебро при реакции с реактивом Толленса. Следовательно, при замене хлорхромата пиридина на раствор перманганата калия исчезает возможность отличить вещество, даваемое одним хлорпроизводным, от вещества, даваемого другим. Такой анализ не даст никакой информации о соотношении продуктов хлорирования.

Ответ: Ph-CH(Cl)-CH_3, Ph-$(CH_2)_2$Cl, соответствующие им спирты и карбонильные соединения; 80% Ph-CH(Cl)-CH_3; нет.

Задача 73. Органические реагенты находят широкое применение в аналитической химии. Один из них – 8-гидроксихинолин.

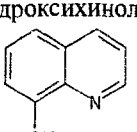
-? Напишите структурную формулу 8-гидроксихинолина. 8-гидроксихинолин образует с рядом металлов малорастворимые в воде и хорошо растворимые в малополярных органических растворителях комплексные соединения.

-? Как Вы думаете, сколько лигандов (группы, связанные с центральным атомом комплексного соединения – ионы или незаряженные молекулы) входит в состав моноядерного (т.е., комплексного соединения, в одну молекулу которого входит один центральный атом) комплексного соединения иона металла M^{n+} с остатками гидроксихинолина Ox^-.

При исследовании раствора, содержащего ионы Mg^{2+} и Al^{3+}, на титрование 10 мл которого уходит 50 мл 0.05 М раствора ЭДТА (этилендиаминотетраацетат), к его аликвоте 20 мл добавили избыток спиртового раствора гидроксихинолина, а затем раствор аммиака до слабощелочной реакции. Было выделено 2.001 г смеси гидроксихинолинатов.

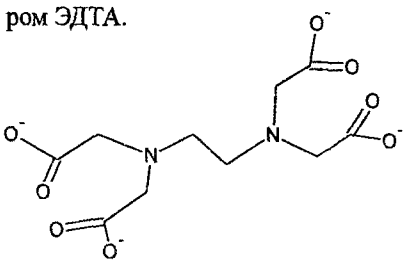
-? Определите молярные концентрации Mg^{2+} и Al^{3+} в исследуемом растворе.

Решение. Структура 8-гидроксихинолина:



Тот факт, что образующиеся соединения плохо растворимы в воде и хорошо в малополярных органических растворителях, говорит об отсутствии заряженности комплексного соединения. Т.е., маловероятна возможность образования комплексных анионов, соли которых, например, со щелочными металлами должны быть малорастворимы в неполярных или слабополярных растворителях, поскольку – подобное растворяется в подобном. Таким образом, общая формула комплексных соединений, рассматриваемых в задаче, – ML_n (n – заряд катиона металла, учитывая то, что L –однозаряден). Надо обратить внимание на тот факт, что в условиях проведения реакции осаждения возможно образование соединений типа ML_n*xHL, т.е., комплексов между солью и молекулярным гидроксихинолином. Однако с этим явлением (которое, кстати, часто наблюдается на практике) можно достаточно легко бороться, для чего выдерживают отфильтрованные соли в печи при повышенной температуре. При такой операции 8-гидроксихинолин удаляется из твердого вещества.

В опыте используется комплексонометрическое титрование раствором ЭДТА.



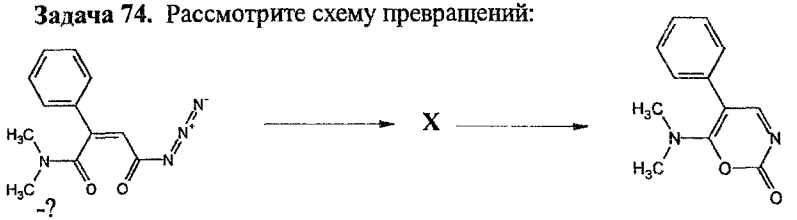
этилендиаминтетраацетат (ЭДТА), обозначается часто как Y

При этом имеющиеся в растворе катионы способны связываться с лигандом ЭДТА, давая устойчивое комплексное соединение: M+Y = MY (в данном случае опускается баланс по зарядам, т.к. это не имеет принципиального значения при решении данной задачи; в любом случае, при комплексонометрическом титровании всегда соблюдается мольное соотношение металла и ЭДТА, равное 1:1).

Таким образом, суммарное количество ионов магния и алюминия в исследуемом растворе (аликвота 10 мл) равно: 0.05*0.05 = 2.5e-3 mol. В аликвоте объемом 20 мл количество металлов равно соответственно 5e-3 mol. Обозначим количество вещества Mg за x mol. Тогда имеем уравнение, описывающее массу смеси гидроксихинолинатов $MgOx_2$ и $AlOx_3$: 312x + (5e-3 – x)*459 = 2.001; Получаем x = 2e-3 mol. Итак, молярные концентрации алюминия и магния в исследуемом растворе равны: 2e-3/0.02 = 0.1M для Mg и 3e-3/0.02 = 0.15M для Al.

Ответ: ML_n; 0.1M Mg^{2+}, 0.15M Al^{3+}.

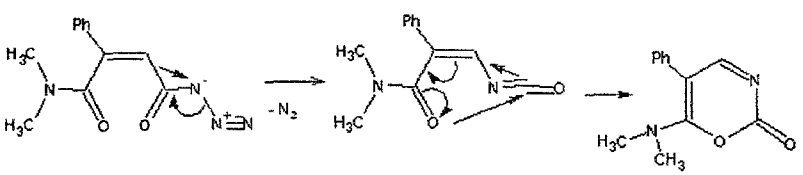
Задача 74. Рассмотрите схему превращений:



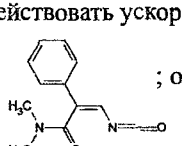
Напишите структурную формулу вещества **X**, если известно, что реакция превращения исходного соединения в **X** протекает аналогично реакции *Курциуса*.

-? Как повлияет на скорость и вероятность протекания данного процесса замена диметиламино-группы на метильную группу.

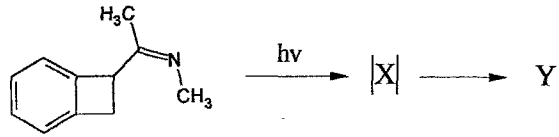
Решение. Зная, что реакция протекает аналогично реакции *Курциуса*, можно с уверенностью сказать, что интермедиат **X** является изоцианатом. Примерный механизм превращения:



Надо отметить, что атом углерода изоцианатной группы является довольно элекрофильным (что объясняется близостью электроакцепторных N и O и отсутствием какого-либо сопряжения с электродонорными группами). Кроме того, карбонильная группа в соединении **X** сопряжена с электродонорной диметиламиногруппой, что повышает нуклеофильность кислорода. Исходя из последнего утверждения, можно ответить на последний вопрос – метильная группа является худшим донором электронов, чем диметиламиногруппа, поэтому введение $-CH_3$ вместо $-N(CH_3)_2$ не будет содействовать ускорению замыкания цикла.

Ответ:  ; отрицательно, т.к. диметиламино-группа является лучшим донором электронной плотности (по сравнению с метильной группой), что содействует замыканию цикла.

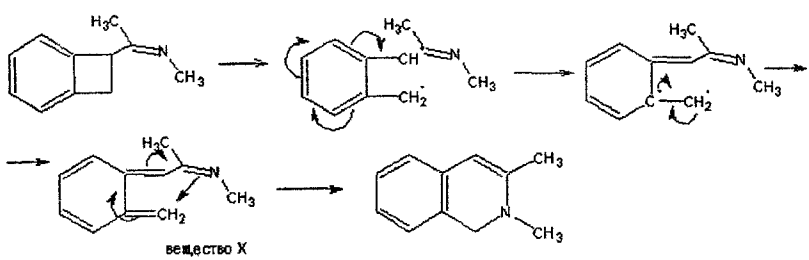
Задача 75. Ниже приводится возможный способ синтеза производных изохинолинов:



Известно, что исходное соединение, **X**, **Y** – изомеры.

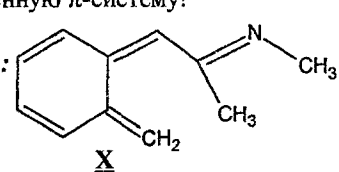
-? Напишите структурные формулы неизвестных веществ.

Решение. Как правило, облучение вызывает гомолитический разрыв связей с образованием радикалов в качестве интермедиатов процесса. Известно, что реагент, продукт и промежуточное соединение – изомеры. Можно считать, что в ходе реакции не протекает фрагментация или полимеризация. Представляется мало вероятным, что гомолитическому разрыву подвергаются связи бензольного кольца. Следовательно, превращения затрагивают три связи циклобутанового кольца. Кроме того, не следует ожидать разрыва связей с образованием радикала на атоме углерода бензольного кольца, поскольку сложно предложить осмысленный механизм перегруппировки π-системы с образованием более или менее стабильного соединения. Поэтому остается единственный правдоподобный вариант:

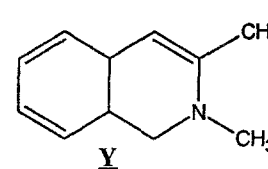


Естественно, вещество **X** не является очень стабильным – нарушение ароматичности, две экзоциклические связи, - однако все же мы имеем сопряженную π-систему!

Ответ:

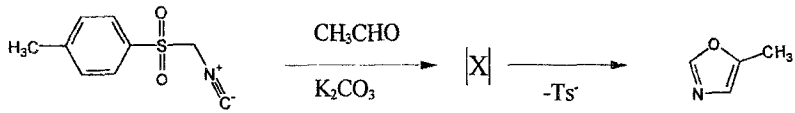


X



Y

Задача 76. Часто изонитрильную группу изображают в виде $R\text{-}N^{+}{\equiv}C^{-}$ Отображает ли эта структура истинное распределение зарядов? Для ответа на этот вопрос рассмотрите следующую схему превращений:



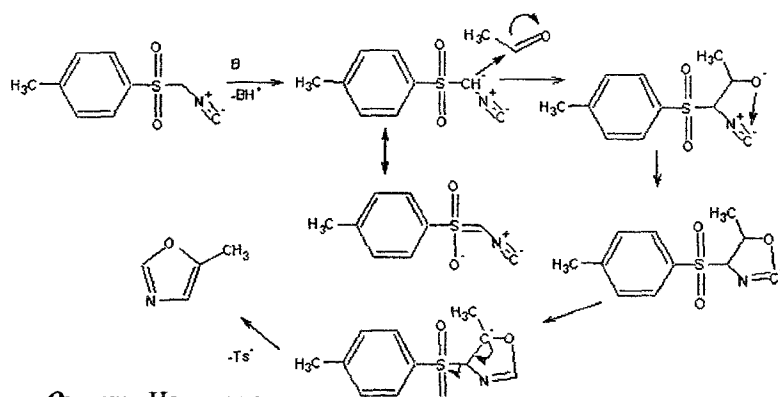
Известно, что **X** – продукт конденсации.

-? Напишите структурную формулу продукта **X**.

-? Напишите механизм реакции.

-? Отражает ли формула изонитрильного соединения реальное распределение электронной плотности?

Решение. На первой стадии происходит коденсация по типу альдольной, где СН-кислотой является исходное соединение – изоцианид. Промежуточный карбоанион стабилизируется за счет сопряжения с RSO_2-группой и за счет индуктивного влияния изоцианидной группы. Проанализируем структуру конечного продукта. Кислород, а также углерод, связанный с метильной группой, соответствуют исходному ацетальдегиду. Следует рассмотреть вопрос об истинном распределении зарядов в изонитрильной группе. Исходя из общих соображений об электроотрицательности, углерод – более электрофилен, чем азот. Если это так, то становится понятным механизм замыкания цикла – атака кислородом интермедиата атома углерода изоцианидной группы. Все выглядит в данном случае корректно и логично, а запись изонитрильной группы в виде $R\text{-}N^{+}{\equiv}C^{-}$ не отражает истинного распределения зарядов.



Ответ: Не отражает.

Задача 77. Провели следующий эксперимент: 3,3-диметилбицикло [2.2.1] гептанон-2 обработали раствором *трет*-бутилата калия в О-дейтеро*трет*-бутаноле.

-? Напишите структурную формулу исходного кетона.

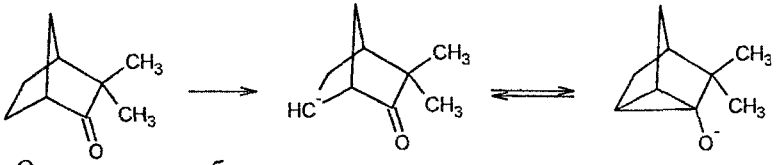
Через некоторое время из раствора был выделен исходный кетон, в котором три атома водорода оказались замещенными на дейтерий.

-? Кислотность алкильных водородов намного ниже, чем кислотность *трет*-бутилового спирта, однако обмен протонов на дейтерий идет. Объясните, почему? Нарисуйте структурную формулу интермедиата, образующегося при взаимодействии исходного кетона с основанием.

-? Нарисуйте структурную формулу конечного продукта. Какие водороды оказались замещенными на дейтерий?

-? Если бы вместо 3,3-диметилбицикло [2.2.1] гептанона-2 в реакцию ввели бицикло [2.2.1] гептанон-2, то обмен каких протонов на дейтерий следовало бы ожидать в первую очередь.

Решение. Структура исходного кетона способствует стабилизации получающегося карбоаниона по схеме:



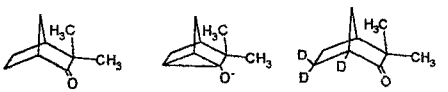
Отметим, что стабилизация не делает протоны алкильных групп по кислотности равными спиртовым. Кислотно-основное равновесие сильно смещено в сторону протонированного бициклогептанона и бутилата, но это не является запретом на протекание реакции обмена протонов на дейтерий. Кроме того, обратим внимание на то, что первый и шестой атомы углерода в образующемся интермедиате (с замкнутым циклом) равноценны, т.е. одинаково подвержены электрофильной атаке протоном растворителя. Это позволяет объяснить, почему на дейтерий замещаются три атома водорода. Так как концентрация «тяжелых» протонов в растворителе в приведенных условиях существенно выше, чем протонов (t-Bu-O-D – источник атомов дейтерия, источник протонов – бициклогептанон), то роль электрофилов при протонировании образовавшегося карбоаниона преимущественно будут играть атомы дейтерия (причина этого – влияние концентрации на скорость реакции обмена).

На вопрос: почему на дейтерий не обмениваются другие атомы водорода в исходном органическом субстрате? – ответ следующий: они тоже

обмениваются, но со значительно меньшей скоростью. Поэтому без особых затруднений можно выделить продукт, в котором заменились на дейтерий только три атома водорода.

Для бицикло [2.2.1] гептанона-2 (без метильных групп в α-положении) следует ожидать, прежде всего, замены водородов при третьем атоме углерода. Это можно объяснить тем, что протоны в α-положении к кето-группе более кислые, чем те, обмен которых описан в данной задаче. Стабилизация, когда для ее осуществления требуется замыкание напряженного цикла, менее выгодна, чем простая делокализация отрицательного заряда по уже связанным атомам.

Ответ:



протонов при 3-м углеродном атоме

Задача 78. Относительную устойчивость карбоанионов можно оценить, используя равновесие:

$$RLi + R'I = RI + R'Li.$$

-? Учитывая, что данное взаимодействие осуществляется в инертном растворителе, предположите, как на основании экспериментально измеренной константы равновесия можно судить об относительной устойчивости двух взятых карбоанионов? В какой форме – иодида или литийорганического соединения – преимущественно находится более устойчивый карбоанион?

-? Как Вы думаете: больше или меньше единицы будет константа равновесия реакции взаимодействия бензилиодида и метиллития (рассматривайте выше написанное равновесие)? Почему?

Решение. (*Предложенная задача не совсем корректна в синтетическом плане, однако на её примере можно дать вполне обоснованные ответы на предложенные вопросы*). Известно, что чем устойчивее карбоанион, тем больше вероятность обнаружить его и тем рассматриваемая система более стабильна. В форме литийорганического соединения в смеси должен находится радикал, являющийся более стабильным анионом (ведь литийорганическое соединение – соль катиона лития и карбоаниона). Алкилгалогениды, как правило, представляют собой малодиссоциированные вещества, они относительно стабильны по сравнению с

анионами *(это заявление не очень строго, но справедливо для «обычных» случаев)*, поэтому положение равновесия будет определять относительная устойчивость именно анионов.

Второй вопрос: бензильный анион более стабилен, чем метильный (поскольку возможна делокализация отрицательного заряда с понижением общей энергии системы), поэтому равновесие системы

BnI + MeLi ⇆ BnLi + MeI должно быть смещено вправо.

Ответ:

а) более устойчивый карбоанион находится в системе в виде литийорганического соединения (т.е. практически в свободном виде);

б) >1. Бензильный анион стабилизирован за счет сопряжения с бензольным кольцом.

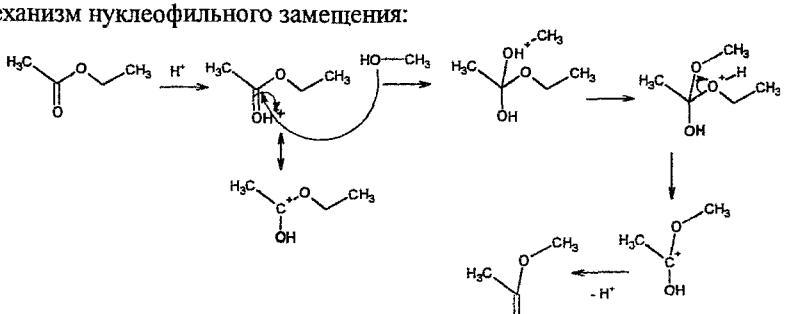
Задача 79. Реакция переэтерификации имеет, как правило, первый порядок по спирту и сложному эфиру, вступающим в реакцию.

-? Напишите механизм реакции переэтерификации для этилацетата и метанола, катализируемой серной кислотой.

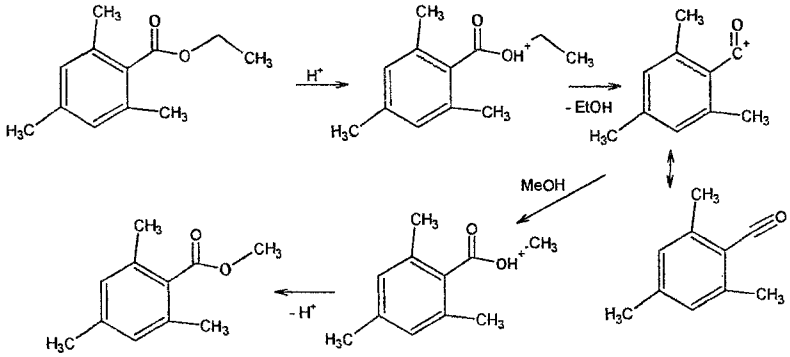
Однако встречаются случаи, когда порядок реакции по спирту равен нулю, а сама реакция идет с довольно высокой скоростью. Так, например, ведут себя сложные эфиры 2,4,6-триметилбезойной (*мезитойной*) кислоты.

-? Какая промежуточная частица образуется в условиях кислого катализа реакции переэтерификации сложных эфиров мезитойной кислоты? Почему невозможен «обычный» механизм для данной реакции? Какая стабилизация возможна для возникающего интермедиата?

Решение. Для реакции переэтерификации этилацетата и метанола, катализируемой серной кислотой, характерен обычный тетраэдрический механизм нуклеофильного замещения:



В данном случае лимитирующей стадией является нуклеофильная атака неподеленной парой электронов метанола протонированной карбоксильной группы. Вероятно, в случае 2,4,6-триметилбензойной кислоты такой механизм не осуществляется (*вряд ли скорость определяющая стадия в этом случае – протонирование карбоксильной группы: в случае сильно кислой среды оно осуществляется достаточно быстро*). Объяснение этого явления следующее – стерические препятствия, создаваемые двумя близко расположенными к атому углерода карбоксильной группы метильными группами, которые не дают образоваться тетраэдрическому интермедиату. Следствием является единственная возможность протекания данной реакции – отщепление – присоединение:



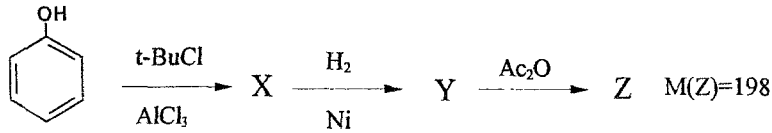
В рассматриевом случае лимитирующая стадия – диссоциация протонированного исходного сложного эфира, поэтому реакция имеет нулевой порядок по спирту. Стабилизация промежуточного катиона возможна только за счет не поделенной пары электронов кислорода. Расположение орбиталей ароматического кольца и карбоксильной группы не позволяет образовать переходную структуру типа Ar=C=O – здесь π-орбитали взаимоперпендикулярны, что не может реализоваться при диссоциации исходного эфира, где π-орбитали кольца параллельны π-орбиталям C=O-группы.

Ответ:

а) тетраэдрический механизм,

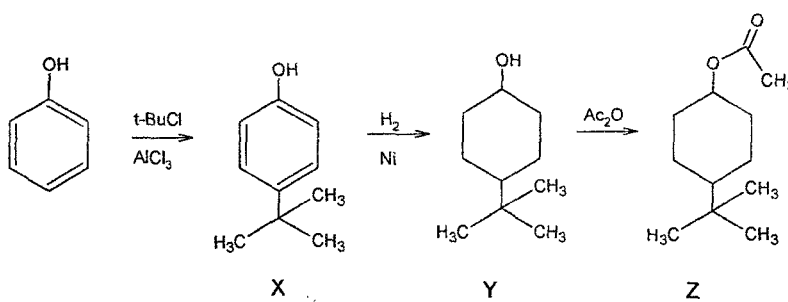
б) Ar-C$^+$=O↔Ar-C=O$^+$, стерические препятствия.

Задача 80. Ниже приводится синтез душистого вещества, применяющегося в парфюмерии.



-? Напишите структурные формулы неизвестных в задаче веществ.

Решение. На первой стадии протекает алкилирование (реакция *Фриделя-Крафтса*). Регеохимия процесса: объемная *трет*-бутильная группа предпочтительно будет атаковать *пара*-положение ароматического кольца, которое эквивалентно *орто*-положению, если рассматривать только фактор электронной плотности; кроме того, *пара*-положение явно предпочтительнее *орто*-положения по стерическим факторам. На второй стадии происходит восстановление ароматической системы. На последней стадии – ацилирование полученного 4-*трет*-бутилциклогексилового спирта. Конечный продукт – 4-*трет*-бутилциклогексилацетат.



Задача 81. Хорошо известна реакция *Вагнера* – окисление алкеновых соединений с помощью разбавленного раствора $KMnO_4$.

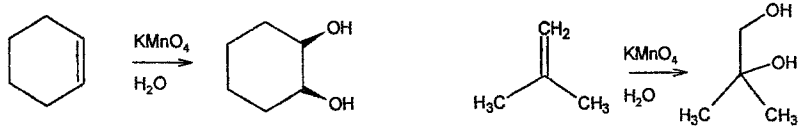
-? Какой основной органический продукт получается по реакции Вагнера из: циклогексена? Изубутилена?

Однако на практике часто не удается выделить первичных продуктов окисления из-за возможности протекания последующей реакции в слабокислой среде. Так, из реакционной среды при окислении изобутилена после отгонки летучих продуктов глубокого окисления удалось выделить соединение X, взаимодействующее с аммиачным раствором оксида серебра с образованием металлического зеркала на стенках сосуда. В ПМР-

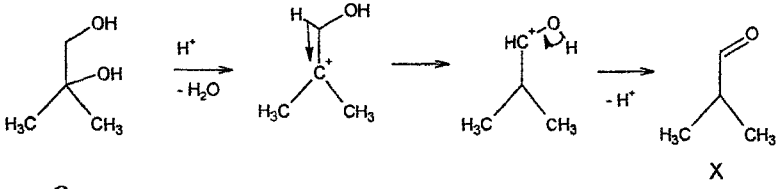
спектре соединения X имеются три сигнала при δ, м.д.: 1.3, 2.5, 9.5 с соотношением интенсивностей 6:1:1.

-? Определите строение вещества X, объясните его образование (считайте, что реакционная масса имеет слабокислую среду).

Решение. Структурные формулы продуктов реакции Вагнера для соответствующих олефинов следующие:



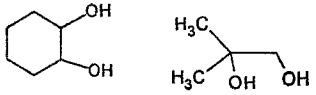
В условиях задачи отмечено, что полученный диол, будучи не стабильным в слабокислой среде, претерпевает дальнейшие превращения. Судя по тому, что соединение, выделенное при окисления изобутилена, дает реакцию серебряного зеркала, это альдегид. Возможности для его образования две: окисление терминальной гидроксильной группы и пинаколиновая перегруппировка. Однако по данным ПМР-спектра подходит только продукт пинаколиновой перегруппировки, т.е. изомасляный альдегид (в спектре соединения RCH(OH)CH=O должно содержаться три типа протонов с соотношением, как минимум, 1:1:1; а в условии говорится только о двух типах протонов с соотношением интенсивностей сигналов 1:1). Из этого следует:



X

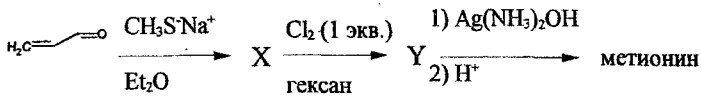
Ответ:

а)



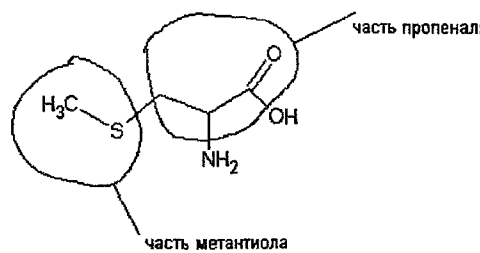
б) X – изомасляный альдегид (2-метилпропаналь), продукт пинаколиновой перегруппировки.

Задача 82. 2-Амино-3-метилтиопропановая кислоту используют в медицине для лечения и профилактики токсических поражений печени и при диабете. Ниже приводится возможная схема синтетического получения её.

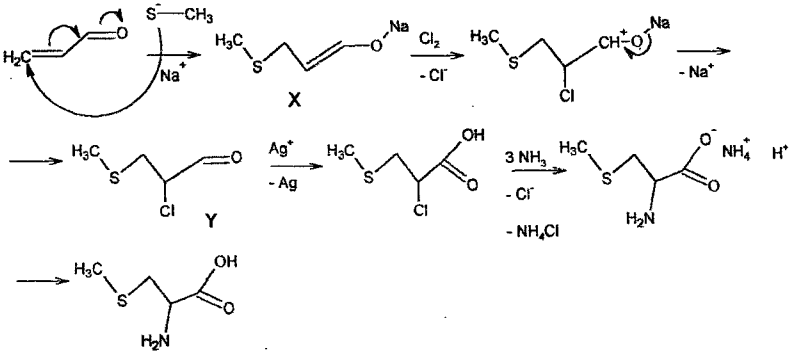


-? Напишите структурные формулы **X** и **Y**.

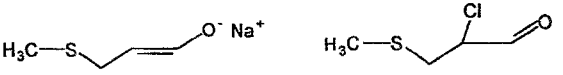
Решение. Для расшифровки предложенной схемы превращений целесообразно изобразить структурную формулу:



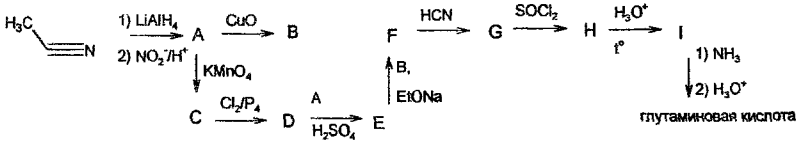
Представленная таким образом структура конечного продукта поможет при написании первой реакции. Тиолят натрия может присоединяться к α, β-ненасыщенному альдегиду (каким является пропеналь), атакуя как нуклеофильный реагент первый или третий атом углерода. Из приведенной конечной структуры следует, что первоначальная атака протекает по третьему атому углерода (реакция идет как 1,4-присоединение). Полученный енолят при реакции с одним эквивалентом хлора дает в качестве органического продукта α-хлоральдегид (следует обратить внимание, что группа, содержащая O^-, обладает согласованным направляющим действием для реакций электрофильного присоединения по двойной связи углерод – углерод: +I и +M эффекты, которые проявляются и обеспечивают четкую регеохимию процесса). На последней стадии происходит окисление альдегида до кислоты с одновременным замещением аммиаком атома хлора на аминогруппу (аммиак выделяется при разрушении комплекса серебра). Выше изложенное можно изобразить в виде схем превращений:



Ответ:



Задача 83. Глутаминовая кислота (2-аминопентадиовая-1,5-кислота) находит применение при лечении заболеваний ЦНС (центральной нервной системы). Ниже приводится возможная схема синтеза глутаминовой кислоты.



-? Напишите структурные формулы неизвестных соединений.

Попробуйте решить эту задачу самостоятельно. Приводим ответ.

Ответ: **A** – CH_3CH_2OH,
B – $CH_3CH{=}O$,
C – CH_3COOH,
D – $ClCH_2COOH$,
E – $ClCH_2COOEt$,
F – $EtOOCCH_2CH_2CH{=}O$,
G – $EtOOCCH_2CH_2CH(OH)CN$,
H – $EtOOCCH_2CH_2CH(Cl)CN$,
I - $HOOCCH_2CH_2CH(Cl)COOH$

Задача 84. Стимулятор нервной системы – фенамин (β-аминопропилбензол) – удобно получать из веществ **А** и **Б** (конденсацией в присутствии сильного основания) с последующим восстановлением образовавшегося продукта с помощью литий-алюминий-гидрида $LiAlH_4$.

О соединениях **А** и **Б** известно следующее :

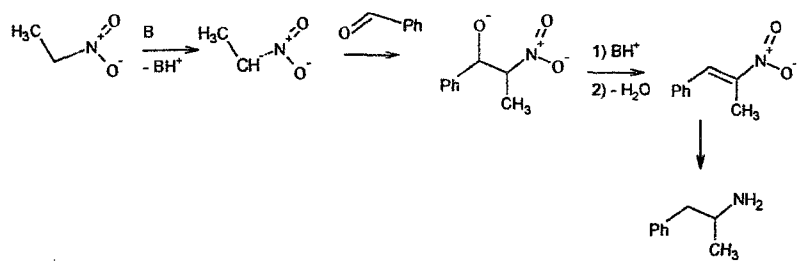
1) **А** – жидкость, $T_{кип.}$ = 179.5°C, результаты элементного анализа: C – 79.25 %, H – 5.66 %, O – 15.09 %.
2) **Б** – жидкость, $T_{кип.}$ =114.8°C. результаты элементного анализа: C – 32.00 %, H – 6.67 %, O – 42.67 %, N – 18.67 %.

-? Определите строение веществ **А** и **Б** и продукта их конденсации.

Решение. Строение **А** и **Б** можно определить по данным элементных анализов.

А. n(C):n(H):n(O) = 79.25/12:5.66:15.09/16 = 6.6:5.66:0.94 = 7:6:1. Простейшая формула – C_7H_6O. Перед тем, как сделать окончательный вывод о структуре этого вещества, целесообразно аналогично установить брутто-формулу вещества **Б**.

Б. n(C):n(H):n(O):n(N)=32/12:6.67:42.67/16:18.67/14= 2.67:6.67:2.67:1.33 = 2:5:2:1. Это соответствует формуле $C_2H_5NO_2$ – нитроэтан. Тогда соединение **А**, способное вступать в реакцию конденсации с нитроэтаном в присутствии сильного основания, – бензальдегид. Схема синтеза расшифрована:



Ответ: **А** – PhCH=O, **Б** – $EtNO_2$. Ph-CH=C(NO_2)CH_3.

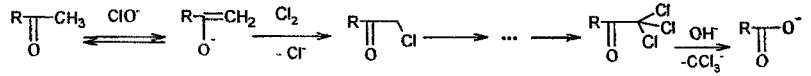
Задача 85. При окислении метилкетонов с помощью гипохлорита натрия происходит ниже следующая реакция:

$$R\text{-}CO\text{-}CH_3 \rightarrow R\text{-}COOH$$

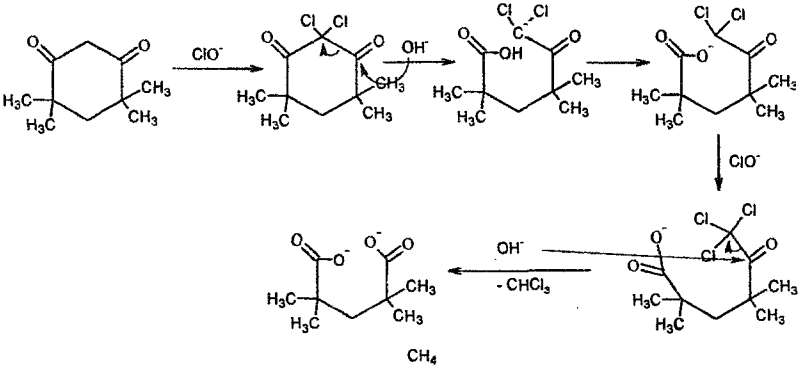
-? Предположите механизм данной реакции. При ответе учтите, что гипохлорит-ион является основанием.

-? Используя ответ на предыдущий вопрос, укажите продукт окисления 4,4,6,6-тетраметилциклогексадиона-1,3.

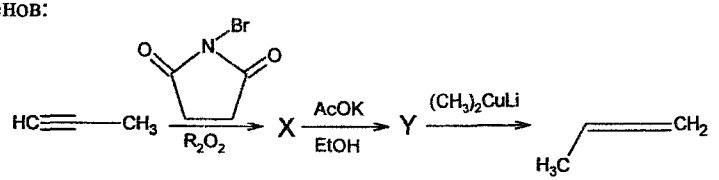
Ответ:



Указанный в задаче дикетон будет реагировать по указанной ниже схеме:



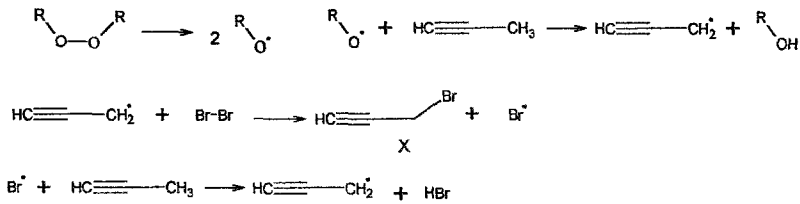
Задача 86. Ниже приводится один из возможных методов синтеза алленов:



-? Напишите структурные формулы неизвестных веществ. Укажете предположительные механизмы стадий.

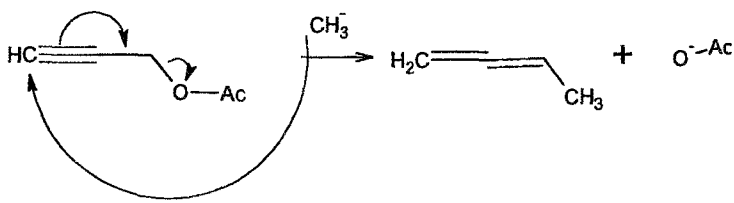
Решение. В настоящее время механизм радикального бромирования в пропаргильный радикал основан на том, что исходный N-бромсукци-

нимид содержит следы HBr. При реакции с самим сукцинимидом выделяется бром, который реагирует по ниже приведенной схеме:

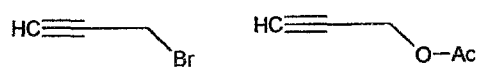


Следующая стадия – реакция нуклеофильного замещения. Взаимодействие протекает по механизму S_N2. Реакция проходит достаточно быстро, так как в промежуточном состоянии возможно стабилизирующее связывание между орбиталью нуклеофила (несвязывающей парой электронов кислорода) и разрыхляющей π-орбиталью тройной связи.

Механизм последней стадии можно представить следующим образом:

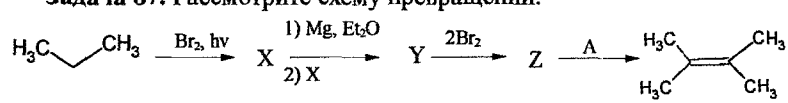


Ответ:



радикальное замещение, бимолекулярное нуклеофильное замещение.

Задача 87. Рассмотрите схему превращений:

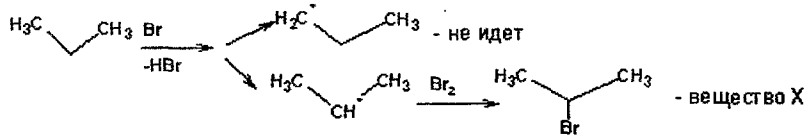


-? Напишите структурные формулы веществ, зашифрованных буквами.

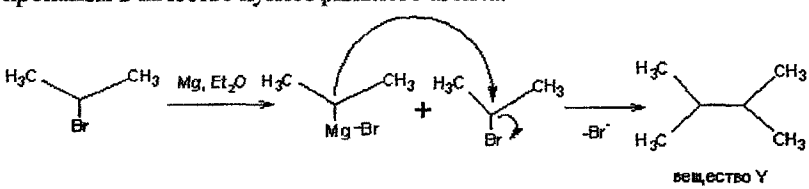
-? Можно ли на стадии X → Y использовать Na / Et_2O? Ответ объясните.

Решение. Рассмотрим подробно каждую из предложенных стадий.

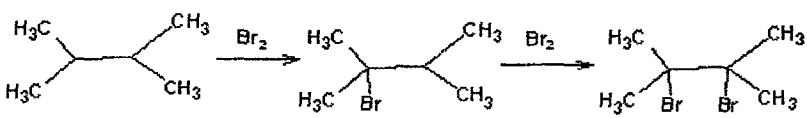
Первая стадия является примером реакции радикального замещения. Исходный пропан при реакции с бромид-радикалом способен образовывать два радикала – первичный и вторичный, причем последний является более устойчивым. Поэтому реакция преимущественно протекает по схеме с его участием.



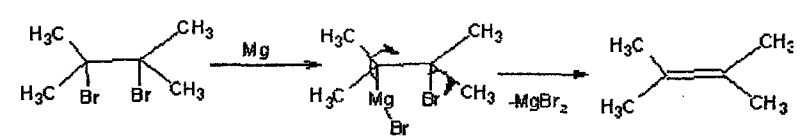
На второй стадии вначале происходит образование магнийорганического соединения, которое впоследствии вступает в реакцию с 2-бромпропаном в качестве нуклеофильного агента.



Третья стадия является, по сути, аналогией первой. Следует отметить, что третичные радикалы являются более устойчивыми, чем первичные, поэтому продукт Z – 2,3-дибром-2,3-диметилбутан.



Четвертая стадия является аналогичной второй. Промежуточно происходит образование металлорганического соединения, которое претерпевает внутримолекулярную реакцию нуклеофильного замещения, где нуклеофилом, по сути, является пара электронов. Соответственно, в качестве металла можно использовать магний или цинк.

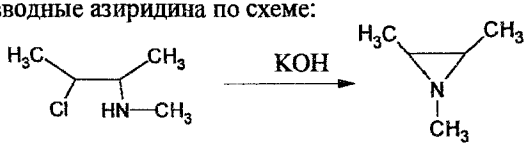


На второй вопрос следует дать отрицательный ответ, т.к. образующееся промежуточно натрийорганическое соединение является значительно более активным в реакциях, протекающих по радикальному механиз-

му. Например, в качестве побочного процесса можно указать образование пропена и пропана.

Ответ: X- $(CH_3)_2CHBr$, Y - $(i\text{-}Pr)_2$, Z – $((CH_3)_2CBr)_2$, A - Mg

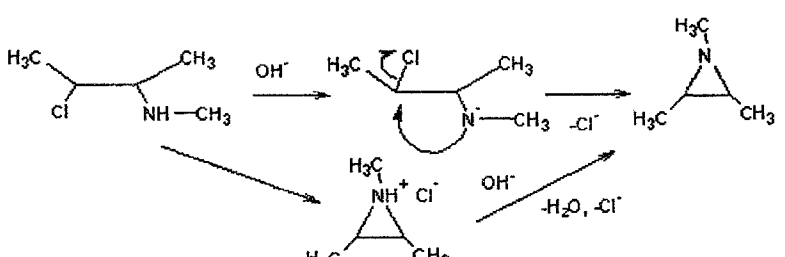
Задача 88. Широко известна реакция Габриэля, по которой получают первичные амины. Менее известна реакция Габриэля, по которой получают производные азиридина по схеме:



-? Предположите механизм протекания данной реакции.

-? Возможно использование в качестве реагента Ag_2O. Объясните, почему?

Решение. Можно предположить реализацию, по крайней мере, двух механизмов замыкания азиридинового цикла – с первоначальным депротонированием аминной группы и через промежуточное образование аммониевого интермедиата. Второй механизм кажется более вероятным, т.к. гидроксид-ион является менее сильным основанием, чем депротонированная аминогруппа.



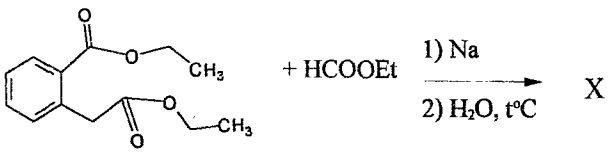
Если считать, что реализуется второй механизм, то использование Ag_2O для осуществления описываемого превращения кажется перспективным, т.к. помимо того, что Ag_2O обладает основными свойствами, серебро образует малодиссоциируемое соединение с Cl^-. Таким образом, смещению равновесия в сторону азиридина способствуют уже два фактора, а не один, как в случае KOH.

Ответ:

1) реакция идет через образование аммониевого интермедиата,

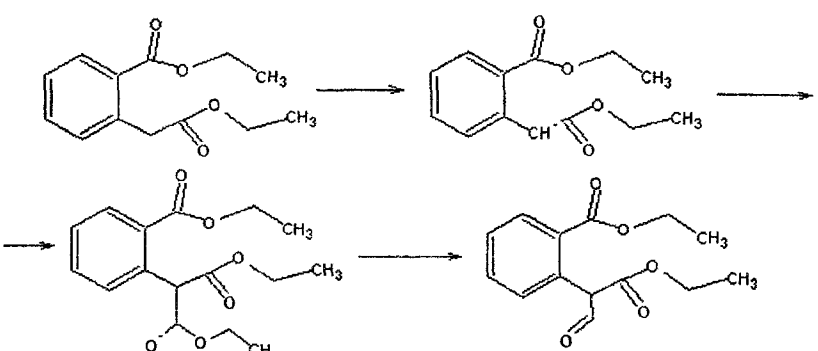
2) Образование малорастворимого AgCl.

Задача 89. Предположите продукт и примерный механизм протекания реакции Дикмана – Майзера:

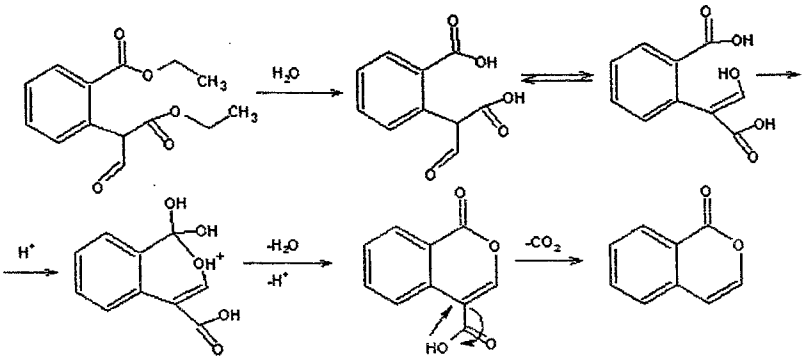


Известно, что молекулярная формула образующегося продукта – $C_9H_6O_2$. На первой стадии к реакционной смеси добавляют каталитические количества EtOH.

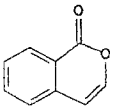
Решение. Учитывая, что для катализа рассматриваемого процесса на первой стадии используется спирт в каталитических количествах, можно без особых затруднений написать первую стадию, аналогичную реакции Кляйзена.



Для второй стадии сложно предложить четкий механизм с однозначной последовательностью стадий, однако сами стадии указать возможно. Вероятно, что в начале идет гидролиз сложноэфирных групп, затем происходит замыкание цикла, где альдегид реагирует в форме енола (стабилизированного сопряжением с бензольным кольцом и карбоксильной группой).

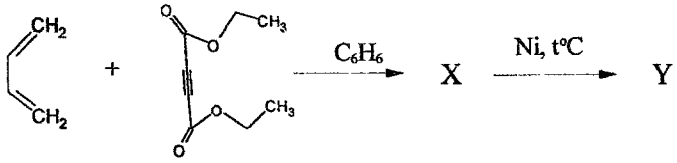


Ответ:



Реакция идет через образование продукта конденсации исходной СН-кислоты с этилформиатом, который в виде енола в результате внутримолекулярной реакции образует карбоксилактон, в свою очередь подвергающийся декарбоксилированию.

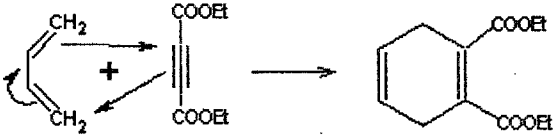
Задача 90. Рассмотрите схему превращений:



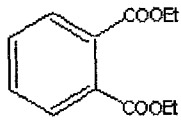
-? Определите неизвестные вещества X и Y.

-? Вспомните несистематическое (тривиальное) название кислоты, соответствующей Y.

Решение. Взаимодействие бутадиена с диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты – классический пример реакции Дильса-Альдера.

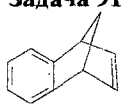


Для написания второй стадии следует вспомнить, что никель часто используется в качестве катализатора реакций гидрирования-дегидрирования. В данном случае продукт дегидрирования – диэтиловый эфир ортофталевой кислоты – является ароматическим соединением, что делает реакцию его образования из продукта, полученного на первой стадии, энергетически выгодной.



вещество Y, производное ортофталевой кислоты

Задача 91. Для синтеза соединения со структурной формулой



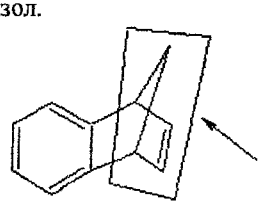
была предложена следующая методика:

Смесь циклопентадиена и 2-аминобензойной кислоты в ацетоне прикапывается к перемешиваемому раствору изоамилнитрита в хлористом метилене. Полученная реакционная масса кипятилась в течение 5 часов. При этом наблюдалось выделение смеси CO_2 и N_2, реакционная масса потемнела. После окончания выделения газов из реакционной смеси удалось отогнать искомый продукт с выходом около 25%.

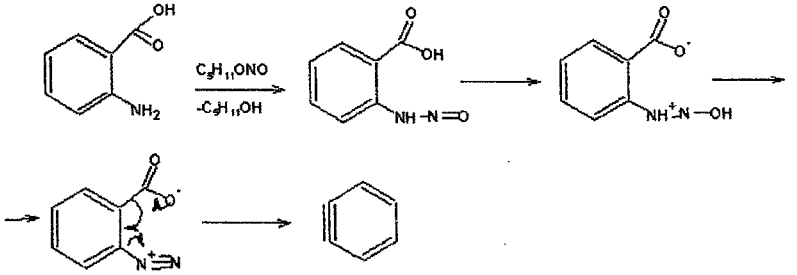
-? Что в данной реакции является диенофилом? Какую роль выполняет изоамилнитрит? Напишите структурные формулы интермедиатов, образующихся в данном процессе.

-? В данной реакции используются достаточно разбавленные растворы реагентов в инертных растворителях. Зачем? Приведите тривиальное название 2-аминобензойной кислоты.

Решение. В данном случае достаточно понятно, что роль диена выполняет циклопентадиен. Вопрос о диенофиле проще решить, проанализировав структуру конечного продукта, откуда становится понятно, что это дегидробензол.



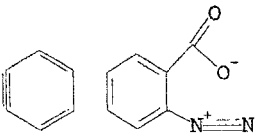
Нетрудно догадаться, что изоамилнитрит играет роль диазатирующего агента (слабокислая среда обеспечивается самой аминокислотой).



Использование разбавленных растворов целесообразно, т.к. дегидробензол является чрезвычайно активным веществом, что приводит к осмолению смеси, которое, что естественно, является более выраженным при использовании более концентрированных растворов.

Тривиальное название 2-аминобензойной кислоты – антраниловая кислота.

Ответ: дегидробензол, диазотирующий агент, антраниловая кислота, растворение нужно для уменьшения осмоления реакционной смеси из-за чрезвычайной активности дегидробензола



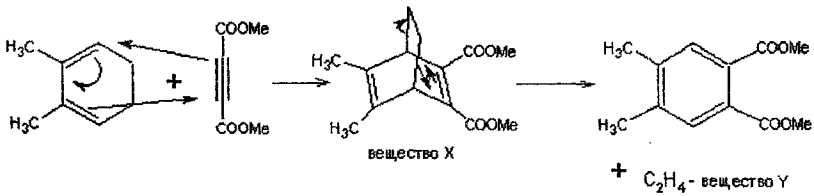
Задача 92. Ниже приводится альтернативный способ получения производных фталевой кислоты.

2,3-диметилциклогексен-1,3 вступает в реакцию Дильса-Альдера с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты с образованием аддукта X, который при нагревании образует производное 4,5-диметилфталевой кислоты с выделением газа Y.

-? Напишите структурные формулы X и Y. Предложите способ получения диметилфталевой кислоты из полученного производного.

-? Назовите имена ученых, открывших в прошлом веке широко известный катализатор координационной полимеризации, который существенно облегчил полимеризацию Y в многотоннажном органическом синтезе.

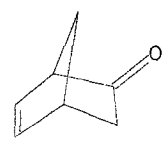
Решение. Структурные формулы определяются достаточно просто.



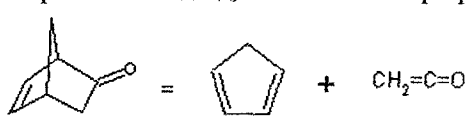
Ученые, открывшие катализатор координационной полимеризации этилена в прошлом веке, - Циглер и Натт.

Ответ: Y- C_2H_4.

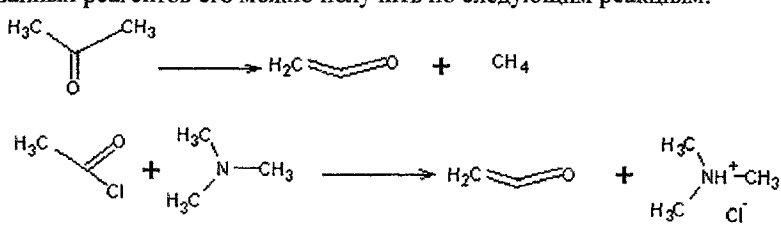
Задача 93. Предположите, какой диенофил может быть использован для получения по реакции Дильса-Альдера соединения со структурной формулой, если в качестве диена используется циклопентадиен. Предложите способ получения этого диенофила, исходя из ацетона, хлорангидрида уксусной кислоты.



Решение. Чтобы ответить на вопрос о структуре диенофила, целесообразнее опять применить подход, основанный на ретросинтетическом анализе.

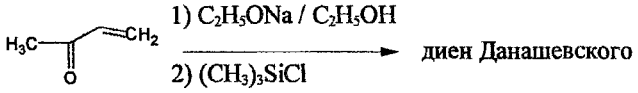


Таким образом, в качестве диенофила при проведении соответствующей реакции Дильса-Альдера может быть использован кетен. Из указанных реагентов его можно получить по следующим реакциям:



Ответ: кетен; пиролиз ацетона, взаимодействие хлорангидрида уксусной кислоты с триметиламином при нагревании.

Задача 94. В реакции Дильса-Альдера используется так называемый диен Данашевского, являющийся очень активным. Ниже приводится одна из возможных схем его получения:



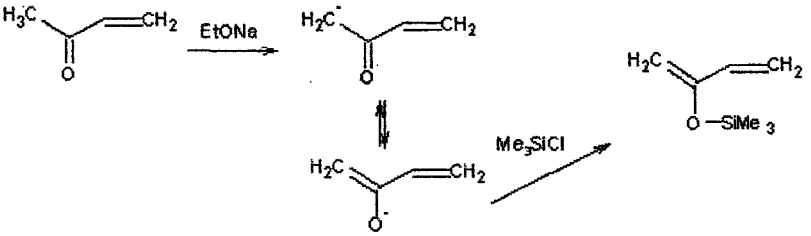
-? Напишите структурную формулу диена Данашевского.

-? Объясните активность этого соединения в реакциях Дильса-Альдера (учтите, что как правило диен должен иметь донорные заместители, повышающие энергию заполненных π-орбиталей – попробуйте на основании метода МО объяснить почему).

Решение. Для правильного написания структуры диена Данашевского достаточно проанализировать возможные центры в исходной молекуле и продукте, получаемом на первой стадии, по которым возможна атака реагентами.

На первой стадии наиболее вероятным кажется отрыв подвижного метильного протона с образованием аниона, стабилизированного сопряженной кетонной группой. На второй стадии полученный анион реагирует с триметилхлорсиланом в форме енолята, т.к. при этом образуется достаточно прочная связь O-Si. Получаемое вещество является сопряженным диеном, что также способствует протеканию реакции в данном направлении. Если предположить, что на первой стадии происходит присоединение по кетонной группе, либо 1,4-присоединение, что, в принципе, также вероятно, то сложно предположить более или менее правдоподобный механизм образования какого-либо диена на второй стадии.

Поэтому можно с достаточной степенью уверенности утверждать, что реакция протекает следующим образом:

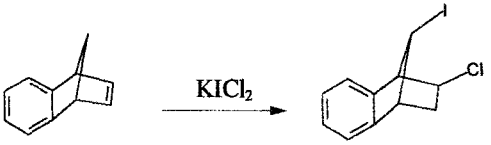


Относительно второго вопроса следует отметить следующее. Как правило, при взаимодействии диен-диенофил задействуются π-связыва-

ющие орбитали диена и π-разрыхляющие орбитали диенофила, так что повышение энергии π-связывающих орбиталей диена (эффект сопутствует внедрению электронодонорных заместителей), лежащих, как правило, ниже соответствующих π-разрыхляющих орбиталей диенофила, способствует уменьшению разницы между их энергиями и увеличивает степень их перекрывания.

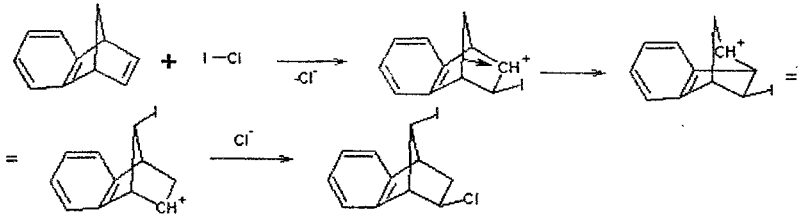
Ответ: CH_2=CH-C(OSi$(CH_3)_3$)=CH_2.

Задача 95. Объясните ход электрофильного присоединения:



-? Напишите подробную схему образования данного продукта. Назовите, именами каких ученых названа такая перегруппировка углеродного скелета.

Решение. В описываемой реакции одним из этапов является перегруппировка Вагнера-Меервейна.



Ответ: Вагнера-Меервейна.

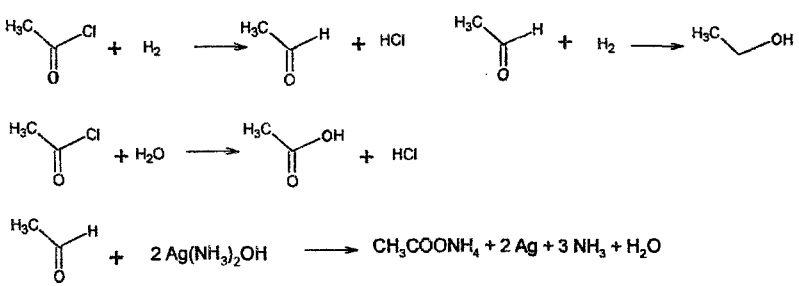
Задача 96. Хлорангидрид уксусной кислоты подвергли восстановлению водородом на палладиевом катализаторе. Масса исходного вещества равна 5.0000 г. Полученную после восстановления смесь органических веществ обработали водой и оттитровали 1.0000 М NaOH в присутствии фенолфталеина до слабо-розовой окраски. На титрование по-

шло 12.74 мл р-ра NaOH. При реакции с реактивом Толленса 1/10 части выделенной реакционной смеси выделяется 0.6879 г Ag.

-? Найти в процентах по молям количество образовавшегося при восстановлении спирта.

Решение:

Сиачала надо определиться с тем, какие химические процессы протекают в описанных превращениях. При восстановлении водородом на платиновом катализаторе возможно образование альдегида или спирта в зависимости от глубины протекания реакции. Кроме того, нельзя исключать того, что в системе останется какое-то количество непрореагировавшего хлорангидрида. Итак, мы имеем, возможно, смесь $CH_3CH{=}O$, $CH_3C(O)Cl$ и CH_3CH_2OH на выходе после восстановления, которую обрабатывают водой. При этом с альдегидом и спиртом ничего произойти не должно, а вот хлорангидрид подвергается гидролизу с образованием смеси уксусной и соляной кислот, которые титруются раствором щелочи в присутствии фенолфталеина. Серебро при реакции с реактивом Толленса способен давать только альдегид. Реакции, имеющие место при анализе, приведены ниже:



Итак, количество альдегида в смеси после восстановления равно 0.6879/(108*2)*10 = 3.185e-2 mol. Количество хлорангидрида – 12.74/(1000*2) = 6.37e-3 mol; количество спирта получается 5/78.5 – 3.185e-2 – 6.37e-3 = 2.55e-2. В процентах по молям это эквивалентно 2.55/6.37=40 %

Ответ: 40%.

ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ (*ККАЛ/МОЛЬ*) ПРИ 25°*С*

(для перевода в кДж/моль умножьте на 4,187)

Z-Z		H-Z		C-Z	
H—H	104,2	H—F	134,6	C—F	16
C—C	82,6	H—0	110,6	C—H	98,7
Cl—Cl	58,0	H—Cl	103,2	C—O	85,5
S—S	54	H—C	98,7	C—Cl	81
P—P	51,3	H—N	93,4	C—N	72,8
Br—Br	46,1	H—Br	87,5	C—Br	68
Si—Si	42,2	H—S	83	C—S	65
N—N	39	H—P	76	C—I	51
F-F	36,6	H—I	71,4		
O—O	35	H—Na	48,2		
Li—Li	26,5				
Na—Na	18,0				

Cl-Z		O-Z	
Cl—H	103,2	O—H	110,6
Cl—P	79,1	O—P	145
Cl—I	50,3	O—Si	88,2
Cl—O	52	O—C	85,5
Cl—N	46	O—N	53
		O—Cl	52
		O-S	128
		O—F	45

Энергия связи может значительно изменяться в зависимости от природы заместителей у атомов, образующих эту связь; так, энергия связи О—О составляет 50 ккал (209,34x10³ Дж) для перекиси водорода и только 30 ккал (125,60x10³ Дж) для перекисей ацилов, где на связь действует -*М*-эффект карбонильных групп

Энергия кратной связи выше, чем энергия простой связи, однако в случае двойных и тройных углерод-углеродных связей инкремент на одну π-связь меньше энергии σ-связи. Для кратных связей углерод — азот и углерод — кислород величина энергии π-связи больше, чем для углерод-углеродных связей, вследствие вклада гетероатома электровалентного характера.

Водородная связь имеет относительно низкую энергию [около 5 ккал/моль (20,93x10³ Дж/моль)].

ЭНЕРГИИ СВЯЗЕЙ (*ККАЛ/МОЛЬ*)

Углерод-углерод	C-C 82,6	C=C 145,8	C≡C 199,6
Углерод-азот	C-N 72,8	C=N 147,0	C≡N 212,6
Углерод-кислород	C-O 85,5	C=O (R-CH=0) 176	
Кислород-азот	N-O 53	N=O 145	

КИСЛОТНОСТЬ - ОСНОВНОСТЬ

Понятия кислоты и основания могут быть определены следующими последовательно все более широкими формулировками:

Оствальд и Аррениус (1890) рассматривали кислоты как источник протонов (ионов H^+), а основание как источник ионов гидроксила (HO^-).

Брёнстед и Лоури предложили определение: кислоты – источники протонов, основания – вещества, способные связывать протоны. Это определение позволило распространить понятие основания на такие вещества, как амины.

Обратимость ионной реакции диссоциации позволяет ввести понятие кислоты, сопряженной с основанием. Связывая протон, основание дает соединение, способное освобождать этот протон и поэтому являющееся кислотой.

основание сопряженная кислота

$$R_3N: + H^+ \rightleftharpoons R_3N^+H$$

Основание, сопряженное с кислотой, определяется аналогичным образом:

$$HCl \leftrightarrows H^+ + Cl^-$$

В результате этого возникает некоторая дисгармония; активной частью кислоты всегда является протон, в то время как активная часть основания может быть различной: HO^- для гидрооксидов щелочных металлов, RO^- для алкоголятов, CH_3COO^- для ацетатов и т. д.

Льюис (1923) предложил определение, восстанавливающее гармонию двух понятий; участие протона для определения кислоты не является обязательным. Согласно Льюису, кислоты – акцепторы электронной пары (в их внешней электронной оболочке недостает двух электронов), а основания — доноры электронной пары.

В этом случае как кислоты рассматривают следующие реагенты: протон H^+, ионы металлов, например Ag+, нейтральные молекулы, такие, как BF_3, $AlCl_3$ и т. д. Как основания должны рассматриваться: ион гидроксила HO^-, амины R_3N, простые эфиры ROR и т. п. Образование соли из кислоты и основания по Льюису соответствует образованию комплекса:

$$(C_2H_5)_2O: + BF_3 \rightarrow (C_2H_5)_2O^+ \rightarrow B^-F_3$$

Различие между солью, например Na^+Cl^-, и комплексом, таким, как $(C_2H_5)_2O{\cdot}BF_3$, заключается только в разной жесткости связи между партнерами.

Многие вещества являются амфотерными, т. е. могут выступать как в роли кислоты, так и основания.

$+H^+$		$-H^+$
Кислоты ←	**Амфотерные соединения**	→ **Основания**
H_3O^+	H-O-H	^-OH
Ион оксония	*вода*	*ион гидроксила*
H_4N^+	H_3N	$^-NH_2$
Ион аммония	*аммиак*	*амид ион*

СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ — величина, характеризующая состояние равновесия в процессах диссоциации в гомогенных системах. Степень диссоциации α равна отношению числа диссоциированных молекул n к сумме $n+N$, где N — число недиссоциированных молекул: $\alpha = n/(n+N)$. Степень диссоциации α выражают и величиной, в 100 раз большей, т. е. не в долях, а в процентах, которые составляют диссоциировавшие молекулы. В отличие от константы равновесия, степень диссоциации в общем случае зависит от концентрации диссоциирующего вещества (для реакций в газовой фазе — от его давления) и изменяется при прибавлении или удалении какого-нибудь из продуктов диссоциации. Таким образом, степень диссоциации характеризует равновесие для определенной данной концентрации (давления) веществ, участвующих в реакции. Зависимость степени диссоциации от вида реакции, от условий существования системы и других факторов неодинакова для различных форм диссоциации. В процессах *термической диссоциации* степень диссоциации зависит от температуры и большей частью от общего давления. В процессах *электролитической диссоциации* степень диссоциации зависит от вида растворителя, температуры, концентрации данного электролита, присутствия и концентрации в растворе других растворенных веществ и т.п..

ОКИСЛИТЕЛИ И ВОССТАНОВИТЕЛИ

Концепция окисления — восстановления связана с различиями в электронном состоянии и с переходами одного или нескольких электронов между атомами или молекулами. Об *атоме, который отдает электроны*, говорят, что он *окисляется*, тогда как *атом, который получает электроны, восстанавливается*. Вещество, легко окисляющееся, называют *восстановителем*. Металлы, на внешней электронной оболочке которых имеется один электрон, склонны отдавать его, приобретая электронную структуру предшествующего им в Периодической системе элементов инертного газа:

$$Na^{\cdot} \rightarrow Na^{+} + e^{\cdot}$$

(Конфигурация неона)

Окислителями называют легко восстанавливающиеся вещества, например галогены, которые склонны принимать один электрон, приобретая устойчивую электронную конфигурацию следующего за ними в Периодической системе элементов инертного газа:

$$:\ddot{Cl}^{\bullet} + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}$$

(конфигурация аргона)

В реакции $Na^{\bullet} + Cl \rightarrow Na^{+}Cl^{-}$ хлор восстанавливается, а натрий – окисляется.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Реакции в органической химии можно классифицировать несколькими путями в зависимости от избранных критериев. Можно основываться на изменении углеродного скелета; природе частиц, участвующих в процессе; окислительном или восстановительном характере реагентов; связывании или удалении структурных элементов; кинетике реакции. Каждый из этих критериев позволяет выделить группы реакций, имеющих сходные характеристики, и сделать некоторые обобщения.

Остановимся на некоторых типах реакций.

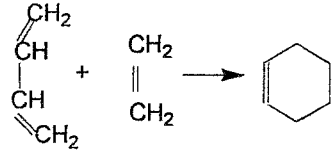
1. Классификация на основе природы реагирующих частиц.

1.1. Электрофильные реакции протекают с участием частиц, атакующих места наибольшей электронной плотности, например, нитрование бензола.

1.2. Нуклеофильные реакции – в них участвуют частицы, атакующие места с наименьшей электронной плотностью; например, взаимодействие гидроксида натрия с йодметаном.

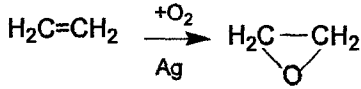
1.3. Свободнорадикальные реакции протекают с участием частиц, содержащих неспаренные электроны; например, хлорирование алканов на свету.

1.4. Элетроциклические реакции заключаются в изменении порядка связей без участия заряженных частиц или свободных радикалов, например, *реакции диенового синтеза*



Эти реакции осуществляются часто при нагревании или облучении.

В главе 1 говорилось о реакциях замещения, присоединения, элиминирования, перегруппировки. Их можно классифицировать на основе связывания или удаления структурных элементов. Но к этом же типу следует отнести и реакции *внедрения*, когда, например, гетероатом может внедряться между двумя атомами, связанными π-связью:



ВАЛЕНТНЫЕ УГЛЫ

Значения валентных углов элемента непосредственно связаны с состоянием гибридизации его орбиталей. Определение валентных углов позволяет распознать природу гибридизации.

Валентность	Орбитали	Конфигурация	Примеры
2	sp	Линейная	$HgCl_2$
2	sp^3	Угловая	H_2O, H_2S
3	sp^2	Треугольная	BCl_3, SO_3^{2-}
3	sp^3	Тригональная пирамида	PCl_3
4	sp^3	Тетраэдрическая	CH_4, $SiCl_4$
4	sp^3d^2	Квадратная	ICl_4
5	sp^3d	Тригональлая бипирамида	PCl_5
6	sp^3d^2	Октаэдрическая	SF_5

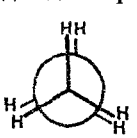
При изменении степени гибридизации валентные углы могут принимать промежуточные значения. Так, можно наблюдать различные промежуточные значения между углом 90° (теоретическим значением угла между связями при sp^3-гибридизации) и углом 120° (характерным для sp^2-гибридизации) в соответствии с более или менее выраженным s-вкладом в гибридизацию sp^2. Так, 10%-ный s-вклад увеличивает валентный угол примерно на 15°. Напротив, угол между связями уменьшается, когда *p*-характер связей увеличивается.

Sp-Гибридизация приводит к валентному углу 180°: это наблюдается для производных ацетилена, алкадиенов с кумулированными связями, кетена $H_2C=C=O$.

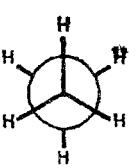
sp^2-Гибридизация приводит к валентному углу 120°. Углы, близкие к 120°, наблюдаются в формальдегиде и этилене.

КОНФОРМАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

Область стереохимии, изучающая химические и физические свойства изомеров (структур), возникающих в результате вращения в молекуле атомов или групп атомов вокруг простых (ординарных) связей. Такие структуры называют *конформациями.* Одни структуры переходят в другие без разрыва связей путем поворота, поэтому их иногда называют *поворотными изомерами.* Причиной существования конформаций является взаимное влияние атомов, в том числе и атомов водорода, и атомных группировок. Отталкивание проявляется только при сближении атомов на расстояние, близкое к сумме их вандерваальсовых радиусов. Поэтому даже в такой простой молекуле, как этан, возникают энергетически неравноценные различные положения метильных групп друг относительно друга. Атомы водорода вследствие взаимного отталкивания стремятся занять положение, при котором один тетраэдр повернут на 60° по отношению к другому. Такая конформация *(заторможенная)* энергетически выгоднее, чем конформация, в которой атомы водорода расположены друг против друга *(заслоненная).* При средних температурах запас энергии достаточен, чтобы переходы из одного положения в другое могли совершаться до одного раза в 10^{-10} *сек.*



заслоненная конформация

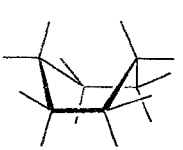


заторможенная конформация

Для циклогексана возможны две более устойчивые конформации

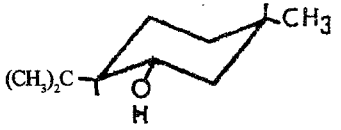


«кресло»

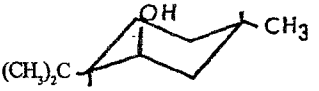


«ванна»

Направление связей параллельно оси симметрии называют *аксиальным,* перпендикулярно оси симметрии – *экваториальным.* В реакциях, скорость которых определяется приближением внешнего реагента, функциональные группы, находящиеся в экваториальном положении, более доступны, чем функциональные группы в аксиальном положении, и поэтому более реакционноспособны. Так, ментол **А** (группа ОН экваториальна) этерифицируется в 6 раз быстрее, чем неоментол **Б** (группа ОН аксиальна).

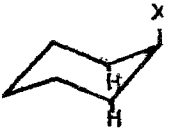


А

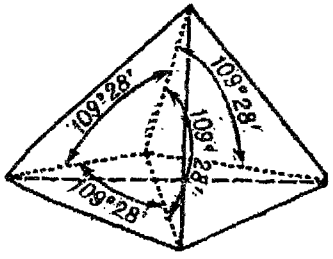


Б

В реакциях, скорость которых определяется спонтанным отрывом электроотрицательного заместителя, аксиальные функции являются более реакционноспособными, чем экваториальные.



СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ (пространственная изомерия) — вид изомерии, обусловленный различиями в пространственном расположении отдельных групп и атомов в молекулах при одном и том же порядке их связей между собой. Стереоизомерия встречается у ряда неорганических комплексных соединений, но наиболее характерна она для органических соединений.



Развитие представлений о стереоизомерии связано с открытием Био в 1815 и последующим изучением оптически активных органических соединений. Важным этапом развития стереоизомерии явились работы Пастера по изучению винных кислот, исследования молочной кислоты Вислиценуса. В 1874 Вант-Гофф и Ле Бель, опираясь на опытные данные и теорию химического строения, выдвинули представление о тетраэдри-

ческом направлении валентностей атома углерода. Эта гипотеза позволила выяснить природу главных типов стереоизомерии. Следующим шагом в развитии учения о стереоизомерии явилось открытие поворотной изомерии. Известны следующие виды стереоизомерии:

1. Геометрическая изомерия *(цис-, транс-* и *син-, анти-изомерия).* Наблюдается у соединений с двойными связями или плоскими циклами, наличие которых исключает свободное вращение вокруг двойной связи или связи цикла. Геометрическая изомерия известна и для соединений с двойными связями типа C = N– и N = N; по существу она аналогична *цис-транс-изомерии,* но имеет отличное от нее название: *син-анти-изомерия.*

Физико-химические свойства геометрических изомеров неодинаковы, часто даже резко различны.

2. Оптическая (зеркальная) изомерия обусловлена наличием в молекуле асимметрических атомов углерода (у такого атома С все 4 заместителя различные) или реже асимметрических атомов других элементов. Один *асимметрический атом углерода* определяет существование двух зеркально-изомерных веществ, различающихся направлением вызываемого ими вращения плоскости поляризованного света при полной идентичности всех остальных физических и всех химических свойств. Число возможных оптических стереоизомеров определяется числом асимметрических атомов С в молекуле и составляет 2^n, где n — число асимметрических атомов углерода в молекуле. При нескольких асимметрических атомах в молекуле появляется возможность образования *диастереоизомеров,* отличающихся таким сочетанием элементов асимметрии, при котором эти изомеры не относятся друг к другу, как предмет к своему зеркальному изображению. Поэтому они различаются не только вращением плоскости поляризации света, но и другими физическими и в некоторой мере химическими свойствами. Примером диастереомеров могут служить *винные кислоты.*

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора 3
От авторов 5

Глава 1. Краткий конспект курса 7
1. Предмет органической химии 7
2. Общие понятия 8
3. Углеводороды 10
4. Номенклатура 11
5. Как протекают органические реакции 14
6. Типы реакций (по направлению) 15
7. Устойчивость промежуточных продуктов реакции 15
8. Некоторые сведения 16
9. Свойства свободных радикалов 17
10. Основные свойства алканов 17
11. Алкены 18
12. Алкадиены 20
13. Алкины 21
14. Циклопарафины 22
15. Ароматические углеводороды (Арены) 23
16. Производные углеводородов 25
16.1. Галогенопроизводные R-X 25
16.2. Гидроксильные производные R-OH 26
16.3. Карбонильные производные 29
16.4. Карбоксильные производные 30
17. Углеводы 32
17.1. Моносахариды (Монозы) 32
17.2. Дисахариды (Биозы) 34
17.3. Полисахариды (Полиозы) 34
18. Азотосодержащие органические соединения 35
18.1. Нитропроизводные углеводородов 35
18.2. Амины 36
19. Аминокислоты 38
20. Высокомолекулярные соединения 39

Глава 2. Эти имена следует знать 40

Глава 3. Основные виды химической литературы 99

Глава 4. Краткие сведения о ЯМР-спектроскопии 108

Глава 5. Краткие сведения о колебательных ИК- и КР спектрах 118

Глава 6. Хроматография 130

Глава 7. Введение в масс-спектрометрию 138
Глава 8. Понятие о квантово-химических расчетах и литература для заинтересовавшихся вопросом 147

Глава 9. Закрепление полученных знаний 153

Глава 10. Задачи повышенной сложности 207

Приложения 338

Петр Аркадьевич Гуревич
Михаил Андреевич Кабешов

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Полезные сведения для школьников и учителей – история, теория, задачи и решения

Издание 2-ое переработанное и дополненое

Под редакцией члена-корреспондента РАН, профессора
О.Г. Синяшина

Лицензия № 0209 от 06.10.97

Сдано в набор 05.07.2004. Подписано к печати 30.07.2004.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.
Усл. печ. л.21,75. Тираж 500 экз. Заказ К-109

Министерство образования РТ. Редакционно-издательский центр «Школа».
420111, Казань, Дзержинского, 3. тел.: 92-24-76
Отпечатано на множительном участке центра.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

П.А.ГУРЕВИЧ
М.А.КАБЕШОВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОЛЕЗНЫЕ СВЕДЕНИЯ

ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ И УЧИТЕЛЕЙ

история, теория, задачи и решения

Издание 2-ое переработанное и дополненное